



Università degli Studi di Ferrara

DOTTORATO DI RICERCA IN
SCIENZE DELLA TERRA

CICLO XXIII°

COORDINATORE Prof. Luigi Beccaluva

**DISTRIBUZIONE DEI METALLI PESANTI NEI
SUOLI AGRICOLI FERRARESI:
analisi geochimica e cartografia tematica su base G.I.S.**

Settore Scientifico Disciplinare GEO/07

Dottorando
Dott. Dario Di Giuseppe

Tutore
Prof. Beccaluva Luigi

Anni 2008/2010

Indice

1 - Introduzione	4
2 - Il suolo	7
2.1 Caratteristiche del profilo di un suolo	
3 - I metalli pesanti	11
3.1 Considerazioni generali	
3.2 Il cromo	
3.3 Il Nichel	
3.4 Il Vanadio	
3.5 Origine naturale dei metalli pesanti	
3.6 L'influenza della mineralogia sulla concentrazione dei metalli pesanti	
3.7 L'influenza della pedogenesi sulla concentrazione dei metalli pesanti	
3.8 Origine antropica dei metalli pesanti	
3.9 La mobilità dei metalli pesanti	
4 - L'importanza della conoscenza del tenore di fondo naturale dei metalli pesanti nei suoli	24
5 - Inquadramento geologico generale	27
6 - Vigarano Mainarda	35
6.1 Inquadramento geologico	35
6.2 Inquadramento pedologico	37
6.3 Campionamento	40
6.4 Analisi XRF dei campioni profondi	42
6.5 Analisi tessiturale	66
6.6 Analisi chimiche delle frazioni granulometriche	68
6.7 Analisi XRF dei campioni superficiali	73
6.8 Analisi dell'estratto in acqua regia	74
6.9 Verifica delle anomalie geochemiche	78
7- Comune di Ferrara	81
7.1 Inquadramento geologico	86
7.2 Inquadramento pedologico	98
7.3 Il campionamento	102
7.4 Analisi XRF dei campioni profondi	105
7.5 Analisi XRF dei campioni superficiali	141

7.6 Analisi granulometriche	156
7.7 Analisi chimiche delle frazioni granulometriche	164
7.8 Analisi dell'estratto in acqua regia	169
8 – Argenta	172
8.1 Inquadramento geologico	177
8.2 Inquadramento pedologico	184
8.3 Campionamento	187
8.4 Analisi XRF dei campioni profondi	190
8.5 Analisi XRF dei campioni superficiali	212
8.6 Analisi granulometriche	223
8.7 Analisi chimiche delle frazioni granulometriche	230
8.8 Verifica delle anomalie geochemiche	236
8.9 Analisi dell'estratto in acqua regia	240
9 - Valle Mezzano	243
9.1 Inquadramento pedologico	245
9.2 Campionamento	248
9.3 Analisi XRF dei campioni profondi	250
9.4 Analisi XRF dei campioni superficiali	259
9.5 Analisi dell'estratto in acqua regia	267
9.6 Contenuto salino dei suoli	269
10 - Analisi delle fasi mineralogiche tramite XRD	272
11 - Contenuto dei metalli pesanti nei minerali femici	277
12 –Conclusioni	285
Allegati	291
Tabelle risultati analisi chimiche	292
Diffratogrammi	319
Bibliografia	331

1- Introduzione

Il suolo è una risorsa vitale per l'uomo in quanto, dalle condizioni chimico-fisiche in cui esso si trova, dipende la produzione agricola e la qualità dei suoi prodotti che costituiscono uno dei fondamentali fattori del ciclo vitale terrestre. A seconda della loro concentrazione nel suolo, i metalli pesanti possono determinare una potenziale tossicità per le piante e per i consumatori di esse. Nel sistema suolo – pianta, molteplici ricerche scientifiche (Akmal et al., 2005; Brookes, 1995; Elsgaard, 2001; Gadd, 1993; Kandeler, 2000, Moreno et al., 2003; Sandaa et al, 2001; Wang, 2006) dimostrano che i metalli pesanti producono una diminuzione dell'attività microbiologica del suolo, producendo una diminuzione dell'assorbimento dei nutrienti necessari alla pianta. Inoltre, cosa molto importante, l'ingresso di questi elementi nella catena alimentare rappresenta un rischio geochimico data la loro tossicità per la salute umana, soprattutto al verificarsi di fenomeni di bioaccumulo.

La provincia ferrarese, come la Pianura Padana in cui essa si trova, è caratterizzata per oltre il 60% del suo territorio da suolo agricolo coltivato: per circa il 52% con colture cerealicole, il 24% colture industriali, l'11% colture arboree, il 5% orticole e 7% foraggere (Annata Agricola 2007).

In quest'ottica trova significato l'impostazione di un progetto di ricerca che si propone di fare il punto sullo stato di contaminazione dei suoli, di un'area densamente agricola come la provincia ferrarese.

Precedenti studi (Amorosi et al., 2002; Bianchini et al., 2002) realizzati sia nel ferrarese che lungo la pianura costiera dell'Emilia Romagna, hanno evidenziato nei sedimenti depositati dal Po un tenore di fondo elevato per i metalli pesanti Cromo e Nichel, rispetto ai valori guida della normativa italiana e europea. Vista questa anomalia naturale, è utile approfondire la ricerca cercando di verificare se esistono tali anomalie nei terreni campionati, evidenziare se vi è un apporto di questi metalli dovuto alle attività antropiche, misurare la loro potenziale mobilità ed individuare quali siano le fasi del suolo che li contengono.

Cercando di ottenere un campionamento che fosse rappresentativo di tutte le caratteristiche geologiche e pedologiche del territorio investigato, sono stati individuati 4 idonei siti di studio: l'area comunale di Ferrara, il comune di Vigarano Mainarda, il comune di Argenta e la valle del Mezzano (Fig.1).

Questi siti, nel loro insieme, rispecchiano la quasi totalità degli ambienti geologici che caratterizzano il ferrarese (Fig 1.2); com'è possibile vedere dalla carta geologica il comune di Vigarano Mainarda è stato scelto come sito rappresentativo della pianura alluvionale; il comune di Ferrara aiuta a capire le caratteristiche dei suoli che si trovano nell'area di confine tra la pianura

alluvionale e l'area sommitale del delta del Po; Argenta è rappresentativo della pianura deltizia mentre il Mezzano è un'area di bonifica che presenta suoli torbosi di un'ex area palustre.

In particolare questo studio ha previsto la determinazione del contenuto totale dei metalli pesanti (tra tutti gli elementi sono stati presi in considerazione cromo, nichel e vanadio in quanto sono i metalli pesanti di maggiore interesse ambientale e sono gli unici ad avere delle concentrazioni totali anomali) in un totale di 360 campioni di suolo prelevati in 180 perforazioni. In ogni sondaggio è stato prelevato un campione a 1,2 m di profondità rappresentativo del tenore di fondo naturale dei metalli pesanti, e un campione a circa 40 cm di profondità per la verifica delle concentrazioni dei metalli pesanti presenti nei livelli più superficiali del terreno (dove si trova l'apparato radicale delle piante). Su quasi la totalità dei campioni superficiali è stata determinata la concentrazione dei metalli pesanti estraibili in acqua regia, al fine di determinare quale sia la quantità di metalli totalmente mobilizzabili nel suolo. Studi approfonditi, al fine di verificare le fasi del suolo che contengono i metalli pesanti, sono stati realizzati su alcuni campioni di suolo per la determinazione in situ degli elementi maggiori nei minerali, grazie all'analisi in microsonda EPMA.

Le analisi chimiche dei campioni e l'elaborazione dei dati acquisiti è stata realizzata presso i laboratori del Dipartimento di Scienze della terra dell'Università degli Studi di Ferrara, tramite l'utilizzo di idonea strumentazione come la fluorescenza a raggi X (XRF), per la determinazione del contenuto totale degli elementi maggiori e in tracce, e lo spettrometro di massa (ICP-MS), in grado di analizzare concentrazioni a livello di ppb (parti per miliardo), consentendo così di analizzare anche elementi in ultra-tracce.

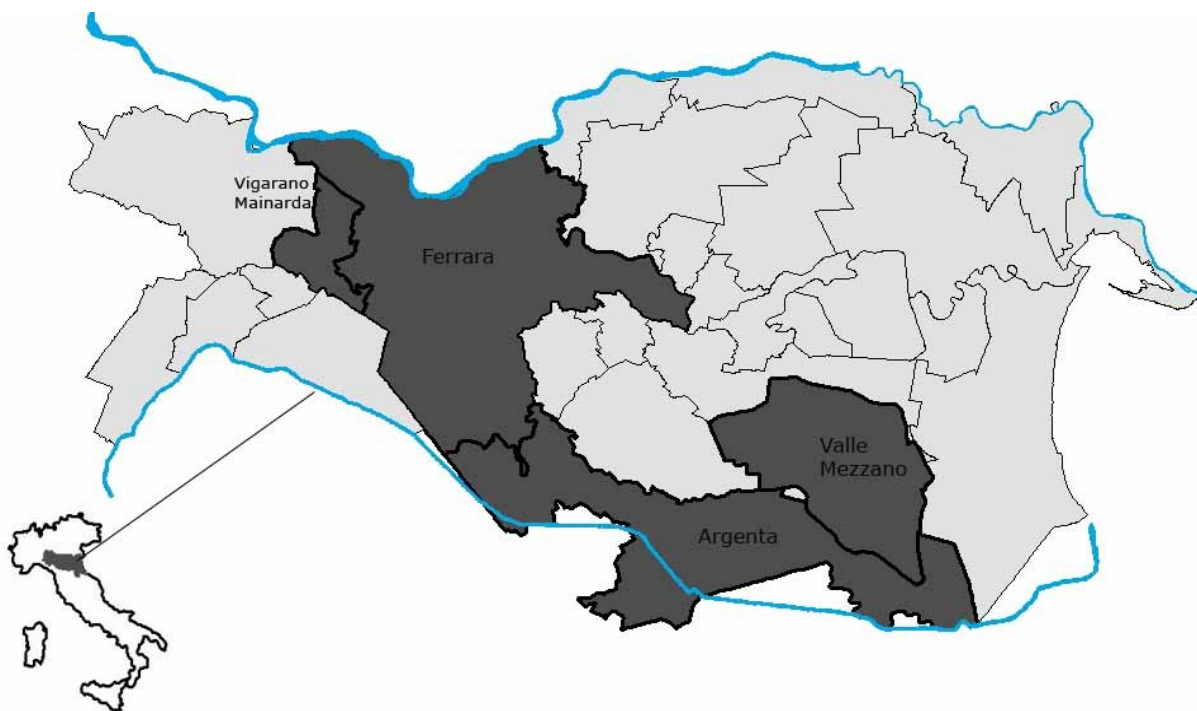


Figura 1: Provincia di Ferrara; in grigio scuro le 4 aree di studio, in azzurro il fiume Po a nord e il Reno a sud

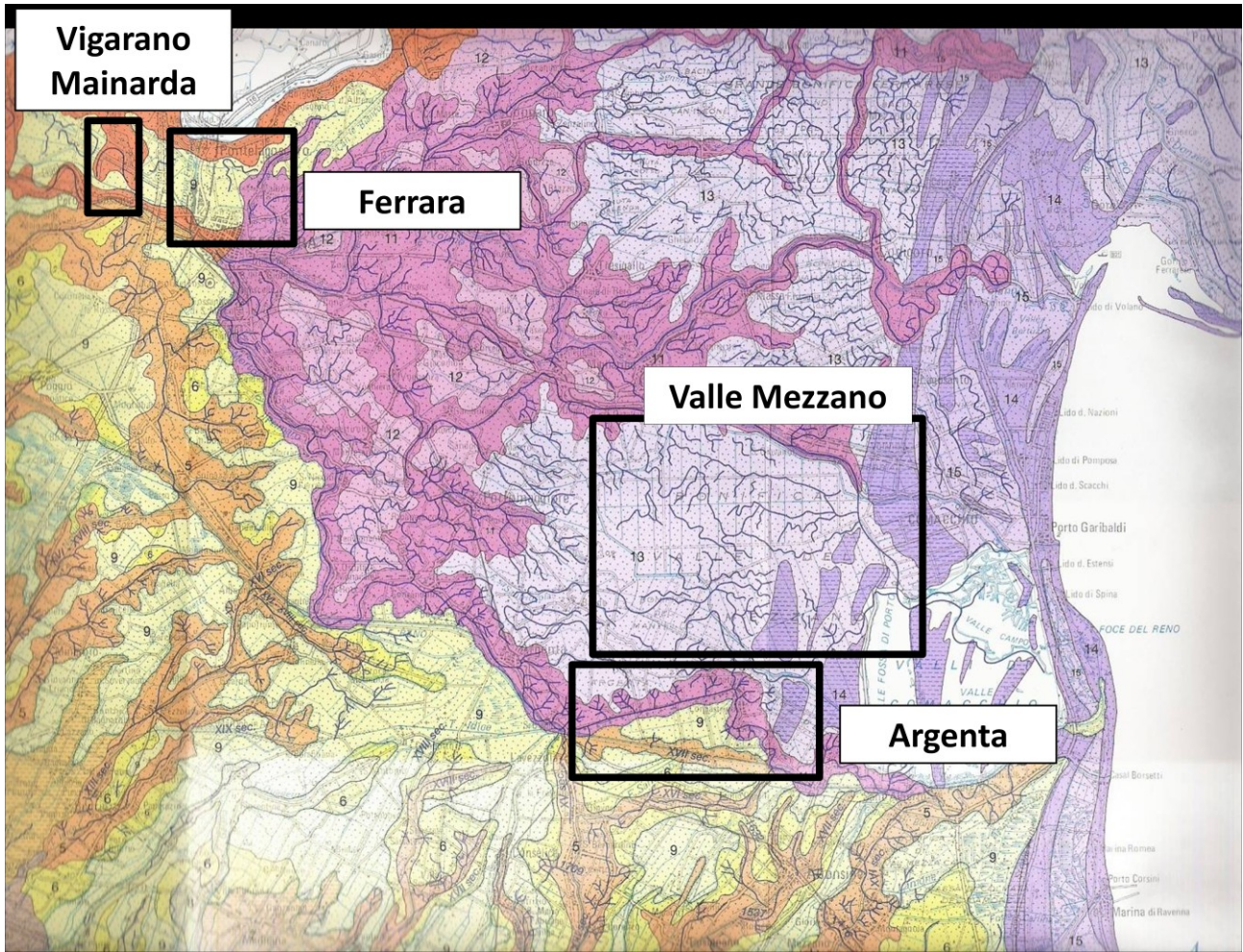


Figura. 1.2 – Carta geologica di pianura dell’Emilia Romagna 1.250000. Il quadrato nero indica le aree di studio

5	Sabbie medie e fini di depositi di canale e argine	11	Sabbie da medie a fini di depositi di canale distributore e di argine
6	Limiabbiosi, sabbie fini e finissime, argille limose e di depositi di argine distale	12	Limi e limi argillosi con livelli organici parzialmente decomposti di depositi di palude
7	Sabbie medie e fini, limi e argille limose di depositi di canale e argine indifferenziati	13	Argille limose, limi e sabbie finissime intercalate a livelli torbosi di depositi di baia interdistributrice
8	Limi argillosi e limisabbiosi di depositi di canale e argine indifferenziati	15	Limi, sabbie e sabbie fini con livelli di sostanza organica decomposta
9	Argille limose, argille e limi argillosi di area interfluviale e depositi di palude		
10	Sabbie medie e grossolane di depositi di piana e meandri		

Legenda carta geologica di pianura dell’Emilia Romagna 1.250000; Servizio Geologico sismico e dei suoli, Emilia Romagna

2- Il suolo

Il suolo è il prodotto della trasformazione di sostanze minerali e organiche, operata da fattori ambientali attivi per lungo tempo sulla superficie della Terra. Esso è caratterizzato da specifica organizzazione e morfologia, capace di provvedere allo sviluppo delle piante superiori e, conseguentemente, di assicurare la vita all'uomo e agli animali (Violante 2005).

Il suolo è costituito da tre fasi, la fase solida, definita dalla presenza di componenti inorganici (es. minerali) e organici (es. sostanze umiche), la fase liquida (acqua), e la fase gassosa (miscela di gas e vapori di composizione analoga all'atmosfera).

La crescita delle piante è determinata dalle condizioni fisiche e chimiche del suolo, infatti quelle fisiche (tessitura, struttura, densità, porosità, consistenza, calore, ecc.) assicurano le condizioni idonee a sostenere le entità vegetali, l'ambiente adatto allo svolgimento delle attività radicali, la circolazione dell'acqua e dell'aria.

Le proprietà chimiche (adsorbimento, scambio cationico, concentrazione salina, ecc.) definiscono, invece, la concentrazione dei nutrienti e le condizioni che ne consentono la disponibilità per le piante.

I suoli che si trovano nella provincia di Ferrara, sono suoli che non hanno subito una significativa pedogenesi e sono il risultato del deposito di sedimenti alluvionali, principalmente da parte del fiume Po e del Reno. Questi suoli sono composti principalmente da un mix in varie proporzioni di argilla, limo e sabbia. I suoli più sabbiosi si trovano lungo i paleoalvei e nei depositi di antiche linee di costa, mentre i sedimenti più fini si trovano nelle aree interfluviali e nei depositi di palude dove è presente anche un'elevata percentuale di sostanza organica. Genericamente è possibile dire che la tipologia di suolo più comune nella pianura ferrarese è quella a tessitura "franca" ovvero costituita da percentuali simili di sabbia, limo e argilla.

2.1) Caratteristiche del profilo di un suolo

I suoli sono organizzati in orizzonti diversi l'uno dall'altro e differenti in composizione ed in proprietà fisiche dalla sottostante roccia madre (essa può rappresentare a seconda degli ambienti una roccia in senso stretto oppure una copertura alluvionale, glaciale o costituita da suoli fossili).

Gli orizzonti individuali del suolo possono andare da pochi cm a qualche metro di spessore. I suoli sono il risultato di una migrazione verticale di materiale in sospensione ed in soluzione, accompagnata da una serie complessa di reazioni chimiche. L'acqua è il mezzo principale in cui si verifica il trasferimento e la ricostituzione di materia (De Vivo et al., 1991).

Le condizioni ambientali determinano il fatto che un suolo sia più o meno maturo (ovvero che presenta tutti gli orizzonti o meno). Partendo dall'alto un suolo maturo è costituito da: **orizzonte A**, di colore scuro, molto ricco di sostanze organiche e caratterizzato da intensissima attività biologica; **orizzonte B**, di colore bruno o marrone, ricco di argille ed idrossidi di ferro e di alluminio; **orizzonte C**, costituito prevalentemente dalle rocce madri più o meno alterate (De Vivo et al., 1991). L'orizzonte A è caratterizzato da eluviazione, per mezzo delle acque che percolano verso il basso. I costituenti possono essere o rimossi come ioni o molecole in soluzione, o sottoforma di particelle colloidali. Sostanzialmente avviene che gli acidi organici (+CO₂) prodotti durante l'alterazione dell'humus (derivato da un processo di decomposizione e di rielaborazione della sostanza organica), sono in grado di decomporre i minerali ed a lisciviare determinati elementi. Infatti sodio, potassio, calcio e magnesio presenti nei minerali meno resistenti all'alterazione vengono facilmente lisciviati mentre la silice risulta mobile solo sottoforma di acido silicico (H₄SiO₄) o come silice colloidale (De Vivo et al., 1991). I minerali resistenti tendono a rimanere nella parte superiore del suolo, al contrario dei costituenti lisciviati che si accumulano nell'orizzonte B. Gli orizzonti stessi però non sono omogenei in senso verticale e ciò è dovuto alle differenze che si hanno nella tessitura, nel colore e nella composizione (fig. 2).

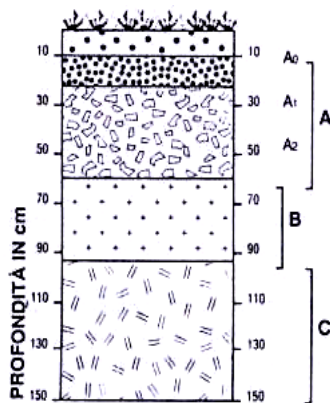


Figura 2 – Orizzonti del profilo di un suolo maturo (De Vivo et al., 1991).

- A orizzonti minerali evolutisi a partire dalla superficie
- B orizzonti minerali differenziati ad opera di diversi processi pedogenetici
- C orizzonti debolmente alterati

L'area di studio essendo caratterizzata da vari tipi di depositi alluvionali, avrà suoli che presenteranno determinati profili:

1) Suolo tipico dei dossi fluviali (es. paleoalveo) è generalmente più scuro in superficie (fig. 2.1) per la sostanza organica apportata dalle concimazioni, diviene poi bruno giallastro e omogeneo in

profondità evidenziando le buone condizioni di circolazione dell'aria e dell'acqua nel suolo (Regione Emilia Romagna: <<http://www.regione.emilia-romagna.it>>);



Figura 2.1 – Suolo tipico dei dossi fluviali

2) Suolo che si trova nelle aree interfluviali, in zone depresse di forma chiusa, poste tra il dosso del Po Grande e il dosso del vecchio ramo del Po di Volano, caratterizzate da sgrondo artificiale delle acque. Sono tipicamente a quote topografiche uguali o inferiori a 1 metro s.l.m. Il substrato è costituito da sedimenti misti, alluvionali e palustri, calcarei, a tessitura da fine a media, con sostanza organica depositatasi frammista a materiale minerale.

L'uso agricolo prevalente è a colture orticole (cucurbitacee e pomodoro) e seminativi a ciclo primaverile - estivo. (Regione Emilia Romagna:<<http://www.regione.emilia-romagna.it>>).



Figura 2.2 – Suolo tipico delle aree interfluviali

3) Suolo tipico delle valli bonificate (aree depresse nelle quali un tempo erano presenti stagni e paludi) ha un elevato contenuto di argilla (50-60% fig. 2.3). Nelle stagioni piovose l'argilla trattiene l'acqua e aumenta di volume; si determinano quindi evidenti problemi di ristagno idrico da cui derivano i colori grigiastri di questi suoli. In estate invece, l'argilla si secca, si contrae e nel terreno si formano crepe larghe anche 10 cm e profonde fino a 90 cm (Regione Emilia Romagna:<<http://www.regione.emilia-romagna.it>>).



Figura 2.3 – Suolo tipico delle valli bonificate

3- Metalli pesanti

3.1) Considerazioni generali

Tra i potenziali inquinanti, particolarmente temuti sono i cosiddetti metalli pesanti i quali, poiché elementi, non sono soggetti ad alcun processo di decomposizione come la metabolizzazione microbica, e permangono quindi nel suolo fino a che non siano trasportati da qualche meccanismo chimico, fisico o biologico in un altro comparto ambientale. La presenza di metalli, se in concentrazione superiore a determinate soglie, perturba gli equilibri microbiologici del suolo, condizionandone negativamente la fertilità.

I metalli pesanti alterano anche il processo d'assorbimento radicale da parte dei vegetali, con il rischio che una loro eccessiva concentrazione nei suoli adibiti a colture agricole comprometta sia la resa quantitativa del prodotto, che quella qualitativa, determinata dall'ingresso degli inquinanti nella catena alimentare. Anche per i metalli pesanti, come per i composti organici, esiste inoltre il rischio di una discesa verticale attraverso il suolo fino a provocare l'inquinamento delle acque sotterranee.

La determinazione di soglie di nocività per i vari metalli presenti nei suoli rappresenta un problema piuttosto complesso, poiché, oltre a manifestarsi una risposta molto diversa da parte di differenti specie vegetali, anche i comportamenti chimici di tali elementi possono variare molto da suolo a suolo. I metalli pesanti sono una serie di elementi appartenenti in massima parte al cosiddetto gruppo degli elementi di transizione, ai quali vengono normalmente aggiunti elementi che posseggono proprietà chimiche e fisiche molto simili (es. il bario). Le loro concentrazioni in suoli e rocce sono generalmente dell'ordine dei ppm o in quantità minori o uguali allo 0,1 % e pertanto sono anche definiti elementi in tracce. Essi sono definiti "pesanti" perché in genere hanno una densità superiore ai 5,0 g/cm³ e salvo poche eccezioni si comportano generalmente come cationi.

Essi hanno anche l'attitudine a formare dei complessi (Università degli studi di Napoli: <<http://www.campusuniparthenope.it>>) ovvero composti chimici nei quali essi legano con un numero di altre specie chimiche superiore al loro numero di ossidazione; se sotto forma di idrati inoltre tendono ad essere poco solubili in acqua.

I metalli pesanti possono essere presenti nel suolo come prodotto dell'alterazione naturale delle rocce (weathering), o perché immessi sotto forma di carichi inquinanti prodotti dalle attività antropiche. Possono essere prodotti nelle attività agricole o nei processi industriali (Regione Puglia: <<http://bdt.regione.puglia.it>>).

Metalli pesanti sono generalmente l'argento (Ag), il bario (Ba), il cadmio (Cd), il cobalto (Co), il cromo (Cr), il manganese (Mn), il mercurio (Hg), il molibdeno (Mo), il nickel (Ni), il piombo (Pb), il rame (Cu), lo stagno (Sn), il tallio (Tl), il titanio (Ti), il vanadio (V) e lo zinco (Zn). Metalli

pesanti come il cromo, il vanadio, il cobalto, il manganese ed il nickel sono elementi che hanno la propensione ad entrare facilmente nei reticoli dei minerali fessici (es. Pirosseni, Olivina e Anfiboli), mentre altri metalli pesanti comuni quali ad esempio il rame e il zinco, trovano posto nei solfuri. Questi metalli pertanto non hanno difficoltà a sostituire eventuali elementi maggiori (es. magnesio). I metalli pesanti nei suoli interagiscono in numerosi processi biochimici dei vegetali, ad esempio il Cd e il Pb possono influenzare la permeabilità delle membrane cellulari, inibire l'azione di alcuni enzimi e influenzare la respirazione, la fotosintesi, l'apertura degli stomi e la traspirazione delle piante.

L'analogia della chimica dei metalli pesanti e dei nutrienti essenziali delle piante può provocare dei fenomeni di "antagonismo", ovvero l'assimilazione dei metalli pesanti da parte delle piante dovuto alla sostituzione di essi ai macronutrienti come lo zolfo, il potassio e i fosfati. Interazioni possibili tra i metalli pesanti e i macronutrienti sono elencati nella tabella 3 (Violante 2005).

Elemento	Antagonismo
As	P, S
Cd	Ca, P, K
Cr	Ca, Mg, P, K
Hg	P, K
Ni	Ca, Mg, P
Pb	Ca, P, S
Se	P, S
Tl	K

Tabella 3- Interazione fra metalli pesanti e i macronutrienti (Violante 2005)

Nella tabella 3.1 vengono riportate le concentrazioni ($\mu\text{g/g}$) che, in genere, vengono considerate normali, tollerabili o tossiche.

Elemento	Contenuto	
	sufficiente	tossico
As	1-1,7	5-20
Cd	0,05-0,2	5-30
Cr	0,1-0,5	5-30
Hg		1-3
Ni	0,1-5	10-100
Pb	5-10	30-300
Sb	7-50	150
Se	0,01-2	5-30
Sn		60
Tl		20

Tabella 3.1 - Contenuto in $\mu\text{g/g}$ dei metalli pesanti nelle piante (Violante 2005)

Nel lavoro di ricerca riportato in questa tesi di dottorato sono stati presi in considerazione soltanto i metalli pesanti Ni, Cr e V, in quanto precedenti studi (Amorosi et al., 2002; 2007) hanno evidenziato la presenza di concentrazioni naturali di metalli (Cr e Ni) superiori ai valori massimi ammessi dal Decreto Ministeriale 471/99 per le aree destinate all'uso di verde pubblico e residenziale.

Di seguito verrà esposto una breve descrizione della chimica e mobilità dei metalli pesanti presi in considerazione.

3.2) Il Cromo

E' caratterizzato da numero di ossidazione variabile da 0 a +6 e può formare ioni complessi $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, (CrO_4^{2-}) e CrO_3^{3-} .

In natura il cromo ha valenza 3+ e 6+ mentre le forme più ossidate sono meno stabili. Si accerta presente nella cromite (FeCr_2O_4) e in alcuni silicati (anfiboli e pirosseni) in sostituzione di Fe e Al.

In genere, il Cr^{3+} presenta notevole analogia con ferro e alluminio, in particolare per quanto riferisce alle dimensioni ioniche.

In condizioni di progressiva ossidazione il cromo forma ioni cromato (CrO_4^{2-}) solubili e facilmente adsorbiti sulle superfici di minerali argillosi e di ossidi di idrati.

Nel suolo è presente come ione Cr^{3+} in strutture minerali o ossidi misti di ferro e cromo. A pH 5,5 risulta completamente precipitato e i suoi composti sono considerati molto stabili. Al contrario lo ione Cr^{6+} è molto instabile e può essere mobilizzato con il progressivo aumento dell'acidità e dell'alcalinità.

L'adsorbimento del cromo sulle superfici di scambiatori inorganici è pH dipendente. All'aumentare del pH l'adsorbimento dello ione Cr^{6+} diminuisce mentre quello dello ione Cr^{3+} aumenta.

In presenza di sostanza organica viene favorita la riduzione di Cr^{6+} in Cr^{3+} . Nella pedosfera, la rapida conversione di Cr^{6+} solubile a Cr^{3+} insolubile determina scarsa disponibilità dell'elemento per le piante.

E' possibile poi, che il potere ossidante dei composti del manganese possa indurre ossidazione dello ione Cr^{3+} . (Violante 2005)

3.3) Il Nichel

Per il suo carattere siderofilo, il nichel risulta sempre associato alle fasi del ferro. Nella litosfera si accerta in genere, nei solfuri e negli arsenuri e in associazione al ferro in minerali ferro magnesiaci. E' inoltre presente in molti carbonati, fosfati e silicati.

Nel corso dei processi di weathering viene coprecipitato con gli ossidi di ferro e manganese.

Dall'alterazione di minerali a elevato contenuto di nichel (serpentino), in particolare in climi tropicali, si può avere la formazione di garnierite $[(Ni,Mg)_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O]$.

A differenza di Mn^{2+} e Fe^{2+} , Ni^{2+} è stabile in soluzione e risulta caratterizzato da notevole mobilità nella pedosfera.

Negli orizzonti superficiali del suolo si trova fissato nella sostanza organica o associato a legnato organici a formale chelati, alcuni dei quali facilmente solubili. I chelati pur se composti organici sono capaci di mobilizzare il nichel dagli ossidi e dai carbonati e di limitare l'adsorbimento del nichel sui siti di scambio cationico delle argille. Inoltre è dimostrato che in presenza di acidi umici e fulvici, il nichel può essere mobilizzato da fasi solide. Se non chelato, il nichel si può trovare presente nel suolo come Ni^{2+} , $NiOH^+$ e $Ni(OH)_3^-$.

In genere la solubilità del nichel è inversamente proporzionata al grado di reazione del suolo; infatti l'adsorbimento del nichel sulle superfici degli ossidi di ferro e manganese è pH dipendente, sia perché è lo ione $NiOH^+$ ad essere fissato di preferenza sia perché la carica di superficie degli scambiatori varia al variare della concentrazione idrogenionica.

E' stato dimostrato che il nichel associato agli ossidi di ferro e manganese costituisce la forma più disponibile per le piante. (Violante 2005)

3.4) Il Vanadio

Il vanadio è l'elemento chimico di numero atomico 23. Il suo simbolo è V. è presente con abbondanza del 0,0136% (136ppm) cioè è il 5° elemento per abbondanza tra gli elementi di transizione dopo Fe, Ti, Mn.

Il vanadio è un metallo bianco lucente, morbido e duttile. Ha una buona resistenza alla corrosione da parte degli alcali, dell'acido solforico e dell'acido cloridrico. Esposto all'aria si ossida rapidamente a temperature superiori a 933 K (660 °C).

Chimicamente manifesta un comportamento intermedio tra metallo e non-metallo, sia acido che basico.

Il V si trova in natura solo come composto, legato con altri elementi. É presente in natura in circa 65 minerali tra cui la vanadinite $[Pb_5(VO_4)_3Cl]$ la carnotite $[K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O]$ e la patronite (VS₄), inoltre esso è presente nella bauxite ed in giacimenti di combustibile fossile quali carbone,

petrolio e sabbie catramose. Il suo spettro è stato osservato inoltre nella luce del Sole e di altre stelle.

La forma commerciale di vanadio più comune è il pentossido di vanadio (V_2O_5), che si dissolve in acqua per dare una soluzione acida giallo pallido, contenente specie di vanadio che fungono da agenti ossidanti. Quest ossido si dissolve negli acidi e forma vanadati con le basi. La riduzione da V^{+5} a V^{+4} avviene tramite leggeri agenti riducenti. Lo stato +4 è il più stabile e quasi tutti i composti V^{+4} sono derivati da ioni vanadilici (VO_2^+). Molti di questi complessi sono anionici e pochi sono non - elettroliti. Il V^{+4} forma molti penta o esa complessi coordinati, come il vanadil acetilacetato e le porfirine vanadiliche presenti nel petrolio greggio. Il vanadio nello stato di ossidazione +3, (come ad es. in V_2O_3) è basico e si dissolve negli acidi formando ioni verdi esaidrati. I sali di vanadio+3 sono forti agenti riducenti, attaccano lentamente l'acqua con liberazione di idrogeno e produzione di V^{+4} . Lo ione $(V(H_2O)_6)^{+3}$ è facilmente ossidato a V^{+4} .

I composti organici del vanadio sono generalmente instabili. (<http://www.ing.unitn.it>). generalmente come sottoprodotti di altri minerali. Le riserve più vaste di vanadio si trovano in Sud Africa ed in Russia.

L'erosione è uno dei modi principali in cui il vanadio è ridistribuito nell'ambiente perché i vanadati sono generalmente molto solubili.

E' abbondante nella maggior parte dei terreni, in quantità variabili, ed e' assunto dalle piante in livelli che riflettono la relativa disponibilità. In biologia, un atomo di vanadio è un componente essenziale di alcuni enzimi, specialmente il nitrogenasi del vanadio usato da alcuni microorganismi in grado di fissare l'azoto.

Il vanadio si accumula notevolmente in granchi e nei mitili, che possono avere concentrazioni circa 105 - 106 volte di più elevate delle concentrazioni che si trovano in acqua di mare.

Il vanadio causa l'inibizione di certi enzimi negli animali, e ciò ha notevoli effetti neurologici. A fianco ad effetti neurologici il vanadio può causare disturbi di respirazione, paralisi e gli effetti negativi su fegato e reni. Le prove di laboratorio con animali cavia hanno dimostrato che il vanadio può causare danni al sistema riproduttivo degli animali maschi e accumularsi nella placenta femminile.

Il vanadio in alcuni casi può causare l'alterazione del DNA, ma non può causare il cancro negli animali. (<http://www.lenntech.it/periodica/elementi/v.htm#ixzz130PwBrYD>)

3.5) Origine naturale dei metalli pesanti

La concentrazione dei metalli pesanti all'interno di un terreno di pianura, è in gran parte attribuibile ad una forte componente naturale. Tuttavia anche all'interno di tale componente si possono individuare molteplici fattori di controllo, legati principalmente ai processi sedimentologici e pedologici in atto nell'area in esame, che agiscono in modo sinergico.

Per quanto riguarda il primo aspetto, è necessario ricordare che una pianura alluvionale o deltizia può essere considerata come il risultato dell'azione erosiva operata principalmente dai corsi d'acqua i quali, in relazione alla propria energia idrodinamica, sono in grado di erodere, trasportare e sedimentare i prodotti dell'alterazione delle rocce madri. A questa azione esercitata alla scala del bacino idrografico devono essere però aggiunti tutti quei processi di redistribuzione del sedimento che intervengono, seppur diffusamente in tutta la pianura, a più piccola scala: tra questi è possibile menzionare i fenomeni di divagazione fluviale oppure gli episodi di rotta o tracimazione degli argini.

