

ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITA' DI BOLOGNA

FACOLTA' DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E NATURALI

Corso di laurea specialistica in SCIENZE PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

**Caratterizzazione dei sedimenti fluviali della  
pianura Padana**

Tesi di laurea in Idrologia e formazione degli acquiferi

Relatore

Prof. Enrico Dinelli

Presentata da

Rosaria Civitelli

(II sessione)

**Anno Accademico 2010-2011**



*...per chi viaggia in direzione ostinata e contraria  
col suo marchio speciale di speciale disperazione  
e tra il vomito dei respinti muove gli ultimi passi  
per consegnare alla morte una goccia di splendore  
di umanità di verità...*

*Smisurata preghiera, Fabrizio DeAndrè*

*Para llevar una carga muy pesada,  
es preciso conocer su centro.  
Así, para que los hombres puedan embellecer  
sus almas,  
es necesario que conozcan su naturaleza*

*Egonáutica, Rolf Behncke C.*



## Indice generale

CAPITOLO 1 INQUADRAMENTO.....	3
1.1 Obiettivi e finalità dello studio.....	3
1.2 L'importanza della determinazione dello stato di qualità dei sedimenti.....	3
1.3 La Pianura Padana.....	5
1.3.1 Un Po di storia.....	6
1.3.2 Fisica del sistema padano .....	11
Caratteristiche generali.....	11
Idrologia.....	15
Meteorologia.....	17
Paesaggi e uso del suolo.....	20
Geologia e geomorfologia.....	23
Pressioni.....	30
Capitolo 2 MATERIALI E METODI.....	36
2.1 Indagini dirette.....	36
2.1.1 Campionamento dei sedimenti.....	36
2.1.2 Analisi dei sedimenti.....	40
Spettrofotometria a fluorescenza di raggi x.....	40
2.2 Indagini indirette.....	42
2.2.1 Elaborazione del dato grezzo.....	42
CAPITOLO 3 RISULTATI OTTENUTI E DISCUSSIONI.....	44
3.1 Criteri di valutazione della qualità dei sedimenti.....	44
3.2 Risultati ottenuti.....	51
3.2.1 Dati.....	51
3.2.2 Ripartizione territoriale.....	55
3.2.3 Mappe.....	62
3.2.4 Analisi di correlazione.....	81
3.2.5 Elementi di importanza ambientale.....	89
CAPITOLO 4 CONCLUSIONI.....	114
APPENDICE ELEMENTI.....	117
APPENDICE SUI MACROINVERTEBRATI.....	165
Bibliografia.....	198



## **CAPITOLO 1 INQUADRAMENTO**

### **1.1 Obiettivi e finalità dello studio**

La composizione del sedimento fluviale è un fattore importante per comprendere le dinamiche che coinvolgono corsi d'acqua e bacini. I sedimenti in generale rappresentano un comparto ambientale critico perché possono concentrare contaminanti in maniera persistente, anche dopo un episodio di contaminazione e possono eventualmente rilasciarli qualora si modificano le condizioni ambientali. I contaminanti possono spostarsi insieme al sedimento e possono interagire con diverse componenti della biosfera. La presenza di metalli pesanti, e minerali in concentrazioni differenti ci consente di determinare l'origine del sedimento; infatti ogni singolo tributario possiede caratteristiche proprie di sedimentazione che gli conferiscono un'impronta particolare e riconoscibile. La legge di Walter per gli ambienti sedimentari asserisce che *"le petrofacies si sovrappongono una sull'altra in una continua successione verticale e vengono depositate una adiacente all'altra lateralmente dai fiumi che trasportano detriti con composizioni differenti"* (Garzanti et al. 2010) E' importante anche determinare se le concentrazioni di determinati elementi, ed in particolare alcuni metalli pesanti possano essere il risultato di erosione naturale di rocce contenenti questi elementi oppure siano generati come residui di attività antropiche che vengono svolte in tutto il bacino padano.

Il seguente studio si propone di determinare e caratterizzare l'origine dei sedimenti fluviali della Pianura Padana attraverso l'analisi di 234 campioni di sedimenti superficiali raccolti negli alvei del Po e degli affluenti principali. In modo da determinare la natura della presenza di metalli pesanti nel sedimento e ricavare informazioni sui segnali geochimici di provenienza del sedimento.

### **1.2. L'importanza della determinazione dello stato di qualità dei sedimenti**

I sedimenti svolgono un ruolo fondamentale nei processi di deposizione, accumulo e trasporto dei contaminanti negli ambienti acquatici. Gli approcci di studio per la valutazione della qualità dei sedimenti e la determinazione del grado di contaminazione si basano su una integrazione

di vari dati che comprendono variabili fisiche e chimiche, misure di tossicità e valutazioni delle alterazioni biologiche. Utilizzare in forma integrata e interdisciplinare queste informazioni, ci permette di determinare quale siano le aree con problemi di contaminazione e quale sia il livello di degrado e contaminazione, determinare e predire il rischio ambientale. La presente ricerca si propone di fare luce sullo stato di contaminazione dei sedimenti; misurando le presenze e le concentrazioni di metalli all'interno dei sedimenti; cercando di determinarne l'origine naturale o antropica. Le caratteristiche fisiche e chimiche del sedimento determinano l'attività biochimica e i processi di trasporto dei nutrienti e dei contaminanti associati al sedimento stesso (Baudo et al., 1990). Il particolato presente nel sedimento deriva dall'erosione e dilavamento dei terreni del bacino, a cui si aggiungono quelli provenienti dalle attività umane. Una volta raggiunto il corso d'acqua il particolato può essere trasportato e disperso, oppure può sedimentare. Dall'azione congiunta di sedimentazione e sospensione, a cui si associano i fenomeni di aggregazione e dispersione si genera uno spettro continuo di particelle diverse per tipo e dimensione. La distribuzione granulometrica del sedimento all'interno di un corso d'acqua rispecchia le caratteristiche geologiche e pedologiche del bacino di drenaggio. Dal tipo di granulometria e dalla loro natura e distribuzione dipende il grado di assorbimento, e la capacità di concentrare gli inquinanti nel sedimento (Karickhoff et al., 1979; Santiago et al. 1994). La sostanza organica, di origine antropogenica, presente all'interno del sedimento, può svolgere un ruolo molto importante nella concentrazione del sedimento, vari studi dimostrano come i contaminanti tendano ad associarsi maggiormente al carbonio organico di origine antropica (Lake et al., 1990; DiToro et al., 1991). Di particolare importanza è la sezione di granulometria fine del sedimento poiché è la componente geochimicamente più attiva, è lì che avviene il maggior adsorbimento dei contaminanti. Dal punto di vista della persistenza e del bioaccumulo dei microinquinanti i sedimenti risultano essere la fonte primaria che minaccia seriamente gli ecosistemi acquatici (Sodergen, 1997). I livelli naturali di metalli in traccia e i livelli base di inquinamento da xenobiotici sono ancora poco conosciuti, cosa che rende difficile applicare un sistema di determinazione di qualità dei sedimenti



### 1.3 La Pianura Padana

La pianura Padana ha rivestito un ruolo fondamentale nel corso del tempo nell'ambito dell'approvvigionamento idrico per usi civili, agricoli, zootecnici, industriali e per la produzione di energia dalle centrali idroelettriche presenti nella fascia montana. A tali benefici sono legati i problemi dovuti alle inondazioni, all'inquinamento. L'idrografia del territorio, nel corso della storia, ha condizionato in larga misura le attività umane in termini sia di risorse, che di vincoli e ostacoli, viceversa le attività antropiche hanno condizionato e modificato vari aspetti dell'idrologia della pianura padana (AA.VV. 1990)



*Figura 1.1 Immagine satellitare della pianura Padana con evidenziati i corsi d'acqua principali Immagine tratta dal sito dell'autorità di Bacino del Po (<http://www.adbpo.it>)*

La Pianura Padana come si può osservare nella figura 1.1, risulta un'entità ben definita, dove il sistema dei corsi d'acqua è rappresentato da un complesso di fiumi afferenti al Po. Il reticolo naturale degli affluenti si può descrivere come un insieme di fiumi relativamente omogenei nelle due parti principali (sinistra e destra idrografica) in sintonia con le caratteristiche geografiche, morfologiche e climatiche delle catene montuose da cui hanno origine i vari affluenti (Autori vari 1990).

### 1.3.1. Un Po di storia

La parte finale dell'ultima glaciazione (quella che segue l'Ultimo Massimo Glaciale UMG) risulta essere il momento in cui viene definita la morfologia e il paesaggio delle vallate alpine e della Pianura Padana in cui si sviluppano i biomi forestali che hanno caratterizzato l'ambiente naturale del presente interglaciale, prima delle modificazioni antropiche. In questo intervallo che comprende 8 millenni (tra 19000 e 11500 anni BP Before Present), i raccoglitori-cacciatori della fase recente del Paleolitico superiore cominciano a stabilirvisi. In provincia di Forlì, nel sito di Monte Poggiolo, scoperto nel 1983, sono attestati centinaia di manufatti scheggiati dall'uomo e di età compresa fra 800.000 e 900.000 anni BF del Paleolitico inferiore. (Peretto C., 1983) Le megaconoidi di accumulo dei principali fiumi alpini e ghiacciai, vengono colonizzate per prime, ma alla fine del Tardo glaciale erano già state abbandonate. Nell'area friulana il processo di incisione delle conoidi comincia a partire dall'Olocene, mentre per la parte bassa della pianura friulana e veneta fino ad arrivare alla pianura di Ravenna e alla parte continentale del territorio Nord-Adriatico, la presenza di caranto (formazione pedostratigrafica che testimonia la discontinuità deposizionale che separa la fase alluvionale e fluvioglaciale dell'UMG e la trasgressione medio-olocenica AMOROSI et al., 1999), testimonia la discontinuità deposizionale di fasi alluvionali e fluvioglaciali caratteristica dell'UMG e la transizione verso la fase interglaciale dell'Olocene. Il settore intermedio della pianura reggiana è costituito da depositi alluvionali, e la piana del Santerno è ricoperta da prati che crescono su limi e argille, mentre le aree più stabili sono colonizzate da vegetazione fanerofitica come *Pinus sylvestris*, *Picea Hippophae* e da betulle del tipo *Betula pendula* e *Betula pubescens* (Diabasis 2000). Le analisi climato-stratigrafiche dimostrano come la fascia vegetazionale si estenda secondo il ritirarsi dei ghiacciai, alla fine dell'ultima glaciazione, anche le testimonianze da parte delle popolazioni paleolitiche epigravettiane dimostrano un cambio nelle strategie di raccolta e di caccia, la mobilità dei gruppi diminuisce e cominciano a stoccare i materiali, diversificando lo spettro venatorio (Ravazzi et al., 2007). Durante il Quaternario il mare comincia a ritirarsi; anche se comunque le oscillazioni del livello marino in questi ultimi due milioni

di anni sono molto frequenti, e le prime associazioni di piante erbacee pioniere colonizzano gli ambienti salmastri che si formano, mano a mano che l'acqua salata si ritira, prendono vita le successioni arbustive; fino a colonizzare completamente la terra ferma ormai asciutta e non sottoposta a subsidenza. I primi popolamenti sono costituiti da piante erbacee litorali come *Artemisia*, *Ephedra*, *Chenopodiaceae*, *Cruciferae*, *Compositae*. I resti pollinici del Pliocene tra i 5 e i 3,5 Ma BP, mostrano una delle prime successioni vegetali arboree, organizzata in fasce altitudinali. Sono presenti due fasce a vegetazione esotica; a testimonianza della presenza di un clima differente da quello attuale, con temperature medie elevate e precipitazioni medie abbondanti. Una fascia di piante schlerofile sempre verdi (palme *Magnolia*, *Ficus*, *Lauraceae*), una fascia a latifoglie decidua (simile alle foreste mesofitiche dell'Asia orientale (*Carya* noce americana, *Juglandaceae*, *Liquidambar*, *Liriodendrom*, *Tsuga*, alcune *Taxodiaceae* e *Sequoia*). Una fascia più elevata, con i generi europei moderni (*Pinus*, *Salix*, *Populus*, *Alnus*, *Betula*, *Quercus*, *Tilia*, *Acer*, *Fagus* e *Castanea*). Durante il Pliocene medio la fascia tropicale si restringe, probabilmente perché si instaura una marcata stagionalità, e si sposta a latitudini più basse, sopravvivono i generi "europei" più adattabili a cicli freddi a testimonianza del raffreddamento dovuto alla glaciazione dell'emisfero settentrionale di 2,5 Ma BP. Alla fine del Pleistocene, le piante sensibili a variazione termiche scompaiono, lasciando il passo alla vegetazione di tipo temperato freddo (abete rosso *Pinacea excelsa*, pino silvestre *Pinus sylvestris*, cirmolo *Pinus cembra*, larice *Larix decidua*). Gli ultimi 20.000 anni si possono suddividere in 3 periodi caratteristici: Pleniglaciale, Tardiglaciale e Postglaciale. Nei primi due periodi storici dominati da freddo e gelo si sviluppa una tundra e una steppa fredda dominata da *Artemisia*, con arbusti di *ephedra*, ginepro, betulle e salici nani. Il postglaciale è dominato da un miglioramento climatico. La specie arborea predominante è *Pinus sylvestris*, con le specie erbacee; *Artemisia* *Chenopodiacea*, *Graminaceae* e *Composite*, si affermano i querceti, e i boschi di tigli, a cui si aggiungono noccioli, salici, ontani e abeti bianchi nell'orizzonte montano. Nel Boreale (8800-7500 anni BP), troviamo querceto misto, con rovere (*Quercus petraea*), farnia (*Quercus rubur*), roverelle (*Quercus pubescens*) ai margini pedecollinari, carpinelle (*Ostrya carpinifolia*), e negli anfiteatri

morenici lecci (*Quercus ilex*), insieme a piante gregarie del querceto quali abeti bianchi, noccioli, frassini, tigli, aceri e olmi. Nel periodo successivo l'Atlantico (7500-4500 anni BP) si fanno più marcate le differenze fra zone di pianura e bassa collina e si fanno più dense le presenze delle piante gregarie delle querce, si inseriscono anche i faggi (*Fagus sylvatica*). Nei siti ancora immersi o parzialmente immersi invece si incontrano alberi tipici di aree umide come ontani (*Alnus glutinosa*), salici (*Salix sp*) e pioppi (*Populus sp*). A partire dalla fase finale del Postglaciale sono attestate anche specie erbacee tipiche della presenza umana che vengono riconosciute come indicatori antropogenici. Fra cui:

-piante coltivate utili (orzo, frumento, *Avena*, segale, miglio, grano saraceno, lenticchie, piselli, fave, cicerchie, e lino, castagni, noci, viti, luppolo, olivi, e cornioli)

-piante messicole infestanti (*Convolvulus*, *Plantago lanceolata*, *Rumex* e Graminacee varie);

-piante di pascolo e calpestio (Umbrellifere varie, *Trifolium*, Compositae liguliflore) (Bertoldi et al., 2000).

Durante il Neolitico, sorgono le prime comunità agricole, che sembrano non essere ostacolate dalla vasta pianura acquitrinosa, infatti ci sono vari ritrovamenti su tutti e due i versanti della pianura. Intorno alla metà del V millennio, popolazioni in grado di cuocere la ceramica, levigare la pietra e vivere in villaggi, cominciano a colonizzare l'Italia settentrionale. Queste prime popolazioni del neolitico che interessano il bacino padano cominciano un lento disboscamento e la messa a coltura dei terreni, occupando terreni sciolti e ben drenanti dell'alta pianura. A partire dall'età del Bronzo medio, la pianura da quasi deserta si popola di insediamenti della cultura *terramaricola*. Le terramare sono villaggi di forma regolare dotati di strutture perimetrali (fossati e terrapieni), che recingono un bacino interno alluvionato, con delle palafitte innalzate sul bacino, per sostenere un'impalcatura aerea di tavole su cui costruivano le capanne. Gli strumenti di metallo per tagliare gli alberi e l'aratro a uncino, permisero di avviare un'intensa attività di trasformazione dell'ambiente della pianura emiliana e del bosco di carpini e querce. Man mano che l'occupazione del territorio si intensifica, aumenta il disboscamento, correlato anche all'intensa attività agricola; a cui si sommano le attività metallurgiche per lavorare il rame proveniente dal bacino dell'Adige e dalle colline

metallifere toscane. Intorno ai villaggi terramaricoli il disboscamento si fa sempre più intenso e comincia a formarsi la "prima" campagna padana, con prati da fienagione e cereali (Bottazzi et al., 2000). Il primo approccio etrusco con il territorio padano avviene nel periodo villanoviano, a partire dal IX secolo a.C. La città di Felsina (Bologna) esercita il controllo su un vasto territorio che arriva fino alla pianura reggiana e al collettore padano, linea di cerniera con le popolazioni paleo venete che occupavano il settore trans padano fino al Mincio. I ritrovamenti archeologici mostrano che si tratta di insediamenti con fini di sfruttamento agricolo. Dal IV secolo a.C., avviene una spinta verso lo sfruttamento agricolo intensivo, l'allevamento razionale e il controllo idrico del territorio, attraverso una fitta rete di scambi commerciali. Sono stati ritrovati insediamenti minori, soprattutto lungo l'asse principale del Mincio e dell'Oglio fino a Brescia. Dall'inizio del IV secolo fino alla romanizzazione, le tribù celtiche, provenienti dall'Oltralpe, si sovrappongono agli insediamenti Etruschi e veneti, istituendo una Padania Multietnica. A sud del Po si trovano gli Anari, nell'Emilia centrale i Boi, a Est verso l'Adriatico si insediano i Lingoni, a Nord del Po fra Ticino e Chiese si instaurano gli Insubri che istituiscono il sito della futura Milano. Tra il Chiese e la pianura veronese si inseriscono i Cenomani. (Calzolari et al., 2000) Il legame fra il fiume e la comunità rimane profondo durante il dominio romano, il fiume si integra con il paesaggio, generando un rapporto di convivenza, rapporto che si è tenuto saldo fino al Medioevo. A partire dal II a.C. la conquista dell'Italia Settentrionale da parte di Roma permette di uniformare il territorio, creando centuriazioni, con la bonifica e la messa a coltura del territorio agrario. Lungo il corso del fiume si sviluppano vari centri urbani che perdurano fino all'età moderna. Il Po diviene il sistema di comunicazione centrale, in stretta relazione con il sistema stradale; fornisce una risorsa per diverse attività produttive dalla produzione di laterizi, legname, alla pesca (Bottazzi et al., 2000). Il declino e la crisi politica dell'Impero romano, le costanti invasioni e l'optimum climatico determinano una rinaturalizzazione del territorio padano, ritornano le foreste, le brughiere e le paludi. Questa ampia disponibilità di risorse naturali, permette la costituzione del sistema curtense. L'arteria del Po durante il Medio Evo, rimane una delle più importanti vie di transito considerando anche il degrado delle reti

stradali romane. Protagonisti del processo di organizzazione territoriale e fondiaria furono i monasteri benedettini che nel corso dell'Alto Medioevo sorgono in varie aree della pianura. A partire dall'anno mille il sistema economico produttivo incentrato sul binomio bosco-palude comincia a subire un progressivo e inarrestabile ridimensionamento, lasciando il campo ad una colonizzazione pianificata che parte con il disboscamento. Questo cambiamento nello sfruttamento del territorio è dovuto ad una modificazione della demografia del territorio che dal Mille al Trecento raddoppia, e aumenta il bisogno di estendere e uniformare il territorio intorno alle città per questioni di controllo militare e produttivo. Sopravvivono solo piccoli appezzamenti boschivi difesi e tutelati dai signori del posto, come quelli che sono giunti fino ai giorni nostri: il bosco della Fontana dei Gonzaga e quello della Mesola degli Estensi. Avviene una domesticazione dei boschi e delle aree incolte, detta piantata, che permetteva di soddisfare la produzione agricola, l'allevamento e il fabbisogno di legname (Andreoli et al, 2000). La presenza di un'economia agricolo-mercantile, fondata sostanzialmente sulla rendita, caratterizza il territorio padano fino al 1820, periodo intorno al quale, a seguito della costruzione delle prime grandi centrali elettriche, si verifica il decollo industriale. L'industrializzazione e la crescita urbana, avvenute nel corso del Novecento, hanno alterato in modo radicale la distribuzione dei pesi demografici ed economici del territorio del bacino. La crescita metropolitana ha saldato i principali centri abitati ai Comuni limitrofi formando vaste aree urbano-industriali; nella fascia subalpina, fitti allineamenti di medi insediamenti si sono dilatati aggregandosi in regioni urbane; nella pianura agricola, la scomparsa della secolare "piantata" testimonia l'estinzione di strutture e rapporti secolari fra uomo e l'ambiente (Andreoli et al., 2000).

### 1.3.2. Fisica del sistema padano

#### *Caratteristiche generali*



*Figura 1.2 Immagine satellitare della pianura Padana, in verde è evidenziata l'area del bacino idrografico del Po, in arancio quella dell'Adige.*

Anche se identifica un sistema fluviale distinto, vengono presentate anche le caratteristiche del fiume Adige, che nella parte orientale della Pianura Padana contribuisce a definire il paesaggio in maniera importante. Il fiume Adige nasce da una sorgente vicina al lago di Resia, a quota 1.586 m s.l.m., ha un bacino imbrifero di circa 12.100 km<sup>2</sup> (fig. 1.2) ed un percorso di 409 km; sbocca nel mare Adriatico a Porto Fossone tra la foce del fiume Brenta ed il delta del fiume Po.

Il bacino idrografico del fiume è compreso tra le province di Bolzano, Trento, Verona, Rovigo e una piccola parte del territorio della provincia di Vicenza. Una piccola porzione del bacino è compreso in territorio svizzero (parte della Val Monastero nel Cantone dei Grigioni). Dalla sorgente fino a Merano il fiume attraversa la val Venosta (l'area del bacino drenante è pari a 1.680 km<sup>2</sup>), successivamente il fiume attraversa l'omonima Val d'Adige da Merano fino a Trento (l'area del bacino drenante è pari a 9.810 km<sup>2</sup>) infine attraversa la Val Lagarina da Trento fino a Verona (l'area del bacino drenante è pari a 11.100 km<sup>2</sup>) (fig.1.3).

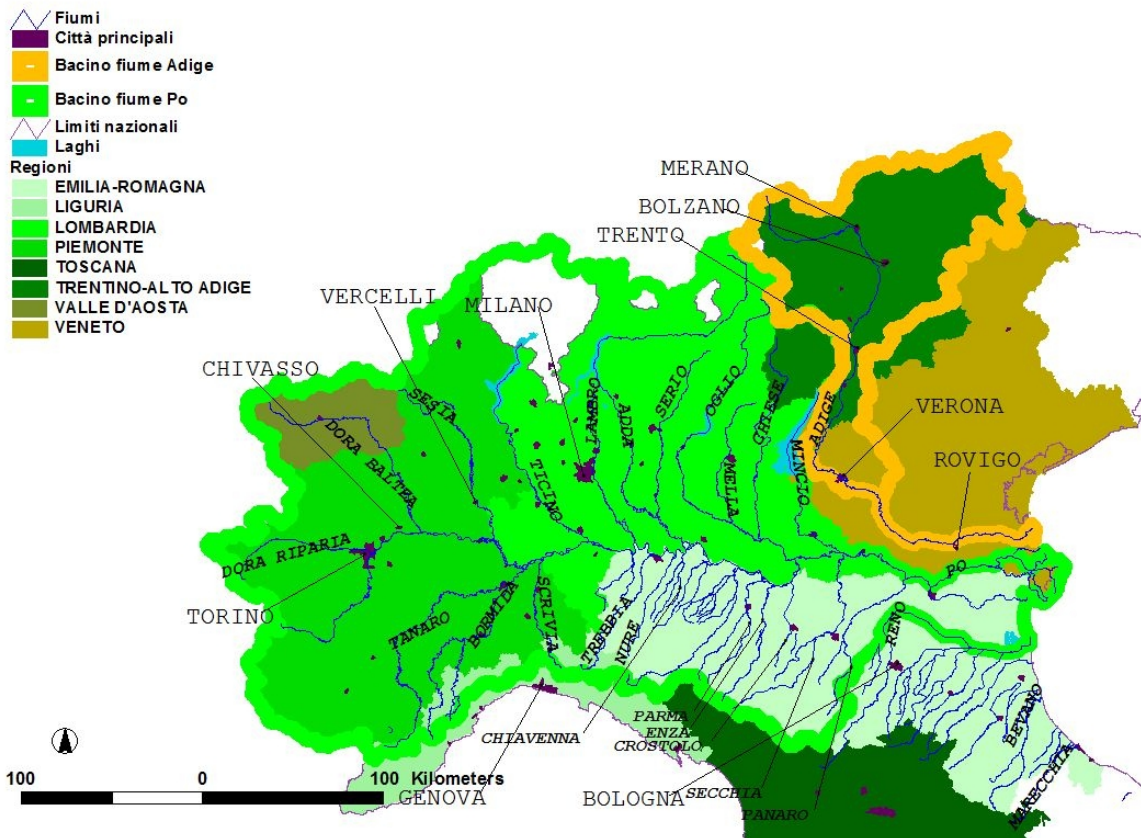


Figura 1.3 Mappa con le indicazioni dei fiumi principali campionati durante il periodo di studio.

Dalla Val Lagarina l'Adige assume i caratteri dei fiumi di pianura, ovvero diventa meandriforme e monocursale fino alla località Albaredo, a valle di Verona, dove il fiume chiude il suo bacino tributario. Da qui al mare Adriatico, per circa 110 km, il fiume è per lo più pensile. Il reticolo idrografico è rappresentato da solchi vallivi unitari ramificati il cui fondovalle si trova tra i 1.300 ed i 1.500 m s.l.m. nelle testate delle valli più interne e settentrionali. L'Adige scorre attorno alla quota di 240 m s.l.m. nellapiana di Bolzano e 190 m s.l.m. a Trento. La larghezza della sezione varia da un minimo da 40 m nel tratto Merano-Bolzano ad un massimo di circa 270 m tra i cigli arginali interni a Zevio (VR). La pendenza di fondo tra il lago di Resia, nei pressi della sorgente, e il confine settentrionale della provincia di Verona passa da oltre il 50 a quasi l'1 per mille, mentre nel tratto successivo fino alle Bocche di Sorio è di 1,3 per mille e scende allo 0,55 sino ad Albaredo. Successivamente scende gradualmente fino allo 0,10 per mille nel tratto da Cavarzere alla foce. I laghi compresi nel bacino dell'Adige sono 546, di questi una percentuale abbastanza alta presentano una superficie molto



ridotta, inferiore ad 1 ettaro. La maggior parte sono di origine glaciale e di modesta dimensione. Il lago naturale più grande è quello di Caldaro e tra gli altri sono da ricordare il lago di Anterselva, il lago di Braies e quello di Carezza in provincia di Bolzano e il lago di Tovel in provincia di Trento. (AdB Adige, 2008).

Il Po nasce nel Monviso a 2100 m s.l.m., nei primi 250 km risulta a carattere torrentizio con andamento naturale poco antropizzato; a partire dalla confluenza del Tanaro e per i successivi 350 km l'asta fluviale è condizionata da andamenti artificiali con arginazioni e canalizzazioni. Il bacino idrografico del fiume Po ha un'area di 70.700 Km<sup>2</sup>, come si può osservare in figura 1.2, comprende la vasta pianura che da Torino degrada fino al Mar Adriatico. La pianura è delimitata a settentrione dalla catena alpina, che piega a ponente verso le Alpi marittime che arrivano a saldarsi con la catena appenninica che costituisce il confine meridionale. La zona di pianura occupa un'area di 28.000 Km<sup>2</sup>, le restanti aree comprendono aree collinari e montane in cui si originano sia il Po che tutti i suoi affluenti. Sono formazioni rocciose compatte, impermeabili, di natura ignea o cristallina nell'arco alpino e di natura argillosa nella parte appenninica. Il sistema idrologico dei corsi d'acqua risente fortemente la differenza fra le due tipologie di formazioni rocciose, la presenza di ghiacciai e nevi che si sciolgono durante la stagione primaverile condiziona il deflusso dalla parte alpina, che risulta abbondante durante le stagioni calde e molto ridotto durante gli inverni. Al contrario i regimi appenninici determinano flussi scarsi durante le stagioni calde e eventi di piena durante le stagioni fredde e umide. L'area di pianura è caratterizzata da una coltre alluvionale, dove si trovano strati sabbio-ghiaiosi molto permeabili che si alternano a strati impermeabili. I bacini degli affluenti montani del Po sono caratterizzati da una forte acclività degli alvei, mentre la zona di pianura, ha un'altimetria che degrada costantemente e lentamente verso il Po e il mare; i corsi d'acqua hanno una pendenza debole e spesso risultano arginati, in tabella 1.1 sono riportate le estensioni di alcuni degli affluenti. Il fiume Po ha una lunghezza di 650 Km con una portata massima storica alla chiusura di Pontelagoscuro (vicino Ferrara) del 1951 di 10.300 m<sup>3</sup>/s. Il fiume attraversa 3.210 comuni che comprendono 7 regioni italiane vedi figura 1.3 (Piemonte, Valle D'Aosta, Liguria, Lombardia, Veneto, Emilia Romagna, e la Provincia autonoma di Trento)

(Autorità di bacino Po, 2006).

Tabella 1.1: In tabella sono riportate le estensioni dei bacini di alcuni degli affluenti del Po.

<b>Ambito</b>	<b>Superficie Bacino Km<sup>2</sup></b>
<b>Mincio</b>	3163
<b>Oglio sublacuale</b>	6361
<b>Mella</b>	1022
<b>Chiese</b>	1549
<b>Adda sublacuale</b>	7661
<b>Serio</b>	1043
<b>Lambro</b>	2169
<b>Ticino sublacuale</b>	8162
<b>Sesia</b>	4063
<b>Dora Baltea</b>	7263
<b>Dora Riparia</b>	1334
<b>Tanaro</b>	1740
<b>Bormida</b>	2518
<b>Scrivia</b>	998
<b>Tidone</b>	458
<b>Trebbia</b>	1642
<b>Nure</b>	432
<b>Chiavenna</b>	341
<b>Arda</b>	437
<b>Taro</b>	3060
<b>Parma</b>	811
<b>Baganza</b>	223
<b>Enza</b>	887
<b>Crostolo</b>	554
<b>Secchia</b>	3188
<b>Panaro</b>	2513

## ***Idrologia***

Il tratto montano del Po, l'antico Eridano, mantiene le caratteristiche di un corso d'acqua simile ai suoi affluenti con un bacino di estensione modesta e privo di consistenti apporti glaciali. Con un flusso superficiale di 78 miliardi di m<sup>3</sup> per anno. Superando Chivasso (fig. 1.3) il fiume risente molto della derivazione del canale Cavour, che serve per irrigare le risaie nei dintorni di Vercelli, Novara e Lomellina. Il regime del fiume risulta notevolmente influenzato, anche perché ancora la portata è relativamente modesta, almeno fino alla confluenza con il Ticino (vedere figura 1.3). Il Po fluisce a ridosso delle colline del Monferrato, fino a traslare verso Sud in direzione del Tanaro, poiché la Dora Baltea e il Sesia mantengono relativamente alte le quote altimetriche della pianura grazie alla loro considerevole portata solida che non viene depositata in nessun lago, come per gli altri affluenti lombardi. In questi tratti la portata aumenta grazie al drenaggio delle acque irrigue. L'apporto del Tanaro in particolare, determina variazioni fra i periodi di piena e quelli di secca, proprio per la sua caratteristica di essere un complesso di corsi d'acqua variamente articolato. Lo Scrivia sbocca nel Po dopo circa 15 km, affluente a regime pluviale, risente delle precipitazioni che interessano l'Appennino. Gli apporti in questi tratti sono modesti e determinano insieme a una vasta distanza fra gli argini, una tortuosità del corso. Soltanto dopo la confluenza con il Ticino il Po inizia a manifestare le sue caratteristiche di fiume di pianura. A valle si sposta verso Sud a ridosso dell'Appennino, in relazione ai cospicui apporti degli affluenti di sinistra. Il Lambro e l'Olona contribuiscono con il drenaggio irriguo di vaste aree e anche con gli scarichi fognari delle aree urbanizzate. Una volta passato il Lambro, il Po continua a scorrere in maniera tortuosa, risentendo dell'affluenza da destra del Trebbia, del Nure e del Chiavenna.

Il Trebbia segna inoltre la differenza fra fondo ghiaioso, prima della confluenza, e fondo sabbioso, dopo la confluenza. Anche se ad oggi le aree di sbarramento, in cui avviene estrazione di sassi e ghiaia sono diffuse e hanno variamente modificato i tratti del corso d'acqua. Al centro del meandro di Isola Serafini confluisce l'Adda che presenta una portata minore rispetto a quella del Ticino, poiché anche se l'ampiezza

del bacino è maggiore le precipitazioni nell'area diminuiscono. Più la fascia pianeggiante aumenta, più sono abbondanti le coltivazioni, più si incontrano deviazioni del corso del fiume. Spostandosi verso Est, le caratteristiche degli affluenti delle due sponde divergono, a sinistra si mantiene un regime glaciale, in cui le portate più abbondanti si verificano nelle epoche di scioglimento dei ghiacciai, mentre a destra l'influenza del clima mediterraneo determina dei regimi a marcato carattere pluviale.

A partire dalla confluenza con l'Oglio, il Po prosegue in direzione Ovest-Est. Nonostante l'Oglio sbocchi da un lago, le portate di materiale e sedimento sono piuttosto abbondanti, dovuto al fatto che il bacino comprende un area variamente estesa, e ci siano apporti di scoli e fontanili. Anche il Mincio l'ultimo degli affluenti di sinistra contribuisce con portate minori, dovuto anche al fatto che subisce derivazioni per scopi irrigui.

Uno degli affluenti di destra più importanti nel tratto finale del Po è il Taro, che grazie all'estensione del suo bacino contribuisce con portate importanti. Parma, Enza, Crostolo, Secchia e Panaro hanno caratteristiche simili a regime pluviale, con portate legate ai soli bacini imbriferi (AdBPo, 2006).

## ***Meteorologia***

Il contesto geografico della pianura Padana la colloca al centro della fascia di clima temperato. Le catene montuose che la delimitano, determinano una forte influenza sulle masse d'aria che condizionano la meteorologia e il clima dell'area. L'arco alpino occidentale, esercitando un "effetto barriera", modifica le correnti di origine atlantica impedendo alla masse d'aria fredda di penetrare; gli Appennini agiscono impedendo alle masse d'aria mitigatrici marine di arrivare alla pianura. In inverno l'anticiclone continentale determina un clima freddo, con calme di vento prolungate, nei casi in cui il clima è più mite, è favorita la formazione delle nebbie. In estate l'anticiclone determina le condizioni calde e stabili con forte radiazione solare (AdBPo, 2006).

In autunno il minimo di pressione, che si manifesta sull'Atlantico a sud dell'Islanda, si scontra con le aree anticicloniche delle latitudini più basse determinando le precipitazioni più abbondanti nell'area Padana. In estate, il forte riscaldamento della pianura genera condizioni di forte evaporazione che condensa alle quote alpine, determinando precipitazioni. Le condizioni climatiche generali dell'intero bacino dell'Adige sono caratterizzate da clima continentale, con inverni rigidi e massimi di precipitazioni che hanno generalmente luogo nel periodo estivo. Alle quote più elevate si accumulano durante la stagione invernale, sotto forma di precipitazioni nevose, notevoli risorse idriche, che vengono mobilizzate a partire dalla primavera. Tale situazione determina il regime idrologico del territorio del bacino, prevalentemente di carattere "nivale", caratterizzato da una generale elevata disponibilità di acqua nella stagione calda e da un periodo di magra invernale. La piovosità media annua è notevole, mentre la sua distribuzione varia secondo la quota, l'orientamento delle valli e la distanza rispetto ai limiti esterni della catena alpina (da un minimo di 400-500 mm all'anno in val Venosta ad un massimo di 1.600 mm alle quote più elevate o nelle valli più aperte verso la pianura). Come valore medio si può indicare in 900 mm all'anno l'afflusso medio rilevabile. Rispetto alle precipitazioni nel corso dell'anno sono stati individuati i seguenti tipi:

- tipo continentale: con un massimo di piovosità in estate e di un minimo in inverno;
- tipo prealpino: con due massimi di pioggia in primavera ed in autunno e

due minimi in estate e inverno. In generale tutte le stazioni esaminate presentano un minimo evidente di precipitazioni in inverno, caratteristica climatica di tutta l'area alpina, che risente, nei mesi freddi, della dominanza dell'anticiclone russo-siberiano. In generale, le aree a regime pre-alpino sono quelle che risentono maggiormente degli effetti della vicinanza geografica con l'area padana, che oppone ben pochi ostacoli alla penetrazione della masse d'aria umida.

Le piene più importanti si hanno in primavera, a causa del sovrapporsi degli eventi pluviometrici con gli apporti derivanti dalla fusione della neve. Anche nei mesi autunnali di ottobre e novembre possono verificarsi piene ugualmente importanti. (AdBAAdige, 2008).

In generale le isoterme del bacino del Po tendono a seguire la topografia dell'area, le temperature medie annue più basse, sotto i 5°C, si manifestano in tutto l'arco alpino, e nel crinale appenninico.

Le altitudini intermedie e tutta la pianura presentano valori che vanno dai 5 ai 10°C. Le coste presentano temperature medie annue più alte che arrivano ai 15°C. Il regime stagionale delle temperature si presenta uguale sia nei due versanti che in pianura con le temperature più rigide da gennaio febbraio, che risalgono fino a toccare i picchi più caldi nelle stagioni estive per ricominciare a scendere a Novembre Dicembre.

Il bacino del Po comprende 5 tipi pluviometrici principali:

- tipo continentale con i massimi delle precipitazioni in estate e i minimi in inverno, e comprende un'area che comprende le vallate di Oglio, Adda e Ticino
- tipo sub-litorale alpino, con due massimi e due minimi di precipitazioni nel corso dell'anno, con una prevalenza dei massimi in primavera rispetto all'autunno e i minimi in inverno rispetto all'estate comprende tutta la pianura la fascia prealpina lombarda, la valle del Toce e tutta la Valle D'Aosta,
- tipo sub litorale-occidentale, con due minimi in inverno e due massimi in primavera, comprende la fascia occidentale del bacino del Po, dal Ticino al Tanaro escluso la valle della Dora Riparia, le Alpi Marittime e il Monferrato,
- tipo sub-litorale padano, con due massimi e due minimi pluviometrici equivalenti, che si manifesta dalla zona delle prealpi fino alla sponda del Po
- tipo sub-litorale appenninico, con due massimi in cui il prevalente è

quello primaverile e due minimi in cui l'estivo è il più rilevante e comprende l'area appenninica, dal crinale fino al Po e al Bormida.

La precipitazione media annuale variamente distribuita sul tutto il bacino è di 1200 mm, con una media annuale per Pontelagoscuro leggermente inferiore alla isoietta di 120 e un pò superiore in Piemonte. I valori bassi di precipitazione si hanno in corrispondenza delle vallate parallele ai paralleli (Val di Susa, Val d'Aosta, Valtellina), le maggiori precipitazioni si manifestano nella zona dei laghi e in corrispondenza dei rilievi che non superano i 2500 m.s.l.m. In primavera (marzo-maggio) risultano precipitazioni massime comprese fra 500-700 mm nei rilievi prealpini tra il Lago Maggiore e la Valle della Dora Baltea e lungo il crinale dell'Appennino; in estate (giugno-agosto) precipitazioni fino a 400-500 mm sono localizzate nelle Prealpi lombarde, nonché ai margini superiori della vallata transpadana; nella pianura le piogge assumono valori pari a 150-200 mm. Nell'Appennino in tale stagione, i massimi sono compresi fra 200-300 mm. In autunno i massimi con 600-700 mm sono pure concentrati nella zona delle Prealpi, dalla Dora Baltea all'Oglio. Tali massimi vengono però raggiunti anche nella fascia più elevata dell'Appennino. Nella pianura i valori oscillano fra i 200 e i 250 mm. Durante la stagione invernale sono presenti valori assai ridotti nelle Alpi Occidentali (100-150 mm). Anche le Alpi centrali mostrano valori di poco superiori, compresi fra i 150-200 mm. Precipitazioni assai maggiori (fino a 500 mm) si registrano nelle zone sommitali dell'Appennino. Nella pianura dominano precipitazioni inferiori ai 150 mm in vaste zone (Canavese, Monferrato, Langhe ed una fascia lungo il corso del Po). Nella alta pianura lombarda ed emiliana si verificano piogge di 200-350 mm. Gli studi di evapo-traspirazione e precipitazioni in una scala temporale di due secoli indicano che negli ultimi decenni sono aumentati i valori di portata occasionale negli eventi di piena. (Zanchettin 2008), la causa principale più che il cambio climatico sembrano essere gli interventi di sistemazione e regolazione idraulica del bacino. Sono anche occorse magre estreme, soprattutto quelle del 2003 e del 2007. La pianura Padana è inserita fra le zone che saranno soggette a forti variazioni del regime pluviometrico con amplificazione degli estremi idrologici (IPCC,2007).

## **Paesaggi e uso del suolo**

Il paesaggio fluviale lungo il corso del fiume varia da quello alpino e ben conservato, al sistema collinare caratterizzato da boschi cedui, castagneti e bosco ripariale lungo l'argine, fino ad arrivare alla pianura dove si trovano vaste aree coltivate; nelle aree di delta si trovano ancora aree umide intatte. Il bacino del Po appartiene alla regione biogeografica medio europea.

Si riconoscono 5 sistemi fito-geografici principali:

- **interalpino continentale** dominato da una zona forestale alta, sulle Alpi a quote comprese fra 900 e 1700 m, con boschi di conifere (vedi figura 1.4) abeti rossi, larici, abeti bianchi, pini cembri, pini silvestri, pini mugo, rododendri, lecci, praterie e arbusti.

- **alpino meridionale** sistema alpino a minor elevazione con ricchezza floristica e diversi endemismi. Si trovano boschi a foglie decidue come faggete, carpini, frassini e roverelle nei dintorni della zona dei laghi si trovano carpini e querce (figura 1.4)

- **planiziale padano** che si suddivide a sua volta in tre differenti insiemi:

- *padano terrazzato* a bosco misto con foreste di querce, carpini, aceri, alneti, frassini, con pioppi e salici lungo gli argini dei fiumi. Infine si incontrano aree di brughiera ormai lembi e strisce di vegetazione con *Calluna vulgaris*, *Oytisus scoparius*, *Betula pendula* e *Pinus sylvestris*

- *padano alluvionale* simile al terrazzato con una maggior frequenza di alneti, pioppi e salici e canneti costituiti prevalentemente da *Phragmitetalia*

- *padano lagunare* con canne, giunchi e salicorni con *Juncetalia maritimi*, *Salicornia fruticosae* praterie di *Glyceria* e cariceti nelle aree più elevate aree paludose (vedere figura 1.4)

- **sistema collinare monferrino-langhiano** con residui di querceti a roverella, legati a specie più termofile come *Aphyllantes monspeliensis*,

- **sistema appenninico settentrionale** con boschi di carpini, faggi, roverelle e castagni

Gli anfiteatri morenici che comprendono i ripiani diluviali e la fascia prealpina presentano aree boschive di querceti e castagneti, con alternanza di prati che possono essere coltivati nelle zone esposte a sud



e soleggiate.

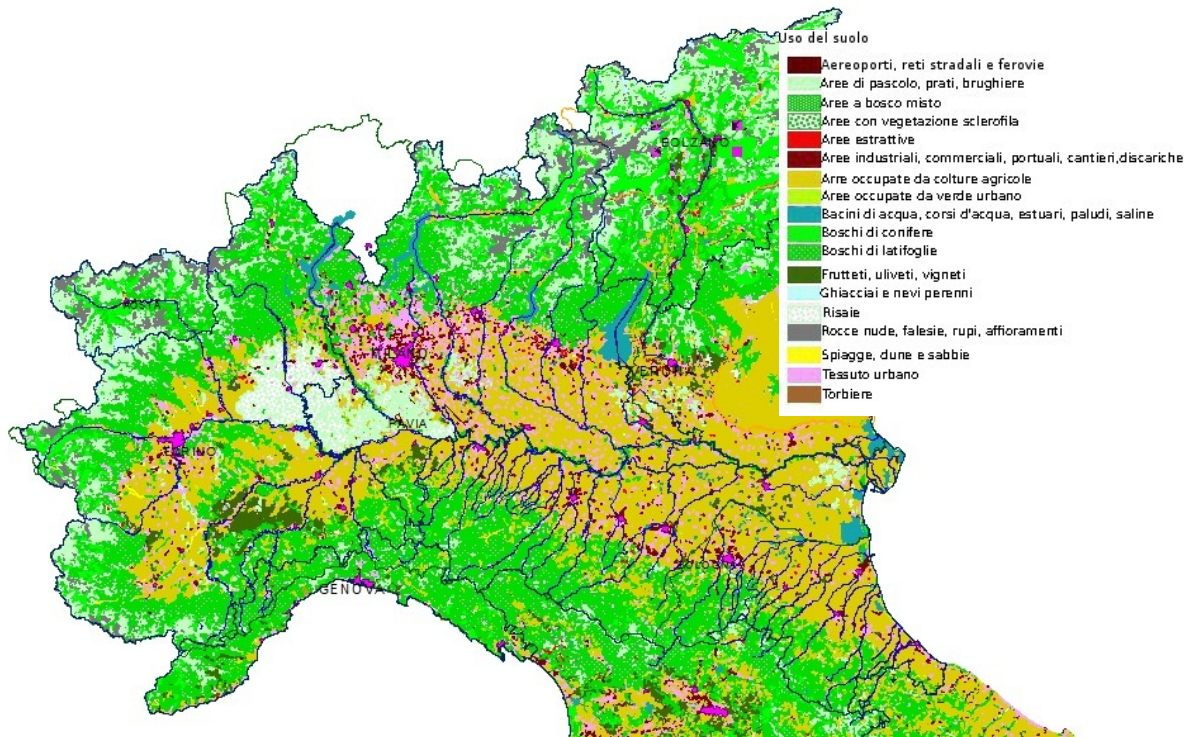


Figura 1.4 La mappa illustra la destinazione dell'uso del territorio nell'area d'interesse

I sistemi alpini più importanti sono quelli del Garda e del Monte Baldo, a cui si aggiungono:

- **Valli alpine lombarde** la fascia che si estende dalle Alpi Retiche a quelle Orobie, racchiuse nel settore fra Oglio e Adda, la parte delle Retiche fuori dei confini italiani, è ampiamente coltivata, mentre il settore delle Alpi Orobie è più naturalizzato con ampie aree boschive
- **I grandi rilievi Occidentali** che comprendono le vette più alte scendono rapidamente a valle, dove si trovano pascoli, con vegetazione arbustiva del tipo rododendri, ginepri e mirtilli, le formazioni forestali sono caratterizzate da larici e pini cembri.

Il tratto appenninico è caratterizzato da profonde gole, meandri e terrazzamenti.

- **Appennino dell'oltrepo pavese** risulta particolarmente antropizzato,
- **Appennino parmense piacentino**, in cui si trovano boschi cedui e castagni.
- **Appennino romagnolo** è formato da colline con andamenti più dolci e dai tipici calanchi.

I sistemi collinari si dividono in:

## Tipologia delle rocce dell' area padana

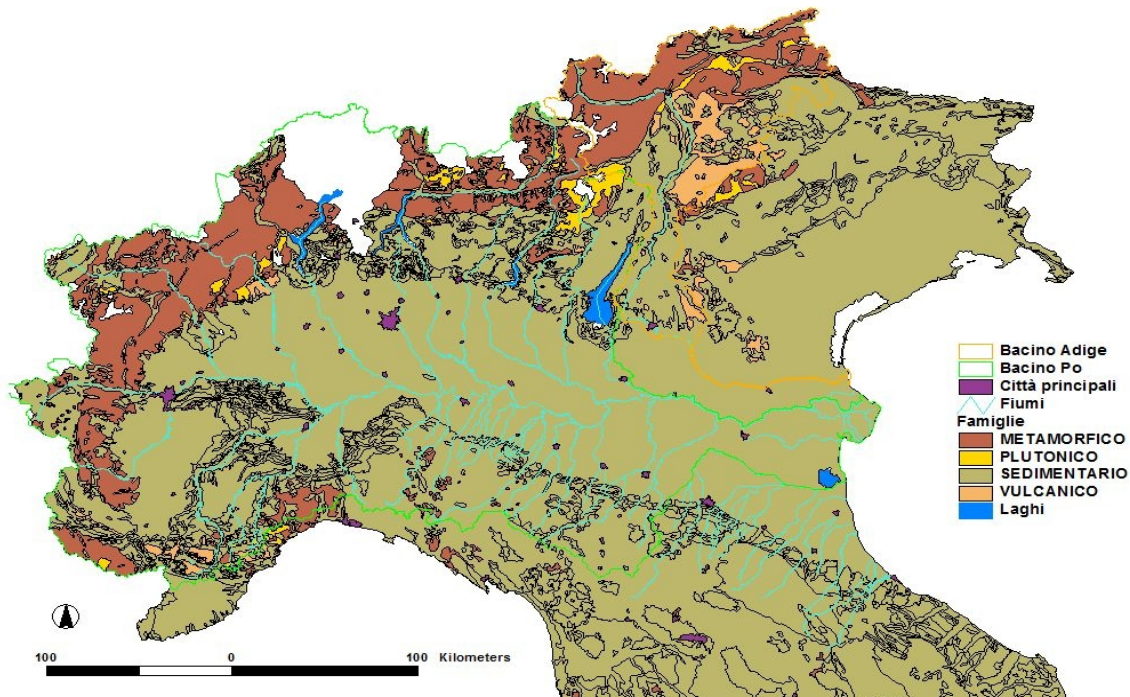


Figura 1.5 La mappa illustra la distribuzione delle rocce nell'area padana, la maggior parte costituita da rocce sedimentarie di natura differente.

- **Monferrato**, sistema di valli a fondo prativo dove predominano cereali e vigneti,
- **Langhe**, rilievi collinari più ordinati caratterizzati da creste affilate, con valli profondamente scavate dai corsi d'acqua, la coltura prevalente è la vite,
- **Oltrepo pavese**, sistema collinare fortemente modificato dalle attività agricole antropiche,
- **Colline emiliano romagnole**, formazioni argillose di calanchi che si alternano ai gessi più massicci,
- **Colline sub-alpine venete**, rilievi eterogenei, dove si trovano cedui e cespugli nei rilievi più alti e coltivazioni di olivi nelle aree più a valle.

Le aree intorno alle città di Torino e Milano risultano fortemente antropizzate e canalizzate. I sistemi delle terre vecchie (che risultano essere le prime aree bonificate come il ferrarese, e il Polesine) e quelle di bonifica moderna (valli del ravennate, del delta, del reggiano, del parmense e del veronese), hanno un aspetto dominato da campi aperti dove c'è una forte coltivazione.

I paesaggi di pianura principali sono:

- **pianura piemontese** caratterizzata da risaie nella parte più bassa e terrazzamenti di vitigni nella parte più alta,
- **pianura lombarda** un alternarsi di insediamenti e coltivazioni,
- **pianura dell'Oltrepo pavese** destinata all'agricoltura, dove il regime torrentizio però rende difficoltoso l'approvvigionamento di acqua
- **pianura emiliana** in cui si alternano alberi, colture e vitigni,
- **pianura romagnola** con frutteti e colture erbacee
- **Polesine** territorio compreso fra il basso corso del Po e dell'Adige
- **la pianura veneta**, simile alla piemontese. (AdBPo,2006)

## ***Geologia e geomorfologia***

La storia della pianura Padana ha inizio; durante l'orogenesi caledoniana-ercinica (450-280 milioni di anni fa Ma) quando cominciano a generarsi le unità orogeniche che poi costituiranno le Alpi (Bäzing 2005). Con l'inizio della separazione della Pangea, si forma un solco oceanico nell'Atlantico con andamento Est-Ovest, e comincia la sedimentazione delle rocce che oggi costituiscono le Alpi, gli Appennini e anche il substrato della pianura Padana (Pellegrini Tellini, 2000). Nella figura 1.5 sono illustrate le tipologie di rocce principali del bacino padano, suddivise in plutoniche, vulcaniche, metamorfiche e sedimentarie. La maggior parte del bacino è costituito da rocce sedimentarie. Tra Oligocene e Eocene 40 Ma, la placca africana spinge verso la placca euroasiatica, determinando una chiusura della Tetide, il grande mare che occupava il solco oceanico. Sotto questa spinta tettonica i sedimenti, che andranno a costituire la catena Alpina, cominciano a corrugarsi, e sottoposti ad alte pressioni e temperature si solidificano e si ripiegano su se stessi. Questi sedimenti vengono distinti in base alle aree dove oggi si trovano (Elvetico, Pennidico Austroalpino e Sudalpino). Circa 20 Ma fa la placca africana aumenta la pressione determinando l'elevazione della catena alpina (Bäzing 2005). Con la crisi di Salinità del Messiniano (6,5 Ma) il Mediterraneo diviene un bacino endoreico con forte evaporazione, che porta alla deposizione di grandi spessori di rocce evaporitiche, in cui cominciano ad innescarsi i fenomeni di erosione ad opera dei corsi d'acqua. I laghi prealpini sono il risultato dell'erosione dei paleo alvei dei fiumi del versante alpino durante la crisi di salinità del Messiniano, a cui poi si sommerà l'azione di erosione glaciale del Quaternario. Fino al Pliocene (5-2,5 Ma) la pianura padana era ancora un golfo nell'Adriatico, circa 5,2 Ma lo stretto di Gibilterra torna ad aprirsi e l'acqua comincia a rifluire all'interno del bacino del Mediterraneo. Le sezioni geologiche mostrano che sotto le alluvioni quaternarie, al centro dell'avanfossa padana, ci sono le strutture complesse di orogenesi, mentre i depositi pliocenici finiscono in bacini satelliti esterni e paralleli alle catene montuose in corrispondenza dell'attuale pianura (Diabasis 2000). Le successioni del parco dello Stirone (torrente fra Parma e Piacenza) mostrano questi depositi plio-quaternari, con una successione di 800 m. Si trova una

tendenza regressiva da ambienti di mare profondo fino a ambiente marino di piattaforma questo tipo di successione è detta " Ciclo QM" (quaternario marino) nella parte inferiore mostra argille azzurre (affioramenti calanchivi lungo gran parte del margine appenninico emiliano-romagnolo) nella parte superiore si trovano le testimonianze delle ultime sedimentazioni in ambiente marino sabbie dette di Imola o sabbie gialle ( Amorosi Pignone, 2009). Le Alpi rappresentano un orogene con doppia vergenza e una lunga evoluzione geologica; tale orogene è caratterizzato da radici litosferiche abbastanza sviluppate e dal documentato sovrascorrimento della placca adriatica su quella europea, avvenuto dal Cretacico all'attuale. Gli Appennini, invece, sono una catena in rapida migrazione sviluppatasi prevalentemente durante il Neogene, in risposta all'arretramento flessurale della placca adriatica in subduzione; questa catena è associata con un bacino estensionale di retro-arco (il Mar Tirreno) che presenta in alcune zone una crosta oceanica ed un elevato flusso di calore.(Scrocca D.et alt.,2003).

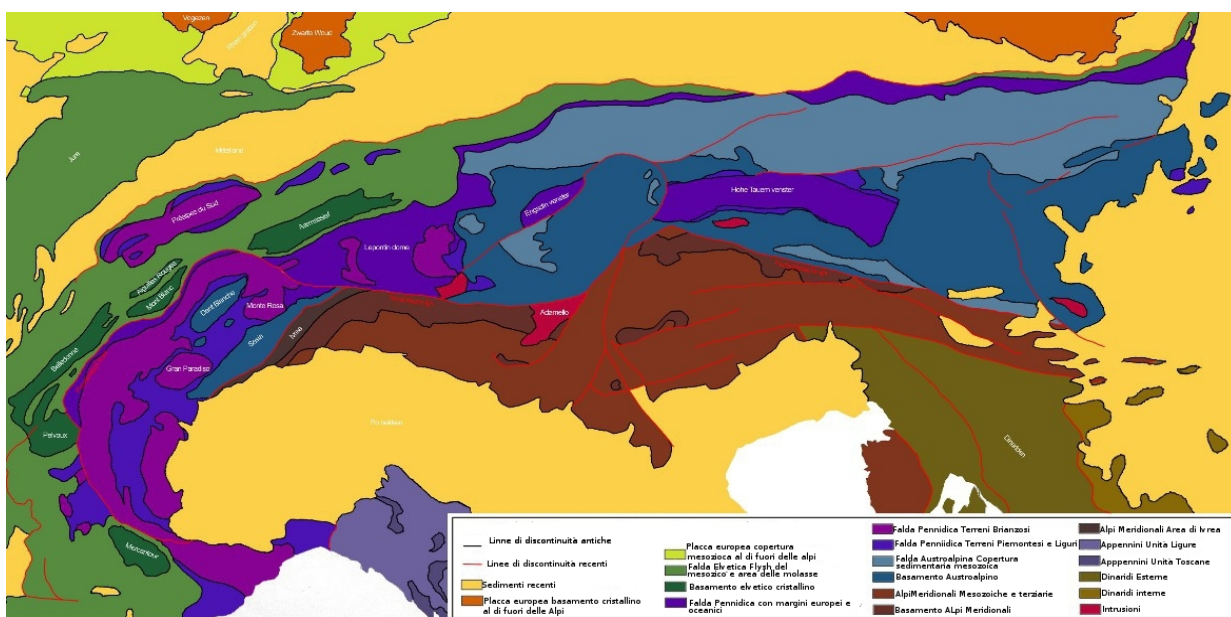


Figura 1.6: Le differenti unità geologiche che costituiscono le Alpi. Partendo da Occidente in verde le unità Elvetiche, in viola le unità Pennidiche, in blu le unità Austroalpine in giallo le coperture sedimentarie recenti, in marrone le unità SudAlpine, e infine in verde oliva a Oriente le Dinaridi. Immagina tratta da [http://nl.wikipedia.org/wiki/Geologie\\_van\\_de\\_Alpen](http://nl.wikipedia.org/wiki/Geologie_van_de_Alpen)

L'orogenesi delle Alpi si può ricondurre in sintesi a varie fasi tettoniche durante il Cretaceo superiore e il Terziario, nel quale sono stati determinanti i processi metamorfici. La catena alpina è un susseguirsi di accavallamenti pieghe e falde di sovrascorrimento. Secondo la tettonica e la paleogeografia, si può dividere in zona esterna e zona

interna. Partendo dalla zona esterna e seguendo la figura 1.6:

unità delfino-elvetiche in verde

unità pennidiche in viola

unità austro-alpina in blu

unità sub -alpina in marrone.

In genere in tutte le unità si trova: un basamento (costituito da granito e scisti cristallini dell'età ercinica) e una copertura (che comprende tutta la fase mesozoica e terziaria) separati da degli scollamenti (AdBPo, 2006). La regione alpina, dal Piemonte, Lombardia, Trentino Alto Adige, Veneto fino al Friuli Venezia Giulia; presenta una litologia con rocce metamorfiche e ignee, dei differenti domini alpini, con la copertura sedimentaria, e sedimenti sparsi della pianura alluvionale (De Vivo et al. 2009). Nelle Alpi Occidentali e Orientali le unità elvetiche sono composte da un basamento di scisti cristallini e graniti e da una copertura di materiale giurassico e Cretacico. Le unità pennidiche invece presentano un basamento paleozoico con una copertura mesozoica e terziaria a scaglie staccata attraverso uno zoccolo (AdBPo, 2006). Le Alpi Occidentali presentano una unità pennidica costituita da tre aree concentriche che osservando dall'esterno sono denominate zone sub-brianzonese, zona brianzonese e zona piemontese, meglio conosciuta come unità degli "Schistes lustrés" e una massa di flysch. Il basamento è formato da massicci cristallini del precarbonifero e permo-carbonifero; la copertura è costituita da formazioni gessifere, e nella zona piemontese si trovano Schistes lustrés e ofioliti del giurassico (figure 1.7-1.8). In particolare nella parte più settentrionale del Piemonte, il basamento cristallino appartiene alle fasi del triassico e la copertura, che appartiene al dominio Pennidico, mostra serie sedimentarie ofiolitiche del mesozoico, separate dalla parte occidentale della linea insubrica (fig 1.6), dai sedimenti magmatici e calcareo dolomitici meridionali (De Vivo et al. 2009). Dalla Lombardia fino al Friuli, la parte più orientale della linea inusubrica (fig 1.6) separa a Nord i complessi cristallini rocciosi del dominio Austroalpino, dalle sequenze del dominio Sud-Alpino. Il dominio Austro Alpino comprende serie vulcaniche, sedimentarie variamente metamorfizzate del Paleozoico. Nella parte più settentrionale della Lombardia e del Trentino Alto Adige emergono delle fasce del dominio Pennidico (De Vivo et al. 2009). Lo zoccolo delle Alpi centrali presenta processi intensi di metamorfismo e

migmatizzazione, che hanno formato Scisti di minor o maggior grado di metamorfismo assieme a ofioliti. (figura 1.7-1.8). L'insieme austro e subalpino appare solo a partire dal massiccio del Gran Paradiso, formando una zona "a radici" costituita da uno zoccolo con due aree principali separate da una striscia sottile e discontinua dove affiorano lembi di copertura. Sul lato più settentrionale questo andamento è interrotto dalla presenza di una unità elvetica e da Flysch ultraelveticici o pennidici. La restante parte delle Alpi orientali è costituita da materiale austro-alpino, in cui si riconosce un asse centrale, dove domina lo zoccolo o basamento cristallino antico, insieme alle Alpi calcaree settentrionali e meridionali, dove affiora la copertura post-paleozoica (figura 1.7-1.8). Il dominio Sud-Alpino, comprende: un basamento cristallino di granito e granodiorite, distribuito lungo la linea inusubrica, che forma para-gneiss in Lombardia e filladi in Trentino Alto Adige, fra i quali emergono quarziti, e porfidi; e una copertura sedimentaria che va dal Permiano al Miocene, con sedimenti carbonatici di acque poco profonde, e depositi di bacino, con le tipiche sequenze dolomitico calcaree nelle Dolomiti figure 1.7-1.8 (De Vivo et al. 2009). Soprattutto nell'area del Trentino, le masse magmatiche sono rocce effusive plutoniche ed epiplutoniche depositi ignimbrici che includono andesiti, daciti fino a rioliti (fug. 1.8). Si trovano inoltre prodotti di vulcanismo effusivo alcalino e shoshonico e quantità abbondanti di rocce alcaline basaltiche (Monti Lessini Berici) e una copertura di trachandesiti e rioliti sui Colli Euganei. In Liguria si trovano depositi ofiolitici associati a sedimenti di mare profondo di età Giurassica (De Vivo et al 2009). Il sistema appenninico, viene suddiviso in una parte settentrionale e una centro meridionale. Il contatto fra Alpi e Appennini viene identificato da una discontinuità tettonica chiamata Sestri-Voltaggio, dove si trovano dislocazioni sub verticali disposte in modo trasversale alle due catene, dove avviene la separazione fra le unità metamorfiche alpine e quelle non metamorfiche appenniniche a vergenza opposta. La frattura è posteriore alle strutture appenniniche e anteriore al bacino terziario piemontese che ricopre l'estremità settentrionale. Nell' Appennino ligure (figura 1.7) incontriamo strutture comuni sia alle Alpi che agli Appennini, Flysch a Elmitoidi; mentre l'Appennino settentrionale è costituito da strutture plicative tagliate da faglie normali. Gli Appennini risultano essere composti da

strutture differenti o "macro zone": Insieme esterno la copertura autoctona e l'insieme Interno copertura alloctona. All'interno dell'insieme Esterno , facendo riferimento alla mappa della geologia particolare dell'area padana (fig. 1.8 pag 29):

Unità di Modino- Cervarola in verde chiaro a puntini

Unità toscane in marrone nel settore Occidentale

Liguridi le aree rosa e violette

Unità epiliguri in arancione

Unità umbro marchigiane in marrone nel settore Orientale.

Con un basamento metamorfico che coincide con le finestre tettoniche della Apuane, riconducibile a una copertura mesozoica e terziaria. Il passaggio dalla falda toscana (che non è compresa nel bacino del Po) all'unità di Monte Modino-Cervarola è rappresentato dall'unità del Macigno una formazione arenacea in facies di flysch. Al disopra si incontra l'unità sub-ligure, conosciuta come unità delle argille e calcari, una base argillosa con interstrati calcarei, arenacei e calcarenitici, con lenti di flysch calcareo-calcarenitici e flysch arenacei e arenarie verdi.



L'Insieme esterno è costituito invece da ofioliti e dalla loro copertura sedimentaria, dette "liguridi" esterne ed interne. Quelle interne comprendono sedimenti di età compresa tra Giurassico e Paleogene. Dal

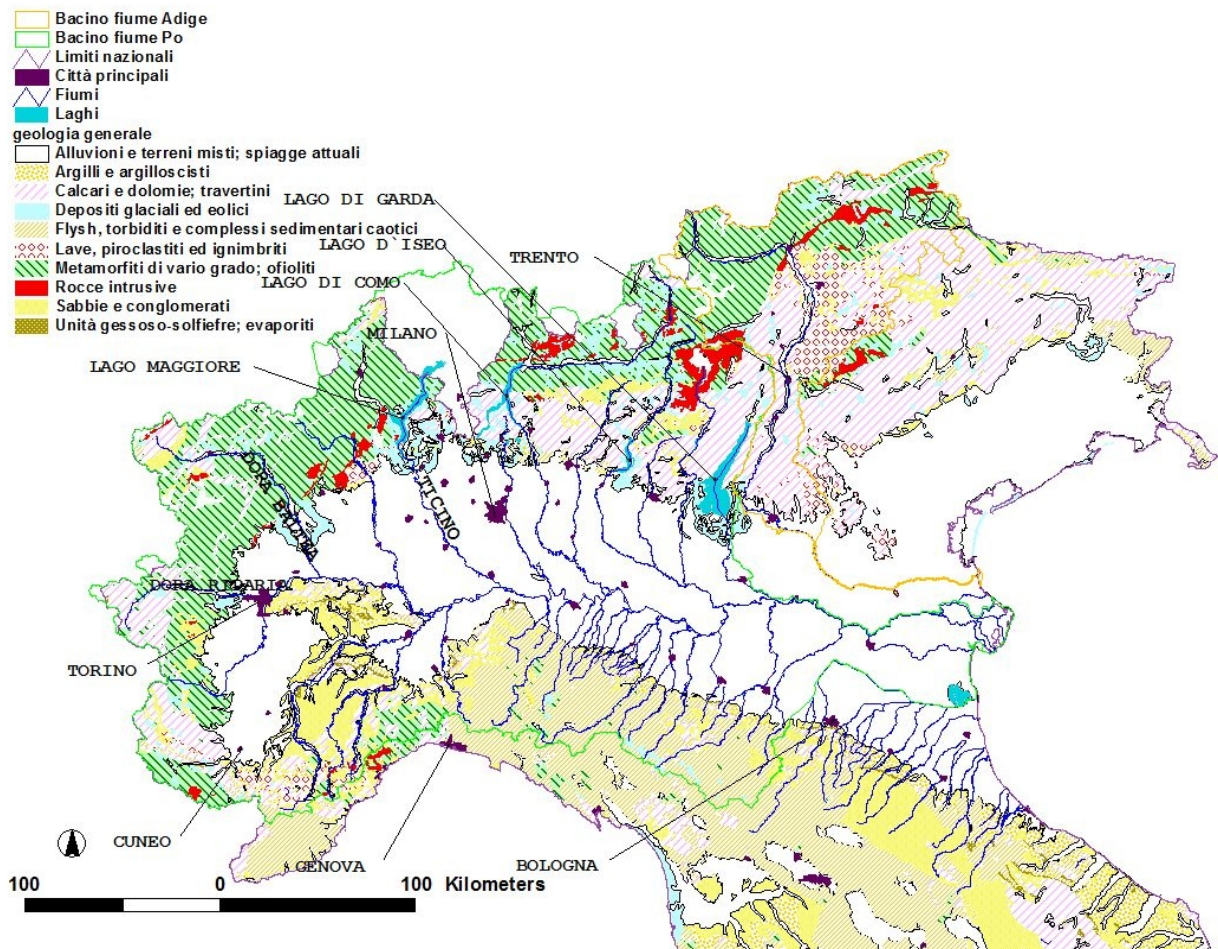


Figura 1.7: La mappa indica i litotipi che circondano la pianura Padana in questo caso sono evidenziate solo le aree che appartengono al territorio nazionale italiano. A Est di Cuneo si trovano le Alpi Liguri, ad Ovest le Marittime formate da rocce metamorfiche di grado differente, seguono le Alpi Cozie, le Graie Orientali fra le due Dore, poi le Pennine fino al Ticino e sopra il lago Maggiore le Ticinesi, fra lago Maggiore e lago di Como le Alpi Orobiche o bergamasche, dove si incontra parte delle unità metamorfiche penniniche e parte delle unità calcaree del dominio Sud Alpino. Fra il lago d'Iseo e il lago di Garda il gruppo dell'Adamello, e nel bacino dell' Adige le prealpi Veronesi e Vicentine e più in alto il gruppo delle Dolomiti. Nell'area dell'Appennino sono indicati solo i litotipi che appartengono all'unità umbro marchigiana principalmente argille e argilloscisti vicino alla costa orientale e le sabbie del complesso del Modino Cervarola.

basso verso l'alto si incontrano radiolariti calcari a calpionelle, argille a Palombini, scisti della Val Lavagna, arenarie del monte Gottero e flysch del Monte Antola. La parte interna delle liguridi invece è formata da una successione con basamento del Giura-Cretacico superiore, poi flysch calcarei del monte Caio, del monte Cassio e di Bettola, il tutto sormontato da calcari di tipo "Alberese". Al di sopra si incontra una nuova successione terziaria denominata epiligure, con arenarie, marne, di diversa natura. All'interno di queste unità accavallato sopra i diversi tipi di arenarie si trova un complesso costituito da flysch

collegati da un complesso di base. Tra le catene delle Alpi e degli Appennini inizia a svilupparsi dal Miocene superiore l'avanfossa appenninica, costituita dalla pianura padana e dal mar Adriatico. Piatta e poco acclive, la Pianura presenta l'isoipsa dei 50 m s.l.m. che si estende fino a Cremona e quella dei 100 m s.l.m. che arriva oltre Alessandria.

#### Geologia particolare area padana

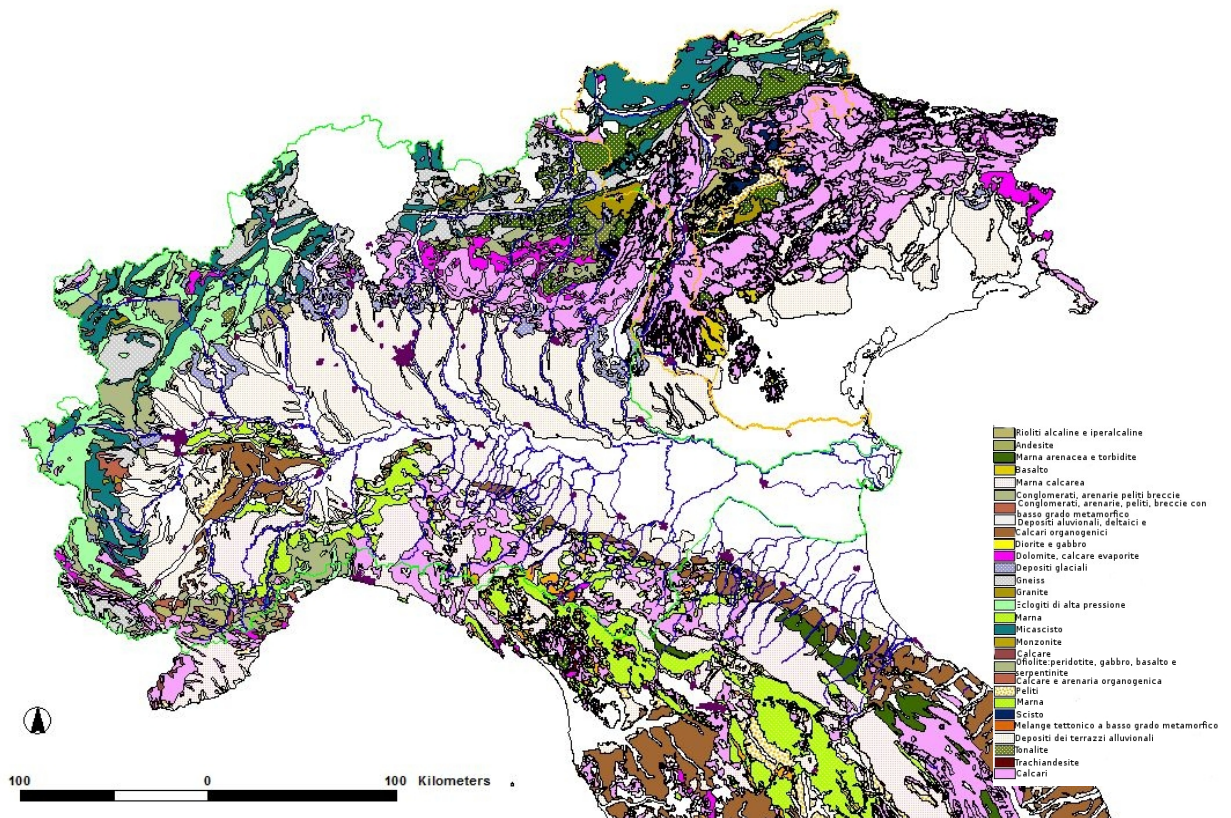


Figura 1.8 La mappa illustra le formazioni rocciose specifiche del territorio che circonda la pianura Padana.

Il bacino padano-adriatico, soggetto a forte subsidenza durante il Pliocene-Quaternario, è fortemente asimmetrico, con la parte più profonda posta ai piedi della catena appenninica. La pianura è caratterizzata da potenti spessori di sedimenti, che raggiungono in diverse aree anche 8.000 m, con una velocità di sedimentazione pari alle massime conosciute. L'avanfossa è un'area di notevoli dimensioni, ma non omogenea dal punto di vista geologico. Strutturalmente si sovrappone alle pieghe esterne dell'Appennino Settentrionale e delle Alpi Meridionali. (AdBPO, 2006).

#### **Pressioni**

La popolazione stabile residente nel bacino del fiume Po è di circa 17 milioni di abitanti; in tabella 1.2 sono evidenziati i dati di popolazione equivalente e superficie agricola utilizzata; i tassi di

Tabella 1.2: Popolazione umana e animale, popolazione equivalente tratta con depurazione e superficie agricola nel bacino padano Marchetti 93 AdBPo 2006

	1991	2001	
<b>Popolazione umana residente (x 106)</b>	15.8	17	
<b>Popolazione animale (x 106)</b>	<b>bovini</b>	4.1	3.1
	<b>suini</b>	5.2	6
	<b>avicoli</b>	52	48.4
<b>Abitanti equivalenti trattati (x 106)</b>	17	23.5	

urbanizzazione sono pari a circa 20 ettari al giorno nelle tre principali regioni del bacino padano (Piemonte, Lombardia, Emilia-Romagna), questo fenomeno interessa soprattutto le aree di pianura e fondovalle, dove si trovano i suoli più fertili e le maggiori risorse idriche. Le attività agricole e zootecniche sono associate a pressioni rilevanti in Piemonte orientale in Emilia e nelle province lombarde che si trovano lungo gli argini. In agricoltura crescono le monoculture, destinate alla trasformazione industriale, e la causa principale della presenza dei nitrati è dovuta alla densità degli allevamenti e all'uso intensivo del suolo. Gli impianti elettrici (tabella 1.3) situati lungo il Po e sui tributari lombardi producono un totale di 10000 Watt di potenza installata.

Tabella 1.3: Potenza installata e produzione degli impianti termo-idroelettrici localizzati nel bacino del Po. E' riportata anche la percentuale rispetto al totale nazionale (AdBPo, 2006)

	<b>Potenza efficiente lorda</b>		<b>Potenza lorda 2004</b>	
	<b>10<sup>3</sup> MW</b>	<b>%</b>	<b>10<sup>3</sup> GWh</b>	<b>%</b>
<b>Termoelettrico</b>	19.5	31.6	77	32.5
<b>Idroelettrico</b>	8.2	47.9	19.6	45.7

L'area del bacino padano presenta la concentrazione del 35% della produzione agricola, il 55% della produzione zootecnica, e il 40% della produzione industriale dell'intero Paese, tutte attività che necessitano di acqua, soprattutto l'agricoltura che viene prelevata dal bacino (in

Tabella 1.4: Prelievi di acque superficiali (come % del totale prelevato) ed usi delle risorse idriche nel bacino padano (AdBpo, 2006)

	10 <sup>9</sup> m <sup>3</sup> anno	Prelievo da acque superficiali (%)
<b>Uso potabile</b>	2.5	20
<b>Uso industriale</b>	1.5	20
<b>Uso irriguo</b>	16.5	83

tabella 1.4 in consumi di acqua per ogni settore). Le modifiche geomorfologiche e idrologiche avvenute nel secondo dopoguerra, sono dovute principalmente all'escavazione di materiale dagli alvei (Giovi e Turitto, 1993). L'erosione è stata aggravata da opere di difesa idraulica per la navigazione, i letti dei fiumi sono sprofondati e gli alvei si sono drasticamente ridotti, alcuni anche del 50% (Viaroli Batoli, 2009) inoltre fino a una cinquantina di anni fa, la maggior parte dei corpi idrici era integrata in un paesaggio rurale, e protetta da ampie fasce laterali selvatiche, ora assottigliata al punto da rimanere solo una canalizzazione spoglia, rettificata e cementificata.

Dal 1970 al 1990 studi approfonditi hanno mostrato impatti significativi delle attività antropiche, anche con effetti rilevanti sul mare Adriatico. Dopo il decreto legislativo sulla riduzione dei fosfati nei detersivi e i miglioramenti apportati nei depuratori i carichi di fosforo sono diminuiti, ma non quelli dei nitrati. (Palmeri, 2005, Pirrone et al., 2005). Scenari proiettati per il 2020 evidenziano che le misure previste dalle direttive nitrati e depurazione delle acque reflue urbane (91/676/EEC, 91/271/EEC) non saranno sufficienti per ridurre l'impatto di questi carichi. La maggior parte dei corsi del bacino del Po sta attraversando una fase di recupero dalla contaminazione da questi macrodescrittori, soprattutto grazie all'installazione di nuovi impianti di depurazione. Studi più recenti hanno però rilevato una elevata diffusione di micro-contaminanti organici ed inorganici. In tutto il corso del Po i sedimenti presentano pesticidi, fra cui DDT PCB, idrocarburi policiclici, e metalli pesanti, e anche principi attivi di farmaci di uso comune (Calamari et al., 2003). Le concentrazioni più elevate si incontrano a valle dei centri urbani, la situazione peggiore è rappresentata dal Lambro per l'elevato carico di metalli pesanti, e contaminanti organici (Pettine et al., 1996; Camuso et al., 1999; Farkas et al., 2007; Viaroli et al., 2008).

