

ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITA' DI BOLOGNA

FACOLTA' DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E NATURALI

Corso di laurea magistrale in SCIENZE PER L'AMBIENTE

FATTORI DI CONTROLLO DELLA MOBILITÀ E  
BIODISPONIBILITÀ DI ELEMENTI POTENZIALMENTE  
TOSSICI (PTE's) NEI SUOLI DELLA PINETA DI SAN  
VITALE (RA)

Tesi di laurea in Dispersione degli inquinanti

Relatore

Prof. Enrico Dinelli

Presentata da

Marco Diodato

Correlatori

Dott. Alessandro Buscaroli

Dott. Denis Zannoni

III sessione

Anno Accademico 2009/2010

# INDICE

<b>Introduzione</b>	<b>4</b>
<b>1. INQUADRAMENTO TERRITORIALE E FATTORI DETERMINANTI LA PEDOGENESI</b>	<b>6</b>
<b>1.1.Scelta dell'area di studio, il progetto PRIN</b>	<b>6</b>
<b>1.2.Geologia e geomorfologia</b>	<b>9</b>
<b>1.3.Stratigrafia superficiale</b>	<b>10</b>
<b>1.4.Inquadramento pedologico</b>	<b>11</b>
<b>1.5.I suoli indagati</b>	<b>14</b>
<b>1.6.Gli elementi potenzialmente tossici (PTE's)</b>	<b>24</b>
1.6.1. Il rame – Cu	24
1.6.2. Lo zinco – Zn	25
1.6.3. Il nichel – Ni	26
1.6.4. Il piombo – Pb	27
<b>2. MATERIALI E METODI</b>	<b>28</b>
<b>2.1.La prova di estrazione di acque interstiziali da colonne lisimetriche</b>	<b>28</b>
2.1.1. Lo scopo	28
2.1.2. Il campionamento	28
2.1.3. I rhizon	29
2.1.4. La prova di estrazione di acque interstiziali	33
<b>2.2.Le analisi chimico-fisiche sui campioni</b>	<b>37</b>

2.2.1. Determinazione dei cloruri	37
2.2.2. Determinazione dei solfati	37
2.2.3. Determinazione dell'alcalinità	37
2.2.4. La spettrometria ad assorbimento atomico	38
2.2.5. La spettrometria per fluorescenza a raggi X	40
2.2.5.1. La preparazione del campione	41
2.2.5.2. La perdita per calcinazione (LOI)	41
2.2.6. Bilancio ionico	42
<b>3. PRESENTAZIONE E DISCUSSIONE DEI RISULTATI</b>	<b>44</b>
3.1. Analisi della densità e porosità	44
3.2. Analisi quantitativa dei campioni	45
3.3. Andamento della conduttività elettrica (CE)	48
3.4. Andamento del pH	51
3.5. Andamento delle forme cationiche e anioniche	53
3.5.1. Sodium Absorption Ratio (SAR)	56
3.5.2. Confronto dei macroelementi con i dati PRIN	57
3.5.2.1. Na, Mg e HCO <sub>3</sub>	58
3.5.2.2. Ca e SO <sub>4</sub>	60
3.5.2.3. Rapporto Ca/HCO <sub>3</sub> , dissoluzione dei carbonati	62
3.5.2.4. Rapporto Ca/SO <sub>4</sub> , dissoluzione dei gessi	63
3.5.3. I macroelementi nel rhizon 4 del PIN 6	65
3.6. Andamento dei microelementi	66
3.6.1. Concentrazioni	66
3.6.2. Oscillazione della concentrazione di Zn nel ciclo giorno-notte	68

<b>3.6.3. Quantità cumulate</b>	<b>69</b>
<b>3.6.4. I microelementi nei lisciviati</b>	<b>72</b>
<b>Conclusioni</b>	<b>73</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>75</b>
<b>ALLEGATO 1: Concentrazioni</b>	<b>79</b>
<b>ALLEGATO 2: Quantità cumulate</b>	<b>85</b>



## INTRODUZIONE

L'inquinamento del suolo, in tutte le sue forme, è un tipo di degradazione che, pur non comportando manifestazioni eclatanti, è in grado di comprometterne la funzionalità e fruibilità per lunghissimi periodi e rappresentare una minaccia alla salute di tutti gli organismi compreso l'uomo. Più nel particolare l'inquinamento del suolo è un fenomeno in grado di causare danni a grande scala sia spaziale che temporale, attraverso l'inquinamento delle falde, dei corsi d'acqua e delle colture, fino a entrare nelle catene alimentari e manifestare effetti dannosi sugli esseri viventi. L'attenzione che viene rivolta a tale tipo di contaminazione è dovuta alla persistenza e mobilità nell'ambiente di tali sostanze ed alla tossicità che manifestano anche a concentrazioni molto basse.

La dispersione sul suolo di specie contaminanti ne comporta un iniziale accumulo sugli strati superficiali che in seguito, a seconda delle caratteristiche del singolo inquinante, può comportare una mobilitazione verso gli orizzonti sottostanti e la falda, oppure una immobilizzazione dovuta ad adsorbimento da parte delle varie frazioni componenti il suolo. In quest'ultimo caso il suolo si comporta come un deposito a lungo termine di tali elementi. La modifica di determinati parametri del suolo come ad esempio pH, Eh o contenuto di sostanza organica può portare ad una mobilitazione e dispersione degli elementi contenuti anche a lunghe distanze e dopo lunghi periodi di tempo.

Data la complessità del sistema suolo, delle modalità di apporto e di rimozione degli inquinanti, le dinamiche di tali sostanze al suo interno e in particolare degli elementi potenzialmente tossici (PTE's), non sono ancora state chiarite con efficacia, e presentano tuttora molteplici aspetti da chiarire.

Risulta chiaro quindi come una sufficiente conoscenza delle dinamiche di migrazione degli inquinanti nei suoli sia indispensabile nell'ambito delle scienze ambientali per effettuare previsioni a breve e lungo termine sulla mobilità e biodisponibilità degli inquinanti nei suoli e per individuare corrette strategie di trattamento delle zone interessate da contaminazione.

Fin qui si è considerata la presenza nei suoli di determinati elementi come unicamente di origine antropica, mentre in realtà i processi di pedogenesi e le caratteristiche del materiale originario possono, seppur raramente, originare un arricchimento naturale nei suoli di tali elementi. Uno studio sulla mobilità degli elementi potenzialmente tossici nei suoli deve

quindi chiarire preliminarmente se l'origine della contaminazione sia da attribuire al fondo naturale o ad impatti antropici.

In questo lavoro sono stati indagati i fattori di controllo della mobilità di elementi potenzialmente tossici tramite prove di percolazione all'interno di matrici indisturbate di suolo. Nel particolare l'elaborato si sviluppa nelle seguenti fasi:

- inquadramento e caratterizzazione pedologica dell'area di studio, caratterizzazione dei campioni di suolo indisturbato utilizzati per le prove di lisciviazione e descrizione dei fattori di mobilità degli elementi potenzialmente tossici presi in considerazione.
- descrizione dei materiali e delle metodiche adottate nel campionamento, nelle prove di estrazione di acqua interstiziale da colonne lisimetriche e nelle analisi dei campioni estratti.
- presentazione dei dati ottenuti e discussione degli stessi.

# **1. INQUADRAMENTO TERRITORIALE E FATTORI DETERMINANTI LA PEDOGENESI**

## **1.1. Scelta dell'area di studio, il progetto PRIN**

La scelta della pineta di San Vitale come area dalla quale ottenere i campioni utilizzati nelle prove di lisciviazione è stata dettata da due motivazioni principali, una legata alle sue particolari condizioni di stress ambientale, e l'altra legata alla possibilità di attingere ad una gran quantità di dati pregressi sull'area.

Il motivo legato allo stress riguarda la peculiare situazione ambientale della pineta.

L'ambiente pinetale, infatti, consiste in un'area che, inizialmente determinata da un intervento antropico, la piantumazione del pino, si è poi evoluta secondo dinamiche naturali ma sempre a stretto contatto con l'ambiente antropizzato. Questa vicinanza si esprime ed è stata espressa sotto forma di due tipi principali di stress: da un lato le attività legate all'emungimento d'acqua ed all'estrazione di gas metano dal sottosuolo e dal fondale marino hanno portato ad un aggravamento della salinizzazione e della subsidenza, fenomeni che ne stanno condizionando il mantenimento futuro; dall'altro le vicine attività industriali presenti fin dagli anni '50 e la S.S. 16 Adriatica hanno contribuito, a volte in maniera consistente, ad una contaminazione dei suoli e delle vicine piassesse (Veggiani A., 1974).

Lo stress legato alla contaminazione, più che quello legato alla subsidenza, rende quindi la pineta idonea per uno studio dedicato ai fattori di controllo della mobilità di elementi potenzialmente tossici.

Per quanto riguarda invece la possibilità di attingere a dati pregressi, la pineta è stata interessata nel biennio 2006-2007 da un Progetto di ricerca di Rilevante Interesse Nazionale (PRIN) intitolato "Bilancio geochimico per la valutazione della qualità agro-ambientale in un sistema territoriale complesso: il caso studio della zona di Ravenna". Tale progetto, cofinanziato dal Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca ha visto la partecipazione di varie Unità Operative facenti capo a diverse sedi universitarie italiane.. Tale lavoro ha avuto lo scopo di indagare dal punto di vista geochimico la qualità dell'ambiente della città di Ravenna e dell'area circostante. Lo studio è stato svolto prendendo in considerazione tre zone: i giardini pubblici di Ravenna; l'azienda agraria "L. Perdisa" e soprattutto la pineta di San Vitale. Le analisi e caratterizzazioni svolte hanno

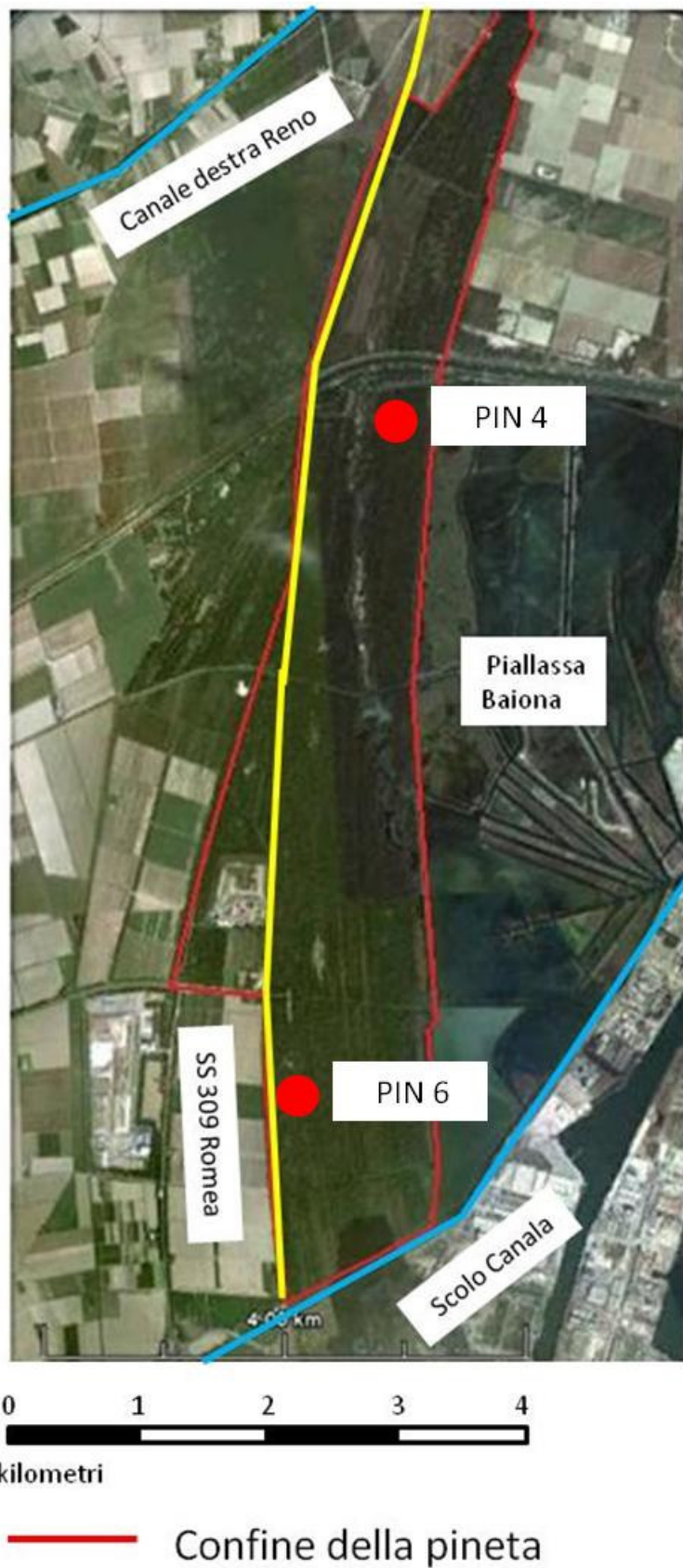
interessato le acque superficiali e di falda, il particolato atmosferico nelle piogge e, in riferimento al presente lavoro, i suoli. La caratterizzazione geochimica e pedologica della pineta di San Vitale ha comportato l'esecuzione di numerosi tipi di analisi, tuttavia quelle realmente utilizzate in questo lavoro sono state le relative ai macro-elementi e micro-elementi in fluorescenza ai raggi X (XRF), spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) ed estratti in acqua ed *acqua regia*.

Le analisi relative al progetto PRIN hanno rappresentato una utile fonte di dati necessaria per la caratterizzazione chimico-fisica dei campioni utilizzati per le prove di lisciviazione. I campioni utilizzati per il presente studio sono stati estratti in corrispondenza di due zone già oggetto di studio del Progetto PRIN denominate "PIN 4" e "PIN6". La scelta dei siti PIN 4 e PIN 6 è stata influenzata, oltre dall'opportunità di attingere a dati pregressi, anche da ulteriori caratteristiche:

- la loro distanza dalle piallasse: il PIN 6 si trova più all'interno, mentre il PIN 4, più vicino alle piallasse, può aver subito dal punto di vista geochimico delle diverse interazioni.
- la posizione nella pineta: anche in senso longitudinale i due profili si situano l'uno nella parte Nord della pineta (PIN 4) e l'altro a Sud (PIN 6).
- uniformità dei suoli: entrambi i profili sono dei suoli "Cerba", i più diffusi all'interno della pineta e, dal punto di vista altimetrico, posti in posizione intermedia tra le zone più rilevate (suoli San Vitale) e le bassure (suoli Pirottolo).

La pineta di San Vitale si estende lungo la fascia costiera a nord di Ravenna per una lunghezza di circa 11 km, e presenta una superficie di circa 1312 ha. E' delimitata a ovest in parte dalla S.S. 309 Romea ed in parte dai vari canali di bonifica afferenti alle idrovore di Via Cerba e del II Bacino, a nord dal Canale Destra Reno, dalla Piallassa Baiona a est e dallo scolo Canala presso lo stabilimento Enichem a sud (figura 1.1).

La Pineta di San Vitale è inserita nel perimetro del Parco del Delta del Po definito dalla L.R. 27/1988. Il Piano Territoriale di Stazione adottato con del. C.C. 279/23841 del 14/05/1991 classifica il sito come Zona "Pre-Parco", ad eccezione di alcune aree limitrofe alla SS 309 (Zona C). L'area è inoltre sottoposta a vincolo idrogeologico sulla base del R.D. 3267/23. Inoltre è un'area SIC e ZPS (IT4070003 – "Pineta di San Vitale e Bassa del Pirottolo") ai sensi della DIR 79/409 (direttiva Uccelli) CEE e della DIR 92/43/CEE (direttiva Habitat).



**Figura 1.1** Ortofoto della pineta di San Vitale, delimitata dalla SS 309 Romea a Ovest, dallo Scolo Canala a Sud, dalla Piallassa Baiona a Est e dal Canale Destra Reno a Nord.

## 1.2. Geologia e geomorfologia

La pianura costiera romagnola, nella quale si inserisce la zona oggetto di studio rappresenta la parte sud-est della pianura del fiume Po. La dinamica di sedimentazione nella fascia costiera è stata controllata prevalentemente da fluttuazioni climatiche ed eustatiche.

La litologia che ha dato origine al substrato pedogenetico sul quale si sono formati i suoli è costituita da apporti sedimentari di tipo alluvionale e deltizio – litoraneo la cui epoca di formazione è successiva alla trasgressione olocenica. Questa ebbe luogo al termine dell'ultima glaciazione (circa 17000 anni fa) e portò, circa 6000 anni fa, alla massima ingressione del mare Adriatico sino a circa 20 km ad ovest della linea di costa attuale (Bondesan, 1985; Veggiani, 1974; Correggiati *et al.*, 1996).

Dai diversi rilevamenti stratigrafici effettuati nel ravennate (figura 1.2), la trasgressione olocenica è documentata da un sottile strato di depositi lagunari di retrocosta (back-barrier deposit) ad una profondità di circa 25 – 30 m (8000 – 9000 anni fa), ricoprente i sedimenti alluvionali pedogenizzati di tipo continentale (Pleistocene overbank fines). Sopra di essa si osservano strati sedimentari di cordone costiero e di ambiente marino costiero prodeltaico. Questi due complessi si seguono nel sottosuolo in senso trasversale alla costa attuale per una trentina di km e testimoniano una certa regolarità nell'aumento del livello del mare (Amorosi *et al.*, 1999a; Amorosi *et al.*, 1999b).

La presenza dell'ambiente marino basso costiero è documentata anche dalla presenza di diverse associazioni di ostracodi e foraminiferi fossili correlate da indagini palinologiche effettuate in diversi siti di perforazione (Veggiani, 1974; Amorosi *et al.* 2004). Il successivo graduale avanzamento della linea di costa è poi espresso dallo strato di sabbia di cordone dunale (figura 1.2).

Negli ultimi 2000 anni, a causa delle oscillazioni verticali sia negative che positive del mare e di fenomeni di subsidenza, si sono verificati fenomeni di avanzamento e di arretramento della linea di costa a cui corrispondono fenomeni di avanzamento e di emersione. In questo scenario si sono creati cordoni sabbiosi per opera del moto ondoso e del trasporto litoraneo e di sommersione, in cui l'ambiente si è trasformato in palustre ad acqua dolce prima e successivamente lagunare ad acqua salmastra con deposizione di argilla.

Complessivamente la tendenza progradazionale ha portato alla formazione di una serie di cordoni litoranei sabbiosi che rappresentano la traccia sedimentaria e paleomorfologica

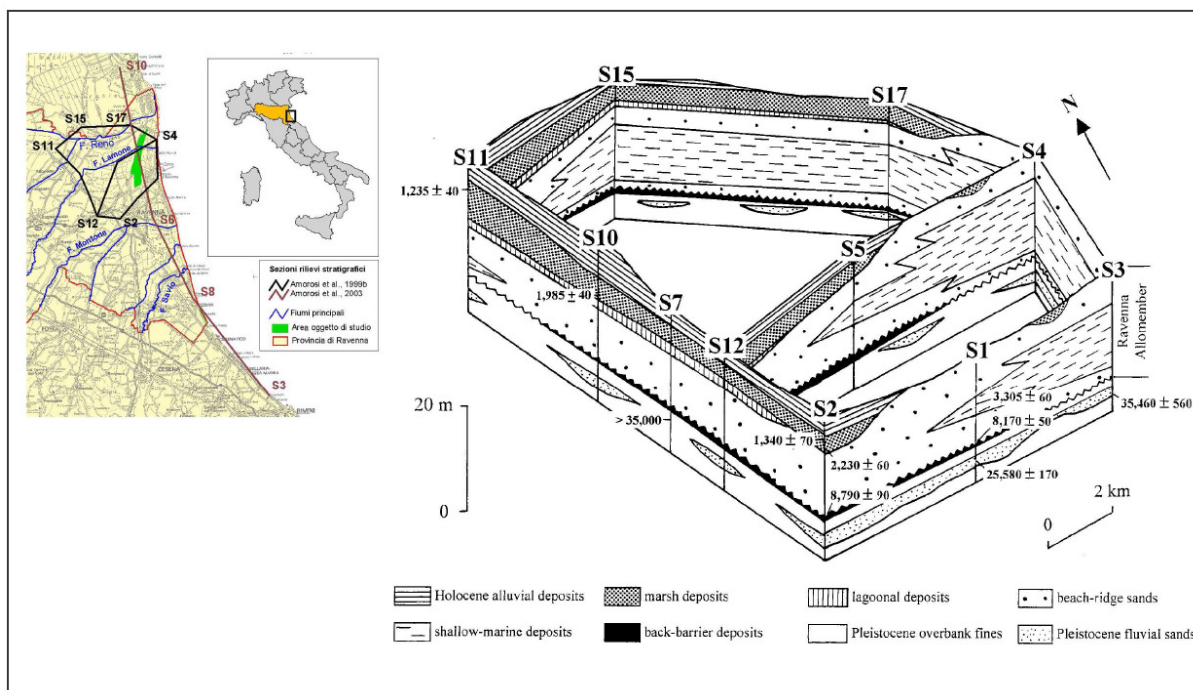
delle numerose linee di costa formatesi in tale periodo di avanzamento e sono intercalati da ambienti vallivi e lagunari con deposizione di argille e limi torbosi (Bondesan *et al.*, 1985). L'assetto morfologico del territorio in esame rispecchia, quindi, tali vicende geologiche. La pineta di San Vitale si insedia quindi su paleodune con andamento subparallelo alla costa, formatesi in seguito alla progradazione della linea di riva dovuta agli apporti sedimentari dei corsi d'acqua Po di Primaro (Reno), Lamone, Montone e Ronco. Nella morfologia delle pinete è ancora oggi osservabile l'alternanza tra dossi, cosiddetti "staggi", e depressioni interdunali, denominate "basse o bassure" dove l'acqua ristagna più o meno perennemente. La morfologia influenza notevolmente la distribuzione della vegetazione e lo sviluppo dei suoli.

L'altimetria media della Pineta di S. Vitale è di circa 0,78 m s.l.m.m.

### **1.3. Stratigrafia superficiale**

Sulla base dei dati di Aquater (1988) e ITER (1989) e considerando le vicende geologiche sopra descritte emerge che, al di sotto di uno strato di alterazione di spessore 0,5-1 m, la stratigrafia dell'area è caratterizzata da un'alternanza di livelli sabbioso-limosi con prevalenza dei termini sabbiosi fino a 10-15 m di profondità. Da questa profondità in poi si evidenzia un incremento dei termini argilloso limosi a discapito di quelli sabbiosi. Nel dettaglio la successione instauratasi è la seguente:

- Dal piano campagna fino a circa 10 m di profondità troviamo uno strato di sabbie fini con rari e sottili livelli limosi. Questi depositi appartengono alla fase regressiva.
- Dagli 11 ai 21 m dal piano di campagna c'è una alternanza di limi argillosi e limi sabbiosi.
- Dai 21 m di profondità dal piano campagna i limi sfumano gradualmente in sabbie fini con intercalazioni di limo sabbioso. Questi depositi testimoniano l'avvenuta trasgressione olocenica e dai 22 ai 26 m formano la parte più permeabile dell'acquifero confinato.
- In conclusione, dai 27 ai 30 m seguono i terreni continentali precedenti alla trasgressione Olocenica e costituiti prevalentemente da argille limose e limi argillosi con subordinate sabbie in assetto lenticolare che costituiscono il basamento impermeabile dell'acquifero freatico.



**Figura 1.2** Diagramma a recinto mostrante l'architettura stratigrafica dei depositi superiori del Pleistocene e dell'Olocene del sud-est della pianura del Po. Sono indicate le datazioni al 14C (Zannoni, 2007, modificato).

#### 1.4. Inquadramento pedologico

In base alla Carta delle Soil Region of Europe, elaborata dell'European Soil Bureau (Scala 1:5000000), l'area di studio ricade nell'unità cartografica "18.8 – Pianura del Po e delle colline moreniche di Piemonte e Lombardia". In tale unità sono contemplati suoli sabbiosi debolmente sviluppati tipici degli ambienti litoranei come quelli indagati (ESB, 1999).

Nell'ambito della Carta dei Suoli della Regione Emilia-Romagna in scala 1:250000 (RER, 1994) la pineta di San Vitale ricade nell'unità cartografica "1Dd" nella quale vengono indicati suoli pianeggianti con pendenza che varia tipicamente da 0,05 a 0,1%, molto profondi, a tessitura grossolana, calcarei, moderatamente alcalini, salini e localmente a scarsa o buona disponibilità di ossigeno. L'inquadramento pedologico di maggior dettaglio disponibile è fornito con la Carta dei Suoli di Pianura in scala 1:50000 consultabile in internet (<http://www.suolo.it/gis/mappa.aspx?prov=RA>).

Sotto il profilo pedologico la Pineta di San Vitale ricade all'interno della delineazione numero 118 in cui è descritto il complesso di suoli CER3/SAV1/PIR1. Tale delineazione è



caratterizzata da suoli sabbiosi e calcarei formati su depositi di cordone litorale consolidati. In dettaglio vengono descritti i seguenti pedotipi, la cui distribuzione, all'interno della pineta, è riportata in figura 1.3.

- **Pirottolo:** questi suoli si rinvengono nelle zone di bassura; presentano generalmente una zona insatura ridotta con presenza in alcuni periodi dell'anno di falda affiorante o semi-affiorante. Il pH è generalmente sub alcalino in superficie per divenire più alcalino con l'aumentare della profondità. Il contenuto di materia organica risulta notevole in superficie e tende gradualmente a diminuire passando agli orizzonti profondi. Possono presentare screziature grigiastre - rossastre già nei primi orizzonti per via dei meccanismi di ossidazione-riduzione del Fe indotti dall'oscillazione della falda. Negli orizzonti a contatto con la falda presentano generalmente idromorfia. A livello di classificazione sono definiti come *Calcaric Gleyic Arenosols* in base al WRB (FAO-ISRIS-ISSS, 1998) e come *Typic Psammaquents, mixed, mesic* secondo la Soil Taxonomy (SSS, 2006).

- **Cerba:** sono generalmente presenti nelle zone morfologicamente intermedie tra bassure e sommità dunali. Sono prevalentemente a tessitura sabbiosa e risentono in diversa misura dell'influsso di falda specialmente nei mesi con maggiori precipitazioni. Il pH si presenta neutro in superficie e tende a divenire alcalino con la profondità. La sostanza organica è presente limitatamente agli orizzonti superficiali. Generalmente presentano screziature tra 50 e 80 cm di profondità. Sono classificati come *Calcaric Arenosols (Gleyic)* in base al WRB e come *Aquic Ustipsamments, mixed, mesic* secondo la Soil Taxonomy.

- **San Vitale:** si osservano nelle parti più rilevate, corrispondenti alla sommità dei cordoni dunali. Sono prevalentemente a tessitura sabbiosa e perciò ben drenati. Il pH si presenta sub-acido in superficie e passa da neutro a sub alcalino con la profondità. La sostanza organica è presente in aliquote abbastanza basse anche in superficie. Generalmente non vi è presenza di falda al di sopra dei 150 cm di profondità. Sono classificati come *Calcaric Arenosols* o *Aridi Calcaric Arenosols* in base al WRB e come *Typic Ustipsamments, mixed, calcareus, mesic* secondo la Soil Taxonomy.

