



Esempi di determinazione dei valori di fondo nei terreni: il SIN della Valle del Sacco

Gianluca Pirani, Antonella Vecchio

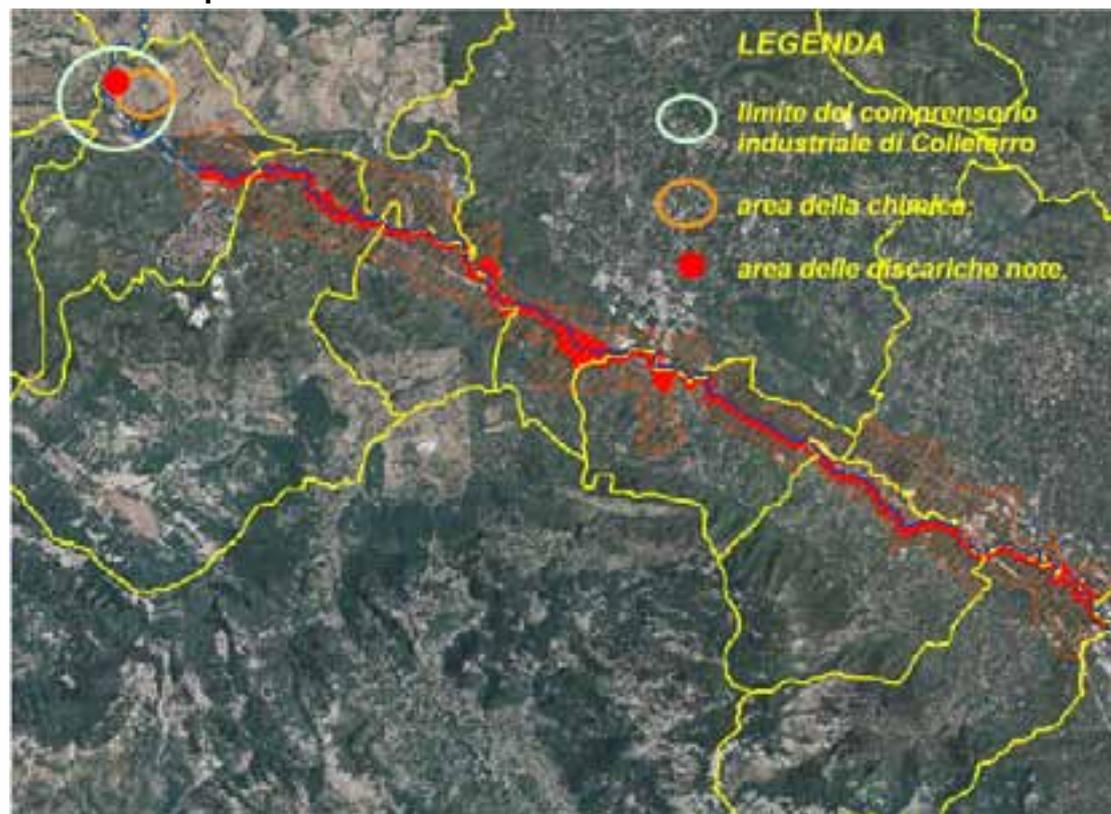
ISPRA

L'Emergenza nella Valle del Sacco

- L'Emergenza socio-economico-ambientale della Valle del Sacco (d.P.C.M del 19/05/2005) è scaturita dal rilevamento di concentrazioni di **esaclorocicloesano (HCH)** superiori a quelle consentite dalla normativa comunitaria in un campione di latte.
- La contaminazione del latte prodotto dalle aziende presenti nel bacino del fiume Sacco è messa in relazione all'utilizzo di foraggi coltivati lungo le sponde del fiume o comunque irrigati con le acque dello stesso.
- La perimetrazione del sito oggetto dell'emergenza e le successive attività di caratterizzazione sono state effettuate tenendo conto delle seguenti tipologie di aree:
 - aree con presenza di **fonti attive** di contaminazione:
 - comprensorio industriale di Colleferro;
 - aree di discarica note;
 - aree a rischio di **contaminazione passiva**:
 - aree residenziali;
 - aree agricole ripariali (incluse nella fascia fino a 100 metri dall'argine del fiume Sacco e le aree alluvionabili) e aree agricole in fregio alle discariche;
 - rete idrica superficiale.

Il comprensorio industriale di Colleferro

Il comprensorio industriale di Colleferro comprende sostanzialmente l'area di impronta dell'ex industria chimica SNIA-BPD ed ha un'estensione pari a circa 1000 ha. La SNIA-BPD operante prevalentemente nella produzione di armi e munizioni e nel settore chimico (per la produzione di pesticidi ed altro), ha iniziato la sue attività nell'area di Colleferro a partire dal 1913.





Analisi dei risultati della caratterizzazione (1)

- I risultati della caratterizzazione dei terreni per il SIN della Valle del Sacco, oltre all'esaclorocicloesano (HCH), hanno evidenziato elevate concentrazioni per alcuni metalli/metalloidi:
 - Arsenico
 - Piombo
 - Vanadio
 - Rame
 - Manganese
 - Zinco
- Tale situazione è stata evidenziata sia nelle aree industriali, che in quelle urbane e nelle zone agricole ripariali in corrispondenza dell'alveo del fiume Sacco.
- I valori rilevanti si riscontrano nei suoli superficiali che nei sondaggi profondi, fino a oltre 40m di profondità dal p.c.

