

**ANALISI DELLE POSSIBILI RELAZIONI TRA IL CONTENUTO DI METALLI
PESANTI NEI SUOLI E LA NATURA DEL SUBSTRATO ROCCIOSO**

Dott.ssa Francesca Quarto

Tutor: Dott. Leonello Serva

*Con la collaborazione della Dott.ssa Nicoletta Calace, del Dott. Fiorenzo Fumanti e del
Dott. Maurizio Guerra*

INDICE

Riassunto.....	4
Abstract.....	6
Introduzione.....	8
Metodologia.....	9
1. Suolo.....	11
1.1 Qualità di un suolo.....	14
1.2 Metalli pesanti.....	17
1.3 Bilancio dei nutrienti nel suolo.....	18
1.4 Capacità di scambio cationico.....	19
1.5 Profondità utile di un suolo.....	19
1.6 Capacità protettiva del suolo.....	20
1.7 Drenaggio e permeabilità di un suolo.....	21
1.8 Fertilità di un suolo.....	22
1.9 Contaminazione di un suolo.....	22
2. Geochimica dei metalli pesanti.....	30
2.1 Potenziale ionico.....	30
2.2 PH.....	33
2.3 Potenziale di ossido-riduzione.....	36
2.4 Colloidi e processi colloidali.....	40
3. Inquadramenti geologici dei siti campionati.....	44
3.1 Inquadramento Geo-Pedologico dell'Emilia Occidentale.....	44
3.1.1 Inquadramento Geo-Pedologico dell'Appennino Tosco- Romagnolo.....	46
3.1.2 Inquadramento Geo-Pedologico del bacino del Brasimone (Emilia-Rom.).....	47
3.2 Inquadramento Geologico del M.te Terminillo (Lazio).....	47
3.3 Inquadramento Geo-Pedologico dell'area del Chianti (Toscana).....	48
3.3.1 Inquadramento Geologico di Firenze (Toscana).....	48
3.4 Inquadramento Geo-Pedologico della Puglia (Murge, Salento e Tavoliere Foggiano).....	48
3.5 Inquadramento Geologico delle province di Palermo e Trapani (Sicilia).....	49
3.6 Inquadramento Geologico delle province di Asti e Torino (Piemonte).....	49
3.6.1 Inquadramento Geologico del Piemonte.....	50

3.7 Inquadramento Geologico delle province di Trento.....	50
4. Elaborazione dati.....	51
5. Discussione dati.....	56
6. Conclusioni.....	73
7. Bibliografia.....	74

Riassunto

L'obiettivo del presente stage è stato quello di individuare una relazione tra la litologia del substrato roccioso dei suoli Italiani e le loro caratteristiche geochimiche come il contenuto in metalli pesanti. Allo scopo di stabilire un approccio metodologico che permette di definire i valori del fondo naturale dei metalli presenti nei suoli Italiani, è stato compiuto uno studio prendendo in considerazione dei suoli incontaminati caratterizzati da differenti substrati litologici come: alluvioni, arenarie, calcari e argille. In particolare, lo studio statistico è avvenuto mettendo a confronto le tipologie di suolo con i contenuti di Na, K, Mg, Ca, Fe, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn. La maggiore difficoltà ha riguardato la raccolta dei dati in letteratura, poiché non in tutti i lavori è riportata la caratterizzazione sia litologica che geochimica dei suoli, mentre questa costituisce il requisito minimo richiesto. Poiché i dati geochimici si riferiscono a diverse Regioni Italiane (Lombardia, Toscana, Lazio, Puglia, Emilia Romagna, Trentino Alto Adige, Piemonte and Sicilia), è stata compiuta anche un'analisi statistica prendendo in considerazione i territori regionali senza tener conto però della natura litologica dei diversi suoli.

I dati sono stati elaborati mediante differenti metodi statistici per valutare quale, tra quelli impiegati, poteva meglio disegnare delle linee guida metodologiche per la definizione del fondo naturale.

L'analisi statistica è stata eseguita su un discreto numero di dati ed i metodi statistici applicati hanno previsto misure della tendenza centrale (media e mediana), misure della variabilità (varianza) e della distribuzione (skewness and kurtosis) del set di dati. In particolare le analisi skewness e kurtosis sono state interessanti. Infatti, la skewness è un valore usato per misurare la forma della curva della distribuzione, ossia quanto sia piatta o ripida tale curva rispetto ad una distribuzione Gaussiana. Tuttavia sono effettuati entrambi le misure skewness e kurtosis per deviazioni significative dalla distribuzione Gaussiana. Quando i valori dei coefficienti misurati sono al di fuori dell'intervallo che va da -2.0 a +2.0, i dati deviano in maniera significativa dalla distribuzione normale. Nel nostro caso, nessun set di dati mostra una distribuzione Gaussiana in accordo con quanto emerge dalle misure del skewness e dal kurtosis. Per questa ragione, nella fase successiva sono state cercate differenze statisticamente significative tra i set di dati (ogni metallo compare in ciascuna delle quattro classi litologiche)

usando la mediana come misura della tendenza centrale. Le differenze sono state analizzate mediante il Kruskal-Wallis test. Questo test verifica se le mediane all'interno di ciascun set di dati sono le stesse. I dati provenienti dall'intero set sono combinati e classificati dal più piccolo al più grande. Quindi è stimato il valore medio in ciascun set di dati. Quando la probabilità (valore-p) è inferiore a 0.05, c'è una differenza significativa tra le mediane in corrispondenza del 95,0%. I Box-e-Whisker plots sono delle rappresentazioni grafiche utilizzate per mettere in evidenza se le mediane sono significativamente diverse tra loro. I risultati ottenuti dal Kruskal-Wallis test non hanno messo in evidenza nessuna differenza statisticamente significativa tra il contenuto di ciascun metallo nei diversi suoli rappresentativi dei diversi substrati rocciosi.

Al contrario, il 95° percentile (valore al di sotto del quale è concentrato il 95% dei dati) rivela marcate differenze in funzione delle caratteristiche litologiche dei suoli e del metallo analizzato. Sulla base dei risultati dei tests statistici e prendendo in considerazione l'alta variabilità associata al tipo di metallo analizzato nonché alla litologia del suolo, si è deciso di considerare il 95° percentile come giusto approccio metodologico per stabilire il fondo naturale degli elementi in traccia presenti nei suoli Italiani.

Abstract

Analysis of the possible relationships between the heavy metal content in soils and the geological feature of the substrates

The aim of this stage was to evaluate a relationship between lithological substrate of Italian soils and their geochemical features such as heavy metal contents. In order to establish a methodological approach to define the background levels of metals in Italian soils, we carried out the study to take into account unpolluted soils characterised by different lithological substrates such as alluvional, sandstone, limestone and clayed soils. In particular, a statistical study was carried out on the kind of soils and on Na, K, Mg, Ca, Fe, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn contents. The main difficulty consisted of finding data in literature, since not all the researches reported both lithological and geochemical characterisation of soil while this goal was the minimum requisite requested.

Since the geochemical data derived from different Italian Regions (Lombardia, Toscana, Lazio, Puglia, Emilia Romagna, Trentino Alto Adige, Piemonte and Sicilia), we also performed the statistical analysis to take into account the different regional territories without a previous classification on the basis of different lithology of soils.

The data were processed by means of different statistical methods in order to evaluate which of these could be the best to draw the methodological guidelines for background levels.

The statistical analysis have been performed on a discrete number of data and statistical methods applied included measures of central tendency (mean and median), measures of variability (variance), and measures of shape (skewness and kurtosis) for different data sets. In particular, the standardized skewness and standardized kurtosis were interesting. Indeed, the skewness is a value used to measure the symmetry or shape of the data and the kurtosis is a value used to measure the flatness or steepness of a distribution with respect to a Gaussian distribution. So, both standardized skewness and kurtosis were measurements that test for significant deviations from the Gaussian distribution. When the values for the standardized coefficient are outside the range -2.0 to +2.0, the data may depart significantly from a normal distribution. In our cases, any data sets were fitted by a Gaussian distribution in agreement with skewness and kurtosis measurements. For this reason, the following step was to find significant statistically differences between data sets (four lithologies for each metal) on the

basis of median as measure of central tendency. The differences were analysed by the Kruskal-Wallis test. It tests the null hypothesis that the medians within each data set are the same. The data from all the data sets are first combined and ranked from smallest to largest. The average rank is then computed for the data in each data set. When the probability (p-value) is less than 0.05, there is a significant statistically difference amongst the medians at the 95,0% confidence level. Box-and-Whisker plots are graphical representation in order to underline if medians are significantly different from which others. The results obtained from Kruskal-Wallis tests did not show any significant statistically differences between different lithological substrates for each metal.

On the contrary, the 95 percentiles (values below which the 95 % of the data are found) pointed out marked differences in functions of lithology of soils for analysed metals.

On the basis of statistical tests performed and taking into account the large variability associated to the kind of metal and the soil lithology, we choose the 95 percentiles method as methodological approach for establishing background levels of trace elements for the Italian soils.

INTRODUZIONE

L'obiettivo del presente lavoro è quello di fornire un quadro generale circa le modalità di caratterizzazione di alcuni pedositi sulla base delle correlazioni geochimiche e geo-litologiche emerse nel corso di tale studio.

Vengono citate le principali linee guida di alcuni riferimenti normativi attuativi quali: la Legge 183/89, il D.M. n. 471 del 25 ottobre 1999, il D.Lgs. n.152/99 e la Legge 349 dell'8/7/1986, che regolamentano i suoli in materia di difesa e di conservazione.

Sono state prese in considerazione sia le proprietà chimico-fisiche di un suolo, che possono influenzare la concentrazione, il trasporto e la distribuzione dei metalli nei vari orizzonti, sia le caratteristiche geo-litologiche del sottosuolo dei pedositi presi in considerazione. Per ciascun sito è descritto l'inquadramento geologico, in alcuni casi anche la classificazione pedologica e riportata l'analisi chimica del contenuto dei metalli pesanti.

Sono stati messi a confronto i dati geochimici, pedologici e geologici tra suoli diversi e simili, individuando delle eventuali correlazioni tra le varie caratteristiche che compongono un suolo.

Viene illustrata l'analisi statistica dei dati relativi alle concentrazioni dei metalli pesanti presenti nei suoli. Viene messo in evidenza come, attraverso uno studio geochimico dei suoli, sia possibile risalire alla geologia del sottosuolo.

Tale approccio metodologico richiede non solo di un numero considerevole di dati per l'elaborazione statistica, ma anche di un'analisi dettagliata di tutte quelle componenti ambientali, fisiche e chimiche, che possono influenzare lo sviluppo, l'evoluzione e la conservazione di un suolo.

In ultimo, si considerano i vantaggi ed eventuali svantaggi dei criteri di applicabilità di tale metodo d'indagine ad uno studio pedologico di un suolo.

METODOLOGIA

Nel presente studio, nella gran parte dei casi, sono stati presi in considerazione i dati ottenuti dalle analisi sui suoli eseguite nei laboratori dell' ENEA (Ente Nazionale per l'Energie Alternative)(C. Bini; O. Ferretti; G. Ennio; R. Gragnani). Le concentrazioni dei metalli pesanti presi in considerazione, si riferiscono al contenuto totale presente in ciascun campione analizzato. Il numero complessivo di dati pari a 235, corrispondenti ad altrettanti valori delle concentrazioni dei metalli pesanti in suoli non contaminati. L'insieme dei dati censiti si riferiscono alle seguenti regioni: Emilia-Romagna, Lazio, Piemonte, Puglia, Sicilia, Toscana e Trentino.

L'analisi statistica dei dati è stata eseguita avvalendosi di tali dati cui concentrazioni naturali di metalli è stato confrontato con la natura geo-litologica del substrato roccioso. Di seguito viene riassunto brevemente il protocollo impiegato durante l'analisi chimica dei campioni di suolo.

Preparazione del campione:

Per eseguire le analisi mineralogiche e chimico-fisiche, i campioni di suolo sono stati essiccati a 40° e quindi setacciati (maglia di 2 mm). Il passante è stato macinato; le analisi degli elementi minori e in traccia è stata eseguita sulla frazione inferiore a 0,1 mm.

Analisi granulometrica:

Metodo della pipetta. Campione medio disperso con soluzione di esametafosfato e carbonato di sodio (36 gr esametafosfato + 8 gr carbonato proporzionati ad 1 l con H₂O distillata) ed agitato per tre ore previa eliminazione della sostanza organica con H₂O₂. a 30 volumi.

I limiti dimensionali sono (U.S.D.A., 1975):

sabbia	da 2 mm a 0,05 mm
limo	da 0,05 mm a 0,002 mm
argilla	inferiore a 0,002 mm

pH:

Misura potenziometrica della sospensione suolo-acqua e suolo-KCl 1 N in rapporto 1:1; potenziometro Metrohom, sensibilità 0,05 unità di pH.

Carbonato organico e sostanza organica:

Metodo Walkley-Black. Attacco con potassio bicromato ed H_2SO_4 conc.; titolazione potenziometrica con Titroprocessor E 636 Metrohom.

Basi di scambio: (Ca, Mg, Na, K)

Estrazione con ammonio acetato a pH 7 e determinazione per spettrofotometria di AA (Perkin Elmes, mod. 372).

Acidità di scambio:

Metodo Peech. Estrazione con soluzione di bario cloruro e tretanolammina a pH 8; titolazione con HCl 0,2 N.

Capacità di scambio cationico:

E' stata determinata secondo il metodo Leconi Polesello. Saturazione del terreno con Ba^{++} ; il Ba^{++} viene scambiato poi con Mg^{++} in presenza di ioni SO_4^{--} , l'eccesso di magnesio viene titolato complessometricamente (suoli privi di carbonati sono saturati con BaCl_2 ; suoli con carbonati sono saturati con Ba-acetato).

1. IL SUOLO:

Il suolo è un corpo naturale costituito da sostanza organica ed inorganica (in forma cristallina o amorfa), caratterizzato da intensa attività biologica ed organizzato in orizzonti individuabili in base alle caratteristiche biologiche e chimico-fisiche dei suoli stessi. L'orizzonte A è detto di "eluviazione", poiché soggetto a fenomeni di lisciviazione da parte delle acque percolanti. I minerali presenti vengono decomposti e i costituenti rimossi sotto forma ionica (Ca, Mg, Na e K), colloidale argillosa o organica (Al, Fe). La silice è asportata sotto forma di H_4SiO_4 . L'orizzonte B tendenzialmente si arricchisce di ossidi di Al e Fe ed argille. I suoli possono ereditare dalla roccia madre la tessitura e i rapporti tra gli elementi in traccia; i fattori che condizionano il trasporto verticale di materia tra gli orizzonti sono: il clima (temperatura, piovosità), l'attività biologica, fattori morfologici ed il tempo. Alcuni elementi minori sono indispensabili per la vita delle piante e dei microrganismi dai quali sono assimilati in forma cationica (Fe, Mn, Cu e Zn) o in forma anionica (B e Mo).

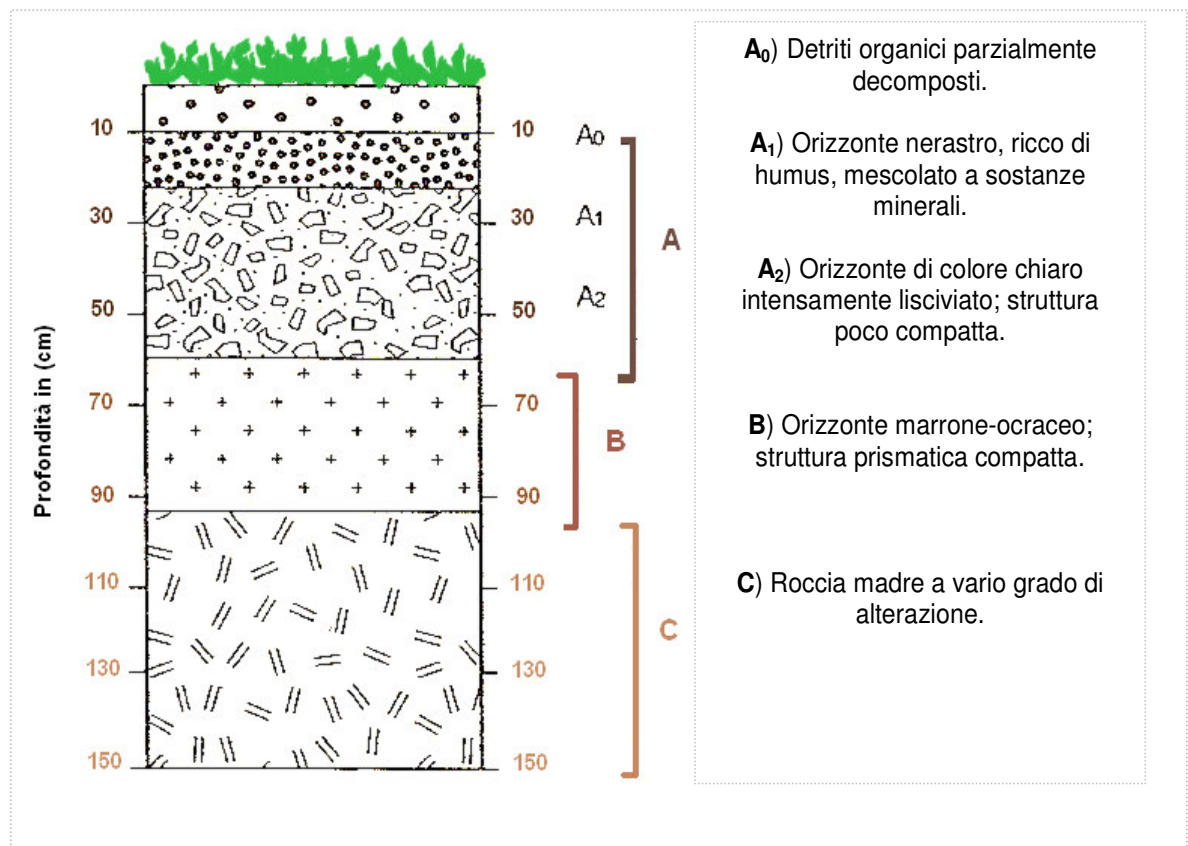


Figura 1/a) Rappresentazione schematica di un suolo

Sono indispensabili, poiché occupano dei siti attivi negli enzimi che servono per la respirazione, per la fotosintesi, per la fissazione dell'azoto nelle piante. Alcuni elementi come il Cu, Mn, ed il Fe hanno funzione di catalizzatori per l'ossidazione della sostanza organica durante il processo di humificazione.

Il suolo, sia esso naturale che antropizzato, rappresenta il cardine degli equilibri ambientali e, nel contempo, una risorsa particolarmente vulnerabile al degrado. Le cause che contribuiscono alla sottrazione della *risorsa suolo* sono numerose: dallo sviluppo disordinato delle strutture urbane e produttive, all'erosione intensa delle aree sottoposte a fenomeni di dissesto idrogeologico, dal calo della fertilità naturale dovuto a tecniche di gestione agronomica inidonee alle differenti condizioni pedoclimatiche, all'inquinamento dovuto sia a fenomeni di contaminazione naturale che a ricaduta per via solida, liquida o gassosa di sostanze a differente grado di tossicità legate alle attività umane. Un insieme di cause che nel loro complesso pongono serie preoccupazioni circa la conservazione del suolo sia in termini di salvaguardia ambientale che di mantenimento della produttività agronomica. In tal senso nel DPCM 18/8/1988 n. 377 attuativo dei disposti dell'art. 6 della Legge 349 dell'8/7/1986 (Istituzione del Ministero dell'Ambiente e norme in materia di danno ambientale) l'analisi dello stato attuale relativo al *comparto suolo* prevede, tra l'altro, la valutazione dei processi di inquinamento e di depauperamento della risorsa suolo, inoltre il D.M. n. 471 del 25 ottobre 1999 regola i fenomeni di contaminazione antropica.

