

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTA' DI AGRARIA-SCIENZA MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI
CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA I N SCIENZE E TECNOLOGIE PER
L'AMBIENTE ED IL TERRITORIO

STUDIO IDROGEOLOGICO E DISTRIBUZIONE DELL'ARSENICO NELLA ZONA DEL BASSO VERONESE

TESI DI LAUREA DI:
MIRTA ORTOMBINA

RELATORE:
PROF. PAOLO FABBRI

ANNO ACCADEMICO 2008-2009

INDICE

Premessa pag. 3

1. INQUADRAMENTO GEOLOGICO ED IDROGEOLOGICO DELLA PIANURA VENETA 4

1.1. Struttura paleografica della Pianura Veneta 4

1.2. Geologia della Pianura Veneta 8

1.3. Idrogeologia della pianura Veneta e fascia delle risorgive 12

2. INQUADRAMENTO GEOLOGICO E IDROGEOLOGICO DELL'AREA DI STUDIO 14

3. STRATIGRAFIE E SEZIONI 18

3.1. Stratigrafie 18

3.2. Analisi stratigrafie 19

3.3. Sezioni stratigrafiche 20

3.4. Descrizione dei diversi acquiferi 24

4. ARSENICO 26

4.1. Proprietà fisiche e chimiche dell'arsenico 26

4.2. Diffusione dell' arsenico nell'ambiente 27

4.3. L'arsenico nell'uomo 32

4.4. Normativa di riferimento 34

4.5. L'Arsenico nel mondo 35

5. APPLICAZIONI DI GEOSTATISTICA 39

5.1 Introduzione 39

5.2. Studio preliminare dei dati 39

5.3. La teoria delle variabili aleatorie 40

5.4. Il semivariogramma 41

5.5. Kriging 44

5.6 Applicazioni geostatistica 45

5.7. 1°acquifero pag.48
5.8. 2°acquifero 53
5.9. 3°acquifero 58
5.10. 4°acquifero 63
5.11. Considerazioni generali 68

6. CONCLUSIONI 70

BIBLIOGRAFIA 72

PREMESSA

Lo scopo di questa tesi è quello di svolgere uno studio idrogeologico nell'area del basso veronese, che comprende 38 comuni per una superficie complessiva di circa 1500 Km^2.
Nell'area di studio si sono inizialmente raccolte tutte le informazioni stratigrafiche disponibili e successivamente si sono ricostruite delle sezioni litostratigrafiche con la finalità di individuare le ….idrostrutture presenti.
Una volta individuati i principali acquiferi ci si è interessati del più importante problema presente nelle acque sotterranee di queste zone, riguardante gli elevati contenuti di As.
Utilizzando un approccio di tipo geostatistico, e dopo aver suddiviso i dati di arsenico per ognuno delle falde individuate, si è applicata la tecnica di predizione del kriging ordinario per mappare la distribuzione dell'arsenico nelle diverse falde.

CAPITOLO 1

INQUADRAMENTO GEOLOGICO E IDROGEOLOGICO DELLA PIANURA VENETA

1.1 Struttura paleografica della Pianura Veneta

La porzione di pianura padana compresa nel territorio veneto è delimitata dai rilevi prealpini a Nord Ovest, dal mare Adriatico a Sud Est, dal fiume Tagliamento a Nord Est e dal fiume Po a sud.

La pianura Veneta, situata nella parte Nord-Orientale dell'Italia è una zona compresa all'interno di un settore di cui fanno parte le seguenti unità strutturali: Pennidico (Finestra dei Tauri), Austroalpino, Subalpino Dinaridi e sottostante pianura.

Il Subalpino e l'Austroalpino fanno parte della parte più settentrionale della "zolla adriatica" mentre il Pennidico rappresenta un relitto della Tetide. Queste diverse unità si sono instaurate nel Giurassico con l'apertura della Tetide fra la placca africana e quella europea. La sua chiusura si è realizzata nel Cretacico medio e inferiore. Le successive fasi tardocretacico-paleogeniche hanno coinvolto le unità Pennidiche e Autroalpine, portando le seconde a sovrapporsi verso nord alle prime. Il continuo movimento della zolla adriatica verso nord nel Neogene e nel Quaternario ha determinato il sollevamento di porzioni del Subalpino via via più esterni, con la creazione di pieghe ed accavallamenti vergenti verso la pianura. Questo movimento continua tutt'ora, come testimoniato dall'intensa attività sismica della fascia pedemontana.

Figura 1.1: Principali elementi strutturali dell'Italia Nord-Orientale:

1- Pennidico

2- Austroalpino

3- Subalpino e Dinaridi Esterne (a: rilevi; b: pianura)

(da Zanferrati et al., 1982)

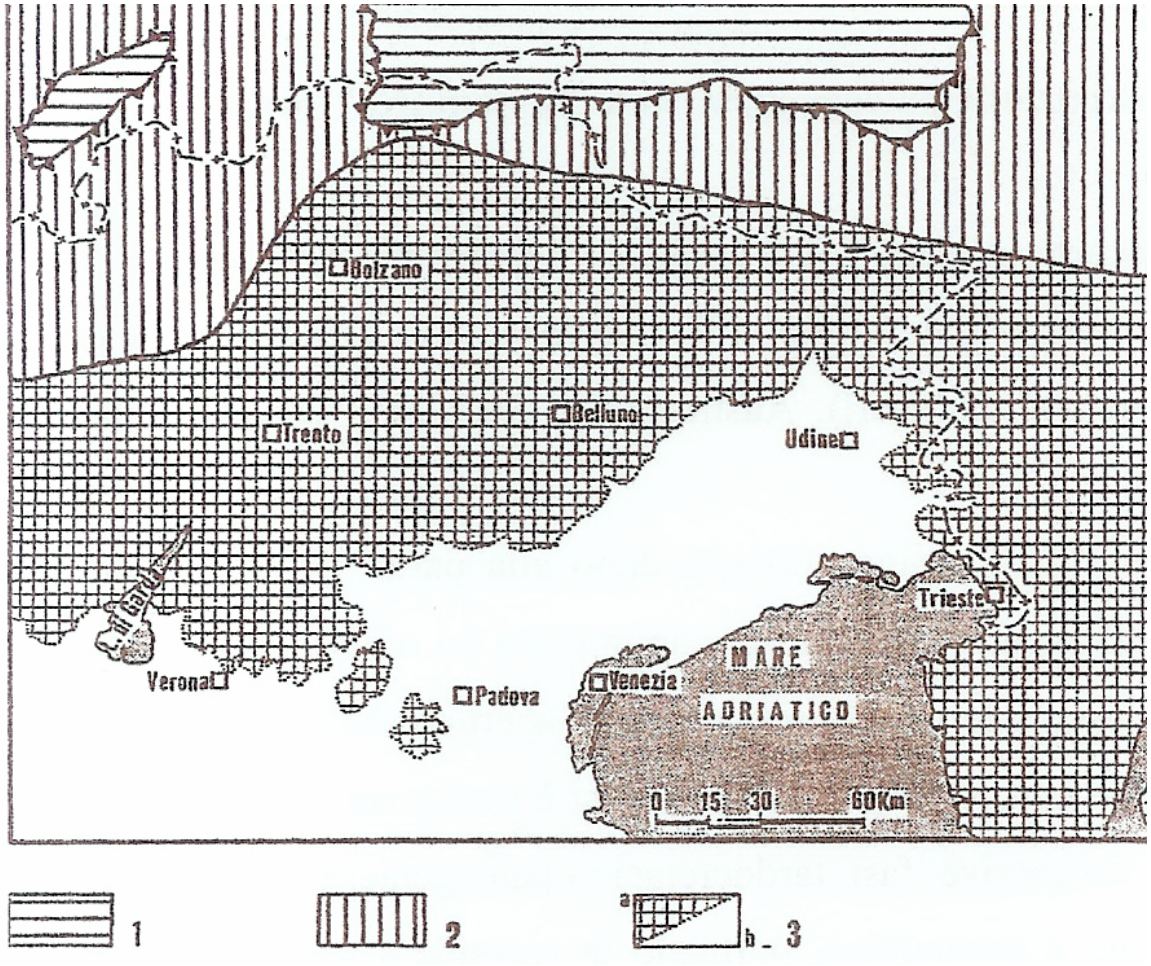
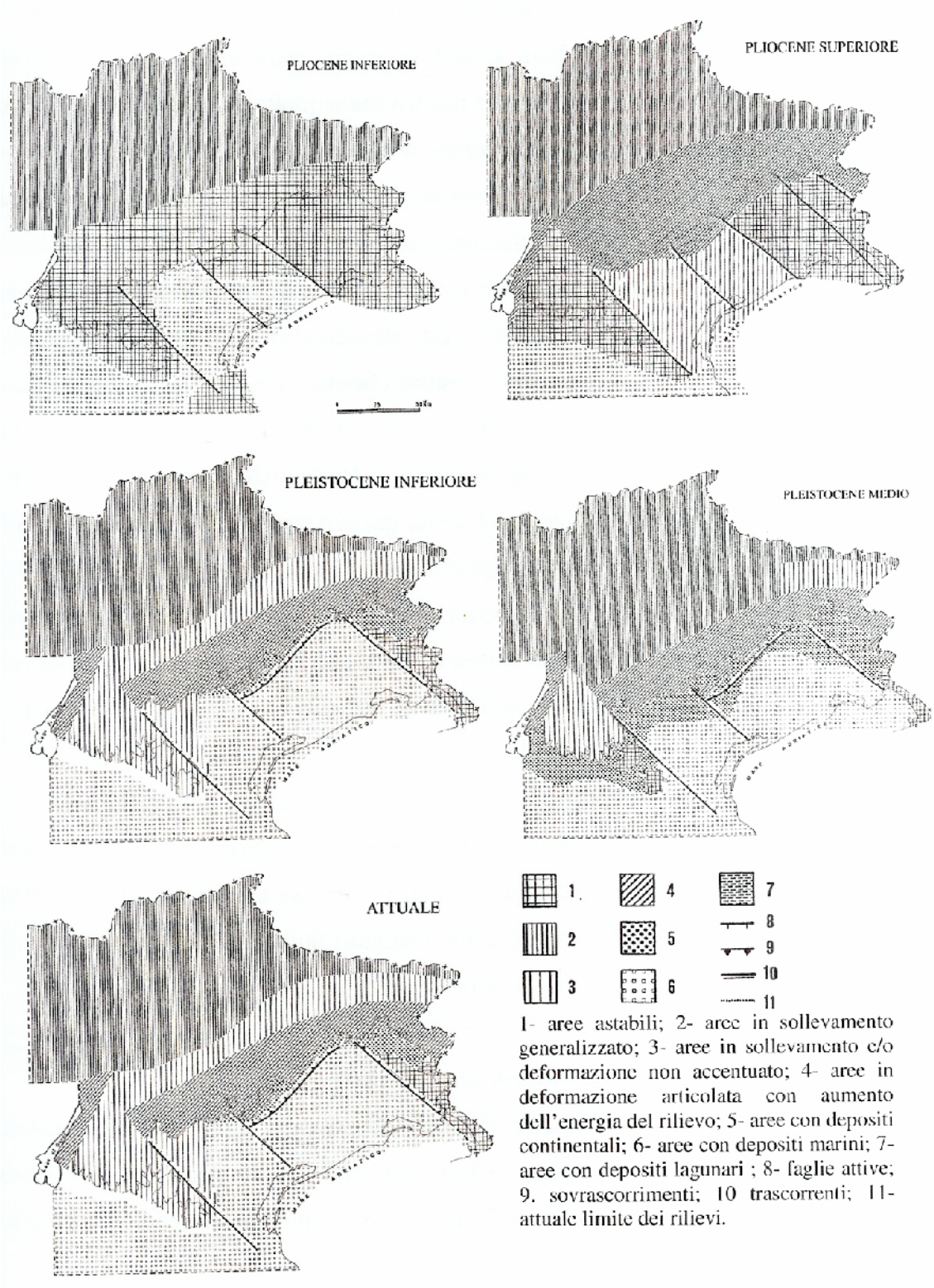


Figura 1.2: Ricostruzione paleogeografia dell'Italia nord-orientale

(da Zanferrati etal., 1982)



Per fornire un migliore e più preciso inquadramento paleogeografico si farà riferimento a cinque intervalli temporali che illustreranno lo svolgersi dell'evoluzione geodinamica plioquaternaria dell'area di interesse (fig. 1.2).
In base a queste ricostruzioni si può osservare come ci sia stata una diversa evoluzione tra la pianura veronese mantovana e quella veneta orientale-friulana. Nella prima, ad eccezione del Pleistocene Superiore-Olocene, si è mantenuto un ambiente marino quasi ovunque. Nella seconda, invece, si è avuta un'evoluzione più articolata con varie ingressioni e regressioni marine. Nella porzione veneta orientale nel Pliocene inferiore il mare occupava quasi tutta l'attuale Pianura, estendendosi fino alle Prealpi. Anche nella porzione Friulana, i depositi marini che si rinvengono nel sottosuolo sono da attribuirsi al Pleistocene inferiore, per cui durante il Pliocene medio-superiore tutta l'area era emersa e in deformazione. Durante il Pleistocene inferiore si registra la massima estensione del mare, che poi regredisce gradualmente verso sud per il lento avanzare dei depositi continentali. I tratti dell'evoluzione più recente della Pianura (Pleistocene superiore-Olocene) sono rappresentati dall'innalzamento del settore settentrionale, corrispondente all'alta Pianura, e dal preesistere della subsidenza nell'area restante.

Pliocene inferiore

In questo intervallo di tempo si ha sedimentazione marina solo nella pianura veneta mentre l'attività più significativa è connessa alle grandi strutture ENE-WSW della fascia pedemontana e alle maggiori faglie NW-SE che delimitano il bacino e vi individuano settori a subsidenza differenziata.

Pliocene medio-inferiore – Pleistocene inferiore

Assieme ad un forte incremento di attività tettonica le faglie NW-SE acquistano una componente di trascorrenza, sinistrorsa nella pianura veneta, destrorsa verso oriente. I blocchi compresi tra le faglie NW-SE manifestano ripetute ondulazioni anticlinatiche e sinclinatiche. Ne consegue che la trasgressione avvenuta nel Pleistocene inferiore è avvenuta su un substrato pliocenico fagliato, piegato e variamente eroso.

Pleistocene medio e superiore

Le deformazioni neotettoniche proseguono con lo stesso stile e intensità delle ere precedenti così che i depositi Pleistocenici risultano variamente fagliati o piegati secondo le direzioni dominanti NW_SE e WSW-ENE. L'area circostante la laguna di Venezia si

caratterizza definitivamente come zona di maggior subsidenza relativa e di richiamo del reticolo idrografico.

Pleistocene superiore-Olocene

I tratti dell'evoluzione più recente della pianura sono rappresentati dall'innalzamento del settore settentrionale, corrispondente all'alta pianura, e dal persistere della subsidenza nell'area restante, con i valori più elevati nel settore di Venezia.

1.2 Geologia della Pianura Veneta

La pianura veneta è una delle più grandi pianure mediterranee e occupa buona parte dell'Italia settentrionale, dalle Alpi occidentali al Mare Adriatico. Essa ha grosso modo la forma di un triangolo, la lunghezza massima sfiora i 400 km e la larghezza media varia dagli 80 ai 120 km. Circa il 50% della Pianura Padana si trova al di sotto dei 50 m.l.m. mentre le zone comprese tra 50 e 200 e fra i 200 e 600 m raggiungono entrambe il 25%.

A ridosso delle Prealpi Venete, nella porzione settentrionale della pianura, si estende una fascia costituita interamente o quasi da ghiaie, fino a profondità considerevoli, oltre il centinaio di metri. Le alluvioni grossolane diminuiscono verso sud, in modo rapido progressivo e regolare.

La pianura alluvionale così originatasi è stata costantemente modellata dalle continue variazioni di percorso dei corsi d'acqua, come testimoniano i numerosi paleoalvei presenti in superficie ed in profondità.

In particolare a valle del loro sbocco montano i fiumi hanno ripetutamente cambiato percorso interessando aree molto ampie fino a coprire migliaia di km^2. Si sono così formati sistemi sedimentari che in pianta si presentano con una morfologia a ventaglio, cioè ampi e piatti conoidi alluvionali (megaconoidi o megafan alluvionali).

Dal punto di vista tettonico la pianura veneta è interessata da una serie di discontinuità, grossomodo parallele e orientate in direzione NO-SE, appartenenti al Sistema Scledense; si tratta di faglie trascorrenti caratterizzate da piani di faglia subverticali che suddividono il substrato roccioso della pianura in blocchi indipendenti, basculanti e giacenti a profondità diverse. Da ciò deriva una morfologia della base del Quaternario a "gradoni" che assume profondità molto variabili da luogo a luogo, ma mediamente crescenti procedendo da nord verso sud.

Da tutto ciò, risulta che la pianura veneta rappresenta la conseguenza del graduale riempimento della depressione del basamento Terziario. I materiali di riempimento sono rappresentati da depositi per lo più continentali, in gran parte del Pleistocene medio-superiore e dell'Olocene. Si tratta di materiali principalmente di origine fluviale, ma anche glaciale e fluvioglaciale in prossimità delle Prealpi e di origine deltizia lungo la linea di costa. I depositi quaternari appartengono in gran parte ai conoidi fluviali originati dai fiumi Adige, Leogra, Astico, Brenta e Piave. Questi corsi d'acqua hanno una storia idrologica molto simile tra di loro ed hanno prodotto simili processi di trasporto solido e sedimentazione dei materiali alluvionali che formano il materasso quaternario della pianura. Ne risulta che la pianura veneta presenta caratteri geografici e geomorfologici uniformi. Anche il sottosuolo presenta, in prima approssimazione, caratteristiche abbastanza uniformi nella porzione maggiormente superficiale, tali da consentire la definizione di un modello stratigrafico e strutturale in buona approssimazione valido per tutta la pianura veneta.

Le grandi conoidi alluvionali rappresentano i principali elementi strutturali che hanno contribuito maggiormente a determinare i caratteri idrogeologici e stratigrafici del materasso quaternario della pianura.

Queste sono state depositate dai vari corsi d'acqua in tempi differenti, quando il trasporto solido dei fiumi era superiore a quello attuale, in conseguenza dello scioglimento dei ghiacciai. I corsi d'acqua depositavano, allo sbocco in pianura, il loro trasporto solido, proveniente soprattutto dalla distruzione degli apparati morenici, per riduzione della loro capacità di trasporto. Nella pianura lombarda le conoidi alluvionali presentano elevate pendenze fino all'inizio della bassa pianura, mentre più a valle questi tendono a raccordarsi tra loro in un'unica pianura rendendo difficoltosa l'identificazione dei bacini fluviali su base morfologica. Nella pianura veneta e friulana, ad est del Brenta, i tratti di pianura costruiti dai vari fiumi sono morfologicamente ben distinguibili fino all'attuale linea di costa. Ogni fiume ha, quindi, originato una serie di conoidi sovrapposti tra loro e lateralmente compenetrati con i conoidi degli altri fiumi.

Le conoidi ghiaiose di ciascun corso d'acqua si sono spinte verso valle per distanze diverse, condizionati dalle differenti caratteristiche idrauliche e di regime dei rispettivi fiumi.

Le conoidi, interamente ghiaiose all'apice, procedendo verso valle, si sono arricchite sempre più di frazioni limoso argillose, dando origine a dei cosiddetti "megafan" o "megaconoidi", fino ad interdigitarsi con i depositi marini della bassa pianura; questi ultimi sono il frutto di trasgressioni e regressioni marine succedutesi nel tempo.

Il termine “conoide” si può utilizzare per gli elementi deposizionali limitati all’area pedemontana, mentre i megafan possono anche essere strutture sepolte.
La pianura veneta può anche essere suddivisa in un bacino occidentale ed uno orientale dalla presenza del complesso dei Monti Lessini, Monti Berici e Colli Euganei, nel quale il substrato roccioso viene a giorno riducendo a zero lo spessore delle alluvioni. Il sottosuolo della pianura veneta di ognuno dei due bacini può a sua volta essere suddiviso in tre zone che si succedono da monte verso valle nel seguente ordine:

ALTA PIANURA – Formata da una serie di conoidi alluvionali prevalentemente ghiaiose, almeno nei primi 300 metri di spessore, intersecate e parzialmente sovrapposte tra loro, che si estendono verso sud per una larghezza variabile dai 5 ai 15 km dalle Prealpi sino alla zona di media pianura. Entro questi materiali si trovano percentuali di ghiaie dell’ordine del 10-30% e un’abbondante frazione di materiali maggiormente grossolani. In alcune aree possono essere incontrati anche livelli ghiaiosi più o meno cementati.
I depositi ghiaiosi hanno continuità laterale in senso E-O; ciò è anche dovuto al continuo mutamento degli alvei fluviali che hanno distribuito su di una vasta area i loro sedimenti.

MEDIA PIANURA – Costituita da materiali progressivamente più fini rispetto all’alta pianura, costituiti da ghiaie e sabbie con digitazioni limose ed argillose le quali diventano sempre più frequenti da monte a valle; è situata a S-SE della fascia di Alta Pianura e possiede una larghezza variabile dai 5 ai 10 km.
Nella sua porzione più meridionale si registra un progressivo e rapido esaurimento degli strati ghiaiosi meno profondi che vengono sostituiti da materiali fini. Solo alcuni orizzonti ghiaiosi più profondi (oltre i 300 m) tendono a persistere anche nella bassa pianura come testimoniano alcune informazioni stratigrafiche relative al bacino orientale.

BASSA PIANURA - Questa zona è posta a S-SE della media pianura ha una larghezza di circa 20 km nel bacino orientale e si spinge fino alla costa adriatica e fino al fiume Po a sud. Il sottosuolo è costituito da un’alternanza di materiali a granulometria fine (limi, argille e frazioni intermedie) con sabbie a variabile percentuale di materiali più fini (sabbie limose, sabbie debolmente limose, limi sabbiosi, ecc.

Figura 1.3 Rappresentazione delle varie conoidi costituenti il sottosuolo della pianura veneta.

