

ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BOLOGNA

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

**CARTOGRAFIA GEOCHIMICA DELLA PIANURA PADANA CENTRALE
A OVEST DI MANTOVA**

Tesi di laurea in:
CARATTERIZZAZIONE GEOCHIMICA DI TERRENI AGRICOLI

RELATORE:
Prof. Enrico Dinelli

PRESENTATA DA:
Ilaria Mantovani

CONTRORELATORE:
Prof. Alessandro Buscaroli

III Sessione
Anno Accademico 2012/2013

A Chiara, Carlo e Alessandra

Indice

1 Introduzione.....	1
1.1. Il suolo.....	3
1.1.1. Generalità.....	4
1.1.2. Difesa del suolo.....	5
1.1.3. Contaminazione del suolo.....	6
1.2. Generalità sui metalli pesanti nei suoli	7
1.2.1. I metalli nei suoli.....	9
1.2.2. Sorgenti ed origine dei metalli naturali.....	13
1.2.3. Sorgenti antropiche dei metalli pesanti.....	14
1.2.4. Contaminazione localizzata	15
1.2.5. La geochemica degli elementi in traccia	18
1.2.6. Livelli di fondo.....	19
1.3. Inquadramento del bacino padano	20
1.3.1. La sedimentazione fluviale	22
1.3.2. Sedimenti di superficie	24
1.3.3. Geologia arco Alpino e Appenninico	25
1.4. Inquadramento territoriale dell'area oggetto di studio	30
1.4.1. Inquadramento territoriale della provincia di Mantova.....	31
1.4.2. Geologia.....	32
1.4.3. Uso del suolo.....	37
1.4.4. Inquadramento delle provincie di Modena e Reggio Emilia	40
1.5. Sistemi informativi territoriali	42

2	Materiali e metodi	44
2.1.	Area rappresentativa.....	44
2.2.	Campionamento	45
2.3.	Preparazione dei campioni	48
2.4.	Analisi	
2.4.1.	Analisi LOI.....	49
2.4.2.	Spettrometria a raggi x (XRF)	51
2.4.3.	Determinazione dei dati	54
2.4.4.	Valutazione arricchimenti superficiali Cr, Ni, Cu, Zn, Pb nei suoli presenti nell'area di campionamento	55
3	Discussione dei risultati	57
3.1.	Elaborazione dei dati.....	57
3.2.	Discriminazione dei campioni in base alla provenienza.....	63
3.3.	Caratterizzazione del contenuto di Cr, Ni, Cu, Zn, Pb nei suoli dell'area di studio	75
3.4.	Valutazione degli arricchimenti superficiali di Cr, Ni, Cu, Zn, Pb	78
3.5.	Mappe di concentrazione dell'analisi XRF.....	81
5	Conclusioni.....	94
	Bibliografia.....	96

1 Introduzione

Le pianure costituiscono la porzione forse più importante della crosta terrestre, in quanto è all'interno di esse che si sviluppa una parte fondamentale della vita dell'uomo. Le aree più densamente popolate al mondo sono spesso pianure alluvionali e queste a loro volta sono sede di importanti risorse per l'uomo: basti pensare al grande potenziale di immagazzinamento di acque ad uso idropotabile all'interno dei serbatoi naturali costituiti dai sedimenti alluvionali. La grande densità di popolazione si collega a forte industrializzazione e negli spazi disponibili a intenso sfruttamento agricolo provocando così un forte impatto sull'ambiente circostante. In Italia circa un terzo della popolazione è concentrata in Pianura Padana (Amorosi et al., 2009). Diventa sempre più importante tutelare i suoli della pianure in quanto sono soggetti a svariate pressioni di origine antropica. Il suolo è riconosciuto dalla Strategia Tematica per la Protezione del Suolo (COM 2006/231) come una risorsa sostanzialmente non rinnovabile. In generale, con il termine suolo si definisce lo strato superiore della crosta terrestre, formato da particelle minerali, materia organica, acqua, aria e organismi viventi. Il suolo è l'interfaccia tra la Terra (geosfera), l'aria (atmosfera), l'acqua (idrosfera) e vegetazione (biosfera). Il suolo assicura una serie di funzioni chiave dal punto di vista ambientale, economico, sociale e culturale che sono indispensabili per la vita:

- Produzione alimentare e di altre biomasse, la produzione alimentare e agricola, essenziali per la sopravvivenza umana, e la silvicoltura dipendono interamente dal suolo. Quasi tutta la vegetazione, tra cui i pascoli, le colture arabili e gli alberi, hanno bisogno del suolo per rifornirsi di acqua e sostanze nutritive e per fissare le proprie radici.

- Magazzinaggio, filtraggio e trasformazione. Il suolo immagazzina e in parte trasforma minerali, materia organica, acqua, energia e diverse sostanze chimiche. Funge inoltre da filtro naturale per l'acqua sotterranea, la fonte principale di acqua potabile, e rilascia nell'atmosfera CO₂, metano e altri gas
- Habitat e pool genico. Il suolo è l'habitat di una quantità e varietà enormi di organismi che vivono sotto e sopra alla sua superficie, ognuno dei quali è caratterizzato da modelli genici unici. Per questo motivo assicura funzioni ecologiche essenziali.
- Ambiente fisico e culturale dell'umanità Il suolo è la piattaforma dell'attività umana, oltre ad essere un elemento del paesaggio e del patrimonio culturale.
- Fonte di materie prime. Il suolo fornisce materie prime quali argilla, sabbia, minerali e torba. (Carta Europea del Suolo, Consiglio d'Europa, 1972).

Il suolo è soggetto all'attacco di svariati contaminanti rilasciati nell'ambiente da parte dell'uomo, fra questi troviamo i metalli pesanti. Alcuni metalli pesanti risultano tossici per organismi animali e vegetali se superano certe soglie. Nei suoli i metalli pesanti si trovano sia per cause naturali che antropiche. La fonte naturale dei metalli è legata alla struttura, composizione mineralogica, granulometrica dei sedimenti, e dal grado di alterazione dovuta ai vari processi pedogenetici da cui è nato il suolo. Per poter individuare la precisa contaminazione di un suolo risulta necessario conoscere a priori la concentrazione naturale dei metalli pesanti, in seguito stabilire il tenore di fondo (Note illustrative 2012 – Carta Pedogeochemica della Pianura Emiliano-Romagnola). Il tenore di fondo naturale dei metalli nei suoli è regolato principalmente da tre fattori: la provenienza del sedimento in cui si è impostato il suolo (parent material), la tessitura, e il grado evolutivo. Sono principalmente due le norme italiane che trattano la presenza di

metalli nel suolo: il decreto legislativo 99/1992 che prevede dei limiti alla concentrazione di metalli nei terreni per lo spandimento di fanghi di depurazione in agricoltura e il D.Lgs. 152/2006 che nella parte relativa alle bonifiche (Parte IV Titolo V), identifica le concentrazioni soglia di contaminazione di una serie di sostanze, tra le quali i metalli, il cui superamento impone l'avvio di una serie di verifiche sull'eventuale rischio per la salute umana.

In questo lavoro di tesi ho realizzato un campionamento che fosse rappresentativo dell'area presa in esame. In base alle unità pedogenetiche sono state individuate 32 stazioni dove è stata effettuata la perforazione, ottenendo un totale di 58 campioni. Lo scopo di questa tesi consiste nella determinazione e caratterizzazione cartografica del contenuto dei metalli pesanti nei sedimenti posti a ovest di Mantova. Per ogni campione è stata eseguita l'analisi per la determinazione del contenuto totale degli elementi maggiori e in tracce tramite fluorescenza a raggi X (XRF) e il calcolo della LOI. Le analisi chimiche dei campioni sono state svolte presso i laboratori del Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali - sezione geologia dell'Università di Bologna.

1.1. Il suolo

“Il suolo è uno dei beni preziosi
dell'umanità. Consente la vita
dei vegetali, degli animali e dell'uomo
sulla superficie della Terra”

Consiglio d'Europa, 1972

1.1.1. Generalità

La matrice suolo, è un bene elementare senza il quale non sarebbe possibile la sopravvivenza di alcuna specie sul pianeta. Il suolo è una risorsa limitata, si tratta di un elemento base degli ecosistemi, è composto da vari frammenti minerali, sostanza organica, acqua, organismi viventi, ed una parte gassosa ovvero l'aria. Esso si colloca nella parte più superficiale della crosta terrestre, infatti possiamo definirlo "pelle del pianeta Terra". L'attività di vari agenti atmosferici, sul substrato roccioso, promuove la messa in atto di processi erosivi, disgregativi della roccia madre, portando alla formazione di una coltre detritica superficiale dalla granulometria irregolare, denominata eluvio. Su questo materiale iniziano i processi pedogenetici. Per pedogenesi si intendono tutti quei meccanismi, fisici, chimici, biologici che, interagendo, portano alla formazione del suolo. I suoli sottoposti ai processi di alterazione si dispongono in orizzonti formando così un profilo pedologico.

L'importanza della protezione del suolo è riconosciuta sia a livello internazionale, nell'ambito dell'Unione Europea e nazionale. Bisogna tutelare il suolo in quanto è intimamente legato con l'ambiente in cui viviamo, difatti una perturbazione di quest'ultimo potrebbe comprometterne la capacità produttiva. Il suolo interagisce attivamente con l'ambiente circostante andando a ricercare un continuo equilibrio con i fattori ambientali. Perciò modificando questo equilibrio si incorre nella degradazione del suolo, spesso irreversibile. Le proprietà fisico-meccaniche possedute dal suolo svolgono un ruolo di filtro e barriera, attenuando i vari effetti nocivi degli inquinanti, impendendone il trasferimento in falda e negli strati più profondi. Il suolo è protagonista della regolazione del ciclo idrogeologico e delle sostanze nutritive. Fornisce un numero cospicuo di habitat per svariate specie animali, è essenziale in quanto fornisce alimenti edibili per molti organismi viventi. Durante quest'ultimo secolo l'accrescimento della popolazione umana, la

forte industrializzazione, la diffusione di pratiche agricole intensive e la diffusione di attività zootecniche hanno provocato un intensivo sfruttamento della risorsa suolo ed impoverimento della qualità. Le cause di degradazione del suolo sono svariate, tra queste segnaliamo l'immagazzinamento di sostanze nocive, come metalli pesanti, ipa, pcb, pesticidi diossine, ovvero sostanze che data la loro composizione chimica si degradano difficilmente.

1.1.2. Difesa del suolo

La cognizione del deterioramento del suolo è una questione di importanza globale, che si ripercuote con gravi risvolti sul contesto socio economico. Nasce così la necessità di giungere ad iniziative internazionali per promuovere la protezione del suolo. Nel 1972 fu redatta la Carta del suolo del Consiglio d'Europa, attraverso dodici principi si stabiliva una nuova politica di conservazione e gestione del suolo. Nel corso del 1982 la "World Soil Charter" e la "World Soil Policy" cercarono di mettere in atto una collaborazione a livello internazionale per stipulare un corretto uso del suolo. Sempre più spesso il suolo è colpito da pressioni, quindi nasce il bisogno di proteggere questa risorsa per garantire un vero e proprio sviluppo sostenibile. Durante il vertice di Rio nel 1992, i paesi aderenti hanno redatto precisi principi inerenti alla difesa del suolo. Uno dei dogmi del protocollo tratta il concetto di sviluppo sostenibile. Sono state prese in considerazione convenzioni inerenti ai cambiamenti climatici, biodiversità e desertificazione. Nel 1994 la commissione si occupò della prevenzione alla desertificazione, combattendo così il degrado del suolo, mettendo in atto opere di bonifica dei terreni parzialmente desertificati. La Comunità Europea con il sesto programma in disciplina ambientale mette in atto una strategia di protezione del suolo nei confronti erosione, impoverimento della sostanza organica prevenzione dell'inquinamento.

All'interno della comunità europea è stata emanata la riforma della nuova politica agraria comune (Pac). Quest'ultima svolge un ruolo di notevole importanza nei confronti della tutela del suolo. Secondo l'articolo 39 del Trattato Funzionale dell'Unione Europea la politica agraria comune sostiene vari parametri come: l'aumento della produttività agricola, uso sostenibile delle risorse, incremento delle energie green. La legislazione italiana tratta della difesa del suolo nella terza parte 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".

1.1.3. Contaminazione del suolo

Si definisce contaminazione l'immissione di una sostanza estranea al sistema suolo, tale da rendere la suddetta matrice non adatta all'utilizzo. Si tratta di una perturbazione della composizione chimica del suolo. Spesso alla parola contaminazione sono associati inquinanti di origine antropica. Tuttavia in natura sono presenti concentrazioni di sostanze derivanti da vari processi geologici che in certi casi superano anche i limiti consentiti dalla legge. Lo sviluppo economico, l'agricoltura intensiva, l'insorgere di realtà industriali consistenti hanno concorso nella formazione di diverse tipologie di contaminazione. Tutto questo crea ingenti modifiche nella composizione naturale dei suoli. La contaminazione può essere locale o diffusa. Spesso ad una contaminazione locale o puntiforme sono associate attività antropiche localizzate in un'area circoscritta come discariche, impianti industriali, zone estrattive. Tuttavia, una contaminazione localizzata da una singola fonte predominante, come ad esempio una fonderia di metallo può avere un effetto marcato sul suolo, vegetazione, ed eventualmente anche sulla salute della popolazione locale, soprattutto nei paesi dove ci sono controlli delle emissioni inadeguati e bassi standard di qualità del suolo (Alloway, 1995). L'immissione dei residui industriali ed urbani nei fiumi, soprattutto nei paesi industrializzati, ha

determinato un notevole aumento di inquinamento da metalli nei fiumi stessi. In particolare, le attività antropiche sono responsabili dell'aumento nell'ambiente delle concentrazioni di alcuni di questi elementi, spesso raggiungendo livelli di tossicità per l'uomo (Brian, 1976). La contaminazione di tipo diffusa è dovuta a deposizioni atmosferiche che derivano da emissioni di tipo industriale, veicolare e agricolo.

1.2. Generalità sui metalli pesanti nei suoli

Sono definiti metalli pesanti, gli elementi che possiedono una densità maggiore di 5g/m^3 con comportamento cationico, appartengono al gruppo degli elementi di transizione. Tra questi troviamo 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 metalloidi come arsenico (As), antimonio (Sb), il bismuto(Bi) selenio (Se), e il vanadio (V) questi elementi possiedono determinate caratteristiche che li accomunano:

- ottima conducibilità termica
- densità superiore ai $5,0\text{ g/cm}^3$
- attitudine a formare complessi
- bassa solubilità dei loro idrati
- stati di ossidazione che variano in base al pH ed Eh.

In natura rinveniamo i metalli pesanti in rocce, suoli, e sedimenti con concentrazioni $< 0,1\%$ (in peso) presenti in parte per milione o per miliardo per questo motivo vengono definiti elementi in traccia Alcuni metalli pesanti sono classificati come micronutrienti essenziali, altri possiedono un preciso ruolo

biologico all'interno dell'ecosistema, ad alte concentrazioni diventano tossici per gli organismi (tab.1).

Metalli pesanti micronutrienti essenziali (bisogno giornaliero di alcuni mg\ um al giorno)	As,Co,Cr,Cu,Fe,Mn, Mo,Se,V,Zn
Metalli pesanti non essenziali	Be,Cd,Hg,Ni,Pb;Sb,Sn,Ti

Tab.1- *Metalli essenziali nella dieta degli organismi viventi e non essenziali (modificata De Vivo 2004).*

Le caratteristiche che giocano un ruolo fondamentale nella mobilità degli elementi sono sia di natura chimica che fisica. Le proprietà fisico- chimiche dei metalli nei suoli, sono governate da pH e potenziale redox da queste dipendono diverse reazioni in cui sono coinvolti metalli:

- dissoluzione \ precipitazione
- complessazione
- riduzione \ ossidazione.

Spesso l'immissione di SO₂ in atmosfera porta alla formazione di piogge acide che arrivando al suolo modificano notevolmente il Ph di quest'ultimo. Dato che il Ph è uno dei fattori di controllo dei metalli pesanti nei suoli, una sua diminuzione porta ad un aumento della mobilità dei metalli. Dal punto di vista chimico alcuni metalli sono resi mobili in ambienti acidi mentre altri sono mobilizzati in condizioni basiche, ad esempio in condizioni di ph basico rame e zinco sono immobili. Il potenziale di ossido riduzione (Eh) può modificare la mobilità degli elementi, ad esempio se l'Eh diventa riducente e il Ph aumenta la

sua acidità si favorisce la mobilità dell'As. Al contrario Cd,Hg, Pb entrano in fase mobile se l'Eh entra in condizioni ossidanti e il Ph acidifica.

1.2.1. I metalli nei suoli

I metalli pesanti sono presenti naturalmente all'interno dei suoli, durante l'ultimo secolo l'uomo ha contribuito nell'aumento delle loro concentrazioni. In base al tipo di roccia madre troveremo determinate concentrazioni di metalli pesanti. In (tab.2) sono presentate le concentrazioni naturali dei metalli a seconda della roccia madre.

Rocce	Abbondanze naturali in mg per Kg di roccia (ppm)					
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn
basiche	0,12	35	2000	1	58	1193
ultrabasiche	0,16	87	148	5	97	1666
granitiche	0,10	12	2,5	21	51	395
carbonatiche	0,03	5	16	6,6	20	940
arenacee	0,05	20	4,3	9	29	460
argillose	0,26	43	72	22,7	103	850
Media crostale	0,10	25	56	14,8	65	176

Tab. 2 - Concentrazioni naturali di alcuni metalli in diverse categorie di rocce (modificata) preso da Ersaf analisi del contenuto in rame e altri metalli nei suoli agricoli lombardi 2007.

L'assunzione (o eliminazione) di metalli pesanti da un ecosistema, sia esso bilanciato o meno, è controllato dall'ambiente geologico e dai processi attivi mediati dai fattori fisici, chimici e biologici (De Vivo et al. 2004). Durante i processi di alterazione delle rocce, il reticolo cristallino dei minerali che costituiscono le rocce viene alterato ed i metalli pesanti, contenuti in quest'ultimo, vengono trasportati nella soluzione circolante interstiziale, da qui possono raggiungere la falda acquifera, essere trasferiti verso orizzonti pedogenetici più profondi, oppure rientrare nel reticolo di altri minerali secondari. Alcuni metalli presenti nel liquido interstiziale vengono inglobati da costituenti del suolo come complessi di materia organica, minerali argillosi, ossidi, idrossidi, tutti substrati in grado di adsorbire metalli. Durante l'alterazione e disgregazione delle rocce gli elementi chimici più solubili (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+}) possono venire allontanati dal sistema, che può risultare arricchito in Al, Fe III e K. I suoli più maturi sono organizzati in orizzonti, spesso nell'orizzonte B avviene un accumulo di minerali argillosi e idrossidi che catturano Cr e Ni.

Gli elementi in traccia si trovano nel suolo con le seguenti forme:

- All'interno dei reticoli cristallini dei minerali argillosi, di ossidi e idrossidi
- Sotto forma di precipitati
- Sotto forma di ioni, in soluzione o adsorbiti
- Inglobati sulle superfici di colloidali minerali ed organici
- Sali insolubili.

Le concentrazioni degli elementi nei suoli sono divisibili in "totale" e "disponibile". La concentrazione totale include tutte le forme in cui è presente l'elemento nel terreno come: ioni legati alla struttura cristallina dei minerali primari o secondari, quelli adsorbiti sulle superfici dei minerali argillosi, quelli legati alla materia organica, e in soluzione. Spesso gran parte della concentrazione totale degli elementi non è disponibile per un assorbimento immediato per le

piante. Anche la concentrazione disponibile di un elemento nel suolo è data dagli ioni liberi e dai complessi solubili. La disponibilità è influenzata da molteplici fattori come pH, redox, temperatura. Spesso le piante esercitano effetti significativi sulla disponibilità dei metalli tramite il rilascio di essudati dalle radici. Le concentrazioni totali non danno la stima della parte disponibile o biodisponibile dei metalli in un terreno, forniscono indicazioni sulla presenza di anomalie geochimiche. Basse concentrazioni dimostrano che il terreno si è formato da un materiale parentale con bassi contenuti totali di un elemento, o si è verificato un impoverimento durante la pedogenesi. Il contenuto totale dei metalli pesanti nei terreni è dato dalla somma delle concentrazioni provenienti dalla roccia madre, più ingressi provenienti da svariate sorgenti antropiche (contaminazione). Gli apporti antropici sono dovuti a deposizione atmosferica, fertilizzanti agricoli, materiali organici, fanghi effluenti da allevamenti (Alloway, 1995). Altri materiali forniscono apporti di metalli pesanti nel sistema come ceneri, scarti minerari, detriti edilizi, (macerie, cemento armato) formano nuovi materiali parentali che danno origine a una nuova gamma di suoli antropici (Anthrosols) ricchi in metalli pesanti. Perciò la concentrazione totale dei metalli nel terreno è data da tutti i vari ingressi di origine naturale o antropica meno le perdite dovute alla lisciviazione lungo il profilo del suolo, accumulo in piante il tutto è riassunto in questa semplice equazione (Alloway, 1995):

$$M_{total} = (M_{pm} + M_{atm} + M_{sed} + M_f + M_{ac} + M_{tm} + M_{om} + M_{ic}) - (M_{cr} + M_e + M_l + M_v)$$

Dove: M= Metalli, pm= materiale parentale, atm= deposizione atmosferica, sed = sedimento depositato, f= fertilizzante, ac= prodotti chimici agricoli, tm= materiale antropico tenogenico, ic = altri contaminanti inorganici, cr= rimozione delle colture, e= erosione del suolo, l= lisciviazione, v = volatilizzazione.

Il contenuto di elementi in traccia delle rocce sedimentarie dipende dalla mineralogia e dalle proprietà adsorbenti dei minerali che le costituiscono. Le argille possiedono concentrazioni di elementi in traccia alte, grazie alla loro

capacità di adsorbire ioni metallici, al contrario le sabbie non possiedono quantità di elementi in traccia elevate dato che possono contenere abbondante quarzo (SiO_2), che possiede una minor attitudine nell'assorbimento di ioni metallici. I suoli creati da materiale parentale di origine vulcanica possiedono alte concentrazioni di metalli pesanti, spesso quest'ultimi vengono definiti inquinanti "geochimici". La provenienza dei sedimenti e la granulometria, svolgono un ruolo fondamentale nel controllare la distribuzione spaziale dei metalli pesanti. Recenti studi di geochimica dei sedimenti (Darnley, 1997; Salminen e Tarvainen, 1997) hanno messo in luce come i caratteri geochimici dei suoli riflettano due principali fattori di controllo: 1) la composizione del sedimento, funzione delle caratteristiche del materiale di provenienza e quindi della composizione dei bacini di drenaggio; 2) la granulometria (o tessitura), funzione dei differenti meccanismi di trasporto e sedimentazione che hanno luogo all'interno di diversi tipi di ambiente deposizionale. A questi va aggiunto un terzo fattore, ossia il ruolo svolto dai processi di alterazione e pedogenesi che, specie in terreni relativamente antichi, possono determinare rimozione o accumulo selettivo di elementi in specifiche fasi minerali, con conseguente variazione delle caratteristiche composizionali del suolo/sedimento. La complessa interazione tra i fattori succitati può far sì che localmente la concentrazione naturale nei suoli di alcuni metalli pesanti potenzialmente tossici possa persino eccedere i valori limite designati per le aree contaminate (Miller, 1997; Box e Wallis, 2000; Myers e Thorbjornsen, 2004). Quindi conoscendo l'origine e la natura del materiale pedogenetico è possibile valutare il livello naturale degli elementi in traccia del suolo. Nonostante questo, l'integrazione di studi sedimentologici accurati con analisi geochimica è relativamente rara, pochi sono gli studi hanno esaminato in dettaglio le relazioni tra associazioni di facies e la composizione chimica dei sedimenti (Miller, 1997; Box e Wallis, 2002).

Nei suoli industriali si trovano metalli pesanti, in base al tipo di materie prime utilizzate dai processi aziendali. I suoli urbani spesso sono impattati da metalli originati dal traffico veicolare come piombo, zinco, cadmio, rame.

Grazie alla rimozione del piombo tetraetile dalle benzine e da certi tipi di vernici l'uso di migliori tecnologie nei processi industriali, regolamentazioni dal punto di vista legislativo sulle emissioni in atmosfera e sugli scarichi delle acque reflue al giorno d'oggi la presenza di metalli pesanti nei suoli è diminuita (Alloway 1995).

1.2.2. Sorgenti ed origine dei metalli naturali

L'influenza delle rocce madri, esercitata sulla concentrazione totale degli elementi in traccia nei suoli, è controllata in modo decisivo dai processi pedogenetici, i quali determinano la mobilitazione e la ridistribuzione degli elementi stessi del profilo dei suoli (Mitchell, 1964). La sorgente litologica (parent material) determina le concentrazioni di metalli e metalloidi nei suoli a livello mondiale. Risulta di fondamentale importanza conoscere il contenuto naturale dei metalli pesanti nelle diverse litologie.

Il raffreddamento del magma e successiva cristallizzazione porta alla formazione di rocce magmatiche, sia intrusive ed effusive. Nella fase magmatica possono verificarsi alcune sostituzioni nei reticoli cristallini dei minerali con sostituzioni per isomorfismo o vicarianza. Il termine isomorfismo significa "forma uguale" e caratterizza due sostanze che possiedono struttura cristallina simile con formula chimica diversa. I minerali che costituiscono granati, pirosseni, anfiboli spinelli sono isomorfi. Una sostituzione per vicarianza avviene quando un atomo o uno ione di un preciso elemento A, sostituisce l'atomo di un elemento B senza modificarne la struttura. Questa sostituzione si verifica se gli atomi coinvolti possiedono ugual raggio ionico o carica. Per quanto riguarda le rocce sedimentarie la loro formazione è dovuta alla litificazione dei sedimenti composti da frammenti

di rocce e minerali secondari che precipitano Fe_2O_3 , CaCO_3 e MgCO_3 . Il 75% delle rocce che costituiscono la crosta terrestre è di origine sedimentaria, quindi questo tipo di rocce fornisce la maggior parte del “parental material” rispetto alle rocce ignee (Alloway, 1995).

1.2.3. Sorgenti antropiche dei metalli pesanti

I flussi di alcuni metalli pesanti, presenti in natura in traccia, hanno subito un netto incremento dovuto all'attività antropica dell'ultimo secolo raggiungendo a volte soglie critiche di tossicità per la flora, la fauna e l'uomo stesso (Alloway, 1990; Adriano, 1992) Il suolo viene contaminato dai metalli quando questi vengono trasportati da una precisa fonte ad una determinata matrice ambientale. I metalli arrivano nei terreni secondo precisi meccanismi:

- trasporto aereo, usufruendo di correnti aeree, deposizione di polveri, e di metalli in forme gassose come il mercurio. Tramite deposizione atmosferica, avviene un trasporto a lungo raggio in quanto le particelle viaggiano per diversi chilometri. La deposizione atmosferica si definisce secca quando usa come mezzo di propagazione polveri e pulviscolo mentre quella umida tramite precipitazioni. Le fonti di emissione in atmosfera di metalli pesanti sono molteplici: centrali elettriche, fonderie, industrie metallurgiche, veicoli a motore, riscaldamento industriale e domestico, corrosione di strutture metalliche rivestite in zinco. Per esempio il Pb e Cd vengono rilasciati durante la fase di combustione dei carburanti, l'usura dei pneumatici libera Cd e Zn. Dalla contaminazione per deposizione spesso vengono colpite aree molto vaste, spesso i tassi di deposizione atmosferica sono molto alti nei siti industriali, poi tendono a diminuire in quanto attraverso i vari meccanismi di trasporto avviene una netta diluizione all'interno della massa d'aria in movimento. La distribuzione spaziale degli inquinanti che raggiungono il terreno in questa forma è più alta nello strato superficiale del profilo del suolo (Alloway, 1995).

- L'inondazione dei fiumi, irrigazioni per sommersione, allagamenti, scorrimento dell'acqua sullo strato superficiale del terreno, sono gli autori del trasporto di metalli pesanti in suoli non contaminati legate alle deposizione di nuovo sedimento. All'interno dei sedimenti fluviali si rinvencono spesso alte concentrazioni di metalli pesanti provenienti da varie fonti vengono che vengono trasportati in associazione con il sedimento. A seguito di esondazioni si può avere nelle zone alluvionate la deposizione di una grande quantità di sedimenti contenenti metalli pesanti.

- Una delle fonti più concrete di contaminazione da metalli nei sedimenti è attribuita all'industria metallifera e mineraria. Questo tipo di contaminazione è comune dei terreni in quanto nel passato i minerali metallici venivano estratti e gli inerti smaltiti nei fiumi o torrenti. Rappresenta una sorgente di contaminazione molto forte anche se piuttosto localizzata sul territorio. Significa che a risentire di questo apporto sono soprattutto le zone vicine alle miniere o agli impianti di lavorazione del minerale.

