

**CONTAMINAZIONE DELLE ACQUE SOTTERRANEE DA ARSENICO
GEOGENICO: UNA PANORAMICA DEI MECCANISMI DI MOBILIZZAZIONE E
DELLE TECNICHE DI INDIVIDUAZIONE DELLE SORGENTI**

***GEOGENIC ARSENIC IN GROUNDWATERS: KEY MOBILIZATION MECHANISMS
AND SOURCE IDENTIFICATION***

Giulia Ceriotti, Alberto Guadagnini

Politecnico di Milano, Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale; Piazza L. Da Vinci, 32; 20133 Milano (Italy)

Extended abstract

We aim at: (i) providing a general overview on the contamination of geogenic arsenic resulting from natural rock-water interactions in aquifer systems and (ii) suggesting a general approach to identifying possible source mechanisms. The presence of non-negligible concentrations of arsenic in groundwater is observed in many shallow and deep aquifers all over the world and affects more than 140 millions of people. Identifying the sources of geogenic arsenic remains one of the most important contemporary challenges to minimize the portion of population exposed to arsenic hazard and to define possible mitigation strategies to contamination taking place in the system. Here, we present an overview of the geochemical mechanisms which are typically considered to be the driving source of geogenic arsenic in groundwater. These include: oxidation of arseno-pyrite and pyrite; reductive dissolution of iron hydroxides; adsorption and desorption; and dissolution of arseno-sulfides. For each mechanism, we provide a summary of the reaction network and of the boundary and environmental conditions that might trigger the release of arsenic in the natural water bodies. The description of the mechanisms is accomplished through a review of the methods and techniques that are commonly used to track back the geogenic source of arsenic and to define the conceptual model descriptive of arsenic mobilization: statistical analysis of field data; laboratory experiments; and numerical modeling. Strengths and limitations of these techniques are pinpointed and commented. The general picture presented in this work highlights the complexity and the difficulties that are typically faced during the investigations aimed at identifying the source of geogenic arsenic in natural subsurface water bodies. The critical discussion of source mechanisms and source identification techniques is finalized to suggest a possible structured approach, transferable to a variety of case studies, to define one or more conceptual models descriptive of the arsenic release in a case study of interest. This approach combines the diverse source identification techniques reviewed in this work and organizes these according to a set of sequential steps aiming at maximizing the benefit of their strengths and compensating possible limitations specific to a given technique.

SOMMARIO

Il presente lavoro ha l'obiettivo di: (i) fornire una panoramica generale sulla problematica della contaminazione geogenica da arsenico negli acquiferi risultante dall'interazione tra acqua e roccia; e (ii) suggerire un possibile *modus operandi* per l'identificazione del meccanismo sorgente di tale contaminazione. Concentrazioni non trascurabili di arsenico in acque di falda sono state osservate in numerosi corpi idrici sotterranei sparsi in tutto il mondo interessando l'approvvigionamento idrico di più di 140 milioni di persone. Identificare la sorgente di arsenico geogenico è quindi una delle sfide più importanti dei nostri tempi con l'obiettivo di minimizzare il numero di persone esposte al rischio di intossicazione da arsenico e di definire possibili strategie di mitigazione della contaminazione. In questo lavoro, viene presentata una panoramica dei processi geochimici che tipicamente vengono considerati essere la sorgente dell'arsenico geogenico in acqua di falda: ossidazione dell'arseno-pirite e della pirite; dissoluzione di idrossidi di ferro in ambiente riducente; adsorbimento e desorbimento; e dissoluzione degli arseno-solfuri. Per ogni meccanismo sorgente, viene proposto un riassunto del sistema di reazioni che lo costituisce e delle condizioni ambientali al contorno responsabili dell'innescare del meccanismo nei sistemi naturali. La descrizione dei meccanismi è accompagnata da una revisione delle tecniche e dei metodi usati in letteratura per identificare la sorgente di arsenico geogenico e per definire il modello concettuale descrittivo della mobilizzazione dell'arsenico: correlazioni statistiche dei dati di campo; esperimenti di laboratorio; e modellazione numerica. Punti di forza e di debolezza di ciascuna tecnica vengono individuati e commentati. Il quadro risultante da questo lavoro evidenzia la complessità e le difficoltà tipicamente affrontate durante le indagini atte a identificare la sorgente di arsenico in corpi idrici sotterranei. La discussione critica dei meccanismi sorgente e delle tecniche di identificazione delle sorgenti di arsenico è finalizzata nella proposta di un possibile approccio, esportabile a qualsiasi caso studio, per la definizione di uno o più modelli concettuali descrittivi del rilascio di arsenico in un caso studio di interesse. L'approccio proposto combina i diversi metodi per l'identificazione delle sorgenti revisionati in questo lavoro e li organizza in passaggi sequenziali al fine di beneficiare dei punti di forza di ciascuno di essi colmandone, al contempo, i limiti.

1. Introduzione

La contaminazione da arsenico dei corpi idrici sotterranei è considerata una delle principali minacce alla salute pubblica, data l'elevata tossicità associata all'arsenico e l'estensione dei corpi idrici interessati da questo fenomeno a livello globale esponendo circa 140 milioni di persone al rischio di intossicazione (Herath et al., 2016). Lavori dedicati all'individuazione delle sorgenti di arsenico sono stati prodotti per casi studio dislocati in Africa (e.g., Ahoulé et al., 2015 e i riferimenti qui contenuti), America (e.g., Moncur et al., 2015; Bondu et al., 2018; Bundschuh et al., 2004), Europa (e.g., McGrory et al., 2017, Romic et al., 2011; Rowland et al., 2011), Australasia (e.g., Appleyard et al., 2006) e Asia (e.g., Sengupta et al., 2014; Zhou et al., 2017; Jia et al., 2014; Kim et al., 2011). Anche l'Italia presenta aree vulnerabili alla contaminazione di arsenico, specialmente in prossimità delle aree vulcaniche (e.g., Aiuppa et al., 2006; Angelone et al., 2009; Sappa et al., 2014) dove si possono osservare valori di concentrazione anche molto elevati, fino a 6940 µg/L (Aiuppa et al., 2006). Moderatamente alte concentrazioni di arsenico in falda vengono registrate anche in località lontane da zone idrotermali come nell'Italia settentrionale (e.g., Carraro et al., 2013; Molinari et al., 2013; Baiocchi et al., 2011). Grande attenzione è attualmente dedicata al Bacino del Bengala (si veda Chakraborty et al., 2015 e i riferimenti ivi contenuti) che risulta essere soggetto a un rischio particolarmente elevato visti i valori allarmanti di concentrazione di arsenico osservati (fino a 4600 µg/L) che superano di gran lunga il limite previsto dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (WHO, World Health Organization, 10 µg/L) e dagli standard di riferimento in Bangladesh e in India (i.e., 50 µg/L; Herath et al., 2016, Chakraborty et al., 2015). L'interesse suscitato dal caso del Bacino del Bengala ha prodotto un importante sforzo internazionale di indagine sulla contaminazione da arsenico che ha contribuito a: (i) identificare alcuni tratti caratteristici tipicamente associati ai corpi di falda contaminati; (ii) ipotizzare possibili meccanismi geochimici responsabili della mobilizzazione dell'arsenico nei corpi di falda; (iii) ricercare indicatori e metodi per l'individuazione di meccanismi sorgente in sistemi idrogeologici complessi.

L'estensione dell'area tipicamente interessate dalla contaminazione di arsenico suggerisce che la sorgente è di tipo diffuso e quindi compatibile con l'ipotesi di origine geogenica, cioè derivante dalla naturale interazione tra le acque e i sedimenti ospitanti l'acquifero. L'arsenico, infatti, è un elemento naturalmente molto diffuso nella crosta terrestre - con concentrazioni medie tra i 1 e 2 mg/kg

(Chakraborty et al., 2015). La presenza di alte concentrazioni di arsenico geogenico negli acquiferi non è necessariamente vincolata alla presenza di concentrazioni di arsenico anomale nei sedimenti ospitanti. Nel Bacino del Bengala, infatti, la concentrazione di arsenico riscontrata nei sedimenti non risulta essere eccezionalmente elevata rispetto alla media e non è tale da giustificare i valori di arsenico disciolto riscontrati in falda (e.g., Harvey et al., 2006; McArthur et al., 2001).

