

# Modellizzazione delle variazioni composizionali delle specie dell'azoto ( $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ ) nelle acque di falda del Comune di Arezzo (Toscana)<sup>♦</sup>

A. Buccianti<sup>1</sup>, F. Tassi<sup>1</sup>, O. Vaselli<sup>1</sup>, B.  
Nisi<sup>1</sup>, B. Cantucci<sup>2</sup>, G. Montegrossi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze della Terra, Univ. di  
Firenze Via G. La Pira 4, 50121, Firenze

<sup>2</sup>INGV, Ist. Naz. Geofisica e Vulcanologia, Via di  
Vigna Murata 605, 00143 Roma

<sup>3</sup>CNR-IGG, Ist. Geoscienze e Georisorse, Via G.  
La Pira 4, 50121 Firenze

## Abstract

Gli elementi chimici disciolti nelle acque continentali provengono dall'alterazione della crosta terrestre. L'acqua erode e dissolve i minerali delle rocce attraverso l'alterazione chimica avvalendosi del contributo dei gas presenti in atmosfera o nel sottosuolo. Il **nitrate**, una delle sostanze responsabili delle più gravi forme di inquinamento delle acque nei paesi in via di sviluppo, è un nutriente essenziale per la crescita delle piante e rappresenta un anello fondamentale del ciclo biogeochimico dell'azoto, in quanto viene prodotto dai batteri a partire dall'azoto atmosferico. In quantità eccessive il nitrate può essere dannoso per gli uomini e per gli animali. Elevati livelli di nitrate nell'acqua sono causati in larga misura dall'uso di fertilizzanti ricchi di nitrate e dal letame. In questo contesto, le condizioni *redox* delle acque naturali, che controllano la speciazione dei composti dell'azoto, sono altamente variabili perché controllate prevalentemente dall'attività biologica. In particolare, il bilancio fra i due processi dell'attività biologica, la fotosintesi e la respirazione (o decomposizione della sostanza organica), determina la presenza nel sistema di condizioni ossidanti o riducenti. I composti dell'azoto possono quindi essere considerati utili indicatori dello stato di salute di un acquifero superficiale. In questo lavoro sono analizzati i dati relativi ai tenori delle specie dell'azoto  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$  relativi ad acque di falda campionate nell'area aretina nel corso della realizzazione dell'Atlante Geochimico delle Acque di Falda e di Scorrimento Superficiale del Comune di Arezzo.

I dati sono analizzati proponendo nuove metodologie grafiche e numeriche per visualizzare lo stato del territorio nei confronti della pressione antropica come rilevata dal comportamento spaziale e temporale delle specie suddette.

## 1. Introduzione

Un sistema idrico viene definito inquinato quando le sostanze in esso presenti limitano la vita acquatica e quando il normale uso dell'acqua diviene non più consigliabile. Purtroppo, le attività antropiche stanno ponendo in serio pericolo il ciclo idrologico terrestre e particolarmente grave a questo proposito è il problema dell'inquinamento delle acque sotterranee, le quali rappresentano una risorsa importante di acqua potabile o irrigua. Le acque sotterranee, rispetto a quelle superficiali, hanno scarsa capacità di recupero dagli inquinanti a causa di: i) maggior lentezza dei flussi, ii) scarsità di ossigeno, iii) minor numero di decompositori e iv) temperature più basse. Occorrono quindi centinaia o migliaia di anni per eliminare inquinanti degradabili, mentre quelli non degradabili persistono, tendendo ad accumularsi indefinitamente. Di particolare importanza sono gli effetti derivanti da contaminazioni e inquinamenti delle specie azotate ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). L'aggiunta di nutrienti nel terreno sotto forma di fertilizzanti sintetici o organici è infatti una parte essenziale delle moderne pratiche agricole che, pur assicurando una produzione alimentare capace di rispondere alle odierne esigenze di sfruttamento dei terreni, spesso risultano poco rispettose degli equilibri naturali. L'azoto, uno dei principali nutrienti presente nei fertilizzanti, viene assorbito come nitrate dalle piante, favorendone lo sviluppo. Tuttavia, il nitrate, grazie alla sua elevata solubilità, penetra nel suolo fino a raggiungere le acque sotterranee, oppure viene trasportato direttamente nelle acque superficiali dagli scarichi di deflusso delle aree agricole. Il risultato è che negli ultimi 50 anni le concentrazioni di nitrati in molti sistemi idrici (fluviali e sotterranei) europei sono aumentate influenzando negativamente la qualità ecologica degli habitat idrici. Anche l'utilizzo di concimi azotati ha raggiunto, secondo i dati del rapporto del *World Watch Institute* del 2006, un livello otto volte superiore a quello del 1960 e le previsioni indicano una tendenza all'incremento delle quantità di ione nitrate in soluzione, facendo sì che tale composto sia uno dei contaminanti più diffusi nelle acque sotterranee e superficiali in molte zone del mondo. Elevati tenori di nitrate possono provocare eutrofizzazione dei corpi idrici superficiali, causare crescita eccessiva di alghe, indurre livelli bassi di ossigeno e minore biodiversità, provocando in casi estremi la morte della fauna e flora ittica. Il nitrate non è direttamente tossico per l'uomo, ma in condizioni