1.2.4. Contaminazione localizzata

Metalli pesanti nei suoli agricoli

La risposta fondamentale all'agricoltura è il suolo, il quale costituisce il substrato essenziale per le radici delle piante e nello stesso tempo la sorgente dei nutrienti chimici. I nutrienti chimici sono elementi sia maggiori che in traccia(De Vivo et al..2004) Nelle piante possono essere definiti macronutrienti: C, H, O, N, P, S, K, Ca, Mg e Na. I micronutrienti sono: Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, B, Cl e Si (Mengel e Kirby, 1987). Gli elementi che da un punto di vista nutritivo, sono essenziali per la vita degli animali comprendono gli elementi maggiori (macronutrienti) quali Ca, N, P, S, K, Na, Cl, Mg e S (insieme a C, H e O) ed elementi in traccia (micronutrienti) quali Cu, Co, I, Fe, Mn, Mo, Se e Zn (Underwood 1996). All' interno dei suoli un surplus di alcuni elementi può

risultare tossico, per molti organismi viventi, fino al punto di compromettere la qualità di alimenti destinati all'uso umano. Questi elementi definiti potenzialmente tossici sono As, B, Cd, Cu, F, Pb, Hg, Mo, Ni, Se, e Zn. La rimozione degli elementi maggiori dai suoli viene largamente compensata con i fertilizzanti industriali che naturali (concimi animali). Gli elementi micronutrienti (elementi in traccia) vengono rimossi attraverso l'uso intensivo dei suoli e non vengono rimpazzitati. Un uso eccessivo di fertilizzanti in azoto può determinare delle deficienze nei suoli in macronutrienti e micronutrienti (De Vivo et al., 2004). L'agricoltura è un'attività diffusa a livello globale ed una delle fonti maggiori di diffusione dei metalli pesanti. Spesso negli allevamenti sono coinvolte grosse quantità di elementi nelle diete degli animali. Molti metalli pesanti si trovano all'interno dei mangimi somministrati agli animali. In Europa grandi quantità di Cu e Zn sono state aggiunte nei mangimi di suini e pollame con concentrazioni fino a 140 mg di Cu kg⁻¹ e 800 mg di Zn kg⁻¹ nei mangimi per suini prima dello svezzamento. Poiché i livelli per soddisfare le esigenze nutrizionali sono solo 4-5 mg/kg Cu e 40-60 Zn, gli apporti supplementari sono stati aggiunti al mangime per agire come promotori di crescita. L'eccesso di metalli pesanti nelle diete degli animali ha provocato un aumento delle concentrazioni di metalli pesanti nei liquami zootecnici. Ciò implica che importi elevati si aggiungono ai terreni quando le lettiere avicole (letame) tipicamente contiene 30-50 mg A kg viene buttato sul suolo (Alloway 1995).

Concimi inorganici

Fonte cospicua di metalli pesanti è rappresentata dai fertilizzanti, in molte parti del mondo ad eccezione dei paesi in via di sviluppo. I macronutrienti più usati per migliorare la crescita delle piante sono l'azoto primario, il Fosforo (P) e potassio(K). Spesso questi macronutrienti vengono somministrati o singolarmente o tramite una miscela N-P-K. I macronutrienti "secondari" come calcio, magnesio,

zolfo vengono usati come fertilizzanti, sebbene Ca viene più comunemente applicato come calce (di solito come CaCO_3) per aumentare il pH dei terreni acidi e Mg può essere applicato anche come dolomite ($\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$) per lo stesso scopo. Oltre a questi macronutrienti esistono oligoelementi essenziali (micronutrienti) sono anche applicati sia al suolo o alle piante. Nei fertilizzanti come micronutrienti rinveniamo una serie di composti di B, Cu, Co, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn. Concimi fosfatici contengono più alte concentrazioni di numerosi metalli pesanti (As, Cd, U, Th, Zn). Vari metalli pesanti inorganici e composti organo-metallici sono stati usati come fungicidi in campo e per le colture. Questi includono: Pb arsenato (AsHO_4Pb), Cu acetoarsenate ($\text{C}_4\text{H}_6\text{As}_6\text{Cu}_4\text{O}_{16}$ 'Paris Green'), 'Bordeaux miscela' ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$), Cu ossicloruro ($3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$) e cloruro mercurico fenile ($\text{C}_6\text{H}_5\text{ClHg}$). Altra fonte di metalli pesanti è rappresentata dai fanghi di depurazione. Quest'ultimi sono residui insolubili del trattamento di acque reflue. Contengono elevate concentrazioni N, P e materia organica per questo motivo vengono utilizzati in agricoltura come fertilizzanti.

Contaminazione industriale

La distribuzione di metalli pesanti nei terreni in aree industriali e urbane tende a essere più eterogenea rispetto ai terreni agricoli, in quanto le fonti di contaminazione sono più localizzate. Inoltre giocano un ruolo fondamentale, le correnti d'aria che si creano intorno agli edifici, strutture come camini, strade ad alta velocità contribuiscono nel creare una distribuzione non omogenea dei metalli contenuti nel particolato. Spesso concentrazioni di Cu, Pb, Hg, Ni, Sn e Zn in suoli urbani e industriali sono solitamente elevate rispetto a quelle presenti in terreni rurali. Sebbene alcune indagini hanno distinto tra suoli urbani e industriali, molto spesso terreni urbani hanno ricevuto notevoli apporti di metalli pesanti da fonti industriali, oltre a quelle da attività urbane e domestiche, soprattutto nelle vecchie

aree urbane dove vi è stato un mix storico di terreno residenziale ed industriale .La presenza di metalli pesanti nel suolo presso siti industriali varia in base al tipo di industrie presenti possono derivare da polveri e fuoriuscite di greggio, rifiuti, prodotto finale, cenere di carburante e i processi di emissioni di alte temperature, incidenti e incendi. Esempi di possibili combinazioni di metalli pesanti contaminanti associati con diverse industrie includono:

Le industrie contribuiscono alla contaminazione del suolo tramite emissione di fumi, rilascio di acque reflue contaminate, errato stoccaggio di rifiuti, permettendo così il trasferimento dei metalli nella matrice suolo e acqua. Altra fonte cospicua di contaminazione avviene per opera dei rifiuti urbani. Una cattiva gestione di quest'ultimi permette il rilascio di Cd, Cu, Pb, Sn.

1.2.5. La geochimica degli elementi in traccia

Le proprietà chimico fisico che stabiliscono il comportamento degli elementi in traccia all'interno dei suoli dipendono da:

- raggio ionico
- valenza
- potenziale ionico
- elettronegatività
- numero di coordinazione.

In base al raggio ionico un elemento, può andare a sostituirsi in un altro reticolo cristallino. La sostituzione avviene solo se i raggi ionici degli elementi non differiscono più del 15% ciò si verifica in pirosseni e olivine dove Ni, può sostituire l'Mg. Inoltre se due ioni possiedono ugual carica e raggio diverso, lo ione che possiede il minor raggio viene inglobato direttamente nel reticolo cristallino. Mentre se due ioni possiedono raggi simili ma cariche differenti, viene inglobato lo ione che possiede una carica maggiore. Il potenziale ionico, è l'unità

di misura della densità di carica dello ione è dato dal rapporto tra la carica dello ione e il raggio ionico in base a questo si definisce la forza con la quale il metallo è trattenuto dalle superfici colloidali. In base al potenziale ionico si stabilisce la tendenza di un catione a:

- rimanere in soluzione
- creare complessi anionici con l'ossigeno
- precipitare come idrossido e ossidi insolubili.

Fe³⁺ Al³⁺ Mn⁴⁺ Cr³⁺ siccome possiedono un potenziale ionico intermedio, precipitano come idrossidi insolubili. Il potenziale di ossido-riduzione esercita una grossa influenza sulla solubilità di ioni che possiedono più stati di ossidazione, come, ad esempio, Cr e Cu.

L'elettronegatività descrive la capacità di uno ione di competere per gli elettroni di legame con gli ioni a cui è legato. Grazie all'elettronegatività possiamo trarre informazioni sul comportamento degli elementi in traccia mobili, i quali tenderanno a creare complessi con la sostanza organica. Il Ph è uno dei fattori che influisce maggiormente sul comportamento degli elementi in traccia, infatti all'aumentare del pH diminuisce la solubilità degli elementi in traccia decresce.

1.2.6. Livelli di fondo

Conoscere il fondo naturale dei metalli presenti nei suoli diviene fondamentale per comprendere il livello di inquinamento del sito preso in considerazione. Una stima affidabile dello stato di inquinamento dei suoli richiede che le concentrazioni naturali di metalli, per diversi tipi di suolo, siano stabilite con precisione (ISO/DIS 19258) (Amorosi et al., 2009) Il trattamento statistico dei dati consente di differenziare le "anomalie" biogeochimiche naturali rispetto alle "anomalie" antropiche (De vivo et al., 2004) La mancanza di informazioni su la

composizione geochemica dei substrati locali ha condotto in molti casi l'adozione di valori di riferimento internazionali invece di concentrazioni effettive di fondo (Rubio et al., 2000; Rapant and Kordik, 2003).

Il background (valore di fondo) di una sostanza in un terreno è la concentrazione “dovuta sia a processi geologici e pedologici naturali e tra entrate di fonte diffusa” (ISO / DIS 19258).

Senza una conoscenza accurata del contenuto di metalli background nei suoli, non è possibile valutare il loro stato di contaminazione. Il contenuto pedo geochemico in terreno è la concentrazione “dovuta sia a processi naturali geologici e pedologici a esclusione di qualsiasi aggiunta di origine umana” (ISO / DIS 19258).

1.3. Inquadramento del bacino padano

La pianura padana è un'area pianeggiante prodotta dall'abbandono dei sedimenti da parte dei vari fiumi, principalmente il Po e i suoi affluenti (Fig.1) (Bosellini).

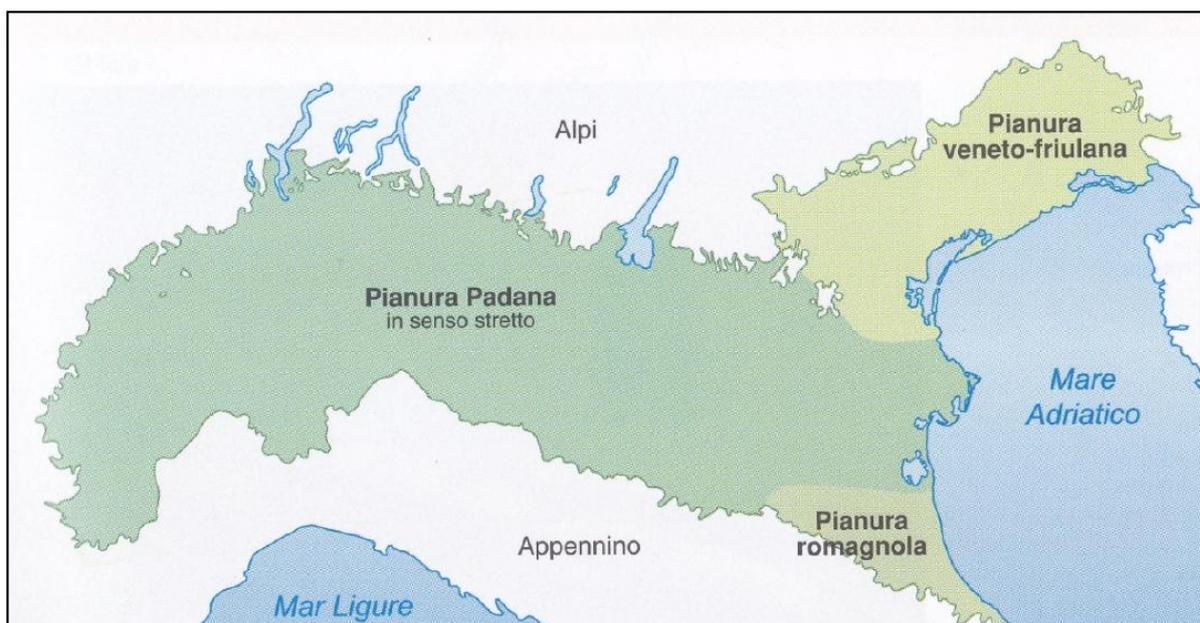


Fig.1 - tre settori della pianura padana dal punto di vista idrogeologico (Bosellini,2005.)

Una pianura alluvionale è un'area relativamente piatta, composta in prevalenza da materiale non consolidato trasportato dai fiumi (Amorosi e Pignone, 2009). Si tratta della pianura più estesa d'Italia (38110 km²). La pianura padana copre un'area che dal Piemonte arriva fino al litorale Adriatico. È delimitata a nord dalla catena alpina e a sud-est da quella appenninica. I fiumi che riforniscono la pianura padana sono il Po ed i suoi affluenti, la parte a est veneto-friulana della pianura è governata dall'Adige, Piave, Livenza, Tagliamento che possiedono caratteristiche di alveo totalmente diverse rispetto al bacino di drenaggio del fiume Po. Il termine in latino "alluvium", utilizzato per definire i depositi della pianura alluvionale, ci ricorda che la crescita di una pianura è legata essenzialmente al susseguirsi di fenomeni di inondazione (Amorosi, 2009). Grazie ai fenomeni di piena che apportano ingenti quantità di sedimento, le pianure alluvionali si espandono, ovvero inizia il processo di aggradazione. Questo processo mette in atto una discriminazione dei sedimenti trasportati durante l'esondazione dei fiumi, il sedimento che possiede una maggiore granulometria rimane nell'alveo del fiume o alla base dell'argine; al contrario il sedimento granulometricamente più fine viene trasportato a distanze maggiori in base all'estendersi dell'alluvione.

Come regione fisiografica, la Pianura Padana si individua chiaramente anche per il netto contrasto altimetrico rispetto alle due catene montuose che la racchiudono. L'altitudine della pianura degrada dai piedi di questi rilievi fino al mare Adriatico avendo le quote massime nel settore piemontese interno, con 650 m circa presso Cuneo, e le quote minime nelle aree depresse della fascia sub-costiera, in particolare con un punto più depresso, a meno 5 m s.l.m, presso Porto Tolle, nel delta del Po (Tellini).

Dal punto di vista geologico la formazione della Pianura Padana è recente, di fatti meno di un milione di anni fa l'area padana era interamente sommersa dal mare, solo durante l'Olocene l'Adriatico si stabilisce nel sito odierno. Oggi definiamo la Pianura Padana come l'avanfossa dell'Appennino settentrionale e delle Alpi meridionali. Secondo le ricerche di idrocarburi condotte da Agip

Mineraria (1959); Pieri e Groppi (1981); Mattavelli et al. (1983); Dondi (1985); Cassano et al. (1986); Dondi e D'Andrea (1987) sulla superficie della pianura padana affiorano depositi continentali recenti mentre nel sottosuolo si rinvencono 300 ÷ 400 metri di sedimento di tipo fluviale e lacustre, mentre la parte rocciosa che costituisce il sotto suolo padano è modellata da una serie di faglie e pieghe con un andamento ad archi sviluppatasi nel Pliocene fino al Quaternario. Nella sezione padana settentrionale a nord del Po troviamo strutture tettoniche sepolte che derivano dalle Prealpi Lombarde.

La Pianura Padana è costituita da un bacino sedimentario terziario, collocato tra il fronte delle falde sud vergenti delle Alpi Meridionali e la catena appenninica nord vergente. Dal punto di vista orografico il limite delle due catene non corrisponde con quello strutturale della catena alpina ed appennina in quanto continuano ad estendersi nel sottosuolo della pianura. Durante l'Oligocene la Pianura viene coinvolta nell'orogenesi delle catene diventano un margine continentale di tipo attivo sconvolgendo tutto il quadro geodinamico di deposizione dei sedimenti. Secondo Cremonini e Ricci Lucchi (1982) durante l'Oligocene si instaura un processo di subsidenza, accompagnato da un ingente apporto detritico dovuto all'orogenesi delle catene. (Note illustrative alla carta geomorfologica della pianura padana 2001).

1.3.1. La sedimentazione fluviale

Essendo un bacino deposizionale, la pianura è formata da svariati sedimenti di diversa natura. L'aspetto più interessante dal punto di vista geologico del sistema deposizionale alluvionale della pianura è dato dalla netta differenza tra i depositi di superficie e quelli presenti nel sottosuolo e soprattutto tra quelli collocati a Nord del fiume Po e quelli disposti a sud del fiume. Queste discrepanze sono dovute alle differenti condizioni geodinamiche e stratigrafiche della catena Alpina e Appennina. Il fiume Po separa la Pianura Padana in due sezioni: il settore

meridionale viene sostenuto e alimentato dalla catena appennina, mentre quello posto a nord dalle Alpi. Il detrito fornito dalle catene montuose che circondano la Pianura Padana possiede caratteristiche differenti, in quanto dalle Alpi il detrito è fornito da rocce dolomitiche e silico clastiche, calcari, depositi d'origine glaciali e del basamento cristallini.

L'Appennino fornisce materiale sedimentario proveniente da rocce calcaree e argillose e detriti arenacei. Inoltre i sedimenti superficiali di origine alpina sono più grossolani e sabbiosi, mentre in quelli appenninici dominano le argille. I bacini dei fiumi appenninici possono essere raggruppati in due tipi in base alla loro estensione; un gruppo avente dimensioni medie di 935 km² e l'altro di 110 km² (Ori, 1993), per cui la fascia dei conoidi pedemontani meridionali appare formata da un insieme di piccoli apparati a cui si intercalano quelli maggiori derivati dai bacini più estesi. Il dominio del fiume Po, ben individuabile anche nel sottosuolo, è formato da corsi sabbiosi grossolani con ghiaie e, verso la foce da corpi sabbiosi lunghi da 5 a 10 km e potenti oltre 40 m, separati da livelli argillosi poco potenti. I conoidi pedealpini, estesi verso la valle molto più di quelli appenninici sono formati da ghiaie con sabbia e subordinatamente argille; gli apparati si sovrappongono lateralmente così da formare una fascia continua; corpi ghiaiosi accumulati da corsi d'acqua braided. I depositi continentali, accumulati al fronte dei thrust alpini raggiungono spessori di diverse centinaia di metri nelle zone pedemontane caratterizzate da continua gradazione, diminuiscono sensibilmente verso SE e presso la fascia litoranea sono potenti 30/40 m (Gr. St. Falde Acquifere Profonde, 1979). A ridosso dei rilievi si estende una fascia praticamente indifferenziata, ampia 20/50 km di alluvioni ghiaiose prive quasi completamente di matrice, deposte da corsi d'acqua braided; a valle di questa prima fascia le ghiaie diminuiscono progressivamente sostituite da sabbie e argille; ai banchi ghiaiosi di 10/20 m se ne alternano altri argilloso - sabbiosi di pari potenza. Le ghiaie verso valle scompaiono nello spazio di una decina di chilometri e si passa rapidamente a depositi fini della piana alluvionale. Il sistema deposizionale di questa è

caratterizzato prevalentemente da limi e argille; le sabbie formano lenti anche di una decina di chilometri e spesse 10-30 metri; frequenti i livelli torbosi assai estesi. In varie zone i continui fenomeni di aggradazione hanno seppellito quasi completamente i sedimenti più antichi. I valori di sprofondamento e accumulo dei sedimenti sono massimi al margine della catena sud alpina, mentre i modesti valori di sprofondamento riscontrati presso la costa sembrano legati alla presenza di un peripheral bulge indotto dall'avanzamento delle falde sudalpine (Massari,1990).

1.3.2. Sedimenti di superficie

I sedimenti recenti (Quaternario) che concorrono nella formazione della Pianura Padana sono: ghiaie, sabbie, limi, argille si distribuiscono a seconda dell'altimetria della zona in cui risiedono. Il sedimento grossolano come le ghiaie per la maggior parte è collocato nella zona pedemontana lombarda e friulana, questi accumuli sono dovuti all'azione fluvio-glaciale formando anfiteatri di origine morenica. Nella bassa pianura lombarda e in quella emiliano-romagnola sono presenti sedimenti a granulometria fine. Nella pianura padana ad occidente del meridiano che passa nei pressi di Verona e Modena si nota la divisione tra i depositi superficiali d'origine alpina e quelli di origine appenninica. A sud del Po si rinvengono litologie di superficie formate da limi e argille, mentre a nord del Po i depositi sono essenzialmente formati da ghiaie e sabbie. I depositi appenninici possiedono una minor granulometria essenzialmente fini in quanto i fiumi appenninici hanno portate inferiori, l'elevata presenza di formazioni marnose e arenacee argillose nei bacini, e pianure alluvionali in subsidenza. Per quanto riguarda l'area di pianura, il sedimento di origine alpina è grossolano rispetto a quello di origine appenninica, in quanto i fiumi alpini possiedono portate maggiori e attraversano litologie più tenaci, con presenza di accumuli d'origine glaciale pleistocenici. Ad Est del meridiano tra Verona e Modena le tessiture sono di varia natura infatti troviamo accumuli sabbiosi che indicano la presenza di tracciati

fluviali relitti, soprattutto nella zona della bassa pianura veneta friulana continuando verso Padova e Bologna.

Per quanto riguarda il bacino di drenaggio alpino risulta comodo dividerlo in due sezioni centro orientale e occidentale. Dal primo rinveniamo litologie che fanno parte del basamento cristallino, carbonati, graniti, mentre dal secondo distretto provengono rocce magmatiche ultra basiche e acide, ofioliti. L'appennino data la sua formazione è principalmente costituito da marne peliti e argille, numerose unità torbiditiche.

1.3.3. Geologia arco Alpino e Appenninico

Capire il materiale presente nella catena Alpina, e appenninica risulta di fondamentale importanza per impostare uno studio di caratterizzazione geochimica. Il materiale presente sulla catena alpina e appenninica è trasportato verso la pianura dai vari fiumi presenti, una parte di questo durante le fasi di esondazione dei fiumi viene depositato. Le varie formazioni geologiche rilasciano delle vere e proprie impronte. Come vedremo in seguito i complessi ofiolitici sono in grado di arricchire la zona in Cr.

Inquadramento catena Alpina:

La catena alpina è suddivisa in due parti da una lunga faglia denominata linea insubrica, che da Torino giunge fino al Bacino Pannonico. Questa faglia separa la catena Alpina in: Alpi settentrionali, vergenti verso nord e ovest, da una parte meridionale le così dette Alpi Meridionali, aventi struttura tettonica vergente a sud, cioè verso la Pianura Padana (fig.1).

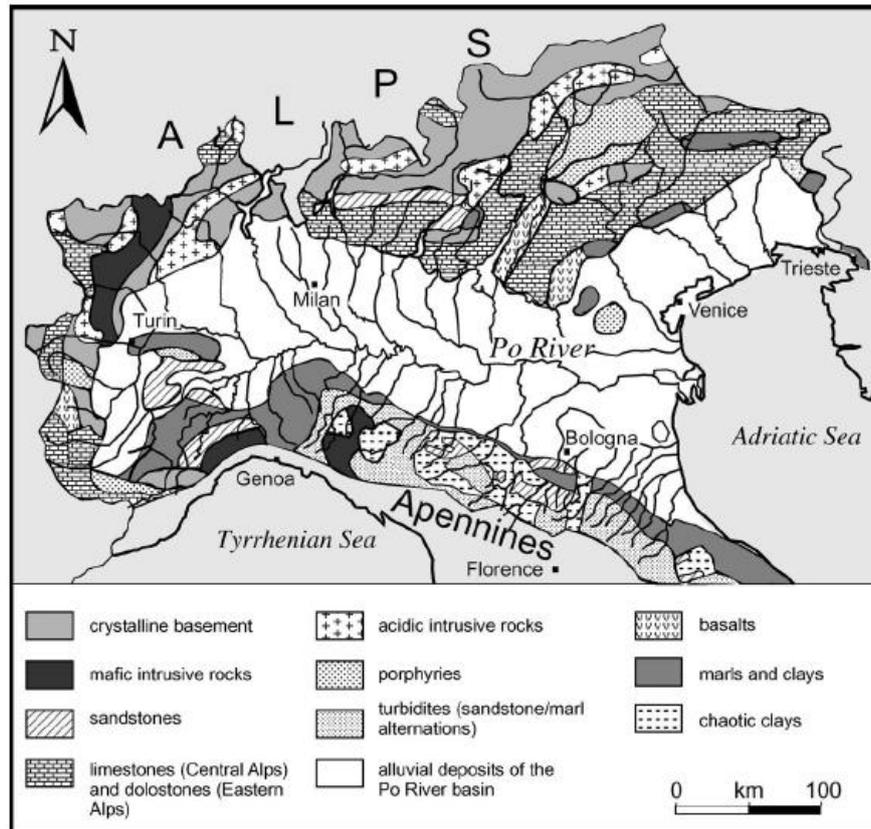


Fig. 2- cartina litologica Pianura padana (Amorosi, 2002).

Le Alpi si sono originate dalla convergenza e collisione dei margini continentali europeo africano, verificatosi tra il cretaceo medio e l'eocene. Questa catena seppure interrotta dall'apertura del Bacino balearico-provenzale continua a sud, dove costituisce la parte nord orientale della Corsica. Le alpi si sviluppano per circa 1000 km in lunghezza e circa 200 km in larghezza. Sono presenti numerose cime che superano i 4000, metri sono presenti numerosi ghiacciai. A sud le alpi si immergono sotto la pianura padana mentre nord da Ginevra a Vienna, confinano con la pianura svizzero bavarese dell'avanpaese. A est le Alpi proseguono in una catena settentrionale, i Carpazi e in una catena meridionale le Dinaridi, che dall'Istria fino alla Grecia borda le coste adriatiche. All'estremità occidentale la catena alpina descrive un ampio arco nei pressi di Genova dove è in contatto

tettonico con l'Appennino settentrionale. Le alpi costituiscono un segmento del sistema orogenetico alpino – himalayano.

Questo sistema è costituito da catene montuose relativamente giovani di età cretaceo – cenozoica, generate dalla progressiva chiusura, in subduzione, dell'oceano mesozoico della Tetide e dalla collisione tra il continente europeo e i blocchi continentali africano, arabico, indiano. La placca europea è entrata in subduzione, infilandosi sotto quella africana, il cui fronte si è accavallato sul margine europeo, sicché ora troviamo rocce africane perfino sul versante settentrionale della catena alpina da Innsbruck a Salisburgo fino a quasi a Vienna. In particolare le rocce dell'antico margine africano costituiscono le falde di ricoprimento Austroalpine, le più alte nell'edificio alpino, mentre quelle dell'antico margine europeo dette Elvetidi sono presenti all'esterno.

Le Alpi Occidentali e Orientali le unità elvetiche sono costituite da un basamento di scisti cristallini graniti e da una copertura di materiale giurassico e Cretacico. Tra i due più grandi gruppi di falde, austro alpine e Elvetidi è interposto un terzo gruppo detto alpi Pennidi. Le falde Pennidiche sono costituite dal fondo roccioso dell'oceano che separava l'Europa dall'Adria e dai vari sedimenti che si erano accumulati sul fondo di questo oceano. Infatti l'antica crosta basaltica e gabbriaca dell'oceano ligure piemontese, interposta ai due blocchi continentali, è in larga parte scomparsa sudenta nell'interno della terra durante le fasi di avvicinamento ma non tutta. Resti di tale crosta, sono le ofioliti, si trovano incastrati tra le grandi falde di ricoprimento della catena Alpina, negli Alti Tauri. In Piemonte, si trova il basamento cristallino formatosi nel triassico costituisce il dominio Pennidico, mostra una serie sedimentaria di ofioliti del mesozoico, divise dalla linea insubrica, dai sedimenti vulcanici e calcarei meridionali. Le rocce austro-alpine, cioè le rocce di origine africana, sono presenti principalmente in Austria e in alto Adige. Naturalmente le rocce austro-alpine erano presenti anche nelle Alpi Occidentali ma sono state erose a causa del maggior sollevamento di questo tratto di catena. Sono rimasti alcuni lembi isolati a nord di Aosta dove

costituiscono monti quali il Cervino e in Dent Blanche. Le pennidi sono ricoprimenti che in larga parte derivano dallo scomparso oceano ligure piemontese nonché dalla parte adiacente del margine europeo. Le pennidi sono caratterizzate dalla presenza di ofioliti, le rocce testimoniano che testimoniano l'antica crosta oceanica. Nelle alpi le ofioliti sono rocce metamorfiche. Queste ofioliti metamorfiche le troviamo nel gruppo degli Alti Tauri, in val D Aosta alpi liguri.

