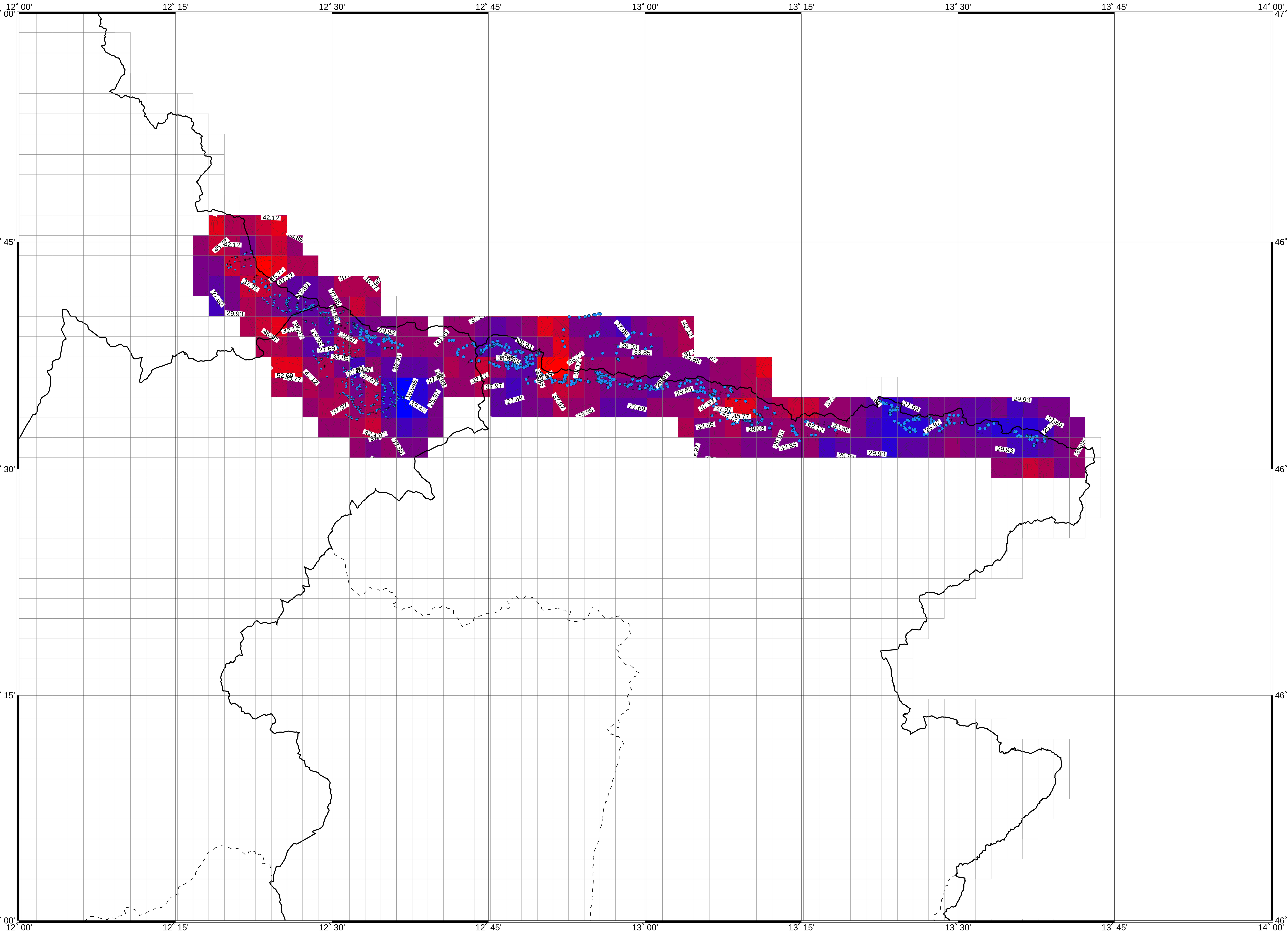
Arsenico - Sedimenti fluviali attivi - Udine



