





Determinazione del limite superiore dei valori di fondo di As, Be, Cu, Tl, V e Zn nell'area sud-orientale della Piana Campana









Determinazione del limite superiore dei valori di fondo di As, Be, Cu, Tl, V e Zn nell'area sud-orientale della Piana Campana

Il Gruppo di Lavoro

REDATTO:

Per l'ARPAC

Ing. Rita Iorio

Geol. Gianluca Ragone

Per la Regione Campania DG 50.06

Dott. Angelo Ferraro

Dott.sa Maria Rita Omaggio

Dott. Vittorio Picariello

Per la Regione Campania DG Agricoltura

Dott. Amedeo D'Antonio

Per il Dipartimento di Scienze della Terra, dell'Ambiente e delle Risorse (DiSTAR) - Università degli Studi di Napoli "Federico II"

Prof. Stefano Albanese

Dott.ssa Annalise Guarino

Per l'Istituto Zooprofilattico Sperimentale del Mezzogiorno (IZSM)

Ing. Antonio Pizzolante

Ing. Federico Nicodemo







1. PREMESSA

Con riferimento all'**Accordo di Partenariato** "*ex SIN Aree del Litorale Vesuviano*" (Prot. n. 2019 0300530 del 14/05/2019 RC), nel presente documento vengono riportate le procedure ed i risultati dello studio finalizzato alla determinazione dei valori di fondo per As, Be, Cu, Tl, V e Zn nei suoli residuali dell'area sud-orientale della Piana Campana, in cui ricadono l'ex-SIN "Aree del Litorale Vesuviano" e il settore occidentale dell'ex SIN "Bacino idrografico del fiume Sarno" (Fig. 1).



Figura 1.1 – Area di studio.

L'Art. 240, comma 1, lettera b del Decreto Legislativo n.152/06 "Norme in materia ambientale", definisce i valori Concentrazione Soglia di Contaminazione (CSC) come "i livelli di contaminazione delle matrici ambientali che costituiscono valori al di sopra dei quali è necessaria la caratterizzazione del sito e l'analisi di rischio sito specifica, come individuati nell'Allegato 5 alla parte quarta del presente decreto. Nel caso in cui il sito potenzialmente contaminato sia ubicato in un'area interessata da fenomeni antropici o naturali che abbiano







determinato il superamento di una o più concentrazioni soglia di contaminazione, queste ultime si assumono pari al valore di fondo esistente per tutti i parametri superati".

I dati utilizzati per l'elaborazione sono relativi al lavoro svolto nell'ambito del piano Campania Trasparente, finanziato con D.G.R. n. 497/2013: Fondo per le Misure Anticicliche e la Salvaguardia dell'Occupazione – Azione B4 "Mappatura del Territorio" approvato con il Decreto Esecutivo DG "Sviluppo Economico" n. 585/2015.

Il piano Campania Trasparente ha previsto un'attività di campionamento integrato su scala regionale, con l'obiettivo di ottenere una rappresentazione del territorio e dell'esposizione degli organismi viventi a potenziali fonti inquinanti. L'integrazione dei risultati relativi ad analisi su matrici alimentari, ambientali e biologiche, sia umane che animali, rendono tale lavoro uno strumento utile al raggiungimento di numerosi obiettivi, tra i quali: l'acquisizione di ulteriori dati utili alla determinazione dei valori di fondo naturale per il suolo e le acque sotterranee sull'intero territorio regionale; l'arricchimento del patrimonio di dati ambientali e sanitari per la realizzazione di studi epidemiologici, finalizzati alla definizione di eventuali correlazioni tra stato dell'ambiente, qualità dei prodotti agricoli e stato di salute della popolazione; fornire al decisore politico strumenti di supporto per il coordinamento e l'integrazione tra politiche ambientali, agricole e sanitarie.

Con particolare riferimento ai suoli, le attività condotte nell'ambito di tale piano hanno consentito l'implementazione di studi volti all'elaborazione dei valori di background/baseline dei suoli campani utilizzati per la produzione di numerose pubblicazioni scientifiche e di un Atlante Geochimico-Ambientale Regionale [1].

La procedura applicata e decritta nel presente elaborato si è basata sul confronto dei risultati ottenuti dall'applicazione di tecniche diverse di stima dei valori di fondo mutuati dalla letteratura scientifica o sviluppate *ad hoc*, in collaborazione con il gruppo di ricerca in Geochimica Ambientale del Dipartimento di Scienze della Terra, Ambiente e Risorse (DiSTAR) presso l'Università degli Studi di Napoli Federico II.

2. AREE DI INTERESSE

L'area oggetto di interesse occupa la porzione sud-orientale della Piana Campana e comprende due ex Siti di Interesse Nazionale (SIN): "Aree del Litorale Vesuviano" e "Bacino Idrografico del fiume Sarno".

L'ex SIN "Aree del Litorale Vesuviano" è stato individuato dalla Legge n.179 del 31 luglio 2002 e successivamente perimetrato con Decreto Ministeriale del 27 dicembre 2004. La perimetrazione provvisoria (**Fig. 2.1a**) interessa, in toto o in parte, l'area di 11 Comuni (San Giorgio a Cremano, Portici, Ercolano, Torre del Greco, Torre Annunziata, Pompei, Castellammare di Stabia, Terzigno, Boscoreale, Boscotrecase, Trecase) nonché la zona marina antistante, per un'estensione di 3 Km dalla costa.









L'ex SIN "Bacino Idrografico del Fiume Sarno" è stato individuato con la Legge n.266 del 23 dicembre 2005, mentre la perimetrazione provvisoria (**Fig. 2.1b**) è stata definita con Decreto Ministeriale n. 308 dell'11 agosto 2006. Comprende, in toto o in parte, la superficie di 39 Comuni ricadenti nelle Province di Napoli, Salerno ed Avellino (Angri, Boscoreale, Bracigliano, Casola di Napoli, Calvanico, Castellammare di Stabia, Castel San Giorgio, Cava de Tirreni, Corbara, Contrada, Forino, Fisciano, Mercato San Severino, Gragnano, Lettere, Montoro Inferiore, Montoro Superiore, Monteforte Irpino, Moschiano, Nocera Superiore, Nocera Inferiore, Palma Campana, Pagani, Pompei, Roccapiemonte, Poggiomarino, San Marzano sul Sarno, Quindici, San Valentino Torio, Sarno, Santa Maria la Carità, Scafati, Sant'Antonio Abate, Sant'Egidio del Monte Albino, Serino, Siano, Solofra, Striano, Torre Annunziata).



Figura 2.2 Perimetrazione degli ex-SIN: (a) Aree del Litorale Vesuviano, a sinistra; (b) Bacino Idrografico del Fiume Sarno, a destra. (Piano Regionale di Bonifica, 2019).

3. INQUADRAMENTO GEOLOGICO

La Piana Campana è un graben strutturale, individuatosi nel Pliocene Superiore e soggetto ad un pronunciato sprofondamento durante il Quaternario, colmato da depositi sedimentari e vulcanici plio-quaternari, che si estende dal fiume Garigliano in direzione NO, al confine con il Lazio, fino al fiume Sarno in direzione SE. I margini della piana sono costituiti da terreni carbonatici mesozoici e da terreni miocenici calcarei e silicoclastici, di età compresa tra il Burdigaliano ed il Tortoniano Superiore, derivanti dalla deformazione delle aree più









occidentali con sedimentazione di piattaforma carbonatica, che tra il Trias Medio-Superiore ed il Miocene inferiore hanno caratterizzato il margine apulo (Fig. 3.1).