La letteratura è quindi concorde nell'ipotizzare che specifiche condizioni ambientali possano innescare una catena di processi geochimici che possano provocare la mobilizzazione dell'arsenico naturalmente presente nei sedimenti. Nonostante lo sforzo di ricerca sul Bacino del Bengala, non è ancora stato proposto un modello concettuale esaustivo e condiviso per descrivere il processo di mobilizzazione di arsenico. Secondo Chakraborty et al. (2015) è possibile che l'origine dell'arsenico sia attribuibile a più meccanismi concomitanti nelle diverse aree del bacino, in funzione della variabilità spazio-temporale delle condizioni biogeochimiche dell'acquifero (e.g., pH, potenziale redox, concentrazione di ossigeno disciolto, distribuzione delle colonie batteriche, concentrazione di altri metalli e ioni).

Dal caso emblematico del Bacino del Bengala emerge l'evidenza che l'identificazione della sorgente e delle condizioni ambientali responsabili della mobilizzazione dell'arsenico è un problema estremamente complesso. La difficoltà principale risiede nell'elevato numero di fattori che possono contribuire alla mobilizzazione dell'arsenico e la loro variabilità spazio-temporale. Le concentrazioni di arsenico osservate variano notevolmente sia su larga che su piccola scala negli acquiferi contaminati, presentano spesso anche profili disomogenei lungo la verticale di un singolo pozzo (e.g., Postma et al., 2007) e sono variabili nel tempo. Sia acquiferi riducenti che ossidanti sono vulnerabili a questo tipo di contaminazione a differenza di quelle di altri metalli e metalloidi (ad esempio il cromo, Ceriotti et al., 2018; Tabelin et al., 2012). Infine, l'arsenico può presentarsi in forma trivalente (As^{3+}), pentavalente (As^{5+}) oppure in entrambe le forme contemporaneamente in proporzione variabile (Kim et al., 2002).

Identificare la sorgente e i meccanismi di mobilizzazione dell'arsenico è un obiettivo cruciale al fine di una gestione consapevole delle risorse idriche, limitando l'estrazione da corpi naturalmente contaminati e/o mitigando e monitorando opportunamente la propagazione della contaminazione. In questo contesto, è necessario che la ricerca della sorgente di arsenico nel corpo di falda avvenga con la consapevolezza dei numerosi meccanismi possibili e supportata da una scelta idonea delle tecniche d'indagine

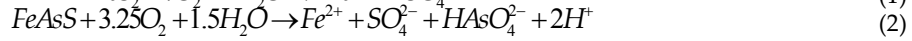
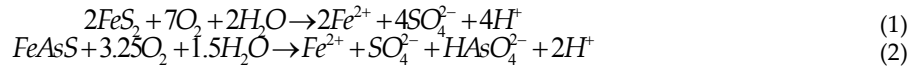
In questo contesto, questo lavoro si configura come uno strumento di supporto durante l'avviamento di un'indagine su uno specifico caso studio suggerendo un approccio metodico e strutturato finalizzato all'individuazione delle possibili sorgenti di arsenico geogenico nell'area di interesse. Si presenta quindi una panoramica generale dei meccanismi geochimici sorgente più discussi e del tipo di tecniche più comunemente usate in letteratura per identificare le sorgenti di arsenico geogenico, senza tuttavia la pretesa di fornire una revisione della letteratura completa ed esaustiva. Le osservazioni e le considerazioni fatte su meccanismi sorgenti e tecniche vengono sfruttate in questo contesto per suggerire un possibile *modus operandi* per strutturare organicamente l'indagine per l'identificazione dei meccanismi sorgente con le tecniche attualmente disponibili.

2. Meccanismi di Mobilizzazione in Acque Sotterranee

Vengono illustrati i seguenti meccanismi biogeochimici: *i*) ossidazione della pirite e arseno-pirite, *ii*) dissoluzione degli ossidi di ferro in ambiente riducente, *iii*) adsorbimento e desorbimento e *iv*) la dissoluzione di arseno-solfuri. Non si riporta alcuna digressione relativamente all'arsenico geogenico di origine vulcanica (i.e., risultante dal mescolamento delle acque di falda con fluidi di origine vulcanica) per meglio focalizzare l'attenzione sui meccanismi associati a recenti bacini alluvionali.

2.1 Ossidazione dell'arseno-pirite ($AsFeS$) e della pirite (FeS_2)

I processi di ossidazione dei minerali come la pirite e l'arseno-pirite sono il meccanismo più comunemente associato al rilascio di arsenico in acqua di falda negli acquiferi superficiali ed ossigenati (Kim et al., 2002). L'ossidazione dei solfuri di ferro è estremamente complesso e viene sintetizzato in una singola reazione semplificata come

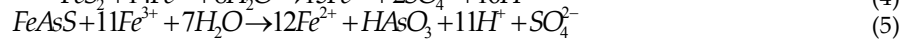
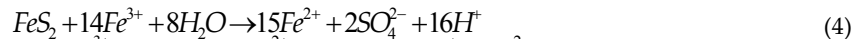


dove la reazione (1) sintetizza l'ossidazione della pirite (Herath et al., 2016) e la reazione (2) quella dell'arseno-pirite (Armentia et al., 2001). Si può notare che a causa dell'ossidazione dei solfuri di ferro viene rilasciato in soluzione H_2SO_4 che contribuisce all'acidificazione della soluzione. Nel caso della reazione (1), il rilascio di arsenico avviene in quanto la pirite include spesso impurezze di arsenico che viene quindi liberato in soluzione al momento dell'ossidazione.

Alternativamente, in condizioni anche anossiche, la pirite può essere ossidata in presenza di nitrati con un meccanismo complessivamente sintetizzato nella seguente reazione (Herath et al., 2016)



Essendo l'ossidazione della pirite ed arseno-pirite spesso associate ad ambienti ossidanti, Fe^{2+} non è lo stato di valenza del ferro in equilibrio con l'ambiente circostante. Il ferro bivalente viene quindi progressivamente e cineticamente ossidato a Fe^{3+} (Herath et al., 2016) che tende a precipitare come idrossidi di ferro, $Fe(OH)_3$. Gli idrossidi di ferro possono costituire anche dei colloidi, che rimangono in sospensione e vengono trasportati nell'acqua, oppure possono rivestire con un sottile strato i granuli dei sedimenti ospitanti gli acquiferi. La presenza di alcune tipologie di batteri può, però, favorire la stabilità in fase acquosa del Fe^{3+} con la formazione di specifici complessi ed evitandone la precipitazione sotto forma di idrossidi. Il Fe^{3+} accumulato in fase acquosa può fungere da ossidante sia per la pirite (Eq.(4)) che per l'arseno-pirite (Eq (5), Corkhill and Vaughan, 2009)



L'azione biotica, stabilizzando l'ossidante Fe^{3+} in acqua, incentiva la dissoluzione dei solfuri di ferro per ossidazione e la mobilizzazione dell'arsenico in falda.

La contestuale osservazione di solfuri di ferro, arsenico disciolto e condizioni ossidanti in un acquifero non è una prova esaustiva per individuare nelle pirite e arseno-pirite la sorgente di arsenico. Infatti tale processo provoca anche la formazione di idrossidi di ferro che sono caratterizzati da note capacità adsorbenti nei confronti degli ioni arsenati e arseniti. Di conseguenza l'arsenico rilasciato dall'ossidazione verrebbe immediatamente immobilizzato come adsorbito sugli idrossidi (McArthur et al., 2001, Nickson et al., 2000). È necessario quindi che il processo di ossidazione della pirite sia accompagnato da una esaustiva modellazione concettuale in grado di spiegare in quale modo l'arsenico dopo essere stato liberato rimanga mobile in fase acquosa.