ARCHIVIO GEOCHIMICO NAZIONALE

Convenzione APAT-CNR Resp.: Prof. G. OTTONELLO - Dott. L. SERVA

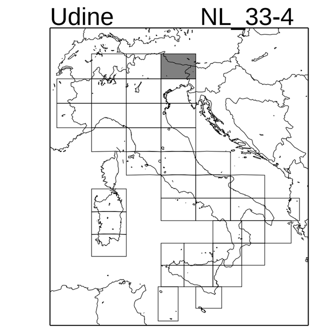
Prog. Strat. CNR Carta Geochimica d'Italia Resp.: Prof. G. OTTONELLO

Prog. MURST - IGM Italy Resp.: Prof. G. OTTONELLO

Unita' Centrale di Coordinamento
Cattedra di Geochimica - c/o DIP.TE.RIS.
Universita' di Genova

Francesco Cipolli, Stefano Covelli, Daniele Distefano
Luigi Marini, Giulio Ottonello, Fulvio Podda,
Marino Vetuschi Zuccolini
DISGAM - Univ. Trieste ; DIPTERIS - Univ. di Genova

Udine NL_33-4



Elemento: Arsenico
Matrice: Sedimenti fluviali attivi

LEGENDA

GRID
numero batch (137)
numero cella (40357)

Simboli
- + Dati elaborati da kriging
- < 0 ppm
- > 383.6 ppm
- ☆ Campione FOREGS (ppm)

Limiti di rilevabilita'
- Limite Sconosciuto
- 10 ppm
- 20 ppm

- Contouring
- Limiti comunali
- Limite di Provincia
- Limite di Regione
- Reticolo idrografico

Limiti di riferimento
Cumulativa e Istogramma
- Suolo e sottosuolo in aree residenziali
- Suolo e sottosuolo in aree industriali

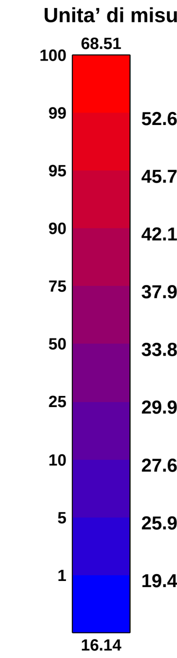
VARIABILITA' LOCALE
Ordinary Kriging

VARIABILITA' GLOBALE
Simulazioni Stocastiche Sequenziali Gaussiane

Ellissoide: International - ED50

Proiezione di Mercatore
Meridiano Centrale del foglio
Scala 1:250 000

Unita' di misura: ppm



STATISTICA DELLE CELLE
celle: 279
media: 34.506
std. var.: 0.101
coeff. var.: 0.003

	SW	SE	NE	NW
LL	46.00000 12.00000	46.00000 14.00000	47.00000 14.00000	47.00000 12.00000
GB	5098346 2287630	5094453 2442500	5205574 2443906	5209459 2291853
UTM	5098520 267695	5094629 422564	5205749 423971	5209633 271919

LL=Latitudine-Longitudine (ED50 - gradi sessadecimali)
GB=Gauss - Boaga (Roma40 - metriche)
UTM=Universal Transverse Mercatore (ED50 - metriche)

Proprietà dell'atomo

Numero atomico: 33; peso atomico: 74.922; densità: 5.720 g/cm³; stati di ossidazione comunemente osservati in natura: -3, +3, +5; struttura elettronica: [Ar]3d¹⁰4s²4p³. Isotopi stabili e relativa abbondanza in natura: ⁷⁵As (100%)[1,2]. Potenziali di ionizzazione in eV[3]: I_1=9.81, I_2=18.7±0.1, I_3=28.3, I_4=50.1, I_5=62.9±0.1, I_6=127.5. Elettronegatività di Pauling : 2.0 eV[3]. Elettronegatività di Sanderson: 3.91[4]. Polarizzabilità dello ione libero[4]: As^{3+}=1.572 Å³; As^{5+}= 0.083–0.243 Å³. Raggi ionici univalenti di Pauling in coordinazione VI[5]: As^{5+}=0.46 Å. Raggi covalenti non polari[6]: 1.20 Å. Raggi ionici in composti cristallini (in Å, stato di coordinazione in parentesi quadra)[7]: As^{3+} [VI]=0.58; As^{5+} [IV]=0.335; As^{5+} [VI]=0.46.