Alla luce di quanto appena affermato diventa fondamentale, per capire la concentrazione dei metalli pesanti, individuare l'area di provenienza dei sedimenti, e quindi di riflesso la geochimica e la mineralogia delle litologie appartenenti al bacino di drenaggio, e la distribuzione granulometrica dei sedimenti (Darnley, 1997; Salminen & Tarvainen, 1997; Huisman et al., 2000; Amorosi et al., 2002, Bianchini et al., 2002; Amorosi & Sammartino, 2007).

Per quanto riguarda invece il processo di pedogenesi, come si vedrà nel relativo capitolo, esso è in grado di produrre delle anomale concentrazioni di metalli pesanti come altrettanti fenomeni di impoverimento (Sartori et al, 2004; De Vivo, 2004), sebbene la geochimica del regolite mantenga un fondamentale controllo sulla composizione chimica del suolo che si produce.

3.6) L'influenza della mineralogia sulla concentrazione dei metalli pesanti

In linea teorica una roccia di qualsiasi natura, magmatica, metamorfica o sedimentaria, è in grado alterandosi di fornire sedimenti che contengono metalli pesanti. E' altrettanto risaputo però che la disomogenea ripartizione di questi elementi all'interno dei minerali costituenti le rocce fa sì che alcune litologie siano più predisposte a generare alte concentrazioni di metalli pesanti piuttosto che altre.

Fra le litologie più importanti che sono in grado di fornire il maggior quantitativo di metalli pesanti vi sono sicuramente le rocce magmatiche.

Il magma, infatti, contiene al suo interno metalli pesanti come elementi maggiori (Al, Fe), come elementi minori (Mn, Ti) ma soprattutto come elementi in traccia (Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Sc, Se, Sn, Tl, V, Zn). In base al loro comportamento geochimico questi elementi possono essere sottratti al magma durante le prime fasi della cristallizzazione frazionata oppure possono essere concentrati al suo interno man mano che la formazione e la segregazione dei minerali procede. Tra i primi, definiti “elementi compatibili”, è possibile citare ad esempio il Cr, costituente fondamentale della cromite (FeCr_2O_4), il Ni, che entra a far parte del reticolo dell’olivina come vicariante del Mg ($(\text{Mg,Ni})\text{FeSiO}_4$) oppure il Fe e il Mn, costituenti fondamentali di minerali femici quali i pirosseni. Gli elementi che al contrario si concentrano nel fuso residuale, definiti “elementi incompatibili”, possono essere ospitati all’interno del reticolo dei minerali di cristallizzazione tardiva oppure, se la loro concentrazione raggiunge livelli sufficientemente elevati, possono costituire fasi proprie. Parte dei metalli però tende a concentrarsi nei fluidi idrotermali residuali che, una volta iniettati in rocce porose e permeabili, possono dar luogo a vere e proprie mineralizzazioni, solitamente a solfuri. I metalli pesanti, vista la loro affinità calcofila, vengono facilmente concentrati in solfuri quali il Cinabro (HgS), l’Arsenopirite (FeAsS), la Galena (PbS), la Sfalerite (ZnS), la Calcopirite (CuFeS), la Molibdenite (MoS) e la Pirite (FeS_2).

Le rocce magmatiche sono costituite da minerali cristallizzati in condizioni ambientali (pressione, temperatura, redox) estremamente diverse da quelle superficiali in cui si realizza il processo di disgregazione fisico-chimica. Ciò rende tali litologie notevolmente suscettibili all’alterazione e quindi propense al rilascio di metalli pesanti (Sartori et al., 2004).

In base quindi alla composizione modale della roccia magmatica si avrà, a parità di altri fattori, una diversa propensione a produrre sedimenti con una concentrazione più o meno alta in metalli pesanti. In particolare, una roccia magmatica basica, caratterizzata da un’elevata concentrazione di minerali femici, tende a produrre sedimenti con un alto tenore di metalli pesanti rispetto ad una roccia magmatica acida in cui i minerali femici sono piuttosto scarsi. Ad esempio, se si considera la concentrazione media di uno dei metalli pesanti più pericolosi, ovvero il Cr, all’interno di una roccia magmatica basica come il basalto e la si confronta con quella del medesimo elemento all’interno di una roccia magmatica acida come il granito, si scopre che la prima ne contiene 185 ppm mentre la seconda solamente 10 ppm (De Vivo, 2004).

Un’altra classe litologica importante per l’immissione dei metalli pesanti nei sistemi naturali è quella che riguarda le rocce sedimentarie, le quali derivano dalla litificazione di sedimenti provenienti dall’alterazione di rocce preesistenti, dette rocce madri.

La principale classificazione di tali rocce prevede il calcolo della concentrazione, espressa in termini percentuali, dei tre componenti fondamentali che le costituiscono ovvero:

- i componenti terrigeni (o clastici), che comprendono tutti i sedimenti provenienti dall'erosione di rocce preesistenti al di fuori del bacino di sedimentazione e trasportati nel bacino come solidi. Essi sono rappresentati da minerali quali il quarzo, i feldspati, i minerali feldici, oppure da veri e propri frammenti di roccia.
- i componenti ortochimici, che rappresentano precipitati chimici che si formano all'interno del bacino di sedimentazione e che non hanno subito alcun trasporto, come ad esempio il gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), il salgemma (NaCl), la calcite (CaCO_3) o la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).
- i componenti allochimici, che comprendono i minerali precipitati per via indiretta dalle acque all'interno del bacino di sedimentazione, come ad esempio le conchiglie degli organismi acquatici, le ooliti o i pellets.

In base alla proporzione relativa dei tre componenti le rocce sedimentarie vengono suddivise in “rocce terrigene”, “rocce ortochimiche” (pure o impure) e “rocce allochimiche” (pure o impure).

Sebbene le rocce carbonatiche, siano esse di natura allochimica o ortochimica, possano contenere al loro interno una modesta quantità di metalli pesanti come vicarianti di elementi come il Fe e il Mg, le rocce sedimentarie che presentano la maggior concentrazione di metalli sono le rocce terrigene, in virtù della loro genesi. Il tenore in metalli pesanti di questo tipo di rocce non varia solamente in base alla composizione chimico-mineralogica dei clasti che le compongono, come sottolineato in precedenza per le rocce magmatiche, ma anche in base alla granulometria.

E' noto infatti che le rocce sedimentarie a grana fine, come ad esempio le peliti (Sartori et al., 2004), siano in grado di produrre sedimenti o suoli con un tenore in metalli pesanti notevolmente più alto rispetto a quelli derivanti da rocce a granulometria più grossolana (arenarie, conglomerati). Il motivo di questa fondamentale differenza va ricercato ancora una volta nella mineralogia dei sedimenti che compongono le peliti.

Come si deduce dal nome stesso, queste rocce sono formate da minerali argillosi, fillosilicati che si originano in ambiente sedimentario per alterazione chimica dei minerali che costituiscono le rocce. Dal punto di vista chimico i minerali appartenenti a questa categoria, essendo sovente soggetti a sostituzioni cationiche eterovalenti all'interno del proprio reticolo, presentano un eccesso di cariche negative reticolari che vengono neutralizzate dall'adsorbimento superficiale o dall'introduzione nella regione interstrato di cationi, ad esempio quelli derivanti dai metalli pesanti. Il processo dell'adsorbimento inoltre è favorito dalle dimensioni micrometriche dei minerali argillosi che conferiscono loro un'elevata superficie specifica. Un'alta abbondanza di minerali argillosi con notevoli sostituzioni eterovalenti (montmorilloniti, cloriti) è in grado di produrre quindi un'anomala concentrazione di metalli pesanti.

Oltre alle rocce magmatiche e sedimentarie, esiste un'altra classe di litologie che può essere considerata come un'ottima fonte di metalli pesanti, le rocce metamorfiche. Tali litologie si originano nel momento in cui rocce preesistenti (magmatiche, metamorfiche o sedimentarie) vengono portate a condizioni di pressione e temperatura comprese rispettivamente tra 0 e 12 Kbar e tra 200°C e 600°C, notevolmente diverse da quelle di formazione. I minerali, per adattarsi alle nuove condizioni ambientali, riorganizzano la propria struttura permanendo all'interno del campo del sub-solidus.

Poiché il metamorfismo può considerarsi un processo isochimico, la composizione chimica delle rocce metamorfiche riflette quella delle rocce da cui esse derivano, dette protoliti. Sebbene la suscettibilità all'alterazione sia molto elevata, e di conseguenza anche la propensione al rilascio di elementi, la concentrazione dei metalli pesanti nei sedimenti provenienti dalle rocce metamorfiche è da porre in stretta relazione alla geochimica del protolito.

Qui di seguito viene riportata la Tabella 3.2 che mostra la concentrazione media dei metalli pesanti presi in considerazione in questa tesi all'interno delle litologie sopra citate (De Vivo, 2004; Sartori et al., 2004).

Rocce o sedimenti	Cr (ppm)	Ni (ppm)	V (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Co (ppm)
Granito	10	10	50	17	50	20	4
Basalto	185	145	225	7	118	94	47
Sabbia	5	5	40	10	20	25	nd
Arenaria	140	70	70	12	55	15	9
Argilla	150	100	100	17	120	70	10
Argillite	120	60	140	20	85	50	20
Calcare	11	20	20	9	20	4	nd
Granulite acida	41	16	50	22	54	22	22
Granulite basica	200	126	261	10	141	54	67

Tabella 3.2 - Concentrazione media dei principali metalli pesanti in diversi litotipi.

3.7) L'influenza della pedogenesi sulla concentrazione dei metalli pesanti

Sebbene la composizione chimica naturale dei suoli rifletta, in buona misura, quella delle rocce da cui si originano, l'insieme dei processi che determinano la loro formazione è in grado di modificare il contenuto originario di metalli pesanti dei materiali parentali.

I suoli rappresentano il prodotto dell'alterazione delle rocce madri, un fenomeno che si realizza attraverso diverse tipologie di processi legati all'azione dell'idrosfera, dell'atmosfera e della biosfera. Più in particolare tali processi possono essere suddivisi in:

- fisici: in questa categoria sono compresi tutti i fenomeni che provocano una disgregazione meccanica delle rocce come il crioclastismo, il termoclastismo, l'azione abrasiva operata dal vento, i movimenti gravitativi di massa e infine l'azione delle radici. L'importanza dei processi fisici spesso è quella di favorire e accelerare l'alterazione chimica delle rocce madri.
- chimici: il principale agente di alterazione chimica delle rocce è l'acqua poichè i minerali, a contatto con essa, subiscono una disgregazione del reticolo cristallino attraverso processi di dissoluzione e di idrolisi. Conseguenza diretta di questo fenomeno è la trasformazione della roccia originale in tre diverse frazioni: la prima, denominata "materiale in soluzione", rappresenta l'insieme delle specie chimiche liscivate dalle rocce e portate in soluzione (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , H_4SiO_4 , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}); la seconda, detta "materiale residuale", rappresenta i materiali presenti nella roccia madre che rimangono relativamente inalterati; la terza invece comprende i minerali secondari che si formano al momento dell'alterazione.

I minerali di neoformazione, che si concentrano all'interno della frazione granulometricamente più fine, sono costituiti principalmente da minerali argillosi come la caolinite, l'illite, la montmorillonite o la clorite e da idrossidi di Fe e Al come la limonite ($\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

- biologici: questa categoria comprende tutti i processi di natura fisica e chimica mediati dall'azione degli organismi viventi a contatto con la litosfera come ad esempio la disgregazione delle rocce madri ad opera delle radici o l'alterazione chimica legata all'immissione nel sistema di essudati radicali o metaboliti acidi.

Con il procedere dell'alterazione spesso viene promossa l'attivazione di processi che si concludono con una redistribuzione verticale e orizzontale di alcuni elementi, determinando una sensibile variazione composizionale tra il suolo e la roccia madre di origine. Tra questi, uno dei più importanti è la fuga dal sistema degli elementi chimici più solubili (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+}) ad opera delle acque superficiali e sotterranee che favoriscono un arricchimento di Al, Fe(III) e K nel materiale residuale. Anche la maturazione pedologica è un processo che determina la mobilitazione degli elementi: la strutturazione in orizzonti infatti, indice di un suolo maturo, provoca ad esempio l'accumulo nell'orizzonte B di minerali argillosi e idrossidi ad alta capacità adsorbente nei confronti di metalli pesanti quali il Cr e il Ni (Sartori, 2004).

3.8) Origine antropica dei metalli pesanti

Le attività antropiche in grado di rilasciare nell'ambiente metalli pesanti potenzialmente tossici sono numerose e tali da determinare un notevole aumento dei carichi inquinanti. Visto il contesto in cui si inquadra l'area oggetto di studio, verranno brevemente analizzate le principali sorgenti antropiche che interessano un'area agricola.

La principale attività che determina il rilascio nell'ambiente di metalli inquinanti è l'agricoltura. L'irrigazione dei campi infatti, soprattutto se realizzata a partire da acque fluviali inquinate, come ad esempio quelle del Po, può determinare un forte accumulo di metalli mobili potenzialmente tossici all'interno dei suoli e delle falde acquifere. Un risultato analogo lo si può ottenere anche dall'eccessivo sfruttamento delle acque di falda per scopi irrigui. L'abbassamento della tavola d'acqua provoca un'aerazione e quindi un'ossigenazione dei livelli prima occupati dalla falda, nei quali possono essere presenti solfuri: il passaggio da condizioni riducenti a condizioni ossidanti destabilizza il reticolo di questi minerali che rilasciano nell'ambiente i metalli in essi contenuti (De Vivo, 2004).

Altra pratica estremamente pericolosa in ambito agricolo è l'utilizzo come fertilizzanti o erbicidi di additivi chimici o di fanghi provenienti da discariche, impianti zootecnici e dragaggi. Sostanze di questo tipo possono contenere un'alta concentrazione di metalli pesanti che, se mobilizzati per una variazione delle condizioni redox o se veicolati dalle acque, possono entrare a far parte dell'ecosistema ed essere bioaccumulati.

Un'altra importante sorgente di metalli potenzialmente inquinanti è rappresentata dalle emissioni degli impianti industriali e degli impianti per la generazione di energia elettrica che, attraverso la combustione di combustibili fossili, immettono in atmosfera tossine sotto forma di gas, aerosol e particolato in grado di depositarsi al suolo e da qui essere mobilizzate nell'ecosistema (De Vivo, 2004).

3.9) La mobilità dei metalli pesanti

La mobilità dei metalli pesanti è un parametro che risulta essere fondamentale se inquadrato in un'ottica ambientale, ovvero se si considera la possibilità che questi elementi hanno di entrare a far parte dell'ecosistema come possibili fonti di inquinamento e di essere bioaccumulati. La capacità di movimento di questi elementi dipende da due ordini di fattori: da un lato troviamo i fattori intrinseci al metallo, ovvero l'insieme delle peculiarità proprie dell'elemento, dall'altro i fattori ambientali, ovvero l'insieme delle condizioni ambientali di del sistema in cui esso è inserito.

Tra le proprietà intrinseche degli elementi quella che influisce maggiormente sulla mobilità di un metallo è il potenziale ionico, definito come il rapporto tra la carica dello ione che da esso deriva (Z) e il suo raggio (r [Å]).

Nei sistemi acquosi gli elementi caratterizzati da un basso potenziale ionico o da un alto potenziale ionico possono essere mobilizzati in soluzione rispettivamente come cationi liberi o come ossianioni mobili. Tra i primi si ritrovano i cationi monovalenti di Ag e Cu e i cationi bivalenti di Pb, Hg, Cd, Cu, Zn, Co, Fe e Ni, mentre tra gli altri si ritrovano i complessi anionici di As, Mo, W, Cr, Se e Mn (figura 3.1).

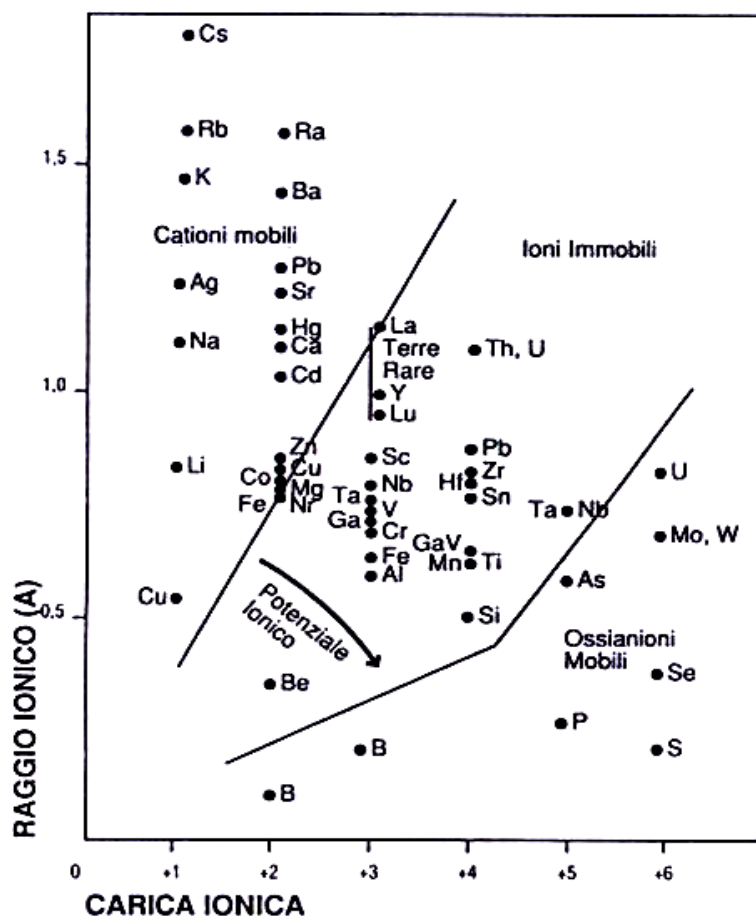


Figura 3.1- Comportamento degli elementi in soluzione acquosa in base al potenziale ionico.

Gli elementi caratterizzati da un potenziale ionico intermedio mostrano tendenzialmente una certa immobilità, legata principalmente alla loro propensione a formare idrossidi insolubili. A questa categoria appartengono i cationi trivalenti di Sc, V, Cr e Fe, i cationi tetravalenti di Pb, Sn, V, Ti e Mn (figura 3.1).

Sebbene le caratteristiche proprie di ogni elemento siano importanti per definirne la mobilità, i fattori che determinano maggiormente il comportamento dei metalli pesanti nei sistemi acquosi sono le condizioni ambientali. A tal proposito i principali agenti di controllo della mobilità dei metalli pesanti sono il pH, che definisce le condizioni di acidità o di basicità di un sistema e ne

regola i processi di dissoluzione, idrolisi, dissociazione, complessazione inorganica e complessazione organica, e l'Eh, che definisce le condizioni ossidanti o riducenti del sistema stesso (De Vivo, 2004). Per entrambi i fattori però non è possibile determinare una legge che, definendo la mobilità degli elementi, consenta di raggrupparli in determinate classi di comportamento. A fronte di ciò ci si limiterà a trattare la capacità di mobilizzazione dei metalli più rilevanti per lo studio da noi effettuato.

Per quanto riguarda l'influenza del pH è necessario ammettere che non tutti i metalli pesanti, a parità di condizioni, assumono lo stesso comportamento. Come si può vedere dalla tabella 3.3 sottostante un gran numero di metalli pesanti (Mo, Se, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, As, Cd sotto forma di anioni e ossianioni) è caratterizzato da una mobilità medio-alta in condizioni di acidità mentre Pb, Ti, Fe, Mn, nelle medesime condizioni, possono essere considerati praticamente immobili. Non sempre però vale il discorso contrario: esistono elementi che, indipendentemente dalle condizioni ambientali possono essere mobili, come ad esempio il Mo o il Se, o immobili, come ad esempio il Cr, il Fe o il Mn (Bell, 2001).

Per quanto riguarda invece la mobilità dei metalli in relazione alle condizioni di ossido-riduzione, vale un discorso analogo a quello affrontato per il pH, ovvero non esiste un'uniformità di comportamento a parità di condizioni ambientali. A questo proposito è da notare che, se si osserva la tabella 6.3, vi è un'equa distribuzione per quanto riguarda la capacità di movimento dei metalli: Mo, Se, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, As, Cd presentano un'elevata mobilità in condizioni ossidanti mentre Pb, Ti, Fe, Mn e Cr tendenzialmente si mobilizzano in condizioni riducenti (Bell, 2001).

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

Tabella 3.3 - Mobilità relativa dei principali metalli pesanti in funzione della variazione delle condizioni di pH-Eh.

Per entrambi i fattori menzionati i processi di immobilizzazione possono realizzarsi attraverso l'adsorbimento sulla superficie di minerali argillosi, idrossidi di Fe e Mn e di sostanze organiche,

oppure attraverso la precipitazione di fasi chimiche di neoformazione (De Vivo, 2004). La mineralogia quindi è un parametro fondamentale per comprendere la capacità di mobilizzazione di un elemento.

Altro fattore ambientale che influisce, seppur in misura minore rispetto ai precedenti, sulla mobilità degli elementi è la temperatura. Solitamente, a parità di condizioni pH-Eh, la solubilità degli elementi è direttamente proporzionale ad essa.

Sebbene la definizione della mobilità di un metallo pesante sia il prodotto dell'azione concomitante di numerosi fattori e quindi sia di difficile determinazione, essa risulta di fondamentale importanza per inquadrare correttamente il loro comportamento a livello ambientale, soprattutto in termini di biodisponibilità

Se si considera il cromo esso in base allo stato di ossidazione in cui si trova, può risultare più o meno tossico nei composti di cui esso fa parte. In generale l'ossido di Cr (trivalente) ha una bassa tossicità a causa della sua scarsa solubilità. In realtà questa valutazione non tiene conto del fatto che il Cr (trivalente) può essere mobilizzato al suolo ed ossidato a Cr (tetravalente) in una atmosfera ossidante, generando una specie riconosciuta come abbastanza tossica. (Regione Puglia:<
<http://bdt.regione.puglia.it> >)

4- L'importanza della conoscenza del tenore di fondo naturale dei metalli pesanti nei suoli

Il problema dell'inquinamento antropico in metalli pesanti nei suoli oggi è alquanto dibattuto, nel senso che stabilire la naturale concentrazione di questi (fondo naturale o valore di *background*) all'interno dei diversi tipi di terreno (Plant et al., 2001), risulta non così immediato come in teoria ci si può aspettare.

Sapere la concentrazione naturale in metalli pesanti è necessario per stabilire se vi è inquinamento o meno, in quanto l'eventuale anomalia geochemica espressione di un particolare evento inquinante di origine antropica, è il risultato della deviazione del contenuto in metalli dal fondo naturale (Reimann et al., 2005).

Attualmente secondo il D.lgs. 152/06, Allegato 2 alla parte quarta, per conoscere la “*qualità delle matrici ambientali (valori di fondo) dell'ambiente in cui è inserito il sito*” è necessario “*prelevare campioni da aree adiacenti il sito*” nelle quali, secondo il D.M. 471/99, Allegato 2, “*si ha certezza*

di assenza di contaminazione". Questo però non tiene conto di quanto sia complesso circoscrivere l'ampiezza dell'influenza di una determinata attività antropica e tanto meno di come un'elevata variabilità vertico-laterale delle caratteristiche pedologiche e geologiche dei terreni, possa complicare la determinazione del *background* geochimico (concentrazioni naturali degli elementi). Troppo spesso l'assenza di informazioni sulla composizione geochimica del substrato spinge a utilizzare, per la definizione del *background* geochimico, valori internazionali di riferimento tipici del materiale analizzato, ma derivati da altri studi. Ovviamente ogni area ha una storia geologica e pedologica differente e questa operazione non fa altro che falsare il *background* geochimico, facendo in modo che la stima delle anomalie geochimiche non sia corretta per la singola area.

Quando si ha a che fare con depositi non consolidati appartenenti al Quaternario da cui i suoli si sono sviluppati, il tipo di unità geologica ed il tipo di composizione sedimentaria che li caratterizzano, riflettono una particolare provenienza del sedimento ed una particolare tessitura.

Precedenti studi di geochimica dei sedimenti (Darnley, 1997; Salminen et al., 1997) hanno sottolineato come i caratteri geochimici dei suoli riflettano due principali fattori di controllo:

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

Studi effettuati su una porzione significativa del sottosuolo padano (Amorosi et al., 2002; 2007), hanno evidenziato la presenza di concentrazioni naturali di metalli (Cr e Ni) superiori ai valori massimi ammessi dal Decreto Ministeriale 471/99 per le aree destinate all'uso di verde pubblico e residenziale. Queste alte concentrazioni di metalli pesanti sono state rilevate su campioni presi a 200 metri di profondità, dove non è presente alcuna influenza di tipo antropico. L'interpretazione di queste "anomalie" è stata attribuita all'abbondanza di cromo e nichel all'interno dei complessi ultrafemici delle Alpi occidentali e dell'Appennino settentrionale drenati dal Fiume Po e da alcuni dei suoi affluenti (Amorosi et al., 2002; 2007). Questa interpretazione tiene conto del fatto che i minerali femici (nei quali i metalli pesanti risultano compatibili) sono sicuramente abbondanti in rocce basaltiche ed in rocce intrusive femiche ed ultrafemiche. I basalti contengono minerali femici quali l'*Olivina*, gli Ossidi (es. *Ematite*, *Ilmenite* e *Magnetite*), gli Anfiboli (*Orneblenda*) e soprattutto Pirosseni (*Augite titanifera*, *Pigeonite* ed *Iperstene*); i gabbri hanno una composizione mineralogica molto simile ai basalti e le rocce ultrafemiche quali ad esempio le *peridotiti* e le *pirosseniti*, hanno un contenuto in minerali femici (soprattutto in Olivina e Pirosseni) che supera il 90% del totale (se paragonato a quello delle rocce magmatiche).

Inoltre anche studi condotti su depositi superficiali della pianura romagnola hanno confermato che esiste una chiara relazione tra la distribuzione naturale dei metalli pesanti ed i caratteri geochemici superficiali dei sedimenti e del suolo. In particolare, sono stati riscontrati elevati valori del fondo naturale di Cr e Ni all'interno di sedimenti di provenienza "padana" e, al contrario, basse concentrazioni in depositi di provenienza appenninica (Amorosi et al., 2007). La Pianura Padana come verrà accuratamente spiegato nel capitolo successivo, è orlata da catene montuose (Alpi ed Appennini settentrionali) ed è pertanto una "risposta geologica" all'orogenesi (Bondesan, 2001) essendo essa il risultato di una complessa storia deposizionale e tettonica. Ciò premesso, i suoi sedimenti hanno necessariamente dei caratteri di parentela con le litologie presenti nelle catene montuose dalle quali i fiumi stessi provengono. Il bacino di drenaggio del fiume Po con un'area di bacino di 70.000 Km² ed i bacini di drenaggio dei fiumi appenninici indipendenti da esso, saranno pertanto interessati da depositi quaternari che hanno specifiche caratteristiche geochemiche, affini a quelle dei litotipi di provenienza. Le Alpi sono costituite da rocce magmatiche, sedimentarie e metamorfiche mentre negli Appennini settentrionali prevalgono nettamente le rocce sedimentarie sulle altre due tipologie di rocce (fig. 1.8).

In quest'ottica il fiume Po che ha la sua sorgente in Piemonte a Pian del Re ai piedi del Monviso e che attraversa l'intera pianura costituendone l'asse drenante, ricevendo dai suoi affluenti (che in generale sorgono nelle Alpi centro-occidentali e nell'Appennino nord-occidentale: fig. 1.8) buona parte del volume sedimentario trasportato e deposto, si può considerare come la fonte principale di depositi quaternari che hanno una concentrazione naturale in metalli pesanti già abbastanza alta (Amorosi et al., 2002). Bisogna sostanzialmente sommare la notevole varietà dei litotipi di provenienza interessati dall'azione erosiva del Po e dei suoi affluenti, al fatto che rocce ricche in minerali femici, abbondano nel settore occidentale delle Alpi e degli Appennini. Fra queste rocce non bisogna considerare solo quelle magmatiche femiche e quelle ultrafemiche, perché spesso nel settore occidentale (in particolare in quello alpino), la presenza di rocce metamorfiche che hanno avuto protoliti di composizione femica o ultrafemica è tutt'altro che marginale. A questo proposito ne sono un esempio i Complessi Ofiolitici che non sono formati da una sola ed esclusiva tipologia di rocce, essendo per definizione dei relitti di antiche litosfere oceaniche implicate nelle catene montuose (come ad esempio i Complessi Ofiolitici presenti nelle Alpi occidentali e nell'Appennino nord-occidentale che rappresentano i resti l'antico *Oceano Ligure-Piemontese*). Essi infatti si possono considerare un'associazione di rocce diverse in quanto la litosfera oceanica da cui derivano se vista in sezione partendo dall'alto avrà: rocce sedimentarie (es. sedimenti carbonatici e di mare profondo), rocce vulcaniche, rocce subvulcaniche, rocce intrusive (femiche ed ultrafemiche), rocce che rappresentano il mantello suboceanico e rocce metamorfiche (*serpentiniti*).

Contrariamente i fiumi appenninici che sorgono nella parte centro-orientale degli Appennini settentrionali (Appennini Emiliano-Romagnoli: fig. 1.8) trasportano sedimenti quantitativamente e qualitativamente più impoveriti in metalli pesanti, perché nascono in un “ambiente geologico” generalmente più ricco in rocce sedimentarie (*calcari, marne, gessi, ecc...*) che potenzialmente sono una fonte povera di metalli pesanti, in quanto tali rocce hanno un contenuto in minerali femici molto scarso se non nullo (Amorosi et al., 2002).

Non bisogna dimenticare come il fattore tessitura sia esso stesso determinante nel far sì che una determinata area, abbia o meno concentrazioni naturali elevate in metalli pesanti. Gli studi (Amorosi et al., 2007) hanno anche riscontrato che elevati valori del fondo naturale di Cr e Ni sono stati trovati nella frazione fine delle due tipologie di sedimenti di provenienza descritti precedentemente. L'interpretazione data a questo fatto è che essendo i metalli pesanti più diffusi originariamente presenti nei minerali femici primari (es. pirosseni, olivina ed ossidi), come elementi in tracce vicarianti (simili per dimensione e carica) degli elementi maggiori e sapendo che i minerali femici **sono** i meno resistenti all'alterazione superficiale e anche quelli che subiscono maggiormente gli effetti dell'erosione e del trasporto fluviale tendendo ad essere distrutti maggiormente, questi si accumuleranno inevitabilmente di più nella frazione fine (limi ed argille) sottoforma di minerali secondari (es. fillosilicati come il *serpentino* e la *clorite*) all'interno del campione di suolo in esame. Ovviamente come si era introdotto precedentemente, contestualmente a tale accumulo in sedimenti più fini, i metalli pesanti avranno una distribuzione spaziale solidale a quella dei sedimenti di cui essi sono parte.

5- Inquadramento geologico generale

Per comprendere l'assetto geologico e geomorfologico dell'area oggetto di studio è di fondamentale importanza analizzare il contesto ambientale all'interno del quale essa è inserita, la Pianura Padana.

La Pianura Padana, con i suoi 38110 Km² di estensione areale, è la più grande area pianeggiante d'Italia. Dal punto di vista geografico essa è limitata a nord e a ovest delle Alpi, a sud dagli Appennini e a est dal litorale dell'Alto Adriatico. A rigore si dovrebbe considerare la Pianura Padana in senso stretto quella percorsa e rifornita dal fiume Po e dai suoi affluenti; per le aree pianeggianti alimentate dai fiumi Adige, Piave, Livenza, Tagliamento e Isonzo da un parte, e Reno, Sillaro, Santerno, Savio e Rubicone dall'altra, si dovrebbe parlare rispettivamente di Pianura veneto-fulana e di Pianura romagnola (Bosellini, 2005) (figura 5).

L'asse centrale della Pianura è Padana è occupato dal principale fiume italiano, il Po, che si origina in Piemonte presso il Monviso e, dopo aver percorso 652 Km in direzione est accogliendo le acque di numerosi affluenti alpini e appenninici, sfocia nel Mar Adriatico nei territori dei comuni di Porto Tolle e di Porto Viro. Il delta del fiume occupa un'area di circa 380 Km² ed è costituito da cinque rami principali: il Po di Maestra, il Po della Pila, il Po di Tolle, il Po di Gnocca e il Po di Goro.

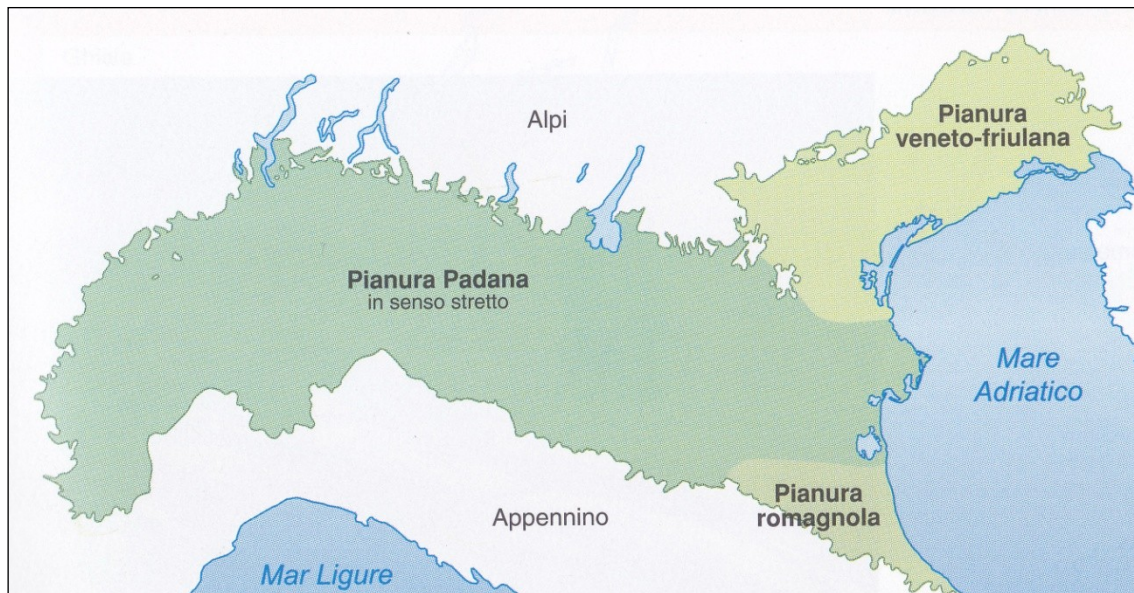


Figura 5 - Ubicazione e suddivisione della Pianura Padana in senso lato.

Il tracciato del fiume Po segna, ad esclusione del Piemonte, il confine naturale e amministrativo tra le principali regioni settentrionali, ovvero la Lombardia e il Veneto a nord e l'Emilia-Romagna a sud; il Comune di Ferrara, oggetto di questa tesi di laurea, si trova sulla destra idrografica di tale fiume, ad ovest del suo attuale delta.

Dal punto di vista altimetrico la pianura padana mostra un gradiente tendenzialmente negativo procedendo da ovest verso est. Infatti, se nella parte lombardo-piemontese le quote si aggirano intorno a 150 m s.l.m., lungo la costa adriatica e in particolar modo nella zona del delta del Po i territori risultano essere al di sotto del livello del mare (Bosellini, 2005).

Poiché la concentrazione dei metalli pesanti in un terreno dipende in larga misura dalla composizione chimico-mineralogica delle rocce madri e dei sedimenti che vengono apportati, è necessario, per comprendere la distribuzione di tali elementi nella provincia di Ferrara, fornire una minima descrizione degli aspetti geologici dell'ambiente in cui il territorio comunale si inserisce, ovvero la Pianura Padana.