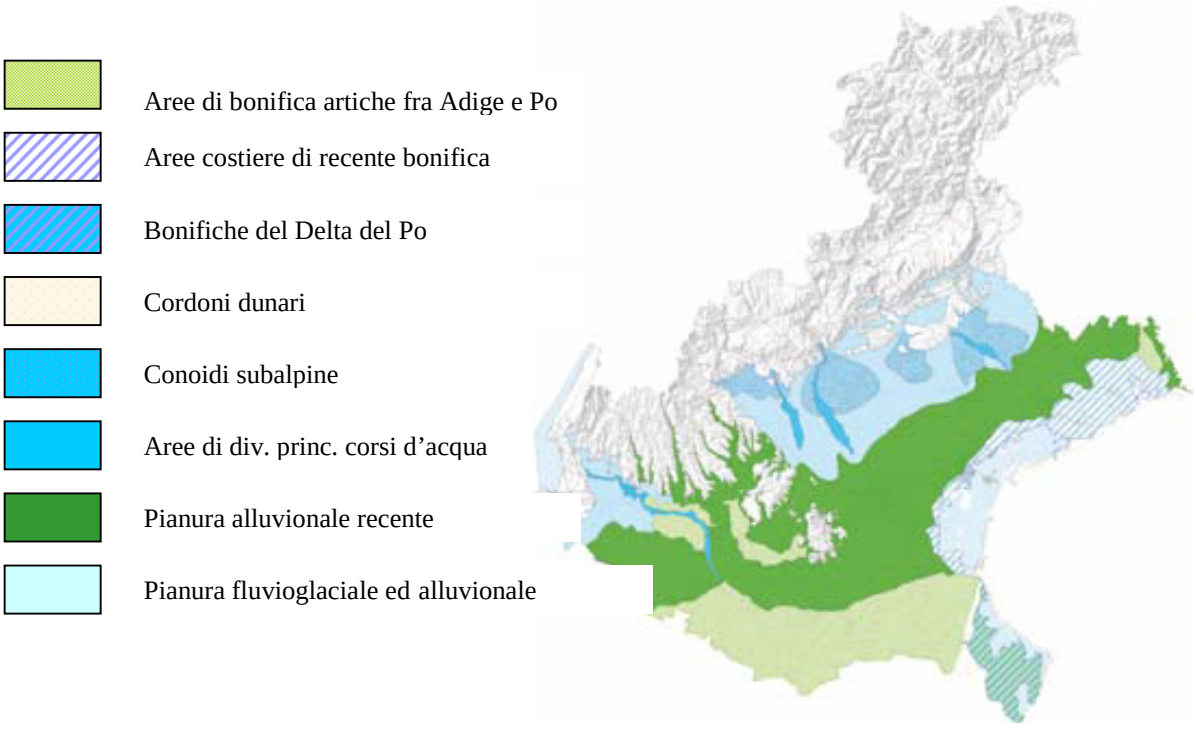
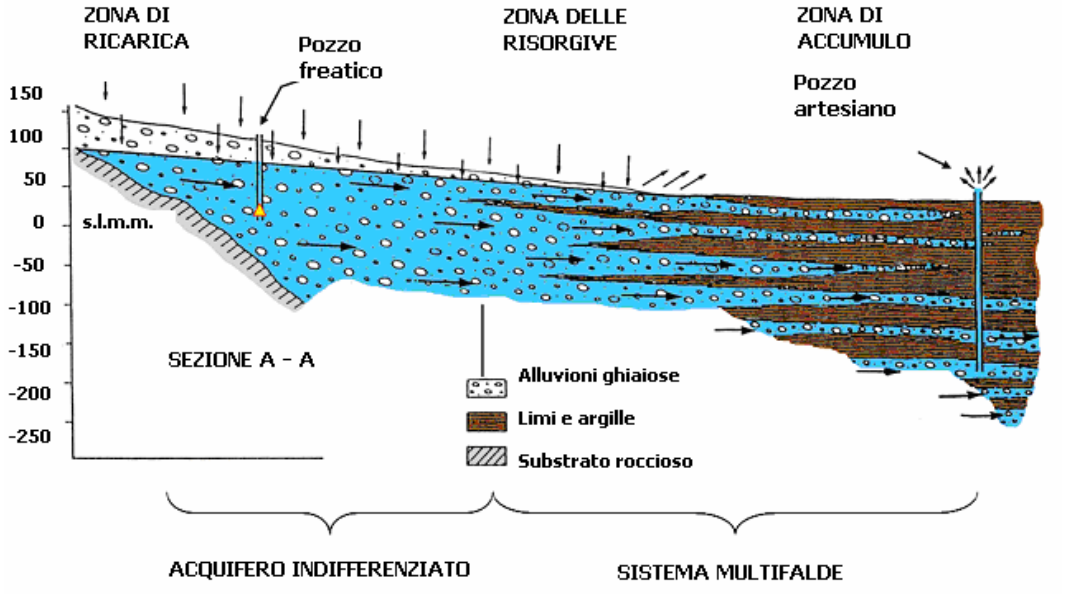


Figura 1.4 Schema idrogeologico dell'alta e media pianura veneta (A. Dal Prà, 1971)



1.3 Idrogeologia della pianura Veneta e la fascia delle risorgive

La potente falda freatica ospitata nell'acquifero ghiaioso indifferenziato dell'alta pianura veneta, presenta una tavola d'acqua posta ad una profondità anche di un centinaio di metri, in particolare nella sua zona più settentrionale del bacino orientale. Spostandosi verso sud la soggiacenza diminuisce e perciò diminuisce lo spessore della zona vadosa, finché si raggiunge una fascia, detta "fascia delle risorgive" dove la tavola d'acqua interseca la superficie topografica, creando delle caratteristiche sorgenti di pianura chiamate risorgive o fontanili, le quali drenano la falda freatica dell'alta pianura e originano molti corsi d'acqua comunemente definiti fiumi di risorgiva.

A seconda delle quote del piano di campagna, le emergenze d'acqua possono trovarsi in posizioni diverse, comunque entro una fascia della media pianura di larghezza variabile da circa 5 a 10 km; questa fascia separa l'alta pianura ghiaiosa, quasi priva di drenaggio superficiale, dalla bassa pianura, prevalentemente limoso-argillosa e ricca di acque superficiali.

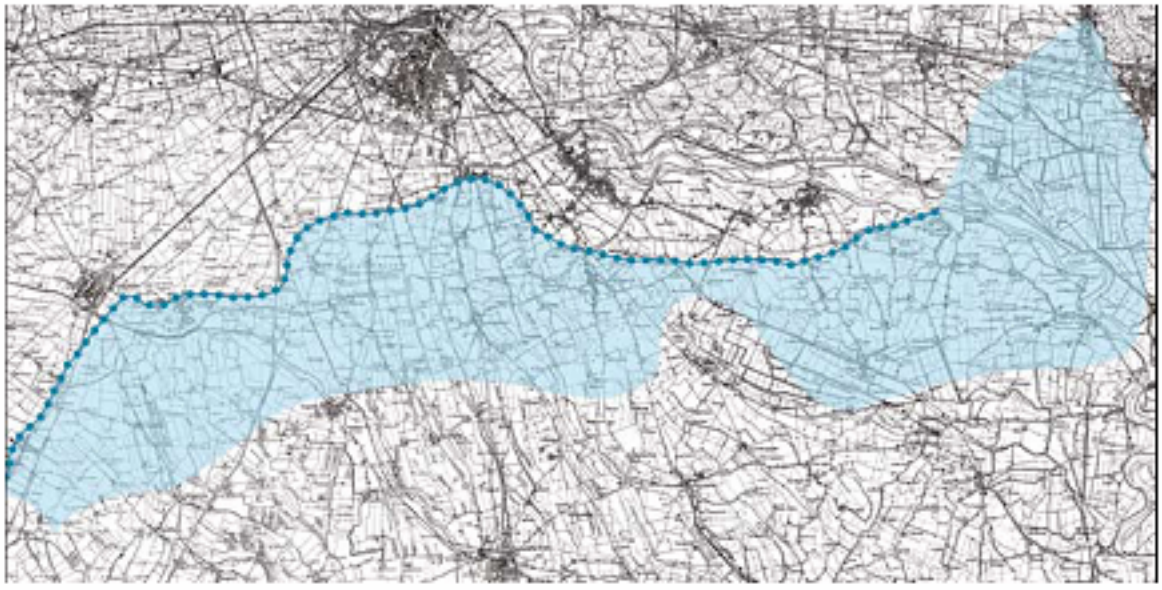
Il limite superiore delle risorgive corrisponde all'intersezione della superficie freatica con quella topografica, mentre il limite inferiore si identifica dall'affioramento di corpi argillosi impermeabili. Per questo motivo il limite inferiore è relativamente fisso, mentre il limite superiore subisce delle variazioni, in quanto risente delle oscillazioni della superficie potenziometrica della falda.

Il limite superiore delle risorgive è identificabile anche in prossimità del limite di sedimentazione delle ghiaie grossolane (dei megafan descritti in precedenza) e corrisponde ad una brusca variazione di pendenza della pianura.

La fascia delle risorgive si presenta molto continua da est verso ovest; partendo dalla piana friulana attraversa la pianura veneta orientale, interessando i territori di diversi comuni, tra i quali Orsago (TV), S. Polo di Piave (TV), Breda di Piave (TV), Treviso, Castelfranco (TV), Cittadella (PD), Carmignano (PD), Sandrigo (VI), Dueville (VI). Spostandoci verso ovest incontriamo la dorsale lessineo-berico-euganea e la fascia delle risorgive si interrompe. Ad ovest della dorsale sopra citata nell'alta pianura veneta occidentale, questa fascia si situa più a meridione rispetto a quella incontrata nella pianura orientale ed interessa tra l'altro i comuni di San Giovanni Lupatoto (VR), Castel d'Azzano (VR), Povegliano (VR), Mozzecane (VR). Spostandosi ancora verso ovest la fascia delle risorgive attraversa tutta la Lombardia e raggiunge il Piemonte.

I fiumi di risorgiva, essendo alimentati dalla falda, hanno una portata piuttosto costante, che risente del regime pluviometrico in maniera attenuata e sfasata temporalmente nel corso dell'anno.

Figura 1.5. La fascia delle risorgive nella Media Pianura Veronese



CAPITOLO 2

INQUADRAMENTO GEOGRAFICO ED IDROGEOLOGICO DELL'AREA DI STUDIO

La pianura veronese costituisce un'unità geografica ed idrogeologica distinta, caratterizzata soprattutto dalla presenza del fiume Adige, le cui alluvioni hanno costruito un potente materasso ghiaioso e sabbioso che allo sbocco della valle montana nella pianura si spinge verso sud per almeno una ventina di chilometri.

Pianura Veronese

Rappresenta una porzione della pianura Veneta che si estende dalle colline moreniche dell'anfiteatro del Garda ad ovest, fino al bacino del torrente Alpone ad est, in corrispondenza dell'asse di drenaggio coincidente col corso del torrente Tramigna. La porzione meridionale del limite occidentale coincide inoltre con un tratto del fiume Mincio, rappresentante anch'esso un asse di drenaggio della falda freatica.

Nell'alta pianura si individua un'ampia fascia a direzione N-S, il cui sottosuolo è costituito per oltre un centinaio di metri di spessore esclusivamente da depositi ghiaiosi legati alle grandi conoidi fluvio-glaciali dell'Adige. La fascia inizia all'altezza di Bussolengo-Pescantina-Settimo e scende verso sud fino alla zona di Villagrande-Castel d'Azzano-Buttapietra, compresa tra il lato orientale dell'anfiteatro morenico del Garda e la sponda destra dell'Adige. Nella fascia orientale dell'alta pianura a ridosso dei Lessini, il materasso ghiaioso contiene alcune intercalazioni limoso-argillose caratterizzate da rilevante continuità spaziale. Esse sono attribuibili probabilmente all'azione dei corsi d'acqua delle valli lessinee che si innestavano nel fianco orientale delle conoidi dell'Adige.

Verso sud, a partire pressappoco dalla fascia delle risorgive, il materasso della bassa pianura veronese si differenzia rapidamente in una struttura caratterizzata da frequenti alternanze di livelli ghiaioso-sabbiosi e di livelli limoso-argillosi, conseguente alla progressiva e rapida rastremazione delle conoidi dell'Adige. Più a Sud, all'altezza della fascia Bovolone-Isola della Scala, la granulometria complessiva del materasso alluvionale

diminuisce: le ghiaie sono sostituite da sabbia ed i depositi fini impermeabili divengono sempre più frequenti e spessi.
La situazione idrogeologica varia da zona a zona in rapporto alla diversa struttura litostratigrafica del sottosuolo. Nell'alta pianura, i caratteri granulometrici del materasso e la presenza dell'Adige consentono l'esistenza di abbondanti risorse idriche sotterranee. Lungo la fascia occidentale, in corrispondenza delle grandi conoidi alluvionali indifferenziate, il sottosuolo contiene un'unica grande falda a carattere freatico; verso oriente, le intercalazioni limoso-argillose impermeabili scompongono questa struttura unitaria in un sistema a falde sovrapposte, idraulicamente regolate dalla stessa superficie potenziometrica. Quindi, scendendo verso la bassa pianura, la differrenzazione granulometrica crea un sistema acquifero multifalde, costituito da una falda freatica e da più falde in pressione (Note illustrative della carta idrogeologica del Veneto, 1990).

L'intero sistema idrogeologico è alimentato principalmente dalle dispersioni del tratto montano del fiume Adige, dalle precipitazioni, dalle dispersioni dei corsi d'acqua provenienti dalle valli dei Lessini ed infine dalle infiltrazioni provenienti dalle pratiche irrigue.
La direzione media del deflusso idrico sotterraneo è NNO-SSE, mentre il regime della falda è distinto da una sola fase di piena coincidente col periodo ricadente tra la fine dell'estate e l'inizio dell'autunno e da una sola fase di magra tra la fine dell'inverno e l'inizio della primavera. Questo comportamento è analogo a quello del fiume Adige.
L'oscillazione della falda freatica nell'arco di un anno idrogeologico, raggiunge massimi di circa 5 metri nella porzione nord-orientale, e minimi di circa 1 metro in corrispondenza delle risorgive (Boscolo e Mion 2006).

Nell'area della media pianura veronese invece, sono presenti numerosissime sorgenti di pianura (circa 150), originatesi sia per sbarramento (la risalita dell'acqua è dovuta alle variazioni di permeabilità in senso orizzontale instauratesi tra l'alta e la media pianura) sia per affioramento (l'emergenza dell'acqua è determinata dall'intersecarsi tra la superficie freatica e quella topografica). Nella pianura veronese le risorgive si sviluppano all'interno di una fascia di territorio larga fino a 6-8 km ("fascia dei fontanili veronesi"), che si estende per circa 30 km dalle colline moreniche del Garda, fino a giungere il torrente Tramigna (Boscolo e Mion 2006).

Nella porzione occidentale il fenomeno delle risorgive avviene prevalentemente per sbarramento, verso est invece iniziano a svilupparsi le risorgive di affioramento alla base del terrazzo fluviale dell'Adige (San Giovanni Lupatoto).

Dal fitto sistema di risorgive trovano origine importanti corsi d'acqua (Tione, Tartaro, Menago, Bussè), che caratterizzano in maniera decisa l'idrologia della bassa pianura veneta. In tale fascia di pianura prosegue il tracciato dei paleoalvei o paleovalli pleistoceniche atesine rilevate più a monte, nell'alta pianura. Essi anche in tale settore sono piuttosto incassati e appaiono limitati da sponde sabbiose con scarpata relativamente continua. (Mion 2002)

Tipici nel veronese sono i paleoalvei o paleovalli oggi solcati dal Tione, Tartaro, Menago e Bussè. La loro direzione mostra un andamento NW-SE. Accanto a tali morfologie principali si notano tratti di paleoalvei con varia direzione meno incisi o a livello del terreno circostante, relativi a bracci fluviali ancor più antichi della conoide atesina, sospesi sulle vallate principali.

Il sistema differenziato si origina al passaggio tra l'alta e la media pianura a causa delle intercalazioni limoso-argillose che, assumendo una disposizione maggiormente omogenea e continua, suddividono l'acquifero ghiaioso in una serie di acquiferi confinati.

In questo sistema di acquiferi in pressione, la falda maggiormente superficiale risulta di tipo freatico, libera di oscillare tra il piano campagna e i livelli poco permeabili presenti nel sottosuolo. Nell'area, la superficie freatica oscilla tra i 4 ed i 6 metri dal piano campagna nella porzione settentrionale e tra 1 e 1,5 metri dal piano campagna nella porzione meridionale (Note illustrative della carta idrogeologica del Veneto, 1990).

Gli acquiferi confinati invece contengono una serie di falde sovrapposte in pressione, protette in senso verticale dagli orizzonti limoso-argillosi poco permeabili, ma maggiormente vulnerabili lungo la direzione di scorrimento idrico sotterraneo, soprattutto quelle più superficiali, a causa della stretta dipendenza con la falda freatica del sistema indifferenziato di alta pianura.

Nella sottosuolo della media e bassa pianura veronese, fino alla profondità di 150 metri dal piano campagna (p.c.) è possibile identificare 5 acquiferi, il cui contenuto in ghiaia diminuisce (con conseguente aumento della matrice sabbiosa) avvicinandosi alla bassa pianura, con un aumento del grado di artesianità (maggiore prevalenza) con l'aumento della profondità.

In via generale e schematica, a partire dal piano campagna è possibile individuare:

1. Acquifero freatico superficiale, tra p.c. e -5 m;

2. Acquifero semiconfinato, tra -15 e -30 m;
3. I Acquifero confinato, tra -40 e -60 m;
4. II Acquifero confinato, tra -80 e -100 m;
5. III Acquifero confinato, tra -120 e -140 m.

La zona pianura veronese non è stata studiata approfonditamente, si è riscontrata infatti la difficoltà di trovare bibliografia nella zona interessata alla tesi; le informazioni riguardano prevalentemente la zona dell'alta pianura veronese o le caratteristiche del fiume Adige, mentre la zona della bassa pianura non è stata studiata ed analizzata. Questo lavoro di tesi quindi rappresenta uno dei primi lavori dal punto di vista idrogeologico che viene effettuato in questa zona.

CAPITOLO 3

STRATIGRAFIE E SEZIONI

3.1 Stratigrafie

Negli allegati A e B sono presenti le sezioni stratigrafiche dell'area di studio. Queste sono state ricostruite a partire da stratigrafie gentilmente concesse dal genio civile di Verona e dall'azienda Artesia S.p.a., che si occupa di costruzione di pozzi, e poi successivamente integrate con le stratigrafie presenti nell'archivio di Geoscienze nei fogli di Villafranca, San Giovanni Lupatoto, Legnago, Lendinara ed Este.

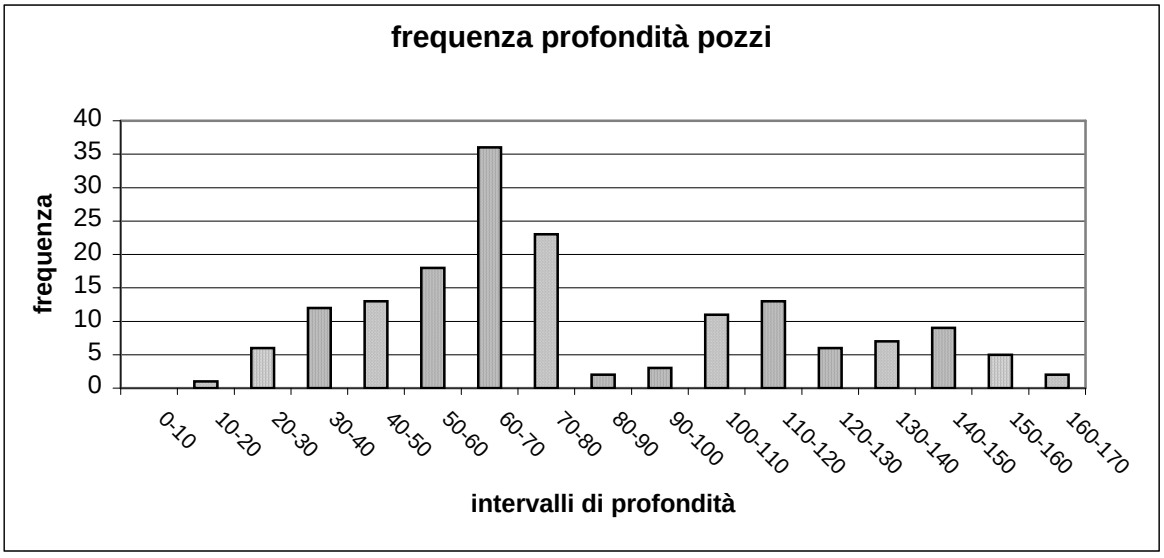
In totale sono state raccolte 167 stratigrafie, tutte inserite in un archivio Access in cui sono presenti: il codice identificativo del pozzo, le coordinate nel sistema Gauss Boaga,(con Projected Coordinate System: Monte_Mario_Italy_1; Projection: Transverse_Mercator), i valori di profondità totale della stratigrafia e lo spessore e la tipologia di tutti gli strati. Il file Access è composto da 1532 righe e 9 colonne; data la grande massa di dati non è stato possibile allegarle a questa tesi in formato cartaceo.

Come già detto sopra, le stratigrafie hanno fonti diverse, più o meno recenti, e quindi anche precisioni diverse a seconda dell'anno di esecuzione dei lavori, dell'operatore e dalla professionalità dell'azienda che ha svolto la perforazione. Troviamo quindi diversi livelli di precisione: alcune sono molto dettagliate mentre altre sono più approssimative; nella costruzione delle sezioni sono stati tenuti in considerazione questi fattori, privilegiando e considerando più attendibili le informazioni provenienti dalle stratigrafie più recenti.

Tutte le stratigrafie sono state georeferenziate ed è anche stata assegnata la quota del piano campagna, che è stata successivamente considerata per la costruzione in scala delle sezioni stratigrafiche.

3.2 Analisi stratigrafie

Fig. 3.2.1 Distribuzione di profondità dei pozzi



In figura 3.1 possiamo notare che la maggior parte dei pozzi è posta ad una profondità compresa tra 60 e 70 m. I pozzi maggiormente superficiali, che prelevano in acquiferi di tipo freatico, invece non vengono molto utilizzati per la quantità discontinua dell'acqua presente.

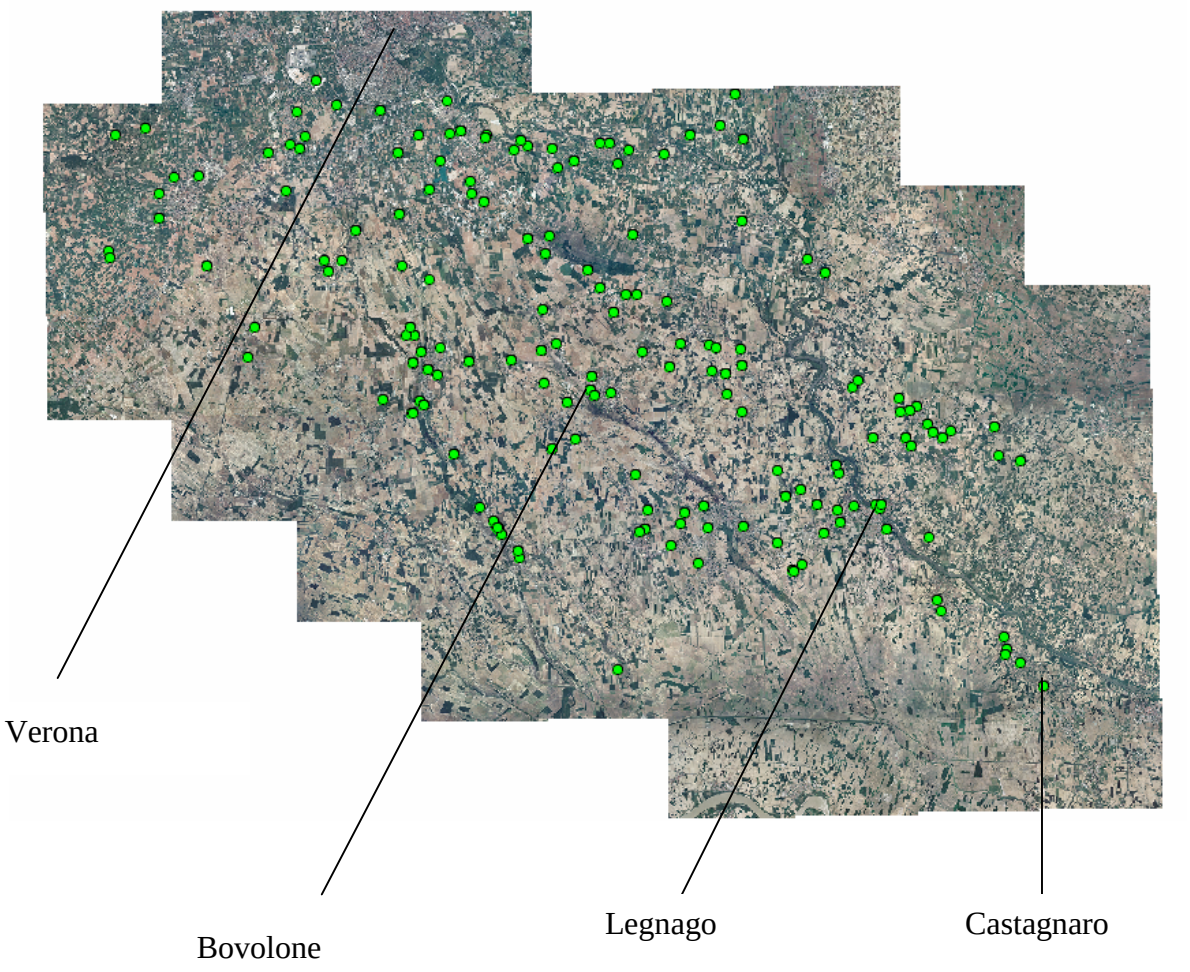
Una caratteristica peculiare dei pozzi riscontrata nell'area di studio è che questi sono quasi collegati e dotati di una pompa. Questo a causa sia della necessità di avere una pressione maggiore e continuativa per gli usi domestici, irrigui ed industriali sia per una maggiore salvaguardia della risorsa idrica che negli anni si è ridotta in quantità. Infatti, in molti comuni, l'installazione di una pompa al pozzo che regoli il flusso ed eviti inutili sprechi è obbligatoria.

