

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 EST DI MANTOVA**

Tesi di laurea in:
CARATTERIZZAZIONE GEOCHIMICA DI TERRENI AD USO AGRICOLO

RELATORE:
Prof. Enrico Dinelli

PRESENTATA DA:
Chiara Bertellini

CONTRORELATORE:
Prof. Alessandro Buscaroli

III Sessione
Anno Accademico 2012/2013

A mia madre

*“Quando si va verso un obiettivo, è molto
importante prestare attenzione al Cammino.
E' il cammino che ci insegna sempre la maniera
Migliore di arrivare, e ci arricchisce mentre lo
Percorriamo”
(Paulo Coelho)*

Indice

Introduzione	1
Capitolo 1. IL SUOLO.....	3
1.1 Generalità	3
1.2 Contaminazione del suolo	5
1.3 Difesa del suolo - Strategia Europea.....	7
Capitolo 2. METALLI PESANTI.....	10
2.1 Generalità	10
2.2 Metalli pesanti nel suolo	11
2.3 Sorgenti dei metalli pesanti nel suolo	13
2.3.1 Sorgenti naturali	13
2.3.2 sorgenti antropiche	14
2.4 Tenore di fondo dei metalli pesanti	16
Capitolo 3. INQUADRAMENTO TERRITORIALE.....	18
3.1 Inquadramento geografico.....	18
3.2 Clima della pianura padano-veneta.....	24
3.3 Attività economiche presenti nel territorio.....	24
3.4 Uso del suolo	25
3.5 Inquadramento geologico	26
3.6 Inquadramento pedologico dell'area	31
Capitolo 4. MATERIALI E METODI	37
4.1 QGIS.....	37
4.2 campionamento	38
4.3 Analisi chimiche	41
4.3.1 Determinazione del contenuto totale dei metalli nei suoli tramite analisi XRF.....	41
4.3.2 LOI (LOOS ON IGNITION)	42
4.4 Valutazione degli arricchimenti superficiali di Cr, Ni, Zn, Pb, As.....	43
4.5 Elaborazione statistica.....	44
Capitolo 5. DISCUSSIONE DATI.....	46
5.1 Caratterizzazione di SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Cao secondo le provenienze fluviali	52
5.2 Caraterizzazione del contenuto di cr, Ni, Cu,Zn, Pb nei suoli presenti nell'area di studio.....	55

5.2.1 Relazione tra Cr, Ni, Cu, Zn, Pb e Al ₂ O ₃ , V	55
5.2.2 Arricchimento superficiale di Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As e V nell'area di studio	57
5.3 Elaborazione cartografica di concentrazioni di Cr, Ni, Cu, Pb, As, Zn e V nell'area di studio	60
5.3.1 Cromo	60
Conclusioni	74
Bibliografia	76

Introduzione

“Il suolo è uno dei beni più preziosi dell’umanità. Consente la vita dei vegetali, degli animali, e dell’uomo sulla superficie della terra”. (Carta Europea del Suolo, Consiglio d’Europa, 1972).

L’importanza della protezione del suolo è oggi riconosciuta sia a livello internazionale che nell’ambito dell’Unione Europea (EU).

Al summit di Rio de Janeiro nel 1992 furono adottate dichiarazioni inerenti la protezione del suolo. Successivamente, la Convenzione delle Nazioni Unite per Combattere la Desertificazione (1994), riconobbe la necessità di prevenire e ridurre il degrado del territorio, riabilitare i terreni degradati e quelli affetti da processi di desertificazione. Nel 2002 la difesa del suolo ha assunto notevole importanza anche grazie alla Commissione Europea, che ha adottato la Comunicazione COM (2002) 179 definitivo "Verso una Strategia Tematica per la Protezione del Suolo". Nella COM al suolo è riconosciuto lo svolgimento di molte funzioni vitali dal punto di vista ambientale, come la produzione di biomassa, lo stoccaggio e la trasformazione di elementi minerali, organici e di energia, il filtro per la protezione delle acque sotterranee e lo scambio di gas con l’atmosfera. Il suolo inoltre rappresenta il supporto alla vita ed agli ecosistemi, è riserva di patrimonio genetico e di materie prime, custode della memoria storica, nonché elemento essenziale del paesaggio.

Oltre a rappresentare la base su cui si sviluppa la vita, il suolo è anche il luogo in cui si sviluppa l’industrializzazione, le reti viarie, i commerci; è quindi sottoposto a continue pressioni di tipo antropico che inducono modificazioni chimiche, biologiche della sua composizione.

I metalli pesanti sono tra i più importanti inquinanti del suolo, in quanto, sebbene siano presenti all’interno di esso come materiale costituente, le loro concentrazioni possono aumentare a causa di immissioni antropiche, ed andare quindi a modificare la struttura del suolo rendendolo inquinato. Per determinare una stima realistica dello stato d’inquinamento di un suolo rispetto ai metalli è necessario definire la naturale concentrazione di questi (fondo naturale o valore di background) all’interno dei diversi tipi di terreno (Plant et al.,2001). In merito a ciò la normativa italiana attualmente in vigore, Decreto Legislativo n° 152 del 2006, identifica limiti di concentrazione di metalli pesanti, in base alla destinazione d’uso del suolo: aree adibite a verde pubblico, privato e residenziale e aree per uso commerciale e industriale.

In questo lavoro di tesi, avente come area d'interesse una porzione della provincia di Mantova precisamente ad est della città e parte della provincia di Verona e Rovigo si è voluto analizzare le caratteristiche composizionali dei suoli, al fine di determinare situazioni di arricchimento imputabili o all'uso del suolo o all'origine del sedimento. A questo proposito si è ritenuto opportuno impostare un confronto tra le concentrazioni totali dei metalli in superficie e quelle in profondità, questo non è stato sempre possibile perchè la litologia dell'area non ha permesso, in alcuni casi, il prelievo del campione profondo. E' stata eseguita quindi un'elaborazione statistica e cartografica, la quale ha permesso lo sviluppo di mappe di concentrazione di metalli pesanti quali Cromo, Nichel, Rame, Zinco, Piombo, Arsenico e Vanadio.

Capitolo 1. IL SUOLO

1.1 Generalità

Il suolo è l'epidermide della terra, attraverso cui interagiscono la litosfera, l'idrosfera, l'atmosfera e la biosfera. Riveste un ruolo fondamentale per la vita del nostro pianeta in quanto contribuisce a regolare i cicli dell'acqua e quelli degli elementi nutritivi.

Il suolo è una risorsa in larga misura non rinnovabile, sensibile agli effetti dei cambiamenti climatici e alle attività dell'uomo.

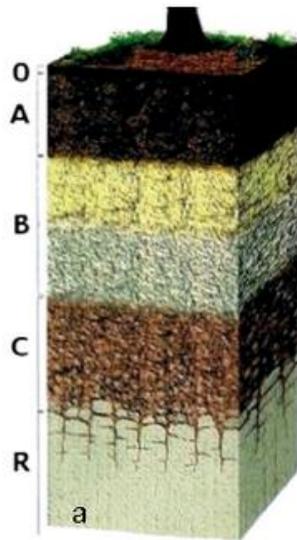
A questa risorsa sono riconosciute funzioni vitali come: produzione alimentare e di altre biomasse, magazzinaggio, filtraggio, trasformazione, habitat e pool genico, ambiente fisico e culturale dell'umanità e fonte di materie prime, esso quindi non ha solo un valore ambientale, ma anche sociale, culturale ed economico, fondamentale per tutta la collettività.

Il suolo può essere definito come: "Corpo naturale composto da solidi (minerali e sostanza organica), liquidi e gas che si trova sulla superficie terrestre, occupa spazio ed è caratterizzato da una o entrambe le seguenti condizioni:

- Orizzonti o strati che sono distinguibili dal materiale iniziale come il risultato di addizioni, perdite, traslocazioni e trasformazioni d'energia e sostanza
- Capacità di supportare alberi muniti di radici in un ambiente naturale (Soil taxonomy, 11th ed., 2010)

La formazione del suolo, avviene grazie all'alterazione della roccia madre la quale viene modificata tramite processi fisici, chimici e biologici che consentono la disintegrazione, decomposizione e la trasformazione del materiale originario.

L'evoluzione del suolo è un meccanismo contraddistinto dalla formazione lungo il profilo pedogenetico, di una serie di orizzonti.(Fig.1.1) Si possono identificare un orizzonte superficiale organico, in cui il contenuto di sostanza organica insieme alle particelle minerali raggiunge una percentuale notevole (es: 5%-10%), un sottostante orizzonte di superficie composto sia da frazione minerale che organica, orizzonti minerali ed infine la roccia madre.



- O: da *organico*, composto da materia organica in via di decomposizione (foglie e radici morte, escrementi, etc...). Non presenta componente minerale, ed è costituito in pratica dalla *lettiera*, ed è perciò maggiormente presente in suoli di forestali.
- A: è un orizzonte di superficie, composto sia da frazione minerale che organica. Questo orizzonte viene intensamente alterato e rimescolato da radici e pedofauna
- B: orizzonti minerali, differenziati ad opera dei vari processi di pedogenesi; possono verificarsi semplici fenomeni di alterazione oppure si può avere illuviazione.
- C: è un orizzonte relativamente poco interessato da processi pedologici; mancano, in genere, i segni dell'alterazione ad opera di organismi e, di conseguenza, è quasi totalmente minerale
- R: non è propriamente un orizzonte pedologico, è costituito dalla roccia madre

Fig..1.1 tipico profilo del suolo con i relativi orizzonti pedogenetici

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

- il clima, dove le principali variabili climatiche che incidono sull'evoluzione del suolo sono la temperatura e le precipitazioni;
- i *fattori biotici*, la presenza cioè di organismi vegetali e animali, che interagiscono con i processi di disintegrazione e decomposizione delle rocce;
- la morfologia, della superficie terrestre, che condiziona il comportamento delle acque (infiltrazione e scorrimento), sull'irraggiamento solare (temperatura), sullo sviluppo della vegetazione e, in ultima analisi, sulla pedogenesi;
- il tempo, ovvero il periodo necessario alla formazione del suolo stesso;
- la *roccia madre*, che è il materiale primario dal quale si originerà il suolo attraverso i processi di disintegrazione e alterazione.

I suoli evolvono in maniera irregolare ed ineguale in relazione alla natura dei luoghi, formandosi su diversi tipi di substrato, con variabile contenuto di materiali organici, per le

differenti azioni esercitate dal clima e dai fattori biotici, sotto l'influenza delle varie conformazioni del terreno.

La definizione delle caratteristiche dei suoli di un determinato territorio richiede uno studio approfondito dell'ambiente tenuto conto delle numerose modificazioni che l'ecosistema ha subito e subisce per eventi naturali e per azioni antropiche.

L'ambiente si presenta come un mosaico complesso che deve essere smontato nel tentativo di individuare tutte le componenti naturali ed antropiche che hanno portato al naturale aspetto.

1.2 Contaminazione del suolo

Il suolo, essendo la base su cui si sviluppa la vita, è spesso soggetto a processi di contaminazione.

Per contaminazione del suolo ci si riferisce ad alterazioni della composizione e delle proprietà chimico-fisiche e biologiche del terreno, in grado di nuocere agli ecosistemi. (<http://www.arpa.veneto.it>) Le fonti di contaminazione possono essere: puntuali, le quali generalmente utilizzano il suolo esclusivamente come supporto fisico (industrie, serbatoi, discariche, ecc.) e sono individuabili e prevedibili visto che riguardano un'area circoscritta, oppure da fonti diffuse che a loro volta si suddividono fra attività collegate all'utilizzo del suolo per scopi produttivi, come agricoltura, gestione delle foreste e delle aree verdi, parchi e giardini, e fenomeni naturali che possono apportare sostanze inquinanti al suolo (*Fig. 1.2*) (es. deposizione atmosferica o sedimentazione da acque superficiali); il fenomeno della contaminazione da fonti diffuse presenta la caratteristica di non poter essere evitato o prevenuto. (Giandon 2010)



Fig. 1.2 destino degli inquinanti nel suolo

L'inquinamento diffuso può avvenire secondo due modalità; per via secca o per via umida; a differenza di quella secca, dove non c'è nessuna interazione significativa degli inquinanti con l'acqua, nella deposizione umida la precipitazione degli inquinanti è mediata dall'acqua atmosferica (pioggia, neve, nebbia). Una volta depositati sul suolo, gli inquinanti tendono a concentrarsi principalmente negli orizzonti superficiali ricchi di materia organica (Penin e Tschernev, 1997), anche se altri processi possono portare ad una loro migrazione verso orizzonti più profondi oppure essere assorbiti dalla vegetazione. L'attività di bioturbazione, in seguito, gioca un ruolo fondamentale nello spostamento di tali composti negli orizzonti più profondi (Craul, 1992).

I suoli urbani e quelli adiacenti alle zone industriali sono maggiormente soggetti a questo tipo d'inquinamento sebbene anche i suoli agricoli non ne siano immuni in quanto l'origine degli eventuali contaminanti è rappresentata dalla deposizione atmosferica. Occorre comunque segnalare che il tipo di contaminanti più comune dei suoli agricoli è rappresentato da pesticidi e fitofarmaci, diffusamente utilizzati nelle pratiche agricole, in più l'utilizzo di concimi altera profondamente i cicli degli elementi (del carbonio, dell'azoto, del fosforo etc.) che costituiscono meccanismi delicati per il mantenimento degli equilibri biologici e chimici in un ecosistema e tra gli ecosistemi nella biosfera.

1.3 Difesa del suolo - Strategia Europea

Il suolo è una risorsa naturale molto difficile da rinnovare e costosa da recuperare, è sul suolo che crescono tutte le piante spontanee e coltivate ed è dal suolo che si ricavano minerali primari ed inerti da costruzione. Ogni degrado o perdita del suolo (erosione, cementificazione, ecc.) o l'incauta trasformazione dei suoi caratteri (salinizzazione, inquinamento, ecc.) si traducono in una perdita molto grave per l'umanità.

A tal proposito la protezione del suolo è riconosciuta sia a livello internazionale che nell'ambito dell'Unione Europea.

Nel 1992 anno in cui si è svolto il summit di Rio de Janeiro furono previste una serie di dichiarazioni riguardanti la salvaguardia del suolo, successivamente nel 1994 la Convenzione delle Nazioni Unite per Combattere la Desertificazione impose la necessità di prevenire e ridurre il degrado del territorio, riqualificare i terreni degradati e quelli soggetti a processi di desertificazione. Nel 2001 la Strategia per lo Sviluppo Sostenibile dell'Unione Europea ed il 6° programma comunitario di azione ambientale hanno sancito l'obiettivo di proteggere il suolo dall'erosione e dall'inquinamento evidenziando che il declino della fertilità del suolo è stato causa della riduzione della produttività di molte aree agricole in Europa.

Nel 2002 la Commissione Europea ha introdotto la Comunicazione COM "Verso una Strategia Tematica per la Protezione del Suolo". In questo elaborato si attribuisce al suolo il ruolo di matrice sulla quale si svolgono molte funzioni vitali, come la produzione di biomassa, stoccaggio e trasformazione di elementi minerali, organici e di energia, rappresenta il supporto alla vita ed agli ecosistemi, è riserva di patrimonio genetico e di materie prime, custode della memoria storica, nonché elemento essenziale del paesaggio.

Per permettere al suolo di compiere queste funzioni fondamentali è opportuno salvaguardarlo dai principali processi di degrado individuati dalla COM come: erosione, diminuzione di materia organica, contaminazione locale e diffusa, impermeabilizzazione, compattazione, diminuzione della biodiversità, salinizzazione, frane e alluvioni.

Nel 2003 la Commissione ha emanato la Strategia Tematica per la Protezione del Suolo (STS - Soil Thematic Strategy), istituendo dei gruppi composti da Tecnici di Lavoro, dove hanno partecipato anche l'APAT (Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente e per

i Servizi tecnici), l'attuale ISPRA, per l'elaborazione di raccomandazioni sulle diverse tematiche/minacce individuate.

In seguito all'emanazione dei rispettivi rapporti tecnici e alla consultazione con i portatori di interesse e con gli Stati Membri, nel settembre 2006 la Commissione Europea, ha adottato una serie di strumenti:

- Proposta di Direttiva Quadro per la Protezione del Suolo (SFD - Soil Framework Directive), COM(2006) 232 definitivo
- Comunicazione della Commissione, COM(2006) 231 definitivo
- Valutazione di impatto SEC(2006) 620

All'interno della Direttiva sono indicate le seguenti misure:

- istituzione di un quadro comune per la difesa del suolo;
- obbligo di individuare, descrivere e valutare l'impatto di alcune politiche settoriali sui processi di degrado del suolo;
- obbligo per i proprietari di terreni di adottare misure di prevenzione del degrado dei suoli;
- approccio al fenomeno dell'impermeabilizzazione del suolo;
- individuazione delle aree a rischio di:
 - erosione;
 - diminuzione di materia organica;
 - compattazione;
 - frane;
- istituzione di programmi nazionali di misure;
- istituzione di un inventario dei siti contaminati e di un meccanismo di finanziamento per bonifica dei siti "orfani" (con modifica della direttiva 2004/35/CE) e formulazione di una strategia nazionale di bonifica dei siti contaminati individuati;
- definizione di "sito contaminato";
- elenco di attività potenzialmente inquinanti per il suolo;
- obbligo, per i venditori o i potenziali acquirenti di terreni, di fornire un rapporto sullo stato del suolo per ogni compravendita di terreni in cui siano avvenute o siano in corso attività potenzialmente inquinanti.

A livello nazionale, la difesa del suolo è trattata nella parte terza del Decreto Legislativo n°152/2006 *"Norme in materia di difesa del suolo e lotta alla desertificazione, di tutela delle acque dall'inquinamento e gestione delle risorse idriche"*. Il decreto rispetta molti punti espressi nelle raccomandazioni Europee.

La degradazione del suolo è un meccanismo degenerativo, spesso provocato dall'uomo in particolare dalle attività che esso svolge su di esso, provocando perdita di fertilità sotto l'aspetto fisico, meccanico, chimico e biologico.

A causa dei tempi lunghi richiesti dalla pedogenesi, la degradazione del suolo rientra a tutti gli effetti nel fenomeno più vasto del degrado ambientale. Sono necessari migliaia di anni per trasformare il detrito roccioso in suolo fertile, cioè costituito da sostanza organica, elementi chimici vitali, fauna edafica ed è per questo che è fondamentale avere linee guida per il corretto uso del suolo in modo da poterne evitare la perdita.

Capitolo 2. METALLI PESANTI

2.1 Generalità

Il termine “metalli pesanti” è stato suggerito nel 1980 da Nieboer e Richardson per descrivere la presenza di alcune sostanze potenzialmente tossiche per gli esseri viventi che comprendono elementi con numero atomico maggiore di 20, densità superiore ai 5 g cm⁻³, spiccata attitudine a formare complessi, bassa solubilità dei loro idrati, stati di ossidazione diversi a seconda delle condizioni di pH ed Eh (Corradini, 1998).

Sebbene possano provenire da fonti molto diverse, hanno alcuni caratteri comuni:

- Non decadono con il tempo, diversamente da composti organici o dai radionuclidi;
- Sono spesso tossici, al di sopra di determinate soglie, per organismi animali e/o vegetali.
- Sono sempre presenti, a concentrazioni variabili, anche nei suoli incontaminati, cioè esiste sempre un valore di fondo, non antropico, definito come livello di fondo naturale. (Arpav.,2007)

Tra i metalli pesanti sono inclusi *l'argento (Ag), il bario (Ba), il cadmio (Cd), il cobalto (Co), il cromo (Cr), il manganese (Mn), il mercurio (Hg), il molibdeno (Mo), il nickel (Ni), il piombo (Pb), il rame (Cu), lo stagno (Sn), lo zinco (Zn) e alcuni metalloidi, con proprietà simili a quelle dei metalli pesanti come l'arsenico (As), l'antimonio (Sb), il bismuto (Bi), il selenio (Se) e il vanadio (V) (Adriano, 1986; Alloway, 1995; Gabbrielli e Galardi, 2004).*

Solitamente i metalli pesanti si trovano a *concentrazioni inferiori allo 0,1% venendo definiti elementi in traccia*, i quali sono contrapposti agli elementi maggiori che costituiscono le rocce come silicio, alluminio, ferro, calcio, sodio, potassio e magnesio.

Questi composti sono presenti naturalmente nel substrato, in quanto si trovano nelle rocce soggette ad alterazione che hanno formato il suolo. L'industrializzazione e l'estrazione massiccia degli ultimi secoli ha aumentato le concentrazioni di metalli pesanti nel suolo.

2.2 Metalli pesanti nel suolo

La quantità totale di metalli pesanti nei suoli è conseguente sia agli apporti derivanti da sorgenti naturali che antropiche, sia dai processi di lisciviazione e mobilizzazione verso la biosfera. La pericolosità di un metallo, è connessa alla sua mobilità, ovvero alla capacità di spostarsi in strati di suolo profondi, con conseguenti rischi di contaminazione di falde acquifere, e oltre a questo anche alla sua biodisponibilità, cioè alla capacità di essere assorbito dalla vegetazione e quindi, con il rischio diretto dell'ingresso nella catena alimentare.

I metalli pesanti trattati in questo lavoro di tesi possono essere suddivisi in:

- Metalli tossici che costituiscono un pericolo per la salute dell'uomo come l'Arsenico (As), il Berillio (Be), il Cadmio (Cd) il Mercurio (Hg), e il Piombo (Pb);
- Metalli con tossicità inferiore come L'Antimonio (Sb), lo Stagno (Sn), e il Vanadio (V);
- Metalli essenziali per la vita a condizioni di basse concentrazioni: Cobalto (Co), il Cromo (Cr), Il Nichel (Ni), il Rame (Cu), il Selenio (Se) e lo Zinco (Zn).

Il rischio connesso alla presenza di metalli pesanti nel suolo è legato all'accumulo di quantità tali da portare effetti fitotossici sulle colture o da indurre nelle piante modificazioni qualitative dannose per l'uomo e per gli altri utilizzatori primari e secondari. (Garlato.,Ragazzi 2008)I metalli nel suolo possono essere presenti in forme diverse:

- Come ioni disciolti nella soluzione circolante;
- Come Sali insolubili;
- Come ioni adsorbiti sui colloidali (argille, sostanze organiche o ossidi-idrossidi di alcuni elementi);
- Come componenti dei microrganismi
- Come componenti dei tessuti vegetali.

Tra queste forme si realizza un equilibrio il cui livello dipende dalle concentrazioni e dalle caratteristiche del suolo stesso.

Alcuni metalli, ininfluenti per lo sviluppo della biomassa, risultano sempre potenzialmente tossici (ad esempio Cd, Hg e Pb); altri, come Cu, Fe, Zn e Mn, a basse concentrazioni, possono essere benefici o addirittura essenziali per la vita, ma possono avere effetti nocivi su piante ed animali se presenti a concentrazioni elevate.

Le caratteristiche del terreno che in maggior misura condizionano il comportamento dei metalli nei suoli sono:

- pH;
- tessitura;
- capacità di scambio cationico;
- quantità e tipo di argille;
- quantità e tipo di sostanza organica umificata

La quota di metalli presenti nel suolo in forma cationica è pH dipendente; i terreni acidi sono quelli in cui si instaurano le condizioni più favorevoli alla presenza dei metalli nelle forme più solubili e disponibili per le piante. (Ersaf 2008)

Poiché nel suolo la mineralogia varia nei diversi orizzonti, la concentrazione dei metalli, anche di origine litogenica, non sarà uniforme con la profondità, ma rifletterà i processi di mobilizzazione e la ritenzione operata dai diversi componenti.

Si definisce fattore di arricchimento il rapporto esistente tra la concentrazione di metallo nell'orizzonte superficiale e quello sottostante. (Ersaf 2005)

Questo rapporto non è stabilito in ugual modo per tutti i metalli e cambia in relazione all'evoluzione pedogenetica del suolo, si avranno quindi una distribuzione dei metalli abbastanza omogenea lungo il profilo di suoli poco evoluti, mentre per i suoli maturi la distribuzione saranno molto differenti.