<sup>♦</sup> Accademia Nazionale dei Lincei, VIII Giornata dell'Acqua, Convegno "Acque Interne in Italia: Uomo e Natura", 28 marzo 2008, Roma, Palazzo Corsini

riducenti (assenza di ossigeno), come ad esempio nell'intestino umano, si trasforma in nitrosammina e in nitrito e questi, trasferendosi al flusso sanguigno, tendono a legarsi alle molecole di emoglobina. Questa reazione comporta una riduzione della capacità di trasporto di ossigeno, con conseguenze dannose soprattutto per i bambini. Per questo motivo in Europa sono stati stabiliti degli standard per l'acqua potabile tali da proteggere la popolazione da questo tipo di malattia (metaemoglobinaemia). Nel D.Lgs n. 31 del 2 febbraio 2001 in attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano è indicato in 50 e 10 mg/L il valore limite di nitrato (come  $\text{NO}_3^-$ ) nelle acque potabili, rispettivamente per gli adulti e i bambini. Studi effettuati per le acque di falda degli USA da Madison e Brunett (1985) hanno rivelato la presenza di una relazione tra concentrazione di nitrati e fonti di contaminazione. Gli autori hanno proposto valori  $< 1$  mg/L come rappresentativi del valore di fondo naturale, valori nell'intervallo 1-13 mg/L tipici dell'attività antropica, e valori  $> 13$  mg/L associabili a prevalente apporto agroindustriale.

Da quanto sopra riportato nasce, quindi, l'esigenza di proporre nuovi metodi di analisi e visualizzazione dei dati concernenti le principali specie dell'azoto presenti nelle acque ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) al fine di valutare, su base statistica, quale tipo di processo geochimico, legato a specifiche condizioni ossido-riduttive prevalga su di una determinata porzione di territorio. A tale proposito verranno presentati i risultati ottenuti durante la realizzazione dell'Atlante Geochimico delle Acque di Falda e di Scorrimento Superficiale del Comune di Arezzo.

Dal punto di vista idrografico l'area del bacino di Arezzo (Figura 1) è attraversata da torrenti che nascono dalle pendici dell'Alpe di Poti e dal Monte Lignano; nella parte SO il territorio è attraversato dalla parte finale del Canale Maestro della Chiana mentre a NO scorre il fiume Arno. Nell'area in esame il substrato affiorante è costituito dai termini del Dominio Toscano sul quale poggiano i terreni plio-quadernari di copertura. Il territorio aretino è particolarmente attivo nel campo dell'artigianato, nell'industria orafa e nel settore agricolo e zootecnico, generando inevitabilmente una forte pressione antropica sulle risorse idriche dell'area comunale. Tale studio, effettuato in collaborazione con il Comune di Arezzo, riassume informazioni raccolte durante cinque anni di ricerche (2001-2005) svoltesi presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università degli Studi di Firenze.

I campioni raccolti sono relativi a 496 punti di campionamento, di cui 370 analisi chimiche di acque di pozzo, 37 di sorgente e 89 di scorrimento superficiale.