Questa situazione sicuramente positiva, spesso non si verifica in altre zone della pianura veneta, dove i pozzi artesiani sono lasciati aperti e l'acqua in pressione è libera di fluire.

Le finalità per la quale i pozzi sono perforati è prevalentemente potabile domestica, poiché in tutta la zona di studio non è presente una rete acquedottistica capillare in grado di raggiunge tutte le abitazioni e le strutture industriali. Negli anni sono stati quindi perforati innumerevoli pozzi, ma le informazioni riguardanti la profondità e l'anno di costruzione sono spesso mancanti. Inoltre i pozzi censiti al genio civile sono solo una minima parte, poiché molti di essi sono stati tenebrati senza autorizzazione ed eventualmente solo

successivamente condonati senza fornire informazioni sulle caratteristiche costruttive del pozzo e sulle stratigrafie.

Figura 3.2.2 Ubicazione delle stratigrafie

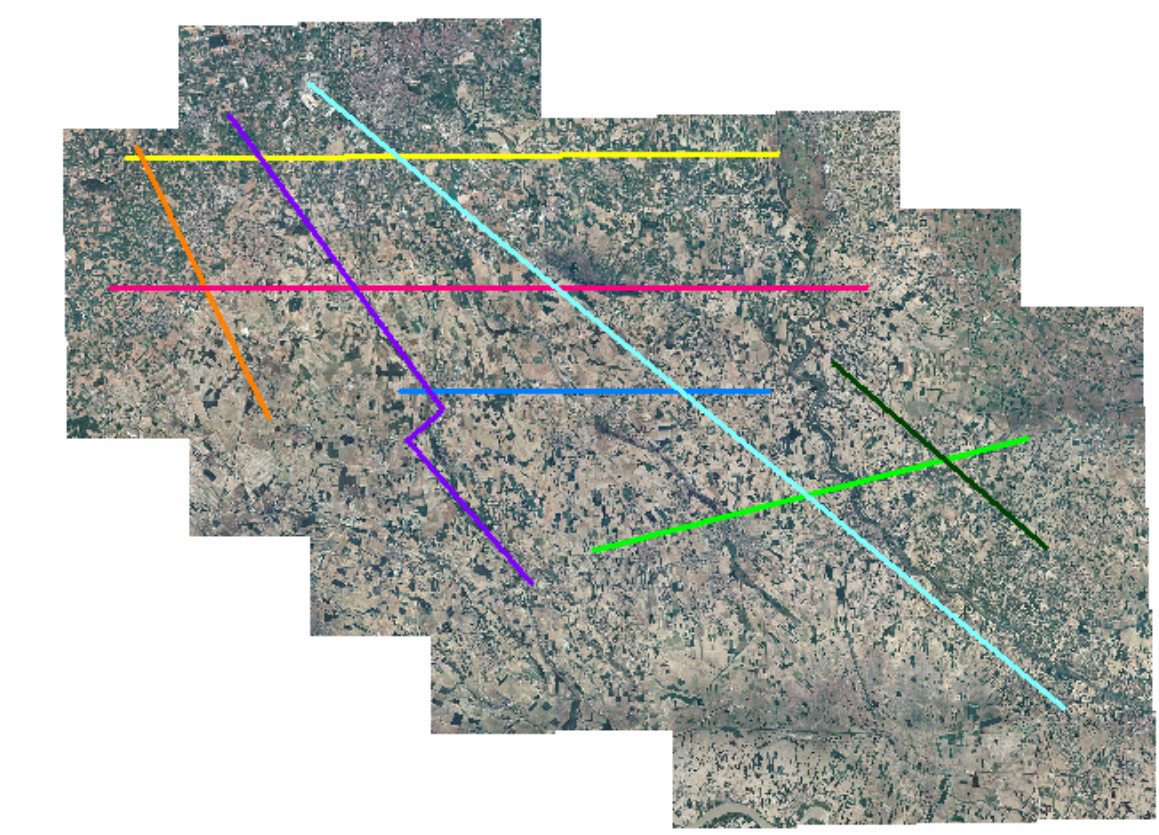


3.3 Sezioni stratigrafiche

Le sezioni stratigrafiche ricostruite sono riportate in allegato A e B

- 4 trasversali all'area di studio, in direzione ovest est (sez.4, sez.5, sez.6, sez.7);
- 4 longitudinali, in direzione nord ovest-sud est (sez.1, sez.2, sez.3, sez.8).

Fig 3.3.1 Estensione delle sezioni nell'area di studio.



sez. 1
sez. 2
sez. 3
sez. 8
sez. 4
sez. 5
sez. 6
sez. 7

- **Sezione 1** (vedi allegato A): posizionata in direzione nord ovest-sud est per una lunghezza complessiva di circa 16 Km ha inizio nel comune di Sommacampagna, ad ovest del comune di Verona. Questa località si trova a 140 m sul livello del mare, ma procedendo verso sud lungo la sezione fino al comune di Nogarole Rocca, la quota decresce rapidamente fino ad arrivare a circa 30 m s.l.m.. La zona iniziale della sezione si trova ancora in area di alta

pianura, infatti si riconosce una spessa falda freatica. In tutta la sezione sono presenti potenti orizzonti ghiaiosi, intervallati ad orizzonti sabbiosi e argillosi, questi ultimi sempre più importanti proseguendo verso Sud.

All'interno di questa sezione si individuano due acquiferi: il primo, a carattere freatico che scende in profondità proseguendo verso sud (tra 40 e 20 s.l.m.) acquistando caratteristiche artesiane a 6 Km dall'inizio della sezione e un secondo più in profondità (dai 0 m s.l.m.) composto da orizzonti sabbiosi e ghiaiosi.

- **Sezione 2** (vedi allegato A): si estende dal comune di Villafranca (70 m s.l.m.) fino a quello di Nogara (20 m s.l.m.) per circa 35 km in direzione nord ovest-sud est. Nella zona iniziale compaiono ancora alcuni orizzonti ghiaiosi che si esauriscono rapidamente lasciando spazio alle sabbie e a spessi orizzonti di argilla, che rendono artesiano le falde più profonde. In questa sezione si individuano 4 acquiferi distinti con serbatoi prevalentemente sabbiosi:
  I acquifero (da 50m s.l.m. a 0m s.l.m.);
  II acquifero (da –10m s.l.m. a –50m s.l.m.);
  III acquifero (da –60m s.l.m. a –80m s.l.m.);
  IV acquifero dai (da -90m s.l.m. a –120m s.l.m.).

- **Sezione 3** (vedi allegato B): è la sezione più lunga, circa 55 km; inizia dalla località di San Giovanni Lupatoto (60m s.l.m.) giungendo in direzione nord ovest-sud est al comune di Castgnaro (10m s.l.m.), che è la località più a sud della provincia di Verona.
  Nella sua parte iniziale si trovano numerosi orizzonti ghiaiosi che poi diventano sabbiosi andando verso sud.
  Anche in questa sezione si individuano 4 acquiferi circa alla stessa profondità di quelli precedentemente descritti in sezione 2.

- **Sezione 8** (vedi allegato B): in direzione nord ovest-sud est si localizza ad est del fiume Adige, al contrario delle altre sezioni; la sua lunghezza è di circa 15 km ed attraversa i comuni di Roverchiara, Minerbe e Boschi S.Anna, la quota del piano campagna è di circa 20m s.l.m. Sono riconoscibili, anche in questa sezione, i medesimi 4 acquiferi presenti nelle sezioni precedentemente descritte.

- **Sezione 4** (vedi allegato A): si estende per circa 35 km da Sommacampagna (140m s.l.m.) sino al comune di Belfiore (30m s.l.m) in direzione ovest-est. Essendo una sezione posizionata abbastanza a nord sono presenti numerosi livelli ghiaiosi, sia superficiali che profondi; ci troviamo infatti al limite della fascia delle risorgive, tra la zona di acquiferi indifferenziati e differenziati. Individuiamo quindi due acquiferi principali: il primo tra i 40m s.l.m e i –20m s.l.m. ed un secondo dai –30m s.l.m..

  Anche se non si procede verso sud riscontriamo comunque un graduale approfondimento degli orizzonti ed una diminuzione di quota da ovest verso est.

- **Sezione 5** (vedi allegato A): si estende per circa 35 km, dal comune di Mozzecane (60 m s.l.m.) a Oppeano (30 m s.l.m) in direzione ovest-est. In queste stratigrafie si individuano solo tre acquiferi a causa della scarsa profondità delle stratigrafie. In ogni caso le profondità degli acquiferi individuati sono comparabili con quelle degli acquiferi individuati nelle sezioni precedenti.

- **Sezione 6** (vedi allegato B): Questa sezione è lunga circa 20 km e si estende da Trevenzuolo (30m s.l.m.) ad ovest fino a Isola Rizza ad est e in essa si individuando 3 acquiferi distinti con quote comparabili a quelle rinvenute nelle sezioni precedenti.

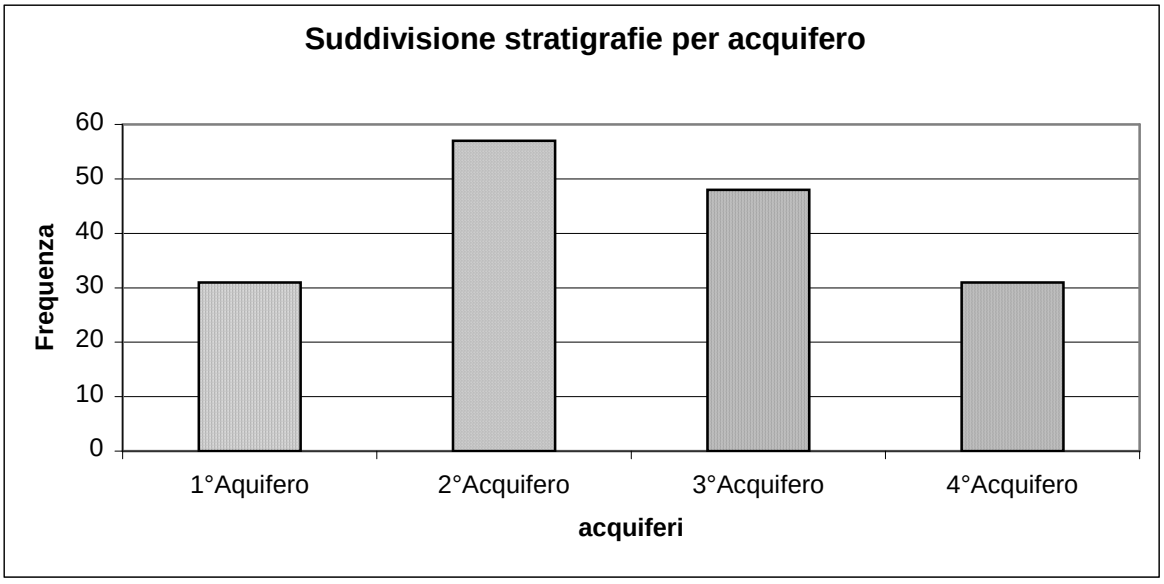
- **Sezione 7** (vedi allegato B): si estende per 22 km dal comune di Nogara (20m s.l.m.) ad est al comune di Minerbe (15m s.l.m.) ad ovest. Si individuano 4 acquiferi alle medesime profondità.

Tutti i valori di profondità degli acquiferi sopra riportati sono valori medi, poiché soprattutto nelle sezioni nord-sud, gli orizzonti tendono ad approfondirsi e quindi a portare più in profondità gli acquiferi rispetto all'inizio della sezione.

Le sezioni qui sopra descritte hanno quindi delle caratteristiche in comune, anche se ovviamente essendo il territorio molto vasto sono presenti delle eterogeneità dovute alla quota, alla posizione in media o bassa pianura e alla vicinanza di alcune sezioni al fiume Adige. Talvolta in alcune stratigrafie si sono ritrovate delle particolarità puntuali non

riscontrate nelle stratigrafie accanto; ciò può essere dovuto ad esempio alla qualità dell'informazione.

Fig. 3.3.2 Suddivisione delle stratigrafie per ogni acquifero



Come si può notare in figura 3.3.2 la maggior parte delle stratigrafie analizzate fanno parte del secondo acquifero.

3.4 Descrizione degli acquiferi

- **1°acquifero:** Nella zona Nord (comuni di Villafranca e S.Giovanni Lupatoto) il primo acquifero è a carattere freatico e solo andando verso Sud assume un certo grado di artesianità. Inizialmente è presente ad una quota tra i 50m s.l.m. e i 30m s.l.m., nella zona maggiormente a Sud (sezione 3) invece lo troviamo, ad una quota compresa tra i –10m s.l.m. e i – 40m s.l.m., sotto ad un orizzonte di argilla che scendendo si fa sempre più spesso. Lo spessore del primo acquifero è variabile a seconda della zona e oscilla dai 5 ai 30 metri. Inoltre nella zona Nord questo ha carattere ghiaioso diventando poi sempre più sabbioso.

- **2°acquifero:** questo è un acquifero maggiormente profondo e già all'inizio delle sezioni 1-2-3 si trova sotto ad un materasso argilloso che va via via ad ispessirsi.

Inizia ad una quota tra i + 10m s.l.m. e i –30 m s.l.m. mentre lo ritroviamo all'estremo Sud dell'area d'indagine tra una quota tra –50m s.l.m. e –70m s.l.m.. Lo spessore di questo acquifero è abbastanza importante e si presenta quasi sempre attorno ai 30- 40 m. La granulometria è prevalentemente sabbiosa tranne una piccola zona nell'area Nord-Ovest (vedi sezione 1).

- **3°acquifero:** All'inizio della sezione 2 lo troviamo tra i –50m s.l.m e i –70m s.l.m., mentre nella zona sud si approfondisce sino ai –70m s.l.m. e i –100m s.l.m. con uno spessore variabile tra i 10 e 40 metri. La granulometria è sabbiosa, tranne alcune zone limitate che sono di tipo ghiaioso (vedi sezione 6) a causa di anomalie locali.

- **4°acquifero:** Il quarto acquifero è meno indagato dei precedenti a causa del numero minore di stratigrafie ad elevate profondità, infatti spesso può essere individuato il suo tetto ma non il suo letto; in ogni caso si trova sotto ai -90m s.l.m. a nord e sotto ai -110m s.l.m a sud. Questo acquifero presenta un serbatoio esclusivamente sabbioso e con spessori spesso anche superiori ai 50 metri.

CAPITOLO 4

L’ARSENICO

Premessa

I fattori di rischio potenzialmente presenti nelle acque destinate al consumo umano si possono differenziare in base alla loro origine, natura e impatto sulla salute. A differenza degli inquinanti microbiologici, possibile causa di patologie infettive a carattere epidemico insorgenti nel breve periodo dopo l’esposizione, i contaminanti chimici nelle acque rappresentano un rischio sanitario di medio-lungo termine, infatti spesso gli effetti tossici e le patologie associate insorgono anche a distanza di molti anni dall’esposizione.
E’ il caso dell’arsenico, di natura geologica in acque sotterranee, responsabile di intossicazioni acute a livello gastrointestinale e patologie tumorali a carico della pelle e diversi organi, in seguito ad esposizioni di lungo termine ad elevate concentrazioni.

4.1 Proprietà fisiche e chimiche dell’arsenico

L’arsenico (numero atomico 33; massa atomica 74,9216) è un semimetalloide appartenente al V gruppo della tavola periodica degli elementi. Il numero di massa atomica dei suoi isotopi varia tra 68 e 80 ma solo l’isotopo 75 è stabile.
Allo stato elementare è un solido che si presenta in tre forme allotropiche: gialla (alfa), nera (beta) e grigia (gamma). La forma grigia, romboedrica, è la più stabile temperatura ambiente. Sublima a 630°C, ha una tensione di vapore di 1 mm Hg a 372°C e presenta un punto di fusione di 814 °C. Si combina rapidamente con cloro e fluoro a caldo e con molti metalli e non metalli. È un elemento molto reattivo e all’aria l’arsenico metallico si ossida lentamente ricoprendosi di uno strato di colore bruno, ma a temperatura abbastanza elevata può venire incendiato e brucia spandendo fumi bianchi dal caratteristico odore agliaceo.
L’arsenico può presentare vari stati di ossidazione (-3, 0, +3, +5) e rinvenirsi in natura in forme sia organiche che inorganiche.
I più comuni composti inorganici sono l’ossido di arsenico trivalente (As_4O_6, arsenico bianco) e l’ossido di arsenico pentavalente (As_2O_5). In acqua gli ossidi danno gli acidi

corrispondenti, acido arsenioso (H_3AsO_3) e acido arsenico (H_3AsO_4). Il passaggio da acido arsenioso ad acido arsenico è favorito termodinamicamente poiché lo stato di ossidazione +5 è maggiormente stabile.

Dall'ossido di arsenico trivalente si ottengono gli arseniti corrispondenti, come l'arsenito di piombo, l'arsenito di rame e l'idruro arsenioso o arsina (AsH_3). L'arsina, che si forma in presenza di agenti riducenti, è molto volatile e si decompone a 250 °C; proprio questa proprietà è sfruttata per rilevare la presenza di arsenico attraverso la Spettrofotometria di Assorbimento Atomico (AAS), previa riduzione e produzione di idruri.

Con gli alogeni l'arsenico forma gli alogenuri, simili agli alogenuri del fosforo e dello zolfo ma molto diversi da quelli metallici: sono infatti liquidi o solidi, hanno un basso punto di fusione, sono facilmente volatili e a contatto con l'acqua producono gli idracidi corrispondenti.

A caldo l'arsenico si combina con molti metalli formando composti binari come gli arseniuri.

In oltre l'arsenico può formare numerosi composti organici, solitamente meno tossici di quelli inorganici. Partendo dall'arsina si formano ad esempio $RAsH_2$, RAsH e R_3As. Per riduzione e mutilazione successiva dell'acido arsenico si può ottenere l'acido monometilarsonico $CH_3AsO(OH)_2$ (MMAA), l'acido dimetilarsinico $(CH_3)_2AsO(OH)$ (DMAA) ed infine la trimetilarsina $(CH_3)_3As$ (TMA).

Inoltre alcune specie fitoplantoniche possono trasformare As(V) in MMAA o in DMAA e liberare questi composti nell'acqua; questa ipotesi spiega la loro presenza in soluzione, soprattutto nella zona eufotica.

4.2 Diffusione dell' arsenico nell'ambiente

L'arsenico è presente in concentrazioni rilevanti nella crosta terrestre e nei suoli è variamente distribuito (concentrazione media 1,8 mg/kg); è rilevabile in molte acque ed in quasi tutti i tessuti animali e vegetali.

Anche se la sua diffusione sta diminuendo, una notevole quantità di arsenico (40000 t/anno), in varie forme chimiche ed in vari stati di ossidazione, può trovarsi nell'ambiente sia per effetto dei processi di erosione che per le attività produttive umane (Lucisano 1989).

La concentrazione di As nell'aria varia a seconda che si tratti di aree incontaminate o di zone industrializzate: va da pochi ng/m^3 a qualche decina di μg/m^3 (Mohori, Hisanaga, Ishinishi 1990) .

Nel terreno i livelli dell'elemento, in assenza di contaminazioni agricole e industriali, vanno normalmente da 1 a 40 mg/kg; alcuni processi industriali e alcune pratiche agricole possono tuttavia incrementarne considerevolmente i livelli.

Le acque marine contengono circa 0,3 μg/l di As.

Nel terreno e nelle acque i composti dell'arsenico vanno incontro a processi di ossidazione, riduzione, metilazione e demetilazione. Questi processi nel terreno dipendono dalle specie microbiche presenti, dal potenziale di ossidoriduzione e dalla presenza di ioni che competono per i siti di legame. Si formano così composti alchilici volatili ed in questo modo si ha una certa mobilizzazione dell'arsenico che viene trasferito nell'aria.

La maggior parte dei problemi ambientali legati alla presenza di questo inquinante derivano dalla sua naturale mobilizzazione nelle acque. Tuttavia le attività antropiche talvolta possono causare localmente degli inquinamenti di arsenico, ed hanno contribuito, in modo non trascurabile, ad incrementare l'inquinamento da arsenico di suoli ed acque (Smedley e Kinninburgh, 2002).

Le cause naturali sono da ricercarsi principalmente nei processi di pedogenesi, nell'attività biologica e vulcanica. Le attività antropiche responsabili dell'accumulo di arsenico nell'ambiente sono rappresentate, invece, dall'attività mineraria e di fusione di metalli, dalla combustione di rifiuti, dalla produzione di energia con combustibili fossili, quali carbone o petrolio, dall'applicazione di insetticidi, erbicidi e fungicidi a base di arsenico, di fertilizzanti e di prodotti per la protezione del legno (Adriano, 2001). Sebbene molti prodotti a base d'arsenico siano stati banditi nelle ultime decadi (pesticidi, erbicidi), alcuni di questi vengono ancora oggi impiegati, ad esempio per preservare il legno dall'attacco di parassiti (Smedley e Kinninburgh, 2002).

Fattori naturali

L'arsenico è un elemento in traccia estremamente tossico ed ubiquitario, presente mediamente in ogni comparto ambientale e negli organismi viventi (Cullen e Reimer, 1989). Nella crosta terrestre è ventesimo per abbondanza con una quantità di circa 1,5-3 mg kg^{-1} (Mandal e Suzuki, 2002; Frankeberg, W.T., 2002).

L'arsenico è presente come costituente principale in più di 200 minerali, dei quali approssimativamente il 60% sono arseniati, il 20% solfati e il restante 20% arseniti, ossidi,

silicati ed arsenico elementare (As) (Smedley e Kinninburgh, 2002). La concentrazione più elevata dei minerali dell'arsenico si riscontra in aree minerarie, dove si rinvengono in stretta associazione con metalli di transizione come Cd, Pb, Ag, Au, Sb, P, W e Mo. Il più abbondante minerale dell'arsenico è l'arsenopirite (FeAsS), seguito da altri due minerali arsenosolfati quali il realgar e l'orpimento. I principali minerali dell'As sono riportati nella Tabella sottostante.

Le concentrazioni di arsenico che si riscontrano nei vari tipi di rocce sono piuttosto variabili. Nelle rocce ignee le concentrazioni sono generalmente basse, (Ure e Berrow, 1982) con un valore medio di 1.5 mg kg^{-1} per tutti i tipi di rocce ignee. Quelle con un maggiore contenuto di silice presentano valori lievemente più alti di As ma generalmente inferiori a 5 mg kg^{-1}. I vetri vulcanici sono gli unici che presentano valori abbastanza elevati, intorno ai 5.9 mg kg^{-1}. Comunque, in genere, c'è una differenza relativamente piccola, in termini di contenuto in As, tra i differenti tipi di rocce ignee.

La concentrazione di arsenico nelle rocce metamorfiche tende a riflettere la concentrazione delle rocce ignee e sedimentarie dalle quali derivano. La maggior parte ne contiene circa 5 mg kg^{-1} o meno.

Nelle rocce sedimentarie, invece, la concentrazione è più alta ed è generalmente compresa tra 5 e10 mg kg^{-1} (Webster, 1999).