2.2 Dissoluzione di idrossidi di ferro in ambiente riducente

Gli idrossidi e ossidi di Fe^{3+} presentano elevata affinità per l'adsorbimento di arsenico sia in forma trivalente, As^{+3} , che pentavalente, As^{+5} . Inoltre l'arsenico può essere incorporato come coprecipitato nella struttura stessa degli idrossidi fino a costituire il 14% in peso del minerale stesso (Rancourt et al., 2001). Gli ossidi e idrossidi di ferro sono stabili in condizioni ossidanti come precipitati o colloidi. In presenza di condizioni riducenti ($Eh < +200$ mV), il Fe^{3+} tende a ridursi per via abiotica alla forma bivalente che è, invece, molto solubile in acqua (Erbs et al., 2010). Contestualmente avviene l'ossidazione di sostanza organica, come ad esempio sostanze umiche.

La dissoluzione degli idrossidi di ferro può essere anche innescata dall'azione batterica (Islam et al., 2004) in mancanza di ossigeno e nitrati. Il complesso processo di dissoluzione mediata dai batteri è schematicamente rappresentato nella seguente reazione (Nickson et al., 2000)



dove CH_2O indica la materia organica. Come conseguenza della sua dissoluzione per via abiotica e/o biotica, l'idrossido di ferro rilascia in acqua anche il carico di arsenico adsorbito sulla sua superficie e/o incorporato nel minerale.

La dissoluzione degli idrossidi/ossidi di manganese può avvenire in maniera del tutto simile a quella proposta per gli idrossidi di ferro contribuendo al carico di arsenico geogenico del corpo di falda (Molinari et al., 2014). Tuttavia, come discusso da Ying et al. (2012), la capacità di adsorbimento dell'arsenico sugli idrossidi/ossidi di manganese è limitata nel caso in cui gli idrossidi di ferro sono presenti e quindi è probabile che contribuiscano in maniera limitata rispetto agli idrossidi di ferro al rilascio di arsenico.

Le condizioni di attivazione della dissoluzione degli idrossidi mediante metabolismo batterico o per via abiotica sono tipiche di acquiferi in condizioni anossiche e quindi tendenzialmente associate ad ambienti confinati o profondi. Tuttavia, non è escludibile che condizioni di anossia si verifichino in acquiferi superficiali in concomitanza con eventi specifici come ad esempio allagamento di zone generalmente insature dovute ad eventi meteorici periodici come monsoni (Richards et al., 2017) o modifiche delle modalità di emungimento. È anche possibile che l'uso di fertilizzanti sulle superfici agricole e la concomitante irrigazione possano provocare il percolamento di nutriente inizialmente non presente nel sistema di falda, innescando la dissoluzione degli idrossidi per via batterica (Islam et al., 2004).

2.3 Adsorbimento e desorbimento

Il processo di adsorbimento si riferisce all'adesione chimica di uno ione alla superficie di un solido, generalmente ossidi/idrossidi e materiale organico. Il processo di adsorbimento può avvenire contestualmente alla fase di precipitazione e formazione dei minerali autigenici portando di fatto alla co-precipitazione di adsorbato all'interno dell'adsorbente. Il processo di desorbimento può avvenire per un cambio delle condizioni di pH-Eh o per sostituzione con altri ioni (scambio ionico).

2.3.1 Desorbimento in assenza di competizione con altri ioni

Gli idrossidi e ossidi di ferro e manganese sono notoriamente adsorbenti molto affini all'arsenico, in particolare in forma pentavalente, As^{5+} (Dixit and Hering, 2003). Altri minerali che possono agire come adsorbenti per l'arsenico sono argille, idrossidi di alluminio, carbonati e sostanze umiche (Sracek et al., 2004). Nel caso specifico dell'arsenico, essendo presente come anione in acqua ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ e $H_2AsO_3^-$), l'adsorbimento è sfavorito in condizioni basiche, specialmente per gli ioni contenuti As^{5+} (Dixit and Hering, 2003). L'adsorbimento dell'arsenico trivalente è massimo per pH ~ 8 e presenta valori minimi per condizioni di pH acido (Appelo and Postma, 2005). È quindi possibile che ad un cambio di pH corrisponda un rilascio di arsenico ad esempio in seguito dell'infiltrazione di piogge acide o dell'attivazione di altri processi acidificati come l'ossidazione della pirite (Sezione 2.1).

Inoltre, un parziale desorbimento dell'arsenico può avvenire per un abbassamento del potenziale redox (e.g., Acharyya et al., 2000; Anawar et al., 2004). In Fig. 1, i diagrammi pH-Eh di ferro e arsenico (a 25 °C) sono stati sovrapposti. Il triangolo tratteggiato delimita le combinazioni di pH e Eh per cui gli idrossidi e ossidi di Fe^{3+} sono stabili e contemporaneamente la forma di arsenico dominante è la trivalente. Quindi, un idrossido di ferro con As^{5+} come adsorbato, se esposto a determinate combinazioni di pH e potenziale redox individuate in Fig. 1, può parzialmente rilasciare As^{3+} , essendo meno fortemente legato all'idrossido rispetto a As^{5+} . Un ulteriore abbassamento del potenziale redox o del pH porterebbe invece alla dissoluzione dell'idrossido stesso con il rilascio di tutto l'arsenico adsorbito (Sezione 2.2). Si tenga in considerazione che il diagramma pH-Eh di As e Fe cambia in funzione della temperatura e quindi l'intervallo di valori di pH e Eh per cui il parziale desorbimento dell'arsenico è osservabile può essere anche notevolmente più ampio di quello riportato in Fig. 1.

In riferimento all'effetto del pH e Eh sulla mobilizzazione dell'arsenico, un aspetto ancora poco discusso è l'importanza delle variazioni alla scala di poro di tali indicatori. Infatti, i sedimenti degli acquiferi dei mezzi porosi sono fortemente disomogenei ed includono microcavità e nicchie stagnanti anche a scale molto piccole, tipiche delle attività microbiche. Tali nicchie possono essere caratterizzate da condizioni fisico-chimiche dell'acqua interstiziale profondamente diverse rispetto

ai valori medi osservati per l'acquifero. Non è quindi escluso che il processo di desorbimento sia localizzato esclusivamente all'interno delle nicchie del mezzo poroso provocando un fenomeno macroscopico non riconciliabile con le caratteristiche medie dell'acqua di falda.

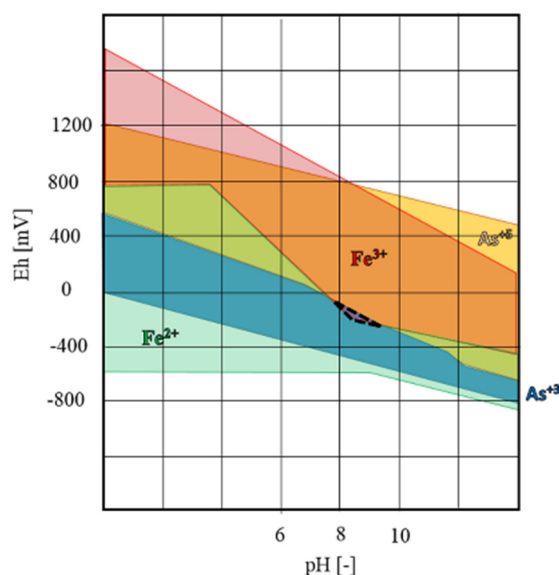


Fig. 1 - Sovrapposizione del diagramma pH-Eh di arsenico e ferro alla temperatura di riferimento di 25°C. Con una linea nera tratteggiata viene delimitata l'intervallo di valori di pH e Eh compatibile con il desorbimento di arsenico da idrossidi di ferro in assenza di dissoluzione della fase minerale adsorbente.