La formazione della Piana Campana è il risultato dell'interazione tra due importanti processi deformativi che hanno caratterizzato l'Appennino Meridionale, ovvero la progressiva migrazione verso est della deformazione compressiva connessa con l'avanzamento del fronte della catena e la migrazione verso sud-est della distensione associata all'apertura del Tirreno meridionale.

Il settore centrale della Piana Campana è stato sede, a partire da circa un milione di anni fa, di un'intensa attività vulcanica a carattere prevalentemente alcalino-potassico, i cui prodotti costituiscono gran parte del riempimento della piana stessa. La morfologia della piana, caratterizzata da un gradiente topografico molto basso, è stata condizionata non solo da questa cospicua attività vulcanica ma anche dall'attività fluviale, marino-eolica ed antropica che caratterizzano la zona.









Figura 3.1 Carta geologica semplificata della Campania.[2]

L'area studio occupa la parte meridionale della Piana Campana, e più precisamente tutta la zona che si estende dall'apparato vulcanico del Monte Somma-Vesuvio fino alla Piana del Sarno. Questa rientra nei fogli 448 (Ercolano) e 466-485 (Sorrento-Termini) della Cartografia Geologica d'Italia alla scala 1: 50.000 del Servizio Geologico d'Italia e Progetto CARG dell'ISPRA (**Fig. 3.2**).









Figura 3.2 Carta geologica di dettaglio dell'area studio. (Fogli 448 e 466 - 458 della Cartografia Geologica d'Italia alla scala 1: 50.000)

3.1 APPARATO VULCANICO SOMMA-VESUVIO

Il complesso vulcanico del Somma-Vesuvio è uno strato-vulcano situato sul margine tirrenico del settore meridionale della Piana Campana. Raggiunge un'altezza massima di 1.283 m. s.l.m. e poggia su un basamento carbonatico mesozoico dislocato da un sistema principale di faglie a direzione NO-SE. La struttura del vulcano è dominata dalla presenza di una caldera sommitale, formatasi a seguito di una serie di imponenti eruzioni esplosive che hanno demolito l'antico apparato del Monte Somma, all'interno della quale è presente il cono del più recente Vesuvio, iniziatosi a sviluppare a partire dall'eruzione del 79 AD (**Fig. 3.3**).

Elementi di carattere morfologico, che riflettono l'età ed il tipo di prodotti (lave e/o piroclastiti) affioranti sul vulcano, indicano che il Somma-Vesuvio può essere suddiviso in tre settori principali: il settore nord-orientale, profondamente inciso e caratterizzato dalle pendenze maggiori, dove si ritrovano i prodotti più antichi, riconducibili alle prime fasi effusive del Monte Somma ed alle successive prime fasi esplosive, ricoperti dai più recenti depositi da caduta; il settore sud-orientale, scarsamente inciso e caratterizzato da pendenze massime di 15°, in cui si rinvengono i prodotti delle numerose fasi esplosive che hanno caratterizzato la storia eruttiva del Somma-Vesuvio; il settore centrale, rappresentato dall'area intracalderica, la cui superficie topografica non







mostra, con l'eccezione del Gran Cono, pendenze maggiori di 10°, in cui ritroviamo i prodotti delle ultime fasi eruttive del Vesuvio.

L'area vesuviana conta diversi comuni con una elevatissima densità demografica. Le falde fertili del vulcano sono adibite prevalentemente alla coltivazione delle viti e di prodotti ortofrutticoli.



Figura 3.3 Sezione geologica del complesso vulcanico Somma-Vesuvio (Foglio 448 della Cartografia Geologica d'Italia alla scala 1: 50.000)

3.2 PIANURA ALLUVIONALE DEL FIUME SARNO

La Piana del Sarno occupa la parte più meridionale dell'intera Piana Campana e ne rappresenta la porzione meno profonda, raggiungendo valori massimi di circa 2 km, a differenza dei circa 5 km della parte centrosettentrionale. Si presenta come una pianura di aggradazione a debole gradiente longitudinale e la sua zona più interna, alla base dei Monti di Sarno a circa 20 km dal mare, raggiunge quote massime di circa venti metri. Questa morfologia è dovuta soprattutto alle fasi di aggradazione tardo-quaternarie che hanno caratterizzato l'area, dominate dalla deposizione di una cospicua componente da caduta piroclastica e dal rimaneggiamento fluviale operato sulle piroclastiti fini.

Geomorfologicamente la Piana del Sarno presenta delle peculiarità che permettono di suddividerla in una fascia periferica, dominata dalla presenza di conoidi alluvionali discendenti sia dai rilievi appenninici che dal Somma-Vesuvio, per la maggior parte legate alla presenza sui rilievi di coperture piroclastiche delle due grandi eruzioni del Somma-Vesuvio e dei Campi Flegrei, ed una zona assiale, caratterizzata da gradienti più bassi, costituita da piroclastiti e materiale alluvionale di età compresa tra il Pleistocene Superiore e l'Olocene.

Il Bacino del Sarno è un'area fortemente industrializzata e urbanizzata, che conta molteplici impianti di concerie e conservifici lungo il corso fluviale, nonché diverse industrie chimico-farmaceutiche, ingegneristiche e









manifatturiere nella parte bassa della valle. Il settore centrale della Piana, a causa della fertilità del suolo e del clima mediterraneo, è caratterizzato da un'intensa attività agricola, che rappresenta la principale fonte economica della zona, costituita prevalentemente da frutteti, orticulture, floriculture e vigneti.

4. DEFINIZIONE DEL DATASET

Ai fini della determinazione dei valori di fondo nell'area di interesse, sono stati utilizzati i dati geochimici relativi alla matrice suolo prodotti dall'Istituto Zooprofilattico Sperimentale del Mezzogiorno (IZSMe) (*Topsoil* e *Bottom soil*), nell'ambito del progetto Campania Trasparente, e dal gruppo di ricerca di Geochimica Ambientale (EGWG) del Dipartimento di Scienze della Terra, dell'Ambiente e delle Risorse dell'Università degli Studi di Napoli Federico II (DiSTAR - UNINA) in attività pregresse. Il database prodotto contiene gli esiti dei rapporti analitici relativi a 7300 campioni di suolo superficiale (*Topsoil*) e 500 campioni di suolo profondo (*Bottom soil*) (**Fig. 4.1**), per i quali è stato definito il contenuto in metalli potenzialmente tossici (MPT) ed in altri elementi (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, K, In, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, Y, W, Zn, Zr), mediante ICP-MS previa solubilizzazione in *Aqua Regia*.

Definito e validato il set principale di dati, si è proceduto con l'estrazione dei campioni ricadenti nell'area studio per la costruzione del sub-set relativo al solo perimetro di interesse, che conta nello specifico 720 campioni per il suolo superficiale e 83 per il suolo profondo (80-120 cm di profondità) (**Fig. 4.2**).



Figura 4.1 Ubicazione dei punti di prelievo dei campioni di suolo superficiale (sinistra) e di suolo profondo (destra) in Campania.



Figura 4.2 Ubicazione dei punti di campionamento di suolo superficiale (sinistra) e di suolo profondo (destra) nel perimetro di interesse.









