



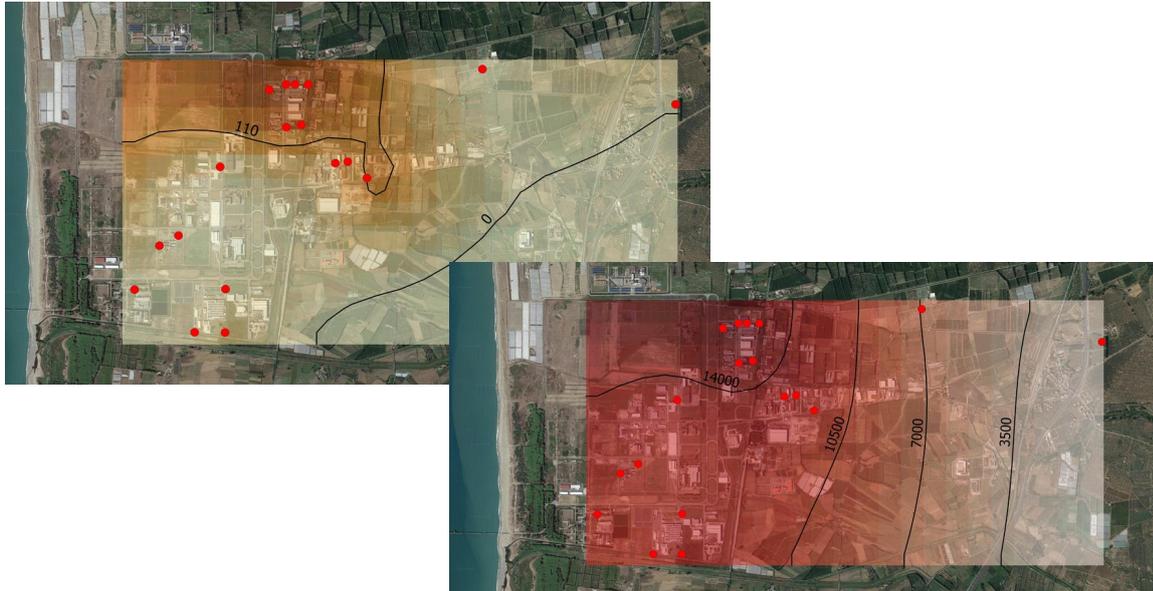
ARPACAL

Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente della Calabria

CENTRO REGIONALE COORDINAMENTO CONTROLLI AMBIENTALI E RISCHI

STIMA DEI VALORI DI FONDO

PRIMA RICOSTRUZIONE DEI VALORI DI FONDO DI
ARSENICO, FERRO E MANGANESE
NELL'ACQUIFERO SOTTERRANEO
DELLA ZONA INDUSTRIALE (EX SIR)
DELLA PIANA DI LAMEZIA TERME (CZ)



Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente della Calabria

Indice

PREMESSA

1. MODELLO CONCETTUALE ADOTTATO.....	2
2. ANALISI SPAZIALE.....	5
3. ANALISI DEI DATI.....	8
DATASET COSTITUITO DAI VALORI DELLE SINGOLE OSSERVAZIONI PER CIASCUNA SC (CASO D).....	9
DATASET COSTITUITO DAI VALORI MEDIANI PER CIASCUNA SC SEPARATI PER STATO REDOX “FACIES RIDOTTA” (CASO B).....	10
4. VALORI RAPPRESENTATIVI DEL FONDO.....	12
5. DISCUSSIONE DEI RISULTATI E CONCLUSIONI.....	18
6. LIMITI DELLO STUDIO E GESTIONE DEI RISULTATI.....	19
Bibliografia essenziale.....	21

ALLEGATO 1 - DATABASE DELLE STAZIONI UTILIZZATE PER LA MODELLAZIONE DEI PARAMETRI DI INTERESSE

AUTORI:

Dott. Clemente Migliorino

Direttore del Centro Regionale di Coordinamento Controlli Ambientali e Rischi

Direttore Dipartimento Provinciale ARPACal di Vibo Valentia

Dott. Ivan Meringolo

Funzionario Arpacal - Centro Regionale di Coordinamento Controlli Ambientali e Rischi

Fonte dei dati

“Studio dei valori anomali di concentrazione degli inquinanti riscontrati nelle acque di falda della zona industriale di Lamezia Terme” di Cuiuli E., Costabile A. Reillo O., Migliorino C., 2019.

- Rapporti di prova analitici del Laboratorio Chimico del Dipartimento Provinciale Arpacal di Catanzaro, diretto dalla Dott.ssa Domenica Ventrice.

PREMESSA

Il presente documento riporta una prima analisi sulla stima dei Valori di Fondo delle specie Arsenico, Ferro e Manganese rilevati nell'acquifero alluvionale e costiero della Zona Industriale (ex SIR) della Piana di Lamezia Terme (CZ).

Per la stima dei Valori di Fondo sono stati utilizzati i dati provenienti dallo “*Studio dei valori anomali di concentrazione degli inquinanti riscontrati nelle acque di falda della zona industriale di Lamezia Terme*” redatto dal Dott. Enzo Cuiuli e Dott.ssa Alessandra Costabile, sotto il coordinamento della Dott.ssa Reillo O. e Dott. Migliorino C., nell'ambito della Convenzione n. 689/2017 (rif. nota Arpacal prot. n. 26085 del 29/05/2019). Tutte le attività analitiche sulle acque sotterranee sono state effettuate dal Laboratorio Chimico del Dipartimento Provinciale Arpacal di Catanzaro, diretto dalla Dott.ssa Domenica Ventrice.

Relativamente all'assetto geologico, idrogeologico ed idrogeochimico dell'area in esame, si rimanda al suddetto “*Studio dei valori anomali*”, per il quale, il presente documento di stima dei VFN, costituisce il proseguimento del percorso di studio.

1. MODELLO CONCETTUALE ADOTTATO

Ferro e Manganese, data la loro presenza ubiquitaria nei sedimenti, sono sostanze i cui arricchimenti oltre le CSC fissate dal DLgs 152/06 (0,200 e 0,05 mg/l rispettivamente) sono più spesso dovuti a processi di contaminazione “indiretta”, causata cioè, in assenza di un input diretto della sostanza, dalle alterazioni delle condizioni chimico fisiche, soprattutto di potenziale redox, prodotte da altre fonti o processi inquinanti. I due metalli, infatti, come di seguito illustrato nei diagrammi Eh-pH hanno una solubilità molto maggiore per gli stati ridotti (Fe^{+2} e Mn^{+2}) e in presenza di sostanze organiche che consumano l'ossigeno disciolto si può assistere alla rapida solubilizzazione e lisciviazione degli ossidi e idrossidi dei due metalli presenti.

La mobilità del semimetallo **Arsenico** è egualmente influenzata dalle condizioni di ossidoriduzione. Anche in questo caso, nelle condizioni ossigenate, arsenico pentavalente è precipitato a formare numerosi minerali propri (insieme a Fe, Zn, Pb, Cu, etc.) o comunque adsorbito su idrossidi di ferro e minerali argillosi. Nei sistemi riducenti, come zone palustri o acque più profonde, la mobilità dell'arsenico è invece incrementata dalla specie trivalente. Diversamente da ferro e manganese la diffusione di arsenico nei sedimenti è comunque piuttosto rara ed eventuali anomalie sono da ricondurre a fonti ben definite e circoscritte.

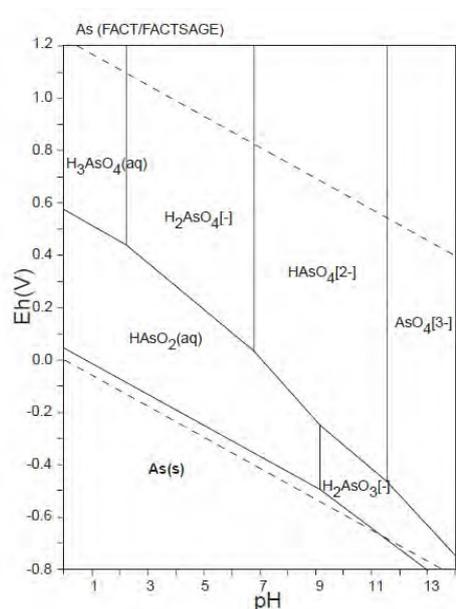
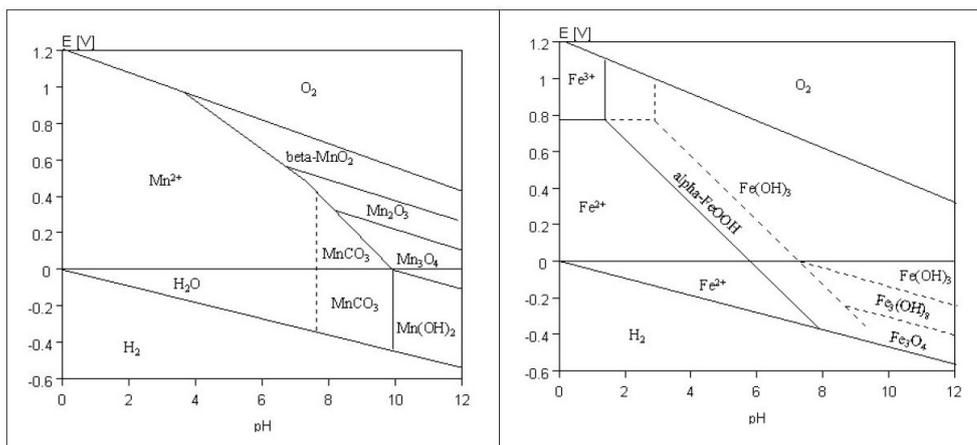


Diagramma Eh - pH del Manganese, Ferro e Arsenico .

Per la determinazione dei valori di fondo si è fatto riferimento alle Linea guida del SNPA per la determinazione dei valori di fondo per i suoli e per le acque sotterranee n. 08/2018 (di seguito Manuale SNPA).