Le sabbie e le arenarie tendono ad avere quantità di As più basse, riflettendo la scarsa presenza di arsenico nei loro minerali costituenti, quali il quarzo ed i feldspati. In media le arenarie presentano circa 4 mg kg^{-1} dell'elemento tossico. Le argilliti hanno una concentrazione più alta di As rispetto alle arenarie, tipicamente intorno ai 13 mg kg^{-1}. L'alto valore di As riflette un elevato contenuto di solfati, ossidi e sostanza organica.

Alte concentrazioni di arsenico nell'ordine di 2900 mg kg^{-1} si riscontrano in rocce ricche di ferro, (Boyle e Jonasson 1973). Anche le fosforiti sono ricche di arsenico con un quantità di circa 400 mg kg^{-1}.

Per quanto riguarda i sedimenti non consolidati, le argille solitamente hanno un contenuto di arsenico variabile tra 3-10 mg kg^{-1}, in funzione della loro mineralogia. Elevate concentrazioni di As riflettono una forte presenza di pirite e ossidi di Fe. Un incremento di arsenico nei sedimenti si osserva in aree minerarie e l'arsenico e le sue forme si ritrovano in vari tipi di depositi metalliferi (Mandal e Suzuki, 2002).

In natura l'arsenico nativo è molto raro, ad eccezione di alcune aree geotermali dove di ritrova cristallizzato in piccole quantità in concrezioni grigie.

Tabella 4.2.1 Principali minerali dell'arsenico presenti in natura

Minerali	**Composizione**	**Presente in**
Arsenico nativo	As	Vene idrotermali
Niccolite	NiAs	Vene e depositi di noriti
Realgar	AsS	Depositi, spesso associato con orpimento e argilla e marmo. Depositi di sorgenti termali
Orpimento	As_2S_3	Vene idrotermali, sorgenti termali, prodotto di sublimazione vulcanica
Cobaltite	CoAsS	Rocce metamorfiche
Arsenopirite	FeAsS	Vene minerali
Tennantite	$(Cu, Fe)_{12}As_4S_{13}$	Vene idrotermali
Elargite	Cu_3AsS_4	Vene idrotermali
Arsenolite	As_2O_3	Minerale secondario formato dall'ossidazione dell'arsenopirite, arsenico nativo ed altri minerali dell'arsenico
Claudetite	As_2O_3	Minerale secondario formato dall'ossidazione di realgar, arsenopirite ed altri minerali dell'arsenico
Scorodite	$FeAsO_4.2H_2O$	Minerale secondario
Annabergite	$(Ni, Co)_3(AsO_4)_2.8H_2O$	Minerale secondario
Hoernesite	$Mg_3(AsO_4)_2.8H_2O$	Minerale secondario
Conichalcite	$CaCu(AsO_4)(OH)$	Minerale secondario
Pharmacosiderite	$Fe_3(AsO_4)_2(OH)_3.5H_2O$	Prodotto dell'ossidazione dell'arsenopirite ed altri minerali dell'As

Fattori antropici

Attività industriali.

L'unico minerale che contiene arsenico e che viene sfruttato industrialmente è l'arsenopirite. Questa si trova dispersa nei minerali solforati di altri metalli come ad esempio la pirite. Dalla lavorazione di questi minerali contenenti ferro, rame, piombo ed altri metalli si ottiene, come sottoprodotto, l'ossido di arsenico trivalente. Questo composto viene estratto dai gas di combustione raccolti dopo la vaporizzazione durante la fusione degli altri metalli. La fuliggine viene purificata fino ad ottenere una miscela al 97% di As_4O_6 ed al 3% di ossidi di altri elementi, tra cui il più importante è Sb_2O_3.

La produzione mondiale di ossido di arsenico è di circa 60000 t/anno (Reilly 1991).

Il triossido di arsenico (As_2O_3) è la forma più comune con cui numerose industrie liberano arsenico nell'ambiente. In particolare rilasciano notevoli quantità di arsenico le industrie di ceramiche, le industrie produttrici di componenti elettronici (semiconduttori, circuiti integrati), le industrie di cosmetici, le industrie tessili, i colorifici e le vetrerie. Inoltre l'arsenico e i suoi derivati trovano diversi impieghi nelle lavorazioni odierne: unito al piombo viene utilizzato per la preparazione di pallini da caccia, allo stato di estrema purezza trova applicazione in elettronica per le sue proprietà semiconduttrici, viene utilizzato anche come componente di leghe metalliche nelle quali, introdotto in piccole quantità, ha la proprietà di conferire durezza e resistenza termica (produzione di acciaio, ottone e piombo).

La quantità maggiore di arsenico è comunque stata utilizzata in campo farmaceutico ed in quello agricolo con la produzione di erbicidi, insetticidi, conservanti del legno, fungicidi, rodenticidi e antiparassitari zootecnici. Al giorno d'oggi questi utilizzi sono stati notevolmente ridotti a causa della notevole tossicità dell'elemento.

Mobilità dell'arsenico nel suolo

La mobilità dell'arsenico dipende da numerosi fattori: reazioni di ossidoriduzione, precipitazione e dissoluzione, dall'attività biologica e dall'adsorbimento sulle superfici dei minerali e sulla sostanza organica (Manning e Goldberg, 1997).

Infatti l'arsenico ha un'elevata affinità per le superfici degli ossidi e di idrossidi di alcuni metalli (in particolare ferro) che è influenzata da numerosi fattori biogeochimici: tessitura del suolo, sostanza organica, natura dei minerali, pH, potenziale redox e competizione tra ioni (Adriano, 2001). L'adsorbimento delle forme inorganiche dell'As sulle superfici dei minerali del suolo è un processo estremamente importante poiché influenza la mobilità

dell'elemento stesso. (Zhang e Sparks, 1989). In ambienti mediamente ossidanti della superficie terrestre l'arsenico è dotato di bassa mobilità, tendendo a precipitare come arseniato con vari ioni polivalenti come Fe, Zn, Pb, Cu, etc., o ad essere adsorbito sulle superfici di ossidi di metalli (Fe, Al, Mn) e minerali argillosi. La mobilità chimica dell'elemento è quindi essenzialmente espletata dalla specie trivalente e si realizza in sistemi particolarmente riducenti, come ad esempio in zone palustri per il decadimento anaerobico della sostanza organica (Tanelli et al., 2003).

Abbondanza e distribuzione dell'arsenico nelle acque naturali

La concentrazione di arsenico nelle acque dolci varia in funzione della fonte e dall'ambiente geochimico. In condizioni naturali la più alta concentrazione di As è presente nelle acque sotterranee, a causa della forte interazione acqua-roccia e della maggiore probabilità che negli acquiferi si creino le condizioni fisiche e geochimiche favorevoli per la mobilizzazione e l'accumulo dell'elemento. Nelle acque sotterranee di molti paesi la concentrazione di arsenico è minore di 10 μg l^{-1} e qualche volta sostanzialmente più bassa. Tuttavia la letteratura riporta range molto ampi, da 0.5 a 5000 μg l^{-1}, riscontrati in condizioni naturali. Alte concentrazioni si ritrovano in acque sotterranee in condizioni sia riducenti che ossidanti ed in aree ad elevata attività geotermale, mineraria e industriale. Le acque di mare ordinariamente contengono 0.001-0.008 mg l^{-1} di arsenico. La concentrazione del semimetalloide nelle acque di fiume è più bassa (0.1-0.8 μg l^{-1} ma può talvolta arrivare a 2 μg l^{-1}). Il contenuto è fortemente influenzato dalla litologia del substrato roccioso. Concentrazioni relativamente alte possono trovarsi naturalmente in alcune aree influenzate da fonti geotermali o da acque sotterranee ricche di As. La concentrazione di As in acque di lago è tipicamente vicina o più bassa rispetto a quella delle acque di fiume. Anche l'evaporazione può accrescerne sostanzialmente la concentrazione (Smedley e Kinninburgh, 2002).

4.3 L'arsenico nell'uomo

L'arsenico è un elemento che si accumula nei tessuti, la sua concentrazione varia in funzione della quantità ingerita.

Il corpo umano, in condizioni normali contiene dai 3 ai 4 mg di arsenico e la quantità tende ad aumentare con l'età. L'arsenico inorganico tende ad accumularsi specialmente nei

capelli ed altri tessuti ricchi di cheratina. La normale quantità di As nei capelli è circa 0.08-0.25 μg g^{-1} con valori di 1.0 μg g^{-1} in presenza di eccesso dell'elemento (Arnold et al., 1990). Il contenuto di As nelle urine può variare normalmente tra 5-40 μg al giorno, mentre la presenza di 100 μg al giorno è indizio di avvelenamento acuto e sub-acuto (Arnold et al., 1990). In generale i composti organici sono più rapidamente espulsi rispetto alle forme inorganiche e tra queste la forma pentavalente più velocemente della trivalente.

Metabolismo e tossicità dell'arsenico

La tossicità dell'arsenico dipende dalla sua speciazione, la forma maggiormente tossica è il gas Arsina, per passare poi all'Arsenito, Arenato, composti organici dell'arsenico e zuccheri di arsenico, che non sono affatto tossici. Le varie specie dell'arsenico differiscono tra loro per proprietà fisico-chimiche e biodisponibilità, questo complica enormemente lo studio della cinetica e del metabolismo dell'inquinante nell'uomo e negli animali. La distribuzione dell'elemento tossico nei tessuti dipende dalla diffusione operata dal sangue, dal volume dei tessuti stessi, dalle caratteristiche di membrana e dall'affinità per il tessuto. Il destino dell'arsenico ingerito dipende da: i) reazioni di ossidoriduzione tra As(III) e As(V) nel plasma; ii) reazioni consecutive di metilazione nel fegato. L'arsenico è rapidamente ridotto ad arsenito e successivamente in parte metilato. Il principale sito di metilazione sembra essere il fegato, dove l'enzima arsenico metiltransferasi media il processo di metilazione con l'S-adenosilmetionina quale donatore di gruppi metile.

La velocità di assorbimento dell'arsenico è proporzionale alla solubilità che è maggiore per gli arseniti e gli arseniati alcalini o, in caso di inalazione, alle dimensioni delle particelle della sostanza.

Il meccanismo tossico più comune di un elemento è l'inattivazione di sistemi enzimatici essenziali .

L'arseniato disaccoppia la fosforilazione ossidativa, il processo attraverso cui l'ATP viene prodotta e contemporaneamente la nicotinamide adenina dinuclotide (NADPH) viene ossidata (Dixon, 1997). L'arseniato distrugge questo processo producendo un estere arseniato dell'ADP , il quale è instabile e subisce un'idrolisi non enzimatica. Questo processo è chiamato arsenolisi. Pertanto, l'energia metabolica si riduce e viene prodotto glucosio-6-arseniato anziché glucosio-6-fosfato. L'arseniato può anche rimpiazzare il fosforo nel DNA e questo sembra inibirne i meccanismi di replicazione *(Mandal e Suzuki, 2002).*

4.4 Normativa di riferimento

L'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) ha emanato linee guida al fine di garantire la sicurezza delle acque potabili attraverso l'eliminazione, o la riduzione a concentrazioni minime, di sostanze nocive per la salute.

Dette linee guida (il valore guida per un parametro chimico rappresenta la concentrazione che non provoca alcun rischio significativo alla salute del consumatore durante l'assunzione nell'arco della vita) non costituiscono limiti obbligatori, ma la base scientifica per sviluppare gli standard nazionali di riferimento (Conio e Porro, 2004).

L'OMS nello stabilire i valori guida relativi ai composti chimici potenzialmente pericolosi e cancerogeni prende in considerazione studi degli effetti sulla salute umana (soprattutto da esposizioni professionali) e studi sulla tossicità a lungo termine su animali di laboratorio.

In particolare, per stabilire i valori guida di potenziali elementi cancerogeni sono considerate le categorie proposte dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC). . (Conio e Porro, 2004)

Attualmente il World Health Organisation (WHO), l'Environmental Protection Agency degli USA (USEPA) e l'Unione Europea (UE) hanno valutato il livello di 10 μg/L come la concentrazione massima nelle acque potabili sulla base di valutazione di tipo tossicologico e di fattibilità analitica e tenendo conto anche del rapporto costi/benefici e della praticabilità tecnologica.

Anche l'USEPA, avvalendosi del proprio potere discrezionale, ha adottato un valore parametrico meno conservativo di quello tecnologicamente raggiungibile, in quanto ha ritenuto che gli elevati costi di abbattimento non giustificavano i possibili benefici.

L'Unione Europea nella fissazione del valore di parametro per l'arsenico ha tenuto conto dei dati tossicologici a disposizione relativi al rischio di contrarre un cancro alla pelle associato ad una concentrazione di arsenico nell'acqua potabile pari a 10 μg/L nell'arco di una vita pari a 6 su 10000 (10^{-4}). Di solito questo tipo di cancro non è fatale e il rischio di decesso è molto più basso, anche se non pari a 1 su un milione (10^{-6}).

Nell'Unione Europea le norme di qualità per l'acqua potabile quindi sono fissati dalla Direttiva n. 98/83/CE del 3.11.1998, entrata in vigore il 25.12.1998. La stessa ha fissato come termine ultimo il 25.12.2003 per completare l'adozione da parte degli Stati membri di tutte le misure idonee a garantire che la qualità delle acque destinate al consumo umano sia resa conforme agli standard qualitativi previsti.

Il nuovo limite, sostituisce il precedente di 50 μg/l fissato dalla Direttiva 80/778/CEE del 15.04.1980, ed è mirato a ridurre ulteriormente le conseguenze dell'esposizione cronica a basso contenuto di arsenico inorganico nelle acque potabili (Conio e Porro, 2004).

In Italia la Direttiva comunitaria è stata recepita con D.Lgs. 2 febbraio 2001 n.31, che disciplina la qualità delle acque destinate ad uso potabile, per la preparazione dei cibi e bevande, o per altri usi domestici, a prescindere dalla loro origine, siano esse fornite tramite rete di distribuzione, mediante cisterne, in bottiglie o contenitori, nonché le acque utilizzate in un'impresa alimentare per la fabbricazione, il trattamento, la conservazione o l'immissione sul mercato di prodotti o di sostanze destinate al consumo umano, escluse quelle la cui qualità non può avere conseguenze sulla salubrità del prodotto alimentare finale (art.2).

Sono invece escluse dall'operatività del Decreto 31/2001 le acque minerali e naturali medicinali riconosciute, e le acque destinate elusivamente a quegli scopi per i quali la qualità delle stesse non ha ripercussioni, dirette od indirette, sulla salute dei consumatori interessati, individuate con decreto ministeriale (art.3).(Ferretti, Vaschetti e Ottavini, 2006)

Nel nostro paese è attualmente vigente in merito alle caratteristiche delle acque minerali naturali il D.M. 12.11.1992 n. 542, che prevede limiti di 0,01 mg /L di As totale.

L'ultima normativa, 152/2006, normativa quadro in materia ambientale, conferma i limiti di potabilità dell'acqua nei confronti dell'arsenico.

4.5 L'arsenico nel mondo

In almeno 70 paesi, con circa 140 milioni di soggetti esposti, sono presenti livelli di arsenico notevolmente superiori ai valori guida a cui spesso sono associati rilevanti ed estesi problemi sanitari.

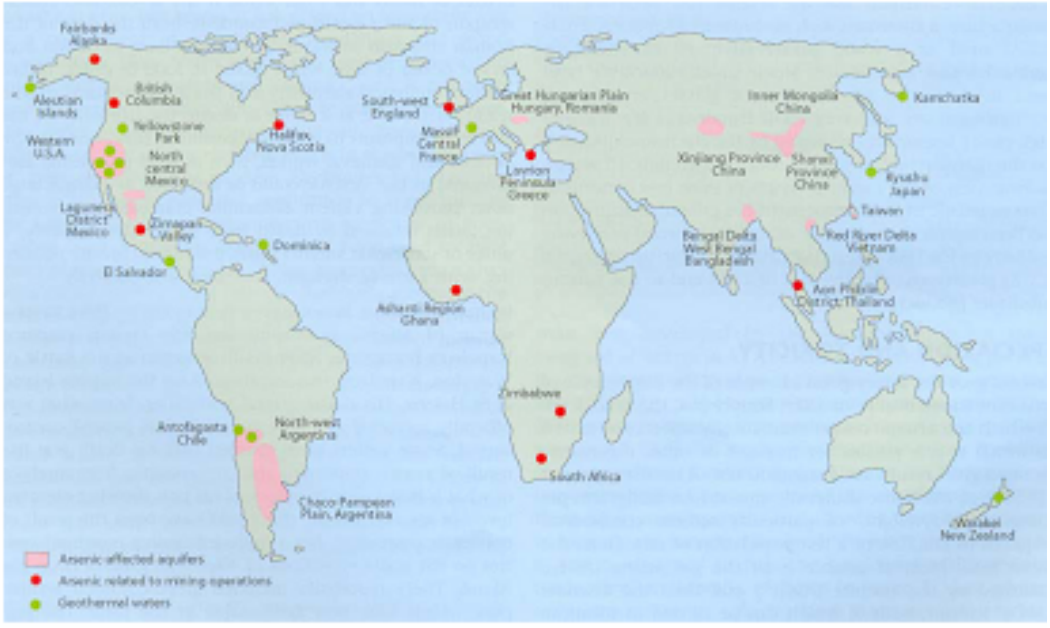
Le maggiori concentrazioni si riscontrano in alcune aree dell'Argentina, Bangladesh, Cile, Cina, Ungheria, India (Bengala Ovest), Messico, Romania, Taiwan, Vietnam e in molte zone dell'America (Smedley e Kinniburgh, 2002). Recentemente, ispezioni condotte sulla qualità delle acque di falda in altre aree, come alcune zone del Nepal e della Cambogia, hanno rilevato in alcune fonti concentrazioni di arsenico superiori a 50 $\mu g\ l^{-1}$. Arsenico, associato ad acque termali, è stato riscontrato in diverse aree dell'Argentina, in Giappone, Nuova Zelanda, Cile, Islanda, Francia, USA. Problemi legati alla presenza di arsenico esistono anche in aree dove è prevalente l'attività mineraria. In tali aree la concentrazione

di arsenico nelle acque spesso è dell'ordine dei mg l^{-1}. Problemi legati a questo tipo di attività si riscontrano in Ghana, Grecia, Thailandia e USA. La presenza di As nelle acque di falda si riscontra sia in condizioni ossidanti che riducenti e sia in climi umido/temperati che aridi.

Particolarmente grave è la situazione ambientale in Bangladesh. Secondo studi recentemente pubblicati su riviste internazionali, l'arsenico presente in molti dei pozzi rurali starebbe contaminando attraverso l'irrigazione anche le coltivazioni di riso. Descritto dagli esperti come il "peggior avvelenamento di massa della storia", l'avvelenamento da arsenico potrebbe uccidere 270 mila persone. Altri 36 milioni sono stati esposti alla contaminazione, che è causa di cancro e di malattie della pelle. (Ahmed e Rahman, 2001)

In aree inquinate del Bengala si riscontra la presenza di molte specie tossiche dell'As(III) nelle acque di falda, che rappresentano circa il 50% dell'As totale. Anche in Bangladesh più della metà delle specie dell'As rilevate nelle acque sotterranee è rappresentata dalla forma trivalente. (Mandal e Suzuki, 2002)

Fig. 4.5.1 Distribuzione dell'arsenico nel mondo



Siti inquinati da arsenico in Italia

La presenza di arsenico in suoli ed acque è rilevabile in diverse regioni Italiane. Tra le aree maggiormente inquinate vi è la Piana di Scarlino, nel Grossetano (Toscana), Sardegna, nell'area mineraria del Furti in oltre in Piemonte sono state accertate elevate concentrazioni

dell'inquinante soprattutto nella Valle Anzasca. Ma sono presenti inquinamenti anche in alcune zone del Trentino Alto Adige, Lombardia, Lazio, Veneto e Umbria.

Situazione nella provincia di Verona

Durante gli anni novanta, durante dei controlli eseguiti per la potabilità delle acque destinate al consumo umano, il Dipartimento di Prevenzione Aulss 21 di Legnago (un comune nella zona sud-est della provincia di Verona), aveva prelevato sul suo territorio alcuni campioni di acqua di falda, che sottoposti a controllo analitico avevano in molti casi evidenziato la presenza di arsenico, ferro, manganese, ammoniaca e sostanze organiche in concentrazioni superiori ai limiti di legge previsti. Per l'arsenico in particolare il limite era allora fissato in 50 μg/l (Direttiva 80/778/CEE recepita in Italia con il D.P.R 236/88).

Di tutti questi parametri, il più pericoloso è senz'altro l'arsenico che nella forma inorganica è, come già detto, in grado di esercitare effetti tossici dopo esposizione acute (breve periodo) o croniche (lungo periodo).

Con l'emanazione della Direttiva Comunitaria, n. 98/83/CE recepita in Italia dal D.lgs. 31/2001 con conseguente introduzione del nuovo limite in a 10 μg/l per l'As ed in considerazione dell'evidenza dei risultati delle analisi che confermavano la presenza dell'As nelle acque di falda del territorio in concentrazioni superiori al limite consentito, il S.I.A.N. (Servizio Igiene Alimenti Nutrizione) del Dipartimento di Prevenzione dell'Aulss 21 di Legnago, in collaborazione con l'Arpav (Agenzia Regionale Prevenzione Ambiente Veneto) di Verona, ha programmato ed effettuato nel periodo 2004-2007 una serie di campioni d'acqua in pozzi privati.

L'indagine iniziata nel territorio del Comune di Legnago, in quanto proprio in quest'area si erano rilevate maggiori concentrazioni di arsenico oltre ai limiti di legge, è stata via via estesa ai territori dei comuni limitrofi fino alla copertura di 25 comuni della bassa pianura veronese e precisamente: Angari, Bevilacqua, Bonavigo, Boschi S'Anna, Bovolone, Casaleone, Castagnaro, Cerea, Concamarise, Gazzo Veronese, Isola Rizza, Legnago, Minerbe, Bogara, Oppeano, Palù, Ronco all'Adige, Roverchiara, Salizzole, Sanguinetto, San Pietro di Morubio, Sorgà, Terrazzo, Villa Bartolomea, Zevio.

Nella parte sud-est della provincia di Verona esiste quindi un inquinamento confermato degli acquiferi da arsenico.

A complicare la situazione sanitaria contribuisce il fatto che la maggior parte di questi comuni non possiede un acquedotto centralizzato e quindi la maggior parte delle unità abitative si rifornisce di acqua potabile tramite un pozzo privato.

Tutto ciò complica la situazione, essendo più difficile tenere monitorati un così grande numero di pozzi, e soprattutto rende più problematico conoscere le cause dell'inquinamento e le caratteristiche del fenomeno.

Si è voluta quindi sfruttare l'analisi della ricostruzione del sottosuolo che si è effettuata in questa tesi per comprendere meglio la distribuzione dell'arsenico non solo superficialmente, come è stato fatto fino ad ora, ma anche in profondità, assegnando ad ogni valore di concentrazione l'acquifero dalla quale essa proviene.
In questo modo si è cercato di fornire un'informazione maggiormente dettagliata sul fenomeno dell'inquinamento di arsenico in questa zona.

Fig. 4.5.2 Provincia di Verona e comuni analizzati in questa tesi



CAPITOLO 5

APPLICAZIONI GEOSTATISTICHE

5.1 Introduzione Geostatistica

In ambito geologico, oltre ad avere una grande importanza il valore numerico del parametro da studiare, è importante anche la posizione che il dato possiede nello spazio. I metodi statistici classici non tengono in considerazione l'informazione spaziale che invece è essenziale nel dato geologico ed ambientale in genere.
La geostatistica perciò offre un metodo per descrivere e sfruttare l'informazione spaziale, permettendo inoltre di studiare la continuità e discontinuità spaziale che è un aspetto essenziale di molti fenomeni geologici e naturali in genere.
La disciplina geostatistica è utilizzata oggi in campo ambientale e geologico per il trattamento dati di porosità, trasmissività, temperatura, concentrazioni di inquinanti, ecc.
La parte teorica di seguito e la simbologia è stata tratta da "An introduction to applied Geostatistics" (Isaaks, Edward H. e Srivastava, Mohan R.) e "GsLib: Geostatistical Software library and user's guide" (Detush C.V., Journel G.A.).