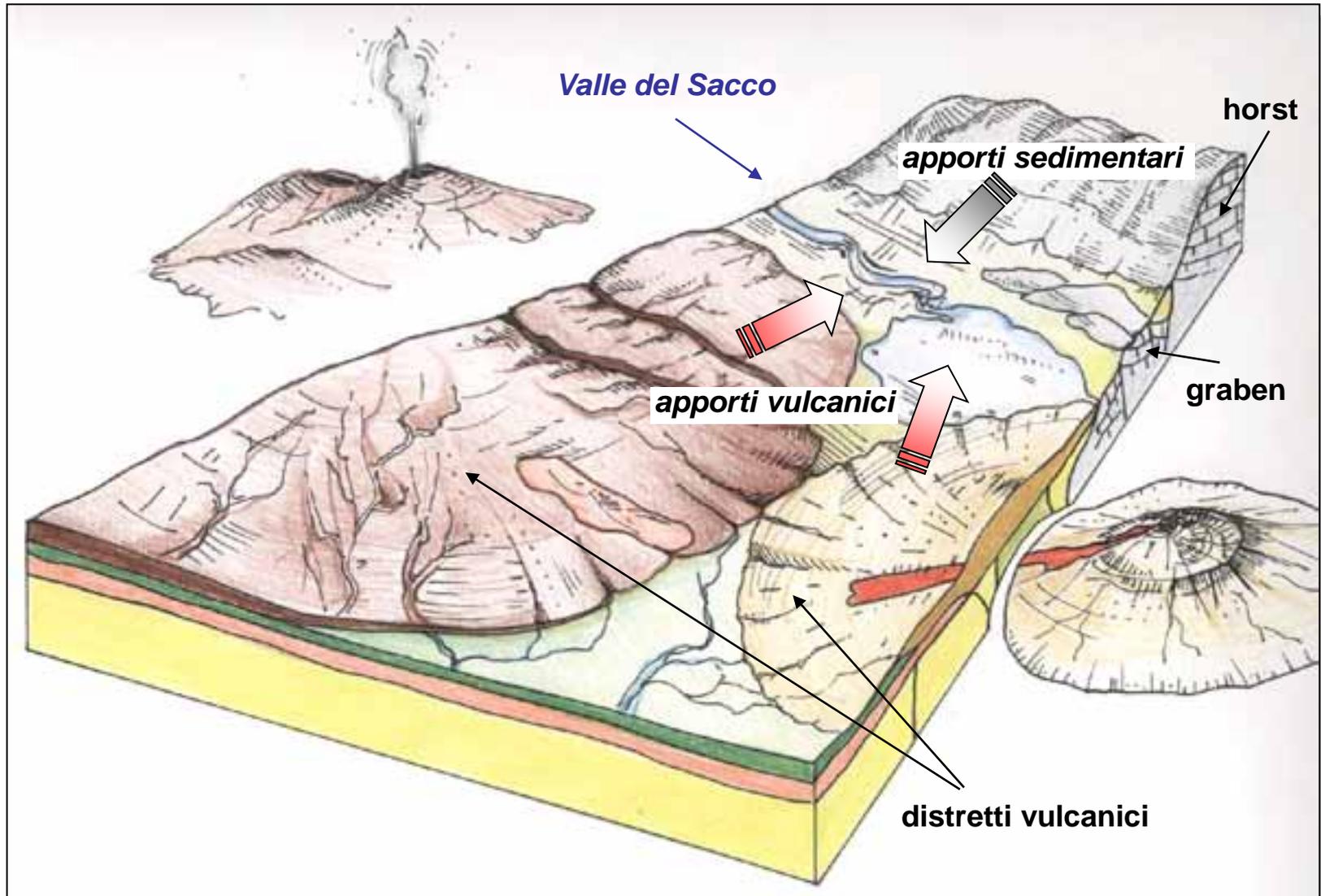
Procedura di valutazione del fondo

- **Scopo del lavoro:** valutazione nei suoli del “contenuto di fondo pedogeochimico o naturale”, sulla base dei dati di caratterizzazione del SIN (ed in particolare del comprensorio industriale di Colleferro).
- Le attività sono state articolate in 3 fasi:
 - **Indagine geologica:** ricerche bibliografiche, inquadramento geografico, inquadramento e caratterizzazione geologica del sito, indagini mineralogiche.
 - **Scelta delle aree rappresentative** per la valutazione del fondo.
 - **Elaborazione statistica dei dati:** primo screening, analisi dei rapporti tra concentrazioni dei vari analiti, scelta, definizione e rappresentazione statistica dei dati della caratterizzazione, stima del “fondo naturale”.
- Poiché sono stati comunque utilizzati dati non provenienti da indagini mirate alla valutazione del fondo sono stati proposti:
 - Criteria di utilizzo dei valori di fondo naturale.
 - Ulteriori valutazioni del comportamento di As, Pb, V e degli altri metalli pesanti nella matrice terreno suffragate da specifiche analisi anche per la determinazione della biodisponibilità.

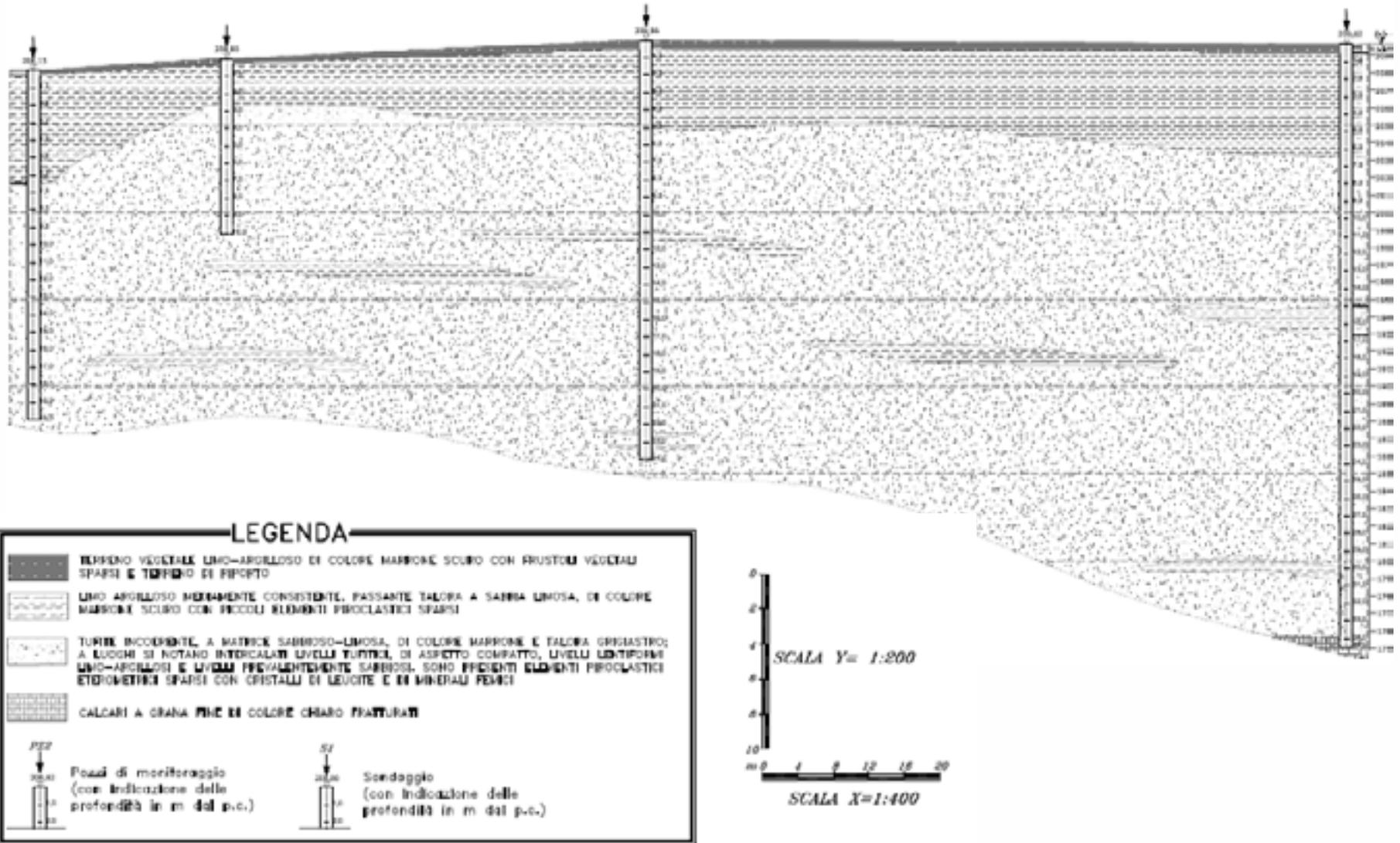
Inquadramento geologico

- L'area in esame è ubicata nel graben (Valle del Sacco), delimitata dai horst tettonici dei Monti Lepini ad ovest e dalla dorsale dei Monti Ernici ad est.
- La depressione è impostata nella piattaforma carbonatica laziale abruzzese, è caratterizzata da una potente successione calcarea continua dal Trias sino al Cretaceo Superiore, al cui tetto poggiano prima le calcareniti organogene del Miocene Superiore e superiormente i depositi argilloso sabbiosi del Miocene Superiore, collegati morfologicamente a depositi lacustri che hanno dato origine a facies travertinose.
- Al di sopra delle formazioni mioceniche, affiorano **vulcaniti quaternarie** intercalate a **depositi alluvionali** che rappresentano le litologie tipiche oggetto dell'indagine.