Fig. 1 – Juxtaposition of the pH-Eh diagram for As and Fe at the reference temperature of 25°C. The region within which As desorption from ferric-hydroxates can take place without dissolution of the adsorbing mineral phase is highlighted.

2.3.2 Desorbimento per scambio ionico

Il fenomeno di rilascio di arsenico adsorbito per scambio ionico è innescato dal cambio di caratteristiche dell'acqua falda che può provocare un rilascio dell'adsorbato As a favore di uno nuovo ione più affine all'adsorbente e/o presente in concentrazioni elevate. I principali ioni competitori individuati per l'arsenico sono lo ione carbonato, HCO_3^- , e lo ione ortofosfato, PO_4^{3-} (Dixit and Hering, 2003).

Ione Ortofosfato. L'arsenico pentavalente e il fosforo in acqua formano degli anioni molto simili (i.e., AsO_4^{3-} e PO_4^{3-}) tali da rappresentare degli analoghi chimici in molte reazioni. La percolazione di acque di irrigazione arricchite di nutrienti tra cui ortofosfato (e.g., McArthur et al., 2001, Dixit and Hering, 2003) oppure di acque da corpi idrici superficiali eutrofizzati (laghi e fiumi) può provocare la mobilizzazione dell'arsenico negli strati superficiali della falda in zone ossigenate e con intensità decrescente in funzione della profondità (McArthur et al., 2001).

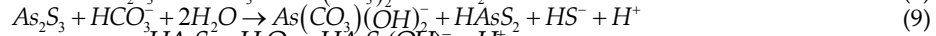
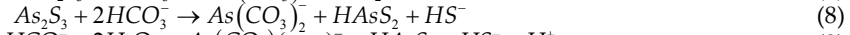
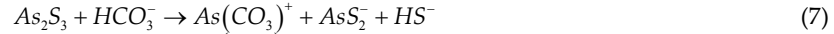
Ione Carbonato. Sulla base di calcoli termodinamici, lo ione carbonato può agire come sostituto dell'arsenico su idrossidi di ferro (Appelo et al., 2002). Successivamente Anawar et al. (2004) hanno osservato il fenomeno tramite degli esperimenti di laboratorio sia in condizioni anossiche che ossidanti. Secondo Chakraborty et al. (2015) questo fenomeno potrebbe verificarsi nel momento in cui sedimenti ricchi di idrossidi di ferro a contatto con acque superficiali giovani e povere di ioni carbonato vengano progressivamente seppelliti entrando in contatto con acque più profonde e mature e quindi più carbonatiche.

Alla complessità del fenomeno di competizione, data dal numero di minerali con capacità adsorbenti nei confronti dell'arsenico e dall'elevata variabilità spaziale delle superfici adsorbenti in un acquifero, bisogna aggiungere il fatto che il processo di adsorbimento/desorbimento non avviene in

un contesto controllato ma in concomitanza con numerosi altri fenomeni naturali che possono incrementare od ostacolare l'evoluzione del processo stesso. Questo rende particolarmente complesso individuare tratti caratteristici identificativi del processo di desorbimento come meccanismo di rilascio di arsenico geogenico in falda.

2.4 Dissoluzione di Arseno-Solfuri (As_2S_3 e As_4S_4)

Lo studio pubblicato da Kim et al. (2000) propone un interessante meccanismo sorgente che attribuisce un ruolo chiave ai composti sulfurici dell'arsenico (As_2S_3 e As_4S_4) in combinazione con alti valori di alcalinità. Secondo tale studio, sufficientemente elevate concentrazioni di ione carbonato possono reagire con gli arseno-solfuri generando delle forme stabili di complessi arseno-carbonatici che rimangono in soluzione secondo il seguente sistema di reazioni (riportato, a titolo di esempio, con riferimento all'orpimento, As_2S_3)



Secondo i risultati (in parte riportati in parte in Fig. 2) degli esperimenti di laboratorio di Kim et al. (2000), lo ione bicarbonato è molto efficace nella mobilizzazione dell'arsenico sia in ambienti ossidanti che riducenti.

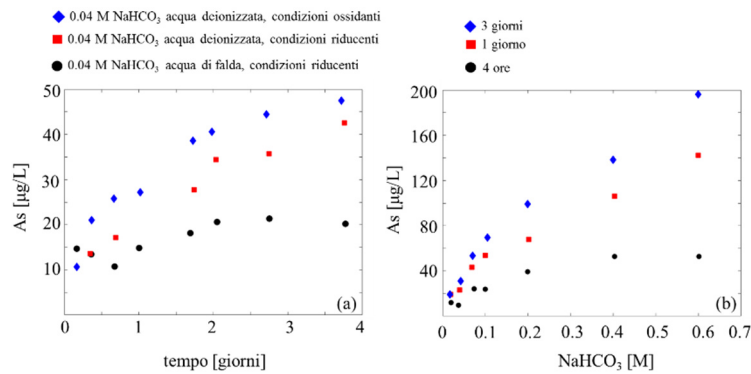


Fig. 2 - Parte dei risultati proposti da Kim et al. (2000): (a) andamento della concentrazione di arsenico in fase acquosa in funzione del tempo di contatto tra acqua arricchita di ione carbonato e un campione di arenaria Marshall per diverse condizioni redox; (b) andamento della concentrazione di arsenico in fase acquosa in funzione dell'aumentare della concentrazione di ione carbonato per diversi tempi di contatto.

Fig. 2 - Results from Kim et al. (2000): (a) dissolved arsenic vs. contact time between carbonate enriched water and a Marshall sandstone for various redox conditions; (b) dissolved arsenic concentration vs. carbonate concentration for various contact times

In Fig. 2a si può osservare che la concentrazione di arsenico aumenta in soluzione con l'aumentare del tempo indipendentemente dalle condizioni riducenti od ossidanti imposte al contorno mentre la Fig. 2b mostra l'inequivocabile correlazione esistente tra la concentrazione di ioni carbonato e la corrispondente quantità di arsenico rilasciata in soluzione. Tale meccanismo postula la stabilità di complessi arseno-carbonatici (i.e., $As(CO_3)^+$ e $As(CO_3)_2^-$) in acqua, di cui ad oggi non sono disponibili conferme sperimentali. Kim et al. (2000) sostengono che la stabilità nel tempo degli ioni arseno-carbonatici potrebbe plausibilmente spiegare il motivo per cui l'arsenico rimanga presente in soluzione anche in acquiferi caratterizzati da condizioni riducenti invece che rapidamente riprecipitare sotto forma di orpimento, realgar o altri sali stabili contenenti zolfo e arsenico in proporzioni variabili.

3 Metodi per l'identificazione dei meccanismi sorgente

In questa sezione, viene proposta una discussione critica di tre dei metodi più diffusi per testare i diversi meccanismi sorgente su un caso specifico: *i*) correlazioni statistiche su dati di campo; *ii*) esperimenti di laboratorio e *iii*) modellazione matematica.