# CARTA DEI SUOLI

## Pineta di San Vitale

(RAVENNA)



UNIVERSITA' DI BOLOGNA - "PROGETTO PINETE"

Dr. Alessandro Duscarioli - Dr. Denis Zannoni

Scala 1:20000



### Legenda

#### Suoli

- Pirottolo
- Cerba
- S. Vitale

#### Altre coperture

- Falda affiorante
- Aree urbanizzate

Descrizione dell'ambiente			Suoli			
Morfologia	Profondità di falda (cm)	Vegetazione rilevata prevalente	Sigla suolo (R. E.-R., 1994)	Nome suolo (R.E.-R., 1994)	Profilo tipo sequenza orizzonti (R. E.-R., 1994)	Classificazione Soil Taxonomy (SSS, 2006)
Bassure intercostali	0-50	<i>Plantago ovifolia</i> , <i>Poa annua</i> , <i>Chenopodium album</i> , <i>Sonchum oleraceum</i>	PIR1	Pirottolo	O1(O <sub>1</sub> )+A1(A <sub>1</sub> )/Ug/UgC	Mollisols/Typic Psammaquents
Piane intercostali, anche in lieve pendenza, spaziate	50-150	<i>Quercus robur</i> , <i>Quercus pubescens</i> , <i>Plantago ovifolia</i> , <i>Poa annua</i> , <i>Rhus typhina</i> (Baccharis), <i>Pinus pinaster</i> , <i>Pinus sylvestris</i> , <i>Pharbitis nil</i> , <i>Rumex crispus</i> , <i>Rumex acetosella</i>	CER C	Cerba	O1(O <sub>1</sub> )+A(A <sub>1</sub> )/C/C <sub>1</sub> U <sub>1</sub> C <sub>2</sub> g	Oxyaquic Ustipsammisols Aquic Ustipsammisols
Sistemi fradici	> 150	<i>Quercus robur</i> , <i>Pinus pinaster</i> , <i>Pinus sylvestris</i> , <i>Alnus glutinosa</i> , <i>Rumex acetosella</i> , <i>Rumex acetabulum</i>	SAV 1	San Vitale	O1(O <sub>1</sub> )+A(A <sub>1</sub> )/C1/C <sub>2</sub>	Typic Ustipsammisols

Altre coperture			
Morfologia	Profondità di falda (cm)	Vegetazione rilevata prevalente	Tipi di copertura
Bassure intercostali permanentemente inondate, campi irrigati	Affiorante	<i>Potamogeton pectinatus</i> , <i>Ceratophyllum demersum</i> , <i>Ruppia spirale</i>	Falda affiorante
-	-	Antropici	Aree urbanizzate

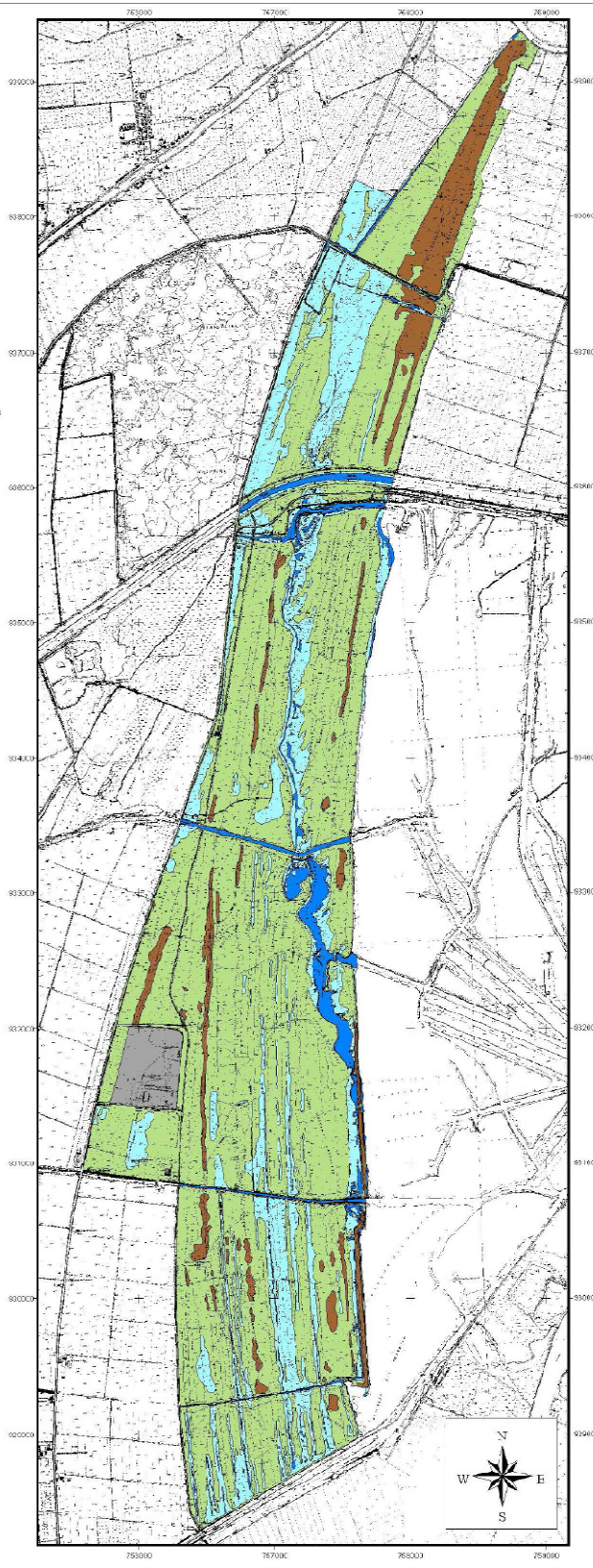


Figura 1.3 Carta dei suoli della pineta di San Vitale (Zannoni, 2007)



## 1.5. I suoli indagati

Come detto, sotto il profilo pedologico la Pineta di San Vitale ricade all'interno della delimitazione 118 in cui è presente il complesso di suoli CER3/SAV1/PIR1.

I suoli PIN4 e PIN6 (Figure 1.4 e 1.5) sono rappresentativi del pedotipo CERBA che risulta il più diffuso all'interno della pineta.



**Figura 1.4** Suolo PIN4, paesaggio e profilo.



**Figura 1.5** Suolo PIN6, paesaggio e profilo.

Nelle tabelle 1.1 e 1.2 sono riportate le descrizioni morfologiche dei profili PIN4 e PIN6, effettuate seguendo quanto proposto da Schoeneberger et al. (2002).

PROFILO  PIN4	ST (SSS, 2010)	Mixed, mesic Aquic Ustipsamments
	WRB (IUSS, 2007)	Endogleyic ARENOSOLS (Calcaric)

<i>Data rilievo</i>	18/05/2010		<p><b>Oi:</b> 2-0 cm; lettiera poco decomposta costituita da muschi, foglie e rametti; limite abrupto ondulato.</p> <p><b>A1:</b> 0-5 cm; poco umido; bruno grigiastro molto scuro (2,5Y 3/2-umido) e bruno grigiastro scuro (2,5Y 4/2 - secco); tessitura sabbiosa; struttura grumosa, fine, molto debole, tendente all'incoerente; friabile (umido), soffice (secco); non adesivo; non plastico; radici erbacee, comuni, fini e legnose, poche, medie, sub-orizzontali; pori interstiziali; effervescenza all'HCl debole; limite chiaro lineare.</p> <p><b>A2:</b> 5-20 cm; poco umido; bruno grigiastro scuro (2,5Y 4/2 - umido) e bruno oliva chiaro (2,5Y 5/4 - secco); tessitura sabbiosa; struttura incoerente; friabile (umido), soffice (secco); non adesivo; non plastico; radici erbacee, poche, fini e radici legnose, comuni, piccole e medie; pori interstiziali; effervescenza all'HCl forte; limite graduale lineare.</p> <p><b>A/C:</b> 20-60 cm; molto umido; bruno grigiastro (2,5Y 5/2 - umido) e bruno giallastro chiaro (2,5Y 6/3 - secco); tessitura sabbiosa; struttura incoerente; friabile (umido), soffice (secco); non adesivo; non plastico; radici erbacee, poche, medie e radici legnose, comuni, grosse e comuni, molto grosse; pori interstiziali; effervescenza all'HCl violenta; limite chiaro lineare.</p> <p><b>Cg1:</b> 60-80 cm; bagnato; grigio chiaro (2,5Y 7/1 - umido) e grigio chiaro (2,5Y 7/2 - secco); tessitura sabbiosa; struttura incoerente; friabile (umido), soffice (secco); non adesivo; non plastico; radici legnose, poche, medie; pori interstiziali; effervescenza all'HCl violenta; limite graduale lineare.</p> <p><b>Cg2:</b> 80-100 cm; bagnato; grigio (2,5Y 6/1 - umido) e grigio brunastro chiaro (2,5Y 6/2 - umido); tessitura sabbiosa; struttura</p>
<b>Regione</b>	Emilia-Romagna		
<b>Provincia</b>	Ravenna		
<i>Comune</i>	Ravenna		
<i>Località</i>	Pineta San Vitale		
<i>Coordinate WGS84 UTM fuso 33</i>	280655	<i>m EST</i>	
	4933957	<i>m NORD</i>	
<i>Quota</i>	0,20	<i>m.s.l.m.</i>	
<i>Inclinazione versante</i>	-	%	
	-		
<i>Esposizione del versante</i>	-	<i>Gradi</i>	
	-		
<i>Fisiografia e morfologia</i>	Duna poco evidente		
<i>Erosione / deposizione</i>	-		
<i>Rocciosità</i>	-		
<i>Pietrosità</i>	-		
<i>Aspetti superficiali</i>	-		
<i>Uso del suolo/ vegetazione</i>	Pino, biancospino, quercia, asparago, pungitopo, rosa canina		
<i>Regime di umidità</i>	Ustico		
<i>Regime di temperatura</i>	Mesico		

<i>Substrato pedogenetico o litologia</i>	Sabbie di dune costiere	incoerente; friabile (umido), soffice (secco); non adesivo; non plastico; radici poche, medie; pori interstiziali; effervescenza all'HCl violenta; limite sconosciuto.  <i>Falda presente a -52 cm dal piano di campagna. In altra occasione (27/10/2008) era stata rilevata a -119 cm di profondità.</i>
---	-------------------------	---

**Tabella 1.1** Descrizione morfologica del profilo **PIN4**.

PROFILO	ST (SSS, 2010)	Mixed, mesic Aquic Ustipsamments
<b>PIN6</b>	WRB (IUSS, 2007)	Endogleyic ARENOSOLS (Calcaric)

<i>Data rilievo</i>	18/05/2010		<p><b>Oi:</b> 2-0 cm; lettiera poco decomposta costituita da foglie e rametti; limite abrupto lineare.</p> <p><b>A1:</b> 0-3/4 cm; poco umido; bruno grigiastro molto scuro (2,5Y 3/2 - umido) e bruno grigiastro molto scuro (2,5Y 3/2 - secco); tessitura sabbiosa; struttura grumosa, fine, molto debole, tendente all'incoerente; friabile (umido), soffice (secco); non adesivo; non plastico; radici erbacee, comuni, fini e molto fini; pori interstiziali; effervescenza all'HCl nulla; limite chiaro ondulato.</p> <p><b>A2:</b> 3/4-20 cm; poco umido; bruno grigiastro scuro (2,5Y 4/2 - umido) e bruno oliva chiaro (2,5Y 5/3 - secco); tessitura sabbiosa; struttura incoerente; friabile (umido), soffice (secco); non adesivo; non plastico; radici erbacee, comuni, fini e molto fini e radici legnose, poche, medie e grosse, con andamento sub-orizzontale; pori interstiziali; effervescenza all'HCl molto debole; limite chiaro lineare.</p> <p><b>C:</b> 20-80 cm; umido; bruno oliva chiaro (2,5Y 5/3 - umido) e grigio brunastro chiaro (2,5Y 6/2 - secco); tessitura sabbiosa; struttura incoerente; friabile (umido), soffice (secco); non adesivo; non plastico; radici erbacee, molto poche, molto fini; pori interstiziali; effervescenza all'HCl forte; limite chiaro lineare.</p> <p><b>Cg:</b> 80-100 cm; molto umido; grigio (2,5Y 6/1 - umido) e grigio</p>
<b>Regione</b>	Emilia-Romagna		
<b>Provincia</b>	Ravenna		
<i>Comune</i>	Ravenna		
<i>Località</i>	Pineta San Vitale		
<i>Coordinate WGS84 UTM fuso 33</i>	279119	<i>m EST</i>	
	4928551	<i>m NORD</i>	
<i>Quota</i>	1,00	<i>m.s.l.m.</i>	
<i>Inclinazione versante</i>	-	%	
	-		
<i>Esposizione del versante</i>	-	<i>Gradi</i>	
	-		
<i>Fisiografia e morfologia</i>	Duna spianata		
<i>Erosione / deposizione</i>	-		
<i>Rocciosità</i>	-		
<i>Pietrosità</i>	-		
<i>Aspetti superficiali</i>	Numerosi alberi caduti		

<i>Uso del suolo/ vegetazione</i>	Pioppo, biancospino, edera	chiaro (2,5Y 7/1 – umido); tessitura sabbiosa; struttura incoerente; friabile (umido), soffice (secco); non adesivo; non plastico; radici poche, medie; pori interstiziali; effervescenza all’HCl violenta; limite sconosciuto.
<i>Regime di umidità</i>	Ustico	
<i>Regime di temperatura</i>	Mesico	
<i>Substrato pedogenetico o litologia</i>	Sabbie di dune costiere	<i>Falda presente a – 73 cm dal piano di campagna. In occasione di precedente rilievo (27/10/2008) falda presente a – 136 cm dal piano di campagna.</i>

**Tabella1.2** Descrizione morfologica del profilo **PIN6**.

In entrambi i profili si distingue un orizzonte organico di circa 2 cm di spessore, costituito da lettiera poco decomposta (Oi) ed a seguire due orizzonti organo-minerali (A1 ed A2), di spessore rispettivamente di 4/5 e 15 cm, contraddistinti da una intima presenza di materia organica ed inorganica e caratterizzati da colore bruno che tende progressivamente a schiarire con la profondità.

Al di sotto comincia ad essere evidente la presenza del substrato pedogenetico (C), con colori più chiari, tendenti al grigio. Questa caratteristica deriva in parte dall’ulteriore decremento del contenuto in sostanza organica e dalla presenza, a profondità variabile a seconda dei diversi periodi dell’anno, della falda freatica. Questa infatti è stata rinvenuta in momenti diversi di rilievo a profondità comprese tra – 52 e – 119 cm dal piano di campagna nel PIN4, ed a profondità di -73 e -136 cm dal piano di campagna nel PIN6. La presenza di acqua determina una riduzione del Fe ed una sua presenza come Fe<sup>2+</sup> tali da conferire colorazioni grigiastre.

In base alla morfologia del profilo ed alle caratteristiche chimico fisiche riportate nelle tabelle 1.3, 1.4, è stato possibile procedere ad un inquadramento tassonomico dei due suoli, secondo la Soil Taxonomy (SSS, 2010) ed il World Reference Base (2007).

Secondo la Soil Taxonomy, l’assenza di orizzonti diagnostici fa ricadere i profili all’interno dell’ordine degli *Entisols*. La classe tessiturale, sabbiosa fine franca o più grossolana, presente nella sezione di controllo (tra -25 cm e -100 cm dalla base dell’orizzonte organico) determina l’inquadramento nel sottordine degli *Psamments*. Il

regime di umidità ustico determina il grande gruppo degli *Ustipsamments*. Le condizioni acquiche presenti nel profilo, e le concentrazioni redox evidenziate dall'allontanamento di Fe e Mn, determinano la collocazione all'interno del sottogruppo *Aquic Ustipsamments*. Infine, la classe mineralogica mista, e la temperatura media annua compresa tra 8 e 15 °C, permettono di completare la collocazione tassonomica fino a livello di famiglia: *Mixed mesic Aquic Ustipsamments*.

Secondo il sistema tassonomico WRB i due suoli ricadono nel gruppo di riferimento dei suoli (Reference Soil Group) *Arenosols*, caratterizzati da una spiccata preponderanza di sabbia nella frazione di terra fine. Il prefisso *Endogleyic* mette in evidenza, come accennato, la presenza di saturazione idrica, in questo caso determinata da falda freatica fluttuante. Questa determina condizioni riducenti ed un pattern di colori a gley, ad una profondità compresa tra -50 cm e -100 cm dalla superficie del suolo. Il postfisso *Calcaric*, denota la presenza di carbonati, messa in luce dalla reazione effervescente all'HCl evidenziata in campo e confermata in laboratorio. In conclusione entrambi i suoli risultano: *Endogleyic ARENOSOLS (Calcaric)*.

**Tabella 1.3** Profilo PIN4. Caratteristiche chimico fisiche

Prof.	Oriz.	Profondità	Sabbia 2000 - 50 µm	Limo 50 - 2 µm	Argilla < 2 µm	Tessitura	Reazione	Calcare totale	TOC	N totale	C/N
		cm	g kg <sup>-1</sup>			USDA	pH	g kg <sup>-1</sup>			
PIN4	A1	0 - 5	854	120	26	SF	7,4	20,1	31,9	2,95	11
	A2	5 - 20	818	159	23	SF	7,8	17,8	16,9	1,21	14
	A/C	20 - 60	847	123	30	SF	7,9	24,6	11,0	0,97	11
	Cg1	60 - 80	953	37	10	S	8,1	61,0	1,3	0,22	6
	Cg2	80 - 100	963	27	10	S	8,3	82,3	n.d.	0,15	n.c.

**Tabella 1.4** Profilo PIN6. Caratteristiche chimico fisiche

Prof.	Ori z.	Profondità cm	Sabbia 2000 - 50 µm	Limo 50 - 2 µm	Argilla < 2 µm	Tessitura	Reazione	Calcare totale	TOC	N totale	C/N
			g·kg <sup>-1</sup>			USDA	pH	g·kg <sup>-1</sup>			
PIN 6	A1	0 - 3/4	861	67	72	SF	7,4	11,1	100,8	6,07	17
	A2	3/4 - 20	882	89	29	S	7,6	13,4	28,1	2,11	13
	C	20 - 80	930	54	16	S	8,1	31,2	6,0	0,34	18
	Cg	80 - 100	973	16	10	S	8,4	51,3	1,5	0,09	16

I due suoli presentano tessitura sabbiosa in profondità mentre in superficie questa diviene più fine, con maggior presenza di limo in PIN4 e di argilla e limo in PIN6. Il contenuto in carbonio, elevato in PIN4 ed estremamente elevato in PIN6, decresce rapidamente con la profondità, come pure, analogo andamento manifesta il contenuto in N. I carbonati tendono in generale a diminuire in superficie, a testimonianza di una decarbonatazione degli orizzonti superficiali e di un substrato ben dotato.

**Tabella 1.5** Profilo PIN4. Caratteristiche chimico fisiche

Prof.	Ori z.	Profondità cm	Macroelementi in XRF										
			SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
			%										
PIN4	A1	0 - 5	66,8	0,42	10,1	3,11	0,11	2,55	3,0	2,16	1,72	0,13	10,0
	A2	5 - 20	65,6	0,42	10,5	3,28	0,11	3,05	5,2	2,10	1,84	0,20	7,71
	A/C	20 - 60	69,1	0,44	10,5	3,29	0,12	2,82	3,8	2,26	1,82	0,16	5,72
	Cg1	60 - 80	67,8	0,39	9,4	2,71	0,10	2,85	6,6	2,33	1,67	0,15	5,98
	Cg2	80 - 100	61,2	0,77	9,7	4,41	0,14	3,64	9,1	2,05	1,50	0,16	7,26



**Tabella 1.6** Profilo PIN6. Caratteristiche chimico fisiche

Prof.	Oriz.	Profondità	Macroelementi in XRF										
			SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
		cm	%										
PIN 6	A1	0 - 3/4	51,2	0,32	7,3	2,33	0,11	1,98	3,7	1,78	1,47	0,32	29,5
	A2	3/4 - 20	71,5	0,37	9,4	2,61	0,10	2,19	2,6	2,33	1,76	0,14	7,01
	C	20 - 80	70,8	0,43	9,8	2,85	0,11	2,65	4,6	2,38	1,77	0,16	4,42
	Cg	80 - 100	70,4	0,38	9,2	2,51	0,11	2,44	6,0	2,39	1,71	0,17	4,71

Per quanto concerne i macroelementi (tabelle 1.5, 1.6), non si rilevano significative variazioni nel loro contenuto nel profilo, mentre vi sono alcune differenze tra i due diversi siti, come il contenuto in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, più elevato in PIN4, così come il CaO. La LOI risulta ben correlata con il contenuto in TOC e carbonati, mostrando valori elevati in superficie nel profilo PIN6 e relativamente elevati in profondità nel profilo PIN4.

**Tabella 1.7** Profilo PIN4. Caratteristiche chimico fisiche

Prof.	Oriz.	Profondità	Microelementi in XRF				Microelementi in acquaregia				Microelementi solubili			
			Cu	Ni	Pb	Zn	Cu	Ni	Pb	Zn	Cu	Ni	Pb	Zn
		cm	mg·kg <sup>-1</sup>				mg·kg <sup>-1</sup>				mg·kg <sup>-1</sup>			
PIN 4	A1	0 - 5	4	62	33	51	10,0	56,3	34,7	46,5	0,18	0,01	0,08	0,01
	A2	5 - 20	12	76	22	49	12,3	69,4	20,7	49,1	0,23	0,01	0,04	0,01
	A/C	20 - 60	6	66	24	45	9,3	58,4	24,3	226	0,18	0,01	0,01	0,01
	Cg1	60 - 80	n.d.	61	10	26	5,3	51,2	9,0	27,8	0,08	0,01	0,01	0,01
	Cg2	80 - 100	8	69	15	48	6,1	57,3	10,5	32,6	0,09	0,01	0,05	0,01

**Tabella 1.8** Profilo PIN6. Caratteristiche chimico fisiche

Prof.	Oriz.	Profondità	Microelementi in XRF				Microelementi in acquaregia				Microelementi solubili			
			Cu	Ni	Pb	Zn	Cu	Ni	Pb	Zn	Cu	Ni	Pb	Zn
		cm	mg·kg <sup>-1</sup>				mg·kg <sup>-1</sup>				mg·kg <sup>-1</sup>			
PIN 6	A1	0 - 3/4	8	44	19	103	18,1	32,4	24,0	101	0,20	0,01	0,24	0,33
	A2	3/4 - 20	n.d.	50	26	46	8,3	43,2	24,2	46,1	0,25	0,02	0,07	0,05
	C	20 - 80	n.d.	55	21	26	4,8	44,2	9,4	42,4	0,14	0,01	0,01	0,01
	Cg	80 - 100	3	46	15	31	5,6	38,5	6,2	32,7	0,08	0,01	0,01	0,01

Al riguardo dei microelementi (tabella 1.7, 1.8), analizzati in tre diverse modalità, nel profilo PIN 4 si osservano dei leggeri arricchimenti superficiali a carico del Pb e più limitatamente per lo Zn, evidenziati sia dall'analisi in XRF che in acqua regia. Le frazioni solubili risultano sempre molto basse, tuttavia evidenziano anch'esse un leggero arricchimento superficiale in Pb ed anche in Cu. Il valore di Zn in acqua regia, nell'orizzonte intermedio A/C, sembra poco attendibile e probabilmente affetto da errore.

Al riguardo del profilo PIN 6, l'analisi in XRF mette in luce un arricchimento superficiale per lo Zn, con valori doppi rispetto al profilo PIN 4. L'analisi della frazione pseudo totale conferma tale arricchimento superficiale per lo Zn ed in misura minore per Cu e Pb. I medesimi andamenti vengono confermati dall'analisi delle frazioni solubili, anche se ad una scala molto più ridotta.

L'analisi del Ni, realizzata in entrambi i suoli in tutte le modalità, mostra valori di background sempre maggiori dei rispettivi valori superficiali, a conferma dell'origine alpina dei sedimenti.

Il confronto tra i due profili evidenzia aliquote maggiori di Pb e Ni in PIN 4 mentre, nel profilo PIN 6 prevale il contenuto in Zn, sia nella frazione totale che pseudo totale che solubile.

**Tabella 1.9** Profilo PIN4. Caratteristiche chimico fisiche

Prof.	Oriz.	Profondità	Basi scambiabili				CSC	ESP	Basi solubili			
			Ca	Mg	K	Na			Ca	Mg	K	Na
		cm	cmol·kg <sup>-1</sup>				%	cmol·kg <sup>-1</sup>				
PIN 4	A1	0 - 5	47,7	0,09	0,93	0,12	48,8	0,24	1,07	0,24	0,06	0,12
	A2	5 - 20	40,7	0,09	0,86	0,13	41,8	0,32	0,80	0,07	0,03	0,09
	A/C	20 - 60	26,2	0,65	4,97	4,08	36,0	11,3	0,69	0,03	0,03	0,10
	Cg1	60 - 80	35,4	0,45	2,93	4,64	43,4	10,7	0,65	0,01	0,02	0,16
	Cg2	80 - 100	48,5	0,31	1,21	2,22	52,3	4,25	0,80	0,14	0,03	0,58

**Tabella 1.10** Profilo PIN6. Caratteristiche chimico fisiche

Prof.	Oriz.	Profondità	Basi scambiabili				CSC	ESP	Basi solubili			
			Ca	Mg	K	Na			Ca	Mg	K	Na
		cm	cmol·kg <sup>-1</sup>				%	cmol·kg <sup>-1</sup>				
PIN 6	A1	0 - 3/4	39,8	0,00	5,18	10,7	55,7	19,3	6,63	2,78	1,18	0,31
	A2	3/4 - 20	31,1	0,00	2,13	3,29	36,5	9,01	0,84	0,21	0,15	0,12
	C	20 - 80	32,5	0,14	2,65	2,81	38,1	7,38	0,37	0,003	0,04	0,07
	Cg	80 - 100	29,6	0,79	4,63	0,52	35,6	1,45	0,43	0,000	0,04	0,07

Il complesso di scambio, fortemente legato al contenuto in TOC, risulta saturato principalmente da Ca e quindi da K e Na mentre il contributo del Mg risulta assai più contenuto (tabella 1.9, 1.10). Nel profilo PIN 4, è presente un leggero incremento in Na negli orizzonti intermedi mentre, nel profilo PIN 6 tale incremento è presente in superficie con relativi valori di ESP assai elevati. Tra le basi solubili, in entrambi i profili il Ca risulta la forma cationica prevalente accompagnata, soprattutto in superficie dal Mg. Tali cationi, assieme a K e Na, risultano maggiormente presenti nel profilo PIN 6.

**Tabella 1.11** Profilo PIN4. Caratteristiche chimico fisiche

Prof.	Oriz.	Profondità cm	CE	Estratti acquosi (suolo:acqua = 1:2,5)								SAR
			25°C 1:2,5	Ca	Mg	K	Na	Cu	Ni	Pb	Zn	
			dS·m <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>								
PIN 4	A1	0 - 5	0,217	85,3	11,9	10,0	10,8	0,073	0,005	0,033	0,003	0,29
	A2	5 - 20	0,131	63,8	3,23	5,43	8,5	0,090	0,005	0,018	0,003	0,28
	A/C	20 - 60	0,105	55,3	1,55	4,13	9,0	0,070	0,005	0,005	0,003	0,33
	Cg1	60 - 80	0,209	52,0	0,62	3,45	15,1	0,033	0,005	0,003	0,003	0,57
	Cg2	80 - 100	0,356	64,0	6,70	4,10	53,0	0,038	0,005	0,020	0,003	1,68

**Tabella 1.12** Profilo PIN6. Caratteristiche chimico fisiche

Prof.	Oriz.	Profondità cm	CE	Estratti acquosi (suolo:acqua = 1:2,5)								SAR
			25°C 1:2,5	Ca	Mg	K	Na	Cu	Ni	Pb	Zn	
			dS·m <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>								
PIN 6	A1	0 - 3/4	0,578	530	135	185	28,8	0,080	0,005	0,098	0,130	0,29
	A2	3/4 - 20	0,227	67,0	10,0	23,2	11,1	0,100	0,008	0,028	0,020	0,33
	C	20 - 80	0,086	29,8	0,14	6,73	6,55	0,055	0,005	0,003	0,003	0,33
	Cg	80 - 100	0,083	34,0	0,00	5,68	6,40	0,033	0,005	0,003	0,003	0,30

La CE non risulta mai elevata, se si esclude il valore leggermente alto presente in superficie nel profilo PIN 6. A tale orizzonte corrispondono anche in linea di massima, i maggiori valori delle basi alcaline ed alcalino terrose e dei microelementi, sia all'interno del profilo e sia in confronto al profilo PIN 4.

Al riguardo delle basi presenti negli estratti acquosi (Tabella 1.11, 1.12), il Ca rappresenta sempre la forma maggiormente presente mentre le altre tre seguono ad una scala più ridotta. Il contenuto in microelementi si presenta in genere confrontabile tra i due profili ma va comunque segnalata una maggiore presenza di Pb e Zn nell'orizzonte superficiale del profilo PIN 6.

## 1.6. Gli elementi potenzialmente tossici (PTE's)

### 1.6.1. Rame - Cu

Il rame è un elemento di transizione del gruppo 11, e rappresenta un elemento relativamente comune nella crosta terrestre. Ne troviamo un'abbondanza maggiore nelle rocce mafiche e ultramafiche, minore in quelle carbonatiche. Dal punto di vista mineralogico può presentarsi sotto forma sia di metallo nativo che di cuprite, malachite o altri minerali contenenti zolfo. Tali minerali sono piuttosto attaccabili dai processi di alterazione, e tendono a rilasciare ioni rame specialmente in ambienti acidi.

Il rame nei suoli rappresenta uno ione molto versatile, è in grado di interagire chimicamente con la componente minerale e organica (acidi umici e fulvici) del suolo. Questa spiccata tendenza a legarsi lo rende quindi poco mobile nei suoli, dove tende a presentare piccole variazioni di concentrazione nei profili, con una preferenza per gli orizzonti più superficiali, dovuta al bioaccumulo e al possibile recente apporto di origine antropica.

La presenza costante di rame nei suoli indica l'influenza di due fattori che determinano la sua concentrazione iniziale: il materiale parentale e i processi di formazione del suolo.

I principali meccanismi di fissazione del rame del suolo sono rappresentati da:

adsorbimento: tutti i minerali sono in grado di adsorbire il rame in soluzione, tuttavia, tale capacità dipende dalla carica superficiale del minerale, che è fortemente dipendente dal pH. Le forme più solubili a livelli ridotti di pH sono  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuOH}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , mentre a pH più elevati si solubilizzano le forme anioniche  $\text{Cu}(\text{OH})_3^+$ ,  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ . Tra i minerali più in grado di adsorbire il rame troviamo gli ossidi di Fe e Mn, idrossidi di Fe e Al e argille (montmorillonite, vermiculite).

Occlusione e coprecipitazione: rappresenta una forma di adsorbimento non-specifico, e consiste nell'adsorbimento del rame nella struttura di minerali come idrossidi di Fe e Al, carbonati, fosfati e argille, spesso con la presenza di ponti ossigeno tra il rame e il metallo legato.

Chelazione da parte della sostanza organica: è il processo chiave che regola la mobilità del rame nei suoli, al punto che si stima che un solo grammo di acidi umici abbia la capacità di chelare dai 48 ai 160 mg di rame (Stevenson and Ficht, 1981). L'elevata capacità

chelante della sostanza organica spiega la preferenza del rame ad accumularsi negli orizzonti superficiali dei suoli, dove la sostanza organica è più abbondante.