Le alpi meridionali si trovano a sud della linea Insubrica. Esse sono costituite da rocce permiane mesozoiche, ma nella parte più interna affiora il basamento metamorfico con scisti e filladi. Nelle alpi meridionali sono presenti numerosi plutoni costituiti dalle famiglie dei graniti, in trentino alto Adige ci sono porfidi.

Per quanto riguarda la zona dolomitica questa è caratterizzata dalla presenza di filladi quarzifere, le rocce da cui si formano appartengono al complesso pelitico di età compresa tra il cambriano e ordoviciano inferiore probabilmente in origine erano sedimenti argillosi o ambienti costieri. Nella formazione di Bressanone troviamo anche black shales e graptoliti del siluriano inferiore. Fra le sequenze caratterizzate dalle filladi quarzifere si trovano gli gneis prodotti dal metamorfismo di rocce eruttive (porfidi).

La formazione di werfen è costituita da nove membri ed è caratterizzata, gruppo di braies dolomia del serla. Alla fine del ladinico si ha un evento catastrofico si verifica un evento catastrofico con un magmatismo molto intenso, infatti nella zona di Predazzo e Monzoni si forma una grossa area vulcanica, quindi tendono a formarsi tufi. Dopo l'acme del vulcanismo si ha l'inizio di un magmatismo intermedio con la formazione di gabbri e graniti. Durante il carnico si instaurano fenomeni che permettono la precipitazione del carbonato di calcio, tendono a formarsi nuove piattaforme carbonati che dolomia Cassiana . Soprattutto nell'area del Trentino, le masse magmatiche sono rocce effusive plutoniche ed epiplutoniche depositi ignimbrici che includono andesiti, daciti fino a rioliti.

Appennini

Gli Appennini si estendono per circa 1000 km sono separati in due tronconi l'Appennino settentrionale e Appennino centro meridionale. Questa catena deriva dalla collisione del margine occidentale di Adria con il blocco sardo corso, collisione avvenuta prima che si aprisse il Tirreno. la differenza più evidente tra l'Appennino settentrionale e quello centro meridionale è che quest'ultimo è caratterizzato dalla presenza di grandi piattaforme carbonatiche, cioè corpi di rocce calcarei o dolomitiche, sono la testimonianza di antichi banchi tropicali di acqua bassa durante il messiniano la catena appenninica costituisce l'ossatura della penisola italiana e si estende per 1000 km dalla zona di Genova, fino alla piana di Sibari in Calabria dove è in contatto con l'arco calabro peloritano, le cime che costituiscono l'Appennino sono di media elevazione con poche cime superiore a 2000.

Appennino settentrionale

L'Appennino settentrionale si estende dal meridiano di Genova fino all'Italia centrale in corrispondenza di una serie di faglie denominate complessivamente linea Ancona –Anzio. (Bosellini, 2005) L'edificio appenninico settentrionale è costituito da una sovrapposizione tettonica di due grandi gruppi di falde dette domini. Un dominio esterno umbro- marchigiano e un dominio interno ligure emiliano. Il dominio interno costituito dalle liguri costa di una serie di unità ofiolitiche. Durante il terziario avviene un cambiamento nel tipo di rocce che costituiscono l'Appennino settentrionale. Si passa bruscamente da rocce da rocce dolomitiche, calcaree e marnose a rocce arenacee chiamate flysch. Questi flysch sono costituiti da alternanze di strati arenacei marnoso argilloso si tratta di torbiditi cioè materiali scivolati per gravità lungo scarpate sottomarine.

1.4. Inquadramento territoriale dell'area oggetto di studio

La zona di campionamento di questo studio, comprende due regioni, Emilia Romagna, Lombardia (fig.3). In uno studio geochimico risulta fondamentale conoscere il tipo di suolo presente nella zona di campionamento. A causa della mancanza di reperibilità delle informazioni inerenti ai suoli da parte del portale cartografico Lombardo, si è provato a risalire una chiave di raggruppamento dei suoli usando la carta geologica. Il portale cartografico dell'Emilia Romagna possiede un ottimo viewer nel quale è stato possibile interrogare la carta dei suoli estraendo tutte le informazioni (<http://geo.regione.emilia-romagna.it/cartpedo/>).

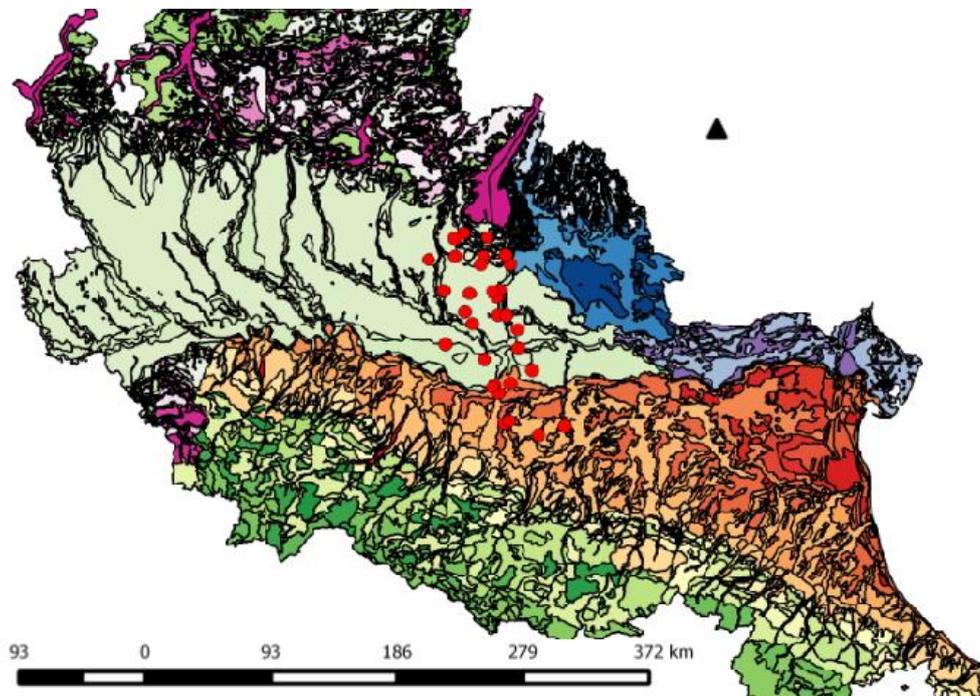


Fig.3 - area di campionamento.

1.4.1. Inquadramento territoriale della provincia di Mantova

La zona in cui è stato predisposto il campionamento essendo notevolmente ampia copre i territori di due regioni interessa le provincie di Mantova, Brescia, Cremona, Modena e Reggio Emilia. Il lavoro di campionamento è stato eseguito nel giugno-luglio 2013. Per quanto riguarda la sezione lombarda il mio data set di campioni è stato prelevato nel territorio ad Ovest della città di Mantova.

Per la parte lombarda il campionamento ha interessato le seguenti località: Mariana mantovana (Mn), Rivarolo mantovano (Mn), Squarzanella (Mn), Calvisano (Mn), Medole solferino(Mn), Cavriana (Mn), Grazie Curtatone (Mn), Castellucchio (Mn), Asola (Mn), Scorzarolo (Mn), Buscoldo (Mn), Goito(Mn), Sacca di Goito (Mn). Queste località sono situate nell'alto mantovano, riportiamo in seguito un inquadramento territoriale che illustra le caratteristiche dei suoli di queste zone, tratte dalla relazione tecnica del comune di Mantova del settembre 2010.

La provincia di Mantova è situata nella parte sud orientale della Lombardia, l'assetto geomorfologico di questa regione prevede aree pianeggianti al sud mentre a nord rinveniamo colline e morene. I maggiori corsi d'acqua fiumi Po, Oglio, e Mincio, Secchia e Chiese.

Condizioni meteorologiche

Le Alpi e l'Appennino condizionano la climatologia dell'area, creando bassi regimi di vento perché costituiscono barriere nei confronti delle correnti d'aria. Dal punto di vista dinamico, la presenza della barriera alpina influenza in modo determinante l'evoluzione delle perturbazioni di origine atlantica, determinando la prevalenza di situazioni di occlusione e un generale disaccoppiamento tra le circolazioni dei bassissimi strati e degli strati superiori. Questi fattori influenzano

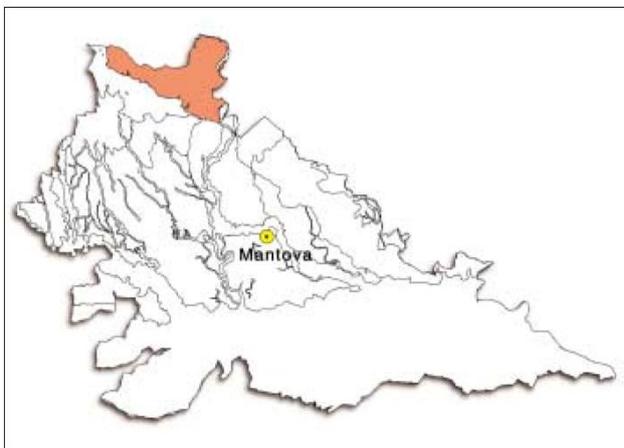
le capacità dispersive dell'atmosfera e quindi le condizioni di accumulo degli inquinanti, soprattutto in periodo invernale, e la presenza di fenomeni fotochimici nel periodo estivo. Durante l'inverno il fenomeno di accumulo degli inquinanti è più accentuato, a causa della scarsa circolazione di masse d'aria al suolo (Comune di Mantova 2010).

Nella zona il principale elemento di interesse morfologico è rappresentato dalla Valle del Mincio e dal sistema terrazzi fluviali che la delimitano, ambienti di grande pregio naturalistico, tutelati con l'istituzione dell'omonimo Parco Regionale, il cui Piano Territoriale di Coordinamento è stato approvato con D.G.R. n.7/193 del 28 giugno 2000 (modificata dalla D.G.R. n. 1000 del 3 agosto 2000) (Comune di Mantova, 2010).

1.4.2. Geologia

L'alto Mantovano è costituito dalle colline moreniche del Garda (fig. 4). Le morene sono state generate dai grandi ghiacciai d'origine alpina durante l'ultima glaciazione. Nella parte centrale della provincia troviamo la piana proglaciale o livello fondamentale della pianura, dove si rinvengono le incisioni vallive dei maggiori corsi d'acqua. Dal punto di vista geomorfologico riveniamo tre grandi gruppi:

L'anfiteatro morenico, il livello fondamentale della pianura, valli fluviali.



*Fig.4-
zona degli anfiteatri morenici
(Ersaf,2004).*

Per quanto riguarda l'anfiteatro morenico questo si estende nella parte nord della provincia di Mantova si colloca sulla morena centrale formatosi durante il ritiro dei ghiacci. Il territorio morenico si presenta con caratteristiche collinari con una topografia fluttuante, i cordoni morenici sono affiancati da aree di minor pendenza piane inter moreniche dove troviamo le incisioni fluviali. Gli archi morenici originano un anfiteatro che circonda la parte sud del Lago di Garda sviluppandosi in diverse colline piani ondulati e terrazzi.

Il Corridoio ha una direzione da Nord-Ovest a Sud-Est, con i versanti meridionali soleggiati e quelli Settentrionali in ombra.

Le pendici esposte a mezzogiorno sono generalmente terrazzate e coltivate a vigneto (vini Doc dei Colli morenici del Garda); la vite trova infatti in tutta l'area condizioni climatiche ed edafiche ideali, per cui è largamente coltivata (http://www.provincia.mantova.it/UploadDocs/2366_All_B1_PTCPMN10.pdf).

Nei versanti dei corridoi morenici troviamo aree con minore pendenza chiamate, piane intermoreniche, dove troviamo paleo incisioni di tipo fluviale caratterizzate dalla presenza di sedimenti fluvioglaciali e ghiaie con suoli. I campioni prelevati nella zona morenica (Cavriana Castiglione delle Stiviere, Monzanbano, Solferino). Esempio di paesaggio morenico è riportato in (fig.5) e in (fig.6) lo scheletro presente nei suoli morenici.



Fig.5 - Paesaggio morenico, campione prelevato Medole Solferino Mantova.



Fig. 6- Scheletro tipico delle zone moreniche.

Livello fondamentale della pianura:

È presente nella parte occidentale della provincia, comprende quote tra i 100-110 m s.l.m, a settentrione, 20 m s.l.m nella parte meridionale ai confini con la valle del Po. Il livello fondamentale della pianura si divide in tre categorie: alta, media, bassa pianura. Questa porzione di territorio è costituita da depositi sedimentari di origine fluviale quindi prevalgono sabbie e ghiaie nella parte sottostante alle morene del Garda, a sud prevalgono sedimenti come limi e argille. All'altezza di Castiglione delle Stiviere troviamo al bordo degli anfiteatri morenici l'alta pianura ghiaiosa che si estende fino a Goito (fig.6)



Fig.6- campione prelevato a Goito.

L'alta pianura ghiaiosa (fig.7) è costituita conoidi pedemontane costruite dai torrenti, poi in seguito livellate e modellate dai fiumi. Proseguendo verso la pianura media i sedimenti diminuiscono la granulometria fino divenire sabbie, le ghiaie permangono solo in certe zone formando delle lenti questa zona è di notevole interesse per la presenza di fontanili e risorgive.

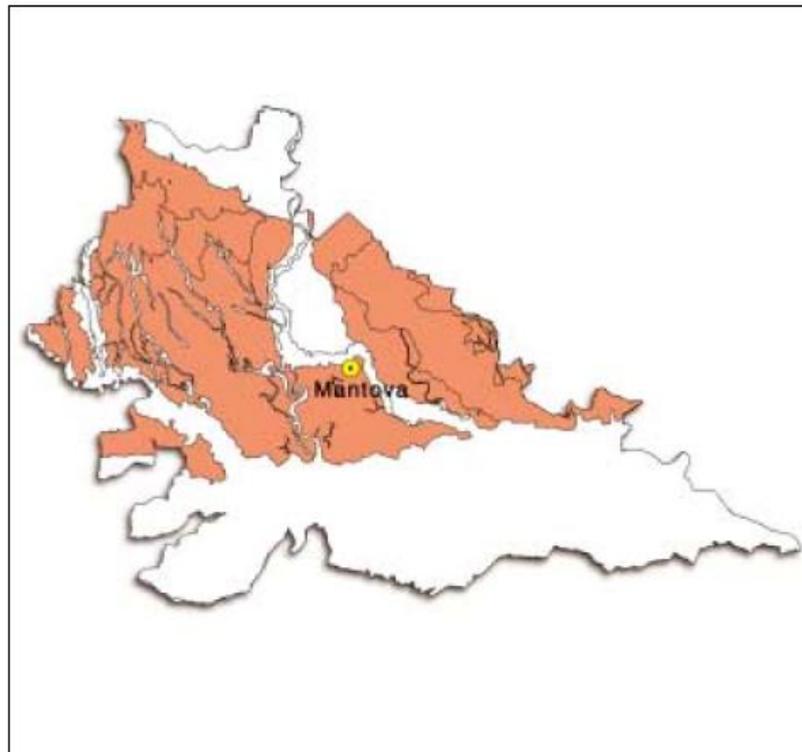


Fig. 7- Zone comprese nel 'alta pianura ghiaiosa (Ersaf,2004).

Per quanto riguarda la bassa pianura sabbiosa si colloca tra il fiume Oglio a nord fino a oriente dal Mincio e a sud dal Po la pendenza media è compresa tra 0,4-0,15%. La bassa pianura è formata da sedimenti a composizione limoso-sabbiosa ed possiede una pendenza intorno allo 0,1%.

Valli fluviali

I fiumi presenti nelle valli fluviali sono sia di provenienza alpina che appenninica. In base al loro origine possiedono caratteristiche diverse a seconda che si trovino a nord o a sud del Po. Tutti i principali corsi d'acqua situati in sinistra Po (Oglio e Mincio tra i principali, Chiese tra quelli minori), ed il Po stesso, hanno provenienza alpina ed hanno inciso nei territori attraversati valli fluviali di varia profondità.

Il Secchia, unico corso d'acqua di rilievo in destra Po, ha prolungato la propria valle entro i depositi recenti del Po, in seguito al cambiamento di corso di quest'ultimo.

L'Oglio, scorre nella parte sud-occidentale della provincia, ha una valle ampia che può raggiungere i 5 km di larghezza ed ha inciso profondamente il livello fondamentale della pianura, con un fondovalle ribassato di 2-15 metri rispetto alle aree circostanti.

Il Mincio scorre nella parte orientale della provincia, ha un alveo breve, unicorsale, dapprima incassato nelle colline moreniche, poi aperto in una piana lacustre ampia 7-8 km ed infine meandriforme con l'alveo arginato.

Il Po, scorre nella parte meridionale della provincia, entro una valle molto ampia, confinata entro opere di contenimento realizzate lungo l'asta fluviale in età moderna, ed ha un regime a meandri. In tempi storici il Po ha subito una deviazione del proprio corso in direzione nord, determinando il prolungamento della piana situata a sud (Oltrepo mantovano) entro la quale sono numerosi i meandri abbandonati, tuttora riconoscibili dalle foto aeree o anche dall'analisi delle carte topografiche.

1.4.3. Uso del suolo

Dall'analisi dei risultati ottenuti dal progetto Destinazione d'Uso dei Suoli Agricoli e la provincia di Mantova si caratterizza per l'uso a seminativo preponderante rispetto alle altre forme di utilizzo del territorio, con una superficie di circa 183.600 ettari, pari al 79% dell'estensione (Ersaf 2004) Lungo i principali corsi d'acqua, si sono instaurati grossi filari di pioppeti, boschi naturali. Per quanto riguarda la parte collinare i campioni sono stati prelevati nei comuni di: Castiglione delle Stiviere, Cavriana, Monzambano, Solferino, Volta Mantovana. In queste aree l'agricoltura svolge un ruolo fondamentale, infatti governa gran parte dell'economia. L'unico polo industriale di questa zona collinare risiede a Castiglione delle Stiviere, permettendo al centro abitato di allargarsi notevolmente producendo così un forte consumo del suolo agricolo. In queste zone la zootecnia è moderatamente sviluppata, al contrario emergono attività agricole come la viticoltura. Per quanto riguarda la zona di Asola: il paesaggio si presenta pianeggiante con un altimetria di 50- 51 m s.l.m, ed un minimo di 34 m. In queste zone, nelle vicinanze del fiume Chiese l'uso del suolo è legato alle colture di uso zootecnico, come cereali per foraggi. La coltivazione di mais è la protagonista di queste zone, in quanto è l'elemento base dei bovini. In alcune aree argillose prossime al Chiese entra in rotazione anche la barbabietola da zucchero (Ersaf 1988).

La pianura nelle vicinanze di Asola prosegue verso sud fino alla linea delle risorgive viene denominata "bassa pianura". Questa pianura è attraversata da molti corsi d'acqua come il Mella il Gambara, il più importante di questi è il Chiese, nasce dal ghiacciaio dell'Adamello in val di Fumo, percorre diversi chilometri, sfocia nel lago Idro. Prosegue finendo il suo percorso nell'Oglio. Nelle vicinanze dei corsi d'acqua, sono presenti le alluvioni sia attuali che antiche. Le alluvioni antiche risalgono all'epoca Wurmiana e rispetto al livello fondamentale della pianura sono ribassate, ma più alte nei confronti delle alluvioni recenti. Le

alluvioni medio-recenti costituiscono le piane inondabili dei vari fiumi, mentre le alluvioni attuali formano strati di ghiaie presenti nell'alveo del Chiese. Nella parte ovest e sud- ovest, di Asola troviamo sabbie limi e argille depositati da antiche processi fluviali a bassa energia.

Risulta difficile riconoscere terrazzi nella zona di Asola l'uomo ha compiuto diversi livellamenti, sbancamenti, estrazione di sabbie e ghiaie (Ersal 1988). La natura prevalentemente carbonatica dei substrati pedogenetici costituisce un freno nell'evoluzione dei suoli; per questo motivo, per la scarsa aggressività del clima e la relativa "giovinezza" dei sedimenti si rinvengono suoli saturi, a prevalentemente alcalina o subalcalina, spesso calcarei. La falda acquifera è ricca il Sali di calcio e magnesio, queste acque sono fortemente utilizzate per irrigazione. Nei suoli presenti nel livello fondamentale della pianura gli orizzonti superiori soggetti a fenomeni di lisciviazione hanno perso i Sali, il complesso di scambio resta saturo in basi, in profondità permangono strati di carbonati. Il ferro presente in questi suoli nell'orizzonte B è fornito dai minerali forniti dal substrato pedogenetico, rimane legato ai complessi formati dalla materia organica, fornendo al suolo un colore rossastro, questi suoli sono soggetti alla brunificazione. Per quanto riguarda i campioni collocati ai confini con la provincia di Cremona e Reggio Emilia il territorio della zona si presenta con una morfologia pianeggiante formata dalle dinamiche fluviali di deposizione ed erosione da parte dei fiumi Oglio e Po e altri corsi d'acqua antichi. L'uso del suolo prevede culture come cereali, soia, bietole da zucchero e altri seminativi. Nelle golene dei fiumi l'uso del suolo è adibito alla pioppicoltura

Caratteristiche dei suoli campionati

I campioni situati nelle zone degli anfiteatri morenici, come Cavriana Solferino, Monzabano, Pozzolengo sono formati da suoli denominati Valbruna franchi ghiaiosi (Typic Eutrudepts coarse loamy, carbonatic, mesic) collocati nella

parte superficiale dei cordoni morenici e nelle piane fluvio-glaciali. Costituiti da sedimenti glaciali calcarei con granulometrie grossolane (fig.8) si presentano con una superficie pietrosa che facilita il drenaggio possiedono una scarsa attitudine di ritenzione idrica. Spesso questi suoli sono caratterizzati da alte concentrazioni di carbonato di calcio. Questo tipo di granulometrie prevede l'insediamento di vigneti e foraggi. Per quanto riguarda la gestione di questi suoli è da tener presente che l'elevata concentrazione di carbonato di calcio crea delle limitazioni nell'apparato radicale delle piante, inoltre l'elevata pietrosità superficiale limita il rimaneggiamento del suolo per le varie pratiche agricole. Le pratiche di concimazione con reflui zootecnici e fanghi di depurazione sono da eseguire con estrema cautela in quanto è presente una forte attività di runoff.



Fig.8- campione prelevato nei pressi di Pozzolengo, tipico scheletro presente nei suoli di queste zone.

I campioni prelevati nella zona di Marmirolo Goito e Asola i suoli sono denominati Foroni franchi si trovano in nell'alta pianura ghiaiosa con morfologia pianeggiante. I sedimenti che compongono questi suoli provengono da ghiaie poco

cernite, d'origine fluvioglaciale. L'uso del suolo prevede culture come mais e grano avvicendati con cereali. Questi suoli possiedono uno spessore limitato con una profondità di circa 35 cm caratterizzati dalla presenza di un abbondante scheletro, di fatti il drenaggio è notevolmente celere, con bassa capacità di immagazzinamento idrico. Date le loro caratteristiche questi suoli permettono l'utilizzazione di reflui zootecnici con limitazioni in quanto è insita una notevole permeabilità.

Per quanto riguarda i campioni prelevati nelle zone di Marcaria, Rodigo, Curtatone sono denominati

Suoli Comunetta argilloso limosi (COA1) Chromic Calciusterts fine, mixed, superactive, mesic. Questo tipo di suolo è costituito da argille e limi in zone depresse tra L'Oglio e il Mincio. Questi suoli si sono formati grazie all'apporto di sedimento calcarei dai fiumi. Questi suoli sono moderatamente profondi, con orizzonti ricchi in carbonato di calcio, possiedono alta capacità di ritenzione idrica scarso drenaggio. Questi suoli sono adatti all'uso agricolo e allo spandimento dei reflui zootecnici.

1.4.4. Inquadramento delle provincie di Modena e Reggio Emilia

I sette campioni prelevati nell'area di Reggio e Modena sono collocati nell'area di Pianura colmata dalle alluvioni padane formate al Po e dagli altri fiumi appenninici.

Per la provincia di Modena i campioni situati a Correggio, Cortile di Carpi (Mo) e Cugini (Re). In queste aree sono presenti depressioni, bacini interfluviali e pianure inondabili. L'uso del suolo è agricolo con culture come cereali, barbabietola da zucchero, ed erba medica spesso coltivate per grandi estensioni. In questa zona l'indice di urbanizzazione è basso. I suoli sono formati da sedimenti fluviali fini relativamente pianeggianti, profondi, a tessitura fine calcarei moderatamente alcalini. Questi suoli hanno iniziato a formarsi dopo la bonifica delle depressioni

presenti nel territorio questo ha permesso l'instaurarsi di condizioni ossidanti. A causa della loro morfologia pianeggiante questi suoli risultano spesso saturi d'acqua con un conseguente ristagno idrico questo non permette un dilavamento dei sali e dei cationi della silice mantenendo reazioni neutre o basiche. Il tipo di suolo presente nell'area investigata è rappresentato da Vertisols, caratterizzati dalla netta presenza di argille che si deformano durante i periodi piovosi mentre si contraggono durante i periodi di siccità. Risulta ben visibile la riorganizzazione dei carbonati, ovvero questi sono solubilizzati come bicarbonati e poi precipitando si trovano come concrezioni soprattutto negli orizzonti profondi. Questi suoli sono scarsamente ossigenati e moderatamente alcalini.

Il campione prelevato a Carpi (Mo) rientra nelle aree rilevate, ovvero dove sono presenti dossi, argini naturali, formati dai fiumi appenninici. Le quote di queste zone oscillano tra 2 e 70 metri. Per quanto riguarda l'uso del suolo, prevale il settore agricolo con un alta percentuale di culture cerealicole, vigneti per il lambrusco doc, e pereti doc (pere abate). I processi di urbanizzazione sono stati particolarmente intensi su questi suoli; il sistema insediativo è distribuito lungo le principali vie di comunicazione e si caratterizza per la presenza, oltre che dei capoluoghi provinciali, di una pluralità di poli di medie e piccole dimensioni e di case sparse. I suoli sono generati da sedimenti fluviali, risultano pianeggianti, modestamente profondi e ossigenati permettendo una buona crescita degli apparati radicali, con granulometrie fini, calcarei negli orizzonti profondi leggermente alcalini. L'avvicinarsi di stagioni secche e umide permette la mobilità di bicarbonati, solfati e nitrati, con conseguente precipitazione di carbonati. I suoli presenti in queste zone sono chiamati calcaric cambisols (<http://geo.regione.emilia-romagna.it/cartpedo/>).

1.5. Sistemi informativi territoriali

La fase di campionamento è stata preceduta da un accurato studio del territorio tramite software open source. In questo lavoro di tesi ho utilizzato Q-Gis 2.0. Per uno studio di caratterizzazione geochimica è essenziale possedere alcune informazioni geologiche, geomorfologiche, pedologiche dalle quali dipendono le concentrazioni di metalli pesanti nei suoli. In base a un certo tipo di roccia presente sul territorio può crearsi un arricchimento di alcuni elementi. Quindi raccogliere informazioni ambientali, geologiche risulta essenziale per questo tipo di lavoro, lo strumento più idoneo a questo scopo risulta essere il Gis. In questo lavoro di tesi il disegno di campionamento area di campionamento è stato creato tramite Quantum gis.

1.5.1. Quantum Gis

Tramite un software Gis è possibile gestire, utilizzare dati geografici in formato digitale. L'acronimo di GIS è "Sistema informativo Territoriale", il quale permette di captare informazioni di dati geografici geo-referiti analizzandoli ed elaborandoli. Un software gis, lavora con un certo tipo di dati: vettore e raster. I dati vettoriali sono una modalità per rappresentare la posizione precisa di un oggetto tramite delle coordinate. I dati vettoriali sono classificati secondo 3 categorie:

- Punti: una coordinata (x,y) rappresenta una precisa posizione sul territorio;
- Linee: queste sono costituite da coordinate multiple come $x_1 y_1, x_2 y_2, x_n y_n$ unite tra loro secondo un preciso ordine. In questo modo si costituiranno delle linee che collegano i diversi punti;
- Poligoni si costituiscono quando le linee sono formate da più di due punti.

Per quanto riguarda la modalità raster è possibile rappresentare il reale tramite una griglia formata da celle o costituita da pixel se si tratta di immagini. Ogni pixel costituisce delle informazioni territoriali. Esempi di dati raster sono le

immagini satellitari o le foto aeree Il software quantum gis permette di creare progetti di analisi territoriale, i dati sono organizzati in livelli della mappa definiti layers. Tramite la sovrapposizione dei layers si crea la mappa personalizzata dall'utente.

2 Materiali e metodi

2.1. Area rappresentativa

Tramite i vari portali cartografici delle regioni Lombardia ed Emilia Romagna ho estratto gli shape file inerenti:

Geologia, uso del suolo, idrografia, rete viaria, e pedologia delle due regioni. Una volta caricato lo shape file appare la carta in (fig.9). Tramite dei passaggi scegliendo nel menu a tendina lo stile categorizzato, si crea la mappa con tutti i diversi tipi di uso del suolo della regione.