Mediante il supporto di una carta geologica semplificata, secondo la quale l'area risulta essere suddivisa in 3 principali gruppi litologici, ai campioni appartenenti al sub-set definito sono stati assegnati dei codici identificativi del gruppo di appartenenza (**Figg. 4.3 e 4.4**), di modo tale da permettere l'analisi statistica dei dati non solo per profondità di campionamento ma anche su base litologica. Sono stati così individuati i seguenti gruppi:

- ALV: prodotti alluvionali, presenti nel settore centrale della Piana del Sarno;
- LAV: materiale lavico, presente nel settore meridionale del Somma-Vesuvio, riconducibile alle ultime fasi di attività del Vesuvio;
- **PIR**: prodotti piroclastici, presenti sia sulle pendici del Somma-Vesuvio che nella Piana del Sarno, legati alle fasi esplosive dell'attività del Somma-Vesuvio.



Figura 4.3 Suddivisione, su base litologica, dei campioni di suolo superficiale presenti nell'area.









Figura 4.4 Suddivisione, su base litologica, dei campioni di suolo profondo presenti nell'area.

5. ANALISI DEI DATI

Per ognuno degli analiti considerati nel presente studio (arsenico, berillio, vanadio, tallio, rame e zinco) è stata effettuata un'analisi statistica esplorativa inclusiva della rappresentazione grafica della distribuzione dei sub-set in esame.

Nello specifico, le tabelle contenenti i principali indici statistici ed i grafici, comprendenti boxplot ed istogrammi cumulativi (Allegato 1), sono stati realizzati mediante l'utilizzo dei software Excel, KaleidaGraph e ProUCL. A questi ultimi, vanno aggiunti i software che sono stati utilizzati per le elaborazioni geostatistiche: QGIS, ArcMap e GeoDAS [3].

A monte dell'elaborazione statistica per la determinazione del valore più consono a rappresentarne il tenore di fondo, è stato definito, per ogni analita presente nel database originale (53 elementi), l'*Enrichment Factor* (EF), un indice rappresentativo del livello di arricchimento di un elemento chimico in una matrice naturale rispetto ad un valore assunto come riferimento delle concentrazioni naturali.







La formula generale per calcolare gli *Enrichment Factor* (EF) dei singoli elementi può essere generalizzata come segue (**Eq. 1**):

$$EF_{[El]} = rac{El_{[Sample]}/X_{[Sample]}}{El_{[Crust]}/X_{[Crust]}}$$
 (Eq. 1)

Dove:

- "El" è l'elemento per il quale si vuole calcolare il valore dell'EF;
- "X" è un elemento usato per normalizzare il risultato;

• il termine "*Crust*" fa riferimento a valori di concentrazione crostale che possono essere sostituiti da valori che fanno riferimento ad un orizzonte di suolo profondo indisturbato presente nell'area di studio da assumere come *background* (valore di fondo) geochimico [4]. In ragione di quanto sopra l'elemento [X] potrebbe essere selezionato tra quelli che nel database locale presentano un valore basso del Coefficiente di Variabilità (CV) lasciando presupporre che esso sia:

- scarsamente interessato da processi di *weathering* e di alterazione della matrice;
- scarsamente coinvolto nei processi di *uptake* di nutrienti da parte delle piante;
- naturalmente impoverito nella biosfera (Es.: Ce, La, Th, Ti and Zr).

Per il calcolo del CV può essere utilizzata la formula (Eq. 2):

$$CV = \frac{StandardDeviation}{|Mean|} * 100$$
 (Eq. 2)

Se la maggioranza dei CV mostrasse un valore della variabilità superiore al 50%, potrebbe essere necessaria una preliminare log-trasformazione dei dati propedeutica all'applicazione del calcolo del parametro (in accordo all'Eq. 1).

Nello specifico, per l'area dell'ex-SIN Vesuviano i valori di CV stimati per i diversi analiti presenti nel database disponibile sono riportati in **Tabella 5.1.** In base ai risultati ottenuti, tra gli elementi preferibili per la normalizzazione, è stato scelto il Cerio (Ce) poiché presenta i valori di CV più bassi, sia nei *bottom soil* che nei *topsoil*, rispetto agli altri elementi che non vengono coinvolti nei processi di uptake e sono naturalmente impoveriti nelle piante.









| | Dati non trasf | ormati (RAW) | Dati log-traformati (LOG) | | | |
|----------|----------------|--------------|---------------------------|---------|--|--|
| Elemento | Bottom soil | Topsoil | Bottom soil | Topsoil | | |
| Ag | 88 | 97 | 18 | 16 | | |
| Al | 36 | 30 | 33 | 24 | | |
| As | 53 | 55 | 22 | 16 | | |
| Au | 149 | 156 | 147 | 69 | | |
| В | 71 | 54 | 31 | 20 | | |
| Ва | 62 | 50 | 12 | 9 | | |
| Be | 47 | 36 | 41 | 29 | | |
| Bi | 71 | 52 | 58 | 47 | | |
| Ca | 130 | 80 | 215 | 92 | | |
| Cd | 90 | 69 | 44 | 44 | | |
| Ce | 46 | 36 | 13 | 9 | | |
| Со | 38 | 31 | 18 | 12 | | |
| Cr | 65 | 58 | 25 | 15 | | |
| Cs | 62 | 53 | 38 | 31 | | |
| Cu | 84 | 79 | 20 | 16 | | |
| Fe | 24 | 16 | 33 | 17 | | |
| Ga | 32 | 24 | 19 | 12 | | |
| Ge | 36 | 52 | 15 | 20 | | |
| Hf | 90 | 62 | 100 | 60 | | |
| Hg | 413 | 100 | 22 | 16 | | |
| In | 48 | 39 | 16 | 12 | | |
| K | 106 | 95 | 269 | 386 | | |
| La | 47 | 37 | 16 | 11 | | |
| Li | 38 | 27 | 14 | 9 | | |
| Mg | 133 | 71 | 120 | 117 | | |
| Mn | 49 | 34 | <u>7</u> | 4 | | |
| Мо | 59 | 48 | 523 | 495 | | |
| Na | 131 | 122 | 69 | 63 | | |
| Nb | 84 | 53 | 160 | 45 | | |
| Ni | 60 | 52 | 22 | 16 | | |
| Р | 82 | 62 | 32 | 28 | | |
| Pb | 52 | 46 | 15 | 11 | | |
| Pd | 91 | 71 | 24 | 20 | | |
| Pt | 72 | 60 | 146 | 109 | | |
| Rb | 60 | 52 | 16 | 12 | | |
| Re | 86 | 41 | 82 | 59 | | |
| <u>S</u> | 96 | 6/ | 16 | 15 | | |
| 50 | 49 | 23 | 40 | // | | |
| 50 | 42 | 54 47 | 5/ | 21 | | |
| Se | 04 | 4/ | 44 50 | 44 | | |
| Sn Sn | 49 | 67 | 39 | 43 | | |
| 51 To | 15 | 07 | 17 | 14 | | |
| Те | - | - 35 | - 16 | - 12 | | |
| Th | 52 | 33 | 24 | 12 | | |
| Ti | 52 60 | 52 | 24 50 | 30 | | |
| T1 | 52 | 55 16 | 30 | 102 | | |
| II | 95 | 40 60 | 522 77 | 62 | | |
| V | 38 | 30 | 11 | 7 | | |
| W | 61 | 51 | 186 | 250 | | |
| V | 38 | 26 | 14 | 9 | | |
| Zn | 29 | 34 | 8 | 6 | | |
| Zr | 83 | 65 | 31 | 21 | | |
| | 05 | 00 | 51 | 21 | | |

Tabella 5.1 Valori dei Coefficienti di Variabilità (CV) in percentuale (%) calcolati per i dati disponibili per la Campania. I valori logaritmici riducono, in linea generale, i valori di CV calcolati sui dati bruti.