La Pianura Padana può essere considerata come l'espressione superficiale di un profondo bacino sedimentario, bordato a nord dalla catena montuosa delle Alpi e a sud dalla catena montuosa degli Appennini, la cui struttura riflette una complessa evoluzione deposizionale e tettonica. Come verrà

meglio specificato nel paragrafo seguente la formazione della pianura deve essere ricondotta alla sovrapposizione di due fattori, uno di tipo prettamente geologico, legato alla costruzione dei due orogeni e al loro smantellamento, e uno di tipo climatico, legato al susseguirsi delle glaciazioni e alle conseguenti variazioni eustatiche. In tal senso si può affermare che la pianura rappresenti la “risposta geologica” all’orogenesi (Bondesan, 2001).

Il costante smantellamento delle catene operato dal ramo principale del Po e dai suoi affluenti alpini e appenninici ha consentito da un lato che venisse colmato il golfo marino pliocenico che in quel periodo comprendeva l’area attualmente occupata dalla Pianura Padana, e dall’altro, che si costruisse un potente bacino sedimentario dalla struttura molto complessa (Bondesan, 2001). La base di questo grande bacino coincide, nei settori meridionali della pianura, con l’elaborato sistema di sovrascorrimenti nord-vergenti e pieghe anticlinali la cui origine è legata al più recente avanzamento del fronte deformativo appenninico durante il Pliocene e l’Olocene. (figura 5.1).

Come è stato dimostrato dalle indagini gravimetriche e sismiche condotte dall’Agip durante l’esplorazione petrolifera, il basamento roccioso su cui poggia la Pianura Padana è caratterizzato da una struttura tutt’altro che uniforme (Bosellini, 2005). I profili di sismica a riflessione mettono in risalto la presenza di riflettori diversamente inclinati la cui superficie varia di profondità con lo spazio: è quindi certo che le pieghe plioceniche formassero una serie di alti morfologici posti in corrispondenza delle cerniere delle anticlinali e di depressioni poste tra le strutture plicative.

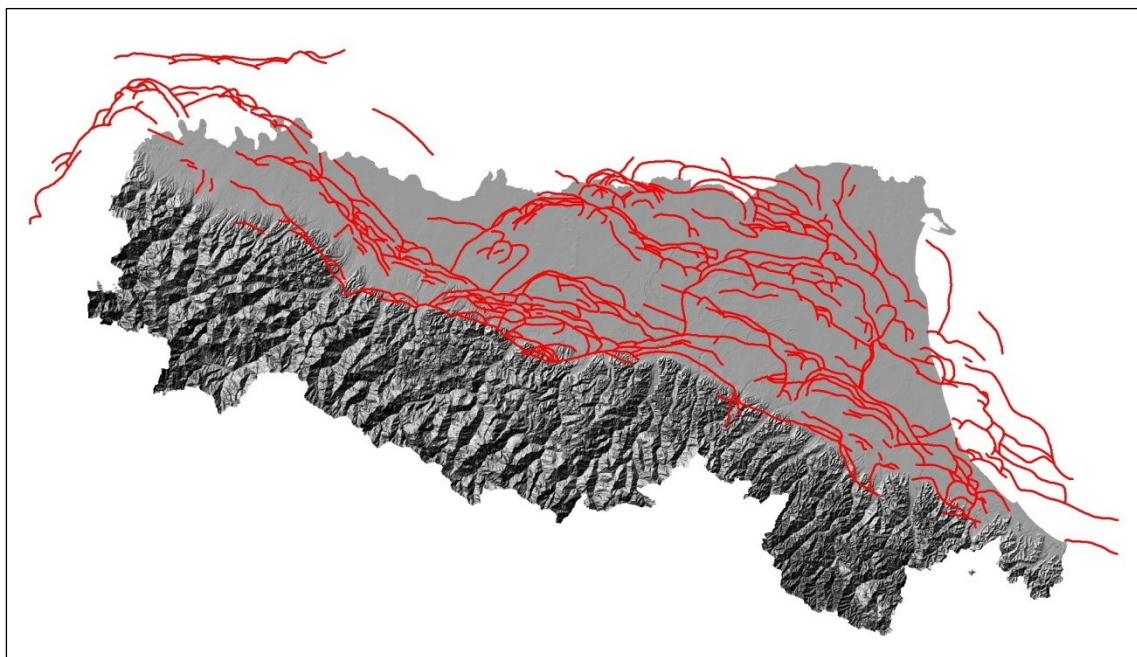


Figura 5.1 – Carta tettonica semplificata della Pianura Padana meridionale; in rosso sono indicati i fronti dei sovrascorrimenti posti alla sua base.

La stessa città di Ferrara è sorta al di sopra di uno dei maggiori rilievi strutturali pliocenici, la “Dorsale ferrarese”: con questo termine ci si riferisce ad un’estesa anticlinale con asse maggiore in direzione WNW-ESE il cui tetto, costituito dalle piattaforme carbonatiche mesozoiche sormontate da sedimenti cenozoici, raggiunge anche i -130 m dal piano campagna nei pressi dell’abitato di Casaglia. Alle spalle della Dorsale ferrarese le mappe gravimetriche e i profili sismici evidenziano la presenza di una depressione colma di sedimenti e di una seconda anticlinale passante al di sotto di Poggio Renatico, probabilmente una delle propaggini più settentrionali delle “pieghe romagnole”.

Per quanto riguarda il settore settentrionale della Pianura Padana vale un discorso analogo a quello affrontato per la porzione meridionale. Infatti anche alla base della pianura lombardo-veneta è stato rinvenuto un complesso sistema di sovrascorrimenti sud-vergenti e pieghe anticlinali legato alle strutture tettoniche delle Prealpi lombarde, che coinvolge rocce carbonatiche mesozoiche e la relativa copertura cenozoica (Bosellini, 2005).

Come ricordato in precedenza la Pianura Padana è orlata dalle due principali catene montuose italiane, le Alpi a nord e gli Appennini a sud. Pertanto si può affermare che il bacino di drenaggio del fiume Po, la cui estensione areale si attesta intorno a 70000 Km², comprenda due diversi domini geologici, un dominio alpino settentrionale e un dominio appenninico meridionale (figura 5.2).

Il dominio alpino si estende dai settori settentrionali e occidentali dell’omonima catena fino all’estesa fascia delle conoidi pedemontane prealpine, al di sotto della quale si posiziona la “linea delle risorgive”.

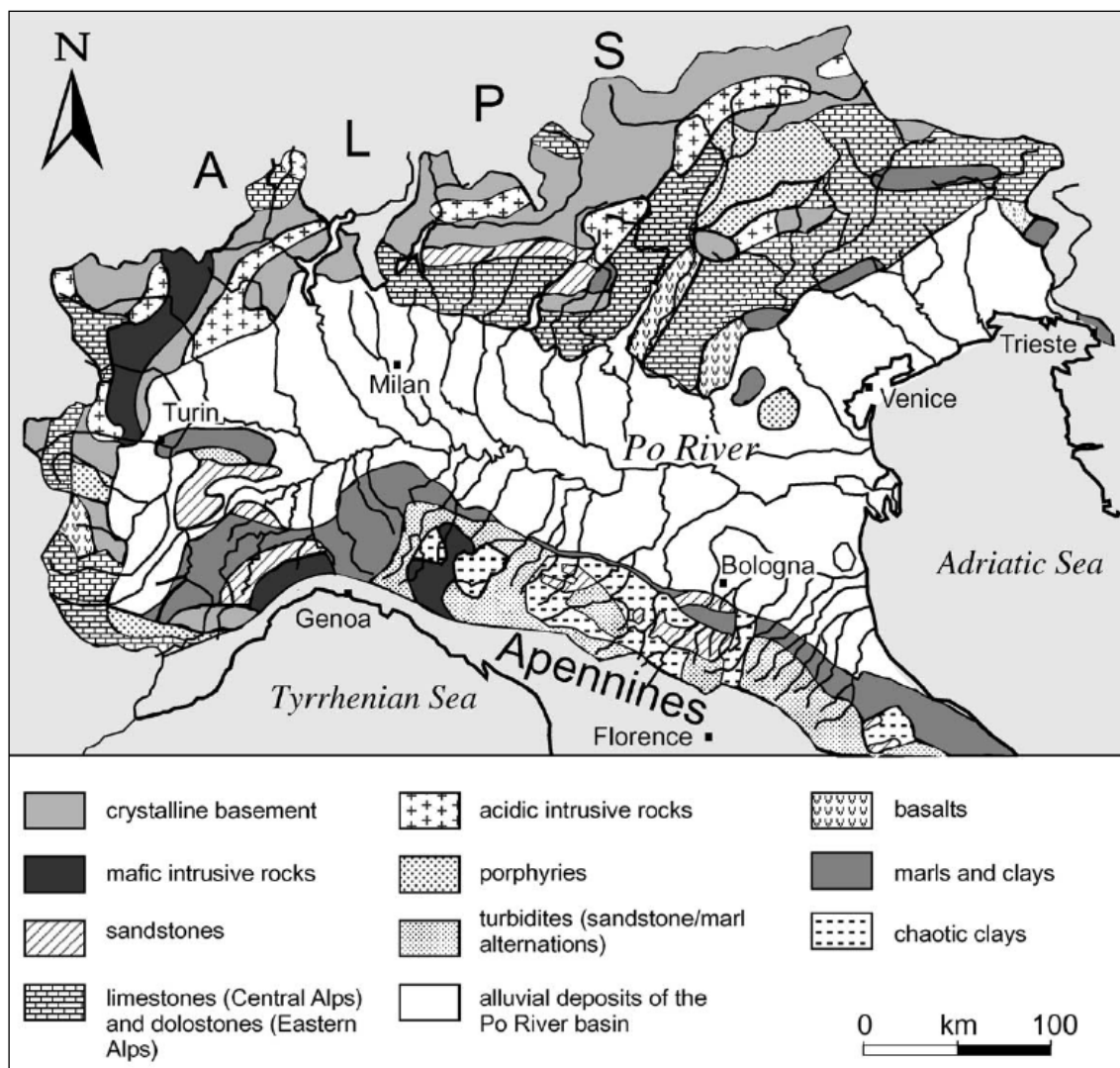


Figura 5.2- Carta schematica delle litologie affioranti nel bacino di drenaggio del fiume Po e dei fiumi appenninici (tratta da Amorosi et al., 2002).

Il bacino di drenaggio alpino può essere suddiviso in due distretti su base litologica. Il distretto centro-orientale è caratterizzato principalmente dall'affioramento, oltre che del basamento cristallino metamorfico, di rocce carbonatiche mesozoiche, di arenarie, di rocce magmatiche plutoniche a composizione acida (es. graniti di Cima d'Asta e Bressanone) e di rocce magmatiche vulcaniche a composizione basica e acida (es. porfidi del Complesso vulcanico atesino) (figura 5.2). Il distretto occidentale invece è caratterizzato dall'assenza di rocce carbonatiche, se non nell'estremo settore sud-occidentale, e dalla presenza di estesi affioramenti del basamento cristallino metamorfico, di rocce magmatiche intrusive a composizione sia acida (es. granito del Monte Bianco) che basica-ultrabasica (es. complesso di Ivrea-Verbano), e di ofioliti (figura 5.2).

Il dominio appenninico si estende dai settori settentrionali dell'omonima catena fino all'estesa fascia di conoidi pedemontane, a valle della quale, analogamente a quanto succede per le Alpi, si trova una seconda "linea delle risorgive" (figura 5.3).

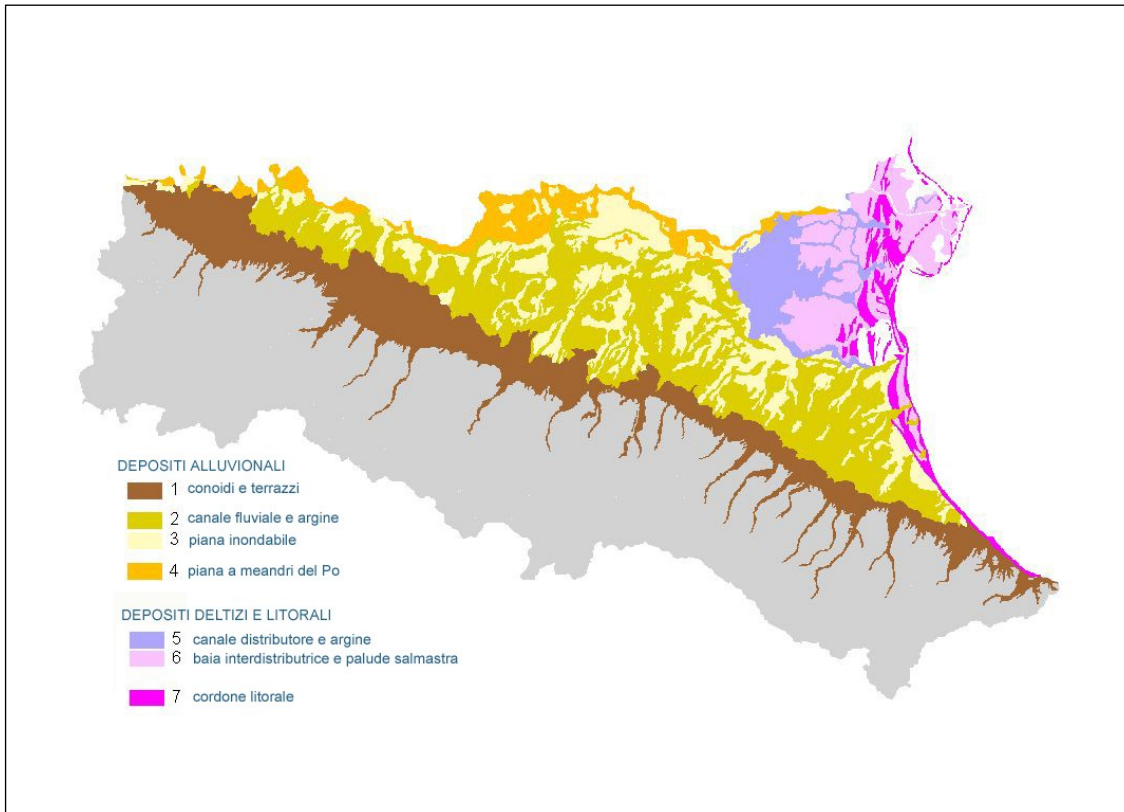


Figura 5.3 - Carta geologica semplificata della Pianura Padana meridionale derivata dalla "Carta geologica di pianura dell'Emilia-Romagna" in scala 1:250000.

Dal punto di vista litologico l'Appennino è costituito principalmente da rocce sedimentarie di età variabile dal Cretaceo al Pliocene, tra le quali predominano gli affioramenti di marne, argille e unità torbiditiche (es. Formazione Marnoso-Arenacea dell'Appennino bolognese e romagnolo) (figura 5.3). In questo ambito è bene ricordare la presenza di un gruppo di fiumi appenninici che, pur non essendo affluenti del fiume Po, contribuiscono in modo significativo alla definizione dell'assetto geologico della Pianura ferrarese nella quale è situato il Comune di Ferrara oggetto di studio. Tra questi il più importante risulta essere il fiume Reno, attualmente incanalato nell'alveo del Po di Pirmaro e passante immediatamente a sud dei confini sud-occidentali del comune; la presenza del fiume appenninico nel territorio ferrarese è testimoniato dalla presenza di un evidente palealveo nel settore occidentale dell'area comunale.

La Pianura Padana, geologicamente intesa come complesso deposito sedimentario a riempimento delle avanfosse di Alpi e Appennini, si estende su un territorio compreso tra le due catene. Poiché il

Comune di Ferrara, oggetto di questa tesi, è situato a sud del fiume Po e i campioni prelevati nel proprio territorio interessano i sedimenti più recenti e superficiali, qui di seguito ci si limiterà a descrivere solamente l'assetto geologico superficiale della Pianura Padana meridionale.

Come è possibile osservare dalla figura 2.4 sovrastante, derivata dalla "Carta geologica di pianura dell'Emilia-Romagna" in scala 1:250000, la parte settentrionale della regione posta a valle dei rilievi appenninici è caratterizzata dalla presenza di tre diversi contesti geologici. Il primo è rappresentato dal sistema di conoidi e terrazzi alluvionali disposti lungo una fascia che corre parallelamente al fronte degli Appennini settentrionali (figura 5.3, riquadro 1). I sedimenti ad essi associati, organizzati a formare strutture a ventaglio che hanno origine allo sbocco dei torrenti appenninici nella pianura, hanno una granulometria tendenzialmente grossolana, variabile dalle ghiaie alle sabbie.

Il secondo contesto geologico è rappresentato dai depositi alluvionali dei fiumi appenninici, compresi tra la fascia dei conoidi e dei terrazzi e i depositi deltizi del fiume Po. All'interno di questa classe di sedimenti si possono distinguere i depositi grossolani (sabbie e ghiaie) di canale fluviale e di argine (figura 5.3, riquadro 2), relativi agli attuali corsi d'acqua e agli antichi paleoalvei, e i depositi fini (limi e argille) di piana inondabile (figura 5.3, riquadro 3).

L'ultimo contesto geologico che caratterizza la Pianura Emiliano-Romagnola è costituito dal ramo principale del fiume Po e dai suoi depositi antichi e attuali di piana alluvionale e deltizia (figura 5.3, riquadri 5.3, e 6). I sedimenti appartenenti a questo ambiente si estendono dalla città di Ferrara al litorale dell'Alto Adriatico formando una sorta di ventaglio limitato a nord dal corso dell'attuale Po fino alla foce del Po di Goro, e a sud dal tracciato del sistema Po di Primaro-Reno passante immediatamente a sud delle Valli di Comacchio. All'interno del sistema deltizio si possono ulteriormente individuare due sub-ambienti: i depositi grossolani (ghiaie e sabbie) di canale interdistributore e di argine (figura 5.3, riquadro 5), corrispondenti agli attuali corsi d'acqua e ai relativi paleoalvei e i depositi fini (limi, argille e torbe) di palude salmastra e di baia interdistributrice (figura 5.3, riquadro 6). Procedendo verso i settori costieri i depositi deltizi si intersecano con una serie di cordoni litorali dunosi a granulometria sabbiosa ad orientamento prevalentemente nord-sud, testimonianze delle antiche linee di costa (figura 5.3, riquadro 7). Queste strutture sedimentarie si possono rinvenire non solo parallelamente all'attuale linea di costa adriatica, ma anche nell'entroterra fino ai territori comprendenti le Valli del Mezzano, le Valli di Comacchio, Lagosanto, Codigoro e Massenzatica.

Ferrara si situa esattamente al contatto tra il dominio dei sedimenti appenninici e i territori associati alla piana alluvionale-deltizia del fiume Po. Date le notevoli differenze mineralogiche tra il settore appenninico e il settore alpino in termini di litologie affioranti nel bacino di drenaggio, l'analisi

geochimica dei terreni del territorio comunale risulta essere un valido strumento per risalire all'origine dei sedimenti e per indagare le differenze composizionali tra i diversi depositi alluvionali.

L'assetto geologico attuale della Pianura Padana è il prodotto di un'evoluzione iniziata nell'Eocene con la strutturazione definitiva dell'orogene alpino e proseguita fino agli eventi più recenti legati alla dinamica fluviale e deltizia del Po e dei corsi d'acqua appenninici. L'analisi della storia evolutiva della pianura è quindi di fondamentale importanza per comprenderne la struttura e la distribuzione degli ambienti deposizionali, elementi basilari per una caratterizzazione geochimica del territorio.

6 - Vigarano Mainarda

L'area comunale di Vigarano Mainarda (FE) estesa 42 km² si colloca nella parte nord-occidentale della provincia ferrarese all'interno della pianura padana (fig. 6).

I confini geografici sono: ad ovest con il comune di Bondeno, a est con il comune di Ferrara, a sud con i comuni di Mirabello e di Poggio Renatico (fig. 6.1).

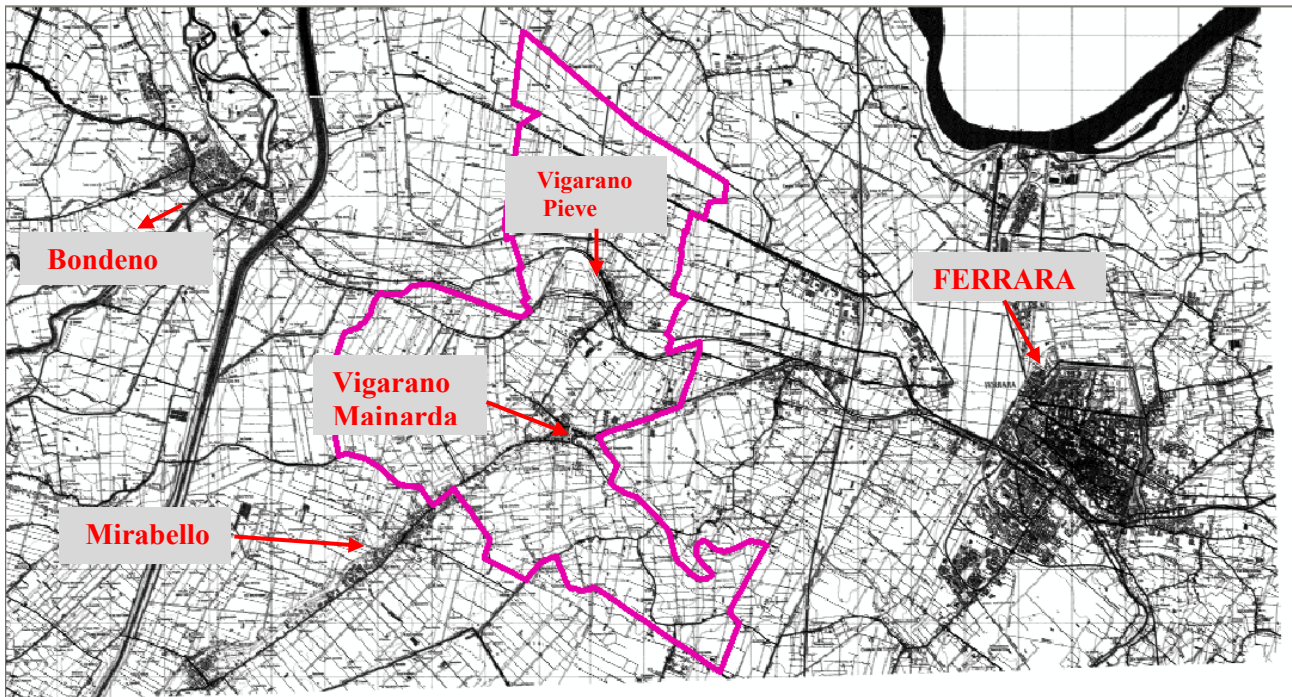


Figura 6 – Territorio comunale di Vigarano Mainarda.

6.1) Inquadramento geologico

Vigarano Mianarda si trova nell'alto ferrarese e contiene al suo interno sia dei depositi portati dal Po (area nord del comune "Vigarano Pieve") sia dei depositi di origine appenninica (area sud del comune). Osservando la carta geologica 1.50000 della pianura ferrarese realizzata dal Servizio geologico dell'Emilia Romagna (Figura.6.1), si può vedere nell'are settentrionale i depositi del Po caratterizzati da unità geologiche (C e D: fig. 6.1) quali *argille e limi di piana inondabile* che occupano gran parte della porzione settentrionale e da *argille organiche e torbe di piana inondabile* limitate solamente fra il limite amministrativo occidentale del territorio comunale e Palazzi Diamantina.

Tali unità corrispondono a estensioni di sedimenti meno voluminosi e più costipabili compresi in aree più depresse, nelle quali possono essere presenti resti di materiale organico impregnato d'acqua fra i sedimenti stessi.

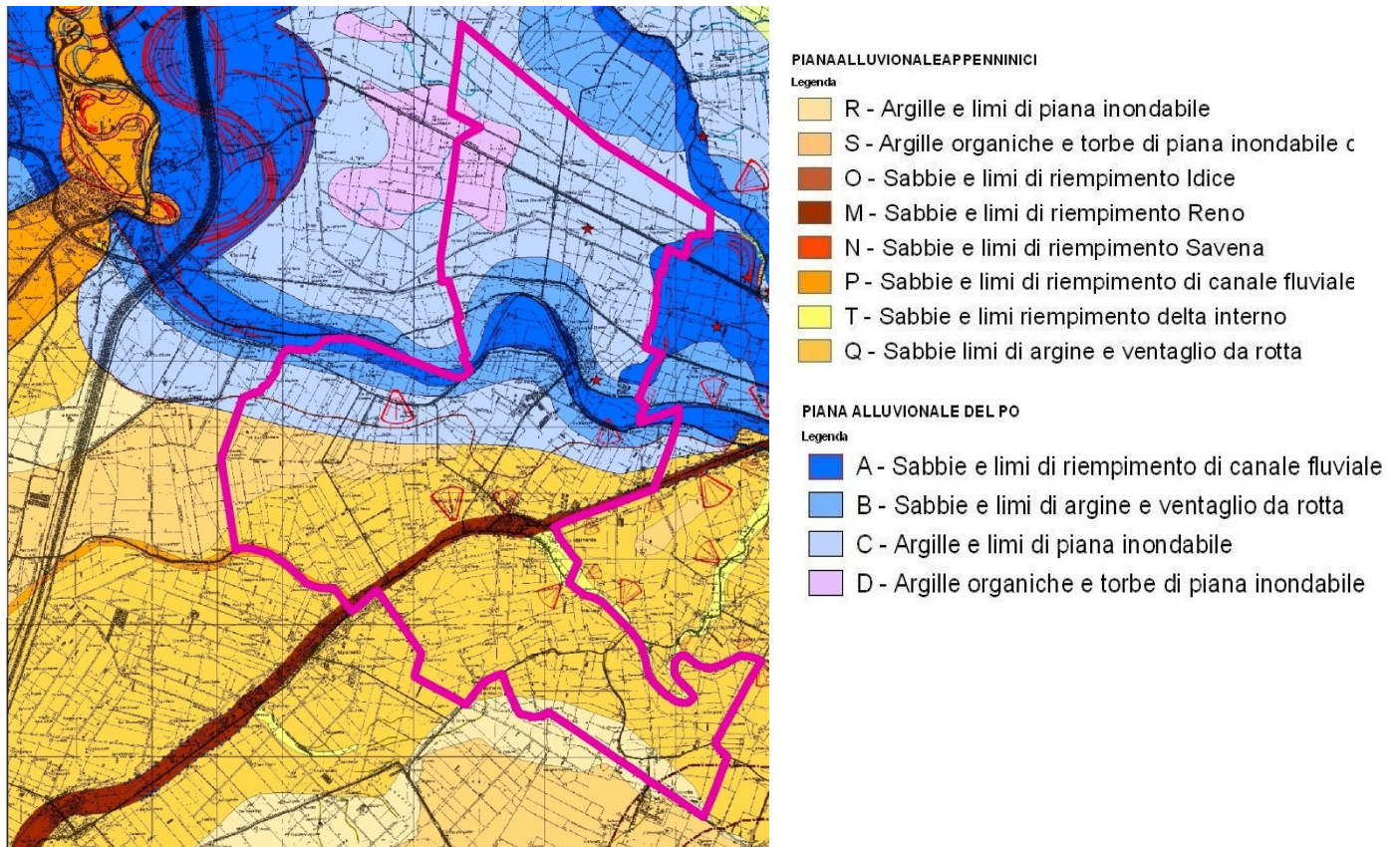


Figura. 6.1 – Carta geologica ed evoluzione della rete fluviale della provincia ferrarese 1.50000: il limite amministrativo di Vigarano Mainarda delimita l’area di studio.

Sono presenti inoltre unità geologiche (**A** e **B**: fig. 6.1) caratterizzate da *sabbie e limi di riempimento di canale fluviale* e da *sabbie e limi di argine e ventaglio di rotta* nella parte più centrale dell’area in corrispondenza della località di Vigarano Pieve. Tali unità al contrario corrispondono a sedimenti più voluminosi e meno costipabili e morfologicamente costituiscono dei rilievi naturali (“dossi”), in quanto sono il risultato di un rialzo naturale provocato dalla dinamica fluviale dell’antica rete fluviale in condizioni di prevalente sedimentazione.

Nel contesto paleoambientale dell’area è importante ricordare che in corrispondenza di Vigarano Pieve passa il vecchio alveo del Po: il Po di Ferrara. Esso nella sua fase di decadenza a causa della crescente incapacità di trasportare i sedimenti, ha intasato spesso il suo alveo causando rotte frequenti, realizzando i depositi che caratterizzano le due unità geologiche elencate poco sopra. I depositi alluvionali di origine appenninica che caratterizzano l’area meridionale, sono il risultato della dinamica fluviale del fiume Reno. In essa si trovano alcune unità geologiche (**S**, **R** e **Q**: fig. 6.1) che si possono considerare affini a quelle elencate per i depositi alluvionali del Po dal punto di vista della modalità deposizionale: *argille organiche e torbe di piana inondabile a dulcicola*; *argille e limi di piana inondabile*; *sabbie e limi di argine e ventaglio di rotta*. Vi sono inoltre altre due unità

(M e Q: fig. 6.1) meno estese quali *sabbie e limi di riempimento del fiume Reno e sabbie e limi di riempimento delta interno* che evidenziano come fino all'inizio del Medioevo la diffusione delle paludi fosse notevole nei pressi di Vigarano Mainarda, per la tendenza di alcuni fiumi in certi casi a sfociare nelle zone interne più depresse, senza confluire direttamente nel Po.

6.2) Inquadramento pedologico

Dal punto di vista pedologico l'area può essere ben descritta grazie alla cartografia pedologica realizzata dal servizio pedologico della Regione Emilia Romagna. Questa cartografia, in particolare il livello 1:50000, è suddivisa in unità cartografiche che racchiudono un particolare tipo di suolo (o di suoli) con caratteristiche peculiari. La tipologia di suolo (o di suoli) viene identificata tramite il nome della località in cui è stato studiato per la prima volta (es. *Castione Marchesi: CSM1*), anche se in realtà la sua diffusione è a livello regionale (<http://www.regione.emilia-romagna.it/cartpedo/index.htm>).

A ogni unità cartografica è affiancata una nota illustrativa che ha lo scopo di descrivere i caratteri ambientali dell'area, i suoli presenti al suo interno, il loro modello di distribuzione nel paesaggio e le loro caratteristiche principali come: la **profondità del suolo**, la **tessitura**, il **contenuto in carbonati** e la **reazione del terreno** (essa è una proprietà chimica che si identifica con il pH misurato mediante potenziometro, di una sospensione del campione di terreno in acqua) per ognuno dei principali orizzonti. Sono inoltre segnalati altri caratteri importanti (ad es. presenza di ghiaia, salinità e sodicità).

L'area di studio comprende sei unità pedologiche che sono parte delle novecento risultanti da rilevamenti effettuati per la realizzazione della Carta dei suoli dell'Emilia Romagna in scala 1:50.000 (fig. 6.2). Solitamente le unità pedologiche vengono contrassegnate da una sigla cartografica numerica ma per semplicità di comprensione nella carta pedologica che rappresenta l'area comunale di Vigarano Mainarda, sono state identificate secondo il nome della località che contraddistingue il tipo di suoli presenti. Le unità pedologiche presenti, classificate secondo le suddivisioni proposte dal Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli della Regione Emilia-Romagna, sono: **Risaia del Duca argilla limosa (RSD1)**, **Ruina franca argillosa limosa (RUI1)**, **Associazione di suoli Ruina franca argillosa, limosa e Vallona argillosa limosa a solum sottile (RUI1-VAL2)**, **Sant'Omobono franca argillosa limosa (SMB2)**, **Vallona argillosa limosa, a solum sottile (VAL2)** e **Complesso dei suoli Villalta franchi/Sant'Omobono franco limosi/Fossoli franco limosi (VIL2/SMB1/FSL1)**. (Regione Emilia Romagna: <http://www.regione.emilia-romagna.it>).

I suoli **Sant'Omobono franca limosa**, **Villalta franca** con l'aggiunta dei **Fossoli franco limosi**, formano un complesso di suoli che rappresenta un'unica unità (VIL2/SMB1/FSL1) che si trova nella porzione centro-meridionale dell'area di studio (Figura.6.2).

I suoli "Sant'Omobono franca limosa" (SMB1: fig. 6.2) sono molto profondi, molto calcarei, moderatamente alcalini, a tessitura franca limosa nella parte superiore e franca limosa o franca argillosa limosa in quella inferiore. I suoli "Villalta franca" (VIL2) sono molto profondi, molto calcarei, moderatamente alcalini; a tessitura franca nella parte superiore e franca sabbiosa o franca in quella inferiore.

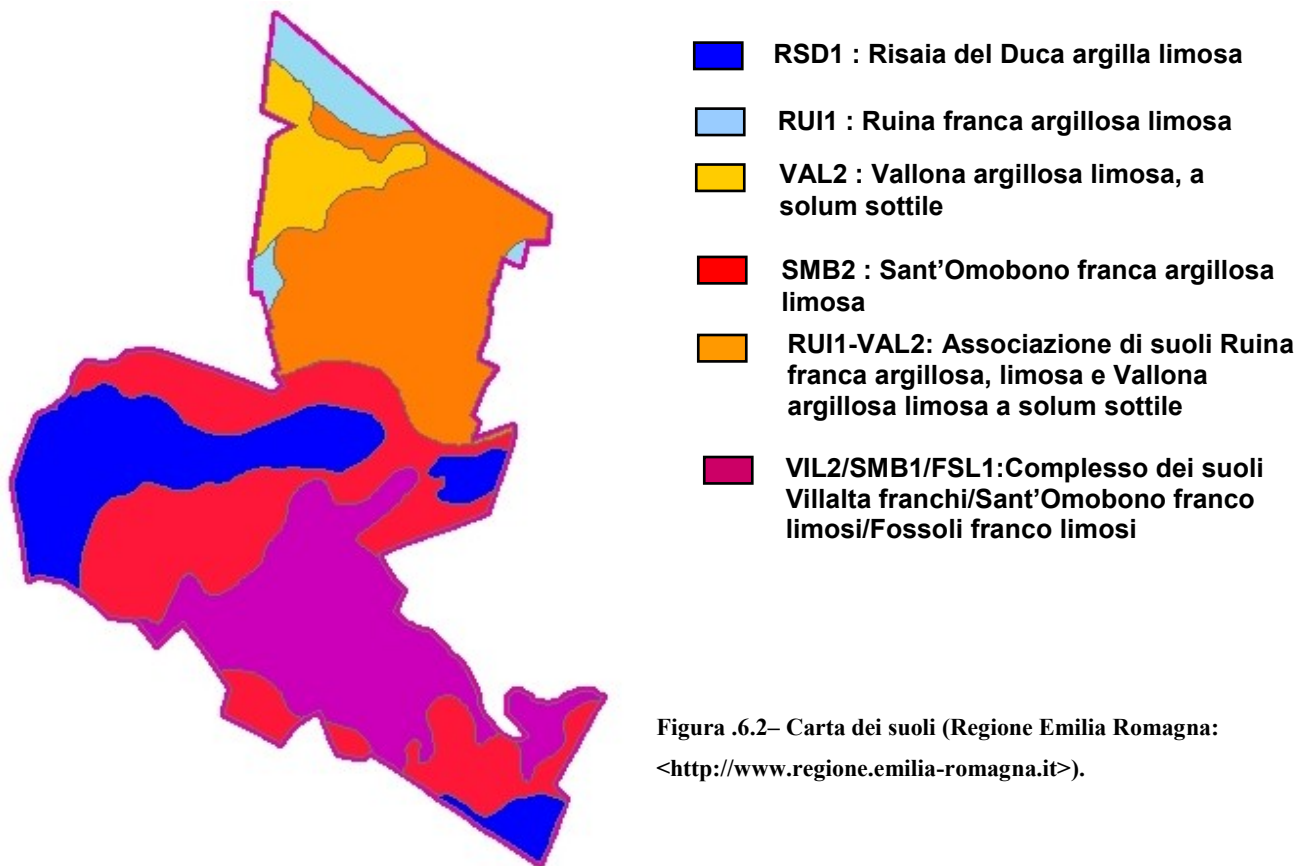


Figura .6.2– Carta dei suoli (Regione Emilia Romagna: <<http://www.regione.emilia-romagna.it>>).

