

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E NATURALI
Corso di laurea magistrale in
ANALISI E GESTIONE DELL'AMBIENTE

**ARRICCHIMENTO E BIODISPONIBILITÀ DI METALLI IN RELAZIONE
ALL'USO DEL SUOLO: IL CASO DEL COMUNE DI RAVENNA**

Tesi di laurea in:

CARATTERIZZAZIONE GEOCHIMICA DI MATERIALI CONTAMINATI

RELATORE:

Prof. Enrico Dinelli

PRESENTATA DA:

Valerio Negro

CORRELATORE:

Dott. Alessandro Buscaroli

III Sessione

Anno Accademico 2011/2012

Sommario

INTRODUZIONE	3
CAPITOLO 1 - IL SUOLO	5
1.1 GENERALITÀ	5
1.2 DIFESA DEL SUOLO: LA STRATEGIA EUROPEA	6
1.3 LA CONTAMINAZIONE DEL SUOLO	8
CAPITOLO 2 - LA PROBLEMATICAMBIENTALE.....	11
2.1 I METALLI PESANTI: GENERALITÀ.....	11
2.2 ESSENZIALITÀ E RISCHIO DEI METALLI PESANTI	11
2.3 I METALLI PESANTI NEL SUOLO	14
2.4 BIODISPONIBILITÀ DEI METALLI PESANTI.....	17
2.5 SORGENTI DI METALLI PESANTI NEL SUOLO: SORGENTI NATURALI.....	21
2.6 SORGENTI DI METALLI PESANTI NEL SUOLO: SORGENTI ANTROPICHE .	24
2.7 IL TENORE DI FONDO (GEOCHEMICAL BACKGROUND) DEI METALLI PESANTI NEL SUOLO.....	27
CAPITOLO 3 - INQUADRAMENTO TERRITORIALE	33
3.1 INQUADRAMENTO GEOGRAFICO	33
3.2 ATTIVITÀ ECONOMICHE PRESENTI SUL TERRITORIO	35
3.3 USO DEL SUOLO DELL'AREA DI STUDIO	37
3.4 INQUADRAMENTO GEOLOGICO DELL'AREA DI STUDIO.....	43
3.4.1 STRATIGRAFIA DELL'AREA DI STUDIO.....	44
3.4.2 DEPOSITI SEDIMENTARI SUPERFICIALI.....	47
3.4.3 CARATTERIZZAZIONE GEOCHIMICA DEI DEPOSITI SEDIMENTARI SUPERFICIALI.....	50
3.4.4 INQUADRAMENTO PEDOLOGICO DELL'AREA DI STUDIO	56
CAPITOLO 4 - MATERIALI E METODI	70
4.1 CAMPIONAMENTO E PREPARAZIONE DEI CAMPIONI.....	70

4.2 ANALISI CHIMICHE.....	72
4.2.1 DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO TOTALE DEI METALLI NEI SUOLI.....	72
4.2.2 DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO BIODISPONIBILE Di Cr, Ni, Cu, Zn, Pb NEI SUOLI.....	73
4.3 ELABORAZIONE STATISTICA E CARTOGRAFICA	75
4.3.1 VALUTAZIONE DEGLI ARRICCHIMENTI SUPERFICIALI DI Cr, Ni, Cu, Zn, Pb NEI SUOLI PESENTI NELL'AREA DI STUDIO.....	77
4.3.2 DETERMINAZIONE DEI TENORI DI FONDO DI Cr, Ni, Cu, Zn, Pb NEI SUOLI CAMPIONATI.....	78
CAPITOLO 5 - ELABORAZIONE E DISCUSSIONE DATI.....	80
5.1 CARATTERIZZAZIONE DEI CONTENUTI DI SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO NEI DEPOSITI SEDIMENTARI SUPERFICIALI PRESENTI NELL'AREA DI STUDIO	80
5.2 CARATTERIZZAZIONE DEL CONTENUTO DI Cr, Ni, Cu, Zn, Pb NEI SUOLI PRESENTI NELL'AREA DI STUDIO	85
5.2.1 RELAZIONE TRA IL CONTENUTO DI Cr, Ni, Cu, Zn, Pb e Al ₂ O ₃ , V	85
5.2.2 CONTENUTO DI Cr, Ni, Cu, Zn, Pb NEI CAMPIONI SUPERFICIALI E PROFONDI.....	88
5.2.3 VALUTAZIONE DEGLI ARRICCHIMENTI SUPERFICIALI DI Cr, Ni, Cu, Zn, Pb NEI CAMPIONI DI SUOLO	91
5.2.4 METALLI PESANTI E USO DEL SUOLO	97
5.2.5 TENORI DI FONDO DI Cr, Ni, Cu, Zn, Pb NELL'AREA DI STUDIO.....	101
5.3 DETERMINAZIONE DELLE ALIQUOTE BIODISPONIBILI.....	105
5.3.1 SELEZIONE DEI CAMPIONI DA SOTTOPORRE AD ESTRAZIONE CON DTPA	105
5.3.2 DISCUSSIONE DEI RISULTATI	110
CONCLUSIONI.....	115
BIBLIOGRAFIA	118

INTRODUZIONE

Dal 2002 in avanti l'Europa ha emanato una serie di documenti che rilevano l'interesse della politica comunitaria nei confronti del suolo, quale terza e fondamentale matrice dell'ambiente cui dedicare attenzione, dopo l'aria e l'acqua. In particolare con la *Comunicazione COM (2002) 179 "Verso una Strategia Tematica per la Protezione del Suolo"* è riconosciuto al sistema suolo lo svolgimento di molte funzioni vitali dal punto di vista ambientale e non, che sono: la produzione di biomassa; lo stoccaggio e la trasformazione di elementi minerali, organici ed energia; il filtro per la protezione delle acque sotterranee e lo scambio di gas con l'atmosfera; supporto alla vita e agli ecosistemi; riserva di patrimonio genetico e di materie prime; elemento essenziale del paesaggio.

Tra le cause di degradazione individuate nella *Comunicazione COM (2002) 179* vi è quella relativa all'inquinamento da fonti diffuse e locali. Tale degradazione può determinare perdite di funzionalità del suolo stesso e ripercuotesi a cascata nelle catene alimentari, attraverso la contaminazione di falde e corpi d'acqua, l'assorbimento da parte dei vegetali e degli animali fino all'uomo.

Tra i vari contaminanti rilasciati nell'ambiente da fonti antropiche assumono particolare importanza i metalli pesanti, considerati elementi potenzialmente tossici nei confronti della maggior parte degli esseri viventi, incluso l'uomo; tali elementi, infatti, interferiscono con il normale metabolismo dei vegetali, degli animali e dell'uomo, inducendo sintomatologie più o meno gravi e, in casi estremi, la morte se presenti ad alte concentrazioni.

I metalli pesanti sono presenti nei suoli a concentrazioni variabili. La loro presenza nel suolo è principalmente dovuta a origini naturali, e in particolar modo, alla composizione chimica del substrato roccioso dal quale si è originato il suolo. Solo negli ultimi secoli l'uomo è intervenuto in modo massiccio contribuendo ad un aumento delle loro concentrazioni. In questo lavoro di tesi l'attenzione è stata rivolta a Cr, Ni, Cu, Zn e Pb.

La normativa italiana attualmente in vigore, il Decreto Legislativo n° 152 del 2006, ne individua limiti di concentrazione, in base alla destinazione d'uso del suolo: aree ad uso verde pubblico, privato e residenziale e aree ad uso commerciale e industriale.

La sola determinazione delle aliquote dei metalli negli orizzonti superficiali del suolo, non è, di per sé, in grado di fornire indicazioni esaustive. Infatti, tale informazione, non

permette la distinzione tra origine naturale o arricchimento determinato da attività antropica.

In questo lavoro di tesi, che ha avuto come area oggetto di studio parte del Comune di Ravenna, al fine di evidenziare eventuali situazioni anomale di arricchimento, si è ritenuto opportuno applicare una metodica impostata sul confronto tra le concentrazioni totali dei metalli in superficie e quelle in profondità.

In più lo studio ha valutato la possibile relazione con le caratteristiche del substrato (origine del sedimento) e l'uso del suolo.

Sono stati definiti, successivamente, i tenori di fondo. Questa valutazione ha avuto lo scopo di determinare le naturali concentrazioni di Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nei suoli presenti nell'area di studio attraverso l'ausilio di due metodi statistici. Quest'analisi consente di comprendere se le concentrazioni ritrovate nel suolo sono imputabili all'attività antropica o dovute alla natura geologica e pedologica del terreno stesso.

In ultima analisi, per valutare gli effetti e i rischi associati in presenza di alte concentrazioni di Cr, Ni, Cu, Zn e Pb, rinvenute in alcuni campioni, è stata quantificata la frazione che può essere resa disponibile per l'assorbimento da parte degli organismi viventi, animali e vegetali.

CAPITOLO 1 - IL SUOLO

1.1 GENERALITÀ

Con il termine suolo ci si riferisce allo strato superficiale della crosta terrestre, composto da particelle minerali, sostanza organica, acqua, aria e organismi viventi; esso rappresenta la parte di contatto tra la litosfera, l'idrosfera, l'atmosfera e la biosfera, rivestendo così un ruolo importante per la vita del nostro pianeta.

Il suolo è considerato una risorsa limitata e non rinnovabile e numerose sono le funzioni svolte.

Svolge, ad esempio, un ruolo centrale nella regolazione del ciclo dell'acqua e dei nutrienti, è contenitore di numerosi habitat per molte specie viventi, è indispensabile per la produzione di alimenti per molte specie animali compreso l'uomo, ecc.; esso non ha solo un valore ambientale, ma anche sociale, culturale ed economico, fondamentale per tutta la collettività.

Il suolo si origina dai processi di alterazione che interessano la roccia madre e che si esplicano attraverso processi fisici, chimici e biologici legati all'azione dell'atmosfera, dell'idrosfera e della biosfera (azione dei microrganismi e delle radici delle piante, ad esempio) con conseguente disintegrazione, decomposizione e trasformazione della roccia. Con il procedere dei processi di alterazione, i suoli si sviluppano organizzandosi in strati distinti (orizzonti) che vanno poi a costituire il profilo del suolo. Tali orizzonti sono strati di spessore variabile, con andamento circa parallelo alla superficie, che presentano caratteristiche omogenee per quanto riguarda, per esempio, colore, tessitura, struttura, presenza di carbonati, ecc...

I suoli si formano ed evolvono in relazione alla concomitante azione dei fattori pedogenetici che sono:

- il *clima*, dove le principali variabili climatiche che incidono sull'evoluzione del suolo sono la temperatura e le precipitazioni;
- la *roccia madre*, che è il materiale primario dal quale si originerà il suolo attraverso i processi di disintegrazione e alterazione;

- la *morfologia* della superficie terrestre, che condiziona il comportamento delle acque (infiltrazione e scorrimento), sull'irraggiamento solare (temperatura), sullo sviluppo della vegetazione e, in ultima analisi, sulla pedogenesi;
- i *fattori biotici*, la presenza cioè di organismi vegetali e animali, che interagiscono con i processi di disintegrazione e decomposizione delle rocce;
- il *tempo*, il periodo necessario alla formazione del suolo stesso.

L'importanza della protezione del suolo è oggi riconosciuta sia a livello internazionale, sia nell'ambito dell'Unione Europea (EU), e a livello nazionale.

1.2 DIFESA DEL SUOLO: LA STRATEGIA EUROPEA

Già al *summit di Rio de Janeiro (1992)*, furono adottate una serie di dichiarazioni riguardanti la protezione del suolo. In seguito, la *Convenzione delle Nazioni Unite per combattere la Desertificazione (1994)*, stabilì la necessità sia di prevenire e ridurre il degrado del territorio, sia di riabilitare i terreni degradati e quelli affetti da processi di desertificazione. Nel 2001 la *Strategia per lo Sviluppo Sostenibile dell'Unione Europea e il VI Programma Comunitario di Azione Ambientale*, hanno sancito l'obiettivo di proteggere il suolo dall'erosione e dall'inquinamento, evidenziando che il declino della fertilità del suolo, è stato causa della riduzione della produttività di molte aree agricole in Europa.

Nel 2002 la difesa del suolo è stata oggetto di ulteriore attenzione da parte della Commissione Europea che ha adottato la *Comunicazione COM (2002) 179 "Verso una Strategia Tematica per la Protezione del Suolo"*. Nella Comunicazione è riconosciuto lo svolgimento di molte funzioni vitali dal punto di vista ambientale e non, che sono: la produzione di biomassa; lo stoccaggio e la trasformazione di elementi minerali, organici ed energia; il filtro per la protezione delle acque sotterranee e lo scambio di gas con l'atmosfera; supporto alla vita e agli ecosistemi; riserva di patrimonio genetico e di materie prime; elemento essenziale del paesaggio.

I processi di degrado, invece, che danneggiano il sistema suolo, individuati dalla Comunicazione, sono: l'*erosione*, la *diminuzione di materia organica*, la *contaminazione locale e diffusa*, l'*impermeabilizzazione*, la *compattazione*, la *diminuzione della biodiversità*, la *salinizzazione*, e il *dissesto idrogeologico (frane e alluvioni)*. Nel 2003 la Commissione Europea ha dato il via allo sviluppo della *Strategia Tematica per la Protezione del Suolo (STS - Soil Thematic Strategy)*, attraverso l'istituzione di gruppi

tecnici di lavoro, nel quale ha partecipato anche l'APAT (Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi tecnici), l'attuale ISPRA, per l'elaborazione di raccomandazioni sulle diverse tematiche/minacce individuate. In seguito, nel settembre del 2006, sempre la Commissione Europea, ha adottato una serie di strumenti come la *Proposta di Direttiva Quadro per la Protezione del Suolo (SFD - Soil Framework Directive)*, COM (2006) 232, dove furono elencate una serie di misure che gli stati membri avrebbero dovuto adottare:

- l'istituzione di un quadro comune per la difesa del suolo;
- l'obbligo di individuare, descrivere e valutare l'impatto di alcune politiche settoriali sui processi di degrado del suolo;
- l'individuazione di aree a rischio di erosione, con diminuzione di materia organica, compattazione, frane;
- elenco di attività potenzialmente inquinanti per il suolo, ecc.

La degradazione del suolo è un processo lento, che può portare nella maggior parte dei casi a effetti irreversibili. Numerose sono le pressioni che possono portare alla situazione appena descritta; basti pensare ad esempio all'aumento dell'impermeabilizzazione del suolo, determinata dalla continua espansione degli abitati. Oppure alle cattive pratiche agricole, che se da un lato hanno portato a un aumento della produttività, dall'altra hanno causato un peggioramento della qualità del suolo, a seguito dell'applicazione di tecniche di agricoltura intensiva e all'uso di fertilizzanti e prodotti fitofarmaceutici. Altre problematiche connesse al suolo riguardano la presenza di siti contaminati, per lo più discariche e siti di scarico abusivo, e allo sfruttamento della falda profonda per scopi irrigui, dove si registra un incremento dei fenomeni di salinizzazione.

Per quanto concerne la normativa italiana, in termini di difesa del suolo, molti punti espressi nelle raccomandazioni europee sono presenti nella parte terza del Decreto Legislativo n°152/2006 "*Norme in materia di difesa del suolo e lotta alla desertificazione, di tutela delle acque dall'inquinamento e gestione delle risorse idriche*". Passiamo ora ad analizzare più in dettaglio una problematica specifica: la contaminazione del suolo.

1.3 LA CONTAMINAZIONE DEL SUOLO

Per contaminazione, in generale, ci si riferisce a un'alterazione della composizione chimica naturale, in questo caso del suolo, causata dall'attività umana. La crescita delle attività industriali, la diffusione di pratiche agricole intensive, l'urbanizzazione, sono tre delle maggiori sorgenti di contaminazione, che hanno portato a un peggioramento della qualità dei suoli.

La contaminazione secondo la CEE-COM 179 2002 è distinta in *contaminazione diffusa* e *contaminazione locale*.

La contaminazione di tipo puntuale (locale) riguarda solo un'area circoscritta, come i siti contaminati in corrispondenza di impianti industriali, di discariche di rifiuti o di siti interessati da attività estrattive minerarie.

In particolare, il degrado del suolo associato a quest'ultima attività, è collegato all'abbandono delle aree estrattive e, in particolar modo, all'abbandono degli impianti di flottazione (Massoni - Novelli, 1992). I fanghi di scarto, prodotti da queste tipologie di impianti, che hanno lo scopo di separare i minerali metallici d'interesse dal resto del materiale estratto, sono molto ricchi di metalli come zinco (Zn), cadmio (Cd), mercurio (Hg), ecc., e il loro stoccaggio, spesso all'aria aperta, porta alla dispersione nel suolo e a una sua contaminazione di tali metalli, a seguito dei fenomeni di lisciviazione (Alloway, 1990).

La contaminazione da fonti diffuse è associata principalmente alle deposizioni atmosferiche derivanti da emissioni industriali, riscaldamento domestico, traffico veicolare e in parte dall'agricoltura.

Per quanto concerne le deposizioni atmosferiche derivanti dalle emissioni industriali, dal traffico veicolare e dal riscaldamento civile, i suoli urbani, di solito, mostrano livelli di inquinamento più alti rispetto ai suoli localizzati in aree rurali, proprio per la presenza di un numero elevato di sorgenti di emissione.

La deposizione atmosferica degli inquinanti, in genere, può avvenire o per via secca o per via umida; a differenza di quella secca, dove non c'è nessuna interazione significativa degli inquinanti con l'acqua, nella deposizione umida la precipitazione degli inquinanti è mediata dall'acqua atmosferica (pioggia, neve, nebbia).

Una volta depositati sul suolo, gli inquinanti tendono a concentrarsi principalmente negli orizzonti superficiali ricchi di materia organica (Penin e Tschernev, 1997), questo a dimostrare l'elevata affinità che molti composti hanno nel legarsi con essa. L'attività

dei lombrichi e formiche (bioturbazione), in seguito, gioca un ruolo fondamentale nella traslocazione di tali composti negli orizzonti più profondi (Craul, 1992). In generale, i contaminanti acidificanti, riducono progressivamente il potere tampone del suolo, comportando in alcuni casi il rilascio improvviso e massiccio di metalli rilevanti dal punto di vista ambientale; inoltre, l'acidificazione favorisce la lisciviazione di sostanze nutritive con conseguente perdita della fertilità del terreno.

Per quanto riguarda le emissioni derivanti dal traffico veicolare, il piombo (Pb) è uno degli elementi che si trovano a concentrazione elevata negli strati superficiali di suoli localizzati all'interno di aree urbane; elevate concentrazioni si rinvenivano anche in prossimità di reti stradali che si trovano in ambiente extraurbano.

I livelli di Pb negli ultimi anni sono diminuiti, da quando non è più usato il piombo tetraetile come additivo antidetonante nella benzina. È stato dimostrato, invece, che i convertitori catalitici, applicati ai tubi di scarico delle macchine, sono responsabili del rilascio di metalli come il palladio (Pd), rubidio (Rb) e platino (Pt) nell'ambiente urbano (Cicchella et al., 2003, 2008a; Schafer e Puchelt, 1998; Zereini et al., 1994). L'accumulo di tali elementi nell'ambiente ha portato a un aumento dell'incidenza di allergie e problemi relativi al tratto respiratorio (Rosner e Merget, 2000; Von Hoff et al., 1976).

Altri composti critici, oltre ai metalli pesanti, derivanti da emissioni industriali, veicolari e domestiche sono: ossidi di zolfo (SO_x), ossidi di azoto (NO_x), diossine, policlorobifenili (PCB) e idrocarburi policiclici aromatici (IPA).

Anche alcuni processi relativi all'agricoltura rientrano nella categoria contaminazione da fonti diffuse. Tra questi ricordiamo:

- la distribuzione di concimi minerali sul suolo per l'apporto di nutrienti, principalmente azoto, fosforo e potassio, per supportare lo sviluppo ottimale delle coltivazioni agrarie; l'accumulo di nutrienti, porta uno squilibrio nutrizionale per le coltivazioni e può provocare fenomeni di eutrofizzazione nelle acque superficiali, ma anche di percolazione di nitrati con rischi d'inquinamento delle acque sotterranee;
- la distribuzione di antiparassitari (erbicidi e pesticidi) per la difesa delle coltivazioni e conseguente accumulo di sostanze biocide di diversa natura che, in particolari situazioni, possono spostarsi nella falda acquifera; negli ultimi anni però, per molti parassiti, il progresso tecnologico ha portato alla sintesi di sostanze che esplicano la loro azione a dosi molto basse e con buona biodegradabilità;

- distribuzione di fanghi di depurazione, liquami zootecnici e altri ammendanti organici, con i quali possono verificarsi apporti significativi di metalli pesanti che in particolari condizioni possono essere dilavati e trasportati in falda, oppure, possono essere assorbiti dalle coltivazioni ed entrare nella catena alimentare. Alcuni metalli pesanti, pur essendo definiti essenziali, in misura della concentrazione con la quale essi sono richiesti nei cicli fisiologici e biochimici dagli organismi viventi, superata una certa soglia di concentrazione, possono considerarsi inquinanti.

CAPITOLO 2 - LA PROBLEMATICA AMBIENTALE

2.1 I METALLI PESANTI: GENERALITÀ

I metalli pesanti sono elementi naturalmente presenti nella crosta terrestre e si caratterizzano per avere una densità maggiore di 5 g/cm³, diversi stati di ossidazione in funzione del pH (Casalicchio, 2000; Radelli, 2001; Zerbi e Marchiol, 2004) e per avere un comportamento cationico. Essi si trovano generalmente in concentrazioni inferiori allo 0,1%, da cui la definizione di "elementi in traccia" che, li contrappone ai maggiori costituenti delle rocce e dei minerali come silicio, alluminio, ferro, calcio, sodio, potassio e magnesio. Tra i metalli pesanti sono inclusi *l'argento (Ag), il bario (Ba), il cadmio (Cd), il cobalto (Co), il cromo (Cr), il manganese (Mn), il mercurio (Hg), il molibdeno (Mo), il nickel (Ni), il piombo (Pb), il rame (Cu), lo stagno (Sn), lo zinco (Zn)* e alcuni metalloidi, con proprietà simili a quelle dei metalli pesanti come *l'arsenico (As), l'antimonio (Sb), il bismuto (Bi), il selenio (Se) e il vanadio (V)* (Adriano, 1986; Alloway, 1995; Gabbrielli e Galardi, 2004).

Tra questi, gli elementi più significativi dal punto di vista ambientale, a livello ecotossicologico, sono: As, Hg, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn e Se (Salomons e Förstner, 1984).

Metalli e metalloidi sono presenti nei suoli a concentrazioni variabili. La presenza di questi metalli nel suolo è principalmente dovuta a origini naturali, e in particolar modo, alla composizione chimica del substrato roccioso dal quale si è originato il suolo. Solo negli ultimi secoli l'uomo è intervenuto in modo massiccio contribuendo a un aumento delle concentrazioni di metalli pesanti nel suolo.

2.2 ESSENZIALITÀ E RISCHIO DEI METALLI PESANTI

Vi sono diversi metalli pesanti che sono richiesti nei cicli fisiologici e biochimici degli organismi viventi e per tale motivo sono definiti micro-nutrienti essenziali.

Alcuni metalli in traccia essenziali, sono importanti per via della loro associazione con vari enzimi; molte proteine, infatti, per essere attivate ed esplicare la loro funzione, richiedono l'attacco o di una molecola organica contenente uno o più atomi di metallo, o solo di un metallo (cofattore).

Ad esempio il magnesio (Mg) è un cofattore di molti enzimi, come la fosfatasi; stesso discorso vale per il molibdeno (Mo), presente come cofattore degli enzimi xantina ossidasi coinvolti nel metabolismo delle purine, elementi costituenti del DNA, e lo zinco (Zn) presente come cofattore in più di 200 tipi di metallo-proteine.

Il manganese (Mn) è un cofattore indispensabile per reazioni enzimatiche coinvolte nella sintesi di acidi grassi e colesterolo, mentre il rame (Cu), è presente come cofattore di ossidasi, tirosinasi e uricasi. Il selenio (Se), invece, è coinvolto in alcune reazioni enzimatiche volte a ridurre eventuali agenti ossidanti (ad esempio radicali liberi), presenti nelle cellule e che possono avere un'azione distruttiva.

Per il funzionamento degli organi e per i processi biochimici, i metalli/metalloidi essenziali che sono necessari sono richiesti in micro quantità.

Quando nella dieta vi è un eccesso oppure un deficit di uno o più di questi elementi, per un certo periodo, un organismo può andare incontro alla manifestazione di alcuni disturbi, o nella peggiore delle ipotesi, alla morte.

In tabella 2.1 sono riportate alcune informazioni che si riferiscono alla tossicità e all'essenzialità dei metalli pesanti.

La tossicologia ambientale è quella disciplina che si occupa dello studio degli effetti dannosi che i vari inquinanti presenti nell'ambiente possono apportare all'uomo. Come si può vedere dalla tabella 2.1, ogni metallo ha un comportamento diverso, sia in termini di effetti causati sull'organismo sia in termini di percorsi preferenziali all'interno di esso.

Tanto per fare qualche esempio, l'arsenico (As) nell'uomo è assorbito dal tratto gastrointestinale e si accumula prevalentemente nel fegato, rene, cuore e polmoni; esso può attraversare facilmente la barriera placentare provocando danni al feto (Kagey et al., 1977). Può provocare, inoltre, il cancro soprattutto alla pelle, al fegato e ai polmoni (Watterson, 1998).

Il piombo (Pb) negli esseri umani può provocare una vasta gamma di effetti biologici, secondo il livello e la durata di esposizione. I feti in sviluppo sono più sensibili degli adulti. Alti livelli di esposizione possono provocare effetti biochimici tossici negli esseri umani come dei problemi nella sintesi di emoglobina. Una volta ingerito, infatti, il piombo si lega alla stessa emoglobina e la sua eliminazione è molto limitata (Goyer, 1993). Inoltre, un suo accumulo nel corpo umano può portare a dei problemi sui reni, sul tratto gastrointestinale, sul sistema riproduttivo e può portare a un danneggiamento acuto o cronico del sistema nervoso.

Tabella 2.1 - Essenzialità e possibili effetti sulla salute umana dei metalli pesanti. Fonte: Testo di Geochimica Ambientale (De Vivo B, Lima A, Siegel F.R.).

<i>Elemento</i>	<i>Essenzialità</i>	<i>Possibili effetti</i>
Antimonio(Sb)		gli effetti da intossicazione acuta e cronica sono a carico del tratto respiratorio; composti contenenti Sb possono provocare tossicità cardiaca (Winship, 1987);
Argento (Hg)		l'esposizione a concentrazioni elevate causa una severa irritazione del tratto gastro-intestinale, lesione del fegato, bronchite, congestione ed edema polmonare; intossicazioni gravi possono condurre a morte;
Arsenico (As)		cancerogeno per l'uomo; teratogeno; può provocare cancro alla pelle, fegato e polmoni (Watterson, 1998);
Bario (Ba)		l'ingestione accidentale di sali solubili di Ba provoca gastroenterite, paralisi muscolare, fibrillazione ventricolare ed extrasistole (Reeves, 1986);
Bismuto (Bi)		alte concentrazioni possono causare confusione mentale, riflessi irregolari, diarrea, febbre, inappetenza ed encefalopatia;
Cadmio (Cd)		teratogeno embrionale (Smith, 1999); l'esposizione cronica può portare a danni renali, perdita della capacità respiratoria, ipertensione (Lauwerys et al., 1979);
Cobalto (Co)	X	un'eccessiva assunzione può causare cardiomiopatie (Morin e Daniel, 1967); l'inalazione di polveri contenenti Co in ambito industriale può generare pneumocosi (irritazione alle vie respiratorie);
Cromo (Cr)	X	una dieta carente in cromo può causare una deficienza, caratterizzata da un alterato metabolismo di lipidi e proteine (Mertz, 1969); l'ingestione di un eccesso di cromo causa danni renali; il cromo esavalente provoca ulcere croniche, perforazione dl setto nasale ed è cancerogeno;
Manganese(Mn)	X	l'inalazione di ossidi di manganese, durante le fasi di lavorazione nelle industrie manifatturiere e minerarie, può causare una necrosi delle cellule epiteliali se l'esposizione è stata acuta; nel caso di un'esposizione cronica, invece, si possono manifestarsi dei disordini psichiatrici;
Mercurio (Hg)		per quanto riguarda l'uomo, è necessario distinguere tre forme chimiche del metallo: Hg elementare, Hg inorganico, e Hg organico (Berlin, 1986); in generale l'esposizione cronica a Hg causa dei danni di carattere neurologico (Goldwater, 1972);
Molibdeno (Mo)	X	esposizioni prolungate determinano l'insorgenza di deformazioni nelle articolazioni (Underwood, 1977);
Nickel (Ni)	X	elemento cancerogeno per l'apparato respiratorio (Anke et al., 1983);
Piombo (Pb)		una volta assorbito il piombo si lega all'emoglobina e la sua eliminazione è molto limitata (Goyer, 1993); l'avvelenamento da piombo causa una serie di sintomi a carico dei sistemi gastrointestinale, neuromuscolare e nevoso che sono definiti nell'insieme saturnismo;
Rame (Cu)	X	un accumulo di Cu nell'organismo può causare delle anomalie al livello del sistema nervoso, al fegato e ai reni; l'ingestione di sali di rame, come ad esempio il solfato di rame, può provocare anche la morte;
Selenio (Se)	X	il margine tra la quantità di selenio essenziale e quella tossica per l'organismo è molto stretto; è ritenuto teratogeno, in quanto può causare sterilità e difetti congeniti nei feti;
Stagno (Sn)		i composti organici dello stagno possono causare encefalopatia ed edema cerebrale (Prull e Rompel, 1970; Watterson, 1998);
Vanadio (V)		l'azione tossica del vanadio è confinata nel tratto respiratorio (Snyder, 1999); l'esposizione ad alte concentrazioni può causare disturbi gastrointestinali, tremore, depressione e danni renali (Waters, 1977),
Zinco (Zn)	X	deficit di Zn causano un ritardo nella crescita e nella maturazione sessuale; effetti tossici dovuti ad ingestione di Zn in eccesso sono piuttosto rari, mentre l'esposizione a fumi generali da industrie contenenti ossidi di Zn causa la febbre da fumi pesanti.

Un altro metallo importante dal punto di vista tossicologico è il cadmio (Cd). Esso deriva le sue proprietà tossicologiche, dalla sua somiglianza chimica allo zinco (Zn), un micronutriente essenziale per le piante, gli animali e gli esseri umani.

L'esposizione cronica al cadmio (Cd) è associata a disfunzioni renali, perdita della capacità respiratoria, ipertensione (Lauwerys et al., 1979). Il cadmio può anche produrre problemi alle ossa (osteoporosi) negli esseri umani e negli animali e, può causare tumori in numerosi organi, soprattutto nei polmoni e nella prostata; esso è anche un teratogeno ambientale (Smith, 1999). L'assunzione quotidiana media per gli

esseri umani è valutata intorno a 0.15 µg dall'aria e 1 µg dall'acqua. Fumare un pacchetto di 20 sigarette può portare all'inalazione di circa 2-4 µg di cadmio, ma i livelli possono variare ampiamente.

Per quanto concerne infine il mercurio (Hg), di solito l'esposizione cronica a tale metallo, provoca forme di tossicità che interessano prevalentemente il sistema nervoso centrale (Goldwater, 1972), attraverso una manifestazione che prende il nome di sindrome vegetativa astenica. L'esposizione cronica di mercurio avviene essenzialmente nei luoghi di lavoro. Nel corso della storia, anche alcuni incidenti hanno portato a contaminazioni ambientali da mercurio, provocando morti per intossicazione; un esempio tra tutti il disastro di Minamata in Giappone, agli inizi degli anni cinquanta.

2.3 I METALLI PESANTI NEL SUOLO

I metalli pesanti sono naturalmente presenti all'interno della crosta terrestre. Solo negli ultimi secoli, l'uomo, con le sue attività, ha contribuito ad aumentarne la concentrazione nel suolo.

Il grado di pericolosità di un metallo, è legato alla sua *mobilità*, cioè alla capacità di migrare in strati di suolo profondi, con rischi di contaminazione di falde acquifere, e alla sua *biodisponibilità*, all'attitudine, cioè, di essere assorbito dalla vegetazione, con il rischio diretto dell'ingresso nella catena alimentare.

All'interno del sistema suolo, in genere, i metalli possono essere presenti in forme diverse:

- come ioni disciolti nella soluzione circolante;
- come sali insolubili;
- come ioni adsorbiti sui colloidi (argille e/o sostanze organiche);
- come elementi dei tessuti vegetali;
- come componenti del reticolo cristallino dei minerali.

Le forme maggiormente pericolose sono quelle solubili e quelle adsorbite, che possono essere facilmente scambiabili. Le caratteristiche del suolo, che in maggior misura condizionano la presenza e la mobilità di metalli, sono elencate nello schema presente in tabella 2.2.

Tabella 2.2 - Principali caratteristiche chimiche e fisiche che condizionano la presenza e la mobilità dei metalli nel suolo.

<p>1. caratteristiche chimiche</p> <p><i>a. pH</i></p> <p><i>b. Eh</i></p> <p><i>c. Contenuto e natura di sostanza organica umificata</i></p> <p><i>d. Contenuto e natura della frazione argillosa</i></p> <p><i>e. Contenuto di ossidi ed idrossidi di Fe e Mn</i></p> <p><i>h. Capacità di scambio cationico</i></p>	<p>2. caratteristiche fisiche</p> <p><i>a. Tessitura</i></p> <p><i>b. Struttura</i></p>
---	--

Per quanto riguarda le caratteristiche chimiche, alcuni metalli pesanti sono mobilizzati in condizioni acide mentre altri sono mobilizzati in condizioni basiche; il pH controlla anche lo stato dei metalli pesanti nell'ambiente.

Rame (Cu) e zinco (Zn) sono immobili in condizioni di pH basico, ad esempio. Studi condotti da Scokart et al. (1983), sull'influenza del pH sulla mobilità di Cd e Zn in suoli argillosi, riportano che con valori di pH<6 la mobilità del Cd aumenta, mentre quella dello Zn aumenta con valori di pH<5. Al contrario, con pH>6, tali elementi permangono adsorbiti sulle particelle argillose e sugli ossidi liberi negli orizzonti superiori dei suoli. Gong e Donahoe (1997) hanno constatato che, in suoli argilloso-sabbiosi con elevato contenuto di sostanza organica, un abbassamento del pH mobilizza Cd, Cu, Cr e Zn adsorbiti da idrossidi.

Numerose sono le attività umane che possono modificare direttamente o indirettamente il pH del suolo: le emissioni in atmosfera di composti (es. SO₂), ad esempio, possono portare a un'acidificazione delle piogge e, a un conseguente abbassamento del pH. I valori di pH possono subire variazioni anche in seguito all'applicazione di pratiche agricole come l'uso di fertilizzanti o la calcitazione che ne possono causare un aumento.

Anche il potenziale di ossido-riduzione (Eh), può influenzare la mobilità degli elementi e, di solito pH ed Eh, sono accoppiati nello studio della mobilità.

La mobilità dell'As aumenta se l'Eh è più riducente e se il pH è più acido, mentre Cd, Hg e Pb sono maggiormente mobili se l'Eh è più ossidante, e il pH più acido.

La presenza di metalli nei suoli dipende anche dal contenuto di sostanza organica negli orizzonti; esso può essere incrementato dal riciclo dei residui dei raccolti oppure, dall'aggiunta di concime biologico, mentre pratiche agricole intensive, come l'aratura in profondità, può portare a una sua diminuzione (Gallini, 2000).

Gioca un ruolo molto importante anche la presenza nel suolo di composti di neoformazione come minerali argillosi (smectiti e montmorrilloniti), ossidi/idrossidi di ferro e alluminio che hanno la capacità, come la materia organica, di adsorbire i metalli pesanti (tabella 2.3).

L'affinità dei metalli pesanti, in particolare, per il contenuto di argilla e per la presenza di sostanza organica umificata dipende dalla loro natura colloidale. Nel terreno, infatti, sostanze organiche a elevato peso molecolare (sostanze umiche) e minerali argillosi hanno un gran numero di cariche superficiali in grado di agire attivamente con ioni e composti organici.

Anche la tessitura e la struttura del suolo influenzano la distribuzione dei metalli nei vari orizzonti pedologici. La presenza di materiale con granulometria fine, come l'argilla, infatti, è associata spesso a una concentrazione alta di metalli per i motivi che sono stati citati prima.

Tabella 2.3 - Metalli potenzialmente tossici che si trovano normalmente in minerali secondari oppure in forme amorfe in suoli/sedimenti (da Sposito, 1983, modificata).

Minerali	Metalli precipitati o adsorbiti
Ossidi di Ferro	V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, As
Ossidi di Mn	Fe, Co, Ni, Zn, Pb
Minerali argillosi (Smectiti/Montmorrilloniti)	Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb,
Illiti	V, Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Pb
Vermiculiti	Ti, Mn, Fe

Il grado di pericolosità di un metallo, come detto in precedenza, è legato alla sua *mobilità*. Una volta che i metalli pesanti entrano in contatto con la soluzione acquosa circolante nel suolo, possono essere mobilizzati in soluzione o come cationi liberi (per esempio, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+}) oppure come complessi ionici (ossoanioni, idrossoanioni, ecc) come H_2AsO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{V}_4\text{O}_9^{2-}$.

Secondo Goldschmidt (1937), un'informazione molto importante che ci può fare capire il comportamento dei vari metalli pesanti in termini di mobilità è da rinvenire nel potenziale ionico, che è il rapporto tra carica e raggio ionico (Z/r).

Gli elementi con un alto rapporto tra carica e raggio ionico, che hanno in altri termini un potenziale ionico superiore a 3, come Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{4+} , Cr^{3+} precipitano sottoforma di idrossidi e ossidi insolubili. Co, Ni, Cu, Zn, As e Se, anch'essi aventi un potenziale ionico alto, proprio per via delle loro modeste dimensioni e quindi per il loro basso raggio ionico, possono vicariare con Fe^{3+} , Al^{3+} e Mn^{4+} nei relativi minerali, mentre Pb e Cd

hanno un raggio ionico troppo elevato per essere ospitati nel reticolo cristallino degli ossidi e idrossidi di Fe, Al e Mn, ma possono essere adsorbiti da smectiti, vermiculiti e illiti (De Vivo et al., 2004).

Gli elementi più facilmente lisciviati e con tempi di residenza nel suolo minori sono quelli a basso potenziale ionico (minore di 3) come K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} e altri elementi simili quali gli elementi delle terre rare (Violante, 2005).

In generale elementi come Pb, Hg, Cd, Cu, Co, Fe e Zn con un basso potenziale ionico, si rinvencono come cationi solubili mentre altri metalli pesanti come Mo, As, Cr, Se e V, con alto potenziale ionico, si rinvencono come complessi anionici solubili.

2.4 BIODISPONIBILITÀ DEI METALLI PESANTI

Con il termine biodisponibilità si intende, generalmente, quella porzione di inquinante che è o può essere resa disponibile per l'assorbimento da parte degli organismi viventi, animali e vegetali (Petruzzelli, 2008).

Le piante sono il maggiore veicolo di diffusione dei metalli pesanti (Chaney, 1988), accrescendo quindi la disponibilità di queste sostanze di entrare nella catena trofica. Anche la lisciviazione e il raggiungimento delle acque sotterranee sono un potenziale veicolo di diffusione.

A questi due processi, specialmente in ambiente urbano, si associano il contatto dermale e l'ingestione da parte dei bambini nei parchi urbani, che rappresentano la categoria più suscettibile a questo tipo di contaminazione (Ren et al., 2006, De Miguel et al., 2007).