3.1 Correlazioni statistiche su dati di campo

In numerosi lavori (e.g., Gan et al. 2014; Duan et al., 2017; Nickson et al., 2000, McArthur et al., 2001; Angelone et al., 2008; Armienta et al., 2001; Bondu et al., 2018; Bundschuh et al., 2004; Hafeznezami et al., 2016; Jia et al., 2014; Aiuppa et al., 2006; Moncur et al., 2015; Patel et al., 2019; Price and Pichler et al., 2006; Ravenscroft et al., 2005; Romić et al., 2011; Rowland et al., 2011; Sappa et al., 2014; Sengupta et al., 2014; Smedley et al., 1996; Smith et al., 2003; Welch et al., 2000; Zhou et al., 2017; Schaefer et al., 2016; Appleyard et al., 2006; Carraro et al., 2013; Chakraborty et al., 2015; Vega et al., 2017; Harvey et al., 2006; Jia et al., 2014; Pi et al., 2018), la ricerca del meccanismo sorgente viene basata in toto o in parte sull'individuazione e interpretazione di possibili correlazioni esistenti tra le concentrazioni di diverse specie chimiche misurate nelle acque di falda e nei sedimenti costituenti l'acquifero. Ad esempio, Nickson et al. (2000) identificano il meccanismo sorgente nel caso del Bacino del Bengala prevalentemente sulla base dell'andamento dei dati riportati in Fig. 3. Il pannello (a) mostra che l'arsenico è presente quando il nitrato è assente mentre dal pannello (b), si intuisce una correlazione positiva tra concentrazioni di arsenico e ferro in fase disciolta. L'arsenico è quindi presente solo in condizioni riducenti e in concomitanza con alte concentrazioni di ferro compatibilmente con la dissoluzione degli idrossidi di ferro (Sezione 2.2).

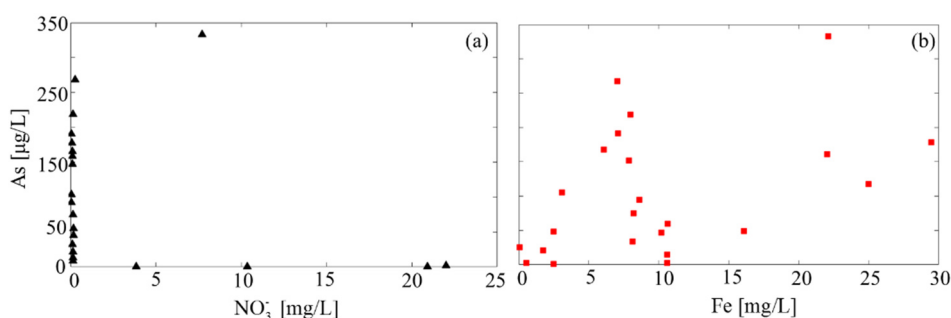


Fig. 3 - Dati riportati da Nickson et al. (2000) misurati in diversi pozzi localizzati nel Bacino del Bengala: (a) concentrazione misurata di arsenico in funzione di quella dei nitrati; (b) concentrazione misurata di arsenico in funzione di quella di ferro.

Fig. 3 - Data from Nickson et al. (2000) and associated with various wells in the Bengal region: (a) measured As vs. Nitrate concentrations; (b) measured As vs. Fe concentrations.

Con questo approccio, la concentrazione di arsenico osservata viene tipicamente confrontata a: solfati, ione carbonato, carbonio organico disciolto, fosfati e ortofosfati, il rapporto tra Fe^{2+} e Fe^{3+} , manganese, ossigeno disciolto, ione ammonio, pH, potenziale redox. A queste indagini molti lavori aggiungono anche lo studio dell'andamento di alcuni indici o delle concentrazioni di specie chimiche (Eh , As, nitrati, fosfati e solfati) misurate in funzione della profondità del pozzo o dell'acquifero (e.g., Duan et al., 2017; Pi et al., 2018; Postma et al., 2007).

Questo approccio gode del vantaggio di poter essere implementato facilmente grazie all'uso di dati tipicamente disponibili in grande quantità dalle campagne di monitoraggio della qualità dell'acqua estratta dai pozzi. Tuttavia difficilmente i dati risultano allineati nell'identificazione di un'unica sorgente di arsenico e spesso le correlazioni evidenziate danno indicazioni contrastanti. Questo tipo di analisi, infatti, seppur utile ad organizzare in modo organico i dati disponibili ed evidenziare possibili legami del contenuto di arsenico ad altri ioni, presenta alcuni limiti. In primo luogo, alcune correlazioni non sono un carattere distintivo di un unico meccanismo ma sono compatibili con più meccanismi sorgente. Inoltre, la maggior parte delle specie chimiche coinvolte in queste analisi sono

molto reattive negli acquiferi e possono modificare la loro concentrazione a causa di processi in cui l'arsenico non è coinvolto, alterando correlazione attesa per un dato meccanismo sorgente.

Questo tipo di analisi, seppur non esaustive per l'individuazione della sorgente di arsenico, può essere uno strumento a basso costo e immediato per un'indagine preliminare dei dati disponibili e per la formulazione di molteplici modelli concettuali alternativi di rilascio dell'arsenico compatibili con i dati osservati e con il modello idrogeologico dell'area in esame.

3.2 Esperimenti di laboratorio

La mobilitazione di arsenico geogenico viene spesso investigata tramite esperimenti di laboratorio *ad hoc* (e.g., Anwara et al., 2004; Kim et al., 2000; Schaefer et al., 2016; Hafeznezami et al., 2016; Islam et al., 2004; Tabelin et al., 2012; Tabelin et al., 2017). L'obiettivo dell'indagine sperimentale può essere: *i*) formulare e testare nuovi meccanismi geochimici di rilascio di arsenico da sedimenti; *ii*) verificare che il meccanismo sorgente di arsenico ritenuto più probabile in un dato caso studio sia compatibile con la composizione dei sedimenti campionati nel caso studio replicando il laboratorio le condizioni al contorno osservate in ambiente; *iii*) stimare i parametri termodinamici e cinetici utili per la modellazione dei processi geochimici.

Tramite gli esperimenti di laboratorio, è possibile controllare pienamente le condizioni iniziali (composizione e caratteristiche fisiche della matrice solida e liquida) e le condizioni al contorno (temperatura, ossigenazione, etc.) isolando così i meccanismi sorgente di arsenico dall'interferenza di altri processi chimico-fisici.

Le indagini di laboratorio possono essere effettuate sia in batch che in colonna. Gli esperimenti in batch sono di più immediata implementazione e interpretazione rispetto a quelli in colonna in quanto escludono la complicazione introdotta dall'accoppiamento della geochimica e della fluidodinamica. Mancando la componente di trasporto, i risultati ottenuti non sono direttamente trasferibili ad un caso studio reale. Tuttavia gli studi in batch possono essere utilizzati come sistema di riferimento per interpretare esperimenti più complessi in colonna o in sito (Tablin et al., 2012).

Gli esperimenti in colonna permettono di tenere in considerazione le dinamiche spazio-temporali dell'arsenico sovrapponendo processi di rilascio e mitigazione. Anche nel caso dei risultati ottenuti da esperimenti in colonna, pur consentendo l'accoppiamento di geochimica e trasporto, spiegano solo in parte le dinamiche alla scala di bacino. La scala di laboratorio è infatti molto più piccola e controllata sia a livello spaziale che temporale e quindi caratterizzata da eterogeneità e variabilità delle condizioni al contorno e dei sedimenti ridotte rispetto la scala di campo.

3.3 Modellazione idrologica e geochimica

Nel caso della ricerca delle possibili sorgenti di arsenico geogenico, la modellazione idrogeologica e geochimica in casi studio 2D e 3D è uno strumento che sta progressivamente diffondendosi nell'ultimo decennio (Wallis et al., 2010; Gupta and Joshi, 2017; Sathe et al., 2019; Postma et al., 2007; Stollenwerk et al., 2007; Jung et al., 2009). La modellazione tramite trasporto reattivo, in cui il flusso e i processi geochimici vengono accoppiati, costituisce un approccio molto promettente nei problemi in quanto consente di: *i*) valutare l'abilità di diversi modelli concettuali a interpretare i dati geochimici misurati; *ii*) valutare il contributo di diversi meccanismi sorgente contestualmente migliorando la comprensione delle dinamiche di sistemi naturali complessi; *iii*) identificare quali meccanismi geochimici e fisici controllano la mobilità dell'arsenico in falda (Wallis et al., 2010).