Principali fasi minerali e loro proprietà termodinamiche (T = 298.15 K, P = 0.1 MPa).

Fase	Unità di formula	$\Delta G°_f$ (kJ/mole)	$\Delta H°_f$ (kJ/mole)	S° (J/mole×K)	V° (cm³/mole)	Rif.
Arsenic	As	0	0	35.1	12.963	[9]
Realgar	AsS	-70.320	-71.340	63.5		[9]
Arsenopyrite	FeAsS	-50.000	-42.000	121.0	26.420	[10,25]
Modderite	CoAs	-49.371	-51.045	59.4		[27]
Cobaltite	CoAsS					[8]
Niccolite	NiAs					[8]
Stibarsen	SbAs					[8]
-	UAs	-237.908	-234.300	97.4		[26]
Algodonite	Cu_6As					[8]
Sperrylite	$PtAs_2$					[8]
Löllingite	$FeAs_2$					[8]
Safflorite	$CoAs_2$	-96.650	-83.262	100.4		[25,27]
Orpiment	As_2S_3	-168.610	-169.000	163.6	70.510	[9,10]
Proustite	Ag_3AsS_3					[8]
-	U_3As_4	-725.388	-720.000	309.1		[26]
Arsenolite	As_2O_3	-575.964	-656.970	107.4		[9]
Claudetite	As_2O_3	-575.554	-654.795	113.3		[9]
-	As_2O_5	-782.300	-924.840	105.4	53.200	[10,28]
Fase cubica	As_4O_6	-1152.445	-1313.900	214.2		[26]
Fase monoclina	As_4O_6	-1154.008	-1309.600	234.0		[26]
-	$(UO_2)(AsO_3)_2$	-1944.911	-2156.600	231.0		[26]
-	$K(UO_2)(AsO_4)$	-2012.000				[10]
-	$Li(UO_2)(AsO_4)$	-2002.800				[10]
Scorodite	$Fe(AsO_4)\cdot 2H_2O$					[25]
-	$(UO_2)_3(AsO_4)_2$	-4310.789	-4689.400	387.0		[26]
-	$Zn_3(AsO_4)_2$	-1895.000			110.800	[10,25]
Lammerite	$Cu_3(AsO_4)_2$	-1300.700				[10]
-	$Sr_3(AsO_4)_2$	-3080.100	-3317.100	255.0	108.510	[10,25]
-	$Ca_3(AsO_4)_2$	-3063.000	-3298.700	226.0	109.970	[10,28]
-	$Co_3(AsO_4)_2$	-1620.800				[10]
Annabergite	$Ni_3(AsO_4)_2\cdot 8H_2O$					[25]
Erythrite	$Co_3(AsO_4)_2\cdot 8H_2O$	-3530.459			188.410	[27,28]
-	$(UO_2)_2As_2O_7$	-3130.254	-3426.000	307.0		[26]