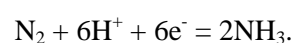


Figura 1. Cartografia del Comune di Arezzo

Nonostante che alcune variazioni composizionali di natura stagionale siano da considerare inevitabili, lo studio delle fluttuazioni relative a 10 pozzi utilizzati come punti di controllo, e analizzati per 5 anni consecutivi nei periodi di piena e magra, ha evidenziato come le oscillazioni chimiche siano in realtà minime, almeno alla scala di tempo considerata, indicando che i dati raccolti durante il quinquennio offrono un quadro relativamente esaustivo della situazione dei corpi idrici dell'area.

## 2. Ciclo biogeochimico dell'azoto

L'azoto dal punto di vista geochimico e biochimico è un gas praticamente inerte e costituisce un elemento chiave nell'evoluzione delle cellule. Circa l'87% dell'azoto presente nella parte più superficiale della Terra è contenuto nell'atmosfera, meno dell'1% si trova nel mare e la parte restante è fissata nei sedimenti (rocce ignee e metamorfiche = 0.5%, rocce sedimentarie = 11.7%). Anche se la fonte primaria dell'azoto atmosferico è il degassamento dei vulcani, attualmente la maggiore quantità di azoto che viene immessa in atmosfera deriva dall'azione dei microrganismi sul materiale organico. Per la maggior parte dei sistemi viventi la fissazione dell'azoto può avvenire sotto forma di ammoniaca, di ione nitrato o come complesso organico contenente azoto (es. proteine). La conversione dell'azoto in specie fissate avviene ad opera di enzimi in grado di ridurre e protonare la molecola di azoto, come descritto dalla seguente reazione:



Questo processo comporta la scissione endotermica del triplo legame  $N\equiv N$ . Solo alcuni organismi, quali i cianobatteri ed altri fissatori di azoto, sono abili a far svolgere la reazione. La conversione dell'azoto in ammoniaca può avvenire anche tramite le scariche elettriche dei fulmini o l'azione dei raggi cosmici ma le quantità prodotte sono troppo basse per render conto di un significativo turnover dell'elemento in atmosfera. La quantità totale di azoto fissata comunque non risulta essere superiore a circa  $300 \times 10^{12}$  gN/anno, rivelando che il tempo di residenza dell'elemento in atmosfera è dell'ordine delle decine di milioni di anni.

La demolizione metabolica del materiale organico libera ammoniaca che può disciogliersi nelle acque interstiziali o venire bloccata nella struttura di alcuni silicati quali le argille. La successiva ossidazione a  $NO_2^-$  o  $NO_3^-$  è un processo esotermico noto con il nome di processo di nitrificazione ed avviene in condizioni aerobiche. Lo ione nitrato può poi essere convertito attraverso due passaggi intermedi ad ossido nitroso ed azoto molecolare, tramite l'opera dei processi di denitrificazione, tipici di condizioni anaerobiche.

### 3. Analisi statistica nella geometria del simplex

#### 3.1 I dati composizionali

La valutazione delle variazioni composizionali orientata su base statistica richiede che lo spazio campionario di riferimento per la modellizzazione sia scelto in modo opportuno, al fine di ottenere conclusioni significative ed aderenti alla realtà dei fatti. I dati composizionali sono caratterizzati da  $D$  parti, le variabili misurate, ma appartengono geometricamente ad uno spazio con  $D-1$  dimensioni, noto con il nome di simplex; questa peculiarità dei dati, dove ogni parte rappresenta la proporzione di un intero definito a priori, rende inapplicabili la maggior parte dei metodi statistici descrittivi ed inferenziali e richiede l'adozione di opportune metodologie di trasformazione.

Le composizioni sono un tipo di dato molto importante e familiare in Geochimica e la discussione sulla loro analisi mediante metodi statistici è stata animata fin dal 1897 quando Karl Pearson, per la prima volta, accennò al problema delle correlazioni spurie (Pearson, 1897). Si deve però a Felix Chayes un trattamento più esauriente delle problematiche dei dati chiusi in petrografia e petrologia (Chayes, 1960). E' necessario tuttavia aspettare i primi anni '80 per avere una soluzione matematica esauriente al trattamento di questo