Il suolo interagisce fortemente con tutti gli elementi dell'ambiente; la protezione dell'ambiente richiede un'attenzione sia al mantenimento della funzionalità del suolo in quanto substrato necessario al sostentamento degli organismi vegetali, sia al potenziamento delle capacità protettive del suolo nei confronti delle risorse idriche superficiali e sotterranee.

Considerando quindi il suolo sulla base delle interazioni che in esso si instaurano, sia fra i vari elementi che lo costituiscono che fra questi ed i fattori esterni che con esso vengono a contatto (piante ed acqua in primis), si possono individuare tre gruppi di indicatori:

- Parametri che descrivono la capacità del suolo ad interagire con gli elementi che in esso sono contenuti o che su di esso vengono distribuiti;
- Parametri che definiscono il livello di presenza, e quindi eventualmente il grado di contaminazione, di alcuni fra gli elementi chimici che con maggiore facilità possono venire a

contatto, e quindi possono essere accumulati, con il suolo a seguito delle pratiche di concimazione o difesa antiparassitaria normalmente eseguite in agricoltura;

- Parametri che descrivono la presenza di inquinanti nelle acque profonde e superficiali e quindi danno il grado di efficacia con cui il suolo limita il trasporto di nutrienti e fitofarmaci nelle acque.

Per capire l'importanza del suolo e dei processi di degradazione occorre richiamare il concetto di funzioni del suolo stesso. Esse possono essere elencate come segue:

- produzione di biomassa come base di approvvigionamento di sostanze alimentari per l'uomo e per gli animali, di produzione di fibre, di legname e di altri materiali utili;
- produzione di prodotti di qualità attraverso una fertilità assicurata da particolari caratteristiche pedologiche;
- esplicazione di funzioni di filtro, di tamponamento e di trasformazione di materiali e sostanze diverse: queste funzioni sono fondamentali per la protezione e la qualità delle acque delle falde, per la vita microbica e per il naturale riciclo di residui altrimenti inquinanti delle attività umane;
- regolazione della stabilità dei versanti e di bacini imbriferi; sotto l'aspetto idrologico il vero regolatore dei deflussi nei bacini è il suolo, con la sua capacità di filtrare, trattenere e rilasciare l'acqua, determinata da tutte le sue componenti e proprietà (sostanza organica, struttura, porosità, granulometria, permeabilità). In Italia la Legge 183/89, finalizzata alla difesa del suolo, prevede la pianificazione dei bacini e comprende il suolo tra le fondamentali componenti da studiare e di cui tenere conto come fattore determinante della stabilità dei versanti e della regolazione della circolazione idrica;
- habitat biologico e riserva genetica; i suoli sono depositari di biodiversità botaniche, zoologiche e entomologiche appartenenti a diversi eco-ambienti.
- base per insediamenti umani, insediamenti produttivi e infrastrutture, specialmente negli ultimi cinquanta anni, insediamenti particolarmente estesi hanno irrimediabilmente compromesso la funzionalità di alcuni suoli. È quindi necessario che i Piani Territoriali di Coordinamento, i Piani Territoriali Paesistici ed i Piani Urbanistici Comunali riescano a divulgare tutte le informazioni sui suoli, sul loro rapporto col paesaggio, sulla loro destinazione d'uso, sulla loro tutela;
- fonte di approvvigionamento di materie prime: il suolo può essere sede di attività estrattive di molti materiali utili, ma le relative cave vanno valutate in rapporto con le altre attività, tra le

quali quella agricola, forestale e turistica, e tenendo presenti le implicazioni paesaggistiche ed ecologiche; vanno pure considerate le necessità di recupero e ripristino di dette aree manomesse;

- luogo e mezzo di conservazione e tramite di accesso a giacimenti paleontologici ed archeologici di fondamentale significato culturale.

La qualità del suolo è determinata dalla capacità del suolo stesso ad esplicare le suddette funzioni ed è strettamente legata all'utilizzazione e gestione antropica. Una corretta utilizzazione e gestione del suolo non può prescindere dalla sua perfetta conoscenza, infatti le attività antropiche sia agricole che extra-agricole dovrebbero essere programmate in stretta relazione con le caratteristiche delle varie tipologie pedologiche di suoli. Quando questa utilizzazione e gestione avviene in modo intensivo o non consono alle caratteristiche di suolo, insorgono fenomeni di degradazione fisica, chimica e biologica del suolo stesso.

1.1 Qualità di un suolo:

Definire la qualità del suolo significa innanzitutto individuare i caratteri che permettono una sufficiente descrizione del suolo stesso, avendo sempre presente le possibili utilizzazioni; a tale proposito non si può negare che l'utilizzo che ha avuto la maggiore attenzione nel tempo, per i risvolti pratici che ha sull'alimentazione degli esseri viventi e quindi sulle possibilità di sopravvivenza dell'uomo, sia quello agricolo.

Per questo lo studio del suolo si è sviluppato prevalentemente nell'ambito delle scienze agrarie ed in particolare nelle principali discipline che afferiscono alle scienze del suolo e cioè la pedologia e la chimica del terreno; gli approcci alla conoscenza del suolo da parte delle due discipline si sono sviluppati su due strade parallele ma distinte.

Mentre la pedologia si è soffermata principalmente sui caratteri morfologici e pedogenetici utilizzando in prevalenza tecniche di tipo descrittivo, la chimica del terreno ha sviluppato una serie di test ed analisi di laboratorio allo scopo di approfondire la conoscenza sui meccanismi che regolano il movimento degli elementi chimici nel suolo ed in particolare le possibili relazioni fra questi e le radici delle piante.

La pedologia sembra comunque più adatta ad una descrizione sistematica dei suoli, sia nel senso della classificazione che della conoscenza territoriale; la chimica del terreno invece si

presta di più alla conoscenza di situazioni puntuali in cui sia necessario un approfondimento di indagine del suolo.

Il *primo gruppo di indicatori* selezionati è costituito da alcuni parametri in grado di descrivere in particolare la capacità del suolo ad interagire con gli elementi che in esso sono contenuti o che ad esso vengono aggiunti o su di esso vengono distribuiti fra questi vengono citati:

- l'uso del suolo, in particolare l'uso agricolo ed il tipo di coltura;
- la capacità filtrante ed adsorbente del suolo (pH del suolo, Capacità di Scambio Cationico del suolo, Tessitura del suolo, Profondità utile del suolo, Permeabilità, Drenaggio, Contenuto in sostanza organica del suolo). Questi segnalano la capacità del suolo a fungere da strato attivo nei confronti di potenziali inquinanti;
- il contenuto di metalli pesanti del suolo.

Tali indicatori quindi sono particolarmente importanti per definire il rischio di contaminazione delle acque sotterranee, spesso utilizzate a scopo idropotabile.

Anche nell'ambito di una più ampia pianificazione nazionali e regionali (es. Piani di Bacino, Piani Territoriali, Piani Ambientali, ecc.) ciò che viene maggiormente considerato sono quei caratteri di un suolo che conferiscono la capacità di limitare o tamponare eventuali fenomeni di inquinamento delle falde e permettono di definire la vulnerabilità ambientale di un territorio.

Inoltre è possibile caratterizzare un suolo avvalendosi anche di altri parametri che, pur non essendo previsti dalla normativa, sono significativi nella valutazione della suscettibilità ai fenomeni inquinanti:

- contenuto in P assimilabile e K scambiabile del suolo
- bilancio dei nutrienti (INPUT/OUTPUT DI NUTRIENTI)
- conducibilità elettrica.
- contenuto di nitrati nelle acque sotterranee
- contenuto di fitofarmaci nelle acque sotterranee
- contenuto di P totale nelle acque superficiali
- apporti di N e P a fiumi e mari
- superficie delle aree protette.

Indicatori	Parametri
Caratteristiche del sito	Quota Pendenza Dati meteorologici
Tipo di suolo	Classificazione del suolo (United States Department of Agriculture - USDA) Tessitura Granulometria Profondità utile Orizzonti diagnostici
Copertura del suolo	Classi di vegetazione Principali forme di uso agricolo
Elementi nutritivi	Macronutrienti (totali) Macronutrienti (disponibili) Micronutrienti
Sostanza organica	Totale Decomposta
Parametri chimici	pH Capacità di scambio cationico (CSC) Tasso di saturazione basica (TSB) Cationi acidi scambiabili Conducibilità elettrica
Caratteristiche idrologiche	Curva di ritenzione idrica Capacità d'acqua disponibile (Available Water Capacity - AWC)
Struttura del suolo	Compattazione Stabilità degli aggregati Erodibilità Porosità Densità apparente (bulk density) Resistenza al taglio
Parametri biologici	Biodiversità Biomassa del suolo Respirazione Adenosin trifosfato (ATP) Rapporto carbonio/azoto (C/N) Fauna del suolo
Contaminazione	Metalli pesanti Composti chimico-organici Radionuclidi Altri elementi tossici
Gestione del suolo	Es.. fertilizzazioni/concimazioni, lavorazione del suolo, incendi, prodotti chimici, carico animale.

Tab. 2.1/a) Indicatori e parametri di un suolo

Minimum data set	
Parametri	Famiglia
Quota Pendenza Dati meteorologici Geologia Mineralogia Profondità falda	Caratteristiche del sito
Classificazione Profilo del suolo	Tipologia di suolo
Macro nutrienti (totali ed assimilabili)	Elementi nutritivi
pH, CSC, cationi scambiabili, Carbonio organico Totale	Parametri chimici
Densità apparente "bulk density"	Parametri fisici
Specie chiave	Parametri biologici
Metalli pesanti selezionati ad es. Pb	Contaminazione

Tab. 3.1/b) Caratteristiche chimico-fisiche di un suolo

1.2 Metalli pesanti:

Sono elementi inorganici caratterizzati dall'essere presenti in natura come ioni con singola o doppia carica positiva e dall'avere un peso atomico abbastanza elevato (>50). L'origine dei metalli pesanti che alterano la qualità dell'ambiente è riconducibile a quattro principali fonti, sia naturali, quali il substrato pedogenetico, sia antropiche quali le attività industriali, civili ed agricole. I metalli originati dal substrato pedogenetico si possono definire inquinanti geochimici, ma i fenomeni di contaminazione del suolo, attribuibili al materiale originario ed in grado di produrre danni biologici, sono di norma limitati ad aree ristrette.

I fanghi di depurazione delle acque reflue industriali contengono metalli pesanti di tipo e quantità variabili secondo le lavorazioni e la dimensione delle industrie. Spesso il metallo pesante presente in concentrazioni maggiori è lo Zn, seguito da Cu, Pb, Cr e Ni. Le fonderie,

le industrie elettro galvaniche, ed i processi che in genere utilizzano l'elettrolisi, sono tra le maggiori fonti di emissione di metalli pesanti quali Cu, Ni, Zn, Pb, Cr, Cd e Hg. Gli stessi aerosol ed i fumi di alcune importanti industrie, come le fonderie e le raffinerie, sono un'altra fonte di inquinamento industriale. I metalli pesanti provenienti dalle attività civili si ritrovano nella fase gassosa dei combustibili utilizzati per il riscaldamento, nei fumi degli inceneritori od in seguito al traffico veicolare. Per combustione dei carburanti e dei lubrificanti si diffondono prevalentemente Pb e Cd, mentre dal consumo dei pneumatici si liberano soprattutto Cd e Zn. I metalli pesanti derivanti dai prodotti utilizzati quotidianamente dall'uomo e quelli derivanti dalla corrosione delle tubature si raccolgono nelle acque di scarico e si concentrano quindi nei fanghi di depurazione.

Alcune attività tipicamente agricole possono costituire una fonte d'inquinamento di metalli pesanti per i suoli. Più del 10 % dei fungicidi e degli insetticidi utilizzati anni fa apportavano Cu, Hg, Mn, Pb e Zn. I liquami suini contenevano notevoli quantità di Zn e Cu, che un tempo entravano nella dieta alimentare come integratori e si accumulavano nelle feci. Infine gli stessi concimi chimici contengono Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn, che derivano sia dalle materie prime sia dai processi industriali. Tra questi i perfosfati risultano particolarmente indiziati per il loro possibile apporto di Cd e Pb.

I metalli pesanti e i loro composti presenti nelle emissioni, raggiunta l'atmosfera, possono essere trasportati al suolo veicolati dalle acque meteoriche. Inoltre, le particelle a cui tali metalli sono associati possono essere trasportate dalla sorgente, per lunghe distanze, fino ad aree remote e non interessate da attività antropiche.

1.3 Bilancio dei nutrienti nel suolo:

L'attività agricola è basata sull'impiego di diversi fattori produttivi che, riguardo ai vari composti di origine organica ed inorganica, principalmente a base di fosforo ed azoto, costituiscono il cardine della corretta gestione agronomica. L'eccessivo apporto di azoto e fosforo è la causa d'inquinamento da nitrati nelle acque e l'instaurarsi di fenomeni d'eutrofizzazione.

1.4 Capacità di scambio cationico:

I colloidi presenti nel suolo, quelli contenuti nella sostanza organica e quelli minerali rappresentati dalle argille, sono caratterizzati da un eccesso di carica negativa e adsorbono sulla loro superficie cationi, che possono essere rilasciati nella soluzione circolante ed essere sostituiti sul complesso di scambio da altri cationi. La somma totale dei cationi scambiabili (principalmente Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+} , H^{+} , Al^{3+}) presenti sulla superficie dei colloidi del suolo prende il nome di “capacità di scambio cationico” (convenzionalmente chiamata CSC).

La conoscenza della CSC caratterizza un suolo sia sotto il profilo agronomico, nella valutazione della fertilità, nella pianificazione delle pratiche di fertilizzazione, ma anche sotto il profilo ambientale, soprattutto nella considerazione della capacità tampone nei confronti dei metalli pesanti, per identificare l'attitudine dei suoli allo spandimento di fanghi. La CSC è normalmente elevata in suoli ricchi di argilla e di sostanza organica e può essere considerata una proprietà sostanzialmente stabile. Tuttavia, dal momento che i colloidi si comportano come acidi deboli e la quantità di cariche negative sulla loro superficie dipende dal pH, anche la CSC può assumere valori differenti a seconda della reazione del suolo; per questa ragione la determinazione della CSC viene sempre effettuata a pH noto e tamponato. Questo aspetto assume un interesse soprattutto nei suoli acidi, nei quali il Grado di Saturazione Basica (rapporto fra le “basi di scambio”, costituite dall'insieme dei cationi alcalino ed alcalino-terrosi, e la CSC) può apparire sottostimato quando la CSC viene misurata, come generalmente avviene, a pH 7.

1.5 Profondità utile di un suolo:

La profondità utile è un indicatore dello spessore di suolo effettivamente esplorabile ed utilizzabile dalle radici delle piante per trarne acqua ed elementi nutritivi, in relazione, al grado e l'intensità con la quale si possono manifestare i processi di trasformazione e biodegradazione.

In linea generale la profondità dei suoli si valuta identificando il contatto fra suolo e substrato geologico non pedogenizzato: può essere pochi centimetri in paesaggi montani con rocce poco alterabili, qualche decimetro, o anche più di un metro, nelle pianure alluvionali, in ecosistemi temperati. Al concetto di “profondità pedogenetica” (che segna il passaggio da suolo a

sottosuolo) si sovrappone quello di “profondità funzionale” o “profondità utile”, in relazione alle pratiche ed all'utilizzazione specifica dei suoli. Nella valutazione della profondità utile, pertanto, oltre alla identificazione del contatto fra suolo e sottosuolo, interessa sapere, ad esempio, se alcuni orizzonti sono così densi ed induriti da impedire l'approfondimento delle radici, oppure se vi è acqua libera, tale da indurre asfissia nella maggior parte delle piante coltivate, o da condizionare lavori di scavo, posizionamento di tubature, isolamento di seminterrati, ecc.

Analogamente, un suolo può essere invece funzionalmente profondo se il substrato, presenta caratteri favorevoli per le destinazioni d'uso previste per quel suolo. La “profondità utile” è una proprietà che esprime bene le potenzialità e le limitazioni delle risorse podologiche.

1.6 Capacità protettiva del suolo:

La funzione protettiva esprime la capacità del suolo di agire da barriera e da filtro nei confronti di potenziali inquinanti e di proteggere le acque sotterranee e superficiali e le catene alimentari. I suoli, infatti, regolano i flussi idrologici, controllando il trasporto dei soluti in profondità e il movimento dell'acqua in superficie, e favoriscono l'inattivazione delle sostanze tossiche, attraverso processi di adsorbimento, precipitazione chimico-fisica e decomposizione biochimica e microbiologica. La funzione protettiva dei suoli è rilevante nell'analisi di molti rischi ambientali, quali contaminazione ed eutrofizzazione delle risorse idriche, erosione, compattazione, inondazioni ed acidificazione; sempre di più, inoltre, nelle società moderne, si fa affidamento sulla capacità depuratrice dei suoli: spandimento dei fanghi di depurazione urbana, smaltimento delle acque reflue urbane e di quelle prodotte dall'industria, riutilizzazione di composti di varia origine, ne sono esempi significativi. In particolare, la “capacità protettiva nei confronti delle acque sotterranee” esprime la potenziale capacità dei suoli di trattenere gli inquinanti idrosolubili entro i limiti degli orizzonti esplorati dagli apparati radicali delle piante ed interessati dall'attività biologica e microbiologica per un tempo sufficiente a permetterne la degradazione. Si può pertanto considerare che la “capacità protettiva nei confronti delle acque sotterranee” corrisponda alla definizione di “capacità di attenuazione del suolo” prevista dal D.Lgs. n.152/99 per la valutazione della vulnerabilità intrinseca degli acquiferi.

1.7 Drenaggio e permeabilità di un suolo:

L'acqua che si infiltra in un suolo e va ad occupare i macropori prende il nome di gravitazionale: questa acqua non è trattenuta e viene rimossa col drenaggio, qualità che esprime quindi la capacità dei suoli di smaltire, per percolazione o scorrimento superficiale, le acque in eccesso (non trattenute per capillarità e non utili per la nutrizione idrica delle piante) pervenute sulla sua superficie. Il drenaggio è una proprietà dei suoli in genere facilmente correlabile con il paesaggio, che spesso concorre a caratterizzare. La conoscenza del drenaggio è utile per valutare numerosi comportamenti funzionali dei suoli: capacità d'uso, attitudine allo spandimento di reflui zootecnici, rischi di vulnerabilità, attitudine all'irrigazione, lavorabilità e trafficabilità. Le difficoltà nel drenaggio possono provocare ristagni superficiali, ostacolare la gestione agricola, costringendo ad esempio ad effettuare le lavorazioni in condizioni di umidità dei suoli non ottimali, con possibili impatti negativi sulla struttura.

La maggiore o minore facilità con cui il suolo lascia penetrare, attraverso i suoi orizzonti, l'aria e l'acqua di percolazione è definita "permeabilità". Essa dipende da numerose caratteristiche fisiche del suolo e, in particolare, dalla dimensione, dalla continuità e dalla distribuzione dei pori, proprietà che sono a loro volta correlate con la tessitura, la granulometria e la struttura. La permeabilità può essere stimata in campagna attraverso l'osservazione, mediata da schemi interpretativi di riferimento, delle caratteristiche fisiche dei diversi orizzonti costitutivi del suolo, oppure può essere misurata con idonea strumentazione (infiltrometri, permeametri) direttamente in campo o in laboratorio; in questi casi essa viene espressa come conducibilità idraulica, cioè come velocità alla quale un suolo trasmette acqua; tale velocità è maggiore in condizioni di saturazione del suolo (conducibilità idraulica satura) e decresce col ridursi del contenuto idrico. La permeabilità è una proprietà del suolo di prioritario interesse e valore a fini ambientali, in quanto strettamente correlata con il comportamento idrologico dei suoli e, quindi, con i rischi di vulnerabilità delle acque sotterranee e superficiali. Comuni forme di alterazione della permeabilità, su suoli agricoli, sono la compattazione delle superfici, causata dall'eccessiva pressione esercitata dalle macchine agricole. Rischi di degrado più consistenti si hanno quando si effettuano escavazioni ed asportazioni di materiali dai suoli ("bonifiche agricole").