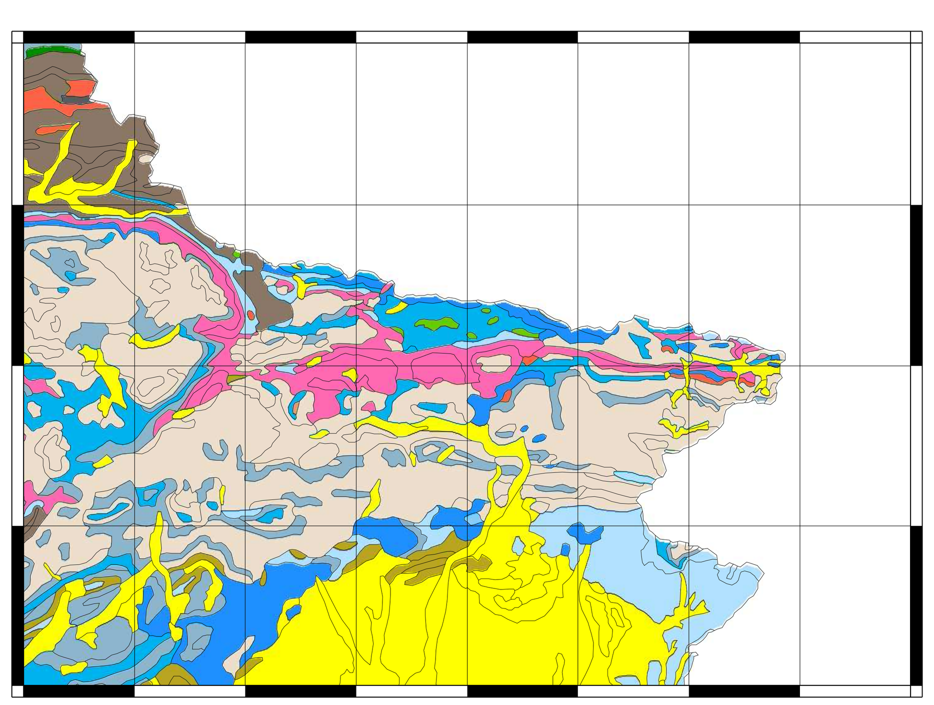
Concentrazioni (in ppm[8], dove non è indicata l'unità di misura).

Abbondanza cosmica (normalizzata a 10⁶ atomi di Si)[22]: 6.79x10⁰. Crosta continentale[23]: 1.8. Rocce magmatiche: duniti=10; peridotiti e serpentiniti=0.3–10; gabbri=0.2–5.6 (concentrazione media 1.5); basalti=0.1–9.0 (concentrazione media 1.5); andesiti=0.5–5.8 (concentrazione media 1.5); graniti=0.0–13.8 (concentr. media 1.5); rioliti=0.7–7.5 (concentrazione media 3.5); vetri vulcanici=2.0–12.2 (concentrazione media 5.9). Rocce metamorfiche: gneiss=0.5–2.2; quarziti silicee= <5–15; quarziti calcaree=3–10; scisti e filladi=0–70. Sedimenti e rocce sedimentarie: argille ed argilliti=0.3–900 (concentrazione media 13); arenarie=0.6–17 (concentrazione media 1); calcari e dolomie=0.1–23.5 (concentrazione media 1); rocce fosfatiche=0.4–188 (concentrazione media 21); sedimenti lacustri=0.0–93.4 (concentrazione media 12); sedimenti marini: fanghi-argille pelagiche=3.2–60 (concentrazione media 11), fanghi carbonatici= <0.4; carboni=0–700; petrolio=0.005–0.14. Suoli: 5–10[8]; 1–2[11]. Biochimica[12,13]: Piante: barbabietole=0.1–1.3; pomodori=0–1; carote=0.1–1; cereali=0–0.16; riso=0.18; fagioli=0.17–0.35; alghe marine=1-12; tabacco[14]: fumo di sigaretta=3.3–10.5 mg/m³; fumo di sigaro= 0.2–3.0 mg/m³; fumo di pipa=1.7–5.7 mg/m³. Animali: celenterati=9–50; echinodermi=2–8; pesci=6–12. Tessuti e fluidi umani[24]: sangue=0.4-70 μg/l; urina=1-65.4 μg/l.