In riferimento al rapporto dei metalli tra le concentrazioni nel suolo e quelle nella roccia madre, in genere Cu e Ni hanno tendenza ad aumentare con la profondità, ovvero ad essere più concentrati nella roccia che nel suolo, Pb e Zn sono relativamente omogenei, mentre il Cd tende ad essere concentrato nel suolo. (Sposito, 1989).

Contaminazione del suolo significa aggiunta di una frazione più o meno significativa di elemento al suolo. I meccanismi principali attraverso cui i metalli pesanti sono trasportati dalla fonte al nuovo sito sono:

- spostamento di correnti d'aria (vento) e deposizione di polvere.
- acqua in movimento (deflusso e / o inondazioni dei fiumi), seguita dalla deposizione di materiale del fiume contenente terreno che proviene dalla riva o terreno alluvionale in caso di allagamento

- sostamento dovuto a frane o collassi di rocce ricche di metalli e materiali minerali contaminati o spostamento di suolo per gravità
- posizionamento intenzionale di terra contenente materiali ricchi di metalli pesanti tramite l'utilizzo di trattori, spruzzatori, spandiletame, camion e macchine movimento.

La contaminazione può essere estesa che interessano grandi aree o localizzata (Alloway et al 2005.) .

2.3 Sorgenti dei metalli pesanti nel suolo

Le concentrazioni di metalli pesanti nel suolo dipendono da due fonti principali: naturale e antropica.

La principale sorgente naturale è rappresentata dal substrato geologico, per quanto riguarda invece la sorgente di tipo antropico come maggiori responsabili troviamo le pratiche agricole, attività civili ed industriali.

2.3.1 Sorgenti naturali

I suoli sono il prodotto dell'alterazione delle rocce madri, questo fenomeno si realizza attraverso diverse tipologie di processi legati all'azione dell'idrosfera, dell'atmosfera e della biosfera.

La fonte naturale, infatti, di metalli pesanti è rappresentata dalla degradazione delle rocce stesse le quali contengono al loro interno variabili quantità di questi metalli.

Più dell'80% delle rocce presenti sulla superficie terrestre è costituita da minerali a bassa densità, all'interno del reticolo cristallino di questi minerali primari possono inserirsi, tramite sostituzioni isomorfe e vicarianze, alcuni elementi in traccia tra i quali i metalli pesanti. Le sostituzioni sono controllate principalmente da somiglianze in raggio ionico, carica ed elettronegatività. La litologia è un fattore molto importante e discriminante per quanto concerne le concentrazioni dei metalli pesanti, le rocce sedimentarie ad esempio costituiscono il 75% delle rocce affioranti si formano per litificazione dei sedimenti i quali possono derivare da rocce ignee, metamorfiche o sedimentarie quindi i metalli pesanti che faranno parte di queste rocce hanno origini molto diverse. La quantità di metalli pesanti è connessa anche alla capacità di adsorbimento del sedimento nonché dalla concentrazione

dell'elemento in traccia presente nelle acque in cui i sedimenti si sono depositati o sono successivamente venuti a contatto (Gallini, 2000; Salomons e Förstner, 1984).

Limi ed argille hanno tendenza ad assorbire elevate quantità di ioni metallici e metalloidi mentre rocce sedimentarie come le arenarie, essendo costituite prevalentemente da granuli di quarzo e altri minerali poco reattivi hanno generalmente concentrazioni di metalli pesanti inferiori.

È importante quindi conoscere il livello naturale di fondo delle diverse tipologie di rocce in modo da poter stabilire un eventuale arricchimento provocato da origini antropiche. La tabella 2.1 riporta le concentrazioni medie di alcuni elementi in alcuni tipi di rocce comuni..

Tab. 2.1 - Concentrazioni di metalli pesanti nei principali tipi di rocce espresse in mg Kg-1 (ppm). Levinson (1974) e Alloway (1990).

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

2.3.2 sorgenti antropiche

Il '900 è stato un secolo di cambiamento, soprattutto per quanto riguarda le attività industriali, questo ha portato ad un crescente benessere della popolazione a discapito della qualità dell'ambiente. Le industrie, l'urbanizzazione e l'agricoltura hanno provocato una modifica sostanziale al paesaggio, modificando anche il contenuto naturale dei metalli pesanti nei suoli. I flussi di alcuni metalli pesanti hanno subito un netto incremento dovuto alle attività antropiche, raggiungendo a volte soglie critiche di tossicità per la flora, la fauna e l'uomo stesso (Alloway, 1990; Adriano, 1992). L'arricchimento di questi metalli è più evidente negli strati superficiali del terreno piuttosto che in quelli profondi. Oltre a questo gradiente verticale di concentrazione è evidente anche un altro gradiente, di tipo orizzontale, dalle aree urbane alle zone rurali. Le maggiori concentrazioni si rinvencono in

prossimità degli insediamenti urbani e industriali. Le cause che provocano un tale incremento sono imputabili principalmente ad inquinanti aereodispersi derivanti da varie sorgenti diffuse e puntiformi.

Le fonti più rappresentative d'inquinamento antropico del suolo, possono essere ricondotte a tre categorie principali: deposizioni atmosferiche, pratiche agricole, attività industriali che coinvolgono combustioni.

-Deposizioni atmosferiche e attività industriali

Come già detto il '900 ha portato con sé l'incremento dell'industrializzazione la quale a sua volta ha provocato un incremento dell'inquinamento. Le deposizioni atmosferiche ricche di metalli pesanti sono strettamente collegate con le attività industriali. I metalli pesanti presenti nell'atmosfera provengono principalmente da: centrali elettriche ad olio combustibile, emissioni industriali da fonderie, fonderie e altre industrie pirometallurgiche, veicoli a motore, emissioni di scarico del motore e polveri di pneumatici, usura guarnizioni dei freni, fumo e altre emissioni da riscaldamento industriale e domestico, incendi accidentali, falò, e corrosione delle strutture metalliche, come ad esempio i tetti zincati cioè rivestiti da Zn.

La contaminazione per deposizione atmosferica tende ad essere localizzata, concentrata nel raggio di pochi km dalla sorgente. I tassi di deposizione sono i più bassi rispetto ad altri meccanismi di trasporto a causa della diluizione atmosferiche di una grande massa di aria in movimento. Tuttavia, la contaminazione è un processo continuo. La distribuzione spaziale degli inquinanti che raggiungono il terreno in questa forma è più alta nello strato superficiale del profilo del suolo. (Alloway 2005)

-Pratiche agricole

Alcune pratiche agricole, ormai consolidate nel modus operandi degli agricoltori, rappresentano importanti sorgenti d'inquinamento apportando quindi un contributo significativo alle concentrazioni di alcuni metalli nei suoli. Alcuni metalli pesanti possono essere presenti come impurità nei fertilizzanti (Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn), negli scarichi domestici (Cd, Ni, Cu, Pb, Zn e altri elementi), nei mangimi per allevamenti intensivi (Cu, As, Zn), nei pesticidi (Cu, As, Hg, Pb, Mn, Zn), nel compost (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn), nei diserbanti (As). L'arsenico, ad esempio, è contenuto in alcuni pesticidi ed erbicidi ed è

addizionato anche ai mangimi per il bestiame e, di conseguenza è possibile rinvenirne modeste concentrazioni nei liquami zootecnici.

Per quanto riguarda i liquami zootecnici il grado di inquinamento è dato dall'elevato contenuto di metalli pesanti ricchi di Zn, Cu, Pb e Cd. Particolarmente inquinati, sono le deiezioni dei suini che, rispetto a quelle dei ruminanti, possiedono un più elevato contenuto di azoto prontamente disponibile e possono contenere concentrazioni elevate di metalli pesanti, come ad esempio il rame, usati normalmente come integratori alimentari.

2.4 Tenore di fondo dei metalli pesanti

Il suolo come già detto, si origina dall'alterazione, disgregazione e trasformazione della roccia madre, le cui caratteristiche ne determinano la composizione mineralogica iniziale. I caratteri fondamentali di un suolo sono pertanto determinati sia dalla composizione della roccia madre, sia dai processi pedogenetici, cioè l'insieme delle interazioni tra processi chimici, fisici e biologici, che avvengono al suo interno.

Un suolo poco evoluto ha caratteristiche molto simili, in termini di concentrazione e di rapporto tra gli elementi, a quelle della roccia madre. Suoli evoluti possono invece presentare una composizione che differisce in maniera rilevante da quella del substrato originario. (Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale 2002)

La composizione chimica di un suolo può essere modificata dalle attività antropiche le quali come sappiamo modificano l'ambiente che le circonda. Si può quindi sostenere che, ovunque vi sia attività umana, la composizione di un suolo è data dall'insieme di una frazione pedo-geochimica naturale e da una frazione antropogenica, il cui peso nella composizione finale è difficilmente individuabile.

È importante conoscere la concentrazione naturale in metalli pesanti di un suolo per stabilire se sia presente o meno inquinamento, in quanto l'eventuale anomalia geochimica espressione di un particolare evento inquinante di origine antropica produce una deviazione del contenuto in metalli dal fondo naturale (Reimann et al., 2005).

Con il termine *valore di fondo*, o *geochemical background* si intende secondo L'ISO 19258: *concentrazione di sostanze nei suoli, risultante da processi naturali geologici e pedologici, senza alcuna interferenza di origine antropica.*

Dal punto di vista ambientale, è importante conoscere il valore di fondo naturale dei metalli, lo è ai fini della gestione del territorio, definire concentrazioni soglia, permette di

classificare i suoli in base al grado d'inquinamento. Se un suolo risulta fortemente inquinato, l'autorità competente predisporrà l'eventuale bonifica

Per baseline invece ci si riferisce a una concentrazione di un elemento misurata attualmente in un determinato sito, ivi compresa la presenza di un contributo antropico (Salminen e Gregorauskiene, 2000).

BASELINE = BACKGROUND + Anthropogenic Contribution

Ogni suolo ha una storia geologica e pedologica diversa, quindi è molto difficile attribuire valori universali, lo stesso, studi di geochimica dei sedimenti (Darnley, 1997; Salminen et al., 1997) hanno sottolineato come i caratteri geochimici dei suoli riflettano due principali fattori di controllo:

- la composizione del sedimento, funzione delle caratteristiche del materiale di provenienza e quindi della composizione dei bacini di drenaggio;
- la granulometria (o tessitura), funzione dei differenti meccanismi di trasporto e sedimentazione che hanno luogo all'interno di diversi tipi di ambiente deposizionale.

A sostegno di ciò, studi eseguiti in una porzione significativa del sottosuolo padano (Amorosi et al., 2002; 2007), hanno evidenziato la presenza di concentrazioni naturali di metalli (Cr e Ni) superiori ai valori massimi ammessi dal Decreto Ministeriale 471/99 per le aree destinate all'uso di verde pubblico e residenziale. Queste concentrazioni di metalli pesanti sono state rinvenute su campioni presi a 200 metri di profondità, dove non è presente alcuna influenza di tipo antropico. L'interpretazione di queste "anomalie" è stata attribuita all'abbondanza di cromo e nichel all'interno dei complessi ultrafemici delle Alpi occidentali e dell'Appennino settentrionale drenati dal Fiume Po e da alcuni dei suoi affluenti (Amorosi et al., 2002; 2007).

Capitolo 3. INQUADRAMENTO TERRITORIALE

Il territorio analizzato in questo lavoro di tesi ricopre un'area abbastanza ampia, infatti, prende in considerazione due regioni dell'Italia settentrionale: Lombardia e Veneto.

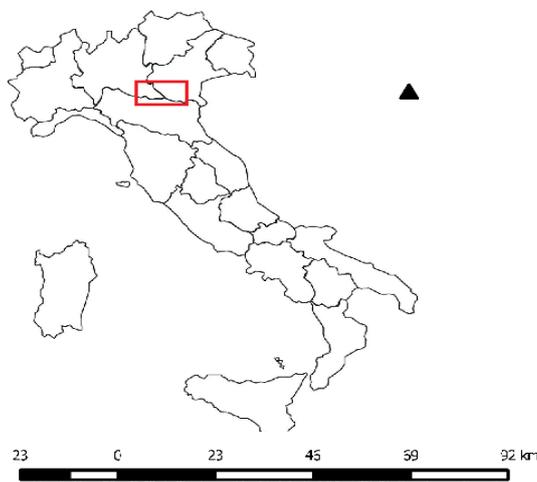


Fig. 3.1: localizzazione dell'area di studio

Per quanto riguarda i campioni prelevati in Lombardia, tutti sono stati presi a est del comune di Mantova, mentre per quanto riguarda il Veneto, i campionamenti si sono distribuiti nell'area di pianura nelle province di Rovigo e Verona.

3.1 Inquadramento geografico

La provincia di Mantova si trova nella zona sud orientale della Lombardia nel cuore della Pianura Padana, è posizionata tra il Veneto e l'Emilia Romagna. Confina ad ovest con le province lombarde di Brescia e Cremona, a nord e a est con le province venete di Rovigo e Verona e infine a sud con le province emiliane di Ferrara, Modena, Parma e Reggio Emilia.

Il paesaggio Mantovano è costituito prevalentemente da aree pianeggianti, con un'altitudine compresa fra i 13 m slm e i 56 m slm, ad esclusione della zona settentrionale la quale è contraddistinta dalla presenza delle colline moreniche, dove si raggiunge l'altitudine massima di 205 m slm nel comune di Solferino. Solo circa l'8% del territorio è collinare, e rappresenta una testimonianza dell'ultima propaggine dell'anfiteatro morenico del Garda, movimentato da dossi e rilievi

Il territorio è caratterizzato da una fitta rete di corsi d'acqua naturali ed è attraversato da fiumi (Fig. 3.2) e canali artificiali, realizzati per bonificare terreni naturalmente soggiacenti al livello idrico dei fiumi maggiori: Po, Mincio, Oglio, Secchia e Chiese che, regolati con opere di difesa idraulica, hanno perso, in parte, le antiche caratteristiche di naturalità.

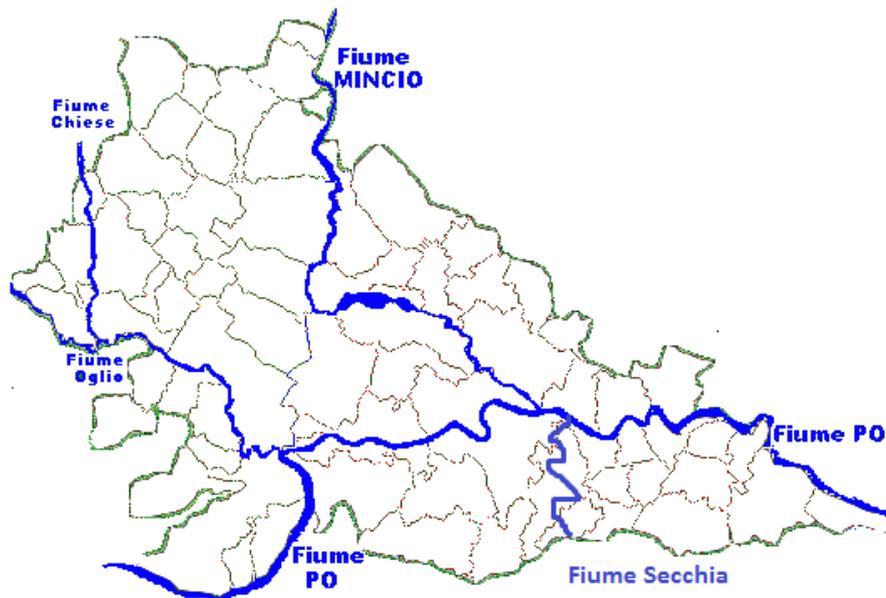


Fig. 3.2: rete dei principali fiumi presenti in Lombardia

I campioni prelevati nella zona di Mantova sono tutti presenti in un contesto di pianura alluvionale, entro la quale ha divagato il Po e i suoi affluenti determinando l'attuale assetto morfologico ed altimetrico del territorio. Parte dell'area in esame si trova nelle zone di raccordo tra il bordo nord occidentale delle Pieghe ferraresi e la Monoclinale Padana.

I fiumi che scorrono in questa porzione di bassa pianura si trovano in uno stadio di maturità evolutiva in cui la fase deposizionale prevale su quella erosiva a causa della bassa capacità di del flusso e della esigua capacità di trasporto; questo quadro è confermato dalla presenza di meandri e di alvei pensili che hanno reso necessaria la costruzione di argini artificiali.

La costruzione di argini artificiali in questa zona si è completata nel XV secolo a partire da questo periodo i fiumi sono stati canalizzati entro percorsi ben definiti e non hanno più avuto la possibilità di aprirsi dopo una rotta, nuovi percorsi. Di conseguenza le alluvioni degli ultimi 500 anni hanno determinato un classamento dei depositi per cui troviamo sedimenti più grossolani e sedimenti più fini rispettivamente nelle vicinanze e nelle zone

più lontane dei percorsi dei fiumi; questo spiega perché molti antichi dossi corrispondenti a paleo alvei siano stati ricoperti da sedimenti più fini che hanno notevolmente uniformato la morfologia dell'area.

Il territorio provinciale dal punto di vista geomorfologico può essere suddiviso, in tre grandi ambiti: l'anfiteatro morenico del Garda, il livello fondamentale della pianura e le valli fluviali. La seguente sezione è stata presa da suoli e paesaggi della provincia di Mantova Ersaf 2004:

1) l'anfiteatro morenico del Garda

Nella parte nord della provincia di Mantova si estende la propaggine meridionale dell'anfiteatro morenico würmiano del Garda, (Fig. 3.3) edificato sulla morena frontale abbandonata durante il ritiro conseguente la massima avanzata glaciale. Ciò è ben visibile nella forma di questi rilievi morenici, che presentano una caratteristica curvatura, con la convessità rivolta verso la pianura.

L'aspetto morfologico del territorio in esame è tipicamente collinare ed è caratterizzato da una topografia estremamente variabile. Nelle incisioni si trovano sedimenti fluvioglaciali e fluviali con granulometria ghiaiosa, talvolta con uno strato pedogenizzato argilloso e di colore rossastro che li fa ritenere essere di età Rissiana. Sedimenti di analoga genesi, di età würmiana, sono evidenti nelle aree terrazzate del Mincio, al limite tra la provincia di Mantova e quella di Verona. Le piane intermoreniche, tuttora influenzate da fenomeni di ristagno idrico nelle parti più depresse del paesaggio, erano sede di antiche paludi in cui avveniva la decantazione dei sedimenti a granulometria più fine (argille), talora con torbe. (Ersaf 2004)



Fig. 3.3: anfiteatro morenico presente nella provincia di Mantova

2) Livello fondamentale della pianura

Questo ambito fisiografico, esteso nella parte centro occidentale della provincia (Fig. 3.4), è compreso tra le quote di circa 100-110 m slm nella sua porzione più settentrionale e poco meno di 20 m slm al limite meridionale con la valle del Po. Al suo interno è possibile distinguere tre diverse porzioni, ascrivibili a quelle che sono definite come “alta”, “media” e “bassa” pianura.

Il livello fondamentale è costituito da sedimenti di origine fluvioglaciale e fluviale, la cui granulometria passa dalla dominanza ghiaioso-sabbiosa nell'area a ridosso delle morene del Garda a quella limoso-sabbiosa verso sud. L'attuale carattere pianeggiante di questo territorio è il risultato dell'applicazione di intense tecniche di livellamento su una morfologia in origine leggermente più ondulata. Indicative di questa attività sono le particelle agricole spesso separate da gradini. L'alta pianura ghiaiosa è presente nella parte più settentrionale della provincia, al bordo meridionale degli anfiteatri morenici (presso l'abitato di Castiglione delle Stiviere) e si estende verso sud incuneandosi tra la media e la bassa pianura da una parte e la valle del Mincio dall'altra (presso l'abitato di Goito). Nella media pianura i sedimenti diventano prevalentemente sabbiosi, talvolta con lenti di ghiaie, e si verifica l'emergenza dei fontanili.

La pendenza media è compresa tra 0,4-0,15%. La bassa pianura sabbiosa ha un'estensione maggiore dell'alta e della media pianura, si sviluppa a sud di quest'ultima ed

è quasi interamente compresa tra i corsi d'acqua dell'Oglio a occidente, del Mincio ad oriente e del Po a sud. La bassa pianura è costituita da sedimenti a composizione limoso-sabbiosa ed ha una acclività media inferiore allo 0,1%.



Fig. 3.4: rappresentazione cartografica livello fondamentale della provincia di Mantova

3) Valli fluviali

I corsi d'acqua nel mantovano hanno, riguardo al tipo di dinamica fluviale, un comportamento diverso a seconda che si trovino a nord o a sud del Po determinando il paesaggio delle valli fluviali (Fig. 3.5). 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 fondo valle 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.



Fig. 3.5: valli fluviali

La geografia della regione Veneto rispettivamente nelle provincie di Rovigo e Verona è sotto alcuni aspetti simile a quella della bassa pianura mantovana, sebbene presenti alcune differenze.

In generale la pianura veneta si divide in due zone distinte: l'alta pianura, ghiaiosa e poco fertile, e la bassa pianura, ricca di acque superficiali e di terreni adatti alle colture agricole. La pianura veneta è tale grazie all'intervento di alcuni fra i più importanti fiumi italiani: da sud a nord, si ricordano il Po, l'Adige, il Brenta, il Sile, il Piave, il Livenza, il Lemene e il Tagliamento.

Il Polesine, zona pianeggiante in provincia di Rovigo compresa tra il fiume Adige e Po, presenta caratteristiche peculiari, essendo la sua altitudine media inferiore ai 30 m. Questo ha reso necessario l'edificazione di argini per i grandi fiumi, nei quali le acque scorrono ad un livello spesso superiore a quello della pianura circostante. Tuttavia, la presenza abbondante di acqua (*Fig. 3.6*) ha reso questo tratto di pianura molto fertile.



Fig. 3.6: tipica zona del Polesine, in provincia di Rovigo

3.2 Clima della pianura padano-veneta

Il clima della pianura Padano-Veneta è contraddistinto da un'ampia escursione termica, con temperature medie basse in inverno (0-4°C) ed alte in estate. Nella stagione invernale, a causa del ristagno dell'aria le temperature massime si attestano su valori decisamente bassi. In estate le temperature massime possono toccare punte di 38 °C, talvolta superiori

La piovosità è concentrata principalmente nei mesi primaverili ed autunnali, ma nelle estati calde e umide sono frequenti i temporali, soprattutto a nord del Po. La forma "a conca" propria della pianura padana fa sì che sia in inverno che in estate vi sia un notevole ristagno dell'aria. La sua particolare conformazione, l'industrializzazione, l'alta densità di popolazione, incentivano il problema dello smog e dell'inquinamento dell'aria, inquinamento che si distribuisce su tutta l'intera macroregione.

3.3 Attività economiche presenti nel territorio

La Pianura Padana è una delle aree più industrializzate d'Italia. I poli industriali più grandi si trovano a ridosso di grandi centri abitati. L'enorme sviluppo delle industrie, dei commerci e dei servizi si è tradotto in una forte crescita della popolazione delle città. L'industria si è successivamente propagata all'esterno dei distretti originari, irradiandosi in tutte le zone dotate di condizioni favorevoli, quali un solido tessuto urbano, una tradizione

manifatturiera, la disponibilità di manodopera e di capitali e un positivo spirito imprenditoriale. (enciclopedia Treccani).

L'area nella quale si sono effettuati i campionamenti presenta una situazione socio economica orientata maggiormente verso il settore dell'agricoltura, con l'eccezione di Mantova dove è presente una grande raffineria (Ies) e la Polimeri Europa azienda che produce prodotti chimici.

L'agricoltura della Pianura Padana segue l'andamento del paesaggio, con zone a seminativo intensivo a mais e frumento nelle zone propriamente pianeggianti, spostandosi nei distretti più a nord le coltivazioni intensive lasciano il posto a coltivazioni ad alberi da frutto e vigneti. Altro settore economico molto diffuso è quello dell'allevamento zootecnico e delle attività connesse a questo come le industrie trasformatrici dei prodotti.

