

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

SCUOLA di SCIENZE

Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche ed Ambientali
(BiGeA)

Corso di laurea magistrale in Analisi e gestione ambientale

**Caratterizzazione geochimica di acque, sedimenti
e suoli, in un'area prossima ad un impianto di
trattamento per rifiuti non pericolosi**

Tesi di laurea in Pedologia e gestione del suolo

Relatore
Prof. Alessandro Buscaroli

Presentata da
Mattia Gridelli

Correlatori
Dott. Denis Zannoni

Sessione II

Anno Accademico 2015 - 2016

Abstract

La produzione mondiale di rifiuti rappresenta un tema molto discusso e una sfida per la comunità globale. In questo frangente le direttive europee promuovono una politica di riduzione, riuso e riciclo del rifiuto; tuttavia gli impianti di discarica sono ancora una questione aperta. Di conseguenza, l'analisi ambientale pedologica e geochimica, in tali siti è di estrema importanza per verificare la capacità dell'ambiente, di supportare tale attività senza essere contaminato.

Nel presente studio abbiamo considerato un impianto di trattamento per rifiuti non pericolosi, situato nel bacino idrografico del rio Rondinella, appartenente al bacino del fiume Santerno, in Emilia-Romagna, Italia. Durante periodi di precipitazione intensa, il rio Rondinella scorre in direzione SO-NE, passando, nel tratto a monte, al piede della discarica. Il suo corso prosegue per circa 9 km in maniera pressoché rettilinea, attraversando vigneti, frutteti e seminativi, fino ad immettersi il fiume Santerno.

Lo scopo dello studio era di: a) definire lo stato di qualità ambientale generale dell'area rispetto alle normative di riferimento; b) verificare eventuali modificazioni nelle caratteristiche delle matrici ambientali, derivanti dall'attività di discarica.

In riguardo a questo è stata posta grande attenzione al piano di campionamento, che ha interessato l'intero bacino del rio Rondinella e una parte di due bacini attigui, quello del rio Sanguinario e quello del rio Naretta. Sono stati scelti sei siti di campionamento lungo il corso del rio Rondinella, un sito per il rio Sanguinario, uno per il rio Naretta e sei siti per la zona a monte della discarica. Per ogni sito è stato prelevato un campione di acque, uno di sedimenti, due campioni di suolo in prossimità del rio e due campioni di suolo in una zona più distante dal rio, non influenzata dagli eventi di piena.

La caratterizzazione dei suoli e dei sedimenti è stata effettuata *in situ* con rilievi pedologici ed in laboratorio mediante tecniche di analisi geochimica come la fluorescenza a raggi X (XRF), la spettrometria in assorbimento atomico a fiamma (FAAS) e la spettrometria in assorbimento atomico a fornetto di grafite (GFAAS). Anche la caratterizzazione delle acque è stata effettuata in FAAS e GFAAS, e per la loro classificazione sono stati considerati i costituenti maggiori. Va fatto presente che lo studio si è limitato alla caratterizzazione della sola frazione inorganica delle tre matrici considerate.

Successivamente al *dataset* ottenuto sono stati applicati metodi di analisi statistica, con lo scopo di effettuare un confronto tra i nostri risultati e quelli ottenuti dal gestore dell'impianto (HerAmbiente S.p.A.), dall'ente regionale preposto al controllo (Arpae) e con studi precedenti ritenuti idonei al controllo (GEMAS, articoli scientifici).

In conclusione, nei suoli non sono state misurate concentrazioni superiori ai limiti fissati dal D.lgs. 152/2006.

Per i sedimenti, le variazioni osservate nei valori di concentrazione sono per lo più imputabili a differenze litologiche e granulometriche, fra i siti. In riguardo alle acque, il loro stato ecologico rispetta gli obiettivi riportati nel D.lgs. 152/2006.

Abstract

Facing the global waste production is a challenge nowadays. Despite EU directives put much effort toward a reducing, reusing and recycling politics, still landfill activity is an ongoing issue. As a consequence, geochemical investigations are required to assess the capability of the system to support such activity, without being polluted.

In this study we considered a dump site located in a secondary valley of the Santerno River hydrographic basin, in Emilia-Romagna region, Italy. During periods of intense rainfall, the Rondinella river flows in the valley, with a SW-NE direction, passing at the bottom of the dump in its first stretch. Then it flows in a straight line, crossing vineyard and orchard for about 9 km, since it connects to the Santerno river.

The purpose of this study was to: a) evaluate the state of the environment around the dump in respect to the environmental regulations, by analyzing soils, sediment and waters; b) verify any modifications in the environmental matrix which could be related to landfill activities.

In this regard, great care has been devoted to the sampling plan. The whole rio Rondinella hydrographic basin and two adjacent basins have been investigated. Six sites along the rio Rondinella have been chosen, one site for each of the two adjacent basins and six sites uphill in respect of the dump. For each site, we took a sample of water and one of sediments, as well as two samples of soil in proximity of the river and two samples in an area distant from it.

Characterization of soils and sediments has been carried out by means of pedological analysis in situ and by geochemical methods as X-ray fluorescence spectrometry (XRF), Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS). Waters also have been characterized by FAAS and GFAAS analysis, and classified considering the major constituents. Limitation of this study is that only the inorganic fraction has been considered.

Statistical analysis has been applied to the outcome dataset, with the aim to make a comparison with the results obtained by the manager of the dump (HerAmbiente S.p.A.), by the environmental control agency (Arpae), as well as with other studies suitable for comparisons (GEMAS, scientific articles).

To sum up, in soils the main outcome were that there were no measured concentrations that exceeded the limits set by the regulation (D.Lgs. 152/2006). For sediments, the variations in the values of concentration, were mainly related to differences in lithology and granulometry between the sites. Moreover the ecological state of waters respected the guideline reported by the D.Lgs. 152/2006.

Indice

1. Scopo dello studio	1
2. Inquadramento del sito	2
2.1 Inquadramento territoriale	
2.2 Inquadramento ambientale	3
2.2.1 Geologia e suoli	
2.2.2 Uso del suolo	4
2.2.3 Idrografia	5
2.2.4 Morfologia	6
2.2.5 Clima	
2.3 La discarica "Tre Monti"	7
3. Materiali e metodi	9
3.1 Piano e siti di campionamento	
3.1.1 Suoli	13
3.1.2 Sedimenti	14
3.1.3 Acque superficiali	
3.2 Analisi di laboratorio	
3.2.1 Suoli e sedimenti	
3.2.1.1 Tessitura	
3.2.1.2 Reazione in acqua (pH)	15
3.2.1.3 Capacità di scambio cationico (CSC)	16
3.2.1.4 Basi scambiabili	17
3.2.1.5 Calcare totale	
3.2.1.6 Carbonio organico e azoto totale	
3.2.1.7 Metalli pseudototali estraibili in acqua regia	18
3.2.1.8 Metalli totali in Fluorescenza a raggi X (XRF)	19
3.2.2 Acque	20
3.2.2.1 Analisi acque in spettrometria assorbimento atomico a fiamma e a fornetto di grafite (FAAS, GFAAS)	
3.2.2.2 Cromatografia ionica (IC)	
3.3 Analisi statistica dei dati relativi a suoli e sedimenti	21
3.3.1 Relazione tra il contenuto di Cr, Al ₂ O ₃ e V	
3.3.2 Valutazione degli arricchimenti superficiali	

3.3.2.1	Indice di geoaccumulo (Igeo)	
3.3.2.2	Fattore di arricchimento (EF)	22
3.4	Riferimenti normativi per la qualità dei suoli, sedimenti e acque	23
4.	Risultati e discussione	25
4.1	Suoli e sedimenti	
4.1.1	Caratterizzazione dei siti in XRF	
4.1.1.1	Relazione tra il contenuto di Cr, Al ₂ O ₃ e V	33
4.1.1.2	Indice di geoaccumulo per i metalli: Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn	35
4.1.1.3	Fattore di arricchimento per i metalli: Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn	36
4.1.2	Caratterizzazione dei siti con estrazione in Aqua regia	37
4.1.3	Confronto con studi condotti da enti terzi (Terra srl, Arpa, HerAmbiente)	40
4.1.4	Caratterizzazione agronomica del sito 6 e dei siti BSR 6 e 7	42
4.2	Caratterizzazione e classificazione delle acque	45
5.	Conclusioni	50
	Bibliografia	52
	Sitografia	54

1 Scopo dello studio

La proposta di progetto per l'ampliamento dell'impianto di trattamento per rifiuti non pericolosi denominato "Tre Monti", di proprietà Con.Ami e gestito da HerAmbiente S.p.A., collocato nella fascia collinare in comune di Imola, provincia di Bologna, ha suscitato dissensi e preoccupazioni nei gruppi di *stakeholders* interessati.

Nella zona oggetto dello studio insiste un'attività prevalentemente agricola, che fa degli imprenditori locali la categoria direttamente interessata dal possibile ampliamento dell'impianto; inoltre la presenza di abitati nelle zone limitrofe all'impianto, genera un dissenso diffuso nella popolazione e nelle associazioni di categoria, che si sono mobilitate per condurre indagini autonome sulle ricadute ambientali dell'impianto.

Lo studio presentato si è posto come obiettivo primario la caratterizzazione geochimica delle matrici ambientali acqua, suolo e sedimenti dell'ambiente collinare imolese in cui è presente l'impianto di discarica con l'obiettivo di: a) definire lo stato di qualità ambientale generale dell'area rispetto alle normative di riferimento; b) verificare eventuali modificazioni nelle caratteristiche delle matrici ambientali, derivanti dall'attività di discarica.

A tal fine è stato predisposto un piano di campionamento che ha riguardato tutto il bacino idrografico nel quale si colloca la discarica, oltre a due bacini contigui non interessati dall'impianto stesso.

Per quanto riguarda suoli e sedimenti si è proceduto ad una loro caratterizzazione sia mediante analisi XRF che mediante estrazione in Aqua regia. La prima per addivenire ad una caratterizzazione geochimica dei materiali, la seconda per procedere ad un confronto con la normativa vigente in materia ambientale.

Al riguardo delle acque, sono state considerate le principali caratteristiche chimiche con lo scopo di consentire una loro caratterizzazione e classificazione.

I risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli ottenuti dal gestore dell'impianto (HerAmbiente S.p.A.) e dall'agenzia di controllo (Arpae), oltre che con altri studi che potessero rappresentare termini di controllo (GEMAS, articoli scientifici, tesi di laurea).

2 Inquadramento del sito

2.1 Inquadramento territoriale

L'indagine pedogeochimica di suoli, sedimenti e acque è stata condotta su di un'area ubicata al confine fra i comuni di Imola (BO) e di Riolo Terme (RA) (Figura 1). Nell'area in esame è sita la discarica interprovinciale, per rifiuti non pericolosi denominata "Tre Monti". La zona di indagine è compresa fra 44°17' e 44°20' di latitudine N e 11°41' e 11°43' di longitudine E, ed ha un'estensione di circa 10 km², interessando una fascia altitudinale compresa fra circa 40 m e 220 m sul livello del mare.

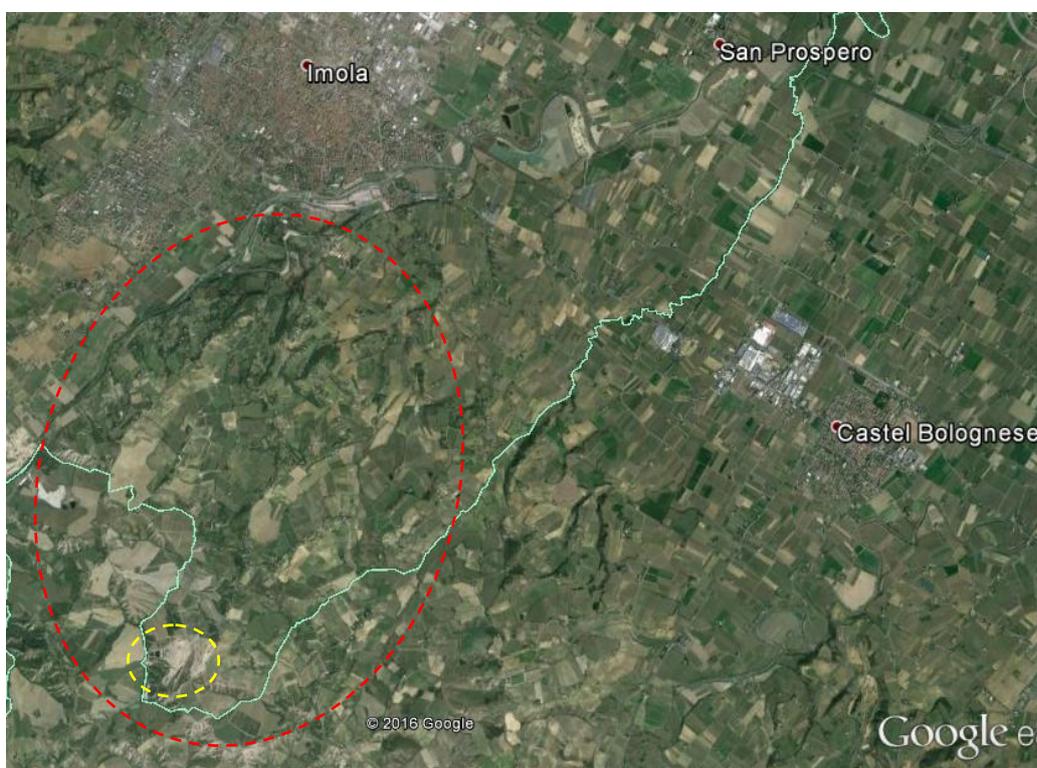


Figura 1. Inquadramento territoriale; in tratteggio rosso l'area d'indagine, in tratteggio giallo l'ubicazione dell'impianto di trattamento dei rifiuti. In azzurro il limite amministrativo tra le provincie di Bologna e Ravenna. (Immagine satellitare Google Earth).

2.2 Inquadramento ambientale

2.2.1 Geologia e suoli

L'ambiente in cui si è svolto il campionamento è di tipo pedecollinare-collinare, caratterizzato da morfologie a calanchi tipiche della fascia collinare romagnola, con assenza di massicci montuosi. I litotipi che caratterizzano il sottosuolo dell'area, appartengono in prevalenza alla formazione delle Argille azzurre, mentre poco a monte della confluenza del rio Rondinella nel Santerno, all'altezza del Monte Castellaccio, affiora la formazione delle Sabbie Gialle di Imola.

I suoli presenti derivano principalmente dall'alterazione in posto del materiale parentale, a meno di frane che formano colate di materiale colluviale, e sono per lo più suoli a tessitura fine a composizione argillosa o argilloso-limosa con intercalazioni sabbiose. Dalla carta dei suoli a scala 1:50000, sono presenti i suoli del tipo (Figura 2):

- Dogheria (DOG): suoli a pendenza tipica 7-15%; molto profondi; a tessitura media; a buona disponibilità di ossigeno; calcarei; moderatamente alcalini, originati da materiali derivati da rocce pelitiche ed arenacee stratificate (Gruppo del Santerno);
- Terra del Sole (TRS) e Sant'Antonio (STA): suoli moderatamente ripidi; a tessitura media; a buona disponibilità di ossigeno; calcarei; moderatamente alcalini. Sono superficiali o molto profondi, localmente a tessitura fine, a moderata disponibilità di ossigeno, non calcarei e debolmente alcalini in superficie e fortemente alcalini in profondità; originati da materiali derivati da rocce prevalentemente argillose o pelitiche, con intercalazioni sabbiose (attribuite generalmente ad età pliocenica);
- Montefalcone (MNF): suoli a pendenza tipica 3-15%; molto profondi; a tessitura fine o tendenzialmente fine; a moderata disponibilità di ossigeno. All'aumentare della profondità variano da non calcarei a scarsamente o moderatamente calcarei, da neutri a fortemente alcalini; originati da sedimenti fluviali a tessitura media e fine;
- Tegagna (TEG) e Calabrina (CAL): suoli a pendenza tipica 0,2-1%; molto profondi; a tessitura media o fine; con disponibilità di ossigeno da buona a moderata. All'aumentare della profondità variano da non calcarei a molto o

fortemente calcarei, da neutri a moderatamente alcalini; originati da sedimenti fluviali a tessitura media.

Le rocce ed i terreni della zona risultano poco permeabili con conducibilità idraulica compresa fra 10^{-7} e 10^{-9} ms⁻¹ (Castany, 1982).

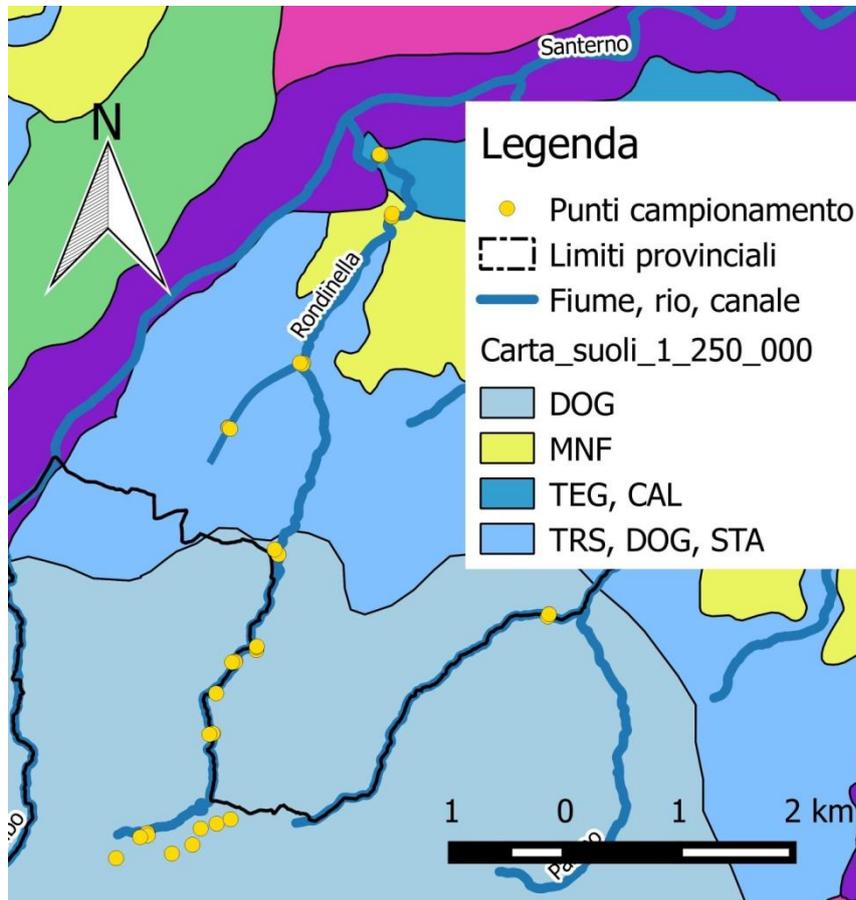


Figura 2. Carta dei suoli 1:50000 con focus dell'area di studio; fonte dati cartografici www.ambiente.regione.emilia-romagna/geologia/cartografia.