Tossicologia e legislazione

L'As elementare, data la sua insolubilità, è atossico, mentre i suoi composti sono tutti più o meno altamente tossici. In generale, i composti trivalenti sono più tossici dei pentavalenti. L'arsina, che svolge una azione tossica secondo una dinamica diversa e tipica, è la sostanza arsenicale più velenosa[15]. L'avvelenamento da arsenicali inorganici è in genere causato dall'acido arsenioso: 0.6 mg per kg di peso corporeo (1 cg nel bambino) sono sufficienti a provocare seri danni all'organismo[16]. Gli arsenicali inorganici assunti per ingestione hanno azione variabile a seconda del tipo di preparazione (solida o liquida). Si ammette generalmente che la morte possa avvenire per somministrazione di 0.10–0.12 g di acido arsenioso[14]. Gli arseniti e gli arseniati hanno una tossicità meno elevata e proporzionale al tenore in As; la loro maggiore solubilità spiega la più rapida diffusione nell'organismo e la più precoce comparsa dei disturbi tossici. I solfuri (realgar, orpimento) allo stato puro sono quasi atossici per la loro scarsa solubilità: tuttavia i solfuri in commercio possono contenere anidride arsenica e riuscire tossici. L'avvelenamento da arsenicali volatili è principalmente dovuto all'arsina: alla concentrazione di 10 ppm dà segni di avvelenamento in 10 minuti, 250 ppm sono rapidamente letali[15]. A lungo termine, bere un'acqua naturalmente ricca di As (dell'ordine del ppm) può indurre un cancro della pelle, principalmente dei tumori di modesta malignità. Una dose totale di 20 g di As distribuita nella totalità della vita, si manifesta con una prevalenza di cancro della pelle dell'ordine del 6%[11]. Valore limite di As nei crostacei e molluschi: 0.5 ppm (Commissione di Studio Francia, 1950[11]). Dose giornaliera accettabile per un adulto: 50 μg/kg di peso corporeo, cioè circa 3.5 mg/giorno (WHO, 1967[11]). Concentrazioni massime in succhi di frutta, cosmetici e grassi: 0.1–1 μg/kg (Comitato Misto FAO/WHO del Codex Alimentarius, 1973-1978[11]). Standard ottimale di valore limite di esposizione occupazionale per 8 ore di lavoro, 5 giorni lavorativi alla settimana: 0.2 mg/m³ [17]. Legislazione italiana[18] (s.s.=sostanza secca): valori limite consentiti nei suoli (DM 25/10/1999 n. 471[19]): 1) ad uso verde pubblico, privato e residenziale=20 mg/kg s.s. 2) ad uso commerciale e industriale=50 mg/kg s.s. Valori limite nei suoli (Delib. Giunta Region. Emilia Romagna n. 1183 del 24/05/1996[20]): 1) ad uso ricreativo-agricolo-residenziale (o assimilabili)=20 mg/kg s.s.; 2) ad uso industriale (o assimilabili)=30 mg/kg s.s. Scarico di acque reflue urbane e industriali sul suolo (d.lgl. 11/5/1999 n. 152[21]): vietato. Per le deroghe stabilite dalla legge=0.05 mg/l.

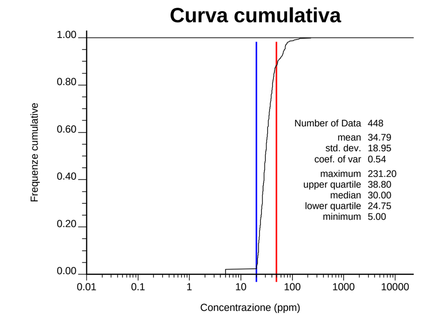
CARTA GEOLITOLOGICA
Scala 1:1.000.000
Riclassificata da Modello Strutturale