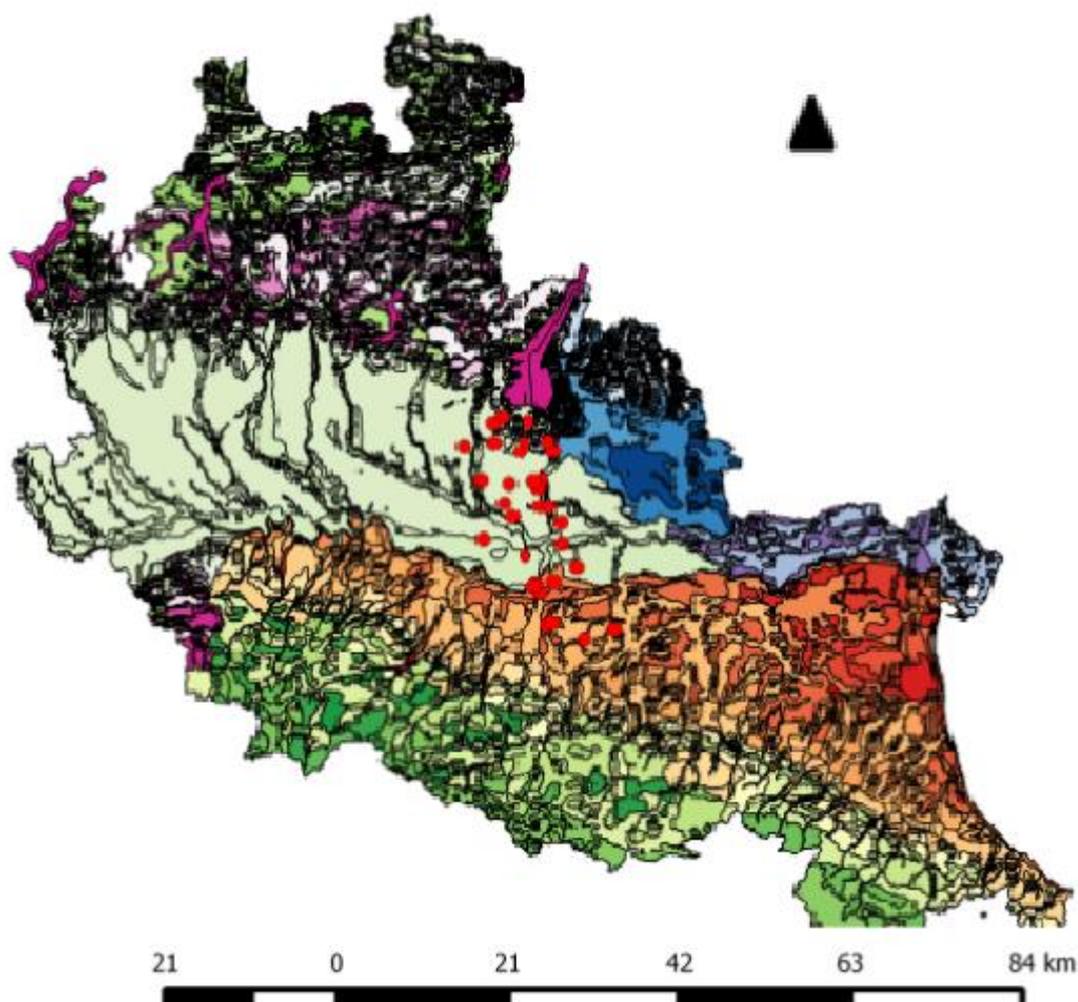


Fig .9- area di campionamento creata tramite Quantum gis.

La carta dopo il comando categorizzazione appare suddivisa secondo i livelli di interesse. Attraverso il comando informazione elementi, è possibile interrogare ogni punto della carta e raccogliere informazioni. Il software fornisce una tabella attributi, nella quale è possibile visualizzare tutte le informazioni della cartina.

Una volta raccolte tutte le informazioni sul tipo di suoli, uso del suolo ho disposto in modo casuale le stazioni di campionamento andando ad inserirle in precise unità geologiche.

2.2. Campionamento

Durante questo lavoro di tesi, ho personalmente eseguito tutte le fasi dello studio, partendo dalla realizzazione del disegno di campionamento fino all'interpretazione dei dati. La prima fase dello studio è basata sulla raccolta di informazioni sull'assetto geologico dell'area di interesse. In seguito per ogni sito sono stati raccolti due campioni uno superficiale ed uno profondo con trivellazione a mano, utilizzando l'attrezzatura Eijkelkamp (fig.10).



Fig. 10- attrezzatura per il campionamento trivella Elkamp.

In ogni sito di campionamento sono state raccolte informazioni:

- Coordinate geo riferite del campione per poter poi riportare tutti i dati su Gis per avere una rappresentazione grafica dei sondaggi;
- Tipo di coltivazione;
- Vicinanza\ lontananza da fiumi, strade, centri abitati;
- Provenienza del campione;
- Natura del sedimento;

I siti campionati sono 32, per un totale di 58 campioni (tab.3)

ILA01	644376	4958254
ILA02	653725	4961373
ILA03	647427	4962838
ILA04	630531	4973487
ILA05	629040	4976460
ILA06	628258	4975732
ILA07	630825	5011147
ILA08	629956	5008346
ILA09	628327	5010587
ILA10	634473	5020552
ILA11	632966	5023816
ILA13	637092	4996722
ILA14	637291	4989852
ILA15	634115	4963451
ILA16	632489	4962558
ILA20	618053	5031779

ILA23	611303	5010867
ILA24	630379	5002069
ILA25	633223	5001961
ILA27	610385	5023367
ILA28	625031	5023238
ILA31	615153	5023270
ILA32	614976	5092717
ILA33	620117	5009726
ILA34	626491	5030200
ILA35	642067	4981823
ILA36	634600	4977077
ILA37PROF	625375	4985655
ILA38	611859	611859
ILA3	621061	4998715
ILA40PROF	618500	5003140

Tab. 3 - elenco dei siti di campionamento con coordinate.

Esistono varie strategie di campionamento:

- Campionamento sistematico: nel quale i punti di campionamento seguono un determinato schema, ricadendo all'interno o sui bordi di un reticolo equidistanti fra loro.
- Campionamento casuale: i punti vengono disposti casualmente nell'area rappresentativa.
- Campionamento casuale sistematico: i punti ricadono all'interno di una griglia ma in posizione variabile e non equidistante.

In questo lavoro di tesi ho preferito utilizzare il campionamento casuale. Facendo attenzione nel posizionare le stazioni di campionamento all'interno delle unità geologiche.

Il campione di suolo deve fornirci tutte le informazioni sul suolo, quindi la rappresentatività è molto importante, risulta fondamentale rispecchiare le caratteristiche dell'area. Il campionamento è una fase molto delicata, eseguirlo in maniera errata può essere fonte d'errore. Per quanto riguarda i campioni prelevati, questi appartengono a due popolazioni ben definite, una parte dei campioni è risulta di provenienza appenninica e l'altra alpina.

2.3. Preparazione dei campioni

Concluso il lavoro di campagna, in laboratorio i campioni sono stati fatti asciugare a temperatura ambiente, alcuni di questi essendo argillosi hanno ultimato l'essiccazione in stufa a 60° C gradi. Successivamente sono stati controllati, e da essi è stato rimosso lo scheletro e i residui vegetali soprattutto per quanto riguarda i campioni superficiali (fig.11).



Fig. 11- strumento per rimuovere scheletro e residui vegetali dai campioni.

Successivamente è stata eseguita una macinatura tramite l'utilizzo di mulino vagliatore il quale ha frantumato i campioni. Il sedimento è stato posto in una giara formata da due anelli di agata, dopo di che lo strumento ruota velocemente e macina il sedimento per 5 minuti. Dopo questa fase di macinatura, sono stati prelevati 3 grammi di sedimento, 10 grammi di acido borico per il rivestimento esterno delle pasticche, e tramite dei pistoni a pressione manuale sono state create le pasticche da sottoporre all'analisi XRF (fig.12).



Fig. 12 - Strumento a pistoni utilizzato nella preparazione delle pasticche di sedimento.

2.4. Analisi

2.4.1. Analisi LOI

La Loss On Ignition, o “perdita per calcinazione” è una delle tecniche di misurazione delle specie volatili contenute nei campioni. Le sostanze volatili all'interno dei campioni sono dovute a: sostanza organica, carbonati, acqua legata ai reticoli cristallini e umidità. Per poter calcolare la LOI i campioni polverizzati sono disposti all'interno di crogioli di platino pesati accuratamente tramite bilancia analitica, (fig.13) sottoposti ad un intenso riscaldamento in muffola ad una temperatura di 950 °C. I campioni vengono lasciati in muffola (fig.14) per 24 ore, durante questa fase di riscaldamento si verificano precise reazioni chimiche.

Avviene l'ossidazione della materia organica a circa 500°, porta ad un rilascio di biossido di carbonio CO₂, mentre a 870° si decompongono i carbonati provocando la fuoriuscita CO₂.

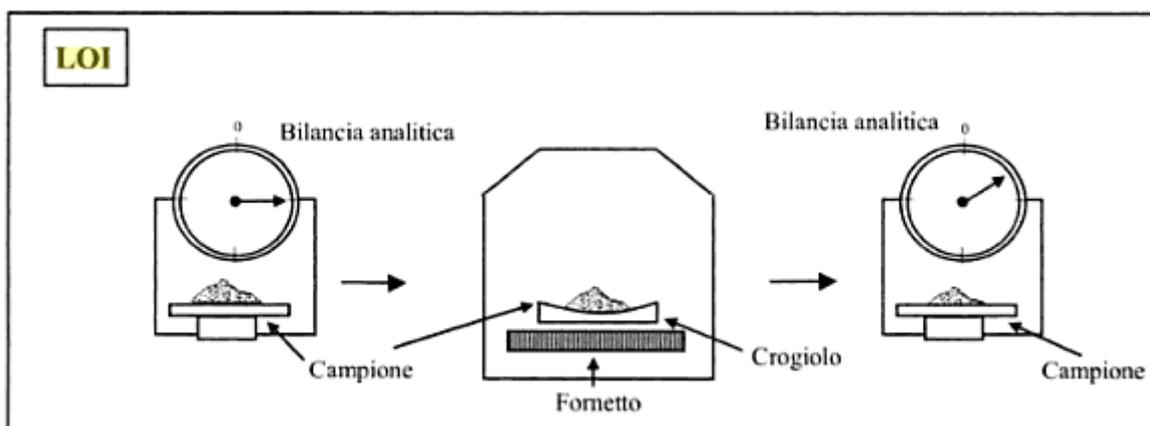


Fig. 13- schema analisi LoI.

All'interno dei crogioli è stato inserito 0,5 g di sedimento polverizzato, il peso annotato in tabella. I crogioli sono stati inseriti in muffola per 24 ore, successivamente sono stati fatti raffreddare all'interno di appositi contenitori di vetro, evitando il contatto con l'aria, il campione viene pesato nuovamente e confrontato con il peso iniziale ante riscaldamento. La perdita di peso del campione è data dalle reazioni chimiche descritte sopra e dipende dal contenuto di sostanza organica e di carbonati contenuti nei nostri campioni.

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



Fig. 14- muffola per analisi Lo.

2.4.2. Spettrometria a raggi x (XRF)

L'analisi a fluorescenza a raggi X è stata condotta presso i laboratori del dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali dell'Università di Bologna. Tramite questa analisi è possibile ottenere la composizione chimica totale dei campioni di sedimento analizzati, fornendoci le concentrazioni dei metalli. Tramite uno strumento apposito sono state create delle “pasticche” di sedimento ottenute pressando 0.6 g di sedimento precedentemente polverizzato utilizzando una polvere di acido borico 3 g come involucro per la pasticca. L'analisi XRF è una delle poche tecniche analitiche definite “non distruttive” che fornisce il contenuto totale dei metalli pesanti, grazie alla fluorescenza emessa dagli elettroni eccitati dai raggi X. Ogni elemento possiede un proprio spettro di riconoscimento. Gli elementi analizzati sono i seguenti:

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). Il diffrattometro (fig.15) ha eseguito le analisi dei maggiori e degli elementi in traccia con tempistiche diverse. L'analisi dei maggiori richiede circa 10 minuti, mentre per gli elementi in traccia la macchina impiega un tempo di lettura più lungo (30 minuti).



Fig. 15- diffrattometro raggi X università di Bologna.

L'analisi XRF sfrutta il fenomeno della fluorescenza, che si produce tramite la ionizzazione di un atomo. Dopo questa fase di eccitazione l'atomo torna alla configurazione stabile producendo fotoni caratteristici. Dato che ogni spettro emesso è caratteristico di un preciso elemento chimico si risale facilmente alla composizione elementare del campione. Lo spettro a fluorescenza è formato da vari picchi, identificandoli si effettua un'analisi qualitativa, mentre la valutazione delle concentrazioni fornisce un'analisi quantitativa. Per poter leggere lo spettro a fluorescenza è stato impiegato un preciso software.

La tecnica della fluorescenza consiste nel colpire la pasticca formata da sedimento con un fascio di raggi x primari, in questo modo gli elettroni eccitati compiono un salto quantico ad un livello a di maggiore energia. Durante questo

salto quantico l'elettrone perde energia emessa sotto forma di raggi X (raggi di fluorescenza) con una determinata lunghezza d'onda, unica per ogni elemento chimico. Ogni atomo della pasticca di sedimento viene colpito ciò che si otterrà una radiazione X secondaria di tutti gli elementi quindi policromatica. Quindi per poter quantificare questa radiazione, lo spettrometro utilizza la ben nota legge Bragg:

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

dove:

θ (theta) è l'angolo che il fascio incidente forma col piano cristallino,

λ (lambda) è la lunghezza d'onda della radiazione

d è la distanza tra due piani adiacenti

n indica l'ordine della diffrazione.

Tramite questa legge, sappiamo che un raggio riflesso attraversa un reticolo cristallino ad una certa lunghezza d'onda, l'angolo che si crea con il piano di riflessione coincide precisamente con 2θ .

Ogni volta che un fascio di raggi x urta un solido costituito da un reticolo cristallino, si produce un effetto di rifrazione verso gli altri piani reticolari. In un piano reticolare colpito da raggi X si creano due raggi di cui trasmesso che si propaga con la stessa direzione del raggio incidente, l'altro inizia la riflessione dal piano reticolare. La legge di Bragg riportata sopra considera la diffrazione dei raggi come una riflessione discontinua in quanto una successione di piani reticolari caratterizzati da una distanza quando un fascio di raggi X colpisce una sostanza cristallina, subirà fenomeni di rifrazione in corrispondenza dei piani reticolari. Durante l'analisi il fascio di Raggi X policromatici in uscita dalla pasticca di sedimento, viene condotto a incidere contro un monocromatore costituito da un cristallo nel quale la distanza dei piani reticolari è conosciuta, quindi secondo la

legge di Bragg si origineranno raggi x riflessi sotto angoli θ diversi a seconda della lunghezza d'onda della radiazione. Il cristallo all'interno del diffrattometro ruota, un goniometro misura costantemente l'angolo d'incidenza. In base all'angolo di incidenza sono selezionati i raggi che possiedono una precisa lunghezza d'onda quindi costituiti da un preciso elemento chimico dopo di che un contatore quantifica i raggi secondari di ogni angolo θ calcolando la quantità degli elementi presenti.

2.4.3. Determinazione dei dati

Le attività di laboratorio svolte in questo lavoro di tesi per la preparazione ed analisi dei campioni, sono state svolte presso il dipartimento di geologia di Bologna. Per l'elaborazione dei dati e creazione delle varie mappe sono stati impiegati i software: GCDkit (Geochemical Data Toolkit for Windows), Qgis, Excel, Word. Tramite Excel è stato possibile creare un database contenente sia i dati geografici raccolti durante il campionamento, successivamente integrata con quelli analitici ottenuti dalle analisi in laboratorio. Questo data base è stato poi modificato creando fogli di lavoro per la realizzazione grafica delle mappe GIS.

Tramite la creazione di box plot è stato possibile rappresentare graficamente alcuni indici statistici come media, con una grafica schematica. I box plot sono dei diagrammi che riassumono gli aspetti principali di una distribuzione di valori; la base inferiore e superiore del rettangolo rappresentano rispettivamente il 25 e il 75 percentile (Apat, 2006).

Il box plot è un diagramma a scatola nel quale la linea all'interno del rettangolo costituisce la mediana o il 50 percentile. Gli estremi della "scatola" costituiscono il 25 percentile (lower quartile) e 75 percentile (upper quartile).

I baffi o whisker mostrano gli intervalli in cui ricadono i valori minori del primo quartile e maggiori del secondo quartile. I valori esterni sono definiti

outliers rappresentano un'anomalia rispetto al resto dei dati. Successivamente è stato creato un dataset con le concentrazioni degli elementi, coordinate geografiche da importare in Qgis per rappresentare graficamente le varie mappe concentrazione e indice di geo accumulo geo referenziato.

2.4.4. Valutazione arricchimenti superficiali Cr, Ni, Cu, Zn, Pb nei suoli presenti nell'area di campionamento

Per comprendere la presenza "anomala" di metalli nei suoli è necessario confrontare le concentrazioni dei campioni superficiali con quelli profondi. A differenza dei sedimenti superficiali, che riflettono fortemente il contributo umano recente, i campioni raccolti da nuclei profondi non risentono dell'influenza antropica possono consentire una stima ragionevole dei livelli di fondo (Liaghati et al. 2003) Si presume che i campioni in prossimità della superficie, raccolti ad 1 m di profondità, accumulato sotto condizioni pre-industriali e hanno dimostrato di essere adatto per determinare i valori di fondo naturali dei metalli potenzialmente tossici, anche in ambienti altamente industrializzata aree (Huisman et al. 1997).

Per valutare lo stato potenziale di contaminazione di un suolo o sedimento è addirittura efficace per conoscere l'arricchimento di un determinato elemento vicino alla superficie in confronto con il contenuto naturale ad una certa profondità (Top Enrichment Factor - TEF, Indice di Geoaccumulation - igeo, Forstner & Müller, 1981). Per valutare la contaminazione dei sedimenti campionati è stato calcolato l'indice di Geoaccumulo, utilizzando le concentrazioni fornite dai risultati dell'analisi XRF.

$$\text{Igeo} = \log_2 C_n / (1,5 * \text{med popolazioni Secchia, Po, Chiese - Oglio})$$

dove:

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

Med = mediana delle popolazione in base al distretto fluviale.

Inserendo la mediana nella formula del Igeo come fattore di sicurezza per capire la distribuzione dei dati.

L'indice fornisce sette classi di contaminazione (tab.4). Successivamente sono state costruite le mappe del geo accumulo.

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

Tab. 4- Classi dell'indice di Geo Accumulo.

3 Discussione dei risultati

3.1. Elaborazione dei dati

I box plot in (fig. 16 e fig. 17) riportano i risultati inerenti la dispersione degli elementi maggiori e in traccia nei campioni superficiali e profondi. Per quanto riguarda alcuni elementi maggiori come CaO, MgO, P₂O₅ possiedono punti che non rientrano nell'intervallo di confidenza. In (fig.17) sono riportate le dispersioni degli elementi in traccia, che mostrano andamenti abbastanza uniformi tranne per gli elementi Cu, Ga, Pb. Nelle tabelle 5 e 6 sono confrontate le concentrazioni dei campioni raccolti con i dati pubblicati dal Foregs sull'Atlante di geochimica Europea (Salemien et al. 2005 dati italiani).

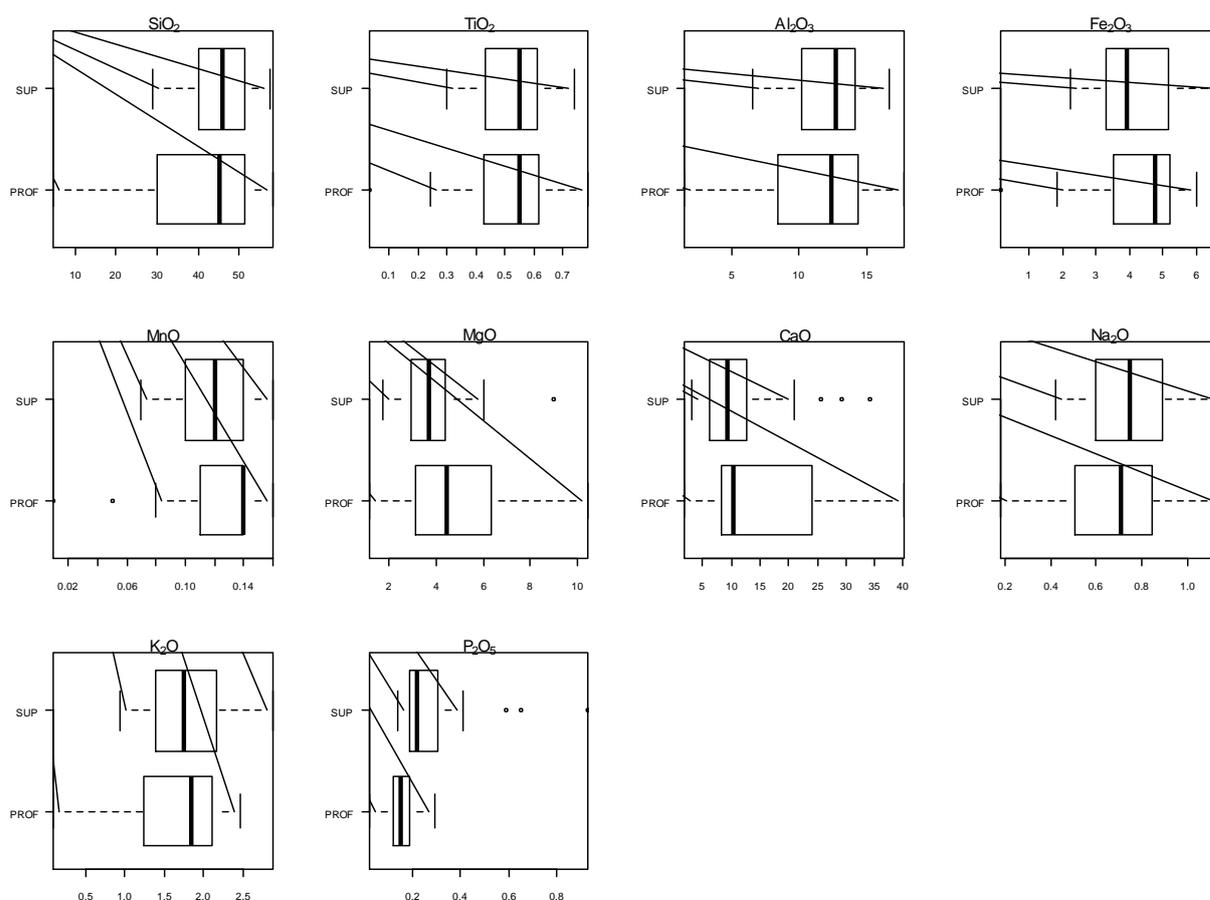


Fig. 16- box plot elementi maggiori dei campioni superficiali e profondi.

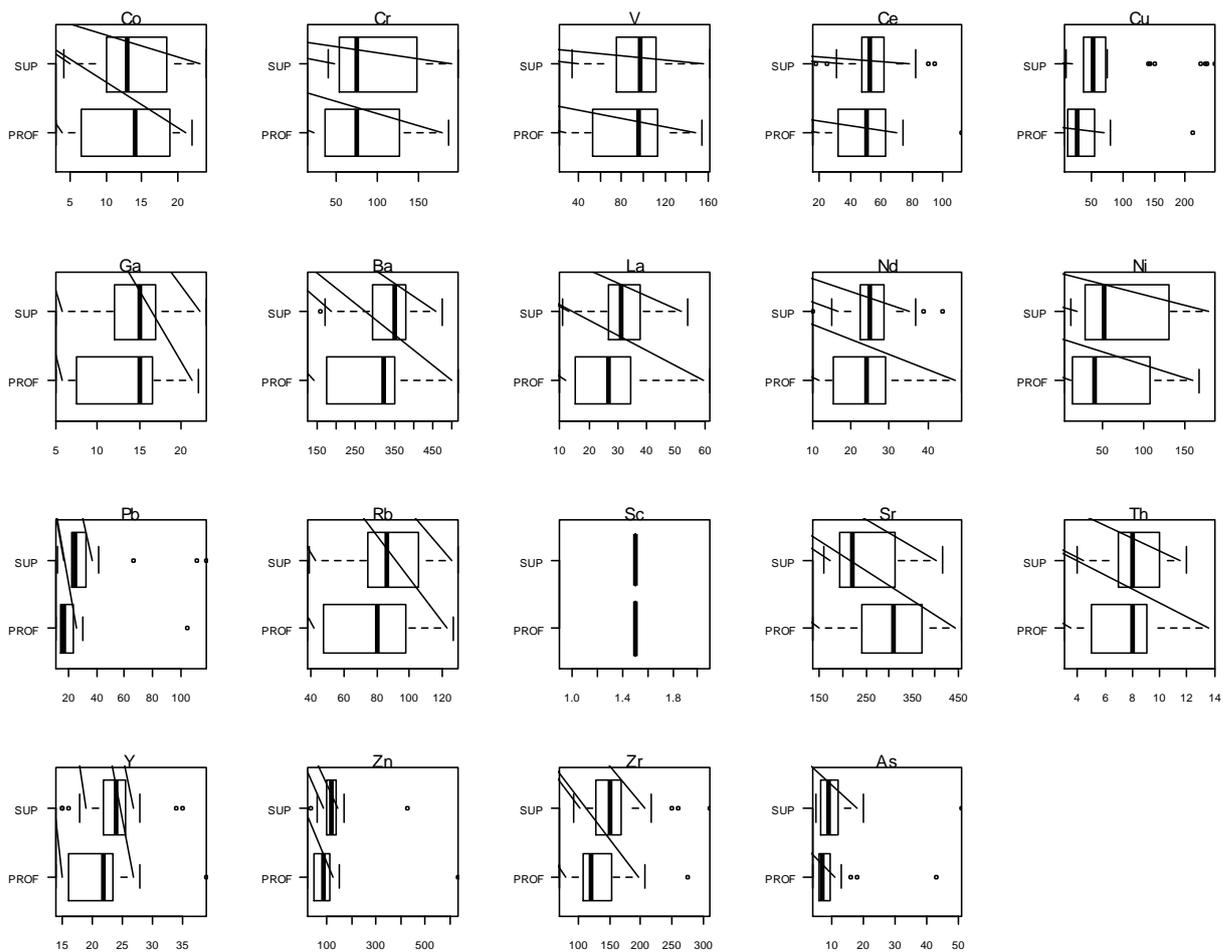


Fig. 17- box plot elementi in traccia dei campioni superficiali e profondi.

Nelle tabelle 5 e 6 sono riportati i dati degli elementi maggiori e degli elementi in traccia sia per i campioni superficiali che profondi.

Tabella 5 e 6: Risultati dell'analisi di dispersione dei dati per gli elementi maggiori e degli elementi in tracce. Sono riportati i valori di: media, mediana, deviazione standard, valore minimo intervallo di confidenza, 25% 50%75% percentile. I Dati ottenuti sono tratti dalla versione elettronica di Salmien et al. 2005italiana <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/ForegsData.php>.