Inoltre, sviluppare un modello idrogeologico e geochimico robusto e in grado di catturare le dinamiche dell'arsenico in falda è fondamentale per predire l'occorrenza dell'arsenico anche in località non direttamente campionate tramite pozzi.

Lo sviluppo di modelli geochimici è un processo articolato e complesso che richiede l'integrazione di più competenze e la combinazione di diversi strumenti (Sracek et al., 2004) ed deve essere preceduto dalla propedeutica definizione del modello idrogeologico.

Nell'ambito della modellazione geochimica possono essere usati diversi approcci, tra cui i principali sono: *i*) l'equilibrio termodinamico, ipotizzando che i processi geochimici siano molto più rapidi se confrontati con il tempo di residenza nell'acquifero; *ii*) l'approccio cinetico che tiene in considerazione la variabile tempo. Quest'ultimo è più informativo ma allo stesso tempo

computazionalmente più costoso e richiede anche un maggior numero di parametri, spesso difficilmente reperibili e soggetti a elevata incertezza (e.g., Schott et al., 2012).

La complessità della modellazione geochimica non è risolta quindi nella mancanza di codici adeguati (e.g., PHREEQC, Parkhurst and Appelo, 2013; The Geochimist's Workbench®, Bethke et al., 2019) ma è prevalentemente associata alla definizione del modello geochimico concettuale, cioè nella selezione del tipo, numero e struttura di processi geochimici costituenti la rete di reazione. In questo contesto il lavoro di Wallis et al. (2010), dove diverse modellazioni concettuali vengono implementate numericamente e confrontate con dati di campo, mostra le potenzialità e il valore della modellazione geochimica accoppiata a modelli di flusso tridimensionale in quanto strumento per migliorare la comprensione del sistema indagato e per l'identificazione dei processi e fattori chiave nella mobilizzazione e mitigazione dell'arsenico geogenico.

Al meglio della nostra conoscenza, nella modellazione del rilascio di arsenico geogenico, rimane ancora del tutto inesplorato l'impatto dell'incertezza associata ai parametri geochimici e all'eterogeneità caratterizzanti i sistemi naturali nel sottosuolo.

4 Conclusioni

Questo lavoro si propone di mettere in luce i principali meccanismi geochimici ritenuti responsabili dell'origine geogenica della contaminazione di arsenico delle acque di falda e di revisionare le più comuni tecniche utilizzate in letteratura per individuare i meccanismi sorgente. La panoramica complessiva proposta mostra sia come la problematica della contaminazione di arsenico sia molto diffusa a livello globale sia l'elevata complessità nel rintracciare l'origine associata a questo tipo di contaminazione. Infatti, in molti casi studio proposti in letteratura, esistono più meccanismi concettuali compatibili con le osservazioni di campo disponibili.

Lo sviluppo del modello concettuale descrittivo di uno specifico caso studio deve essere quindi condotto tenendo in considerazione che: *i*) esistono diversi meccanismi di rilascio compatibili per le stesse condizioni ambientali; *ii*) più meccanismi possono innescarsi contemporaneamente; *iii*) la maggior parte dei meccanismi sono reversibili e possono agire come sorgente o come processo mitigante; *iv*) la mobilizzazione dell'arsenico avviene in un ambiente fortemente reattivo e quindi in concomitanza con una gamma di altri processi geochimici tipici degli acquiferi naturali come, ad esempio, dissoluzione e precipitazione di fasi autigeniche, processi microbiologici e processi di flusso.

La varietà e variabilità delle sorgenti di arsenico e delle caratteristiche dei corpi di falda combinate alla complessità e l'incertezza associata ai processi geochimici nel sottosuolo rendono impossibile definire degli schemi di rilascio di arsenico geogenico comuni a tutti i casi studio. Ogni sistema deve essere studiato come un *unicum* e il modello concettuale di rilascio dell'arsenico deve essere customizzato sulle specifiche del caso studio analizzato selezionandolo tra le molteplici alternative compatibili.

L'analisi critica dei meccanismi sorgente e degli strumenti disponibili per l'identificazione delle sorgenti di arsenico geogenico può essere quindi utilizzata per suggerire un possibile *modus operandi* per approcciare l'indagine della contaminazione da arsenico dei corpi di falda. Il *modus operandi* qui proposto sfrutta tutti gli strumenti che sono stati revisionati nella Sezione 3. L'obiettivo non è scegliere lo strumento migliore ma integrarli in modo da colmare i limiti di ciascuno di essi e al contempo beneficiare dei loro punti di forza.

Come primo passaggio fondamentale, è necessario effettuare un'approfondita indagine bibliografica ricercando studi relativi al caso studio oggetto d'indagine. Lo scopo è individuare tutti i lavori pregressi relativi a geologia, idrogeologia e biogeochimica. A tale ricerca bibliografica va aggiunta una raccolta dati che includa sia dati da enti pubblici che privati, come ad esempio relazioni tecniche per la realizzazione di pozzi industriali.

Tali informazioni devono essere usate nell'ordine per:

- 1) realizzazione del modello idrogeologico e definizione del numero e del livello di interazione di corpi di falda superficiali e confinati;
- 2) creazione di un database spaziale con la geolocalizzazione delle misure geochimiche disponibili.

L'ordine delle operazioni proposto dovrebbe minimizzare il rischio che il modello idrogeologico venga costruito per spiegare forzatamente la distribuzione dei dati di arsenico producendo così un'eccessiva semplificazione del sistema.

Una volta sviluppato il modello idrogeologico e il database geochimico è possibile integrare questi due aspetti con l'obiettivo di svolgere un'analisi preliminare della distribuzione dell'arsenico e delle caratteristiche dell'acqua di falda data una o più possibili interpretazioni del sistema di falde e della direzione del flusso. Tale integrazione consente al modellista di sviluppare modelli concettuali alternativi in grado di spiegare qualitativamente la distribuzione dell'arsenico osservato compatibilmente con la direzione del flusso, la struttura del sistema di falde e le caratteristiche della geologia del sistema. Questa fase d'indagine può essere supportata dall'uso delle correlazioni statistiche del tipo presentato in Sezione 3.1.

E' consigliabile quindi procedere ad una cernita dei modelli concettuali al fine di escludere i modelli meno probabili. Tale selezione può avvenire con il supporto della raccolta di ulteriori informazioni mirate del caso studio tramite campionamenti in campo e/o esperimenti di laboratorio (Sezione 3.2). I modelli concettuali così selezionati saranno implementati numericamente (Sezione 3.3). Tale passaggio è fondamentale per avere degli strumenti predittivi che consentano di verificare che il modello concettuale proposto sia qualitativamente e quantitativamente compatibile con la distribuzione dei dati di campo. Al tempo stesso i modelli numerici potranno essere utilizzati come supporto per il decisore politico al fine di migliorare la gestione della risorsa acqua e definire delle strategie di mitigazione della contaminazione. La risoluzione numerica di modelli prevede l'inclusione di numerosi parametri effettivi spesso stimati con indagini di laboratorio, calcoli termodinamici o presi da studi di letteratura effettuati in sistemi anche molto diversi da quello sotto indagine. E' buona norma che l'implementazione del modello numerico sia accompagnata da un'analisi delle possibili sorgenti di incertezza e, dove possibile, tale incertezza sia quantificata.

Si noti che anche a valle dell'implementazione numerica più modelli concettuali potrebbero risultare compatibili con le osservazioni di campo. Infatti, l'incertezza concettuale dovuta alla nostra conoscenza parziale sia della struttura che delle caratteristiche dei sistemi e dei processi del sottosuolo non può mai essere del tutto eliminata.

Ogni fase dell'indagine deve essere accompagnata da un continuo controllo sulla qualità e quantità dei dati disponibili e rivalutando e ripercorrendo iterativamente i passaggi precedenti e, nel caso, arricchendo l'interpretazione del sistema con eventuali nuove informazioni acquisite o dettagli aggiuntivi emersi nelle fasi successive dell'indagine.