5.2 Studio preliminare dei dati

L'analisi geostatistica non può prescindere da una prima analisi statistica di base dei dati, allo scopo di individuare eventuali trend o dati che si discostano troppo dai valori medi. L'insieme dei dati deve essere perciò organizzato e sintetizzato per ottenere delle rappresentazioni grafiche che permettano di evidenziare eventuali outliers (dati anomali).
Le rappresentazioni grafiche utilizzate posso o essere molteplici:

- Istogrammi di frequenza
- Box plot

Questi permettono di avere una visione d'insieme dei dati disponibili, ed inoltre sono molto utili per calcolare e visualizzare alcuni parametri tipici della statistica descrittiva quali la media, la mediana, i quartili, la varianza ed i coefficienti di asimmetria.

5.3 La teoria delle variabili aleatorie

La creazione di un modello è fondamentale per studiare e prevedere alcuni fenomeni naturali variabili nel tempo e nello spazio. Per questo scopo vengono utilizzati principalmente due diversi tipo di modelli : modelli deterministici (quando il fenomeno che li ha creati è sufficientemente noto) e modelli probabilistici.

Quest'ultimo è molto applicato nello studio di gran parte dei fenomeni naturali che è caratterizzata dalla presenza di variabili che interagiscono in maniera complessa tra loro e che potrebbero indurre a pensare che certi fenomeni abbiano un comportamento casuale.

Inoltre i processi che li regolano non sono sempre totalmente conosciuti e non è quindi possibile descriverli esclusivamente attraverso leggi fisiche o chimiche. In questi casi può quindi essere più opportuno utilizzare dei modelli di tipo probabilistico invece che deterministico. L'utilizzo di questo permette non solo di affrontare il problema della previsione dei valori incogniti ma anche di determinare la probabilità che si trovino valori differenti e non previsti.

I modelli probabilistici considerano il fenomeno come casuale e quindi rappresentabile con una funzione aleatoria (F.A), la quale è a sua volta composta da numerose variabili aleatorie (V.A). Il valore assunto in ogni punto campionato è considerato come una realizzazione della V.A. e perciò tutti i dati disponibili sono considerati come una realizzazione della F.A.. La conoscenza del modello probabilistico tipo "F.A." permetterebbe di riprodurre tutte le realizzazioni del parametro esaminato in tutti i punti.

Ma per conoscere la F.A. occorrerebbe conoscere tutte le funzioni di distribuzioni e di frequenza cumulata congiunte delle singole V.A..

I dati a nostra disposizione in una certa zona (campione), possono rappresentare tutti i dati possibili in quella zona (popolazione), se questo è vero noi possiamo ricavare i "parametri" della F.A. dai parametri del campione, compiendo quella che viene chiamata inferenza statistica.

I principali parametri di una F.A. sono:

- Valori atteso: si può considerare come la "media" della F.A., ed è dato dalla sommatoria di tutti i valori possibili moltiplicati per la loro probabilità
- Varianza: è data dalla differenza fra valore atteso del quadrato della F.A. e il quadrato del valore atteso.

L’inferenza del valore atteso e della varianza/covarianza non consente la conoscenza completa delle F.A. ma permette di possedere i suoi principali parametri tanto più il campione tende alla popolazione.

5.4 Il semivariogramma

Il semi-variogramma rappresenta la varianza dell’incremento calcolata fra due valori distanti fra loro $|h|$.

$\gamma(u,u+h) = {}^{1}/_{2}\ \mathrm{Var}\{Z(u) - Z(u+h)\}$

Questo è un metodo estremamente valido per studiare la continuità spaziale tipica dei dati geologici. Infatti una delle idee fondamentali è che più i punti considerati sono vicini, più i loro valori saranno simili e influenzati dai valori limitrofi e quindi avranno una varianza bassa.

Inizialmente viene considerata una coppia di punti la cui distanza fra loro è nulla. Ovviamente il variogramma avrà un valore anch’esso pari a zero, poiché si considera la varianza fra un valore e se stesso.

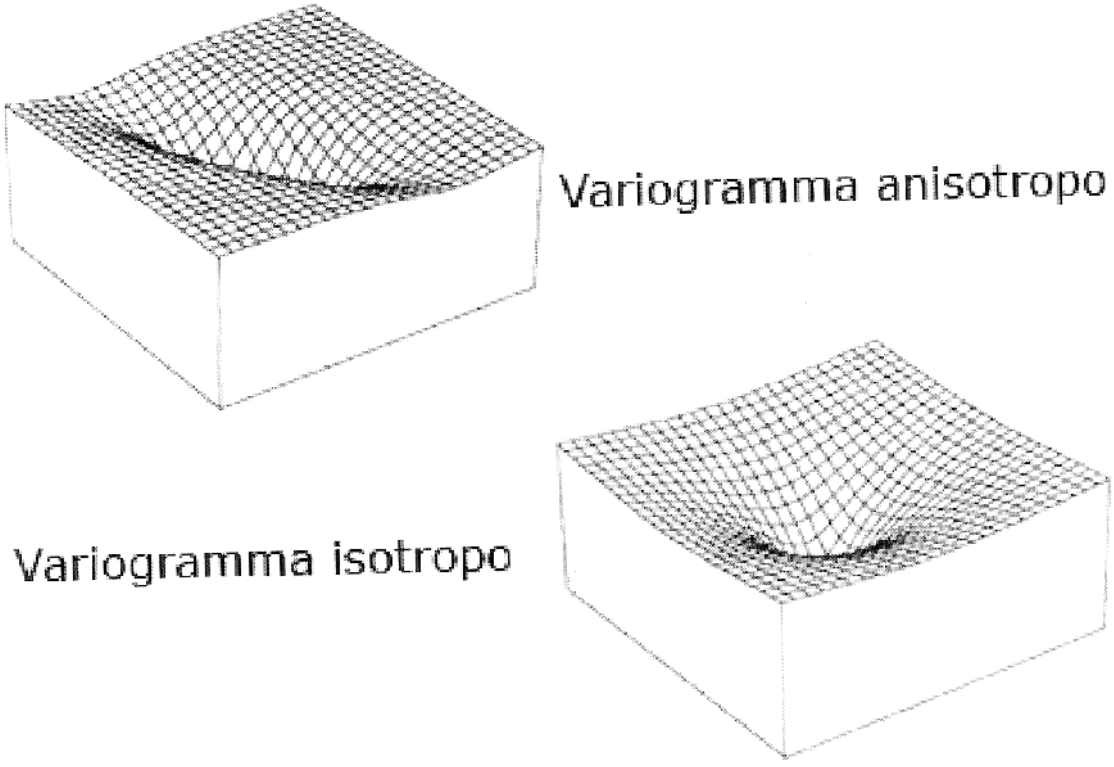
All’aumentare di $|h|$ il valore del variogramma aumenterà, restando comunque sempre positivi poiché è un valore elevato al quadrato e quindi per definizione positivo. Si raggiunge infine una distanza alla quale i dati sono indipendenti l’uno dall’altro, e perciò all’aumentare di $|h|$ il variogramma resterà costante. Tale distanza è detta *range*, mentre il massimo valore del variogramma è detto *sill.*

Inoltre più coppie di punti si considerano, più il valore del variogramma è significativo per lo studio della continuità spaziale dei dati.

Il modo più rapido ed efficace per studiare e visualizzare la continuità spaziale dei dati è lo studio del *variogramma superficiale.* Questa tipologia di variogramma pemette di avere una visione globale della varianza prendendo coppie a distanze diverse e in posizioni reciproche differenti. Si consideri una coppia di dati distanti h, h potrà essere composto in due componenti: hx e hy. Ora si considerino tutte le coppie hx e hy uguali o comunque rientranti in un certo range di h e se ne calcoli $\gamma(h)$ (la funzione del variogramma). Si otterrà una mappa che, per ogni valore di hx e hy, avrà un determinato valore di $\gamma(h)$. Il variogramma ottenuto non è ma viene costruito su una maglia regolare in modo da dividere il variogramma superficiale in settori. Ciò permette di includere più coppie all’interno di ogni cella e di averne una stima migliore di $\gamma(h)$. Queste “celle” sono detti *lag* e, per

ottenere il variogramma superficiale, occorre impostare inizialmente il numero di lag e il *lag spacing*, cioè la distanza fra un lag e l'altro.
Ottenuto un variogramma superficiale continuo il più possibile, si passa alla fase di interpretazione. Innanzitutto occorre capire se il variogramma superficiale è di tipo *isotropo* o di tipo *anisotropo*. Il primo presenta un variogramma uguale in ogni direzione di h. Il secondo invece, evidenzia una direzione prevalente in cui $\gamma(h)$ ha valori bassi (continuità spaziale).

Fig. 5.4.1 Tipologie di variogrammi



In oltre già dall'analisi iniziale ma anche dall'analisi del variogramma ci si rende conto se esistono dei *trend's*, cioè delle direzioni in cui la media del parametro analizzato aumenta/ diminuisce. I trend possono essere assenti, del primo, del secondo e del terzo ordine a seconda della legge che li governa.

L'inferenza di un modello dal variogramma teorico superficiale risulta però difficile, poiché non si riesce ad avere una buona visione del modello teorico da applicare. Si ricorre

così all'analisi dei *variogramma direzionale*, lungo le direzioni di massima e minima continuità spaziale.

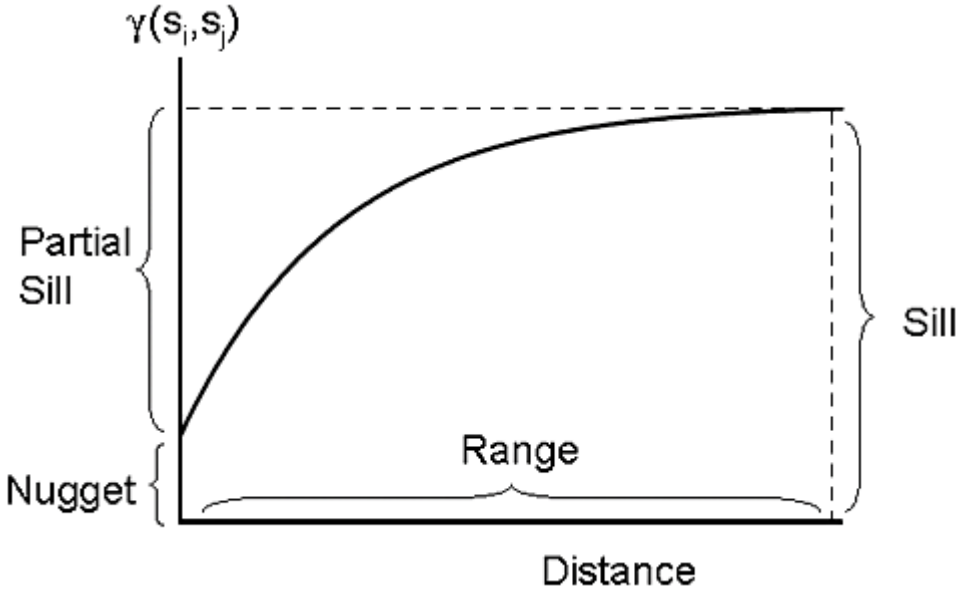
Come avviene con il variogramma superficiale si decidono il numero di lag e un lag spacing. Oltre alla tolleraza sulla distanza, si utilizza una *tolleranza angolare* che permette di considerare non solo le coppie in quella direzione specifica ma anche quelle in un determinato range angolare.

In seguito si passa alla fare interpretativa vera e propria, ed anche in questo caso entra in gioco la sensibilità e soggettività dell'operatore, come per la scelta del lag.

I parametri principali per creare un modello sono:

- *Nugget*: l'effetto nugget (pepita) è causato dal fatto che $\gamma(h)$ per $h=0$ difficilmente è nullo; si imposta così un valore iniziale dal quale "partirà" il variogramma direzionale;
- *Direzione*: se il variogramma superficiale presenta anisotropia si dovrà impostarne la direzione;
- *Sill*: valore massimo raggiunto da variogramma;
- *Range*: valore di h al quale viene raggiunto il sill;
- *Anisotropia*: se presente, si dovrà impostarne il valore che è dato dal rapporto fra il range minimo e il range massimo.

Fig. 5.4.2 Parametri di un variogramma



Impostati i parametri si deve scegliere il modello di variogramma teorico più adeguato per il variogramma sperimentale (sferico, esponenziale, gaussiano etc.).

5.5 Il Kriging

Il kringing è un metodo di regressione usato in geostatistica e permette di interpolare una grandezza nello spazio, minimizzandone l'errore di stima. Il suo scopo principale è quello di stimare un valore ignoto partendo dai valori misurati.
Innanzitutto sarebbe necessario conoscere il modello probabilistico che genera il fenomeno. Questo significherebbe conoscere tutte le possibili realizzazioni del parametro esaminato in tutte le posizioni e, per ogni realizzazione, di conoscere la probabilità di accadimento congiunta, cioè la probabilità che il dato assuma un determinato valore in funzione dei valori che gli stanno attorno. In generale però non è possibile conoscere completamente il modello probabilistico della F.A. che ha generato il fenomeno. E' per questo motivo che tramite il kriging si può ottenere una stima del valore che assumerebbe la F.A. in quelle posizioni, questo facendo delle assunzioni su alcuni parametri della F.A..
Il kriging è uno *stimatore lineare ai minimi quadrati non distorto e a minima varianza:*

- *Stimatore lineare*: il valore stimato in una certa posizione è una combinazione lineare che può essere scritta:

  $$\hat{Z}(u_0) = \sum \omega(u_i) Z(u_i)$$

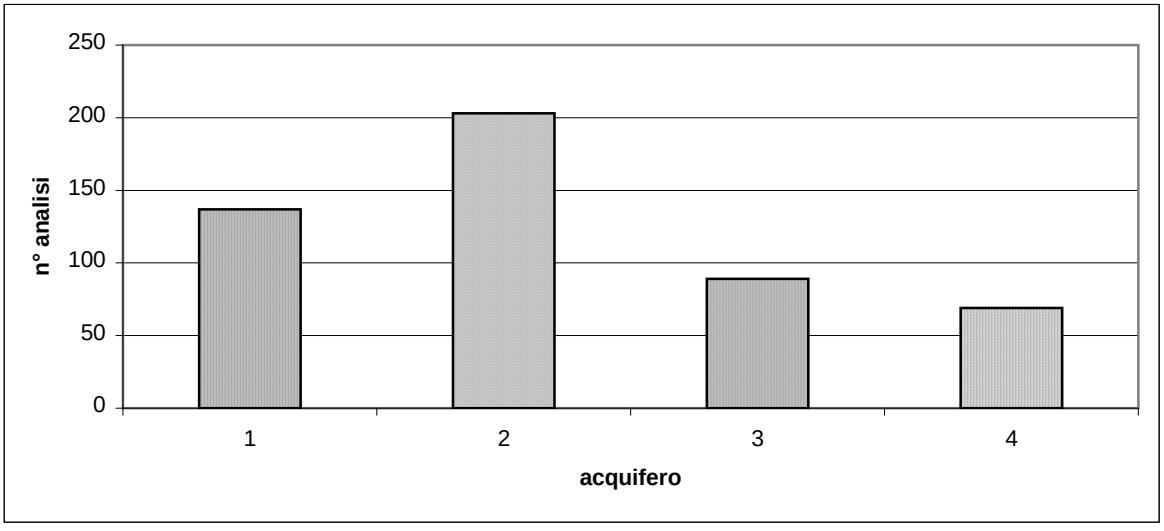
  Con ω che rappresenta il peso attribuito al valore, in relazione con i valori vicini, ed u_i sono le posizioni nell'area di studio.
- *Non distorto*: si considera l'errore di stima del kriging in un punto con valore noto, cioè la differenza che c'è fra il valore stimato e il valore reale; il valore atteso di questo errore di stima deve essere zero se non c'è distorsione.

Esistono diversi tipi di kriging, nel nostro caso è stato usato il kriging ordinario calcolando la mappa predittiva, la mappa delle probabilità e la predicted standard error map.

5.6 Applicazioni geostatistiche

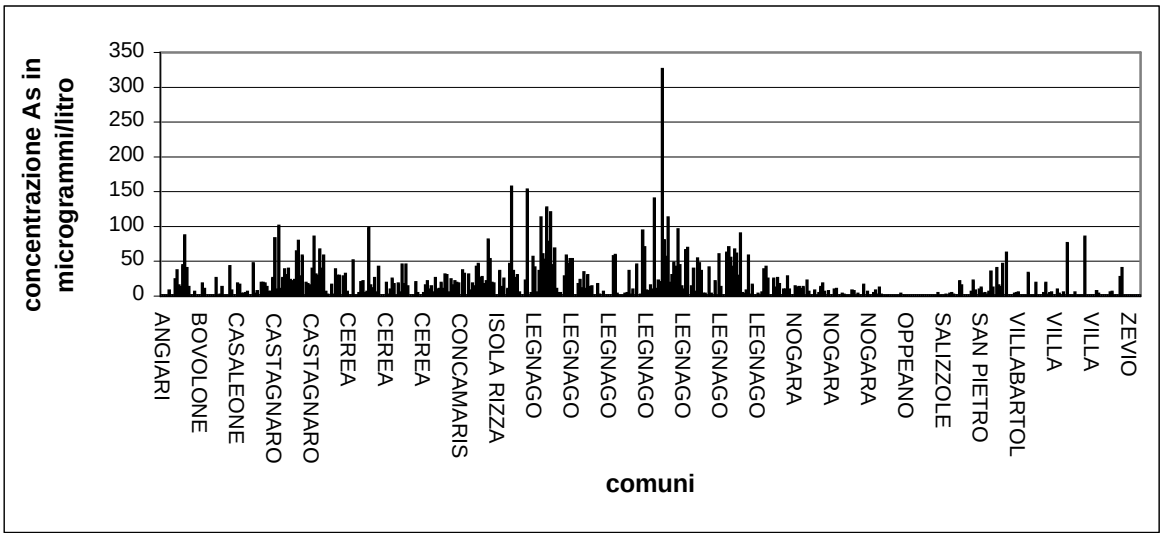
Ora si tratterà nei dettagli l'analisi geostatistica dei dati riguardanti la concentrazione di arsenico degli acquiferi individuati precedentemente. Inizialmente si svolgerà una semplice analisi statistica dei dati ed in seguito si svolgerà un analisi variografica attraverso l'analisi dei semivariogrammi ed infine, tramite il kriging, si stimeranno i valori delle variabili nei punti privi di misurazione creando delle mappe di vario tipo.
L'analisi variografica è stata effettuata utilizzando le funzioni geostatistiche presenti all'interno del programma Arcmap (ESRI, 2005).

Fig. 5.6.1 Distribuzione del numero di analisi per acquifero



Nella figura 5.6.1 è rappresentata la distribuzione del numero di analisi di arsenico per ogni acquifero. L'acquifero in cui sono presenti la maggior parte delle analisi è il secondo.

Fig. 5.6.2 Concentrazioni arsenico suddivise per comune



Già dal grafico 5.6.2 possiamo notare che i valori maggiori di concentrazione di As si sono riscontrati nel comune di Legnago e secondariamente in quelli di Castagnaro, Cerea, Bevilacqua, Terrazzo e Villabartolomea.

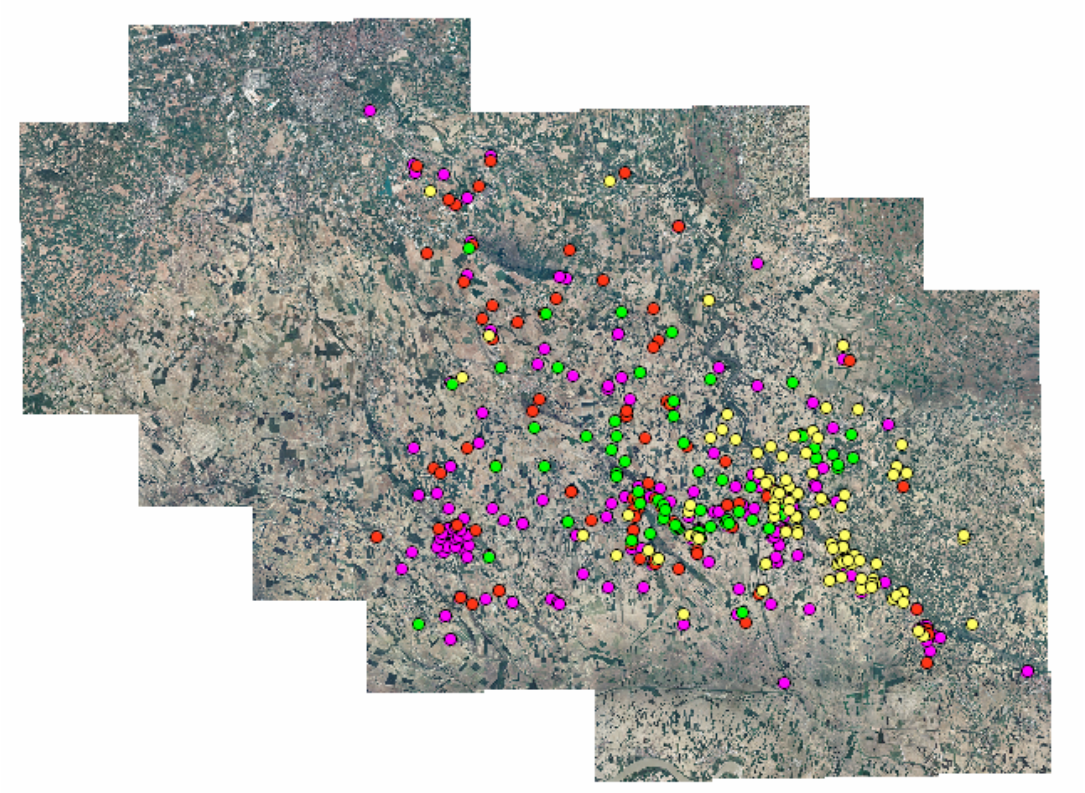
Tabella 5.6.1 Numero di analisi effettuate per comune.

Comuni	*N° campioni*
ANGIARI	7
BOSCHI S. ANNA	4
BEVILACQUA	6
BONAVIGO	2
BOVOLONE	19
CASALEONE	20
CASTAGNARO	26
CEREA	59
CONCAMARISE	2
GAZZO VERONESE	15
ISOLA RIZZA	5
LEGNAGO	136
MINERBE	8
NOGARA	50
PALU'	1
OPPEANO	15
ROVERCHIARA	6
RONCO ALL'ADIGE	6
SALIZZOLE	12
SAN PIETRO DI MORUBIO	11
SANGUINETTO	7
SORGA'	3
TERRAZZO	3
VILLA BARTOLOMEA	58
ZEVIO	9
TOTALE	490

Come mostra la tabella 5.6.1. la maggior parte dei campioni risulta prelevato a Legnago, poiché è il comune dove sono stati rilevati i maggiori problemi di inquinamento da arsenico.

In realtà i dati di concentrazione di arsenico in nostro possesso sono più del doppio, tuttavia molti di essi non hanno specificata la profondità del pozzo da cui è stato prelevato il campione e sono quindi inutilizzabili per nostri scopi.

Fig. 5.6.2 Distribuzione delle analisi nei diversi acquiferi



ACQUIFERO 1

ACQUIFERO 2

ACQUIFERO 3

ACQUIFERO 4

5.7 1° Acquifero

Il primo acquifero è posto ad una profondità media tra i 50 e gli 0 metri s.l.m. Questa profondità è tuttavia variabile a seconda della sezione osservata, poiché scendendo verso sud il piano campagna si abbassa e gli acquiferi si approfondiscono con esso. A nord il primo acquifero presenta caratteristiche freatiche (con grossi spessori di materiale ghiaioso) ma scendendo verso sud assume un certo grado di artesianità a causa degli spessi orizzonti argillosi presenti superficialmente.