Studi sulle variazioni spaziali e stagionali di metalli in traccia, PCB e cogeneri del DDT, sono stati svolti, in 10 siti rappresentativi distribuiti lungo il corso del fiume Po. La frazione dei campioni di sedimento < 63 µm è stata raccolta in siti rappresentativi per definire ed identificare le aree con impatti antropogenici da metalli, e composti organici (Camusso et al., 2001). Tra i componenti inorganici sono stati analizzati Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Fe, Mn, Zn, As. Le concentrazioni di Co, Fe, e Mn rimangono invariate durante tutto l'arco dell'anno, sembra che non ci sia un'influenza della stagionalità. I livelli di Cd, Cu, Hg, Zn, As, Cr, Ni, e Pb variano spazialmente lungo il corso del fiume Po, i punti più critici risultano essere a valle della confluenza della Dora Riparia e del Lambro, dove si concentrano le maggiori aree industriali e densamente popolate di Torino e Milano. Alte concentrazioni di Cd, Cu, Zn e As, si trovano a valle della confluenza dell'Oglio, e i siti meno contaminati sono quelli a valle del Tanaro, Sesia e Ticino, il sito i cui valori risultano più bassi è quello a monte di Torino, e presenta anche una testura dei sedimenti molto diversa dai siti più a valle. Ampie differenze stagionali nelle concentrazioni di Cd, Hg, si trovano a valle della Dora Baltea, del Sesia e del Lambro, mentre Cr, Ni, Pb e Zn, variano stagionalmente dalle montagne fino alla confluenza con il Sesia, Cu e Zn, invece variano stagionalmente a valle dell'Oglio, del Mincio e del Panaro. Tutte queste differenze sono probabilmente dovute a cambiamenti nella percentuale di materiale <63 µm presente nei sedimenti nelle diverse stagioni. La percentuale di materiale fine che si deposita rappresenta un 10% del totale, il che indica che la granulometria del sedimento non è l'unico fattore che influenza le concentrazioni dei metalli. Le alte concentrazioni di Cd e Hg in inverno sono dovute a cambi nelle immissioni antropiche, ma possono anche essere dovute ad una rimobilizzazione del materiale sedimentario contaminato che proviene da monte. I picchi di Cu e Zn, a valle del fiume alle confluenze di Mincio e Panaro possono essere causate da una eterogenea diffusione di apporti antropogenici che derivano da attività agricole e di allevamento (AdBPO, 1997) Le alte concentrazioni di Cu e Zn sembrano correlate ad alte concentrazioni del fosforo totale disciolto, soprattutto nella stazione di campionamento vicino a Pontelagoscuro (Pettine et al., 1994). Gli accentuati cambiamenti stagionali delle concentrazioni di Cr, Ni, Pb e Zn nella parte superiore del Po, sono probabilmente dovuti ad un effetto

combinato di processi a scala di bacino, e a processi che coinvolgono l'idrologia del fiume, la geologia del bacino e le immissioni antropiche. Le concentrazioni dei metalli in traccia indicano comunque che la contaminazione del letto dei sedimenti del Po è rimasta stabile per almeno gli ultimi 10 anni. I picchi di contaminazione da PCB e DDT si trovano anch'essi a valle delle confluenze con Dora Riparia e Lambro, quelle più basse si trovano a monte di Torino, e fra le confluenze di Sesia e Ticino (Camusso et al., 2002). I valori di concentrazioni di PCB a valle del fiume dopo il Panaro (media 24,1 ng/g) risultano minori delle concentrazioni riscontrate 10 anni prima. Le stazioni a valle di Lambro e Dora Riparia invece mostrano concentrazioni simili al decennio precedente, mentre le concentrazioni di DDT e cogeneri a valle del fiume è risultata maggiore del 1990, e quindi sembrano derivare da una più recente contaminazione industriale. (Ceschi et al., 1996; Bacchetta et al., 2000). Questi studi indicano che c'è una correlazione fra la presenza di carbonio organico nel sedimento e le granulometrie più fini, i metalli pesanti come Co, Cr, Ni, Fe e Mn sono correlati alla frazione più fine < 2 µm. Esiste correlazione anche fra la presenza di carbonio organico e Cu, Cd, Hg, Pb, Zn e PCB, fra Fe e Co, Cr e Ni. Queste correlazioni indicano perciò che le attività antropiche sono una fonte di metalli pesanti lungo tutto il corso del fiume Po. Gli ossidi di Fe basandosi su queste osservazioni risultano essere i principali portatori di metalli pesanti, mentre il carbonio organico rientra nei trasporti di Cu e PCB. La forte relazione fra Cr, Ni nella frazione fine, suggerisce che i due elementi sono fortemente correlati all'idrologia del fiume e che influiscono sulla distribuzione della granulometria del sedimento. (Westrich, 1986). Le analisi dei componenti principali indicano che ci sono 3 fattori che relazionano la contaminazione dei sedimenti del fiume Po: uno include Cd, Cu, Hg, Zn, carbonio organico, PCB e DDT; il secondo fattore include Co, Ni, Cr, e Fe, ovvero i metalli associati a particolari granulometrie; e il terzo fattore che ha una correlazione positiva con carbonio organico e Zn. Queste analisi indicano che c'è un complessivo impatto delle attività antropiche nel fiume, e che metalli pesanti e xenobionti hanno la stessa origine. Il secondo fattore dell'analisi indica che invece non c'è correlazione fra metalli e composti organici, questo probabilmente è determinato dalla variazione longitudinale della geologia del bacino. I valori di Ni e Cr, per il sito

a valle della Dora Riparia ,così alti (400 µg/g e 300 µg/g) sono sicuramente correlati alle attività metallurgiche nell'area urbana di Torino. Il terzo fattore dell'analisi riflette la presenza di ulteriori fenomeni che coinvolgono il bacino, probabilmente dovuti a fattori idrologici e geologici che si sommano alle variazioni stagionali (Camusso et al. 2000; Vigano, 2000). I siti più contaminati risultano quelli a valle della Dora Riparia e del Lambro, anche se la geologia del sito è differente. Il sito a monte di Torino risulta il meno contaminato e in ogni caso differente nelle correlazioni da tutti gli altri, questo avvalorata le ipotesi di una differenza nella geologia fra la prima parte del bacino del Po e il resto del Bacino. I siti analizzati che si incontrano a valle del Lambro, risentono del così detto "effetto Lambro", a partire dalla confluenza del Panaro le condizioni migliorano poiché avviene una diluizione favorita dalla presenza del delta. Il livello dei metalli nei siti di riferimento indicano che Cd, Hg, sono i maggiormente diffusi e concentrati, seguiti da Cu, Zn, in tutto il corso del fiume mentre Cr, Ni, Pb si trovano più concentrati a valle della Dora Riparia Fe, Mn, e Co sono simili alle concentrazioni di background. L'ordine di impatto dei metalli pesanti nel ciclo naturale degli elementi risulta il seguente:

$Cd > Pb = Hg > Cu > Zn > Cr > Ni > Fe = Mn.$

I PCB risultano in concentrazioni di medio bassa contaminazione, mentre la contaminazione da DDT è variabile spazialmente da basse concentrazioni a monte fino a raggiungere livelli medio alti alla confluenza con il Lambro. Queste concentrazioni determinano un indebolimento nella riproduzione dei pesci a causa dell'accumulo degli xenobionti nei tessuti animali. I risultati delle analisi si trovano in tabella 1.5. I siti con picchi di contaminazione sono quelli a valle della Dora Riparia e del Lambro, considerando come riferimento il sito a monte di Torino quelli compresi fra Dora Riparia e Lambro risultano comparabili con quello di riferimento. La contaminazione da metalli pesanti proviene principalmente dalle aree urbane di Torino e Milano, mentre PCB e DDT sembrano provenire da altri affluenti o fonti di inquinamento nella parte più meridionale del Po. (Camusso et al., 2002)

Tabella 1.5: Concentrazioni dei metalli in tacce ( $\mu\text{g/g}$ ) nella frazione fine dei sedimenti del fiume Po in due campagne. L'abbreviazione delle due lettere identificano i siti di campionamento: MT=Monte Torino, DR= Dora Riparia, DB= Dora Baltea, SE= Sesia, TA= Tanaro, TI= Ticino, LA= Lambro, AD= Adige, OG= Oglio, PA= Panaro. Tabella modificata da Assesment of river Po sediment quality by micropollutant analysis M.Camusso, S. Galassi, D. Vignati 2002 Water research 36, pg 2495.

	As	Cu	Ni	Cr	Co	Cd	Pb	Fe ( $\times 10^3$ )	Mn	Zn	Hg
prima campagna											
MT	9.2	64	134	191	32.3	0.203	34.8	41.8	858	170	0.092
DR	6.6	97	283	396	39.2	0.958	63.8	42.4	1078	398	0.271
DB	19.5	72	118	194	33.7	0.338	32.2	46.4	1071	233	0.097
SE	17.9	66	97	163	36.9	0.284	27	51.5	1189	190	0.074
TA	16.3	61	91	154	32.0	0.198	22.5	45.7	1144	164	0.070
TI	14.6	50	101	167	28.3	0.261	18.5	41.2	1071	151	0.087
LA	11.6	84	104	177	25.5	0.465	26.3	38.1	1027	234	0.245
AD	11.3	65	106	191	25.6	0.465	26.9	35	892	244	0.214
OG	11.3	102	92	160	24.5	0.509	27.8	33.5	960	373	0.199
PA	9.8	76	85	148	24.3	0.345	25.5	32.4	985	296	0.168
seconda campagna											
MT	14	56	130	205	28.6	0.272	18.2	42.6	771	214	0.090
DR	7.4	84	188	414	28.3	1.448	36.2	40.9	824	179	0.310
DB	11.3	82	152	299	30.2	0.849	27.7	41.3	765	263	0.170
SE	12.3	63	117	228	28.3	0.397	19.7	40.1	797	208	0.120
TA	12.8	44	83	176	23.1	0.215	14.3	39.9	834	187	0.092
TI	12.3	44	107	179	23.0	0.372	19.7	36.6	900	139	0.098
LA	11.4	96	109	169	20.8	0.794	27.2	34.6	713	244	0.327
AD	10.1	60	98	176	21.4	0.550	23.7	32.8	796	177	0.181
OG	9.4	69	90	149	21.3	0.522	23.8	33.4	882	212	0.178
PA	10.7	57	89	150	22.6	0.562	24.8	33.9	928	185	0.157



## Capitolo 2 MATERIALI E METODI

### 2.1 Indagini dirette

#### 2.1.1. Campionamento dei sedimenti

Parte dei dati di concentrazione degli elementi presenti nei campioni di sedimento degli affluenti di destra del Po, erano già stati raccolti e analizzati; a questi sono stati aggiunti i dati provenienti dalle analisi dei sedimenti raccolti durante le campagne eseguite tra febbraio e aprile 2011, nella mappa sono indicati in colori differenti le due campagne di analisi. Il campionamento dei sedimenti è avvenuto lungo le aste fluviali dell'Adige, del Po e dei principali affluenti: Mincio, Oglio, Gambara, Chiese, Mella, Adda, Serio, Lambro, Ticino, Sesia, Dora Baltea, Dora Riparia, Tanaro, Bormida, Scrivia, Tidone\*, Luretta\*, Trebbia\*, Nure\*, Riglio\*, Chero\*, Arda\*, Ongina\*, Stirone\*, Parma\*, Recchia\*, Taro\*, Enza\*, Ghiara\*, Termina\*, Crostolo\*, Tresinaro\*, Secchia\*, Rovacchia\*, Parola\*, Gisolo\*, Panaro\*, Tiepido\*, Lavino\*, Ghironda\*, Reno\*, Idice\*, Savena\*, Zena\*, Marecchia\*, Quaderna\*, Gaiana\*, Sillaro\*, Sellustra\*, Santerno\*, Senio\*, Lamone\*, Savio\*, Montone\*, Ronco\*, Bevano\*, Fiumi Uniti\*, Rubicone\*, Uso\* (in asterisco i campioni ottenuti da bibliografia, i punti di campionamento e i fiumi campionati sono evidenziati nelle mappe delle fig. 2.5-2.6). Per alcuni siti di campionamento degli affluenti di sinistra, sono stati raccolti anche dati di conducibilità, ossigenazione con sonde multiparametriche.

I sedimenti sono stati prelevati dal letto dei fiumi in diverse campagne di raccolta, in un periodo compreso fra l'autunno del 2009 e la

Tabella 2.1 La tabella riporta le caratteristiche dei corsi d'acqua che sono stati campionati durante il periodo Febbraio-Aprile 2011

Ambiente	Lunghezza	Ordine	Recapito finale	Numero stazioni	Periodo di campionamento
Oglio	280	II	Po	3	Febbraio 2011
Mella	96	III	Oglio	1	Febbraio 2011
Chiese	147	III	Oglio	1	Febbraio 2011
Gambara		III	Oglio	1	Febbraio 2011
Adda	313	II	Po	3	Febbraio 2011
Serio	104	III	Adda	1	Febbraio 2011
Lambro	144	II	Po	3	Febbraio 2011
Ticino	284	II	Po	1	Aprile 2011
Sesia	130	II	Po	1	Aprile 2011
Dora Baltea	152	II	Po	3	Aprile 2011
Dora Riparia	95	II	Po	3	Aprile 2011
Tanaro	210	II	Po	3	Aprile 2011
Bormida	150	III	Tanaro	3	Aprile 2011
Scrivia	79	II	Po	3	Aprile 2011
Po	650	I	Mar Adriatico	3	Aprile 2011

primavera del 2011 (tabella 2.1, figura 2.1); cercando quando era possibile di prelevare il sedimento dalle aree di deposizione naturale, con l'ausilio di una benna a trascinamento o manualmente.



Figura 2.1: Le fotografie scattate durante la campagna di raccolta dei sedimenti mostrano dei momenti salienti: la raccolta dei dati con la sonda multiparametrica, la separazione in situ dei sedimenti e la definizione dei toponimi per ogni sito di raccolta.

I sedimenti sono stati separati manualmente in due porzioni una superiore a 180  $\mu\text{m}$  e una inferiore a 180  $\mu\text{m}$ , con setaccio a maglia standard di 180  $\mu\text{m}$  e conservati in bottiglie di plastica per il trasporto. Le due porzioni di sedimento sono state poi seccate, in stufa a temperatura di 60° C, polverizzate e quartate allo scopo di ottenere dei campioni omogenei (figura 2.2) Il sedimento polverizzato è stato pressato e preparato in pasticche di acido borico per essere sottoposto ad uno spettrometro a raggi x (vedere schema fig. 2.4). Il contenuto di sostanze volatili è stato misurato dopo riscaldamento. Il parametro è indicato dal termine LOI (Loss on Ignition), è un'analisi termo-gravimetrica: una aliquota nota di campione è riscaldata in forno a 950°C in modo da determinare la quantità di materiale persa, come acqua reticolare e di assorbimento, sostanza organica e CO<sub>2</sub> associata a carbonati.

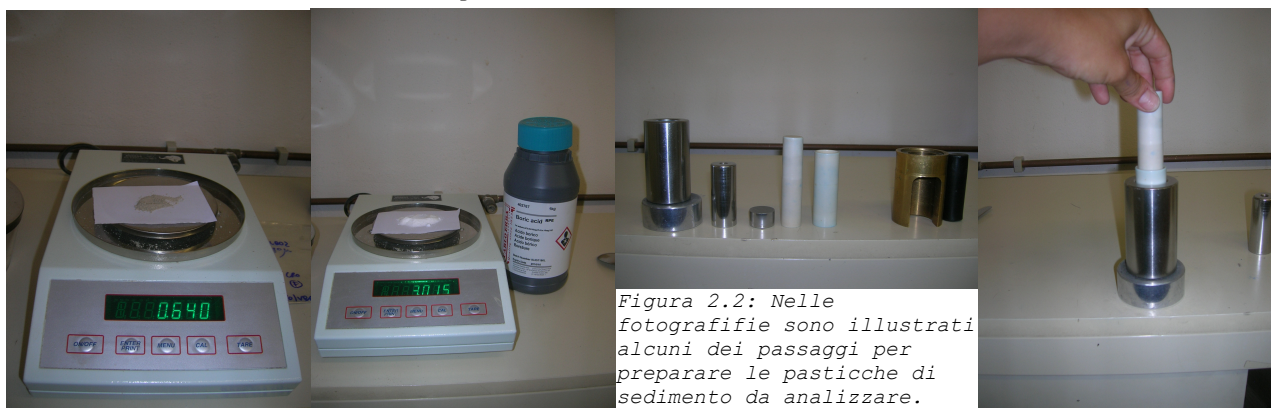


Figura 2.2: Nelle fotografie sono illustrati alcuni dei passaggi per preparare le pasticche di sedimento da analizzare.

La perdita di peso netta del campione è stata determinata nel modo seguente:

$$[1] \text{ LOI} = \frac{\text{Peso crogiolo pieno} - \text{Peso crogiolo all'uscita dal forno}}{\text{Peso crogiolo pieno} - \text{Peso crogiolo vuoto}}$$



Figura 2.3: La fotografia mostra il forno con i crogioli inseriti per la determinazione della LOI.

La LOI come si vede dalla formula [2] rappresenta la sommatoria del contenuto di carbonati, della  $\text{CO}_2$ , della materia organica dell'acqua interstiziale e degli ioni OH.

$$[2] \text{ LOI} = \Sigma[\text{Carbonati}] + [\text{CO}_2] + [\text{C}_{\text{org}}] + [\text{H}_2\text{O}] + [\text{OH}]$$

Conoscendo il CaO contenuto in ciascun campione, dopo le analisi XRF, la concentrazione dei carbonati è stata attribuita tutta al  $\text{CaCO}_3$ , e si è proceduto determinando stechiometricamente la quantità di  $\text{CO}_2$  contenuta nei campioni, infine ai valori di LOI è stato sottratto la  $\text{CO}_2$ , in modo da determinare il valore del residuo formato da materia organica, acqua e ioni OH.

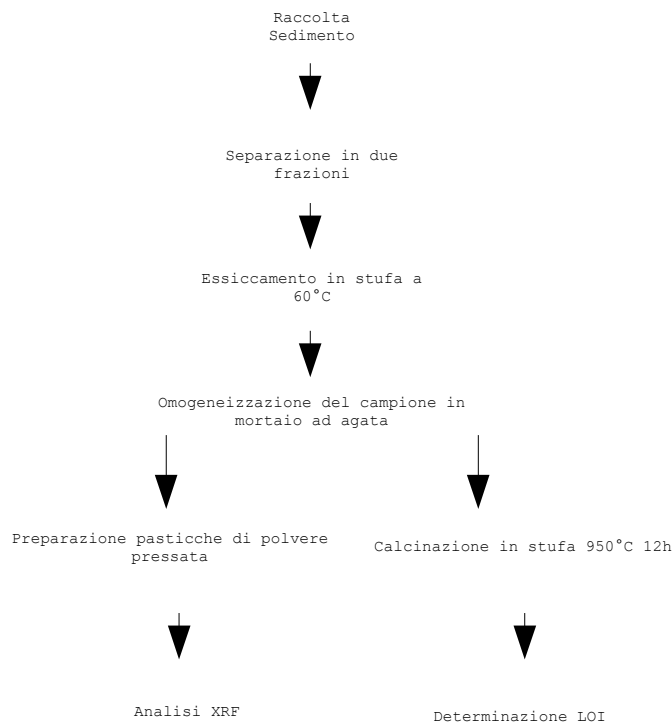


Figura 2.4: Passaggi eseguiti durante la preparazione del sedimento prima delle analisi.

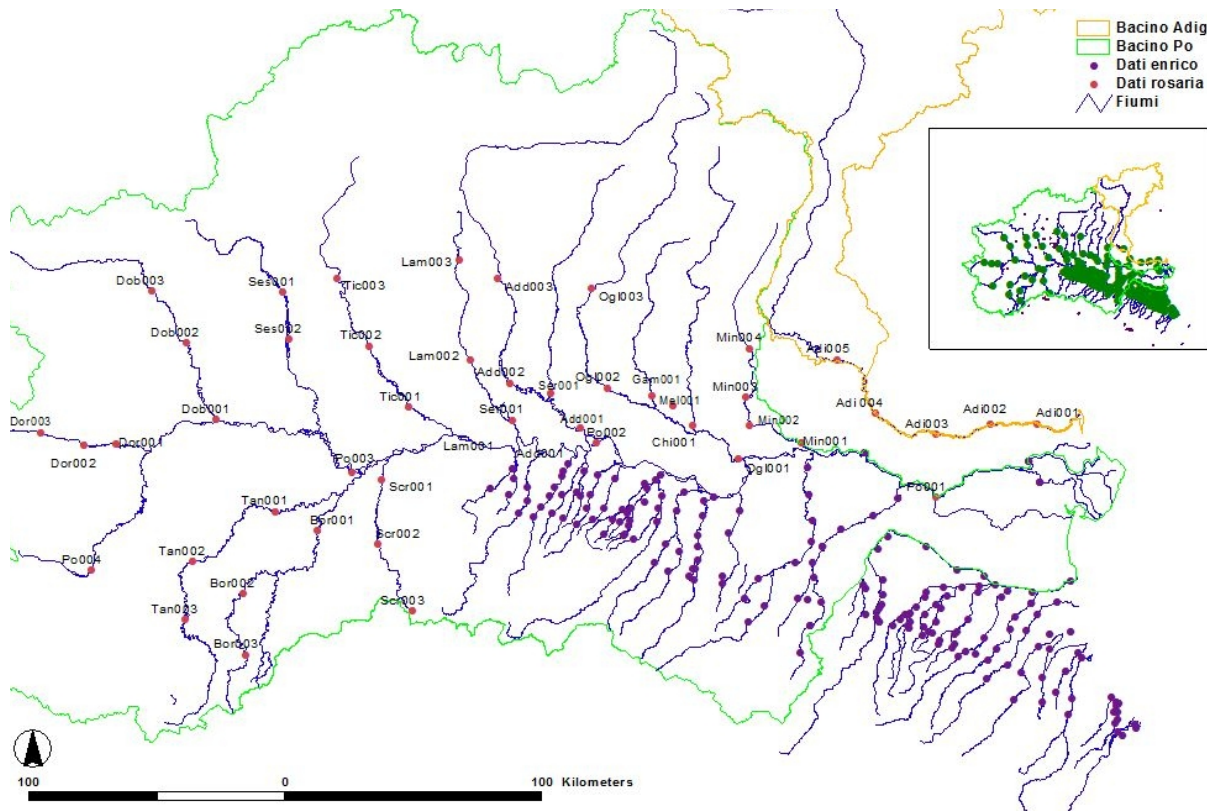


Figura 2.5 Mappa che indica in rosa i toponimi dei campioni raccolti e in viola i punti tratti da bibliografia.

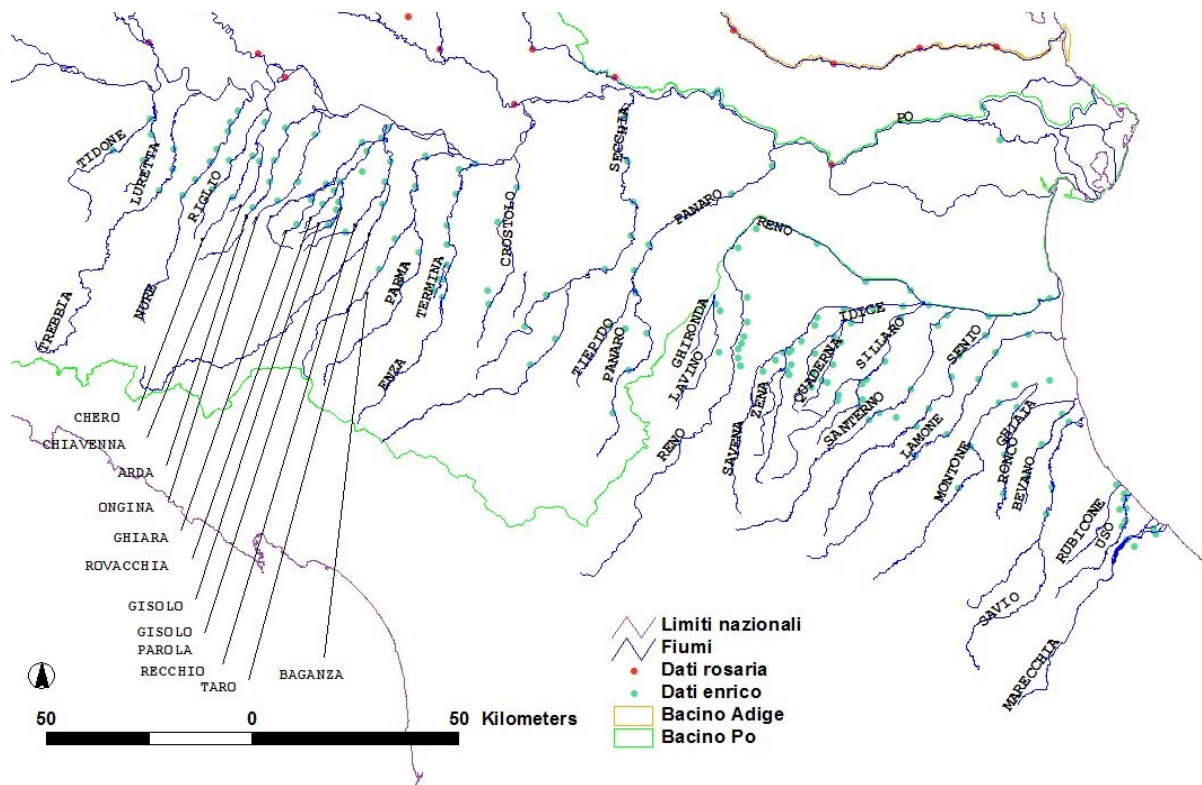


Figura 2.6 Mappa che indica la denominazione dei fiumi e i siti da cui sono stati prelevati i sedimenti ottenuti da bibliografia.

## 2.1.2 Analisi dei sedimenti

### *Spettrofotometria a fluorescenza di raggi x*

Le analisi dei campioni di sedimenti sono state eseguite presso il Dipartimento di Geologia di Bologna, in piazza di Porta San Donato 1, con uno spettrometro di fluorescenza a raggi x. Gli elementi analizzati sono 31, considerando anche la LOI (perdita per calcinazione); fra gli elementi maggiori:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , fra quelli minori: As, Ba, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, La, Nb, Ni, Pb, Rb, S, Sc, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr. Per i campioni direttamente raccolti negli affluenti di sinistra nella campagna di raccolta svolta fra Febbraio e Aprile 2011, sono state effettuate solo una parte di analisi, mancano ancora i risultati per i seguenti elementi minori: As, Ga, Nb, Pb, Rb, Sr, Th, Y, Zr. In questo tipo di analisi è importante che il campione sia in uno stato omogeneo, ottenuto attraverso un metodo riproducibile. La funzione di base di uno spettrometro a raggi x (XRF) è quella di separare uno spettro di radiazioni in una lunghezza d'onda individuale. Gli spettrometri consistono in un collimatore primario (strumento atto a determinare una visuale o linea di collimazione), un cristallo che analizza, un collimatore secondario e un goniometro. Il campione viene eccitato attraverso una radiazione caratteristica bianca, prodotta da un tubo a raggi x. Una prima approssimazione dell'efficienza dell'eccitazione è data dalla funzione di sovrapposizione della curva di assorbimento dell'elemento eccitato e del contributo del raggio x. La radiazione primaria che cade sul campione, fa uscire gli elettroni dagli orbitali. Gli atomi riacquistano stabilità dopo la transizione da uno stato ad alta energia ad uno stato a bassa energia, emettendo uno spettro di radiazioni elettromagnetiche o raggi X secondari. La radiazione secondaria emessa per ciascuna transizione degli elettroni, ha una lunghezza d'onda inversamente proporzionale alla differenza fra lo stato energetico iniziale e finale dell'elettrone che viene trasferito. I raggi x sono utilizzati perché hanno lunghezze d'onda dello stesso ordine del reticolo piano. Quando il raggio x colpisce il piano del reticolo, l'atomo disperde il raggio x, come uno specchio. Il raggio è visibile fuori del reticolo, solo se dopo la riflessione attraverso il piano, siamo in un certo intervallo di lunghezze d'onda. In questo modo, la

riflessione rinforza il raggio, ma solo in una direzione ben definita (figura 2.7). Nelle altre direzioni il raggio riflesso tende ad essere cancellato dagli altri raggi riflessi per interferenza. La legge che permette di calcolare l'interferenza è detta legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

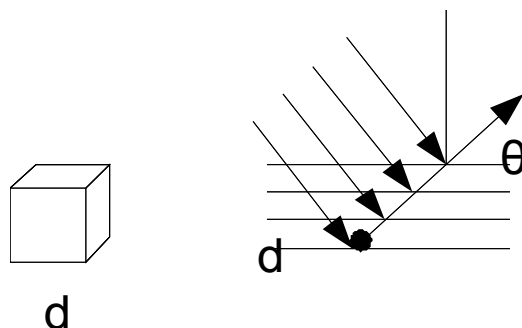


Figura 2.7: Illustrazione che mostra la riflessione del raggio incidente sul campione.

questa legge stabilisce che se un raggio è riflesso attraverso un reticolo ad una certa lunghezza d'onda, l'angolo che si forma con il piano di riflessione sarà  $2\theta$ . Allora il raggio sarà visibile solo se lo spazio fra il reticolo sarà uguale a  $d$ .

Normalmente ci sono due tipi di rivelatori. Uno a flusso di gas che è di solito usato per lunghezze d'onda grandi. I fotoni dei raggi x, che entrano nel gas ionizzato, formato da una miscela di argon e metano, si ionizzano positivamente. Muovendosi attraverso l'anodo centrale raggiungono il rivelatore e formano un impulso dovuto al movimento dei fotoni ionizzati.

L'altro tipo di rivelatore è uno scintillatore (per lunghezze d'onda corte), formato da un fotomoltiplicatore al fosforo; il fosforo trasforma i fotoni dei raggi x in luce blu e il fotomoltiplicatore converte l'impulso luminoso in volt. Molto importante in uno spettrofotometro sarà la risoluzione ( $d\theta/d\lambda$ ) data dal rapporto fra la separazione angolare ( $d\theta$ ) e le lunghezze d'onda ( $d\lambda$ ). La risoluzione aumenta a mano a mano che la distanza fra gli elementi del reticolo cristallino diminuisce. Il potere risolutivo è anche funzione dell'ampiezza del picco che si formerà che sarà determinato dal collimatore. L'ampiezza a metà del picco viene determinata attraverso un primo collimatore, mentre l'ampiezza alla base del picco sarà determinata da un secondo collimatore. I dati vengono raccolti su lunghezze d'onda stabilite, in termini di impulsi al secondo (c/s) costruendo un curva di calibrazione di c/s per ogni elemento, la pendenza della curva di calibrazione sarà proporzionale all'assorbimento

totale.

## 2.2 Indagini indirette

### 2.2.1 Elaborazione del dato grezzo

Per alcuni siti di campionamento sono stati raccolti anche dati di conducibilità, ossigenazione che si possono vedere nella tabella 6.2 dell'appendice sui macroinvertebrati.

Il dato grezzo ottenuto è stato elaborato attraverso il programma R statistic utilizzando una speciale estensione GCDKit per dati geochimici. I dati grezzi sono stati elaborati producendo dei grafici a scatola. I grafici a scatola, o *box-plot*, sono una tipologia di rappresentazione grafica proposta dallo statistico americano J. W. Tukey. Si ottengono da una serie di dati, da cui si possono ricavare i dati significativi trascurando quelli non importanti. Il grafico è costruito calcolando i tre quartili della distribuzione: 25% (primo quartile Q1), 50% = Me (secondo quartile che coincide con la mediana Q2), 75% (terzo quartile Q3). Quindi, vengono calcolati i valori di minimo (Min = Q0) e di massimo (Max = Q4). Viene rappresentato con un rettangolo (scatola/box) i cui estremi sono costituiti, rispettivamente, dal primo e dal terzo quartile, e la cui lunghezza è rappresentata, dalla differenza interquartile. Il segmento verticale al centro della scatola delimita la posizione della mediana; mentre le due linee esterne alla scatola, dette baffi (*whiskers*) rappresentano i valori di minimo e di massimo della distribuzione. Questi tipi di grafici consentono di evidenziare la misura della dispersione per una distribuzione di frequenza e, la presenza di eventuali valori anomali (*outliers*) e la sua simmetria o asimmetria. La distribuzione sarà:

- simmetrica, se la media aritmetica coincide con la mediana e, solo in questa ipotesi, è possibile evincere il valore della media aritmetica dal grafico;
- asimmetrica, se la media aritmetica è minore o maggiore della mediana a seconda che si tratti di asimmetria negativa o asimmetria positiva, rispettivamente.

Una volta ottenuti i box plot per ogni singolo elemento, gli intervalli dei quartili sono stati utilizzati per essere associati a delle mappe elaborate attraverso il software di Gis di ArcView di distribuzione delle concentrazioni di ogni singolo elemento che si trovano allegati nell'appendice degli elementi.

La serie di dati è stata poi suddivisa secondo 9 gruppi di appartenenza ad aree geografiche e particolarità dei bacini idrogeologici che attraversano. Sono evidenziati nove gruppi principali, formati da: Po, Adige, Adda insieme al suo affluente principale Serio, gli affluenti del Po che attraversano la Lombardia (Mincio, Oglio, Chiese, Mella, Lambro), gli affluenti del Po che attraversano il Piemonte (Ticino, Sesia, Dora Riparia, Dora Baltea), gli affluenti del Po che provengono dalle Alpi Occidentali (Tanaro, Bormida, Scrivia), gli affluenti del Po che attraversano la parte dell'Emilia (Tidone, Luretta, Trebbia, Nure, Riglio, Chero, Chiavenna, Stirone, Rovacchia, Ghiara, Parola, Gisolo, Recchio, Taro, Parma, Baganza, Enza, Crostolo, Secchia, Lodola, Tresinaro, Panaro, Tiepido, Ongina, Arda, Termina), i corsi d'acqua che non appartengono al bacino del Po e che sono il Reno e i suoi affluenti (Reno, Idice, Ghironda, Lavino, Idice, Savena, Zena, Quaderna, Gaiana, Sillaro, ), i corsi d'acqua che attraversano la Romagna (Lamone, Montone, Ronco, Ghiaia, Savio, Rubicone, Uso, Marecchia, Santerno, Bevano, Fiumi Uniti e il canale Cupa). Per alcuni elementi di importanza ambientale sono stati determinati i Coefficienti di accumulo e di contaminazione.



## CAPITOLO 3 RISULTATI OTTENUTI E DISCUSSIONI

### 3.1 Criteri di valutazione della qualità dei sedimenti

Il manuale, *Usa delle linee guida per la qualità dei sedimenti e gli strumenti ad esse correlati, per la determinazione dei sedimenti contaminati* (Wenning e Ingresol, 2002), definisce la qualità dei sedimenti come: *la concentrazione chimica numerica intesa da essere protettiva per le risorse biologiche, oppure predittiva per effetti avversi per queste risorse biologiche, o entrambi*. Le SQG (Sediment Quality Guidelines) per la determinazione della qualità dei sedimenti relativi ai potenziali effetti negativi per gli organismi che vivono nei sedimenti sono stati calcolati utilizzando sia approcci empirici che meccanicistici. Le SQG sono serie di procedure e metodologie che sono state utilizzate per definire lo stato dei sedimenti.

Baiocchi, Costa e Zingaretti dell'Università di Roma "TOR VERGATA" definiscono :

Sedimento contaminato: nel quale siano presenti sostanze normalmente assenti o presenti a concentrazioni superiori ai valori di fondo

Sedimento inquinato: sedimenti contaminati in misura tale da causare effetti biologici avversi sull'ambiente naturale.

La chimica fornisce una risposta sullo stato di contaminazione. La risposta sullo stato di inquinamento può essere causata da molteplici linee di evidenza (LOE) e dal peso relativo che diamo a ciascuna linea (WOE). Il rapporto di causalità tra contaminazione ed effetti non è scontato, in presenza di altri fattori di stress. La concentrazione chimica, che si ottiene attraverso analisi dei sedimenti, a volte non è sufficiente per definire lo stato del sedimento e dell'ambiente. E' utile perciò utilizzare quello che viene definito un approccio triad, cioè associare allo studio della chimica del sedimento, uno studio sullo stato delle comunità bentoniche che popolano il sedimento e test di tossicità eseguiti su organismi che potrebbero vivere in siti contaminati, nella tabella 3.1 sono evidenziati vantaggi e svantaggi delle tre tipologie di studio possibile.

Tabella 3.1: Vantaggi e svantaggi delle tecniche utilizzate per lo studio della qualità dei sedimenti.

	Vantaggi	Svantaggi
<b>Chimica dei sedimenti</b>	Misura il grado complessivo di contaminazione	Poche indicazioni sulla biodisponibilità Misura solo un set discreto di contaminanti
<b>Valutazione del benthos</b>	Evidenza diretta di alterazioni biotiche in-situ	Difficoltà di legare la tossicità a particolari inquinanti Mancano criteri di valutazione standard
<b>Test di tossicità</b>	Valutazione della tossicità sugli organismi acquatici	Difficoltà di legare la tossicità a particolari inquinanti Mancano criteri di valutazione standard

La definizione della qualità del sedimento può essere eseguita utilizzando approcci teorici empirici oppure combinati.

Le tecniche teoriche si basano su analisi e correlazioni che si fanno fra i valori degli inquinanti nei sedimenti, e i valori degli inquinanti nell'acqua interstiziale del sedimento o valori ottenuti con altre tecniche.

Le tecniche empiriche si basano su dati ottenuti sul campo e correlazioni fra le concentrazioni dei sedimenti e gli effetti biologici causate dai contaminanti.

Le tecniche combinate utilizzano e combinano le altre tipologie di tecniche.

Fra le tecniche teoriche ci sono:

- *Sediment background Approach* (SBA) Livelli di fondo naturale, in cui le caratteristiche chimiche dei sedimenti sono confrontate con quelle dei campioni di riferimento. Se i campioni non presentano concentrazioni superiori a quelle di riferimento non sono classificati come pericolosi. (Mac Donald, 1994)
- *Enrichment factor* (EF) Fattore di Arricchimento, consente di valutare la variazione di un elemento potenzialmente tossico rispetto ad una situazione di riferimento, che può essere rappresentato da un riferimento al fondo locale, o globale, nel caso in cui non siano reperibili riferimenti locali. Viene

$$[3] \quad EF = \frac{(\text{Metallo/Al})_{\text{Campione}}}{(\text{Metallo/Al})_{\text{Background}}}$$

calcolato usando l'equazione [3] Rubio et al 2000. Valori di EF intorno ad 1 indicano assenza di arricchimento, EF > 1.5 indicano

presenza di altre sorgenti, probabilmente antropogeniche (Hans et al. 2006) ma anche legate a processi di alterazione fisica e chimica dei minerali,  $EF \geq 2$  possono suggerire fonte di arricchimento. Loske et al. (2003) suggerisce 5 categorie:  $EF < 2$  nessun tipo di inquinamento o inquinamento minimo,  $5 < EF < 20$  arricchimento moderato,  $40 < EF < 200$  arricchimento significativo,  $EF > 400$  arricchimento estremamente alto.

- Contamination factor (CF) e Pollution load index (PLI) Fattore di Contaminazione, e Indice del Carico Inquinante, il CF si ottiene dal rapporto della concentrazione di ciascun metallo per il suo valore di fondo formula [4]. Il PLI può essere visto come il carico inquinante in un comparto ambientale ( Malkoc et al. 2010), si calcola come la radice ennesima del prodotto dei valori delle concentrazioni di CF degli n elementi formula [5]

$$[4] \quad CF = \frac{C_{\text{metallo pesante}}}{C_{\text{background}}}$$

$$[5] \quad PLI = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n)^{1/n}$$

- *Spiked Sediment Toxicity Test* (SSTT) Test di tossicità su sedimenti drogati, in cui si stabiliscono le relazioni dose-risposta effettuando test ecotossicologici su sedimenti contaminati con quantità note di specifiche sostanze chimiche o loro miscele. (Lamberson e Shwartz, 1992)
- *Porewater Effect Concentration* PEC, Concentrazione nell'acqua interstiziale, in cui la concentrazione di contaminanti nell'acqua interstiziale viene confrontata con le tabelle delle concentrazioni di effetto dell'acqua interstiziale ricavate dagli standard di qualità delle acque (Ankley e Thomas, 1992; Carr e Scott 1997)
- *Equilibrium Partitioning* EqP Equilibrio di Ripartizione, in cui si definisce un valore di qualità per ogni contaminante calcolando la concentrazione di quella sostanza nel sedimento che corrisponde ad una concentrazione nell'acqua interstiziale equivalente a quelle fissate per quel determinato contaminante in base ai criteri di qualità dell'acqua (Di Toro et al., 1991).

- *Acid Volatile Sulfides (AVS)*, Contenuto di Solfuri Volatili, in cui vengono confrontati i solfuri volatili in acido cloridrico e i metalli estratti simultaneamente (SEM). Se la concentrazione molare dei SEM è inferiore a quella degli AVS il sedimento è considerato non tossico per gli organismi bentonici. (Hansen et al., 1996)
- *Tissue Residue Approach (TRA)* Livello residuo nei tessuti, in cui si definiscono le concentrazioni di singole sostanze o miscele che si ritiene non diano luogo a concentrazioni inaccettabili nei tessuti degli organismi acquatici, basandosi su concentrazioni residue nei tessuti di riferimento e fattori di bioaccumulo sedimento-biota. (Cook et al. 1992)

Fra gli approcci empirici:

- *Screening level concentration (SLC)* Concentrazioni del livello di screening, il SLC è una stima della più alta concentrazione di un contaminante che può essere tollerata da una determinata percentuale di una specie bentonica. Viene valutata la presenza o l'assenza di una specie (Neff et al., 1986; Persaud et al., 1993)
- *Apparent Effects Threshold (AET)* Soglia degli effetti apparenti, rappresenta la concentrazione di contaminanti in un sedimento al di sopra della quale ci si aspetta sempre che si verifichino degli effetti biologici significativi dal punto di vista statistico in base a dei confronti con le caratteristiche chimiche e con vari indicatori di effetti biologici (Cubbage et al., 1997)
- *Logistic Regression Method (LRM)*, Modello di regressione logistica, in cui i dati chimici e quelli relativi agli effetti biologici per una determinata sostanza vengono analizzati statisticamente creando delle curve di regressione che possono definire la probabilità di ottenere un risposta tossica da un determinato campione (Field et al., 1999).

Fra gli approcci combinati ci sono:

- *Effect Range Approach (ERL)* Intervallo o range di effetto, i valori dell'intervallo di effetto inferiore (ERL) e dell'intervallo di effetto medio (ERM) vengono calcolati aritmeticamente da un data base creato dall'unione dei dati sugli effetti chimici e biologici, includendo i dati in campo e in laboratorio e i modelli dell' EqP (Long e Morgan, 1991; NOAA, 1999).
- *Effect Level Approach (TEL-PEL)* Livelli di effetto, è un modello

simile a quello ERL NOAA, in cui vengono considerati anche i dati definiti di non effetto e dove viene usata la media geometrica per definire i livelli d'effetto (Mac Donald, 1994)

- *Consensus Method* (TEC/PEC) Metodo basato sul consenso, in cui i valori disponibili delle SQG che incontrano gli intenti descrittivi e altri criteri, vengono mediati in modo geometrico, creando dei valori composti di SQG (MacDonald et al., 2000).

La direttiva europea 2000/60 CEE nell'articolo 4 stabilisce che "gli Stati membri proteggono, migliorano e ripristinano tutti i corpi idrici superficiali, salva l'applicazione del punto iii) per i corpi idrici artificiali e quelli fortemente modificati, al fine di raggiungere un buono stato delle acque superficiali in base alle disposizioni di cui all'allegato V entro 15 anni dall'entrata in vigore della presente direttiva, salve le proroghe stabilite a norma del paragrafo 4 e l'applicazione dei paragrafi 5, 6 e 7, e salvo il paragrafo 8". Definisce come:

- "«buono stato delle acque superficiali»: lo stato raggiunto da un corpo idrico superficiale qualora il suo stato, tanto sotto il profilo ecologico quanto sotto quello chimico, possa essere definito almeno «buono»;
- "«stato ecologico»: espressione della qualità della struttura e del funzionamento degli ecosistemi acquatici associati alle acque superficiali, classificato a norma dell'allegato V";
- «buono stato chimico delle acque superficiali»: stato chimico richiesto per conseguire gli obiettivi ambientali per le acque superficiali fissati dall'articolo 4, paragrafo 1, lettera a), ossia lo stato raggiunto da un corpo idrico superficiale nel quale la concentrazione degli inquinanti non supera gli standard di qualità ambientali fissati dall'allegato IX, e in forza dell'articolo 16, paragrafo 7 e di altre normative comunitarie pertinenti che istituiscono standard di qualità ambientale a livello comunitario;
- «standard di qualità ambientale»: la concentrazione di un particolare inquinante o gruppo di inquinanti nelle acque, nei sedimenti e nel biota che non deve essere superata, per tutelare la salute umana e l'ambiente.

Nell'articolo 16 fra le strategie per combattere l'inquinamento idrico, presenta una proposta contenente un primo elenco prioritario per le sostanze scelte tra quelle che presentano un rischio significativo per o l'ambiente acquatico. Nell'allegato 5 stabilisce che "Nel derivare gli standard di qualità ambientale per gli inquinanti di cui ai punti da 1 a 9 dell'allegato VIII per la protezione del biota acquatico, gli Stati membri procedono conformemente alle disposizioni in appresso. Gli standard possono essere fissati per l'acqua, i sedimenti o il biota".

Inoltre fornisce delle proposte per delle strategie per definire gli standard di qualità ambientale. Per i metalli pesanti consiglia di stimare il massimo incremento che può essere tollerato dalle specie bentoniche rispetto ad un valore di fondo. Gli standard di qualità ambientale sono dei parametri normativi vincolanti che se vengono superati obbligano ad attivare le procedure di gestione. Nel 2003 Il Decreto Ministeriale 367/03:stabilisce che tra il 2008 e il 2015 vengano fissati gli standard di qualità delle acque superficiali e individua gli standard di qualità per i sedimenti di acque marine e marino costiere, lagune e stagni per alcune categorie di contaminanti (D.M. 367/03)

Il decreto ministeriale numero 152 del 2006 stabilisce che :

- I corpi idrici significativi (...) devono essere conformi entro il 31 dicembre 2008 agli standard di qualità riportati alla Tabella 1/A dell'Allegato 1 alla parte terza del presente decreto, la cui disciplina sostituisce ad ogni effetto quella di cui al decreto ministeriale 6 novembre 2003, n. 367
- Con decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio viene data attuazione al disposto dell'articolo 16 della direttiva 2000/60/CE entro il 31 dicembre 2015.(D.M. 152/06)

I valori di concentrazione di elementi potenzialmente tossici rilevati in diverse matrici ambientali possono essere confrontati con i limiti di legge esistenti, e nel caso di assenza di tali indicatori possono essere presi come riferimento dei limiti di legge affini o valori disponibili in bibliografia (Vittori Antisori et al.2011)

Nel marzo 2008 vengono stabilite le linee guida nazionali per fiumi Saline ed Alento, vengono definiti i Livelli Chimici di Riferimento LCR non sito specifici che in analogia alle CSC Concentrazioni Soglia di Contaminazione (D.Lgs 152/06) possano evidenziare i tratti di un corso d'acqua che necessitano di specifiche indagini finalizzate alla

definizione della eco-compatibilità dei sedimenti e l'eventuale individuazione di tratti di alvei da sottoporre a interventi. I limiti e i livelli stabiliti sono indicati nella tabella 3.2.

*Tabella 3.2: Sommario dei limiti stabiliti dalle normative italiane. La prima colonna riguarda sedimenti di crpi idrici marino-costrieri e di transizione*

	D.Lgs. 219/10 (mg/Kg)	LCR (APAT) (mg/Kg)	Col. A D.Lgs 152/06 (mg/Kg)	Col. B D.Lgs 152/06 (mg/Kg)	DM 367/03 (mg/Kg)
As		13	20	50	12
Cd		0,5	2	15	0,3
Cr		47	150	800	50
Hg		0,4	1	5	0,3
Ni	30	56	120	500	30
Pb	30	41	100	1000	30

Le linee guida nazionali forniscono una guida per un processo decisionale che porti alla definizione attraverso dati bibliografici, indagini pregresse, e analisi chimiche di campioni di sedimento avvenuti sul campo di Valori Chimici Misurati (VM), o Valori Tossicologici Misurati (VM<sub>TOX</sub>) che vengano confrontati con LCR. Nel caso in cui VM < LCR il livello di alterazione sarà basso, se invece i VM > LCR andranno valutati i Valori Chimici di Fondo (VF) e Valori Tossicologici di Fondo (VF<sub>TOX</sub>).

Nel caso in cui :

- VM < VF

$$VM_{TOX} < VF_{TOX}$$

il livello è basso

- VF < VM < 2 VF

$$VM_{TOX} < VF_{TOX}$$

il livello di alterazione è medio

- VM > 2 VF

$$VM_{TOX} < VF_{TOX}$$

$$VM < VF$$

$$VM_{TOX} > VF_{TOX}$$

$$VM > VF$$

VM<sub>TOX</sub> > VF<sub>TOX</sub> il livello di alterazione è alto.

Nel caso particolare dei metalli è possibile stabilire solo standard sito specifici utilizzando i metodi di: valori di fondo AVS-SEM cumulativo oppure acqua interstiziale (biodisponibile), perciò non si possono stabilire standard di qualità ma solo valori di fondo. Non esistono

metodi sito-generici validati, ma solo metodi sito-specifici, e non è quindi possibile definire standard di qualità. Il valore dello standard dipenderà anche dal ruolo ad esso assegnato dalla normativa (obiettivo di qualità a medio-lungo termine o valore di screening nell'ambito di piani di gestione dei sedimenti) e da valutazioni di sostenibilità ambientale ed economica (*Baciacchi et al., 2008*), *Costa, Zingaretti, Università Tor Vergata* Mod.PA.BIB.03.10 Rev 0 del 01/09/08)

### **3.2 Risultati ottenuti**

Nel seguente capitolo verranno illustrati i risultati ottenuti dalle analisi e le elaborazioni statistiche effettuate. Si troveranno, le analisi di dispersione (tabella 3.1, figura 3.1 e 3.2), le analisi e la suddivisione in macroaree di appartenenza (tabelle 3.2, 3.3, 3.4 figure 3.2, 3.3), le mappe in cui è evidenziata la geologia specifica per ogni elemento maggiore utili al fine di definire la relazione fra composizione del sedimento e area di provenienza (figure 3.6-3.15), le analisi di correlazione fra i vari elementi per verificare se ci siano elementi che tendono ad associarsi a particolari componenti del sedimento figura 3.6 e 3.7; le mappe delle concentrazioni degli elementi che hanno un importanza ambientale (Figura 3.25-3.31) e il calcolo degli indici per determinare la qualità del sedimento per Co, Cr, Cu, Pb e Zn.



### 3.2.1 Dati

Nella tabella 3.3 sono evidenziati i risultati dell'analisi di dispersione da confrontare con i dati pubblicati dal Foregs sull'Atlante di geochimica europeo (Salemien et al. 2005). I *box plot* di figura 3.1, rappresentano i risultati per gli elementi maggiori, mentre in figura 3.2 sono rappresentati gli elementi in traccia. Gli elementi maggiori rientrano dentro i livelli di background stabiliti; K, Na e Ti presentano punti fuori dall'intervallo di confidenza. Il P è l'unico che ha un andamento leggermente spostato verso il basso il grafico è asimmetrico negativamente. La figura 3.2 rappresenta il sommario della dispersione per gli elementi minori, V, Co, Ga, As, Sr, Y, Nb, Ce, Pb, e Th sono gli elementi che hanno le distribuzioni simmetriche migliori, anche se ci sono dei punti che escono fuori degli intervalli di confidenza.

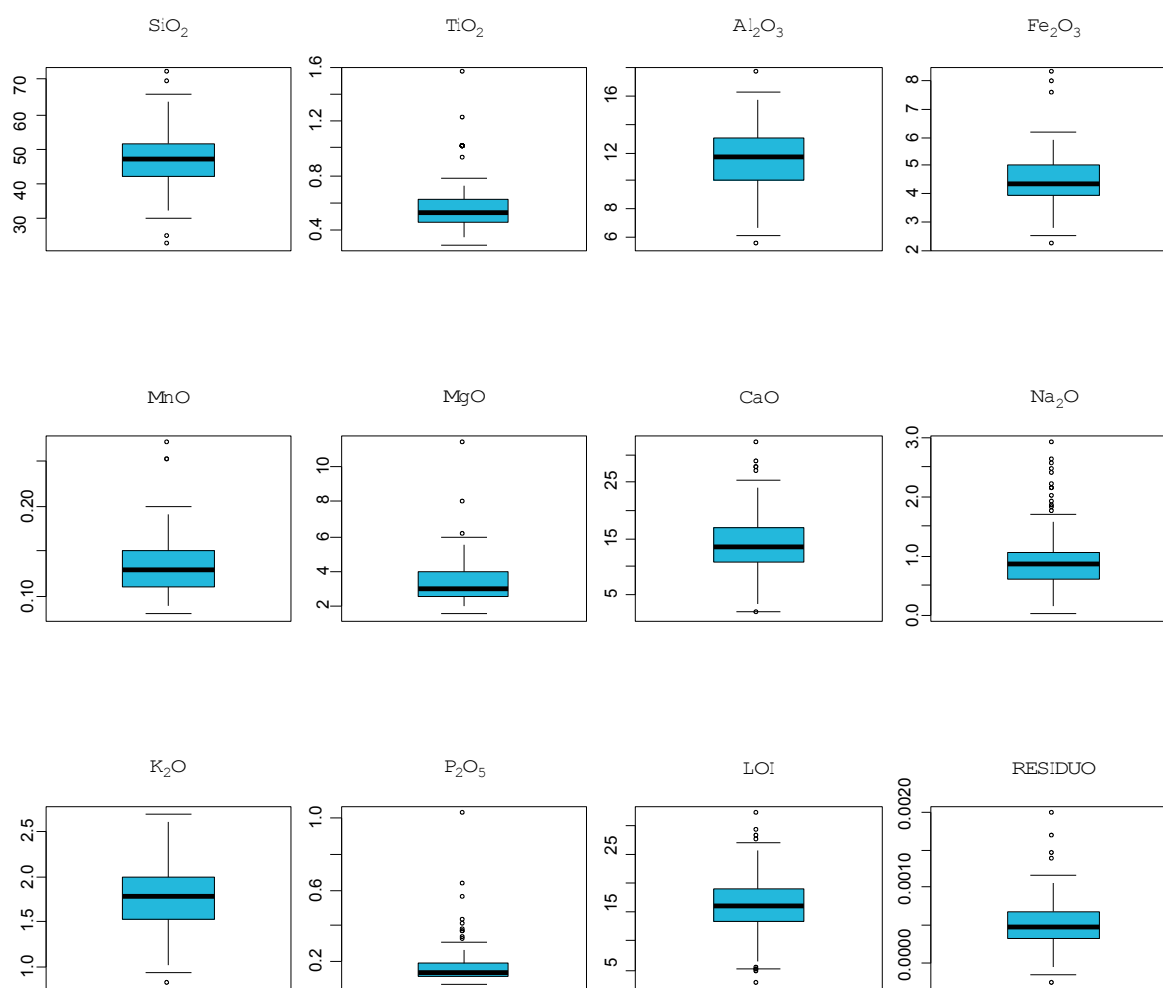


Figura 3.1: Grafici a scatola degli elementi maggiori.

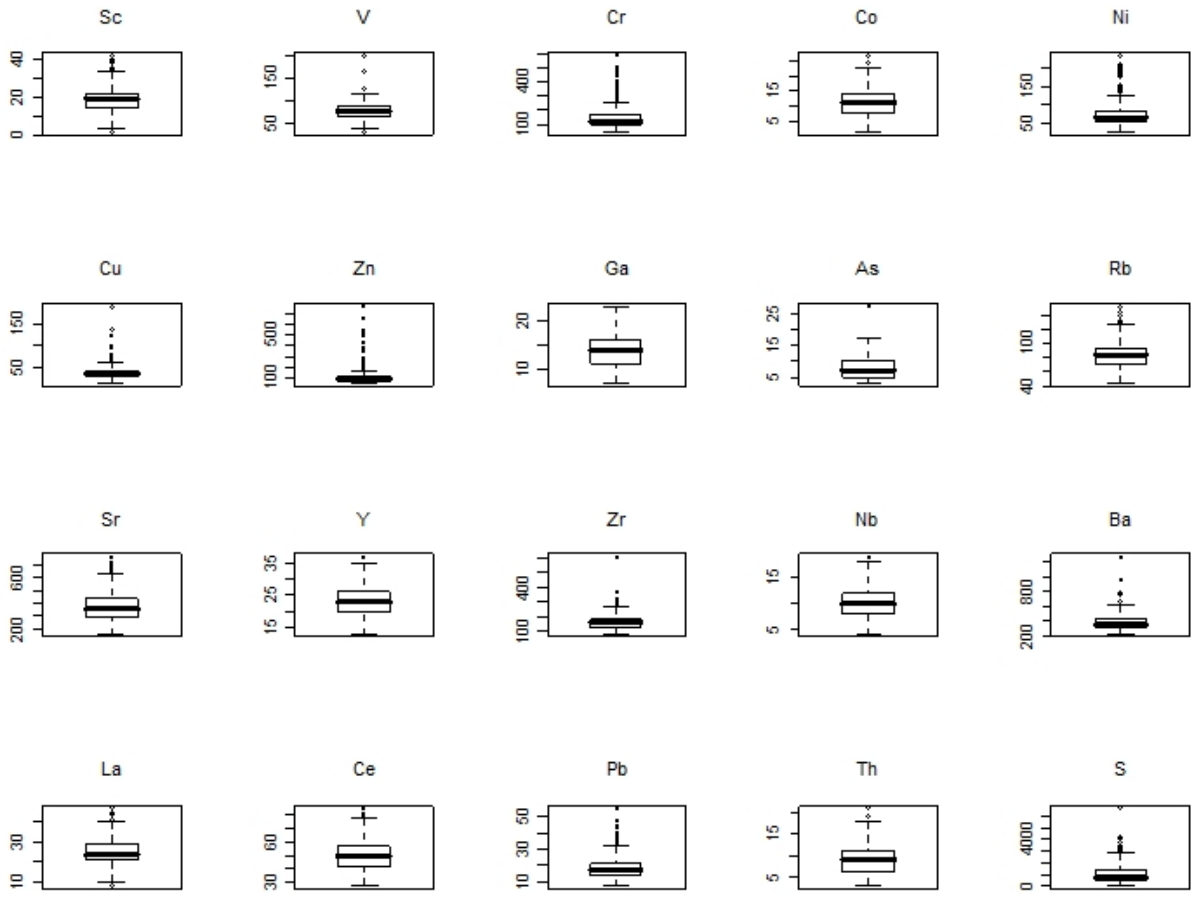


Figura 3.2: Box plot degli elementi in tracce.

Tabella 3.3: Risultati ottenuti dall'analisi di dispersione dei dati degli elementi maggiori e degli elementi in tracce n= numero di campioni, Median= mediana, Mean= media, Std= deviazione standard, Min= valore minimo intervallo di confidenza, 25%=primo quartile Q1, 50% = Mean secondo quartile che coincide con la mediana Q2, 75% terzo quartile Q3. 1 Dati ottenuti da <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/ForegsData.php>, tratti dalla versione elettronica di Salmien et al. 2005)

	n	NA	Std	Min	25%	50%	75%	Max	Median	FOREGS mediana <sup>1</sup>	Mean	FOREGS media <sup>1</sup>
<b>SiO2</b>	233	0	7.4	22.57	42	46.94	51.63	71.66	46.94	61.3	46.88	60.1
<b>TiO2</b>	225	8	0.2	0.29	0.46	0.53	0.62	1.55	0.53	0.625	0.57	0.685
<b>Al2O3</b>	233	0	2.1	5.5	10.12	11.65	13	17.56	11.65	10.3	11.49	10.2
<b>Fe2O3</b>	233	0	0.9	2.19	3.94	4.34	5	8.26	4.34	3.57	4.50	4.07
<b>MnO</b>	206	27	0.0	0.08	0.11	0.13	0.15	0.27	0.13	0.079	0.13	0.112
<b>MgO</b>	233	0	1.2	1.57	2.64	3	4	11.28	3	1.2	3.36	1.77
<b>CaO</b>	233	0	5.3	1.44	10.8	13.39	16.97	31.99	13.39	2.33	14.06	5.81
<b>Na2O</b>	229	4	0.5	0.01	0.59	0.88	1.05	2.9	0.88	0.9	0.91	1.14
<b>K2O</b>	233	0	0.4	0.81	1.53	1.78	2	2.7	1.78	2.01	1.77	2.08
<b>P2O5</b>	206	27	0.1	0.07	0.11	0.13	0.188	1.03	0.13	0.11	0.17	0.14
<b>LOI</b>	233	0	4.7	2.52	13.49	16.04	19	32	16.04	-	16.26	-
<b>Sc</b>	225	8	7	1	14	19	22	42	19	-	18	-
<b>V</b>	227	6	19	29	64	76	87	203	76	62	76	68.3
<b>Cr</b>	227	6	85	45	101	121	164	590	121	63	149	92.8
<b>Co</b>	226	7	4	1	8	11	14	27	11	8	11	11.2
<b>Ni</b>	227	6	38	26	54	64	85	235	64	22	76	34.5
<b>Cu</b>	227	6	18	12	28	35	42	189	35	17	38	22.1
<b>Zn</b>	226	7	91	45	73	86	113	764	86.45	71	113	120
<b>Ga</b>	94	139	4	7	11	14	16	23	14	12	14	12.1
<b>As</b>	145	88	4	3	5	7	10	27	7	6.00	8	10.1
<b>Rb</b>	187	46	21	43	71	83	94	153	83	70	84	77.9
<b>Sr</b>	187	46	116	161	298	353	439	766	353	61.3	374	60.1
<b>Y</b>	187	46	4	13	20	23	26	37	23	25.7	23	30.1
<b>Zr</b>	187	46	56	80	126	154	183	610	154	391	162	519
<b>Nb</b>	187	46	3	4	8	10	12	19	10	13	10	14.4
<b>Ba</b>	227	6	122	227	312	351	433	1278	351	386	385	417
<b>La</b>	227	6	6	8	21	24	29	47	24	32.5	25	41
<b>Ce</b>	227	6	11	28	42	49	57	85	49	66.6	50	83
<b>Pb</b>	187	46	8	8	14	17	22	55	17	14	19	29.8
<b>Th</b>	167	66	4	3	6	9	11	21	9	10	9	13.9
<b>S</b>	227	6	873	53	452	757	1424	6720	757	510	1037	923

### 3.2.2 Ripartizione territoriale

Al fine di determinare una relazione fra la composizione del sedimento e il bacino di drenaggio che il fiume attraversa i dati ottenuti sono stati suddivisi in sotto gruppi cercando di definire delle macroaree di appartenenza. Le macro aree sono:

**Adda** che contiene i dati relativi ai fiumi Adda e Serio,

**Adige** con i soli dati del fiume Adige,

**Alpi Occidentali**, che contiene i dati degli affluenti del Po che provengono dalle Alpi Occidentali (Tanaro, Bormida, Scrivia),

**Emilia** con gli affluenti del Po che attraversano la parte dell'Emilia Tidone, Luretta, Trebbia, Nure, Riglio, Chero, Chiavenna, Stirone, Rovacchia, Ghiara, Parola, Gisolo, Recchio, Taro, Parma, Baganza, Enza, Crostolo, Secchia, Lodola, Tresinaro, Panaro, Tiepido, Ongina, Arda, Termina,

**Lombardia** con Mincio, Oglio, Chiese, Mella, Ganbara, Lambro,

**Piemonte** con Ticino, Sesia, Dora Baltea, Dora Riparia,

**Po** è il gruppo di dati che contiene i sedimenti raccolti nel Po,

**Reno e affluenti** gruppo di dati che contiene le concentrazioni dei sedimenti di Reno, Ghironda, Lavino, Idice, Savena, Zena, Quaderna, Gaiana, Sillaro, Sellustra,

**Romagna** con i dati relativi a Lamone, Montone, Ronco, Chiaia, Savio, Rubicone, Uso, Marecchia, Santerno, Bevano, Fiumi Uniti e Canale Cupa.

I grafici di figura 3.3, 3.4 e 3.5 rappresentano le concentrazioni degli elementi maggiori e minori suddivisi per tipologie macro aree.

I risultati relativi alle analisi di dispersione si trovano nelle tabelle 3.1, 3.2, 3.3.

Il grafico dell'alluminio mostra che gli affluenti che provengono dal versante Appenninico sono i più ricchi, questo indica una prima differenza fra i bacini di drenaggio. Anche il grafico del Mg indica una differenza tra i bacini infatti Adda e Adige sono i fiumi che presentano le concentrazioni maggiori di MgO, sicuramente legato alla presenza delle dolomiti, la mappa del CaO ha un andamento diverso in questo caso i bacini più ricchi di Ca sono quelli emiliani e romagnolo, dove in effetti si trovano le formazioni arenaceo marnose ricche di Ca, anche i fiumi della Lombardia indicano concentrazioni confrontabili con quelle di Romagna ed Emilia, questi valori potrebbero essere indice della presenza di rocce carbonatiche nel settore centrale delle Alpi diverse dalle dolomiti.

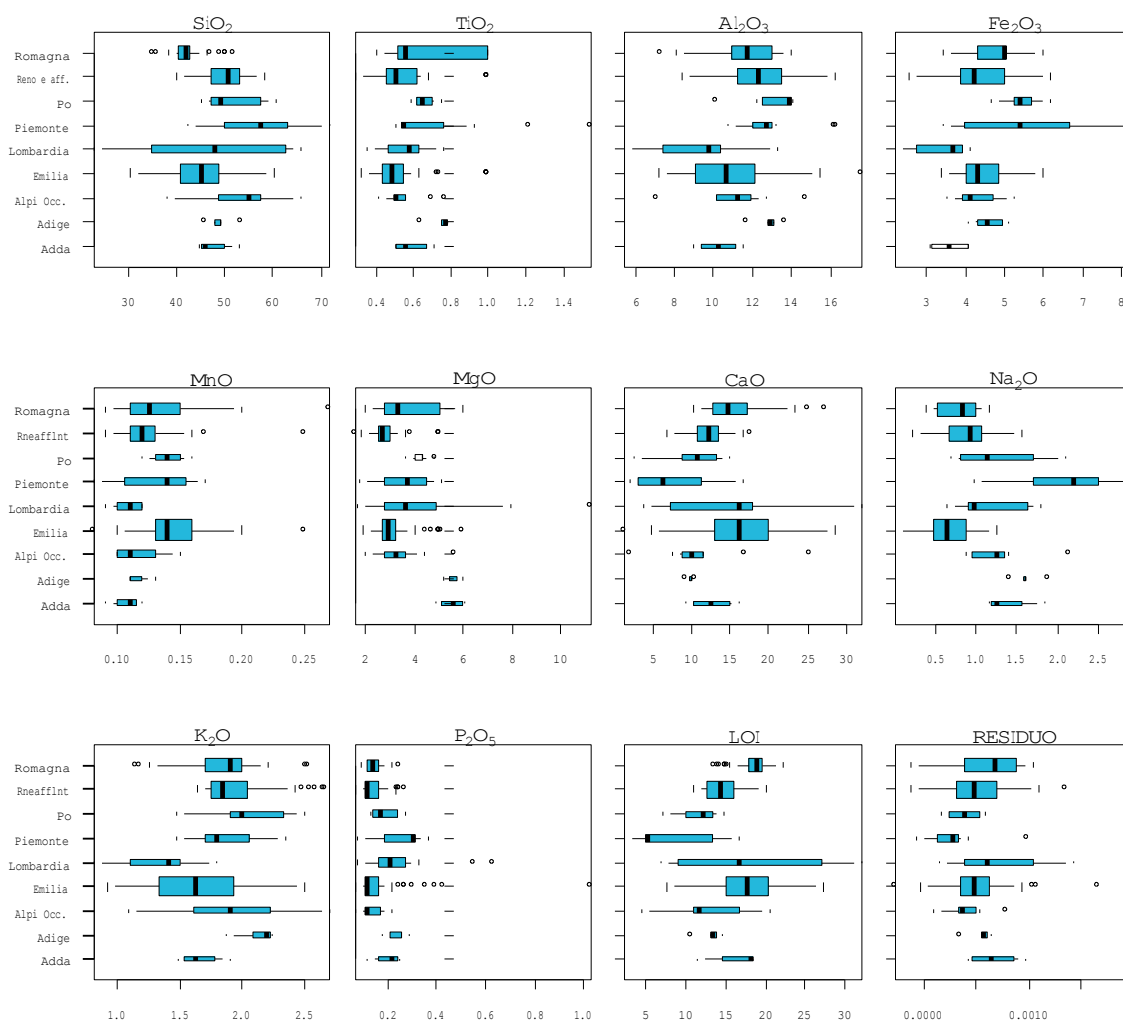


Figura 3.3: Concentrazioni in peso percentuale degli elementi maggiori. Il grafico del RESIDUO rappresenta la concentrazione della materia organica, insieme all'acqua interstiziale e gli ioni OH dei campioni. Calcolato considerando la LOI la sommatoria del  $\text{CaCO}_3$ , della Materia Organica, dell' $\text{H}_2\text{O}$  interstiziale e degli ioni OH, presenti nel campione. Considerando che il  $\text{CaCO}_3$  fosse composto da CaO e  $\text{CO}_2$ .

I grafici di figura 3.4 rappresentano le concentrazioni degli elementi minori, fra questi il Cr, il Ni, lo Zn e il Cu, sono quelli che considereremo di importanza ambientale in cui valori massimi di alcuni siti di campionamento risultano superare i valori di background e quelli stabili dalle normative. In particolare dalla suddivisione territoriale i corsi d'acqua dell'Emilia e della Lombardia risultano essere quelli con i valori più elevati.

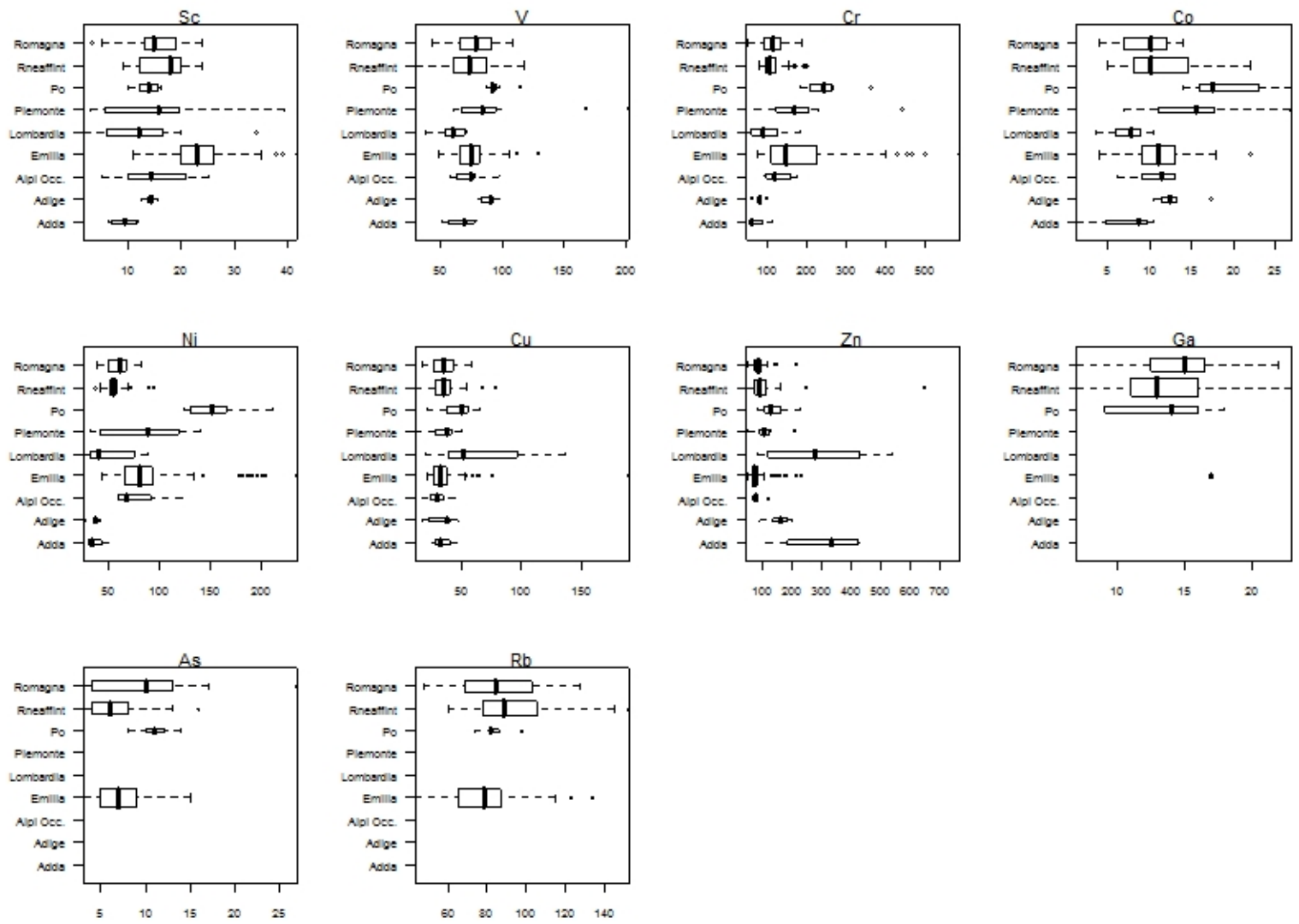


Figura 3.4: Sommario dei box plot per ogni elemento in traccia suddivisi per gruppi di fiumi.

La figura 3.5 indica la suddivisione territoriale per altri elementi minori fra cui il Pb, per cui però abbiamo solo i dati del settore Emiliano Romagnolo, dove i massimi delle concentrazioni risultano sugli affluenti emiliani.