In allegato 1 è riportato il database delle stazioni utilizzate per la modellazione dei parametri di interesse, costituito da n. 18 stazioni di campionamento SC. Per ogni SC e per ogni parametro considerato, il dataset, costituito da una determinata dimensione temporale (periodo di monitoraggio), è sintetizzato in più valori rappresentativi (mediana, minimo, massimo), in linea a quanto stabilito nel Box 10 del manuale SNPA. Sono stati, inoltre, riportati gli eventuali markers antropogenici che caratterizzano ciascuna stazione di campionamento SC. In particolare le situazioni di potenziale impatto antropico sono determinati dai seguenti criteri:

- concentrazioni di NO₃ > 10 mg/l
- concentrazioni di Cloruri > 1000 mg/l
- concentrazioni di Idrocarburi > 0,05 mg/l
- concentrazioni di ammoniaca > 1-2 mg/l

La stima dei VF ha riguardato elementi redox-sensibili (As, Mn, Fe), per cui, nell'ambito dell'analisi preliminare dei dati, si è cercato di distinguere le osservazioni afferenti alle facies idrochimiche riducenti da quelli afferenti a facies ossidanti; in particolare, la separazione è stata effettuata sulla base delle misure dell'ossigeno disciolto e dei valori di nitrati ed ammoniaca, quali markers associati a condizioni tipicamente ossidanti e riducenti, oltre che sulla base dei valori dei metalli Fe e Mn (protocollo Bridge).

La quasi totalità del dataset è risultata affetta dalla presenza dello ione ammonio; per tale parametro un valore soglia di 1-2 mg/l avrebbe portato ad una pressoché totale esclusione dei punti localizzati nell'area industriale ex SIR, in quanto per tali punti i valori sistematicamente eccedono tale soglia.

Relativamente ai nitrati si rileva che i valori più elevati, eccedenti la soglia di 10 mg/l e/o che si avvicinano a tale soglia, si riscontrano esclusivamente in corrispondenza dei punti di monitoraggio dell'azienda agricola Terzi, localizzata verso le zone più interne della Piana e che possono essere associate alle aree di ricarica dell'acquifero.

Ciò premesso, la distribuzione spaziale e l'analisi preliminare dei dati fa supporre una possibile separazione delle condizioni dell'acquifero in campo riducente (zona industriale ex SIR con presenza di ferro, manganese ed arsenico in concentrazioni elevate associati all'ammoniaca) ed in campo ossidante (zone più interne con presenza di nitrati e bassi valori di Fe, Mn, As ed ione ammonio).

A parità di litofacies ospitante l'acquifero si può passare dallo stato ossigenato allo stato ridotto in funzione di particolari condizioni idrogeologiche. In particolare, condizioni riducenti possono essere associate agli acquiferi confinati e/o profondi, mentre campi ossigenati sono tipici delle condizioni freatiche e/o prossime alle aree di ricarica. In tal senso, la variabilità delle condizioni redox osservata sembra essere regolata dall'assetto idrogeologico dell'area: condizioni ossigenate prevalenti sono presenti nelle zone interne della Piana alluvionale, che rappresentano le aree di ricarica dell'acquifero rispetto ai settori di recapito più prossimi al mare (zona Industriale ex SIR).

Relativamente alle SC SCAR1 e SCAR2, l'area di campionamento rappresenta una zona lontana e ben distinta dall'acquifero alluvionale della Piana (località Caronte, a monte dell'abitato di Lamezia Terme), caratterizzata da sorgenti di acque termali profonde. Sulla base dei dati attualmente a disposizione, non è stato possibile attribuire la presenza diffusa di ferro e manganese nella Piana a tali sorgenti naturali.

2. ANALISI SPAZIALE

Al fine di completare il quadro conoscitivo circa la distribuzione di As, Fe e Mn nell'area di interesse, sono state realizzate delle carte di distribuzione usando metodi geostatistici, in modo tale da relazionare tali parametri con i potenziali fattori di controllo naturali (assetto idrogeologico) ed antropici (centri di pericolo all'interno dell'area).

Per l'analisi spaziale sono stati considerati i valori mediani di ciascuna stazione di campionamento (SC), includendo i dati afferenti alle facies ossigenate (o ossigenate/incerte); inoltre, sono stati inclusi gli outlier individuati, poiché nelle applicazioni ambientali è importante riprodurre tutto l'insieme dei dati e non solo quelli robusti, a causa dell'importanza di eventuali hot spots (Guastaldi E, 2007).

Non sono state considerate le stazioni SCAR1 SCAR2 poiché tale area di campionamento è considerata una zona lontana e ben distinta dall'acquifero alluvionale della Piana.

Tutti i dati sono stati elaborati usando Rstudio (<https://www.rstudio.com/products/Rstudio/>) insieme con la libreria GSTAT (Pebesma, 2004) per le analisi di carattere geostatistico e QGIS (<http://www.qgis.org/>) per la gestione del dato spaziale.

Per il kriging si è proceduto alla determinazione prima del semivariogramma sperimentale e poi alla scelta del modello di variogramma teorico che meglio si adattava ai dati sperimentali.

I risultati sono sintetizzati nella Tab. 1 da cui è possibile trarre informazioni circa i modelli adottati, il range e la direzione dello stesso e soprattutto è possibile leggere una sintesi per ciascun modello dei risultati della cross-validation, eseguita con una tecnica leave-one-out.

Tenuto conto degli errori di stima, l'Universal Kriging (UK) sembra restituire i risultati migliori rispetto agli altri tipi di kriging, per cui tali modelli sono stati scelti come esempi delle mappe di stima dei valori di concentrazione di As, Fe e Mn, (per l'UK si tiene conto del "trend" dato dalla dipendenza delle variabili con le coordinate x e y).

I risultati della procedura di interpolazione (ottenuti dall'Universal Kriging) sono mostrati nelle figure 1, 2 e 3; nelle mappe delle previsioni sono rappresentate anche le linee di isoconcentrazione (isocone) con passo di 110 µg/l per l'As, 3500 µg/l per il Fe e 800 µg/l per il Mn.

La distribuzione di As, Fe e Mn sembrerebbe essere regolata dall'assetto idrogeologico dell'area. I valori più bassi sono riscontrati nelle zone interne della Piana alluvionale che rappresentano le aree di ricarica dell'acquifero (settori orientali), mentre i valori più elevati sono presenti nei settori di recapito più prossimi al mare (zona Industriale ex SIR).

Ferro e Manganese trovano maggiore diffusione in tutto il settore occidentale della mappa; diversamente la distribuzione di arsenico è circoscritta ad una porzione più limitata di acquifero, corrispondente alla zona nord-occidentale della mappa. Per l'As, un'indicazione che emerge dalla stima geostatistica è che la condizione al bordo nord-ovest della mappa dovrebbe essere indagata. L'area sud est è priva di SC, per cui le concentrazioni interpolate in questo settore potrebbero non essere rappresentative dei valori reali.

Tab. 1 - Modelli di interpolazione geostatistica dei parametri As, Fe e Mn. Le colonne indicano nell'ordine il parametro, il modello di variogramma matematico, il nugget, il range, il range maggiore, il fattore e la direzione dell'anisotropia, il partial sill (differenza tra nugget e sill). Nella seconda sezione della tabella è riportata l'analisi di cross-validation (RMSE=root of the mean squared error, ME= mean error, MSDR=Mean Squared Deviation Ratio).

Parametro	Modello	Nugget	Range (m)	Major range (m)	Fattore di anisotropia	Dir (°)	Partial sill	interpolatore	Cross-validation		
									RMSE	ME	MSDR
Arsenico	Sferico	0	1265				6370	ordinary kriging	38,16	- 6,05	0,47
	Sferico	0		1897	0,66	106	6370	ordinary kriging	36,96	- 5,45	0,55
	Sferico	0	1327				3820	universal kriging	43,54	- 6,65	0,86
	Sferico	150 (target value)	766 (target value)				4736 (target value)	ordinary cokriging (co-variabile: Mn)	40,23	- 4,85	0,63

Parametro	Modello	Nugget	Range (m)	Major range (m)	Fatt. di anis.	Dir (°)	Partial sill	interpolatore	Cross-validation		
									RMSE	ME	MSDR
Ferro	Sferico	8,07*10 ⁷	3335				5,70 *10 ⁷	ordinary kriging	11330	- 554	1,45
	Sferico	7,20*10 ⁷	3335				3,81 *10 ⁷	universal kriging	11773	- 351	1,34

Parametro	Modello	Nugget	Range (m)	Major range (m)	Fatt. di anis.	Dir (°)	Partial sill	interpolatore	Cross-validation		
									RMSE	ME	MSDR
Manganese	Sferico	5,76*10 ⁶		1370	0,51	133	4,58 *10 ⁵	ordinary kriging	2861	- 7,58	1,25
	Sferico	6,12*10 ⁶	3336				1,38*10 ⁶	universal kriging	3260	- 5,68	1,29

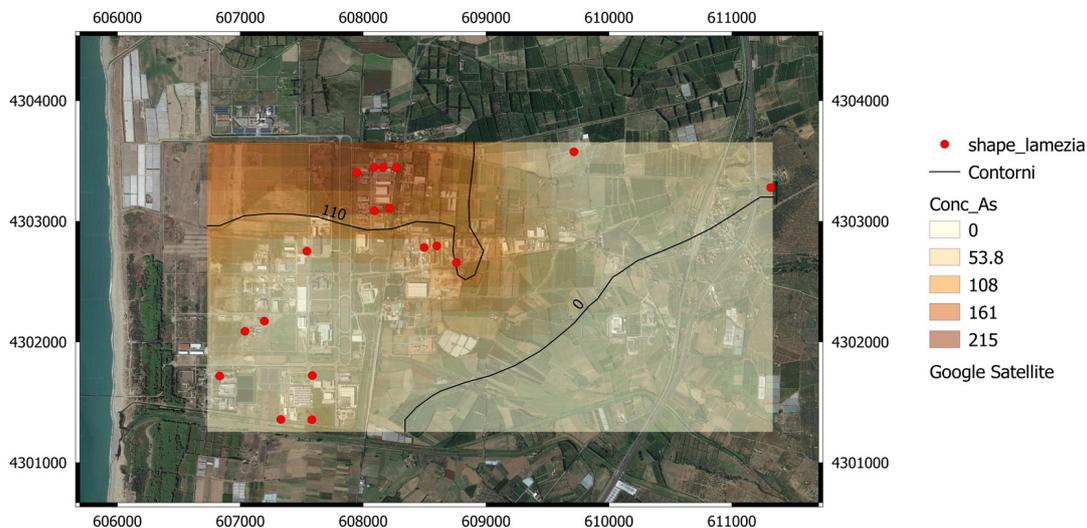


Fig. 1 - Stima dei valori di concentrazione di As (u.m. µg/l), ottenuta tramite Universal Kriging.

