

ALMA MATER STUDIORUM A.D. 1088

UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di Laurea Magistrale in Geologia e Territorio

Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche ed Ambientali

Tesi di Laurea Magistrale

Analisi chimica e radiometrica dei suoli della conca di Terni

Candidato:

Giulia Sapienza

Relatore:

Ch.mo Prof. Enrico Dinelli

Correlatore:

Prof.ssa Laura Tositti

Dott.ssa Erika Brattich

Sessione Marzo 2016

Anno Accademico 2014-2015

Sommario

RIASSUNTO.....	5
INTRODUZIONE.....	6
CAPITOLO 1. IL SUOLO.....	9
1.1 COSTITUENTI DI UN SUOLO.....	11
1.2 FORMAZIONE DI UN SUOLO E PROCESSI PEDOGENETICI.....	13
1.3 PROPRIETÀ FISICO-MECCANICHE E CHIMICHE DEI SUOLI.....	17
1.4 QUALITÀ DI UN SUOLO E PROBLEMATICHE AMBIENTALI.....	23
CAPITOLO 2 - METALLI E NON METALLI.....	26
2.1 SORGENTI PRINCIPALI DI METALLI E NON METALLI NEI SUOLI.....	29
2.2 MOBILITA' DEI METALLI E NON METALLI NEL SUOLO.....	37
2.3 I TRACCIANTI RADIOATTIVI.....	44
2.4 MECCANISMO DI DEPOSIZIONE ATMOSFERICA.....	47
CAPITOLO 3 - INQUADRAMENTO TERRITORIALE.....	51
3.1 INQUADRAMENTO GEOGRAFICO.....	51
3.2 INQUADRAMENTO GEOLOGICO-STRUTTURALE.....	52
3.3 USO DEL SUOLO.....	55
3.4 STORIA INDUSTRIALE DI TERNI.....	57
3.5 CLIMA E FENOMENO DELLE NUBI OROGRAFICHE.....	59
CAPITOLO 4. MATERIALI E METODI.....	63
4.1 SPETTROMETRIA GAMMA.....	65
4.2 FLUORESCENZA DI RAGGI X (XRF).....	72
4.3 LOSS ON IGNITION (L.O.I).....	76
4.4 ELABORAZIONE STATISTICA E CARTOGRAFICA DEI DATI.....	77
CAPITOLO 5. RISULTATI E DISCUSSIONE.....	79
5.1 ANALISI STATISTICA DEI DATI.....	79

5.2 LE CARATTERISTICHE GEOCHIMICHE PRINCIPALI DEI SUOLI CAMPIONATI.	80
5.3 ANALISI STATISTICA BIVARIATA: IL CONFRONTO CON Al_2O_3	86
5.4 VARIAZIONI LUNGO I PROFILI VERTICALI.	92
5.5 CARATTERIZZAZIONE RADIOMETRICA DEI SUOLI.	116
5.6 STIMA DEI PRINCIPALI ARRICCHIMENTI SUPERFICIALI: FATTORE DI ARRICCHIMENTO.	122
5.7 APPROFONDIMENTO SU ALCUNI ELEMENTI DI INTERESSE AMBIENTALE.	129
5.7.1 Arsenico (As)	129
5.7.2 Cromo (Cr)	131
5.7.3 Molibdeno (Mo)	133
5.7.4 Piombo (Pb).....	133
5.7.5 Rame (Cu).....	135
5.7.6 Vanadio (V).....	137
5.7.7 Zinco (Zn).....	138
5.8 RELAZIONE TRA LA DISTRIBUZIONE DELLA COMPONENTE RADIONUCIDICA ATMOSFERICA NEI SUOLI E i FENOMENI DI DEPOSIZIONE ATMOSFERICA.	140
CONCLUSIONI	146
BIBLIOGRAFIA	148
SITOGRAFIA.....	155
Ringraziamenti	156
APPENDICE A	157

RIASSUNTO

Questa ricerca ha interessato lo studio e la caratterizzazione geochimica dei suoli appartenenti al territorio di Terni con lo scopo di valutare l'impatto che le attività umane, presenti nell'area, hanno avuto nell'incrementare la presenza e la dispersione nei suoli di certe specie chimiche di interesse ambientale (metalli, non metalli, radionuclidi). L'indagine è basata su un'analisi spaziale, attraverso la quale è stata valutata la dispersione degli inquinanti in relazione alla distanza dalle sorgenti di contaminazione; su un'analisi puntuale, tramite l'uso di profili verticali del suolo, con cui sono stati stimati gli *enrichment factor*, per il riconoscimento di potenziali contaminazioni del suolo di origine antropogenica; infine, è stato valutato l'effetto quota, associato al fenomeno delle nubi orografiche, ovvero il ruolo che hanno avuto le precipitazioni atmosferiche nell'incrementare le deposizioni degli inquinanti con la quota. Dalla elaborazione dei dati, in particolare, per alcune specie elementari di grande rilievo ambientale, As, Cr, Mo, Pb, Cu, V, Zn, si è giunti alle seguenti conclusioni:

- specie, come Cr e Mo, hanno scarsa mobilità una volta emesse in atmosfera, si concentrano in prossimità delle sorgenti di contaminazione;
- specie come As, Pb, mostrano una distribuzione simile ai radiotraccianti atmosferici, si associano al particolato più fine e vengono distribuite a maggiori distanze dalla sorgente di emissione, in particolare si stima un incremento di concentrazione con la quota;
- specie come Zn, Cr e lo stesso Pb, hanno un contributo atmosferico derivante da sorgenti locali come il traffico veicolare e mostrano una potenziale associazione al particolato grossolano per cui non presentano grande mobilità.
- specie come il Cu sono associate ad un contributo derivante dai principali usi del territorio, come le attività agricole.

La complessità delle varie sorgenti di emissione e le dinamiche di trasporto e dispersione degli inquinanti, nonché la storia ambientale dei suoli stessi, impedisce di risolvere senza ambiguità la complessità della problematica ambientale.

INTRODUZIONE

L'inquinamento del suolo costituisce un problema attuale di grande interesse ambientale, in quanto rappresenta un fenomeno sempre più diffuso, a causa della maggiore espansione delle attività antropiche e dell'urbanizzazione del territorio. Questa problematica è stata per lungo tempo sottovalutata in quanto gli effetti negativi, generati dall'alterazione del suolo, non sono sempre visibili in tempi brevi, ma risultano evidenti e si manifestano in maniera inequivocabile a lungo termine. Il suolo costituisce una risorsa di grande importanza per le numerose funzioni che esplica, come: la produzione di biomassa, la trasformazione di elementi minerali e organici, l'azione di filtro che svolge nella protezione delle acque sotterranee di falda e nello scambio di gas con l'atmosfera. L'importanza di questa matrice ambientale deriva dal fatto che rappresenta una risorsa sostanzialmente finita e non rinnovabile, infatti i suoi tempi di formazione sono così lunghi da non consentirne un ripristino efficace in tempi brevi, di conseguenza la salvaguardia del suolo risulta fondamentale per il suo mantenimento e per il suo rinnovo. Il suolo è una risorsa fondamentale che, oggi, risulta spesso sottoposta a diverse minacce, le quali causano l'alterazione delle sue funzioni e degli equilibri che regolano la sopravvivenza degli ecosistemi e dei sistemi biologici. Ciò ha comportato un interesse sempre più stringente nei confronti dell'adozione di norme volte alla sua tutela, sono, infatti, numerose le cause di degradazione dei suoli, la cui sorgente principale è associata alla diffusione delle attività umane, tra i principali processi di degradazione vi sono:

- l'erosione. Causa la perdita della componente più superficiale del suolo;
- la perdita di materia organica;
- l'impermeabilizzazione dei suoli. Questo problema interessa soprattutto le aree urbane, coperte da strati impermeabilizzanti, ovvero asfalto, costruzioni. Queste strutture causano la perdita della funzione di filtraggio dei suoli, della conservazione delle acque e della produzione agraria dei terreni.
- la salinizzazione. Determina un accumulo di sali nel suolo, questa forma di degrado causa una riduzione della qualità fisica e una perdita di biodiversità e fertilità del terreno. La causa è spesso associata all'irrigazione continua dei suoli e alle pratiche agricole;

- l'inquinamento. Deriva dall'infiltrazione di sostanze tossiche immesse principalmente dalle attività umane (attività agricole, traffico, attività industriali).

Negli ultimi decenni la crescita delle attività antropiche in aree sempre più estese, l'urbanizzazione, la rapida industrializzazione hanno dato un contributo notevole all'immissione di sostanze inquinanti nei suoli. Con il concetto di inquinamento si intende l'immissione di sostanze inquinanti in una certa matrice ambientale, presenti in concentrazioni tali da comprometterne le funzioni principali. In Italia in materia di difesa del suolo si fa riferimento al D.lgs. 152 del 2006, con cui vengono definite le concentrazioni soglia di contaminazione in base alla destinazione d'uso del suolo: aree ad uso verde pubblico, privato e residenziale e aree ad uso commerciale e industriale. In particolare, il presente lavoro di tesi ha interessato lo studio dell'inquinamento dei suoli nel contesto urbano ed extraurbano dell'area di Terni; questa rappresenta, per le sue caratteristiche geografiche, meteo-climatiche e per la presenza di numerose attività antropiche, una realtà di grande interesse nello studio dei processi di inquinamento ambientale. La realtà della città ternana è molto complessa, infatti questa è nota sin dalla storia per essere stata protagonista di un importante processo di industrializzazione, che ha comportato un forte sviluppo socio-economico del territorio e la diffusione di importanti impianti industriali, che hanno reso Terni un polo industriale di primario interesse dell'economia italiana. In questo studio sono stati campionati i suoli dell'area, appartenenti a 10 stazioni, disposte secondo un assetto che attraversa da nord a sud la conca ternana con lo scopo di valutare l'impatto antropico che le attività umane, ampiamente diffuse nel territorio, hanno avuto nel determinare la presenza di sostanze inquinanti nel suolo, ovvero metalli e non metalli e radionuclidi quali ^{226}Ra , ^{228}Ac , ^{40}K , ^{137}Cs , e ^{210}Pb . Questi elementi sono presenti naturalmente nei suoli, in quanto costituiscono una componente naturale delle rocce però il loro contenuto in tale matrice ambientale è limitato. Un contributo importante di tali sostanze nei suoli può derivare da numerose attività umane: le scorrette pratiche agricole, la presenza di infrastrutture, le attività industriali, queste attività causano gravi processi degradativi che limitano o inibiscono totalmente le funzionalità del suolo. L'obiettivo di tale studio è stato quello di valutare l'entità che l'impatto antropico (acciaieria, inceneritore, discariche) ha avuto nell'incrementare la presenza di queste sostanze nei suoli ternani. Un altro importante aspetto trattato nel lavoro ha riguardato un fenomeno che caratterizza la conca ternana, associato alle sue peculiari condizioni orografiche e ai caratteri meteorologici del territorio. Questo fenomeno è noto con il termine di nubi orografiche ed

interessa quelle aree che hanno una morfologia articolata come nel caso della Conca ternana; si tratta di aree caratterizzate da zone a bassa quota circondate da rilievi montuosi, questa morfologia favorisce a valle la risalita delle masse di aria che riscaldate in prossimità del terreno, a causa dei moti convettivi, risalgono verso le quote più alte; a causa del progressivo raffreddamento e della condensazione della massa d'aria calda, si formano le nubi. Questo fenomeno ha quindi un ruolo determinante nell'influenzare l'entità delle deposizioni atmosferiche umide, ovvero pioggia e neve; di conseguenza ciò contribuisce ad incrementare le deposizioni atmosferiche nelle zone ad alta quota, ed essendo le deposizioni atmosferiche il meccanismo primario di redistribuzione ambientale di un elevato numero di inquinanti e contaminati, in questo lavoro si è indagata l'esistenza di una possibile relazione tra l'incremento delle deposizioni atmosferiche con l'altitudine ed un aumento delle concentrazioni degli inquinanti con la quota, associati al fenomeno delle nubi orografiche. I dati sono stati quindi elaborati con l'obiettivo di evidenziare gli eventuali *inputs* antropici prima attraverso un'analisi sulla distribuzione areale di tali sostanze nei suoli, tramite lo studio delle stazioni di campionamento, collocate a diverse distanze dal centro urbano di Terni; per ogni sito poi è stata fatta un'analisi puntuale, con cui è stato possibile definire la distribuzione degli inquinanti lungo il profilo verticale del suolo; infine, i dati sono stati trattati in funzione dell'altitudine, per evidenziare eventuali *inputs* dovuti ai contributi derivanti dalle dinamiche di deposizione atmosferica relazionate alla quota, che interessano l'area di Terni.

CAPITOLO 1. IL SUOLO

Il termine suolo deriva dal latino *solum*, cioè pavimento; il suolo, infatti, costituisce lo strato superficiale della crosta terrestre, prodotto dall'alterazione del substrato roccioso.

Il suolo è un corpo naturale, eterogeneo e polifasico, costituito da sostanze organiche e minerali e caratterizzato da un'intensa attività biologica, organizzato in orizzonti con peculiari caratteristiche biologiche e chimico-fisiche (De Vivo et al., 2002). La formazione di un suolo è il risultato di un complesso di fenomeni, derivanti da continue interazioni tra litosfera, atmosfera, biosfera e idrosfera che coinvolgono processi chimici, fisici e biologici. Questi processi, nel tempo, trasformano il materiale disgregato e in consolidato, derivante dal substrato pedogenetico, in un suolo; l'insieme dei processi che portano alla formazione dei suoli prendono il nome di pedogenesi, dal greco, πῆδον, "suolo" e γένεσις, "nascita".

I suoli presentano una struttura organizzata in livelli, chiamati orizzonti pedogenetici, che si differenziano tra loro e dal substrato per quanto riguarda la loro composizione e le loro proprietà fisiche. L'insieme di questi livelli costituisce il profilo del suolo (Fig. 1.1), il cui sviluppo può variare con la profondità in funzione dei processi pedogenetici e può presentarsi non completo di tutti gli orizzonti. Generalmente in un profilo ideale del suolo si possono distinguere almeno quattro orizzonti. Partendo dalla superficie si ha (De Vivo et al., 2002):

- Orizzonte O, orizzonte organico, costituito da materia organica parzialmente decomposta;
- Orizzonte A, *topsoil*, detto orizzonte di eluviazione. È un orizzonte caratterizzato da una intensa attività biologica, è costituito da una frazione minerale e da una organica decomposta, nota come *humus*; può risultare impoverito della componente minerale (Fe, Al, argilla) per lisciviazione. Infatti, l'orizzonte A è ampiamente lisciviato ad opera delle acque che percolano verso gli orizzonti più profondi, trasportando ioni e molecole in soluzione e costituenti sotto forma di particelle colloidali. Questo orizzonte ha tendenzialmente un colore scuro;
- Orizzonte B, *subsoil*, detto orizzonte di illuviazione. È un orizzonte caratterizzato dall'accumulo di particelle minerali, liscivate dal *topsoil*, e da minerali di neorformazione legati alla precipitazione in profondità degli elementi lisciviati. Per questo l'orizzonte B è detto anche orizzonte di illuviazione. Questo risulta quindi, arricchito in ossidi di Al e Fe e minerali argillosi, ma povero di

sostanza organica. Il colore è variabile in funzione del materiale che si accumula, tendenzialmente ha una tonalità marrone-rossastra.

- Orizzonte C, orizzonte profondo di bassa alterazione del substrato; la materia organica è quasi assente;

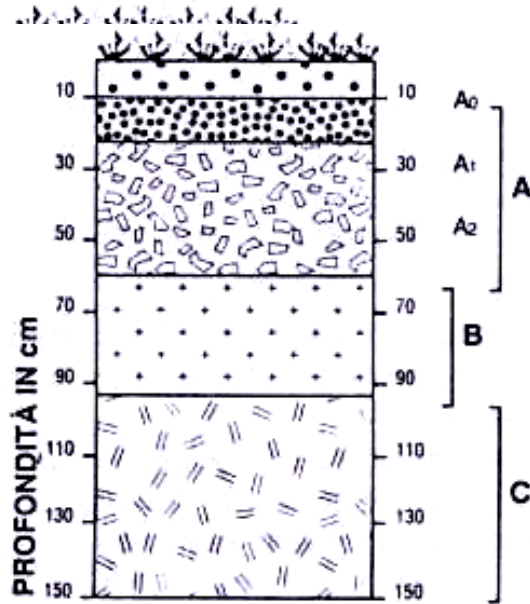


Figura 1.1: profilo di un suolo suddiviso negli orizzonti (De Vivo et al., 2002)

1.1 COSTITUENTI DI UN SUOLO

In un suolo è possibile distinguere diverse componenti, una solida, costituita da una parte minerale e da una organica, una componente liquida e una gassosa (Fig.1.2).

La componente solida, che costituisce circa il 50% del volume di un suolo, è rappresentata dalla frazione inorganica minerale, derivante dall'alterazione del substrato pedogenetico, e dalla frazione organica, derivante dalla decomposizione dei resti organici animali e vegetali.

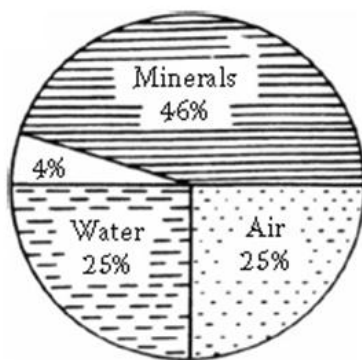


Figura 1.2: Componenti di un suolo (Kabata-Pendias et al., 2010)

Dal punto di vista mineralogico, la componente inorganica è costituita dai minerali derivanti dai processi di alterazione meccanica e chimica della roccia madre. Si distinguono i minerali primari, non alterati, derivanti dal substrato pedogenetico e i minerali di neoformazione o secondari, ovvero i minerali delle argille e gli ossidi di Fe e Al. Questi ultimi si formano a causa dei processi di alterazione che interessano la roccia e che comportano delle trasformazioni direttamente allo stato solido o tramite processi combinati di idrolisi, dissoluzione e ricristallizzazione (Morbidelli, 2005). La frazione solida del suolo di natura non minerale è costituita fondamentalmente da materia organica variamente decomposta che include diversi elementi: C, H e O, e secondariamente N, S, P. Questa materia organica porta alla formazione di un composto, noto come *humus*, un materiale amorfo e di colore scuro. Nella componente solida di un suolo, le sostanze umiche, la silice, i minerali argillosi e gli ossidi di Fe e Al costituiscono la componente colloidale, dove per colloidali si intendono piccoli aggregati di molecole di dimensioni comprese fra 0,2 e 0,002 μm . Queste sostanze possono passare da uno stato di dispersione ad uno di aggregazione per effetto di interazioni con altri composti, detti flocculanti, conferendo ai suoli una struttura più stabile (Quarto, 2006). In generale, i colloidali hanno un ruolo di grande importanza in quanto grazie alla loro superficie, costituita da cariche elettriche

negative non saturate, i colloidi costituiscono un complesso adsorbente del suolo, cioè hanno la capacità di trattenere specie ioniche, legando gli ioni metallici e riducendone la mobilità, favorendo inoltre i processi di scambio cationico con le soluzioni circolanti. Inizialmente gli ioni adsorbiti sulla superficie delle particelle colloidali sono in equilibrio con la soluzione circostante, ma successivamente si può verificare una migrazione degli ioni in siti ben determinati della struttura (Quarto, 2006). In alcuni casi piccole quantità di sostanze colloidali sono in grado di sottrarre notevoli quantità di elementi presenti in soluzione.

La componente liquida, circolante negli interstizi del suolo, è costituita dall'acqua, proveniente dalle precipitazioni, dalla falda sotterranea e da infiltrazioni, e dai sali in essa disciolti, costituiti dai componenti trasportati in soluzione (Alfred et al., 2005) e dai colloidi di varia natura. L'acqua occupa i pori presenti nel suolo e si distingue in acqua igroscopica, ovvero quella che forma uno strato molto sottile attorno alle particelle di terreno, acqua capillare non assorbibile dalle piante, che occupa pori più piccoli di 0,2 micron e acqua gravifica che costituisce la componente mobile per gravità. Le composizioni delle soluzioni circolanti nel suolo variano continuamente a causa dei numerosi scambi ionici con la fase solida e gassosa, per l'apporto di nuovi elementi con le precipitazioni e per l'asportazione dei nutrienti da parte delle piante e dei microrganismi (Siani, 2007). Gli elementi presenti in soluzione sono funzione del tipo di roccia e sedimenti che l'acqua attraversa, comunemente sono presenti specie cationiche quali calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), potassio (K^+) e sodio (Na^+), ma anche ferro (come Fe^{2+} e Fe^{3+}), alluminio (Al^{3+}), rame (Cu^{2+}), zinco (Zn^{2+}), cobalto (Co), manganese (Mn) e nichel (Ni) e lo ione ammonio NH_4^+ e l'idrogenione H^+ . Per quanto riguarda gli anioni in soluzione sono presenti gli alogeni, specie molto solubili e altri anioni come i nitrati (con la specie predominante NO_3^- e NO_2^-), i fosfati (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , e PO_4^{3-} a seconda del pH del terreno), il bicarbonato (HCO_3^-) e il carbonato (CO_3^{2-}). Per quanto riguarda gli anioni in soluzione sono presenti gli alogeni, specie molto solubili e altri anioni come i nitrati (con la specie predominante NO_3^- e NO_2^-), i fosfati (H_2PO_4^-), (HPO_4^{2-}) e (PO_4^{3-}) (a seconda del pH del terreno), il bicarbonato (HCO_3^-) e il carbonato (CO_3^{2-}).

La componente gassosa è costituita dagli stessi costituenti dell'atmosfera, però i rapporti tra i vari gas sono differenti e variabili (Alfred et al., 2005). L'aria compete con la componente liquida nell'occupare i pori della roccia; infatti, quando l'aria occupa intorno al 50% o più dei vuoti della roccia, allora il terreno è considerato un ambiente aerobico e

predominano le reazioni di ossidazione, diversamente se i vuoti sono per più del 50% occupati da H₂O, allora il suolo è definito un ambiente anaerobico e risulta caratterizzato da reazioni riducenti. Per l'azione degli organismi decompositori, che vivono nel suolo e che consumano O₂, la componente gassosa risulta arricchita in CO₂ (Alfred et al., 2005). Infatti, le reazioni di ossidazione che avvengono nel suolo, svolte dai microrganismi e dalle radici delle piante, consumano O₂ e contribuiscono ad aumentare la quantità di anidride carbonica nell'aria del terreno. Anche quando i vuoti del terreno sono occupati dall'acqua, l'ossigeno disciolto viene rapidamente utilizzato dagli organismi e, la componente gassosa risulta arricchita in CO₂ (Alfred et al., 2005). Di conseguenza le reazioni chimiche che avvengono nel suolo e la loro velocità sono strettamente connesse alla composizione delle soluzioni del suolo.

1.2 FORMAZIONE DI UN SUOLO E PROCESSI PEDOGENETICI

La formazione di un suolo è un processo complesso, dipendente da numerosi fattori che influenzano i processi pedogenetici, i quali possono essere distruttivi o costruttivi e che in tempi lunghissimi originano differenti tipi di suoli; i fattori che regolano la formazione dei suoli sono complessi e non sempre risulta facile schematizzarli, i fattori pedogenetici più importanti furono descritti nell'equazione empirica di Jenny (1941):

$$S = f (cl, o, r, p, t)$$

Il suolo è descritto come funzione dell'interazione dei seguenti elementi:

- il clima (cl);
- la topografia (r);
- la componente biotica (o);
- la roccia madre (p);
- il tempo (t);

S = suolo, cl = clima, o = organismi viventi, r = topografia, p = materiale parentale, t = tempo.

Il clima (cl) è un fattore importante nella determinazione delle caratteristiche di un suolo, in quanto influenza direttamente e indirettamente gli altri fattori pedogenetici (De Vivo, 1991). La sua azione si esplica attraverso la variazione di temperatura e le precipitazioni, ovvero

la piovosità di un'area: la prima influenza i processi di erosione superficiale, mentre le precipitazioni, intese come la piovosità di una zona, contribuiscono ad accelerare o rallentare i processi di alterazione, contribuendo anche alla formazione della vegetazione di un'area. Il clima determina il rapporto tra piovosità ed evaporazione, influenza quindi la velocità dei processi di trasporto degli elementi in soluzione e determina la direzione di migrazione della materia nel suolo. In zone ad elevata piovosità prevalgono i processi di trasporto in senso verticale, attraverso la percolazione delle soluzioni negli orizzonti più profondi. Un basso rapporto tra piovosità ed evaporazione, dove predominano i processi di evaporazione, si verificano processi di trasporto dal basso verso l'alto degli elementi, con la conseguente precipitazione di specie chimiche; inoltre il clima influenza altre proprietà del suolo come il pH, il contenuto di sostanza organica, il tipo di minerali argillosi che si formano, aspetti che determinano la mobilità degli elementi nel profilo del suolo. La topografia (r) della superficie terrestre influenza la formazione e l'evoluzione di un suolo in quanto condiziona la velocità di erosione e l'idrologia, quindi aree con piogge abbondanti presenteranno un profilo di suolo sviluppato, solo se il suolo è ben drenato e si hanno processi di lisciviazione (De Vivo, 1991). In aree caratterizzate da pendii acclivi l'erosione sarà intensa, quindi si verificano spostamenti del materiale verso valle, aspetto che può contribuire al fatto che un suolo non si sviluppi; mentre le aree pianeggianti, caratterizzate da una minore mobilità del materiale presentano suoli più maturi e con spessori maggiori. La componente biotica di un suolo, cioè gli organismi animali e vegetali (o), hanno un duplice ruolo, infatti intervengono nei processi di degradazione meccanica (le radici delle piante) e nei processi di dissoluzione chimica delle rocce attraverso le reazioni chimiche di cui sono responsabili. In generale la componente biotica è influenzata dal clima, di conseguenza i climi caldi determinano la presenza di abbondante sostanza organica e di attività biologica, diversamente zone caratterizzate da climi freddi presentano un'attività biologica ridotta. Un ulteriore fattore pedogenetico è dato dalla roccia madre (p), ovvero dal materiale primario dal quale si origina il suolo attraverso i processi di disintegrazione e alterazione della roccia. Questa può essere costituita da rocce magmatiche, metamorfiche, sedimentarie che in funzione della loro composizione mineralogica e tessiturale subiranno differenti processi di degradazione e alterazione. Infine, il tempo (t) è un elemento cruciale nello sviluppo di tutti i fattori pedogenetici (Badoni et al., 2007); infatti, a seconda delle condizioni ambientali, i tempi di formazione di un suolo possono variare da qualche decina a qualche migliaio di anni. A seconda dello sviluppo dei diversi

orizzonti rispetto alla superficie i suoli possono essere definiti giovani o maturi.

La trasformazione delle rocce e dei minerali, che costituiscono il substrato pedogenetico, sono la risultante dell'azione di processi sia di natura fisica sia di natura chimica, che agiscono con diversa intensità, in modo sinergico oppure in opposizione. I processi di alterazione (*weathering*) delle rocce si classificano in (Morbidelli, 2005):

- processi di tipo fisico: portano alla disgregazione del materiale roccioso in porzioni più minute, senza che si verifichi una variazione nella composizione chimica e mineralogica;
- processi di tipo chimico: comportano la trasformazione e la dissoluzione della struttura dei minerali tramite attacco chimico da parte degli agenti esogeni.

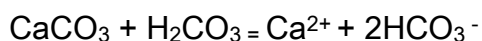
La degradazione di tipo fisico (*physical weathering*) è dovuto all'azione combinata degli agenti atmosferici e della componente biotica del terreno. La disgregazione meccanica comporta la frantumazione della roccia in parti più piccole e il conseguente aumento della superficie specifica. Ciò favorisce i processi di alterazione chimica dei minerali (Morbidelli, 2005) e le interazioni con la fase liquida e gassosa. I principali agenti che operano la disgregazione di tipo fisico sono:

- l'azione del vento (deflazione e corrosione). Questo agente è in grado di asportare i frammenti di detrito (deflazione) e di trasportarli a grandi distanze. La sua azione erosiva si esplica attraverso gli urti delle particelle sulle superfici delle rocce (corrosione).
- l'azione di gelo-disgelo dell'acqua (crioclastismo). Questo processo si esplica attraverso l'acqua presente nelle fratture e negli interstizi della roccia, quando congela, i cristalli di ghiaccio, che si accrescono nelle fratture, aumentano di volume ed esercitano delle pressioni differenziali in grado di disgregare e frantumare la roccia (Casati, 2008);
- l'espansione termica (termoclastismo). L'escursione termica giornaliera di un'area, cioè la differenza tra la temperatura massima e quella minima registrate nell'arco della giornata, causano continue dilatazioni e contrazioni della roccia portando alla sua frammentazione;
- l'attività della componente biotica. È esplicita dall'azione meccanica delle radici o dal rimescolamento del terreno ad opera degli organismi;

La disgregazione meccanica è funzione della litologia, della struttura, della tessitura della massa rocciosa e del tempo di esposizione della superficie della roccia.

La degradazione chimica consiste in un cambiamento della composizione o una riorganizzazione della struttura cristallina dei minerali presenti nella roccia. L'intensità dell'alterazione è legata alle condizioni climatiche, alla disponibilità di acqua, alla presenza di copertura vegetale (Casati, 2008). In questi processi l'acqua rappresenta il più importante agente chimico capace di agire da solvente, reagente o catalizzatore (Morbidelli, 2005). I processi di alterazione più importanti sono:

- l'ossidazione, è un processo che si sviluppa in ambienti ricchi di ossigeno. Comporta l'ossidazione di specie chimiche, come Fe^{2+} e Mn^{2+} , che presentano più stati di valenza e passano alla forma ossidata, meno solubile e poco stabile, originando ossidi o idrossidi che precipitano e si concentrano nel suolo.
- la riduzione, è il processo che porta alcune specie a passare dalla forma ossidata a quella ridotta in ambienti poveri di O_2 , di conseguenza si ha lo sviluppo di specie che vengono mobilizzate e asportate dal suolo;
- la soluzione, è un processo in cui l'acqua circolante nei pori della roccia ha un ruolo fondamentale. Le soluzioni circolanti, generalmente ricche di CO_2 , sono molto aggressive nei confronti dei minerali e delle rocce del substrato, di conseguenza molti elementi vengono portati in soluzione. Questo processo interessa in modo particolare i carbonati, i cui minerali principali sono la calcite [CaCO_3] e la dolomite [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]. La reazione globale con cui la calcite si scioglie nell'acqua piovana o comunque in acqua contenente anidride carbonica, prende il nome di decarbonatazione ed è la seguente:



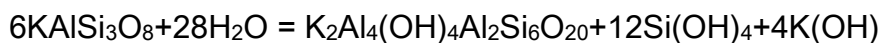
La dissoluzione del carbonato persiste fino a quando la CO_2 resta in soluzione, quando mutano le condizioni ambientali (aumento di T¹ e/o diminuzione di P) e la CO_2 diventa insolubile, la reazione muta il suo equilibrio e il bicarbonato precipita come carbonato (Morbidelli, 2005).

- l'idratazione, comporta l'immissione di molecole di acqua nel reticolo cristallino di alcuni minerali, causandone una variazione di volume. In particolare, questo processo interessa i

¹ Temperatura (T) e Pressione (P): la solubilità di un gas in un liquido dipende dalla natura delle specie chimiche coinvolte, dalla temperatura (T) e dalla pressione parziale del gas (P): a parità di P, un aumento di T, abbassa la solubilità, mentre a parità di T, un incremento di P, aumenta la solubilità del gas (legge di Henry).

minerali argillosi che, presentando delle cariche negative non saturate sulla loro superficie, attirano le molecole di acqua, costituite da dipoli;

• l'idrolisi, è il processo di alterazione dei minerali silicatici ad opera dell'acqua. Nell'idrolisi i cationi, presenti sulla superficie dei minerali, vengono sostituiti da H^+ o H_2O , infatti tale processo è favorito da condizioni acide del sistema. Gli ioni metallici e la silice entrano in soluzione. Con l'idrolisi si originano minerali di neoformazione, generalmente appartenenti alla famiglia dei fillosilicati, cioè minerali argillosi come l'illite, la caolinite e la montmorillonite. Tipicamente in climi caldo-umidi una tipica reazione di alterazione è quella per cui il K-feldspato viene trasformato in condizioni poco liscivianti in illite (Morbidelli, 2005):



1.3 PROPRIETÀ FISICO-MECCANICHE E CHIMICHE DEI SUOLI

Sono numerose le variabili che determinano le caratteristiche e le proprietà di un suolo, influenzando i processi di adsorbimento, assorbimento e desorbimento degli elementi nell'ambiente. I suoli possono essere descritti da un insieme di proprietà fisico-meccaniche e chimiche che consentono di descriverne i caratteri principali. Le proprietà fisico-meccaniche che caratterizzano un suolo sono: tessitura, struttura, porosità, densità, temperatura e colore.

TESSITURA.

La tessitura o composizione granulometrica di un suolo è una caratteristica di estrema importanza in quanto influenza diverse proprietà del terreno e i processi che in esso avvengono, tra i quali la quantità di acqua e aria che riesce a detenere, la velocità con cui l'acqua riesce ad entrare e passare attraverso il suolo, gli scambi gassosi, la permeabilità. È definita dalla percentuale in peso di particelle solide che compongono un suolo e che ne costituiscono la componente fine (percentuali di sabbia, limo, argilla). In funzione del diametro, infatti, in un suolo distinguiamo:

- la componente grossolana, detta scheletro, costituita da particelle con diametro superiore ai 2 mm. Convenzionalmente distinguiamo le seguenti categorie: ciottoli, ghiaione, ghiaia, in funzione del diametro;

- la componente fine, detta terra fine, con diametro minore di 2mm. Convenzionalmente la si considera composta da: sabbia o *sand* (0.02 ÷ 2 mm), limo o *silt* (0.002 ÷ 0.02 mm) e argilla o *clay* (< 2 µm).

La sabbia ed il limo svolgono un ruolo prevalentemente di tipo meccanico, in quanto costituiscono il supporto poroso di un suolo attraverso il quale si ha la circolazione di acqua e gas su cui possono fissarsi i componenti chimici. L'argilla ha invece una funzione molto importante sia dal punto di vista chimico, in quanto consente di adsorbire ed fissare molte specie chimiche (sia organiche che inorganiche), ma anche dal punto di vista fisico, in quanto svolge un'azione di aggregazione delle particelle contribuendo alla costituzione della struttura del terreno.

Attraverso l'analisi granulometrica dei campioni, eseguita utilizzando dei setacci di tipo standard e pesando le frazioni di passante per i setacci di diverso diametro, si va a definire la % in peso delle diverse componenti macrostrutturali.

In relazione alla percentuale con cui ogni classe è presente nel terreno, i suoli si classificano attraverso il diagramma triangolare della USDA, United States Department of Agriculture (Fig.2.3):

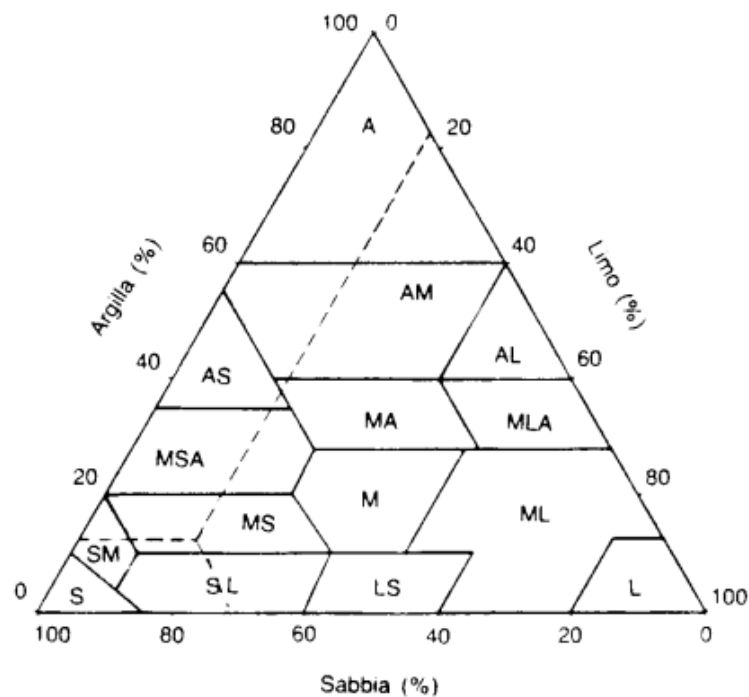


Figura 2.3: diagramma triangolare sulla classificazione dei terreni in base alla granulometria del terreno base secondo la USDA: A=argilloso, L=limoso, S=sabbioso, M=grana media.

In base alla granulometria di un terreno è possibile distinguere normalmente quattro tipi principali di suolo:

- sabbioso. Sono suoli che contengono più del 65% di sabbia, sono molto permeabili e sono caratterizzati da un'elevata mobilità degli elementi, quindi sono poveri di elementi nutritivi. Essendo molto areati la sostanza organica è scarsa in quanto subisce processi di mineralizzazione;
- argilloso. Sono suoli che contengono mediamente più del 40% di argilla, hanno un'elevata capacità di scambio cationico e quindi una forte capacità di trattenere le specie ioniche, inducendone una scarsa mobilità. Di conseguenza, trattengono molti elementi nutritivi e risorse idriche (Legambiente, 2011). I processi di mineralizzazione della sostanza organica sono sfavoriti, quindi presentano abbondante materia organica;
- humifero: è un suolo contenete più del 10% di sostanza organica; sono i suoli che si formano in zone forestali o in aree dove per lunghi anni (anche secoli) sono state svolte attività agricole;
- calcareo: è un suolo che contiene elevate quantità di calcare, normalmente più del 20%. La roccia calcarea tende a creare superficialmente una crosta che impedisce all'aria e all'acqua di penetrare e circolare liberamente.

La tessitura è una proprietà che può subire dei cambiamenti nel tempo, a causa di processi di erosione o per il movimento verticale delle particelle di argilla dalla superficie del terreno agli strati sottostanti, dovuti ai processi di lisciviazione.

STRUTTURA.

La struttura di un suolo è definita dall'aggregazione e dalla reciproca disposizione spaziale delle particelle del suolo che vengono a contatto. Gli aggregati di suolo, sono particelle del diametro dell'ordine dei mm, legati in modo più o meno stabile, il cui stato di aggregazione è condizionato dalla presenza di sostanze cementanti tra le singole particelle del suolo (humus, carbonato di calcio, ossidi di ferro, ecc.) (Siani, 2007). La stabilità dei grumi conferisce stabilità alla struttura. È una proprietà del terreno in continua evoluzione sia spaziale che temporale, influenzata dai processi di aggregazione e frammentazione che continuamente e contemporaneamente avvengono nel suolo. È una proprietà molto importante in quanto dal tipo di struttura dipendono i rapporti fra la componente solida,

liquida e gassosa del terreno; essa condiziona inoltre la macro e la micro-porosità di un suolo, quindi l'aerazione (macropori) e la capacità di ritenzione idrica (micropori) del terreno. Si possono avere terreni argillosi con una grande coesione della struttura senza caratteristiche interne distinguibili e terreni con una struttura a grana singola con poca coesione (Allegretti, 2014-2015).

Struttura e tessitura condizionano il comportamento del suolo nei confronti della circolazione dell'aria e dell'acqua, in quanto regolano la forma e la quantità degli spazi vuoti (pori) occupati dalla fase liquida e da quella gassosa (Siani, 2007).

POROSITA'.

Per porosità si intende il rapporto tra il volume dei pori, cioè degli spazi vuoti del terreno ed il volume totale del terreno stesso. Un terreno è caratterizzato da un sistema di vuoti chiamati pori che, a seconda del diametro medio (d), si distinguono in macropori ($d > 50 \mu\text{m}$), occupati solo dall'aria e micropori, ($d < 0.5 \mu\text{m}$), occupati da acqua e aria. La macroporosità rende i terreni ben aerati e con scarsa l'umidità, i suoli ricchi di micropori sono poco areati ed in grado di trattenere l'umidità.

DENSITA' O DENSITA' APPARENTE.

La densità apparente (o *bulk density*) è data dalla massa di terreno per unità di volume, incluso il volume dei pori, dai quali, attraverso il passaggio in stufa del campione, l'acqua viene allontanata. Essa oscilla, nella maggior parte dei casi, tra 1,0 e 1,6 g cm⁻³.

TEMPERATURA.

La temperatura dipende dalla conducibilità termica dei costituenti del suolo ed è funzione delle sorgenti di calore che influenzano il suolo stesso (irraggiamento solare, presenza di sorgenti geotermiche). È una proprietà che influenza l'attività dei microrganismi, la disponibilità dei nutrienti e di conseguenza la crescita delle piante. L'aria atmosferica a contatto con un suolo viene scaldata o raffreddata dal suolo.

COLORE.

Il colore è un'importante proprietà fisica dei suoli, descritta attraverso l'utilizzo di specifiche tavole di colore, note come tavole di Munsell, usate come standard internazionale. La descrizione di questa proprietà consente di fare deduzioni sulla composizione, per

esempio il contenuto di ossidi di ferro tra cui l'ossido ferrico (Fe^{3+}) che com'è noto, conferisce al suolo un colore rosso in relazione ad un ambiente aerobico, tipico di suoli antichi ed evoluti. Colorazioni biancastre sono associate alla presenza di carbonati, gesso o altri sali, mentre la presenza di sostanza organica rende i suoli scuri, tendenzialmente nerastri. Suoli grigio-verdi sono indice di ambienti con scarsa presenza di ossigeno, associati a specie ridotte (Fe^{2+}). In molti casi la colorazione dei suoli dipende dalle condizioni di drenaggio di un suolo: ad es., uno scarso drenaggio comporta colori tendenti al grigio.

PROPRIETA' CHIMICHE

Le proprietà chimiche dei suoli influenzano tutti quei processi che comportano l'assorbimento o il rilascio nell'ambiente di specie ioniche, la loro precipitazione e il loro accumulo negli orizzonti del suolo o il loro trasporto in soluzione. Le principali proprietà chimiche sono: il pH, le condizioni redox, la capacità di scambio cationico, il potere tampone.

pH.

Il pH è un parametro chimico che consente di determinare l'acidità o l'alcalinità delle soluzioni circolanti del terreno, è definito dalla misura della concentrazione di ioni idrogeno (H^+) nelle soluzioni circolanti nei pori del suolo. Il pH di un suolo costituisce un'importante proprietà in quanto influenza tutte le reazioni chimiche che avvengono in natura, determinando la solubilità degli elementi chimici. La possibilità che una specie chimica precipiti e si accumuli nel suolo o che venga lisciviata è influenzata dal pH. Le soluzioni circolanti scambiano continuamente, con le superfici solide del terreno, le specie chimiche. Il pH di un suolo dipende dalla capacità delle superfici di rilasciare idrogenioni o basi attraverso meccanismi di scambio ionico. Il pH del terreno dipende:

- dalla presenza di idrogenioni nella soluzione circolante;
- dal tipo e dal grado di saturazione dei colloidi argillosi ed organici;
- dalla natura delle basi di scambio.

In funzione dei valori di pH distinguiamo tre tipi di terreno:

- terreni acidi con valori da 1 a 6.8;
- terreni neutri con valori tra 6.8 e 7.2;
- terreni alcalini o basici con valori tra 7.2 e 14;

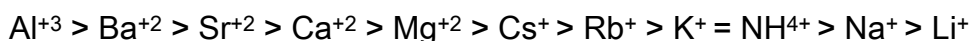
i fattori che possono indurre l'acidificazione di un suolo sono le precipitazioni, la produzione di acidi organici e CO₂, assorbimento di cationi da parte di piante e microrganismi, respirazione delle radici, ma possono contribuire anche fattori antropici come l'uso di fertilizzanti e le deposizione atmosferiche acide.

CAPACITA' DI SCAMBIO CATIONICO (CSC).

La capacità di scambio cationico è la quantità di cationi scambiabili, espressa in milliequivalenti per 100 grammi (meq/100g), che un materiale, detto *scambiatore*, dotato di proprietà di adsorbimento può trattenere per scambio ionico. Lo scambio ionico rappresenta uno dei principali meccanismi con cui il terreno trattiene e mette a disposizione delle piante e dei microrganismi elementi quali ad es. il calcio, il magnesio, il potassio, l'azoto ammoniacale. La capacità di scambio cationico ha una grande importanza dal punto di vista ambientale nei suoli, infatti determina la quantità totale dei cationi scambiabili (principalmente Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, H⁺, Al³⁺) tra le soluzioni circolanti e i suoi componenti organici e minerali, ovvero i colloidi del terreno riconducibili a tre tipi: colloidi organici, minerali argillosi, idrossidi di ferro e alluminio. I colloidi adsorbono sulla loro superficie le diverse specie cationiche, in quanto sono caratterizzati da un eccesso di carica negativa. La capacità di scambio cationico di un suolo è elevata quando ci troviamo in presenza di suoli ricchi di argilla e di sostanza organica (Quarto, 2006).

I diversi cationi sono trattenuti dal suolo con diversa intensità: in generale un catione è trattenuto maggiormente quanto minore è il raggio dello ione idrato e maggiore la sua carica. La selettività del suolo nei confronti dei cationi segue la cosiddetta serie liotropica, con cui viene espresso l'ordine di rimpiazzabilità degli ioni.

L'affinità di adsorbimento cala secondo la sequenza, detta serie liotropica (Bertoldi, 2006):



Gli ioni più piccoli si circondano di un maggior numero di molecole d'acqua, presentano un raggio ionico idratato maggiore e carica minore (schermata dall'acqua d'idratazione) e risultano quindi meno attratti rispetto ai cationi con raggio anidro maggiore (Adriano, 2001; Violante, 2002).

Questa proprietà dei suoli è fortemente influenzata dal pH, infatti i colloidi sono acidi deboli e la quantità di cariche negative dipende dal pH, quindi la CSC può assumere valori differenti a seconda delle reazioni del suolo.

POTERE TAMPONE

Il potere tampone è la capacità di un suolo di opporsi alla variazione di pH, grazie all'aggiunta di acidi o di basi nelle soluzioni circolanti. È la risposta naturale del suolo a processi che dall'esterno portano a variazioni del pH, come le attività antropiche ma anche fenomeni naturali possono portare all'acidificazione di un suolo.

Tale proprietà è legata al contenuto di cationi basici, alla quantità della componente argillosa e al contenuto di sostanza organica.

1.4 QUALITÀ DI UN SUOLO E PROBLEMATICHE AMBIENTALI

Il suolo costituisce un sistema naturale di estrema importanza in quanto assicura una serie di funzioni chiave, a livello ambientale, indispensabili per la vita dell'uomo, degli organismi e delle piante. Il suolo è una risorsa fragile e non rinnovabile che deve essere salvaguardata per garantire lo svolgimento delle sue funzioni:

- apporta elementi nutritivi essenziali per gli organismi viventi, suddivisi in macronutrienti e micronutrienti. I primi sono quegli elementi presenti con maggiore frequenza in tutte le principali molecole biologiche: ossigeno, azoto, carbonio, idrogeno, fosforo, potassio, calcio, magnesio e zolfo. I micronutrienti sono elementi indispensabili ma presenti in quantità estremamente ridotte. I più importanti sono: ferro, manganese, zinco, rame, cobalto, nickel, selenio, molibdeno, cromo, iodio come ioduro e silicio;
- regola processi fondamentali come il ciclo naturale dell'acqua, dell'aria e delle sostanze organiche, filtra e depura l'acqua, immagazzina, trasforma e decompone le sostanze;
- svolge un'azione protettiva, infatti, si comporta come un filtro e una barriera protettiva nei confronti degli inquinanti. È in grado di controllare il trasporto degli elementi chimici nel suolo, regolandone l'assorbimento da parte della vegetazione. Questa funzione gli conferisce la capacità di mitigare e di rimuovere i contaminanti dall'ambiente attraverso i processi di filtrazione ed assorbimento, ostacolandone il passaggio nelle acque sotterranee o nella catena alimentare. Il valore protettivo di un suolo è connesso alle sue proprietà fisico-meccaniche, alle proprietà chimiche e all'attività biologica, che consente la decomposizione biochimica e microbiologica delle sostanze immesse nel suolo;

- il suolo è una fonte importante di materie prime come: argilla, ghiaia, sabbia, torba e minerali;

La rapida diffusione delle attività umane a lungo andare hanno portato all'immissione nell'ambiente di elevate quantità di contaminanti che hanno determinato una alterazione profonda degli equilibri chimici e biologici del suolo.

La commissione europea nella Comunicazione, nota come COM (2002) 179, elenca tra i processi più importanti di degradazione del suolo: l'erosione, la diminuzione di materia organica, la contaminazione locale e/o diffusa, l'impermeabilizzazione, la compattazione, la diminuzione della biodiversità, la salinizzazione. Tali processi possono portare a lungo andare a modificare in maniera irreversibile le proprietà e la qualità dei suoli. In particolare, in questo lavoro si affronta la problematica della contaminazione dei suoli, con tale termine intendiamo una alterazione della naturale composizione chimica di un suolo, causata dalla presenza di concentrazioni anomale, ovvero dalla presenza di elementi chimici che superano delle soglie ambientali critiche (Giandon, 2004). In particolare, in Italia la principale normativa italiana che regola le problematiche ambientali è il Decreto Ministeriale n. 471 del 25/10/1999 che, ai sensi dell'art.17 del D.Lgs. 5 febbraio 1997, n. 22 (decreto Ronchi), disciplina i criteri, le procedure e le modalità di messa in sicurezza, bonifica e ripristino ambientale dei siti inquinati. Nel D.Lgs 152/2006 vengono, invece, definiti i valori soglia di contaminazione (CSC) di 92 parametri, cioè i limiti di concentrazione massima che questi elementi possono presentare nella matrice in esame, superati questi valori un suolo è considerato potenzialmente contaminato. I valori soglia di contaminazione sono stabiliti in funzione della destinazione d'uso del suolo, distinguiamo: aree adibite a verde pubblico o residenziale e aree industriali o commerciali.

La contaminazione determina un peggioramento della qualità di un suolo, si possono distinguere processi di contaminazione diffusa e contaminazione locale (Negro, 2011-2012); nel primo caso si tratta di processi che agiscono a grande scala e che interessano vaste aree grazie ad agenti in grado di trasportare e immettere nel suolo le sostanze contaminanti. La contaminazione diffusa è legata alle deposizioni atmosferiche oppure all'agricoltura intensiva e alle attività antropiche diffuse sul territorio e/o prolungate nel tempo. I processi di deposizione atmosferica consentono di trasportare e depositare per via secca o umida i prodotti derivanti dalle emissioni industriali, dal traffico veicolare e dall'agricoltura. I contaminanti si depositano negli orizzonti più superficiali del suolo, questi composti e i loro prodotti di degradazione una volta entrati nell'ambiente possono

permanervi per lungo tempo in funzione della loro mobilità e delle proprietà del suolo stesso.

La contaminazione puntuale interessa delle aree caratterizzate da sorgenti antropiche localizzate (industrie, miniere, discariche) che determinano fenomeni di contaminazione locale del suolo. Le attività antropiche possono essere causate da sversamenti, perdite da impianti/serbatoi o dalla non corretta gestione dei rifiuti. In Italia le attività principalmente coinvolte in fenomeni di contaminazione puntuale sono le industrie legate alla raffinazione dei prodotti petroliferi, l'industria chimica, metallurgica ed estrattiva e alcune attività di gestione dei rifiuti, cui si aggiunge la presenza di manufatti in amianto, soprattutto quelli in cattive condizioni di conservazione.

CAPITOLO 2 - METALLI E NON METALLI

L'aumento della popolazione e delle attività antropiche hanno incrementato i processi di contaminazione ambientale, che costituiscono un problema sempre più diffuso nei paesi industrializzati; il ruolo dell'uomo, negli ultimi decenni, è stato determinante nell'influenzare i processi che hanno alterato i cicli globali di numerose specie chimiche negli ecosistemi terrestri, cioè quei cicli che regolano il trasferimento delle specie chimiche tra atmosfera, suolo ed esseri viventi; infatti, è stato coniato il termine "antropocene", per introdurre il concetto di una nuova epoca geologica, in cui l'uomo rappresenta la principale causa dei cambiamenti in atto nel nostro pianeta (Sen et al., 2012). Le cause sono chiaramente riconducibili alle attività umane, da quelle agricole a quelle chimiche e industriali, alle emissioni veicolari e allo smaltimento dei rifiuti (Krishna et al., 2007), Fig 2.1:

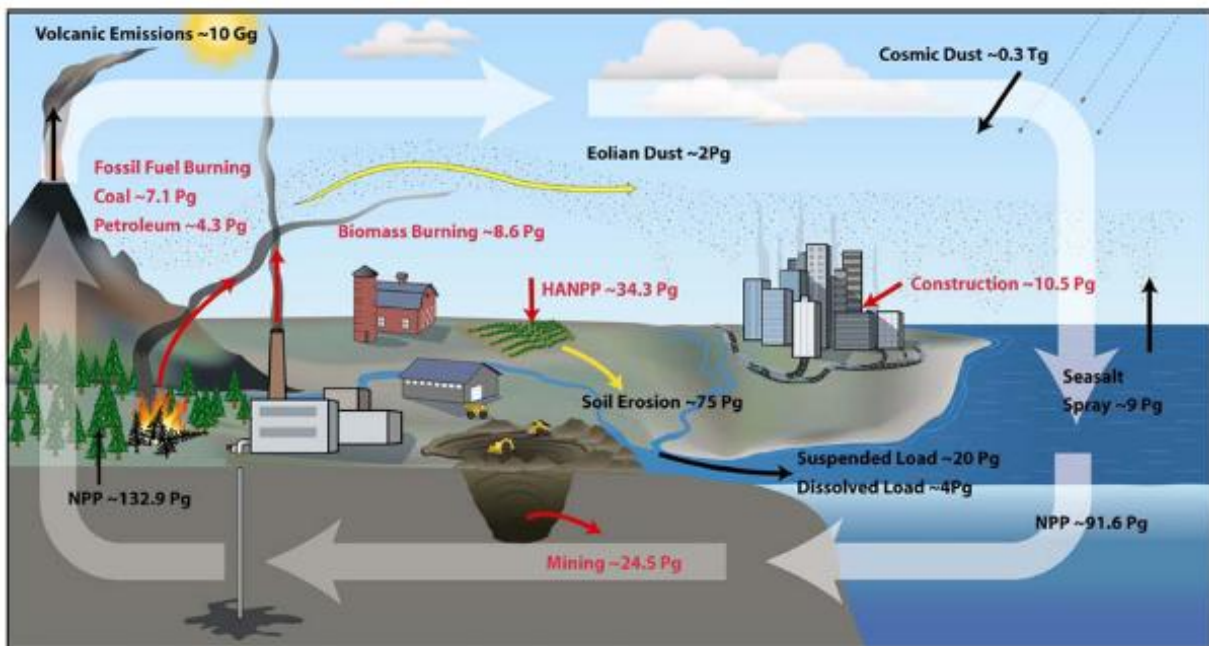


Figura 2.1: schema sui flussi naturali e antropici degli elementi sulla superficie terrestre, espressi in unità di flusso cioè in Petagram, Pg = 10¹⁵ g I flussi naturali comprendono: spray salini, trasporto fluviale include carico sospeso e carico disciolto, polvere cosmica, emissioni vulcaniche. I flussi antropici includono: attività estrattive, combustione di combustibili fossili, combustione di biomasse, costruzione di strade, edifici, gallerie e ponti (Sen, 2012).

Per quanto riguarda i contaminanti più diffusi nell'ambiente, la letteratura scientifica, nel corso degli ultimi decenni, ha fatto largo uso del termine "metalli pesanti" o "*heavy metals*", indicativo di un gruppo di metalli e di metalloidi e dei loro composti, noti per la loro tossicità

nei sistemi biologici, per i fenomeni di contaminazione che generano e per la loro persistenza nell'ambiente (Bhat, 2011). In realtà, questo termine è stato impropriamente usato, in quanto nel definire i "metalli pesanti" si sono sovrapposte numerose definizioni e classificazioni, ma manca ancora, allo stato attuale, una definizione chimica univoca. Infatti, con il termine "metalli pesanti" si intende un gruppo estremamente eterogeneo di elementi. Il termine comporta delle anomalie di significato, in quanto "*heavy*" convenzionalmente indica elementi con elevata densità, proprietà largamente utilizzata come elemento classificativo. Nel 1989, 1991, and 1992, autori come Parker, Lozet e Mathieu, e Morris scelgono di definire come metalli pesanti quegli elementi aventi una densità superiore a $5,0 \text{ g/cm}^3$, anche se non esiste, in realtà, un accordo né una convenzione che consenta di utilizzare in maniera obiettiva tale definizione; infatti, diversi autori considerano soglie di densità diverse, ma, soprattutto, non sussiste una relazione tra la densità e le proprietà fisico-chimiche utilizzate per definire i metalli "pesanti", nonché la loro tossicità e biodisponibilità (Duffus, 2002). Il termine "*metals*" appare restrittivo, poiché nell'uso convenzionale del termine ci si riferisce all'elemento puro o ai suoi composti. Ai metalli sono attribuite comunemente alcune proprietà come la lucentezza metallica, sono malleabili e duttili, sono dei buoni conduttori di calore e di elettricità ed hanno la capacità di perdere elettroni formando cationi. Nel linguaggio corrente, al gruppo dei "metalli pesanti" appartengono semi-metalli o metalloidi come As, B e Se, ovvero elementi con proprietà assolutamente differenti (Alloway, 2013). Un'altra definizione utilizzata per i "metalli pesanti" è quella di "elementi in traccia" ("*trace elements*"), poiché generalmente presenti nell'ambiente in concentrazioni ridotte, dell'ordine dei ppm (parti per milione) o anche in quantità minori dell'ordine dei ppb (parti per miliardo, in inglese "billion"). Un'ulteriore classificazione adottata si basa sui pesi atomici: autori come Bennet e Lewis (1986, 1993) consideravano pesi atomici superiori a quelli del sodio, cioè maggiori di 23, mentre Rand et al. (1995) utilizzavano pesi atomici superiori a 40 (Duffus, 2002). In realtà, tutte queste suddivisioni risultano poco esaustive perché non presentano una base scientifica documentabile. Attualmente si sta cercando di sostituire la terminologia esistente con un criterio chimico di classificazione che funga da base per la valutazione della tossicità degli elementi, ossia una classificazione chimica dei metalli relazionata ai processi biologici e ambientali, alla speciazione chimica e biologica, all'assorbimento selettivo e alla loro tossicità, tutti aspetti che dipendono dalle proprietà fisico-chimiche degli elementi considerati, dei loro ioni e dei loro composti (Duffus, 2002). Al fine di

evitare l'uso del termine "metallo pesante", che potrebbe comportare delle ambiguità, si fa uso di una nuova classificazione basata sulla tavola periodica, in relazione alle proprietà chimico-fisiche che ne influenzano la distribuzione ed il destino nell'ambiente e la tossicità. Questi elementi naturalmente presenti nei suoli in piccole concentrazioni hanno un rilevante interesse ambientale, in quanto hanno un ruolo fondamentale in numerosi processi biologici. Possono, però, diventare dannosi quando le loro concentrazioni superano certe soglie critiche, a seguito di specifici fenomeni di accumulo, causando effetti nocivi all'ambiente ed alla biosfera. L'impatto sull'ambiente dipenderà da numerosi fattori come la loro concentrazione, la mobilità e quindi la forma chimica in cui sono reperibili in un dato ecosistema, la biodisponibilità, cioè la frazione di metallo che può essere realmente assorbita dagli organismi ed infine, la potenziale conseguente tossicità. In generale, questi elementi, che consideriamo potenzialmente dannosi per l'ambiente, presentano alcuni caratteri comuni (Alloway, 1995; Riffaldi, 2005):

- si comportano in genere come cationi, quindi risultano facilmente adsorbibili dalla componente colloidale del suoli che può trattenerli e successivamente scambiarli;
- le forme idrate tendono ad avere bassa solubilità, quindi ad essere difficilmente trasportate in soluzione;
- hanno una buona attitudine a formare complessi;
- hanno una grande affinità per i solfuri, nei quali tendono a concentrarsi;
- cambiano stato di ossidazione a seconda delle condizioni di pH ed Eh, ossia dalla acidità e dallo stato redox dell'ambiente.