I suoli "Fossoli franca limosa" (FSL1) sono molto profondi, molto calcarei; sono a tessitura franca limosa e moderatamente alcalini nella parte superiore e a tessitura franca limosa o franca e da moderatamente a fortemente alcalini in quella inferiore

I suoli **Sant'Omobono franca argillosa limosa** (SMB2) presenti nella porzione centro-meridionale dell'area sono molto profondi, molto calcarei, moderatamente alcalini, a tessitura franca argillosa limosa nella parte superiore e franca limosa o franca argillosa limosa in quella inferiore (Regione Emilia Romagna: <<http://www.regione.emilia-romagna.it>>).

I suoli **Ruina franca argillosa limosa** (RUI1) che si trovano nella porzione settentrionale dell'area di studio sono molto profondi, molto calcarei; debolmente o moderatamente alcalini ed a tessitura franca argillosa limosa nella parte superiore, moderatamente alcalini ed a tessitura franca argillosa limosa o franca limosa in quella inferiore (Regione Emilia Romagna: <<http://www.regione.emilia-romagna.it>>).

I suoli **Vallona argillosa limosa, a solum sottile** (VAL2) che si trovano nella porzione nord-occidentale dell'area di studio sono molto profondi, moderatamente o molto calcarei, moderatamente alcalini; a tessitura argillosa limosa nella parte superiore e argillosa limosa o franca argillosa limosa in quella inferiore (Regione Emilia Romagna:<<http://www.regione.emilia-romagna.it>>).

I suoli **Ruina franca argillosa limosa e Vallona argillosa limosa a solum sottile** (Regione Emilia Romagna: <<http://www.regione.emilia-romagna.it>>) che si trovano nella porzione nord-orientale dell'area di studio, formano una unità pedologica che racchiude un'associazione di suoli (RUI1-VAL2).

I suoli **Risaia del Duca argillosa limosa** (RSD1) che si trovano sia nelle porzione centro-meridionale che in quella corrispondente al limite amministrativo più meridionale del territorio comunale di Vigarano Mainarda sono molto profondi, a tessitura argillosa limosa, molto calcarei e moderatamente alcalini; da non salini a leggermente salini nella parte superiore e da leggermente a molto salini in quella inferiore.

6.3) Campionamento

Al fine di realizzare una caratterizzazione geochimica del territorio appartenente al Comune di Vigarano Mainarda sono stati realizzati 52 sondaggi la cui ubicazione è stata scelta adottando un criterio che ha tenuto conto primariamente dell'assetto geologico del territorio, ma anche della necessità di ottenere una distribuzione di punti-campionamento tale da garantire una sufficiente copertura areale (figura 6.3.1). Avendo a disposizione una buona base cartografica geologica a scala 1:50000 (prodotta dal prof. Stefanidel'università di Ferrara) è stato possibile procedere al campionamento delle due grandi popolazioni di sedimenti presenti all'interno del comune: da una parte quelli geneticamente legati al fiume Po, e dall'altra quelli geneticamente legati ai fiumi appenninici, entrambi depositi in un ambito di piana alluvionale. Il campionamento è stato eseguito in modo che tutte le facies sedimentarie appartenenti ai contesti deposizionali fossero interessate da almeno un sito di campionamento. Oltre ai criteri appena indicati, la scelta dei siti da campionare è stata vincolata anche dalla libertà di accesso ai terreni concessa dai proprietari.

Il prelievo dei campioni è stato realizzato attraverso una trivella manuale. All'interno delle aree prestabilite la scelta della posizione più idonea per effettuare i sondaggi si è basata non solo sulla posizione del punto di campionamento decisa in fase di progettazione, ma anche sul riconoscimento e l'esclusione dei terreni di origine non naturale (es. terreni di riporto).

Da ogni sito sono stati prelevati due campioni: il primo, alla profondità compresa tra 30 e 40 cm, che è stato utilizzato per la caratterizzazione geochimica delle porzioni più superficiali di terreno mentre il secondo, prelevato alla profondità compresa tra 90 e 120 cm (o generalmente alla profondità di 1 m), è stato utilizzato per la determinazione del background geochimico naturale in quanto, nel caso della Pianura Padana orientale, i sedimenti situati a tali profondità sono stati depositi in periodi antecedenti la rivoluzione industriale e quindi non sembrano mostrare segni di un'alterazione antropica (Huisman et al., 1997; Amorosi et al., 2002; Bianchini et al., 2002; Amorosi & Sammartino, 2007). I campioni prelevati alla profondità di 30 cm verranno indicati nelle seguenti tabelle con la lettera "S" mentre i campioni prelevati alla profondità di 1 m verranno indicati con le lettere "P".

Una volta raccolti i campioni, prima di essere posti all'interno di appositi sacchetti di nylon e siglati con un numero, sono stati sottoposti ad un esame visivo e manuale al fine di ottenere una descrizione preliminare in termini di granulometria, colore e contenuto di sostanza organica. Il terreno in eccesso smosso dalla trivella è stato riutilizzato per colmare il foro.

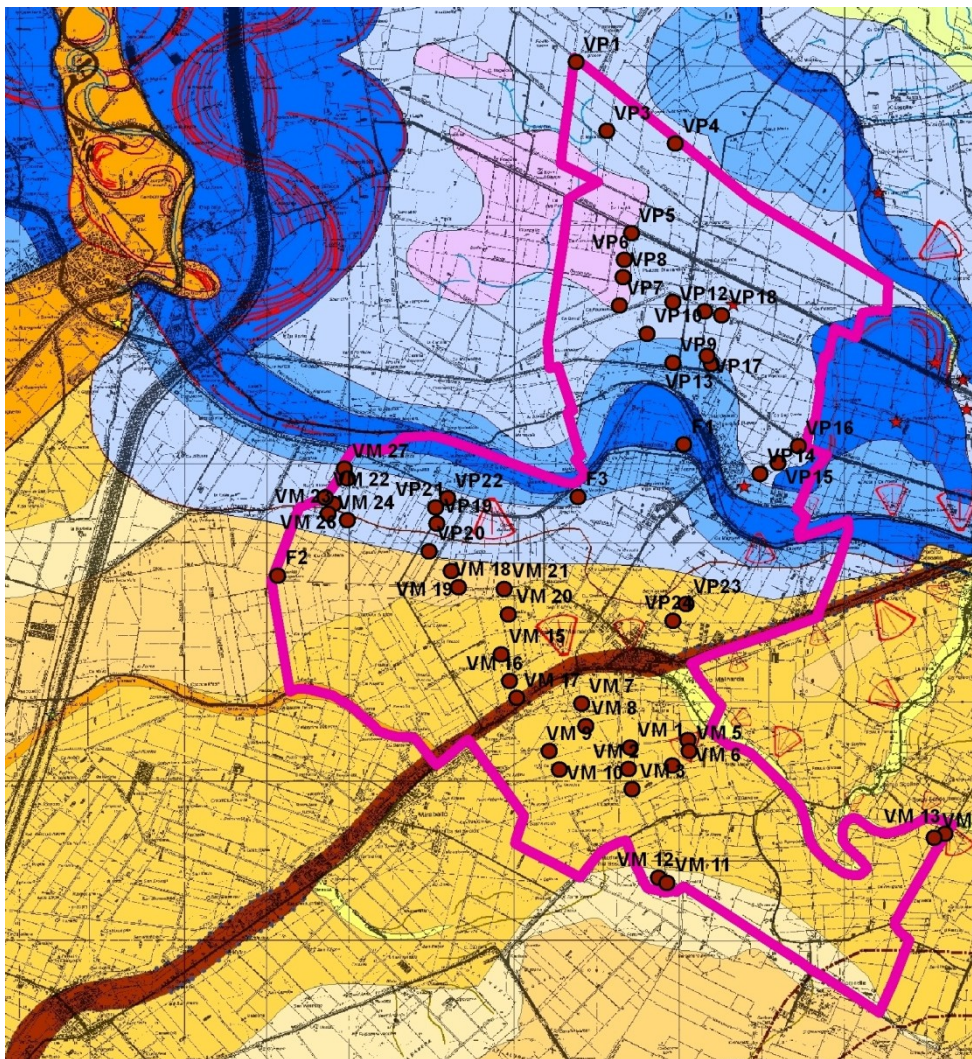


Figura. 6.3.1 – Carta geologica dell'area di studio con l'ubicazione dei punti di campionamento.

Sono stati realizzati quattro fori di sondaggio nei depositi alluvionali appartenenti al fiume Po caratterizzati dall'unità geologica **D** delle **argille organiche e torbe di piana inondabile**, aventi rispettivamente le sigle: **VP5, VP6, VP7 e VP8**, (Figura.4), diciotto fori nei depositi dell'unità **C** delle **argille e limi di piana inondabile** (**VP1, VP3, VP4, VP18, VP10, VP14, VP12, VP15, VP16, VM27, VM28, VM24, VP22, VP20, VP19, VM26, VM23, VM22 e VP21**).

Da una stima visiva e tattile dei campioni prelevati nelle unità **C** e **D** è stato possibile constatare che essi rappresentano sedimenti fini ed estremamente coesivi e con colore tendenzialmente scuro (bruno scuro o grigiastro). Sono stati poi realizzati quattro fori di sondaggio nei depositi del Po caratterizzati dall'unità geologica **B** delle **sabbie e limi di argine e ventaglio di rotta**, aventi rispettivamente le sigle: **VP13, VP9, VP17 e F3** e un foro di sondaggio nell'unità geologica **A** delle **sabbie e limi di riempimento di canale fluviale**, avente la sigla **F1** (Figura.6.3.1).

Da una stima visiva e tattile dei campioni prelevati nelle unità **B** e **A** è stato possibile constatare che essi rappresentano sedimenti relativamente meno fini e compatti con un colore tendenzialmente bruno giallastro.

Altri quattro fori di sondaggio invece sono stati realizzati nei depositi alluvionali appartenenti al Reno nell'unità geologica **S** delle **argille organiche e torbe di piana inondabile dulcicola**, aventi rispettivamente le sigle: **VM19, VM21, VM18** e **F2**, due fori nei depositi alluvionali appartenenti all'unità geologica **R** delle **argille e limi di piana inondabile**, siglati **VM11** e **VM12**, diciassette fori nei depositi dell'unità **Q** sigletti: **VM20, VP23, VM7, VM3, VM4, VM5, VM13, VM6, VM15, VM1, VM2, VM9, VM10, VM8, VM16, VP24** e **VM14**; un foro nei depositi dell'unità **M** delle **sabbie e limi di riempimento del fiume Reno** avente la sigla **VM17**.

I 52 campioni di suolo prelevati come si è potuto constatare anche se manifestano ad occhio nudo delle sottili differenze nella tessitura si presentano nell'aspetto complessivamente molto simili. L'utilizzo della carta geologica è stato il metro di discernimento fondamentale per campionare in modo statistico i suoli dell'area, definendo sulla carta già due famiglie di campioni.

6.4) Analisi XRF dei campioni profondi

La caratterizzazione geochimica effettuata sui terreni agricoli del Comune di Vigarano Mainarda è stata realizzata principalmente attraverso l'elaborazione dei dati chimici forniti dall'analisi XRF dei campioni prelevati durante le due campagne di campionamento. Sebbene per ogni foro di sondaggio siano stati raccolti due campioni, uno alla profondità di 30 cm e uno alla profondità di 1 m, l'interesse principale è stato rivolto ai campioni più profondi poiché la determinazione della concentrazione in metalli pesanti ha consentito prima di tutto di quantificare il loro tenore di fondo naturale e, successivamente, di indagare la presenza di eventuali anomalie geochimiche. Infatti comunemente nell'ambito pedogeochimico i sedimenti che si trovano a profondità superiori ad 1 m sono considerati come potenzialmente incontaminati da attività antropiche (Salminen & Tarvainen, 1997; Huisman et al., 2000; Amorosi et al., 2002; Bianchini et al., 2002; Amorosi & Sammartino, 2007).

La caratterizzazione geochimica dei terreni agricoli è stata realizzata mediante l'esame dei risultati delle analisi XRF, con la realizzazione di diagrammi binari di variazione relativi agli elementi maggiori e alle tracce. In base a questi diagrammi infatti è stato possibile ottenere preziose informazioni di natura mineralogica e tessiturale riguardo terreni agricoli analizzati.

Poiché grazie ad un supporto di cartografia geologica è stato possibile realizzare un campionamento basato essenzialmente sull'assetto geologico del territorio, le analisi chimiche trattate nei prossimi paragrafi verranno presentate considerando già una suddivisione dell'intera popolazione dei campioni su tale base: verranno quindi messe in evidenza le differenze geochemiche tra la popolazione dei sedimenti padani e la popolazione dei sedimenti appenninici.

Elementi	Popolazione totale			Sedimenti fiume Po			Sedimenti appenninici		
	Max	Media	Min	Max	Media	Min	Max	Media	Min
SiO ₂ (wt%)	59,43	51,96	43,93	58,91	51,13	43,93	59,43	52,80	46,89
TiO ₂ (wt%)	0,85	0,67	0,43	0,85	0,68	0,49	0,83	0,66	0,43
Al ₂ O ₃ (wt%)	18,56	14,30	10,66	18,53	14,47	10,66	18,56	14,25	10,79
Fe ₂ O ₃ (wt%)	8,40	5,85	3,81	8,40	6,07	4,00	7,25	5,59	3,81
MnO(wt%)	0,29	0,14	0,06	0,29	0,13	0,06	0,17	0,15	0,13
MgO(wt%)	4,07	3,00	1,77	4,07	3,53	2,84	2,49	2,30	1,77
CaO(wt%)	12,58	9,42	1,40	12,58	9,30	1,40	12,28	9,56	7,40
Na ₂ O(wt%)	1,24	0,62	0,28	1,24	0,60	0,31	0,99	0,62	0,28
K ₂ O(wt%)	3,69	2,60	1,86	3,53	2,56	1,86	3,69	2,66	2,25
P ₂ O ₅ (wt%)	0,27	0,15	0,12	0,27	0,16	0,12	0,25	0,14	0,12
LOI	14,89	11,30	5,56	14,89	11,35	5,56	13,03	11,27	9,47

Tabella 6 - Range di variazione composizionale degli elementi maggiori (wt %) e minori (wt %) all'interno della popolazione complessiva di campioni prelevati a 1 m; suddivisione delle popolazioni del Po e dei fiumi appenninici.

La tabella mostra come la variazione di concentrazione degli ossidi è notevolmente più marcata nei sedimenti padani piuttosto che in quelli appenninici, fenomeno riconducibile ad una maggior eterogeneità litologica del bacino idrografico.

Al fine di indagare l'esistenza di eventuali correlazioni tra la composizione chimica, mineralogica e tessiturale dei terreni da noi analizzati è stata costruita, per ogni popolazione, un'apposita matrice di correlazione (tabelle 6.1 e 6.2) sulla base della quale sono stati elaborati numerosi diagrammi binari di variazione .

La matrice è stata realizzata usando il coefficiente di correlazione dato dall'equazione::

$$Correl(X, Y) = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}}$$

dove x e y sono i valori medi di una delle due serie di valori presi in considerazione (ad esempio x = SiO₂; y = MgO)

I valori del coefficiente che superano 0,7 evidenziano correlazioni positive tra i dati, mentre coefficienti minori di -0,7 indentificano correlazioni negative . Al fine di ottenere informazioni

riguardo la mineralogia e la tessitura dei sedimenti, si è deciso di rappresentare graficamente le correlazioni più significative che si sono trovate nella matrice.

	SiO ₂ %	TiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO%	MgO%	CaO%	Na ₂ O%	K ₂ O%	P ₂ O ₅ %	LOI
SiO ₂ %	1										
TiO ₂ %	-0,41	1									
Al ₂ O ₃ %	-0,30	0,95	1								
Fe ₂ O ₃ %	-0,40	0,95	0,92	1							
MnO%	-0,57	0,02	-0,11	0,13	1						
MgO%	0,13	0,14	0,08	0,25	0,12	1					
CaO%	-0,39	-0,64	-0,74	-0,66	0,41	-0,26	1				
Na ₂ O%	0,87	-0,71	-0,65	-0,65	-0,35	0,24	0,01	1			
K ₂ O%	-0,26	0,89	0,96	0,89	-0,15	-0,01	-0,74	0,16	1		
P ₂ O ₅ %	0,38	0,09	0,17	0,12	-0,41	0,04	-0,45	-0,59	0,25	1	
LOI	-0,86	-0,08	-0,20	-0,10	0,60	-0,31	0,77	0,21	-0,22	-0,45	1

Tabella 6.1 - Matrice di correlazione relativa ai campioni prelevati alla profondità di 1 m legati al fiume Po. In grassetto vengono evidenziate le correlazioni, sia positive che negative, caratterizzate da un coefficiente il cui valore assoluto è ≥ 7 o ≤ -7 . I valori sono espressi in% in peso.

	SiO ₂ %	TiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO%	MgO%	CaO%	Na ₂ O%	K ₂ O%	P ₂ O ₅ %	LOI
SiO ₂ %	1										
TiO ₂ %	-0,90	1									
Al ₂ O ₃ %	-0,90	0,89	1								
Fe ₂ O ₃ %	-0,93	0,97	0,95	1							
MnO%	-0,08	0,35	0,26	0,34	1						
MgO%	-0,73	0,84	0,62	0,74	0,19	1					
CaO%	0,30	-0,50	-0,65	-0,57	-0,53	-0,16	1				
Na ₂ O%	0,97	-0,92	-0,95	-0,97	-0,21	-0,69	0,46	1			
K ₂ O%	-0,73	0,65	0,92	0,78	0,12	0,32	-0,71	-0,80	1		
P ₂ O ₅ %	0,28	-0,18	-0,17	-0,20	0,22	-0,20	-0,21	0,20	-0,13	1	
LOI	-0,89	0,74	0,68	0,76	-0,04	0,55	-0,12	-0,83	0,51	-0,19	1

Tabella 6.2 - Matrice di correlazione relativa ai campioni prelevati alla profondità di 1 m legati ai fiumi appenninici. In grassetto vengono evidenziate le correlazioni, sia positive che negative, caratterizzate da un coefficiente il cui valore assoluto è ≥ 7 o ≤ -7 . I valori sono espressi in% in peso.

L'analisi dettagliata delle matrici di correlazione evidenzia:

1) la correlazione positiva, per entrambe le popolazioni, di Al₂O₃ e K₂O % in peso (R^2 Po = 0,96; R^2 fiumi appenninici = 0,92), indicatore della presenza dell'illite tra i minerali argillosi (figura 6.4.1)

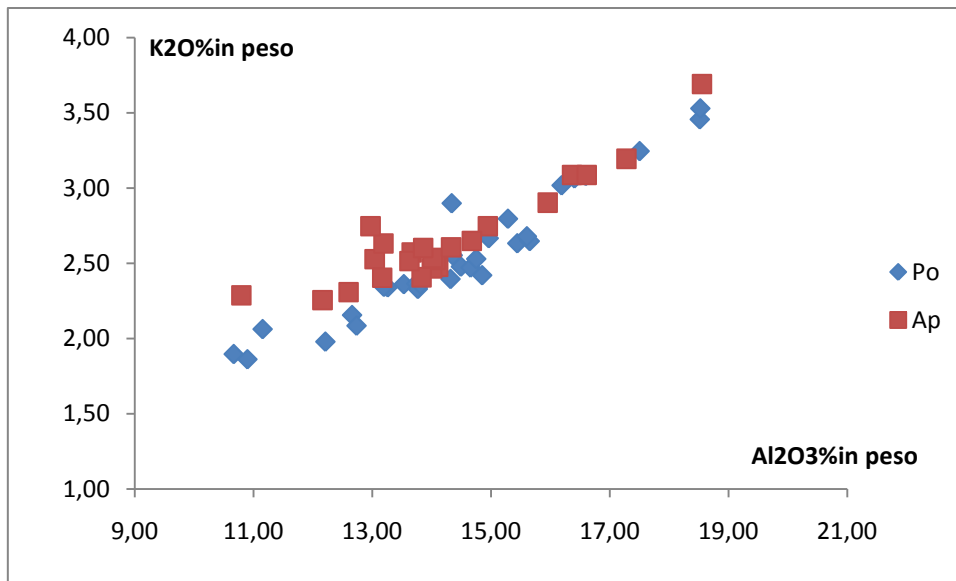


Figura 6.4.1 – Diagramma di correlazione $K_2O-Al_2O_3$ % in peso, per i campioni profondi.

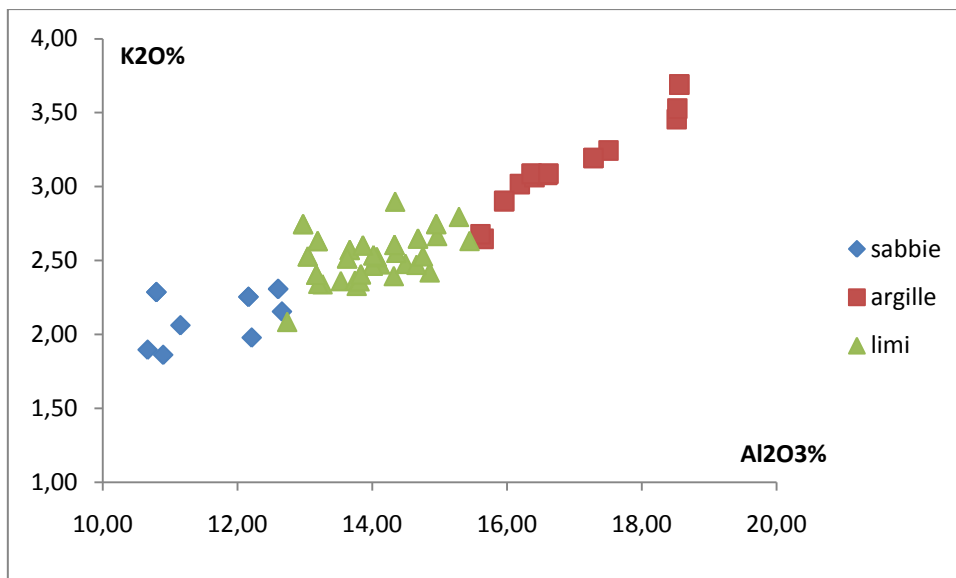


Figura 6.4.2 – Diagramma di correlazione $K_2O-Al_2O_3$ % in peso, per i campioni profondi dei suoli padani.

2) l'anticorrelazione tra le concentrazioni di SiO_2 % e Al_2O_3 % (solo per i fiumi appenninici $r = -0,90$) (figura 6.4.3) e la correlazione positiva tra le concentrazioni di SiO_2 % e Na_2O % per entrambe le popolazioni (figura 6.4.4) (Po ha un $r = 0,87$; fiumi appenninici $r = 0,97$) ad indicare la presenza di plagioclasio all'interno della frazione grossolane del sedimento confermata dalla correlazione negativa del Na_2O % con TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 % che rappresentano la composizione chimica della frazione fine argillosa (figura 6.4.5)

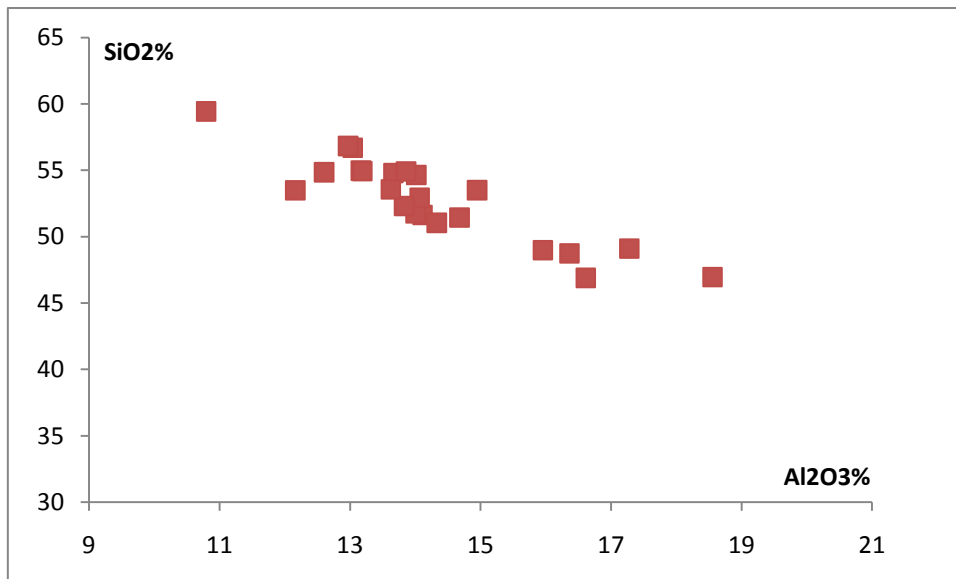


Figura 6.4.3 – Diagramma di correlazione $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ % in peso, per i campioni profondi dei suoli appenninici.

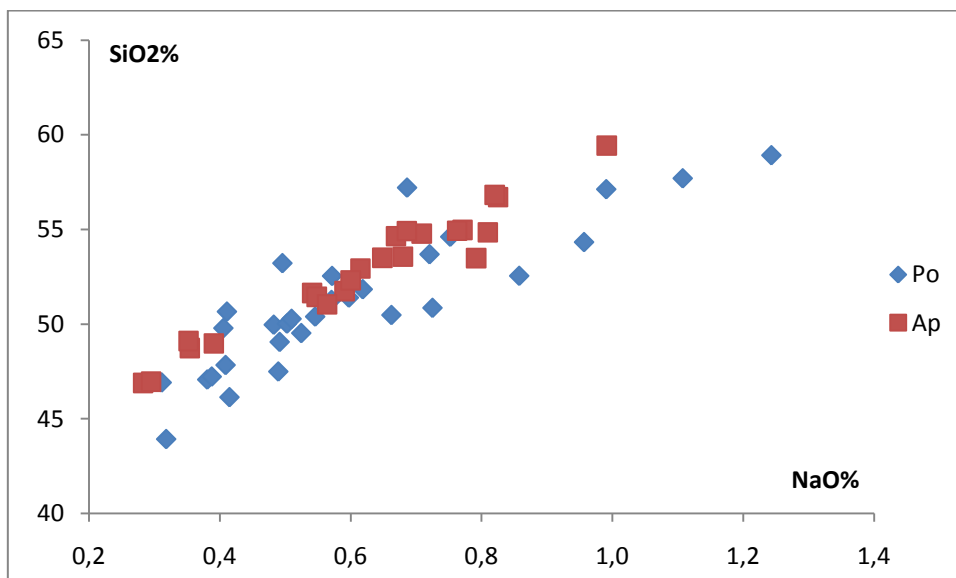


Figura 6.4.4 – Diagramma di correlazione $\text{SiO}_2\text{-NaO}$ % in peso, per i campioni profondi.

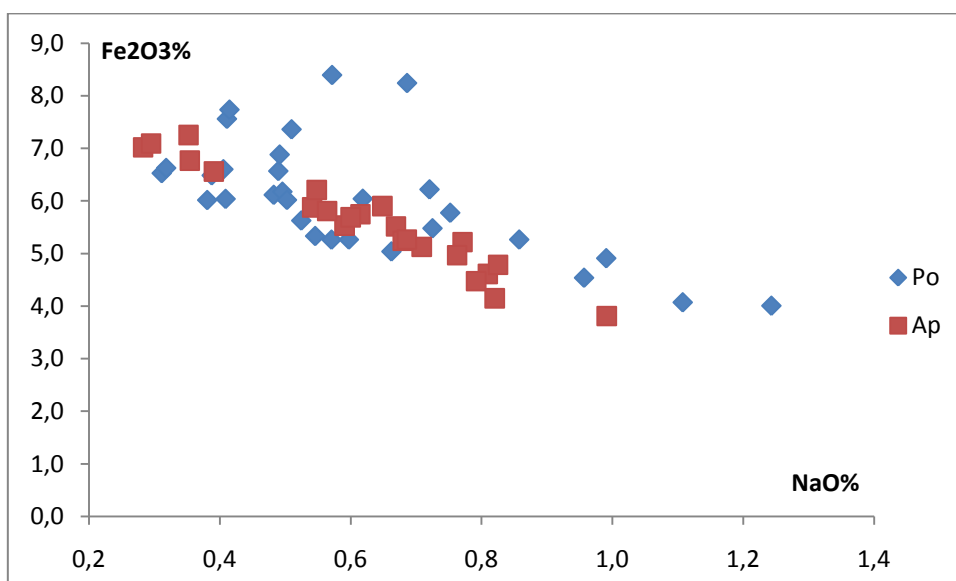
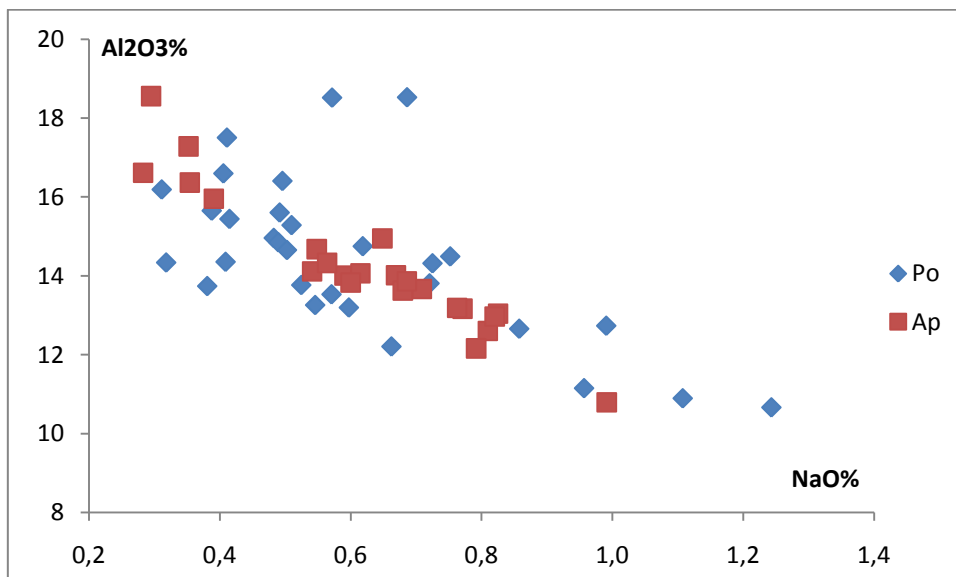
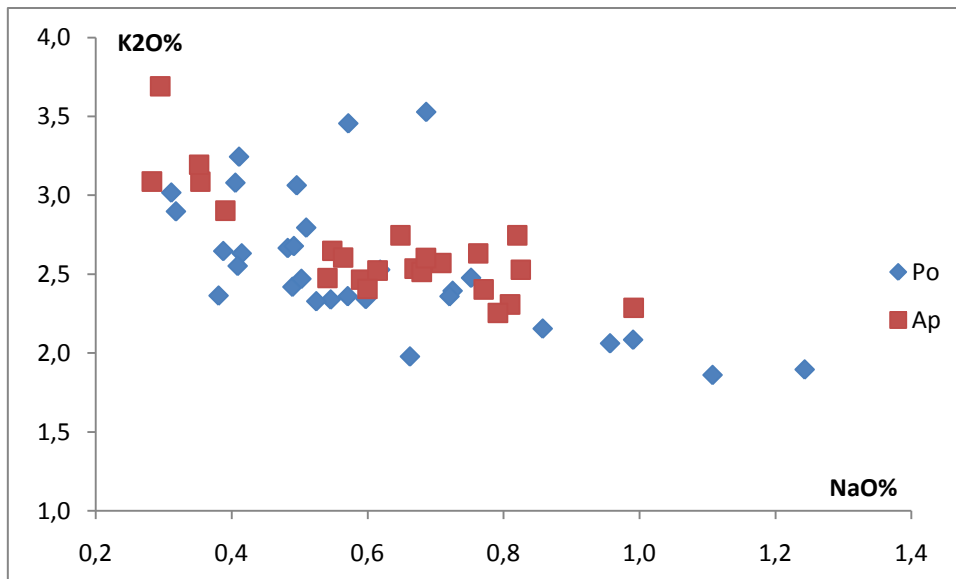


Figura 6.4.5 – Diagrammi di correlazione Fe₂O₃, Al₂O₃e K₂O % in peso rispetto al NaO% in peso, per i campioni profondi

6.4.1) I metalli pesanti

L'analisi degli elementi in traccia tra i quali i metalli pesanti, condotta in maniera analoga a quella svolta per gli elementi maggiori, ha consentito prima di tutto di ricevere conferme riguardo i risultati precedentemente ottenuti e, in seguito, di ricavare una miglior caratterizzazione degli aspetti mineralogici e tessiturali dei sedimenti campionati. All'interno del dataset di elementi in traccia analizzati tramite la fluorescenza di raggi X (Ba, Ce, Co, Cr, La, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr, Cu, Ga, Nd, S, Sc) si è scelto di prendere in considerazione, oltre a quelli più efficaci per ottenere una miglior definizione del profilo mineralogico dei campioni, i metalli pesanti Cr, Ni, V. La caratterizzazione geochemica relativa agli elementi in traccia si è basata, come nel caso precedente, sulla costruzione di un'apposita matrice di correlazione per ogni popolazione e sull'elaborazione di grafici binari di variazione.

L'analisi delle matrici di correlazione evidenzia come numerose coppie di ossidi mostrino dei coefficienti $\geq 0,7$, valore al di sopra del quale le variazioni di concentrazione degli elementi interessati dalla correlazione risultano essere intimamente legate. Tuttavia, al fine di ottenere informazioni riguardo le caratteristiche mineralogiche e tessiturali dei sedimenti, si è deciso di rappresentare graficamente anche le correlazioni caratterizzate da coefficienti inferiori a $-0,7$.

Per tentare di evidenziare un'eventuale legame tra il chimismo dei sedimenti e la loro tessitura è stata mantenuta la suddivisione dei campioni nelle classi "campioni sedimenti del Po" e "campioni sedimenti dei fiumi appenninici"

L'analisi delle matrici di correlazione ha messo in evidenza:

1) la correlazione positiva per entrambe le popolazioni tra Al_2O_3 % e Rb ppm (fiume Po $r = 0,94$; fiumi appenninici $r = 0,82$) che, confermando la relazione esistente tra Al_2O_3 % e K_2O %, indica la presenza di sedimenti fini ad alto contenuto di illite (figura 6.4.6).

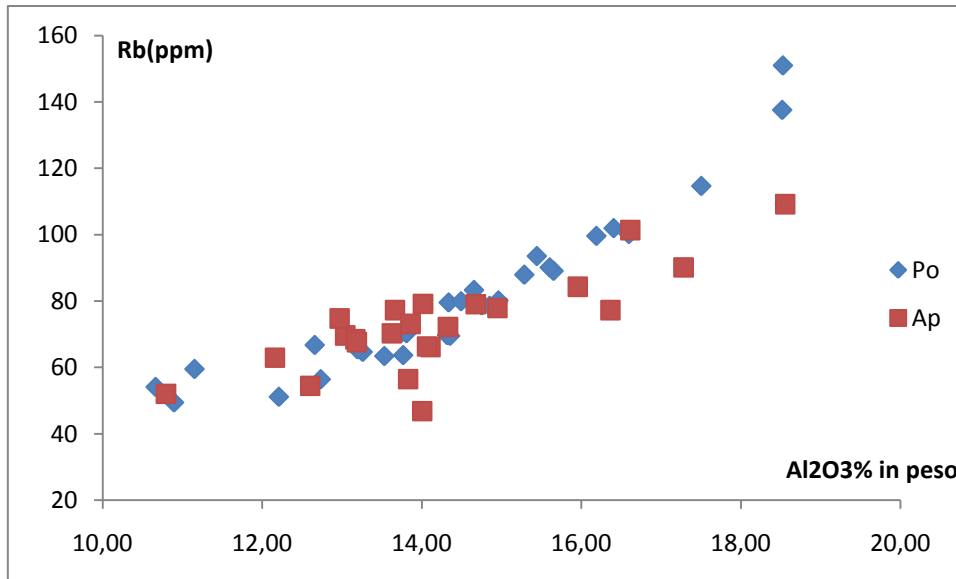


Figura 6.4.6 – Diagramma di correlazione Rb ppm-Al₂O₃ % in peso, per i campioni profondi.