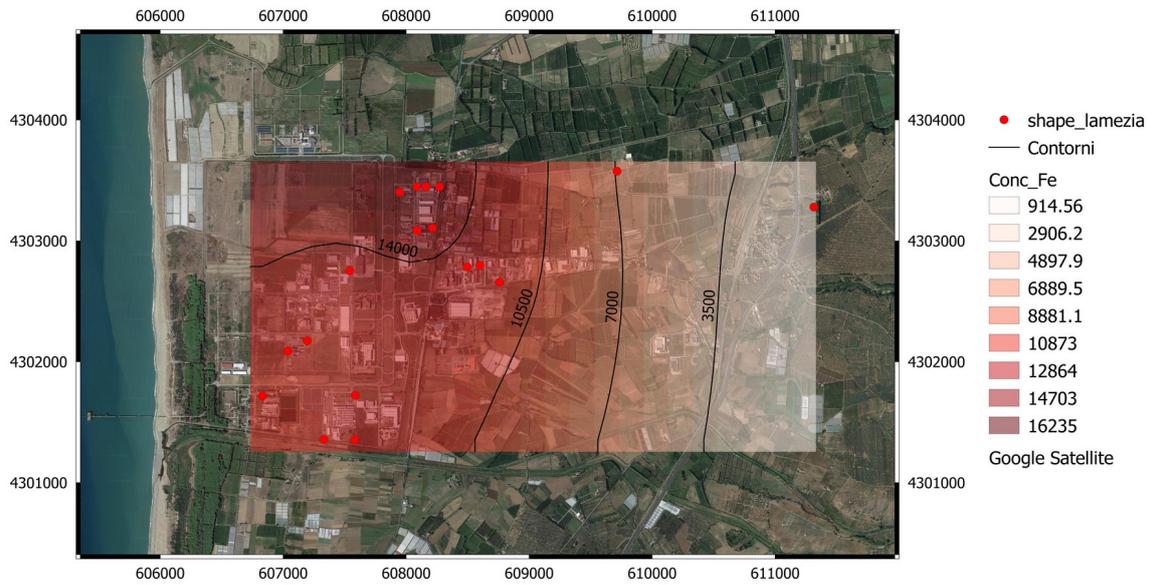


Fig. 2 - Stima dei valori di concentrazione di Fe (u.m. $\mu\text{g/l}$), ottenuta tramite Universal Kriging.

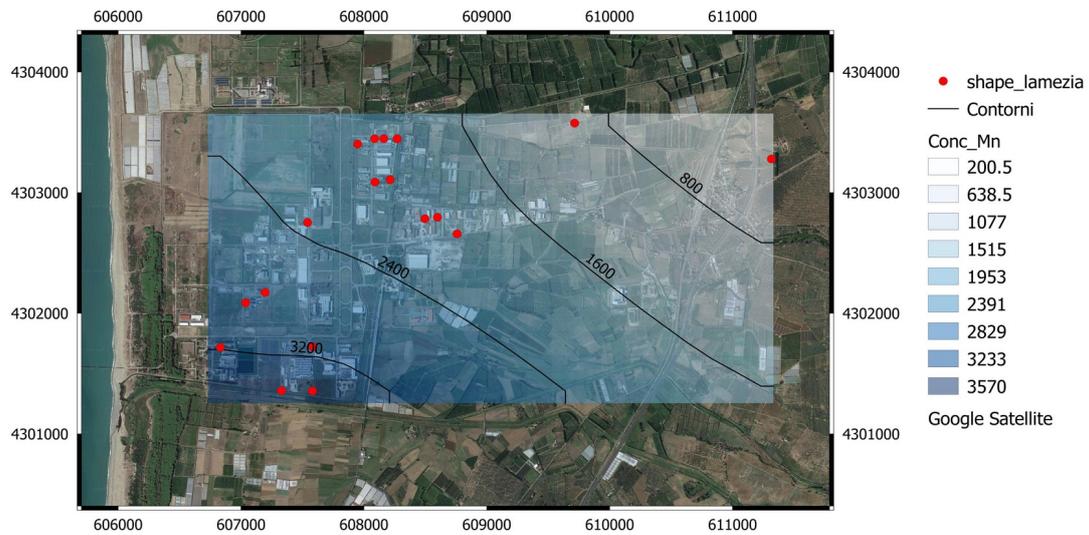


Fig. 3 - Stima dei valori di concentrazione di Mn (u.m. $\mu\text{g/l}$), ottenuta tramite Universal Kriging.

3. ANALISI DEI DATI

L'analisi qualitativa e spaziale dei dati suggerisce la prevalenza delle condizioni riducenti per l'acquifero presente nel sottosuolo della zona industriale ex SIR. Per questo motivo, in linea alle raccomandazione del protocollo BRIDGE, è stato considerato di particolare interesse distinguere ed elaborare i dati afferenti a tale facies, escludendo dall'analisi le Stazioni di Campionamento ritenute di campo ossigenato (o facies ossigenata/incerta). In ogni caso, l'analisi dei VF è stata effettuata sia sulla distribuzioni dei dati indifferenziati che su quelli separati per condizioni redox.

La stima del VF è stata condotta secondo i criteri stabiliti dal Manuale SNPA n. 18/2018, tenendo conto dei risultati dei due possibili approcci caso B e D, individuati in funzione della consistenza del dataset:

- **caso (B):** per ognuna delle N SC il valore rappresentativo è dato dalla mediana; Il VFN del dataset è dato dal valore massimo degli N valori rappresentativi di ciascuna SC, nel caso che gli N valori mostrino una distribuzione normale ovvero dal 95p degli N valori rappresentativi delle SC, nel caso che gli N valori mostrino una distribuzione non normale (parametrica o non parametrica);
- **caso (D):** VFN provvisorio definito dal 90 percentile dell'insieme delle osservazioni disponibili Otot derivate dal monitoraggio delle N SC che costituiscono il dataset (cioè includendo le dimensioni temporale e spaziale e previa valutazione degli outlier).

In relazione al trattamento dei valori inferiori al limite di rilevabilità (DL), nel set di dati tali valori sono stati sostituiti con il DL stesso.

Per ciò che riguarda l'individuazione degli outlier si è fatto ricorso a:

- il test di Rosner (n° oss. ≥ 25) ed il test Dixon (n° oss. < 25) utilizzando il software ProUCL;
- rappresentazione di diagrammi tipo Box-plot e QQ-plot;

Il trattamento degli outlier è stato effettuato sia sul dataset completo che direttamente sui valori della mediana delle diverse stazioni.

Per quanto attiene la gestione degli outlier, si ritiene utile evidenziare uno dei criteri principali stabiliti dal manuale SNPA, in base al quale *“In linea di principio, qualora non esistano ragioni oggettive per escludere i potenziali outlier dal trattamento per la determinazione dei VF, essi non devono essere rimossi dal dataset (OSWER 9285.6-10, EPA 2002), tanto più se i dati sono stati validati dall'ente di controllo”*.

Determinazione del tipo di distribuzione: il tipo di distribuzione dei dati normale (N), log-normale (LN), gamma (G) o non parametrica (NP) è stata verificata attraverso il software ProUCL. In particolare il software PRO UCL verifica la distribuzione normale e log-normale attraverso i test di Shapiro Wilk e Lilliefors e la distribuzione gamma attraverso i test di Anderson-Darling e Kolmogrov-Smirnoff.

Si è provveduto, inoltre, allo studio delle distribuzioni mediante l'utilizzo di metodi grafici (QQ plot e istogrammi di frequenza).

DATASET COSTITUITO DAI VALORI DELLE SINGOLE OSSERVAZIONI PER CIASCUNA SC (CASO D)

Arsenico: il campione costituito dalle osservazioni totali disponibili O_{tot} (sia indifferenziato che separato per stato redox) non è risultato assimilabile ad alcuna delle distribuzioni parametriche (G.O.F. Statistics livello di significatività 0,01 - ProUCL). I test e la rappresentazione box-plot eseguite sul dataset non restituiscono alcun outlier (fig. 4).

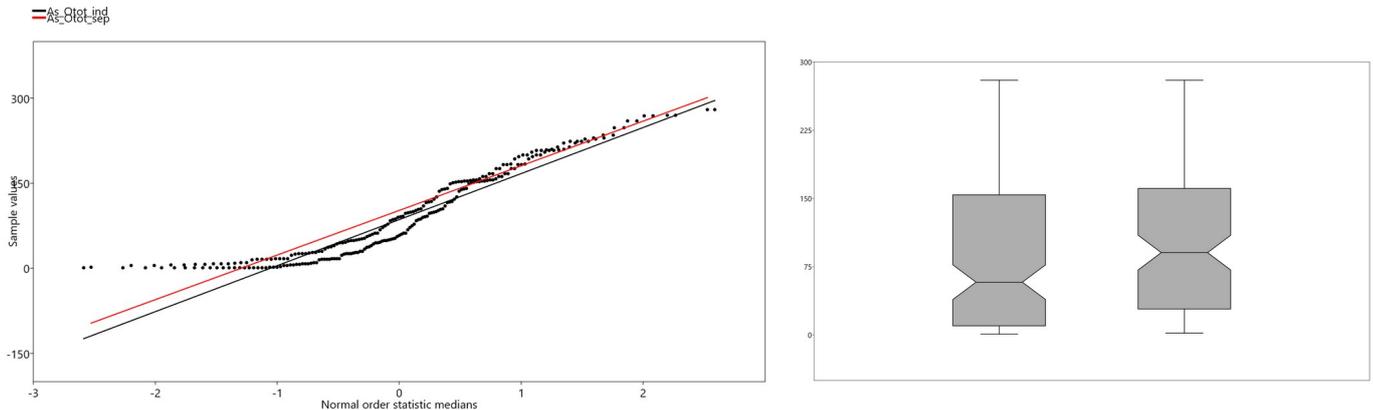


Fig. 4 - Osservazioni totali disponibili O_{tot} di **As** – QQ-plot: best fit line in rosso dataset osservazioni separate per stato redox (facie ridotta); best fit line in nero dataset osservazioni indifferenziate. Box plot: dataset indifferenziato (a sinistra) e separato (a destra) (elaborazione PAST).

Ferro: i dati campionari del ferro O_{tot} (sia indifferenziati che separati per stato redox) non sono risultati significativamente assimilabile ad alcuna delle distribuzioni parametriche (G.O.F. Statistics livello di significatività 0,01 - ProUCL). In base al test di Rosner eseguito sul dataset, si sceglie di individuare e rimuovere n. 1 outlier (concentrazione 62260 $\mu\text{g/l}$) (fig. 5).