Ricostruzione paleoambientale dell'area



Sezione geologica tipo



Elementi	Dati generali	Minerali principali	Associazioni con	Genesi o ambiente di deposizione
 <p>As</p>	<p>Abbondanza: 47° posto</p> <p>% peso sup. terrestre: 0,0003</p> <p>Presenza: ampiamente diffuso in tracce</p>	<p>Arsenopirite $AsFeS$, Realgar As_4S_4, Orpimento As_2S_3, Enargite Cu_3AsS_4, Cobaltite $CoAsS$</p>	<p>ferro, vanadio, piombo, manganese, idrossidi di alluminio e ferro, rame, cobalto, nichel</p>	<p>fenomeni idrotermali e pneumatolitici, metamorfismo di contatto, depositi alluvionali, formazioni evaporitiche, cappellaccio sedimentario</p>
 <p>Cu</p>	<p>Abbondanza: 48° posto</p> <p>% peso sup. terrestre: circa $3,4 \cdot 10^{-4}$</p> <p>Presenza: frequente, compare allo stato elementare anche in blocchi</p>	<p>Calcopirite $CuFeS_2$, Bornite Cu_5FeS_4, Calcocite Cu_2S, Covellite CuS, Cuprite Cu_2O, Malachite $Cu_2(CO_3)(OH)_2$, Azzurrite $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$.</p>	<p>piombo, alluminio, ferro, manganese, zolfo, carbonati, idrossidi</p>	<p>cappellaccio sedimentario, (alterazione di solfuri di rame in ambiente carbonatico), impregnazione di arenarie da acque vadose, giacimenti filoniani o associati a rocce eruttive</p>
 <p>Mn</p>	<p>Abbondanza: 12° posto</p> <p>% peso sup. terrestre: nd</p> <p>Presenza: ampiamente diffuso</p>	<p>Pirolusite (MnO_2), Rodocrosite ($MnCO_3$), Criptomelano $K(Mn^{4+}, Mn^{2+})_8O_{16}$, Todorokite $(Na, Ca, K)_2(Mn)_6O_{12} \cdot 3-4.5(H_2O)$</p>	<p>carbonati, zinco, rame, solfuri, feldspati alcalini, leucite, clinopirosseni</p>	<p>prevalentemente in rocce sedimentarie, (carbonati, gessi, alluvioni), rocce vulcaniche tufi, pomici</p>
 <p>Pb</p>	<p>Abbondanza: nd</p> <p>% peso sup. terrestre: 0,002</p> <p>Presenza: diffuso, talora compare allo stato elementare,</p>	<p>Galena PbS, Cerussite $PbCO_3$, Anglesite $PbSO_4$, Piromorfite $Pb_5(PO_4)Cl$, Boulangerite $Pb_5Sb_4S_{11}$</p>	<p>solfuri, ferro, zinco, argento, rame, mercurio, alluminio, manganese, arsenico</p>	<p>giacimenti filoniani di origine idrotermale, cappellaccio sedimentario, rocce sedimentarie, formazioni evaporitiche, rocce ofiolitiche</p>
 <p>V</p>	<p>Abbondanza: 22° posto</p> <p>% peso sup. terrestre: 0,011</p> <p>Presenza: scarsa, non compare allo stato elementare</p>	<p>Vanadinite $Pb(VO_4)_3Cl$, Patronite VS_4, Carnotite $[K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O]$, .</p>	<p>piombo, fosfati, arsenico, solfuri, fluorite, ossidi metallici e prodotti argillosi</p>	<p>ambiente idrotermale, rocce sedimentarie, (depositi argillosi e scistosiformati in ambienti riducenti), rocce effusive, rocce fosfatiche, carbone, metamorfismo di contatto,</p>
 <p>Zn</p>	<p>Abbondanza: 26° posto</p> <p>% peso sup. terrestre: 0,0058</p> <p>Presenza: molto diffuso</p>	<p>Sfalerite $(Zn, Fe)S$, Smithsonite $ZnCO_3$, Calamina $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$, Franklinite $(Zn, Mn, Fe)(Fe, Mn)_2O_4$</p>	<p>ferro, manganese, solfuri, piombo, cadmio, rame, ferro, zinco, carbonati</p>	<p>depositi argillosi e scistosiformati in ambienti riducenti, ambiente idrotermale, metamorfismo di contatto, cappellaccio sedimentario</p>

Valori medi e range tipici per tipologia di roccia

<i>elemento/ litologia</i>	A	B	valore medio	basalti	graniti	scisti e argille	scisti neri	calcari	arenaria
arsenico	20	50	frazioni di unità-migliaio (5-10)	0,2-10 (0,2)	0,2-12,8 (2,0)	nd	nd	0,1-8.1 (1,7)	0,6-9,7 (2.0)
rame	120	600	2-250 (30)	30-160 (90)	4-30 (15)	18-120 (50)	20-200 (70)	(4)	(2)
piombo	100	1000	2-200	2-18 (6)	6-3 (18)	16-50 (20)	7-150 (30)	(9)	<1-31 (12)
vanadio	90	250	(3-310 mg/Kg)	(225)	(50)	(140)	nd	(20)	(20)
zinco	150	1500	10-300 (100)	48-240 (110)	5-140 (40)	18-180 (90)	34-1500 (100)	(20)	2-41 (16)

non viene considerato il manganese a causa della sua estrema variabilità dei valori di concentrazioni nei suoli e nei vari tipi di litologie

Dlgs 152/06	A	<i>Suoli ad uso Verde pubblico, privato e residenziale</i>
	B	<i>Suoli ad uso Commerciale o Industriale</i>

Mineralizzazioni tipiche del vulcanismo laziale

- Studi recenti sulla mineralogia delle formazioni piroclastiche laziali, hanno mostrato l'esistenza all'interno di queste rocce di mineralizzazioni tardive, costituite da fasi contenenti elementi pesanti, associati ad una diffusa argillificazione.
- In tali mineralizzazioni, cristallizzano molti solfuri, tra cui l'arsenopirite (AsFeS), la sfalerite (ZnS), pirite (FeS_2), galena (PbS), antimonite (stibnite, Sb_2S_3), cinabro (HgS) e altri minerali come fluorite (CaF_2), siderite (FeCO_3), baritina (BaSO_4), quarzo (SiO_2).
- Negli affioramenti piroclastici di Fiano Romano, Baccano e nel Monte Cavalluccio (Monti Sabatini), in associazioni a tali minerali ed in presenza di litotipi argillosi, è stata rinvenuta una serie isomorfa costituita da vanadinite $\text{Pb}(\text{VO}_4)\text{Cl}$, minimetite $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)\text{Cl}$, piromorfite $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)\text{Cl}$, altri vanadati di Pb associati a fosfati e ad altri solfati.
- La potenziale diffusione in ambiente di Arsenico, Piombo e Vanadio in ambiente potrebbe essere riconducibile alla diffusione naturale determinata dai processi di alterazione naturale delle rocce madri, (erosione e degradazione dei suoli e dei minerali contenenti i metalli).

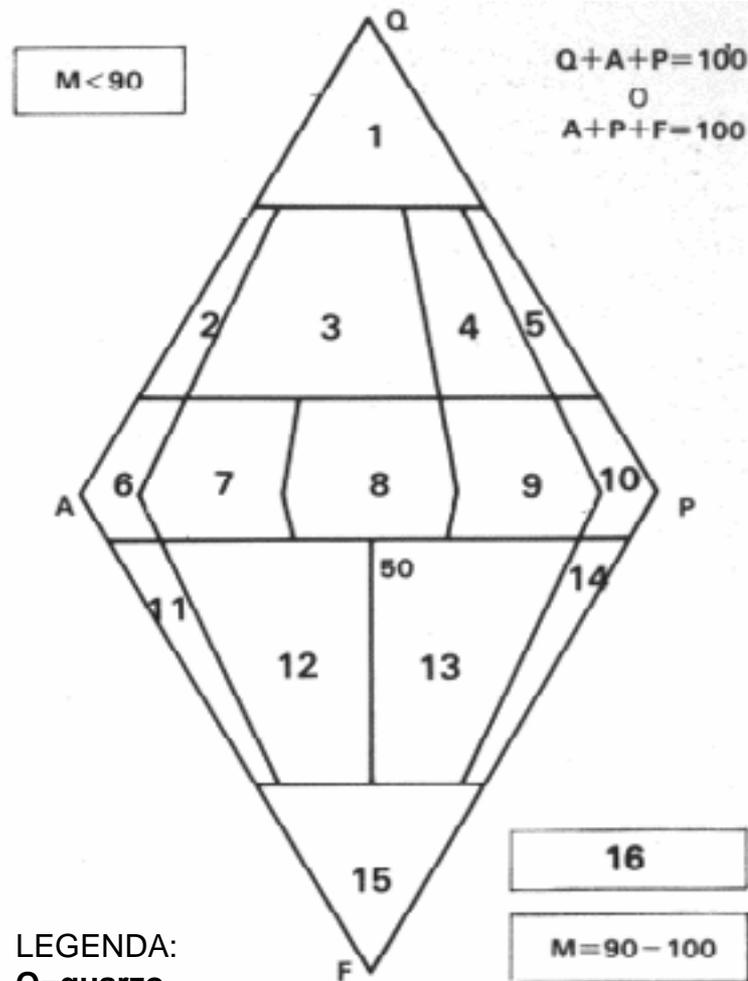
Analisi mineralogica sito-specifica (diffrattometria)