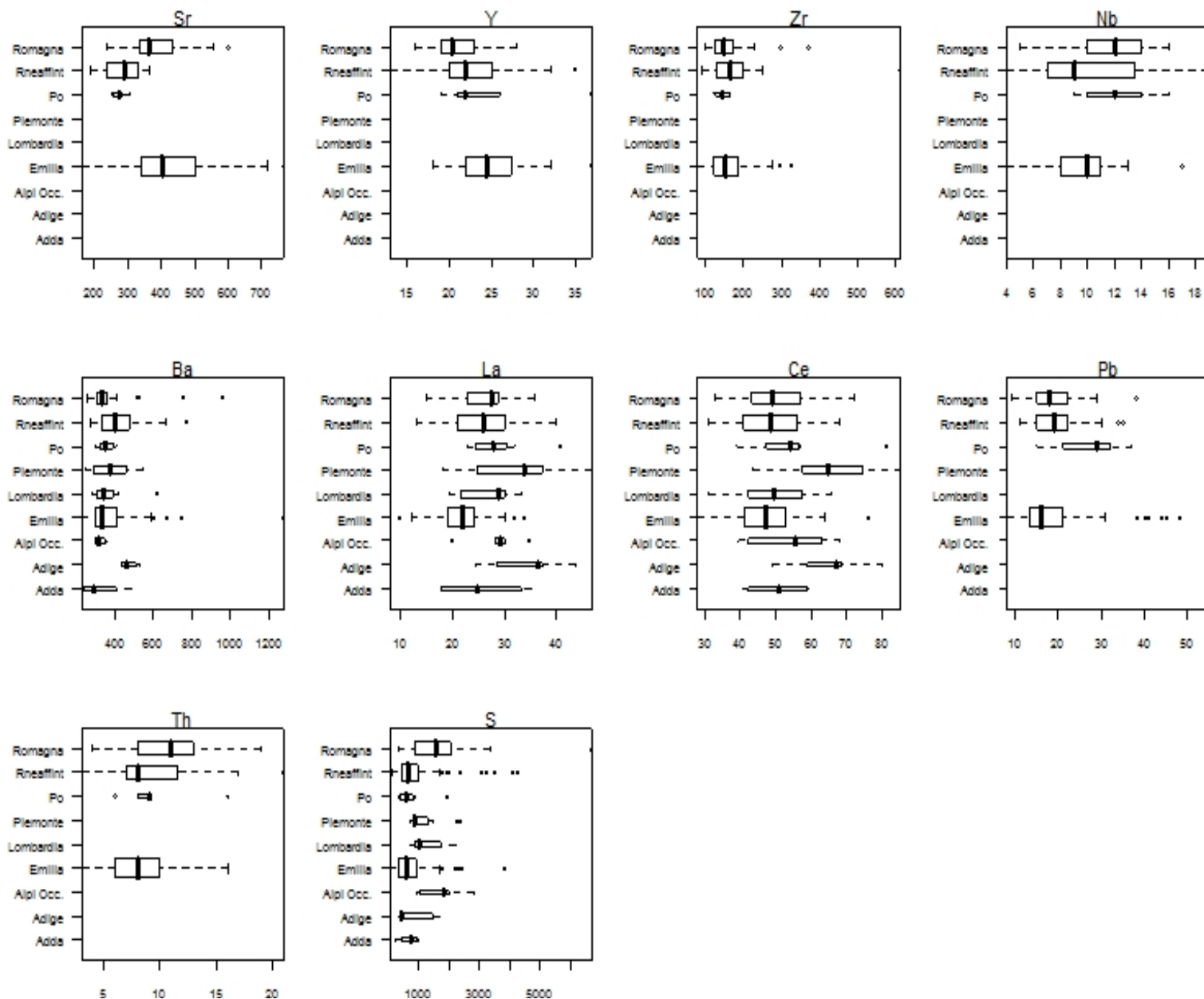


Figura 3.5: Sommario dei box plot per ogni elemento in traccia suddivisi per gruppi di fiumi. (continuo figura 15)

Tabella 3.2: Risultati dell'analisi di dispersione suddivisa per gruppi di fiumi dei dati degli elementi maggiori per: Adda e il suo affluente Serio, e Adige, affluenti del Po che provengono dalle Alpi Occidentali (Tanaro, Bormida, Scrivia) e gli affluenti del Po che attraversano la parte dell'Emilia (Tidone, Luretta, Trebbia, Nure, Riglio, Chero, Chiavenna, Stirone, Rovacchia, Ghiara, Parola, Gisolo, Recchio, Taro, Parma, Baganza, Enza, Crostolo, Secchia, Lodola, Tresinaro, Panaro, Tiepido, Ongina, Arda, Termina)

<b>Adda</b>	<b>n</b>	<b>NA</b>	<b>Mean</b>	<b>Std</b>	<b>Min</b>	<b>25%</b>	<b>50%</b>	<b>75%</b>	<b>Max</b>
SiO2	4	0	47.475	3.745	44.87	45.17	46.04	48.345	52.95
TiO2	4	0	0.583	0.102	0.5	0.5	0.56	0.642	0.71
Al2O3	4	0	10.248	1.147	8.93	9.523	10.275	11	11.51
Fe2O3	4	0	3.585	0.549	3.09	3.12	3.585	4.05	4.08
MnO	4	0	0.107	0.013	0.09	0.105	0.11	0.113	0.12
MgO	4	0	5.55	0.531	4.88	5.263	5.62	5.907	6.08
CaO	4	0	12.643	3.069	9.35	10.633	12.455	14.465	16.31
Na2O	4	0	1.38	0.317	1.17	1.208	1.25	1.423	1.85
K2O	4	0	1.667	0.178	1.49	1.573	1.635	1.73	1.91
P2O5	4	0	0.203	0.057	0.12	0.188	0.22	0.235	0.25
LOI	4	0	16.565	3.404	11.48	16.242	18.13	18.453	18.52

---

<b>Adige</b>	<b>n</b>	<b>NA</b>	<b>Mean</b>	<b>Std</b>	<b>Min</b>	<b>25%</b>	<b>50%</b>	<b>75%</b>	<b>Max</b>
SiO2	5	0	49.064	2.7473	45.97	47.94	48.89	49.06	53.46
TiO2	5	0	0.744	0.0594	0.64	0.75	0.77	0.78	0.78
Al2O3	5	0	12.822	0.7241	11.67	12.79	12.9	13.1	13.65
Fe2O3	5	0	4.608	0.429	4.08	4.32	4.57	4.97	5.1
MnO	5	0	0.116	0.0089	0.11	0.11	0.11	0.12	0.13
MgO	5	0	5.556	0.3268	5.16	5.43	5.43	5.76	6
CaO	5	0	9.92	0.3952	9.34	9.87	9.97	9.97	10.45
Na2O	5	0	1.618	0.1698	1.42	1.58	1.6	1.6	1.89
K2O	5	0	2.13	0.1528	1.88	2.09	2.2	2.23	2.25
P2O5	5	0	0.24	0.0442	0.18	0.21	0.26	0.26	0.29
LOI	5	0	13.182	1.4509	10.75	13.29	13.41	13.88	14.58

---

<b>Alpi Occ.</b>	<b>n</b>	<b>NA</b>	<b>Mean</b>	<b>Std</b>	<b>Min</b>	<b>25%</b>	<b>50%</b>	<b>75%</b>	<b>Max</b>
SiO2	9	0	52.927	8.257	38.02	48.69	55.07	57.3	65.59
TiO2	9	0	0.547	0.115	0.41	0.49	0.51	0.56	0.77
Al2O3	9	0	11.132	2.116	7.08	10.17	11.2	11.9	14.79
Fe2O3	9	0	4.219	0.583	3.5	3.94	4.13	4.69	5.27
MnO	9	0	0.116	0.017	0.1	0.1	0.11	0.13	0.15
MgO	9	0	3.399	1.087	1.99	2.74	3.24	3.6	5.66
CaO	9	0	11.4	6.509	2.05	8.8	10.09	11.44	25.29
Na2O	9	0	1.257	0.384	0.87	0.94	1.25	1.36	2.14
K2O	9	0	1.922	0.498	1.09	1.61	1.91	2.23	2.7
P2O5	9	0	0.139	0.051	0.07	0.11	0.12	0.17	0.22
LOI	9	0	12.947	5.013	4.46	11.01	11.84	16.84	20.67

---

<b>Emilia</b>	<b>n</b>	<b>NA</b>	<b>Mean</b>	<b>Std</b>	<b>Min</b>	<b>25%</b>	<b>50%</b>	<b>75%</b>	<b>Max</b>
SiO2	88	0	44.455	5.947	30.38	40.752	44.885	48.583	60.11
TiO2	80	8	0.513	0.149	0.32	0.43	0.485	0.542	1
Al2O3	88	0	10.806	2.022	7.19	9.127	10.595	12.062	17.56
Fe2O3	88	0	4.431	0.569	3.4	4	4.32	4.85	6
MnO	76	12	0.143	0.024	0.08	0.13	0.14	0.16	0.25
MgO	88	0	3.094	0.782	1.87	2.658	2.915	3.203	6
CaO	88	0	16.34	5.113	1.44	12.965	16.105	19.775	28.49
Na2O	84	4	0.661	0.269	0.01	0.485	0.645	0.89	1.26
K2O	88	0	1.617	0.383	0.93	1.347	1.635	1.94	2.51
P2O5	76	12	0.156	0.122	0.07	0.11	0.12	0.16	1.03
LOI	88	0	17.931	3.961	7.58	15.057	17.825	20.407	27.32



Tabella 3.3: Dispersione dei dati degli elementi maggiori per i fiumi della Lombardia (Mincio, Oglio, Chiese, Mella, Ganbara, Lambro) e del Piemonte (Ticino, Sesia, Dora Baltea, Dora Riparia), per Po, Reno e affluenti (Ghironda, Lavino, Idice, Savena, Zena, Quaderna, Gaiana, Sillaro, Sellustra

Lombardia	n	NA	Mean	Std	Min	25%	50%	75%	Max
SiO2	13	0	46.383	15.505	22.57	34.56	47.77	62.4	65.78
TiO2	13	0	0.543	0.121	0.35	0.46	0.58	0.63	0.76
Al2O3	13	0	9.181	2.384	5.5	7.42	9.77	10.32	13.28
Fe2O3	13	0	3.398	0.645	2.19	2.73	3.67	3.9	4.13
MnO	13	0	0.108	0.012	0.09	0.1	0.11	0.12	0.12
MgO	13	0	4.408	2.658	1.66	2.76	3.64	4.85	11.28
CaO	13	0	14.648	8.105	3.8	7.33	16.32	17.82	31.99
Na2O	13	0	1.182	0.412	0.64	0.91	0.98	1.62	1.8
K2O	13	0	1.345	0.319	0.81	1.11	1.42	1.5	1.8
P2O5	13	0	0.255	0.165	0.08	0.16	0.21	0.27	0.63
LOI	13	0	18.546	9.18	7.04	9	16.74	27.04	32

---

Piemonte	n	NA	Mean	Std	Min	25%	50%	75%	Max
SiO2	11	0	56.712	10.203	42.35	49.855	57.41	63.17	71.66
TiO2	11	0	0.737	0.348	0.5	0.54	0.55	0.765	1.55
Al2O3	11	0	12.957	1.753	10.74	11.99	12.72	13	16.27
Fe2O3	11	0	5.53	1.758	3.43	3.98	5.41	6.685	8.26
MnO	11	0	0.131	0.03	0.08	0.105	0.14	0.155	0.17
MgO	11	0	3.556	1.208	1.76	2.76	3.73	4.515	5.11
CaO	11	0	7.505	5.7	2.18	3.145	6.28	11.23	16.65
Na2O	11	0	2.061	0.643	0.98	1.695	2.2	2.5	2.9
K2O	11	0	1.878	0.264	1.47	1.705	1.8	2.065	2.35
P2O5	11	0	0.256	0.098	0.08	0.185	0.3	0.315	0.37
LOI	11	0	8.679	5.189	2.52	5.01	5.37	13.39	16.67

---

Po	n	NA	Mean	Std	Min	25%	50%	75%	Max
SiO2	9	0	51.146	5.807	45.21	47.08	49.18	57.27	60.42
TiO2	9	0	0.658	0.055	0.59	0.62	0.65	0.7	0.75
Al2O3	9	0	13.097	1.293	10.19	12.52	13.89	13.97	14.1
Fe2O3	9	0	5.464	0.437	4.66	5.25	5.41	5.69	6.17
MnO	9	0	0.141	0.015	0.12	0.13	0.14	0.15	0.16
MgO	9	0	4.25	0.432	3.63	4.02	4.3	4.35	4.9
CaO	9	0	10.089	4.055	2.54	8.85	10.69	13.21	14.91
Na2O	9	0	1.23	0.506	0.69	0.81	1.13	1.69	2.11
K2O	9	0	2.089	0.335	1.47	1.91	2	2.33	2.51
P2O5	9	0	0.191	0.055	0.13	0.14	0.17	0.24	0.27
LOI	9	0	11.663	2.549	7.18	10.07	12.23	13.35	14.82

---

Reno e affl.	n	NA	Mean	Std	Min	25%	50%	75%	Max
SiO2	56	0	50.142	4.045	40	46.94	50.65	52.89	58.37
TiO2	56	0	0.538	0.147	0.29	0.45	0.5	0.613	1
Al2O3	56	0	12.408	1.794	8.38	11.217	12.29	13.455	16.26
Fe2O3	56	0	4.433	0.841	2.53	3.857	4.21	5	6.18
MnO	53	3	0.125	0.025	0.09	0.11	0.12	0.13	0.25
MgO	56	0	2.824	0.672	1.57	2.515	2.68	3.002	5
CaO	56	0	11.994	2.54	6.77	10.73	12.25	13.405	17.68
Na2O	56	0	0.873	0.3	0.23	0.675	0.915	1.06	1.55
K2O	56	0	1.949	0.282	1.64	1.75	1.84	2.035	2.67
P2O5	53	3	0.14	0.049	0.07	0.11	0.12	0.16	0.27
LOI	56	0	14.62	2.261	10.98	12.71	14.45	16.01	20

Tabella 3.6: Dispersione dei dati degli elementi maggiori per i fiumi della Romagna (Lamone, Montone, Ronco, Ghiaia, Savio, Rubicone, Uso, Marecchia, Santerno, Bevano, Fiumi Uniti e Canale Cupa)

<b>Romagna</b>	<b>n</b>	<b>NA</b>	<b>Mean</b>	<b>Std</b>	<b>Min</b>	<b>25%</b>	<b>50%</b>	<b>75%</b>	<b>Max</b>
<b>SiO2</b>	38	0	42.2	3.609	35.08	40.328	42	42.697	51.7
<b>TiO2</b>	38	0	0.673	0.231	0.4	0.52	0.555	1	1
<b>Al2O3</b>	38	0	11.762	1.65	7.33	10.918	11.73	13	14
<b>Fe2O3</b>	38	0	4.776	0.686	3.45	4.325	4.98	5.03	6
<b>MnO</b>	26	12	0.136	0.038	0.09	0.113	0.125	0.147	0.27
<b>MgO</b>	38	0	3.589	1.092	1.93	2.728	3.33	5	6
<b>CaO</b>	38	0	15.768	4.027	10.24	12.82	14.755	17.113	27.43
<b>Na2O</b>	38	0	0.775	0.244	0.39	0.537	0.84	1	1.16
<b>K2O</b>	38	0	1.841	0.308	1.15	1.7	1.905	2	2.54
<b>P2O5</b>	26	12	0.145	0.036	0.09	0.12	0.14	0.16	0.25
<b>LOI</b>	38	0	18.475	2.171	13.54	18	19	19.677	22.15

### 3.2.3 Mappe

Di seguito sono riportate le mappe in cui si evidenziano le concentrazioni degli elementi e la litologia relazionata a quel tipo di elemento. In figura 3.6 sono riportati le informazioni relative al CaO. Il Ca è il più simile ai metalli alcalino terrosi più pesanti (Sr, Ba). Il quinto per abbondanza fra tutti gli elementi costituisce il 3% della crosta terrestre superficiale (McLennan and Taylor 1999). Variamente disperso va a formare molti dei minerali calcite  $\text{CaCO}_3$ , gesso  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , anidrite  $\text{CaSO}_4$  e fluorite  $\text{CaF}_2$ . Si trova anche nei feldspati, amfiboli, pirosseni, è associato ai minerali argillosi, illite, clorite, Ca-montmorillonite (Zupancic and Pirc 1999). Nelle rocce ignee il calcio arricchisce l'anortosite, costituita da feldspati e plagioclasio ricchi in Ca, e le rocce mafiche. Graniti, arenarie e i loro derivati metamorfici hanno contenuti bassi di CaO. Calcarea e dolomite sono le rocce sedimentarie carbonatiche che forniscono la fonte più importante di Ca nel ciclo geochimico. Il contenuto di Ca nelle rocce sedimentarie è relazionata al contenuto di minerali carbonatici. (calcite e dolomite). Nei plagioclasii il Ca è uno degli elementi più abbondanti, e nelle evaporiti formatesi nei bacini profondi del paleozoico in contenuto di CaO è  $< 0,05\%$ . Quando il Ca carbonato o solfato è un importante costituente delle rocce sedimentarie, fornisce la maggior parte del Ca in soluzione nelle acque, che deriva dall'alterazione meteorica di plagioclasii e feldspati. Nei sedimenti fluviali il contenuto di Ca è di  $2,2\%$  (McLennan and Murray 1999). Per le rocce ultramafiche il contenuto di Ca è  $25000\text{mg/Kg}$ , nei basalti  $76000\text{ mg/Kg}$ , granito con alto contenuto di Ca  $25300\text{ mg/Kg}$ , granito con basso contenuto di Ca  $5100\text{ mg/Kg}$ , sienite  $18000\text{ mg/Kg}$ . In generale la presenza di Ca indica rocce calcaree, specialmente se associato a Sr, Mg e Ba. Le attività antropiche che producono calcio sono legate a lunghi periodi di pratiche agricole in cui si è agito per correggere l'acidità del suolo. Altri tipi di attività che possono essere fonti di Ca sono i cementifici, industrie di fertilizzanti, ma le fonti naturali geologiche superano quelle antropiche. (Reimann and de Caritat 1998). Il Ca è un elemento essenziale per piante e animali, per lo sviluppo della ossa, del sistema nervoso e per le cellule. Non è tossico, e ha un effetto positivo nelle intossicazioni da Al (Brown 1983). Le arenarie del mesozoico e del terziario delle Alpi Orientali hanno concentrazione alte di Ca, e anche

le province che hanno rocce vulcaniche alcaline. Il Ca presenta forti correlazioni negative con  $\text{SiO}_2$  (-0,78),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ga, Nb,  $\text{K}_2\text{O}$ , Ba,  $\text{Na}_2\text{O}$ , Rb, Ta, Tm, Yb, Lu, Hf e Zr. Presenta invece una correlazione positiva con Sr ( che lo sostituisce i carbonati e feldspati) e Mg. Il contenuto medio dei sedimenti fluviali, è 8,19. La concentrazione di CaO in sedimenti alluvionali varia dallo 0,53% a 54% con una media del 11,4%. Valori alti >31% si trovano nelle Alpi occidentali, nei sedimenti del bacino del Po, e nelle rocce carbonatiche e della catena Appenninica. Mostra correlazioni positive con Sr (0,55) MgO (0,32) e correlazioni negative con  $\text{SiO}_2$  (-0,81), Zr (-0,49), e K (-0,41). Nella figura 3.7 sono evidenziati gli strati rocciosi che si relazionano all' ossido di alluminio. L'alluminio è un elemento litofilo fra i più diffusi , è fra i metalli più abbondanti sulla terra; forma vari minerali: sillimanite  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , corindone  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e caolinite  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (Ildefonse et al.,1999). E' uno dei maggiori costituenti di feldspati, miche, anfiboli, pirosseni e granati. La degradazione primaria, determina la formazione di minerali secondari come la caolinite, smectite, e tutti gli idrossidi di Al, come la gibbsite. In condizioni tropicali l'erosione determina la formazione della bauxite. L'abbondanza sulla crosta dell'alluminio è 8,3% (Ildefonse et al., 1999). La percentuale di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nelle rocce metamorfiche varia in un intervallo dal 12% al 24%. Ad eccezione degli scisti le rocce sedimentarie hanno un contenuto di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  varia da < 1% fino a 2,5% nelle carbonatiche e fra 5% e 8% nelle arenarie. Gli scisti contengono concentrazioni di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  maggiori del 15%, grazie all'alto contenuto di minerali argillosi. La concentrazione nelle rocce ignee aumenta al diminuire della concentrazione di Fe e Mn; la peridotite ultramafica ha un contenuto del 4%, il basalto (mafico) 16%, le rocce vulcaniche acide variano dal 15 al 25%, con alto contenuto di feldspati in quelle che hanno più  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Wedepohl 1978). La media stimata per il sedimento fluviale è di 9,4% (Mc Lennan and Murray, 1999). In generale i prodotti di alterazione dei minerali di Al si correlano con Fe, Cr, V, e si possono usare come indicatori della presenza di rocce mafiche. Le sorgenti antropiche di Al, sono le fonderie di Al, gli stabilimenti dove viene prodotto cemento, liquami e polveri, ma in generale le concentrazioni di background sono dominanti rispetto alle emissioni antropiche di Al (Reimann and de Caritat 1998).

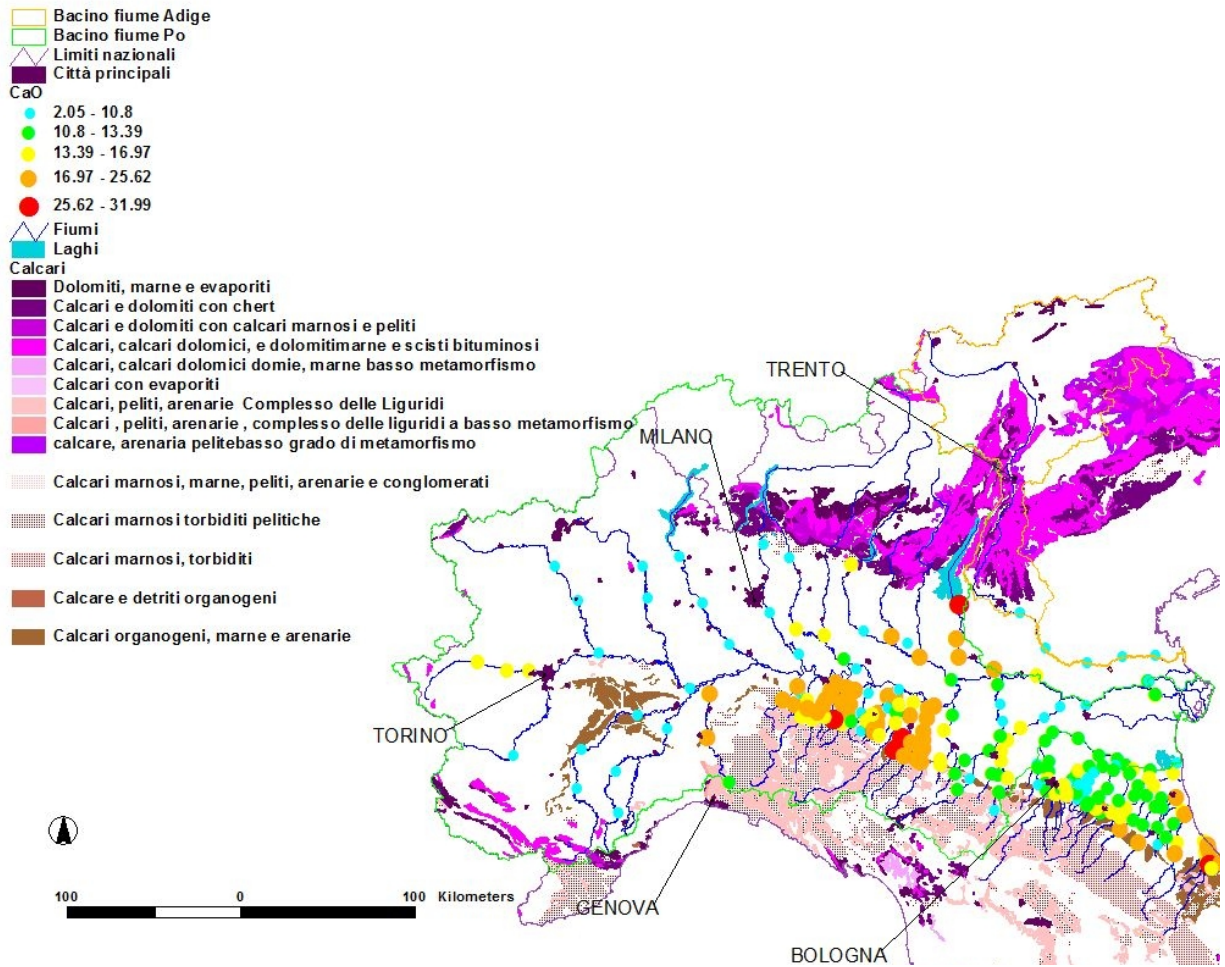


Figura 3.6: Geologia e concentrazioni riferite al CaO (peso%)

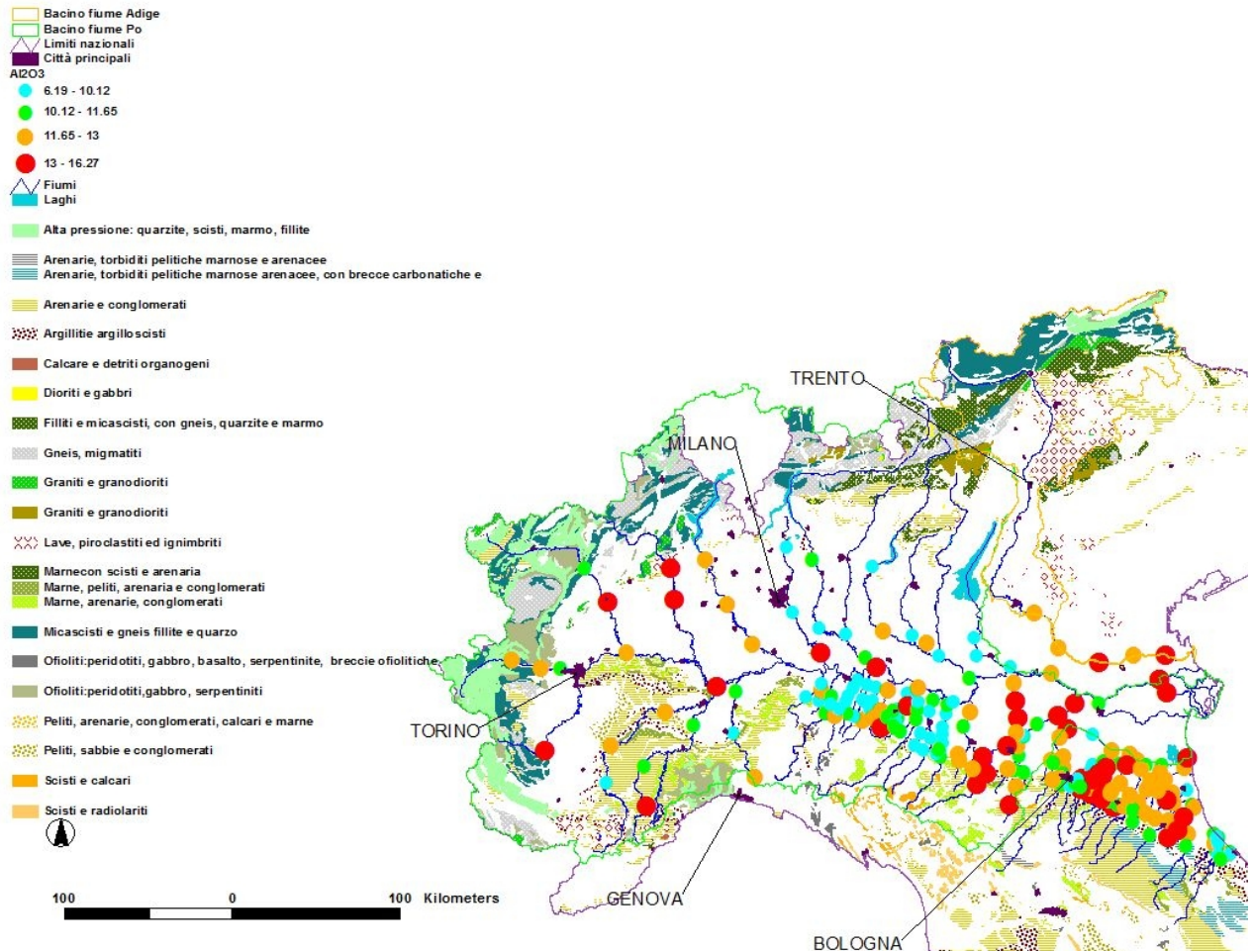


Figura 3.7: Mappa di riepilogo sulle concentrazioni di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (peso %) e sulla geologia dell'area che potrebbe determinare tali concentrazioni.

L' Al non è considerato un minerale essenziale, i cationi di Al sono considerati tossici per varie specie, fra cui pesci, invertebrati e piante. La tossicità dipende dalla forma in cui si trova in soluzione ad esempio per i pesci risulta tossico sotto forma di  $Al^{3+}$  (Driscoll et al. 1980). Il Si e il Ca possono proteggere gli organismi dalla tossicità dell' Al (Birchall et al. 1989, Exley et al. 1997). La malattia dell' Alzheimer è associata a una concentrazione più alta del normale di Al nel cervello (WHO 1996). La media di  $Al_2O_3$  in sedimenti fluviali è 11,9% (tabella 5.1), con variazioni dallo 0,3 % al 20,2%, ed è fortemente correlato con Ga (0,93) V, K, Rb, Be, Li, Nb, Ta, Eu, Tl, Na, Ba, Ti, Fe, Co, e Cu. Presenta correlazione negativa con CaO (-0,43). Nei sedimenti alluvionali la concentrazione di  $Al_2O_3$ , varia da 2,7% a 16,9%, con valori medi di 10,6%. I valori più alti sono relazionati alla presenza di graniti, gneiss, scisti, e rocce alcaline calcaree, ma anche dove c'è una forte presenza di suoli ricchi in argille. Si trovano valori di questo tipo nelle Alpi Svizzere (ricche di granito). C'è una corrispondenza fra la presenza di rocce metamorfiche come gneiss e micascisti formate principalmente da plagioclasio i primi e mica i secondi minerali ricchi di Al. Le rocce ignee felsiche come il granito che si trovano nel bacino dell'Adige contengono Al che determina i valori riscontrati. In figura 3.8 sono riportate le analisi relative al  $Fe_2O_3$ . C'è relazione fra le rocce delle Alpi Occidentali ricche in Fe e le Alpi centrali povere in ferro, e le argilliti presenti in Appennino. Il Fe è il quarto elemento per abbondanza e il secondo fra i metalli sulla crosta terrestre dopo l'alluminio. Ha proprietà litofile e calcofile e si trova nei minerali più comuni come pirite  $FeS_2$ , magnetite  $Fe_3O_4$ , ematite  $Fe_2O_3$ , siderite  $FeCO_3$ ; e nei minerali più comuni mica, granato, anfiboli, pirosseni e olivine. Si concentra nello stadio di frazionamento dei processi magmatici; si trova nelle rocce ultramafiche 9,6%, basaltiche 8,6%, granitiche 2,2%, con abbondanza media nella crosta terrestre del 7% (Mielke 1979, Williamson 1999). La presenza di Fe nelle rocce sedimentarie può dipendere dalle condizioni pH-Eh, dal grado di alterazione e dalla granulometria. Argille, scisti e grovacchie hanno un contenuto in  $Fe > 6\%$ , arcose 3%, quarzi, feldspati, arenarie e rocce carbonatiche circa 0,5%. Ci sono rocce sedimentarie con un contenuto di  $Fe_2O_3 > 30\%$  dove i minerali principali sono siderite ancherite, goetite e limonite. Nei calcari il contenuto di Fe è 0,33%, nelle arenarie 0,98%,

negli scisti 4,7%, nei sedimenti fluviali 4,8% (Williamson 1999, McLennan and Murray 1999). Nei silicati ferro magnesici come olivine, pirosseni, anfiboli e biotiti il ferro si presenta con stato di ossidazione  $Fe^{2+}$ , e con stato  $Fe^{3+}$  negli ossidi e idrossidi di Fe, che risultano dai processi di erosione meteorica. In condizioni alcaline e ossidanti il Fe precipita, mentre in condizioni acide e riduttive rimane in soluzione; proprio per questo che i suoli acidi tendono ad avere livelli più alti di Fe inorganico, rispetto ai suoli neutri o calcarei (Kabata-Pendias 2001). Le sorgenti antropiche di Fe sono: fabbriche di lavorazione di ferro e acciaio, piante di trattamento di liquami e polveri provenienti dalle miniere di Fe, e dall'uso di fertilizzanti e erbicidi (Reimann De Caritat 1998, Reinmann et al. 2003). Il Fe è essenziale per piante e animali, il corpo umano necessita di una dose di Fe tra i 10 e i 18 mg/g (Mertz 1998), serve per produrre l'emoglobina (WHO 1996), dosi sopraelevate di Zn, Co, Cd, Cu, e Mn possono interferire con l'assorbimento del Fe nel corpo umano, causando anemie (Merz 1998). Il contenuto medio di sedimenti fluviali di  $Fe_2O_3$  è 3,58% (tabella 5.4) con un intervallo di variazione fra 0,11 e 14,5%. Il ferro dei sedimenti fluviali ha una forte correlazione con V (0,87), Co, Ti, Ga (>0,6), Eu, Al, Mn, Cu, Ni, Zn, e Nb (>0,4). Mentre nei sedimenti alluvionali le concentrazioni medie di  $Fe_2O_3$  sono 3,47% con un intervallo che varia da 1,11 a 7,19%. Valori più alti sono stati trovati in presenza di rocce mafiche, e in aree di forte mineralizzazione, come ad esempio lungo il bacino di drenaggio del Po che proviene dalle Alpi Franco-Svizzere. (figura 3.8) Gli andamenti delle concentrazioni di  $Fe_2O_3$  sono molto simili a quelli degli ossidi di Ti, V e  $Al_2O_3$ . Il ferro in questi casi mostra forte correlazione con V, Co, Al, Ga, Nb, Ti, Eu, Y, Mn, Cu, Li, Th, e con le terre rare. La mappa della figura 3.9 rappresenta le rocce che contengono K, il potassio si trova negli anfiboli, miche, e feldspati; questi minerali si trovano in varie rocce: tonaliti, calcari metamorfici, orneblenda, scisti, graniti alcalini, sieniti e dioriti, gneiss, peridotiti, eclogiti, filliti; concentrazioni di potassio rilevanti si trovano anche in rocce sedimentarie come detriti autigenici, sedimenti marini e sabbie verdi. Il K è l'ottavo elemento più abbondante sulla terra, con un'abbondanza dell'1,84% (Fyfe 1999). Elemento litofilo e biofilo costituisce varie rocce e minerali, feldspati, leuciti, biotiti, muscoviti, flogopiti, anfiboli, fosfati, alogenuri, solfati, silviti KCl, e carnalite  $K_2MgCl_6 \cdot 6H_2O$ . Il

potassio è uno dei maggiori costituenti delle rocce ignee, i basalti hanno un contenuto in K < 1%, il granito dal 2% al 6%. I carbonati impuri hanno concentrazioni > 6%, poiché il potassio si sostituisce alla frazione non carbonatica, mentre i carbonati puri hanno contenuti di K < 2%. Sabbie, arenarie e detriti non silicei hanno < 1% di K (Wedepohl 1978). Valori elevati di K in genere sono indice di rocce felsiche, specialmente di intrusioni caoliniche. Il potassio è un elemento abbondante e la sua immobilità è limitata a tre processi: può essere incorporato nei minerali argillosi data la sua grandezza, può essere assorbito meglio del Na sulla superficie dei minerali argillosi; è molto importante per la biosfera e rientra nei processi di ritenzione da parte delle piante. I fertilizzanti sono la maggiore fonte antropica. È un elemento essenziale per gli organismi, negli esseri umani determina la contrazione muscolare, la pressione del sangue, e la trasmissione nervosa. Insieme a N e P è un nutriente essenziale per le piante. Sovra dosi di potassio possono generare una patologia detta iperkalemia, mentre nel suolo possono provocare danni nella germinazione dei semi e ridurre la qualità dei raccolti. L'intervallo di variazione del contenuto di K<sub>2</sub>O in sedimenti fluviali varia da 0,05 a 5,79%, le concentrazioni sono basse per tutto il Nord Italia (< 1,47%). Valori più alti si incontrano in corrispondenza delle Alpi centrali > 2,59, dove ci sono rocce felsiche (De Vivo et al. 2009). Nei sedimenti il K<sub>2</sub>O si trova correlato a Rb (0,86) infatti il Rb è il suo sostituto più frequente nei silicati; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,66), Ga (0,65), Tl (0,60), Be (0,53), Ba (0,58), Li (0,43), Ta (0,44), Cs (0,42), U (0,46) e Th (0,42), mentre con Ca la correlazione è negativa (-0,44). Nei sedimenti alluvionali la media è del 2,02%, con un intervallo che varia da 0,68 a 3,67%. I valori > 3% si trovano in relazione alle rocce alcaline felsiche delle Alpi Centrali. Il K<sub>2</sub>O presenta correlazione con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga, Th, Tl, Na<sub>2</sub>O, Be, Ba, Cs, Ta, Ti, U, Nb e con le terre rare, e correlazioni negative con CaO (-0,41). La presenza di K<sub>2</sub>O in natura rende impossibile determinare l'influenza delle attività di fertilizzazione dei suoli agricoli. Nella mappa della figura 3.9 le concentrazioni più elevate di K si trovano in corrispondenza delle rocce metamorfiche nelle Alpi Occidentali, delle rocce ignee piroclastiche nelle Alpi Orientali e nel bacino dell'Adige. Nel versante appenninico invece i valori più elevati si trovano in corrispondenza del settore Appenninico Romagnolo, delle formazioni Arenaceo Marnose (EMA).



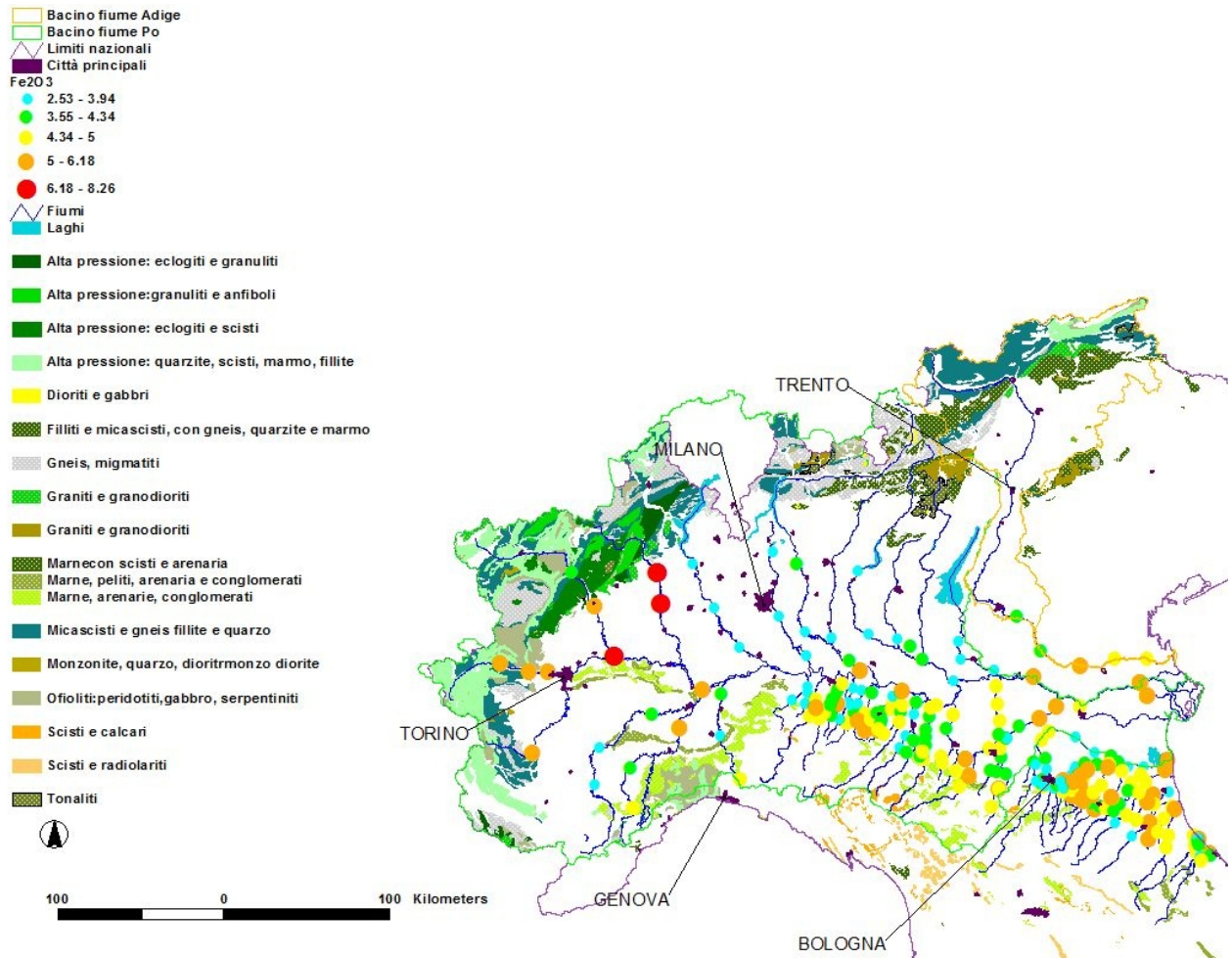


Figura 3.8: La mappa evidenzia fortemente come le concentrazioni più elevate di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (peso%) siano relate alla geologia dell'area.

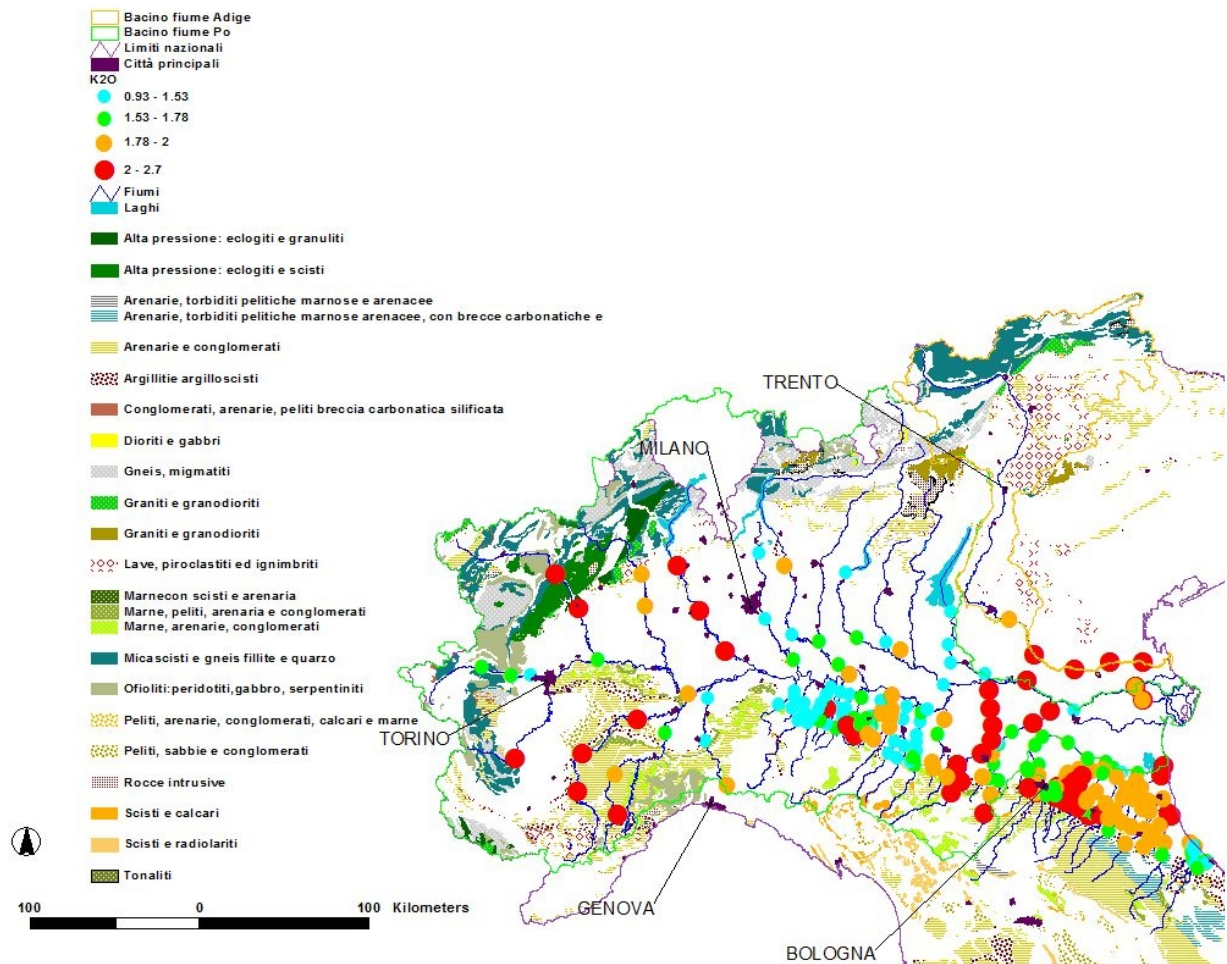


Figura 3.9: La mappa rivela che nell'area padana non ci siano molte rocce in grado da poter determinare forti concentrazioni di K<sub>2</sub>O in peso %.

La figura 3.10 contiene la mappa relativa al MgO, il Mg si trova associato al Ca. Nella mappa è evidenziata la litologia che contiene forti concentrazioni di MgO: rocce calcaree, dolomiti, peridotiti, eclogiti poiché contengono piropo che è un granato ricco in Mg, gneiss per la presenza di alamandino, anche rocce ultrafemiche, serpentiniti e micasciti contengono Mg nei vari anfiboli, mentre fra le miche si può trovare in flogopite e biotite minerali che si trovano in eclogiti e filliti. Il versante appenninico presenta alte concentrazioni di MgO in corrispondenza del settore Appenninico romagnolo, legato alla presenza delle formazioni EMA Arenaceo Marnose che hanno una composizione lito arenitica con detriti formati da frammenti di rocce sedimentarie: carbonati (siltstone), arenarie a granulometria fine, scisti e anche chert. I grani dei carbonati includono calcare che va da micritico a spatico, quarzo, feldspato, calcite e spinello o cromite (Fe, Mg)  $(Al, Cr)_2O_4$ . Il magnesio è il settimo elemento più abbondante sulla terra, con un abbondanza sulla crosta terrestre del 2,76% (Fyfe 1999). Fra gli elementi alcalino terrosi è uno dei più pesanti insieme al Be. E' un elemento litofilo, si trova nei silicati, carbonati, solfati, fosfati e borati. Forma vari minerali magnesite  $MgCO_3$ , dolomite  $CaMg(CO_3)_2$ , granato  $Mg_2Al_2(SiO_4)_3$  e chiserite  $MgSO_4 \cdot H_2O$ . Nelle rocce mafiche come olivine, fosterite  $Mg_2SiO_4$ , pirosseni, anfiboli, spinelli  $MgAl_2O_4$ , biotite, clorite, serpentino, talco e minerali argillosi come la montmorillonite è uno dei maggiori componenti. Ad alte temperature nei processi magmatici il Mg si concentra in olivine e pirosseni, in presenza di acqua e ossigeno tende a precipitare nella fase di anfiboli e miche. La concentrazione di MgO nelle rocce ultramafiche risulta >40%, fino ad essere <0,5 % in calcarei alcalini come le rioliti (Wedepohl 1978). Il Mg costituisce anche vari fillosilicati come la clorite, montmorillonite, glauconite e illite, gli scisti hanno concentrazioni dell'1,5% circa, mentre le arenarie 0,7%. Il carbonato di Mg è più solubile del carbonato di calcio e forma il 30% di tutti i carbonati. Il magnesio essendo molto solubile è molto mobile. I valori medi nei sedimenti fluviali risultano intorno al 1,2% (McLennan and Murray 1999). Le fonti antropiche di Mg derivano da fertilizzanti (Reimann and De Cariat 1998). Viene utilizzato nell'industria degli aeroplani e missili, nella produzione di flash in fotografia, nelle industrie pirotecniche, di razzi, comprese le bombe. Viene utilizzato nella raffinazione dell'uranio. Il Mg è un elemento essenziale per tutti

gli organismi, e non risulta tossico, le sue carenze provocano molti problemi. Il fabbisogno giornaliero è di 300 mg/g, ed è molto importante come nutriente per le piante e per la fotosintesi. La concentrazione media di MgO in sedimenti fluviali è di 1,9% con variazione fra 0,4 e 25% (tabella 5.6). Le concentrazioni più alte nelle Alpi si trovano nella parte occidentale dove ci sono carbonati e dolomiti del triassico. Forma correlazioni positive con CaO (0,33), e negative con SiO<sub>2</sub> (-0,54). In sedimenti alluvionali le concentrazioni variano fra 0,1 a 12%, in generale l'andamento dei valori del Mg è lo stesso per tutta l'Italia fatta eccezione delle aree con vulcanismo alcalino e con litologie dolomitiche. Ha una correlazione positiva con Ni, Ca, Cr e Co, e negative con SiO<sub>2</sub> (-0,52). La mappa di figura 3.12 rappresenta la litologia associata alle concentrazioni di MnO. In generale il Mn si trova associato a Si Fe Al Mg Ca K Na Ti Zr nelle rocce plutoniche a Fe, Mg, Cu, Zn, Co Ni nei minerali ferro magnesici, a As, Ba, Co, Mo, Ni, V e Zn negli ossidi di Mn. L'ossido di Mn si trova nelle olivine dei ferro gabbri, nei granati delle rocce ignee acide, e nelle metamorfiche derivate, e in depositi argillosi. Il Mn si può trovare anche nei pirosseni monoclinici, fra le rocce ultrafemiche, e nelle metamorfite di alta pressione. Nella mappa questa litologia si riscontra nella parte Occidentale della catena alpina dove sono presenti proprio serie ofiolitiche che contengono rocce ultrafemiche come le peridotiti e metamorfite di alta pressione. Il Mn può trovarsi anche in alcuni anfiboli come l'orneblenda che va poi a formare scisti, peridotiti, serpentiniti, eclogiti gneiss e mica scisti. Questa distribuzione spiegherebbe le concentrazioni rilevate nel versante alpino occidentale. Le concentrazioni nel versante centro orientale della Alpi risultano basse nonostante la presenza di ofioliti e micascisti, ma i fiumi rilevati, non attraversano vaste aree con questa litologia. Nel versante appenninico si rilevano concentrazioni puntiformi elevate nel Enza nel Sellustra e nel Rubicone e in generale nel settore più settentrionale a partire dal fiume Chero fino al Reno, e nel settore romagnolo più meridionale dove si trovano il Rubicone, l'Uso e il Marecchia. Sono aree ricche di depositi sedimentari, che contengono anche argilliti in cui si accumula il Mn. Le concentrazioni elevate dell'Enza sono probabilmente dovute al fatto che il fiume attraversa un' area ricca di micascisti. Il Mn è relativamente abbondante, 600 mg/kg sulla crosta terrestre, e sulla

parte continentale 1400mg/Kg ( McLennan and Taylor 1999). Forma vari minerali: pirolusite  $MnO_2$ , rodocrosite  $MnCO_3$  e manganite  $MnO(OH)$ , vari ossidi nelle rocce sedimentarie, si trova in granati, olivine, pirosseni, anfiboli e calciti. Il suo raggio ionico è simile a quello di Fe e Mg, tanto che può sostituirvisi (Ure and Berrow 1982). Nelle rocce ultramafiche si trova in concentrazioni di 1600 mg/Kg, nei basalti 1500 mg/kg, granito 390-540 mg/Kg, siderite 850 mg/Kg (Mielke 1979). C'è una correlazione positiva fra Mn e i silicati di Fe e Ti (0,015-0,02). Il contenuto di Mn nelle rocce sedimentarie dipende dalla geochimica delle rocce e dalle condizioni di ossido-riduzione dell'ambiente di deposizione. Scisti e grovacchie in genere hanno contenuti alti di Mn (700 mg/Kg), arenarie quarzose 170 mg/Kg, la dolomite può contenere 550mg/Kg di Mn (Wedepohl 1978). Valori alti di Mn associati a Cr, Ni e V sono indice di rocce mafiche. Nell'abbondanza media in sedimenti fluviali è 1050 mg/Kg (Mc Lennan and Murray 1999). Le fonti antropiche di Mn sono miniere, fonderie, traffico e agricoltura. Viene utilizzato nella produzione di acciaio, vetro, batterie e prodotti chimici. Il permanganato di Mn viene utilizzato come agente ossidante in medicina. Nelle scorte di acqua ferma può formare dei precipitati che causano cattivi odori. Il Mn è un elemento essenziale per piante e animali, si trova in varie pietanze : soya, spinaci, te, riso, uova, olio di oliva. Ad alte concentrazioni risulta tossico, per vie respiratorie e cervello, provoca allucinazioni, amnesie, e danni ai nervi, è la causa del morbo di Parkinson, emboli ai polmoni e bronchiti. Deficienze da Mn sono più frequenti e causano problemi nelle fasi di riproduzione e di sviluppo, obesità, intolleranze al glucosio, bassi livelli di colesterolo, coagulazione del sangue, problemi alla pelle, difetti nella nascita e sintomi neurologici. Nelle piante causa rigonfiamento della parete cellulare, atrofie e macchie marroni sulle foglie (Reimann and De Cariat 1998). I valori medi di Mn nei sedimenti sono riportati in tabella 5.7 , con intervalli di variazione per sedimenti fluviali da 0,004% a 0,287% (<77- 18372 mg/Kg). Mostra correlazioni positive (>0,4) con  $Fe_2O_3$ , Co, Zn Ti, V, Cd. Nei sedimenti alluvionali l'intervallo di variazione va da 0,022 a 0.171% ( <77-55193 mg/kg). Valori alti di MnO si trovano associati a litologie differenti sulle Alpi Occidentali e nella parte più bassa del bacino del Po. Mostra correlazioni positive (>0,4) con  $Ti_2O$ ,  $Fe_2O_3$ , Co,  $P_2O_5$ , V, Ga e Mo.

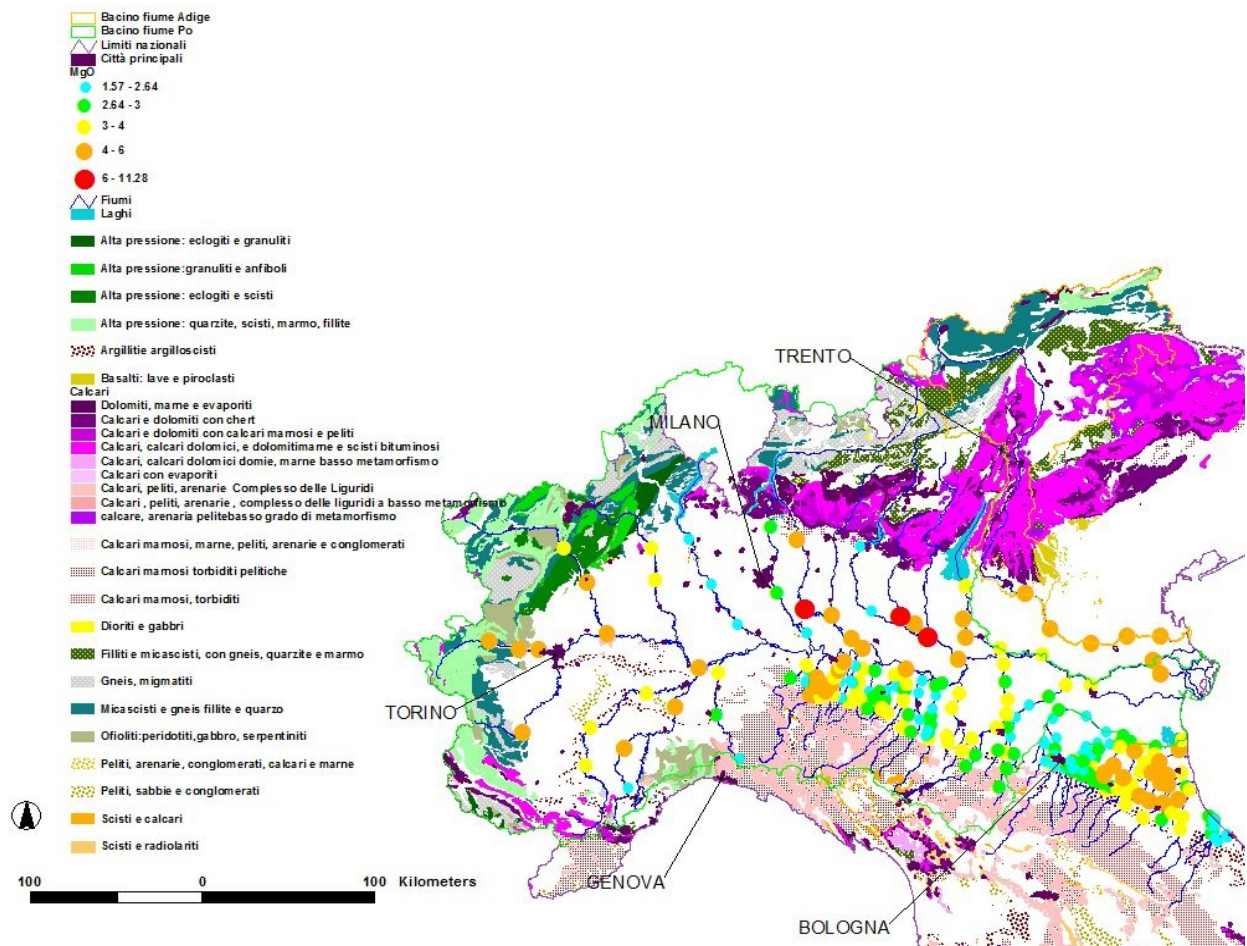


Figura 3.10: Mappa che indica le concentrazioni di MgO, nei punti analizzati e le probabili rocce responsabili della presenza di MgO in peso %.

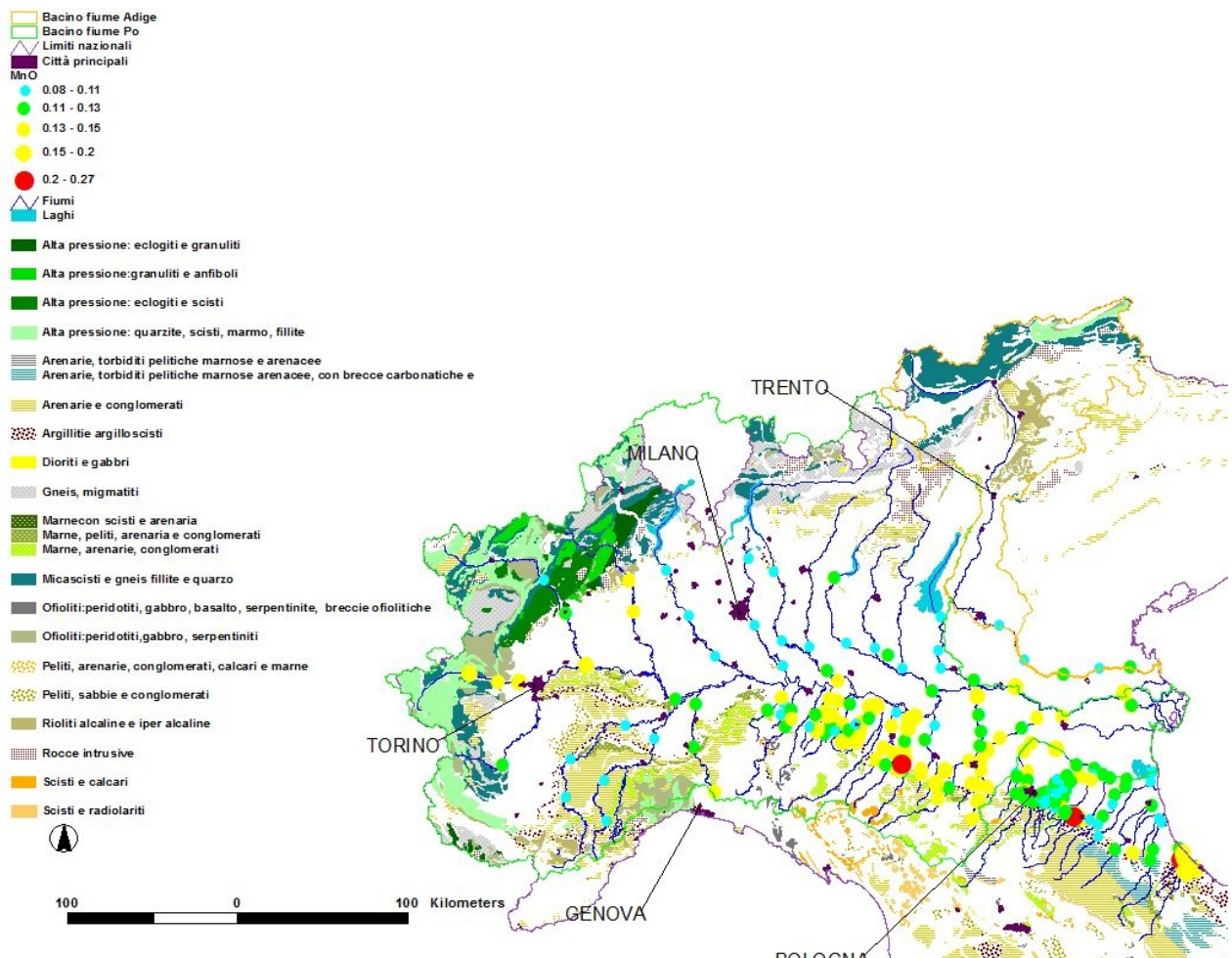


Figura 3.11: Mappa delle concentrazioni del MnO (% peso) associata alla litologia dell'area.

Nella mappa della figura 3.12 ci sono le concentrazioni e la litologia collegati al  $\text{Na}_2\text{O}$ . Il Na si trova nei pirosseni di eclogiti, sieniti e graniti, e nelle orneblende delle rocce vulcaniche basiche, in gabbri. In generale il Na è associato a rocce ignee, ma anche a gneiss e mica scisti. Questa distribuzione è in accordo con le concentrazioni rilevate nel versante alpino, in cui sono presenti eclogiti e rocce ultrafemiche nelle Alpi Occidentali, gneiss e rocce ignee sia effusive che intrusive nel settore centro Orientale più settentrionale delle Alpi. Il versante appenninico presenta concentrazioni più elevate nella parte più meridionale dell'area di studio, dove sono presenti rocce sedimentarie clastiche, argilliti e le formazioni arenaceo marnose ricche di plagioclasio sodico ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ).

La sua abbondanza sulla crosta terrestre è di 22.700 mg/Kg (Fyfe 1999). Elemento litofilo, forma composti con gli alogeni. I minerali che contengono il sodio sono numerosi, soprattutto silicati, feldspati e Na-mica, forma fosfati, sali, carbonati, nitrati, borati, e solfati fra cui nitrato di sodio  $\text{NaNO}_3$ , cloruro di sodio  $\text{NaCl}$ , mirabilite  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  e galeite  $\text{Na}_{15}(\text{SO}_4)_5\text{F}_4\text{Cl}$ . E' uno degli elementi principali nelle rocce ignee 105 mg/Kg in media con picchi di 1490 mg/Kg, tranne le ultramafiche (Stueber and Gles 1967). Le rocce plutoniche felsiche e mafiche come granito e gabbro ne contengono contengono 2-3%, la sienite il 6,6% (Wedepohl 1978). Basalti e andesiti e altre rocce effusive hanno un contenuto in Na simile a quello delle rocce plutoniche 2-3%. Calcari e dolomiti contengono le più alte concentrazioni di Na fra tutte le rocce sedimentarie > 5400 mg/Kg (Billings and Ragland 1968) Nei detriti sedimentari le fonti di Na sono feldspati e minerali argillosi. Gli scisti possono contenere dallo 0,1-9,2% di Na, le arenarie 1,4 %, il loess 1,4% (Hill et al. 1967, McLennan and Murray 1999). Valori bassi di sodio in rocce non erose o inalterate possono essere indicativi di roccia sottoposta ad un alterazione idrotermale. I sali di sodio risultano molto solubili, e un elemento in soluzione tende a rimanerci, la sua solubilità e mobilità, possono essere ridotte nel caso venga adsorbito in quei minerali argillosi che hanno elevata capacità di scambio. La media della concentrazione nei sedimenti fluviali è 0,71% (McLennan and Murray 1999). I composti del sodio vengono utilizzati nella produzione di: carta, vetro, sapone, tessuti, petrolio, prodotti chimici e nell'industria del metallo. La sua concentrazione in superficie ma anche nelle acque superficiali,

può essere determinata dalle abitudini umane come quella di utilizzare il sale per non far gelare le strade. Il Na è un elemento essenziale per la vita dell'uomo, forma composti importanti nel plasma umano, e viene utilizzato nella trasmissione dei segnali del sistema nervoso, controlla la contrazione muscolare, e regola i processi digestivi. Dosi eccessive di Na nel sangue possono causare problemi di alta pressione. Il contenuto di sodio nei sedimenti è 0,90%, il valore maggiore trovato in bibliografia è 4,1%. Valori elevati di Na<sub>2</sub>O, si trovano nella parte centrale e occidentale delle Alpi. Nei sedimenti si correla positivamente a Al, Ga, K, Ba e U, e negativamente con CaO (-0,34). Nei sedimenti alluvionali gli intervalli delle concentrazioni di Na possono variare da 0,2 a 3,7%. Valori elevati >1,50% sono relazionati alla presenza di scisti, arenarie feldspatiche, rocce ignee intermedie e felsiche come granito e granodiorite, gneiss, e nelle rocce vulcaniche alcaline, come quelle delle Alpi italo-svizzere. Nei sedimenti alluvionali Na<sub>2</sub>O si relaziona positivamente (>0,4) con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Ga; (>0,3) con Ti e REE, e negativamente (-0,32) con CaO. Elevati valori di Na si trovano relazionati alle rocce felsiche alpine, ma anche a scisti e arenarie ricche in feldspato.

La figura 3.13 presenta la mappa del fosforo, si può trovare in scisti, arenarie, nelle ignee alcaline e nelle fosforiti e nell'apatite; si trova anche associato all'albite (plagioclasio di Na) in genere aumenta all'aumentare dell'albite, questo potrebbe spiegare le concentrazioni maggiori nell'area appenninica ricca di arenarie feldspatiche. I sedimenti dei fiumi del settore alpino lombardo risultano ricchi di P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, soprattutto Ticino e Lambro, che non presentano affioramenti di rocce ricche in P, in cui le concentrazioni superano i valori di background riportati in letteratura da DeVivo et al 2009 nell'Atlante geochimico d'Italia. E' probabile che queste concentrazioni siano dovute a fattori antropici più che naturali legati alla vasta urbanizzazione e all'impiego di fertilizzanti nelle aree agricole circostanti le città. L'undicesimo elemento in abbondanza sulla crosta terrestre, il P è un, elemento con proprietà litofile, siderofile e biofile secondo le circostanze. In natura si trova fra gli ortofosfati PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, costituisce apatite Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(F,Cl,OH), monazite (Ce, La, Nd, Th, Sm)(PO<sub>4</sub>,SiO<sub>4</sub>) e xenotime YPO<sub>4</sub>. Si trova anche in olivine, pirosseni, anfiboli, mica e materiale biologico, come le ossa. Per le piante è un elemento importante. Il

fosforo è uno degli elementi volatili del magma, nelle rocce ultramafiche 220 mg/Kg, basalto 1100 mg/Kg, granito 600-920 mg/Kg, nelle rocce metamorfiche è un elemento raro, ma sembra che il contenuto in P aumenta all'aumentare del grado di metamorfismo (Wedepohl 1978 Mielke 1979). Nelle sedimentarie la presenza di P dipende dall'origine delle rocce, e il contenuto di P aumenta al diminuire della granulometria. Gli scisti contengono 700 mg/Kg, arenarie 170 mg/Kg, rocce carbonatiche 400mg/kg (Mielke 1979). I fattori di alterazione dei minerali che contengono il fosforo dipendono dalla solubilità dell'apatite, e dalla facilità di adsorbimento del P nei minerali argillosi. I fosfati di Fe e Al, sono poco solubili e limitano la mobilità del P nei sedimenti e nei suoli. Elevati valori di P indicano rocce mafiche insieme a Cr, Ni e Cu. I sedimenti fluviali mostrano concentrazioni di 1150 mg/Kg (McLennan and Murray 1999). Le fonti antropiche dei fosfati sono fertilizzanti, impianti di depurazione, detersivi e saponi (Reimann and de Caritat 1998). Il P è un elemento chiave per la vita degli organismi, ad alte concentrazioni può provocare eutrofizzazione, e fioriture algali. La forma ridotta  $\text{PH}_3$  è altamente tossica per i pesci. Nei sedimenti fluviali può variare fra 0,005 e 0,71% (valori medi tabella 5.9), concentrazioni basse di  $\text{P}_2\text{O}_5$  (<0,09%) si trovano nella fascia immaginaria che parte della Toscana fino all'Austria centrale. Mentre i valori più alti sono probabilmente dovuti all'utilizzo dei fertilizzanti anche se non ci sono dati sicuri; i valori che si incontrano vicino a Verona potrebbero essere dovuti alla presenza di rocce basaltiche. De Vivo incontra il massimo della concentrazione tra il Veneto orientale e il monte Lessini. Il fosfato mostra correlazioni positive (0,46) con la presenza di sostanza organica, >0,03 con Fe, Zn, S, As, Nb, Cu, Cd. Questi valori differiscono da quelli dei suoli (che mostrano correlazioni più forti con le terre rare e altri elementi); ciò indica la possibilità di un impatto antropico dovuto all'uso dei fertilizzanti in agricoltura. Nei sedimenti alluvionali i valori possono variare fra 0,025 e 0,44%; correlazioni positive con sostanza organica (0.41), Cd, Cu, Zn, Hg, S e MnO (>0,3). Le concentrazioni del fosforo indicano un'origine dovuta sia al substrato geologico, ma anche all'influenza delle attività umane.



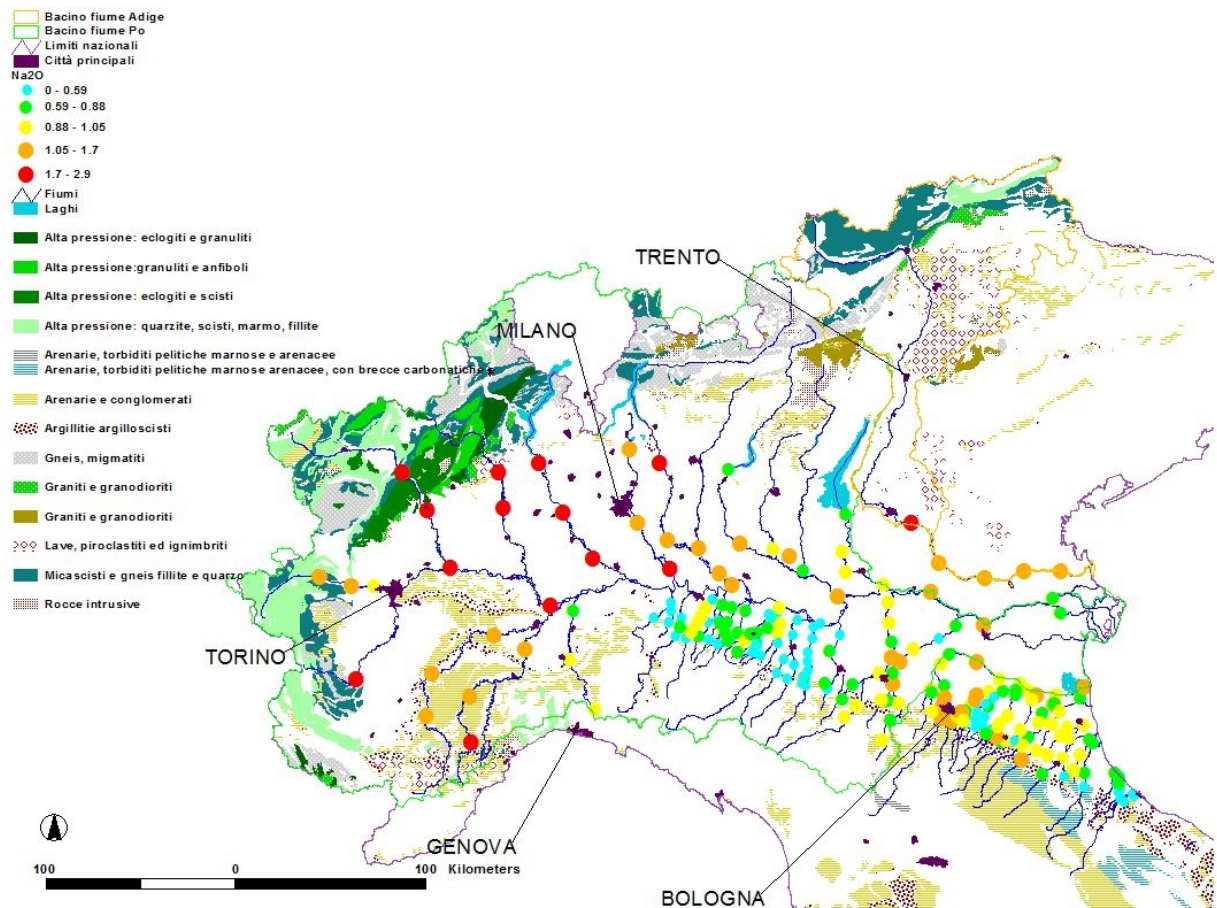


Figura 3.12: Geologia dell'area di studio relacionada alle concentrazioni di  $\text{Na}_2\text{O}_3$  in peso%.

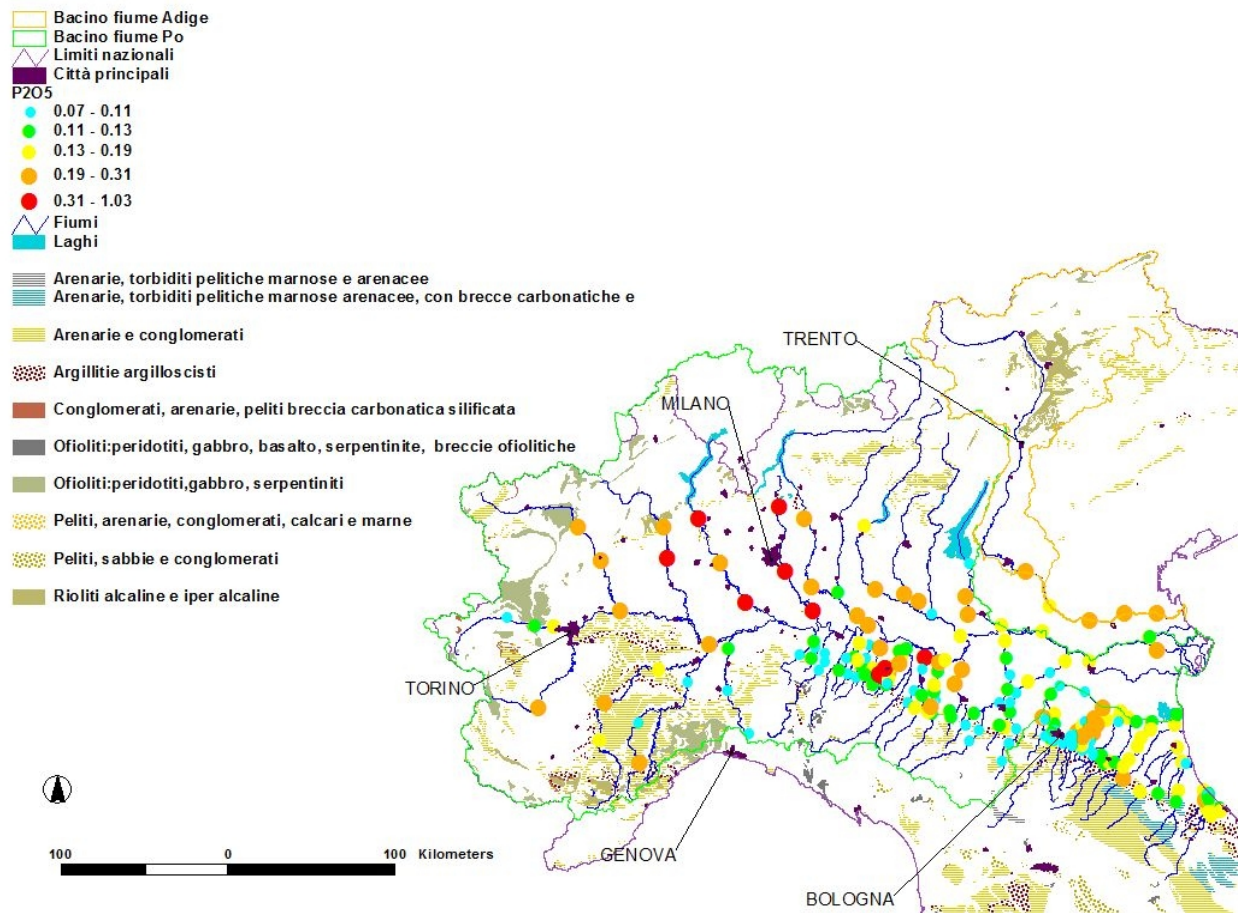


Figura 3.13: Intervalli di concentrazione di  $\text{P}_2\text{O}_5$  (peso %) relacionada alla litologia del sito

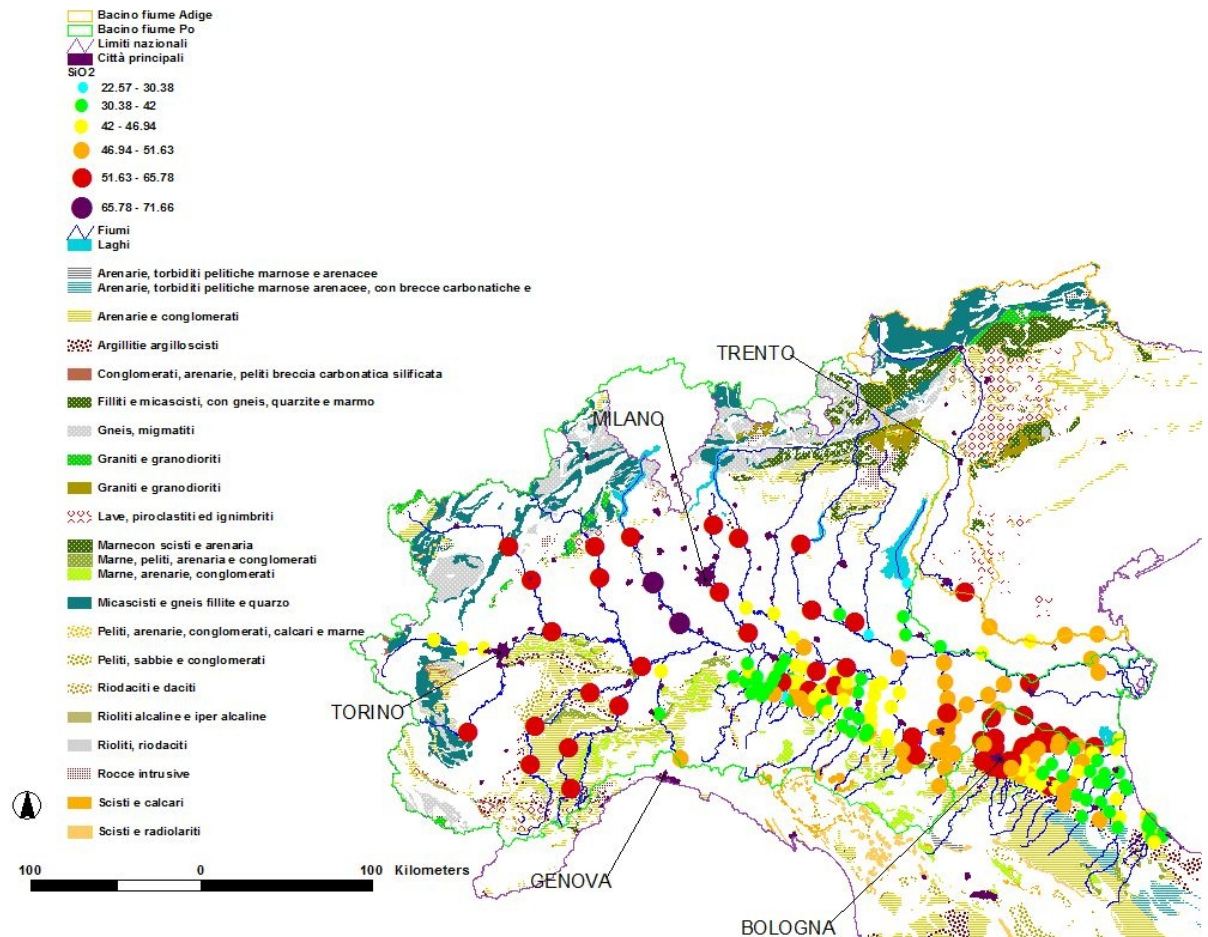


Figura 3.14: Litologia dell'area di studio relazionata alla distribuzione di concentrazioni di SiO<sub>2</sub> in peso %

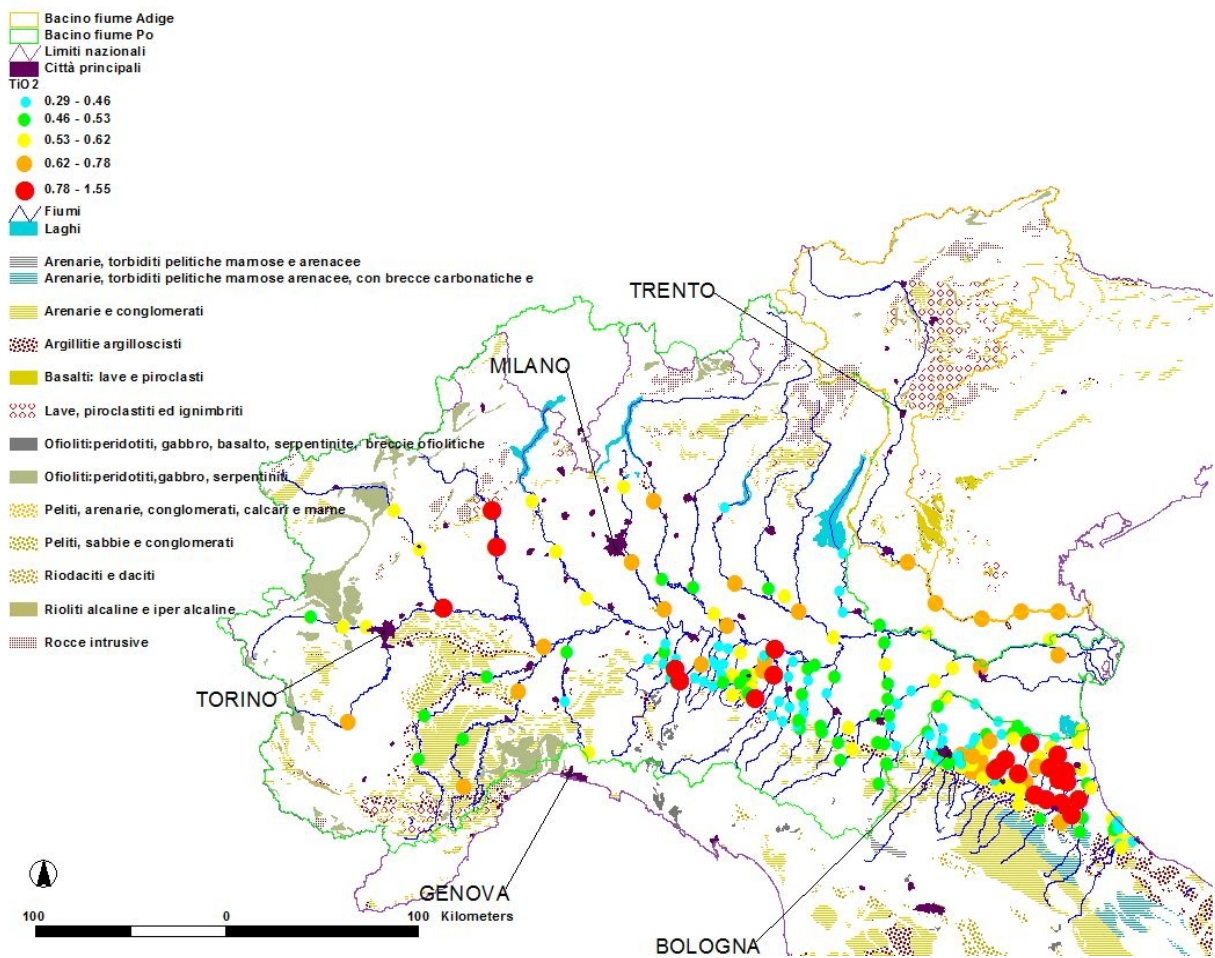


Figura 3.15: Litologia dell'area di studio in relazione con gli intervalli di concentrazioni di TiO<sub>2</sub> % peso.

La mappa riprodotta nella figura 3.14 rappresenta la litologia associata alla silice. Essendo la maggior parte delle rocce presenti sulla superficie terrestre rappresentata da minerali silicatici è normale che ci siano valori elevati nei sedimenti fluviali distribuiti ubiquitariamente, le concentrazioni più basse si trovano in corrispondenza del settore appenninico dove sono presenti vaste aree di rocce sedimentarie chimiche e biochimiche che contengono marne e carbonati. Fra i fiumi del settore alpino quello che presenta concentrazioni più basse è il Mincio, probabilmente la composizione dei sedimenti del Mincio è regolata dalla presenza delle dolomiti che sono formate da carbonati di Ca e Mg. Il silicio è uno degli elementi più abbondanti della terra, rappresenta il 28% del totale, sotto la forma principale di silicati  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_4$ . I silicati si trovano in quasi tutte le rocce sono i costituenti principali; fanno eccezione i calcari e le evaporiti. Quarzo ( $\text{SiO}_2$ ), plagioclasti ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) e feldspati ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) ne contengono. I silicati rientrano in varie formazioni cristalline, dai filoni di mica, anelli di olivine, strutture di feldspati e catene di pirosseni. Dei minerali silicatici, i feldspati e le argille sono i più abbondanti nelle rocce sedimentarie, mentre miche, anfiboli, pirosseni e olivine sono i minerali che contengono maggior quantità di silicati fra le rocce ignee. Passando da condizioni felsiche a ultramafiche, la quantità di silicio diminuisce. Il contenuto medio di silice in una roccia felsica acida è circa del 69%, in una intermedia del 55%, in una mafica del 48%, in una ultra mafica del 44%. Nelle rocce sedimentarie, il Si è il prodotto fondamentale dei processi di erosione, altre fonti comuni sono i silicati amorfi come l'opale ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) e calcedonia che si formano nei processi di diagenesi. Arenarie e conglomerati contengono dal 65% al 95% di silice, nel loess 36% e in sedimenti fluviali circa il 29%. Nelle rocce metamorfiche la presenza di silice è controllata dalla roccia originaria di partenza, dal grado di metamorfismo e dalla presenza di acque interstiziali. Si distinguono due tipi di silicati: ad alto contenuto 60-70% come gneiss, migmatite e ardesie; e a basso contenuto di silice 45-50% come eclogiti e anfiboli, il marmo fa eccezione perché ha un contenuto di  $\text{SiO}_2 < 45\%$ , e anche la quarzite che è costituita quasi esclusivamente da silice. Nei sedimenti in particolare la percentuale di silice può variare da 2,5 a 70% con una media del 52%, dipende molto dalla geologia presente. Nei sedimenti alluvionali i valori spaziano fra

il 13 e l'81% con media del 52%. In Italia il contenuto di silice non è molto alto dovuto alla presenza di calcari e a una bassa presenza di rocce cristalline silicatiche. I valori maggiori si trovano in corrispondenza delle rocce vulcaniche cristalline granitiche nell'area Nord-Est e in Piemonte. In genere si mostrano correlazioni negative fra Si e Ca (-0,78), MgO (-0,54) e Sr (-0,40), e una correlazione positiva con Zr(+ 0,44) infatti lo zirconio si trova associato con il quarzo.