Il grado di pericolosità di un metallo e/o di un metalloide è legato alla sua mobilità, ossia alla predisposizione a formare specie idrosolubili facilmente rimobilizzate in soluzione, ad esempio attraverso processi di migrazione lungo il profilo verticale di un suolo, con rischi di contaminazione di altre matrici ambientali come le falde acquifere, mentre processi redox sono in grado di produrre specie più solubili come negli ambienti anossici sedimentari (es. Fe II/Fe III). Va sottolineato inoltre come la biodisponibilità dipenda essenzialmente dalla stabilità dell'elemento chimico in forma ionica in soluzione, condizione che lo rende facilmente assorbibile ed eventualmente accumulabile, con influenza tanto sugli aspetti nutritivi quanto sulla potenziale successiva tossicità per l'organismo interessato.

2.1 SORGENTI PRINCIPALI DI METALLI E NON METALLI NEI SUOLI

Il contenuto totale di metalli e non metalli in un suolo è la risultante degli equilibri che si instaurano tra i processi che comportano l'immissione di questi elementi nel suolo, derivanti da sorgenti sia naturali che antropiche, ed i processi che ne causano l'allontanamento, tramite fenomeni di lisciviazione nel terreno, erosione del suolo, volatilizzazione delle specie gassose, presenza di piante che li utilizzano come elementi nutritivi (Alloway, 2013). Il contenuto totale dei metalli e semimetalli in un suolo ha due sorgenti principali: deriva in parte dal materiale parentale, su cui il suolo si sviluppa, eventualmente modificato dai processi pedogenici (fonte litogenica) ed in parte dagli apporti dovuti alle attività antropiche (fonte antropica), derivanti dalla gestione stessa del suolo (uso di fertilizzanti, applicazione di fanghi di scarto, deposito di rifiuti alimentari) o da processi più generali come i processi di deposizione atmosferica (McLaughlin et al., 2000). Il contenuto naturale di un metallo nel suolo riflette la composizione chimica della roccia madre, che attraverso l'azione di processi di degradazione fisica, chimica e biologica, porta alla formazione di un suolo (De Vivo et al., 2002). La presenza e le concentrazioni di metalli e semimetalli nei suoli è determinata dalla diversa natura delle rocce, magmatica, metamorfica o sedimentaria, e dai processi pedogenetici, come da Tab. 2.1.

In particolare, le rocce che costituiscono la crosta terrestre sono rappresentate per il 95% da rocce ignee, mentre il restante 5% è costituito da rocce metamorfiche e sedimentarie, delle quali l'80% è formato da argilliti, il 15% da arenarie, ed il 5% da calcari (Mitchell, 1964). Le rocce ignee si formano a seguito del raffreddamento del magma, che contiene al suo interno elementi molto abbondanti (Si, Al, Fe, Ca, Mg), altri minori (Mn, Ti), ed altri elementi presenti come tracce (concentrazioni nell'ordine dei ppm o frazioni: Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Sc, Se, Sn, Tl, V, Zn) (Di Giuseppe, 2008-2010).

Gli elementi in traccia, avendo raggio ionico, carica ed elettronegatività simili agli elementi maggiori contenuti nel reticolo cristallino dei minerali primari, possono vicariarli e quindi sostituirli. In generale, le rocce magmatiche si formano in condizioni ambientali (pressione, temperatura, redox) estremamente diverse dalle condizioni che si hanno in superficie, per cui esse saranno soggette ad alterazione con propensione al rilascio di metalli (Sartori et al., 2004). Tipicamente, nei minerali ferromagnesiferi come olivine e pirosseni, il nichel (Ni) vicaria sia Mg^{2+} sia Fe^{2+} (Sequi, 2005), mentre il Co^{2+} può sostituire il Mg^{2+} in rocce mafiche e ultramafiche, il Pb^{2+} può vicariare il K^+ , mentre il Cr^{3+} può sostituire il Fe^{3+} (Thornton, 1983).

Un'altra classe litologica fondamentale nel determinare l'apporto di metalli e non metalli nei suoli è quella delle rocce sedimentarie, originate dai processi di litificazione dei sedimenti formati dall'alterazione fisica e chimica delle rocce ignee, metamorfiche e sedimentarie. Nelle rocce clastiche il tenore di metalli pesanti dipende non solo dalla composizione chimico-mineralogica dei clasti che le compongono, ma è anche funzione della granulometria. In particolare, le rocce sedimentarie a granulometria fine, come i limi e le argille (ed in particolare quelle ricche in materiale organico dette "*black shales*"), tendono ad essere particolarmente arricchite in elementi in traccia, come Ag, As, Cr, Mo, Ni, Pb, V e Zn (De Vivo et al., 2002). Ciò dipende dalla presenza di minerali argillosi, che a causa delle cariche negative superficiali, hanno elevate capacità adsorbenti nei confronti delle specie cationiche. Le rocce sedimentarie a granulometria grossolana, come le arenarie o i conglomerati, costituite prevalentemente da granuli di quarzo, hanno invece bassi tenori di elementi in traccia. Esistono anche rocce sedimentarie originatesi da processi chimici o biochimici, tra queste le rocce carbonatiche presentano una modesta quantità di metalli che vicariano elementi come il Fe e il Mg. Il nichel (Ni), invece, si trova a concentrazioni basse nei carbonati, mentre è arricchito nei minerali argillosi, nei silicati ferromagnesiaci, negli ossidi di ferro e negli ossidi idrati di Fe e Mn. Nella Tab. 2.1 sono rappresentate le abbondanze naturali di alcuni metalli per diversi tipi di roccia madre.

Tabella 2.1: Concentrazioni tipiche di metalli nei principali tipi di rocce espresse in mg Kg⁻¹ (ppm). (Levinson, 1974, Alloway, 1990).

Abbondanze naturali di metalli nelle rocce	Rocce ignee			Rocce sedimentarie		
	granitiche	basiche	ultrabasiche	Carbonatiche	arenacee	argillose
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

L'attività antropica ha contribuito in modo sostanziale all'immissione di inquinanti nei suoli, dove con il termine inquinamento si fa riferimento, nell'accezione più comune, ad un'alterazione delle matrici ambientali indotta dall'introduzione di sostanze nocive (composti tossici, prodotti chimici, materiali radioattivi) nell'ambiente. Per ogni nazione esiste una normativa di riferimento (in Italia il D. Lgs 152/06 - Norme in Materia Ambientale) che fornisce dei valori soglia di concentrazione, cioè concentrazioni per le quali una certa matrice risulta non più adatta al suo utilizzo, effettivo o potenziale che sia. (Serva et al., 2014). Gli apporti derivanti dal contributo antropico nell'ambiente sono il più delle volte discontinui e cospicui in rapporto alle quantità immesse attraverso i cicli ambientali naturali. È il bilancio tra gli apporti e le perdite di metalli e metalloidi nei suoli, che consente di stimare la concentrazione di questi elementi in un dato comparto ambientale (ARPA Sicilia, 2014). I suoli in prossimità delle aree urbanizzate sono caratterizzati da una distribuzione eterogenea degli elementi, mostrano gradienti di concentrazione sia verticali, lungo il profilo del suolo, sia orizzontali, per esempio al passaggio da una zona urbana ad una zona rurale, dove si osservano concentrazioni elevate in aree prossime agli insediamenti urbani ed industriali e minori in prossimità delle aree agricole. I processi antropici di mobilitazione e trasferimento dei metalli e semimetalli nel suolo sono molteplici, i più importanti sono (Ashraf et al., 2014):

- l'infiltrazione di percolato nel terreno proveniente dalle discariche;
- percolazione di acqua contaminata nel suolo;
- rottura dei serbatoi di stoccaggio sotterranei;
- applicazione di pesticidi, erbicidi o fertilizzanti nei suoli agricoli;
- rifiuti urbani ed industriali;
- attività minerarie;
- combustione di combustibili fossili (carbone e petrolio) e combustione della biomassa,
- costruzione di strade, edifici, gallerie e ponti.

La Fig.2.2, riassume le sorgenti di inquinamento principali che determinano l'immissione di specifiche sostanze nei suoli attraverso differenti meccanismi di input.

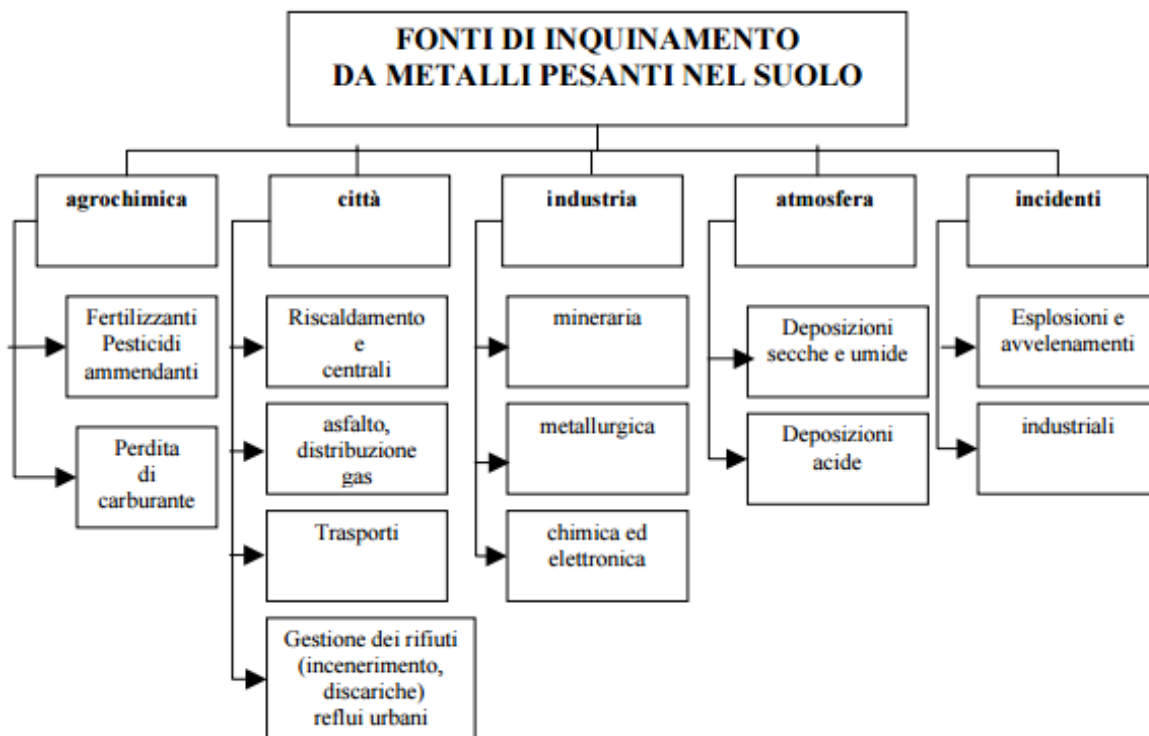


Figura 2.2: principali sorgenti di inquinamento nei suoli (Lorito, 2010).

Le più comuni fonti di inquinamento sono:

- le attività agricole. Queste costituiscono delle importanti sorgenti d'inquinamento di tipo diffuso, specialmente in aree in cui si praticano attività agricole intensive. L'introduzione di inquinanti in un suolo attraverso le pratiche agricole può avvenire tramite diverse sorgenti, tra cui l'applicazione di prodotti chimici (fertilizzanti, pesticidi, erbicidi), l'uso di fanghi di depurazione, utilizzati come concimanti, liquami zootecnici (Ashraf et al., 2014). Nei paesi industrializzati si fa largo uso di fertilizzanti, allo scopo di migliorare la crescita delle piante e la resa dei prodotti. Vengono immessi macronutrienti come azoto (N), fosforo (P) e potassio (K), e secondariamente calcio (Ca), magnesio (Mg) e zolfo (S), ma sono numerosi anche i micronutrienti aggiunti, come B, Cu, Co, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn (Alloway, 2013). L'utilizzo di fertilizzanti fosfatici determina l'accumulo di elementi potenzialmente tossici, tra cui: As, Cd, Cr, Pd, Hg, Ni e V (Quinton et al., 2007). Non da meno è l'uso di pesticidi ed erbicidi, attraverso i quali vengono immessi nel suolo: Cu, As, Hg, Pb, Mn, Zn (De Vivo et al., 2002), e di fanghi di depurazione che rilasciano: Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn, Tab. 2.2. Il riutilizzo nel settore agricolo di liquami zootecnici e del *compost*, ottenuto da un processo di trattamento dei rifiuti

solidi urbani organici, dipende dall'elevato contenuto di metalli, arricchiti di: Zn, Cu, Pb e Cd (Alloway, 1995, Kabata-Pendias et al., 2010).

Tabella 2.2: contenuto di metalli pesanti nei fanghi di depurazione (ppm), (Ashraf et al., 2014).

Metalli nei fanghi di depurazione	Concentrazioni (ppm)
Cd	< 60-1500
Co	2-260
Cr	40-8800
Cu	200-8000
Fe	6000-62,000
Mn	150-2500
Mo	2-30
Ni	20-5300
Pb	120-3000
Zn	700-49,000

- Attività industriali. L'inquinamento del suolo prodotto dalle attività industriali interessa principalmente i suoli delle aree urbane rispetto ai suoli agricoli (Temble et al., 1977) e risulta eterogeneo spazialmente a causa delle sorgenti di inquinamento puntuale ad esso associate (Alloway, 2013). Sono numerosi i prodotti industriali responsabili dell'inquinamento dei suoli, che vengono immessi attraverso: le acque di scarico industriali, i rifiuti solidi, da cui, attraverso processi di lisciviazione i metalli possono essere mobilizzati verso gli orizzonti più profondi del suolo; le emissioni gassose in atmosfera, che, trasportate dai venti, possono depositare le sostanze inquinanti a grandi distanze dalla sorgente. Tra le sostanze inquinanti più volatili vi sono: Hg, Cd, Zn e Pb (Alloway, 2013). I metalli e non metalli immessi nell'ambiente si differenziano in relazione al tipo di industria presente nel territorio: industria chimica (Ag, Sb, Se), ceramica (Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Zn), acciaierie (As, Cr, Pb, Mn, Mo, Ni, Se, Sb, W, V, Zn), pigmenti e vernici (Pb, Cr, As, Sb, Hg, Mo, Cd, Ba, Zn, Co), inceneritori (As, Cd, Cu, Be, Hg, Ni, Sb, Se, Ce, Mo, W, Pb, Zn), industrie che producono elettricità dai combustibili fossili (As, Cd, Hg, Ni, Pb, Sb, Se), (Alloway, 2013), in Tab.2.3 sono riportati diversi settori industriali e le principali sostanze inquinanti ad essi associate:

Tabella 2.3: Principali settori industriali che possono introdurre metalli nell'ambiente (De Vivo et al., 2004)

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

- Traffico veicolare e riscaldamento domestico. Sono le sorgenti di inquinamento tipiche delle aree urbane; i più comuni metalli rilasciati nell'ambiente a causa del traffico veicolare ed all'usura dei veicoli sono: Cu, Fe, Cr e Zn, nelle benzine è presente il Ni, mentre il Cd e lo Zn derivano dall'uso dei pneumatici (Carlosena et al., 1998). Fino ad una ventina di anni fa, il Pb era utilizzato come antidetonante nelle benzine e costituiva la principale fonte di emissione di Pb in atmosfera. Negli ultimi anni, nei suoli urbani si rinvenivano alte concentrazioni di rubidio (Rb), platino (Pt) e palladio (Pd), rilasciati dalle marmitte catalitiche (Schafer et al., 1998; Zereini et al., 1994). In definitiva, i suoli delle zone rurali tendono a ricevere meno ingressi di inquinanti da fonti atmosferiche di quanto non lo facciano i terreni vicino alle aree urbane (Quinton et al., 2007).
- Attività estrattive. I problemi ambientali dovuti alle attività di miniera sono legati fondamentalmente ai rifiuti di estrazione, che comportano il rilascio di metalli nell'ambiente. Gli inquinanti in prossimità delle aree estrattive vengono rilasciati e dispersi nell'ambiente attraverso l'azione del vento o della gravità, ma soprattutto

attraverso la circolazione delle acque superficiali, che trasportano metalli potenzialmente pericolosi. Tipicamente si osserva che le concentrazioni di questi elementi diminuiscono esponenzialmente dalla sorgente di contaminazione (De Vivo et al., 2002). In particolare, gli inquinanti liberati sono associati alla presenza di corpi minerari, quali ossidi e solfuri; questi ultimi, in particolare, in condizioni superficiali sono instabili e di conseguenza, subiscono processi di ossidazione/dissoluzione, rilasciando inquinanti nell'ambiente; un esempio riguarda un solfuro abbastanza comune, la pirite $[FeS_2]$, la reazione di ossidazione/dissoluzione del minerale genera un ambiente estremamente acido, con pH compresi tra 2 e 4, per cui in tali condizioni è favorita l'ulteriore dissoluzione dei solfuri ed il trasporto in soluzione di metalli (Fanfani, 2000). Questo fenomeno, noto come drenaggio acido, è una delle problematiche maggiori che si verifica in corrispondenza delle aree coltivate, infatti l'attività mineraria incentiva questo fenomeno a causa dell'esposizione dei corpi minerari all'ambiente esogeno. I metalli rilasciati dipendono dal tipo di mineralizzazione che interessa un'area, i più comuni sono: Pb, Zn, Cu, Cd, As (De Vivo et al., 2002).

- Rifiuti urbani e inceneritori. Una problematica delle aree urbanizzate è la produzione di grandi quantità di rifiuti solidi e di conseguenza la loro gestione e il loro smaltimento. Comunemente i rifiuti vengono stoccati nelle discariche, dove vengono depositati in modo indifferenziato i rifiuti solidi urbani i quali costituiscono una fonte puntuale di inquinamento del suolo; le problematiche maggiori sono dovute alla produzione di liquami ovvero di percolato, prodotto dai processi naturali di decomposizione anaerobica. Il percolato risulta fortemente inquinante per il terreno e le falde acquifere (Tabaglio, 1989); esso contiene concentrazioni significative di Fe, Mn e Zn, ma anche di Cr e Cd, inoltre i rifiuti di una discarica causano l'emissione in atmosfera di gas come CH_4 e CO_2 ; una moderna discarica deve quindi assicurare la presenza di sistemi di captazione di tali gas. Una parte dei rifiuti urbani viene smaltita, invece, attraverso l'utilizzo di inceneritori, utilizzati per ridurre il volume dei rifiuti urbani. Queste attività producono, a causa delle complesse reazioni che avvengono durante la combustione dei rifiuti, una grande quantità di sottoprodotti, sotto forma di ceneri, pesanti e leggere, contenenti metalli in forme chimiche tossiche o biodisponibili. Nei fumi di un inceneritore sono presenti quantità di acido cloridrico che determinano la formazione di cloruri volatili di Cd, Zn e Pb. Dai processi di combustione ad elevate

temperature si ha l'emissione di polveri e di metalli come Zn, Pb, Cd e Hg (Lorito, 2010).

Secondo i dati raccolti dalla Agenzia Europea per la protezione dell'Ambiente (EEA) le principali fonti di emissione di inquinanti nei suoli sono l'attività industriale, la gestione dei rifiuti ed il traffico veicolare (Lorito, 2010). Gli inquinanti arrivano al suolo dalla superficie ed, in seguito, gli elementi possono migrare negli orizzonti profondi o verso la falda acquifera con diverse modalità e velocità in relazione al tipo di elemento ed alle proprietà del suolo stesso (Baize, 1997). L'inquinamento del suolo può derivare da sorgenti di emissione locale o puntiforme oppure da sorgenti diffuse, in relazione all'estensione della sorgente di inquinamento; nel primo caso, si tratta di fonti circoscritte ad aree limitate, che interessano aree di piccole dimensioni, riconducibili ad una sorgente specifica: attività industriali e urbane, discariche e inceneritori. Fonti diffuse determinano l'inquinamento di vaste aree, sono associate tipicamente alle pratiche agricole e a fenomeni che hanno un impatto areale rilevante come le deposizioni atmosferiche.

Per poter valutare l'impatto dovuto alla presenza di metalli e non metalli negli ecosistemi è opportuno distinguere il loro contributo naturale in un suolo dal contributo derivante dalle attività antropiche (De Vivo et al., 2004). Nella letteratura scientifica viene utilizzato il termine "*background*" (tenore di fondo naturale) per esprimere l'intervallo (*range*) normale di concentrazione di un elemento nel suolo (De Vivo et al., 2002), direttamente legato al contenuto pedo-geochimico di una specie, la cui presenza è il risultato di differenti processi che determinano un stato stazionario del sistema, inteso in termini di bilancio tra i flussi in entrata e i flussi in uscita di una specie chimica nel suolo; il tenore di fondo naturale dei metalli e non metalli nei suoli è quindi funzione di tre fattori fondamentali: la natura del materiale da cui si è originato il suolo (*parent material*), quindi dalle caratteristiche della roccia madre e dei processi pedogenetici che hanno avuto luogo, la tessitura ed il grado evolutivo dei suoli. Con il termine "*baseline*" (tenore di fondo attuale) si intende la concentrazione di un elemento, misurata attualmente in un certo sito, considerando anche un eventuale contributo antropico (Salminen et al., 1997). In assenza di qualsiasi contributo antropico, il valore *baseline* coincide con il valore di *background*. Un apporto fondamentale di metalli e semimetalli nei suoli deriva dal contributo antropico, che causa anomalie di concentrazione di questi elementi nei suoli; l'anomalia geochimica è definita come la deviazione dalla norma del contenuto di metalli e semimetalli presenti in una matrice (Marcello et al., 2008), ovvero si parla di concentrazioni anomale quando si

osservano concentrazioni più alte del fondo o *background*, cioè ci si allontana dalla distribuzione geochemica tipica di una data area (Acevedo-Figueroa et al., 2006). Si definisce soglia di anomalia il limite superiore del tenore di fondo, al di sopra della quale il campione è considerato anomalo. In realtà, in natura vengono definiti due valori di soglia di anomalia (De Vivo et al., 2002):

- la soglia di anomalia regionale, riferita al tenore di fondo regionale dell'area di indagine;
- la soglia di anomalia locale, riferita al tenore di fondo locale, che generalmente ha valori più alti.

Le anomalie possono però presentare dei valori di fondo inferiori al "fondo": in questo caso si parla di anomalie negative e si tratta di impoverimenti dovuti a fenomeni di intensa lisciviazione di un'area, con la conseguente asportazione di alcune specie chimiche da un certo orizzonte pedogenetico (De Vivo et al., 2002), come succede in aree dal clima tropicale e molto piovoso, dove il carico di acqua da precipitazione assieme alle pratiche agricole eccessive, comporta l'instaurarsi di condizioni riducenti nel suolo stesso, col risultato che il Fe^{3+} (poco solubile) viene trasformato in Fe^{2+} , molto solubile, il quale viene rimosso dall'acqua percolante, lasciando il suolo impoverito di ferro. Fare quindi una stima dei valori di fondo naturale degli elementi risulta un valido strumento per stabilire la presenza di forme di inquinamento o meno del suolo, in quanto l'eventuale anomalia geochemica rappresenta l'espressione della deviazione del contenuto in metalli dal fondo naturale (Reimann et al., 2005).

2.2 MOBILITA' DEI METALLI E NON METALLI NEL SUOLO

La tossicità e pericolosità di metalli e non metalli è legata da un lato alle proprietà intrinseche dei singoli elementi chimici, quindi alla maggiore/minore stabilità chimica di un elemento nella fase solida immobile (minerale) rispetto alla fase fluida mobile (soluzioni circolanti) e dall'altro lato ai fattori ambientali che determinano lo stato di un certo sistema (pH, potenziale redox). L'insieme di questi fattori risulta di basilare importanza nel determinare la mobilità degli elementi chimici nel suolo, espressione con cui definiamo la facilità con cui un elemento riesce a muoversi in un determinato sistema. La pericolosità potenziale che scaturisce dall'accumulo di metalli e semimetalli nel suolo non dipende esclusivamente dal loro contenuto totale, ma anche dalla loro capacità di muoversi ed

interagire con gli organismi viventi. La reattività e la mobilità di una specie nel suolo determina la possibilità di un suo accumulo nella pedosfera o della sua migrazione lungo il profilo verticale di un suolo, nelle acque sotterranee (Businelli et al., 2009; Kouame et al., 2010). Il suolo è un sistema aperto, in equilibrio dinamico con l'atmosfera, l'idrosfera e la biosfera; quindi, tra le diverse specie presenti nei suoli esistono equilibri chimici che dipendono dalle condizioni ambientali, determinate da un complesso di componenti: dalle reazioni di ossidoriduzione, alla precipitazione e dissoluzione, dall'attività biologica e all'adsorbimento sulle superfici dei minerali e sulla sostanza organica (Garlato et al., 2011). Nei suoli i metalli e i non metalli possono essere presenti in soluzione o come ioni scambiabili legati alla sostanza organica, come ioni precipitati e legati agli ossidi o ai carbonati, o ancora, come ioni inclusi nei reticoli cristallini dei minerali primari (John et al., 1995). I principali fattori che influenzano la mobilità e di conseguenza, la pericolosità di una specie chimica, sono:

- le caratteristiche chimico-fisiche di ciascun elemento chimico, tra cui in particolare il raggio e la carica;
- le proprietà chimiche del suolo, tra cui: pH, potenziale redox (Eh), capacità di scambio cationico (CSC)²;
- le proprietà fisiche del suolo: la tessitura, la struttura, la frazione colloidale del suolo. Quest'ultima è costituita da argilla, ossidi e sostanza organica e a causa dell'elevata superficie specifica e della presenza di siti elettricamente carichi, è la principale responsabile dell'assorbimento di metalli (Melis, 1993). In particolare, la sostanza organica costituita dai residui organici, sintetizzati in macromolecole note come sostanze umiche, ha un carattere colloidale, ampia superficie specifica e capacità di adsorbire reversibilmente molecole e ioni. I minerali argillosi, hanno anch'essi proprietà colloidali, sono scambiatori di cationi con un'ampia superficie di cariche negative non saturate; ossidi di Fe, Al, Mn presentano una carica di superficie ai margini della struttura cristallina, sono quindi capaci di fissare ioni H⁺ e OH⁻ dall'acqua. La loro carica superficiale è pH dipendente e diviene più positiva al diminuire del pH della soluzione, mentre diminuisce e diviene negativa all'aumentare del pH;
- l'influenza dei processi pedogenici, ovvero un complesso o una sequenza di eventi, che vanno da una semplice redistribuzione di materia ad un insieme di reazioni molto

² Capacità di scambio cationico (CSC): capacità della componente colloidale di un suolo, sia minerale che organica, di adsorbire e scambiare cationi (De Vivo, 2002).

complesse, che influenzano la formazione e l'evoluzione di un suolo, alcuni processi sono: lisciviazione³, decomposizione⁴, carbonatazione⁵, etc.

La mobilità nell'ambiente superficiale delle specie chimiche è dominata dal trasporto in soluzione acquosa, cioè è funzione del potenziale ionico (Z/r) (Fig. 2.3). Quest'ultimo è descritto dal rapporto tra la carica dello ione (Z) e il suo raggio ionico (r , [Å]) ed esprime la capacità dello ione in soluzione a legarsi alle molecole di acqua (Violante, 2002), quindi la capacità delle diverse specie chimiche di essere trasportate in soluzione acquosa, come cationi liberi oppure come complessi ionici. Si possono distinguere 3 gruppi principali di elementi:

- elementi a basso potenziale ionico (< 3): ovvero elementi con piccola carica e grande raggio, per esempio: K^+ , Na^+ , Ag^+ , Cs^+ , Cu^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} ; sono specie solubili, ad elevata mobilità geochimica. Sono presenti in forma di cationi monovalenti (Ag^+ , Cu^+) o in forma di cationi bivalenti (Fe^{2+} , Mg^{2+});
- elementi a potenziale ionico intermedio (compreso tra 3-10): sono poco mobili, in quanto formano idrossidi insolubili in condizioni normali di pH. Tendono a permanere nel suolo, subendo fenomeni di adsorbimento e sono spesso associati ai prodotti residuali⁶ del suolo. Tra questi elementi abbiamo cationi trivalenti e tetravalenti come: Lantanidi, Be^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Pb^{4+} , Mn^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Si^{4+} ;
- elementi ad alto potenziale ionico (> 10): sono elementi che hanno una grande carica, sono in grado di attirare gli ioni ossigeno della molecola di acqua, causandone una deprotonazione completa e formando ossianioni solubili. Infatti, sono mobilizzati in forma di complessi anionici e restano facilmente in soluzione, presentano quindi una elevata mobilità geochimica. Tali elementi sono: B^{3+} , As^{5+} , P^{5+} , Mo^{6+} , S^{6+} , Se^{6+} .

³ Lisciviazione: traslocazione di particelle tra orizzonti, con la produzione di orizzonti distinti.

⁴ Decomposizione: alterazione di materiali, sia minerali che organici.

⁵ Carbonatazione: deposizione di carbonato di calcio in uno o più orizzonti di suolo.

⁶ Prodotti residuali: rappresentano la frazione residua del suolo, derivante dai processi di disgregazione meccanica e alterazione chimica delle rocce in situ.

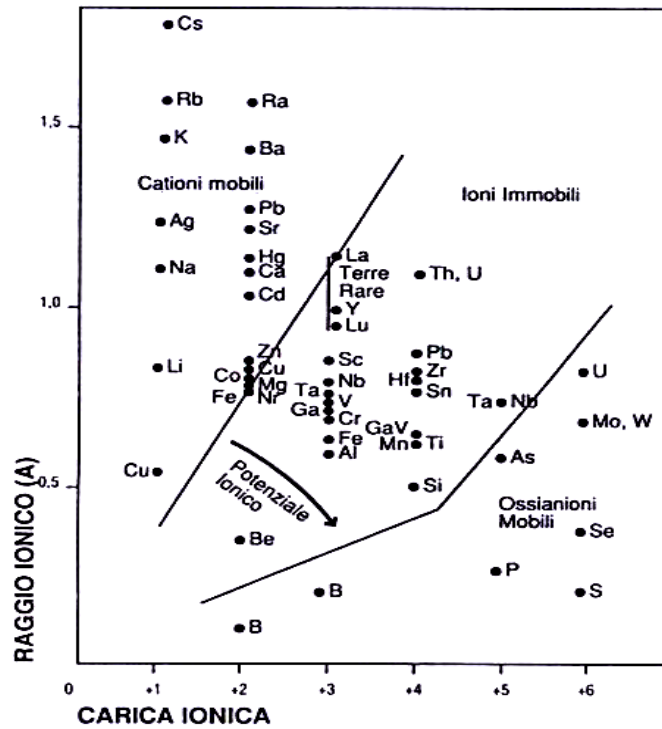


Figura 2.3: grafico del potenziale ionico (Z/r), in ascissa è indicata la carica ionica (Z), in ordinata è indicato il raggio ionico (r), (De Vivo et al., 2002).

La pericolosità e tossicità delle specie metalliche e non metalliche è fortemente condizionata, oltre che dalle caratteristiche dei singoli elementi chimici, anche dalle proprietà chimico-fisiche del suolo, le quali controllano i processi di scambio ionico, di adsorbimento, di precipitazione o di assorbimento; come si osserva nella Fig. 2.4 sono numerosi e complessi i fattori che regolano la distribuzione degli elementi nel suolo.

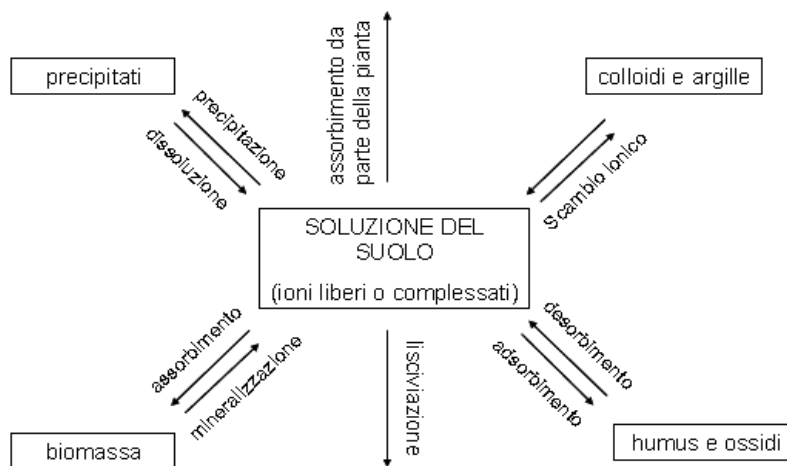


Figura 2.4: processi che regolano la mobilità e lo scambio di elementi nel suolo (Adriano, 2001, modificato).

In particolare, le principali caratteristiche chimiche di un suolo sono il pH, che ne definisce le proprietà acido-base e il potenziale di ossido-riduzione (Eh), che rappresenta le condizioni ossidoriduttive del sistema stesso (De Vivo et al., 2004).

Il pH è un fattore di grande importanza in grado di controllare la solubilità e quindi l'eventuale precipitazione delle diverse specie chimiche e la loro forma redox, influenzandone di conseguenza la mobilità nelle soluzioni circolanti nel suolo. Il comportamento dei singoli elementi chimici può essere sinteticamente desunto dai diagrammi Eh – pH (diagrammi di Pourbaix), usati per rappresentare i campi di stabilità delle specie chimiche in equilibrio con le soluzioni acquose, a temperatura e pressione costante (Fig.2.5). Nel diagramma di Pourbaix o diagramma Eh/pH) sono indicati i campi di stabilità termodinamica dell'acqua: la linea obliqua in basso individua il limite inferiore di stabilità dell'acqua, al di sotto del quale l'acqua libera spontaneamente idrogeno e diventa priva di ossigeno (ambiente riducente), mentre il limite superiore individua il settore in cui l'acqua si ossida liberando ossigeno (ambiente ossidante).

Come si osserva in Fig. 2.5, il pH delle acque naturali può variare molto, da acque estremamente acide, per esempio le acque di miniera ($\text{pH} < 4$), ad acque acide, come l'acqua piovana ($\text{pH} = 5.6$), ad acque basiche ($\text{pH} = 7.4 - 8.4$), come l'acqua marina. In generale comunque il pH delle acque naturali più comuni è compreso tra 5.5 e 9 (Quarto, 2006). Gli elementi chimici hanno comportamenti diversi al variare del pH; infatti alcuni sono mobilizzati in condizioni acide, subendo processi di lisciviazione e trasporto in soluzione, si tratta di: metalli alcalini, Fe, Mn, Cu, Al, Zn, Ga, Ge, Ti, Lantanidi. In condizioni basiche ($\text{pH} > 7$) questi elementi si legano alla componente colloidale del suolo o precipitano sotto forma di ossidi e idrati meno solubili (Bertoldi, 2006), riducendone la mobilità.

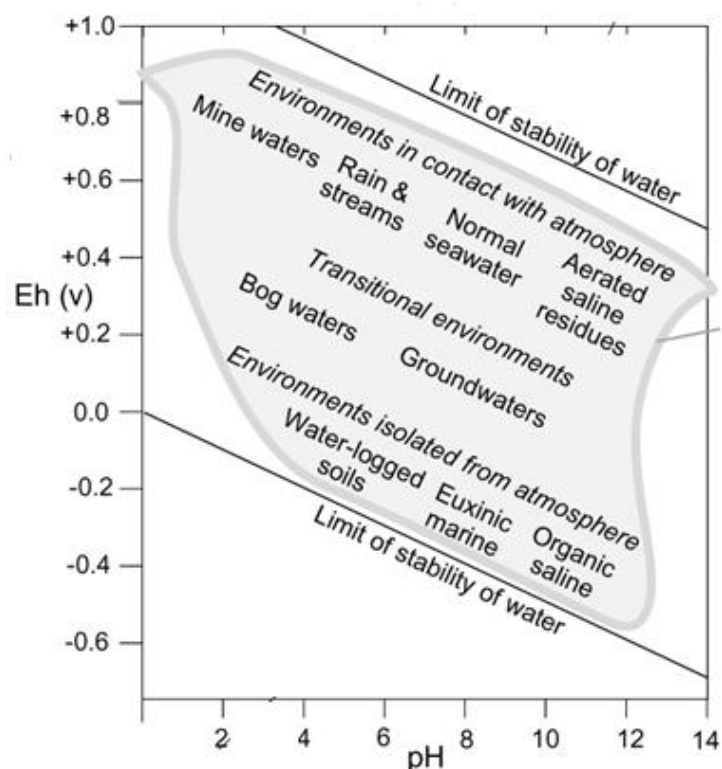


Figura 2.5: diagramma di Pourbaix, le due linee oblique delimitano il campo di stabilità termodinamica dell'acqua (De Vivo et al., 2003) .

Al contrario, altre specie chimiche come As, Hg, Sr, Mo, Sb, Se, W, U, Br, presentano una maggiore mobilità in condizioni basiche, quindi al crescere del pH saranno maggiormente concentrate in soluzione (Tab.2.4).

Tabella 2.4: schema sulla mobilità relativa delle diverse specie chimiche al variare delle condizioni di pH-Eh (Di Giuseppe, 2008-2010).

Mobilità relativa	Condizioni ambientali			
	Ossidanti	Acide	Neutre-alcaline	Riducenti
Molto alta			Mo, Se	
Alta	Mo, Se, Zn	Mo, Se, Zn, Cu Co, Ni, Ag		
Media	Cu, Co, Ni, Hg As, Cd	As, Cd	As, Cd	
Bassa	Pb, Ti	Pb, Ti, Fe, Mn	Pb, Ti, Fe, Mn	Fe, Mn
Molto Bassa	Fe, Mn, Cr	Cr	Cr, Zn Cu, Co Ni, Hg	Cr, Mo, Se, Zn Cu, Co, Ni, Hg As, Cd, Pb, Ti

Il pH di un suolo può subire modificazioni indotte dalle attività umane; una problematica attuale è rappresentata dall'acidificazione dei suoli, processo che favorisce la lisciviazione

di sostanze nutritive con conseguente perdita di fertilità del terreno. Nei paesi ad elevato consumo di carbone, questo processo era dovuto all'immissione in atmosfera di biossido di zolfo, SO_2 , prodotto durante le attività industriali volte alla produzione di energia elettrica, l'effetto di questo processo era la formazione di piogge acide e l'abbassamento del pH nei suoli. Oggi, l'immissione di SO_2 in atmosfera in Europa è a livelli molto limitati (Rogora et al., 2001), mentre il processo di acidificazione dei suoli è favorito dall'apporto di azoto, in parte derivante dalle piogge ed in parte dall'uso di fertilizzanti e successiva metabolizzazione da parte dei microorganismi associati al ciclo dell'azoto, per cui più azoto viene aggiunto al suolo, più H^+ viene prodotto dai microorganismi. Oltre al pH, anche l'Eh può influenzare la mobilità degli elementi chimici, in particolare quelli polivalenti, ovvero quelli che hanno più stati di valenza. Il suolo, infatti, è un sistema redox, cioè ha un potere ossidante o riducente nei confronti delle diverse specie chimiche, determinando la forma chimica prevalente con cui un elemento è presente nel sistema (Adriano, 2001).

Un'altra importante proprietà dei suoli è la capacità di scambio cationico (CSC), definita come la quantità di cationi, espressa in meq, scambiabile da 100 g di suolo secco a $\text{pH}=7$ (Dongarrà, 2008). Essa è dovuta alla presenza nel suolo di composti di neoformazione come ossidi/idrossidi di ferro e alluminio, minerali argillosi (smectiti e montmorilloniti) e sostanza organica, che hanno la capacità di adsorbire gli ioni presenti nei suoli. Questa componente del suolo genera fenomeni di adsorbimento, termine con cui definiamo l'insieme di quei processi di ritenzione temporanea degli ioni sulla superficie di un solido (in particolare della componente colloidale), dovuti ad un'attrazione elettrostatica tra il solido scambiatore e gli ioni presenti nelle soluzioni del suolo (Bertoldi, 2006). Generalmente, la frazione colloidale del suolo presenta una elevata superficie specifica e siti elettricamente carichi, per cui è in grado di adsorbire le specie chimiche presenti in soluzione attraverso un meccanismo che porta alla formazione di complessi, attraverso legami di tipo elettrostatico; si può trattare tanto di un assorbimento non specifico, indipendente dalle caratteristiche individuali dei metalli quanto di un assorbimento specifico in cui le caratteristiche del metallo, quali l'abilità a formare legami covalenti, i.e. il numero di coordinazione, condizionano il processo di adsorbimento stesso (Melis, 1993). Maggiore sarà la carica dello ione, maggiore è la forza con cui verrà trattenuto nel suolo. La composizione chimica delle acque naturali è controllata dalle interazioni con la componente colloidale-argillosa responsabile del potenziale adsorbimento di elementi

originariamente presenti in soluzione (dove sono mobili) sulle superfici del solido, dove invece risulteranno immobilizzati.

2.3 I TRACCIANTI RADIOATTIVI

La radioattività è un fenomeno spontaneo, generato dalla presenza di isotopi radioattivi, cioè di nuclei instabili che tendono a decadere, mediante l'emissione di radiazioni corpuscolari (*alfa* o *beta*) e di radiazioni elettromagnetiche (raggi *gamma*), trasformandosi spontaneamente in atomi più stabili e con massa minore. La presenza nei suoli di isotopi radioattivi è legata ad una componente naturale e ad una componente artificiale di radionuclidi. Possiamo, quindi, distinguere tre categorie fondamentali di radionuclidi:

1. naturali: si trovano in natura e hanno una vita media molto lunga (es. ^{238}U , ^{232}Th , ^{235}U);
2. cosmogenici: prodotti dall'interazione tra i raggi cosmici e i nuclidi presenti in atmosfera e le rocce presenti sulla superficie terrestre (es. ^{10}Be , ^{14}C);
3. antropogenici: prodotti principalmente dall'attività umana (es. ^{137}Cs).

La prima categoria di radionuclidi, determina, assieme alla radiazione cosmica, la radioattività di fondo della Terra, dovuta alla presenza nelle rocce terrestri di elementi radioattivi. Tutte le rocce, infatti, contengono delle concentrazioni variabili di isotopi radioattivi, associati ad una componente primordiale; si tratta di radionuclidi prodotti durante la formazione della Terra ed ancora presenti in quanto i loro tempi di dimezzamento sono così lunghi che, ad oggi, non sono ancora decaduti. Questi radionuclidi includono alcuni radionuclidi primordiali tra cui il più importante è il ^{40}K oltre a tre famiglie radioattive naturali, da cui derivano una serie di isotopi secondari, che a loro volta decadono fino a produrre caratteristici nuclei stabili. Distinguiamo le famiglie:

- dell'uranio-238 (^{238}U),
- dell'uranio-attinio, il cui capostipite è l'uranio-235 (^{235}U),
- del torio, il cui capostipite è il torio-232 (^{232}Th).

Per ogni famiglia a partire dal capostipite, attraverso una serie di processi di decadimento radioattivo, si formano i nuclei figli, da cui derivano differenti radionuclidi, Fig. 2.6. Per esempio, a partire da ^{238}U si genera, attraverso decadimenti successivi, il ^{226}Ra , che decadendo a sua volta origina il ^{222}Rn , e dopo successivi decadimenti si ha il ^{210}Pb , per arrivare infine all'isotopo stabile ^{206}Pb .

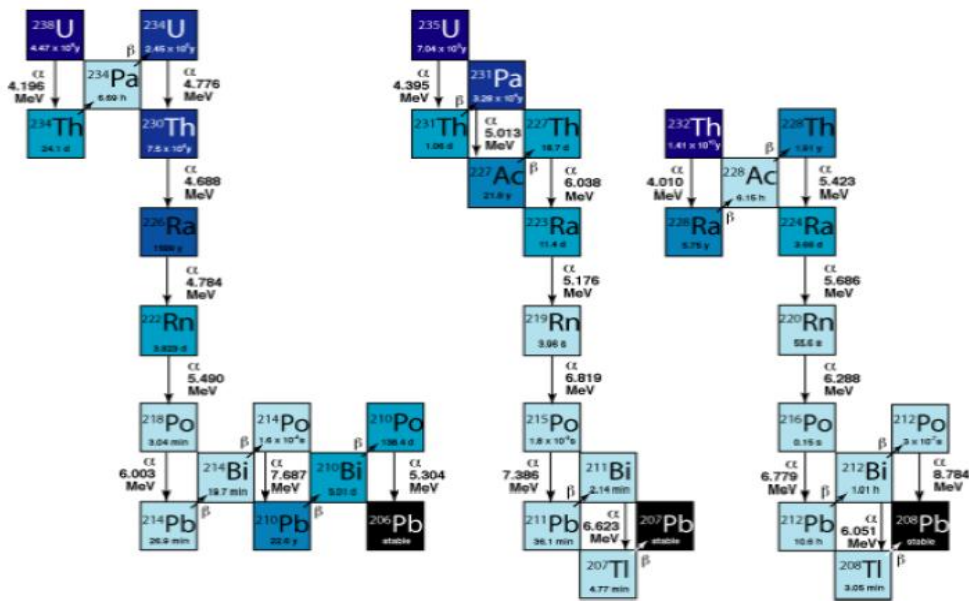


Figura 2.6: famiglie radioattive naturali, da sinistra è rappresentata quella dell' Uranio-238, segue quella dell'Uranio-235 e infine quella del Torio-232.

La seconda categoria di radionuclidi, conosciuti come radionuclidi cosmogenici, costituisce una componente naturale di radioisotopi prodotti, direttamente o indirettamente, dall'interazione dei raggi cosmici con l'atmosfera, le rocce e l'acqua del mare (Bendisoli, 2008); infatti, i raggi cosmici, particelle energetiche provenienti dallo spazio, penetrano nell'alta atmosfera ed interagiscono con i componenti principali dell'atmosfera terrestre (come O, N) generando i radioisotopi cosmogenici o altri radioisotopi possono derivare dall'interazione della radiazione cosmica con le rocce terrestri superficiali. Questi radionuclidi vengono veicolati sulla superficie terrestre attraverso le precipitazioni atmosferiche, sia umide che secche o come nel caso del ^{14}C attraverso il ciclo del carbonio nella biosfera. I più comuni sono: il ^7Be , il ^{10}Be , il ^{14}C .

Infine, la terza categoria di radionuclidi è associata all'attività antropica. Tra i radionuclidi artificiali il ^{137}Cs è uno dei più noti e diffusi nell'ambiente; la sua origine è associata al *fall-out* radioattivo prodotto principalmente dai test bellici nucleari in atmosfera e dagli incidenti delle centrali nucleari di Chernobyl e Fukushima (Doering et al., 2006).

Tra i radioisotopi, alcuni rivestono un ruolo rilevante negli studi ambientali, nei quali vengono utilizzati come *proxies* di trasporto e deposizione. Sono, infatti, dei traccianti ambientali, utili per la ricostruzione storica delle deposizioni atmosferiche. Molti radioisotopi, una volta emessi in atmosfera si associano in modo efficace agli aerosol atmosferici fini, ossia submicronici, e successivamente vengono ridistribuiti al suolo attraverso le deposizioni atmosferiche secche ed umide. Costituiscono, quindi, una

componente radioattiva addizionale dei suoli (ed anche dei sedimenti). Più specificamente i radiotraccianti atmosferici più importanti sono i seguenti:

- ^7Be , un radionuclide cosmogenico, prodotto dall'interazione dei raggi cosmici con azoto ed ossigeno atmosferici. Ha un tempo di dimezzamento ($T_{1/2}$) di 53.12 giorni, pertanto è presente solo nella parte più superficiale dei suoli e la sua distribuzione lungo il profilo verticale del suolo risulta alquanto limitata. Viene impiegato per tracciare l'entità delle deposizioni atmosferiche attuali.
- ^{210}Pb , un radionuclide naturale appartenente alla serie di decadimento dell' ^{238}U . Quest'ultimo decade in una serie di radionuclidi figli, generando il ^{210}Pb , anch'esso instabile, il cui tempo di dimezzamento ($T_{1/2}$) è di 22,2 anni. Per il ^{210}Pb presente nei suoli è opportuno distinguere due componenti (Lionaki, 2009-2010):
 - litogenica, derivante dal decadimento in situ del ^{226}Ra ($T_{1/2}=1600$ anni), presente nelle rocce;
 - atmosferica, derivante dal *fallout* atmosferico prodotto dal decadimento del ^{222}Rn ($T_{1/2}= 3,8$ giorni). Il ^{222}Rn è un gas nobile radioattivo emanato dalle rocce e dai suoli che contengono tutti uranio e torio e relativi discendenti radon compreso come precedentemente descritto; una volta in atmosfera, il ^{222}Rn decade attraverso stadi successivi nel ^{210}Pb a vita relativamente lunga. La frazione atmosferica di ^{210}Pb definita come *excess* piombo o piombo "non supportato", viene veicolata tramite le deposizioni atmosferiche, secche o umide, nei suoli ed è la componente utilizzata come tracciante ambientale (Wan Mahmood, 2013).
- il ^{137}Cs è un radionuclide artificiale, che a partire dagli anni '40, è stato immesso dall'uomo nell'ambiente tramite le deposizioni atmosferiche nel periodo dei *tests* nucleari negli anni 50 con un massimo nel 1963 e dall'incidente del reattore nucleare di Chernobyl, in Ucraina, nel 1986 (Masson et al., 2013).

2.4 MECCANISMO DI DEPOSIZIONE ATMOSFERICA

Le emissioni in atmosfera di radionuclidi ed elementi in traccia (per esempio Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) rappresentano il mezzo con cui vengono immesse nell'ambiente numerose sostanze inquinanti. Quindi il monitoraggio delle deposizioni atmosferiche, umide e secche, costituisce uno strumento utile per ottenere informazioni sui meccanismi di rimozione delle sostanze inquinanti presenti in atmosfera, correlabili con numerosi processi ambientali ed antropici (Tornimbeni, 2010). Un eccessivo apporto di metalli ed altre sostanze in atmosfera si ripercuotono negativamente sullo stato dell'ambiente e sui cicli biogeochimici con effetti che possono emergere a lungo termine a seguito di sistematici fenomeni di accumulo (Wong et al., 2003). Gli inquinanti atmosferici, sono soggetti a processi di diffusione, trasporto e deposizione, (Di Giosia, 2006-2007). Metalli e non metalli si associano facilmente al particolato e vengono veicolati sulla superficie terrestre attraverso i fenomeni che interessano la bassa e l'alta atmosfera. In particolare, i principali processi grazie a cui gli inquinanti sono trasferiti dall'atmosfera alla superficie terrestre sono le deposizioni atmosferiche umide (pioggia e neve) e secche. Con le deposizioni umide gli inquinanti vengono trasportati al suolo attraverso varie forme di precipitazione (pioggia, neve, nebbia) tramite due processi principali: il *rainout*, ossia rimozione all'interno della nuvola (detti anche processi *in-cloud*), ed il *washout* (o *below cloud*), ossia per impatto ed incorporazione con idrometeorie costituenti la precipitazione durante un evento meteorico (Bonanni et al., 2000; Seinfeld et al., 2006). Questi due processi, ed in particolare il *rainout*, corrispondono circa all'80% dei processi totali di deposizione (Poulida et al., 1998).

Il restante 20% della deposizione avviene attraverso la deposizione secca, ossia in assenza di precipitazione, di tipo diffusivo o gravitazionale (sedimentazione) a seconda della dimensione delle particelle (Fig. 2.7). Le masse d'aria contengono aerosol atmosferici⁷ che attualmente presentano sia componenti naturali (derivanti da eruzioni vulcaniche, materiale di origine atmosferica e cosmica, spray marini) sia componenti antropogeniche (derivanti da immissioni industriali, veicolari, incenerimento di rifiuti, raffinerie, produzione e uso di sostanze chimiche, incendi) le quali ovviamente influenzano la composizione delle precipitazioni atmosferiche che si formano attraverso complessi processi di nucleazione in nube. La concentrazione degli inquinanti in atmosfera e la loro

⁷ Aerosol atmosferici: sono definiti come sospensioni di particelle fini solide o liquide disperse in un sistema gassoso, con dimensioni comprese in un intervallo che può variare da 10^{-7} a 10^{-2} cm. (Prospero et al., 1983; Seinfeld et al., 2006)

dispersione dipendono non solo dalla quantità e dall'intensità delle sorgenti di inquinamento, dalla loro distanza dall'area ricettrice e dalle trasformazioni chimico-fisiche cui sono soggetti, ma sono soprattutto funzione delle condizioni meteorologiche locali, e di particolari fenomeni atmosferici (inversione termica, nubi orografiche) che influenzano il comportamento delle masse d'aria nella troposfera.

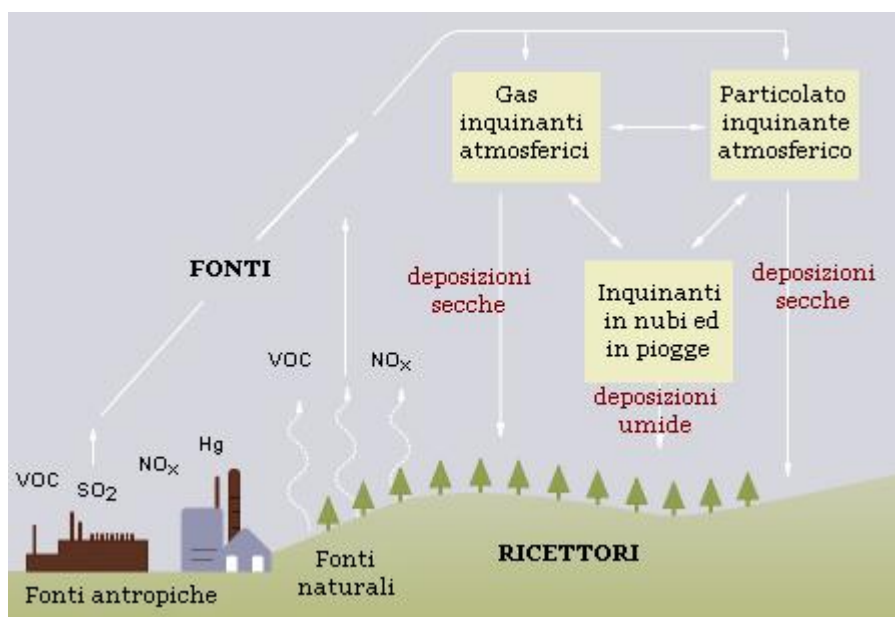


Figura 2.7: meccanismo di deposizione atmosferica per via umida e secca.

In particolare, le deposizioni atmosferiche favoriscono la diminuzione delle concentrazioni degli inquinanti nell'aria tramite le precipitazioni che consentono agli aerosol di permanere con tempi di residenza relativamente brevi in troposfera e ne comportano una redistribuzione sul territorio. Tanto la dispersione che la deposizione degli inquinanti in atmosfera sono controllate da diversi fattori tra cui il regime dei venti, il regime pluviometrico, l'irraggiamento solare, la stratificazione termica dell'atmosfera e la topografia della zona di emissione (Dongarrà et al., 2008):

- il regime dei venti, espresso in termini di velocità e direzione del vento, ha un ruolo fondamentale nel condizionare la permanenza degli inquinanti in atmosfera e nel determinarne il trasporto e la dispersione laterale e verticale nella massa d'aria. La direzione del vento influenza l'area ricettrice, ovvero quella che sarà interessata dalle deposizioni e che sarà caratterizzata da un impatto maggiore quanto più la direzione del vento resterà costante (Di Giosia, 2006-2007). La velocità del vento

influenza invece la velocità con cui un inquinante viene trasportato dalla zona sorgente alla zona ricettrice, per cui minore è la velocità del vento, minore è la diluizione dell'inquinante in atmosfera e più elevato è l'impatto ambientale (Di Giosia, 2006-2007).

- la topografia di un'area influenza la dispersione e la circolazione delle masse d'aria quindi, di conseguenza la distribuzione tridimensionale delle masse d'aria contenenti gli inquinanti sia i processi di formazione delle nubi precipitanti. E' stato da tempo osservato come l'entità delle precipitazioni sia correlata con l'orografia di una certa area.

Tramite le deposizioni, quindi, gli inquinanti vengono immessi in differenti matrici ambientali, in particolare i suoli si comportano come recettori (o *sink*) delle deposizioni atmosferiche e possono, pertanto, essere utilizzati per caratterizzare le deposizioni su una significativa scala temporale e spaziale ed impiegati per calibrare modelli di deposizione atmosferica degli inquinanti, purché il tempo di permanenza delle singole specie depositate nel suolo sia abbastanza lungo e purché un elemento presenti una sorgente atmosferica significativa, rispetto al contributo geogenico (Stankwitz et al., 2012). Diversi modelli sono stati elaborati da autori tra cui ad es. Miller et al. (2005) per studiare le relazioni esistenti tra le deposizioni secche e umide ed i tassi di deposizione degli inquinanti al suolo, utilizzando relazioni empiriche esistenti tra diversi fattori: precipitazioni, deposizione secca, elevazione e vegetazione (Seinfeld et al., 2006). Tra le specie chimiche soggette ad efficace deposizione atmosferica se ne contano numerose, ma tutte riflettono la composizione chimica degli aerosol atmosferici da cui si originano. Ciò significa che in generale esse sono rappresentate da sostanze saline in forma ionica nelle piogge, ma molto solubili e quindi scarsamente o per nulla soggette all'adsorbimento tra cui ad es. $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{NH}_4)^+$, metalli alcalini ed alcalino terrosi ed alogenuri. Quindi saranno presenti metalli e non metalli in traccia, sostanze organiche e radionuclidi, per lo più di origine naturale. Questi ultimi rivestono un'importanza particolare poiché il loro ciclo biogeochimico ed in particolare, il loro transito atmosferico sono ben noti, per cui vengono storicamente impiegati negli studi ambientali come *proxies* di trasporto e deposizione in neve, sedimenti, torbiere ombrotrofiche e appunto suoli. La loro presenza nei suoli rappresenta un valido strumento per la valutazione della qualità ambientale (Aromolo et al. 1999), soprattutto nei suoli delle aree urbane dove possono costituire un indicatore di

inquinamento efficace consentendo di valutare i fattori primari della loro diffusione e distribuzione spaziale e temporale nel territorio.

CAPITOLO 3 - INQUADRAMENTO TERRITORIALE

3.1 INQUADRAMENTO GEOGRAFICO

Il territorio di Terni è collocato nel settore meridionale della regione Umbria e si estende su una superficie di 211,90 km². L'area confina a N e a N-E con la provincia di Perugia, a N-O con la Toscana (provincia di Siena), ad O e S-O con il Lazio. Il territorio comunale è caratterizzato nei dintorni da diversi nuclei residenziali, infatti Terni ha una densità abitativa abbastanza elevata, con una popolazione di circa 172.770 abitanti, risultando il secondo comune della regione Umbria in termini di popolazione.

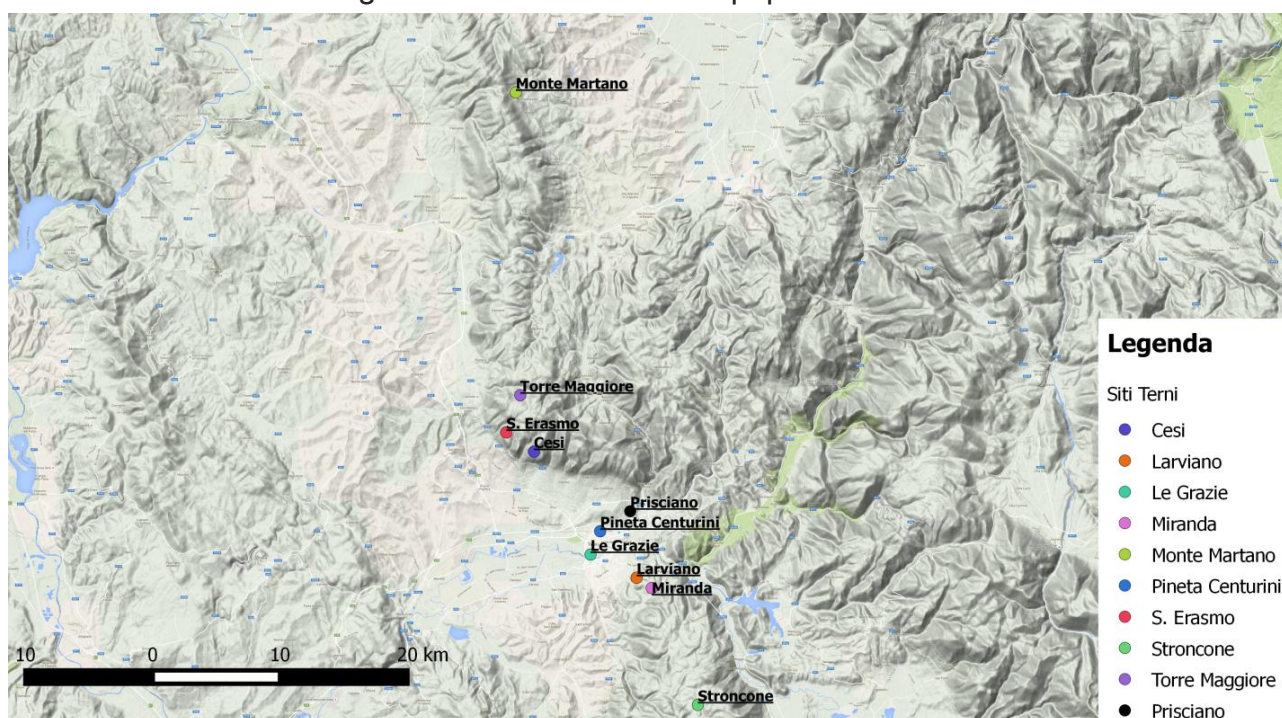


Figura 3.1: carta fisica dell'area di studio da google maps.