3.4 Uso del suolo

La provincia di Mantova si caratterizza per la diffusione di utilizzo agricolo a seminativo ad altre forme di utilizzo del territorio, con una superficie di circa 183.600 ettari, pari al 79% dell'estensione provinciale.

Questa presenza contraddistingue l'intera provincia, ad esclusione delle aree lungo i principali corsi d'acqua e dei corpi idrici (fiume Po e Mincio, laghi di Mantova) dove pioppeti, boschi e aree a vegetazione naturale hanno una diffusione significativa.

Tra le colture presenti riconducibili alla componente seminativo troviamo cereali, colture industriali, colture foraggere e riso, coltivato in una piccola porzione di territorio situata presso il confine con la provincia di Verona.

Le aree urbanizzate occupano circa il 9,5 % del territorio provinciale e costituiscono in ordine di importanza la seconda classe d'uso. Le legnose agrarie (12.800 ha tra pioppeti, vigneti e frutteti) sono diffuse lungo i principali corsi d'acqua (pioppeti), le colline moreniche a nord e l'oltrepo mantovano (frutteti e vigneti). Non mancano nella provincia aree tradizionalmente utilizzate per coltivazioni tipiche, quali il melone della zona di Viadane o la cipolla di Sermide.

Nelle aree più prettamente agricole della provincia è presente una fitta ragnatela di siepi e filari, omogeneamente distribuita e con un'estensione complessiva superiore ai 2.900 km lineari. Tale rete, attraverso i corridoi ecologici tra differenti aree naturali in cui si "muovono" la fauna e la flora spontanea, si comporta come una riserva di biodiversità.

Per questo motivo, e per il suo valore come elemento del paesaggio agrario, la sua importanza è stata rivalutata enormemente negli ultimi anni. (Ersal 2004)

Anche per quanto riguarda il Veneto soprattutto nelle aree analizzate di Verona e Rovigo l'uso del suolo è prevalentemente adibito ai seminativi. A livello generale in Veneto circa 835.000 ettari sono usati come superficie agricola, il 33% dei quali investiti a mais, la coltura quantitativamente più importante dell'agricoltura veneta. Significativa anche la presenza delle colture foraggere (24% della superficie agricola) che insieme al mais vanno ad alimentare il comparto zootecnico regionale. Il frumento tenero (11%) e la soia (8%) rivestono un ruolo importante negli avvicendamenti colturali, la vite risulta ben diffusa sul territorio (9%), mentre orticoltura (4%) e frutticoltura (3%) tendono sempre più a concentrarsi in aree ad elevata specializzazione.

3.5 Inquadramento geologico

La Pianura padana, ambito geografico in cui si sviluppa lo studio di questa tesi, rappresenta la più vasta area piana d'Italia. È un bacino di subsidenza che abbassandosi è stato nel tempo colmato dai sedimenti provenienti dalla demolizione superficiale delle Alpi a nord, e degli Appennini a sud (*Fig. 3.7*). Il materiale che ha riempito il bacino padano è riuscito ad arrivare in sede grazie all'opera dei ghiacciai e dei fiumi i quali hanno trascinato i detriti riducendoli in ciottoli, ghiaia, sabbia e limo.

Lo spostamento dei detriti ad opera dei fiumi ha trasportato con se materiale proveniente sia dalle Alpi che dagli Appennini lasciando quindi un'impronta indelebile di essi all'interno dei sedimenti padani.

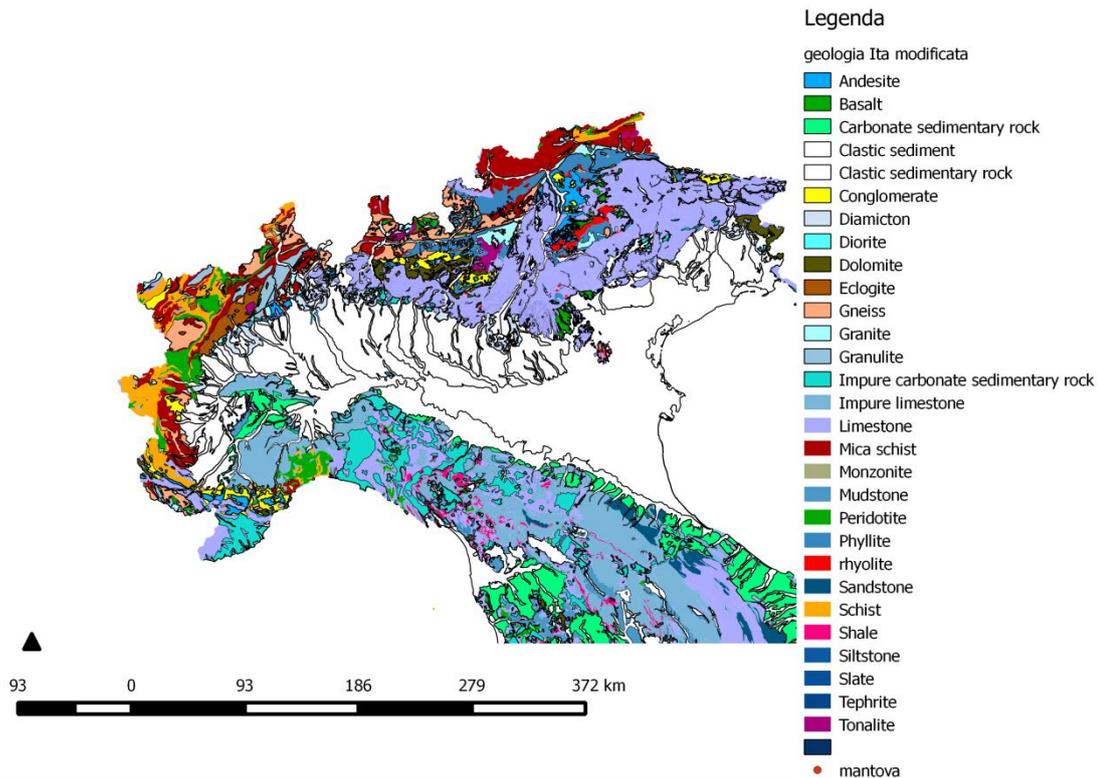


Fig.. 3.7: mappa geologica del nord Italia

Le Alpi si formano grazie alla collisione tra la placca africana e la placca europea, questo evento coincide con la chiusura dell'oceano della Tetide. Durante L'Oligocene ed il Miocene grandi pressioni tettoniche hanno iniziato a premere sui sedimenti marini della Tetide, spingendoli contro la placca Euroasiatica. La pressione ha quindi creato grandi pieghe, faglie, falde e sovrascorrimenti, dando vita così alle attuali Alpi.

A livello geologico, la suddivisione della catena alpina si basa sulla principale lineazione tettonica che prende il nome di Linea Insubrica o linea Periadriatica la quale possiede un orientamento est-ovest, questa linea rappresenta contatto in superficie tra le vecchie placche tettoniche Adria ed Eurasia.

A nord della linea periadriatica si riconoscono tre grandi domini paleogeografici caratterizzati da diverso grado di metamorfismo (Fig. 3.8) : l'Elvetico contenente rocce provenienti dalla placca europea, il Pennidico contiene rocce provenienti da un vecchio bacino oceanico di sedimentazione compreso tra le prime due zone e l'Austroalpino contiene rocce provenienti dalla placca Apula, a sud invece si trovano le unità del Sudalpino.

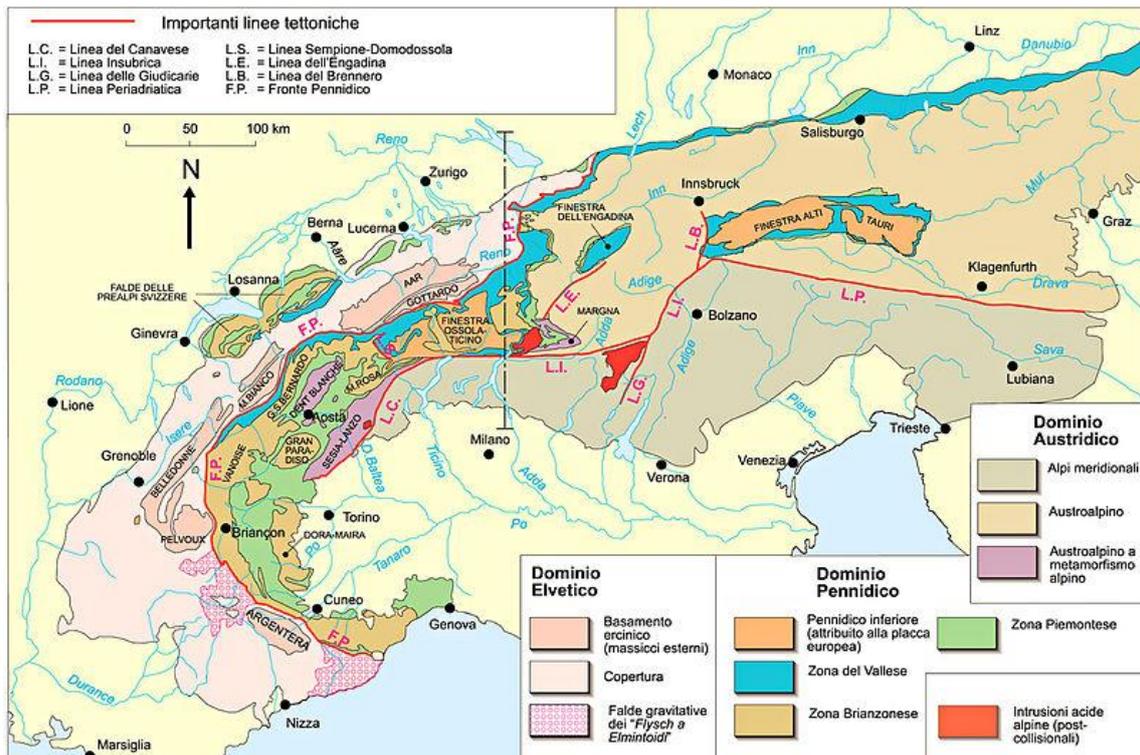


Fig. 3.8: domini paleogeografici dell'arco alpino

Le unità elvetiche rappresentano il basamento europeo della catena, al suo interno troviamo un basamento di scisti cristallini e graniti. Sono rappresentate attualmente in direzione sudovest a nord-est dal Massiccio dell'Argentera-Mercantour, la Barre des Écrins, il Massiccio del Pelvoux-Belledonne, l'Aiguilles Rouges e il massiccio del Monte Bianco, il Massiccio dell'Aar e il Massiccio del San Gottardo.

Il dominio Pennidico è caratterizzato da successioni continentali ed oceaniche presenti durante il Mesozoico, a contatto o sul margine continentale meridionale della placca europea. L'area pennidica è la zona in cui si è sviluppato un maggior grado metamorfico, sono caratterizzate infatti dalla presenza di ofioliti, testimoni della antica crosta oceanica. In origine la falda fu deposta come sedimenti sulla crosta oceanica che esisteva tra la placca europea e la placca Apula, successivamente subdotti e quindi riesumati fino alla superficie.

All'interno della falda pennidica è possibile riconoscere quattro ulteriori zone (Fig. 3.9):

- Le rocce che formavano il margine continentale europeo, andate in subduzione e successivamente in obduzione.

- Le rocce della crosta dell'Oceano Vallese, ofioliti metamorfosate ed altri sedimenti marini provenienti da questo oceano scomparso. Il ritrovamento di rocce metamorfiche di alto grado, come lenti eclogitiche, testimoniano la subduzione a grandi profondità di questa porzione di crosta. I sedimenti includono calcari, ora diventati marmo e flysch del terziario ora diventati micascisti.
- Le rocce che componevano il microcontinente Brianzonese. Queste sono rocce provenienti dalla parte inferiore della crosta, deformate ed intruse da graniti varisici, ma anche rocce sedimentarie metamorfosate: rocce carbonifere a grafite, arenarie rosse del Permiano, evaporiti triassiche e sottili calcari del Giurassico e del Cretaceo inferiore.
- Rocce provenienti dall'oceano Ligure-Piemontese, principalmente ofioliti; Calcari depositi in acque poco profonde e fanghi oceanici.

Sia l'oceano ligure-Piemontese sia l'oceano Vallese sono piccoli bacini oceanici che costituivano il bacino della Tetide alpina.

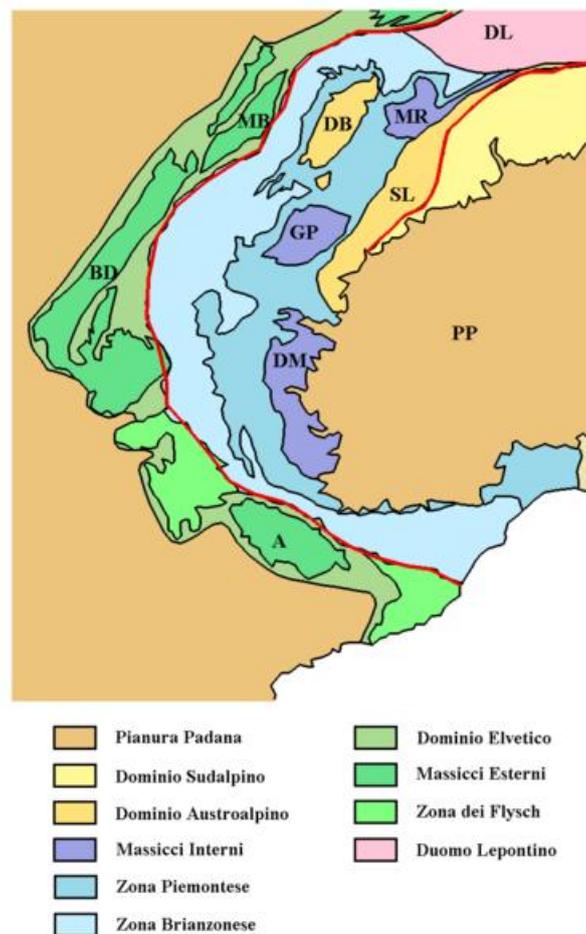


Fig. 3.9: Mappa schematica del dominio Pennidico

Il dominio Austroalpino, rappresenta un dominio geologico composto da una successione di falde della catena alpina, che si sono impilate a partire dall'orogenesi Ercinica avvenuta nel tardo paleozoico. Il dominio è costituito da sedimenti depositi a partire dall'Ordoviciano, che hanno subito metamorfismo ed eventi di intrusione plutonica legati all'orogenesi alpina.

L'evoluzione alpina ha comportato diversi gradi di metamorfismo delle rocce preesistenti, per meglio comprenderle si seguirà la suddivisione appena spiegata:

- Dominio Sudalpino è stato caratterizzato da un evento metamorfico principale, di età permiana, responsabile della zonazione decrescente verso est. Le facies principali sono: anfibolitiche ad ovest ed a scisti verdi ad est.
- Dominio Austroalpino si riconoscono tre eventi metamorfici principali: un primo evento Varisico, un evento permiano-triassico ed un ultimo evento alpino. Durante l'evento varisico abbiamo il raggiungimento di facies a scisti verdi e anfibolitica; L'evento permiano triassico, caratterizzato da metamorfismo di alta pressione e bassa temperatura, consente invece il raggiungimento di facies; Infine l'evento alpino segna il passaggio a metamorfismo di alta pressione, con facies a scisti verdi.
- Dominio Penninico si riconosce una zonalità decrescente verso ovest. Troviamo quindi complessi con metamorfismo ad altissima pressione (complesso Dora Maira, Gran Paradiso e Monte Rosa), con presenza di coesite e facies a scisti blu, nella zona più orientale, mentre ad occidente il grado scende progressivamente fino ad arrivare a facies a prehnite e pumpellyite. Nel dominio elvetico si possono riconoscere strutture a scisti verdi, che hanno subito metamorfismo alpino.

La catena appenninica ha un'estensione di circa 1000 km è suddivisa dall'Appennino settentrionale e Appennino centro meridionale.

La formazione degli Appennini 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 calcaree o dolomitiche, sono la testimonianza di antichi banchi tropicali di acqua bassa. La catena appenninica è divisa in due tronconi: L'Appennino settentrionale e l'appennino centro meridionale. La catena appenninica deriva dalla collisione del margine occidentale di Adria con il blocco sardo corso, collisione avvenuta prima che si aprisse il mar Tirreno.

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 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.

3.6 Inquadramento pedologico dell'area

L'area presa in esame, come già detto racchiude due regioni ovvero Lombardia e Veneto per un totale di tre province differenti (Mantova, Rovigo, Verona). L'inquadramento pedologico dell'area è una fase da sviscerare in fase preliminare ai campionamenti, in questo caso però avendo un'area così estesa e dovendo quindi interrogare due portali cartografici diversi, si è riscontrato il problema di mancata comunicazione tra i due database, ciò ha impedito quindi il confronto tra le due regioni, si è ritenuto perciò opportuno basarsi sulla carta geologica che è stata descritta nel paragrafo precedente. Questa conoscenza preliminare da informazioni relative alla composizione dei sedimenti che compongono i suoli.

In ogni caso sebbene graficamente le informazioni sui suoli non fossero fruibili, si è tenuto conto di un inquadramento generale dell'area grazie alle carte delle regioni presenti in bibliografia. Di seguito è riportata la carta dei suoli (*Fig. 3.10*) della sola carta della Lombardia in quanto il maggior numero di campioni è stato effettuato nella provincia di Mantova.

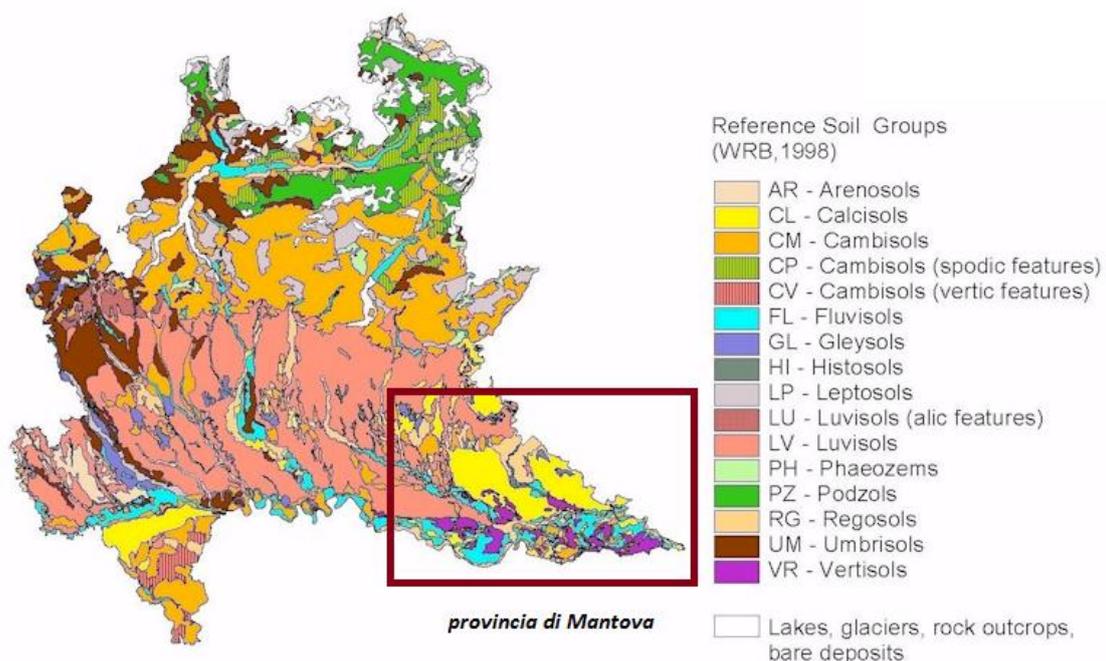


Fig. 3.10: carta dei suoli Lombardi

I Luvisols sono i suoli più diffusi all'interno della pianura (sviluppati su depositi glaciali e fluvioglaciali e depositi delle alluvioni antiche degli affluenti del fiume Po), insieme con Cambisols e Calcisols, questi ultimi nella parte orientale, su superfici del tardo Pleistocene. Nell'area della provincia di Mantova i suoli più comuni sono Vertisols, Calcisol, Luvisols, Fluvisols, Gleysols e Cambisols.

Vertisol:

Derivano dalla presenza delle cosiddette *argille a reticolo espandibile* : questi minerali argillosi hanno la capacità di incorporare acqua all'interno del loro reticolo cristallino, gonfiandosi, in condizioni di scarsa umidità rilasciano acqua, provocando così una diminuzione di dimensioni.

Un Vertisol molto umido appare "rigonfio", tanto da produrre specie di piccoli rilievi che possono arrivare al metro di altezza (chiamati tradizionalmente *gilga*), con bassissima conduttività idraulica; lo stesso Vertisol, allo stato secco, si contrae talmente tanto in volume da causare il prodursi di "crepe", spesso anche di una certa dimensione.



Fig. 3.11: distribuzione dei Vertisol nella Pianura



Fig. 3.12: tipico profilo di Vertisol

Calcisol:

Suoli minerali Calcisol è un terreno con un accumulo secondario di calce. Calcisols sono comuni in materiali calcarei .

Calcisols sono sviluppati in gran parte in zone alluvionali, colluviali e depositi eolici. Si trovano a livello di terreno collinare in regioni aride e semi-aride. Secchezza, e in luoghi anche pietrosità e / o la presenza di un petrocalcico superficiale orizzonte, limitano l'idoneità di Calcisols per l'agricoltura. Se irrigata, sgocciolate (per prevenire la salinizzazione) e fertilizzato, Calcisols può essere altamente produttivo in un'ampia varietà di colture. Zone collinari con Calcisols sono prevalentemente utilizzate per il pascolo basso volume di bovini, ovini e caprini.



Fig. 3.13: distribuzione dei Calcisol nella Pianura



Fig. 3.14: tipico profilo di Calcisol

Luvisols:

Suoli nei quali è avvenuto un processo di eluviazione d'argilla nelle parti superiori del profilo, e di illuviazione in quelle inferiori. L'alterazione del materiale parentale non è troppo spinta; anche il surplus idrico non è molto marcato.

Il Materiale parentale Depositi non consolidati di varia origine (glaciale, eolica, alluvionale, colluviale). Li troviamo in aree pianeggianti o a leggera pendenza.



Fig. 3.15: distribuzione dei Luvisol nella Pianura

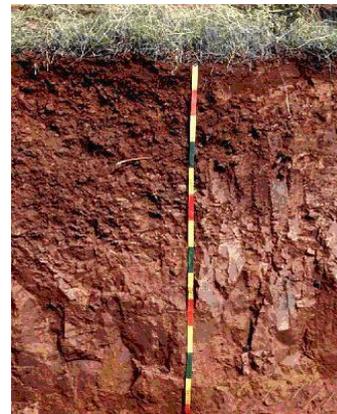


Fig. 3.16: tipico profilo di Calcisol

Fluvisols:

Dal latino fluvius, fiume. Suoli che possiedono materiali diagnostici fluvici su uno spessore di almeno 50 cm dalla superficie. Possono presentare un epipedon histico, mollico, umbrico od ocrico.

Concetto centrale Suoli azonali, sviluppati su sedimenti alluvionali, chiaramente stratificati, che ricevono con una certa regolarità sedimenti freschi e possiedono un contenuto di sostanza organica decrescente in modo irregolare con la profondità. Materiale parentale origine fluviale, lacustre o marina.

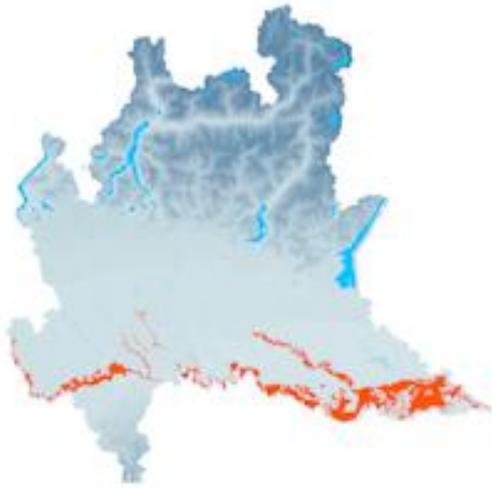


Fig. (3.17) distribuzione dei Fluvisol nella Pianura



Fig. (3.18) tipico profilo di Fluvisol

Gelisols:

Dal russo gley, fango, suoli che presentano proprietà gleyiche entro 50 cm dalla superficie. Suoli che hanno una parte profonda in permanenza bagnata e chimicamente ridotta, mentre quella superficiale lo è in misura minore.