La mappa della figura 3.15 rappresenta la litologia e le concentrazioni del  $TiO_2$ . In generale il Ti si trova associato alle rocce ignee alcaline con Al, Na, Zr, Nb, Ta, P, F e REE, alle rocce ignee mafiche con Fe e Mg, e ai minerali potassici insieme a K, Na, Cs, Rb e Tl. Il Ti si trova nelle rocce ignee alcaline, mafiche, nei basalti, nelle pegmatiti e nelle argilliti. Le concentrazioni di  $TiO_2$  rilevate nei sedimenti dei fiumi analizzati concordano con la mappa della litologia fanno eccezione alcuni siti del fiume Recchio che risultano elevati anche se non ci sono forme litologiche che naturalmente contengono Ti. Le arenarie presenti nel settore delle Alpi Occidentali non contengono Ti, mentre quelle del settore Appenninico romagnolo sì, probabilmente il Ti si è associato al K e al P presente che è ricco in queste formazioni rocciose. Metallo litofilo che si trova spesso associato a minerali come ilmenite ( $FeTiO_3$ ), rutilio, ossidi di titanio (brookite), anatasio ( $TiO_2$ ) e titanite ( $CaTiSiO_5$ ), ma può trovarsi anche come elemento accessorio in anfiboli, pirosseni, miche e granati. Abbondanza relativa sulla crosta terrestre 6320 mg/Kg (Mielke 1979, Fyfe 1999). Il titanio cristallizza con il ferro nei processi magmatici, sotto forma di Fe-Ti, e di ossidi di titanio; nelle rocce ignee mafiche  $>1\% TiO_2$  e ultramafiche  $>2\% TiO_2$  rocce felsiche (c.a..  $0.2\% TiO_2$ ). Nelle rocce sedimentarie gli ossidi di titanio sono dovuti all'abbondanza di detriti di ossidi e silicati, come cloriti e minerali argillosi, il contenuto in titanio nelle rocce carbonatiche e nella quarzite è  $<0,25\%$ , è più basso che nel gabbro e nelle grovacchie  $> 0,5\%$ . Nei sedimenti il Ti è contenuto nei minerali, come rutilio, ilmenite, titanite, che sono relativamente insolubili. L'abbondanza nel particolato è dello  $0,56\%$  (McLennan and Murray 1999). Il Ti può provenire dall'erosione e disgregazione di minerali ferromagnesici, come l'anatasio, ma la dispersione è ristretta ai fenomeni di adsorbimento delle argille. Fonti antropiche del Ti sono i pigmenti delle vernici, inoltre il  $TiO_2$  si lega a Al, Mo, Mn e Fe, che

sono utilizzati nella produzione di aerei, barche e missili. Le anomalie nelle concentrazioni di Ti sono frequenti dati i livelli bassi di background (Cooper and Thornton 1994) e la sua bassissima mobilità. Il Ti viene considerato non-tossico, poiché non viene né assorbito né ritenuto dagli organismi viventi, e non ci sono effetti ambientali rilevati. (Merz 1987)Le concentrazioni di ossidi Ti più alte si trovano in ordine crescente: nelle Alpi occidentali calcaree, nelle Alpi Orientali, e presenta forte correlazione con Fe (0,80) e > 0,6 con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V, Nb, Eu; > 0,4 con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga, Ta, Co, Y e nelle terre rare, mentre presenta una correlazione negativa con CaO (-0,42). Nei sedimenti la concentrazione di TiO<sub>2</sub> è 0,516% (tabella 5.11), con un intervallo che può variare da 0,016 a 3,15 %. Nelle Alpi occidentali i valori sono < 0,45%, mentre a est di Verona dove si trovano le rocce vulcaniche dei colli Euganei i valori aumentano 3,15% di TiO<sub>2</sub> e 14,49% di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nei sedimenti di tipo alluvionale le correlazioni con Nb (0,86 ) e V (0,82) sono ancora più forti, anche con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga, Y, K, Rb, Mn, Be, Ta, Zr, Th, e gli elementi delle terre rare. Le concentrazioni variano tra 0,065 e 0,434% con media di 0,434. Gli ossidi di Ti, sono legati alla geologia e alla mineralizzazione, specialmente quando le litologie sono mafiche e ultramafiche, ma anche quando sono ricche di argille con alto contenuto di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.2.4. Analisi di correlazione

I grafici che correlano due variabili sono importanti per capire se c'è una relazione nella distribuzione degli elementi all'interno del sedimento. In figura 3.16 è riportato un grafico fra  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}$  che mostra correlazione negativa, il coefficiente di correlazione è scritto in alto a sinistra ed è  $-0.92$ . I grafici della figura 3.18 rappresentano il sommario con le correlazioni fra i vari elementi maggiori. A seguire altri grafici che rappresentano le correlazioni fra alcuni elementi in tracce di importanza ambientale.

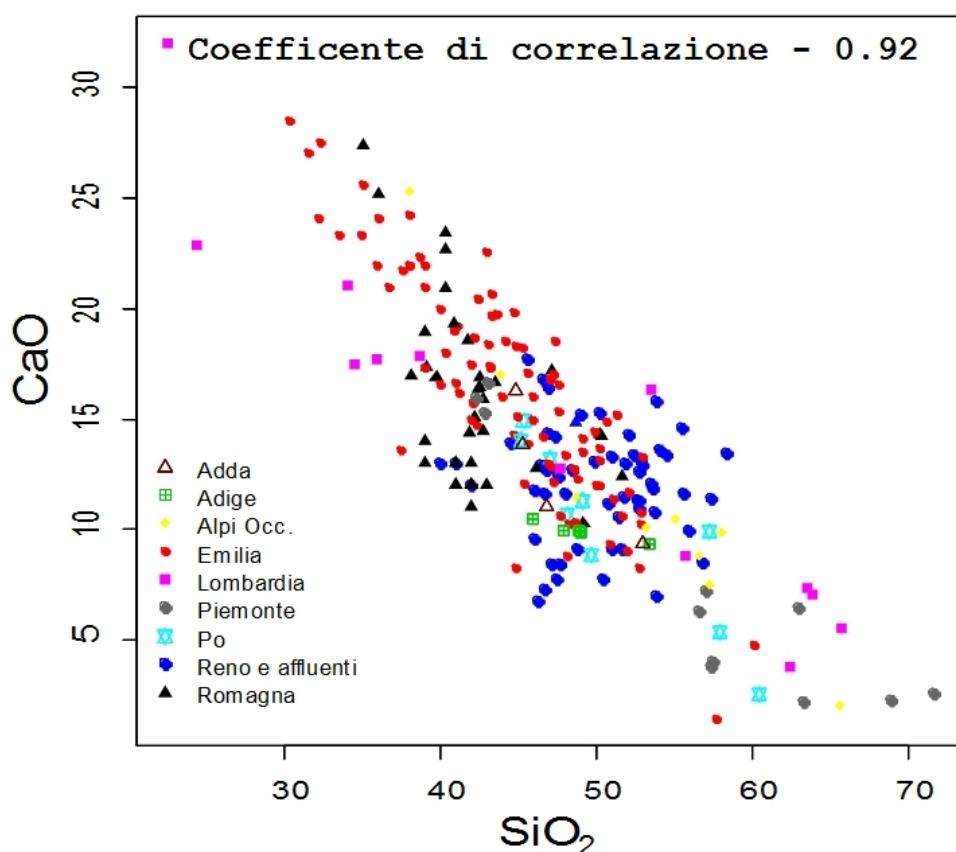


Figura 3.16: Esempio di grafico di correlazione fra  $\text{CaO}$  e  $\text{SiO}_2$ .

Nei grafici delle figura 3.17 sono rappresenta il sommario delle correlazioni fra gli elementi maggiori, i numeri rappresentano il valore della varianza. Nella tabella sono evidenziate le correlazioni riferite al grafico 3.17

Tabella 3.7: Sommario delle correlazioni del grafico 3.17

Elementi	Correlazioni positive	Correlazioni negative
Si	Ti, Al, Na, K	Ca LOI
Ti	Si Al Fe Mg Na K	Ca LOI
Al	Ti FE K	Ca
Fe	Ti Al, K	Ca
Mg	Ti Na K P	
Ca	LOI	Si Ti Al Na K P
Na	Ti Al Mg	Ca LOI
K	Si Ti Al Fe Na	Ca
P	Mg	Ca
LOI	Ca	Si Ti Al Na K

Nella tabella 3.7 sono evidenziati i risultati delle correlazioni ottenuti nel grafico.

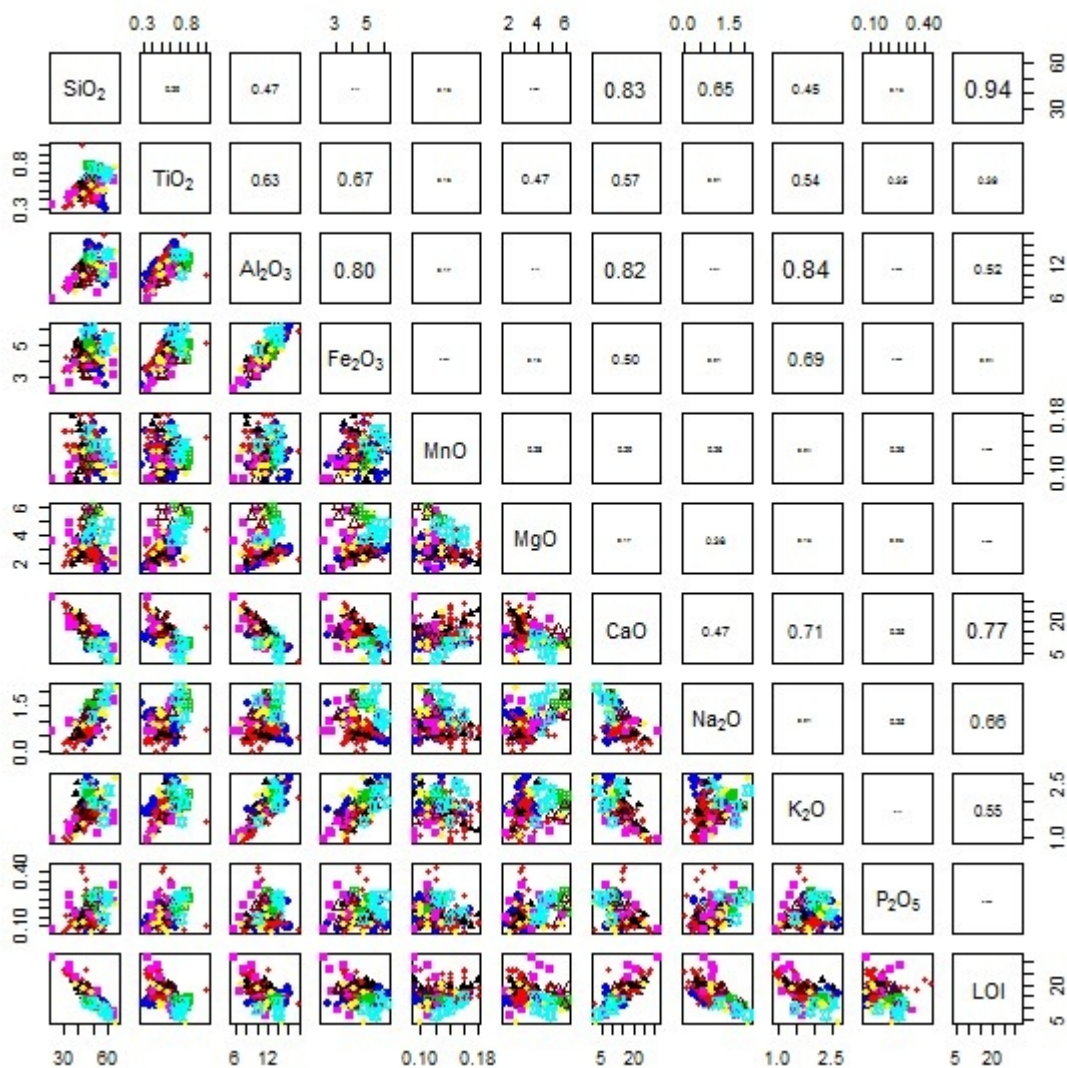


Figura 3.17: I diagrammi rappresentano le correlazioni fra gli elementi maggiori. Gli andamenti dei grafici di: Si e Al, Ti e Al, Fe e Al, Si e Na, Al e K, Fe e K, Ca e sostanza organica, mostrano chiaramente correlazioni positive. Mentre Si e Ca, Ti e Ca, Al e Ca, Na e Ca, K Na, Si e sostanza organica Na e sostanza organica mostrano correlazioni negative. I numeri nei riquadri indicano il valore della varianza.

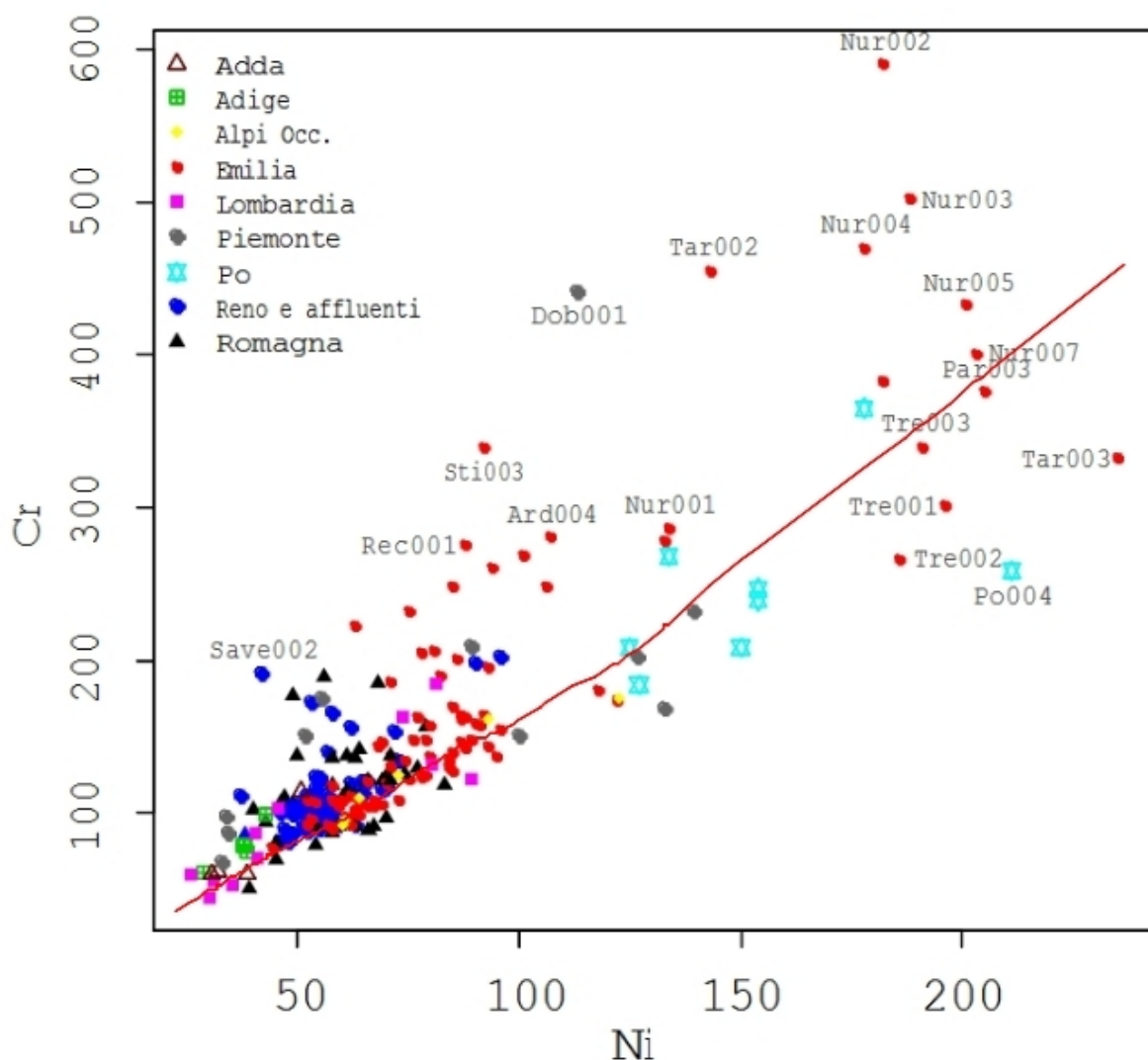


Figura 3.18: Diagramma di correlazione fra Ni e Cr.

Il Diagramma di correlazione della figura 3.18, sottolinea una forte correlazione positiva fra Ni e Cr del valore 0,92. L'arricchimento di questi metalli è relazionata alla provenienza di bacini dove sono presenti complessi ultramafici e ofioliti, come le Alpi Occidentali, l'Appennino Parmense e Piacentino (vedere le mappe delle figure 3.25-3.27). I punti con le concentrazioni più alte di questi due elementi sono il Trebbia e il Nure, che attraversano l'Appennino Tosco Emiliano proprio in corrispondenza delle serie ofiolitiche ultramafiche, anche il Po presenta valori piuttosto elevati; la Dora Baltea e la Dora Riparia, attraversano un'area ricca di rocce ultramafiche i punti grigi intermedi rappresentano proprio questi due fiumi piemontesi. Gli altri fiumi presentano concentrazioni relativamente basse.



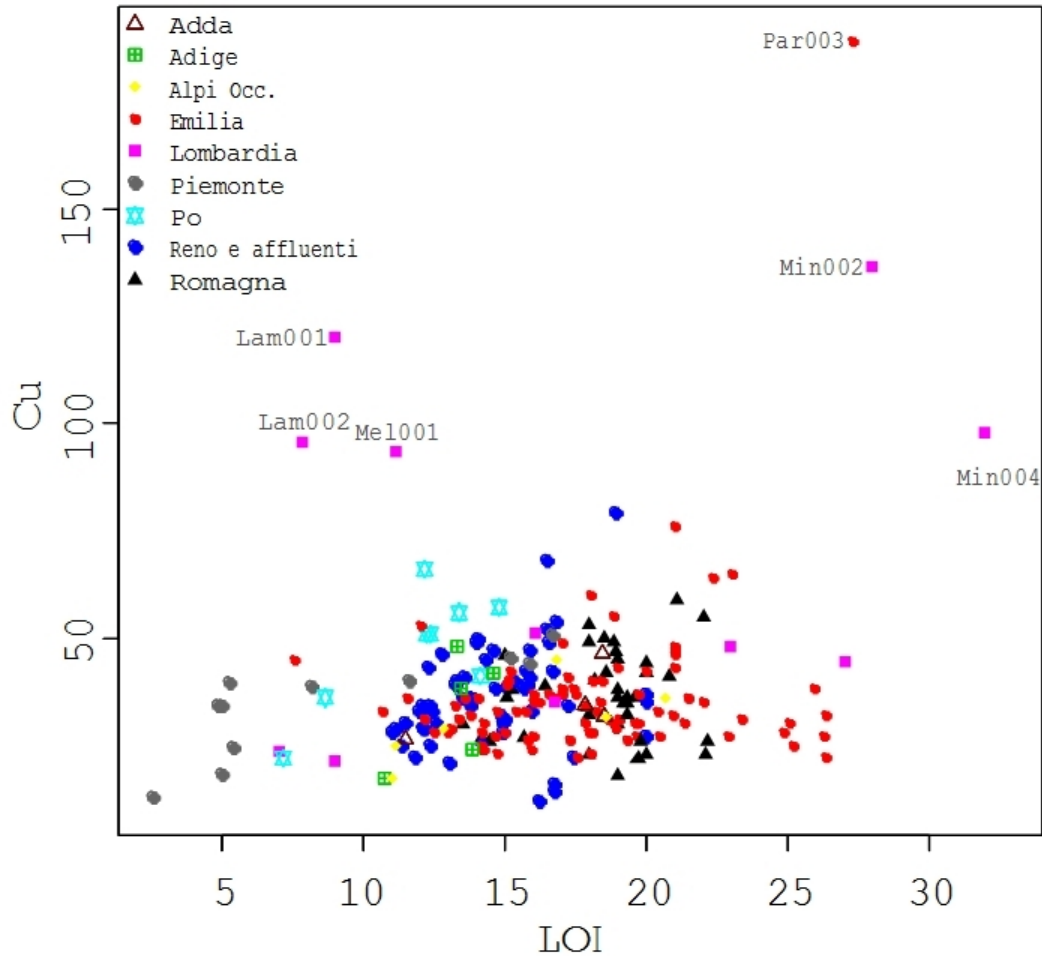


Figura 3.19: Diagramma di correlazione fra Cu e LOI.

Il grafico di figura 3.19 indica la correlazione fra Cu e LOI Loss of ignition cioè il contenuto dei carbonati e della sostanza organica, il valore della correlazione è 0.46. Alcuni dei fiumi della Lombardia presentano concentrazioni elevate dei due componenti, in particolare il Mincio risulta ricco in materia organica. Il grafico della figura 3.19 si può confrontare con quello della figura 3.20 dove al posto della LOI è stato inserito quello che abbiamo definito residuo, cioè il solo contributo della sostanza organica dell'acqua interstiziale e degli ioni OH. Il Lambro e il Parma presentano concentrazioni di Cu piuttosto elevate. Il valore della correlazione considerando solo la parte residuale diviene 0.64.

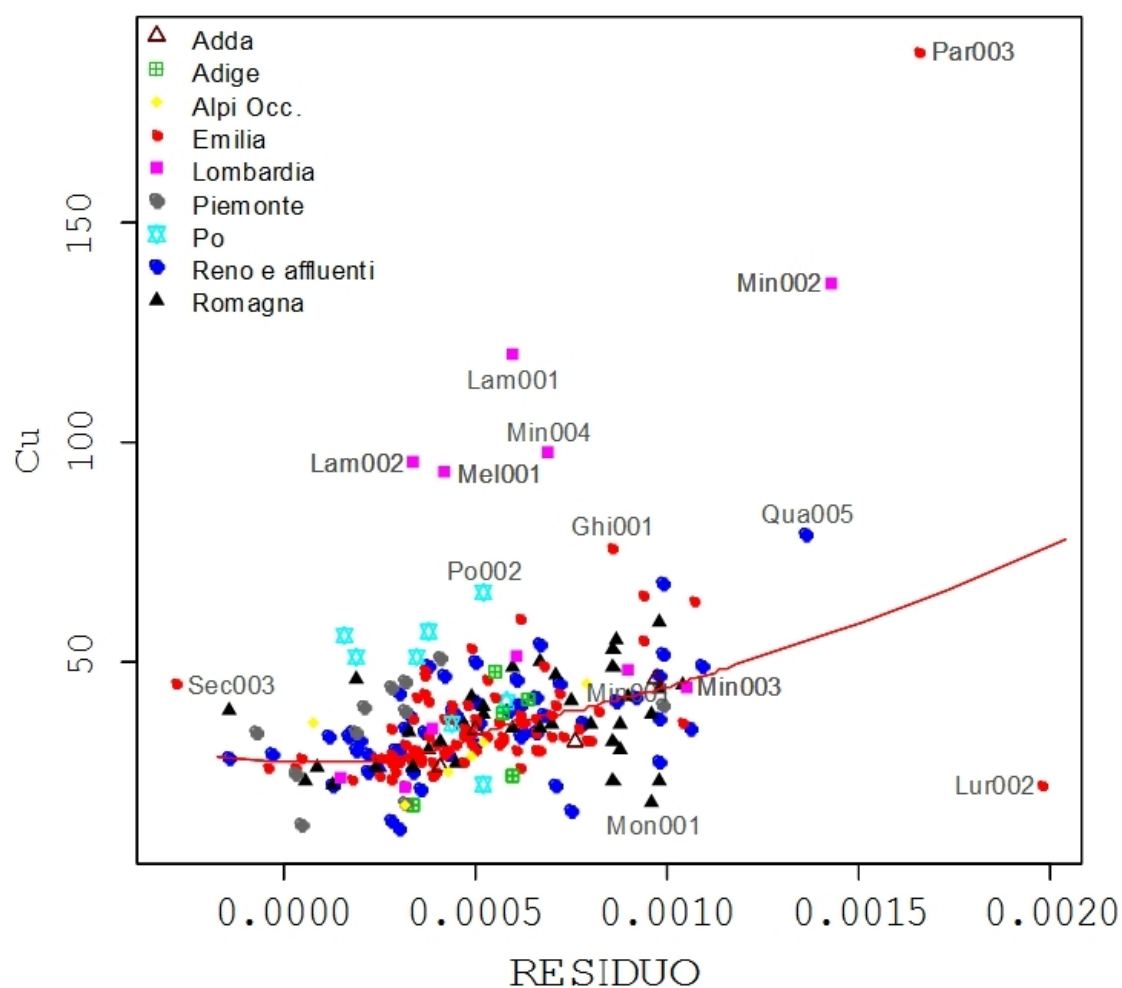


Figura 3.20: Grafico di correlazione fra Cu e materia organica presente nei campioni

Il grafico di figura 3.21 rappresenta la correlazione fra Zn e V, il Quaderna, affluente del Reno, ha le maggiori concentrazioni di Zn insieme ad alcuni dei fiumi della Lombardia Mincio, Lambro, Mella, Serio e Adda. Nel caso di questo grafico il valore della correlazione risulta positivo (0.36), ma molto basso. Nei grafici della figura 3.22 l'intervallo dei dati è stato ridotto considerando solo i dati che avevano certi intervalli di concentrazioni di Zn, il grafico in basso a sinistra della figura 3.22 mostra una forte correlazione tra i due elementi considerati (0.84).

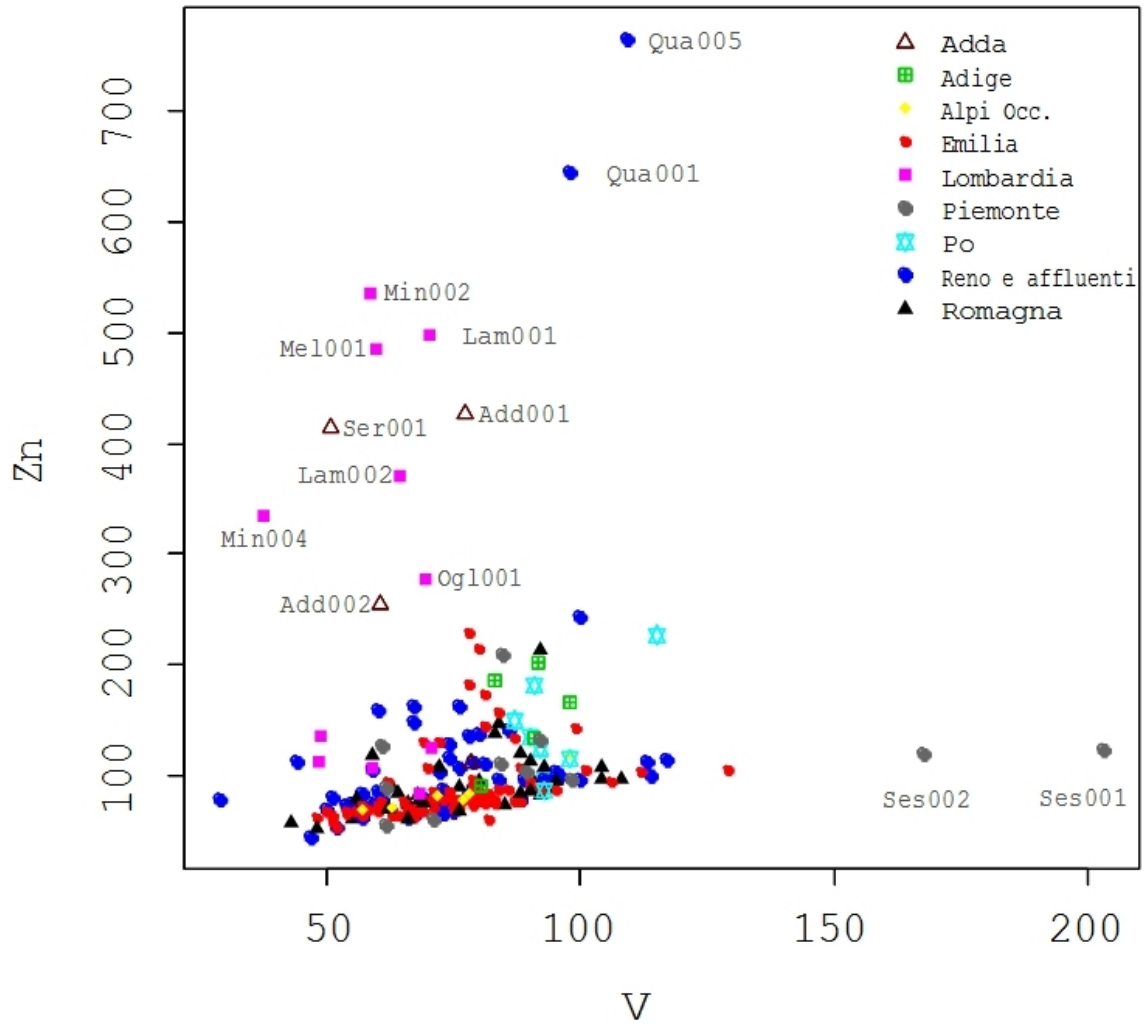


Figura 3.21: Diagramma di correlazione fra Zn e V.

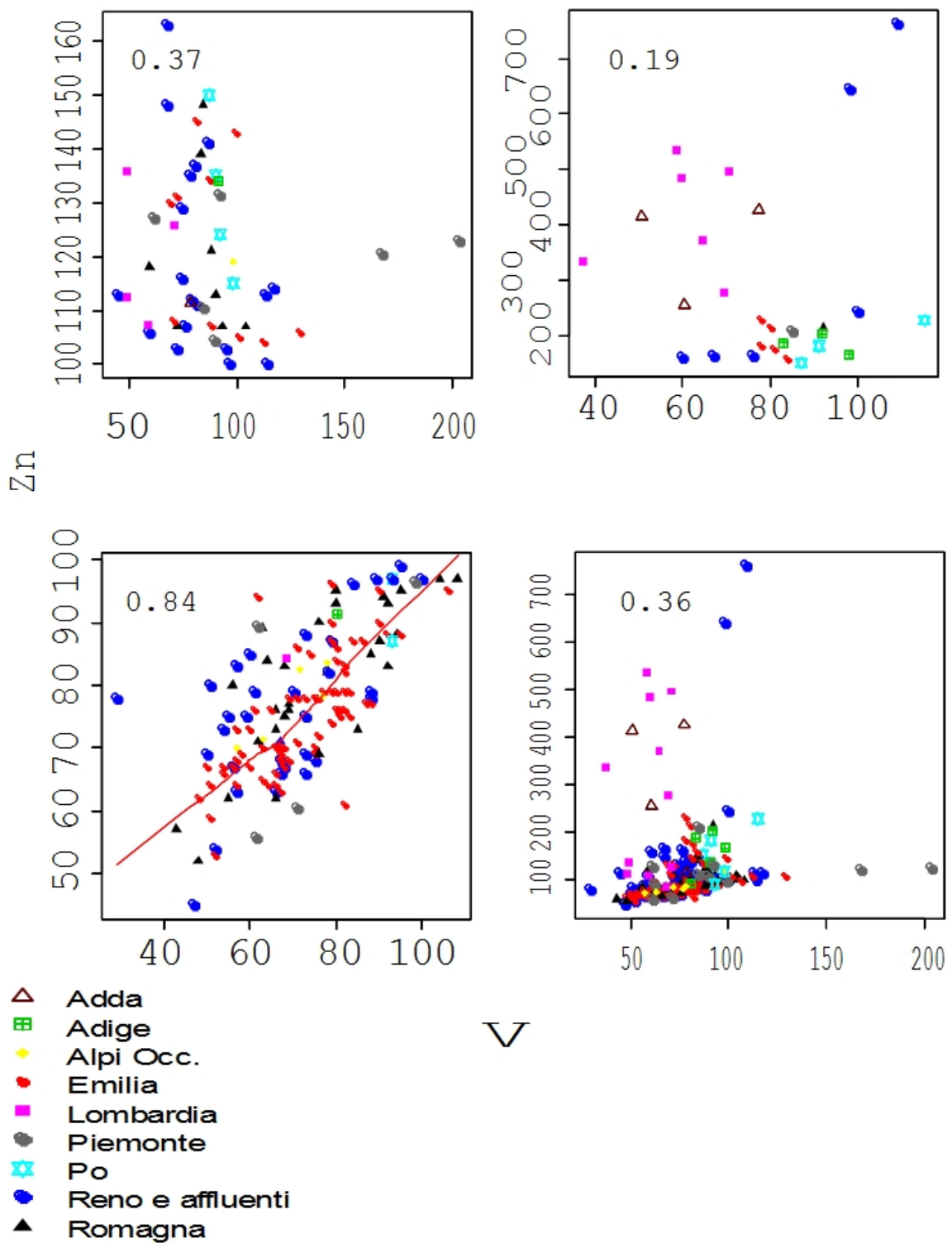


Figura 3.22: I grafici mostrano le correlazioni fra Zn e V. I dati sono stati suddivisi a seconda di intervalli di concentrazioni di Zn. Il grafico in basso a sinistra è quello che mostra le correlazioni migliori con intervalli di concentrazione di Zn fra 10 e 100 mg/Kg, il grafico in alto a sinistra comprende le concentrazioni fra 100 e 200 mg/Kg, il grafico in alto a destra considera le concentrazioni maggiori a 300, il grafico in basso a destra comprende tutto l'intervallo di dati. I numeri in alto a sinistra in ogni grafico rappresentano il valore della correlazione.

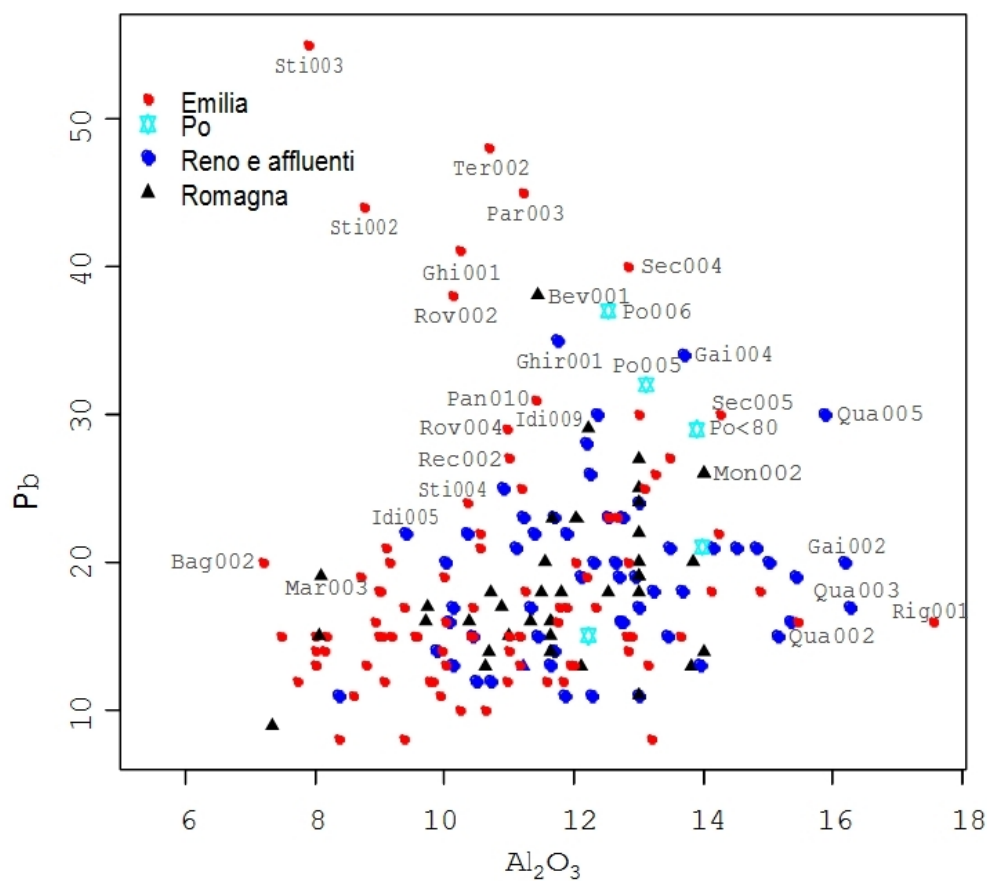


Figura 3.23: Diagramma di correlazione fra Pb e  $Al_2O_3$

Il diagramma della figura 3.23, rappresenta la correlazione fra Pb e  $Al_2O_3$ , del valore di 0.38. Termina, Stirone, Secchia, Rovacchia, sono i fiumi che presentano le concentrazioni più alte di Pb nei sedimenti. Non si osserva una forte correlazione fra i due elementi analizzati.

### **3.2.5 Elementi di importanza ambientale**

Ci sono alcuni elementi minori analizzati che sono stati valutati per determinare il loro grado di pericolosità nell' ambiente e nella matrice considerata. Di seguito vengono riportate le mappe delle concentrazioni di Co, Cr, Cu, Ni, Zn, Pb e S i primi 6 considerati in questa analisi come elementi potenzialmente tossici, mentre lo S è stato inserito per l'importanza litologica.

Gli Elementi Potenzialmente Tossici EPT rappresentano quel gruppo di elementi che possano avere degli effetti potenzialmente dannosi verso gli organismi viventi (Vittori Antisari et al. 2011).

Questi elementi possono avere un ruolo biologico importante ed essere essenziali, ma anche risultare nocivi se in concentrazioni elevate o in forme particolarmente mobili, o essere noti per il loro grado di tossicità. Elementi come Mn, Zn, Mo, Co, Cr sono elementi essenziali per l'uomo, che manifestano cicli alterati dalle attività antropiche e sono allora potenzialmente tossici.

Zn, Mn, Cu, Cr, Mo, Co sono elementi in traccia essenziali per gli esseri viventi, ma in alte concentrazioni divengono potenzialmente tossici;

Il Ni risulta essere un elemento potenzialmente tossico in dosi elevate o in concentrazioni croniche;

Alluminio, As, Ba, Pb, Sn, Ti vengono considerati tossici per gli esseri viventi.

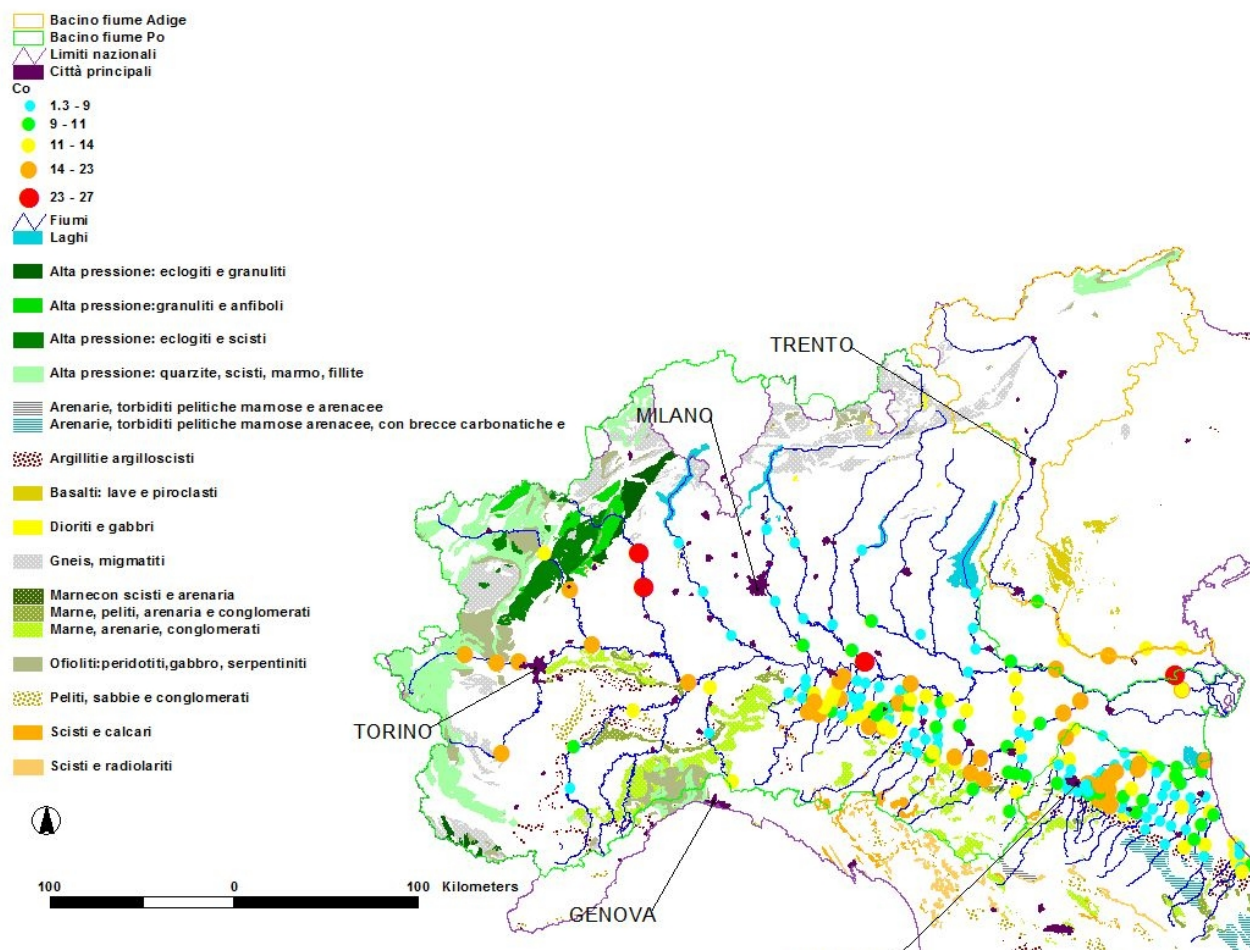


Figura 3.24: Mappa della litologia relazionata alla distribuzione di concentrazioni di Co mg/Kg nell'area di studio

La figura 3.24 presenta la mappa del Co, si trova nelle rocce ignee ultramafiche, e nelle metamorfite ad alto grado, gneis e nelle rocce sedimentarie a granulometria più fine. Il settore alpino centrorientale è quello che presenta le concentrazioni più basse di Co, mentre quello Occidentale presenta concentrazioni più elevate, questo è dovuto alla presenza di rocce ultramafiche e di alto grado metamorfico. Nel settore appenninico, le concentrazioni più elevate si trovano in corrispondenza delle formazioni ofiolitiche e delle formazioni con marna. Il Co presenta proprietà calcofile e siderofile, forma vari minerali smaltite (Co, Ni)As<sub>2</sub>, cobaltite (Co, Fe)AsS, linaetite (Co, Ni)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, si presenta anche come elemento sostituito in pirosseni, anfiboli, miche, granati, e spaleriti. Si trova associato anche a solfiti di Fe, solfo pirite, pirotite, magnatite (Ure and Berrow 1982). Nei processi primari magmatici si sostituisce al Fe e al Mg, per la similarità del raggio ionico, perciò il Co si trova anche nelle rocce ignee (Wedpohl 1978). Nelle rocce

ultramafiche 150 mg/Kg, nei basalti 48 mg/Kg, nei graniti 1-7 mg/Kg, sieniti 1 mg/Kg (Mielke 1979), con un abbondanza media sulla crosta terrestre di 29 mg/Kg, e 10 mg/kg sulla parte più superficiale (McLennan and Taylor 1999). Quarzo, feldspati e carbonato di calcio hanno contenuti molto bassi di Co <2mg/Kg. Nelle rocce sedimentarie tende ad associarsi a Fe e Mn, soprattutto nelle frazioni a granulometria fine. Le grovacchie e le arcose sono quelle più ricche di cobalto (Ure and Berrow 1982). Nelle sedimentarie a granulometria fine i valori di Co sono circa di 50 mg/Kg, negli scisti neri sono un po' più bassi (Vine and Tourtelot 1970). Negli scisti 19 mg/Kg, arenarie 0,3 mg/Kg e carbonati 0,1 mg/Kg (Mielke 1979). Per i sedimenti fluviali i valori sono di 20 mg/Kg (Mc Lennan and Murray 1999). Il Co è uno fra i più mobili degli elementi, si solubilizza facilmente e altrettanto facilmente precipita o viene adsorbito. Le fonti antropiche di Co sono: combustione di carbone, acciaierie, fertilizzanti, miniere di Fe e Ag (Reimann and deCarriat 1998), la produzione di ceramiche, vetri e vernici (De Vivo B. et al 2009). Il Co è elemento essenziale si trova nella vitamina B12, e in dosi > 25 mg/g può divenire tossico, ma sono più frequenti i problemi legati alle deficienze, che può portare all'anemia. (Mertz 1987). Nei sedimenti fluviali le percentuali di Co possono variare da 1 a 66 mg/kg, valori relativamente bassi <0,5 mg/Kg si trovano nel nord est dell'Italia, mentre nella valle de Po, vicino a Verona i valori si alzano >14 mg/Kg. (De Vos et al. 2005). DeVivo in Liguria, nelle Alpi centrali e in Veneto trova valori superiori al 25, 7%, attribuisce l'elevato contenuto in Co alla presenza di rocce mafiche ofioliti, basalti, serpentiniti. Il Co nei sedimenti fluviali mostra correlazioni con (>0,6) Fe V, (>0,4) Mn, Ti, Ni, Cu, Zn, Al, Ga (0,3-0,4) Eu e Cr. I valori per i sedimenti alluvionali variano da <2 a 23 mg/Kg, valori alti di Co >12 mg/Kg si trovano nella parte superiore del bacino del Po e nel nord est dell'Italia. Mostra correlazioni con (0,84) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni, Ga, V, TiO<sub>2</sub>, Cr, Cu, Nb, MnO, Li, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e con le REE. Il Co indica la presenza di rocce mafiche e ultramafiche; se queste rocce non sono presenti, allora si potrebbe presumere un' influenza antropica. La figura 3.25 rappresenta la mappa di distribuzioni delle concentrazioni di Cr. Il Cr è presente in: basalti, rocce ultramafiche, ofioliti, argilliti, scisti, gneiss ed eclogiti. Le concentrazioni non superano i livelli di background rilevati da DeVivo et al. (2009). I valori elevati riscontrati nel settore Occidentale Appenninico sono dovuti alla presenza degli



ofioliti provenienti dalle formazioni Liguridi. Il cromo è un elemento litofilo metallico, forma cromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , crocoite  $\text{PbCrO}_4$ , si trova come elemento accessorio di spinelli e pirosseni nella cristallizzazione primaria. Il contenuto del Cr nelle rocce ultramafiche che contengono Ni è 1000-3000 mg/Kg, anche i basalti possono contenere minerale di cromo (Wedpolhl 1978). Pirosseni, anfiboli e mica sono ricchi in Cr, l'olivina no (Ure and Berrow 1982) Mielke 1979 mostra valori per: rocce ultramafiche di 1600 mg/Kg, basalto 170 mg/Kg, graniti 4-22 mg/Kg, l'abbondanza sulla crosta di 122 mg/Kg (Kabata Pendias 2001). Bassi valori di Cr associati a valori elevati di K, Th, U e REE possono indicare presenza di rocce felsiche. Le rocce sedimentarie, il Cr si trova nelle prime fasi primarie come cromite, magnetite e ilmenite. Durante l'alterazione il  $\text{Cr}^{3+}$  può sostituire  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , negli scisti il contenuto di Cr è pari a 90 mg/Kg, nelle arenarie 35 mg/Kg, carbonati 11 mg/Kg (Mielke 1979). I valori per sedimenti fluviali è 100 mg/Kg (McLennan and Murray 1999). Il cromo è un elemento a moderata mobilità a tutti i pH; le migrazioni e l'adsorbimento sono regolati da variazioni di pH e dallo stato di ossidazione nelle argille viene adsorbito anche a pH molto acidi, l'adsorbimento del  $\text{Cr}^{6+}$  diminuisce all'aumentare del pH, mentre quello del  $\text{Cr}^{3+}$  aumenta all'aumentare del pH. La presenza di materia organica favorisce la riduzione del  $\text{Cr}^{6+}$  al  $\text{Cr}^{3+}$  (Kabata Pendias 2001). I cationi  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{CrOH}^{2+}$  e  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  sono le principali forme di cromo negli ambienti ridotti, tra pH5 e pH9. Negli ambienti ossidanti, il cromo si presenta sotto forma di  $\text{CrO}_4^{2-}$ , questa specie è tipicamente ridotta nei sedimenti fluviali. Whalley et al. 1999). Il cromo trivalente può sostituire il  $\text{Fe}^{3+}$ , o precipitare come  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  a pH alti. E' uno dei principali costituenti nelle leghe (10-26%) usate per fare le cromature. Cromati e bicromati contengono  $\text{Cr}^{6+}$ ; vengo utilizzati nella conciatura delle pelli, nelle placcature, sono velenosi e molto solubili. A causa del loro forte potere ossidante vengono ridotti e adsorbiti nei residui organici. Inoltre il cromo viene utilizzato per pigmenti, nei trattamenti del legname, negli audiovisivi e nei sistemi per ridurre la corrosione nei circuiti di raffreddamento (De Vivo et al. 2009). Il cromo svolge funzioni biologiche relazionate all'azione di insulina, al metabolismo di proteine e carboidrati ( Frausto da Silva and Williams 1991). Il  $\text{Cr}^{6+}$  è altamente tossico, causa problemi a fegato e reni, è cancerogeno. I sedimenti fluviali possono variare tra 20-2200 mg/Kg, anomalie nelle

concentrazioni del Cr (>89mg/Kg) si trovano sugli Appennini settentrionali dove ci sono ofioliti. C'è una forte correlazione fra Ni e Cr (0,80), e anche con Co, Cu, Fe, V. Nei sedimenti alluvionali i valori del Cr possono variare da 19 a 404 mg/Kg, le concentrazioni più elevate si trovano sempre in prossimità di ofioliti; mostra correlazioni con Ni (0,74) Co e con MgO.

La figura 3.26 contiene la mappa relativa alle concentrazioni di Cu, il rame si trova associato ai minerali ferro magnesiaci insieme a Fe, Mg, Mn, Zn, Co, Ni, ai complessi dei metalli preziosi e ai minerali sei solfuri. Si trova in basalti, argille oceaniche e argilliti. Le concentrazioni rilevate non superano i livelli di background trovati da De Vivo et al. (2009). Le concentrazioni anomale presenti nel versante alpino sul Mincio sono dovuti probabilmente alla tendenza di questo elemento ad associarsi al Mg e alla materia organica che risulta abbondante nei sedimenti di questo fiume. Anche le concentrazioni dei sedimenti provenienti dal Lambro superano la media dei valori di background trovati da De Vivo et al. (2009). Le elevate concentrazioni del settore appenninico sono legate alla presenza di ofioliti e di argilliti che costituiscono le liguridi, le formazioni arenaceo marnose e le torbiditi del Miocene. IL rame è un elemento calcofilo, e forma diversi minerali: calcopirite  $CuFeS_2$ , covelite  $CuS$ , malachite  $Cu_2CO_3(OH)_2$ , si trova anche in traccia in minerali come mica (biotite), pirosseno, anfibolo, dimostra una affinità maggiore per le rocce mafiche di quelle felsiche. Nei minerali silicatici Ure and Berrow (1982) trovano valori medi per olivine 115 mg/Kg, pirosseni 120 mg/Kg, anfiboli 78 mg/Kg, biotite 86 mg/Kg, plagioclasio 62 mg/Kg; mentre Wedepohl (1978) per basalti e gabbri 40-60 mg/Kg, rocce ultra mafiche 40 mg/Kg, graniti 12 mg/Kg. In genere nei sedimenti non consolidati, si associa a detriti di rocce mafiche, ossidi di Fe e Mn, minerali argillosi e materia organica (Forbes et al. 1976, Heydemann 1959, Stevenson and Ardakani 1972). Rocce sedimentarie a grana fine come scisti sono particolarmente arricchite in Cu 50 mg/Kg, mentre i sedimenti carbonatici e quelli ricchi in quarzo e feldspati contengono meno Cu 5-15 mg/Kg, il valore medio per particolato fluviale è di 100 mg/Kg (McLennan and Murray 1999). Viene utilizzato come minerale guida nella ricerca dell'oro. In condizioni acide e ossidanti il rame risulta mobile, soprattutto fra pH 5 e 6; ha una forte affinità con la materia organica e si accumula facilmente in acque stagnanti o dove

c'è una forte produzione algale. Le attività umane che producono Cu comprendono le attività di miniera e fonderia, l'industria elettrica, l'agricoltura, la lavorazione dell'acciaio e il trattamento di liquami e fanghi. Il rame è un elemento essenziale in tracce a livello di tutti gli organismi, per gli esseri umani è nocivo a concentrazioni >12 mg/g (WHO 1996).

Il contenuto di Cu, nei sedimenti fluviali varia fra 2 e 877 mg/Kg, valori superiori a 27 mg/Kg sono stati incontrati ai confini con la Francia. Il rame in questo tipo di sedimenti mostra correlazioni positive >0,4 con Fe, V, Co, Ni, Zn, Al, Ga, Li, As, Sb, Pb, Cr, Ti. L'intervallo di variazione per i sedimenti alluvionali varia tra 5 e 170 mg/Kg, valori elevati >28 mg/Kg in Italia si trovano al nord in corrispondenza di rocce mafiche, ma anche legati all'utilizzo del solfato di rame per la viticoltura (De Vivo et al. 2005). Inoltre sono stati trovati valori anomali nelle aree a ovest di Genova 170 mg/Kg, probabilmente dovuti a inquinamento industriale. Il rame nei sedimenti alluvionale mostra correlazioni >0,4 con Sa, Hg, Zn, Cd, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V, Co, >0,3 con P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Pb, Ti, Ga. L'associazione con Fe, V e Co, sembra dovuto ai processi di co-precipitazione in un ambiente secondario, mentre l'associazione con As, Hg, Zn, Cd, Pb, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> indica un'influenza della litologia e della presenza di fonti antropiche.

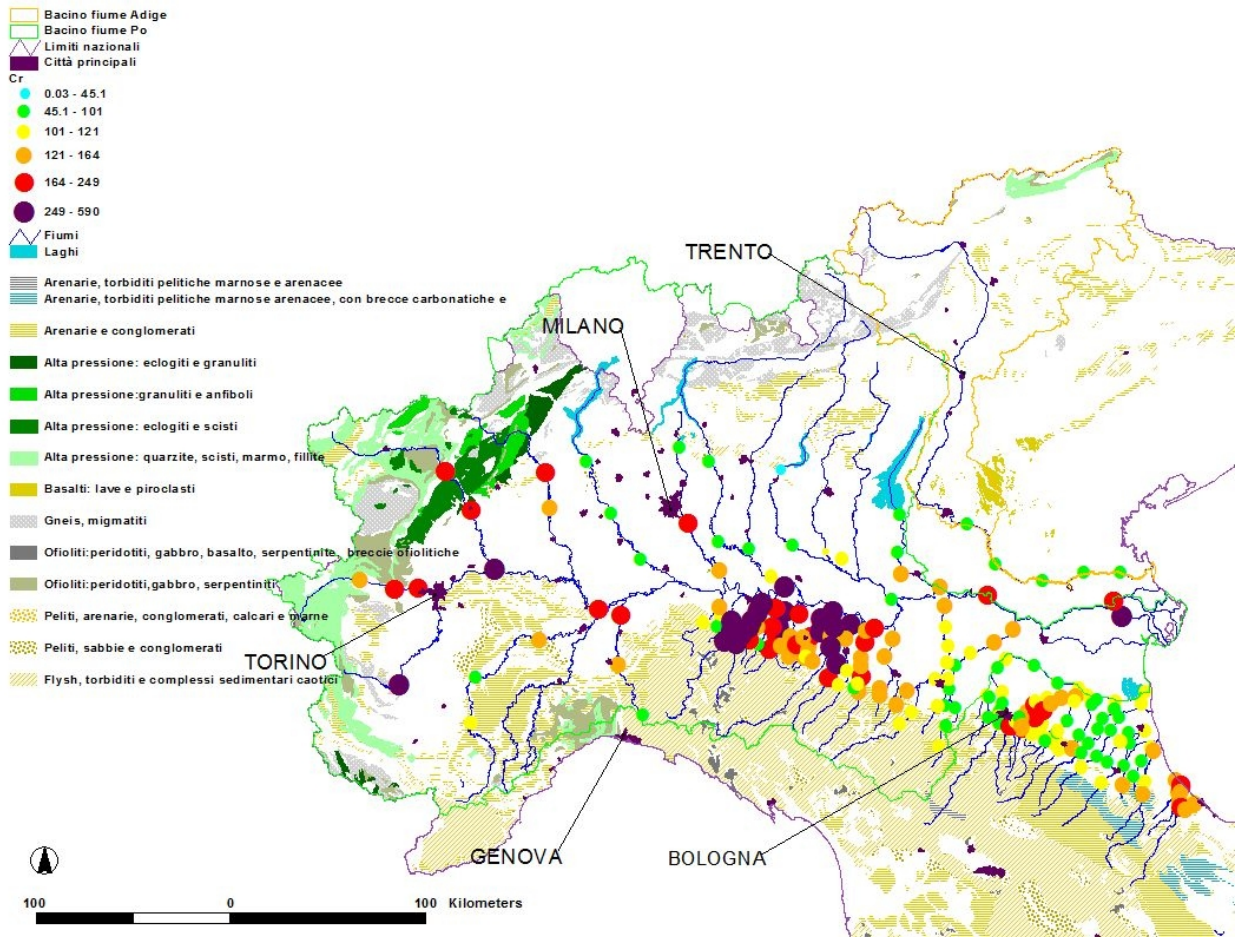


Figura 3.25: Intervalli di concentrazione del Cr mg/Kg relazionati alla litologia in cui è presente

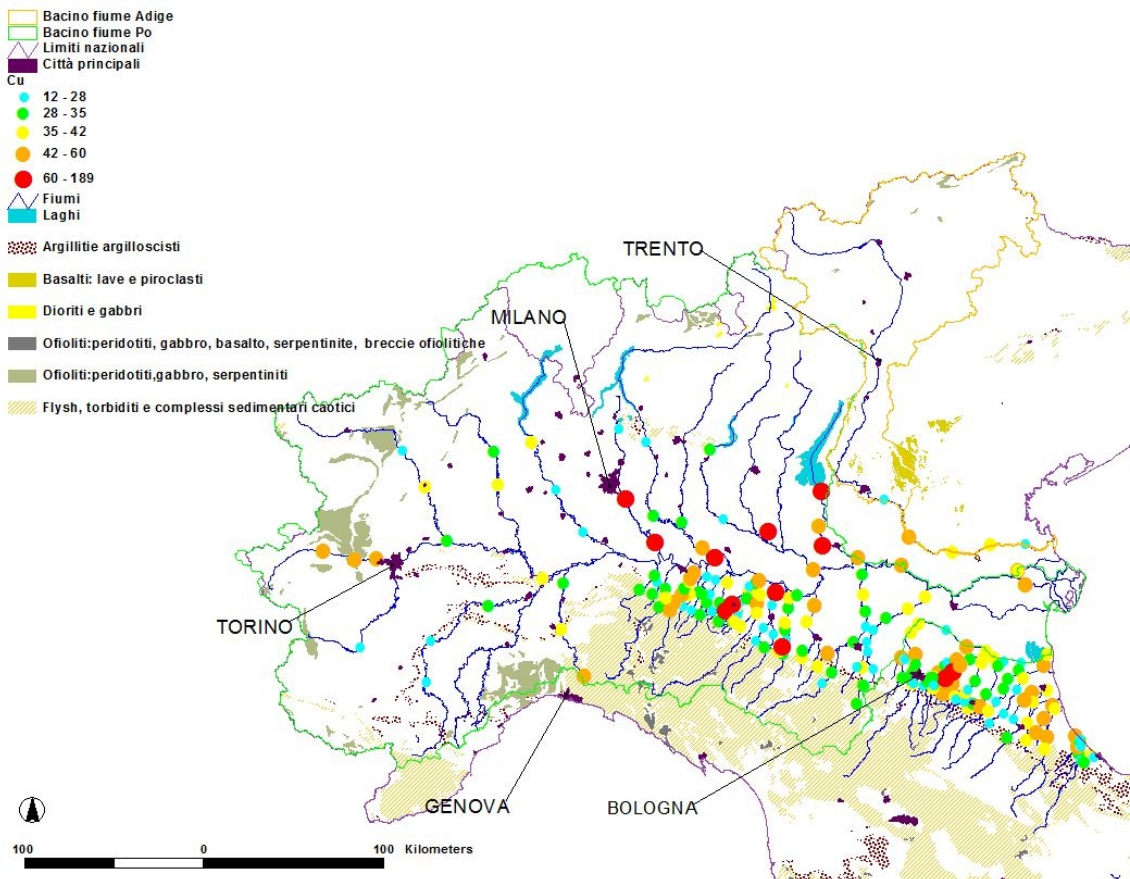


Figura 3.26: Mappa delle concentrazioni di rame in mg/Kg e distribuzione della litologia che lo contiene.

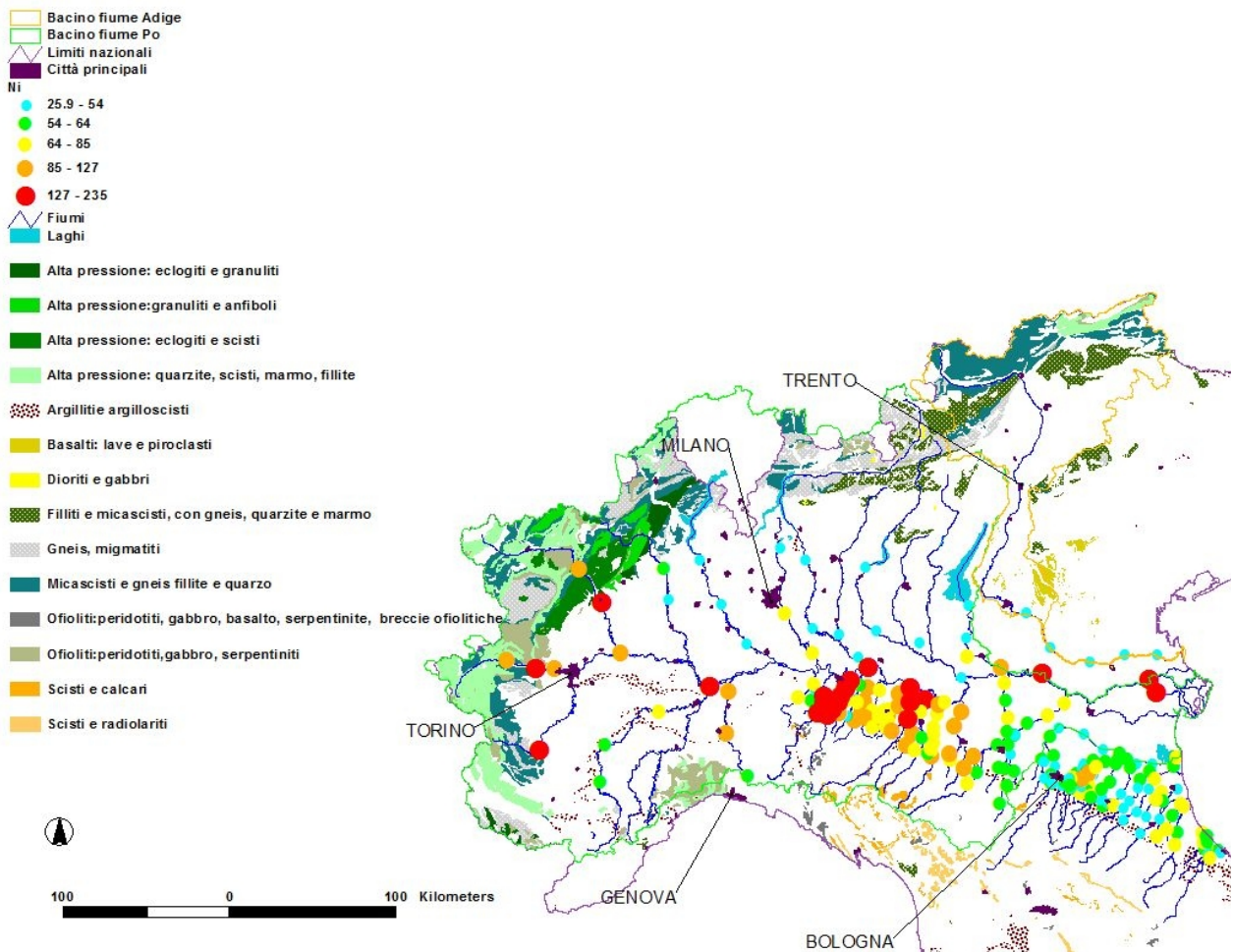


Figura 3.27: Mappa con la litologia dell'area di studio collegata alle concentrazioni di Ni in mg/Kg.

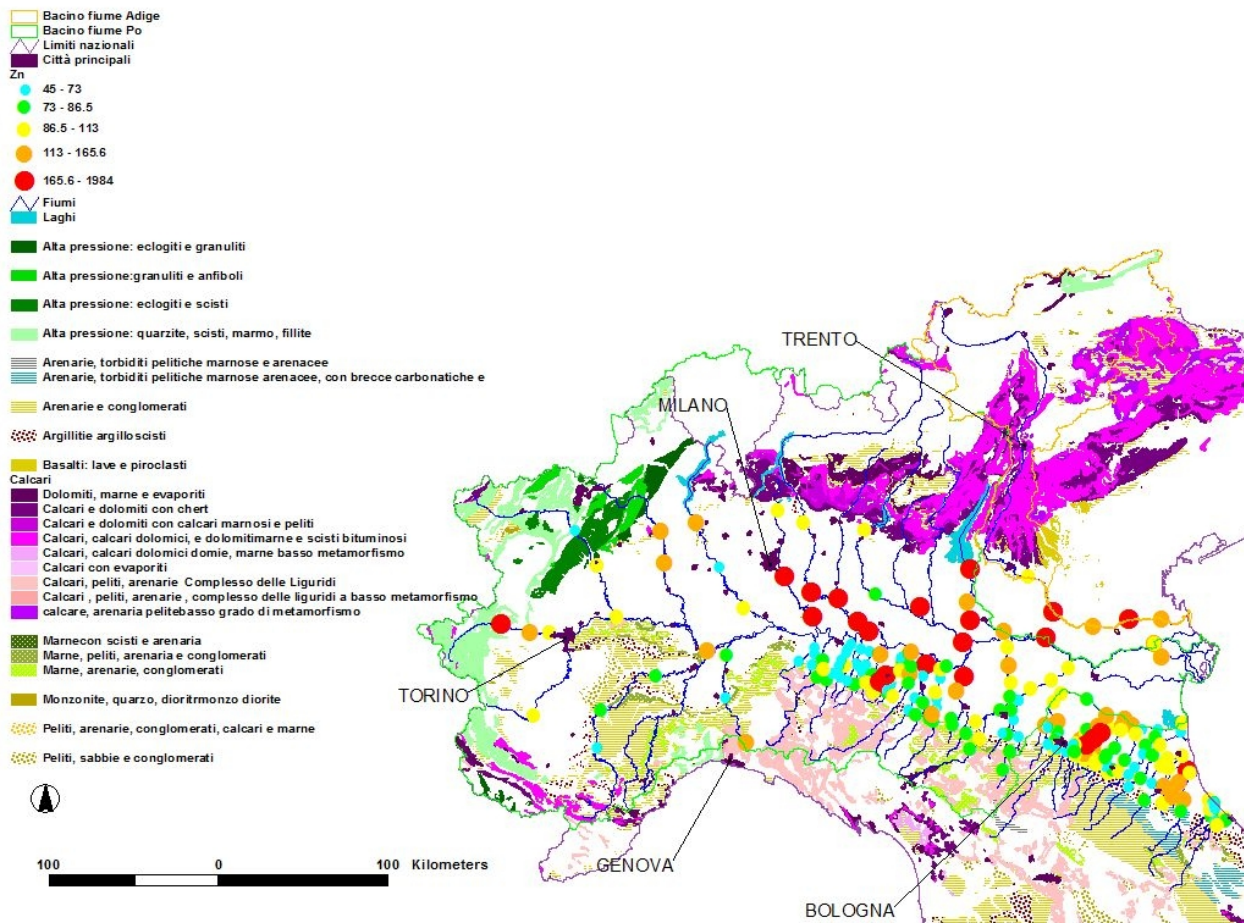


Figura 3.28: Litologia dell'area di studio messa in relazione con le concentrazioni in mg/Kg di Zn

La mappa del Nichel è rappresentata nella figura 3.27, le concentrazioni riscontrate dalle analisi dei campioni risultano in accordo con quelle di DeVivo et al. (2009). Il nichel si trova associato a Co, Cr, Fe, Mg nelle rocce ignee ultrafemiche, a Fe, Mg, Mn, Cu, Zn, e Co nei minerali ferro magnesici, a V, Mn, Ba, Mo, Zn nelle rocce sedimentarie ricche di ossidi di Mg, e a Al, As, Pb, Sb, V, Zn negli scisti neri. Il nichel si trova in ofioliti, basalto, scisti, argille. In tracce si può sostituire a pirosseni in gabbri, rocce ignee ultrafemiche, sieniti, rocce metamorfiche di alta pressione, negli anfiboli si trova in miche e gneiss. La distribuzione litologica corrisponde alle concentrazioni riscontrate. Elemento siderofilo affine ai litofili e ai calcofili, forma vari minerali: pentlandite  $(Fe, Ni)_9S_8$ , nichelite  $NiAs$ , ullmannite  $NiSbS$ . Durante le fasi di frazionamento può sostituire per similarità di raggio ionico  $Mg^{2+}$  e  $Fe^{2+}$ , nelle olivine, ortopirosseni e spinelli. Nelle rocce ultramafiche si trova in concentrazioni di 2000 mg/Kg, nei basalti 130 mg/Kg, graniti 4,5-15 mg/Kg, con una abbondanza sulla crosta terrestre di 99 mg/Kg. In genere si trova correlato a Co, Cr e Mg, il Ni si trova anche in minerali solfiti come la pirite e la calcopirite, associato al Cu (Wedpolh 1978). Nelle rocce sedimentarie il Ni si trova associato ai detriti di ossidi e idrossidi di Fe e Mg e alle argille. Negli scisti si trova in quantità  $>90\text{mg/Kg}$ , grovacchie 40 mg/Kg, arenarie ricche in quarzo 20 mg/Kg, e calcari  $<5\text{ mg/Kg}$  (Mielke 1979). Quantità rilevanti sono anche contenute nel carbone e nella materia organica 50 mg/Kg (McLennana and Murray 1999). Il nichel si trova fra i detriti dei minerali silicatici. Il  $Ni^{2+}$  è solubile a pH acidi, ma la mobilità è diminuita dall'assorbimento nei minerali argillosi (Short 1961) negli ossidi di Fe e Mn (Ure and Berrow 1982). I sedimenti fluviali mostrano valori di 90 mg/Kg (Mc Lennan and Murray 1999). Le fonti antropiche di nichel includono fertilizzanti, produzione di acciaio, metalli e monete, combustione di carburanti, e uso di detersivi (Reimann and de Caritat 1998). Il Ni può formare dei complessi che lo rendono altamente solubile, e concentrarsi nelle acque nel caso di rilascio di fanghi e percolati provenienti da discarica. Il Ni risulta un elemento essenziale per tutti gli organismi, nell'uomo il fabbisogno giornaliero è di  $10\mu\text{g/g}$  (WHO 1996). Le deficienze da Ni causano ritardi nella crescita e problemi nell'assunzione del Fe. Vari composti del  $Ni^{2+}$  risultano tossici e possono provocare dermatiti, irritazioni gastriche e malattie cancerogene

(WHO 1996). Nei sedimenti fluviali l'intervallo può variare tra 1 e 1033 mg/Kg. Valori > 37 mg/Kg si trovano nella parte settentrionale degli Appennini e nella parte occidentale delle Alpi dove si trovano ofioliti. La correlazione con il Cr è molto forte (0,85), con Fe, V, Co, Cu le correlazioni sono >0,4. Nei sedimenti di tipo alluvionale l'intervallo di variazione della quantità di Ni presente è da 5 a 232 mg/Kg; i valori più elevati >33mg/Kg in Italia comprendono l'area della Alpi occidentali e le rocce mafiche e ultramafiche presenti sulle Alpi. Mostra correlazioni positive 0,74 con il Cr, 0,65 con il Co, 0,45 con MgO.

La mappa dello Zn si trova in figura 3.28. Lo zinco si associa con Fe, Mg, Mn, Cu, Co, Ni nei minerali ferro magnesiaci, si sostituisce nelle rocce sedimentarie calcaree e si associa a Ba, Pb, F, Sr, e con Al, Ag, As, Au, Bi, Cd, Mo, Ni, Pb, Sb, V negli scisti neri. Si trova in basalti, granati e rocce metamorfiche derivate, sieniti, grovacche, scisti e argilliti. Le concentrazioni sono in accordo con i valori di DeVivo et al. (2009). Lo zinco è un elemento calcofilo, forma spalerite ZnS, smithsonite  $ZnCO_3$ , zinchite ZnO, in traccia si trova associato a mica, anfibolo, pirosseno e magnetite. Nei processi magmatici va ad arricchire le rocce mafiche, il principale trasportatore è la biotite (Ure and Berrow 1982), nelle ultramafiche 50 mg/Kg, basalto 105 mg/Kg, granito 39-60 mg/Kg, sienite 130 mg/Kg, il contenuto nella crosta 76 mg/Kg. La sua presenza nelle sedimentarie è determinata dalla presenza di silicati ferro magnesiaci, magnetite, e minerali argillosi (Wedpohl 1978), nelle rocce carbonatiche 50 mg/Kg, nelle sabbie ricche in quarzo e feldspato 30.50 mg/Kg, grovacchie 70-100 mg/Kg, scisti 50-90mg/Kg. Viene adsorbito negli ossidi di Fe (Robinson 1981), e nelle fasi silicatiche (Carrol et al. 1998), presenta affinità per la materia organica più grande del Cd (Tipping and Hurley 1992), le argilliti petrolifere ne sono ricche (Wedpohl 1978). Si correla positivamente con la materia organica e negativamente con  $CaCO_3$  (Mihaljevic 1999). Mobile in condizioni ossidanti, viene adsorbito dagli ossidi secondari da minerali argillosi e materia organica (Jenne 1968, Robinson 1981, Ure and Berrow 1982). La maggior parte dell Zn proviene da attività industriali, da miniere di carbone, e combustione di rifiuti, produzione di acciaio. Viene utilizzato come anti corrosivo; è contenuto nell'ottone e in alcuni pigmenti e nella produzione della gomma, e di pile. Negli umani è un elemento in traccia, il fabbisogno giornaliero di 11,4 mg/g (WHO 1996).

La deficienza da Zn provoca ritardi nello sviluppo e nelle rimarginazione della ferite, dermatiti, difetti al sistema immunitario, e difetti nelle nascite. L' eccesso di Zn può provocare problemi al cuore e crampi allo stomaco, irritazioni della pelle, vomito, nausea e danni al pancreas. Lo Zn viene bioaccumulato nei pesci, passando così nella rete alimentare, le piante lo possono adsorbire diminuendone la concentrazione. Nei sedimenti fluviali dai 4 ai 13900 mg/Kg, valori >109 mg/Kg si trovano nel Nord Italia nell'area del Monte Lessini, probabilmente queste anomalie sono determinate alle attività di miniera. Correlazione positiva 0,69 con Cd, Mn, Fe, V, Co, Cu, Ga, Pb, AS, Sb, Li, Ba, Al, P, Ti. Nei sedimenti alluvionali da 18 a 811 mg/Kg, con valori alti >100 mg/Kg lungo tutto il Po (811 mg/Kg). Correlazioni positive con Pb 0,71, Cd 0,71, Cu. As, Hg, Ba, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Probabilmente legati all'inquinamento provocato dalle attività umane.

La figura 3.29 contiene la mappa dello S, le concentrazioni concordano con il background valutato da De Vivo et al. (2009), solo certi campioni, prelevati da alcuni dei fiumi della Romagna da Est verso Ovest Rubicone, Montone, Sillaro e Quaderna, e in Emilia il Parma risultano superiori ai valori di background. L' unità Romagnolo, Umbro Marchigiana presenta una formazione denominata formazione gessoso-solfifera che comprende le rocce evaporitiche del Messiniano delle formazioni della vena del gesso, di Sapigno e la formazione a colombacci (Benini et al. Progetto CARG settore collinare e montano), che determina concentrazioni più elevate di zolfo nei sedimenti raccolti in questi siti. Lo zolfo a seconda dello stato di ossidazione si può trovare in varie forme minerali (Wedpohl 1978). Forma: calcosite Cu<sub>2</sub>S, pirite Fe<sub>2</sub>S, soakerite ZnS, Gakena PbS, cinabro HgS, stibnite Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, oldamite CaS (Wedpohl 1978), i minerali evaporitici possono formare barite BaSO<sub>4</sub>, gesso CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, anidride CaSO<sub>4</sub>, epsomite MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, anche la sodalite contiene S 1100 mg/Kg (Wedpohl 1978). Le rocce mafiche e quelle ultramafiche, sono quelle che hanno i contenuti più alti di S 300-23000 mg/Kg, rocce felsiche intermedie tra 49-3900 mg/Kg (Wedpohl 1978). I sedimenti carbonatici contengono 4550 mg/Kg di SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, gli scisti 1859 mg/Kg, le arenarie 945 mg/Kg (Krauskopf 1982). Rocce ricche in materia organica come scisti e carbone, contengono S in quantità abbondanti 7 e 3% rispettivamente, evaporiti incluso gesso e anidridi contengono un 20 % circa, le rocce carbonatiche e le arenarie < 1% (Wedpohl 1978). I processi di adsorbimento e riduzione diminuiscono la



mobilità dei solfati. I solfati vengono scaricati negli ambienti acquatici dalle industrie che usano acidi solforici e solfidrici, un'altra fonte antropica sono le miniere e le operazioni di fonderia, la produzione di carta patinata, zigrinata e tessuti, concerie, fertilizzanti, pesticidi, sia durante la produzione che l'uso, combustione di carbone, raffinazione del petrolio, e la vulcanizzazione delle gomme. Lo zolfo è un elemento essenziale per la vita, interviene nella protezione delle cellule, nelle funzioni del fegato, nei processi digestivi, e funge un ruolo importante dentro la vitamina B1 e nell'insulina. In concentrazione di mg/L può risultare tossico per la vita acquatica, e provocare irritazioni gastro intestinali negli organismi umani. (USEPA 1971). L'intervallo di concentrazioni varia da 25 a 2811 mg/Kg. I valori alti per lo S nei sedimenti fluviali >922 mg/Kg si trovano in Liguria occidentale (Tabella 5.24 valori riscontrati in bibliografia). Lo S mostra correlazioni positive con il carbonio organico 0,40 e con P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,28. Mentre nella parte delle Alpi Italo-Svizzere formate da rocce cristalline, si trovano concentrazioni relativamente basse di S <180 mg/Kg, in questo tipo di sedimenti c'è correlazione con i valori di TOC 0,52, con P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,37 e una correlazione negativa -0,34 con SiO<sub>2</sub>. Nella mappa 49 sono illustrati i risultati ottenuti per le concentrazioni dello S. Nei sedimenti alluvionali i valori spaziano fra 25 e 842 mg/Kg. Il settore delle Alpi centrali mostra valori bassi, mentre nella parte meridionale del Trentino le concentrazioni sono più elevate.

In figura 3.36 si trova la mappa delle concentrazioni del Pb, i risultati riscontrati sono in accordo con i valori rilevati da DeVivo et al. (2009). Il Pb si trova nella galena PbS, anglesite PbSO<sub>4</sub>, cerussite PbCO<sub>3</sub>, minium Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, e si può trovare in tracce in altri minerali come K-feldspato, plagioclasio, mica, zirconio e magnetite. Il raggio ionico è simile a quello di K<sup>+</sup> e Ca<sup>2+</sup>, per questo gli si può sostituire in vari minerali. Ha un'affinità maggiore con le rocce felsiche, infatti nelle rocce ultramafiche si trova in quantità di 1 mg/Kg, nel basalto 6 mg/Kg, granito 15-19 mg/Kg, sienite 12 mg/Kg, e una presenza sulla crosta terrestre di 13 mg/Kg (Mielke 1979). L'alta concentrazione di Pb negli scisti neri dimostra la sua grande affinità per la materia organica, e per rocce a granulometria fine come silt e argilla ( Song et al. 1999), la concentrazione media nei sedimenti è 150 mg/Kg, valore che è

influenzato da fattori antropici ( McLennana and Murray 1999). Viene facilmente adsorbito nelle argille, nella materia organica, negli ossidi di Fe e Mn, e anche nei biofilm (Nelson et al 1995). Il tetraetile di Pb viene prodotto come residuo nella combustione del carburante dei veicoli, l'utilizzo di carburanti senza Pb ha diminuito questo tipo di inquinamento; negli ambienti urbani il Pb si trova tra le polveri delle strade (Archer and Barret 1976). Altre fonti di piombo sono le miniere, residui metallici, vetro ceramica, batterie, vernici, tubature per trasportare acqua e fanghi. (Patterson 1965). Non è conosciuto il ruolo biologico del piombo negli organismi, in concentrazioni elevate può causare problemi mentali nei bambini, neuropatie e ipertensione negli adulti (WHO 1996). Nella tabella 5.22 (pag 124 ) i valori medi per i sedimenti. Le concentrazioni di Pb nei sedimenti fluviali possono essere 0,50 fino a 5760 mg/Kg, mostra correlazione  $> 0,4$  con Zn, As, Sb,  $>0,3$  Cd, Tl, Cu, Rb, Ba. Nei sedimenti alluvionali i valori spaziano da 6 a 178 mg/Kg; mostra correlazioni 0,71 con Zn, 0,55 con Cd, 0,52 con Cu, 0,35 con Ba, queste correlazioni possono indicare una contaminazione antropica da miniera. I valori delle concentrazioni del Pb dipendono principalmente da inquinamento causato da processi metallurgici e da miniere e da altre attività antropiche, fra cui anche il traffico. Il Pb prima finisce sui suoli che una volta erosi e depositati vanno ad arricchire di Pb i sedimenti.