1.8 Fertilità di un suolo:

È un indicatore complesso che comprende due aspetti. Il primo considera la fertilità chimica del suolo ed include tessitura, K_2O scambiabile, P_2O_5 assimilabile e pH. Tale modello, integrato con quello della fertilità intrinseca del suolo, che considera il contenuto di sostanza organica del terreno in rapporto al coefficiente di mineralizzazione annua, dipendente a sua volta dal contenuto di argilla e di calcare totale, fornisce il modello di fertilità globale del suolo. L'indicatore riassume molti parametri di tipo fisico e chimico. Nel modello di fertilità chimica, la tessitura fa riferimento a tre classi granulometriche: terreni sabbiosi ($S > 60\%$), terreni franchi e terreni argillosi ($A > 35\%$). Questa suddivisione è utile per valutare il contenuto in elementi nutritivi anche nei suoli sabbiosi, generalmente meno ricchi di quelli franchi ed argillosi, a cui si attribuisce quindi, una soglia di sufficienza inferiore a quella delle altre tessiture, e le stesse considerazioni sono valide per i terreni franchi rispetto a quelli argillosi. Fosforo e potassio sono così suddivisi in soglie di sufficienza in relazione alla tessitura del suolo considerato. L'ultima suddivisione è quella relativa al pH. La prima classe comprende i suoli con $pH > 8.5$ e < 5 , perché questi valori anomali possono provocare la formazione di fosfati di calcio o la fissazione del fosforo in prodotti ferrici o alluminici. I terreni appartenenti alla seconda classe hanno pH pari a 5.1-6.5 e 7.9-8.4. La terza fascia, con pH 6.6-7.8 è la migliore. La fertilità intrinseca del suolo è ritenuta ottimale quando il numero di anni necessari per la totale mineralizzazione della sostanza organica è > 4 , media nell'intervallo 2-4 anni, scarsa se è < 2 anni.

1.9 Contaminazione di un suolo:

L'immissione nell'ambiente di quantità massive di prodotti chimici organici ed inorganici, provenienti da attività urbane, industriali e agrarie, porta ad un'alterazione profonda degli equilibri chimici e biologici del suolo. Nel tempo sono diventate sempre più consistenti le produzioni e l'uso di una vasta serie di composti organici ed inorganici come fitofarmaci, agenti antimicrobici, farmaci, antifermentativi, antibiotici, detergenti, solventi, lubrificanti, e così via. Alcuni di questi composti e i loro prodotti di degradazione una volta entrati nell'ambiente possono permanervi per lungo tempo. Molti sono poi anche gli elementi e le

sostanze che arrivano al suolo, tramite riciclaggio di fanghi derivanti dalla depurazione di acque reflue, di rifiuti, di effluenti di allevamenti zootecnici, di scarti industriali. Si tratta in genere di residui che comportano come elemento positivo l'utilizzazione di sostanza organica e di elementi nutritivi ma possono presentare alcuni problemi in relazione alla presenza nelle matrici organiche di metalli e di sostanze indesiderate provenienti da attività antropiche estranee all'agricoltura. Queste sostanze possono alterare gli equilibri chimici e biologici del suolo compromettendone la fertilità, ed entrare nelle catene alimentari. Le biomasse di rifiuto possono infatti contenere, oltre ad eccessi di elementi micronutritivi, metalli ed elementi indesiderati, residui di principi attivi di prodotti zoo e fitosanitari, idrocarburi aromatici, e così via. Le situazioni di degrado del suolo connesse agli interventi antropici, alle lavorazioni agricole ed altre tecnologie adottate nelle pratiche agronomiche, si possono manifestare con repentino sconvolgimento dell'ambiente fisico, o con lenti processi nell'interno del suolo che producono modificazioni indesiderate fino alla perdita di molte delle funzioni del suolo stesso. Si verificano così processi evolutivi che si manifestano con il progressivo decadimento dei caratteri strutturali e funzionali del suolo stesso. Un primo indicatore di contaminazione riguarda le aree adibite ad agricoltura intensiva, che porta ad un uso maggiore di fertilizzanti chimici e di prodotti fitosanitari. L'impiego di prodotti fitosanitari rappresenta in realtà una fondamentale pratica agricola; l'utilizzo però non sempre razionale di questi prodotti ha portato a considerarne l'uso come una delle principali fonti di inquinamento diffuso del suolo. Un altro rischio di inquinamento derivante dalle pratiche agricole è connesso all'utilizzo degli effluenti zootecnici, con conseguente sovraccarico di elementi nutritivi (NO_3) sulle falde e accumulo nel terreno di metalli presenti nelle deiezioni animali (Cu e Zn). Si tratta quindi di riuscire ad individuare un' adeguata modalità di riutilizzo per la salvaguardia dell'ambiente e della salute umana. Se possibile devono essere individuati in termini qualitativi e quantitativi i livelli di incidenza delle attività antropiche che interagiscono col suolo in modo tale da poterne quantificare l'impatto e la sostenibilità nel tempo.

Tra i metalli pesanti, gli elementi che causano più spesso fenomeni di inquinamento sono cadmio, cromo, rame, nichel, piombo, zinco, selenio, ecc., e prevedere l'effetto della loro assunzione è piuttosto difficile, a causa della variabilità delle abitudini alimentari e del diverso grado di contaminazione di ogni ambiente, dell'interazione con altri elementi al momento dell'assorbimento, della forma chimica in cui il metallo è presente. Esistono tuttavia su tutto il

territorio suoli contaminati, distinti tra suoli a contaminazione locale o puntiforme, identificabili nelle aree industriali attive o dismesse, nelle aree usate per lo smaltimento rifiuti o nei siti militari, e suoli a contaminazione diffusa. In questi casi l'inquinamento è associato “alla deposizione atmosferica, a determinate pratiche agricole e ad inadeguate operazioni di riciclo dei rifiuti e trattamento delle acque reflue”. Per salvaguardare e recuperare i suoli, la ricerca continua ad adoperarsi per identificare indicatori di contaminazione più attendibili. Gli strumenti adottati per il monitoraggio sono piante di interesse agrario e piante spontanee, allevate sia su terreni artificiali arricchiti di metalli, sia su terreni inquinati. Allo stato attuale della tecnologia sono numerose le tecniche che permettono di eliminare i metalli dai terreni, ma la maggior parte di queste comportano elevati costi di applicazione e non permettono il recupero del valore d'uso del suolo. Particolare interesse sta riscuotendo in questi ultimi tempi la fitodecontaminazione (phytoremediation), un metodo di depurazione che si serve delle piante che hanno la capacità di assorbire questi contaminanti concentrandoli nei fusti, nelle foglie e nei germogli e, una volta raccolte, di allontanarli dal suolo. La fitodecontaminazione si può distinguere in quattro tecniche differenti:

- **fitostabilizzazione:** con piante in grado di ridurre la biodisponibilità dei metalli presenti nell'ambiente riducendone la mobilità e la migrazione nelle acque;
- **fitoestrazione:** con piante da raccolto in grado di assorbire i metalli pesanti ed accumularli in organi epigei (brassicacee);
- **rizofiltrazione:** con piante le cui radici sono in grado di assorbire ed adsorbire elevati quantitativi di metalli pesanti presenti in acque o fluidi di scarichi, tendenzialmente acquatiche (girasole);
- **fitodegradazione:** con l'uso integrato di piante e microrganismi che degradano gli inquinanti organici presenti nei diversi comparti ambientali. Tra queste tecniche, la fitoestrazione sembra essere la più vantaggiosa dal punto di vista economico.

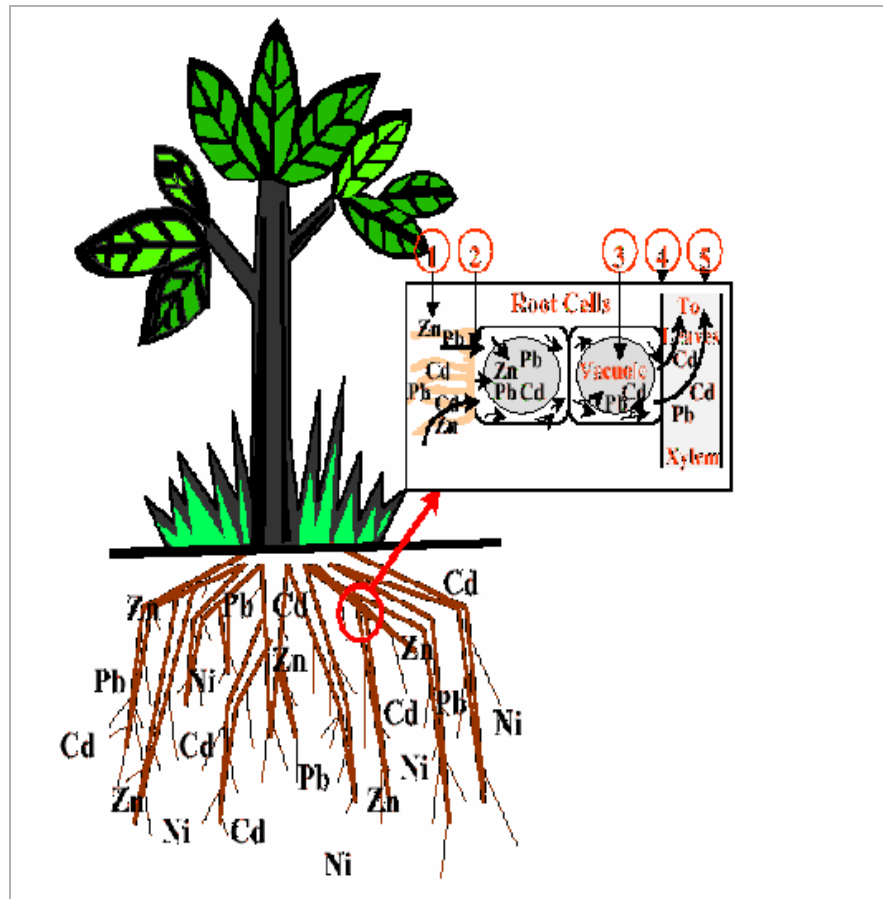


Figura 4.9) Schematizzazione dei processi alla base della fitodecontaminazione

Altre tecniche:

1. Tecnologie di elettrocinesi
2. Tecnologie basate sull'utilizzo del getto d'acqua flushing
3. Tecnologie basate sull'attivazione meccanica di reazioni del suolo contaminato anche da composti organoclorurati con opportuni riducenti.

Tecnologie di elettrocinetica:

Lo sfruttamento di correnti a bassa intensità è noto da tempo per la desaturazione di terreni argillosi a bassa permeabilità. Nel passato il processo è stato utilizzato soprattutto per la rimozione di sali indesiderati da terreni agricoli. La prima esperienza di applicazione dell'elettrocinetica per la decontaminazione di un terreno si ebbe in Olanda nel 1986.

Le proprietà del processo, ovvero indurre un flusso di acqua, di particelle cariche e di ioni attraverso il terreno, sia pure caratterizzato da bassa permeabilità, sono parse comprensibilmente interessanti agli occhi della comunità tecnico-scientifica operante nel campo delle bonifiche.

Il passaggio della corrente elettrica causa la mobilitazione delle specie cariche elettricamente forzando ioni, particelle ed acqua a muoversi verso gli elettrodi; facendo alcuni esempi, gli ioni metallici, gli ioni ammonio e i composti organici caricati positivamente si spostano verso il catodo, mentre ioni cloruri, fluoruri, nitrati e composti organici caricati negativamente fluiscono verso l'anodo. La corrente, inoltre, crea un fronte acido all'anodo ed uno basico al catodo; il fronte acido può essere proficuamente utilizzato per la mobilitazione di metalli pesanti verso il catodo. I meccanismi attraverso i quali avviene la migrazione dell'acqua e dei contaminanti verso gli elettrodi sono essenzialmente due: l'elettromigrazione sotto gradiente elettrico (elettromigrazione vera e propria se riguarda specie chimiche cariche e elettroforesi se riguarda particelle cariche) e l'elettrosmosi. Il primo meccanismo prevede il trasporto di ioni o particelle, mentre nel secondo è un fluido contenente ioni a spostarsi rispetto ad una superficie carica; l'elettromigrazione è quello maggiormente coinvolto nella bonifica di terreni contaminati.

La rimozione prevede il trasporto dei contaminanti verso l'elettrodo dove vengono concentrati; successivamente avviene la rimozione ed il trattamento ex situ. Questo è l'approccio più seguito quando i contaminanti sono metalli pesanti. La rimozione può avvenire in diversi modi: pompando l'acqua in prossimità dell'elettrodo di concentrazione, utilizzando resine a scambio ionico, per precipitazione, per galvanostegia. Il trattamento senza rimozione in situ, che è poi il tipo di applicazione che l'elettrocinesi avrebbe nell'ambito del sistema integrato, prevede l'utilizzo di barriere attive facendo permeare il flusso elettro-osmotico attraverso una zona di trattamento collocata tra i due elettrodi; per sfruttare al massimo la reattività della zona di trattamento il flusso può essere regolarmente invertito scambiando la polarità degli elettrodi. Questo tipo di approccio è usato più frequentemente per contaminanti organici.

I tipi di contaminazione trattabili mediante elettrocinesi sono quelli da metalli pesanti, da anioni (nitrati, solfati), da cianuri, da sostanze organiche quali acido acetico, fenoli, DNAPL, benzine, gasolio, kerosene, oli lubrificanti, idrocarburi alogenati, composti organici non

alogenati, IPA, radionuclidi (Cs137, Sr90, Co60, Ur), esplosivi. Il range di concentrazioni affrontabile va da pochi ppm a decine di migliaia.

Tecnologie basate sull'utilizzo del getto d'acqua flushing:

La Tecnologia Water Jet consiste nella produzione, mediante speciali impianti di pompaggio e intensificazione di pressione, di getti ad elevatissima velocità (1000 m/s) che vengono attualmente usati per il taglio dei materiali lapidei, dei metalli e di molti altri materiali. Versioni trasportabili di queste macchine vengono costruite per il taglio delle rocce ornamentali nella cave di granito, marmo ecc. La bonifica dei terreni in situ prevede spesso l'uso di fluidi che immessi nel terreno rimuovono gli inquinanti e li trasportano in zone in cui vengono captati ed estratti oppure immobilizzati da elementi appositamente introdotti nel terreno. L'uso di queste tecniche è ostacolato quando i terreni sono poco permeabili. In queste condizioni i getti d'acqua ad alta velocità possono essere usati per aumentare la permeabilità attraverso un'azione d'idrofratturazione del terreno oppure per mobilizzare le particelle fini, in cui spesso sono adsorbiti gli elementi inquinanti e trasportarle in superficie per il successivo trattamento in appositi impianti. Un altro possibile utilizzo dei getti d'acqua è quello di veicoli di iniezione di composti sostanze o popolazioni batteriche utili per il risanamento del sito.

Tecnologie basate sull'attivazione meccanica di reazioni del suolo contaminato anche da composti organo clorurati con opportuni riducenti:

Il problema della contaminazione dei suoli da organoclorurati assume dimensioni particolarmente importanti nel nostro Paese. A testimonianza di ciò basti pensare che in Italia venivano prodotti circa 3500 ton/anno di rifiuti contenenti PCB che nella maggior parte dei casi venivano stoccati in maniera incontrollata in depositi temporanei privi di alcuna misura di sicurezza, determinando in questo modo la contaminazione dei suoli originari. La contaminazione da PCB nei suoli di interesse è ascrivibile fondamentalmente miscele di bifenil clorurati utilizzati nella produzione di fluidi dielettrici, fluidi scambiatori di calore, e ritardanti antincendio ma anche all'utilizzo di pesticidi ed erbicidi derivante dallo sfruttamento intensivo di suoli ad uso agricolo. I metodi tradizionali di trattamento dei suoli contaminati da PCB e organoclorurati in genere, sono basati su tecniche di tipo ossidativo, e non risolvono il

problema in maniera soddisfacente a causa dell'elevata resistenza dei legami che intercorrono tra gli atomi di carbonio negli anelli aromatici alogenati. Con queste tecniche inoltre la reazione di ossidazione può essere accompagnata dalla formazione di prodotti tossici inaspettati quali le diossine.

La tecnica proposta consiste in trattamenti meccanochimici di tipo “macinazione meccanica” ad alta energia di impatto su miscele costituite dal suolo contaminato da PCB e un substrato di reagenti rappresentati generalmente da un donatore di elettroni e un metallo (Ca, Na, Mg, Fe), ma anche da idruri (CaH_2 , NaH, NaH_4B etc.), ossidi (CaO , MgO etc.) o idrossidi del metallo stesso. La macinazione viene realizzata in mulini a sfere in cui il reattore (in cui sono presenti, la miscela e le sfere di macinazione) viene posto in moto alternato tridimensionale con frequenze variabili ma generalmente intorno agli 800 cicli/min. Il moto alternato fa sì che le sfere inserite dentro il reattore collidano tra loro o con le pareti del reattore, trasferendo, nell'impatto, la loro energia cinetica alla miscela reagente. L'energia trasferita ai reagenti nell'unità di tempo dipende da parametri operativi regolabili quali: frequenza di impatto, velocità del motore, dimensioni e peso delle sfere. Quando l'energia fornita alle polveri supera la soglia necessaria all'attivazione del processo reattivo, si innesca una reazione debolmente esotermica che determina la dealogenazione dei composti organoclorurati e quindi la formazione di un bifenile non clorurato e altri composti innocui quali CaCl_2 , NaCl (a seconda del reagente utilizzato). In alcuni casi si riesce a ottenere anche la totale rottura della molecola aromatica con formazione di semplice grafite come prodotto di reazione. Particolarmente interessante risulta l'utilizzo degli ossidi degli idrossidi come reagenti in virtù della loro economicità. Questi saranno quindi i principali reagenti su cui volgerà l'interesse scientifico della ricerca proposta in vista di una trasposizione su scala reale della tecnica stessa. La tecnica è applicabile on site o off site al risanamento di terreni da una vasta gamma di contaminanti quali: PCBs, diossine, dibenzofurani, pentaclorfenoli, insetticidi quali DDT, lindano e dieldrin, clorofluoroidrocarburi, solventi quali tricoloroetilene. Particolarmente interessante è inoltre la possibilità di bonificare siti contaminati contemporaneamente da amianto e PCB con questa tecnica grazie alla degradazione delle fibre di asbesto in forma non cristallina. Prove sperimentali di macinazione hanno mostrato che con questa tecnica è possibile ottenere rendimenti di rimozione dai suoli dell'ordine del 99.9%.

I limiti di accettabilità: il Dm 471/1999 definisce i valori di concentrazione limiti accettabili nel suolo e nel sottosuolo e nelle acque sotterranee. I limiti sono diversificati in base alla specifica destinazione d'uso del sito in tal modo vengono distinti in due categorie:

1. Siti ad uso Verde pubblico, privato e residenziale;
2. Siti ad uso commerciale ed industriale

Il Dm 471/1999 ha colmato tale vuoto legislativo, seppur con ritardo rispetto alle scadenze previste dal "Decreto Ronchi".

Quando scatta l'obbligo di bonifica: Principio generale, previsto dall'articolo 17 del "Decreto Ronchi" e ripreso dall'articolo 7 del Dm 147/1999 è quello secondo il quale chiunque cagiona, anche accidentalmente, il superamento dei valori limite di accettabilità fissati dall'allegato 1 al Dm 471/1999 o ne determina il pericolo concreto ed attuale, dovrà provvedere alla realizzazione degli interventi di messa in sicurezza di emergenza, bonifica e ripristino ambientale per eliminare l'inquinamento.