La regione nel complesso presenta una configurazione morfologica eterogenea, sono presenti: rilievi montuosi (27% del territorio regionale), zone di alta collina (34%), zone di bassa collina (21%), pianure (16%) e altipiani (2%). In particolare, l'area comunale e in parte le zone limitrofe si sviluppano in un ampio bacino intramontano, collocato sul margine occidentale dell'Appennino Umbro-Marchigiano, tra la catena dei monti Martani a NE e dei Monti Sabini a SE e la catena dei Monti di Narni e Amelia ad W. Il territorio, infatti, rappresenta una zona di transizione tra le aree montane, i sistemi collinari e le adiacenti aree pianeggianti, caratterizzate da morfologie debolmente inclinate e da quote che non superano i 130 m s.l.m. Nel settore orientale dell'area si sviluppa, in direzione ONO-ESE, la catena dell'Appennino umbro-marchigiano, costituita nella parte settentrione dal complesso montuoso dei monti

Martani, con le vette del Monte Torre Maggiore (1121 m), del Monte Martano (1094 m) ed il monte La Pelosa, che con i suoi 1.635 m s.l.m., rappresenta la cima più alta. Sono inoltre presenti delle morfologiche riconducibili a dei pianori, quindi aree pianeggianti sviluppate in zone montane, ubicate nella parte sommitale dei monti di Miranda e Stroncone (Prati di Stroncone e Piani di Ruschio) a sud-ovest dell'area di studio e nel settore montano di Polino (area di Collebertone) ad est del centro urbano. Nella porzione sud-orientale del territorio si sviluppa il subappennino laziale, a cui appartengono i Monti Sabini, collocati al confine tra Lazio e Umbria; questi interessano solo marginalmente il territorio umbro, sviluppandosi soprattutto nel reatino, sono delimitati a ovest dal fiume Tevere, a nord dal Nera e ad est dal Velino. Nel settore occidentale dell'area di studio si estende la dorsale montuosa Amerino-Narnese, in direzione ONO-ESE, una catena che si sviluppa nell'Umbria sud-occidentale, caratterizzata dalla vetta del Monte Cosce (1114 m s.l.m). La zona montana si raccorda, mediante un'area basso-montana e dei sistemi collinari, ad una vasta zona pianeggiante, nota come Conca ternana. La conca rappresenta un'ampia e fertile area pianeggiante, che ricade nel settore intermedio e finale del bacino del fiume Nera fino alla sua confluenza nel bacino del Tevere. A S-E dell'area di studio, nella porzione terminale della valle Valnerina, la lunga valle scavata dal fiume, si sviluppa la Cascata delle Marmore, che presenta un dislivello complessivo di 165 m, suddiviso in tre salti, formati dal fiume Velino, che s'immette all'altezza del M. Pennarossa, nel fiume Nera. Per quanto riguarda il clima della provincia di Terni, questo si configura come un clima temperato delle medie latitudini, con estati calde e umide ed inverni freddi e piovosi, a cui si associano anche fenomeni nevosi. L'orografia del territorio condiziona il regime dei venti, che tendono a perdere intensità a causa delle montagne che circondano l'area urbana.

3.2 INQUADRAMENTO GEOLOGICO-STRUTTURALE

L'area di studio si colloca nel contesto geologico strutturale dell'Appennino Centrale, la cui porzione sudorientale costituisce l'Appennino Umbro-Marchigiano. La catena è costituita da falde tettonicamente sovrapposte a vergenza orientale, legate ad una tettonica polifasica, caratterizzata da due fasi deformative che hanno coinvolto il basamento prepliocenico (Boccaletti et al., 1980). La prima fase deformativa di tipo compressivo ha interessato l'area dal Mesozoico al Miocene e ha portato alla formazione di pieghe e sovrascorrimenti tra le quali è nota l'anticlinale dei Monti Martani, questa presenta una

geometria a “scatola” con fianco orientale rovescio. La successiva fase deformativa è caratterizzata da una tettonica di tipo distensivo che si protrae per tutto il Pleistocene inferiore e anche successivamente, ma con minore intensità (Brozzetti, 1995). Durante questa fase tettonica si ha la formazione di importanti faglie distensive, come la faglia bordiera Martana e la riattivazione di antiche strutture tettoniche, queste hanno originato estese depressioni interne alla catena appenninica, divenute bacini di sedimentazione continentale. Di queste depressioni tettoniche intramontane la Conca Ternana è l'esempio più rilevante.

I litotipi affioranti (Fig.3.2), depositisi tra il Triassico e l'Olocene, appartengono a diversi ambienti deposizionali. Il territorio in esame, in prossimità delle aree di catena, è caratterizzato principalmente da litotipi calcareo e calcareo marnosi, appartenenti alla serie Umbro-Marchigiana; questi termini si osservano in affioramento nella catena narnese-amerina a O, nei monti Sabini a S e nei monti Martani ad est di Terni

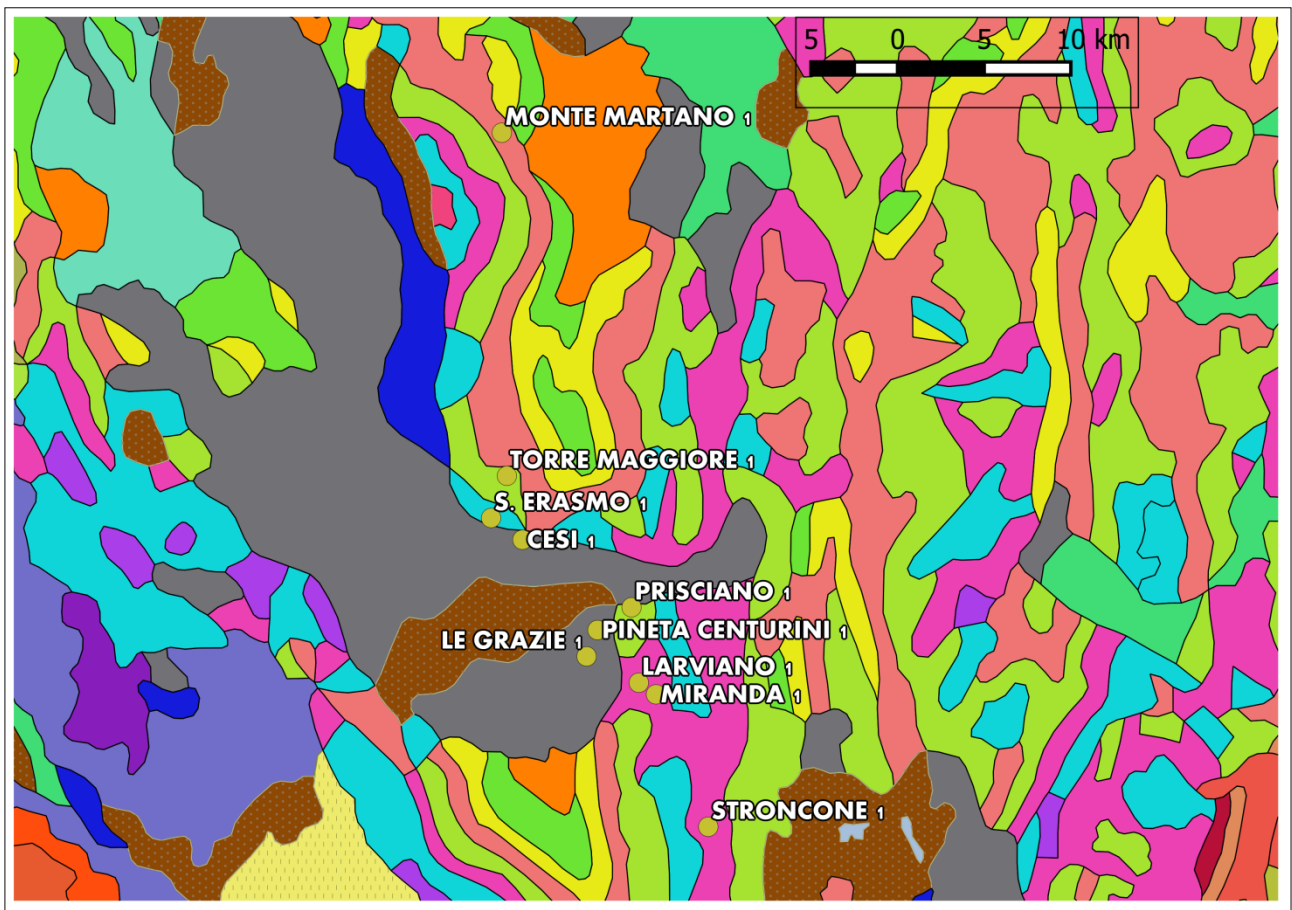










































Figura 3.2: carta geologica dell'area di interesse in scala 1:100000 (da cartografia geologica della Regione Umbria).

Legenda

Carta geologica

	Argille (Pleistocene)		Argille e marne talvolta con olistostromi (Pliocene)
	Calcari e calcari dolomitici neritici e di piattaforma (Triassico superiore)		Calcari e calcareniti neritici e di piattaforma (Paleogene)
	Calcari e calcari marnosi pelagici (Paleogene-Cretacico superiore)		Calcari e calcari marnosi detritici di scarpata (cretacico)
	Calcari e tavolta dolomie neritici e di piattaforma (Giurassico)		Calcari e calcari marnosi detritici di scarpata (Paleogene-Cretacico superiore)
	Calcari micritici e micriti argillose pelagiche (Cretacico-Giurassico superiore)		Calcari e calcari marnosi, con selce e detritici di scarpata (Giurassico)
	Calcari, calcari marnosi e marne, selciferi, pelagici (Giurassico)		Calcari e dolomie (Cambriano)
	Detriti, alluvioni terrazzate, fluviolacustri e fluvioglaciali (Pleistocene)		Calcari micritici e micriti argillose di piattaforma (Cretacico-Giurassico super)
	Detriti, depositi alluvionali e fluviolacustri, spiagge attuali (Olocene)		Calcari neritici e di piattaforma (Paleogene-Cretacico superiore)
	Dolomie cristalline neritiche e di piattaforma (Triassico superiore)		Calcari neritici e di piattaforma (Triassico medio)
	Laghi e Ghiacciai		Calcari organogeni e biodetritici neritici e di piattaforma (Cretacico superiore)
	Marne e marne calcaree detritiche di facies di scarpata (Paleogene)		Calcari organogeni e biodetritici neritici e di piattaforma (Cretacico)
	Marne e marne calcaree di facies pelagica (Paleogene)		Calcari organogeni, calcareniti (Miocene medio-inferiore)
	Marne talora con selce, di facies pelagica (Miocene medio-inferiore)		Dolomie neritiche e di piattaforma (Giurassico)
	Sabbie e conglomerati (Pleistocene)		Foiditi, tefriti (lave, piroclastiti e ignimbriti) (ciclo quaternario)
	Unita' arenacee e arenaceo-marnose (Miocene medio-inferiore)		Marne talora con selce, detritica, di facies di scarpata (Miocene medio-inferiore)
	Travertini (Pleistocene talora Olocene)		Sabbie e conglomerati (Pliocene)
	Unita' argillose (torbiditiche) (Miocene medio-inferiore)		Depositi glaciali (Pleistocene)
	Depositi lacustri e fluviolacustri (Pleistocene e Pliocene)		Dioriti (ciclo triassico)
	Arenarie ed argille (subordinati calcari ed evaporiti) (Miocene superiore)		Rioliti, riolaciti, latiti (lave, ignimbriti e piroclastiti) (ciclo quaternario)
			Latiti, trachiti, fonoliti (lave, ignimbriti, piroclastiti) (ciclo quaternario)
			Unita' arenacee e arenaceo-marnose (torbiditiche) (Paleogene)

La deposizione della successione ha inizio nel Triassico superiore e interessa differenti ambienti deposizionali, si passa da ambienti marini di piattaforma carbonatica, in cui si depositano successioni di calcari e calcari dolomitici, ad ambienti deposizionali di mare profondo (ambiente pelagico), rappresentati da rocce calcareo-silico-marnose (Chiocchini et al., 1976). I termini affioranti della successione umbro-marchigiana presentano età differenti, i più antichi sono costituiti da litotipi giurassici: si tratta di calcari-marnosi e calcari selciferi di ambiente pelagico e di calcari e dolomie di ambiente neritico; infatti, nel Lias medio la sedimentazione è fortemente controllata dalla tettonica, che comporta la presenza di un bacino articolato, con alti e bassi strutturali; in questo contesto si ha la sedimentazione di successioni differenti: nelle zone ribassate si depositano successioni potenti e continue (serie estesa), nelle zone di alto strutturale si ha una sedimentazione lacunosa e caratterizzata da spessori ridotti (Brozzetti, 1995). Sono anche presenti termini cretacici della serie umbro-marchigiana, costituiti da calcari micritici e micriti argillose di ambiente pelagico, affioranti sempre nei settori montuosi settentrionali e meridionali dell'area. Alla Serie Umbro-Marchigiana segue la sedimentazione di depositi flyschiodi, appartenenti alla formazione Marnoso-Arenacea, affioranti nella porzione meridionale dell'area di competenza e in prossimità del Monte Martano. Questi depositi messi in posto tramite flussi gravitativi, tra il Paleocene superiore ed il Miocene superiore, sono legati ai processi sedimentari di natura torbiditica, generati ai margini della piattaforma carbonatica.

Tra le dorsali dei monti di Narni-Amelia, i monti Martani e la Valnerina, si sviluppa l'area urbana di Terni, costituita da sedimenti alluvionali sabbioso-ciottolosi, attuali e recenti, e depositi argilloso-sabbiosi; si tratta di depositi di fondovalle che raggiungono la massima estensione areale all'interno della Conca Ternana. La conca è colmatata ai suoi margini da depositi continentali fluvio-lacustri, plio-pleistocenici, costituiti da materiale clastico, prevalentemente calcareo, legato ad una matrice limoso-sabbiosa (Martinelli et al., 1995). Ai margini dell'area, interdigitalizzati ai depositi continentali, affiorano detriti di falda e conoidi pedemontane, costituite da materiale granulare sciolto o poco cementato, con scheletro di natura calcarea, proveniente dai rilievi carbonatici (Farabollini et al., 1990).

3.3 USO DEL SUOLO

La carta dell'uso del suolo ha consentito di definire lo stato attuale di utilizzo del territorio dell'area di Terni, descritto in funzione delle principali attività che caratterizzano l'area. Ciò consente di studiare e definire i relativi cambiamenti nel tempo di un territorio, associati principalmente alle attività umane che condizionano in maniera significativa la qualità della risorsa suolo. Il sistema di classificazione si fonda su 12 classi principali di uso del suolo, elaborate in riferimento ai database scala nazionali e regionali (Fig. 3.3).

Il territorio di Terni costituisce un'area nella quale la presenza dell'uomo è ampiamente diffusa, il territorio è stato ed è, tutt'oggi, intensamente sfruttato dalle attività antropiche, infatti l'economia cittadina si fonda sulle numerose attività industriali e commerciali presenti nell'area. Come si osserva dalla carta dell'uso del suolo, il centro urbano è caratterizzato da una densa zona urbanizzata, in cui si inseriscono numerosi insediamenti industriali e commerciali. Terni è nota per l'importante sviluppo industriale che sin dal XIX secolo ha interessato il suo territorio. A S-E del centro cittadino si estende l'acciaieria del Gruppo Acciai Speciali Terni (AST), conosciuta per essere una delle prime produttrici mondiali di acciai inossidabili. Adiacente ad essa si sviluppa la discarica di Villa Valle, adibita allo smaltimento delle scorie. A N-O e ad O del centro urbano sono presenti un polo chimico e un polo di trattamento dei rifiuti, costituito da tre inceneritori (ARIA Spa, ASM, Printer) adibiti allo smaltimento dei rifiuti solidi urbani, di cui solo due oggi sono attivi. Il territorio presenta anche zone ad uso prevalentemente agricolo, nella porzione che si snoda ai margini del centro cittadino, sono presenti estese aree a seminativi, con tipici appezzamenti a coltura estensiva adibiti a rotazione colturale, mentre nelle fasce collinari il territorio è caratterizzato da colture permanenti. L'area che si colloca al di fuori della

conca, nelle zone montane, alle quote maggiori, rappresenta una zona tipicamente di interesse naturalistico non intaccata dalle attività umane, si tratta principalmente di aree boscate. In generale, il territorio di Terni risulta fortemente antropizzato, ciò ha determinato inevitabilmente una serie di problematiche di natura ambientale che soprattutto negli ultimi anni sono state monitorate e prese in considerazione.

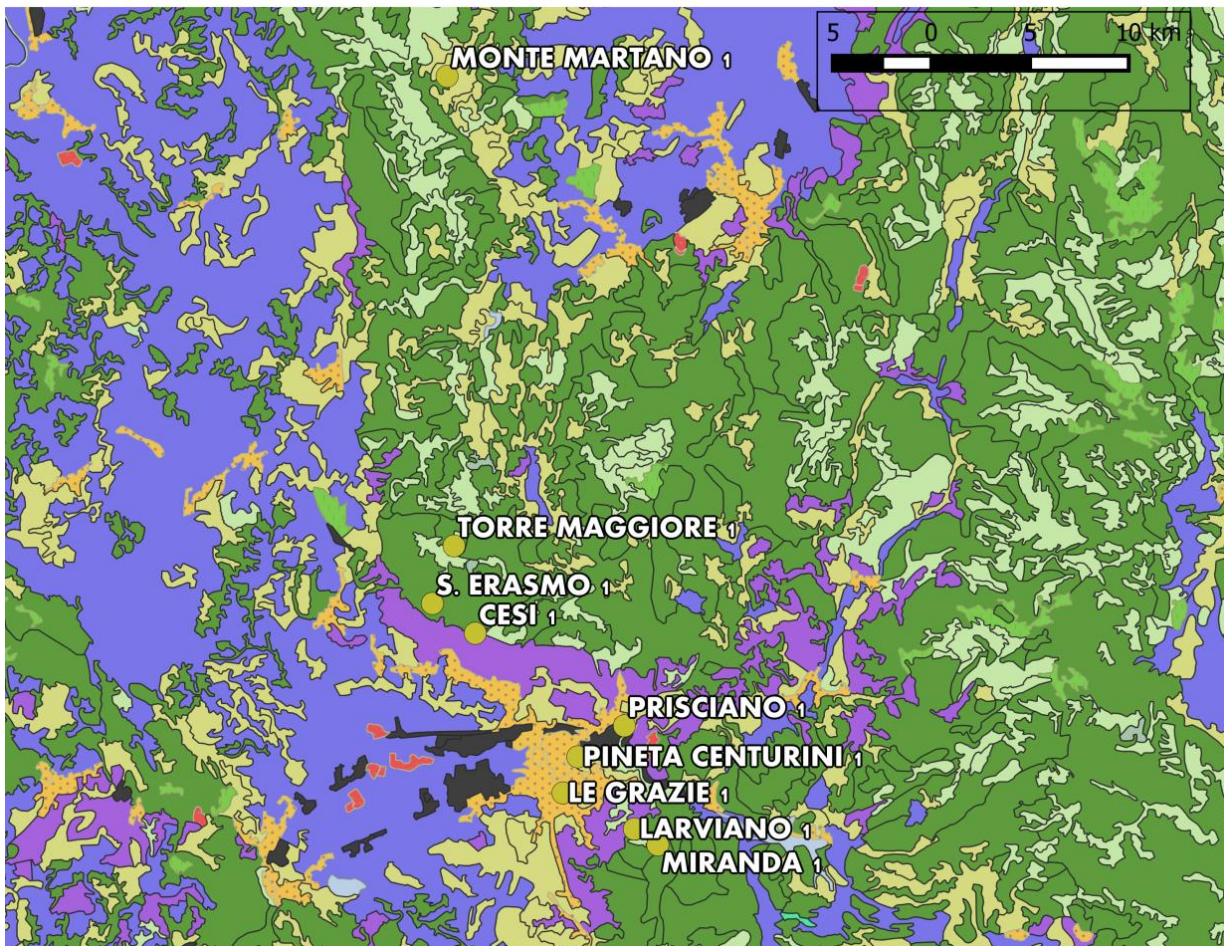
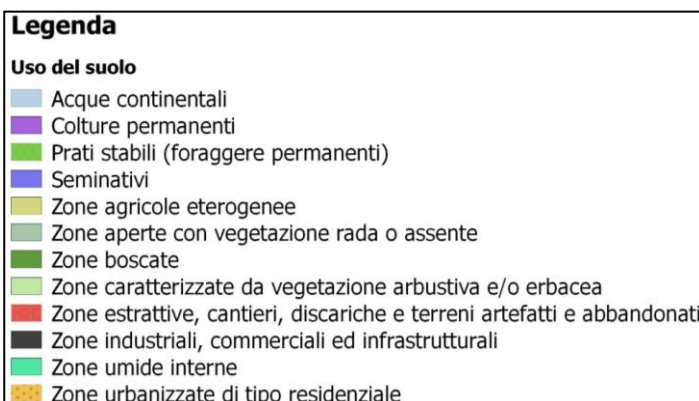


Figura 3.3: carta dell'uso del suolo dell'area di interesse (da cartografia della Regione Umbria)



3.4 STORIA INDUSTRIALE DI TERNI

La città di Terni vanta una storia industriale molto antica che ha inizio già dalla fine dell'800, quando divenne protagonista indiscussa di un importante processo di industrializzazione avvenuto durante la seconda rivoluzione industriale. Il rapido sviluppo socio-economico ha portato la città a diventare un importante polo metallurgico e chimico dell'economia italiana, si sviluppa a partire dal 1884 il polo siderurgico conosciuto con il nome di "Società degli Alti Forni, Fonderie e Acciaierie di Terni", un'industria siderurgica volta alla fabbricazione di cannoni e corazze per le navi, che segnerà fortemente lo sviluppo della città. Durante la Prima Guerra Mondiale, l'economia ternana si espande anche in altri settori, incrementando lo sviluppo economico della città, con la nascita di un polo chimico, caratterizzato dalla produzione di un nuovo ciclo di sostanze polimeriche per materie plastiche e fibre sintetiche.

Durante la seconda guerra mondiale la città viene semidistrutta avendo subito pesanti bombardamenti, ma presto riprende la sua economia investendo nel settore della produzione e distribuzione degli acciai speciali. Con la fine del conflitto mondiale il settore siderurgico è investito da un forte crescita, l'azienda statale "Terni Acciai Speciali" (AST) in breve tempo diventa la leader mondiale nella produzione di acciai inossidabili. In seguito l'azienda viene privatizzata, dalla tedesca Krupp e, nel 2001, viene fusa alla Thyssen (ThyssenKrupp). Il compromesso da accettare è notevole, in quanto l'inquinamento prodotto dall'acciaieria è inevitabile, all'interno dell'impianto di lavorazione vengono eseguite diverse lavorazioni, come:

- la fusione di rottami per produzione di acciaio liquido, inossidabile e al carbonio;
- la produzione di ghisa o acciaio;
- la trasformazione di metalli ferrosi;
- il trattamento delle superfici dei metalli e delle materie plastiche;
- l'eliminazione e il recupero di rifiuti pericolosi.

La realtà attuale della città di Terni è molto complessa, l'avvento del processo industriale ha portato a dei cambiamenti notevoli, determinando un'importante crescita economica della città. Nel rapporto di Legambiente, chiamato "Mal'aria", pubblicato nel 2012, i dati relativi alle emissioni dell'acciaieria del 2010 hanno classificato il sito come uno dei più inquinati a livello nazionale, responsabile dell'immissione nell'ambiente di diversi metalli, come: Mn, Ni, Cr, Mo e V e di fumi dell'acciaieria che contengono elevate quantità di inquinanti; infatti, a causa del processo di fusione, molti metalli passano in fase gassosa

come ossidi, a causa della presenza di ossigeno nell'atmosfera del forno e dell'elevata temperatura, per cui avviene l'ossidazione immediata. Sono, infatti, i fumi dispersi dall'acciaiera la problematica maggiore, in quanto si stima che producano circa 30 tonnellate di polveri ogni otto ore. Oggi, il sito di riferimento di stoccaggio delle scorie e delle terre di fonderia è la discarica di Villa Valle, la quale ha sostituito la vecchia discarica di Vocabolo Valle, nella quale in passato venivano stoccati i rifiuti e le scorie dell'acciaiera. Nonostante la discarica ad oggi risulti dismessa è noto il caso che nel 2007 ha interessato l'area. Durante i lavori pubblici effettuati per la costruzione della superstrada Terni-Rieti, gli scavi effettuati sotto la discarica hanno messo in luce la presenza di un lago sotterraneo di cromo-esavalente, noto come il "drago"; si tratta di 1400 m³ di liquido tossico, a soli 100 m dalle acque di falda, materiale che sembrerebbe essere stato smaltito dalla Thyssen (Fig. 3.4).



Figura 3.4: Ritrovamento del laghetto di cromo-esavalente, noto come il "Drago", da www.terninrete.it

Nella città di Terni sorgono inoltre tre inceneritori (Terni Ena, ASM, Printer), già presenti nel territorio dai primi anni '70; gli inceneritori sono utilizzati per lo smaltimento dei rifiuti urbani e hanno avuto un forte impatto sull'ambiente e sulla salute umana. In particolare, nell'area cittadina lo scorretto smaltimento dei liquami degli inceneritori hanno determinato

l'immissione nel fiume Nera di elevate quantità di mercurio, selenio, cadmio, cromo, nichel, piombo, manganese, rame, zinco; a causa della combustione di sostanze tossiche e di rifiuti ospedalieri radioattivi e non, nell'aria venivano liberati per combustione acido cloridrico e diossine. Oggi l'inceneritore ASM è in fase di smantellamento, ma nel territorio restano ancora gli altri due impianti; noto sin dall'inizio del '900 è lo stabilimento elettrochimico di Papigno, chiuso negli anni '70; la sua presenza ha avuto un impatto elevatissimo sul territorio a causa delle emanazioni polverose, prodotte dalle operazioni di lavorazione del carburo e della calcianamide, e delle emanazioni di gas tossici dovute alle emissioni di anidride solforosa e di ammoniaca. L'area oggi costituisce uno tra i siti d'interesse nazionale per l'esecuzione di opere di bonifica, in quanto l'inquinamento ambientale generato è stato elevatissimo. Oggi i centri di sviluppo di maggior rilievo della città di Terni sono: il polo siderurgico, il polo chimico e il polo di trattamento dei rifiuti e la loro presenza nel territorio ha prodotto notevoli problematiche ambientali tanto da far divenire Terni una realtà nota per le problematiche d'inquinamento ambientale.

3.5 CLIMA E FENOMENO DELLE NUBI OROGRAFICHE

Il territorio della provincia di Terni risulta un'area di grande interesse ambientale per i fenomeni di dispersione degli inquinanti in atmosfera, questi fenomeni sono influenzati fortemente dalle caratteristiche orografiche e climatiche del territorio. Alle peculiari caratteristiche ambientali della conca ternana si affianca il forte impatto antropico dovuto allo sviluppo industriale dell'area. La particolare configurazione morfologica della conca ternana, delimitata dalle catene montuose dell'Appennino umbro-marchigiano e del Subappennino laziale, influenza il regime climatico del territorio, che presenta i caratteri tipici delle zone di bassa quota e delle medie latitudini (Arpa-Umbria, 2013). Tendenzialmente il clima è caldo e temperato, caratterizzato da estati calde e umide, con scarse piogge, ed inverni freddi e piovosi con fenomeni nevosi di una certa consistenza. La temperatura media annuale è di 14.5 °C mentre la piovosità media annuale è di 854 mm. Secondo la classificazione dei climi di Köppen, la più usata tra le classificazioni climatiche relative alle diverse aree geografiche della Terra, l'area di Terni ricade nel gruppo climatico, identificato dalla sigla *Csa*, ovvero si tratta di una zona a clima temperato e umido, con estati asciutte e molto calde (il mese più caldo è superiore a

22 C). Questa classificazione tiene conto dei valori di temperatura e delle precipitazioni di un'area riferite alle medie annue.

Le peculiari caratteristiche del territorio, quali le condizioni orografiche e il clima, determinano nella conca lo sviluppo di importanti fenomeni quali l'inversione termica e le nubi orografiche, fenomeni che influenzano la dinamica degli inquinanti in atmosfera, soprattutto durante il periodo invernale.

Il fenomeno delle inversioni termiche nei bassi strati atmosferici ha una grande importanza nel condizionare i processi di dispersione e rimozione degli inquinanti. Questo fenomeno interessa il profilo termico verticale dell'atmosfera terrestre e si riscontra quando al crescere della quota non si registra una progressiva diminuzione della temperatura, come avviene di norma, ma si ha un livello anomalo di incremento di temperatura che costituisce lo strato di inversione termica (Fig.3.5).

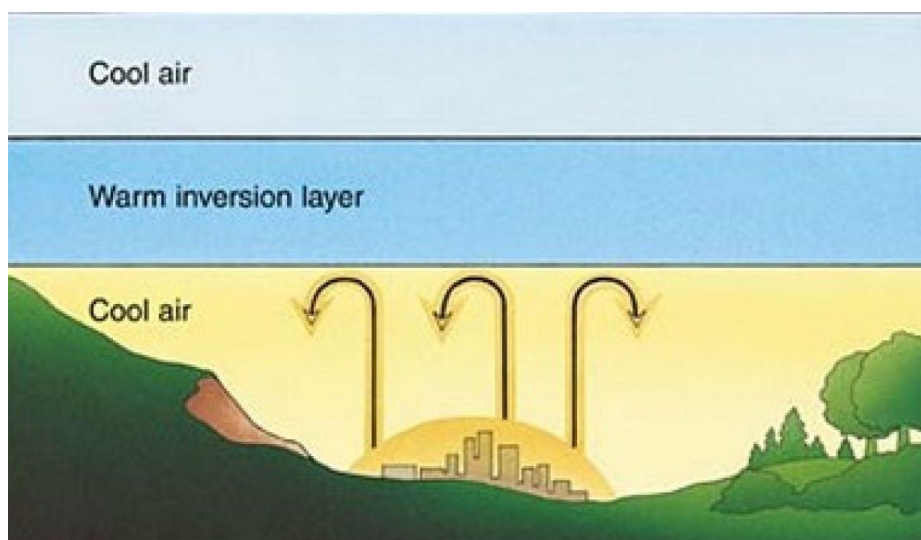


Figura 3.5: schema della bassa atmosfera durante una inversione termica

Di norma la temperatura dell'aria nella troposfera decresce all'aumentare della quota (circa 6.7°C per Km), ciò consente un continuo rimescolamento delle masse d'aria calde che, per convezione, si spostano dalle quote più basse, dove vengono riscaldate al contatto con il terreno che disperde calore, e risalgono verso l'alto, andando a sostituire le masse di aria fredda presente a quote maggiori; talvolta, può accadere che lungo il profilo termico dell'atmosfera terrestre si misuri un incremento di temperatura con la quota, si parla allora di inversione termica. Le inversioni si possono originare: al suolo, per effetto dell'irraggiamento terrestre notturno, o per subsidenza atmosferica.

La conca ternana è interessata da questo fenomeno e presenta uno strato di inversione termica tra i 200-300 m di quota. Questo strato di inversione è generalmente molto stabile

e agisce come un “coperchio” che limita il rimescolamento verticale dell’aria, determinando la stagnazione in atmosfera degli inquinanti (Moroni et al., 2013).

Un altro processo di estrema importanza che condiziona i fenomeni di deposizione atmosferica degli inquinanti al suolo è il fenomeno delle nubi orografiche, (Fig.3.6 a,b,c); infatti, diversi studi hanno dimostrato che questo fenomeno incrementa le precipitazioni atmosferiche con la quota, causando di conseguenza un aumento delle deposizioni atmosferiche per via umida (Stankwitz et al., 2012).

Questo processo si sviluppa in aree caratterizzate da una topografia articolata, in cui si hanno delle zone ad alta quota collocate in prossimità di aree vallive, questa condizione si osserva nell’area della conca ternana; il riscaldamento dell’aria a contatto con il terreno nelle zone a valle, a basse quote, fa sì che l’aria si dilati diminuendo la propria densità, e ne permette la risalita verso l’alto a causa dei moti convettivi. La diminuzione della temperatura con l’altezza e il raffreddamento ulteriore prodotto dall’espansione adiabatica, determinano il raffreddamento della massa d’aria, causando la condensazione del vapore acqueo in essa presente e formando le nubi. Le goccioline di acqua che si formano attorno alle particelle di aerosol atmosferico, raggiunte le opportune dimensioni, precipitano per gravità causando la deposizione delle sostanze presenti nell’aerosol stesso, inclusi gli inquinanti.



Figura 3.6 a,b,c: Fenomeno delle nubi orografiche. (<https://sites.google.com/site/isegetridellaterra/l-atmosfera/il/10-nubi-e-precipitazioni/10-3-risalita-e-precipitazioni>)

Per quel che riguarda il regime dei venti, questi sono influenzati dalla particolare conformazione del territorio, infatti le barriere montuose che circondano la conca ternana condizionano la circolazione dei venti e la loro intensità. Nell’aria di Terni, i venti sono orientati lungo il corso del fiume Nera (Fig.3.7), principalmente derivano dai settori di N-NE, NE e S-SO. Quindi nell’area ternana i venti hanno un ruolo determinante nel condizionare il trasporto degli inquinanti prodotti nell’area urbana, favorendone la

dispersione anche a grandi distanze. In particolare dagli studi condotti dall'ARPA risulta chiaro che il fenomeno delle polveri prodotte dai diversi impianti industriali sia favorito dal regime dei venti di Sud-Ovest, mentre i venti del settore di Nord-Est tendono a far migrare le polveri, generate dall'insediamento industriale, nella direzione opposta (ARPA-Umbria, 2002). Di conseguenza, la caratterizzazione delle condizioni meteorologiche e orografiche di un territorio e nel caso specifico della Conca ternana hanno un ruolo di grande importanza nello studio dei fenomeni di inquinamento atmosferico, che risultano favoriti da particolari condizioni meteo climatiche, presenti, infatti, nel territorio in esame: stabilità atmosferica, situazioni di inversione termica al suolo, elevata insolazione associata ad assenza di vento.

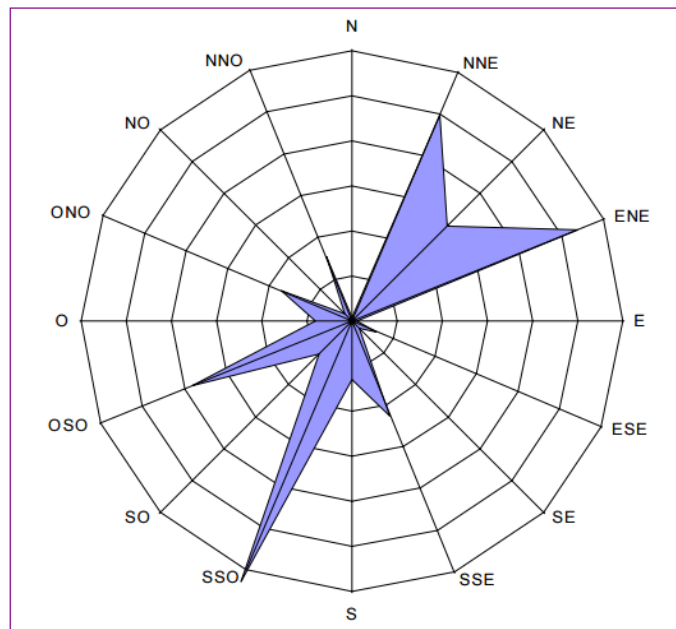


Figura 3.7: Rosa dei venti calcolata su base annuale, che mostra le frequenze delle direzione dei venti nel 2002, (Terni). (ARPA Umbria, 2002).

CAPITOLO 4. MATERIALI E METODI

Le analisi geochimiche condotte in questo lavoro hanno interessato il campionamento e la successiva analisi di 40 campioni di suolo provenienti dall'area di Terni. I campioni sono stati prelevati da 10 stazioni (Fig. 4.1), disposte secondo una direzione che attraversa la Conca ternana da nord a sud. In particolare, la scelta delle stazioni di campionamento non è stata casuale, ha interessato siti spazialmente eterogenei:

- i siti di Prisciano, Pineta Centurini, Le Grazie sono collocati all'interno della conca, nell'area urbana di Terni, in prossimità delle principali sorgenti di contaminazione;
- i siti di Torre Maggiore, S.Erasmo, Cesi, Miranda, Larviano e Stroncone sono ubicati al di fuori della conca, a quote maggiori, in particolare i primi tre siti sono collocati a Nord della città di Terni, in direzione sottovento rispetto alle fonti di contaminazione (AST), mentre le altre tre si trovano a sud dell'area urbana;
- il sito di Monte Martano è stato scelto a grande distanza dal centro cittadino, con lo scopo di utilizzare dati provenienti da suoli non contaminati dagli apporti antropici e quindi al fine di poter valutare l'entità della contaminazione indotta dalle sorgenti antropiche.

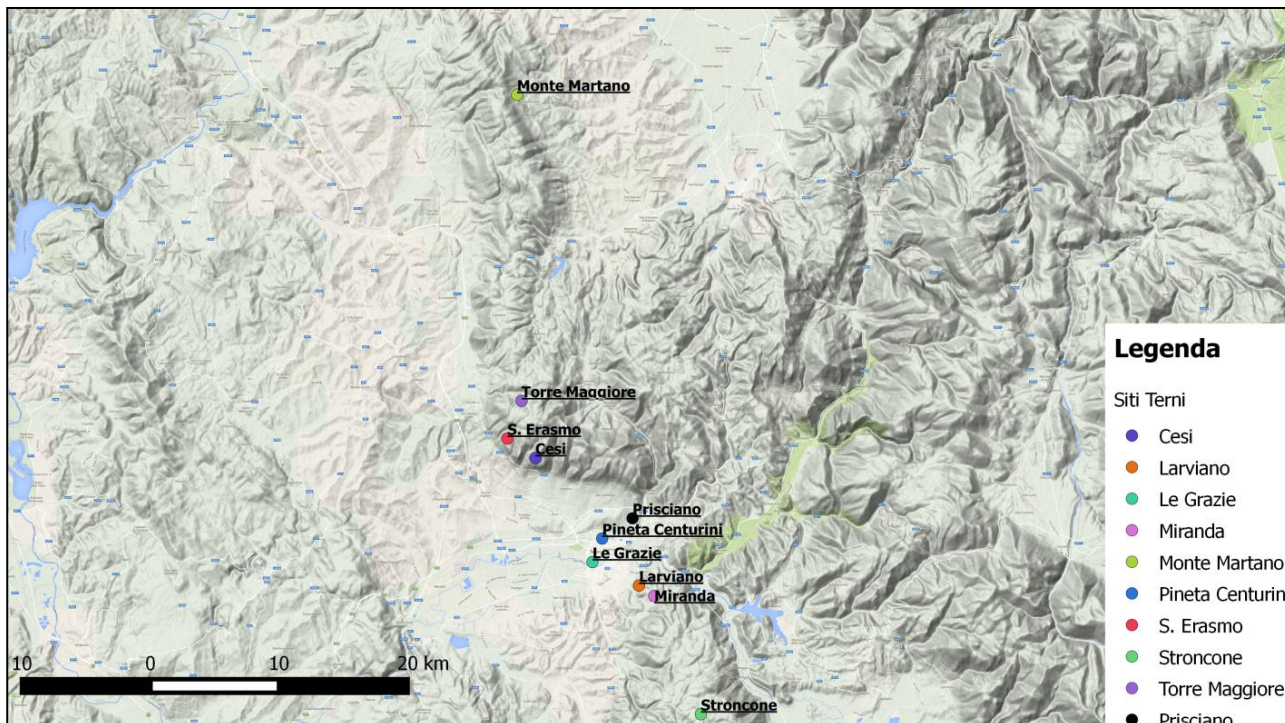


Figura 4.1: Ubicazione dei siti di campionamento.

Ogni stazione risulta una entità singolare, in quanto ognuna presenta specifici caratteri in termini di (Tab. 4.1):

- litologia. In gran parte dei siti si ha la presenza di litologie calcareo-marnose che affiorano principalmente nelle catene montuose, mentre nelle zone di pianura, quindi nell'area urbana, si hanno prevalentemente depositi alluvionali recenti;

- uso del suolo. Lo stato attuale di utilizzo del territorio dell'area è condizionato fortemente dall'azione antropica, con aree urbanizzate e attività industriali, soprattutto nell'area cittadina, mentre ai margini del centro urbano sono presenti aree adibite alle attività agricole;

- quota. Dal punto di vista topografico l'area risulta abbastanza eterogenea, il territorio ha il tipico assetto di una conca, con zone a bassa quota nel settore centrale dell'area, dove si raggiungono i 133 m s.l.m e zone ad alta quota ai margini della Conca, dove si raggiungono i 1100 m s.l.m.;

è stato così possibile definire la distribuzione e la concentrazione degli inquinanti, ovvero dei metalli e non metalli e dei radionuclidi, dal punto di vista spaziale, in quanto i siti si trovano a diverse distanze dalle principali fonti di contaminazione, e verticalmente, lungo il profilo del suolo; lo scopo di tale studio è stato:

-valutare l'entità delle deposizioni atmosferiche in relazione alla quota;

- valutare la mobilità e la concentrazione degli elementi in traccia lungo il profilo del suolo;

Tabella 4.1: Schema riassuntivo sulle caratteristiche relative ai 10 siti di campionamento. Sono evidenziati in giallo i siti naturali, in grigio i siti caratterizzati dalle attività antropiche.

Stazione	Quota (m)	Lat	Long	Litologia	Uso del suolo
Monte Martano (MM)	1100	42.78917	12.59778	Calcari marnosi pelagici	Zone agricole eterogenee
Torre Maggiore (TM)	967	42.63232	12.60092	Calcari micritici	Zone caratterizzate da vegetazione arbustiva e/o erbacea
S.Erasmo (ERA)	724	42.61304	12.59109	Calcari e dolomie neritici	Zone boscate
Cesi (CES)	338	42.60306	12.6106	Depositi lacustri e fluviolacustri	Colture permanenti
Prisciano (PR)	156	42.5721	12.6785	Calcari micritici	Zone industriali, commerciali ed infrastrutture
Pineta Centurini (PCEN)	133	42.56	12.6573	Depositi lacustri e fluviolacustri	Zone urbanizzate di tipo residenziale
Le Grazie (LGR)	149	42.54963	12.65052	Depositi lacustri e fluviolacustri	Zone urbanizzate di tipo residenziale
Larviano (LAR)	385	42.53756	12.68305	Calcari marnosi e selciferi	Colture permanenti
Miranda (MIR)	618	42.53223	12.69373	Calcari marnosi e selciferi	Zone boscate
Stroncone (STR)	956	42.4715	12.72627	Calcari marnosi e selciferi	Zone caratterizzate da vegetazione arbustiva e/o erbacea

Per ogni stazione sono state prelevate 3 carote di suolo di 20 cm di profondità, successivamente rimescolate al fine di ottenere un campione più rappresentativo. Il campionamento è stato effettuato con un carotatore formato da un cilindro cavo di teflon avente diametro di 7 cm e profondità di 20 cm. Ogni carota è stata poi sezionata ogni 5 cm di profondità, in funzione dei principali intervalli di profondità: 0-5cm, 5-10cm, 10-15cm, 15-20cm. Dopo aver essiccato il materiale all'aria per circa 15 giorni, i campioni sono stati setacciati con una maglia di 2 mm, operazione che ha consentito di raccogliere la frazione granulometrica fine del suolo (matrice), utilizzata per lo studio della geochimica dei suoli. La polvere ottenuta è stata riposta in appositi contenitori di polistirene di 54 mm di diametro. Ogni campione è stato poi etichettato con il sito e la località, il numero del campione e la profondità di campionamento ed infine è stato riportato il peso netto di suolo contenuta. I campioni sono stati quindi analizzati tramite differenti tecniche analitiche. Di seguito sono descritte le tecniche e le procedure analitiche eseguite in laboratorio sui campioni di suolo trattati nello studio.

4.1 SPETTROMETRIA GAMMA

La spettrometria gamma è una tecnica analitica che consente la determinazione qualitativa e quantitativa dei radionuclidi gamma-emettitori, presenti nei campioni.

Questo metodo analitico si basa sulla radioattività, cioè quel fenomeno naturale che interessa atomi instabili energeticamente, i quali decadono, ovvero si trasformano spontaneamente in un diverso nuclide, emettendo delle particelle cariche (α , β^+ , β^-) e/o delle radiazioni elettromagnetiche (γ) con lo scopo di raggiungere una maggiore stabilità energetica. Le radiazioni emesse dai radionuclidi possono quindi essere di diverso tipo: radiazioni corpuscolari (α e β) ed elettromagnetiche (γ). I raggi gamma sono onde elettromagnetiche di alta energia, prive di carica elettrica; la spettrometria gamma si basa sul riconoscimento dei radioisotopi in funzione delle loro emissioni γ caratteristiche. Essendo i raggi γ privi di carica sono rilevati solo quando producono interazioni significative nel rivelatore, interagendo con la materia in tre modi, e precisamente: l'effetto fotoelettrico, l'effetto Compton, la creazione di coppie, se questi processi non si verificano la radiazione attraversa indisturbata la materia. I fotoni cedono in parte la loro energia e vengono trasformati in una certa quantità di carica elettrica, ovvero un segnale elettrico misurabile, proporzionale all'energia dei fotoni. Il risultato è uno spettro γ , cioè uno spettro di energia,

espresso come numero degli impulsi elettrici in funzione dell'energia delle radiazioni (esempio in Fig. 4.2).

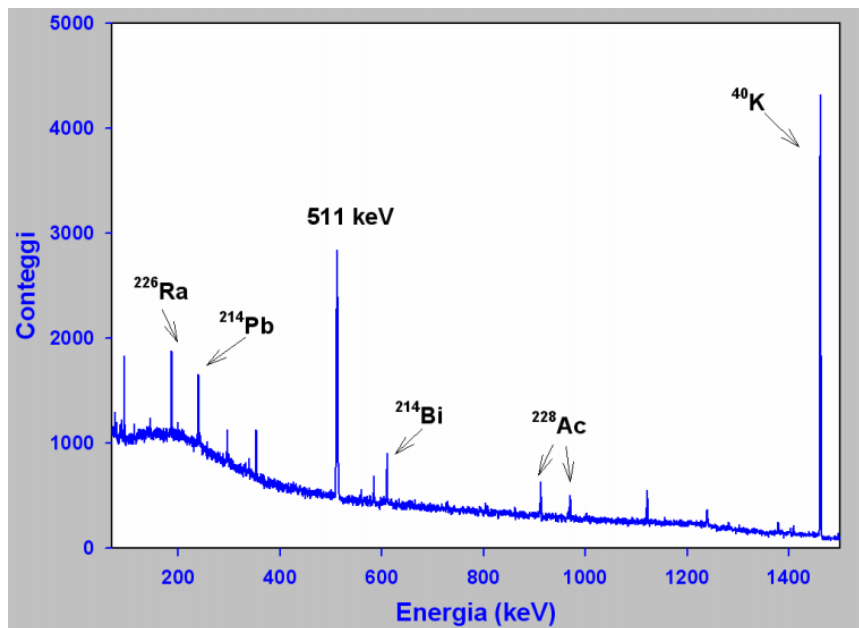


Figura 4.2: esempio di uno spettro di emissione gamma dei radionuclidi.

Sistema di acquisizione dati.

In uno spettrometro gamma distinguiamo diverse componenti (Fig. 4.3):

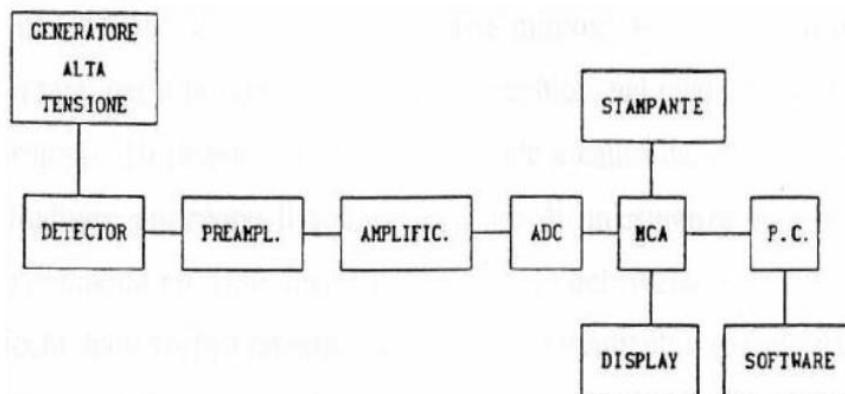


Figura 4.3: componenti della spettrometria y presenti in laboratorio.

- un generatore ad alta tensione connesso al rivelatore;
- un sistema di raffreddamento ad azoto liquido: il corretto funzionamento del rivelatore è possibile solo a temperature criogeniche, così da prevenire il trasferimento di calore dalla parte esterna (temperatura ambiente) al rivelatore (Debertin e Helmer, 1988). In

questo modo si evitano due problemi: il primo, è associato al fatto che in mancanza del corretto raffreddamento del rivelatore, quest'ultimo va sotto tensione e ciò può determinare la rottura del cristallo; il secondo è dovuto al rumore termico, l'effetto di *noise*, causato dalla generazione termica dei portatori di carica nel semiconduttore. Il sistema di raffreddamento consente di ridurre il rumore termico al massimo (Fifield e Kealey, 1999).

- un rivelatore: è un trasduttore che trasforma l'energia del fotone in ionizzazioni che producono l'impulso elettrico; il rivelatore deve presentare precise caratteristiche costruttive, cioè deve essere costruito con un materiale opportuno e dimensioni adatte che garantiscano una buona probabilità di interazione dei fotoni con il rivelatore. I rivelatori sono caratterizzati dai seguenti parametri:

- la risoluzione, è la sua capacità di distinguere righe spettrali adiacenti. Si misura in larghezza del picco a metà altezza (FWHM, *Full Width at Half Maximum*), ad energie specifiche;
 - l'efficienza assoluta e relativa: la prima rappresenta il rapporto tra i fotoni rilevati e quelli realmente emessi dalla sorgente. La probabilità che un'interazione avvenga dipende dalle caratteristiche del mezzo rivelatore (volume attivo della zona intrinseca) e dall'energia dei raggi gamma. All'aumentare dell'energia, l'efficienza diminuisce in quanto i raggi gamma sono in grado di percorrere distanze più lunghe senza interazioni rilevanti. L'efficienza dipende anche dalla geometria usata per il campione, in quanto influisce sulla frazione delle radiazioni emesse che si dirigono verso il detector per essere rivelate. L'efficienza relativa è riferita ad una efficienza "standard" di un particolare rivelatore;
 - il rapporto picco/Compton: l'effetto Compton genera un rumore di fondo alle basse energie, questo disturbo sarà tanto minore quanto più alto risulta questo rapporto.
- la schermatura, è un pozzetto di piombo, utilizzato per diminuire l'influenza della radioattività ambientale sulle misure, cioè ha lo scopo di ridurre al minimo possibile i conteggi di fondo, dovuti alla radioattività naturale dei materiali che costituiscono la strumentazione, dei campioni, la radioattività dell'aria e della radiazione cosmica;

- un circuito elettronico: consiste di un preamplificatore (per amplificare la corrente in uscita dal rivelatore e trasformarla in impulsi) e di un amplificatore (per amplificare il segnale e migliorare il rapporto segnale rumore);
- un convertitore analogico-digitale (ADC) che trasforma l'altezza degli impulsi in valori digitali che, in seguito, vengono registrati sotto forma di spettro dall'analizzatore multicanale (MCA);
- un calcolatore che serve per acquisire, analizzare ed archiviare lo spettro. I dati sono trasmessi ad un computer che tramite l'utilizzo di software restituisce un'interfaccia grafica ovvero lo spettro;

Una ulteriore caratteristica dello spettrometro gamma è rappresentata dalla sua sensibilità di misura definita dalla minima attività rilevabile, *minimum detectable activity* (MDA), misurata in Becquerel (Bq). Questo parametro permette di stimare, in un tempo di misura prefissato, la minima attività di un nuclide in un campione, al di sotto della quale non è più possibile determinare l'estensione della grandezza misurata. I fattori che influenzano questo parametro sono: la geometria, il fondo, la risoluzione del detector e il radionuclide stesso.

Calibrazione in energia ed efficienza

Due importanti operazioni devono essere eseguite per effettuare l'analisi qualitativa e quantitativa dei radionuclidi presenti nei campioni, cioè il sistema deve essere calibrato in energia ed in efficienza.

- la calibrazione in energia: è la prima operazione che deve essere eseguita, consente di effettuare una analisi qualitativa dei campioni. È espressa dalla capacità del sistema spettrometrico di associare ogni canale del rivelatore ad un'energia, così da individuare i radionuclidi presenti nello spettro sotto forma di foto picchi. Per eseguire questa operazione si usa una sorgente standard di γ -emettitori (multipicco), noti sia dal punto di vista qualitativo (tipo di radionuclidi) che quantitativo (concentrazione). Si associa, quindi, ad ogni radionuclide dello *standard*, uno e un solo canale del rivelatore. In questo modo si costruisce una retta di regressione lineare, ovvero la curva di calibrazione in energia (Fig. 4.4), che presenta in ordinate l'energia del fotopicco (keV) e in ascisse il canale

corrispondente (V), in maniera da identificare tutti i canali del rivelatore, utilizzando il metodo dei minimi quadrati.

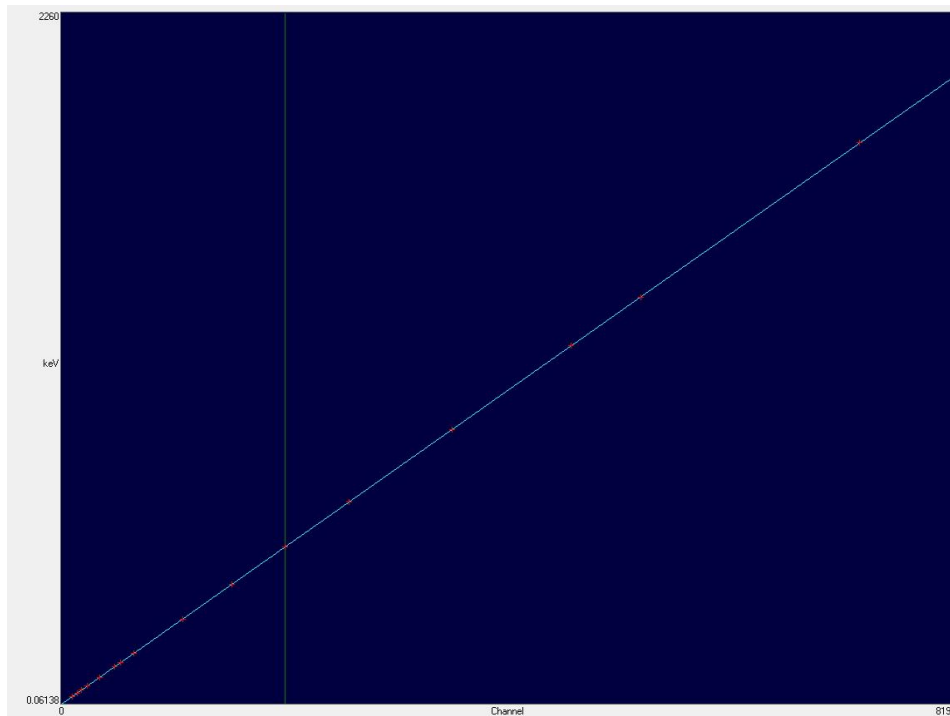


Figura 4.4: curva di calibrazione in energia

- la calibrazione in efficienza: consente di fare una analisi di tipo quantitativo dei campioni; viene eseguita misurando i conteggi rilevati nei singoli picchi (area in counts/sec) dei radionuclidi, presenti nella miscela standard di γ -emettitori e li si rapporta con l'attività certificata degli stessi radionuclidi (Lionaki, 2009-2010). Essa dipende dal tipo di rivelatore, dall'energia della radiazione e dalla geometria di conteggio (dalla distanza tra il rivelatore e la sorgente). L'efficienza (ε) si può esprimere come:

$$\varepsilon = cps / (A_{std} \times i)$$

dove

ε = efficienza;

cps = numero di conteggi per secondo (counts/sec) registrato dal rivelatore per una determinata energia nell'unità di tempo;

A_{std} = attività certificata dallo standard (Bq), cioè il contenuto di radioattività;

y_i = probabilità di emissione fotonica (*yield*) del radionuclide che emette a quell'energia;

un'ulteriore operazione di "best fit" deve essere eseguita in quanto ε non è costante nell'intervallo di energie in cui si opera (0-2000 keV) per cui bisogna raccogliere i dati di efficienza in tutto l'intervallo di lavoro e successivamente individuare la funzione di efficienza più adatta. Il programma analizza i dati per le varie energie e successivamente consente di fare un'interpolazione dei valori di efficienza ottenuti e dà come risultato una curva di efficienza (di tipo polinomiale o quadratica) (Fig.4.5). Le misure ottenute per le calibrazioni in energia e in efficienza sono poi impiegate dal software per l'analisi degli spettri incogniti.

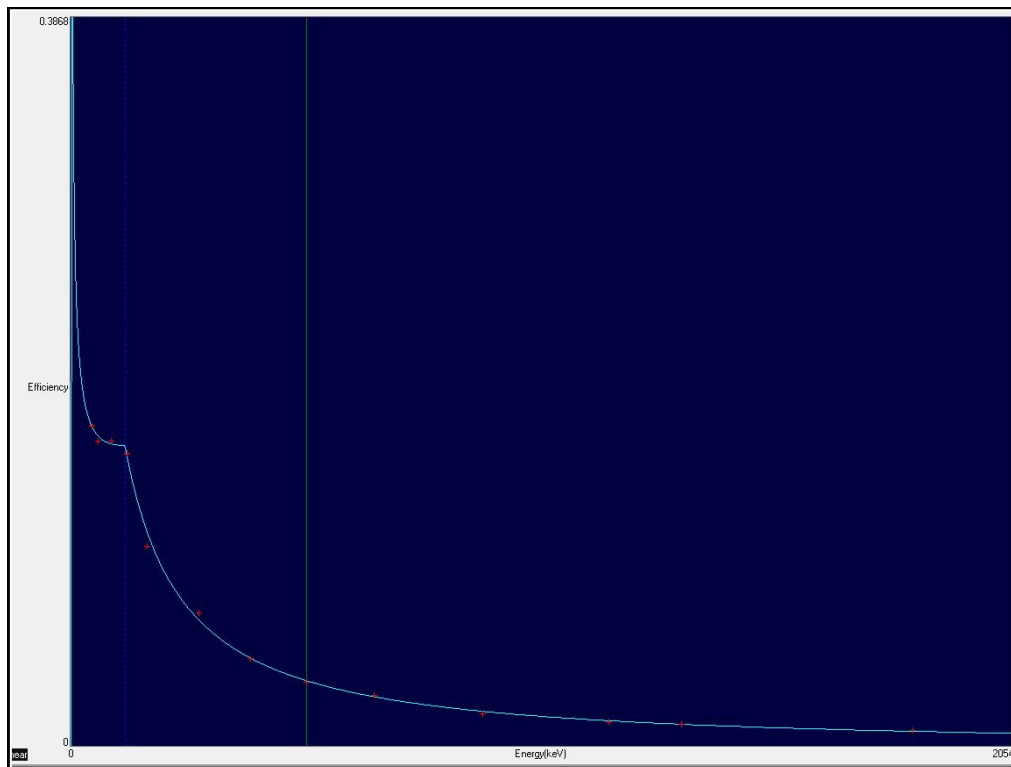


Figura 4.5: curva di calibrazione in efficienza, curva quadratica

Preparazione dei campioni

Prima dell'analisi, i campioni di suolo sono stati pesati e preparati in modo da riprodurre la geometria delle soluzioni standard, utilizzate per la calibrazione in energia ed efficienza. Ogni campione è stato inserito in un contenitore di polistirene per uno spessore di circa 1 cm, Fig. 4.6.