Recentemente Yamamoto et al 2006, hanno dimostrato che le particelle fini aventi una classe modale di 39 μm , possono aderire sulle mani dei bambini e successivamente essere ingerite. La stessa EPA (*Environmental Protection Agency*), ha indicato una media di 200 mg al giorno di suolo ingerito da parte di bambini dagli 1 ai 6 anni di età. Ciò implica una serie di ripercussioni legate alla salute per questa fascia sensibile della popolazione.

Per quanto concerne, le piante, il concetto di biodisponibilità è legato alla loro capacità di estrarre sostanze nutritive dal suolo, attraverso le loro radici, mediante processi di assorbimento, che rappresentano il percorso di base per i metalli tossici, per migrare dall'ambiente nel ciclo biologico.

È importante quindi comprendere quali sono i processi, che regolano il trasferimento delle sostanze dal suolo agli organismi viventi, attraverso la catena alimentare e altri percorsi di esposizione.

Quando un metallo è mobilizzato ed è trasferito in un ecosistema, sarà la sua forma chimica a determinare la sua biodisponibilità, giacché un elemento si può presentare nelle matrici ambientali in diverse forme e specie.

Le specie chimiche che un metallo può presentare dipendono da diversi fattori, quali il pH, il potenziale redox, la temperatura, l'abbondanza e la speciazione dei ligandi e dei principali anioni e cationi, la presenza o assenza di sostanza organica. Questi fattori, da soli, ma anche in combinazione tra di loro, determinano le specie chimiche con le quali si presentano i metalli (De Vivo et al., 2004). Anche la componente batterica è in grado di contribuire alla speciazione dei metalli.

La forma con la quale un metallo è presente nell'ambiente, non è solo rilevante in termini di biodisponibilità, ma anche in termini di tossicità e/o ecotossicità.

Le forme cationiche sono quelle più pericolose sia per la loro possibilità di diffusione nell'ambiente, sia per la maggiore capacità di essere assimilate dagli organismi viventi (Baird, 2004).

Nel suolo, la parte che può essere resa biodisponibile di un metallo, non coincide mai con il contenuto totale presente.

In genere, all'interno del contenuto totale di un metallo nel suolo, si possono distinguere più frazioni:

- una frazione sequestrata, che di solito è complessata da ligandi organici come sostanze umiche, acidi umici, acidi fulvici o ligandi inorganici, che sono presenti nella soluzione circolante;
- una frazione legata a carbonati, argille, fosfati, solfati, ossidi e idrossidi, che è definita scambiabile;
- una frazione residua, stabile, difficilmente solubile, costituita da ioni che sono all'interno dei reticoli cristallini dei minerali primari.

Di queste frazioni, solo l'ultima, vale a dire quella residua, non è biodisponibile mentre quella sequestrata e quella scambiabile possono essere potenzialmente mobilizzate e di conseguenza rese biodisponibili. Nella mobilizzazione di tali frazioni, gioca un ruolo molto importante la variazione delle condizioni di equilibrio tra suolo e soluzione circolante, prima tra tutte la variazione del pH e del potenziale redox.

Vi sono numerose tecniche analitiche volte a determinare la concentrazione di un inquinante che potrebbe essere potenzialmente biodisponibile. Manca, però, un consenso univoco sulle metodologie da utilizzate per la sua misura (Ajmone-Marsan e Mattia Biasioli, 2010).

Un tentativo di armonizzare tali metodiche, volte alla misura della biodisponibilità di alcuni contaminanti come metalli, metalloidi, contaminanti organici e complessi organo-metallici, è stato portato avanti dalla stesura di un protocollo internazionale denominato ISO 17402:2008 denominato *Soil quality - Requirements and guidance for the selection and application of method for the assesment of bioavailability of contaminants in soils and soils materials*.

Le metodiche comuni utilizzate sono delle estrazioni, vale a dire delle separazioni di una o più sostanze da una matrice, nel nostro caso il suolo, mediante trattamento con solvente. La scelta dell'estrante dipende dal risultato che si vuole ottenere dall'analisi, che può essere o la misura del contenuto di un singolo metallo, o di un gruppo di metalli.

Ogni estrante, ha un comportamento diverso in termini di efficienza nell'estrazione di una specifica frazione di metalli. In tabella 2.4 è riportata una loro suddivisione.

Tabella 2.4 - Principali metodiche analitiche per la determinazione del dato biodisponibile dei metalli nel suolo

<i>tipologia estraente</i>	<i>specie chimica</i>
DEBOLI	acqua; soluzioni saline acquose (cloruro di calcio: CaCl ₂ , nitrato di calcio: Ca(NO ₃) ₂ , sali di magnesio, cloruro di bario: BaCl ₂)
RIDUCENTI	sodio ascorbato, sodio ditionito: Na ₂ S ₂ O ₄ , etc...
ACIDI DEBOLI	soluzioni diluite di acido citrico o acetico
AGENTI CHELANTI (forti complessanti)	EDTA, DTPA, NTA
COMBINAZIONI SALE ACIDO	ammonio ossalato-acido ossalico, sodio acetato-acido acetico
ACIDI DILUITI	HNO ₃ , HCl, HCl+H ₂ SO ₄
ACIDI FORTI CONCENTRATI	HNO ₃ , HCl, HCl+HF, Aqua regia (HCl+HNO ₃)

A seconda del solvente utilizzato, l'estrazione di un metallo può essere totale o parziale.

L'aqua regia, per esempio, che è una miscela di acido cloridrico e acido nitrico in rapporto 3:1 è un metodo di estrazione parziale che scioglie carbonati, la maggior

parte dei minerali solfurei, alcuni silicati come miche e olivine, minerali argillosi, sali primari e secondari e idrossidi (Salminen, 1995).

Può essere considerato, altresì, un metodo di estrazione 'pseudo-totale', perché porta ad avere una sovrastima della biodisponibilità dei metalli studiati; infatti, con questo tipo di estrazione è mobilizzata anche una porzione di metalli che è intrappolata nel reticolo cristallino di alcuni minerali, principalmente silicati, e che nell'ambiente per contro, non è coinvolta nei processi di assorbimento delle piante.

I metodi di estrazione che usano agenti chelanti, come EDTA (acido etilendiamminotetracetico) e DTPA (acido dietilentriamminopentacetico) o sali di acidi deboli come l'ammonio acetato (Lakanen e Erviö, 1971; Lindsay e Norwell, 1969), rappresentano dei buoni metodi di estrazione che simulano verosimilmente i processi che avvengono nell'ambiente. È stato dimostrato da molti studi, tra cui quello condotto da Albanese (2008) su alcuni suoli urbani delle principali città della regione Campania, come le concentrazioni biodisponibili di alcuni elementi come Zn, Pb e Cu, determinate usando un'estrazione di ammonio acetato-EDTA, sono molto più basse delle concentrazioni biodisponibili ottenute usando acqua regia come estraente.

Nella normativa italiana si fa riferimento al *Metodo Ufficiale di Analisi Chimica del suolo (2000)* elaborato dalla Società Italiana della Scienza del Suolo (SISS), sezione XII (Decreto Ministeriale del 13 settembre 1999). La sezione XII, relativa alla misura degli indici di biodisponibilità dei metalli pesanti nel suolo, è suddivisa nelle seguenti subsezioni:

- *XII.1. Indice di disponibilità di cadmio, nichel, piombo, rame e zinco in suoli non acidi.*

Tale metodo prevede l'estrazione dei metalli da suoli non acidi con una soluzione di acido dietilentriamminopentacetico (DTPA)/calcio cloruro/ trietanolamina a pH = 7,3 (metodo Lindsay-Norwell). La misura viene eseguita per spettrometria in assorbimento atomico con atomizzazione a fiamma (FAAS) o elettrotermica (GFAAS).

- *XII.2. Indice di disponibilità di cadmio, nichel, piombo, rame e zinco in suoli acidi.*

Tale metodo prevede l'estrazione dei metalli da suoli acidi con una soluzione di acido etilendiamminotetracetico (EDTA)/ ammonio acetato a pH = 4,65 (metodo Lakanen-Erviö); la misura viene eseguita per spettrometria in assorbimento atomico con atomizzazione a fiamma (FAAS) o elettrotermica (GFAAS).

- *XII.3. Indice di disponibilità di cobalto.* Il metodo prevede l'estrazione del cobalto con soluzione diluita di acido acetico. Il contenuto del metallo può essere determinato per

spettrometria in assorbimento atomico con atomizzazione a fiamma (FAAS) o elettrotermica (GFAAS).

- *XII.4. Indice di disponibilità di molibdeno.* Il metodo si basa sulla procedura proposta da Boon e Soltanpour (1983) e prevede l'estrazione del molibdeno in soluzione di ammonio bicarbonato/acido dietilentriamminopentacetico ($\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{DTPA}$). Anche in questo caso la lettura viene effettuata per spettrometria in assorbimento atomico con atomizzazione a fiamma (FAAS) o elettrotermica (GFAAS).

- *XII.6. Indice di disponibilità della frazione "labile" di cromo (III).* Il metodo si basa su quello proposto da Barlett e James (1996) e prevede l'estrazione del cromo (III) in soluzione di potassio idrogeno citrato. Anche in questo caso la lettura viene effettuata per spettrometria in assorbimento atomico con atomizzazione a fiamma (FAAS) o elettrotermica (GFAAS).

2.5 SORGENTI DI METALLI PESANTI NEL SUOLO: SORGENTI NATURALI

Il contenuto naturale di un metallo nel suolo riflette la composizione chimica della roccia madre, che ha subito i processi di degradazione fisica, chimica e biologica e che hanno portato, a loro volta, alla formazione del substrato pedogenetico sul quale si è impostato il suolo.

La disgregazione fisica è esplicita attraverso l'azione dell'acqua, del vento, dell'irraggiamento solare, attraverso la cristallizzazione e le attività biotiche (azione degli organismi viventi), mentre l'alterazione chimica attraverso processi come idrolisi, ossidazione, solubilizzazione.

I prodotti derivanti dai processi citati, che consistono principalmente in minerali resistenti alla degradazione chimica come il quarzo, materiali di neoformazione (ossidi e idrossidi) e ioni in soluzione (Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^-), possono accumularsi in situ, oppure, essere trasportati in altri luoghi per effetto del trasporto.

È importante conoscere, prima di tutto, qual'è il contenuto naturale di metalli pesanti nelle varie tipologie di rocce (tabella 2.5), considerando che alcuni metalli possono formare minerali propri più o meno comuni nei diversi tipi di rocce oppure possono essere contenuti in traccia in altri minerali. Le rocce ignee o magmatiche si formano in diversi stadi durante il raffreddamento e la cristallizzazione del magma.

Tabella 2.5 - Concentrazioni tipiche di metalli pesanti nei principali tipi di rocce espresse in mg Kg⁻¹ (ppm). Levinson (1974) e Alloway (1990).

	<i>Rocce ignee</i>			<i>Rocce sedimentarie</i>		
	<i>graniti</i>	<i>mafiche</i>	<i>ultramafiche</i>	<i>calcari</i>	<i>arenarie</i>	<i>argilliti</i>
Cd	0.09-0.2	0.13-0.2	0.12	0.028	0.05	0.2
Co	1	35-50	110-150	0.1-4	0.3	19-20
Cr	4	200	2000-2980	10-11	35	90-100
Cu	10-13	90-100	10-42	5.5-15	30	39-50
Hg	0.08	0.01-0.008	0.004	0.05-0.16	0.03-0.29	0.18-0.5
Mn	400-500	1500-2200	1040-1300	620-1100	4-60	850
Ni	0.5	150	2000	7-12	2-9	68-70
Pb	20-24	3-5	0.1-14	5.7-7	8-10	20-23
Sn	3-3.5	1-1.5	0.5	0.5-4	0.5	4-6
Zn	45-52	100	50-58	20-25	16-30	100-120

La loro classificazione si basa sui differenti minerali o gruppi di minerali che le compongono, sulle loro proporzioni e sulla grandezza dei singoli cristalli. Le rocce ignee possono essere distinti in *intrusive* ed *effusive*. Le prime si formano all'interno della terra e in seguito sono esposte in superficie a causa dei fenomeni di sollevamento durante i processi tettonici, mentre le seconde derivano dal raffreddamento del magma che effonde in superficie.

In questo gruppo di rocce troviamo i graniti, le rocce mafiche e ultramafiche; tale suddivisione viene fatta in base al contenuto di silice SiO₂ che è maggiore nel granito e diminuisce nelle mafiche e ultramafiche.

Durante i primi processi magmatici alcuni metalli possono inserirsi nel reticolo cristallino dei minerali per sostituzioni isomorfe e vicarianze. Con quest'ultimo termine si intende una proprietà per la quale, un atomo o uno ione di un elemento può sostituire, in una struttura cristallina, l'atomo di un altro elemento, senza cambiarne la struttura e le proprietà. Tali sostituzioni possono avvenire se gli elementi vicarianti hanno un raggio ionico, carica uguale o diversa per unità, e elettronegatività simile.

In generale, una sostituzione isomorfa avviene quando la differenza tra il raggio dell'elemento maggiore e quello del metallo pesante non supera il 15% e la differenza di carica è inferiore all'unità; un esempio di vicarianza è quella riguardante il nickel

(Ni) che sostituisce il magnesio (Mg) o il ferro (Fe) nelle olivine e nei pirosseni (Riffardi, 2005).

Oltre al Ni, anche il Co^{2+} può sostituire il Mg^{2+} in rocce mafiche e ultramafiche, il Pb^{2+} va a sostituire il K^+ e il Cr^{3+} può sostituire il Fe^{3+} (Thorthon, 1983).

Per quanto riguarda le rocce sedimentarie, invece, il contenuto di metalli pesanti al loro interno dipende dalla tipologia di sedimento che costituisce questi tipi di rocce.

Rocce costituite in prevalenza da limi e argille tendono ad avere concentrazioni alte di metalli pesanti al loro interno; ciò dipende dalla capacità adsorbente del sedimento stesso che è maggiore per le argille e per i sedimenti ricchi di materia organica come le argille nere, per via della presenza elevata di cariche negative sulla loro superficie.

Inoltre, le rocce sedimentarie per via della loro porosità e permeabilità, se interessate da fluidi idrotermali ricchi in metalli, possono ospitare depositi minerari contenenti molti metalli potenzialmente tossici come Zn, Pb e U.

Come si può notare nella tabella 2.5, per quanto concerne il cromo (Cr), esso è maggiormente concentrato nelle rocce ultramafiche (2000-2980 ppm), insieme ad elementi come il cobalto (Co) con un intervallo che va da 110-150 ppm e il nickel (Ni) con 2000 ppm.

La concentrazione media di Cr nelle argilliti è intorno ai 50 ppm, mentre valori più bassi si riscontrano nelle arenarie (30 ppm) e nei carbonati con un massimo di 15 ppm.

Stesso discorso vale per il nickel (Ni) che si trova arricchito principalmente nelle rocce ultramafiche (2000 ppm). Il Ni^{2+} è contenuto principalmente in minerali ferromagnesiaci come olivina (3000 ppm), ortopirosseni e spinelli; per le sue dimensioni, può sostituire sia Mg^{2+} sia Fe^{2+} e la sua abbondanza nelle rocce magmatiche è correlata spesso a Mg, Cr e Co. Inoltre, si rinviene in solfuri come la pirite e la calcopirite ed è arricchito in rocce ricche di solfuri di Cu (Wedepohl, 1978). Nelle rocce sedimentarie si trova a concentrazioni basse nei carbonati (7-12 ppm), mentre si trova maggiormente arricchito nei minerali argillosi, nei silicati ferromagnesiaci, negli ossidi di ferro e negli ossidi idrati di Fe e Mn.

Per quanto riguarda il rame (Cu), basalti, gabbri e rocce ultrabasiche contengono mediamente più Cu rispetto alle rocce intermedie e granitiche. Nei sedimenti la sua concentrazione è correlata alla presenza di ossidi secondari di Fe e Mn (Forbes et al., 1976), minerali argillosi (Heydemann, 1959) e dalla materia organica (Stevenson e Ardakani, 1972).

Lo zinco (Zn) si rinviene arricchito nelle rocce magmatiche basiche (100 ppm), mentre il contenuto più basso in questo gruppo di rocce si trova nei graniti (50 ppm) (Wedepohl, 1978). Lo zinco si rinviene sia in ossidi sia in silicati andando a sostituire il Fe^{2+} e il Mg^{2+} e come per il Cu, la sua presenza è correlata, nelle rocce sedimentarie, alla presenza di silicati ferromagnesiaci detritici e dai minerali argillosi; inoltre, lo zinco mostra un'elevata affinità con la materia organica: si rinvencono, infatti, concentrazioni alte nelle argilliti bituminose. Basse quantità, invece, si riscontrano nelle rocce carbonatiche (20-25 ppm).

Infine, il piombo, è il metallo che presenta un contenuto medio nelle rocce elencate in tabella 4 più basso, se comparato con quello di altri metalli come Cr, Ni, Cu e Zn.

Come detto in precedenza, il Pb^{2+} può sostituire il K^+ e anche il Ca^{2+} , perciò è principalmente contenuto nei K-feldspati e miche; di conseguenza è più arricchito nelle rocce magmatiche acide che in quelle basiche e ultrabasiche. Il Pb è fortemente calcofilo ed è molto diffuso come solfuro (galena) in filoni idrotermali. Anche nelle rocce sedimentarie il contenuto è correlato alla presenza di k-feldspati, miche e solfuri, minerali argillosi (Heinrichs, 1974) e di materia organica. Infatti, le rocce sedimentarie con il più alto contenuto di Pb sono le argilliti nere.

2.6 SORGENTI DI METALLI PESANTI NEL SUOLO: SORGENTI ANTROPICHE

Nell'ultimo secolo, l'uomo, attraverso varie attività che sono attribuibili ai settori dell'industria, dell'urbanizzazione e dell'agricoltura, ha portato a una modifica del contenuto naturale dei metalli pesanti nei suoli. Questo risultato è maggiormente evidente negli strati più superficiali rispetto a quelli più profondi; infatti, è possibile osservare un vero e proprio gradiente verticale di concentrazione con l'orizzonte superficiale di solito più arricchito in metalli. È possibile, altresì, osservare anche un altro gradiente, ma di tipo orizzontale, che si sviluppa sull'asse zona urbana-zona rurale: in questo caso le maggiori concentrazioni di metalli nei suoli si rinvencono nelle aree occupate da insediamenti urbani e industriali.

Tale incremento è imputabile per lo più alla deposizione di inquinanti emessi da sorgenti puntuali e diffuse derivanti dall'attività industriale, dall'ambiente urbano e dall'agricoltura.

Per quanto concerne le attività industriali, numerosi sono i metalli potenzialmente tossici che possono essere introdotti nell'ambiente da vari processi industriali.

Come si può notare dalla tabella 2.6, sono numerosi i settori dell'industria che portano degli apporti nell'ambiente di queste sostanze tramite emissioni gassose in atmosfera e acque di scarico. Tra essi, i settori metallurgico, siderurgico, estrattivo e la produzione di elettricità da combustibili fossili sono i più rilevanti.

Tabella 2.6 - Processi industriali che possono introdurre direttamente o indirettamente metalli pesanti nell'ambiente. Fonte: Testo di Geochimica Ambientale (De Viv B., Lima A., Siegel F.R.).

Processi industriali	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Ti	Tl	V	Zn
Leghe	X		X	X	X	X			X		X	X	X			X			X
Batterie		X						X	X		X	X		X					X
Ceramica e vetro	X			X							X	X		X		X	X		
Prodotti chimici, farmaceutici, odontoiatria	X		X		X	X		X		X		X	X	X	X			X	X
Vernici (anticorrosivi)			X		X					X		X			X				X
Apparecchiature elettriche	X					X		X					X						
Fertilizzanti	X		X		X	X		X	X		X	X							X
Produzione elettricità da fonti fossili	X		X					X				X	X	X					
Miniere, fonderie e metallurgia	X	X	X		X	X		X	X		X	X	X	X		X	X	X	X
Reattori nucleari		X	X																
Vernici e pigmenti	X		X	X	X	X			X		X	X	X	X		X			X
Raffinerie	X			X	X	X					X	X						X	X
Plastica			X									X							X
Cartiere					X	X		X			X	X							
Gomma														X					X
Conterie e tessile	X				X	X													

Nell'ambiente urbano invece le sorgenti di metalli pesanti sono attribuibili principalmente al riscaldamento domestico e al traffico veicolare.

Metalli come Cu, Fe, Cr e Zn sono componenti essenziali di molte leghe metalliche, marmitte e pneumatici che sono rilasciati nell'ambiente come risultato dell'abrasione meccanica dovuta all'usura dei veicoli (Carlosena et al., 1998). Il Pb, è stato usato, prima che fosse bandito, come antidetonante nella benzina ed è possibile rinvenire alte concentrazioni di questo metallo a ridosso delle strade trafficate.

L'entità della contaminazione è associata alla densità di traffico (Motto et al., 1970; Rodriguez- Flores e Rodriguez-Castillon, 1982; Yassoglou et al., 1987; Ho e Tai, 1988; Kelly et al., 1996; Garcia e Millan, 1998) circolante in prossimità del sito di studio.

Negli ultimi anni, inoltre, nei suoli urbani si rinvencono alte concentrazioni di rubidio (Rb), platino (Pt) e palladio (Pd) rilasciati dai convertitori catalitici applicati ai tubi di scarico delle macchine (Cicchella et al., 2003, 2008a; Schafer e Puchelt, 1998; Zereini et al., 1994).

In ambito agricolo, alcune pratiche costituiscono delle importanti sorgenti d'inquinamento di tipo diffuso, che possono dare un contributo efficace alla concentrazione totale di alcuni metalli nei suoli, specialmente nelle regioni dove il settore agricolo è molto diffuso sul territorio.

Alcuni metalli pesanti si possono rinvenire come impurità presenti nei fertilizzanti (Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn), negli scarichi domestici (Cd, Ni, Cu, Pb, Zn e altri elementi), nei mangimi per allevamenti intensivi (Cu, As, Zn), nei pesticidi (Cu, As, Hg, Pb, Mn, Zn), nel compost (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn), nei diserbanti (As). L'arsenico, ad esempio, è contenuto in alcuni pesticidi ed erbicidi ed è addizionato anche ai mangimi per il bestiame e, di conseguenza è possibile rinvenirne modeste concentrazioni nei liquami zootecnici.

Nella tabella 2.7 sono riportate le concentrazioni tipiche di metalli pesanti di alcuni prodotti che sono utilizzati nel settore agricolo.

Il riutilizzo nel settore agricolo di liquami zootecnici dipende dal loro elevato contenuto di metalli pesanti, ricchi come si vede in tabella 2.7 di Zn, Cu, Pb e Cd. Stesso discorso vale per il compost, risultato finale di un processo di trattamento di rifiuti solidi urbani organici.

Tabella 2.7 - Concentrazioni tipiche di metalli pesanti nei principali ammendanti organici (mg Kg⁻¹). Fonti: Alloway (1990), Ross (1994), Kabata Pendias (2000).

	Liquami zootecnici	Compost	Fertilizzanti fosfatici	Fertilizzanti azotati
Cr	40-600	1.8-40	66-245	3.2-19
Mn	60-3900	—	40-2000	—
Co	1-260	—	1-12	5.4-12
Ni	6-5300	0.9-279	7-38	7-34
Cu	50-8000	13-3580	1-300	—
Zn	91-49000	82-5894	50-1450	1-42
Cd	1-3410	0.01-100	0.1-190	0.05-8.5
Hg	0.1-55	0.09-21	0.01-2	0.3-2.9
Pb	2-7000	1.3-2240	4-1000	2-120

2.7 IL TENORE DI FONDO (GEOCHEMICAL BACKGROUND) DEI METALLI PESANTI NEL SUOLO

Il ruolo della geochimica ambientale è quello di definire l'impatto della contaminazione metallica negli ecosistemi presenti nel nostro pianeta; a tal fine, è importante quindi distinguere il contributo di metalli pesanti derivante da processi naturali (*fondo naturale*) da quello derivante dalle attività antropiche (De Vivo et al., 1998).

Con il termine *valore di fondo*, o *geochemical background*, si intende la concentrazione naturale di un elemento nei suoli, derivata dal contenuto pedo-geochimico, senza alcuna interferenza di origine antropica.

Come già detto ampiamente nei paragrafi precedenti, il contenuto naturale dei metalli nei suoli, dipende dalla natura del substrato pedogenetico su cui si è impostato il suolo. Stabilire il valore di fondo naturale dei metalli, rilevanti dal punto di vista ambientale, è uno strumento molto importante ai fini della gestione del territorio; nei siti contaminati, ad esempio, è molto utile definire il tenore di fondo di metalli/metalloidi per definire poi delle concentrazioni soglia di contaminazione che, se superate, portano a una caratterizzazione e bonifica del sito di interesse.

Diverso, invece è il concetto di *baseline*, altro termine che insieme a *geochemical background* è presente nella letteratura geochimica; il termine *baseline* si riferisce a una concentrazione di un elemento misurata attualmente in un determinato sito, ivi compresa la presenza di un contributo antropico (Salminen e Gregorauskiene, 2000).

$$\text{BASELINE} = \text{BACKGROUND} + \text{Anthropogenic Contribution}$$

In assenza di qualsiasi contributo antropico, il valore di *baseline* coincide con il valore di *background*. Alcuni metodi statistici volti a distinguere il valore di *baseline* da quello di *background* sono ampiamente discussi da Lima (2008) e Albanese *et al.*, (2008).

Il tenore di fondo naturale dei metalli nei suoli è regolato principalmente da tre fattori che sono: la provenienza del sedimento in cui si è impostato il suolo (*parent material*), la tessitura e il grado evolutivo dei suoli. Questi tre fattori, già messi in rilievo dalla letteratura internazionale e nazionale fin dagli anni '80 (Förstner U. e Müller G., 1981; Bini et al., 1986), sono stati confermati dagli studi recenti di caratterizzazione geochimica dei suoli della pianura emiliano-romagnola (Amorosi e Samartino, 2005;

2007; Regione Emilia-Romagna, Dipartimento di Scienze della Terra e Geologico Ambientali, 2006; Amorosi et al., 2007; Sammartino et al., 2007).

Un suolo poco evoluto ha caratteristiche molto simili, in termini di concentrazione e di rapporto tra gli elementi, a quelle della roccia madre. I suoli, maggiormente evoluti, invece, possono presentare una composizione che differisce anche in maniera rilevante da quella del substrato originario. Anche la tessitura gioca un ruolo fondamentale: la maggior parte dei metalli pesanti è associata alla presenza di materiale fine come l'argilla.

Matschullat et al. (2000) descrivono alcuni metodi statistici per definire il tenore di fondo di metalli nei suoli. Alcuni di essi sono: il *metodo di Lepeltier*, il *metodo delle curve cumulative relative di frequenza*, il *metodo 4 sigma outliers* e il *metodo 2 sigma iterativo*.

Alcuni di questi metodi si basano su una valutazione puramente grafica, come il *metodo di Lepeltier* e il *metodo delle curve cumulative di frequenza*.

Per questi due metodi, non è formulata nessuna ipotesi circa la distribuzione dei dati e, per ovviare a questo problema, si suppone che essa sia circa normale. Pertanto, dal punto di vista statistico, questi due metodi non sono molto robusti.

Per quanto concerne il primo, Lepeltier (1969) ha suggerito un metodo grafico che consiste nella costruzione di un grafico dove le concentrazioni di un determinato metallo sono plottate contro le relative frequenze cumulative (entrambi gli assi sono in scala logaritmica). Come si può vedere in fig. 2.1, da tale curva, si individua una rottura di pendenza significativa, in modo da dividere il set dei dati originali in due sottopopolazioni.

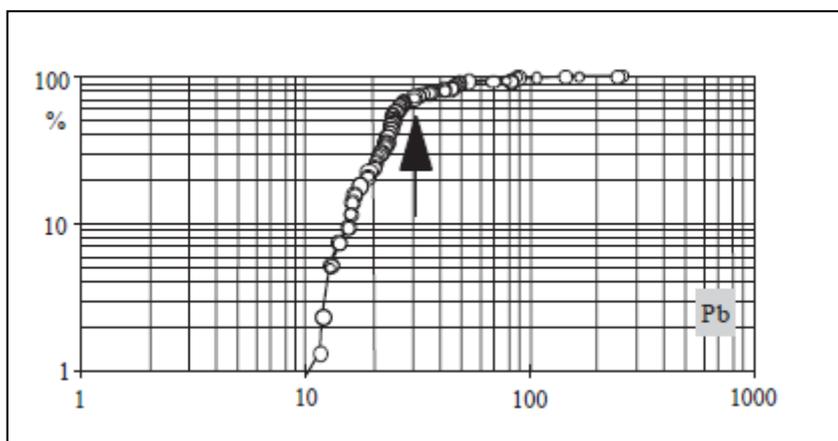


Figura 2.1 - Esempio illustrativo del metodo di Lepeltier. La concentrazione ($\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$) è plottata contro le relative frequenze cumulative. La freccia indica la rottura di pendenza del dataset (da Matschullat et al., 2000).

La sottopopolazione che si trova al disopra di tale rottura è costituita da quei dati che vengono considerati dei valori anomali e perciò, attribuibili ad un contributo antropico. Pertanto questi valori sono esclusi dal calcolo del valore di *background*, che coinciderà con la media più due volte la deviazione standard, calcolato sulla sottopopolazione, che si trova al disotto della rottura di pendenza.

Un altro metodo che si basa su una valutazione grafica è il metodo delle *curve cumulative relative di frequenza*. A differenza del primo, gli assi non sono in scala logaritmica: ciò, rende più facile l'individuazione di più rotture di pendenza significative della curva cumulativa come nel caso della fig. 2.2.

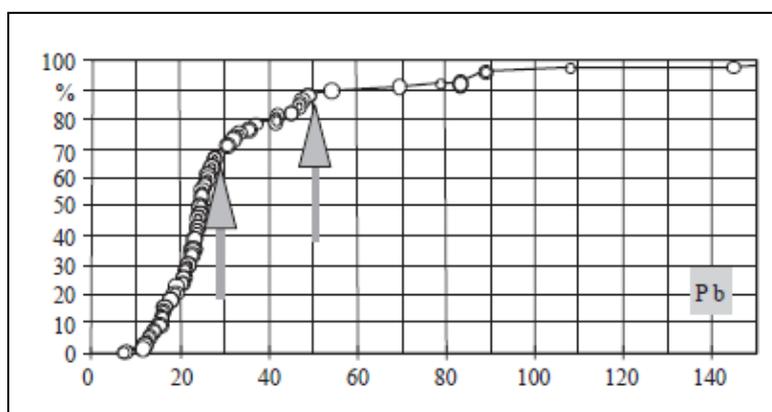


Figura 2.2 - Esempio illustrativo del metodo delle Curve Cumulative relative di Frequenza. La concentrazione ($\text{mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$) è plottata contro le relative frequenze cumulative. Le frecce indicano la rottura di pendenza del dataset (da Matschullat et al., 2000).

La prima rottura di pendenza coincide con il tenore di fondo, ed identifica una sottopopolazione formata da un set di dati derivanti dal contributo naturale. Nel caso specifico di figura 2.2, il tenore di fondo del Pb risulta essere $30 \text{ mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$. La seconda rottura di pendenza, invece, coincide con il valore di *baseline*. Al contributo naturale viene sommato, quindi, un contributo antropico. Nel caso specifico il valore di *baseline* per il Pb, coincide con $50 \text{ mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$.

Il metodo 4 sigma-outliers e il metodo 2 sigma iterativo, si distinguono dai primi due, qui sopra elencati, per il semplice fatto che non si basano su delle valutazioni grafiche ma su basi statistiche.

Per poter applicare il metodo 4 sigma outliers deve essere soddisfatta inizialmente l'ipotesi di normalità, ipotesi che deve essere quindi confermata attraverso dei test statistici. Entrambi i metodi risultano essere molto efficaci nell'eliminazione di potenziali outliers presenti nel set dei dati originale. Tali deviazioni possono essere

interpretate come influenze antropiche che si sovrappongono alla naturale distribuzione dei dati.

Il metodo 4 sigma-outliers si articola nei seguenti punti:

1. inizialmente si calcola media e deviazione standard sul dataset originale;
2. si escludono i valori esterni all'intervallo $\text{media} \pm 4 \cdot \text{deviazione standard}$;
3. si reitera la procedura fino a quando la distribuzione dei valori non presenta valori che ricadono al di fuori dell'intervallo calcolato;
4. Il valore risultante dalla $\text{media} + 2 \cdot \text{deviazione standard}$ calcolato sul set dei dati cernito coincide con il valore di fondo.

Paragonabile al metodo appena elencato, ma meno robusto dal punto di vista matematico, il metodo 2 sigma iterativo mira a calcolare il tenore di fondo di un elemento in un determinato sito, non richiedendo come requisito la normalità del set dei dati.

Tale metodo, infatti, costruisce una distribuzione normale approssimata, intorno al valore modale (classe con frequenza maggiore), per ottenere un intervallo normale di valori rappresentativi del *background* naturale, su cui calcolare poi il tenore di fondo.

Tale procedimento si basa su i seguenti punti:

1. si calcola media e deviazione standard sul data set originale;
2. si escludono i valori esterni all'intervallo $\text{media} \pm 2 \cdot \text{deviazione standard}$;
3. si reitera la procedura fino a quando la distribuzione dei valori non presenta valori che ricadono al di fuori dell'intervallo calcolato;
4. il valore di fondo corrisponde quindi al valore $\text{media} + 2 \cdot \text{deviazione standard}$ calcolato sul set dei dati cernito.

Stabilire il valore di fondo naturale dei metalli/metalloidi, è uno strumento molto importante nel caso dei siti contaminati. In questo caso la definizione del tenore di fondo è un passo indispensabile per definire, successivamente, delle concentrazioni soglia di contaminazione che, se superate, portano ad una caratterizzazione e bonifica del sito di interesse.

Per quanto concerne la normativa nazionale in materia, si fa riferimento a quanto esposto nel Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale (Protocollo 18744; APAT 2006). Tale documento ha lo scopo di definire i criteri per determinare le

concentrazioni di fondo di metalli/metalloidi nei terreni in corrispondenza dei siti inquinati definiti dal Programma nazionale delle bonifiche.

Tale documento è stato redatto da un gruppo di lavoro composto dai rappresentanti dell'Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi tecnici (APAT), l'attuale ISPRA, e dell'Istituto Superiore di Sanità (ISS), tenendo conto delle proposte del Centro Tematico Nazionale Territorio e Suolo, cui hanno partecipato i rappresentanti di alcune Agenzie Regionali per l'Ambiente (ARPA). Nella redazione del protocollo operativo ci si è basati sulle indicazioni contenute nelle principali guide tecniche prodotte a livello nazionale ed internazionale, riguardanti l'elaborazione di criteri per la determinazione delle concentrazioni di fondo nelle matrici ambientali. Tali guide sono:

- ISO - International Organization for Standardization: Soil quality - Guidance on the determination of background values. ISO19258 - ISO TC 190/Sc 7.
- FOREGS - Forum of the European Geological Survey Directors: Geochemical mapping.
- U.S. Environmental Protection Agency (2002): Guidance for Comparing Background and Chemical Concentration in Soil for CERCLA sites.
- Provincia di Milano: Linee guida per la determinazione dei valori del fondo naturale nell'ambito della bonifica dei siti contaminati.

Il protocollo prevede una serie di fasi che devono essere eseguite per una corretta determinazione dei valori di fondo dei metalli/metalloidi. Tali fasi sono:

1. STUDIO RELATIVO ALL'ASSETTO GEOLOGICO E GEOCHIMICO DELL'AREA; questa fase viene eseguita con lo scopo di ricostruire la composizione geochimica dei terreni presenti attraverso informazioni derivanti da vari strumenti come ad esempio le carte geologiche, le carte geomorfologiche, la carta dei suoli, le mappe del FOREGS Geochemical Atlas of Europe. Ogni documento sarà fonte di specifiche informazioni che saranno poi interpolate con lo scopo di ottenere delle indicazioni preliminari sulle concentrazioni tipiche dei parametri d'interesse nell'area di studio.
2. COSTITUZIONE DEL SET DI DATI; in questa fase vengono raccolti i campioni le cui analisi di laboratorio forniscono i dati che vanno a formare il dataset. L'ubicazione dei punti di prelievo può essere fatta seguendo diverse tipologie di campionamento (campionamento sistematico o a griglia, campionamento

casuale, campionamento sistematico-casuale, campionamento stratificato). Per quanto riguarda l'analisi in laboratorio, ai fini della definizione del valore di fondo, la determinazione del contenuto totale dei metalli/metalloidi presenti nei campioni di suolo viene eseguita attraverso la spettrometria XRF.

3. ANALISI STATISTICA DEI DATI; una volta ottenuto dalle analisi il data set dei dati si passa ad un'indagine statistica che ha lo scopo:

- di effettuare un'analisi preliminare del set dei dati (identificazione e trattamento di outliers);
- definizione della distribuzione dei dati attraverso dei test statistici;
- rappresentazione della distribuzione dei dati attraverso dei descrittori numerici e grafici.
- determinazione del valore di fondo corrispondente al 95° percentile del set dei dati.

CAPITOLO 3 - INQUADRAMENTO TERRITORIALE

3.1 INQUADRAMENTO GEOGRAFICO

Il comune di Ravenna fa parte dell'omonima provincia situata nella parte orientale della regione Emilia-Romagna. Essa confina a nord con la provincia di Ferrara, ad ovest con la provincia di Bologna, a sud con la Toscana (Provincia di Firenze) e con la provincia di Forlì-Cesena, mentre ad est è bagnata dal mare Adriatico.

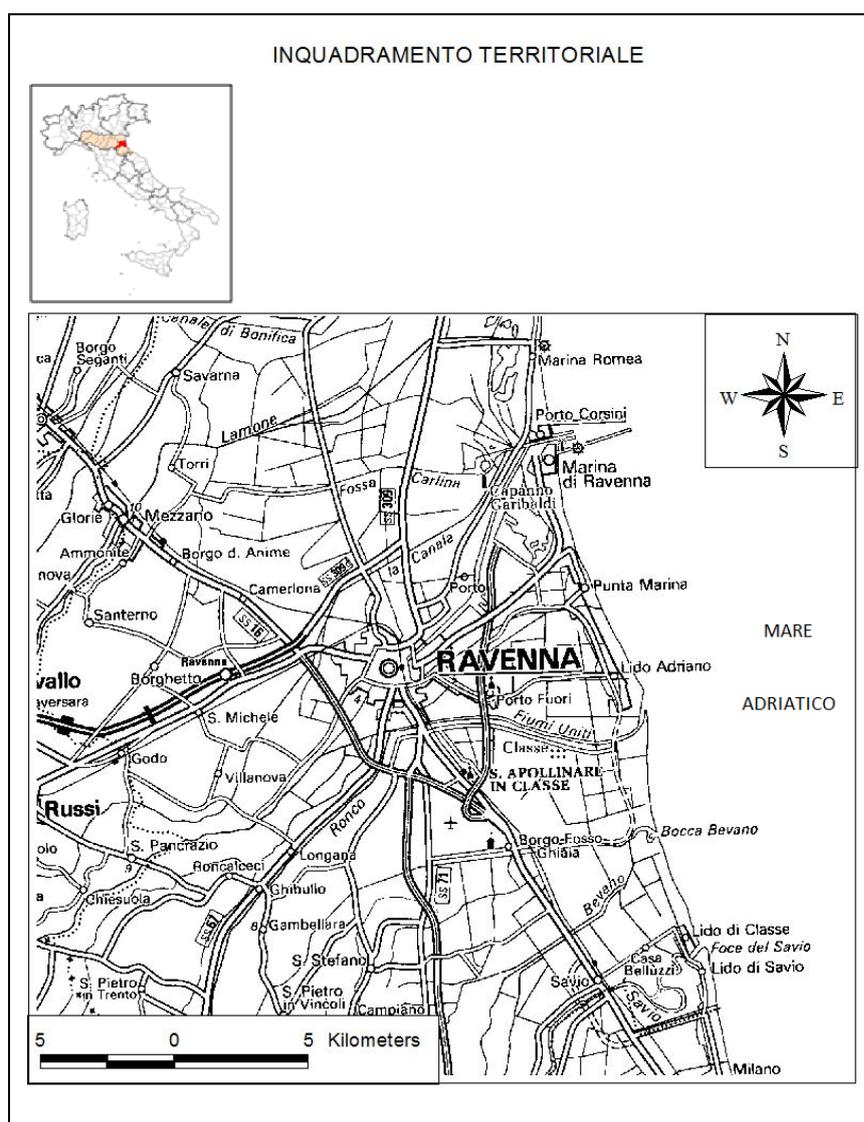


Figura 3.1 - Localizzazione dell'area di studio. Estratto dalla carta topografica 1:250000 (Servizio Geologico sismico e dei suoli_Regione Emilia-Romagna).