2.2.2 Uso del suolo

Dai dati del Corine Land Cover 2012 (Figura 3), il suolo risulta in prevalenza destinato ad uso agricolo con presenza di seminativi, colture arboree (vigneti, frutteti) e prati erbosi. Altre porzioni del territorio sono calanchive e quindi non sfruttabili dal punto di vista agricolo.

Nella zona a valle, in prossimità del centro abitato di Imola, sorge l'autodromo Enzo e Dino Ferrari, classificato come zona ricreativa.

La porzione di territorio nelle vicinanze della discarica, è classificata come area agricola non urbanizzata, in quanto sono presenti case sparse, ma non centri abitati (HerAmbiente, 2015).

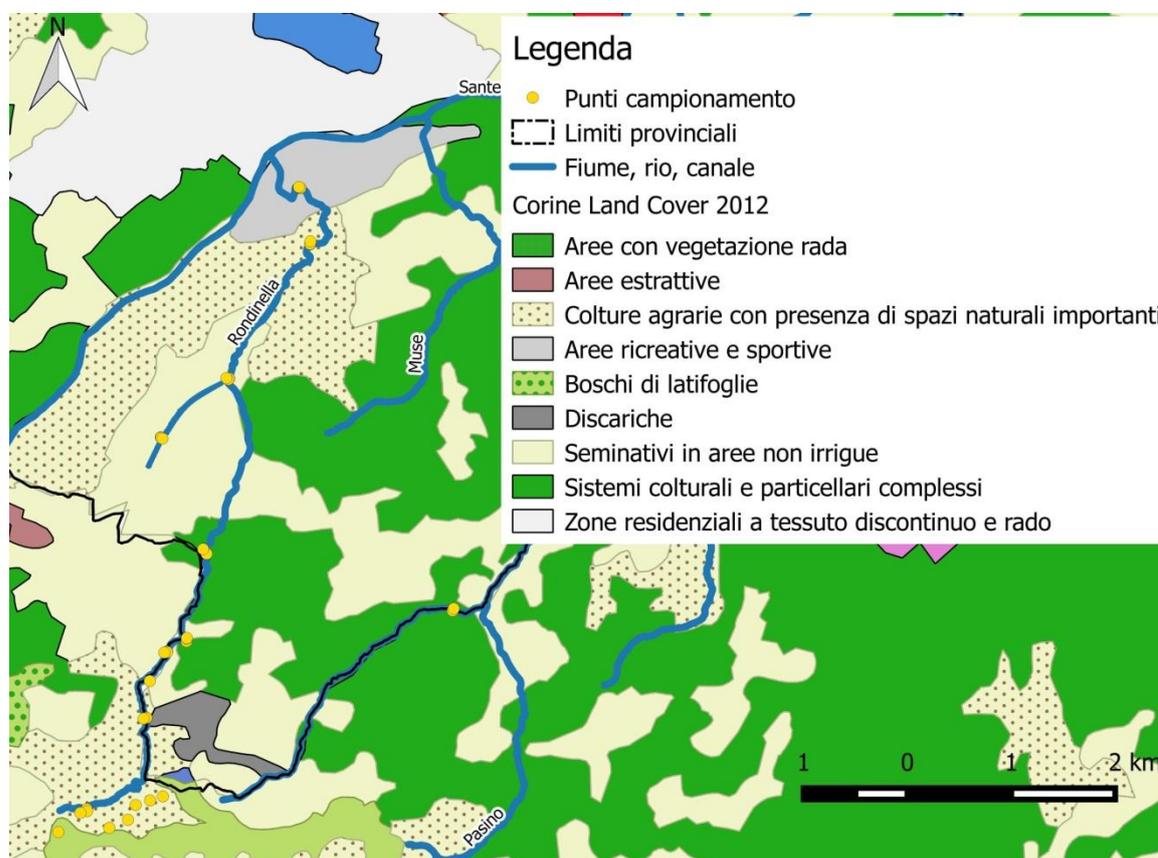


Figura 3. Classificazione d'uso del suolo secondo il sistema Corine Land Cover 2012. Fonte <http://www.sinanet.isprambiente.it/>.

2.2.3 Idrografia

L'idrografia è a carattere dendritico a causa della natura poco permeabile del suolo e del primo sottosuolo. Il Rio Rondinella ha origine poco a valle della zona di crinale, dove durante gli eventi di precipitazione abbondante vanno a confluire le acque di ruscellamento. Da questo punto il rio scorre in direzione SO-NE con andamento pressoché rettilineo per circa 10,6 km, passando al piede della discarica e andando a confluire nel fiume Santerno alle porte del centro abitato di Imola. Nella seconda parte del suo corso il Rio Rondinella raccoglie le acque del Rio Naretta, e prende il nome di Rio Ghiandolino-Castellaccio.

Il territorio è interessato dalla presenza di opere di drenaggio e di bacini di raccolta delle acque meteoriche, per garantire la disponibilità di acqua nei mesi più caldi e favorire l'assenza di ristagno nei periodi di piovosità più intensa.

2.2.4 Morfologia

L'area è caratterizzata da forme morfologiche tipiche della fascia collinare romagnola in corrispondenza delle argille Plioceniche. La zona di fondovalle e quelle topograficamente più elevate, sono raccordate da pendii a moderata inclinazione, ad eccezione dei calanchi. In corrispondenza di questi ultimi si trovano le quote più elevate (Figura 4).

La valle del rio Rondinella ha orientamento SO-NE, sub-parallela a quella del fiume Santerno. La natura argillosa del substrato si rispecchia nelle forme del reticolo idrografico a carattere dendritico; numerosi sono i rii che si immettono nel rio Rondinella nei periodi di piovosità più intensa.

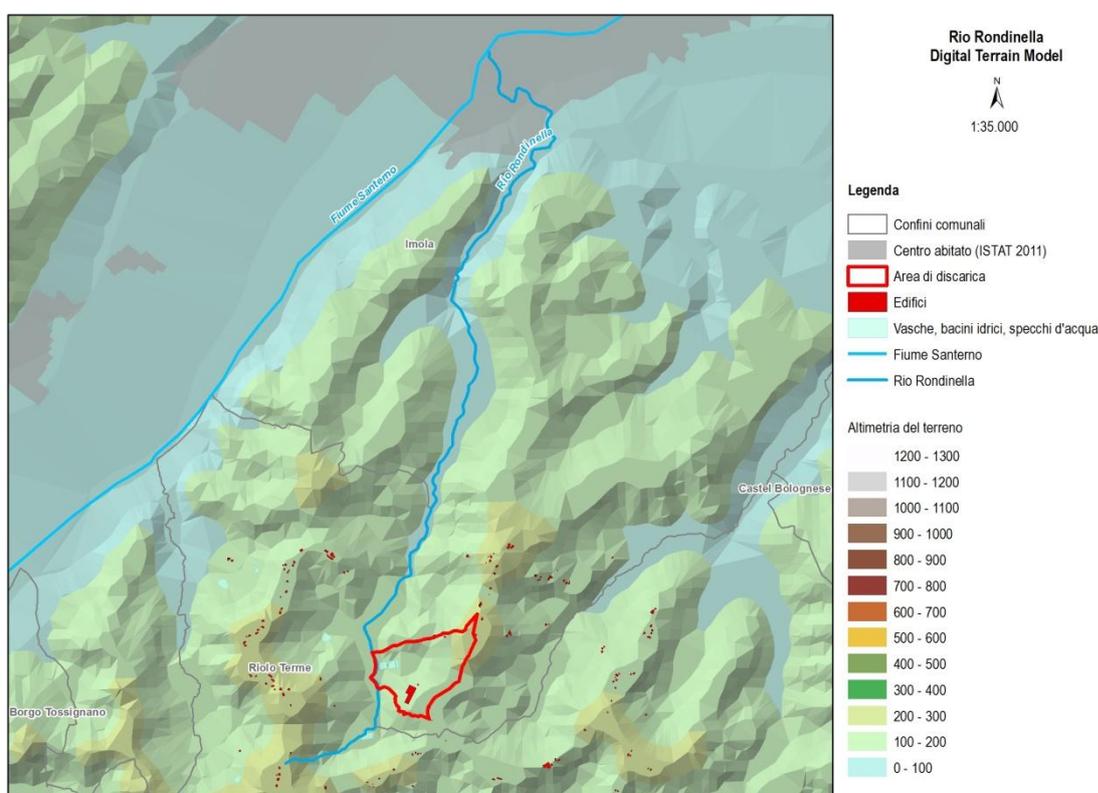


Figura 4. Carta altimetrica. Il perimetro rosso indica l'area della discarica. Fonte: ISTAT (Centri abitati, confini comunali); OpenStreetMap (per elaborazione Rio Rondinella, edifici e vasche/specchi d'acqua);

2.2.5 Clima

Nell'area insiste un clima di tipo temperato sub continentale, con inverni freddi e estati calde. Le temperature medie annue registrate nel periodo 1991-2008 hanno valori intorno ai 14 °C con una tendenza all'aumento di +0,15 °C / +0,25 °C nell'arco di un decennio (Figura 5). Le precipitazioni medie annue per lo

stesso periodo di tempo sono fra i 700 e 900 mm con una tendenza in calo a - 20 mm / -40 mm nell'arco di un decennio (Figura 5) (www.arpae.it).

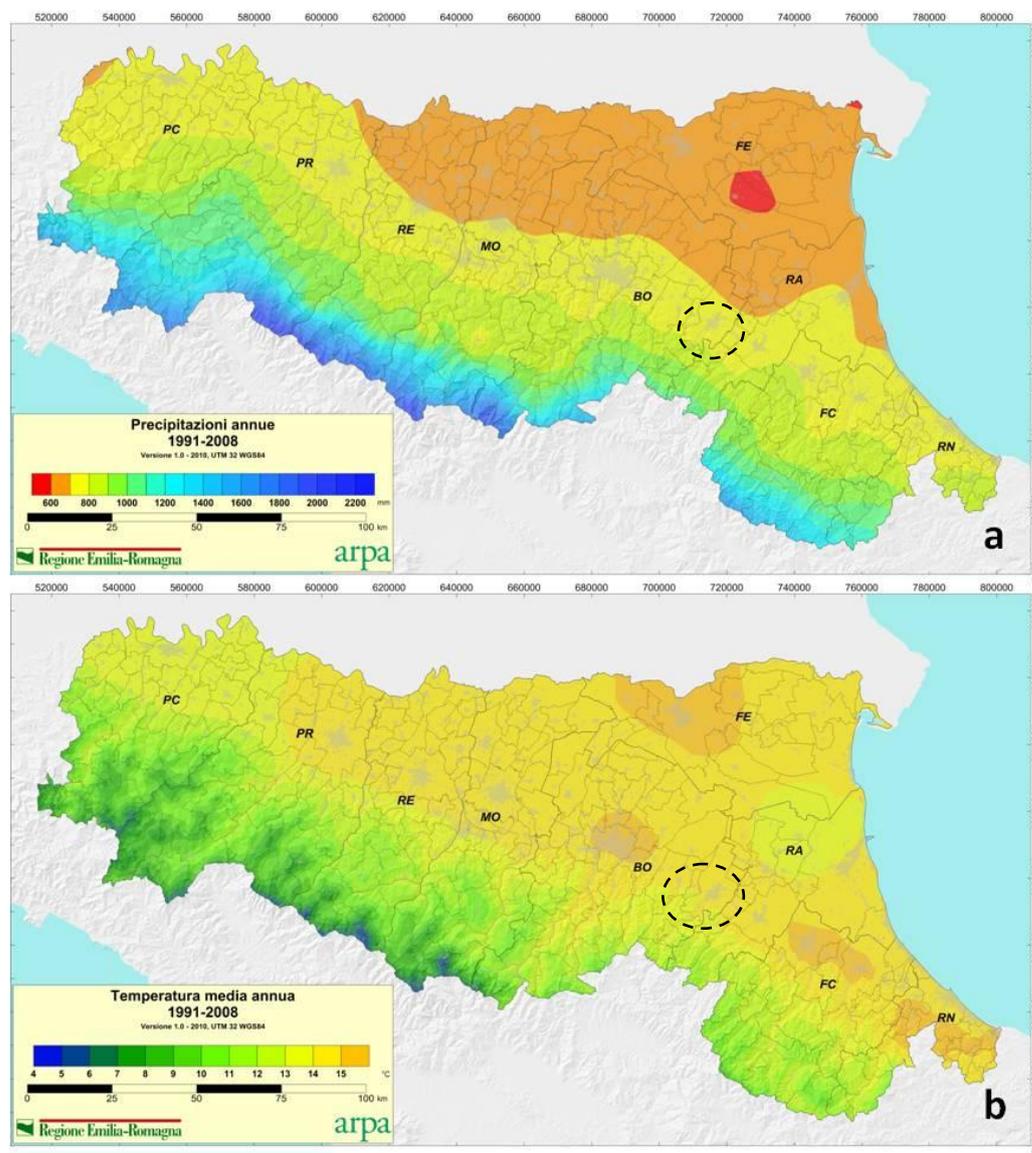


Figura 5. a) Carta delle precipitazioni medie annue dal 1991 al 2008; b) carta della temperatura media annua dal 1991 al 2008. L'area d'indagine è evidenziata dal tratteggio in nero. (www.arpae.it)

2.3 La discarica "Tre Monti"

La discarica "Tre Monti" di proprietà Con.Ami e gestita da HerAmbiente S.p.A., attualmente interessa un porzione di territorio della provincia di Bologna. La richiesta di ampliamento prevede che l'impianto di coltivazione venga ad interessare anche una porzione di territorio collocata in provincia di Ravenna, facendo della discarica un impianto di interesse interprovinciale (Figura 6).

L'impianto è dotato di un sistema di raccolta delle acque meteoriche di dilavamento delle scarpate esterne al corpo di discarica, delle aree verdi perimetrali e della viabilità bianca di servizio. La rete di raccolta delle acque meteoriche è costituita da fossi in terra e canaline semicircolari in acciaio zincato corrugate. I fossi recapitano le acque meteoriche nelle canaline semicircolari posizionate all'esterno del corpo discarica, dalle quali vengono convogliate al Rio Rondinella. In uscita dal corpo di discarica sono presenti 2 punti di scarico delle acque meteoriche, che ricevono anche le acque di seconda pioggia provenienti dal dilavamento dei piazzali di accesso ed uscita dal polo impiantistico (HerAmbiente, 2015).

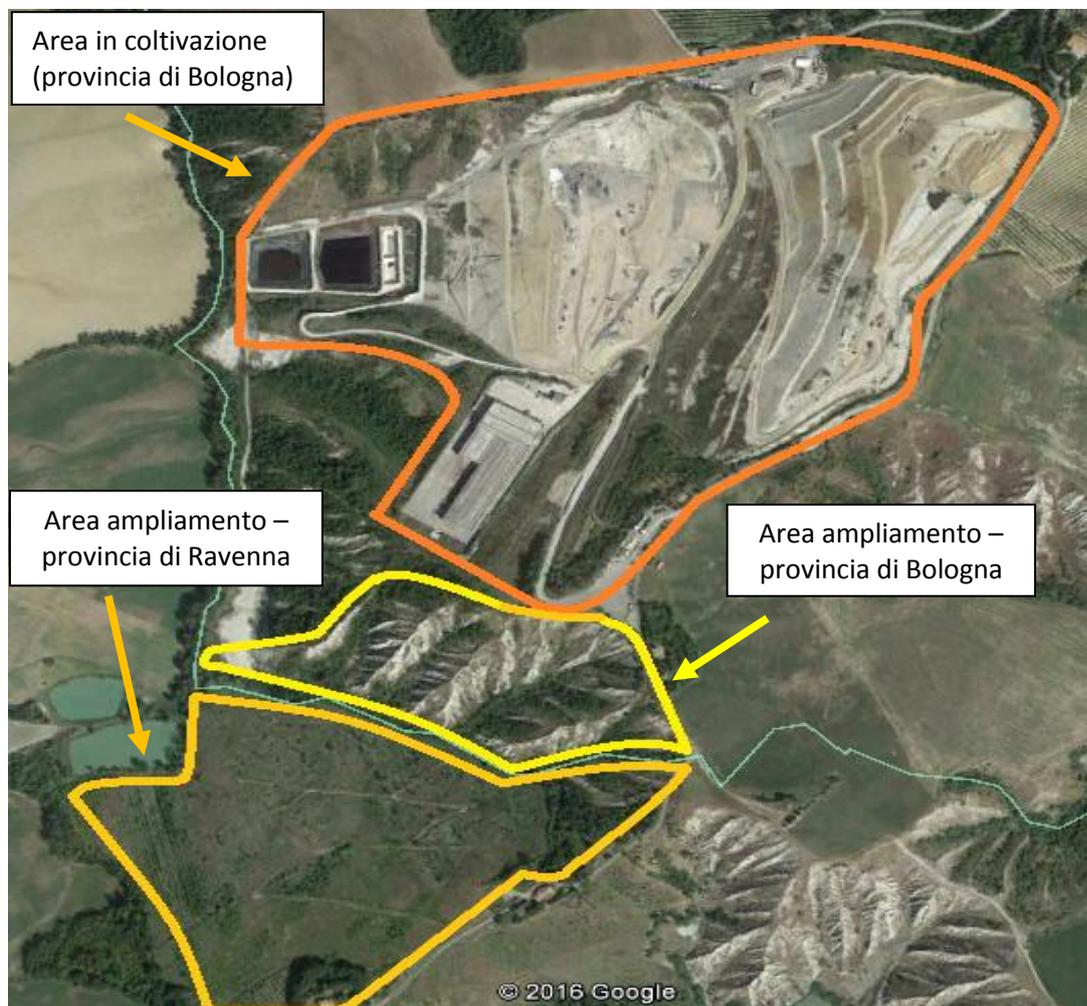


Figura 6. Localizzazione dell'impianto di coltivazione attuale e delle aree di ampliamento previste dal progetto. La linea azzurra segna il confine fra le province di Bologna e Ravenna.

3. Materiali e metodi

3.1 Piano e siti di campionamento

La strategia di campionamento e la scelta dei siti, è stata effettuata mediante un'indagine ambientale che ha previsto la consultazione, la sovrapposizione e l'elaborazione della cartografia relativa all'area, utilizzando il software Qgis e i dati cartografici scaricabili dal sito della Regione Emilia Romagna. Il piano di campionamento realizzato è stato inoltre definito considerando un precedente rilevamento condotto dalla società TERRA SRL, incaricata da Legambiente Emilia-Romagna, per le indagini di caratterizzazione del fondovalle del rio Rondinella.

In questo modo sono state individuate in via preliminare in laboratorio, le stazioni di campionamento che sono state trasferite su un sistema di posizionamento GPS il quale ha permesso il ritrovamento e la definizione dei siti, riportati in Figura 7.

I siti di campionamento sono distribuiti lungo il rio Rondinella, appartenente al reticolo idrografico minore del fiume Santerno. I siti lungo il rio Rondinella interessano la zona a monte, al piede e a valle della discarica. Un altro sito è stato scelto lungo il rio Sanguinario, anch'esso affluente del fiume Santerno; dato che le condizioni ambientali sito specifiche lungo questo rio sono equiparabili a quelle del rio Rondinella, e visto che l'assetto idrogeologico dell'area la rende non influenzata dall'attività di discarica, in termini di qualità delle matrici acqua e suolo, possiamo considerare in prima approssimazione il sito sul rio Sanguinario come bianco di controllo.