Successivamente, la stima del valore di fondo rappresentativo dell'aerea è stata implementata applicando differenti metodologie, che verranno di seguito descritte:

- 1. Metodo EF-MAX ed EF-95° percentile (EF-95P);
- 2. Metodo MEDIANA+2 MAD;
- 3. Metodo multifrattale (SA-MIDW);
- 4. Linee guida SNPA (08.2018).

5.1 Metodo EF-MAX ed EF-95P per la stima del tenore di fondo geochimico

Per l'intero dataset disponibile per la regione Campania, non esistendo una corrispondenza univoca tra ciascun campione di *topsoil* e ciascun campione *bottom soil*, per la realizzazione delle mappe (puntuali) della distribuzione degli EF, sono stati utilizzati, come dati di concentrazione nel suolo superficiale, i valori estratti dai raster prodotti mediante interpolazione multifrattale (*Multifractal Inverse Distance Weighted* – MIDW) in corrispondenza dei punti di prelievo dei *bottom soil*.

L'EF è stato, di conseguenza, calcolato per 500 punti (i.e. in corrispondenza dei siti di prelievo dei campioni *bottom soil*) mediante la formula:

$$EF_{[EI]} = \frac{EI_{[topsoil]}/X_{[topsoil]}}{EI_{[bottomsoil]}/X_{[bottomsoil]}}$$
(Eq. 3)

Successivamente, relativamente ai soli campioni di suolo ricadenti all'interno dei confini dell'area di interesse (83), sono stati estratti i valori di concentrazione dei campioni con valore EF<2 per ciascun elemento del gruppo As, Be, Cu, Tl, V e Zn. Per questi valori è stata realizzata un'analisi statistica univariata, suddividendo il dataset sia per profondità di campionamento che per litologia di appartenenza (Alluvioni – ALV; Lave – LAV; Piroclastiti – PIR) (**Fig. 4.4**), e sono stati stimati, tra gli altri, i valori di concentrazione massima e minima (**Tab. 5.2**); nello specifico il valore massimo (Max) di ciascun elemento nei *bottom soil* selezionati è stato assunto come riferimento per la definizione della soglia superiore del tenore di fondo geochimico per l'area degli ex-SIN. Unitamente al valore massimo si è considerato anche il valore pari al 95° percentile (95P) come potenziale valore di interesse per la definizione della soglia superiore di cui sopra (**Tab. 5.3**).









| Elemento/Matrice Litologia | Ν | Media | Dev. St. | Skew | Kurt | Min | 25P | 50P | 75P | 95P | Max |
|-------------------------------|---------|--------------|-------------|------|------|--------|--------|--------------|--------------|--------|--------|
| Be topsoil | 83 | 5.9 | 1.1 | 1.0 | 2.4 | 3.5 | 5.2 | 5.6 | 6.5 | 7.5 | 9.9 |
| ALV | 36 | 6.2 | 1.1 | 1.9 | 5.3 | 4.2 | 5.5 | 6.1 | 6.5 | 7.8 | 9.9 |
| LAV | 5 | 4.9 | 0.3 | 0.6 | -3.3 | 4.7 | 4.7 | 4.7 | 5.2 | 5.2 | 5.2 |
| PIR | 42 | 5.8 | 1.1 | 0.3 | -0.5 | 3.5 | 4.9 | 5.6 | 6.5 | 7.5 | 8.1 |
| Be bottom soil | 83 | 5.6 | 1.4 | 0.2 | 0.7 | 1.8 | 4.5 | 5.7 | 6.5 | 7.8 | 9.9 |
| ALV | 36 | 5.7 | 1.6 | 0.0 | 0.9 | 1.8 | 4.6 | 5.8 | 6.5 | 8.0 | 9.9 |
| LAV | 5 | 4.5 | 0.7 | 1.8 | 3.6 | 3.8 | 4.0 | 4.2 | 4.4 | 5.6 | 5.9 |
| PIR | 42 | 5.7 | 1.1 | 0.2 | -0.5 | 3.6 | 4.8 | 5.6 | 6.6 | 7.5 | 8.4 |
| Tl topsoil | 83 | 2.02 | 0.2 | 0.4 | 1.4 | 1.28 | 1.85 | 1.99 | 2.19 | 2.41 | 2.87 |
| ALV | 36 | 2.01 | 0.2 | 0.2 | -0.4 | 1.61 | 1.87 | 1.98 | 2.11 | 2.26 | 2.42 |
| LAV | 5 | 2.31 | 0.2 | -1.8 | 3.5 | 1.84 | 2.33 | 2.37 | 2.50 | 2.50 | 2.50 |
| PIR | 42 | 2.00 | 0.3 | 0.4 | 2.1 | 1.28 | 1.85 | 1.97 | 2.14 | 2.35 | 2.87 |
| Tl bottom soil | 83 | 2.14 | 0.4 | -0.2 | 0.7 | 0.72 | 1.88 | 2.11 | 2.47 | 2.85 | 3.21 |
| ALV | 36 | 2.14 | 0.5 | -0.7 | 1.2 | 0.72 | 1.93 | 2.12 | 2.47 | 2.89 | 3.05 |
| LAV | 5 | 2.19 | 0.3 | 0.0 | -2.6 | 1.88 | 1.91 | 2.22 | 2.40 | 2.50 | 2.52 |
| PIR | 42 | 2.14 | 0.4 | 0.5 | -0.3 | 1.44 | 1.85 | 2.10 | 2.47 | 2.83 | 3.21 |
| V topsoil | 83 | 101 | 9.2 | 0.1 | -0.4 | 82 | 94 | 100 | 107 | 116 | 124 |
| ALV | 36 | 98 | 8.2 | -0.4 | -0.8 | 82 | 92 | 99 | 105 | 109 | 113 |
| LAV | 5 | 106 | 3.9 | -1.9 | 4.0 | 98 | 106 | 107 | 107 | 109 | 109 |
| PIR | 42 | 102 | 9.9 | 0.3 | -0.7 | 83 | 94 | 100 | 108 | 119 | 124 |
| V bottom soil | 83 | 106 | 17.4 | -1.1 | 3.8 | 37 | 99 | 107 | 116 | 130 | 148 |
| ALV | 36 | 106 | 21.7 | -1.3 | 3.1 | 37 | 99 | 108 | 118 | 131 | 148 |
| LAV | 5 | 105 | 11.6 | 1.2 | 1.9 | 92 | 97 | 104 | 106 | 122 | 126 |
| PIR | 42 | 107 | 13.3 | 0.1 | 0.5 | 78 | 99 | 107 | 114 | 126 | 141 |
| As topsoil | 83 | 12.4 | 2.3 | 1.3 | 4.6 | 7.0 | 11.3 | 12.2 | 13.1 | 15.8 | 21.1 |
| ALV | 36 | 13.0 | 2.1 | 3.1 | 10.0 | 10.5 | 12.0 | 12.3 | 13.1 | 16.4 | 21.1 |
| LAV | 5 | 10.7 | 1.3 | 0.5 | -0.7 | 9.3 | 9.3 | 11.0 | 11.1 | 12.4 | 12.7 |
| PIR | 42 | 12.1 | 2.3 | 0.3 | 0.8 | 7.0 | 10.9 | 11.9 | 13.2 | 15.8 | 18.1 |
| As bottom soil | 83 | 12.4 | 2.5 | 1.0 | 3.8 | 5.8 | 11.2 | 12.4 | 13.3 | 15.4 | 22.1 |
| ALV | 36 | 12.9 | 2.9 | 1.1 | 3.6 | 5.8 | 12.0 | 12.8 | 13.4 | 19.3 | 22.1 |
| LAV | 5 | 11.3 | 1.1 | 1.0 | 2.4 | 9.8 | 11.0 | 11.2 | 11.2 | 12.9 | 13.3 |
| PIR | 42 | 12.1 | 2.0 | 0.0 | 0.4 | 7.6 | 11.2 | 12.3 | 13.1 | 15.3 | 17.5 |
| Cu topsoil | 44 | 171.39 | 62.0 | 2.1 | 6.8 | 67.28 | 132.80 | 157.43 | 193.20 | 241.77 | 428.34 |
| ALV | 18 | 148.09 | 34.9 | -0.4 | 0.3 | 67.28 | 127.07 | 152.33 | 167.70 | 196.37 | 212.70 |
| LAV | 4 | 157.90 | 28.9 | -0.2 | -4.9 | 121.67 | 133.51 | 161.85 | 186.24 | 186.24 | 186.24 |
| PIR | 22 | 192.90 | 74.8 | 1.8 | 3.7 | 113.41 | 137.59 | 183.77 | 214.90 | 349.65 | 428.34 |
| Cu bottom soil | 44 | 125.90 | 59.8 | 2.0 | 5.5 | 48.34 | 84.70 | 112.36 | 154.77 | 233.54 | 365.23 |
| ALV | 18 | 103.74 | 35.2 | 0.4 | -0.9 | 48.34 | 81.40 | 91.83 | 133.43 | 159.60 | 160.54 |
| LAV | 4 | 123.36 | 28.9 | -0.8 | -0.4 | 79.51 | 107.28 | 129.38 | 145.46 | 153.23 | 155.17 |
| PIR 7 | 22 | 144.50 | /2.4 | 1.7 | 2.9 | //.55 | 90.66 | 125.03 | 169.69 | 289.76 | 365.23 |
| Zn topsoil | 46 | 11/.1 | 24.0 | 1.1 | 2.8 | 06.2 | 103.5 | 112.9 | 127.3 | 159.0 | 203.6 |
| ALV | 19 | 121.9 | 18.9 | 1.1 | 0.9 | 96.0 | 110.0 | 116.2 | 130.1 | 160.2 | 169.6 |
| LAV | 2 | 105.5 | 0.0 | - | - | 105.5 | 105.5 | 105.5 | 105.5 | 105.5 | 105.5 |
| PIK | 23 | 114.4 | 27.5 | 1.5 | 3.5 | 28.0 | 95.9 | 74.0 | 121.8 | 130.5 | 150.2 |
| Zn bottom soil | 40 | 79.8 | 23.1 | 0.9 | 1.8 | 28.9 | 05./ | /4.0 | 94.6 | 121.0 | 150.3 |
| ALV | 19 | 84.1 70.0 | 2/./ | 0.5 | 0.8 | 28.9 | 00.0 | 84.0 70.0 | 99.0 71.0 | 129.1 | 150.3 |
| DID | 2 25 | 70.9 | 1.0 | - | - | 18.6 | 65 7 | 73.4 | /1.0 86.1 | 100.3 | 1/2./ |