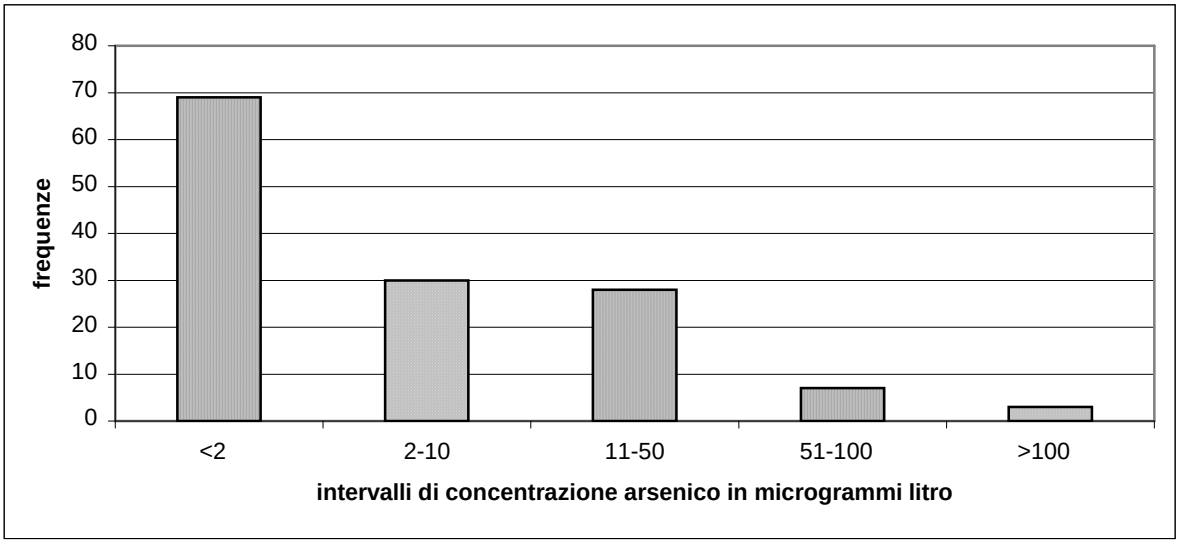
Le stratigrafie analizzate, che riguardano il primo acquifero sono 31, mentre le analisi di concentrazione dell'arsenico sono 137.

Tabella 5.7.1 Numero di campioni per classe di concentrazione e percentuali relative al primo acquifero.

1° ACQUIFERO

CONCENTRAZIONE As (μg/l)	NUMERO CAMPIONI	PERCENTUALE %
< 2 μg/l	69	50,37
2–10 μg/l	30	21,90
11–50 μg/l	28	20,44
51–100 μg/l	7	5,11
>100 μg/l	3	2,19
totale	137	

Fig. 5.7.1 Frequenza classi di concentrazione nel primo acquifero



Analizzando la figura 5.7.1. che la maggior parte dei campioni presenta una concentrazione minore di 2 μg/l (limite di rilevabilità nell'analisi chimica dell'arsenico) e circa il 70% dei campioni è al di sotto della soglia di potabilità (10 μg/l). Esistono tuttavia alcuni campioni che eccedono i limiti di legge (circa il 27%).
Un'analisi statistica descrittiva riporta i seguenti parametri:

Tabella 5.7.2 Parametri statistici relativi al primo acquifero

Media	15,26
Deviazione Standard	36,24
Mediana	1
Coefficiente di asimmetria	5,45
Coefficiente di Curtosi	42,24
Minimo	1
Massimo	326
1° quartile	1
3° quartile	13,25

Per effettuare l' analisi è stato necessario trasformare i valori "<2" in "1", per poter lavorare solo con termini numerici.

In questo acquifero notiamo un valore di arsenico nettamente più elevato degli altri (326 μg/l), che rappresenta un valore outlier e alza la media totale, tuttavia il prelievo di quest'acqua è stato effettuato in un pozzo situato nelle estreme vicinanze di una discarica, che quindi è facilmente condizionato da un inquinamento di origine antropica, anche considerando la scarsa profondità del pozzo.

Fig. 5.7.2 Semivariogramma di superficie relativo alle concentrazioni di As nel primo Acquifero

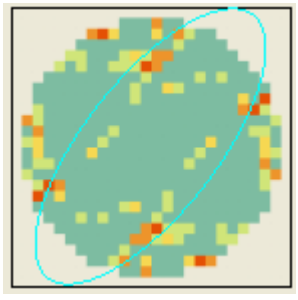
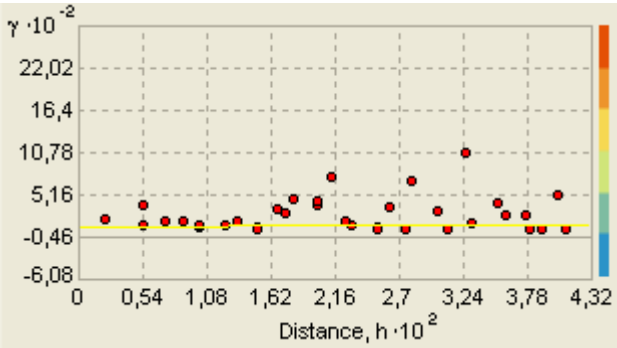


Fig. 5.7.3 Semivariogramma cloud e fittaggio secondo la direzione prescelta nel primo acquifero



Il primo passo è il calcolo del *semivariogramma*. In figura 5.7.2 si può notare, anche se non in modo netto, una direzione di continuità in cui il variogramma mantiene valori abbastanza bassi: tale direzione è intorno ai 38°.

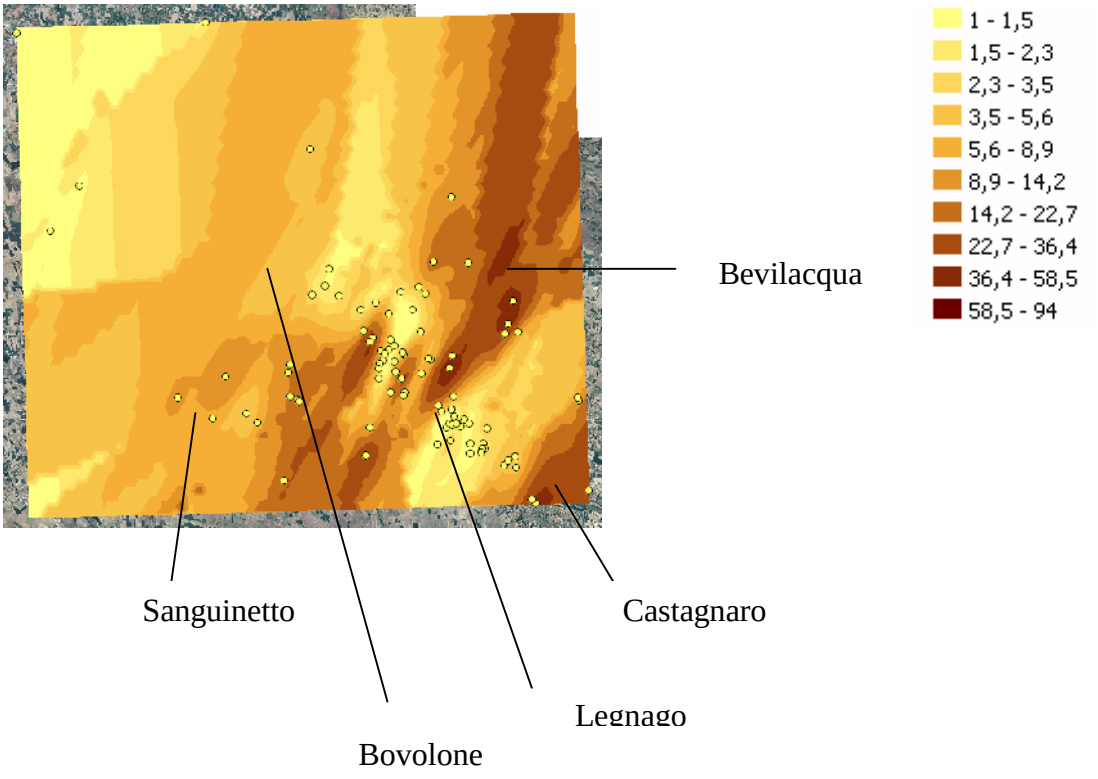
Il variogramma teorico che meglio fitta quello sperimentale è di tipo "sferico" ed i suoi parametri sono riportati in tabella 5.7.3.

Tabella 5.7.3. Parametri del variogramma teorico

Nugget	90,44
Direzione	38
Sill	286,86
Major range	0,05
Minor range	0,02
Trend	1° ordine
Numero di Lag	12
Dimensione del Lag	0,0036

Una volta individuato il variogramma teorico questo è stato utilizzato nel kriging ordinario per la costruzione delle mappe di seguito riportate.

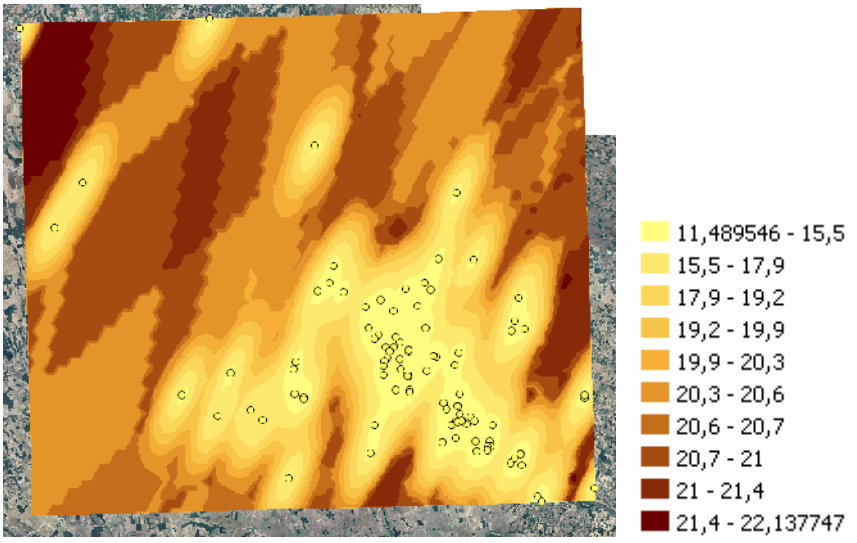
Fig. 5.7.4 Mappa predittiva nel primo acquifero



La mappa predittiva di Kriging (figura 5.7.4) indica la previsione dei valori di concentrazione nei punti in cui non è presente l'analisi puntuale. In questo acquifero si può notare che le analisi non hanno una distribuzione uniforme ma sono presenti soprattutto in una fascia in direzione nord-ovest sud-est; questo fattore deve essere tenuto in considerazione nella successiva valutazione dell'attendibilità del dato di previsione.

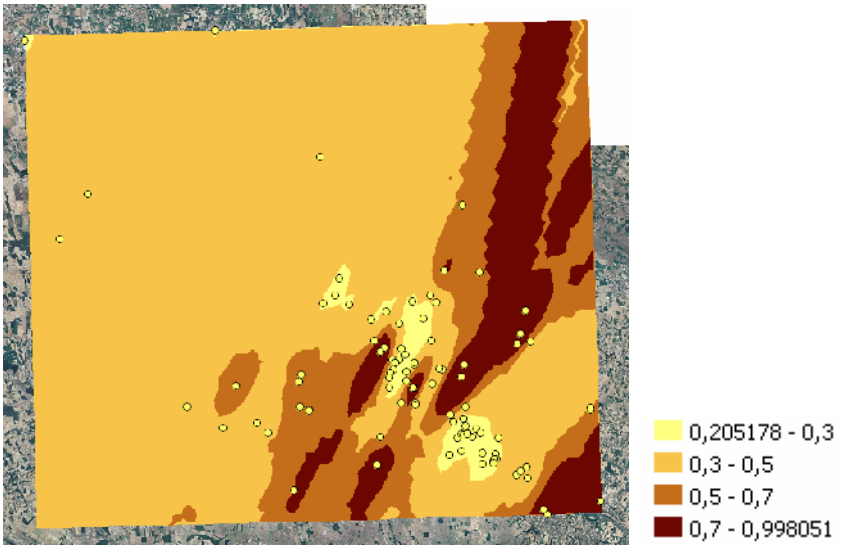
La zona a nord-est, che risulta avere concentrazioni elevate, non è invece attendibile per lo scarso numero di analisi, come mostrerà successivamente la mappa degli errori standard (figura 5.7.5).
Infine è evidente una fascia con concentrazioni minori che coincide con l'andamento del fiume Adige.

Fig. 5.7.5 Mappa degli errori standard di predizione nel primo acquifero



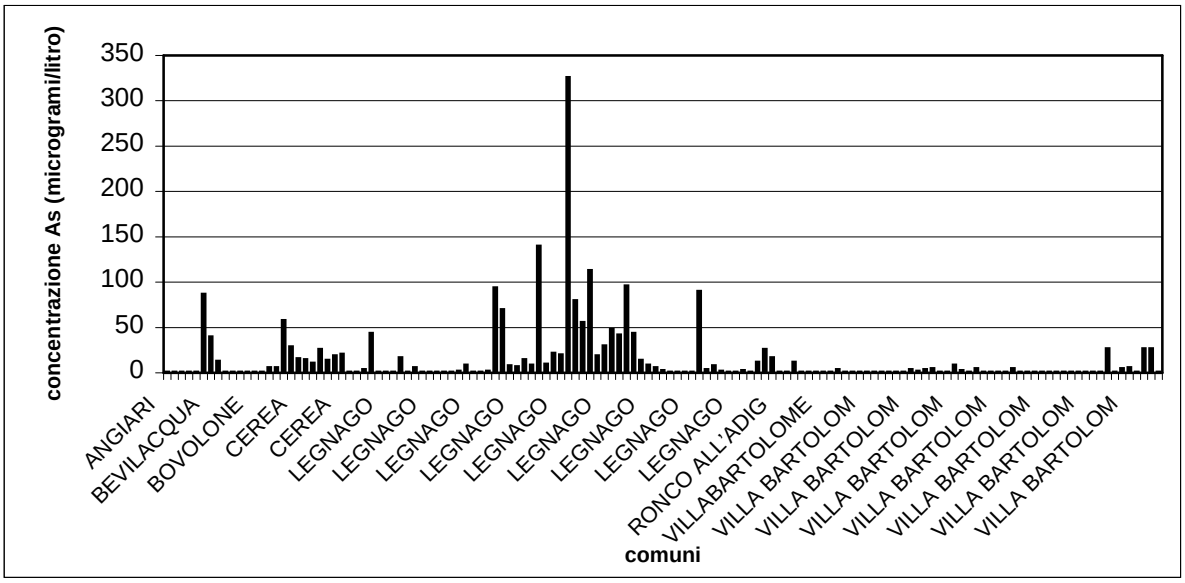
L'analisi della figura 5.7.5 relativa agli errori standard di previsione indica le zone dove la previsione del kriging è più attendibile (colori chiari).

Fig. 5.7.6 Mappa delle probabilità nel primo acquifero



In figura 5.7.6 viene indicata una carta con la probabilità di superamento della soglia di concentrazione 10 μg/l (limite di concentrazione della potabilità dell'acqua). Si può notare che, ignorando la zona a nord est, che come è stato detto in precedenza non è attendibile, si hanno sei zone con una elevata probabilità di inquinamento (come si nota in figura 5.7.7) che corrispondono ai comuni di: Angari, Cerea, Legnago, Casaleone, Bevilacqua, e Castagnaro.

Fig. 5.7.7 Distribuzione dell'arsenico nei diversi comuni nel primo acquifero



5.8 2° Acquifero

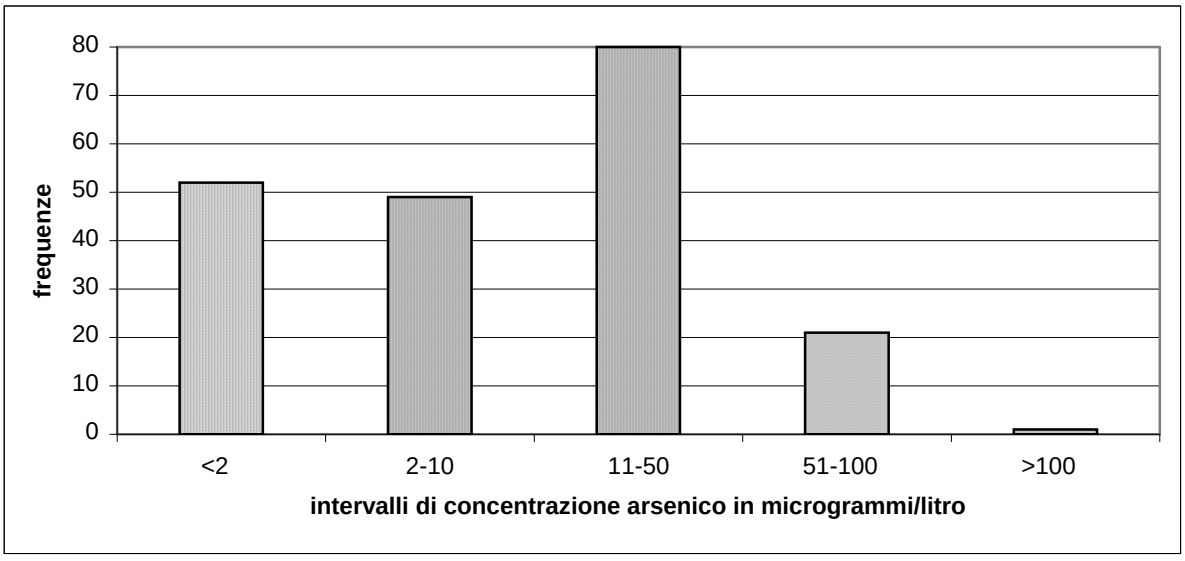
Il secondo acquifero è posto ad una profondità media tra i -10 e -50 m s.l.m. Anche in questo caso la profondità è variabile a causa dell'approfondirsi degli acquiferi scendendo verso sud. Questo acquifero presenta un grado di artesianità maggiore di quello precedente e questo succederà sempre di più negli acquiferi successivi più profondi.
Le stratigrafie analizzate in questo caso sono 57, mentre le analisi di concentrazione dell'arsenico sono 203.

Tabella 5.8.1 Numero di campioni per classe di concentrazione e percentuali relative primo acquifero

2° ACQUIFERO

CONCENTRAZIONE As (μg/l)	NUMERO CAMPIONI	PERCENTUALE %
<2 μg/l	52	25,62
2–10 μg/l	49	24,14
11–50 μg/l	80	39,41
51–100 μg/l	21	10,34
>100 μg/l	1	0,49
Totale	203	

Fig 5.8.1 Frequenza delle classi di concentrazione nel secondo acquifero



La situazione dal punto di vista della potabilità nel secondo acquifero è peggiore rispetto al primo, infatti la maggior parte dei campioni di acqua analizzata (circa il 50 %) risulta oltre la soglia di potabilità, a causa dell'elevata concentrazione di arsenico.

Tabella 5.8.2 Parametri statistici relativi al secondo acquifero

Media	19,64
Deviazione Standard	22,82
Mediana	12
Coefficiente di asimmetria	1,88
Coeffciente di Curtosi	8,42
Minimo	1
Massimo	153
1° quartile	1
3° quartile	29,75

Fig. 5.8.2 Semivariogramma di superficie relativo alle concentrazioni di As nel secondo acquifero

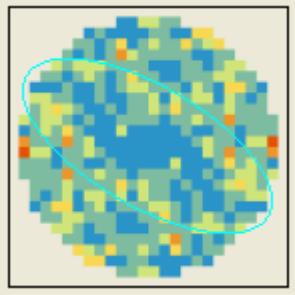
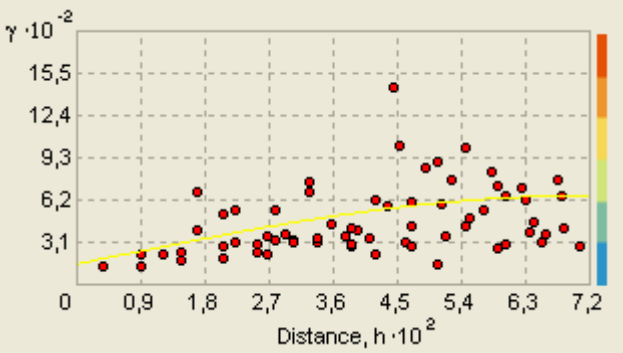


Fig. 5.8.3 Semivariogramma cloud e fittaggio secondo la direzione prescelta nel secondo acquifero

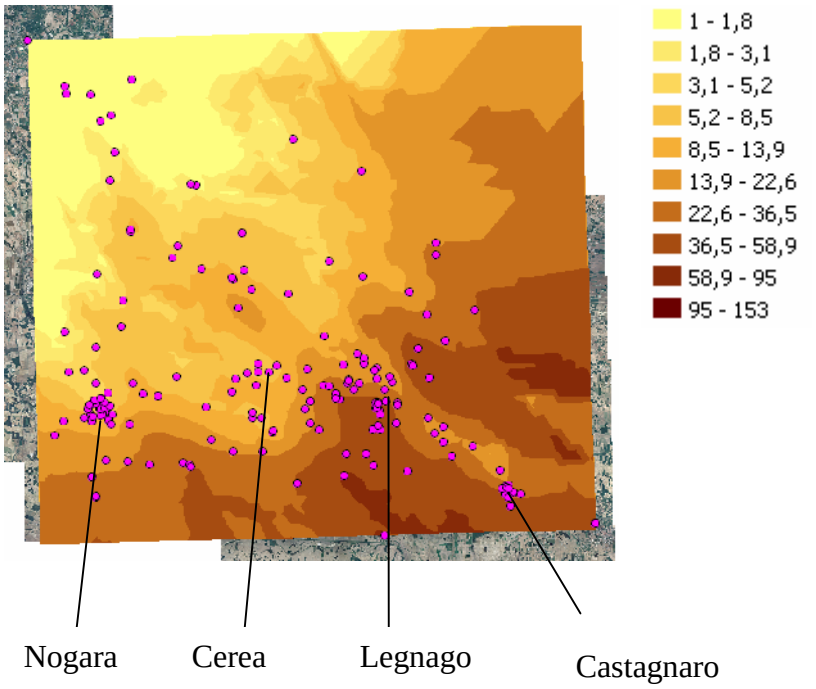


Nel semivariogramma del secondo acquifero (figura 5.8.2) possiamo notare un'anisotropia maggiormente marcata rispetto a quella del primo acquifero con una direzione di 120°.
Il variogramma teorico che meglio fitta quello sperimentale è di tipo "sferico" ed i suoi parametri sono riportati in tabella 5.8.3.