2) la correlazione positiva per entrambe le popolazioni tra MgO % ed elementi di transizione quali Cr ppm ($r^2 = 0,75$) e Ni ppm ($r^2 = 0,70$) solitamente associati a sedimenti contenenti clorite e serpentino, minerali che rappresentano il prodotto dell'alterazione di fasi femiche come olivina, pirosseni e spinelli costituenti la paragenesi mineralogica di rocce a composizione basica e ultrabasica.

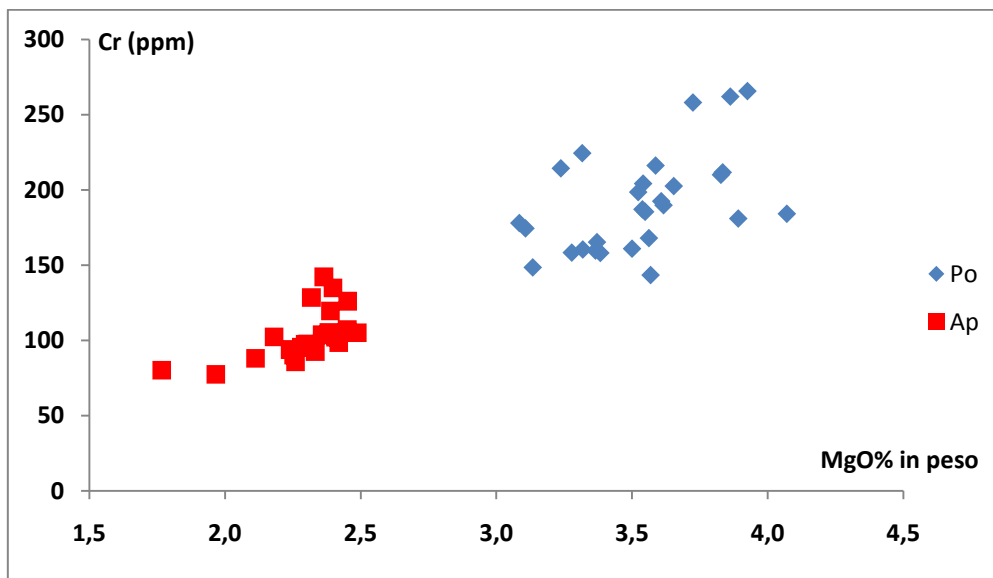


Figura 6.4.7 – Diagramma di correlazione Cr ppm - MgO % in peso, per i campioni profondi.

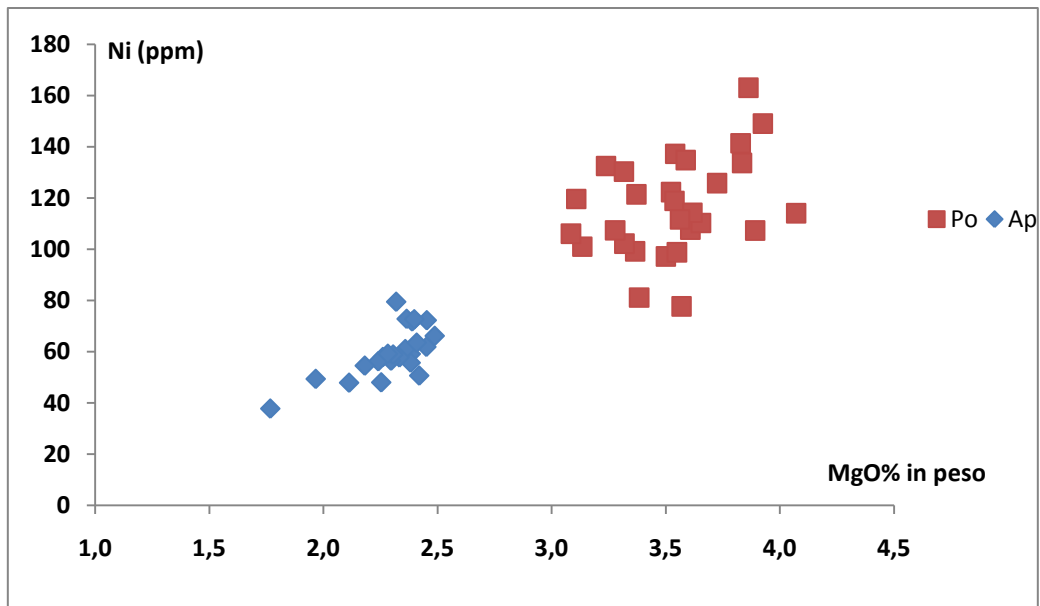


Figura 6.4.8 – Diagramma di correlazione Ni ppm - MgO % in peso, per i campioni profondi

Queste fasi femiche da cui derivano le anomalie in Cr e Ni si trovano all'interno dei complessi ultramafici delle Alpi occidentali e dell'Appennino settentrionale drenati dal Fiume Po e da alcuni dei suoi affluenti (Amorosi et al., 2002; 2007).

Dai diagrammi binari che mettono in relazione il Cr e Ni con $Al_2O_3\%$, $MgO\%$ è possibile constatare che sia il Cr che il Ni crescono all'aumentare delle concentrazioni in $MgO\%$ e $Al_2O_3\%$, mostrando una correlazione positiva con esso, ma anche una suddivisione dei valori in due gruppi di concentrazioni. Un gruppo, che comprende i campioni "Ap", è costituito da concentrazioni basse in cromo e bassi valori del rapporto Metallo/ MgO e Metallo/ $Al_2O_3\%$, relativamente addensati tra loro lungo la retta di tendenza, l'altro comprende la famiglia di campioni "Po" che ha concentrazioni più alte in metalli pesanti e alti valori del rapporto Metallo/ MgO e Metallo/ $Al_2O_3\%$, ma con valori meno addensati tra loro.

La constatazione della diversa distribuzione dei valori tra i campioni del Po rispetto a quelli dei fiumi appenninici è rispecchiata anche nei valori di deviazione standard che risulta essere maggiore per tutti i dati relativi ai metalli pesanti dei campioni "Po" rispetto a quelli "Ap". Il motivo per cui i valori dei sedimenti "Po" sono più dispersi è dovuto probabilmente alla complessità del bacino idrografico del grande fiume Po; costituito da una notevole varietà di litologie superficiali, l'affluenza di sedimenti diversi dai molti fiumi affluenti.

3) una forte correlazione positiva tra $Al_2O_3\%$ e le concentrazioni dei principali metalli pesanti ovvero Cr (fiume Po $r = 0,74$; r^2 fiumi appenninici = 0,96), Ni (fiume Po $r = 0,70$; fiumi appenninici $r = 0,88$), V (fiume Po $r = 0,93$; fiumi appenninici $r = 0,96$), Co (fiume Po = 0,77; r^2 fiumi

appenninici = 0,80), Zn (r^2 fiume Po = 0,93; r^2 fiumi appenninici = 0,73) e Cu (fiume Po $r = 0,85$; fiumi appenninici $r = 0,20$).

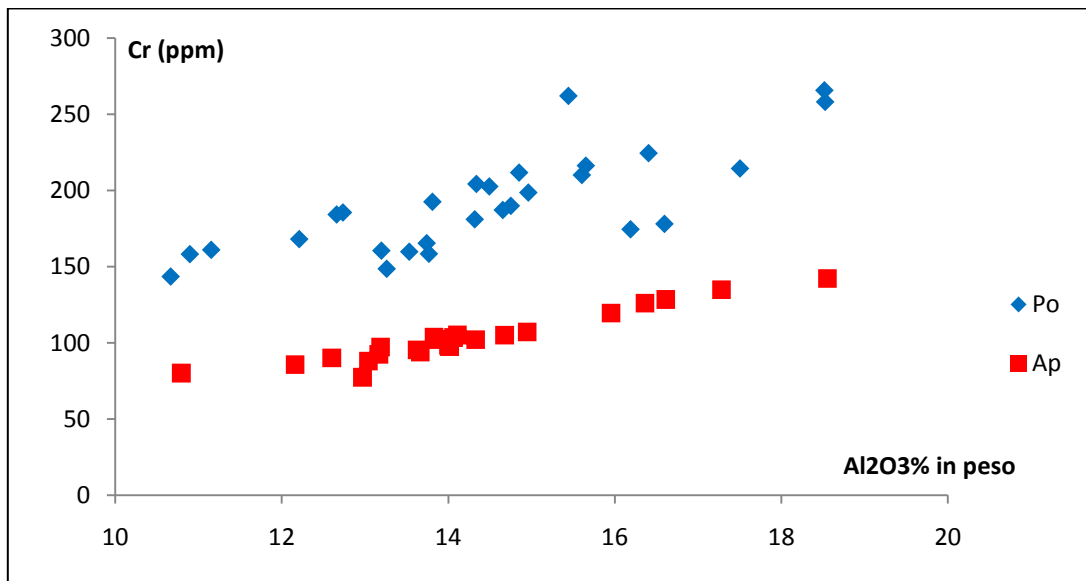


Figura 6.4.9 – Diagramma di correlazione Cr ppm - Al₂O₃ % in peso, per i campioni profondi

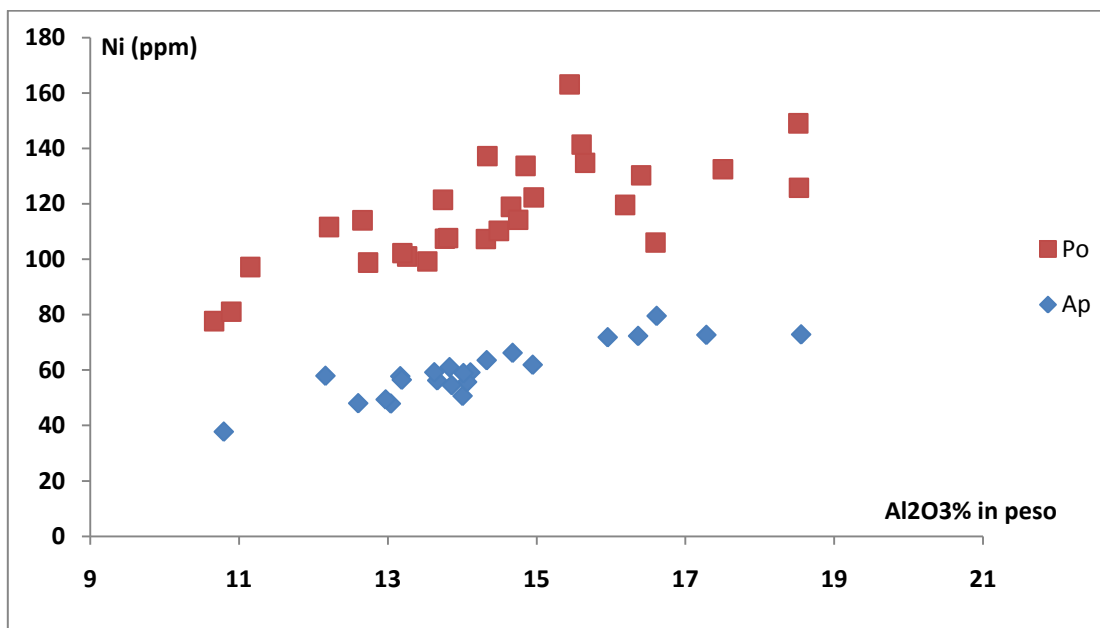


Figura 6.4.10 – Diagramma di correlazione Ni ppm - Al₂O₃ % in peso, per i campioni profondi

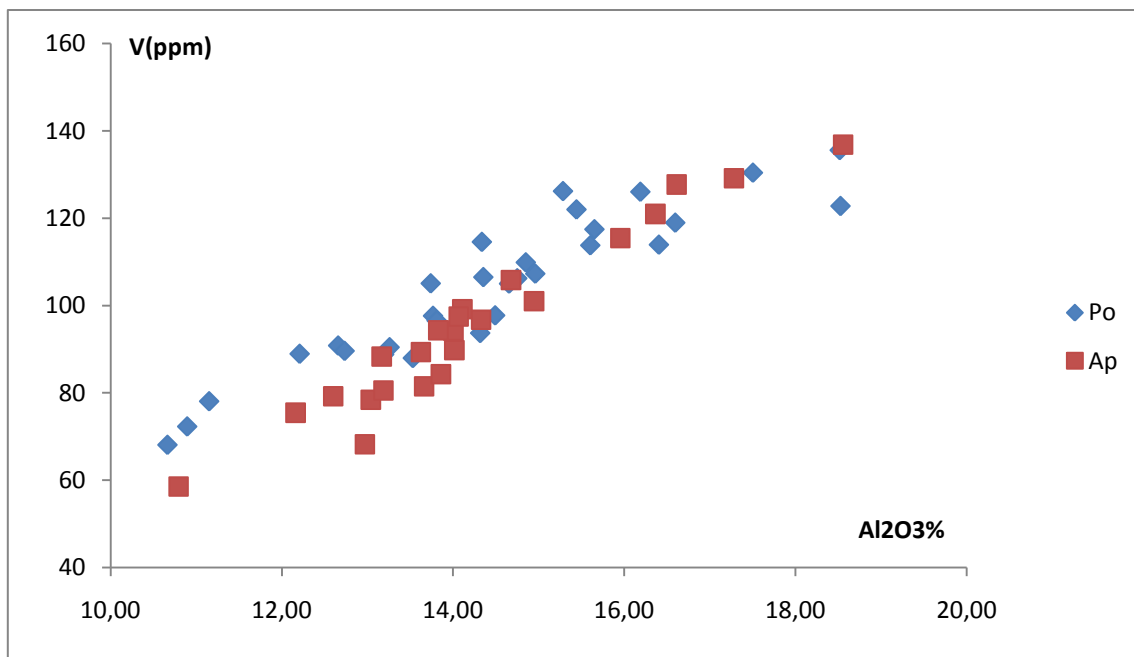


Figura 6.4.11 – Diagramma di correlazione V ppm - Al₂O₃ % in peso, per i campioni profondi

Confrontando i tre grafici è possibile notare come per il Cr e il Ni vi è una netta differenza di valori di concentrazione tra i sedimenti del Po e quelli appenninici, infatti i valori della classe "Po" sono nettamente maggiori di quelli della classe "Ap". Il valore del rapporto Ni/ Al₂O₃ e Cr/ Al₂O₃ risultano perciò essere buoni indicatori della provenienza dei sedimenti alluvionali della pianura ferrarese.

Diversamente da quelli descritti sopra, il rapporto V/ Al₂O₃ non risulta differente tra le due popolazioni di dati, mostrando perciò che il vanadio non è dipendente dalla provenienza del sedimento ma soltanto dalla tessitura, come succede anche per il Cr e Ni, infatti i campioni più fini sono molto più ricchi in metalli pesanti rispetto ai grossolani.

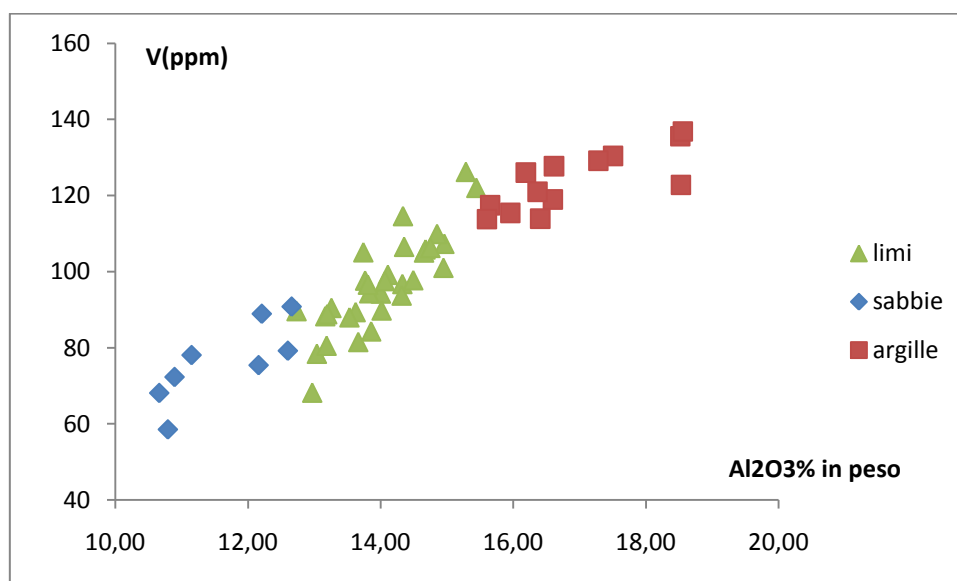


Figura 6.4.12 – Diagramma di correlazione V ppm - Al₂O₃ % in peso, per i campioni profondi appenninici.

L'affinità dei metalli pesanti alla frazione fine, oltre ad essere confermata dalla correlazione di essi con Al_2O_3 %, è supportata dall'anticorrelazione con la SiO_2 %, forte indicatore della presenza di sedimenti grossolani. Prendendo in considerazione tutti i valori delle analisi XRF si trovano le seguenti correlazioni: Cr- SiO_2 $r = -0,91$; Ni- SiO_2 $r = -0,92$; V- SiO_2 $r = -0,95$; Co- SiO_2 $r = -0,76$; Zn- SiO_2 $r = -0,62$.

4) Correlazione diretta e positiva del Cr nei confronti di K_2O (fiume Po $r = 0,69$; fiumi appenninici $r = 0,87$), Fe_2O_3 (fiume Po $r = 0,83$ fiumi appenninici $r = 0,86$) e TiO_2 (fiume Po $r = 0,71$; fiumi appenninici $r = 0,91$), ossidi che, come evidenziato in precedenza, tendono a concentrarsi nella frazione fine dei sedimenti.

Identiche correlazioni le si trovano per il Ni: Ni- K_2O ($r = 0,63$ fiume Po; fiumi appenninici $r = 0,75$) Ni- Fe_2O_3 ($r = 0,84$ fiume Po; fiumi appenninici $r = 0,92$) Ni- TiO_2 ($r = 0,75$ fiume Po; fiumi appenninici $r = 0,89$).

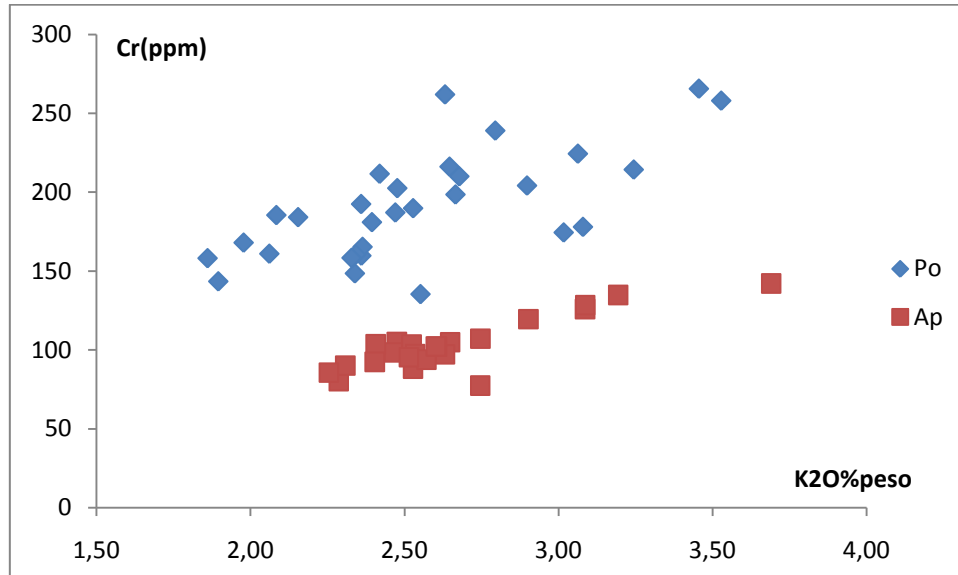


Figura 6.4.13 – Diagramma di correlazione Cr ppm - K_2O % in peso, per i campioni profondi

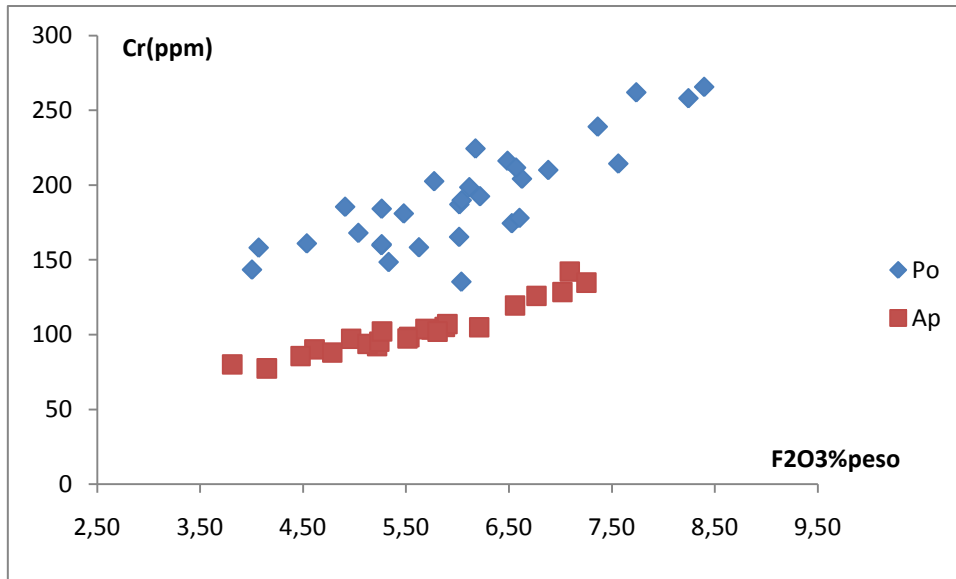


Figura 6.4. 14– Diagramma di correlazione Cr ppm - Al_2O_3 % in peso, per i campioni profondi

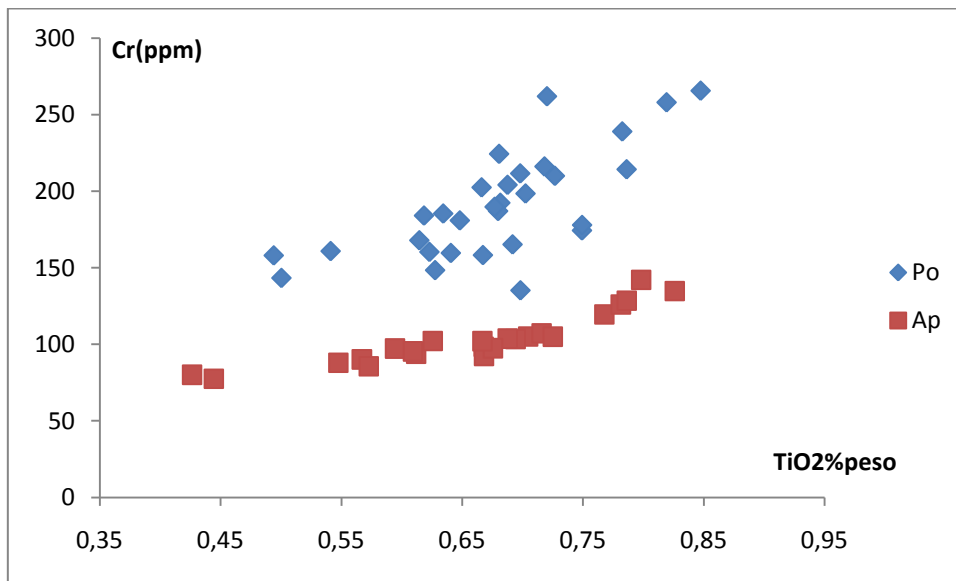


Figura 6.4.15 – Diagramma di correlazione Cr ppm – TiO_2 % in peso, per i campioni profondi

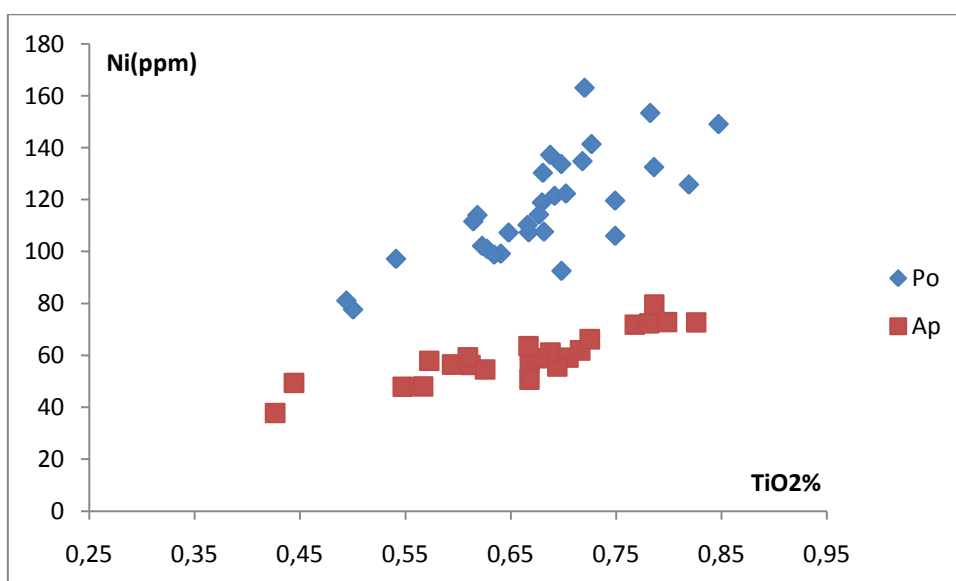
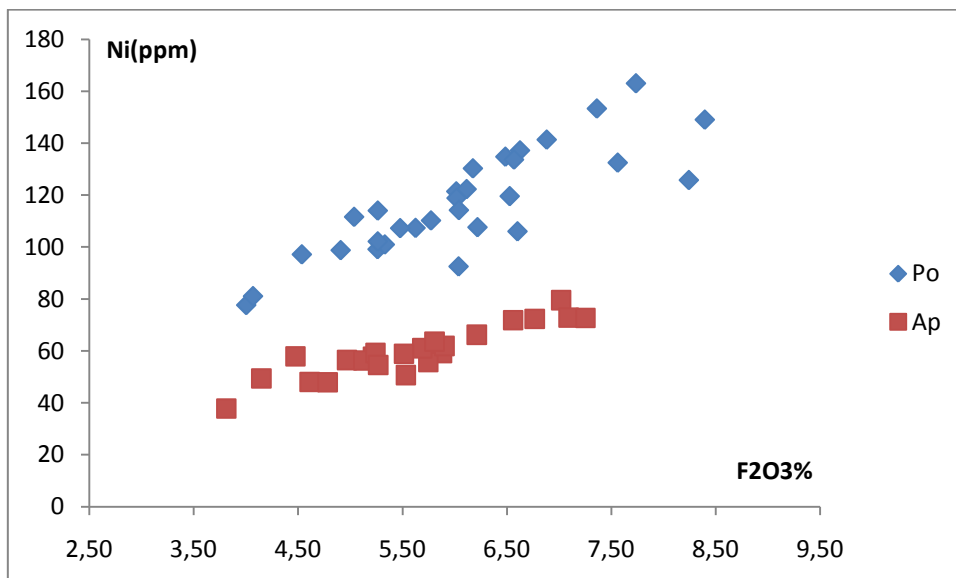
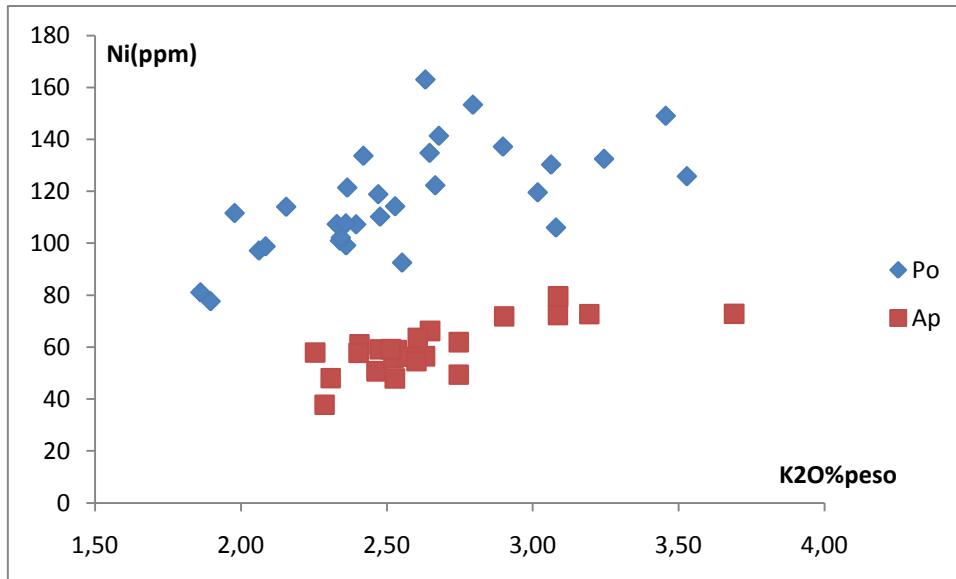


Figura 6.4.16 – Diagrammi di correlazione Ni ppm rispetto a TiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O % in peso, per i campioni profondi

Di seguito si riporta una breve descrizione dei valori analizzati riguardo i tre principali metalli pesanti presi in considerazione in questo studio. I valori vengono mostrati utilizzando un istogramma di frequenza percentuale, un grafico che mette in relazione le *classi di concentrazione* con la *frequenza percentuale*. La classe di concentrazione, corrisponde ad un intervallo di concentrazioni all'interno del quale sono stati rilevati i dati corrispondenti a determinate concentrazioni ed ognuna di esse rappresenta la concentrazione di un elemento in traccia presente in un determinato campione (tab. 4.2). La frequenza percentuale deriva invece dalla frequenza relativa che in statistica non è altro che il rapporto fra la frequenza assoluta dei dati rilevati in una determinata classe di concentrazione (o numero di concentrazioni rilevate e facenti parte di una determinata classe) e la somma delle frequenze assolute di ogni classe (o la somma del numero di concentrazioni totali rilevate da ogni classe). L'istogramma considera intervalli distinti di concentrazione (classi) per essere messi in relazione tra di loro in modo da trarne le giuste considerazioni.

In fondo ad ogni grafico ci sono due tabelle che integrano la descrizione utilizzando altri elementi statistici quali le misure di tendenza centrale e le misure di posizione relativa. Le misure di tendenza centrale esprimono con un valore di sintesi quale sia il centro della distribuzione dell'elemento in traccia considerato all'interno dei campioni analizzati, cioè il valore di concentrazione di tale elemento attorno al quale sono disposti i dati. Queste misure comprendono la media aritmetica, la media geometrica, la media armonica, la mediana, la deviazione standard e la varianza. Le misure di posizione relativa sono importanti per fare comprendere la distribuzione delle concentrazioni di un determinato elemento all'interno dei campioni analizzati. Tale distribuzione è espressa in percentuale e comprende oltre al valore minimo (0%) ed al valore massimo di concentrazione (100%) anche i valori intermedi che corrispondono rispettivamente alle percentuali del 5%, del 10%, del 25%, del 50%, del 75%, del 90% e del 95%. In base a tali percentuali intermedie i valori di concentrazione corrispondenti sono ricavabili mediante proporzioni, nelle quali è noto il valore massimo ed valore minimo delle concentrazioni.

Cromo.

L'istogramma di frequenza percentuale del cromo (fig. 6.4.16), mostra come questo elemento sia stato rilevato più volte nelle classi di concentrazioni che vanno da 70 a 100 ppm, da 100 a 130 ppm, da 130 a 160 e da 160 a 190 ppm.

Le misure di tendenza centrale (tab. 6.4.2) mostrano come le medie non si discostano molto le une dalle altre dando per il cromo un valore di concentrazione medio abbastanza definito: in particolare è opportuno notare come la media geometrica che tendenzialmente tende ad essere meno influenzata da valori di concentrazione eccessivamente alti o eccessivamente bassi (rispetto ad altri relativamente più vicini tra loro), non scenda di molto al di sotto della media aritmetica ponderata. Inoltre anche la media armonica che esprime un valore di concentrazione “medio proporzionato” rispetto al totale dei valori, seppure decisamente più bassa di tutte rispetto alla media aritmetica non se ne discosta di molto. La deviazione standard mostra invece che i singoli valori di concentrazione si discostano decisamente dalla media, essendo relativamente dispersi e poco concentrati in classi di concentrazione preferenziali come si può vedere dal grafico (fig. 6.4.16).

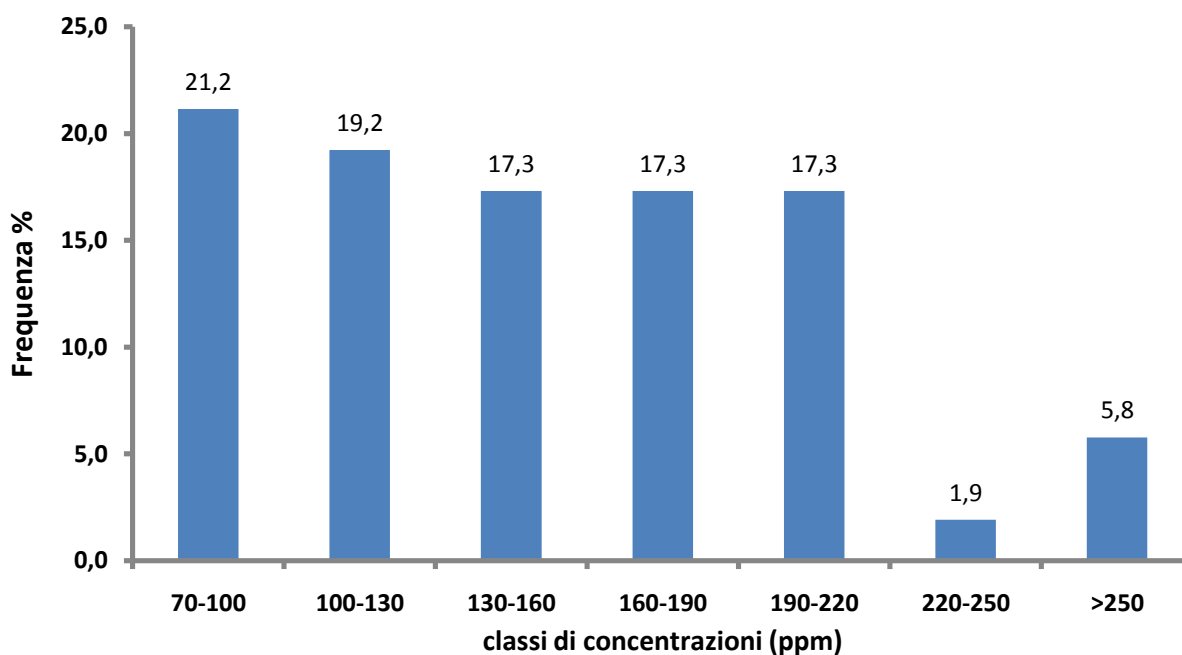


Figura 6.4.16 – Istogramma delle concentrazioni Cr nei campioni profondi suddivisi in classi di concentrazioni

Misure di posizione relativa	
Minimo	77
5%	87
10%	93
25%	103
50%	153
75%	188
90%	214
95%	240
Massimo	266

Tabella. 6.4.1 – Misure di posizione relativa del cromo totale.

Le misure di posizione relativa (tab. 6.4.1) mostrano che più della metà dei valori di Cr superano il limite di legge di 150 mg/kg (Allegato 5 parte V del Dlgs 152/2006) essendo il 50% della distribuzione totale delle concentrazioni corrispondente a 153 mg/kg e che è quasi coincidente con la mediana.

Misure di tendenza centrale	
Media aritmetica	151,40
Media geometrica	142,94
Media armonica	134,86
Mediana	153,27
Deviazione standard	51,30
Varianza	2631,21

Tabella. 6.4.2 – Misure di tendenza centrale del cromo totale.