In particolare, la distribuzione dei campioni prelevati in ogni sito ha come fine quello di caratterizzare le acque ed i sedimenti dei corsi d'acqua, i suoli prospicienti e interessati da eventi di inondazione ed i suoli agricoli limitrofi.

La strategia di campionamento è stata impostata su una serie di transetti, perpendicolari al corso del rio, funzionali ad una caratterizzazione complessiva delle matrici ambientali lungo il suo percorso (Siti 1-6, Bianco Rondinella). In Figura 8 è riportato uno schema esemplificativo dei campionamenti effettuati in ogni stazione. Inoltre sono stati realizzati due analoghi transetti in corrispondenza di altrettanti rii limitrofi, con lo scopo di ottenere dati ambientali in contesti prossimi a quelli del rio Rondinella ma non interessati dalla presenza dell'impianto di discarica.

Il campionamento dei soli suoli è stato inoltre realizzato in alcuni siti posti a monte della discarica, al fine di ottenere una caratterizzazione dell'ambiente pedologico della zona.

Nel sito denominato Pozzo Ighina è stato effettuato solo il campionamento di acque sotterranee.

In Tabella 1 sono riportati i siti in cui sono stati effettuati i campionamenti, la sigla di denominazione, le coordinate ed il corrispondente uso del suolo verificato in campo..

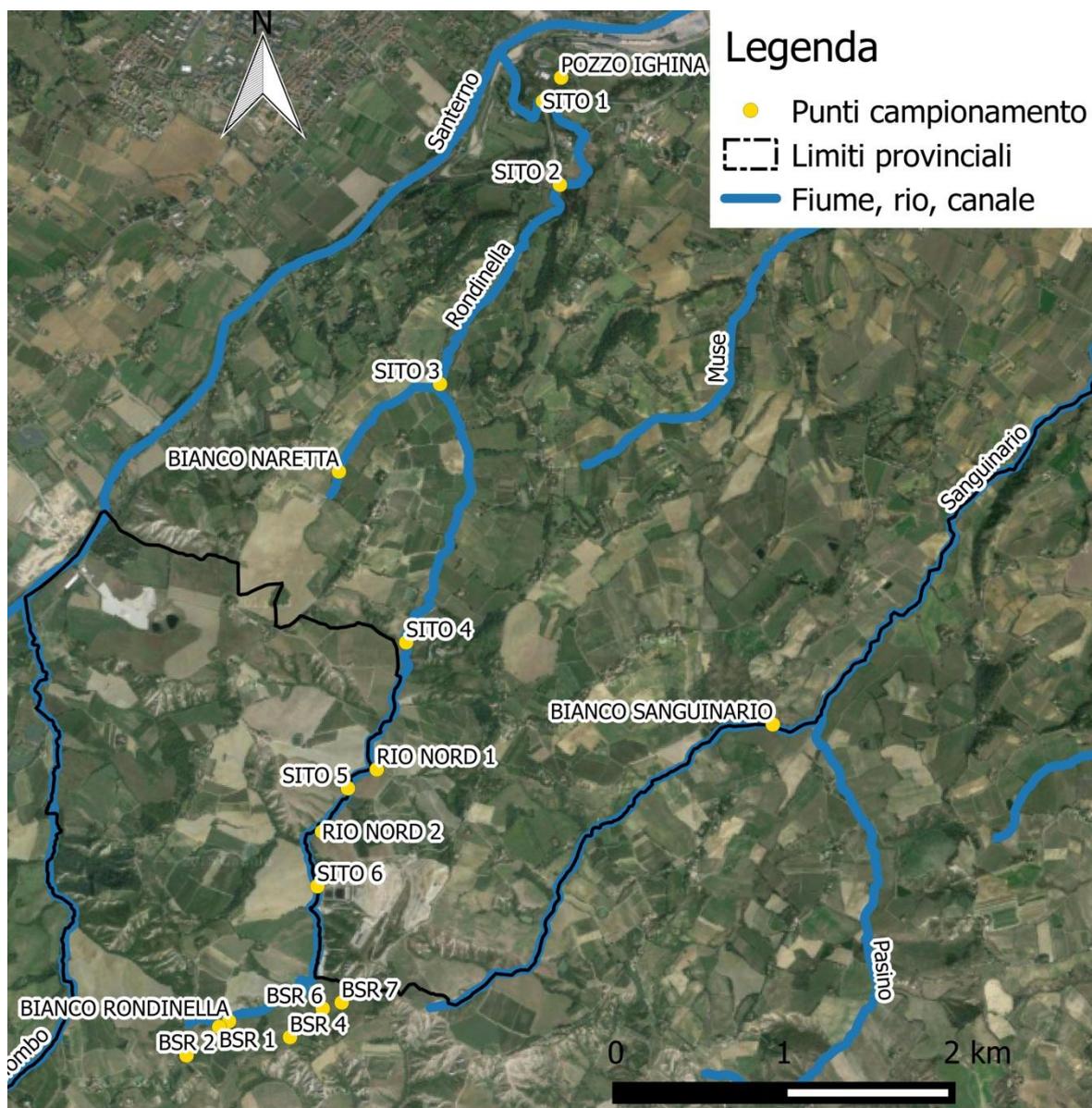


Figura 7. Localizzazione dei siti di campionamento.

Tabella 1. Elenco dei siti con relative coordinate piane metriche ed uso del suolo. Datum: WGS 84 UTM 32. (tv= trivellata vicino; tl= trivellata lontano; pd= piede discarica).

Sito	Matrice	Sigla	m Est	m Nord	Uso suolo
Sito 1	suolo	S1 tv 0-20	716007	4913314	Bosco
	suolo	S1 tv 80-100			
	suolo	S1 tl 0-20	716005	4913311	Bosco
	suolo	S1 tl 80-100			
	sedimento	S1 Sed	716021	4913305	---
	acqua	Sito 1			
Sito 2	suolo	S2 tv 0-20	716133	4912771	Prato
	suolo	S2 tv 80-100			
	suolo	S2 tl 0-20	716136	4912794	Prato
	suolo	S2 tl 80-100			
	sedimento	S2 Sed	716134	4912765	
	acqua	Sito 2			
Sito 3	suolo	S3 tv 0-20	715390	4911438	Vigneto
	suolo	S3 tv 80-100			
	suolo	S3 tl 0-20	715371	4911451	Vigneto
	suolo	S3 tl 80-100			
	sedimento	S3 Sed	715398	4911449	
	acqua	Sito 3			
Sito 4	suolo	S4 tv 0-20	715237	4909752	Seminativo
	suolo	S4 tv 80-100			
	suolo	S4 tl 0-20	715202	4909795	Seminativo
	suolo	S4 tl 80-100			
	sedimento	S4 Sed	715234	4909759	
	acqua	Sito 4			
Sito 5	suolo	S5 tv 0-20	714886	4908791	Seminativo
	suolo	S5 tv 80-100			
	suolo	S5 tl 0-20	714861	4908786	Seminativo
	suolo	S5 tl 80-100			
	sedimento	S5 Sed	714888	4908797	
	acqua	Sito 5			
Sito 6	suolo	S6 pd 0-20	714710	4908152	Bosco
	suolo	S6 pd 20-45			
	suolo	S6 pd 45-60			
	suolo	S6 pd 60-80			
	suolo	S6 pd 80-100			
	suolo	S6 tl 0-20	714682	4908144	Seminativo
	suolo	S6 tl 80-100			
	sedimento	S6 Sed	714713	4908151	
	acqua	Sito 6			

Sito	Matrice	Sigla	m Est	m Nord	Uso suolo
Rio Nord 1	suolo	RN1 tv 0-20	715071	4908926	Bosco
	suolo	RN1 tv 80-100			
	suolo	RN1 tl 0-20	715071	4908902	Seminativo
	suolo	RN1 tl 80-100			
	sedimento	RN1 Sed	715073	4908934	
	acqua	Rio Nord 1			
Rio Nord 2	suolo	RN2 0-20	714729	4908508	Prato
	suolo	RN2 80-100			
	sedimento	RN2 Sed			
	acqua	Rio Nord 2			
Bianco Rondinella	suolo	BR tv 0-20	714165	4907254	Prato
	suolo	BR tv 80-100			
	suolo	BR tl 0-20	714168	4907233	Vigneto
	suolo	BR tl 80-100			
	sedimento	BR Sed	714166	4907255	
	acqua	Bianco Rondinella			
Bianco Suolo Rondinella	suolo	BSR1 0-20	714103	4907215	Prato
	suolo	BSR2 0-20	713897	4907023	Pescheto
	suolo	BSR4 0-20	714565	4907164	Prato
	suolo	BSR4 80-100			
	suolo	BSR6 0-20	714772	4907357	Prato
	suolo	BSR6 80-100			
	suolo	BSR7 0-20	714893	4907400	Prato
	suolo	BSR7 80-100			
Rio Naretta	suolo	NAR tv 0-20	714761	4910857	Prato
	suolo	NAR tv 80-100			
	suolo	NAR tl 0-20	714775	4910848	Vigneto
	suolo	NAR tl 80-100			
	sedimento	NAR Sed	714759	4910860	
	acqua	Bianco Naretta			
Rio Sanguinario	suolo	SANG tv 0-20	717631	4909303	Bosco
	suolo	SANG tv 80-100			
	suolo	SANG tl 0-20	717621	4909282	Vigneto
	suolo	SANG tl 80-100			
	sedimento	SANG sed	717631	4909304	
	acqua	Bianco Sanguinario			

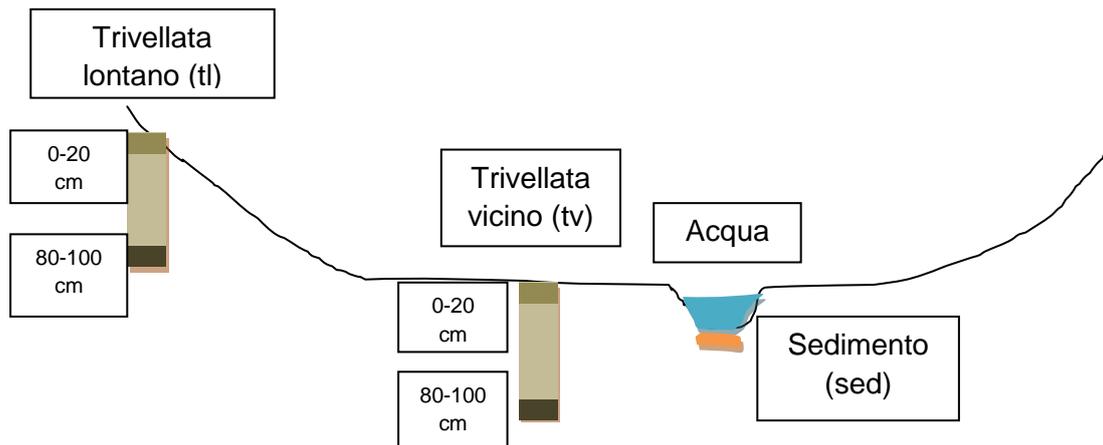


Figura 8. Schematizzazione dei campionamenti effettuati in ognuno dei transetti

3.1.1 Suoli

Il prelievo e l'analisi dei suoli è stata effettuata seguendo i metodi proposti nella Gazzetta Ufficiale, supplemento ordinario, serie n. 248 del 21 ottobre 1999 (Repubblica Italiana, 1999). Per ogni sito si è provveduto, con l'ausilio di una trivella a mano, ad un campionamento di materiale terroso in prossimità del rio (tv), nella zona interessata da eventi di piena e, ad un analogo prelievo, ad una distanza maggiore (tl), in zone sicuramente non interessate da eventi di piena. Sono state quindi prelevate le porzioni di suolo a 0-20 cm e 80-100 cm di profondità, per un totale di 4 campioni per ogni sito. Per il Sito 6, il sondaggio effettuato al piede della discarica, sono stati prelevati 5 campioni lungo tutta la trivellata, alle profondità 0-20, 20-45, 45-60, 60-80, 80-100 cm, per una caratterizzazione completa del profilo.

I campioni di suolo una volta portati in laboratorio sono stati stesi in bacinelle con carta assorbente per essere essiccati all'aria. A essiccazione avvenuta sono state separate le parti organiche (foglie, radici) e minerali (gusci di conchiglie e ciottoli) eventualmente presenti. Trattandosi di suoli compatti, per separare lo scheletro dalla cosiddetta "terra fine", avente diametro < 2 mm, i campioni sono stati macinati mediante macinatore a cilindri, questo per permettere la rottura degli aggregati spesso molto tenaci. Sulla terra fine sono state effettuate buona parte delle analisi chimico-fisiche di caratterizzazione generale legate alla fertilità del suolo. Successivamente un'aliquota di terra fine è stata macinata con mulino a sfere d'agata per eseguire le analisi più prettamente legate alla caratterizzazione ambientale e geochemica.

3.1.2 Sedimenti

Un campione di sedimenti è stato prelevato in ogni sito, nell'alveo del torrente, mediante uso di una paletta e raccolto in sacchetti di PE.

In laboratorio è stata effettuata la setacciatura dei campioni per via umida, con setaccio ASTM 180 μm e acqua deionizzata.

Il filtrato è stato raccolto in bottiglie PET e lasciato sedimentare. A sedimentazione ultimata si è provveduto all'estrazione dell'acqua in eccesso e all'asciugatura del sedimentato in stufa a 65 °C.

In seguito è stata effettuata una macinazione in mulino a sfere d'agata.

3.1.3 Acque superficiali

In ogni sito è stata effettuata la determinazione in situ di temperatura, pH, ORP, conducibilità, alcalinità. Inoltre è stato prelevato un totale di 300 ml di campione, filtrato a 0,45 μm mediante pompa peristaltica e raccolto in flaconi di polietilene (PE) da 100 ml. Una prima aliquota è stata utilizzata per la determinazione in campo del contenuto di ferro ferrico, ione ammonio e nitriti mediante l'ausilio di uno spettrofotometro da campo HACH DR-2010. Sulla seconda aliquota è stata effettuata l'analisi in cromatografia ionica (IC), mentre la terza aliquota è stata acidificata con acido nitrico ed utilizzata per l'analisi in spettrometria in assorbimento atomico a fiamma (FAAS) e a fornetto di grafite (GFAAS).

3.2 Analisi di laboratorio

3.2.1 Suoli e sedimenti

3.2.1.1 Tessitura

La distribuzione granulometrica delle componenti minerali dei suoli, è stata determinata mediante il metodo dell'idrometro (Metodo II.6 del Supp. Ord. N. 248 G.U. 21/10/1999).

Il metodo si basa sulla legge di Stoke:

$$v = (\rho_s - \rho_l) * g * d^2 / 18\eta_l$$

dove:

v = velocità di caduta delle particelle (cm/s);

ρ_s = massa volumica reale delle particelle (g/cm^3);

ρ_l = massa volumica del liquido di sedimentazione (g/cm^3);

g = accelerazione di gravità = 981 cm/s^2 ;

d = diametro delle particelle (cm);

η_l = viscosità del liquido di sedimentazione ($\text{g/cm}\cdot\text{s}$);

per cui particelle di diametro diverso hanno diverse velocità di sedimentazione.

Ciò che viene misurato, mediante utilizzo dell'idrometro di Boujocous ASTM 152H, è la massa volumica media della sospensione a determinati intervalli di tempo che segnano la sedimentazione prima delle sabbie, poi del limo e infine dell'argilla. La lettura è effettuata sullo stelo dell'idrometro tarato in grammi su litro; il valore di lettura è riferito alla concentrazione di particelle aventi diametro inferiore al diametro delle particelle sedimentate al momento della lettura.

Nel procedimento, una prima fase prevede la dispersione del campione in una soluzione di sodio esa-meta-fosfato (NaPO_3)₆ che agisce da anti flocculante; successivamente si provvede a miscelare la sospensione in disaggregatore meccanico per circa 3 minuti. Scopo di questa fase è di disperdere gli aggregati di particelle eventualmente presenti. Al termine della dispersione, la sospensione viene messa in un cilindro sedimentatore da un litro, portata a volume con acqua deionizzata e agitata. Segue la fase di lettura in cui viene inserito nel cilindro l'idrometro e si inizia a misurare il tempo di sedimentazione (Patrino et al., 1997).

3.2.1.2 Reazione in acqua (pH)

Il pH dei suoli e dei sedimenti è stato determinato secondo il metodo III.1 del Supp. ord. n. 248 G.U. 21/10/1999. Tale metodo permette di determinare con buona approssimazione l'acidità attiva, ovvero la concentrazione di ioni H^+ solubili nella fase liquida. Il procedimento prevede che i campioni precedentemente macinati, vengano messi in sospensione con acqua deionizzata, con un rapporto peso di suolo su volume di acqua di 1:2,5. Successivamente è previsto un tempo di agitazione di due ore in agitatore oscillante; al termine dell'agitazione, si lascia sedimentare la sospensione per alcuni minuti e si procede alla misurazione nel surnatante mediante pHmetro con elettrodo a vetro combinato e compensazione della temperatura, preventivamente tarato con due soluzioni tampone.

3.2.1.3 Capacità di scambio cationico (CSC)

La capacità di scambio cationico è stata determinata con soluzione di BaCl₂ a pH 8,2. Il principio prevede che il campione venga saturato con bario mediante uso di una soluzione di bario cloruro tamponata a pH 8,2 con trietanolammina (TEA). Successivamente viene aggiunta una quantità definita di soluzione a titolo noto di magnesio solfato in eccesso. Il bario adsorbito nelle posizioni di scambio ed eventualmente presente nella soluzione di contatto viene precipitato come bario solfato, mentre i siti di scambio sono saturati dal magnesio. L'eccesso di magnesio in soluzione viene determinato per titolazione complessometrica con EDTA o analizzato in assorbimento atomico a fiamma (FAAS). Calcolata la quantità di magnesio adsorbito, che corrisponde alla quantità di bario scambiato, si accerta il valore della capacità di scambio cationico (Metodo XIII.2 del Supp. Ord n. 248 G.U. 21/10/1999).

Per il calcolo della CSC si utilizza l'espressione:

$$CSC = \frac{\left(V_B - V_A \cdot \frac{(25+B-A)}{25} \right) \cdot M \cdot 1000}{m \cdot 1000} \cdot \frac{25}{10} \cdot 2$$

dove:

CSC = capacità di scambio cationico, espressa in cmol₍₊₎/kg;

V_A = volume della soluzione di EDTA utilizzato per la titolazione della soluzione del campione, espresso in mL; V_A è sottostimato a causa della diluizione e deve essere corretto con il fattore (25+B-A)/25;

V_B = volume della soluzione di EDTA utilizzato per la titolazione della soluzione della prova in bianco, espresso in mL;

A = massa del tubo da centrifuga + il campione, espressa in g;

B = massa del tubo da centrifuga + il campione dopo saturazione con soluzione di bario cloruro e lavaggio con H₂O;

25 mL/10 mL = rapporto volumetrico;

M = concentrazione della soluzione di EDTA, espressa in cmol/L;

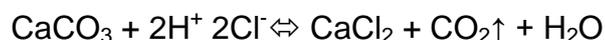
m = massa del campione utilizzata, espressa in g.