tipo di dati, ad opera di Aitchison (1981; 1982). Il merito più grande di tale autore è quello di avere riconosciuto che la statistica non offre strumenti sensibili per analizzare le relazioni nello spazio campionario dei dati composizionali, noto in geometria con il nome di simplex (o *simplex*). Un simplex è individuato da  $k+1$  punti indipendenti di uno spazio euclideo ed è il più piccolo insieme convesso che contiene quei punti (per  $k = 0$  si ha un punto, per  $k = 1$  un segmento, per  $k = 2$  un triangolo, per  $k = 3$  un tetraedro, ecc). L'approccio di Aitchison è basato sull'idea che uno spazio campionario ha una geometria naturale le cui regole sono coerenti con il concetto intuitivo di differenza associata al particolare tipo di dato che in essa si trova. Consideriamo a questo proposito la differenza tra il 5 e il 10% e tra il 45 e il 50%. La differenza in uno spazio euclideo è la stessa, e come tale viene considerata; nel simplex, invece, la variazione relativa dal 5 al 10% è associata ad un raddoppio mentre quella necessaria per passare dal 45 al 50% è relativa ad un incremento di 0.9. Se la statistica è una disciplina mediante la quale dare un senso alla variabilità dei dati (basta pensare che già il calcolo della varianza è legato al concetto di differenza), la *scala naturale* in cui i dati presentano i loro valori non può non essere considerata in modo consono (Aitchison et al., 2000).

L'approccio sviluppato da Aitchison è fondato sull'uso di log-rapporti tra le componenti di una composizione e si basa sul riconoscimento che l'informazione importante in dati composizionali risiede nelle variazioni relative e non nei valori assoluti. Ciò vuol dire che non è il vincolo della chiusura l'aspetto chiave, bensì la scala di misura, e quindi la geometria, del sistema. Attualmente le trasformazioni di dati composizionali basate sull'approccio *log-ratio* sono le trasformazioni log-rapporto additiva (*alr*, additive log-ratio), e centrata (*clr*, centred log-ratio), proposte da Aitchison (1982), e la trasformazione log-rapporto isometrica (*ilr*, isometric log-ratio) introdotta da Egozcue et al. (2003). Usando queste trasformazioni una composizione con  $D$  parti, appartenente al simplex  $S^D$ , è trasformata in un vettore con  $D-1$  o  $D$  componenti appartenente allo spazio dei numeri reali. I valori trasformati sono attualmente noti come *coordinate* o *coefficienti*, una terminologia più naturale e consona alla struttura di spazio vettoriale mostrata dal simplex (Barcelo-Vidal et al., 2001; Billheimer et al., 2001; Egozcue e Pawlosky-Glahn, 2006).

### 3.2 Le acque di falda del Comune di Arezzo

Allo scopo di valutare la presenza di apporti naturali (es. apporti meteorici, processi di nitrificazione) o di carattere antropogenico (es. concimazioni, scarichi civili e industriali) sono stati determinati per ogni campione di acqua di falda i valori delle specie azotate e dei componenti principali, oltre a temperatura, pH e conducibilità elettrica. I valori di concentrazione massima e minima sono riportati in Tabella 1. In soluzione l'azoto è presente in prevalenza come ione nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e ammonio ( $\text{NH}_4^+$ ), in funzione delle condizioni ossidanti o riducenti del mezzo acquoso. Nelle acque sotterranee e superficiali l'ammonio persiste qualora sia presente un inquinamento in atto o qualora le condizioni del sistema siano anaerobiche. Nelle acque di falda del Comune di Arezzo, il nitrato risulta essere la specie dominante, seguita da quella dell'ammonio, mentre lo ione nitrito risulta subordinato. La prevalenza dello ione nitrato è un risultato atteso poiché la tendenza delle specie azotate ridotte, ove la decomposizione di materia organica avvenga in ambiente ossidante, è quella di raggiungere la forma più stabile, i.e.  $\text{NO}_3^-$ . In caso contrario si avrà il permanere della forma ridotta  $\text{NH}_4^+$ .

	N	minimo	massimo
Conducibilità (mS/cm)	367	201	3530
pH	369	6.57	8.28
Temperatura (°C)	215	4.00	27.50
Ca (mg/L)	369	5.20	577.00
Mg (mg/L)	369	0.56	108.99
Na (mg/L)	369	2.76	394.45
K (mg/L)	369	0.04	101.60
$\text{HCO}_3^-$ (mg/L)	369	117.12	2248.00
Cl (mg/L)	369	0.57	624.63
$\text{SO}_4$ (mg/L)	369	0.02	631.20
$\text{NH}_4$ (mg/L)	369	0.01	19.62
$\text{NO}_2$ (mg/L)	369	0.001	34.45
$\text{NO}_3$ (mg/L)	369	0.008	306
Durezza (°F)	369	1.70	170.70
TDS (mg/L)	369	195.48	3317.28

Tabella.1 – Numero di casi e valori massimi e minimi per le acque di falda (pozzi) del Comune di Arezzo.