Li troviamo in aree depresse con falda freatica prossima alla superficie.



Fig. 3.19: distribuzione dei Gelisols nella Pianura



Fig. 3.20: tipico profilo di Gelisols

Cambisols:

Dal latino cambiare, modificare. Sono suoli provvisti di orizzonte cambico, con limitato grado di evoluzione pedogenetica, testimoniato da: a) sviluppo di struttura, tinta più arrossata, leggero incremento d'argilla, decarbonatazione rispetto al materiale parentale; oppure b) accumulo di sostanza organica umificata, chimicamente saturata, in suoli con orizzonti profondi desaturati.

Di origine colluviale, alluvionale o eolica, a tessitura media o fine.

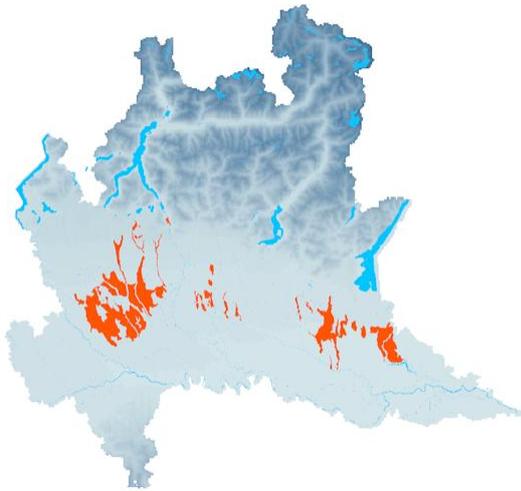


Fig. 3.21: distribuzione dei Gelisols nella Pianura



Fig. 3.22: tipico profilo di Gelisols

Capitolo 4. MATERIALI E METODI

Per eseguire uno studio geochimico è necessario conoscere e saper caratterizzare l'area interessata sotto ogni aspetto possibile, sono quindi necessarie conoscenze di tipo geografico, geomorfologico, pedologico e di contesto territoriale in modo da poter contraddistinguere al meglio l'area investigata.

La fase di campionamento in questo lavoro di tesi, è ricaduta all'interno delle province di Mantova, Rovigo e Verona ed è stata preceduta da un accurato studio territoriale reso possibile grazie all'ausilio del software Q-gis, il quale ha permesso l'individuazione di aree maggiormente rappresentative.

4.1 QGIS

Quantum gis, abbreviato QGIS è un programma open source mantenuto continuamente attivo da un gruppo di sviluppatori volontari che emettono con regolarità aggiornamenti e correzioni. Al momento Quantum Gis ha una interfaccia tradotta in 14 lingue ed è usato nella scuola e in ambiente professionale. Essendo distribuito come pacchetto Open Source, il codice sorgente di Quantum GIS è liberamente messo a disposizione dagli sviluppatori e può essere scaricato e modificato. Questo permette la sua riprogrammazione per rispondere a specifiche esigenze. Per aumentare le funzionalità e la compatibilità possono altresì essere compilati dei Plug-In, piccole estensioni caricate al momento del lancio del programma.(wikipedia)

L'applicazione permette di sovrapporre dati provenienti da diverse fonti in un unico progetto di analisi ambientale. questo programma permette l'acquisizione, la registrazione, l'analisi, la visualizzazione di informazioni derivanti da dati geografici associando a ciascun elemento geografico una o più descrizioni alfanumeriche è un software anche in grado di visualizzare e sovrapporre diverse carte tematiche di una determinata zona, garantendo la corrispondenza delle coordinate geografiche, della scala e quindi delle distanze.

Le informazioni territoriali sono divise in layers, in questo lavoro di tesi i layers analizzati provengono tutti dal portale cartografico nazionale o dai portali cartografici delle regioni Lombardia e Veneto.

La sovrapposizione di queste informazioni consente di creare una mappa con al suo interno informazioni ambientali necessarie all'utente, è possibile anche arricchire l'immagine da etichette dipendenti dagli attributi degli elementi cartografici.

Oltre al semplice caricamento di dati territoriali reperibili nei portali cartografici, è possibile comporre un proprio data base, che se opportunamente modificato in file di testo può essere caricato sul programma in modo da offrire immagini rappresentative ed inerenti allo scopo del lavoro. All'interno di questa tesi il software è stato utile sia nella fase preliminare, sia successivamente per costruire mappe di concentrazione dei diversi elementi chimici presenti nei punti dove sono stati effettuati i campionamenti.

4.2 campionamento

Il campionamento del terreno è stato eseguito su suoli presenti nelle province di Mantova, Verona e Rovigo (*Fig. 4.1*).

L'elemento comune a tutti i campioni è la discreta vicinanza ai principali fiumi presenti sul territorio, ovvero : Po, Mincio, Adige e Secchia.

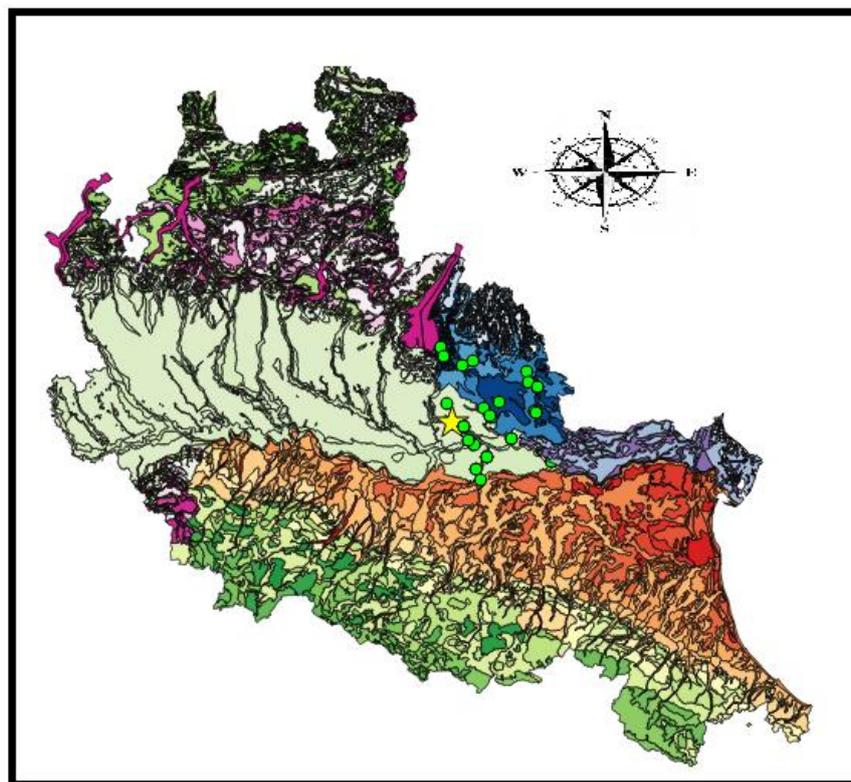


Fig. 4.1: area di campionamento

La campionatura è stata eseguita nel corso dell'estate 2013 ed è stata effettuata tramite trivella a mano di tipo olandese "Eijkelkamp". (*Fig. 4.2*)

Questo tipo di trivella è caratterizzata da una punta a vite composta da due lame concave verticali. Inserita nel terreno e roteata consente al campione di suolo di spostarsi all'interno della punta e quindi facilita l'asportazione del campione.



Fig. 4.2: Punta di trivella olandese "Eijkelkamp"

Per quasi ogni sito da campionare sono stati eseguite due trivellate, rispettivamente per la raccolta del campione superficiale ad una profondità di 20-30 cm e per il campione profondo a circa 1 metro. Non è stato possibile farlo per tutte le stazioni in quanto la litologia prevalentemente ciotolosa propria di alcune zone, non permetteva l'asportazione del campione profondo. (Fig. 4.3)

Nella scelta dei siti di campionamento si è, inoltre, tenuto conto dell'uso del suolo, scegliendo siti a uso agricolo ed evitando zone contaminate o troppo vicine a potenziali fonti inquinanti (discariche, cave, grandi vie di comunicazione) o che presentavano evidenti tracce di rimaneggiamenti o intervento antropico.

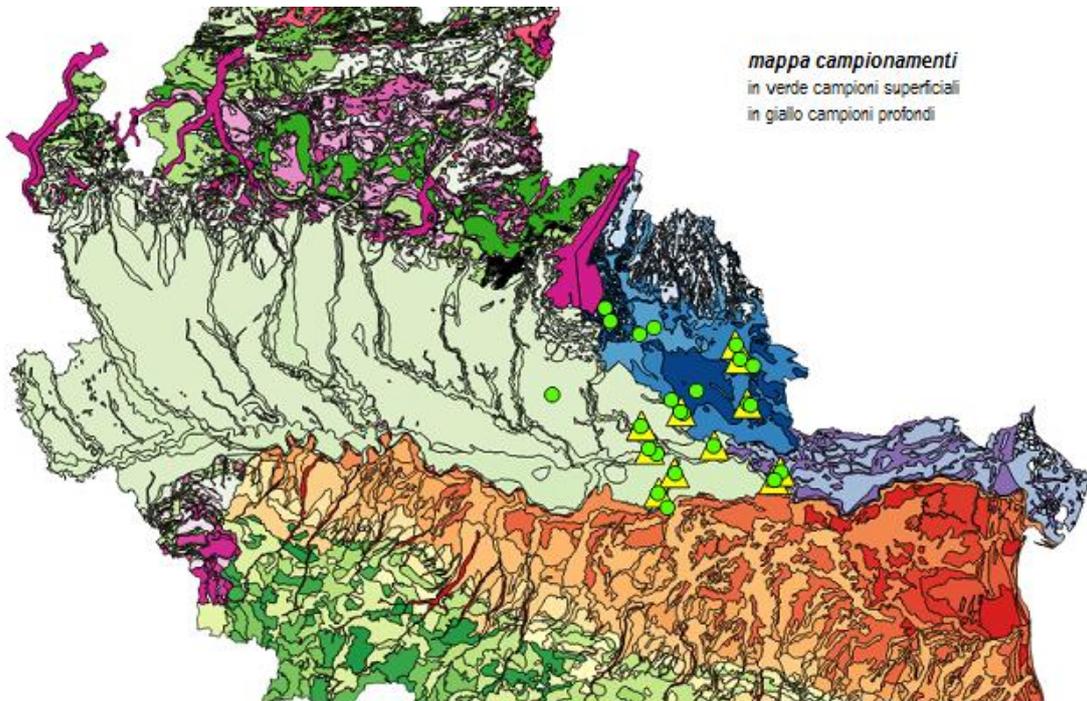


Fig. 4.3: mappa dei campionamenti

Una volta effettuato l'asportazione del terreno, la carota di sedimento è stata raccolta all'interno di sacchetti di plastica opportunamente catalogati con la denominazione del campione, successivamente sono state scritte le coordinate GPS della stazione e fatta una descrizione paesaggistica generale dell'area supportata anche da foto. (Fig. 4.5)



Fig. 4.5: Esempio di foto eseguita in campo vicino al punto di campionamento

Una volta eseguiti, i campioni sono stati fatti seccare all'interno dei sacchetti contenitori in modo da poterli successivamente portare in laboratorio e quindi sottoporli ad analisi chimiche. Per i campioni molto argillosi si è provveduto a farli seccare all'interno di una stufa adatta a questo scopo.

I siti campionati sono 24 per un totale di 36 campioni. (tabella 4.1)

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

Campione	Coordinata est	Coordinata nord
Chiara 1 sup	650763	4992189
Chiara 2 sup + prof	651393	4980717
Chiara 3 sup + prof	656245	4986413
Chiara 4 sup + prof	648516	4993780
Chiara 5 sup + prof	667701	4994736
Chiara 6 sup + prof	646205	5000462
Chiara 8 sup + prof	658484	5004199
Chiara 9 sup	654109	4976491
Chiara 10 sup	655157	5008176
Chiara 14 sup	620116	5009726
Chiara 15 sup	635760	5035552
Chiara 16 sup	650057	5029533
Chiara 18 sup	645760	5027736
Chiara 19 sup	677517	5007027
Chiara 21 sup + prof	678494	5006486
Chiara 22 sup + prof	657948	5004846
Chiara 23 sup + prof	674004	5024695
Chiara 24 sup + prof	675170	5020396
Chiara 25 sup	679306	5018230
Chiara 26 sup + prof	685300	4984526
Chiara 27 sup + prof	687260	4986801
Chiara 28 sup	685303	4984520
Chiara 30 sup	637227	5031647
Chiara 31 sup	662317	5010894

4.3 Analisi chimiche

4.3.1 Determinazione del contenuto totale dei metalli nei suoli tramite analisi XRF

Le analisi per fluorescenza a raggi X (XRF) sono state eseguite presso il dipartimento di Scienze biologiche, Geologiche e Ambientali dell'Università di Bologna usando uno spettrometro Philips 1480/10.

Prima che i campioni fossero sottoposti a trattamenti è stato necessario un'ulteriore fase di preparazione caratterizzata da:

- 1) Rimozione manuale dello scheletro presente nei campioni di sedimento
- 2) Passaggio dei campioni all'interno di un mulino a sfere per macinazione in modo da ottenere il sedimento polverizzato
- 3) Preparazione di pasticche costituite da 0,5 g di campione polverizzato e acido borico usato come sostegno.

La spettrometria per fluorescenza a raggi X è una metodologia che consente l'identificazione degli elementi chimici presenti all'interno del campione analizzato, consentendo così di stabilirne la concentrazione.

Il principio utilizzato è assai semplice: impiegando una radiazione X di energia ed intensità appropriate è possibile creare, per effetto fotoelettrico, una vacanza in un guscio interno dell'atomo

di un elemento. Tale posizione viene successivamente rioccupata da un elettrone che appartiene ad

uno dei gusci più esterni, che nella diseccitazione produce un fotone che ha una energia pari alla

differenza tra le energie dell'elettrone nelle due posizioni iniziale e finale (Giovanni E. Gigante e Stefano Ridolfi).

Questo tipo di analisi è rapida e non distruttiva ed ha permesso di analizzare ventisei elementi: 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 sugli elementi maggiori è stato eseguito secondo il metodo di Franzini et al.(1975) per gli elementi in traccia, espressi in ppm sono stati utilizzati i coefficienti di Franzini et al. (1972), Leonie Saitta (1976) e Leoni et al.(1982). L'accuratezza delle misure sono state assicurate attraverso la ripetizione delle analisi di campioni interni usando come standard di riferimento.

4.3.2 LOI (LOOS ON IGNITION)

Oltre all'analisi XRF è stata effettuata la misura della LOI (loos on ignition), si tratta di un test per la determinazione del contenuto complessivo di sostanze volatili.

Il procedimento è molto semplice, per ogni campione polverizzato viene pesata una piccola quantità di sedimento la quale poi viene trasferita all'interno di crogioli in platino e passata per una notte in muffola a 950°.

Durante il riscaldamento si susseguono molte reazioni ovvero intorno ai 110°C viene persa acqua di umidità, intorno ai 500° la sostanza organica viene ossidata con conseguente formazione di biossido di carbonio a 600° viene persa acqua dai minerali argillosi, oltre gli 800° si ha decomposizione di carbonati con liberazione di CO₂ e quindi formazione di ossidi.

Calcolando la differenza tra il materiale iniziale e quello dopo una notte di riscaldamento si ha in percentuale la quantità di sostanza organica persa, questo valore serve per equilibrare le concentrazioni nell'analisi degli elementi maggiori in XRF.

4.4 Valutazione degli arricchimenti superficiali di Cr, Ni, Zn, Pb, As

È già stato discusso dell'atto che la presenza di metalli pesanti nei suoli è un fattore del tutto naturale, in quanto rappresentano parte del materiale di partenza che ha dato origine al suolo. A livello ambientale è importante invece individuare la quantità di metalli pesanti che non possono essere attribuiti ad una sorgente naturale ma bensì ad un apporto di tipo antropico.

Per fare questo, ci si basa sul confronto tra concentrazioni di metalli rilevati nell'campione superficiale e in quello profondo.

Il campione profondo rappresenta la base di concentrazione e quindi è preso come riferimento; è dimostrato, infatti che i campioni prelevati ad un metro di profondità hanno un basso rischio di contaminazione antropica, quindi possono essere idonei per determinare il naturale valore di fondo dei metalli pesanti (Huisman et al., 1997). La valutazione dello stato d'inquinamento di un suolo si avvale comunemente di formule che, attraverso il confronto tra le concentrazioni di metallo rilevate nella parte superficiale del suolo e il fondo naturale, permettono la collocazione del suolo stesso all'interno di uno schema classificativo che ne definisce lo "stato di salute".

Per valutare lo stato di inquinamento relativo a Cr, V, Cu, Zn, Pb, As, Ni sulla matrice di dati derivata dall'analisi XRF è stato applicato l'indice di Geoaccumulo (Igeo) (Müller 1979).

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5 \cdot B_n} \right)$$

Dove:

C_n = concentrazione del metallo presente nel campione superficiale quindi ad una profondità di 20 cm circa.

Bn = concentrazione del metallo presente nel campione profondo ad una profondità di 90-100 cm circa

1.5 = rappresenta una costante

In questo studio, si è ritenuto opportuno organizzare i dati secondo le provenienze fluviali, e sostituire all'interno della formula del Geoaccumulo il valore delle concentrazioni del campione profondo, con quello della mediana della popolazione relativa alla provenienza dei campioni (Adige, Po, Secchia) in modo da omogenizzare meglio i dati. Usare la mediana è un modo più incisivo per identificare la tendenza centrale di un gruppo di dati quando sono presenti eventuali campioni anomali.

La formula che è stata utilizzata in questo studio è: $\log_2 (C_n/1.5 * \text{mediana popolazione Po,Secchia,Adige})$.

L'uso di questo indice è uno strumento molto veloce per caratterizzare un suolo in base ad una stima reale del contributo antropico.

Questo metodo infatti prevede l'identificazione di sette classi (*tabella 4.2*) che vanno da < a 0 e > di 5 in modo da poter attribuire un valore di contaminazione.

Tabella 4.2- Classificazione del grado di inquinamento del suolo sulla base dell'Indice di Geoaccumulo (I_geo)

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

4.5 Elaborazione statistica

L'elaborazione statistica è stata necessaria per i trattamenti dei dati grezzi derivanti dall'analisi xrf.

In questa fase sono stati utilizzati programmi come Microsoft Excel e GCDkit (Geochemical Data Toolkit for Windows) il quale è in grado di costruire graficamente diagrammi che rappresentino i dati. In special modo sono stati usati i box plot che

rappresentano in modo grafico i principali indici statistici che caratterizzano una distribuzione di dati.

Il cuore del grafico chiamato "box" rappresenta la parte centrale della distribuzione dei dati e ne comprende il 50% (Fig. 4.6).

Le estremità della scatola rappresentano il 25° percentile, detto anche *lower quartile* o primo quartile, perché raccoglie il primo quarto della popolazione dei dati, e il 75° percentile (*upper quartile* o terzo quartile).

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

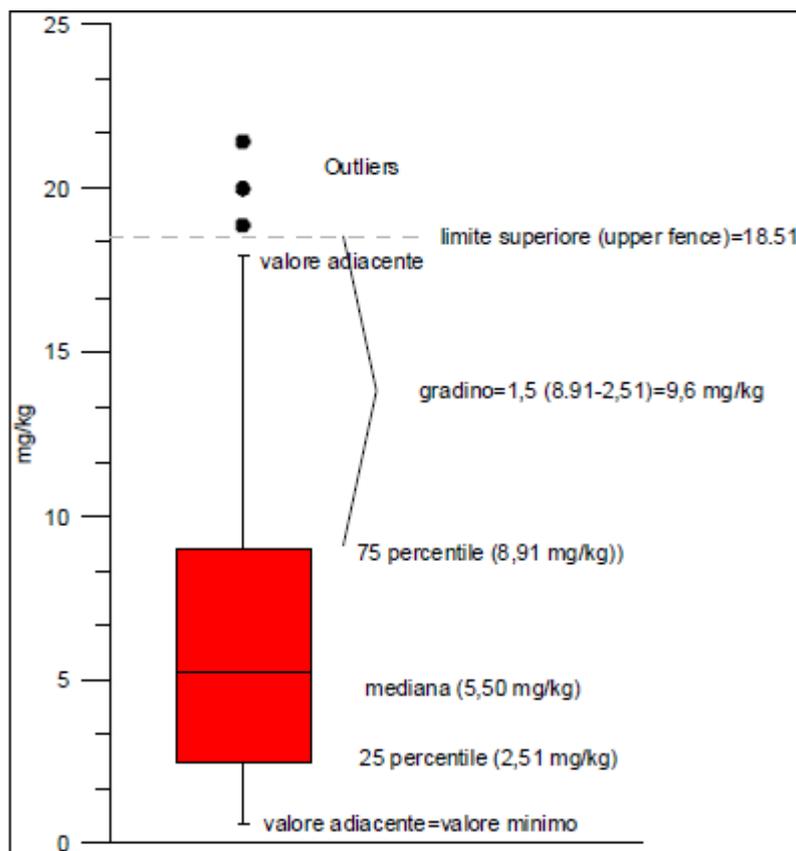


Fig. 4.6 diagramma box-plot

Capitolo 5. DISCUSSIONE DATI

I box plot in Fig.ura Fig. (5.1) rappresentano i risultati di dispersione degli elementi maggiori nei campioni superficiali e profondi, di seguito in tabella i dati sono confrontati con i dati pubblicati dal Foregs sull'Atlante di geochimica Europeo.

L'immagine mostra un andamento omogeneo di concentrazione tra i campioni profondi e superficiali, solamente alcuni mostrano anomalie tra il campione superficiale e profondo come ad esempio il grafico relativo al CaO, P₂O₅.

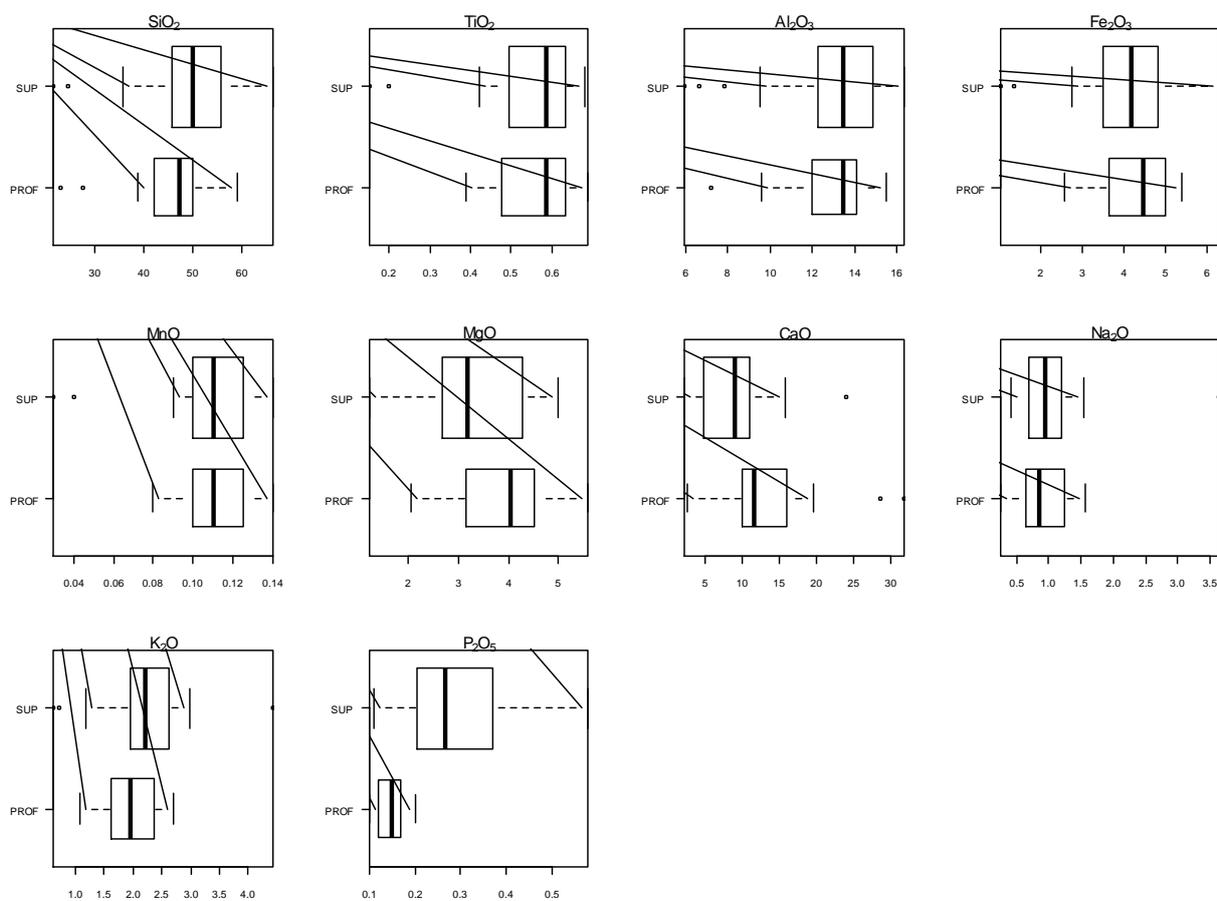


Fig. 5.1: risultati dei Box plot degli elementi maggiori espressi in (wt%)

Tabella 5.1: Risultati ottenuti dall'analisi di dispersione dei dati dei campioni profondi degli elementi maggiori confrontati con i dati di Foregs relativi ai campionamenti avvenuti in Italia.