3.2.1.4 Basi scambiabili

Le basi scambiabili Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ , sono state determinate tramite l'analisi in FAAS delle soluzioni surnatanti utilizzate per la CSC, previa diluizione (ISO 11260, 1996). Ai fini del confronto con i valori di CSC, la concentrazione delle basi di scambio viene espressa in cmol_+/ kg o in $\text{meq}/100\text{g}$.

3.2.1.5 Calcare totale

Il calcare totale è stato determinato mediante calcimetro volumetrico con metodo V. 1 del Supp. Ord. n. 248 della G.U. del 21/10/1999 (ISO 10693, 1995), secondo cui si tratta un campione di terra fine con un eccesso di acido cloridrico concentrato che genera la reazione:



per cui lo sviluppo di CO_2 viene misurato come variazione volumetrica in un sistema opportunamente tarato e dalla lettura del volume V è possibile calcolare la concentrazione C del calcare totale, secondo l'equazione:

$$C = V \cdot \frac{1\text{mol}}{22,26\text{L}} \cdot \frac{273,15\text{K}}{273,15\text{K} + t} \cdot \frac{P - \varphi}{760\text{mmHg}} \cdot \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \cdot \frac{100,08\text{gCaCO}_3}{\text{mol}} \cdot \frac{1}{\text{g}_{\text{campione}}} \cdot \frac{1000\text{g}}{\text{kg}}$$

dove:

C = concentrazione del calcare totale, in g/kg ;

V = volume della CO_2 sviluppata, in ml ;

t = temperatura alla quale viene eseguita l'analisi, espressa in $^\circ\text{C}$;

P = pressione atmosferica alla quale viene eseguita l'analisi, espressa in mm di Hg ;

φ = tensione di vapore dell'acqua alla temperatura t , espressa in mm di Hg .

3.2.1.6 Carbonio organico e azoto totale

Il carbonio organico è stato determinato mediante applicazione del metodo VII.1 del Supp. Ord. N. 248 della G.U. del 21/10/1999 (Dumas, 1831). Il metodo prevede l'utilizzo dell'analizzatore elementare, nel caso specifico è stato utilizzato l'analizzatore Thermo Fischer FLASH 2000. Il principio si basa sull'ossidazione completa ed istantanea del campione a 1800°C per circa 5-8 secondi; in tal modo tutte le sostanze organiche ed inorganiche sono convertite in prodotti

gassosi. Tali prodotti vengono fatti fluire, mediante corrente di elio, prima attraverso una fase ossidante che completa l'ossidazione del carbonio a CO₂ e successivamente una fase riducente per ridurre l'eccesso di ossigeno.

Infine la miscela gassosa viene separata per gascromatografia e le sostanze sono rilevate da un detector a conducibilità termica (TCD) che restituisce tramite un terminale i cromato grammi.

Il contenuto percentuale di carbonio nel campione di suolo viene calcolato come:

$$C = \frac{I \cdot 100}{K \cdot M}$$

dove:

C = contenuto percentuale dell'elemento considerato nel campione di suolo;

K = valore medio del fattore di taratura (mV · s/mg);

I = area media dei picchi dell'elemento certificato delle repliche di BBOT (mV · s);

M = massa del campione di suolo (mg).

Il valore di C ottenuto va moltiplicato per 10, in modo da ottenere il dato espresso in g/kg come richiesto dalla GU.

Per la determinazione del carbonio organico è necessario che il campione, prima di essere messo nell'analizzatore elementare, venga fatto reagire con HCl 1,5 N per togliere il carbonio di origine carbonatica. Il campione va poi lasciato in stufa a 60 °C per un'ora dopodiché si ripete la procedura fino a quando l'effervescenza del campione all'HCl non è più udibile.

L'analizzatore elementare è utilizzato anche per la determinazione dell'azoto totale. dove gli NO_x originatisi dalla combustione a 1800 °C sono ridotti ad N₂ passando attraverso la fase riducente della colonna. Per la determinazione dell'N totale non va effettuato il pretrattamento del campione con HCl.

3.2.1.7 Metalli pseudototali estraibili in Aqua regia

Per la determinazione dei metalli estraibili in Aqua regia è stato seguito il metodo XI.1 del Supp. Ord. N. 248 della G.U. del 21/10/1999 (ISO 11047, 1998), effettuando alcune modifiche alla metodica in funzione del tipo di microonde (Milestone ML1200 mega) a disposizione e compatibilmente alle indicazioni tecniche del rispettivo manuale.

Per ogni campione macinato è stata prelevata un'aliquota pari a circa 0,25 g che è stata posta in vessel in teflon con acqua regia per effettuare l'estrazione delle specie metalliche. La soluzione è stata posta in microonde per la mineralizzazione; la programmata eseguita ha previsto gli *step* riportati in Tabella 2.

Tabella 2. Programmata della mineralizzazione dei campioni al microonde, in acqua regia.

Step	minuti	Watt
1	6	250
2	6	450
3	6	750
4	6	400
5	10	ventilazione

Gli estratti sono stati poi diluiti prelevando 5 ml di soluzione, aggiungendo 1 ml di acido nitrico e portando a volume con acqua deionizzata fino a 50 ml, ottenendo così una diluizione 1:10.

Per l'analisi del Fe di alcuni campioni, si è provveduto ad una diluizione 1:100, in modo che i risultati ottenuti rientrassero nella curva di calibrazione.

Successivamente è stata effettuata la lettura in FAAS del Fe, Mn e Zn e in GFAAS per gli altri elementi.

3.2.1.8 Metalli totali in Fluorescenza a raggi X (XRF)

La concentrazione totale degli elementi maggiori e dei metalli in traccia è stata determinata per fluorescenza a raggi-x (XRF) su pasticche di campione ottenute per macinazione del campione in mulino d'agata e successiva pressatura con acido bórico. Lo strumento utilizzato per l'analisi è lo spettrometro Panalytical Axios 4000. Per i metodi di correzione di matrice si vedano Franzini et al. (1972; 1975) e Leoni e Saitta (1976).

Il contenuto di sostanze volatili è stato determinato tramite metodo *loss on ignition* (LOI), riscaldando un'aliquota di campione in muffola a 950 °C per una notte (Heiri et al., 2001).

3.2.2 Acque

Sui campioni di acque, sono state determinate le specie anioniche quali Cl, SO₄, NO₃, Br, F, PO₄, NO₂ mediante cromatografia ionica (IC), mentre i metalli B, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Zn, sono stati determinati in FAAS e GFAAS. Per l'analisi delle acque i metodi di analisi utilizzati fanno riferimento a (APHA, AWWA, WEF, 2005).

3.2.2.1 Analisi acque in spettrometria assorbimento atomico a fiamma e a fornetto di grafite (FAAS, GFAAS)

Per la determinazione delle specie cationiche, si è provveduto a diverse diluizioni dei campioni di acque. Per le letture in FAAS il rapporto tra campione e acqua deionizzata utilizzato è stato di 1:50 per Mg e NA, 1:10 per Ca e K, 1:1 per Fe, Mn e Zn. Le letture in GFAAS per Cd, Co, Cr, Cu, Ni, e Pb sono state effettuate sul tal quale.

3.2.2.2 Cromatografia ionica (IC)

La tecnica della cromatografia ionica prevede la separazione delle diverse forme ioniche inorganiche, facendo passare il campione di acqua attraverso una colonna a fase solida con carica elettrica opposta alle molecole che si vogliono determinare. In base alla diversa affinità di queste con la fase solida, esse vengono separate ed escono dalla colonna in tempi diversi. Le specie ioniche separate sono poi rilevate mediante un detector a sonda conduttimetria, che ne determina la natura. Il campione è sospinto nella colonna da un eluente le cui cariche sono abbattute da una resina (soppressore) prima del detector, onde evitare interferenze con il segnale delle specie indagate. Il cromatografo ionico utilizzato è un Metrohm 883 Basic IC plus dotato di colonna anionica Metrosep A Supp 4-250/4.0. Per trasportare il campione in colonna è stata utilizzata una soluzione eluente costituita da NaHCO₃ 1,7 mM, Na₂CO₃ 1,8 mM e acetone all'1%. Per l'analisi in cromatografia ionica delle acque, i campioni sono stati preventivamente filtrati a 0,2 µm. Successivamente sono state effettuate due diluizioni con acqua deionizzata nei rapporti di 1:2,5 e 1:5.

3.3 Analisi statistica dei dati relativi a suoli e sedimenti

3.3.1 Relazione tra il contenuto di Cr, Al₂O₃ e V

Nella valutazione della distribuzione dei metalli, bisogna considerare la presenza, nel suolo di minerali argillosi (fillosilicati), ossidi/idrossidi di ferro e alluminio, ossidi di magnesio, ossidi di potassio e materia organica, sostanze che hanno la capacità, di adsorbire i metalli pesanti (De Vivo et al., 2004).

Nello studio qui presentato, è stato messo in relazione il contenuto di Cr con quello di allumina (Al₂O₃) e con quello del V, che rappresentano due indicatori della derivazione del sedimento (Amorosi e Sammartino, 2007).

3.3.2 Valutazione degli arricchimenti superficiali

3.3.2.1 Indice di geoaccumulo (Igeo)

Per valutare lo stato dei suoli, sono state confrontate le concentrazioni dei metalli rilevate nella parte superficiale (0-20 cm) e profonda (80-100 cm) dei siti campionati.

Le concentrazioni rinvenute nel campione di suolo profondo sono considerate come riferimento; in letteratura è dimostrato che i campioni sub-superficiali presi a un metro di profondità possono essere idonei per determinare il naturale valore di fondo dei metalli pesanti (Huisman et al., 1997).

Nel caso in esame per definire lo stato dei suoli rispetto a Co, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb e V, è stato calcolato l'Indice di Geoaccumulo (Müller, 1979; Förstner e Müller, 1981), utilizzando i dati ottenuti dall'analisi in XRF, secondo l'equazione:

$$I_{geo} = \log_2 C_n / (1,5 * B_n)$$

dove:

C_n = concentrazione di metallo nel campione a 0-20 cm di profondità;

B_n = concentrazione di metallo nel campione a 80-100 cm di profondità;

Sulla base dei differenti valori assunti dall'Indice di Geoaccumulo, si distinguono sette classi di stato del suolo (Tabella 3).

Tabella 3. Valore dell'Indice di Geoaccumulo (Igeo) e relativa classe di stato del suolo.

Igeo	Stato del suolo
< 0	non inquinato
0 - 1	da non a moderatamente inquinato
1 - 2	moderatamente inquinato
2 - 3	da moderatamente a fortemente inquinato
3 - 4	fortemente inquinato
4 - 5	da fortemente a estremamente inquinato
> 5	estremamente inquinato

3.3.2.2 Fattore di arricchimento (EF)

Il fattore di arricchimento è il rapporto fra la concentrazione dell'elemento indagato e la concentrazione di riferimento, che rappresenta la situazione di background. Nel caso in esame, sono state scelte come concentrazioni di riferimento quelle misurate nei campioni prelevati a un metro di profondità, in quanto possono considerarsi come rappresentativi del background (Sammartino et al., 2002; Amorosi e Sammartino, 2007).

Quindi i valori del EF sono stati calcolati considerando i valori in profondità (80-100 cm) e quelli in superficie (0-20 cm), secondo la formula (Lee et al., 1997; Sutherland, 2000; Liaghati et al., 2003; Loska et al., 2004):

$$EF = \frac{(C_{top} / B_{top})}{(C_{sub} / B_{sub})}$$

Dove:

C_{top} è il contenuto dell'elemento esaminato nel campione di suolo superficiale;

B_{top} è il contenuto dell'elemento di riferimento (Al) nel campione di suolo superficiale;

C_{sub} è il contenuto dell'elemento esaminato nel campione di suolo profondo;

B_{sub} è il contenuto dell'elemento di riferimento (Al) nel campione di suolo profondo.

Le classi di contaminazione utilizzate per discriminare i valori ottenuti sono quelle proposte da Sutherland (2000) e riportate in Tabella 4.

Tabella 4. Valori di EF e classi di arricchimento (Sutherland, 2000).

EF	Valutazione
<2	da impoverimento a arricchimento minimo
2-5	arricchimento moderato
5-20	arricchimento significativo
20-40	arricchimento molto alto
>40	arricchimento estremamente alto

3.4 Riferimenti normativi per la qualità dei suoli, sedimenti e acque

I dati pervenuti dall'attività analitica, sono stati trascritti in fogli di calcolo, analizzati e riassunti in tabelle, restituendo i valori secondo le unità di misura richieste dalle normative riguardanti la qualità delle matrici ambientali indagate.

I valori ottenuti sono stati confrontati con i valori riportati nelle tabelle di riferimento.

Per quanto riguarda la qualità di suoli e sedimenti, si è fatto riferimento alla tabella 1 dell'allegato 4/14 - allegato 5 al titolo V della parte quarta del D.lgs. 152 del 2006 - Valori di concentrazione limite accettabili nel suolo e nel sottosuolo riferiti alla specifica destinazione d'uso dei siti da bonificare (Tabella 5).

Per la classificazione chimica delle acque, sono stati utilizzati i metodi proposti da Langelier-Ludwig (Langelier, 1942) e da Piper (Piper, 1944).

Mentre ai fini della classificazione dello stato ecologico delle acque superficiali, è stato utilizzato il *livello di inquinamento dei macrodescrittori (LIMeco)*, introdotto dal DM 260/2010, ai sensi della Direttiva 2000/60 (Tabelle 6, 7) (Arpae, 2011).

Per il calcolo di tale indice viene assegnato un punteggio ad ognuno dei quattro parametri riportati in Tabella 6. L'indice finale è calcolato facendo la media aritmetica dei quattro punteggi e ad ogni intervallo di valori è assegnata una classe di qualità ed un colore (Tabella 7).

Tabella 5. Valori di concentrazione limite, dei metalli analizzati, accettabili nel suolo e nel sottosuolo riferiti alla specifica destinazione d'uso dei siti da bonificare.

		A Siti ad uso Verde pubblico, privato e residenziale (mg kg ⁻¹ espressi come ss)	B Siti ad uso Commerciale e industriale (mg kg ⁻¹ espressi come ss)
4	Cadmio	2	15
5	Cobalto	20	250
6	Cromo totale	150	800
9	Nichel	120	500
10	Piombo	100	1000
11	Rame	120	600
15	Vanadio	90	250
16	Zinco	150	1500

Tabella 6. Schema di classificazione per l'indice LIMeco.

Parametro	Livello 1	Livello 2	Livello 3	Livello 4	Livello 5
Punteggio	1	0,5	0,25	0,125	0
100-OD (%sat.)	≤ 10	≤ 20	≤ 30	≤ 50	> 50
NH ₄ (N mg/L)	<0,03	≤0,06	≤0,12	≤0,24	>0,24
NO ₃ (N mg/L)	<0,6	≤1,2	≤2,4	≤4,8	>4,8
Ptot (P mg/L)	<0,05	≤0,10	≤0,20	≤0,40	>0,40

Tabella 7. Conversione del valore medio di LIMeco in Classe di qualità del sito.

Elevato	Buono	Sufficiente	Scarso	Cattivo
≥0,66	≥0,50	≥0,33	≥0,17	<0,17

4. Risultati e discussione

4.1 Suoli e sedimenti

4.1.1 Caratterizzazione dei siti in XRF

In tale studio, sulla base della determinazione in XRF, sono stati considerati e discussi alcuni elementi indicativi.

Nelle tabelle 8 e 9 sono riportati i valori delle concentrazioni totali ottenuti mediante analisi in XRF di suoli e sedimenti.

Per la SiO_2 , livello superficiale (0-20 cm) di S1 tv e S2 tv, si nota una maggiore concentrazione rispetto al livello profondo (80-100 c), verosimilmente imputabile ad esondazioni del rio più energiche. A riprova di ciò, in tutti e due i campioni sono misurate concentrazioni di Al_2O_3 maggiori nel livello superficiale rispetto al livello profondo.

Nel S2 tv 0-20 è misurata la concentrazione di SiO_2 più elevata (54,23%). Questo è dovuto al fatto che tale sito si trova in corrispondenza delle Sabbie Gialle di Imola.

Nel S1 tl 0-20 è stata misurata la più alta concentrazione di Pb ($31 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), dovuta alla vicinanza dell'autodromo e quindi a contaminazione derivate da attività .

Nel S3 tl 0-20 sono state misurate le concentrazioni più alte per Cu ($94 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) e Zn ($111 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). In tale sito è presente un vigneto a cavalcapoggio. In siti in cui sono presenti vigneti a ritocchino (BR tl 0-20, NAR tl 0-20, SANG tl 0-20) le concentrazioni misurate per tali elementi sono comprese per Cu 39-66 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e per Zn 84-97 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, risultando sensibilmente inferiori. Ipoteticamente da ciò, risulta che nel vigneto a cavalcapoggio vi sia un maggiore accumulo superficiale, rispetto al vigneto a ritocchino, degli elementi utilizzati nelle pratiche agricole.

In S6 tv 0-20 e RN2 0-20, si nota una concentrazione di Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn maggiore rispetto al livello profondo (80-100 cm). Il S6 tv rappresenta il sito al piede della discarica, mentre RN2 è un rio intermittente che scorre al piede stratigrafico sul lato nord della discarica.

Tabella 8. Valori delle concentrazioni totali dei macroelementi in %.