Ciò significa che l'obbligo di bonifica scatta non soltanto in maniera automatica in conseguenza di fatti illeciti, ma anche in via obbligatoria anche dopo un incidente ("anche in maniera accidentale"), quando cioè non è possibile configurare una responsabilità dolosa o colposa in capo al responsabile.

È questa l'ipotesi "standard" ovvero quella prevista dall'articolo 7 del Dm 471/1999 e che si concretizza nell'immediato obbligo di notifica alle autorità competenti, da parte del responsabile stesso dell'inquinamento, dell'avvenuto superamento dei limiti.

2. GEOCHIMICA DEI METALLI PESANTI:

Bisogna considerare che le rocce nella maggior parte dei casi, constano di associazioni mineralogiche, strettamente dipendenti dalle condizioni chimico - fisiche dell'ambiente. I processi esogeni potrebbero alterare questa stabilità, in quanto si può avere frammentazione o attacco chimico della roccia ad opera delle acque percolanti e meteoriche. Queste denaturano i minerali originali trasformandoli. L'agente più importante nei processi di alterazione è senza dubbio l'acqua, che può comportarsi quindi come solvente, idratante e idrolizzante. Il comportamento degli elementi nel corso del ciclo esogeno è regolato essenzialmente da alcuni fattori, che ne condizionano il comportamento. Fra questi fattori un ruolo importante spetta al potenziale ionico, alla concentrazione degli ioni idrogeno, al potenziale di ossido - riduzione e ai fenomeni colloidali, poiché il trasporto di molti metalli non avviene in forma ionica, ma sotto forma di elementi adsorbiti sulla superficie di particelle aventi comportamento colloidale (quali $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, sostanza organica e minerali delle argille).

2.1 Potenziale ionico:

E' definito potenziale ionico di uno ione positivo il rapporto Z/r , dove Z è la carica dello ione e r il raggio espresso in Å.

Il potenziale ionico è una misura dell'effetto di polarizzazione degli ioni che permette di spiegare e prevedere il comportamento degli ioni in soluzione acquosa. Si possono considerare anche altre grandezze come i coefficienti di energia di valenza (è definito come il rapporto fra il coefficiente di energia di un dato ione e la sua valenza), la funzione del campo (è definita come il rapporto fra il potenziale di ionizzazione e il raggio ionico) e il potere polarizzante (è il rapporto fra la valenza e il raggio ionico al quadrato).

Nella tabella seguente sono riportati i valori del potenziale ionico per alcuni cationi. E' evidente che i più bassi valori del potenziale ionico spettano a cationi a piccola carica e grande raggio (es. Cs^+), mentre i più alti valori spettano ai cationi a grande carica e piccolo raggio (es. N^{5+}).

	POTENZIALE IONICO	COEFF. DI VALENZA	FUNZIONE DEL CAMPO	POTERE POLARIZZANTE
Cs ¹⁺	0,6	79	2,32	0,36
Mn ²⁺	2,5	280	19,62	3,12
Fe ²⁺	2,7	290	21,83	3,65
Fe ³⁺	4,7	427	47,87	7,32
Mn ⁴⁺	6,56	670	86,66	11,1
N ⁵⁺	38,4	1160	749,23	154,5

Tab. 2.1/a) Schematizzazione dei valori del potenziale ionico per alcuni cationi

Il comportamento chimico di un elemento in soluzione acquosa è direttamente dipendente dal valore del potenziale ionico. Gli elementi con valore di potenziale ionico < 2.5 formano in generale sali solubili e in particolare i loro idrossidi sono solubili in un ampio campo di pH. Gli elementi aventi un potenziale ionico compreso fra 2.5 e 10 formano facilmente idrossidi insolubili, mentre gli elementi aventi un alto valore del potenziale ionico (>10) danno luogo alla formazione di anioni di ossiacidi (i cui sali sono in buona parte solubili).

La Fig. (2.1/a) mostra chiaramente come gli elementi si possano suddividere in tre gruppi distinti, in corrispondenza del diverso comportamento geochimico e precisamente:

a) Elementi che formano sali solubili con gli anioni comunemente presenti nelle acque, tali sono il sodio, il potassio, il magnesio e, nei limiti imposti dal prodotto di solubilità del carbonato e del solfato, il calcio. Questi elementi rimangono facilmente in soluzione e possono venire trasportati a grande distanza dal luogo di alterazione; essi sono pertanto dotati sia pure in grado diverso, di elevata mobilità geochimica. Si osservi come il Fe e il Mn allo stato bivalente presentino una maggiore tendenza a rimanere in soluzione di quanto non abbiano allo stato ossidato.

b) Costituiscono questo gruppo il Fe trivalente, il Be, il Ti, e vari altri elementi poco mobili, con forte tendenza a precipitare in considerazione della bassa solubilità dei loro idrossidi nelle condizioni normali di pH. Gli idrossidi di questi elementi sono spesso presenti come prodotto finale del processo di idrolisi. Questi elementi si trovano perciò associati ai sedimenti residuali.

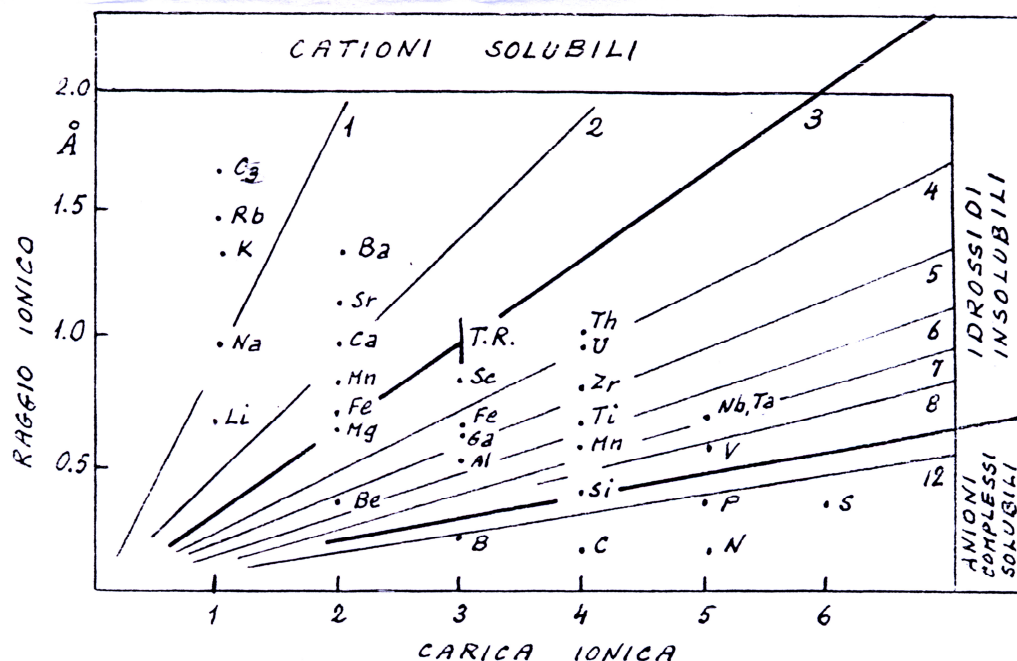


Fig. 2.1/b) Rappresentazione del potenziale ionico

c) Elementi che formano anioni complessi e come tali rimangono facilmente in soluzione. Tali sono C, N, P, V, B, S, i quali rappresentano un gruppo di elementi geochimicamente mobili. Si può osservare come possano avere valori vicini del potenziale ionico e quindi analogia di comportamento in soluzione, elementi altrimenti diversi per le caratteristiche cristallografiche. Così possiamo trovare associati nei sedimenti elementi scarsamente affini in ambiente endogeno come Be, Al e Ti o Ga, Zr e Nb che possono trovarsi arricchiti nelle bauxiti.

Il diverso comportamento degli elementi in corrispondenza del loro potenziale ionico, e precisamente la tendenza a formare sali solubili, idrossidi insolubili e anioni di ossiacidi si può meglio comprendere in base ad alcune considerazioni che derivano dalla conoscenza della struttura cristallina degli idrossidi. In questi composti si hanno gruppi OH^- o ioni legati ai cationi metallici. Lo ione ossidrile è poco polarizzato se il catione è grande e ha piccola carica e si presenta con simmetria cilindrica polare. Con il crescere della carica e con il diminuire del raggio del catione aumenta il suo potere polarizzante e di conseguenza si verificano dei cambiamenti notevoli nella struttura dei gruppi OH^- - con esso a contatto. A tale punto si tiene conto della “valenza elettrostatica”, che considera oltre alla carica dello ione anche il numero di coordinazione. Con ciò si ottiene una migliore valutazione dell’effetto polarizzante.

2.2 PH:

L'attività degli ioni idrogeno che abitualmente si esprime in termini di pH, è uno dei fattori più importanti che regolano il comportamento degli elementi in soluzione, e di conseguenza il loro comportamento geochimico in ambiente esogeno.

Il pH delle acque naturali può variare approssimativamente nei limiti 1-10 come si può notare dalla tabella (2.2/a) (anche se il range delle acque naturali più comuni è considerato quello che va da 5.5 a 9).

Tipo d'acqua	pH
Acqua craterica. Giava	1,5
Acqua di torbiera	4 - 4,5
Acqua piovana	5,9
Sorgenti in regioni calcaree	6,0 - 6,6
Laghi e fiumi in reg. non calcaree	6,5 - 7,0
" " " " calcaree	8,0 - 8,4
Acque stagnanti con erbe (fotosintesi in corso)	9,6
Acqua marina in superficie	8,1 - 8,4
Acqua marina stagnante (fotosintesi in corso)	8,6
Acqua marina a 1000 m (H_2S)	7,26
Acque in suoli alcalini	10,0

Tab. 2.2/a) Valori di pH di alcune acque naturali

Il pH condiziona la solubilità degli idrossidi, dei carbonati e dei solfuri.

L'influenza del pH sulla solubilità degli idrossidi risulta evidente dai dati di tab.(2.2/a) e dalla fig. (2.2/b) solubilità/ pH.

Si osservi come la precipitazione del ferro ferrico inizia già a pH=2, mentre la precipitazione del ferro ferroso inizia soltanto a pH=7.5 ed è praticamente completa solo a pH=9. Ne risulta che i sali ferrosi in condizioni riducenti possono essere mantenuti in soluzione e quindi trasportati dalle acque naturali. I sali ferrici possono restare in soluzione, viceversa, solo in condizioni molto acide. La limitata differenza di pH tra l'inizio della precipitazione di $Fe(OH)_3$ e di $Al(OH)_3$ consente l'abituale associazione di questi composti in sedimenti idrolizzati di tipo bauxitico.

Altro punto importante che deve essere messo in evidenza è la solubilità dell' $Al(OH)_3$ sia in soluzioni acide che alcaline. La solubilità in soluzioni acide può favorire la separazione

dei minerali di tipo caolinitico (rapporto alluminio/silice = 1/2); le soluzioni alcaline, che consentono anche una buona solubilità della silice, favoriscono la separazione di minerali di tipo montmorillonitico con diverso rapporto alluminio/silice.

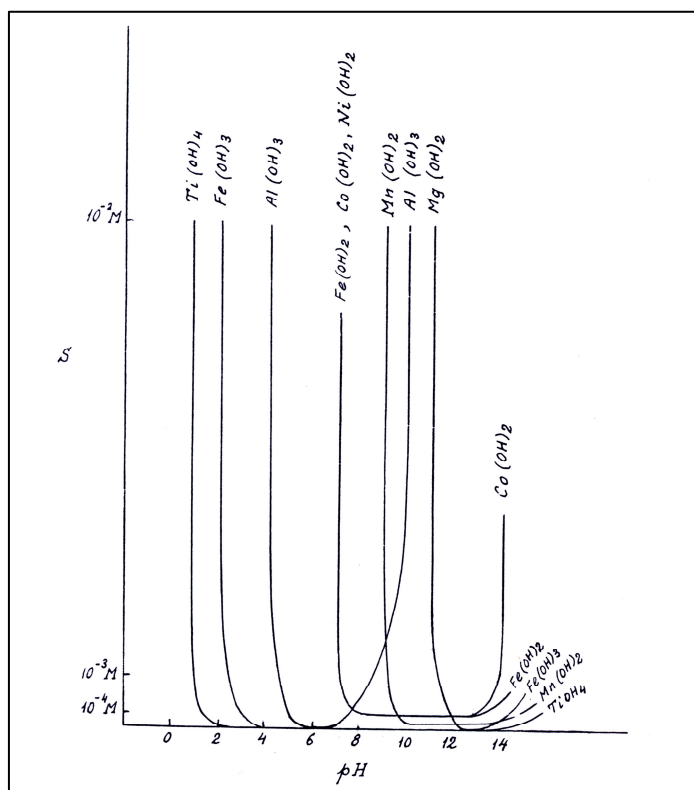


Fig. (2.2/b). Variazione della solubilità degli idrossidi in funzione del PH

Nelle acque naturali in condizioni riducenti è presente il Fe^{2+} . Misure effettuate sul contenuto in Fe a differenti valori di pH hanno dimostrato come una variazione di pH da 6 a 8.5 diminuisca la solubilità del Fe di un fattore 10^5 . Se si considera che molte acque continentali hanno un pH di 6.7, si può prevedere che in seguito allo sbocco in mare (pH 8 - 8.5) dovrà verificarsi una precipitazione del Fe. In effetti mentre il contenuto in Fe delle acque dei fiumi si aggira intorno a 1 ppm, le acque del mare ne contengono mediamente solo 0,008 ppm.

Di particolare interesse è lo studio dell'azione del pH sulla solubilità dell'idrossido dell'alluminio e della silice. L'idrossido di Al passa per un minimo della solubilità per pH compresi fra 5 e 9 e la solubilità della silice varia aumentando con il pH come si può notare

nella figura (2.2/b). Nelle condizioni di pH corrispondenti alla maggior parte delle acque naturali la solubilità della silice è maggiore della solubilità dell'allumina. Ne risulta un dilavamento della prima e un arricchimento della seconda. Condizioni di questo tipo, probabilmente presiedono alla formazione delle bauxite e delle lateriti. Per valori di pH < 4 l'allumina è più solubile della silice e in tali situazioni può aver luogo un'asportazione dell'allumina e un arricchimento in silice. Tali condizioni, abbastanza rare in natura, portano alla separazione di minerali di tipo caolinitico; soluzioni più alcaline, nelle quali è maggiore la quantità di silice, possono dar luogo alla separazione di minerali di tipo montmorillonitico. I fenomeni di precipitazione degli idrossidi sono grandemente influenzati anche dai processi colloidali.

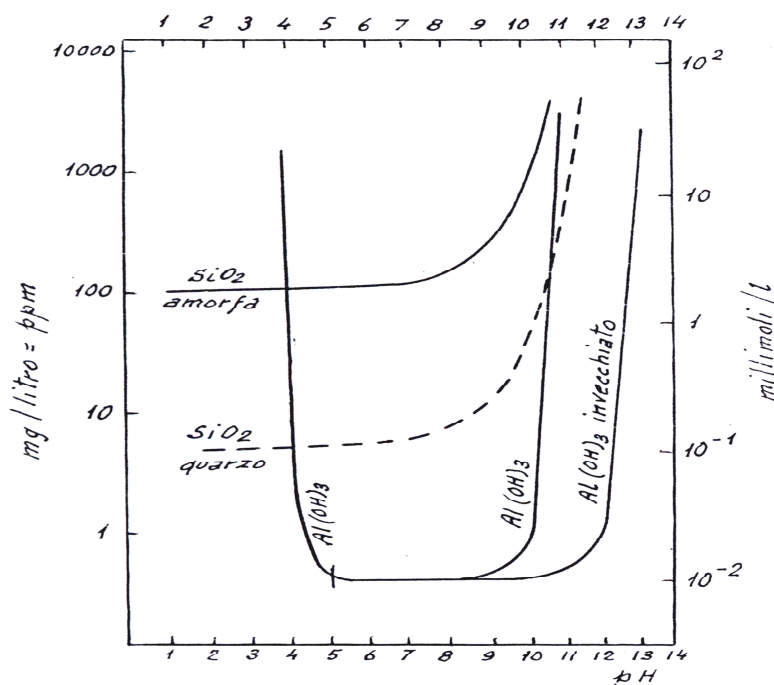
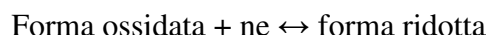


Fig. (2.2/c). Stabilità di alcune specie mineralogiche in funzione del PH

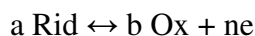
2.3 Potenziale di ossido-riduzione:

Numerosi elementi possono trovarsi in diversi “stati di ossidazione”.

Un elemento può passare da uno stato di ossidazione ad un altro, ogni aumento di carica positiva equivalendo ad un’ossidazione, ed ogni aumento di carica negativa equivalendo ad una riduzione. Poiché le variazioni di valenza ionica sono connesse a scambi di elettroni possiamo esprimere in generale una reazione di ossidazione o di riduzione nel seguente modo:



Tali sistemi sono chiamati ossido-riduttori o redox. Gli scambi di elettroni in tali sistemi possono essere provocati in modo diverso. Ogni sistema redox ha dunque un potere ossidante o un potere riducente nei confronti di un altro sistema. La misura quantitativa del potere ossidante o riducente di un sistema è data dal potenziale di ossido- riduzione. Per una reazione di ossido- riduzione del tipo :



l’espressione del potenziale di ossido- riduzione è la seguente:

$$E_h = E_o + RT/nF \cdot \ln [a \text{ Ox}^b] / [a \text{ Rid}^a]$$

dove E_o è l’espressione del potenziale redox standard, R è la costante dei gas (1.98 cal /m), T è la temperatura espressa in °K, n è il numero degli elettroni, F è la costante di Faraday (23.06 cal/ v), a è rispettivamente l’attività della forma ossidata e della forma ridotta. Se nell’equazione si sostituisce il valore numerico esatto a R e a F e si trasformano i logaritmi naturali in logaritmi di base 10, l’equazione diviene:

$$E_h = E_o + 0,0002 T / n \cdot \log [a \text{ Ox}^b] / [a \text{ Rid}^a]$$

E inoltre per $T = 298^\circ \text{K} = 25^\circ \text{C}$

$$E_h = E_o + 0,059 / n \cdot \log [a \text{ Ox}^b] / [a \text{ Rid}^a]$$

In questa espressione il valore di E_o che è caratteristico di ciascun sistema di ossido- riduzione corrisponde al valore che assume E_h quando le attività della forma ossidata e della forma ridotta sono unitarie (1M). Il valore di E_o non è misurabile direttamente ma solo per confronto con un elettrodo reversibile. Si sceglie per convenzione l'elettrodo a idrogeno normale (a $H = 1$, $pH = 0$, $T = 25^\circ C$). Le espressioni date consentono di calcolare i valori di E_h , quando conosciamo i valori di E_o e delle attività della forma ossidata e della forma ridotta. Il potenziale normale di ossido- riduzione è dunque una misura della “forza” di un’ossidante o di un riduttore. Ordinando i vari sistemi ossido- riduttori in serie di E_o decrescenti si ha che qualunque di essi è capace di ridurre tutti quelli che lo precedono e di ossidare tutti quelli che lo seguono.