Campioni profondi

	Mean	Std	Min	25%	50%	75%	Max	mediana	Mediana FOREGS	media	media FOREGS
SiO ₂ (wt%)	44.57	10.17	22.95	43.73	47.29	49.83	58.90	47.29	53.81	44.57	55.1
TiO ₂	0.56	0.09	0.39	0.48	0.58	0.62	0.69	0.58	0.55	0.56	0.6
Al ₂ O ₃	12.68	2.4	7.19	11.97	13.480	14.11	15.50	13.48	13.34	12.68	13.5
Fe ₂ O ₃	4.23	0.91	2.57	3.73	4.45	4.96	5.41	4.45	4.5	4.23	5.2
MnO	0.11	0.017	0.08	0.10	0.11	0.12	0.14	0.11	0.09	0.11	0.1
MgO	3.89	0.96	2.04	3.20	4.04	4.51	5.59	4.04	1.44	3.89	2.3
CaO	14.17	8.36	2.57	9.98	11.58	14.07	31.72	11.58	2.82	14.17	6.1
Na ₂ O	0.89	0.40	0.25	0.64	0.86	1.20	1.57	0.86	0.99	0.89	1.2
K ₂ O	1.92	0.53	1.07	1.67	1.95	2.34	2.71	1.95	1.84	1.92	2.3
P ₂ O ₅	0.14	0.029	0.10	0.12	0.15	0.17	0.20	0.15	0.11	0.14	0.1

Campioni superficiali

	Mean	Std	Min	25%	50%	75%	Max	mediana	Mediana FOREGS	media	media FOREGS
SiO ₂ (wt%)	49.06	10.83	21.54	45.85	49.80	55.24	66.27	49.80	56,3	49.06	55.0
TiO ₂	0.54	0.13	0.15	0.49	0.58	0.63	0.68	0.58	0,6	0.54	0.7
Al ₂ O ₃	12.87	2.84	5.95	12.27	13.43	14.68	16.33	13.43	13.5	12.87	13.4
Fe ₂ O ₃	4.06	1.23	1.02	3.53	4.17	4.78	6.30	4.17	4,7	4.06	5.4
MnO	0.10	0.02	0.03	0.10	0.110	0.12	0.14	0.110	0,1	0.10	0.1
MgO	3.37	0.96	1.22	2.69	3.17	4.28	4.98	3.17	1.3	3.37	2.2
CaO	8.79	4.71	2.23	4.82	8.90	10.85	23.87	8.90	1.4	8.79	4.5
Na ₂ O	1.05	0.62	0.42	0.69	0.93	1.20	3.64	0.93	0,9	1.05	1.1
K ₂ O	2.18	0.81	0.62	1.96	2.21	2.61	4.43	2.21	2.0	2.18	2.2
P ₂ O ₅	0.28	0.12	0.11	0.2075	0.265	0.3700	0.58	0.265	0.1	0.28	0.1

Dalle tabelle si nota che sia la media che la mediana elaborata con i dati di questo lavoro di tesi, non si discostano particolarmente dai dati pubblicati da Foregs relativi ai campioni italiani.

Per quello che riguarda gli elementi in traccia, di evidenziano differenze tra i campioni superficiali e quelli profondi per Cu, Pb e Zn, legate molto probabilmente a contributi non naturali per questi tre elementi. Lo Sr, seguendo il Ca, mostra concentrazioni maggiori nei campioni profondi (*Fig..5.2*).

Anche per quanto riguarda gli elementi in tracce si nota che i risultati non si discostano particolarmente dai valori di Foregs. Lo studio Foregs relativo ai campioni prelevati sul suolo italiano, non ha previsto l'analisi di tutti gli elementi in traccia quindi il confronto è stato fatto solo con le concentrazioni presenti. (*Tabella 5.2*)

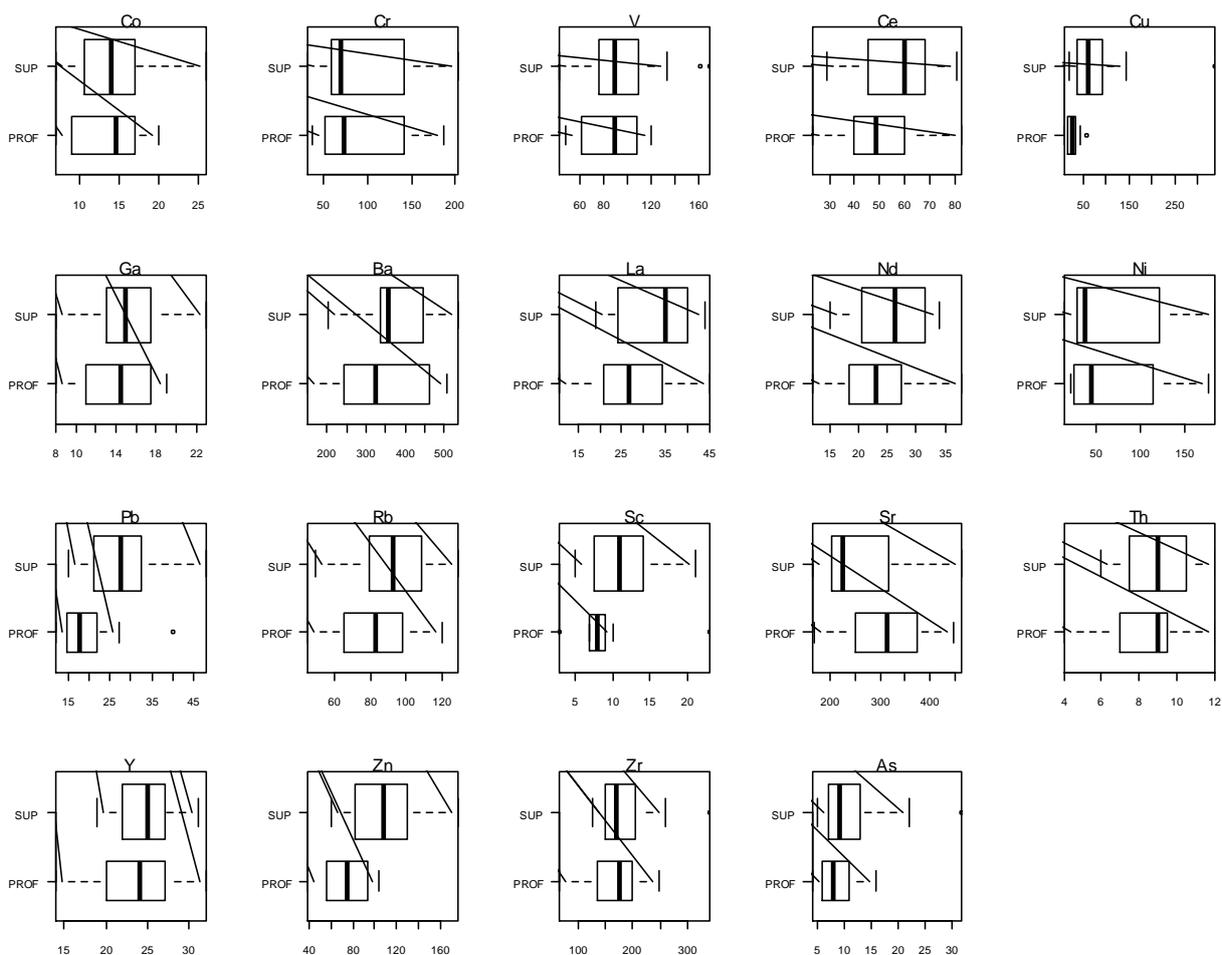


Fig. 5.2: risultati dei Box plot degli elementi in traccia espressi in ppm

Tabella 5.2: statistica riassuntiva e confronto con dati di Foregs italiani
Profondi

	Mean	Std	Min	25%	50%	75%	Max	Mediana	Mediana FOREGS	media	media FOREGS
Co (ppm)	13.50	4.56	7	10.00	14.5	17.00	20	14.5	-	13.50	-
Cr	93.41	51.67	38	53.75	73.5	140.25	187	73.5	85	93.41	131
V	86.7	25.37	48	63.00	89.5	105.25	120	89.5	-	86.7	-
Ce	49.83	16.26	23	39.75	48.5	60.00	83	48.5	-	49.83	-
Cu	27.66	14.19	8	17.50	27.0	33.00	59	27.0	-	27.66	-
Ga	14.00	3.86	8	11.50	14.5	17.25	19	14.5	-	14.00	-
Ba	338.33	124.86	151	249.5	324	454.25	509	324	377	338.33	455
La	26.83	9.46	11	21.50	26.5	34.00	45	26.5	-	26.83	-
Nd	23.41	7.14	12	18.75	23.0	27.25	38	23.0	-	23.41	-
Ni	69.91	53.99	21	26.75	44.5	111.75	177	44.5	-	69.91	-
Pb	19.50	7.86	12	14.75	17.5	22.00	40	17.5	-	19.50	-
Rb	80.75	22.39	45	65.75	82.5	97.25	120	82.5	109	80.75	118
Sc	9.25	5.89	3	7.00	8.0	8.50	23	8.0	-	9.25	-
Sr	310.50	79.29	167	254.75	315.5	372.75	447	315.5	185	310.50	255.6
Th	8.33	2.10	4	7.00	9.0	9.25	12	9.0	-	8.33	-
Y	23.50	4.88	14	20.50	24.0	27.00	32	24.0	26	23.50	27.3
Zn	74.08	21.91	39	55.75	75.0	91.50	104	75.0	74	74.08	81.4
Zr	166.83	54.377190	65	133.50	175.5	196.50	248	175.5	179	166.83	213.3
As	8.750000	3.957157	4	16	10.00	8.0	6.00	10.00	-	8.750000	-

superficiali

	Mean	Std	Min	25%	50%	75%	Max	mediana	Mediana FOREGS	media	media FOREGS
Co (ppm)	14.20	5.05	7	10.75	14.0	17.00	26	14.0	-	14.20	-
Cr	96.62	52.81	33	59.50	69.5	137.25	203	69.5	77	96.62	205
V	93.70	31.69	43	76.75	89.0	109.25	170	89.0	-	93.70	-
Ce	57.83	14.23	29	45.75	60.0	67.50	81	60.0	-	57.83	-
Cu	76.83	65.08	18	36.50	62.5	91.50	337	62.5	-	76.83	-
Ga	14.95	3.60	8	13.00	15.0	17.25	23	15.0	-	14.95	-
Ba	385.41	93.82	202	337.00	357.5	445.75	536	357.5	431	385.41	460
La	32.58	7.92	19	24.00	35.0	39.50	44	35.0	-	32.58	-
Nd	26.33	5.76	15	20.75	26.5	31.25	34	26.5	-	26.33	-
Ni	71.62	56.33	14	30.25	37.5	116.00	184	37.5	-	71.62	-
Pb	28.41	9.35	15	21.00	27.5	31.75	48	27.5	-	28.41	-
Rb	93.87	20.95	49	79.50	93.0	108.25	129	93.0	106	93.87	117.7
Sc	11.10	4.14	5	7.75	11.0	14.00	21	11.0	-	11.10	-
Sr	259.83	83.75	164	203.50	226.0	310.50	464	226.0	213	259.83	114
Th	9.00	1.66	6	7.75	9.0	10.25	12	9.0	-	9.00	-
Y	24.83	3.00	19	22.00	25.0	27.00	31	25.0	26	24.83	26.5
Zn	107.91	29.34	60	82.75	107.5	129.25	176	107.5	80	107.91	93.8
Zr	181.79	49.04	124	151.75	170.5	202.50	343	170.5	210	181.79	224
As	11.04	6.19	5	7.00	9.0	13.00	32	9.0	-	11.04	-

5.1 Caratterizzazione di SiO_2 , Al_2O_3 , CaO secondo le provenienze fluviali

Il data set di dati è stato analizzato in modo da inquadrare le provenienze fluviali per questo lavoro di tesi si sono divisi i dati in base alla vicinanza dei principali fiumi investigati ovvero Po, Adige, Mincio e Secchia, è fatto riferimento a studi precedenti.

Lo studio dei contenuti di Silice (SiO_2) e allumina (Al_2O_3), tramite diagrammi box-plot in *Fig. 5.3*, ci da informazioni inerenti la granulometria del materiale che costituisce i depositi: grossolano, materiale ricco di silice (SiO_2), fine, materiale ricco di allumina (Al_2O_3).

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

È stato diviso il data set di dati in base alle provenienze fluviali

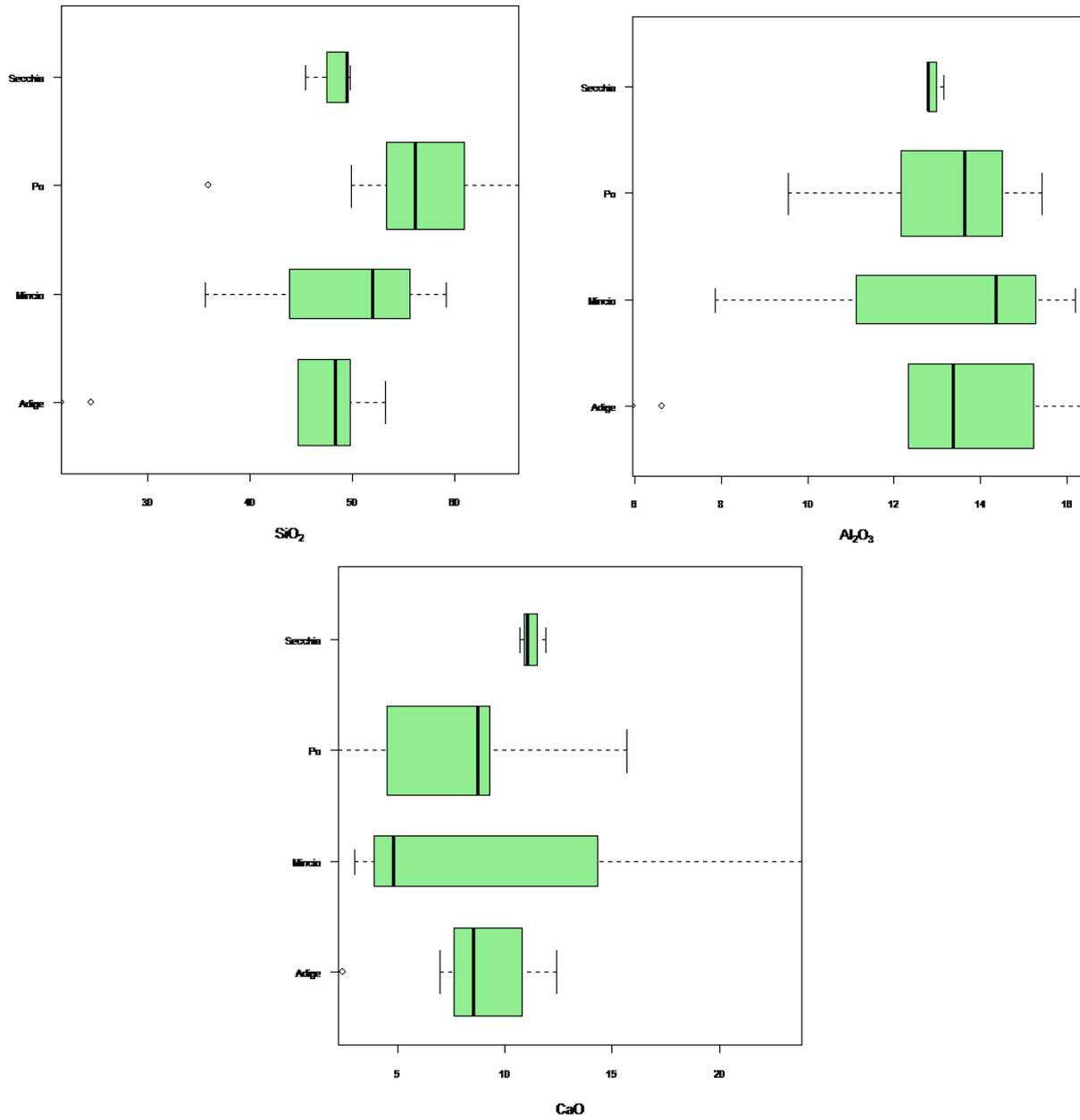


Fig. 5.3: Caratterizzazione di SiO₂, Al₂O₃, CaO in base alle provenienze fluviali

Come si può notare dal box-plot di *Fig.5.3*, il distretto fluviale che presenta le concentrazioni maggiori di SiO₂ è quello del Po, il contenuto medio del fiume Po è di 55.41 da questo si deduce che essendo SiO₂ indicatore di materiale grossolano il fiume Po è quello che maggiormente è rappresentato da questo materiale valore che è espresso come percentuale in peso (*tabella 5.3*), gli altri distretti presentano un valore medio molto simile a differenza dell'Adige che è quello ad avere il valore medio più basso (43.06)

Per quanto riguarda, invece, il contenuto di CaO, si riscontra rispettivamente un contenuto medio, espresso come percentuale in peso, per il Secchia di 11.22, per il Po 7.55, per il Mincio 10.54 e per l'Adige 8.66 essendo il CaO un indicatore di provenienza appenninica il fatto che il valore più alto sia relativo ai campioni del fiume Secchia ci suggerisce che è un buon indicatore di provenienza.

Tab.5: dati statistici delle variabili SiO₂, Cao, Al₂O₃

Variabile Sio2

<i>Fiumi</i>	<i>Media</i>	<i>Dev.std</i>	<i>Min</i>	<i>25°</i>	<i>50°</i>	<i>75°</i>	<i>Max</i>
Secchia	48.20	2.39	45.44	47.42	49.41	49.58	49.74
Po	55.41	8.80	35.95	53.26	56.13	60.89	66.27
Mincio	48.91	12.06	35.62	43.80	51.98	55.56	59.14
Adige	43.06	11.68	21.54	44.61	48.31	49.75	53.21

Variabile Al2o3

<i>Fiumi</i>	<i>Media</i>	<i>Dev.std</i>	<i>Min</i>	<i>25°</i>	<i>50°</i>	<i>75°</i>	<i>Max</i>
Secchia	12.91	0.22	12.78	12.79	12.79	12.97	13.16
Po	13.30	2.01	9.55	12.15	13.64	14.50	15.43
Mincio	12.81	4.39	7.86	11.11	14.36	15.29	16.21
Adige	12.46	3.75	5.95	12.32	13.36	15.24	16.33

Variabile CaO

<i>Fiumi</i>	<i>Media</i>	<i>Dev.std</i>	<i>Min</i>	<i>25°</i>	<i>50°</i>	<i>75°</i>	<i>Max</i>
Secchia	11.22	0.62	10.70	10.88	11.06	11.48	11.91
Po	7.55	4.05	2.23	4.51	8.71	9.26	15.70
Mincio	10.54	11.58	2.97	3.88	4.79	14.33	23.87
Adige	8.66	2.98	2.42	7.60	8.52	10.79	12.42

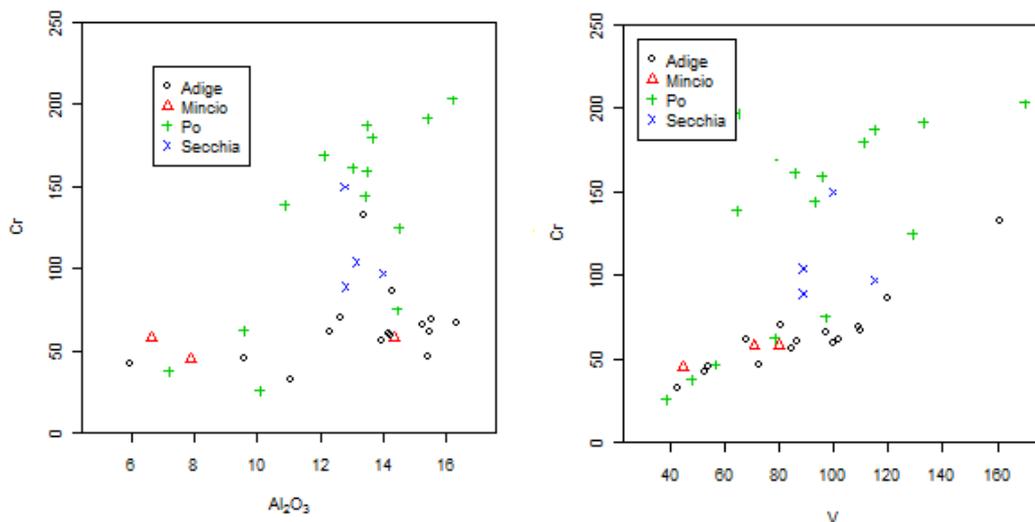
5.2 Caratterizzazione del contenuto di cr, Ni, Cu, Zn, Pb nei suoli presenti nell'area di studio