Sample prof	Mean	Std	Min	25%	50%	75%	Max	mediana	Mediana FOREGS	media	media FOREGS
SiO2	41.16	13.6	4.71	29.93	45.32	51.5	58.2	45.32	53.81	41.16	55.1
TiO2	0.51	0.17	0.03	0.43	0.55	0.62	0.79	0.55	0.55	0.51	0.6
Al2O3	11.36	3.85	1.53	8.41	12.39	14.40	17.79	12.39	13.34	11.36	13.5
Fe2O3	4.24	1.5	0.14	3.510	4.76	5.22	5.99	4.76	4.5	4.24	5.2
MnO	0.12	0.03	0.01	0.11	0.14	0.14	0.16	0.14	0.09	0.12	0.1
MgO	4.77	2.41	1.15	3.14	4.46	6.35	10.46	4.46	1.44	4.77	2.3
CaO	5.46	11.09	1.87	8.37	10.27	23.99	40.12	10.27	2.82	5.46	6.1
Na2O	0.69	0.24	0.18	0.51	0.71	0.84	1.14	0.71	0.99	0.69	1.2
K2O	1.69	0.59	0.09	1.23	1.85	2.10	2.46	1.85	1.84	1.69	2.3
P2O5	0.15	0.05	0.02	0.12	0.15	0.19	0.29	0.15	0.11	0.15	0.1

Sample sup	Mean	Std	Min	25%	50%	75%	Max	mediana	Mediana FOREGS	media	media FOREGS
SiO ₂	45.00	8.23	28.81	40.08	46.05	51.48	57.45	46.05	56,3	45.00	55.0
TiO ₂	0.53	0.11	0.30	0.43	0.55	0.61	0.74	0.55	0,6	0.53	0.7
Al ₂ O ₃	12.22	2.50	6.55	10.24	12.77	14.17	16.66	12.77	13.5	12.22	13.4
Fe ₂ O ₃	4.14	1.17	2.22	3.30	3.930	5.14	6.69	3.930	4,7	4.14	5.4
MnO	0.11	0.02	0.07	0.10	0.12	0.14	0.16	0.12	0,1	0.11	0.1
MgO	3.82	1.35	1.73	2.93	3.70	4.36	8.96	3.70	1.3	3.82	2.2
CaO	11.36	7.54	3.14	6.11	9.21	12.76	34.19	9.21	1.4	11.36	4.5
Na ₂ O	0.74	0.18	0.42	0.59	0.75	0.89	1.14	0.75	0,9	0.74	1.1
K ₂ O	1.78	0.48	0.94	1.39	1.75	2.17	2.88	1.75	2.0	1.78	2.2
P ₂ O ₅	0.28	0.16	0.14	0.19	0.22	0.30	0.93	0.22	0.1	0.28	0.1

Sample prof	Mean	Std	Min	25%	50%	75%	Max	mediana	Mediana FOREGS	media	media FOREGS
Co	13.39	6.59	3.0	6.5	14.0	19.0	22.0	14.0	-	13.39	-
Cr	88.69	56.5	16.0	36.5	75.0	126.0	185.0	75.0	85	88.69	131
V	86.60	37.81	23.0	52.5	95.0	113.0	155.0	95.0	-	86.60	-
Ce	48.65	22.96	15.0	32.0	51.0	62.5	113.0	51.0	-	48.65	-
Cu	40.52	43.784	5.0	11.0	25.0	55.0	213.0	25.0	-	40.52	-
Ga	13.08	5.4	5.0	7.5	15.0	16.5	22.0	15.0	-	13.08	-
Ba	289.73	108.44	127.0	173.5	321.0	351.0	515.0	321.0	377	289.73	455
La	26.21	12.64	10.0	15.5	27.0	34.5	62.0	27.0	-	26.21	-
Nd	22.82	9.33	10.0	15.5	24.0	29.0	49.0	24.0	-	22.82	-
Ni	68.60	58.73	3.0	13.5	39.0	108.0	167.0	39.0	-	68.60	-
Pb	22.08	18.90	11.0	14.0	17.0	23.0	105.0	17.0	-	22.08	-
Rb	76.78	28.83	38.0	47.5	80.0	97.5	127.0	80.0	109	76.78	118
Sc	1.5	0.00	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-	1.5	-
Sr	303.34	88.79	134.0	243.0	309.0	370.0	458.0	309.0	185	303.34	255.6
Th	7.52	2.62	3.0	5.0	8.0	9.0	14.0	8.0	-	7.52	-
Y	21.00	5.65	14.0	16.0	22.0	23.5	39.0	22.0	26	21.00	27.3
Zn	103.73	121.04	24.0	50.5	85.0	110.0	635.0	85.0	74	103.73	81.4
Zr	132.86	45.22	71.0	108.0	121.0	153.0	276.0	121.0	179	132.86	213.3
As	9.65	8.09	4.0	6.0	7.0	9.5	43.0	7.0	-	9.65	-

Tab. 6- statistiche elementi in traccia per i campioni superficiali e profondi confrontati con i dati Foregs.

Sample sup	Mean	Std	Min	25%	50%	75%	Max	mediana	Mediana FOREGS	media	media FOREGS
Co	14.19	5.53	4.0	10.0	13.0	18.5	24.0	13.0	-	14.19	-
Cr	99.64	55.67	40.0	54.0	75.0	147.0	197.0	75.0	77	99.64	205
V	95.35	31.01	34.0	74.5	97.0	111.5	162.0	97.0	-	95.35	-
Ce	0 55.3	18.04	18.0	47.0	53.0	61.5	95.0	53.0	-	0 55.3	-
Cu	78.8	69.60	9.0	37.0	51.0	72.0	247.0	51.0	-	78.8	-
Ga	14.19	4.49	5.0	12.0	15.0	17.0	23.0	15.0	-	14.19	-
Ba	338.54	76.61	160.0	292.0	349.0	378.0	473.0	349.0	431	338.54	460
La	31.83	9.43	11.0	27.0	31.0	38.0	54.0	31.0	-	31.83	-
Nd	26.09	7.0	10.0	22.5	25.0	28.5	44.0	25.0	-	26.09	-
Ni	74.70	60.32	12.0	27.5	51.0	129.5	185.0	51.0	-	74.70	-
Pb	3.09	23.74	12.0	22.5	25.0	32.0	118.0	25.0	-	3.09	-
Rb	86.70	23.54	39.0	74.5	86.0	105.5	130.0	86.0	106	86.70	117.7
Sc	1.50	0.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-	1.50	-
Sr	256.54	79.60	160.0	193.0	220.0	313.5	417.0	220.0	213	256.54	114
Th	8.35	1.97	4.0	7.0	8.0	10.0	12.0	8.0	-	8.35	-
Y	23.64	4.40	15.0	22.0	24.0	25.5	35.0	24.0	26	23.64	26.5
Zn	123.03	63.96	37.0	101.5	120.0	137.5	431.0	120.0	80	123.03	93.8
Zr	158.70	48.49	94.0	129.5	150.0	170.0	312.0	150.0	210	158.70	224
As	11.19	8.46	5.0	6.5	9.0	12.0	51.0	9.0	-	11.19	-

Come si può notare i dati del mio studio, sia per gli elementi maggiori che in traccia, non si discostano più di tanto dai dati europei. L'atlante Foregs non ha effettuato l'analisi di tutti gli elementi in traccia quindi il confronto è stato effettuato con solo gli elementi presenti.

3.2. Discriminazione dei campioni in base alla provenienza

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 in funzione del materiale viene eroso all'interno dell'area di drenaggio;
- 2) la granulometria.

Come già spiegato nel capitolo della geologia padana, i fiumi Alpini (Po, Chiese, Mincio, Oglio) erodono litologie che contengono alte concentrazioni di CaO: dolomie, marne, evaporiti, calcari, dolomie peliti e arenarie. Il Secchia è l'unico di provenienza appenninico quindi avrà una maggiore presenza di argille e flysch calcarei e arenacei e le formazioni argillose. Siccome il materiale parentale costituisce uno dei fattori di controllo di metalli pesanti nei suoli vedremo ora come si comportano le concentrazioni di metalli pesanti in base alle provenienze in (fig.18) è riportata la cartina geologica con i fiumi per capire il materiale eroso dai fiumi.

I campioni analizzati possiedono le seguenti provenienze fluviali:

- Po: questo fiume possiede un origine alpina nasce in Piemonte, precisamente sulle Alpi Cozie in provincia di Cuneo, alle basi del Monviso. Il Po durante il suo tragitto verso il mare erode differenti litologie. Nella parte Ovest della sua sorgente troviamo rocce sedimentarie come calcari e marmi rosa di Guillestre.

Nella parte piemontese - ligure erode materiale ofiolitico, resti dell'antico fondale dell' antico Mar Ligure.

- Il Secchia: origine Appenninica fiume Secchia nasce sa quota 2.017 ai confini tra la provincia di Reggio Emilia e Massa Carrara. Il bacino nel quale scorre il Secchia prima di confluire in Po, presenta diverse litologie contenenti argille plio - pleistoceniche che assumono la forma calanchiva sotto l'azione degli agenti atmosferici. Nella parte montana del fiume secchia sono presenti flysch calcarei e arenacei.
- Oglio: origine Alpina nasce nei pressi di Ponte di Legno, esso solca la Val Camonica, confluisce nel lago d'Iseo, ne diviene suo emissario per poi immettersi nel fiume Po.
- Mincio: origine Alpina, nasce in Trentino a Pinzolo (770 m s.l.m.), a nord nel lago di Garda è denominato Sarca quando diviene emissario del lago prende il nome di Mincio.
- Chiese: origine Alpina questo fiume nasce dal ghiacciaio dell'Adamello, attraversa la Val Daone si immette nel lago Idro, per poi confluire nel fiume Oglio.

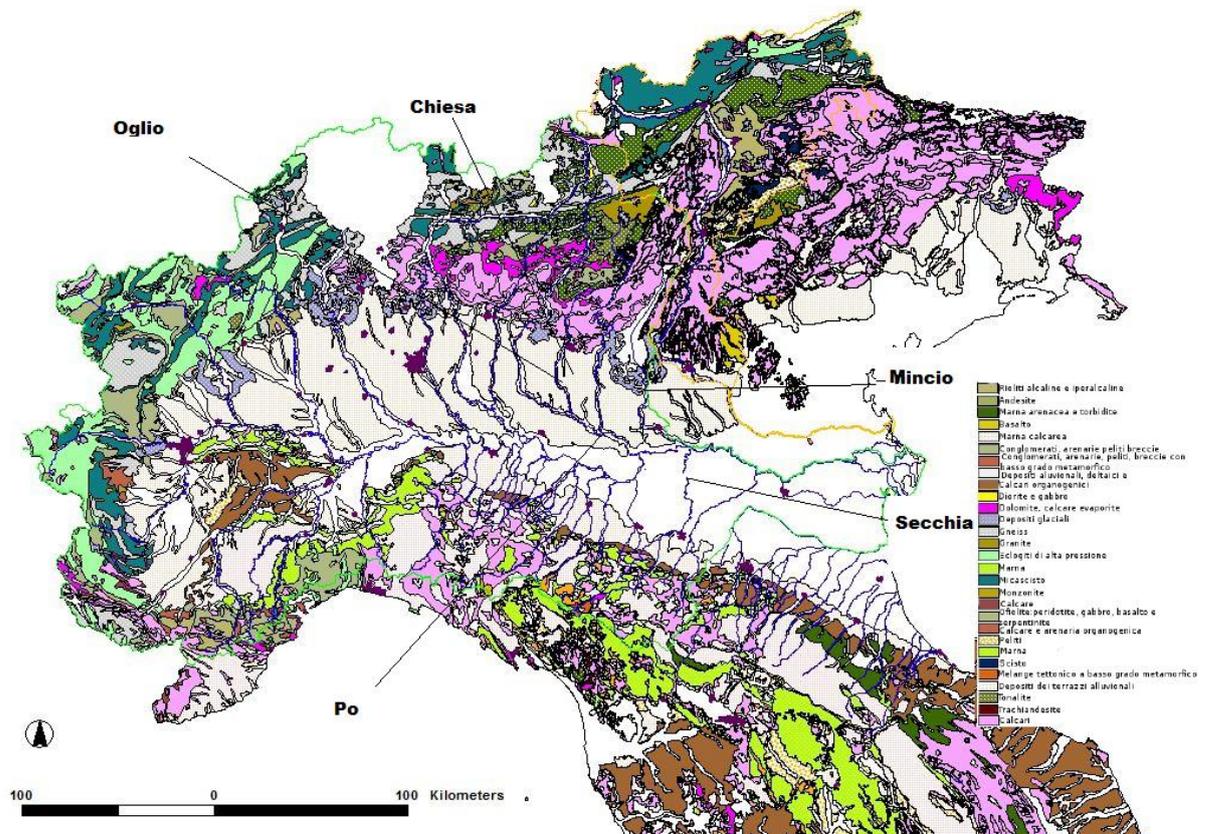
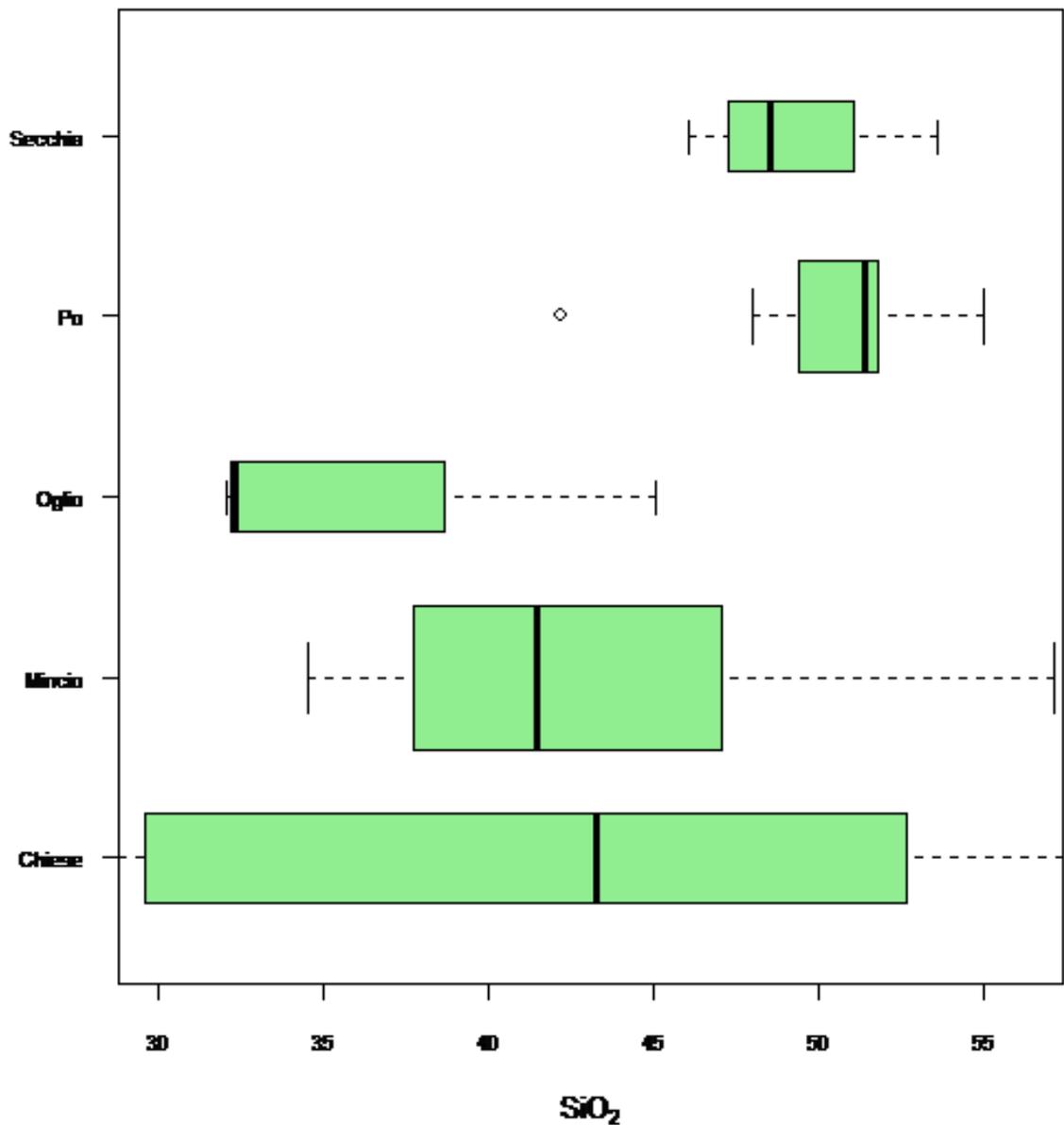


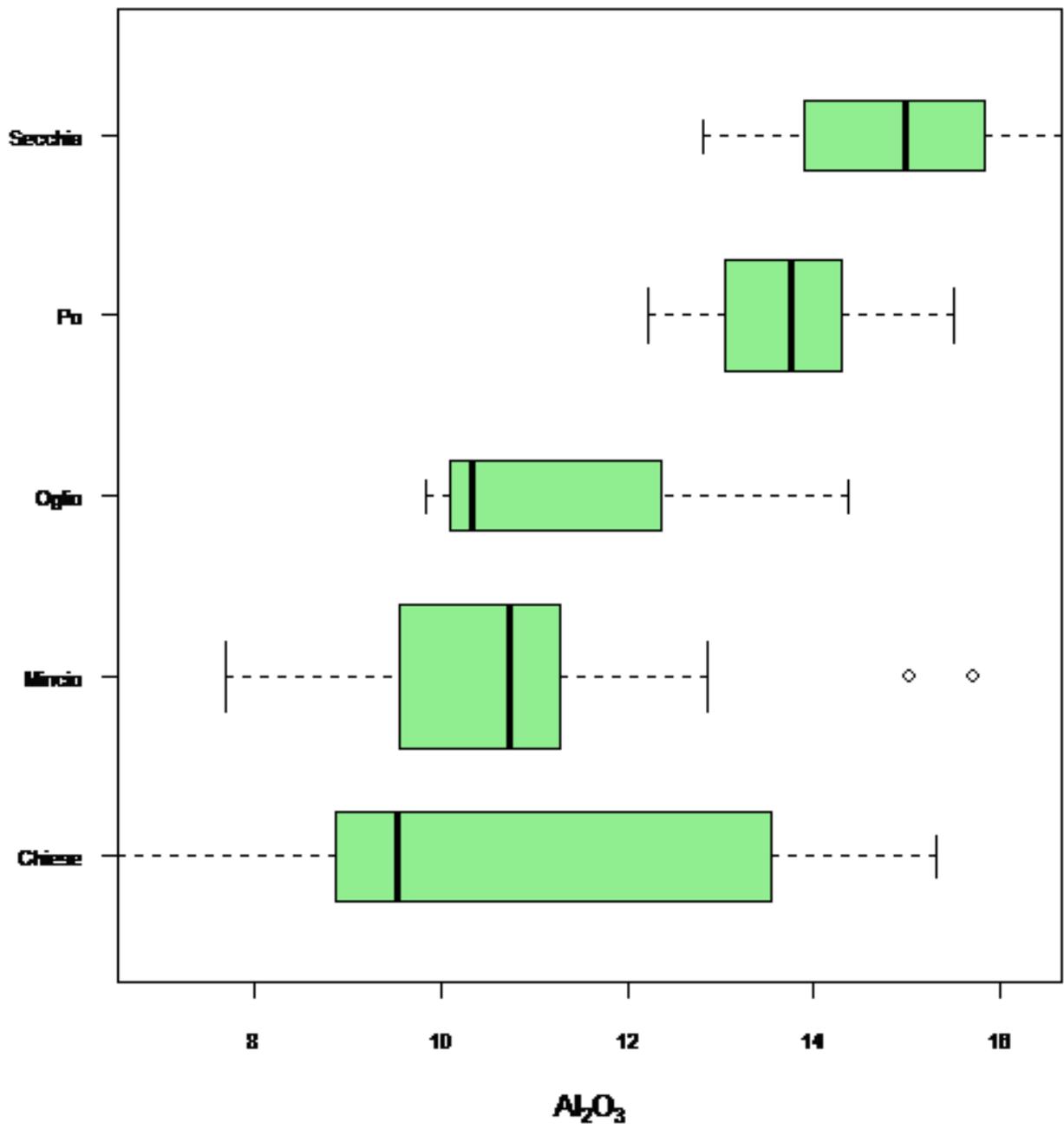
Fig. 18- Carta geologica con fiumi.

Tramite la creazione di box plot, sono stati analizzati il contenuto di SiO_2 e allumina (Al_2O_3) (fig.19). L'allumina e la silice permettono di compiere una discriminazione tra sedimenti fini e grossolani. Sedimenti ricchi in SiO_2 spesso possiedono una granulometria grossolana, il quarzo è uno dei minerali più resistenti tra quelli presenti nella litosfera, mentre sedimenti fini sono caratterizzati dalla presenza di allumina ossido tipico dei sedimenti argillosi, che si originano come minerali secondari durante processi di alterazione. L' Al_2O_3 possiede cariche positive sulla propria superficie, ed è in grado di adsorbire grandi quantità di metalli pesanti.

Secondo lo studio di Amorosi nel 2007 l'ossido di calcio è utilizzabile come indicatore della provenienza del materiale che costituisce il campione. I sedimenti appenninici risultano ricchi in CaO in quanto sono presenti calcari, marne, gessi

mentre quelli padani più legati al Po risultano poveri in CaO. Per creare i box plot ho diviso il mio data set di campioni in base alla provenienza dei principali fiumi per comprendere la relazione esistente tra composizione del sedimento e bacino di drenaggio.





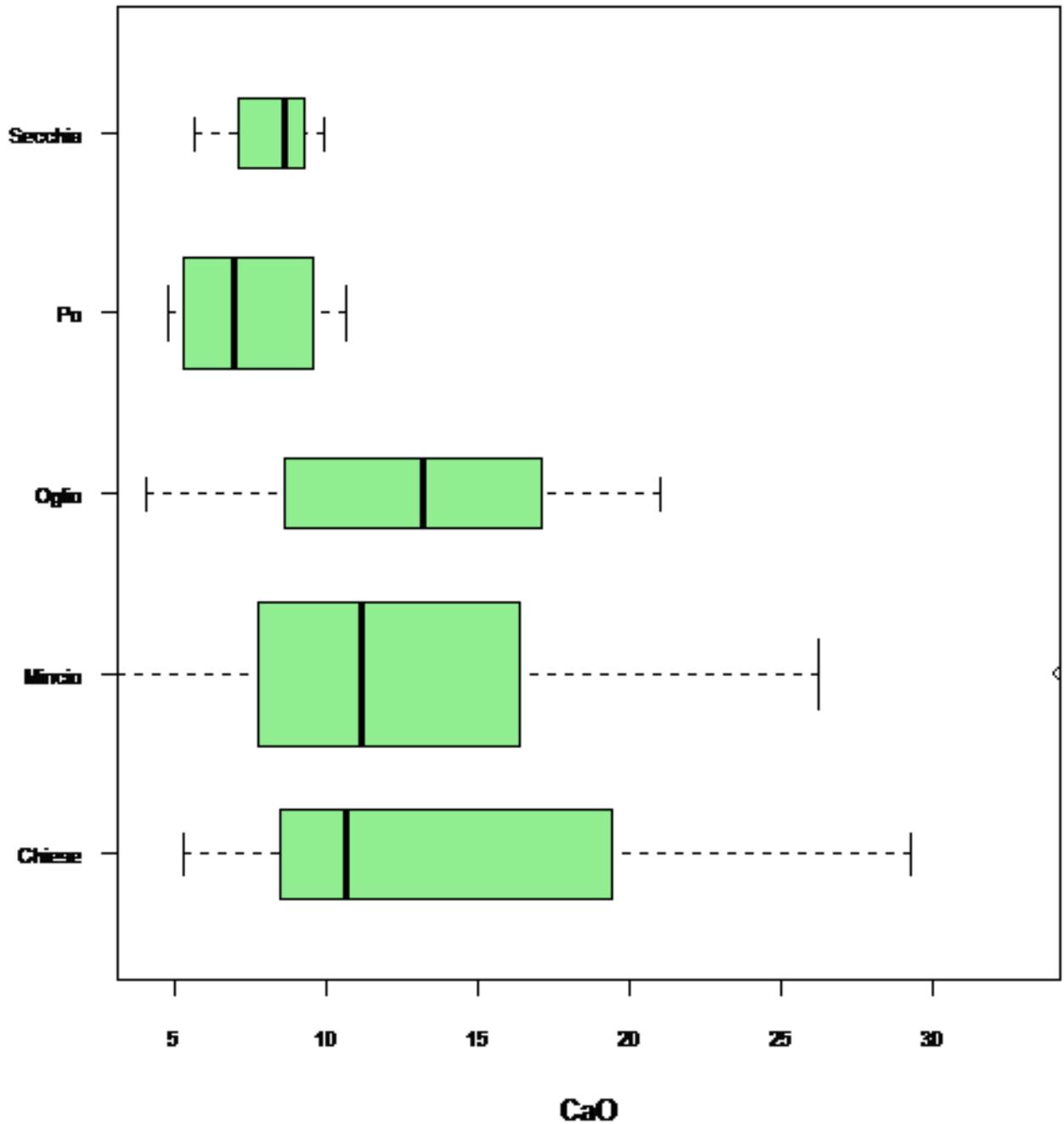


Fig.20- Caratterizzazione dei contenuti di SiO₂, Al₂O₃, CaO campioni superficiali e profondi in base alle provenienze fluviali tramite diagrammi box-plot. Le concentrazioni sono espresse in percentuale in peso (wt%).

Nei box plot riportati in (fig.20) e in (tab.7) riscontriamo che le maggiori concentrazioni di SiO_2 si trovano nel fiume Po con un contenuto medio pari a 50.32, segue il Secchia con un contenuto medio pari a 49.40. Da questo si deduce che il Po, e il Secchia, possiedono materiale più grossolano rispetto agli altri fiumi padani. Dalle Alpi arriva materiale sedimentario composta da dolomie, calcari, rocce silico plastiche. I sedimenti alpini risultano essere più grossolani di quelli appenninici e possiedono una maggior percentuale di sabbie al loro interno. I depositi alpini possiedono granulometrie più grossolane rispetto a quelle appenniniche in quanto i fiumi possiedono portate maggiori e litologie più resistenti dovuti alla presenza di accumuli glaciali pleistocenici che hanno fornito quantità ingenti di materiale grossolano. La maggior parte di rocce che compongono la superficie terrestre è data da rocce silicatiche quindi è facile trovare alte concentrazioni di SiO_2 in tutti i suoli. I dati mostrano che il fiume alpino che possiede minor concentrazione di silice è il Chiese con un contenuto medio pari a 42.36 ppm questo è dovuto dal fatto che a monte di questo fiume sono presenti litologie ricche in calcio. I silicati sono parti essenziali di molte rocce esclusi i calcari ed evaporiti si rinvengono in:

- Quarzo (SiO_2)
- plagioclasti ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)
- feldspati ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

Per quanto riguarda le litologie costituite da rocce ignee La SiO_2 è contenuta in mica, anfiboli, pirosseni e olivine. Le rocce sedimentarie che presentano alti contenuti di silice sono felspati e argille, nelle rocce ultramafiche e felsiche il contenuto si abbassa notevolmente. I valori maggiori si trovano in corrispondenza delle rocce vulcaniche cristalline granitiche nell'area Nord-Est e in Piemonte.

Tab.7- statistiche per le variabili SiO₂ (1) Al₂O₃ (2) CaO (3).

fiumi	media	Dev.std	min	25°	50°	75°	Max
Chiese	42.36	13.05	28.81	29.60	43.26	52.67	57.45
Mincio	43.03	7.10	34.53	37.74	41.46	47.06	57.17
Oglio	36.50	7.43	32.07	32.20	32.34	38.71	45.08
Po	50.32	3.78	42.23	50.17	51.39	51.69	54.99
Secchia	49.40	3.85	46.05	47.30	48.55	51.08	53.61

Variabile Al₂O₃

fiumi	media	Dev.std	min	25°	50°	75°	Max
Chiese	10.76	3.58	6.55	8.87	9.54	13.54	15.32
Mincio	11.06	2.28	7.69	9.57	10.74	15.72	11.28
Oglio	11.52	2.48	9.85	10.09	10.34	12.36	14.37
Po	13.74	1.03	12.22	13.18	13.76	14.14	15.50
Secchia	14.82	1.93	12.81	13.90	14.99	15.82	16.66

Variabile CaO

fiumi	media	Dev.std	min	25°	50°	75°	Max
Chiese	14.64	9.69	5.33	8.52	10.67	19.44	29.23
Mincio	14.12	9.33	3.14	7.74	11.15	16.35	34.19
Oglio	12.76	8.46	4.10	8.64	13.18	17.09	21.01
Po	7.40	2.28	4.82	5.41	6.94	9.38	10.67
Secchia	8.06	2.17	5.66	7.14	8.62	9.26	9.90

Per quanto riguarda le concentrazioni di Al_2O_3 , il contenuto medio più elevato si riscontra nei campioni riferibili a provenienza del fiume Secchia ricco in argille e marne. Dal box plot dell' Al_2O_3 notiamo che i campioni attribuiti al bacino idrografico del fiume Secchia, possiedono le più alte concentrazioni di allumina. Questo è dato dal fatto il Secchia durante il suo tragitto verso il fiume Po, erode e trasporta diversi tipi di rocce sedimentarie del tratto appenninico. Tra le litologie erose dal fiume Secchia troviamo marne, argille tutte quante ricche in allumina. Il secondo valore più alto di allumina è presente nei campioni attribuiti al fiume Po in quanto a monte di questo fiume sono presenti formazioni contenenti rocce cristalline (Alpi svizzere) come graniti, gneiss, scisti ma anche un alta percentuale di suoli con argille.