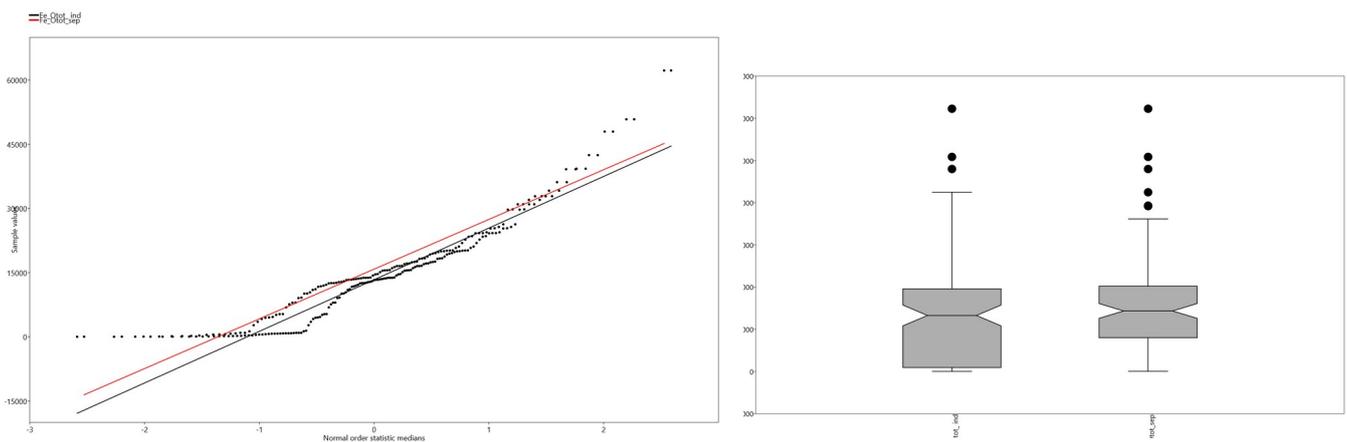


Fig. 5 - Osservazioni totali disponibili O_{tot} di **Fe** – QQ-plot: best fit line in rosso dataset osservazioni separate per stato redox (facie ridotta); best fit line in nero dataset osservazioni indifferenziate. Box plot: dataset indifferenziato (a sinistra) e separato (a destra) (elaborazione PAST).

Manganese: i dati campionari del Manganese Otot indifferenziati e separati per stato redox non sono risultati significativamente assimilabile a distribuzioni parametriche (fatta eccezione per il test Gamma del dataset indiff. dove *Test Statistic* risulta di poco inferiore al *Critical Value*) (G.O.F. Statistics livello di significatività 0,01 - ProUCL). In base al test ed alle rappresentazioni box-plot e QQ-plot, tenuto conto dei criteri stabiliti dal Manuale SNPA, si sceglie di individuare e rimuovere, quale outlier, il solo valore di 16520 $\mu\text{g/l}$ (fig. 6).

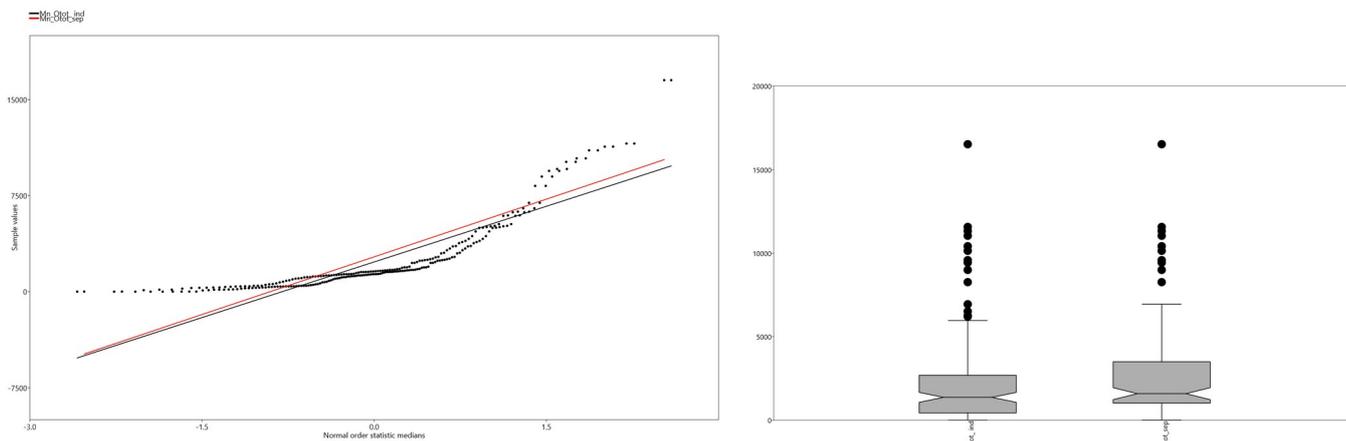


Fig. 6 - Osservazioni totali disponibili O_{tot} di **Mn** - QQ-plot: best fit line in rosso dataset osservazioni separate per stato redox (facies ridotta); best fit line in nero dataset osservazioni indifferenziate. Box plot: dataset indifferenziato (a sinistra) e separato (a destra) (elaborazione PAST).

DATASET COSTITUITO DAI VALORI MEDIANI PER CIASCUNA SC SEPARATI PER STATO REDOX “FACIES RIDOTTA” (CASO B)

Arsenico: i valori mediani di arsenico (separati secondo lo stato redox – facies ridotta), seguono approssimativamente una distribuzione normale (Test Lilliefors, livello di significatività 0,01 - ProUCL); il test di Dixon non restituisce outlier (fig. 7).

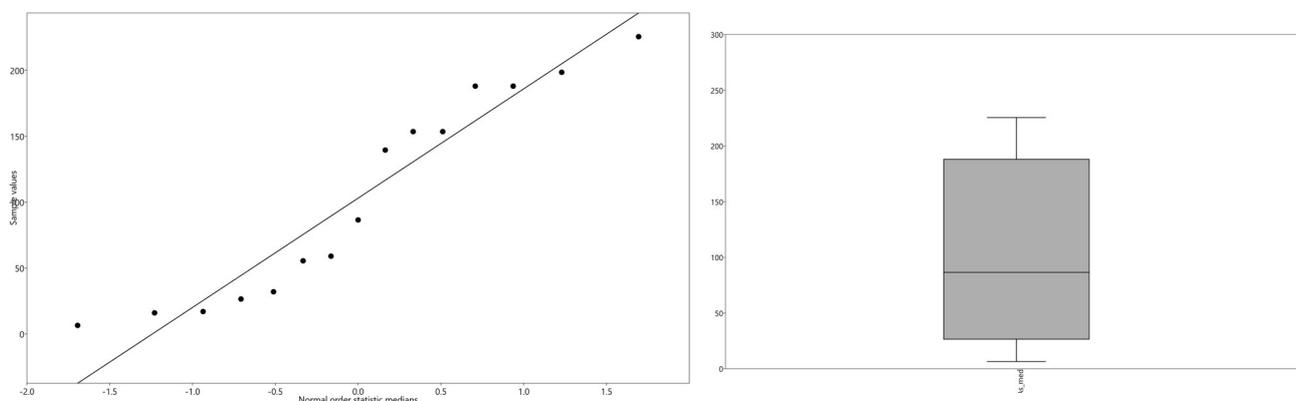


Fig. 7 - Datasets dei valori mediani di **As** per le N SC, separate per stato redox “facies ridotta” (box-plot e QQ-plot - elaborazione PAST).

Ferro: il dataset mostra una distribuzione assimilabile alla normale (Test Lilliefors, livello di significatività 0,01 - ProUCL); il test di Dixon non restituisce outlier (fig. 8).

Manganese: il dataset sembra seguire una distribuzione parametrica (gamma e lognormale) (G.O.F. Statistics livello di significatività 0,01 - ProUCL); il test di Dixon e le rappresentazioni box-plot e QQ-plot individuano n. 1 outlier (concentrazione 10727,5 $\mu\text{g/l}$) (fig. 8).

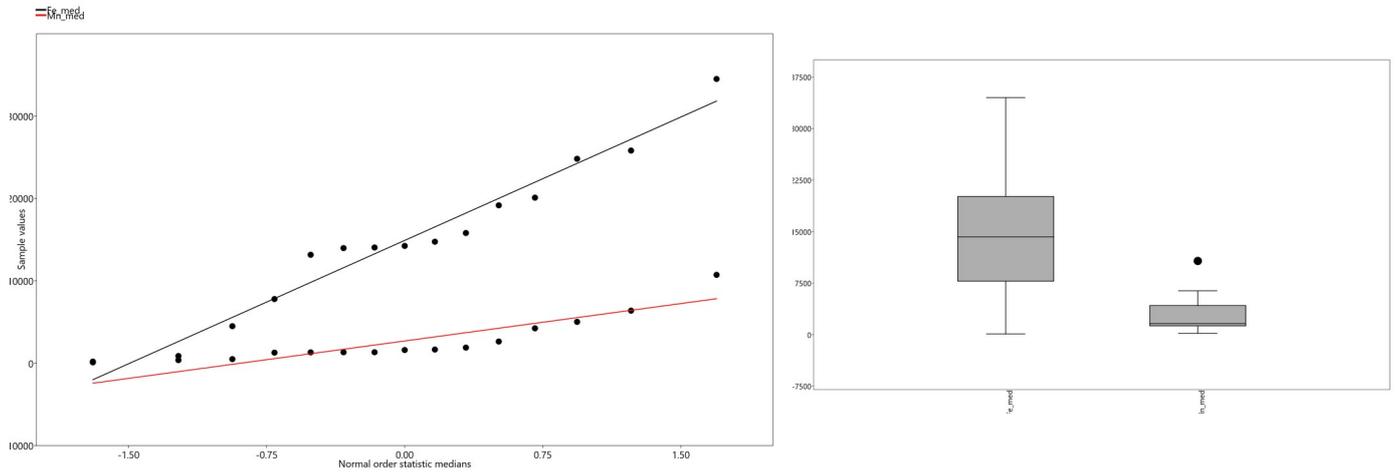


Fig. 8 - Datasets dei valori medi di **Fe** e **Mn** per le N SC, separate per stato redox "facies ridotta". QQ-plot: best fit line in rosso dataset Mn, best fit line in nero dataset Fe. Box plot: dataset di Fe (a sinistra) e Mn (a destra) (elaborazione PAST).

4. VALORI RAPPRESENTATIVI DEL FONDO

Nella tabella seguente (Tab. 2) sono riportati per ogni elemento (As, Fe, Mg) i principali indicatori statistici che concorrono alla determinazione dei valori di fondo (il valore massimo, il 95 esimo percentile del campione statistico ed il parametro 95UTL95 riferiti alla popolazione “parente” del campione) sia per il set costituito dalle osservazioni totali derivate dal monitoraggio delle N Stazioni di Campionamento SC indifferenziati e separati in base allo stato redox (Caso D) sia per il set costituito dai valori mediani per ognuna delle N SC della facies ridotta (Caso B). Gli indicatori statistici sono stati determinati, tra l’altro, al netto dei potenziali outlier individuati.