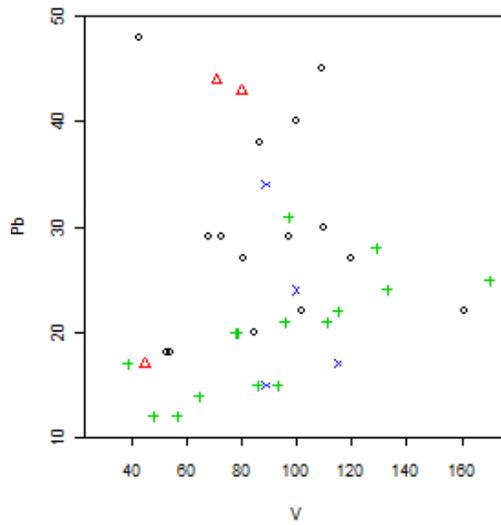
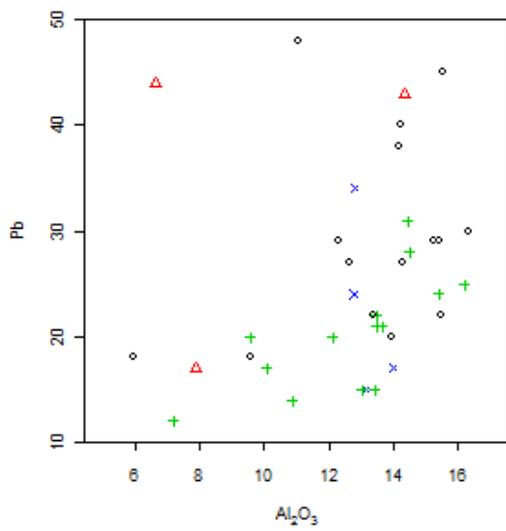
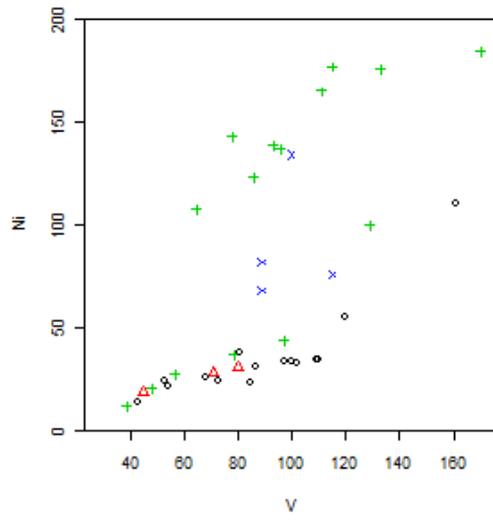
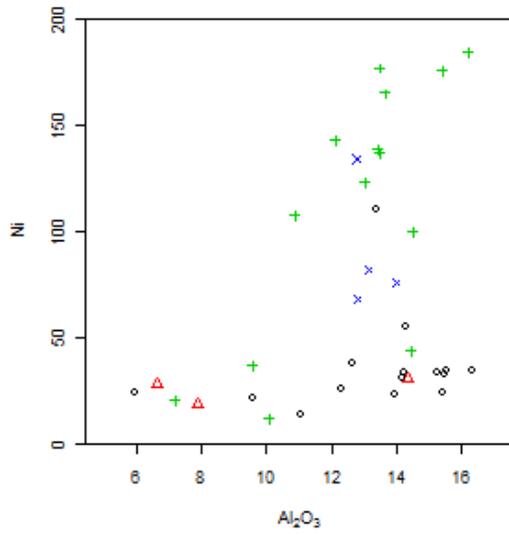
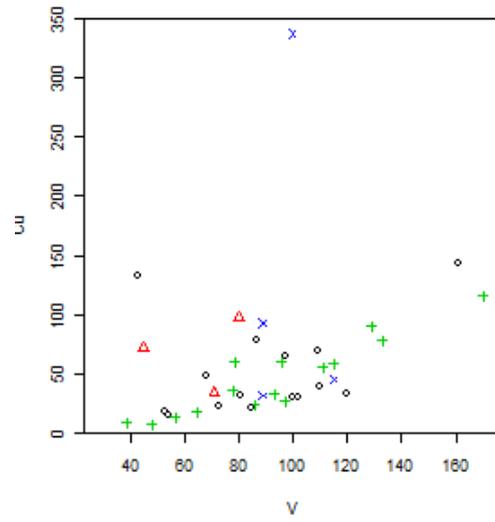
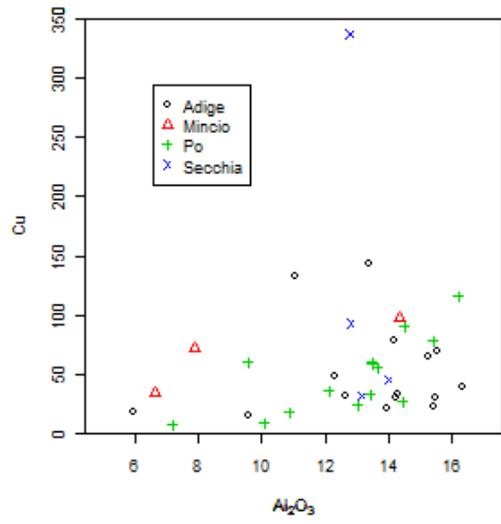
5.2.1 Relazione tra Cr, Ni, Cu, Zn, Pb e Al₂O₃, V

In questo paragrafo viene illustrata la relazione tra le concentrazioni totali di Cr, Ni, Cu, Zn, Pb e il contenuto di allumina (Al₂O₃) e vanadio (V) nei campioni eseguiti in questo studio (Fig. 5.4). Il Vanadio, nonostante sia un metallo pesante al pari di Cr, Ni, Cu, Zn e Pb, è considerato un buon indicatore di presenza di materiale a granulometria fine. L'alluminia, ossido rappresentativo dei minerali argillosi, che tendono a formarsi come minerali secondari in risposta ai processi di differenziazione dei suoli, ha un ruolo importante nella distribuzione dei metalli perchè è in grado di adsorbirli come la materia organica.

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

Il confronto tra Cr e V è stato usato nello studio Amorosi e Sammartino (2007), in quanto ha rappresentato un buon indicatore per discriminare la provenienza dei sedimenti: padana (sedimenti ricchi in Cr) da quella appenninica (sedimenti poveri in Cr).





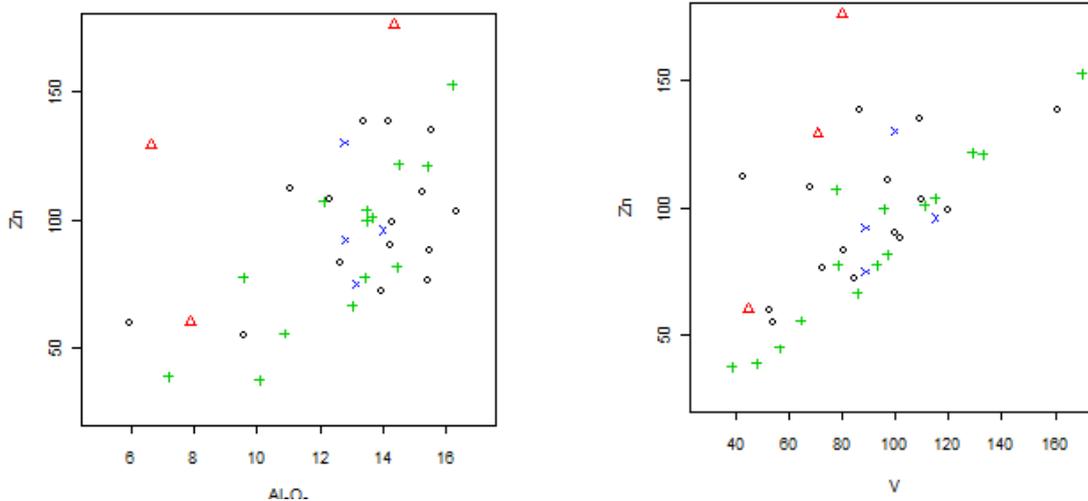


Fig. 5.4: campioni totali sia superficiali che profondi

Dai diagrammi binari messi a confronto si nota che la popolazione statistica non emergono particolari differenze di distribuzione dei campioni dalla relazione con Al_2O_3 e V.

Il confronto tra Cr e V è stato usato nello studio Amorosi e Sammartino (2007), in quanto ha rappresentato un buon indicatore per discriminare la provenienza dei sedimenti: padana (sedimenti ricchi in Cr) da quella appenninica (sedimenti poveri in Cr). Anche in questo studio, si può notare dal diagramma Cr/V che la popolazione del Po è distinta dalle altre sebbene alcuni campioni siano spostati, le altre tre popolazioni formano una relazione lineare.

Come si nota alte concentrazioni di Cr e Ni stanno ad identificare il materiale di provenienza padano sono da attribuire alla presenza di ofioliti e serpentiniti che sono ricche nel bacino del fiume Po (Amorosi, 2002)

5.2.2 Arricchimento superficiale di Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As e V nell'area di studio

In questo studio, per valutare lo stato di contaminazione di Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As e V nei suoli presenti nell'area di studio, è stato calcolato l'Indice di Geoaccumulo (Müller, 1979; Förstner e Müller, 1981)

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5 \cdot B_n} \right)$$

Dove:

Cn = concentrazione del metallo presente nel campione superficiale quindi ad una profondità di 20 cm circa.

Bn = concentrazione del metallo presente nel campione profondo ad una profondità di 90-100 cm circa

1.5 = rappresenta una costante

Si è ritenuto opportuno organizzare i dati secondo le provenienze fluviali, e sostituire all'interno della formula del Geoaccumulo il valore delle concentrazioni del campione profondo, con quello della mediana della popolazione relativa alla provenienza dei campioni (Adige, Po, Secchia) in modo da omogenizzare meglio i dati. Usare la mediana è un modo più conservativo per identificare la tendenza centrale di un gruppo di dati quando sono presenti eventuali campioni anomali.

La formula che è stata utilizzata in questo studio è: $\log_2 (Cn/1.5 * \text{mediana popolazione Po, Secchia, Adige})$.

L'uso di questo indice è uno strumento molto veloce per caratterizzare un suolo in base ad una stima reale del contributo antropico. Questo metodo infatti prevede l'identificazione di sette classi che vanno da < a 0 e > di 5 in modo da poter attribuire un valore di contaminazione la tabella tab (5.4) mostra le classi di suddivisione dei suoli in base all'Igeo

Tab 5.4: valori indice Igeo

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

Di seguito è riportata la tabella (tab 5.5) relativa ai risultati dell'igeo di questo studio

Tab 5.5: valori Igeo in questo studio

	provenienza	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb	As	V
CHIA02	Secchia	- 0.2	-0.04	2.8	0.2	0.0	-0.2	-0.4
CHIA03	Secchia	- 0.8	-0.8	-0.6	-0.6	-0.6	-0.6	-0.6
CHIA08	Adige	- 1.1	- 1.0	-1.3	-1.1	-0.9	-1.7	-1.5
CHIA21	Adige	-0.6	-0.7	0.8	0.1	0.2	-0.2	- 0.8
CHIA22	Adige	-0.3	-0.4	-0.5	-0.7	-0.3	-0.8	-0.9
CHIA23	Adige	- 0.4	- 0.5	0.6	0.03	0.4	- 0.04	-0.5
CHIA24	Adige	-0.4	-0.5	-0.2	- 0.4	-0.1	0.7	-0.4
CHIA26	Po	- 0.3	-0.2	0.6	0.01	-0.1		- 0.2
CHIA27	Po	- 0.2	-0.1	1.1	0.3	0.1	0.1	0.04
CHIA06	Po	- 1.8	-2.3	0.7	-0.4	-0.2	-0.2	- 0.7
CHIA04	Po	-0.8	-0.9	1.3	0.3	0.3	0.3	-
CHIA05	Po	- 0.4	- 0.4	0.7	-0.01	-0.1	-0.6	-0.4

La tabella mostra che i valori di Igeo più elevati riguardano il Rame, in special modo nel campione “chiara 02” il quale rientra nella classe da moderatamente a fortemente inquinato, anche il campione “Chiara 27” e “Chiara 04” mostrano valori alti rientrando nella classe di moderatamente inquinato. In un contesto generale escludendo i campioni appena citati l’area campionata non risulta con presenza di suoli ad elevato grado di inquinamento antropico.

5.3 Elaborazione cartografica di concentrazioni di Cr, Ni, Cu, Pb, As, Zn e V nell'area di studio

In questa sezione, si è voluto analizzare graficamente grazie all'ausilio del programma Quantum gis i contenuti espressi in ppm dei principali metalli pesanti come Cromo, Nichel, Rame, Piombo, Arsenico, Zinco e Vanadio

5.3.1 Cromo

Il cromo a basse concentrazioni è un elemento essenziale per la vita delle piante e degli animali ma nella forma esavalente (Cr^{6+}) diviene tossico. E' un elemento abbondante nelle rocce magmatiche mafiche e ultramafiche, in quanto nelle prime fasi di cristallizzazione frazionata del magma entra a far parte di minerali come spinelli e pirosseni (De Vivo et al., 2004) nelle rocce magmatiche acide e nelle rocce sedimentarie ha una concentrazione molto inferiore (Alloway, 1995).

E' un elemento che esiste in differenti stadi di ossidazione. il Cr trivalente (Cr^{3+}) che è quello più abbondante in natura ed esavalente che è la forma di maggior interesse industriale (Alloway, 1995).

Il contenuto nel suolo può essere influenzato dall'inquinamento industriale o dallo sversamento di fanghi di depurazione.

Nel terreno. il comportamento Cr è governato da pH. Eh e materia organica. Il suo assorbimento da argilla è anche altamente dipendente dal pH; l'adsorbimento il Cr^{6+} esavalente diminuisce all'aumentare del pH e l'adsorbimento del Cr^{3+} aumenta all'aumentare del pH. (Kabata-Pendias, 2001).

In Fig.ura sono riportate le concentrazioni di Cr nei campioni superficiali (*Fig. 5.6*) e in quelli profondi (*Fig. 5.7*).

Confrontando le due mappe si nota che le concentrazioni maggiori sono presenti nei campioni superficiali, nei campioni profondi solamente due stazioni ricadono nella classe di concentrazione più alta. visto che tutti i campioni sono stati presi in campi agricoli, si può ricondurre il fatto che i campioni superficiali sono maggiormente esposti a concimazioni cosa che i campioni profondi non sono soggetti. I campioni maggiormente arricchiti in Cromo risultano essere i campioni prelevati nel distretto fluviale del Po e del Secchia.

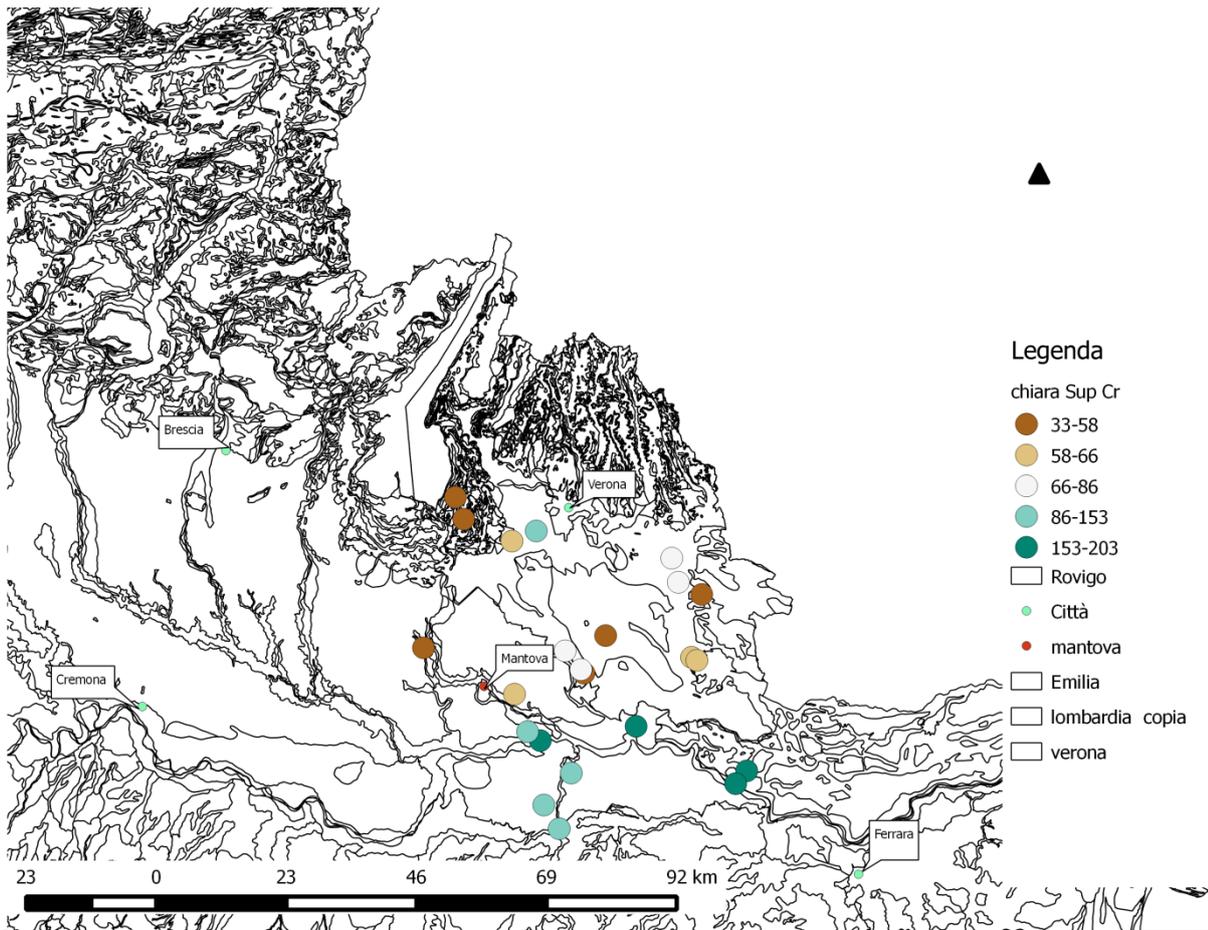


Fig. 5.6: campioni superficiali

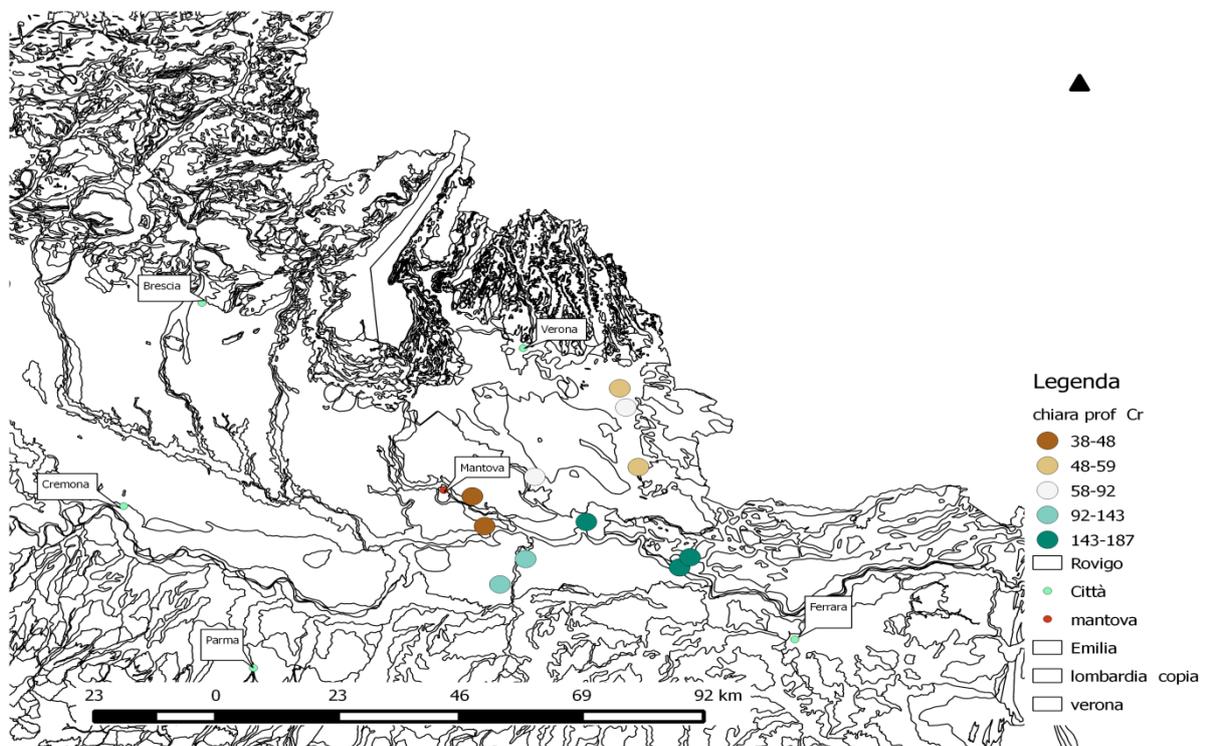


Fig. 5.7: campioni profondi

Nichel

Il Nichel ad alte concentrazioni è tossico per piante ed animali. e potenzialmente cancerogeno per l'apparato respiratorio (Anpa. 1999).

È presente in alte concentrazioni nelle rocce ignee ultramafiche e mafiche mentre le rocce ignee acide e ignee sedimentarie presentano concentrazioni modeste (Alloway, 1995). La sua mobilità è generalmente limitata dalla sua tendenza a essere assorbito dai minerali argillosi (Short, 1961) o dagli ossidi idrati di Fe e Mn (Ure e Berrow, 1982). Nel terreno il Ni è fortemente legato agli ossidi di Mn e Fe soprattutto in orizzonti del suolo superficiali (Kabata-Pendias, 2001).

Gli apporti nei suoli agricoli sono dati principalmente dai fertilizzanti fosfatici mentre liquami zootecnici e letami contengono basse concentrazioni di questo elemento.(Alloway. 1995)

In figura sono riportate le concentrazioni di Ni nei campioni superficiali (*Fig.5.8*) e in quelli profondi (*Fig. 5.9*).

Dalle immagini emerge che le concentrazioni maggiori si trovano nella parte più meridionale dell'area di campionamento, esattamente nella bassa pianura mantovana e nella provincia di Rovigo. Sia nei campioni superficiali di questa zona che in quelli profondi le concentrazioni sono le più elevate di tutta l'area di campionamento. Le concentrazioni più alte anche in questo caso si rinvergono nel distretto fluviale del Po e del Secchia, l'area dei campioni relativa all'area del fiume Adige presenta invece le concentrazioni più basse.

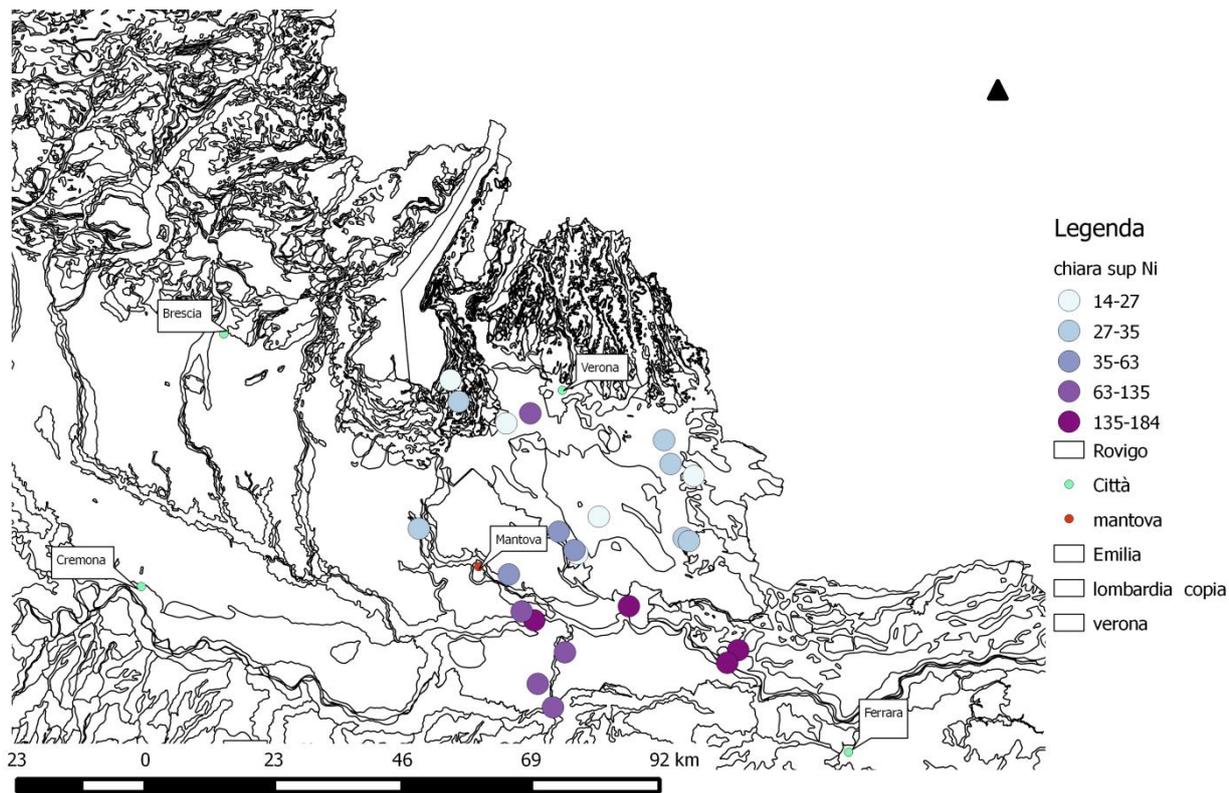


Fig. 5.8: campioni superficiali

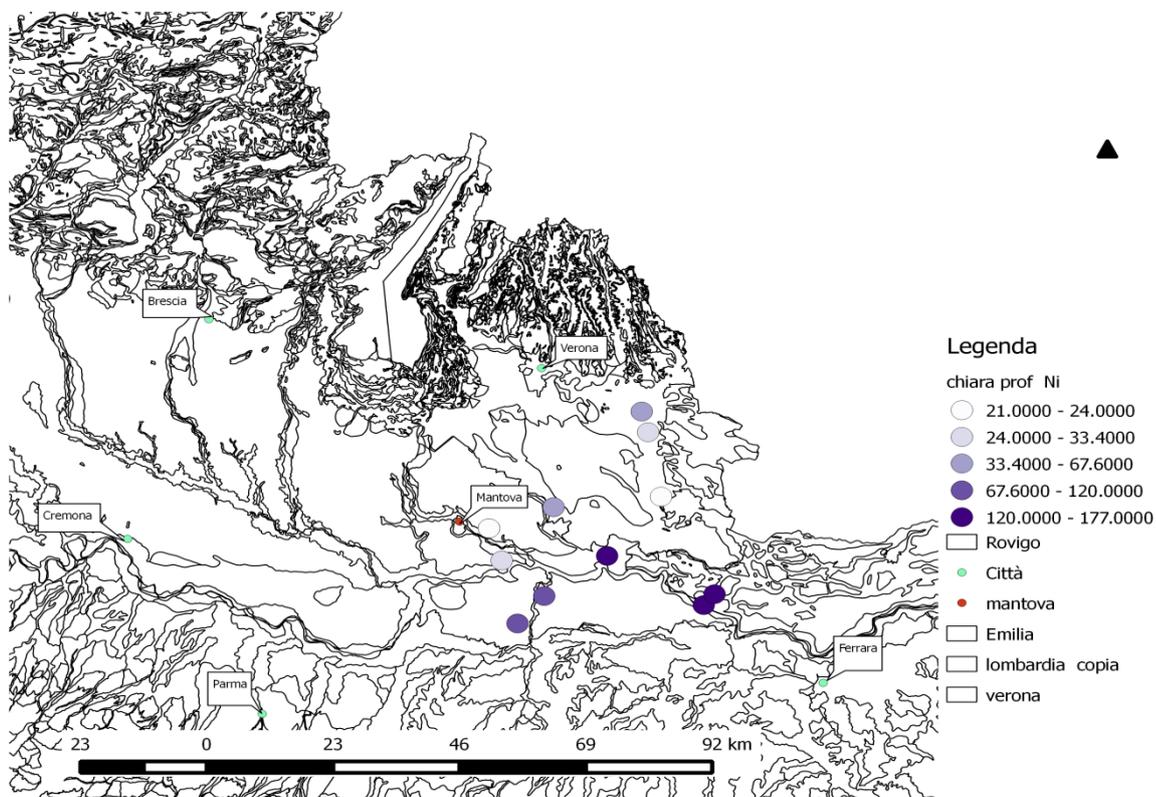


Fig. 5.9: campioni profondi

Rame

È un elemento essenziale per piante ed animali. infatti è usato come integratore alimentare negli allevamenti intensivi assieme allo Zinco (Alloway,1995).