Figura 4.6: campioni di suolo nei contenitori di polistirene

In seguito, i campioni sono stati inseriti nel rivelatore di tipo coassiale, Ortec PROFILE Coaxial HPGe Photon Detector (Figura 4.7), con cui è possibile eseguire l'analisi di fotoni gamma a bassa ed alta energia. Questi rivelatori hanno una geometria tale da consentire loro, grazie allo spessore del rivelatore, di rilevare anche i fotoni più energetici. Un radionuclide viene rilevato solo se all'energia corrispondente presenta un picco con un'area maggiore o uguale alla minima attività rilevabile. Lo spettro dei campioni è stato acquisito per circa 80000 s (un giorno), ciò consente di effettuare un conteggio apprezzabile e di minimizzare l'incertezza di misura.



Figura 4.7: rivelatore coassiale, Ortec PROFILE Coaxial HPGe Photon Detector

In seguito, grazie all'utilizzo del software dedicato ORTEC GammaVision® 6.8, è stata effettuata l'analisi degli spettri γ ottenuti per i nostri campioni. Per l'analisi qualitativa si utilizza una libreria di radionuclidi noti e scelti in base all'analisi che si esegue. Inoltre, per ognuno dei campioni è stata effettuata la correzione della radioattività misurata alla data di campionamento, per definire il decadimento intercorso nel tempo tra il prelevamento del campione e la sua misura in laboratorio. Il risultato è un report contenente tutte le informazioni dello spettro: i parametri utilizzati per l'analisi, i valori di attività dei radionuclidi rilevati e le incertezze di misura corrispondenti (Carboni, 2013-2014).

4.2 FLUORESCENZA DI RAGGI X (XRF)

L'analisi dei campioni e la loro caratterizzazione geochimica è stata eseguita attraverso l'elaborazione dei dati ottenuti tramite l'analisi XRF. Questa metodologia si basa sul riconoscimento delle radiazioni componenti lo spettro discontinuo emesso dal campione (analisi qualitativa) e sulla valutazione dell'intensità di tali radiazioni, confrontata con quella di campioni a composizione nota (analisi quantitativa), (Toffano, 2006-2009). Questa tecnica analitica non prevede alcun trattamento distruttivo del campione, quest'ultimo deve essere unicamente preparato per l'analisi strumentale, ciò significa che il campione deve essere prima macinato e polverizzato per consentire la preparazione di pasticche che andranno inserite nello spettrometro. L'analisi consente una valutazione qualitativa e quantitativa del contenuto totale dei metalli nel campione e consente di determinare le concentrazioni sotto forma di ossidi percentuali degli elementi maggiori. Per contenuto totale si intende l'effettiva concentrazione dell'elemento, indipendentemente dalla forma chimica e dallo stato di ossidazione in cui l'elemento stesso si trova all'interno della matrice.

Preparazione del campione:

I campioni di suolo, disposti negli appositi contenitori di polistirene di 54 mm di diametro (Fig. 4.8 a,b), sono stati preparati per l'analisi XRF, secondo le seguenti fasi: polverizzazione del campione, pesatura del contenitore vuoto e del suolo macinato, realizzazione delle pasticche.



Figura 4.8 a, b: Campioni di suolo nei contenitori di polistirene

Il campione di suolo è stato inserito in un mulino ad anelli di agata, in masse rotanti (Fig. 4.9 a,b), fissato ad un piatto vibrante, soggetto ad una vibrazione orizzontale e circolare (Fig. 4.10) Lo strumento è costituito da due anelli vibranti tra i quali è disposto il materiale (Fig. 4.11), tramite 3 diversi principi di macinazione: pressione, impatto e frizione, si ottiene una polvere finissima (<10 micron) del materiale campionato.



Figura 4.9 a, b: Mulino ad anelli di agata con masse rotanti.



Figura 4.10: piatto vibrante in cui è inserito il mulino ad anelli



Figura 4.11: Il campione è inserito all'interno del mulino di agata tra due anelli vibranti.

Su una bilancia analitica è stato pesato il contenitore vuoto e in seguito il campione macinato; questa procedura consente, conoscendo il peso iniziale del campione e del contenitore, di stimare la quantità di materiale eventualmente perso con la polverizzazione, quindi ci permette di valutare la possibilità di proseguire l'analisi (Fig. 4.12).



Figura 4.12: bilancia analitica

In seguito, una volta raccolta la polvere dal mulino, si effettua la pesatura del campione per valutare la quantità di materiale perso. Successivamente si procede alla realizzazione delle pasticche, utilizzando dei cilindri concentrici (Fig. 4.13 a-b-c). Si inseriscono circa 3 grammi di polvere in un cilindro cavo e si pressa il contenuto per compattare la polvere (Fig.13 d). Le pasticche vengono associate ad un supporto di acido borico, ottenuto pesando circa 8-10 g di acido, che andrà a costituire la parte esterna della pasticca.

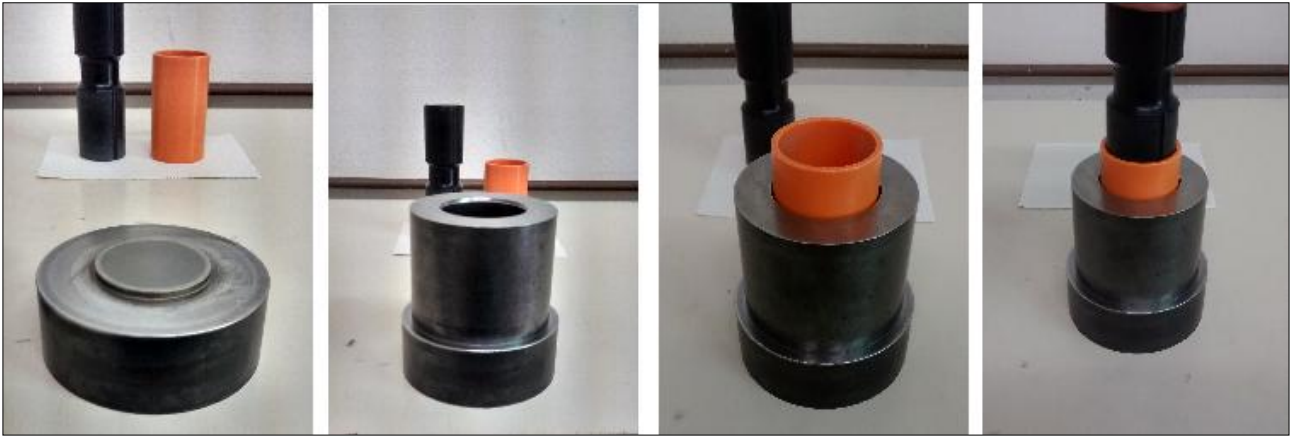


Figura 4.13 a-b-c-d: procedura per la realizzazione delle pasticche per l'analisi XRF.

Lo strumento così preparato viene inserito nella pressa, Fig. 4.13, per compattare e indurire il materiale con una pressione di circa 20 t/cm².



Figura 4.14: pressa con inserito il campione prima dell'operazione

Si estrae la struttura cilindrica dalla pressa e si inserisce un anello metallico alla base, da qui si estrae la pasticca pronta per l'analisi (Fig. 4.15 a-b-c).

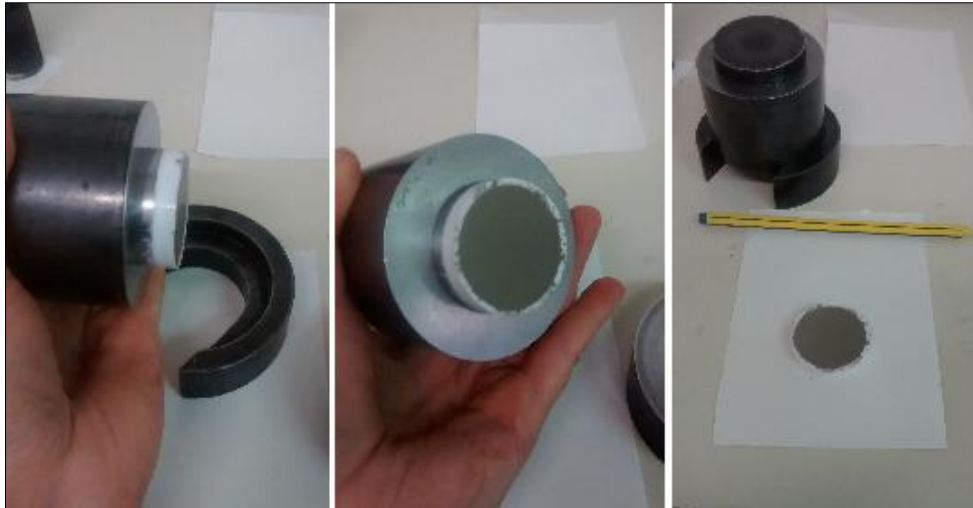


Figura 4.15 a-b-c: estrazione della pasticca dal supporto cilindrico

Infine i campioni sono stati inseriti nello spettrometro a fluorescenza di raggi X (XRF). I campioni vengono eccitati da raggi X primari, l'eccitazione interessa gli elettroni più vicini al nucleo che, se colpiti da radiazione con adeguata energia, vengono espulsi dall'atomo e sostituiti dagli elettroni più esterni che vanno a coprire gli spazi lasciati vuoti, emettendo radiazioni dette secondarie in fluorescenza. La tecnica misura queste emissioni per ciascun elemento e le confronta alla concentrazione relativa a delle rette di calibrazione, precedentemente costruite. L'analisi per ciascun campione prevede una durata di almeno 12 ore. Per alcuni campioni è stato necessario ripetere l'analisi, realizzando alcuni duplicati che potessero accertare la correttezza del dato o eventuali errori strumentali.

4.3 LOSS ON IGNITION (L.O.I)

Un'ulteriore analisi eseguita sui nostri campioni è la *loss of weight on ignition* (L.O.I.), tecnica con cui è possibile stimare in modo indiretto il contenuto di carbonio organico all'interno dei campioni al fine di valutare l'esistenza di una relazione tra la concentrazione degli elementi e la quantità di sostanza organica. È un metodo semplice e rapido per stimare il contenuto di sostanza organica e di carbonati dei suoli anche se i risultati possono risultare approssimativi. Lo scopo dell'analisi è di misurare, tramite un processo di riscaldamento del campione ad alte temperature (950 °C), il contenuto complessivo di sostanze volatili, ovvero di carbonio organico (C_{org}), acqua (H_2O), anidride carbonica (CO_2) presenti nei campioni di suolo; il peso perduto durante le reazioni è strettamente correlato alla presenza di sostanza organica e di carbonati nei campioni di suolo.

Preparazione

All'interno di appositi crogiuoli vengono inseriti circa 0.5 g di campione. Successivamente i crogiuoli sono introdotti all'interno di una muffola e sottoposti a temperature progressivamente crescenti fino a raggiungere i 950°C. Dopo almeno 6 ore di permanenza nella muffola, i campioni vengono estratti e raffreddati. Con il progressivo riscaldamento dei campioni, si verifica a circa 500°C, l'ossidazione della sostanza organica con la formazione di biossido di carbonio (CO₂), in seguito, a circa 950°C, si ha il *breakdown* dei carbonati con conseguente liberazione di CO₂ e formazione di ossidi. La valutazione della perdita in peso del campione si effettua semplicemente pesando con una bilancia di precisione i campioni, prima e dopo il riscaldamento (peso lordo) e attraverso una semplice formula si calcola la LOI%:

$$\text{LOI\%} = (\text{Peso polvere}_{\text{iniziale}} - \text{Peso}_{950^{\circ}\text{C}}) / (\text{Peso polvere}_{\text{iniziale}} - \text{tara}) * 100$$

4.4 ELABORAZIONE STATISTICA E CARTOGRAFICA DEI DATI

L'elaborazione statistica dei dati è stata effettuata mediante l'uso di software come Microsoft Excel e GCDkit (*Geochemical Data Toolkit for Windows*). Il primo software ha consentito la realizzazione di grafici in cui è stato espresso l'andamento delle concentrazioni dei singoli elementi chimici lungo il profilo verticale del suolo, così da mettere in evidenza eventuali arricchimenti superficiali dovuti a contributi esterni. Con il software GCDkit è stato possibile effettuare una analisi univariata, attraverso la realizzazione di diagrammi conosciuti come *box-plot* (*Box-and-whiskers plot*), e un'analisi bivariata tramite la realizzazione di diagrammi binari. I *box-plot* permettono di descrivere la distribuzione dei dati, fornendo informazioni sulla dispersione e sulla presenza di campioni anomali. Il diagramma è definito da una scatola, detta "*box*", all'interno della quale è rappresentata la mediana, ovvero il 50° percentile che definisce la concentrazione dove ricade il 50% dei dati. La scatola è delimitata in basso dal 25° percentile, detto anche primo quartile, questo rappresenta il primo quarto

della popolazione dei dati ed, in alto, è delimitata dal 75° percentile o terzo quartile. I punti che stanno al di fuori della scatola rappresentano i valori anomali, noti come *outliers*. La

cluster analysis, rappresenta una analisi statistica dei dati con cui è possibile individuare gruppi di unità che presentano, rispetto ad uno specifica variabile, dei caratteri simili; abbiamo così confrontato gruppi di elementi chimici al fine di individuare potenziali relazioni. Infine, è stato possibile attraverso l'utilizzo del software Qgis la realizzazione della cartografia dell'area di indagine, attraverso lo sviluppo di mappe tematiche sulla distribuzione dei campioni, la cartografia geologica e la cartografia relativa all'uso del suolo, provenienti dall'archivio Cartografico della Regione Umbria.

CAPITOLO 5. RISULTATI E DISCUSSIONE

5.1 ANALISI STATISTICA DEI DATI.

Dalle analisi eseguite tramite la spettrometria per fluorescenza di raggi X (XRF), è stata determinata la composizione chimica totale dei campioni di suolo prelevati da 10 stazioni per un totale di 40 campioni. Le stazioni descrivono un transetto Nord-Sud che attraversa la conca ternana, come in Fig.3.1.

Gli elementi analizzati nel *top soil* (0-20 cm) sezionato ogni 5 cm, comprendono le concentrazioni dei componenti maggiori, espresse come frazione percentuale in peso dell'ossido e gli elementi in traccia, espressi in parti per milione (ppm), per un totale di 38 elementi: SiO₂, Al₂O₃, CaO, K₂O, Na₂O, MnO, Fe₂O₃, MgO, TiO₂ e P₂O₅, As, Ba, Br, Ce, Cs, Cl, Co, Cr, Cu, Ga, Hf, La, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, S, Sc, Sn, Sr, Th, U, V, W, Y, Zn, Zr (Appendice A).

A questi dati è stata associata l'analisi, tramite spettrometria gamma, della componente radioattiva dei suoli, ossia, sono state ottenute le concentrazioni, espresse in Bq/Kg, dei seguenti radionuclidi: ²²⁶Ra, ²²⁸Ac, ⁴⁰K, ²¹⁰Pb, ¹³⁷Cs (Appendice A). In particolare per il piombo-210 è stata distinta la componente litogenica dalla frazione atmosferica, nota come ²¹⁰Pb_{excess}, veicolata nei suoli tramite le deposizioni atmosferiche, secche ed umide.

È stato determinato, inoltre, il contenuto della frazione percentuale di Carbonio Organico Totale (T.O.C) presente nei suoli; il T.O.C caratterizza, in genere, i primi decimetri di suolo (30 cm) e ha una funzione essenziale nella stabilità delle particelle di terreno, ma soprattutto gioca un importante ruolo nel definire la mobilità degli elementi chimici lungo il profilo verticale del suolo, in quanto lega a sé in modo più o meno efficace diversi elementi.

A queste analisi è stata infine affiancata la misura delle L.O.I. (*Loss On Ignition*) al fine di poter determinare il contenuto complessivo di altre componenti significative dei suoli (C_{org}, H₂O, CO₂).

5.2 LE CARATTERISTICHE GEOCHIMICHE PRINCIPALI DEI SUOLI CAMPIONATI.

I risultati delle analisi svolte vengono presentati in forma sintetica come *box-plot* (Fig. 5.1). La composizione geochimica di un suolo dipende dalle caratteristiche del *parent material* ovvero dalla natura del substrato su cui il suolo si sviluppa e dei processi di alterazione chimico-fisica delle rocce e dei minerali, noti come processi di *weathering* (Salminen et al., 1997; Amorosi et al., 2005,).

Dall'analisi dei *box-plot* di Fig. 5.1 si evidenziano almeno quattro tipi di suoli differenti per composizione chimica. In particolare si individuano:

- terreni argillosi. A questa classe appartengono i siti di Torre Maggiore (TM) e Monte Martano (MM). I suoli di entrambe le stazioni si sviluppano su un substrato di tipo carbonatico, rispettivamente su calcari marnosi per il sito MM, mentre quello di TM è associato a calcari e micriti argillose (Allegretti L., 2014-2015). Nonostante il substrato sia di natura carbonatica, la presenza di CaO è bassa, inferiore al 10% in peso. Questo suggerisce che i processi pedogenetici abbiano agito con forte intensità in questi suoli. Importanti processi di lisciviazione e percolazione delle soluzioni circolanti hanno con ogni probabilità disciolto e allontanato la componente carbonatica, lasciando e concentrando fasi meno solubili. Un suolo in cui hanno agito intensi processi pedogenetici è caratterizzato dalla presenza di elementi residuali come Fe, Mn, Al e Ti, tutti elementi a bassa mobilità in ambiente superficiale ossidante. I due siti presentano infatti le percentuali maggiori di Fe₂O₃ e MnO ed il contenuto di Al₂O₃ oscilla tra il 12-15% in peso (Fig. 5.1). L'azione di dilavamento delle acque meteoriche altera il substrato carbonatico, consente il trasporto, attraverso vie preferenziali di scorrimento, quali discontinuità o linee tettoniche, di cationi di alcuni metalli, mentre Fe, Al, Mn in condizioni ossidanti, precipitano sotto forma di ossidi. Anche l'ossido di titanio (TiO₂), come l'ossido ferrico (Fe₂O₃), rappresenta una componente residuale del suolo, resistente ai processi di *weathering*. È infatti presente nelle due stazioni con la frazione percentuale maggiore, compresa tra 0.7% e 0.8% in peso. In queste stazioni si concentrano anche altri minerali, presenti come impurità nella roccia calcarea, come ad es. K₂O che presenta nei due siti le concentrazioni maggiori, con valori compresi tra 1.5 e 2% in peso. Queste osservazioni suggeriscono per i suoli di MM e TM una importante componente argillosa. Il contenuto totale di carbonio organico (T.O.C) è abbastanza elevato, oscillante intorno al 4%. Per quello che riguarda

gli elementi in traccia queste due stazioni mostrano le maggiori concentrazioni per numerosi elementi: Ba, Br, Ce, Co, Ga, La, Nb, Nd, Ni, Rb, W, Y. Si tratta di elementi che hanno generalmente bassa mobilità in ambiente superficiale, anche perché concentrati in fasi proprie resistenti all'alterazione chimica. Il Br potrebbe invece arricchirsi in presenza di importanti quantità di materia organica, come effettivamente riscontrato.

- Terreni marnoso-calcarei. Appartengono a questo gruppo i siti di S. Erasmo (ERA), Cesi (CES), Larviano (LAR), Prisciano (PR). I quattro siti si sviluppano su substrati differenti, in particolare per S. Erasmo, Larviano e Prisciano si tratta di calcari, con una componente dolomitica segnalata nella prima stazione; calcari marnosi a tratti selciferi nella seconda, mentre a Prisciano sono presenti calcari micritici (Allegretti, 2014-2015). Il substrato della stazione di Cesi è costituito da depositi alluvionali di tipo carbonatico, derivanti dai processi di smantellamento delle catene carbonatiche. In questi suoli si osserva una maggiore componente carbonatica (circa 15-25% in peso di CaO), con Al₂O₃ presente tra 6 e 12% in peso, e SiO₂ compreso tra 30 e 40%. In queste stazioni il maggior contenuto di termini silicatici, associabili alla componente argillosa del suolo, è accompagnato ad una importante presenza di CaO; ciò conferma la presenza di terreni prevalentemente marnoso-calcarei. Il contenuto di minerali argillosi è definito dalla presenza di elementi come Si, Al, K, Na, Fe e Ti. Si tratta di termini residuali dei suoli che indicano l'azione di processi pedogenetici di moderata intensità. Il sito di S. Erasmo mostra anche una significativa presenza di MgO (3-4% in peso) che dipende dalla tipologia di substrato, caratterizzato da una componente dolomitica⁸. Il sito è inoltre caratterizzato da una elevata percentuale di P₂O₅ (mediana 0.22 % in peso), che si discosta in modo evidente dai restanti siti. Il contenuto totale di carbonio organico (T.O.C) è molto variabile, si passa dai valori più bassi di Larviano (3% in peso), ai valori maggiori di S. Erasmo (9% in peso) (Fig. 5.1). Gli elementi minori presentano anomalie in alcuni siti (Fig. 5.1). In S. Erasmo si osservano le concentrazioni più alte di Pb e Zn e elevate concentrazioni di As, Cu. Nel sito di Prisciano sono elevati Cr e Mo. Nella stazione Cesi sono state misurate le concentrazioni più elevate di Cu mentre a nel sito Larviano non si segnalano concentrazioni particolarmente elevate.

⁸ Dolomia: roccia sedimentaria, costituita essenzialmente di dolomite. Quest'ultimo è minerale costituito da carbonato doppio di calcio e magnesio: CaMg (CO₃)₂.

- Terreni alluvionali carbonatici. Rientrano in questa classe i suoli di Pineta Centurini (PCEN). Il tipo di substrato è costituito da depositi alluvionali, a dominante carbonatica (Fig. 5.1). Il contenuto di CaO è compreso tra 40 e 50% in peso, il maggiore tra i siti in esame. Sono molto basse le concentrazioni di SiO₂ (circa 10%), Al₂O₃ (< 5%) ed anche quelle degli elementi tipicamente arricchiti nella frazione residuale, Fe₂O₃, MnO, TiO₂. Si tratta quindi di un sito dove i processi di lisciviazione non sono stati molto intensi. È basso anche il contenuto totale di carbonio organico (T.O.C. pari all'1.4% in peso). Per quello che riguarda gli altri elementi si segnalano le alte concentrazioni di Cr, il secondo per valori tra i dieci siti. Nella stazione di Pineta Centurini sono state misurate le concentrazioni più elevate di S e Sr (Fig. 5.1), che presenta caratteristiche affini al calcio, al quale è associato in molti minerali come la calcite.

- Terreni a contenuto prevalentemente silicatico. Mostrano questa composizione dominante i campioni dei siti di Miranda (MIR), Le Grazie (LGR) e Stroncone (STR), (Fig. 5.1). Nel caso di Miranda e Stroncone è presente un substrato carbonatico, costituito da calcari marnosi e selciferi, mentre nel sito di Le Grazie vi è la presenza di depositi alluvionali, lacustri e fluviolacustri. Questi siti mostrano il più elevato contenuto di SiO₂ (> 50% in peso), Al₂O₃ ha valori compresi tra 10 e 15% in peso. Il contenuto di CaO oscilla tra 10-15% in peso, mentre la componente residuale riporta Fe₂O₃ con valori medi tra 4 e 6% in peso, e TiO₂ compreso tra 0.5 e 0.7%. Il T.O.C. mostra le concentrazioni maggiori nel sito Miranda (6 % in peso), contenuti minori si hanno per i siti Stroncone (3%) e Le Grazie (2%). La componente minore è caratterizzata da una forte anomalia nel contenuto di arsenico (As) per il sito di Miranda, che risulta il maggiore tra i dieci siti in esame (Fig. 5.1). Campione anomalo in Pb è presente nel sito Le Grazie. Si segnalano le alte concentrazioni di Zr che caratterizzano questi siti.

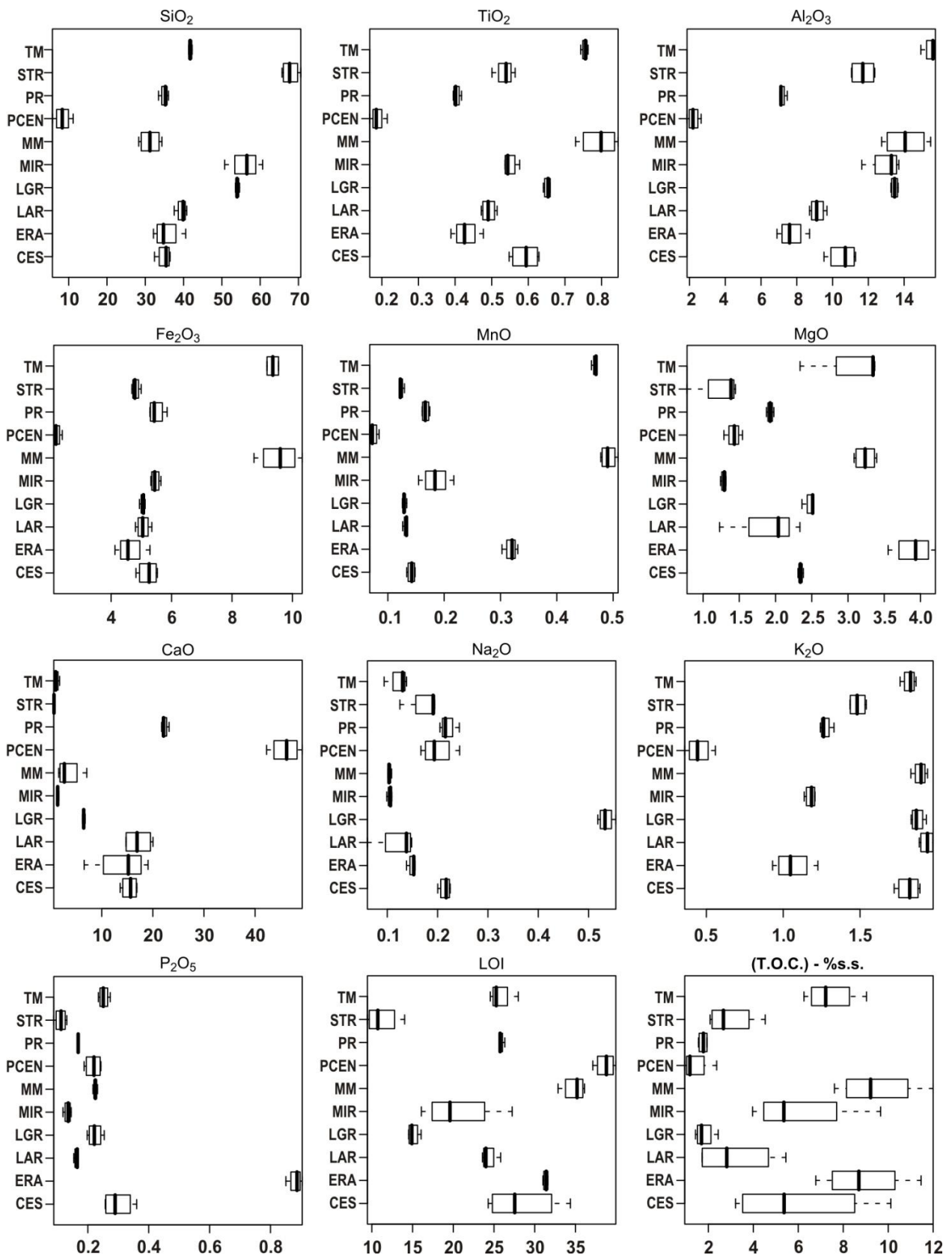


Figura 5.1 (continua)

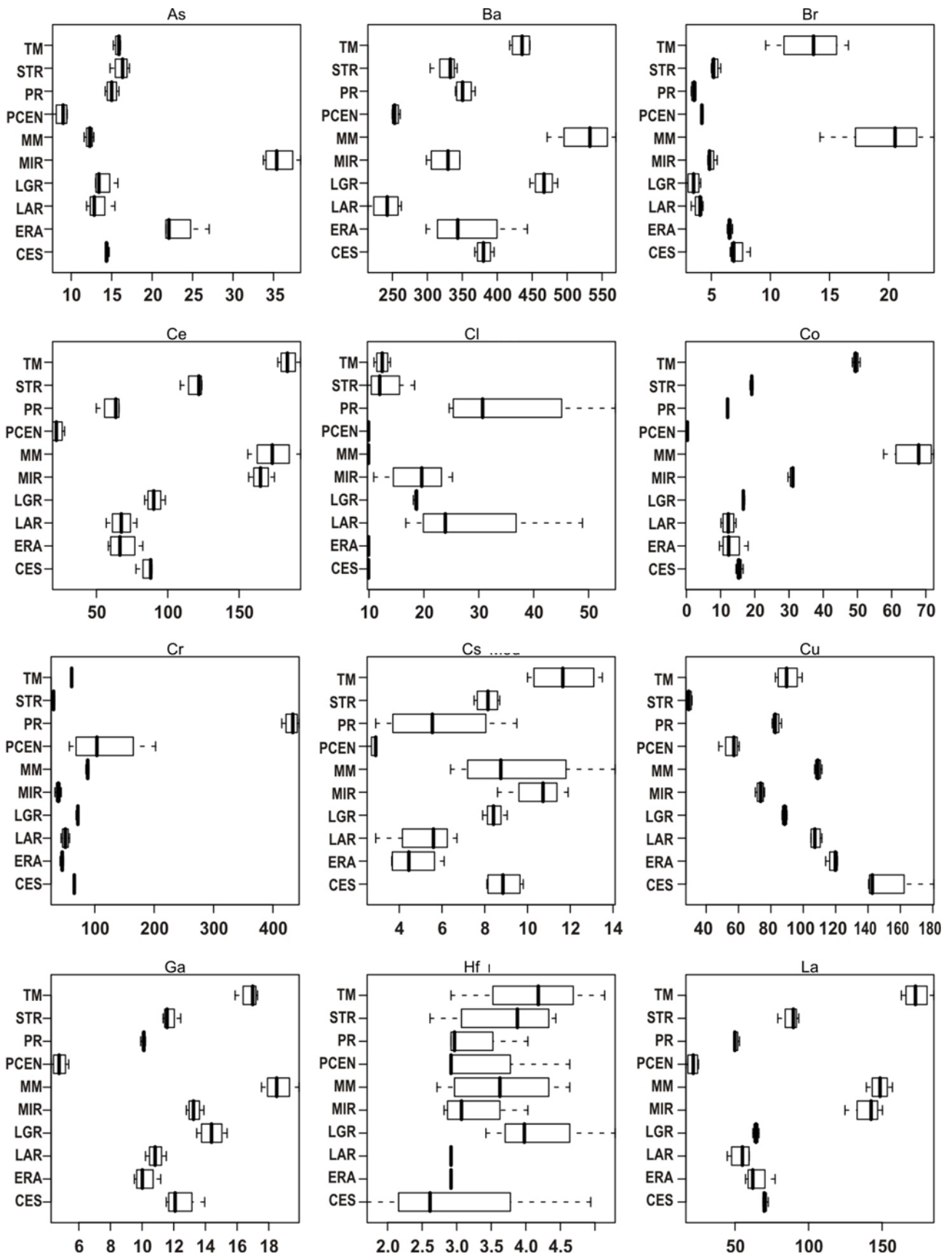


Figura 5.1 (continua)

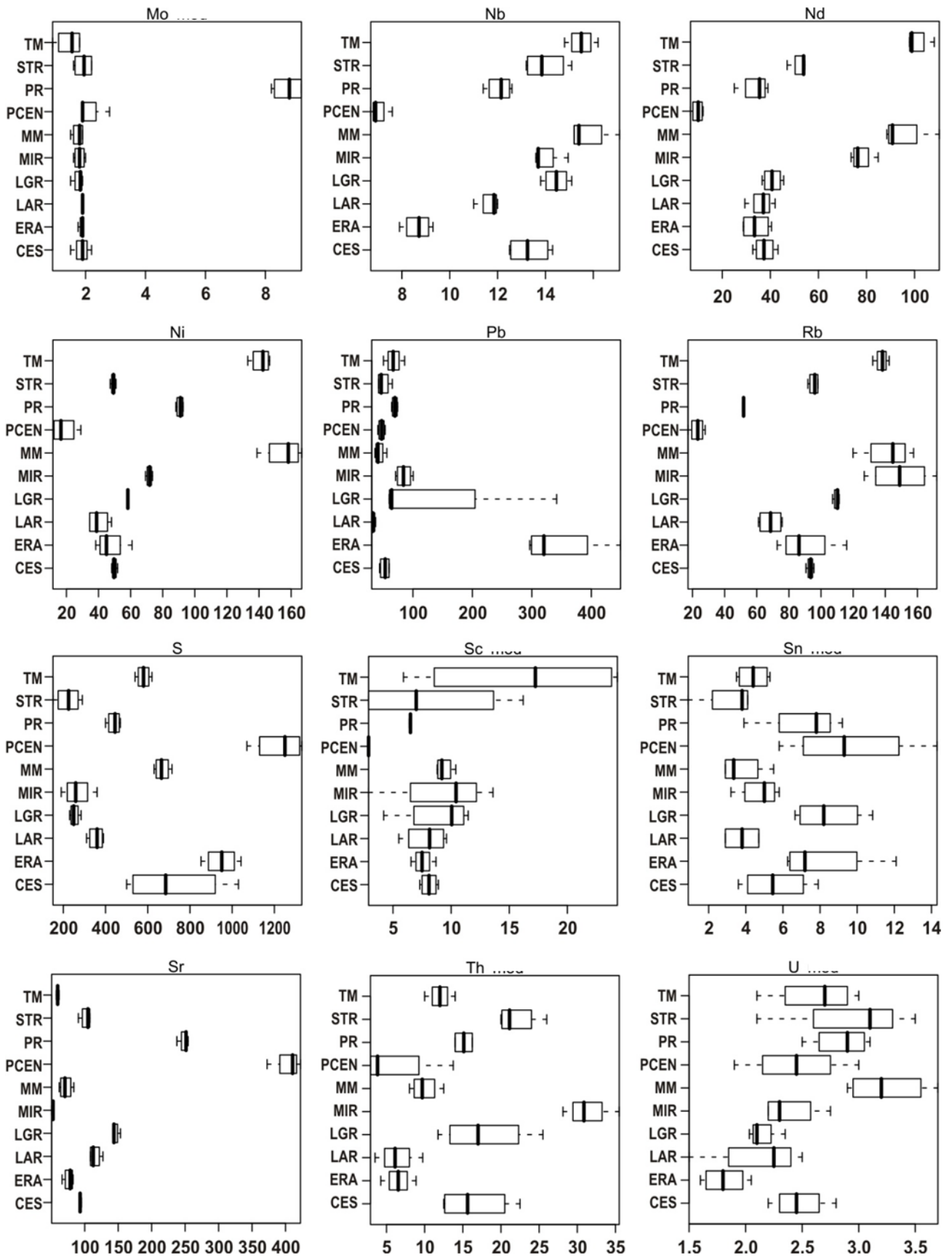


Figura 5.1 (continua)

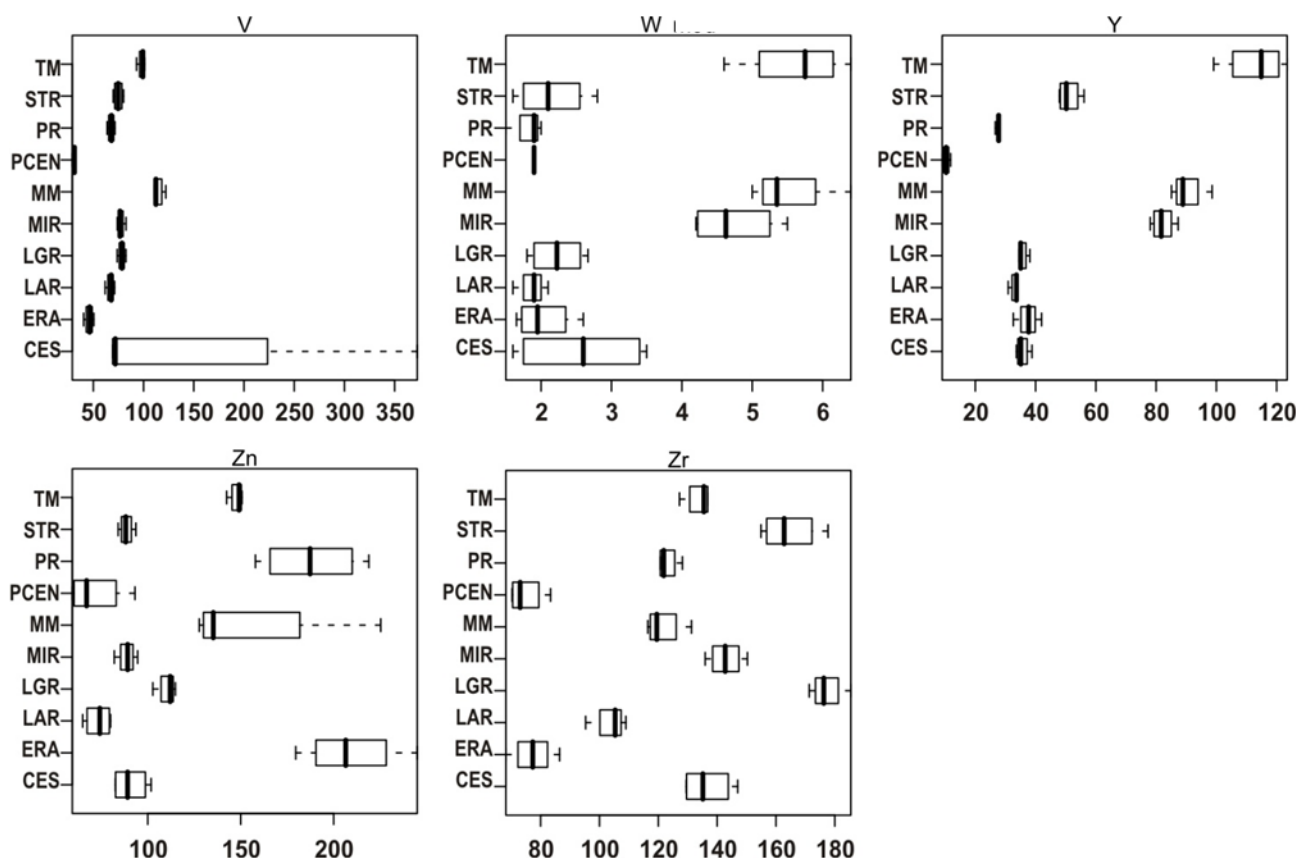


Figura 5.1: Composizione chimica dei siti investigati: MM, TM, ERA, CES, PR, PCEN, LGR, LAR, MIR, STR. Gli elementi espressi come ossidi, LOI e T.O.C. in % in peso. Gli altri elementi sono espressi in ppm. I *box-plot* raggruppano 25° percentile (primo quartile, limite inferiore del box), e 75° percentile (terzo quartile, limite superiore del box), mentre la linea nera all'interno del box rappresenta il 50° percentile (mediana); i *whiskers* (le stanghette all'esterno del box) si estendono tra 1° e 3° quartile.

5.3 ANALISI STATISTICA BIVARIATA: IL CONFRONTO CON Al_2O_3

È stata eseguita una analisi bivariata utilizzando come parametro di confronto l'allumina (Al_2O_3), che rappresenta un elemento diagnostico della granulometria, della natura mineralogica e tessiturale dei campioni. Infatti Al_2O_3 si arricchisce in presenza di minerali argillosi, minerali originati a seguito di processi di *weathering* chimico. Questi minerali influenzano la mobilità dei metalli e non metalli nel suolo, in quanto hanno la capacità di adsorbirli sulla loro superficie (De Vivo et al., 2004). In questi grafici (Fig. 5.2 e 5.3) è possibile individuare andamenti di correlazione generale tra i parametri considerati come per TiO_2 vs. Al_2O_3 (correlazione positiva) o CaO vs. Al_2O_3 (correlazione negativa). In qualche caso la correlazione positiva presenta alcune anomalie singole (V vs. Al_2O_3) oppure di campioni provenienti da uno o più siti particolari (Cr vs. Al_2O_3 o Pb vs. Al_2O_3). In

altre situazioni ancora i punti si dispongono in maniera più complessa (As vs. Al_2O_3 o Cu vs. Al_2O_3). Un elemento importante da segnalare è la tendenza dei campioni a raggrupparsi per sito, generalmente con buona omogeneità segnalando e confermando le differenze identificate nel paragrafo 5.1. Come ulteriore conferma del raggruppamento applicato si è calcolato il rapporto Al_2O_3/SiO_2 , che consente di valutare la proporzione di materiale fine (rapporto alto) rispetto a materiale più grossolano (rapporto basso).

- terreni argillosi. Per i siti di Monte Martano e Torre Maggiore il rapporto tra Al_2O_3/SiO_2 è relativamente elevato, con SiO_2 pari al 30-40 % e Al_2O_3 variabile tra 12-15 %. Si osserva una buona correlazione lineare tra Al_2O_3 e Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O , MnO , MgO . Le loro abbondanze e le relazioni identificano una importante componente argillosa. Da Fig.5.3 risulta che numerosi elementi presentano un andamento comune evidenziando una correlazione positiva con Al_2O_3 . Questi sono: Ba, Br, Ce, Co, Cs, Ga, La, Nb, Nd, Ni, U, V, W, Y; ciò indica che il contenuto di queste specie nel suolo è principalmente controllato dal *parent material* e dalla granulometria. Questi siti si orientano verso gli estremi delle distribuzioni. È presente un *outlier* nel grafico relativo allo Zn nel sito di Monte Martano, che si discosta rispetto ai restanti campioni (Fig. 5.3). Tali anomalie possono essere considerate *input* esterni, derivanti da possibili situazioni di contaminazione antropica.

- Terreni marnoso-calcarei. Le stazioni di S. Erasmo, Cesi, Larviano, Prisciano presentano un rapporto Al_2O_3/SiO_2 intermedio, con SiO_2 pari a circa 30-40% mentre Al_2O_3 ammonta a circa 6-12%. Per questi siti si osserva una buona correlazione lineare tra Al_2O_3 e K_2O , Na_2O , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 . Ciò sta ad indicare la presenza di suoli con un importante contenuto di minerali argillosi e componente silicatica. Per quanto concerne gli elementi minori (Fig. 5.3) si evidenziano correlazioni lineari positive tra Al_2O_3 e Ba, Ce, Co, Cs, Ga, La, Nb, Nd, Rb, V, W, Y, Zr. Situazioni particolari si segnalano per As nel sito di S. Erasmo dove si registrano concentrazioni superiori a quelle degli altri siti ed una elevata dispersione per il Pb. A Prisciano si osservano importanti anomalie per Cr, Mo, Ni e Sr, segnalate dalla distribuzione particolare dei punti nei grafici delle concentrazioni di questi elementi nei campioni di Prisciano. Dispersione dei punti per campioni dello stesso sito si osserva per Zn nei siti di S.Erasmo e Prisciano. Nella stazione di Cesi si osserva una anomalia per il V. Una correlazione lineare negativa è presente per S nella stazione di Cesi.

- Terreni alluvionali carbonatici. L'unico sito di questa tipologia è quello di Pineta Centurini. Il rapporto tra Al_2O_3/SiO_2 è basso con SiO_2 di circa 10% e Al_2O_3 inferiore a 5. Al_2O_3 risulta linearmente correlato a Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 e K_2O , Na_2O . In questo sito gran parte degli elementi mostrano dei *clusters* compatti. Si osservano differenziazioni per Cr e per Hf che mostra un picco molto diverso rispetto agli altri campioni. Un incremento importante delle concentrazioni interessa S e Sr, con valori superiori rispetto a tutti gli altri campioni.

- Terreni a contenuto prevalentemente silicatico. I siti di Miranda, Le Grazie e Stroncone sono caratterizzati da un rapporto Al_2O_3/SiO_2 molto basso: SiO_2 (> 50%) e Al_2O_3 variabile tra 10 e 15%. In questi siti è importante, anche se variabile, il contributo silicatico. È evidente la correlazione lineare positiva tra Al_2O_3 e TiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O . Il K_2O mostra una correlazione positiva perché questo elemento è associato al contenuto di minerali argillosi nei suoli. Alcuni elementi in traccia mostrano buona correlazione con Al_2O_3 : Ce, Co, Cs, Ga, Nb, Nd, Th, V, W, Y, Zn, Zr. Andamenti particolari si osservano per As a Miranda per le alte concentrazioni. Una importante anomalia di Pb si osserva a Le Grazie.

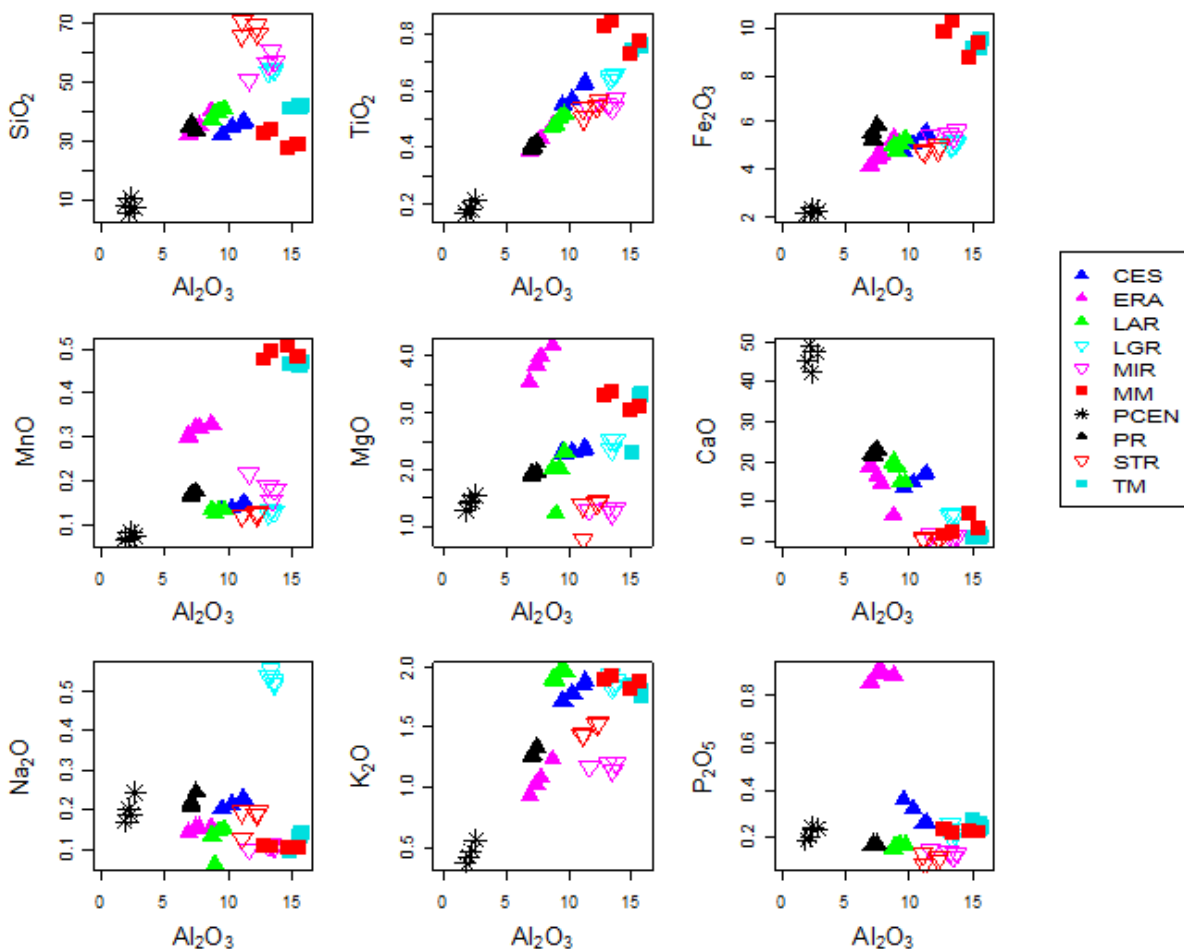


Figura 5.2: grafici binari relativi al rapporto tra la frazione percentuale in peso dell'ossido di Al_2O_3 e i componenti maggioritari: SiO_2 , CaO , K_2O , Na_2O , MnO , Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 e P_2O_5 . In legenda sono riportate le stazioni identificate da simboli e colori diversi.

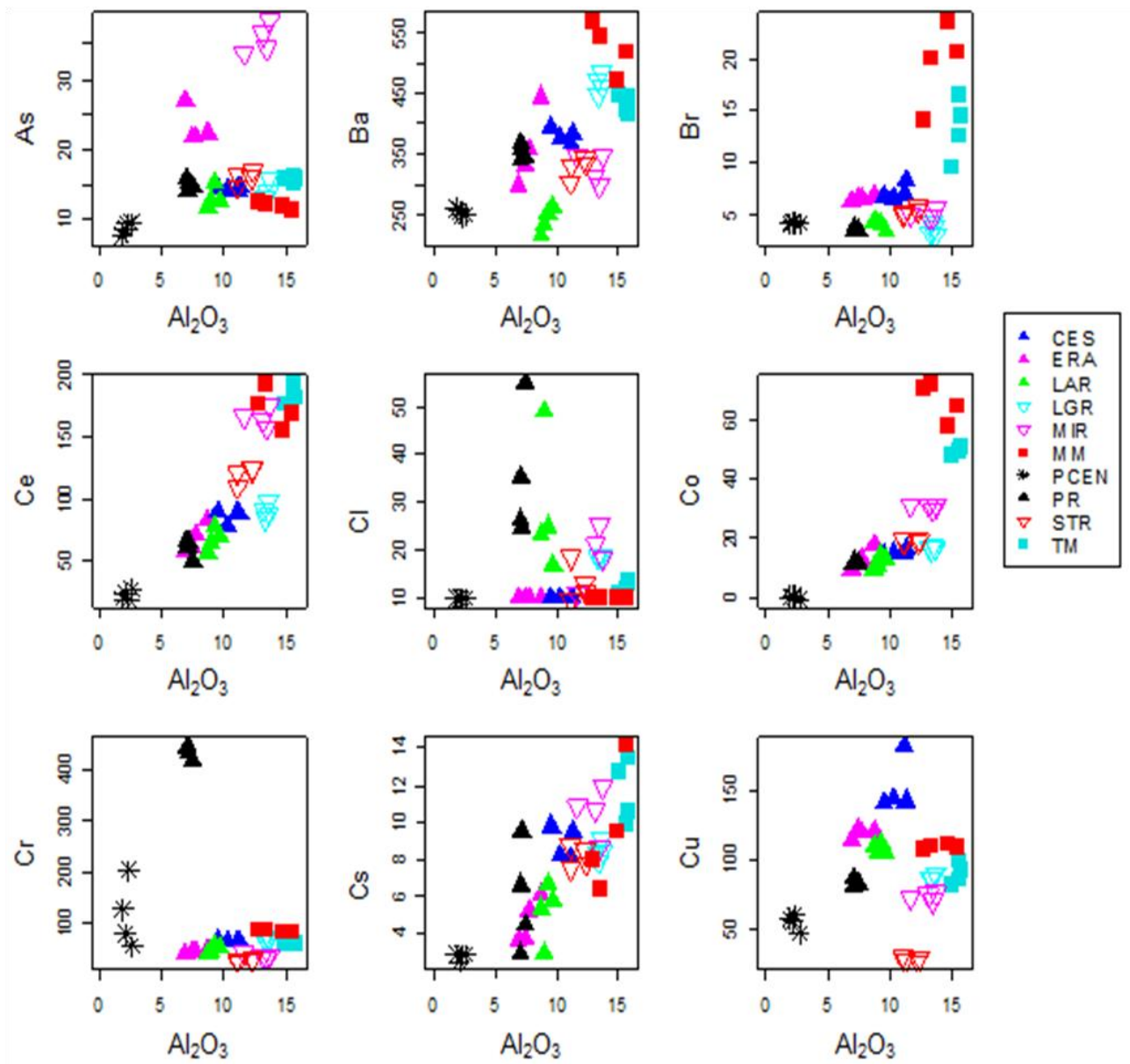


Figura 5.3 (continua)

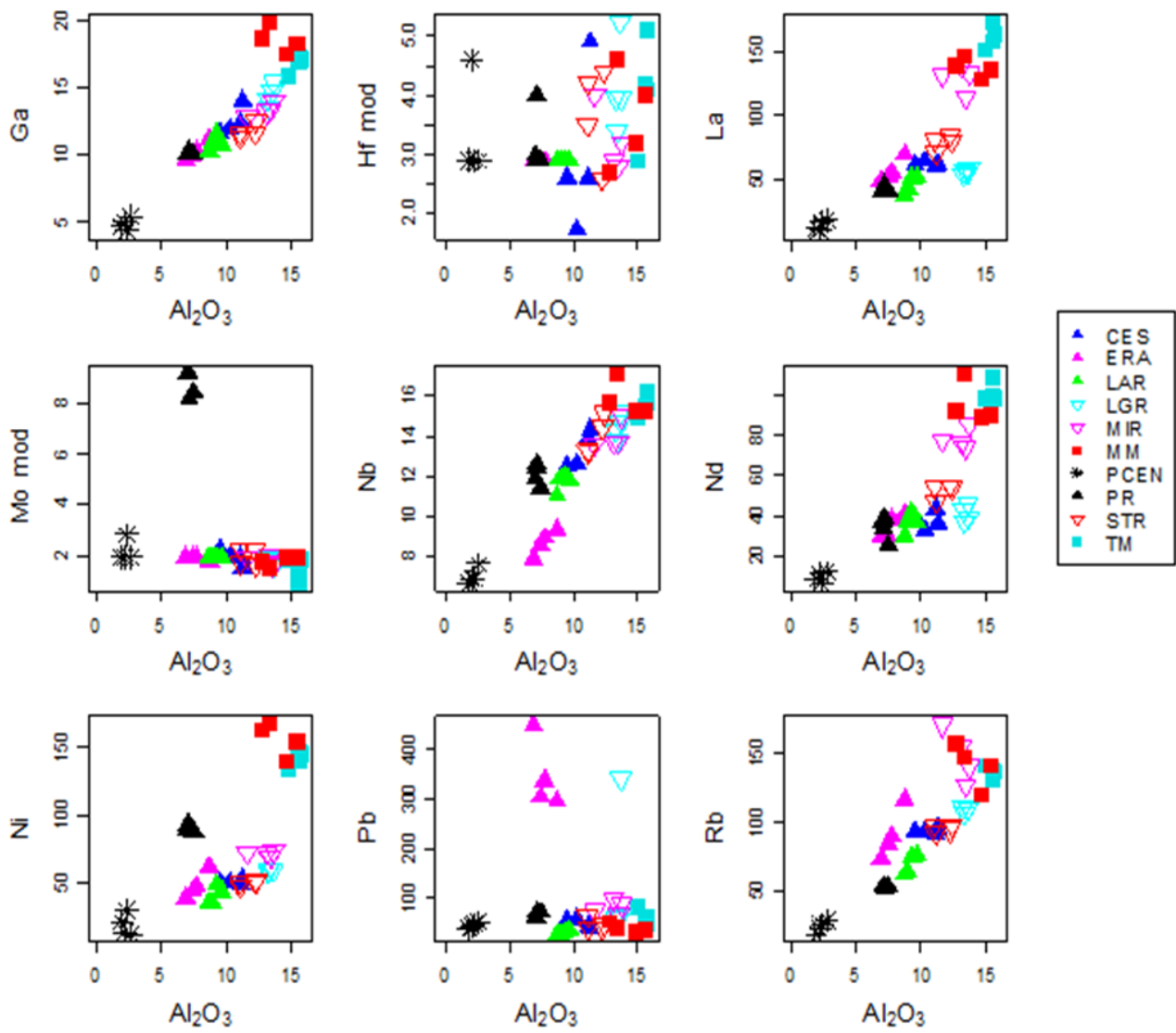


Figura 5.3 (continua)

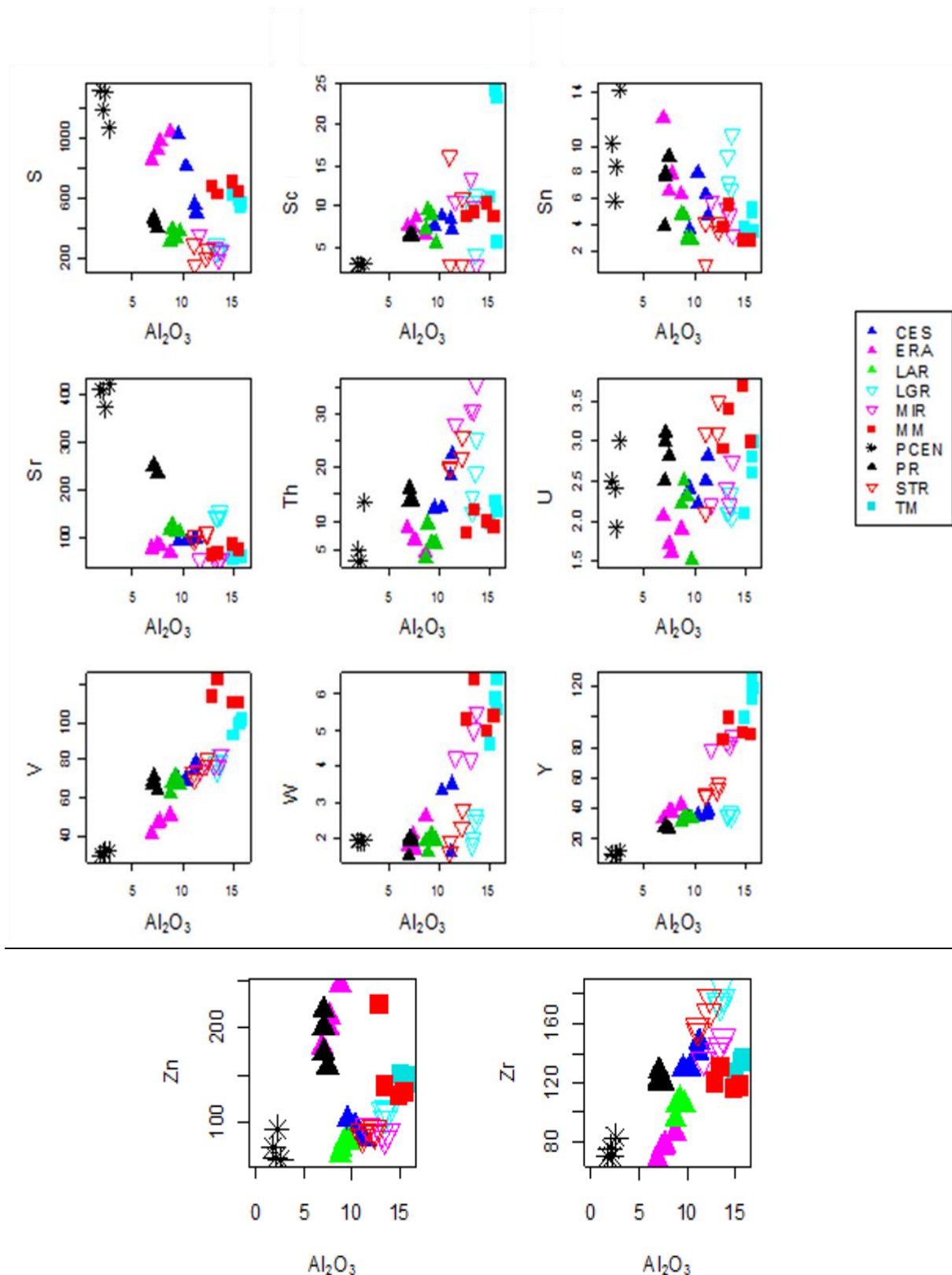


Figura 5.3: grafici binari relativi al rapporto tra la frazione percentuale in peso dell'ossido di Al_2O_3 e i componenti minori, espressi in ppm. In legenda sono riportate le stazioni identificate da simboli e colori diversi.

5.4 VARIAZIONI LUNGO I PROFILI VERTICALI.

In questo paragrafo vengono presentati i profili di variazione con la profondità degli elementi analizzati; gli andamenti verticali delle diverse specie chimiche presentano situazioni differenti nei siti di campionamento, si osservano distribuzioni verticali marcate da condizioni di discontinuità nella transizione tra gli orizzonti del suolo e profili che mostrano un andamento circa costante della concentrazione con la profondità, per i quali non è visibile una marcata variabilità verticale. In questo modo è stato possibile discriminare il contributo associato ai processi pedogenetici, che possono comportare una redistribuzione delle specie chimiche nel suolo e il contributo derivante dall'apporto di contaminanti nei suoli dovuti alle attività antropiche.

