





L'esperienza ARPAT nella determinazione del fondo naturale ed antropico

A. Doni, L. Gori, D. Giannerini, <u>S. Menichetti</u> e G. Sbrilli

ARPAT – Agenzia Regionale Protezione Ambientale della Toscana

Convegno sul tema:

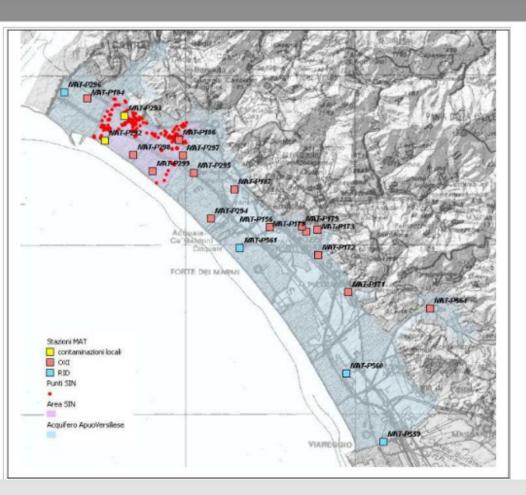
Tecniche innovative di caratterizzazione e valori di fondo

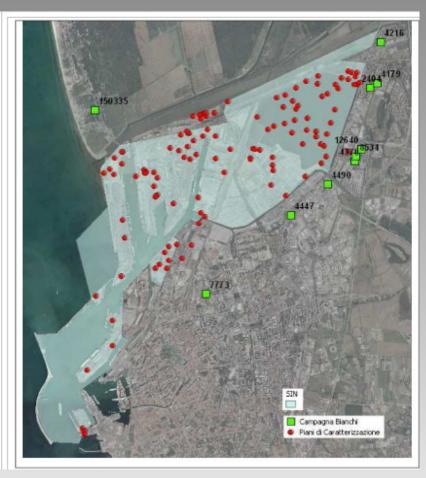
Introduzione

- L'esperienza di ARPAT nella determinazione dei valori di fondo (VF) inizia nel 2009, con una progressiva maturazione in funzione della richiesta crescente.
- Le determinazioni hanno preso spunto da metodologie disponibili in letteratura, reinterpretate ed integrate per rispondere a casi diversi di studio.
- Gli studi hanno riguardato varie sostanze quali metalli e metalloidi, composti inorganici, diossine, solventi clorurati e varie matrici come le acque superficiali e sotterranee, il suolo, gli arenili ed i sedimenti fluviali e marini.
- Si riporta una sintesi con considerazioni dei casi di maggior interesse.

- ARPAT nel 2009 ha iniziato ad occuparsi della tematica dei valori di fondo in acque e suoli sui SIN di Massa Carrara, Livorno e Piombino [1] [2]. La prima applicazione è stata con il Protocollo APAT-ISS [3] per uno studio sulle sabbie litorali e i sedimenti del SIN di Massa Carrara
- Successivamente, le determinazioni dei valori di fondo con il Protocollo ISPRA [4] hanno riguardato le acque sotterranee, riscontrando, come elemento determinante, la forte influenza delle condizioni redox.

- Denominatore comune delle esperienze in aree SIN è stato l'utilizzo di dati provenienti da tre fonti distinte e con varie caratteristiche:
 - Banca Dati MAT Monitoraggio Ambientale dei Corpi Idrici Sotterranei, dati molto consistenti temporalmente ma limitati spazialmente;
 - Campagne di bianchi: <u>limitata temporalmente</u> e comunque contenuta <u>spazialmente</u>, da 5 a 15 punti di prelievo;
 - Caratterizzazioni dei Siti Contaminati: dati molto numerosi, sia temporalmente che, soprattutto, spazialmente ma che necessitano di una selezione e separazione tra valori contaminati o meno.





SIN di Massa Carrara: le acque sotterranee corrispondono ad un **corpo idrico significativo**, per la definizione del fondo è stata utilizzata la <u>rete MAT</u>, separando una <u>facies</u> settentrionale di stato redox <u>ossigenato</u>.

SIN di Livorno: acque sotterranee in corpo idrico non significativo, condotta una specifica <u>campagna</u> di <u>punti di bianco a monte idrogeologico</u>.