L'applicazione di metodi di analisi statistica alla sub-composizione data da  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  ed  $\text{NO}_3^-$  ha permesso di quantificare le reciproche relazioni tra le componenti nell'ambito della teoria dei dati composizionali. In una prima fase i dati sono stati riportati nella geometria del *simplex* corrispondente, quella cioè del triangolo di Figura 2. I dati sono stati centrati rispetto al baricentro al fine di ottenere una migliore visualizzazione. Successivamente, con l'obiettivo di verificare se erano presenti gruppi di dati dal comportamento

geochimico coerente è stata applicata la tecnica multivariata della *cluster analysis*, previa trasformazione dei dati con il metodo della trasformazione log-centrata. I coefficienti *clr* (le variabili trasformate) sono ottenuti dividendo ogni componente della composizione per la media geometrica delle tre parti (le tre specie dell'azoto) e prendendo il logaritmo del rapporto.

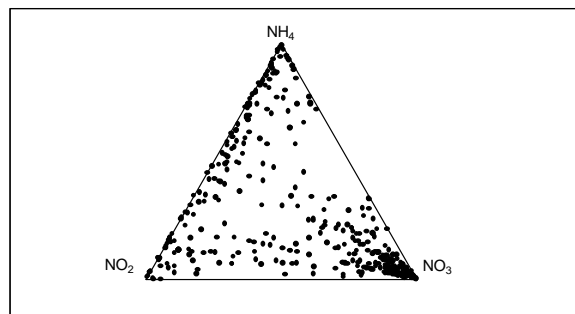


Figura 2. Relazione tra le specie  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  nella geometria del semplice (il triangolo).

I dati, distinti in modo ottimale mediante 4 *clusters* di appartenenza, sono stati nuovamente riportati su diagrammi ternari modellando per ciascuno di essi le variazioni composizionali utilizzando opportuni operatori matematici adatti a lavorare in tale geometria. I risultati sono riportati nelle Figure 3, 4, 5 e 6. I processi lineari rappresentati dalle due curve continue riportate sui diagrammi sono determinati estraendo autovalori e autovettori delle matrici di covarianza dei dati log-centrati (Buccianti & Pawlowsky-Glahn, 2005).

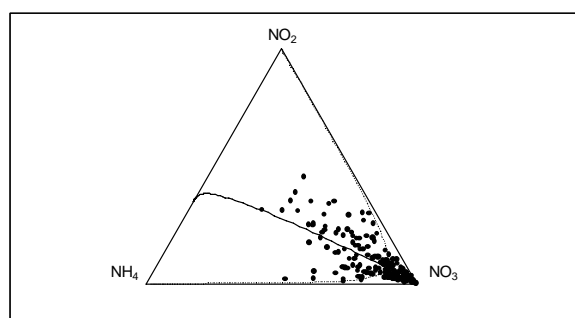


Figura 3. Modellazione delle variazioni composizionali per i dati del *cluster* 1. La linea continua rappresenta il processo lineare principale, la linea tratteggiata quello secondario, perpendicolare al precedente.

I dati del *cluster* 1 sono ben rappresentati da un *pattern* lineare principale (curva continua) che spiega il 64% della variabilità del campione. La sua espressione matematica è data da:

$$\log(\text{NH}_4^+) + \log(\text{NO}_2^-) - 2 \log(\text{NO}_3^-) = k_1(i),$$

e permette di ricavare il valore della curva per ognuna degli  $i = 370$  misure, noti i valori percentuali delle specie dell'azoto. Il suo andamento descrive una relazione del tipo  $\text{NH}_4^+ : \text{NO}_2^- : \text{NO}_3^- = +1 : +1 : -2$ . Il processo geochimico prevalente appare essere quindi dato dalla presenza di variazioni composizionali che influenzano principalmente  $\text{NO}_3^-$ , visto che il rapporto  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_2^-$  tende a mostrare dispersione intorno ad un valore grossolanamente costante. Evidentemente questo *pattern* descrive uno stadio avanzato del processo di ossidazione ma è in grado anche di rilevare la presenza di apporti continui di specie ridotte, così giustificando un rapporto  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_2^-$  all'incirca costante.