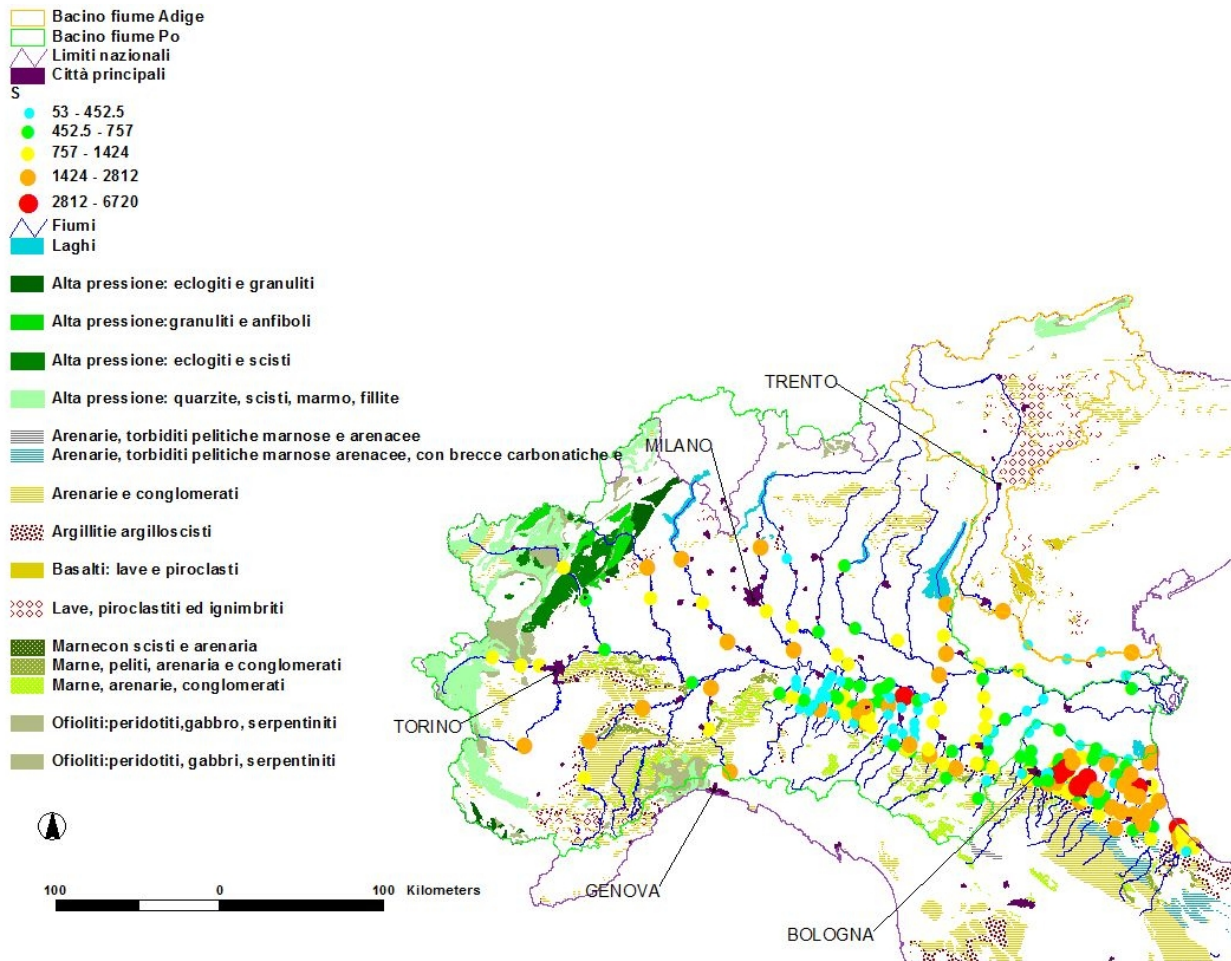


Figura 29: Mappa relativa alle concentrazioni di zolfo nei sedimenti e litologia associata allo zolfo.

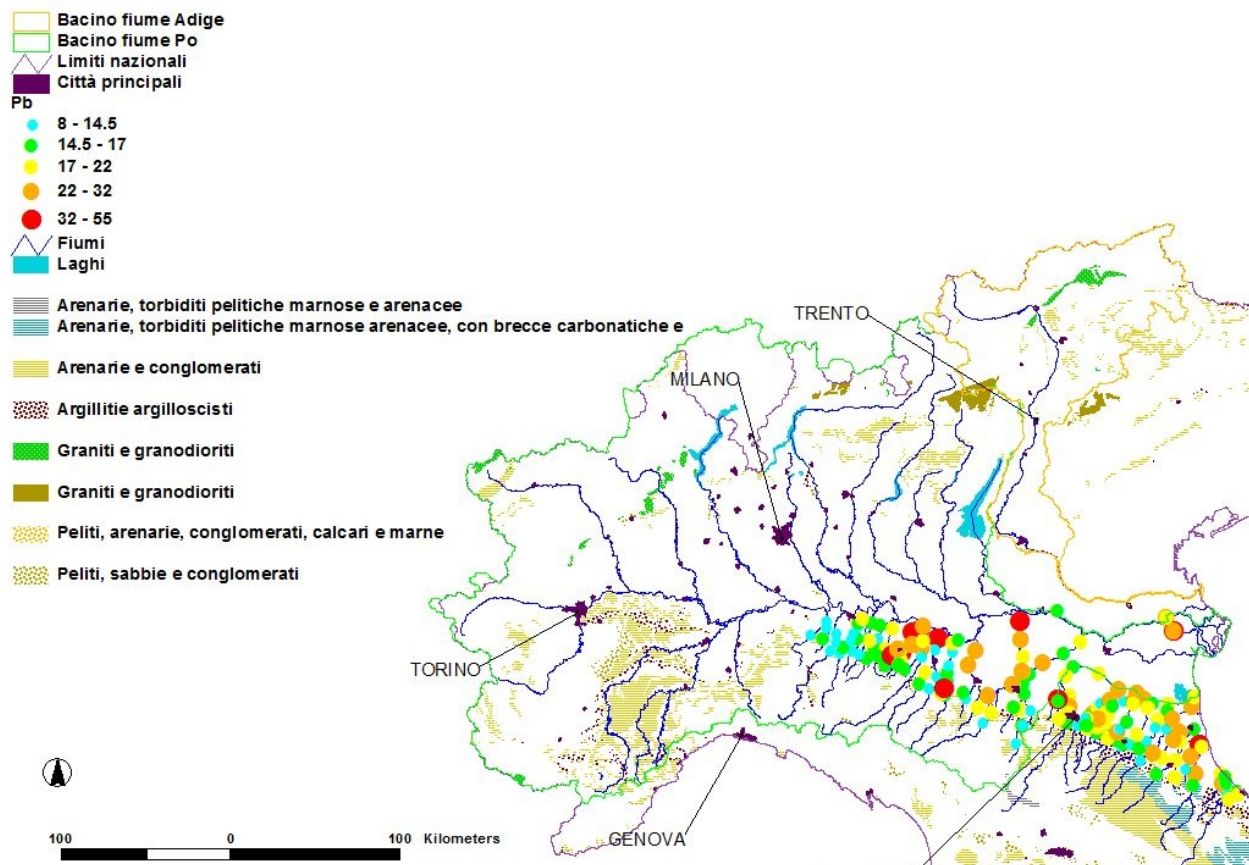


Figura 3.30: Mappa delle concentrazioni di Pb in mg/Kg e litologia ad esso correlata.

Nella tabella 3.8 sono riportati dei valori soglia incontrati in bibliografia, ottenuti da degli studi di tossicologia su sedimenti, in modo da poterli confrontare con le concentrazioni degli elementi di importanza ambientale.

*Tabella 3.8: Tabella che indica I valori di PEL e TEL come strumenti di comparazione per valutare la qualità dei sedimenti*

<b>Metalli (mg/Kg)</b>	<b>PEL</b>	<b>SEL</b>	<b>TOEL</b>	<b>ERM</b>	<b>TEL</b>	<b>LEL</b>	<b>MEL</b>	<b>ERL</b>
Arsenico	17	33*	17*	85	5.9	6*	7*	33
Cromo	90	110*	3*	9*	37.3	26*	55*	80
Rame	197	110*	100*	145*	35.7	16*	28*	70
Piombo	91.3	250	170*	110*	35	31*	42*	35
Nichel	36	75*	61*	50*	18	16*	35*	30
Zinco	315	820	540	270*	123	120*	150*	120

*PEL= Probable Effect Level per sedimenti secchi (Smith et al 1996)*

*SEL= Severe Effect Level (Persaud et al 1992) peso secco dei sediment*

*TOEL= Toxic Effect Level (MENVIQ/EQ 1992)mpeso secco dei sedimenti*

*ERM= Effect Range Median (Long and Morgan 1990) peso secco*

*TEL= Threshold Effect Level (smith et al. 1996)*

*LEL= Lowest Effect Level (Persaud et al. 1992)*

*MEL= Minimum Effect Level (MENIVQ/EC 1992)*

*ERL= Effect Range Low (Long and Morgan 1990)*

*\* indica che il valore di qualità del sedimento è considerato con un fattore 3 del PEL per SEL TOEL e ERM e un fattore 3 del TEL per LEL MEL ERL.*

Di seguito sono riportati i grafici (figura 3.31-3.32-3.34-3.36-3.38-3.40) delle concentrazioni dei singoli elementi di importanza ambientale con le relative concentrazioni di background (o fondo naturale), i valori limite stabiliti nel 2008 dall'APAT (LRC), i valori stabiliti dal D.M.367/03 e i valori stabiliti nella colonna A dal D. Lgs. 152/06, i valori di PEL, TEL e ERL. Agli istogrammi sono collegate le mappe (figure 3.33-3.35-3.37-3.39-3.41) in cui le concentrazioni rilevate dalle analisi del presente studio sono state suddivise secondo intervalli che comprendono i valori minimi, quelli massimi, i valori di TEL, PEL, ERM e gli LCR Livelli Chimici di Riferimento stabiliti nel 2008 dal APAT per la normativa italiana. I valori ERM rappresentano le concentrazioni medie entro le quali si verificheranno effetti biologici avversi (Long and MacDonald, 1998); i valori delle concentrazioni degli studi tossicologici sono stati eseguiti su anfipodi che normalmente vivono in sedimenti marini. La TEL Threshold effect level, cioè la concentrazione soglia entro la quale raramente è possibile che si verifichino degli effetti biologici avversi,

è stata ottenuta derivando la media geometrica fra il quindicesimo percentile dei dati che hanno dato risposta positiva (effetti biologici avversi) e il cinquantesimo percentile dei dati che non hanno dato effetti negativi. La PEL Probable effect level, rappresenta il valore di concentrazione entro la quale si verificano frequentemente effetti biologici avversi; è stata calcolata misurando la media geometrica tra il cinquantesimo percentile dei dati con effetto biologico avverso e l'ottantacinquesimo percentile dei dati che non hanno avuto effetti biologici avversi. (Mac Donald et al. 1994, Smith et al. 1996). E' importante considerare il fatto che, i valori di riferimento e i valori delle soglie indicati, sono stabiliti attraverso metodi di analisi differenti dal XRF. Gli LCR sono determinati attraverso metodi spettrofotometrici diversi, come FAAS (spettrofotometria di assorbimento atomico con atomizzazione a fiamma o con fornetto di grafite GFEEA), e ICPM (Spettrometria di emissione al plasma); per cui le mappe potrebbero indicare delle anomalie dove effettivamente non ci sono. Ad esempio nelle mappe 3.33 e 3.37 i valori ottenuti durante le analisi del presente studio per Cr e Ni risultano di molto superiori alle soglie considerate, a causa della litologia che nell'area occidentale alpina e negli Appennini è ricca di formazioni ofiolitiche e sedimenti derivati da formazioni ofiolitiche ricche di questi elementi. Bisogna anche notare che i siti di campionamento a valle di Milano presentano valori simili che non sono indicativi di un fondo naturale ricco di Cr, e Ni, ma probabilmente sono dovuti a fonti antropiche provenienti dagli scarichi dell'area urbana.

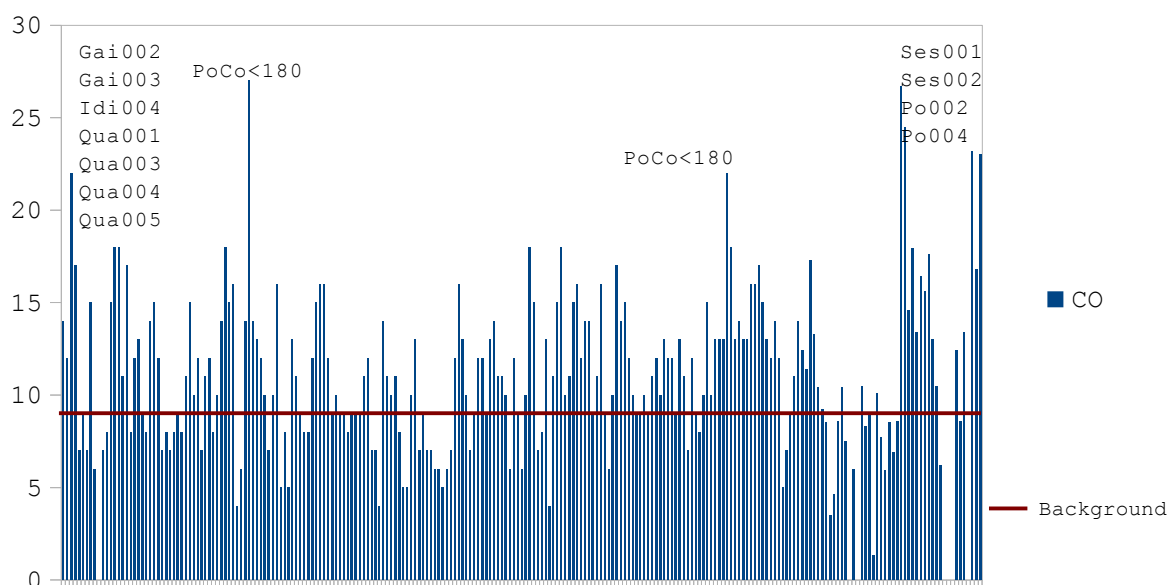


Figura 3.31: Il grafico rappresenta le singole concentrazioni in mg/Kg misurate nei siti di campionamento per il cobalto, la linea rosso scuro 9 mg/Kg rappresenta i valori di fondo naturali considerati per l'Italia (FOREGS 2005).

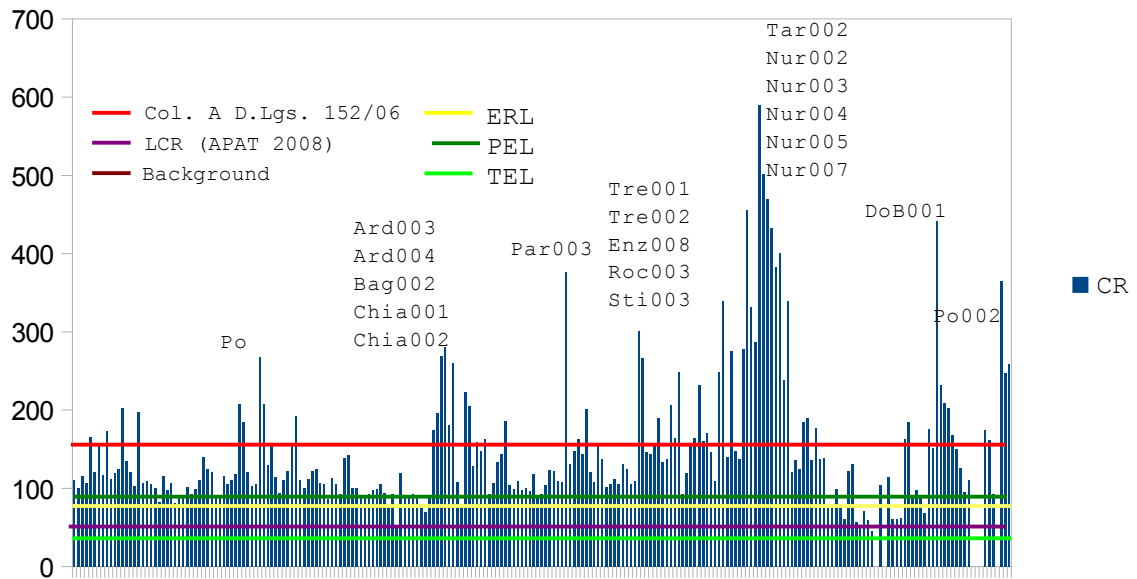


Figura 3.32: Singole concentrazioni in mg/Kg per il Cr, la linea rosso scuro 70 mg/Kg è il valore di background, quella viola 47 mg/kg LRC, quelli in rosso chiaro 150 mg/Kg rappresenta i valori stabiliti dal D. Lgs. 152/06 Col A, in giallo ERL80 mg/Kg (Long and Morgan 1990), in verde scuro PEL 90 mg/Kg (Smith et al 1996), in verde chiaro TEL 37,3 mg/Kg (Smith et al.1996).

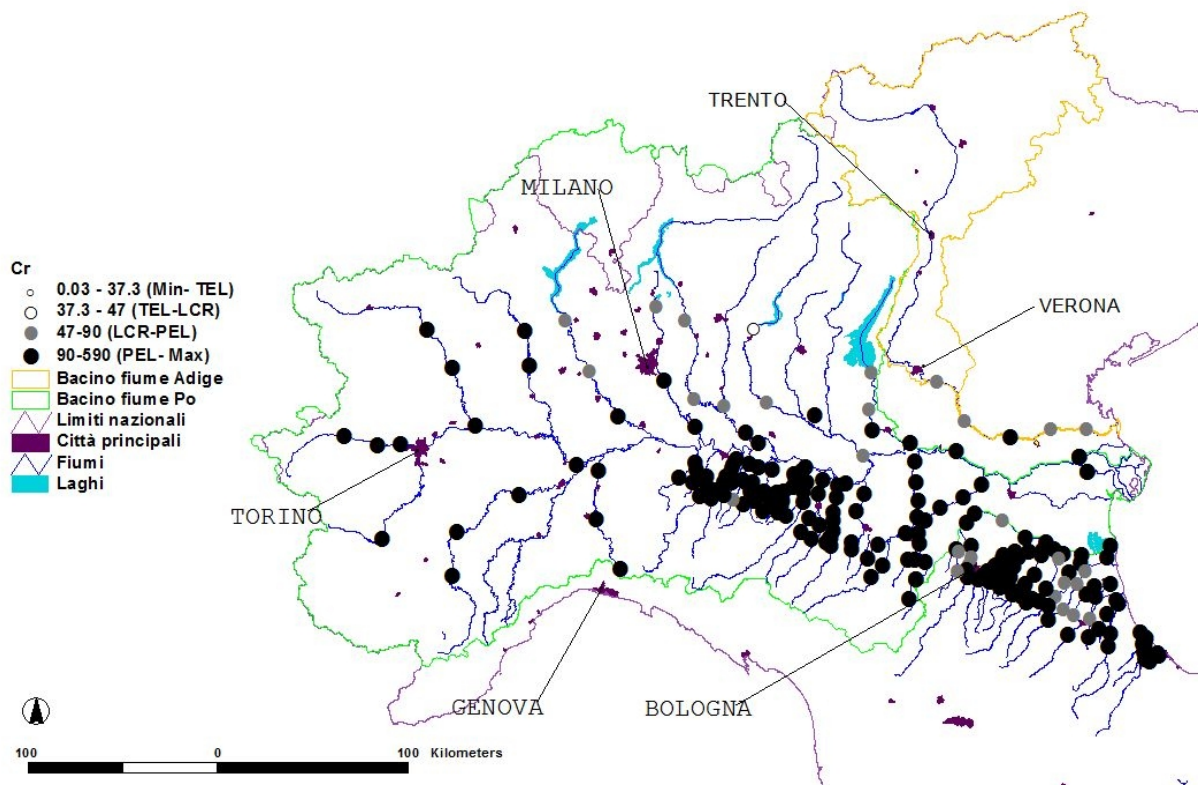


Figura 3.33: La mappa indica il valore di Cr minimo Min e quello massimo Max riscontrato fra i campioni nel presente studio, il livello di soglia d'effetto TEL Threshold effect level (Smith et al. 1996) LCR Livelli chimici di riferimento (APAT2008), Pel Probable effect level Smith et al. 1996,

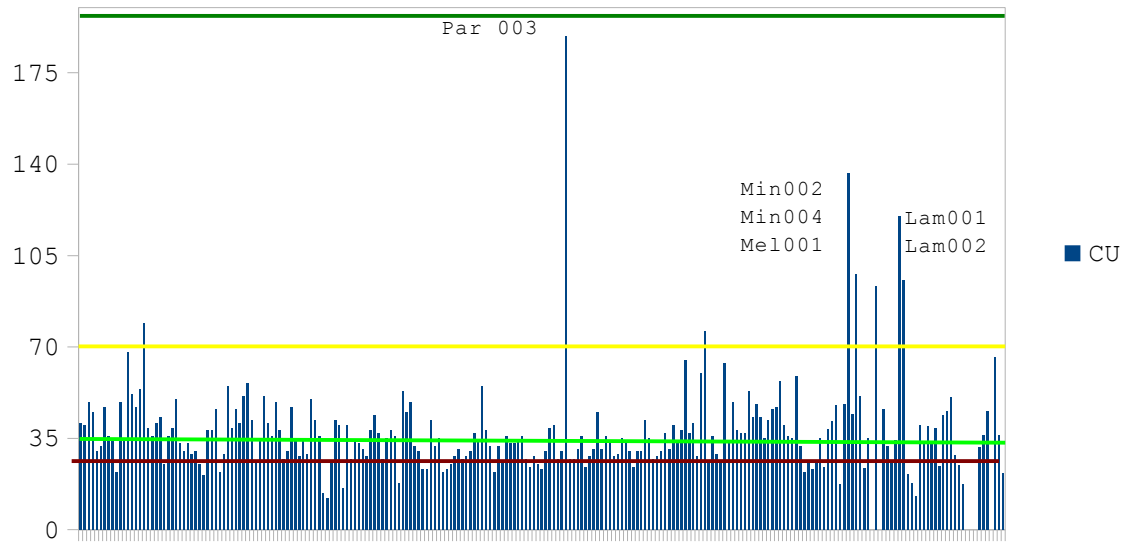


Figura 3.34: Valori della concentrazioni in mg/Kg dei siti campionati per il rame, in giallo ERL 70 mg/Kg (Long and Morgan 1990), verde scuro PEL 197 mg/Kg (Smith et al. 1996), in verde chiaro TEL 35,7 mg/Kg (Smith et al.1996), in rosso scuro i valori di fondo naturale 25 mg/Kg (FOREGS 2005)

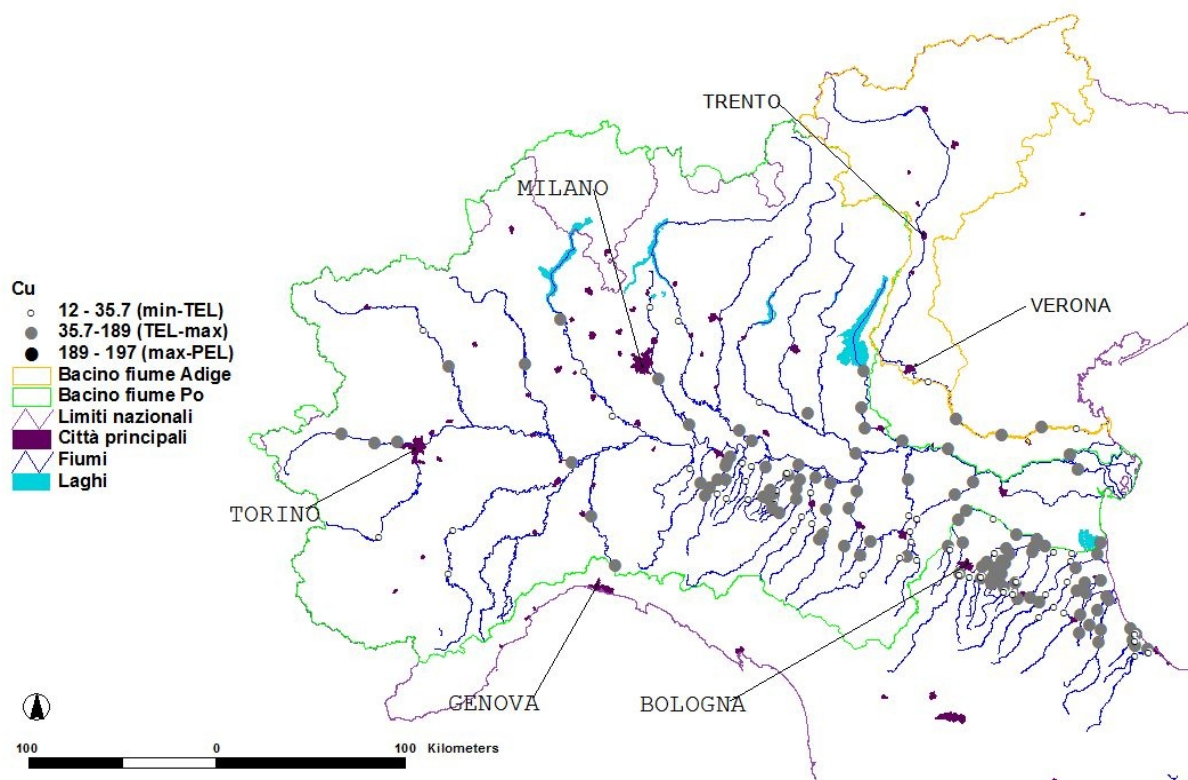


Figura 3.35: La mappa indica il valore di Cu minimo Min e quello massimo Max riscontrato fra i campioni nel presente studio, il livello di soglia d'efetto TEL Threshold effect level (Smith et al. 1996), Pel Probable effect level Smith et al. 1996).

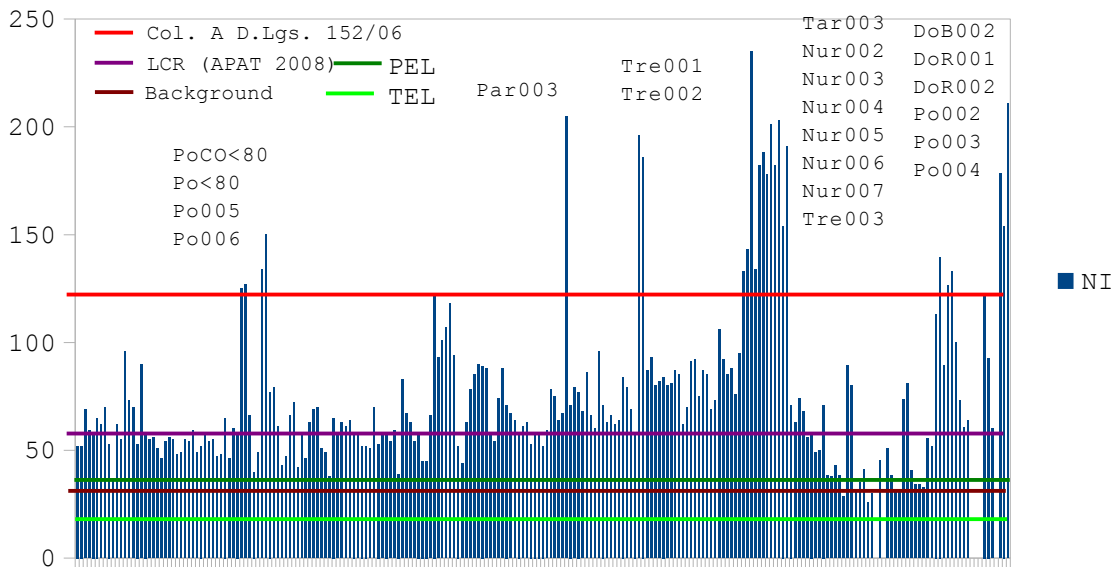


Figura 3.36: Valori di Ni in mg/Kg misurati nei sedimenti raccolti, e relativi valori di riferimento in rosso chiaro 120 mg/Kg D.Lgs. 152/06, in viola LCR 56 mg/Kg, in rosso scuro background 29 mg/Kg FOREGS 2005, in verde scuro PEL 36 mg/Kg (Smith et al. 1996), in verde chiaro TEL 18 mg/Kg (Smith et al. 1996)

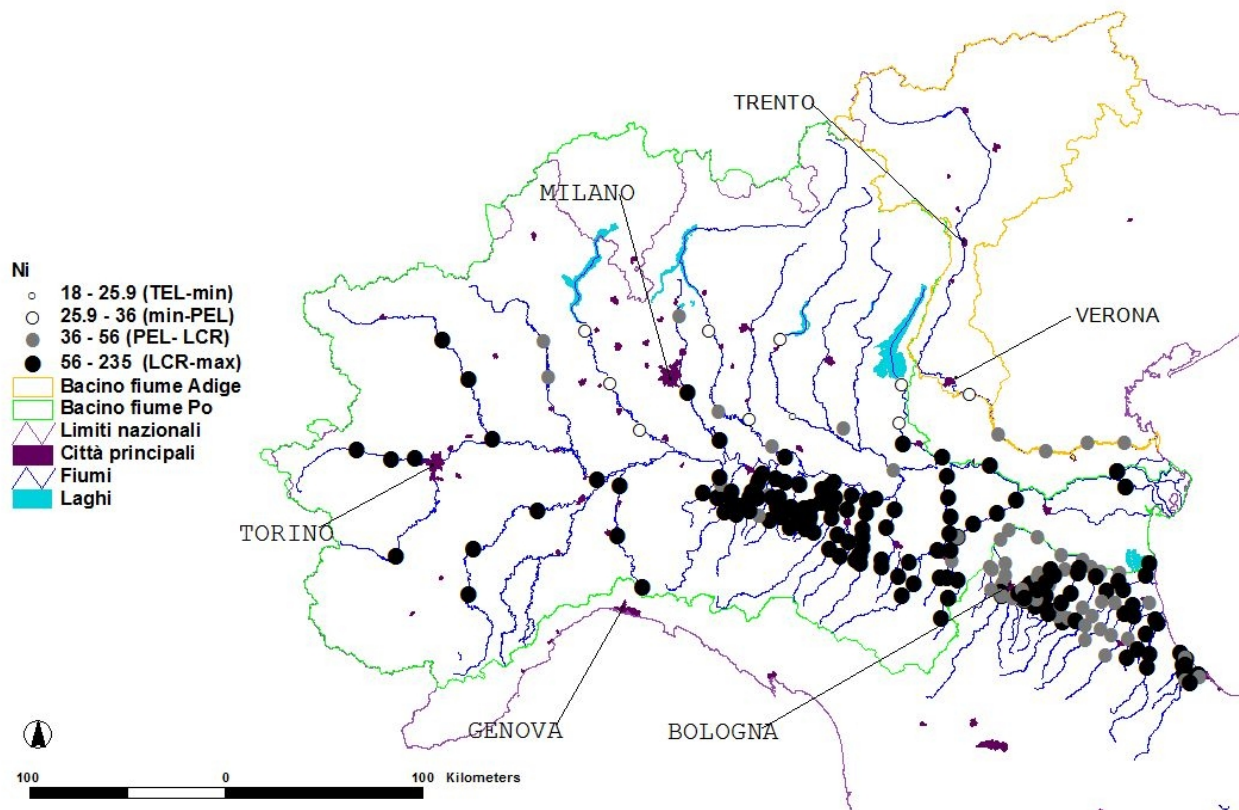


Figura 3.37: La mappa indica il valore di Ni minimo Min e quello massimo Max riscontrato fra i campioni nel presente studio, il livello di soglia d'effetto TEL Threshold effect level (Smith et al. 1996), Pel Probable effect level Smith et al. 1996).



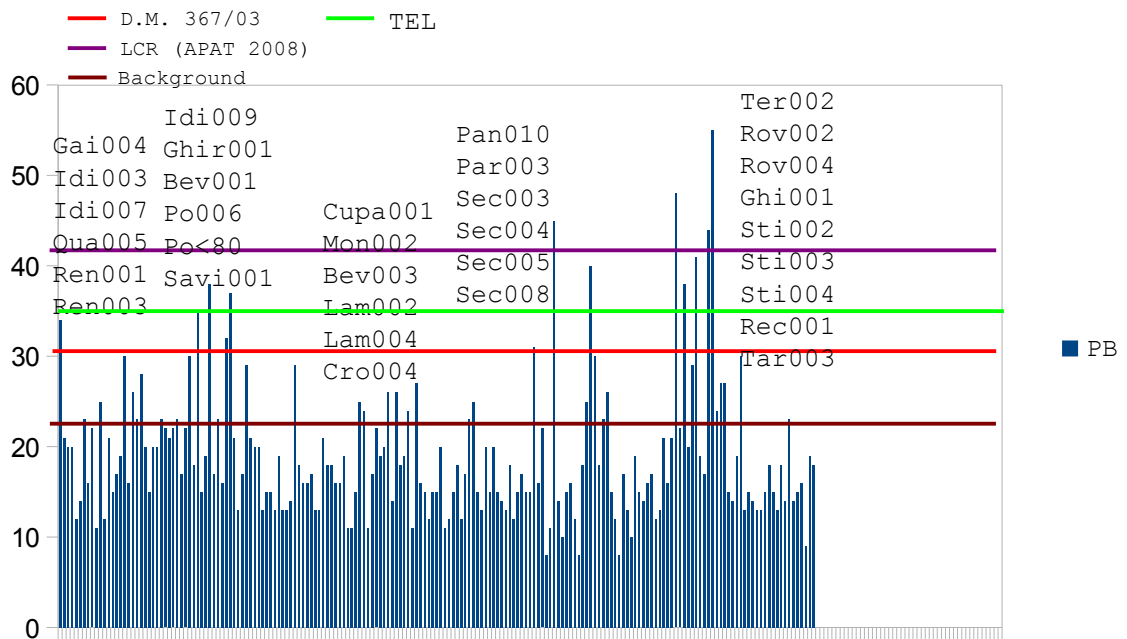


Figura 3.38: Valori in mg/Kg di Pb, messi a confronto con i valori in rosso chiaro D. M. 367/03 30 mg/Kg, in viola LCR 41 mg/Kg, in rosso scuro il background 22 mg/Kg FOREGS 2005, in verde chiaro TEL 35 mg/Kg (Smith et al. 1996).

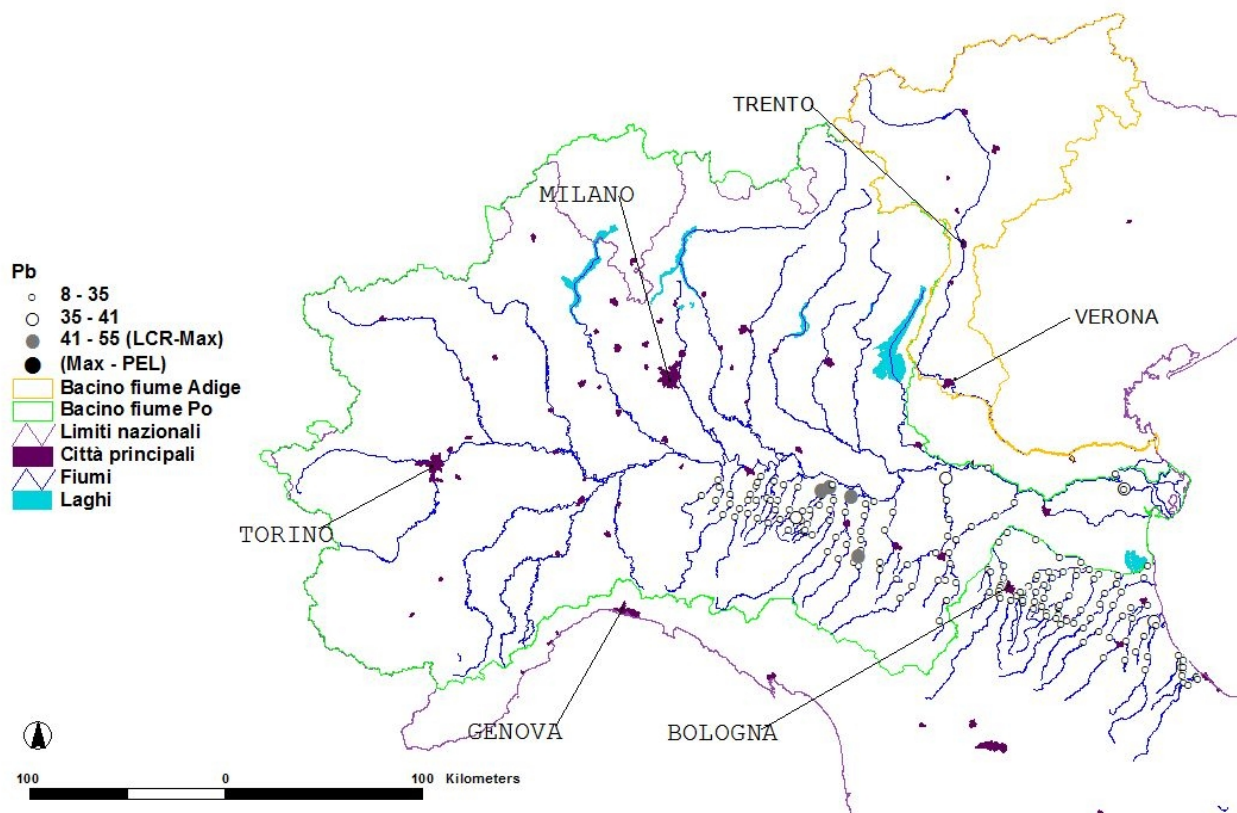


Figura 3.39: La mappa indica il valore di Pb minimo Min e quello massimo Max riscontrato fra i campioni nel presente studio, il livello di soglia d'effetto TEL Threshold effect level (Smith et al. 1996), Pel Probable effect level Smith et al. 1996).

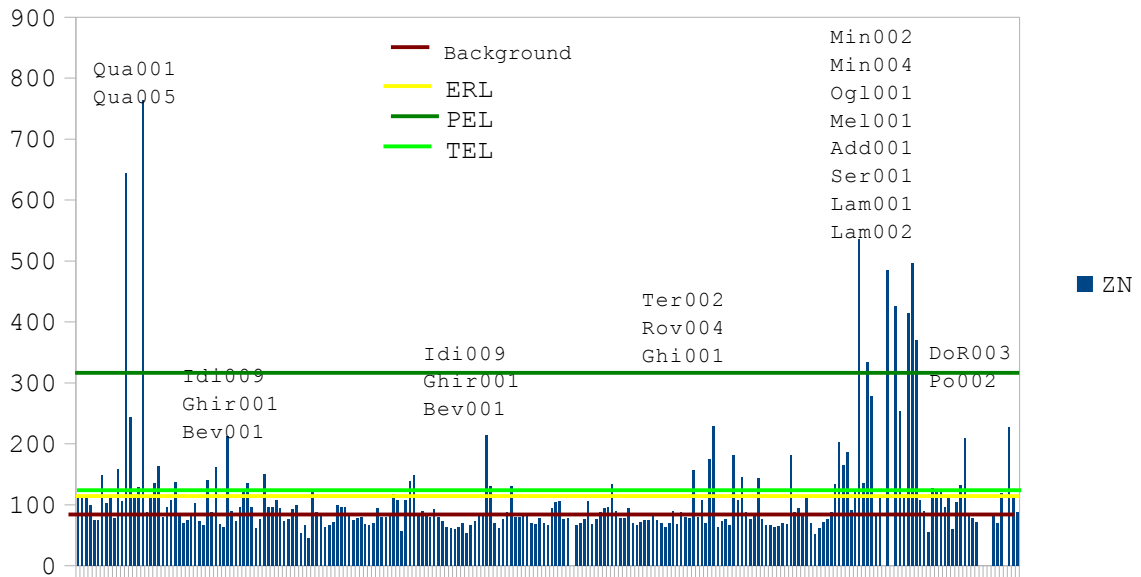


Figura 3.40: Valori dello zinco misurati in mg/Kg da confrontare con i valori di background Foregs 2005 in rosso scuro, ERL 120 mg/Kg in giallo, PEL 315 mg/Kg in verde scuro, TEL 123 mg/Kg in verde chiaro.

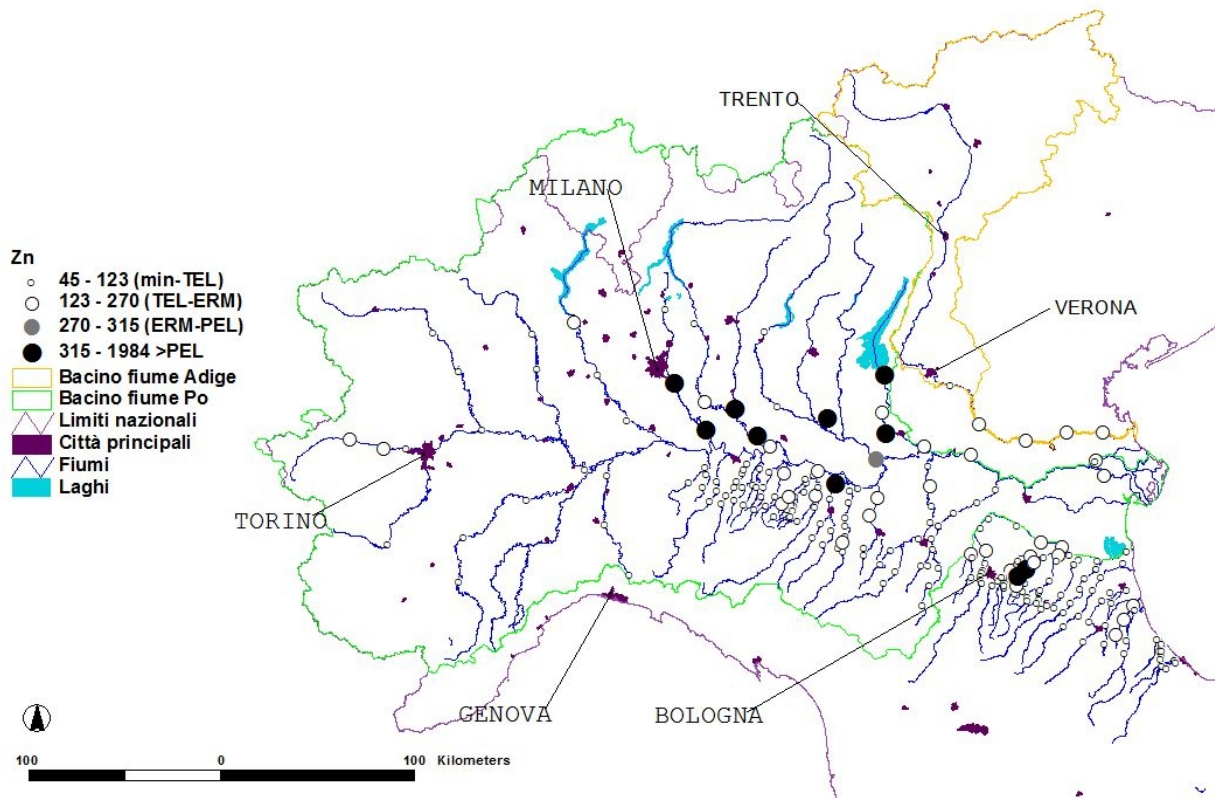


Figura 3.41: La mappa indica il valore di Zn minimo Min e quello massimo Max riscontrato fra i campioni nel presente studio, il livello di soglia d'efetto TEL Threshold effect level (Smith et al. 1996), Pel Probable effect level Smith et al. 1996).

Gli istogrammi che seguono (figure 3.42-3.45) rappresentano le concentrazioni del presente studio confrontate con quelle ottenute da Galassi et al. (2002) eseguito utilizzando la stessa tecnica analitica:

XRF. I grafici evidenziano delle anomalie che in questo caso sono confrontabili. I siti Dob001, Dob002, Dob003 fig 3.42 presentano valori di Cr superiori a quelli misurati da Galassi et al. 2002 (194mg/Kg), anche i valori del Ni per il sito Dob002 risulta maggiore di quello misurato da Galassi (118 mg/Kg)

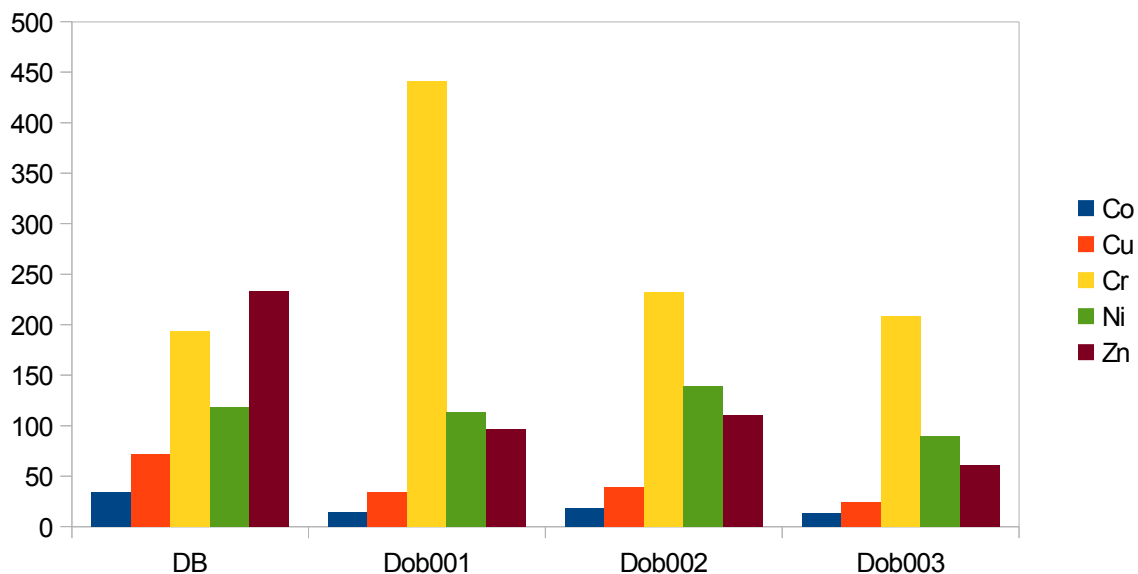


Figura 3.42: In questo istogramma sono messi a confronto i dati ottenuti da Galassi et al. 2002 in sedimenti raccolti sul Po dopo le confluenze di alcuni tributari DB, con i dati dei sedimenti del presente studio raccolti direttamente sui tributari Dob001-Dob003. In questo caso i dati relativi alla Dora Baltea.

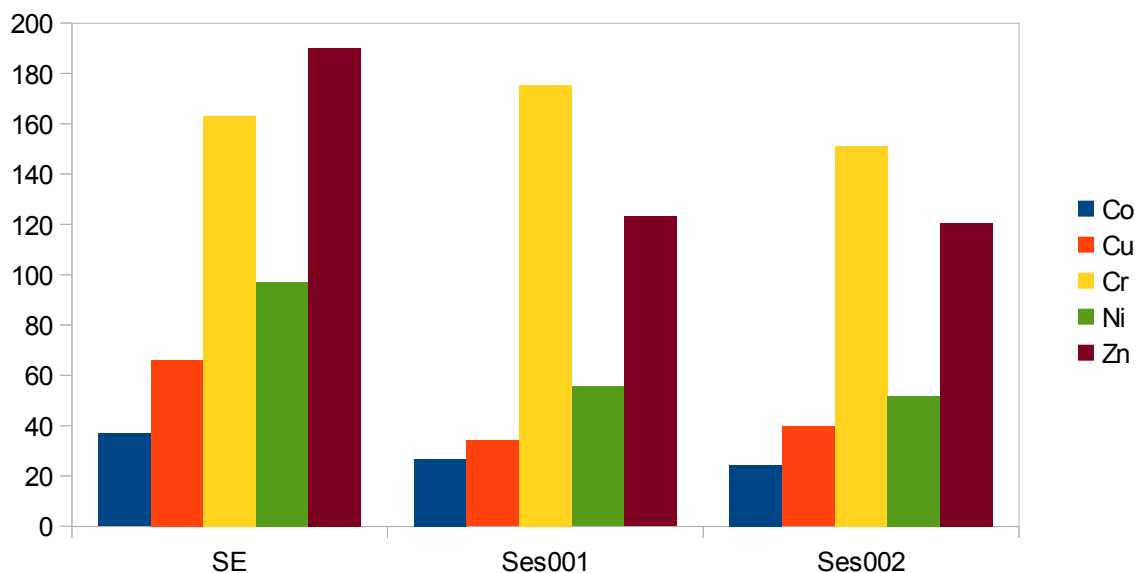


Figura 3.43: In questo istogramma sono messi a confronto i dati ottenuti da Galassi et al. 2002 in sedimenti raccolti sul Po dopo le confluenze di alcuni tributari SE, con i dati dei sedimenti del presente studio raccolti direttamente sui tributari Ses001-Ses002. In questo caso i dati relativi al Sesia.

Il sito Ses001 presenta concentrazioni di Cr superiori a quelle misurate nel 2002 da Galassi (163 mg/Kg) vedere il diagramma di figura 3.43. Nei punti, Lam 001, situato alla confluenza del Po e Lam002, subito fuori dall'area urbana di Milano; lo Zn supera i valori incontrati da Galassi et al 2002 (234 mg/Kg). Anche il rame negli stessi siti indica lo stesso comportamento superando gli 84 mg/Kg (fig. 3.44)

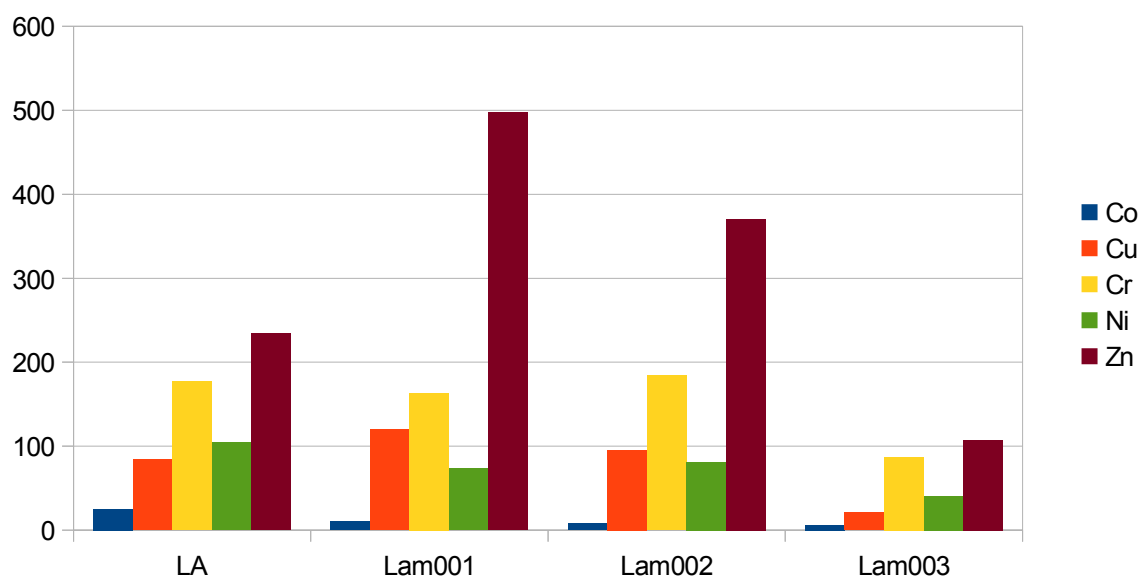


Figura 3.44: In questo istogramma sono messi a confronto i dati ottenuti da Galassi et al. 2002 in sedimenti raccolti sul Po dopo le confluenze di alcuni tributari LA, con i dati dei sedimenti del presente studio raccolti direttamente sui tributari Lam001-Lam003. In questo caso i dati relativi al Lambro.

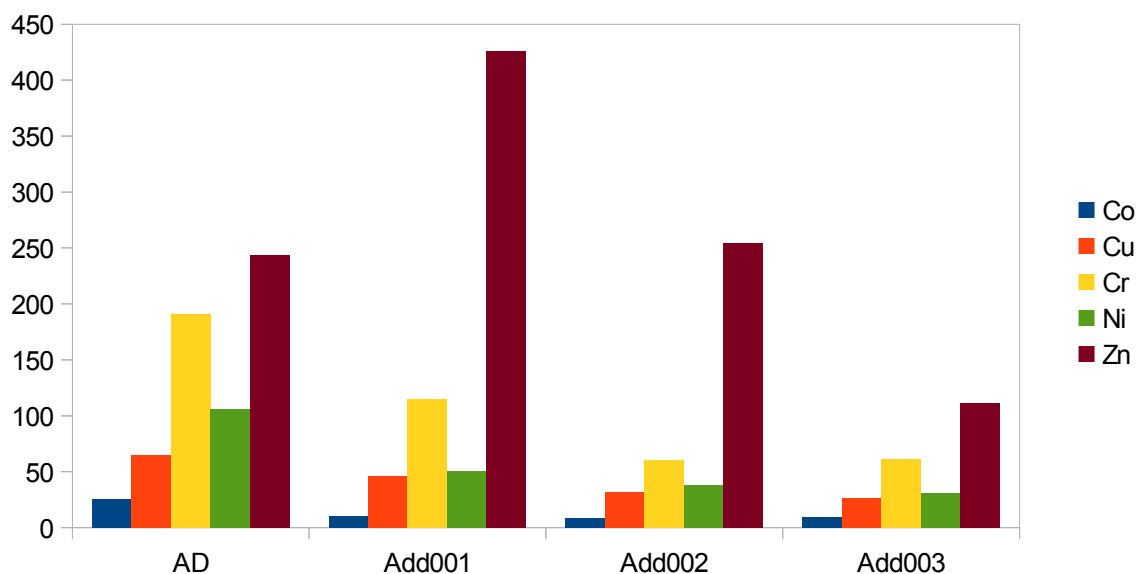


Figura 3.45: In questo istogramma sono messi a confronto i dati ottenuti da Galassi et al. 2002 in sedimenti raccolti sul Po dopo le confluenze di alcuni tributari AD, con i dati dei sedimenti del presente studio raccolti direttamente sui tributari Add001-Add003. In questo caso i dati relativi al fiume Adda

Nel diagramma della figura 3.45 si vede che sito di prelievamento Add001, situato prima della confluenza del Po, mostra valori di Zn superiori a quelli di Galassi et al. 2002 (244mg/Kg).

Tabella 3.9: Tabella che illustra EF per Co, Cr, Cu, Pb e Zn

Sample	EF Cr	EF Cu	EF Ni	EF Zn	EF Pb
Qua001	2.32	2.18	2.66	6.72	0.77
Pan002	1.31	1.22	2.05	0.95	
Par003	5.70	8.02	7.50	0.00	
Tre001	4.59	1.28	7.21	1.04	
Tre002	4.25	1.34	7.17	1.07	
Sti003	7.31	1.56	4.77	1.31	3.76
Tar002	7.74	1.76	5.87	1.33	1.03
Tar003	4.34	1.94	7.42	1.70	1.25
Nur002	12.54	2.86	9.34	1.29	1.01
Nur003	10.67	2.56	9.64	1.28	0.95
Nur004	9.99	2.08	9.13	1.24	0.88
Nur005	9.20	2.50	10.31	1.26	0.88
Nur006	7.23	2.43	8.30	1.20	0.90
Nur007	7.57	2.49	9.26	1.17	1.08
Po007	3.33	2.22	5.18	2.29	0.66
Tre003	5.77	1.90	7.83	1.34	0.70
Ard004	5.84	1.34	5.37	1.17	0.99
Bag001	4.11	1.59	6.46	1.22	1.08
Bag002	6.15	1.85	5.36	1.38	1.50
Min002	2.42	7.06	3.58	8.99	
Min004	1.65	8.46	2.62	9.40	
Ser001	1.18	1.84	1.46	7.18	
Lam001	2.09	4.30	2.28	5.78	
Lam002	3.15	4.55	3.34	5.75	
Dob001	5.84	1.26	3.61	1.16	
Scr002	3.87	2.43	5.38	1.52	
Po002	4.44	2.26	5.24	2.51	
Po004	3.12	0.73	6.13	0.95	

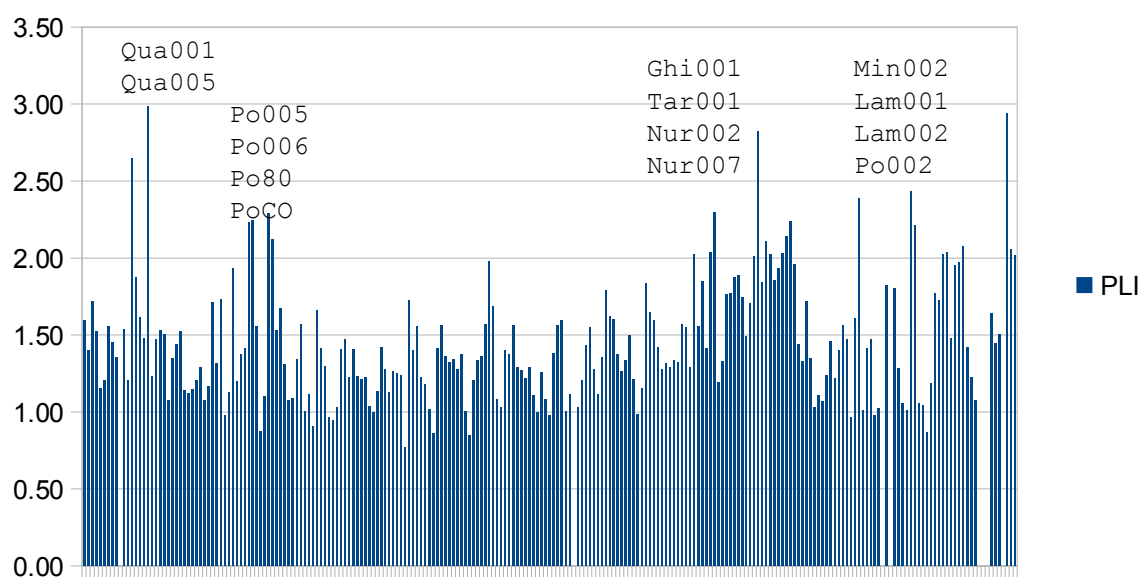


Figura 3.46: Il diagramma a barre indica i valori dell'Indice di carico inquinante per i siti di campionamento analizzati

La tabella 3.9, indica i siti che presentano fattori di arricchimento, normalizzati al valore dell'Al. Sono stati inseriti solo i siti di campionamento che presentavano fattori di arricchimento > 5, che indicano un arricchimento da moderato a significativo. I fattori di arricchimento del Cr risultano > 5 in Par003, Sti003, Ard003, Ard004, Bag002, DoB001; i fattori di arricchimento del Cu sono > 5 nei sedimenti di Par003, Tar002, Tar003, Nur002, Nur003, Nur003, Nur004, Nur005, Nur006, Nur007, Po007, Tre003, Min002, Min004. I fattori di arricchimento del Ni sono > 5 in Ard004, Bag001, Bag002, Scr002, Po002, mentre i fattori di arricchimento dello Zn risultano >5 in Min002, Min004, Mel001, Add001, Ser001, Lam001, Lam002. Nella figura 3.46 sono indicati i valori dell'indice di carico inquinante calcolato per tutti i siti analizzati. Il PLI è un indice utile per calcolare il livello di inquinamento da elementi potenzialmente tossici, tutti i campioni analizzati risultano moderatamente inquinati con valori di PLI compresi fra 1 e 2; Quaderna, Po, Ghironda, Taro, Nure, Mincio e Lambro indicano la presenza di siti fortemente inquinati, con PLI compreso fra 2 e 3.

#### CAPITOLO 4 CONCLUSIONI

La composizione dei sedimenti analizzati risulta caratteristica a seconda della provenienza; determinata dalla litologia delle aree che i singoli fiumi attraversano e dalle altre possibili fonti non naturali.

I risultati delle analisi, indicano che c'è corrispondenza fra le concentrazioni degli elementi maggiori, rilevate nel presente studio e quelle considerate in studi precedenti riportati nella bibliografia (tabella 3.3 pag 54 ), in alcuni siti di campionamento sono state rilevate delle anomalie per alcuni degli elementi minori

I singoli box plot, ottenuti per le concentrazioni di ogni singolo elemento (cfr. appendice) evidenziano quei campioni che hanno un andamento distinto dal resto dell'insieme. Attraverso l'elaborazione delle mappe che includono le distribuzioni litologiche si è cercato di determinare se tali concentrazioni potessero essere correlate alla presenza di tali rocce.

I box plot di figura 3.1 e 3.2 (pag 52-53) evidenziano come ci siano delle distribuzioni asimmetriche per Ti, Mg, P, Sc, Cr, Ni, Cu, Zn, Rb, Ba, La, S. La figura 3.3 evidenzia come i vari sottobacini individuati siano differenti, infatti i fiumi della Romagna, il Reno e i suoi affluenti ed il Po mostrano concentrazioni più elevate di  $Al_2O_3$ , seguiti dagli affluenti dell'Emilia e dalle Alpi Occidentali. Per il CaO sono i fiumi di Emilia e Lombardia a presentare le concentrazioni più alte la causa è la litologia ricca di rocce carbonatiche. I gruppi della Romagna, Reno e affluenti, il Po e gli affluenti Piemontesi sono quelli con le maggiori concentrazioni di  $Fe_2O_3$ . Il  $K_2O$  è elevato nei gruppi della Romagna, Reno e affluenti, Po, Piemonte, e Alpi Occidentali. Le concentrazioni più alte di MgO si trovano nell'Adige e nell'Adda, quelle di MnO nel Po, negli affluenti piemontesi e lombardi. Mentre Piemonte e Alpi Occidentali sono i gruppi che contengono le concentrazioni più elevate di  $Na_2O$ . Il  $P_2O_5$ , è maggiore negli affluenti del Piemonte, in Emilia ci sono delle eccezioni. Il  $TiO_2$  si trova nel Po, Adda, e alcune concentrazioni picco in Piemonte. I valori più elevati di Sc si trovano in Emilia, nel Reno e suoi affluenti e in Romagna, il V nel Po, in Piemonte e nell'Adige. Il Po presenta le maggiori concentrazioni di Cr, Co, Ni, Cu e Pb. Le concentrazioni del Cr sono elevate anche in alcuni fiumi dell'Emilia, il Co in Piemonte, Emilia e Alpi Occidentali. Il nichel presenta concentrazioni anomale in Emilia, mentre il rame in Lombardia e in

Emilia. Lo zinco presenta il picco più alto in uno degli affluenti del Reno, poi seguono i fiumi della Lombardia e l'Adda. Il Ba è concentrato nei sedimenti dell'Adige, e in alcuni fiumi della Romagna; il La in Piemonte, Lombardia, e Adige; mentre il Ce in Piemonte, nell'Adige e nel Po. Le concentrazioni di Pb sono risultate elevate nel Po e in Emilia. Lo zolfo infine risulta elevato negli affluenti della Romagna, nel Reno e nei suoi affluenti e in alcuni dei fiumi dell'Emilia.

Confrontando le concentrazioni degli elementi di importanza ambientale che vengono considerati nella legislazione italiana, le concentrazioni dell'As per i sedimenti considerati superano quelle delle normative nei sedimenti del Po, Gaiana, Rovacchia, Taro, Uso e nel canale di via Cupa. Le concentrazioni di Cr e Nichel superano i valori considerati dalle normative in quasi tutti i sedimenti dei fiumi campionati, alcune volte superando anche del doppio le concentrazioni dei livelli di riferimento. Il Pb supera le concentrazioni dei livelli di riferimento nei sedimenti dei fiumi Parma, Termina e Stirone. Le concentrazioni soglia e i Limiti Chimici di Riferimento stabiliti in normativa sono calcolati con tecniche differenti dall'XRF e quindi non confrontabili con i risultati ottenuti con il presente studio.

I valori ottenuti superano sempre i valori di riferimento indicati dagli studi tossicologici su sedimenti, è da considerare che i valori delle concentrazioni di questi studi tossicologici sono stati eseguiti su anfipodi che vivono in sedimenti marini e non sulle comunità tipiche che popolano gli alvei dei corsi d'acqua dolce.

I fattori di arricchimento indicano condizioni di moderato arricchimento in alcuni siti per Cr, Cu, Ni e Zn (tabella 3.9). L'indice di carico inquinante indica che siamo in condizioni di moderato inquinamento in quasi tutti i siti analizzati e in certi casi anche di forte inquinamento. Non è facile perciò riuscire a determinare se le concentrazioni anomale siano determinate da sole ragioni di sottostime litologiche per le stesse aree oppure se ci siano effettive cause di origine antropica. Confrontando i valori dello studio in tabella 1.5 eseguito da Camusso, Galassi Vignati 2002, le concentrazioni degli elementi minori risultano pressoché simili. I valori di Cr, Cu, Ni e Zn risultano maggiori in alcuni dei sedimenti analizzati (i diagrammi delle figure 3.42-3.43-3.44-3.45 sono stati ottenuti confrontando i risultati del presente studio con i dati della tabella 1.5 a pag 35.). Nell'Adda al sito di campionamento



001 le concentrazioni dello Zn risultano molto elevate, sul Lambro al sito 001 e 002 lo Zn e il Cu mostrano concentrazioni anomale. In tutti i siti campionati nella Dora Baltea, il Cr presenta concentrazioni anomale, molto elevate e nel sito Dob002 anche il Ni ha concentrazioni maggiori di quelle rilevate da Galassi (2002).

I dati raccolti con la sonda multiparametrica ci dicono che il Lambro è il fiume con meno ossigeno disciolto determinando acque di scarsa qualità. Serio, Lambro e Dora Riparia hanno valori di conducibilità superiori a quelli considerati per le acque piscicole, valori così alti potrebbero essere determinati dalla presenza di fonti antropiche di inquinamento organico, che rendono le acque povere di ossigeno e ricche in sali. I valori del pH sono relativamente basici, >8, probabilmente sono dovuti a un basso rimescolamento delle acque nei punti dove sono stati prelevati i sedimenti. L'indagine svolta sui macroinvertebrati acquatici mostra una scarsa presenza di comunità, molto poco variegata. Le stazioni più a monte sono quelle che hanno valori di IBE e qualità delle acque più elevate, nei punti di prelievo a monte le comunità risultano essere meno alterate, fa eccezione la Dora Baltea, dove il campione più a monte risulta il più povero di specie, probabilmente questo andamento è legato a un errore nella raccolta dei macroinvertebrati. I campioni a valle delle città sono i più poveri di specie sensibili all'inquinamento, mentre si ritrovano molto spesso specie che sono in grado di sopportare condizioni di acque poco ossigenate e inquinate.

I punti più critici in cui i sedimenti risultano contaminati sono quelli a valle delle grandi aree urbanizzate di Torino, Milano, Parma, soprattutto nel caso di Cr, Ni, Cu, Zn.

# APPENDICE ELEMENTI

Di seguito sono riportate informazioni specifiche per ogni elemento che è stato analizzato durante l'indagine, correlate ad un grafico e ad una mappa di distribuzione di concentrazioni, le concentrazioni maggiori sono quelle con il simbolo più grande e scuro.

Il boxplot è un grafico utile per avere un'idea della distribuzione dei dati, dove i due baffi rappresentano l'intervallo di tolleranza, la linea centrale la mediana dei dati e le due aree rappresentano il venticinquesimo percentile e il settantacinquesimo percentile.

1	.																18	
1	1 H	2											13	14	15	16	17	2
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	(43) Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57-71 Lan	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89-103 Act	(104) Rf	(105) Db	(106) Sg	(107) Bh	(108) Hs	(109) Mt	(110) Ds	(111) Rg	(112) Cn	(113) Uut	(114) Uuq	(115) Uup	(116) Uuh	(117) Uus	(118) Uuo
Lantanidi		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	(61) Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
Attinidi		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	(93) Np	(94) Pu	(95) Am	(96) Cm	(97) Bk	(98) Cf	(99) Es	(100) Fm	(101) Md	(102) No	(103) Lr		

**Legenda:**

Litofilo	Siderofilo	Calcofilo	Atmofilo	Molto raro
----------	------------	-----------	----------	------------

Figura 5.1: Tavola periodica degli elementi secondo la classificazione di Goldschmidt. Elementi litofili: che si trovano prevalentemente concentrati nella porzione periferica del globo terrestre. Elementi siderofili(ferro, cobalto, nichel, molibdeno) che si trovano, assieme al ferro, prevalentemente concentrati nel nucleo centrale del globo terrestre. Elementi calcofilo che hanno una tendenza a formare solfuri. Elementi atmofilo che si trovano allo stato gassoso.

## **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

L'alluminio fa parte del tredicesimo gruppo della tavola periodica, numero atomico 13 e massa atomica 27, con un solo stato di ossidazione (+3) e un unico isotopo naturale <sup>27</sup>Al. In figura 5.1 le mappe con le concentrazioni di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e nella tabella 5.1 i valori medi per diverse tipologie di sedimento.

Tabella 5.1: La tabella mostra le concentrazioni di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (DeVivo 2009)

Alluminio Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Origine	N° di campioni	Granulometria (mm)	Estrazione	Media %
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	11,9
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	10,6

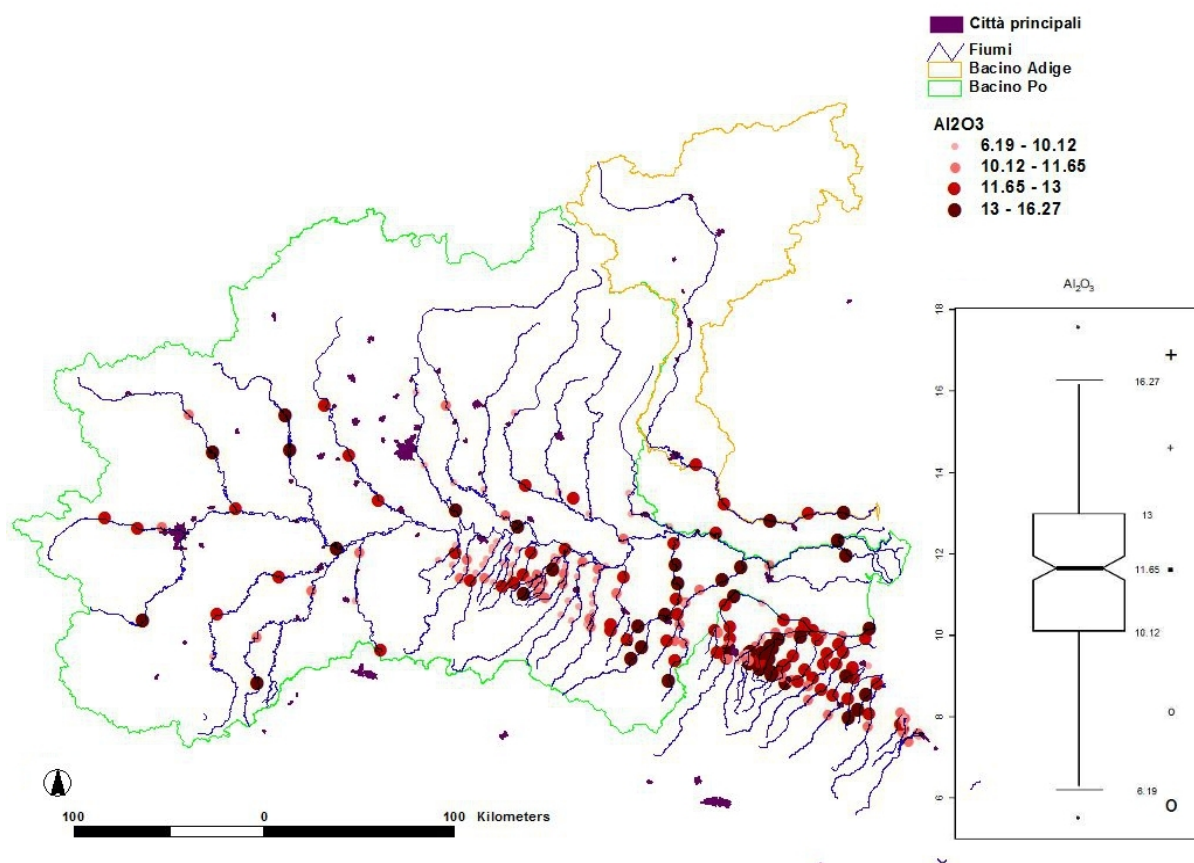


Figura 5.1 Mappa con gli intervalli di concentrazione di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, intervalli espressi in peso %.

## C e LOI

Il carbonio appartiene al quattordicesimo gruppo della tavola periodica, con numero atomico 6, e peso molecolare 12, due stati di ossidazione principali -4, +4, e due isotopi naturali.<sup>12</sup>C, <sup>13</sup>C. Il carbonio può essere considerato un elemento unico perchè forma vari composti organici, oltre a quelli inorganici come il bicarbonato. E' un elemento siderofilo, ma mostra proprietà litofile e atmofile (Long 1999). Le fonti naturali di C sono il carbone che si forma dalla fossilizzazione di materia organica vegetale che viene sottoposta a forte pressione e calore si trae il kerogene (una miscela di composti del C che si forma per diagenesi di materia organica altamente polimerizzata si utilizza come fonte di greggio) (Abelson 1963)

In figura 5.2 i risultati dell' analisi per il calcolo della LOI. In tabella 5.2 esempi di concentrazioni in media percentuale del carbonio totale presenti in diversi tipi di campione.

Tabella 5.2: Esempi di contenuto di carbonio organico in vari sedimenti. (Salminet et al, Garret 2006)

Carbonio C	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media %
TOC Suolo profondo	FOREGS	763	<2	LECO	0,40
TOC Suolo superficiale	FOREGA	819	<2	LECO	0,40
Orizzonte C	Barents region		<2	Misuratore di conducibilità termica	0,15
TOC Sedimenti fluviali	FOREGS	847	<0,15	Pirolisi	1,71
TOC Sedimenti Alluvionali	FOREGS	750	<0,20	Pirolisi	1,39
Sedimenti fluviali (LOI)	Canada	50-684	<0,18	LOI	6,9

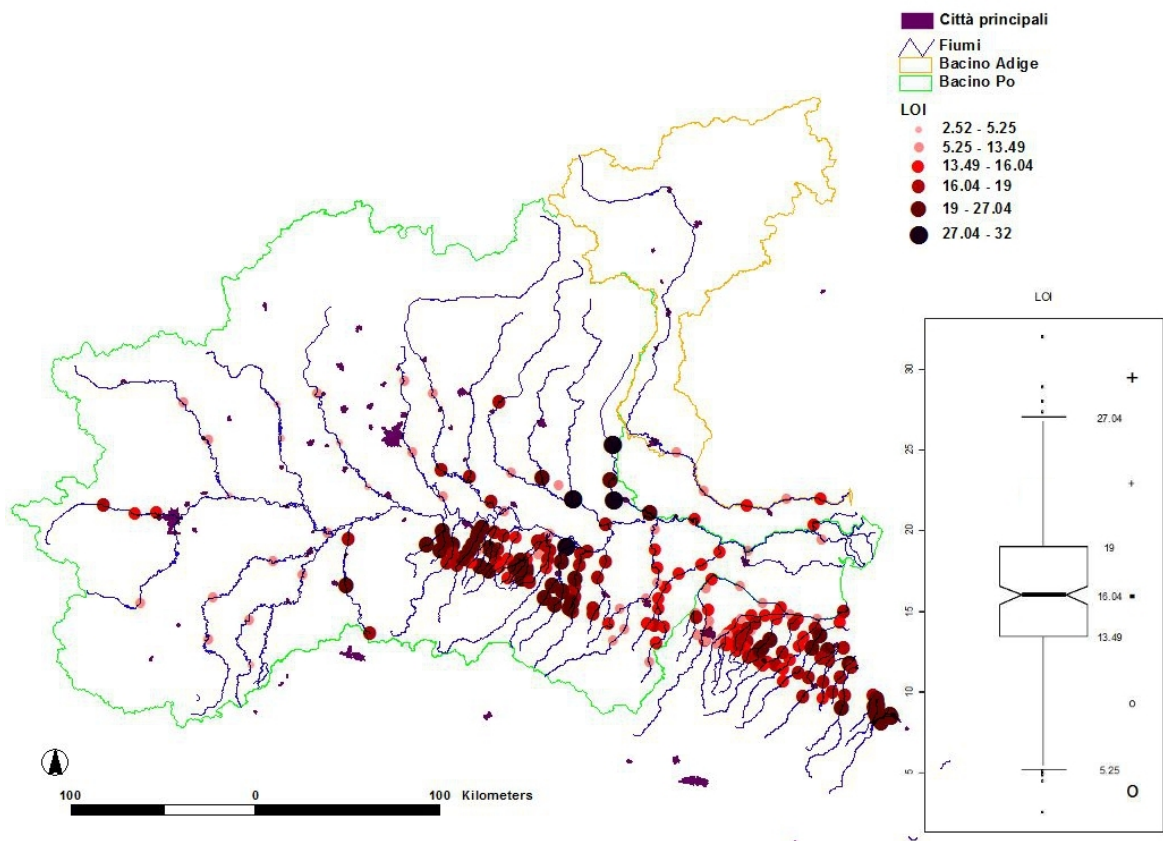


Figura 5.2: Risultati dell'analisi della LOI eseguita sui campioni.

## CaO

Il Ca appartiene al secondo gruppo della tavola periodica, numero atomico 20 e massa atomica 40, con uno stato di ossidazione (+2), e sei isotopi naturali ( $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{42}\text{Ca}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{44}\text{Ca}$ ,  $^{46}\text{Ca}$ ,  $^{48}\text{Ca}$ ). Il calcio ha una forte mobilità se non è in forti condizioni alcaline, e si trova spesso in soluzione nella forma  $\text{Ca}^{2+}$ . Nella tabella 5.3 i valori medi del contenuto di CaO per diversi tipi di sedimento e nella figura 5.3 le concentrazioni rilevate nel presente studio.

Tabella 5.3: Concentrazioni di CaO per diversi tipi di sedimento (DeVivo et al. 2009).