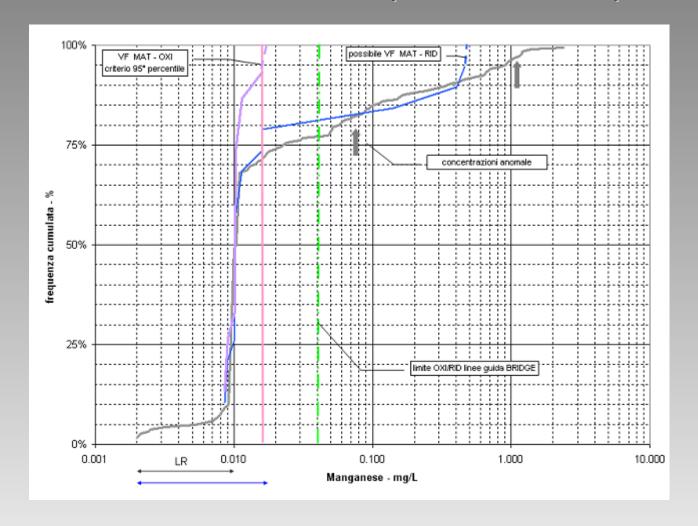
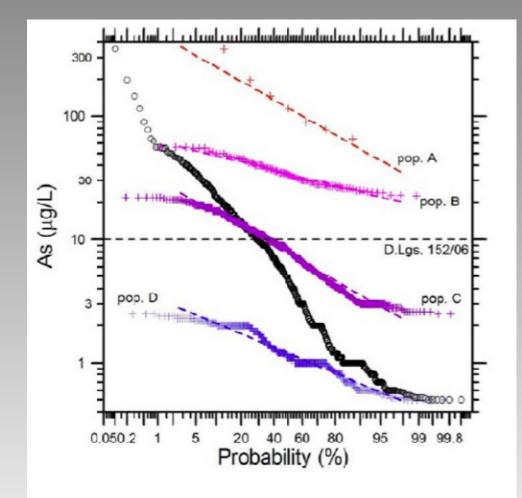


Diagramma delle **frequenze cumulate** per le concentrazioni di **manganese** nel SIN di Massa Carrara: sulla **popolazione** dei **bianchi** coincidente con le stazioni di monitoraggio ambientale del corpo idrico è **calcolato** il **Valore di Fondo Naturale** sul 95° percentile, valore che trova **conferma** in una decisa **variazione di pendenza** nella curva della più **numerosa popolazione** dei dati delle **caratterizzazioni**.

Fondo naturale per il monitoraggio ambientale delle acque

- In seguito ARPAT ha affrontato la definizione dei valori di fondo naturale per i Corpi Idrici del Monitoraggio Ambientale, prima dei sotterranei [7] e successivamente per i superficiali interni [8].
- In questo contesto di dati spazialmente poco numerosi, è apparso evidente come il procedimento, indicato nel Protocollo ISPRA di ottenere dalla intera serie storica delle singole stazioni di monitoraggio un solo valore medio, tenuto conto delle approssimazioni sul valore assegnato agli ND, risultasse molto limitante.
- La conclusione di un primo rapporto del Progetto Geobasi [9] affidato dalla Regione al Consorzio LAMMA, CNR e le tre Università toscane (UNIFI, UNIPI, UNISI) ha fornito un utile spunto. Il documento riprende la metodologia dell'analisi in separazione di frequenza introdotta per la prospezione geochimica da Sinclair [10] proponendo un approccio alternativo, finalizzato a riconoscere la presenza di più "popolazioni" nell'insieme dei dati elementari, attraverso l'analisi della curva di frequenza cumulata in scala di probabilità normale.

Fondo naturale per il monitoraggio ambientale delle acque



Popolazioni	N	%	Media μg/L	Dev. Std. μg/L	95° percentile µg/L
В	89	8.96	35.4	9.38	52.5
C	530	53.37	9.11	5.92	20.3
D	366	36.86	1.31	0.604	2.45

Curva di frequenza cumulata in probabilità normale dell'arsenico nelle acque sotterranee.