Sito	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	LOI
S1 tv 0-20	47,53	0,61	10,53	3,89	0,17	2,67	13,62	0,75	2,44	0,17	17,6
S1 tv 80-100	45,31	0,69	12,87	5,21	0,15	2,98	12,82	0,50	2,77	0,14	16,6
S1 tl 0-20	48,07	0,55	10,54	4,02	0,21	1,95	11,64	0,76	2,35	0,24	19,7
S1 tl 80-100	38,00	0,50	9,16	4,86	0,34	1,79	23,86	0,53	2,00	0,13	18,8
S1 sed	48,06	0,59	10,69	3,95	0,17	2,58	15,08	0,78	2,37	0,15	15,6
S2 tv 0-20	54,23	0,50	10,16	3,32	0,17	2,17	13,46	0,95	2,37	0,14	12,5
S2 tv 80-100	48,09	0,62	11,36	4,40	0,16	2,93	13,80	0,67	2,49	0,13	15,3
S2 tl 0-20	52,83	0,47	9,83	3,24	0,15	1,78	10,17	1,03	2,20	0,14	18,2
S2 tl 80-100	55,33	0,52	11,01	3,93	0,18	1,87	12,27	0,98	2,31	0,14	11,4
S2 sed	43,59	0,63	10,67	4,97	0,26	2,13	17,72	0,63	2,17	0,14	17,1
S3 tv 0-20	49,90	0,69	11,83	4,45	0,19	3,04	15,30	0,73	2,66	0,21	11,0
S3 tv 80-100	45,27	0,65	11,49	4,52	0,17	2,96	14,47	0,62	2,56	0,14	17,1
S3 tl 0-20	42,94	0,67	11,78	5,01	0,14	2,95	12,43	0,45	2,64	0,19	20,8
S3 tl 80-100	43,38	0,69	12,30	5,54	0,13	3,18	12,75	0,53	2,71	0,14	18,7
S3 sed	45,17	0,65	11,60	4,68	0,16	2,83	14,35	0,62	2,51	0,15	17,3
S4 tv 0-20	43,97	0,67	10,79	4,38	0,16	3,20	13,96	0,64	2,43	0,16	19,6
S4 tv 80-100	43,72	0,67	11,91	4,89	0,16	3,20	13,81	0,57	2,65	0,13	18,3
S4 tl 0-20	44,24	0,69	12,53	5,30	0,13	3,24	11,99	0,47	2,74	0,14	18,5
S4 tl 80-100	45,67	0,72	12,60	5,55	0,11	3,21	11,18	0,61	2,94	0,13	17,3
S4 sed	44,83	0,67	11,46	4,69	0,17	3,17	14,45	0,64	2,57	0,15	17,2
S5 tv 0-20	43,70	0,65	11,19	4,56	0,15	3,15	13,32	0,59	2,54	0,18	20,0
S5 tv 80-100	44,23	0,67	11,92	5,02	0,16	3,21	13,50	0,54	2,67	0,14	17,9
S5 tl 0-20	42,79	0,67	12,22	5,25	0,14	3,19	12,59	0,42	2,70	0,14	19,9
S5 tl 80-100	43,51	0,69	12,46	5,26	0,13	3,39	12,62	0,47	2,80	0,12	18,5
S5 sed	45,06	0,66	10,70	4,24	0,20	3,15	15,48	0,77	2,35	0,16	17,2
S6 tv 0-20	41,77	0,63	10,67	4,49	0,14	2,96	12,70	0,55	2,48	0,15	23,5
S6 tv 80-100	44,24	0,63	11,26	4,53	0,17	3,34	14,64	0,72	2,53	0,14	17,8
S6 tl 0-20	43,04	0,66	12,07	5,01	0,14	3,20	13,28	0,48	2,61	0,13	19,4
S6 tl 80-100	43,33	0,68	12,14	4,93	0,14	3,19	13,33	0,45	2,68	0,12	19,0
S6 sed	44,85	0,66	11,64	4,78	0,16	3,31	14,43	0,62	2,66	0,14	16,8

Tabella 8. Valori delle concentrazioni totali dei macroelementi in % (continuazione).

Sito	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	LOI
BR tv 0-20	42,27	0,68	12,01	5,00	0,15	3,51	14,04	0,48	2,80	0,12	18,9
BR tv 80-100	42,98	0,68	12,24	5,28	0,15	3,56	13,64	0,61	2,89	0,12	17,9
BR tl 0-20	42,98	0,67	12,18	5,08	0,16	3,34	13,72	0,48	2,71	0,14	18,6
BR tl 80-100	43,38	0,68	12,24	5,12	0,16	3,18	13,54	0,48	2,68	0,12	18,4
BR sed	43,93	0,69	12,39	5,27	0,15	3,57	13,95	0,56	2,85	0,12	16,5
BSR 4 0-20	43,20	0,67	11,89	4,96	0,15	2,96	13,23	0,46	2,55	0,14	19,8
BSR 4 80-100	42,23	0,66	12,11	5,40	0,17	3,27	13,96	0,43	2,62	0,13	19,0
BSR 6 0-20	42,69	0,66	11,96	4,97	0,14	3,09	13,42	0,46	2,58	0,14	19,9
BSR 6 80-100	54,34	0,80	16,54	7,11	0,12	2,97	2,85	0,54	2,71	0,06	12,0
BSR 7 0-20	43,39	0,68	12,21	5,10	0,13	3,00	12,47	0,46	2,54	0,12	19,9
BSR 7 80-100	41,53	0,66	11,62	4,83	0,14	3,27	15,19	0,46	2,62	0,12	19,6
RN 1 tv 0-20	42,16	0,64	11,06	4,63	0,15	2,90	12,71	0,55	2,59	0,16	22,5
RN 1 tv 80-100	45,11	0,67	11,28	4,65	0,17	3,20	14,62	0,66	2,54	0,14	17,0
RN 1 tl 0-20	43,95	0,70	12,59	5,36	0,15	3,21	12,65	0,47	2,84	0,12	18,0
RN 1 tl 80-100	43,39	0,70	12,49	5,27	0,15	3,29	12,93	0,49	2,87	0,11	18,3
RN 1 sed	46,15	0,73	13,02	5,66	0,14	3,20	11,48	0,49	2,81	0,11	16,2
RN 2 0-20	43,50	0,68	12,42	5,26	0,14	3,19	12,22	0,46	2,71	0,13	19,3
RN 2 80-100	43,27	0,68	12,46	5,29	0,14	3,20	12,36	0,46	2,72	0,13	19,3
RN 2 sed	45,95	0,72	13,00	5,59	0,13	3,25	11,47	0,51	2,75	0,12	16,2
NAR tv 0-20	43,84	0,64	11,19	4,40	0,18	2,99	15,03	0,60	2,45	0,17	18,5
NAR tv 80-100	43,82	0,68	12,20	5,04	0,14	3,13	13,22	0,53	2,72	0,13	18,4
NAR tl 0-20	42,40	0,68	12,10	5,08	0,15	3,05	13,30	0,46	2,68	0,13	20,0
NAR tl 80-100	42,79	0,68	12,34	5,11	0,15	3,15	13,60	0,46	2,66	0,12	18,9
NAR sed	44,31	0,65	11,76	4,69	0,21	2,91	15,65	0,59	2,39	0,15	16,7
SANG tv 0-20	43,25	0,63	10,99	4,26	0,18	2,91	15,35	0,59	2,47	0,17	19,2
SANG tv 80-100	45,71	0,68	12,18	4,72	0,15	2,83	13,33	0,56	2,44	0,14	17,3
SANG tl 0-20	44,81	0,70	12,49	5,17	0,15	2,55	12,00	0,45	2,53	0,16	19,0
SANG tl 80-100	50,39	0,73	13,61	5,29	0,15	2,65	9,60	0,60	2,47	0,12	14,4
SANG sed	41,15	0,67	11,86	5,15	0,15	3,15	14,93	0,47	2,65	0,13	19,7

Tabella 9. Valori dei microelementi totali in mg·kg⁻¹.

Sito	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
S1 tv 0-20	5	124	37	47	15	83	63
S1 tv 80-100	8	133	42	64	18	101	92
S1 tl 0-20	8	106	39	48	31	94	70
S1 tl 80-100	12	125	19	52	16	62	52
S1 sed	5	119	30	47	17	88	73
S2 tv 0-20	5	99	25	37	15	73	44
S2 tv 80-100	6	119	55	53	16	88	69
S2 tl 0-20	5	86	17	38	17	77	45
S2 tl 80-100	6	97	19	41	19	79	51
S2 sed	10	156	31	59	19	96	126
S3 tv 0-20	6	111	39	48	16	91	69
S3 tv 80-100	7	121	39	56	16	86	70
S3 tl 0-20	7	148	94	61	16	106	111
S3 tl 80-100	7	137	33	59	15	102	89
S3 sed	7	127	43	57	15	96	72
S4 tv 0-20	6	136	31	55	16	96	83
S4 tv 80-100	7	132	32	61	16	90	82
S4 tl 0-20	9	140	37	70	15	110	90
S4 tl 80-100	7	138	28	67	15	101	91
S4 sed	8	137	32	59	17	94	83
S5 tv 0-20	7	138	30	59	16	98	87
S5 tv 80-100	8	138	32	64	17	98	83
S5 tl 0-20	8	148	32	74	16	111	90
S5 tl 80-100	9	146	32	72	15	108	92
S5 sed	6	139	23	53	16	93	97
S6 tv 0-20	6	138	31	61	20	94	102
S6 tv 80-100	6	126	24	56	14	88	71
S6 tl 0-20	8	143	33	64	16	101	84
S6 tl 80-100	6	142	29	64	14	99	82
S6 sed	5	142	27	61	17	94	80

Tabella 9. Valori totali dei microelementi in mg kg⁻¹ (continuazione).

Sito	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
BR tv 0-20	7	138	29	66	14	87	84
BR tv 80-100	7	140	30	66	15	86	88
BR tl 0-20	6	155	39	65	15	99	89
BR tl 80-100	7	139	35	67	16	96	86
BR sed	8	144	29	66	13	94	80
BSR 4 0-20	8	145	54	64	16	100	84
BSR 4 80-100	8	146	29	64	14	106	90
BSR 6 0-20	7	141	38	67	14	103	82
BSR 6 80-100	17	156	42	112	23	179	101
BSR 7 0-20	8	142	31	66	15	107	83
BSR 7 80-100	6	141	26	62	13	89	82
RN 1 tv 0-20	8	134	39	62	18	93	88
RN 1 tv80-100	7	125	26	58	16	87	72
RN 1 tl 0-20	9	145	33	72	16	100	90
RN 1 tl 80-100	8	142	31	70	16	96	90
RN 1 sed	8	153	31	75	16	117	92
RN 2 0-20	10	171	36	79	17	132	96
RN 2 80-100	9	149	32	73	16	108	89
RN 2 sed	10	149	29	75	15	121	88
NAR tv 0-20	8	122	36	55	15	86	68
NAR tv 80-100	7	134	32	62	14	96	84
NAR tl 0-20	8	135	59	66	15	93	84
NAR tl 80-100	8	134	35	67	14	95	84
NAR sed	10	128	36	64	16	104	72
SANG tv 0-20	5	117	46	53	15	85	70
SANG tv 80-100	7	131	43	60	16	101	79
SANG tl 0-20	9	143	66	64	18	113	97
SANG tl 80-100	9	135	29	68	20	125	76
SANG sed	8	144	74	67	14	96	92

Nella Tabella 10 sono riportati i valori di mediana, massimi e minimi dei microelementi, suddivisi in *topsoil* (0-20 cm), *subsoil* (80-100 cm) e sedimenti.

Dalla tabella si evince che per tutti gli elementi i valori delle mediane fra *topsoil* e *subsoil* non presentano differenze significative. La stessa cosa si verifica tra le mediane dei suoli e dei sedimenti.

Questo è verosimilmente attribuibile al fatto che, durante i periodi di scarsa piovosità, i campioni di sedimenti prelevati potrebbero risultare non saturi d'acqua e quindi esposti ai processi ossidativi tipici della pedogenesi.

Tabella 10. Valori massimi, minimi e mediane dei microelementi in *topsoil*, *subsoil* e sedimenti.

	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
TOPSOIL							
mediana	7	138	36	63	16	97	84
max	10	171	94	79	31	132	111
min	5	86	17	37	14	73	44
SUBSOIL							
mediana	7	136	32	64	16	96	83
max	17	156	55	112	23	179	101
min	6	97	19	41	13	62	51
SEDIMENTI							
mediana	8	142	31	61	16	96	88
max	10	156	74	75	19	121	126
min	5	119	23	47	13	88	72

Per gli elementi Co, Cu, Pb, Ni e Zn, il valore della mediana dei sedimenti ricade nel range di valori osservati da Lancianese e Dinelli (2014) (rispettivamente: 7,6-13 mg·kg⁻¹; 25-36 mg·kg⁻¹; 14-22 mg·kg⁻¹; 47-62 mg·kg⁻¹; 67-96 mg·kg⁻¹).

Mentre per Cr e V, i valori delle mediane dei sedimenti ricadono al di fuori dei *range*, rispettivamente: 99-129 mg·kg⁻¹ e 67-89 mg·kg⁻¹.

Questi *range* sono regionalizzazioni di dati puntuali e risultano quindi indicativi; ciò non toglie che a livello puntuale si osservino dei valori che ricadano al di fuori di tali intervalli.

Per i *topsoil*, i valori delle mediane di tutti gli elementi sono simili a quelli osservati da Tombini (2015), eccetto il Cu. Tale elemento presenta un valore della mediana più basso in quanto la destinazione d'uso dei siti campionati, nella presente tesi, diversamente da quanto fatto da Tombini, non è unicamente a vigneto.

Sempre in riferimento al medesimo studio, i valori delle mediane di Cu, Ni, Pb, V e Zn nei *subsoil*, non mostrano differenze significative.

Una diversa situazione si osserva per Co e Cr, i cui valori risultano sensibilmente inferiori.

Questa differenza è imputabile ad una maggiore omogeneità del nostro substrato di campionamento (Formazione Argille Plioceniche), che si rispecchia anche in una distanza minore tra i valori minimi e massimi delle concentrazioni dei microelementi, rispetto a quelli ottenuti da Tombini (2015) sulla Formazione Marnoso-Arenacea.

L'analisi dei trend lungo l'asta del rio Rondinella, sulla base dei sedimenti analizzati, è riportata nel grafico in Figura 9.

Si nota un trend decrescente del Cr da monte verso valle, con un *hotspot* in S2.

Nello stesso sito si osservano concentrazioni maggiori anche per Co e Zn.

Inoltre il valore di Cr nei sedimenti del S2 non rispecchia l'omogeneità dei valori dei macroelementi, che denotano una mineralogia comune a tutti i siti. Da ciò si può ipotizzare una origine non antropica di tale anomalia, ma più verosimilmente questa può essere legata ad una variabilità del sedimento di natura grossolana che implica un certo grado di aleatorietà in fase di campionamento.

Anche il Ni mostra un trend decrescente da monte verso valle, pur senza differenze sostanziali tra i valori massimi e minimi. Mentre per i restanti elementi non si osservano dei trend definiti, né differenze sostanziali fra i valori delle concentrazioni.

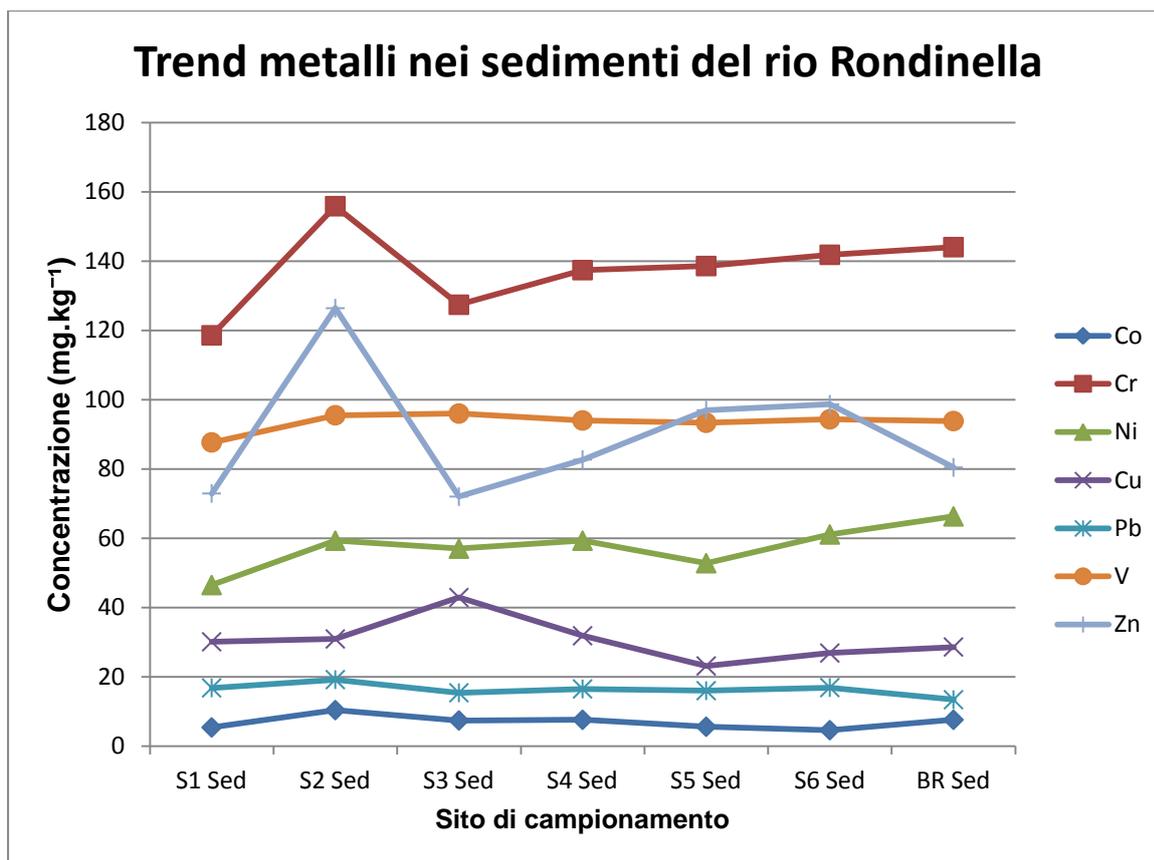


Figura 9. Grafico dei trend dei metalli nei sedimenti del rio Rondinella. Sull'asse orizzontale, da sinistra verso destra, sono riportati i siti di campionamento salendo da valle a monte.

Come si osserva in Tabella 11 nei *topsoil* si ha un generale incremento delle concentrazioni dei microelementi, passando dalle trivellate vicino ai rii a quelle lontano, in particolar modo per il Cu, Ni, V e Zn. Considerando che le trivellate lontane dai rii ricadono in aree agricole, questo incremento può essere attribuito alle pratiche agronomiche. Motivo in più per asserire ciò, è che nei *subsoil* non si apprezzano differenze fra le medie delle concentrazioni nelle trivellate vicino o lontano dai rii.

Tabella 11. Valori medi delle concentrazioni dei microelementi nelle trivellate vicino (tv) e lontano (tl) dei rii nei rispettivi *topsoil* e *subsoil*.

TOPSOIL	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
media tv	6	126	34	54	16	88	76
media tl	8	135	45	62	17	100	85
SUBSOIL	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
media tv	7	130	36	60	16	92	79
media tl	8	133	29	63	16	96	79

4.1.1.1 Relazione tra il contenuto di Cr, Al_2O_3 e V

Nei grafici di Figura 10 e 11, sono riportati rispettivamente i rapporti $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Cr/V . Si nota una certa corrispondenza nella distribuzione di *subsoil* e sedimenti e, a fronte di ciò è possibile asserire che non ci sono accumuli di Cr nei sedimenti e che la distribuzione rispecchia quella dei suoli, indicando pertanto un trasporto idrodinamico minimo. Questo perché, i tenori di Cr riscontrati nell'area sono presumibilmente legati alla natura del substrato e quindi la mobilità di tale elemento risulta minima.

Dal confronto del grafico $\text{Cr}-\text{Al}_2\text{O}_3$ con lavori svolti precedentemente da Dinelli e Lucchini (1999), risulta che la distribuzione dei punti è assimilabile a quella di sedimenti di origine appenninica.