La tab (2.3/a) riporta tutti i valori di E_o riferiti all'elettrodo a idrogeno per alcune reazioni:

IN SOLUZIONE ACIDA			IN SOLUZIONE BASICA		
	REAZIONE	E_o Volt		REAZIONE	E_o^B Volt
M	$Co^{2+} \rightleftharpoons Co^{3+} + e$	1,84	L'	$Ni(OH)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons NiO_2 + 2H_2O + 2e$	0,49
L	$Ni^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons NiO_2 + 4H^+ + 2e$	1,75	B	$4OH^- \rightleftharpoons O_2 + 2H_2O + 4e$	0,40
K	$Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + e$	1,51	H'	$PbO + 2OH^- \rightleftharpoons PbO_2 + H_2O + 2e$	0,25
	$Mn^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons MnO_4^- + 8H^+ + 5e$	1,51	M'	$Co(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons Co(OH)_3 + e$	0,2
H	$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons PbO_2 + 4H^+ + 2e$	1,46	G'	$Mn(OH)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O + 2e$	-0,05
G	$Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + 4H^+ + 2e$	1,23	F'	$NH_3 + 9OH^- \rightleftharpoons NO_3^- + 6H_2O + 8e$	-0,12
B	$2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e$	1,23	K'	$Mn(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons Mn(OH)_3 + e$	-0,40
F	$NH_4^+ + 3H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 10H^+ + 8e$	0,84	E'	$Fe(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + e$	-0,56
E	$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$	0,77	A'	$H_2 + 2OH^- \rightleftharpoons 2H_2O + 2e$	-0,83
	$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e$	0,14	C'	$Fe + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2e$	-0,88
	$S^{=2-} + 4H_2O \rightleftharpoons SO_4^{=2-} + 8H^+ + 8e$	0,14			
A	$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$	0,00			
D	$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e$	-0,13			
C	$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$	-0,41			

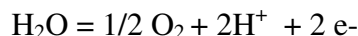
Tab (2.3/a) . Valori di E_o riferiti all'elettrodo a idrogeno

Diversi fattori possono intervenire e modificare il valore del potenziale di ossido - riduzione di un sistema. Fra essi ricordiamo il pH, i fenomeni di precipitazione e la formazione di complessi.

a) Dipendenza del potenziale di ossido- riduzione dal pH:

il potenziale può dipendere dal pH per diverse ragioni.

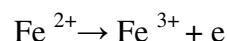
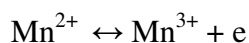
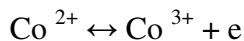
1) in certe reazioni intervengono direttamente gli ioni idrogeno. Considerando le reazioni:



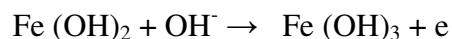
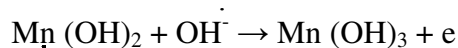
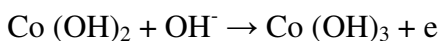
per le quali il potenziale risulta:

$$E_h = E_o + 0.059 \log a_{\text{H}^+} = E_o - 0,059 \text{ pH}$$

Si può osservare che per le due reazioni il potenziale di ossido - riduzione varia linearmente con il pH e precisamente decresce di 0.06 volt per ogni unità di pH. Per reazioni del tipo :



in cui non intervengono ioni idrogeno, il potenziale di ossido- riduzione è indipendente dal pH. Quando si verifica la precipitazione degli idrossidi, le reazioni sopra citate diventano:



In queste reazioni figurano gli ioni OH^- , la cui concentrazione è legata alla concentrazione degli ioni H^+ dalla relazione:

$$a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K_w = 10^{-14}$$

Ne consegue che il potenziale di queste reazioni dipenderà nuovamente dal pH. E' facilmente osservabile che per esse vale la relazione:

$$Eh = Eo - 0.059 \text{ pH}$$

In conclusione possiamo affermare che l' Eh decresce linearmente con il crescere del pH.

2) la formazione di precipitati e di complessi può dipendere dal pH quando intervengono nella reazione acidi o basi deboli.

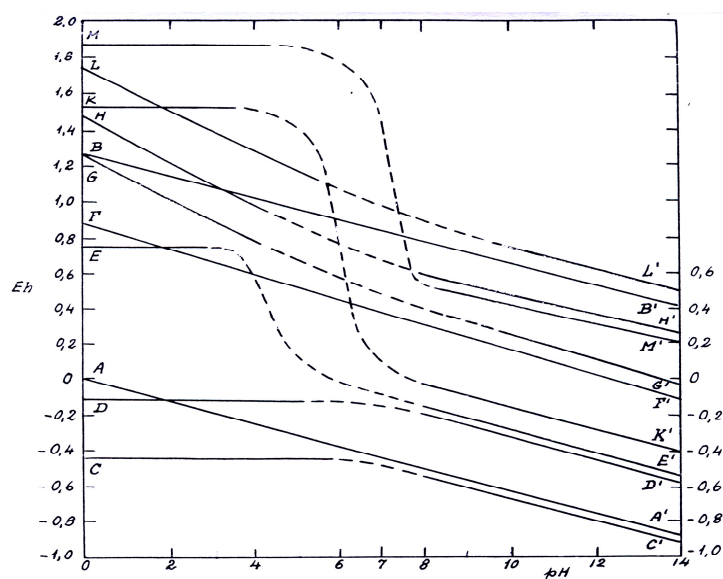


Fig. (2.3/b). Relazione tra Eh e Ph

3) l'ossidante o il riduttore che intervengono nella formula del potenziale possono essere per es. uno ione di un acido debole come SO_3^{2-} .

In questo caso dato che la concentrazione dello ione SO_3^{2-} varia con il variare del pH varierà di conseguenza anche il potenziale.

I diagrammi di Eh – pH possono essere usati per rappresentare i campi di stabilità di specie mineralogiche in equilibrio con soluzioni acquose.

Sono particelle aventi un diametro

Le sostanze colloidali naturali più comuni sono:

- ossidi e idrossidi di Fe e di Mn
- sostanza organica
- minerali argillosi
- silice

Durante le fasi iniziali dell'adsorbimento, gli ioni adsorbiti sulla superficie delle particelle colloidali sono in equilibrio con la soluzione circostante, ma in seguito si può verificare una migrazione in siti ben determinati della struttura, o ad un loro definitivo intrappolamento nel solido. In alcuni casi si può verificare che piccole quantità di sostanze colloidali possono sottrarre notevoli quantità di elementi presenti in soluzione.

Minerali argillosi quali montmorillonite e vermiculite sono dotati di un eccesso di carica negativa all'interno degli strati. L'illite, la clorite ed altri minerali a strati misti presentano un comportamento simile, ma in misura minore rispetto ai primi due inizialmente menzionati. Nel caso dei minerali argillosi l'introduzione di un catione nei siti scambiabili, è tale da mantenere lo stato di neutralità elettrica dell'intera particella argillosa. Poiché la composizione chimica delle acque naturali è molto variabile, altrettanto variabile sarà la quantità e la natura degli ioni scambiati. La capacità di scambio dipende fortemente dall'eccesso di carica negativa di cui sono dotate alcune particelle colloidali (Tab seguente).

MINERALE E SUOLO	CAPACITA' DI SCAMBIO IONICO (mEq/100)
Caolinite	3- 15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Clorite	10-40
Vermiculite	100-150
Componente organica del suolo	150-200

Tab.2.4. Capacità di scambio ionico di alcuni colloidi

Montmorillonite, Vermiculite e sostanza organica presenti in un determinato ambiente, a causa della loro elevata capacità di scambio saranno in grado di condizionare l'adsorbimento dei cationi da parte del suolo e del sedimento. La capacità di scambio dell'argilla è tanto maggiore quanto più è elevata la valenza dello ione che viene ammesso nei siti scambiabili, con l'eccezione dello ione H^+ , che fra tutti più fortemente si lega alla struttura delle argille, pur essendo monovalente.

La carica superficiale di ossidi, idrossidi, sostanze organiche e altri tipi di sostanze colloidali dipende dalla ionizzazione degli atomi che si trovano sulla superficie esterna oppure può essere prodotta da processi di adsorbimento chimico da parte della superficie esterna del colloide, degli ioni presenti nella soluzione circostante. L'adsorbimento sulla superficie degli ossidi idrati, degli ossidi colloidali, della silice, della materia organica è funzione dei siti scambiabili e il bilancio delle cariche può risultare anche non mantenuto. Tra gli ioni, hanno maggiore capacità di essere adsorbiti quelli dotati di maggior valenza, oppure aventi struttura elettronica più complessa, ad es. i metalli di transizione. L'adsorbimento sulla superficie esterna della particella colloidale può coinvolgere anche ioni complessi e non solo singoli cationi. L'entità e il tipo dei siti di adsorbimento dipendono dalla mineralogia delle particelle e dal loro grado di cristallizzazione.

Un effetto importante sugli ioni adsorbiti può essere costituito da processi di ricristallizzazione, dissoluzione e precipitazione degli ossidi colloidali di Fe e Mn. Gli ioni adsorbiti possono essere fissati più fortemente sulla superficie esterna del colloide quando perdono le molecole di acqua coordinate, dato che si verifica una maggiore interazione tra le cariche.

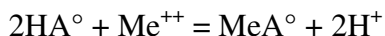
La sostanza organica costituisce una componente importante dei suoli, dei sedimenti fluviali e delle acque naturali, forma complessi organici con numerosi elementi e in tal modo gli elementi vengono immobilizzati; gli elementi sono ridotti a più bassa valenza e quindi essi possono avere caratteristiche chimiche differenti da quelle normalmente presenti in natura. I metalli possono venire fissati dalla sostanza organica in vari modi. Gli acidi organici contenenti gruppi del tipo - COOH, OH⁻ e simili, possono formare sali organici nei quali il metallo occupa il sito dell' H⁺ ionizzabile; tali composti metallo - organici di regola presentano legami deboli.

Il metallo può venire legato direttamente ad atomi di C oppure ad atomi di N, O, P, S o ad altri atomi in un composto organico; di regola tali legami sono piuttosto forti.

In numerosi composti organici, il metallo può venire “chelato”, cioè legato a due o più siti della molecola organica, in questo caso tali composti risultano molto stabili ed i legami sono molto forti.

Oltre a questi tipi di legame, il metallo può essere attratto per effetto elettrostatico dalle particelle colloidali organiche elettricamente cariche: tale attrazione di regola risulta debole e non selettiva.

Alcuni acidi organici presentano un potere chelante nei confronti dei metalli e tale potere può essere forte fino ad attaccare i silicati e liberare elementi quali Cu, Pb, Zn, Fe e Al dalle strutture. I gruppi - COOH e - OH conferiscono agli acidi umici ed a quelli fulvici le loro proprietà acide e sono attivi nell'adsorbire, complessare e chelare i metalli. Le reazioni che avvengono fra acidi umici e fulvici (HA) ed i metalli sono di questo tipo:



Alcuni metalli sono legati alle sostanze umiche sia perché vengono chelati (legami multipli), che per sostituzione in un sito ben preciso delle molecole di sostanza organica (Fornaseri, 1988).

3. INQUADRAMENTI GEOLOGICI DEI SITI CAMPIONATI:

Come è stato già citato nella parte introduttiva del lavoro, i dati utilizzati nell'elaborazione statistica provengono da una ricerca bibliografica, mediante la quale si è ottenuto un numero complessivo di dati pari a 235, corrispondenti ad altrettanti valori delle concentrazioni dei metalli pesanti nei suoli. L'insieme dei dati censiti si riferiscono alle seguenti regioni: Emilia-Romagna, Lazio, Piemonte, Puglia, Sicilia, Toscana e Trentino.

Di seguito verrà riassunto l'inquadramento geo-litologico dei siti campionati appartenenti alle regioni sopra citate.

3.1 Inquadramento Geo-Pedologico dell'Emilia Occidentale :

L'area campionata rappresenta la porzione sud-occidentale della pianura Padana. Vengono presi in considerazione i suoli sviluppatasi sulle differenti unità di paesaggio, che caratterizzano l'area (C. Bini; O. Ferretti; E. Ghiara; R. Gragnani; 1986).

Queste sono rappresentate in ordine di età, da:

- a) Argille plioceniche della fascia pedemontana;
- b) Depositi terrazzati fluvio-lacustri (Mindel e Riss);
- c) Alluvioni antiche dell'alta pianura, di età wurmiana;
- d) Alluvioni recenti ed attuali della pianura.

Per ciascuna di queste unità corrispondono diversi tipi pedologici e gradi di evoluzione, sviluppatasi in seguito a processi pedogenetici antichi (unità *b* e *c*) e recenti o attuali (unità *a* e *d*), talora con forme di ringiovanimento a causa di fenomeni di erosione (unità *a*). Nelle aree più acclivi dominano i regosuoli a profilo A – C, poco evoluti e soggetti a frequente ringiovanimento (*Typic* e *Vertic Udorthents*). Nelle aree collinari più dolci si sviluppano tipi pedologici più evoluti, con profilo A - B – C. Il substrato è rappresentato da argille espandibili ed i suoli sono bruni a tendenza vertica o vertisuoli (*Venetic Eutrochrepts* e *Chromuderts*). I suoli più sviluppati vengono utilizzati prevalentemente come seminativi, invece lungo i versanti più acclivi, dove prevalgono i fenomeni erosivi, i terreni risultano incolti ed utilizzati

come pascolo. Il paesaggio dei depositi fluvio-lacustri antichi è caratterizzato da un sistema di superfici terrazzate separate da scarpate, coperte da un paleosuolo avente spessore variabile. I terrazzi pre-wurmiani della pianura Padana sono modellati in una serie depositatasi in uno o più cicli, nel periodo pre-interglaciale Mindel-Riss, ricoperta da una coltre di loess (Marchetti, 1974). Su tali depositi, prevalentemente sabbioso-limosi con lenti di ghiaie, si sono sviluppati suoli a pedogenesi spinta, a causa delle variazioni climatiche del Quaternario (Mancini, 1962). Tali suoli (profilo A - B - C) sono piuttosto evoluti, contenenti concrezioni ferro-manganesifere; si tratta di *Typic* ed *Aquic Palexeralfs* e *Paleudalfs*. Sono utilizzati come seminativi, sono subacidi – acidi, sabbiosi. In tale area è stato campionato un suolo bruno lisciviato (*Typic Paleudalf*), (profilo S10) sui depositi del Riss.

Il paesaggio delle alluvioni wurmiane e post-wurmiane antiche dell'alta pianura del Po, è caratterizzato da superfici debolmente inclinate verso la pianura costituiti da depositi recenti ed attuali. Si tratta dunque di sabbie con lenti limose e ghiaiose su cui si sono sviluppati dei suoli evoluti (pedogenesi post-wurmiana). I suoli sono dunque lisciviati (*Typic ed Aquic Hapludalfs*) e bruni (*Typic* e *Dystric Eutrochrepts*, *Fluventic Dystrochrepts*) e si raccordano alla pianura tramite deboli scarpate incise dai corsi d'acqua. L'utilizzo è di tipo seminativo, talora presentano colture, sono subacidi o neutri con tessitura limosa. In questa area di transizione alla pianura è stato campionato un suolo bruno lisciviato (profilo S8).

Nelle zone coperte dalle alluvioni recenti ed attuali, l'acqua drena con maggiore difficoltà a causa di leggere depressioni presenti lungo le superfici pianeggianti dell'area campionata; i suoli bruni più evoluti, si trovano lungo il profilo A - B - C (*Fluventic*, *Typic*, *Aquic*, *Dystric*, *Eutrochrepts*). I meno evoluti, situati ai margini dei corsi d'acqua e nella aree soggette ad inondazioni, sono rappresentati dai regosuoli (*Typic ed Aquic Udifluents*). Sono suoli profondi, subalcalini e debolmente calcarei, vengono utilizzati per qualsiasi coltura dall'erbacee all'arboricoltura da frutto e da legno. Il campionamento in tale area ha interessato le alluvioni recenti, di cui un inceptisuolo (profilo S7) e un entisuolo (profilo S9), (C. Bini; O. Ferretti; E. Ghiara; R. Gragnani; 1986).

3.1.1 Inquadramento Geo-Pedologico dell'Appennino Tosco- Romagnolo :

L'Appennino romagnolo è caratterizzato da una serie stratigrafica marina mio-pliocenica, prevalentemente pelitica. Alla base c'è la «formazione marnoso-arenacea» (Aquitani-Messiniano), formazione flyschoidale costituita da alternanze litologiche e suddivisa da Ricci Lucchi (1969) in cinque membri, l'ultimo dei quali a componente marnoso-argillosa. A tale formazione seguono in continuità stratigrafica, la formazione gessoso-solfifera del Messiniano, costituita da un calcare evaporitico e da livelli di gesso alternati a peliti (Carloni et al., 1974). E la «formazione a colombacci» (Messiniano superiore), costituita da marne argillose e gessifere, intercalate a livelli di calcari micritici di natura evaporitica. Il passaggio al Pliocene è segnato da una sedimentazione prevalentemente pelitica, con intercalazioni di materiale grossolano in serie stratigrafica sulla «formazione a colombacci» o trasgressiva direttamente sulla gessoso-solfifera (C. Bini; N. Coradossi; A. M. Froio; R. Gragnani; O. Vaselli; 1987).

E' possibile individuare tre unità, distribuite in fasce parallele alle direttrici appenniniche:

1. le formazioni flyschoidi (Marnoso-arenacea);
2. le formazioni prevalentemente argillo-gessose della fascia pedeappenninica;
3. le formazioni neoautoctone della bassa collina e della pianura.

Alcuni suoli nell'area campionata si sono sviluppati sulla facies pelitica Marnoso-arenacea. Tale unità si estende in tutta la fascia appenninica toско-romagnola. Le tipologie di suolo sono, *Lithic*, *Typic* e *Rendollic Eutrochrepts*. Il primo tipo è stato campionato descrivendo il profilo FRO 4. Si tratta di suoli calcarei, subalcalini, argillo-sabbiosi, ricchi di humus. L'utilizzo è di tipo seminativo o bosco.

I profili FRO 1 FRO 2 appartengono ai suoli sviluppati sulla facies evaporitica della gessoso-solfifera. Secondo la Soil Taxonomy (U.S.D.A., 1975) si tratta di *Typic Udorthents*, *Typic Hapludolls* e di *Rendollic Eutrochrepts* (Casalicchio et al., 1979). Sono suoli calcarei, subalcalini, a tessitura argillo-limosa, con abbondante gesso; l'utilizzazione prevalente è il prato o il pascolo. Il profilo FRO 3 è stato campionato in un suolo (*Typic Udorthents* o *Typic e Vertic Eutrochrepts*) che appartiene alla facies pelitica della formazione gessoso-solfifera.

L'utilizzo è di tipo seminativo, ed è un'unità poco estesa prevalentemente argillosa i cui suoli sono calcarei e subalcalini.

L'ultimo profilo FRO 5 interessa quei suoli (*Typic Hapludoll*) che si sono sviluppati sulle argille marnose grigie del Pliocene inferiore. A seconda della morfologia dell'area è possibile riconoscere diversi suoli da quelli meno profondi nelle zone a maggiore pendenza (*Typic Udorthents*), ai mollisuoli (su facies calcarea) o degli inceptisuoli (su facies marnosa), fino ai suoli a tendenza vertica (*Vertic Eutrochrepts* e *Chromuderts*), nelle aree più pianeggianti. Si tratta di suoli a tessitura argillosa o argillo-sabbiosa, calcarei, subalcalini; l'utilizzo è seminativo, a pascolo o bosco.

3.1.2 Inquadramento Geo-Pedologico del bacino del Brasimone (Emilia-Rom.):

Il bacino del Brasimone si trova a cavallo della provinciale Firenze-Bologna (comuni di Vernio e Castiglion dei Pepoli, foglio 98 III NE I.G.M.). Le formazioni affioranti sono rappresentate dal Macigno del Mugello (Arenarie del Cervarola) e del Complesso Caotico (argille scagliose), che costituiscono rispettivamente i fianchi ed il fondo dell'invaso. Le tipologie pedologiche variano dal *Typic Dystrochrepts*, *Lithic Dystrochrepts*, *Typic Udorthents*, *Dystric Eutrochrepts*, *Vertic* ed *Aquic Eutrochrepts* e *Typic haplumbrept*.