Tabella 5.8.3 Parametri del variogramma teorico

Nugget	150,47
Direzione	120
Sill	500
Major range	0,07
Minor range	0,03
Trend	1° ordine
Numero di Lag	12
Dimensione del Lag	0,0060

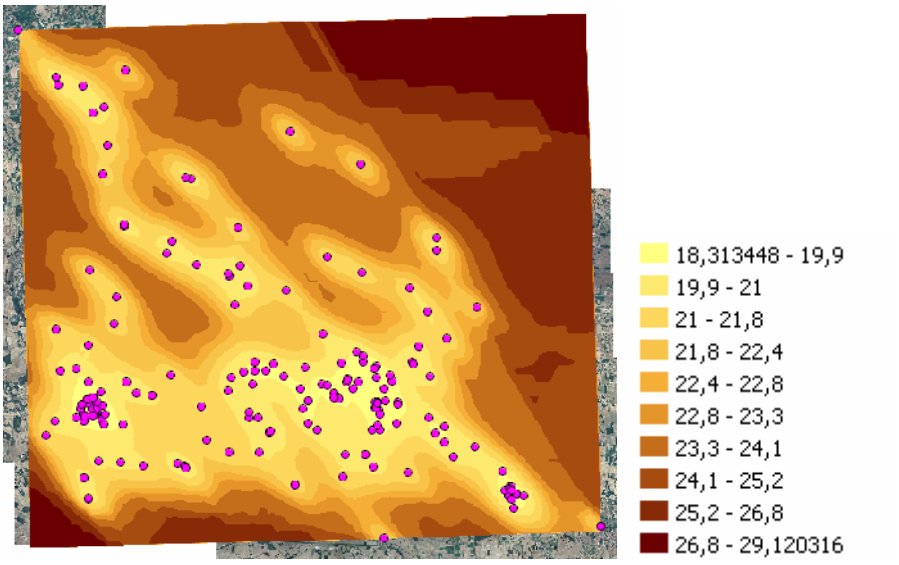
Fig. 5.8.4 Mappa predittiva del secondo acquifero



La mappa predittiva, presente nella figura 5.8.4, indica la distribuzione dell'arsenico nel secondo acquifero, i colori più scuri indicano le zone con concentrazione maggiore. Si può notare che esiste una fascia con concentrazioni leggermente minori che scende verso sud, questa coincide con l'andamento del fiume Adige, come nel primo acquifero. Verso nord invece le concentrazioni sono nettamente minori. In ogni caso buona parte della zona sud-est ha una concentrazione superiore alla soglia di potabilità (10μg/l) descrivendo una situazione assai critica in alcune zone.

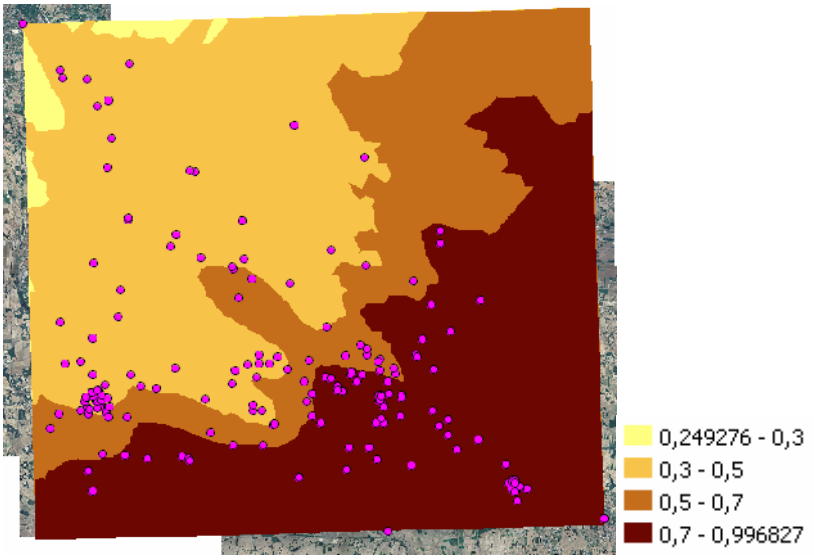
In particolare i comuni interessati maggiormente dall'inquinamento nel secondo acquifero sono Legnago, Cerea, Castagnaro, Gazzo Veronese e Villabartolomea (vedi figura 5.8.7).

Fig. 5.8.5 Mappa dell'errore standard di predizione del secondo acquifero



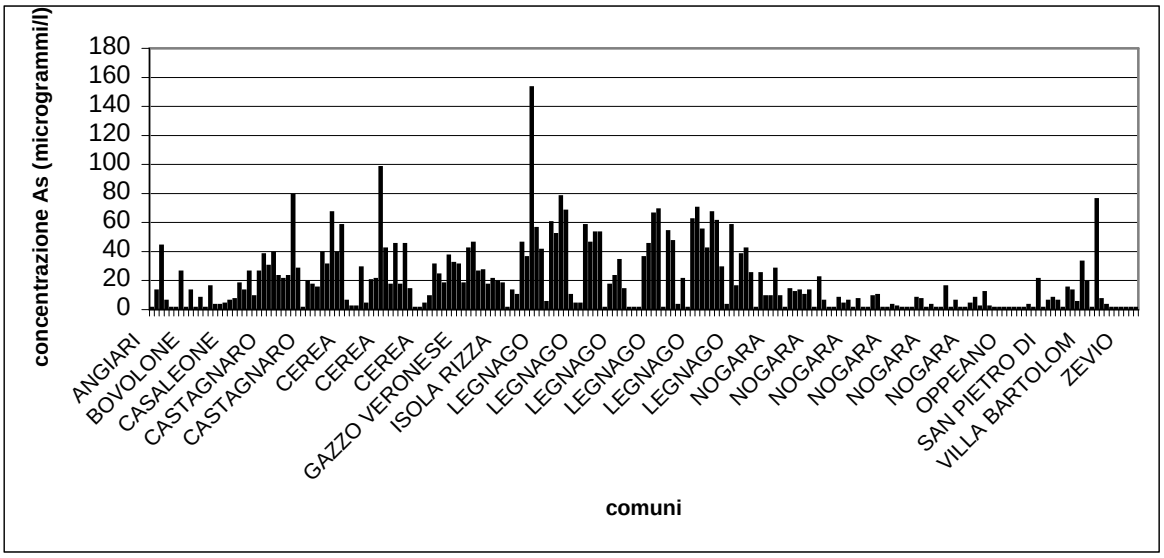
La mappa della deviazione standard indica la probabilità di errore e rispecchia il numero di punti che sono stati utilizzati per creare la mappa. In questo acquifero (figura 5.8.5) la distribuzione dei punti è abbastanza uniforme (anche se sono presenti zone maggiormente indagate). Si nota che la zona maggiormente ad est non ha punti che ne descrivano l'andamento e la stima che se ne ottiene è quindi non attendibile.

Fig. 5.8.6 Mappa delle probabilità del secondo acquifero



La mappa delle probabilità (figura 5.8.4) indica la probabilità di superamento di una soglia, imposta come il limite normativo di concentrazione di As di 10 μg/l, si può notare che le percentuali di superamento della soglia sono assai elevate in alcune zone a sud.

Fig. 5.8.7 Distribuzione dell'arsenico nei diversi comuni nel secondo acquifero



5.9 3° Acquifero

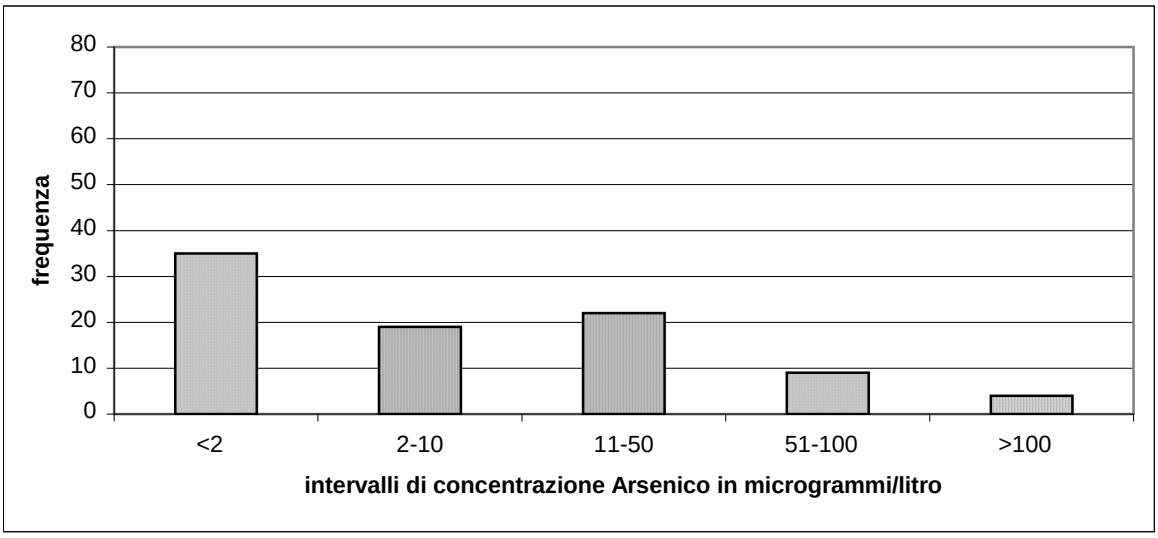
Il terzo acquifero è posto ad una profondità media tra i -60 e -80 m s.l.m..
Le stratigrafie analizzate che prelevano nel terzo acquifero sono 48, mentre le analisi di concentrazione dell'arsenico sono 89.

Tabella 5.9.1 Numero di campioni per classe di concentrazione e percentuali relative primo acquifero

3° ACQUIFERO

CONCENTRAZIONE As (μg/l)	NUMERO CAMPIONI	PERCENTUALE %
<2 μg/l	35	39,33
2–10 μg/l	19	21,35
11–50 μg/l	22	24,72
51–100 μg/l	9	10,11
>100 μg/l	4	4,49
Totale	89	

Fig. 5.9.1 Frequenza delle classi di concentrazione nel terzo acquifero



In questo acquifero il numero di campioni analizzati è minore, come notiamo in figura 5.9.1 però che anche in questo caso un numero non trascurabile di analisi (circa il 40%) supera la soglia per la potabilità rispetto all'arsenico

Tabella 5.9.2 Parametri statistici del terzo acquifero

Media	20
Deviazione Standard	31,26
Mediana	5
Coefficiente di asimmetria	2,23
Coefficiente di Curtosi	7,86
Minimo	1
Massimo	157
1° quartine	1
3° quartine	22

Fig. 5.9.2 Semivariogramma di superficie relativo alle concentrazioni di As nel terzo acquifero

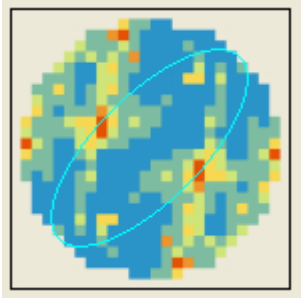
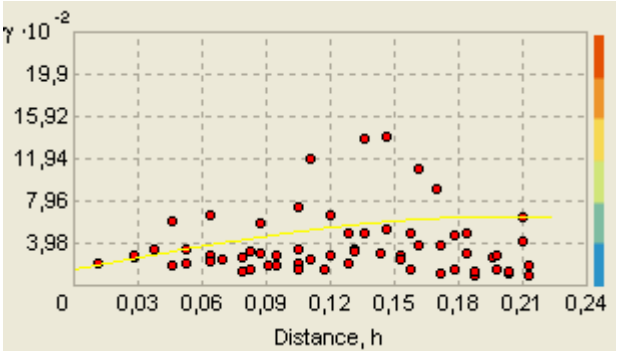


Fig. 5.9.3 Semivariogramma cloud e fittaggio secondo la direzione prescelta nel terzo acquifero

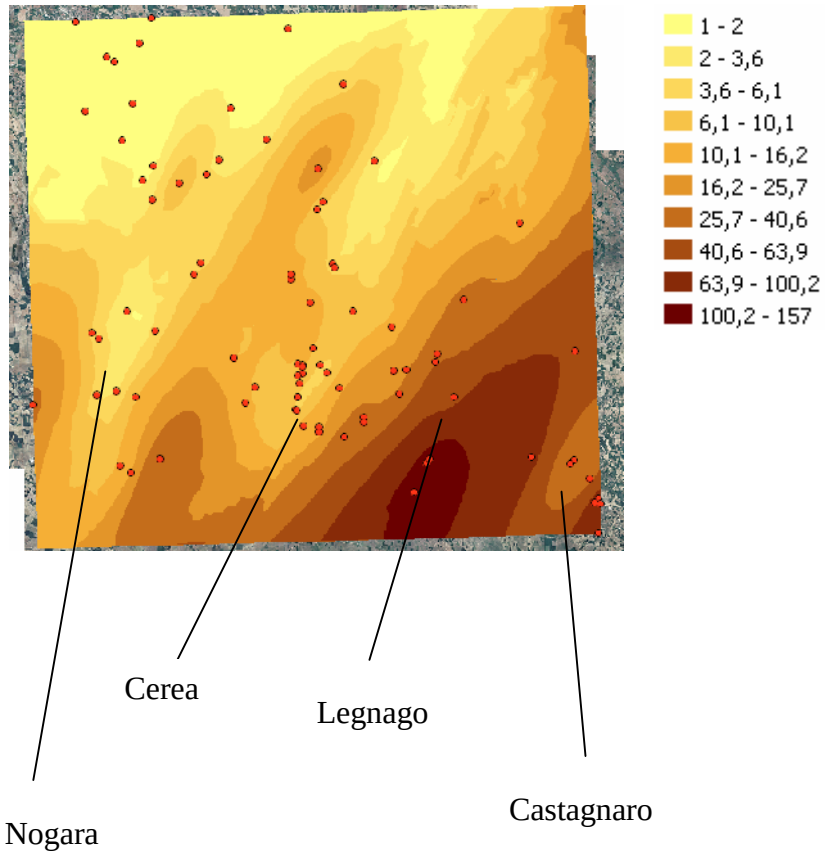


Anche figura 5.9.2 possiamo notare un'anisotropia marcata con una direzione di 45°, ponendo un trend sempre del primo ordine. Il variogramma teorico che meglio fitta quello sperimentale è di tipo "sferico" ed i suoi parametri sono riportati in tabella 5.9.3.

Tabella 5.9.3 Parametri del variogramma teorico

Nugget	150
Direzione	45
Sill	500
Major range	0,2
Minor range	0,082
Trend	1° ordine
Numero di Lag	12
Dimensione del Lag	0,0019

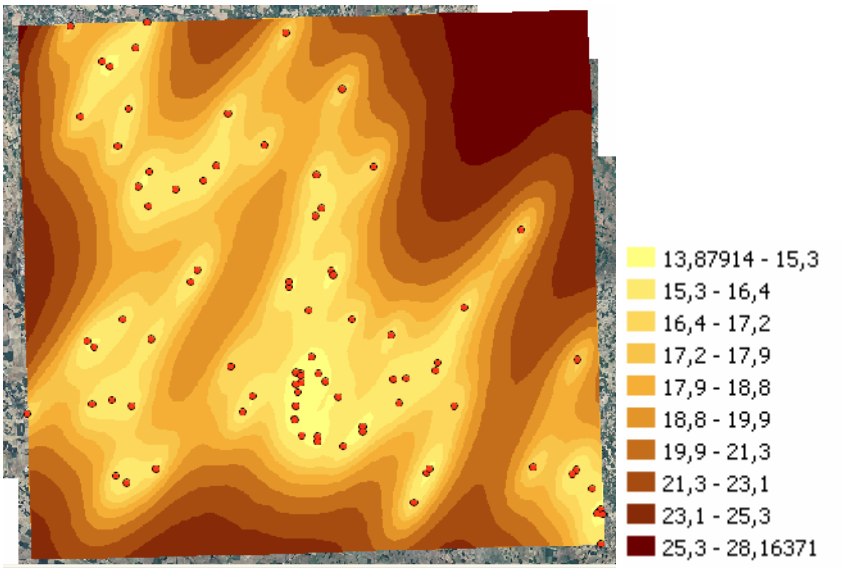
Fig. 5.9.3 Mappa predittiva del terzo acquifero



In questo acquifero, come si nota in figura 5.9.3 è presente una fascia di minor concentrazione coincidente con il fiume Adige come nel primo e secondo acquifero, ciò probabilmente è dovuto alla maggiore profondità dell'acquifero.

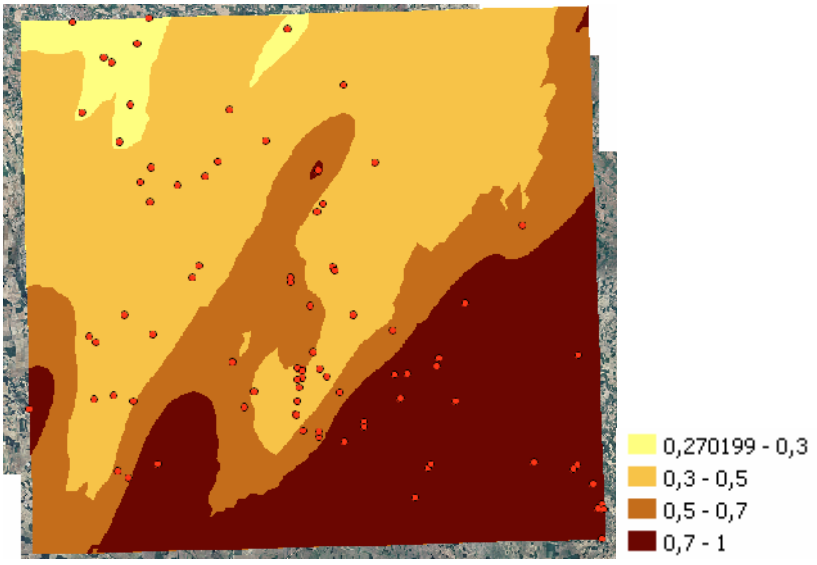
Anche in questa mappa la concentrazione maggiore è nella zona sud ma con una disposizione diversa. Ciò a conferma del fatto che i diversi acquiferi sono indipendenti tra loro e di conseguenza anche la distribuzione dell'arsenico nel sottosuolo; i comuni maggiormente inquinati sono Legnago, Castagnaro, Casaleone, Cerea, Villa Bartolomea e Minerbe (vedi figura 5.9.6).

Fig. 5.9.5 Mappa dell'errore standard di predizione nel terzo acquifero



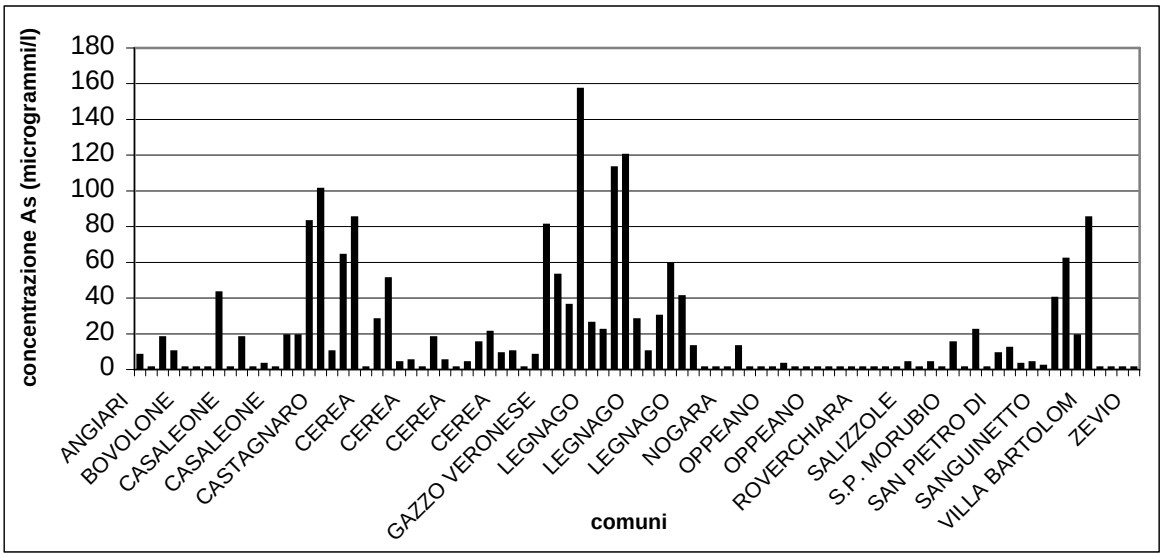
Anche in questo acquifero abbiamo una disposizione abbastanza uniforme delle analisi (vedi figura 5.9.5), gli errori maggiori si trovano nella zona nord-est, che comunque risulta avere concentrazioni limitate.

Fig. 5.9.6 Mappa delle probabilità terzo acquifero



In figura 5.9.6 notiamo due zone nettamente distinte: la zona nord-ovest ha una probabilità di superamento della soglia limite di 10 μg/l inferiore al 50%, mentre la zona a sud-est ha una probabilità di superamento notevolmente superiore, sopra al 70%.

Fig. 5.9.7 Concentrazione As nei diversi comuni nel terzo acquifero



5.10 4° Acquifero

Il quarto acquifero è posto ad una profondità media tra i -90 e –120m s.l.m..

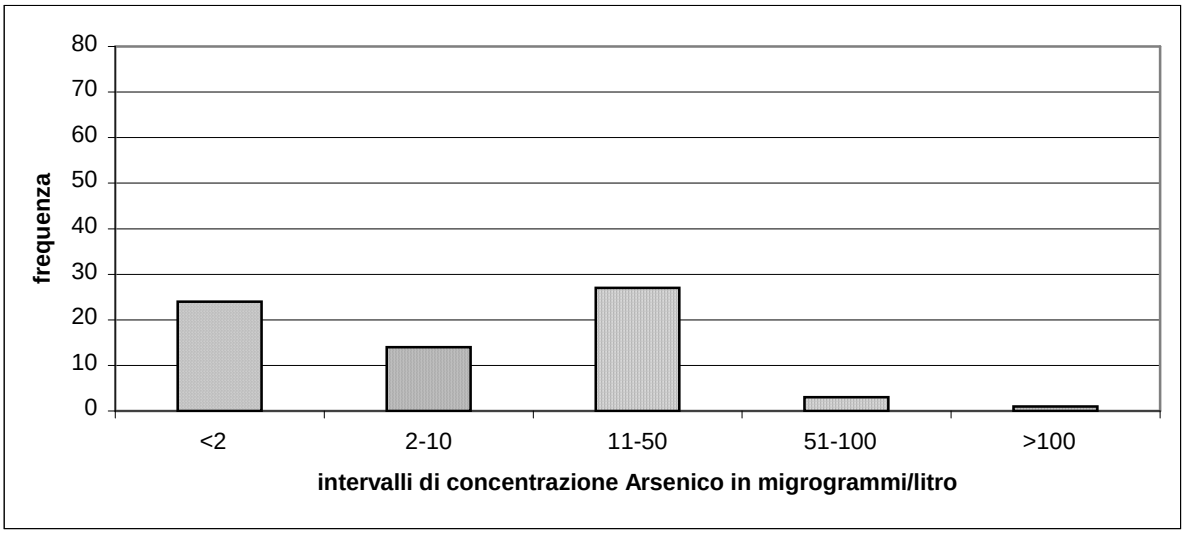
Le stratigrafie analizzate sono 31, mentre le analisi di concentrazione dell'arsenico sono 69.

Tabella 5.10.1 Numero di campioni per classe di concentrazione e percentuali Relative al primo acquifero

4° ACQUIFERO

CONCENTRAZIONE As (μg/l)	NUMERO CAMPIONI	PERCENTUALE %
<2 μg/l	24	34,78
2–10 μg/l	14	20,29
11–50 μg/l	27	39,13
51–100 μg/l	3	4,35
>100 μg/l	1	1,45
Totale	69	

Fig. 5.10.1 Frequenza delle classi di concentrazione del quarto acquifero



Anche in questo acquifero molti campioni risultano fuori norma (45%), ad ulteriore conferma che la zona analizzata presenta un grado di inquinamento rilevante (vedi figura 5.10.1).