- suoli a prevalente contenuto argilloso. Le stazioni di Monte Martano e Torre Maggiore sono collocate a Nord dell'area urbana di Terni, a maggiore distanza dal centro urbano e alle quote maggiori (1100 m s.l.m. Monte Martano; 967 m s.l.m. Torre Maggiore). Le due stazioni non mostrano significative tracce di antropizzazione: il sito di Monte Martano è caratterizzato da attività agricole eterogenee, mentre Torre Maggiore è una zona con vegetazione arbustiva e/o erbacea in cui l'azione antropica non sembra aver contribuito. I profili verticali evidenziano un profilo decrescente per SiO_2 a Monte Martano (Fig. 5.4), interrotto da un'anomalia positiva nel 2° livello; mentre a Torre Maggiore (Fig. 5.6), è caratterizzato concentrazioni maggiori al centro del profilo. Al_2O_3 risulta il secondo componente dal punto di vista quantitativo. A Monte Martano il suo profilo verticale mostra andamento crescente con la profondità, con un picco positivo nel 3° strato. A Torre Maggiore il suo andamento risulta crescente con la profondità. Per gli altri ossidi, a Monte Martano Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 , K_2O mostrano profilo coerente con quello di SiO_2 , mentre CaO ha un andamento crescente con la profondità, passando da 1.6% a 7.0% in profondità. Questi andamenti confermano la presenza di suoli che hanno subito processi di intensa lisciviazione, che hanno comportato un arricchimento relativo nella parte più superficiale del suolo della componente residuale ed un impoverimento del contenuto di CaO . Per la stazione di Torre Maggiore, gli ossidi che mostrano i profili verticali del suolo con lo stesso andamento della SiO_2 sono: Fe_2O_3 , TiO_2 , Na_2O , mentre Al_2O_3 mostra profilo crescente. Nella stazione di Torre Maggiore il contenuto di CaO è molto esiguo e cresce con la profondità, passando da 0.8 % a 1.8 % in profondità. In entrambi i siti il contenuto di

Carbonio Organico Totale (T.O.C) decresce con la profondità sia pure con valori leggermente diversi: a Monte Martano nel livello più superficiale la concentrazione è del 12%, mentre a Torre Maggiore è intorno al 9%, consistente con l'origine principalmente vegetale di questa componente.

Gli elementi minori (Fig. 5.5 e 5.7) mostrano profili variabili, in particolare nel sito di Monte Martano alcuni elementi hanno un andamento in linea con SiO_2 e gli altri elementi descritti, con un profilo decrescente e un picco positivo nel 2° livello. Gli elementi sono: Ce, Co, Ga, La, Nb, Nd, Ni, V, Y, Zr, Sn, Th, W. La mobilità di questi elementi è strettamente legata alla componente residuale del suolo e al T.O.C, infatti presentano lo stesso andamento lungo il profilo. Altri elementi, pur mantenendo un profilo decrescente, mostrano invece un arricchimento in superficie; si tratta di Ba, Cr, Pb, Rb, Zn. Questo dato suggerisce una possibile origine antropica. Per Pb e Zn si osservano concentrazioni rispettivamente di 56 ppm e di 225 ppm. Andamento differente è dato da Br e Sr che aumentano con la profondità. Nel sito di Torre Maggiore Pb, Rb, Zn mostrano un andamento decrescente (Fig. 5.7), quindi si può ipotizzare che si tratti di specie dotate di volatilità (elementi atmofili) resa esplicita da attività antropiche ad alta temperatura (industrie, combustioni ecc) con cui vengono immesse in atmosfera. Sono numerosi gli elementi che mostrano un incremento con la profondità in linea con Al_2O_3 : Br, Co, Cu, Ga, La, Ni, Y, Zr, Cl, Hf. Si tratta di elementi associati alla componente argillosa residuale. Il nichel contrariamente alla stazione di Monte Martano presenta un profilo decrescente con la profondità, probabilmente asportato da soluzione circolanti acide che aumentano la sua mobilità nel suolo.

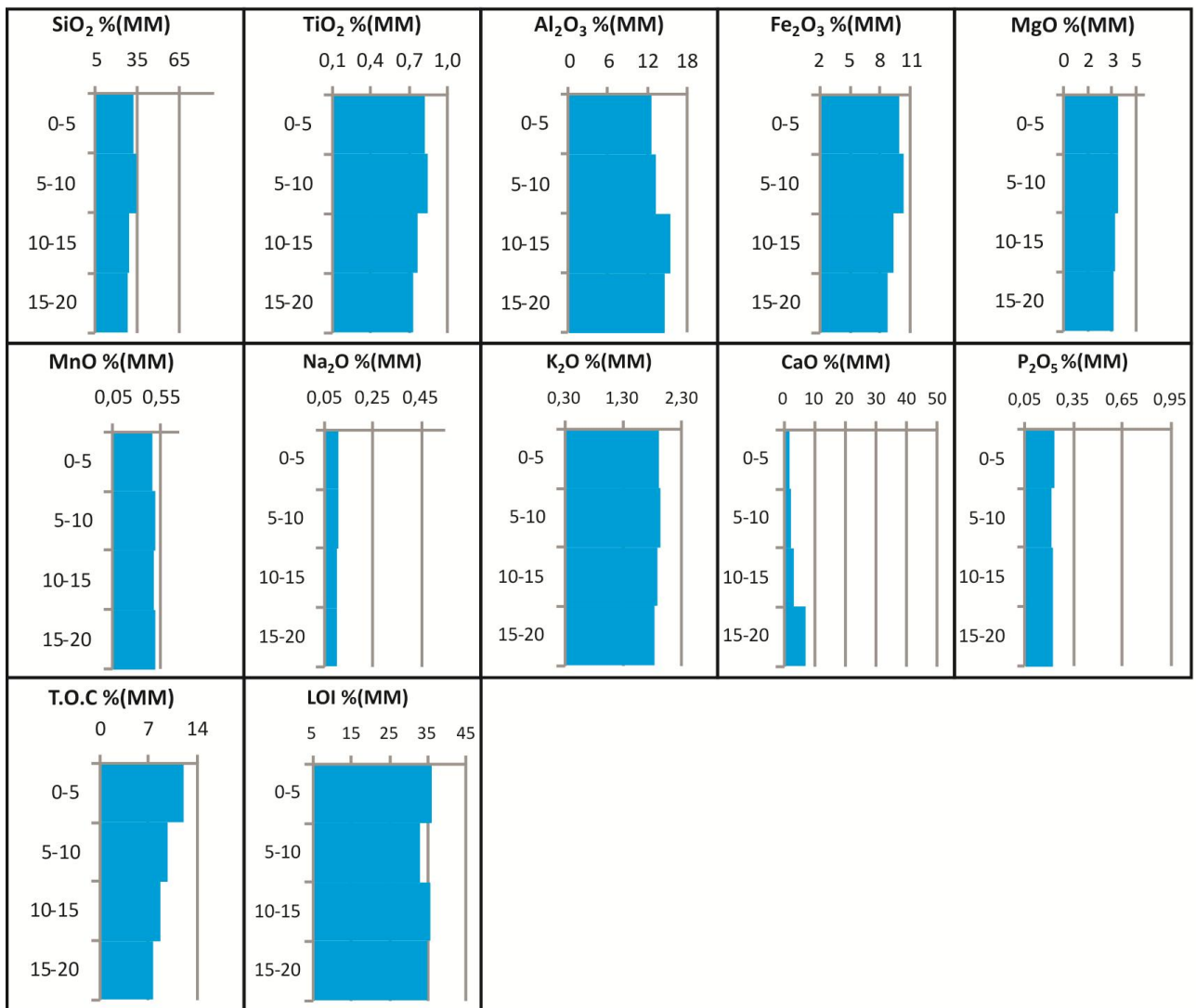


Figura 5.4: frazione percentuale in peso della componente maggioritaria, del T.O.C e della L.O.I nella stazione di Monte Martano (MM).

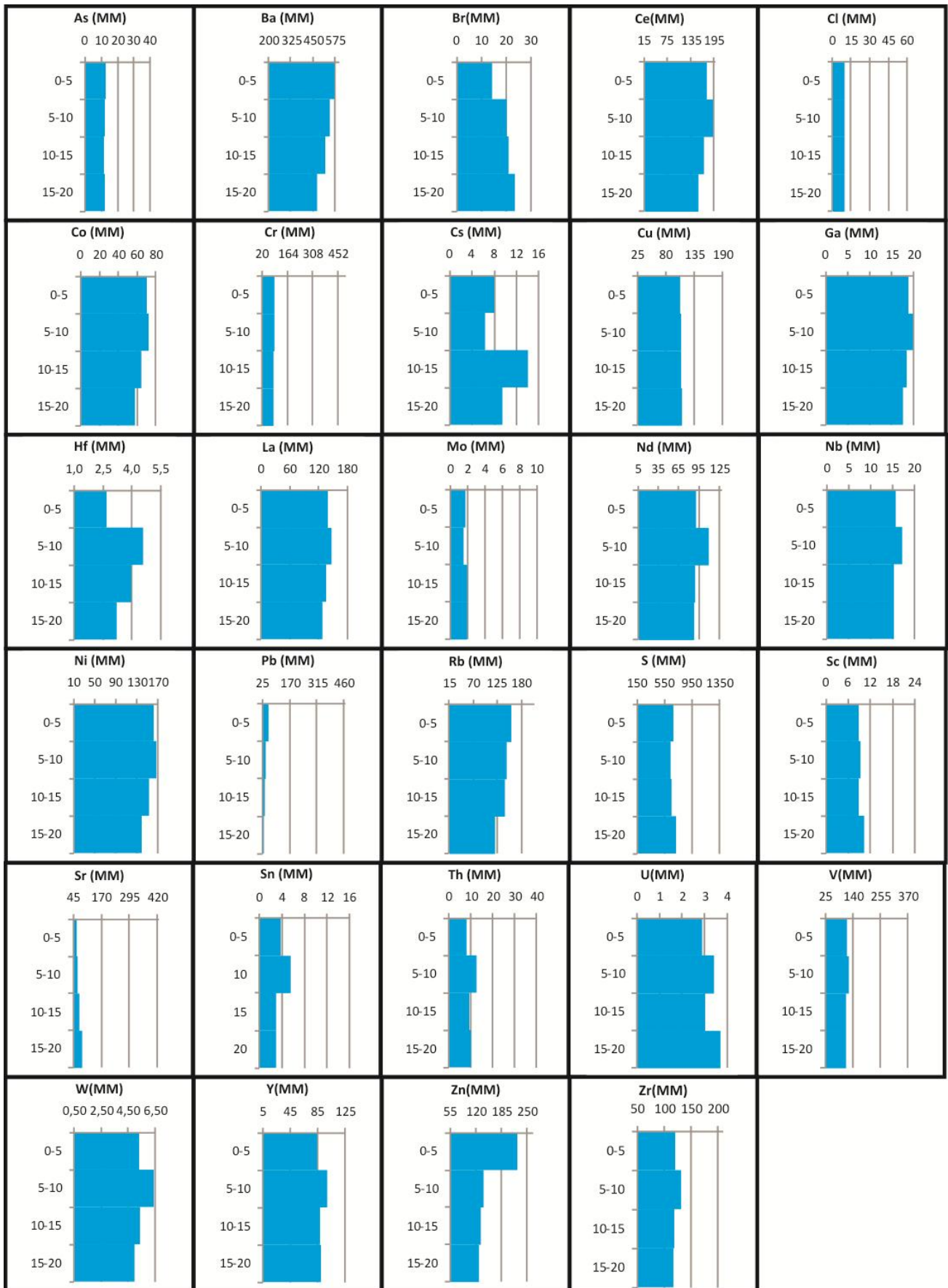


Figura 5.5: concentrazioni della componente minoritaria, espresse in ppm, nella stazione di Monte Martano.

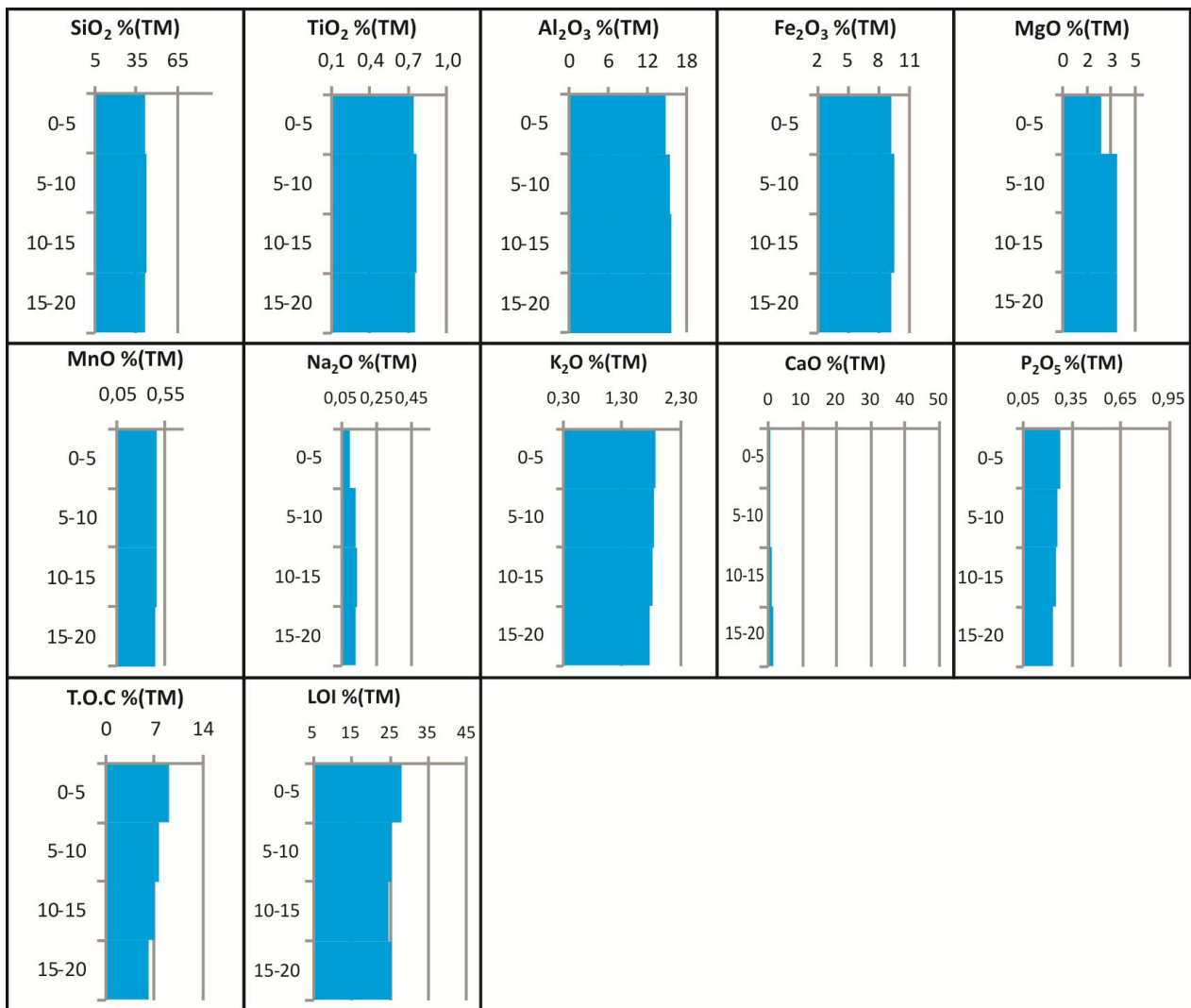


Figura 5.6: frazione percentuale in peso della componente maggioritaria, del T.O.C e della L.O.I nella stazione di Torre Maggiore (TM).

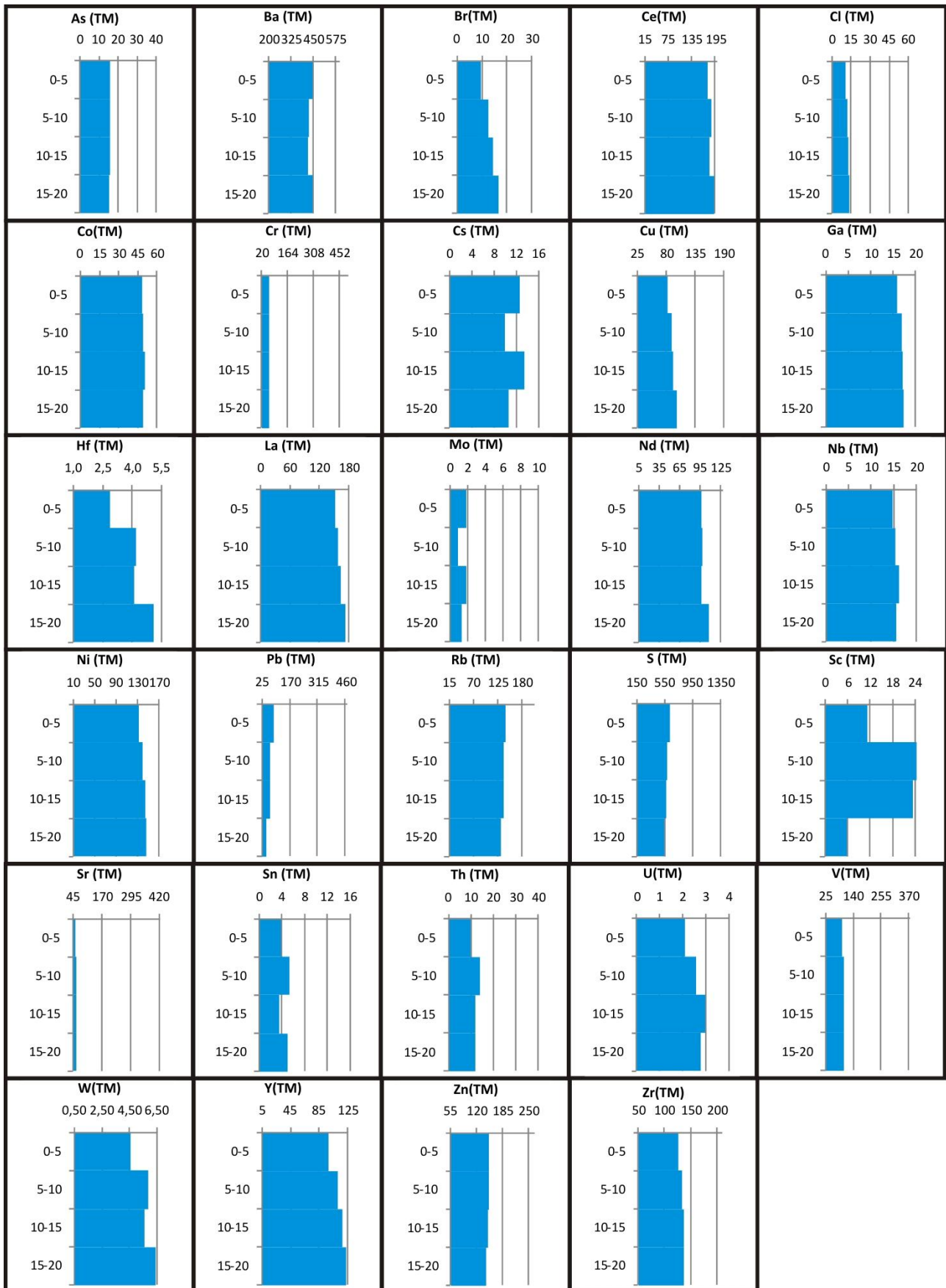


Figura 5.7: concentrazioni della componente minoritaria, espresse in ppm, nella stazione di Torre Maggiore.

- I siti di S. Erasmo e Cesi sono collocati in prossimità della conca di Terni rispettivamente a quote di 724 e di 338 m s.l.m., mentre ai margini della conca, a Sud dell'area urbana a quota di 385 m s.l.m. si trova il sito di Larviano; il sito di Prisciano è collocato all'interno dell'area urbana alla quota di 156 m s.l.m. La stazione di S.Erasmo è localizzato in una zona caratterizzata prevalentemente da aree boscate, in cui non si segnalano attività antropiche significative. Le stazioni di Cesi e Larviano ricadono in aree adibite a coltivazioni permanenti, mentre la stazione di Prisciano ricade in area caratterizzata da attività commerciali e industriali, ed è vicina all'acciaieria (AST) di Terni.

I profili dei quattro siti sono abbastanza variabili. Nel sito di S. Erasmo (Fig. 5.9) SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , MnO , Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 , T.O.C. mostrano andamento decrescente con la profondità, in contrasto CaO mostra profilo crescente. Si segnalano le alte concentrazioni (0.88%) di P_2O_5 . A Cesi (Fig. 5.11) SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , CaO , MnO , Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 , mostrano un andamento crescente con la profondità e solo T.O.C. diminuisce marcatamente. A Prisciano le variazioni sono molto limitate (Fig. 5.13) e non consentono di individuare andamenti chiaramente definiti. A Larviano (Fig. 5.15), sia pure con minime variazioni è evidente un andamento decrescente con massimo nel secondo livello per SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 , mentre CaO tende a crescere con la profondità e T.O.C. mostra andamento decrescente.

Per quanto riguarda gli elementi minori, nel sito di S. Erasmo (Fig. 5.10) Ba, Br, Ce, Cs, Co, Cr, Ga, La, Nb, Ni, Rb, S, Zn, V, Zr mostrano profilo decrescente in coerenza con il gruppo principale degli elementi maggiori a suggerire un forte controllo della componente argillosa. Alcuni elementi (As, Pb, Sn, Th, U) mostrano profilo irregolare, spesso con arricchimenti in profondità. Si segnalano l'andamento e gli elevati livelli di concentrazione di Pb, che passa da 296 ppm in superficie a 449 ppm nel livello più profondo. A Cesi (Fig. 5.12) Br, Co, Ga, Nb, Y, Zr, Th descrivono andamenti crescenti comuni alla maggior parte degli elementi maggiori, testimoniando un loro legame con la componente argillosa. Diversi sono i profili descritti da Cr, Pb, S, Zn, Mo che presentano profili decrescenti. A Prisciano (Fig. 5.14) Ba, Br, Cs, Nb, U, W seguono andamento comune al T.O.C. Andamento decrescente è individuato per Cr (di cui si segnalano le alte concentrazioni), S, Zn, Mo. Il Pb mostra un leggero aumento con la profondità. A Larviano (Fig. 5.16) As, Ce, Co, Cr, La, Nb, Nd, Ni, Rb, Zn, V, Y, Zr mostrano andamento coerente con il gruppo più numeroso di elementi maggiori e diminuiscono in profondità.

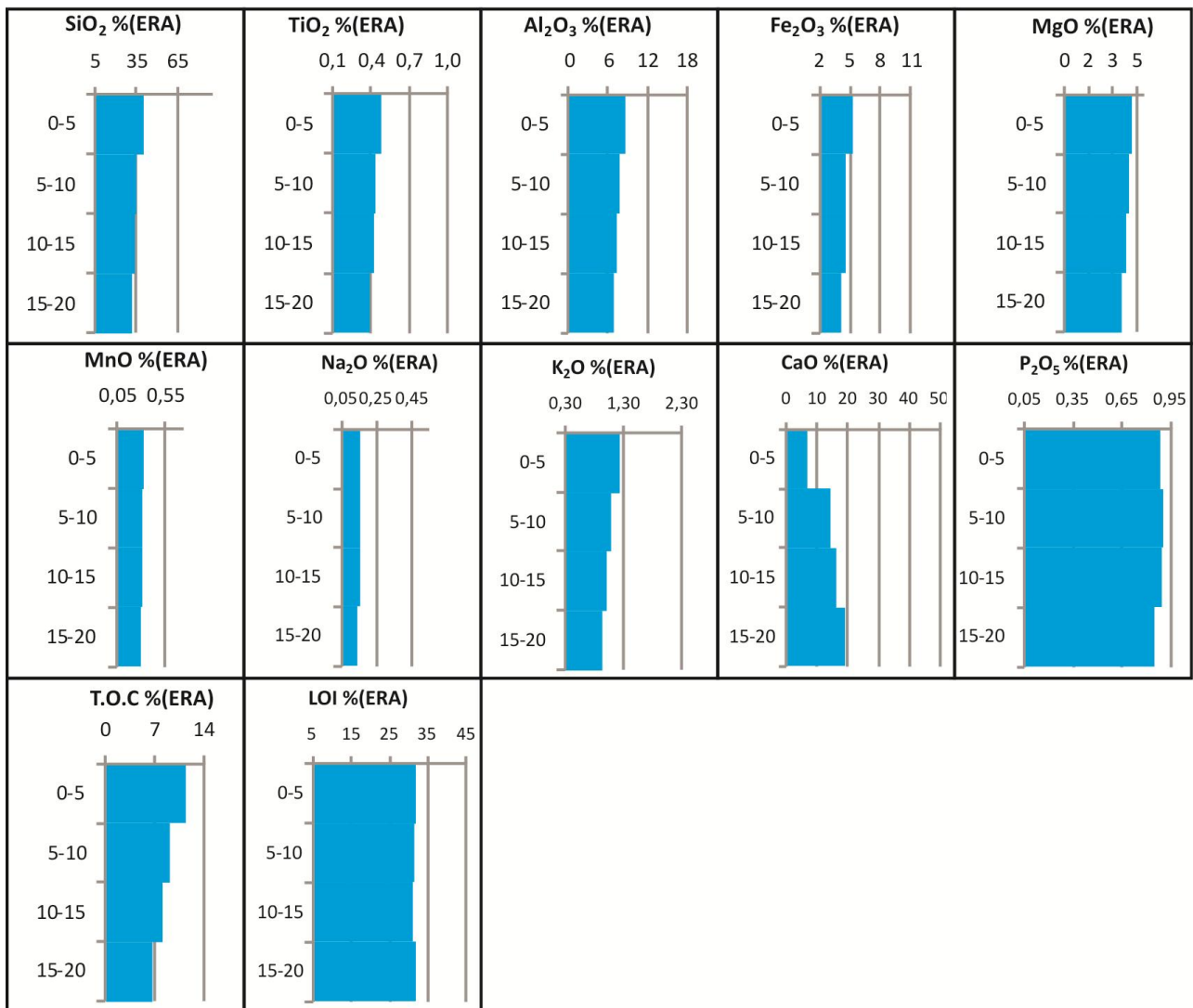


Figura 5.9 frazione percentuale in peso della componente maggioritaria, del T.O.C e della L.O.I nella stazione di S.Erasmo (ERA).

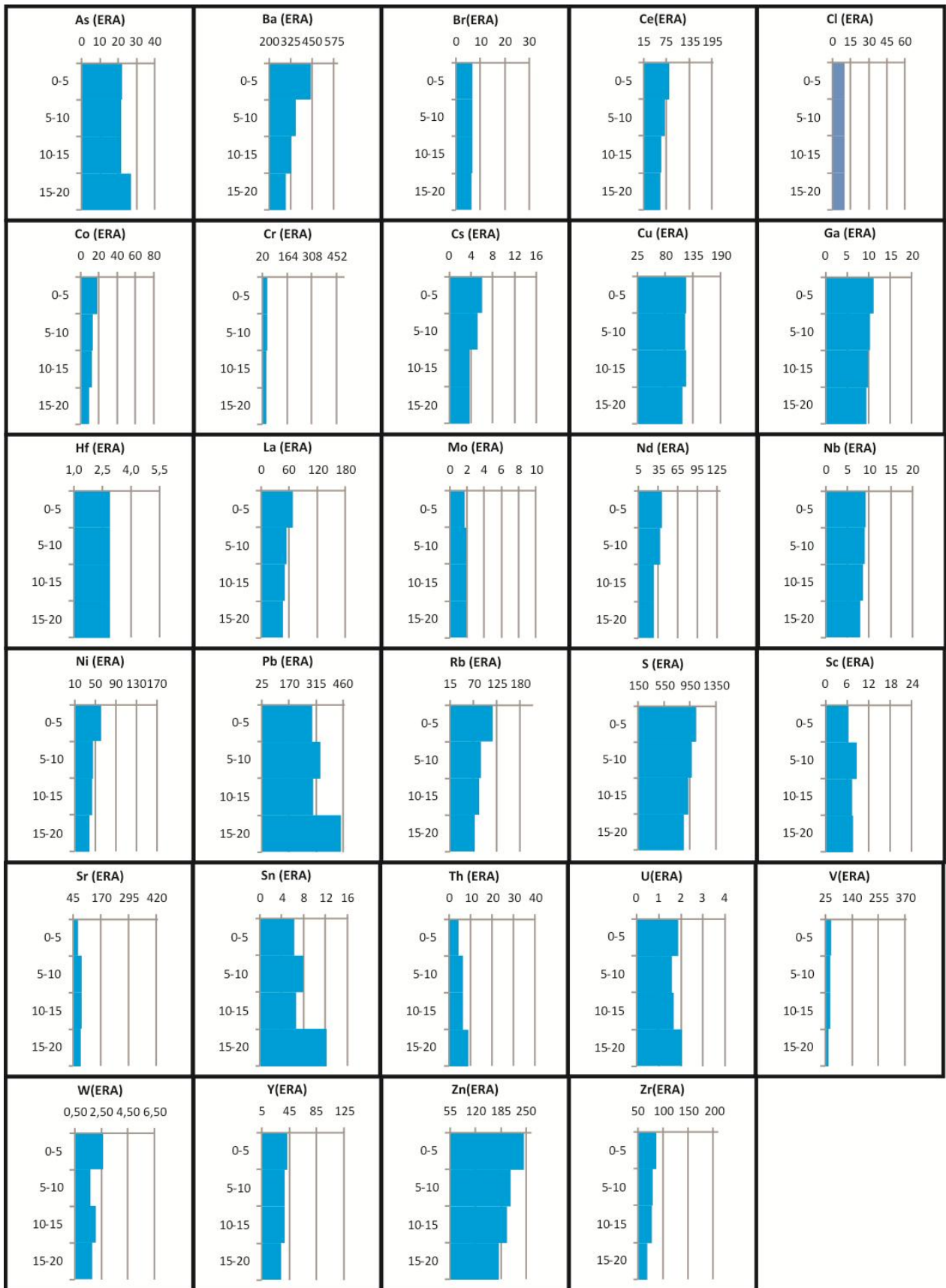


Figura 5.10: concentrazioni della componente minoritaria, espresse in ppm, nella stazione di S.Erasmo.

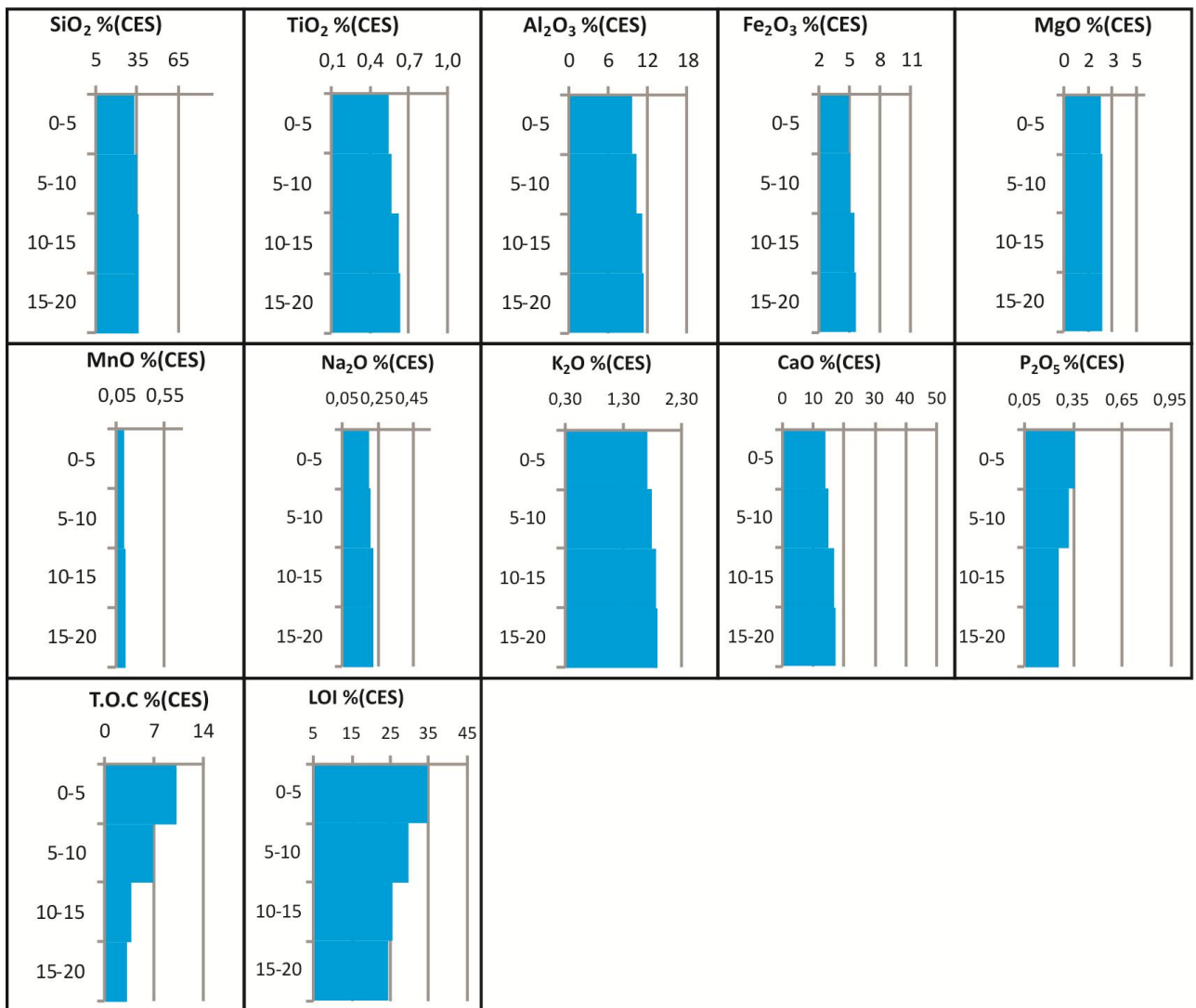


Figura 5.11: frazione percentuale in peso della componente maggioritaria, del T.O.C e della L.O.I nella stazione di Cesi (CES).

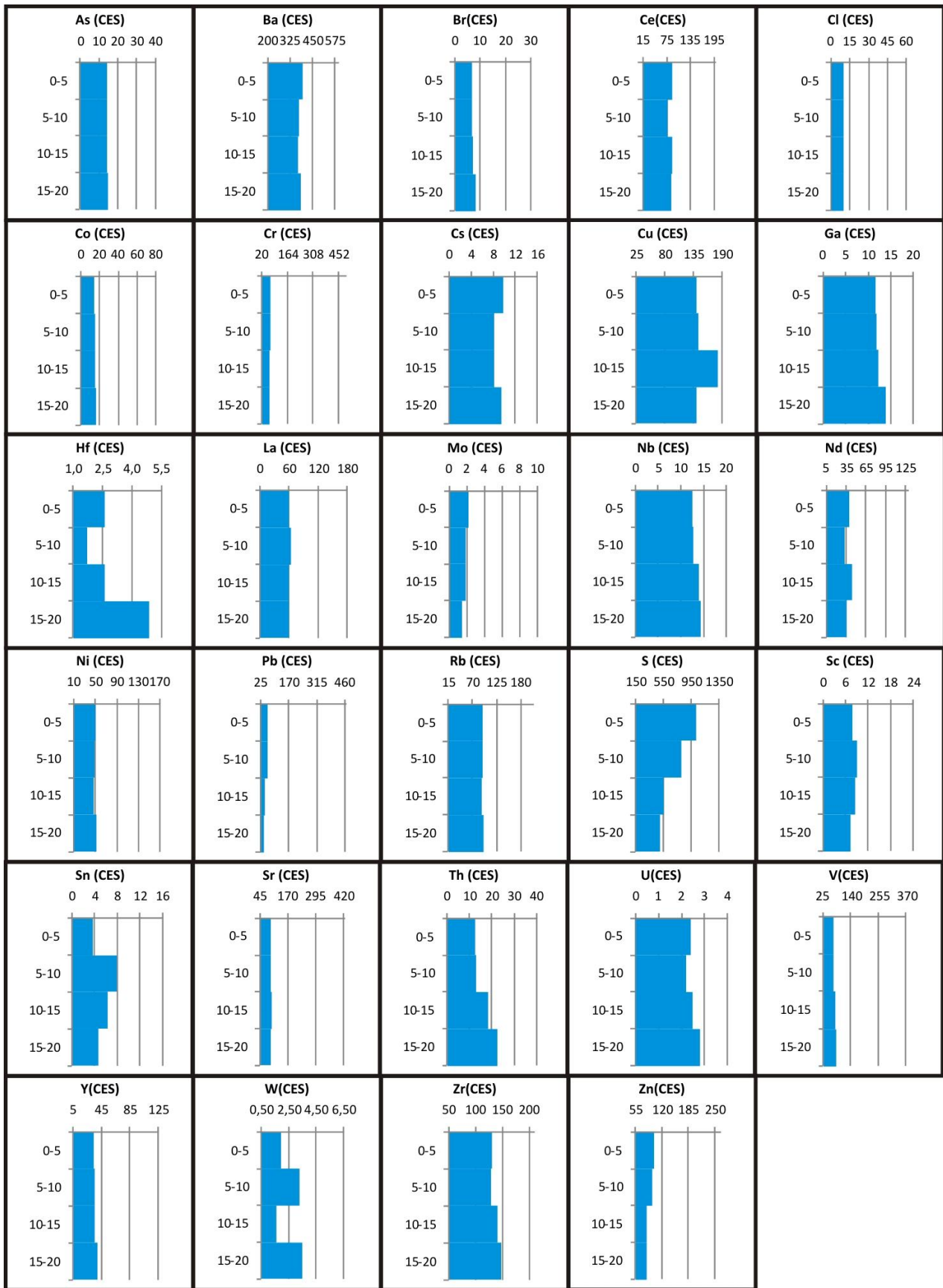


Figura 5.12: concentrazioni della componente minoritaria, espresse in ppm, nella stazione di Cesi.

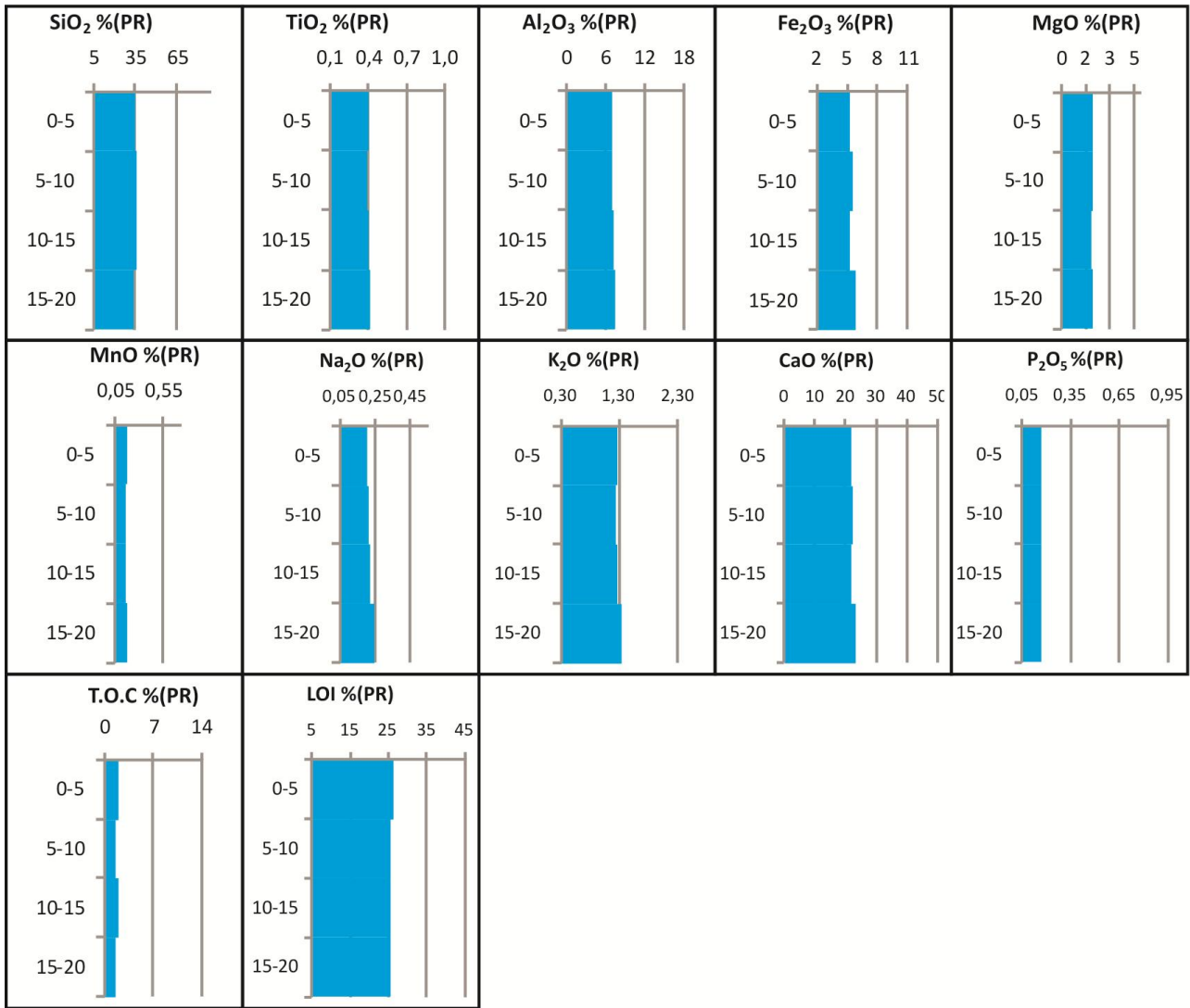


Figura 5.13: frazione percentuale in peso della componente maggioritaria, del T.O.C e della L.O.I nella stazione di Prisciano (PR).

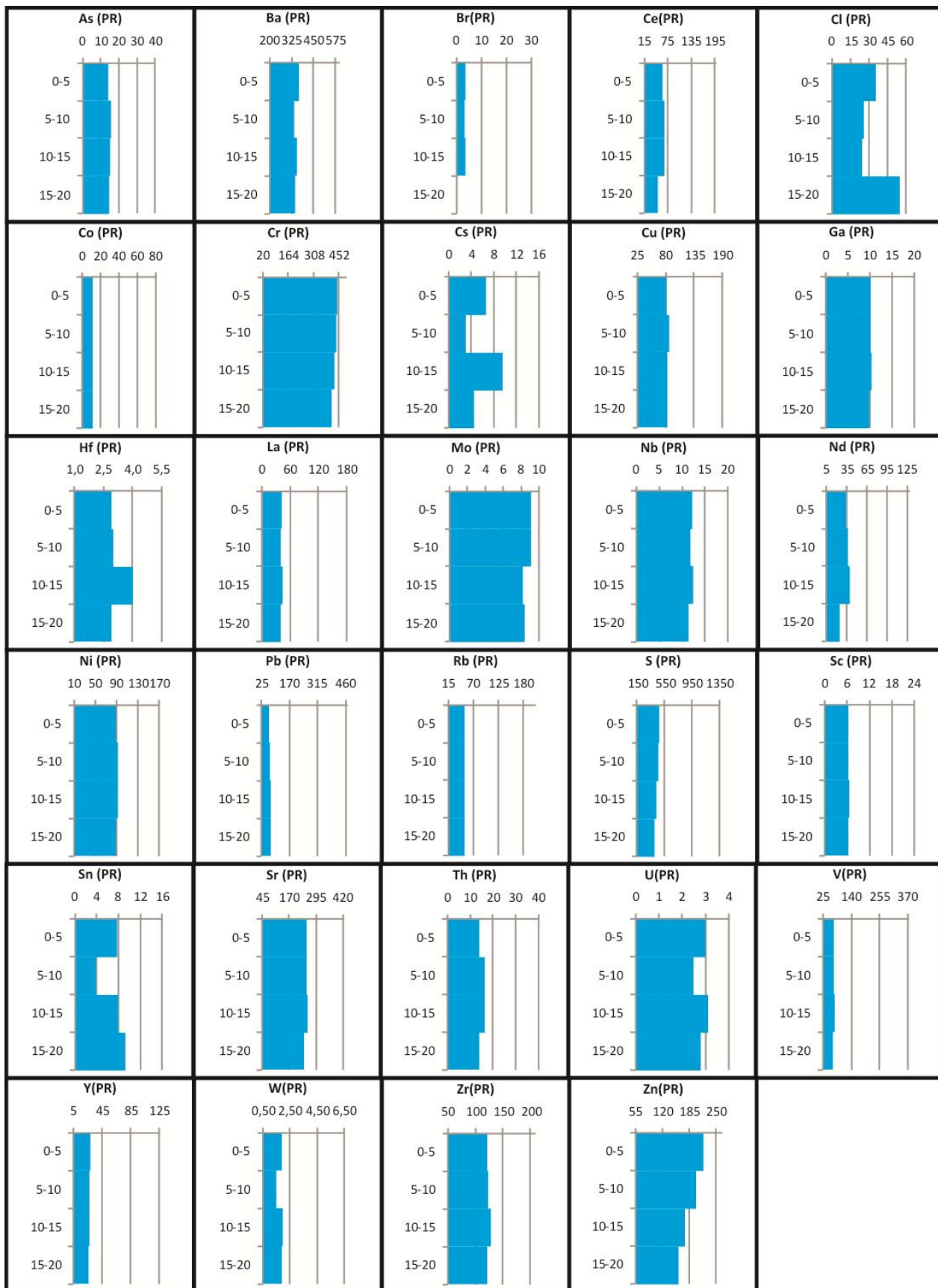


Figura 5.14: concentrazioni della componente minoritaria, espresse in ppm, nella stazione di Prisciano.

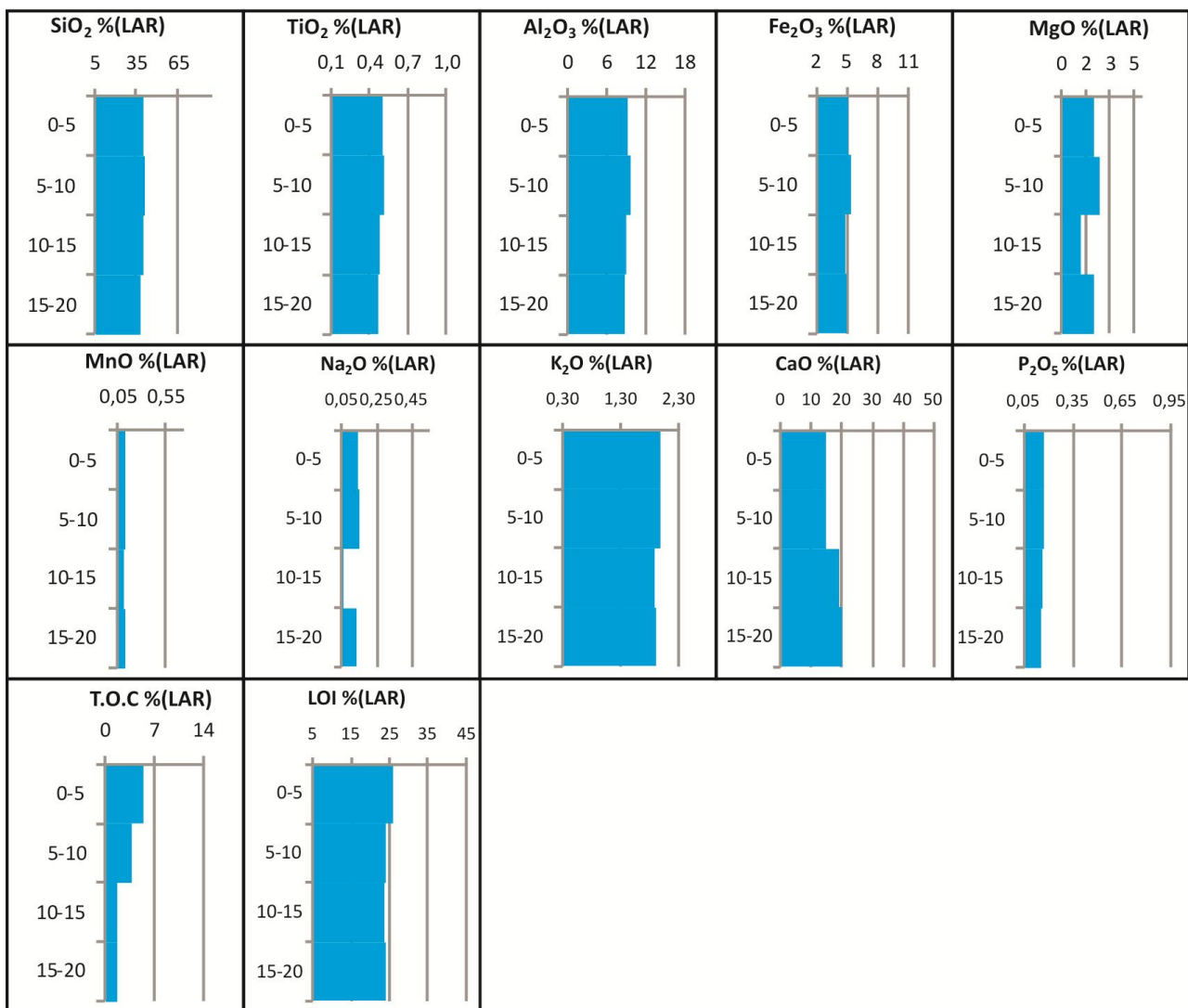


Figura 5.15 frazione percentuale in peso della componente maggioritaria, del T.O.C e della L.O.I nella stazione di Larviano (LAR).

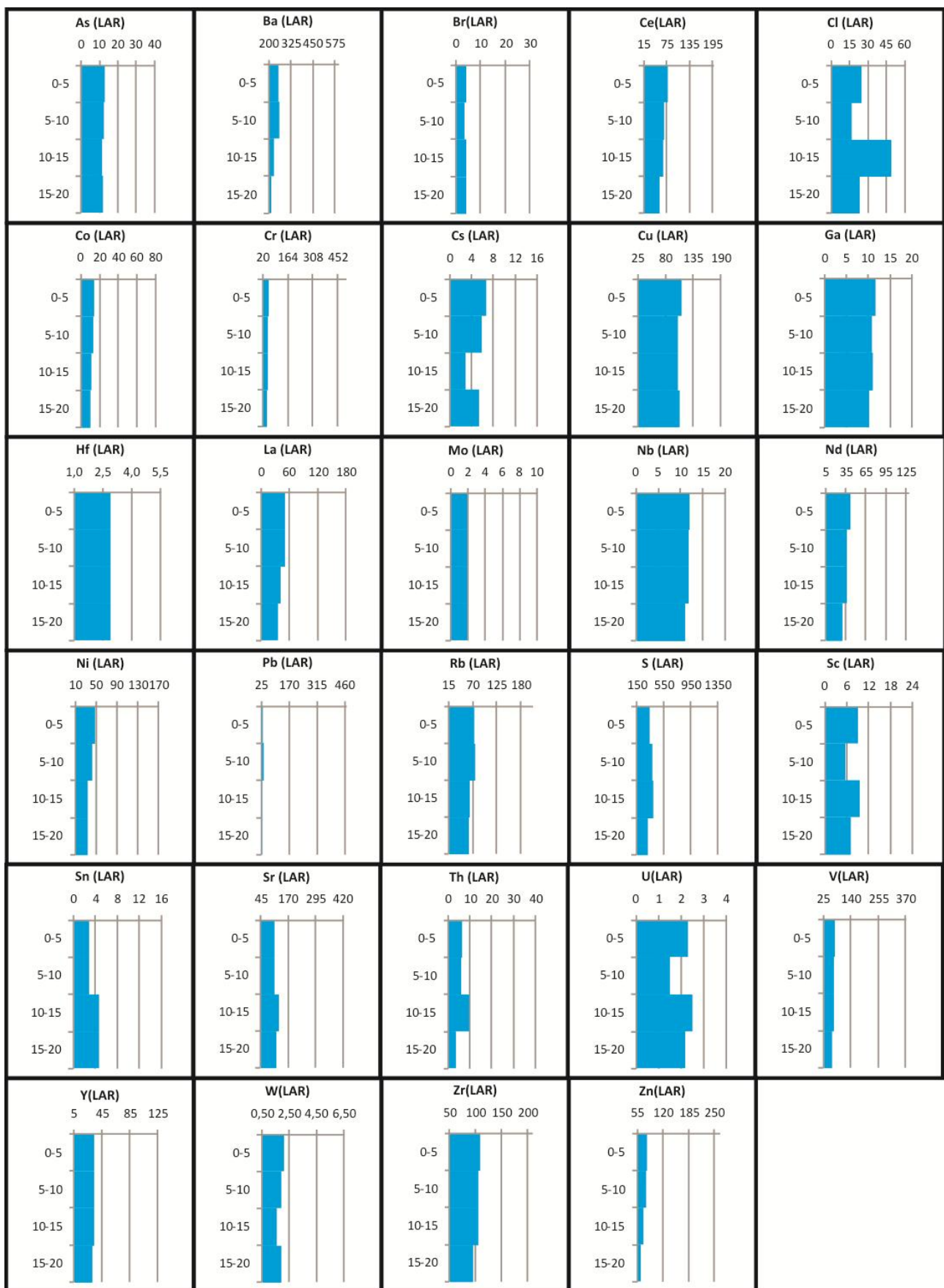


Figura 5.16: concentrazioni della componente minoritaria, espresse in ppm, nella stazione di Larviano.

-Il sito di Pineta Centurini ricade su terreno alluvionale di tipo carbonatico nell'area urbana di Terni a 133 m s.l.m. L'area è una zona urbana di tipo residenziale, quindi potenzialmente esposta a importanti contributi antropogenici. Risulta dominante il CaO (Fig. 5.17) che mostra profilo crescente e massimo tra 10 e 15 cm. In generale gli altri elementi maggiori mostrano un leggero incremento con la profondità dopo un minimo tra 5 e 10 cm. Il contenuto di T.O.C., non molto elevato, diminuisce con la profondità. Gli elementi minori (Fig. 5.18) presentano andamenti diversi con alcuni (As, Nb, Pb, Rb) che seguono gli andamenti della maggioranza degli elementi maggiori. Importante segnalare gli andamenti di Cr, Cu, Ni, Zn e S, arricchiti in superficie, possibilmente indicativi di contributi antropici.

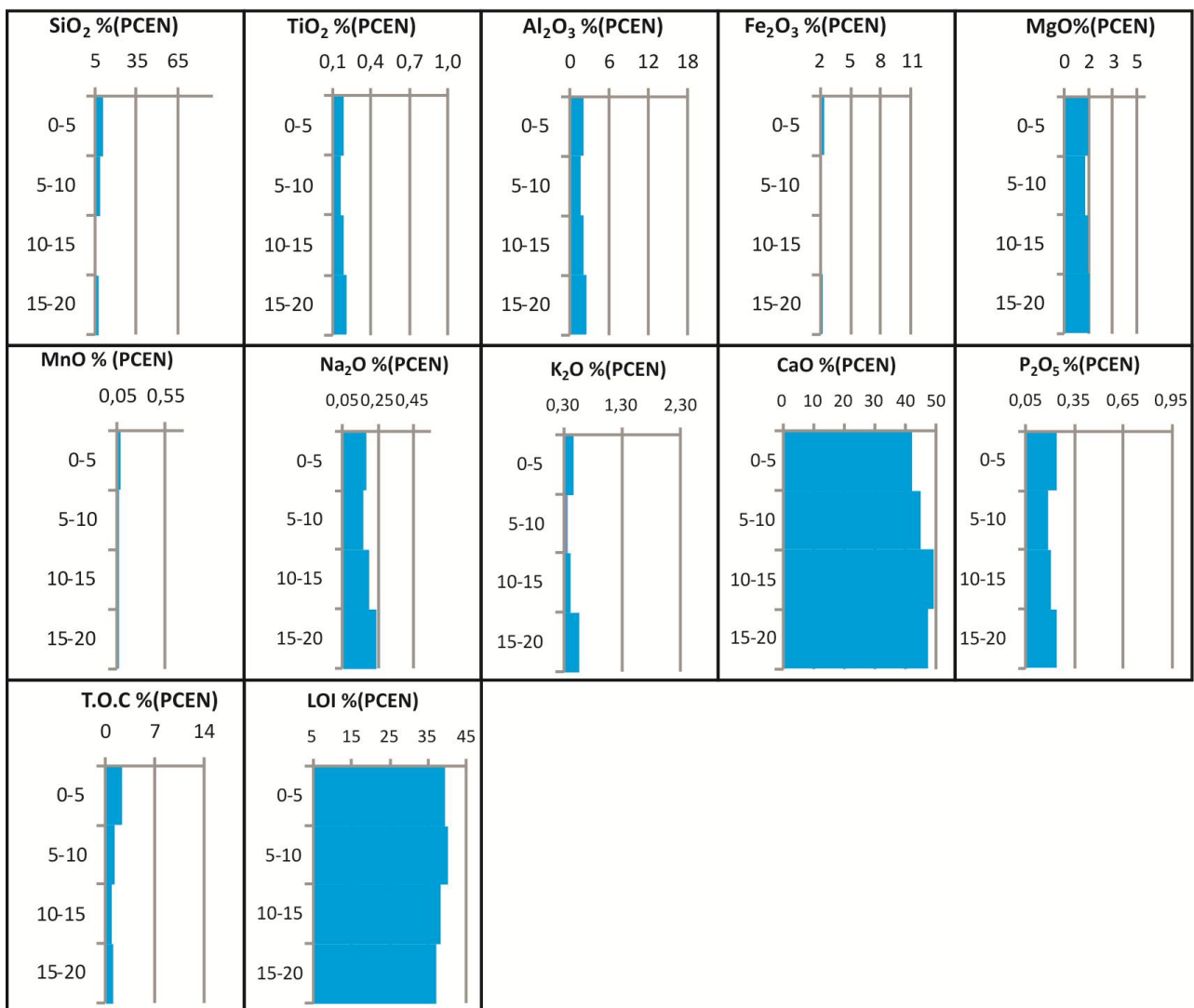


Figura 5.17: frazione percentuale in peso della componente maggioritaria, del T.O.C e della L.O.I nella stazione di Pineta Centurini (PCEN).

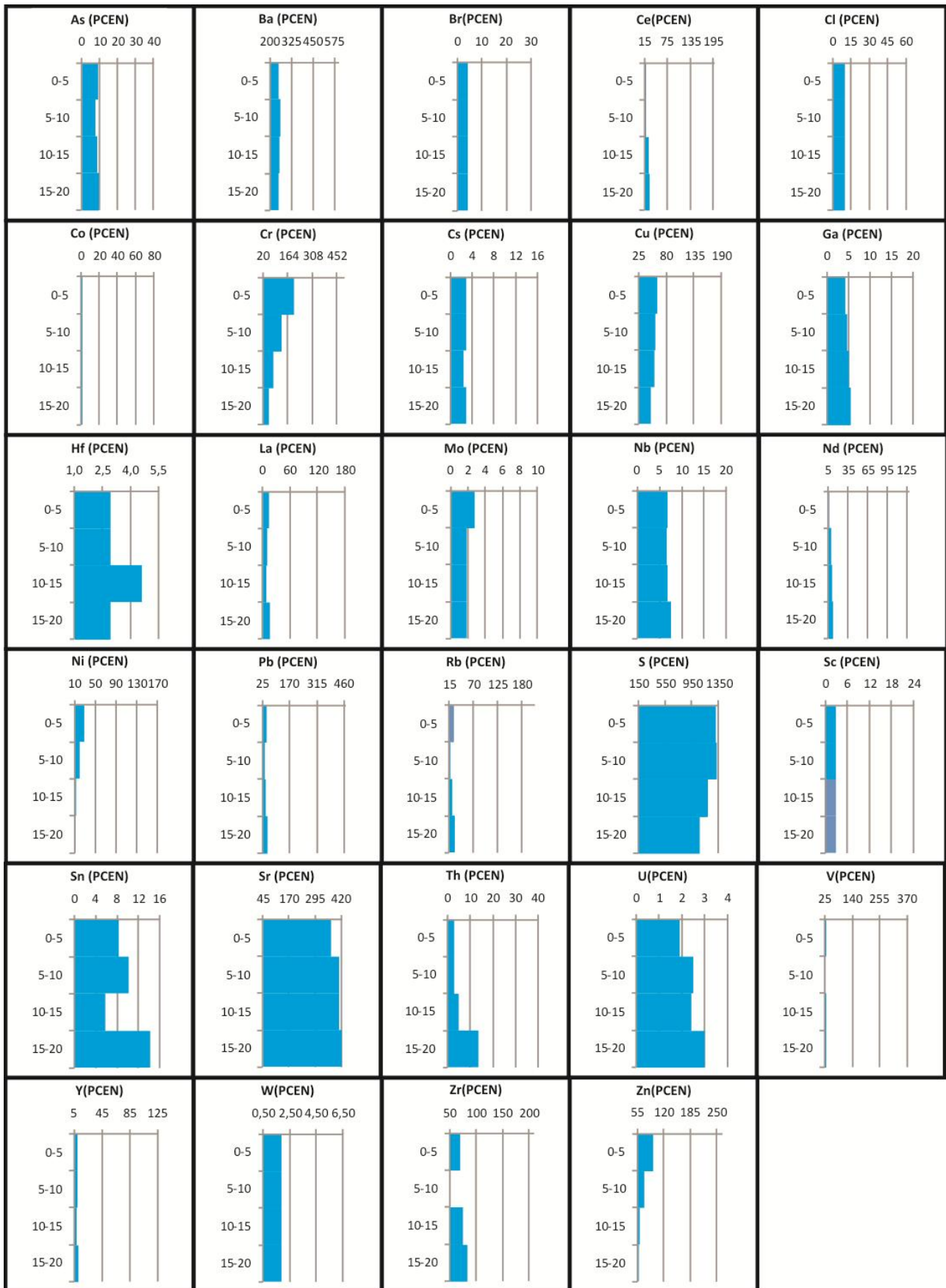


Figura 5.18 concentrazioni della componente minoritaria, espresse in ppm, nella stazione di P.Centurini.