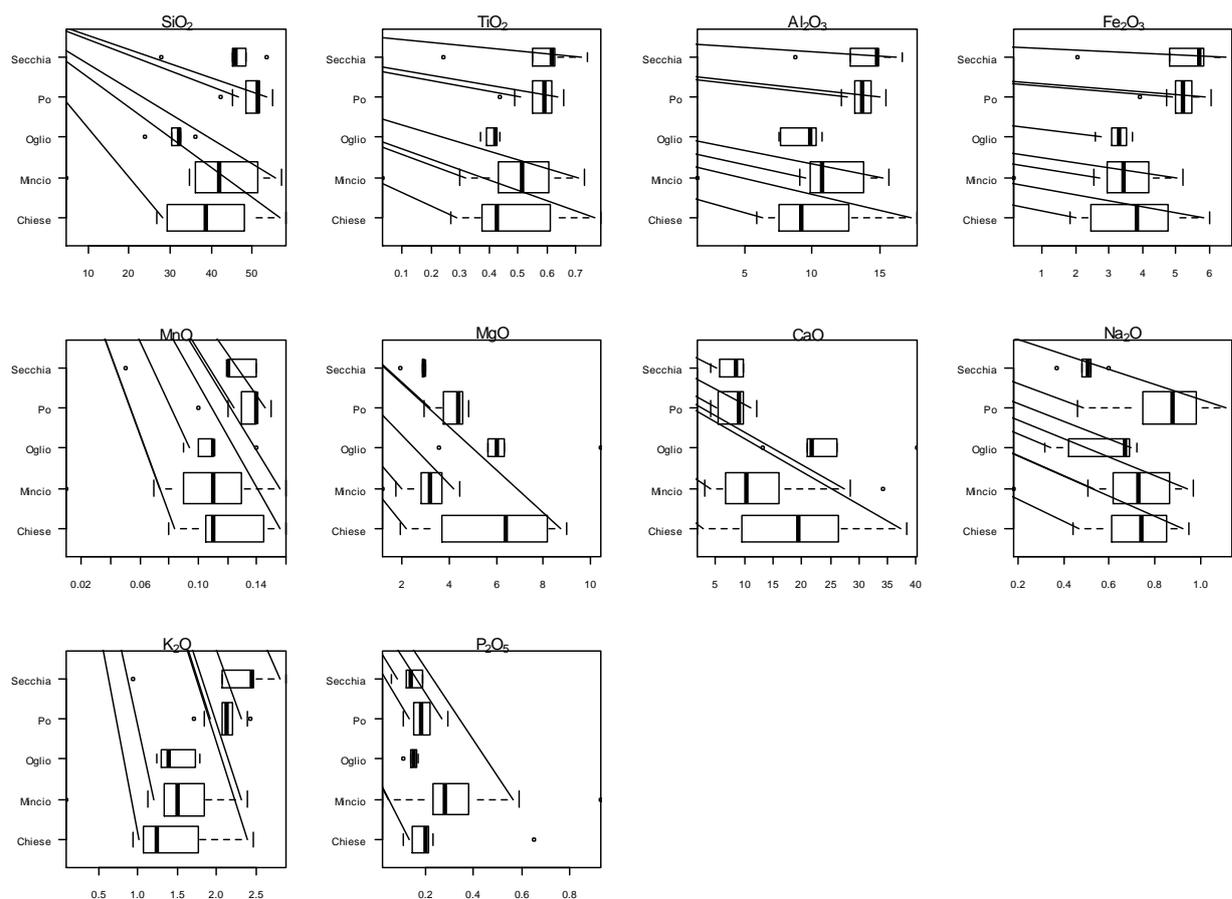


Fig. 21-Box plot elementi maggiori in base alla provenienza.

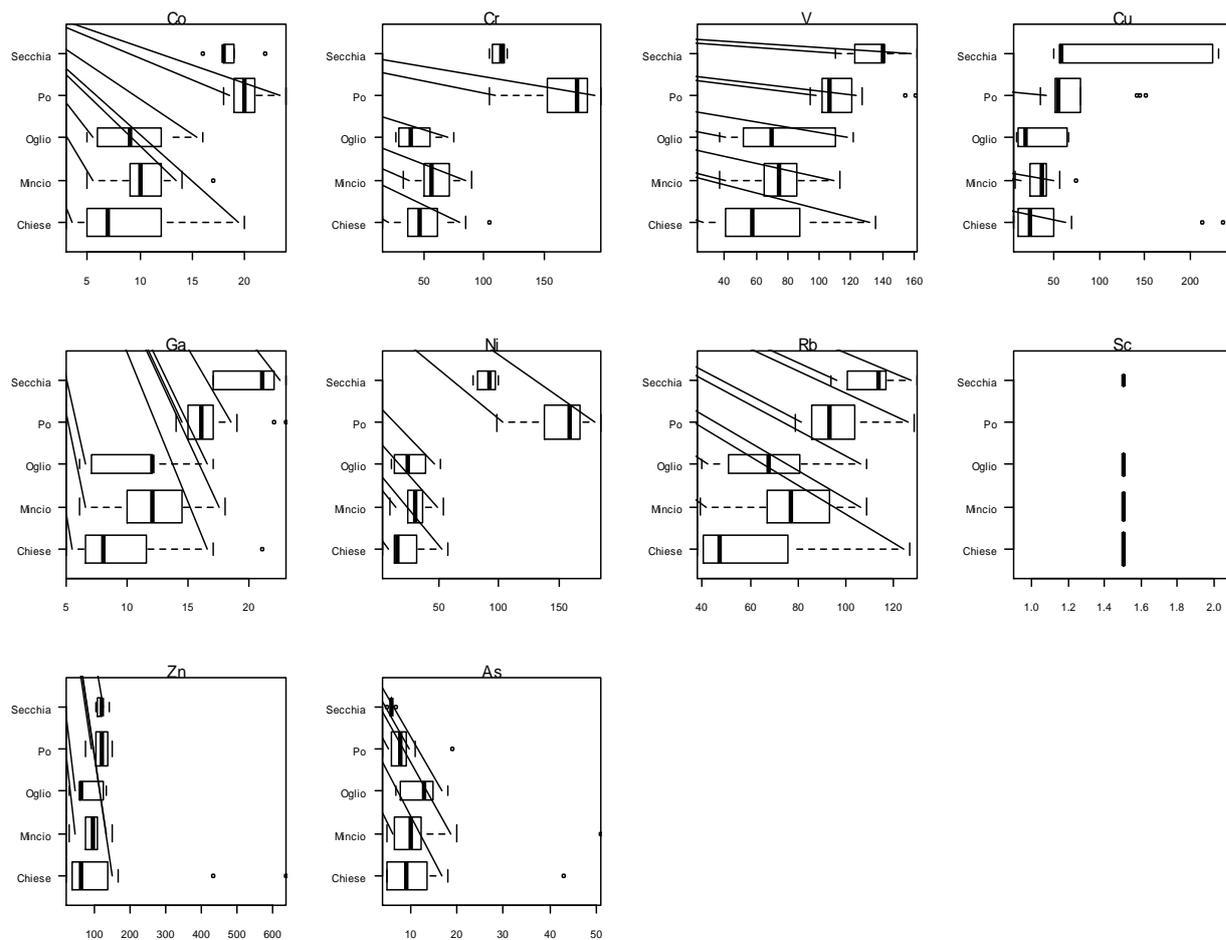


Fig. 22- Box plot elementi in traccia in base alla provenienza.

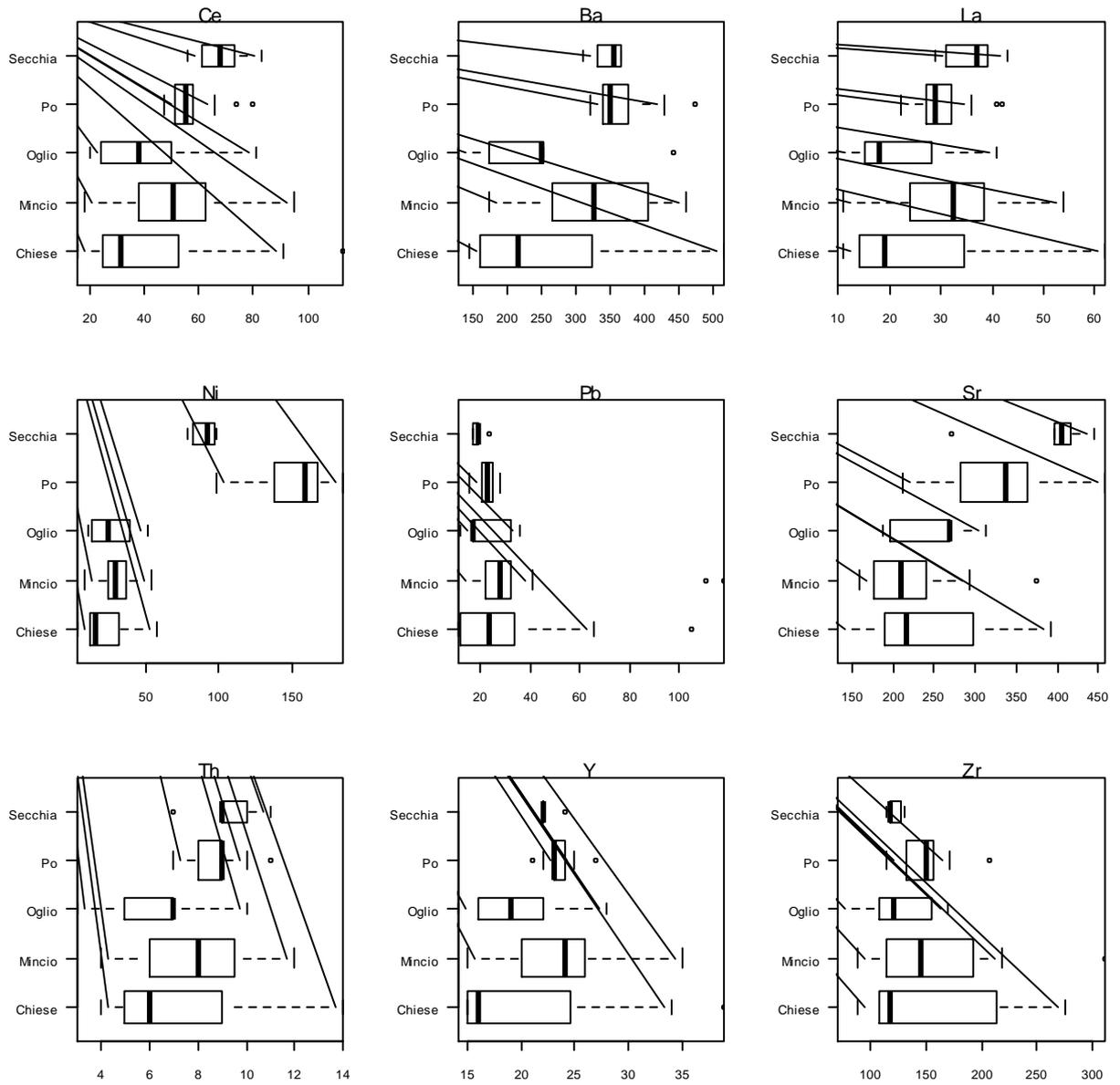


Fig. 22- Box plot elementi in traccia in base alla provenienza.

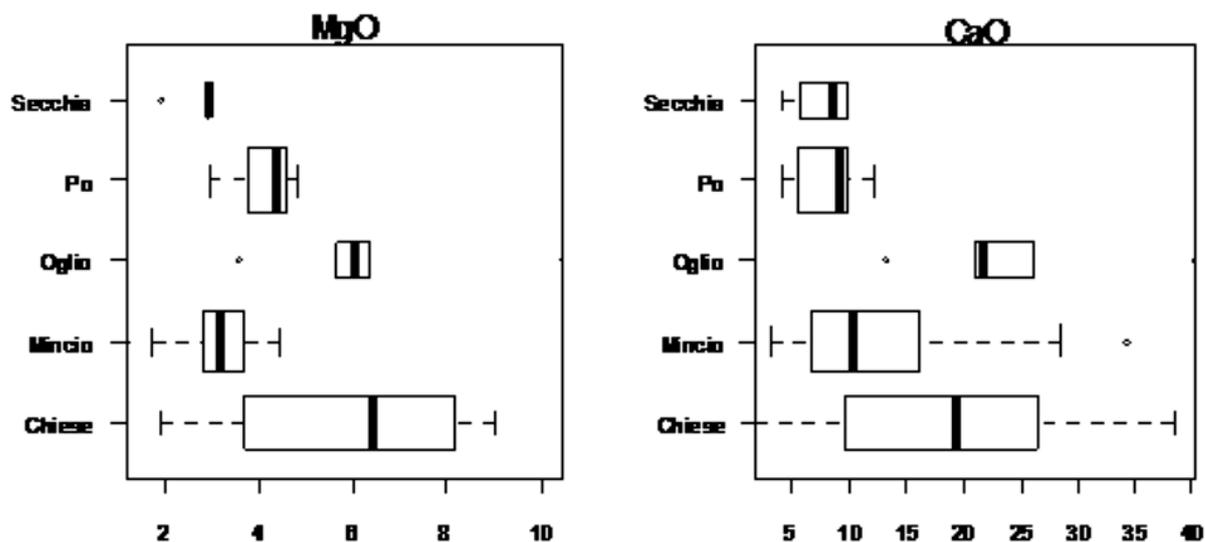


Fig. 23- Box plot elementi in traccia in base alla provenienza.

Una percentuale notevole di detriti mafici-ultramafici sono dovuti al sistema di drenaggio del fiume Po, che costituiscono una unica fonte per la Pianura Padana. L'alta concentrazione di MgO attribuita ai campioni prelevati nel bacini idrografico del Chiese confermano la presenza delle Dolomiti. La forte concentrazione di Ca attribuita ai fiumi lombardi denota la presenza di rocce carbonatiche nel settore delle Alpi centrali. Anche le alpi occidentali presentano alti valori Ca.

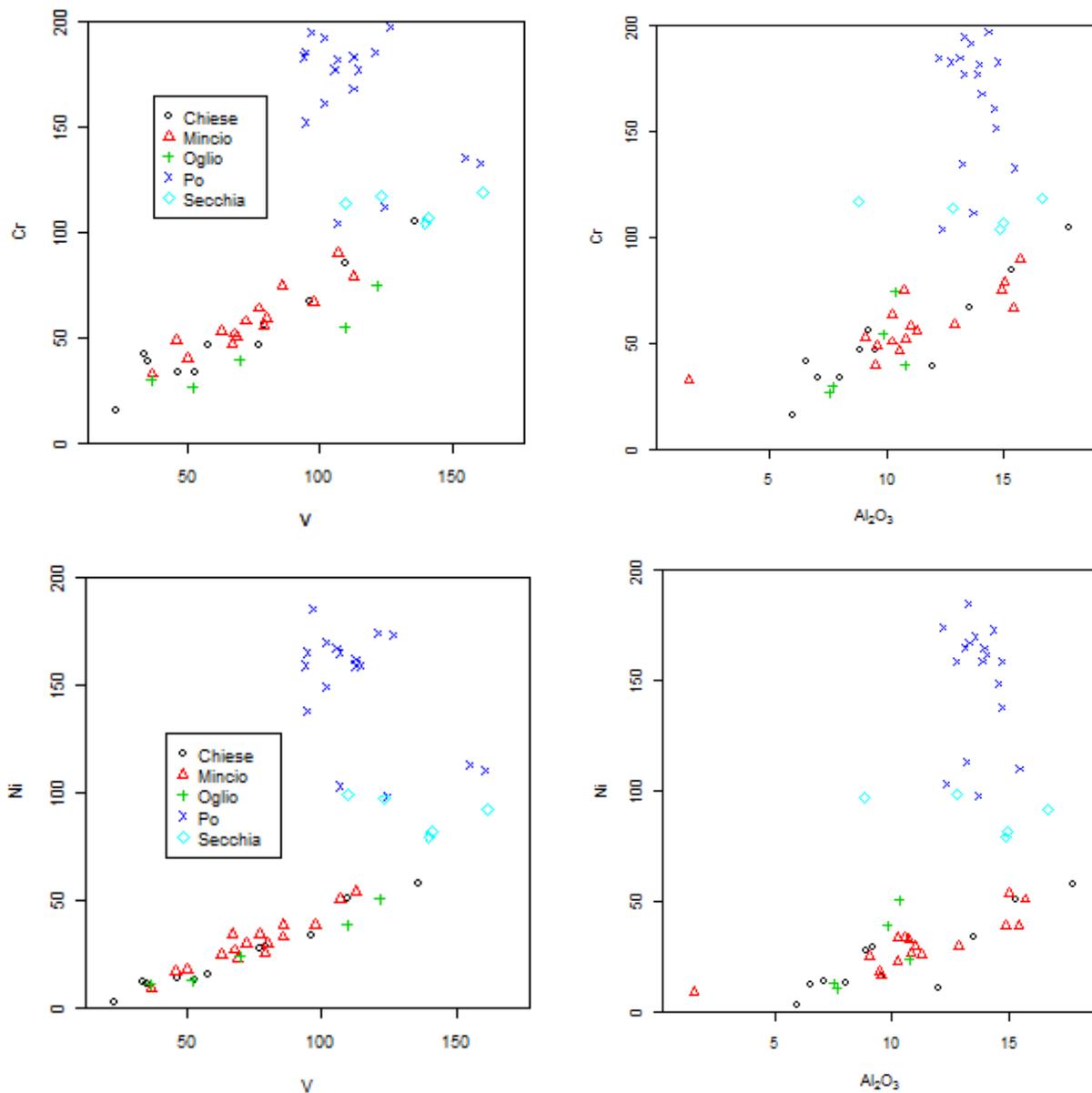
MgO è contenuto in rocce calcaree come:

- dolomiti
- peridotiti
- eclogiti.

In questi tipi di formazioni l'ossido di magnesio è molto alto in quanto è presente nel piropo granato con alte concentrazioni di MgO.

3.3. Caratterizzazione del contenuto di Cr, Ni, Cu, Zn, Pb nei suoli dell'area di studio

Per capire la distribuzione dei metalli pesanti, bisogna tener conto della granulometria del materiale che compone il suolo. Infatti minerali argillosi, ossidi e idrossidi di Fe e Al trattengono metalli. Per capire questa relazione riporto i grafici che mostrano la relazione tra Cr, Ni, Cu, Zn, Pb con allumina (Al_2O_3) e vanadio (V) nei campioni di suolo (Fig.23). Il Vanadio, risulta essere un ottimo indicatore per discriminare i campioni in base alla presenza granulometria fine.



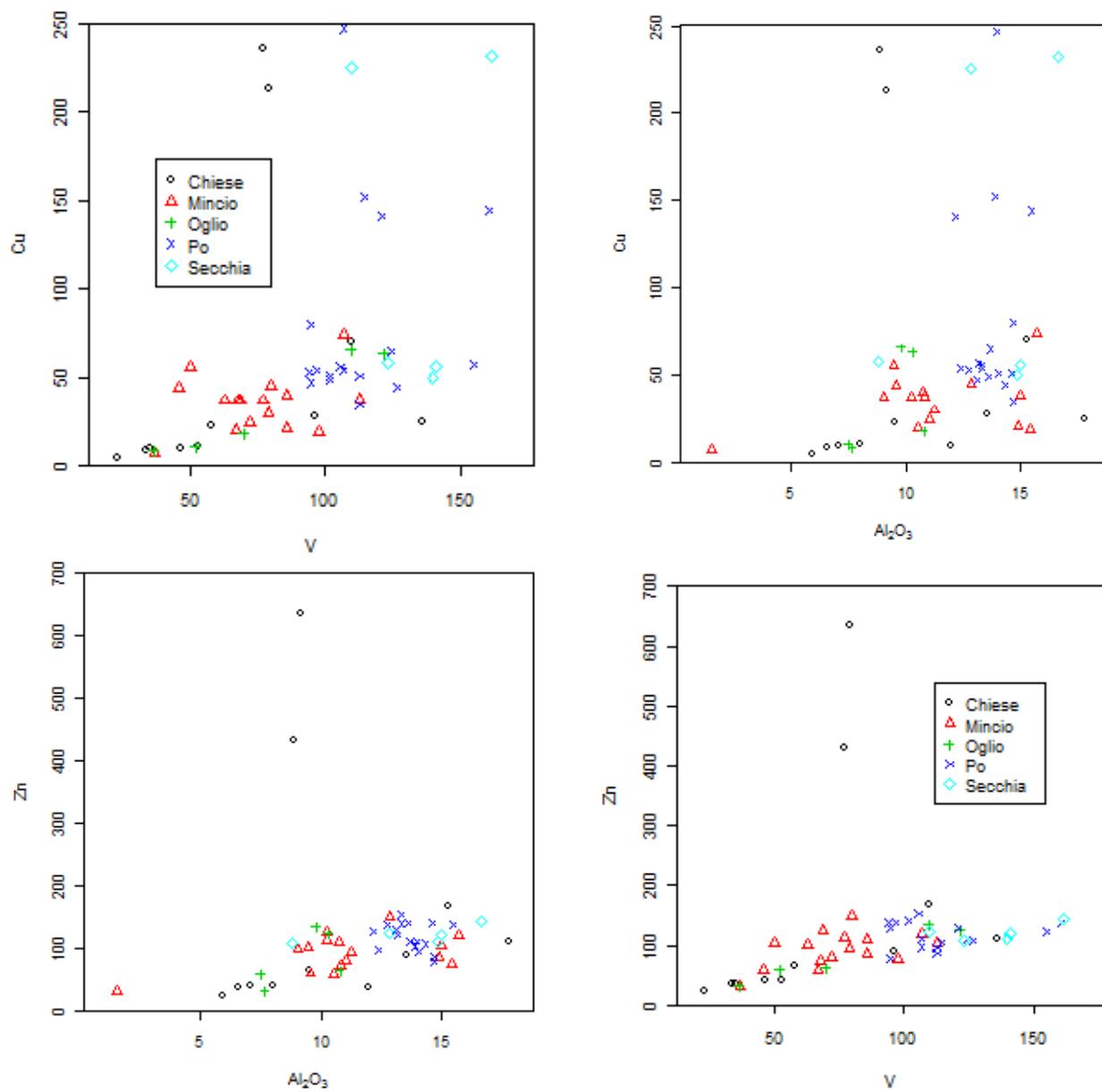
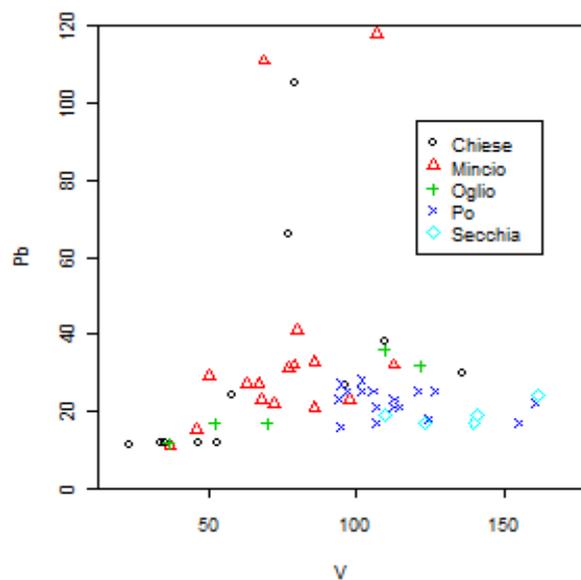
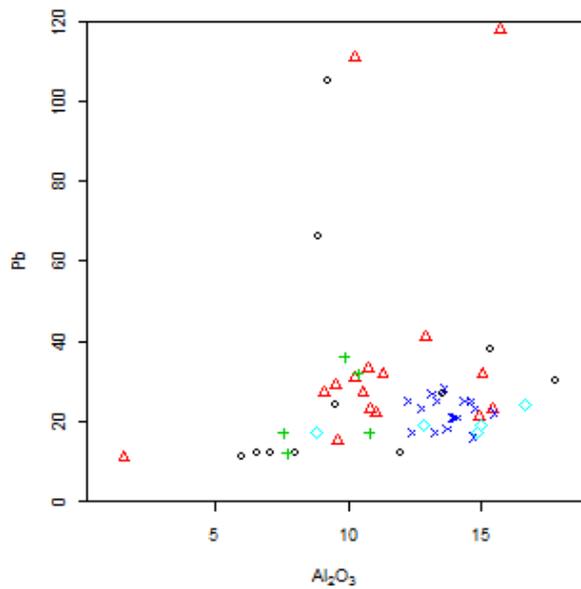


Fig 24- Diagrammi di dispersione in base alla provenienza (ppm).



Nei diagrammi sopra riportati (fig.24) sono evidenziate le differenze nella distribuzione dei campioni in base alle provenienze fluviali. Il rapporto tra due elementi relativamente immobili, come Cr e V, tradizionalmente è considerato un buon indicatore provenienza (McLennan et al. 1990; Wronkiewicz e Condie, 1990; Cullers, 1994; Bauluz et al., 2000). A questo proposito, Cr e Ni possono essere impiegati come indicatori provenienza (Feng e Kerrich, 1990; Bauluz et al., 2000) e sono utilizzati per differenziare i sedimenti di tipo alpino da quelli derivati da quelli appenninici. Cr e Ni sono comunemente contenuti in minerali di rocce ignee ultrabasiche, come forsterite-olivine, diopside e cromite (Van de Kamp e Leake,

1995). I campioni prelevati nel distretto del fiume Po risultano arricchiti in Cr in quanto il Po erode complessi ofiolitici tra il Piemonte e Liguria. Le alte concentrazioni di Cr e Ni è dato dal fatto che nel bacino del fiume Po sono prenti complessi ultramafici e ofioliti. nelle alpi occidentali ma anche nell'appennino parmense e piacentino.

3.4. Valutazione degli arricchimenti superficiali di Cr, Ni, Cu, Zn, Pb

Nei campioni di suolo:

Per valutare le anomalie geochimiche dei nostri campioni abbiamo utilizzato l'indice di Geoaccumulo di Muller già spiegato nel capitolo analisi dei dati. Grazie a questo indice otteniamo lo stato di contaminazione dei nostri campioni, facendoci capire il contributo antropico della contaminazione in base ai valori assunti dal Igeo. La prima considerazione da effettuare è la presenza di classi positive per l'Igeo, questo significa di siti contaminati.

È stato necessario sostituire nella formula Igeo il valore delle concentrazioni del campione profondo con quello della mediana della popolazione relativa alla provenienza fluviale dei campioni (Mincio, Po, Oglio –Chiese, Secchia) per omogenizzare meglio i dati.