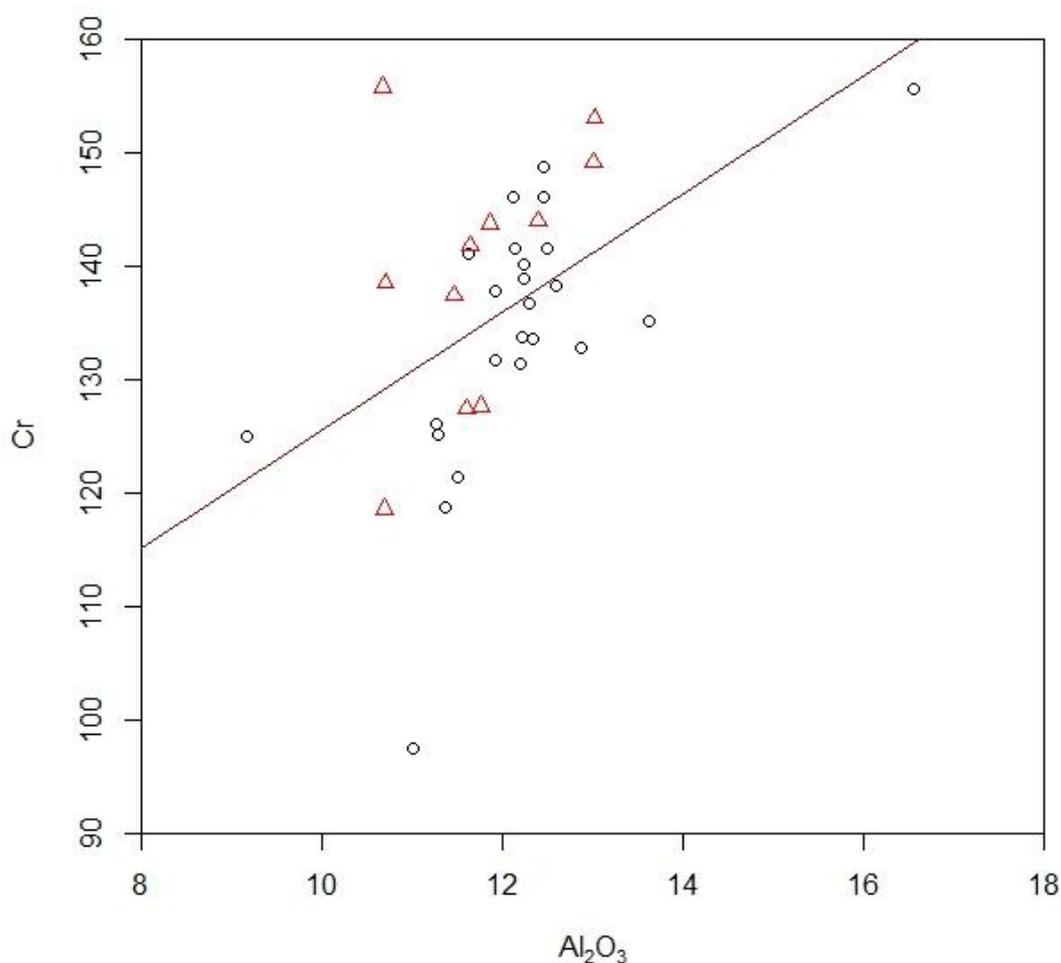


Figura 10. Distribuzione di *subsoil* (pallini) e sedimenti (triangoli) in funzione del rapporto fra Cr e Al_2O_3 .

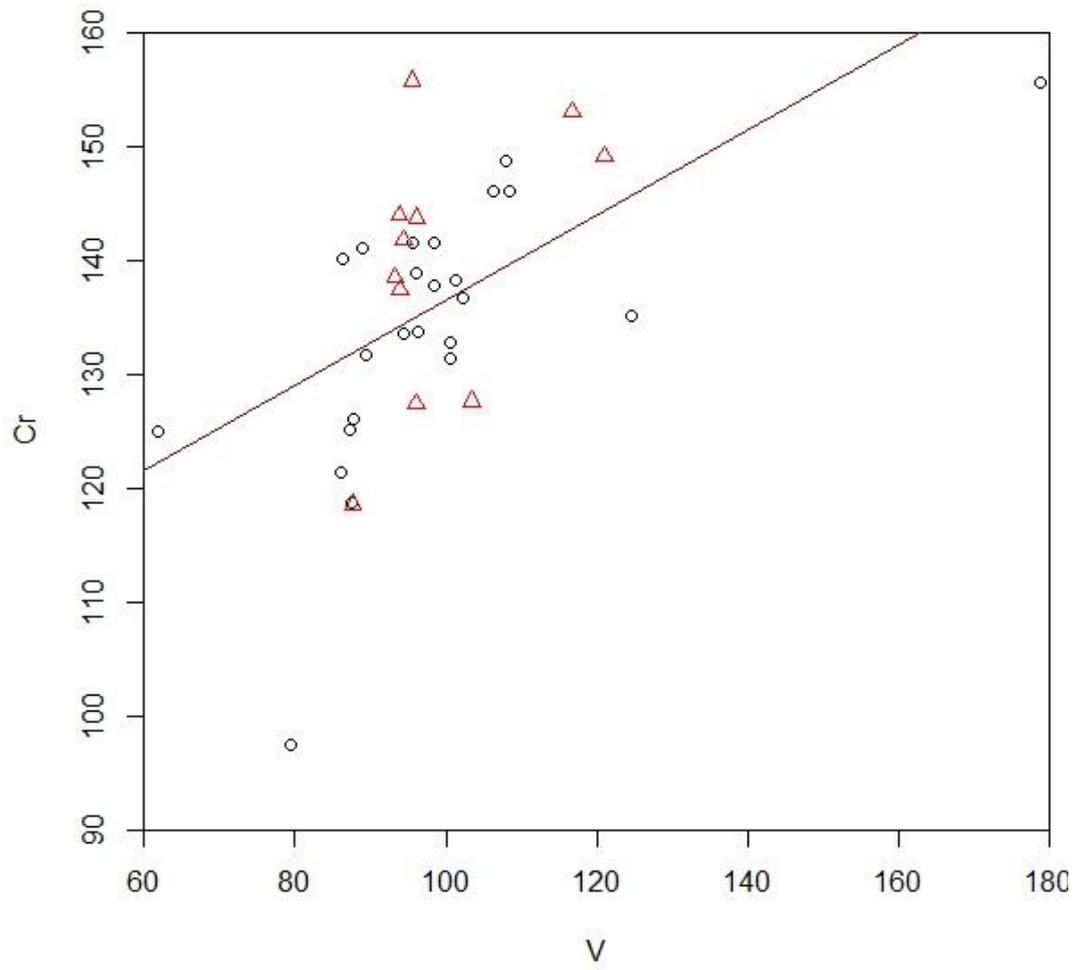


Figura 11. Distribuzione di *subsoil* (pallini) e sedimenti (triangoli) in funzione del rapporto fra Cr e V.

4.1.1.2 Indice di geoaccumulo per i metalli: Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn

I valori di Igeo per la maggior parte dei siti rispetto alle specie metalliche considerate risulta inferiore a zero, classificandoli come siti non inquinati (Tabella 12).

I valori del Cu presentano valori fra 0 e 1 per i siti S1 tl, S3 tl, BSR 4, NAR tl e SANG tl, classificandoli come siti non o moderatamente inquinati. Eccetto il sito S1 tl che consiste di materiale di riporto, gli altri siti ricadono in aree agricole (pescheti e vigneti). Pertanto questi valori sono verosimilmente riconducibili ad attività fitoiatrica, mediante utilizzo di prodotti a base rameica.

Tabella 12. Valori di Igeo.

Sito	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
S1 tv	-1,1	-0,7	-0,8	-1,0	-0,8	-0,9	-1,1
S1 tl	-1,3	-0,8	0,5	-0,7	0,4	0,0	-0,1
S2 tv	-1,0	-0,8	-1,7	-1,1	-0,7	-0,8	-1,2
S2 tl	-0,8	-0,8	-0,7	-0,7	-0,7	-0,6	-0,8
S3 tv	-0,6	-0,7	-0,6	-0,8	-0,6	-0,5	-0,6
S3 tl	-0,7	-0,5	1,0	-0,5	-0,5	-0,5	-0,3
S4 tv	-0,9	-0,5	-0,6	-0,7	-0,5	-0,5	-0,6
S4 tl	-0,4	-0,6	-0,2	-0,5	-0,5	-0,5	-0,6
S5 tv	-0,8	-0,6	-0,7	-0,7	-0,7	-0,6	-0,5
S5 tl	-0,7	-0,6	-0,6	-0,5	-0,5	-0,5	-0,6
S6 tv	-0,5	-0,5	-0,2	-0,5	0,0	-0,5	-0,1
S6 tl	-0,1	-0,6	-0,4	-0,6	-0,4	-0,5	-0,5
BR tv	-0,4	-0,6	-0,6	-0,6	-0,7	-0,6	-0,7
BR tl	-0,8	-0,4	-0,4	-0,6	-0,7	-0,5	-0,5
BSR 4	-0,7	-0,6	0,3	-0,6	-0,4	-0,7	-0,7
BSR 6	-1,8	-0,7	-0,7	-1,3	-1,2	-1,4	-0,9
BSR 7	-0,4	-0,6	-0,3	-0,5	-0,4	-0,3	-0,6
RN1 tv	-0,4	-0,5	0,0	-0,5	-0,4	-0,5	-0,3
RN1 tl	-0,6	-0,6	-0,5	-0,5	-0,6	-0,5	-0,6
RN 2	-0,4	-0,4	-0,4	-0,5	-0,5	-0,3	-0,5
NAR tv	-0,4	-0,7	-0,4	-0,8	-0,5	-0,7	-0,9
NAR tl	-0,5	-0,6	0,2	-0,6	-0,6	-0,6	-0,6
SANG tv	-1,0	-0,7	-0,5	-0,8	-0,7	-0,8	-0,8
SANG tl	-0,6	-0,5	0,6	-0,7	-0,8	-0,7	-0,2

4.1.1.3 Fattore di arricchimento per i metalli: Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn

In quasi tutti i siti per la maggior parte degli elementi si osservano valori che classificano i suoli da impoveriti o con arricchimento minimo (Tabella 13).

Fa eccezione il Cu, che presenta valori di moderato arricchimento (da 2 a 5) per i siti S1 tl, S3 tl e SANG tl, che, ad eccezione del S1 tl, corrispondono a vigneti. In aggiunta il sito S3 presenta un vigneto con allevamento a “cavalcapoggio” mentre il sito SANG presenta una forma di allevamento a “ritocchino”. Quest’ultimo offre una minore resistenza nei di fenomeni erosivi, che potrebbero verosimilmente spiegare il minore valore di EF.

Come per l’Igeo, i siti moderatamente arricchiti sono quelli che ricadono in zone agricole, escluso il sito S1 tl che presenta materiale di riporto e si trova all’interno dell’Autodromo. In quest’ultimo si osserva un valore di moderato arricchimento anche per il Pb.

Tabella 13. Valori dei fattori di arricchimento.

Sito	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
S1 tv	0,7	0,9	0,9	0,7	0,9	0,8	0,7
S1 tl	0,6	0,8	2,1	0,9	2,0	1,5	1,4
S2 tv	0,8	0,8	0,4	0,7	0,9	0,8	0,6
S2 tl	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9	1,0	0,9
S3 tv	1,0	0,9	1,0	0,9	1,0	1,1	1,0
S3 tl	0,9	1,1	2,9	1,0	1,1	1,0	1,2
S4 tv	0,8	1,0	1,0	0,9	1,0	1,1	1,0
S4 tl	1,2	1,0	1,3	1,0	1,0	1,1	1,0
S5 tv	0,8	1,0	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0
S5 tl	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
S6 tv	1,0	1,1	1,3	1,1	1,5	1,1	1,4
S6 tl	1,4	1,0	1,1	1,0	1,1	1,0	1,0
BR tv	1,1	1,0	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0
BR tl	0,9	1,1	1,1	1,0	0,9	1,0	1,0
BSR 4	1,0	1,0	1,9	1,0	1,1	0,9	0,9
BSR 6	0,4	0,9	0,9	0,6	0,6	0,6	0,8
BSR 7	1,2	1,0	1,2	1,1	1,1	1,2	1,0
RN1 tv	1,1	1,1	1,5	1,1	1,1	1,1	1,2
RN1 tl	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
RN 2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,1
NAR tv	1,1	0,9	1,1	0,9	1,0	0,9	0,8
NAR tl	1,1	1,0	1,7	1,0	1,0	1,0	1,0
SANG tv	0,8	0,9	1,1	0,9	0,9	0,8	0,9
SANG tl	1,0	1,1	2,3	0,9	0,9	0,9	1,3

4.1.2 Caratterizzazione dei siti con estrazione in Aqua regia

Le concentrazioni pseudo totali dei metalli misurate nei campioni di suoli e sedimenti, mediante estrazione in Aqua regia e analisi in FAAS e GFAAS (Tabella 14), risultano entro i limiti riportati nella tabella 1 dell'allegato V alla parte IV del D.Lgs. 152/2006 (Tabella 5).

In particolare, per tutti i siti le concentrazioni di Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn risultano al di sotto dei limiti della colonna A della suddetta tabella, per cui tali siti possono essere classificati idonei all'uso come verde pubblico, privato e residenziale.

Come per gli altri metalli, anche per il V le concentrazioni risultano al di sotto dei limiti della colonna A, eccetto per i campioni S5 tl 80-100, BSR 6 80-100, RN tl 0-20 e 80-100, RN2 0-20 e 80-100 e RN2 sed, per cui si rilevano concentrazioni leggermente al di sopra dei limiti in colonna A ma inferiori alla colonna B, che classifica i suoli idonei all'uso commerciale e industriale (Tabella 5).

A causa della scarsa sensibilità strumentale, la determinazione del B è stata effettuata solo su pochi campioni.

Per quanto riguarda il confronto fra i valori ottenuti in acqua regia (Tabella 14) e quelli in XRF, si ottiene una restituzione maggiore in quest'ultima modalità in tutti i siti per tutti gli elementi eccetto il Co.

Per tale elemento l'estrazione in acqua regia restituisce valori più alti, ciò è imputabile all'errore strumentale insito nel confronto fra due tecniche analitiche diverse per natura. Questa discordanza è stata osservata in studi precedenti, effettuati su un elevato numero di campioni all'interno del progetto GEMAS (Reimann et al., 2011).

Tabella 14. Valori delle concentrazioni pseudototali dei principali cationi nei suoli e sedimenti, ottenuti mediante estrazione in acqua regia ed analisi in FAAS (Fe, Cu, Zn, Mn) e GFAAS (B, Co, Cd, Cr, Ni, Pb, V). I valori del B sono puramente indicativi, a causa della scarsa sensibilità strumentale.

	Aliquote pseudototali										
	B *	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
	mg kg ⁻¹										
S1 tv 0-20		0,137	8,4	74,8	33,0	21072	709	37,8	11,5	47,2	56,2
S1 tv 80-100		0,102	10,8	82,3	35,7	27771	733	47,7	13,8	65,0	74,7
S1 tl 0-20		0,180	13,0	70,2	20,7	28160	1623	46,8	17,8	59,3	45,1
S1 tl 80-100		0,210	11,9	66,0	30,1	21588	1080	66,7	25,8	46,1	59,8
S1 sed		0,132	8,1	64,9	29,6	21271	750	41,7	13,5	54,4	60,5
S2 tv 0-20		0,109	10,0	58,0	22,0	17045	683	31,8	10,1	42,2	39,5
S2 tv 80-100		0,118	9,1	79,1	46,7	22762	698	43,0	12,9	55,4	57,6
S2 tl 0-20		0,129	9,7	52,6	16,4	17321	686	29,9	10,6	39,3	37,5
S2 tl 80-100		0,132	8,6	70,8	17,7	20275	765	32,5	11,5	50,7	41,3
S2 sed		0,176	14,2	82,3	33,2	30589	1506	52,9	21,1	62,9	106,1
S3 tv 0-20		0,119	10,4	76,5	35,5	23228	787	42,8	11,9	58,2	59,8
S3 tv 80-100		0,119	10,0	85,8	36,2	26760	800	49,1	12,5	69,1	63,0
S3 tl 0-20		0,167	10,1	104	82,7	30404	694	50,6	12,9	86,1	96,0
S3 tl 80-100		0,105	10,3	101	32,5	34171	682	52,3	12,2	89,7	74,6
S3 sed		0,131	10,5	82,0	41,3	28401	744	47,7	14,5	65,0	68,0
S4 tv 0-20		0,125	8,5	84,2	27,5	26172	757	46,3	13,0	61,7	71,5
S4 tv 80-100		0,131	10,6	92,0	27,5	28592	733	49,6	12,3	70,0	70,3
S4 tl 0-20		0,098	10,8	105	32,5	32279	666	48,8	12,6	88,3	80,2
S4 tl 80-100		0,132	11,0	105	24,7	32150	545	54,8	11,9	79,4	78,4
S4 sed		0,141	10,5	88,7	29,5	27367	767	45,3	12,4	67,8	72,9
S5 tv 0-20	73	0,056	10,0	87,5	27,9	27833	664	41,2	7,6	55,4	86,2
S5 tv 80-100	104	0,025	10,6	74,1	31,0	30652	742	47,5	7,9	60,0	84,7
S5 tl 0-20	123	0,060	11,7	81,2	28,0	32839	715	53,4	6,4	73,4	86,4
S5 tl 80-100		0,123	12,6	113,8	29,5	34637	724	62,8	13,5	102,6	87,1
S5 sed	40	0,027	10,1	68,0	23,5	25211	932	36,0	11,7	44,0	90,0
S6 tv 0-20	135	0,086	11,1	64,8	28,0	26840	659	46,0	16,8	57,7	97,5
S6 tv 20-45	67	0,157	12,0	76,4	31,0	30853	688	48,5	15,8	66,9	87,7
S6 tv 45-60	80	0,064	10,4	69,3	27,9	27515	713	46,7	14,5	58,5	77,4
S6 tv 60-80	24	0,025	10,1	67,1	24,7	26720	680	43,0	10,0	55,8	71,2
S6 tv 80-100	49	0,025	11,0	55,6	21,7	26945	826	42,3	8,2	53,0	67,6
S6 tl 0-20	85	0,025	11,1	66,8	30,9	30511	702	49,0	9,5	68,4	79,1
S6 tl 80-100	117	0,026	9,8	61,6	26,4	29661	649	46,9	6,5	50,6	79,8
S6 sed	49	0,064	11,6	57,8	27,8	28444	773	45,0	12,2	57,5	96,4

Tabella 14. Valori delle concentrazioni pseudototali dei principali cationi nei suoli e sedimenti, ottenuti mediante estrazione in acqua regia ed analisi in FAAS (Fe, Cu, Zn, Mn) e GFAAS (B, Co, Cd, Cr, Ni, Pb, V). I valori del B sono puramente indicativi, a causa della scarsa sensibilità strumentale (continuazione).