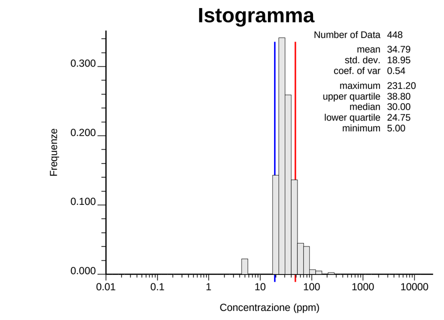
- **Rocce calcareo-dolomitiche e dolomitiche**
- **Rocce calcareo-marnose** (es. Flysch)
- **Rocce pre-terziarie a basso contenuto calcareo** (es. Unita' argilloso calcaree)
- **Rocce a medio contenuto calcareo** (es. Arenarie e Calcari, Argilloscisti)
- **Calcari organogeni ad alto contenuto calcareo** (es. Biocalcari, Calcareniti)
- **Rocce marnose** (es. Argille, Marne Arenaceo-Marnose)
- **Complessi sedimentari indeterminati** (es. Olistostromi, Succ. tettonizzate)
- **Depositi misti terziari** (es. Sabbie, conglomerati)
- **Depositi recenti di varia origine** (es. Alluvioni, coltri detritiche)
- **Rocce evaporitiche** (es. Gessi, Calcari con livelli evaporitici)
- **Rocce ignee acide** (es. Graniti, Tonaliti, Riodaciti Rioliti, Latiandesiti)
- **Rocce ignee intermedie** (es. Monzoniti, Andesiti, Latiandesiti, Dioriti)
- **Rocce ignee intermedie alcaline** (es. Sieniti, Fonoliti, Trachiti)
- **Vulcaniti basiche alcaline** (es. Foiditi, Tefriti, Basalti alc.)
- **Rocce ignee basiche** (es. Gabbri, Anortositi Dioriti, Basalti)
- **Rocce ultramafiche metamorfosate** (es. Serpentiniti, Peridotiti)
- **Rocce metamorfiche basiche** (es. Granuliti, Eclogiti)
- **Rocce metamorfiche relativamente acide** (es. Gneiss, Granuliti)