Il territorio provinciale copre una superficie di 1858,49 km², comprende 18 comuni e la popolazione registrata all'interno della provincia è di 391.275, mentre nel solo comune di Ravenna sono presenti 158.809 abitanti, con una densità media di 238 abitanti/Km² (fonte Istat 2010).

Il comune di Ravenna è per estensione il secondo territorio comunale più grande d'Italia, superato solo da quello di Roma, e occupa oltre un terzo del territorio provinciale.

L'area provinciale comprende territori di natura eterogenea che includono la zona costiera, zone pianeggianti, zone collinari e zone di montagna. Il comune di Ravenna si estende sulla parte pianeggiante, in prossimità della costa adriatica dove sfociano il fiume Reno, il fiume Lamone, i fiumi Uniti, il torrente Bevano e il fiume Savio (Fig. 3.1). Il Canale Candiano, invece, che collega la città di Ravenna al mare, costituendo parte integrante del sistema portuale, è stato scavato artificialmente nel XVIII secolo. L'idrografia della zona è molto complessa e i corsi dei fiumi nel corso dei secoli non sono stati sempre gli stessi, questo a causa delle continue bonifiche che hanno interessato il territorio.

Il clima della provincia è sub-continentale nelle aree interne, mentre lungo la costa vi è un'influenza marittima con alti tassi d'umidità. L'inverno è generalmente freddo, talvolta in presenza di nebbia persistente da inversione termica, mentre la primavera e l'autunno sono miti. L'estate è generalmente calda e afosa.

All'interno del territorio comunale sono numerose le zone di carattere naturalistico che sono soggette a protezione. Tali zone si concentrano per lo più lungo la pianura retro-costiera e sono:

- la Pineta San Vitale, le Pialasse di Ravenna e la stazione Pineta di Classe fanno parte del parco regionale del Delta del Po;
- la stessa Pineta di San Vitale, e la Pineta di Classe ricadono nelle ZPS (Zone di Protezione Speciale), insieme alla foce del Torrente Bevano;
- i siti ZPS appena menzionati sono anche SIC (Siti di Interesse Comunitario), insieme alla Pineta di Punta Marina.

3.2 ATTIVITÀ ECONOMICHE PRESENTI SUL TERRITORIO

Di seguito sono descritte le attività economiche più salienti che caratterizzano l'area oggetto di studio che, direttamente o indirettamente, possono causare degli impatti sull'ambiente. I dati presenti in questa sezione derivano principalmente dal *Rapporto sullo stato dell'Ambiente della Provincia di Ravenna 2010*. L'area oggetto di studio è stata interessata da una crescente industrializzazione a partire dagli anni '50, che ha affiancato e in parte sostituito, nel corso degli anni, l'attività agricola che rimane tuttavia una componente del sistema produttivo molto importante nel territorio.

Nel Comune di Ravenna, l'insediamento produttivo si è sviluppato lungo il Canale Candiano attorno al primo polo chimico Anic, mentre oggi interessa un'area ben più vasta raggiungendo la zona portuale. La costruzione dell'insediamento Enichem, allora Anic, si deve alla scoperta da parte di Agip Mineraria, negli anni 1953-'54, di un grosso giacimento di gas naturale al largo della costa romagnola. Nel 1955 l'Anic fu acquisita da Eni e in aprile fu firmato l'accordo con l'amministrazione per la cessione dei terreni sui quali sarebbe sorto lo stabilimento petrolchimico. Nel 1957 furono avviati i primi impianti per la produzione di gomme stirene-butadiene e di lattici di gomma sintetica. Nel 1958 iniziò la produzione di fertilizzanti, mentre nel 1959 di cloruro di polivinile. Lo stabilimento nel tempo si è ampliato, ma le isole in cui è suddiviso sono state storicamente interessate da singole e specifiche attività. Nel 2002 Polimeri Europa spa, leader europeo nel settore delle gomme, ha assorbito tutte le attività ex Enichem di Ravenna e ha contribuito a fare di questo sito il più importante della società per la produzione di gomme sintetiche, lattici e tecnopolimeri.

Allo sviluppo del polo petrolchimico si è affiancato lo sviluppo dell'area portuale che rappresenta un importante strumento per le aziende per commerciare i loro prodotti finiti e per ricevere le materie prime, i semilavorati o i prodotti necessari alla produzione.

In sintesi l'area industriale e portuale è caratterizzata:

- da un importante polo chimico/petrolchimico dove si effettua: raffinazione di greggio, produzione di nero di carbonio, produzione di anidride maleica e tetraidroftalica, produzione di elastomeri, fertilizzanti, antiossidanti, principi attivi per insetticidi, energia, difenoli, colle, polivinilcloruro (PVC), metil-ter-

butil-etere(Mtbe), servizi ambientali di depurazione e incenerimento, stoccaggio di prodotti petroliferi);

- due centrali termoelettriche;
- ditte del settore agro-alimentare (stoccaggi di fertilizzanti e cerealicoli, produzione oli alimentari);
- aziende del settore metallurgico;
- aziende che producono cemento e prodotti per edilizia e ceramica;
- attività al servizio del porto.

Se da un lato lo sviluppo del polo industriale/portuale ha rappresentato un potente motore di sviluppo economico per l'area d'interesse, dall'altro sono numerosi gli impatti che i vari processi produttivi hanno portato all'ambiente.

Le emissioni in atmosfera, derivanti dai processi industriali, hanno portato nel corso degli anni ad un peggioramento della qualità dell'aria. Infatti, al contrario da quanto esposto dalla normativa (D. Lvo 152/2006), è stato spesso superato il limite del numero dei giorni in un anno, pari a 35, nei quali è consentito il superamento del limite di concentrazione del PM10 in aria.

Anche i trasporti, che rappresentano un presupposto essenziale per lo sviluppo socio-economico territoriale contribuiscono negativamente sulla qualità dell'aria.

Nell'area d'interesse, il volume del traffico rimane rilevante soprattutto lungo il centro abitato e lungo le direttrici principali provinciali che sono:

- il tratto liberalizzato del raccordo autostradale A14;
- la strada statale Adriatica (SS16), che prosegue a nord di Ravenna come statale Romea (SS309);
- gli assi stradali che insieme con la SS16 completano l'anello di distribuzione primaria intorno a Ravenna e al porto;
- l'asse E55-E45 (Venezia-Ravenna-Cesena-Orte).

Lungo di esse si concentra gran parte del traffico di mezzi pesanti e automobili. In totale il parco veicolare nella provincia di Ravenna è passato da 304808 a 330807 veicoli dal 2003 al 2007 (fonte: ACI).

Il volume di traffico è direttamente proporzionale al numero di veicoli: se si considera l'indice di motorizzazione (rapporto tra il numero di veicoli circolanti e la popolazione, ossia il numero di veicoli pro-capite), si denota un aumento dei mezzi a motore dal

2003 al 2007 (tabella 3.1). La provincia di Ravenna è caratterizzata da valori estremamente alti dell'indicatore, che raggiunge il valore di 0.87 veicoli/abitante (870 veicoli ogni 1000 abitanti).

Tabella 3.1 - Indice di motorizzazione (numero veicoli/abitanti) 2003- 2007 (Fonte: ACI).

	2003	2004	2005	2006	2007
<i>indice di motorizzazione veicoli</i>	0,84	0,85	0,86	0,87	0,87
<i>indice di motorizzazione autovetture</i>	0,64	0,64	0,64	0,65	0,64

Il settore agricolo, nonostante sia stato parzialmente sostituito a partire dagli anni '50 da quello industriale, rappresenta ancora una componente importante del sistema produttivo nell'area di studio.

Gran parte dell'area, infatti, è occupata da terreni per scopi agricoli destinati principalmente a colture erbacee (frumento tenero, frumento duro, orzo, mais, sorgo, cereali minori, girasole alimentare, barbabietola, soia, canapa, colza, erba medica, colture orticole, colture sementiere) e/o arboree (melo, pesco, nettarine, pero, susino, albicocco, kaki)(fonte: Settore Politiche Agricole e Sviluppo Rurale).

Negli ultimi trent'anni lo sviluppo di nuove tecniche agricole e l'uso massiccio di prodotti fitosanitari e di fertilizzanti ha permesso da un lato di ottenere delle alte rese produttive a breve termine, ma dall'altro ha causato degli impatti che compromettono la qualità ambientale dell'area di studio (inquinamento del suolo, inquinamento della falda, fenomeni di eutrofizzazione).

3.3 USO DEL SUOLO DELL'AREA DI STUDIO

Lo studio dell'uso del suolo permette sia di quantificare le superfici di un generico territorio utilizzate per differenti scopi, sia di studiarne i relativi cambiamenti in un determinato arco di tempo. L'uso del suolo rientra tra i fattori di pressione esercitati dall'uomo, dato che le scelte di utilizzo e di gestione condizionano in maniera significativa la qualità della risorsa stessa.

Nell'ambito del Programma Corine Land Cover (*Coordination of information on the Environment*) promosso dalla Commissione Europea, una delle attività più importanti è stata la realizzazione, da parte della Regione Emilia Romagna, della cartografia relativa

all'uso del suolo, mediante interpretazione di ortofoto AGEA, su scala di riferimento 1:25.000.

In questo lavoro di tesi è stato usato il database relativo all'anno 2008. Il sistema di classificazione, rimasto invariato rispetto al 2003, è articolato su quattro livelli con un totale di 83 diverse categorie di uso del suolo. I primi tre livelli derivano dalle specifiche del Progetto europeo *Corine Land Cover* (CLC), mentre il quarto livello è stato elaborato in riferimento alle specifiche definite su scala nazionale e regionale.

Come si può notare dalla tabella 3.2 il primo livello è suddiviso in 5 macro-categorie:

- AREE MODELLATE ARTIFICIALMENTE, che comprendono aree occupate da insediamenti residenziali, aree occupate da insediamenti industriali, aree occupate da insediamenti produttivi, commerciali e dei trasporti, aree occupate da discariche, cave e cantieri e aree occupate da aree verdi urbane;
- AREE AGRICOLE, che comprendono aree occupate da seminativi, colture permanenti, prati stabili e zone agricole eterogenee;
- AREE BOScate E AMBIENTI NATURALI;
- AMBIENTI UMIDI, sia interni sia esterni;
- CORPI D'ACQUA, che comprendono sia acque continentali sia acque marittime.

Tabella 3.2 - Classificazione d'uso del suolo secondo i primi tre livelli specificati da Corine Land Cover 2008.

LIVELLO 1	LIVELLO 2	LIVELLO 3
1. AREE MODELLATE ARTIFICIALMENTE	1.1 Insediamento residenziale	1.1.1 Insediamento continuo
		1.1.2 Insediamento discontinuo
	1.2 Insediamento produttivo, commerciale e dei trasporti	1.2.1 Insediamento industriale o commerciale
		1.2.2 Reti ed aree infrastrutturali
		1.2.3 Aree portuali
		1.2.4 Aree Aeroportuali ed eliporti
	1.3 Aree estrattive, cantieri e discariche	1.3.1 Aree estrattive
		1.3.2 Discariche e depositi di rottami
		1.3.3 Cantieri
	1.4 Aree veri urbanizzate	1.4.1 Aree verdi urbane
		1.4.2 Aree ricreative e sportive
	1.4.3 Cimiteri	
2. AREE AGRICOLE	2.1 Seminativi	2.1.1 Seminativi in aree non irrigue
		2.1.2 Seminativi in aree irrigue
		2.1.3 Risaie
	2.2 Colture permanenti	2.2.1 Vigneti
		2.2.2 Frutteti e frutti minori
		2.2.3 Oliveti
	2.3 Prati stabili (foraggiere permanneti)	2.3.1 Superfici a copertura erbacea densa
	2.4 Zone agricole eterogenee	2.4.1 Colture temporanee associate a colture perm.
		2.4.2 Sistemi colturali e particellari complessi
		2.4.3 Colture con presenza di spazi naturali
	2.4.4 Arre agroforestali	
3. AREE BOSCADE E AMBIENTI NATURALI	3.1 Aree boscate	3.1.1 Boschi di latifoglie
		3.1.2 Boschi di conifere
		3.1.3 Boschi di conifere e latifoglie
	3.2 Ambienti con copertura arbustiva ed erbacea in evoluzione naturale	3.2.1 Aree a pascolo naturale, praterie, incolto
		3.2.2 Cespuglieti ed arbusteti
		3.2.3 Aree con vegetazione sclerofila
		3.2.4 Aree a vegetazione arborea e arbustiva in evoluzione
	3.3 Zone aperte con vegetazione rada o assente	3.3.1 Spiagge, dune e sabbie
		3.3.2 Rocce nude, falesie, affioramenti
		3.3.3 Aree con vegetazione rada
		3.3.4 Aree interessate da incendi
	3.3.5 Aree ghiacciate e coperte da neve perm.	
4. AMBIENTI UMIDI	4.1 Zone umide interne	4.1.1 Paludi interne
		4.1.2 Torbiere
	4.2 Zone umidi marittime	4.2.1 Zone umidi e valli salmastre
		4.2.2 Saline
5. CORPI ACQUA	5.1 Acque continentali	5.1.1 Corsi d'acqua, canali e idrovie
		5.1.2 Bacini d'acqua

Per quanto concerne l'area di studio (Fig. 3.2), le aree modellate artificialmente includono: 1) una zona urbana, che comprende l'insediamento continuo occupato dalla città di Ravenna più una serie di insediamenti discontinui sparsi per l'area;

2) una zona industriale che comprende sia un insediamento produttivo che si sviluppa principalmente lungo il Canale Candiano fino all'area portuale, sia degli insediamenti di minori dimensioni all'esterno del centro urbano (es. Fornace Zarattini). Sono presenti anche nell'area d'indagine una discarica attiva per lo smaltimento di rifiuti pericolosi e non, e una discarica colmata non più in uso.

L'area di carattere naturalistico include, invece, a nord dell'area di studio la Pineta di San Vitale, a sud la Pineta di Classe mentre ad est, lungo la costa, la Pineta di Marina di Ravenna (Fig. 3.2).

La zona adibita a suolo agrario, che rappresenta la maggior parte della zona di studio è composta prevalentemente da vaste zone a seminativo dove si osservano i tipici appezzamenti a coltura estensiva adibiti a rotazione colturale. Oltre ai seminativi, in maniera frammentata, sono presenti estensioni a frutteto, vigneto e colture orticole, presenti in zone più rialzate dell'area di studio che ricalcano i percorsi dei paleoalvei dei fiumi Lamone, Montone e Ronco;

Fanno parte, invece, della zona caratterizzata da ambienti umidi le Pialasse di Ravenna, Valle Canna, Punte Alberete e le stazioni Ortazzo e Ortazzino (Fig. 3.2).

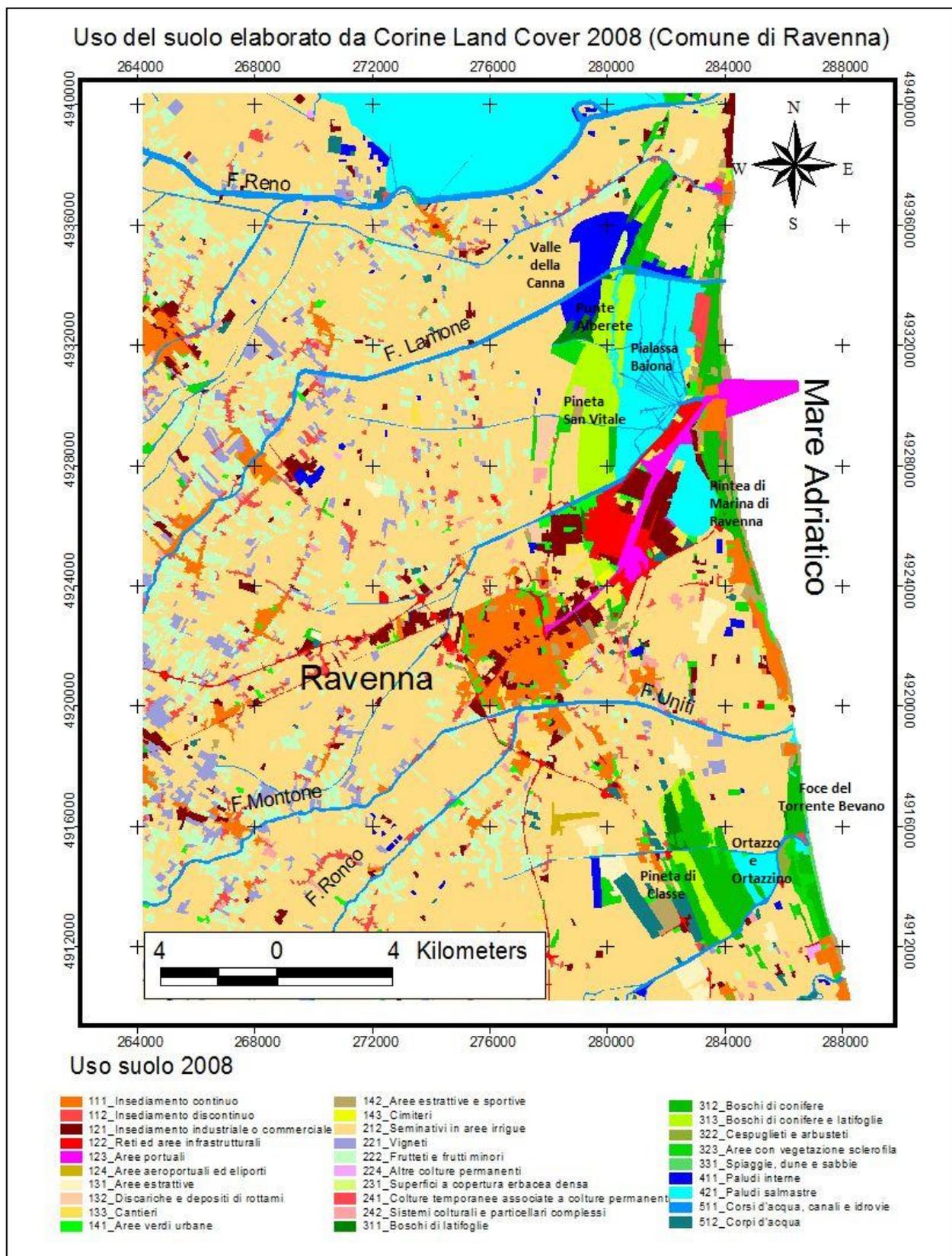


Figura 3.2 - Estratto della carta dell'uso del suolo 1:25000 elaborato da Corine Land Cover 2008 (Comune di Ravenna).

Per avere un quadro più sintetico dell'uso del suolo dell'area di studio sono state fatte aggregazioni (tabella 3.3) che hanno interessato le 29 classi d'uso presenti in legenda in Figura 3.2. Le aggregazioni hanno portato ad una nuova classificazione dell'uso del territorio (Fig. 3.3) nelle seguenti macroaree: 1) AREE URBANE; 2) AREE COSTITUITE DA INSEDIAMENTI INDUSTRIALI, COMMERCIALI E DEI TRASPORTI; 3) AREE AGRICOLE; 4) AREE NATURALI; 5) AMBIENTI UMIDI; 6) CORPI D'ACQUA.

Tabella 3.3 - Aggregazioni sulle classi di copertura del suolo

MACROAREE	AGGREGAZIONI
AREE URBANE (AU)	AU = 111+112+141+142+143
AREE COSTITUITE DA INSEDIAMENTI INDUSTRIALI, COMMERCIALI E DEI TRASPORTI (AI)	AI = 121+122+123+124+131+132+133
AREE AGRICOLE (AA)	AA = 212+221+222+224+231+241+242
AREE NATURALI (AN)	AN = 311+312+313+322+323+331
AMBIENTI UMIDI (AUM)	AUM = 411+421
CORPI D'ACQUA (CA)	CA = 511+512

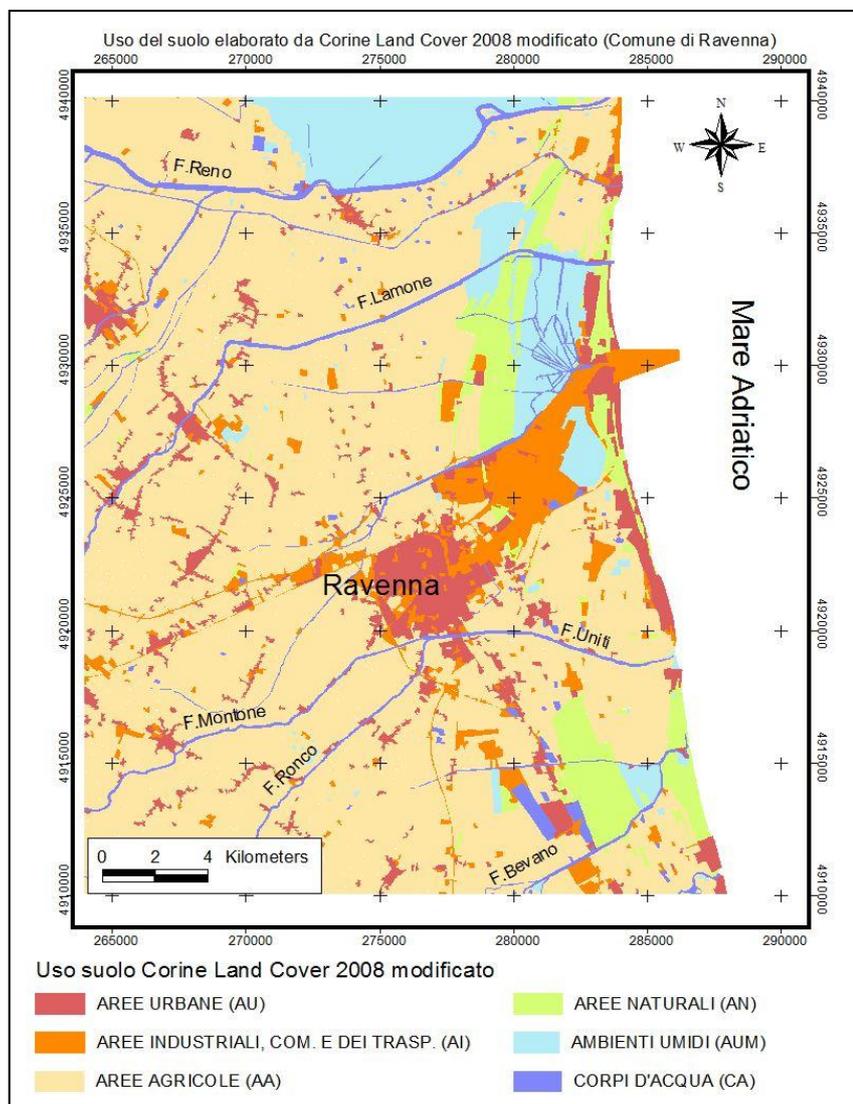


Figura 2.3 - Estratto della carta dell'uso del suolo 1:25000 elaborato da Corine Land Cover 2008 modificato (Comune di Ravenna).

3.4 INQUADRAMENTO GEOLOGICO DELL'AREA DI STUDIO

I depositi sedimentari che si rinvengono in tutta la Pianura Padana costituiscono il riempimento del bacino di avanfossa, di età plio-quadernaria, compreso tra la catena appenninica a sud e quella alpina a nord; essi sono il risultato della complessa relazione tra processi fluviali e marino-costieri, in particolare nell'area d'indagine, fra il fiume Po situato a nord, i fiumi appenninici a sud e il Mare Adriatico ad est (Figura 3.4).

I depositi più superficiali si sono formati dopo la trasgressione olocenica seguita al termine dell'ultima glaciazione (circa 17000 anni fa) che portò, circa 6000 anni fa, alla massima ingressione del mare Adriatico (20 Km ad ovest rispetto alla linea di costa attuale) (Bondesan, 1985; Veggiani, 1974).

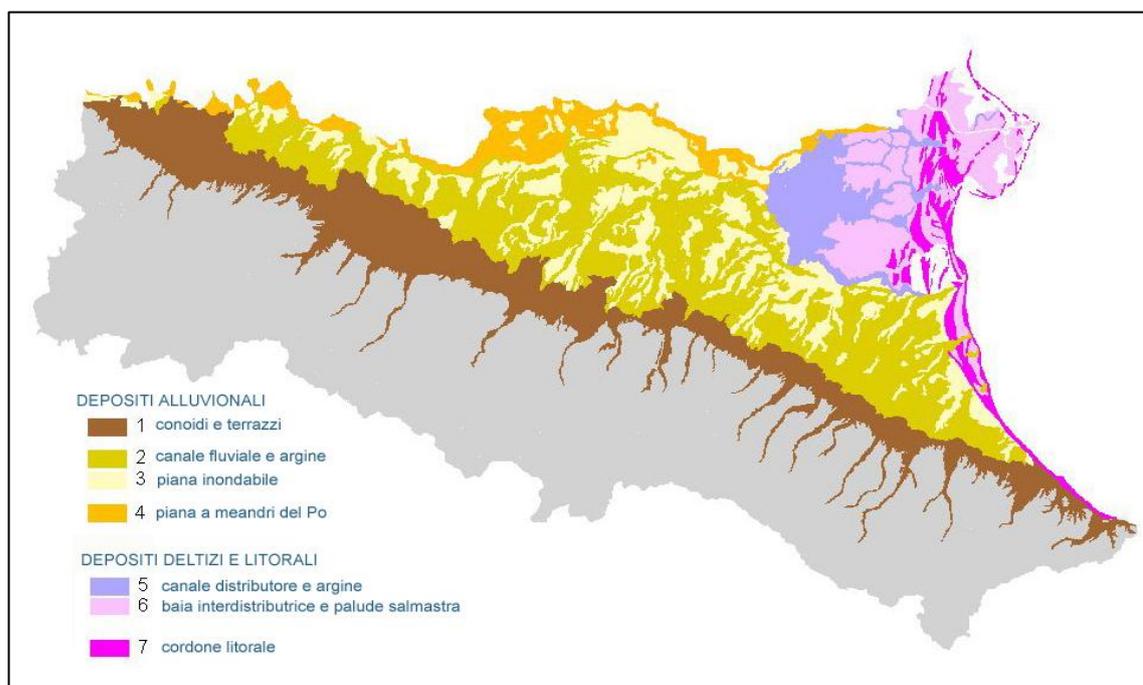


Figura 3.4 - Estratto della Carta geologica della Pianura Padana in scala 1:250000 (Servizio Geologico Sismico e dei Suoli_Regione Emilia_Romagna).

Il riempimento del bacino avviene attraverso eventi tettonico-sedimentari separati nel tempo da periodi di forte subsidenza bacinale, testimoniati dalle superfici di inconformità (USBS, Unconformity Bounded Stratigraphic Units), affioranti sul margine appenninico (Ricci Lucchi et al., 1982) e identificati nel sottosuolo della Pianura Padana (Regione EmiliaRomagna e ENI-AGIP, 1998; Amorosi e Farina, 1995).

3.4.1 STRATIGRAFIA DELL'AREA DI STUDIO

Lo studio stratigrafico dei depositi che caratterizzano l'intera Pianura Padana è stato ampiamente documentato nel passato recente attraverso gli studi di sismica a riflessione condotti dall'AGIP, finalizzati inizialmente alla ricerca degli idrocarburi.

Negli anni '90, l'avvio della cartografia geologica a scala 1:50000 (Progetto CARG), ha permesso di accrescere enormemente le conoscenze nell'ambito della stratigrafia del quaternario della Pianura Padana. Tali studi, basati sull'interpretazione dei profili sismici integrati da dati profondi di pozzo (Amorosi et al., 1999; 2004; Regione Emilia Romagna e ENI-AGIP, 1998; Amorosi e Farina, 1995; Ori, 1993; Dalla et al., 1992; Dondi e D'Andrea, 1986), mostrano come al di sotto della pianura padana siano presenti le pieghe del fronte sepolto dell'Appennino, e come lo spessore complessivo delle unità del Quaternario sia compreso tra i 1000 e i 1500 m.

L'evoluzione sedimentaria plio-quaternaria del bacino padano registra una generale tendenza "regressiva", identificata al margine appenninico da Ricci Lucchi et al. (1982), da depositi marini di ambiente progressivamente meno profondo fino a depositi continentali. Il riconoscimento di una chiara superficie di inconformità di significato regionale da parte di questi autori, ha consentito il primo inquadramento stratigrafico sequenziale della successione quaternaria affiorante al margine appenninico, portando all'identificazione di due cicli sedimentari principali, uno marino (Qm) e uno continentale (Qc)(Fig. 3.5).

Nel 1998 la superficie di discontinuità che separa i cicli Qm e Qc è stata identificata da Regione Emilia-Romagna e ENI-AGIP anche nel sottosuolo della Pianura Padana, in corrispondenza del limite tra il *Supersintema del Quaternario Marino* (corrispondente al ciclo Qm di Ricci Lucchi et al, 1982) e il sovrastante *Supersintema Emiliano-Romagnolo* (equivalente al ciclo Qc).

Discontinuità minori all'interno di queste due unità sono state segnalate da Marabini et al. (1987, 1995), Farebegoli e Onorevoli (1991), Di Dio et al. (1997), Farabegoli et al. (1997), Amorosi et al. (1998a, b) e Regione Emilia-Romagna e ENI-AGIP (1998), nel sottosuolo della Pianura Padana, portando alla distinzione di sequenze deposizionali, di rango inferiore, all'interno dei due cicli sedimentari Qm e Qc.

Il *Supersintema Emiliano-Romagnolo* è stato suddiviso in una *Sintema Emiliano-Romagnolo Inferiore* e in un *Sintema Emiliano-Romagnolo Superiore*.

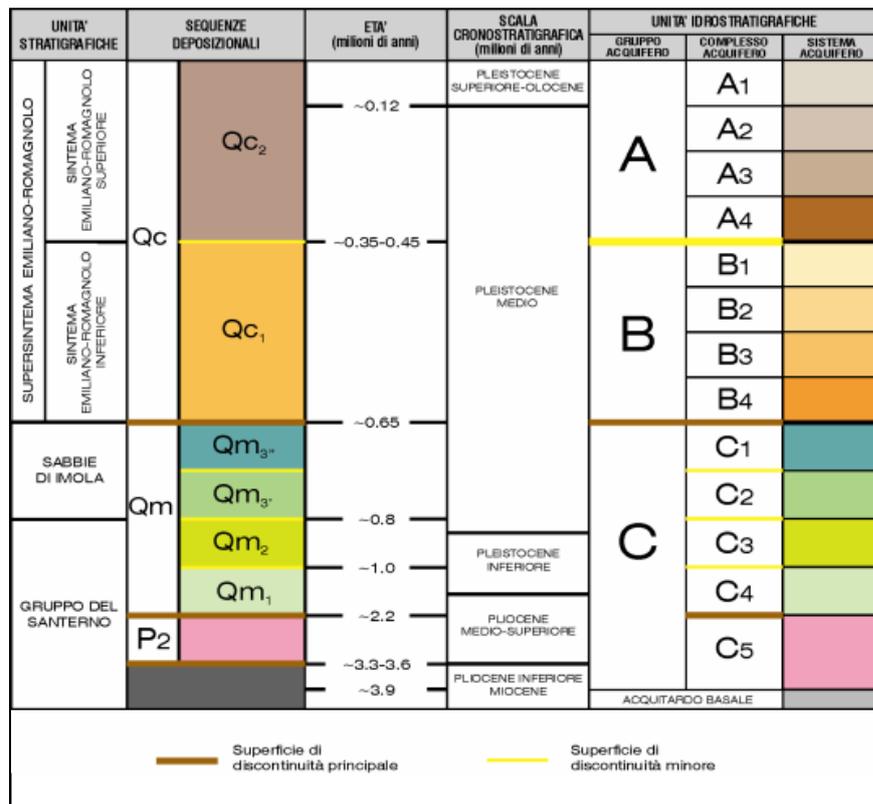


Figura 3.5 - Schema stratigrafico e suddivisione stratigrafico-sequenziale dei depositi plio-quadernari del bacino padano (modificato da Regione Emilia-Romagna e ENI-AGIP, 1998 e Amorosi et al.,1999a).

All'interno di quest'ultimo sono presenti unità di rango inferiore, chiamate Subsintemi, che registrano la ciclicità elementare glacio-eustatica di quarto ordine (alternanza di depositi marini e continentali).

I terreni affioranti dell'area di studio, sono tutti di età olocenica, e sono riferibili alla parte sommitale del Subsistema più recente (Subsistema di Ravenna) del *Sintema Emiliano-Romagnolo Superiore*, corrispondente ai sedimenti accumulati durante l'episodio trasgressivo post 18 ka e costituito da depositi alluvionali, deltizi, litorali e marini organizzati in successioni cicliche di alcune decine di metri di spessore (Amorosi e Farina, 1995; Regione Emilia-Romagna e ENI-AGIP, 1998).

Il Subsistema di Ravenna (AES₈) comprende sabbie, argille e limi di ambiente alluvionale, deltizio e litorale organizzati in corpi lenticolari, nastriformi, di spessore plurimetrico; esso ha uno spessore compreso tra i 20 e i 28,5 metri ed è datato, su base radiometrica, all'Olocene (8.790 + 90 anni B.P.- Attuale).

Nella parte sommitale del Subsistema di Ravenna viene distinta un'altra unità sintemica di rango inferiore, che viene chiamata Unità di Modena (AES_{8a}), definita al margine appenninico padano e costituita anch'essa da sabbie, argille limi di ambiente

alluvionale e detizio-litorale, organizzati in corpi lenticolari, nastriformi, tabulari e cuneiformi, di spessore plurimetrico.

Il limite inferiore dell'Unità di Modena è datato al periodo post-romano e segna l'instaurarsi di una importante fase di cambiamento climatico che, tra il IV e il VI secolo d.C., determinò un importante incremento di piovosità, con conseguente modifica della rete idrografica e alluvionamento di gran parte della pianura (Veggiani, 1994). In tale periodo si è avuto un incremento del tasso di sedimentazione, con distruzione e seppellimento degli elementi infrastrutturali della colonizzazione e della bonifica romana. Il limite inferiore dell'Unità di Modena nel Ravennate corrisponde quindi al piano topografico sepolto di età romana, caratterizzato dalla presenza di reperti archeologici di età romana o più antichi. Lo spessore dell'Unità di Modena è compreso tra 0 e 5,5 metri.

Tabella 3.4 - Quadro sinottico delle unità stratigrafico-deposizionali distinte all'interno del Subsistema di Ravenna e loro relazione con le unità cartografate nel Foglio Ravenna (Foglio 223). (Note illustrative della carta geologica d'Italia alla scala 1:50.000, Regione Emilia Romagna).

CODICE	LITOFACIES	ASSOCIAZIONE DI FACIES (UNITÀ CARTOGRAFICA)	ELEMENTO DEPOSIZIONALE	SISTEMA DEPOSIZIONALE
A1	argille di piana inondabile	piana inondabile	piana alluvionale	sistema alluvionale
A2	limi e sabbie di argine	canale, argine e rotta		
A3	sabbie di canale fluviale			
A4	sabbie di ventaglio di rotta			
D	sabbie e limi di canale distributore	canale distributore, argine e rotta	piana deltizia	sistema deltizio-litorale
P1	argille di palude salmastra	area interdistributrice, retrocordone	piana deltizia piana di sabbia	
P2	torbe di palude salmastra			
L1	argille lagunari			
L2	sabbie e argille lagunari			
S1	sabbie di spiaggia sommersa inferiore	cordone litorale	fronte deltizia piana di sabbia	
S2	sabbie di spiaggia sommersa superiore			
S3	sabbie e limi di spiaggia emersa			
M1	argille e sabbie di transizione spiaggia-piattaforma	prodelta e transizione alla piattaforma	prodelta e transizione alla piattaforma	
M2	argille e sabbie di prodelta	retrobarriera (non affiorante)	complesso barriera/laguna	
B1	limi e argille di laguna/baia			
B2	argille e torbe di laguna e baia			
B3	argille di palude di acqua dolce			
T1	lag conchigliare	barriera trasgressiva (non affiorante)		
T2	sabbie limose marine fossilifere			

L'architettura deposizionale del Subsistema di Ravenna è stata recentemente descritta in dettaglio da Amorosi et al. (1999b) che, sulla base dell'analisi dei sondaggi a carotaggio continuo eseguiti nell'ambito del Progetto CARG, hanno distinto all'interno di questa unità otto differenti associazioni di facies, suddivise a loro volta in 18

litofacies. Nella tabella 3.4 vengono riportati gli schemi deposizionali del suddetto Subsistema.

3.4.2 DEPOSITI SEDIMENTARI SUPERFICIALI

I depositi affioranti che si rinvencono oggi nell'area di studio appartengono alla parte sommitale del Subsistema di Ravenna (UNITÁ DI MODENA), che viene fatta risalire in età tardo-olocenica.

In posizione più orientale è distinto da tale unità un sistema di cordoni litorali. In termini stratigrafico-sequenziali, i depositi affioranti appartenenti all'Unità di Modena, costituiscono la parte superiore del cuneo progradante di stazionamento alto (HST) della sequenza deposizionale tardo-quadernaria (Bondesan, 1985; Veggiani, 1974).

Vengono distinti due sistemi deposizionali, di cui uno alluvionale (DEPOSITO ALLUVIONALE) e uno costiero (DEPOSITO DELTIZIO-LITORALE), tra di loro in contatto all'incirca in corrispondenza del corso del Fiume Reno, che a sua volta è impostato sul paleo-corso del Po di Primaro, che era il canale distributore del Po che si trovava più a sud (Fig. 3.6) e del sistema di cordoni litorali affioranti nell'area in senso meridiano.