3.2 Inquadramento Geologico del M.te Terminillo (Lazio):

L'Appennino centro-meridionale è caratterizzato da estesi affioramenti di rocce calcaree. Il complesso montuoso del Terminillo, per la sua posizione al centro della catena appenninica e per le condizioni morfologiche, climatiche e vegetazionali, è sufficientemente rappresentativo per illustrare i processi pedogenetici che interessano i massicci calcarei. Gli affioramenti che caratterizzano l'area sono rappresentati dalla serie carbonatica (Trias-Eocene) che inizia con il calcare massiccio e termina con la scaglia rossa. Si tratta dunque di calcari bianchi, dolomitici, calcari marnosi con liste di selce, calcari detritico-organogeni ed oolitici. Il complesso del M.te Terminillo, presenta una discreta omogeneità litologica, condizioni morfologiche, climatiche e vegetazionali.

3.3 Inquadramento Geo-Pedologico dell'area del Chianti (Toscana):

Il bacino del Virginio-Pesa si è impostato sui sedimenti pliocenici del ciclo neogenico che caratterizza, in tutta la Toscana a sud dell'Arno, la fase distensiva dell'orogenesi appenninica. Questi sedimenti costituiti da conglomerati, sabbie ed argille in serie stratigrafica, si sono depositati, durante il Pliocene, in ambiente marino, anche se verso i margini si passa ad un ambiente fluvio-deltizio. L'area campionata è interessata da passaggi laterali e verticali tra conglomerati e sabbie. Alluvioni recenti ed attuali (Olocene) marcano i fondovalle dei corsi d'acqua principali. Per quanto concerne la provenienza dei materiali sedimentati, fra i ciottolami prevalgono elementi calcareo-marnosi della formazione dell'Alberese ed elementi arenacei del tipo della Pietraforte, entrambe le formazioni affiorano ad est di Tavernellle. Dal punto di vista geomorfologico si possono distinguere tre morfotipi fondamentali, con diversi dinamismo: le antiche superfici spianate o subpianeggianti, quelle di versante e le recenti superfici piane del fondovalle. Sulle superfici più elevate il suolo ha potuto evolversi per lungo tempo sviluppando degli Alfisuoli. Sulle superfici di versante, sabbioso-limose, il processo erosivo è esteso e costituisce il principale fattore di differenziazione, favorendo sia lo sviluppo degli Entisuoli che dei Mollisuoli.

3.3.1 Inquadramento Geologico di Firenze (Toscana):

I suoli campionati nei parchi di Firenze si sono sviluppati su di un substrato costituito da depositi alluvionali recenti (Quaternario), talora terrazzati, costituiti da ciottoli ed argille sabbiose. Tali depositi si trovano lungo le valli dei principali fiumi ed hanno colmato il bacino di Firenze.

3.4 Inquadramento Geo-Pedologico della Puglia (Murge, Salento e Tavoliere Foggiano):

Nella zona delle Murge, dal punto di vista geo-litologico si riconoscono i calcari detritici, calcari dolomitici e dolomie associati a calcari massicci, tutti di età cretacea. Nelle aree a morfologia più acclive, i fenomeni erosivi sono diffusi, legati al regime delle precipitazioni. Nelle aree dove la morfologia è più dolce, nelle cavità carsiche, o nelle aree protette dalla

copertura vegetazionale, il suolo presenta uno spessore maggiore. I suoli delle Murge mostrano un elevato grado di evoluzione e prendono il nome di paleosuoli.

Nel Salento, che costituisce la porzione meridionale della regione pugliese, è caratterizzato da una morfologia subpianeggiante a tratti interrotta da incisioni fluviali. Le formazioni affioranti, depositatesi durante il Quaternario sono rappresentate da sabbie argillose e da argille on intercalazioni di arenarie e calcareniti di età pleistocenica (formazione di Gallipoli). Nelle aree più interne affiorano: calcari cretatici, calcareniti mioceniche (pietra leccese), calcari e sabbie argillose del Pliocene (calcareniti del Salento). Oltre ai suoli più diffusi del Salento, ossia gli Alfisuoli, sono stati identificati altre tipi pedologici anche se meno evoluti, i Vertisuoli e gli Entisuoli.

Il Tavoliere Foggiano è occupato in gran parte da sedimenti pliocenico-quadernari, che hanno colmato la fossa compresa tra l'Appennino Daunio e il Gargano. Si tratta di argille azzurre, sabbie argillose e sabbie giallastre di ambiente litorale e di alluvioni terrazzate, con frequenti affioramenti di terre nere. Il paesaggio pedologico del tavoliere foggiano è piuttosto omogeneo. I suoli che presentano la maggiore differenziazione nel profilo rappresentano degli Inceptisuoli (ARU, 1979).

3.5 Inquadramento Geologico delle province di Palermo e Trapani (Sicilia):

I suoli che caratterizzano la porzione sud occidentale della Sicilia, si sono sviluppati su un substrato roccioso rappresentato rispettivamente dai calcari del Cretaceo o da calcareniti del Pleistocene.

3.6 Inquadramento Geologico delle province di Asti e Torino (Piemonte):

I siti presi in considerazione nella regione del Piemonte interessano le località di Poirino (provincia di Asti), Vigone, S. Maurizio Canavese e Carmagnola (provincia di Torino). Tutti i suoli analizzati hanno un'origine alluvionale (Quaternario).

3.6.1 Inquadramento Geologico del Piemonte:

Le aree interessate dal campionamento ricadono nei seguenti fogli geologici: foglio 57 (Vercelli), foglio 58 (Mortara), foglio 70 (Alessandria), foglio 69 (Asti), foglio 56 (Torino), foglio 68 (Carmagnola), foglio 81 (Ceva), foglio 67 (Pinerolo), foglio 91 (Boves), foglio 80 (Cuneo) e foglio 82 (Genova). Le formazioni affioranti sulle quali si sono sviluppati i suoli di Vercelli sono rappresentate da: le Alluvioni ghiaioso-sabbiose, talora terrazzate, di origine continentale, del Quaternario (Pleistocene-Olocene); le sabbie di Valle Andona, sabbie gialle con banchi di arenarie, di origine marina del Terziario (Pliocene superiore); le argille e silt di Lugagnano, di origine marina del Terziario (Pliocene medio-superiore). Nell'area di Mortara i litotipi affioranti sono: le alluvioni terrazzate sabbioso-ghiaiose di origine continentale, dell'Olocene e le marne grigie-azzurre di Sant'Agata Fossili del Miocene. Ad Alessandria affiorano le alluvioni sabbioso-siltoso-argillose del Pleistocene e le marne di Cessole del Miocene. Ad Asti le formazioni sono rappresentate dalle alluvioni ghiaioso-sabbiose del Pleistocene e dalla marne di Sant'Agata Fossili del Miocene; a Torino affiorano le argille e marne azzurrognole di origine marina del Miocene e le alluvioni dell'Olocene, a Carmagnola ci sono le alluvioni del Pleistocene e Olocene, così come a Cuneo e a Boves.

3.7 Inquadramento Geologico delle province di Trento:

Il territorio della provincia di Trento è caratterizzato da una notevole eterogeneità climatica e da una varietà geolitologica e morfologica. Tale aspetto si riflette in un'ampia gamma di suoli, più o meno profondi, più o meno sviluppati, calcarei o privi di carbonati e da estremamente acidi a subalcalini (Sartori et al., 1997).

I suoli analizzati si sono sviluppati su un substrato carbonatico (Giurassico-Cretaceo), ricchi di sostanza organica, nei quali il processo di decarbonatazione non è spinto a tal punto da privare completamente di carbonati gli orizzonti di superficie.

4. ELABORAZIONE DATI

Complessivamente sono stati esaminati ed elaborati 235 ripartiti tra quattro litologie e sette regioni come indica lo schema di seguito proposto:

		Alluvioni	Arenarie	Argille	Calcari	
		96	37	50	51	
Emilia Romagna	Lazio	Puglia	Piemonte	Sicilia	Toscana	Trentino
62	20	8	94	20	18	13

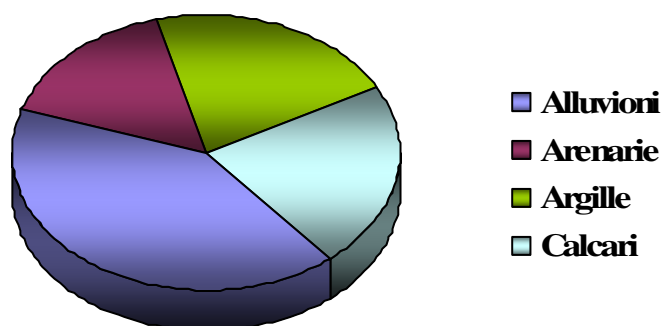


Fig. 4. Rappresentazione grafica della distribuzione dei dati nei quattro litotipi.

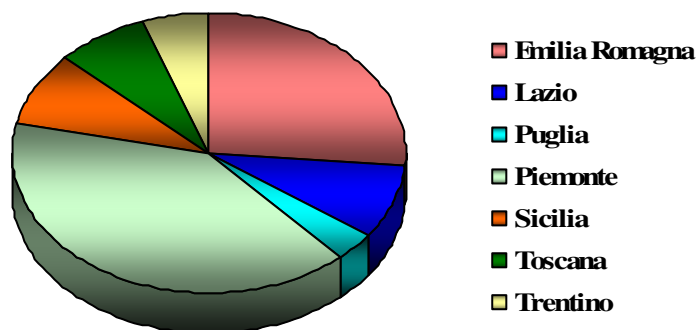


Fig. 4.1 Rappresentazione grafica della distribuzione regionale dei dati.

L'elaborazione statistica dei valori delle concentrazioni dei metalli pesanti nei suoli, è stata eseguita utilizzando il software "Statgraphics Plus".

I metodi grafici utilizzati comprendono le seguenti tipologie di rappresentazione grafica:

I box-and-whisker plots, che permettono di avere un'informazione immediata del tipo di distribuzione e della presenza dei valori anomali. Sono inoltre molto utili per il confronto di differenti datasets.

Il box-plots è costituito da tre parti fondamentali:

- un corpo principale dei dati indicato da una scatola (box);
- le code della distribuzione indicate da linee (whiskers);
- i valori estremi della distribuzione indicati da punti.

Nel linguaggio statistico le terminazioni della scatola sono dette "chiusure" (hinges), e coincidono con il quartile superiore ed il quartile inferiore; la mediana, invece, è indicata da un punto interno alla scatola.

Le linee che escono dalla scatola (whiskers) si estendono sino ai valori estremi della distribuzione (outliers). La posizione dei valori anomali o sospetti è indicata con un punto.

La scatola rappresenta sempre lo stesso numero percentuale di valori.

Generalmente le linee che escono dalla scatola si impostano su valori tali per cui gli estremi sono compresi tra il 95% e il 99% e di conseguenza gli outliers sono i valori maggiori del 99%.

Questi grafici sono molto utili per confrontare più set di dati al fine di identificare somiglianze o differenze.

È un metodo per rappresentare una distribuzione statistica del tipo:

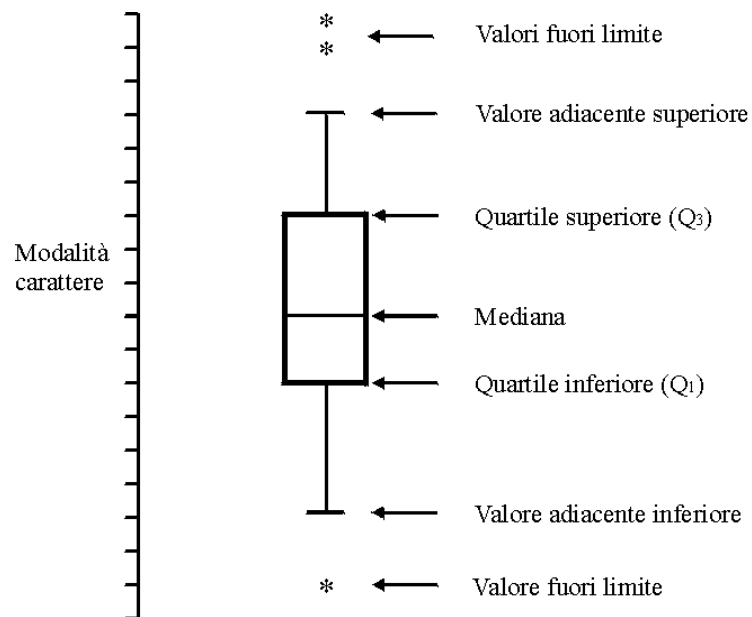


Fig. 4.2. Rappresentazione grafica delle parti costituenti il box-plot.

La linea interna alla scatola rappresenta la Mediana della distribuzione. Le linee estreme della scatola rappresentano il primo ed il terzo quartile.

La distanza tra il terzo ed il primo quartile, Distanza interquartilica, è una misura della dispersione della distribuzione. Il 50% delle osservazioni si trovano comprese tra questi due valori. Se l'intervallo interquartilico è piccolo, tale metà delle osservazioni si trova fortemente concentrata intorno alla mediana; all'aumentare della distanza interquartilica aumenta la dispersione del 50% delle osservazioni centrali intorno alla mediana.

Le distanze tra ciascun quartile e la mediana forniscono informazioni riguardo la forma della distribuzione. Se una distanza è diversa dall'altra allora la distribuzione, è asimmetrica.

Le linee che si allungano dai bordi della scatola (Baffi) individuano gli intervalli in cui sono collocati i valori rispettivamente minori di Q_1 e maggiori di Q_3 ; i punti estremi dei "baffi" evidenziano i valori adiacenti.

Se si indica con $r = (Q_3 - Q_1)$ la differenza interquartilica, il valore adiacente inferiore (VAI) è il valore più piccolo tra le osservazioni che risulta maggiore o uguale a $Q_1 - 1,5r$.

Il valore adiacente superiore (VAS), invece, è il valore più grande tra le osservazioni che risulta minore o uguale a $Q_3 + 1,5r$. Pertanto se gli estremi della distribuzione sono contenuti

tra $Q1-1,5r$ e $Q3+1,5r$ essi coincideranno con gli estremi dei "baffi", altrimenti come estremi verranno usati i valori $Q1-1,5r$ e $Q3+1,5r$.

I valori esterni a questi limiti (esterni rispetto ai valori adiacenti, chiamati in genere valori anomali), vengono segnalati individualmente nel box-plot per meglio evidenziarne la presenza e la posizione. Questi valori infatti costituiscono una "anomalia" rispetto alla maggior parte dei valori osservati e pertanto è necessario identificarli per poterne analizzare le caratteristiche e le eventuali cause che li hanno determinati. Essi forniscono informazioni ulteriori sulla dispersione e sulla forma della distribuzione.

Quando i valori adiacenti, superiore e inferiore, coincidono con gli estremi della distribuzione non comparirà alcun valore fuori limite.

I valori adiacenti inferiore e superiore forniscono informazioni sulla dispersione e sulla forma della distribuzione ed anche sulle code della distribuzione.

Misure di posizione:

A questa classe di misure appartengono una serie di parametri statistici quali: media, mediana, valore massimo, valore minimo, quartile superiore (U.Q.) e quartile inferiore (L.Q.). La mediana è un altro parametro che da informazioni sintetiche sui valori di distribuzione. E' utilizzato nelle distribuzioni non simmetriche, non risente dei valori anomali e rappresenta il valore centrale della distribuzione. Rappresenta il valore di mezzo in una sequenza ordinata: se la sequenza è dispari essa è rappresentata dal valore di mezzo, se la sequenza è pari è rappresentata dalla media aritmetica dei due valori centrali.

Misure di variabilità

Queste misure vengono utilizzate per descrivere la variabilità (dispersione) dei valori osservati. Alle misure di dispersione appartengono: **range**, **deviazione standard**, **varianza** e **differenza interquartilica**.

Il **range** rappresenta la differenza tra il valore massimo ed il valore minimo di una variabile e non tiene conto della distribuzione di frequenza.

La **deviazione standard** (standard deviation) esprime la variazione, tra i valori della distribuzione, di un insieme di osservazioni e rappresenta una misura della dispersione intorno al valore medio. E' espressa matematicamente dalla radice quadrata della media aritmetica dei quadrati degli scarti dalla media:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - m)^2}{n}}$$

La **varianza** rappresenta il quadrato della deviazione standard:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - m)^2}{n}$$

5. DISCUSSIONE DATI

Di seguito sono riportati i grafici rappresentativi della distribuzione delle concentrazioni nei suoli che si sono formati su litologie differenti, affioranti in alcune regioni italiane, indicate convenzionalmente con dei numeri (vedi tabelle 5a e 5b). La discussione proposta interesserà dunque ciascun elemento analizzato, cercando quindi di individuare, lì dove siano riconoscibili, delle correlazioni con il litotipo costituente il substrato.

NUMERO	LITOLOGIA
11	Alluvioni
12	Arenarie
13	Calcari
14	Argille

Tab. 5a. Schematizzazione delle litologie analizzate

NUMERO	REGIONI
1	Emilia-Romagna
2	Toscana
3	Piemonte
4	Sicilia
5	Puglia
6	Trentino
7	Lazio

Tab. 5b. Schematizzazione delle regioni considerate

I dati sono stati elaborati mediante differenti metodi statistici per valutare quale, tra quelli impiegati, poteva meglio disegnare delle linee guida metodologiche per la definizione del fondo naturale.

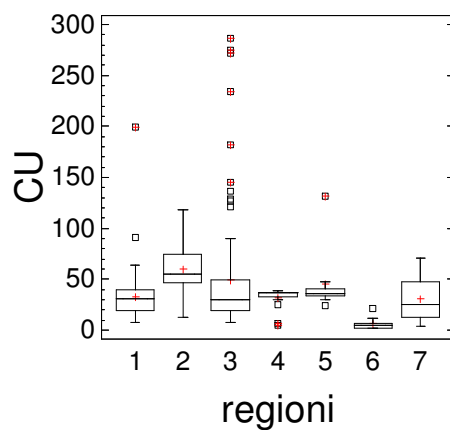
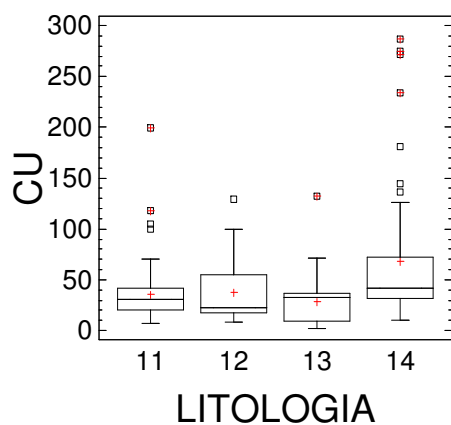
L'analisi statistica è stata eseguita su un discreto numero di dati ed i metodi statistici applicati hanno previsto misure della tendenza centrale (media e mediana), misure della variabilità (varianza) e della distribuzione (skewness and kurtosis) del set di dati. In particolare le analisi

skewness e kurtosis sono state interessanti. Infatti, la skewness è un valore usato per misurare la forma della curva della distribuzione, ossia quanto sia piatta o ripida tale curva rispetto ad una distribuzione Gaussiana. Tuttavia sono effettuati entrambi le misure skewness e kurtosis per deviazioni significative dalla distribuzione Gaussiana. Quando i valori dei coefficienti misurati sono al di fuori dell'intervallo che va da -2.0 a +2.0, i dati deviano in maniera significativa dalla distribuzione normale. Nel nostro caso, nessun set di dati mostra una distribuzione Gaussiana in accordo con quanto emerge dalle misure del skewness e dal kurtosis. Per questa ragione, nella fase successiva sono state cercate differenze statisticamente significative tra i set di dati (ogni metallo compare in ciascuna delle quattro classi litologiche) usando la mediana come misura della tendenza centrale. Le differenze sono state analizzate mediante il Kruskal-Wallis test. Questo test verifica se le mediane all'interno di ciascun set di dati sono le stesse. I dati provenienti dall'intero set sono combinati e classificati dal più piccolo al più grande. Quindi è stimato il valore medio in ciascun set di dati. Quando la probabilità (valore-p) è inferiore a 0.05, c'è una differenza significativa tra le mediane in corrispondenza del 95,0%. I Box-e-Whisker plots sono delle rappresentazioni grafiche utilizzate per mettere in evidenza se le mediane sono significativamente diverse tra loro. I risultati ottenuti dal Kruskal-Wallis test non hanno messo in evidenza nessuna differenza statisticamente significativa tra il contenuto di ciascun metallo nei diversi suoli rappresentativi dei diversi substrati rocciosi.