Tab. 2 - Valori rappresentativi del fondo. Tipo di popolazione: normale (N), log-normale (LN), gamma (G) o non parametrica (NP); n. 1 autlier: dataset depurato degli eventuali outliers; u. m. = $\mu\text{g/l}$

Arsenico		Distrib.	Num. Oss.	max	90%ile	95%ile	95%UTL with 95% Coverage	Valore di fondo proposto	
Caso B (set costituito dal valore mediano per le N SC – dataset separato per stato redox (facies ridotta))		N	15	225,5	194,3	206,6	302,6	210	
	No autlier	-	-	-	-	-	-		
Caso D (set costituito dalle osservazioni totali O_{tot} derivate dalle N SC - indifferenziati e separati per stato redox)	Indiff.	NP	143	280	208	227,6	248		
		No autlier	-	-	-	-	-		
	Facies ridotta	NP	120	280	210,4	230,3	260		
		No autlier	-	-	-	-	-		
Ferro		Distrib.	Num. Oss.	max	90%ile	95%ile	95%UTL with 95% Coverage		Valore di fondo proposto
Caso B (set costituito dal valore mediano per le N SC – dataset separato per stato redox (facies ridotta))		N	15	34505	25417	28422	38937		30.000
	No autlier	-	-	-	-	-	-		
Caso D (set costituito dalle osservazioni totali O_{tot} derivate dalle N SC - indifferenziati e separati per stato redox)	Indiff.	NP	143	62260	29036	34040	39290		
		n. 1 autlier (62260)	NP	142	50850	26238	32870	39180	
	Facies ridotta	NP	120	62260	30981	36302	42470		
		n. 1 autlier (62260)	N (a 1%)	119	50850	30036	34368	35727 (N)	

Manganese		Distrib.	Num. Oss.	max	90%ile	95%ile	95%UTL with 95% Coverage	Valore di fondo proposto
Caso B (set costituito dal valore mediano per le N SC – dataset separato per stato redox (facies ridotta))		Param. (G e LN)	15	10728	5840	7687	13474 (G)	6.200
	n. 1 outlier (10727,5)	Param. (N, G, LN)	14	6384	4788	5500	6926(N)	
Caso D (set costituito dalle osservazioni totali O_{tot} derivate dalle N SC - indifferenziati e separati per stato redox)	Indiff.	G	143	16520	5954	9391	8789 (G)	
		n. 1 outlier (16520)	G	142	11570	5861	8958	
	Facies ridotta	NP	120	16520	6278	9610	11040	
		n. 1 outlier (16520)	NP	119	11570	6214	9450	

METODI GRAFICI

Ulteriori considerazioni in merito ai VF sono deducibili dall'analisi delle distribuzioni di frequenza cumulata; l'assunto di base è che tali rappresentazioni dei dati evidenzino delle discontinuità, dei "gap" o delle "forme" ognuna delle quali può essere considerata rappresentativa di un dato "dominio". La stima dei FV con metodi grafici è suggerita dal Manuale SNPA nei casi in cui la distribuzione non è riconducibile ad una distribuzione normale.

Dall'analisi delle distribuzioni di frequenza cumulata dei valori mediani delle N SC (facies ridotta) si rileva quanto segue:

- *Arsenico*: la distribuzione di frequenza presenta una decisa separazione della pendenza intorno ai 150 $\mu\text{g/l}$ (fig. 9).
- *Ferro*: si rileva la presenza di una significativa discontinuità a circa 15.000 $\mu\text{g/l}$ (fig. 10).
- *Manganese*: si individua una principale variazione di pendenza in corrispondenza di 2.500 $\mu\text{g/l}$ (fig. 11).

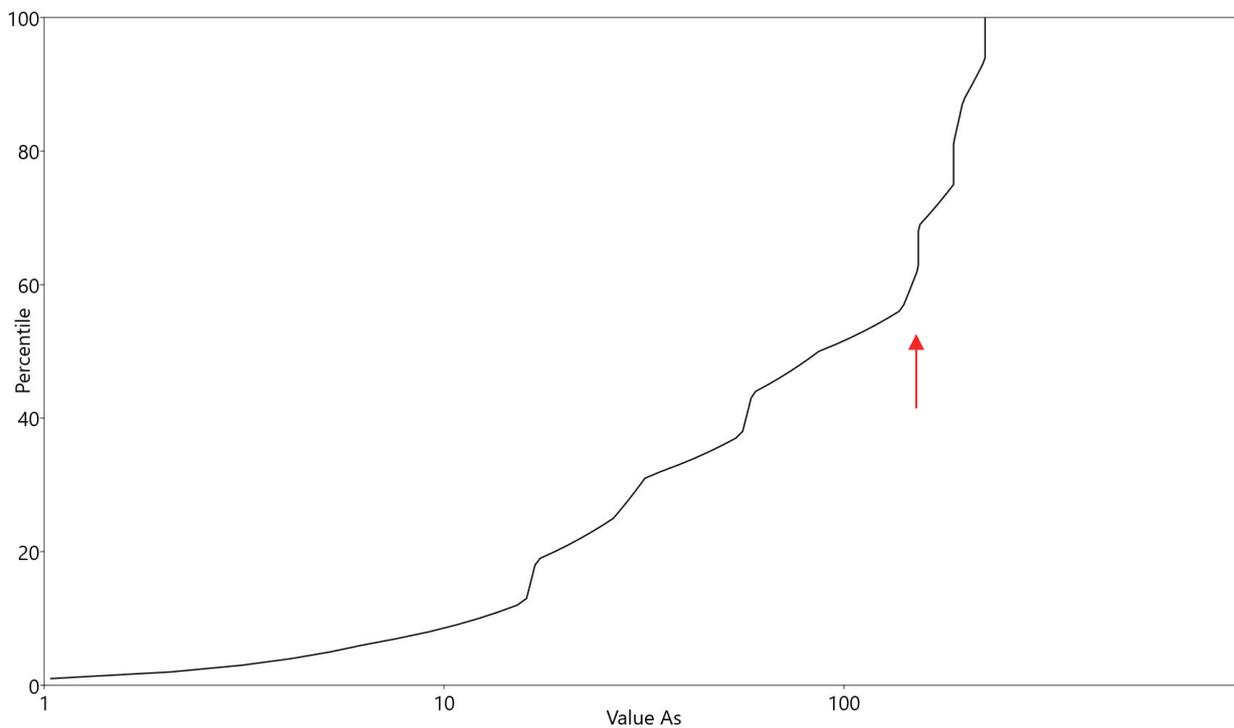


Fig. 9 - Curva di frequenza cumulata in scala logaritmica del set costituito dai valori mediani di As (facies ridotta). La % Cumulata per l'*i*-esimo dato di *N* dati è calcolato come $100 \cdot i / (N+1)$ (PAST). Con la freccia è indicato il punto di discontinuità.

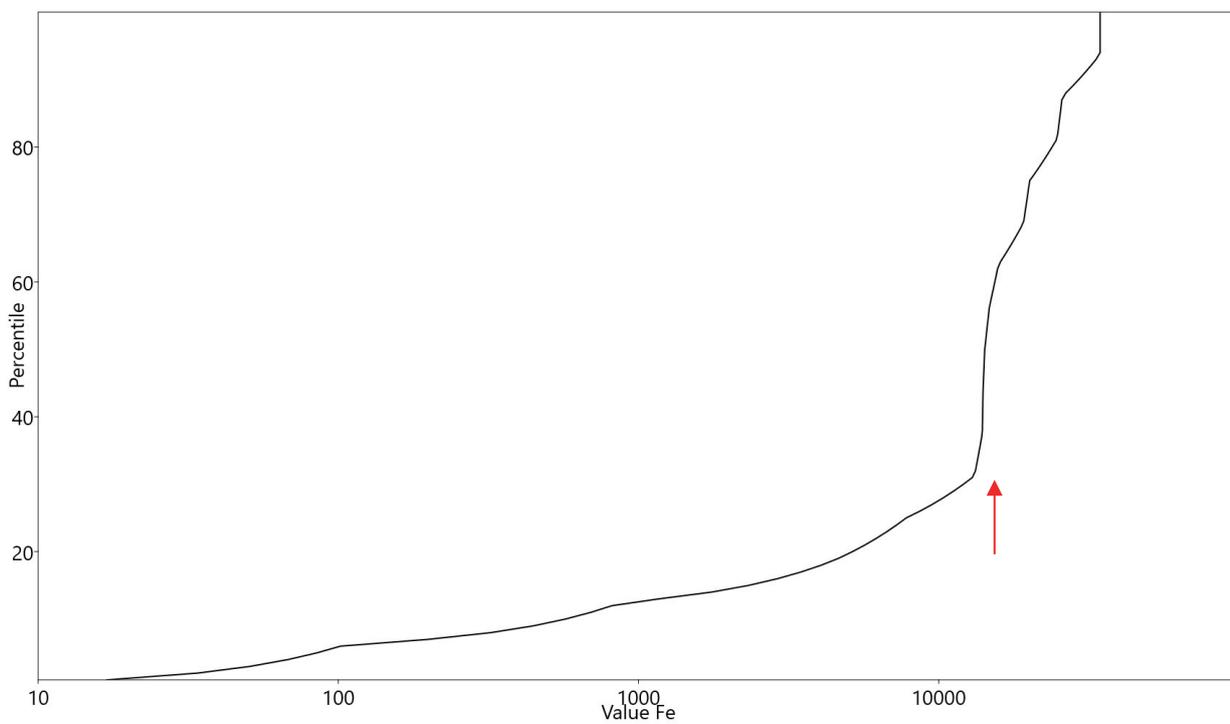


Fig. 10 - Curva di frequenza cumulata in scala logaritmica del set costituito dai valori mediani di Fe (facies ridotta).