Nichel

L'istogramma di frequenza percentuale del nichel (fig. 6.4.17) mostra un andamento bi-modale con una distribuzione dei valori addensata sia nelle classi di concentrazioni 30-60 ppm, 60-80 ppm, che nelle 100-120 ppm ed 120-140 ppm. Le misure di tendenza centrale (tab. 6.4.4) mostrano che anche per il nichel le medie non si discostano molto le une dalle altre: la media geometrica, la mediana e la media aritmetica ponderata ma anche la media armonica sono molto più vicine rispetto a quelle che caratterizzavano il cromo. La deviazione standard mostra che i singoli valori di concentrazione si discostano decisamente meno dalla media rispetto a quanto avveniva per il cromo, essendo relativamente meno dispersi e tendenzialmente più concentrati nelle classi di concentrazione sopracitate (fig. 6.4.17).

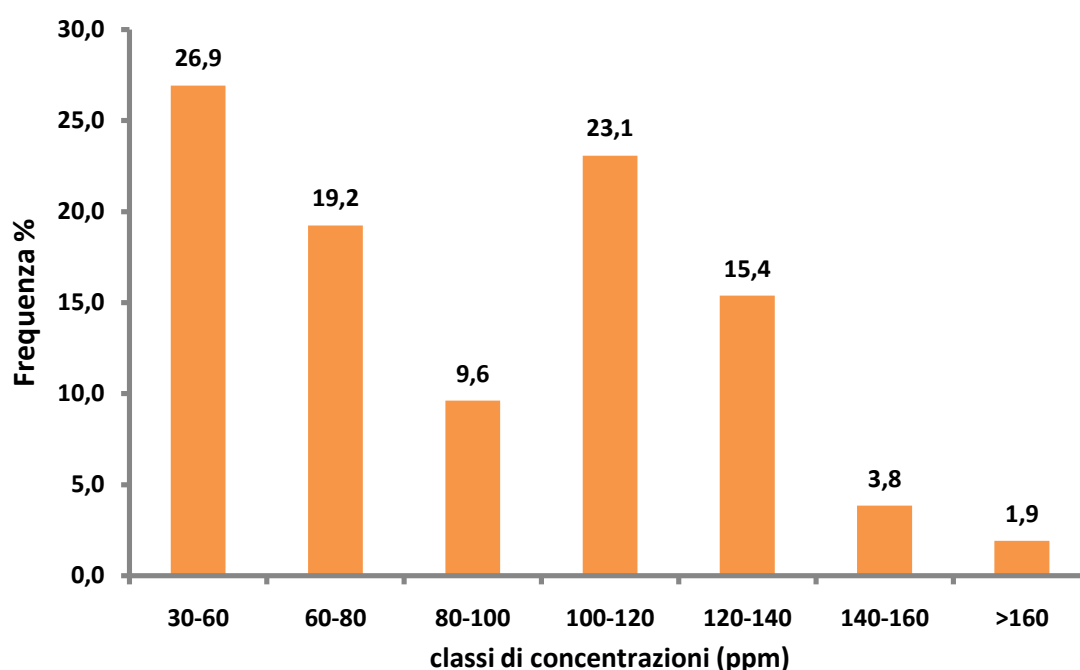


Figura 6.4.17 – Istogramma delle concentrazioni di Ni nei campioni profondi suddivisi in classi di concentrazioni

Misure di posizione relativa	
Minimo	38
5%	49
10%	55
25%	59
50%	95
75%	115
90%	134
95%	139
Massimo	163

Tabella. 6.4.3 – Misure di posizione relativa del nichel totale.

Misure di tendenza centrale	
Media aritmetica	91,0
Media geometrica	85,17
Media armonica	79,51
Mediana	95
Deviazione standard	32,32
Varianza	1044,83

Tabella. 6.4.4– Misure di tendenza centrale del nichel totale.

Le misure di posizione relativa (tab. 6.4.4) mostrano che poco meno della metà della distribuzione totale delle concentrazioni rilevate per il nichel, supera il limite di legge di 120 ppm essendo il 50% di tale distribuzione corrispondente a 95 ppm che è coincidente con la mediana.

Vanadio

I valori misurati tramite XRF del vanadio, sono sostanzialmente diversi rispetto al Cr e Ni in quanto non presentano la caratteristica suddivisione in due famiglie di concentrazioni dipendenti dalla provenienza del sedimento. Osservando l'istogramma si nota la tendenza alla uni modalità, con un aggruppamento dei valori tra le concentrazioni 70-110 ppm.

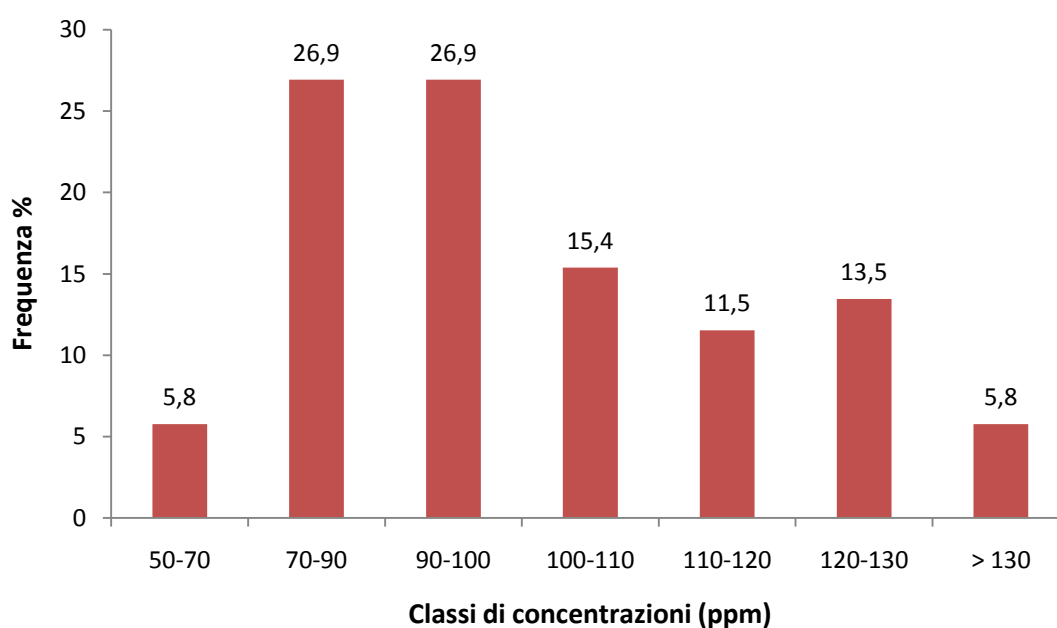


Figura 6.4.18 – Istogramma delle concentrazioni di V nei campioni profondi suddivisi in classi di concentrazioni

Misure di posizione relativa	
Minimo	59
5%	71
10%	78
25%	89
50%	98
75%	114
90%	126
95%	130
Massimo	137

Tabella. 6.4.5– Misure di posizione relativa del vanadio totale.

Misure di tendenza centrale	
Media aritmetica	100
Media geometrica	98
Media armonica	96
Mediana	98
Deviazione standard	19
Varianza	349

Tabella. 6.4.6– Misure di tendenza centrale del vanadio totale.

Le misure di tendenza centrale (tab. 6.4.6) mostrano che anche per il vanadio le medie non si discostano molto le une dalle altre: la media geometrica e la mediana riportano lo stesso valore di 98 ppm. La deviazione standard mostra che i singoli valori di concentrazione si discostano decisamente meno dalla media rispetto a quanto avveniva per il cromo e il nichel, essendo relativamente meno dispersi e tendenzialmente più concentrati nelle classi di concentrazione 70-90 e 90-100 ppm (fig. 6.4.18).

Le misure di posizione relativa (tab. 6.4.5) mostrano che oltre il 60% dei valori di vanadio della distribuzione totale, supera il limite di legge di 90 ppm

L'elaborazione dei risultati delle analisi chimiche in fluorescenza a raggi X dei campioni di suolo attraverso un G.I.S, ci permette di verificare qual è la distribuzione spaziale del tenore di fondo dei metalli pesanti. La realizzazione di una specifica cartografia tematica, ha evidenziato una stretta

relazione tra la provenienza dei sedimenti e la concentrazione dei metalli pesanti, infatti osservando la figura 6.4.19 si può notare che tutti i campioni con le concentrazioni in nichel più elevate si trovano nei depositi sedimentari del Po mentre i campioni con concentrazioni inferiori caratterizzano i depositi del Reno. La distribuzione dei campioni di suolo analizzati rispetto al contenuto in cromo è identica a quella vista per il nichel come mostra la figura 6.4.20.

Aumentando il numero di classi di concentrazioni che descrivono il contenuto in cromo e nichel, possiamo vedere dalla distribuzione spaziale di questi valori che vi è un'ulteriore suddivisione dei campioni in gruppi che sono dipendenti non solo dalla provenienza del sedimento ma anche dalla tipologia di facies e posizionale in cui si trovano. Osservando i campioni del Po (figura 6.4.21) si nota che i campioni concentrazioni più elevate in Cr e Ni si trovano nelle argille organiche e torbe di piana inondabile, spostandosi verso l'area centrale del comune, al passaggio nei limi di piana inondabile vi è una diminuzione delle concentrazioni che prosegue anche al passaggio nei limi e sabbie di argine e ventaglio da rotta e nelle sabbie di riempimento di canale. Il contenuto in metalli pesanti sembra perciò essere maggiore nei depositi caratterizzati da sedimenti fini e risulta minore nei depositi più grossolani e poveri in argille. Questa distribuzione dei campioni è identica anche per quanto riguarda depositi del Reno.

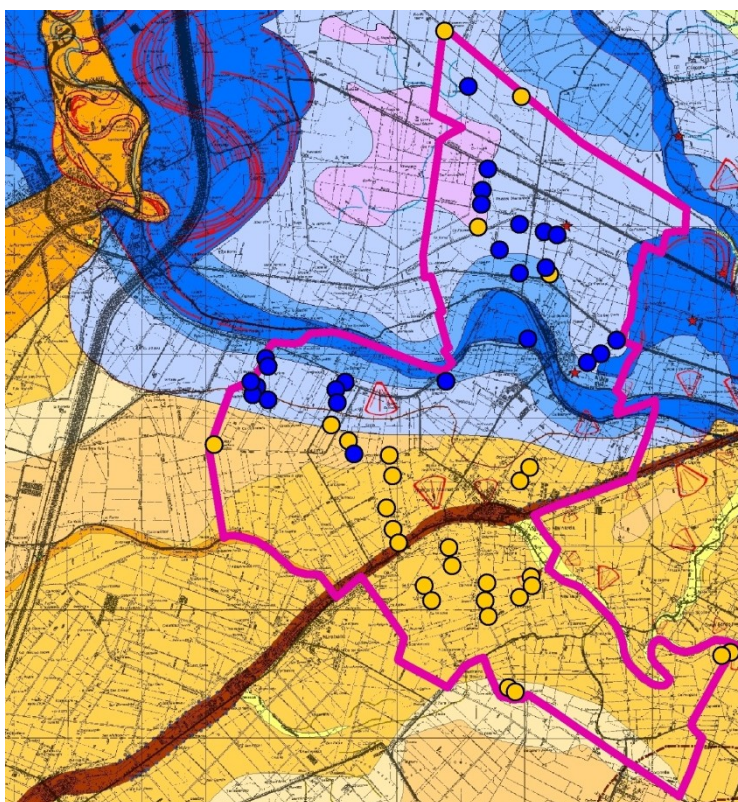


Figura. 6.4.19 – Distribuzione del Ni rispetto la geologia superficiale.



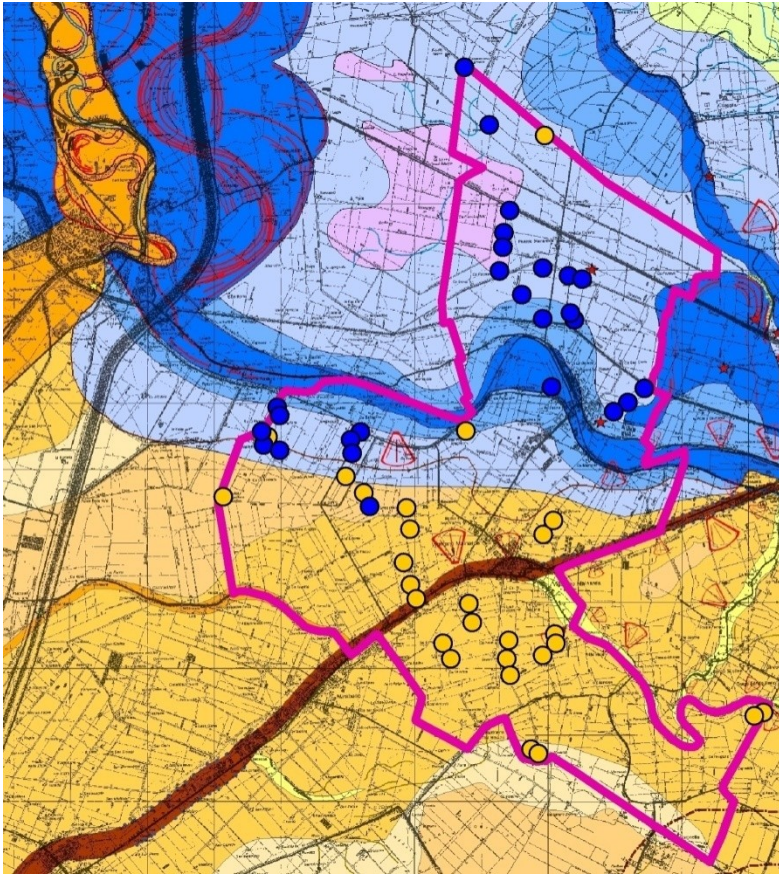


Figura. 6.4.20– Distribuzione del Cr rispetto la geologia superficiale.

Cromo
 ● > 150 ppm
 ● < 150 ppm

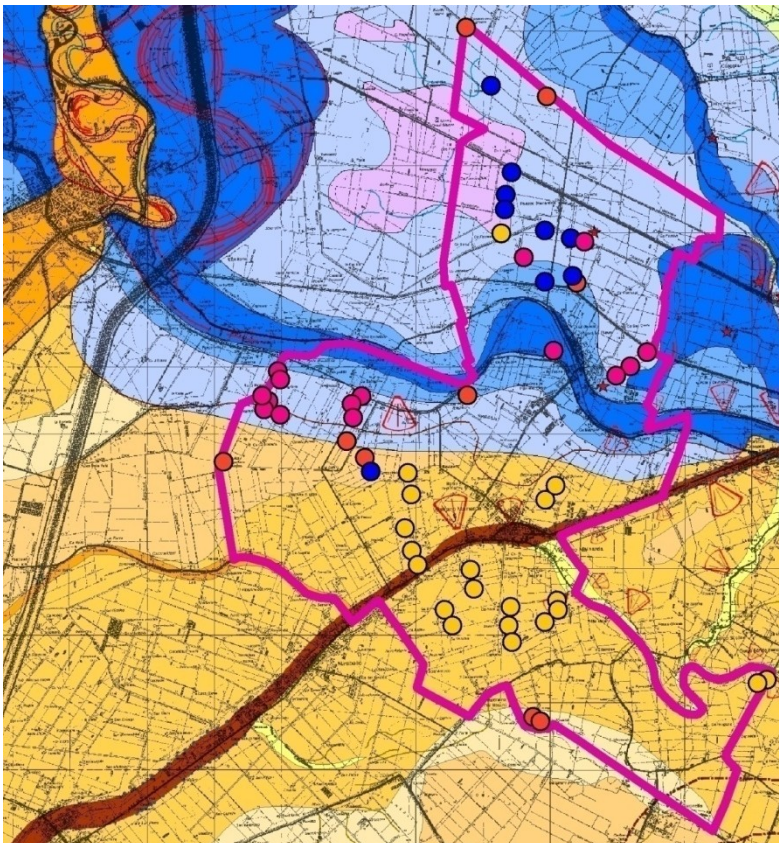


Figura. 6.4.21 – Distribuzione del Cr e Ni in funzione delle diverse facies de posizionali.

	Cromo	Nichel
●	200-266 ppm	123-163 ppm
●	149-199 ppm	93-122 ppm
●	108-148 ppm	67-92 ppm
●	77-107 ppm	38-66 ppm

6.4.2) Stima del tenore di fondo dei metalli pesanti

Nel capitoli precedenti sono state ampiamente discusse le principali tematiche che ruotano attorno al concetto di “tenore di fondo”, ovvero la sua esatta definizione e l’importanza che la sua determinazione riveste non solo a livello puramente scientifico, ma anche a livello legislativo e applicativo. Se da un lato fornire una definizione di “tenore di fondo” può risultare un puro esercizio teorico e filosofico, dall’altro è ben più spinosa la questione che riguarda le procedure pratiche da dover adottare per la sua misura.

Nel passato sono state considerate come concentrazioni geochimiche naturali (*background*) i contenuti medi cristallini degli elementi. Un simile approccio si è rivelato non compatibile con le ricerche di geochimica ambientale e con i problemi specifici di inquinamento in quanto non veniva minimamente considerata la variabilità ambientale di un territorio; con l’aggettivo “ambientale” ovviamente non ci si riferisce soltanto alle sue caratteristiche geologiche, ma anche a quelle fisiche, climatiche e biologiche. E’ noto infatti che il chimismo di un sedimento, soprattutto se relativamente superficiale, è influenzato da molteplici fattori che, interagendo costantemente e simultaneamente nel corso del tempo, ne delineano gli aspetti (De Vivo, 2004).

Come giustamente sottolineato dallo studio condotto da Salminen & Tarvainen (1997), se si prende in considerazione la sola variabile geologica, i fattori che influenzano il background geochimico di una regione sono sostanzialmente quattro: la composizione litologica e mineralogica del substrato roccioso, la tipologia di materiale considerato, la sua granulometria e la metodologia analitica scelta per intraprendere la ricerca.

Solitamente la determinazione del valore del *background* naturale, e quindi il riconoscimento di eventuali anomalie geochimiche, si ottiene applicando un approccio statistico basato sulla costruzione di istogrammi di frequenza per verificare la distribuzione delle concentrazioni degli elementi (De Vivo, 2004).

La statistica classica assume che, se viene considerata una sola popolazione di dati, essa sia caratterizzata da una distribuzione normale o gaussiana. Sebbene si tenda erroneamente ad utilizzare ancora il valore medio della popolazione come “tenore di fondo”, in caso di distribuzione normale il valore di *background* generalmente si fissa in corrispondenza della media aritmetica (\bar{x}) + una deviazione standard (σ), in quanto l’intervallo tra esse compreso considera il 68,26% dei dati e rappresenta la fluttuazione regionale dei dati stessi intorno al valore medio. Le fluttuazioni locali ricadono invece nell’intervallo dei valori compreso tra $(\bar{x} + 1\sigma)$ e $(\bar{x} + 2\sigma)$, che consente di prendere in considerazione un ulteriore 27,18% dei dati raggiungendo una copertura del 95,44% dell’intera popolazione. Concentrazioni di elementi che oltrepassano la soglia $(\bar{x} + 2\sigma)$ rappresentano

certamente valori anomali non forzatamente di origine antropica, ma che comunque determinano un peggioramento delle condizioni ambientali (De Vivo, 2004).

Questo approccio è raramente applicabile nel campo dell'indagine geochimica, in quanto la maggior parte delle concentrazioni di metalli e metalloidi in rocce, suoli o sedimenti non sono caratterizzate da una distribuzione gaussiana ma mostrano istogrammi di frequenza con una marcata coda positiva. Normalmente infatti, ed è questo il caso dei terreni agricoli della provincia di Ferrara, la distribuzione delle concentrazioni di un elemento rappresenta la somma dei contributi derivanti da più popolazioni, nel caso specifico una relativa al fiume Po e una relativa ai fiumi appenninici; inoltre, come ha evidenziato chiaramente l'indagine geochimica operata sui sedimenti prelevati alla profondità di 1 m, il profilo geochimico dei campioni mostra una notevole variabilità in base alla granulometria. In questi casi quindi si tende a calcolare il valore del *background* naturale fissandone il valore massimo e il valore minimo in corrispondenza di opportuni percentili (De Vivo, 2004).

Per quanto riguarda i campioni provenienti dal territorio comunale oggetto di studio si è scelto di calcolare, alla luce dei risultati ottenuti dalla caratterizzazione geochimica e statistica dei sedimenti, un valore di background proprio di ogni popolazione fissandone il valore minimo in corrispondenza del percentile 0,025 e il valore massimo in corrispondenza del percentile 0,975, intervallo all'interno del quale ricade il 95% dell'intera distribuzione di dati.

	Po		Ap	
	Max	Min	Max	Min
Cr	263	162	138	93
Ni	156	103	76	55
V	132	91	133	81

Tabella. 6.4.5– tenore di fondo dei metalli pesanti Cr, Ni e V rilevati dalle analisi dei campioni profondi.

Come si può notare dalla tabella 6.4.5 i campioni geneticamente legati al fiume Po sono caratterizzati, rispetto a quelli appenninici, da un più esteso divario tra la soglia inferiore quella superiore del tenore di fondo naturale, dovuto principalmente all'ampiezza del bacino di drenaggio del fiume e alla forte eterogeneità litologica che lo caratterizza.

Analizzando invece i valori assoluti dei tenori di fondo emerge che, per ogni metallo pesante considerato, la popolazione padana è caratterizzata da concentrazioni di background più elevate rispetto alla popolazione appenninica, soprattutto per elementi quali Cr e Ni che rappresentano dei chiari indicatori di litologie a composizione basica e ultrabasica affioranti nel bacino idrografico del fiume Po.

Se a questo punto si considerano le concentrazioni-soglia di contaminazione fissate dal D. Lgs. 152/06 per i metalli pesanti trattati in questa tesi e le si confronta con i tenori di fondo naturali calcolati, si nota che, come messo in luce nel corso dell'analisi statistica della concentrazione dei metalli pesanti, i valori del background naturale di diversi elementi, soprattutto per quanto riguarda la popolazione padana, superano i limiti di legge. Tra questi ritroviamo:

- il Cr che, con una concentrazione naturale massima di 263 ppm, sfora la soglia legislativa fissata a 150 ppm (tabella 11.1);
- Ni che, con una concentrazione naturale massima di 156 ppm, oltrepassa la soglia legislativa fissata a 120 ppm (tabella 11.1);
- Il V che, con una concentrazione naturale massima di 132 ppm per entrambe le popolazioni, supera la soglia legislativa fissata a 90 ppm (tabella 11.1);

6.5) Analisi tessiturale.

In agronomia e pedologia, la tessitura o grana o granulometria è la proprietà fisica del terreno che lo identifica in base alla composizione percentuale delle sue particelle solide distinte per classi granulometriche. Questa proprietà è importante per lo studio dei suoli e del terreno in quanto ne condiziona sensibilmente le proprietà fisico-meccaniche e chimiche con riflessi sulla dinamica dell'acqua e dell'aria e sulla tecnica agronomica.

Per l'analisi tessiturale sono stati scelti 22 campioni profondi, rappresentativi di tutte le tipologie di suolo indagate. Questa analisi prevede come risultato finale, la determinazione della percentuale di sabbia, limo ed argilla che contraddistingue ogni campione.

Sigla del campione	Sabbia	Silt	Argilla	Sigla del campione	Sabbia	Silt	Argilla
F01	8,04	52,31	39,65	VM27	18,75	50	31,25
F02	3,77	17,46	78,77	VP2	18,47	51,33	30,2
F03	5,37	54,79	39,84	VP4	61,05	30	8,94
VM3	8,77	57,75	33,48	VP5	7,07	48,58	44,35
VM4	45,28	35,46	19,25	VP8	6,97	48,49	44,55
VM7	6,74	62,12	31,14	VP10	11,59	66,06	22,36
VM11	4,13	58,38	37,49	VP13	58,89	28,95	12,16
VM14	16,29	52,88	30,82	VP14	19,83	55,28	24,89
VM19	3,96	38,6	57,44	VP18	24,08	45,1	30,82
VM20	10,64	64,02	25,34	VP21	13,7	63,44	22,86
VM24	7,08	38,78	54,14	VP23	17,45	51,45	31,09

Tabella 6.5 – Percentuali di sabbia, limo (silt) ed argilla risultanti dall'analisi tessiturale.

A seconda delle percentuali di sabbia, silt e argilla i suoli possono essere suddivisi in classi tessiturali:

Sigla del campione	Sabbia	Silt	Argilla	Descrizione di massima	Sottoclassi
F1	8,04	52,31	39,65	tessitura media	franco limoso
F2	3,77	17,46	78,77	tessitura fine	argilloso
F3	5,37	54,79	39,84	tessitura media	franco limoso
VM3	8,77	57,75	33,48	tessitura media	franco limoso
VM4	45,28	35,46	19,25	tessitura media	franco
VM7	6,74	62,12	31,14	tessitura media	franco limoso
VM11	4,13	58,38	37,49	tessitura media	franco limoso
VM14	16,29	52,88	30,82	tessitura media	franco limoso
VM19	3,96	38,6	57,44	tessitura fine	argilloso
VM20	10,64	64,02	25,34	tessitura media	franco limoso
VM24	7,08	38,78	54,14	tessitura fine	argilloso
VM27	18,75	50	31,25	tessitura media	franco limoso
VP2	18,47	51,33	30,2	tessitura media	franco limoso
VP4	61,05	30	8,94	tessitura grossolana	franco sabbioso
VP5	7,07	48,58	44,35	tessitura fine	argilloso limoso
VP8	6,97	48,49	44,55	tessitura fine	argilloso limoso
VP10	11,59	66,06	22,36	tessitura media	franco limoso
VP13	58,89	28,95	12,16	tessitura grossolana	franco sabbioso
VP14	19,83	55,28	24,89	tessitura media	franco limoso
VP18	24,08	45,1	30,82	tessitura fine	franco argilloso
VP21	13,7	63,44	22,86	tessitura media	franco limoso
VP23	17,45	51,45	31,09	tessitura media	franco limoso

Tabella 6.5.1 – Tessitura determinata dalle percentuali di sabbia, limo (silt) ed argilla risultanti dall'analisi tessiturale.

La maggior parte dei campioni presenta una tessitura tendenzialmente limoso argillosa. Dal punto di vista pedologico e considerando il diagramma ternario utilizzato per la classificazione dei suoli, la tessitura per circa la metà dei campioni si può considerare *franco limosa* e tendenzialmente media (tab. 6.5.1).

Utilizzando il rapporto Cr/V (figura 6.5) che come visto precedentemente ci aiuta a distinguere in due famiglie di concentrazioni diverse i campioni del Po e quelli del Reno, possiamo vedere che i campioni che

l'analisi tessiturale ha definito fini presentano un elevato contenuto in cromo e vanadio, mentre i campioni definiti grossolani ha decisamente un contenuto inferiore in questi metalli pesanti. Stessa considerazione è poi fattibile anche usando il rapporto Ni/V.

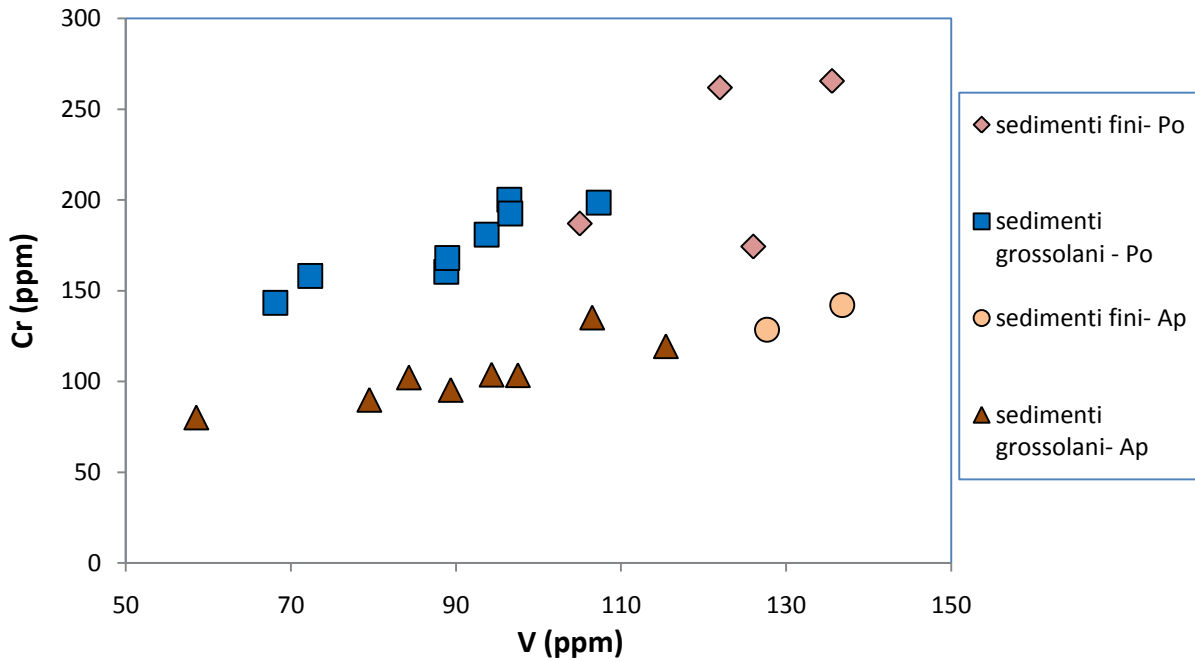


Figura. 6.5- grafico binario Cr/V con la suddivisione dei campioni secondo la tessitura

6.6) Analisi chimiche delle frazioni granulometriche

Per elaborare una caratterizzazione geochemica dettagliata dell'area di studio e per ottenere ulteriori conferme riguardo la distribuzione degli elementi maggiori e dei metalli pesanti all'interno dei terreni è stata eseguita un'analisi mediante la fluorescenza di raggi X delle due frazioni granulometriche recuperate al termine delle analisi tessiturali di alcuni campioni profondi: da una parte la frazione costituita da clasti di diametro superiore a 63 μm e corrispondente alle sabbie, dall'altra la frazione costituita da clasti di diametro inferiore a 63 μm e corrispondente alla somma di limo e argilla.

Le analisi XRF delle due classi, svolte interamente presso i laboratori dell'Università di Ferrara, sono state condotte analogamente a quanto descritto nel capitolo 9 "Metodologia di preparazione dei campioni". Sebbene le analisi tessiturali siano state eseguite in modo attento e rigoroso per alcuni campioni non è stato possibile recuperare una quantità sufficiente di materiale per poter procedere alla produzione di una pasticca e alla determinazione della LOI.

Elemento	campione totale			frazione grossolana			frazione argillosa		
	Max	Media	Min	Max	Media	Min	Max	Media	Min
SiO ₂ %	59,43	54,81	50,02	63,4	60,3	56,6	63,36	57,42	50,02
TiO ₂ %	0,68	0,57	0,43	0,5	0,3	0,2	0,68	0,44	0,18
Al ₂ O ₃ %	14,65	12,38	10,66	11,8	9,5	7,5	14,65	11,09	7,47
Fe ₂ O ₃ %	6,22	4,95	3,81	4,3	3,2	2,0	6,22	4,08	1,96
MnO%	0,15	0,12	0,10	0,1	0,1	0,1	0,15	0,12	0,07
MgO%	4,07	3,32	1,77	3,1	2,5	1,0	4,07	2,63	1,04
CaO%	10,85	9,94	8,74	10,3	8,5	7,1	10,85	9,24	7,06
Na ₂ O%	1,24	0,86	0,50	1,4	1,1	0,9	1,37	1,00	0,50
K ₂ O%	2,47	2,20	1,86	2,0	1,7	1,5	2,47	1,96	1,49
P ₂ O ₅ %	0,22	0,16	0,14	0,1	0,1	0,1	0,22	0,13	0,06
SiO ₂ %	12,52	10,68	9,19	15,5	12,6	11,5	15,50	11,99	9,19

Tabella 6.6 – risultato delle analisi chimiche effettuate sulle due frazioni granulometriche confrontate con le analisi del campione totale

Dall'analisi della tabella 6.6 emergono differenze in SiO₂ e Al₂O₃ tra la frazione grossolana, ricca in quarzo e feldspati e la frazione argillosa ricca in minerali argillosi come illite e smectite.

A differenza di quanto svolto nei capitoli riguardanti la caratterizzazione geochimica dei terreni prelevati alla profondità di 1 m e 30 cm, l'analisi degli elementi in traccia sulle frazioni granulometriche separate, focalizzata in particolar modo sull'indagine della distribuzione dei metalli pesanti, non è stata condotta attraverso l'utilizzo di matrici di correlazione. Infatti, per verificare in maniera più diretta la relazione tra la loro concentrazione e le caratteristiche chimico-tessiturali dei sedimenti campionati si è scelto di plottare su diversi diagrammi cartesiani, per ogni campione, le concentrazioni dei principali metalli pesanti in funzione di uno degli elementi scelti come forte indicatore della granulometria dei sedimenti, ovvero Al₂O₃ o V. Ovviamente tale operazione è stata eseguita solamente prendendo in considerazione i campioni per i quali è stato possibile ottenere le analisi chimiche di entrambe le frazioni granulometriche separate.

	campione totale			frazione grossolana			frazione argillosa		
	Max	Media	Min	Max	Media	Min	Max	Media	Min
Cr	192	158	80	158	113	40	220	188	117
Ni	119	91	38	93	64	32	154	125	67
V	105	83	59	79	54	25	111	102	95

Tabella 6.6.1- Valori massimi, medi e minimi dei metalli pesanti analizzati nelle varie frazioni granulometriche confrontati rispetto al campione totale

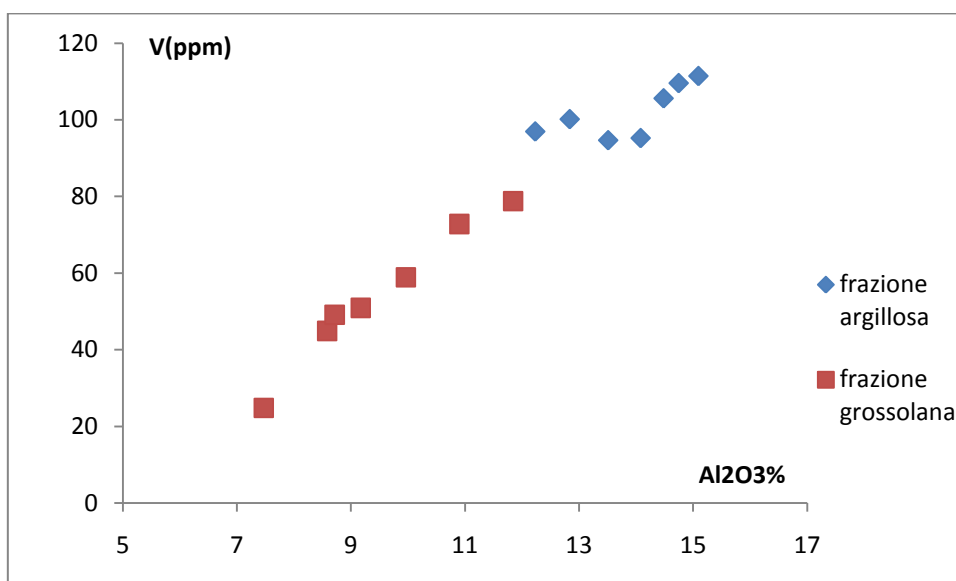
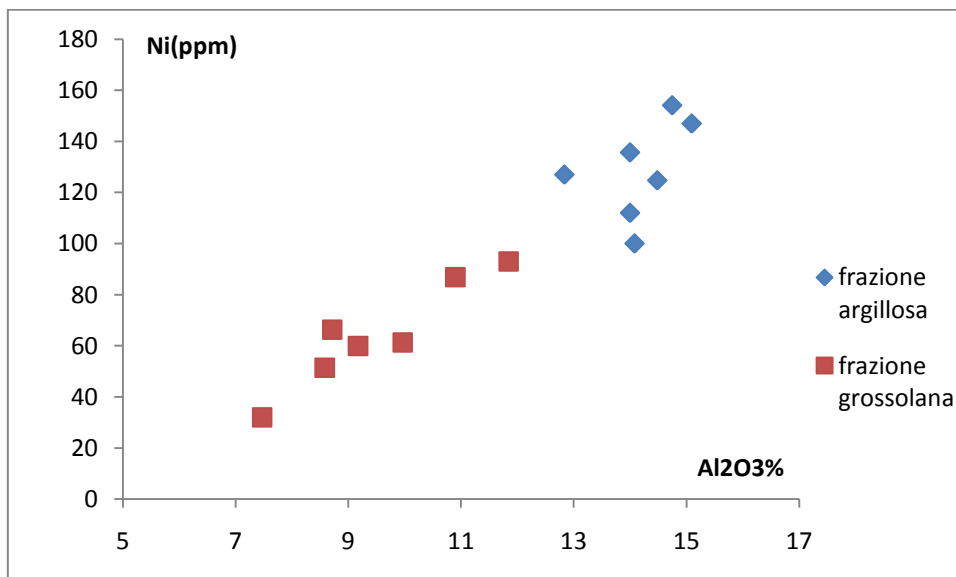
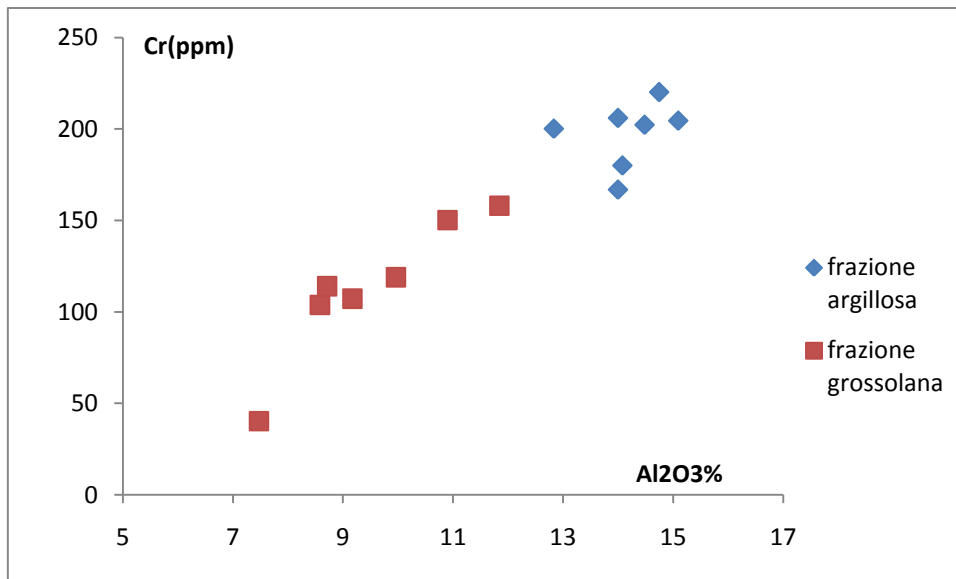


Figura 6.6 - Diagrammi di correlazione V, Ni e Cr ppm rispetto a Al₂O₃% in peso, per i campioni profondi

Dall'analisi dei grafici risulta netta la differenza in metalli pesanti tra la frazione fine e quella grossolana. Tutto ciò che si evinceva dalle correlazioni positive tra il Cr, Ni e V con gli ossidi Al_2O_3 , K_2O , Fe_2O_3 e TiO_2 , ovvero che i metalli pesanti fossero concentrati nella frazione argillosa del suolo è confermata dall'analisi chimica mirata delle due diverse frazioni granulometriche del terreno. Notevolmente descrittivi sono i grafici box-plot che mostrano le differenze in Cr, Ni e V, esistenti tra il campione tal quale, la frazione grossolana e quella fine.