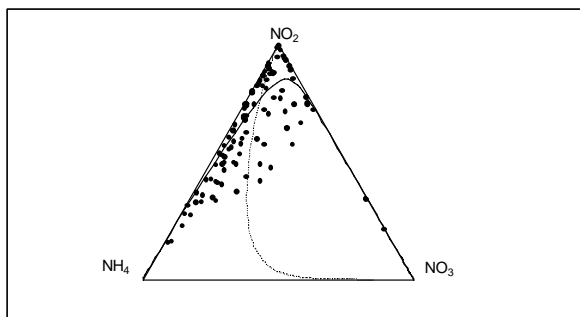


Figura 4. Modellazione delle variazioni composizionali per i dati del *cluster 2*. . La linea continua rappresenta il processo lineare principale, la linea tratteggiata quello secondario, perpendicolare al precedente.

I dati del *cluster 2* sono descrivibili mediante un *pattern* lineare che tiene conto del 74% della variabilità del gruppo. L'espressione matematica è data da:

$$\log(\text{NH}_4^+) - 4 \log(\text{NO}_2^-) + 3 \log(\text{NO}_3^-) = k_2(i)$$

e il suo andamento descrive una relazione del tipo  $\text{NH}_4^+ : \text{NO}_2^- : \text{NO}_3^- = +1 : -4 : +3$ . Il processo principale rappresentato dalla relazione appare essere determinato dalla presenza di  $\text{NO}_2^-$ , con equilibrio decisamente spostato verso il termine intermedio del processo di ossidazione. Evidentemente questa seconda equazione descrive una fase del processo di ossidazione meno spinta rispetto a quella del *cluster 1* ma decisamente in evoluzione.

I dati del *cluster 3* sono rappresentati da un *pattern* lineare che tiene conto del 61% della variabilità del gruppo. L'espressione matematica è data da:

$$7 \log(\text{NH}_4^+) - 8 \log(\text{NO}_2^-) + \log(\text{NO}_3^-) = k_3(i)$$

ed il suo andamento descrive una relazione tra le specie dell'azoto del tipo  $\text{NH}_4^+ : \text{NO}_2^- : \text{NO}_3^- = +7 : -8 : +1$  e, quindi, una situazione decisamente spostata quantitativamente verso i termini più ridotti e, di conseguenza, forse temporalmente recente o associata al prevalere di condizioni anaerobiche.

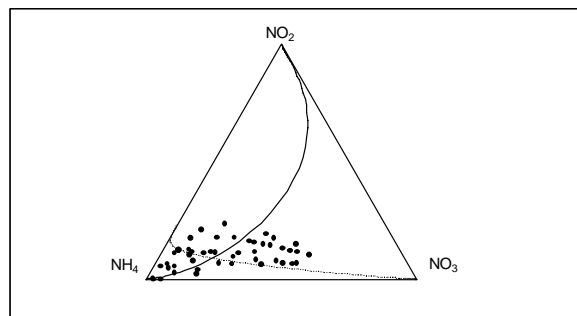


Figura 5. Modellazione delle variazioni composizionali per i dati del *cluster 3*. . La linea continua rappresenta il processo lineare principale, la linea tratteggiata quello secondario, perpendicolare al precedente.

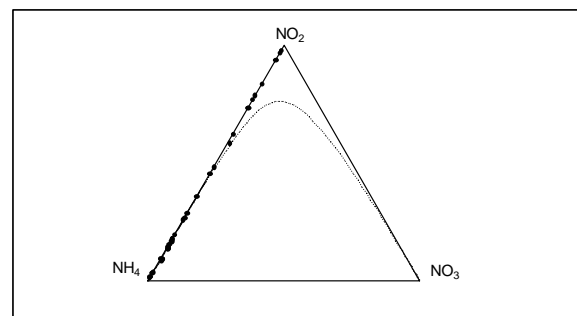


Figura 6. Modellazione delle variazioni composizionali per i dati del *cluster 4*. . La linea continua rappresenta il processo lineare principale, la linea tratteggiata quello secondario, perpendicolare al precedente.