STATISTICA DEI CAMPIONI

Curva cumulativa



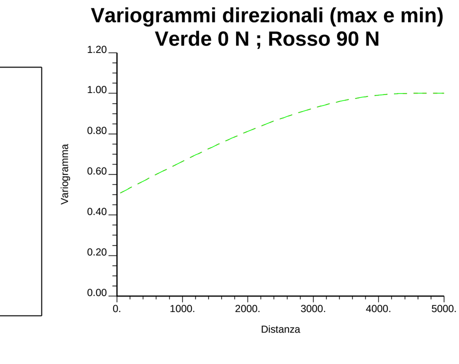
Istogramma



Thompson-Howarth

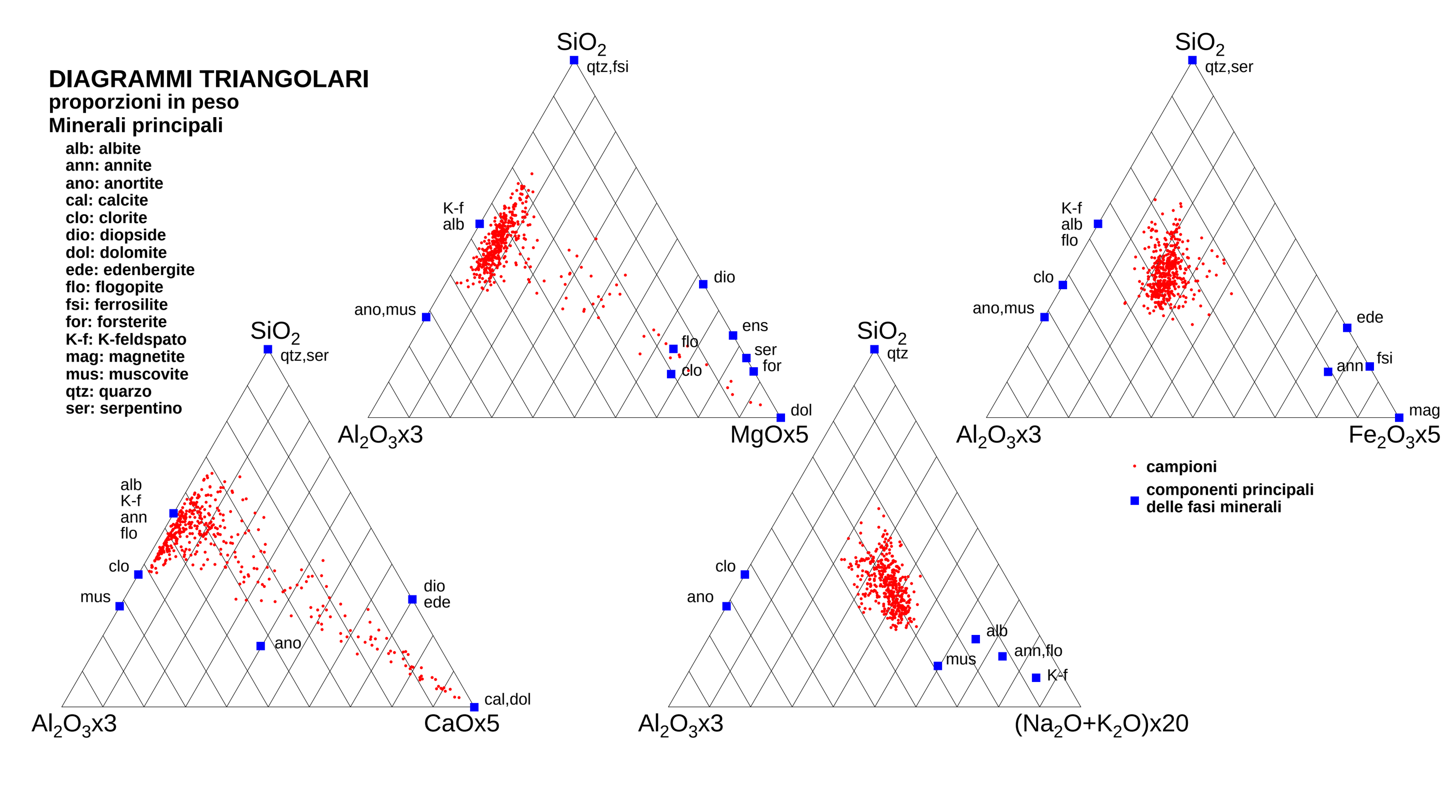
Duplicati Insufficienti

Variogrammi direzionali (max e min)
Verde 0 N ; Rosso 90 N



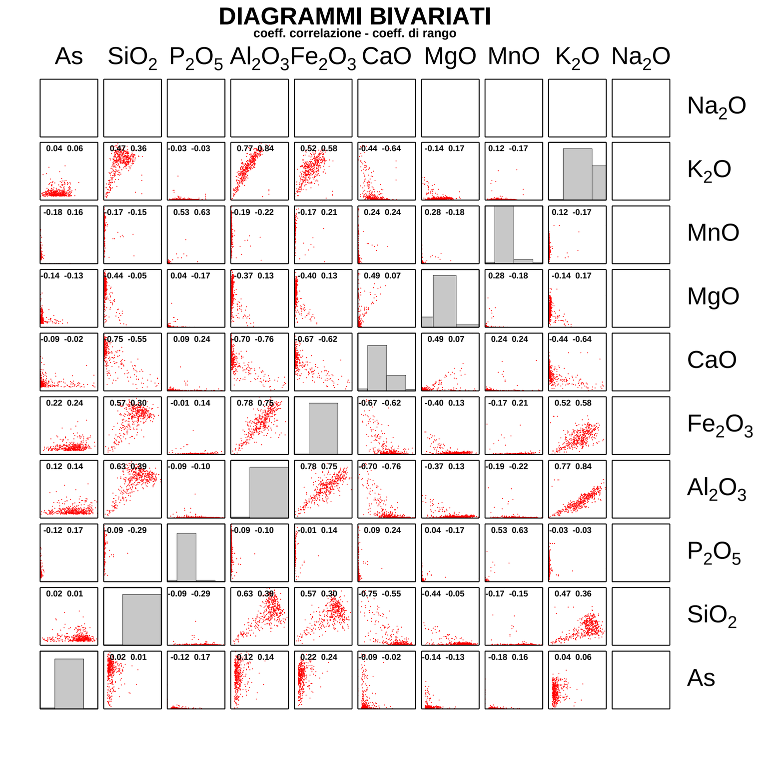
DIAGRAMMI TRIANGOLARI
proporzioni in peso
Minerali principali

- alb: albite
- ann: annite
- ano: anortite
- cal: calcite
- clo: clorite
- dio: diopside
- dol: dolomite
- ede: edenbergite
- flo: flogopite
- fsi: ferrosilite
- for: forsterite
- K-f: K-feldspato
- mag: magnetite
- mus: muscovite
- qtz: quarzo
- ser: serpentino