- gli altri tre siti (Miranda, Le Grazie e Stroncone) sono stati classificati come dei suoli a contenuto prevalentemente silicatico. Il sito di Le Grazie è a quota 149 m s.l.m., nella conca ternana, in un contesto prevalentemente urbano. Gli altri due siti, Miranda e Stroncone, sono ubicati a sud dell'area urbana di Terni in zone scarsamente antropizzate, con boschi e vegetazione arbustiva e/o erbacea, a quota rispettivamente di 618 e di 956 m s.l.m. Nel sito Miranda (Fig. 5.19) si osserva un profilo crescente di SiO_2 , un profilo leggermente crescente con massimo tra 10 e 15 cm per Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , mentre MnO , P_2O_5 e T.O.C. hanno andamento decrescente. A Le Grazie (Fig. 5.21) gli elementi maggiori non mostrano significative variazioni con la profondità, solo T.O.C. e P_2O_5 decrescono. A Stroncone (Fig. 5.23) SiO_2 cresce con la profondità mentre Al_2O_3 , K_2O , MnO , Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 mostrano massimi tra il secondo ed il terzo livello. T.O.C., P_2O_5 e CaO (peraltro molto basso) decrescono.

Per gli elementi minori, a Miranda (Fig. 5.20) alcuni (As, Ce, Cs, Co, Cu, Ga, Nb, Nd, Pb, V, Y, Zr, Th, U, W) mostrano andamento comune alla maggior parte degli elementi maggiori, con picco nel terzo livello, mentre Rb, S, Zn presentano un andamento decrescente. A Le Grazie (Fig. 5.22) si segnala un arricchimento significativo, associato ad una sensibile variabilità con la profondità di As, Ga, La, Pb, Sc, Sn, Th, W in corrispondenza delle concentrazioni più elevate di Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Questo arricchimento è particolarmente significativo per il Pb, che raggiunge 342 ppm. Altri elementi (Ba, Ce, Nd, Zn, Mo, Y, U) mostrano due massimi di concentrazione, nel 1° e nel 3° strato. A Stroncone (Fig. 5.24) sono numerosi gli elementi in traccia (As, Ba, Ce, Nb, Sr, V, Y, Zr, Th, W) che seguono gli elementi maggiori e mostrano massimi all'interno del profilo. Altri elementi (Ni, Pb, Rb, S, Sc) mostrano profilo decrescente con la profondità.

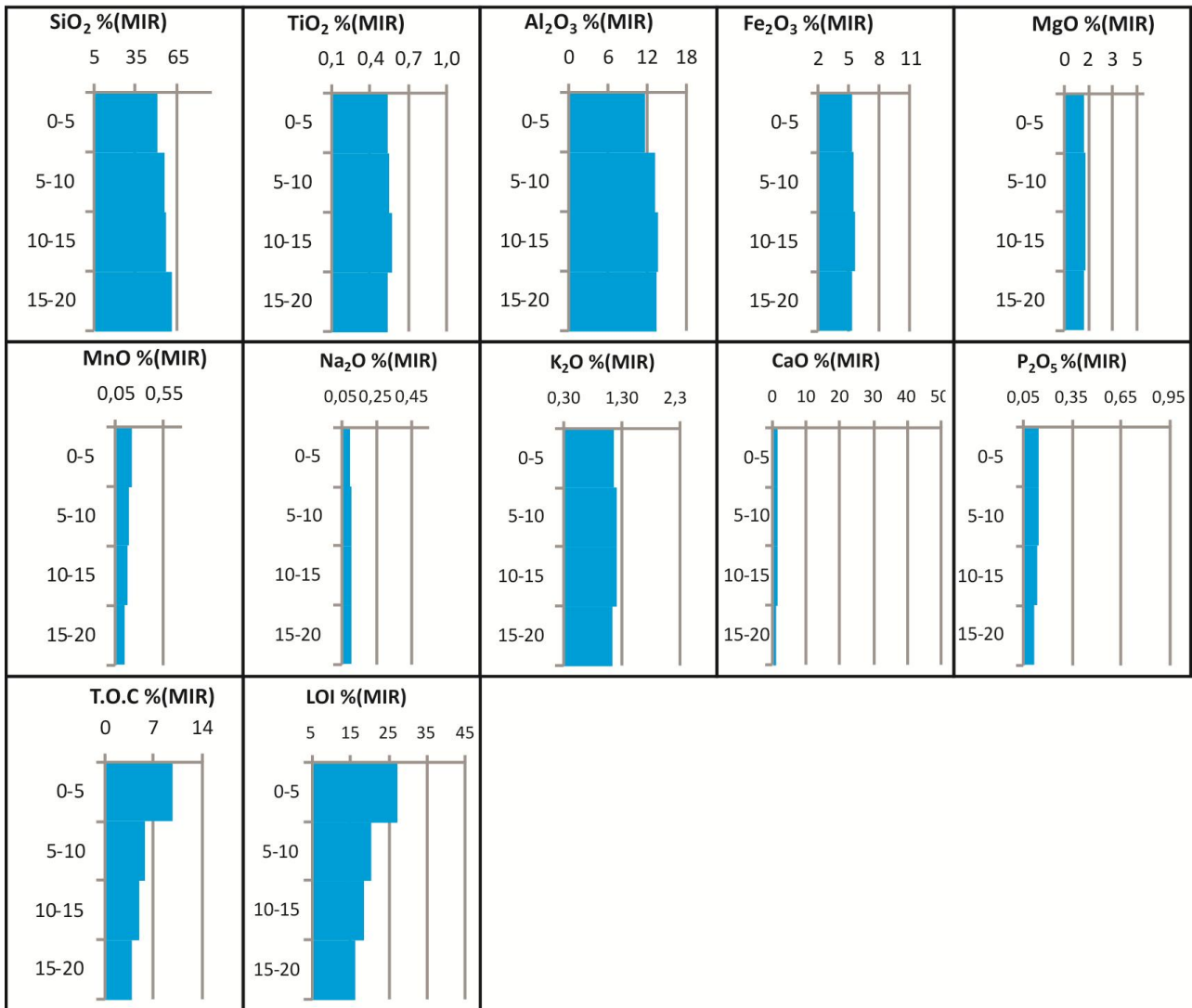


Figura 5.19: frazione percentuale in peso della componente maggioritaria, del T.O.C e della L.O.I nella stazione di Miranda (MIR).

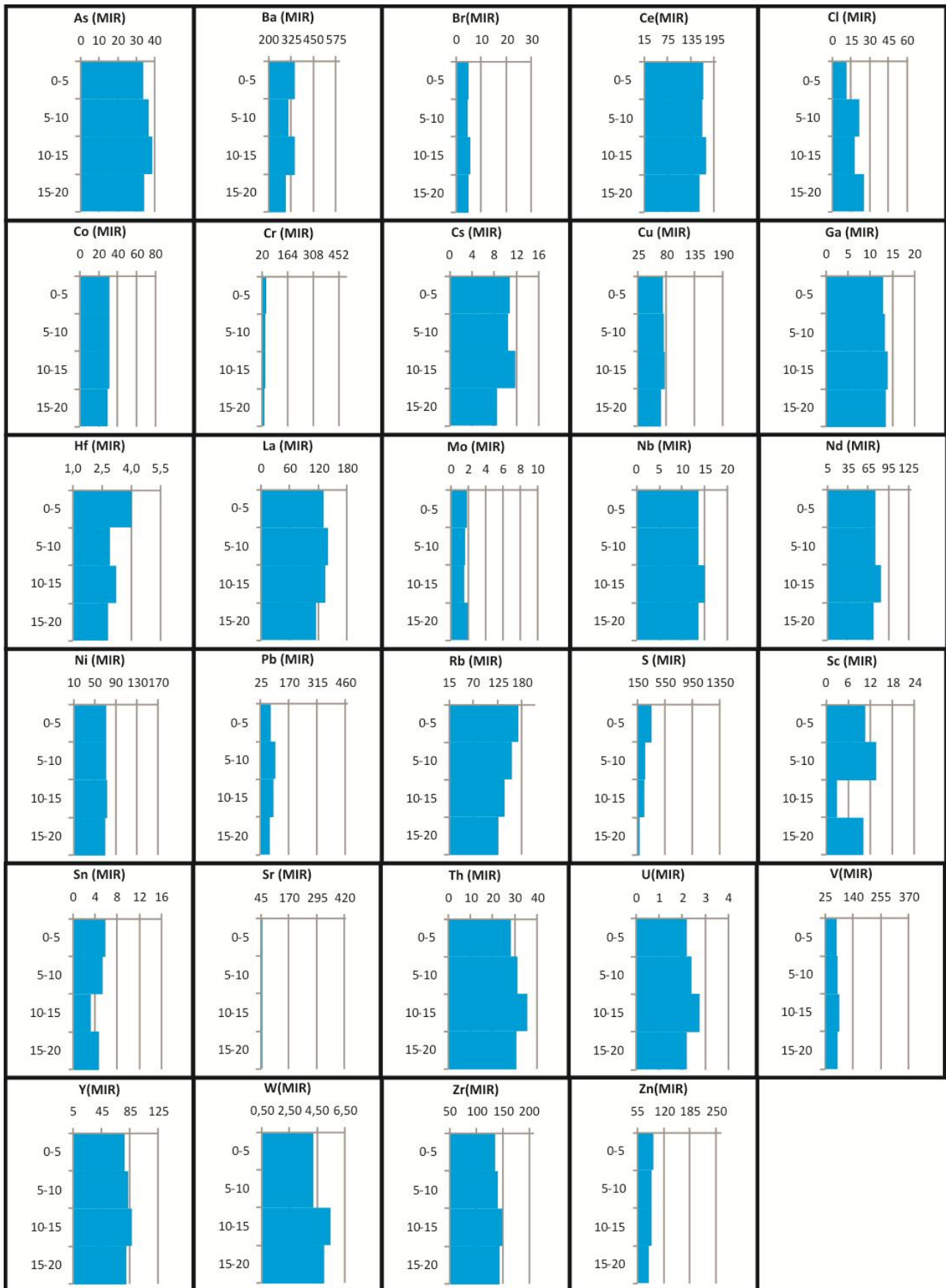


Figura 5.20: concentrazioni della componente minoritaria, espresse in ppm, nella stazione di Miranda.

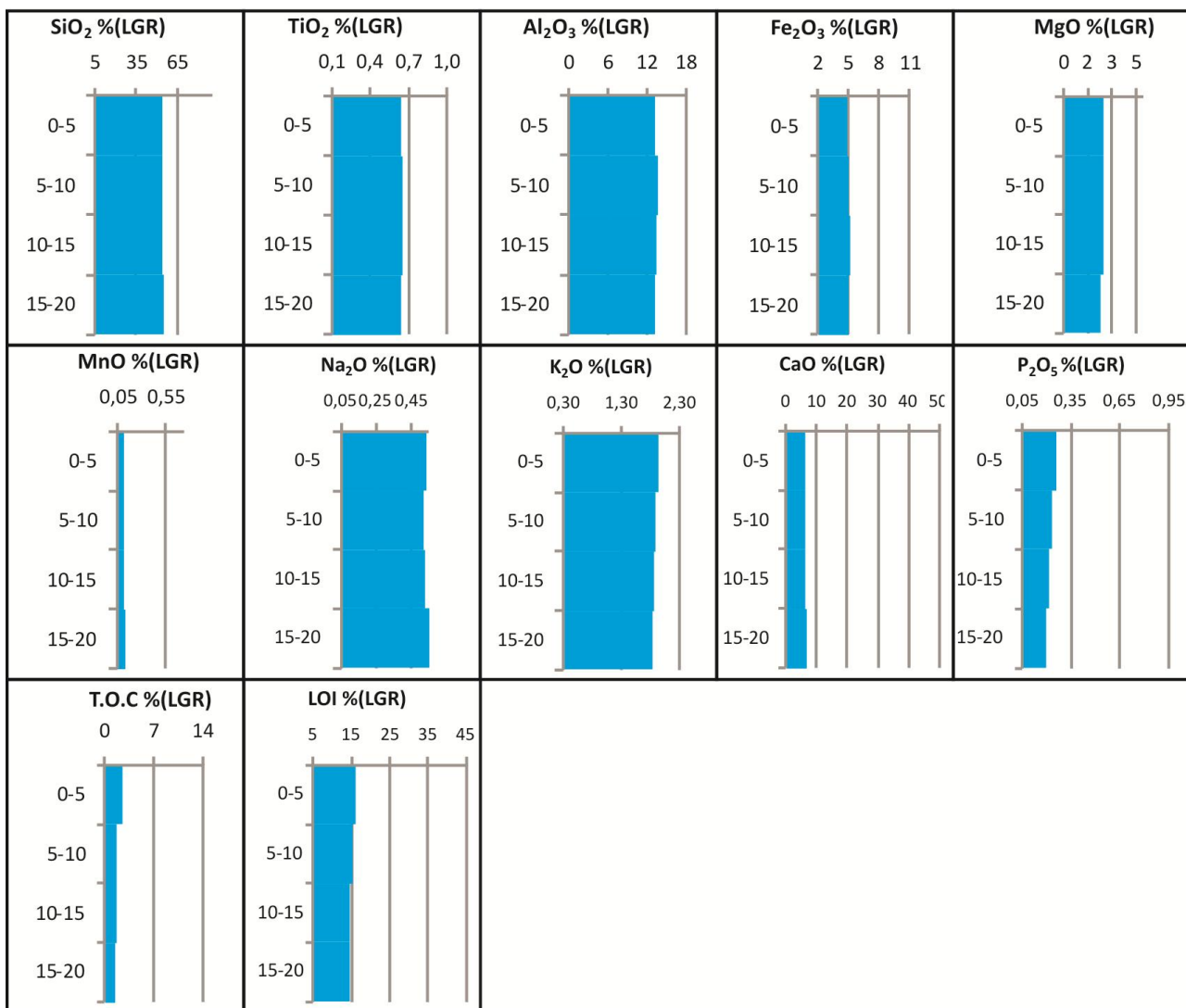


Figura 5.21 frazione percentuale in peso della componente maggioritaria, del T.O.C e della L.O.I nella stazione di Le Grazie (LGR).

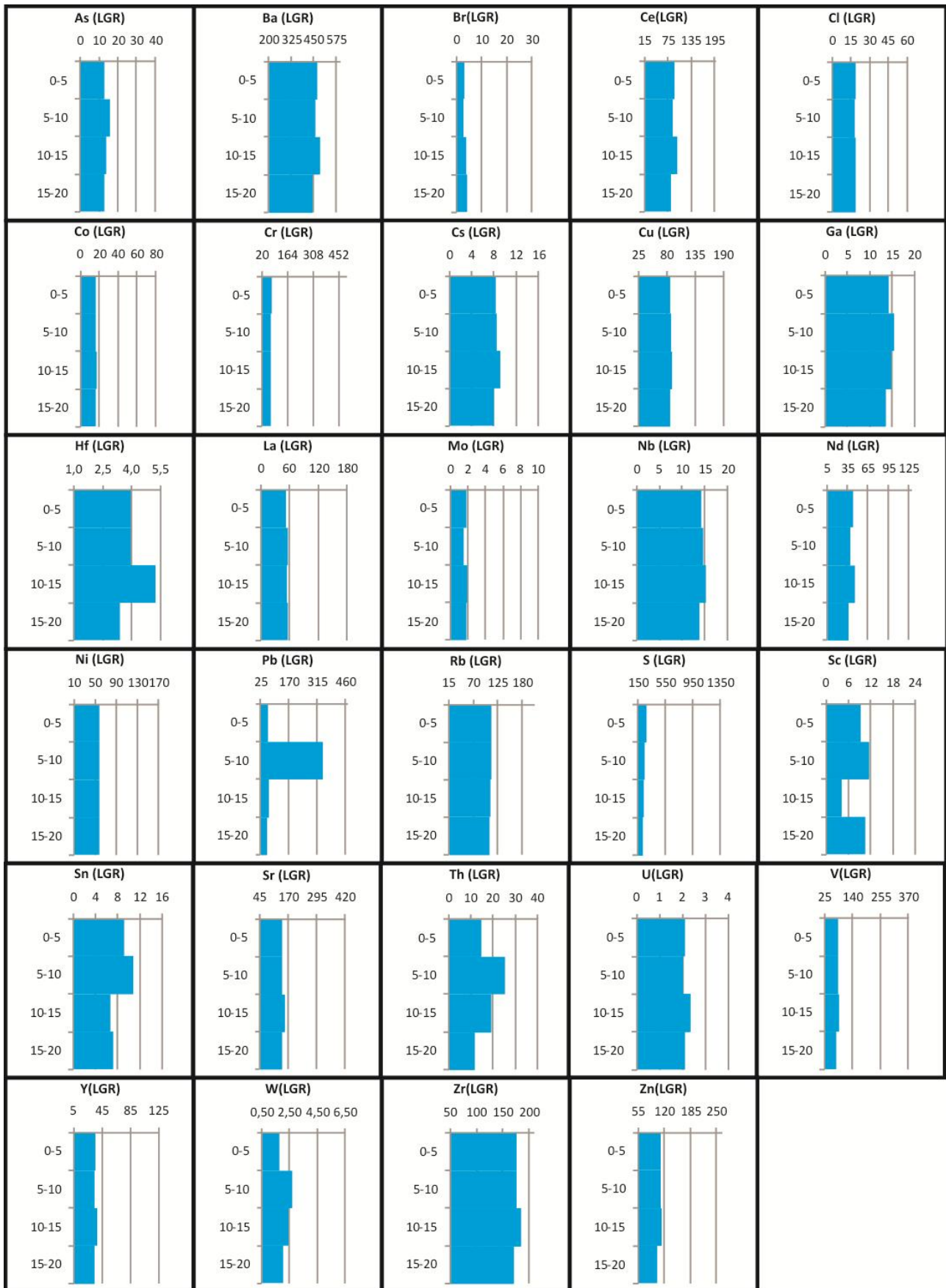


Figura 5.22: concentrazioni della componente minoritaria, espresse in ppm, nella stazione di Le Grazie.

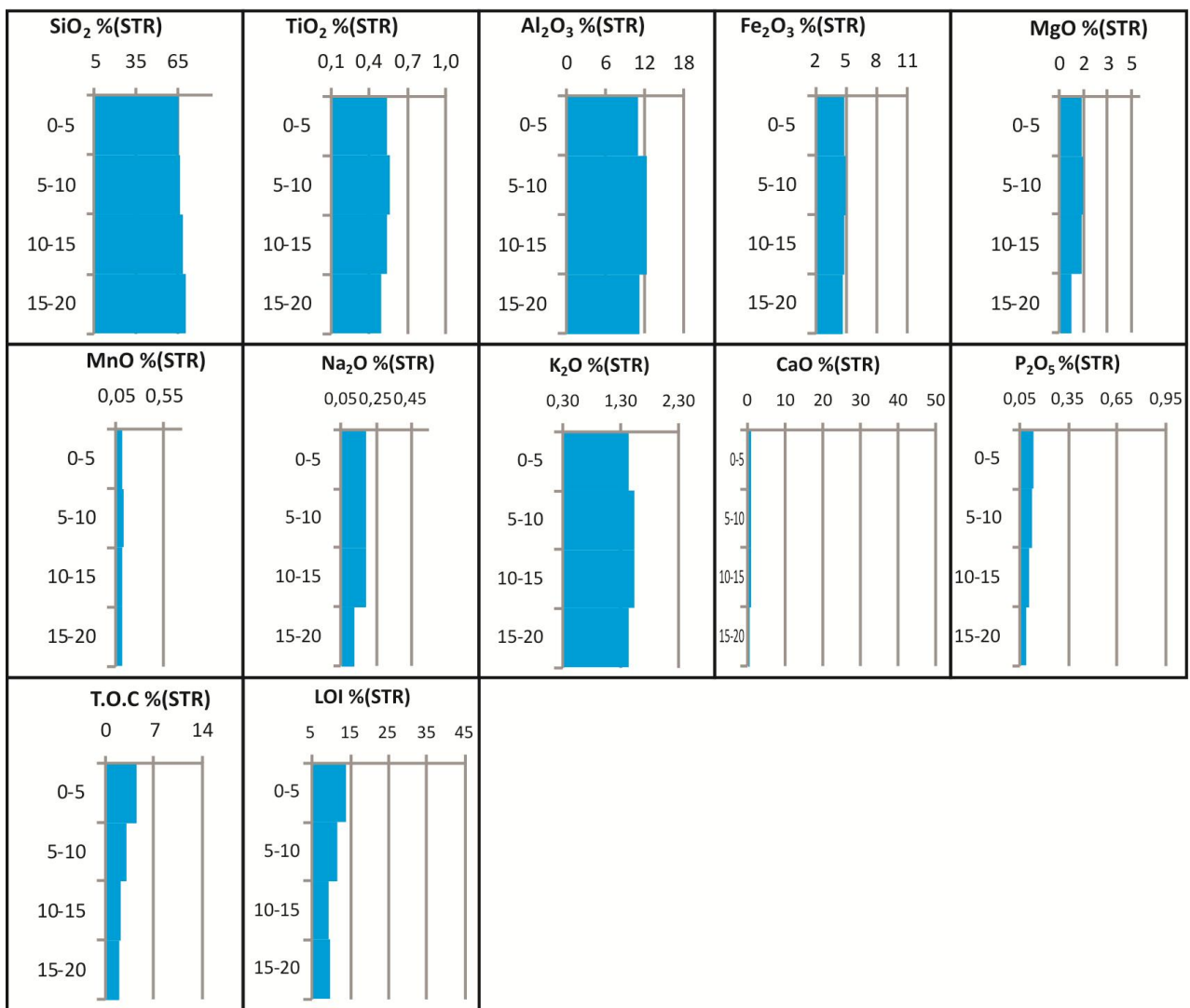


Figura 5.23: frazione percentuale in peso della componente maggioritaria, del T.O.C e della L.O.I nella stazione di Stroncone (STR).



Figura 5.24: concentrazioni della componente minoritaria, espresse in ppm, nella stazione di Stroncone.

5.5 CARATTERIZZAZIONE RADIOMETRICA DEI SUOLI.

In questo paragrafo si è approfondito lo studio relativo alla componente radioattiva dei campioni di suolo di Terni. I risultati prodotti dall'analisi eseguita tramite spettrometria γ , sono riportati in allegato A ed esprimono le concentrazioni in Bq/Kg dei seguenti radionuclidi: ^{226}Ra , ^{228}Ac , ^{40}K , ^{210}Pb , ^{137}Cs . I radionuclidi analizzati rappresentano rispettivamente una componente crostale (^{226}Ra , ^{228}Ac , ^{40}K) ed una componente di origine atmosferica (^{210}Pb , ^{137}Cs) (Carboni, 2013-2014).

In particolare, come indicato precedentemente nel capitolo introduttivo, per il ^{210}Pb è necessario discriminare una frazione crostale ed una atmosferica, quest'ultima nota come, in quanto entrambe possono essere presenti nel suolo. Mentre ^{226}Ra , ^{228}Ac e ^{40}K sono ben correlati con le informazioni geochimiche ottenute mediante XRF e ne costituiscono un utile e significativo complemento, i due radioisotopi $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ e ^{137}Cs sono ampiamente utilizzati in campo ambientale come radiotraccianti di origine atmosferica (Doering, 2006).

Un primo aspetto trattato nell'analisi è stato lo studio relativo all'andamento delle concentrazioni lungo il profilo verticale del suolo della componente radionuclidica crostale, il cui contenuto è funzione del substrato pedogenetico, e della componente atmosferica. La descrizione avviene come per la composizione chimica.

- Nei siti di Monte Martano e Torre Maggiore (Fig. 5.25) risalta la presenza di un elevato contenuto di ^{40}K . Il radionuclide si concentra nei livelli intermedi del profilo del suolo con valori prossimi o poco superiori ai 450 Bq/Kg, associato a possibili processi di circolazione di soluzioni saline e conseguente precipitazione di fasi minerali poco solubili; in entrambe i siti ^{226}Ra presenta dei profili verticali crescenti con la profondità, in linea con l'andamento del CaO, di cui il radionuclide è un buon *proxy*, per questa specie le concentrazioni maggiori negli strati più profondi, indicano l'influenza di processi pedogenetici di rimobilizzazione del materiale dalla superficie ai livelli più profondi. Diverso è il caso del ^{228}Ac , correlato al contenuto di Th, che insieme al K ci danno informazioni sul contenuto di argilla nei suoli, il radionuclide presenta valori discreti per entrambi i siti, in particolare per Monte Martano mostra un profilo di concentrazione decrescente con la profondità, andamento totalmente opposto si ha per Torre Maggiore, ciò può indicare possibili processi di traslocazione delle argille verso gli strati profondi.

La componente atmosferica presenta concentrazioni ben misurabili di ^{137}Cs e di $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ confinate nei primi 15 cm di suolo. In particolare, è ben visibile per il sito di Torre Maggiore un picco del ^{137}Cs , con concentrazioni di 186 Bq/Kg, valore massimo misurato per l'area di studio. Per la componente $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ le concentrazioni maggiori si hanno nello strato più superficiale, con valori compresi tra 65 e 95 Bq/Kg, mentre negli strati più profondi non se ne rileva alcun contenuto.

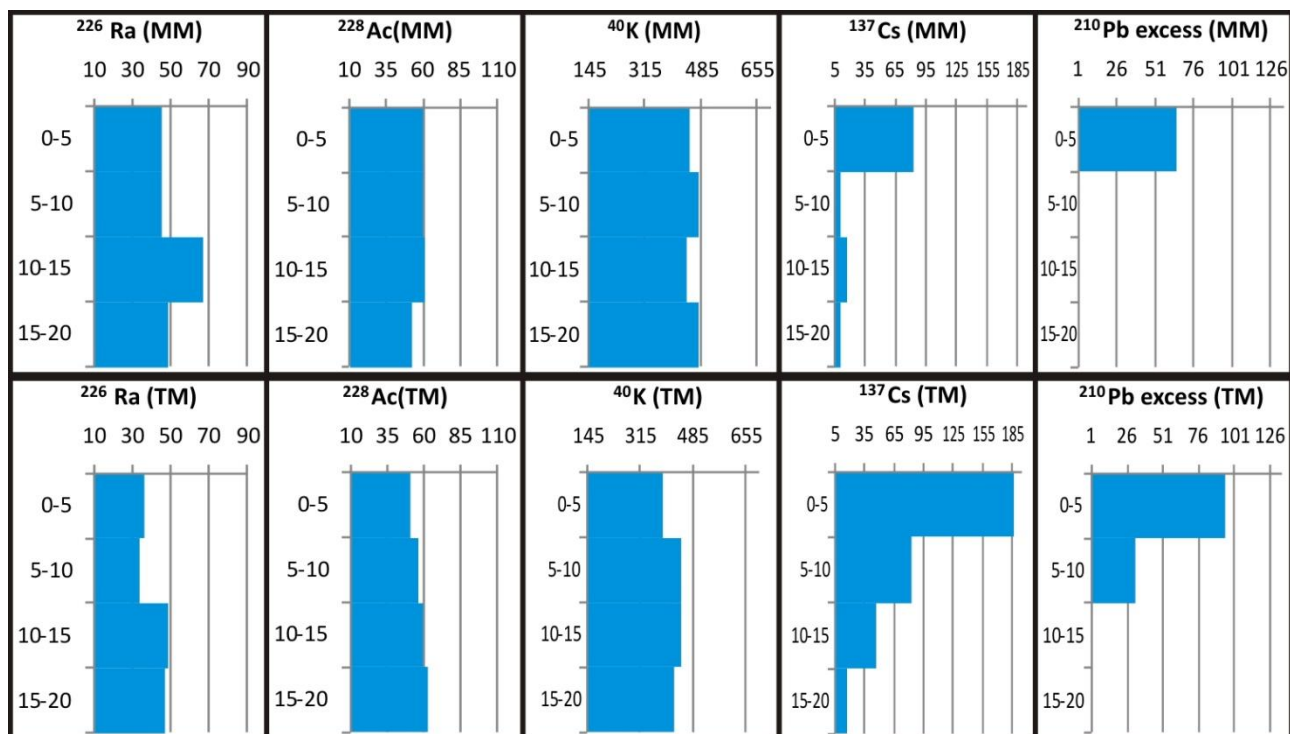


Figura 5.25: profilo verticale del suolo relativo alla componente radionuclidica, espressa Bq/Kg, nelle stazioni di Monte Martano (MM) e Torre Maggiore (TM),

- i siti di S. Erasmo, Cesi, Larviano, Prisciano mostrano (Fig. 5.26) profili eterogenei relativamente alla componente crostale; in particolare per il ^{40}K nel sito di S. Erasmo si hanno degli arricchimenti nello strato superficiale con valori di 333 Bq/Kg, in linea con K_2O ; gli altri siti mostrano valori crescenti con la profondità, ad indicare la presenza di processi di percolazione delle acque e successiva precipitazione. Il ^{226}Ra presenta per i quattro siti un profilo crescente con la profondità, in particolare per S. Erasmo si osserva un picco nel 3° strato (56 Bq/Kg). Rilevante è la presenza a Cesi di un picco nel 4° strato associato al ^{228}Ac (circa 70 Bq/Kg), correlato al picco del Th (22 ppm), indicativo di un livello caratterizzato da traslocazione di argille.

Il $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ è presente nei primi 10 cm di suolo, compreso tra 53 e 92 Bq/Kg, fa eccezione il sito di Prisciano, in cui il radionuclide presenta minimo nel livello superficiale e un picco

nel livello sottostante (13 Bq/Kg); il sito si colloca nell'area urbana, in situazioni possibilmente coinvolte in processi di rimescolamento. Per quanto riguarda il ^{137}Cs è presente nei siti di S.Erasmo e Cesi con valori nel 1° strato di 106 Bq/Kg e 98 Bq/Kg, mentre a Larviano è caratterizzato da un contenuto modesto (27 Bq/Kg). Diverso è il caso di Prisciano che mostra un profilo di concentrazione costante con la profondità ancora una volta con valori esigui, circa 12 Bq/Kg.

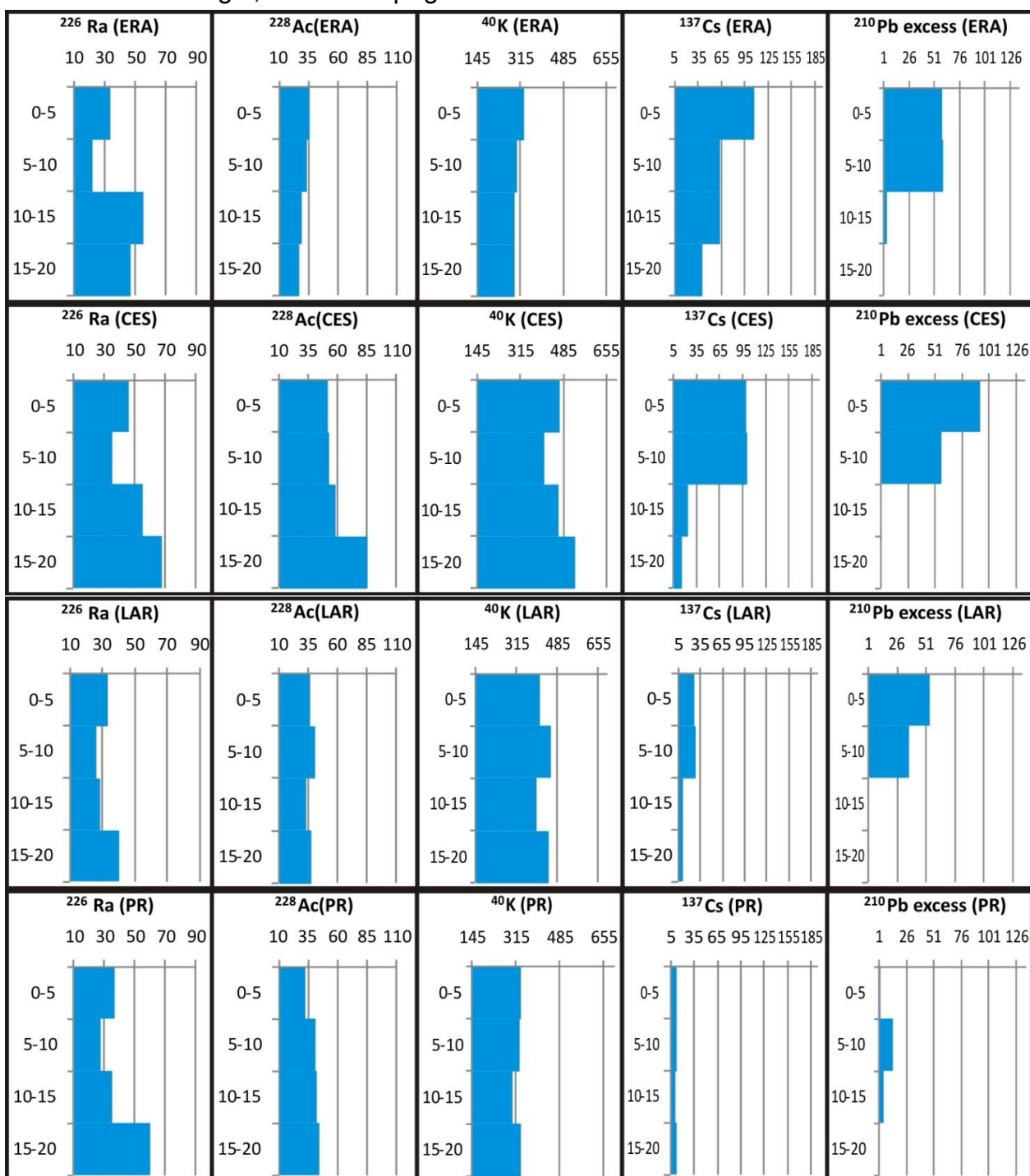


Figura 5.26: profilo verticale del suolo relativo alla componente radionuclidica, espressa in Bq/Kg, nelle stazioni di S.Erasmo (ERA), Cesi (CES), Larviano (LAR) e Prisciano (PR).

- il sito di Pineta Centurini è caratterizzato dal contenuto più basso di ^{40}K in superficie (170 Bq/Kg), ma in linea con gli altri siti presenta un profilo crescente con la profondità. Il ^{226}Ra mostra un picco evidente nel 4° strato con un valore di 50 Bq/Kg. Per ^{228}Ac si nota un contenuto esiguo, ad indicare suoli in cui la componente argillosa non è elevata. Anche a Pineta Centurini la componente atmosferica è concentrata negli strati più superficiali del suolo ma con valori modesti rispetto agli altri siti, il ^{137}Cs è presente con valori di 35 Bq/Kg, mentre il $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ con valori massimi di 41 Bq/Kg.

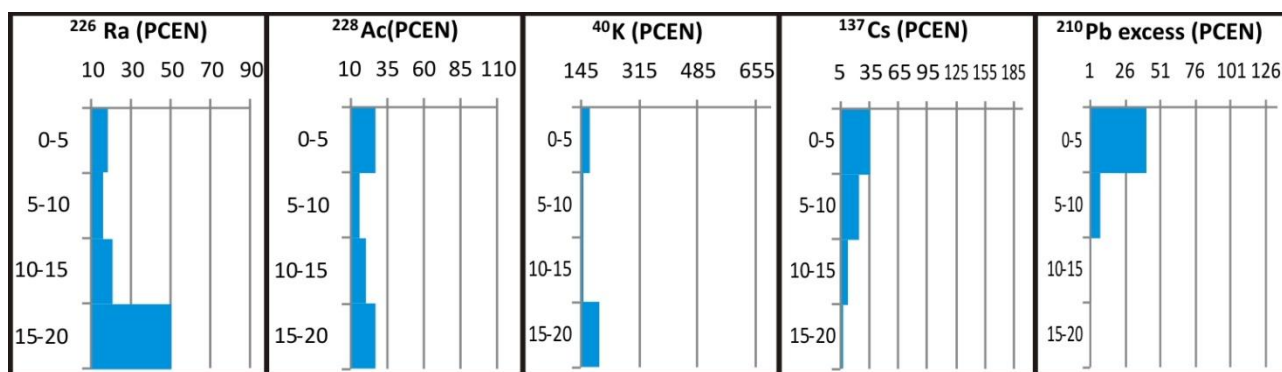


Figura 5.27: profilo verticale del suolo relativo alla componente radionuclidica, espressa in Bq/Kg, nelle stazioni di Pineta Centurini (PCEN).

- nei suoli dei siti di Miranda, Le Grazie e Stroncone, la componente crostale è caratterizzata da un contenuto cospicuo di ^{40}K nei siti di Le Grazie e Stroncone che mostrano un picco nel 2° strato con valori pari a 634 Bq/Kg e 508 Bq/Kg, anche a Miranda è visibile un picco nel 2° strato ma di minore concentrazione (338 Bq/Kg); elevato è il contenuto di ^{226}Ra nei livelli più profondi, con valori prossimi ai 90 Bq/Kg per Miranda e Stroncone, indicativo di suoli alterati come dimostra il contenuto molto esiguo della componente maggioritaria (CaO) per le tre stazioni. La componente atmosferica è presente con elevate concentrazioni per il ^{137}Cs nel sito di Miranda (157 Bq/Kg) e nel sito di Stroncone (103 Bq/Kg), a Le Grazie il profilo verticale presenta un andamento crescente con la profondità, diversamente dall'andamento comune ai siti di studio, ciò può essere associato ad un effetto locale, dovuto alla collocazione del sito nell'area urbana, dove i suoli sono soggetti a processi di rimescolamento oppure alla presenza di materia organica e di minerali argillosi nei livelli più profondi del suolo (Benoit, 1988). Il $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ presenta un picco in superficie nei tre siti con concentrazioni di circa 50 Bq/Kg, significativo è il contenuto nel sito di Miranda con un valore doppio di 128 Bq/Kg.

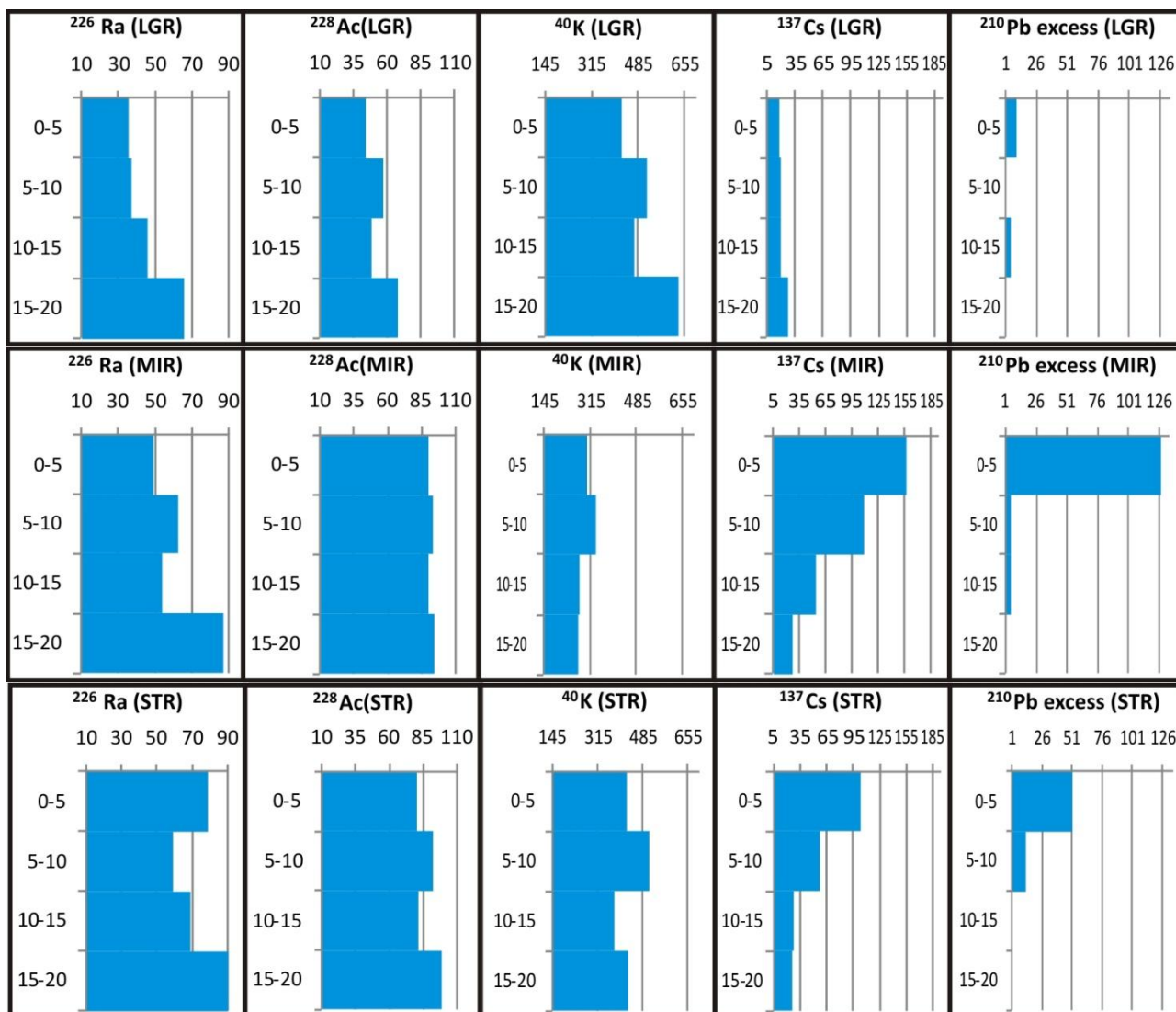


Figura 5.28: profilo verticale del suolo relativo alla componente radionuclidica, espressa in Bq/Kg, nelle stazioni di Miranda (MIR), Le Grazie (LGR), Stroncone (STR).

In sintesi si osserva che la concentrazione dei radionuclidi nei suoli, associata alla componente litogenica (^{226}Ra , ^{228}Ac , ^{40}K), è distribuita abbastanza omogeneamente sulla verticale dei siti campionati, consistente con la variabilità spaziale associata alla diversa natura geologica della zona. La componente radionuclidica di origine atmosferica ($^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$, ^{137}Cs) presente nei suoli è confinata nei primi 10 cm di profondità; il ^{137}Cs , in particolare, è legato ad eventi di deposizione occasionali e ben noti, quali il *weapon test fallout* del 1963 e Chernobyl del 1986, mentre per il $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ le concentrazioni massime presenti nei livelli più superficiali sono dovute a fenomeni di deposizione ancora in atto. L'unica eccezione è visibile per il ^{137}Cs a Le Grazie, sito in cui il radionuclide presenta le concentrazioni maggiori nei livelli più profondi, fenomeno associato probabilmente a fattori locali di natura antropica. Come si può osservare in alcuni suoli il ^{137}Cs ed $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$

restano confinati nel primo strato (campioni di Monte Martano, Torre Maggiore, Miranda e Stroncone): questo rivela come in questi particolari tipi di suolo la mobilitazione indotta dall'acqua sia irrilevante, situazione che interessa non solo i due radiotraccianti atmosferici, ma con un elevato margine di probabilità anche altri tipi di elementi chimici, in particolare se di origine atmosferica (Tab. 5.1). Nei campioni di S. Erasmo e Le Grazie, il ^{137}Cs è rilevato anche negli strati sottostanti, indizio di una sua maggiore mobilità, mentre il $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ rimane confinato nel primo strato, probabilmente per una maggiore affinità per quel tipo di substrato. L'assenza di radionuclidi o valori estremamente bassi come quelli rilevati nei campioni di Prisciano, sia per $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ che per ^{137}Cs , e di Le Grazie per $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$, rivelano un terreno fortemente alterato (miscelamento con strati profondi o copertura con altri materiali privi o impoveriti di radionuclidi) che ne determinano la diluizione e quindi la bassa concentrazione. Questa circostanza spiega efficacemente anche la distribuzione degli elementi stabili negli stessi campioni. In sintesi la distribuzione spaziale di $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ e ^{137}Cs sembra legata ai processi di deposizione atmosferica secca e umida che confinano le concentrazioni maggiori nei livelli più superficiali. Dall'andamento dei profili verticali dei suoli dei vari siti si è voluto valutare la possibilità di individuare delle correlazioni tra la componente radionuclidica e gli elementi chimici indagati, in particolare per identificare tra gli elementi in traccia una possibile origine atmosferica. Le principali correlazioni sono visibili nella Tab. 5.1, in cui si fa riferimento a tre caratteri diversi dei profili dei suoli: profili decrescenti con la profondità, in genere associati ad una componente atmosferica delle specie nei suoli, profili crescenti associati a suoli generalmente alterati da processi di natura pedogenetica e profili circa costanti che individuano l'origine prevalentemente naturale del metallo o del non metallo nei suoli (Conklin, 2005). In particolare profili crescenti sono associati alla presenza ^{137}Cs e $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ negli strati superficiali, i siti a quote maggiori, Monte Martano, Torre Maggiore, Stroncone presentano andamenti comuni, ovvero profili decrescenti per: Pb, Rb, Zn; in particolare Pb e Zn possono essere associati a contributi antropici, mentre il Rb è associato alle emissioni veicolari. Nei siti posti a quote intermedie a nord della conca, ossia S. Erasmo e Cesi, si osservano tra gli elementi, associati alla componente radionuclidica atmosferica, Cr, S, Zn, mentre a Miranda e Larviano, si riscontra un andamento comune per Co, Cr, Ni, Rb, Zn. Nell'area urbana di Terni, le stazioni di Prisciano, Pineta Centurini presentano profili decrescenti per Cr, Cu, Mo, S, Sr, Zn,

andamento che li accomuna al $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$, mentre Le Grazie presentano solo Cr, S e Zn, si tratta in generale di specie prevalentemente di derivazione antropica.

Il ^{226}Ra presenta un andamento molto regolare per le stazioni in esame, mostra un profilo crescente, essendo correlato al contenuto in CaO, infatti, discrimina suoli caratterizzati da processi di alterazione e pedogenesi, per quasi tutti i siti.

5.6 STIMA DEI PRINCIPALI ARRICCHIMENTI SUPERFICIALI: FATTORE DI ARRICCHIMENTO.

Per valutare lo stato di contaminazione dei suoli dell'area di Terni e per determinare il contributo antropogenico si è scelto di utilizzare un indice, noto come fattore di arricchimento, *enrichment factor* (EF) per gli elementi in traccia e per i radionuclidi. Tale parametro, pur avendo diverse limitazioni che ne richiedono un impiego prudente, costituisce un efficace strumento per il riconoscimento immediato di potenziali contaminazioni del suolo di origine antropogenica (Reimann et al., 2000). L'EF, infatti, si stima determinando la concentrazione di un elemento nel suolo e confrontandolo con la concentrazione dello stesso elemento nella crosta (Nomfundo et al., 2016). Vari studi hanno però dimostrato che l'uso dei valori crostali medi per la normalizzazione non sempre rappresentano un buon riferimento, perché localmente potrebbero essere presenti rocce con contenuto geochimico particolare, diverso da quello crostale (da Reimann et al., 2000). Il fattore di arricchimento viene quindi determinato attraverso un rapporto tra la concentrazione dell'elemento nell'orizzonte superficiale rispetto alla concentrazione dello stesso elemento nell'orizzonte più profondo, ipotizzando per quest'ultimo una concentrazione prossima a quella di un suolo non contaminato, secondo la formula:

$$EF = (EI) / (\text{Riferimento})$$

EI = concentrazione dell'elemento nel 1° strato

Riferimento = concentrazione dell'elemento nel 4° strato

Di norma, nel calcolo dell'EF si applica una normalizzazione utilizzando elementi di riferimento a spiccato comportamento conservativo. In genere si impiegano come elementi "di riferimento" quelli per cui la concentrazione nella matrice indagata è influenzata esclusivamente da fonti crostali (Reimann et al., 2000). Si tratta di elementi

particolarmente stabili nel suolo, caratterizzati cioè da limitata mobilità verticale lungo il profilo e in generale bassa mobilità geochimica e limitati contributi antropici. Nel presente lavoro è stato utilizzato come riferimento l'alluminio (Al), elemento conservativo e costituente dei minerali argillosi che trova ampia applicazione in letteratura (Ryan et al., 1988; Sinex et al., 1988; Sfere et al., 1997; Rubio et al., 2000).

Per normalizzare la concentrazione dei metalli è stata scelta la formula di Buat-Menard e Chesselet (1979):

$$EF = (Cn_{\text{campione}} / Cref_{\text{campione}}) / (Bn_{\text{background}} / Bref_{\text{background}})$$

EF= enrichment factor

Cn= concentrazione dell'elemento nel campione

Cref= concentrazione dell'elemento di riferimento nel campione

Bn= concentrazione dell'elemento nel background, ovvero il 4° strato

Bref= concentrazione dell'elemento di riferimento nel background, ovvero il 4° strato.

I valori di EF ottenuti sono stati suddivisi in 5 categorie (Sutherland, 2000) riportate in Tab. 5.1, a cui è stata aggiunta una sesta classe, rappresentativa di impoverimento degli elementi nel suolo.

Tabella 5.1: classi di valori dell'*enrichment factor*, (Sutherland, 2000).

Enrichment Factor	valori	
< 0	0.80 <	Impoverimento
A	*1.20-2	Arricchimento minimo
B	2-5	Moderato arricchimento
C	5-20	Significativo arricchimento
D	20 - 40	Alto arricchimento
E	> 40	Estremamente alto arricchimento

I risultati di questa elaborazione sono riportati in Tab. 5.2 e Tab. 5.3. Sono stati evidenziati i risultati superiori a 1.20 (arricchimento minimo) che sono le anomalie più diffuse. Situazioni di moderato arricchimento riguardano Cr e Ni a Pineta Centurini; S a Cesi e

Miranda; Zn a Monte Martano. L'unico elemento per cui si osserva un significativo arricchimento è Sc a Stroncone. In verde sono stati evidenziate le situazioni di EF inferiori a 0.80, che potrebbero essere legati a intensa lisciviazione nel suolo (Loska et al., 2004) o a precipitazione di nuove fasi negli strati profondi del profilo. È bene ricordare che EF è un dato relativo, nella cui interpretazione conviene avere comunque qualche attenzione. In alcune situazioni potrebbe non essere molto rappresentativo se non fuorviante. Un esempio di questo potrebbe essere il caso di Cr a Prisciano, che non mostra arricchimento significativo (EF 1.13), ma che in tutti i campioni ha concentrazioni superiori a 350 ppm oppure del Pb a Sant'Erasmus che ha EF pari a 0.52 ma concentrazioni sistematicamente superiori a 200 ppm.

Tabella 5.2: Valori dell' *enrichment factor* (Efn)normalizzati rispetto all'alluminio; sono indicati in rosso i valori superiori a 1.20*, in verde i valori inferiori a 0.80.

Fattore di arricchimento (Ef)	MM	TM	ERA	CES	PR	PCEN	LGR	LAR	MIR	STR
Aree naturali		X	X						X	X
Attività agricole	X			X				X		
Attività industriali/urbanizzate					X	X	X			
Quota (m)	1100	967	724	338	156	133	149	385	618	956
Efn(As)	1.21	1.09	0.66	1.16	1.02	1.15	1.00	1.21	1.13	1.13
Efn(Ba)	1.40	1.05	1.18	1.22	1.13	1.16	1.06	1.11	1.34	0.92
Efn(Br)	0.69	0.61	0.85	0.97	1.15	1.22	0.79	0.87	1.18	0.99
Efn(Ce)	1.31	0.96	1.12	1.20	1.30	0.81	1.10	1.29	1.23	1.11
Efn(Cl)	1.16	0.82	0.79	1.19	0.68	1.17	1.00	1.00	0.50	0.53
Efn(Co)	1.42	1.03	1.48	1.04	1.07	-2.33	0.99	1.35	1.21	1.01
Efn(Cr)	1.23	1.03	0.90	1.24	1.13	4.13	1.08	1.25	1.54	1.18
Efn(Cs)	0.97	1.26	1.32	1.22	1.54	1.17	1.06	1.16	1.46	1.17
Efn(Cu)	1.11	0.87	0.84	1.18	1.02	1.47	1.00	0.96	1.20	1.12
Efn(Ga)	1.23	0.96	0.93	0.98	1.07	0.93	1.05	1.06	1.11	1.02
Efn(Hf)	0.98	0.60	0.79	0.63	1.05	1.17	1.17	0.94	1.65	0.84
Efn(La)	1.25	0.92	1.12	1.19	1.09	1.07	0.96	1.32	1.32	1.16
Efn(Mo)	1.04	1.45	0.73	1.74	1.15	1.72	1.03	0.94	1.10	1.30
Efn(Nb)	1.19	0.99	0.93	1.04	1.14	1.06	1.04	1.02	1.15	1.01
Efn(Nd)	1.20	0.95	1.10	1.29	1.45	0.66	1.17	1.34	1.21	1.16
Efn(Ni)	1.35	0.95	1.26	1.14	1.07	2.91	1.00	1.31	1.21	1.05
Efn(Pb)	1.80	1.79	0.52	1.61	0.91	1.09	1.03	1.04	1.25	1.56
Efn(Rb)	1.52	1.13	1.26	1.16	1.05	1.03	1.04	1.14	1.57	1.08
Efn(S)	1.10	1.20	0.97	2.44	1.24	1.43	1.24	1.03	2.19	1.93
Efn(Sc)	0.99	1.99	0.68	1.25	1.04	1.17	0.88	1.19	1.23	5.62
Efn(Sn)	1.52	0.80	0.41	0.93	0.88	0.68	1.29	0.58	1.43	0.22
Efn(Sr)	0.86	0.97	0.69	1.17	1.11	1.03	1.00	0.88	1.20	0.89
Efn(Th)	0.91	0.87	0.38	0.66	1.05	0.25	1.27	1.68	1.06	0.99
Efn(U)	0.91	0.79	0.73	1.02	1.13	0.74	1.01	0.98	1.16	0.68
Efn(V)	1.19	0.98	0.99	0.22	1.11	1.18	1.07	1.08	1.12	1.05
Efn(W)	1.23	0.75	1.14	0.64	1.05	1.17	0.91	1.04	0.98	0.85
Efn(Y)	1.10	0.84	1.02	1.03	1.12	1.00	1.03	1.03	1.12	1.02
Efn(Zn)	2.04	1.11	1.08	1.46	1.46	1.83	1.10	1.16	1.33	1.06
Efn(Zr)	1.20	0.97	1.00	1.05	1.05	0.98	1.03	1.07	1.09	1.03

Tabella 5.3: valori dell'*enrichment factor normalizzati* (Efn) per i radionuclidi, sono indicati in rosso i valori superiori a 1.20*, in verde i valori inferiori a 0.80.

Fattore di arricchimento	MM	TM	ERA	CES	PR	PCEN	LGR	LAR	MIR	STR
Quota (m)	1100	967	724	338	156	133	149	385	618	956
Efn(²²⁶ Ra)	1.09	0.81	0.56	0.80	0.65	0.43	0.54	0.77	0.65	0.87
Efn(²²⁸ Ac)	1.32	0.84	1.03	0.71	0.77	1.19	0.64	0.92	1.09	0.81
Efn(⁴⁰ K)	1.09	0.95	0.89	1.06	1.05	0.99	0.68	0.87	1.30	1.00

Dall'analisi dei dati di Tabella 5.2 sembra emergere un possibile controllo legato alla topografia. Sono numerosi gli elementi che presentano EF elevati in stazioni ai margini della conca, alle quote maggiori. Si tratta di As, Ba, Co, Ga, La, Pb, Rb, Sc, Sn, W. Tra queste specie, As mostra un incremento dei fattori di arricchimento nelle stazioni di Monte Martano e Larviano con un valore 1.21. Anche Pb mostra un incremento dei fattori di arricchimento con la quota: alle quote maggiori, ossia a nord nei siti di Monte Martano e Torre Maggiore, dove si registrano EF di 1.80 e 1.79, e a sud nelle stazioni di Miranda e Stroncone, dove gli EF calcolati sono risultati rispettivamente pari a 1.25 e di 1.56. Particolarità già segnalata è rappresentata dal sito di S. Erasmo con EF pari a 0.52, ma con le concentrazioni più alte dell'intero insieme di dati. Nei siti dell'area urbana non si registrano EF elevati. Anche Rb segnala EF legati alla quota: infatti gli EF calcolati a Monte Martano, S. Erasmo e Miranda, sono risultati rispettivamente di 1.52, 1.26, 1.57. Altri elementi mostrano EF elevati nella zona urbana, alle quote più basse all'interno della conca, ma anche ai suoi margini. È il caso di Ce, Cr, Cs, Mo, Nd, Ni, S, Zn. Il Cr mostra EF distribuiti in modo irregolare. Il valore più elevato è stato rilevato a Pineta Centurini (EF = 4.13) in una stazione prossima all'acciaieria e si ribadisce il caso del sito di Cesi, anch'esso prossimo all'acciaieria, dove EF non segnala anomalie, ma si sono misurate concentrazioni di Cr molto elevate. Cr mostra EF leggermente anomali a Monte Martano (EF = 1.23) e a Larviano (EF = 1.25) e Miranda (EF = 1.54). Anche il Ni mostra il valore massimo in Pineta Centurini (EF = 2.91) e valori indicativi di minimo arricchimento a Monte Martano (EF = 1.35) a S. Erasmo (EF = 1.26) e a sud Larviano (EF = 1.31) e Miranda (EF = 1.21). Lo Zn mostra EF più elevato a Monte Martano (2.04) e minimi arricchimenti nell'area urbana a Cesi (EF = 1.46), Prisciano (EF = 1.46) e Pineta Centurini (EF = 1.83). Il Mo presenta gli EF maggiori a Pineta Centurini (1.72) e a Cesi (1.74), in prossimità dell'acciaieria, mentre registrano anche valori di minimo arricchimento i siti in quota (Torre maggiore 1.45; Larviano 1.30). A Cu risulta associato un EF di limitato arricchimento (EF = 1.47) solo per Pineta Centurini. Valori di EF minori di 0.8, in qualche caso di molto,

segnalano possibile rimobilizzazione durante processi pedogenetici e migrazione verso il basso con successiva concentrazione nei livelli più profondi. Quando nella stessa stazione sono tanti gli elementi a mostrare questo risultato, potrebbero essere anche invocate spiegazioni alternative, quali ad esempio la sovrapposizione di materiale con diversa provenienza. Occorre segnalare che un campione a 15-20 cm potrebbe anche non essere un campione ottimale come riferimento perché potrebbe essere nel pieno di processi pedogenetici. La Tab. 5.4 riassume per ogni sito gli EF superiori alla soglia minima di arricchimento, associando l'informazione relativa al tipo di substrato pedogenetico su cui il suolo si sviluppa ed all'uso del suolo dell'area.