Fissazione microbica: anche se la capacità di fissazione del rame da parte dei microrganismi sia potenzialmente notevole, dipende in larga misura da parametri esterni come la tipologia del suolo, la concentrazione dell'elemento e la stagionalità.

Il rame assume una notevole importanza in campo agronomico in quanto costituisce un microelemento essenziale, ma che in concentrazioni eccessive ha un forte effetto tossico su piante e organismi.

I suoi usi spaziano dall'utilizzo come conduttore elettrico, all'utilizzo come componente di vernici, pesticidi e fungicidi. Le dispersioni nell'ambiente di questo metallo derivano principalmente dal suo utilizzo in diserbanti e pesticidi e da processi industriali, in misura minore e localmente dalla corrosione di materiale elettrico. Come accennato in precedenza, la dispersione e successiva deposizione del rame sui suoli ne provoca il forte accumulo negli orizzonti superficiali, dove può arrivare a concentrazioni di 1500 ppm per emissioni in ambito agricolo a 3500 ppm per emissioni da fonti industriali (Kabata-Pendias e Pendias, 2001).

### **1.6.2. Zinco - Zn**

Lo zinco appartiene al gruppo 12, e il suo comportamento chimico è molto simile a quello del Cd, suo vicino nella tavola periodica. La sua concentrazione è maggiore nelle rocce mafiche e nei sedimenti argillosi (da 80 a 120 ppm), minore nelle rocce acide (da 40 a 60 ppm) e nelle rocce carbonatiche e arenarie (da 10 a 30 ppm), ed è presente sia in associazione con lo zolfo ( $ZnS$ ) che in sostituzione del  $Mg^{2+}$  nei silicati.

La mobilizzazione dello zinco è favorita da condizioni di basso pH e ambiente ossidante, che rendono tale elemento piuttosto mobile in relazione agli altri metalli. I fattori di controllo della mobilità dello zinco sono paragonabili a quelli del rame, anche se lo zinco si presenta in forme più prontamente solubili.

Anche se nei suoli lo zinco forma facilmente complessi con la sostanza organica e con i carbonati che possono portare ad un accumulo dell'elemento negli orizzonti superficiali, la sua associazione a idrossidi di Fe e Al e argille appare essere predominante.

Un ulteriore fattore da considerare è la proporzionalità inversa tra solubilità e biodisponibilità dello zinco e la presenza nei suoli di Ca e composti del P, data la calcofilia di tale elemento.

In generale si può dire che suoli acidi, sabbiosi, poveri in sostanza organica siano quelli che più favoriscono la mobilizzazione dello zinco.

Le applicazioni dello zinco sono molteplici, ma la sua dispersione nell'ambiente ha origine principalmente dall'industria metallurgica e dall'agricoltura, che può portare ad accumuli notevoli negli orizzonti superficiali, creando talvolta notevoli criticità in campo ambientale (Kabata-Pendias e Pendias, 2001).

### **1.6.3. Nichel - Ni**

Il nichel è un elemento del gruppo 10, e la sua distribuzione nella crosta terrestre segue l'andamento del Fe e del Co.

La sua concentrazione nelle rocce è maggiore in quelle ultramafiche (da 1400 a 2000 ppm), intermedio in quelle sedimentarie (da 5 a 90 ppm), e minore in quelle silicatiche (da 5 a 15 ppm). Durante i processi di *weathering* il nichel viene mobilizzato per poi precipitare insieme ad ossidi di Fe e Mn, anche se la sua relativa stabilità in ambiente acquoso gli consente di essere trasportato su lunghe distanze.

Nei suoli, dato il suo carattere siderofilo e calcofilo, lo si trova di frequente associato a S e ad ossidi di Fe e Mn, e la sua solubilità è inversamente proporzionale al pH.

Anche se può formare complessi con la sostanza organica, tali legami sembrano essere piuttosto deboli. In generale si è visto che, se da un lato la presenza di sostanza organica è in grado di sottrarre nichel dalla frazione carbonatica e dagli ossidi di Fe e Mn, la fragilità del legame nichel-sostanza organica aumenta la mobilità del metallo. Si hanno infatti evidenze di un aumento della mobilizzazione del nichel correlato alla presenza di acidi umici e fulvici.

Gli utilizzi del nichel sono principalmente legati all'industria metallurgica, che, insieme alla combustione di combustibili fossili e l'utilizzo di ammendanti e fertilizzanti, rappresenta anche una delle principali fonti di emissione dell'elemento nell'ambiente.

#### 1.6.4. Piombo - Pb

Il piombo nella crosta terrestre è presente maggiormente nelle rocce magmatiche e nei sedimenti argillosi (da 10 a 40 ppm), in misura minore in rocce ultramafiche e nei sedimenti calcarei (da 0,1 a 10 ppm).

Presenta una spiccata calcofilia, e a seguito di processi di *weathering* è in grado di legarsi a carbonati, argille, sostanza organica e ossidi di Fe e Mn presenti nei suoli. La sua affinità con il calcio e in genere con gli elementi del gruppo 2 come K, Ba, Sr, gli consente inoltre di sostituire tali elementi sia nei minerali che all'interno del suolo. La solubilità del piombo è inversamente proporzionale ai valori di pH, che a valori elevati precipita come carbonato, fosfato e idrossido, mentre a valori di pH bassi viene debolmente solubilizzato.

Tutte queste caratteristiche rendono il Pb uno dei metalli meno mobili in assoluto, che infatti presenta delle concentrazioni naturali molto basse.

La presenza tipica del piombo nei suoli si concentra negli orizzonti superficiali, favorita dall'accumulo di sostanza organica, che rappresenta inoltre il più importante sink di questo elemento in suoli inquinati.

La dispersione sempre maggiore nell'ambiente di piombo e la sua nota tossicità per piante e animali ha fatto sì che si moltiplicassero gli studi sulla presenza dell'elemento nei suoli e delle sue dinamiche di migrazione.

Le fonti antropiche di diffusione sono le attività industriali, artigianali e agricole, e, solo fino agli anni '80, l'utilizzo di piombo tetraetile come antidetonante nelle benzine.

La pericolosità del piombo risiede, oltre alla sua intrinseca tossicità per gli organismi, alla suddetta tendenza alla stabilizzazione, che rende l'inquinamento dei suoli praticamente irreversibile. Si stima infatti che la rimozione naturale del 10% del piombo da un suolo inquinato richieda circa 200 anni (Tyler, 1981, Kabata-Pendias e Pendias, 2001).



## **2. Materiali e metodi**

### **2.1. La prova di estrazione di acque interstiziali da colonne lisimetriche**

#### **2.1.1. Lo scopo**

La prova ha avuto lo scopo di indagare le dinamiche di migrazione dei metalli all'interno di un campione di suolo indisturbato. Per ottenere ciò, si sono utilizzate due colonne lisimetriche contenenti una carota di suolo indisturbato, su cui poi è stata aggiunta dall'alto dell'acqua deionizzata. Da queste colonne si sono estratti sia campioni di acqua interstiziale a varie profondità per mezzo di rhizons, sia il lisciviato percolante dal fondo delle colonne. Su questi campioni sono stati analizzati i cationi principali ed alcuni elementi di interesse ambientale, utili per valutare le dinamiche di migrazione nel suolo. Altre esperienze simili sono state messe in atto, basate sull'utilizzo dei rhizon come estrattore dell'acqua interstiziale nei suoli e nei sedimenti. Tuttavia, escludendo l'utilizzo dei rhizon direttamente in campo, tutte le esperienze effettuate in laboratorio hanno previsto un qualche tipo di profonda manipolazione del suolo nell'ottica di omogeneizzare la matrice, per poi quindi utilizzare un "suolo" profondamente alterato da quello naturale. I trattamenti vanno dalla semplice setacciatura a 3 mm (Knight *et al.*, 1997), ad una seccatura ad aria e setacciatura (Luo *et al.*, 2003) ad una seccatura ad aria, setacciatura e passaggio in autoclave (Wu *et al.*, 2006). In un'ottica di resa dei dati il più possibile realistici si è preferito utilizzare carote di suolo per quanto possibile indisturbate.

#### **2.1.2. Il campionamento**

Per la prova di estrazione di acque interstiziali sono stati utilizzati due tubi in plexiglass trasparente della lunghezza di 100 cm l'uno, di 0,3 cm di spessore e raggio della luce interna di 3,15 cm.

Prima dell'inserimento delle colonne nel terreno si è provveduto a rimuoverne la lettiera (orizzonte O), composta per la quasi totalità di residui organici, cominciando quindi l'inserimento dall'orizzonte A, composto sia da frazione minerale che organica.

Tali tubi sono stati conficcati nel terreno martellandone la cima opportunamente foderata per evitarne rotture, fino alla quasi totale infissione. Tali tubi sono poi stati estratti con all'interno due carote di suolo della lunghezza di 86,5 cm per il PIN 4 e di 87,5 cm per il PIN 6.

Una volta portate in laboratorio, è stato applicato sul fondo di entrambe le colonne un setto bucherellato in plexiglass a cui si è aggiunto, sulla faccia del setto rivolta verso la carota, un disco di carta da filtro della stessa dimensione della luce interna. Tale accorgimento ha avuto lo scopo di lasciar drenare l'acqua contenuta nella carota evitando la perdita di materiale solido.

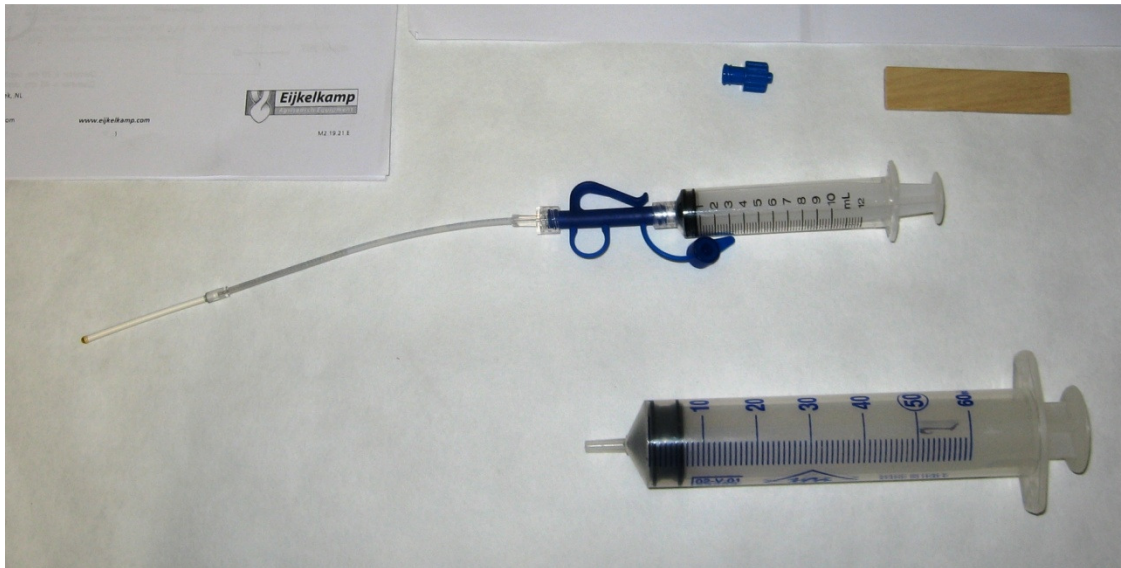
Sulla parte superiore invece è stata lasciata una copertura non ermetica consentendo l'evaporazione ma evitando la deposizione di eventuali polveri.

Le due carote sono state quindi lasciate in questo modo per 5 mesi nel caso del campione del PIN 4 e 4 mesi per il campione del PIN 6.

Oltre alle due colonne sono anche stati prelevati i campioni necessari all'analisi di densità e porosità del suolo. Tali campioni sono costituiti da 7 cilindri metallici (3 per il PIN 4 e 4 per il PIN 6) di 122,98 cm<sup>3</sup> l'uno riempiti del suolo indisturbato degli orizzonti individuati in campo.

### **2.1.3. I rhizon**

Lo strumento utilizzato per la captazione dell'acqua interstiziale delle colonne durante la prova di percolazione è il rhizon (figura 2.1). Il rhizon è composto da un tubicino di polimero idrofilico poroso, a cui è connesso un capillare in polivinil cloruro (PVC). Per mantenere rigido il polimero e i primi centimetri di capillare, un cavetto metallico è inserito in entrambi i componenti. Il capillare è quindi messo in continuità tramite un connettore ad una siringa in cui viene mantenuta una depressione, in tal modo il vuoto fornisce la forza necessaria affinché l'acqua interstiziale, filtrata dal polimero poroso, venga risucchiata all'interno della siringa.



**Figura 2.1** Dettaglio del rhizon, del capillare di innesto alla siringa e delle due tipologie di siringhe utilizzate, da 10 e 30 ml.

Prima della posa in sede dei rhizon è necessario procedere all'attivazione dello stesso tramite aspirazione di pochi ml di acqua deionizzata. Questa operazione ha lo scopo di inumidire il polimero aumentando l'efficacia dell'estrazione una volta inserito.

Un altro accorgimento da prendere prima dell'inserimento è la creazione, realizzata con un'astina in legno, di una cavità di dimensioni analoghe al rhizon nella sede in cui questo sarà inserito. Questo per evitare sforzi al rhizon, poichè il polimero poroso è molto delicato.

A questo punto è possibile inserire il rhizon fino all'attacco del capillare, il quale viene connesso alla siringa.

Una volta allacciata, la siringa viene posta in depressione tirando il pistone che viene bloccato in posizione da una barretta in legno. Da questo momento il rhizon comincia ad estrarre acqua interstiziale.

Una volta riempita la siringa, è sufficiente svitare la stessa dal connettore per la raccolta, senza la necessità di rimuovere il rhizon dalla sua sede.

I vantaggi:

- si tratta di strumenti di ridotte dimensioni, di facile utilizzo e che richiedono ridotta manutenzione nel tempo;
- é possibile la raccolta contemporanea di più campioni a diverse profondità;
- il campione ottenuto è già filtrato dal polimero poroso;

Gli svantaggi:

- la quantità di campione raccolta per ogni rhizon è ridotta;
- difficoltà nel mantenere costante la depressione a causa dell'usura delle siringhe;
- ridotta efficienza nel caso di perdita della continuità suolo-rhizon;

Caratteristiche tecniche:

Dimensione dei pori: 0,15  $\mu\text{m}$

Bubble point: > 2 bar (0,2 MPa)

Dimensioni della parte in polimero poroso: lunghezza 45 mm, diametro 2,5 mm, luce 1,5 mm.

Dimensioni del capillare in PVC: diametro 2,7 mm, luce 1 mm.

pH di esercizio: da 3 a 12

Volume utile delle siringhe utilizzate: 10,5 ml, 19 ml e 31 ml.

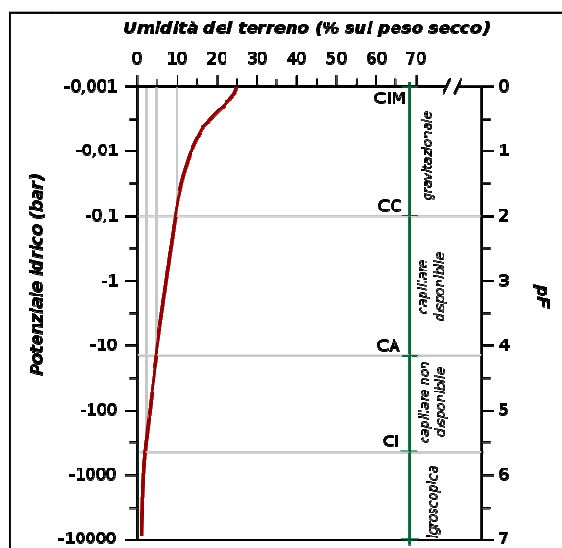


**Figura 2.2** Manometro connesso ad una siringa posta in depressione

E' stata effettuata inoltre una prova di valutazione della depressione esercitata dalle siringhe sui rhizon (figura 2.2).

Per far ciò è stato messo in connessione un manometro a stantuffo con l'imboccatura di una siringa, si è portato lo stantuffo della siringa in tensione e si è misurata la depressione esercitata, valutata pari a -0,76 bar. Tale valore, è superiore al valore di -0,1 bar considerato come il potenziale idrico alla capacità di campo per un suolo sabbioso (Cavazza, 1981). La depressione esercitata dalla siringa sul rhizon quindi va ad estrarre tutta la frazione d'acqua fino ai -0,75 bar, quindi comprendente l'acqua gravitazionale e una parte dell'acqua capillare (figura 2.3).

Le caratteristiche di questo strumento lo rendono idoneo alla captazione dell'acqua interstiziale all'interno di matrici indisturbate come quelle utilizzate nella prova di captazione.



**Figura 2.3** Curva di ritenzione idrica di un terreno sabbioso, il potenziale idrico dei rhizon è intorno ai -0,75 bar. CIM: Capacità Idrica Massima, CC: Capacità di Campo, CA: Coefficiente di Avvizzimento, CI Coefficiente Igroscopico

#### **2.1.4. La prova di estrazione di acque interstiziali**

La prova è stata suddivisa in due fasi:

- 1) una prima fase in cui la somministrazione di acqua procede insieme all'estrazione con i rhizons;
- 2) una seconda fase in cui l'aggiunta di acqua viene sospesa e si procede all'estrazione con i rhizons dell'acqua rimanente nella colonna.

La prima fase ha avuto una durata di circa 3 giorni (74 ore), mentre la seconda fase è durata 68 giorni (1629 ore).

Nell'organizzare l'esperimento volto all'estrazione dell'acqua interstiziale, si è dovuto tener conto di diverse necessità quali:

- aggiungere acqua deionizzata dall'alto in quantità costanti nel tempo e misurabili;
- distribuire l'acqua sulla superficie della colonna di suolo in modo omogeneo per evitare la percolazione tramite vie preferenziali;
- limitare al massimo l'evaporazione d'acqua dall'apertura superiore;
- una volta inseriti i rhizon, mantenerne stabile la posizione per evitare spostamenti durante lo svuotamento delle siringhe con conseguente perdita di continuità suolo-rhizon;
- raccogliere l'acqua di percolazione dal fondo ed evitarne l'evaporazione.

I campioni derivanti dalle colonne sono di due tipi:

- 1) acqua interstiziale estratta dai rhizons;
- 2) acqua gravitazionale percolante dal fondo della colonna.



**Figura 2.4** Dettaglio del fondo di una colonna lisimetrica, in cui si possono distinguere le siringhe connesse a due rhizon inseriti e il barattolo di raccolta del lisciviato.

Date queste necessità, si è organizzato l'esperimento nel modo seguente, descritto per la singola colonna, ma da considerarsi identico per l'altra.

Sono stati praticati con il trapano dei fori sulla colonna in plexiglass alla profondità voluta, per il successivo inserimento dei rhizon. In corrispondenza di ogni foro, sono state applicate delle fascette metalliche intorno alla colonna, a cui fissare in seguito il capillare del rhizon, in tal modo si è cercato di evitare il più possibile spostamenti del rhizon durante lo svuotamento delle siringhe.

La colonna di suolo, con la parte inferiore ancora collegata al setto in plexiglass bucherellato, è stata appoggiata al di sopra di un barattolo sufficientemente resistente, e fissata ad un supporto rigido per mantenerla stabile (figura 2.4).



Per la somministrazione d'acqua deionizzata dalla parte superiore è stato utilizzato un sistema di vasi comunicanti costituito da tre elementi: una buretta da 50 ml, un cilindro graduato da 500 ml e 1 m di tubicino in materiale plastico (figura 2.5).

La buretta è stata fissata esattamente al di sopra dell'apertura superiore della colonna, è stato inserito all'interno della buretta un capo del tubicino, mentre l'altro capo è stato inserito nel cilindro. Una volta riempito d'acqua deionizzata, questo sistema ha consentito, tramite il rubinetto della buretta, di controllare il flusso in entrata e misurarlo.

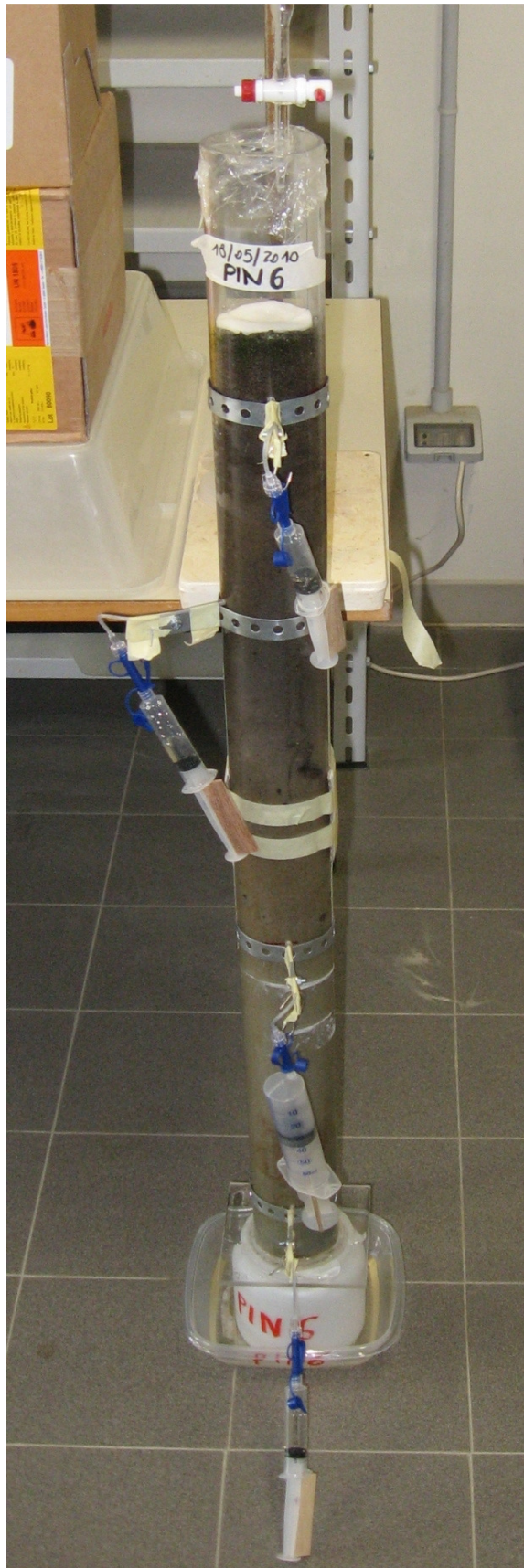
Per diffondere omogeneamente l'acqua sulla superficie del suolo si è scelto di porre un disco di cotone del diametro della colonna a contatto con il suolo.

Su ogni colonna sono stati applicati 4 rhizon, in corrispondenza della linea di transizione tra un orizzonte e l'altro (figura 2.6).



**Figura 2.5** Sistema di apporto dell'acqua deionizzata.





**Figura 2.6** Colonna lisimetrica con i rhizon inseriti

## **2.2. Le analisi chimico-fisiche sui campioni**

### **2.2.1. Determinazione dei cloruri**

La determinazione dei cloruri è stata effettuata tramite titolazione argentometrica in ambiente neutro o leggermente basico, in presenza di cromato di potassio come indicatore: dopo la precipitazione quantitativa del cloruro d'argento, si ha colorazione rosso mattone, persistente, del cromato d'argento (APAT, metodo 4090, 2003). Una limitazione all'utilizzo di questo metodo, effettivamente riscontrata, è che con concentrazioni basse di cloruri l'identificazione dell'esatto punto di viraggio della soluzione diventa imprecisa e può portare a sottostime nella concentrazione dell'analita.

### **2.2.2. Determinazione dei solfati**

La determinazione dei solfati è stata effettuata tramite metodo torbidimetrico: Lo ione solfato viene precipitato in ambiente acido per acido cloridrico con cloruro di bario. La sospensione omogenea di solfato di bario che in tal modo si forma è stata stabilizzata per mezzo delle soluzioni di glicerina e cloruro di sodio. Con lo spettrofotometro (Hach Dr 2010) si è poi misurata l'assorbanza della sospensione e si è risaliti alla concentrazione incognita mediante una curva di taratura ottenuta trattando quantità note di solfato nelle stesse condizioni del campione (APAT, metodo 4140, 2003). Limitazioni della sensibilità del metodo possono essere causate da eccessiva colorazione pre-trattamento del campione, che apporta un'interferenza difficilmente quantificabile.

### **2.2.3. Determinazione dell'alcalinità**

La valutazione dell'alcalinità è una determinazione potenziometrica in cui il campione viene titolato direttamente aggiungendo volumi noti di soluzione di riferimento di acido cloridrico e annotando, dopo ogni aggiunta, il valore del pH misurato con un pHmetro. I due punti di equivalenza possono essere identificati dai due flessi delle curve di titolazione o dai massimi ottenuti diagrammando le curve derivate (APAT, metodo 2010, 2003).

#### **2.2.4. Spettrometria di assorbimento atomico**

Con lo spettrometro ad assorbimento atomico (Aanalyst 100, Perkin-Elmer) sono state rilevate le concentrazioni di Ca, Mg, K, Na per i lisciviati e alcuni campioni del rhizon 4 del PIN 6, mentre le concentrazioni di Cu, Ni, Zn sono state effettuate su tutti i campioni ottenuti.

Date le concentrazioni riscontrate, i macroelementi più lo zinco sono stati rilevati mediante atomizzatore a fiamma o FAAS (Flame Atomic Absorption System), mentre per Cu e Ni, si è utilizzata l'atomizzazione a fornello di grafite, o GFAAS (Graphite Furnace Atomic Absorption System).

Il funzionamento dello spettrometro ad assorbimento atomico consiste essenzialmente nel quantificare l'assorbimento di lunghezze d'onda specifiche per l'elemento nel campione in esame, per poi correlare tale assorbimento con curve di taratura ottenute da standard di concentrazione nota dell'elemento, per risalire quindi alla concentrazione effettiva nel campione.

Per tale operazione è necessario che la soluzione da analizzare venga atomizzata per poi essere sottoposta al fascio dello spettrometro. Per questo sono utilizzati atomizzatori a fiamma o a fornello la cui funzione è essenzialmente la stessa:

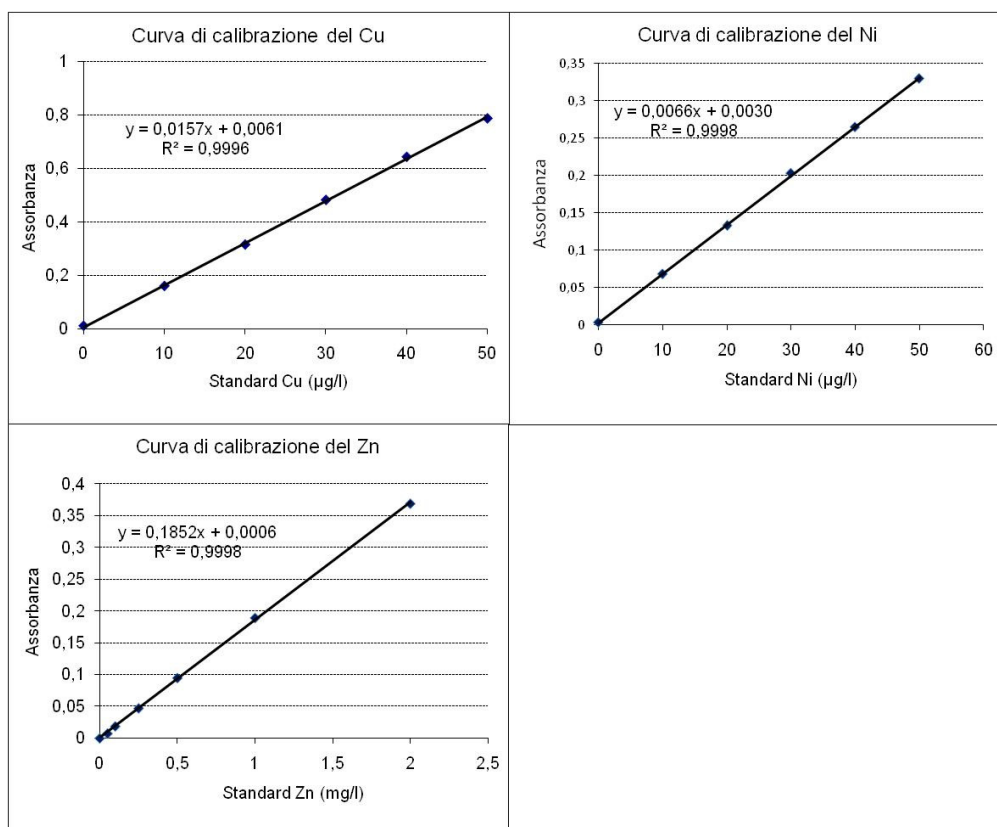
- essiccare il campione;
- bruciare eventuale sostanza organica che potrebbe fungere da interferente;
- atomizzare il campione.

L'atomizzazione in fornello tuttavia (figura 2.7) ha una sensibilità molto maggiore rispetto alla fiamma, e per questo consente l'analisi di elementi caratterizzati da basse concentrazioni, mentre l'atomizzazione in fiamma si presta per le analisi dei macroelementi.



**Figura 2.7** Atomizzatore con fornetto di grafite in funzione

Per ogni elemento analizzato è stata costruita una curva di taratura per l'analisi quantitativa (Figura 2.8 ).