Campione	Minerali individuati
1	Augite, zeoliti, minerali argillosi
2	K-feldspato, minerali argillosi
3	Augite, quarzo
4	Zeoliti, minerali argillosi
5	Augite, minerali argillosi
6	Augite, minerali argillosi
7	Calcite, augite, leucite, quarzo
8	Calcite, quarzo
9	Calcite, augite, leucite, quarzo, biotite, minerali argillosi
10	Augite, leucite, biotite
11	Augite, leucite
12	Augite, leucite, zeoliti

Minerale	Formula chimica
Augite	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
Zeoliti	$\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot n\text{xH}_2\text{O}$ [M=Ca, Na, Ba, K]
Quarzo	SiO_2
Calcite	CaCO_3
Leucite	$\text{KAlSiO}_2\text{O}_6$
K-feldspato	$\text{KAlSiO}_3\text{O}_8$

Risultati analisi mineralogica sito-specifica

- In base alla classificazione di Streckeisen, la diffusa presenza di leucite, augite e silicati argillosi, unitamente al basso contenuto di quarzo e k-feldspati, indicano che la composizione teorica della roccia ricade nella parte basale del diagramma.



LEGENDA:

Q=quarzo

A=feldspati alcalini (ortoclasio)

P=plagioclasì (labradorite, anortite)

F=feldspatoidi.

**ROCCE
PLUTONICHE**

- 1) quarzolite
- 2) granito a feldspati alcalini
- 3) granito
- 4) granodiorite
- 5) tonalite
- 6) sienite a feldspati alcalini
- 7) sienite
- 8) monzonite
- 9) monzodiorite, monzogabbro
- 10) diorite, gabbro, anortosite
- 11) sienite a feldspatoidi
- 12) monzonite a feldspatoidi
- 13) essexite
- 14) teralite
- 15) foidite
- 16) ultramafite

**ROCCE
VULCANICHE**

- 2) riolite a feldspati alcalini
- 3) riolite
- 4) dacite
- 5) plagiadacite
- 6) trachite a feldspati alcalini
- 7) trachite
- 8) latite
- 9) latiandesite, mugearite
- 10) andesite, basalto
- 11) fonolite
- 12) fonolite tefritica
- 13) tefrite fonolitica
- 14) tefrite, basanite
- 15) foidite, nefelinite, leucitite
- 16) ultramafite, picrite

Chimismo delle rocce

- Le analisi chimiche delle rocce della serie alcalina (classe feldspatoidi) dell'area dei monti Ernici, prospiciente all'area di studio, evidenziano risultati pressoché simili a quelle riscontrati nell'area dei monti Sabatini.

	MONTI ERNICI		MONTI SABATINI		
<i>Tipo di roccia</i>	<i>Basalto alcalino a leucite</i>	<i>Trachibasalto</i>	<i>Leucitite tefritica</i>	<i>Leucitite</i>	<i>Fonolite leucititica</i>
<i>% minerali</i>					
Si O₂	46,41	49,71	46,88	47,30	55,56
Ti O₂	0,98	0,72	0,79	0,80	0,41
Al₂ O₃	17,13	18,07	17,63	15,00	20,88
Fe₂ O₃	1,21	1,66	3,53	3,90	2,44
Fe 0	7,55	4,93	3,39	4,20	1,06
Mn 0	0,17	0,15	0,14	0,15	0,15
Mg 0	8,15	6,49	5,74	6,10	0,66
Ca 0	12,87	10,90	10,63	11,50	3,38
Na₂ 0	1,62	3,14	2,52	1,10	4,02
K₂ 0	1,83	3,12	7,23	7,60	9,84
Po₂ O₅	0,24	0,22	0,48	0,57	0,12

Indagine geologica – Conclusioni

- Elevate concentrazioni di ferro sono tipiche del vulcanismo alcalino, le quali sono state rinvenute anche nelle analisi chimiche dei terreni eseguite nelle aree industriali e urbane di Colferro.
- I dati di letteratura riguardanti le associazioni mineralogiche, gli ambienti di deposizione e le composizioni teoriche e reali delle serie magmatiche presentano caratteristiche analoghe anche in aree diverse del distretto vulcanico laziale, e trovano riscontro con le indagini ambientali e mineralogiche effettuate nel sito.
- Le concentrazioni di metalli/metalloidi rilevate nei terreni del sito, presentano nella maggior parte dei casi valori simili ai valori medi di ampiezza tipici delle rocce madri.
- La presenza di metalli pesanti, solfati e massiccia presenza di facies argillose, risultano essere marker tipici dei fenomeni idrotermali sopra descritti; tali caratteristiche sono riscontrabili nell'area in esame.
- La presenza di metalli pesanti non sembra essere correlata alla profondità indagata, bensì alle litologie rappresentative, infatti gli elevati tenori di metalli sono stati riscontrati lungo tutta la verticale dei sondaggi.
- La scarsa mobilità idrica caratteristica dell'area, unitamente alla presenza di formazioni a bassa e/o scarsa permeabilità rendono improbabile la percolazione di tali sostanze dalla superficie sino alle profondità basali dei terreni investigati.

Scelta delle aree rappresentative (1)

- **Protocollo APAT/ISS - Aree rappresentative per il fondo:**
 - siano geologicamente e geomorfologicamente confrontabili con l'aree potenzialmente contaminate
 - la distribuzione delle concentrazioni dei metalli/metalloidi non sia riconducibile ad alcuna sorgente puntuale e/o specifica attiva nel presente o nel passato.
 - **Aree da privilegiare:** aree destinate a verde pubblico, parchi e zone protette, aree residenziali, etc.
- Nel nostro caso all'interno del comprensorio industriale di Colleferro, sono state individuate **4 aree candidate** per il fondo - **Area A** (uso residenziale), **Area B**, **Area C** e **Area D** (non utilizzate) - caratterizzate da:
 - assenza attuale di attività industriali o potenzialmente contaminanti in quanto tali aree sono state classificate "a rischio di contaminazione passiva";
 - i risultati della caratterizzazione mostrano una sostanziale assenza dei composti marker (isomeri dell'esaclorocicloesano) della contaminazione dell'intero Sito di Interesse Nazionale.

Scelta delle aree rappresentative (2)