Ringraziamenti

Si riconosce il contributo di EU e MIUR nel contesto del Consorzio Internazionale (WE-NEED) supportato nell'ambito della ERA-NET WaterWorks2014 Cofunded Call. Tale ERA-NET è parte integrale delle 2015 Joint Activities sviluppate nel programma Water Challenges for a Changing World Joint Programme Initiative (Water JPI).

Bibliografia

- Acharyya S., Lahiri S., Raymahashay B., Bhowmik A. (2000). Arsenic toxicity of groundwater in parts of the Bengal basin in India and Bangladesh: The role of quaternary stratigraphy and holocene sea-level fluctuation. *Environmental Geology* 39(10) : 1127-1137.
- Ahoulé D. G., Lalanne F., Mendret J., Brosillon S., Maïga A. H. (2015). Arsenic in African waters: A review. *Water, Air, & Soil Pollution* 226(9): 302.
- Aiuppa A., Avino R., Brusca L., Caliro S., Chiodini G., D'Alessandro W., Favaro R., Federico C., Ginevra W., Inguaggiato, S., Longo M., Pecoraino G., Valenza M. (2006). Mineral control of arsenic content in thermal waters from volcano-hosted hydrothermal systems: Insights from island of Ischia and phlegrean fields (campanian volcanic province, Italy). *Chemical Geology* 229(4): 313-330.
- Anawar H. M., Akai J., Sakugawa H. (2004). Mobilization of arsenic from subsurface sediments by effect of bicarbonate ions in groundwater. *Chemosphere* 54(6): 753-762.
- Angelone M., Cremisini C., Piscopo V., Proposito M., Spaziani F. (2009). Influence of hydrostratigraphy and structural setting on the arsenic occurrence in groundwater of the ciminovico volcanic area (central Italy). *Hydrogeology Journal* 17(4): 901-914.

- Appelo C., Postma D. (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution*. 2nd.- A. A. Balkema Publisher – London, Great Britain.
- Appelo C., Van der Weiden M., Tournassat C., Charlet L. (2002). Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic. *Environmental Science & Technology* 36(14): 3096-3103.
- Appleyard S., Angeloni J., Watkins R. (2006). Arsenic-rich groundwater in an urban area experiencing drought and increasing population density, Perth, Australia. *Applied Geochemistry* 21(1): 83-97.
- Armienta M., Villasenor G., Rodriguez R., Ongley L., Mango H. (2001). The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapan valley, Mexico. *Environmental Geology* 40(4-5): 571-581.
- Baiocchi A., Lotti F., Piscopo V. (2011). Influence of hydrogeological setting on the arsenic occurrence in groundwater of the volcanic areas of central and southern Italy. *AQUA Mundi* 4035: 131-142.
- Bethke C. M., Farrell B., Yeakel S. (2019). *GWB Essentials Guide*. - Aqueous Solutions, LLC. Champaign- Illinois.
- Bondu R., Cloutier V., Rosa E. (2018). Occurrence of geogenic contaminants in private wells from a crystalline bedrock aquifer in western Quebec, Canada: Geochemical sources and health risks. *Journal of Hydrology* 559: 627-637.
- Bundschuh J., Farias B., Martin R., Storniolo A., Bhattacharya P., Cortes, J., Bonorino G., Albouy R. (2004). Groundwater arsenic in the chaco-pampean plain, Argentina: Case study from Robles County, Santiago del Estero province. *Applied Geochemistry* 19(2): 231-243.
- Carraro A., Fabbri P., Giaretta A., Peruzzo L., Tateo F., Tellini F. (2013). Arsenic anomalies in shallow Venetian plain (northeast Italy) groundwater. *Environmental Earth Sciences* 70(7): 3067-3084.
- Cerioti G., Guadagnini L., Porta G., Guadagnini A. (2018). Local and global sensitivity analysis of Cr(VI) geogenic leakage under uncertain environmental conditions. *Water Resources Research* 54(8): 5785-5802.
- Chakraborty M., Mukherjee A., Ahmed K. M. (2015). A review of groundwater arsenic in the Bengal basin, Bangladesh and India: From source to sink. *Current Pollution Reports* 1(4): 220-247.
- Corkhill C., Vaughan D. (2009). Arsenopyrite oxidation-A review. *Applied Geochemistry* 24(12): 2342-2361.
- Dixit S., Hering J. G. (2003). Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environmental Science & Technology* 37(18): 4182-4189.
- Duan Y., Gan Y., Wang Y., Liu C., Yu K., Deng Y., Zhao K., Dong C. (2017). Arsenic speciation in aquifer sediment under varying groundwater regime and redox conditions at Jiangnan plain of central China. *Science of the Total Environment* 607: 992-1000.
- Erbs J. J., Berquó T. S., Reinsch B. C., Lowry G. V., Banerjee S. K., Penn R. L. (2010). Reductive dissolution of arsenic-bearing ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74(12): 3382-3395.
- Gan Y., Wang Y., Duan Y., Deng Y., Guo X., Ding X. (2014). Hydrogeochemistry and arsenic contamination of groundwater in the Jjiangnan plain, central china. *Journal of Geochemical Exploration* 138: 81-93.
- Gupta P. K., Joshi P. (2017). In-situ observation and transport modelling of arsenic in Gangetic plain, India. *Emerging Contaminants* 3(4): 138-143.
- Hafeznezami S., Lam J. R., Xiang Y., Reynolds M. D., Davis J. A., Lin T., Jay J. A. (2016). Arsenic mobilization in an oxidizing alkaline groundwater: Experimental studies, comparison and optimization of geochemical modeling parameters. *Applied Geochemistry* 72: 97-112.
- Harvey C. F., Ashfaq K. N., Yu W., Badruzzaman A., Ali M. A., Oates P. M., Michael H. A. M., Neumann R. B., Beckie R., Islam, S., Ahmed M. F. (2006). Groundwater dynamics and arsenic contamination in Bangladesh. *Chemical Geology* 228(1-3): 112-136.
- Herath I., Vithanage M., Bundschuh J., Maity J. P., Bhattacharya P. (2016). Natural arsenic in global groundwaters: Distribution and geochemical triggers for mobilization. *Current Pollution Reports* 2(1): 68-89.
- Islam F. S., Gault A. G., Boothman C., Polya D. A., Charnock J. M., Chatterjee D., Lloyd J. R. (2004). Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments. *Nature* 430(6995) : 68.