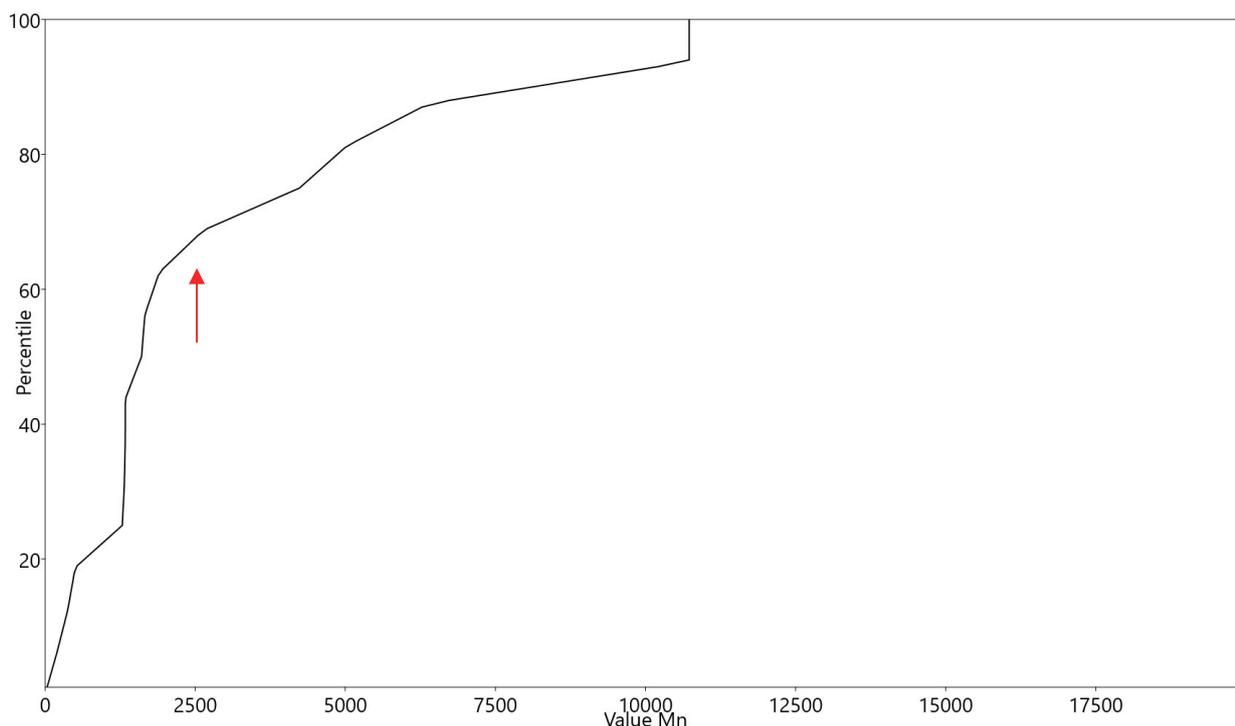


Fig. 11 - Curva di frequenza cumulata del set costituito dai valori mediani di Mn (separati per condizioni redox).

SEPARAZIONI DELLE COMPONENTI

Il metodo della separazione delle componenti è stato sviluppato nell'ambito del progetto LAWA (Working Group of the Federal States on Water Problems) finanziato dal Ministero dell'Ambiente Tedesco ed inizialmente applicato ad unità idrogeologiche della Germania (LAWA Project – Kunkel et al., 2002 – 2004). La metodologia si basa sull'idea che la concentrazione di una specie chimica presente nelle acque sotterranee sia dovuta alla combinazione di componenti di origine naturale ed antropica (laddove quest'ultima esista). Il metodo si propone di separare il contributo naturale da quello antropogenico attraverso una analisi statistica del campione delle concentrazioni rilevate. Secondo l'approccio viene ricostruita la distribuzione di frequenza dei valori di concentrazione successivamente interpretati mediante una miscela di distribuzioni di frequenza:

$$f_{oss}(c) = f_{nat}(c) + f_{inf}(c)$$

dove c indica la concentrazione della specie in esame (valori mediani del data set separato per condizione redox), $f_{oss}(c)$ sono le frequenze osservate e $f_{nat}(c)$ e $f_{inf}(c)$ sono le distribuzioni di frequenza associate rispettivamente alla componente naturale ed antropica.

La funzione di distribuzione che meglio si adatta alle concentrazioni naturali è rappresentata da una distribuzione Log-Normale mentre quella che descrive le concentrazioni antropiche è la distribuzione Normale. I parametri di tali distribuzioni vengono calibrati imponendo un opportuno criterio di ottimizzazione. Individuato il valore dei parametri che fornisce il miglior adattamento, secondo il criterio di ottimizzazione scelto, il valore di concentrazione corrispondente al fondo naturale è ottenuto considerando il 90° percentile della componente Log-Normale che rappresenta il solo effetto naturale, depurato dal fattore antropogenico. Nelle seguenti figure 12, 13 e 14 si riportano le stime dei VF secondo il metodo delle separazioni delle componenti, per i data set costituiti dai valori mediani per le N SC (facies ridotta).

Si evidenzia che il modello è stato implementato con l'ausilio del programma libero **Calc** della suite LibreOffice, per cui la procedura di calibrazione è stata effettuata in maniera iterativa per successivi tentativi, fino al miglior adattamento tra la distribuzione f_{som} ed i valori di frequenza osservati f_{oss} .

$$f_{oss}(c) = k \cdot \left\{ \frac{A}{\sigma_{nat} \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2\sigma_{nat}^2}(\ln c - \ln \mu_{nat})^2} + \frac{(1-A)}{\sigma_{inf} \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2\sigma_{inf}^2}(c - \mu_{inf})^2} \right\}$$

Arsenico	f_{nat}	f_{inf}
μ ($\mu\text{g/l}$)	3,2	110
σ ($\mu\text{g/l}$)	0,8	55
A = 0,35		

Ferro	f_{nat}	f_{inf}
μ ($\mu\text{g/l}$)	8	18.000
σ ($\mu\text{g/l}$)	1,8	11.000
A = 0,3		

Manganese	f_{nat}	f_{inf}
μ ($\mu\text{g/l}$)	7,3	4.200
σ ($\mu\text{g/l}$)	0,4	1.500
A = 0,6		

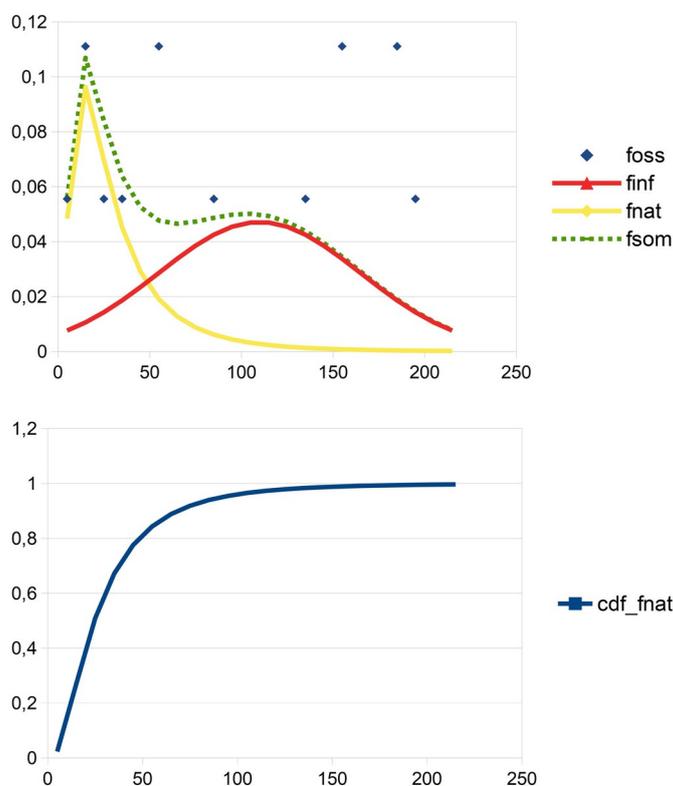


Fig. 12 - Arsenico - frequenze osservate (f_{oss}) e distribuzioni valutate secondo la metodologia di Separazione delle Componenti . Il 90° percentile della distribuzione f_{nat} è risultato pari a circa 70 $\mu\text{g/l}$.

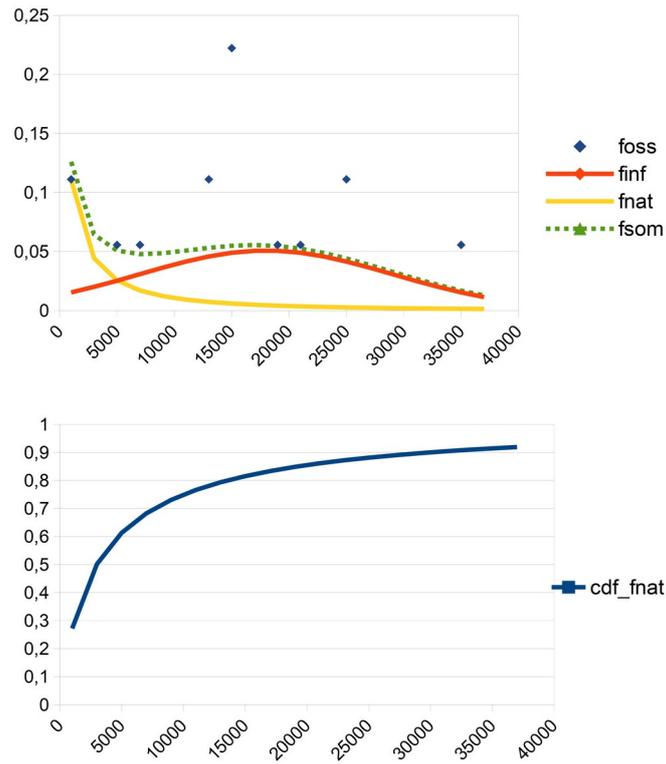


Fig. 13 - ferro - frequenze osservate (foss) e distribuzioni valutate secondo la metodologia di Separazione delle Componenti . Il 90°percentile della distribuzione fnat è risultato pari a circa 30.000 $\mu\text{g/l}$.

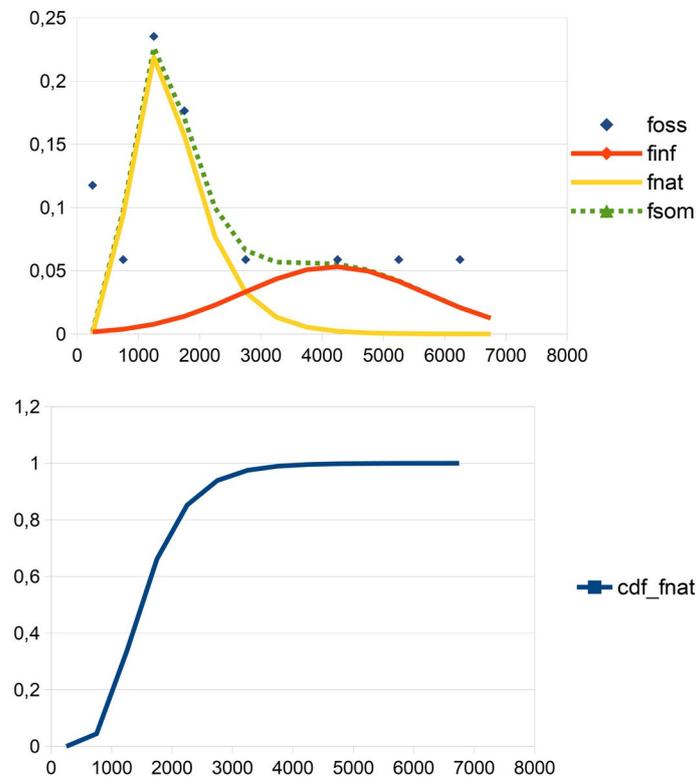


Fig. 14 - Manganese - frequenze osservate (foss) e distribuzioni valutate secondo la metodologia di Separazione delle Componenti . Il 90°percentile della distribuzione fnat è risultato pari a circa 2.500 $\mu\text{g/l}$.