Al contrario, il 95° percentile (valore al di sotto del quale è concentrato il 95% dei dati) rivela marcate differenze in funzione delle caratteristiche litologiche dei suoli e del metallo analizzato. Sulla base dei risultati dei tests statistici e prendendo in considerazione l'alta variabilità associata al tipo di metallo analizzato e alla litologia del suolo, si è deciso di considerare il 95° percentile come giusto approccio metodologico per stabilire il fondo naturale degli elementi in traccia presenti nei suoli Italiani.

La varianza associata ai set di dati relativi alle diverse litologie per ciascun elemento considerato è risultata inoltre molto diversa. Ciò nonostante si deve sottolineare come primo risultato generale che non sono state trovate variazioni significative tra le quattro litologie prese in considerazione per quanto riguarda il limite inferiore del range di valori considerati mentre a seconda dell'elemento studiato e delle varie litologie sono state individuate differenze a livello del 95° percentile.

Passiamo quindi ad analizzare i risultati relativi a ciascun elemento studiato.



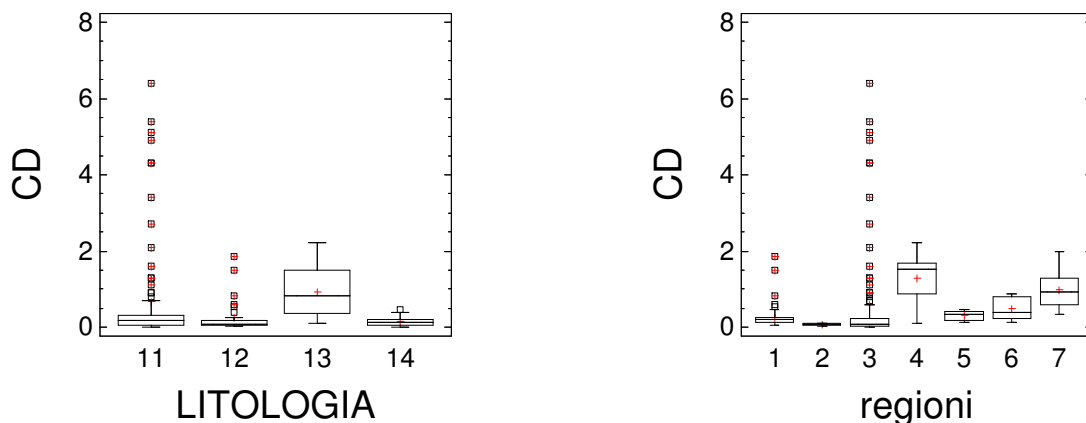
CU: La concentrazione del Cu nelle tre litologie: alluvioni, arenarie, calcari assume valori simili; nelle argille invece la mediana è spostata verso valori superiori che negli altri casi e allo stesso tempo si registrano molti outliers. Tuttavia è possibile notare che il comportamento del rame sembra non essere influenzato dalle caratteristiche geochimiche del litotipo a cui si riferisce.

95° percentile Cu (ppm)	
Alluvioni	55,9
Calcari	55
Arenarie	90
Argille	71,9

Fig. 5. Valori del 95° percentile del Cu

Mediana Cu (ppm)	
Alluvioni	35
Calcari	33
Arenarie	22
Argille	41

Fig. 5.1. Valori della mediana del Cu



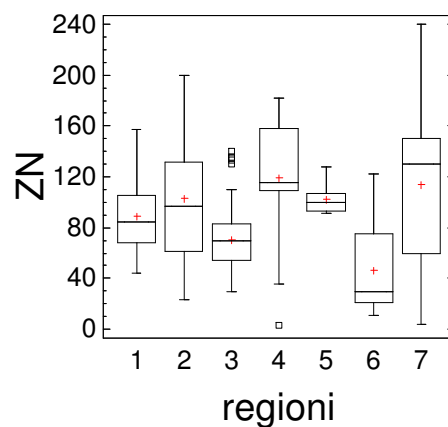
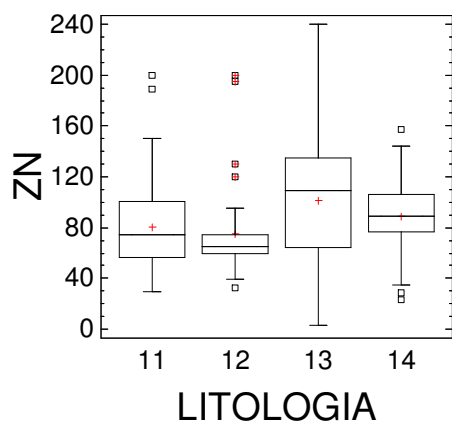
CD: L'andamento delle concentrazioni del Cd nelle alluvioni, nelle arenarie e nelle argille è piuttosto simile; tuttavia si registrano una serie di valori anomali nelle alluvioni. Tale osservazione si basa sulla considerazione che le alluvioni rappresentano un litotipo piuttosto eterogeneo sia per composizione granulometrica che per composizione chimica, la cui variabilità aumenta in funzione delle caratteristiche geologiche e litologiche del sito in cui si trovano. Nei calcari la mediana è spostata verso valori maggiori che negli altri casi, ma senza discostarsi in maniera significativa.

95° percentile Cd (ppm)	
Alluvioni	0,4
Calcari	2
Arenarie	0,17
Argille	0,3

Fig. 5.2. Valori del 95° percentile del Cd

Mediana Cd (ppm)	
Alluvioni	0,18
Calcari	0,816
Arenarie	0,08
Argille	0,13

Fig. 5.3. Valori della mediana del Cd



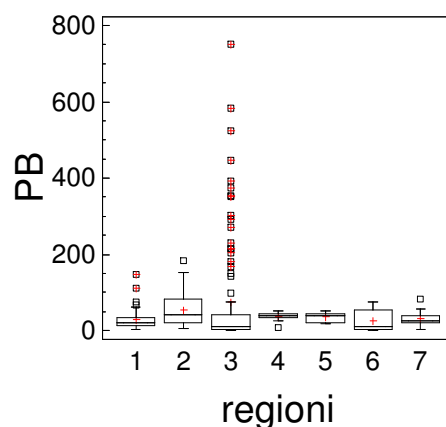
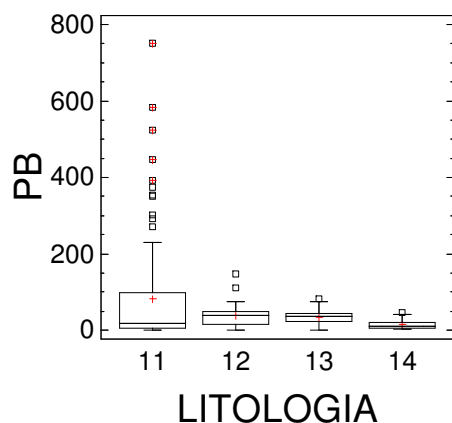
ZN: Le concentrazioni dello Zn nelle alluvioni, nelle arenarie e nelle argille non presentano variazioni significative, mentre nei calcari, le concentrazioni dello Zn assumono valori maggiori, come indica la scatola del box-plot.

95° percentile Zn (ppm)	
Alluvioni	138
Calcari	182
Arenarie	87
Argille	135,5

Fig. 5.4. Valori del 95° percentile dello Zn

Mediana Zn (ppm)	
Alluvioni	74
Calcari	109
Arenarie	65,3
Argille	89,1

Fig. 5.5. Valori della mediana dello Zn



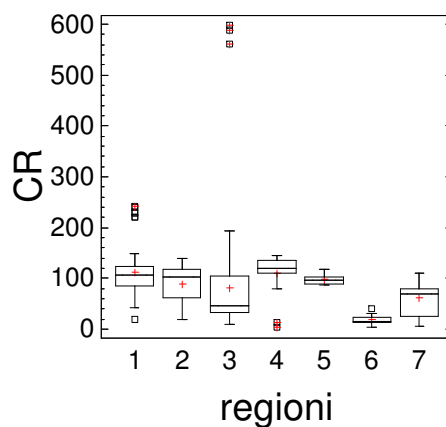
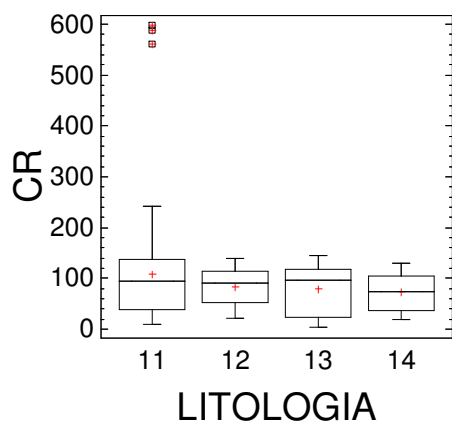
PB: I valori del Pb nelle argille, nelle arenarie e nei calcari non variano, è possibile ipotizzare che il Pb non si arricchisce in nessuna delle seguenti litologie; tuttavia molti valori fuori limite si registrano nelle alluvioni, è probabile che all'interno del campione di suolo analizzato possano essere contenuti dei minerali, come spesso accade, o che il suolo non sia del tutto incontaminato, dunque frutto di un inquinamento di natura antropica.

95° percentile Pb (ppm)	
Alluvioni	215
Calcari	58
Arenarie	68
Argille	34

Fig. 5.6. Valori del 95° percentile del Pb

Mediana Pb (ppm)	
Alluvioni	17,8
Calcari	36
Arenarie	38
Argille	10,25

Fig. 5.7. Valori della mediana del Pb



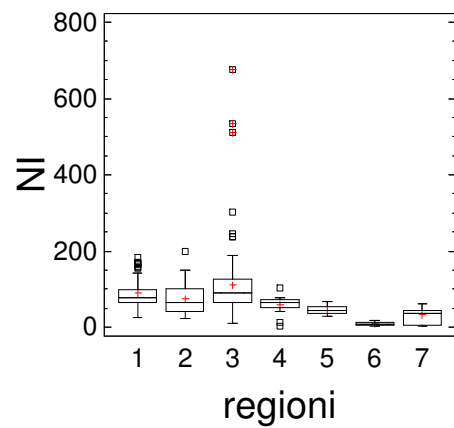
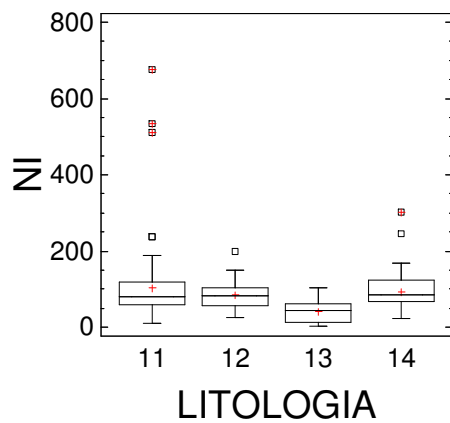
CR: Il Cr assume concentrazioni del tutto simili in tutte le litologie considerate, con l'eccezione della comparsa di alcuni valori fuori limite nelle alluvioni, che come è stato già ipotizzato possono derivare dalla presenza di eventuali mineralizzazioni nell'area campionata o come più spesso accade il suolo sia contaminato.

95° percentile Cr (ppm)	
Alluvioni	220
Calcari	141
Arenarie	132
Argille	124,3

Fig. 5.7. Valori del 95° percentile del Cr

Mediana Cr (ppm)	
Alluvioni	99
Calcari	96
Arenarie	90,35
Argille	74,5

Fig. 5.8. Valori della mediana del Cr



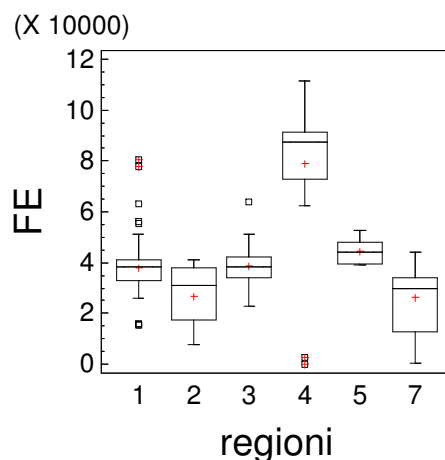
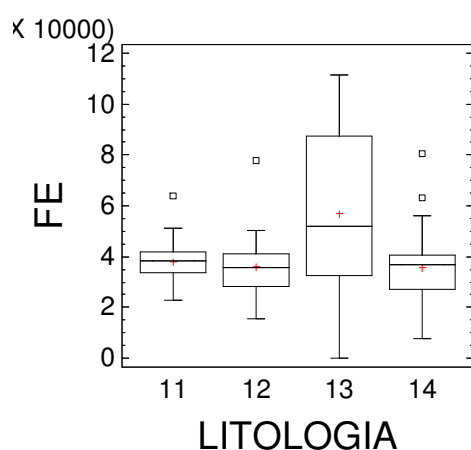
NI: La distribuzione delle concentrazioni del Ni nelle alluvioni arenarie ed argille è simile, ad eccezione dei valori fuori limite che compaiono nelle alluvioni e nelle argille dove, per fenomeni di adsorbimento dovuti alla componente argillosa, i metalli si arricchiscono. Nei calcari, invece la concentrazione del Ni si riduce compatibilmente con la composizione di questo litotipo.

95° percentile Ni (ppm)	
Alluvioni	170
Calcari	76
Arenarie	150
Argille	157

Fig. 5.8. Valori del 95° percentile del Ni

Mediana Ni (ppm)	
Alluvioni	80,3
Calcari	44
Arenarie	81,5
Argille	84,8

Fig. 5.9. Valori della mediana del Ni



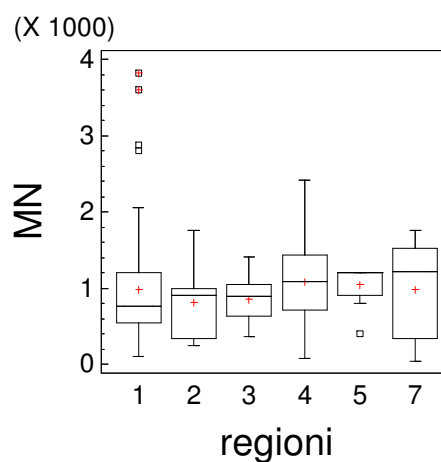
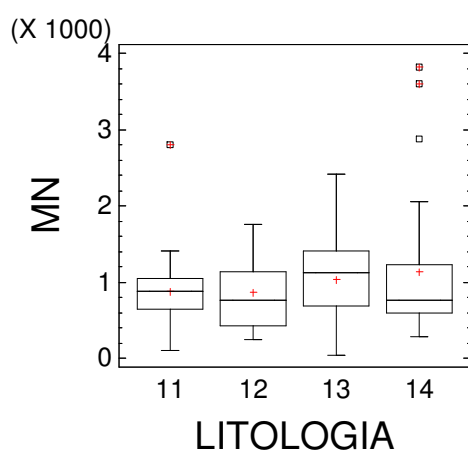
FE: Nelle alluvioni, nelle arenarie e nelle argille le mediane risultano pressoché allineate; nei calcari invece si registra un'elevata concentrazione del Fe. Tale incremento consente di ipotizzare che i calcari analizzati siano interessati da processi di alterazione, favoriti forse da una permeabilità secondaria che spesso accompagna e condiziona l'evoluzione di tali processi. La formazione degli ossidi all'interno degli ammassi rocciosi, in ambiente esogeno, è imputabile ad una probabile circolazione di acque aggressive (forse di origine profonda) e ferrose che sfruttando vie preferenziali di scorrimento quali discontinuità o linee tettoniche, possono veicolare come spesso accade, i cationi di alcuni metalli come il Fe(II), Al(III), ed il Mn(II). Tali acque favorendo dunque i processi di alterazione (dissoluzione) permettono dunque la circolazione in condizioni riducenti e la precipitazione dei metalli sotto forma di ossidi in condizioni ossidanti.

95° percentile Fe (ppm)	
Alluvioni	45600
Calcari	104200
Arenarie	46500
Argille	56000

Fig. 5.9. Valori del 95° percentile del Fe

Mediana Fe (ppm)	
Alluvioni	38200
Calcari	52000
Arenarie	35500
Argille	36600

Fig. 5.10. Valori della mediana del Fe



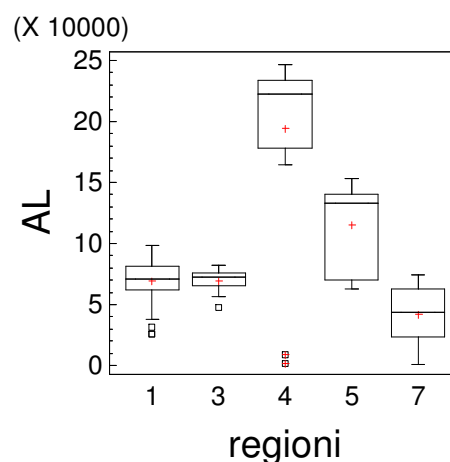
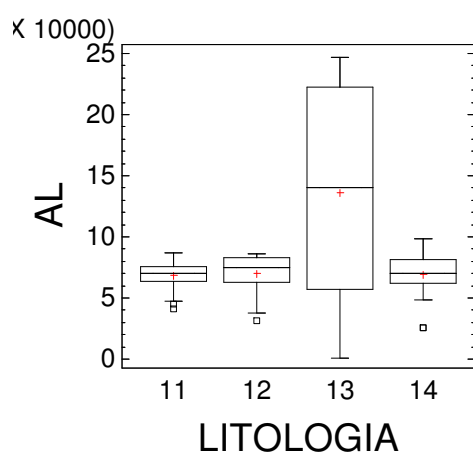
MN: Il Mn nelle arenarie così come nelle argille assume concentrazioni simili; nelle alluvioni si registrano valori minori rispetto ai restanti litotipi. Nei calcari il Mn si arricchisce data la sua affinità nel legarsi con l'anione CO_3^{2-} e nel formare quindi carbonati.

95° percentile Mn (ppm)	
Alluvioni	1322
Calcari	2083
Arenarie	1753
Argille	1575

Fig. 5.10. Valori del 95° percentile del Mn

Mediana Mn (ppm)	
Alluvioni	877
Calcari	1117
Arenarie	760
Argille	765

Fig. 5.11. Valori della mediana del Mn



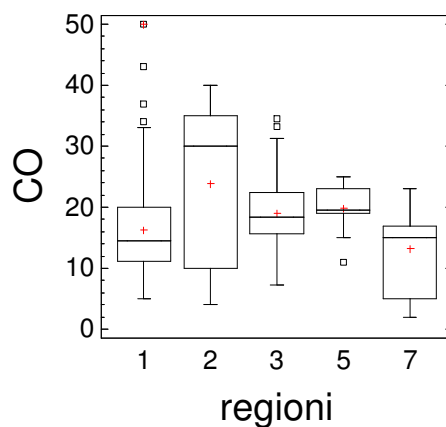
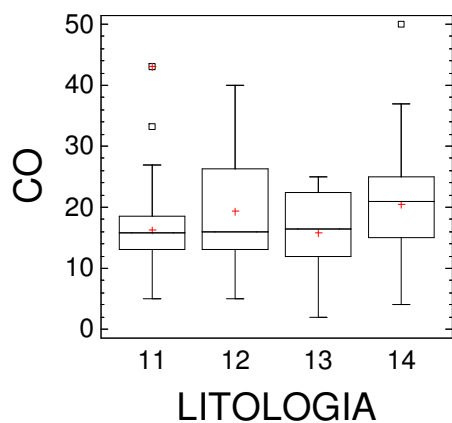
AL: Come è ben rappresentato dai box-plots, le concentrazioni dell'Al nelle alluvioni, nelle arenarie e nelle argille sono simili, ad eccezione dei calcari dove è possibile ipotizzare un fenomeno simile a quello già citato per il Fe.