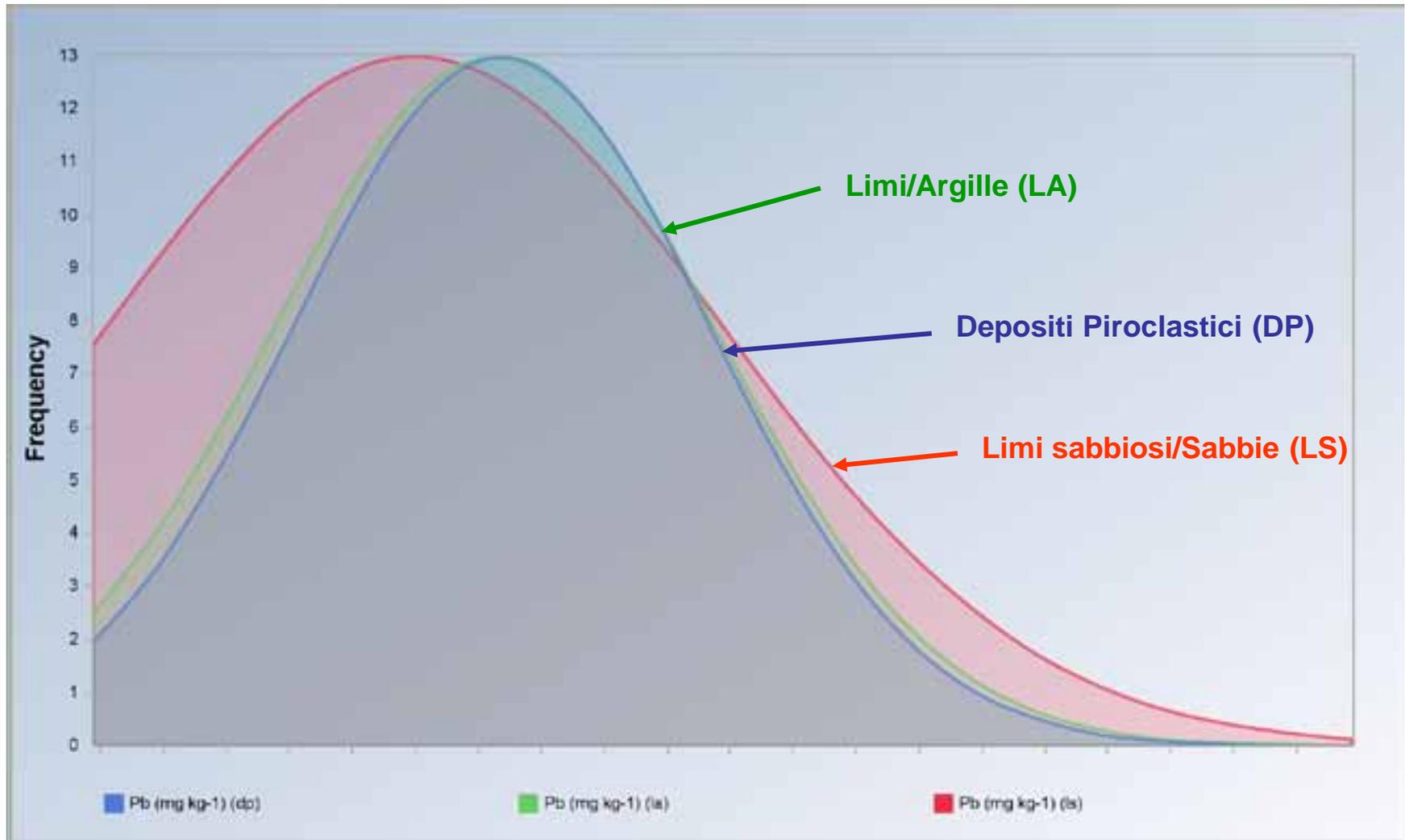
- Sulla base dell'indagine geologica si è deciso di escludere un'area (**Area D**) ritenuta non geologicamente omogenea rispetto alla gran parte delle aree del comprensorio industriale e rispetto alle altre aree considerate per il fondo per i seguenti motivi:
 - l'area è posta ad una certa distanza rispetto al Fiume Sacco, mentre le altre aree candidate risultano prospicienti l'alveo e sono posizionate tutte alla destra idrografica dello stesso;
 - l'area è caratterizzata da depositi a matrice prevalentemente grossolana (depositi colluviali), dove ci si aspetta una minore presenza soprattutto dei metalli e metalloidi di origine vulcanica;
- Le disomogeneità indicate sono suffragate, tra l'altro, dall'andamento delle concentrazioni dell'Arsenico nell'Area D, rispetto alle altre aree candidate.
- Per la **selezione dei campioni di suolo** nelle tre aree sono stati adottati i seguenti criteri:
 - non sono stati utilizzati campioni prelevati all'interno dell'acquifero;
 - non sono stati ritenuti idonei i campioni prelevati entro il primo metro di perforazione (presenza di terreno di riporto, impatto attività antropiche).

Identificazione delle litologie rappresentative

- Sulla base delle stratigrafie dei sondaggi nelle aree oggetto di indagine sono state individuate tre tipologie principali:
 - **Depositi Piroclastici (DP)**: rappresentati principalmente dai depositi di natura vulcanica anche se intercalati talvolta dai materiale di tipo sedimentario (sabbie vulcaniche);
 - **Limi e Argille (LA)**: rappresentati principalmente dai materiali fini, indicati come limi, argille, limi argillosi, argille limose;
 - **Limi sabbiosi e Sabbie (LS)**: rappresentati dai depositi più grossolani, indicati come limi sabbiosi, sabbie limose, sabbie.
- **Analisi delle popolazioni relative a DP, LA e LS** (Test di **Wilcoxon Mann Withney**): test non parametrico che verifica se i due set di dati provengono dalla stessa popolazione (two-sided) oppure da due popolazioni diverse di cui una ha media/mediana superiore all'altra (one-sided);
- **Analisi dei rapporti delle concentrazioni** dei diversi analiti per ciascuna litologia rappresentativa