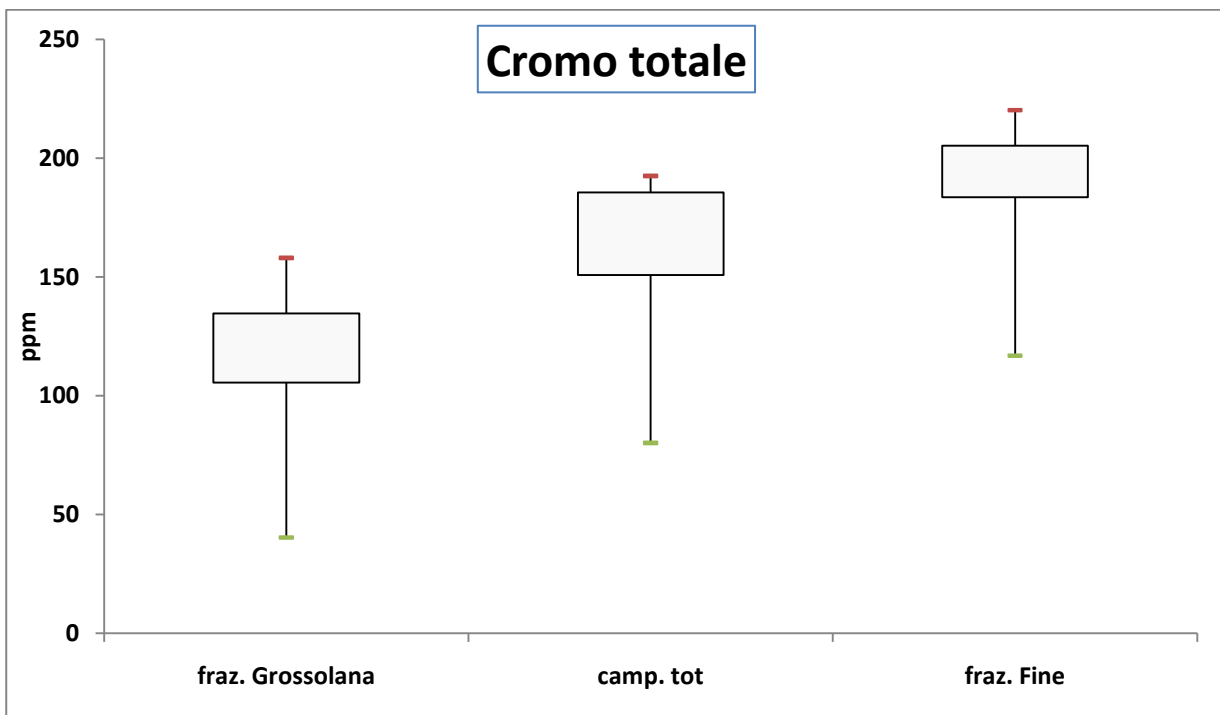


Figura 6.6.1 – Diagramma box-plot relativo al Cr analizzato nelle frazioni granulometriche confrontato con il campione totale.

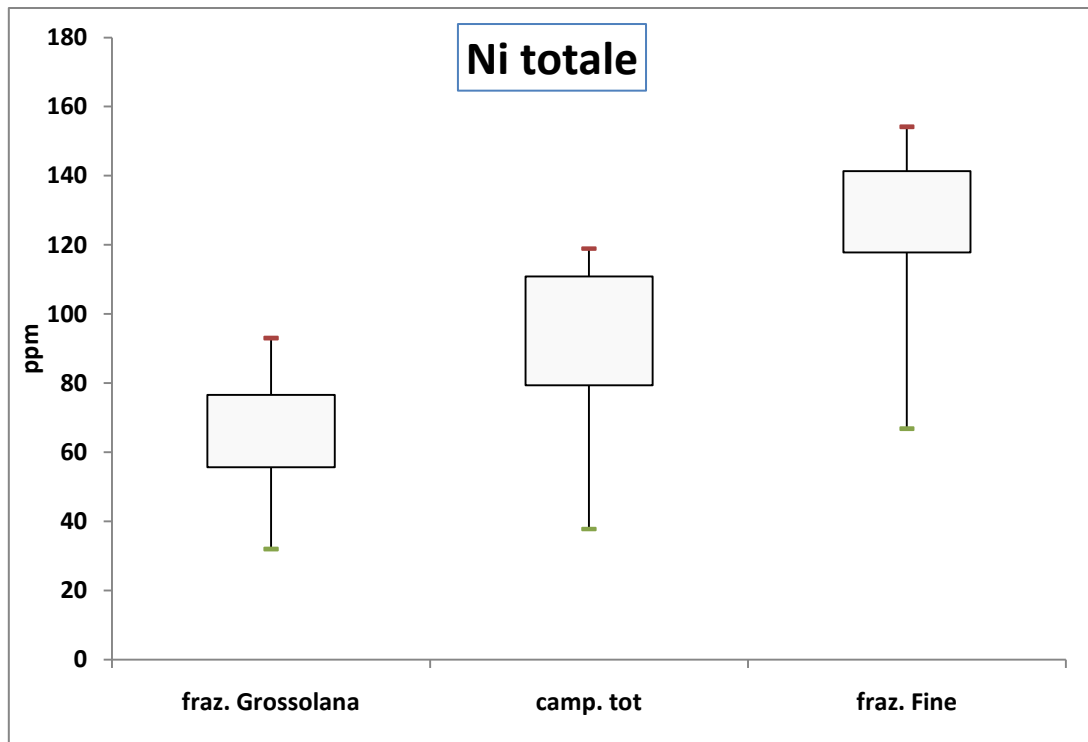


Figura 6.6.2 – Diagramma box-plot relativo al Ni analizzato nelle frazioni granulometriche confrontato con il campione totale.

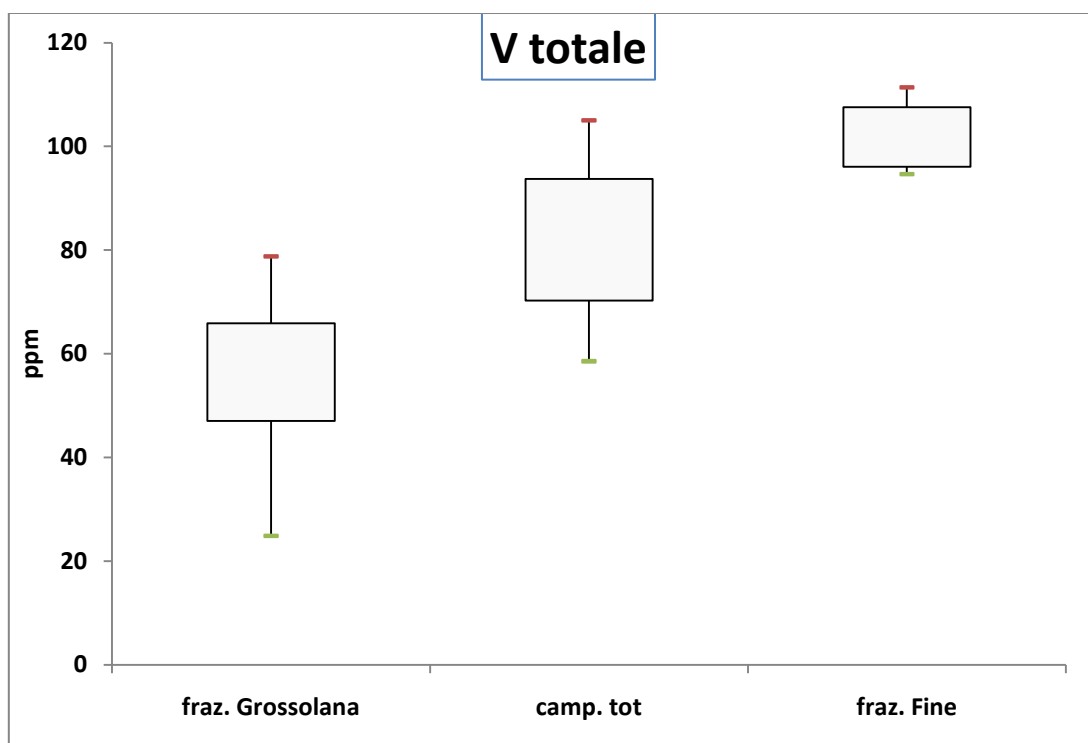


Figura 6.6.3 – Diagramma box-plot relativo al V analizzato nelle frazioni granulometriche confrontato con il campione totale.

6.7) Campioni superficiali

Sui campioni di suolo prelevati alla profondità più superficiale sono state effettuate oltre alle analisi chimiche tramite fluorescenza a raggi X (XRF) è stata realizzata la determinazione del contenuto in metalli pesanti estraibili in acqua regia secondo le procedure indicate nei metodi ufficiali di analisi dei suoli. Questa tecnica individua la concentrazione “pseudototale” degli elementi chimici presenti nei suoli, in quanto i minerali silicatici non sono completamente distrutti da questo tipo di attacco acido. E' possibile assumere che il contenuto dei metalli pesanti misurato nell'estratto in acqua regia è una stima di ciò che è potenzialmente mobile in diverse condizioni chimico-fisiche.

6.7.1) Analisi in fluorescenza raggi x.

I risultati delle analisi XRF mostrano un contenuto in metalli pesanti nei campioni superficiali identico a quello riscontrato nei campioni profondi, con la medesima presenza di anomalie in Cr, Ni e V ed le correlazioni dirette di questi con, $Al_2O_3\%$, $MgO\%$, $Fe_2O_3\%$ e $TiO_2\%$. L'unica differenza nei dati chimici delle due diverse tipologie di campioni la si ha per un determinato gruppo di campioni (rappresentati nella fig. 6.7.1 all'interno del quadrato nero) situati nella zona di confine tra i depositi del Po e dei fiumi appenninici.

Utilizzando come esempio il rapporto Cr/Al_2O_3 , che come avevamo visto per i campioni profondi separava i valori riferiti ai sedimenti del Po, caratterizzati da un alto valore di questo rapporto con quelli del Reno che invece presentano un basso valore del rapporto, si può vedere come i campioni prelevati nella zona di confine (indicati con il quadrato rosso nel grafico di figura 6.7) presentano un chimismo intermedio tra quello dei campioni del Po e quelli dei fiumi appenninici.



Figura. 6.7 – Diagramma binario di correlazione tra Cr e la percentuale in peso di Al_2O_3 .

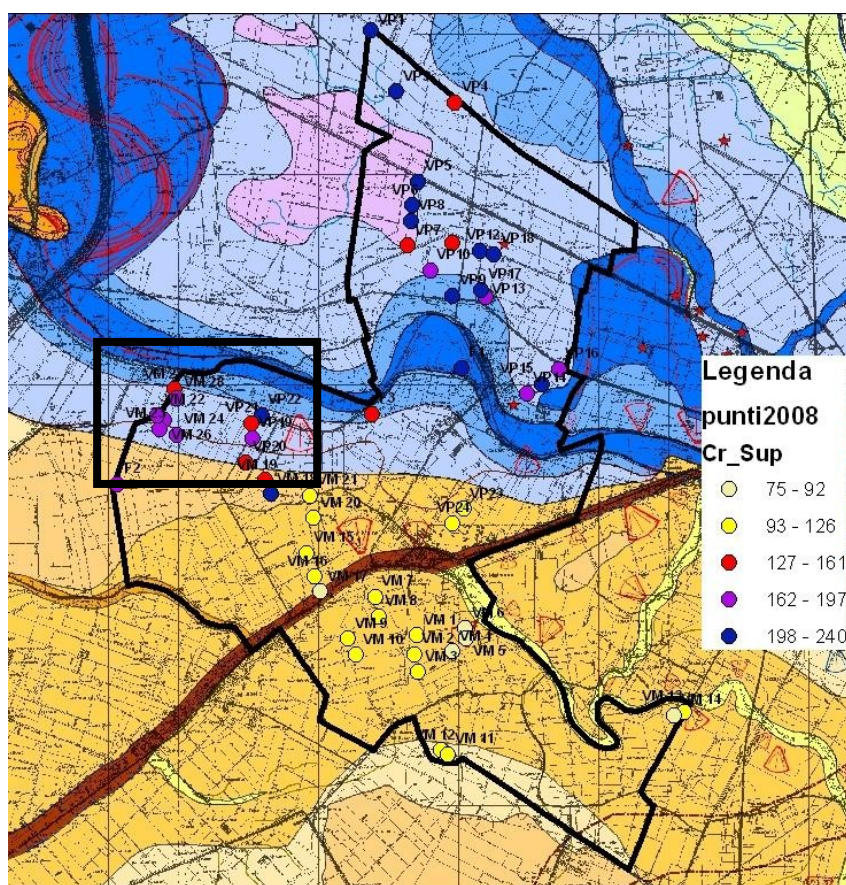


Figura. 6.7.1 – Carta geologica dell’area di studio con l’ubicazione dei punti di campionamento

6.8) Analisi dell'estratto in acqua regia

Il metodo prevede la solubilizzazione dei metalli pesanti in soluzione nitro-cloridrica (acqua regia) a caldo dopo pretrattamento con perossido di idrogeno del campione di suolo per la distruzione della sostanza organica. Il contenuto dei metalli pesanti è stato determinato tramite l’utilizzo del ICP-MS.

L’analisi effettuata tramite la fluorescenza raggi X determina il contenuto totale dei metalli pesanti presenti nel campione, mentre tramite l’utilizzo dell’ICP-MS si è determinato il contenuto in metalli pesanti che viene estratto dall’attacco acido effettuato a caldo con acqua regia. L’estrazione in acqua regia definisce una stima del tasso di rilascio a lungo termine dei metalli da parte del suolo. Ciò implica che le quantità di metallo misurate attraverso estrazione con acqua regia siano sistematicamente in difetto rispetto a quelle rilevate attraverso analisi XRF .

La normativa italiana prevede che il contenuto in metalli pesanti nei suoli deve essere effettuato dopo l'estrazione di questi con acqua regia. Perciò tutti i valori di concentrazione soglia dei metalli pesanti identificati dal Dlgs.152/2006 sono utilizzabili come verifica dello stato di inquinamento di un suolo solo se si utilizza questa specifica tecnica analitica. Detto ciò è possibile dire che per tutti i metalli pesanti analizzanti non vi è il superamento dei limiti del Dlgs.152/2006 dopo l'estrazione in acqua regia e analisi con ICP-MS. E' utile soffermarsi sui dati del Cr e Ni che mostravano anomalie nel loro contenuto totale nei suoli, mentre mostrano concentrazioni decisamente inferiori nell'estratto. Dal grafico. si nota che la distribuzione dei valori è identica tra le due diverse tipologie di analisi e i valori del Cr estratto sono tutti al disotto dei 150 ppm fissati dal Dlgs.152/2006. Stessa considerazione si può fare per quanto riguarda il Ni. Per quest'ultimo metallo vi è però il superamento per alcuni campioni del limite di 75 ppm fissato dal Dlgs n° 92 del 1999 che impone un limite nel contenuto in metalli pesanti nei suoli qual'ora si voglia utilizzare i fanghi di depurazione come ammendanti agricoli. Questi particolari campioni sono quelli prelevati nei sedimenti più argillosi del Po.

elemento	Medi a ICP- MS	Media xrf	Max ICP-MS	Max xrf	Min ICP-MS	Min xrf	mediana ICP-MS	median a xrf	dev. St. ICP- MS	dev. St. xrf
Vanadio	31,2	99,8	52,9	136,8	12,5	58,5	30,6	97,5	9,7	18,7
Rame	32,7	46,8	73,7	112,6	18,4	17,0	31,8	44,9	9,9	15,8
Zinco	60,0	68,9	108,9	105,2	17,1	40,9	59,9	68,1	17,4	13,2
Arsenico	13,8	n.d.	30,2	n.d.	0	n.d.	15,9	n.d.	7,8	n.d.
Piombo	12,3	13,3	21,0	28,3	6,9	7,4	12,5	12,1	2,9	4,1
Cromo	70,1	153,1	122,3	265,6	32,8	77,4	68,0	158,2	27,9	52,8
Nichel	67,2	92,7	112,2	163,1	32,3	37,8	67,7	98,0	22,7	33,5

Tabella 6.8- Risultati analisi con ICP-MS dei metalli pesanti estratti in acqua regia in confronto ai risultati misurati sul campione totale con la tecnica XRF.

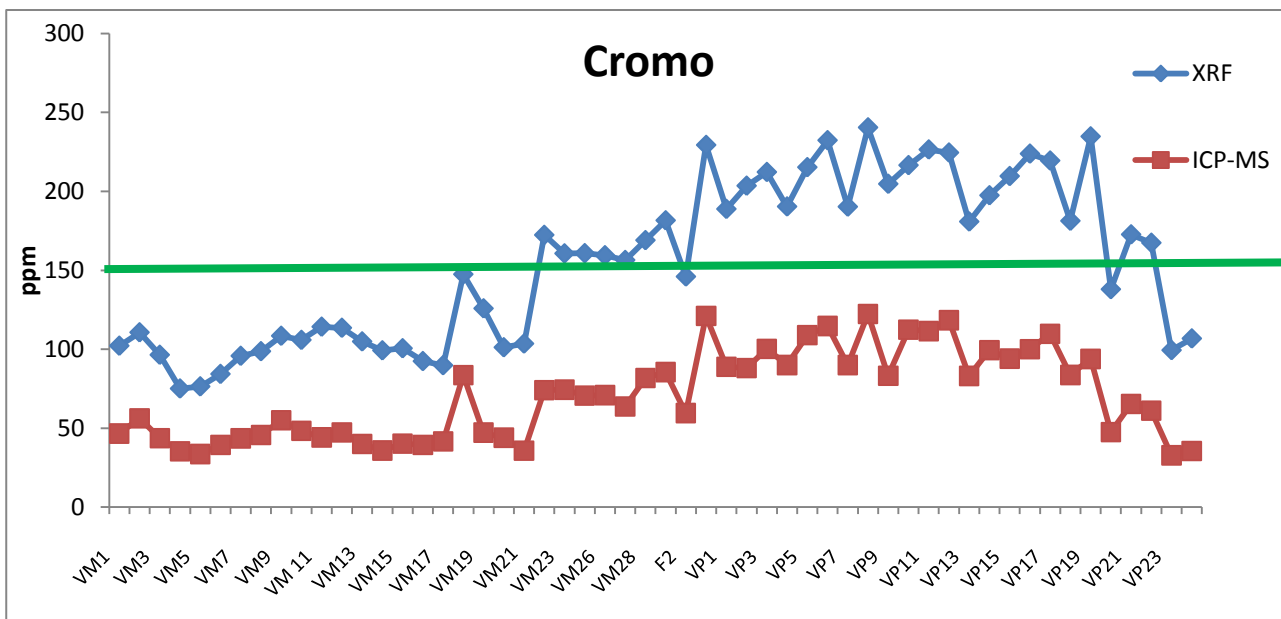


Figura 6.8 – Confronto tra le misure di cromo totale con XRF e cromo estratto in acqua regia con ICP-MS.

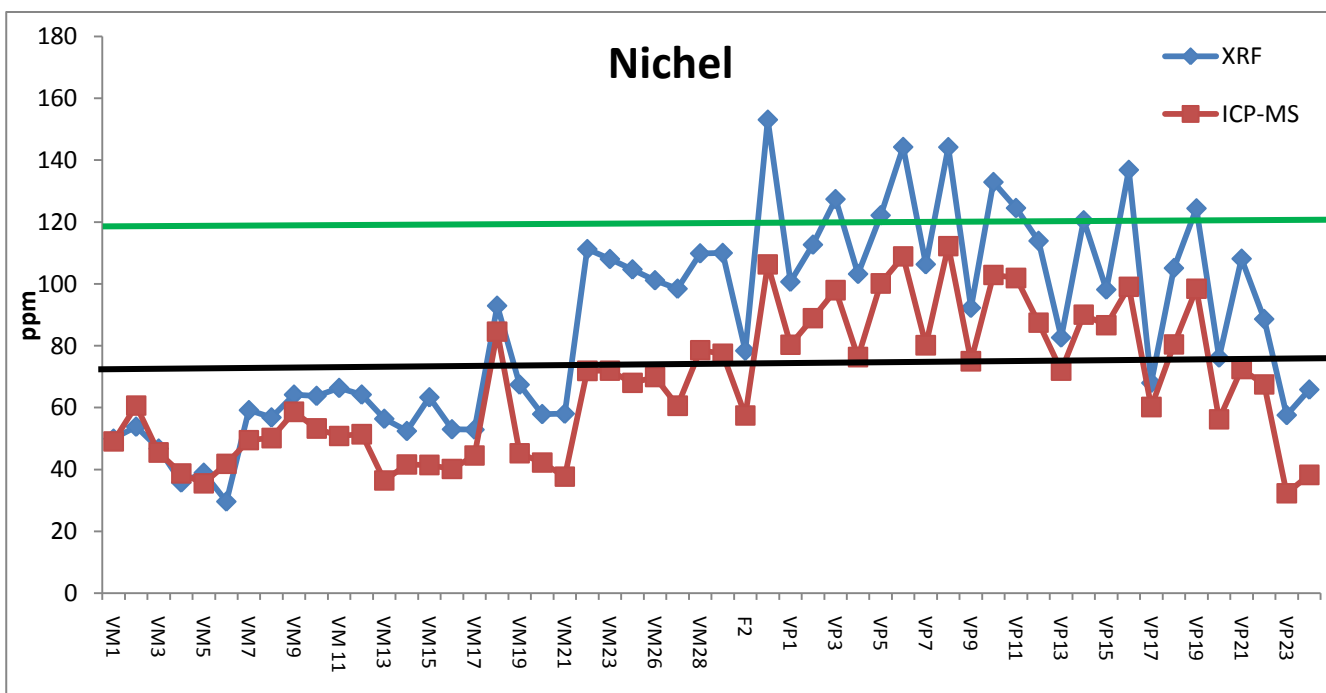


Figura 6.8.1– Confronto tra le misure di nichel totale con XRF e nichel estratto in acqua regia con ICP-MS.

Il limite di legge della 152 del 2006 per i siti ad uso verde, pubblico e residenziale è riportato nei grafici con la riga verde. In nero è riportato il contenuto in Ni che devono avere i suoli per l'utilizzo dei fanghi di depurazione secondo la legge 99 del 1992.

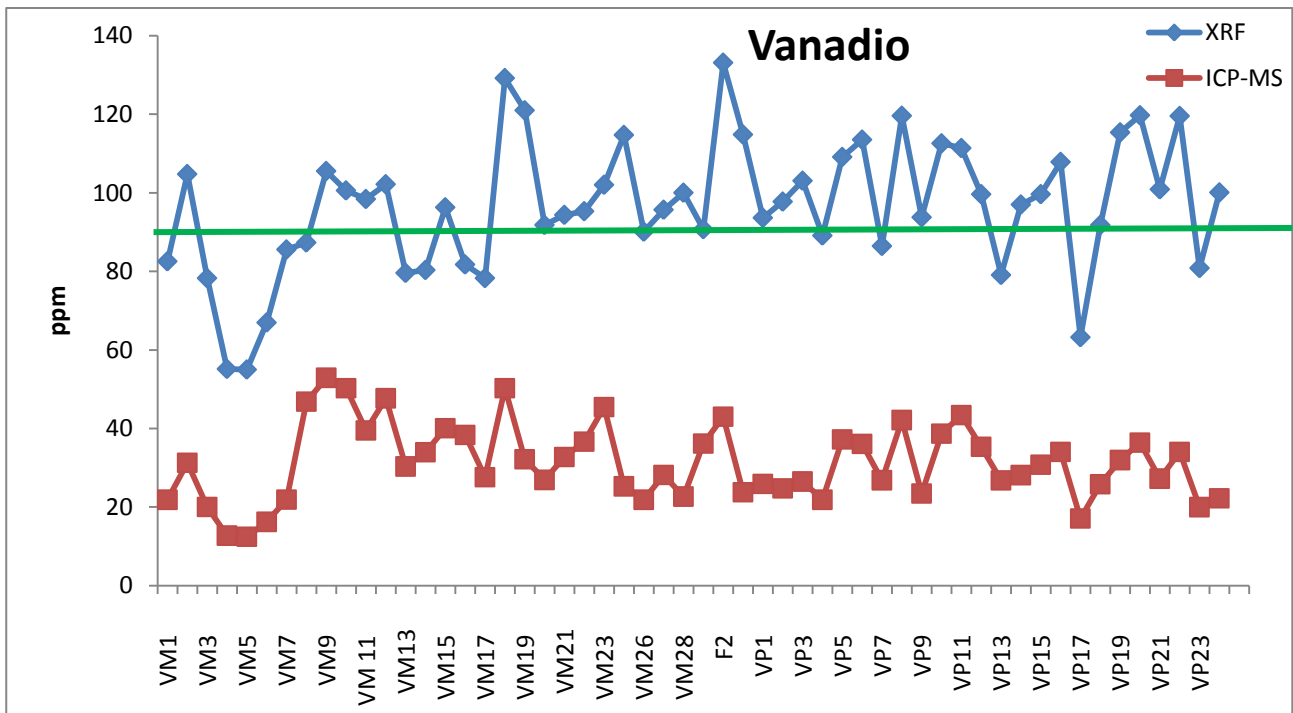


Figura 6.8.2– Confronto tra le misure di vanadio totale con XRF e nichel estratto in acqua regia con ICP-MS.

E' evidente come il massimo scarto tra il contenuto totale e l'estratto si realizzi per Cr (Fig. 6.8), con un valore medio di metallo estratto con acqua regia su tutti i campioni che costituisce appena il 32% del totale di metallo risultante da analisi XRF. Valori medi più elevati si registrano per Ni 79% . Mentre i valori più bassi di estrazione li ha il V. Valori simili o addirittura identiche tra l'estratto e il totale si registrano per gli altri metalli come il Pb, Zn e Cu (occorre però ricordare che le concentrazioni generali di questi metalli sono molto basse e non costituiscono nessun rischi geochimico). Il confronto dei dati relativi a As, al contrario, evidenzia valori mediamente più elevati nei campioni soggetti ad estrazione con acqua regia. Questo apparente paradosso è verosimilmente il risultato di una lettura approssimativa di questo elemento attraverso analisi XRF, considerate le concentrazioni estremamente modeste di As, che cadono entro i margini di errore dell'analisi in fluorescenza.

	media xrf (superficiali)	media ICP-MS (estratto)	diff-media	% metallo estratto in acqua regia rispetto al totale
Cr (ppm)	156	70	85	32
Ni (ppm)	89	67	20	79
V (ppm)	87	31	65	45

Tabella 6.8.1 – media dei valori di Cr, Ni e V misurati con la tecnica XRF, media dei metalli pesanti misurati con l'ICP-MS nell'estratto in acqua regia, la differenza delle due medie misurate per ogni elemento e la percentuale media di metallo pesante estratto in acqua regia rispetto al contenuto totale misurato nei suoli

6.9) Verifica delle anomalie geochimiche

Attraverso il confronto tra fondo naturale definito a 90-100 cm di profondità e concentrazioni di metallo rilevate a 20-30 cm è possibile stimare l'entità di eventuali anomalie geochimiche dovute al contributo antropico. Per la valutazione delle anomalie geochimiche si possono usare degli indici, come l'indice di geoaccumulo (Müller, 1979; Förstner & Müller, 1981) che attraverso uno schema classificativo comunemente in uso (Müller, 1981; Banat et al., 2005; Sainz & Ruiz, 2006), prevede la distinzione di sette gradi di inquinamento del suolo sulla base di differenti valori dell'indice.

$$\text{Indice di Geoaccumulo: } I_{geo} = \log_2 C_n / (1,5 * B_n)$$

C_n = concentrazione di metallo nel campione a 20-40 cm di profondità

B_n = tenore di fondo (background) nel campione a 90-120 cm di profondità

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

Tabella. 6.9. Classificazione stato del suolo secondo l'indice di geoaccumulo.

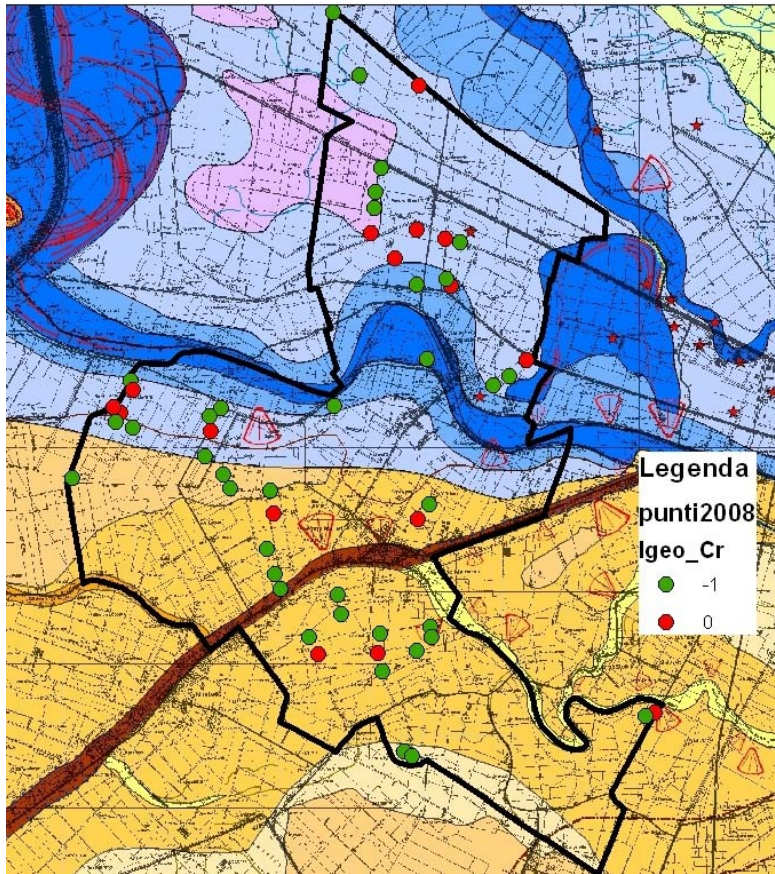


Figura. 6.9 – Indice di geoaccumulo del cromo rispetto la carta geologica dell'area di studio.

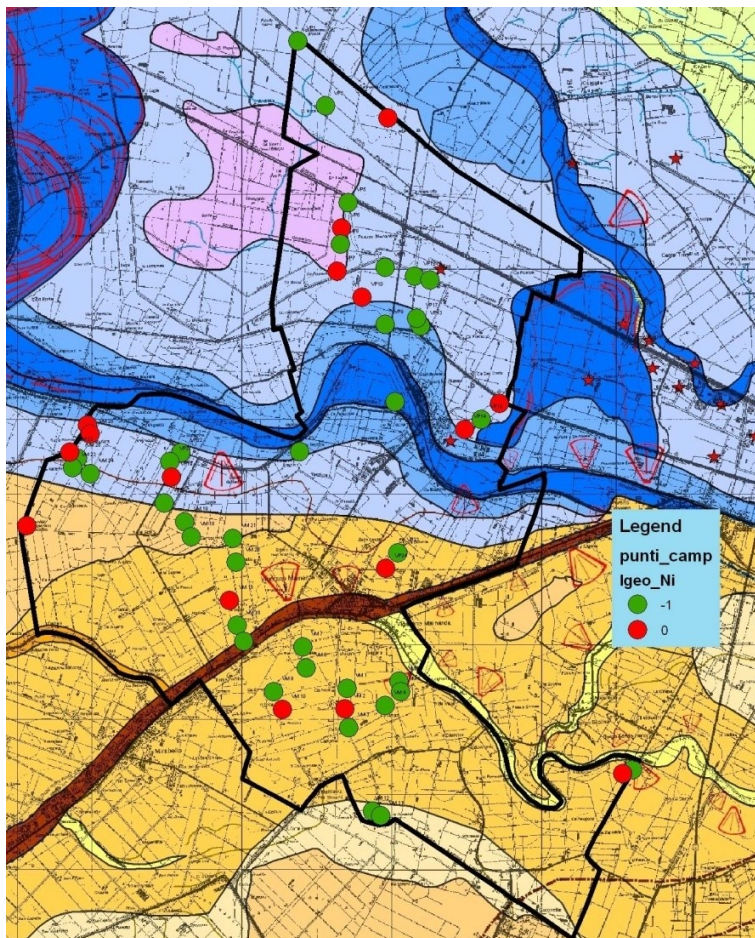


Figura. 6.9.1 – Indice di geoaccumulo del nichel rispetto la carta geologica dell'area di studio.