Infine, i dati del *cluster 4* sono descritti mediante un *pattern* lineare che tiene conto del 62% della variabilità del gruppo; la curva continua (sul lato  $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_2^-$  del triangolo) presenta equazione:

$$-2 \log(\text{NH}_4^+) + \log(\text{NO}_2^-) + \log(\text{NO}_3^-) = k_4(i)$$

ed appare descrivere situazioni legate a scarse quantità di  $\text{NO}_2^-$  ed  $\text{NO}_3^-$  ed a una continua variazione composizionale che influenza la specie  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{NH}_4^+ : \text{NO}_2^- : \text{NO}_3^- = -2 : +1 : +1$ ), caratterizzando un gruppo di dati francamente spostato verso la specie più ridotta.

L'analisi della localizzazione spaziale dei dati dei quattro *cluster* (Figura 7) può permettere di discriminare sul territorio aree dove la relazione tra le specie dell'azoto  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$  è diversa, perché diversi sono i processi geochimici

in atto così come le condizioni redox in cui avvengono. In Figura 8, al fine di facilitare l'interpretazione dei dati, è riportato uno schema semplificato dell'idrografia del bacino investigato. I dati del *cluster* 1 (47.3% del totale) mostrano in prevalenza un andamento N-S e si trovano sulla prosecuzione del Canale della Chiana e ad ovest dell'abitato di Arezzo. Il range di valori riscontrato è <0.01-0.36 mg/L per  $\text{NH}_4^+$ , <0.001-0.39 mg/L per  $\text{NO}_2^-$  ed 1.77-306 mg/L per  $\text{NO}_3^-$ , in quest'ultimo caso ben sopra i limiti del fondo naturale di Madison e Brunett (1985). Il valore medio del rapporto  $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+$  è uguale a 0.35 ed è, come rilevato dall'analisi precedente (Figura 3), rappresentativo dell'intero gruppo di osservazioni.

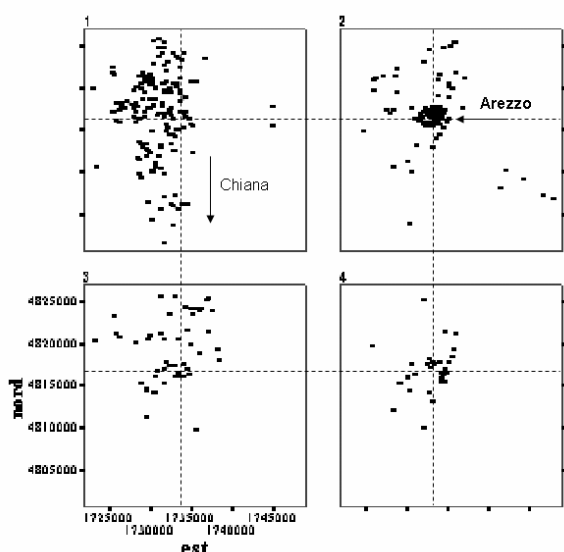


Figura 7. Localizzazione spaziale dei campioni tenendo conto della discriminazione per *cluster* 1, 2, 3 e 4 di appartenenza.

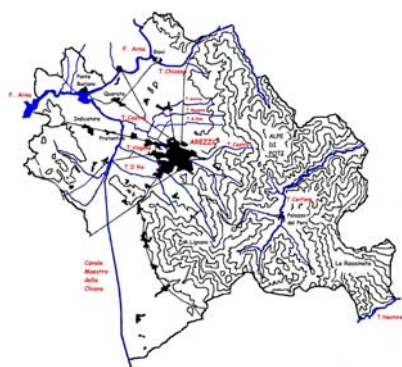


Figura 8. Idrografia del Comune di Arezzo (da AA. VV., 2008).