Calcio CaO	Origine	N° di campioni	Granulometria (mm)	Estrazione	media %
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,0063	XRF	8,19
Sedimenti aluvionali	FOREGS	50	<0,	XRF	11,4

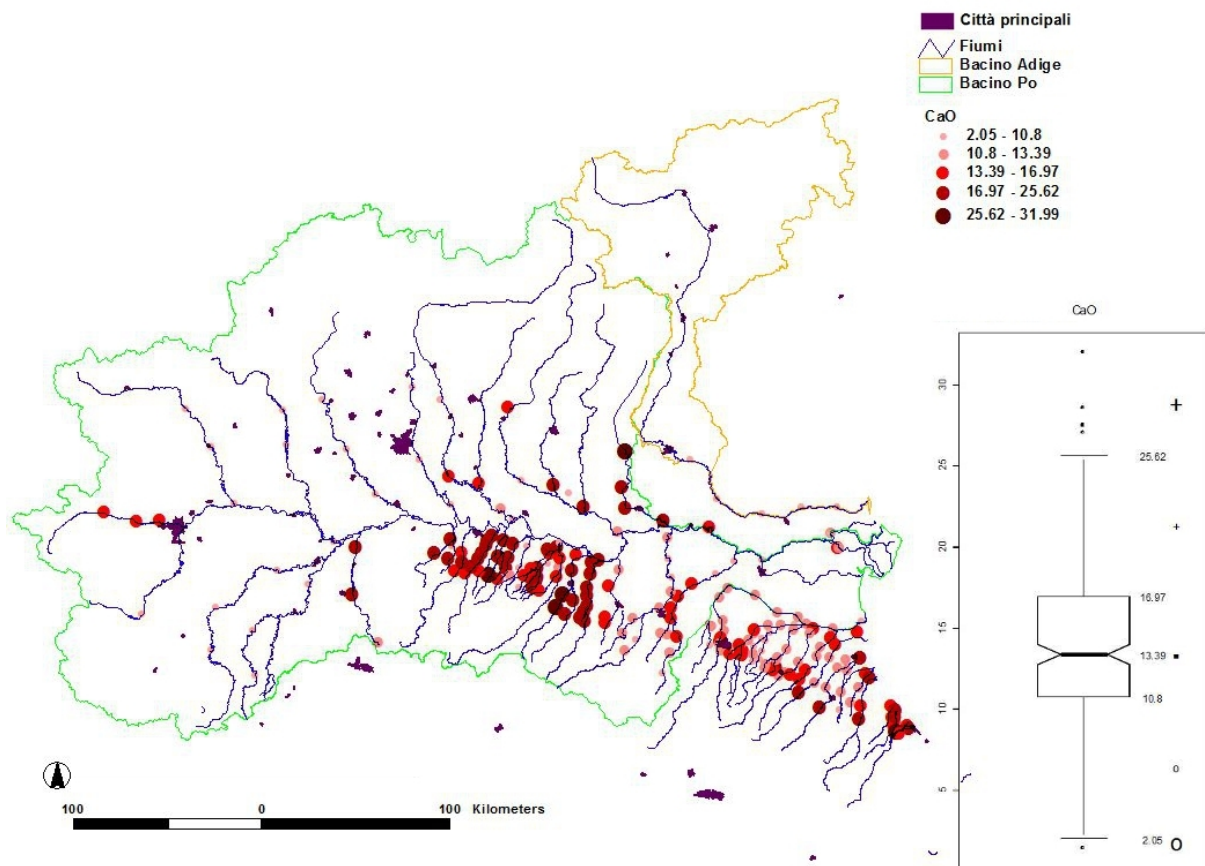


Figura 5.3: Mappa delle concentrazioni di CaO, in peso %.

### **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Il Fe uno degli elementi di transizione della prima fila, con numero atomico 26 e massa atomica 56, con due stati di ossidazione (+2, +3) e quattro isotopi (<sup>54</sup>Fe, <sup>56</sup>Fe, <sup>57</sup>Fe, <sup>58</sup>Fe).

Tabella 5.4: Valori delle concentrazioni di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps\\_table.php](http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php)\* (DeVivo et al. 2009, Garret 2006)

Ferro Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media %
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	< 0,0063	XRF	3,72
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	< 0,0063	XRF	3,47
Sedimenti fluviali*	Canada	26227	<0,18	INAA	4,99

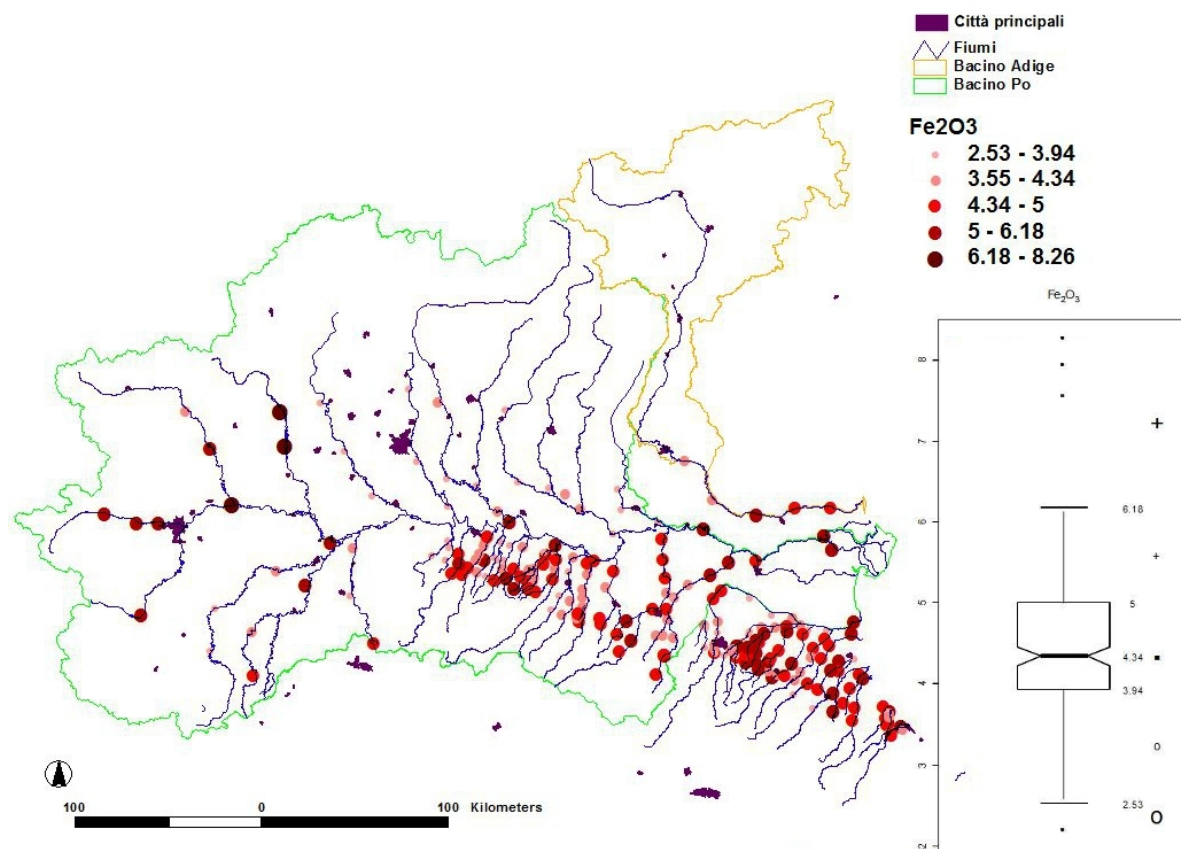


Figura 5.4: Intervalli di concentrazioni dei campioni di sedimento analizzati per Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in peso %.

## $K_2O$

Il potassio elemento del primo gruppo della tavola periodica, con numero atomico 19 e massa atomica 39, un solo stato di ossidazione (+1), e tre isotopi naturali ( $^{39}K$ ,  $^{40}K$ ,  $^{41}K$ ).

Tabella 5.5: Media percentuale di  $K_2O$  (DeVivo B. et al., 2009).

Potassio $K_2O$	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media %
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	1,97
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	2.02

In tabella 5.5 sono riportate le concentrazioni di  $K_2O$  nell'area di studio e nella figura 5.5 le concentrazioni rilevate durante il presente studio.

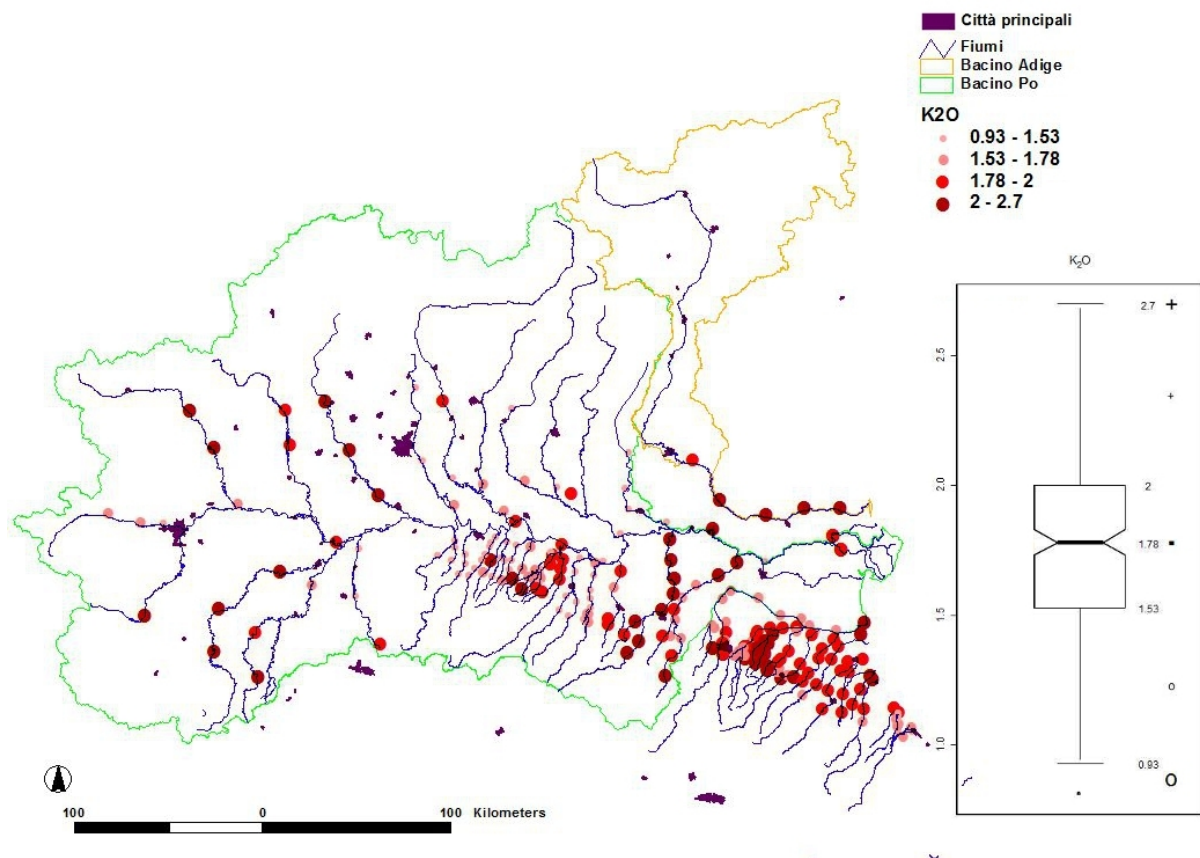


Figura 5.5: Mappa dei valori delle concentrazioni di  $K_2O$  (peso%), e grafico relativo.



## MgO

Il Magnesio appartiene al secondo gruppo della tavola periodica, 12 è il numero atomico, 24 la massa atomica, presenta solo uno stato di ossidazione (+2), e quattro isotopi naturali  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{26}\text{Mg}$ , In figura 5.6 sono riportate i risultati delle analisi eseguiti durante il presente studio.

Tabella 5.6: Valori della media percentuale per diversi tipi di sedimento di MgO (De Vivo B. et al. 2009)

Magnesio MgO	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media %
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	1,9
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	1,9

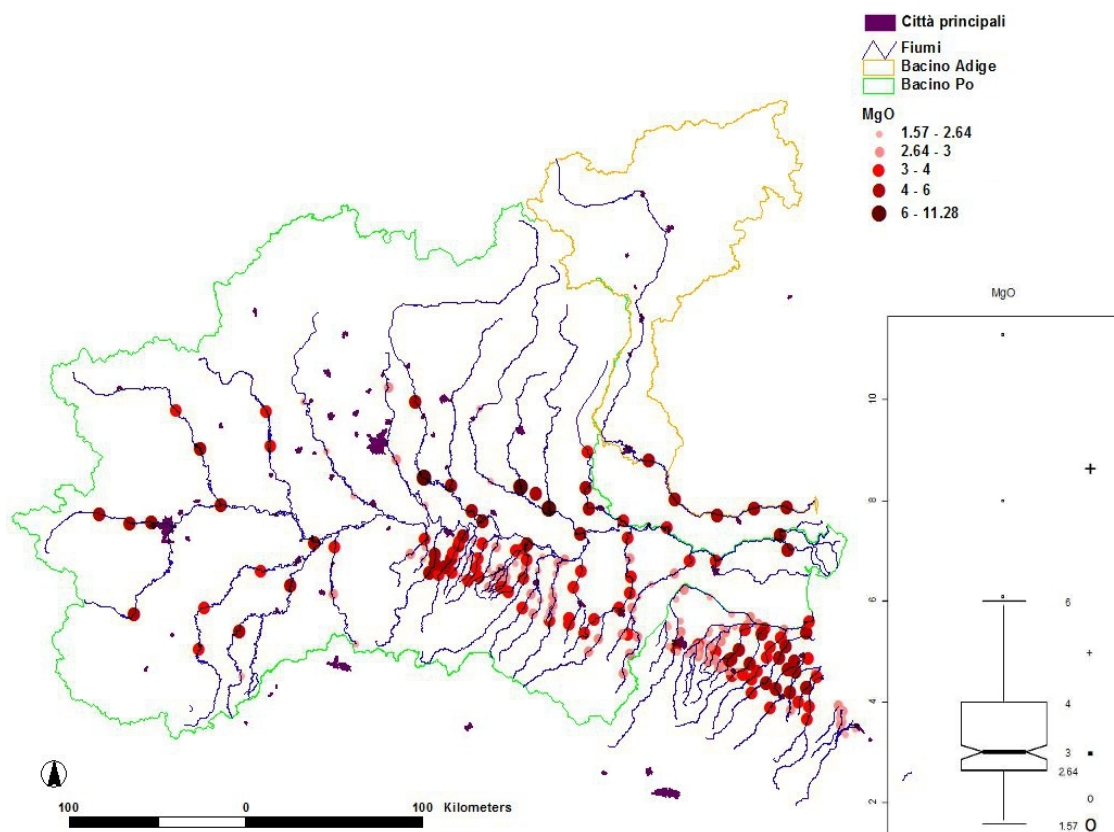


Figura 5.6: Mappa che illustra le concentrazioni di MgO (peso%) nei siti di campionamento.

## MnO

Si trova nella prima fila tra gli elementi di transizione con numero atomico 25 e peso atomico 54, numerosi stati di ossidazione (+2, +3, +4, +6, +7) e un solo isotopo naturale  $^{55}\text{Mn}$ . In tabella 5.7 sono riportati i valori medi per i sedimenti. In figura 5.7 i risultati delle analisi svolte.

Tabella 5.7: Valori delle concentrazioni di MnO nei sedimenti (DeVivo et al 2009)

Manganese MnO	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media %
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	0,086
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	0,081

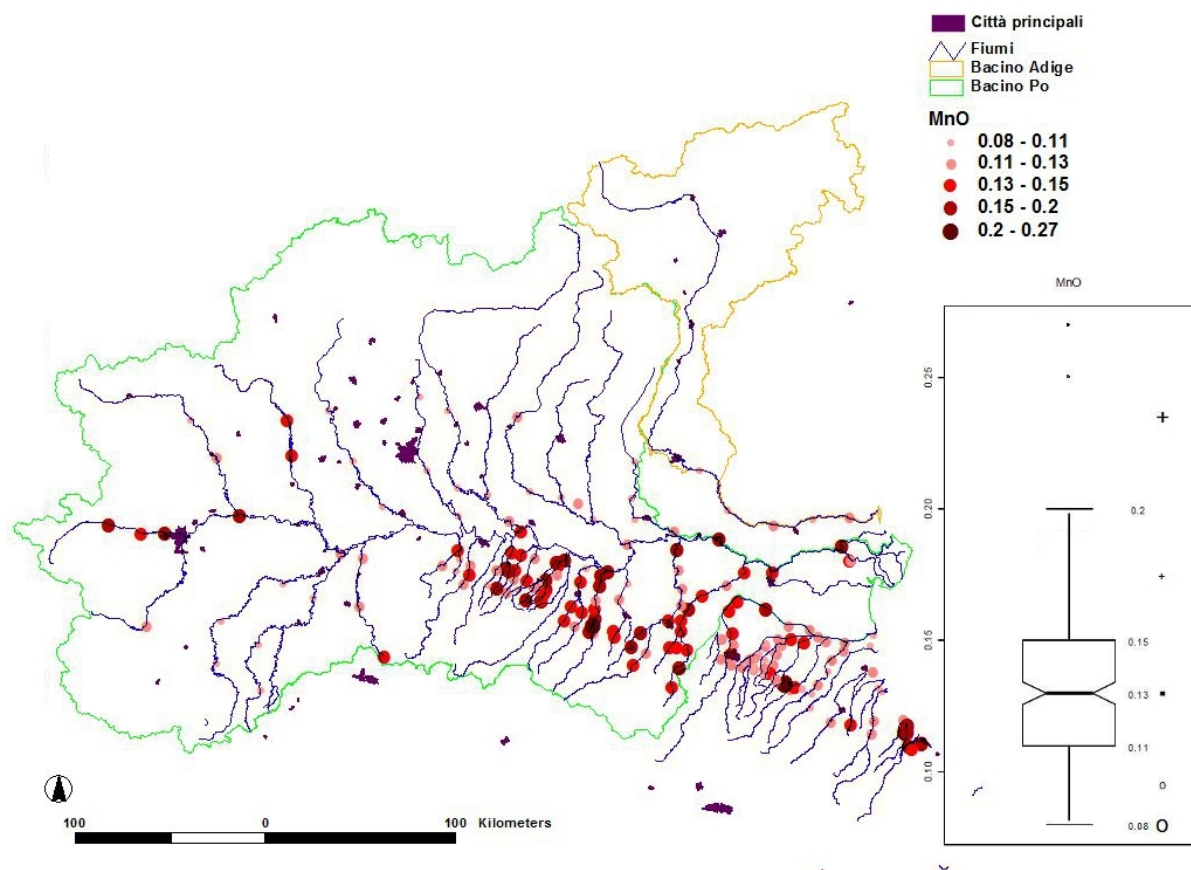


Figura 5.7: Mappa delle concentrazioni di MnO (peso %).

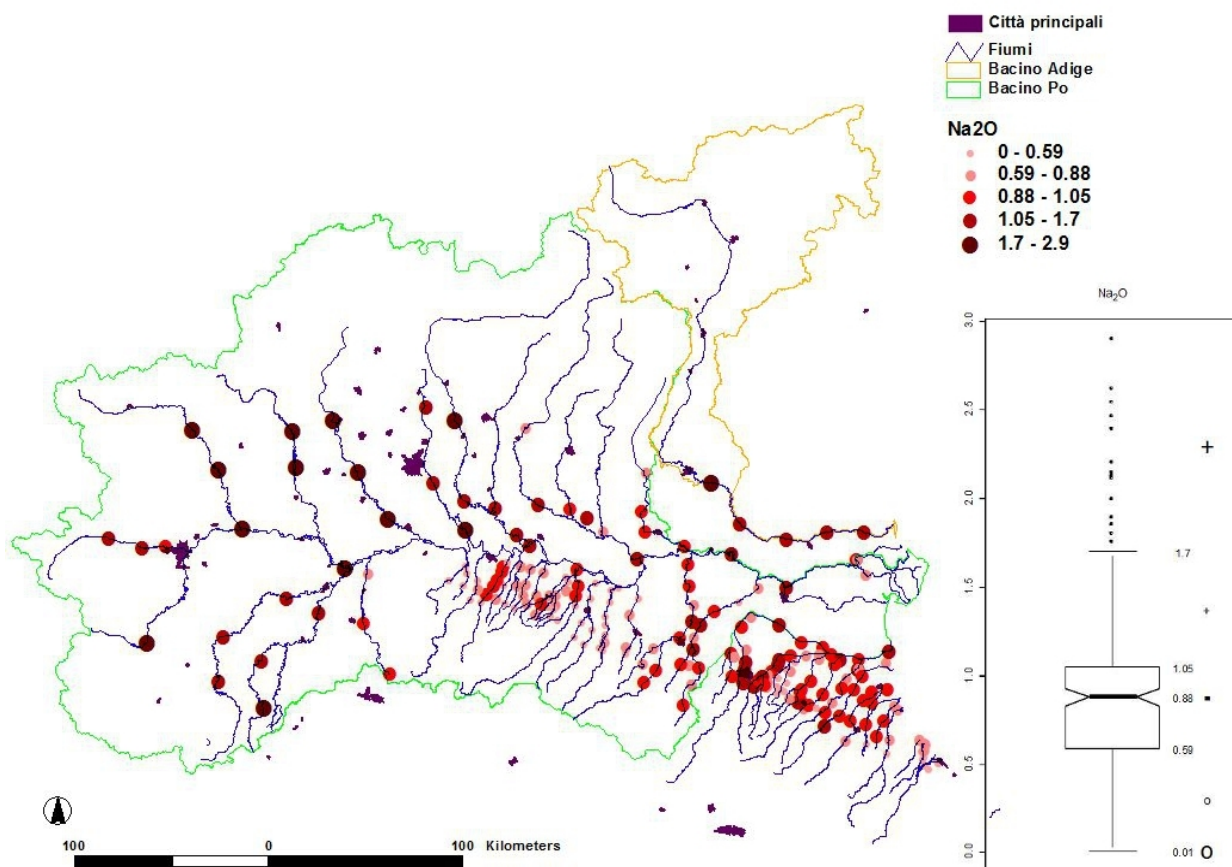
## Na<sub>2</sub>O

Il sodio è un metallo che appartiene al gruppo degli alcalino terrosi, il suo numero atomico è 11 il peso atomico 23, ha un solo stato di ossidazione +1 e un isotopo naturale <sup>23</sup>Na. In tabella 5.8 sono indicate i valori medi per il contenuto di Na nei sedimenti. In figura 5.8 i risultati delle analisi svolte per il presente studio sulla caratterizzazione dei fiumi.

Tabella 5.8: Valori delle concentrazioni di Na<sub>2</sub>O nei sedimenti (DeVivo et al. 2009, Garret 2006)

Sodio Na	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media %
Sedimenti fluviali	FOREGS	850	<0,063	XRF	0,80
Sedimenti alluvionali	FOREGS	747	<0,063	XRF	0,80
Sedimenti fluviali	Canada	26.22	<0,18	Total INAA	1,6

Figura 5.8: Mappa delle concentrazioni di Na<sub>2</sub>O (peso %), nei punti di campionamento del presente studio.



## $P_2O_5$

Il fosforo appartiene al quindicesimo gruppo della tavola periodica, numero atomico 15, massa atomica 31, tre stati di ossidazione (-3, +3, +5) unico isotopo  $^{31}P$ . Nella tabella 5.9 sono riportati i valori medi percentuali del contenuto di fosforo nei sedimenti. In figura 5.9 vengono riportati i risultati delle analisi svolte

Tabella 5.9: Concentrazione del  $P_2O_5$  nei sedimenti (Tratto da: [http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps\\_table.php\\*](http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php*) )

Fosforo $P_2O_5$	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media %
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	0,120
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	0,110

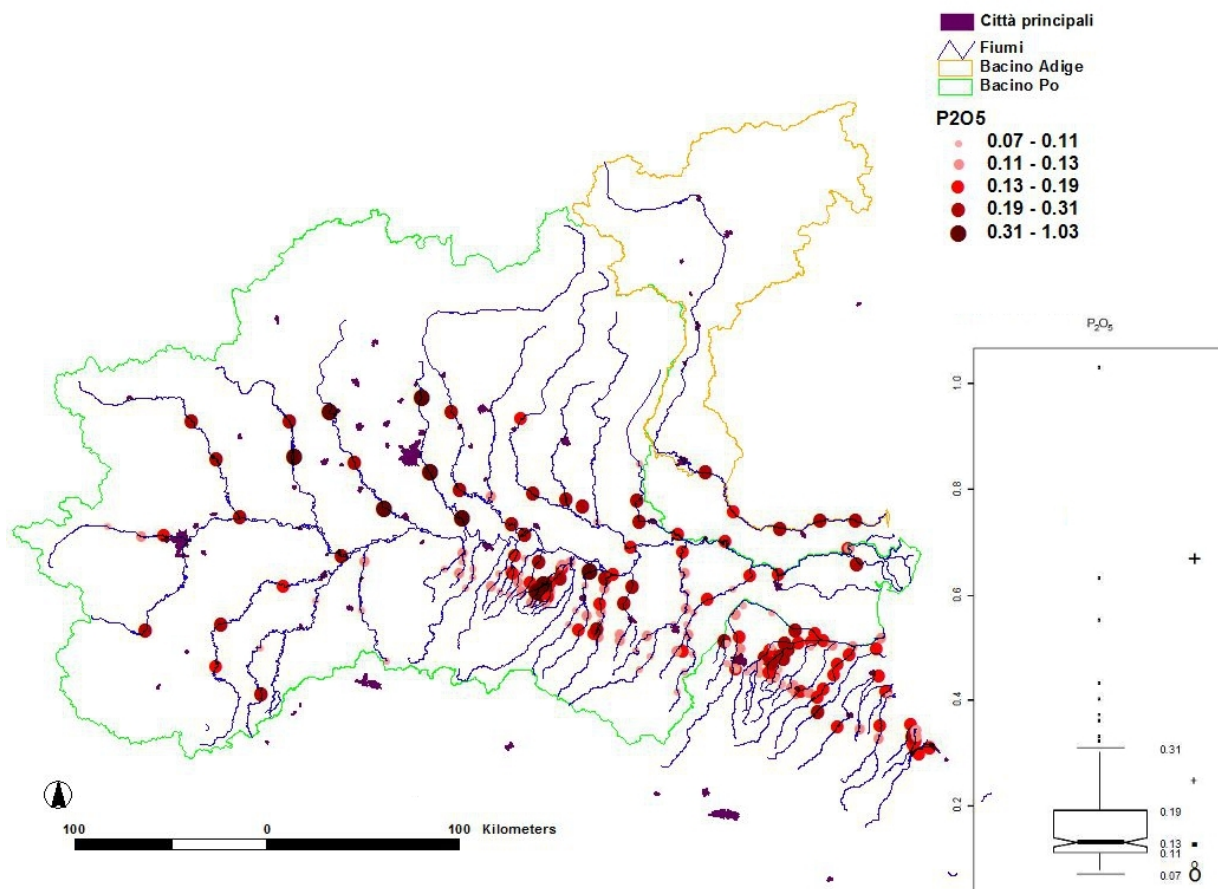


Figura 5.9: Mappa delle concentrazioni di  $P_2O_5$  in peso %. Gli intervalli di concentrazioni rappresentano il 25% percentile, il 50% percentile, e il 75% percentile e corrispondono agli intervalli individuati durante l'analisi di distribuzione.

## SiO<sub>2</sub>

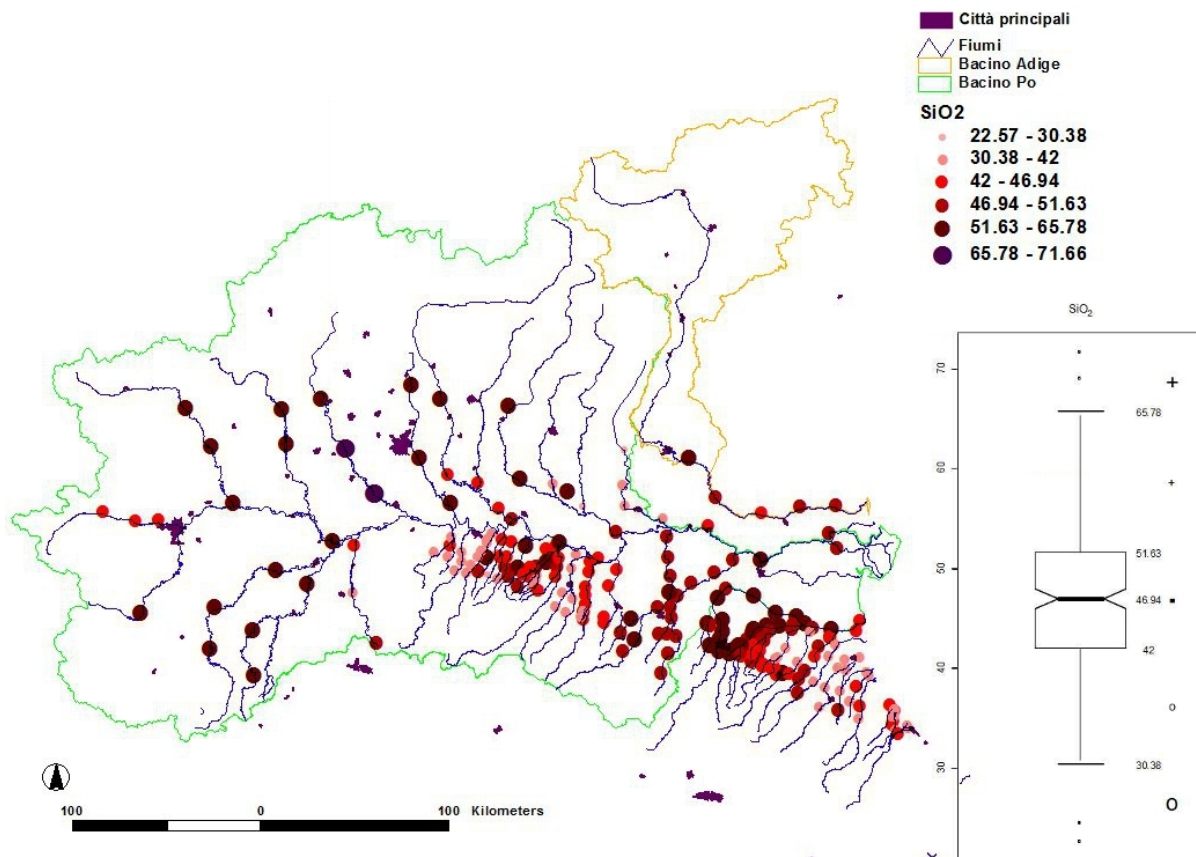
Il silicio appartiene al quattordicesimo gruppo della tavola periodica assieme a C, Ge, Sn, Pb, con numero atomico 14 e massa atomica 28, e tre principali stati di ossidazione (-4,+2,+4) e tre isotopi naturali <sup>28</sup>Si, <sup>29</sup>Si, <sup>30</sup>Si. Nella tabella 5.10 i valori medi del contenuto di silice per i sedimenti.

Tabella 5.10: Concentrazioni medie di SiO<sub>2</sub> in diversi tipi di sedimento. Tratta da: De Vivo et al (2009)

Silicio SiO <sub>2</sub>	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media %
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	52
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	52

Nella mappa 5.10 viene riportati la mappa con i risultati delle analisi dei campioni raccolti assieme al grafico di distribuzione.

Figura 5.10: Mappa delle concentrazioni di SiO<sub>2</sub>, in peso %.



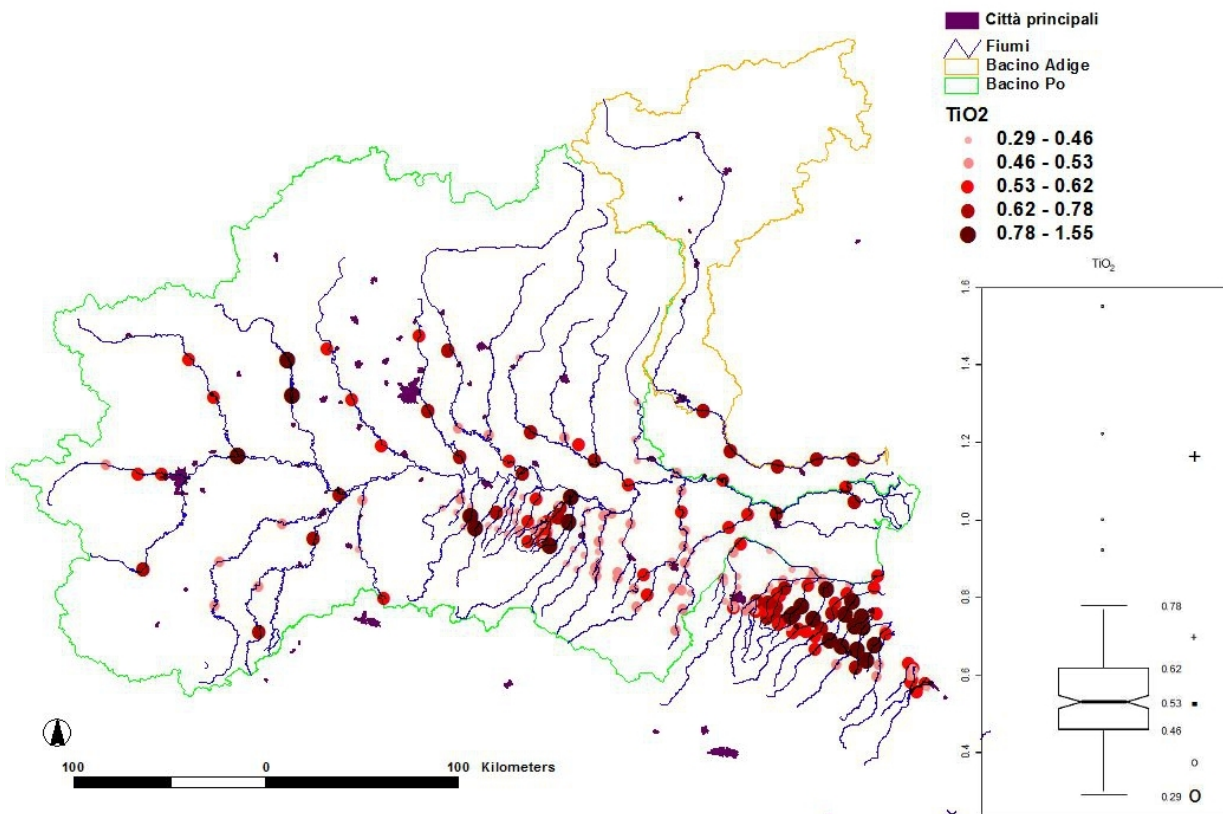
## TiO<sub>2</sub>

Titanio è un metallo di transizione, numero atomico 22, numero di massa 48, tre stati di ossidazione positivi (+2,+3,+4), con quattro isotopi, (<sup>46</sup>Ti, <sup>47</sup>Ti, <sup>48</sup>Ti, <sup>49</sup>Ti, and <sup>50</sup>Ti),

Tabella 5.11: Contenuto di TiO<sub>2</sub> nei sedimenti (Tratta da:DeVivo et al 2009).

Titanio TiO <sub>2</sub>	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media %
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	0,516
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	0,434

Figura 5.11: Concentrazione di TiO<sub>2</sub> in %peso



## **As**

Fa parte del quindicesimo gruppo della tavola periodica; il numero atomico è 33 e la massa atomica 75, presenta tre stati di ossidazione (-3, +3, +5) e un solo isotopo naturale  $^{75}\text{As}$ . Elemento calcofilo, si trova in minerali solfati e solfato-arseniosi, come l' arsenio-pirite  $\text{FeAsS}$ , ma anche sotto forma di realgar, (polvere di caverna, sandracca o risigallo)  $\text{AsS}$ , come orpimento  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Si può trovare anche come elemento accessorio in altri minerali solfitici come galena, pirite e spalerite. Nei minerali silicatici si può sostituire al  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ , si può incontrare anche nei minerali solfati come apatite (Tremearne and Jacob 1941). E' usato come minerale guida nella ricerca dei metalli preziosi. Sulla crosta terrestre si incontra con un'abbondanza media di 1,0 mg/Kg, e di 1,5 mg/Kg per la parte più superficiale della crosta terrestre. (Mc Lennan and Taylor 1999). Nelle rocce ignee ultramafiche si trova con un'abbondanza di 1 mg/kg, nel basalto 2 mg/Kg, nel granito 1,5-1,9 ng/Kg. (Mielke 1979) Nelle rocce sedimentarie l'arsenico si concentra nelle argille, negli idrossidi di Fe e negli ossidi di Mn, con solfiti e solfati. (Ure Berrow 1982). Negli scisti la concentrazione media è di 13 mg/Kg, in arenarie e carbonati < 5 mg/Kg (Davies 1980, Wedepohl 1978). Le concentrazioni maggiori di As (20 mg/Kg) si trovano nei sedimenti fosfatici ma associate al carbone. Nei sedimenti l'As si può trovare sotto forma di  $\text{As}_2\text{O}_3$  e  $\text{As}_2\text{O}_5$ , che in acque acide forma arseniti e arseniati e solfiti  $\text{Fe AsS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  (Irgolic et al. 1995 Wedpohl 1978). In genere l'As non rimane solubile in acqua poiché si ossida molto rapidamente e viene adsorbita da ossidi e idrossidi di Mn e Fe, argille e materia organica. L'arsenico viene meglio adsorbito dagli ossidi di Fe se le condizioni sono acide, in questo modo si può rimuovere l'As acidificando le acque di drenaggio delle mine, in modo che si formino i precipitati di Fe, o Cu, o Pb, o Zn. (Webster 1999). In ogni caso anche le forme di As più solubili non sono molto mobili poiché si associano alle particelle di argilla e materia organica. (Reimann et al. 2003). Le forme più mobili  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{HAsO}_3$  vengono adsorbiti a pH compresi fra 7 e 9. Gli ioni arseniati si fissano nelle argille, gel fosfatici, humus e calcio, mentre gli idrati di Fe (goetite) e gli ossidi di Al ritengono gli ioni As (Kabata-Pendias 2001, Reimann et al. 2003). Una volta sul suolo è difficile che l'As venga rilasciato, solo nel caso in cui si

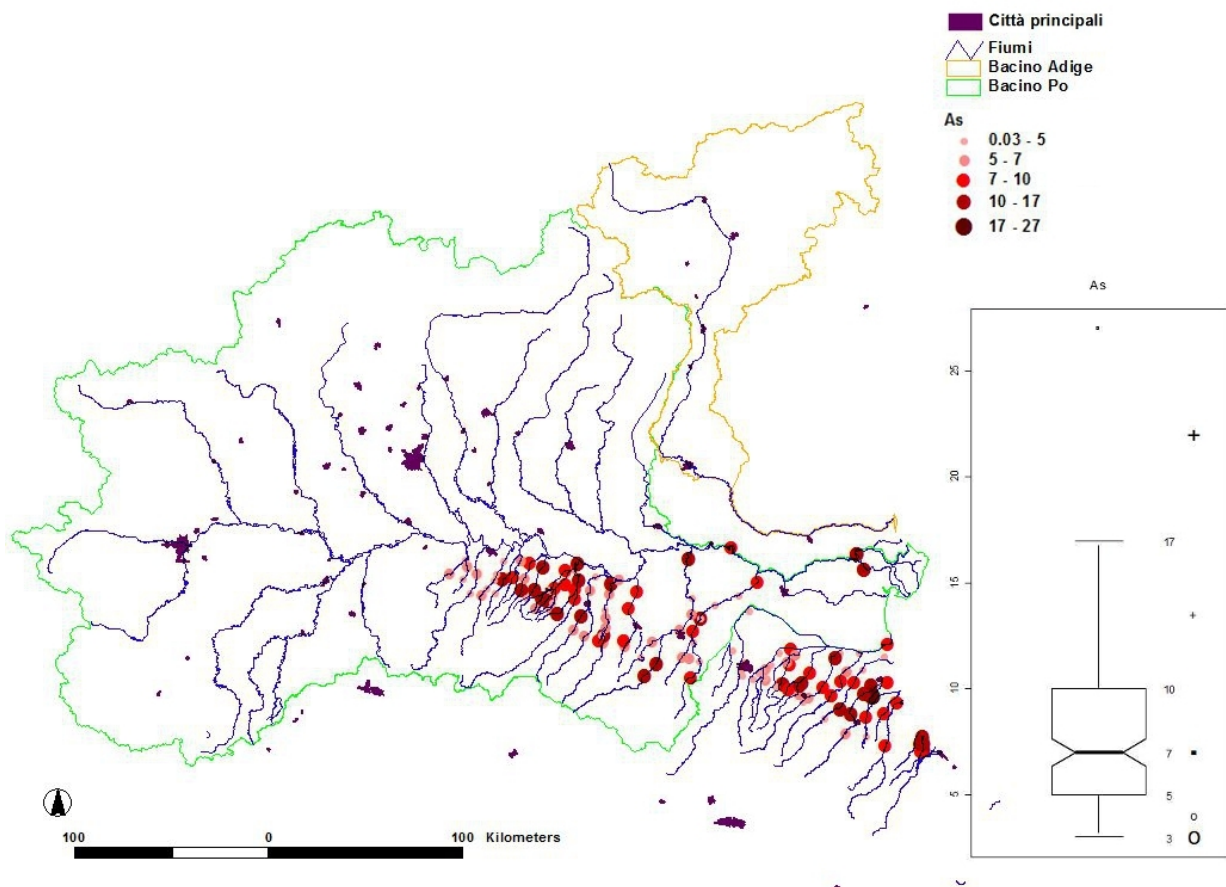
combinati a ossidi e idrossidi di Al e Fe, con una riduzione del potenziale del suolo. Concentrazioni di As nel suolo e nei sedimenti argillosi (13mg/Kg), confrontati con quelle delle rocce ignee, sono indice di fonti esterne di As come vulcanismo o fonti antropiche. (Kabata-Pendias 2001). Le fonti antropiche di As sono le combustioni di carbone, gli impianti di energia geotermica, impianti di torrefazione, e fonderie, e allevamenti di maiali e volatili. (Reimann and de Carriat 1998). Si può trovare anche in erbicidi, insetticidi, fungicidi e fertilizzanti (Kabata-Pendias 2001, Reimann et al. 2003). Viene utilizzato anche come additivo nel mangime per gli animali, conservante per il legno, nella produzione di vetri e ceramiche, nei componenti elettronici, verni anti-incrostanti, filtri, e in medicina veterinaria (De Vivo B. et al. 2004). In dosi di 12-25 µg /g è essenziale per il corpo umano, ma può essere tossico in base al suo stato e alla sua concentrazione. L'arsenico pentavalente è meno tossico dell'arsenico trivalente e una lunga esposizione può aumentare il rischio di incidenza di tumori alla pelle (WHO 1996, Chappell et al. 1999). Le concentrazioni medie di arsenico in sedimenti si possono osservare nella tabella 5.12, gli intervalli di variazione possono essere <0,5 a 44 mg/Kg per i sedimenti fluviali, e 2-56 mg/Kg in sedimenti alluvionali. In Trentino si trovano i valori più alti, Mostra correlazioni positive (>0,4) con Sb, Pb, Li, (>0,3) con Cu, Zn, Tl, W, Al, Ga e Rb. Nei sedimenti alluvionali le correlazioni positive (<0,4) sono con Sn Cu, W (>0,3) Sb, Fe, V, Ga, Rb, Nb, Th, Zn, Tl, Ta, Ce, La, Y, Ti, Li. Nella mappa 5.12 i valori delle concentrazioni rilevate.

Tabella 5.12: Concentrazioni di As (Tratta da [DeVivo et al. 2009](#))

Arsenico As	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media mg/Kg
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	6
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	7



Figura 5.12 Mappa delle concentrazioni di As in mg/Kg nei punti di campionamento.



## Ba

Il Ba fa parte del secondo gruppo degli elementi della tavola periodica, è fra i metalli più elettro-positivi, ha un numero atomico paria 56 peso atomico 137, con un solo stato di ossidazione (+2), e vari isotopi,  $^{130}\text{Ba}$ ,  $^{132}\text{Ba}$ ,  $^{134}\text{Ba}$ ,  $^{138}\text{Ba}$ . Elemento litofilo fa i più comuni sulla Terra. Si sostituisce al K nei feldspati e nelle miche, mentre in plagioclassi, pirosseni, anfiboli, apatiti e calciti al Ca. Il minerale di bario è la barite  $\text{BaSO}_4$ , che si trova associato ai minerali metalliferi, si trova anche sotto la forma di carbonato  $\text{BaCO}_3$ . Il Ba nelle rocce ignee aumenta all'aumentare de Si, alcuni granite possono contenere <200 mg/Kg , il contenuto delle rocce ultramafiche 0,4 mg/Kg, nei basalti 330 mg/Kg, graniti 420-840 mg/Kg, sienite 1600 mg/Kg. Nelle rocce sedimentarie la concentrazione del Ba dipende dalla presenza dei K-feldspati, dei minerali argillosi e degli idrossidi di Fe e ossidi di Mn perché il Ba viene adsorbito da questi minerali (Wedpohl 1978). Le concentrazioni più alte di Ba sono state trovate negli scisti (580mg/Kg), carbonati a arenarie contengono circa 10 mg/Kg (Mielke 1979), mentre i sedimenti hanno un contenuto di Ba di 600 mg/Kg (Mc Lennan and Murray 1999). Un alto contenuto di Ba associato a Ca, Mg e Sr può indicare presenza di rocce felsiche, di caoliniti intrusive o rocce calcaree. Il Ba che proviene dall'alterazione meteorica non è molto mobile, precipita facilmente in solfati o carbonati, può essere adsorbito fra le argille da ossidi e idrossidi (Kabata Pendias 2001). Il Ba viene utilizzato nelle operazioni di carotaggio in fanghi e liquami nell'industria del gas e del petrolio, viene usato nella produzione di gomma, carta, vetro, plastica, smalti, tessuti. Ad alte concentrazioni il Ba solubile è tossico per gli organismi e anche per gli esseri umani, il  $\text{BaCl}_2$  viene utilizzato come veleno per topi e insetticida.

Tabella 5.13: Concentrazione di Ba in diverse tipologie di sedimento. (tratta da [http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps\\_table.php](http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php))

Bario Ba	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media mg/Kg
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	369
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	392

L'intervallo di variazione del Ba nei sedimenti fluviali va da 9 a 5000 mg/kg (in tabella 5.13 i valori medi); valori bassi delle concentrazioni di Ba nei sedimenti si trovano nell' Italia nord occidentale <268mg/Kg, e mostra correlazioni positive con Al, Ga, K, Rb e Eu. In sedimenti alluvionali varia dentro un intervallo da 36 a 819 mg/Kg, e ha correlazioni positive (>0,3) con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rb, Fe, Ti, Nb, Th, Zn, Y, Tl e con le terre rare. Nella pagina accanto nella mappa 5.13 i valori delle concentrazioni del Ba.

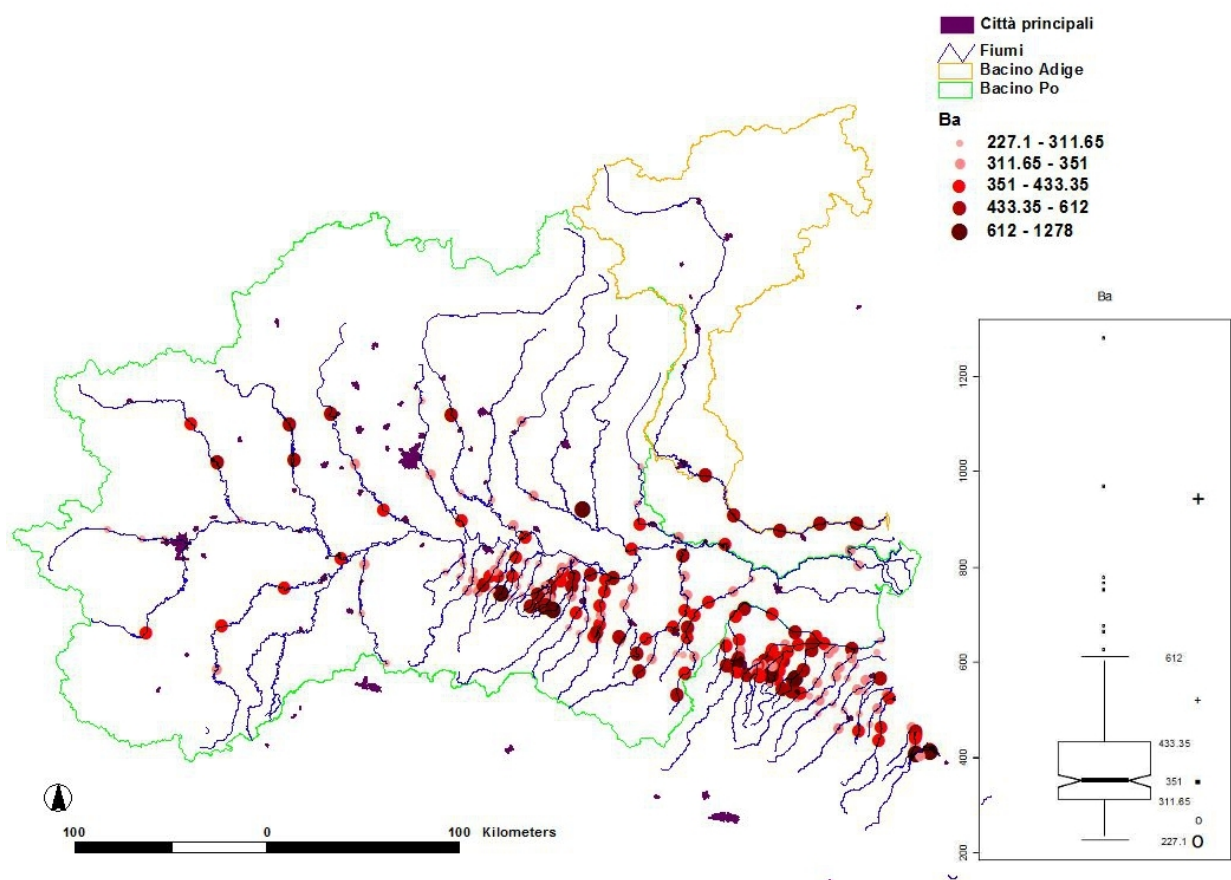


Figura 5.13: Mappa delle concentrazioni del Bario in mg/Kg

## Ce

Il Cerio è uno degli elementi delle terre rare (REE) o lantanidi, gli elementi con numero atomico da 57-71. Il cerio ha numero atomico 58 e peso atomico 140, due stati di ossidazione principali (+3, +4) e quattro isotopi  $^{136}\text{Ce}$ ,  $^{138}\text{Ce}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{142}\text{Ce}$ . Elemento litofilo metalico, il più abbondante fra gli elementi delle REE, forma vari minerali monazite  $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})\text{PO}_4$  e xenotime  $(\text{Y}, \text{Ce})\text{PO}_4$ , e la bastnaesite  $(\text{Ce}, \text{La})\text{CO}_3(\text{F}, \text{OH})$ , cerite  $(\text{Ce}, \text{La})_9(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_7(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{28}$ . La chimica di questo elemento è controllata fortemente dai legami ionici, il grande raggio ionico gli permette di sostituire solo Ca, Y e Th (Henderson 1984). Fra le rocce ignee il Ce si trova nell'allanite, apatite, zirconio e titanite. Alle rocce alcaline e granitiche sono associati altri minerali del cerio, fluocerite  $(\text{Ce}, \text{La})\text{F}_3$ , loparite  $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})\text{TiO}_3$  monazite  $\text{Ce}(\text{PO}_4)$ . La media nella crosta terrestre è di 60mg/Kg, per il granito 230mg/Kg, (Mason 1966, Mason and Moore 1982). Nel basalto 16mg/kg, nelle rocce intermedie 60 mg/Kg, nel granito 104 mg/Kg. Negli scisti varia tra i 67 e i 91 mg/Kg, nelle arenarie 33 mg/Kg, nei calcari 6,5mg/Kg (Wedepohl 1978). Elevata concentrazione di terre rare determina la presenza di rocce felsiche. Il Ce non è molto mobile e in genere viene adsorbito dagli ossidi di Fe. (Leleyter 1999). Le fonti antropiche di Ce provengono da polveri di vetro e ceramica, inquinamento proveniente dall'industria dell'acciaio (Reimann and de Caritas 1999). Il Ce può provenire da combustione di carbone, e dalla produzione di energia nucleare (Kabata Pedias 2001). L'ossido di Ce costituisce il mantello dei gas incandescenti, e si utilizza nelle catalisi della raffinazione degli idrocarburi e del petrolio, si usa nell'industria metallurgica e nella produzione dei motori a reazione (Mc Lennan 1999). Non è un elemento essenziale e non viene considerato tossico, può sostituirsi al Ca nelle strutture ossee e provocare problemi, e provocare malattie del cuore se si inalano le polveri.

Tabella 5.14: Concentrazioni di cerio nei sedimenti. (Tratta da De Vivo 2009)  
[http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps\\_table.php](http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php)

Cerio Ce	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media mg/Kg
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	54
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	46

L'intervallo di concentrazione del Ce nei sedimenti fluviali va da 2,2 a 247 mg/Kg (valori medi nella tabella 5.14). Valori bassi di Ce (<43,5 mg/Kg) si incontrano sulle Alpi occidentali e sulla parte settentrionale degli Appennini. Mostra una forte correlazione (>0,8) con Y e tutte le REE eccetto Lu e Eu, (0,90) con Th e (>0,6) con Lu, Eu e U; (>0,4) con Nb, Ta, Ti, Zr, Hf e Rb. In sedimenti alluvionali può variare da 14,2-134 mg/Kg; valori moderati di Ce si trovano anche nell'area delle Alpi liguri. Mostra correlazioni positive con REE, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga, Nb, Ta, Tl, Rb, V, Ti, Th, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co, Be, Li, U, Zr e Hf. Nella figura 5.14 i valori delle concentrazioni di Cerio.

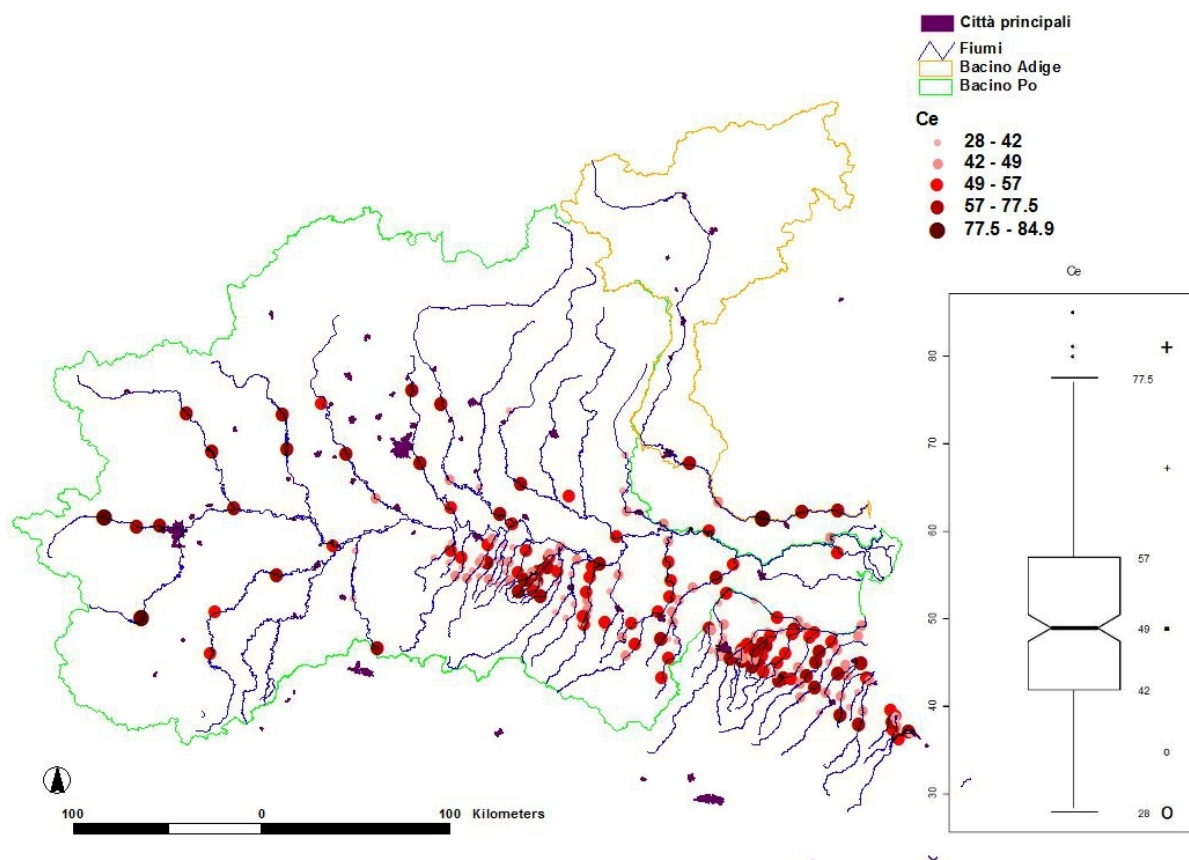


Figura 5.14: Concentrazioni del Cerio nell'area di studio, in mg/Kg.

## Co

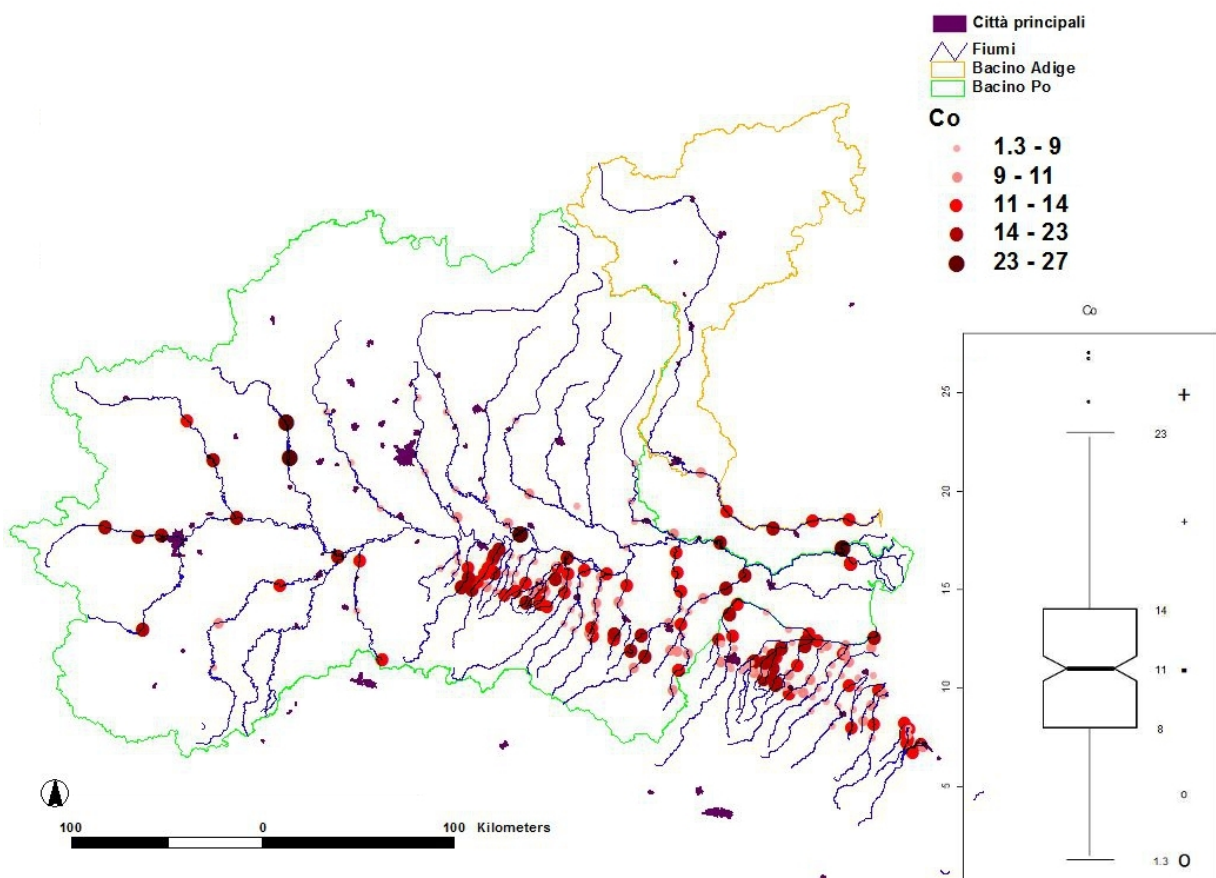
Il cobalto fa parte della prima fila dei metalli di transizione, nel gruppo 9 della tavola periodica, con numero atomico 27 e peso atomico 59, con due stati di ossidazioni principali (+2, +3) e un unico isotopo  $^{59}\text{Co}$ .

Tabella 5.15: Esempi di concentrazione di cobalto in diversi tipi di sedimento. (Tratto da DeVivo et al 2009 [http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps\\_table.php](http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php))

Cobalto Co	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media mg/Kg
Sedimenti fluviali	FOREGS	852	<0,15	XRF	9,00
Sedimenti alluvionali	FOREGS	747	<2,0	XRF	9,00

In figura 5.15 i valore delle concentrazioni di Co.

Figura 5.15: Mappa delle concentrazione di Co in mg/Kg nell'area di studio.



## Cr

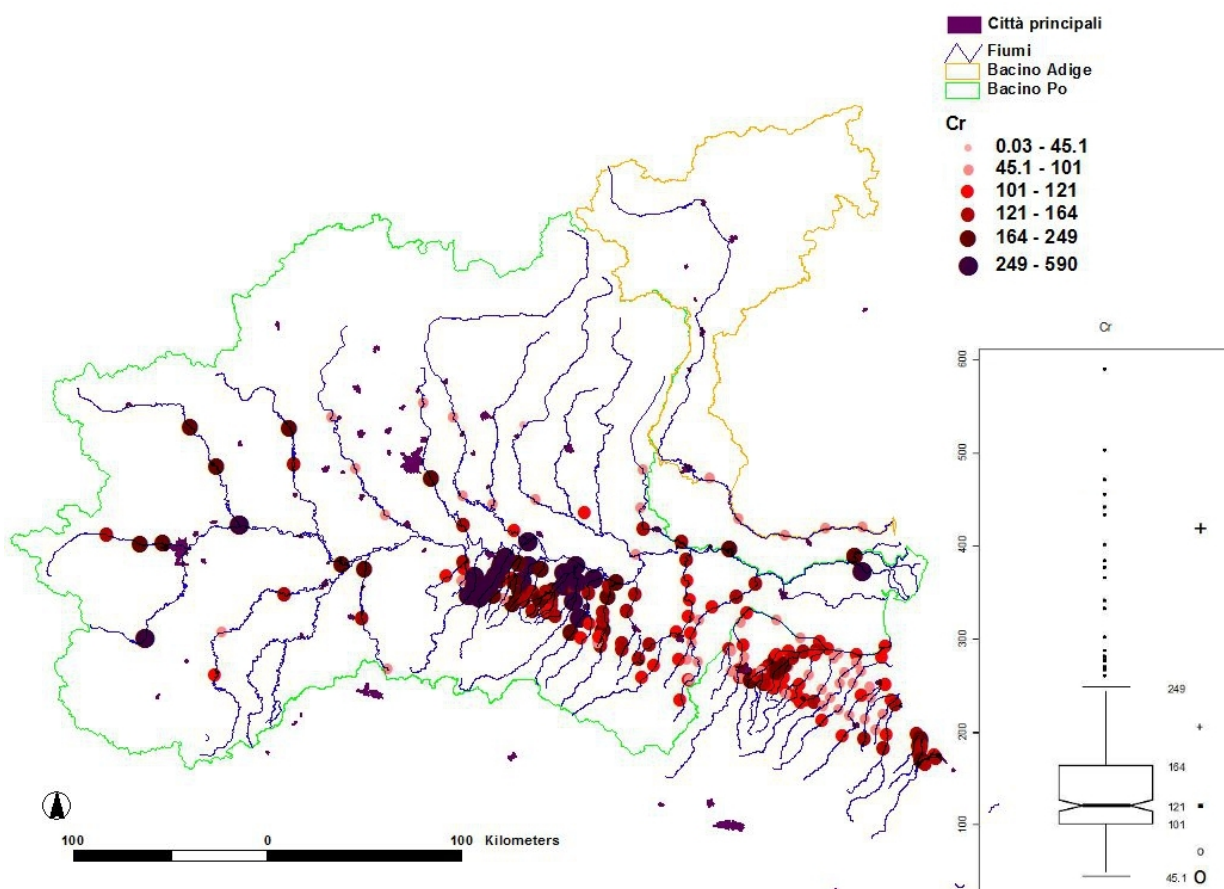
Fra gli elementi di transizione, del sesto gruppo nella tavola periodica, il numero atomico è 24 il peso 52, stati di ossidazione (+3, e +6), quattro isotopi naturali  $^{50}\text{Cr}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Cr}$ .

Tabella 5.16: Esempi di concentrazioni di Cr in sedimenti di diversa natura. (Tratto da: DeVivo et al. 2009, [http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps\\_table.php](http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php))

Cromo Cr	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media mg/Kg
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	70
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	68

Nella mappa 5.16 sono evidenziati i risultati delle analisi.

Figura 5.16: Mappa delle concentrazioni di Cr in mg/Kg



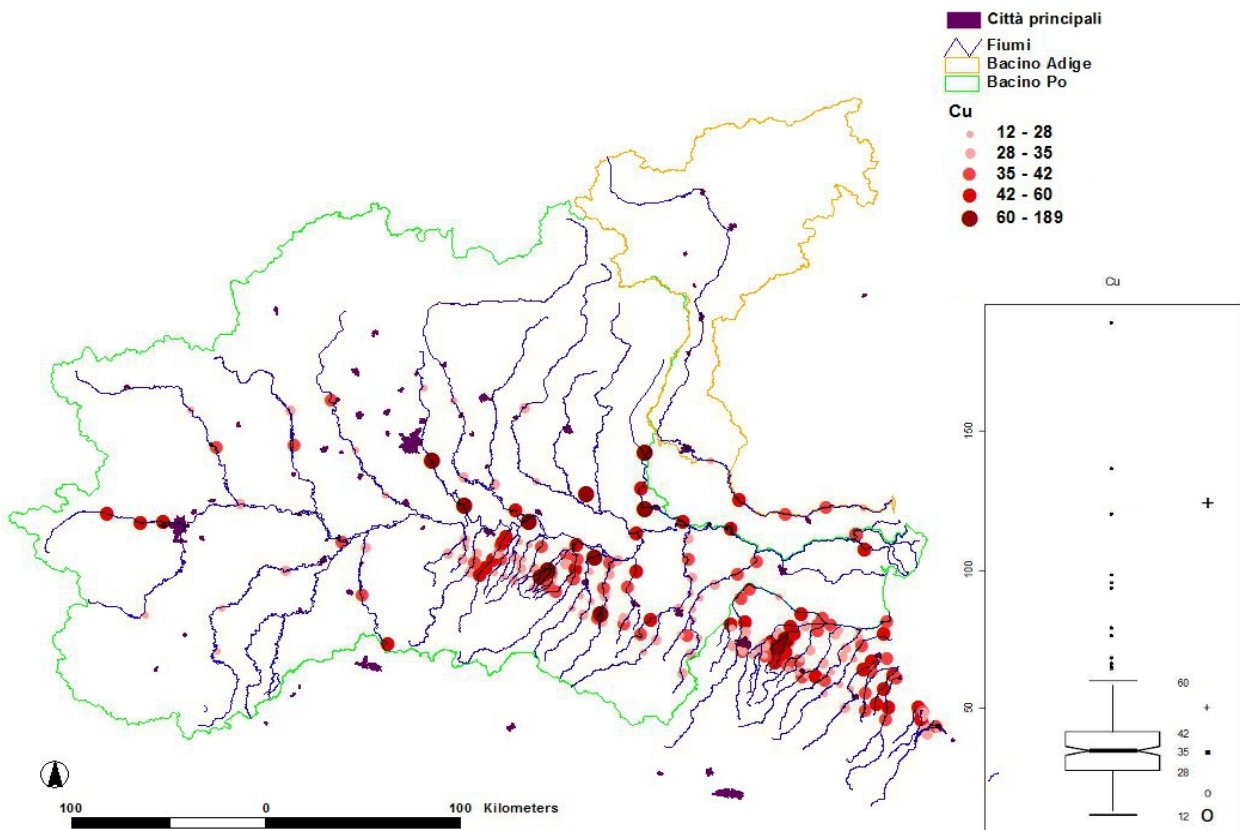
## Cu

Il rame appartiene alla prima fila degli elementi di transizione, nell'undicesimo gruppo della tavola periodica, con numero atomico 29 e peso molecolare 63, si presenta con due stati di ossidazione principali +1 e +2, e due isotopi naturali  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ . In figura 5.17 sono evidenziate l'andamento delle concentrazioni del Cu.

Tabella 5.17: Esempi di concentrazione di rame nei sedimenti (tratto da : De Vivo et al. 2009 [http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps\\_table.php](http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php))

Rame Cu	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media mg/Kg
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	25
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	27

Figura 5.17: Mappa delle concentrazioni del rame, in mg/Kg.





## Ga

Con numero atomico 31 e peso molecolare 70, il Ga appartiene al tredicesimo gruppo della tavola periodica, stato di ossidazione +3,  $^{69}\text{Ga}$ ,  $^{71}\text{Ga}$  sono gli isotopi naturali. Geochimicamente si comporta come il suo vicino Al, si può sostituire allo Zn per la similarità della configurazione elettronica, può rimpiazzare Fe e Al, in anfiboli, feldspati, miche e minerali argillosi, forma minerali rari come la songheite  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  e la gallite  $\text{CuGaS}_2$ . La media sulla crosta terrestre è di 19 mg/kg (Fyfe 1999). Nelle rocce ultramafiche 1,5 mg/Kg, in graniti e basalti 17 mg/Kg, nella sienite 30 mg/Kg (Mielke 1979). In ambiente sedimentario si concentra con le argille, durante i processi di alterazione, e nei feldspati. Negli scisti 19 mg/Kg, arenarie 12 mg/Kg, carbonati 4 mg/Kg (Mielke 1979), il Ga si trova anche nella bauxite 50 mg/Kg (Schroll 1999). Il gallio risulta più mobile in condizioni acide, mentre a pH basici  $>9,5$  forma anioni più facilmente dell'alluminio (Schiller and Fritel 1996). Il gallio di origine antropica proviene da: fonderie di rame, bauxite e zinco, industria chimica, combustione di carbone, incenerimento di rifiuti, nella produzione di transistor elettronici e nella produzione di armi nucleari (Reimann and de Caritat 1998, Schroll 1999). Il gallio non è considerato un minerale essenziale, in grandi quantità può inibire la crescita (Mertz 1987). Il  $^{67}\text{Ga}$  viene utilizzato per le analisi mediche.

Tabella 5.18: Concentrazioni di gallio in sedimenti (tratto da [http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps\\_table.php](http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php))

Gallio Ga	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media mg/Kg
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	13,00
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	11,00

In tabella 5.18 sono riportati i valori medie di contenuto di Ga per sedimenti, in quelli fluviali l'intervallo di variazione spazia tra < 1 fino a 24 mg/Kg, mostrando forti correlazioni 0,92 con l'ossido di Al e 0,93 con l'Al, K, Rb, Fe, V  $>0,4$  con Be, Li, Na, Ba, Ti, Ta, Nb, Tl, Co, Eu, Y, Dy, U e -0,41 con CaO. Valori elevati sono stati riscontrati in Veneto, Trentino e nelle aree che contengono filliti, micascisti, e rocce ignee alcaline. Nei sedimenti alluvionali i valori possono essere 4 fino a 22 mg/Kg, valori  $>15$  mg/kg si trovano anche fra i graniti delle Alpi fra

l'Italia e la Svizzera. Mostra correlazioni positive 0,9 con Al, K Rb, Th, Y, Nb, Ti, Fe, Co, V, Li, Be, Na, U, TA, Tl e con le REE (terre rare per valori compresi fra 0,54 e 0,73).

Nella mappa 5.18 sono riportati i risultati delle analisi delle concentrazioni di Ga, per i soli fiumi di destra Po.

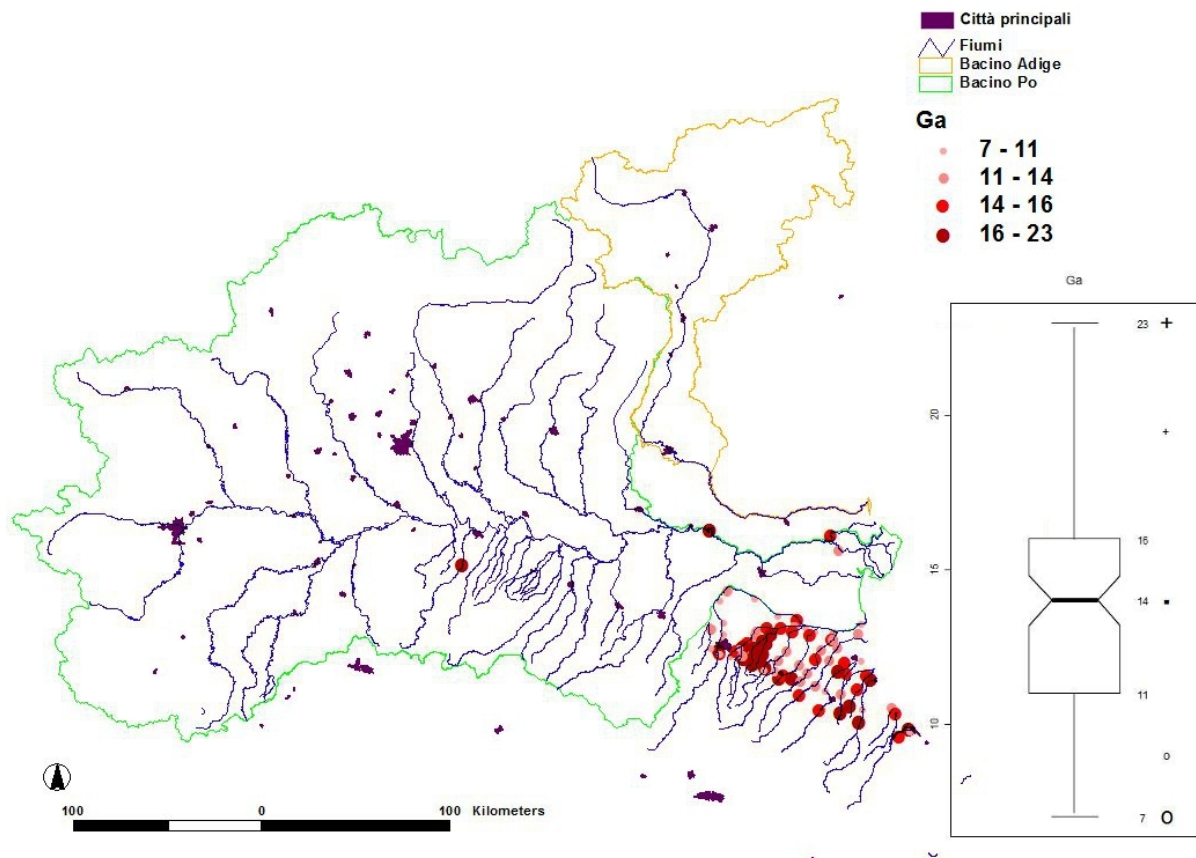


Figura 5.18: Mappa che mostra le concentrazioni di Ga (mg/Kg) in alcuni dei punti dove sono stati prelevati i campioni di sedimento.

## **La**

Il Lantanio appartiene agli elementi del gruppo delle terre rare (REE), che comprende gli elementi dal numero atomico 57 al 71. Il La è il primo con numero atomico 57 e peso molecolare 139, con stato di ossidazione +3 e  $^{138}\text{La}$ ,  $^{139}\text{La}$  come isotopi naturali. E' un elemento litofilo che si trova nella monazite  $(\text{Ce, La, Nd, Th})[\text{PO}_4\text{SiO}_4]$ , nella cerite  $(\text{Ce, La})_9(\text{Mg, Fe})\text{Si}_7(\text{O, OH, F})_{28}$ , si trova inoltre in tracce dentro a biotite, apatite, pirosseni e feldspati. Mostra una forte affinità con le rocce felsiche, che con quelle ultramafiche (<10 mg/Kg), nei basalti 15 mg/Kg, graniti 45-55 mg/Kg con una presenza sulla crosta di 37 mg/Kg, (Mielke 1979). Nelle rocce sedimentarie si può trovare associato ai minerali argillosi secondari, le arenarie ricche in quarzo hanno contenuti modesti di La 20 mg/Kg, le grovacchie 40 mg/Kg. La sua presenza nei calcari può essere associata con impurità o alla precipitazione del La nel carbonato (Wedpohl 1978), negli scisti 92 mg/Kg, arenarie 30 mg/Kg, e carbonati 1 mg/Kg (Mielke 1979). Il La insieme ad altre REE si associa durante la fase di formazione di idrossidi e ossidi a laterite, bauxite e "ironstone" (Ure and Berrow 1982). E' un elemento poco mobile, poichè poco solubile, e che viene facilmente adsorbito da argille e ossidi idrati (Piper 1974), oppure a pH elevati precipita con i carbonati (Balashov et al. 1964). Le fonti antropiche di La provengono da miniere e lavorazione di materiale alcalino, dalla produzione di petrolio, e dalla produzione di materiale elettrico, il triossido di La viene utilizzato per aumentare la resistenza del vetro, e per produrre lenti ottiche speciali. (Reimann and de Caritat 1998). Non è un elemento essenziale, può essere dannoso se si inalano le sue polveri causando pneumoconiosi, se ingerito come le altre REE si accumula in denti, ossa, fegato e polmoni.

Nei sedimenti fluviali le concentrazioni possono variare fra 1,4 e 97 mg/Kg (valori medi nella tabella 5.19), valori <21 mg/Kg, si trovano nelle Alpi centrali e nell'Italia del nord-est. Correlazioni >0,8 con Th Y e le REE, >0,6 con Lu, Eu e U, >0,4 con Zr, Hf, Nb, Ta, Rb; >0,3 con Al, Ga, K, Ti, Be, Cs, Tl, Sn e W. Mentre i valori per i sedimenti alluvionali variano da 8 fino a 71 mg/Kg, anche qui le correlazioni più forti sono con le REE,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ga, Nb, Ta, Tl, Rb, V, Ti, Th,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Co, Be, Li, U, Zr, Hf. Nella mappa 5.19 le concentrazioni di lantanio nell'area di studio.

Tabella 5.19: Contenuto di lantanio nei sedimenti (tratto da [http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps\\_table.php](http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php))

Lantanio La	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media mg/Kg
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	27
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	23

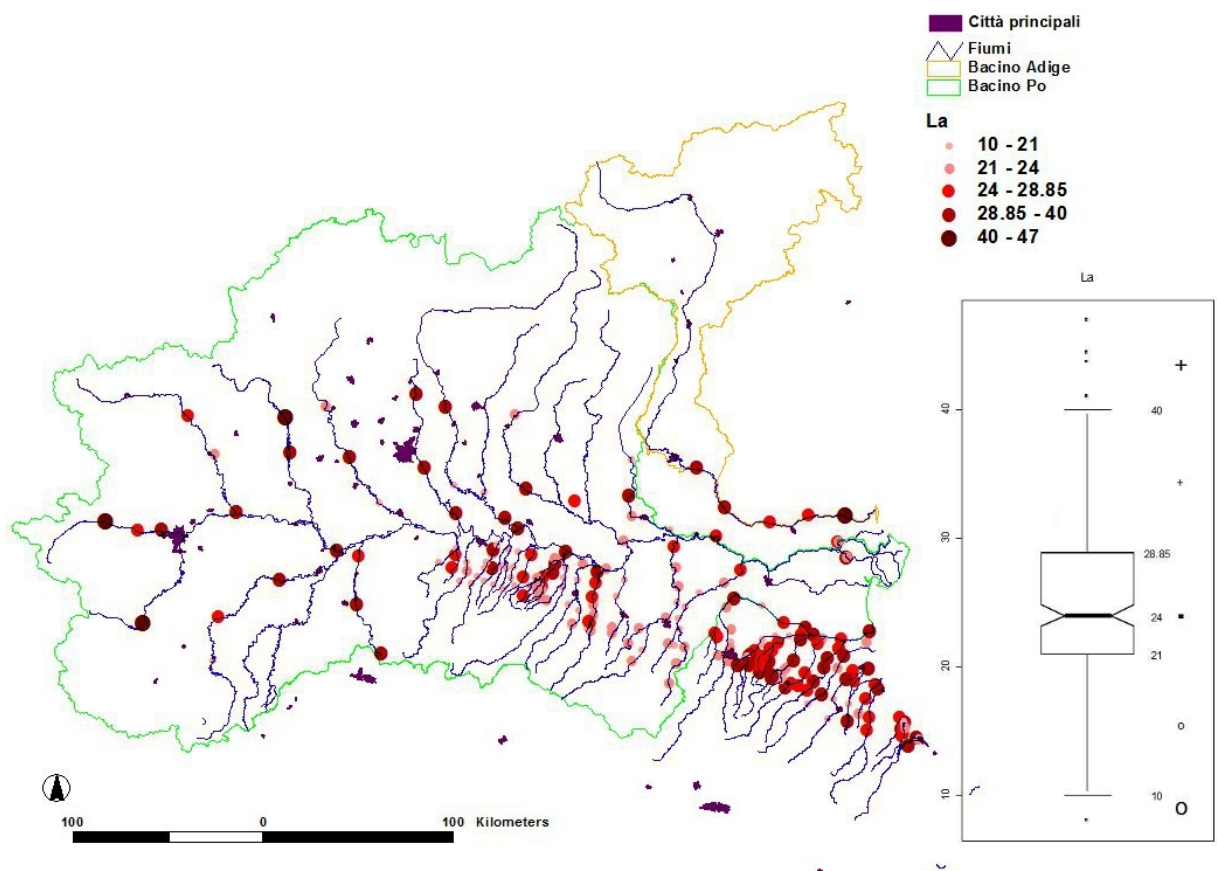


Figura 5.19: Mappa delle concentrazioni di La (mg/Kg).