È presente a concentrazioni molto basse nelle rocce carbonatiche mentre più abbondante nelle rocce ricche di minerali ferro – magnesiferi.

I livelli medi di Cu nel suolo variano dal 13 al 24 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias, 2001). Il rame normalmente si

accumula negli orizzonti superficiali questo spiega il recente fenomeno di bioaccumulo nell'uomo (Kabata-Pendias, 2001).

Le principali fonti antropiche responsabili dell'inquinamento da Cu sono l'agricoltura tramite l'uso di fitofarmaci, l'uso di liquami zootecnici e le attività industriali.

In Fig.ura sono riportate le concentrazioni di Cu nei campioni superficiali Fig. (5.10) e in quelli profondi Fig. (5.11).

Le mappe mostrano che nei campioni superficiali molti campioni ricadono all'interno del range più alto di concentrazione e questo può essere attribuito all'uso agricolo dei terreni campionati. Nei campioni profondi solo due stazioni sempre nella parte più meridionale della Pianura Padana e nella Provincia di Rovigo rientrano nei valori più elevati. Per quanto riguarda i topsoils le concentrazioni più alte sono disposte sia nei campioni relativi al distretto fluviale del fiume Po, sia del Fiume Adige, Sia del Fiume Secchia e Mincio. Per la mappa dei subsoils invece notiamo concentrazioni elevate all'interno solo dei distretti del Po e del Secchia.

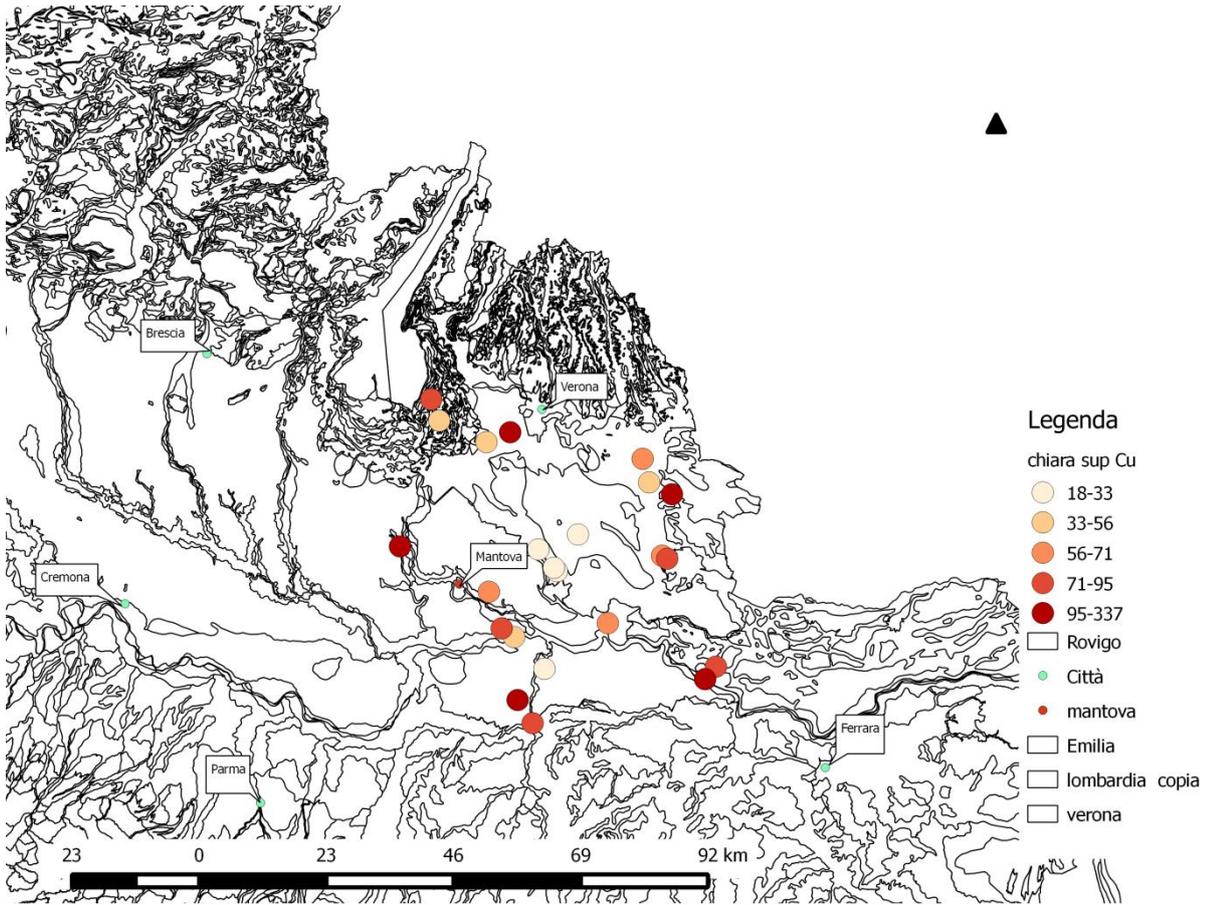


Fig. 5.10: campioni superficiali

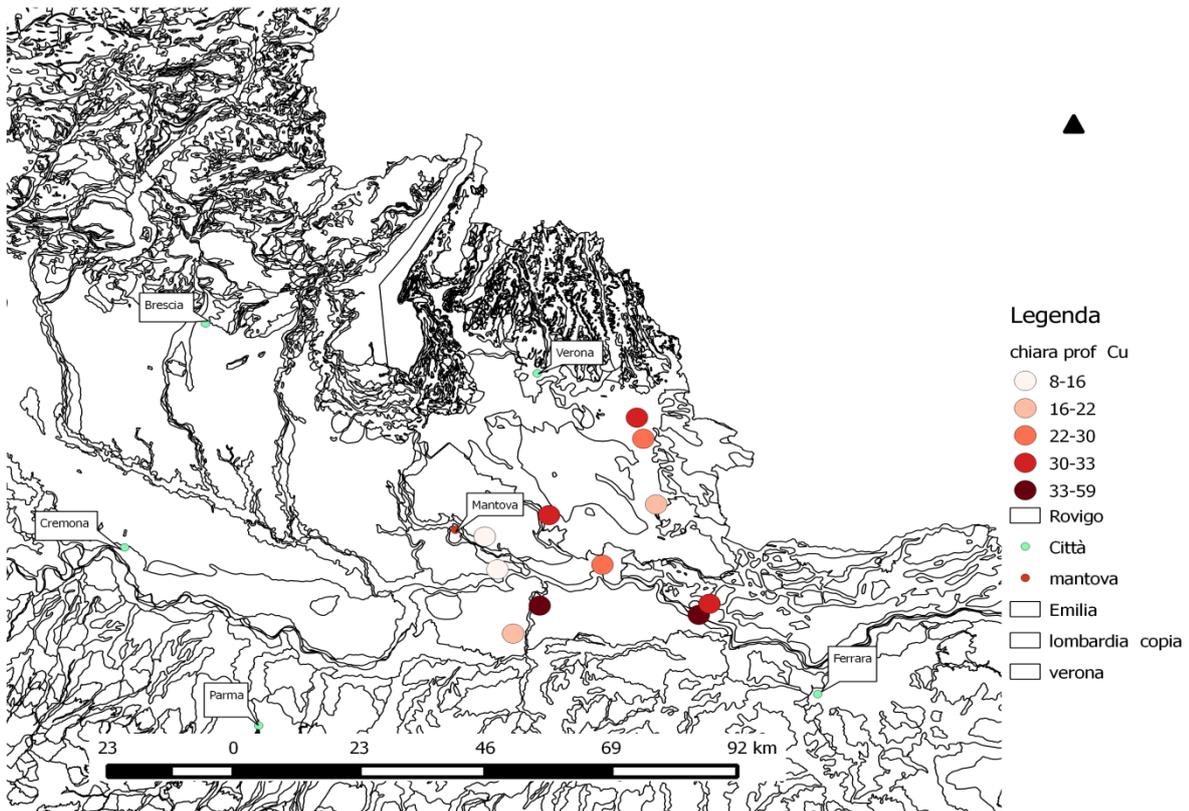


Fig. 5.11: campioni profondi

Piombo

A differenza degli altri metalli pesanti, il Piombo non è necessario per gli esseri viventi, anzi è tossico.

Presenta lunghi tempi di permanenza nel suolo rispetto alla maggior parte degli inquinanti, questo è dovuto alla sua bassa solubilità perciò rimane disponibile ad entrare nella catena alimentare e quindi è accessibile per lungo tempo (Alloway, 1995). Un valore di base del Pb per il suolo superficiale misurato su scala globale è stimato essere di 25 mg kg⁻¹. Livelli sopra questa soglia suggeriscono un influsso di tipo antropico (Kabata-Pendias, 2001).

I principali apporti antropici sul suolo sono da attribuire al passato, quando il Pb era usato come additivo nelle benzine e come componente di pesticidi.

In Fig.ura sono riportate le concentrazioni di Pb nei campioni superficiali (5.12) e in quelli profondi (5.13).

Si nota che i campioni superficiali sono molto ricchi di Piombo cinque stazioni ricadono all'interno delle classi di concentrazione più alte.

Anche i campioni profondi mostrano concentrazioni elevate e seguono l'andamento dei campioni superficiali.

In questo caso il distretto fluviale che sembra essere maggiormente arricchito in Pb è quello dell'Mincio, tutte le concentrazioni più elevate, sono a ridosso del fiume, il quale poi sfocia in Po.

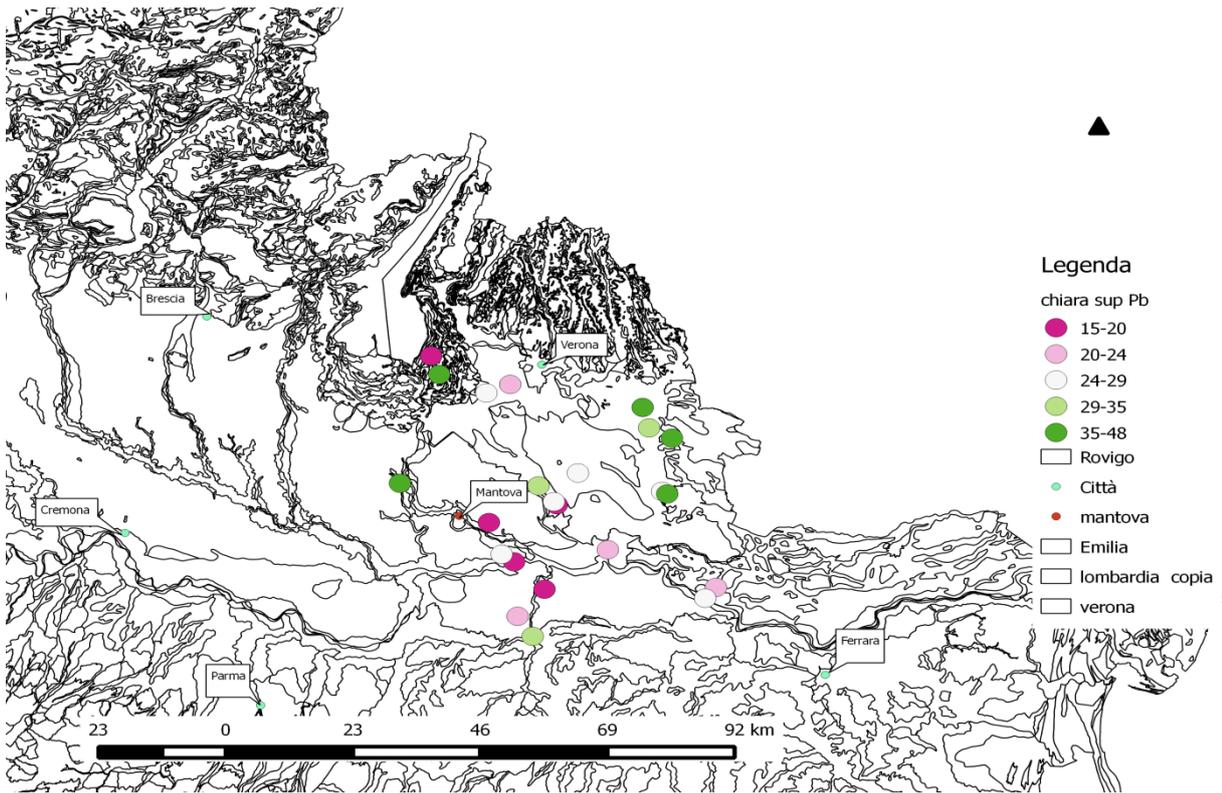


Fig. 5.12: campioni superficiali

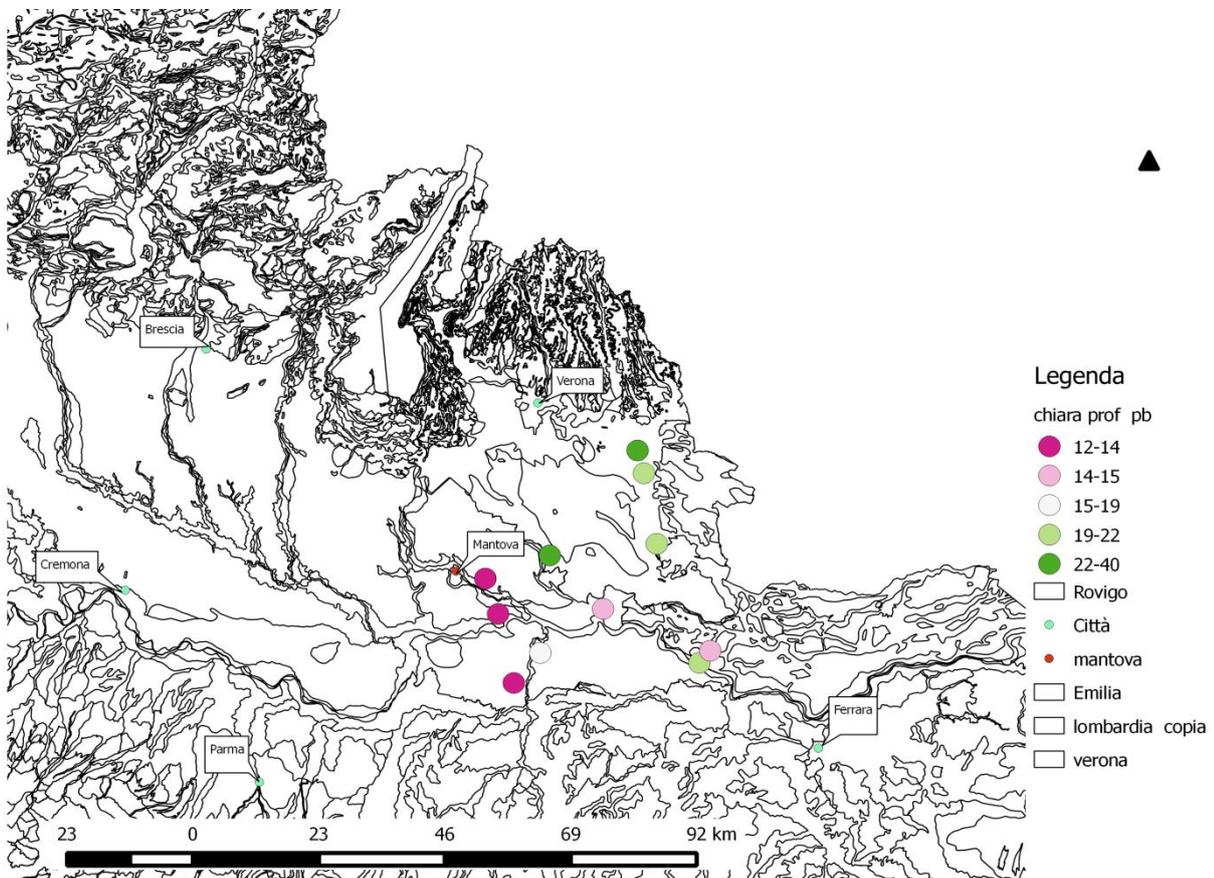


Fig. 5.13: campioni profondi

Arsenico

L'arsenico è un metalloide conosciuto per la sua tossicità. Viene in modo prioritario immesso nell'ambiente a seguito di fenomeni di combustione del carbone o può usare come veicolo le acque che lo possono contenere come elemento disciolto proveniente da suoli o rocce che lo contengono in concentrazioni elevate.

Le sorgenti antropiche possono risalire al passato, quando questo elemento era presente in alcuni prodotti antiparassitari ed erbicidi o in fertilizzanti fosfatici e organici. In passato l'arsenico è stato usato come pigmento per pitture e nelle concerie ha avuto anche grande importanza in campo medico (Alloway, 1995)

In Fig.ura sono riportate le concentrazioni di As nei campioni superficiali (*Fig. 5.14*) e in quelli profondi (*Fig. 5.15*).

Dalle mappe si nota che nei campioni superficiali molti rientrano nel range più elevato di concentrazione, il quadro è abbastanza omogeneo per tutta l'area. Sebbene si può notare che la zona maggiormente contraddistinta da alte concentrazioni si quella relativa al fiume Adige.

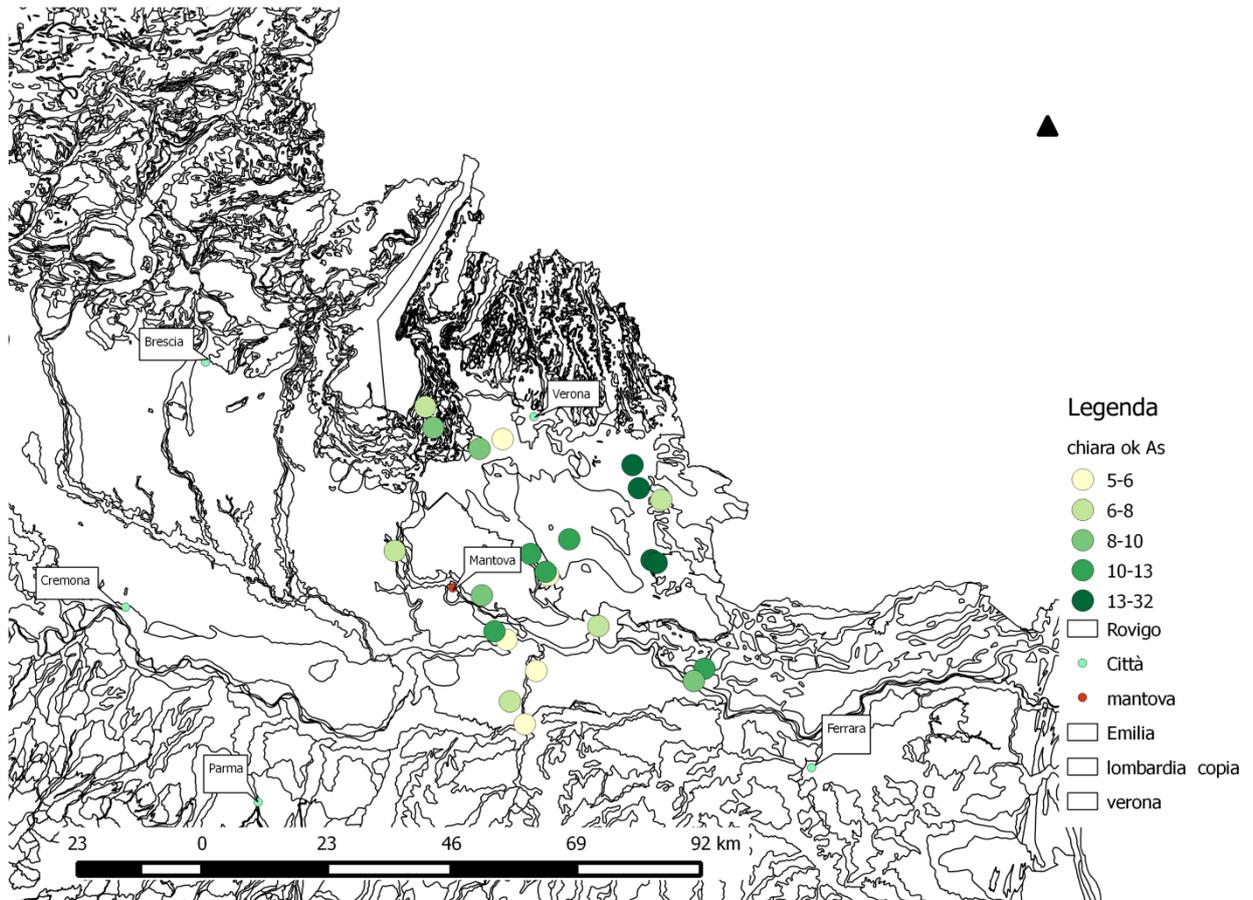


Fig. 5.14: campioni superficiali

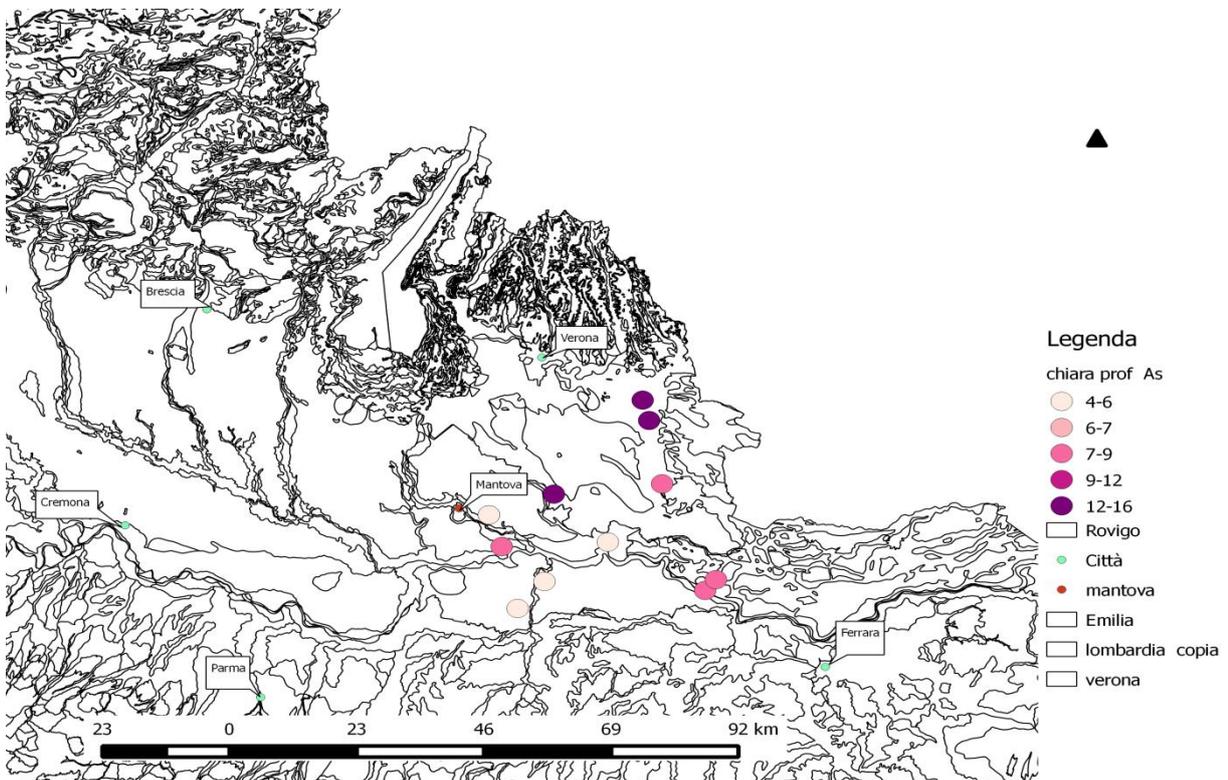


Fig. 5.15: campioni profondi

Zinco

Lo Zinco è un microelemento essenziale per la vita dell'uomo, degli animali e delle piante, in quanto è indispensabile nella produzione di diversi enzimi. Le piante lo assorbono soprattutto come catione bivalente (Zn^{2+}) e per questo motivo se ne osserva un relativo arricchimento in superficie (Steinnes, 2009)

Le colture più sensibili alla carenza di Zinco sono il mais, il sorgo, i legumi, la vite e gli alberi da frutto, soprattutto il pesco. Pur non essendo considerato particolarmente fitotossico, tale condizione si raggiunge in un range di concentrazione compreso tra 100 e 500 mg/kg (Kabata - Pendias e Pendias, 2001).