5. DISCUSSIONE DEI RISULTATI E CONCLUSIONI

I descrittori statistici del Fondo determinati secondo l'approccio del Manuale SNPA sono stati raffrontati con i valori di fondo individuati con metodi grafici (gap e variazioni di pendenza della curva di frequenza cumulata) e con il metodo statistico della separazione delle componenti (Tab. 3).

Tab. 3 - stime dei valori di fondo in funzione del metodo utilizzato

Sostanze	Manuale SNPA		Metodo grafico	Separazioni delle componenti	Range VF
	Caso B	Caso D			
Arsenico (µg/l)	225,5	210,4	≈ 150	≈ 70	≈ 70 - 210
Ferro (µg/l)	34.505	30.036	≈ 15.000	≈ 30.000	≈ 15.000 – 30.000
Manganese (µg/l)	6384	6214	≈ 2500	≈ 2.500	≈ 2.500 - 6200

In funzione del metodo utilizzato si rileva che i valori delle concentrazioni rappresentative del fondo coprono un range abbastanza elevato.

I valori di concentrazione di Fe, Mn e As notevolmente elevati rispetto alle CSC (DLgs 152/06) possono essere giustificate dalla presenza di facies ridotte naturali. Tuttavia, la presenza in falda di tali specie chimiche potrebbe derivare, oltre che da condizioni naturali, anche dall'esistenza di locali perturbazioni delle condizioni redox dell'acquifero indotte da contaminazioni di varia natura (si sottolinea che Fe e Mn non sono da considerarsi in genere contaminanti diretti, bensì derivanti per lo più da una forma di contaminazione indiretta causata da un mutamento delle condizioni chimico fisiche, di potenziale redox e di pH; diversamente la diffusione di arsenico è comunque piuttosto rara ed eventuali anomalie sono da ricondurre a fonti ben definite e circoscritte).

Sulla base delle analisi Arpacal utilizzate per il presente studio, non sono stati rilevati in falda contaminanti di origine organica (Organoalogenati, Prodotti Fitosanitari, ecc) che con la loro degradazione possano portare al consumo di ossigeno ed a un mutamento delle condizioni redox e di pH; inoltre, non sono state rilevate elevate concentrazioni naturali di As - né di Fe, Mn e As nell'eleuato - in 9 campioni di terreno appositamente prelevati nell'area di studio (analisi Arpacal ns. prot. n. 3909 del 29/01/2018).

Al momento, dalle informazioni disponibili da parte dell'Agenzia, non sono riconosciute sorgenti antropiche puntuali che individuano soggetti responsabili della contaminazione (in questo caso la gestione della contaminazione, nel rispetto del principio di "chi inquina paga", sarebbe stata a carico dei soggetti ritenuti responsabili ai sensi dell'art. 242 e seguenti del TUA).

I risultati dello studio hanno evidenziato sicuramente l'importanza della separazione per condizioni redox e l'utilità di una più approfondita conoscenza delle facies litologiche che ospitano l'acquifero.

In conclusione, nelle more di un aggiornamento del Modello Concettuale che potrà ulteriormente affinare le conoscenze sul sistema in esame - tenuto conto dello “STUDIO DEI VALORI ANOMALI DI CONCENTRAZIONE DEGLI INQUINANTI RISCONTRATI NELLE ACQUE DI FALDA DELLA ZONA INDUSTRIALE DI LAMEZIA TERME prot. Arpacal n. 26085 del 29/05/2019, in base al quale è ritenuta congruente la presenza dei valori anomali di Arsenico, Ferro e Manganese con le caratteristiche idrogeologiche ed idrogeochimiche naturali del corpo idrico analizzato - si propongono i seguenti **Valori di Fondo Provvisori**, stimati su base statistica (Tab. 4):

Tab. 4 - VF proposti (limite superiore del range delle stime)

Sostanze	Limite superiore del Range VF
Arsenico (µg/l)	210
Ferro (µg/l)	30.000
Manganese (µg/l)	6.200

Tali valori di concentrazioni costituiscono il limite superiore del *range* di valori definiti statisticamente dai dati campionari e possono essere sostenuti, nell’attuale fase di conoscenza del Modello Concettuale del sito, dalle risultanze del sopra richiamato “STUDIO DEI VALORI ANOMALI”, il quale evidenzia come in quest’area sia stata riscontrata la presenza di significativi banchi di torba nonché l’esistenza di condizioni riducenti determinate verosimilmente dalla decomposizione della stessa sostanza organica (torba).

I valori del limite superiore delle range VF rappresentano le stime calcolate secondo i metodi indicati dal Manuale SNPA (**Caso B e Caso D**). In particolare, i valori ottenuti dai due metodi **Caso B e Caso D** discostano poco fra loro.

6. LIMITI DELLO STUDIO E GESTIONE DEI RISULTATI

Sulla base di tutte valutazioni effettuate e degli elementi raccolti, i valori anomali di Arsenico, Ferro e Manganese e Ammoniacca riscontrati sono apparsi congruenti con le caratteristiche idrogeochimiche naturali dell’acquifero studiato.

Studi internazionali (McArthur et alii, 2001, 2004; Rowland et alii, 2006) e nazionali (Francani et alii, 1994; Zavatti et alii, 1995) hanno evidenziato l’importanza delle torbe nei meccanismi di rilascio di arsenico, ferro, manganese ed ammoniacca nelle acque sotterranee.

Dall'altra parte, dato il particolare contesto in esame di tipo prevalentemente industriale, si deve considerare l'opportunità di approfondire il quadro conoscitivo del sistema in questione. La presenza diffusa nell’acquifero superficiale dell’area ex SIR delle specie chimiche As, Fe, Mn e Ione Ammonio potrebbe derivare, infatti, dalla sommatoria di processi naturali (ambienti riducenti) e di quelli antropici legati a sorgenti diffuse, ossia sorgenti antropiche per le quali non sia possibile discriminare il contributo delle singole fonti alla contaminazione riscontrata (esse includono sorgenti mobili es. traffico veicolare, sorgenti arealmente diffuse sul territorio es. attività agricola, sorgenti plurime anche puntuali es. centri urbani, emissioni di poli industriali).

La distinzione tra componente naturali ed antropiche diffuse non è sempre facile o possibile e si basa principalmente sul MC del sito.

Lo stesso “ STUDIO DEI VALORI ANOMALI” (prot. Arpacal n. 26085 del 29/05/2019) conclude che:
“.....Invece la valutazione dei parametri Azoto Ammoniacale, Nitrati, Nitriti, Cloruri e Solfati non ha dato risultati univoci sulla loro origine. Poiché, comunemente, i composti azotati possono derivare dalla degradazione di sostanze organiche ascrivibili alle deiezioni animali ed alle urine, tuttavia, questi composti, possono esser determinati anche dalla decomposizione di sostanza organica vegetale (torba) presente nell’area di studio.....Pertanto si rimanda a futuri studi di approfondimento, supportati anche da analisi microbiologiche, per la definizione dell’origine di questi analiti”

Fatti salvi eventuali riconoscimenti di sorgenti puntuali, si evidenzia, quindi, l’opportunità di approfondire il quadro conoscitivo del sito, elaborando un robusto modello concettuale che possa attribuire la presenza dei valori anomali di Arsenico, Ferro, Manganese ed Ammoniaca alla sola componente naturale, ovvero alla combinazione di processi naturali (ambienti riducenti) ed antropici (legati magari a sorgenti diffuse).