	Aliquote pseudototali										
	B *	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
	mg·kg ⁻¹										
BR tv 0-20	135	0,050	10,5	76,1	28,1	31282	726	46,0	8,7	65,5	82,9
BR tv 80-100	86	0,054	11,4	75,1	28,1	32109	746	52,3	5,6	65,2	85,2
BR tl 0-20	97	0,056	10,3	107	36,9	30933	757	47,3	6,7	64,6	89,1
BR tl 80-100	92	0,092	11,0	76,8	34,2	31716	776	50,6	6,9	62,3	84,1
BR sed	152	0,025	10,5	82,2	27,7	32114	729	48,0	8,3	65,0	84,2
BSR 1 0-20		0,139	10,2	94,9	27,4	28998	738	52,4	11,8	84,0	72,3
BSR 2 0-20		0,138	9,5	89,2	44,0	24992	700	51,9	12,0	84,3	77,2
BSR 4 0-20		0,116	9,8	86,7	46,6	24932	750	51,5	12,6	71,2	72,4
BSR 4 80-100		0,112	10,2	88,4	27,4	27690	877	53,3	11,6	72,5	77,6
BSR 6 0-20		0,174	11,3	103	32,9	23824	728	53,8	12,5	79,5	72,8
BSR 6 80-100		0,129	14,8	125	30,2	31698	797	72,8	15,3	95,1	86,5
BSR 7 0-20		0,154	10,3	90,5	27,5	27389	693	50,9	12,8	73,8	69,1
BSR 7 80-100		0,103	11,4	93,6	24,7	27274	670	49,4	10,9	69,3	67,8
RN1 tv 0-20		0,227	9,4	91,0	35,4	28032	767	47,0	14,2	68,7	79,4
RN1 tv 80-100		0,132	9,0	86,6	23,6	27345	774	45,8	11,8	62,2	61,9
RN1 tl 0-20		0,145	10,0	107	29,5	32229	737	55,8	12,6	90,2	81,3
RN1 tl 80-100		0,124	10,0	113	29,5	33613	738	56,6	12,2	97,2	82,7
RN1 sed		0,125	9,9	103	26,5	32663	691	55,9	12,5	81,2	82,6
RN2 0-20		0,164	11,7	104	30,3	32771	765	57,1	14,2	94,3	79,2
RN2 80-100		0,136	11,1	89,9	27,4	26937	779	55,3	14,4	93,5	78,9
RN2 sed		0,124	9,7	102	27,4	33061	717	55,0	13,3	93,8	77,5
NAR tv 0-20		0,124	10,7	78,6	32,4	26466	1008	53,6	12,8	59,3	64,9
NAR tv 80-100		0,124	8,2	95,7	29,5	30826	706	55,7	12,1	73,5	73,6
NAR tl 0-20		0,123	9,8	95,2	53,1	31300	754	54,3	12,1	73,5	74,3
NAR tl 80-100		0,119	9,4	98,4	32,5	32289	761	54,7	12,0	77,2	74,5
NAR sed		0,131	13,1	87,5	32,5	28811	1250	52,9	14,1	72,7	62,9
SANG tv 0-20		0,120	9,1	79,5	41,3	25055	774	45,9	11,6	61,6	62,8
SANG tv 80-100		0,124	8,4	84,1	38,4	27801	725	49,0	12,2	65,4	67,3
SANG tl 0-20		0,109	9,4	106	56,2	31864	742	52,8	13,4	76,4	85,6
SANG tl 80-100		0,102	11,0	98,3	26,6	31338	779	66,5	13,7	69,3	68,6
SANG sed		0,134	9,5	99,3	64,9	32224	769	55,3	12,7	78,3	80,1

Come si osserva in Tabella 15 nei *topsoil* si ha un generale incremento delle concentrazioni dei microelementi, ad eccezione del Pb, passando dalle trivellate vicino ai rii a quelle lontano. Tale andamento è simile a quello già osservato per i valori in XRF, riconfermando l'ipotesi che questo incremento possa essere legato a pratiche agronomiche.

Per il Cu nei *subsoil*, si osserva una diminuzione del valore media tl (trivellata lontano), rispetto alla media tv (trivellata vicino). Ciò potrebbe essere attribuito al fatto che le trivellate lontano si trovano per lo più in corrispondenza di zone di pendio, per cui il Cu non si infiltra nei livelli più profondi ma tende ad essere lisciviato e ad accumularsi in prossimità del rio, dove sono effettuate le trivellate vicino.

Tabella 15. Valori medi delle concentrazioni dei microelementi nelle trivellate vicino e lontano dei rii nei rispettivi *topsoil* e *subsoil*.

TOPSOIL	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
media tv	0,097	9,8	74,6	28,8	41,7	11,4	55,4	70,5
media tl	0,102	11,0	83,7	35,4	46,5	10,9	68,5	73,4
SUBSOIL	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
media tv	0,081	10,5	77,7	32,3	47,2	10,4	62,3	71,7
media tl	0,117	10,8	84,9	27,9	52,4	12,6	68,8	72,2

4.1.3 Confronto con studi condotti da enti terzi (Terra srl, Arpae, HerAmbiente)

Dal confronto delle concentrazioni minime e massime dei metalli nei suoli, si osserva una certa concordanza, in termini di ordine di grandezza, fra i valori da noi ottenuti e quelli ottenuti dai tre enti (Tabella 16) (Arpae, 2016; HerAmbiente 2016; Terra srl, 2015). Solo per Pb, il valore massimo misurato dalla società Terra srl risulta significativamente più elevato, superando il limite riportato nella colonna A della tabella 1 dell'allegato 4/14 - allegato 5 al titolo V della parte quarta del D.lgs. 152 del 2006. I valori riportati da HerAmbiente sono talvolta riferiti a campioni composti prelevati a profondità maggiori (fino a 3,1 m) di quelle rispettate nel nostro campionamento.

Per i sedimenti gli unici dati disponibili sono quelli derivati dai nostri (Ns) campionamenti e da quelli effettuati dalla società Terra srl lungo il corso del rio

Rondinella. Per Cr, Cu e V si osserva che i nostri valori massimi risultano circa del doppio più elevati rispetto a quelli misurati da Terra srl, che riporta valori poco variabili per tutti gli elementi analizzati. Questa scarsa variabilità è da attribuirsi verosimilmente ad un piccolo numero di campioni analizzati da Terra srl (2) (Tabella 17).

Dal confronto dei dati delle acque si osserva una generale concordanza nell'ordine di grandezza tra i nostri valori minimi e massimi e quelli di Arpa (Tabella 18).

Per il Cu e Pb i valori sono simili per tutti e quattro gli enti.

I nostri valori massimi misurati per le specie anioniche e per lo Zn sono generalmente inferiori a quelli riportati dagli altri enti. Questo fatto è verosimilmente imputabile a variazioni nelle condizioni climatiche, in particolare della piovosità, tra i vari campionamenti effettuati in periodi diversi.

Tabella 16. Valori delle concentrazioni pseudototali in $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, minime e massime dei metalli nei suoli.

Elemento	Suoli			
	Ns	Terra srl	Arpa	HerAmbiente
Cd	0,025 - 0,227	0,004 - 0,186	<0,5	nd
Co	8,2 - 14,8	5,6 - 8,5	nd	nd
Cr	52,6 - 124,7	37,5 - 60,5	71 - 102	43 - 50
Cu	16,4 - 82,7	13,3 - 30,4	20 - 30	20 - 24
Ni	29,9 - 74,8	21,3 - 35,0	43 - 59	32 - 36
Pb	5,6 - 25,8	9 - 135	12 - 20	5,9 - 8,5
V	39,3 - 102,6	28 - 47,6	nd	nd
Zn	37,5 - 97,5	49,6 - 129	64 - 100	43 - 46
n campioni	55	9	6	5

Tabella 17. Valori delle concentrazioni pseudo totali in $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, minime e massime dei metalli nei sedimenti.

Elemento	Sedimenti	
	Ns	Terra srl
Cd	0,025 - 0,172	0,099 - 0,117
Co	8 - 14	7,9 - 8,1
Cr	58 - 103	47 - 50
Cu	24 - 65	20 - 23
Ni	36 - 56	31 - 32
Pb	8 - 21	10 - 25
V	44 - 94	40,5 - 41,0
Zn	61 - 106	63 - 103
n campioni	11	2

Tabella 18. Valori delle concentrazioni delle principali specie cationiche e anioniche nelle acque. Dove non indicato i valori sono espressi in $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Elemento	Acque			
	Ns	Terra srl	Arpa	Hera spa
Cr	0,42 - 21,11	0,840 - 8,52	2 - 24	<1 - 24
Fe	<18 - 147	212 - 5120	8 - 32	nd
Pb	<0,64	<0,75 - 3,38	1 - 23	<1 - 1,7
Cu	3,9 - 18,3	7,6 - 16,6	5 - 38	5 - 34
Mn	6 - 47	20 - 159	13 - 65	nd
Zn	4,2 - 25,6	18 - 52	6 - 225	<10 - 350
NO₂⁻	41 - 235	476 - 726	59 - 355	nd
NO₃⁻ ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,15 - 11,3	0,219 - 110	0,2 - 44,4	nd
SO₄²⁻ ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	22,2 - 342,6	169 - 389	97 - 484	79 - 478
Cl⁻ ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	5,7 - 43,6	56 - 180	17 - 163	17 - 536
n campioni	12	4	38	36

4.1.4 Caratterizzazione agronomica del sito 6 e dei siti BSR 6 e 7

Per la trivellata vicino del Sito 6, ovvero al piede della discarica, e i due bianchi di riferimento BSR 6 e 7, campionati nella zona di ampliamento della discarica, si è scelto di effettuare, oltre alla caratterizzazione dei metalli, anche le analisi utili ai fini della caratterizzazione agronomica, quali: l'analisi tessiturale, la determinazione del calcare totale, dell'azoto totale (TN), del carbonio organico totale (TOC), il rapporto carbonio – azoto (C/N), la capacità di scambio cationico

(CSC), le basi di scambio (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+) e il K assimilabile (K ass.) (Tabella 19).

Tabella 19. Caratterizzazione agronomica del sito 6 e dei bianchi BSR 6 e 7.

Campione	Profondità cm	Sabbia 2000- 50 um g/kg	Limo 50-2 um g/kg	Argilla < 2 um g/kg	Tessitura USDA	Reazione H ₂ O pH	CE 1:2,5 25°C dS/m	Calcare totale g/kg	TN g/kg
Sito 6 TV	0-20	9	687	304	FAL	7,52	0,279	204	3,11
Sito 6 TV	20-45	0	619	381	FAL	8,01	0,195	220	1,38
Sito 6 TV	45-60	0	700	300	FAL	8,20	0,245	225	0,98
Sito 6 TV	60-80	5	716	279	FAL	8,26	0,611	232	1,07
Sito 6 TV	80-100	0	725	275	FAL	8,52	0,922	229	0,84
BSR 6	0-20	0	572	428	AL	8,05	0,204	220	1,58
BSR 6	80-100	0	449	551	AL	8,25	0,152	37	0,77
BSR 7	0-20	0	550	450	AL	8,10	0,209	206	1,57
BSR 7	80-100	0	566	434	AL	8,43	0,140	264	0,47

Tabella 19. Caratterizzazione agronomica del sito 6 e dei bianchi BSR 6 e 7 (continuazione)

Campione	Profondità cm	TOC g/kg	C/N	CSC cmol kg ⁻¹	Mg cmol kg ⁻¹	K cmol kg ⁻¹	Na cmol kg ⁻¹	Ca cmol kg ⁻¹	K ass. (mg/kg)
Sito 6 TV	0-20	35,7	11,5	27,6	4,08	0,89	0,04	22,6	347
Sito 6 TV	20-45	11,9	8,6	18,5	3,51	0,66	0,05	14,2	258
Sito 6 TV	45-60	8,2	8,3	14,4	2,99	0,56	0,36	10,5	218
Sito 6 TV	60-80	12,7	11,8	14,3	5,46	0,72	0,49	7,60	283
Sito 6 TV	80-100	6,8	8,1	15,0	5,73	0,68	1,26	7,30	267
BSR 6	0-20	11,9	7,5	19,8	3,65	0,65	0,01	15,5	252
BSR 6	80-100	3,1	4,0	33,4	10,67	0,46	0,11	22,2	180
BSR 7	0-20	11,9	7,6	22,4	3,84	0,65	0,05	17,9	252
BSR 7	80-100	2,1	4,5	24,4	8,23	0,49	0,01	20,1	192

Per il sito 6 e i BSR 6 e 7, che ricadono nei suoli tipo Dogheria, l'analisi tessiturale e la reazione in acqua restituiscono dei valori concordanti con la descrizione di tali suoli.

In particolare, a livello di tessitura, i siti BSR 6 e 7 contengono una percentuale superiore di argilla rispetto al sito 6, che si ripercuote anche su una maggiore CSC, rispetto al sito 6.

Nel sito BSR 6 si registra un aumento significativo della CSC fra il campione superficiale e quello profondo, correlato all'aumento della frazione argillosa.

Nell'orizzonte superficiale (0–20 cm) del sito 6, si registra un valore di CSC maggiore rispetto agli altri orizzonti, verosimilmente imputabile ad un tenore di TOC molto superiore.

La reazione in acqua per il sito 6 restituisce un valore debolmente alcalino in superficie e tendente al moderatamente alcalino scendendo lungo il profilo. Anche per i siti BSR 6 e 7 si registra un moderato aumento dell'alcalinità in profondità.

Il valore del pH nell'orizzonte superficiale (0-20 cm) del sito 6 è correlato ad un valore aumentato di TOC, dovuto all'apporto di materia organica in ambiente boschivo; mentre il valore di TOC risulta inferiore per i siti BSR 6 e 7 collocati rispettivamente in ambiente di prato erboso e seminativo.

Per i siti BSR 6 e 7, il trend rivela una diminuzione dei valori di TOC con la profondità; nel sito 6 la variazione del TOC non è linearmente omogenea, in quanto nell'orizzonte 60 – 80 cm si verifica un aumento del valore, lasciando supporre la possibilità di movimentazione di suolo per cause naturali od antropiche.

A livello di conduttività elettrica (CE), nel sito 6 si rileva un trend in aumento negli orizzonti profondi; in particolare nell'orizzonte 80 – 100 cm si registra una leggera salinità.

Per i siti BSR 6 e 7, i valori di CE diminuiscono con la profondità.

I valori di calcare totale ottenuti rispecchiano i valori attesi per il tipo di suoli indagati, a meno dell'orizzonte profondo del sito BSR 6, dove si registra un valore diminuito di calcare totale, probabilmente legato, come accennato, a movimentazione di suolo.

Relativamente al TN, i valori rispecchiano il trend del TOC sia per il sito 6 che per i siti BSR 6 e 7.

Il rapporto C/N rispecchia un eccesso di N per i siti BSR 6 e 7, correlato ad un ambiente agricolo e ad interventi di concimazione.

Nel sito 6, collocato in ambiente boschivo, i valori di C/N rispecchiano un miglior equilibrio fra i processi di umificazione della materia organica e i processi di nitrificazione.

Per le basi di scambio quali Ca^{2+} e Mg^{2+} , si registrano valori tipici di suoli calcarei, dove il Ca^{2+} rappresenta la frazione preponderante.

Il più alto valore di Na^+ scambiabile, nell'orizzonte profondo del sito 6, rispecchia la salinità a carattere sodico registrata con il più alto valore di CE.

La dotazione di K assimilabile risulta abbondantemente al di sopra della soglia di intervento; questo è legato alla natura mineralogica del suolo, ricco in minerali argillosi.

4.2 Caratterizzazione e classificazione delle acque

Dal punto di vista della classificazione chimica, le acque campionate si collocano nella classe delle acque bicarbonato-calciche. In tutti i campioni il Ca^{2+} è presente in quantità circa due volte maggiore del Mg^{2+} , rispecchiando la natura mineralogica del substrato.

La componente anionica prevalente è HCO_3^- presente circa 65-75%, mentre il SO_4^{2-} è la seconda componente anionica presente circa al 25% nella maggior parte dei campioni, come si evince dal diagramma di Piper (Figura 12).

La generale presenza di SO_4^{2-} in quantità significativa può essere dovuta all'irrorazione di fungicidi a base di solfato rameico connesso alla coltivazione della vite, molto presente nella zona.

Per quanto riguarda il bianco Rondinella, si colloca in una posizione circa centrata rispetto ai valori degli altri siti; come si evince dal diagramma di Langelier-Ludwig la sua classificazione può considerarsi rappresentativa della totalità dei campioni (Figura 13).

In relazione alla classificazione dello stato ecologico delle acque superficiali, si è calcolato l'indice LIMeco, considerando il fosforo totale assente in quanto i PO_4^{3-} risultano al di sotto del limite di rilevabilità in tutti i campioni (Tabella 21).

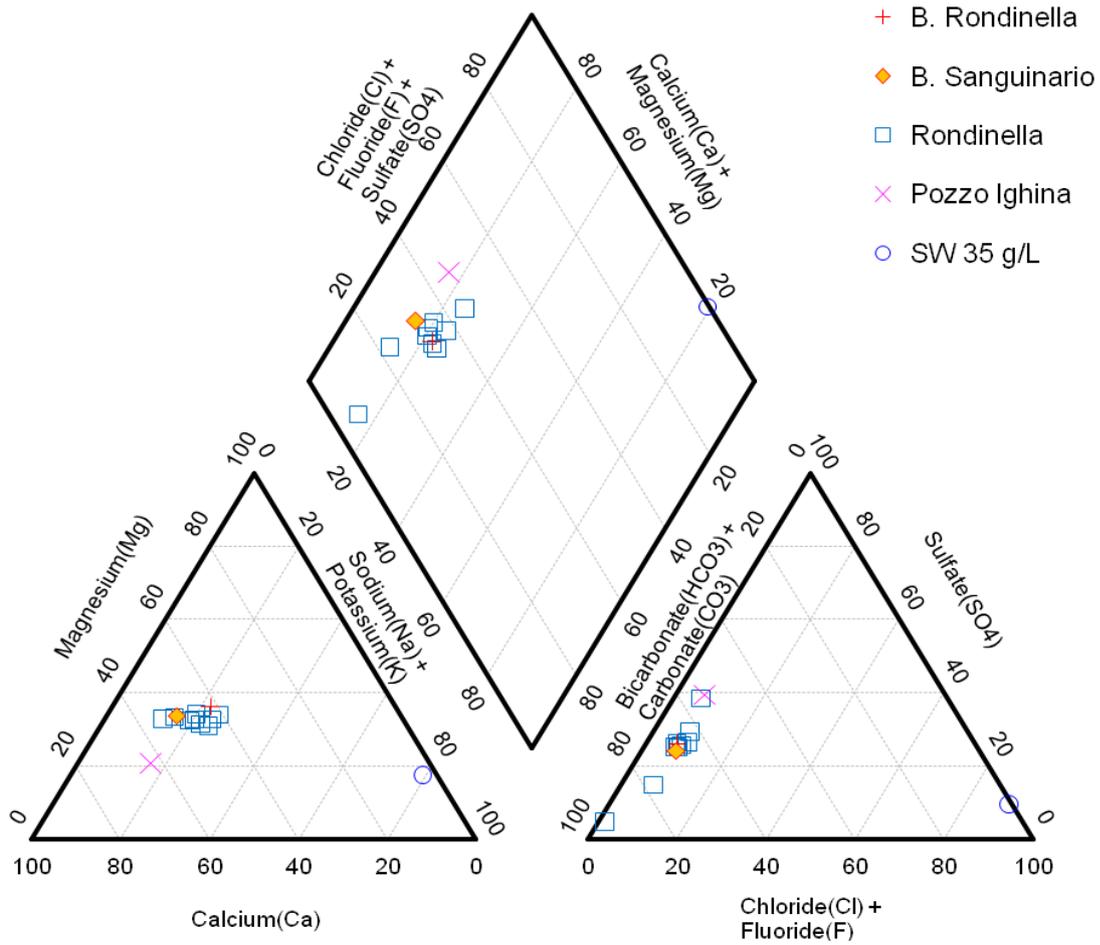


Figura 12. Classificazione delle acque secondo Piper. SW= sea water.