$\text{Log}_2 (\text{Cn}/1.5 * \text{mediana popolazione Mincio, Po, Oglio –Chiese, Secchia})$

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

		Cr	V	Cu	Ni	Pb	Zn	As	Co
ILA01SUP	Secchia	-0,8	-0,5	-0,8	1,5	-0,4	-0,4	-0,4	-1,0
ILA02SUP	Secchia	-0,6	-0,6	-0,5	-0,5	-0,7	-0,4	-0,4	-0,7
ILA03SUP	Secchia	-0,3	-0,5	-0,3	1,5	-0,5	-0,1	-0,2	-0,7
ILA04SUP	Po	-0,4	-0,4	-0,4	0,8	-0,4	-0,2	-0,3	-0,2
ILA05SUP	Po	-0,5	-0,3	-0,7	-0,8	-0,4	-0,1	-0,1	-0,2
ILA06SUP	Po	-0,5	-0,3	-0,8	-0,6	-0,3	-0,2	-0,2	-0,1
ILA07SUP	Mincio	-0,8	-0,7	-0,7	0,3	-1,3	1,8	0,3	2,1
ILA08SUP	Mincio	-0,8	-0,6	-0,7	-0,2	-0,9	-0,6	-0,3	-0,1
ILA09SUP	Mincio	0,0	-0,1	0,0	0,4	0,0	0,0	0,1	0,7
ILA10SUP	Mincio	-0,6	-0,5	-0,5	0,6	-0,9	0,3	0,6	0,0
ILA11SUP	Chiese	0,7	0,6	0,5	2,1	1,3	0,8	1,1	0,3
ILA13NEWSUP	Oglio	-0,7	-0,9	-1,1	-0,9	-0,9	-0,9	-1,3	-0,9
ILA14SUP	Po	-0,6	-0,4	-0,8	-0,6	-0,5	-0,3	-0,2	-0,4
ILA15SUP	Po	-0,7	-0,6	-0,7	-0,7	-0,6	-0,2	-0,1	-0,4
ILA16SUP	Po	-0,4	-0,9	0,0	0,8	-1,0	-0,4	-0,2	-0,8
ILA20SUP	Mincio	-0,9	-0,6	-0,5	0,0	-1,1	0,0	-0,1	-0,8
ILA23SUP	Chiese	0,4	0,3	0,3	0,8	0,7	0,3	0,2	-0,2
ILA24SUP	Mincio	-0,9	-0,7	-0,8	0,3	-1,0	-0,5	-0,5	-0,4
ILA25SUP	Mincio	-0,6	-0,2	-0,4	0,5	-0,7	0,0	0,1	-0,6
ILA27asup	Chiese	-1,3	-0,4	-1,2	-0,9	-0,8	-0,9	-1,0	-1,4
ILA28SUP	Mincio	-1,3	-1,1	-1,2	0,9	-1,6	-0,2	0,0	-1,0
ILA30SUP	Mincio	-0,4	0,1	-0,1	1,3	-0,1	1,8	0,2	0,1
ILA31SUP	Chiese	-0,7	-0,2	-0,4	0,5	-0,3	0,1	-0,2	-0,4
ILA32SUP	Chiese	0,2	-0,2	0,0	3,8	0,5	1,6	2,5	-1,4
ILA33ASUP	Mincio	-0,6	-0,4	-0,6	0,3	-0,7	-0,1	0,1	-0,3

ILA34 NEWSUP	Mincio	-1,5	-0,8	-1,3	0,6	-1,7	-1,1	-0,8	-1,0
ILA35 NEW SUP	Po	-0,5	-0,4	-0,6	1,6	-0,4	-0,5	-0,5	-0,2
ILA36NEWSUP	Po	-0,7	-0,4	-0,5	0,9	-0,5	-0,5	-0,6	-0,6
ILA37SUPNEW	Po	-0,3	-0,3	-0,4	-0,9	-0,4	-0,2	-0,5	0,9
ILA38NEW SUP	Oglio	0,7	0,5	0,6	2,0	1,3	0,6	0,7	0,5
ILA39NEWSUP	Oglio	0,3	0,0	0,5	2,0	0,9	0,7	0,8	0,2
ILA40SUP	Mincio	-0,9	-0,7	-0,9	0,3	-1,1	-0,3	0,0	0,0

3.5. Mappe di concentrazione dell'analisi XRF

Arsenico

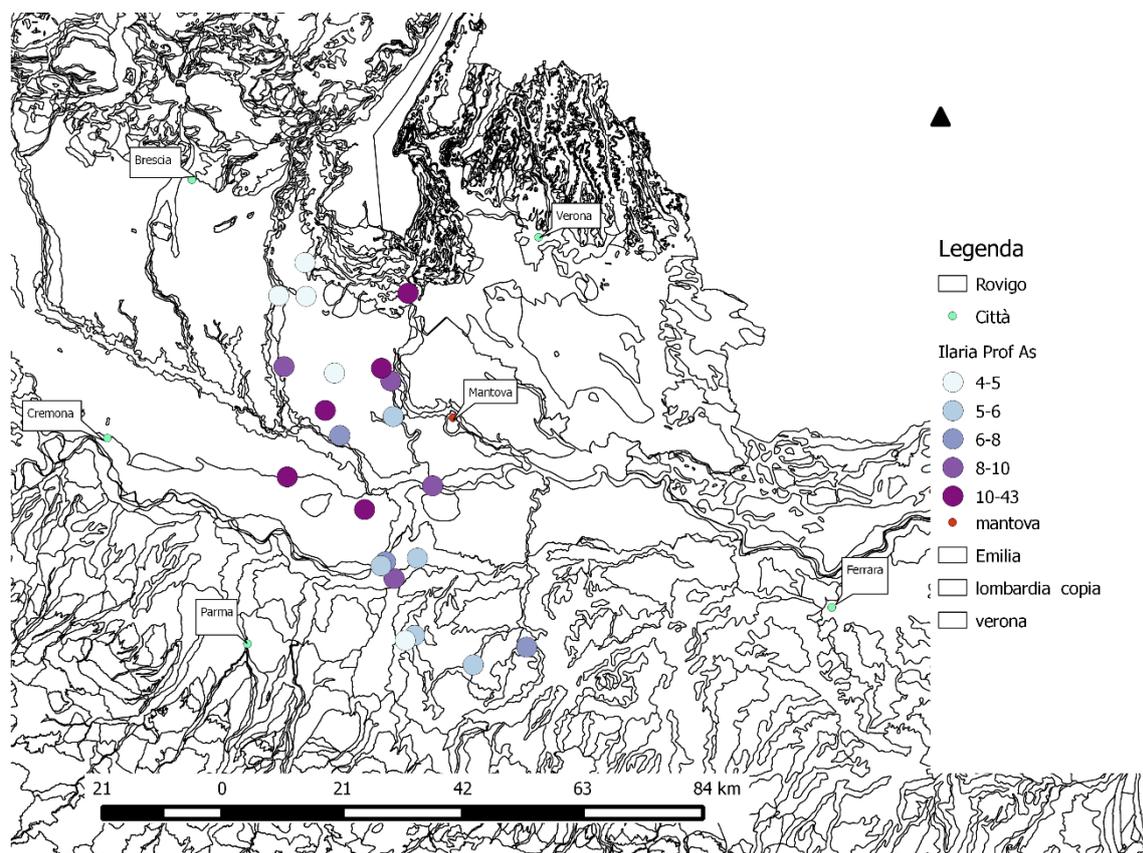


Fig.25- mappa di concentrazione dell'Arsenico per i campioni profondi.

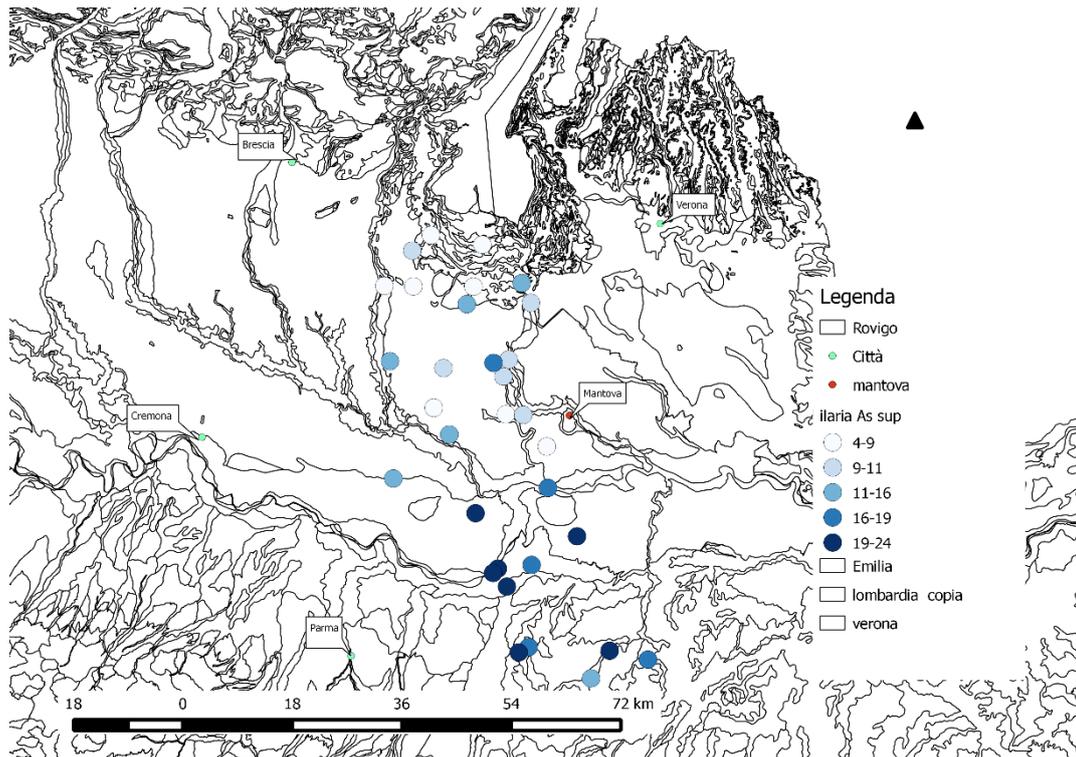


Fig. 26- mappa di concentrazione dell'Arsenico per i campioni superficiali.

L'arsenico può essere trovato nella crosta terrestre in quantità anche indipendenti dalla composizione delle rocce madri, in virtù del fatto che è un componente estremamente difficile da convertire in prodotti solubili in acqua o volatili (Apat, 2006). L'arsenico può derivare dalla raffinazione di minerali e metalli. In natura è presente in rocce sia magmatiche che sedimentarie e in minerali come Cu_3AsS_4 Enargite e Arsenopirite. L'arsenico è impiegato in campo agricolo all'interno di pesticidi, erbicidi e in allevamento nelle diete degli animali come promotore di crescita. Alte concentrazioni di arsenico si rinvencono in prodotti chimici e vernici. Per quanto riguarda i campioni superficiali (fig.26) le più alte concentrazioni di arsenico si trovano nella provincia di Modena. Mentre i campioni profondi (fig.25) riportano alte concentrazioni nella provincia di Mantova.

Cromo

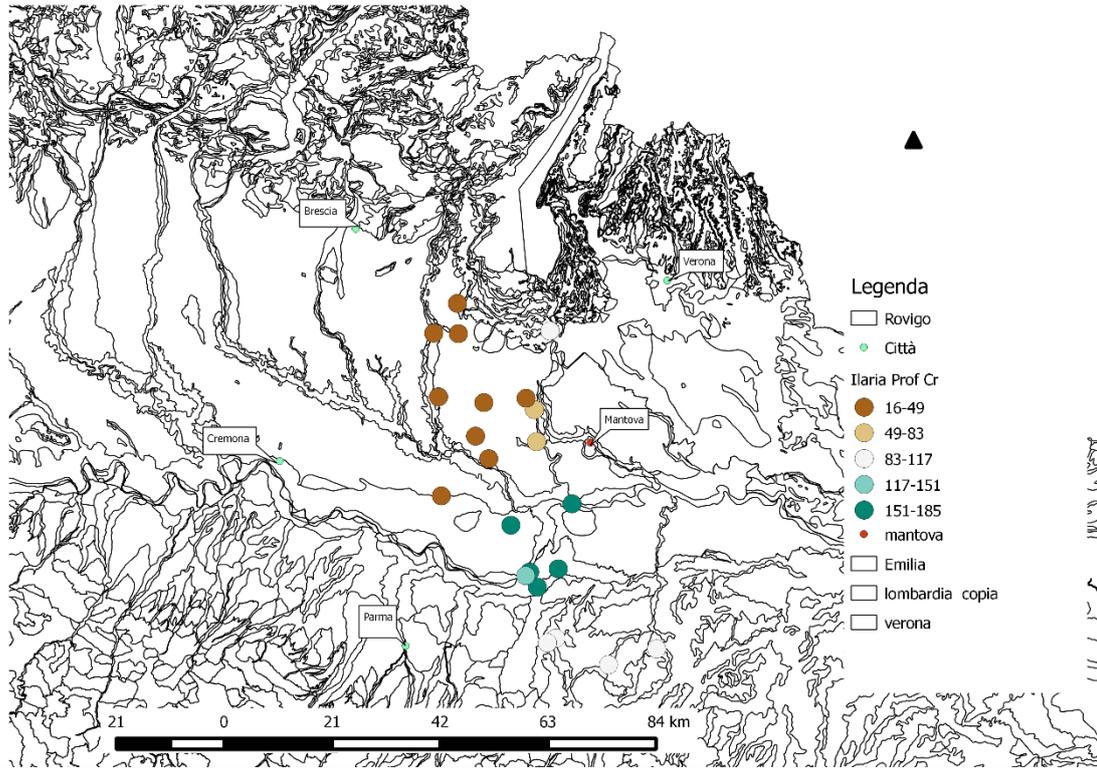


Fig. 27- mappa di concentrazione del Cromo per i campioni profondi.

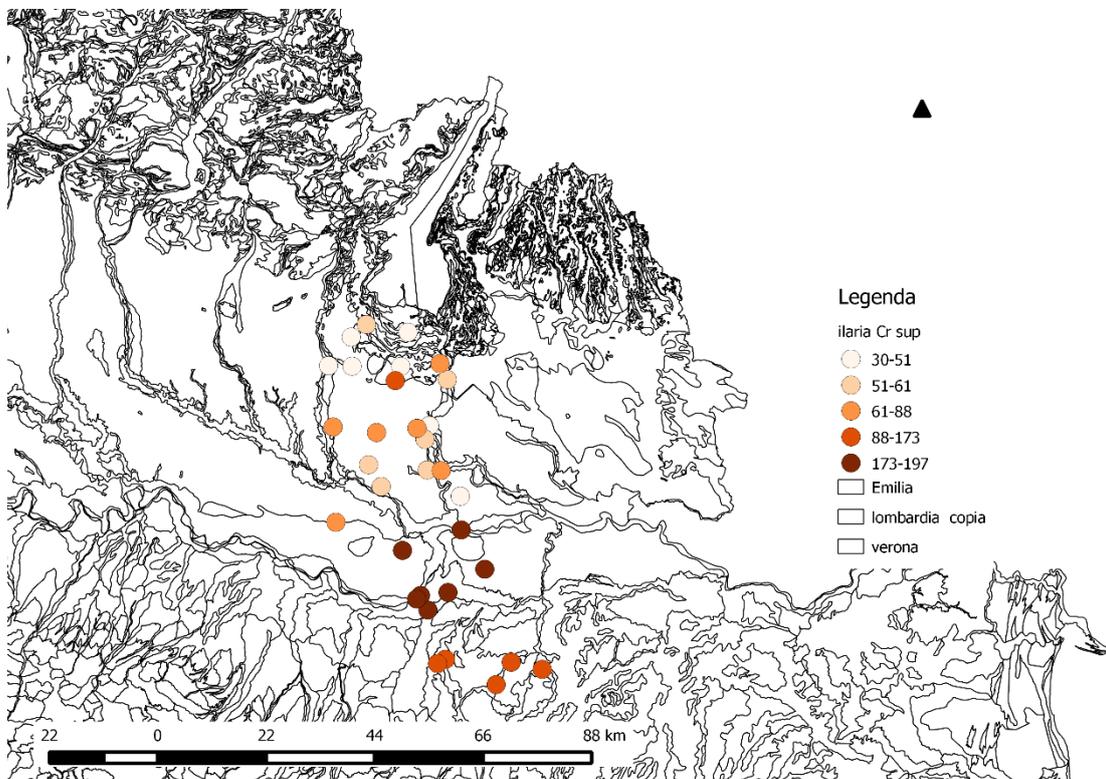


Fig. 28- mappa di concentrazione del Cromo per i campioni superficiali.

Il cromo (Cr) si rileva in natura con diversi stadi di ossidazione. In forma esavalente questo elemento crea diversi problemi, in quanto aumenta notevolmente la sua solubilità. La presenza di Cr nelle matrici ambientali è dovuta ad impianti di incenerimento di rifiuti industrie metallurgiche e centrali elettriche. Il Cromo è abbondante nelle rocce magmatiche mafiche e ultramafiche, in quanto nei primi stadi della cristallizzazione frazionata del magma entra a far parte di minerali come spinelli e pirosseni (De Vivo et al., 2004), mentre nelle rocce magmatiche acide e nelle rocce sedimentarie ha una concentrazione molto più bassa (Alloway, 1995). Nel suolo il Cromo trivalente si trova prevalentemente in forma insolubile all'interno degli ossidi e idrossidi di Ferro e Manganese (Alloway, 1995). Le più alte concentrazioni di Cr si riscontrano nella zona Emiliana per quanto riguarda i campioni profondi (fig.27) questa alta concentrazione è dovuta alla presenza del fiume Po. Mentre per i campioni superficiali (fig.28) le più alte concentrazioni si trovano a ovest della città di Mantova nelle vicinanze del polo chimico Ies.

Rame

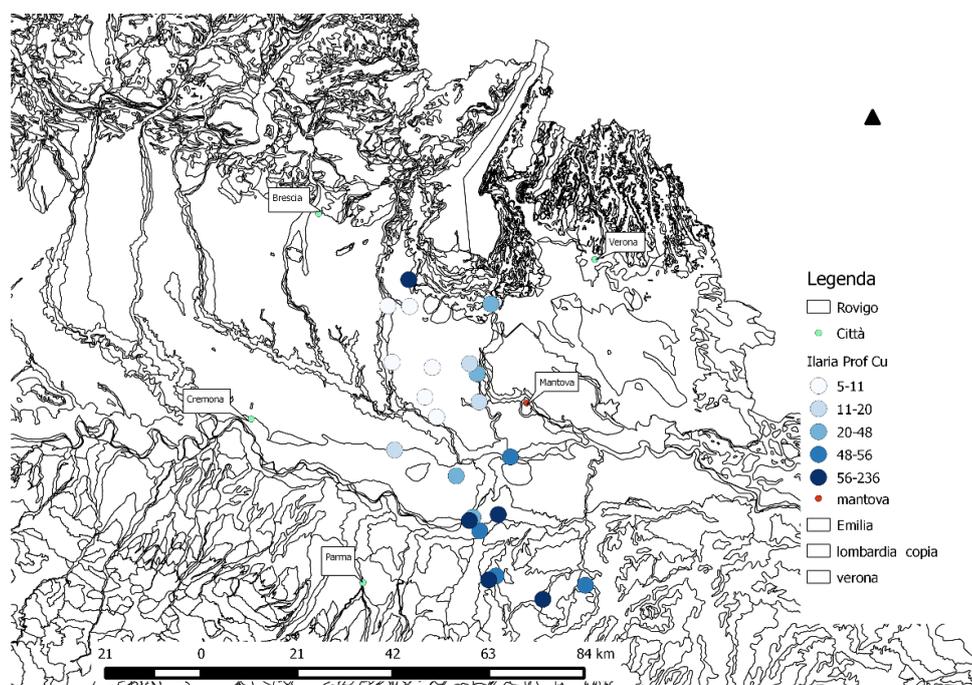


Fig. 29 - mappa di concentrazione del rame per i campioni profondi.

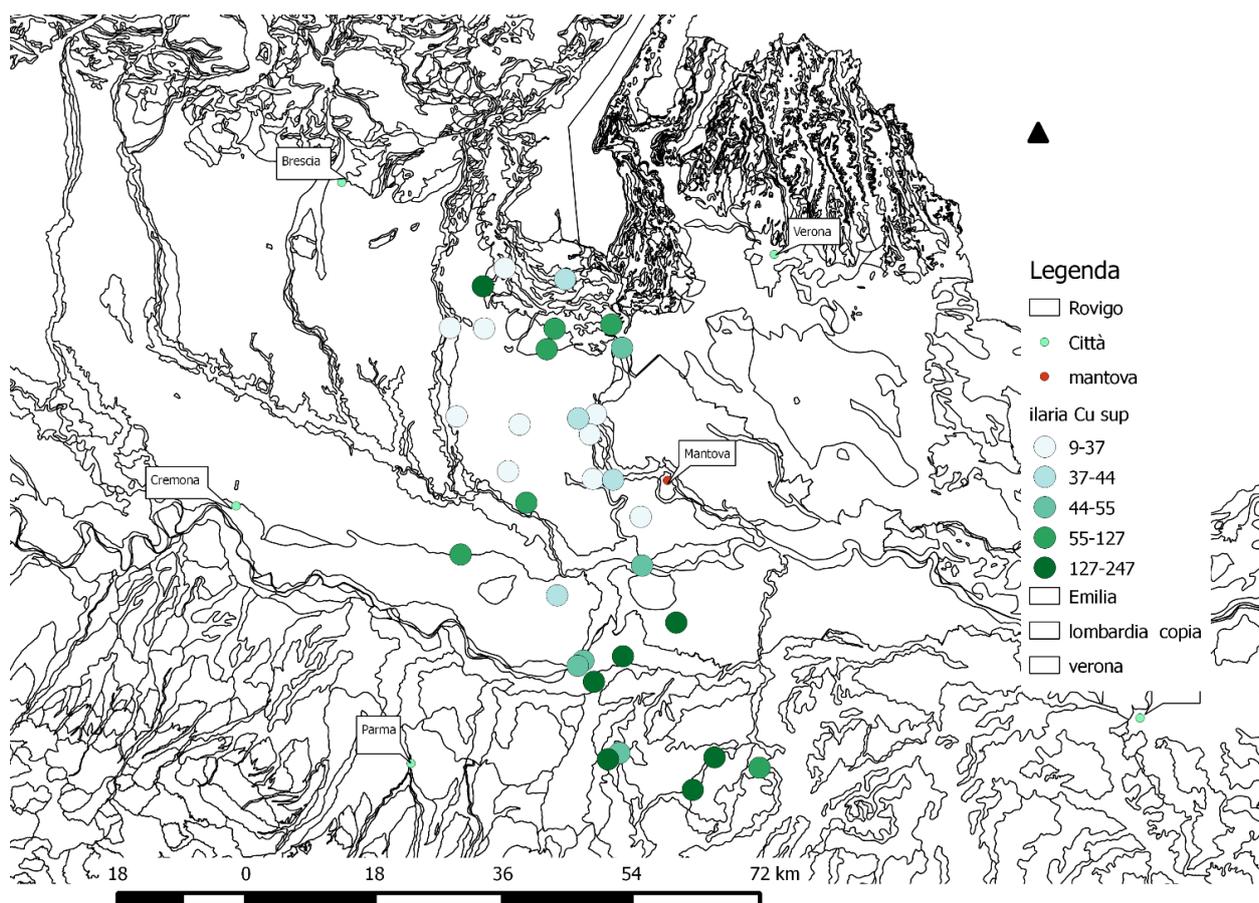


Fig. 30- mappa di concentrazione del rame per i campioni superficiali.

Il rame è un metallo che si presenta con un colore tendente al rosso. Esso è estremamente malleabile, buon conduttore termico ed elettrico. Il rame è notevolmente impiegato in impianti elettrici, idraulici, edilizia in agricoltura.

Impiegato in molti fitofarmaci. Mentre in atmosfera la concentrazione è variabile, nelle acque il rame si trova comunemente a concentrazioni molto basse, nei suoli si presenta invece con una concentrazione media di 20-30 mg/kg (Apat, 2006).

L'intake da parte dell'uomo di questo metallo avviene tramite la respirazione ed ingestione. Gli organi che contribuiscono all'assorbimento di questo metallo sono stomaco ed intestino. Spesso i livelli superficiali del terreno sono contaminati da alte concentrazioni di rame in quanto esso si trova in diversi preparati fitosanitari.

Lo ione Cu^{++} è impiegato come fungicida. Una contaminazione di rame a livello del suolo può portare ad una perdita di biodiversità della fauna dei suoli ed effetti fitotossici per le piante.

Come possiamo notare dalla cartina le concentrazioni più elevate di rame, sia per i campioni superficiali (fig.30) che profondi si trovano in Emilia Romagna questo potrebbe essere causata dal grosso impiego di quest'ultimo nei trattamenti dei vigneti per combattere la peronospora.

Nichel

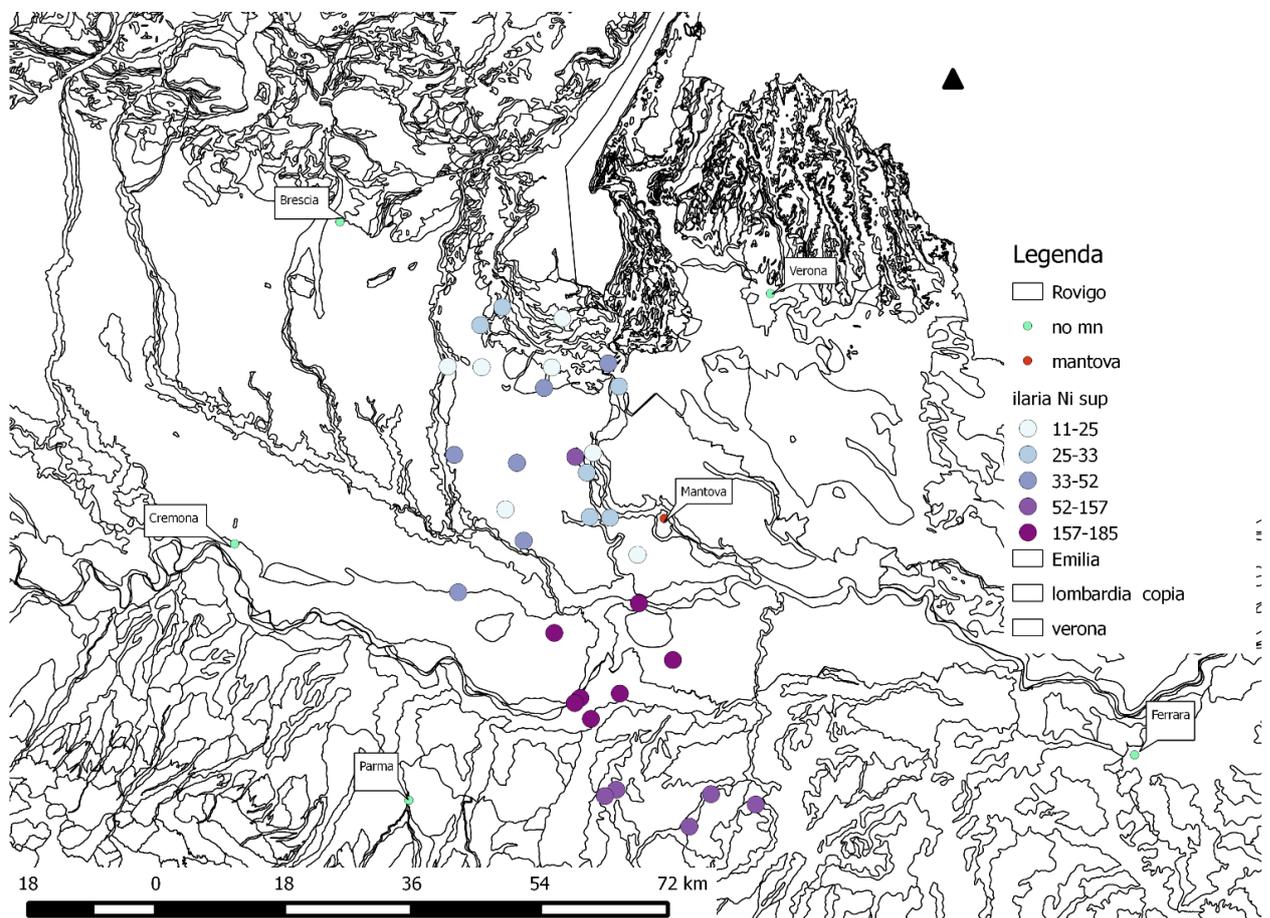


Fig. 31- mappa di concentrazione del nichel per i campioni superficiali.

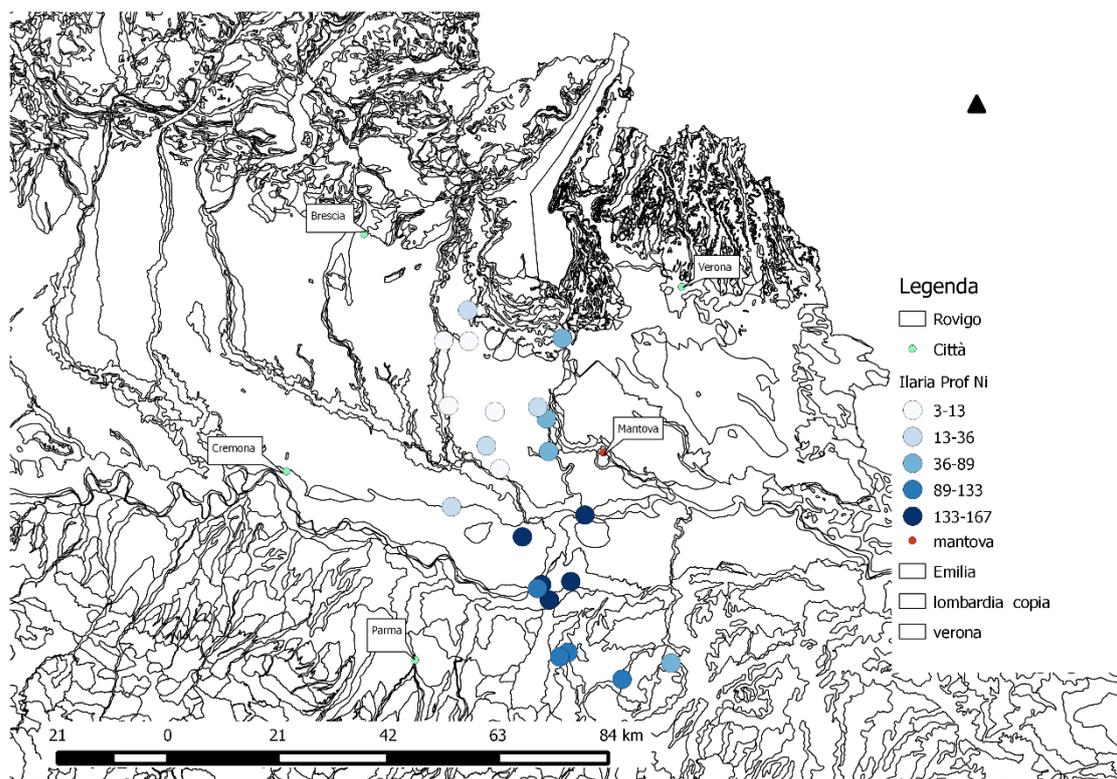


Fig. 32-mappa di concentrazione del nichel per i campioni profondi.