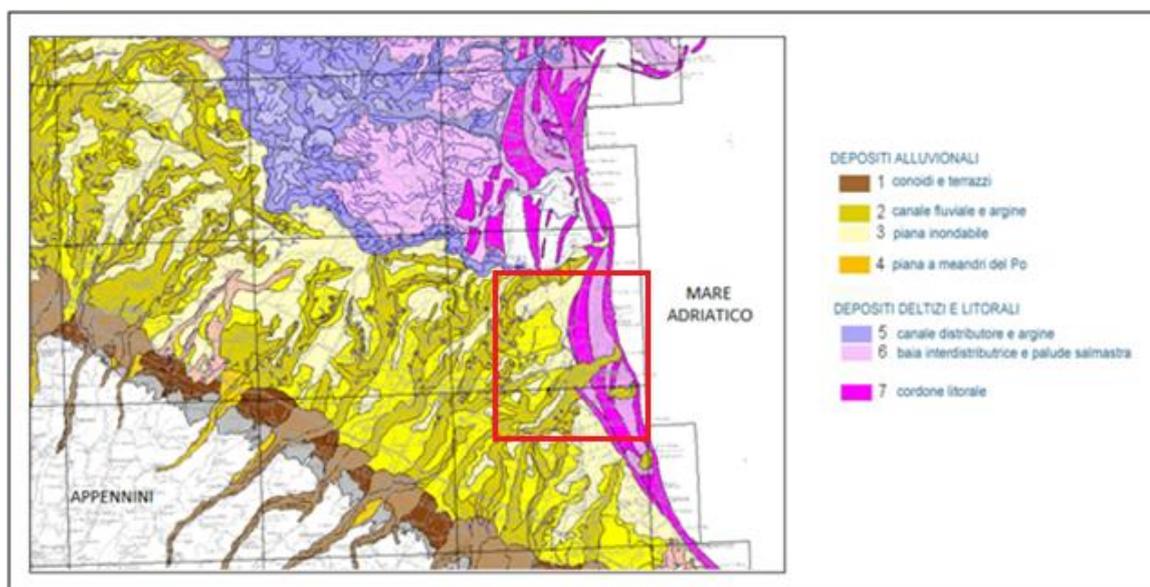


Figura 3.6 - Estratto della Carta geologica di pianura in scala 1:250.000. Sintesi dei depositi deposizionali. Nel riquadro è identificata l'area di studio.

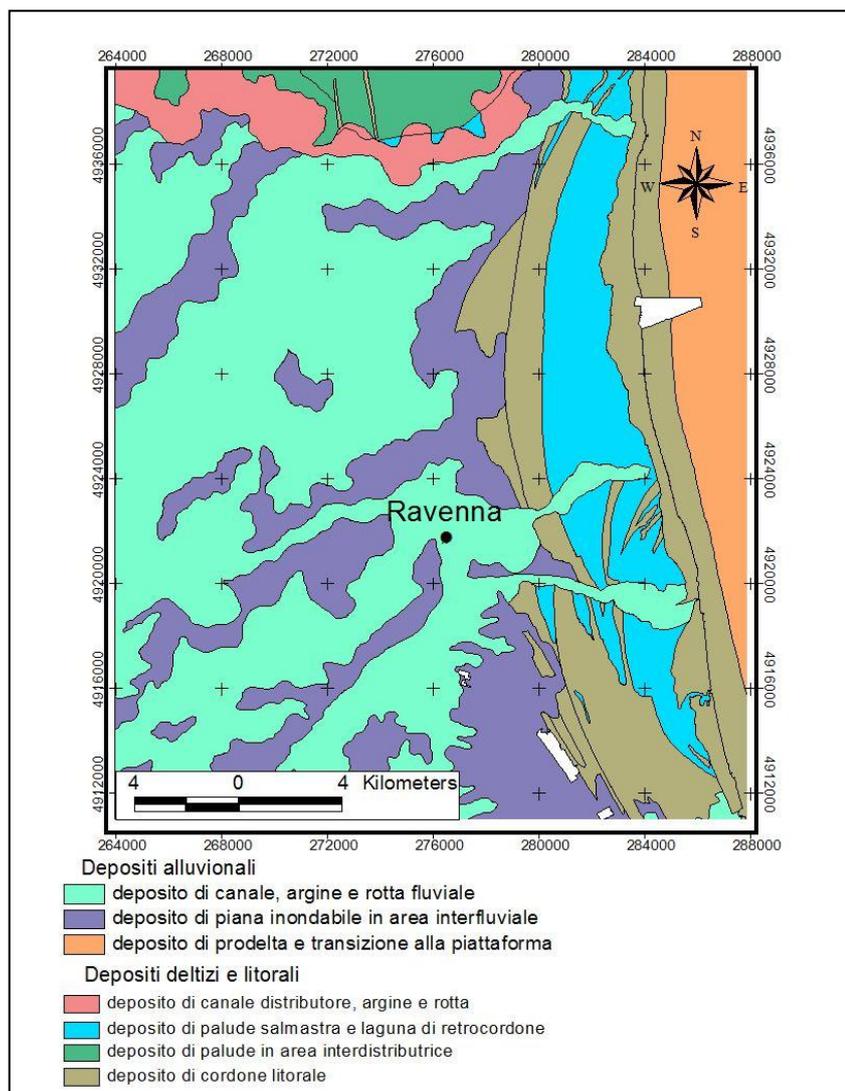


Figura 3.7 - Estratto della Carta geologica di pianura in scala 1:250.000. Sintesi dei depositi deposizionali nell'area di studio.

In Fig. 3.7 un ingrandimento della sintesi dei depositi geologici nell'area di studio. La linea di separazione tra depositi deltizio-litorali e alluvionali rappresenta anche il limite tra due aree contraddistinte da una provenienza diversa: quella padana e quella appenninica rispettivamente (Amorosi e Sammatino, 2007).

Come già detto in precedenza, in posizione più orientale all'Unità di Modena sono riconoscibili due sistemi di cordoni litorali:

1) i cordoni litorali che ospitano la Pineta San Vitale, datati al X-XVI sec. d.C. (Castiglioni et al., 1990; Bondesan et al., 1995; Ciabatti et al., 1996) che formano una fascia continua presentando un andamento meridiano e arcuato che si estende dal limite orientale delle valli di Comacchio alla periferia orientale di Ravenna; la loro formazione è attribuibile a un grande apparato deltizio alimentato dal Po di Spina, già attivo in epoca romana fino al V secolo d.C. (Bondesan et al., 1995);

2) i cordoni riferibili al sistema litorale attuale, tra Casal Borsetti e Lido Adriano; il passaggio da ovest verso est, cioè verso sistemi litorali di età progressivamente più recente, è coerente con la progradazione del sistema costiero che ebbe luogo durante la fase di stazionamento alto del livello marino. I cordoni litorali sono giustapposti a formare corpi complessi ad elevata continuità laterale oppure costituiscono frecce litorali isolate, come in prossimità delle foci del fiume Reno. I depositi palustri e lagunari compresi tra i cordoni affioranti hanno spessore ridotto.

Il settore occidentale dell'area in esame, invece, è dominato da depositi alluvionali, all'interno dei quali sono differenziabili:

1) *depositi grossolani di canale, argine e rotta fluviale* (riferibili ai paleocorsi dei fiumi Santerno, Senio, Lamone, Montone e Ronco) e 2) *depositi fini di piana inondabile*.

Questi ultimi si caratterizzano dal punto di vista compositivo per un tenore in sabbia inferiore al 10% (nella maggior parte dei casi < 5%) e per un contenuto di argilla superiore al 40%.

I sistemi di canale-argine, caratterizzati in affioramento da sedimenti sabbioso-limosi, presentano uno spessore massimo di 5,5 m e hanno una geometria prevalentemente tabulare-allungata e nastriforme, con asse di allungamento SW-NE. Le sabbie sono generalmente confinate nel settore centrale dell'area e ai ventagli di rotta, mentre la granulometria diminuisce regolarmente allontanandosi dall'asse del paleo-canale.

Questi corpi sedimentari, che formano i principali rilievi morfologici dell'area, sono generalmente interconnessi nel sottosuolo, mentre in superficie sono separati da corpi lenticolari argillosi di piana inondabile, tra loro sub-paralleli, che marcano il parziale riempimento delle aree topograficamente più depresse.

Al centro dell'area di studio, limitata dai rilievi naturali forniti dal Fiume Lamone ad ovest e dai sistemi di cordoni litorali a est, è presente una vasta area che fu colmata in gran parte nel corso del XIX secolo da operazioni di bonifica.

Per quanto concerne invece i depositi del SISTEMA DELTIZIO-COSTIERO, il limite meridionale di tale sistema coincide con la parte terminale del corso attuale del Fiume Reno che, a sua volta, è impostato in corrispondenza del paleocorso del Po di Primaro e nel cui alveo sono stati individuati sedimenti di provenienza padana (Gazzi et al., 1973).

Il Primaro rappresenta il canale distributore più meridionale del vasto complesso deltizio del Po, che costituiva uno sbarramento all'incirca perpendicolare alla rete fluviale appenninica.

Come per i sedimenti di piana alluvionale, anche i sedimenti dei depositi di piana deltizia sono distinti in sedimenti di canale (canali distributori) e di intercanale (aree interdistributrici).

I depositi di area interdistributrice sono localizzati a nord del fiume Reno, in corrispondenza delle valli di Comacchio e sono costituiti prevalentemente da sabbie di cordone litorale, e subordinatamente da argille e limi palustri (Servizio Geologico Sismico e dei Suoli, 1997).

3.4.3 CARATTERIZZAZIONE GEOCHIMICA DEI DEPOSITI SEDIMENTARI SUPERFICIALI

Studi recenti (Darnley, 1997; Salminen e Tarvainen, 1997; Amorosi e Sammartino, 2005, 2007) mostrano che i maggiori fattori che controllano la composizione geochimica dei sedimenti sono: 1) la provenienza dei sedimenti, che è funzione della composizione del materiale che viene eroso all'interno dell'area di drenaggio; 2) la granulometria, che dipende dal trasporto e dai processi di selezione che avvengono all'interno di differenti ambienti deposizionali.

Nell'area d'indagine Amorosi e Sammartino (2007) hanno esaminato i valori di fondo di Cr e Ni per differenziare la provenienza dei sedimenti: appenninica (materiali poveri di Cr e Ni) e padana legata al drenaggio del fiume Po (materiali ricchi di Cr e Ni).

Il bacino di drenaggio del fiume Po comprende oltre al suo corso principale anche una serie di affluenti che provengono sia dalle Alpi sia dagli Appennini. Nella parte orientale dell'arco alpino si rinvengono complessi ofiolitici e metamorfici (serpentiniti) che sono molto ricchi di Cr e Ni, mentre lungo la catena appenninica sono presenti per lo più rocce sedimentarie, che, generalmente, sono povere di tali metalli.

La relazione tra due elementi immobili come Cr e V, considerata un buon indicatore di provenienza (McLennan et al., 1990; Wronkiwicz e Condie, 1990; Cullers, 1994; Bauluz et al., 2000), è stata utilizzata come discriminante (Fig 3.8).

Nel lavoro di Amorosi e Sammartino il campionamento ha interessato sei associazioni di facies, che fanno parte sia del sistema deposizionale alluvionale sia del sistema deltizio-litorale che si rinvengono nell'area di studio.

I campionamenti sono stati effettuati ad un metro di profondità; è dimostrato, infatti, che i campioni sub-superficiali presi ad un metro di profondità possono essere idonei per determinare il naturale valore di fondo dei metalli pesanti (Huisman et al., 1997). Da un lavoro pregresso di Amorosi et al., (2002) sono stati usati anche dei campioni di materiale fine campionati dai 5 ai 40 metri di profondità, per ovviare a possibili effetti di contaminazioni preindustriali o da altre sorgenti di contaminazione causate dalle attività agricole.

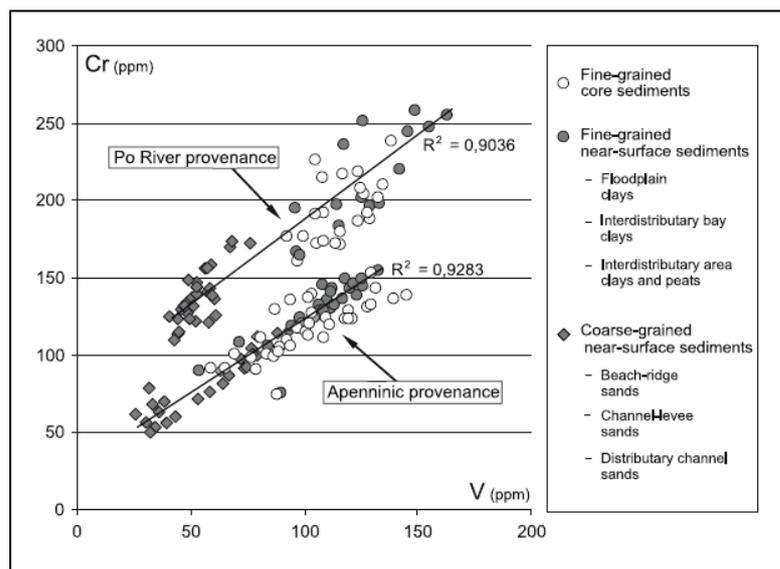


Figura 3.8 - Sono plottati i rapporti Cr/V per le sei associazioni di facies campionate (da Amorosi e Sammartino, 2007).

Dall'analisi delle sei associazioni di facies (Fig. 3.8) emerge che:

1) sono presenti due andamenti lineari che rappresentano una chiara distinzione tra due differenti sorgenti di materiale: le associazioni di facies di provenienza appenninica (piana inondabile - canale, argine e rotta fluviale e cordone litorale) formano un andamento lineare compatto intorno alla linea di regressione, mentre i sedimenti di origine deltizia descrivono un andamento lineare meno compatto del primo, ma comunque evidente; questo comportamento è stato attribuito alla scarsa eterogeneità del materiale e alle brevi distanze di trasporto del bacino di drenaggio appenninico rispetto al più ampio bacino di drenaggio del fiume Po, che include anche una composizione di rocce più varia. L'eterogeneità del materiale è anche spiegata dalla doppia influenza, fluviale e marina, che caratterizza la piana deltizia inferiore (Amorosi e Sammartino, 2007).

2) Il Cr è correlato positivamente con il V e il contenuto di entrambi varia con la granulometria: i valori più alti di concentrazione si riscontrano nei campioni a granulometria più fine che si rinvengono nella piana alluvionale, nell'area interdistributrice e nella baia interdistributrice; le concentrazioni più basse, invece, si osservano nei campioni a granulometria più grossolana (cordoni litorali - canali distributori, argine e rotta);

Quest'ultimo punto porta, però, ad avere dei problemi perché, data una area sorgente (Alpi o Appennini), il dato ci dice solo che il materiale fine contiene concentrazioni più alte di Cr, indipendentemente dal tipo di ambiente deposizionale (marino o continentale).

Per evidenziare l'influenza della provenienza del sedimento e ovviare agli effetti legati alla granulometria, le concentrazioni di Cr sono state normalizzate con Al_2O_3 (Daskalakis e O'Connor, 1995; Huisman et al., 2000; Ruiz, 2001; Liaghati et al., 2003).

L'area a nord di Ravenna, al di sopra del Po di Primaro è caratterizzata da valori Cr/Al_2O_3 superiori di 11.5 (Fig. 3.9); stesso discorso vale per il cordone litorale, dove oggi è situata la Pineta di San Vitale che è formato da sedimenti che venivano direttamente dal Po in epoca passata prima della rotta di Ficarolo.

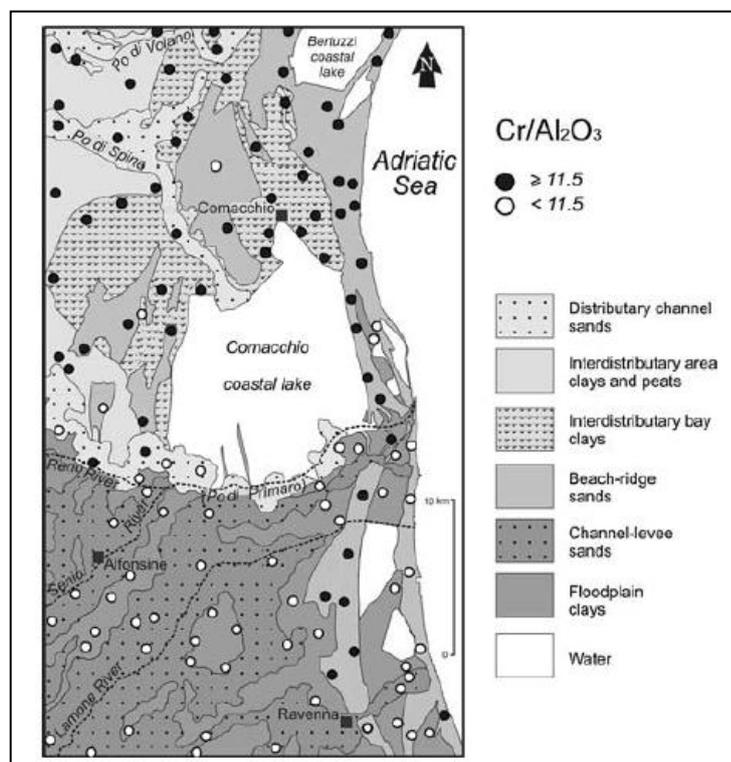


Figura 3.9 - Distribuzione spaziale di Cr/Al_2O_3 nei sedimenti sub-superficiali (90-110 cm di profondità) della piana costiera del Po, basati sul campionamento di 120 siti (da Amorosi e Sammartino, 2007).

Il Delta del Po moderno è assai diverso rispetto a quello che era presente prima del dodicesimo secolo; in quel periodo il Po sfociava in una posizione che si trova più a sud di quella attuale, precisamente tra Ferrara e Ravenna. Col tempo si sono susseguiti diversi canali distributori principali (Po di Primaro, Po di Volano, Po di Spina, Po di Ariano) che hanno formato diversi lobi deltizi (Ciabatti, 1967).

Successivamente, con la rotta di Ficarolo nel 1152, a 10 Km NW di Bondeno, il corso principale del fiume si è spostato più a nord, attualmente a nord di Ferrara, e i quattro canali distributori sono diventati progressivamente inattivi (Fig. 3.10). Di conseguenza il Po di Primaro è stato inglobato dalla rete dei fiumi appenninici ricevendo sedimenti dai fiumi Sillaro, Senio e Santerno. Oggi il Po di Primaro coincide con la parte terminale del fiume Reno.

Per tale motivo i sedimenti che si rinvergono oggi lungo il cordone litorale, dove è situata la Pineta di San Vitale, sono costituiti da materiale di provenienza alpina.

I sedimenti che formano la costa attuale, invece, sono caratterizzati da valori Cr/Al_2O_3 minori di 11.5 perché di provenienza appenninica ed in particolare dal fiume Reno.

A ridosso del Po di Primaro, invece, sono presenti alternativamente alte e basse concentrazioni del rapporto Cr/Al_2O_3 in uguale proporzione. Questa eterogeneità è spiegata dal fatto che il Po di Primaro è stato in passato un canale distributore del Po e successivamente incorporato nella catena appenninica, e per tale motivo è presente del materiale diverso, in termini di provenienza.

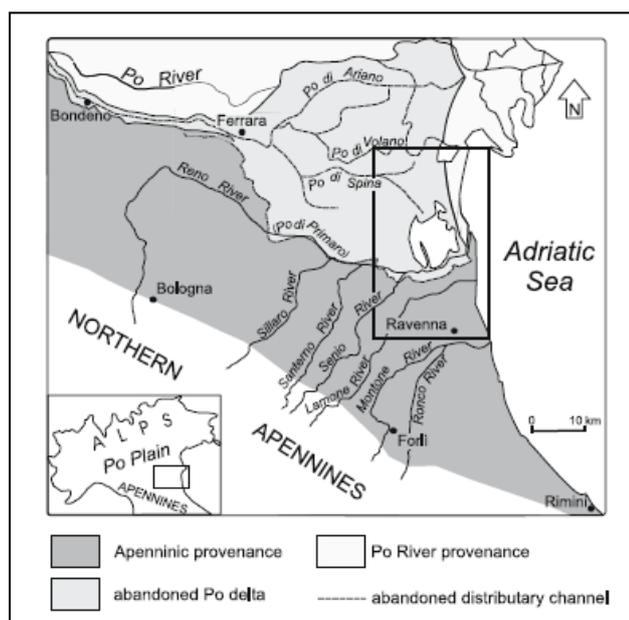


Figura 3.10 - Idrografia attuale dell'area di studio (i tratti tratteggiati sono dei vecchi canali distributori del fiume Po che sono diventati inattivi in seguito alla Rotta di Ficarolo) e distinzione tra aree caratterizzate da materiale di provenienza appenninica e padana (da Amorosi e Sammartino, 2007).

Anche il rapporto Ni/Al_2O_3 può essere considerato come indicatore di provenienza padana ma meno forte del cromo, mentre la distribuzione di CaO è usato come indicatore di provenienza appenninica (Fig. 3.11).

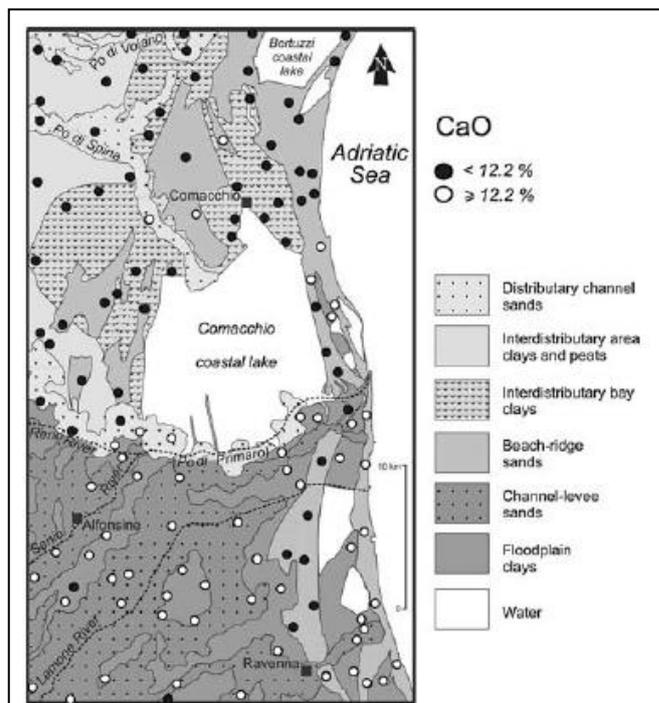


Figura 3.11 - Distribuzione spaziale di CaO nei sedimenti sub-superficiali (90-110 cm di profondità) della piana costiera del Po, basati sul campionamento di 120 siti (da Amorosi e Sammartino, 2007).

La distribuzione di CaO, è decisamente opposta rispetto a quella del Cr e Ni, pertanto risulta essere un buon indicatore di provenienza appenninica essendo l'area a sud del fiume Reno caratterizzata per lo più da rocce sedimentarie ricche di Ca.

La distribuzione di CaO mostra valori minori di 11.5 nell'area al di sopra del tratto finale del fiume Reno (ex Po di Primaro) e lungo il cordone litorale dove è situata la Pineta di San Vitale, mentre valori superiori a 11.5 si rinvencono nell'area interessata dagli apporti dei fiumi Appenninici e lungo il cordone litorale attuale. Analogamente al Ca, anche lo stronzio (Sr) sembra essere un buon indicatore di provenienza, mostrando una netta distinzione tra sedimenti appenninici e padani senza essere influenzato dalla granulometria.

I valori in tabella 3.5, relativi all'analisi delle 6 associazioni di facies, confermano quanto detto precedentemente: si hanno valori alti dei rapporti Cr/Al_2O_3 e Ni/Al_2O_3 per le associazioni di facies costituite da apporti sedimentari padani rispetto alle

associazioni costituite da materiale appenninico che, per contro, sono caratterizzati da valori più alti di CaO e Sr.

I rapporti Cr/Al_2O_3 e Ni/Al_2O_3 non sembrano essere influenzati dalla granulometria e per tale motivo possono essere considerati dei buoni indicatori di provenienza (Feng e Kerrich, 1990; Bauluz et al., 2000).

Tabella 3.5 - Concentrazioni medie per gli indicatori di provenienza nei sedimenti sub-superficiali (90-110 cm di profondità) della piana costiera del Po, basati sul campionamento di 120 siti (da Amorosi e Sammartino, 2007).

Provenienza	Associazione di facies	Cr/Al_2O_3	Ni/Al_2O_3	CaO (%)	Sr (ppm)
Fiume Po	Cordone litorale	13.7 ± 2.2	7.9 ± 1.6	8.6 ± 2.2	248 ± 33
	Canale distributore-argine	14.2 ± 1.4	9.1 ± 1.0	9.6 ± 2.6	265 ± 38
	Baia interdistributrice	13.4 ± 1.1	8.1 ± 1.6	6.4 ± 4.2	227 ± 74
	Area interdistributrice	15.1 ± 1.4	9.4 ± 2.1	3.4 ± 3.8	161 ± 95
Appennini	Cordone litorale	8.6 ± 2.1	4.8 ± 0.6	17.9 ± 5.3	375 ± 85
	Canale argine e rotta fluviale	8.4 ± 1.1	5.3 ± 0.6	15.8 ± 1.9	337 ± 50
	Piana inondabile	10.4 ± 1.0	6.4 ± 0.6	14.7 ± 2.0	379 ± 37

I complessi ultrafemici potrebbero essere una sorgente potenziale di Cr e Ni, insieme a alcuni complessi metamorfici (serpentiniti), che sono presenti nella parte orientale dell'arco alpino (Amorosi et al., 2002) e nella parte appenninica nord-occidentale, che solo in parte è compresa nel bacino di drenaggio del fiume Po (Fig 3.12).

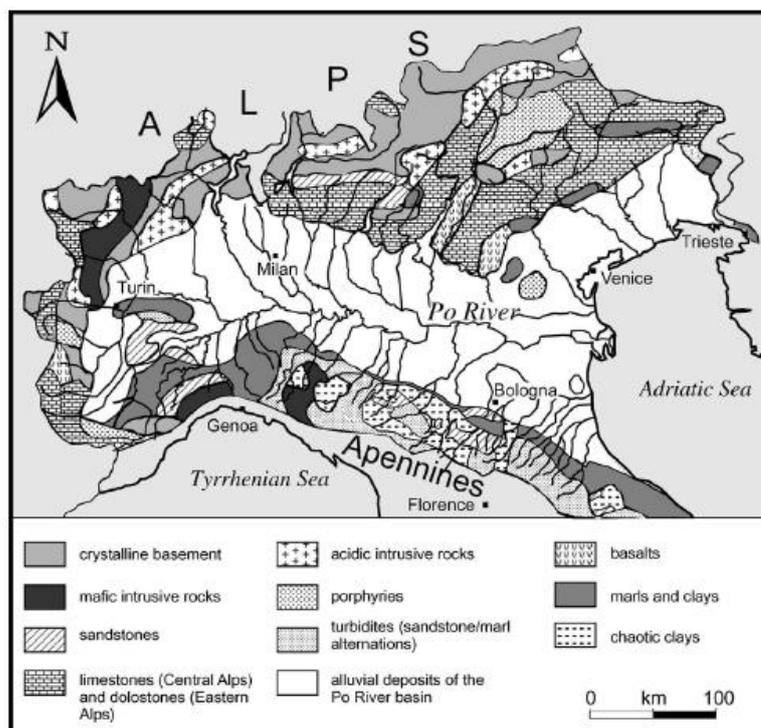


Figura 3.12 - Mappa schematica litologica del bacino di drenaggio del fiume Po (modificata da Dinelli e Lucchini, 1999).

Le basse concentrazioni di Cr, invece, riscontrate nell'area a sud del fiume Reno sono in linea con i bassi valori di Cr riscontrati nei sedimenti che compongono i letti fluviali dei fiumi romagnoli, tra Bologna e Forlì (Dinelli et al., 1999), dove la formazione Marnoso-arenacea torbidityca rappresenta l'unità geologica dominante all'interno del bacino idrografico.

3.4.4 INQUADRAMENTO PEDOLOGICO DELL'AREA DI STUDIO

Nella mappa di Fig. 3.13 sono illustrate le delimitazioni pedologiche presenti nell'area di studio derivanti dalla Carta dei Suoli alla scala di semidettaglio di 1:50000 realizzata dal Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli della Regione Emilia-Romagna (versione 2005).

In base alla distribuzione dei suoli, si possono differenziare 3 tipologie di unità cartografiche: consociazioni, complessi e associazioni. Nelle consociazioni predomina un solo tipo di suolo che rappresenta almeno il 50% dei suoli presenti mentre le altre componenti sono suoli simili al suolo dominante per caratteristiche e risposta all'utilizzazione. Nelle associazioni e nei complessi i suoli dominanti sono due o più tipi diversi; nel complesso i suoli dominanti non sono cartografabili a scala 1:25.000 (Tabella 3.6).

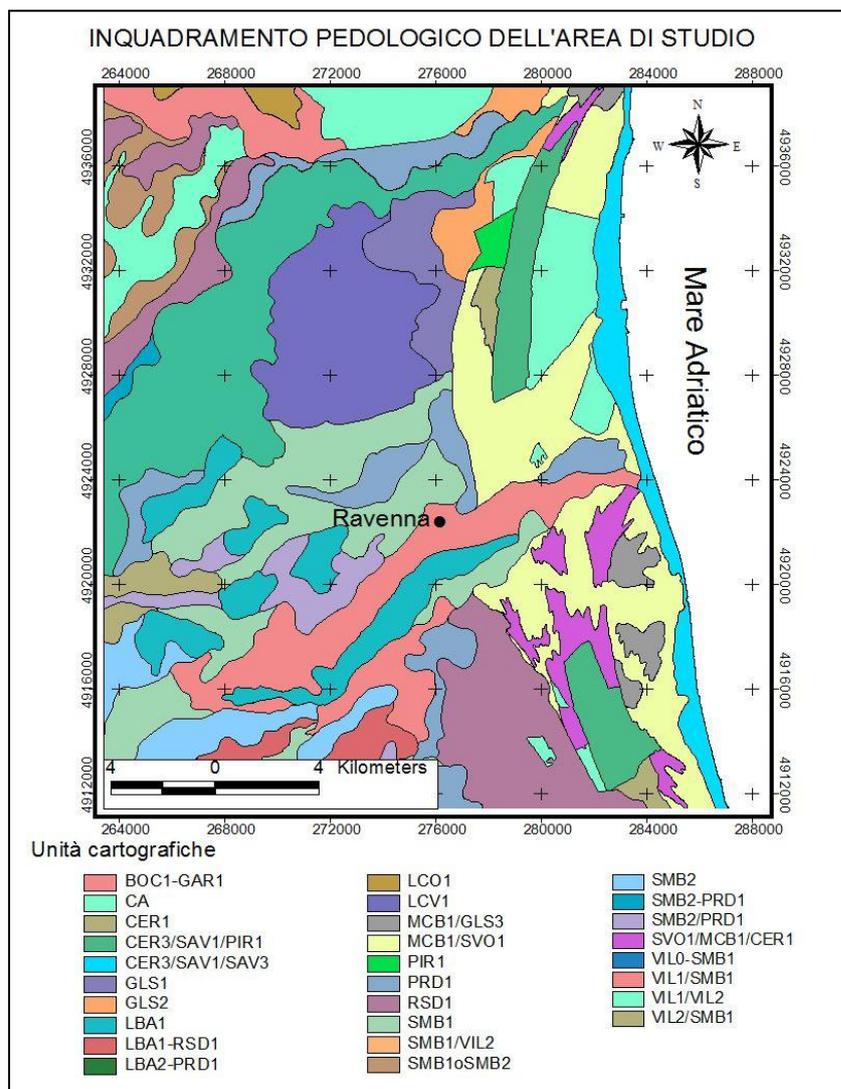


Figura 3.13 - Estratto della Carta dei Suoli in scala 1:50000 elaborata dal Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli_Regione Emilia-Romagna.

Tabella 3.6 - Unità pedologiche presenti nell'area di studio.

UNITA'	DESCRIZIONE UNITA'
BOC1-GAR1	associazione dei suoli BOCCALEONE franco limosi - GARUSOLA franco sabbiosi
CER1	consociazione dei suoli CERBA sabbiosi fini
CER3/SAV1/PIR1	complesso dei suoli CERBA sabbioso fini, in aree a vegetazione naturale / SAN VITALE sabbioso fini, "aridi" / SAN VITALE sabbioso fini, "decapitati"
CER3/SAV1/SAV3	complesso dei suoli CERBA sabbioso fini, in aree a vegetazione naturale / SAN VITALE sabbioso fini, "aridi" / SAN VITALE sabbioso fini, "decapitati"
GLS1	consociazione dei suoli GALISANO franco argilloso limosi
GLS2	consociazione dei suoli GALISANO argilloso limosi
LBA1	consociazione dei suoli LA BOARIA argilloso limosi
LBA1-RSD1	associazione dei suoli LA BOARIA / RISAIA DEL DUCA, argilloso limosi
LBA2-PRD1	associazione dei suoli LA BOARIA - PRADONI, franco argilloso limosi
LCO1	consociazione dei suoli LE CONTANE argilloso limosi
LCV1	consociazione dei suoli LA CAVALLINA franco limosi
MCB1/GLS3	complesso dei suoli MARCABO' franco limosi / GALISANO argilloso limosi, a substrato limoso e sabbioso, in pianura costiera
MCB1/SVO1	complesso dei suoli MARCABO'/SAVIO, franco limosi
PIR1	consociazione dei suoli PIROTTOLO sabbiosi fini franchi
PRD1	consociazione dei suoli PRADONI franco argilloso limosi
RSD1	consociazione dei suoli RISAIA DEL DUCA argilloso limosi
SMB1	consociazione dei suoli SANT'OMOBONO franco limosi
SMB1/VIL2	complesso dei suoli SANT'OMOBONO franco limosi / VILLALTA franchi
SMB1oSMB2	suoli non associati: SANT'OMOBONO franco limosi o SANT'OMOBONO franco argillosi limosi

- continuazione Tabella 3.6

UNITA'	DESCRIZIONE UNITA'
SMB2	consociazione dei suoli SANT'OMOBONO franco argilloso limosi
SMB2-PRD1	associazione dei suoli SANT'OMOBONO - PRADONI, franco argillosi limosi
SVO1/MCB1/CER1	complesso dei suoli SAVIO franco limosi / MARCABO' franco limosi / CERBA sabbiosi fini
VIL0-SMB1	associazione dei suoli VILLALTA - SANT'OMOBONO franco limosi
VIL1/SMB1	complesso dei suoli VILLALTA franco sabbiosi molto fini / SANT'OMOBONO franco limosi
VIL1/VIL2	complesso dei suoli VILLALTA franco sabbiosi molto fini / VILLALTA franchi
VIL2/SMB1	complesso dei suoli VILLALTA franchi / SANT'OMOBONO franco limosi
CA	corpi d'acqua

Di seguito una descrizione dei principali pedotipi presenti nell'area di studio. Le informazioni relative ad ogni pedotipo derivano dal Catalogo regionale dei tipi di suolo della Pianura emiliano-romagnola, aggiornato nel 2005 in funzione della produzione della Carta dei suoli alla scala di semidettaglio (1:50.000), versione 2005, realizzata dal Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli.

- BOCCALEONE franca limosa (BOC1)

Descrizione introduttiva

I suoli "Boccaleone franca limosa" sono molto profondi, molto calcarei, moderatamente alcalini, a tessitura franca limosa nella parte superiore e franca limosa o franca in quella inferiore.

L' Ambiente

I suoli "Boccaleone franca limosa" si trovano nella pianura deltizia in ambiente di argine naturale nelle aree di dosso fluviale, su depositi di canale e di tracimazione. Queste terre hanno pendenza dello 0,1-0,2% circa. Il substrato è costituito da sedimenti alluvionali calcarei, a tessitura media e moderatamente grossolana. L'uso agricolo prevalente è a frutteto e seminativo.

Classificazione Soil Taxonomy (Chiavi 2003): Aquic Haplustepts coarse silty, mixed, superactive, mesic

Classificazione WRB (1998): Calcaric Cambisols (Endogleyic)

- GARUSOLA franca sabbiosa (GAR1)

Descrizione introduttiva

I suoli "Garusola franca sabbiosa" sono molto profondi, molto calcarei, moderatamente alcalini, a tessitura franca sabbiosa o sabbiosa franca.

L' Ambiente

I suoli "Garusola franca sabbiosa" si trovano nella pianura deltizia interna in ambiente di argine naturale nelle aree di dosso fluviale, su depositi canale, ventaglio di rotta e tracimazione e nella pianura alluvionale, su depositi di canale e ventagli di rotta. In queste terre le pendenze sono tra lo 0,1 e lo 0,2%. Il substrato è costituito da sedimenti alluvionali calcarei a tessitura grossolana. L'uso agricolo prevalente è a seminativo.

Classificazione Soil Taxonomy (Chiavi 2003): Oxyaquic Ustipsamments, mixed, mesic
Classificazione WRB (1998): Calcaric Stagnic Fluvisols

- CERBA sabbiosa fine (CER1)

Descrizione introduttiva

I suoli "Cerba sabbiosa fine" sono molto profondi, da molto scarsamente a moderatamente calcarei, a tessitura sabbiosa fine, da neutri a moderatamente alcalini nella parte superiore e da moderatamente a fortemente alcalini in quella inferiore.

L' Ambiente

I suoli "Cerba sabbiosa fine" sono nella pianura costiera, in dune spianate. In queste terre la pendenza varia dallo 0,01 allo 0,2%. Il substrato è costituito da sedimenti marini a tessitura grossolana. La densità di urbanizzazione è molto elevata. L'uso del suolo è in prevalenza a seminativo semplice alternato a colture arboree e ad orticole a pieno campo.

Classificazione Soil Taxonomy (Chiavi 2003): Aquic Ustipsamments, mixed, mesic
Classificazione WRB (1998): Calcaric Arenosols (Gleyic)

- CERBA con orizzonti superficiali organici (CER3)

Descrizione introduttiva

I suoli "Cerba, con orizzonti superficiali organici " sono molto profondi, con sottili (1-4 cm) strati organici superficiali; sono da molto scarsamente a moderatamente calcarei, a tessitura sabbiosa fine, da neutri a moderatamente alcalini nella parte superiore e da moderatamente a fortemente alcalini in quella inferiore.

L' Ambiente

I suoli "Cerba, con orizzonti superficiali organici " sono nella pianura costiera, in ambiente di piana di sabbia e piana di fango a cordoni, su cordoni e dune attuali e

recenti. In queste terre la pendenza varia dallo 0,01 al 2%. Il substrato è costituito da sedimenti marini a tessitura grossolana. L'uso del suolo è a vegetazione naturale rappresentata da boschi mesofili a prevalenza di pino domestico, carpino, quercia e leccio.

Classificazione Soil Taxonomy (Chiavi 2003): Aquic Ustipsamments, mixed, mesic

Classificazione WRB (1998): Calcaric Arenosols (Gleyic)

- SAN VITALE sabbiosa fine, "arida" (SAV1)

Descrizione introduttiva

I suoli "San Vitale sabbiosa fine, arida" sono molto profondi, a tessitura sabbiosa fine, debolmente o moderatamente alcalini; da non calcarei a scarsamente calcarei nella parte superiore, moderatamente o molto calcarei in quella inferiore.

L' Ambiente

I suoli "San Vitale sabbiosa fine, arida" si trovano sono nelle parti più rilevate delle dune, nella pianura costiera. In queste terre la pendenza varia dallo 0,05 allo 0,1% su cordoni e dune spianate e tra 0,1 e 15% sulle dune non spianate. Il substrato è costituito da sedimenti marini a tessitura grossolana. La densità di urbanizzazione è molto elevata. L'uso del suolo è in prevalenza di tipo forestale, con macchie a leccio e pinete; subordinatamente seminativi.

Classificazione Soil Taxonomy (Chiavi 2003): Typic Ustipsamments, mixed, calcareous, mesic

Classificazione WRB (1998): Aridic Calcaric Arenosols

- SAN VITALE sabbiosa fine, "decapitata" (SAV3)

Descrizione introduttiva

I suoli "San Vitale sabbiosa fine, decapitati" sono molto profondi, a tessitura sabbiosa fine, debolmente o moderatamente alcalini; da non calcarei a scarsamente calcarei nella parte superiore, moderatamente o molto calcarei in quella inferiore.