Tabella 5.2 Statistica univariata dei campioni con EF < 2 all'interno del perimetro considerato. In grassetto i valorimassimi e minimi acquisiti come riferimento degli intervalli del tenore di fondo geochimico (UBL).







| Litologia | EF-95P | EF-Max |
|-----------|--------|--------|
| Be | | |
| ALV | 8.0 | 9.9 |
| LAV | 5.6 | 5.9 |
| PIR | 7.5 | 8.4 |
| Tl | | |
| ALV | 2.89 | 3.0 |
| LAV | 2.50 | 2.5 |
| PIR | 2.83 | 3.2 |
| V | | |
| ALV | 131 | 148 |
| LAV | 122 | 126 |
| PIR | 126 | 141 |
| As | | |
| ALV | 19.3 | 22.1 |
| LAV | 12.9 | 13.3 |
| PIR | 15.3 | 17.5 |
| Cu | | |
| ALV | 160 | 161 |
| LAV | 153 | 155 |
| PIR | 290 | 365 |
| Zn | - | - |
| ALV | 129 | 150 |
| LAV | 73 | 73 |
| PIR | 100 | 143 |

Tabella 5.3 Valori di riferimento per il limite superiore del tenore di fondo geochimico (UBL) stimati col metodo EF-95P ed EF-Max.

5.2Metodo MEDIANA+2MAD

Il metodo di stima è basato sull'utilizzo di previsori statistici robusti che minimizzano l'effetto degli outlier ma che implicano una distribuzione normale del campione di dati (almeno il 50%).

Di fatto esso si basa sull'utilizzo della deviazione assoluta mediana (MAD) calcolata mediante la formula seguente (Eq. 4):

$$MAD = 1.4826 * median_{i} (|MEDIAN - x_{i}|)$$
 (Eq. 4)

Dove:

- "MEDIAN" è la mediana dei valori analizzati per ciascun elemento in tutti i campioni ricadenti in una specifica litologia;
- "x_i" è il valore di concentrazione dell'elemento nel singolo campione;
- "mediani" è la mediana dei residui in valore assoluto (|MEDIAN x_i|).







Nello specifico, il MAD è stato calcolato per ciascun elemento e per tutti i campioni di *topsoil* disponibili per ciascuna litologia (ALV, LAV, PIR) ricadente nell'area di interesse. Prima di calcolare il MAD i valori elementari sono stati log-trasformati (mediante log10) per renderne la distribuzione quanto più simmetrica possibile.

Per la definizione del limite superiore del tenore di fondo geochimico (Upper Background Limit - UBL), dopo aver opportunamente calcolato i valori anti-logaritmici di MAD e della mediana dei valori utilizzati per ciascuna litologia (MEDIAN), questi sono stati sommati secondo l'equazione seguente (**Eq. 5**) :

UBL = MEDIAN + 2MAD (Eq. 5)

I valori UBL prodotti con questo metodo sono riportati in Tabella 5.4.

| Litologia | MEDIANA+2MAD |
|-----------|--------------|
| Be | |
| ALV | 8.2 |
| LAV | 6.0 |
| PIR | 7.2 |
| Tl | |
| ALV | 2.6 |
| LAV | 3.1 |
| PIR | 2.8 |
| V | |
| ALV | 131 |
| LAV | 143 |
| PIR | 145 |
| As | |
| ALV | 16.2 |
| LAV | 18.7 |
| PIR | 17.4 |
| Cu | |
| ALV | 301 |
| LAV | 224 |
| PIR | 395 |
| Zn | |
| ALV | 252 |
| LAV | 170 |
| PIR | 209 |

Tabella 5.4 Valori di riferimento per il limite superiore del tenore di fondo geochimico (UBL) stimati col metodo MEDIANA+2MAD.









5.3 Metodo multifrattale (SA-MIDW)

I dati relativi alle concentrazioni degli elementi nei *topsoil* dell'area di studio sono stati utilizzati per produrre la cartografia interpolata delle concentrazioni mediante il metodo Multifractal IDW (MIDW) implementato tramite il software proprietario GeoDAS [**3**].

Ai raster MIDW è stato applicato un filtro di tipo Spector-Grant (S-G) per l'estrazione dei valori di fondo mediante l'utilizzo di trasformazioni e retro-traformazioni dal dominio spaziale a quello delle frequenze e viceversa (sempre mediante il software GeoDAS). La specifica tecnica di filtraggio utilizzata definita Separation Analysis (S-A) ha la funzione di separare i valori dei tenori di fondo dalle anomalie presenti nella cartografia raster generata mediante MIDW.