Tale insieme di dati appare rappresentare le condizioni più ossidanti rilevate nelle acque campionate nell'area e rappresenta il fenomeno spazialmente più esteso e documentato. Si tratta di una condizione che molto probabilmente registra l'effetto cumulativo nel tempo dei contributi del Canale della Chiana e dell'abitato di Arezzo ma

che preserva una sorgente di alimentazione delle componenti ridotte tuttora attiva. I campioni del *cluster* 2 (29.5%) sono stati prelevati in gran parte nell'abitato di Arezzo. Il range di valori è <0.01-19.6 mg/L per  $\text{NH}_4^+$ , <0.001-1.2 mg/L per  $\text{NO}_2^-$  ed 0.008-121 mg/L per  $\text{NO}_3^-$ . Infine i dati dei *clusters* 3 (14%) e 4 (9.2%) tendono a localizzarsi nei dintorni del capoluogo con andamento E-O (parte dei dati del *cluster* 3 a N di Arezzo) e NE-SO (dati dei due *cluster* alla sinistra del capoluogo). Il range dei valori rilevato è <0.01-0.36 mg/L per  $\text{NH}_4^+$ , <0.01-10.5 mg/L per  $\text{NO}_2^-$  ed 0.44-95 mg/L per  $\text{NO}_3^-$  per il *cluster* 3 ed <0.01-10.44 mg/L per  $\text{NH}_4^+$ , 0.003-34.5 mg/L per  $\text{NO}_2^-$  ed <0.01-6.2 mg/L per  $\text{NO}_3^-$  per il *cluster* 4. Nel caso dei *cluster* 2, 3 e 4 si evidenziano condizioni dove via via sono prevalenti le fonti di inquinamento antropico recente, di tipo "cittadino", in particolar modo per i dati raccolti nell'intorno dell'abitato di Arezzo, oppure quelle legate alle aree rurali (allevamento di animali e/o fertilizzanti).

## Conclusioni

L'analisi delle variazioni composizionali relative dei termini della subcomposizione delle specie dell'azoto ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  ed  $\text{NO}_3^-$ ) nella geometria del simplesso ha permesso l'individuazione di gruppi di dati dal comportamento geochemico coerente. Per ogni gruppo di dati, che appare associato ad una definita porzione del territorio aretino, le relazioni tra le specie dell'azoto sono state valutate su base quantitativa con lo scopo di verificare la natura delle condizioni redox ambientali prevalenti. I risultati ottenuti sono incoraggianti ed ulteriori applicazioni sono previste per altri contesti naturali.

## Bibliografia

- AA.VV., Atlante Geochemico delle acque sotterranee e di scorrimento superficiale del Comune di Arezzo, 2008, in stampa.
- Aitchison J., 1981. A new approach to null correlation of proportions. *Mathematical Geology*, 13(2), 175-189.
- Aitchison J., 1982. The statistical analysis of compositional data (with discussion). *Journal of the Royal Statistical Society, Series B, Statistical Methodology*, 44(2), 139-177.
- Aitchison J., Barcelo-Vidal C., Martin-Fernandez J. A. & Pawlowsky-Glahn V., 2000. Logratio analysis and compositional distance. *Mathematical Geology*, 32, 3, 271-275.
- Barcelo-Vidal C., Martin-Fernandez J. A. & Pawlowsky-Glahn V., 2001. Mathematical foundations of compositional data analysis. In: Ross G. (Ed.), *Proceedings of IAMG'01, The sixth annual conference of the International Association for Mathematical Geology*, 20, CD-ROM.
- Billheimer D., Guttorp P. & Fagan W., 2001. Statistical interpretation of species composition. *Journal of the American Statistical Association*, 96(456), 1205-1214.
- Buccianti A. & Pawlowsky-Glahn V., 2005. *Math. Geology*, 37(7), 703-727.
- Chayes F., 1960. On correlation between variables of constant sum. *Journal of Geophysical research*, 65(12), 4185-4193.
- Egozcue J. J., Pawlowsky-Glahn V., Mateu-Figueras G. & Barcelo-Vidal C., 2003. Isometric logratio transformations for compositional data analysis. *Mathematical Geology*, 35, 3, 279-300.
- Egozcue J. J. & Pawlowsky-Glahn V., 2006. Simplicial geometry for compositional data. In: *Compositional Data Analysis in the Geosciences: from Theory to Practice*, Buccianti et al. (Eds.), Geological Society, London, Special Publications, 264, 145-159.
- Madison R. J. & Brunett J.O., 1985. Overview of the occurrence of nitrate in ground water of the United States. U.S. Geological Survey, Supply Paper 2275, 93-105.
- Pearson K., 1897. Mathematical contributions to the theory of evolution. On a form of spurious correlation which may arise when indices are used in the measurement of organs. *Proceedings of the Royal Society of London*, LX, 489-502.
- State of the World, 2006. World Watch Institute, Edizioni Ambiente, 2006.