Bibliografia essenziale

- ARPACAL (2017 - 2018 - 2019), Laboratorio Chimico del Dipartimento Provinciale Arpacal di Catanzaro - Rapporti di prova analitici.
- ARPAT (20014) - Definizione dei Valori di Fondo per alcuni parametri nelle Acque Sotterranee dei Siti in Bonifica della Pianura di Scarlino, Grosseto (2003 – 2012).
- BRIDGE Background cRiteria for the IDentification of Groundwater thrEsholds (2006): “Final Proposal for a methodology to set up groundwater threshold value in Europe”.
- Cuiuli E., Costabile A. Reillo O., Migliorino C., 2019. STUDIO DEI VALORI ANOMALI DI CONCENTRAZIONE DEGLI INQUINANTI RISCONTRATI NELLE ACQUE DI FALDA DELLA ZONA INDUSTRIALE DI LAMEZIA TERME, redatto e presentato nell’ambito della consegna lavori fine attività Convenzione 689/2017 - nota Arpacal prot. n. 26085 del 29/05/2019.
- DLgs 152/06 e s.m.i.
- DM 05/02/98 e s.m.i.
- Francani V., Beretta G. P., Bareggi A., Nobile A., Cremonini Bianchi M., Cattaneo F., 1994. Aspetti idrogeologici del problema della presenza di azoto ammoniacale nelle acque sotterranee della provincia di Cremona. Pitagora Editrice, Bologna.
- Guastaldi E, 2007. Geostatistica ambientale. Dispense Centro di GeoTecnologie Università degli Studi di Siena.
- Hammer, Ø., Harper, D.A.T., Ryan, P.D. 2001. PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis. Palaeontologia Electronica 4(1): 9pp. http://palaeo-electronica.org/2001_1/past/issue1_01.htm.
- ISPRA (2009) - Protocollo per la Definizione dei Valori di Fondo per le Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee.
- LAWA project – Working Group of the Federal States on Water Problems (2002 – 2004). R. Kunkel, H.-J. Voigt, F. Wendland, S. Hannappel, Die natürliche, ubiquitär überprägte Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland.
- McArthur J. M., Ravenscroft P., Safiulla S., Thirlwall M. F., 2001. Arsenic in groundwater: Testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh. Water Resources Research 37 (1), 109-117.
- McArthur J. M., Banerjee D. M., HudsonEdwards K. A., Mishra R., Purohit R., Ravenscroft P., Cronin A., Howarth R. J., Chatterjee A., Talukder T., Lowry D., Houghton S., Chadha D. K., 2004. Natural organic matter in Rotiroti M., Bonomi T., Fumagalli L., Azzoni A., Pisoni B., Demicheli G. / EngHydroEnv Geology 15 (2012) 117-128 sedimentary basins and its relation to arsenic in anoxic ground water: the example of West Bengal and its worldwide implications. Applied Geochemistry 19, 1255-1293.
- Menichetti S. (2012) - Esperienze della Toscana sui valori di fondo naturale - Ecoscienza Numero 6, Anno 2012.
- PROVINCIA DI MILANO (2003): “Linee guida per la determinazione dei valori di fondo naturale nell’ambito della bonifica dei siti contaminati”.
- Regione Emilia-Romagna, 2015a. Delibera di Giunta n. 1781, “Aggiornamento del quadro conoscitivo di riferimento (carichi inquinanti, bilanci idrici e stato delle acque) ai fini del riesame dei Piani di Gestione Distrettuali 2015-2021”; All. 3 - Concentrazioni anomale di sostanze pericolose per discriminare la componente naturale da quella antropica nei corpi idrici sotterranei di pianura. A cura di Marcaccio M., Guadagnini A., Molinari A., Guadagnini L.
- Rotiroti M., Bonomi T., Fumagalli L., Azzoni A., Pisoni B., Demicheli G. (2012a). Approccio metodologico nell’analisi di fenomeni di contaminazione da Arsenico, Ferro e Manganese nelle falde superficiali, il caso del territorio di Cremona “A method to analyse arsenic, iron and manganese groundwater contamination, the Cremona area case”. Engineering Hydro Environmental Geology 15: 117-128.
- Rowland H. A. L., Polya D. A., Lloyd J. R., Pancost R. D., 2006. Characterisation of organic matter in a shallow, reducing, arsenicrich aquifer, West Bengal. Organic Geochemistry 37, 1101-1114.
- SNPA (2018) - Linea guida per la determinazione dei valori di fondo per i suoli e per le acque sotterranee n. 08/2018.
- US EPA 2013: ProUCL Version 5.0.00 technical Guide. Statistical Software for Environmental Applications for Data Sets with and without Nondetect Observations.
- Zavatti A., Atramini D., Bonazzi A., Boraldi V., Malagò R., Martinelli G., Naldi S., Patrizi G., Pezzera G., Vandini W., Venturini L., Zuppi G. M., 1995. La presenza di Arsenico nelle acque sotterranee della Pianura Padana: evidenze ambientali e ipotesi geochimiche. Quaderni di Geologia Applicata, suppl. n. 2, 301- 325.
- QGIS (<http://www.qgis.org/>).
- R (<https://cran.r-project.org>), Rstudio (<https://www.rstudio.com/products/Rstudio/>), libreria GSTAT (Pebesma, 2004).
- Pro UCL 5.0 realizzato da US EPA (US EPA 2013: ProUCL Version 5.0.00 technical Guide. Statistical Software for Environmental Applications for Data Sets with and without Nondetect Observations).
- PAST: pacchetto statistico free: <http://folk.uio.no/ohammer/past/>.
- Calc della suite LibreOffice (<https://it.libreoffice.org/>).

ALLEGATO 1 - DATABASE DELLE STAZIONI UTILIZZATE PER LA MODELLAZIONE DEI PARAMETRI DI INTERESSE

Corpo idrico sotterraneo				Parametro chimico arsenico			Parametro chimico Ferro			Parametro chimico Manganese			Marker antropici
Facies idrochimica	Stazione SC	Periodo oss.	Num. Camp	Min	Max	mediana	Min	Max	mediana	Min	Max	mediana	
Facies idrochimica													NO3>10 mg/l Cloruri >1000 mg/l ammoniaca > 0,5 mg/l Idrocarburi Totali > 0,05 mg/l
Facies ridotta	PZEN1 (Econet)	2017 2018 2019	8	90	248	198,5	12160	20140	14750	3371	5961	4235	Mediana ammoniaca = 3,5 mg/l mediana O2 = 0,6 mg O2/l nitrati = assenti Potenziale REDOX negativo
Facies ridotta	PZEN3 (Econet)	2017 2018 2019	8	98	228	188	9169	32870	15810	1615	5926	2635,5	Mediana ammoniaca = 2,5 mg/l mediana O2 = 0,5 mg O2/l nitrati = assenti alcuni eventi di Idrocarburi Totali > 0,05 mg/l Potenziale REDOX negativo
Facies ridotta	PZEN6 (Econet)	2017 2018 2019	8	117	270	188	17420	30990	24820	33238	6205	5025	Mediana ammoniaca = 5,5 mg/l O2 < 0,5 mg O2/l nitrati = assenti Potenziale REDOX negativo
Facies ridotta	PZEC1 (Ecosistem comparto 11)	2017 2018 2019	8	2	46	17	460	16990	7791,5	158	2467	1661,5	Mediana ammoniaca = 1,25 mg/l O2 < 0,5 mg O2/l nitrati = assenti alcuni eventi di Idrocarburi Totali > 0,05 mg/l Potenziale REDOX negativo
Facies ridotta	PZEC2 (Ecosistem comparto 11)	2017 2018 2019	8	50	99	55,5	15460	50850	34505	8264	16520	10727,5	Mediana ammoniaca = 3,1 mg/l O2 < 0,5 mg O2/l nitrati = assenti (ad eccezione di un unico evento) Potenziale REDOX negativo
Facies intermedia	PZEC3 (Ecosistem comparto 11)	2017 2018 2019	8	8	45	16	307	10130	878	407	777	500,5	Mediana ammoniaca = 0,225 mg/l mediana O2 = 0,9 mg O2/l Mediana nitrati = 3 mg/l unico evento di Idrocarburi Totali > 0,05 mg/l Potenziale REDOX positivo
Facies ridotta	PZG1 (Gatim)	2017 2018 2019	8	110	176	153,5	10390	39180	20100	1136	2991	1900	Mediana ammoniaca = 2 mg/l O2 < 0,5 mg O2/l nitrati = assenti alcuni eventi di Idrocarburi Totali > 0,05 mg/l Potenziale REDOX negativo
Facies ridotta	PZG3 (Gatim)	2017 2018 2019	8	105	224	153,5	9071	30980	13977,5	1140	2417	1604,5	Mediana ammoniaca = 1,7 mg/l O2 < 0,5 mg O2/l nitrati = assenti alcuni eventi di Idrocarburi Totali > 0,05 mg/l Potenziale REDOX negativo
Facies ridotta	PZS1 (Zinco Sud)	2017 2018 2019	8	45	100	59	6889	21100	14050	1063	1866	1335	Mediana ammoniaca = 7,3 mg/l m O2 < 0,5 mg O2/l nitrati = assenti Potenziale REDOX negativo
Facies ridotta	PZS3 (Zinco Sud)	2017 2018 2019	8	60	104	86,5	12560	34170	13165	848	1959	1334	Mediana ammoniaca = 5,45 mg/l mediana O2 = 0,5 mg O2/l nitrati = assenti alcuni eventi di Idrocarburi Totali > 0,05 mg/l Potenziale REDOX negativo
Facies ridotta	PZS6 (Zinco Sud)	2017 2018 2019	8	97	184	139,5	12500	20210	14240	1016	1782	1319	Mediana ammoniaca = 2,9 mg/l O2 < 0,5 mg O2/l nitrati = assenti alcuni eventi di Idrocarburi Totali > 0,05 mg/l Potenziale REDOX negativo
Facies ridotta	PZECR2 (Ecosistem RAEE)	2017 2018 2019	8	167	280	225,5	11820	23530	19170,5	892	1673	1285	Mediana ammoniaca = 2,8 mg/l O2 < 0,5 mg O2/l nitrati = assenti

													un unico evento di Idrocarburi Totali > 0,05 mg/l Potenziale REDOX negativo
Facies intermedia	PZI2 (ILSAP)	2017 2018 2019	8	5	8	6,5	39	557	106	10	426	199	Mediana ammoniacale = 0,1 mg/l Mediana nitrati = 7 mg/l mediana O2 = 5,1 mg O2/l alcuni eventi di Idrocarburi Totali > 0,05 mg/l Potenziale REDOX negativo
Facies ridotta	PZI4 (ILSAP)	2017 2018 2019	8	17	48	26,5	13520	62260	25815	648	10140	6383,5	Mediana ammoniacale = 1,35 mg/l O2 < 0,5 mg O2/l Mediana nitrati = 1 mg/l alcuni eventi di Idrocarburi Totali > 0,05 mg/l Potenziale REDOX negativo
Facies intermedia	PZSG1 (Silagum)	2017 2018 2019	8	26	43	32	1298	5322	4498	313	598	377	Mediana ammoniacale = 2,6 mg/l mediana O2 = 2,9 mg O2/l nitrati = assenti (ad eccezione di un'unica occasione) alcuni eventi di Idrocarburi Totali > 0,05 mg/l Potenziale REDOX negativo
Facies ossig.	PZTZ2 (Az- Terzi)	2018 2019	7	1	2	1	20	144	51	5	11	5	ammoniacale = assente Mediana nitrati = 34 mg/l (tutti >10) Idrocarburi Totali > 0,05 mg/l (mag. 2018, lug., 2018, mar. 2019) O2 = 6,3 mg O2/l Potenziale REDOX positivo
Facies ossigenata/incerta	PZD1 (Deca)	2017 2018 2019	8	1	1	1	680	945	807	400	746	443	Mediana ammoniacale = 0,285 mg/l nitrati = assenti O2 = 1,1 mg O2/l Potenziale REDOX negativo Idrocarburi Totali > 0,05 mg/l unico evento
Facies ossigenata/incerta	PZRC1 (Rocca celestina)	2017 2018 2019	8	1	3	1	110	1442	282,5	97	362	190	Mediana ammoniacale = 2,11 mg/l mediana O2 = 0,5 mg O2/l mediana nitrati = 1 mg/l Potenziale REDOX positivo
Acquifero escluso dal modello concettuale	SCAR1 (Caronte)	2017 2018	2	105	107	106	40	257	148,5	17	26	21,5	ammoniacale = assente nitrati = assenti
Acquifero escluso dal modello concettuale	SCAR2 (S. Elia)	2017 2018	2	48	70	59	20	25	22,5	12	12	12	ammoniacale = assente nitrati = assenti
Acquifero profondo escluso dal modello concettuale	PZTZ1 (Az. Terzi_pozzo profondo)	2017 2018	3	1	1	1	542	1035	576	14	25	18	Mediana ammoniacale = 1,5 mg/l Mediana nitrati = 5 mg/l mediana cloruri > 1000