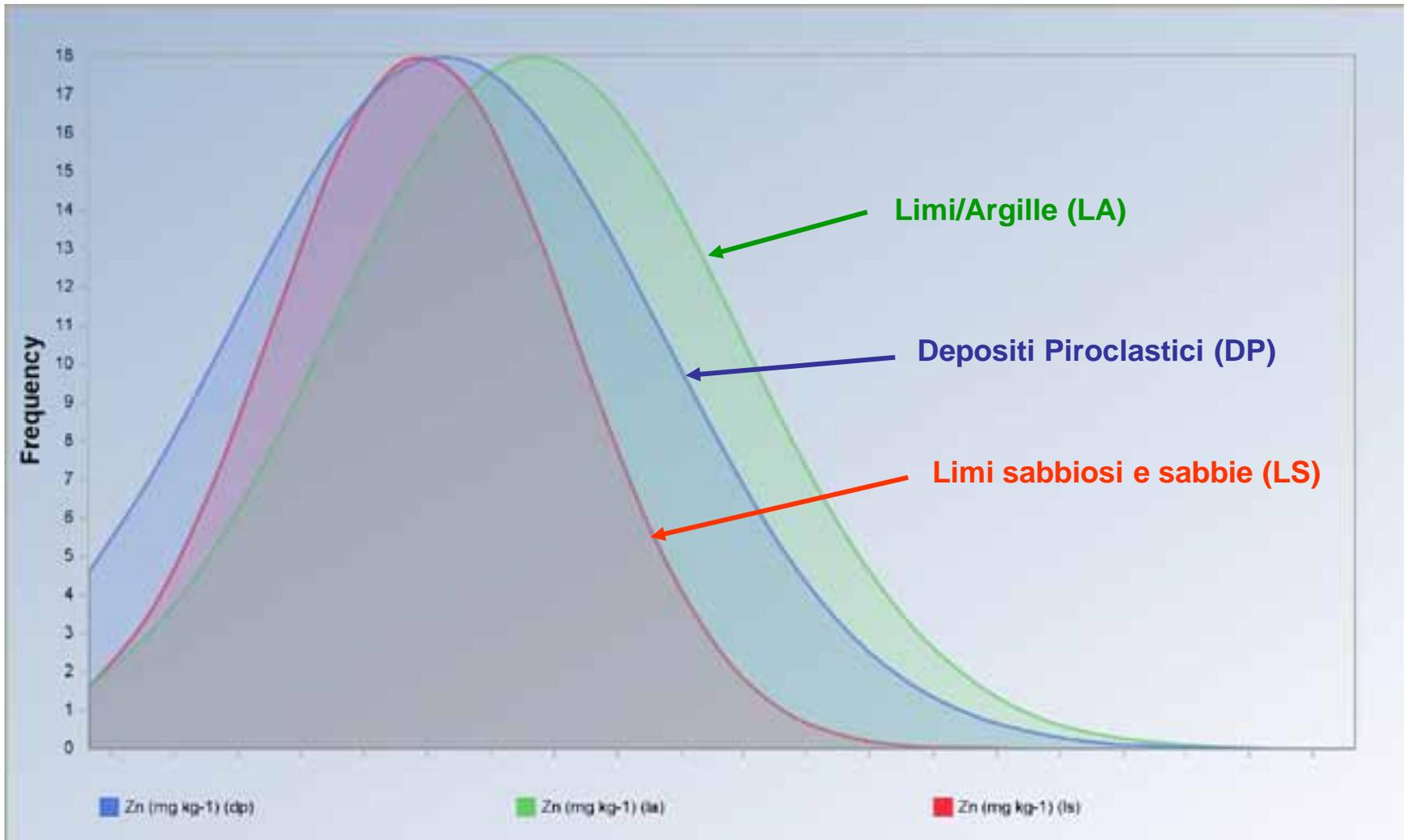


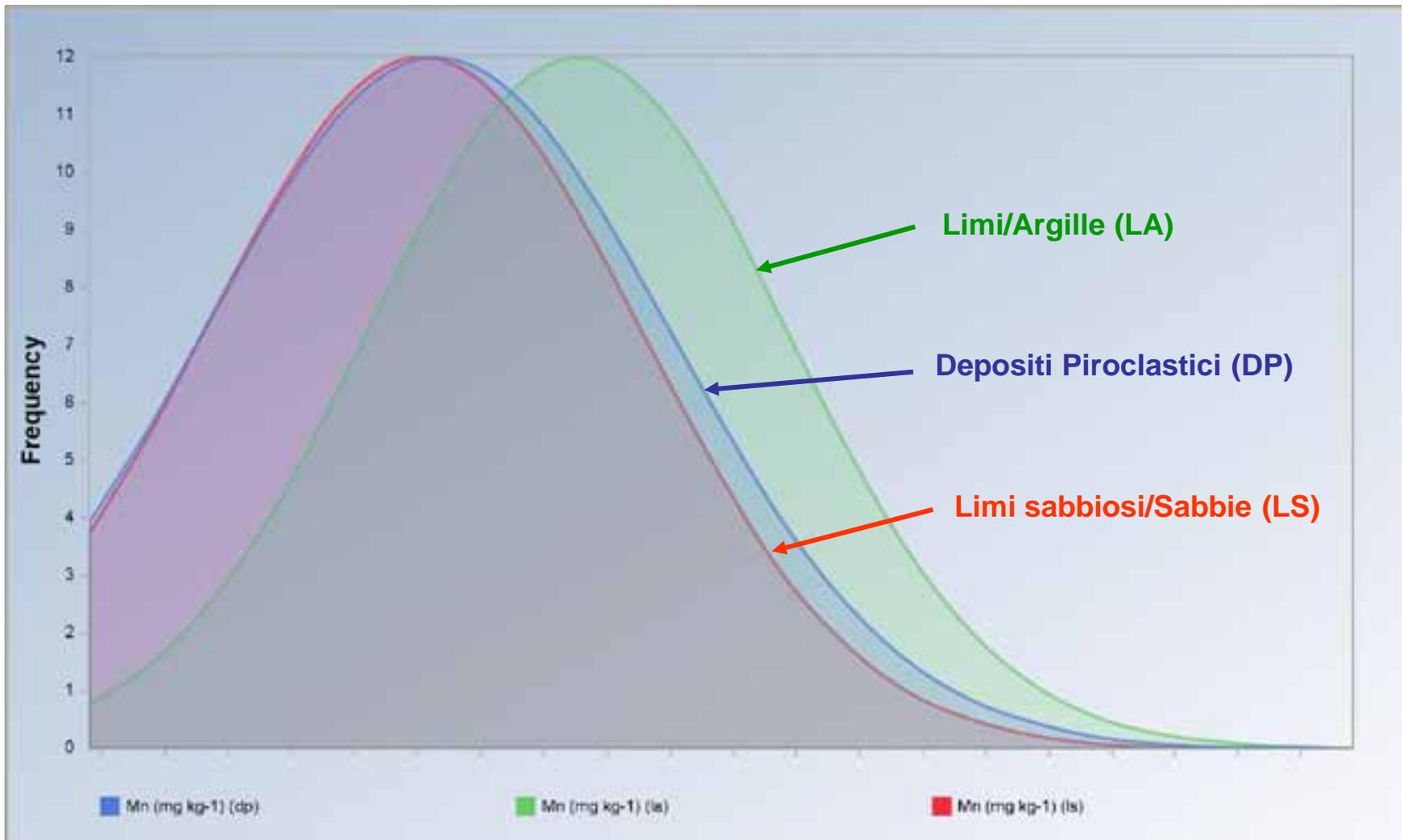
- Per **As, Pb, V** si è riscontrato che:
 - i dati relativi a DP e LA sono correlati (stessa popolazione) e sono mediamente superiori ai valori riscontrati nella matrice più grossolana (LS);
 - questo conferma quanto evidenziato nell'analisi geologica sull'origine vulcanica di tali elementi e la loro tendenza all'accumulo nei materiali fini;
 - I rapporti di concentrazione tra questi analiti sono sostanzialmente omogenei nelle tre litologie identificate.





- Per **Mn, Zn e Cu** si è riscontrato che:
 - i dati relativi a LA sono mediamente superiori ai valori riscontrati nelle altre matrici;
 - i materiali fini tendono ad accumulare tali elementi, al contrario di quanto si registra per la matrice piroclastica;
 - I rapporti di concentrazione tra questi analiti sono mediamente ben correlati.





Analisi statistica dei dati

- L'analisi statistica è stata applicata:
 - ai dati di concentrazione di ciascun elemento in base alla litologia rappresentativa,
 - ai rapporti di concentrazione con gli altri analiti ad esso correlabili (es. per genesi comune).
- Il set di dati relativo alle tre aree (Area A, Area B e Area C) è di **129 campioni**.
- Applicazione dei **test statistici** mediante il software ProUCL 4.0 (US EPA):
 - Identificazione degli outlier
 - Diagrammi Quantile-Quantile
 - Indicatori statistici
 - Distribuzioni e test di adattamento (goodness-of-fit-test)
- Utilizzo di **test non parametrici** i quali, non effettuando ipotesi sull'andamento della distribuzione (es. ipotesi di normalità), si rivelano particolarmente robusti anche per dataset limitati o per cui non è agevole definire a priori una distribuzione

Identificazione degli outlier

- Gli outlier, in un insieme di osservazioni, rappresentano valori anomali, chiaramente distanti dalle altre osservazioni disponibili e potenzialmente non rappresentativi dell'insieme di dati nel suo complesso:
 - **Veri outlier**: errori nella misura/rilevazione del dato P se ne può escludere la presenza se, ad esempio, sono state validate le indagini e i risultati analitici.
 - **Falsi outlier**: valori estremi reali P occorre verificare se sono anomalie nella popolazione di studio (fondo) oppure se hanno differente origine (contaminazione).
- Nel nostro caso:
 - i dati di concentrazione sono stati selezionati **“a priori”** con criteri il più possibile congruenti con la valutazione del “fondo naturale”;
 - uno scostamento sostanziale (**falso outlier**) rispetto ai valori abbastanza omogenei riscontrati potrebbe essere indizio di una **non rappresentatività del dato all'interno della popolazione del fondo** (es. anomalie di tipo geologico/geochimico) più che di potenziale contaminazione.
 - Gli outlier sono stati comunque esclusi dal dataset