L'assunzione di base del metodo S-A è che un campo geochimico o un'immagine, generata da specifici processi geochimici, può essere descritta in termini delle sue proprietà frattali che a loro volta possono essere misurate sia nel dominio di frequenza sia nel dominio spaziale attraverso la distribuzione dei valori attribuiti ai pixel nella fase d'interpolazione. Nel dominio spaziale, le proprietà di scala sono relazionate alla configurazione geometrica, alla frequenza della distribuzione dei valori, alla variazione di forma così come avviene nel metodo MIDW. Nel dominio di frequenze queste proprietà possono essere rappresentate da uno spettro di potenza [5, 6] sulle proprietà del quale viene definito il filtro frattale da utilizzare allo scopo di dividerlo in componenti caratterizzati da proprietà di scala simili. Questo tipo di filtro ha una conformazione irregolare dovuta alla struttura intrinsecamente anisotropa e normalmente complessa dei dati geochimici e può essere utilizzato per estrarre le anomalie dai valori di fondo o altre configurazioni significative dalla mappa originale.

Il metodo S-A utilizza il filtro S-G [7], ben noto ai geofisici per le sue applicazioni. Tale filtro nella partizione di un campo si basa sui rapporti fra lo spettro di potenza E(f) e la relativa frequenza f. La trasformata di Fourier e la trasformata inversa di Fourier costituiscono il fondamento per la conversione delle distribuzioni dei valori geochimici (pixel) dal dominio spaziale a quello di frequenza e viceversa. La trasformata di Fourier può convertire infatti, i dati geochimici in un dominio di frequenza nel quale si possono identificate le diverse caratteristiche delle frequenze. I segnali filtrati con determinate gamme di frequenza, sono poi convertiti di nuovo nel dominio spaziale attraverso la trasformata inversa di Fourier.

Rispetto ai raster dei valori di fondo prodotti per l'area è stato acquisito come limite superiore del tenore di fondo geochimico (UBL) il massimo valore assunto dai pixel per ciascuna litologia (ALV, LAV, PIR). I valori UBL prodotti con questo metodo sono riportati in **Tabella 5.5**:







| Litologia | SA-MIDW |
|-----------|---------|
| Be | |
| ALV | 7.2 |
| LAV | 5.4 |
| PIR | 7.3 |
| Tl | |
| ALV | 2.17 |
| LAV | 2.30 |
| PIR | 2.31 |
| V | |
| ALV | 109 |
| LAV | 124 |
| PIR | 124 |
| As | |
| ALV | 15 |
| LAV | 13 |
| PIR | 15 |
| Cu | |
| ALV | 317 |
| LAV | 460 |
| PIR | 461 |
| Zn | |
| ALV | 158 |
| LAV | 157 |
| PIR | 183 |

Tabella 5.5 Valori di riferimento per il limite superiore del tenore di fondo geochimico (UBL) stimati col metodo SA-MIDW.

5.4 Linee guida SNPA (08.2018)

Il manuale "Linee guida per la determinazione dei valori di fondo per i suoli e per le acque sotterranee" (Delibera del Consiglio SNPA. Seduta del 14.11.2017. Doc. n.20/17), con lo scopo di fornire una procedura basata su presupposti scientifici sufficientemente rigorosi che permetta al momento stesso un'applicazione ai siti di interesse nazionale, suggerisce le direttive da applicare per la determinazione dei valori di fondo rappresentativi dell'area di indagine.

A tal scopo sono stati calcolati i valori rappresentativi del fondo naturale per l'area degli ex-SIN mediante l'applicazione di test statistici secondo i passaggi indicati nel seguito:

- a. analisi preliminare del set di dati (identificazione e trattamento di outlier e non-detect);
- b. definizione della distribuzione dei dati (test statistici);







- c. rappresentazione della distribuzione dei dati (descrittori numerici e grafici);
- d. definizione dei valori di concentrazione rappresentativi del fondo.

Il dataset, preventivamente trattato per la gestione dei valori *non-detected* (posti pari alla metà del limite di rilevabilità strumentale – LRS), è stato analizzato mediante il software ProUCL (versione 5.1). I dati sono stati suddivisi in base alle litologie individuate in precedenza (ALV; LAV; PIR) e considerati indipendentemente dalla profondità di prelievo (*topsoil* e *bottom soil*).

Questa decisione è stata presa valutando le relazioni intercorrenti tra la profondità di prelievo dei campioni ed i range di concentrazione rilevati. Infatti, le differenze riscontrate tra *topsoil* e *bottom soil* (**Fig. 5.1**) risultano, in linea generale, poco marcate, ad eccezion fatta per le distribuzioni di rame e zinco. Per l'applicazione di questa metodologia si è scelto, quindi, di considerare, in unica soluzione, i 720 campioni di *topsoil* e gli 83 campioni di *bottom soil* disponibili, per un totale di 803 campioni, indipendentemente dalla profondità di prelievo. La scelta è stata effettuata nella convinzione che la distribuzione delle concentrazioni sia prevalentemente influenzata dall'origine geologica dei materiali piuttosto che dalla profondità di prelievo.

Si rimanda all'Allegato 1 per la consultazione dei boxplot degli elementi differenziati sia per profondità di campionamento che per litologia.









Figura 5.1 Per ognuno degli elementi di interesse, sono stati messi a confronto i valori di concentrazione nei topsoil (720 campioni) con i valori di concentrazione nei bottom soil (80 campioni).









Per il riconoscimento e la gestione dei potenziali outlier sono stati eseguiti dei test statistici specifici. Il software ProUCL computa in automatico l'*Outlier Test* più consono in relazione alla tipologia di dato osservato. Nello specifico, per il dataset analizzato, sono stati applicati il *Rosner's Outlier Test* ed il Dixon's Outlier Test. Una volta individuati gli *outlier*, le analisi statistiche sono state effettuate considerando ambedue i dataset risultanti: quello comprensivo degli *outlier* (TOT) e quello senza *outlier* (NO OUTL).

Va evidenziato che il tallio (Tl) non presenta *outlier* per ALV e PIR, il vanadio (V) per ALV e LAV e l'arsenico (As) per LAV, rispettivamente.

Mediante il *Goodness-of-Fit Test* è stato definito il tipo di distribuzione proprio di ogni subset e in funzione della distribuzione ritenuta maggiormente rappresentativa [normale (N), log-normale (LN), gamma (G) o non parametrica (NP)] è stato stimato il limite superiore del tenore di fondo geochimico (UBL) utilizzando due approcci (**Tab. 5.6**):

- 95UTL95: il valore indica un Limite Superiore di Tolleranza (*Upper Tollerance Limit*) con confidenza 95% e coefficiente di copertura 95%. L'UTL è un limite di confidenza su un dato percentile della popolazione piuttosto che un limite di confidenza sulla media. Nel caso specifico 95%UTL95% rappresenta il valore al di sotto del quale ci si aspetta che cada il 95% della popolazione con una confidenza del 95%. In altre parole, un 95% UTL con coefficiente di copertura 95% rappresenta il 95%UCL (Upper Confidence Limit) per il 95 percentile.
- 95UPL: il valore indica un Limite Superiore di Previsione (*Upper Prediction Limit*) che è il termine che definisce superiormente l'intervallo di "previsione" che rappresenta l'intervallo entro cui con una data confidenza ci si attende che cada una singola osservazione (k=1) o più osservazioni simultaneamente (k=2, 3, ...n) campionate dalla stessa popolazione da cui è stato tratto il campione e su cui è stato computato l'intervallo. In una distribuzione normale UPL50 coincide con la media mentre in una distribuzione non parametrica UPL95=95mo percentile.