Tabella 5.10.2 Parametri statistici del quarto acquifero

Media	14,71
Deviazione Standard	20,76
Mediana	5
Coefficiente di asimmetria	2,73
Coefficiente di Curtosi	13,76
Minimo	2
Massimo	127
1° quartile	1
3° quartile	25

Fig. 5.10.2 Semivariogramma di superficie relativo alle concentrazioni di As nel quarto acquifero

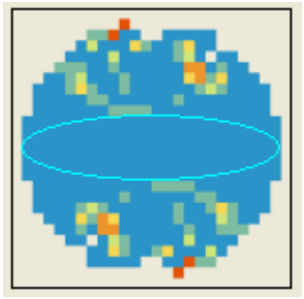
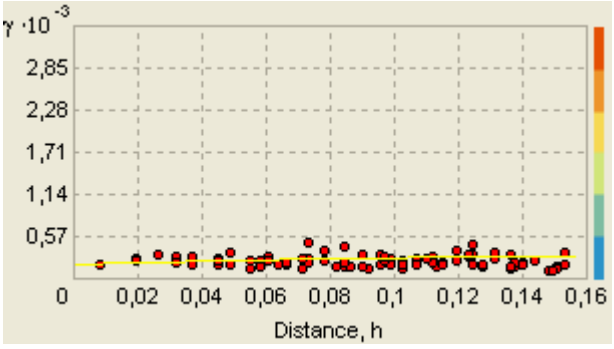


Fig. 5.10.3 Semivariogramma cloud e fittaggio secondo la direzione prescelta nel quarto acquifero



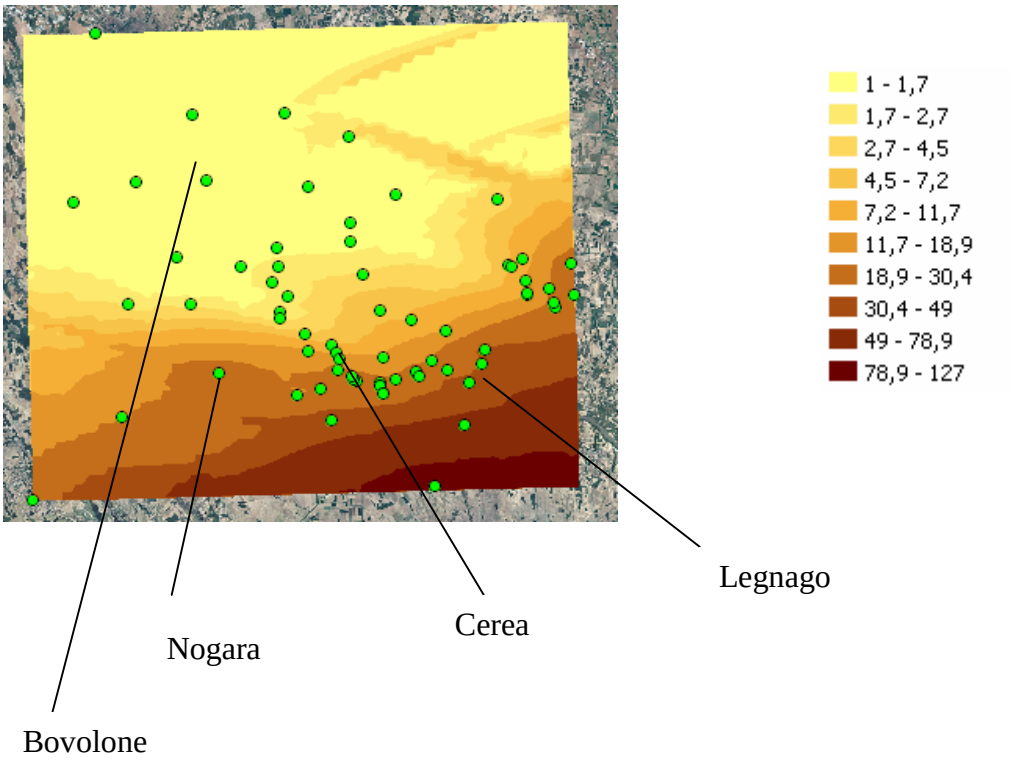
Nel semivariogramma presente in figura 5.10.2 è presente un'anisotropia di 88° in direzione est-ovest.

. Il variogramma teorico che meglio fitta quello sperimentale è di tipo "sferico" ed i suoi parametri sono riportati in tabella 5.10.3.

Tabella 5.10.3 Parametri del variogramma teorico

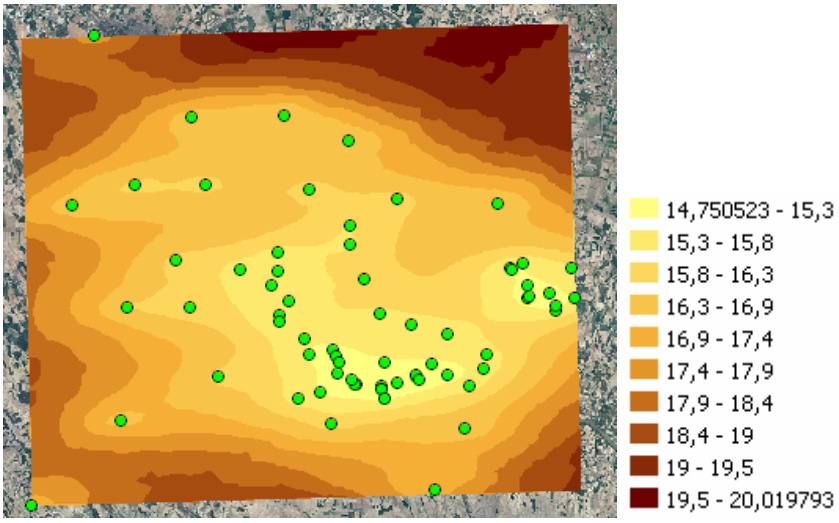
Nugget	194,12
Direzione	88
Sill	100
Major range	0,14
Minor range	0,04
Trend	1° ordine
Numero di Lag	12
Dimensione del Lag	0,013

Fig. 5.10.3 Mappa predittiva del quarto acquifero



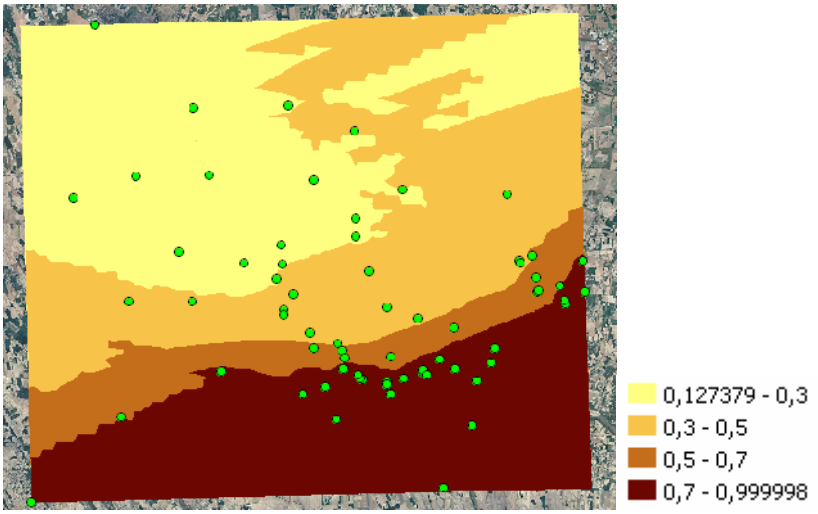
Il quarto acquifero, come mostra la mappa predittiva in figura 5.10.3, presenta una distinzione abbastanza netta tra la zona nord (con valori molto bassi di concentrazione di arsenico) e la zona sud-est che presenta valori maggiormente elevati. Tutti i comuni presenti nella zona sud, in particolar modo Boschi S.Anna, Cerea, Legnago e Terrazzo (come mostra la figura 5.10.7), hanno delle concentrazioni di As notevolmente superiori alla norma.

Fig. 5.10.5 Mappa dell'errore standard di predizione nel quarto acquifero



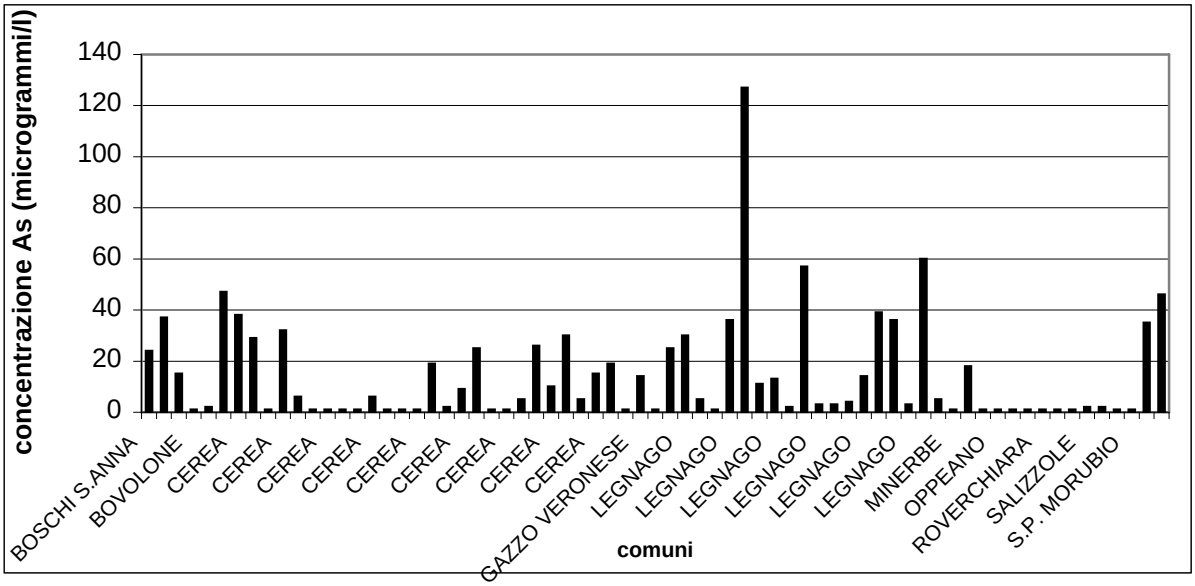
La distribuzione delle analisi, anche se non è perfettamente uniforme, riesce a descrivere abbastanza bene con una buona attendibilità la distribuzione dello ione arsenico (figura 5.10.5).

Fig. 5.10.6 Mappa delle probabilità quarto acquifero



La mappa delle probabilità, figura 5.10.6, rispecchia la stessa situazione presente della mappa predittiva, con quattro fasce disposte in direzione sud-ovest nord-est, la zona maggiormente inquinata è come per gli altri acquiferi quella disposta maggiormente a sud.

Fig. 5.10.7 Concentrazione As nei diversi comuni nel quarto acquifero



5.11 Considerazioni generali

Dalle indagini svolte risulta che l'acquifero maggiormente inquinato è il secondo seguito dal quarto e poi dal terzo; ciò porterebbe a pensare ad un inquinamento di origine geologica legato ai livelli argillosi (di maggiore spessore più in profondità); il primo acquifero tuttavia, pur avendo un basso grado di inquinamento da arsenico, essendo più superficiale è anche maggiormente vulnerabile a fenomeni di inquinamento di origine antropica (nitrati, fitofarmaci, metalli pesanti etc.).

L'origine dell'arsenico nelle acque di falda nella zona analizzata è con ogni probabilità da ritenersi di origine naturale in quanto la limitata entità degli insediamenti produttivi nel territorio osservato e la disposizione così ampia degli inquinamenti porta ad escluderne la derivazione da inquinamento antropico.
Esistono diverse ipotesi, spesso non ancora del tutto dimostrate, sulla causa della presenza di arsenico nelle acque sotterranee; una delle più accreditate è la presenza di arsenopiriti che si accumulano negli strati argillosi (infatti nella zona maggiormente interessata dall'inquinamento sono presenti livelli argillosi di notevole spessore).
Le cause di questo rilascio sono molteplici ed interconnesse tra loro: fenomeni di adsorbimento-deasorbimento, reazioni redox, variazioni di pH ed infine la liberazione dell'arsenico dai minerali può anche essere causato dal metabolismo di alcuni batteri.
Nella zona indagata si osservano aree in cui l'acqua risulta essere più povera di arsenico e ciò in corrispondenza dell'area Nord, soprattutto in prossimità dei corsi d'acqua, quali fiume Adige per il Comune di Legnago, fiume Menago per il Comune di Cerea, fiume Tartaro per Comune di Nogara. Tale situazione è probabilmente legata alla presenza nel sottosuolo di spessori maggiori di materiali sabbiosi e ghiaiosi e dall'interazione fiume-falsa che non consentono la dissoluzione del metallo nelle acque di falda.
Al contrario, zone più a Sud risultano avere concentrazioni di arsenico maggiori. In particolare i valori più alti sono rilevabili nei Comuni di: Sorgà, Nogara, Gazzo Veronese, Sanguinetto, Casaleone, Cerea, Legnago, Minerbe, Bevilacqua, Boschi S.Anna, Terrazzo, Villa Bartolomea, Castagnaro.
La porzione di territorio maggiormente interessata dal fenomeno di inquinamento da arsenico coincide geograficamente, quindi, con quella del territorio della bassa pianura veronese nota come area delle Grandi Valli Veronesi, un'area topograficamente depressa che ha avuto origine quando le acque dei fiumi veronesi, (Adige ecc.) provenienti da Nord,

hanno trovato un ostacolo naturale verso sud, creato dai dossi fluviali e dal materiale alluvionale delle conoidi di esondazione o di rotta del fiume Po.
I fiumi di risorgiva veronesi hanno subito di conseguenza una deviazione da sud verso est, isolando contemporaneamente un'area sempre più paludosa, a causa delle difficoltà di scolo verso est da parte del fiume Tartaro.
La caratteristica peculiare del territorio in esame è quindi rappresentata dalla presenza di depositi argillosi, tipici delle aree palustri. (Ferronato 2005)
Un'analisi di questi materiali argillosi indica: 48% Illite, 31% Clorite, 11% Caolinite, 10% Montmorillonite.

Tra quelli definiti dall'EPA come migliori tecnologie disponibili si ricordano: lo scambio ionico su resine, l'adsorbimento su allumina attivata, l'osmosi inversa, la coagulazione/filtrazione e l'addolcimento.
Inoltre sono previsti altri metodi quali l'elettrodialisi inversa e l'ossidazione /filtrazione.

CONCLUSIONI

Il territorio analizzato in questa tesi non è stato in precedenza indagato in modo approfondito dal punto di vista idrogeologico, le pubblicazioni eseguite fino ad ora interessano per la quasi totalità la zona dell'alta pianura veronese, tralasciando la zona della media e soprattutto bassa pianura. E' proprio qui si localizzano i maggiori acquiferi artesiani, che sono in pressione e presentano una prevalenza anche di qualche metro sul piano campagna.

Grazie alle ricerche ed analisi effettuate in questo studio si è fatta una prima ricostruzione delle strutture sotterranee, individuando la tipologia degli acquiferi presente nella zona di media e di bassa pianura veronese: possiamo riconoscere quattro principali acquiferi fino a 150 m di profondità. I serbatoi in cui sono ubicate le falde sono prevalentemente di tipo sabbioso, con presenza di ghiaia solo nella zona settentrionale della media pianura indagata.

Gli orizzonti impermeabili invece sono spesso molto consistenti (soprattutto nella zona meridionale) e sono costituiti da materiali argillosi-limosi con frequente presenza di livelli torbosi.

Questa probabilmente potrebbe essere una delle cause della presenza dello ione arsenico nelle acque di falda.

Questo inquinante presenta numerose problematiche, data la tipologia di diffusione e le particolarità del territorio in questione; è quindi fondamentale tenere monitorato questo parametro e soprattutto porre attenzione nella costruzione di eventuali nuovi pozzi ad evitare le zone e soprattutto gli acquiferi maggiormente inquinati.

Dalle analisi effettuate risulta chiaro che la zona interessata dall'inquinamento è molto ampia, con valori spesso ampiamente al di sopra della concentrazione limite di arsenico per la potabilità pari a 10 μg/l.

Comprendere la distribuzione dell'arsenico nelle acque di falda è di fondamentale importanza per i responsabili della salute pubblica, per i gestori della risorsa idrica e per i diretti utilizzatori di acqua potabile.

Tenuto conto che la zona controllata, come già ricordato, è caratterizzata dal fatto che solo una piccola parte della popolazione è servita da rete idrica pubblica e che, quindi, la maggior parte della popolazione soddisfa il proprio bisogno di acqua potabile attingendo da

pozzi la cui acqua risulta essere fuori dai limiti di legge, ne consegue un grosso problema di gestione da parte delle autorità competenti.

Queste, nel corso degli anni, quando sono stati superati i limiti di legge riguardanti la concentrazione di arsenico nell'acqua dei pozzi, hanno provveduto, caso per caso, all'emissione di provvedimenti a carico dei rispettivi proprietari, volti ad imporre il divieto o la riduzione dell' utilizzo dell'acque attinta a scopo potabile.

La conoscenza della presenza dell'arsenico e della sua distribuzione sul territorio, andrà ad incidere sulle valutazioni delle preposte Autorità pubbliche per l'inserimento nel piano degli investimenti della posa di nuove ulteriori condotte di distribuzione idrica per l'utenza con problemi di arsenico nell'acqua di falda.

Tuttavia a causa della scarsa concentrazione della popolazione in zone urbane, laddove per l'eccessiva dispersione dell'utenza non possa essere ragionevolmente possibile garantire alla popolazione un allacciamento al servizio di rete idrica, si prospetterà unicamente la soluzione di dotare le abitazioni civili di impianti domestici di depurazione per la rimozione dell'arsenico.

I più diffusi metodi di rimozione dell'arsenico nelle acque potabili si possono suddividere in tre categorie principali: processi di adsorbimento, processi di membrana, processi di precipitazione. (Ferretti, Deschetti e Ottaviani. 2006)

BIBLIOGRAFIA

- ADRIANO, D.C. (2001). Trace Elements in the Terrestrial Environment. Sprinter, New York.

- AHMED, M., RAHMAN, M.M. (2001). Water Supply and Sanitation-Rural and Low-Income Urban Communitis, ITB-Bangladesh Center for Water Supply and Waste Management, Dhake Bangkadesh.

- ARNOLD, H.L., ODAM, R.B., JAMES, W.D. (1990). Disease of the skin Clinical Dermatology, 8th ed., Saunders W.B. Company, Philadelphia, p.121.

- BOYLE, R.W., JONASSON. I.R. (1973). The geochemistry of As and its use as an indicator element in geochemical prospecting. J. Geochem. Explor. 2, p.251-296

- BOSCOLO C., MION F. (2006). Le acque sotterranee della pianura Veneta. I risultati del progetto SAMPAS. ARPAV

- CASTIGLIONI G.B. E PELLEGRINI G.B., (a cura di), (1997). Carta Geomorfologica della Pianura Padana, SELCA, Firenze.

- CASTIGLIONI G.B. E PELLEGRINI G.B., (a cura di), (2001). Supplementi di geografia fisica e dinamica quaternaria. Note illustrative della carta geomorfologia della pianura padana.

- CONIO O. E PORRO R., a cura di, “L’arsenico nelle acque destinate al consumo umano” – Ed.Franco Angeli Milano 2004 – pagg. 12-139/140-45/72-79-84-101/106-135.

- CULLEN W.R., REIMER K.J. (1989). Arsenic Speciation in Environment. Chem Rev 89, p.713-764

- DAL PRÀ A. (1984). Carta idrogeologica dell'alta pianura veneta, scala 1:100.000. C.N.R. – Ministero della Pubblica Istruzione, Grafiche Erredici, Padova.

- DAL PRÀ A., BELLATI R., COSTACURTA R., SBETTEGA G. (1976). Distribuzione delle ghiaie nel sottosuolo della pianura veneta. In "Quaderni dell'istituto di Ricerca sulle Acque, 28(12)", C.N.R. Istituto di Ricerca sulle Acque, Roma

- DAL PRÀ A., BELLATI R., CON ANTONELLI R., COSTACURTA R., SBETTEGA G. (1977). Distribuzione dei materiali limoso-argillosi nel sottosuolo della pianura veneta. In "Quaderni dell'istituto di Ricerca sulle Acque, 34(4)", C.N.R. Istituto di Ricerca sulle Acque, Roma.

- Decreto Lgs. 2 febbraio 2001, n.31 Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano. (G.U. n.52 del 3 marzo 2001).

- Detush C.V., Journel G.A. (1998), Geostatistical Software Library and User's Guide, New York, editore Università di Oxford (pp.369)

- DIXON, H.B.F. (1997). The biochemical action of arsenic acids especially as phosphate analogues. Advances in Inorganic Chemistry 44, p.191-227

- D.M. 12 Novembre 1992 n.542. Regolamento recante i criteri di valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali. Pubblicato in Gazzetta Ufficiale n. 8 del 12 Gennaio 1993.

- Environmental Protection Agency: List of Drinking Water Contaminants & MCLs, (July 2002), EPA 816-F-02-013. U.S. Cincinnati, OH, USA.

- ESRI® Arcmap™ 9.1, 2005

- FERRETTI E., VESCHETTI E., OTTAVIANI M. - Rapporto ISTISAN 06/18 – Igiene delle acque destinate al consumo umano. Criteri normativi e metodologici. Dipartimento di Ambiente e Connessa prevenzione Primaria, Istituto Superiore di Sanità, Roma – 2006 in www.Iss.it.binary/publ/cont/6-18, pag.33.

- FERRONATO A.-Indagine Conoscitiva "Presenza dello ione arsenico nelle acque sotterranee della bassa pianura veronese" ottobre 2005 – ARPAV- Dipartimento Provinciale di Padova – Servizio Osservatorio acque interne, pag.2.

- FRENKEBERG, W.T., (2002). Environmental Chemistry of Arsenic. Marcel Dekker, New York, p. 391

- ISAAKS, EDWARD H. E SRIVASTAVA, MOHAN R. (1989), An introduction to applied Geostatistics, New York, editore Università di Oxford (pp.342)

- LUCISANO A. (1989) Inquinamento da imprenditoria industriale: i metalli pesanti. Atti S.I.S. Vet. XLIII, 85-98.

- MANDAL, B.K., SUZUKI, K.T. (2002). *Arsenic round the world: a review.* Talanta 58, p.201-235

- MANNING, B.A., GOLDBERG, S. (1997). Arsenic (III) and Arsenic (V) Adsorption on Three California Soils. Soil Science, vol. 162, n° 12

- MION F. (2002). Relazione acque sotterranee. ARPAV

- MOHRI T., HISANAGA A., IHINISHI N. (1990) Arsenic intake and excrection by japanese adults: a 7-day duplicate diet study. Food Chem, Toxic., 28, 7, 521-529.

- Note illustrative della carta idrogeologica del Veneto 1:250000. AA.VV. (1990) S.E.L.C.A.

- REILLY C. (1991) Metal Contamination of Food. 2nd ed., Elsevier, Essex, 152-175.

- SMADLEY, P.L., KINNINBURGH, D.G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Applied Geochemistry 17, p.517-568.

- Studio effettuato nell'anno 2004 dal Dipartimento di Ingegneria Chimica dell'Ambiente e delle Materie prime dell'Università degli studi di Trieste, pag.1.

- TANELLI, G., BENVENUTI, M., COSTAGLIELA, P., MASCARO, I., LASCIALFARI, S., ROSSATO, L., BUCCIANTI, A., BERTOLI, M. (2003). Studio della dispersione dell'arsenico nella Piana di Scarlino (Gr). Università degli Studi di Firenze, Dipartimento di Scienze della Terra.

- URE, A., BERROW, M. (1982). The Elemental constituents of soil. Chapter 3. In: Bowen, H.J.M. (Ed), Environmental Chemistry. Royal Society of Chemistry, London, p.94-203.

- WEBSTER, J.G. (1999). Arsenic. In: Marshall, C.P., Fairbridge, R.W. (Eds), Encyclopaedia of Geochemistry. Chapman Hall, London, p.21-22

- World Healt Organisation: Guifelines for drinking-water quality. Vol.1, Recommentations. –3rd ed. (2006) ISBN 92 4 154696 4, 269.

- ZANFERRATI A., BOLLETTINARI G., CARBONE L., CARTON A., CARULLI G.C., CASTALDINI D., CAVALLIN A., PANIZZA M., PELLEGRINI G.B., PIANETTI F., SAURO G., (1982). Evoluzione neotettonica dell'Italia nordorientale, Mem. Sc. Geol. V.35, pp335-376, Padova.

- ZHANG, P.C., SPARKS, D.L. (1989). Kinetics and mechanisms of molybdate adsorption/desorption at the goethite/water interface using pressure-jump relaxation. Soil Sci. Soc. Am. J. 53, p.1028-1034