**Figura 2.8** Curve di calibrazione del Cu e Ni, realizzate in GFAAS, e Zn, realizzata in FAAS.

Per i tre microelementi è stato necessario calcolare il limite di rilevabilità, poiché le concentrazioni riscontrate in alcuni campioni ricadevano tra il valore del bianco e il valore dello standard meno concentrato. Il limite di rilevabilità (o detection limit, DL) è stato definito come:

$$DL = \frac{3 * \sigma_{blank}}{S}$$

dove:

- $\sigma_{blank}$  è la deviazione standard di una serie di bianchi
- S è la somma della serie di bianchi

Tutti i valori al di sotto della DL sono stati sostituiti con un valore pari alla metà della DL (APAT, 2006).

I limiti rilevabilità sono di 0,365 ppb per i Cu, 1,349 ppb per il Ni e 0,0147 mg/l per lo Zn.

### **2.2.5. La spettrometria per fluorescenza a raggi X**

La spettrometria per fluorescenza a raggi X è stata utilizzata per ottenere la composizione chimica totale dei campioni.

Tale metodologia analitica utilizza raggi X, ossia fasci di radiazione elettromagnetica ad onda corta per eccitare gli atomi del campione. Gli atomi eccitati subiscono la perdita tipicamente di uno o più elettroni degli orbitali interni (orbitali K, L, M), lasciando libera quindi una buca elettronica. Tale buca viene rimpiazzata da un elettrone che passa da un livello di energia maggiore ad uno minore; l'energia in eccesso derivante dalla differenza di potenziale tra i due livelli si manifesta con l'emissione di un fotone di lunghezza d'onda caratteristica per ogni elemento, che può venire quindi rilevato. L'analisi quantitativa effettuata tramite spettrometria per fluorescenza a raggi X necessita di standard di calibrazione, il più possibile simili chimicamente e fisicamente al campione per ridurre al minimo effetti di matrice. Tali standard di composizione e concentrazione nota simile a quella dei campioni consentono la messa in relazione tra l'intensità di emissione e l'effettiva concentrazione della sostanza. Nel calcolo delle concentrazioni si è corretto l'effetto di matrice con il metodo descritto da Franzini *et al.* (1972), Leoni e Saitta (1976) e

Leoni *et al.* (1982). La stima della tolleranza per la quantificazione degli elementi in traccia è del 5%, ma aumenta al 10-15% quando si analizzano concentrazioni inferiori a 10 ppm.

#### **2.2.5.1. Campionamento e preparazione del campione**

Sono stati prelevati 5 campioni per il PIN 4 e 4 per il PIN 6, corrispondenti agli orizzonti. Il confronto tra i dati in XRF è servito per evidenziare eventuali fenomeni di arricchimento superficiale (Sutherland, 2000; Liaghati *et al.*, 2003; Loska *et al.*, 2004).

Il singolo campione è stato polverizzato in un mulino a palle d'agata (figura 2.9), quindi circa 0,52 g di materiale e 4 g di acido borico sono stati pressati per ottenere pasticche di 2 cm di diametro necessarie per il tipo di analisi (figura 2.9).

Le pasticche sono state quindi analizzate tramite spettrometro a fluorescenza a raggi X Philips PW 1480/10.

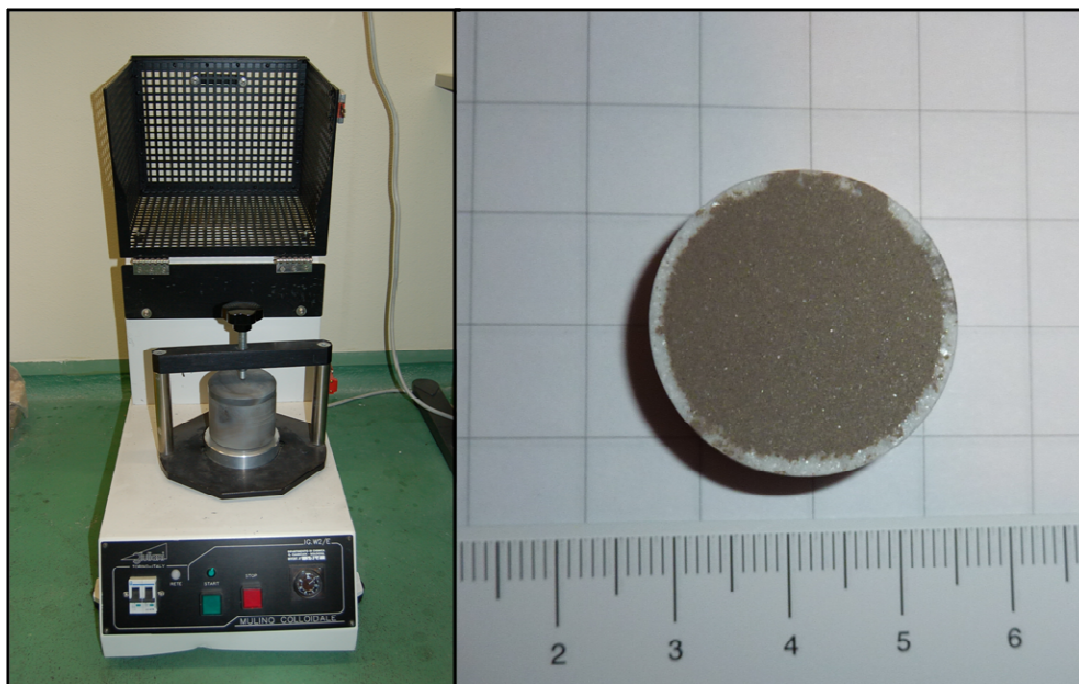
Gli elementi analizzati sono i seguenti:

- Elementi principali (espressi in % sul peso)  
Silicio, Titanio, Alluminio, Ferro, Manganese, Magnesio, Calcio, Sodio, Potassio, Fosforo
- Elementi in traccia (espressi in ppm)  
Zolfo, Scandio, Vanadio, Cromo, Cobalto, Nichel, Rame, Zinco, Arsenico, Rubidio, Stronzio, Ittrio, Zirconio, Niobio, Bario, Lantanio, Cerio, Piombo, Torio, Bromo, Molibdeno, Cloro.

#### **2.2.5.2. Perdita per calcinazione (LOI)**

La perdita di calcinazione o LOI (*Loss On Ignition*) è un'analisi di tipo gravimetrico per misurare il contenuto di sostanza organica, acqua e carbonato nel campione. Si effettua tramite il riscaldamento del campione a 550 °C in una prima fase per ridurre la sostanza organica a CO<sub>2</sub> e ceneri, e in una seconda fase tra i 900 e 1000 °C per la rimozione dei carbonati come CO<sub>2</sub>. Tale operazione si rende necessaria per rimuovere sostanze estranee alla matrice, che comporterebbero una sottostima nella quantificazione degli elementi.



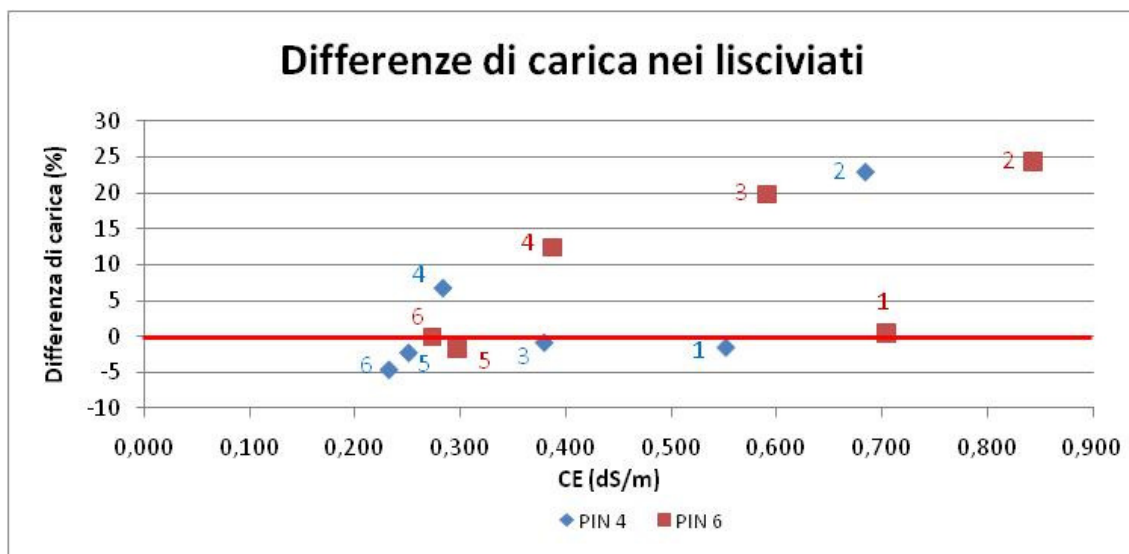


**Figura 2.9** Mulino a palle d'agata e pastiglia per l'analisi in XRF

### **2.2.6. Bilancio ionico**

Con i dati relativi ai cationi ed agli anioni si è potuto anche calcolare il bilancio ionico, inteso come differenza in percentuale tra le cariche positive e negative totali, che esprime un giudizio sulla qualità delle analisi effettuate. Tale bilancio mostra spesso una netta predominanza delle cariche positive, legata essenzialmente alle metodiche di determinazione dei solfati e dei cloruri.

Per quanto riguarda i solfati, bisogna dire che la metodica torbidimetrica utilizzata per la sua determinazione per basse concentrazioni dell'analita subisce interferenze legate al colore della matrice acquosa, difficilmente quantificabili. Le letture nulle di solfati negli ultimi tre campioni del PIN 6 non necessariamente significano una mancanza effettiva dell'anione ma sono piuttosto il risultato di un metodo non sufficientemente sensibile. Per quanto riguarda la quantificazione dei cloruri inoltre, la titolazione argentometrica effettuata a tale scopo comporta la difficoltà nell'individuazione esatta del punto di viraggio, date concentrazioni dell'analita molto basse come quelle riscontrate. Entrambe queste difficoltà operative possono portare ad una sottostima nelle concentrazioni degli anioni, come effettivamente riscontrato (figura 2.10).



**Figura 2.10** Differenza percentuale di carica nei campioni lisciviati del PIN 4 e PIN 6, i numeri all'interno del grafico identificano l'ordine di estrazione dei campioni



### **3. PRESENTAZIONE E DISCUSSIONE DEI RISULTATI**

#### **3.1. Analisi della densità e porosità**

Oltre al prelievo delle due colonne di suolo, è stato necessario valutare la densità e porosità del materiale estratto. Tuttavia, dato che si è voluto effettuare la prova su un suolo il più possibile indisturbato, si è eseguita la determinazione della densità e porosità su altri campioni di suolo estratti da un profilo scavato nelle immediate adiacenze dei punti di prelievo delle colonne. Tale analisi di densità e porosità dei suoli è servita per ottenere dati rivolti ad una maggiore comprensione delle proprietà fisiche del suolo in esame, che sono poi risultati utili nel decidere la quantità di acqua da utilizzare nella prova di estrazione delle acque interstiziali.

Sono stati prima di tutto ricercati i valori in contenuto d'acqua dei campioni tal quali, alla capacità di campo e alla capacità idrica massima. Tali valori sono stati poi applicati ai volumi degli orizzonti delle due colonne, ipotizzando uguali caratteristiche fisiche tra corrispondenti campioni di suolo ed orizzonti delle colonne, ottenendo i valori teorici di capacità di campo e di capacità idrica massima delle colonne.

I valori di umidità ottenuti  $\text{g/cm}^3$ , sono stati correlati al contenuto presente nei singoli orizzonti delle due colonne, come riportato in tabella 3.1.

**Tabella 3.1** Contenuto di acqua (g) calcolato nei diversi orizzonti delle colonne PIN4 e PIN6 del tal quale (TQ), alla capacità di campo (CC), e alla capacità idrica massima (CIM)

Profilo	Profondità Orizzonte (cm)	Contenuto di acqua TQ (g)	Contenuto in acqua alla CC (g)	Contenuto in acqua alla CIM (g)
PIN4	0 - 5	28,60	73,85	95,84
PIN4	5 - 20	111,36	173,52	205,65
PIN4	20 - 60	646,58	646,58	831,49
<b>Totale PIN 4</b>		<b>786,55</b>	<b>893,95</b>	<b>1132,98</b>
PIN6	0 - 3/4	15,52	58,52	63,55
PIN6	3/4 - 20	74,61	237,47	276,19
PIN6	20 - 80	632,20	632,20	788,23
PIN6	80 - 100	75,95	75,95	92,28
<b>Totale PIN 6</b>		<b>798,27</b>	<b>1004,13</b>	<b>1220,26</b>

### 3.2. Analisi quantitativa dei campioni

La quantità di acqua immessa è stata pari a circa 2500 ml per entrambe le colonne (2515 ml per la colonna del PIN4 e 2510 ml per quella del PIN6). Tale volume d'acqua, che simula un apporto idrico pari a 800 mm, è di poco maggiore alla piovosità media annua (~ 650 mm).

Tale volume d'acqua, immesso nel sistema durante un periodo di 74 ore, rappresenta un evento piovoso non realistico, giustificato dal fatto che immissioni nel sistema di volumi d'acqua inferiori avrebbero probabilmente generato campioni insufficienti sia dal punto di vista dei volumi estratti che delle concentrazioni in metalli, oltre che un allungamento dei tempi di sperimentazione.

I campioni estratti durante la sperimentazione, tra lisciviati e rhizon, sono 140, suddivisi come riportato in tabella 3.2.

**Commento [**  
questa è una in  
semplicemente  
prima.....

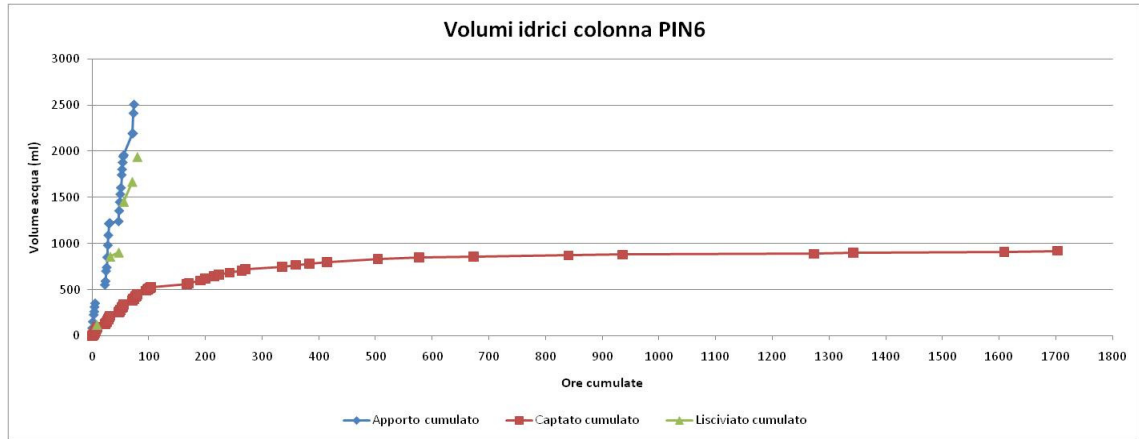
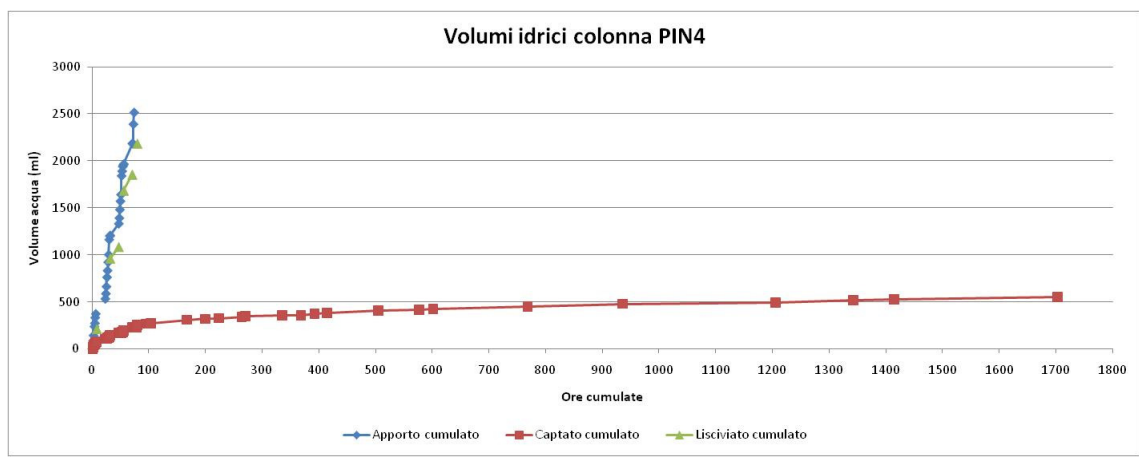
**Commento [**  
bibliografica. M

**Tabella 3.2** Campioni estratti nelle 2 colonne lisimetriche.

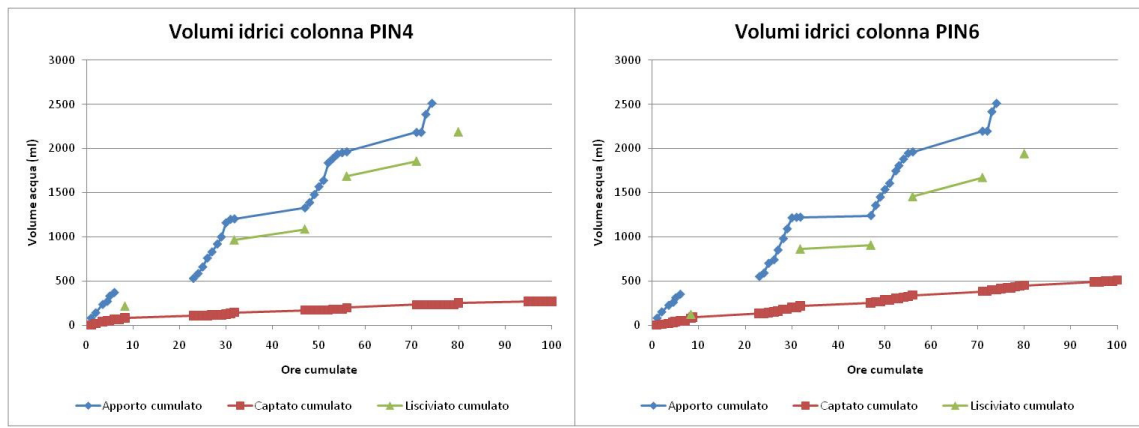
<b>PIN 4</b>	N° totale campioni estratti	<b>PIN 6</b>	N° totale campioni estratti
Rhizon 1	13	Rhizon 1	13
Rhizon 2	5	Rhizon 2	12
Rhizon 3	11	Rhizon 3	1
Rhizon 4	25	Rhizon 4	48
Lisciviato	6	Lisciviato	6
Totale	60	Totale	80

Dalla colonna relativa al PIN 4 si sono estratti un numero minore di campioni seppur meglio distribuiti tra i vari rhizon, mentre dalla colonna relativa al PIN 6 il numero di campioni è stato maggiore, sebbene distribuito meno uniformemente, con un massimo per il rhizon 4 (48 campioni) ed un minimo per il rhizon 3 (1 solo campione). La bassa estrazione del rhizon 3 può essere imputata ad una perdita di continuità nell'interfaccia suolo-rhizon oppure alla presenza di vie preferenziali di movimento dell'acqua nel suolo. L'alto numero di campioni estratti dal rhizon 4 può essere legato alla distanza del rhizon dal setto poroso alla base della colonna; questo infatti si trovava a soli 7,5 cm al di sopra del setto. La resistenza al passaggio dell'acqua opposta dal setto poroso può aver comportato ristagno o comunque un rallentamento del flusso idrico alla base della colonna, facendo sì che il rhizon 4 del PIN 6 si trovasse in ambiente saturo o quasi d'acqua. Tale fenomeno non si è presentato nella colonna PIN 4, dove il rhizon 4 si trovava a 27,5 cm di distanza dal fondo, distanza sufficiente per non essere influenzato da fenomeni di ristagno.

Dal punto di vista temporale il recupero dei campioni è concentrato nelle prime 200 ore della sperimentazione, mentre le ore successive evidenziano una continua diminuzione dei volumi dei campioni estratti (figura 3.1, 3.2).



**Figura 3.1** Andamento cumulato dei volumi (ml) apportati, lisciviati ed estratti dalle colonne lisimetriche



**Figura 3.2** Andamento cumulato dei volumi (ml) apportati, lisciviati ed estratti dalle colonne lisimetriche nelle prime 100 ore

Nel complesso il bilancio entrate-uscite nel sistema è mostrato in tabella 3.3.

**Tabella 3.3** Bilancio dei volumi (ml) apportati ed estratti dalle colonne lisimetriche.

<b>Volumi estratti (ml)</b>	<b>PIN 4</b>	<b>PIN 6</b>
Rhizon 1	122,9	107,1
Rhizon 2	37,5	96,5
Rhizon 3	111,5	4,5
Rhizon 4	280,0	712,6
Totale estratto da rhizon	551,9	920,7
Lisciviato	2185	1940
Totale estratto (rhizon + lisciviato)	2736,9	2860,7
Apporti	2515	2510
<b>Totale (estratto - apporti)</b>	<b>221,9</b>	<b>350,7</b>

La quantità di acqua estratta è stata superiore a quella immessa nel sistema. L'eccesso di acqua nel bilancio entrate-uscite evidenzia che c'è stata la captazione di acqua già presente nel sistema all'inizio dell'esperimento. Si può ipotizzare che tale quantità fosse costituita da acqua non facente parte della frazione gravitazionale, poiché le colonne sono state lasciate a sgondare la porzione di acqua gravifica nei tre mesi precedenti l'esperimento. Nei paragrafi a seguire, verranno presentati e commentati i risultati relativi a parametri chimico-fisici (pH, conduttività) e chimici (Na, K, Mg, Ca,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$ , Cu, Ni, Zn) misurati sui campioni, anche se con dettaglio diverso.

### **3.3.Andamento della conduttività elettrica (CE)**

La conduttività elettrica presenta in generale un punto di massimo assoluto corrispondente alle prime estrazioni, per poi decrescere con il passare del tempo (figura 3.3). Si assiste poi ad una sua lenta crescita nei campioni estratti verso la fine dell'esperimento, dopo il termine di apporti d'acqua dall'alto. Tale comportamento può essere dovuto al fatto che l'iniziale immissione d'acqua da un lato movimentava l'acqua interstiziale già presente e più ricca in soluti, dall'altro, la stessa acqua deionizzata aggiunta solubilizza fasi molto solubili, portando ad un iniziale picco della conduttività elettrica. A sostegno di questa ipotesi c'è il fatto che le concentrazioni dei macroelementi analizzati (Ca, Mg, K, Na) sono correlate con la CE (Tabella 3.4, 3.5).

**Tabella 3.4** Fattori di correlazione di Pearson di macroelementi, pH e CE del PIN 4. Sono evidenziati i fattori maggiori di 0,8

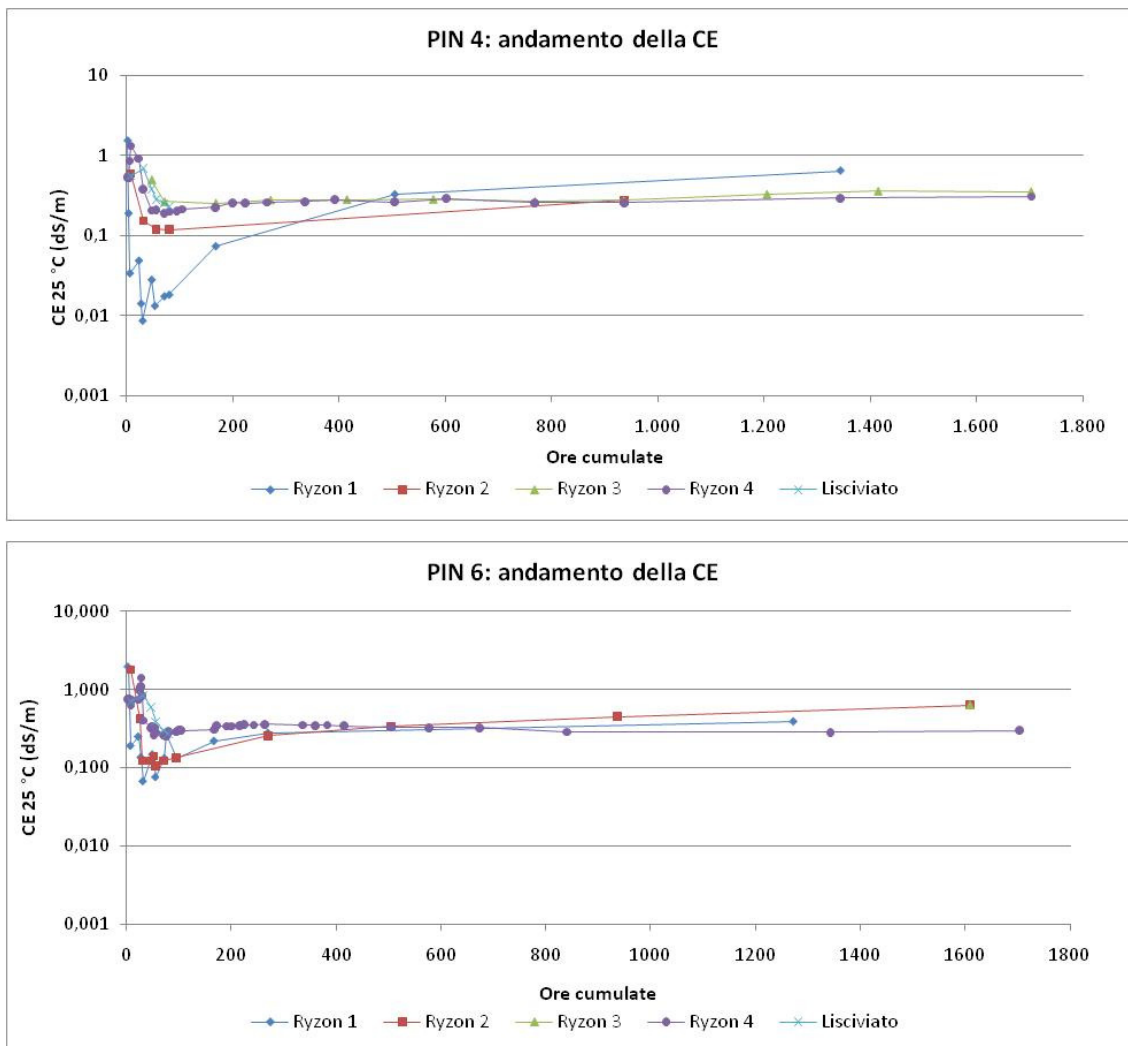
	pH	CE 25°	Ca	Mg	K	Na	Cl	SO42-	HCO3
pH	1,000								
CE 25°	-0,192	1,000							
Ca	-0,268	<b>0,992</b>	1,000						
Mg	0,041	<b>0,886</b>	<b>0,820</b>	1,000					
K	-0,214	0,427	0,418	0,461	1,000				
Na	0,550	0,283	0,214	0,509	0,624	1,000			
Cl	-0,029	0,144	0,153	0,158	<b>0,862</b>	0,719	1,000		
SO42-	-0,529	0,697	0,779	0,319	0,456	-0,016	0,351	1,000	
HNO3	0,226	0,642	0,540	<b>0,923</b>	0,439	0,610	0,154	-0,039	1,000

**Tabella 3.5** Fattori di correlazione di Pearson di macroelementi, pH, CE del PIN 6. Sono evidenziati i fattori maggiori di 0,8

	pH	CE 25°	Ca	Mg	K	Na	Cl	SO42-	HCO3
pH	1,000								
CE 25°	-0,267	1,000							
Ca	-0,293	<b>0,999</b>	1,000						
Mg	-0,069	<b>0,944</b>	<b>0,932</b>	1,000					
K	0,099	<b>0,902</b>	<b>0,882</b>	<b>0,978</b>	1,000				
Na	0,218	0,769	0,742	<b>0,931</b>	<b>0,953</b>	1,000			
Cl	0,605	0,595	0,577	0,698	0,800	0,769	1,000		
SO42-	-0,494	<b>0,842</b>	<b>0,867</b>	0,636	0,551	0,326	0,324	1,000	
HNO3	0,275	0,459	0,425	0,720	0,739	<b>0,899</b>	0,542	-0,064	1,000

La successiva diminuzione della CE dei campioni può essere determinata dal fatto che i sali prontamente solubilizzabili sono già stati asportati dal sistema ed il flusso di acqua, ancora relativamente veloce, non è risultato in grado di procedere ad una solubilizzazione di componenti più stabili.

Nei campioni estratti a partire da 200 ore dall'avvio della sperimentazione, e cioè dopo l'interruzione degli apporti idrici, si registra un progressivo aumento della CE. Questo fenomeno può trovare giustificazione nel fatto che il rallentamento del flusso idrico all'interno delle colonne ha consentito l'instaurarsi di una situazione più vicina all'equilibrio tra forme ioniche presenti nelle diverse fasi del suolo. E' interessante notare come questo seppur limitato aumento di CE avvenga, in entrambe le colonne, a carico degli orizzonti più superficiali, caratterizzati da una maggiore CSC.