L' Ambiente

I suoli "San Vitale sabbiosa fine, decapitata" si trovano nella pianura costiera in aree disturbate da interventi antropici. In queste terre la pendenza varia dallo 0,1 all'1%. Il

substrato è costituito da sedimenti marini a tessitura grossolana. La densità di urbanizzazione è molto elevata. L'uso del suolo è a seminativi e colture orticole.

Classificazione Soil Taxonomy (Chiavi 2003): Typic Ustipsamments, mixed, calcareous, mesic

Classificazione WRB (1998): Calcaric Arenosols

- GALISANO franca argillosa limosa (GLS1)

Descrizione introduttiva

I suoli "Galisano franca argillosa limosa" sono molto profondi, molto calcarei e moderatamente alcalini; leggermente salini e a tessitura franca argillosa limosa nella parte superiore, da leggermente a moderatamente salini ed a tessitura da franca argillosa limosa ad argillosa in quella inferiore.

L' Ambiente

I suoli "Galisano franca argillosa limosa" sono in depressioni morfologiche della pianura alluvionale, fino al più recente passato per buona parte occupate da acque palustri, prosciugate con opere di bonifica idraulica nel corso dei vari secoli. In queste terre la pendenza varia da 0,01 a 0,1%. Il substrato è costituito da alluvioni a tessitura fine. La densità di urbanizzazione è molto scarsa. Sono molto frequenti le aziende agricole di grandi dimensioni. L'uso agricolo del suolo è in prevalenza a seminativo semplice. Scoline profonde delimitano appezzamenti di forma solitamente stretta ed allungata, con baulatura marcata; sono frequenti i sistemi di drenaggio profondo delle acque, rari, invece, gli impianti di sollevamento meccanico.

Classificazione Soil Taxonomy (Chiavi 2003): Vertic Endoaquepts fine, mixed, active, calcareous, mesic

Classificazione WRB (1998): Gleyic Vertic Cambisols

- GALISANO argillosa limosa (GLS2)

Descrizione introduttiva

I suoli "Galisano argillosa limosa" sono molto profondi, molto calcarei e moderatamente alcalini; leggermente salini ed a tessitura argillosa limosa nella parte superiore, da leggermente a moderatamente salini ed a tessitura argillosa limosa o argillosa in quella inferiore.

L' Ambiente

I suoli "Galisanò argillosa limosa" sono in depressioni morfologiche della pianura alluvionale, fino al piú recente passato per buona parte occupate da acque palustri, prosciugate con opere di bonifica idraulica nel corso dei vari secoli. In queste terre la pendenza varia da 0,01 a 0,1%.

Il substrato è costituito da alluvioni a tessitura fine. La densità di urbanizzazione è molto scarsa. Sono molto frequenti le aziende agricole di grandi dimensioni. L'uso agricolo del suolo è in prevalenza a seminativo semplice. Scoline profonde delimitano appezzamenti di forma solitamente stretta ed allungata, con baulatura marcata; sono frequenti i sistemi di drenaggio profondo delle acque, rari, invece, gli impianti di sollevamento meccanico.

Classificazione Soil Taxonomy (Chiavi 2003): Vertic Endoaquepts fine, mixed, active, calcareous, mesic

Classificazione WRB (1998): Gleyic Vertic Cambisols

- GALISANO argillosa limosa, a substrato limoso e sabbioso, in pianura costiera (GLS3)

Descrizione introduttiva

I suoli "Galisanò argillosa limosa in pianura costiera, a substrato limoso e sabbioso" sono molto profondi, molto calcarei, a tessitura franca argillosa limosa o argillosa limosa e moderatamente alcalini. A partire da 40 cm possono essere da non salini a debolmente salini e oltre 60 cm da debolmente a fortemente salini.

L' Ambiente

I suoli "Galisanò argillosa limosa in pianura costiera, a substrato limoso e sabbioso" sono nella pianura costiera, in aree di ex palude salmastra, limitata da cordoni sabbiosi e/o meandri. In queste terre la pendenza varia dallo 0,01 allo 0,1%. Il substrato è costituito da sedimenti alluvionali a granulometria media o moderatamente fine e/o da sedimenti di origine marina, prevalentemente sabbiosi, talvolta preceduti da sottili intercalazioni torbose. L'uso del suolo è in prevalenza a seminativo semplice.

Classificazione Soil Taxonomy (Chiavi 2003): Vertic Endoaquepts fine, mixed, active, calcareous, mesic

Classificazione WRB (1998): Calcaric Gleyi Vertic Cambisols

- LA BOARIA argillosa limosa (LBA1)

Descrizione introduttiva

I suoli "La Boaria argillosa limosa" sono molto profondi, molto calcarei, moderatamente alcalini ed a tessitura argillosa limosa o, subordinatamente, franca argillosa limosa.

L' Ambiente

I suoli "La Boaria argillosa limosa" sono nella pianura alluvionale, in ambiente di argine naturale distale o di bacino interfluviale, nelle aree più depresse o in quelle ribassate, intercluse tra gli argini fluviali. In queste terre la pendenza è sempre inferiore allo 0,1%.

Il substrato è costituito da sedimenti calcarei, a tessitura fine. L'uso agricolo prevalente è a seminativi, prati e, subordinatamente, frutteti.

Classificazione Soil Taxonomy (Chiavi 2003): Udertic Haplustepts fine, mixed, active, mesic

Classificazione WRB (1998): Calcaric Hypovertic Cambisols

- LA BOARIA franca limosa argillosa (LBA2)

Descrizione introduttiva

I suoli "La Boaria franca argillosa limosa" sono molto profondi, molto calcarei, moderatamente alcalini, a tessitura franca argillosa limosa nella parte superiore e franca argillosa limosa o argillosa limosa in quella inferiore.

L' Ambiente

I suoli "La Boaria franca argillosa limosa" sono nella bassa pianura in ampie depressioni morfologiche e in aree estremamente pianeggianti oppure nella media pianura, in posizione di transizione tra i dossi fluviali e le terre più depresse. In queste terre la pendenza varia attorno allo 0.05%. Il substrato è costituito da sedimenti a tessitura fine, localmente intercalati a strati a tessitura moderatamente fine. L'uso del suolo è a seminativi semplici e talvolta frutteti e prati permanenti.

Classificazione Soil Taxonomy (Chiavi 2003): Udertic Haplustepts fine, mixed, active, mesic

Classificazione WRB (1998): Calcaric Hypovertic Cambisols

PRADONI franca argillosa limosa (PRD1)

Descrizione introduttiva

I suoli "Pradoni franca argillosa limosa" sono molto profondi, molto calcarei e moderatamente alcalini; a tessitura franca argillosa limosa nella parte superiore, franca argillosa limosa o franca limosa in quella inferiore.

L' Ambiente

I suoli "Pradoni franca argillosa limosa" sono nella pianura alluvionale, nell'ambiente di argine naturale distale e di bacino interfluviale. In queste terre la pendenza varia dallo 0,1 allo 0,2%. Il substrato è costituito da alluvioni a tessitura media e fine. La densità di urbanizzazione è elevata. L'uso agricolo del suolo è a seminativo semplice con subordinate colture arboree (soprattutto vigneto). Possono essere necessarie opere atte a regolare il deflusso delle acque, quali canali di scolo poco profondi, baulature del terreno, scoline.

Classificazione Soil Taxonomy (Chiavi 2003): Aquic Haplustepts fine silty, mixed, superactive, mesic

Classificazione WRB (1998): Calcaric Gleyic Cambisols

- LE CÒNTANE argillosa limosa (LC01)

Descrizione introduttiva

I suoli "Le Còntane argillosa limosa" sono molto profondi, a tessitura argillosa limosa o franca argillosa limosa, da scarsamente a molto calcarei, moderatamente alcalini e da leggermente a fortemente salini nella parte superiore; non calcarei, torbosi e da estremamente a moderatamente acidi in quella inferiore.

L' Ambiente

I suoli "Le Còntane argillosa limosa" sono nelle parti marginali di vaste depressioni morfologiche della pianura deltizia, prosciugate recentemente dalle acque palustri con opere di bonifica idraulica. In queste terre la pendenza è inferiore allo 0,1%. Il substrato è costituito da sedimenti minerali palustri a tessitura fine o moderatamente fine e da torbe. La densità di urbanizzazione è molto scarsa. Sono molto frequenti aziende di grandi dimensioni. L'uso agricolo del suolo è in prevalenza a seminativo semplice. In queste terre importante è l'efficienza degli impianti di drenaggio profondo delle acque, che impediscono la risalita della falda salina e consentono di mantenere

un sufficiente franco di bonifica; è inoltre presente una vasta rete di canali di grandi dimensioni, che consentono l'allontanamento delle acque in eccesso.

Classificazione Soil Taxonomy (Chiavi 2003): Sulfic Endoaquepts fine, mixed, superactive, calcareous, mesic

Classificazione WRB (1998): Humic Thionic Fluvisols Thapthohistic

- LA CAVALLINA franca limosa (LCV1)

Descrizione introduttiva

I suoli "La Cavallina franca limosa" sono molto profondi, molto calcarei, moderatamente alcalini, a tessitura franca limosa.

L' Ambiente

I suoli "La Cavallina franca limosa" sono nella bassa pianura, nelle aree depresse, di recente bonifica. Il substrato è costituito da sedimenti alluvionali recenti, calcarei, a tessitura da media a grossolana. L'uso agricolo prevalente è a seminativo, subordinatamente frutteto.

Classificazione Soil Taxonomy (Chiavi 2003): Aquic Ustifluvents fine silty, mixed, active, calcareous, mesic

Classificazione WRB (1998): Calcaric Gleyic Fluvisols

- MARCABO' franca limosa (MCB1)

Descrizione introduttiva

I suoli "Marcabò franca limosa" sono profondi, fortemente calcarei, moderatamente alcalini, a tessitura franca limosa; sono non salini nella parte superiore e da leggermente salini a molto salini in quella inferiore.

L' Ambiente

I suoli "Marcabò franca limosa" sono nella pianura costiera in ambiente di piana di fango a cordoni, su profondi depositi dovuti a processi fluviali successivi ai processi marini tipici di questo ambiente. In queste terre la pendenza varia dallo 0,05 allo 0,1%. Il substrato è costituito da sedimenti alluvionali con alternanza di strati centimetrici e decimetrici a tessitura media e moderatamente grossolana, da leggermente a molto salino. La densità di urbanizzazione è molto elevata. L'uso del suolo è in prevalenza a seminativo semplice.

Classificazione Soil Taxonomy (Chiavi 2003): Aquic Haplustepts fine silty, mixed, superactive, mesic

Classificazione WRB (1998): Calcaric Hypogleyic Cambisols

- SAVIO franca limosa (SVO1)

Descrizione introduttiva

I suoli "Savio franca limosa" sono molto profondi, massivi quando umidi, incoerenti da secchi o bagnati, saturi d'acqua in certi periodi dell'anno; sono molto calcarei, moderatamente alcalini, a tessitura franca limosa o franca; da non salini a leggermente salini nella parte superiore e da non salini a moderatamente salini in quella inferiore.

L' Ambiente

I suoli "Savio franca limosa" si trovano nella pianura costiera, in ambiente di piana di fango a cordoni, su depositi di modesto spessore dovuti a processi fluviali successivi ai processi marini tipici di questo ambiente. In queste terre la pendenza è inferiore allo 0.2%. Il substrato è costituito da sedimenti marini a tessitura grossolana. L'uso agricolo prevalente è a seminativo e frutteto

Classificazione Soil Taxonomy (Chiavi 2003): Aquic Haplustepts loamy over sandy, mixed, active, mesic

Classificazione WRB (1998): Calcaric Stagnic Cambisols

- PIROTTOLO sabbiosa fine franca (PIR1)

Descrizione introduttiva

I suoli "Pirottolo sabbiosa fine franca" sono molto profondi, da molto scarsamente a moderatamente calcarei, da neutri a moderatamente alcalini; da non salini a moderatamente salini; a tessitura sabbiosa fine franca o franca sabbiosa fine.

L' Ambiente

I suoli "Pirottolo sabbiosa fine franca" sono nella pianura costiera, in depressioni interdunali. In queste terre la pendenza varia dallo 0,05 allo 0,1%. Il substrato è costituito da sedimenti marini a tessitura grossolana. La densità di urbanizzazione è molto elevata. L'uso del suolo è in prevalenza di tipo forestale, con specie arboree ed erbacee igrofile.

Classificazione Soil Taxonomy (Chiavi 2003): Typic Psammaquents, mixed, mesic

Classificazione WRB (1998): Calcaric Gleyic Arenosols

- RISAIA DEL DUCA argillosa limosa (RSD1)

Descrizione introduttiva

I suoli "Risaia del Duca argillosa limosa" sono molto profondi, a tessitura argillosa limosa, molto calcarei e moderatamente alcalini; da non salini a leggermente salini nella parte superiore e da leggermente a molto salini in quella inferiore.

L' Ambiente

I suoli "Risaia del Duca argillosa limosa" sono nella piana alluvionale, in ambiente di bacino interfluviale, fino al più recente passato, per buona parte, occupato da acque palustri, prosciugate con opere di bonifica idraulica nel corso dei vari secoli. In queste terre la pendenza varia dal 0,01 al 0,1%. Il substrato è costituito da alluvioni a tessitura fine. La densità di urbanizzazione è molto scarsa. Sono molto frequenti le aziende agricole di grandi dimensioni. L'uso agricolo del suolo è in prevalenza a seminativo semplice.

Scoline profonde delimitano appezzamenti di forma solitamente stretta ed allungata, con baulatura marcata; sono frequenti impianti di drenaggio profondo delle acque.

Classificazione Soil Taxonomy (Chiavi 2003): Ustic Endoaquerts fine, mixed, active, mesic

Classificazione WRB (1998): Calcic Hyposalic Vertisols

- SANT'OMOBONO franca limosa (SMB1)

Descrizione introduttiva

I suoli "Sant'Omobono franca limosa" sono molto profondi, molto calcarei, moderatamente alcalini, a tessitura franca limosa nella parte superiore e franca limosa o franca argillosa limosa in quella inferiore.

L' Ambiente

I suoli "Sant'Omobono franca limosa" sono nella pianura alluvionale in ambiente di argine naturale.

In queste terre la pendenza varia dallo 0,1 allo 0,2%.

Il substrato è costituito da alluvioni a tessitura media. La densità di urbanizzazione è elevata. L'uso agricolo del suolo è a seminativo semplice, vigneto e frutteto.

Opere atte a regolare il deflusso delle acque sono necessarie saltuariamente e solo a livello aziendale (scoline poco profonde, baulature).

Classificazione Soil Taxonomy (Chiavi 2003): Udifluventic Haplustept fine silty, mixed, superactive, mesic

Classificazione WRB (1998): Calcaric Cambisols

- SANT'OMOBONO franca argillosa limosa (SMB2)

Descrizione introduttiva

I suoli "Sant'Omobono franca argillosa limosa" sono molto profondi, molto calcarei, moderatamente alcalini, a tessitura franca argillosa limosa nella parte superiore e franca limosa o franca argillosa limosa in quella inferiore.

L' Ambiente

I suoli "Sant'Omobono franca argillosa limosa" sono nella pianura alluvionale in ambiente di argine naturale. In queste terre la pendenza varia dallo 0,1 allo 0,2%. Il substrato è costituito da alluvioni a tessitura media. La densità di urbanizzazione è elevata. L'uso agricolo del suolo è a seminativo semplice, vigneto e frutteto. Opere atte a regolare il deflusso delle acque sono necessarie saltuariamente e solo a livello aziendale (scoline poco profonde, baulature).

Classificazione Soil Taxonomy (Chiavi 2003): Udifluventic Haplustept fine silty, mixed, superactive, mesic

Classificazione WRB (1998): Calcaric Cambisols

- VILLALTA franca sabbiosa molto fine (VIL1)

Descrizione introduttiva

I suoli "Villalta franca sabbiosa molto fine" sono molto profondi, molto calcarei, moderatamente alcalini; a tessitura franca sabbiosa molto fine nella parte superiore e franca sabbiosa o franca in quella inferiore.

L' Ambiente

I suoli "Villalta franca sabbiosa molto fine" sono nella pianura alluvionale nell'ambiente di argine naturale, su depositi di ventaglio di rotta o di canale e diramazioni secondarie. In queste terre la pendenza varia dallo 0,1 allo 0,8%.

Il substrato è costituito da alluvioni a tessitura medio-grossolana. La densità di urbanizzazione è elevata. L'uso agricolo del suolo è a frutteto, vigneto e seminativo semplice. Opere atte a regolare il deflusso delle acque non sono in genere necessarie .

Classificazione Soil Taxonomy (Chiavi 2003): Udifluventic Haplustept coarse loamy, mixed, superactive, mesic

Classificazione WRB (1998): Calcaric Fluvisols Cambisols

- VILLALTA franca (VIL2)

Descrizione introduttiva

I suoli "Villalta franca" sono molto profondi, molto calcarei, moderatamente alcalini; a tessitura franca nella parte superiore e franca sabbiosa o franca in quella inferiore.

L' Ambiente

I suoli "Villalta franca" sono nella pianura alluvionale nell'ambiente di argine naturale, su depositi di ventaglio di rotta o di canale e diramazioni secondarie. In queste terre la pendenza varia dallo 0,1 allo 0,8%. Il substrato è costituito da alluvioni a tessitura medio-grossolana. La densità di urbanizzazione è elevata. L'uso agricolo del suolo è a frutteto, vigneto e seminativo semplice. Opere atte a regolare il deflusso delle acque non sono in genere necessarie.

Classificazione Soil Taxonomy (Chiavi 2003): Udifluventic Haplustept coarse loamy, mixed, superactive, mesic

Classificazione WRB (1998): Calcaric Fluvisols Cambisols

CAPITOLO 4 - MATERIALI E METODI

4.1 CAMPIONAMENTO E PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

Il campionamento dei suoli effettuato in questo studio ha interessato principalmente la parte sud-orientale del Comune di Ravenna, e ha avuto lo scopo di completare la rete di campionamenti già esistente, derivante da altri lavori di tesi, in modo da avere una maggiore copertura dell'area (Fig. 4.1).

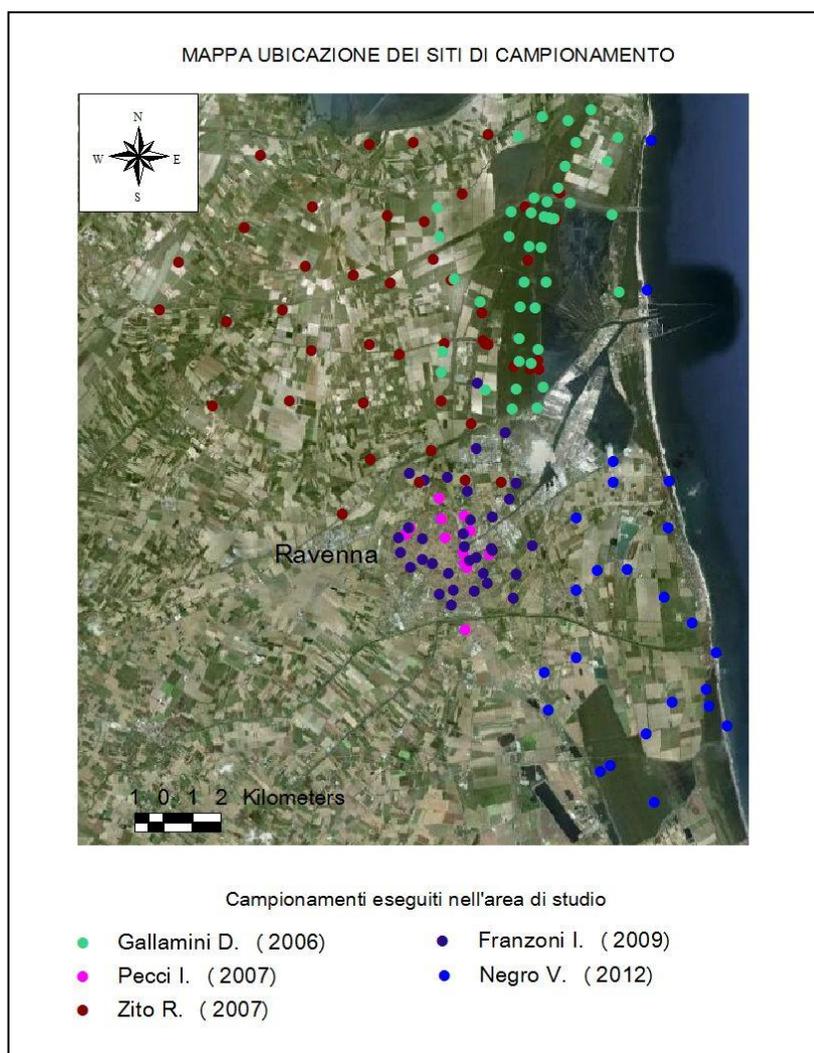


Figura 4.1 - Mappa ubicazione dei siti di campionamento.

Il lavoro di campionamento è stato preceduto da una fase che di preparazione tramite lo studio di foto aeree per selezionare, in modo il più possibile omogeneo, aree con diverso utilizzo del suolo sulle quali compiere il campionamento.

Il campionamento è stato eseguito tramite trivella a mano di tipo olandese, e ha previsto la raccolta di due campioni per ogni sito: un campione superficiale (*topsoil*) a profondità compresa tra 0-20 cm, e un campione di suolo sub-superficiale (*subsoil*) a profondità compresa tra 80-100 cm.

La scelta di prelevare due campioni per ogni sito ha la finalità di determinare se è presente un arricchimento superficiale dei metalli oggetto principale di questo studio, vale a dire Cr, Ni, Cu, Zn, Pb. I siti campionati sono 27, per un totale di 54 campioni (Tabella 4.1).

Tabella 4.1 - Coordinate dei punti di campionamento (WGS84 - UTM33).

Sample	E	N
beach1	286703	4916151
beach3	286355	4918689
beach6	284096	4936448
beach8	283964	4931266
CL1	284195	4913485
CL2	282349	4914566
CL3	282679	4914769
d1	284536	4920620
d10	286107	4916821
d12	285516	4919704
d13	282232	4921545
d14	280424	4918006
d15	284693	4923027
d16	281540	4923364
d18	282786	4925327
d2	284827	4916965
d23	282796	4924612
d4	283287	4921564
d5	281517	4918504
d6	280572	4916673
d7	281522	4920850
d8	286014	4917398
d9	284732	4924620
mira1	283070	4911361
mira2	284205	4911764
mira3	285101	4911243
mira4	283917	4915866

I campioni sono stati raccolti in dei sacchetti di plastica e, successivamente, stesi in apposite vaschette, sempre in plastica, e fatti essiccare a temperatura ambiente per almeno due settimane. Terminata la fase di essiccazione, i campioni sono stati esaminati e puliti singolarmente per eliminare l'eventuale scheletro o il materiale vegetale presente. La fase successiva è stata quella di macinazione e setacciatura mediante un mulino vagliatore, che ha frantumato gli aggregati e ridotto il diametro delle particelle di suolo fino a 2 mm. I campioni di suolo, così preparati, sono stati quindi conservati in sacchetti di plastica, in attesa della successiva fase di preparazione.

4.2 ANALISI CHIMICHE

4.2.1 DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO TOTALE DEI METALLI NEI SUOLI

La composizione chimica totale dei campioni di suolo è stata determinata tramite spettrometria per fluorescenza di raggi X (XRF) che determina l'abbondanza assoluta dei metalli indipendentemente dalla fase mineralogica a cui sono legati, al contrario di quanto accade per la maggior parte dei metodi di estrazione. Le analisi sono state eseguite presso il Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali dell'Università di Bologna usando uno spettrometro Philips PW 1480/10.

Prima dell'analisi i campioni hanno subito un'altra fase di preparazione che ha previsto:

- 1) un'ulteriore macinazione;
- 2) la preparazione di pasticche ottenute pressando 0,5 g di polvere di campione e utilizzando acido bórico come supporto.

L'analisi è rapida e non distruttiva. Gli elementi analizzati sono stati in tutto ventisei: SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, LOI, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, N, Ba, La, Ce, Pb.

Il calcolo delle concentrazioni degli elementi maggiori, espresse come percentuale in peso dell'ossido, è stato effettuato secondo il metodo di Franzini et al. (1975); per gli elementi in traccia, espressi in parti per milione (ppm) sono stati utilizzati i coefficienti di Franzini et al. (1972), Leoni e Saitta (1976) e Leoni et al. (1982). La precisione e l'accuratezza delle misure sono state assicurate attraverso la ripetizione delle analisi di

campioni interni utilizzando come standard di riferimento il campione JB-1A (GSJ *reference sample*, Imai et al., 1995).

A questo tipo di analisi è stata affiancata la misura delle L.O.I. (*Loss On Ignition*) per la determinazione del contenuto complessivo di sostanze volatili (C_{org} , H_2O , CO_2), dopo riscaldamento in muffola a $950^\circ C$ per una notte. Durante il riscaldamento avvengono diverse reazioni: intorno a $110^\circ C$ viene persa acqua di umidità; a circa $500^\circ C$, la sostanza organica è ossidata con formazione di biossido di carbonio (CO_2); a circa $600^\circ C$ viene persa acqua associata ai minerali argillosi; a temperatura superiore a $800^\circ C$, si ha la decomposizione di carbonati con conseguente liberazione di CO_2 e formazione di ossidi, come CaO . Il peso perduto durante le reazioni è strettamente correlato al contenuto di sostanza organica e di carbonati contenuti. Il valore della L.O.I. serve per equilibrare le concentrazioni nell'analisi degli elementi maggiori in XRF.

4.2.2 DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO BIODISPONIBILE Di Cr, Ni, Cu, Zn, Pb NEI SUOLI

Il metodo che è stato utilizzato, limitato ai suoli non acidi, è quello descritto nella metodica ufficiale sulle analisi chimiche (Supplemento G.U. n.248 del 21/10/99 metodo XII).

Tale metodo prevede l'estrazione dei metalli da suoli non acidi con una soluzione di acido dietilentriamminopentacetico (DTPA)/calcio cloruro/trietanolamina a pH = 7,3 (metodo Lindsay-Norwell). Per la preparazione della soluzione è stata utilizzata una quantità di campione di suolo pari a 20 g e una di DPTA di 40 ml.

La calibrazione dello strumento è stata effettuata per ogni elemento. Le rette di calibrazione sono state costruite utilizzando sette soluzioni multistandard a concentrazioni note di 0,1 - 0,2 - 0,4 - 1 - 2 - 5 - 10 mg/l per Cu, Zn, Ni, sei soluzioni standard di 10 - 20 - 40 - 60 - 80 - 100 $\mu g/l$ per il Pb e quattro soluzioni standard di 10 - 20 - 40 - 60 $\mu g/l$ per il Cr.

Per eliminare possibili interferenze date sia dalla matrice, sia dalle impurità presenti nelle soluzioni utilizzate per la preparazione dei campioni, sono stati analizzati i bianchi preparati con la stessa metodologia di estrazione. Le prove del bianco hanno

dato delle letture che, rappresentando il rumore di fondo, sono state sottratte ai valori ottenuti sui campioni.

La misura del contenuto biodisponibile per Cu, Ni e Zn è stata eseguita mediante spettrometria in assorbimento atomico con atomizzazione a fiamma (FAAS) (modello Perkin Elmer AAnalyst 100), mentre per il Cr e il Pb mediante spettrometria in assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (GFAAS) (modello Perkin Elmer HGA-800, con autocampionatore AS-72). In tabella 4.2 sono elencate le lunghezze d'onda, i limiti di rilevabilità (DL) per ogni metallo e le concentrazioni minime rilevabili sul suolo.

Tabella 4.2 - Lunghezze d'onda per ogni elemento e corrispondente limite di rilevabilità (DL) e concentrazione minima rilevabile sul suolo.

Elemento	Lunghezza d'onda	DL strumentale	Concentrazione minima rilevabile sul suolo
Cr	357,9 nm	0,09 ppb	0,0002 ppm
Ni	232,0 nm	0,05 ppm	0,10 ppm
Cu	324,8 nm	0,03 ppm	0,061 ppm
Zn	213,9 nm	0,007 ppm	0,014 ppm
Pb	283,3 nm	0,62 ppb	0,0013 ppm

In Fig. 4.2 e 4.3 esempi di curve di calibrazione utilizzate per l'analisi in FAAS e GFAAS.

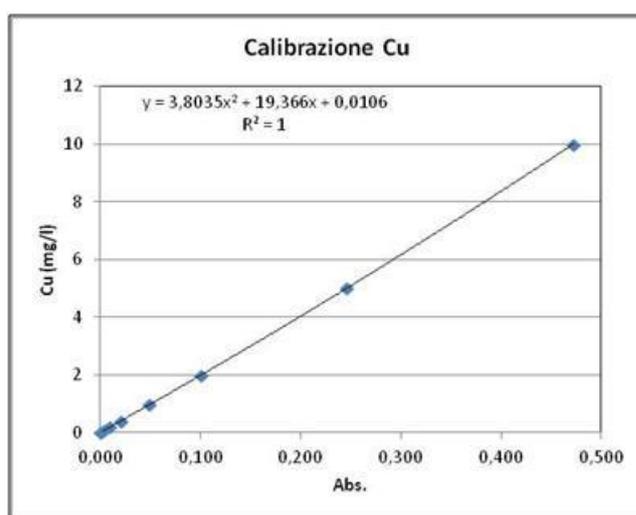


Figura 4.2 - Curva di calibrazione del Cu per l'analisi con FAAS.

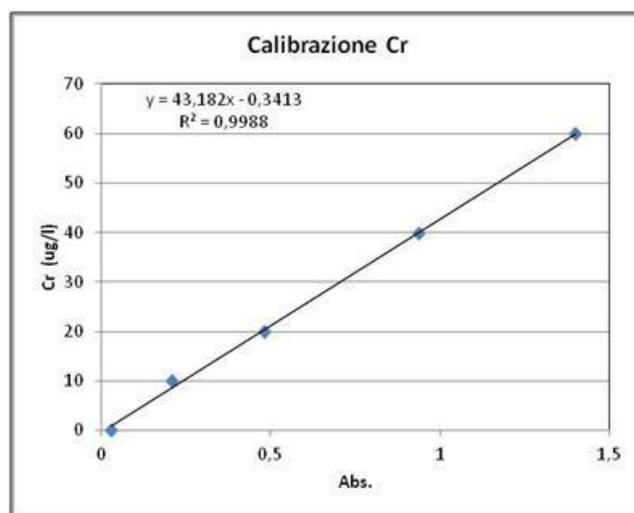


Figura 4.3 - Curva di calibrazione per il Cr per l'analisi con GFAAS.

La determinazione del contenuto biodisponibile di Cr, Ni, Cu, Zn, Pb ha interessato solo una parte dei 340 campioni (*sia topsoil sia subsoil*) totali di suolo disponibili, selezionata mediante la messa a punto di una metodologia che avuto il fine di individuare su tutto il database dei campioni anomali. Per un maggiore approfondimento si rimanda al paragrafo 5.3.

4.3 ELABORAZIONE STATISTICA E CARTOGRAFICA

L'elaborazione statistica ha interessato sia i risultati derivanti dalle analisi chimiche svolte sui campioni di questo studio, sia i dati ottenuti da alcuni lavori di tesi (Gallamini, 2006; Pecci, 2007; Zito, 2007; Franzoni, 2009) che hanno riguardato l'area d'indagine (vedi Fig. 4.1), per un totale di 340 siti (170 campioni *topsoil* e 170 campioni *subsoil*). I siti considerati sono stati campionati alle stesse profondità di quelli ivi campionati.

L'elaborazione dei dati è stata effettuata mediante l'uso di software come Microsoft Excel e GCDkit (*Geochemical Data Toolkit for Windows*). In particolare, quest'ultimo ha permesso di costruire una serie di diagrammi, tra cui i box-plot.

I box-plot (*Box-and-whiskers plot*) rappresentano in modo schematico e sintetico gli indici statistici che descrivono una distribuzione dei dati. La scatola "box" corrisponde alla parte centrale della distribuzione dei dati e ne comprende il 50% (Fig. 4.4). Essa è delimitata dal 25° percentile, detto anche *lower quartile* o primo quartile, perché

raccoglie il primo quarto della popolazione dei dati, e dal 75° percentile (*upper quartile* o terzo quartile).

La differenza tra il quartile superiore e quello inferiore è definita differenza interquartile. I *wiskers*, invece, che sono le stanghette all'esterno del box, corrispondono a un intervallo di tolleranza corrispondente a 1,5 la differenza interquartile sottratto al 25° e al 75° percentile. I punti al di fuori rappresentano i valori anomali (potenziali *outliers*). Il 50° percentile che corrisponde alla mediana è evidenziato all'interno del box dalla striscia nera in grassetto.

Gran parte del lavoro di questa tesi è stato realizzato grazie all'ausilio del software ArcView 3.2 della ESRI (*Environmental System Research Institute*) che ha permesso di creare delle mappe tematiche georeferenziate, come carte della distribuzione dei campioni, carte delle concentrazioni relative ad ogni elemento, carte dell'uso del suolo, carte relative all'Indice di Geoaccumulo.

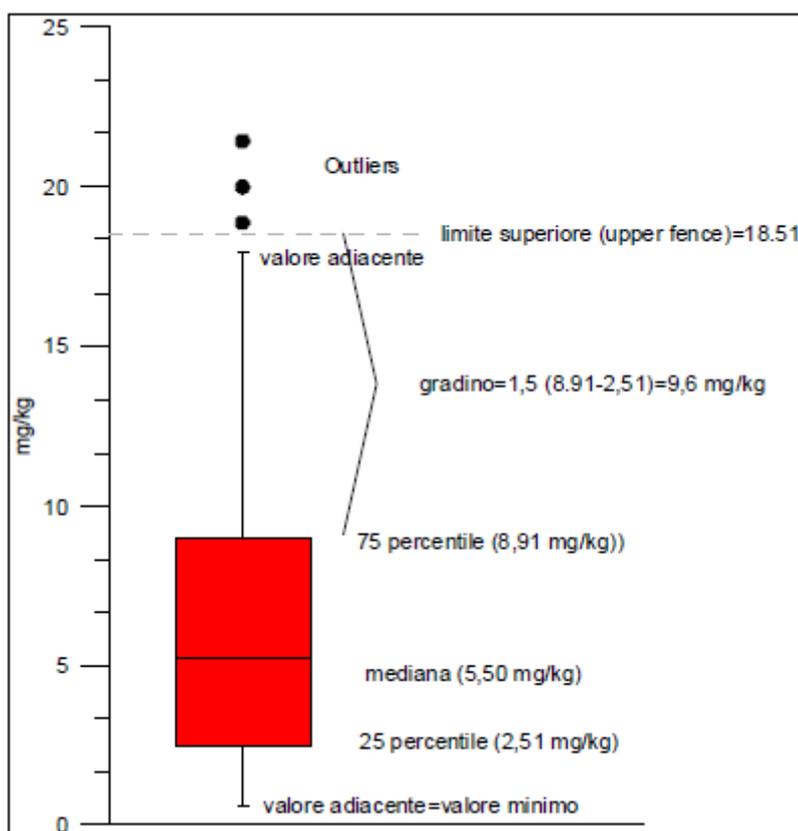


Figura 4.4 - Parametri statistici rappresentati nel box-plot (APAT, 2006).

4.3.1 VALUTAZIONE DEGLI ARRICCHIMENTI SUPERFICIALI DI Cr, Ni, Cu, Zn, Pb NEI SUOLI PESENTI NELL'AREA DI STUDIO

La valutazione dello stato d'inquinamento dei suoli, in generale, si avvale di un confronto tra le concentrazioni di metalli rilevate nella parte superficiale e profonda dei siti campionati.

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

In questo studio, per valutare lo stato di contaminazione di Cr, Ni, Cu, Zn, Pb nei suoli presenti nell'area di studio, è stato calcolato l'Indice di Geoaccumulo (Müller, 1979; Förstner e Müller, 1981), utilizzando i dati derivanti dall'analisi in XRF e definito da:

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

dove:

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

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

L'Indice di Geoaccumulo fornisce un'idea immediata, sebbene puntiforme, dello stato di contaminazione del suolo, ponendo le basi per una stima realistica del contributo di origine antropica. Sono distinte sette classi di contaminazione sulla base dei differenti valori assunti dall'Indice di Geoaccumulo (tabella 4.3).

I dati ottenuti dal calcolo dell'Indice di Geoaccumulo sono stati utilizzati per la costruzione di mappe degli arricchimenti superficiali di Cr, Ni, Cu, Zn e Pb, grazie all'ausilio del software ArcView 3.2.

Tabella 4.3 - Classificazione del grado di inquinamento del suolo sulla base dell'Indice di Geoaccumulo (I_{geo})

I_{geo}	Stato del suolo
< 0	non inquinato
0 - 1	da non a moderatamente inquinato
1 - 2	moderatamente inquinato
2 - 3	da moderatamente a fortemente inquinato
3 - 4	fortemente inquinato
4 - 5	da fortemente a estremamente inquinato
> 5	estremamente inquinato

4.3.2 DETERMINAZIONE DEI TENORI DI FONDO DI Cr, Ni, Cu, Zn, Pb NEI SUOLI CAMPIONATI

La valutazione dello stato di contaminazione dei suoli, nei confronti di metalli e metalloidi, richiede la conoscenza delle concentrazioni naturali presenti per effetto della composizione dei minerali costituenti il suolo. Tali concentrazioni infatti, possono variare notevolmente a seconda del materiale su cui il suolo si è sviluppato. In questo lavoro di tesi, la determinazione del tenore di fondo dei metalli d'interesse è stata eseguita usando due metodi: 1) il 2 sigma iterativo (Matschullat et al., 2000); 2) secondo quanto esposto dal Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale (Protocollo 18744; APAT, 2006).

L'elaborazione ha interessato solo i dati derivanti dall'analisi in XRF dei campioni profondi (campionati a un metro di profondità), considerati idonei per determinare il naturale valore di fondo dei metalli pesanti (Huisman et al., 1997), tenendo distinte le unità deposizionali presenti nell'area di studio. La scelta di tale suddivisione è stata eseguita seguendo l'approccio tipologico definito nella norma ISO19258:2005, cioè in funzione del materiale su cui si sono impostati i suoli.

Il metodo 2 sigma iterativo mira a calcolare il tenore di fondo di un elemento non richiedendo come requisito la normalità del set dei dati. Tale metodo, infatti, costruisce una distribuzione normale approssimata, intorno al valore modale (classe con frequenza maggiore), per ottenere un intervallo normale di valori rappresentativi del *background* naturale, su cui calcolare poi il tenore di fondo (Fig. 4.5).