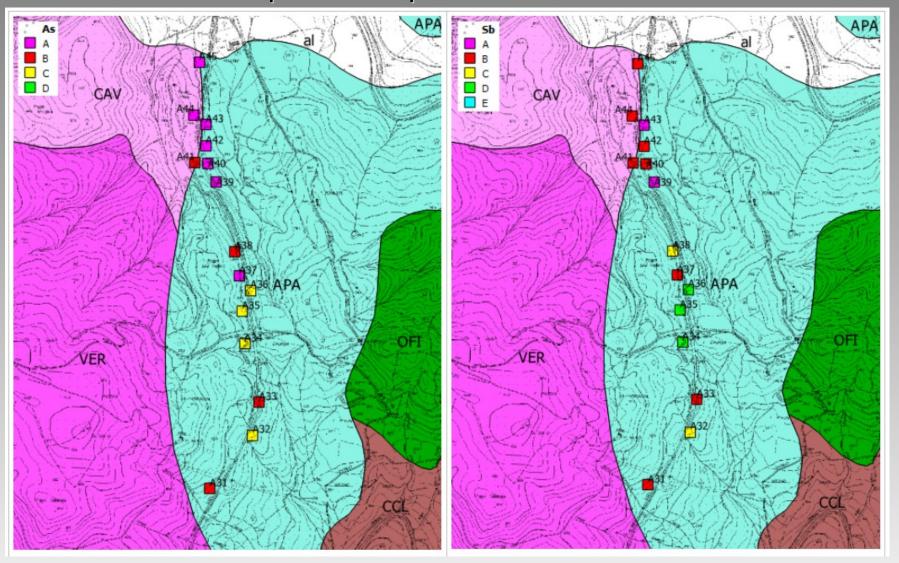
Gli aspetti interessanti sono che la curva di frequenza cumulata è, di fatto, invariante rispetto alla presenza o meno di valori ND e che, in ipotesi, distinte popolazioni possono corrispondere a distinti processi che generano valori in quel dato intervallo.

Sulla base di un adeguato modello concettuale i processi, espressione del fondo naturale, sono <u>riferiti</u> a precisi <u>contesti</u> <u>litologici-geochimici</u>.

Fondo naturale per la disciplina delle terre e rocce da scavo

- Ambito recente di applicazione delle procedure di stima dei valori di fondo è rappresentato dalla disciplina delle terre e rocce da scavo (DM 161/12). ARPAT ha discusso ed approvato alcuni <u>Piani di</u> <u>Accertamento, validati gli esiti analitici</u> e le <u>procedure di definizione</u> <u>del valore di fondo</u> da parte dei proponenti di opere soggette a VIA.
- Da queste esperienze è emerso che le criticità maggiori sorgono al crescere dell'estensione dell'area di accertamento e della complessità geologica.
- L'assenza, soprattutto nelle fasi preliminari, di un modello concettuale sufficientemente dettagliato ed adeguato comporta una scelta di aree sia di caratterizzazione, sia operative (di cantiere o di scavo o di riporto) non congrue con la zonazione naturale di tipo geochimico e conseguenti VFN.

Fondo naturale per la disciplina delle terre e rocce da scavo



Mappa di distribuzione delle popolazioni di arsenico e antimonio in un area del progetto di adeguamento della **Grosseto Fano** contesto complesso dovuto alla presenza di <u>mineralizzazioni</u> al <u>contatto</u> tra le <u>formazioni</u> del <u>basamento</u> (calcare cavernoso CAV e verrucano VER) e le <u>formazioni</u> <u>sovrascorse</u> delle Argille a palombini APA.