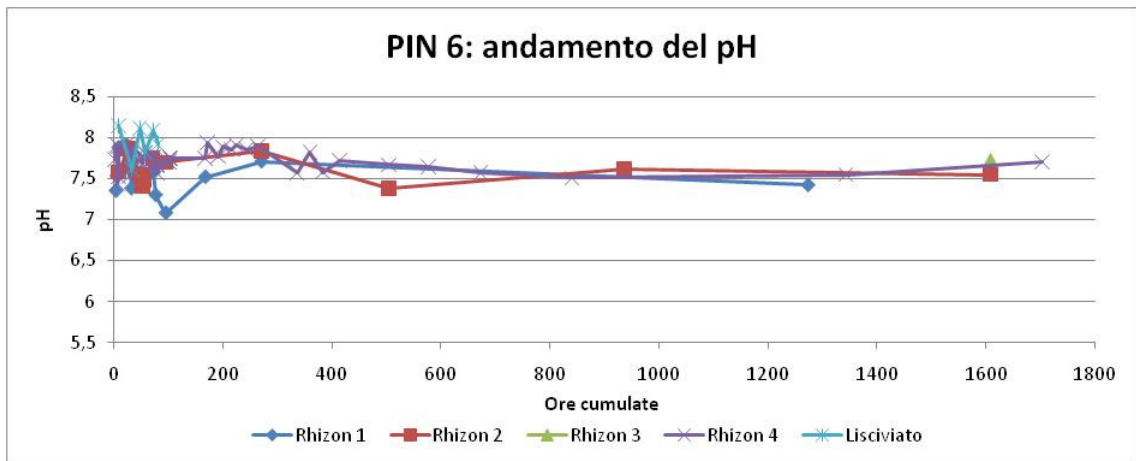
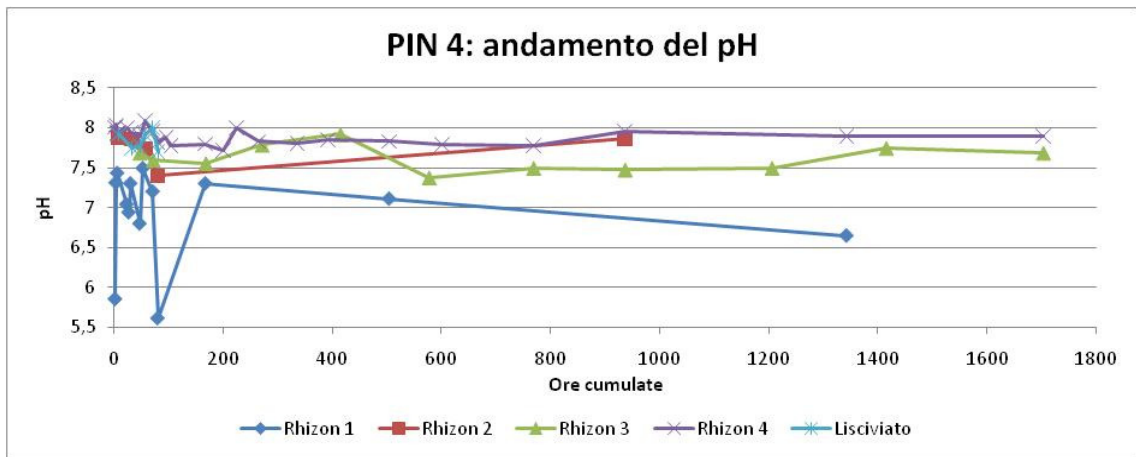
**Figura 3.3** Andamento della CE nel PIN 4 e nel PIN 6.

### 3.4. Andamento del pH

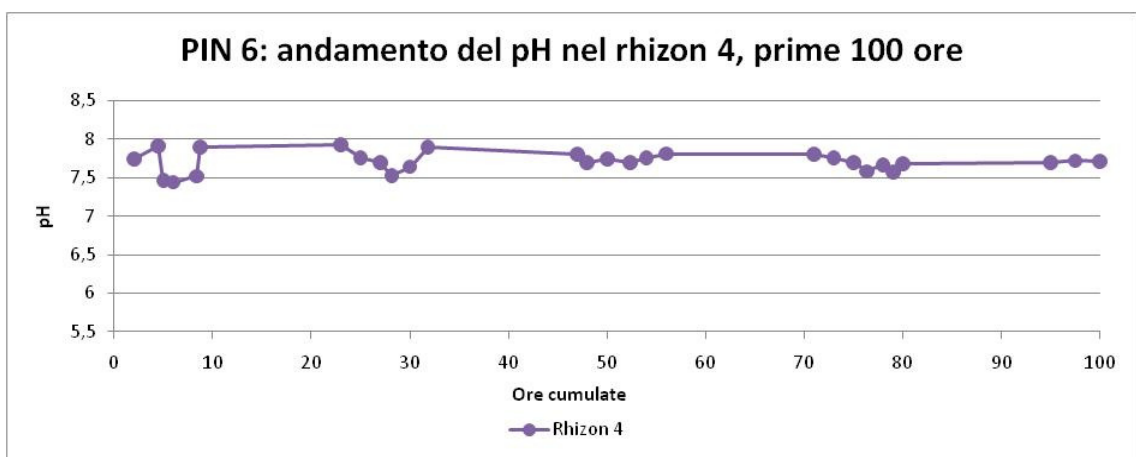
I valori del pH non presentano particolari variazioni nel tempo e, per entrambe le colonne, si mantengono piuttosto stabili tra valori di 7,5 e 8 sia nelle prime ore di aggiunta d'acqua, sia nelle successive ore in cui l'apporto è stato interrotto (figura 3.4). L'unica eccezione è costituita dal rhizon 1 del PIN4, che presenta valori di pH anche 2 unità al di sotto della media. Il fatto che anche nel rhizon1 del PIN 6 ci siano valori di pH relativamente bassi suggerisce che si assista all'effetto dell'immissione di acqua deionizzata, a pH più basso (pH di 5,6-5,8), nel sistema. Nei rhizon successivi al primo, l'effetto tamponante riporta il pH a valori più vicini all'equilibrio.

Un aspetto interessante da segnalare è il comportamento del pH nel rhizon 4 del PIN 6, che ha fornito una quantità di campioni numerosa e continua nel tempo, sufficiente per osservare determinati fenomeni con buona risoluzione temporale non disponibile per altri rhizon. L'andamento del pH nel rhizon 4 nelle prime 100 ore di sperimentazione (figura 3.5), mostra una fluttuazione giornaliera ricorrente. Tale fenomeno è probabilmente da ricollegarsi all'effetto acidificante del flusso idrico applicato durante la sperimentazione. Durante la notte infatti, con flussi ridotti, prevale l'effetto tamponante della matrice, e l'acqua interstiziale raggiunge valori di pH in equilibrio con il suolo. Durante il giorno invece, il pH risente, nonostante il rhizon sia nella parte terminale della colonna, dell'effetto acidificante dell'acqua deionizzata. La lieve diminuzione del pH nel rhizon 4 nelle prime 100 ore denota una progressiva diminuzione della capacità tamponante del suolo, causata dal notevole volume di acqua deionizzata immessa nella colonna (2510 ml).





**Figura 3.4** Andamento del pH nel PIN 4 e PIN 6



**Figura 3.5** Andamento del pH nel rhizon 4 del PIN 6, dettaglio relativo alle variazioni ricorrenti giornaliere.

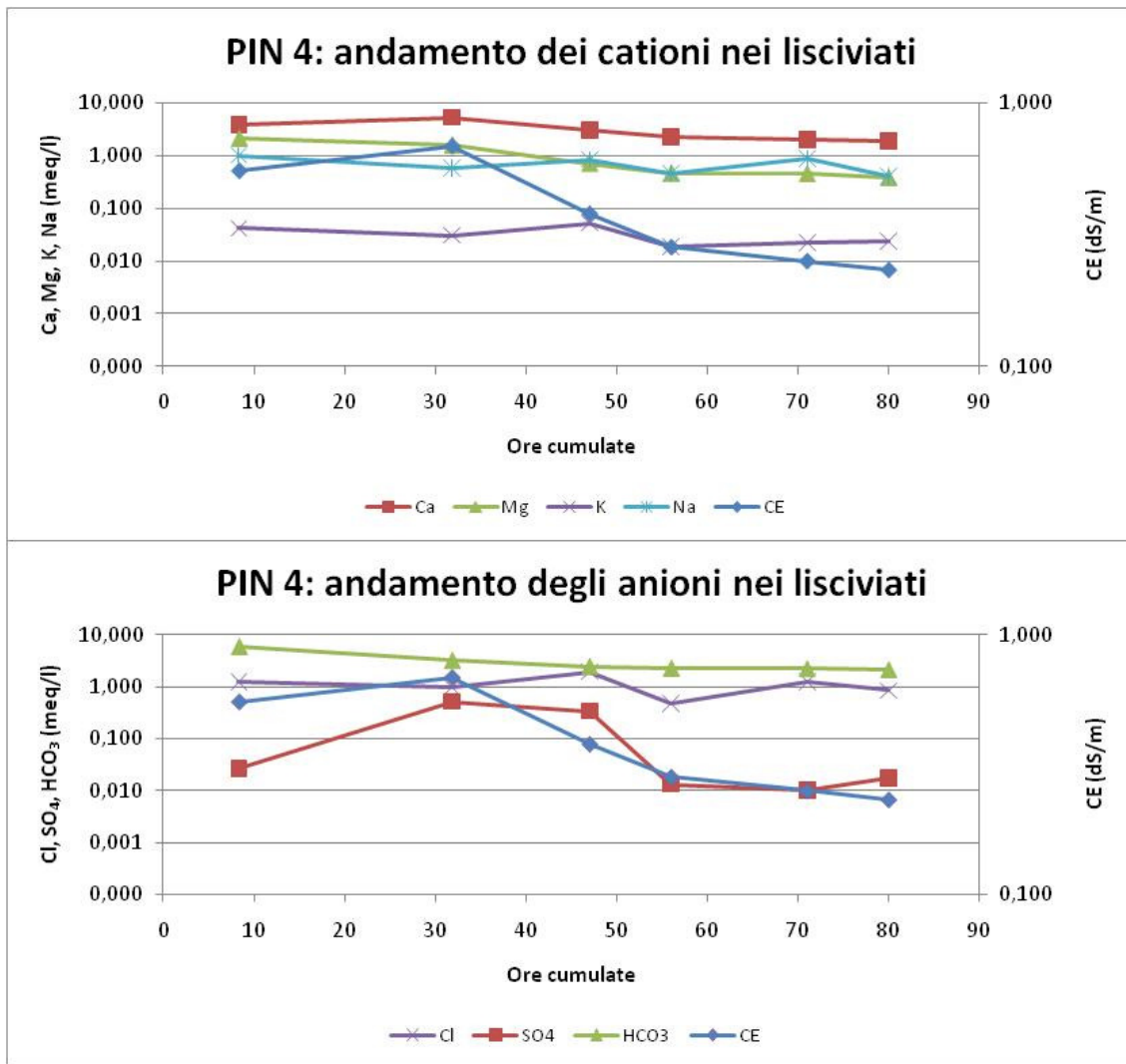
### 3.5. Andamento delle forme cationiche e anioniche

L'analisi delle forme cationiche  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , e delle forme anioniche  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , è stata effettuata su tutti i lisciviati, 6 campioni per il PIN 4 e 6 per il PIN 6, oltre che alcuni campioni del rhizon 4 del PIN 6.

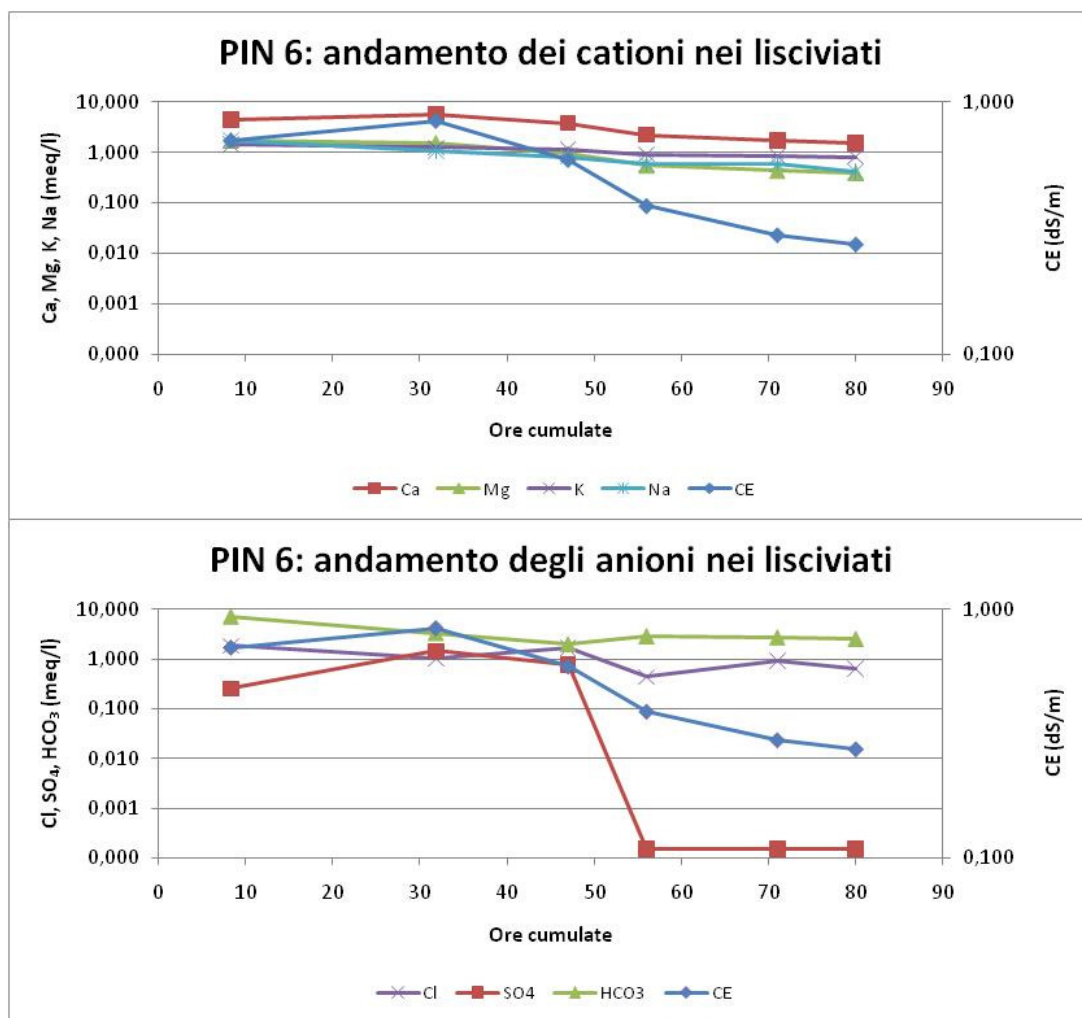
I lisciviati raccolti rientrano tutti nelle prime 100 ore di sperimentazione e, data la modalità di recupero, rappresentano meglio la situazione della porzione di acqua gravifica che scorre all'interno delle colonne, più che la porzione interstiziale, meglio descritta dai rhizon.

L'evoluzione delle concentrazioni di queste forme manifesta, per entrambi i profili, una graduale diminuzione, legata alla progressiva rimozione di ioni da parte del flusso apportato (figura 3.6, 3.7) anche se con alcune importanti particolarità. Tra i cationi, Na, Mg e K in entrambi i casi mostrano il massimo di concentrazione nel primo campione recuperato, mentre il Ca mostra un massimo relativo nel secondo campione delle serie, per poi progressivamente diminuire come gli altri. Tra gli anioni gli andamenti sono meno chiari anche per le problematiche analitiche segnalate, in ogni caso  $\text{HCO}_3^-$  mostra una tendenza a diminuire regolarmente,  $\text{Cl}^-$  sembra non mostrare andamenti chiaramente definiti mentre  $\text{SO}_4^{2-}$  mostra andamenti simili a quelli del Ca, con massimo nei due campioni successivi al primo recuperato.

Confrontando gli andamenti tra i due PIN appaiono evidenti due andamenti particolari: l'andamento del K, che nel PIN 6 presenta concentrazioni molto maggiori che non nel PIN 4, e dello ione  $\text{SO}_4^{2-}$ , che nel PIN 6 scende sotto il limite di rilevabilità per tre campioni.



**Figura 3.6** Andamento dei cationi Ca, Mg, K, Na e degli anioni Cl, SO<sub>4</sub> e HCO<sub>3</sub> del PIN 4 in relazione alla CE.



**Figura 3.7** Andamento dei cationi Ca, Mg, K, Na e degli anioni Cl, SO<sub>4</sub> e HCO<sub>3</sub> del PIN 6 in relazione alla CE.

Il comportamento del K può essere giustificato, osservando i dati da PRIN relativi alla frazione di K estraibile in acqua (tabella 3.6). Si può notare infatti come il profilo PIN 6 presenti una dotazione in K estraibile in acqua molto maggiore del profilo PIN 4, specialmente al riguardo degli orizzonti superficiali. Questa differenza è in grado di giustificare le diverse aliquote riscontrate nei lisciviati della sperimentazione, poiché nell'orizzonte superiore del PIN 6, essendo maggiore la presenza di K scambiabile, anche la concentrazione all'equilibrio è maggiore. Ciò rende il primo orizzonte del PIN 6 una fonte di tale elemento, che poi si ritrova nei lisciviati.

Per quanto riguarda i dati relativi al contenuto in solfati, a volte sotto il limite di rilevabilità, è utile ricordare come la metodica utilizzata per la determinazione non sia stata quella più idonea per le concentrazioni verificate. La scarsa sensibilità del metodo non ha consentito

misure più accurate. La quasi assenza dei solfati in quei campioni non è necessariamente una mancanza reale ma il risultato di un metodo non sufficientemente sensibile.

**Tabella 3.6** Confronto tra estratti acquosi per il K del profilo PIN 4 e del profilo PIN 6, in cui si osserva la maggior presenza di K nel primo orizzonte del PIN 6.

Profilo PIN 4	Profondità	K da estratti acquosi (suolo:acqua = 1:2,5)	Profilo PIN 6	Profondità	K da estratti acquosi (suolo:acqua = 1:2,5)
Orizz.	cm	meq/l	Orizz.	cm	meq/l
A1	0-5	0,25	A1	0-3/4	<b>4,74</b>
A2	5-20	0,13	A2	3/4-20	0,59
A/C	20-60	0,10	C	20-80	0,17
Cg1	60-80	0,08			
Cg2	80-100	0,10	Cg1	80-100	0,14

**Commen**  
riga cg1 in  
dell'orizzon

### 3.5.1. Sodium Absorption Ratio (SAR)

In entrambi i profili la soluzione dei lisciviati presenta valori di SAR molto bassi, escludendo pericoli di sodicizzazione del suolo. In particolare nel PIN 4 si osservano valori maggiori di SAR all'inizio della sperimentazione e in concomitanza dei campionamenti mattutini, probabilmente tali variazioni sono ascrivibili ad una maggiore solubilizzazione del Na il quale tende a mettersi in movimento prima rispetto a Ca e Mg oltre che mantenere maggior mobilità anche durante le riduzioni di flusso notturne. La maggior mobilità iniziale del Na si riscontra anche nei valori di SAR del PIN 6, anche se la variabilità tra rilievi mattutini e serali è meno netta. Nel rhizon 4 i valori di SAR sono progressivamente calanti man mano che si procede con la sperimentazione, raggiungendo valori anche molto più bassi rispetto ai lisciviati. Questo in virtù del fatto che i campioni sono stati captati anche molto dopo la fine degli apporti idrici, quando il Na solubilizzabile in tali orizzonti, poveri di CSC, è minimo (tabella 3.7)

**Tabella 3.7** Valori di SAR nei lisciviati e nei campioni del rhizon 4 del PIN 6 su cui sono stati analizzati i macroelementi

Profilo	Rhizon/ lisciviato	Data	Ora	Ore cumulate	SAR
PIN4	L	13/09/2010	18.20	8,33	0,59
PIN4	L	14/09/2010	17.50	31,83	0,32
PIN4	L	15/09/2010	9.00	47	0,62
PIN4	L	15/09/2010	18.00	56	0,40
PIN4	L	16/09/2010	9.00	71	0,79
PIN4	L	16/09/2010	18.00	80	0,37
PIN6	L	13/09/2010	18:20	8,33	1,00
PIN6	L	14/09/2010	17.50	31,83	0,57
PIN6	L	15/09/2010	9.00	47	0,53
PIN6	L	15/09/2010	18.00	56	0,50
PIN6	L	16/09/2010	9.00	71	0,58
PIN6	L	16/09/2010	18.00	80	0,42
PIN6	R4	14/09/2010	9.00	23	0,35
PIN6	R4	15/09/2010	9.00	47	0,40
PIN6	R4	16/09/2010	9.00	71	0,20
PIN6	R4	17/09/2010	9.00	95	0,12
PIN6	R4	20/09/2010	9.30	167,5	0,12
PIN6	R4	21/09/2010	9.10	191,16	0,11
PIN6	R4	23/09/2010	13.00	243	0,11
PIN6	R4	27/09/2010	9.30	335,5	0,12

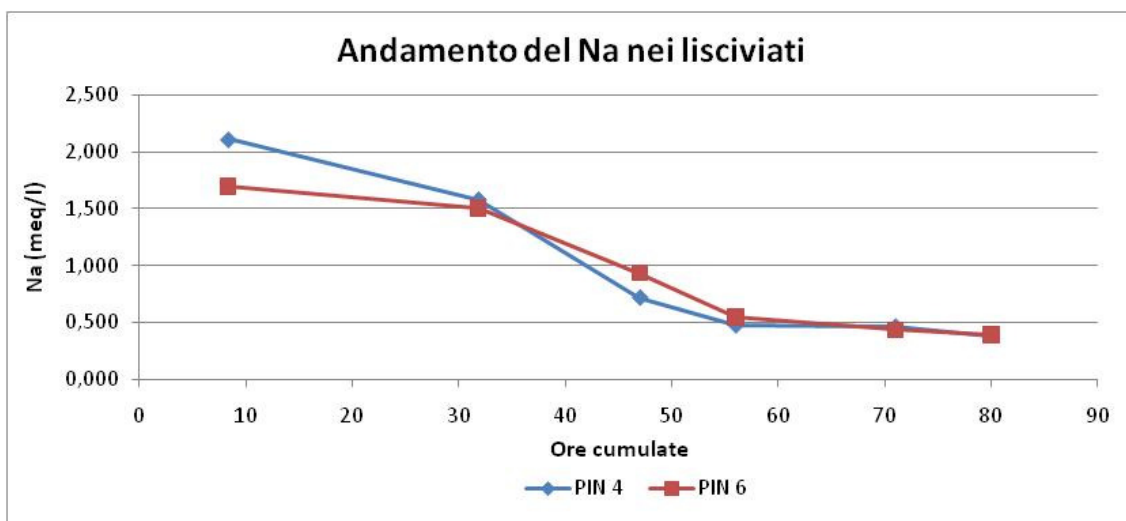
### 3.5.2. Confronto dei macroelementi con i dati del progetto PRIN

I macroelementi nei lisciviati confrontati con i dati pregressi del progetto PRIN, possono fornire indicazioni interessanti per quanto riguarda la peculiare modalità di movimento nel profilo di ogni singolo elemento. Da un lato infatti, il confronto dei dati delle colonne con gli estratti acquosi, fornisce informazioni su quella che è la frazione più mobile e relativamente pronta alla solubilizzazione. Dall'altro, il confronto con quelli che sono i dati dell'acqua del suolo a livello del tetto della falda, considerabile come rappresentativa di una situazione in equilibrio del sistema falda-suolo, può fornire indicazioni utili nel comprendere variazioni relative nella mobilità degli elementi. Questo in ragione del fatto che, eventuali scostamenti dalle proporzioni in macroelementi dell'acqua di falda, possono evidenziare mobilità differenti degli stessi nel tempo. In generale tuttavia si osserva che i primi campioni di lisciviato sono fortemente influenzati dai composti dalla maggiore

mobilità (Na, Mg,  $\text{HCO}_3^-$ ), mentre i secondi lisciviati sono quelli che possono meglio essere paragonati alla situazione di equilibrio. Nei campioni successivi al secondo, permane una proporzione tra gli elementi simile a quella della falda, anche se con concentrazioni più basse, legate alla progressiva diluizione dei componenti disciolti da parte del flusso d'acqua deionizzata.

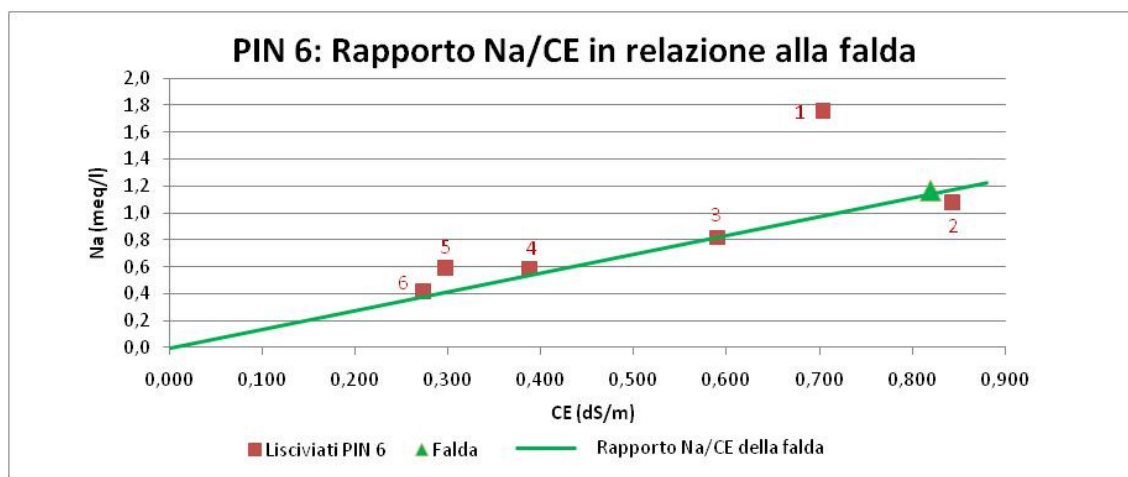
### 3.5.2.1. Na, Mg e $\text{HCO}_3^-$

Il sodio è uno degli elementi che presenta un andamento caratterizzato da un massimo iniziale nel primo campione seguito da una diminuzione nei campioni di lisciviato successivi. Tale andamento è, seppur con concentrazioni diverse, simile nei due profili (figura 3.8).



**Figura 3.8** Andamento temporale del  $\text{Na}^+$  nelle due serie di lisciviati

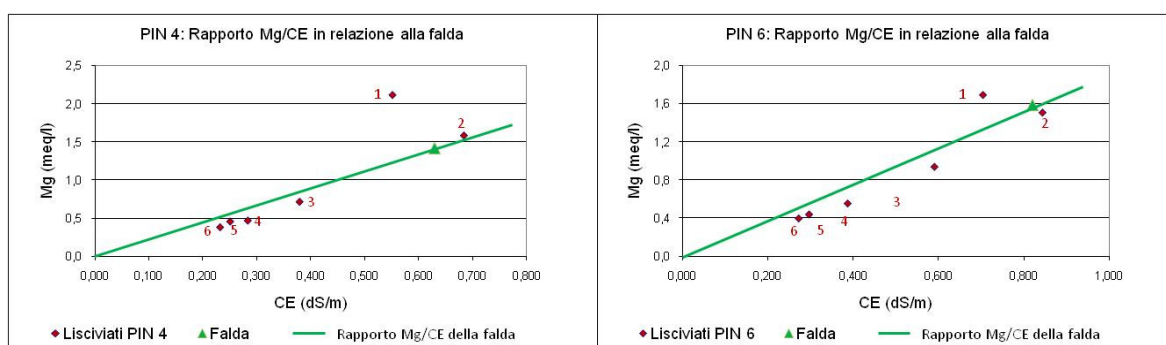
La stessa situazione appare evidente nel confronto con la “situazione d’equilibrio” data dal tetto della falda sottostante. Il confronto tra i rapporti Na/CE dei lisciviati, del PIN 6 in particolare, ed il medesimo rapporto della falda, evidenzia l’atipicità del primo campione e di come si discosti dall’andamento degli altri (figura 3.9)



**Figura 3.9** Confronto del rapporto Na/CE dei lisciviati del PIN 6 in relazione a quello della falda. I numeri indicano l'ordine temporale di estrazione dei campioni.

Si può notare come il primo campione si differenzi rispetto agli altri in quanto a rapporto Na/CE. Questo evidenzia l'effetto del primo arrivo del flusso che va a solubilizzare una frazione molto mobile di Na, per poi decrescere e tornare a livelli che, seppur con concentrazioni minori, mantengono quello che è il rapporto all'equilibrio per il profilo, rappresentato dal valore di falda.