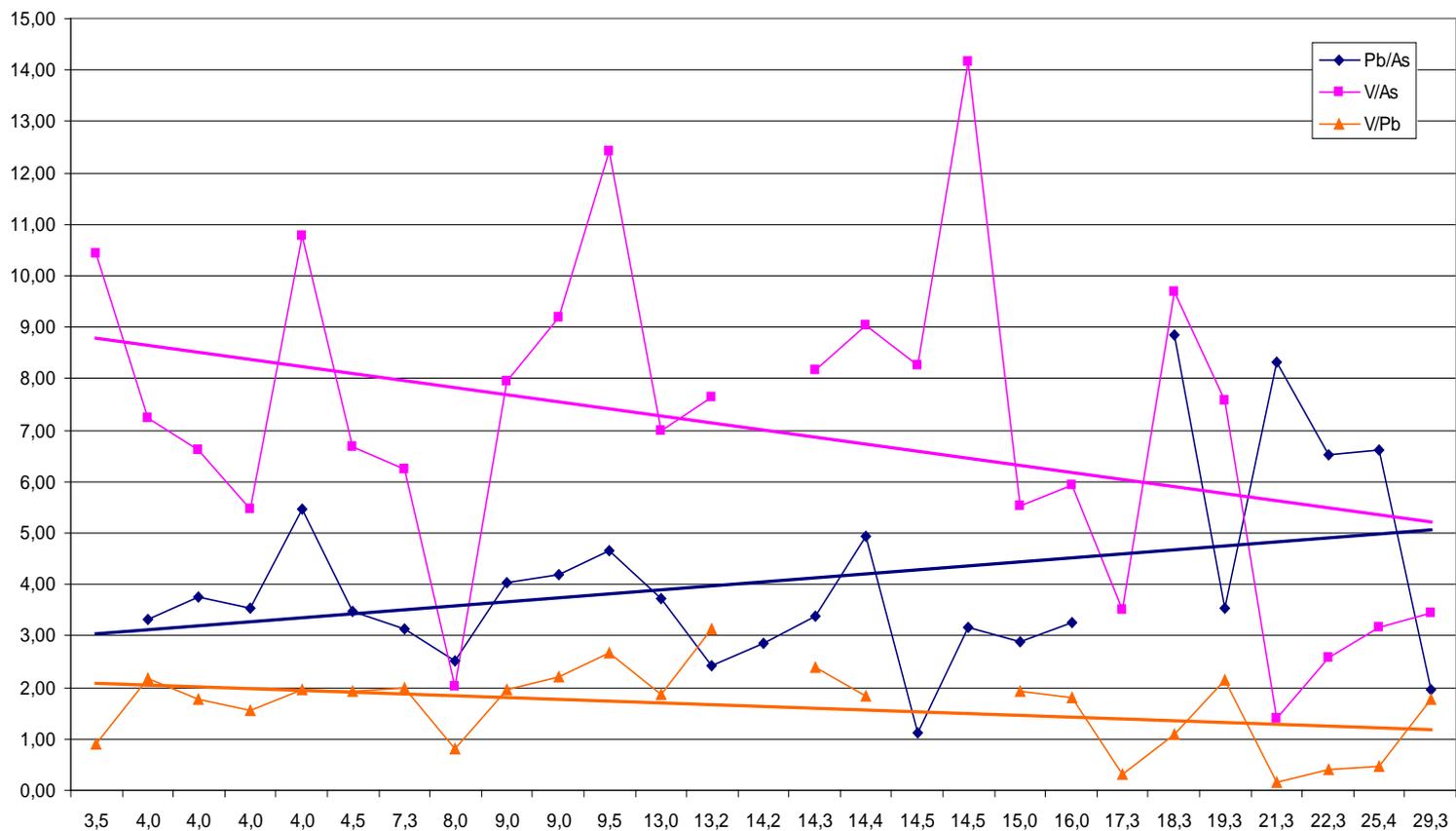
Distribuzioni e test di adattamento

- Le distribuzioni testate sono state: **normale**, **lognormale** (test di Shapiro-Wilk), **gamma** (test di Kolmogorov-Smirnov).
- I risultati di queste elaborazioni mostrano ancora una volta che:
 - per As, Pb e V vi è una certa correlazione tra DP e LA che presentano distribuzioni non normali (gamma o non parametrica)
 - per Cu, Mn e Zn i dati relativi ai depositi fini e più grossolani (LA e LS) presentano andamenti normali o lognormali.

Analita	Litologia	Distribuzione
As	DP	<i>gamma</i>
	LA	<i>non parametrica</i>
	LS	<i>lognormale</i>
Pb	DP	<i>non parametrica</i>
	LA	<i>gamma</i>
	LS	<i>lognormale</i>
V	DP	<i>gamma</i>
	LA	<i>non parametrica</i>
	LS	<i>lognormale</i>
Cu	DP	<i>gamma</i>
	LA	<i>lognormale</i>
	LS	<i>lognormale</i>
Mn	DP	<i>non parametrica</i>
	LA	<i>normale</i>
	LS	<i>lognormale</i>
Zn	DP	<i>non parametrica</i>
	LA	<i>lognormale</i>
	LS	<i>normale</i>

Analisi dei rapporti di concentrazione – As, Pb, V (1)

Limi sabbiosi/Sabbie (LS)



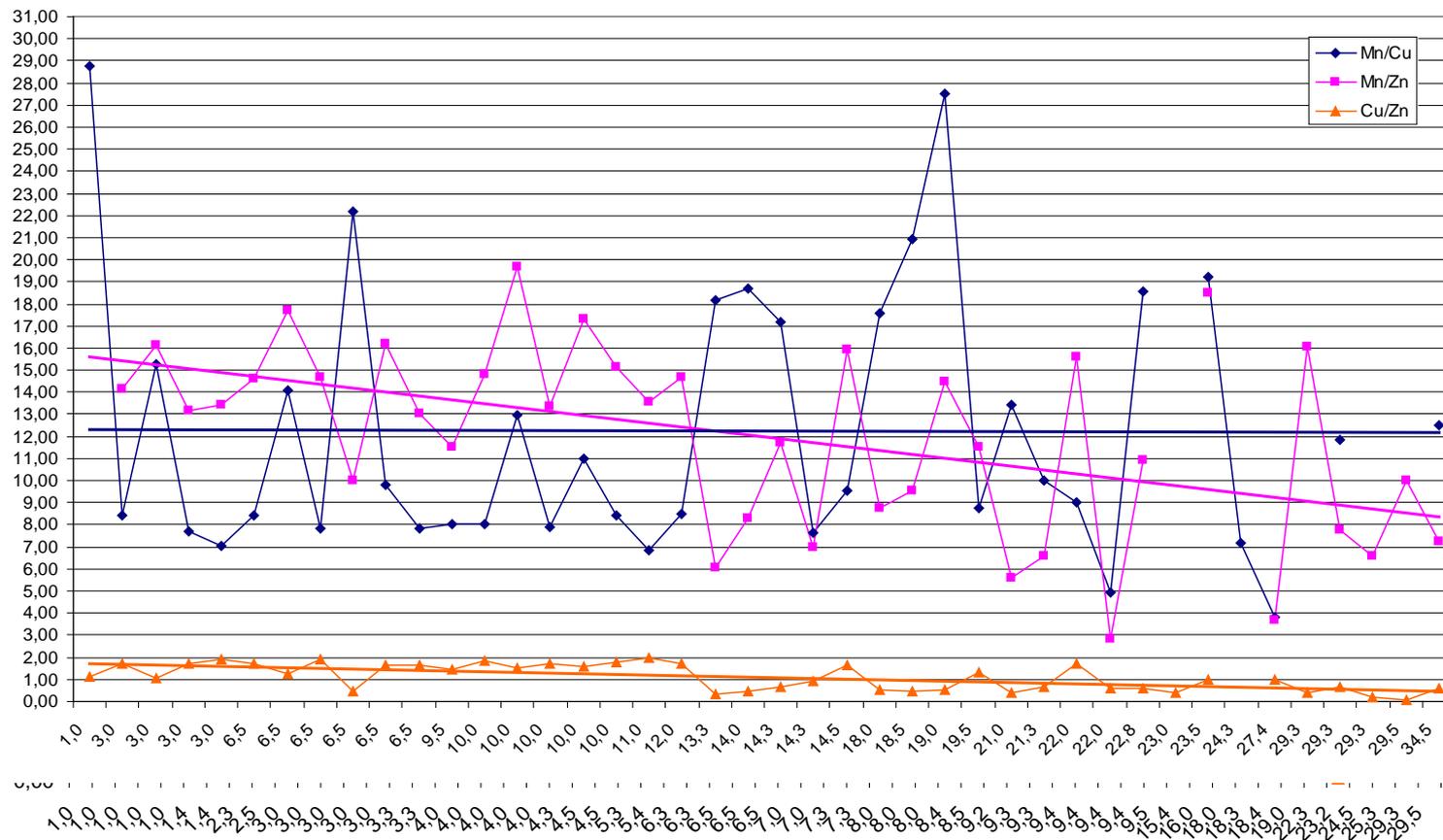


Analisi dei rapporti di concentrazione – As, Pb, V (2)