Fondo Naturale e Antropico: il caso arsenico della Piana di Scarlino (GR)

- Il protocollo ISPRA per le acque sotterranee considera il **Valore di Fondo Naturale**, come da esplicita indicazione del Ministero dell'Ambiente che aveva richiesto come valore di riferimento per i SIN **non il VF**, **previsto dal TUA per le bonifiche**, che può includere anche la componente di inquinamento diffuso antropico, ma, appunto il VFN.
- Per un procedimento di interesse regionale nella Pianura di Scarlino è stata richiesta ad ARPAT una stima di un valore di fondo da inquinamento diffuso di arsenico nelle acque sotterranee [12].
- La pianura di Scarlino (GR), sia in ragione della presenza da tempi storici di **impianti** di **trasformazione** della **pirite**, sia per il diffuso **riutilizzo** delle **ceneri** derivate come materiale ammendante per la costruzione di rilevati, ha una <u>contaminazione persistente</u> e <u>diffusa</u> da arsenico trasferitasi oramai dai suoli alle acque sotterranee.
- Le campagne dei "bianchi" hanno rilevato in modo abbastanza chiaro la presenza di due popolazioni, una prima rappresentativa del VFN (< CSC) ed una seconda, indicata come Valore di Fondo Ambientale, invece superiore alle CSC.
- Il **VFA non** è **concentrato** nelle **adiacenze** dei **siti contaminati** ma, anche in base agli esiti dell'applicazione di alcuni test statistici di analisi spaziale come quello sull'indice di Moran, risulta di fatto "**ubiquitario**".

Fondo Naturale e Antropico: il caso arsenico della Piana di Scarlino (GR)

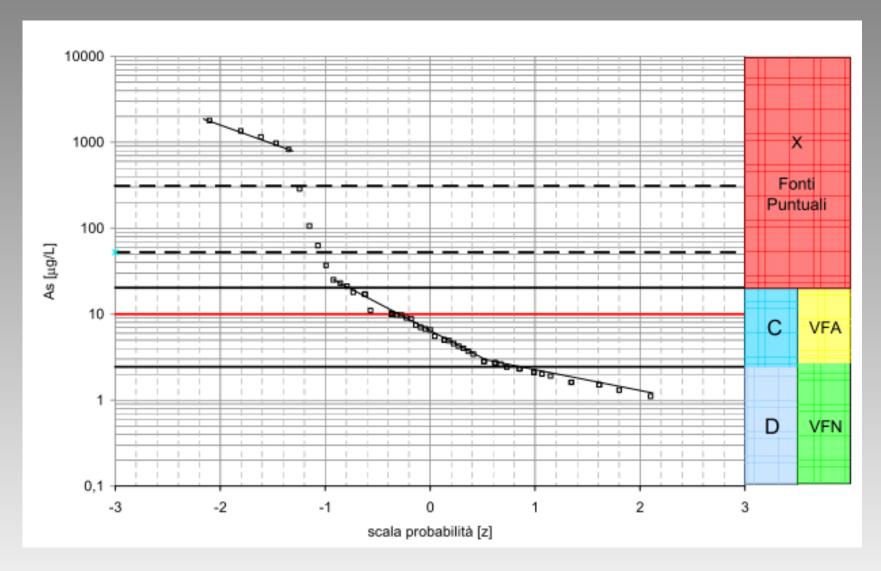
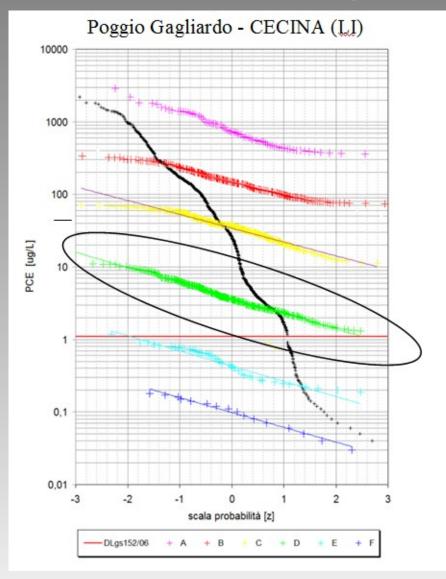


Diagramma di frequenza cumulata delle popolazioni di arsenico della Piana di Scarlino (GR) con separazione del fondo naturale, ambientale (antropico) e fonti puntuali.