- Jia Y., Guo H., Jiang Y., Wu Y., Zhou Y. (2014). Hydrogeochemical zonation and its implication for arsenic mobilization in deep groundwaters near alluvial fans in the Hetao basin, Inner Mongolia. *Journal of Hydrology* 518: 410-420.
- Jung H. B., Charette M. A., Zheng Y. (2009). Field, laboratory, and modeling study of reactive transport of groundwater arsenic in a coastal aquifer. *Environmental Science & Technology* 43(14): 5333-5338.
- Kim K., Chanpiwat P., Hanh H. T., Phan K., Sthiannopkao S. (2011). Arsenic geochemistry of groundwater in Southeast Asia. *Frontiers of Medicine* 5(4): 420-433.
- Kim M., Nriagu J., Haack S. (2000). Carbonate ions and arsenic dissolution by groundwater. *Environmental Science & Technology* 34(15): 3094-3100.
- Kim M., Nriagu J., Haack S. (2002). Arsenic species and chemistry in groundwater of southeast Michigan. *Environmental Pollution* 120(2): 379-390.
- McArthur J., Ravenscroft P., Safiulla S., Thirlwall M. (2001). Arsenic in groundwater: Testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh. *Water Resources Research* 37(1): 109-117.
- McGrory E. R., Brown C., Bargary N., Williams N. H., Mannix A., Zhang C., Henry T., Daly E., Nicholas S., Petrunic B. M., Lee M., Morrison L. (2017). Arsenic contamination of drinking water in Ireland: A spatial analysis of occurrence and potential risk. *Science of the Total Environment* 579:1863-1875.
- Molinari A., Ayora C., Marcaccio M., Guadagnini L., Sanchez-Vila X., Guadagnini A. (2014). Geochemical modeling of arsenic release from a deep natural solid matrix under alternated redox conditions. *Environmental Science and Pollution Research* 21(3): 1628-1637.
- Molinari A., Guadagnini L., Marcaccio M., Straface S., Sanchez-Vila X., Guadagnini A. (2013). Arsenic release from deep natural solid matrices under experimentally controlled redox conditions. *Science of the Total Environment* 444: 231-240.
- Moncur M. C., Paktunc D., Birks S. J., Ptacek C. J., Welsh B., Thibault Y. (2015). Source and distribution of naturally occurring arsenic in groundwater from Alberta's southern oil sands regions. *Applied Geochemistry* 62: 171-185.
- Nickson R. T., McArthur J. M., Ravenscroft P., Burgess W. G., Ahmed K. M. (2000). Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Applied Geochemistry* 15: 403 - 413.
- Parkhurst D. L., Appelo C. (2013). Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Reston, VA: U.S. Department of the Interior, U. S. Geological Survey.
- Patel A. K., Das N., Kumar M. (2019). Multilayer arsenic mobilization and multimetal co-enrichment in the alluvium (Brahmaputra) plains of India: A tale of redox domination along the depth. *Chemosphere* 224: 140-150.
- Pi K., Wang Y., Postma D., Ma T., Su C., Xie X. (2018). Vertical variability of arsenic concentrations under the control of iron-sulfur-arsenic interactions in reducing aquifer systems. *Journal of Hydrology* 561: 200-210.
- Postma D., Larsen F., Hue N. M. T., Duc M. T., Viet P. H., Nhan P. Q., Jessen S. (2007). Arsenic in groundwater of the Red River floodplain, Vietnam: Controlling geochemical processes and reactive transport modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 5054-5071.
- Price R. E., Pichler T. (2006). Abundance and mineralogical association of arsenic in the Suwannee limestone (Florida): Implications for arsenic release during water-rock interaction. *Chemical Geology* 228(1-3): 44-56.
- Rancourt D. G., Fortin D., Pichler T., Thibault P., Lamarche G., Morris R. V., Mercier P. H. (2001). Mineralogy of a natural as-rich hydrous ferric oxide coprecipitate formed by mixing of hydrothermal fluid and seawater: Implications regarding surface complexation and color banding in ferrihydrite deposits. *American Mineralogist* 86(7-8): 834-851.
- Richards L. A., Magnone D., Sovann C., Kong C., Uhlemann S., Kuras O., van Dongen B. E., Ballentine C. J., Polya D. A. (2017). High resolution profile of inorganic aqueous geochemistry and key redox zones in an arsenic bearing aquifer in Cambodia. *Science of the Total Environment* 590: 540-553.
- Romić Ž., Habuda-Stanić M., Kalajdžić B., Kuleš M. (2011). Arsenic distribution, concentration and speciation in groundwater of the Osijek area, Eastern Croatia. *Applied Geochemistry* 26(1): 37-44.

- Rowland H. A., Omoregie E. O., Millot R., Jimenez C., Mertens J., Baciú C., Hug S. J., Berg M. (2011). Geochemistry and arsenic behaviour in groundwater resources of the Pannonian basin (Hungary and Romania). *Applied Geochemistry* 26(1): 1-17.
- Sappa G., Ergul S., Ferranti F. (2014). Geochemical modeling and multivariate statistical evaluation of trace elements in arsenic contaminated groundwater systems of Viterbo area (central Italy). *Springerplus* 3(1), 237.
- Sathe S. S., Mahanta C. (2019). Groundwater flow and arsenic contamination transport modeling for a multi aquifer terrain: Assessment and mitigation strategies. *Journal of Environmental Management* 231, 166-181.
- Schaefer M. V., Ying S. C., Benner S. G., Duan Y., Wang Y., Fendorf S. (2016). Aquifer arsenic cycling induced by seasonal hydrologic changes within the Yangtze river basin. *Environmental Science & Technology* 50(7) : 3521-3529.
- Schott J., Oelkers E. H., Bénézech P., Goddéri, Y., François L. (2012). Can accurate kinetic laws be created to describe chemical weathering? *Comptes Rendus Geoscienc*, 344(11-12): 568-585.
- Sengupta S., Mukherjee P., Pal T., Shome S. (2004). Nature and origin of arsenic carriers in shallow aquifer sediments of Bengal delta, India. *Environmental Geology* 45(8): 1071-1081.
- Sengupta S., Sracek O., Jean J., Lu H., Wang C., Palcsu L., Liu C.-C., Jen C.-H., Bhattacharya P. (2014). Spatial variation of groundwater arsenic distribution in the Chianan plain, SW Taiwan: Role of local hydrogeological factors and geothermal sources. *Journal of Hydrology* 518: 393-409.
- Smedley P. L. (1996). Arsenic in rural groundwater in Ghana: Part special issue: Hydrogeochemical studies in sub-saharan Africa. *Journal of African Earth Sciences* 22(4): 459-470.
- Smith J., Jankowski J., Sammut J. (2003). Vertical distribution of As (III) and As (V) in a coastal sandy aquifer: Factors controlling the concentration and speciation of arsenic in the estuarts point groundwater system, Northern New South Wales, Australia. *Applied Geochemistry* 18(9): 1479-1496.
- Sracek O., Bhattacharya P., Jacks G., Gustafsson J., Von Brömssen M. (2004). Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments. *Applied Geochemistry* 19(2): 169-180.
- Stollenwerk K. G., Breit G. N., Welch A. H., Yount J. C., Whitney J. W., Foster A. L., Nehal Uddin M., Majumder R. K., Ahmed N. (2007). Arsenic attenuation by oxidized aquifer sediments in Bangladesh. *Science of the Total Environment* 379(2-3): 133-150.
- Tabelin C. B., Igarashi T., Takahashi R. (2012). Mobilization and speciation of arsenic from hydrothermally altered rock in laboratory column experiments under ambient conditions. *Applied Geochemistry* 27(1): 326-342.
- Tabelin C. B., Sasaki R., Igarashi T., Park I., Tamoto S., Arima T., Ito M., Hiroyoshi, N. (2017). Simultaneous leaching of arsenite, arsenate, selenite and selenate, and their migration in tunnel-excavated sedimentary rocks: I. column experiments under intermittent and unsaturated flow. *Chemosphere* 186: 558-569.
- Vega M. A., Kulkarni H. V., Mladenov N., Johannesson K., Hettiarachchi G. M., Bhattacharya P., Kumar N., Weeks J., Galkaduwa M., Datta S. (2017). Biogeochemical controls on the release and accumulation of mn and as in shallow aquifers, west Bengal, India. *Frontiers in Environmental Science* 5: 29.
- Wallis I., Prommer H., Simmons C. T., Post V., Stuyfzand P. J. (2010). Evaluation of conceptual and numerical models for arsenic mobilization and attenuation during managed aquifer recharge. *Environmental Science & Technology* 44(13): 5035-5041.
- Welch A. H., Westjohn D., Helsel D. R., Wanty R. B. (2000). Arsenic in ground water of the United States: Occurrence and geochemistry. *Groundwater* 38(4): 589-604.
- Ying S. C., Kocar B. D., Fendorf S. (2012). Oxidation and competitive retention of arsenic between iron-and manganese oxides. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 96: 294-303.
- Zhou Y., Zeng Y., Zhou J., Guo H., Li Q., Jia R., Chen Y., Zhao J. (2017). Distribution of groundwater arsenic in Xinjiang, PR China. *Applied Geochemistry* 77: 116-125.