Per quanto riguarda il nichel è un elemento essenziale per le piante, gli animali e l'uomo, sebbene in quest'ultimo ne sia ancora sconosciuto il ruolo preciso, probabilmente legato agli enzimi coinvolti nel metabolismo dell'urea (De Vivo et al., 2004) Come altri elementi in traccia, se presente in alte concentrazioni, il Nichel è tossico per piante e animali e potenzialmente cancerogeno per l'apparato respiratorio (ANPA, 1999). Si trova in alte concentrazioni nelle rocce ignee ultramafiche e mafiche, mentre le rocce ignee acide e le rocce sedimentarie presentano concentrazioni modeste (Alloway, 1995). Il Nichel geogenico è associato agli ossidi di Ferro e Manganese, ai carbonati o presente come impurezza all'interno di diversi reticoli cristallini, al contrario di quello di origine antropica che si lega alla sostanza organica o ai carbonati. Spesso è associato al Cobalto, al Cromo, al Ferro e al Manganese (Baize, 1997). Gli apporti antropogenici principali sono dovuti alla combustione di combustibili fossili, in particolare gasolio e

carbone (Alloway, 1995). Gli apporti nei suoli agricoli sono principalmente dati dai fertilizzanti (per lo più fosfatici), mentre liquami zootecnici e letami contengono basse concentrazioni di questo elemento (Alloway, 1995) per quanto riguarda i campioni superficiali (fig. 31) le più alte concentrazioni si trovano a sud di Mantova.

Piombo

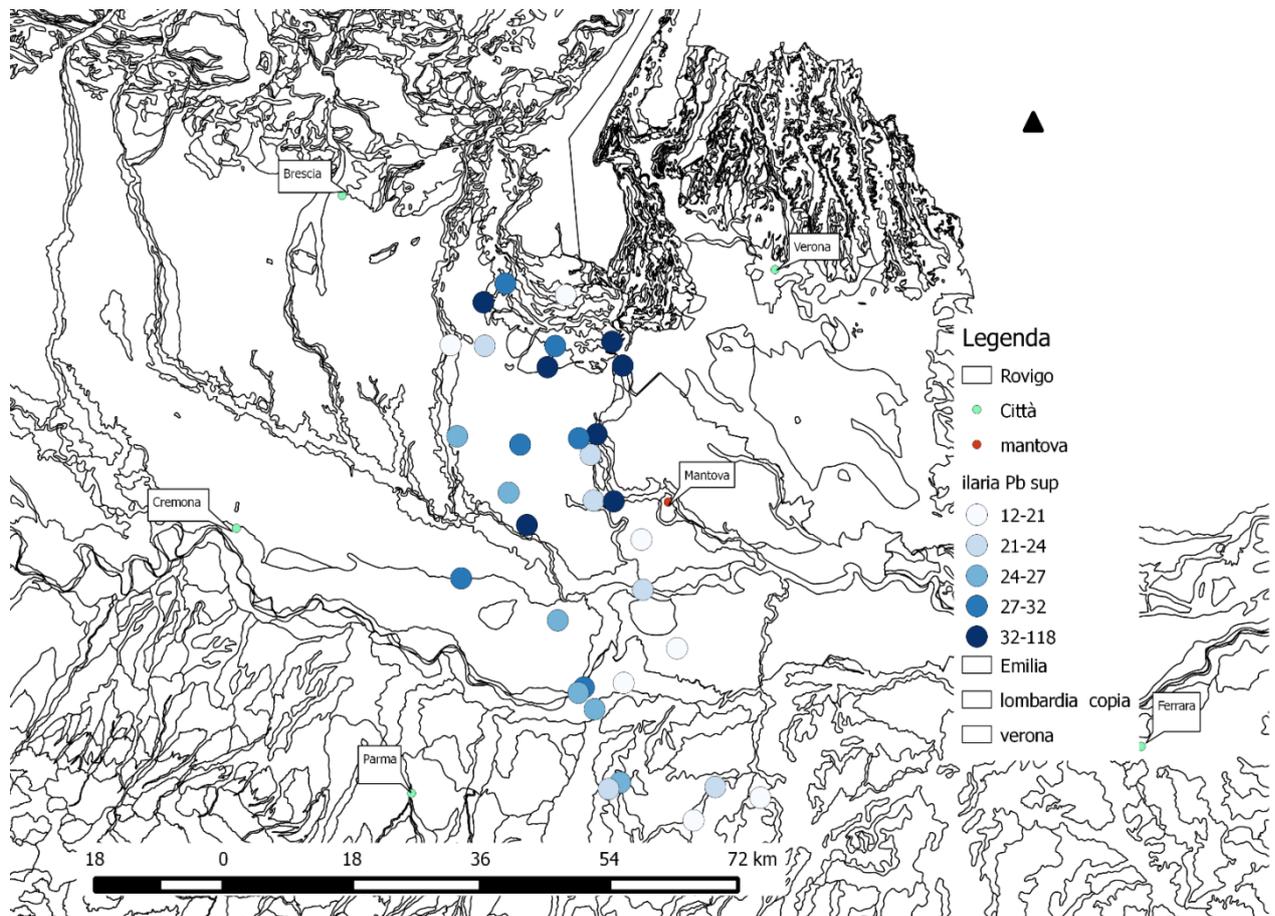


Fig. 33- mappa di concentrazione del piombo per i campioni superficiali.

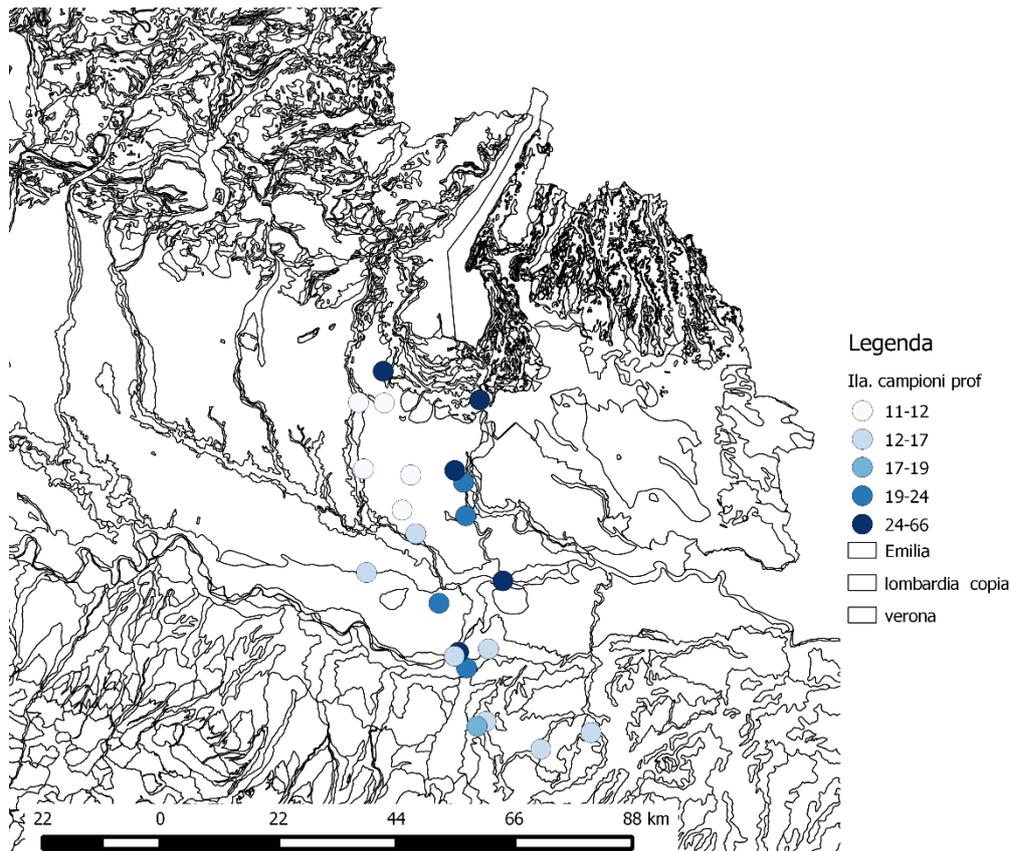


Fig. 34- mappa di concentrazione del piombo per i campioni profondi.

Il Piombo non svolge funzioni biologiche essenziali per gli esseri viventi ed è tossico per le piante e per l'uomo; per quest'ultimo le principali vie di assorbimento sono tratto gastrointestinale e il sistema respiratorio; una volta assorbito si lega all'emoglobina ed è eliminato con difficoltà (De Vivo et al., 2004). Presenta lunghi tempi di permanenza nel suolo, rispetto alla maggior parte degli inquinanti, soprattutto a causa della sua bassa solubilità e rimane pertanto disponibile entrando nella catena alimentare e, conseguentemente, accessibile al metabolismo umano per lungo tempo (Alloway, 1995).

L'apporto antropico di piombo nei suoli è imputabile a:

- pesticidi a base di piombo come arseniati;
- attività industriali;
- anti detonante nei motori a scoppio;

- industria mineraria;
- uso di pesticidi

come si deduce dalla mappa le più alte concentrazioni si trovano per i campioni profondi (fig.34) nella zona del Lago di Garda, mentre per i campioni superficiali si trovano altre concentrazioni anche sopra Mantova.

Zinco

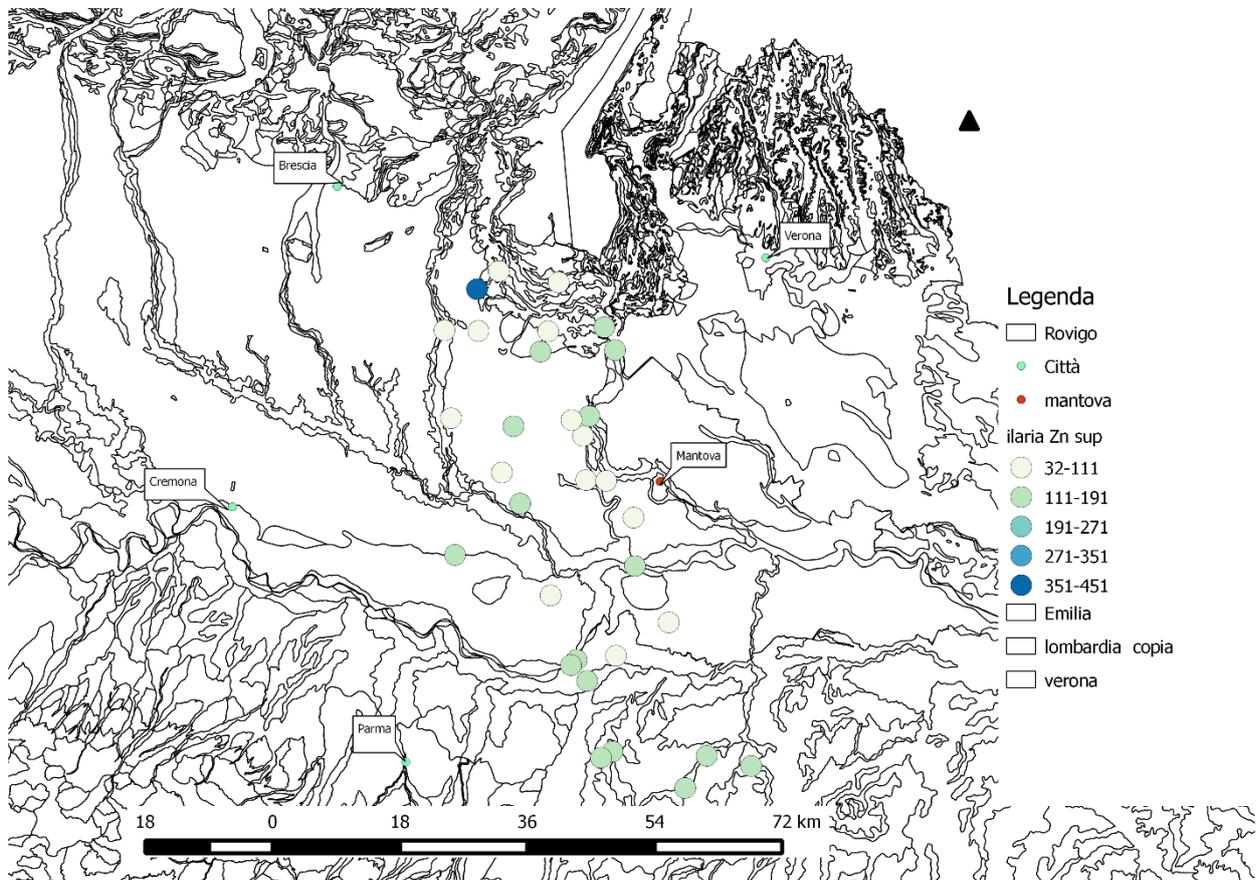


Fig. 34- mappa di concentrazione del zinco per i campioni superficiali.

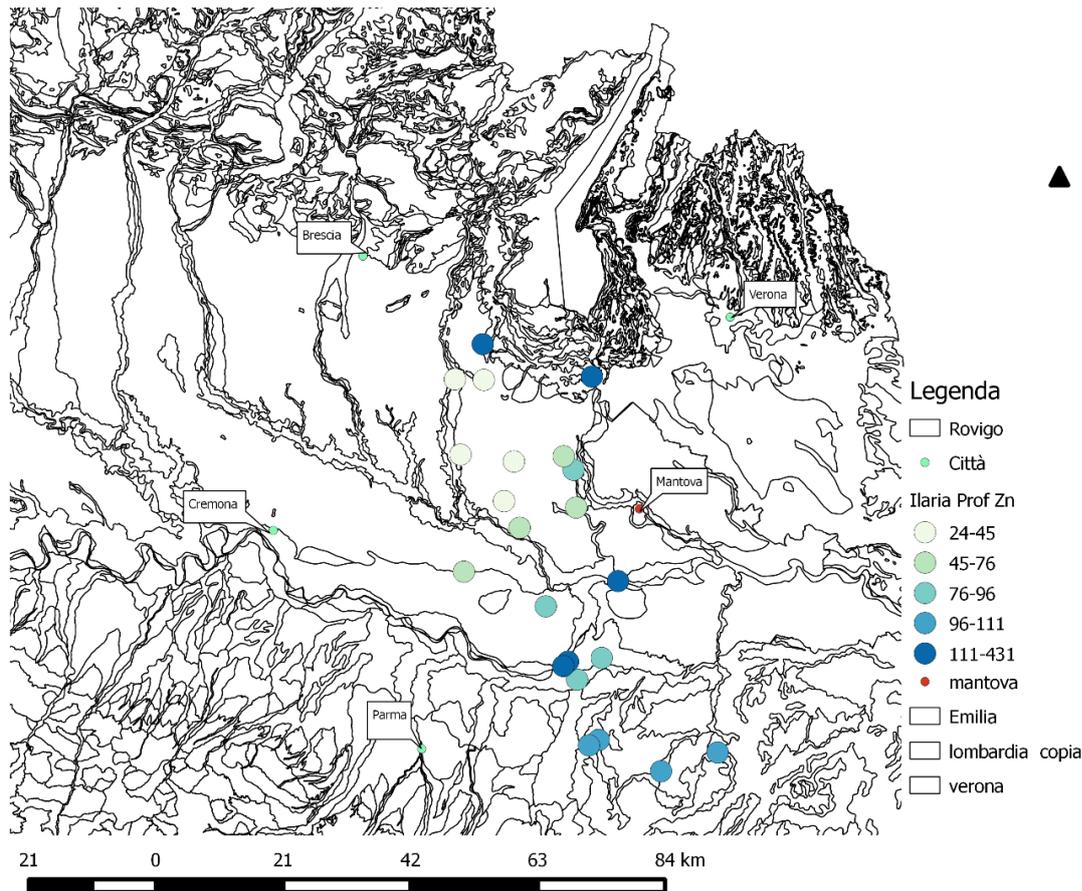


Fig.35- mappa di concentrazione del zinco per i campioni profondi.

Lo zinco è un microelemento essenziale per la vita degli organismi viventi in quanto è richiesto nella formazione di numerosi enzimi. In natura si trova all'interno di graniti 40 mg/kg, e 100 mg/kg nei basalti. Gli organismi vegetali assorbono lo Zn come forma bivalente Zn^{2+} . Le piante utilizzano questo elemento, per produrre clorofilla. Una carenza di quest'ultimo inibisce fortemente la sintesi proteica. Gli apporti antropici di zinco nei suoli sono dovuti a:

- attività mineraria;
- attività industriali metallurgiche ;
- traffico veicolare;
- spandimenti zootecnici;
- attività agricole (fertilizzanti ammendanti);

Come possiamo notare dalla mappa dei campionamenti superficiali (fig. 34) l'unica stazione anomala per la concentrazione di zinco è situato nell'alto mantovano ai confini con la zona bresciana. Mentre per i campioni profondi (fig. 35) troviamo alte concentrazioni sia in Emilia che nella zona morenica del lago di Garda.

Vanadio

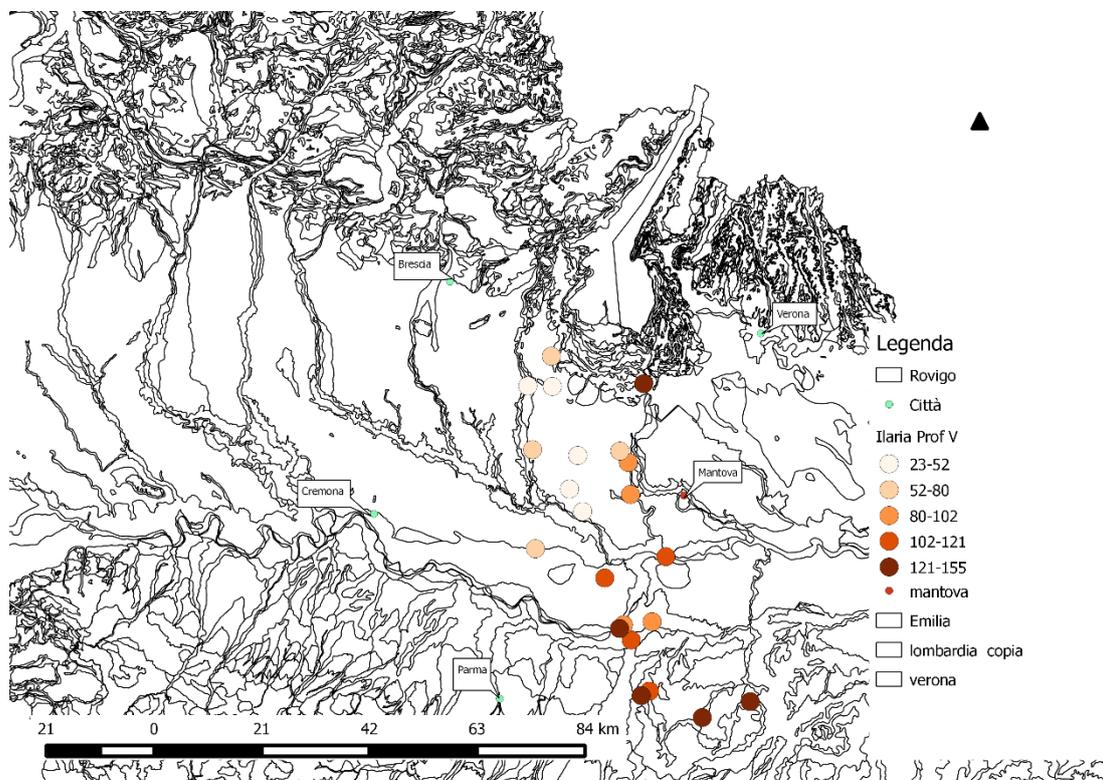


Fig. 36- mappa di concentrazione del vanadio per i campioni profondi.

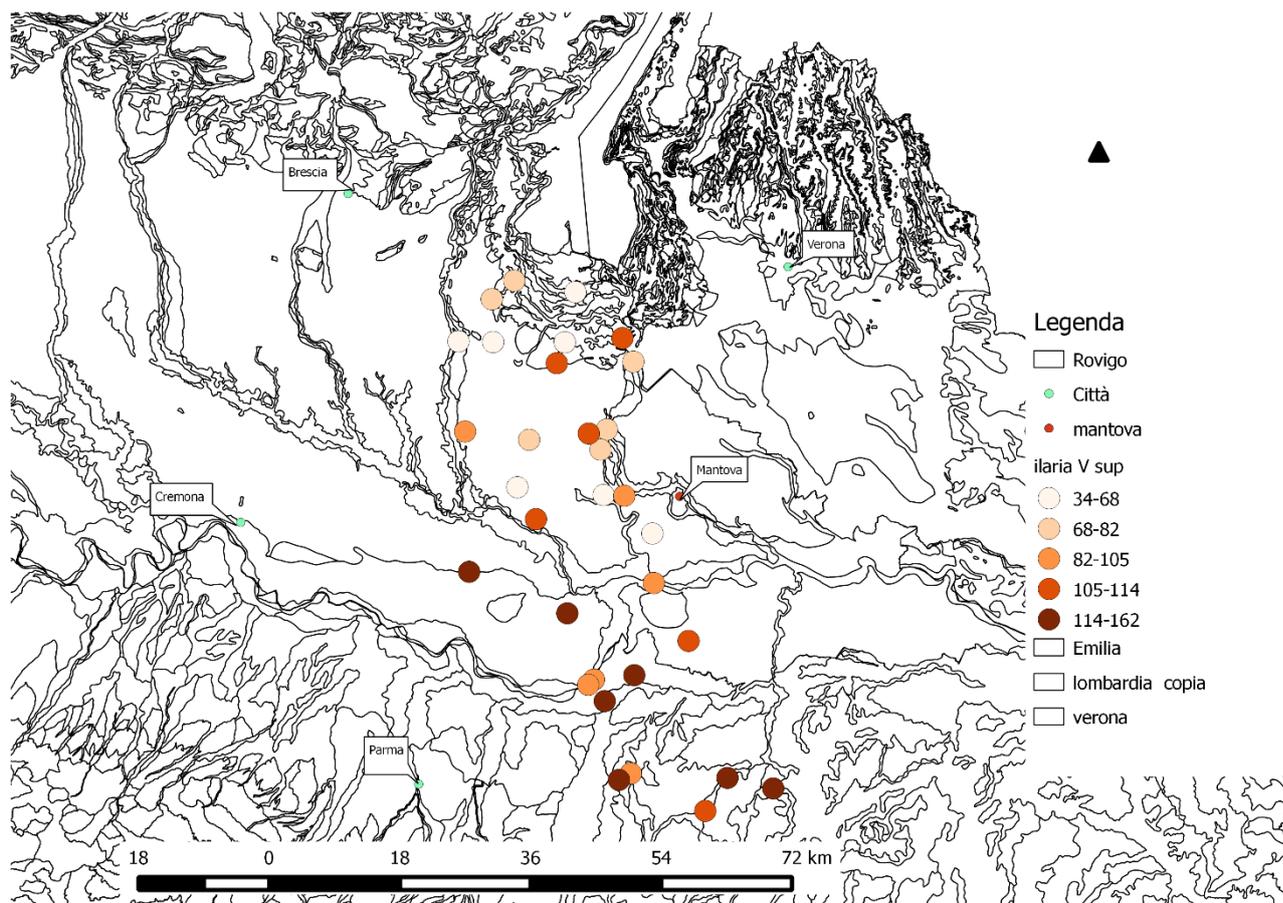


Fig. 37- mappa di concentrazione del vanadio per i campioni superficiali.

Nelle rocce è presente in concentrazioni molto variabili, con valori massimi nelle rocce ultramafiche e nelle marne, dove supera i 100 mg/ kg, mentre nelle rocce ignee acide ha concentrazioni molto basse (Alloway, 1995). L'uso di fanghi di depurazione e di fertilizzanti fosfatici non rappresentano un apporto significativo per i suoli agricoli (Alloway,1995) L'uso di fanghi di depurazione e di fertilizzanti fosfatici non rappresentano un apporto significativo per i suoli agricoli (Alloway,1995).

Nella nostra zona le concentrazioni più elevate sono situate su tutta la zona.

5 Conclusioni

Questo studio si è occupato della caratterizzazione geochimica delle zone poste a Ovest della città di Mantova.

A tale scopo sono stati campionati 32 siti, per un totale di 58 campioni. Ogni campione è stato prelevato tramite una trivella a mano.

In laboratorio sono state eseguite 1 'analisi degli elementi maggiori e in traccia.

I risultati di questo studio confermano l'elevato contenuto in Cr dei campioni attribuiti all'influenza del Po con 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). Il calcolo dell'Indice di Geoaccumulo, improntato sul confronto tra le concentrazioni totali dei metalli in superficie e in profondità risulta ideale per capire lo stato di contaminazione dei campioni. L'Igeo non ha rilevato zone contaminate.

Tramite il Software Quantum –Gis sono state redatte le mappe di concentrazione degli elementi nelle quali è stato possibile visualizzare le classi di concentrazioni anomale. Le mappe hanno riportato sia le concentrazioni dei campioni superficiali che profondi. Per alcuni siti sono riscontrate diverse concentrazioni tra il campione profondo rispetto a quello superficiale questo può essere attribuito:

- Possibile presenza di terreno di riporto,
- Elevata presenza di argille e sostanza organica, in grado di inglobare una quantità maggiore di metalli pesanti.
- Uso di pesticidi e concimazioni chimiche.

La mappatura delle concentrazioni di metalli pesanti costituisce un potente strumento per valutare le zone con concentrazioni anomale al fine di intervenire con una corretta gestione territoriale. Dall'analisi tramite box – plot si è stabilito che in base al materiale di provenienza, determina la percentuale di metalli pesanti nei suoli.

Bibliografia

Alloway B. J., 1995. Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professionals. pp. 368-381.

Amorosi A., Pignone R., 2009. La Pianura. Geologia, suoli e ambienti in Emilia Romagna, (ed. Pendragon). pp. 59-73; 81-105; 113-135; 145-169; 179-188.

Amorosi A., 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 (Geol Rundsch). Volume 96, pp. 389-396.

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

Bosellini A., 2005. Storia geologica d'Italia. Gli ultimi 200 milioni di anni. Zanichelli Editore S.p.a. pp. 52-83.

De Vivo B., Lima A., Siegel F.R., 2004. Geochimica ambientale. Metalli potenzialmente tossici Liguori Editore. pp. 449-464

De Vivo B., 1995. Elementi e metodi di geochimica ambientale. Liguori editore . pp 337-421

Franzini M., Leoni L., Saitta M., 1972. A simple method to evaluate the matrix effects in X-ray fluorescence analysis. X-Ray Spectrometry. 1: 151-154.

Franzini M., Leoni L., Saitta M., 1975. Revisione di una metodologia analitica per la fluorescenza X, basata sulla correzione completa degli effetti di matrice. 31: 365-378.

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

Sammartino I., Amorosi A., Guermardi M., e Marchi N., 2007. The pedogeochemical Map of Parma alluvial Plain: contribution of soil studies to geochemical mapping. GeoActa 6: 11-23.

Violante P., 2005. Chimica del suolo e della nutrizione delle piante. Edagricole Bologna. pp. 17-32.

Siti internet consultati:

Carta dei suoli della Pianura Emiliano- Romagnola in scala 1:50.000. Edizione 2005. A cura di Guermandi M e Tarocco P **Castellarin A.**(2001) Note illustrative della carta Geomorfologica della Pianura Padana. Suppl. Geogr.Fis Dinam Quat-

Decreto Legislativo 03/04/2006, N°152. Norme in materia ambientale. G.U. 88, 14/04/2006

Note illustrative alla carta Pedo- Geochimica della Pianura Emiliana ala scala 1:250.000 redatta dalla Regione Emilia Romagna . A cura di A. Amorosi, M.

Guermardi, N.Marchi e I. Sammartino. Note Illustrative della Carta Pedo-geochimica della Pianura Emiliana alla scala 1:250.000. Servizio Geologico Sismico e dei Suoli. Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli /metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale (APAT, 2006).

Regione Emilia-Romagna, 2005. Carta dei suoli della pianura a scala 1:50.000 – versione digitale 2005. Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli.

APAT-DIPARTIMENTO DIFESA DEL SUOLO-SERVIZIO GEOLOGICO D'ITALIA - *Note illustrative delle carta geologica d'Italia, Forlì-Cesena*

Siti internet consultati Regione Emilia Romagna, Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli, “*I suoli dell’Emilia Romagna. Scelta del livello*”, su <http://www.regione.emilia-romagna.it/cartpedo/scegli_livello.htm>.

www.prosodol.org

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2002:0179:FIN:IT:PDF>