Nei suoli i valori più comuni variano tra 17 e 125 mg/kg (Kabata - Pendias e Pendias, 2001) e il contenuto totale dell'elemento è spesso legato al materiale di partenza, sebbene concentrazioni molto elevate (superiori a 150 mg/kg) siano spesso dovute ad apporti antropici (Alloway, 1995).

Le principali fonti di apporto di Zinco al suolo sono le miniere per l'estrazione di metalli, le industrie che li trattano (galvaniche, fonderie, produzione di batterie, ecc.) e le emissioni gassose generate dal traffico stradale. Per i suoli agricoli le fonti più importanti sono le deiezioni zootecniche, visto che lo Zinco viene usato come integratore alimentare per il bestiame, i fanghi di depurazione, il compost, i fertilizzanti e i pesticidi. Tutti i fertilizzanti, minerali e organici, e gli ammendanti contengono Zinco, spesso come impurezza, così come alcuni fungicidi comunemente usati per la lotta fitosanitaria.

In Fig.ura sono riportate le concentrazioni di Zn nei campioni superficiali (Fig. 5.16) e in quelli profondi (Fig. 5.17).

Le mappe mostrano una distribuzione abbastanza omogenea delle concentrazioni di Zinco probabilmente imputabile all'uso agricolo dell'elemento che come già detto è molto comune in agricoltura.

I campioni all'interno del distretto fluviale del fiume Adige sembrano essere più arricchiti in Zinco rispetto agli altri nei campioni superficiali, nei campioni profondi invece i distretti fluviali dove troviamo concentrazioni elevate sono il Po e il Secchia.

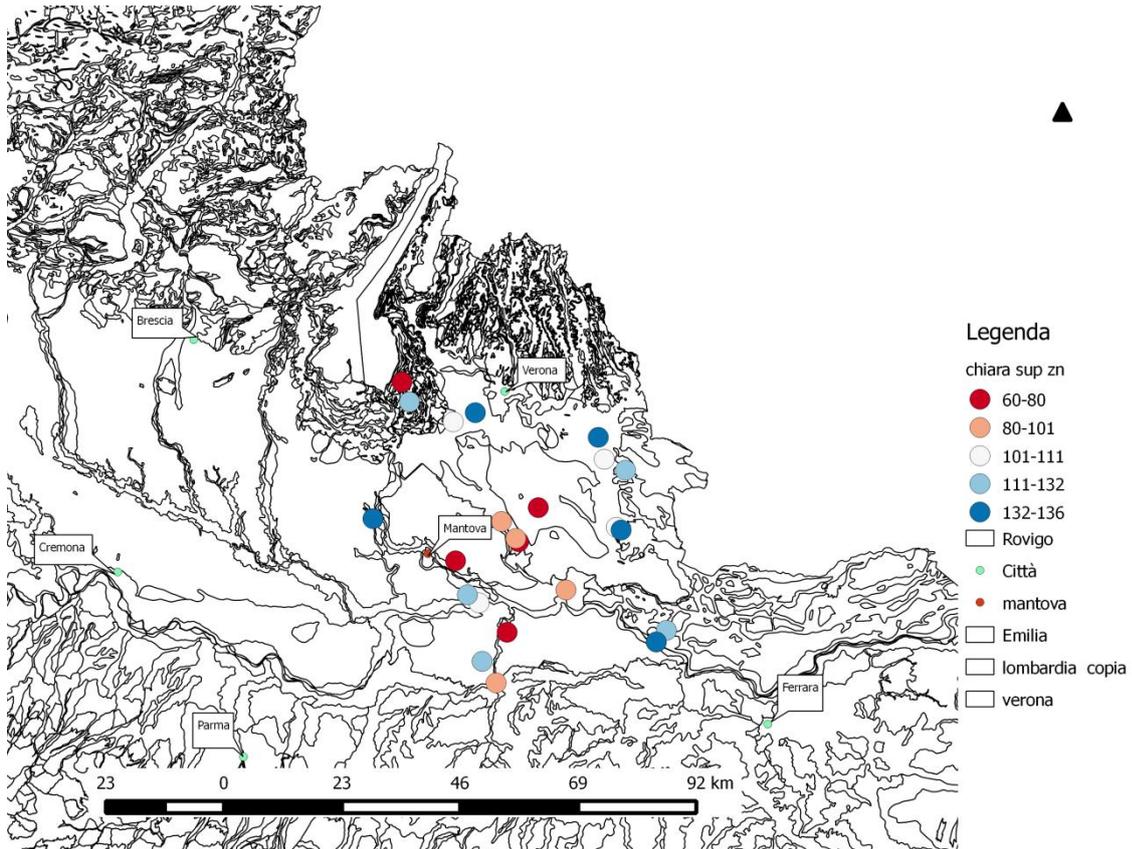


Fig. 5.16: campioni superficiali

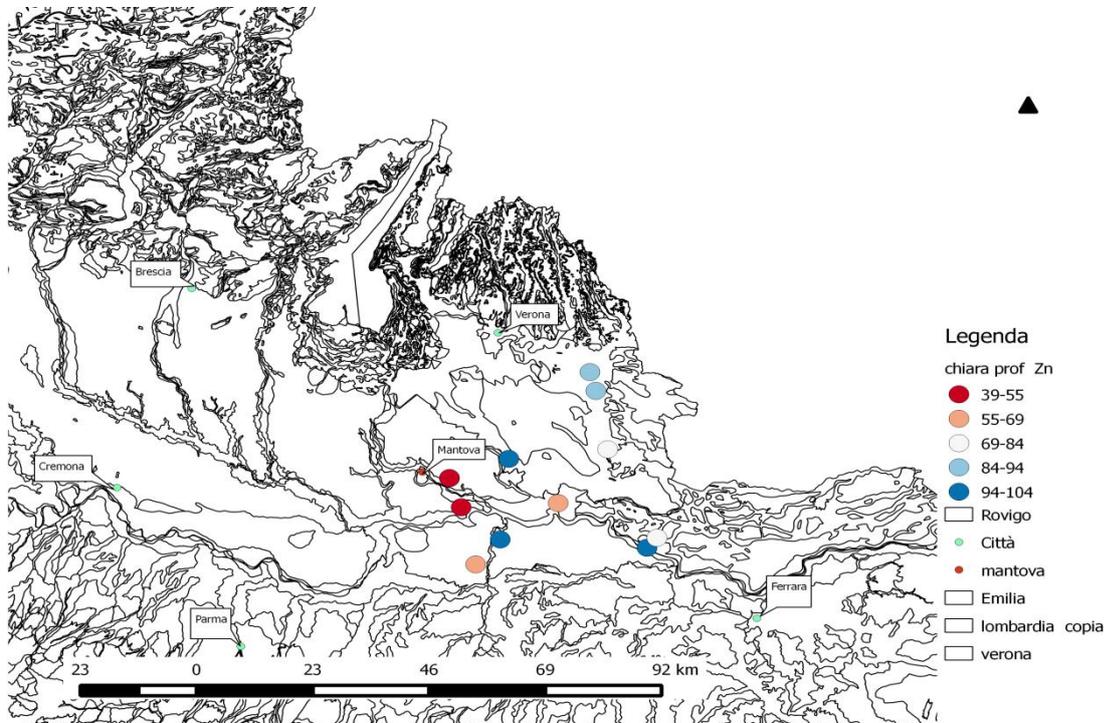


Fig. 5.17: campioni profondi

Vanadio

Dal punto di vista biologico non è ancora chiaro se il Vanadio svolga una funzione fisiologica essenziale per le piante, sebbene sia fondamentale nella fotosintesi delle alghe verdi (Steinnes, 2009); risulta essenziale per polli e ratti, mentre per l'uomo la sua importanza non è stata provata (ANPA, 1999). L'azione tossica nell'uomo è confinata al tratto respiratorio e ha azione irritante per la pelle e gli occhi (De Vivo et al., 2004).

Il valore medio nei suoli del mondo è di circa 100 mg/kg, con un intervallo di concentrazione molto ampio, compreso tra 20 e 500 mg/kg (Alloway, 1995).

Il comportamento nel suolo non è ancora ben definito, ma sembra che la sua presenza sia principalmente legata agli ossidi di Ferro (Kabata – Pendias e Pendias, 2001), mentre in misura minore risulta adsorbito nei minerali argillosi o legato in forma cationica alla sostanza organica (De Vivo et al., 2004). La mobilità è ridotta in ambiente alcalino mentre in condizioni non alcaline (con pH compresi tra 5,0 e 8,0) e/o riducenti può spostarsi lungo il profilo del terreno (Kabata – Pendias e Pendias, 2001).

In Fig.ura sono riportate le concentrazioni di V nei campioni superficiali (5.18) e in quelli profondi (Fig. 5.19).

Le mappe mostrano che le concentrazioni maggiori nei campioni superficiali si trovano a ridosso del fiume Po e solo un campione è presente nella zona del veronese mentre i campioni profondi aventi concentrazioni maggiori sono a ridosso relativi al fiume Po e al fiume Secchia.

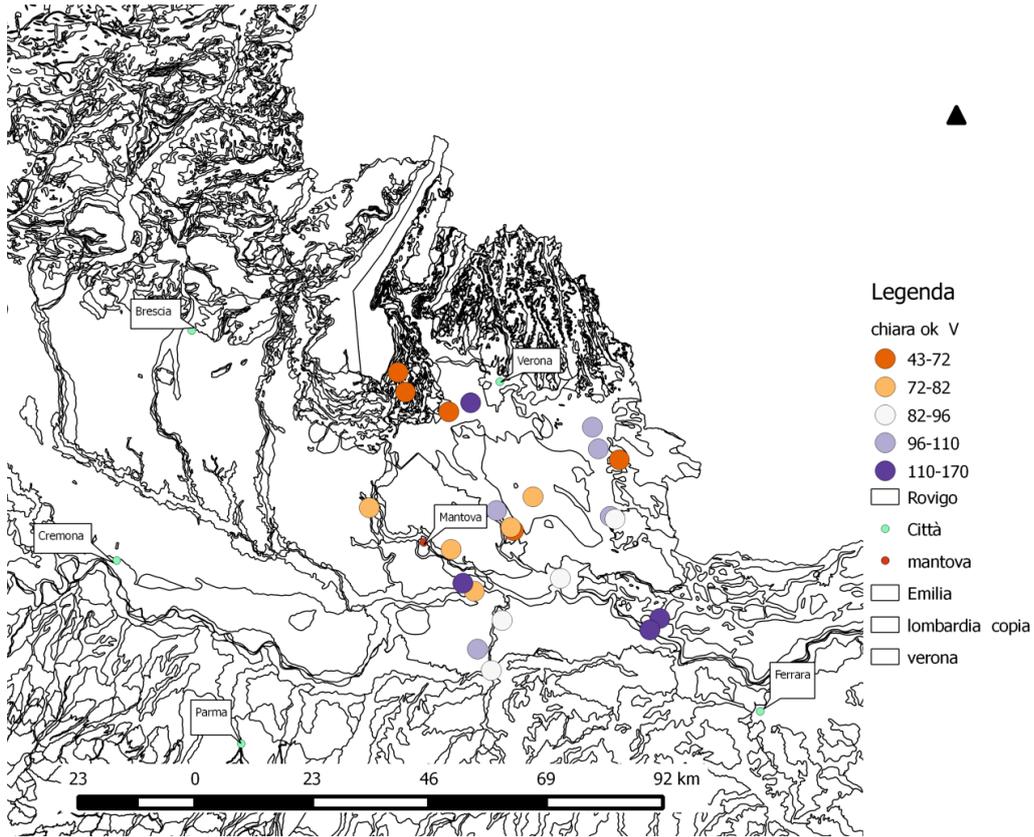


Fig. 5.18: campioni superficiali

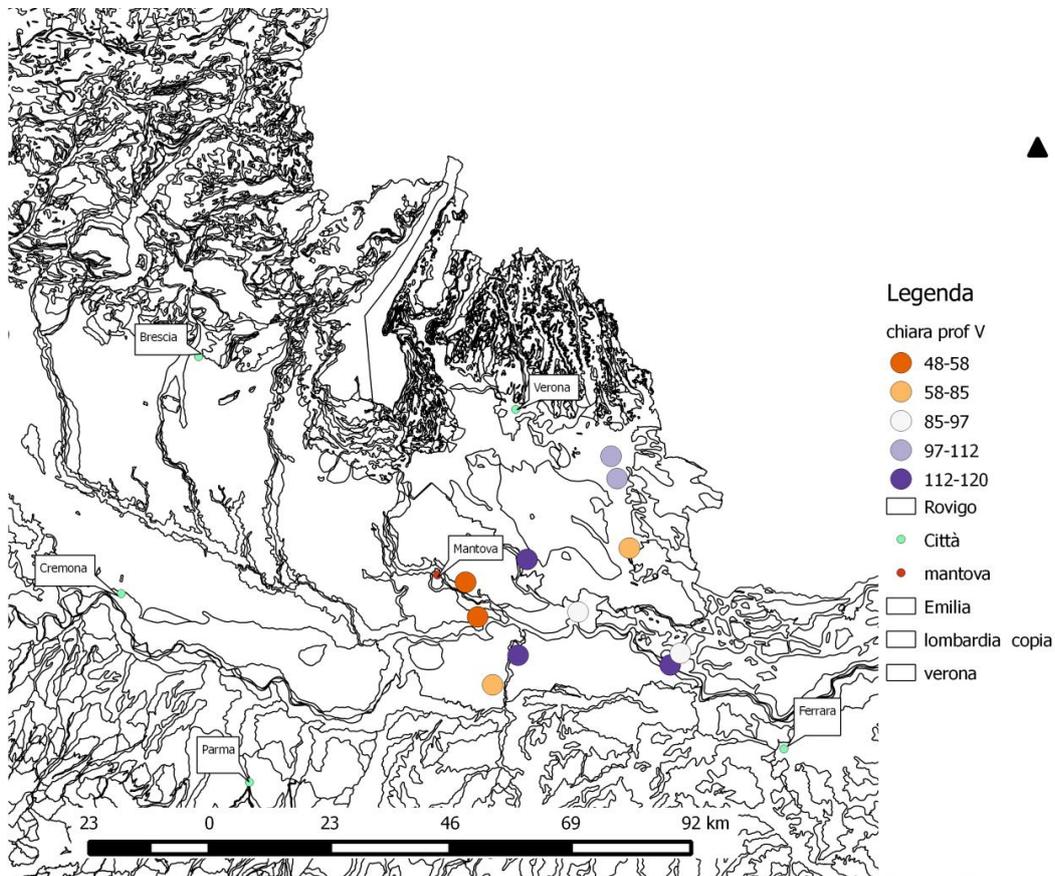


Fig. 5.19: campioni profondi

Conclusioni

I suoli studiati in questo lavoro di tesi, dimostrano che la loro provenienza caratterizza la composizione e che il contenuto di elementi chimici rispecchia il materiale di partenza.

I campioni di questa tesi provengono tutti da terreni agricoli presenti in un contesto territoriale molto antropizzato quindi i valori elevati di elementi come quello del Nichel possono essere attribuiti alle massicce fertilizzazioni dei terreni ai quali sono sottoposti ciclicamente.

I risultati delle analisi dimostrano che esiste relazione tra i dati ottenuti in questo studio, e quelli di studi precedenti come Foregs riportati in bibliografia.

Per valutare lo stato di contaminazione di Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As e V nei suoli presenti nell'area di studio, è stato calcolato l'Indice di Geoaccumulo il quale ha evidenziato solo tre stazioni anomale per il Rame arrivando a concentrazioni abbastanza elevate classificando uno dei tre siti il da moderatamente a fortemente inquinato.

Grazie all'ausilio di Qgis è stato possibile costruire graficamente mappe di concentrazione dei metalli pesanti, le quali hanno evidenziato situazioni diverse sebbene, per ognuna sono presenti 4/5 stazioni che rientrano nelle classi più alte di concentrazione.

Le mappe sono state costruite sia per i campioni topsoil che subsoil in quanto la sola determinazione delle aliquote totali dei metalli negli orizzonti superficiali del suolo non dà informazioni esaustive riguardo lo stato di contaminazione dei suoli. Non è stato possibile effettuare un campionamento profondo per ogni punto poichè la litologia della zona studiata particolarmente ciotolosa in alcune zone, non ha permesso il prelievo del campione superficiale

Essendo come già detto in un contesto agricolo sottoposto a trattamenti delle colture ci si sarebbe aspettato che i campioni superficiali fossero particolarmente inquinati mentre se si fa il confronto con i campioni profondi si nota che buona parte dei campionamenti rientrano nella classe di concentrazione più elevata, questo può essere attribuito da una diversa provenienza del sedimento nei campioni topsoil e subsoil in quanto i sedimenti profondi potrebbero essere caratterizzati da un contenuto di argille e materia organica superiore a quello ritrovato in superficie capace quindi di assorbire un contenuto maggiore di metalli oppure la presenza in profondità di un suolo diverso che presentava contenuto di metalli alto il quale è stato coperto con altro materiale. Avendo diviso il dataset di dati

seguendo i distretti fluviali dei fiumi: Adige, Po, Mincio, Secchia, si nota che le concentrazioni più elevate relative a quasi tutte le mappe di concentrazione, sono da attribuire al distretto del fiume Po e Secchia, la zona infatti a destra del fiume Po risulta essere quella maggiormente inquinata riscontrando appunto le concentrazioni più elevate. A livello territoriale quest'area è sede di colture intensive, il paesaggio è quasi del tutto zona di coltivazione soprattutto a mais, probabilmente quindi le alte concentrazioni sono attribuibili a elevate concimazioni dei terreni e oltre a ciò queste zone sono a ridosso dei fiumi i quali sono stati i principali modellatori del paesaggio trasportando quindi con se i propri sedimenti che sono divenuti parte integrante dei suoli del paesaggio appena citato.

Bibliografia

- *Amorosi A., Sammartini I.(2007) the pedogechemical map of Parma alluvial Plain: contribution*
- Amorosi A. Pignone R. 2009, La pianura, Pendragon
- *Amorosi A., Sammartino I. 2006 I Influence of sediment provenance on background values of pontialy toxic metals from near – surface sediments of Po costal Plain*
- *Amorosi A., Guermardi M., Marchi N., Sammartino I., Contribution of soils studies to of soils studies to geochemical mapping. Geoacta*
- *Alloway J., 1995 Heavy metals in soils*
- *Metalli e metalloidi nei suoli della provincia di Treviso (ARPAV, 2011)*
- *Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli /metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale (APAT, 2006).*
- *A proposito di... Suolo (ARPAV,2005)*
- *Analisi del contenuto in rame e altri metalli nei suoli agricoli lombardi (ERSAF, 2007)*
- *L'interpretazioni delle analisi del terreno (ARPAV, 2007)*
- *Note Illustrative della Carta Pedo-geochimica della Pianura Emiliana alla scala 1:250.000. Servizio Geologico Sismico e dei Suoli.*
- *Verso una strategia tematica per la protezione del suolo (COM, 2002)*
- *Note illustrative della carta pedogeochimica alla scala 1:50.000 foglio 181 Parma. Regione Emilia Romagna*
- *Suoli e paesaggi della provincia di mantova (Ersal, 2004)*
- *Metalli e metalloidi nei suoli del Veneto (Arpav, 2011)*

- *Marchi N., Sammartino I., Amorosi A., Guermandi M., 2009 The pedogeochemical map as a support for environment planning strategies in Emilia Romagna*
- *Determinazione dei valori di fondo naturale di metalli e metalloidi nei suoli dell'area del sito contaminato di interesse nazionale dei via dei mille a Mardimago (Arpav, 2009)*
- Piano Urbano Generale dei Servizi nel Sottosuolo P.U.G.S.S. (provincia di Mantova, 2010)
- Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti di interesse nazionale (Apat, 2006)
- Valori di fondo dei metalli e metalloidi nei suoli del veneto (Arpav, 2010)
- De Vivo et al., 2009, Atlante geochimico ambientale d'Italia,
- Decreto Legislativo 03/04/2006, N°152. Norme in materia ambientale. G.U. 88, 14/04/2006
- Costantini E, Dazzi C., The soils of Italy
- Kabata-Pendias., 2001, Trace Elements in Soils and Plants
- De Vivo B., Lima A., Siegel F.R (2004) Geochimica ambientale. metalli potenzialmente tossici
- Carta dei suoli del Veneto. Grafiche Vianello (Arpa Veneto, 2005)
- Linee guida per la determinazione dei valori di fondo naturale nell'ambito della bonifica dei siti contaminati (Provincia di Milano, 2003)
- Giadon P., 2010 contaminazione dei suoli veneti
- The EuroGeoSurveys - FOREGS Geochemical Baseline Database is part of the electronic publication version of Salminen, R. (Chiefeditor)
- Tutti i tematismi usati nell'elaborazione QGIS provengono dall'archivio Cartografico della Regione Lombardia e Veneto e dal portale cartografico nazionale.