Sono i siti di Monte Martano e Miranda a presentare il maggior numero di arricchimenti minimi. Entrambi i siti si sviluppano su un substrato carbonatico, costituito da calcari marnosi nel primo caso e da calcari micritici e micriti nel secondo. Monte Martano si trova in un'area adibita a colture agricole eterogenee, mentre a Miranda dominano aree boscate. Entrambi i siti non rappresentano aree con un forte grado di antropizzazione e si collocano a distanze significative dall'area urbana. Quindi la presenza in questi siti di arricchimenti superficiali di certe specie chimiche (As, Co, La, Ni, Pb, Rb, Sc, ^{137}Cs e ^{210}Pb) fa ipotizzare *input* esterni, associati a sorgenti di emissione in atmosfera. In particolare, le deposizioni atmosferiche, secche e umide, sono il meccanismo primario con cui alcune specie chimiche volatili, una volta immesse in atmosfera, vengono distribuite nei suoli. Questi elementi possono associarsi alle particelle di particolato atmosferico più fine ed essere soggette a fenomeni di trasporto a lunga distanza dalle sorgenti di emissione (inceneritori, attività industriali, traffico veicolare). In particolare, come precedentemente illustrato, diversi studi hanno dimostrato come la presenza di rilievi topografici di un territorio comporti un incremento differenziale delle deposizioni atmosferiche, attraverso il fenomeno delle nubi orografiche (Stankwitz et al., 2012), fenomeno che sembra caratterizzare anche la conca ternana. Un altro aspetto rilevante da considerare è la presenza di suoli alterati da processi pedogenetici di medio-alta intensità, quindi da effetti sito-specifici associati a fenomeni naturali che possono determinare una rimobilizzazione e traslocazione di specie chimiche nel profilo del suolo o la deposizione di materiale attraverso le soluzioni circolanti; nel caso specifico del sito di S. Erasmo, in cui si ha il maggior numero di $\text{EF} < 0.80$, un contributo alla mobilità delle specie chimiche lungo il profilo verticale del suolo, può essere associato ai processi pedogenetici che possono aver mobilizzato alcune specie (As, Pb, Sn) verso le porzioni più profonde del profilo del

suolo. La presenza di aree caratterizzate da una cospicua vegetazione è associata ad un alto contenuto di sostanza organica nei livelli più superficiali del profilo del suolo; la presenza di intensi processi di alterazione è testimoniata dai fenomeni di mineralizzazione della sostanza organica, vale a dire forme di degradazione che portano alla decomposizione dei composti organici e conseguente lisciviazione di sostanze inorganiche, come i fosfati, che presentano, infatti, le concentrazioni maggiori nel sito in esame. Di conseguenza la degradazione della materia organica comporta una maggiore mobilità delle specie chimiche verso gli orizzonti più profondi, in quanto come già ampiamente osservato, questa componente del suolo, ha un ruolo fondamentale nel ridurre la mobilità e trattenere diverse specie chimiche in un suolo.

Da questa analisi si può quindi dedurre che la presenza di EF elevati sia indice di un contributo antropico nell'area, associato agli apporti derivanti dalle principali attività umane (inceneritore, acciaieria, traffico urbano, attività agricole, discariche) che hanno immesso elevate concentrazioni di contaminanti nei livelli più superficiali del suolo. EF elevati, ci consentono quindi di definire una effettiva variabilità delle concentrazioni lungo il profilo verticale del suolo anche se, come spiegato, questo fattore restituisce solo una stima relativa delle concentrazioni, ovvero un rapporto relativo dell'arricchimento o impoverimento superficiale dei suoli. Di conseguenza, in alcuni casi il contributo dei fattori antropici potrebbe non risultare esplicito, infatti ogni elemento, una volta immesso nel suolo, presenta un proprio comportamento chimico e mobilità lungo il profilo verticale, condizionato da molteplici fattori (pH, Eh, componenti argillose sostanza organica), che possono determinarne un arricchimento negli orizzonti più profondi e quindi non renderne esplicita la presenza attraverso la sola stima dell'EF. Quindi, una corretta valutazione complessiva del contributo antropico delle specie chimiche nei suoli deve analizzare il dato quantitativo, espresso come valore assoluto delle concentrazioni delle specie in esame, da approfondire ulteriormente attraverso lo studio dell'andamento delle concentrazioni lungo il profilo verticale, che verrà fatto nelle sezioni successive.

Tabella 5.4: sintesi per ogni stazione sui caratteri del substrato pedogenetico, uso del suolo ed elementi per cui si ha un EF superiore alla soglia minima di arricchimento.

Sito	Litologia	Uso del Suolo	
MM	Calcari e calcari marnosi pelagici	zone agricole eterogenee;	As, Ba, Ce, Co, Cr, Ga, La, Ni, Pb, Rb, Sn, W, Zn, ²²⁸ Ac, ²¹⁰ Pb, ¹³⁷ Cs
TR	Calcari micritici e micriti argillose pelagiche	Zone caratterizzate da vegetazione arbustiva e/o erbacea	Cs, Mo, Pb, Sc ²¹⁰ Pb, ¹³⁷ Cs
ERA	Calcari e talvolta dolomie neritici	zone boscate;	Co, Cs, Ni, Rb, ²¹⁰ Pb, ¹³⁷ Cs
CES	depositi lacustri e fluviolacustri,	colture permanenti	Cr, Cs, Mo, Nd, Pb, S, Sc, Zn, ²¹⁰ Pb, ¹³⁷ Cs
PR	Calcari micritici e micriti argillose pelagiche	Zone industriali e commerciali	Ce, Cs, Nd, S, Zn
PCEN	depositi lacustri e fluviolacustri	zona urbanizzata di tipo residenziale	Br, Cr, Cu, Mo, Ni, S, Zn, ²¹⁰ Pb, ¹³⁷ Cs
LGR	depositi lacustri e fluviolacustri	zona urbanizzata di tipo residenziale	S, Sn, Th, ²¹⁰ Pb
LAR	Calcari micritici e micriti argillose pelagiche,	colture permanenti;	Ce, Co, Cr, La, Nd, Ni, Th
MIR	Calcari micritici e micriti argillose pelagiche	zone boscate;	Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Hf, La, Nd, Ni, Pb, Rb, S, Sc, Sn, Zn, ⁴⁰ K, ²¹⁰ Pb, ¹³⁷ Cs
STR	Calcari micritici e micriti argillose pelagiche	Zone caratterizzate da vegetazione arbustiva e/o erbacea;	Mo, Pb, S, Sc, ²¹⁰ Pb, ¹³⁷ Cs

5.7 APPROFONDIMENTO SU ALCUNI ELEMENTI DI INTERESSE AMBIENTALE.

In questa sezione si approfondiranno alcuni elementi che il lavoro di analisi precedente ha segnalato come potenzialmente interessanti dal punto di vista ambientale. Alcune peculiarità sono state già segnalate e si cercherà di fornire un quadro completo del loro comportamento. Utile sarà il confronto con dati presentati dal progetto FOREGS⁹ (2005) per valutare le peculiarità dei siti attorno Terni (Tab. 5.5).

Tabella 5.5: da Alina Kabata-Pendias, (2011). **A** - valori medi crostali da Mason and Moore (vedi Hedrick, 1995) and Reimann et al., (1998); **B** - valori medi per il topsoil dei suoli europei FOREGS (Forum of European Geological Surveys), 2005.

	Crosta (A)	Suoli Europei, FOREGS (B)	MM	TM	ERA	CES	PR	PCEN	LGR	LAR	MIR	STR
Quota (m)			1100	967	724	338	156	133	149	385	618	956
As	1.8	11.6	13	16	22	14	14	9	13	15	34	17
Cr	100	94.8	90	61	48	68	444	203	73	58	44	31
Cu	55	17.3	107	83	121	140	81	60	87	112	73	31
Mo	1.5	0.94	2	2	2	2	9	3	2	2	2	2
Ni	20	37	162	133	61	50	90	29	58	48	72	49
Pb	15	32	56	86	296	60	64	50	61	34	77	65
V	135	68	114	93	51	69	67	32	78	71	74	73
Zn	70	68.1	225	151	245	102	219	93	112	80	95	89

5.7.1 Arsenico (As)

L'arsenico è un elemento noto per la sua tossicità nei sistemi naturali, è presente in diverse forme, organiche e inorganiche, tra queste ultime le più importanti sono l'arseniato (V) e l'arsenito (III), la forma più tossica (Baroni et al., 2003). In generale la sua mobilità e reattività nei suoli sono condizionate da diversi fattori, come lo stato redox, il pH, l'attività biologica, l'adsorbimento sulle superfici dei minerali e sulla sostanza organica (Manning e Goldberg, 1997). As ha un'elevata affinità per la sostanza organica e per gli ossidi di

⁹ FOREGS: *Forum of European Geological Surveys*, progetto concluso alla fine del 2004, con lo scopo di realizzare una cartografia geochemica di riferimento per l'Europa, tramite la determinazione dei valori naturali (*baselines*) di diverse specie chimiche relative ai suoli europei.

Ferro, e tende a concentrarsi nelle frazioni più fini dei suoli (Lombi et al., 2000) che rappresentano anche le situazioni più critiche per la sua tossicità (Jacobs et al., 1970). Negli ambienti ossidanti della superficie terrestre ha una bassa mobilità, essendo presente come As(V), specie poco mobile che tende a precipitare o ad essere adsorbita sulle superfici degli ossidi di Fe, Al, Mn e dei minerali argillosi (Branco, 2007). La forma più mobile è quella trivalente, presente in sistemi riducenti. La mobilità di As(V) aumenta all'aumentare del pH in un intervallo tra 3 e 8, mentre l'As(III) mostra comportamento opposto (Manning e Goldberg, 1997; Smith et al., 1999; Raven et al., 1998). In ambiente si muove come un anione in combinazione con l'ossigeno e si presenta come acido arsenioso HAs(III)O_2 o nella forma ossidata come acido arsenico $\text{H}_3\text{As(V)O}_4$. La concentrazione di arsenico nei suoli non contaminati è di circa 1.8 ppm, con le concentrazioni più elevate in suoli alluvionali ed organici (Mandal et al., 2002).

Le sorgenti antropiche principali di As nei suoli sono le deposizioni atmosferiche, sia umide che secche, derivanti dalle operazioni di fonderia e dalla combustione dei combustibili fossili, dalle attività di estrazione in miniera, dalle acciaierie e dagli inceneritori (Alloway, 2013), ma può anche avere un contributo naturale, derivante dalle emissioni vulcaniche. In assenza di contaminazioni rilevanti da parte di sorgenti industriali, il contributo di As nelle precipitazioni atmosferiche in superficie è scarso (Smedley et al., 2002). In generale tutti i siti mostrano concentrazioni vicine o superiori a quelle dei suoli europei (Tab. 5.5), pari a 11.6 ppm As. Il sito che più si scosta da questo è Miranda dove si raggiunge il valore massimo di 38 ppm in profondità (Fig. 5.29). Anche nel sito di Sant'Erasmo si raggiungono concentrazioni significative, pari a 27 ppm, in questo caso nel più profondo dei campioni considerati, il che potrebbe essere legato a ricircolazione dell'elemento e sua precipitazione in profondità. Le sorgenti industriali rappresentano la sorgente principale di As in atmosfera, infatti il maggior contributo di As nei suoli campionati sembra derivare dai processi di deposizione atmosferica, associati all'immissione in atmosfera dell'arsenico e dei suoi composti da parte dell'acciaieria presente nell'area urbana, in particolare questo sembra evidente nei sito di Miranda in cui sono state rilevate le concentrazioni maggiori. I processi pedogenetici sembrano aver contribuito alla mobilizzazione dell'arsenico nel suolo nel sito di S. Erasmo, per cui si hanno degli arricchimenti localizzati nello strato più profondo.

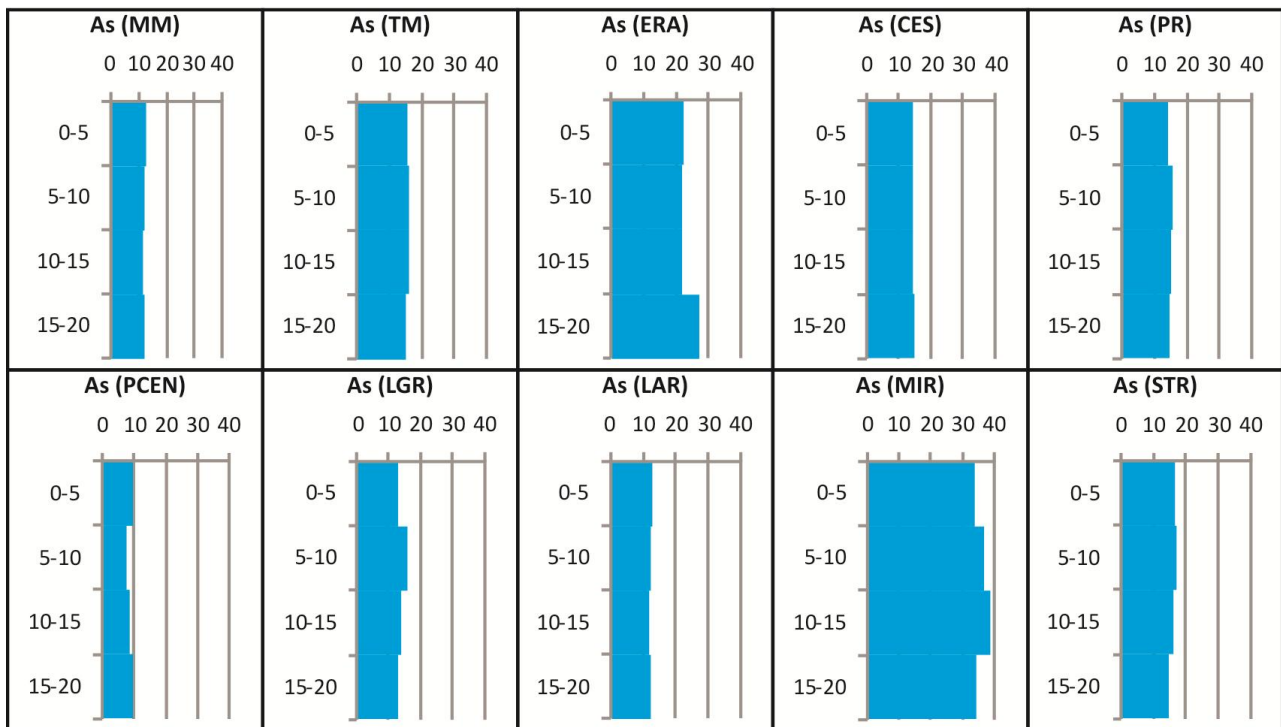


Figura 5.49: profilo verticale del suolo relativo alla concentrazione di arsenico (As), espressa in ppm, per le 10 stazioni dell'area di studio.

5.7.2 Cromo (Cr)

Il cromo è un elemento presente in ambiente in tre stati di ossidazione (II, III e VI), anche se i più comuni sono Cr(III) e Cr(VI). Il Cr esavalente è la forma più tossica e mobile e può essere facilmente assorbito dall'uomo e dagli organismi marini. La mobilità del Cr dipende da molteplici fattori, quali lo stato di ossidazione, il pH, la presenza di minerali argillosi nella matrice del suolo. In ambiente superficiale, quindi in condizioni ossidanti e con pH circa neutri, è presente come Cr(III), specie poco mobile e che tende a formare composti molto stabili nel terreno. Diversamente si comporta lo ione Cr(VI), specie instabile, facilmente mobilizzata con il progressivo aumento di acidità o alcalinità del sistema. In presenza di sostanza organica la riduzione biologica favorisce la riduzione di Cr⁶⁺ in Cr³⁺, per cui nei suoli predomina il Cr³⁺, specie immobile e poco disponibile per le piante (Violante, 2002). L'assorbimento del Cr nel suolo è associato al contenuto di argilla, e in minor misura alla presenza di idrossidi di ferro e alla materia organica. Esiste una correlazione tra il contenuto di Cr e la granulometria fine, infatti risulta maggiore il contenuto di Cr nei suoli limosi e argillosi rispetto a quelli sabbiosi. È presente in minerali come la cromite [FeCr₂O₄] e in alcuni silicati (anfibioli e pirosseni) in sostituzione di Fe e Al.

Il Cr ed i suoi composti possono derivare anche da diversi tipi di attività industriali, metallurgiche e chimiche che tramite le deposizioni atmosferiche lo immettono nel suolo, ma può derivare anche dai rifiuti urbani e dal traffico veicolare, mentre nei suoli agricoli la sua presenza è associata all'uso di fertilizzanti inorganici.

Il dato FOREGS è di 95 ppm (Tab. 5.5) che viene abbondantemente superato in due siti, a Prisciano dove si registra il massimo di 444 ppm Cr con la tendenza a diminuire con la profondità anche se rimanendo sempre su livelli elevati e a Pineta Centurini con massimo in superficie di 203 ppm (Fig. 5.30) e una rapida diminuzione con la profondità. La prossimità dell'area industriale è uno dei motivi di queste concentrazioni anomale che sicuramente riflettono un contributo legato alle pratiche produttive dell'acciaieria. Nei siti nella parte meridionale della conca si osservano leggeri arricchimenti nei livelli superficiali a suggerire una possibile dispersione prevalentemente verso quelle aree di prodotti emessi dalla zona industriale.

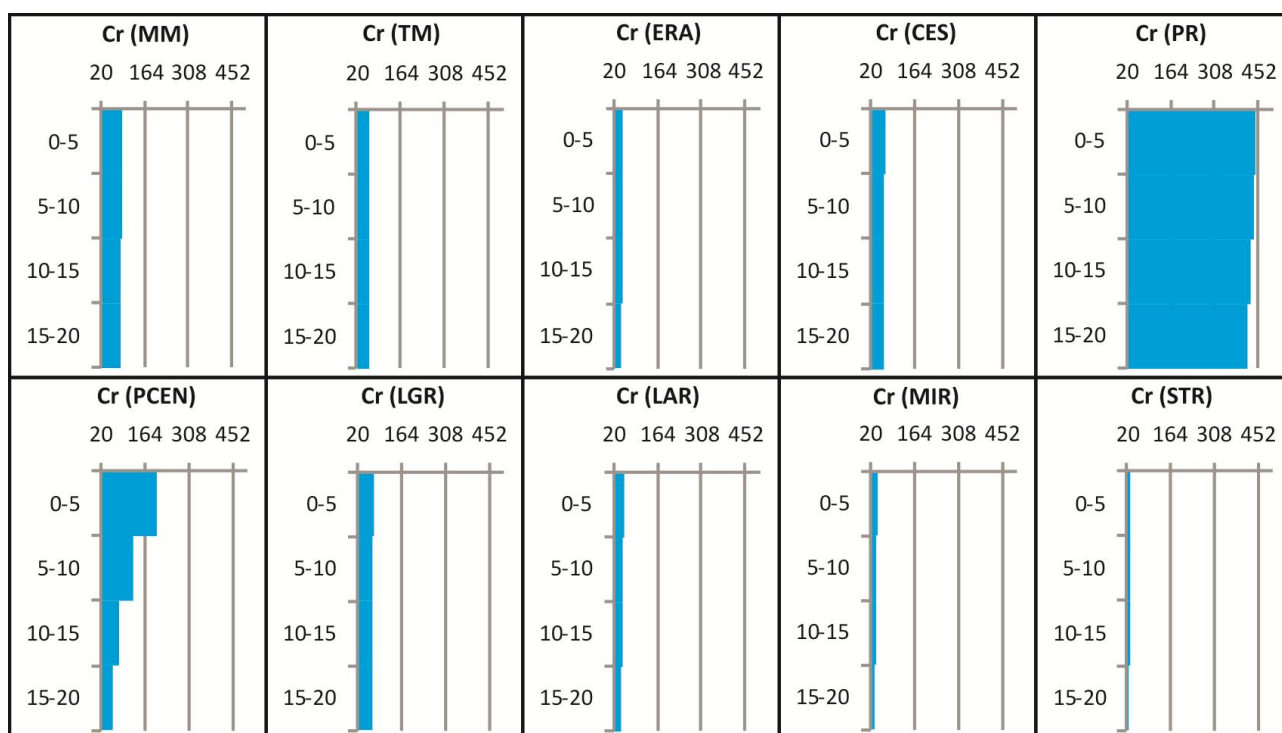


Figura 5.30: profilo verticale del suolo relativo alla concentrazione di cromo (Cr), espressa in ppm, per le 10 stazioni dell'area di studio.

5.7.3 Molibdeno (Mo)

Il molibdeno è presente nella litosfera in diversi stati di ossidazione tra cui Mo(II), Mo(III), Mo(IV), Mo(V) e Mo(VI) con la forma Mo(VI) predominante in ossidante. In questo stato tende a essere presente come ossianione (MoO_4^{2-}) e risulta molto mobile in condizioni alcaline ($\text{pH} > 6.5$) (Alloway, 2013). Forma minerali propri come la molibdenite $[\text{MoS}_2]$ ma è comune anche in solfuri di altri elementi (Cu). Le sue concentrazioni normalmente sono piuttosto basse (Tab. 5.5) ed anche nei siti studiati normalmente le sue concentrazioni sono molto basse, in molti casi inferiori al limite di rilevabilità. Risalta in questo quadro la stazione di Prisciano (Fig. 5.31) che registra i massimi di 9 ppm nei primi 10 cm. Il molibdeno è un elemento importante per la produzione di leghe ed acciai speciali e non stupisce la prossimità del sito con le acciaierie.

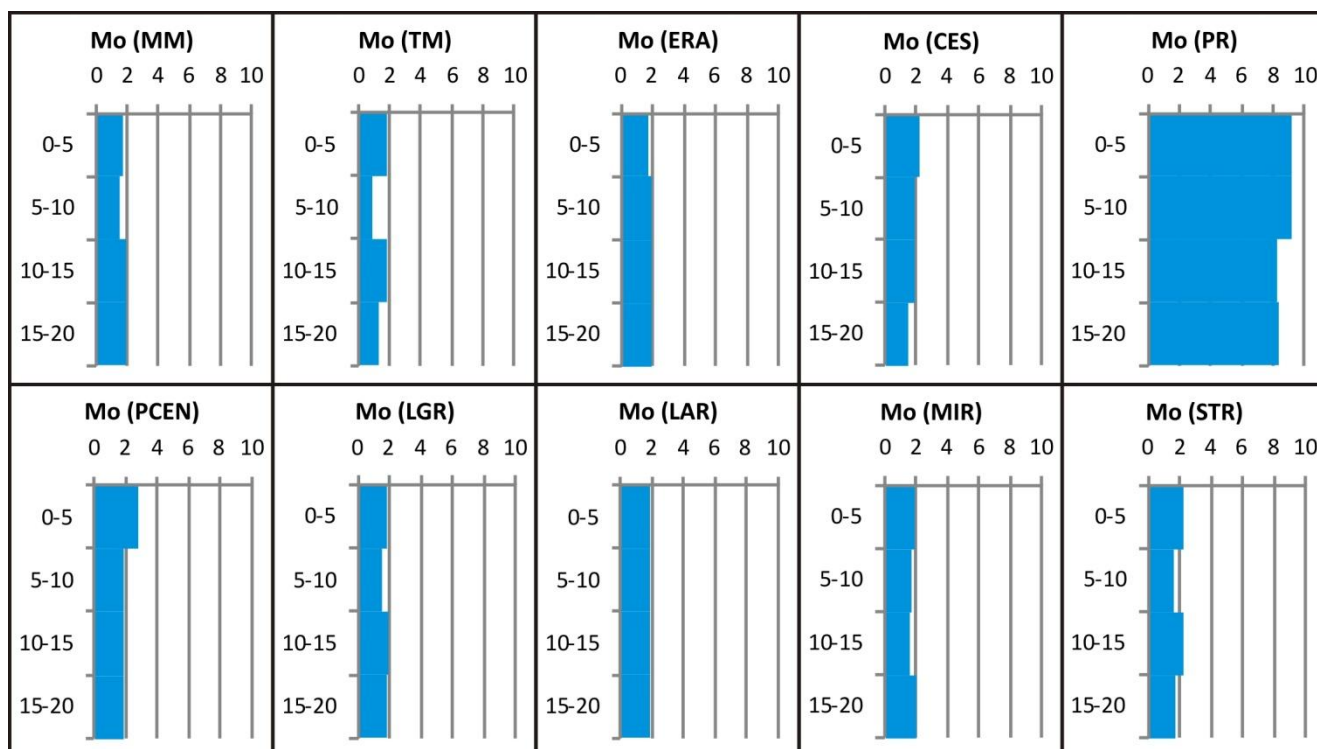


Figura 5.31: profilo verticale del suolo relativo alla concentrazione di molibdeno (Mo), espressa in ppm, per le 10 stazioni dell'area di studio.

5.7.4 Piombo (Pb)

Il piombo è presente in natura solitamente negli stati di ossidazione Pb(II) e Pb(IV). È poco solubile, anzi è uno degli elementi meno mobili in assoluto, presenta quindi lunghi tempi di

permanenza nel suolo (Alloway, 1995). La mobilità, la solubilità e la biodisponibilità nel suolo sono molto basse, in quanto il Piombo si lega fortemente alla sostanza organica, accumulandosi negli orizzonti di superficie (Baize et al., 2002) anche se può essere leggermente rimobilizzato da condizioni acide.

Nella crosta il contenuto medio è di circa 15 ppm, nelle rocce è presente con differenti concentrazioni, a causa della sua spiccata affinità con gli ioni Calcio (Ca^{2+}) e Potassio (K^+) lo si trova nei k-feldspati, (De Vivo et al., 2004), mentre nelle rocce sedimentarie è correlato alla presenza di k-feldspati, minerali argillosi e di materia organica. Le rocce sedimentarie con il più alto contenuto di Pb sono le argilliti nere (Meyer et al. 1999). Nell'ambiente terrestre, distinguiamo due fonti di Pb, quella primaria ovvero di origine geogenica derivante dai minerali e quella secondaria, di origine radiogenica derivante dal decadimento di U e Th. Il rapporto tra il contenuto di isotopi di Pb nel suolo è usato in studi di tracciabilità di fonti di inquinamento antropico. La sua presenza nei suoli può essere accresciuta a causa del diffuso inquinamento atmosferico da Pb associato all'utilizzo, fino agli anni '80, di piombo tetraetile come antidetonante nelle benzine. Fonti antropiche attuali possono essere rappresentate da acciaierie e inceneritori che rilasciano questo elemento in atmosfera. Anche l'uso di pesticidi ed erbicidi, di liquami zootecnici possono rappresentare fonti di Pb nei suoli. Essendo un elemento molto stabile, l'inquinamento dei suoli da Pb diventa praticamente irreversibile (Kabata-Pendias et al., 2010). Le concentrazioni misurate nei livelli più superficiali risultano quasi tutte superiori alla media dei suoli europei (32 ppm, Tab. 5.5). Nei siti studiati si raggiungono anche concentrazioni molto superiori a queste, una importante anomalia si osserva a S. Erasmo con un massimo di 449 ppm e valori mediamente molto elevati rispetto agli altri siti (Fig. 5.32). Significativi contributi di Pb nel suolo sono stati riscontrati nei pressi di poligoni di tiro e aree di caccia (Craig et al., 2002). Nel sito Le Grazie si osserva un massimo isolato di 341 ppm. La presenza di questa anomalia non risulta totalmente chiara, una possibile spiegazione della presenza di concentrazioni più elevate in orizzonti non superficiali, potrebbe essere legata a suoli che presentano spessori ridotti, per cui l'orizzonte considerato profondo non è esente da apporti di origine atmosferica. Diversamente delle altre stazioni mostrano arricchimento superficiale e concentrazioni superiori a quelle dei suoli europei per cui è possibile ipotizzare presenza di contaminazione diffusa.

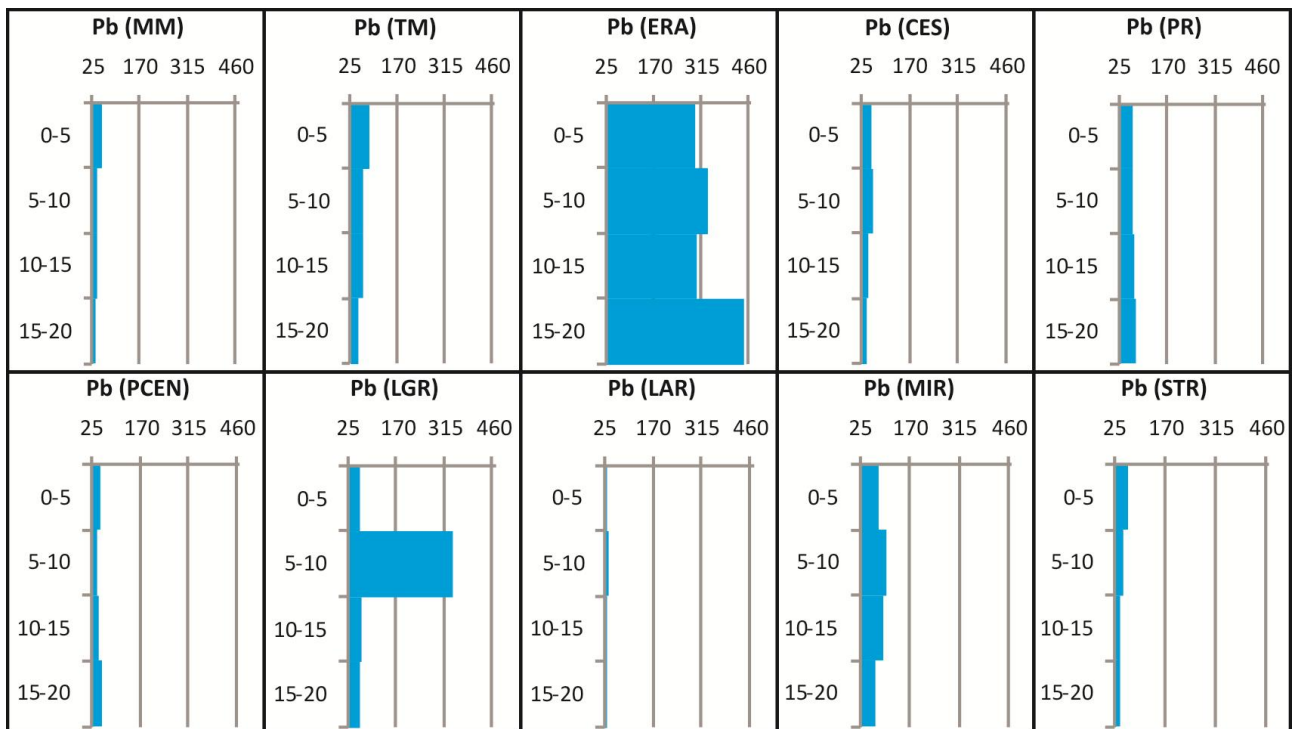


Figura 5.32: profilo verticale del suolo relativo alla concentrazione del piombo (Pb), espressa in ppm, per le 10 stazioni dell'area di studio.

5.7.5 Rame (Cu)

Il rame è presente in natura prevalentemente in due stati di ossidazione: Cu(I) e Cu(II). Ha una spiccata tendenza a legarsi sia con la componente minerale, in particolare con gli ossidi di Fe e Mn, gli idrossidi di Fe e Al e le argille, sia con la componente organica del suolo (acidi umici e fulvici). Queste possibili interazioni rendono il Cu una specie poco mobile nei suoli, di conseguenza può presentare piccole variazioni di concentrazione nei profili verticali anche se apporti di origine antropica ne possono determinare un accumulo negli orizzonti più superficiali. Il contenuto medio crostale è di 55 ppm, è presente nelle rocce ignee mafiche e intermedie, ricche in minerali ferro-manganesiferi, nelle rocce carbonatiche è presente in basse concentrazioni. Nei suoli europei la sua concentrazione media è invece molto più bassa, 17.3 ppm (Tab. 5.5). Fonti di natura antropogenica possono essere rappresentate dagli apporti derivanti dall'agricoltura, dallo spandimento di liquami zootecnici, fanghi di depurazione e compost, ma anche dagli apporti di origine industriale come le attività metallurgiche legate alla produzione di composti di Zn, Pb e Cd (Alloway, 1995). I suoli in esame sono decisamente superiori al valore di riferimento dei

suoli europei. I profili verticali sono piuttosto irregolari e solo in pochi casi mostrano evidente arricchimento superficiale (Fig. 5.33). Si segnalano le alte concentrazioni dei siti di Monte Martano, Cesi, Larviano lontani dalla zona industriale e costituiti da materiale residuale ricco in minerali argillosi e composti a base di ferro. Le concentrazioni più elevate sono state osservate a Cesi (180 ppm). Un effetto di concentrazione naturale legata al procedere dei processi pedogenetici è sicuramente possibile ma non si possono escludere apporti di natura antropica, in particolare i tre siti sono caratterizzati dalla presenza di attività agricole che hanno un ruolo primario nell'immettere Cu nei suoli. Non si possono escludere apporti di natura antropica, dovuti alla presenza del poligono da tiro in prossimità del sito che può aver dato un contributo all'incremento del metallo, infatti i proiettili e pallini sparati possono contenere diverse impurità di metalli, oltre al piombo, (oltre il 96%) e all'antimonio (del 3% circa) sono presenti stagno (0,3%), arsenico (0,15%), rame (0,05%), bismuto (0,025%), nichel (0,002%) e zinco (0,001%) (Vyas et al., 2000). Una volta sparati le polveri fine di piombo che giunge al suolo viene rapidamente alterata e trasformata in composti reattivi (Hardison et al., 2004). Pineta Centurini è l'unico sito che mostra un arricchimento superficiale, sia pure con concentrazioni non elevate (60 ppm) rispetto agli altri siti.

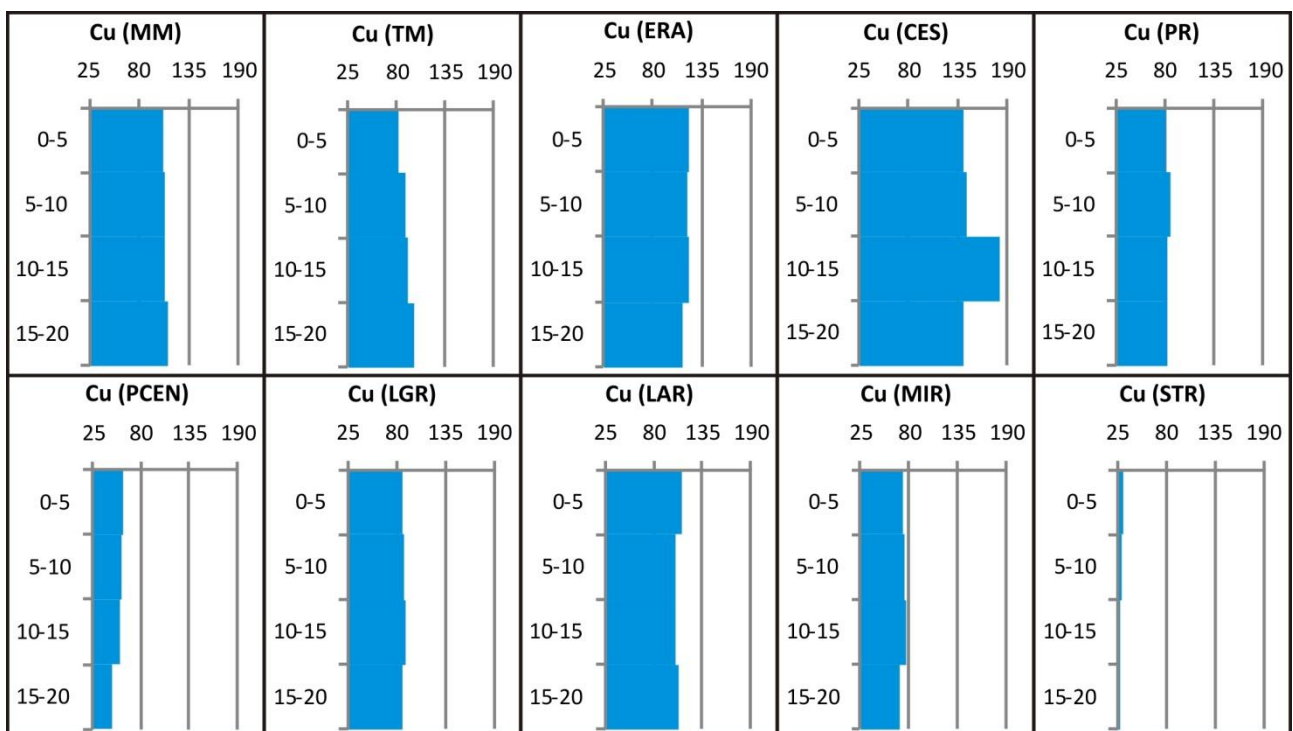


Figura 5.33: profilo verticale del suolo relativo alla concentrazione del rame (Cu), espressa in ppm, per le 10 stazioni dell'area di studio.

5.7.6 Vanadio (V)

Il vanadio è presente in natura in diversi stati di ossidazione (II, III, IV o V), è ampiamente diffuso con concentrazioni medie crostali di 135 ppm (Tab. 5.5). Il contenuto di V nel terreno dipende dalle rocce parentali, è presente in concentrazioni molto variabili, con valori massimi nelle rocce ultramafiche e femiche e nelle argilliti, mentre nelle rocce ignee acide ha concentrazioni basse (Alloway, 1995). È associato ai minerali primari come pirosseni, orneblenda, biotite e magnetite, ma può essere anche abbondante nei petroli greggi. Le caratteristiche chimico-fisiche simili, almeno in certe condizioni, con il Fe consentono al V di sostituirlo nei silicati ferro-magnesiaci. In condizioni di *weathering* predomina la forma V^{5+} che presenta un comportamento affine all' As^{5+} e al Mo^{5+} . Il suo comportamento nel suolo sembra però legato agli ossidi di Ferro e in misura minore risulta adsorbito dai minerali argillosi o legato alla sostanza organica (Kabata-Pendias et al., 2010; De Vivo et al., 2004). La sua mobilità dipende dalle condizioni di pH-Eh, è ridotta in ambiente alcalino mentre in condizioni non alcaline (con pH compresi tra 5,0 e 8,0) e/o riducenti può diventare mobile (Kabata-Pendias et al., 2010). La letteratura riporta in particolari tipi di suoli, noti come podzol, caratteristici delle foreste di conifere e piuttosto acidi, sono caratterizzati da lisciviazione di V agli orizzonti superficiali verso gli orizzonti profondi (Alloway, 1995). Il V è principalmente utilizzato nella produzione di acciaio, nel trattamento industriale di alcuni minerali, nell'industria ceramica e nella produzione di alcuni composti chimici (Botes, 2004), le deposizioni atmosferiche hanno un ruolo importante nell'incremento del V nei suoli (Alloway, 1995).

Il contenuto medio di V nei suoli europei è di 68 ppm (Tab. 5.5) e viene fondamentalmente rispettato nei siti considerati. Le concentrazioni maggiori si osservano nelle stazioni di Monte Martano e Torre Maggiore, Fig.5.34, in corrispondenza di materiali francamente argillosi. Nelle altre stazioni le concentrazioni sono in linea con la variabile frazione carbonatica, e le concentrazioni più basse si osservano nella stazione di Pineta Centurini.

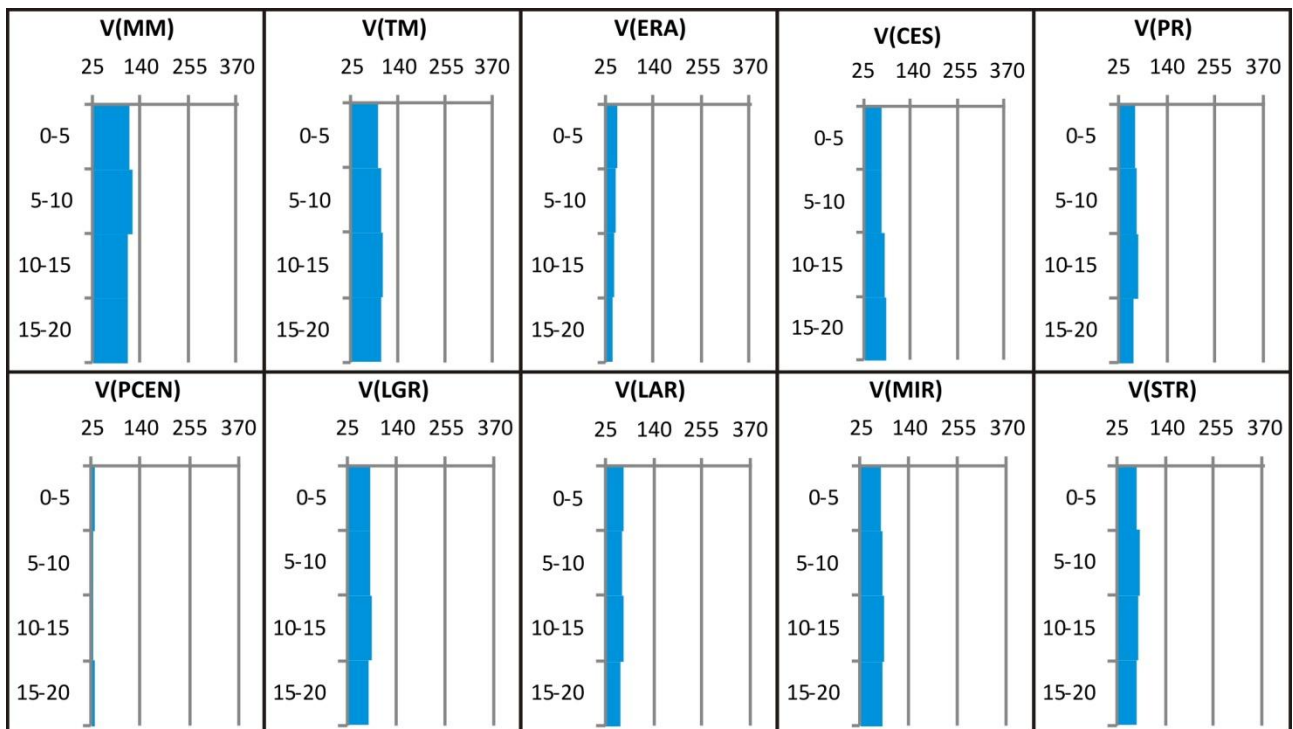


Figura 5.34: profilo verticale del suolo relativo alla concentrazione del vanadio (V), espressa in ppm, per le 10 stazioni dell'area di studio.

5.7.7 Zinco (Zn)

Lo zinco è presente con stato di ossidazione bivalente, specie solubile in condizioni acide e neutre. La sua mobilità è favorita da condizioni di basso pH e ambiente ossidante, aspetto che lo rende molto mobile rispetto ad altri metalli. In condizioni basiche lo Zn è immobile, potendo formare fasi carbonatiche. Viene adsorbito sulle particelle argillose e sugli ossidi, inoltre tende a formare complessi con la sostanza organica, che può favorire un accumulo negli orizzonti superficiali di un suolo. I valori crostali medi sono di 70 ppm (Tab. 5.5), in particolare si trova nelle rocce magmatiche basiche dove vicaria il Fe^{2+} e il Mg^{2+} , mentre nelle rocce sedimentarie il contenuto è variabile in funzione della tipologia di sedimento: nei sedimenti argillosi e nelle marne si riscontrano valori più elevati rispetto alle arenarie e ai calcari (Alloway, 1995). Le principali sorgenti di Zn sono le miniere per l'estrazione di metalli, le industrie che li trattano (fonderie) mentre in ambiente urbano, le emissioni generate dal traffico stradale, possono dare un contributo elevato. Nei terreni agricoli è associato alle deiezioni zootecniche, ma soprattutto all'utilizzo di fertilizzanti e pesticidi (Kabata-Pendias et al., 2010). La media dei suoli europei è di 68 ppm che viene superata da quasi tutti i campioni; infatti sono solo 2 i siti che presentano valori minori,

Larviano (80 ppm) e Stroncone (89 ppm). I massimi sono osservati nel sito di Sant'Erasmus (Fig. 5.35), ancora una volta potenzialmente associabili ad una sorgente di contaminazione puntuale, ovvero il poligono di tiro presente nell'area. In quasi tutti i profili è evidente un arricchimento superficiale ed in particolare nel sito di Monte Martano e di Cesi, che presentano concentrazioni superficiali rispettivamente di 225 ppm e 102 ppm; si tratta di zone agricole, dove il maggiore contributo di Zn nei livelli superficiali del suolo potrebbe derivare dall'utilizzo di fertilizzanti, mentre l'affinità per la materia organica potrebbe rappresentare un motivo di arricchimento in superficie a seguito dei processi degradativi della materia organica tramite i processi di *plant pumping* con cui le piante assorbono lo Zn dal terreno e lo riconsegnano sulla superficie del suolo al termine del loro ciclo vitale, ed in seguito a cui i processi di redistribuzione lungo il profilo del suolo sono molto lenti (Steinnes, 2009).

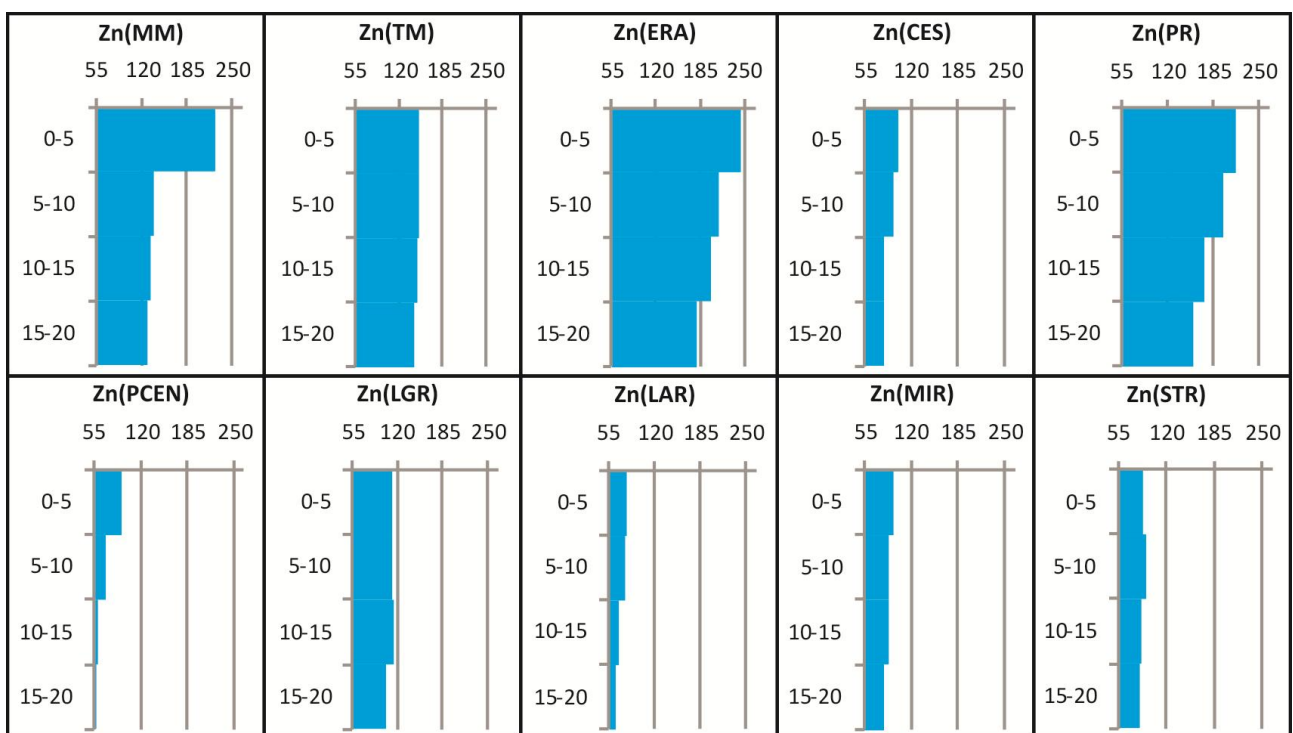


Figura 5.35: profilo verticale del suolo relativo alla concentrazione di zinco(Zn), espressa in ppm, per le 10 stazioni dell'area di studio.

5.8 RELAZIONE TRA LA DISTRIBUZIONE DELLA COMPONENTE RADIONUCIDICA ATMOSFERICA NEI SUOLI E I FENOMENI DI DEPOSIZIONE ATMOSFERICA.

Come messo in luce nei paragrafi precedenti, la componente litosferica misurata nei suoli delle stazioni in esame è legata al tipo di substrato pedogenetico su cui i suoli si sviluppano, il contenuto atmosferico è invece legato alle deposizioni secche e umide. Infatti, i due radioisotopi di origine atmosferica, $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ e ^{137}Cs , sono utilizzati come radiotraccianti, in grado di sondare l'influenza di fonti locali d'inquinamento, in quanto marcatori di aerosol atmosferici fini, ossia submicronici a cui si associano rapidamente una volta emessi in atmosfera e indicatori di deposizioni atmosferiche, secche ed umide, mediante cui essi si ridistribuiscono al suolo. Infatti, sono storicamente impiegati negli studi ambientali come *proxy* di trasporto e deposizione, in quanto le deposizioni atmosferiche sono il meccanismo primario di ridistribuzione ambientale di un elevato numero di inquinanti e contaminati (Stankwitz et al., 2012). L'area di Terni, come già esplicitato in precedenza, è stata interessata da diversi studi nel campo dell'inquinamento atmosferico in quanto la sovrapposizione di diversi fattori, ovvero la presenza di insediamenti urbani e industriali, e i peculiari caratteri topografici e meteorologici, determinano importanti fenomeni d'inquinamento (Moroni et al., 2012). Un aspetto trattato nella seguente analisi è stato quello di determinare l'esistenza di una possibile correlazione tra la variazione di concentrazione dei radiotraccianti atmosferici $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ e ^{137}Cs nei suoli e l'incremento di quota. Questo traccerebbe un effetto quota associato al fenomeno delle nubi orografiche che, come già visto, caratterizza l'area della conca ternana. Si è voluto inoltre verificare l'esistenza di una correlazione tra l'effetto quota e i dati di concentrazione di alcuni elementi emessi in atmosfera nell'area ternana dalle diverse fonti di contaminazione antropica (As, Pb, V, Zn) per i quali si potrebbe avere una valida correlazione con i dati ottenuti da misure di radioattività naturale. I risultati sono stati analizzati in grafici binari, in cui è stato riportato il valore dei flussi atmosferici di attività del ^{137}Cs e del ^{210}Pb in funzione della quota, ovvero della topografia dell'area di studio. Per il ^{137}Cs (Fig. 5.36) si osserva una significativa dipendenza tra l'incremento del flusso del radionuclide artificiale nel suolo e la quota, aspetto che lo rende un valido tracciante di deposizione di inquinanti atmosferici di interesse ambientale e tossicologico. Infatti, le stazioni ubicate nell'area urbana di Terni (Prisciano, Pineta Centurini e Le Grazie), ovvero quelle collocate alle quote minori presentano i flussi di ^{137}Cs meno abbondanti, con valori

che vanno dai 0 ai 4000 Bq/m². Nelle stazioni ai margini della valle, si ha un progressivo incremento dei flussi del radionuclide, che raggiunge i valori massimi a Torre Maggiore (tra 8000 e 10000 Bq/m²).

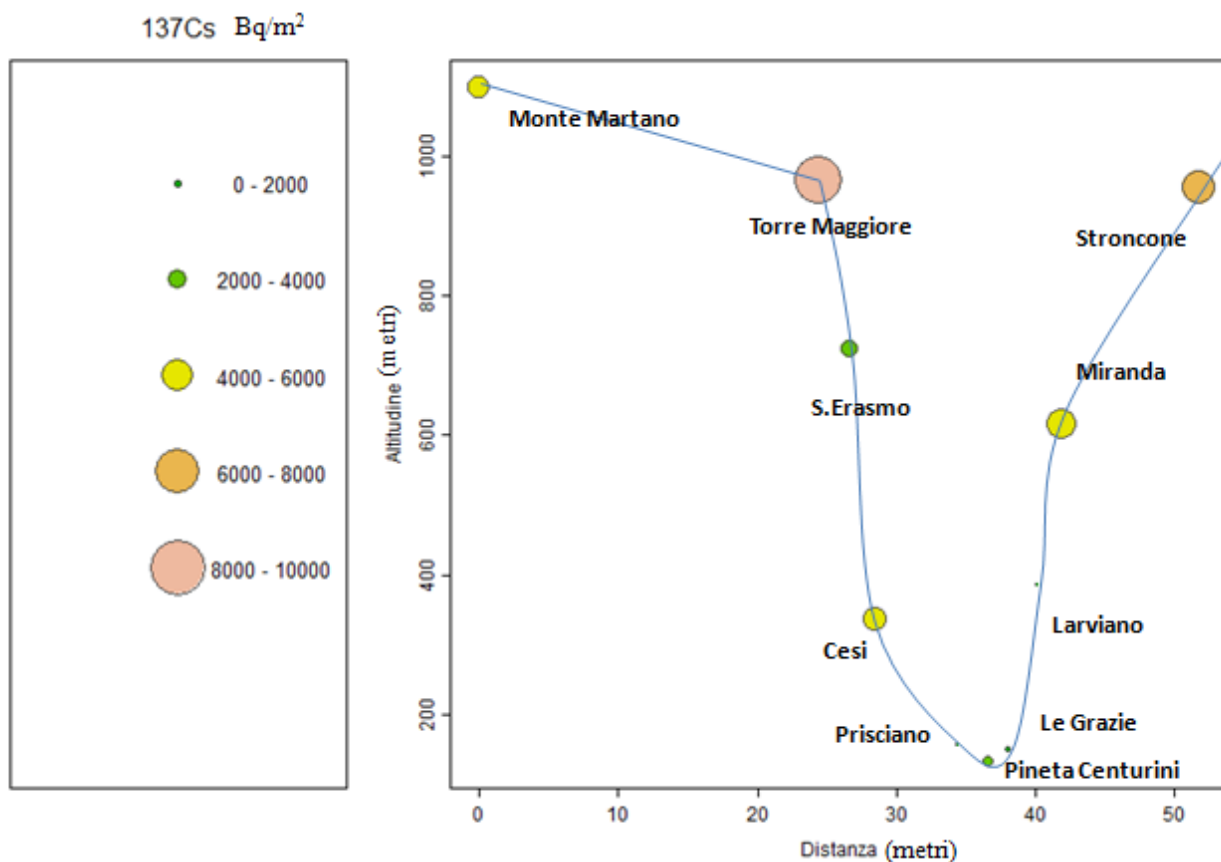


Figura 5.36: Grafico relativo al flusso del ¹³⁷Cs, espresso in Bq/m², rappresentato in funzione della quota e della distanza. In ascissa è indicata la distanza in metri (m), mentre in ordinata è indicata la quota in metri (m). La dimensione del simbolo è proporzionale all'entità del flusso.

Nel caso del ²¹⁰Pb, il flusso del radionuclide è rappresentato in funzione della quota nella Fig. 5.37; si osserva una certa variazione dei flussi in funzione dell'altitudine, il valore maggiore è misurato nel sito di S.Erasmo, ai margini della conca, con valori di 300-3500 Bq/m². Alle quote minori troviamo dei flussi esigui, minori di 500 Bq/m², una eccezione è rappresentata dal sito di Pineta Centurini, in cui si hanno flussi leggermente più elevati, 2000-2500 Bq/m², ciò può essere associato a fenomeni di inversione termica al suolo, che caratterizzano la conca, che possono causare una stagnazione degli inquinanti nelle porzioni basse della stratosfera e di conseguenza una deposizione alle quote minori.

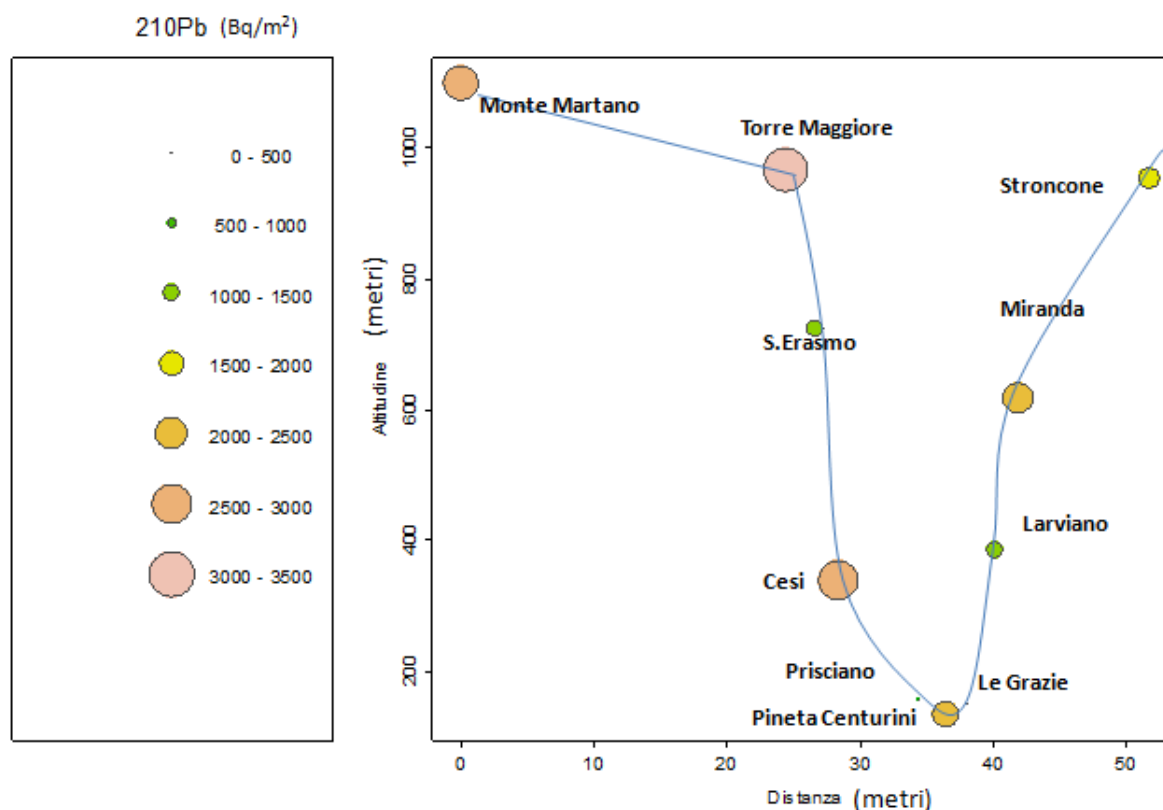


Figura 5.37: Grafico relativo al flusso del ^{210}Pb , espresso in Bq/m^2 , rappresentato in funzione della quota e della distanza. In ascissa è indicata la distanza in metri (m), mentre in ordinata è indicata la quota in metri (m). La dimensione del simbolo è proporzionale all'entità del flusso.

Come osservato dai grafici (Fig. 5.36-5.37), ^{137}Cs e ^{210}Pb risultano dei validi radiotraccianti delle deposizioni atmosferiche, di conseguenza abbiamo valutato l'esistenza di una possibile correlazione tra l'incremento della loro concentrazione con la quota e quella di alcune specie chimiche di origine antropica (As, Pb, V, Zn), associate alle deposizioni atmosferiche. Dagli studi di Moroni et al. emerge un quadro chiaro relativo alla distribuzione delle specie chimiche emesse in atmosfera dalle numerose sorgenti di inquinamento presenti nell'area di studio (acciaierie, inceneritori, traffico stradale), la cui dispersione e trasporto in atmosfera risultano influenzate da alcuni fattori, come: l'aspetto meteorologico (in particolare il regime dei venti che determina il trasporto a grande distanza delle specie chimiche), la stagionalità (maggiori deposizioni di inquinanti si hanno in inverno) e dalla natura delle specie chimiche; emerge, infatti, una certa variabilità nella distribuzione delle specie emesse in atmosfera, in particolare le specie derivanti dal traffico veicolare (V, Pb, Zn) tendono ad essere confinate nei livelli più bassi dell'atmosfera, in quanto si associano al particolato grossolano e pertanto non subiscono un trasporto a lungo raggio ma vengono depositati in prossimità della sorgente (Canepari et

al., 2008), mentre le sostanze provenienti dalle emissioni industriali (As, Pb, V, Zn) giungono nei livelli più alti dell'atmosfera, subendo un trasporto a maggiore di stanza una volta associati all'aerosol atmosferico fine. Questo andamento sembra essere confermato nel nostro lavoro dai grafici in Fig.5.38-5.39, in cui è riportata la concentrazione dei radionuclidi (primo strato) e quella di alcune specie di origine antropica (primo strato). In particolare, per il ^{137}Cs , si osserva una buona correlazione con la deposizione in quota per le specie chimiche derivanti dai processi industriali; in particolare per As, le maggiori concentrazioni si hanno nei siti di Miranda, S. Erasmo e i minori contributi si osservano nei siti dell'area urbana (Le Grazie, Miranda, S.Erasmo). Nel grafico relativo al Pb, in cui è stato escluso il dato relativo alla stazione di S.Erasmo, che costituisce un'anomalia locale dovuta alla presenza del poligono da tiro, emerge quanto precedentemente detto, ovvero è visibile una correlazione con la quota, associata al trasporto delle specie derivanti dalle emissioni industriali verso l'alto e successiva deposizione a quote maggiori, ciò è visibile per siti di Torre Maggiore, Miranda, Stroncone. Per questa specie e per V e Zn è bene precisare la presenza di un contributo associato all'inquinamento urbano derivante dal traffico veicolare, infatti incrementi importanti delle loro concentrazioni si osservano nei siti dell'area urbana, Prisciano e Le Grazie; le specie derivanti dagli scarichi automobilistici e dalle polveri generate dall'attrito con le superfici stradali restano invece confinate nei livelli più bassi dell'atmosfera, ciò giustifica l'incremento di concentrazione di queste specie a basse quote (Canepari et al., 2008). Per il $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ si osserva una buona correlazione di concentrazione con la quota per As nei siti di Miranda e S. Erasmo, mentre per V e Zn è sempre visibile un contributo derivante dalle sorgenti urbane che determinano incrementi di concentrazione di V e Zn a Prisciano e di V a Le Grazie.