- campioni
- componenti principali delle fasi minerali

DIAGRAMMI BIVARIATI
coeff. correlazione - coeff. di rango



Bibliografia

[1] Nier A. D. (1937): Phys. Rev. 52, 933. [2] Leipziger F. D. (1963): Appl. Spectry 17, 158. [3] Samsonov G. V. (1968): Handbook of the physicochemical properties of the elements. IFI/Plenum – New York Washington. [4] Viellard P. (1982): Modele de calcul des energies de formation des mineraux bati sur la connaissance affinee des structures cristallines. C.N.R.S. Memoirs, 69, Universitè Louis Pasteur, Strasbourg. [5] Huheey J. E. (1975): Inorganic Chemistry. Principles of structure and reactivity, Harper and Row, New York. [6] Sanderson R. T. (1966): J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 1553–1565. [7] Shannon R. D. (1976): Acta Cryst., 751–767. [8] Onishi H. (1978): Handbook of Geochemistry II-3 (scheda As). Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York. [9] Robie R. A., Hemingway B. S., Fisher J. R. (1978): U. S. G. S. Bull., 1452, 1-456. [10] Wagman D.D., Evans W. H., Parker V. B., Shumm R. H., Halow I., Bailey S. M., Churney K. L. and Nuttall R. L. (1982): J. Phys. Ref. Data, V. 11, supp. 2, 392 p. [11] Derache R. (1988): Tossicologia e sicurezza degli alimenti. Tecniche Nuove, Milano. [12] William K. T. and R. R. Whetstone (1940): U.S. Dept. Agr., Tech. Bull. 732. [13] Fellenberg Th. Von (1930): Biochem. Z. 218, 300. [14] Enciclopedia Medica Italiana (1988) USES Edizioni Scientifiche Firenze. [15] Marrubini M. B., Laurenzi R. G., Uccelli P. (1998): Intossicazioni acute-Meccanismi, diagnosi, terapia. OEMF International s.r.l., Milano. [16] Valente R. e Malesani M. G. (1992): Dizionario Medico Larousse. Editrice SAIE. [17] Amdur M. O., Doull J., Klaassen C. D. (1993): Tossicologia-I fondamenti dell'azione delle sostanze tossiche. Edizioni Mediche Scientifiche Internazionali, Roma. [18] Pasqualini Salsa C (2000): Diritto Ambientale. Principi, norme, giurisprudenza. Maggioli Editore. [19] Supp. Ord. n. 218 della Gazzetta Ufficiale n. 293 del 15/12/1999 (DM 25/10/1999 n. 471).). [20] B.U.R. n. 81 del 16/07/1996 (Delib. Giunta Region. Emilia Romagna n. 1183 del 24/05/1996). [21] Supp. Ord. n. 146/L della Gazzetta Ufficiale n. 177 del 30/07/1999 (d.lgs. 11/5/1999 n. 152). [22] Anders E., Ebihara M. (1982): Geochim. Cosmochim. Acta 46, 2363-2380. [23] Taylor S. R. (1964): Geochim. Cosmochim. Acta 29, 1273–1285. [24] Minoia C., Sabbioni E., Apostoli P., Pietra R., Pozzoli L., Gallorini M., Nicolau G., Alessio L. (1990): The Science of the Total Environment 95, 89-105. [25] Daveler S. A., and Wolery T.J. (1992): EQPT, A Data file preprocessor for the EQ3/6 Software Package: User's Guide and Related Documentation , Lawrence Livermore Natl. Lab., UCRL-MA-110662 PT II. [26] Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B.,Nguyen-Trung, C., and Wanner, H. (1992): "Chemical Thermodynamics", Volume 1, North-Holland Pub. Co.,Amsterdam. [27] Naumov, G.B., Ryzhenko, B.N., and Khodakovsky, I.L. (1974): "Handbook of Thermodynamic Data", U.S.G.S. WRD-74-001. [28] Lide D.R. (2002): Handbook of Chemistry and Physics, 83rd Edition, CRC Press LLC, Boca Raton, FL.