| | | Distribuzione | Ν | Min | Max | Media | Mediana | 95%ile | 95UTL95 | 95UPL |
|-----------------------|---------------|---------------|-----|------|---------|--------|---------|--------|---------|-------|
| Berillio (Be) - mg/kg | | | | | | | | | | |
| A T 37 | ТОТ | G; LN | 187 | 1.8 | 14.2 | 5.9 | 5.8 | 8.8 | 9.1 | 8.7 |
| ALV | NO OUTL | NP | 186 | 1.8 | 10.3 | 5.9 | 5.8 | 8.5 | 9.3 | 8.8 |
| LAV | ТОТ | G; LN | 24 | 3.6 | 7.7 | 4.8 | 4.4 | 6.1 | 7.1 | 6.4 |
| | NO OUTL | N; G; LN | 23 | 3.6 | 6.1 | 4.7 | 4.4 | 5.9 | 6.3 | 5.9 |
| DID | ТОТ | LN | 293 | 2.0 | 12.3 | 5.5 | 5.2 | 8.0 | 8.2 | 8.0 |
| PIK | NO OUTL | LN | 292 | 2.0 | 11.0 | 5.5 | 5.2 | 7.9 | 8.2 | 7.9 |
| Tallio (Tl) - mg/kg | | | | | | | | | | |
| ALV | ТОТ | NP | 196 | 0.72 | 3.1 | 2 | 2 | 2.6 | 2.6 | 2.6 |
| | ТОТ | N; G | 33 | 0.56 | 3.5 | 2.2 | 2.3 | 2.9 | 3.4 | 3.1 |
| LAV | NO OUTL | N; G; LN | 32 | 1.43 | 3.5 | 2.3 | 2.3 | 3 | 3.3 | 3.1 |
| PIR | ТОТ | NP | 396 | 0.85 | 3.2 | 2 | 2.1 | 2.[| 2.7 | 2.6 |
| Vanadio | 0 (V) - mg/kg | • | | | | | | | | |
| ALV | ТОТ | NP | 198 | 37 | 148 | 97 | 101 | 124 | 126 | 125 |
| LAV | ТОТ | N; G; LN | 73 | 58 | 165 | 113 | 113 | 144 | 148 | 143 |
| PIR | ТОТ | N | 532 | 36 | 175 | 107 | 108 | 137 | 142 | 139 |
| | NO OUTL | N | 531 | 45 | 175 | 107 | 108 | 138 | 141 | 139 |
| Arsenic | o (As) - mg/k | g | | | | | | | | |
| ATX | ТОТ | NP | 198 | 5.8 | 24 | 13 | 12 | 18 | 19 | 18 |
| ALV | NO OUTL | NP | 197 | 5.8 | 2 | 13 | 12 | 18 | 19 | 18 |
| LAV | ТОТ | NP | 73 | 1.0 | 24 | 11 | 11 | 20 | 23 | 21 |
| חוח | ТОТ | NP | 532 | 1.0 | 44 | 12 | 12 | 19 | 20 | 19 |
| PIK | NO OUTL | NP | 531 | 1.0 | 34 | 12 | 12 | 19 | 20 | 19 |
| Rame (| Cu) - mg/kg | • | | | | | | | | |
| A T 37 | ТОТ | LN | 198 | 24.9 | 1555.87 | 163.95 | 136.64 | 305.91 | 390 | 352 |
| ALV | NO OUTL | G; LN | 197 | 24.9 | 1078.92 | 156.88 | 135.97 | 296.05 | 320 | 346 |
| LAV | TOT | NP | 73 | 29.2 | 1603.00 | 189.12 | 129.00 | 428.17 | 600 | 443 |
| LAV | NO OUTL | NP | 72 | 29.2 | 600.18 | 169.48 | 127.00 | 415.02 | 464 | 428 |
| DID | TOT | NP | 532 | 10.1 | 1873.00 | 250.64 | 171.87 | 782.25 | 918 | 786 |
| FIK | NO OUTL | NP | 531 | 10.1 | 1744.00 | 247.59 | 171.74 | 769.00 | 889 | 782 |
| Zinco (Z | Zn) - mg/kg | | | | | | | | | |
| ATX | ТОТ | LN | 198 | 17.3 | 462 | 140 | 118 | 296 | 314 | 286 |
| ALV | NO OUTL | LN | 197 | 17.3 | 421 | 138 | 117 | 286 | 308 | 281 |
| TAV | TOT | NP | 73 | 48.4 | 796 | 134 | 93 | 338 | 659 | 439 |
| | NO OUTL | NP | 72 | 48.4 | 748 | 124 | 93 | 288 | 547 | 334 |
| DID | TOT | NP | 532 | 35.8 | 1116 | 134 | 106 | 330 | 362 | 332 |
| FIK | NO OUTL | NP | 531 | 35.8 | 615 | 132 | 106 | 325 | 359 | 330 |

Tabella 5.6 Analisi preliminare dei set di dati ed individuazione dei parametri statistici rappresentativi e dei valori ritenuti rappresentativi (95UTL95, 95UPL) per la stima del limite superiore del tenore di fondo geochimico (UBL).









6. SINTESI DELLE STIME

In **tabella 6.1** si propone una sintesi sinottica delle stime del limite superiore del tenore di fondo geochimico (UBL) ottenute mediante i diversi metodi statistici e cartografici presentati in precedenza.

Con l'obiettivo di proporre dei valori di fondo da assumere come riferimento locale per l'area degli ex-SIN "Aree del Litorale Vesuviano" e "Bacino idrografico del fiume Sarno" in sostituzione dei valori CSC vigenti (mutuati dal D.Lgs. 152/2006 e s.m.) si è valutata, in prima istanza, la variabilità delle UBL calcolate per ciascun elemento e ciascuna litologia mediante la stima del coefficiente di variazione (CV) (**Tab. 6.1**), già utilizzato in precedenza per altre finalità (cfr. § 5).

La variabilità dei valori UBL è risultata, in generale, molto bassa suggerendo una sostanziale sovrapponibilità dei risultati ottenuti dai diversi metodi per berillio (Be), tallio (Tl), vanadio (V) e arsenico (As); di converso, il confronto metodologico per rame (Cu) e zinco (Zn) ha mostrato una ampia variabilità nelle stime delle UBL, probabilmente influenzate, per alcuni metodi, dalla presenza di valori *outlier* non propriamente filtrati.