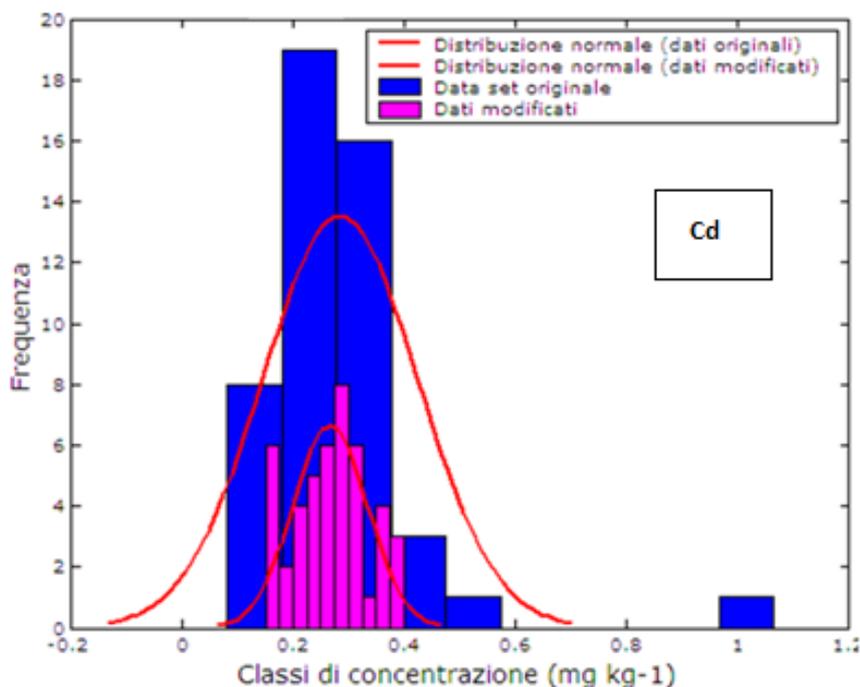


Figura 4.5 - Esempio di costruzione di una distribuzione normale dei dati intorno al valore modale (Zito, 2007).

Tale procedimento si basa su i seguenti punti:

5. si calcola media e deviazione standard sul data set originale;
6. si escludono i valori esterni all'intervallo $\text{media} \pm 2 \cdot \text{deviazione standard}$;
7. si reitera la procedura fino a quando la distribuzione dei valori non presenta valori che ricadono al di fuori dell'intervallo calcolato;
8. il valore di fondo corrisponde quindi al valore $\text{media} + 2 \cdot \text{deviazione standard}$ calcolato sul set dei dati cernito.

Il Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale (Protocollo 18744; APAT 2006), invece, prevede:

- di effettuare un'analisi preliminare del set dei dati (identificazione e trattamento di outliers);
- determinazione del valore di fondo corrispondente al 95° del set dei dati.

L'identificazione degli *outliers* è stata eseguita attraverso l'ausilio di diagrammi *box-plot*.

CAPITOLO 5 - ELABORAZIONE E DISCUSSIONE DATI

5.1 CARATTERIZZAZIONE DEI CONTENUTI DI SiO_2 , Al_2O_3 , CaO NEI DEPOSITI SEDIMENTARI SUPERFICIALI PRESENTI NELL'AREA DI STUDIO

La seguente sezione esplorerà più in dettaglio le principali caratteristiche composizionali dei depositi sedimentari superficiali presenti nell'area di studio, ai fini di una maggiore comprensione della distribuzione di Cr, Ni, Cu, Zn e Pb. Il contenuto di questi metalli, infatti, può variare notevolmente a seconda del materiale su cui il suolo si è sviluppato e una valutazione della distribuzione dei tre componenti più importanti fornisce un utile supporto.

In figura 5.1 la sintesi dei depositi sedimentari superficiali presenti nell'area di studio.

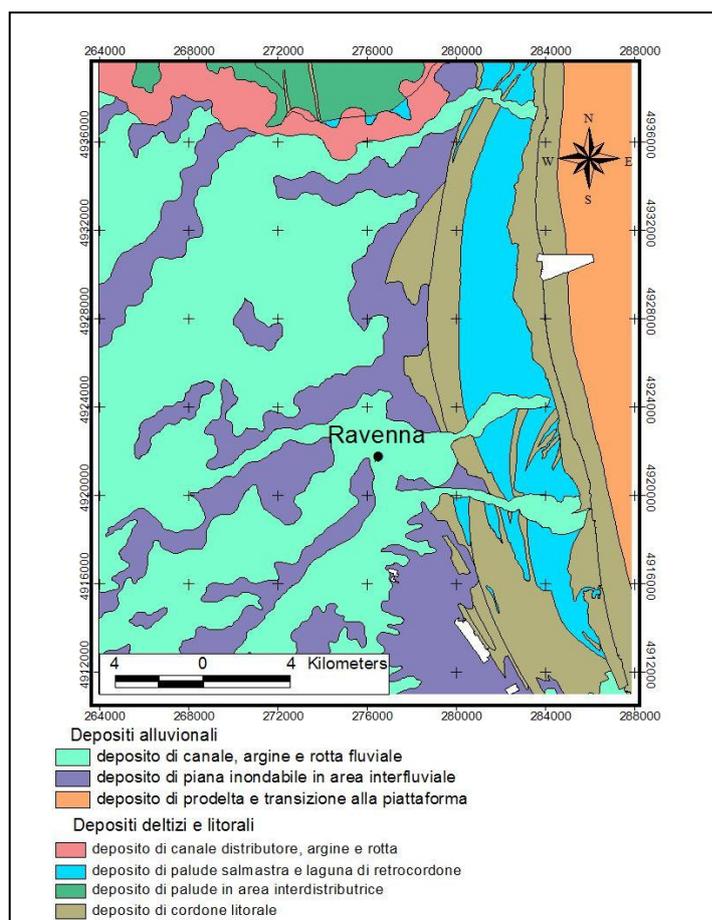


Figura 5.1 - Estratto della Carta geologica di pianura in scala 1:250.000. Sintesi dei depositi deposizionali nell'area di studio.

Studi recenti (Darnley, 1997; Salminen e Tarvainen, 1997; Amorosi e Sammartino, 2005, 2007) hanno dimostrato che i maggiori fattori che controllano la composizione geochemica dei sedimenti sono: 1) la provenienza, che è funzione del materiale che viene eroso all'interno dell'area di drenaggio; 2) la granulometria.

L'analisi dei contenuti di silice (SiO_2) e allumina (Al_2O_3), tramite diagrammi box-plot in Fig. 5.2, fornisce indicazioni relative alla granulometria del materiale che costituisce i depositi: grossolana, materiale ricco di silice (SiO_2), e fine, materiale ricco di allumina (Al_2O_3). L'alluminia, ossido rappresentativo dei minerali argillosi, che tendono a formarsi come minerali secondari in risposta ai processi di differenziazione dei suoli, ha un ruolo importante nella distribuzione dei metalli perchè è in grado di adsorbirli come la materia organica.

La distribuzione di ossido di calcio (CaO), invece, sembra essere un buon indicatore di provenienza del materiale: 1) appenninica (materiale ricco di CaO) in quanto riflette la particolare composizione litologica degli Appennini dove sono presenti rocce carbonatiche; 2) padana (materiale povero di CaO) (Amorosi e Sammartino, 2007).

Le sigle dei depositi presenti nei diagrammi di Fig. 5.2 corrispondono a:

- DPSLR, deposito di palude salmastra, laguna e retrocordone;
- DPIAI, deposito di piana inondabile in area interdistributrice;
- DCL, deposito di cordone litorale;
- DCDAR, deposito di canale distributore, argine e rotta;
- DCARF, deposito di canale, argine e rotta fluviale.

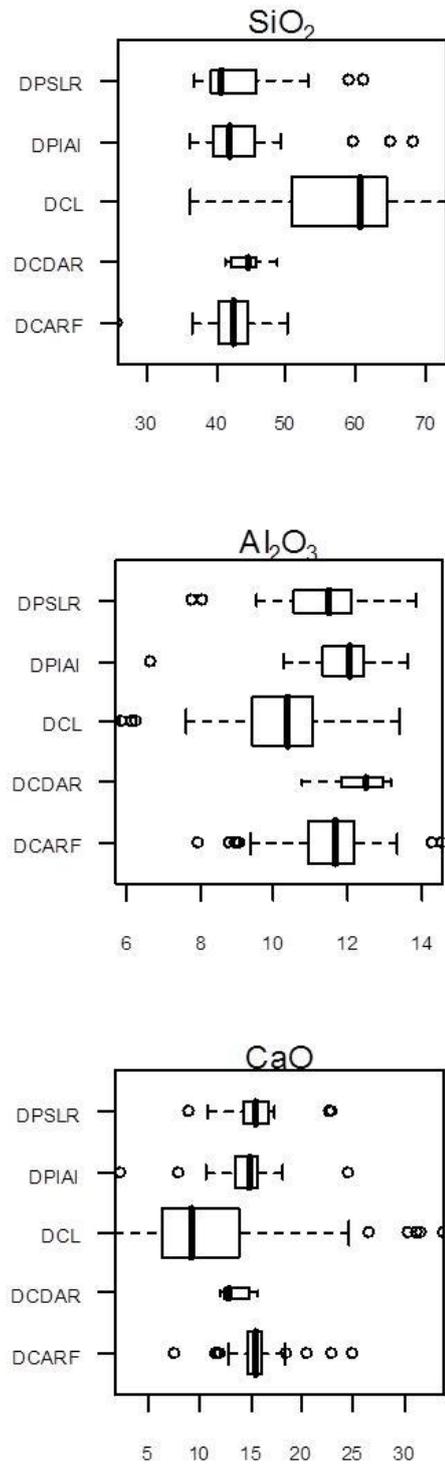


Figura 5.2 - Caratterizzazione dei contenuti di SiO₂, Al₂O₃, CaO nei depositi sedimentari superficiali tramite diagrammi box-plot. Le concentrazioni sono espresse in percentuale in peso (wt%).

Come si può notare dal box-plot di Fig. 5.2, le concentrazioni maggiori di SiO₂ si rinvencono nei depositi di cordone litorale (DCL): il contenuto medio è pari a 57,

espresso come percentuale in peso (tabella 5.1), mentre negli altri depositi si riscontra un contenuto medio minore.

Tabella 5.1- Parametri statistici del contenuto di SiO₂, Al₂O₃, CaO espressi in percentuale in peso (wt%) per i differenti depositi geologici.

DEPOSITI	Elementi maggiori	Media	Dev. Std	Min	25°	50°	75°	Max
DPSLR	SiO ₂	43	6	37	39	41	45	61
	Al ₂ O ₃	11	1	8	11	11	12	14
	CaO	15	3	9	14	15	17	23
DPIAI	SiO ₂	43	6	36	40	42	46	68
	Al ₂ O ₃	12	1	7	11	12	12	14
	CaO	14	3	2	13	15	16	25
DCL	SiO ₂	57	10	36	51	61	64	73
	Al ₂ O ₃	10	1	6	9	10	11	13
	CaO	11	7	2	6	9	14	34
DCDAR	SiO ₂	44	2	41	42	45	46	49
	Al ₂ O ₃	12	1	11	12	12	13	13
	CaO	14	1	12	13	13	15	16
DCARF	SiO ₂	42	3	26	41	43	44	50
	Al ₂ O ₃	12	1	8	11	12	12	15
	CaO	15	2	8	15	15	16	25

I due sistemi di cordoni litorali presenti nell'area di studio (Fig. 5.1), di cui, uno più interno allungato in senso meridiano che oggi ospita la Pineta San Vitale, e uno più esterno che coincide con la linea di costa attuale, seppur costituiti entrambi da materiale con granulometria grossolana (sabbie), presentano, secondo uno studio relativo alla caratterizzazione dei depositi sedimentari della Pianura Padana sud-orientale di Amorosi e Sammartino (2007), una provenienza diversa del materiale. Il primo è formato da sedimenti di origine padana, mentre il secondo da sedimenti di origine appenninica.

I depositi di cordone, argine e rotta fluviale (DCARF), i depositi di piana inondabile in area interdistributrice (DPIAI), i depositi di palude salmastra, laguna e retrocordone (DPSLR) e i depositi di canale distributore, argine e rotta (DCDAR), presentano, invece, mediamente un contenuto medio di SiO₂ al di sotto del 50% e un contenuto di Al₂O₃ rispettivamente di 12, 12, 11, 12 (wt%), maggiore a quello rinvenuto nei DCL (10

wt%) (tabella 5.1) (box-plot di Fig. 5.2). Le considerazioni appena fatte ci inducono a concludere che i depositi di cordone litorale (DCL) presentano una granulometria più grossolana rispetto agli altri depositi.

I depositi di canale, argine e rotta fluviale (DCARF), che ricalcano i paleo-corsi dei fiumi appenninici, sono costituiti in affioramento da sedimenti sabbioso-limosi confinati nel settore centrale, mentre la granulometria diminuisce regolarmente allontanandosi dall'asse del paleo-canale.

I depositi di piana inondabile in area interdistributrice (DPIAI), che costituiscono il riempimento delle zone più depresse dell'area localizzate tra i paleo-corsi dei fiumi appenninici, si caratterizzano dal punto di vista composizionale per un basso tenore di sabbia. Anche il deposito di palude salmastra, laguna e retrocordone (DPSLR), localizzato tra i due sistemi di cordoni litorali, è composto in prevalenza da materiale fine (argille, limi palustri e sedimenti ricchi di materia organica). Infine il deposito di canale, distributore, argine e rotta (DCADAR), che ricalca il paleo-corso del Po di Primaro, è costituito da sedimenti sabbioso-limosi.

Per quanto concerne, invece, il contenuto di CaO, si riscontra rispettivamente un contenuto medio, espresso come percentuale in peso, pari a 15 nei depositi DCARF, 14 nei DPIAI, 15 nei DPSLR, 14 nei DCDAR, superiore a quello rinvenuto nei DCL (media pari a 11), anche se in questo deposito si riscontra sia un intervallo di dati più ampio, sia valori più alti di concentrazione di CaO (Fig. 5.2).

Lo studio di Amorosi e Sammartino (2007) attribuisce al materiale che costituisce i depositi DCARF, DPIAI, DPSLR e in parte al DCDAR una provenienza appenninica; quanto esposto è coerente con il nostro risultato se facciamo riferimento al contenuto medio di CaO rinvenuto nei vari depositi. L'intervallo più ampio di concentrazione riscontrato, invece, nei DCL potrebbe dipendere dal fatto che uno dei cordoni litorali, quello più esterno, presenti dei valori più alti di CaO, perché costituito da materiale di provenienza appenninica. Valori alti di CaO, potrebbero dipendere anche dalla presenza di resti di gusci calcarei.

Nell'area oggetto di studio la provenienza del materiale, su cui si sono impostati i suoli, gioca un ruolo fondamentale. I sedimenti di origine padana mostrano un contenuto di Cr e Ni superiore a quello riscontrato nei sedimenti di origine appenninica (Amorosi e Sammartino, 2007). I complessi ultrafemici, insieme a alcuni complessi metamorfici (serpentiniti), che sono presenti nella parte orientale dell'arco alpino (Amorosi et al., 2002), potrebbero essere una sorgente importante di questi due metalli.

I sedimenti di origine appenninica presentano, invece, un basso contenuto di Cr e Ni; in particolare, le basse concentrazioni di Cr, riscontrate nella parte sud-orientale della Pianura Padana sono in linea con i bassi valori di Cr riscontrati nei sedimenti che compongono i letti fluviali dei fiumi romagnoli, tra Bologna e Forlì (Dinelli et al., 1999), dove la formazione Marnoso-arenacea torbidityca rappresenta l'unità geologica dominante all'interno del bacino idrografico.

5.2 CARATTERIZZAZIONE DEL CONTENUTO DI Cr, Ni, Cu, Zn, Pb NEI SUOLI PRESENTI NELL'AREA DI STUDIO

5.2.1 RELAZIONE TRA IL CONTENUTO DI Cr, Ni, Cu, Zn, Pb e Al₂O₃, V

Nel valutare la distribuzione dei metalli, in generale, si deve tener conto, in primo luogo, della presenza nel suolo di materiale a granulometria fine come minerali argillosi (smectiti e montmorilloniti), ossidi/idrossidi di ferro e alluminio, ossidi di magnesio, ossidi di potassio che hanno la capacità, come la materia organica, di adsorbire i metalli pesanti (De Vivo et al., 2004).

A tal riguardo, vediamo ora la relazione esistente tra le concentrazioni totali di Cr, Ni, Cu, Zn, Pb e il contenuto di allumina (Al₂O₃) e vanadio (V) nei campioni di suolo (Fig 5.3). Il Vanadio, nonostante sia un metallo pesante al pari di Cr, Ni, Cu, Zn e Pb, e soggetto a limiti di concentrazione nei suoli dalla normativa italiana, rappresenta un buon indicatore di presenza di materiale a granulometria fine. Il coefficiente di correlazione tra V e Al₂O₃ è pari a 0,81 e testimonia l'alta affinità di questo metallo per la frazione allumosilicatica del sedimento e, di conseguenza, un suo accumulo nelle tessiture più fini.

Nei suoli con un grado di alterazione moderato e alto, si riscontra oltre ad un accumulo di minerali di neoformazione come i minerali argillosi e ossidi e idrossidi di ferro e alluminio, anche un accumulo di Ti (titanio), Zr (zirconio) e V (vanadio); questi tre metalli, infatti, sono immobili all'interno del profilo dei suoli e resistono ai processi di eluviazione (Boyle, 2007).

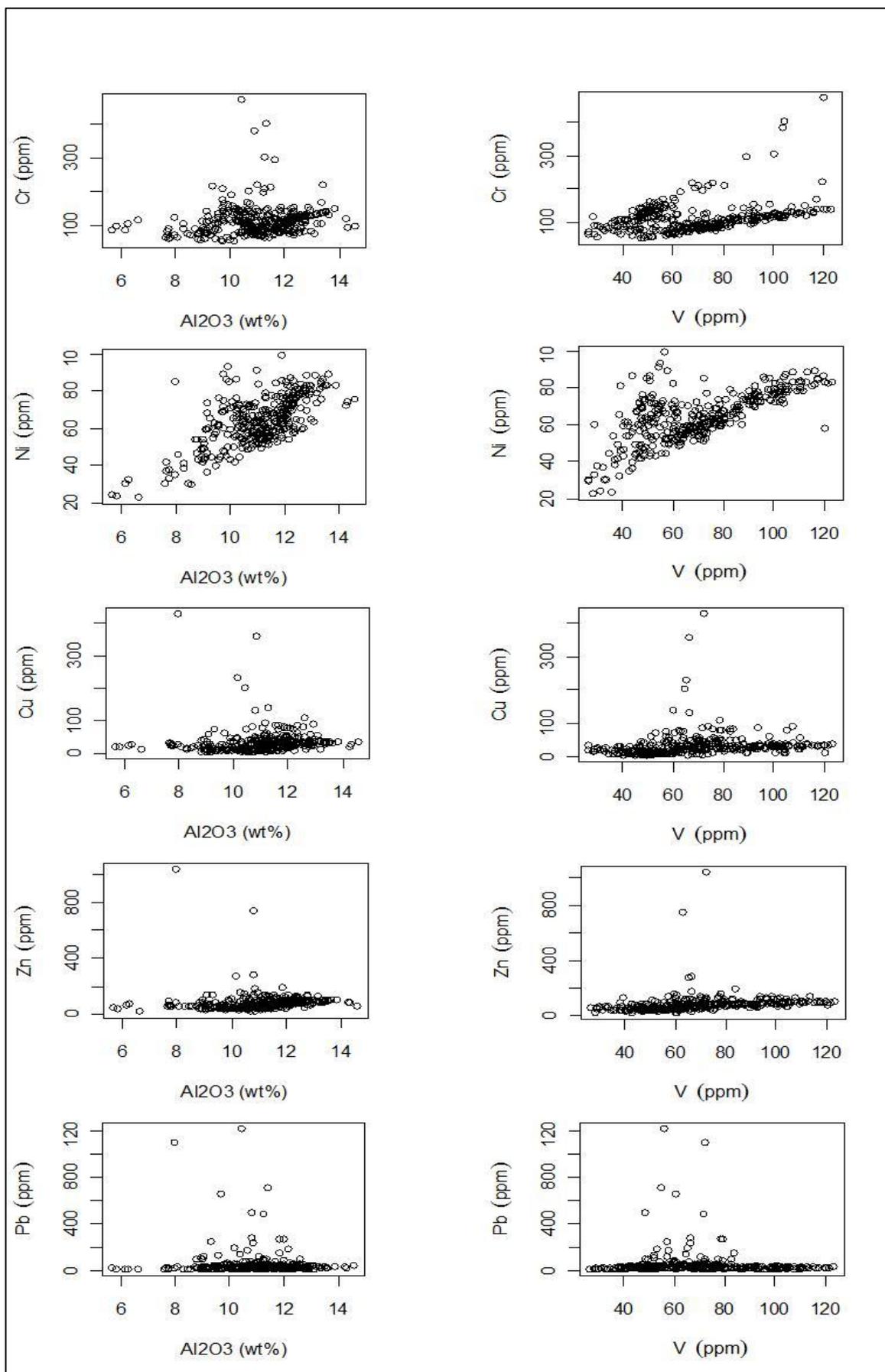


Figura 5.3 - Diagrammi binari: relazione tra il contenuto di Cr, Ni, Cu, Zn, Pb e Al₂O₃, V.

Dai diagrammi binari di Fig. 5.3, per ogni metallo, non emergono particolari differenze di distribuzione dei campioni dalla relazione con Al_2O_3 e V.

La relazione tra Cr e V è stata utilizzata nello studio Amorosi e Sammartino (2007), relativo alla caratterizzazione dei depositi sedimentari della Pianura Padana sud-orientale, per discriminare la provenienza dei sedimenti: padana (sedimenti ricchi in Cr) da quella appenninica (sedimenti poveri in Cr).

Anche in questo caso, come nel lavoro sopra menzionato, emergono dalla relazione tra Cr e V due andamenti lineari che rappresentano una chiara distinzione tra due differenti sorgenti di materiale: la maggior parte dei campioni relativi ai depositi sedimentari di provenienza appenninica formano un andamento lineare compatto intorno alla linea di regressione, mentre i campioni costituiti da materiale di origine padana, appartenenti al deposito di cordone litorale (DCL) più interno, dove è insita la Pineta San Vitale, formano un'altro andamento lineare meno compatto del primo, ma comunque evidente. Un altro aspetto che emerge dalla relazione tra Cr e V è che le concentrazioni maggiori di Cr si riscontrano nei campioni di suolo aventi una granulometria più fine (concentrazioni di V maggiori). Anche dalla relazione tra Ni e V emerge che il contenuto di Ni nei campioni di suolo è controllato principalmente dal *parent material* e dalla granulometria (il coefficiente di correlazione tra Ni e V è pari a 0,68).

Le alte concentrazioni di Cr e Ni che caratterizzano il materiale di origine padana sono attribuibili all'erosione di complessi ofiolitici e metamorfici (serpentiniti) ricchi di Cr presenti nell'area di drenaggio del Po (Amorosi et al., 2002).

Cu, Zn e Pb mostrano, invece, una bassa correlazione sia con l' Al_2O_3 sia con il V. È possibile vedere nei diagrammi un *cluster* compatto dal quale si distaccano campioni che presentano concentrazioni dei metalli in questione più alte, rispetto a quei campioni che hanno lo stesso contenuto di V e Al_2O_3 . Tali anomalie possono essere considerate come hot spot locali di concentrazione, dovuti a situazioni di contaminazione antropica e pertanto potenziali outliers.

5.2.2 CONTENUTO DI Cr, Ni, Cu, Zn, Pb NEI CAMPIONI SUPERFICIALI E PROFONDI

Nei diagrammi presenti sulla colonna di sinistra di Fig. 5.4, per ogni metallo, sono messi graficamente a confronto, tramite diagrammi box-plot, i due dataset (*topsoil* e *subsoil*), mentre sulla colonna di destra, è stato costruito un box-plot che descrive il rapporto tra le concentrazioni trovate nei campioni superficiali e profondi, in modo da valutare eventuali arricchimenti superficiali di Cr, Ni, Cu, Zn, Pb (segnalato da rapporto maggiore di uno) derivanti da contaminazioni di natura antropica.

Se si osservano i diagrammi di sinistra di Fig. 5.4, sia per il Cr, sia per il Ni non si notano particolari differenze tra le due popolazioni di dati. Dai valori presenti in tabella 5.2 emergono, infatti, valori delle medie molto vicini. Per il Cr sono anche evidenziati potenziali outliers per i due dataset *topsoil* e *subsoil*.

Se si osservano i box-plot di destra di Fig. 5.4, sempre per Cr e Ni, emerge che il 50% della popolazione dei campioni presenta valori di concentrazione superiori in profondità (la mediana è intorno ad 1). Non emergono, invece, arricchimenti importanti in superficie per i due metalli: si riscontra solo per alcuni punti (evidenziati come outliers) un contenuto in superficie doppio rispetto a quello riscontrato in profondità.

Anche per Cu e Zn sono evidenziati sia per il topsoil sia per il subsoil valori anomali di concentrazione considerati come anomalie locali di concentrazione (per lo Zn sono presenti campioni che superano gli 800 ppm).

Per il Cu i valori della media relativi ai dataset topsoil e subsoil non si discostano molto, mentre per lo Zn la popolazione dei campioni superficiali presenta mediamente un contenuto maggiore. Cu e Zn presentano valori più alti di concentrazione in profondità (vedi tabella 5.3).

È difficile però da questi diagrammi notare delle differenze sostanziali tra i due dataset. Sono visibili, invece, dal rapporto dei contenuti di questi due metalli nelle due profondità degli arricchimenti spinti in superficie (evidenziati come outliers); per lo Zn, ad esempio, un outlier descrive una situazione in cui il contenuto in superficie è superiore di 10 volte a quello rinvenuto in profondità. Anche in questo caso, per i due metalli, il 50% della popolazione dei campioni non presenta un arricchimento in superficie.

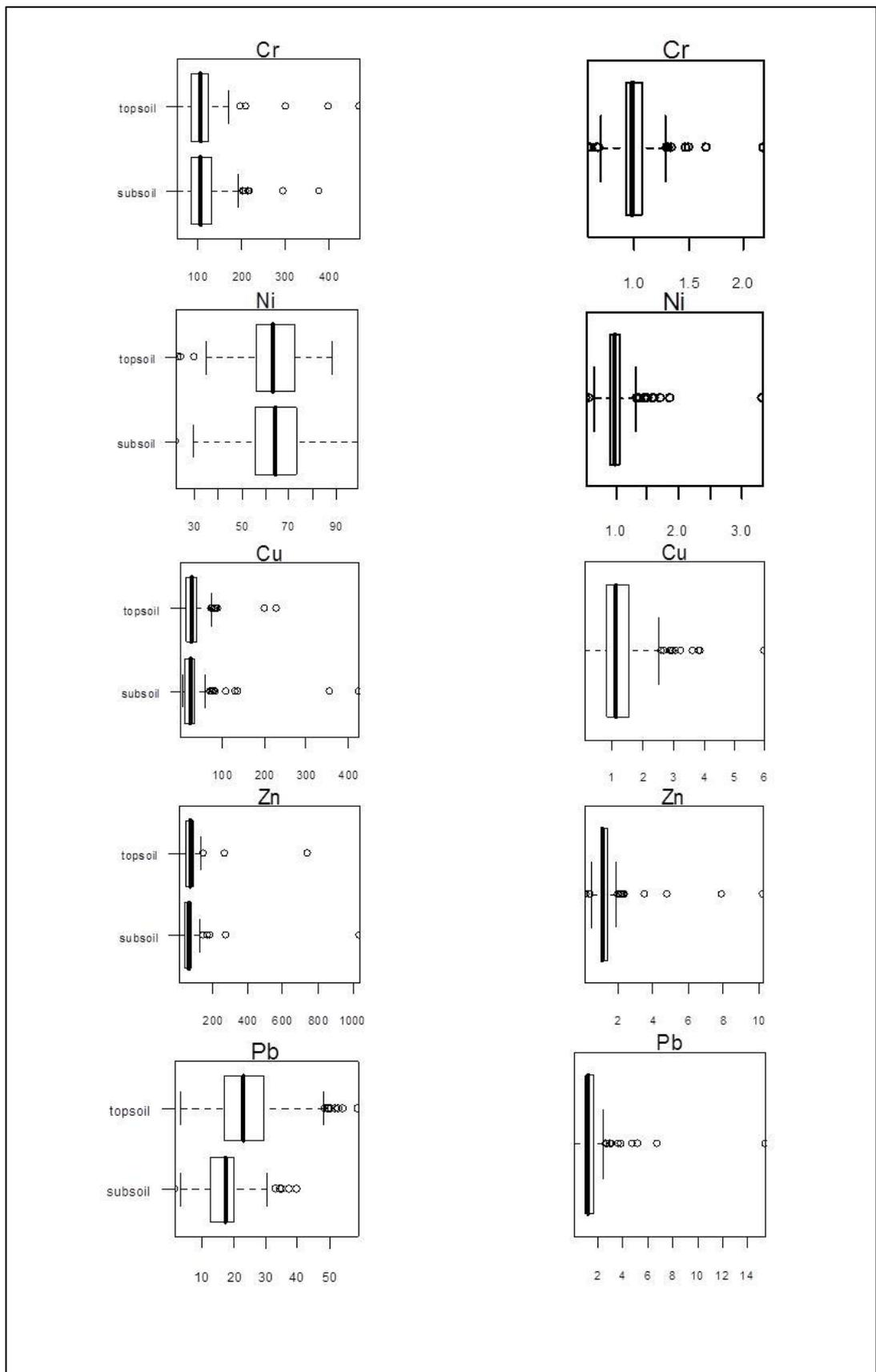


Figura 5.4 - Sulla colonna di sinistra: box-plot che confrontano i due dataset (topsoil e subsoil); le concentrazioni sono espresse in ppm. Sulla colonna di destra: box-plot che descrivono il rapporto tra le concentrazioni trovate nei campioni topsoil e subsoil.

Per il Pb non si è tenuto conto degli outliers evidenziati dal primo box-plot che ha messo a confronto i due dataset topsoil e subsoil, ai fini di una maggiore comprensione della distribuzione dei dati.

Dal secondo box-plot risultante, invece, emerge una differenza tra le due popolazioni di dati, con il topsoil caratterizzato da un intervallo più ampio dei dati e da un valore di media maggiore (24 ppm), anche se di poco, rispetto al subsoil (media pari a 17 ppm). Nonostante l'operazione di pulizia degli outliers, dal rapporto tra contenuto di Pb nel topsoil e subsoil (diagramma a sinistra in Fig.5.4), anche in questo caso, sono evidenziati dei campioni che presentano degli arricchimenti spinti in superficie.

Tabella 5.2 - Principali parametri statistici relativi ai contenuti di Cr, Ni, Cu, Zn, Pb nei dataset topsoil e subsoil espressi in ppm.

metallo	Media		Dev.Std		Min		25°		50°		75°		Max	
	topsoil	subsoil												
Cr	110	112	47	42	51	51	83	85	106	106	123	128	472	380
Ni	63	64	12	14	23	22	56	56	63	64	73	73	88	99
Cu	32	30	28	45	1	3	14	12	28	23	38	32	228	427
Zn	81	74	60	81	15	14	54	45	76	64	91	82	739	1037
Pb	24	17	12	7	3	2	17	13	23	17	29	20	59	40

5.2.3 VALUTAZIONE DEGLI ARRICCHIMENTI SUPERFICIALI DI Cr, Ni, Cu, Zn, Pb NEI CAMPIONI DI SUOLO

Per valutare effettivamente se vi sono delle anomalie geochimiche nei siti campionati, dovute a un contributo antropico, è stato calcolato l'Indice di Geoaccumulo (Müller, 1979; Förstner e Müller 1981) calcolato con la formula:

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

dove:

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

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

L'Indice di Geoaccumulo fornisce un'idea immediata, sebbene puntiforme, dello stato di contaminazione del suolo, ponendo le basi per una stima realistica del contributo di origine antropica. Sono distinte sette classi di contaminazione sulla base dei differenti valori assunti dall'Indice di Geoaccumulo (Tabella 5.3).

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

Tabella 5.3 - Classificazione del grado di inquinamento del suolo sulla base dell'Indice di Geoaccumulo (I_{geo})

I_{geo}	Stato del suolo
< 0	non inquinato
0 - 1	da non a moderatamente inquinato
1 - 2	moderatamente inquinato
2 - 3	da moderatamente a fortemente inquinato
3 - 4	fortemente inquinato
4 - 5	da fortemente a estremamente inquinato
> 5	estremamente inquinato

I dati ottenuti dal calcolo dell'indice sono stati utilizzati per costruire le mappe di distribuzione degli arricchimenti superficiali di Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nei siti campionati all'interno dell'area di studio. Per evidenziare i valori fortemente negativi dell'Indice di Geoaccumulo, riscontrati in alcuni siti, e che descrivono un arricchimento spinto in profondità, è stata aggiunta un'altra classe rispetto al classico schema di classificazione che comprende i valori di I_{geo} minori di 2.

In Fig.5.5 è presente la mappa degli arricchimenti superficiali per il Cr.

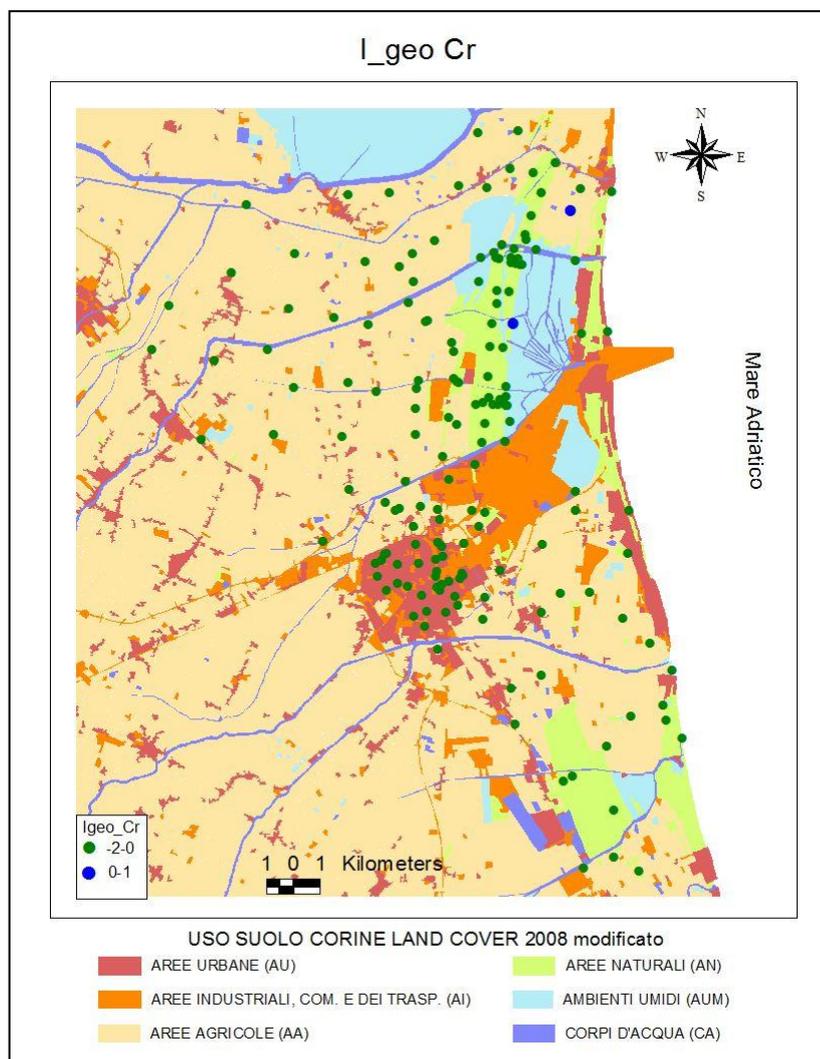


Figura 5.5 - Mappa degli arricchimenti superficiali per il Cr.

La prima evidenza da sottolineare è la mancanza di dati positivi dell'I_{geo} per il Cr; tutti i siti, infatti presentano valori compresi tra 0 e -2, ad eccezione di due siti che presentano un valore compreso tra 0 e 1 (classe "da non a moderatamente inquinato"). I bassi valori di I_{geo} misurati nella quasi totalità dei casi indicano che i siti campionati non presentano alcun tipo di contaminazione derivante da attività antropiche.

Pertanto, le elevate concentrazioni di Cr evidenziate nei box-plot che hanno messo a confronto il contenuto nei campioni superficiali e profondi (Fig. 5.4) non corrispondono ad anomalie geochimiche. Studi sulla geochimica dei sedimenti nei depositi della Pianura Padana sud-orientale (Amorosi et al., 2002), dimostrano che alti valori di Cr e Ni non sono il risultato di attività antropiche, bensì dipendono dal *parent*

material. Le stesse considerazioni fatte per il Cr valgono anche per il Ni (Fig.5.6), dove anche in questo caso la prima evidenza da sottolineare è la mancanza di dati positivi dell'I_{geo} per la quasi totalità dei siti campionati (valori compresi tra 0 e -2), ad eccezione di sei punti caratterizzati da valori compresi tra 0 e 1 e un solo sito che rientra nella classe "moderatamente inquinato" (I_{geo} compreso tra 1 e 2).

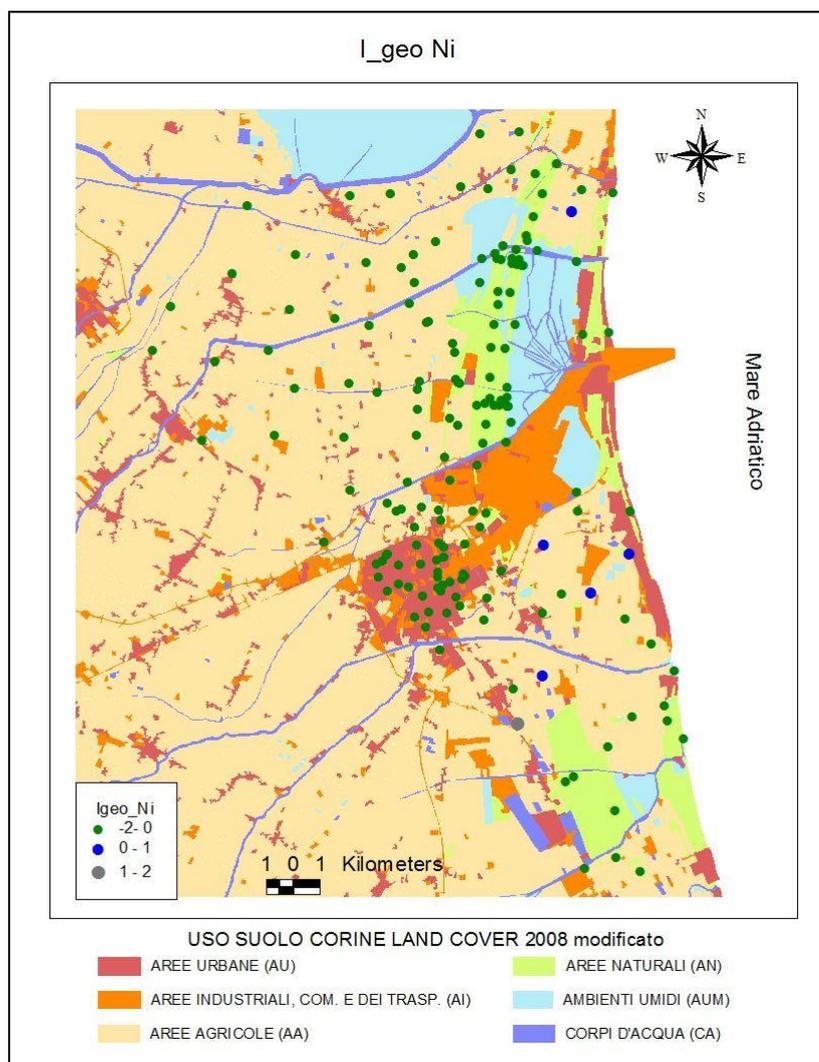


Figura 5.6 - Mappa degli arricchimenti superficiali per il Ni.

Tutti i punti che presentano un valore di I_{geo} positivo, sono stati campionati all'interno di aree a uso agricolo.