Fondo antropico dei composti organoalogenati

- Ulteriori elaborazioni hanno riguardato l'inquinamento diffuso delle acque sotterranee da composti organolaogenati in aree urbanizzate. La Regione ha affidato ad ARPAT uno studio preliminare per la individuazione di un possibile valore di fondo nella piana di Firenze e Prato.
- L'analisi in separazione di frequenza delle concentrazioni di PCE e
 TCE ha fornito risultati simili tra zone diverse, prova, sembra della
 unitarietà dei processi che governano l'instaurarsi di determinati
 range di concentrazioni.
- La maggiore criticità, nell'ambito di un area territoriale (limiti del corpo idrico e/o amministrativi) è quella di disporre di strumenti e criteri adeguati per separare le aree ad inquinamento diffuso, sia dalle aree con presenza di pennacchi e/o fonti puntuali primarie e secondarie, sia, dall'altro lato, dalle aree del tutto incontaminate.

Fondo antropico dei composti organoalogenati



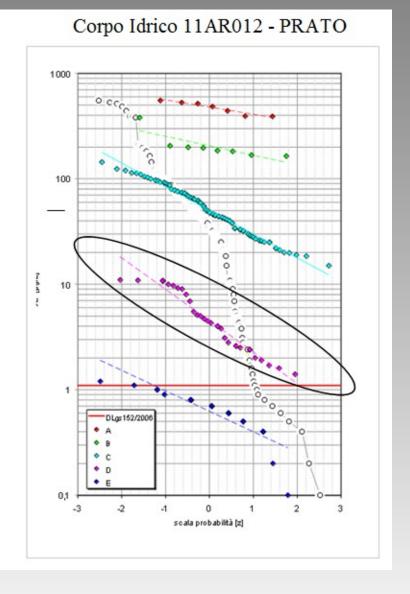
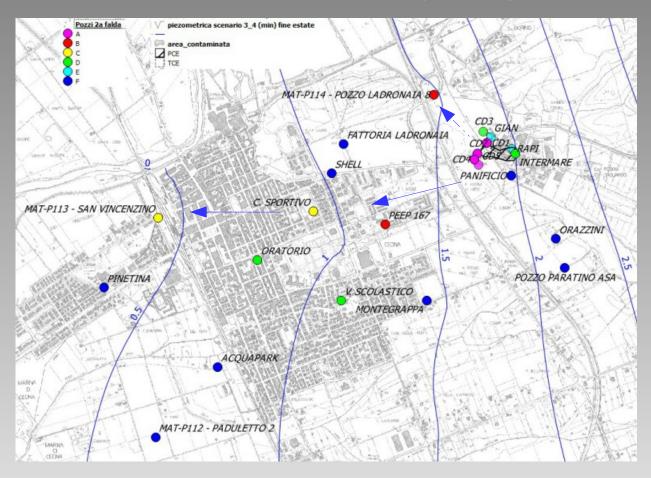


Diagramma di frequenza cumulata del tetracloroetilene (PCE) nell'area del sito contaminato di Poggio Gagliardo (PI) e nel corpo idrico della Pianura di Prato. La popolazione con valore di fondo del 95° percentile di circa **10 mg/L**, sembra avere le caratteristiche di un **fondo antropico della sostanza**.

Fondo antropico dei composti organoalogenati



La popolazione A rimane confinata all'area sorgente e riguarda i pozzi di MISE, tali concentrazioni, in ipotesi, si mantengono in presenza di accumuli in fase separata del composto organo-alogenato.

La popolazione B riguarda i pozzi a valle idrogeologico all'area sorgente con concentrazioni, in ipotesi, dominate da processo advettivo.

La popolazione C riguarda i pozzi sul fronte del pennacchio, il processo potrebbe essere quello dispersivo ancora dominato dalla direzione del flusso di falda.

La popolazione D comprende sia pozzi immediatamente a monte dell'area sorgente, che pozzi situati ai margini del pennacchio, raggiungibili forse soltanto per processi di tipo diffusivo. Questa popolazione, può assumere le caratteristiche di fondo antropico.

La popolazione F, infine, rappresenta situazioni esterne di non contaminazione.