| | UBL | | | | | | | | | | |
|-----------------------|--------------------|--------|-----------|------|---------|---------|--------|--------|--------|---------|--|
| Litologia | EE 05D | FF Mov | MEDIANA + | SA- | 95UTL95 | 95UTL95 | 95 UPL | 95 UPL | (%) | MEDIANA | |
| | Ег-95г | | EF-IVIAX | 2MAD | MIDW | ТОТ | NO OUT | ТОТ | NO OUT | (70) | |
| Berillio (Be) - mg/kg | | | | | | | | | | | |
| ALV | 8.0 | 9.9 | 8.2 | 7.2 | 9.1 | 9.3 | 8.7 | 8.8 | 9.7 | 8.75 | |
| LAV | 5.6 | 5.9 | 6.0 | 5.4 | 7.1 | 6.3 | 6.4 | 5.9 | 8.7 | 5.95 | |
| PIR | 7.5 | 8.4 | 7.2 | 7.3 | 8.2 | 8.2 | 8.0 | 7.9 | 5.7 | 7.95 | |
| Tallio (Tl) - | mg/kg | | | | | | | | | | |
| ALV | 2.89 | 3.05 | 2.60 | 2.17 | 2.64 | - | 2.61 | - | 11.3 | 2.625 | |
| LAV | 2.50 | 2.52 | 3.14 | 2.30 | 3.38 | 3.26 | 3.14 | 3.05 | 14 | 3.095 | |
| PIR | 2.83 | 3.21 | 2.79 | 2.31 | 2.70 | - | 2.64 | - | 10.7 | 2.745 | |
| Vanadio (V) | - mg/kg | | | | | | | | | | |
| ALV | 131 | 148 | 131 | 109 | 126 | - | 125 | - | 9.8 | 128.5 | |
| LAV | 122 | 126 | 143 | 124 | 148 | - | 143 | - | 8.6 | 134.5 | |
| PIR | 126 | 141 | 145 | 124 | 142 | 141 | 139 | 139 | 5.6 | 140 | |
| Arsenico (A | s) - mg/kg | | | | | | | | | | |
| ALV | 19.3 | 22.1 | 16.2 | 15 | 19 | 19 | 18 | 18 | 11.6 | 18.5 | |
| LAV | 12.9 | 13.3 | 18.7 | 13 | 23 | - | 21 | - | 26.5 | 16 | |
| PIR | 15.3 | 17.5 | 17.4 | 15 | 20 | 19.9 | 19 | 19.0 | 10.9 | 18.25 | |
| Rame (Cu) - | mg/kg | | | | | | | | | | |
| ALV | 160 | 161 | 301 | 317 | 390 | 321 | 351 | 346 | 29.4 | 319 | |
| LAV | 153 | 155 | 224 | 460 | 600 | 464 | 443 | 428 | 45.4 | 435.5 | |
| PIR | 290 | 365 | 395 | 461 | 918 | 889 | 786 | 782 | 42.6 | 621.5 | |
| Zinco (Zn) - | Zinco (Zn) - mg/kg | | | | | | | | | | |
| ALV | 129 | 150 | 252 | 159 | 314 | 308 | 286 | 281 | 32.5 | 266.5 | |
| LAV | 73 | 73 | 170 | 157 | 659 | 547 | 439 | 334 | 73 | 252 | |
| PIR | 100 | 143 | 209 | 183 | 362 | 359 | 332 | 330 | 41.8 | 269.5 | |

Tabella 6.1 Sintesi dei parametri per la definizione dei tenori di fondo geochimico ottenuti con le diverse metodologie.









Ai fini della stima dei valori di riferimento locali, sostitutivi delle CSC, in ragione delle osservazioni di cui sopra, si è scelto di utilizzare un operatore statistico robusto quale è la mediana (**Tab. 6.1**).

La proprietà della robustezza risulta particolarmente utile quando si ha il dubbio che alcune modalità molto grandi o molto piccole siano anomale, frutto di errore di rilevazione o, semplicemente, come nei dati ambientali, di condizioni locali fortemente atipiche quali possono essere quelle di origine antropica.

La stima definitiva del limite superiore dei valori di fondo geochimico per gli ex-SIN "Aree del Litorale Vesuviano" e "Bacino idrografico del fiume Sarno", realizzata approssimando all'unità, ove necessario, i valori mediani riportati in tabella 6.1, è proposta in **tabella 6.2** unitamente ai valori CSC mutuati dalla normativa vigente a fini comparativi.

Si ritiene che, in considerazione dei risultati ottenuti, per l'arsenico i valori di riferimento da utilizzare debbano rimanere quelli indicati dal D.Lgs 152/2006: 20 mg/kg per uso verde pubblico/residenziale (A) e 50 mg/kg per uso commerciale/industriale (B) e del D.M. 46/2019: 30 mg/kg per uso agricolo.

| Litologia | UBL | CSC AII. 5 (A) D.Lgs. 152/2006 | CSC All. 5 (B) D.Lgs. 152/2006 | CSC All. 2 D.M. 46/2019 | | | | |
|-----------------------|-----|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|--|--|--|--|
| Berillio (Be) - mg/kg | | | | | | | | |
| ALV | 9 | | | 7 | | | | |
| LAV | 6 | 2 | 10 | | | | | |
| PIR | 8 | | | | | | | |
| Tallio (TI) - mg/kg | | | | | | | | |
| ALV | 3 | | | | | | | |
| LAV | 3 | 1 | 10 | 1 | | | | |
| PIR | 3 | | | | | | | |
| Vanadio (V) - mg/kg | | | | | | | | |
| ALV | 129 | | | 90 | | | | |
| LAV | 135 | 90 | 250 | | | | | |
| PIR | 140 | | | | | | | |
| Rame (Cu) - mg/kg | | | | | | | | |
| ALV | 319 | | | | | | | |
| LAV | 436 | 120 | 600 | 200 | | | | |
| PIR | 622 | | | | | | | |
| Zinco (Zn) - mg/kg | | | | | | | | |
| ALV | 267 | | | | | | | |
| LAV | 252 | 150 | 1500 | 300 | | | | |
| PIR | 270 | | | | | | | |

Tabella 6.2 Valori di riferimento suggeriti per il limite superiore dell'intervallo dei tenori di fondo (UBL) di berillio, tallio, vanadio, rame e zinco per l'area degli ex-SIN "Aree del Litorale Vesuviano" e "Bacino idrografico del fiume Sarno" in relazione alle principali litologie individuate (ALV = Alluvioni; LAV = Lave; PIR = Piroclastiti). Per l'applicabilità dei valori UBL proposti si rimanda alla distribuzione spaziale delle litologie proposte in Figg. 4.3 e 4.4.







Bibliografia

- De Vivo B., Cicchella D., Lima A., Fortelli A., Guarino A., Zuzolo D., Esposito M., Cerino P., Pizzolante A., Albanese S., 2021. MONITORAGGIO GEOCHIMICO-AMBIENTALE DEI SUOLI DELLA REGIONE CAMPANIA - PROGETTO CAMPANIA TRASPARENTE - Volume 1 - Elementi potenzialmente tossici e loro biodisponibilità, elementi maggiori e in traccia. Aracne Editrice, Roma. 592 pp...ISBN: 978-88-255-4036-9
- Albanese S., De Vivo B., Lima A. and Cicchella D., 2007. Background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). Journal of Geochemical Exploration, 93, 21-34.
- 3. Cheng Q., Bonham-Carter G. F. and Raines G. L., 2001. GeoDAS: A new GIS system for spatial analysis of geochemical data sets for mineral exploration and environmental assessment. The 20th Intern. Geochem. Explor. Symposium (IGES). Santiago de Chile, 6/5-10/5, 2001, 42-43.
- 4. Reimann C., Filzmoser P., Garrett R.G., Dutter R., 2008. Statistical Data Analysis Explained: Applied Environmental Statistics with R. Wiley. 343 pp.. ISBN: 978-0-470-98581-6
- 5. Cheng Q., Agteberg F.P. and Bonham-Carter G.F., 1996. A spatial analysis method for geochemical anomaly separation. Journal of Geochemical Exploration, 56, 183-195.
- 6. Cheng Q., Xu Y. and Grunsky E., 2000. Integrated spatial and spectrum method for geochemical anomaly separation. Nature Resources Research, 9, 43 -56
- 7. Spector A. and Grant F.S., 1970. Statistical models for interpreting aeromagnetic data. Geophysics, 35, 293-302.