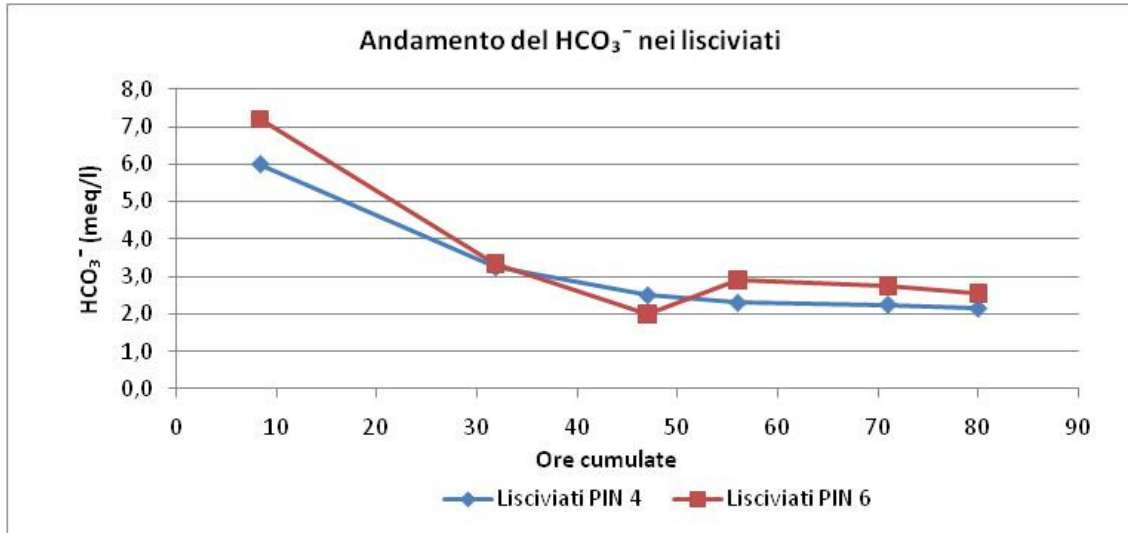
Il Mg presenta un comportamento pressoché identico, con una concentrazione più elevata iniziale per poi allinearsi ai valori di falda, anche il Mg tende ad essere mobilizzato rapidamente presentando un picco iniziale, per poi nei campioni seguenti allinearsi con il rapporto Mg/CE di equilibrio (figura 3.10).



**Figura 3.10** Confronto del rapporto Mg/CE dei lisciviati del PIN 4 e PIN 6 in relazione a quello della falda. I numeri indicano l'ordine temporale di estrazione dei campioni



Anche lo ione bicarbonato manifesta la tendenza ad andare in soluzione con il primo arrivo di acqua deionizzata, per poi diminuire in concentrazione nei lisciviati successivi (figura 3.11).

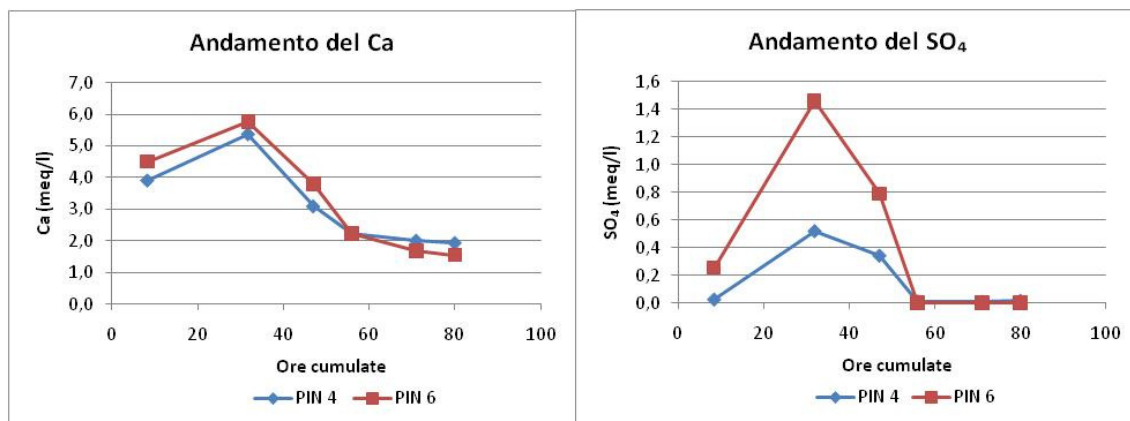


**Figura 3.11** Andamento temporale del  $\text{HCO}_3^-$  nelle due serie di lisciviati

### 3.5.2.2. Ca e $\text{SO}_4$

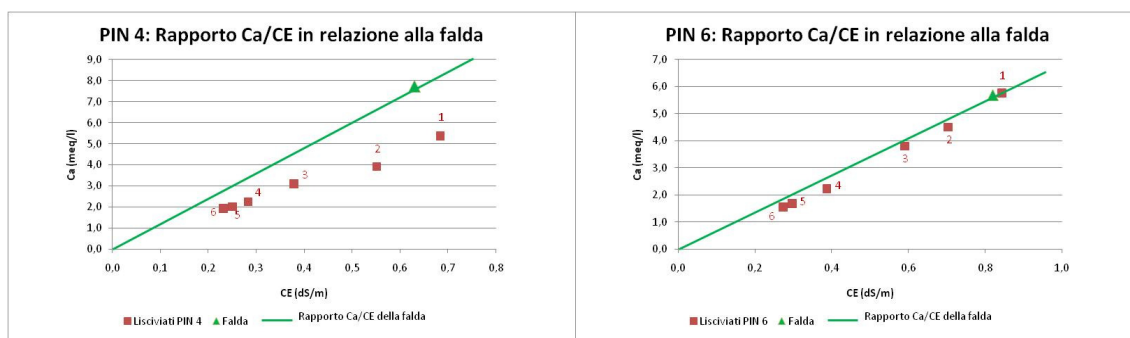
Gli ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , la cui presenza è parzialmente legata alla presenza di gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), presentano invece un comportamento lievemente diverso, poiché il primo afflusso dell'acqua d'apporto non è quello che va a mobilizzare in maniera preponderante questi due macroelementi.

Infatti si può notare come sia il secondo campione quello dalla concentrazione più elevata, sintomo che questi due macroelementi non siano mobilizzati subito ma che richiedano un certo tempo di permanenza del flusso per venire rimossi (figura 3.12).



**Figura 3.12** Andamento di Ca e SO<sub>4</sub> nei lisciviati

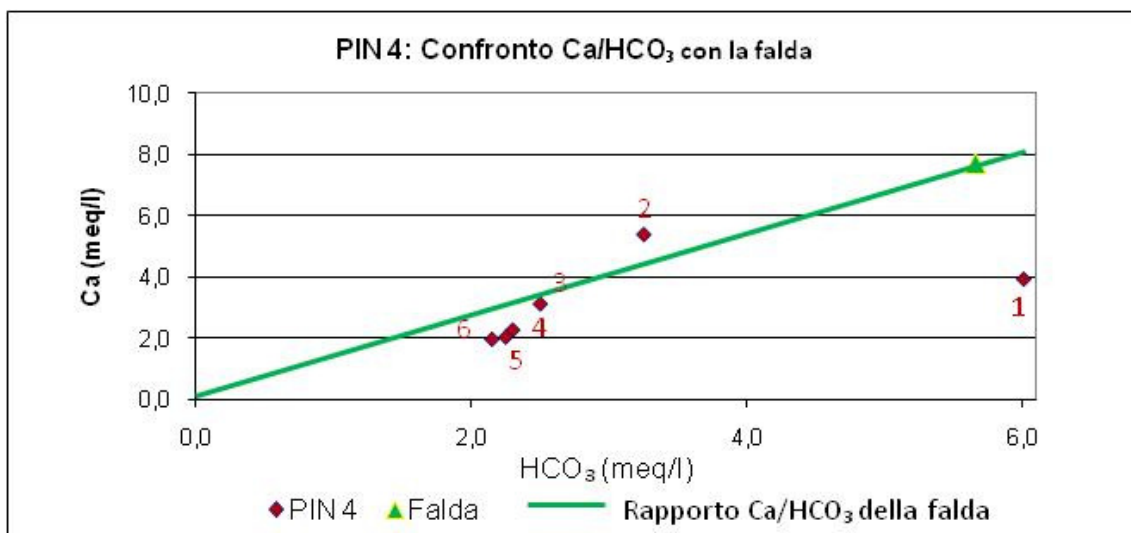
Più in particolare nel caso del Ca, i rapporti Ca/CE nei lisciviati tendono ad allinearsi fin da subito al rapporto Ca/CE della falda, indicando prima di tutto come il Ca sia uno degli ioni più influenzanti la CE, e come la tendenza alla solubilizzazione riportata dai dati delle colonne lisimetriche sia simile a quella che si ritrova nelle acque di falda del sito. Il Ca si presenta quindi uno ione che tende ad avere il picco di concentrazione non sincrono con il momento di arrivo del flusso d'acqua, inoltre il Ca entra in soluzione in maniera più costante rispetto agli altri ioni, lo si nota dalla differenza in proporzione tra i valori di concentrazione del primo e del secondo lisciviato, che mostrano differenze più contenute (figura 3.13).



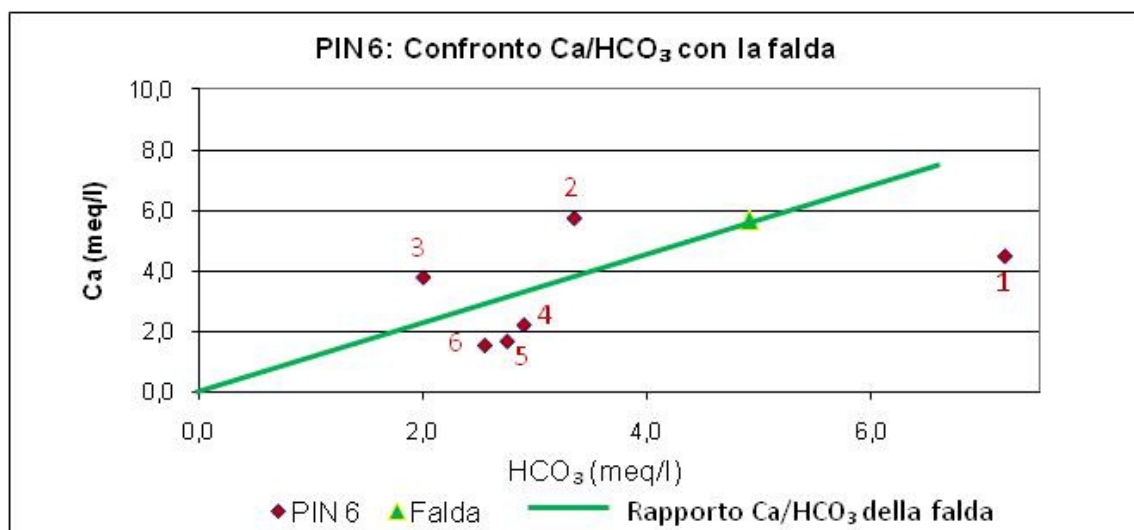
**Figura 3.13** Confronto del rapporto Ca/CE dei lisciviati del PIN 6 in relazione a quello della falda. I numeri indicano l'ordine temporale di estrazione dei campioni

### 3.5.2.3. Rapporto Ca/HCO<sub>3</sub>, dissoluzione dei carbonati

Un'analisi che illustra il contributo dei carbonati nella presenza di ioni in soluzione è quella di confronto tra il rapporto Ca/HCO<sub>3</sub> dei lisciviati, e quello della falda. I carbonati infatti contribuiscono con un arricchimento sia in Ca che in HCO<sub>3</sub>, ma con tempistiche diverse. Si nota infatti (figura 3.14, 3.15) che i primi campioni di entrambi i profili si allontanano dal rapporto Ca/HCO<sub>3</sub> di falda a causa della prima forte cessione di ione bicarbonato, nei secondi campioni invece il rapporto viene spostato dalla parte opposta rispetto alla retta Ca/HCO<sub>3</sub> della falda a causa della cessione più ritardata dello ione Ca. Nei campioni successivi invece ci si avvicina alla situazione di equilibrio, con rapporti Ca/HCO<sub>3</sub> vicini a quelli di falda.



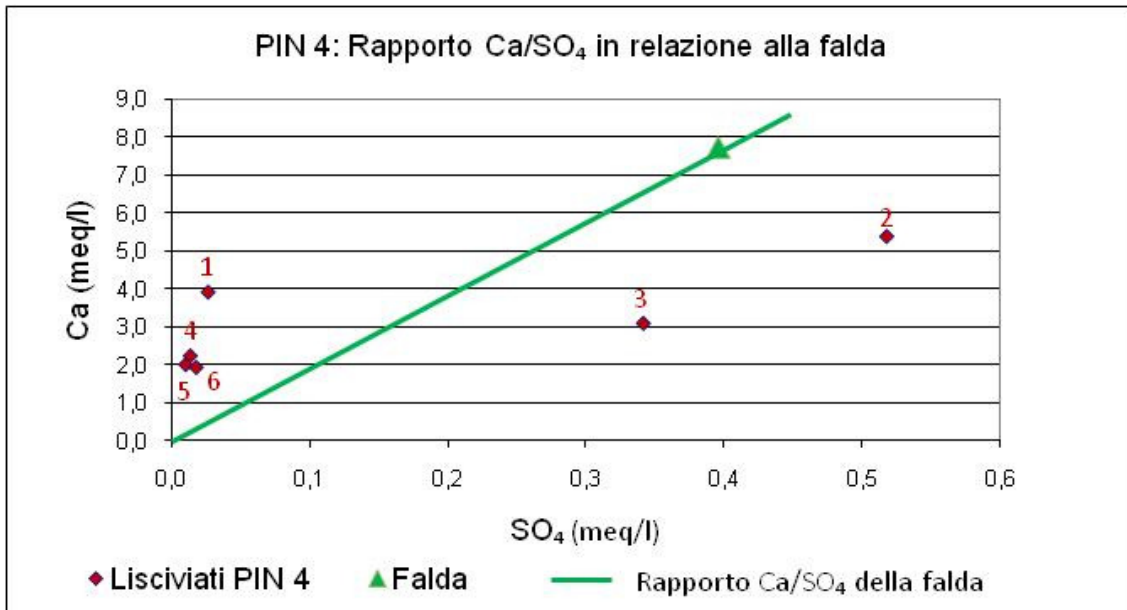
**Figura 3.14** Confronto del rapporto Ca/HCO<sub>3</sub> dei lisciviati del PIN 4 in relazione a quello della falda. I numeri indicano l'ordine temporale di estrazione dei campioni.



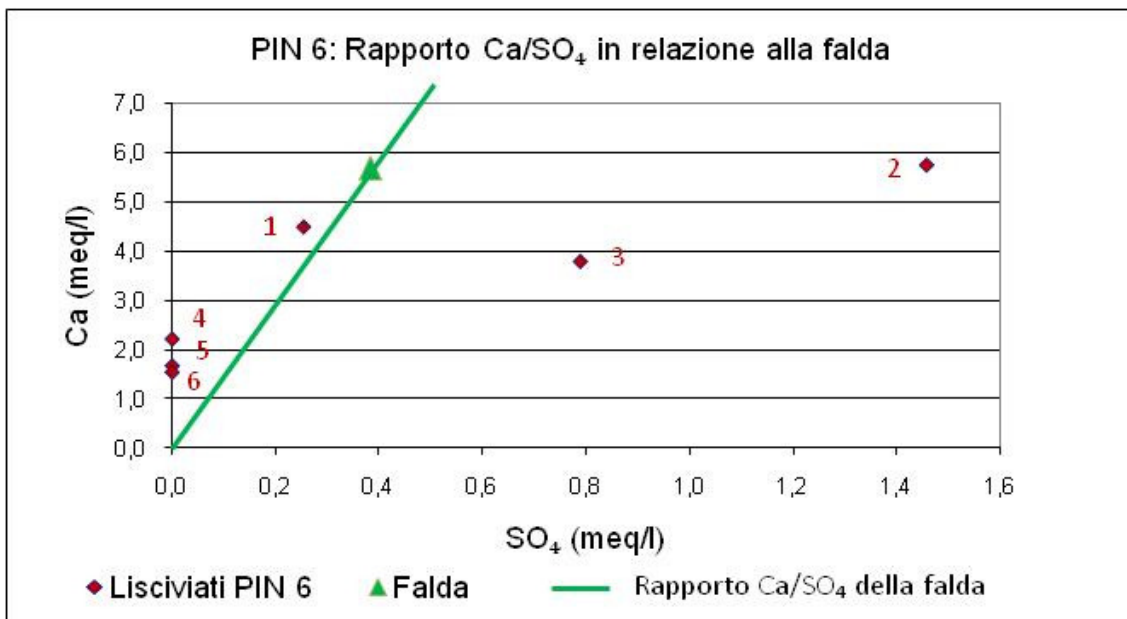
**Figura 3.15** Confronto del rapporto Ca/HCO<sub>3</sub> dei lisciviati del PIN 6 in relazione a quello della falda. I numeri indicano l'ordine temporale di estrazione dei campioni

#### 3.5.2.4. Rapporto Ca/SO<sub>4</sub>, dissoluzione dei gessi

Anche la componente gessosa dei suoli in esame può essere indagata sulla base del rapporto Ca/SO<sub>4</sub>, confrontando i valori dei lisciviati con quelli della falda. Anche qui, considerando la falda come situazione di riferimento per l'equilibrio, si possono osservare le dinamiche di rilascio nel tempo delle componenti Ca e SO<sub>4</sub> del gesso. Il primo lisciviato di entrambi i profili (figura 3.16, 3.17), è caratterizzato dalla limitata presenza sia di Ca che di SO<sub>4</sub>, poiché, come detto in precedenza entrambi tendono ad essere mobilizzati con maggiore lentezza, e quindi il rapporto tra i due si posiziona vicino all'origine degli assi cartesiani, con prevalenza del Ca e perciò a sinistra del rapporto d'equilibrio. I secondi e terzi campioni invece intercettano il momento di maggior mobilizzazione di entrambi gli ioni, specialmente dei solfati, e tendono a posizionarsi a destra del rapporto d'equilibrio della falda. I restanti lisciviati infine presentano un rapporto Ca/SO<sub>4</sub> spostato a favore del Ca rispetto a quello della falda principalmente a causa della forte diminuzione della presenza dei solfati in soluzione.



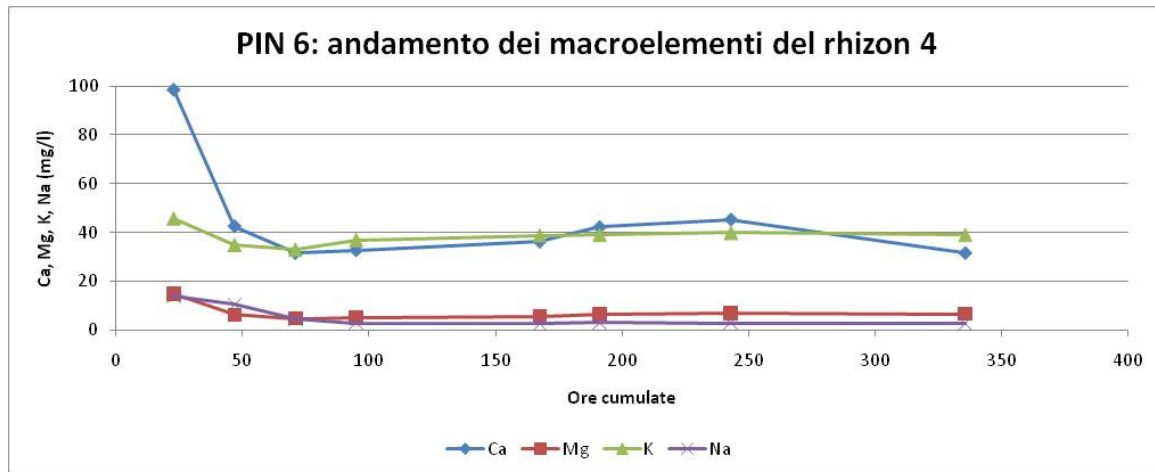
**Figura 3.16** Confronto del rapporto Ca/SO<sub>4</sub> dei lisciviati del PIN 4 in relazione a quello della falda. I numeri indicano l'ordine temporale di estrazione dei campioni.



**Figura 3.17** Confronto del rapporto Ca/SO<sub>4</sub> dei lisciviati del PIN 6 in relazione a quello della falda. I numeri indicano l'ordine temporale di estrazione dei campioni.

### 3.5.3. I macroelementi nel rhizon 4 del PIN 6

Oltre ai lisciviati, si sono analizzati anche i macroelementi in alcuni campioni del rhizon 4 del PIN 6 aventi volumi sufficienti per effettuare l'analisi (figura 3.18).



**Figura 3.18** Andamento dei macroelementi del rhizon 4 del PIN 6.

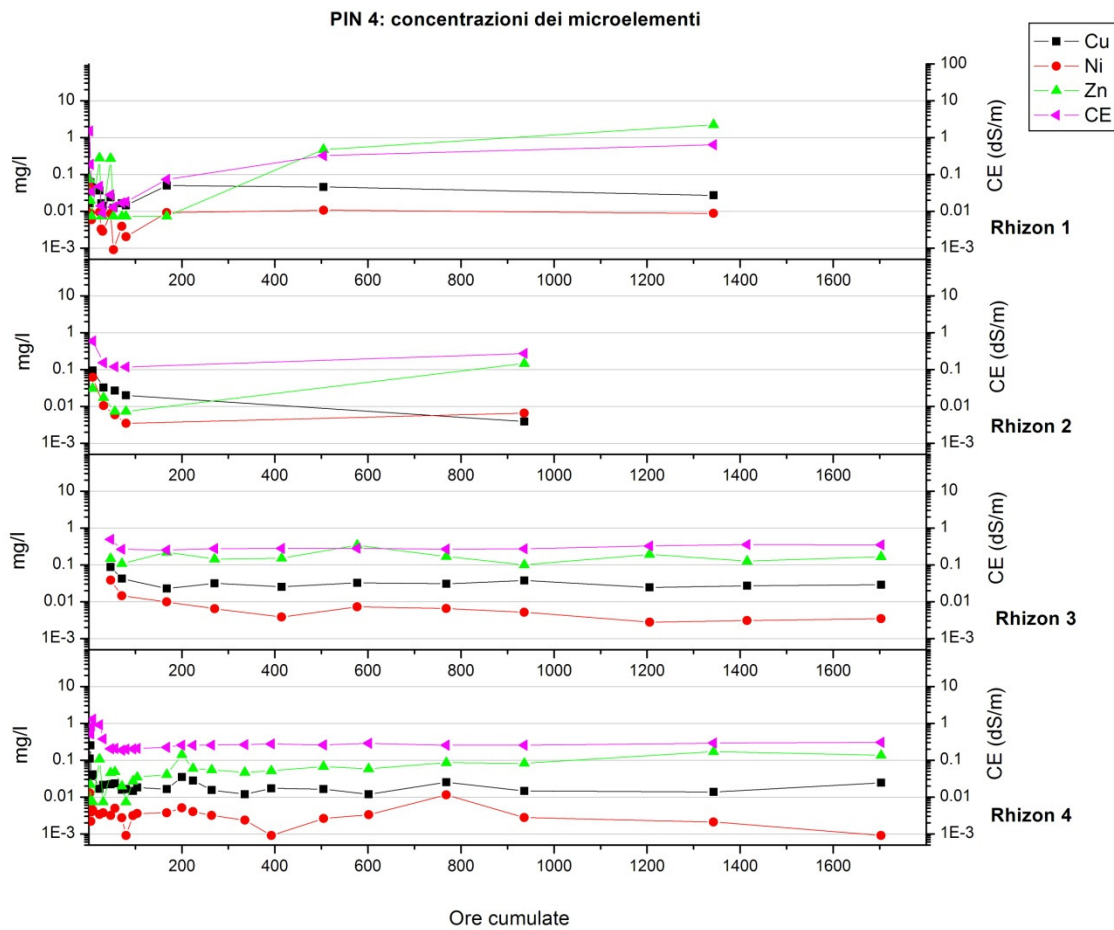
Data la maggiore variabilità temporale dei campioni su cui si sono quantificati i macroelementi, l'unica considerazione che si può fare su questi dati è la conferma generale dell'andamento di tali ioni, ossia la presenza di un rilascio maggiore all'inizio seguito da una diminuzione nelle concentrazioni. Il minor dettaglio di questo tipo di dati non consente però di apprezzare le differenze di rilascio tra i macroelementi osservate nei lisciviati.

### 3.6. Andamento dei microelementi

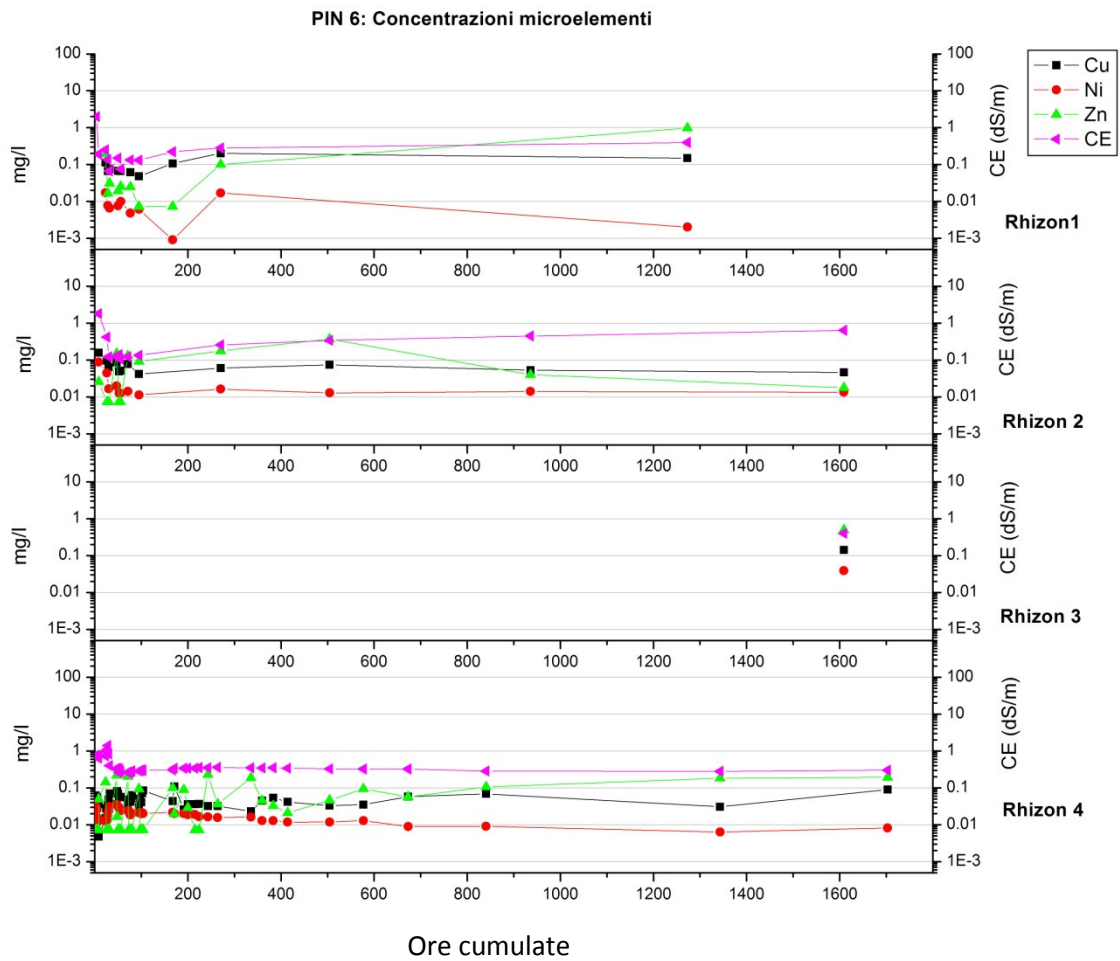
#### 3.6.1. Concentrazioni

Gli andamenti generali di Cu, Ni e Zn (figura 3.19 e 3.20), espressi come concentrazioni assolute nei campioni estratti presentano in linea generale due fasi distinte, ossia una prima fase di grande variabilità delle concentrazioni nelle prime 100 ore di apporto d'acqua, e un assestamento successivo su valori di concentrazione più bassi ma costanti o in lieve crescita nel tempo.

Dal punto di vista degli andamenti relativi lo Zn è l'elemento che presenta concentrazioni spesso maggiori degli altri due metalli, il Ni presenta le concentrazioni più basse mentre il Cu si assesta su valori intermedi.



**Figura 3.19** Concentrazioni nei rhizon del PIN 4 di Cu, Ni e Zn per tutto il periodo di sperimentazione e di micro e macroelementi dei lisciviati nelle prime 100 ore.



**Figura 3.20** Concentrazioni nei rhizon del PIN 6 di Cu, Ni e Zn per tutto il periodo di sperimentazione e di micro e macroelementi dei lisciviati nelle prime 100 ore.



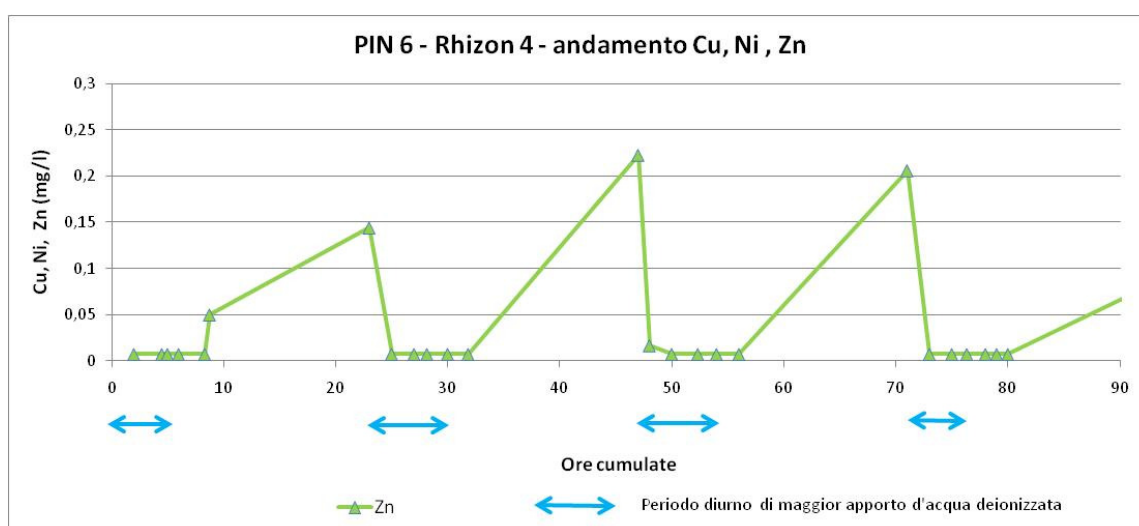
### 3.6.2. Oscillazione della concentrazione di Zn nel ciclo giorno-notte

Il rhizon 4 del PIN 6 consente di osservare un fenomeno non visibile negli altri rhizon, dato il numero di campioni molto maggiore estratti da quest'ultimo (28 campioni nelle sole prime 100 ore di sperimentazione), ossia la variabilità nella concentrazione dello Zn legata alla differenza di flusso giorno-notte (figura 3.21).