Conclusioni

- Dai casi di studio presentati si ricostruisce il percorso di sviluppo del lavoro svolto da ARPAT sul tema dei VF.
- In una prima fase si è data risposta alle richieste di valutazione dei VF applicando i protocolli e gli strumenti disponibili, nati spesso per finalità diverse. Ben presto ci si è trovati a confrontarsi con i limiti di tali strumenti per trattare i vari casi di lavoro.
- Per questo è stata creata una **procedura propria** adattando e integrando <u>parti mutuate</u> dalle procedure disponibili (Linee guida ISO, protocolli APAT-ISS, ISPRA, Bridge, Geobasi), nello sforzo di adattarsi a casi sempre diversi e più specifici.
- Il lavoro più difficile si colloca nei **contesti più complessi** dove si uniscono <u>anomalie</u> geochimiche locali a <u>processi antropici differenziati</u> con contaminanti ubiquitari a cui si sovrappongono contaminazioni da sorgenti specifiche.
- Sono per questo necessari strumenti che permettano di discriminare, lavorando sul modello concettuale e sulla trattazione dei dati, tra processi diversi e delimitarne i contesti spaziali.
- E' nostra convinzione che gli sforzi futuri dovranno tendere allo sviluppo di **procedure** che trattino in maniera compiuta tutti gli <u>aspetti necessari per la definizione dei VF</u> permettendo, anche nei casi più complessi, di assegnare i valori di fondo definendone con sufficiente precisione il contesto territoriale di pertinenza.



Grazie per l'attenzione

Bibliografia

- 1. ARPAT (2009): Definizione dei Valori di Fondo per alcuni parametri nelle Acque Sotterranee nei Siti di Interesse Nazionale di Massa Carrara, Livorno e Piombino.- URL http://www.arpat.toscana.it/documentazione/report/elaborazione-valori-fondo-sin-ms-li-pb.zip
- 2. ARPAT (2009)- Studio per la definizione dei Valori di Fondo Naturale per alcuni metalli nell'area del SIN di Massa Carrara URL http://www.arpat.toscana.it/documentazione/report/sin-massa.zip
- 3. APAT–ISS (2006): Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli e metalloidi nei suoli dei siti contaminati.
- 4. ISPRA (2009): "Protocollo per la definizione dei Valori di Fondo per le Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee";
- 5. ARPAT (2010): Definizione dei Valori di Fondo per alcuni parametri nelle Acque Sotterranee nel Sito di Interesse Nazionale di Grosseto. URL http://www.arpat.toscana.it/documentazione/report/elaborazione-valori-fondo-sin-grosseto.zip
- 6. ARPAT (2011): Definizione dei Valori di Fondo per alcuni parametri nelle Acque Sotterranee nel Sito di Interesse Nazionale di Orbetello, Grosseto
- 7. ARPAT (2013) Elaborazione dati disponibili relativi al progetto GEOBASI su determinazione dei valori di fondo di sostanze pericolose nelle acque sotterranee con particolare riferimento a metalli pesanti e boro ed agli acquiferi destinati all'estrazione di acqua potabile URL http://www.arpat.toscana.it/documentazione/report/elaborazione-dati-disponibili-relativi-al-progetto-geobasi?searchterm=geobasi
- 8. ARPAT (2014): Studio per la definizione dei valori di fondo delle sostanze prioritarie Cd, Hg, Ni, Pb e di As e Cr nelle acque e sedimenti dei corpi idrici superficiali interni Regione Toscana
- 9. BUCCIANTI A., MACERA P., MARINI L., PROTANO G. e RACO B. (2011) Progetto: GeoBasi Toscana Piano Regionale di Azione Ambientale PRAA 2009 Obiettivo e Tutela della Risorsa Idrica
- 10. SINCLAIR A. J. (1976). Application of probability graphs in mineral exploration The association of Exploration Geochemist. Special Volume N° 4, 95 pp.
- 11. Boni S., Menichetti S. (2010) Natural Background Level in Tuscan Groundwater Bodies Monitored for Water Framework Directive 2000/60 Congresso SGI Pisa, 6-8 Settembre 2010
- 12. ARPAT (2014) Definizione dei Valori di Fondo per alcuni parametri nelle Acque Sotterranee dei Siti in Bonifica della Pianura di Scarlino, Grosseto. URL http://www.arpat.toscana.it/documentazione/catalogo-pubblicazioni-arpat/definizione-dei-valori-di-fondo-per-alcuni-parametri-nelle-acque-sotterranee-dei-siti-in-bonifica-della-pianura-di-scarlino?