## **Nb**

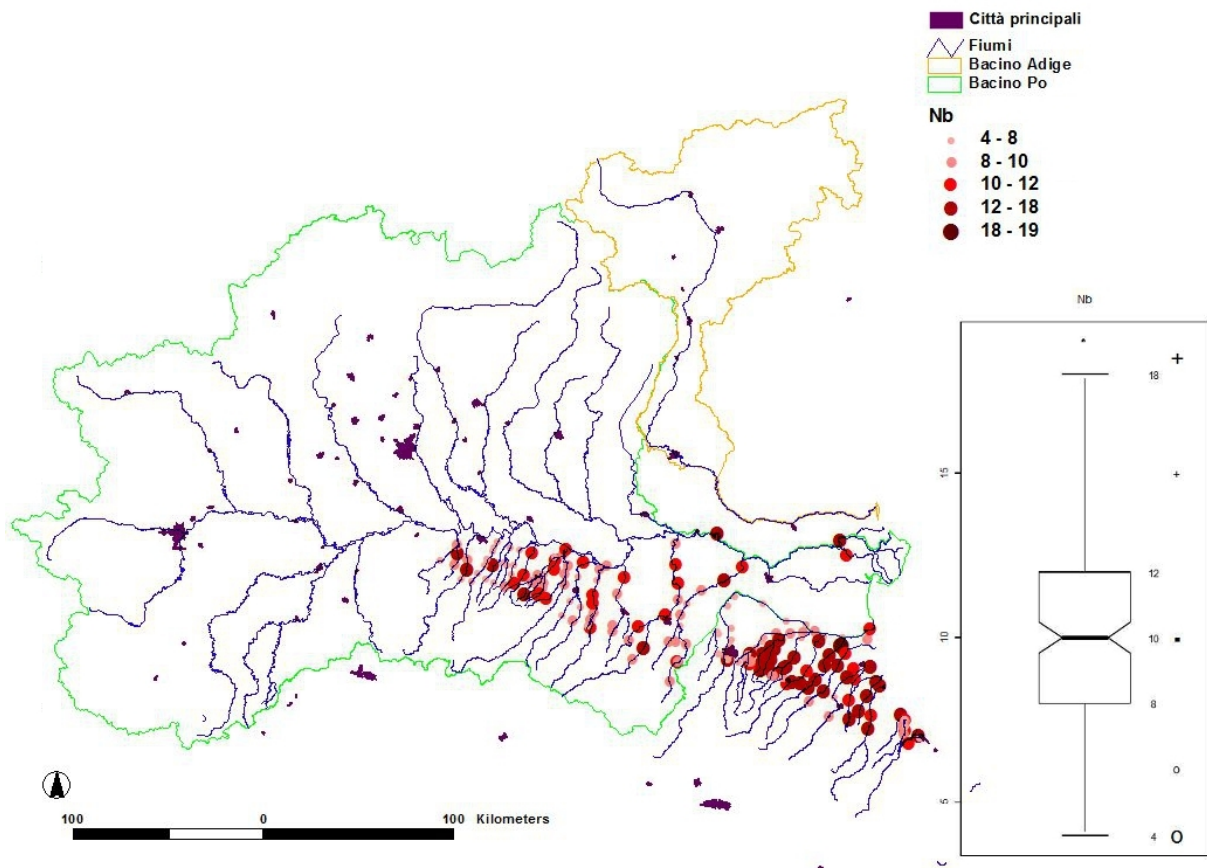
Il niobio, conosciuto anche come columbio (Cb), appartiene al quinto gruppo della tavola periodica con numero atomico 41 e peso molecolare 93, stati di ossidazione +3 e +5.  $^{93}\text{Nb}$  l'unico isotopo naturale. Nella forma +5 tende a comportarsi come un non-metallo. Elemento litofilo con lo stesso raggio del  $\text{Ta}^{5+}$  si trovano spesso associati. Forma minerali rari ma di importanza economica: pirocloro  $(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$ , columbite o tantalite  $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ . In tracce si trova associato a biotite, rutilio, titanite, zirconio e bauxite. La presenza sulla croste terrestre di 20 mg/Kg (Wedepohl 1978, Fyfe 1999), nelle rocce granitiche 22 mg/Kg, Gabbro e basalto 10 mg/Kg, sienite e rocce alcaline 100 mg/Kg, peridotite 1,5 mg/Kg. Nelle rocce argillose si trova in concentrazioni di 17 mg/Kg (Wedepohl 1978), nelle rocce metamorfiche ricche in quarzo e feldspato 28 mg/Kg. (Wedepohl 1978). Il niobio risulta poco mobile in tutti gli ambienti, la sua solubilità può aumentare in presenza di acido citrico, tartarico e ossalico, perché agiscono chelandolo. Le fonti antropiche provengono dalla produzione del carburante per l'energia nucleare, dalla lavorazione di acciaio e dalle fonderie, dalla produzione di missili, strumenti per il taglio, tubi di trasporto e magneti (Reimann and de Caritat 1998). Non è essenziale, ma si può trovare negli organismi, ancora non si conoscono gli effetti tossici.

Le concentrazioni nei sedimenti fluviali possono essere 0,5 fino a 62 mg/Kg (valori medi in tabella 5.20), i valori per l'Italia del Nord Est sono <10 mg/Kg, mentre concentrazioni anomale risultano nei pressi di Verona >16 mg/Kg, De Vivo incontra concentrazioni anomale 62 mg/Kg nella parte occidentale del Veneto legati probabilmente alla presenza di basalti e tufiti del Monte Lessini. Con Ti mostra correlazione positiva 0,77, 0,72 con Ta e con varie REE, >0,4 con Th, U, Zr, Rb, Al, Ga, Fe, V, Y e correlazione negativa - 0,41 con CaO. I valori di niobio nei sedimenti alluvionali possono essere 3 a 27 mg/Kg. Valori anomali alti >16 mg/Kg si trovano: nelle Alpi centrali al confine con la Svizzera dove sono presenti rocce felsiche intrusive, e nei colli Euganei in presenza di rocce vulcaniche alcaline, con andamenti simili a quelli dei sedimenti fluviali. Mostra correlazione di 0,86 con  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , >0,6 con Ta;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ga, Fe, V, Rb, Th, Y e REE; >0,4 con  $\text{K}_2\text{O}$ , Co, Li, Be, U, Tl, Zr.

Tabella 5.20: Esempio di concentrazioni di niobio (tratto da DeVivo et al 2009 [http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps\\_table.php](http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php))

Niobio Nb	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media mg/Kg
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	11,5
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	9

Figura 5.20: Mappa che mostra le concentrazioni di niobio in mg/kg in alcuni dei punti di campionamento.



## Ni

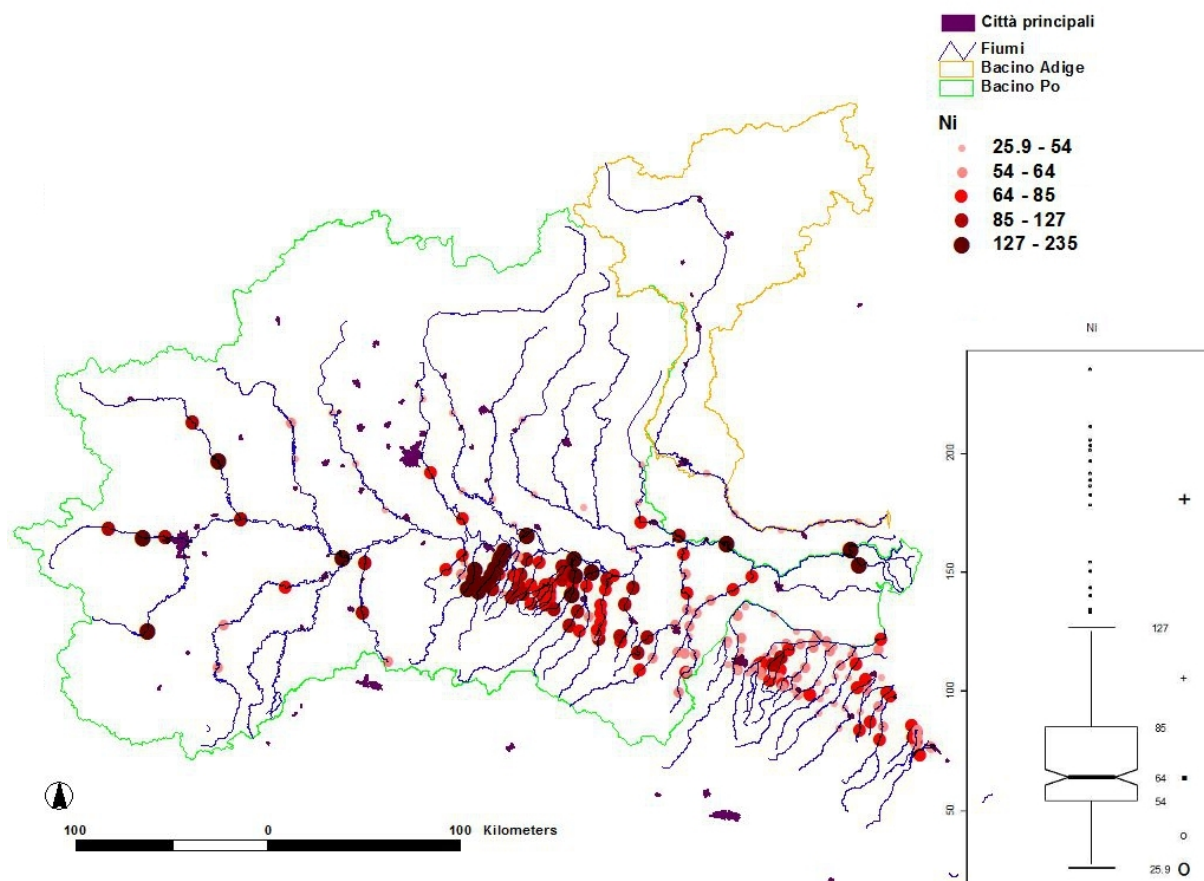
Appartiene al decimo gruppo della tavola periodica, il suo numero atomico è 28., il peso atomico 59, con due stati di ossidazione principali +2 e +3, cinque isotopi  $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{61}\text{Ni}$ ,  $^{62}\text{Ni}$ ,  $^{64}\text{Ni}$ . Nella mappa 5.21 le concentrazioni del Ni per le indagini svolte nel presente studio

Tabella 5.21: Esempi di concentrazione di Ni (tratto da DeVivo et al. 2009,

[http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps\\_table.php](http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php))

Nichel Ni	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media mg/Kg
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	29,00
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	29,00

Figura 5.21: Concentrazioni di nichel (mg/Kg) nei punti in cui sono stati prelevati i sedimenti.



## Pb

Metallo che appartiene al quattordicesimo gruppo della tavola periodica, con numero atomico 82 e peso molecolare 207, stati di ossidazione +2 e +4,  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  gli isotopi naturali.

Tabella 5.22: Esempio di concentrazione di Pb in alcuni tipi di sedimento. (tratto da DeVivo et al 2009, [http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps\\_table.php](http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php))

Piombo Pb	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media mg/Kg
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	22
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	25

In figura 5.22 i risultati del presente studio per le concentrazioni di Pb nei soli affluenti di sinistra e dei corsi d'acqua romagnoli.

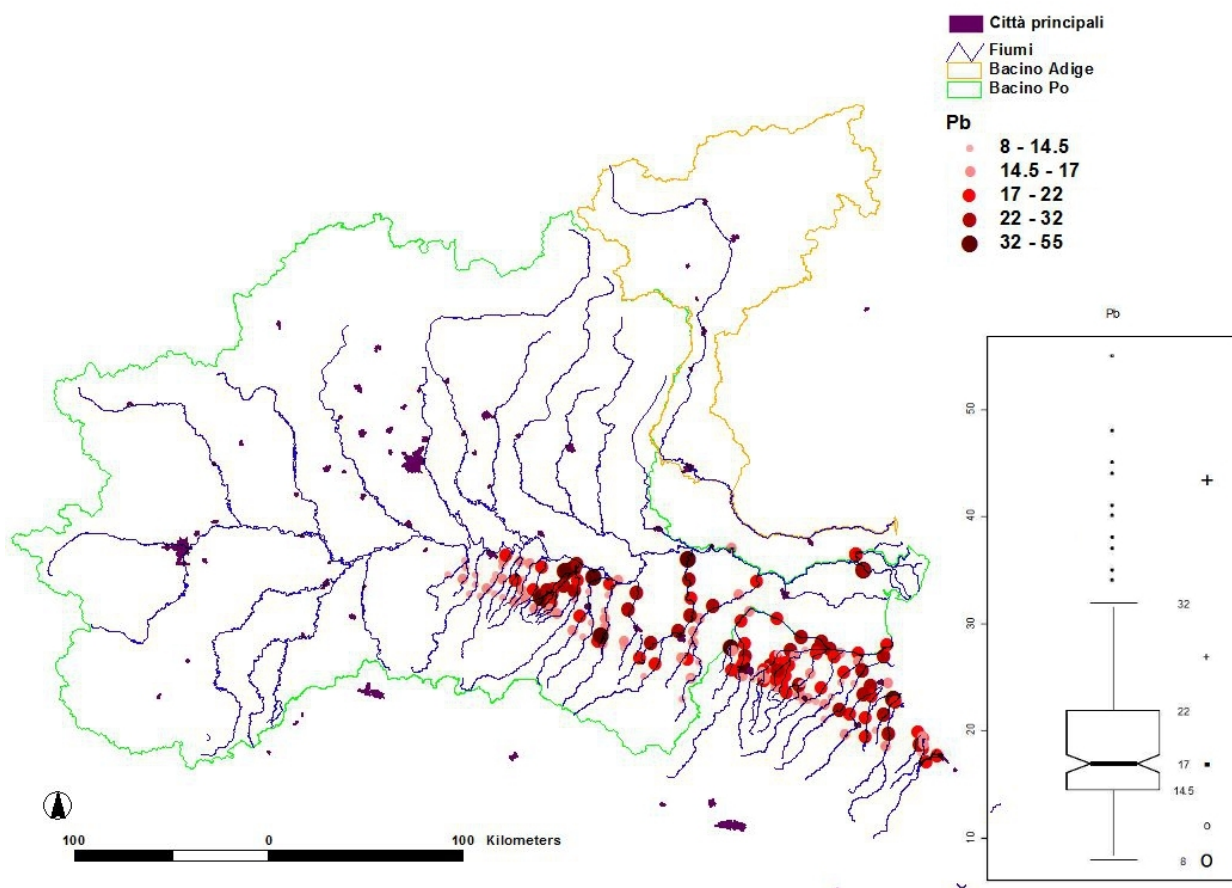


Figura 5.22 Mappa con alcune concentrazioni di piombo in mg/Kg.



## **Rb**

Metallo alcalino terroso, nel primo gruppo della tavola periodica il rubidio con numero atomico 37 e massa atomica 85, un solo stato di ossidazione +1 e due isotopi naturali  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ . Metallo litofilo, che si trova in vari minerali come sostituto del K, nella muscovite, nei k-feldspati, microclino, ortoclasio, lepidolite, carnalite e polucite dove si sostituisce al Cs; la sua presenza nella crosta terrestre è di 78 mg/Kg (Fyfe 1999). Il contenuto nelle rocce ultramafiche è di 0,2 mg/Kg, basalto 30 mg/Kg, granito 110-170 mg/Kg, sienite 110 mg/Kg (Mielke 1979). nelle rocce sedimentarie si trova nei residui di miche, K-feldspati e argille, le arenarie ricche in feldspato ne contengono quantità >60 mg/Kg, la quarzite pura >45mg/Kg, dolomite 30-60 mg/Kg, scisti 140-160 mg/Kg, arenaria 60 mg/Kg e calcari 3 mg/Kg (Mielke 1979). Elevate quantità di rubidio sono indice di rocce felsiche. In superficie è molto solubile e forma vari composti, ciò non ostante non è un elemento molto mobile, perché viene adsorbito molto facilmente dai minerali argillosi come illite. Nei sedimenti i valori di rubidio risultano 100 mg/Kg (McLennan and Murray).

Il Rb non aveva molti impieghi prima degli anni '20, più tardi verrà utilizzato per tubi per produrre il vuoto, nelle fotocellule, e in applicazioni mediche, come antidepressivo insieme al Li. (Reimanna and de Caritat 1998). Non è ancora conosciuto il ruolo biologico del rubidio, anche se si trova nel corpo umano.

I valori del rubidio nei sedimenti fluviali vanno dai 2 ai 336 mg/Kg (in tabella 5.23 sono evidenziate le concentrazioni medie), nel Nord Italia, eccetto che per la parte meridionale del Trentino, i valori sono < 47mg/Kg. Ha una forte correlazione con K 0,86, >0,6 con Be, Cs, Tl, Al, Ga; >0,4 con Li, Ba, Ta, Nb; Sn, Th, U, Ce, La. Nei sedimenti alluvionali varia invece dai 18 ai 192 mg/Kg, valori rilevanti sono stati trovati nel settore occidentale del Veneto in corrispondenza dei graniti delle Alpi Svizzere; il Rb forma correlazioni forti con  $\text{K}_2\text{O}$  0,89,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ga, Tl, Nb, Ta, Be, U, Ce, La, Ti, Li, Cs, W, Sn, Y, REE.

Tabella 5.23: Esempi di concentrazioni di Rb (Tratto da DeVivo et al. 2009, [http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps\\_table.php](http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php))

Rubidio Rb	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media mg/Kg
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	80
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	81

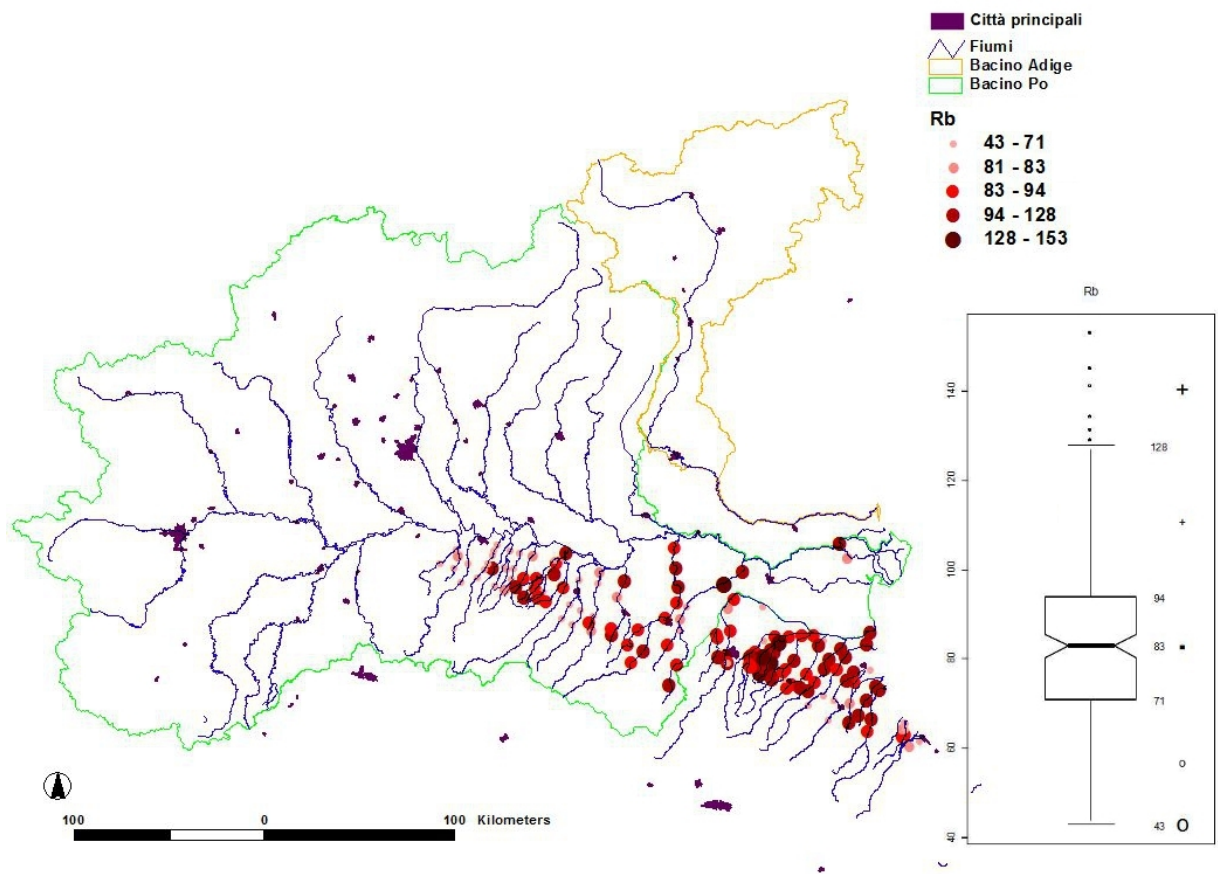


Figura 5.23: Mappa delle concentrazioni di rubidio (mg/Kg) per l'area dell' Emilia Romagna

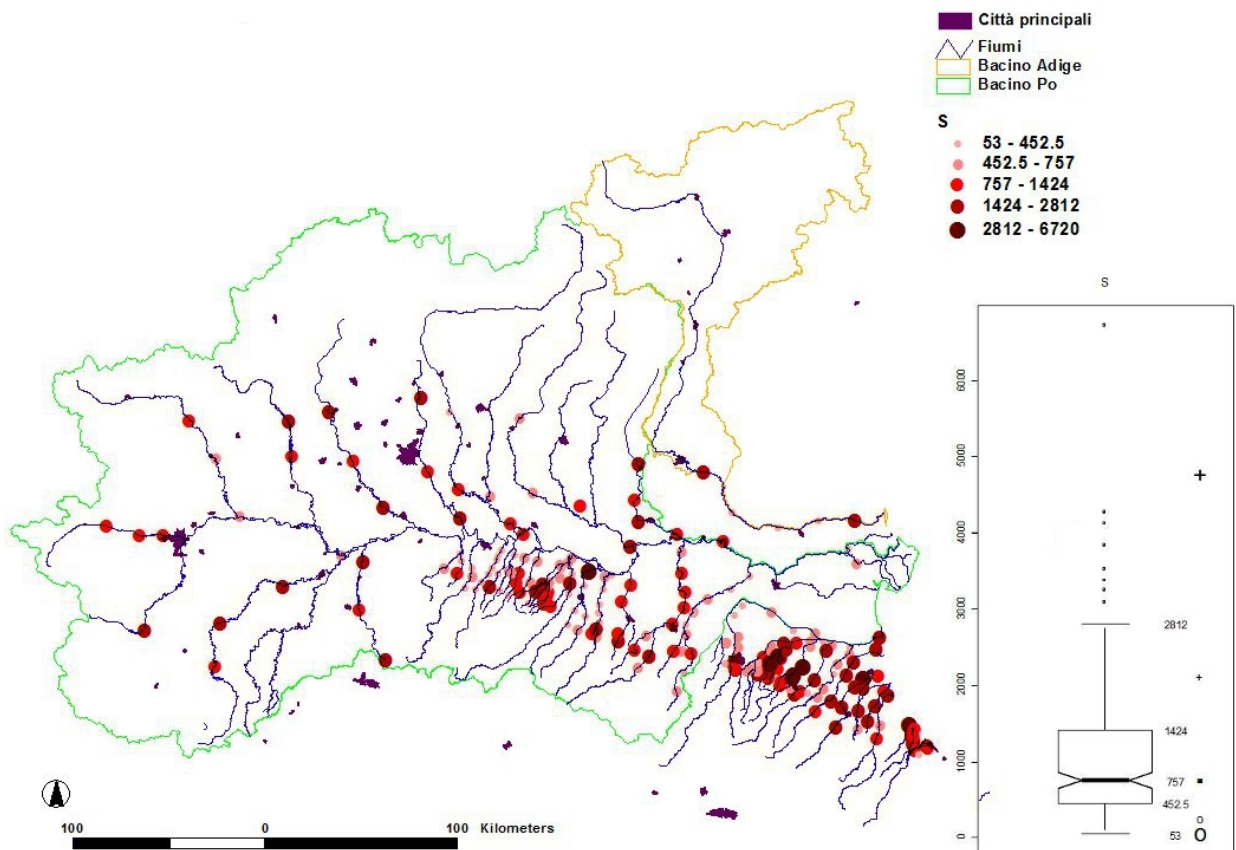
## S

Lo zolfo appartiene al sedicesimo gruppo della tavola periodica, il suo numero atomico è 16, il peso molecolare 32,  $-2, +2, +4, +6$  gli stati di ossidazione;  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{36}\text{S}$ , gli isotopi.

Tabella 1: Concentrazioni di zolfo in sedimenti (tratto da [http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps\\_table.php](http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php))

Zolfo S	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media mg/Kg
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	459
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	310

Figura 5.24 Mappa delle concentrazioni di zolfo mg/kg.

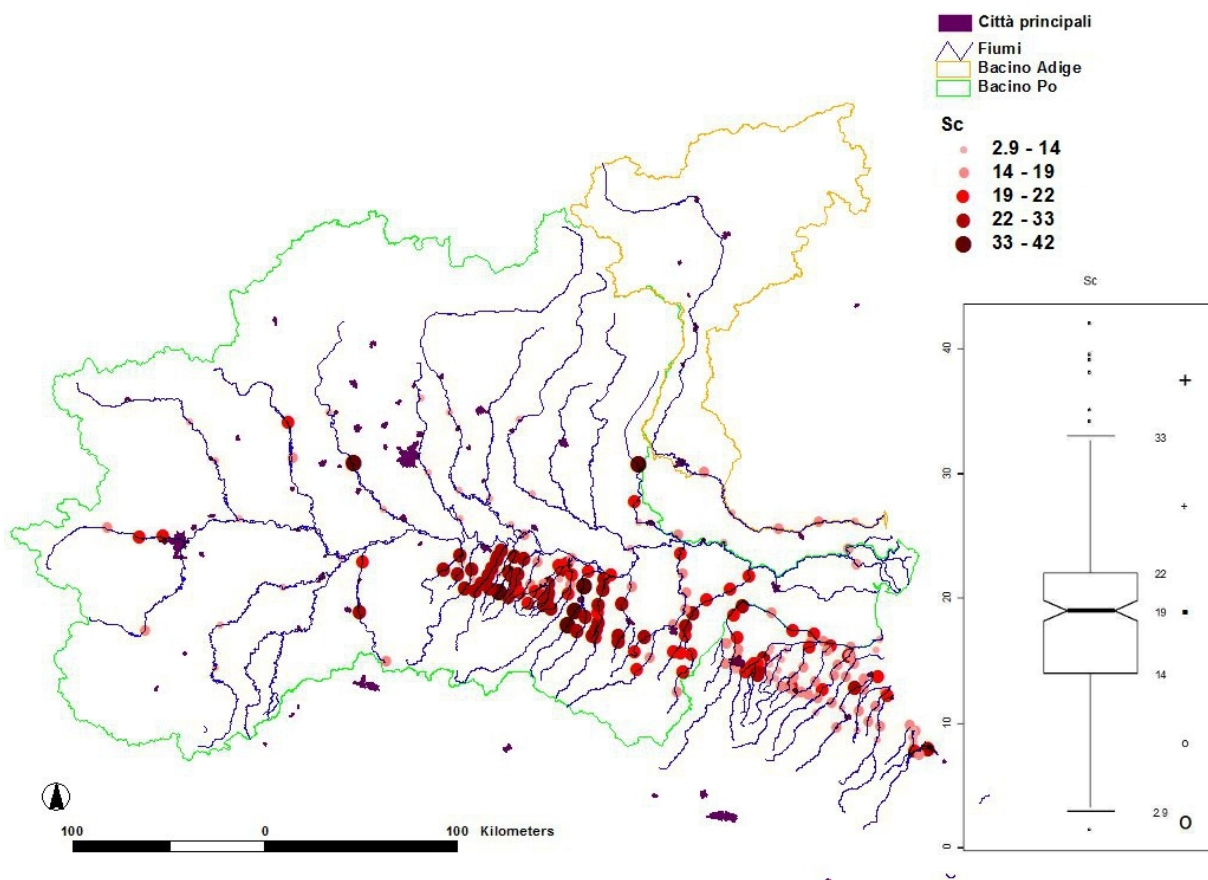


## **Sc**

Lo scandio appartiene al terzo gruppo della tavola periodica, il numero atomico è 21, la massa atomica 45, lo stato di ossidazione principale +3, e l'isotopo naturale  $^{45}\text{Sc}$ . Raramente forma dei minerali in cui è il maggior costituente. Lo ione ha un raggio ionico che si può sostituire a Fe e Al, la maggior parte dello scandio viene accumulato nei minerali ferro-magnesici, specialmente in quelli ricchi in pirosseni, nell'olivina invece, il contenuto di Sc è molto basso, nella cassite  $\text{SnO}_2$ , lo scandio si sostituisce allo stronzio, anche graniti e pegmatiti possono contenere Sc, berillo, granato e xeronite. I rari minerali che forma lo Sc sono thorveitite  $(\text{Sc}, \text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , bazzite  $\text{Be}_3(\text{sc}, \text{Al})_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , anche i carbonati possono contenere lantanidi e anche Sc, come pirocloro e baddeleyite  $\text{ZrO}_2$ . La presenza sulla crosta terrestre è di 22-25 mg/Kg (Taylor 1964, Fyfe 1999). In genere il contenuto dello Sc è inversamente proporzionale a quello della  $\text{SiO}_2$ . In gabbro e basalto 30-40 mg/kg, andesite e dacite 10-30 mg/Kg, granito <10 mg/Kg. Nelle rocce sedimentarie il contenuto di Sc è basso, arenarie e calcari contengono <2 mg/Kg, le argille 10-30 mg/Kg. Gli scisti fosfatici sono arricchiti in Sc probabilmente dovuto alla bassa solubilità di  $\text{ScPO}_4$ , e la sua capacità di precipitare con il Fe. Mielke (1979) trova concentrazioni in scisti, arenarie e carbonati 13, 1 e 1 mg/Kg. Anche bauxite, laterite e depositi di sabbia possono essere arricchiti in Sc, con contenuti superiori a quelli della crosta terrestre. In genere la laterite negli ambienti umidi tropicali è ricca di Sc 100mg/Kg. Anche ceneri, torba, carbone, greggio, contengono Sc da 5-100 mg/Kg (Wedpohl 1978). Ci si deve aspettare emissione di Sc dalla combustione di carbone e fonti fossili. In genere si trova associato agli elementi siderofili Fe, Cr, Co, nei sistemi ambientali l'adsorbimento sulle argille e nei residui organici sono i principali che controllano la solubilità dello Sc. Nei sedimenti fluviali il contenuto di Sc è di 18 mg/Kg (McLennana and Murray 1999). L'uso dello scandio aumenta nella ricerca e produzione di nuove leghe, e detergenti per vetro. Si trova in molti apparecchi casalinghi, tv, lampade fluorescenti e a risparmio energetico. Non è considerato un elemento essenziale e non si sa molto sul grado della sua tossicità. Ci sono evidenze che attestano che danneggia le membrane cellulose degli animali marini, e influenza negativamente la riproduzione e il funzionamento del sistema nervoso. Dati specifici su sedimenti fluviali e alluvionali non sono riportati. In

figura 5.25 le concentrazioni di Sc.

Figura 5.25 Concentrazioni di scandio mg/Kg.



## **Sr**

Lo stronzio appartiene al secondo gruppo degli elementi della tavola periodica, con numero atomico 38 e peso molecolare 88 stato di ossidazione principale +2 e quattro isotopi naturali  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ . Elemento litofilo con raggio ionico molto simile a  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ ; si può sostituire a una larga varietà di rocce k-feldspati, plagioclasii, calciti e dolomiti, gesso. In barite e whiterite  $\text{BaSO}_4$   $\text{BaCO}_3$  e nella si può sostituire al Ba. Raramente forma minerali come stronzianite  $\text{SrCO}_3$  e celestina  $\text{SrSO}_4$ . Lo Sr si separa durante la frammentazione degli stadi medi dei processi magmatici e arricchisce le rocce intermedie 500 mg/kg, graniti <300 mg/Kg, rocce ignee mafiche <450 mg/Kg e anorsite 1000 mg/Kg (Wedpohl 1978). Mielke (1979) trova in rocce ultramafiche, basalti e graniti a, 465 e 100.440 mg/Kg, e una presenza media sulla crosta terrestre di 384 mg/Kg. I rapporti fra Rb:Sr, Sr:Ca, Ba:Sr sono utilizzati in petrogenesi; il rapporto con Ca e Rb aumenta e quello con Ba diminuisce con l'evoluzione magmatica. E' piuttosto immobile anche ad alti gradi di metamorfismo e si accumula nelle granuliti associandosi a Ba e Zr. (Drury 1973). Durante processi idrotermali può essere ridistribuito (Gale and Roberts 1974). E' fortemente adsorbito nei minerali argillosi, e si sostituisce al  $\text{Ca}^{2+}$  nei minerali carbonatici e al  $\text{Ba}^{2+}$  nei minerali solfati (Simmons 1999). In calcari e evaporiti raggiunge livelli di 1000 mg/Kg (Kup et al. 1952). I feldspati sono uno dei principali trasportatori di Sr 600mg/Kg, il quarzo contiene <40 mg/Kg, scisti <400 mg/Kg. Risulta un indice per le rocce calcaree e si trova associato a Mg, Ba, Ca, se si trova con REE indica rocce felsiche intrusive. Nei processi di alterazione è facilmente rimosso e mobilizzato, ma viene adsorbito dai minerali argillosi e dalla materia organica. Nei sedimenti fluviali si trova in 150 mg/Kg (McLennan and Murray 1999). Le fonti antropiche di Sr provengono dai rifiuti, dalle raffinerie di Zn, dalle ceneri di carbone e incenerimento; inoltre stronzio radioattivo proviene dai test nucleari (Reimann and de Caritat 1998). Viene inoltre utilizzato per la produzione di magneti, per gli schermi televisivi. Non è considerato elemento essenziale, negli organismi viventi si sostituisce al  $\text{Ca}^{2+}$ , dove può causare cancro se si trova sotto la forma radioattiva. A lungo termine provoca rachitismo da Sr, lo scheletro mostra problemi nella calcificazione (Merz 1987).

Tabella 5.26: Esempi di concentrazione di stronzio (tratto da DeVivo 2009, [http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps\\_table.php](http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php))

Stronzio Sr	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media mg/Kg
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	214
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	209

I valori medi per i sedimenti sono riportati in tabella 5.26, nei sedimenti fluviali l'intervallo della concentrazione di Sr varia da 68 a 1089 mg/Kg, nelle Alpi occidentali i valori sono > 205 mg/Kg, presenta correlazioni positive >0,43 con CaO (grazie alla sua associazione con feldspati e carbonati), e correlazione negativa con SiO<sub>2</sub> -0,40. Nei sedimenti alluvionali varia dai 73 ai 900 mg/kg, in tutta l'Italia nei terreni carbonatici i valori mostrano andamenti >200 mg/Kg, presenta correlazioni positiva 0,55 con Ca, e negativa -0,51 con SiO<sub>2</sub>. Nella figura 5.26 i risultati delle analisi per lo stronzio.

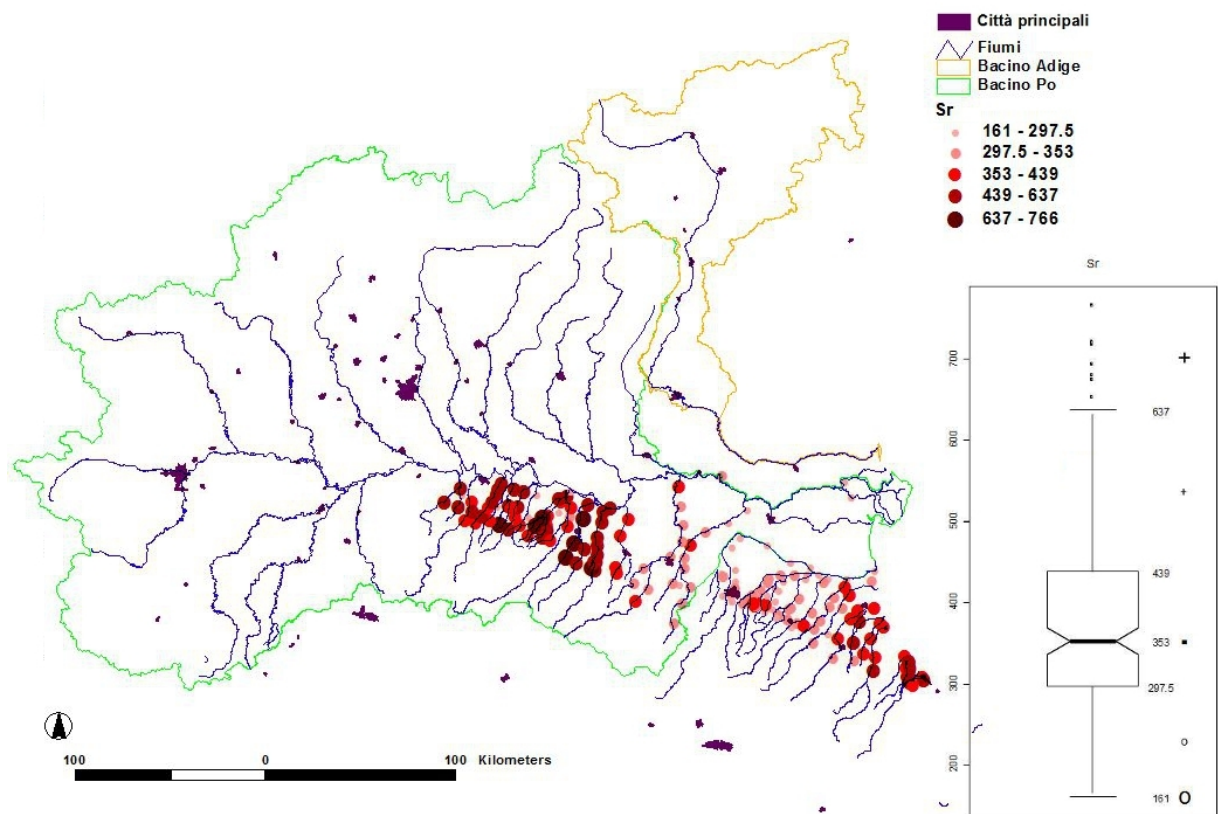


Figura 5.26 Mappa delle concentrazioni di stronzio mg/Kg per gli affluenti di destra del Po



## **Th**

Il torio appartiene agli attinidi, con numero atomico 90 e peso molecolare 232, stato di ossidazione principale +4 e isotopo naturale  $^{232}\text{Th}$ . E' un elemento radioattivo con un lunghezza della vita media di  $1,4 \times 10^{10}$  anni. Uno degli elementi pesanti fra i più abbondanti sulla terra, con una presenza di 9,6-12 mg/Kg. Fortemente litofilo, si trova anche nelle meteoriti e nelle rocce del mantello come la dunite. Si trova nella manazite (Ce, La, Nd, Th)( $\text{PO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$ ), forma anche torite  $\text{ThSiO}_4$  e torianite  $\text{ThO}_2$ , si trova anche come elemento sparso in zirconio, titanite, epidoto, uranite, allanite, apatite e in varie rocce ignee. Si trova in concentrazioni maggiori nelle rocce granitiche che in quelle mafiche; il granito nr contiene 10-40 mg/Kg, rocce intermedie come le andesiti 1-4 mg/Kg, gabbro <3,5 mg/Kg basalto <1 mg/Kg. Nelle metamorfiche resta immobile fino agli alti gradi di metamorfismo, alti valori di Th indicano rocce felsiche intrusive. E' relativamente mobile anche nelle fasi di sedimentazione, se viene liberato viene anche rapidamente adsorbito nei minerali argillosi; arenarie, arcose e grovacchie possono contenerne quantità >10 mg/Kg, scisti a granulometria fine 10-13 mg/Kg, le carbonatiche 1,7mg/Kg (Mielke 1979). Anche i calcari sono poveri in Th, mentre i noduli di Mn e contengono 24-124 mg/Kg, le argille pelagiche atlantiche 30 mg/Kg (Wedpohl 1978). A causa della sua bassa solubilità nei sedimenti fluviali viene usato come guida nella ricerca di U associato alle rocce mafiche, il contenuto di Th nei sedimenti è 14 mg/Kg (McLennan and Murray 1999). fertilizzanti, miniere e lavorazione di U, combustione di carbone e il rilascio dagli impianti nucleari sono le principali fonti antropiche di Th, (Reimann and de Caritat 1998). Non sono conosciute le sue funzioni biologiche, è chemiotossico e radiotossico e carcinogeno, si può sostituire al Ca nelle ossa e nei denti, lunghe esposizioni aumentano le possibilità di sviluppo di malattie ai polmoni pancreas, e tumore alle ossa.

Nei sedimenti fluviali varia da 0,5 a 51 mg/Kg (vedi tabella 5.27); valori <7 mg/Kg si trovano su tutto il bacino del Po, mentre valori alti >13 mg/kg nelle alpi occidentali. Mostra correlazioni forti con Y, e le REE, U (0,77), Ta, Nb, Tl, Sn, Eu, K, Rb Zr, Be, Hf, W, Al, Ga, Cs. Nei sedimenti alluvionali varia da 3 a 32 mg/Kg, i valori più alti >11 mg/Kg, si trovano lungo il bordo Italo-Svizzero in corrispondenza dei graniti. Nei sedimenti alluvionali mostra correlazioni 0,85 con Rb,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ga, K,

Nb, Ta, Tl, Y, U, Be, Li, W, Zr, Cs, Fe, Ti, V e le REE. In figura 5.27 la mappa delle concentrazioni di torio per l'area di studio.

Tabella 5.27: Concentrazioni di torio in veri sedimenti (tratto da DeVivo et al. 2009, [http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps\\_table.php](http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php))

Torio Th	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media mg/Kg
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	10,00
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	8,00

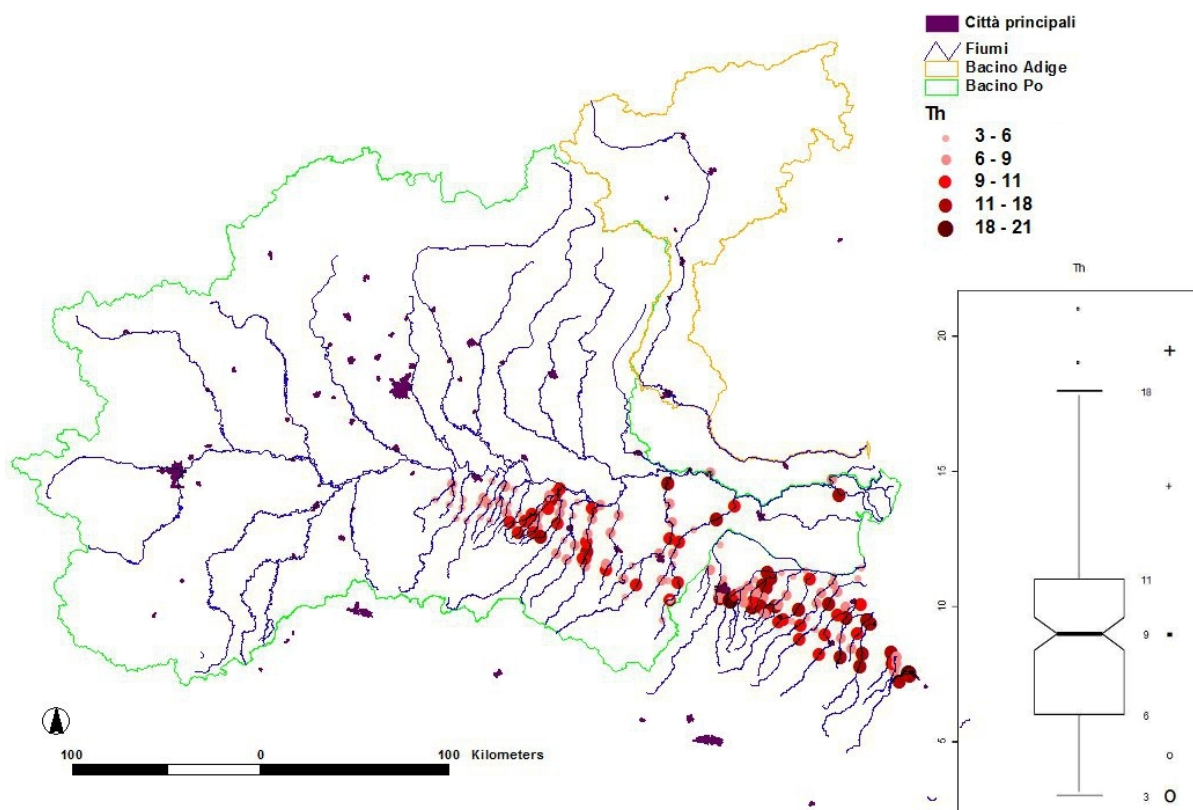


Figura 5.27: Mappa con le concentrazioni di torio in mg/Kg, per gli affluenti di destra del Po

## V

Uno dei più leggeri fra gli elementi di transizione, appartiene al quinto gruppo della tavola periodica, il suo numero atomico è 23 e il peso molecolare 51, tre gli stati di ossidazione principali +3,+4, +5; <sup>50</sup>V, <sup>51</sup>V gli isotopi naturali. Elemento litofilo a bassa pressione, ad alta pressione si comporta come siderofilo, forma vari minerali fra cui magnetite (Fe, V)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> vanadite Pb<sub>5</sub>(VO<sub>4</sub>)Cl, carnotite K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>3H<sub>2</sub>O. Si presenta in tracce dentro mica, apatite, anfibolo e pirosseno, in condizioni di riduzione si presenta sotto forma di montroseite VO(OH), secondo i vari stati di ossidazione nei quali si presenta nella forma di ossido o idrossido, o solfato. Nella forma 3+ si può sostituire al Fe, data la similarità del raggio, vi si sostituisce anche sotto le forme magnatite e nei silicati fero-magnesici che si formano all'inizio dei processi magmatici (Curtis 1964). Le mafiche sono più ricche di V della felsiche. Le ultramafiche contengono 40 mg/Kg. Il basalto 250 mg/Kg, granito 44-88 mg/Kg, con una presenza sulla crosta terrestre di 136 mg/Kg. Durante i processi metamorfici è pressoché immobile (Condie 1976). E' ricco nei minerali argillosi, negli ossidi di Fe e Mn e nella materia organica, la mobilità è condizionata dalle condizioni di ossido-riduzione, però precipita molto facilmente come solfato o solfito fra i pH 5-8 (Brookins 1988). Nelle arenarie ricche in quarzo e nei carbonati puri il contenuto è basso <15 mg/Kg, nelle grovacchie 40-150 mg/Kg, scisti 90-260 mg/Kg, argille 200mg/Kg. Anche il carbone può contenere V, nei sedimenti risulta 170 mg/Kg (McLennana and Murray). Le fonti antropiche risultano la combustione di olio e carbone, la produzione e la lavorazione dell'acciaio, e il traffico, viene utilizzato negli impianti metallurgici, elettronici e dove si producono vernici e pitture. A livello biologico risulta attivo e è un elemento essenziale per vari animali; sembra che sia coinvolto nei processi che coinvolgono l'enzima perossidasi, in dosi maggiori a 10 mg/g può essere tossico, inibendo certi enzimi e provocando problemi neurologici, paralisi problemi respiratori, de effetti negativi al fegato.

Tabella 5.28: Esempi di concentrazione di vanadio nei sedimenti (tratto da [http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps\\_table.php](http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php))

Vanadio V	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media mg/Kg
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	65
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	64

I valori per i sedimenti fluviali possono essere 1 fino a 407 mg/Kg; valori superiori a 89 mg/Kg si trovano nella parte Ovest delle Alpi Venete e negli ofioliti vicino al Monte Bianco. La distribuzione del V risulta simile a quella del Fe, il suo coefficiente di correlazione con il Fe è 0,87, >0,6 con Al, Ga, Ti e Co e >0,4 con Eu, Ni, Cu, Zn, e Nb. Nei sedimenti alluvionali varia fra 10 e 134 mg/Kg, nella parte nord ovest dell' Italia e nella parte superiore del bacino del Po i valori superano gli 81 mg/Kg. Mostra correlazioni positive con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e con Ti<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga, Co, Nb, Ce, La, Eu, Sm, Gd, Y, Li, Ta, Cu, Th, e le REE. Il V è correlato alla distribuzione della geologia dell'area, alle rocce mafiche e ai sedimenti ricchi in argille con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La mappa 5.28 delle concentrazioni di V, dal box plot emerge che ci sono concentrazioni puntiformi che superano l'intervallo di tolleranza.

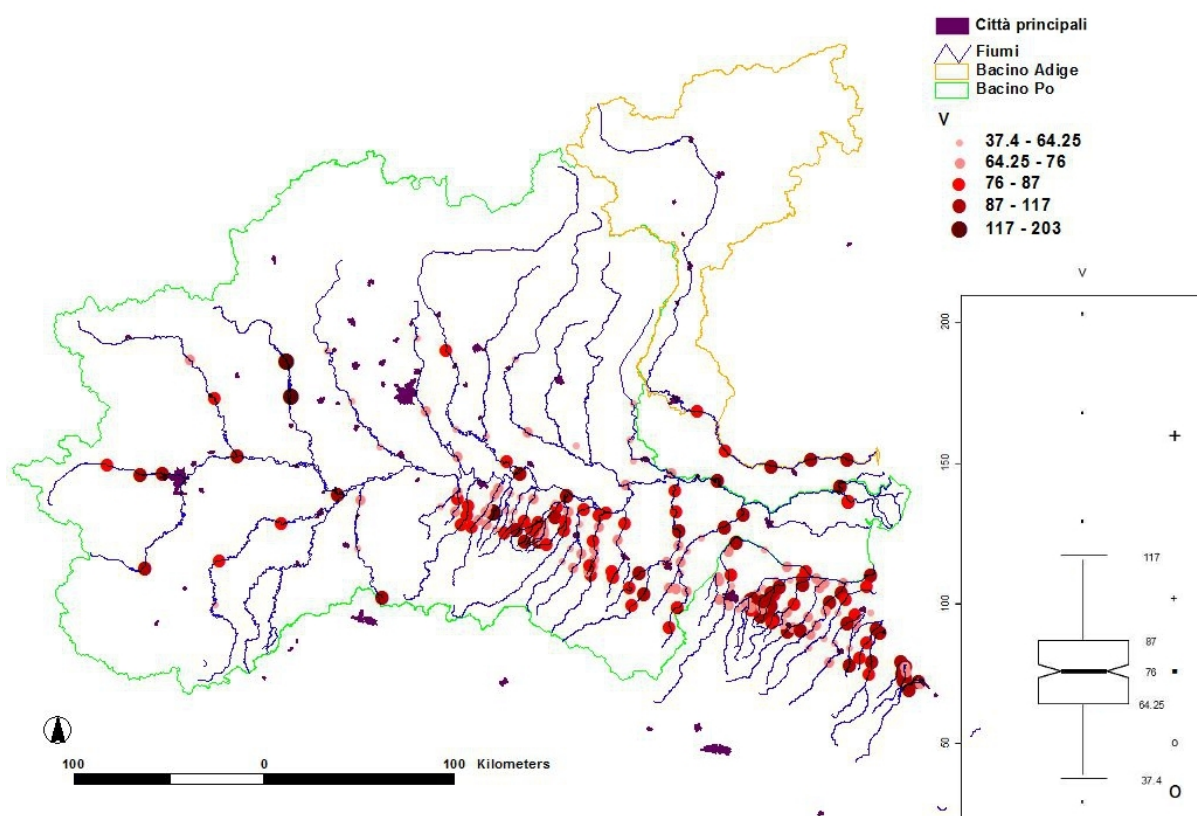


Figura 5.28: Mappa delle concentrazioni di vanadio nei sedimenti raccolti in mg/Kg.

## Y

Appartiene al terzo gruppo della tavola periodica, con numero atomico 39 e peso molecolare 89, stato di ossidazione +3 e  $^{89}\text{Y}$ . Fra le REE risulta il più leggero, forma xerotime  $\text{YPO}_4$  yttrialite  $(\text{Y}, \text{Th})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , è presente come elemento accessorio in biotite, feldspati, pirosseni, granati e apatiti. La sua configurazione elettronica è simile a quella di alcune REE, e durante i processi magmatici tende a separarsi insieme a granito 40mg/Kg, basalto 32 mg/Kg,, con un contenuto nella crosta terrestre di 31 mg/Kg (Mielke 1979). In genere elevati valori di Y sono indice di rocce felsiche intrusive e suoli e sedimenti che ne derivano. Può formare complessi con carbonati, fluoruri, solfati, in soluzione alcalina (Kosterine 1959), è mobile durante i processi metamorfici (O'Nions and Pankhurst 1974, Drury 1978). nelle rocce sedimentarie dipende dalle rocce di provenienza si può trovare anche associato ai composti organici. Negli scisti 40 mg/Kg, Nelle grovaccie 30 mg/Kg, nelle rocce carbonatiche 4mg/Kg, arenarie 15mg/kg. Nei sedimenti l'Y proviene da minerali come granato, apatite, titanite, monazite e zircono, in concentrazioni di 28mg/Kg (McLennan and Murray 1999). Le fonti antropiche di Y sono: polveri di miniera, polveri di ceramica (Reimann and de Caritat 1998), si usa negli schermi dei televisori, nelle lampade fluorescenti, e a risparmio energetico. Non è considerato un elemento essenziale, diviene pericoloso e tossico negli ambienti di lavoro può causare emboli dei polmoni, se si è sottoposti ad un'esposizione a lungo termine, può essere cancerogeno, provocare problemi al fegato.

Tabella 5.29: Esempi di concentrazioni di Y nei sedimenti (tratto da DeVivo et al 2009, [http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps\\_table.php](http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php))

Ytrio Y	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media mg/Kg
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	24
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	19,1

Nei sedimenti fluviali i valori possono variare da 1,5 a 42 mg/Kg, con distribuzione simile alle terre rare, in Italia i sedimenti con valori < 18,1 mg/Kg si trovano nella parte settentrionale degli Appennini, nelle Alpi orientali, valori superiori a 30 mg/Kg nel settore Nord-Ovest delle Alpi. Ha una forte correlazione >0,8 con Th e REE, >0,6 con Eu e U; 0,4 con Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, Sn, Ga. I minerali ricchi in Y sono zircono,

rutilio, columbio, tantalite, cassiterite, e questo spiega l'andamento delle correlazioni. Nei sedimenti alluvionali si trova tra 6,79 e 32 mg/Kg, con concentrazioni elevate nell'Italia Occidentale, dalle Alpi fino alla Campania. L'Ittrio mostra correlazioni positive con Ree,  $Al_2O_3$ , Ga,  $Ti_2O$ , Fe, V, Nb, Th,  $K_2O$ , Rb, Co, Tl, Zr, Hf, Be, Li, Ta, U.

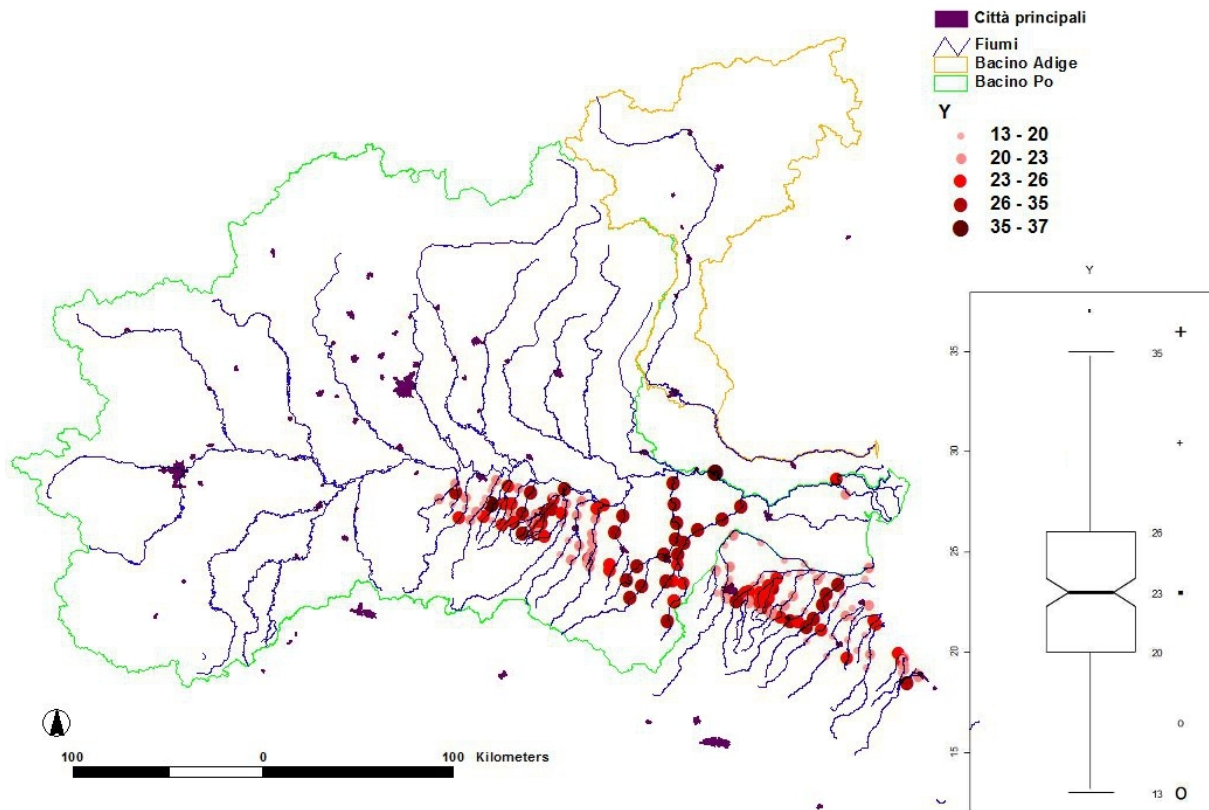


Figura 5.29 Concentrazioni di Y (mg/Kg) per una parte dei sedimenti raccolti.

## Zn

Il più pesante fra gli elementi di transizione con numero atomico 30 e peso atomico 65 appartiene al dodicesimo gruppo della tavola periodica, stato di ossidazione principale +2 e isotopi naturali  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{67}\text{Zn}$ ,  $^{68}\text{Zn}$ ,  $^{70}\text{Zn}$ .

Tabella 5.30: Concentrazioni di Zn in alcuni tipi di sedimento (tratto da De Vivo et al 2009 [http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps\\_table.php](http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php))

Zinco Zn	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media mg/Kg
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	77,00
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	65,00

Nella mappa 5.30 le concentrazioni di Zn.

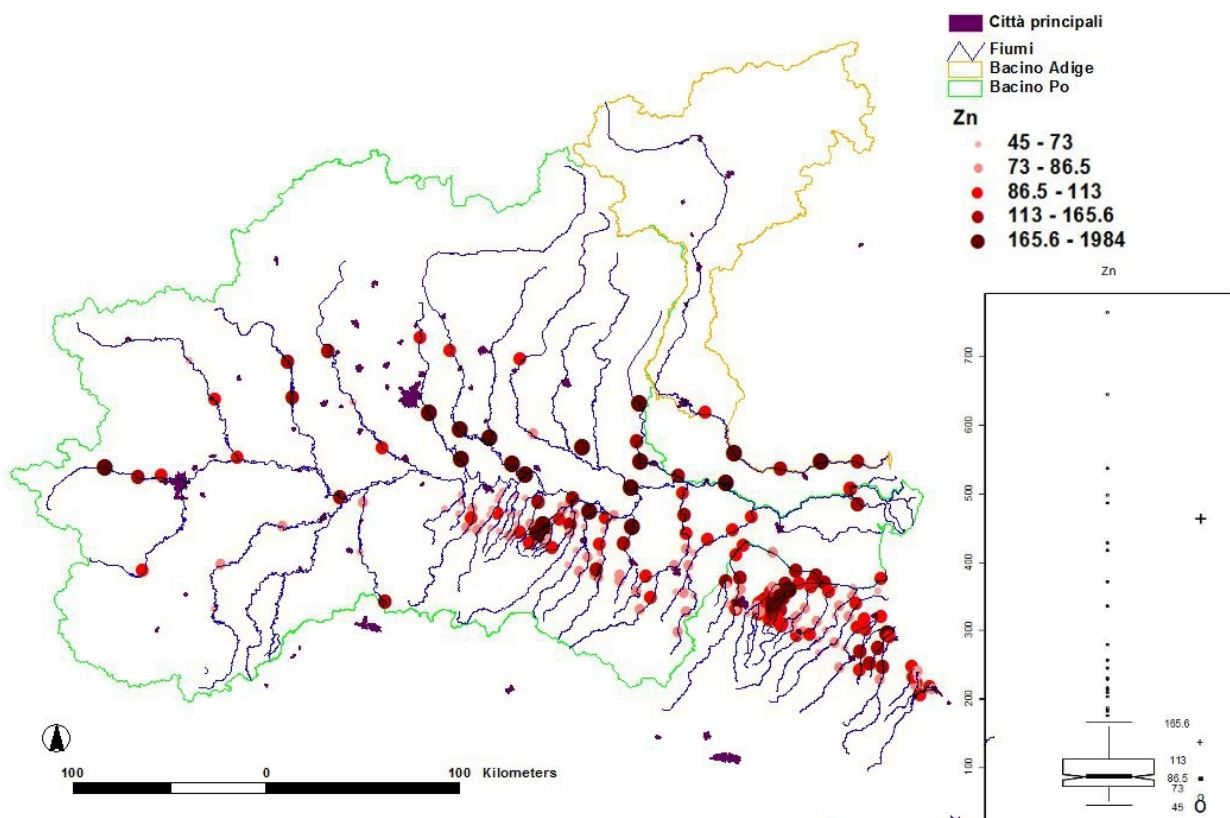


Figura 5.30 Mappa delle concentrazioni di Zn in mg/Kg. Il grafico a destra evidenzia come alcuni dei valori siano fuori dall'intervallo di tolleranza.

## Zr

Appartiene al quarto gruppo della tavola periodica, numero atomico 40 e massa atomica 91, stato di ossidazione +4 e isotopi  $^{90}\text{Zn}$ ,  $^{91}\text{Zn}$ ,  $^{92}\text{Zn}$ ,  $^{94}\text{Zn}$ ,  $^{96}\text{Zn}$ . Elemento litofilo che forma  $\text{ZrSiO}_4$  e  $\text{ZrO}_2$ , si può sostituire a Ti in ilmenite e rutilio, e si trova in clinopirosseno, anfiboli, mica e granato. Le rocce felsiche contengono maggiori quantità di Zn. Contenuto sulla crosta 162 mg/Kg, rocce ultramafiche 45mg/Kg, basalto 140 mg/Kg, granito 140-175 mg/Kg, sienite 500 mg/Kg. Nelle sedimentarie si trova associato ai residui di zircone e titanite, viene adsorbito anche dagli strati dei minerali argillosi (Nicholls and loring 1962). Nelle grovacchie 140-800 mg/Kg, arenarie 160-220 mg/Kg, scisti 100-300 mg/Kg, calcari 20-130 mg/Kg. Lo Zr viene generato nelle ricadute (fall out) nucleari, e dalle polveri delle ceramiche, nella produzione di convertitori catalitici, nelle fornaci, nei crogioli, e in apparecchi chirurgici. (Reimann and de Caritat 1978). Elemento non essenziale, di cui non si conosce il ruolo biologico e tossicità, l'unica tossicità è quella dei nuclidi radioattivi che si formano dopo i test nucleari.

Tabella 5.31: Esempi di concentrazioni di Zr. ([http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps\\_table.php](http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php))

Zirconio Zr	Origine	N° di campioni	Granulometri a (mm)	Estrazione	Media mg/Kg
Sedimenti fluviali	FOREGS	52	<0,063	XRF	256
Sedimenti alluvionali	FOREGS	50	<0,063	XRF	139

Nei sedimenti fluviali da 1 a 590 mg/Kg, con concentrazioni elevate nella parte centrale e occidentale delle Alpi. Lo Zr mostra correlazione positiva 0,84 con Hf, >0,4 con Y e REE, Si, Nb, Th >0,3 U, Ta e negativa -0,35 con Ca. Nei sedimenti alluvionali fra 29 e 295 mg/Kg, probabilmente questi valori sono così diversi da quelli dei sedimenti fluviali a causa dell'associazione alla granulometria del sedimento, lo Zr sembra che si concentri con il sedimento più grossolano. Valori < 150mg/Kg si trovano nella parte occidentale delle Alpi dove si trovano i calcari; mostra correlazioni positive con Hf,  $\text{TiO}_2$ , Y, ce, LA, Nb, Th, e negativa -049 con CaO. Nella mappa 5.31 sono evidenziate le concentrazioni rilevate nel presente studio.



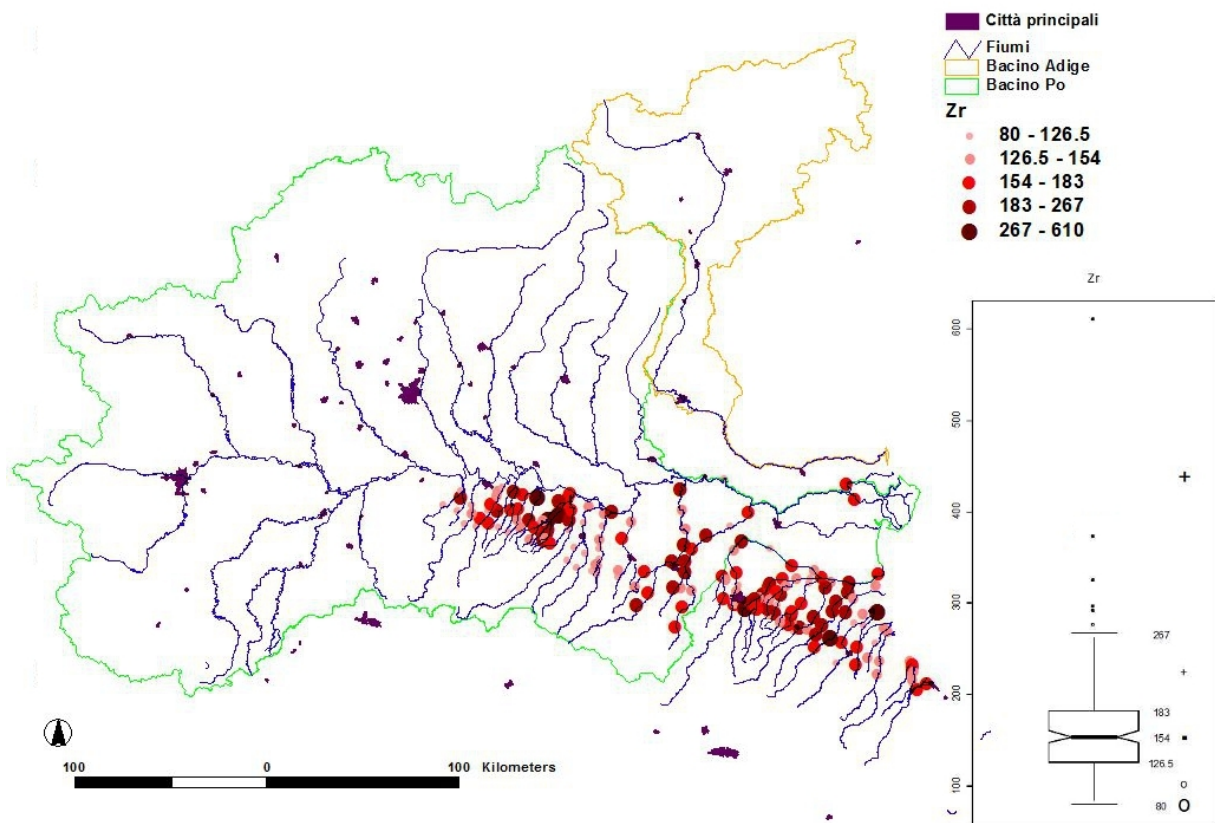


Figura 5.31 Mappa delle concentrazioni di Zr in mg/Kg.

## **APPENDICE SUI MACROINVERTEBRATI**

### **I perché di un monitoraggio biologico?**

- Il monitoraggio biologico permette di dare una visione olistica dello stato di un ecosistema,
- le comunità biologiche integrano gli effetti di differenti cause di stress fornendo una misura aggregata del loro impatto;
- le comunità biologiche integrano nel tempo le cause di stress fornendo una misura ecologica di condizioni ambientali mutevoli;
- il monitoraggio biologico risulta relativamente economico, rispetto ad altri tipi di analisi chimiche per la determinazione di sostanze tossiche e inquinanti;
- un buono stato delle comunità coinvolge l'opinione pubblica;
- quando non esistono criteri per la definizione di impatti specifici, le comunità biologiche possono risultare un valido metodo di valutazione. ( Genoni P., 2004)

### **I macro invertebrati bentonici**

I macro invertebrati acquatici (larve di insetti, crostacei, molluschi, anellidi, platelminti), sono particolarmente indicati per il bio-monitoraggio, perché: ampiamente diffusi nei corsi d'acqua, facilmente visibili anche ad occhio nudo, perciò abbastanza facili da riconoscere e classificare. Vivono tutta o parte della loro vita nei corpi idrici, hanno una limitata mobilità, e cicli vitali relativamente lunghi, sono vari i ruoli che svolgono nelle reti trofiche e mostrano sensibilità diversa ai livelli di inquinamento secondo il gruppo tassonomico. ( Genoni P., 2004)

Gli insetti, in particolare, sono uno dei *taxa* più diversi al mondo, sono invertebrati che appartengono al regno *Animalia*, phylum *Arthropodos*, che presentano un esoscheletro, corpo suddiviso in segmenti, 6 appendici

articolate e simmetria bilaterale. La classe degli *Insecta* contiene 1 milione di specie descritte, sono in grado di vivere in varie nicchie ecologiche, sono considerati molto importanti perché coinvolti in vari processi ecologici. La respirazione di questi animali avviene attraverso aperture nell'esoscheletro dette spiracoli, l'ossigeno passa attraverso dei tubicini le trachee, che si trasformano in tracheole collegate direttamente ai muscoli. Secondo gli ambienti nei quali si sono adattati le strutture respiratorie possono variare, non solo ma ci possono essere differenze fra larve e adulti. Ci sono due forme principali di adattamenti alla respirazione:

*Aeropneumatica* con opercoli aperti che captano ossigeno atmosferico,

*Hidrinostico* con branchie che catturano l'ossigeno dall'acqua.

Inoltre possono avere organi specializzati come il sifone oppure adattamenti particolari come l'abitudine a conservare bollicine di aria sotto le ali.

Il ciclo di vita può essere:

*Senza metamorfosi*, le larve crescono mano a mano senza fare delle mute

*Emimetabolo* con una metamorfosi graduale dove non è presente lo stadio della pupa, vengono prodotte delle uova e le larve crescono gradualmente fino a divenire adulti,

*Olometaboli* con metamorfosi più lunga e strutturata, che comprende anche lo stadio delle pupe. Una volta uscita dall'uovo la larva muta varie

volte, cresce, produce la pupa e infine diviene adulto.

Un insetto di acqua dolce in particolare è un insetto che può vivere tutta la sua vita o solo una fase, nell'acqua dolce. (Merritt et al, III edizione).

In particolare gli insetti d'acqua dolce sono importanti perché sviluppano delle reti trofiche negli ecosistemi acquatici, e grazie a queste reti trofiche, possono filtrare e ripulire gli ecosistemi acquatici dalla materia organica. Questa categoria di insetti è inoltre molto sensibile all'inquinamento e possono essere dei validi indicatori della qualità delle acque in cui si trovano. Secondo i concetti del *Continuom river*, il fiume rappresenta un'entità in continuo stato di variazione (Vannotte et al 1980). La presenza di famiglie diverse permette di stabilire in forma approssimativa la qualità del fiume.

### ***Chimismo dei corsi d'acqua***

Nelle acque si trovano varie sostanze disciolte per l'azione di dilavamento dei suoli e dell'atmosfera. La loro composizione varia a seconda del tipo e della solubilità delle rocce attraverso cui scorrono. Anche le acque della pioggia, che hanno una composizione simile a quella dell'acqua distillata, trattengono sali disciolti dilavando le sostanze dall'atmosfera. Nelle gocce d'acqua si trova: anidride carbonica, ossigeno, azoto in varie forme, solfati, polveri e altre sostanze.

Le acque esercitano un'azione solvente sui terreni e sulle rocce, principalmente per la presenza di anidride carbonica, l'efficacia dipende dalla natura dei suoli e delle rocce che le acque attraversano. Calcari e gessi sono molto solubili, mentre le lave sono quasi insolubili; sodio e silicio vengono rilasciati dai feldspati mentre il quarzo è più resistente. Passando dalle risorgive, alle acque torrentizie a quelle

fluviali, si verifica un arricchimento in sali. I bicarbonati sono i sali tipici delle acque dolci, poiché il carbonato di calcio e magnesio è il principale costituente di suoli e rocce.

**Valori di riferimento per alcuni parametri fisici e chimici di riferimento in acque correnti**

pH

Normalmente compreso in un intervallo tra 6,6 e 7,8, in condizioni di suoli acidi, oppure di torbiere il pH; può raggiungere valori fino a 5 o inferiori. Nel caso di acque a scorrimento lento, relativamente anche alle attività fotosintetiche diurne può raggiungere valori fino a 9 o 10.

Conducibilità elettrica

Espressa in  $\mu\text{S}/\text{cm}$  oppure  $\mu\text{Ohm}/\text{cm}$ , in relazione alla quantità di sali disciolti nell'acqua. La conducibilità è un buon indicatore del grado di mineralizzazione delle acque. Nelle acque piscicole la conducibilità può variare da 150 a 450  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . In corsi d'acqua di pianura fortemente inquinati però può raggiungere valori di 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . In generale da monte a valle la conducibilità della acque cresce progressivamente, rappresentando il processo di mineralizzazione e di arricchimento in sali dovuto al drenaggio del bacino.

Ossigeno disciolto e saturazione di ossigeno

L'ossigeno disciolto presente nell'acqua dipende dal bilancio dei processi di consumo e produzione che si verificano nel corpo idrico. Nei corsi d'acqua turbolenti la diffusione ha un ruolo significativo nel mantenere le acque prossime alla saturazione, anche in presenza di un forte consumo. In ogni caso la concentrazione di ossigeno varia in base anche al periodo della giornata in cui si fanno le misurazioni dovuto al fatto dei cicli fotosintetici notte-giorno. Per cui i valori puntiformi di  $\text{O}_2$  disciolto nel tempo vanno considerati con prudenza e sempre legati ai valori di saturazione e all'ora in cui è stato eseguito il campionamento.

Tabella 6.1: Tabella delle classi di qualità secondo la percentuale di saturazione di O<sub>2</sub>

% Saturazione O <sub>2</sub> a 20°C	Classi	Giudizio
>90	1	buono
70-90	2	soddisfacente
50-70	3	critico
30-50	4	grave
10-30	5	molto grave
<10	6	dx

### **Stato ecologico delle comunità**

Le analisi di Buffagni et al. (2000), indicano che le numerose specie rinvenute sono spesso presenti con scarse densità e distribuzione frammentaria. La qualità globale dell'acqua risulta non buona, le aree più critiche per l'ordine degli efemerotteri (utilizzando l'indice MAS+) sono valle Dora Riparia e valle Tanaro, le più interessanti valle Adda, Oglio e Panaro. Durante i mesi di Marzo e Aprile le comunità risultano semplificate, indicando un peggioramento della qualità delle acque. L'area con maggior criticità è quella a valle di Torino, le stazioni a valle della Dora Baltea e della Dora Riparia risultano molto più impoverite di quelle a monte di Torino. Nel tratto medio del fiume Po, le comunità sono semplificate rispetto a quelle successive a valle del Ticino, Lambro e Adda. Il tratto basso del fiume Po mostra maggiore variabilità rispetto alle stazioni a monte. Da monte a valle, il numero di specie di efemerotteri presenti nelle stazioni, subisce un crollo a valle della Dora Baltea e aumenta gradualmente fino a valle dell'Adda per poi diminuire ancora nell'ultimo tratto. L'impatto degli immissari alti e intermedi del fiume Po è tale da impedire lo strutturarsi di una comunità stabile e diversificata. L'immissione di Adda e Ticino generano un impatto non negativo. Le acque del Lambro non determinano impoverimento.

(Buffagni et al., 2000). La situazione di maggior criticità biologica è localizzata a valle di Torino, mentre l'immissione del Lambro non determina un abbassamento della qualità biologica. In termini globali, le acque del Po risultano in una condizione migliore rispetto al passato. (Buffagni et al., 2000)

### **Metodo di indagine**

Durante la primavera del 2011, sono stati raccolti 32 campioni delle comunità di macroinvertebrati lungo il corso del Po e di alcuni suoi principali affluenti, con l'obiettivo di determinare lo stato delle comunità ecologiche nei pressi dei siti di raccolta di sedimento per caratterizzare i fiumi.

I campioni sono stati prelevati all'uscita dei fiumi dalle montagne, in prossimità dell'entrata nella pianura, a metà dell'asta fluviale e subito prima della confluenza nel fiume principale, per il Po sono stati raccolti 4 campioni: a monte di Torino, a valle di Torino, a valle di Milano e a Pontelagoscuro, (figura 6.1) purtroppo il sito di campionamento a Pontelagoscuro non è stato considerato nell'analisi dei dati poiché l'alta presenza di sedimento fino e argilloso non ha permesso di raccogliere macroinvertebrati.

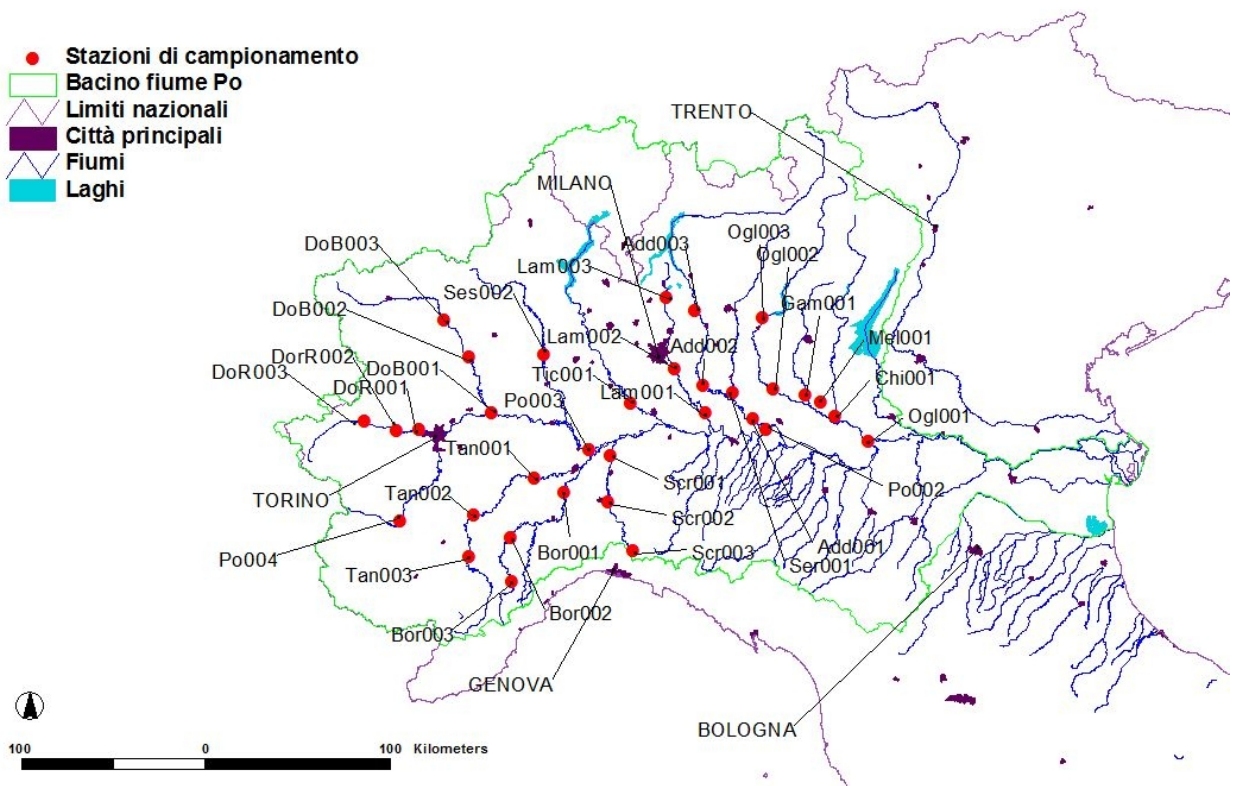


Figura 6.1: Denominazione delle stazioni di campionamento

I campionamenti sono stati eseguiti mediante un retino immanicato a maglie standard, presso l'area di raccolta dei sedimenti stessi, cercando dove era possibile di raccogliere lungo un transetto trasversale immaginario. In ogni punto di prelievo sono state misurate temperatura, ossigeno disciolto, pH e conducibilità dell'acqua tramite una sonda multiparametrica. I campioni sono stati poi suddivisi e classificati in loco a livello di famiglia quando le condizioni meteorologiche lo permettevano e poi posti in alcool al 90% e trasportati in laboratorio per la verifica tassonomica. Per ciascuna stazione è stata compilata la lista dei taxa presenti e calcolato il valore corrispondente di IBE e la



classe di qualità. Il calcolo dell'indice è stato realizzato seguendo la procedura di Ghetti 2001, utilizzando una tabella a doppia entrata, che considera i gruppi faunistici e il numero di unità sistematiche, i valori ottenuti dalla tabella a doppia entrata sono stati convertiti in giudizi di qualità. La mappa di qualità prodotta (figura 6.2) è riferita ai singoli dati puntiformi raccolti in prossimità del prelievo di sedimento.