I picchi dello Zn sono tutti di campioni estratti la mattina dopo un periodo di almeno 15 ore con un flusso molto ridotto (8-12 ml/h), mentre i valori più bassi sono tutti di campioni raccolti durante il giorno, in cui il flusso applicato era maggiore (80-120 ml/h). Da evidenziare il fatto dato dalla grande variabilità del dato dello Zn, che oscilla tra i picchi del mattino con concentrazioni anche di 0,22 mg/l ai valori diurni al di sotto del limite di rilevabilità di 0,0146 mg/l, cioè con due ordini di grandezza di differenza.

Si può ipotizzare che tale comportamento sia da imputare alla differenza nei flussi applicati durante il giorno e la notte, e che il flusso diurno, sebbene con portate più elevate, non fosse in grado di andare a mobilizzare la frazione disponibile di Zn, mentre un flusso ridotto, per giunta sommato all'effetto ristagno già citato in precedenza del rhizon 4 del PIN 6, è stato in grado, seppur con la limitata CSC dell'orizzonte profondo in cui era posto il rhizon, di mobilizzare quantità molto maggiori di Zn.

I dati PRIN di questo orizzonte per quanto riguarda lo Zn estratto in acqua, riportano valori al di sotto del limite di rilevabilità (0,003 mg/l).

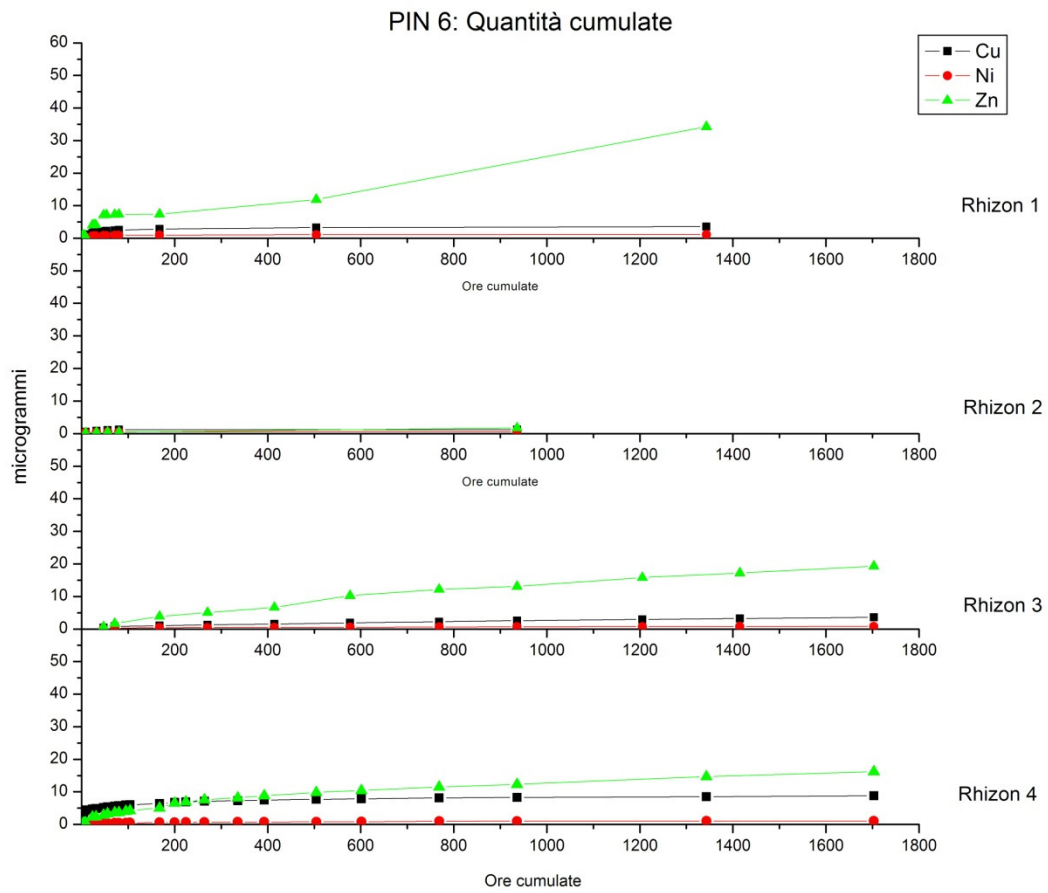


**Figura 3.21** Dettaglio delle concentrazioni assolute di Zn nel rhizon 4 del PIN 6 nelle prime 100 ore di sperimentazione.

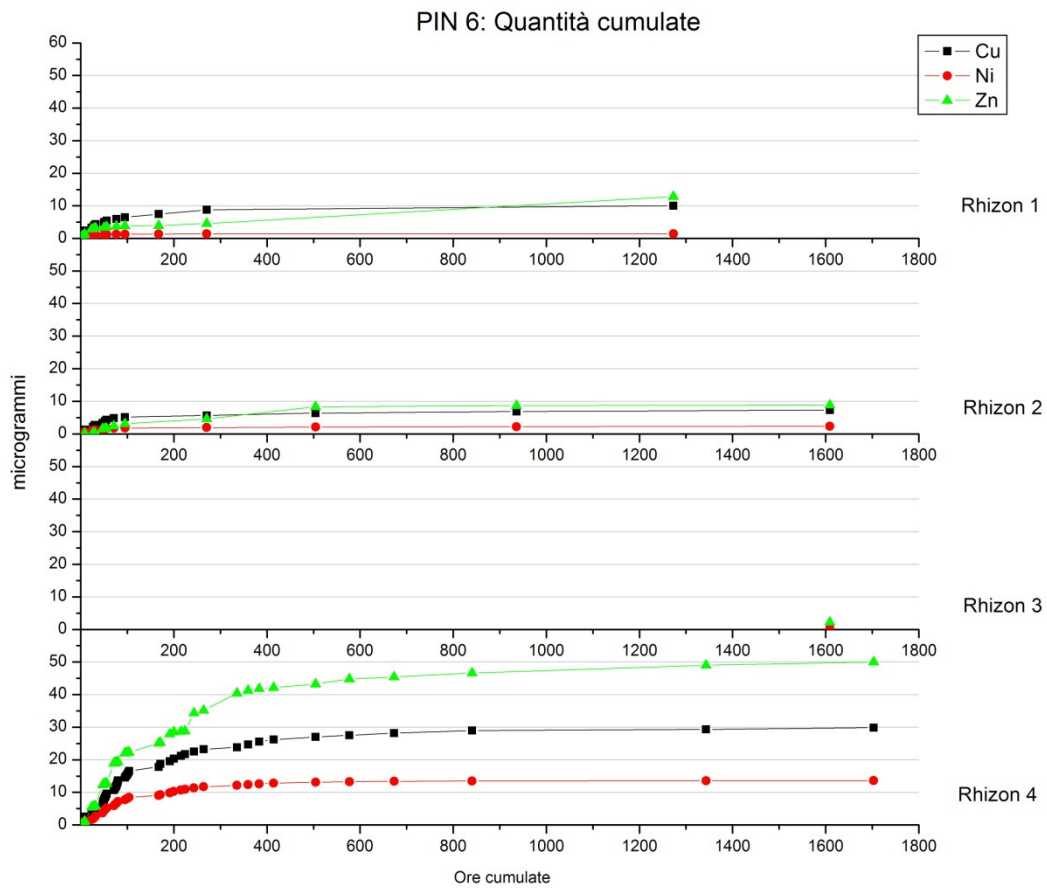
### 3.6.3. Quantità cumulate

Considerazioni più dettagliate si possono esprimere facendo riferimento ai grafici delle quantità cumulate, in cui appare più chiaramente l'andamento relativo di Cu, Ni e Zn. Nonostante il grafico delle quantità cumulate subisca l'effetto distorsivo dato dal diverso numero di campioni estratti per singolo rhizon, le pendenze delle curve danno informazioni sulle velocità relative di mobilizzazione degli elementi. L'informazione che aggiunge rispetto ai precedenti grafici sulle concentrazioni assolute è che, mentre nel complesso la pendenza delle curve cumulate di Cu e Ni tende a zero, in quella dello Zn permane una certa continuità nella solubilizzazione dell'elemento che fa sì che la pendenza della sua curva cumulata rimanga diversa da zero. Le curve illustrano infatti una situazione in cui Cu e Ni, dopo la relativa maggior mobilizzazione delle prime 100 ore, tendono ad una situazione di equilibrio, con concentrazioni in soluzione minori, come se la quantità disponibile dei due elementi, dopo un consistente passaggio d'acqua deionizzata, si approssimi allo zero. Dalla curva cumulata dello zinco invece, si può osservare come anche nelle ore successive all'apporto d'acqua permanga una certa solubilizzazione. Si può ipotizzare che per lo zinco l'apporto d'acqua non sia stato sufficiente a rimuovere tutta la frazione più mobile, e che permanga una certa tendenza alla cessione dell'elemento (figura 3.22, 3.23)

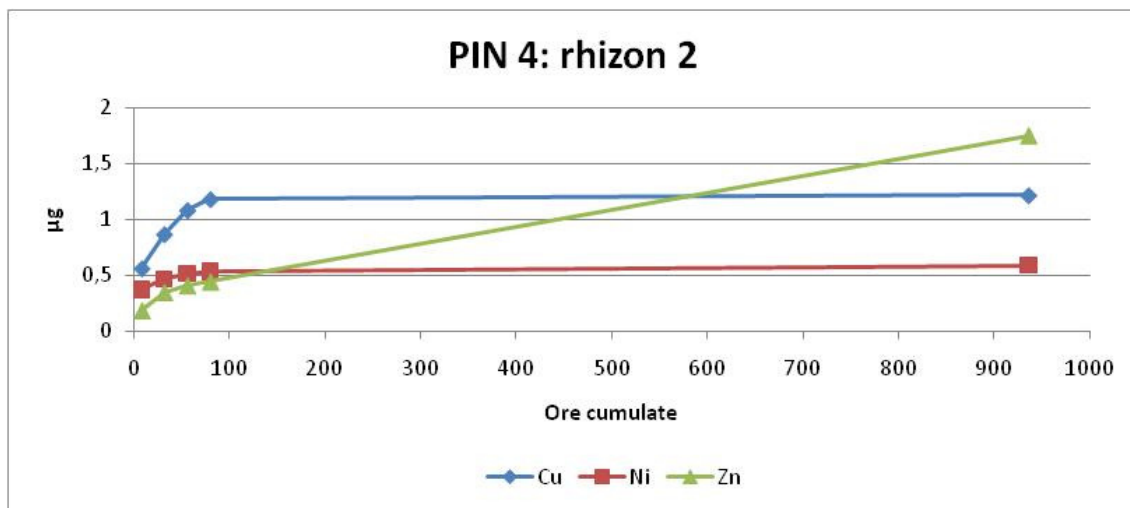
Il rhizon 2 del PIN 4 nelle curve cumulate non arriva a concentrazioni paragonabili a quelle degli altri rhizon del suo profilo, tuttavia ci sono due aspetti da considerare. Il primo è che la quantità massima cumulata dipende in gran parte dal numero di campioni che la compongono e dalle concentrazioni di analita in essi rilevati. Dal rhizon 2, si sono estratti solo 5 campioni con concentrazioni mediamente più basse rispetto agli altri rhizon, a fronte dei 13 campioni del rhizon 1, 11 del rhizon 3 e 25 del rhizon 4, con concentrazioni medie maggiori. Il secondo aspetto è che se si trascura il fattore-scala da cui appunto dipende la curva cumulata, si può osservare che l'andamento relativo delle curve cumulate è simile a quello degli altri rhizon (figura 3.24).



**Figura 3.22** Quantità cumulate dei rhizon del PIN 4



**Figura 3.23** Quantità cumulate dei rhizon del PIN 6



**Figura 3.24** Quantità cumulate del rhizon 2 del PIN 4

### 3.6.4. I microelementi nei lisciviati

Nei lisciviati i tre microelementi analizzati hanno un andamento diverso tra i due profili. Nel PIN 4 si assiste ad una situazione simile a quella descritta per i rhizon, ossia una maggior presenza di Zn, il Cu con valori intermedi e il Ni meno presente degli altri due, mentre nel PIN 6 il Ni è il metallo che come quantità cumulate è presente maggiormente. Un aspetto da sottolineare è il fatto che relativamente al PIN 6, confrontando i valori medi di Cu, Ni e Zn dei lisciviati con quelli dei rhizon si può notare che le concentrazioni di Cu tendono mediamente a diminuire dai rhizon più in superficie a quelli più in profondità, e nei lisciviati si hanno i quantitativi più bassi. Il Ni invece mediamente varia sempre sul medesimo range di valori anche nei lisciviati. Quindi si può supporre che il Ni nei lisciviati sia superiore al Cu poiché è lo stesso Cu che cala notevolmente (figura 3.25).

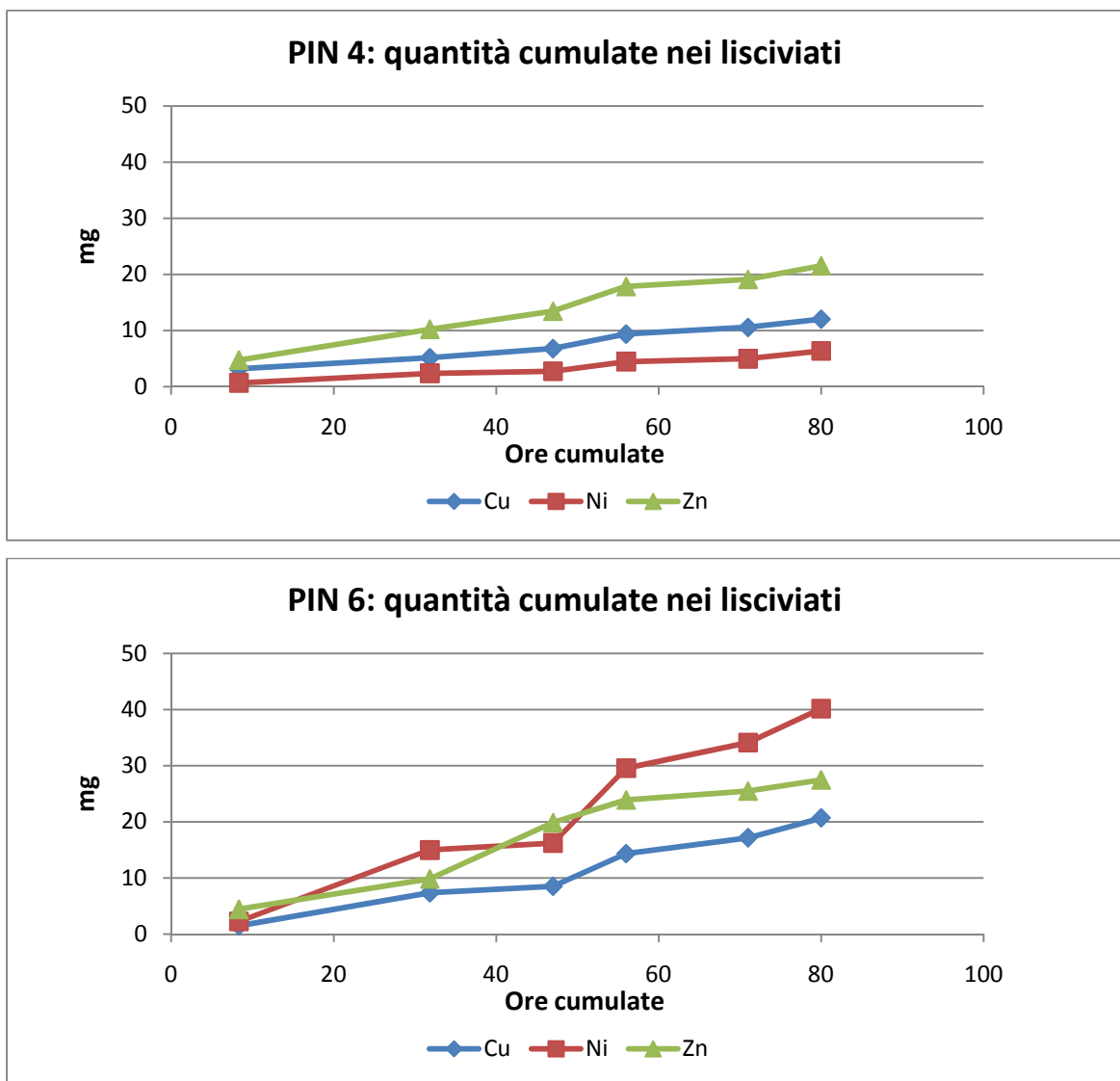


Figura 3.25 Quantità cumulate nei lisciviati del PIN 4 e PIN 6

## Conclusioni

Come descritto nel capitolo di presentazione e discussione dei risultati, la prova di estrazione di acque interstiziali da colonne lisimetriche ha consentito di osservare dinamiche di migrazione nel suolo, da parte dei macroelementi e microelementi a volte molto diverse le une dalle altre.

Per quanto riguarda i macroelementi nei lisciviati, si è osservato che la mobilizzazione di  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$ , presenta delle differenze sostanziali rispetto a quella di  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , i primi più pronti ad una mobilizzazione legata al primo avvio del flusso, i secondi con un picco di solubilizzazione non immediato, in ritardo rispetto all'immissione di acqua.

I rapporti  $\text{Ca}/\text{SO}_4$  e  $\text{Ca}/\text{HCO}_3$ , riflettono le dinamiche di migrazione dei singoli ioni costituenti le frazioni gessosa e carbonatica, e soprattutto si è evidenziato come la mobilizzazione di queste forme, prima di giungere al rapporto di equilibrio rappresentato dalla falda, passi attraverso fasi intermedie di disequilibrio, in cui l'influenza del singolo componente può far variare, a volte considerevolmente, tale rapporto.

Anche nell'analisi del comportamento dei microelementi, si sono potute osservare differenze tra i tre elementi considerati.

Lo Zn, presente in quantità maggiore rispetto agli altri due microelementi nei campioni da rhizon, appare piuttosto sensibile alle variazioni di flusso applicate nella fase iniziale di sperimentazione, con una mobilizzazione maggiore nelle fasi di flusso ridotto, mentre nella fase di maggior flusso la sua mobilizzazione decresce notevolmente non entrando in equilibrio con la soluzione acquosa. Dopo la sospensione del flusso la sua mobilizzazione sembra persistere nel tempo.

Le concentrazioni in soluzione del Cu sono le più elevate dopo quelle dello zinco. Sebbene infatti la sua concentrazione totale sia molto minore rispetto a quelle degli altri due elementi, questo elemento presenta una tendenza alla mobilizzazione piuttosto marcata.

Si possono fare delle considerazioni diverse sul Ni, che pur essendo presente nel suolo in concentrazioni totali paragonabili a quelle dello zinco, presenta una frazione solubile relativamente ridotta, che subito viene mobilizzata, e nei campioni da rhizon mostra concentrazioni minori rispetto allo Zn e al Cu.

Una miglior comprensione della natura dei legami nel suolo e quindi delle dinamiche di mobilizzazione dei microelementi si sarebbe potuta ottenere grazie ai risultati

dell'estrazione sequenziale sui suoli in esame. Tuttavia, nonostante si sia eseguita tale metodica, non si sono avuti i relativi risultati.

Valutando l'esperienza a posteriori, una miglior applicazione della metodica per eventuali esperienze future potrebbe essere quella di applicare ad una colonna lisimetrica simile a quelle utilizzate in questo lavoro, flussi minori in portata ma costanti e per più lunghi periodi di tempo. In tal maniera da un lato ci si avvicinerebbe di più ad una situazione reale, dall'altra si eviterebbero le fluttuazioni nella mobilizzazione degli elementi legate alle variazioni nel flusso applicato.

## BIBLIOGRAFIA

Amorosi A., Colalongo M. L., Fusco F. (1999a). *Sedimentary response to Late Quaternary sea-level change in the Romagna coastal plain (northern Italy)*. *Sedimentology*, 46: 99-121.

Amorosi A., Colalongo M.L., Pasini G. Preti D. (1999b). *Glacio-eustatic Control of Continental-Shallow Marine Cyclicality from Late Quaternary Deposits of the Southeastern Po Plain, Northern Italy*. *Quaternary Research*, 52: 1-13.

APAT (2006). *Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale*, n.18744.

APAT (2003). *Metodi analitici per le acque, Manuali e Linee Guida*, n.29.

Bondesan M. (1985). *Quadro schematico dell'evoluzione geomorfologia olocenica del territorio costiero compreso fra Adria e Ravenna*. In: Atti della Tavola Rotonda "Il Delta del Po", 24 novembre 1982, Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna, pp. 23-36.

Cavazza L. (1981). *Fisica del terreno agrario*, UTET, Torino.

Correggiati A., Roveri M., Trincardi F. (1996). *Late Pleistocene and Holocene evolution of the north Adriatic Sea*. *Il Quaternario*, 9 (2): 697-704.

Franzini M., Leoni L., Saitta M. (1972). *A simple method to evaluate the matrix effects in X-ray fluorescence analysis*. *XRay Spectrom.* 1: 151-154.

IUSS Working Group WRB (2007). *World Reference Base for Soil Resources 2006, first update 2007*. *World Soil Resources Reports No. 103*. FAO, Rome.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (2001). *Trace Elements in Soils and Plants* (3rd ed.), CRC Press, Boca Raton, FL.



Knight B.P., Chaudri A. M. , McGrath S.P., Kenneth E. Giller (1998). *Determination of chemical availability of cadmium and zinc in soils using inert soil moisture samplers*, Environmental Pollution 99 293-298

Leoni L., Saitta M. (1976). *X-ray fluorescence analysis of 29 trace elements in rock and mineral standards*, Rend. Soc. It. Miner. Petrol. 32: 497-510.

Leoni, L., M. Menichini & M. Saitta. (1982), *Determination of S, Cl, and F in silicate rocks by X-Ray fluorescence analyses*, X-Ray Spectrom., 11: 156-158.

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.

Luo Y., Qiao X., Song J., Christie P., Wong M. (2003). Use of a multi-layer column device for study on leachability of nitrate in sludge-amended soils. Chemosphere 52, 1483–1488.

Matschullat J., Ottenstein R., Reimann C., 2000, *Geochemical background – can we calculate it?*, Environmental Geology, 39: 990-1000.

Schoeneberger P.J., Wysocki D.A., Benham E.C. and Broderick W.D. (2002). *Field book for describing and sampling soils*, Version 2.0. National Resources Conservation Service, National Soil Survey Center, Lincoln, NE, USA.

Soil Survey Staff (2010). *Keys to Soil Taxonomy*, 11<sup>th</sup> edition, USDA - NRCS, Washington D.C., USA.

Stevenson, F.J. e Ficht, A. (1981). *Reaction with organic matter, in Copper in soils and plants*, Loneragan, Robson and Graham Eds., Academic Press, New York, 69.

Sutherland R.A. (2000). *Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii*. Environmental Geology, 39: 611-627.

Tyler, G. (1981). *Leaching of metals from the A-horizon of a spruce forest soil*, Water Air Soil Pollution, 15, 353.

Veggiani A. (1974). *Le ultime vicende geologiche del ravennate. In: Influenza di insediamenti industriali sul circostante ambiente naturale – Studio sulla Pineta di San Vitale di Ravenna a cura di R. E. Scossiroli*. Editrice Compositori, Bologna.

Wu S.C., Luo Y.M., Cheung K.C., Wong M.H. (2006). *Influence of bacteria on Pb and Zn speciation, mobility and bioavailability in soil: A laboratory study*, Environmental Pollution, n. 144 pagg.765-773.

Zannoni D. (2007). *Uso sostenibile dei suoli forestali di ambiente costiero in relazione ai fattori di pressione esistenti*, Dottorato di Ricerca in Scienze Ambientali: Tutela e Gestione delle Risorse Naturali, Università Degli Studi Di Bologna.

Siti consultati:

[http://it.wikipedia.org/wiki/File:Water\\_retention\\_curve\\_sand-it.svg](http://it.wikipedia.org/wiki/File:Water_retention_curve_sand-it.svg)

REGIONE EMILIA-ROMAGNA: GIAS.net - Global Information Agricultural System, <http://gias.regione.emilia-romagna.it/suoli.asp> (verificato il 07/09/2009).



## ALLEGATO 1

### Concentrazioni PIN 4

Profilo	Rhizon/ lisciviato	Data	Ora	Ore cumulate	Volumi	pH	CE 25°	Cu	Ni	Zn
					ml		dS.m-1	mg.l-1		
PIN4	R1	13/09/2010	12:00	2	10	5,9	1,504	0,0165	0,0470	0,0727
PIN4	R1	13/09/2010	13:30	3,5	10	7,3	0,187	0,0611	0,0089	0,0194
PIN4	R1	13/09/2010	16:00	6	9,5	7,4	0,034	0,0438	0,0059	0,0073
PIN4	R1	14/09/2010	9:00	23	11	7,0	0,048	0,0367	0,0095	0,2780
PIN4	R1	14/09/2010	13:00	27	9	6,9	0,014	0,0164	0,0033	0,0073
PIN4	R1	14/09/2010	16:00	30	9	7,3	0,009	0,0141	0,0028	0,0073
PIN4	R1	15/09/2010	9:00	47	11	6,8	0,028	0,0238	0,0086	0,2705
PIN4	R1	15/09/2010	15:00	53	9,2	7,5	0,013	0,0122	0,0009	0,0073
PIN4	R1	16/09/2010	9:00	71	9,5	7,2	0,017	0,0166	0,0039	0,0073
PIN4	R1	16/09/2010	18:00	80	9	5,6	0,018	0,0145	0,0020	0,0073
PIN4	R1	20/09/2010	9:30	167,5	6,2	7,3	0,073	0,0495	0,0093	0,0073
PIN4	R1	04/10/2010	9:30	504,5	9,5	7,1	0,323	0,0459	0,0107	0,4748
PIN4	R1	08/11/2010	10:00	1343	10	6,7	0,638	0,0271	0,0087	2,2321
PIN4	R2	13/09/2010	18:20	8,33	6	7,9	0,592	0,0935	0,0613	0,0307
PIN4	R2	14/09/2010	17:50	31,83	9,5	7,9	0,152	0,0323	0,0105	0,0172
PIN4	R2	15/09/2010	18:00	56	8	7,7	0,119	0,0269	0,0059	0,0073
PIN4	R2	16/09/2010	18:00	80	5	7,4	0,118	0,0201	0,0035	0,0073
PIN4	R2	22/10/2010	9:00	936	9	7,9	0,273	0,0039	0,0066	0,1455
PIN4	R3	15/09/2010	9:00	47	5	7,7	0,492	0,0873	0,0384	0,1476
PIN4	R3	16/09/2010	9:00	71	9	7,6	0,264	0,0427	0,0146	0,1083
PIN4	R3	20/09/2010	9:30	167,5	10	7,6	0,252	0,0226	0,0099	0,2209
PIN4	R3	24/09/2010	16:30	270,5	8	7,8	0,277	0,0316	0,0065	0,1439
PIN4	R3	30/09/2010	15:20	414,33	10,5	7,9	0,280	0,0253	0,0039	0,1508
PIN4	R3	07/10/2010	10:00	577	10,5	7,4	0,281	0,0325	0,0073	0,3425
PIN4	R3	15/10/2010	9:30	768,5	11,5	7,5	0,266	0,0307	0,0065	0,1694
PIN4	R3	22/10/2010	9:00	936	9	7,5	0,272	0,0379	0,0052	0,1004
PIN4	R3	02/11/2010	16:30	1205,5	14	7,5	0,325	0,0244	0,0028	0,1928
PIN4	R3	11/11/2010	10:00	1415	11,5	7,8	0,355	0,0271	0,0031	0,1253
PIN4	R3	23/11/2010	10:00	1703	12,5	7,7	0,351	0,0289	0,0034	0,1662