- L'andamento dei rapporti tra As, Pb, V risulta sostanzialmente indipendente sia dalla **profondità indagata** che dalle **concentrazioni riscontrate**.
- Gli indicatori statistici relativi ai rapporti As, Pb e V evidenziano che:
 - le **medie dei rapporti** sono **sostanzialmente omogenee** nelle tre litologie rappresentative;
 - nella maggior parte dei casi (ad eccezione dei rapporti V/As nei DP), le **medie dei rapporti** sono dei **buoni indicatori** dell'andamento della popolazione (coefficiente di variazione quasi sempre inferiore a 0,5);
 - la **deviazione standard** e la varianza sono generalmente non elevate, indicando per questi analiti una **bassa dispersione** dei dati rispetto al valor medio (distribuzione pressoché uniforme/costante dei rapporti).

Analisi dei rapporti di concentrazione – Cu, Mn, Zn (1)

Limi/Argille (LA)
 Depositi Piroclastici (DP)



Analisi dei rapporti di concentrazione – Cu, Mn, Zn (2)

- L'andamento dei rapporti tra Cu, Mn, Zn risulta sostanzialmente indipendente dalla **profondità indagata**
- Per il Mn, pur riscontrando che i rapporti tendono ad un valor medio pressoché costante, si registrano **notevoli oscillazioni** non correlate né con la profondità né con la litologia identificativa del campione.
- Gli indicatori statistici relativi ai rapporti As, Pb e V evidenziano che:
 - le medie dei rapporti **non risultano omogenee** nelle tre litologie rappresentative;
 - le **medie dei rapporti** sono comunque dei **buoni indicatori** dell'andamento della popolazione (coefficiente di variazione quasi sempre inferiore a 0,5);
 - la deviazione standard e la varianza sono basse (distribuzione pressoché uniforme/costante dei rapporti) ad eccezione del Mn, indicando per quest'ultimo una certa variabilità rispetto al valor medio.

Analisi statistica – Conclusioni

- Arsenico, Piombo e Vanadio sono da associarsi ad origine vulcanica e pertanto risultano presenti prevalentemente nella matrice piroclastica e ai materiali fini.
- Rame, Manganese e Zinco si riscontrano prevalentemente nella matrice fine e in misura minore in quella grossolana e risultano poco correlati con i materiali vulcanici.
- La variabilità del dataset dei rapporti ha dimostrato una sostanziale indipendenza dalla profondità di prelievo dei campioni. Le correlazioni con le litologie significative (in modo particolare per As, Pb e V) sembrano essere invece congruenti con la caratterizzazione geologica del sito.
- In generale le medie dei rapporti di concentrazione sono buoni indicatori dell'andamento della popolazione e quindi vengono selezionati come valori rappresentativi.
- Quindi, dall'analisi dei rapporti di concentrazione, si è ritenuto che **il 95° percentile potrebbe non essere rappresentativo del fondo**, poiché il valore di concentrazione di ciascun analita è influenzato dall'abbondanza degli altri, ovvero dal tipo di materiale e/o litologia più o meno ricca di tali elementi.

Determinazione dei valori di fondo

- Si propone di indicare non un valore assoluto per il fondo, bensì un **range di concentrazione** entro cui è lecito ritenere che la presenza dell'analita sia ascrivibile ad origine naturale.
- Gli estremi di tale range (C_i^{inf} , C_i^{sup}) vengono ricavati a partire dal **95° percentile** (C_i^{95}) dei dati di concentrazione, in base alla **media** ($m(i/j)$) e alla **deviazione standard** ($SD(i/j)$) dei rapporti di concentrazione tra i vari elementi.

$$C_1^{\text{sup}} = C_2^{95} \times (m_f(1/2) + SD(1/2))$$

$$C_1^{\text{inf}} = C_2^{95} \times (m_f(1/2) - SD(1/2))$$

$$C_2^{\text{sup}} = \frac{C_1^{95}}{(m_f(1/2) - SD(1/2))}$$

$$C_2^{\text{inf}} = \frac{C_1^{95}}{(m_f(1/2) + SD(1/2))}$$

Utilizzo dei range

- Si propone l'utilizzo dei range come screening dei dati attraverso:
 - verifica della **compatibilità geologica** dell'aree potenzialmente contaminate con le aree di riferimento per la determinazione del fondo;
 - verifica dell'**affinità delle litologie riscontrate** con quelle rappresentative del fondo;
 - analisi dei valori di concentrazione riscontrati per i metalli:
 - i valori ricadono nel range relativo alla litologia rappresentativa di riferimento \Rightarrow fondo naturale;
 - i valori sono superiori, ma molto prossimi al limite massimo del range relativo alla litologia di riferimento \Rightarrow indagini mirate per verificare se ascrivibili a fondo naturale;
 - i valori sono superiori al limite massimo del range relativo alla litologia di riferimento \Rightarrow contaminazione antropica;
- Ovviamente nel caso di tenori degli analiti inferiori al il limite minimo del range del fondo è lecito supporre che tali valori siano comunque ascrivibili ad origine naturale, in quanto si è focalizzata l'attenzione su determinate litologie che potenzialmente possono presentare anomalie geochemiche ascrivibili a cause naturali.

Criticità e indagini mirate

- Anche se i rapporti tra gli analiti tendono ad un **valor medio pressoché costante** nelle tre litologie, si registrano **alcune oscillazioni** (Mn e V) apparentemente poco correlate sia con la profondità che con la litologia.
- Pur avendo identificato tre macrolitologie rappresentative, non è stato possibile effettuare:
 - una caratterizzazione oggettiva delle litologie presenti a causa le disomogeneità nella redazione delle stratigrafie in fase di caratterizzazione e l'assenza di specifiche determinazioni granulometriche;
 - una correlazione tra litologia, ambiente chimico e concentrazioni riscontrate;
 - una valutazione della reale biodisponibilità dei metalli.
- Si propone quindi un **approfondimento delle indagini** che includa, almeno per le zone dove si è prossimi ai limiti superiori del range:
 - caratterizzazione litologica dei materiali attraverso analisi granulometriche, tessitura, peso specifico;
 - determinazione di pH, potenziale redox, carbonio organico, capacità di scambio cationico, contenuto di carbonato, contenuto totale di ferro e alluminio;

Conclusioni e sviluppi futuri

- Sulla base dei dati di caratterizzazione del SIN di Colleferro è stato possibile comunque selezionare delle aree rappresentative per la determinazione del fondo.
- In base a quanto evidenziato dall'analisi geologica si osserva che la diffusione dei metalli oggetto dell'analisi in ambiente è riconducibile ad origine naturale determinata dai processi di alterazione delle rocce madri.
- I valori di concentrazione di ciascun analita sono influenzati dall'abbondanza degli altri, ovvero dal tipo di materiale e/o litologia più o meno ricca di tali elementi, e pertanto si è ritenuto opportuno definire un range di concentrazione entro cui è lecito identificare un'origine naturale.
- I range, definiti in base alle litologie rappresentative, sono proposti come criterio di screening che dovrebbe essere comunque supportato, in alcuni casi, da indagini mirate (es. valutazione della biodisponibilità).
- Le attività future riguarderanno:
 - Il confronto statistico dei dati del fondo con quelli delle aree industriali;
 - l'eventuale valutazione dei valori di fondo nelle acque sotterranee alla luce del recente protocollo ISPRA.