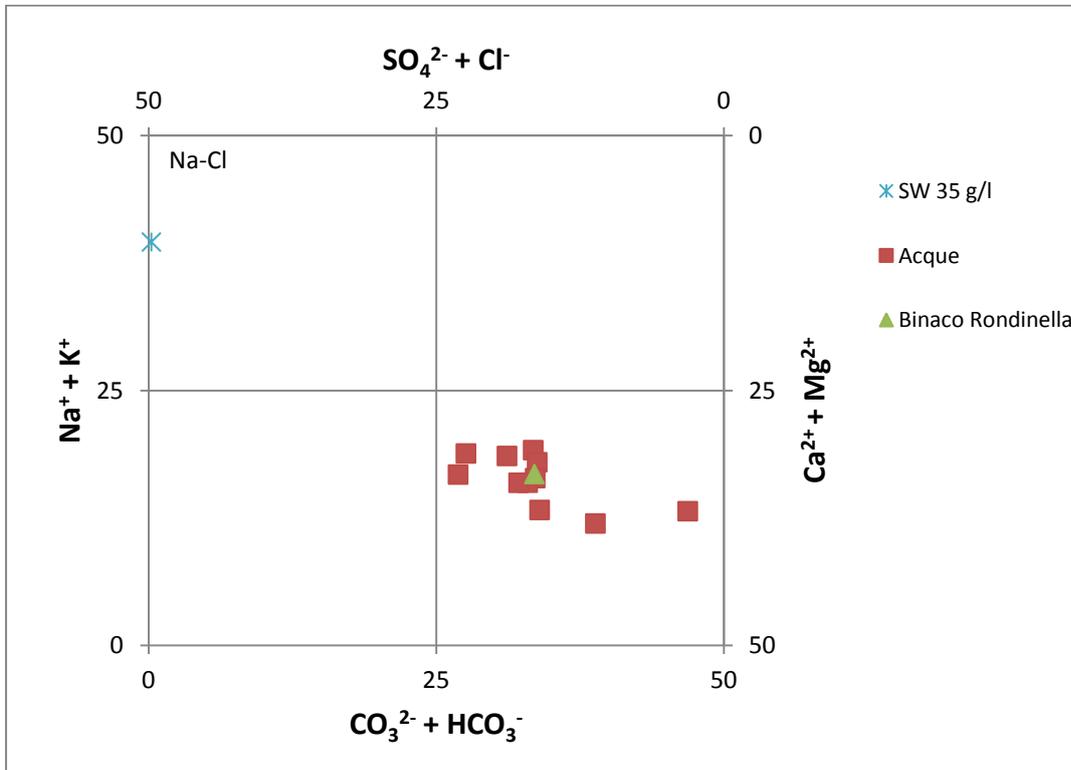


Figura 13. Classificazione delle acque secondo Langelier-Ludwig.

Tabella 20. Analisi chimiche sulle acque, effettuate in campo (Sup = superficiali; Sott = sotterranee).

Campione	Tipo	Data rilievo	Analisi eseguite in campo							
			Reazione H ₂ O pH	CE 25°C dS/m	ORP mv	O ₂ disciolto mg/l	NO ₂ ⁻ mg/l	Fe ₂ ⁺ mg/L	NH ₄ ⁺ mg/L	Alk mg/l
Bianco Naretta	Sup	07/03/2016	8,01	0,785	111	10,9	0,026	0	0,2	439,2
Bianco Sanguinario	Sup	14/03/2016	7,97	1,080	183	9,85	0,083	0	0,5	567,3
Bianco Rondinella	Sup	07/03/2016	8,2	0,732	155	10,6	0,030	0,01	0,3	353,8
Sito 6	Sup	14/03/2016	8,11	0,889	190	9,93	0,281	0	0,3	414,8
Sito 5	Sup	14/03/2016	8,07	0,927	195	9,97	0,194	0	0,26	451,4
Sito 4	Sup	14/03/2016	7,73	1,083	115	10,2	0,161	0,01	0,2	500,2
Sito 3	Sup	07/03/2016	7,96	0,969	144	11,1	0,063	0	0,21	488
Sito 2	Sup	07/03/2016	7,79	0,975	91	11,2	0,058	0,01	0,22	469,7
Sito 1	Sup	14/03/2016	8,18	1,086	170	9,41	0,095	0	0,19	512,4
Nord2 Discarica	Sup	14/03/2016	7,8	0,765	261	8,28	0,013	0,01	0,12	567,3
Nord Discarica	Sup	14/03/2016	7,88	1,271	215	9,69	0,032	0	0,16	518,5
Pozzo Ighina	Sott	07/03/2016	6,74	1,483	160	5,13	0,016	0,01	0,03	591,7

Tabella 21. Valori delle concentrazioni degli anioni nelle acque, ottenuti mediante analisi in cromatografia ionica (IC).

Campione	Tipo	Data rilievo	Analisi eseguite in cromatografia ionica						
			Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	NO ₃ ⁻ mg/l	Br ⁻ mg/l	F ⁻ mg/l	PO ₄ ³⁻ mg/l	NO ₂ ⁻ mg/l
Bianco Naretta	Sup	07/03/2016	24,1	66,9	2,78	0,056	0,358	n.d.	n.d.
Bianco Sanguinario	Sup	14/03/2016	37,6	159,6	9,39	0,09	0,258	n.d.	n.d.
Bianco Rondinella	Sup	07/03/2016	21,2	108,1	0,241	n.d.	0,252	n.d.	n.d.
Sito 6	Sup	14/03/2016	24,0	129,3	11,1	n.d.	0,257	n.d.	0,235
Sito 5	Sup	14/03/2016	28,5	132,2	8,93	0,064	0,251	n.d.	0,134
Sito 4	Sup	14/03/2016	39,5	184,8	10,7	0,095	0,269	n.d.	0,098
Sito 3	Sup	07/03/2016	32,3	143,8	7,94	n.d.	0,301	n.d.	0,234
Sito 2	Sup	07/03/2016	34,6	144,7	7,87	n.d.	0,262	n.d.	0,041
Sito 1	Sup	14/03/2016	43,6	164,7	7,71	0,105	0,254	n.d.	n.d.
Nord2 Discarica	Sup	14/03/2016	5,7	22,2	0,312	0,043	0,309	n.d.	n.d.
Nord Discarica	Sup	14/03/2016	34,4	285,2	11,3	n.d.	0,286	n.d.	n.d.
Pozzo Ighina	Sott	07/03/2016	42,5	342,6	0,15	n.d.	0,194	n.d.	n.d.

Tabella 22. Valori delle concentrazioni dei principali cationi nelle acque, ottenute mediante analisi in FAAS (Fe, Cu, Zn, Mn) e GFAAS (B, Co, Cd, Cr, Ni, Pb, V). I valori di B e di Fe sono puramente indicativi, a causa della scarsa sensibilità strumentale.

Campioni di acque	B *	Cd	Co	Cr	Cu	Fe *	Mn	Ni	Pb	V	Zn
	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$										
Bianco Naretta	590	0,64	1,68	0,42	10,00	90	6	1,85	0,64	1,7	4,2
Bianco Sanguinario	867	0,19	1,68	0,42	12,85	18	47	1,85	0,64	1,4	4,2
Bianco Rondinella	344	0,19	1,68	0,42	18,26	147	39	1,85	0,64	2,5	21,9
Sito 6	1021	0,19	1,68	0,42	8,86	18	14	1,85	0,64	2,4	10,8
Sito 5	713	0,19	1,68	1,01	3,87	18	14	1,85	0,64	3,4	4,2
Sito 4	713	0,19	1,68	0,42	6,01	18	18	1,85	0,64	3,1	4,2
Sito 3	960	0,19	1,68	3,95	6,72	18	14	1,85	0,64	2,1	4,2
Sito 2	682	0,19	1,68	2,59	4,30	18	14	1,85	0,64	2,4	4,2
Sito 1	528	0,19	1,68	0,42	4,58	18	6	1,85	0,64	2,8	4,2
Nord2 Discarica	498	0,19	1,68	2,71	4,58	18	6	1,85	0,64	2,4	4,2
Nord Discarica	775	0,19	1,68	21,11	4,72	18	6	1,85	0,64	1,7	4,2
Pozzo Ighina	528	0,19	1,68	7,22	4,15	18	22	1,85	0,64	0,7	25,6

Tabella 23. Valori delle concentrazioni delle basi solubili nelle acque, ottenute mediante analisi in FAAS.

Campioni di acque	Ca	Mg	K	Na
	mg L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}
Bianco Naretta	88,3	32,5	4,6	22,7
Bianco Sanguinario	120,9	49,2	9,6	37,8
Bianco Rondinella	65,4	34,8	14,2	32,1
Sito 6	81,8	34,0	11,3	44,3
Sito 5	90,0	37,4	10,9	44,2
Sito 4	99,7	46,1	11,9	57,5
Sito 3	97,6	41,6	9,7	43,2
Sito 2	102,9	42,2	9,7	42,3
Sito 1	105,9	47,5	8,9	47,8
Nord2 Discarica	86,4	34,3	4,0	27,6
Nord Discarica	114,0	58,3	18,1	71,2
Pozzo Ighina	206,1	41,1	38,9	40,6

La media aritmetica dei punteggi ottenuti dalla Tabella 6, ha restituito i risultati di stato ecologico elevato per i campioni bianco Rondinella, bianco Naretta e pozzo Ighina; stato ecologico buono per i campioni sito 2, 3, 4 e rio nord 2; stato ecologico sufficiente per i campioni sito 1, 5, 6, bianco Sanguinario e rio nord 1, (Tabella 24).

Tabella 24. Classificazione dello stato ecologico delle acque secondo LIMeco.

Sito	LIMeco
Bianco Naretta	0,66
Bianco Sanguinario	0,44
Bianco Rondinella	0,78
Sito 6	0,44
Sito 5	0,47
Sito 4	0,59
Sito 3	0,59
Sito 2	0,59
Sito 1	0,47
Rio Nord 2	0,63
Rio Nord 1	0,47
Pozzo Ighina	0,78

Le acque indagate, non risultano destinate al trattamento di potabilizzazione ai fini del consumo umano; il loro possibile utilizzo risulta per lo più finalizzato a scopi irrigui per l'attività agricola. Il calcolo del *Sodium Adsorption Ratio (SAR)* restituisce per tutti i campioni, valori intorno a 1. Ciò significa che le acque in discussione possono essere utilizzate a scopo irriguo senza rischio di sodicizzazione per i suoli.

Il confronto dei valori ottenuti dall'analisi in FAAS e GFAAS per i principali metalli, manca di una normativa di riferimento che stabilisca le concentrazioni soglia per tali sostanze, in acque destinate a fini agricoli.

Ad ogni modo, ad eccezione del B, le concentrazioni dei metalli nelle acque risultano inferiori alle concentrazioni limite per acque destinate al consumo umano, riportate nella tabella 1/A dell'allegato I alla parte III del D. Lgs. 152/2006.

5. Conclusioni

Riguardo ai suoli, le analisi in XRF hanno confermato la natura argillosa del substrato, mentre l'indagine sull'indice di geoaccumulo e sul fattore di arricchimento non hanno evidenziato condizioni di inquinamento.

I valori maggiori per tali indici sono legati al Cu, elemento principale negli anticrittogamici impiegati in viticoltura ed al Pb, nel sito localizzato all'interno dell'autodromo.

In generale, le concentrazioni delle specie inorganiche indagate nei sedimenti e nei suoli, non eccedono i limiti normativi riportati in tabella 1 dell'allegato 4/14 - allegato 5 al titolo V della parte quarta del D.lgs. 152 del 2006.

Lo studio condotto sul suolo presente al piede della discarica, confrontato con campioni rappresentativi dell'ambiente naturale, non ha evidenziato differenze degne di nota, ma piuttosto variazioni riconducibili a diversità morfologiche o ad un probabile rimaneggiamento operato dall'uomo.

Per quanto concerne i sedimenti, le variazioni delle concentrazioni dei metalli sono attribuibili a variazioni litologiche e granulometriche del sedimento stesso, infatti si verifica un *hotspot* in corrispondenza del sito 2 che risulta diverso per litologia del substrato dal resto dei siti campionati.

Lo stato ecologico delle acque superficiali, valutato con l'indice LIMeco, risulta nel peggiore dei casi di stato sufficiente, in linea con gli obiettivi riportati nella sezione II, parte terza del D.lgs. 152 del 2006, in merito alla qualità delle acque.

Dal confronto con gli studi effettuati da Terra srl, Arpae e HerAmbiente, non emergono differenze significative tra i valori, che per suoli e sedimenti risultano confrontabili come ordine di grandezza. Riguardo alle acque le differenze più significative possono essere attribuite per lo più alle condizioni climatiche di campionamento ed in particolare alle precipitazioni.

Per tale motivo, nella matrice acqua, eventuali anomalie hanno verosimilmente un carattere transitorio e puntuale.

Tale studio va inteso nei limiti di una indagine sulla sola componente inorganica delle matrici suolo, sedimento e acqua, con una risoluzione temporale limitata ad un singolo evento di campionamento.

Bibliografia

- Amorosi A. e Sammartino I., 2007. Influence of sediment provenance on background values of potentially toxic metals from near-surface sediments of Po coastal plain (Italy). *Int. J. Earth Science (Geol. Rundsch)*, 96, 389–396.
- APHA, AWWA, WEF, 2005. *Standard Method for Examination of Water & Wastewater*, 21st Ed., APHA, Washington DC.
- Arpae, 2011. *Qualità acque superficiali 2010-2011*. http://www.arpae.it/cms3/documenti/_cerca_doc/acqua/acqua_mo/dati_acque_superfic_sotterranee/anno_2010_2011/2_qualita_acque_superficiali_2010_2011.pdf
- Castany G., 1982. *Principes et méthodes de l'hydrogéologie*, Paris, Dunod.
- De Vivo B., Lima A., Siegel F.R., 2004. *Geochimica Ambientale: metalli potenzialmente tossici*. Liguori editore.
- Dinelli E., Lucchini F., 1999. Sediment supply to the Adriatic sea basin from the Italian rivers: geochemical features and environmental constraints. *Giornale di Geologia* 61 (3), 121-132.
- Dumas J.B.A. 1831. *Procédés de l'analyse organique*. *Ann.Chim.Phys.* 247: 198-213.
- Förstner U., Müller G., 1981. Concentrations of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments: geochemical background, man's influence and environmental impact. *Geojournal* 5:417-432.
- Franzini M., Leoni L., Saitta M., 1972. A simple method to evaluate the matrix effects in X-Ray fluorescence analysis. *X-Ray Spectrometry* 1, 151–154.
- Franzini M., Leoni L., Saitta M., 1975. Revisione di una metodologia analitica per fluorescenza-X, basata sulla correzione completa degli effetti di matrice. *Rendiconti Società Italiana di Mineralogia e Petrologia* 31, 365–378.
- Heiri O., Lotter A.F., Lemcke G., 2001. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and

- comparability of results. *Journal of Paleolimnology* 25, 101-110. doi: 10.1023/A:1008119611481.
- Huisman D. J., Vermeulen F. J. H., Baker J., Veldkamp A., Kroonenberg S. B. & Klaver G. Th., 1997. A geological interpretation of heavy metal concentrations in soils and sediments in the southern Netherlands. *Journal of Geochemical Exploration*, 59, 163-174.
 - ISO 10693, 1995. Soil quality – Determination of carbonate content – Volumetric method. International Organization for Standardization, Geneva.
 - ISO 11047, 1998. Soil quality — Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc in aqua regia extracts of soil — Flame and electro thermal atomic absorption spectrometric methods. International Organization for Standardization, Geneva.
 - ISO 11260, 1996. Technical corrigendum 1, Soil quality - Determination of effective cation exchange capacity and base saturation level using barium chloride solution. International Organization for Standardization, Geneva.
 - Lancianese V., Dinelli D., 2014. Different spatial methods in regional geochemical mapping at high density sampling: An application on stream sediment of Romagna Apennines, Northern Italy. *Journal of Geochemical Exploration*.
 - Langelier W.F., Ludwig H.F., 1942. Graphical methods for indicating the mineral character of natural water. *J.A. Water Works Assoc.*, 34: 335-347.
 - Lee P.-K., Touray J.-C., Baillif P., Ildefonse J.-P., 1997. Heavy metal contamination of settling particles in a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France. *The Science of the Total Environment* 201, 1-15.
 - Liaghati T., Preda M., Cox M., 2003. Heavy metal distribution and controlling factors within coastal plain sediments, Bells Creek catchment, southeast Queensland, Australia. *Environment International* 29, 935- 948.
 - Loska K., Wiechula D., Korus I., 2004. Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environment International* 30, 159-165.
 - Müller G., 1979. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal* 2, 18-108.

- Patruno A., Cavazza L., Castrignanò A., 1997. Metodi di analisi fisica del suolo. Parte III, 1. Franco Angeli (Eds), Milano, Italia.
- Piper A. M., 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses, Eos Trans. AGU, 25(6), 914–928, doi:[10.1029/TR025i006p00914](https://doi.org/10.1029/TR025i006p00914).
- Reimann C., Demetriades A., Eggen O. A., Filzmoser P. e EuroGeoSurveys Geochemisrty Expert Group, 2011. The EuroGeoSurveys GGeochemical Mapping of Agricultural and grazing land Soils project (GEMAS) -Evaluation of quality control results of total C and S, total organic carbon (TOC), cation exchange capacity (CEC), XRF, pH, and particle size distribution (PSD) analysis. ISSN 0800-3416.
- Repubblica Italiana, 1999. Decreto Ministeriale n 185 del 13/09/1999. Approvazione dei "Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo". Supplemento ordinario n. 248 della GU del 21/10/1999.
- Sammartino I., Amorosi A., Dinelli E. e Lucchini F., 2002. Subsurface sediments as a tool to estimate regional background: validation and application in the eastern Po Plain. In: Geochim. et Cosmochim. Acta Proceeding of 12th Goldshmidt Conference, August 18-23, 2002, A664 Davos, Switzerland.
- Sutherland R.A., 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. Environmental Geology 39, 6.
- Tombini E., 2015. Distribution of metals in several vineyards of north Italy: from soil to wine. Tesi di laurea magistrale in Analisi e Gestione Ambientale, Università di Bologna.

Sitografia

- Tutti i tematismi usati nell'elaborazione GIS provengono dall'archivio Cartografico della Regione Emilia-Romagna.
www.ambiente.regione.emilia-romagna/geologia/cartografia
- www.openstreetmap.org
- Arpae, 2015, 2016.
http://www.arpae.it/dettaglio_generale.asp?id=3524&idlivello=1962,
http://www.arpae.it/dettaglio_generale.asp?id=2867&idlivello=32

- HerAmbiente, 2015, 2016.
<https://ippc-aia.arpa.emr.it/DettagliImpiantoPub.aspx?id=62>
- Terra srl, 2015. <https://serviziambiente.regione.emilia-romagna.it/viavas/>
- <http://www.sinanet.isprambiente.it>