Per quanto concerne il Cu (Fig. 5.7), la maggior parte dei siti campionati, il 71,2%, non presenta situazioni di contaminazione (valori di I_{geo} compreso tra 0 e -2).

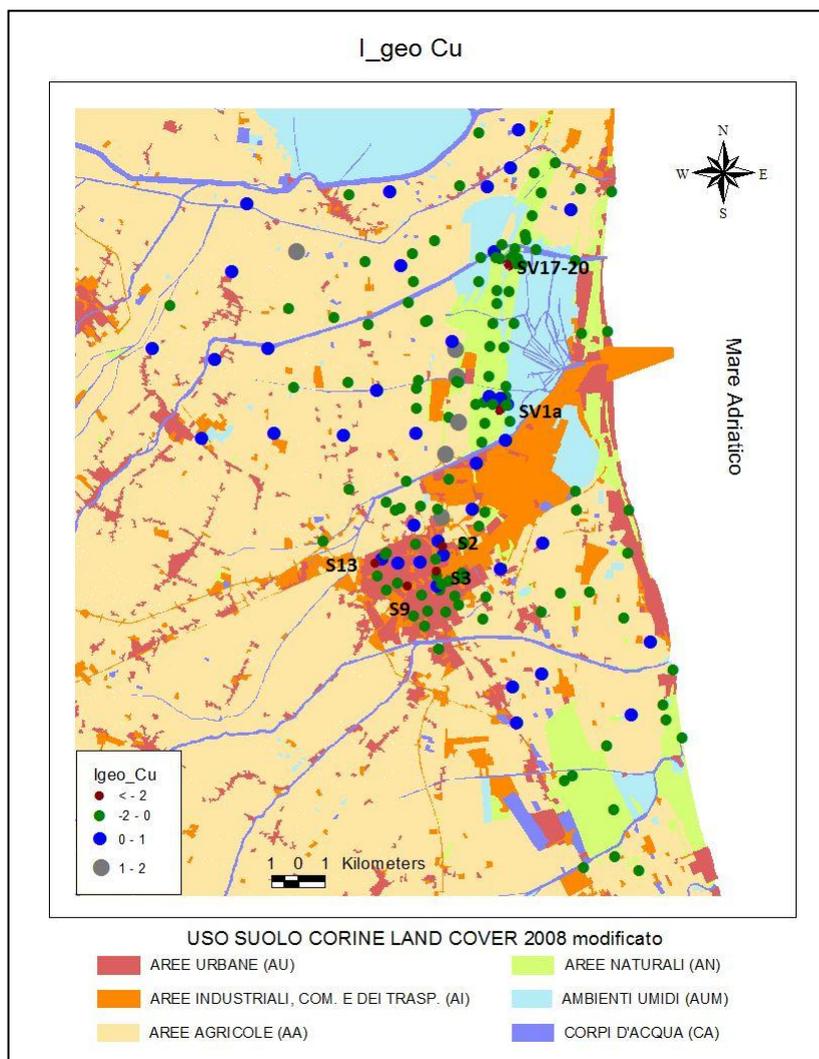


Figura 5.7 - Mappa degli arricchimenti per il Cu.

Localizzati nell'area urbana di Ravenna, invece, i punti S2, S3, S9 e S13 (il 3,5% dei siti) presentano un arricchimento spinto in profondità con valori dell'I_{geo} rispettivamente pari a -2,35, -2,43, -3,11 e -4,38. Anche nella Pineta San Vitale si rinvennero due siti SV1a (-2,30) e SV17-20 (-2,17) con lo stesso comportamento (Fig. 5.7).

Le ipotesi che possono spiegare un arricchimento di Cu nei campioni profondi sono due:

- 1) una diversa provenienza del sedimento nei campioni topsoil e subsoil: i sedimenti che si rinvennero in profondità potrebbero essere caratterizzati da un contenuto di argille e materia organica superiore a quello rinvenuto in superficie, in grado adsorbire un contenuto maggiore di Cu; 2) la presenza in profondità di una diversa matrice di suolo che presentava prima dell'interramento, e successiva copertura con altro materiale, un contenuto di Cu alto.

Della restante parte dei punti di campionamento, il 22,4% dei siti è caratterizzato da un valore di I_{geo} compreso tra 0 e 1 (classe "da non a moderatamente inquinato"), mentre il 2,9% presenta una situazione di inquinamento moderato ($1 < I_{geo} < 2$).

L'arricchimento debole di Cu in superficie riguarda suoli ad uso agricolo, urbano e industriale.

Per quanto concerne lo Zn (Fig. 5.8), dalla mappa emerge che l'80% dei siti campionati non presenta situazioni di contaminazione di natura antropica (valori dell' I_{geo} compresi tra 0 e -2), mentre solo tre siti (S2, S9, S31) sono caratterizzati da un valore di I_{geo} minore di -2, rispettivamente pari a (-4,28), (-3,11) e (-2,96).

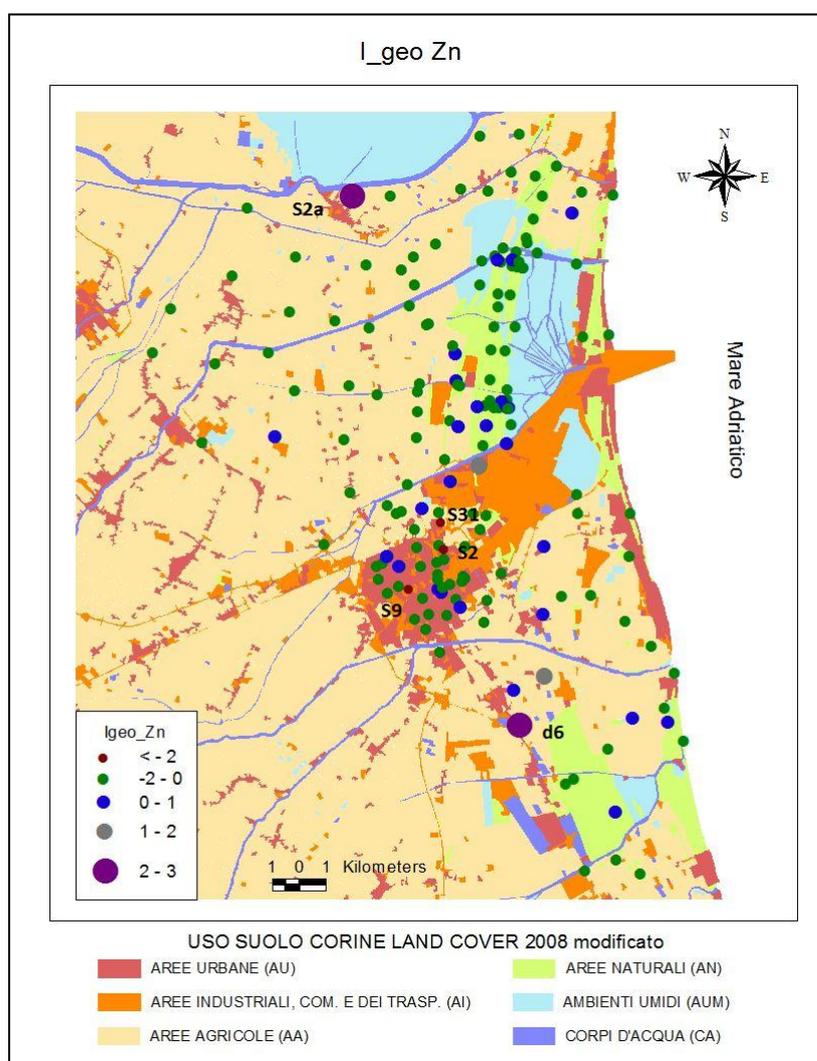


Figura 5.8 - Mappa degli arricchimenti superficiali per lo Zn.

S2 e S31 ricadono all'interno del centro abitato di Ravenna mentre il sito S9 è localizzato in area industriale. Gli alti contenuti di Zn rinvenuti nei campioni profondi,

in corrispondenza di questi siti, sono spiegati dalle stesse considerazioni fatte per il Cu. Siamo in presenza o di sedimenti differenti nelle due profondità o di materiale che è stato apportato e interrato. Solo 2 siti, S2a e d6 (punti viola in Fig. 5.8), campionati all'interno di aree a uso agricolo, presentano una situazione di arricchimento spinto in superficie con un I_{geo} rispettivamente di 2,78 e 2,39 (classe "da moderatamente a fortemente inquinato").

Per la restante parte dei siti, il 15,9% rientra nella classe "da non a moderatamente inquinato", mentre solo l'1,2% rientra nella classe "moderatamente inquinato" (valore dell' I_{geo} compreso tra 1 e 2).

Dai risultati ottenuti dal calcolo dell' I_{geo} per il Pb (Fig. 5.9) emerge che il 64,7% non presenta situazioni di contaminazione (valori dell' I_{geo} compresi tra 0 e -2).

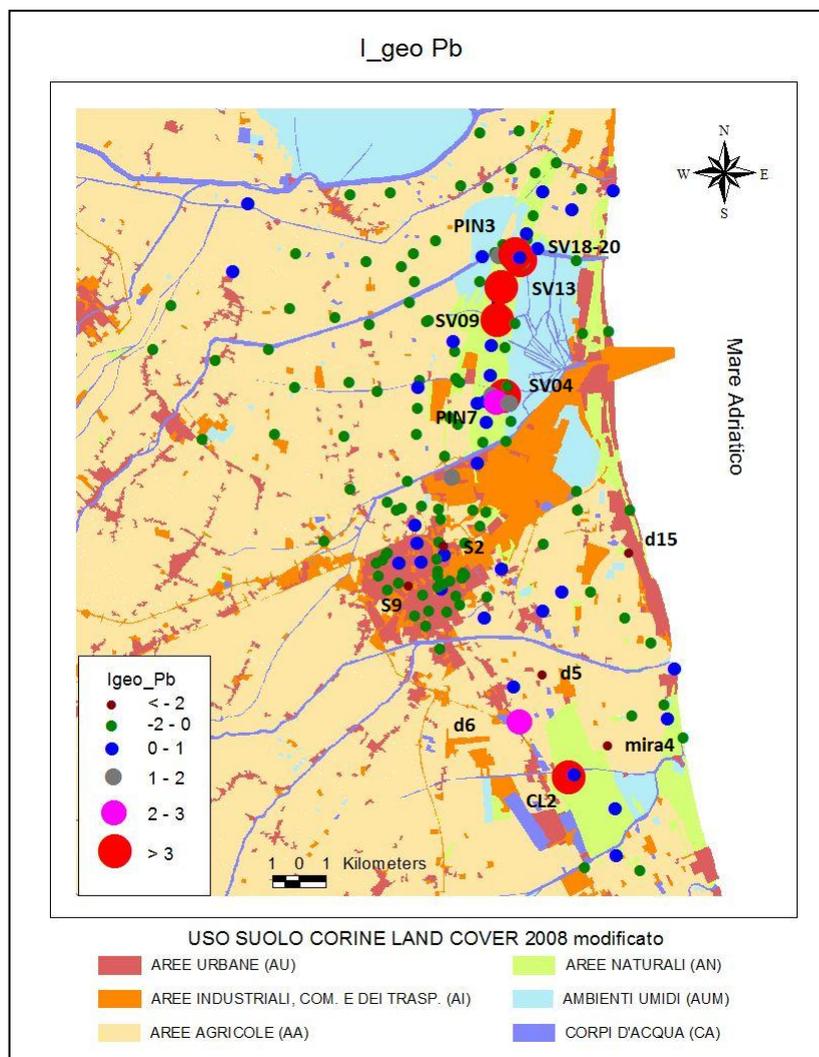


Figura 5.9 - Mappa degli arricchimenti superficiali di Pb.

I siti S2, S9, d15, d5, mira4 presentano, invece, un arricchimento spinto in profondità con valori di I_{geo} minori di due. Il sito S2 ricade all'interno dell'area urbana, S9 all'interno dell'area industriale, d15 all'interno di un'area naturale, d5 e mira4 all'interno di un'area agricola. Gli alti contenuti di Pb rinvenuti nei campioni profondi nei siti S2, S9, d15, d5 e mira4 sono spiegati dalle stesse considerazioni fatte per il Cu e Zn. Per le aree a carattere naturalistico, essendo non manipolate dall'uomo, ipotizziamo la presenza in profondità di un contenuto maggiore di materiale fine.

Dei siti rimanenti:

- il 22,9% rientra nella classe "da non a moderatamente inquinato" ($0 < I_{geo} < 1$);
- il 4,1% presenta una situazione d'inquinamento moderato ($1 < I_{geo} < 2$);
- i siti d6 (AREA AGRICOLA) e PIN7 (AREA NATURALE), l'1,2%, rientra nella classe "da moderatamente a fortemente inquinato" (punti viola in fig.5.9);
- i siti SV04, SV18-20, SV09, SV13, CL2, PIN3 (punti in rosso in Fig. 5.9) sono caratterizzati da un valore di I_{geo} maggiore di 3 (classe fortemente inquinato). Tutti questi punti sono stati campionati all'interno di aree a carattere naturalistico. Gli arricchimenti di Pb che interessano la Pineta San Vitale potrebbero dipendere dalla vicina area industriale e dalla vicinanza con la strada statale Romea. La Pineta è un ambiente non soggetto a manipolazioni da parte dell'uomo e la materia organica, che si accumula in superficie, lega i contaminanti aerodispersi dando luogo ad anomalie di contaminazione.

5.2.4 METALLI PESANTI E USO DEL SUOLO

In questa sezione esploreremo i contenuti di Cr, Ni, Cu, Zn e Pb in relazione all'uso del suolo. Nei suoli campionati si possono distinguere quattro classi di diverso uso del suolo: aree urbane, aree industriali, aree agricole e aree naturali. In Fig. 5.10 una rappresentazione sintetica delle distribuzioni di Cr, Ni, Cu, Zn e Pb per le quattro categorie di uso del suolo tramite box-plot. L'elaborazione è stata fatta non prendendo in considerazione i potenziali outliers identificati nei box-plot che hanno messo a confronto i valori dei metalli nel topsoil e nel subsoil (Paragrafo 5.2.2), col fine di rendere più chiaro il confronto tra i diversi usi.

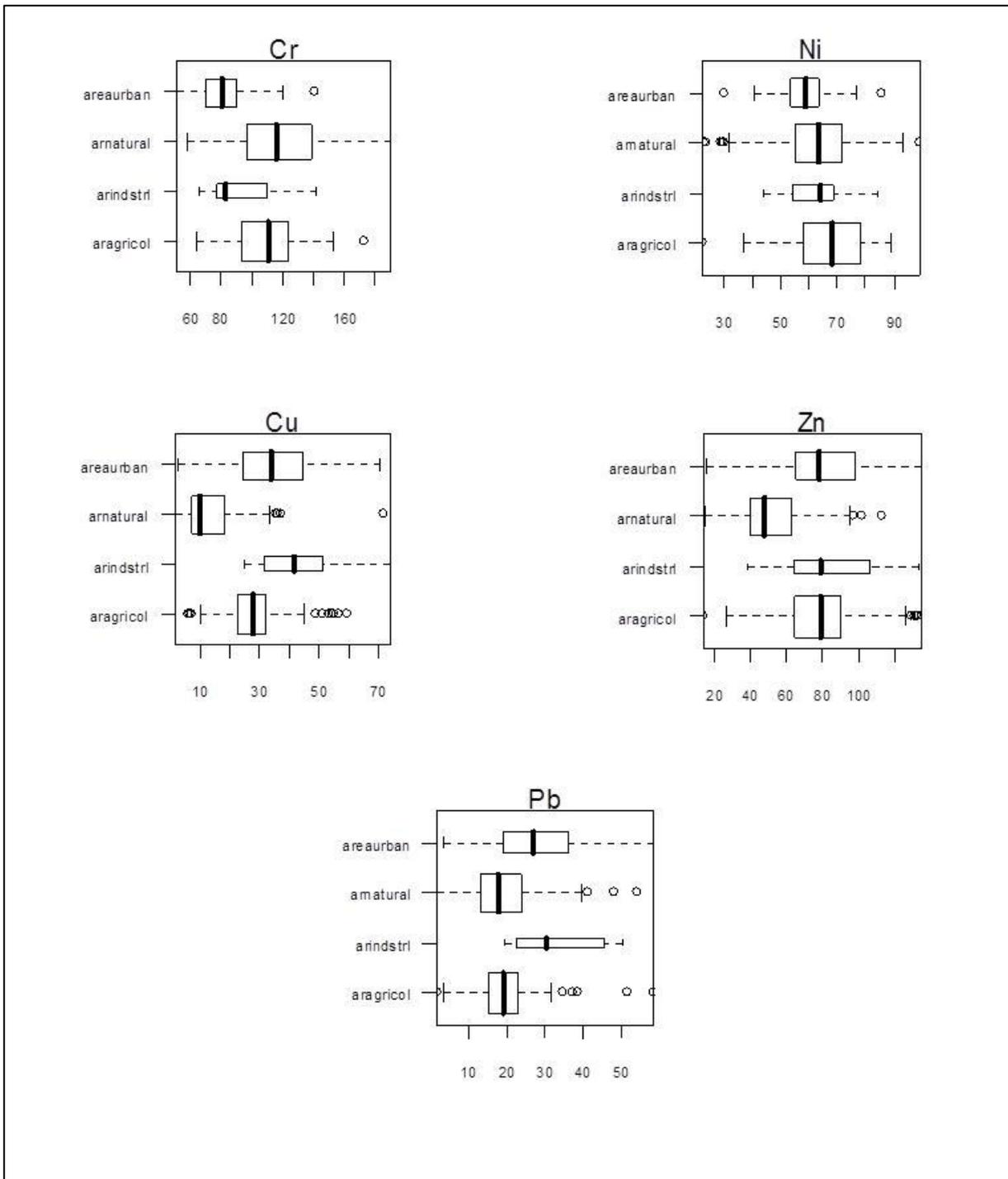


Figura 5.10 - Box-plot relativi ai contenuti di Cr, Ni, Cu, Zn, Pb in base ai diversi usi del suolo espressi in ppm.

In Fig. 5.11, invece, la distribuzione degli arricchimenti superficiali per ogni metallo, calcolati grazie all'Indice di Geoaccumulo, in base al diverso utilizzo del suolo tramite stripplot.

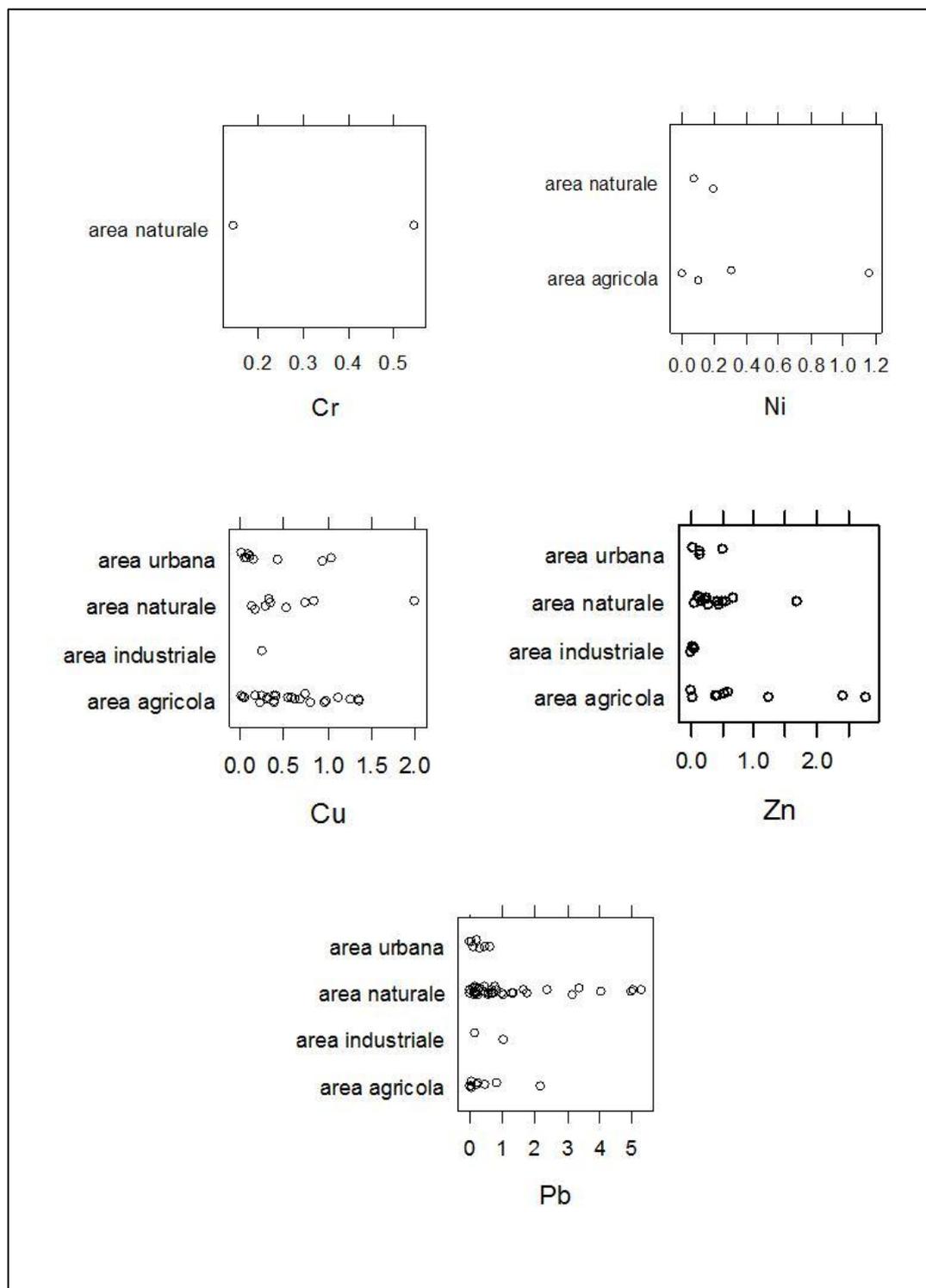


Figura 5.11 - Distribuzione degli arricchimenti superficiali di Cr, Ni, Cu, Zn, Pb in relazione all'uso del suolo tramite stripplot.

Dai diagrammi di Fig. 5.10 si nota che per Cr e Ni gli intervalli di concentrazione sono più ampi nelle aree di interesse naturalistico rispetto alle altre categorie. Tuttavia le alte concentrazioni rinvenute non sono attribuibili a contaminazioni di natura antropica, come confermato dal calcolo dell'Indice di Geoaccumulo, ma dipendono dal *parent material*.

In particolare, la Pineta San Vitale, che è l'area di carattere naturalistico interessata dai campionamenti, è impostata sopra il cordone litorale più interno costituito da sedimenti di provenienza padana e quindi ricchi di Cr e Ni, come dimostrato da uno studio di caratterizzazione sui depositi sedimentari della Pianura Padana sud-orientale di Amorosi e Sammartino (2007).

Cr e Ni non presentano importanti arricchimenti superficiali in base al diverso uso del suolo (vedi Fig. 5.11).

Cu e Zn presentano un intervallo ampio di concentrazione nelle aree urbane; questi due metalli sono componenti essenziali di molte leghe metalliche, marmitte e pneumatici che sono rilasciati nell'ambiente come risultato dell'abrasione meccanica dovuta all'usura dei veicoli (Carlosena et al., 1998).

A causa dell'ampio impiego nel settore industriale (leghe, componenti elettrici, ecc...), anche nelle aree interessate da processi produttivi, si rinvencono concentrazioni mediamente più alte rispetto alle aree naturali.

Se analizziamo la Fig. 5.11, emerge che sono le aree agricole e naturali ad essere caratterizzate da un numero maggiore di arricchimenti di Cu e Zn. Per quanto concerne i suoli agricoli, le sorgenti di questi due metalli possono essere sia extra-agricole (es. deposizioni atmosferiche), sia altre tipicamente agricole, come l'apporto di fertilizzanti e fitofarmaci. Nel lungo periodo, l'accumulo di questi elementi nel suolo, può condizionare negativamente la fertilità dei suoli stessi, compromettendo anche la qualità dei prodotti agricoli. Cu e Zn, essenziali per lo svolgimento di molti processi fisiologici vegetali, finiscono per essere nocivi, a livelli di concentrazione elevata nel suolo, per la biomassa microbica e per organismi superiori come lombrichi e piante (Beltrami e Capri, 1999). Altre sorgenti importanti di Cu e Zn nei suoli a uso agricolo derivano dallo spandimento di: 1) fanghi di depurazione, dove si concentrano i metalli che sono rimossi dai trattamenti depurativi; 2) liquami zootecnici.

Gli arricchimenti, invece, presenti nell'area naturale (Pineta San Vitale) possono essere attribuibili a deposizioni atmosferiche derivanti dalla vicina area industriale e dalla strada statale Romea.

Nelle aree industriali si osservano intervalli di concentrazione ampi di Ni, Cu, Zn e Pb; questo significa che le diverse attività industriali portano un contributo variabile dei quattro metalli.

Il Pb presenta un intervallo di concentrazione più ampio nelle aree urbane rispetto alle altre categorie (Fig. 5.10); l'apporto antropico più diffuso di piombo nell'ambiente, fino

a pochi anni fa, derivava dall'uso di combustibili per veicoli contenenti piombo tetraetile come sostanza antidetonante. Nonostante il consumo di questo tipo di benzine sia cessato in Italia, come conseguenza del divieto europeo, il piombo che si è accumulato nel passato è ancora presente ai margini delle strade e in tutte le aree urbane.

Se analizziamo invece lo stripplot relativo al Pb di Fig. 5.11, emerge che sono le aree di interesse naturalistico ad essere caratterizzate da un numero maggiore di arricchimenti spinti. In particolare, dall'analisi dei dati ottenuti con il calcolo dell'Indice di Geoaccumulo, abbiamo visto che tali arricchimenti sono localizzati all'interno della Pineta San Vitale. Anche in questo caso, gli arricchimenti superficiali potrebbero dipendere dalla vicina area industriale e dalla vicinanza con la strada statale Romea. La Pineta è un ambiente non soggetto a manipolazioni da parte dell'uomo e la materia organica, che si accumula in superficie, lega i contaminanti aerodispersi dando luogo ad anomalie di contaminazione.

5.2.5 TENORI DI FONDO DI Cr, Ni, Cu, Zn, Pb NELL'AREA DI STUDIO

La valutazione dello stato di contaminazione dei suoli, nei confronti di metalli e metalloidi, richiede la conoscenza delle concentrazioni naturali presenti per effetto della composizione dei minerali costituenti il suolo. Tali concentrazioni infatti, possono variare notevolmente a seconda del materiale su cui il suolo si è sviluppato.

In questo lavoro di tesi, la determinazione del tenore di fondo dei metalli d'interesse è stata eseguita usando due metodi: 1) il 2 sigma iterativo (Matschullat et al., 2000); 2) secondo quanto esposto dal Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale (Protocollo 18744; APAT 2006) (Capitolo 4).

In tabella 5.4 sono riportati i valori di fondo, ottenuti dai due metodi per Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, per ogni deposito geologico. Assieme a questi metalli è stato riportato anche il tenore di fondo relativo a SiO₂, Al₂O₃, CaO e V per permettere di fare delle considerazioni in base alla granulometria del materiale che caratterizza i diversi depositi. Come detto nelle sessioni precedenti, la granulometria gioca un ruolo fondamentale sulla distribuzione dei metalli nei suoli; l'allumina, ossido rappresentativo dei minerali argillosi, insieme a ossidi/idrossidi di ferro e alluminio,

ossidi di magnesio, ossidi di potassio, ha la capacità di adsorbire i metalli pesanti. Anche il vanadio si presta a essere un buon indicatore della presenza di materiale fine. Le sigle dei depositi presenti in tabella 5.4 corrispondono a:

- DCARF, depositi di canale argine e rotta fluviale;
- DCL, depositi di cordone litorale;
- DPSLR, depositi di palude salmastra, laguna e retrocordone;
- DPIAI, depositi di piana inondabile in area interdistributrice.

Il calcolo dei tenori di fondo non ha interessato il deposito di canale distributore, argine e rotta (DCDAR) a causa del numero basso di osservazioni (n=4), non permettendo di effettuare un'indagine statistica.

Tabella 5.4 - Tenori di fondo di Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, V (espressi in ppm) e SiO₂, Al₂O₃, CaO espressi in percentuale in peso nei depositi sedimentari.

METODO	DEPOSITO	Cr (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	SiO ₂ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	CaO (wt%)	V (ppm)
<i>2sigma iterativo</i>	DCARF	129	83	50	106	25	47	13	17	93
PROTOCOLLO APAT	DCARF	126	79	49	111	80	46	13	18	102
<i>2sigma iterativo</i>	DCL	175	78	13	54	24	75	12	12	62
PROTOCOLLO APAT	DCL	210	86	32	66	22	70	12	19	68
<i>2sigma iterativo</i>	DPSLR	157	103	33	132	22	47	14	18	131
PROTOCOLLO APAT	DPSLR	141	86	29	120	19	53	13	17	113
<i>2sigma iterativo</i>	DPIAI	146	92	35	110	31	50	14	17	128
PROTOCOLLO APAT	DPIAI	147	86	34	99	39	49	13	17	117

Come si può notare dai valori presenti in tabella 5.4, i due metodi forniscono, per ogni metallo, dei valori di fondo che non si discostano di molto. Solo il Pb, nel deposito di canale argine e rotta fluviale (DCARF), rappresenta l'unico caso in cui i due valori differiscono in maniera importante. Il valore ottenuto dal metodo 2 sigma iterativo, pari a 25 ppm, è in linea con il contenuto medio globale di Pb presente nei suoli e nelle argille (valori evidenziati in tabella 5.5). Il deposito di canale, argine e rotta fluviale è costituito in prevalenza da materiale fine (il tenore di fondo di SiO₂ è al di sotto del

50% e quello del V intorno ai 100 ppm). La presenza di un contenuto elevato di materiale argilloso fine può essere responsabile del valore ottenuto con il secondo metodo, pari a 80 ppm, non in linea con il valore presente in tabella 5.5. Inoltre, tale risultato potrebbe essere non del tutto esente dalla presenza di outliers derivanti da situazioni di contaminazione che hanno interessato anche i campioni profondi. Ricordiamo che la maggior parte dei siti che hanno interessato il deposito considerato sono stati campionati all'interno del centro urbano di Ravenna e che alcuni di essi, grazie all'analisi riguardante la presenza di arricchimenti superficiali nell'area di studio, presentano nel campione profondo un contenuto di Pb considerato anomalo rispetto a quello rinvenuto negli altri campioni alla stessa profondità.

Alti tenori di fondo del V si riscontrano anche nei depositi di palude salmastra, laguna e retrocordone (DPSLR) e nel deposito di piana inondabile in area interdistributrice (DPIAI). La presenza di un alto contenuto di materiale fine in questi depositi contribuisce ad avere alti tenori di fondo dello zinco. Tuttavia questi valori non si discostano molto dal contenuto medio globale nelle argille pari per lo Zn a 95 ppm (tabella 5.5).

Cu, Zn, Pb presentano tenori di fondo bassi in corrispondenza del deposito del cordone litorale (DCL) costituito da materiale a granulometria grossolana, dove si riscontrano dei minori tenori di fondo del V. Per contro, il Cr, in corrispondenza di tale deposito, è caratterizzato da tenori di fondo alti: secondo il primo metodo pari a 175 ppm, mentre per il secondo pari a 210 ppm. Le alte concentrazioni rinvenute in corrispondenza di tale deposito geologico sono controllate dal *parent material*. Il cordone litorale interno è costituito da sedimenti di origine padana che presentano un contenuto più alto di Cr rispetto al materiale di provenienza appenninica che costituisce gli altri depositi (Amorosi e Sammartino, 2007). I complessi ultrafemici potrebbero essere una sorgente potenziale di Cr, insieme a alcuni complessi metamorfici (serpentiniti), che sono presenti nella parte orientale dell'arco alpino (Amorosi et al., 2002) e nella parte appenninica nord-occidentale, che solo in parte è compresa nel bacino di drenaggio del fiume Po. Anche il Ni, insieme al Cr, secondo Amorosi e Sammartino (2007) è presente in concentrazioni maggiori in corrispondenza del deposito di cordone litorale di origine padana per i motivi sopracitati. Tuttavia, i tenori di fondo del Ni, in corrispondenza di tale deposito, non si discostano molto dai valori trovati per gli altri depositi dove gioca un ruolo importante la presenza di materiale fine.

Tabella 5.5 - Composizione media delle argille e dei suoi relativi componenti espressi in ppm.

	Upper crust	Soils		Loess	River mud	Shale		Hemipelagic mud	Micaschist
	(1)	Ave. (2)	SO-4 (3)	GSS-8 (3)	GSD-9 (3)	Ave. (4)	SCO-1 (3)	MAG-1 (3)	SDC-1 (3)
Al-13 %	7.83	6.62	5.4	6.3	5.6	8.8 b	7.23	8.65	8.33
Ca-20 %	3.15	*1.54	*1.11	5.91	3.8	*1.6	1.87	*0.98	1
Cr-24	69	61	64	68	85	90	68	97	64
Cu-29	39	23	21	24	32	45	29	30	30
Ni-28	55	27	24	32	32	(50)	27	53	38
Pb-82	17	26	14	21	23	20	31	24	25
Si-14 %	30	33.0 b	32	27.4	30.3	27.5	29.2	23.5	30.8
V-23	140	82	85	82	97	130	131	140	102
Zn-30	67	74	94	68	78	95	103	130	103

Fonti: (1) Table V-4a, colonna 1/3B+2/3G; (2) National Environmental Monitoring Center of China (1990, 1994); (3) Govindaraju (1989); (4) Turekian and Wedepohl (1961), REE from Nance and Taylor (1976); b: Bowen (1979); e: Esser (1991); g: Govindaraju (1994); m: Marowsky e Wedepohl (1971); v: Vinogradov (1959); w: Wedepohl (1969-1978). I valori tra parentesi sono ipotesi plausibili sulla base di altri campioni correlati nella tabella. Il segni "più" e "asterisco" rappresentano valori superiori e inferiori di un fattore 2 rispetto a quelli relativi alla crosta superiore (Upper crust). I segni "negativi" presenti nella colonna dei micascisti rappresentano valori inferiori a quelli di media relativi alle argille (shale).

5.3 DETERMINAZIONE DELLE ALIQUOTE BIODISPONIBILI

5.3.1 SELEZIONE DEI CAMPIONI DA SOTTOPORRE AD ESTRAZIONE CON DTPA

Le piante sono il maggiore veicolo di diffusione dei metalli, accrescendo la disponibilità di queste sostanze di entrare nella catena trofica (Chaney, 1988). Il concetto di biodisponibilità è legato alla loro capacità di estrarre sostanze nutritive dal suolo, attraverso le loro radici, mediante processi di assorbimento, che rappresentano il percorso di base per i metalli tossici, per migrare dall'ambiente nel ciclo biologico.

Per valutare gli effetti e i rischi associati in presenza di alte concentrazioni di Cr, Ni, Cu, Zn e Pb rinvenute in alcuni campioni, è stata quantificata la frazione che può essere resa biodisponibile, mediante estrazione con una soluzione di acido dietilentriamminopentacetico (DTPA)/calcio cloruro/ trietanolamina a pH = 7,3 (metodo Lindsay-Norwell) (dettagli al Capitolo 4 - Materiali e Metodi).

L'estraente utilizzato è in grado di complessare i metalli presenti nel suolo legati principalmente sia a sostanze umiche, acidi umici, acidi fulvici, sia alla frazione scambiabile costituita da argille, ossidi e idrossidi.

La determinazione del contenuto biodisponibile di Cr, Ni, Cu, Zn, Pb ha interessato solo una parte dei 340 campioni di suolo disponibili (totale complessivo di *topsoil* e *subsoil*), selezionati individuando campioni anomali per i diversi elementi e includendo nella selezione campioni di controllo, coerenti con i valori di background identificati nel paragrafo 5.2.5, selezionati tra i campioni profondi (*subsoil*), e considerando anche le unità deposizionali presenti nell'area di studio.

La scelta di tenere separati i depositi sedimentari deriva dal fatto che ogni deposito è caratterizzato da una composizione geochimica diversa (paragrafo 5.1). Pertanto, un campione che presenta anomalie di concentrazione di metalli deve essere confrontato con un campione che ricade all'interno dello stesso tipo di sedimento con le stesse caratteristiche composizionali.

I criteri per la selezione si sono basati su alcuni passaggi:

1. per Cr, Ni, Cu, Zn e Pb è stato calcolato il 95° percentile della distribuzione dei dati di composizione chimica totale, comprendente sia *topsoil* che *subsoil*;
2. sono stati identificati i superamenti del 95° percentile per Cr, Ni, Cu, Zn, Pb;

3. sono stati evidenziati e selezionati tutti i campioni che presentavano almeno due metalli con valori superiori al 95° percentile;
4. per ogni campione anomalo evidenziato nel punto 3 è stato selezionato il corrispettivo campione *topsoil* o *subsoil* a seconda dei casi.

La finalità del punto 4 è quella di avere un primo confronto tra i campioni nelle due profondità.

In Fig. 5.12 è riportata l'ubicazione dei siti selezionati per l'analisi dei metalli biodisponibili, nei quali è stato selezionato almeno un campione anomalo. I siti S1 e S9 sono caratterizzati da campioni anomali in entrambe le profondità. In tabella 5.6 è riportato l'elenco dei campioni selezionati con le rispettive concentrazioni totali e biodisponibili dei metalli investigati.

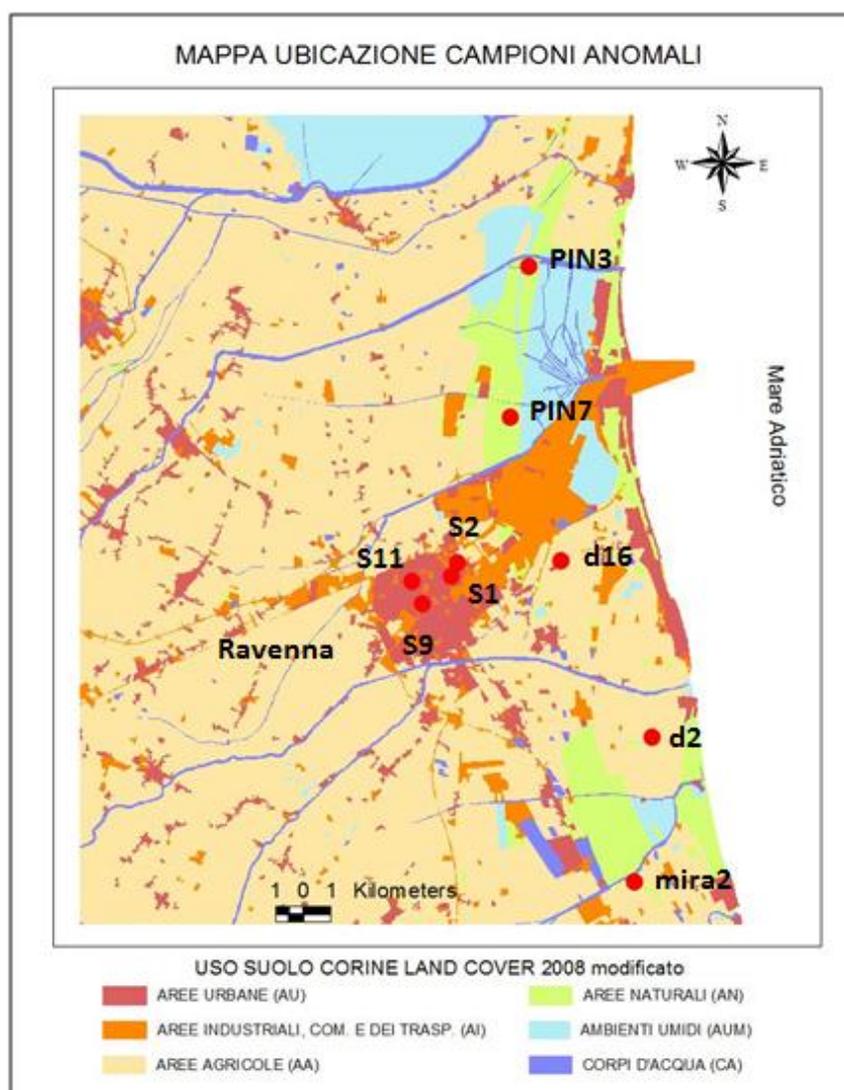


Figura 5.32 - Mappa ubicazione campioni anomali.