95° percentile Al (ppm)	
Alluvioni	82300
Calcari	240900
Arenarie	86000
Argille	97000

Fig. 5.11. Valori del 95° percentile di Al

Mediana Al (ppm)	
Alluvioni	70200
Calcari	140000
Arenarie	75100
Argille	70250

Fig. 5.12. Valori della mediana di Al



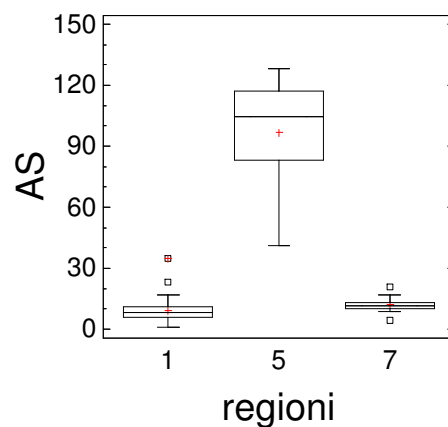
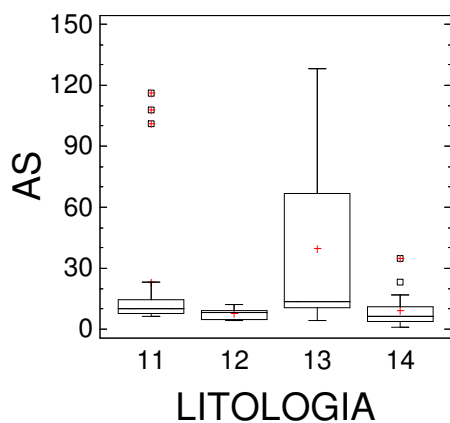
CO: Le mediane relative alle concentrazioni del Co sono pressoché allineate, in tutti e quattro i litotipi non si registrano variazioni significative.

95° percentile Co (ppm)	
Alluvioni	21
Calcari	25
Arenarie	38
Argille	34

Fig. 5.12. Valori del 95° percentile del Co

Mediana Co (ppm)	
Alluvioni	15,85
Calcari	16,5
Arenarie	16
Argille	21

Fig. 5.13. Valori della mediana del Co



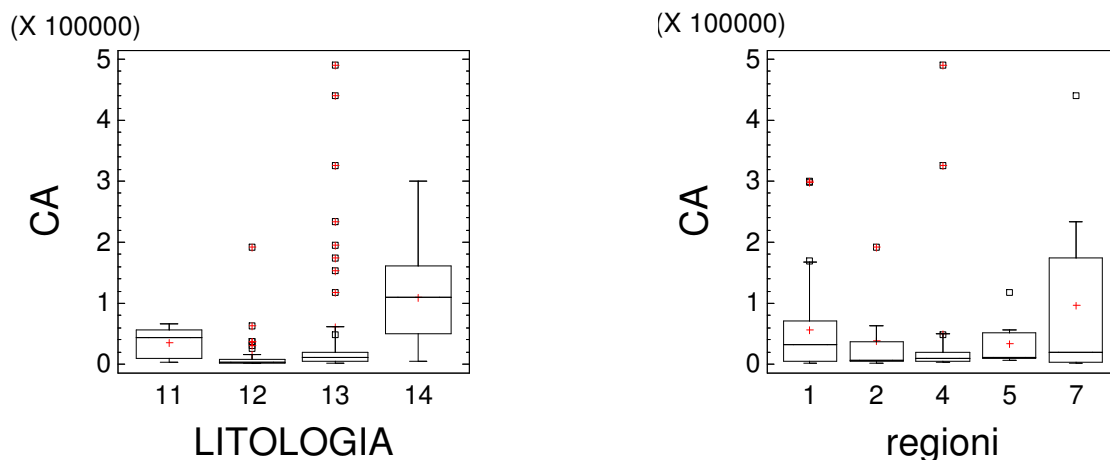
AS: L'Arsenico nelle alluvioni, nelle argille e nelle arenarie assume concentrazioni basse a differenza dei calcari dove si arricchisce, questo dato potrebbe essere associato ad un fenomeno di contaminazione dei suoli che si sono sviluppati sul substrato carbonatico esaminato.

95° percentile As (ppm)	
Alluvioni	15,55
Calcari	127
Arenarie	12
Argille	14

Fig. 5.14. Valori del 95° percentile del As

Mediana As (ppm)	
Alluvioni	10
Calcari	13,75
Arenarie	8
Argille	6,5

Fig. 5.15. Valori della mediana del As



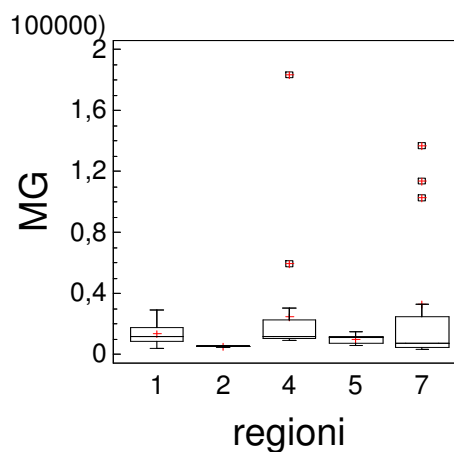
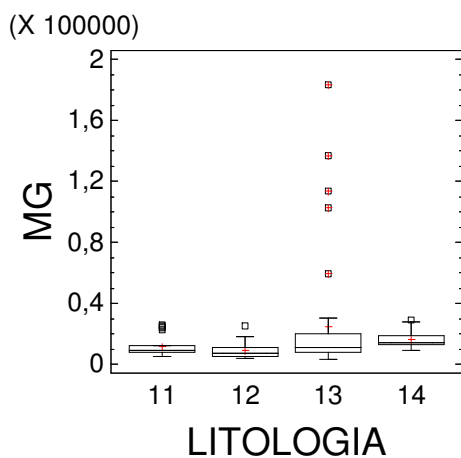
CA: Il calcio presenta concentrazioni diverse nelle varie litologie, ed anche nelle stesse si registra un'elevata variabilità segnalata dai molti valori fuori limite presenti in particolare nei calcari e in misura minore nelle arenarie. Questo singolare aspetto può dipendere dalla % di micrite presente nei calcari analizzati la cui presenza ne condiziona la quantità di carbonato di calcio causando un decremento di quest'ultimo.

95° percentile Ca (ppm)	
Alluvioni	65300
Calcari	194800
Arenarie	37500
Argille	298000

Fig. 5.16. Valori del 95° percentile del Ca

Mediana Ca (ppm)	
Alluvioni	44000
Calcari	11100
Arenarie	2800
Argille	109500

Fig. 5.17. Valori della mediana del Ca



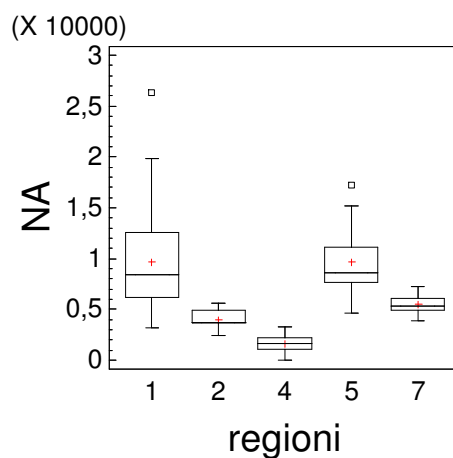
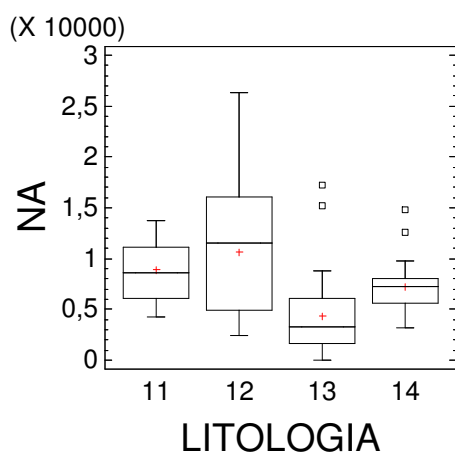
MG: Il Magnesio ha un comportamento geochimico del tutto simile a quello del calcio, infatti il grafico mette in evidenza tale affinità, che emerge soprattutto dall'analisi dei box-plots riferiti ai calcari.

95° percentile Mg (ppm)	
Alluvioni	12400
Calcari	23400
Arenarie	15200
Argille	20000

Fig. 5.18. Valori del 95° percentile del Mg

Mediana Mg (ppm)	
Alluvioni	8900
Calcari	10700
Arenarie	7300
Argille	14450

Fig. 5.19. Valori della mediana del Mg



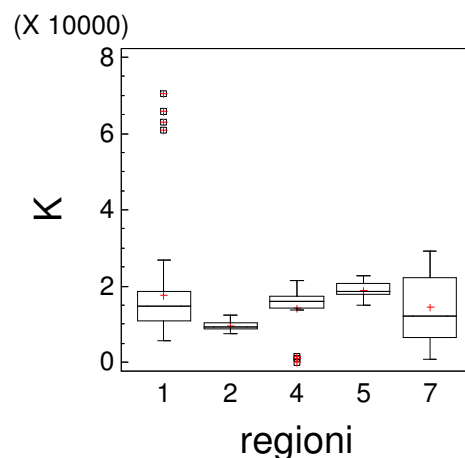
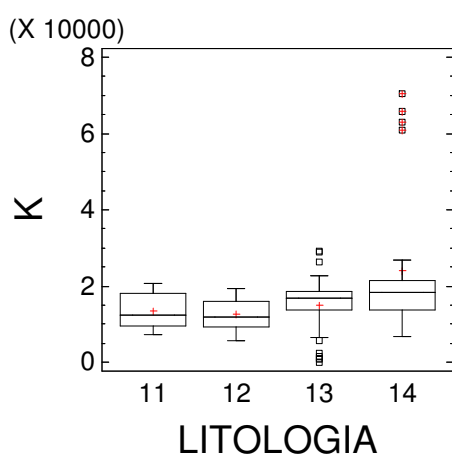
NA: Il Sodio si ripartisce in modo piuttosto variabile nelle quattro litologie prediligendo, però le arenarie che, secondo il tipo di ambiente deposizionale (es. marino) in cui sono sedimentate possono far registrare delle concentrazioni più o meno elevate di sodio.

95° percentile Na (ppm)	
Alluvioni	13000
Calcari	8600
Arenarie	19800
Argille	9100

Fig. 5.20. Valori del 95° percentile del Na

Mediana Na (ppm)	
Alluvioni	8600
Calcari	3300
Arenarie	11500
Argille	7250

Fig. 5.21. Valori della mediana del Na



K: I box-plots del potassio sono simili, ciò lascia presupporre che tale elemento non si arricchisce in modo considerevole in un litotipo o in un altro; tuttavia osservando il grafico delle argille è possibile individuare una serie di valori anomali, ossia fuori limite che possono dipendere dalle caratteristiche mineralogiche delle argille da cui provengono; infatti la maggiore o minore presenza dei silicati nei litotipi argillosi, di cui il potassio ne rappresenta uno dei costituenti, condiziona l'abbondanza di tale elemento.

95° percentile K (ppm)	
Alluvioni	20500
Calcari	20900
Arenarie	18700
Argille	21800

Fig. 5.22. Valori del 95° percentile del K

Mediana K (ppm)	
Alluvioni	12400
Calcari	11900
Arenarie	16800
Argille	18400

Fig. 5.23. Valori della mediana del K

6. CONCLUSIONI

- In generale si osserva che nella determinazione del fondo naturale degli elementi esaminati, il set di dati riferiti al 95° percentile cambia considerevolmente se confrontato con quelli ottenuti dalla mediana, in particolare tale aspetto emerge analizzando i dati delle concentrazioni degli elementi presenti nelle alluvioni. Dunque l'approccio metodologico che consente la determinazione dei valori di fondo considerando il 95° percentile, permette di mettere in evidenza quanto sia importante considerare la variabilità dei set di dati che, come è emerso dipendono dal contesto geo-litologico a cui si riferiscono.
- Alcuni elementi quali Pb, Cr, Ni presentano affinità geochimiche assumendo concentrazioni maggiori nei suoli che si sono sviluppati sulle alluvioni rispetto agli altri litotipi presi in considerazione. Ciò può essere imputabile alla natura litologica, e chimica delle alluvioni, le cui caratteristiche eterogenee della: granulometria, mineralogia ecc., possono influenzare la variabilità dei valori del set di dati.
- Fe, Mn, Al, Cd, Zn, As, Mg sono prevalentemente concentrati nei suoli carbonatici; per alcuni di essi è nota la tendenza nel formare i carbonati come per il Mn, lo Zn e in misura minore anche il Fe. Tuttavia non è da escludere la possibilità che tali elementi siano presenti nei suoli analizzati sottoforma di ossidi e idrossidi, la cui formazione può essere riconducibile all'azione dei processi di alterazione esercitati dalle acque meteoriche e/o profonde. I parametri quali chimismo, temperatura delle acque insieme alla permeabilità secondaria esercitano una notevole influenza sui processi di dissoluzione, trasporto e precipitazione. Dunque la composizione dei suoli può risentire dell'effetto dei processi di alterazione che possono interessare il substrato carbonatico.
- il K ed il Cu presentano delle concentrazioni maggiori nei suoli sviluppatisi su substrato argilloso, ciò probabilmente è da ricondurre ai fenomeni di adsorbimento esercitate dai colloidi di cui le argille fanno parte.
- Infine le correlazioni emerse nel corso di tale studio risentono del limitato numero di dati a disposizione, dunque per compiere uno studio più esaustivo e per verificare l'applicabilità della metodologia basata sulla caratterizzazione geochimica di un suolo come strumento conoscitivo della natura geologica del substrato roccioso è opportuno avere a disposizione un vasto set di dati.

7. BIBLIOGRAFIA

ABOLLINO O., ACETO M., MALANDRINO M., MENTASTI E., SARZANINI C., PETRELLA F. (2002) - “Heavy metals in agricultural soils from Piedmont, Italy. Distribution, speciation and chemometric data treatment”. *Chemosphere* 49, pp. 545–557.

ALESSIO G. (ARPA PIEMONTE), FABIETTI G., (ARPA PIEMONTE), REGIS F., (ARPA PIEMONTE), ROAGNA C. (ARPA PIEMONTE, 2000) - ANPA (Agenzia Nazionale per la Protezione dell’Ambiente). “Censimento delle reti di monitoraggio sul suolo in Europa”.

ALESSIO G., BAZZOFFI P., BRENNI S., DOTTI N., FABIETTI G., FRANCAVIGLIA R., GIANDON P., LAZZARI M., LEONCINI S., PALLADINO G., RASIO R., REGIS F., RIGHINI C., ROAGNA C., SETTI M., TRIVELLATO S. (2001)- “Atlante degli indicatori del suolo”. ANPA (Agenzia Nazionale per la Protezione dell’Ambiente)

ANGELONE M., BINI C., LEONI L., ORLANDI C., SARTORI F. (1988) - “I suoli del bacino del Brasimone (BO): pedogenesi, mineralogia, geochimica”. *Miner. Petrogr. Acta*. Vol. XXXI, pp. 217-241.

BELLANCA A., HAUSER S., NERI R., PALUMBO B. (1996) – “Mineralogy and geochemistry of Terra Rossa soils, western Sicily: insights into heavy metal fractionation and mobility”. *The Science of the Total Environment*. Vol. 193, pp. 57-67.

BINI C., FERRETTI O., GHIARA E., GRAGNANI R., (1986) – “Distribuzione e circolazione degli elementi in traccia nei suoli. Pedogenesi, mineralogia e geochimica dei suoli dell’Emilia Occidentale”. *Rendiconti società italiana di mineralogia e petrologia*. Vol. 41 (1), pp. 95-112.

BINI C., GHIARA E., GRAGNANI R., (1984) – “Distribuzione degli elementi in traccia nei suoli. Pedologia e geochimica di una toposequenza sul versante occidentale della Cima Vertana (Gruppo del Cevedale, A. Adige)”. *Rendiconti società italiana di mineralogia e petrologia*. Vol. 39, pp. 555-566.

BINI C., CORADOSSI N., FROIO A. M., GRAGNANI R., (1986-1987) – “Mineralogia e geochimica dei suoli sviluppati su formazioni mio-plioceniche dell’Appennino Tosco-Romagnolo. *Miner. Petrogr. Acta*. Vol. XXX, pp. 181-202.

- BINI C., FERRETTI O., GHIARA E., GRAGNANI R., (1986)** – “Distribuzione e circolazione degli elementi in traccia nei suoli. Suoli della Puglia. Rendiconti società italiana di mineralogia e petrologia. Vol. 39 (1), pp. 281-296.
- BINI C., FERRETTI O., ORLANDI C., TORCINI S., (1986)** – “Distribuzione e circolazione degli elementi in traccia nei suoli. Una sequenza altimetrica di suoli su rocce carbonatiche del M.te Terminillo (Rieti)”. Rendiconti società italiana di mineralogia e petrologia. Vol. 41 (2), pp. 297-309.
- BINI C., DALL’AGLIO M., GRAGNANI R., PAPAGNI V., (1986)** – “Distribuzione e circolazione degli elementi in traccia nei suoli”. Studio di una zona agricola del Chianti. Rendiconti società italiana di mineralogia e petrologia. Vol. 38 (2), pp. 803-816.
- BINI C., GENTILI L., MALECI BINI L., VASELLI O. (1993)** – “ Trace elements in plants and soils of unrbn parks (Florence, Italy)”Atti III Convegno Nazionale “Parchi e Giardini storici”, Pompei, II, pp. 364-374.
- CALZOLARI C., (1994)** – “Il Suolo”. Bollettino dell’Associazione Italiana Pedologi – AIP 1-3 2003.
- CALZOLARI C., (1994)** – “Il Suolo”. Bollettino dell’Associazione Italiana Pedologi – AIP 1-3 2004.
- COSTANTINI E.A.C., RIGHINI G.** – “Processi degradativi dei suoli nelle regioni pedologiche italiane”. Istituto Sperimentale per lo Studio e la Difesa del Suolo. Centro Nazionale di Cartografia Pedologica. <http://www.issds.it/cncp>
- COSTANTINI E.A.C., (1996).** “Le analisi fisiche nella definizione della qualità dei suoli per la valutazione del territorio” .Istituto Sperimentale per lo Studio e la Difesa del Suolo.
- D’AGOSTINO A. M., FONTONE D., GIANSAANTI P., GRISELLI B., NAPPI P., PROFETA A., ANGELINI P., JACOBINI C., SBALCHIERO A., SBRILLI G., ZULLINI A., MENTA C. (2004)** – “Guida tecnica sui metodi di analisi per il suolo e i siti contaminati. Utilizzo di indicatori biologici ed ecotossicologici”. APAT Agenzia per la Protezione dell’Ambiente e per i Servizi Tecnici.
- DAVYDOVA S. (2004)** – “Heavy metals as toxicants in big cities”. Microchemical Journal 79 (2005) 133– 136 www.elsevier.com/locate/microc
- DOMY C. A. (1992)** - “Biogeochemistry of Trace Metals”. Environmental aspects. 3. Biogeochemical cycles. II. Series.

FORNASERI M. (1988) - “Il ciclo minore e i suoi prodotti”. Lezioni di Geochimica. Capitolo X; pag. 313 - 366.

MARSHALL C. P., FAIRBRIDGE R. W., (1999) - Encyclopedia of Geochemistry. Kluwer Academic Publishers - Dordrecht, Boston/ London.

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. Vol. 79, pp. 75-117

SHERWOOD LOLLAR B. - Treatise on Geochemistry. “Environmental Geochemistry”, VOL IX, University of Toronto, **2004**.