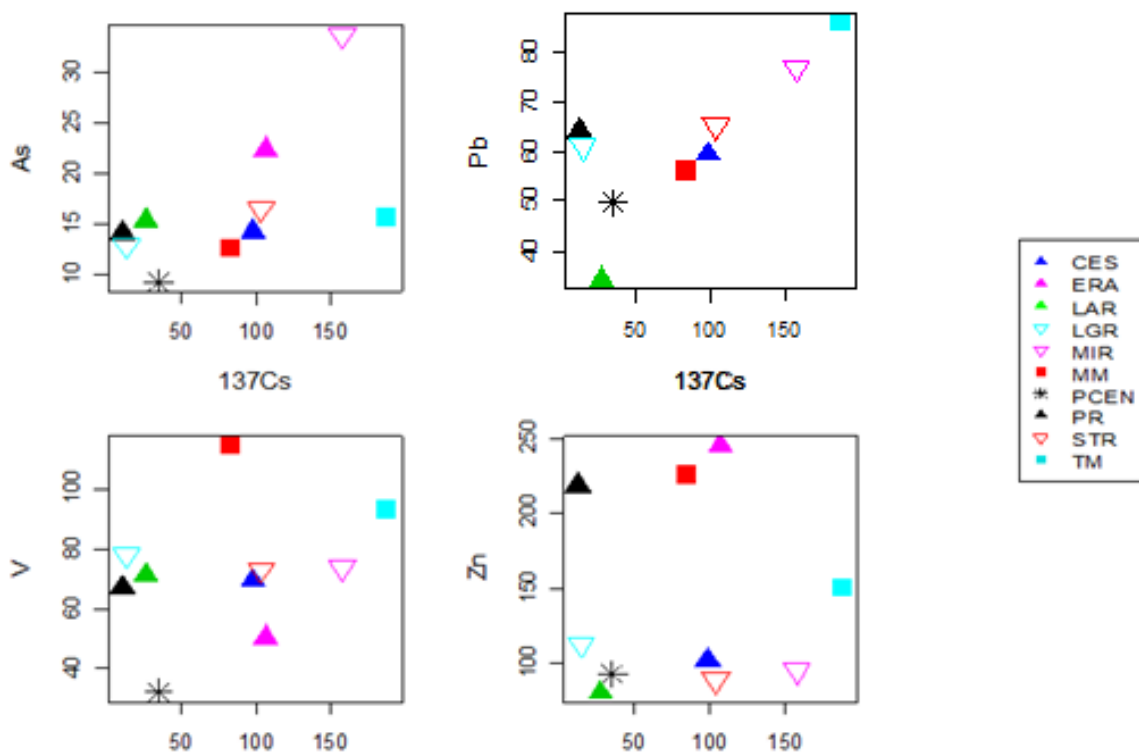


Figura 5.38: grafici di correlazione del ^{137}Cs (espresso in Bq/Kg) con As, Pb, V, Zn (espressi in ppm). In legenda sono riportate le stazioni identificate da simboli e colori diversi.

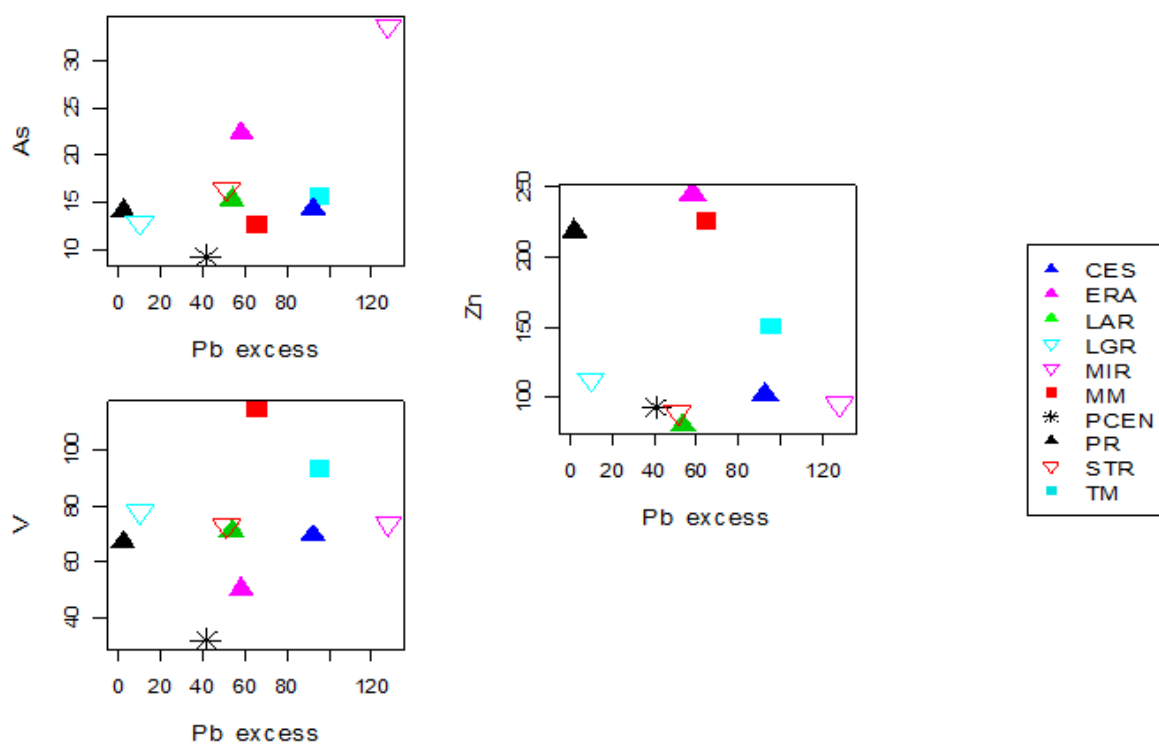


Figura 5.39: grafici di correlazione del $^{1210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ (espresso in Bq/Kg) con As, V, Zn (espressi in ppm). In legenda sono riportate le stazioni identificate da simboli e colori diversi.

In sintesi dalle osservazioni fatte si può dedurre l'esistenza di un incremento delle concentrazioni con la deposizione in quota; in particolare alcune specie, come As, sembrano marcare questo aspetto in modo più evidente in quanto il loro contributo in atmosfera è associato unicamente alle sorgenti industriali che ne determinano una dispersione a grande distanza, mentre altre specie come Pb, V e Zn, associate oltre che alle emissioni industriali anche ad altre sorgenti di contaminazione locale derivanti dal traffico urbano, mostrano dei trend di distribuzione anche a quote minori, in quanto i contributi derivanti da queste fonti locali, è dimostrato che permangono nei bassi livelli dell'atmosfera, incrementando la loro deposizione a bassa quota.

CONCLUSIONI

Questo lavoro ha riguardato la caratterizzazione chimica e radiometrica di suoli superficiali provenienti dalla conca ternana, sito di interesse ambientale, noto fin dalla fine dell'800 per la rapida ed intensa industrializzazione e urbanizzazione che lo contraddistinse tra le città del centro Italia. Le analisi hanno consentito di evidenziare la presenza di un notevole grado di diversificazione sia per natura dei suoli, sia per la presenza di contaminazione legata agli insediamenti produttivi ma anche ad attività di tipo ricreativo.

L'analisi dei dati XRF e delle elaborazioni in funzione della profondità, degli *enrichment factors* e della distribuzione spaziale in funzione di distanza ed altitudine, ha messo in evidenza concentrazioni elevate per elementi di rilevanza ambientale: As, Cr, Mo, Pb, Cu, V, Zn. Diverse sorgenti di origine antropica sono responsabili degli arricchimenti superficiali nei suoli di Terni; sorgenti di contaminazione puntuale (discariche, aree industriali, poligono da tiro) e diffusa (attività agricole, deposizioni atmosferiche) hanno contribuito in modo differenziale all'immissione di inquinanti nel suolo, determinandone una dispersione a breve o lungo raggio rispetto alla sorgente di contaminazione. I processi associati al trasporto delle specie in atmosfera sembrano aver dato il contributo maggiore alla dispersione degli inquinanti, meccanismo intensificato da fenomeni locali come le nubi orografiche che determinano un incremento delle precipitazioni in quota e di conseguenza degli inquinanti presenti in atmosfera. Ne deriva una distribuzione spaziale eterogenea: certe specie come Cr e Mo, una volta emesse in atmosfera si associano al particolato grossolano ed hanno scarsa mobilità, presentando infatti EF elevati nei siti dell'area urbana a quote minori (Prisciano, Pineta Centurini); altre specie come As, Pb, V, Zn, derivanti dalle emissioni industriali, si associano al particolato più fine e vengono distribuite a maggiori distanze dalla sorgente di emissione, con EF elevati nei siti a quote maggiori. Pb, V e Zn associati alle emissioni veicolari sono molto diffusi anche in ambiente urbano (EF elevati) nei siti a quote minori. Alte concentrazioni di Zn ma soprattutto di Cu sembrano anche dipendere invece dall'uso dei suoli presenti nell'area, ed in particolare dalla presenza di attività agricole permanenti, che determinano EF elevati nei siti di Monte Martano, Cesi e Larviano.

È stata indagata la presenza della componente radionuclidica, la cui concentrazione nei suoli dipende sia dal bedrock (^{40}K , ^{232}Th e ^{226}Ra) oltre alla componente di ^{210}Pb litogenica

e dai contributi atmosferici (^{137}Cs , $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$). In particolare per quest'ultima componente, la cui origine atmosferica è del tutto priva di ambiguità e si presta quindi a "tracciare" specie chimiche stabili con lo stesso comportamento ambientale, è stato rilevato come l'entità delle deposizioni al suolo aumenti con l'altitudine a causa delle maggiori deposizioni atmosferiche dovute al fenomeno delle nubi orografiche. Tra tutti gli elementi in traccia rilevati nei profili di suolo analizzati nella conca ternana, quelli che mostrano una distribuzione simile ai radiotraccianti atmosferici, ovvero As e Pb, quindi con maggiore probabilità mostrano una ragionevole origine atmosferica vengono emessi in atmosfera a seguito di processi industriali ad alta temperatura ed aderiscono al particolato atmosferico submicronico, venendo quindi depositati al suolo in maniera del tutto analoga a quello riscontrato per ^{137}Cs ed $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$. Per altri elementi tra cui Zn, Cr e lo stesso Pb, rilevati come i precedenti negli aerosol della zona ternana, è plausibile un contributo atmosferico derivante da sorgenti locali come il traffico veicolare, ed una potenziale associazione al particolato grossolano; tuttavia la complessità delle varie sorgenti di emissione nonché la storia ambientale dei suoli stessi impedisce allo stato attuale di identificarne la frazione atmosferica senza ambiguità.

BIBLIOGRAFIA

Acevedo-Figueroa D., Jiménez B.D., Rodríguez C.J., (2006). Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico. *Environmental Pollution* vol.141, pp.336-342.

Adriano D.C., (2001). Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. 2° edizione. Springer-Verlag, New York.

Alfred R. Conklin, Jr., (2005). Introduction to Soil Chemistry: Analysis and Instrumentation, editore J. D. Winerordner.

Alina Kabata-Pendias, (2011). Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition.

Allegretti L., (2014-2015). Arricchimento di metalli in relazione alla natura del suolo ed ai fenomeni di deposizione atmosferica. Tesi di Laurea, Università degli Studi di Perugia, Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie.

Alloway B.J. (Ed.) (1990). Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional, Glasgow.

Alloway B.J. (Ed.) (1995). Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional, II edition, London.

Alloway B.J. (Ed.) (2013). Heavy metals in soils, Trace metals and mataloids in soils anf their bioavailability, third Edition Springer.

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

Aromolo R., Benedetti A., Fiorelli F., Francaviglia R., Gataleta L., Marchionni M., Morselli L., (1999). Valutazione interdisciplinare della vulnerabilità all'acidificazione e della qualità dei suoli della Tenuta Presidenziale di Castelporziano. In: *Atti del V Congresso Nazionale di Chimica Ambientale SCI*, 8-11 giugno Lerici: 52-53

ARPA Sicilia- Agenzia Regionale Per la Protezione Dell'Ambiente, (2014). Studio preliminare sullo stato di qualità dei comparti ambientali (suolo e acque sotterranee) all'esterno della discarica di Bellolampo" – Progetto delle attività previste da ARPA Sicilia nella Convenzione stipulata con il Dipartimento Regionale dell'Acqua e dei Rifiuti.

ARPA Umbria - Dipartimento di Terni, (2002). Relazione annuale sulla qualità dell'aria nella Provincia di Terni.

Arpa Umbria - Agenzia regionale per la protezione ambientale, (2013) . Qualità dell'aria nella provincia di Terni tra il 2002 e il 2011.

Ashraf M.A., Maah M.J, Yusoff I., (2014). Soil Contamination, Risk Assessment and Remediation, Chapter 1 of the book "Environmental Risk Assessment of Soil Contamination" edited by Maria C. Hernandez-Soriano InTech.

Baize D., (1997). Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols, INRA, Paris, pp.408.

Baize D., Tercé M., (2002). Les éléments traces métalliques dans les sols, INRA, Paris, pp.565.

Balls, P. W. Hull, S. Miller, B. S. Pirie, J. M., Proctor, W., (1997). Trace Metal in Scottish Estuarine and Coastal Sediments. *Marine Pollution Bulletin*, vol.34, pp. 42-50.

Barilli L., Bonanni P., Olivieri P., Scifo A., (1999). I metalli pesanti nelle deposizioni atmosferiche. *Energia Ambiente e Innovazione*, vol. 45(4), pp. 42-51.

Baroni F., Boscagli A., Di Lella L.A., Protano G., Riccobono F., (2003). Arsenic in soil and vegetation of contaminated areas in southern Tuscany (Italy). *Journal of Geochemical Exploration* 81, pp.1-14.

Begy R., Cosma C., Timar A., (2009). Recent changes in Red Lake (Romania) sedimentation rate determined from depth profiles of 210Pb and 137Cs radioisotopes. *Journal of environmental radioactivity*, vol. 100, pp. 644-648.

- Bendiscioli G.*, (2008). Fenomeni radioattivi: Dai nuclei alle stelle, editore Springer.
- Bennet H.(Ed.)*, (1986). Concise Chemical and Technical Dictionary, 4th enlarged ed., Edward Arnold, London .
- Benoit, G.*, (1988).The biogeochemistry of ^{210}Po and ^{210}Pb in fresh waters and sediments. Ph.D. dissertation. Massachusetts Institute of Technology at Cambridge, pp.304.
- Bertoldi D.*, (2006). Elementi minerali anche in traccia nel sistema suolo-vite: accumul e distribuzione nelle bacche e tracciabilità geografica delle uve. Dottorato di ricerca in: viticoltura, enologia e marketing delle imprese vitivinicole, CICLO XXI. Università degli Studi di Padova.
- Bhat U.N., Khan A.B.*, (2011). Heavy metals: An ambiguous category of inorganic contaminants, nutrients and toxins., Res. J. Env. Sci., vol.5(8), pp.682-690.
- Biondi E., Pinzi M., Gubellini L.*, (2004). Vegetazione e paesaggio vegetale del Massiccio del Monte Cucco (Appennino centrale - Dorsale Umbro-Marchigiana), Fitosociologia , vol. 41, pp. 3-81.
- Boccaletti M., Coli M., Decandia F.A., Giannini E., Lazzarotto A.*, (1980). Evoluzione dell'Appennino settentrionale secondo un nuovo modello strutturale. Mem. Soc. Geol. It, Vol. 21, pp: 359-373.
- Bonanni, P., Brini S., Buffoni A., Stella G., Vialetto G.*, (2000). Acidificazione ed eutrofizzazione da esposizioni atmosferiche. Atti della II Conferenza Nazionale SINAnet.
- Botes P.J.* (2004), Investigation of mobility of trace elements in river sediments using ICP-OES. Master Degree Thesis, University of Pretoria, pp. 211.
- Bourcier L., Masson O., Laj P., Pichon .M., Paulat P., Freney E., Sellegri K.*, (2011). Comparative trends and seasonal variation of ^7Be , ^{210}Pb and ^{137}Cs at two altitude sites in the central part of France, Journal of Environmental Radioactivity, vol.102, pp. 294-301.
- Branco A.*, (2007). Mobilità e fitodisponibilità di As in suoli inquinanti, tesi di dottorato di ricerca di Agrobiologia ed Agrochimica XX ciclo. Università degli studi di Napoli Federico II. Dipartimento di Scienze del Suolo della Pianta dell'Ambiente e delle Produzioni Animali.
- Brozzetti F.*, (1995). Lineamenti geologico-strutturali dell'area ternana. Quaderni di tecniche di protezione ambientale, Studi sulla vulnerabilità degli acquiferi (la Conca Ternana), vol.10, pp. 19-28, Pitagora Editrice.
- Businelli D., Massaccesi L., Onofri A.*, (2009). Evaluation of Pb and Ni mobility to groundwater in calcareous urban soils of Ancona, Italy. Water, air, and soil pollution, vol.201, pp.185-193.
- Canepari, S., Perrino, C., Oliviero, F., Astolfi, M.L.*, (2008). Characterization of the traffic sources of PM through size-segregated sampling, sequential leaching and ICP analysis. Atmospheric Environment, vol. 42, pp.8161-8175.
- Carboni M.*, (2013-2014). Distribuzione di radionuclidi gamma emettitori in profili di suolo superficiale del territorio di Terni. Tesi di laurea, Alma Mater Studiorum – Università di Bologna.
- Carlosena A., Andrade J.M., Prada D.*, (1998). Searching for heavy metals grouping roadside soils as a function of motorie traffic influence. Talanta, vol.14, pp. 753-612.
- Casati P.*, (2008). Scienze della terra: Elementi di geologia generale. Città studi edizioni.
- Chiocchini M., Deiana G., Micarelli A., Moretti A., Pierucci U.*, (1976). Geologia dei Monti Sibillini nordorientali. Studi Geol. Camerti, vol.2, pp.7-44.
- Craig J. R., Edwards D., Rimstidt J. D, Scanlon P. F., Collins T. K., Schabenberger O., Birch J. B.*, (2002). Lead distribution on a public shotgun range. Environmental Geology, 41: 873-882.

COMMISSIONE DELLE COMUNITÀ EUROPEE, COM (2002) 179 definitivo, (2002). Comunicazione della commissione al consiglio e al parlamento europeo, al comitato economico e sociale e al comitato delle regioni- Verso una strategia tematica per la protezione del suolo.

Conklin A. R. Jr., (2005). Introduction to soil chemistry-Analysis and instrumentation.

Daniela B., (2008). Elementi minerali anche in traccia nel sistema suolo-vite: accumulo e distribuzione nelle bacche e tracciabilità geografica delle uve. Dottorato di ricerca in: Viticoltura, enologia e marketing delle imprese vitivinicole. Ciclo XXI, Università degli studi di Padova.

Debertin K., Helmer R. G., (1988). Gamma-and X-Ray spectrometry with semiconductor detectors. Elsevier, Amsterdam, pp: 71-89.

Decandia F.A., (1982). Geologia dei Monti di Spoleto (provincia di Perugia). Boll. Soc. Geol. It., vol.101, pp. 291-315.

De Vivo B., Lima A., (2002). Elementi e metodi di geochimica ambientale, Liguori editore, Napoli.

De Vivo B., Lima A., Siegel F. R., (2003). Geochimica ambientale. Liguori Editore, Napoli.

De Vivo B., Lima A., Siegel F.R., (2004). Geochimica Ambientale: metalli potenzialmente tossici. Liguori editore.

Di Giosia S., (2006-2007). Analisi metodologica per la valutazione della componente atmosfera negli studi di impatto ambientale. APAT, Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e dei Servizi Tecnici.

Di Giuseppe D., (2008-2010). Distribuzione dei metalli pesanti nei suoli agricoli ferraresi: analisi geochimica e cartografia tematica su base G.I.S. Dottorato di Ricerca in Scienze della Terra, CICLO XXIII, Università degli Studi di Ferrara.

Ding S.-M. Liang T., Zhang C.-S., (2006). Accumulation and fractionation of rare earth elements in a soil-wheat system. *Pedosphere* vol.16, pp.82-90.

Doering C., Akber R., Hejnis H., (2006). Vertical Distributions of ²¹⁰Pb excess, ⁷Be and ¹³⁷Cs in Selected Grass Covered Soils in Southeast Queensland, Australia. *Journal of Environmental Radioactivity*, vol.87, pp. 135-147.

Dongarrà G., Varrica D., (2008). Geochimica e ambiente, edises editore.

Duffus J. H., (2002). Heavy Metals- A Meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, vol. 74, No. 5, pp. 793-807.

Facchinelli A., Sacchi E., Mallen L., (2001). Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution*, vol.114/3, pp.313-324.

Fanfani L., Caboi R., Cidu R., Cristini A., Frau F., Lattanzi P., Zuddas P., (2000). Impatto ambientale dell'attività mineraria in Sardegna: studi mineralogici e geochimici, Rendiconti Seminario Facoltà Scienze Università Cagliari Supplemento, vol. 70.

Farabollini P., Pambianchi G., Paris E., (1990). Segnalazione di sedimenti eolici nei pressi di Bolognola (Monti Sibillini, Appennino Umbro-Marchigiano). *Geogr. Fis. Dinam. Quat.*, vol.13-1, pp.83-85.

Federico V., (2008). Review on environmental impact of solid wastes produced by municipal urban waste incinerators. *Epidemiologia & Prevenzione*, vol.32, pp. 244- 253

Flemming C., Trevors T., (1989). Copper toxicity and chemistry in the environment. A review. *Water, Air and Soil Pollution*, vol. 44, pp.143-158.

- Fifield F. W., Kealey D.*, (1999). *Chimica Analitica-Teoria e Pratica*. A cura di Taddia M.. Zanichelli, Bologna. pp: 314-355.
- Fontaltaba M., Arribas A.S.M., Tanelli G.*, (1998). *Atlanti scientifici Giunti, Geologia*.
- Fugazza M.*, (2010-2011). *Il terreno caratteristiche e proprietà*. Facoltà di Ingegneria Dipartimento di Ingegneria Idraulica e Ambientale.
- Garlato A., Ragazzi F.*, (2011). *Metalli e metalloidi nei suoli della provincia di Treviso. Determinazione dei valori di concentrazione caratteristici, Provincia di Treviso e ARPA Veneto*, pp. 3
- Giandon P.*, (2004). *Contaminazione diffusa del suolo*. Agenzia per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto Servizio Osservatorio Regionale Suolo e Rifiuti.
- Gilli G., Corrao G., Scursatone E.*, (1986). *Inquinamento atmosferico e salute: strategie per la sorveglianza ambientale, biologica ed epidemiologica*. Collana Scientifica Franco Angeli, Ed. Franco Angeli, Milano.
- Gisotti G., Bruschi S.*, (1990). *Valutare l'ambiente – Guida agli studi d'impatto ambientale*, La Nuova Italia Scientifica, Roma, Italia.
- Hardison JR. D. W., Ma L. Q., Luongo T., Harris W. G.*, (2004). *Lead contamination in shooting range soil from abrasion of lead bullets and subsequent weathering*. *Science of the Total Environment*, vol. 328, pp.175-183.
- Hedrick J.B.*, (1995). *The global rare-earth cycle*. *J. Alloys Compds.*, vol. 225, pp.609–618.
- Hu Z., Haneklaus S., Sparovek G., Schnung E.* (2006). *Rare earth element in soils*. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, vol. 37, pp.1381–1420.
- Kabata-Pendias A., Pendias H.*, (2010). *Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition*.
- Krishna, A. K., Govil, P. K.*, (2007). *Soil contamination due to heavy metals from an industrial area of Surat, Gujarat, Western India*. *Environmental Monitoring and Assessment*, vol.124, pp. 263–275.
- Kouame, I.K., B. Dibi, K. Koffi, I. Savane and I. Sandu*, (2010). *Statistical approach of assessing horizontal mobility of heavy metals in the soil of akouedo landfill nearby ebrie lagoon (abidjan-cote d'Ivoire)*. *Int. J. Conservat. Sci.*, vol.1, pp. 149-160.
- ISPRA - ISPRA -Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale*, (2014). *I rifiuti da attività estrattiva alla luce della direttiva 2006/21/CE (DLgs 30 maggio 2008 n.117) proposta di metodologia per la determinazione del rischio statico strutturale*.
- Jacobs, L.W., Keeney, D.R.*, (1970). *Arsenic-phosphorus interactions on corn*. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 1, p.85-93.
- Jenny, H.*, (1941). *"Factors of Soil Formation."* McGraw-Hill, New York.
- Lederer M., Hollander J. M., Perlmann I.*, (1967). *Table of isotopes*. Wiley and Sons, New York.
- Legambiente, Milano*, (2011). *I Quaderni della custodia, il suolo*.
- Levinson A.A.*, (1974). *Introduction to exploration geochemistry*. Applied Publishing Ltd.,Maywood, IL.
- Lewis R. J. Sr. (Ed.)*, (1993). *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 12th ed., Van Nostrand Reinhold, New York.
- Lionaki S.*, (2009-2010). *Misure di traccianti radioattivi (Pb-210 e Cs-137) nella baia di Cadiz (Spagna)*. Tesi di Laurea, ALMA MATER STUDIORUM , Università di Bologna, Facoltà di Scienze Matematiche, fisiche e naturali.
- Lombi, E., Sletten, R.S., Wenzel, W.W.*, (2000). *Sequentially extracted arsenic from different size fraction of contaminated soil*. *Water Air Soil Pollut.*, vol.124, pp.319-332.

- Lorito S.*, (2010). Il monitoraggio suolo-pianta per la valutazione dell'inquinamento da metalli pesanti nell'ambiente urbano. Dottorato di ricerca in Colture erbacee, Genetica agraria, Sistemi Agroterritoriali Ciclo XXII. Alma Mater Studiorum – Università di Bologna.
- Loska K., Wiechula D., Korus I.*, (2004). Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environment International*, vol. 30, pp.159 – 165.
- Lozet J., Mathieu C.*, (1991). *Dictionary of Soil Science*, 2nd ed., A. A. Balkema, Rotterdam.
- Mahlangezi N. T., Moodley R., Jonnalagadda S. B.*, (2016). Heavy metal distribution in *Laportea peduncularis* and growth soil from the eastern parts of KwaZulu-Natal, South Africa. *Environmental monitoring and assessment*, vol.182.
- Mandal B.K., Suzuki K.T.*, (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, vol.58, pp.201-235.
- Manning, B.A., Goldberg, S.*, (1997). Arsenic (III) and Arsenic (V) Adsorption on Three California Soils. *Soil Science*, vol. 162, n° 12.
- Marcello A., Muscas F., Pretti S., Valera P.*, (2008). Il ruolo delle campionature "stream sediments" nella definizione dei tenori elementali normali del territorio: esempio del Foglio IGMI 549 - Muravera". In: *GEOBAS I - Il Foglio IGMI N° 549 – Muravera*. Pisa: Pacini Eds, pp. 33-57.
- Martinelli A., Santucci A.*, (1995). Idrogeologia delle sequenze continentali. Quaderni di tecniche di protezione ambientale, Studi sulla vulnerabilità degli acquiferi (la Conca Ternana), vol.10, pp.29-56, Pitagora Editrice.
- Masson O., Ringer W., Malá HRulik P., Dlugosz-Lisiecka M., Eleftheriadis K., Meisenberg O., i De Vismes-Ott A., Gensdarmes F.*, (2013). Size Distributions of Airborne Radionuclides from the Fukushima Nuclear Accident at Several Places in Europe, *Environ. Sci. Technol.*, vol.47 , pp. 10995–11003.
- McLaughlin M. J., Hamon R. E., McLaren R. G., Speir T.W., Rogers S. L.*, (2000). Review: bioavailability-based rationale for controlling metal and metalloid contamination of agricultural land in Australia and New Zealand. *Australian Journal of Soil Research*, vol.38, pp. 1037–1086.
- Melis P.*, (1993). Atti del convegno di studi sul ciclo biogeochimico dei metalli nel suolo, Ann. Fac. Agr. Univo Sassari (I), vol. 35, pp.301-314.
- Meyer I., Heinrich J., Lippold U.*, (1999). Factors Affecting Lead, Cadmium, and Arsenic Levels in House Dust in a Smelter Town in Eastern Germany. *Environmental Research*, vol. 81(1), pp.32–44
- Miller E. K., Vanarsdale A., Keeler G. J., Chalmers A., Poissant L., Kamman N. C., Brulotte R.*, (2005). Estimation and mapping of wet and dry mercury deposition across northeastern North America. *Ecotoxicology*, vol.14, pp.53–70.
- Mitchell R.L.*, (1964). *Chemistry o the soils*. Beer F.E. (ed.), Van Nostrand Reinhold, New York, pp.515.
- Morbidelli L.*, (2005). *Le Rocce e i loro costituenti*, II Edizione, Bardi Editore. Roma.
- Moroni B., Cappelletti D., Marmottini F., Scardazza F., Ferrero L., Bolzacchini E.*, (2012). Integrated single particle-bulk chemical approach for the characterization of local and long range sources of particulate pollutants. *Atmospheric Environment*, vol.50, pp.267-277.
- Morris C. (Ed.)*, (1992) . *Academic Press Dictionary of Science and Technology*, Academic Press, San Diego.
- Moroni B., Ferrero L., Crocchianti S., Perrone M.G., Sangiorgi G., Bolzacchini E., Cappelletti D.*, (2013). Aerosol dynamics upon Terni basin (Central Italy): results of integrated vertical profile measurements and electron microscopy analyses.

- Negro V.*, (2011-2012). Arricchimento e biodisponibilità di metalli in relazione all'uso del suolo: il caso del comune di Ravenna. Tesi di laurea, Alma Mater Studiorum- Università degli studi di Bologna.
- Paasikallio A.*, (1999). Effects of biotite, zeolite, heavy clay, bentonite and apatite on the uptake of radiocesium by grass from peat soil. *Plant Soil* 206:213–222.
- Paccara P.*, (2010). Piano Attuativo della zona E(Q) interessata dal percorso dell'Elettrodotto a 380KW denominato "Raccordi di Villavalle alla Montalto-Villanova" STUDIO GEOLOGICO, GEOMORFOLOGICO IDROGEOLOGICO.
- Paolillo P.*, (2001). I fenomeni di degrado e inquinamento del suolo: un grave problema all'orizzonte ambientale nazionale, rivista: Territorio.
- Parker S. P. (Ed.)*, (1989). *McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms*, 4th ed., McGraw-Hill, New York.
- Passeri L.*, (1971). Stratigrafia e sedimentologia dei calcari Giurassici Del M. Cucco (Appennino umbro). *Geol. Romana* 10.
- Prospero J. M., Charlson R. J., Mohnen V., Jaenicke R., Delany A. C., Moyers J., Zoller W., Rahn K.*, (1983). The atmospheric aerosol system: An overview, *Rev. Geophys.*, vol.21(7), pp. 1607– 1629.
- Quarto F.*, (2006), Analisi delle possibili relazioni tra il contenuto di metalli pesanti nei suoli e la natura del substrato roccioso.
- Quinton J.N., Catt J.A.*, (2007). Enrichment of Heavy Metals in Sediment Resulting from Soil Erosion on Agricultural Fields, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, pp.3495-3500
- Rand G. M, Wells P. G., McCarty L. S.* (1995). Introduction to aquatic toxicology, *Fundamentals of Aquatic Toxicology*, G. M. Rand (Ed.), Taylor & Francis, Washington, DC.
- Raven, K.P., Jain, A., Loeppert, R.H.*, (1998). Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environ. Sci. Technol.* 32, 344–349.
- Reimann C., de Caritat P.*, (1998). *Chemical Elements in the Environment*. Springer-Verlag, Berlin.
- Reimann C., Caritat P.*, (2000). Intrinsic Flaws of Element Enrichment Factors (EFs) in Environmental Geochemistry. *Environmental Science & Technology*, vol. 34, pp.5084-5091.
- Reimann C., Garrett R. G.*, (2005). Geochemical background concept and reality. *Science of The Total Environment*, Volume 350, pp. 12-27.
- Rogora M., Marchetto A., Mosello R.*, (2001). Trends in the chemistry of atmospheric deposition and surface waters in the Lake Maggiore catchment. *Hydrology and Earth System Sciences*, vol.5 (3), pp. 379-390.
- Rubio B., Nombela M.A., Vilas F.*, (2000). Geochemistry of Major and Trace Elements in Sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an Assessment of Metal Pollution. *Marine Pollution Bulletin* , vol. 40, No. 11, pp. 968-980.
- Ryan J. D., Windom, H. L.*, (1988). A geochemical and statistical approach for assessing metal pollution in coastal sediments. In *Metals in Coastal environments of LatinAmerica*, pp. 47-58. Ed. U. Seeliger, Berlin.
- Salminen R., Tarvainen T.*, (1997). The problem of defining geochemical baseline. A case study of selected elements and geological materials in Finland. *Journal of Geochemistry Exploration* , vol.60, pp. 91-98.
- Sartori G., Corradini F., Bini C., Gemignani S., Mancabelli A.*, (2004). Contenuto di metalli pesanti nei suoli del Trentino, *Studi Trentini di Scienze Naturali. Acta Geologica*, v.79, pp. 75-117, Trento.

- Seinfeld J.H., Pandis S.N.*, (2006). Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change, 2nd Edition. John Wiley & Sons, New-York, USA, pp. 1230.
- Sen I.S., Peucker-Ehrenbrink B.*, (2012). Anthropogenic Disturbance of Element Cycles at the Earth's Surface. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, pp. 8601–8609.
- Sequi P.*, (2005). Controllo dell'inquinamento da agenti inorganici in Fondamenti di Chimica del Suolo, Patron Editore.
- Serva L., Guerra M.*, (2014). Inquinamento naturale ed antropico della geosfera (suolo, acque e sottosuolo).
- Schafer J., Puchet H.*, (1998). Platinum-Group-Metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils. *Geochem Explor.*, vol.64, pp.307-314.
- Siani V.*, (2007). Ciclo geologico: il suolo.
- Sinex S. A., Wright, D. A.*, (1988). Distribution of trace metals in the sediments and biota of Chesapeake Bay. *Marine Pollution Bulletin*, vol. 19, pp. 425-431.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G.*, (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, 517-568.
- Smith E., Naidu R., Alston A.M.*, (1999). Chemistry of arsenic in soils: Sorption of arsenate and arsenite by four Australian soils. *J. Environ. Qual.* 28, p.1719-1726.
- Stankwitz C., Kaste M.J., Friedland A. J.*, (2012). Threshold Increases in Soil Lead and Mercury from Tropospheric Deposition Across an Elevational Gradient, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, pp. 8061–8068.
- Steinnes E.*, (2009) Soils and geomedicine *Environmental Geochemistry Health* 31, pp. 523-535.
- Sutherland R.A.*, (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ Geol*, vol.39, pp.611 – 27.
- Tabaglio V.*, (1989). Sulla mobilità dei metalli pesanti applicati al terreno con compost da rifiuti solidi urbani. I- Panorama critico della bibliografia. *Annali della Facoltà di Agraria*, pp.3-56.
- Temple S.N., Linzon L., Chai B.L.*, (1977). Contamination of vegetation and soil by arsenic emissions from secondary lead smelters. *Environ Pollut*, vol. 12, p.311-320.
- Thornton I.*, (1983). *Applied Environmental Geochemistry*. Academic Press.
- Toffano A.*, (2006-2009). Caratterizzazione petrochimica e petrofisica di materiali inerti secondari da costruzione e demolizione, per la realizzazione di impasti ceramici ordinari calcestruzzi. Tesi di dottorato, Università degli Studi di Ferrara. Dottorato di ricerca in scienze della Terra, CICLO XXI.
- Tornimbeni O.*, (2010). Apporti atmosferici di ioni e metalli ed effetti sulle acque superficiali in ambiente subalpino ed alpino. Dottorato di Ricerca in Ecologia XXII Ciclo, Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali Dipartimento di Scienze Ambientali.
- Van Breemen N., Buurman P.*, (2002). *Soil formation*. Kluwer Academic Publishers.
- Vanga G.*, (2006-2009). Studio e caratterizzazione di elementi chimici di interesse radioprotezionistico in matrice di natura biologica e ambientale. Tesi di dottorato di ricerca in scienze chimiche, XXII CICLO, Università degli Studi di Napoli "Federico II".
- Violante P.*, (2002). *Chimica del suolo e della nutrizione delle piante*. Edagricole, Bologna.

Vyas N. B., Spann J. W., Heinz G. H., Beyer W. N., Jaquette J. A., Mendeloch J. M., (2000). Lead poisoning of passerines at a trap and skeet range. *Environmental Pollution*, vol.107, pp.159-66.

Wan Mahmood Z.U., Mei-Wo Y., (2013). Sedimentation rate in the Sungai Linggi estuary using excess ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*.

Wan Mahmood Z.U., Mei-Wo Y., Ishak A.K., (2014). Sediment vertical profile of ²¹⁰Po, ²¹⁰Pb and its activity ratio in surrounding sungai linggi estuary. *Environmental sciences*, vol.46, fasc.33.

Wedepohl K.H., (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.59, iss.7, pp.1217-1232.

Wong C.S.C., Li X.D., Zhang G., Qi S.H., Peng X.Z, (2003). Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, China, *Atmospheric Environment* , vol. 37, pp. 767–776.

Zimny H., Korzeniewska E., (1996). Lanthanide concentration in Warsaw soils as an environmental anthropozation indicator. *Polish J. Environ. Stud.* 5: 51–54.

SITOGRAFIA

<https://www.terninrete.it>

<https://sites.google.com/site/isegretidellaterra/l-atmosfera/il/10-nubi-e-precipitazioni/10-3-risalita-e-precipitazioni>

Ringraziamenti

Ringrazio con tutto il cuore le persone che mi sono state accanto in questo percorso della mia vita, che mi hanno spronato e dato il coraggio di andare sempre avanti. In particolare, ringrazio la mia cara mamma che ha reso possibile tutto ciò e che ha avuto sempre fiducia in me.

APPENDICE A

Tablelle di presentazione dei dati analitici completi discussi nel presente lavoro di tesi

Campione	Monte Martano (MM)				Torre Maggiore (TM)			
Quota (m)	1100				967			
Distanza (m)	0				24.4			
Lat	42.78917	42.78917	42.78917	42.789168	42.63232	42.63232	42.63232	42.63232
Long	12.59778	12.59778	12.59778	12.59778	12.60092	12.60092	12.60092	12.60092
intervallo	1	2	3	4	1	2	3	4
spezzone	0-5	5-10	10-15	15-20	0-5	5-10	10-15	15-20
²²⁶ Ra (Bq/Kg)	46.04	46.03	67.09	48.72	36.7	34.3	48.7	47.6
²²⁸ Ac (Bq/Kg)	59.66	59.82	60.70	52.49	50.91	56.26	59.65	63.30
⁴⁰ K (Bq/Kg)	452.98	481.08	444.88	479.12	388.51	449.76	451.05	427.82
²¹⁰ Pb (Bq/Kg)	111.07	23.72	28.93	25.47	131.7	65.9	44.5	31.0
²¹⁰ Pb excess (Bq/Kg)	65.0				95.0	31.6		
¹³⁷ Cs (Bq/Kg)	109.0	53.3	28.0		186.4	82.6	46.8	16.6
⁷ Be (Bq/Kg)	<11.215	<31.286	<MDA	<19.069	<MDA	<17.474	<16.285	<94.608
SiO ₂	32.84	34.35	29.58	28.28	41.32	42.01	42.24	41.42
TiO ₂	0.83	0.85	0.77	0.73	0.74	0.76	0.76	0.75
Al ₂ O ₃	12.74	13.37	15.48	14.75	14.94	15.57	15.75	15.65
Fe ₂ O ₃	9.84	10.32	9.35	8.73	9.16	9.54	9.54	9.16
MnO	0.48	0.50	0.48	0.51	0.47	0.47	0.47	0.46
MgO	3.34	3.40	3.14	3.08	2.34	3.35	3.37	3.34
CaO	1.58	2.10	3.27	7.07	0.82	0.85	1.12	1.76
Na ₂ O	0.11	0.10	0.10	0.10	0.09	0.13	0.14	0.13
K ₂ O	1.91	1.94	1.89	1.83	1.86	1.84	1.82	1.76
P ₂ O ₅	0.23	0.22	0.22	0.23	0.27	0.26	0.25	0.23
LOI	36.12	32.87	35.71	34.69	27.98	25.23	24.54	25.32
(T.O.C.) -%s.s.	12.00	9.76	8.68	7.61	9.04	7.52	6.92	6.25
C totale -%s.s.	12.30	10.10	10.20	9.51	9.21	7.69	7.34	6.81
C 600-%s.s.	0.30	0.34	1.52	1.90	0.17	0.17	0.42	0.56
N totale- %s.s.	1.14	0.96	1.00	0.91	0.96	0.84	0.79	0.75
N 600-%s.s.	0.11	0.09	0.39	0.26	0.06	0.06	0.15	0.17
As	13	12	12	12	16	16	16	15
Ba	570	545	520	471	447	426	418	446
Br	14	20	21	24	10	13	15	17
Ce	177	193	169	156	177	186	182	193
Cl	10	10	10	10	11	12	13	14
Co	71	72	65	58	49	50	51	49
Cr	90	90	87	85	61	61	61	62
Cs	8	6	14	10	13	10	14	11
Cu	107	110	108	112	83	86	93	99
Ga	19	20	18	18	16	17	17	17
Hf	3	5	4	3	3	4	4	5
La	140	147	137	129	153	159	165	175
Mo	2	2	2	2	2	1	2	1
Nb	16	17	15	15	15	15	16	16
Nd	92	110	90	88	98	100	98	108
Ni	162	167	154	139	133	140	145	147
Pb	56	43	40	36	86	67	66	50
Rb	158	147	142	120	142	139	138	132
S	680	630	650	715	620	590	570	540
Sc	9	10	9	10	11	24	23	6
Sn	4	6	3	3	4	5	4	5
Sr	62	66	75	84	57	59	60	62
Th	8	13	9	10	10	14	12	12
U	3	3	3	4	2	3	3	3
V	114	122	111	111	93	99	101	100
W	5	6	5	5	5	6	6	6
Y	85	99	89	89	99	112	118	124
Zn	225	138	132	128	151	150	148	142
Zr	121	131	118	116	127	134	137	137

Campione	S.Erasmo (ERA)				Cesi (CES)			
Quota (m)	724				338			
Distanza (m)	26.5				28.3			
Lat	42.61304	42.61304	42.61304	42.61304	42.60306	42.60306	42.60306	42.60306
Long	12.59109	12.59109	12.59109	12.59109	12.6106	12.6106	12.6106	12.6106
intervallo	1	2	3	4	1	2	3	4
spezzone	0-5	5-10	10-15	15-20	0-5	5-10	10-15	15-20
²²⁶ Ra (Bq/Kg)	33.80	22.18	55.83	47.59	46.24	35.65	55.41	68.21
²²⁸ Ac (Bq/Kg)	35.47	33.57	29.51	27.33	51.21	52.93	58.62	85.32
⁴⁰ K (Bq/Kg)	333.22	303.66	295.09	295.03	472.74	408.76	468.83	530.57
²¹⁰ Pb (Bq/Kg)	92.0	81.5	59.4	45.8	138.57	92.48	38.36	34.26
²¹⁰ Pb _{excess} (Bq/Kg)	58.2	59.3	3.6		92.33	56.83		
¹³⁷ Cs (Bq/Kg)	106.69	62.49	62.99	40.06	98.6	100.0	23.8	16.1
⁷ Be (Bq/Kg)		<12.44	<MDA	<MDA	<MDA		<MDA	<22.952
SiO ₂	40.55	35.44	34.06	32.13	32.40	34.88	35.99	36.48
TiO ₂	0.48	0.43	0.42	0.39	0.55	0.57	0.62	0.63
Al ₂ O ₃	8.71	7.73	7.45	6.89	9.52	10.29	11.13	11.28
Fe ₂ O ₃	5.29	4.61	4.50	4.13	4.82	5.06	5.46	5.53
MnO	0.33	0.32	0.32	0.30	0.13	0.14	0.15	0.15
MgO	4.21	4.01	3.85	3.55	2.31	2.33	2.35	2.38
CaO	6.57	14.09	16.33	19.07	13.60	14.64	16.65	16.88
Na ₂ O	0.16	0.15	0.15	0.14	0.20	0.21	0.22	0.23
K ₂ O	1.23	1.08	1.01	0.93	1.72	1.78	1.86	1.89
P ₂ O ₅	0.88	0.90	0.89	0.85	0.36	0.32	0.26	0.26
LOI	31.61	31.22	31.01	31.62	34.38	29.77	25.31	24.29
(T.O.C.)-%s.s.	11.46	9.14	8.25	6.78	10.12	6.90	3.84	3.21
C totale-%s.s.	12.20	11.40	11.00	10.60	12.70	9.15	6.24	5.68
C 600-%s.s.	0.74	2.26	2.75	3.82	2.58	2.25	2.40	2.47
N totale-%s.s.	1.37	1.17	1.13	0.99	1.06	0.78	0.49	0.38
N 600-%s.s.	0.04	0.05	0.03	0.03	0.04	0.01	0.01	0.05
As	22	22	22	27	14	14	14	15
Ba	443	356	331	298	396	376	368	385
Br	7	7	7	6	7	7	7	8
Ce	83	71	62	58	89	78	89	88
Cl	10	10	10	10	10	10	10	10
Co	18	13	12	10	15	15	15	17
Cr	48	46	45	42	68	67	64	64
Cs	6	5	4	4	10	8	8	10
Cu	121	119	121	114	140	144	181	141
Ga	11	10	10	10	12	12	12	14
Hf	3	3	3	3	3	2	3	5
La	68	54	51	48	61	63	60	60
Mo	2	2	2	2	2	2	2	2
Nb	9	9	9	8	13	13	14	14
Nd	41	38	29	29	39	33	43	36
Ni	61	46	44	38	50	49	48	52
Pb	296	338	302	449	60	60	47	44
Rb	116	89	84	73	94	93	91	96
S	1042	979	923	852	1030	810	560	500
Sc	7	9	7	8	8	9	9	7
Sn	6	8	7	12	4	8	6	5
Sr	66	81	83	76	93	93	95	94
Th	4	7	7	9	13	13	19	23
U	2	2	2	2	2	2	3	3
V	51	47	46	40	69	69	75	79
W	3	2	2	2	2	3	2	4
Y	42	38	38	33	34	35	36	39
Zn	245	212	201	180	102	96	83	83
Zr	86	78	76	68	130	130	141	147

Campione	Prisciano (PR)				Pineta Centurini (PCEN)			
Quota (m)	156				133.00			
Distanza (m)	34.3				36.5			
Lat	42.5721	42.5721	42.5721	42.5721	42.56	42.56	42.56	42.56
Long	12.6785	12.6785	12.6785	12.6785	12.66	12.66	12.66	12.66
intervallo	1	2	3	4	1	2	3	4
spezzone	0-5	5-10	10-15	15-20	0-5	5-10	10-15	15-20
²²⁶ Ra (Bq/Kg)	36.82	27.68	35.40	59.90	18.56	16.10	20.66	50.57
²²⁸ Ac (Bq/Kg)	32.85	40.90	42.10	44.99	27.27	16.50	21.06	26.71
⁴⁰ K (Bq/Kg)	333.31	332.02	304.40	335.12	169.84	151.12	152.90	199.48
²¹⁰ Pb (Bq/Kg)	38.79	41.00	40.53	53.03	59.67	24.14	22.37	15.00
²¹⁰ Pb _{excess} (Bq/Kg)	2.0	13.3	5.1		41.10	8.04	1.71	
¹³⁷ Cs (Bq/Kg)	12.2	12.8	10.4	12.3	35.47	24.79	13.12	8.01
⁷ Be (Bq/Kg)	<11.955	<MDA		<MDA	<MDA	<47.369	<MDA	
SiO ₂	35.15	35.34	36.05	33.46	11.16	8.71	5.75	7.92
TiO ₂	0.40	0.39	0.40	0.42	0.18	0.17	0.18	0.21
Al ₂ O ₃	7.09	7.05	7.13	7.47	2.28	1.86	2.11	2.65
Fe ₂ O ₃	5.31	5.54	5.28	5.85	2.38	2.10	2.14	2.21
MnO	0.17	0.16	0.16	0.17	0.08	0.07	0.07	0.08
MgO	1.93	1.92	1.87	1.98	1.44	1.29	1.43	1.54
CaO	21.97	22.22	21.71	23.17	42.26	45.13	49.21	47.22
Na ₂ O	0.20	0.21	0.22	0.24	0.18	0.17	0.20	0.24
K ₂ O	1.27	1.24	1.26	1.33	0.46	0.36	0.42	0.56
P ₂ O ₅	0.17	0.17	0.17	0.17	0.24	0.19	0.20	0.24
LOI	26.33	25.75	25.74	25.74	39.33	39.96	38.28	37.13
(T.O.C.) -%s.s.	1.94	1.62	1.94	1.56	2.37	1.25	0.95	1.11
C totale -%s.s.	6.94	6.58	6.87	6.44	11.40	10.80	10.50	10.10
C 600-%s.s.	5.00	4.96	4.93	4.88	9.03	9.55	9.55	8.99
N totale -%s.s.	0.24	0.22	0.20	0.17	0.29	0.16	0.13	0.11
N 600-%s.s.	0.02	0.03	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02
As	14	16	15	15	9	8	9	10
Ba	369	340	357	344	250	261	256	251
Br	4	3	4	3	4	4	4	4
Ce	62	66	66	50	19	20	24	28
Cl	35	26	25	55	10	10	10	10
Co	12	12	12	12	0	0	1	0
Cr	444	438	429	415	203	127	80	57
Cs	7	3	10	5	3	3	3	3
Cu	81	87	82	83	60	58	56	48
Ga	10	10	10	10	4	5	5	6
Hf	3	3	4	3	3	3	5	3
La	41	40	44	40	15	10	8	16
Mo	9	9	8	8	3	2	2	2
Nb	12	12	13	11	7	7	7	8
Nd	34	37	39	25	7	9	11	12
Ni	90	93	92	88	29	20	13	12
Pb	64	67	72	74	50	41	45	53
Rb	52	52	51	52	25	17	22	28
S	470	460	430	400	1310	1330	1190	1070
Sc	6	7	7	7	3	3	3	3
Sn	8	4	8	9	8	10	6	14
Sr	251	251	255	238	373	411	411	422
Th	14	16	16	14	3	3	5	14
U	3	3	3	3	2	3	2	3
V	67	69	72	64	32	29	31	32
W	2	2	2	2	2	2	2	2
Y	28	28	28	27	10	11	9	12
Zn	219	201	174	158	93	73	61	59
Zr	121	123	128	121	70	71	75	83

Campione	Le Grazie (LGR)				Larviano (LAR)			
Quota (m)	149				385			
Distanza (m)	38				40.1			
Lat	42.54963	42.54963	42.54963	42.54963	42.53756	42.53756	42.53756	42.53756
Long	12.65052	12.65052	12.65052	12.65052	12.68305	12.68305	12.68305	12.68305
intervallo	1	2	3	4	1	2	3	4
spezzone	0-5	5-10	10-15	15-20	0-5	5-10	10-15	15-20
²²⁶ Ra (Bq/Kg)	35.68	37.08	45.80	66.12	33.15	25.75	28.69	40.43
²²⁸ Ac (Bq/Kg)	43.69	56.98	47.99	68.32	36.27	41.33	33.57	37.11
⁴⁰ K (Bq/Kg)	426.81	518.41	470.63	634.57	415.96	461.13	398.69	449.09
²¹⁰ Pb (Bq/Kg)	53.18	38.56	51.02	36.83	86.86	71.02	25.49	24.95
²¹⁰ Pb _{excess} (Bq/Kg)	17.50	1.48	5.22		53.71	45.28		
¹³⁷ Cs (Bq/Kg)	18.19	19.70	19.54	27.29	27.28	28.68	11.52	12.00
⁷ Be (Bq/Kg)	<MDA	<25.878	<21.654	<48.626		<25.565	<MDA	<MDA
SiO ₂	53.54	53.74	54.20	54.62	40.04	40.83	39.71	37.55
TiO ₂	0.64	0.66	0.66	0.65	0.50	0.51	0.48	0.47
Al ₂ O ₃	13.26	13.67	13.60	13.34	9.28	9.69	8.94	8.71
Fe ₂ O ₃	4.94	5.09	5.12	5.05	5.10	5.35	4.80	4.99
MnO	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
MgO	2.51	2.51	2.52	2.37	2.04	2.34	1.23	2.04
CaO	6.21	6.40	6.54	6.75	14.80	14.75	19.02	20.03
Na ₂ O	0.54	0.52	0.53	0.55	0.14	0.15	0.06	0.13
K ₂ O	1.93	1.88	1.85	1.83	1.97	1.98	1.89	1.91
P ₂ O ₅	0.25	0.23	0.21	0.20	0.17	0.17	0.16	0.15
LOI	16.05	15.18	14.64	14.51	25.82	24.11	23.58	23.90
(T.O.C.) -%s.s.	2.44	1.79	1.60	1.43	5.45	3.90	1.74	1.72
C totale -%s.s.	3.50	2.87	2.71	2.59	8.58	6.97	6.01	6.06
C 600-%s.s.	1.06	1.08	1.11	1.16	3.13	3.07	4.27	4.34
N totale- %s.s.	0.23	0.18	0.18	0.15	0.49	0.38	0.20	0.20
N 600-%s.s.	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
As	13	16	14	13	15	13	13	12
Ba	471	463	486	447	253	263	232	215
Br	3	3	4	4	4	3	4	4
Ce	92	88	98	84	78	69	66	57
Cl	19	18	19	19	25	17	49	23
Co	16	17	17	17	15	13	11	10
Cr	73	72	71	69	58	53	48	43
Cs	8	8	9	8	7	6	3	5
Cu	87	89	90	88	112	105	105	109
Ga	14	15	15	14	12	11	11	10
Hf	4	4	5	3	3	3	3	3
La	53	57	54	55	50	50	41	36
Mo	2	2	2	2	2	2	2	2
Nb	14	15	15	14	12	12	12	11
Nd	43	39	46	37	42	37	37	29
Ni	58	58	59	58	48	43	35	35
Pb	61	342	67	60	34	37	31	31
Rb	111	111	110	107	74	76	63	61
S	284	255	243	230	340	380	390	310
Sc	9	11	4	11	9	6	10	7
Sn	9	11	7	7	3	3	5	5
Sr	142	145	153	143	109	109	127	117
Th	15	26	19	12	6	6	10	4
U	2	2	2	2	2	2	3	2
V	78	79	83	74	71	67	68	62
W	2	3	2	2	2	2	2	2
Y	36	34	38	35	34	34	34	31
Zn	112	112	115	103	80	79	70	65
Zr	176	177	185	171	109	105	106	95

Campione	Miranda (MIR)				Stroncone (STR)			
Quota (m)	618				956			
Distanza (m)	41.8				51.7			
Lat	42.53223	42.53223	42.53223	42.53223	42.4715	42.4715	42.4715	42.4715
Long	12.69373	12.69373	12.69373	12.69373	12.72627	12.72627	12.72627	12.72627
intervallo	1	2	3	4	1	2	3	4
spezzone	0-5	5-10	10-15	15-20	0-5	5-10	10-15	15-20
²²⁶ Ra (Bq/Kg)	49.51	62.78	54.09	87.64	78.58	59.04	69.09	90.44
²²⁸ Ac (Bq/Kg)	90.07	93.23	90.30	95.14	80.19	92.33	81.51	99.62
⁴⁰ K (Bq/Kg)	306.07	338.00	276.19	272.61	427.03	508.93	380.79	431.05
²¹⁰ Pb (Bq/Kg)	177.36		59.36	47.19	129.73	71.41	50.21	58.77
²¹⁰ Pb _{excess} (Bq/Kg)	127.85		5.27		51.15	12.37		
¹³⁷ Cs (Bq/Kg)	157.24	108.98	53.32	28.00	103.80	57.67	27.94	26.53
⁷ Be (Bq/Kg)	<55.848		<MDA	<7.1449	<14.837	<48.404		<11.215
SiO ₂	50.73	56.02	57.04	60.65	65.70	66.44	68.93	70.61
TiO ₂	0.54	0.55	0.58	0.54	0.54	0.56	0.54	0.50
Al ₂ O ₃	11.63	13.13	13.70	13.45	11.06	12.36	12.25	11.13
Fe ₂ O ₃	5.37	5.51	5.65	5.31	4.75	4.99	4.82	4.69
MnO	0.22	0.19	0.18	0.15	0.12	0.13	0.12	0.12
MgO	1.28	1.31	1.32	1.24	1.37	1.45	1.40	0.78
CaO	1.59	1.38	1.37	1.20	0.68	0.66	0.66	0.62
Na ₂ O	0.10	0.11	0.11	0.11	0.19	0.19	0.19	0.13
K ₂ O	1.17	1.20	1.21	1.14	1.43	1.54	1.52	1.44
P ₂ O ₅	0.15	0.14	0.13	0.12	0.13	0.12	0.10	0.09
LOI	27.23	20.47	18.72	16.08	14.02	11.55	9.46	9.91
(T.O.C.)-%s.s.	9.66	5.76	4.96	3.97	4.53	3.09	2.25	2.08
C totale-%s.s.	9.91	6.00	5.27	4.24	4.67	3.23	2.39	2.21
C 600-%s.s.	0.25	0.25	0.31	0.27	0.14	0.14	0.14	0.13
N totale-%s.s.	0.68	0.44	0.41	0.32	0.41	0.29	0.24	0.22
N 600-%s.s.	0.03	0.02	0.04	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01
As	34	36	38	34	17	17	16	15
Ba	346	313	346	299	304	334	343	332
Br	5	5	6	5	5	6	5	5
Ce	166	164	175	157	120	124	123	109
Cl	11	21	18	25	10	11	13	18
Co	31	31	31	30	19	20	19	19
Cr	44	40	38	33	31	32	30	27
Cs	11	11	12	9	9	8	9	8
Cu	73	75	76	70	31	30	28	28
Ga	13	13	14	13	12	13	12	11
Hf	4	3	3	3	4	4	3	4
La	131	140	133	115	80	80	84	70
Mo	2	2	2	2	2	2	2	2
Nb	14	14	15	14	13	15	14	13
Nd	77	76	85	74	54	54	54	47
Ni	72	71	74	69	49	51	49	47
Pb	77	100	91	71	65	51	42	42
Rb	172	157	141	127	98	98	94	92
S	360	270	247	190	290	250	200	151
Sc	11	14	3	10	16	11	3	3
Sn	6	5	3	5	1	4	4	4
Sr	52	53	53	51	91	108	107	102
Th	28	31	36	31	20	26	22	20
U	2	2	3	2	2	4	3	3
V	74	77	83	77	73	80	77	70
W	4	4	6	5	2	3	2	2
Y	78	83	87	81	49	56	52	48
Zn	95	89	90	82	89	94	88	84
Zr	136	141	150	145	159	178	167	155