## Concentrazioni PIN 4

Profilo	Rhizon/ lisciviato	Data	Ora	Ore cumulate	Volumi	pH	CE 25°	Cu	Ni	Zn
					ml		dS.m-1	mg.l-1		
PIN4	R4	13/09/2010	12:00	2	8,5	8,0	0,530	0,1107	0,0128	0,0073
PIN4	R4	13/09/2010	13:30	3,5	10	8,0	0,548	0,2510	0,0056	0,0216
PIN4	R4	13/09/2010	14:30	4,5	10	7,9	0,521	0,0372	0,0022	0,0073
PIN4	R4	13/09/2010	16:00	6	9	7,9	0,848	0,0386	0,0040	0,0073
PIN4	R4	13/09/2010	18:20	8,33	6,5	7,9	1,309	0,0411	0,0045	0,0073
PIN4	R4	14/09/2010	9:00	23	17	8,0	0,906	0,0167	0,0034	0,1072
PIN4	R4	14/09/2010	17:00	31	9	7,9	0,377	0,0214	0,0037	0,0073
PIN4	R4	15/09/2010	9:00	47	10	7,9	0,205	0,0221	0,0032	0,0458
PIN4	R4	15/09/2010	18:00	56	10	8,1	0,208	0,0235	0,0050	0,0485
PIN4	R4	16/09/2010	9:00	71	14,5	8,0	0,188	0,0158	0,0028	0,0199
PIN4	R4	16/09/2010	18:00	80	9,5	7,8	0,198	0,0165	0,0009	0,0073
PIN4	R4	17/09/2010	9:00	95	13,5	7,9	0,202	0,0146	0,0031	0,0271
PIN4	R4	17/09/2010	18:00	104	6	7,8	0,210	0,0182	0,0036	0,0345
PIN4	R4	20/09/2010	9:30	167,5	20	7,8	0,223	0,0164	0,0037	0,0409
PIN4	R4	21/09/2010	18:00	200	10,5	7,7	0,256	0,0352	0,0051	0,1413
PIN4	R4	22/09/2010	18:00	224	6	8,0	0,253	0,0280	0,0040	0,0595
PIN4	R4	24/09/2010	10:00	264	12,5	7,8	0,258	0,0155	0,0032	0,0547
PIN4	R4	27/09/2010	9:30	335,5	13	7,8	0,265	0,0119	0,0024	0,0467
PIN4	R4	29/09/2010	17:20	392,33	11,5	7,9	0,277	0,0173	0,0009	0,0515
PIN4	R4	04/10/2010	9:30	504,5	15,5	7,8	0,260	0,0164	0,0026	0,0674
PIN4	R4	08/10/2010	10:30	601,5	10	7,8	0,288	0,0119	0,0033	0,0584
PIN4	R4	15/10/2010	9:30	768,5	13	7,8	0,255	0,0253	0,0115	0,0855
PIN4	R4	22/10/2010	9:00	936	9,5	8,0	0,256	0,0146	0,0028	0,0828
PIN4	R4	08/11/2010	10:00	1343	14	7,9	0,291	0,0137	0,0021	0,1699
PIN4	R4	23/11/2010	10:00	1703	11	7,9	0,305	0,0244	0,0009	0,1360

## Concentrazioni PIN 4

Profilo	Rhizon/ lisciviato	Data	Ora	Ore cumulate	Volumi	pH	CE 25°	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cu	Ni	Zn	SAR
					ml		dS.m-l	mg.l-l						mg.l-l				
PIN4	L	13/09/2010	18.20	8,33	212	7,9	0,552	78,4	25,7	1,64	23,4	45,1	1,3	366	0,0148	0,0031	0,0223	0,59
PIN4	L	14/09/2010	17.50	31,83	750	7,8	0,684	108	19,2	1,21	13,6	34,8	24,9	198	0,0027	0,0023	0,0073	0,32
PIN4	L	15/09/2010	9.00	47	123	7,8	0,379	62,1	8,71	2,06	19,5	69,1	16,4	153	0,0132	0,0031	0,0262	0,62
PIN4	L	15/09/2010	18.00	56	600	7,9	0,283	44,9	5,73	0,72	10,6	16,8	0,6	140	0,0043	0,0029	0,0073	0,40
PIN4	L	16/09/2010	9.00	71	170	8,0	0,251	40,3	5,58	0,88	20,3	45,1	0,5	137	0,0070	0,0030	0,0073	0,79
PIN4	L	16/09/2010	18.00	80	330	7,7	0,232	38,8	4,67	0,92	9,29	30,0	0,8	131	0,0045	0,0042	0,0073	0,37

## Concentrazioni PIN 6

Profilo	Rhizon/ lisciviato	Data	Ora	Ore cumulate	Volumi	pH	CE 25°	Cu	Ni	Zn
					ml		dS.m-1	mg.l-1		
PIN6	R1	13/09/2010	13:30	3,5	8,75	7,35	1,989	0,14928	0,06876	0,0946237
PIN6	R1	13/09/2010	18:20	8,33	9	7,88	0,192	0,12184	0,02478	0,0521505
PIN6	R1	14/09/2010	9:00	23	8	7,91	0,251	0,1132	0,01714	0,1962366
PIN6	R1	14/09/2010	14:10	28,16	9,6	7,7	0,136	0,06656	0,007738	0,0166667
PIN6	R1	14/09/2010	17:50	31,83	5,6	7,38	0,067	0,07512	0,006616	0,0311828
PIN6	R1	15/09/2010	12:00	50	9,5	7,58	0,149	0,06736	0,007655	0,0193548
PIN6	R1	15/09/2010	18:00	56	6,6	7,5	0,076	0,0662	0,009985	0,0252688
PIN6	R1	16/09/2010	9:00	73	6,5	7,58				
PIN6	R1	16/09/2010	11:00	76,33	8,5	7,3	0,133	0,06168	0,004843	0,0247312
PIN6	R1	17/09/2010	9:00	95	10,7	7,08	0,13189	0,048	0,006108	0,0073422
PIN6	R1	20/09/2010	9:30	167,5	9,3	7,52	0,221156	0,107	0,000909	0,0073422
PIN6	R1	24/09/2010	16:30	270,5	6,5	7,71	0,281063	0,202	0,01699	0,1009719
PIN6	R1	05/11/2010	10:00	1273	8,5	7,42	0,395188	0,149	0,002014	0,975162
PIN6	R2	13/09/2010	18:20	8,33	8	7,58	1,805	0,15824	0,08815	0,0258065
PIN6	R2	14/09/2010	12:10	26,16	9	7,87	0,419	0,09528	0,04461	0,0073422
PIN6	R2	14/09/2010	16:00	30	9,4	7,66	0,122	0,06368	0,01667	0,0073422
PIN6	R2	15/09/2010	9:00	47	8	7,54	0,123	0,08632	0,01982	0,1505376
PIN6	R2	15/09/2010	14:20	52,33	9,6	7,41	0,140	0,0492	0,01267	0,0073422
PIN6	R2	15/09/2010	17:00	55	9,4	7,49	0,106	0,05164	0,01258	0,0073422
PIN6	R2	16/09/2010	9:00	71	6	7,75	0,123	0,07812	0,01401	0,1301075
PIN6	R2	17/09/2010	9:00	95	7,0	7,7	0,134728	0,042	0,01137	0,0917927
PIN6	R2	24/09/2010	16:30	270,5	8,5	7,84	0,257003	0,06	0,01624	0,1771058
PIN6	R2	04/10/2010	9:30	504,5	10	7,38	0,340035	0,074	0,01284	0,3698704
PIN6	R2	22/10/2010	9:00	936	9	7,62	0,449069	0,053	0,01402	0,0399568
PIN6	R2	19/11/2010	12:00	1609	9,6	7,55	0,636507	0,046	0,0134	0,0178186
PIN6	3	23/11/2010	10:00	1609	4,5	7,73	0,4011	0,143	0,03882	0,4967603

## Concentrazioni PIN 6



Profilo	Rhizon/ lisciviato	Data	Ora	Ore cumulate	Volumi	pH	CE 25°	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cu	Ni	Zn	SAR
					ml		dS.m-1	mg.l-1						mg.l-1				
PIN6	R4	13/09/2010	12:00	2	10	7,74	0,761								0,0623	0,0335	0,0073	
PIN6	R4	13/09/2010	14:30	4,5	10	7,91	0,766								0,0409	0,0255	0,0073	
PIN6	R4	13/09/2010	15:00	5	10,5	7,46	0,739								0,0562	0,0158	0,0073	
PIN6	R4	13/09/2010	16:00	6	10,5	7,44	0,692								0,0495	0,0152	0,0073	
PIN6	R4	13/09/2010	18:20	8,33	10,5	7,52	0,636								0,0360	0,0135	0,0073	
PIN6	R4	13/09/2010	18:45	8,75	15	7,9	0,740								0,0048	0,0128	0,0500	
PIN6	R4	14/09/2010	9:00	23	30	7,93	0,740	98,55	14,97	45,72	13,94				0,0151	0,0128	0,1441	0,35
PIN6	R4	14/09/2010	11:00	25	10,5	7,76	0,992								0,0283	0,0141	0,0073	
PIN6	R4	14/09/2010	13:00	27	10,5	7,7	1,089								0,0262	0,0134	0,0073	
PIN6	R4	14/09/2010	14:10	28,16	10,4	7,53	1,415								0,0320	0,0179	0,0073	
PIN6	R4	14/09/2010	16:00	30	10,5	7,64	0,840								0,0485	0,0237	0,0073	
PIN6	R4	14/09/2010	17:50	31,83	10	7,9	0,405								0,0708	0,0310	0,0073	
PIN6	R4	15/09/2010	9:00	47	29	7,8	0,326	42,63	6,23	34,95	10,44				0,0369	0,0355	0,2226	0,40
PIN6	R4	15/09/2010	10:00	48	10,5	7,7	0,342								0,0818	0,0350	0,0167	
PIN6	R4	15/09/2010	12:00	50	10,5	7,74	0,337								0,0690	0,0319	0,0073	
PIN6	R4	15/09/2010	14:20	52,33	10,5	7,69	0,262								0,0568	0,0297	0,0073	
PIN6	R4	15/09/2010	16:00	54	10,5	7,76	0,329								0,0553	0,0253	0,0073	
PIN6	R4	15/09/2010	18:00	56	10,5	7,81	0,279								0,0572	0,0241	0,0073	
PIN6	R4	16/09/2010	9:00	71	30	7,8	0,265	31,54	4,79	33,04	4,47				0,0365	0,0242	0,2059	0,20
PIN6	R4	16/09/2010	11:00	73	10	7,76	0,263								0,0480	0,0244	0,0073	
PIN6	R4	16/09/2010	13:00	75	10,5	7,7	0,252								0,0436	0,0201	0,0073	
PIN6	R4	16/09/2010	14:20	76,33	10,5	7,58	0,271								0,0420	0,0185	0,0073	
PIN6	R4	16/09/2010	16:00	78	10,5	7,66	0,283								0,0512	0,0190	0,0073	
PIN6	R4	16/09/2010	17:00	79	10	7,57	0,280								0,0588	0,0199	0,0073	
PIN6	R4	16/09/2010	18:00	80	7,4	7,68	0,289								0,0635	0,0202	0,0073	
PIN6	R4	17/09/2010	9:00	95	28	7,7	0,288	32,72	5,00	36,97	2,90				0,0303	0,0210	0,0946	0,12
PIN6	R4	17/09/2010	11:30	97,5	10,2	7,72	0,298								0,0510	0,0215	0,0073	
PIN6	R4	17/09/2010	14:00	100	10,2	7,71	0,302								0,0410	0,0199	0,0073	
PIN6	R4	17/09/2010	16:00	102	8,7	7,75	0,302								0,0710	0,0212	0,0073	
PIN6	R4	17/09/2010	18:00	104	6	7,75	0,301								0,0850	0,0204	0,0073	

## Concentrazioni PIN 6

Profilo	Rhizon/ lisciviato	Data	Ora	Ore cumulate	Volumi	pH	CE 25°	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO4 <sup>2-</sup>	HCO3 <sup>-</sup>	Cu	Ni	Zn	SAR
					ml		dS.m-l	mg.l-l					mg.l-l					
PIN6	R4	20/09/2010	9.30	167,5	28	7,75	0,306	36,26	5,56	38,86	2,83				0,0436	0,0219	0,1007	0,12
PIN6	R4	20/09/2010	13:00	171	8,7	7,94	0,342								0,1100	0,0202	0,0200	
PIN6	R4	21/09/2010	9.10	191,16	29	7,77	0,340	42,20	6,34	39,03	2,95				0,0262	0,0202	0,0896	0,11
PIN6	R4	21/09/2010	18:00	200	22	7,89	0,342								0,0360	0,0188	0,0292	
PIN6	R4	22/09/2010	9:00	215	25	7,86	0,344								0,0360	0,0190	0,0073	
PIN6	R4	22/09/2010	18:00	224	14	7,91	0,355								0,0370	0,0167	0,0073	
PIN6	R4	23/09/2010	13.00	243	24	7,86	0,353	45,31	6,76	39,89	2,89				0,0320	0,0165	0,2304	0,11
PIN6	R4	24/09/2010	10:00	264	22	7,9	0,360								0,0320	0,0158	0,0367	
PIN6	R4	27/09/2010	9.30	335,5	28	7,57	0,352	31,54	6,63	39,04	2,79				0,0231	0,0163	0,1886	0,12
PIN6	R4	28/09/2010	9:30	359,5	19	7,82	0,347								0,0450	0,0130	0,0459	
PIN6	R4	29/09/2010	9:20	383,33	16	7,58	0,351								0,0540	0,0129	0,0329	
PIN6	R4	30/09/2010	15:20	414,33	15	7,72	0,344								0,0420	0,0119	0,0211	
PIN6	R4	04/10/2010	9:30	504,5	24	7,67	0,329								0,0330	0,0120	0,0464	
PIN6	R4	07/10/2010	10:00	577	16	7,65	0,326								0,0350	0,0130	0,0950	
PIN6	R4	11/10/2010	10:00	673	10,5	7,57	0,325								0,0580	0,0090	0,0572	
PIN6	R4	19/10/2010	9:30	840,5	11,5	7,51	0,287								0,0690	0,0091	0,1069	
PIN6	R4	08/11/2010	10:00	1343	13	7,55	0,283								0,0310	0,0064	0,1847	
PIN6	R4	23/11/2010	10:00	1703	5	7,71	0,302								0,0910	0,0083	0,1944	

Profilo	Rhizon/ lisciviato	Data	Ora	Ore cumulate	Volumi	pH	CE 25°	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO4 <sup>2-</sup>	HCO3 <sup>-</sup>	Cu	Ni	Zn	SAR
					ml		dS.m-l	mg.l-l					mg.l-l					
PIN6	L	13/09/2010	18:20	8,33	120	8,15	0,704	90,2	20,6	56,5	40,4	66,1	12,2	439	0,0120	0,0186	0,0367	1,00
PIN6	L	14/09/2010	17.50	31,83	740	7,62	0,843	115	18,3	48,7	24,8	36,1	70,1	204	0,0080	0,0172	0,0073	0,57
PIN6	L	15/09/2010	9.00	47	45	8,12	0,590	76,2	11,4	44,8	18,8	60,1	37,9	122	0,0256	0,0278	0,2226	0,53
PIN6	L	15/09/2010	18.00	56	550	7,82	0,388	44,7	6,69	36,0	13,5	15,6	0,007	177	0,0106	0,0242	0,0073	0,50
PIN6	L	16/09/2010	9.00	71	215	8,09	0,297	33,8	5,30	32,9	13,7	33,0	0,007	168	0,0132	0,0213	0,0073	0,58
PIN6	L	16/09/2010	18.00	80	270	7,92	0,273	31,1	4,78	31,9	9,63	22,5	0,007	156	0,0131	0,0224	0,0073	0,42



## ALLEGATO 2

### Quantità cumulate PIN 4

Profilo	Rhizon/ lisciviato	Data	Ora	Ore cumulate	Volumi cumulati	Cu	Ni	Zn
					ml	µg		
PIN4	R1	13/09/2010	12:00	2	10	0,17	0,47	0,73
PIN4	R1	13/09/2010	13:30	3,5	20	0,78	0,56	0,92
PIN4	R1	13/09/2010	16:00	6	29,5	1,19	0,61	0,99
PIN4	R1	14/09/2010	9:00	23	40,5	1,60	0,72	4,05
PIN4	R1	14/09/2010	13:00	27	49,5	1,74	0,75	4,12
PIN4	R1	14/09/2010	16:00	30	58,5	1,87	0,77	4,18
PIN4	R1	15/09/2010	9:00	47	69,5	2,13	0,87	7,16
PIN4	R1	15/09/2010	15:00	53	78,7	2,24	0,88	7,22
PIN4	R1	16/09/2010	9:00	71	88,2	2,40	0,91	7,29
PIN4	R1	16/09/2010	18:00	80	97,2	2,53	0,93	7,36
PIN4	R1	20/09/2010	9:30	167,5	103,4	2,84	0,99	7,41
PIN4	R1	04/10/2010	9:30	504,5	112,9	3,28	1,09	11,92
PIN4	R1	08/11/2010	10:00	1343	122,9	3,55	1,18	34,24
PIN4	R2	13/09/2010	18:20	8,33	6	0,56	0,37	0,18
PIN4	R2	14/09/2010	17:50	31,83	15,5	0,87	0,47	0,35
PIN4	R2	15/09/2010	18:00	56	23,5	1,08	0,51	0,41
PIN4	R2	16/09/2010	18:00	80	28,5	1,18	0,53	0,44
PIN4	R2	22/10/2010	9:00	936	37,5	1,22	0,59	1,75
PIN4	R3	15/09/2010	9:00	47	5	0,44	0,19	0,74
PIN4	R3	16/09/2010	9:00	71	14	0,82	0,32	1,71
PIN4	R3	20/09/2010	9:30	167,5	24	1,05	0,42	3,92
PIN4	R3	24/09/2010	16:30	270,5	32	1,30	0,47	5,07
PIN4	R3	30/09/2010	15:20	414,33	42,5	1,57	0,51	6,66
PIN4	R3	07/10/2010	10:00	577	53	1,91	0,59	10,25
PIN4	R3	15/10/2010	9:30	768,5	64,5	2,26	0,67	12,20
PIN4	R3	22/10/2010	9:00	936	73,5	2,60	0,71	13,11
PIN4	R3	02/11/2010	16:30	1205,5	87,5	2,94	0,75	15,80
PIN4	R3	11/11/2010	10:00	1415	99	3,25	0,79	17,25
PIN4	R3	23/11/2010	10:00	1703	111,5	3,62	0,83	19,32

## Quantità cumulate PIN 4

Profilo	Rhizon/ lisciviato	Data	Ora	Ore cumulate	Volumi cumulati	Cu	Ni	Zn
					ml	µg		
PIN4	R4	13/09/2010	12:00	2	8,5	0,94	0,11	0,06
PIN4	R4	13/09/2010	13:30	3,5	18,5	3,45	0,17	0,28
PIN4	R4	13/09/2010	14:30	4,5	28,5	3,82	0,19	0,35
PIN4	R4	13/09/2010	16:00	6	37,5	4,17	0,22	0,42
PIN4	R4	13/09/2010	18:20	8,33	44	4,44	0,25	0,47
PIN4	R4	14/09/2010	9:00	23	61	4,72	0,31	2,29
PIN4	R4	14/09/2010	17:00	31	70	4,91	0,34	2,35
PIN4	R4	15/09/2010	9:00	47	80	5,13	0,38	2,81
PIN4	R4	15/09/2010	18:00	56	90	5,37	0,42	3,30
PIN4	R4	16/09/2010	9:00	71	104,5	5,60	0,46	3,59
PIN4	R4	16/09/2010	18:00	80	114	5,75	0,47	3,66
PIN4	R4	17/09/2010	9:00	95	127,5	5,95	0,52	4,02
PIN4	R4	17/09/2010	18:00	104	133,5	6,06	0,54	4,23
PIN4	R4	20/09/2010	9:30	167,5	153,5	6,39	0,61	5,05
PIN4	R4	21/09/2010	18:00	200	164	6,76	0,66	6,53
PIN4	R4	22/09/2010	18:00	224	170	6,93	0,69	6,89
PIN4	R4	24/09/2010	10:00	264	182,5	7,12	0,73	7,57
PIN4	R4	27/09/2010	9:30	335,5	195,5	7,27	0,76	8,18
PIN4	R4	29/09/2010	17:20	392,33	207	7,47	0,77	8,77
PIN4	R4	04/10/2010	9:30	504,5	222,5	7,73	0,81	9,82
PIN4	R4	08/10/2010	10:30	601,5	232,5	7,85	0,84	10,40
PIN4	R4	15/10/2010	9:30	768,5	245,5	8,17	0,99	11,51
PIN4	R4	22/10/2010	9:00	936	255	8,31	1,02	12,30
PIN4	R4	08/11/2010	10:00	1343	269	8,51	1,05	14,68
PIN4	R4	23/11/2010	10:00	1703	280	8,77	1,06	16,17

### Quantità cumulate PIN 4

Profilo	Rhizon/ lis civiato	Data	Ora	Ore cumulate	Volumi cumulati	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cu	Ni	Zn
					ml	mg						µg			
PIN4	L	13/09/201	18.20	8,33	212	16,62	5,44	0,35	4,97	9,55	0,27	77,62	3,14	0,66	4,72
PIN4	L	14/09/201	17.50	31,83	962	97,40	19,86	1,25	15,18	35,69	18,94	226,35	5,17	2,36	10,23
PIN4	L	15/09/201	9.00	47	1085	105,03	20,93	1,51	17,58	44,19	20,96	245,12	6,79	2,74	13,44
PIN4	L	15/09/201	18.00	56	1685	131,98	24,36	1,94	23,96	54,28	21,34	329,32	9,37	4,45	17,85
PIN4	L	16/09/201	9.00	71	1855	138,84	25,31	2,09	27,41	61,94	21,42	352,67	10,56	4,95	19,10
PIN4	L	16/09/201	18.00	80	2185	151,65	26,85	2,40	30,47	71,86	21,70	395,96	12,03	6,35	21,52



## Quantità cumulate PIN 6

Profilo	Rhizon/ lisciviato	Data	Ora	Ore cumulate	Volumi cumulati	Cu	Ni	Zn
					ml	µg		
PIN6	R1	13/09/2010	13:30	3,5	8,75	1,31	0,60	0,83
PIN6	R1	13/09/2010	18:20	8,33	17,75	2,40	0,82	1,30
PIN6	R1	14/09/2010	9:00	23	25,75	3,31	0,96	2,87
PIN6	R1	14/09/2010	14:10	28,16	35,35	3,95	1,04	3,03
PIN6	R1	14/09/2010	17:50	31,83	40,95	4,37	1,07	3,20
PIN6	R1	15/09/2010	12:00	50	50,45	5,01	1,15	3,39
PIN6	R1	15/09/2010	18:00	56	57,05	5,44	1,21	3,55
PIN6	R1	16/09/2010	9:00	73	63,55			
PIN6	R1	16/09/2010	11:00	76,33	72,05	5,97	1,25	3,76
PIN6	R1	17/09/2010	9:00	95	82,75	6,48	1,32	3,84
PIN6	R1	20/09/2010	9:30	167,5	92,05	7,48	1,33	3,91
PIN6	R1	24/09/2010	16:30	270,5	98,55	8,79	1,44	4,57
PIN6	R1	05/11/2010	10:00	1273	107,05	10,06	1,45	12,85
PIN6	R2	13/09/2010	18:20	8,33	8	1,27	0,71	0,21
PIN6	R2	14/09/2010	12:10	26,16	17	2,12	1,11	0,27
PIN6	R2	14/09/2010	16:00	30	26,4	2,72	1,26	0,34
PIN6	R2	15/09/2010	9:00	47	34,4	3,41	1,42	1,55
PIN6	R2	15/09/2010	14:20	52,33	44	3,88	1,54	1,62
PIN6	R2	15/09/2010	17:00	55	53,4	4,37	1,66	1,69
PIN6	R2	16/09/2010	9:00	71	59,4	4,84	1,75	2,47
PIN6	R2	17/09/2010	9:00	95	66,4	5,13	1,83	3,11
PIN6	R2	24/09/2010	16:30	270,5	74,9	5,64	1,96	4,61
PIN6	R2	04/10/2010	9:30	504,5	84,9	6,38	2,09	8,31
PIN6	R2	22/10/2010	9:00	936	93,9	6,86	2,22	8,67
PIN6	R2	19/11/2010	12:00	1609	103,5	7,30	2,35	8,84
PIN6	3	23/11/2010	10:00	1609	4,5	0,64	0,17	2,24



## Quantità cumulate PIN 6

Profilo	Rhizon/ lisiviato	Data	Ora	Ore cumulate	Volumi cumulati	Cu	Ni	Zn
					ml	µg		
PIN6	R4	13/09/2010	12:00	2	10	0,62	0,33	0,07
PIN6	R4	13/09/2010	14:30	4,5	20	1,03	0,59	0,15
PIN6	R4	13/09/2010	15:00	5	30,5	1,62	0,76	0,22
PIN6	R4	13/09/2010	16:00	6	41	2,14	0,91	0,30
PIN6	R4	13/09/2010	18:20	8,33	51,5	2,52	1,06	0,38
PIN6	R4	13/09/2010	18:45	8,75	66,5	2,59	1,25	1,13
PIN6	R4	14/09/2010	9:00	23	96,5	3,04	1,63	5,45
PIN6	R4	14/09/2010	11:00	25	107	3,34	1,78	5,53
PIN6	R4	14/09/2010	13:00	27	117,5	3,62	1,92	5,61
PIN6	R4	14/09/2010	14:10	28,16	127,9	3,95	2,11	5,68
PIN6	R4	14/09/2010	16:00	30	138,4	4,46	2,36	5,76
PIN6	R4	14/09/2010	17:50	31,83	148,4	5,17	2,67	5,83
PIN6	R4	15/09/2010	9:00	47	177,4	6,24	3,69	12,29
PIN6	R4	15/09/2010	10:00	48	187,9	7,09	4,06	12,46
PIN6	R4	15/09/2010	12:00	50	198,4	7,82	4,40	12,54
PIN6	R4	15/09/2010	14:20	52,33	208,9	8,42	4,71	12,62
PIN6	R4	15/09/2010	16:00	54	219,4	9,00	4,97	12,69
PIN6	R4	15/09/2010	18:00	56	229,9	9,60	5,23	12,77
PIN6	R4	16/09/2010	9:00	71	259,9	10,69	5,95	18,95
PIN6	R4	16/09/2010	11:00	73	269,9	11,17	6,20	19,02
PIN6	R4	16/09/2010	13:00	75	280,4	11,63	6,41	19,10
PIN6	R4	16/09/2010	14:20	76,33	290,9	12,07	6,60	19,18
PIN6	R4	16/09/2010	16:00	78	301,4	12,61	6,80	19,25
PIN6	R4	16/09/2010	17:00	79	311,4	13,20	7,00	19,33
PIN6	R4	16/09/2010	18:00	80	318,8	13,67	7,15	19,38
PIN6	R4	17/09/2010	9:00	95	346,8	14,52	7,74	22,03
PIN6	R4	17/09/2010	11:30	97,5	357	15,04	7,96	22,11
PIN6	R4	17/09/2010	14:00	100	367,2	15,45	8,16	22,18
PIN6	R4	17/09/2010	16:00	102	375,9	16,07	8,34	22,24
PIN6	R4	17/09/2010	18:00	104	381,9	16,58	8,47	22,29

## Quantità cumulate PIN 6

Profilo	Rhizon/ lisciviato	Data	Ora	Ore cumulate	Volumi cumulati	Cu	Ni	Zn
					ml	µg		
PIN6	R4	20/09/2010	9.30	167,5	409,9	17,80	9,08	25,11
PIN6	R4	20/09/2010	13:00	171	418,6	18,76	9,26	25,28
PIN6	R4	21/09/2010	9.10	191,16	447,6	19,52	9,84	27,88
PIN6	R4	21/09/2010	18:00	200	469,6	20,31	10,25	28,52
PIN6	R4	22/09/2010	9:00	215	494,6	21,21	10,73	28,71
PIN6	R4	22/09/2010	18:00	224	508,6	21,73	10,96	28,81
PIN6	R4	23/09/2010	13.00	243	532,6	22,50	11,36	34,34
PIN6	R4	24/09/2010	10:00	264	554,6	23,20	11,71	35,15
PIN6	R4	27/09/2010	9.30	335,5	582,6	23,85	12,16	40,43
PIN6	R4	28/09/2010	9:30	359,5	601,6	24,70	12,41	41,30
PIN6	R4	29/09/2010	9:20	383,33	617,6	25,57	12,62	41,83
PIN6	R4	30/09/2010	15:20	414,33	632,6	26,20	12,80	42,14
PIN6	R4	04/10/2010	9:30	504,5	656,6	26,99	13,08	43,26
PIN6	R4	07/10/2010	10:00	577	672,6	27,55	13,29	44,78
PIN6	R4	11/10/2010	10:00	673	683,1	28,16	13,39	45,38
PIN6	R4	19/10/2010	9:30	840,5	694,6	28,95	13,49	46,61
PIN6	R4	08/11/2010	10:00	1343	707,6	29,35	13,57	49,01
PIN6	R4	23/11/2010	10:00	1703	712,6	29,81	13,62	49,98

### Quantità cumulate PIN 6

Profilo	Rhizon/ lis civiato	Data	Ora	Ore cumulate	Volumi cumulati	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cu	Ni	Zn
					ml	mg						µg			
PIN6	L	13/09/2010	18:20	8,33	120	10,83	2,47	6,78	4,85	7,93	1,47	52,72	1,44	2,23	4,41
PIN6	L	14/09/2010	17.50	31,83	860	96,22	16,03	42,78	23,22	34,61	53,32	203,99	7,33	14,96	9,84
PIN6	L	15/09/2010	9.00	47	905	99,65	16,54	44,80	24,06	37,31	55,03	209,48	8,48	16,21	19,86
PIN6	L	15/09/2010	18.00	56	1455	124,21	20,22	64,60	31,51	45,90	55,03	306,81	14,30	29,53	23,90
PIN6	L	16/09/2010	9.00	71	1670	131,48	21,36	71,68	34,44	53,01	55,03	342,89	17,14	34,12	25,47
PIN6	L	16/09/2010	18.00	80	1940	139,88	22,65	80,30	37,04	59,09	55,04	384,90	20,66	40,16	27,46