Tabella 5.6 - Concentrazioni totali e biodisponibili di Cr, Ni, Cu, Zn e Pb, espresse in ppm, e relativa percentuale estratta per i campioni superficiali e profondi. In grassetto i campioni anomali evidenziati.

CAMPIONE	Cr			Ni			Cu			Zn			Pb		
	Tot.	Biod.	% estr.												
S1	77	0,004	0,0052	54	0,83	1,5	200	49,02	24,5	107	4,55	4,3	132	8,28	6,3
S2	68	0,002	0,0027	56	1,02	1,8	38	7,99	20,8	22	1,95	9,0	66	5,74	8,8
S9	72	0,012	0,0164	44	1,02	2,3	74	7,83	10,6	133	22,34	16,9	243	8,80	3,6
S11	69	0,003	0,0049	55	1,02	1,9	228	38,83	17,0	270	16,70	6,2	190	6,75	3,6
d16	113	0,001	0,0007	78	0,70	0,9	85	19,06	22,5	132	1,82	1,4	13	1,90	15,2
d2	114	0,000	0,0004	85	0,83	1,0	42	6,89	16,5	133	1,55	1,2	4	1,48	40,0
mira2	121	0,001	0,0011	89	0,96	1,1	35	3,13	8,9	131	0,56	0,4	14	2,06	14,4
PIN3	113	0,000	0,0000	54	4,31	8,0	2	2,68	153,3	68	27,32	40,0	90	20,98	23,4
PIN7	121	0,007	0,0056	76	1,74	2,3	8	1,63	19,7	60	8,29	13,9	120	14,92	12,4
CAMPIONE	Cr			Ni			Cu			Zn			Pb		
SUBSOIL	Tot.	Biod.	% estr.												
S1	70	0,002	0,0030	58	0,70	1,2	356	79,01	22,2	175	4,78	2,7	230	11,47	5,0
S2	92	0,001	0,0013	59	0,45	0,8	130	10,84	8,3	280	3,29	1,2	272	21,13	7,8
S9	124	0,026	0,0207	85	2,20	2,6	427	47,02	11,0	1037	74,51	7,2	1093	43,72	4,0
S11	62	0,001	0,0012	51	0,64	1,3	137	41,38	30,2	127	5,49	4,3	81	7,88	9,8
d16	84	0,001	0,0008	42	0,19	0,5	33	0,67	2,1	66	0,16	0,2	11	0,60	5,3
d2	111	0,000	0,0001	81	0,45	0,6	19	2,32	12,5	88	0,35	0,4	9	1,35	14,5
mira2	131	0,001	0,0010	88	0,77	0,9	39	3,05	7,8	123	0,29	0,2	9	0,78	8,7
PIN3	138	0,017	0,0127	69	0,70	1,0	0	1,23	n.r.	29	0,97	3,4	7	0,87	13,0
PIN7	147	0,005	0,0032	86	0,19	0,2	8	0,40	5,1	53	3,79	7,1	15	1,00	6,7

In Tabella 5.7 per ogni sito viene citata la relativa area d'uso del suolo campionata e il deposito geologico di appartenenza.

Tabella 5.7 - Area di campionamento e deposito geologico di appartenenza per ogni campione

CAMPIONE	AERA DI CAMPIONAMENTO	DEPOSITO GEOLOGICO DI APPERTENENZA
S1	AREA INDUSRIALE	deposito di canale, argine e rotta fluviale (DCARAF)
S2	AREA URBANA	deposito di piana inondabile in area interfluviale (DPIAI)
S9	AREA INDUSTRIALE	deposito di canale, argine e rotta fluviale(DCARF)
S11	AREA URBANA	deposito di canale, argine e rotta fluviale (DCARF)
d16	AREA AGRICOLA	deposito di canale, argine e rotta fluviale (DCARF)
d2	AREA AGRICOLA	deposito di palude salmastra e laguna di retrocordone (DPSLR)
mira2	AREA AGRICOLA	deposito di cordone litorale (DCL)
PIN3	AREA NATURALE	deposito di cordone litorale (DCL)
PIN7	AREA NATURALE	deposito di cordone litorale (DCL)

La selezione dei campioni considerati come "controlli", invece, è stata articolata nei seguenti punti:

1. i campioni *subsoil* sono stati raggruppati in base al deposito geologico di appartenenza. I depositi sedimentari presenti nell'area di studio sono:
 - a. DEPOSITO DI CANALE ARGINE E ROTTA FLUVIALE (DCARF);
 - b. DEPOSITO DI CORDONE LITORALE (DCL);
 - c. DEPOSITO DI PIANA INONDABILE IN AREA INTERFLUVIALE (DPIAI);
 - d. DEPOSITO DI PALUDE SALMASTRA E LAGUNA DI RETROCORDONE (DPSLR);
 - e. DEPOSITO DI CANALE DISTRIBUTORE, ARGINE E ROTTA (DCDAR).
2. dai valori ottenuti dall'analisi XRF, sono stati calcolati il 25° e il 75° percentile della distribuzione dei dati per Cr, Ni, Cu, Zn e Pb per ogni deposito geologico;
3. sono stati evidenziati i valori di concentrazione di Cr, Ni, Cu, Zn, Pb che ricadevano all'interno dell'intervallo compreso tra il 25° e il 75° percentile della distribuzione del metallo di riferimento;
4. sono stati evidenziati i campioni, per ogni deposito, che presentavano i valori di concentrazione dei 5 metalli in questione all'interno degli intervalli considerati.
5. per ogni deposito sono stati selezionati due campioni coerenti con il punto 4.

Il deposito di canale distributore, argine e rotta (DCDAR) non è stato considerato nella selezione a causa del numero basso di osservazioni.

In Fig. 5.13 la localizzazione dei campioni selezionati come controlli in base al deposito geologico di appartenenza, mentre in Tabella 5.8 l'elenco dei campioni.

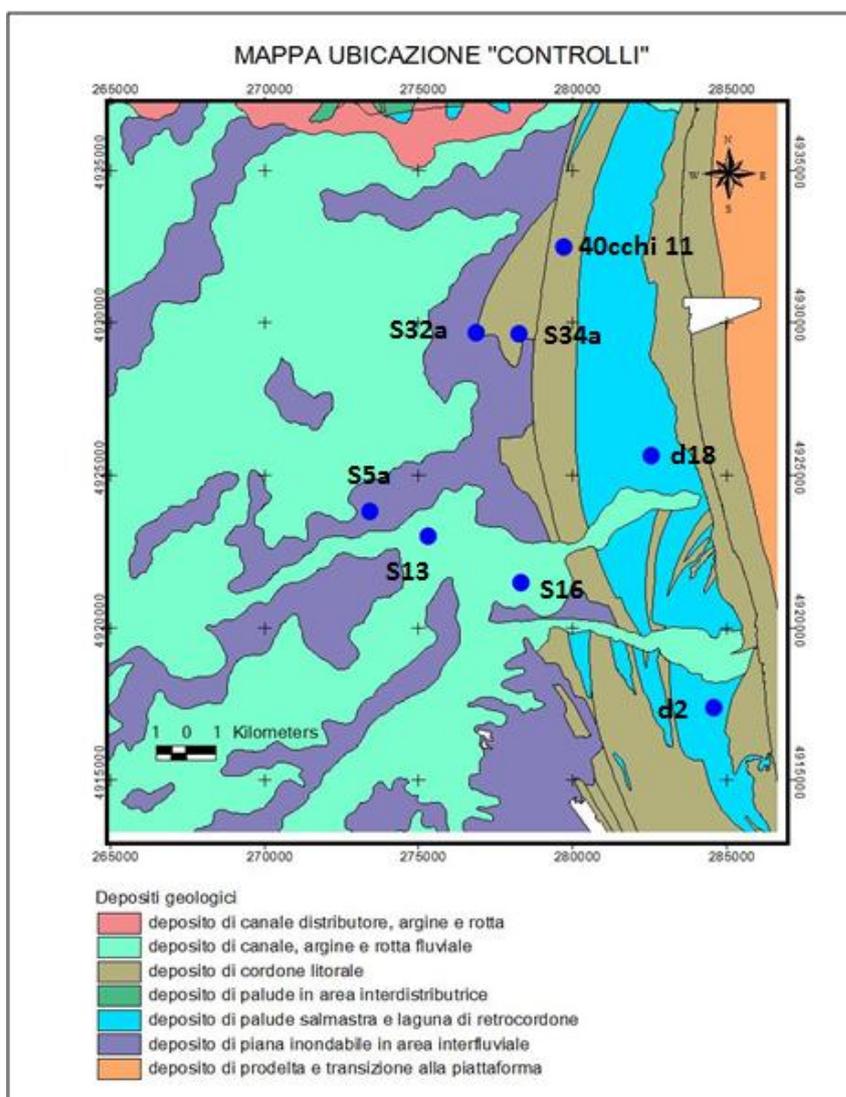


Figura 5.13 - Mappa ubicazione campioni "controlli".

Tabella 5.8 - Concentrazioni totali e biodisponibili di Cr, Ni, Cu, Zn e Pb, espresse in ppm, e relativa percentuale estratta per i campioni "controlli".

DEPOSITO GEOLOGICO	CAMPIONE	Cr			Ni			Cu			Zn			Pb		
		Tot.	Biod.	% estr.	Tot.	Biod.	% estr.	Tot.	Biod.	% estr.	Tot.	Biod.	% estr.	Tot.	Biod.	% estr.
DCARAF	S13	81	n.r	n.r	59	0,51	0,9	38	5,14	13,7	68	0,90	1,3	45	3,79	8,5
	S16	89	0,0003	0,0004	51	0,57	1,1	39	5,98	15,2	64	0,71	1,1	46	2,46	5,4
DPIAI	S5a	121	0,0006	0,0005	76	0,45	0,6	27	1,99	7,3	82	0,19	0,2	20	1,20	6,1
	S32a	106	0,0003	0,0002	69	0,45	0,6	24	2,32	9,7	76	0,17	0,2	20	1,43	7,0
DCL	S34a	152	0,0052	0,0034	60	0,19	0,3	13	0,24	1,9	38	0,08	0,2	18	0,16	0,9
	40cchi11	110	0,0030	0,0028	65	0,06	0,1	9	0,08	0,9	33	0,04	0,1	17	0,16	0,9
DPSLR	d18	110	n.r	n.r	67	0,51	0,8	23	2,44	10,4	99	0,46	0,5	9	1,12	12,0
	d2	111	0,0001	0,0001	81	0,45	0,6	19	2,32	12,5	88	0,35	0,4	9	1,35	14,5

5.3.2 DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Il Cr presenta un contenuto totale alto sia nei campioni superficiali (max 121 ppm) sia nei campioni profondi (max pari a 147 ppm) (Tabella 5.6).

Tuttavia, a queste alte concentrazioni totali corrispondono aliquote biodisponibili molto basse. Solo il sito PIN3 presenta nel campione superficiale un valore di Cr più alto pari a 4,31 ppm.

Anche il Ni è caratterizzato da valori biodisponibili bassi, anche se superiori a quelli riscontrati per il Cr, nonostante le alte concentrazioni totali.

Sia per il Cr, sia per il Ni le aliquote biodisponibili nei campioni selezionati sono in linea con quelli presenti nei relativi controlli di Tabella 5.8 per tutti i depositi geologici. La bassa biodisponibilità osservata per Cr e Ni riflette il forte legame di questi metalli con la fase mineralogica, risultando difficilmente solubile mediante attacco con acido debole come il DTPA. Pertanto, le alte concentrazioni totali riscontrate sia nei campioni superficiali, sia nei campioni profondi non rappresentano un pericolo per le piante e di conseguenza per gli animali superiori.

Per il Cu un primo confronto può essere fatto tra le concentrazioni biodisponibili nei campioni superficiali e profondi.

I siti caratterizzati da un arricchimento di Cu in profondità, con valori di Indice di Geoaccumulo fortemente negativi (Tabella 5.9), S1, S2, S9 presentano valori di aliquote bioassimilabili nei campioni profondi superiori a quelli riscontrati in superficie (Tabella 5.6).

Tabella 5.9 - Indice di Geoaccumulo per Cr, Ni, Cu, Zn e Pb per i siti selezionati

Campione	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
S1	-0,4	-0,7	-1,4	-1,3	-1,4
S2	-1,0	-0,7	-2,3	-4,3	-2,6
S9	-1,4	-1,5	-3,1	-3,6	-2,8
S11	-0,4	-0,5	0,2	0,5	0,6
d16	-0,2	0,3	0,8	0,4	-0,4
d2	-0,5	-0,5	0,6	0,02	-1,9
mira2	-0,7	-0,6	-0,7	-0,5	0,1
PIN3	-0,9	-1,0	n.r.	0,7	3,2
PIN7	-0,9	-0,8	-0,5	-0,4	2,4

Il sito S2, nonostante presenti un contenuto totale di Cu nel campione profondo (130 ppm) tre volte più alto rispetto a quello superficiale (38 ppm), presenta nelle due profondità aliquote biodisponibili molto simili (Tabella 5.6). Il sito S11, seppur caratterizzato da un arricchimento debole in superficie (I_{geo} pari a 0,2), presenta sia un valore biodisponibile maggiore nel campione profondo, sia una maggiore percentuale di Cu estratta (30,2%).

Alte percentuali di estrazione, rispetto al dato totale, si rinvennero anche nei siti S1 (in entrambi i campioni), nei siti S2 e d16, nei campioni superficiali (tabella 5.6).

Confrontando i dati presenti nelle tabelle 5.6 e 5.9 emerge che per i siti S1, S2, S9, d16 e d2 vi è una relazione tra l'arricchimento di Cu, in superficie o in profondità a seconda dei casi, e un contenuto maggiore dello stesso metallo che può essere potenzialmente reso biodisponibile.

Da Fig. 5.14, sempre per il Cu, emerge una relazione lineare tra concentrazioni totali e concentrazioni biodisponibili, sia per i campioni superficiali, sia per i campioni profondi.

Le differenze in termini di tessitura e capacità di scambio cationico, di tipologia dei colloidali, di quantità della sostanza organica, nelle due profondità, hanno un ruolo fondamentale nel determinare il contenuto biodisponibile di Cu e dei metalli pesanti in generale (Ciavatta et al., 1996; Leita et al., 1995, 1996).

Il sito PIN3, invece, presenta aliquote biodisponibili nel campione superficiale e profondo maggiori rispetto al dato totale (tabella 5.6).

Questa anomalia è spiegata dal fatto che per il Cu, il limite di rilevabilità strumentale relativo alla determinazione del dato totale (valore pari a 1 ppm) è maggiore di quello relativo alla determinazione dell'aliquota biodisponibile (valore pari a 0,03 ppm). Valori del contenuto totale prossimi al DL sono affetti da una minore precisione, e questo spiega l'altissimo valore di percentuale estratta (153,3%).

Sempre per quanto concerne il Cu, un secondo confronto può essere fatto tra le aliquote bioassimilabili rinvenute nei campioni anomali e quelle nei campioni selezionati come controlli.

Per quanto concerne il deposito DCARF, i siti S1, S9 e S11, in entrambi i campioni *topsoil* e *subsoil*, e il sito d16, nel solo campione superficiale, presentano un contenuto totale di Cu più alto rispetto a quello dei relativi controlli. Analogo discorso per il campione superficiale del sito S2 che ricade all'interno del DPIAI e per il sito mira2, in entrambi i campioni, che ricade all'interno del DCL (tabelle 5.6 e 5.8). Per tutti i

campioni sopracitati si riscontrano aliquote biodisponibili più alte in proporzione al dato totale. Pertanto, l'allontanamento di questi campioni rispetto a una situazione ideale, rappresentata dai controlli, riflette delle situazioni di contaminazione antropica.

Lo zinco presenta valori biodisponibili alti in corrispondenza del sito S9, in entrambi i campioni (in quello superficiale pari a 22,34 ppm e in quello profondo pari 74,51 ppm) e del sito PIN3 nel solo campione superficiale (valore pari a 27,32 ppm). Il contenuto biodisponibile riscontrato nel campione profondo del sito S9 riflette l'entità dell'anomalia evidenziata dal valore di Indice di Geoaccumulo pari a -3,55. Analogo discorso per il sito PIN3 che presenta un arricchimento superficiale, seppur moderato. Per questo sito, nel campione superficiale, si riscontra una percentuale di estrazione pari al 40%. Dato che parliamo di un sito campionato all'interno di un'area naturale (tabella 5.7), questo valore potrebbe essere spiegato da una presenza importante di materia organica, essendo queste tipologie di aree non manipolate dall'uomo; ciò favorisce l'accumulo di specie mobili dello zinco, possibilmente legate ad apporti di natura antropogenica.

Anche il contenuto biodisponibile riscontrato nei siti S1, S2, S11, d16, d2 riflette l'entità dell'anomalia evidenziata dal calcolo dell'Indice di Geoaccumulo, ma tale relazione è meno evidente (tabelle 5.6 e 5.9).

Per quanto concerne i controlli i più alti valori biodisponibili di zinco si riscontrano nel DCARF; i siti che ricadono all'interno di questo deposito, tuttavia, presentano sia nel *topsoil* sia nel *subsoil* (ad eccezione del sito d16 nel solo campione profondo) un contenuto totale di Zn molto più alto e di conseguenza aliquote biodisponibili superiori a quelle di riferimento. Il deposito di cordone litorale (DCL) è caratterizzato, invece, da un contenuto totale e aliquote biodisponibili più basse rispetto agli altri depositi. Anche in questo caso i siti che ricadono all'interno di questo deposito, vale a dire mira2 e PIN7 in entrambi i campioni, e il sito PIN3, nel solo campione superficiale, presentano un contenuto totale e aliquote biodisponibili più alte rispetto a quelle di riferimento (tabelle 5.6 e 5.8).

Per siti PIN3 e PIN7, campionati all'interno della Pineta San Vitale, le anomalie in superficie potrebbero essere spiegate da un maggiore contenuto di materia organica.

Per il Pb i siti S1, S2, S9 presentano concentrazioni biodisponibili molto più alte nei campioni profondi, mentre i siti PIN3 e PIN7 nei campioni superficiali; tali valori riflettono l'entità dell'anomalia evidenziata dall'Indice di Geoaccumulo (Tabella 5.9).

Il sito d2 presenta, nel campione superficiale, un'alta percentuale di estrazione (40%), nonostante presenti un contenuto totale di Pb basso e minore rispetto al campione profondo. L'alta percentuale di estrazione riscontrata in superficie potrebbe essere imputabile a un contenuto maggiore di sostanza organica e/o frazione scambiabile.

Come per il Cu, anche per il Pb emerge una relazione lineare tra contenuto totale e biodisponibile (Fig.5.14).

Per quanto concerne i controlli, i più alti valori biodisponibili si riscontrano nel DCARF; i siti che ricadono all'interno di questo deposito ad eccezione del sito d16 presentano sia un contenuto totale, sia un contenuto biodisponibile più alto rispetto ai siti di riferimento.

Analogo discorso per i campioni superficiali dei siti PIN3 e PIN7, che ricadono all'interno del DCL, caratterizzato nei controlli da valori biodisponibili più bassi, e per il sito S2 (DPIAI), in entrambi i campioni (tabelle 5.6 e 5.8).

L'allontanamento di questi siti rispetto a una situazione ideale, rappresentata dai controlli, riflette situazioni di contaminazione antropica.

Cu, Zn e Pb rispetto a Cr e Ni presentano, in alcuni casi, concentrazioni biodisponibili proporzionali all'entità dell'anomalia. In questi casi le alte concentrazioni riscontrate sia nei campioni superficiali, sia nei campioni profondi sono attribuibili a fenomeni di contaminazione di natura antropica.

L'estrazione delle aliquote biodisponibili di questi tre metalli con DTPA è più efficiente rispetto a quella del Cr e Ni perché riflette la presenza di legami deboli con la matrice suolo.

La presenza di alti valori biodisponibili è determinata dalla presenza di un maggiore contenuto sia di sostanze umiche, acidi umici, acidi fulvici, sia di frazione scambiabile, costituita da argille, ossidi e idrossidi (Ciavatta et al., 1996; Leita et al., 1995, 1996).

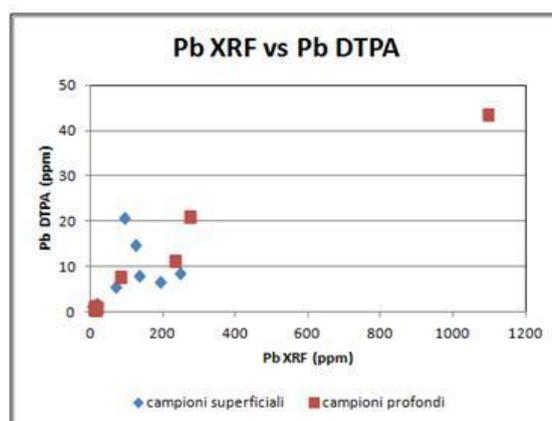
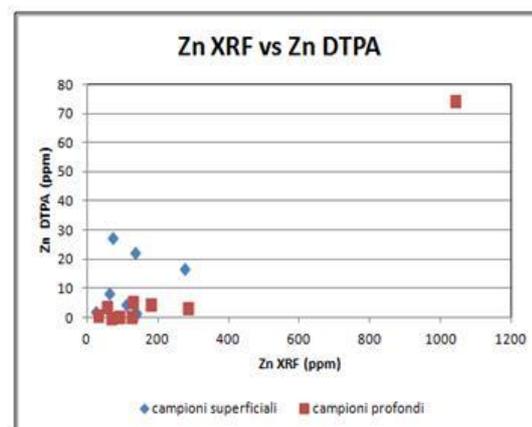
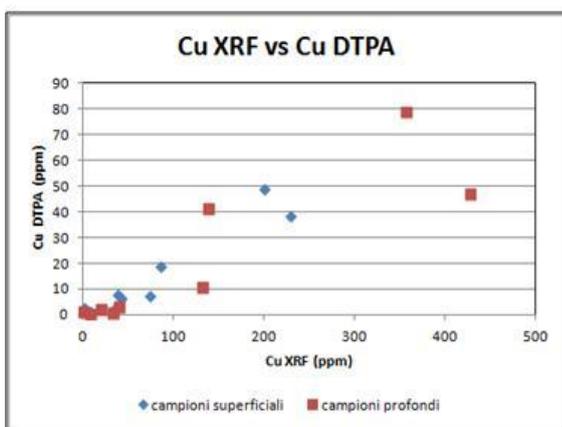
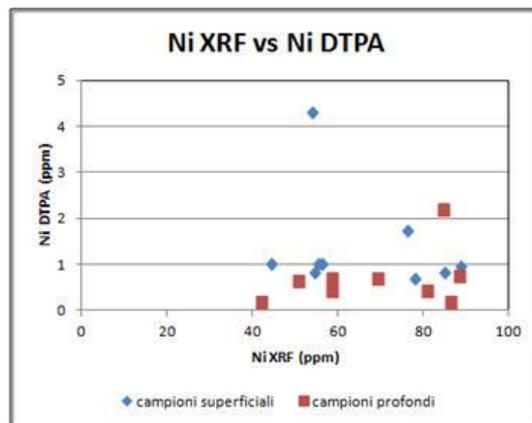
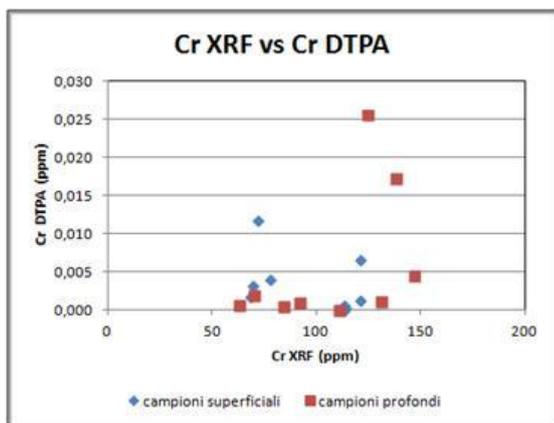


Figura 5.14 - Relazione tra contenuto totale e biodisponibile di Cr, Ni, Cu, Zn e Pb misurate nei campioni superficiali e profondi

CONCLUSIONI

Il contenuto di Cr, Ni, Cu, Zn e Pb può variare notevolmente a seconda del materiale su cui si è sviluppato il suolo. I depositi geologici presenti nell'area di studio presentano caratteristiche diverse in termini di granulometria e provenienza del sedimento. Questi due fattori hanno un ruolo fondamentale sulla distribuzione dei metalli nei suoli (Darnley, 1997; Salminen e Tarvainen, 1997; Amorosi e Sammartino, 2005, 2007).

La sola determinazione delle aliquote totali dei metalli negli orizzonti superficiali del suolo, non è, di per sé, in grado di fornire indicazioni esaustive circa lo stato di contaminazione dei suoli. Infatti, tale informazione, non permette la distinzione tra origine naturale o arricchimento determinato da attività antropica. Il calcolo dell'Indice di Geoaccumulo, basato sul confronto tra le concentrazioni totali dei metalli in superficie e in profondità, si presta ad essere un valido strumento per valutare lo stato di contaminazione.

La valutazione dello stato di contaminazione dei suoli, nei confronti di metalli e metalloidi, richiede la conoscenza delle concentrazioni naturali presenti per effetto della composizione dei minerali costituenti il suolo. I tenori di fondo calcolati per i metalli oggetto di studio di questo lavoro, attraverso i metodi proposti da Matschullat et al. (2000) e dal Protocollo 18744 (APAT, 2006), riflettono le caratteristiche composizionali dei depositi geologici su dei quali si sono impostati i suoli campionati.

In corrispondenza del deposito di cordone litorale (DCL), molti campioni presentano elevati valori di concentrazione per Cr e Ni, che non dipendono da contributi derivanti da attività antropiche bensì dal *parent material* (Amorosi e Sammartino, 2007). In questo lavoro, tale tesi è confermata: 1) dal calcolo dell'Indice di Geoaccumulo, che non riconosce Cr e Ni come inquinanti; 2) dal confronto tra aree a diverso uso, dove la Pineta San Vitale, area naturale impostata al di sopra del deposito di cordone litorale (DCL), presenta i maggiori intervalli di distribuzione per gli stessi metalli.

La distribuzione delle anomalie per Cu, Zn e Pb, riscontrate grazie al calcolo dell'Indice di Geoaccumulo, sembra dipendere invece dall'uso dei suoli presenti nell'area oggetto di studio. La diffusione di Cu e Zn in zone agricole è legata all'uso di fitofarmaci,

pesticidi, fertilizzanti, mentre gli arricchimenti in aree urbane dipendono essenzialmente dal traffico veicolare.

Nelle aree industriali si osservano intervalli di concentrazione ampi di Ni, Cu, Zn e Pb; questo significa che le diverse attività industriali portano un contributo variabile dei quattro metalli.

Il Pb è ancora molto diffuso in ambiente urbano, a causa del suo uso in passato come additivo nelle benzine. Le alte concentrazioni superficiali in corrispondenza della Pineta San Vitale potrebbero dipendere dalla vicina area industriale e dalla vicinanza con la strada statale Romea. La Pineta è un ambiente non soggetto a manipolazioni da parte dell'uomo e la materia organica, che si accumula in superficie, lega i contaminanti aerodispersi dando luogo ad anomalie di contaminazione.

Per alcuni siti sono state riscontrate concentrazioni anomale di Zn, Cu e Pb negli strati profondi. Gli alti livelli dei metalli pesanti potrebbero dipendere: 1) da una diversa provenienza del sedimento nei campioni *topsoil* e *subsoil*: i sedimenti che si rinvencono in profondità potrebbero essere caratterizzati da un contenuto di argille e materia organica superiore a quello rinvenuto in superficie, in grado di adsorbire un contenuto maggiore dei metalli; 2) la presenza in profondità di una diversa matrice di suolo che presentava prima dell'interramento, e successiva copertura con altro materiale, un contenuto di metalli alto. Nei casi dove si sono riscontrate per Cu, Zn e Pb concentrazioni totali prossime ai 1000 ppm, si ritiene più plausibile la seconda ipotesi.

I tenori di fondo del Cr calcolati per il deposito di cordone litorale (DCL), dove oggi è impostata la Pineta San Vitale (area naturale), sono maggiori rispetto ai limiti di concentrazione previsti dal Decreto Legislativo n°152 del 2006 per questa tipologia di aree.

Questo fatto dimostra che i limiti di concentrazione dei metalli nei suoli non dovrebbero essere fissati su scala nazionale, ma su base regionale sito-specifica, come nel caso dell'area oggetto di studio.

Cu, Zn e Pb presentano tenori di fondo bassi in corrispondenza del deposito del cordone litorale (DCL) costituito da materiale a granulometria grossolana. Per questi metalli è il fattore granulometria ad avere un ruolo fondamentale nello stabilire i valori di *background* negli altri depositi.

La valutazione degli effetti e dei rischi associati alla presenza di alte concentrazioni di Cr, Ni, Cu, Zn e Pb, mediante la determinazione del contenuto che può essere potenzialmente reso disponibile per le piante ha portato ai seguenti risultati:

1) la bassa biodisponibilità osservata per Cr e Ni riflette il forte legame di questi metalli con la fase mineralogica, risultando difficilmente solubile mediante attacco con acido debole come il DTPA; pertanto, le alte concentrazioni totali riscontrate sia nei campioni superficiali, sia nei campioni profondi, in corrispondenza del deposito di cordone litorale (DCL), non rappresentano un pericolo per le piante e di conseguenza per gli animali superiori.

2) Cu, Zn e Pb presentano, in alcuni casi, concentrazioni biodisponibili sia proporzionali all'entità dell'anomalia evidenziata con il calcolo dell'Indice di Geoaccumulo, sia maggiori rispetto a quelle dei campioni selezionati come controlli. L'estrazione delle aliquote biodisponibili di questi tre metalli con DTPA è più efficiente rispetto a quella di Cr e Ni perché riflette la presenza di legami deboli con la matrice suolo. La presenza di alti valori biodisponibili è determinata dalla presenza di un maggiore contenuto sia di sostanze umiche, acidi umici, acidi fulvici, sia di frazione scambiabile, costituita da argille, ossidi e idrossidi (Ciavatta et al., 1996; Leita et al., 1995, 1996).

Pertanto, l'estrazione con DTPA risulta essere un metodo che porta a dei risultati che possono riflettere, con ragionevole approssimazione, ciò che succede nell'ambiente.

BIBLIOGRAFIA

Acosta J.A., Faz A., Martínez-Martínez, Arocena J.M., 2011. Enrichment of metals in soils subjected to different land uses in a typical Mediterranean environment (Murcia City, southeast Spain). *Applied Geochemistry* 26, 405-414.

Ajmone - Marsan F., Biasioli M., Kralj T., Grčman H., Davidson C.M., Hursthouse A.S., Madrid L., Rodrigues S., 2008. Metals in particle-size fraction of the soils of five European cities. *Environmental Pollution* 152, 73-81.

Albanese S., De Vivo B., Lima A., Cicchella D., 2007. Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). *Journal of Geochemical Exploration* 93, 21-34.

Albanese S., 2008. Evaluation of the bioavailability of potentially harmful elements in urban soils through ammonium acetate EDTA extraction: a case study in southern Italy. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*; v. 8, 49-57

Albanese S. e Breward N., 2011. Sources of Anthropogenic Contaminants in the Urban Environment. *Mapping the Chemical Environment of Urban Areas, First Edition* 8, 116-127.

Amorosi A., Centineo M.C., Dinelli E., Lucchini F., Tateo F., 2002. Geochemical and mineralogical variations as indicators of provenance changes in Late Quaternary deposits of SE Po Plain. *Sedimentary Geology* 151, 273 - 292.

Amorosi A., Centineo M.C., Colalongo M.L., Pasini G., Sarti G., Vaiani S.C., 2003. Facies architecture and latest Pleistocene-Holocene depositional history of the Po Delta (Comacchio area), Italy. *Journal of Geology* 111, 39 - 56.

Amorosi A. e Sammartino I., 2005. Geologically-oriented geochemical maps: a new frontier for geochemical mapping ? *Geoacta* 4, 1-12.

Amorosi A. e Sammartino I. 2007. Influence of sediment provenance on background values of potentially toxic metals from near-surface sediments of Po coastal plain (Italy). *International Journal of Earth Sciences* 96, 396 - 389.

Biasioli M., Grčman H., Kralj T., Madrid F., Díaz-Barrientos e Ajmone-Marsan F., 2007. Potentially toxic elements contamination in urban soils: a comparison of three European cities. *Journal Environmental Quality* 36, 70-79.

Bondesan M., Favero V., Vignalis M.J., 1995. New evidence on the evolution of the Po-delta coastal plain during the Olocene. *Quaternary International* 29-30, 105-110.

Boyle J.F., 2007. Simulating loss of primary silicate minerals from soil due to long-term weathering using Allogon: Comparison with chronosequence, lake sediment and river solute flux data. *Geomorphology* 83, 121-135.

- Carlосena A., Andrade J.M., Prada D., 1998. Searching for heavy metals grouping roadside soils as a function of motorie traffic influence. *Talanta* 14, 753-612.
- Chaney R.L., 1988. Metal speciation and interaction among elements effect trace element transfer in agricultural and environmental food-chains. In: Kramer J.R. e Allen H.E. (eds) *Metal Speciation: Theory, Analysis and Application*. Lewis Publications, Boca Raton, Fla., 219-258.
- Ciabatti M., 1967. Ricerche sull'evoluzione del Delta Padano. *Giornale di Geologia* 34, 381-410.
- Ciavatta C., Figliola A., Leita L., Petruzzelli G., 1996. Evaluation of heavy metals during stabilization of organic matter in compost produced with msw: chemical, agronomical and environmental aspect. In: *Ecological issues and environmental impact assessment. Advances in environmental control technology Series*. P.N. (Cheremisinoff, Ed.).
- Decreto Legislativo 03/04/2006, N°152. Norme in materia ambientale. G.U. 88, 14/04/2006.
- De Vivo B., Lima A., Siegel F.R., 2004. *Geochimica Ambientale: metalli potenzialmente tossici*. Liguori editore.
- Dinelli E. e Lucchini F., 1999. Sediment supply to the Adriatic sea basin from Italian rivers: geochemical features and environmental constraints. *Giornale di Geologia* 61, 121-132.
- Facchinelli A., Sacchi E., Mallen L., 2001. Multivariate statistical and GIS-based approach to idetify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution* 114, 313-324.
- Franzini M., Leoni L. e Saitta M., 1972. A simple method to evaluate the matrix effects in X-ray fluorescence analysis. *X-Ray Spectrometry* 1, 151-154.
- Franzini M., Leoni L. e Saitta M., 1975. Revisione di una metodologia analitica per fluorescenza-X basata sulla correzione completa degli effetti della matrice. *Rendiconti Società Italiana Mineralogica e Petrologica* 31, 36-378.
- Franzoni I., 2010. *Geochimica Urbana: studio della composizione chimica dei suoli delle aree verdi della città di Ravenna*.
- ISO/DIS 1958, 2005. Soil quality - Guidance on the determination of background values. ISO/TC 190/SC 7-19258.
- Johnson C.C. e Louise Ander E., 2008. Urban geochemical mapping studies: how and why we do them. *Environmental Geochemistry Health* 30, 511-530.
- Johnson C.C. e Demetriades A., 2011. Urban Geochemical Mapping: A Rewiew of Case Studies in this Volume. *Mapping the Chemical Environment of Urban Areas* 2, 7-27.

Kelly J. e Thornton I., 1996. Urban geochemistry: a study of the influence of anthropogenic activity on the heavy metal content of soils in traditionally industrial and non-industrial areas of Britain. *Applied Geochemistry* 11, 363-370.

Leita L., De Nobili M., Muhlbachova G., Mondini C., Marchiol L., Zerbi G., 1995. Bioavailability and effects of heavy metals in soils microbial biomass survival during lab. incubation. *Biology and Fertility of Soils* 19, 103-108.

Leita L., Muhlbachova G., Mondini C., Marchiol L., De Nobili M., 1996. Soil microbial biomass as a marker of heavy metal contamination and bioavailability. In: *Modern Agriculture and the Environment* (Rosen et al., Ed).

Leoni L., Menichini M., Saitta M., 1982. X-ray fluorescence analysis of 29 trace elements in rock and mineral standard. *Rendiconti Società Italiana Mineralogica e Petrologica* 32, 497-510.

Liaghati T., Preda M., Cox M., 2003. Heavy metal distribution and controlling factors within coastal plain sediments, Bells Creek catchment, southeast Queensland, Australia. *Environmental International* 29, 935-948.

Lindsay W. L., Norwell W.A., 1969. Development of DTPA micronutrient soil test. *Agron. Abstr.* 69-87

Loska K., Danuta W., Korus I., 2004. Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environmental International* 30. 159-165.

Mielke H.W., Alexander J., Langedal M., Ottesen R.T, 2011. Children, Soils and Health: How Do Polluted Soil Influence Children's Health? Mapping the Chemical Environment of Urban Areas 10, 134-150.

MiPAF, Osservatorio Nazionale Pedologico per la Qualità del suolo, 2000. *Metodi di Analisi Chimica del suolo. Collana di metodi analitici per l'agricoltura diretta da Paolo Sequi.* Franco Angeli Ed.

Müller G., 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal* 2, 18-108.

Note Illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000 Foglio 223 Ravenna. Servizio Geologico d'Italia.

Note Illustrative della Carta Pedo-geochimica della Pianura Emiliana alla scala 1:250.000. Servizio Geologico Sismico e dei Suoli.

Pecci I., 2007. *Geochemica urbana: valutazione della distribuzione dei metalli pesanti nelle aree verdi della città di Ravenna.*

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

Rapporto sullo stato dell'ambiente nella Provincia di Ravenna 2010.

Regione Emilia-Romagna, 2005. Carta dei suoli della pianura a scala 1.50.000 - versione digitale 2005. Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli.

Reimann C., Birke M., Filzmoser P., 2011. Data Analysis for Urban Geochemical Data. Mapping the Chemical Environment of Urban Areas 7, 99-115.

Salminen R. e Tarvainen T., 1997. The problem of defining geochemical baseline. A case study of selected elements and geological materials in Finland. Journal of Geochemistry Exploration 60, 91-98.

Sammartino I., 2004. Heavy-metal anomalies and bioavailability from soils of southeastern Po Plain. GeoActa 3, 35-42.

Sammartino I., Amorosi A., Guermandi M., e Marhi N., 2007. The Pedogeochemical Map of Parma alluvial plain: contributin of soil studies to geochemical mapping. GeoActa 6, 11-23.

Zito R., 2007. Indagini sull'arricchimento dei microtossici in suoli a nord del comune di Ravenna.

Tutti i tematismi usati nell'elaborazione GIS provengono dall'archivio Cartografico della Regione Emilia-Romagna (www.ambiente.regione.emilia-romagna/geologia/cartografia).