### Risultati ottenuti

Di seguito vengono riportate le liste dei taxa incontrati (tabella 6.2),

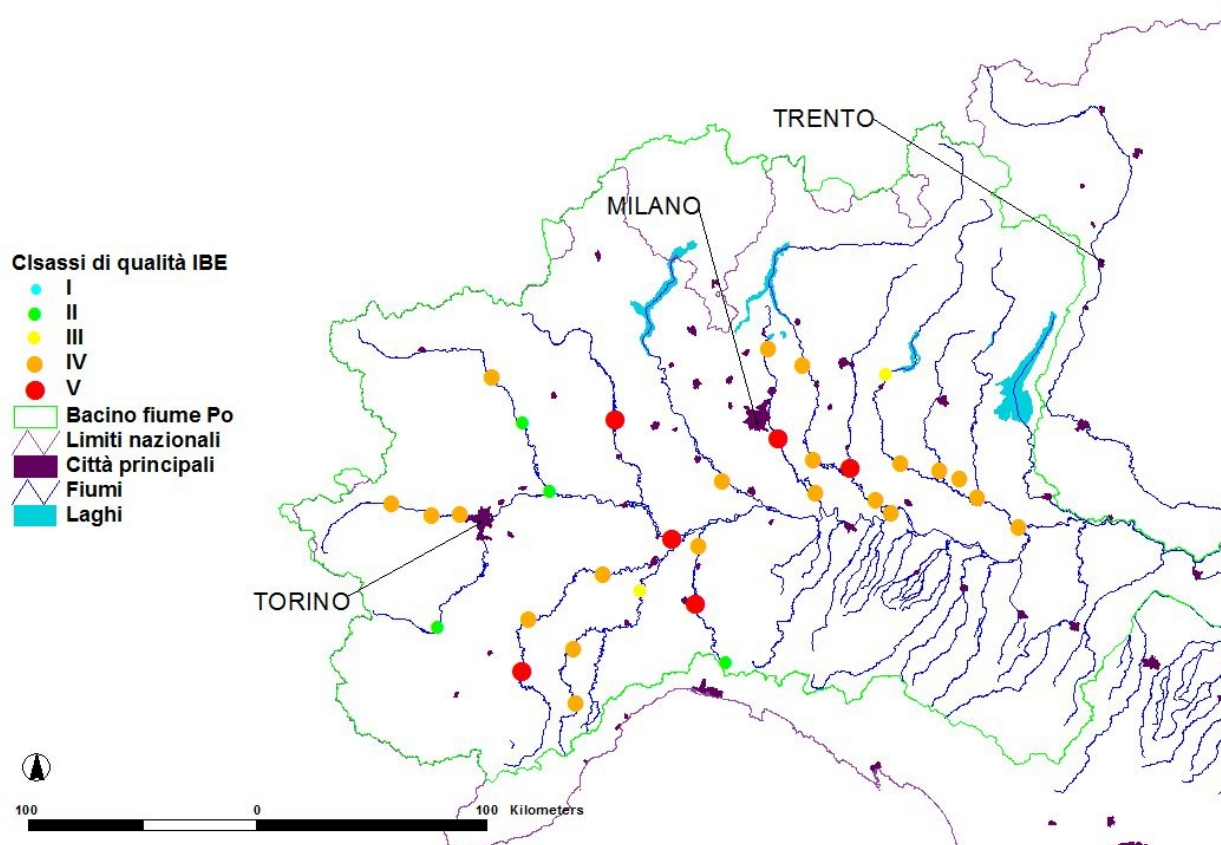


Figura 6.2: Classi di qualità calcolata per le stazioni di campionamento.

i valori delle grandezze misurate (tabella 6.3), la mappa con le classi di qualità dell'indice biotico esteso (figura 6.2), e delle schede con le

caratteristiche generali dei corsi d'acqua e grafici con i valori dell'indice delle specie nei punti di campionamento.

Tabella 6.2: Taxa incontrati nella campagna di prelievo febbraio aprile 2011

				<i>Hydroptilidae</i>	
				<i>Leptoceridae</i>	
				<i>Limnephilidae</i>	
				<i>Rhyacophilidae</i>	
				<i>Sericostomatidae</i>	
<b>PLECOTTERI</b>	<i>Capniidae</i>	<i>Capnia</i>		<b>COLEOTTERI</b>	<i>Dryopidae</i>
	<i>Chloroperlidae</i>	<i>Siphonoperla</i>			<i>Dytiscidae</i>
		<i>Xanthoperla</i>			<i>Elmidae</i>
	<i>Nemouridae</i>	<i>Nemoura</i>			<i>Haliplidae</i>
	<i>Perlidae</i>	<i>Dinocras</i>			<i>Helodidae</i>
		<i>Perla</i>			<i>Corduliidae</i>
	<i>Perlodidae</i>	<i>Isoperla</i>		<b>ODONATI</b>	<i>Somatoclho</i>
		<i>Perlodes</i>			<i>Ceratopogonidae</i>
	<i>Taeniopterygidae</i>	<i>Brachyptera</i>		<b>DITTERI</b>	<i>Chironomidae</i>
		<i>Rhabdiopteryx</i>			<i>Limoniidae</i>
<b>EFEMEROTTERI</b>	<i>Baetidae</i>	<i>Baëtis</i>			<i>Simuliidae</i>
		<i>Centroptilum</i>			<i>Tabanidae</i>
		<i>Proclöon</i>			<i>Thaumaleidae</i>
	<i>Caenidae</i>	<i>Caenis</i>			<i>Tipulidae</i>
	<i>Ephemerellidae</i>	<i>Ephemerella</i>		<b>ETEROTTERI</b>	<i>Corixidae</i>
	<i>Heptageniidae</i>	<i>Ecdyonurus</i>			<i>Naucoridae</i>
		<i>Electrogena</i>		<b>CROSTACEI</b>	<i>Asellidae</i>
		<i>Epeorus</i>			<i>Gammaridae</i>
		<i>Heptagenia</i>			<i>Palaemonidae</i>
		<i>Rhithrogena</i>			<i>Glossiphonidae</i>
	<i>Leptophlebiidae</i>	<i>Habroleptoides</i>		<b>IRUDINEI</b>	<i>Helobdella</i>
		<i>Haprophlebia</i>			<i>Lubricidae</i>
		<i>Paraleptophlebia</i>		<b>OLIGOCHETI</b>	<i>Naididae</i>
	<i>Potamanthidae</i>	<i>Potamanthus</i>			

Tabella 6.3 Valori di temperatura conducibilità, ossigeno disciolto, NaCl, e TDS per i campioni raccolti durante Febbraio-Aprile 2011.

Sample	Ora	T (°C)	Cond (µS)	pH	O2 (mg/L)	O2 %	NaCl (ppm)	TDS (ppm)
Ogl001-120211	13:50:00	8.6	492.3	8.08	9.25	84.00%		
Ogl002-130211	17:50:00	9.4	416.1	8.9	10.17	89.70%	437.2	454.3
Ogl003-140211	09:10:00	6.5	262.4	8.08	9.61	81.00%	264.7	286.2
Chi001-130211	09:50:00	8.6	444	8.03	9.09	89.90%	460	486.1
Gam001-130211	13:00:00	10.2	611.8	8.11	10.1	87.20%	653.5	667.6
Mel001-130211	15:43:00	10.6	653.3	7.89	9.25	84.80%	707	711.1
Add001-150211	14:30:00	7.9	369.8	7.95	9.26	84.00%	381.2	403.7
Add002-140211	19:50:00	8.6	272.5	7.93	9.51	85.40%	282.6	297.3
Add003-140211	12:50:00	6.9	218.6	8	9.93	84.10%	179.5	198.3
Ser001-150211	10:20:00	10.8	630.9	7.87	8.95	83.00%	681.7	688.6
Lam001-150211	12:20:00	11.1	566.5	7.61	6.94	65.70%	598.5	618.2
Lam002-140211	18:20:00	11.2	556.4	7.69	8.76	79.30%	593.2	608.1
Lam003-140211	15:45:00	7.6	497.3	8.2	9.49	87.00%	533.8	545.2
Tic001-050411	11:30:00	12.5	220	8.06	8.66	78.80%	226.2	129.6
Tic002-050411	12:50:00	14.3	210.1	8.08	9.26	87.60%	226.1	144
Tic003-050411	13:14:00	12.1	178.3	8.3	10.03	92.80%	156.1	91.88
Ses001-050411	15:16:00	12	57.02	8.41	9.01	88.40%	50.25	28.63
Ses002-050411	16:30:00	15.6	63.67	9.38	9.1	101.30%	57.09	41.02
DoB001-150411	11:15:00	8.7	217.2	8.23	9.81	83.70%	221.5	119
DoB002-150411	14:50:00	9.2	212.5	8.19	9.93	82.30%	232.9	102.3
DoB003-150411	17:15:00	9	254	8.52	9.81	83.30%	256.7	122.5
DoR001-160411	12:00:00	8.4	500.4	8.38	9.52	78.00%	526.6	235.2
DoR002-160411	14:20:00	10.8	472.8	8.59	9.77	94.00%	506.4	256.2
DoR003-160411	16:00:00	10.1	526.6	8.65	9.14	84.40%	554.9	275.2
Tan001-180411	11:00:00	12	309.8	8.24	9.61	86.00%	325.8	184.7
Tan002-170411	12:56:00	12.5	238.9	8.44	9.59	86.40%	245.9	145.8
Tan003-170411	15:44:00	11.7	198.6	8.63	10.17	86.60%	205.9	113.5
Bor001-180411	13:43:00	15.2	483.4	8.42	10.45	108.70%	524.9	343.9
Bor002-170411	19:42:00	14.7	436.3	8.49	9.41	90.80%	469.7	294.4
Bor003-170411	17:46:00	11.1	193.5	8.72	9.71	84.00%	160.3	90.74
Scr001-140411	16:15:00	12.8	496.5	9.98	10.42	93.50%	534.5	303
Scr002-180411	16:52:00	15.7	325.2	8.71	11.14		341.6	234.9
Scr003-180411	18:53:00	12.9	251.2	8.76	9.58	88.80%	258.8	153.7
Po001-190411	18:44:00	16.3	374.8	8.27	9.31	91.40%	403.4	273.4
Po002-190411	15:00:00	16	350	8.02	8.36	83.80%	369.3	254
Po003-140411	17:20:00	14.4	283.7	8.3	9.23	86.70%	299.3	189.4
Po004-170411	10:50:00	9.6	115.6	8.38	10.27	85.20%	97.67	48.81

## OGLIO

### ***Dati generali***

*Superficie bacino:* 6.360 Km<sup>2</sup>

*Origine:* Ponte Legno

*Confluenza:* Po

*Affluenti principali:* Chiese (origine ghiacciaio Adamello) , Mella (origine Monti Val Trompina)

Scarsa gerarchizzazione del reticolo, elevato indice di biforcazione. Tre tronchi principali distinguibili per caratteristiche geometriche ed idrauliche:

- all'uscita del lago d'Iseo, alveo poco inciso, con fondo ciottoloso, scarsa presenza di vegetazione nella regione fluviale e flusso concentrato in un unico filone.
- tra il lago e la confluenza in Po, andamento irregolare, presenza di difese spondali abbastanza numerose tra foce Cherio e foce Mella; larghezza media di 150-200 m, altezza media di sponda di 2,5 m, materiale d'alveo di granulometria compresa tra il campo della ghiaia e quello della sabbia e pendenza di fondo elevata.
- nella parte terminale di confluenza in Po, presenza di argini continui, andamento meandriforme, larghezza media dell'alveo inciso di 50-70 m, altezza di 2-3 m e fondo sabbioso-limoso.

Regime pluviometrico di tipo continentale, con massimi estivi e minimi invernali. Effetto di laminazione e regolazione sulle portate dovuto alla presenza dei laghi Iseo e Idro.

Presenza di serbatoi e regolazione di laghi naturali a scopo idroelettrico; con capacità utile complessiva di circa 120 milioni di m<sup>3</sup>. Superficie del bacino imbrifero del Chiese alla stazione di Gavardo è di 934 km<sup>2</sup>. Il fiume Mella non è laminato da alcun tipo di vaso naturale o artificiale ed è caratterizzato da un regime prevalentemente torrentizio.

Tabella 6.4: IBE e classi di qualità per l'Oglio e i suoi affluenti.

	Ogl001	Ogl002	Ogl003	Chi001	Gam001	Mel001
<b>Numero totale US</b>	2	4	2	3	3	2
<b>valore IBE</b>	4	5	6	4	5	5
<b>Classi di Qualità</b>	IV	IV	III	IV	IV	IV
<b>Giudizio di qualità</b>	Ambiente molto inquinato o comunque molto alterato	Ambiente molto inquinato o comunque molto alterato	Ambiente inquinato o comunque alterato	Ambiente molto inquinato o comunque molto alterato	Ambiente molto inquinato o comunque molto alterato	Ambiente molto inquinato o comunque molto alterato
<b>Colore</b>	arancio	arancio	giallo	arancio	arancio	arancio

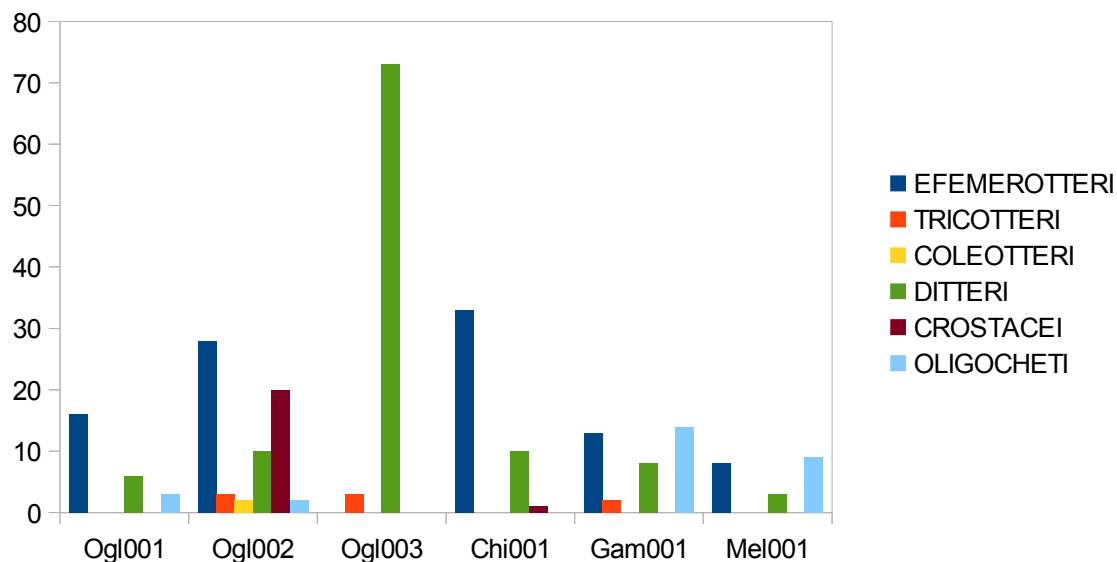


Figura 6.3: Grafico che indica l'abbondanza delle classi di macroinvertebrati.

## **ADDA**

Dati generali

Superficie complessiva 7.927 km<sup>2</sup>.

Origine Val Alpisella

Confluenza: Po

Affluenti: principali Brembo e Serio.

Il fiume Serio è costituito da un bacino imbrifero relativamente ampio, costituente lo spartiacque tra la Valtellina ed il versante sud; prende origine dal Pizzo Coca in comune di Valbondione. Reticolo idrografico fortemente influenzato dal carattere geologico-strutturale e geomorfologico; la Valtellina ha andamento longitudinale rispetto alla catena alpina, segue strettamente la linea del Tonale. Incisione dei ghiacciai quaternari fino a determinare un livello dell'Adda più basso dei bacini circostanti. Il bacino è asimmetrico, con il settore in destra orografica più sviluppato di quello in sinistra. Indice di biforcazione elevato. L'asta dell'Adda, a valle della confluenza del Brembo, è suddivisibile in tre tronchi:

- tronco di monte, con alveo meandriforme, curvature poco accentuate e presenza di formazioni alluvionali alimentate dall'apporto del Brembo, costituite in massima parte da ciottoli e ghiaia grossolana. La sezione dell'alveo inciso ha larghezza media di circa 200 m e altezza media di circa 6 m. Gli accumuli di materiale d'alveo comportano condizioni di deflusso irregolari, con conseguenti possibili fenomeni di instabilità morfologica.
- tronco intermedio, con alveo meandriforme, e curvatura più

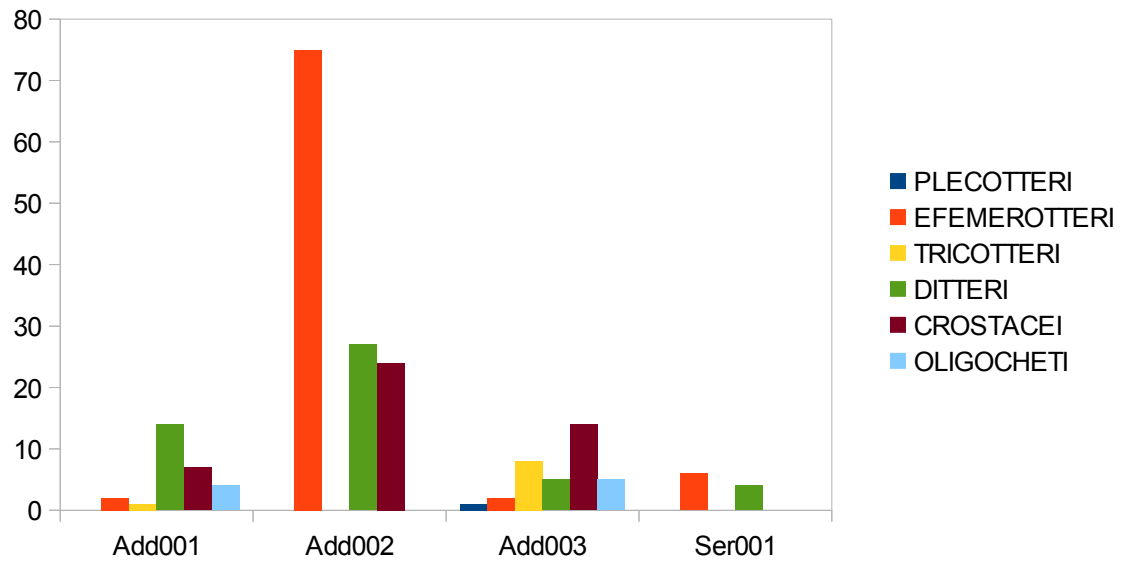
accentuata a monte e meno accentuata fino alla confluenza con il Serio, in cui permangono fenomeni di instabilità morfologica. Larghezza media di 80-100 m e altezza di sponda media di 5,5 m. Pendenza, relativamente modesta rispetto ai tratti a monte. Deposito di materiale a granulometria medio-fine (nel campo delle ghiaie e delle sabbie).

- tronco finale, prossimo alla confluenza con il Po, andamento a meandri con curvatura accentuata su cui sono inserite opere spondali e presenta fenomeni di instabilità con tendenze all'erosione di sponda. Larghezza media pari a 100-120 m, e altezza media di sponda di 6-7 m. Materiale d'alveo di tipo ghiaioso, con presenza di lenti di sabbia molto consistenti. Regime pluviometrico di tipo continentale, con massimi estivi e minimi invernali. Effetto di laminazione e regolazione delle portate a valle del lago di Como. Presenza di numerosi serbatoi e regolazione dei laghi naturali a scopo idroelettrico. Capacità utile complessiva di 405 milioni di m<sup>3</sup>. I sottobacini del Brembo e del Serio presentano elevata piovosità.

Tabella 6.5: Ibe e classi di qualità per Adda e Serio.

	<b>Add001</b>	<b>Add002</b>	<b>Add003</b>	<b>Ser001</b>
<b>Numero totale US</b>	2	5	5	0
<b>valore IBE</b>	4	5	5	0
<b>Classi di Qualità</b>	IV	IV	IV	V
<b>Giudizio di qualità</b>	Ambiente molto inquinato o comunque molto alterato	Ambiente molto inquinato o comunque molto alterato	Ambiente molto inquinato o comunque molto alterato	Ambiente fortemente inquinato o alterato
<b>Colore</b>	arancio	arancio	arancio	rosso

Figura 6.4: Il grafico indica l'abbondanza delle classi di macro-invertebrati per Adda e



Serie.



**LAMBRO**

Superficie complessiva:1.980 km<sup>2</sup>

Origine: prealpina dal triangolo Lariano

Confluenza: Po

Reticolo idrografico complesso e articolato, portate del bacino di monte laminate dai laghi Alserio e Pusiano. Fiume caratterizzato dagli apporti idrici antropici provenienti dai centri urbani. Tra Peregallo e Sesto San Giovanni riceve gli apporti di Monza, e Sesto S. Giovanni, il settore orientale di Milano, e due corsi d'acqua minori che contribuiscono con gli apporti di Milano.

Regime pluviometrico sublitoraneo padano, con due massimi in primavera autunno (110mm/mese)e due minimi estate inverno (60mm/mese), con valori medi di precipitazioni totali annue di 1020 mm/anno.

Tabella 6.6: Ibe e classi di qualità per il Lambro

	Lam001	Lam002	Lam003
<b>Numero totale US</b>	3	2	4
<b>valore IBE</b>	4	0	5
<b>Classi di Qualità</b>	IV	V	IV
<b>Giudizio di qualità</b>	Ambiente molto inquinato o comunque molto alterato	Ambiente fortemente inquinato o alterato	Ambiente molto inquinato o comunque molto alterato
<b>Colore</b>	arancio	rosso	arancio

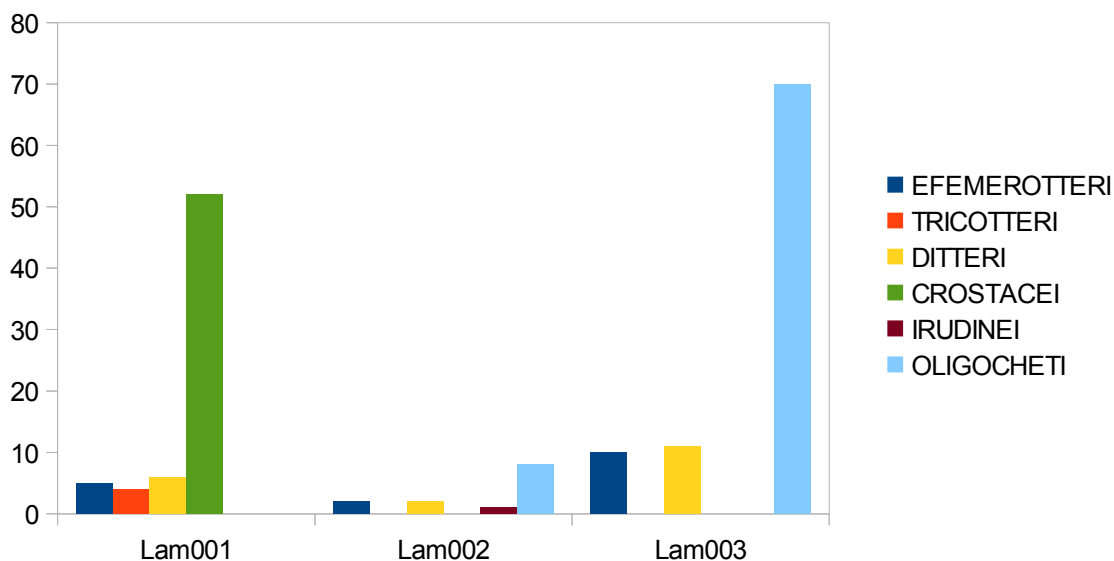


Figura 6.5: Il grafico mostra l'abbondanza delle classi dei macroinvertebrati rinvenuti sul fiume Lambro

## **TICINO**

Superficie complessiva: 6.033 km<sup>2</sup>.

Origine: Passo del S. Gottardo (Svizzera)

Confluenza: Po

Lunghezza complessiva: 284 km.

Assetto idraulico di tipo naturale in quanto sede del Parco Regionale. La parte sublacuale può essere suddivisa in due diverse tipologie fluviali:

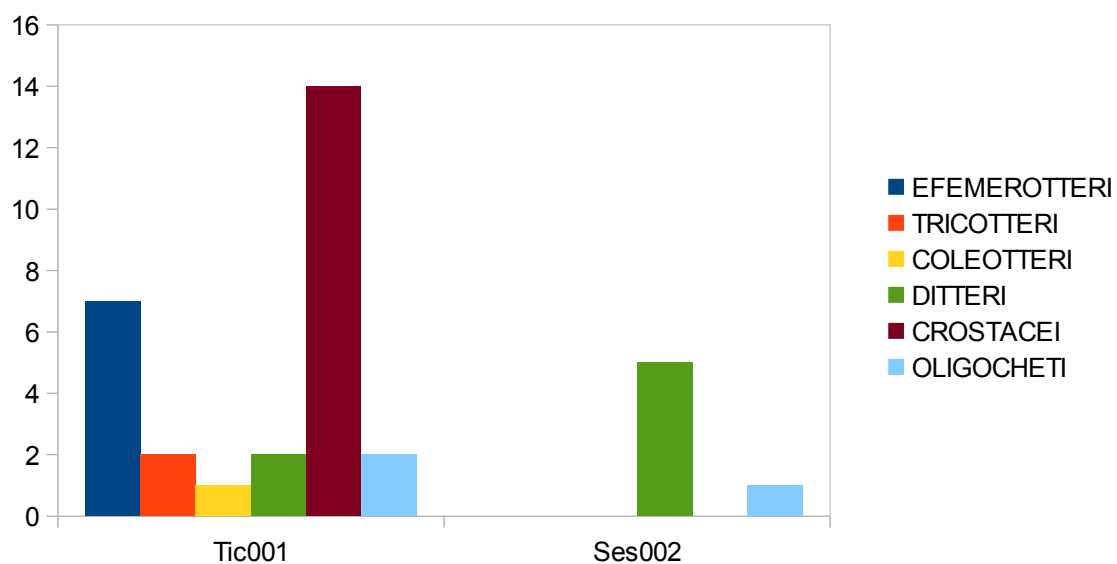
- tra Sesto Calende e Oleggio alveo inciso in cordoni morenici e terrazzi fluviali, incanalato in un unico filone di corrente con velocità discreta, sezione media di larghezza pari a 50-80 m, sponde ripide e vegetate. Nella parte alta del tratto c'è regolazione del lago effettuata dalla traversa della Miorina.
- fino alla confluenza in Po, tipologia fluviale con un alveo ampio (larghezza massima sui 400 m), a filone divagante in diversi rami, sponde basse, vegetazione molto consistente sia di sponda che in alveo, con notevole presenza di isole, sabbioni, terre nude.

Regime idrologico sublacuale condizionato da regolazione del deflusso dal lago Maggiore, scambio di portate con la rete dei canali artificiali derivatori e tributari, alimentazione da parte del bacino imbrifero superficiale sotteso, regolazione del lago, legata prevalentemente alle esigenze delle utenze idroelettriche: in modo tale da ritenere deflussi nei periodi invernali e primaverili, per distribuirli nei mesi estivi. Regime delle portate di regolazione caratterizzato da massimi deflussi tra maggio-luglio e minimi deflussi nella stagione invernale. Le portate di massima piena si registrano prevalentemente nel periodo autunnale.

Tabella 6.7: Classi di qualità e valori di Ibe. Di Ticino e Sesia.

	Tic001	Ses002
<b>Numero totale US</b>	3	1
<b>valore IBE</b>	4	0
<b>Classi di Qualità</b>	IV	V
<b>Giudizio di qualità</b>	Ambiente molto inquinato o comunque molto alterato	Ambiente fortemente inquinato o alterato
<b>Colore</b>	arancio	rosso

Figura 6.6: Abbondanza delle classi rilevata nei punti di Sesia e Ticino.



## **SESIA**

Superficie complessiva: 3.075 km<sup>2</sup>

Origine: ghiacciai del Bors dal gruppo orografico del monte Rosa nelle Alpi Pennine.

Confluenza: Po

Elevati valori delle precipitazioni annuali, Regime di deflussi ad elevata frequenza degli eventi di piena con ragguardevoli valori delle portate al colmo. Nel Sesia confluiscono altresì buona parte degli scoli provenienti dal territorio di pianura appartenente alla provincia di Vercelli. Nel bacino del Sesia sono presenti serbatoi di regolazione a fini idroelettrici con regolazione a carattere stagionale o settimanale. Precipitazioni medie variano da 900 mm/anno in pianura a circa 2000 mm/anno. Tipo pluviometrico alpino esposto alla pianura, contraddistinto da precipitazioni più elevate di quelle che arrivano a interessare le vallate interne alla cerchia alpina.

## **DORA BALTEA**

Superficie complessiva di circa 3.930 km<sup>2</sup>

Origine: ghiacciai del Monte Bianco.

Confluenza: Po

Lunghezza di circa 152 km.

Regime del deflusso condizionato dai ghiacciai con minimi in inverno e massimi in estate.

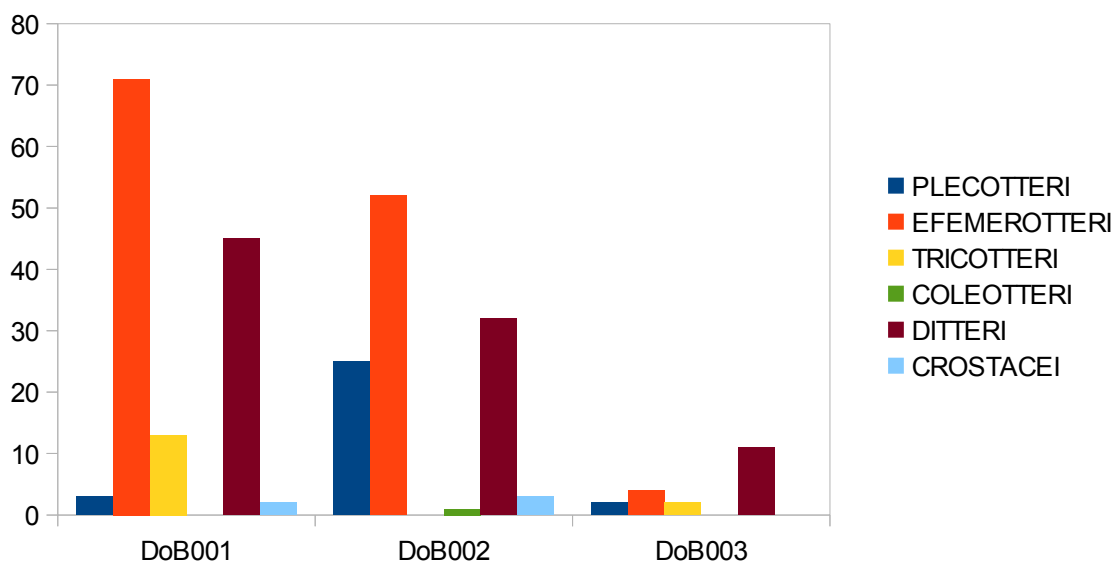
Scorre con andamento sinuoso a tratti sub-rettilineo in un fondovalle inciso, con versanti in roccia piuttosto acclivi; da Borgofranco d'Ivrea fino alla stretta di Mazzé l'alveo risulta unicursale sinuoso, localmente meandriforme. Ad eccezione della stretta, la sezione valliva si presenta ampia e delimitata dai versanti morenici; da Mazzé fino alla confluenza in Po l'alveo è meandriforme con anse accentuate e irregolari; fondovalle ampio e ben delimitato con vaste aree allagabili in destra e in sinistra che si connettono a quelle del fiume Po. Fondovalle interessato : da depositi alluvionali terrazzati, in cui si innestano coni di deiezione e i depositi di tipo lacustre. Presenti numerosi serbatoi a carattere stagionale o settimanale che operano una regolazione dei deflussi per la produzione di energia idroelettrica. Bacino alpino interno fino alla confluenza del torrente Lys. Precipitazioni piuttosto modeste sia in termini di valori totali che di intensità e in gran parte nevose. Piene tra la fine della primavera e l'inizio dell'autunno, quando le precipitazioni nevose sono scarse. Il tratto di pianura contribuisce in maniera sensibile sulla laminazione delle piene e nella non contemporaneità del colmo di piena rispetto agli affluenti. Di norma a

piene eccezionali ad Ivrea corrispondono piene ordinarie ad Aosta e viceversa. Precipitazioni medie variano da 600 mm/anno in pianura a oltre 1800 mm/anno. L'esame dei dati pluviometrici conferma il tipo pluviometrico alpino interno, che dà luogo ai minori contributi di piena della porzione occidentale del bacino idrografico del Po.

Tabella 6.8: Ibe e classi di qualità del fiume Dora Baltea.

	DoB001	DoB002	DoB003
<b>Numero totale US</b>	11	7	2
<b>valore IBE</b>	8	8	4
<b>Classi di Qualità</b>	II	II	IV
<b>Giudizio di qualità</b>	Ambiente con moderati sintomi di inquinamento o alterazione	Ambiente con moderati sintomi di inquinamento o alterazione	Ambiente molto inquinato o comunque molto alterato
<b>Colore</b>	verde	verde	arancio

Figura 6.7: Abbondanza delle classi di macroinvertebrati trovati nella Dora Baltea.



## **DORA RIPARIA**

Superficie complessiva: 1.210 km<sup>2</sup> (solo nel territorio italiano).

Origine: da due rami: la Dora di Cesana e la Dora di Bardonecchia.

Confluenza: Po

Nella piana di Oulx, il corso d'acqua tende a divagare nella grande massa di detriti trasportati e depositati. Nel tratto successivo la pendenza aumenta e l'alveo si fa ristretto, sino ad assumere la conformazione di una stretta gola incisa nello sperone roccioso che sbarra la valle a monte di Susa. La valle assume forma ad U, e si sviluppa in modo rettilineo in direzione est-ovest. Ad Avigliana la Dora Riparia riceve lo scarico dei due omonimi laghi posti sull'antico percorso del torrente Sangone e, ad Alpignano, si rinserra tra le formazioni moreniche della collina di Rivoli prima di uscire nella piana torinese, formata dal suo antico conoide di deiezione. Andamento dell'alveo monocursale rettilineo da Susa a Castello di Camerletto (Caselette); sinuoso fino a all'ingresso in Torino e poi rettilineo, contenuto da muri di sponda continui nell'attraversamento della città. Presenti serbatoi di regolazione dei deflussi per la produzione di energia idroelettrica. Bacino distinguibile in due ambiti territoriali:

- zona collinare-montana a ovest, che lo interessa quasi integralmente (circa il 90%),
- zona di pianura localizzata nel settore est

Bacino classificabile tra i "bacini alpini interni", con altezze annue e intensità di precipitazione modeste e di forma nevosa.

Piene tra la fine della primavera e l'inizio dell'autunno, quando le

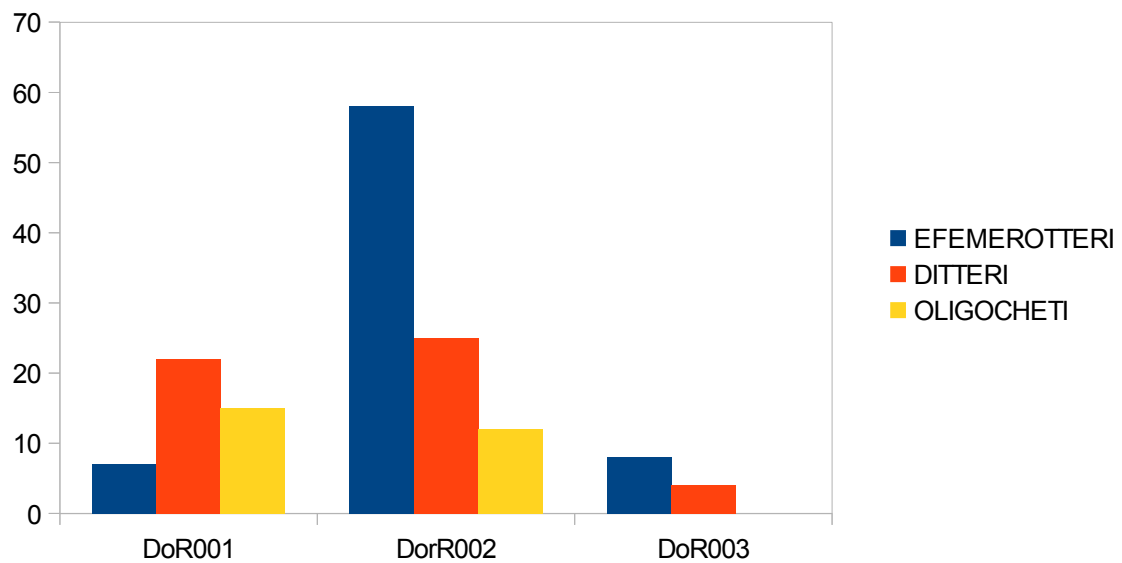
precipitazioni nevose sono scarse.

Precipitazioni medie variano da 800 mm/anno in pianura a poco oltre 1000 mm/anno.

Tabella 6.9: Tabella con le classi di qualità per la Dora Riparia

	DoR001	DorR002	DoR003
<b>Numero totale US</b>	3	4	2
<b>valore IBE</b>	4	4	4
<b>Classi di Qualità</b>	IV	IV	IV
<b>Giudizio di qualità</b>	Ambiente molto inquinato o comunque molto alterato	Ambiente molto inquinato o comunque molto alterato	Ambiente molto inquinato o comunque molto alterato
<b>Colore</b>	arancio	arancio	arancio

Figura 6.8: Abbondanza delle classi di macro.invertebrati nella Dora Riparia





## **TANARO**

Superficie complessiva: 8.080 km<sup>2</sup>

Origine: Monte Marguareis 2651 m s.l.m.

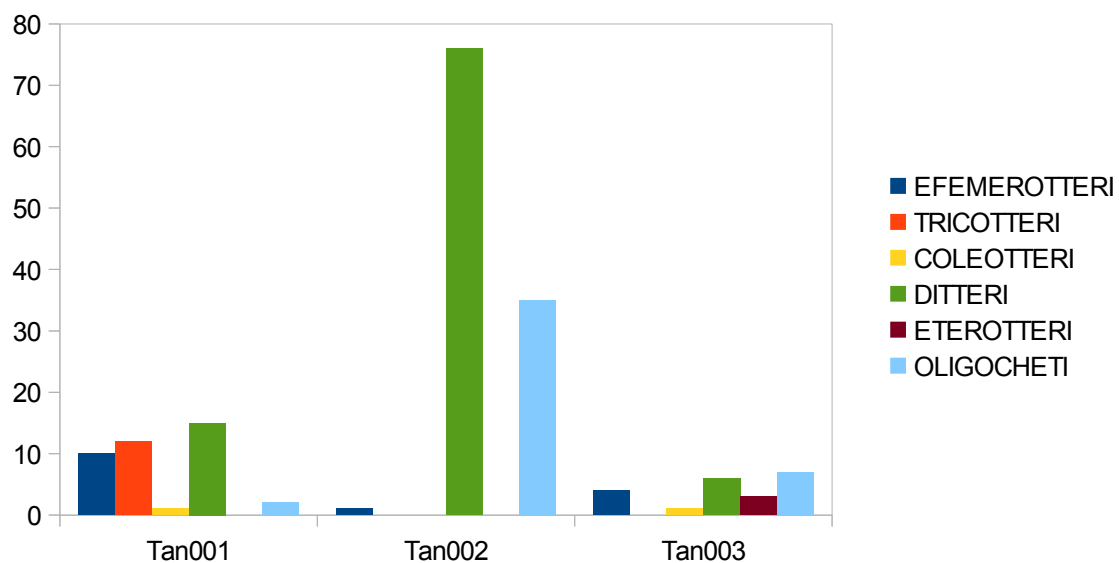
Confluenza: Po

I centri abitati più importanti toccati dal percorso sono Garessio e Ceva nel tratto montano, Clavesana, Farigliano, Alba e Asti nel tratto medio, Felizzano e Alessandria nel tratto basso. Presenti serbatoi artificiali a carattere stagionale, settimanale e giornaliero, di tipo idroelettrico. Il Tanaro mostra diversità di comportamento, in occasione di eventi meteorologici estremi, che dipende dalla morfologia e dall'esposizione delle valli alle perturbazioni meteoriche, dal tipo di substrato e dalle caratteristiche della copertura. Bacini del medio e basso Tanaro, caratteristiche tipiche dei bacini appenninici, influenza delle precipitazioni nevose trascurabile, a causa della modesta altitudine. Il periodo maggiormente critico è tra settembre e novembre anche se sono possibili fenomeni alluvionali in quasi tutti i periodi dell'anno. I fenomeni meteorici gravosi che interessano il bacino del Tanaro estendono la loro influenza fino alla porzione a nord del territorio piemontese. Sono generati da correnti umide del golfo di Genova, che procedendo verso Nord incontrano l'Appennino Ligure e la barriera della catena alpina. Il settore delle Alpi Marittime e Cozie e la parte interna delle Alpi Graie e Pennine, è maggiormente protetto. Il comportamento in piena del Tanaro nei tratti di pianura risente dello sviluppo degli eventi di piena negli affluenti principali e degli effetti di concomitanza dei colmi. Precipitazioni medie variano da 700 mm/anno in pianura a 1800 mm/anno.

Tabella 6.10: Valori e classi di qualità per il Tanaro

	Tan001	Tan002	Tan003
<b>Numero totale US</b>	5	2	2
<b>valore IBE</b>	5	4	0
<b>Classi di Qualità</b>	IV	IV	V
<b>Giudizio di qualità</b>	Ambiente molto inquinato o comunque molto alterato	Ambiente molto inquinato o comunque molto alterato	Ambiente fortemente inquinato o alterato
<b>Colore</b>	arancio	arancio	rosso

Figura 6.9: Abbondanza di classi nel fiume Tanaro.



## BORMIDA

Superficie complessiva

Origine: l'area sorgentizia comprende quattro bormide minori Bormida di Mallare, Bormida di Pallare, Bormida di Spigno e Bormida di Millesimo.

Confluenza: Tanaro

Presenta caratteristiche ad andamento montano per i primi 22 Km, poi meandriforme fino a Castellazzo Bormida, poi monocursale sinuoso fino al Tanaro. I più importanti centri abitati attraversati sono Acqui terme, Strevi, Castenuovo Bormida, Castellazzo Bormida.

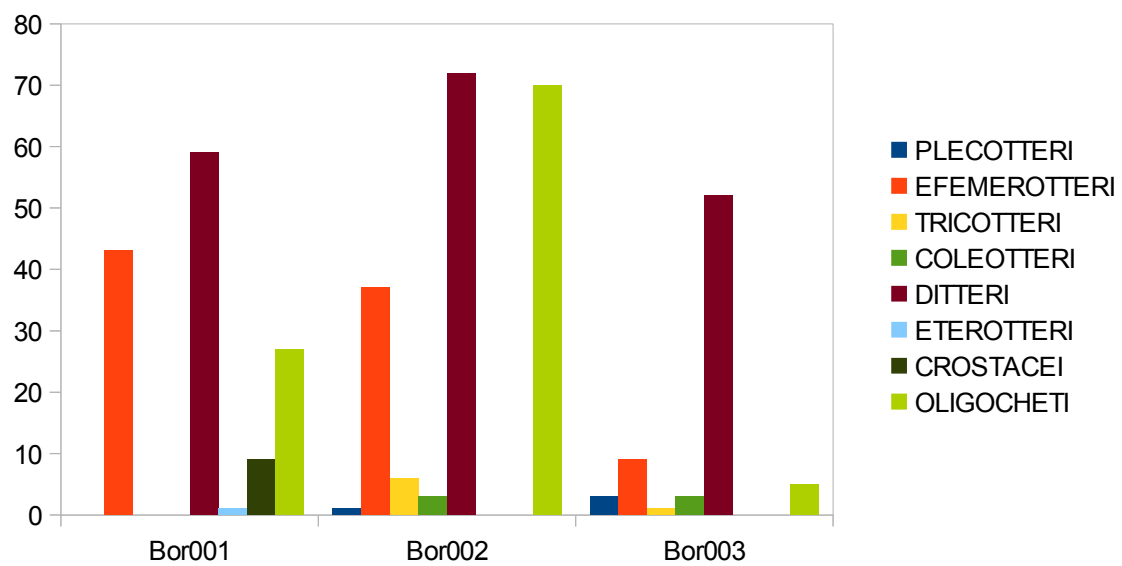
I principali invasi artificiali sono:

- il serbatoio del torrente Valla, di regolazione settimanale per l'impianto idroelettrico di Spigno Monferrato;
- il serbatoio di Osiglietta di regolazione annuale ad uso idroelettrico delle Acciaierie e Ferriere Lombarde Falk e per fornitura idrica a scopo industriale;
- i serbatoi del lago di Lavezza e del lago Lungo, nel sottobacino dell'Orba, di regolazione dei deflussi del t. Gorzente, utilizzati a scopo potabile per la città di Genova e a scopo idroelettrico per le centrali di Isoverde e Cavezze;
- il serbatoio del lago di Badana, nel sottobacino dell'Orba, ad uso potabile per la città di Genova e idroelettrico per le centrali di Lavezze e Isoverde;
- il serbatoio di Lavagnina, nel sottobacino dell'Orba, di compenso a valle dei serbatoi dell'Alto Gorzente e una regolazione stagionale per la centrale idroelettrica di Lavagnina.

Tabella 6.11: Classi di qualità valutate nel fiume Bormida

	Bor001	Bor002	Bor003
<b>Numero totale US</b>	8	5	4
<b>valore IBE</b>	7	5	5
<b>Classi di Qualità</b>	III	IV	IV
<b>Giudizio di qualità</b>	Ambiente inquinato o comunque alterato	Ambiente molto inquinato o comunque molto alterato	Ambiente molto inquinato o comunque molto alterato
<b>Colore</b>	giallo	arancio	arancio

Figura 6.10: Abbondanza delle classi riscontrate nel Bormida



## **SCRIVIA**

Superficie complessiva: 1.237 km<sup>2</sup>

Origine: Appennino Ligure, Torriglia.

Confluenza: Po

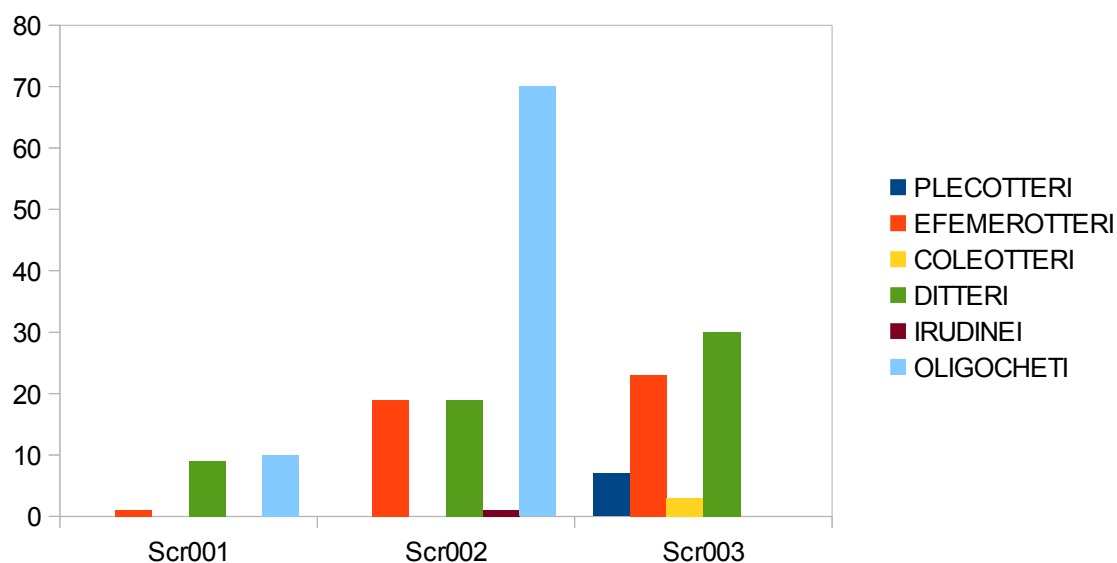
Fino a Montoggio scorre in una stretta valle con versanti ripidi e ricoperti di vegetazione. Dalla confluenza con il torrente Brevenna il fondovalle diventa più ampio ed è occupato da numerosi centri abitati e insediamenti industriali; i versanti, sempre molto ripidi, sono ricoperti da boschi, spesso interrotti da zone coltivate "a gradoni". Da Isola del Cantone a Serravalle Scrivia la val Scrivia si allarga ulteriormente, i terrazzi alluvionali acquistano una notevole estensione e i versanti risultano meno acclivi e intensamente coltivati. A meno del tratto iniziale, l'intera asta fluviale principale attraversa zone densamente abitate e, a partire da Busalla, è caratterizzata dalla presenza di numerosi e importanti complessi industriali e di infrastrutture viarie e ferroviarie che occupano zone di pertinenza fluviale. I principali affluenti provengono dal versante destro e sono i torrenti Brevenna, Vobbia, Grue e Borbera; quest'ultimo è quello più importante e si immette nello Scrivia all'altezza di Vignole Borbera, poco a monte della chiusura del bacino montano. L'unico affluente di rilievo in sinistra è rappresentato dal rio di Greto, che confluisce nello Scrivia a Montoggio. Il reticolo idrografico ha un basso grado di gerarchizzazione e una netta differenza di sviluppo areale tra il settore in destra e quello in sinistra orografica del bacino. Nel bacino sono presenti gli importanti invasi artificiali di Busalletta e val di Noci e due invasi di minori

dimensioni sul torrente Vobbia. Lo Scrivia è caratterizzato da un regime pluviometrico di tipo sub-litoraneo appenninico con due massimi e due minimi. Il massimo autunnale risulta più elevato di quello primaverile e il minimo estivo più contratto di quello invernale. Le punte autunnali hanno valori medi mensili dell'ordine dei 118 mm, quelle primaverili di circa 79 mm. I minimi estivi hanno valori medi mensili dell'ordine dei 44 mm, quelli invernali di circa 66 mm. Il totale delle precipitazioni medie annue è di circa 900 mm.

Tabella 6.12: Valori Ibe e classi di qualità calcolate per i punti sullo Scrivia

	Scr001	Scr002	Scr003
<b>Numero totale US</b>	2	5	6
<b>valore IBE</b>	5	0	8
<b>Classi di Qualità</b>	IV	V	II
<b>Giudizio di qualità</b>	Ambiente molto inquinato o comunque molto alterato	Ambiente fortemente inquinato o alterato	Ambiente con moderati sintomi di inquinamento o alterazione
<b>Colore</b>	arancio	rosso	verde

Figura 6.11: Abbondanza delle classi di macroinvertebrati trovati nel fiume Scrivia



## **PO**

Superficie complessiva: 25.320 km<sup>2</sup>

Origine: Monviso.

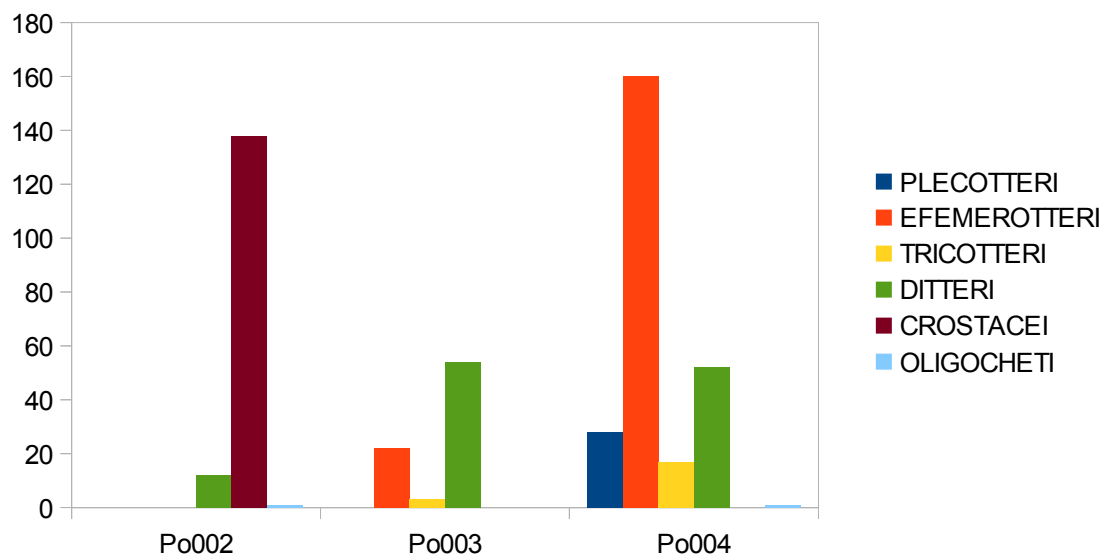
Confluenza: Mare Adriatico.

Il bacino montano, è di superficie modesta, termina poco a valle di Sanfront. L'asta fluviale principale è lunga circa 650 km ed è alimentata da 141 affluenti. Nella prima parte l'alveo scorre ai piedi delle colline torinesi e del Monferrato, in ragione dei grandi accumuli alluvionali formati dagli affluenti di sinistra. Dalla confluenza del Tanaro all'incile del Po di Goro, per circa 375 km, l'asta fluviale ha una connotazione prevalentemente artificiale, con regime di deflusso influenzato dalle condizioni idrologiche e di sistemazione idraulica dell'insieme degli affluenti, oltre che dalle opere di difesa e di sistemazione direttamente realizzate sull'asta stessa. Tra il Tanaro e il Ticino, conserva ancora caratteri di tipo sostanzialmente torrentizio, con una pendenza di fondo dell'ordine di 0,35%. La confluenza del Ticino comporta una trasformazione del regime del corso d'acqua in senso decisamente fluviale, in ragione dell'apporto idrico regolato, con un notevole contributo glaciale e assenza di trasporto solido; la pendenza media si riduce allo 0,18%, per poi decrescere regolarmente e gradualmente verso valle fino a circa lo 0,14% all'altezza di Revere-Ostiglia. Da valle di Revere-Ostiglia all'incile del Delta, l'alveo diventa canalizzato tra le arginature, in alcuni tratti a distanze inferiori ai 500 m, e non riceve più apporti, a eccezione del Panaro. Sino alla fine del secolo scorso il sistema arginale a partire da Becca non era completamente chiuso e il Po, e più ancora i suoi affluenti, occupavano con le acque di piena la pianura circostante; il tratto terminale funzionava in sostanza più come scaricatore di un lago che non come un corso d'acqua naturale. La situazione attuale, con gli argini di Po quasi completati e con l'estensione degli stessi a numerosi affluenti, costituisce, nonostante i numerosi interventi attuati, una condizione molto più critica e di delicata gestione.

Tabella 6.13: Valori di Ibe e rispettive classi di qualità.

	Po002	Po003	Po004
<b>Numero totale US</b>	3	2	9
<b>valore IBE</b>	2	0	8
<b>Classi di Qualità</b>	IV	V	II
<b>Giudizio di qualità</b>	Ambiente molto inquinato o comunque molto alterato	Ambiente fortemente inquinato o alterato	Ambiente con moderati sintomi di inquinamento o alterazione
<b>Colore</b>	arancio	rosso	verde

Figura 6.11: Classi con la relativa abbondanza riscontrate nelle stazioni di campionamento del Po.





## CONCLUSIONI

L'indagine svolta sui macroinvertebrati acquatici che popolano i letti dei fiumi ha rilevato una scarsa presenza di comunità, molto poco variegata. In genere le stazioni più a monte sono quelle che hanno valori di IBE e qualità delle acque più elevata, nei punti di prelievo a monte le comunità risultano essere meno alterate, fa eccezione la Dora Baltea, dove il campione più a monte risulta il più povero di specie, probabilmente questo andamento è legato a un errore nella raccolta dei macroinvertebrati. I campioni che si trovano a valle delle città sono i più poveri di specie sensibili all'inquinamento, mentre si ritrovano molto spesso specie che sono in grado di sopportare condizioni di acque poco ossigenate e inquinate. Dalla tabella 43 si vede che le condizioni di ossigeno peggiori sono rappresentate da quelle del Lambro, che se si confrontano con la tabella 41 risultano acque di scarsa qualità. I valori di conducibilità ci dicono che Serio, Lambro e Dora Riparia hanno valori di conducibilità superiori a quelli considerati per le acque piscicole, i valori così alti possono essere legati alla presenza di fonti antropiche di inquinamento organico, che rendono le acque povere di ossigeno e ricche di sali. I valori del pH sono relativamente basici, >8, probabilmente sono dovuti a un basso rimescolamento delle acque nei punti dove sono stati prelevati i sedimenti.

## Bibliografia

- [1] Garzanti E., Doniglionni C., Vezzoli G., Andò S. 2010, Orogenic belts and orogenic sediment provenance,
- [2] Baudo R., Giesy J.P. Muntau H., 1990, Sediments: chemistry and toxicity of in-place pollutants, Lewis Publishers, inc pp 405
- [3] Karickhoff S. W., Brown D. S., Scott T. A. 1979, "Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments", Water Research 13, 242-248
- [4] Santiago S., Thomas R.L., Larbaigt G., Corvi C., Rossel D., Tarradellas J., Gregor D.J., McCarthy L., Vernet J.P., 1994, "Nutrients, heavy metal and organic pollutants composition of suspended and bed sediments in the Rone river", Aquatic Science, 56(3), 221-242
- [5] Lake J.L., Rubinstein N.I., Lee H. H., Lake C.A., Heltshe J., Paviano S., 1990, "Equilibrium partitioning and bioaccumulation of sediment associated contaminants by infaunal organisms" Environmental toxicology chemistry, 9, 1095-1106
- [6] DiToro D.M., Zarba C.S., Hansen D.J., Bery W.J., Swarz R.C., Cowan C.E., Pavlon S.P., Allen H.E., Thomas N.A., Pasquin P.R., 1991, Environmental toxicology chemistry, 10, 1541-1550
- [7] Sodergen A. Trends in water pollution, consequences for ecotoxicology, Zelikoff JT editor, OECD workshop. Fair haven 1997
- [8] Autori vari, 1990, Po Acqua Agricoltura Ambiente, vol 1/1 Idrologia e Idrogeologia, Il Mulino
- [9] Peretto C. 1983. *I primi abitanti della Valle Padana: Monte Poggiolo*
- [10] Amorosi A., Colalongo M.L. & Fusco F. 1999 - *Glacioeustatic Control of Continental-Shallow Marine Cyclicity from Late Quaternary Deposits of the Southeastern Po Plain, Northern Italy - Quaternary Research*, 52, pp. 1-13.
- [11] Autori vari, 2000, un Po di terra, Guida all'ambiente della bassa romagna e alla sua storia, Diabasis
- [12] Ravazzi C., Peresani M., Pini R., Vescovi E., 2007, Il tardo glaciale nelle Alpi italiane in pianura Padana. Evoluzione stratigrafica, storia della vegetazione e del popolamento antropico, *Il Quaternario Italian Journal of Quaternary Sciences* 20(2), 163-184
- [13] Botazzi G. et al., 2000, Un Po di terra, Guida all'ambiente della bassa romagna e alla sua storia, La pianura padana dai primi insediamenti alla cultura terramaricola dell'età del Bronzo, Diabasis, pg 347-366.
- [14] Calzolari M. et al., 2000, Un Po di terra, Guida all'ambiente della bassa romagna e alla sua storia Il Po in età etrusca e celtica, Mauro Calzolari, Un Po di terra, 2000, Diabasis, pg 367-380
- [15] Botazzi G. et al., 2000 Un Po di terra, Guida all'ambiente della bassa romagna e alla sua storia, La colonizzazione romana città e territori centuriati, Diabasis, pg 397-413.
- [16] Andreoli B. et al., 2000, Un po di terra, Guida all'ambiente della bassa romagna e alla sua storia, Il Po tra alto e basso medioevo una civiltà idraulica, Diabasis, pg 415-443.

- [17] Autori vari, 2006, Caratteristiche del bacino del fiume Po e primo esame dell'impatto ambientale delle attività umane sulle risorse idriche, Autorità di bacino Po.
- [18] Zanchettin D., Traverso P., Tomasino M., 2008, Po river discharge: a preliminary analysis of a 200 year time series. *Climatic change*, 89, 193-209
- [19] IPCC Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007, Fourth Assessment Report, 996 pp
- [20] Batzing W. 2005, Le Alpi una regione unica al centro d'Europa, Bollati Boringhieri
- [21] Pellegrini et al. 2000, Un po di terra, Guida all'ambiente della bassa Romagna e alla sua storia, L'origine della pianura padana, Diabasis pg 5-25.
- [22] Amorosi Pignone 2009, La pianura, Pendragon
- [23] De Vivo et al., 2009, Atlante geochimico ambientale d'Italia, Aracne, pg 13.
- [24] Giovi M., Turitto O., 1993, Processi di dinamica fluviale lungo l'asta del Po. *Acqua e aria* 6-7 575-588
- [25] Viaroli P., Bartoli M., 2009, Ricerca ecologica e riqualificazione fluviale, *Riqualificazione fluviale*, 2, 15-22
- [26] Palmer R., Bendoricchio G., Artoli Y., 2005, Modelling nutrient emission from river system and loads to the coastal zone: Po river case study, Italy, *Ecological Modelling* 184 37-53
- [27] Pirrone N., Trombino G., Cinnirella S., Algieri A., Bendoricchio G., Palmeri L., 2005, The driver-pressure-State-Impact-response (DIPSIR) approach for integrated catchment-coastal zone management: preliminary application to the Po catchment-Adriatic sea coastal zone system. *Regional environmental Change* 5, 111-137,
- [28] Calamati D., Zuccato E., Castiglioni S., Bagnati R., Fanelli R., 2003, Strategic survey of therapeutic drugs in the river Po and Lambro in Northern Italy. *Environmental science & technology* 37, 1241-1248
- [29] Pettine M., Bianchi M., Martinotti W., Muntau H., Renoldi M., Tartari G., 1996, Contribution of the Lambro river to the total pollutant transport in the Po watershed (Italy) *Science of the environment* 192, 275-297
- [30] Camusso M., Balestrini R., Martinotti W., Arpini M., 1999, Spatial variation of trace metal and stable isotope content in autochthonous organisms and sediments in the Po river (Italy) *Aquatic Ecosystem Health Management* 2, 39-53
- [31] Farkas C., Erratico, Viganò L., 2001, Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the river Po, *Chemosphere* 68, 761-768
- [32] Viaroli P., Puma F., Ferrari I., Aggiornamento delle conoscenze ecologiche sul bacino idrografico padano: una sintesi, *Biologia*

- ambientale, 24 (1), 7-19 Atti del congresso S. It.E. Parma.
- [33] Camusso M., Galassi S., Vignati D., 2002 Assessment of river Po sediment quality micropollutant analysis, *Water research* 36, 2491-2504.
- [34] Autorità di Bacino Fiume Po, *Bullettin of Po River Basin Authority (Italian)*, 1997, 19/20, 1-9
- [35] Pettine M., Camusso M., Martinotti W., Marchetti R., Passino R., Queirazza G., Soluble and particulate metals in the Po river: factor affecting the concentration and partitioning, *Sci Tot Environ*, 1994, 145, 243-265
- [36] Ceschi m., DeRossa M. Jaggli M., Organic and inorganic pollutants and radionuclides in the ichthyofauna of the Lake Ceresio and Verbasco (swiss Basin) *Trav Chim Aliment Hyg* 87, 189-221.
- [37] Bacchetta R., Binelli A., Galassi S., Provini A., Vailati G., 2000, Contamination effects of DDT in Lake Maggiore on *Dreissena polymorpha* spawning, *Acqua Aria* 8, 105-111
- [38] Westrich B., 1986, Hydromechanic aspect of contaminated sediment transport in fluvial sistem, *Sly PG editor Sediment and water interaction Springer*, pg63-68.
- [39] Camusso M., Vignati D. Van De Guchte C., 2000, Ecotoxicological assessment in the river Rhine (the Netherlands) and Po (Italy), *Third International Simposium on Sedimentes Quality Assessment, Amsterdam, Aquatic Ecosystem Health Manage*, 3, 335-345
- [40] Viganò L., a2000, Assessments of the toxicity of river Po sediments with *Ceriodaphnia dubia*, *Aquatic Toxicology*, 47, 191-202
- [41] Wenning R. J., Ingersoll C. G., 2002, *Use of Sediment Quality Guidelines and Related Tools for the Assessment of Contaminated Sediments Setac*
- [42] Baiocchi R., Costa G., Zingaretti D., 2008, *Criteri di qualità dei sediemnti, Dipartimento di Ingegneria Civile, Area di Ingegneria Sanitaria-Ambientale Università di Roma "Tor Vergata"*
- [43] Salmien R. , Batista M.J., Bidovec M., Demetriades A., De Vivo B., De Vos W., Duris M., Gilucis A., Gregorauskiene V., Halamic J., Heitzmann P., Lima A., Jordan G., Klaver G., Klein P., Lis J., Locutura J., Marsina K., Mazreku A., O'Connor P.J., Olsson S.Å., Ottesen R.-T., Petersell V., Plant J.A., Reeder S., Salpeteur I., Sandström H., Siewers U., Steenfelt A., Tarvainen T. 2005. *Geochemical Atlas of Europe. Part 1 - Background Information, Methodology and Maps*, Chief-editor.
- [44] MacDonald D.D., 1994, Approach to the assessment of sediment quality in Florida coastal waters. Volume 1-Development and evaluation of the sediment quality assessment guidelines. Report prepared for Florida Department of Environmental Protection, Tallahassee, FL
- [45] RUBIO B. , NOMBELA M. A. and VILAS F., 2000, *Geochemistry of Major and Trace Elements in Sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an Assessment of Metal Pollutionq*, Elsevier.
- [46] Hans J. B., Turgeon S., 2006, Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian-Turonian Boundary Event (Cretaceous) in the Umbria-Marche Basin of central Italy Elsevier.
- [47] Loska K. Wiechuła D. ,2003, Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir, Elsevier
- [48] Malkoc M., Mutterlose J., 2010, The early barremian warm pulse and the late barremian cooling: a high resolution geochemical records of the boreal realm, *SEPM Society for Sedimentary Geology*.

- [49] Lamberson JO, DeWitt TH and Schwarz RC., 1992, Assessment of sediment toxicity to marine benthos. In *Sediment Toxicity Assessment*, Burton GA (Ed), Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA, pp. 183-211.
- [50] Gerald T. Ankley, N. Thomas, 1992, Assessing potential bioavailability of metals in sediments: A proposed approach, *Environmental Management* Volume 18, Number 3, 331-337, DOI: 10.1007/BF02393863
- [51] P. Carr S., M. Chapman B. Anderson, Angels V., Green R., Hameedi H. Harmon M. Haverland P. Hyland J. Ingresoll C., Long E. Rodgers J. Salazar M. Simbley P. Smith P, Swartz Richards, Thompson B. Windom H., 1997, *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 34, No. 6, pp. 368-372, Pergamon Elsevier Science Ltd
- [52] Di toro D. Zarba Haneses W., Berry D, Swarz R. C. Cowuan, Pavlou S., Hallen H., Thomas N., Paquin P., 1991, Technical basis for the establishing sediment criteria for non ionic organic chemical using the equilibrium partitioning, *Environmental Toxicology and Chemistry* Vol 10 pp 1541-1583 Pergamon
- [53] D.J. Hansen, W.J. Berry, W.S. Boothman, C.E. Pesch, J.D. Mahony, D.M. Di Toro, D.L. Robson G.T. Ankley, D. Ma, Q. Yan, Predicting the toxicity of metal-contaminated field sediments using interstitial concentration of metals and acid-volatile sulfide normalizations Article first published online: 26 OCT 2009 DOI:10.1002/etc.5620151204
- [54] J. M. Neff, W. A. Burns, Estimation of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in the water column based on tissue residues in mussels and salmon: An equilibrium partitioning approach *Environmental toxicology and chemistry*, Article first published online: 26 OCT 2009
- [55] P. M. Cook, G. T. Ankley, A. R. Carlson, D. J. Call, J. A. Swenson, H. F. Corcoran, R. A. Hoke, 2011, Bioaccumulation of PCBs from Sediments by Oligochaetes and Fishes: Comparison of Laboratory and Field Studies, Published on the web 11 April 2011, *Canadian journal of fisheries and aquatic science*.
- [56] Persaud D, Jaagumagi R, Hayton A (1993) Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario, Water Resources Branch, Ontario Ministry of the Environment, Toronto, 27 pp
- [57] Cabbage J, Batts D, Briedenbach S (1997) Creation and analysis of freshwater sediment quality values in Washington State. *Environmental Investigations and Laboratory Services Program*, Washington Department of Ecology, Olympia, WA
- [58] Long, E.R. and L.G. Morgan. 1990. The potential for biological effects of sediment sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program. NOAA Tech. Memo. NOS OMA 52. U.S. National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle, WA. 175 pg.
- [59] Development and evaluation of consensus-based sediment effect concentrations for polychlorinated biphenyls' Donald D. MacDonald,

Lisa M. Dipinto, Jay Field, Christopher G. Ingersoll, Edward R. Lvong, Richard C Swartz Environmental toxicology and chemistry, Article first published online: 2 NOV 2009 DOI: 10.1002/etc.5620190524

- [60] Decreto Ministeriale 367/03 Regolamento concernente la fissazione di standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose, ai sensi dell'articolo 3, comma 4, del D.Lgs. 11 maggio 1999, n. 52
- [61] Decreto ministeriale 152/06
- [62] Vittori Antisari L., Dinelli E., Buscaroli A., Gatti M. Campanale A.F., Vianello G., 2011, Distribuzione dei suoli potenzialmente tossici in suoli urbani, agricoli e di pineta, EQA Environmental Quality
- [63] McLennan, S.M. & Taylor, S.R., 1999. Earth's continental crust. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Eds.), Encyclopedia of Geochemistry. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany, 145-150.
- [64] Zupancic, N. & Pirc, S., 1999. Calcium distribution in soils and stream sediments in Istria (Croatia) and the Slovenian littoral. Journal of Geochemical Exploration, 65(3), 205-218.
- [65] McLennan, S.M. & Murray, R.W., 1999. Geochemistry of sediments. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Eds.), Encyclopedia of Geochemistry. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany, 282-292.
- [66] Reimann, C. & de Caritat P., 1998. Chemical elements in the environment - Factsheets for the geochemist and environmental scientist. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 398 pp.
- [67] Brown, D.J.A., 1983. Effect of calcium and aluminium concentrations on the survival of brown trout (*Salmo trutta*) at low pH. Bulletin Environmental Contamination Toxicology, 30, 582-587.
- [68] Ildefonse, P., 1999. Aluminum. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Eds.), Encyclopedia of Geochemistry. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany, 10.
- [69] Wedepohl, K.H., 1978. Handbook of geochemistry. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.
- [70] Driscoll, C., Baker, J., Bisogni, J. & Schofield, C., 1980. Effect of aluminium speciation on fish in dilute acidified waters. Nature, 284, 161-164.
- [71] Birchall, J.D., Exley, C., Chappell, J.S. & Phillips, M.J., 1989. Acute toxicity of aluminium to fish eliminated in silicon-rich acid waters. Nature, 338(6211), 146-148.
- [72] Exley, C., Pinnegar, J.K. & Taylor, H., 1997. Hydroxyaluminosilicates and acute aluminium toxicity in fish. Journal of Theoretical Biology, 189, 133-139.

- [73]WHO, 1996. Trace elements in human nutrition and health. World Health Organisation, Geneva, 343 pp.
- [74]Williamson, M.A., 1999. Iron. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Eds.), Encyclopedia of geochemistry. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany, 348-353.
- [75]Kabata-Pendias, A. & Pendias, H., 1984. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton, Florida, 315 pp.
- [76]Reimann, C., Siewers, U., Tarvainen, T., Bitjukova, L., Eriksson, J., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Lukashev, V.K., Matinian, N.N. & Pasiieczna, A., 2003. Agricultural soils in Northern Europe: A Geochemical Atlas. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 279 pp
- [77]Mertz, W. (Ed.), 1987. Trace elements in human and animal nutrition. Academic Press, Inc, New York, 480 pp.
- [78]Fyfe, W.S., 1999. Geochemistry. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Eds.), Encyclopedia of Geochemistry. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany, 277-279.
- [79]Ure, A.M. & Berrow, M.L., 1982. The elemental constituents of soils. In: H.J.M. Bowen (Ed.), Environmental chemistry. Royal Society of Chemistry Special Report Series, London, Volume 2, 94-204
- [80]Mielke, J.E., 1979. Composition of the Earth's crust and distribution of the elements. In: F. R. Siegel (Ed.), Review of research on modern problems in geochemistry. International Association for Geochemistry and Cosmochemistry. Earth Science Series No. 16. UNESCO Report SC/GEO/544/3, Paris, 13-37.
- [81]Stueber, A.M. & Goles, G.G., 1967. Abundances of Na, Mn, Cr, Sc, and Co in ultramafic rocks. Geochimica et Cosmochimica Acta, 31, 75-93.
- [82]Billings, G. & Ragland, P., 1968. Geochemistry and mineralogy of the recent reef and lagoonal sediments south of Belize (British Honduras). Chemical Geology, 3, 135-153.
- [83]Hill, T.P., Werner, M.A. & Horton, M.J., 1967. Chemical composition of sedimentary rocks in Colorado, Kansas, Montana, Nebraska, North Dakota, South Dakota and Wyoming. United States Geological Survey Professional Paper, 561, 241 pp.
- [84]Cooper, D.C. & Thornton, I., 1994. Drainage geochemistry in contaminated terrains. In: M. Hale & J.A. Plant (Eds.), Drainage Geochemistry, Chapter 13. Handbook of Exploration Geochemistry, Vol. 6 (G.J.S. Govett, Series Editor). Elsevier, Amsterdam, 447-497.
- [85]Vine, J. & Tourtelot, E., 1970. Geochemistry of black shale deposits: a summary report. Economic Geology, 65, 255-272.
- [86]De Vos, W., Ebbing, J., Hindel, R., Schlich, R., Swennen, R. & Van Keer, I., 1996. Geochemical mapping based on overbank sediments in the heavily industrialised border area of Belgium, Germany and the Netherlands. Journal of Geochemical Exploration, 56(2), 91-104.
- [87]Whalley, C., Hursthouse, A., Rowlett, S., Iqbal-Zahid, P., Vaughan, H. & Durant, R., 1999. Chromium speciation in natural waters draining contaminated land, Glasgow, U.K. Water Air and Soil Pollution, 112, 389-405.
- [88] Frausto da Silva, J. & Williams, R., 1991. The biological chemistry of the elements; the inorganic chemistry of life. Clarendon Press, Oxford, 582 pp.

- [89]Forbes, E.A, Posner, A.M. & Quick, J.P., 1976. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb, Zn on goethite. *Journal of Soil Science*, 27, 154-165.
- [90]Heydemann, A., 1959. Adsorption aus sehr verdunnten kupferlosungen an reinen tonmineral. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 15, 305-329.
- [91]Stevenson, F.J. & Ardakani, M.S., 1972. Organic matter reactions involving micronutrients in soils. In: J.J. Mortveldt, P.M. Giordano & W.L. Lindsay (Eds.), *Micronutrients in agriculture*. Soil Science Society of America. Inc., Madison, Wisconsin, 79-104.
- [92]Short, N.M., 1961. Geochemical variations in four residual soils. *Journal of Geology*, 69, 534-571.
- [93]Robinson, G.E., 1981. Adsorption of Cu, Zn and Pb near sulfide deposits by hydrous manganese-iron oxide coatings on stream alluvium. *Chemical Geology*, 33, 65-79.
- [94]Tipping, E. & Hurley, M.A., 1992. A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 3627-3641.
- [95]Mihaljevic, M., 1999b. Zinc. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Eds.), *Encyclopedia of Geochemistry*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany, 674-675.
- [96]Jenne, E.A., 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn- and Fe-oxides. In: R.F. Gould (Ed.), *Trace inorganics in water*. American Chemical Society, Hdv. Chim. Ser. 73, Washington, D.C., 337-387.
- [97] Benini A., Cremonini G., Martelli L., 2005, PROGETTO CARG, Note illustrative della Carta Geologica d'Italia 1:50.000, ISPRA Servizio Geologico di Stato.
- [98]Krauskopf, K.B., 1982. *Introduction to geochemistry*. McGraw Hill Inc., Singapore, 617 pp.
- [99]USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), 1971. *Water quality criteria data book. Volume 2, Inorganic chemical pollution of freshwater*. Water Pollution Control Research Series No. DPV 18010. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 280 pp.
- [100]Song, Y., Wilson, M.J., Moon, H.S., Bacon, J.R. & Bain, D.C., 1999. Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fractions of some wastes, sediments and soils in Korea. *Applied Geochemistry*, 14, 621-633.
- [101]Nelson, Y.M., Lo, W., Lion, L.W., Shuler, M.L. & Ghiorse, W.C., 1995. Lead distribution in a simulated aquatic environment - Effects of bacterial biofilms and iron-oxide. *Water Research*, 29(8), 1934-1944.
- [102]Archer, A. & Barret, R.S., 1976. Lead levels in Birmingham dust. *The Science of the Total Environment*, 6, 275-286. ]
- [103]Patterson, C.C., 1965. Contaminated and natural lead environments of man. *Archives of Environmental Health*, 11, 344-363.
- [104]Smith S., Mac Donald D., Keenleyside K., Inersold C., Field J., 1996, A preliminary Evaluation of Sediment Quality Assessment Values for Freshwater Ecosystems, *J. Great Lakes Res.*, 22 (3):624-638.
- [105] The EuroGeoSurveys - FOREGS Geochemical Baseline Database is part of the electronic publication version of Salminen, R. (Chief-editor), Batista, M. J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mazreku, A., O'Connor, P. J., Olsson, S.Å., Ottesen, R.-T., Petersell, V., Plant, J.A., Reeder, S., Salpeteur, I., Sandström, H., Siewers, U., Steenfelt, A., Tarvainen,



- T., 2005. Geochemical Atlas of Europe. Part 1: Background Information, Methodology and Maps. Espoo, Geological Survey of Finland, 526 pages, 36 figures, 362 maps,
- [106]Fairbridge R. W., *Encyclopedia of Geochemistry.*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 282-292.
- [107]De Vivo B., Lima A. Siegel F.R., 2004. Geochimica ambientale. Metalli potenzialmente tossici Liguori Editore
- [108]Genoni P., 2004, Corsi d'acqua principali della provincia di Milano ARPA Lombardia
- [109]Buffagni A., Pieri A., Boldrin F., Galbiati L., 2000, Comunità macrobentoniche: taxa rinvenuti e integrità delle comunità di efemerotteri, Irsa CNA Brgheri (MI)
- [110]Buffagni A., Pieri A., Boldrin F., Occhipinti A., 2000, Comunità macrobentoniche (parte II): applicazione di indici biotici e qualità biologica, Isra CNA Brugherio (MI)
- [111]Vannotte R.L., Minshall G.W., Cummins K.W., Seddel J.R., Cushing C. E. 1980. The River Continuum Concept. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 37: 130-137.
- [112]Merritt R.W., Cummins K.W. An introduction to the aquatic insects of North America, Kendal Hunt Publishing Company. Third edition.
- [113]Galassi S. Camusso M., Vignati D., 2002 Assessment of river Po sediment quality micropollutant analysis, Water research 36, 2491-2504.