Il calcolo dell'Indice di Geoaccumulo in corrispondenza delle 52 stazioni analizzate all'interno del comune di Vigarano Mainarda fornisce un'idea del livello di inquinamento (dovuto all'impatto antropico) dell'area in esame in riferimento ad i metalli pesanti.

Una lettura di dettaglio delle figure 6.9 e 6.9.1 mostra come le concentrazioni elevate di Cr e Ni totali nei campioni del Po non corrispondano nella realtà ad anomalie dovute ad un ipotetico inquinamento dei suoli, ma l'area in studio è soltanto caratterizzata da un fondo naturale in questi due metalli localmente molto elevato. Infatti in tutti i siti di campionamento si riscontrano bassissimi valori di Igeo.

Simile è la condizione del suolo rispetto a Zn, Pb, Cu e V.

Identici risultati a quelli riscontrati per dell'indice di geoaccumulo, si hanno utilizzando altri due indici matematici che individuano le anomalie geochimiche: come il TEF (Top Enrichment Factor) che si ottiene dividendo semplicemente la concentrazione del metallo pesante nel campione superficiale con quella del profondo (se il valore del rapporto è maggiore ad uno è ipotizzabile un accumulo superficiale) ed l'indice EF (Enrichment Factor) che corrisponde al rapporto tra la differenza delle concentrazioni del metallo tra il campione superficiale e il profondo con la concentrazione misurata in quello profondo.

7 - Comune di Ferrara

Il Comune di Ferrara, con i suoi 404,32 km² di estensione areale, è situato nella parte nord-occidentale dell'omonima provincia, nei pressi del margine più orientale della Pianura Padana, a sud della foce del fiume Po. Dal punto di vista amministrativo esso confina a nord con i comuni appartenenti alla Provincia di Rovigo ovvero, procedendo nell'elenco da ovest ad est, Ficarolo, Gaiba, Stienta, Occhiobello, Canaro, a est con i comuni di Ro Ferrarese, Copparo, Formignana, Tresigallo, Ostellato, Masi Torello, Voghiera e Argenta, a sud con il comune bolognese di Baricella e a ovest con i comuni di Poggio Renatico, Vigarano Mainarda e Bondeno (figura 7).

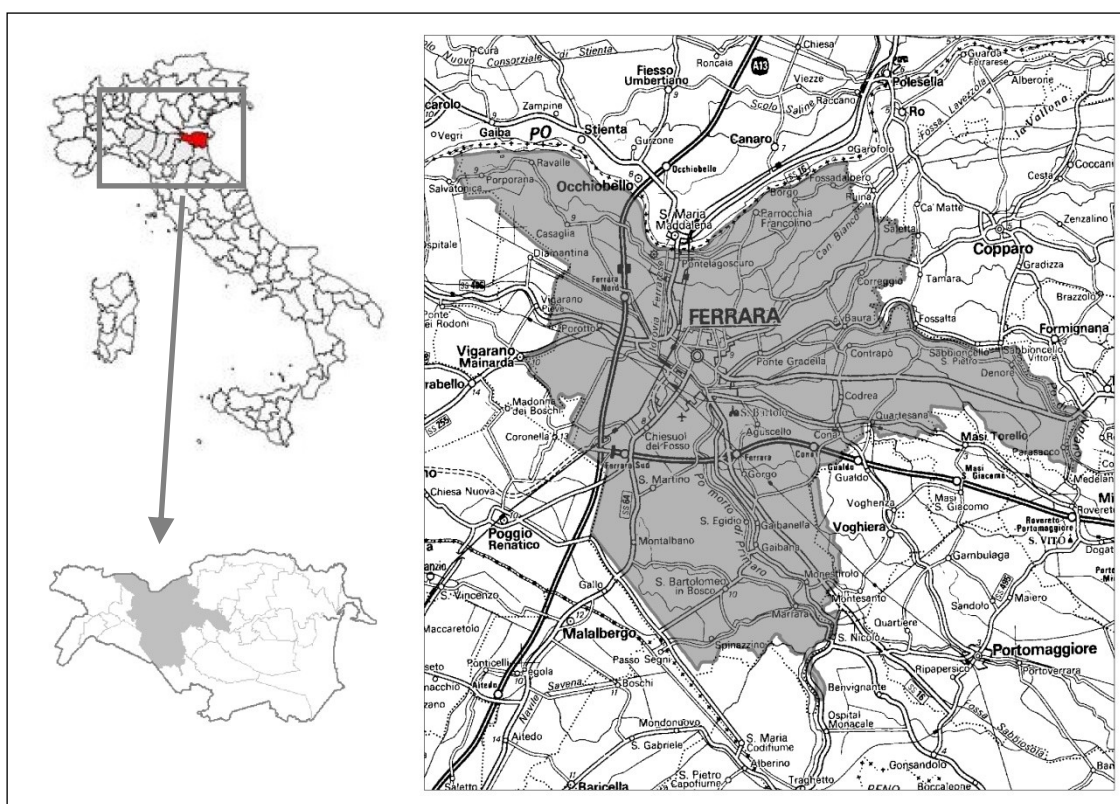


Figura 7 - Ubicazione della Provincia di Ferrara rispetto alla penisola italiana (in alto a sinistra) e del Comune di Ferrara rispetto all'omonima provincia (in basso a sinistra); a destra una mappa dell'area di studio basata sulla Cartografia Tecnica Regionale alla scala 1:250000.

L'area di competenza comunale, il cui fulcro è rappresentato dalla città di Ferrara, comprende territori le cui appendici settentrionali e meridionali sembrano seguire esattamente il tracciato degli alvei fluviali principali situati al suo interno, ovvero quelli del Po attuale, del Po di Ferrara, del Po di Volano e del Po di Primaro. Il primo è caratterizzato da una direzione di deflusso ovest-est e segna il confine naturale tra la regione Emilia Romagna e la regione Veneto. Il Po di Ferrara invece, che si sviluppa prevalentemente lungo una direttrice ovest-est, si separa dall'attuale corso principale

in destra idrografica nei pressi della località Stellata di Bondeno e, dopo aver raggiunto Ferrara da nord-ovest, si biforca in due rami (figura 7.1). Il primo di questi, ovvero il Po di Volano, procede dalla parte opposta mantenendo una direzione ovest-est e si snoda verso oriente lambendo gli abitati di Cona, Codrea, Contrapò, Viconovo, Denore e Parasacco; all'altezza di Codrea dal Po di Volano si diparte un ramo fluviale, denominato Po Spinetico, che si dirige verso gli abitati di Gualdo (Comune di Ferrara), Voghenza, Voghiera, Runco, Gambulaga e Sandalo (Comune di Portomaggiore), paese dal quale ha origine un ramo minore dall'omonimo nome (figura 7.2 al termine del capitolo).

Il secondo ramo invece si distacca dal Po di Volano in destra idrografica all'interno della città di Ferrara e procede, seguendo una direttrice nord-sud, verso i confini meridionali del comune toccando i paesi di Torre Fossa, Fossanova San Marco, Gaibanella, Gaibana, Monestirolo, Marrara, e San Nicolò (figura 7.3 al termine del capitolo).

Sebbene l'idrografia dell'area di studio sia principalmente governata dalla presenza di questi due corsi d'acqua è necessario ricordare che, vista la natura sostanzialmente agricola del territorio comunale extraurbano, la distribuzione delle acque è controllata mediante una fitta rete di canali opportunamente regimati e gestiti dal Consorzio di Bonifica I Circondario "Polesine" per quanto riguarda il settore settentrionale del comune, e dal Consorzio di Bonifica II Circondario "San Giorgio" per quanto riguarda il settore meridionale.

La presenza dei due fiumi assume una rilevante importanza anche considerando un altro aspetto fisiografico del territorio, ovvero l'altimetria. Dall'analisi della "Carta altimetrica della Provincia di Ferrara" alla scala 1:100000 (figure 7.1, 7.2, 7.3 al termine del capitolo) si può notare come il comune di Ferrara, pur essendo caratterizzato da una quota media di 7 m s.l.m., sia costituito da zone i cui valori altimetrici sono estremamente diversificati.

Infatti mentre la maggior parte del territorio comunale situata ad ovest del Po di Primaro presenta quote che oscillano da valori minimi di 6-8 m s.l.m. a valori massimi di 12-13 m s.l.m (Borgo Scoline) (figure 7.1, 7.3 al termine del capitolo), la parte ad est del medesimo corso d'acqua è caratterizzata da terreni leggermente più depressi in corrispondenza dei quali le quote oscillano da valori massimi di 4-5 m s.l.m a valori minimi di 1-0 m s.l.m (Parasacco, Final di Rero) (figure 7.2, 7.3 al termine del capitolo).

All'interno di queste due distinte macroaree è possibile individuare delle variazioni altimetriche associate alla distribuzione delle strutture geomorfologiche. Come verrà meglio descritto nel capitolo dedicato all'inquadramento dell'area di studio relativo a questo aspetto, i territori maggiormente rilevati (quote comprese tra 5 e 8 m s.l.m.) sono quelli che si trovano in corrispondenza non solo degli attuali Po di Volano e Po di Primaro, ma anche in corrispondenza

dei loro antichi tracciati, denominati “paleoalvei”. Diversamente i territori più depressi (quote comprese tra 0 e 2 m s.l.m.) si rilevano in zone, poste in posizione distale rispetto ad alvei attuali e paleoalvei, che in passato erano caratterizzate da ambienti di palude, laguna o torbiera e che, a partire dal XV secolo, sono state oggetto di intense bonifiche.

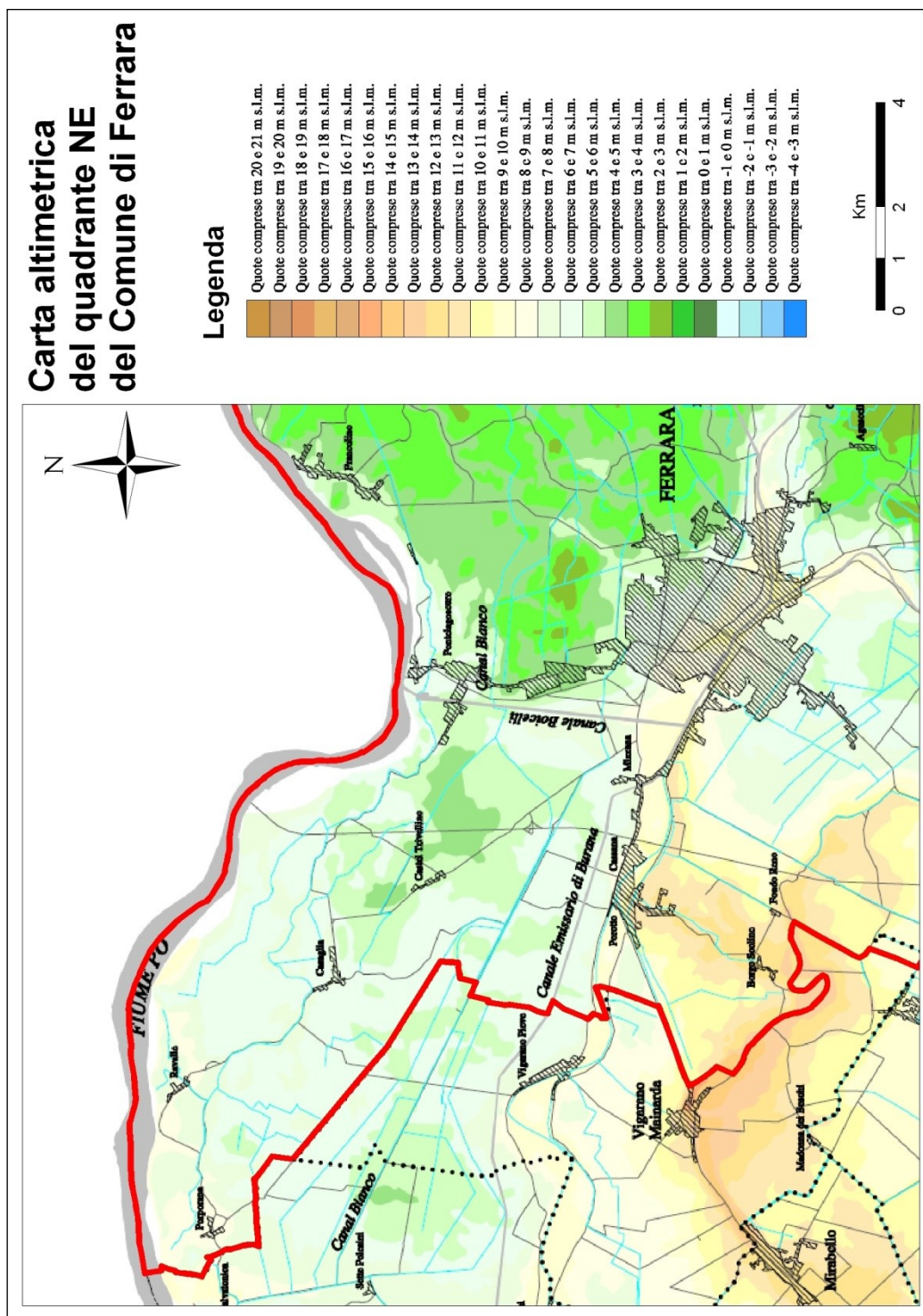


Figura 7.1 - Carta altimetrica del quadrante NE del Comune di Ferrara (tratta dalla “Carta altimetrica della Provincia di Ferrara” alla scala 1:100000).

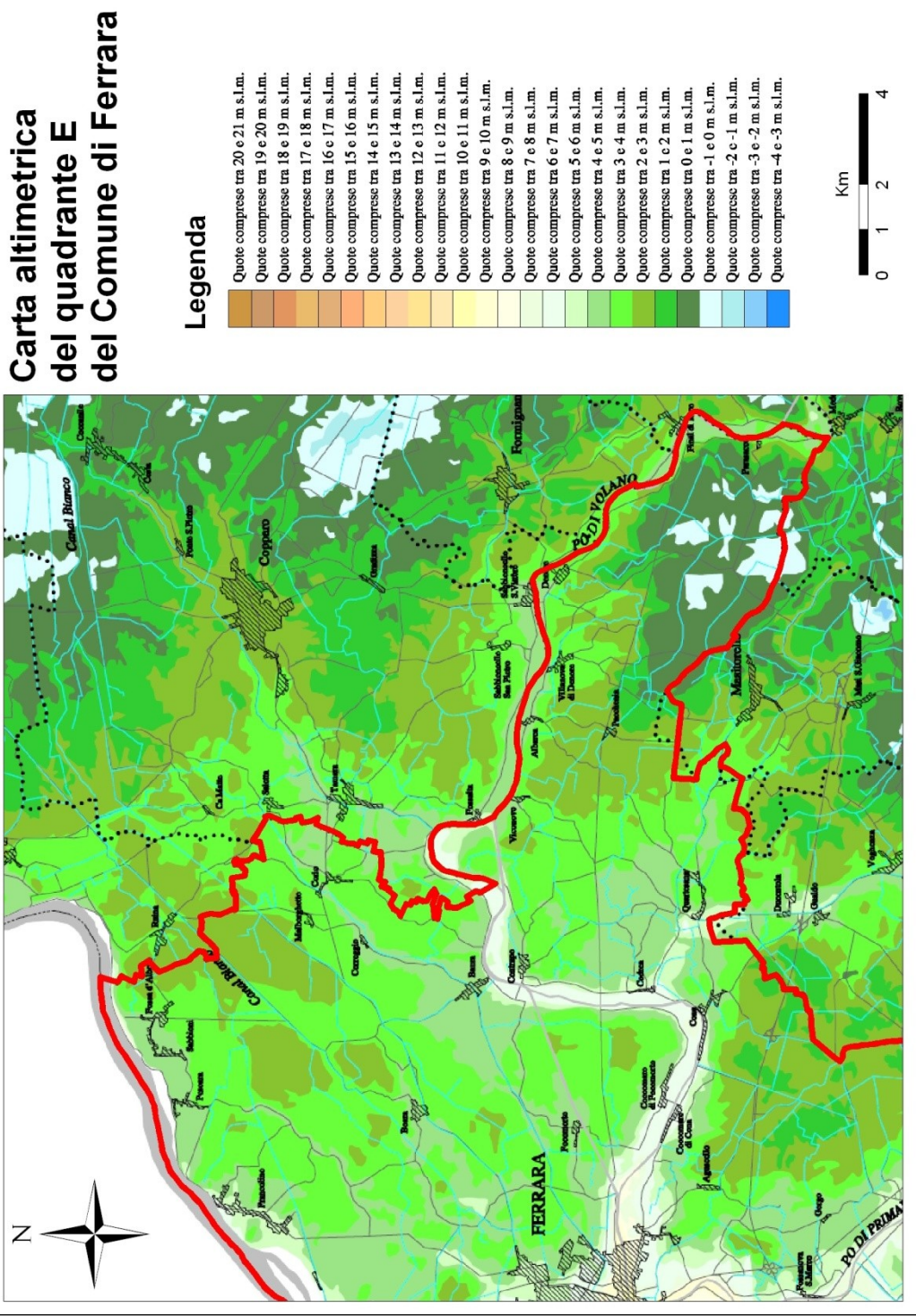


Figura 7.2 - Carta altimetrica del quadrante E del Comune di Ferrara (tratta dalla “Carta altimetrica della Provincia di Ferrara” alla scala 1:100000).

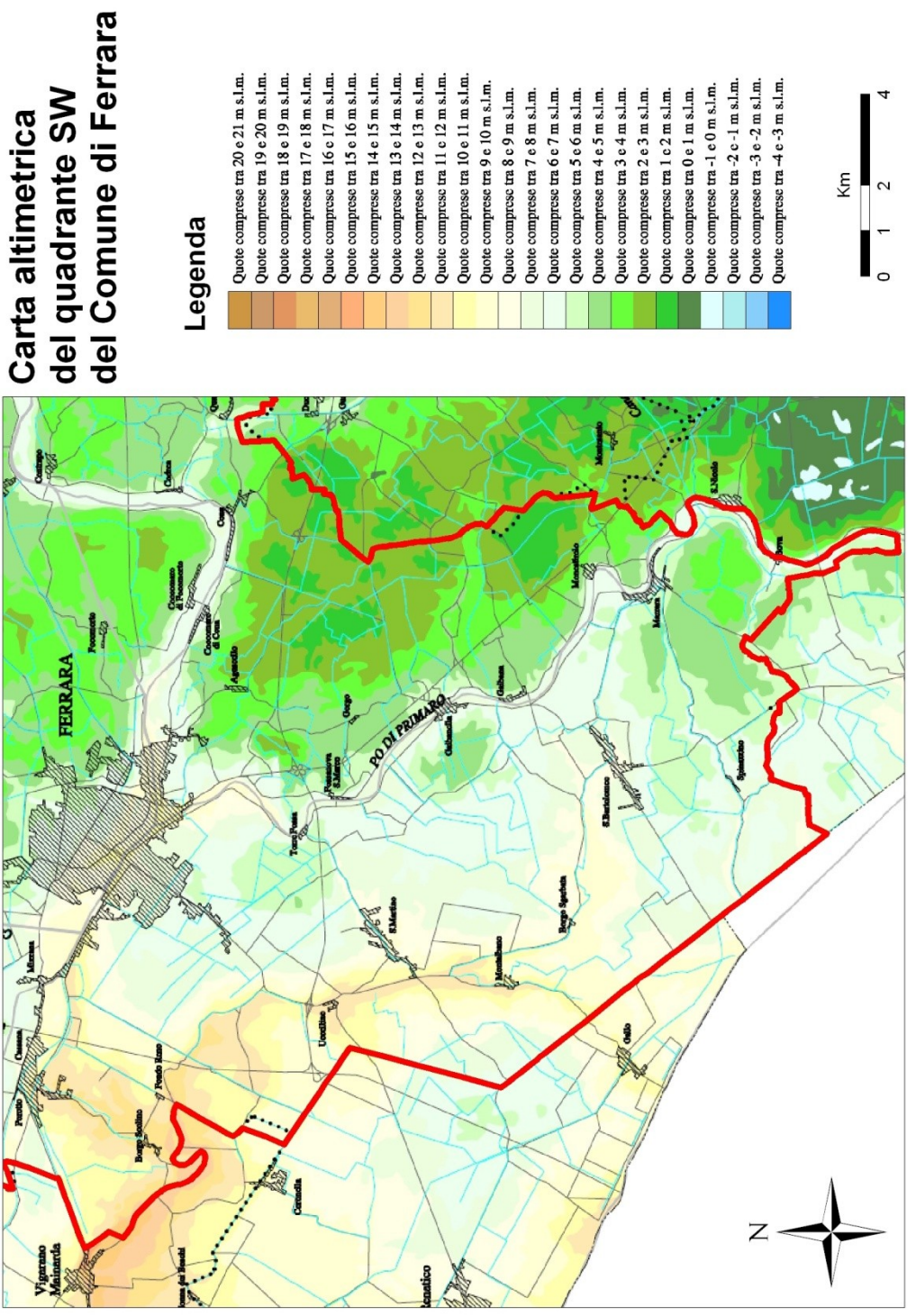


Figura 7.3 - Carta altimetrica del quadrante SW del Comune di Ferrara (tratta dalla “Carta altimetrica della Provincia di Ferrara” alla scala 1:100000).

7.1) Inquadramento geologico

Il comune di Ferrara è situato in un contesto geologico molto particolare. All'interno del proprio territorio infatti può essere individuato il contatto tra i depositi sedimentari relativi alla piana alluvionale e deltizia del fiume Po e dei suoi antichi tracciati, e i depositi sedimentari dei fiumi appenninici, rappresentati soprattutto dal fiume Reno. Tale limite è situato, nella porzione nord-occidentale del territorio comunale, in corrispondenza dell'alveo dell'antico Po di Ferrara, e, nella parte sud-occidentale, dalla sua naturale prosecuzione verso sud costituita dal Po di Primaro (figura 7.1.1).

Dall'analisi della carta geologica realizzata dal prof. Stefani, docente dell'Università di Ferrara, si può notare come i sedimenti della pianura ferrarese siano inquadrabili all'interno di tre diversi ambienti geologici (figure 7.1.1, 7.1.2, 7.1.3).

Il primo di questi, indicato con l'espressione "Piana alluvionale del Po", caratterizza i territori più nord-occidentali del Comune di Ferrara e si estende anche oltre i confini amministrativi interessando i vicini comuni di Vigarano Mainarda e Bondeno (figura 7.1.2 al termine del capitolo).

Il fiume a cui si fa riferimento sopra è l'antico Po di Ferrara che, prima della sua definitiva decadenza, ha dato luogo alla costruzione della pianura alluvionale attraverso ripetute esondazioni. All'interno dell'ambiente di piana alluvionale si possono distinguere tre facies deposizionali relative a:

- "Canale fluviale" (A): sedimenti sabbiosi e limosi che costituiscono gli antichi alvei del Po di Ferrara e dei corsi d'acqua ad esso associati (figura 7.1.2).
- "Argine e ventaglio da rotta" (B): sedimenti sabbiosi e limosi che si rinvengono in corrispondenza di argini naturali e di ventagli di rotta, presenti ad esempio presso Castel Trivellino in località Case Ravizza o nelle campagne a nord di Porotto e Cassana (figura 7.1.2).
- "Piana inondabile" (C): sedimenti limosi e argillosi depositi in ambienti altimetricamente depressi come le piane interposte tra alvei e paleolvei; questi depositi sono molto diffusi nella parte nord-occidentale del territorio comunale e, oltre i confini amministrativi, presso i Comuni di Vigarano Mainarda e Bondeno. In queste zone è presente anche una facies deposizionale che non compare nell'area di studio, che consiste in "Argille organiche e torbe di piana inondabile" (D) (figura 7.1.2).

Il secondo ambiente individuabile sulla carta geologica è quello della "Piana deltizia del Po" che, estendendosi per tutto la parte centro-orientale del Comune di Ferrara a partire da una sottile striscia

di terreno a nord di questo, occupa gran parte del territorio comunale (figura 7.1.1 al termine del capitolo). All'interno di questo ambiente si possono distinguere numerose facies deposizionali:

- “Canale distributore” (E): sedimenti sabbiosi che costituiscono gli alvei e i paleoalvei dei principali fiumi, il Po di Ferrara, a nord dell'omonima città, e il Po di Volano e di Primaro a sud della stessa (figura 7.1.1).
- “Canale da rotta e delta interno” (F): sedimenti deposti in lingue sabbiose che rappresentano i principali rami distributori dei paleodelta. Esempi di queste strutture si possono ritrovare nelle campagne ad est di Codrea e presso gli abitati di Focomorto e Malborghetto di Boara, dove spesso sono associati a paleocanali deltizi di minor importanza (figura 7.1.1).
- “Argine e ventaglio da rotta” (G): sedimenti sabbiosi e limosi disposti parallelamente al tracciato dei principali corsi d'acqua e, nel caso del territorio di Codrea, dei canali di rotta e di delta interno. Lungo gli alvei del Po attuale, del Po di Volano, del Po Spinetico e del Po di Primaro si rinvengono numerosi ventagli da rotta che testimoniano l'antico dinamismo della Pianura ferrarese e la tendenza dei fiumi ad esondare con un'elevata frequenza (figura 7.1.1).
- “Piana interdistributrice dulcicola” (H): sedimenti argillosi e limosi che, deposti in posizione distale rispetto agli assi di drenaggio maggiori, vanno a costituire le aree meno rilevate del territorio. Dal punto di vista areale rappresentano i depositi deltizi più diffusi nel Comune di Ferrara (figura 7.1.1).
- “Paludi e torbiere” (L): argille organiche e torbe i cui depositi sono solitamente circoscritti ad aree di limitata estensione areale e altimetricamente depresse (figura 7.1.1).

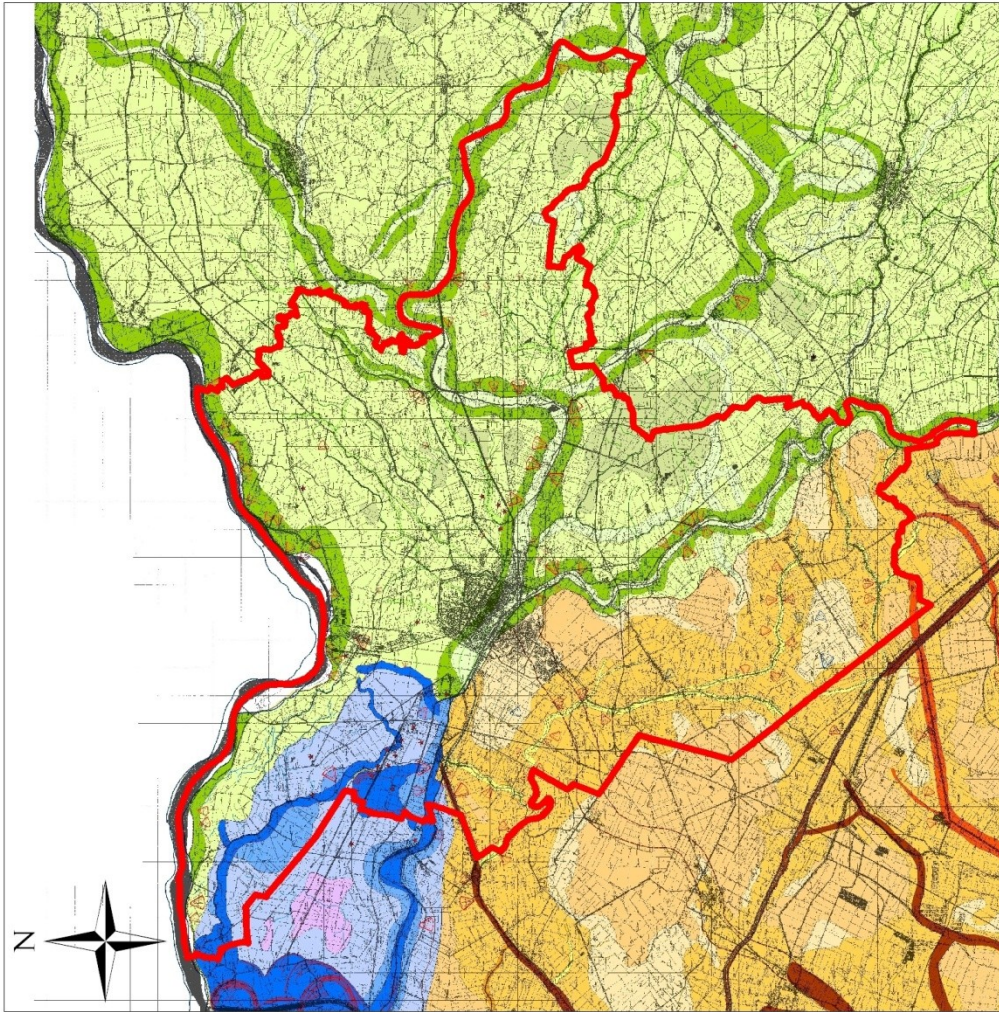
L'ultimo ambiente che caratterizza l'assetto geologico del Comune di Ferrara è la “Piana alluvionale dei fiumi appenninici”, la quale si situa prevalentemente nel proprio settore sud-occidentale (figura 7.1.3). Analogamente ai precedenti ambienti deposizionali anche in questo caso si possono individuare quattro diverse facies deposizionali:

- “Delta interno” (T): sabbie e limi deposti in una sottile fascia che si origina presso Vigarano Mainarda e che percorre il paleoalveo del Reno dirigendosi verso sud (figura 7.1.3). Il fiume appenninico, ora inalveato artificialmente nel Po di Primaro attraverso l'escavazione di una serie di drizzagni passanti a sud del Comune di Ferrara, è presente sotto forma di canale artificiale colmo di sedimenti sabbiosi risalente alle bonifiche estensi del XV secolo.
- “Argine e ventaglio da rotta” (Q): sedimenti sabbiosi e limosi che costituiscono ampie fasce moderatamente rilevate sul territorio circostante; lungo tutto il corso del paleoalveo del Reno è possibile ritrovare numerosi ventagli di rotta (figura 7.1.3).

- “Piana inondabile” (R): argille e limi depositi in zone relativamente distali dagli assi fluviali, situate in corrispondenza dei territori bonificati per colmata durante le bonifiche estensi (area occidentale della città di Ferrara) o delle aree paludose con le quali terminavano i fiumi appenninici Reno e il Savena (figura 7.1.3).
- “Piana inondabile” (S): argille organiche e torbe localizzate presso le aree più depresse del dominio appenninico, corrispondenti alle aree bonificate per colmata o alle paludi con le quali terminavano i fiumi appenninici Reno e Savena. Questi depositi si rinvengono a sud della zona artigianale di Ferrara, nelle campagne ad est di Gaibanella, nei territori ad ovest di San Bartolomeo in Bosco e nei pressi dell’abitato di Montalbano: in quest’ultimo caso i depositi fanno parte di un più ampio complesso argilloso-torboso situato a nord di Poggio Renatico, tra l’attuale corso del Reno e il suo paleoalveo in direzione Ferrara (figura 7.1.3).

Data la minima profondità di campionamento tutti i terreni prelevati nel territorio comunale di Ferrara vengono fatti risalire all’Olocene.

Carta geologica del Comune di Ferrara



Legenda

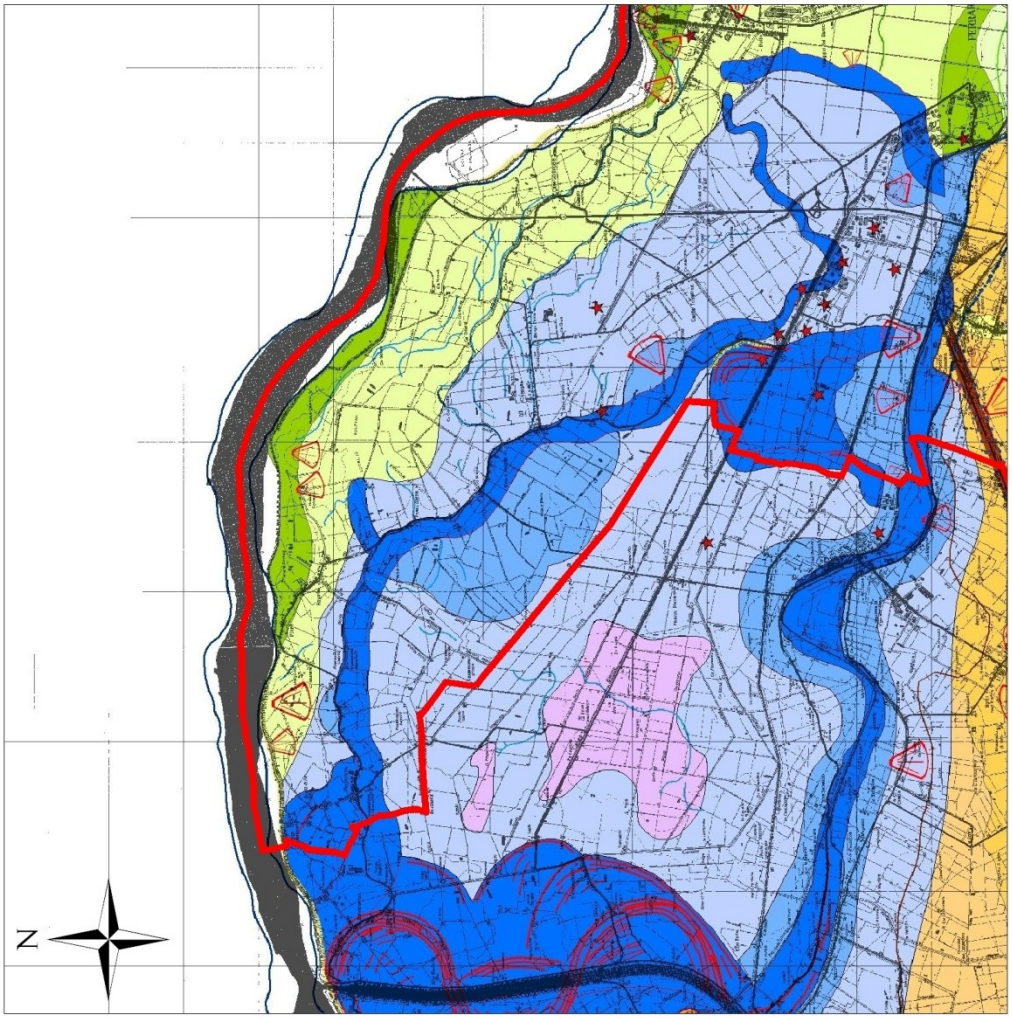
- PIANA ALLUVIONALE DEL PO**
Legend:
- A - Sabbie e limi di riempimento di canale fluviale
 - B - Sabbie e limi di argine e ventaglio da rotta
 - C - Argille e limi di piana inondabile
 - D - Argille organiche e torbe di piana inondabile
- PIANA ELETTRA DEL PO**
Legend:
- E - Sabbie di riempimento di canale distributore
 - F - Sabbie riempimento canale da rotta e delta interno
 - G - Sabbie e limi di argine e ventaglio da rotta
 - H - Argille e limi di piana interdistributrice edicola
 - I - Argille, argille organiche e torbe di palude salmastra
 - L - Argille organiche e torbe
- PIANA DELLO SCALDAPENNINI**
Legend:
- R - Argille e limi di piana inondabile
 - S - Argille organiche e torbe di piana inondabile
 - O - Sabbie e limi di riempimento idice
 - M - Sabbie e limi di riempimento Reno
 - N - Sabbie e limi di riempimento Saveno
 - P - Sabbie e limi di riempimento di canale fluviale
 - T - Sabbie e limi riempimento delta interno
 - G - Sabbie limi di argine e ventaglio da rotta



Figura 7.1.1 – Carta geologica del Comune di Ferrara (a cura del prof. Stefani).

Carta geologica del Comune di Ferrara

Particolare delle aree
appartenenti al dominio
"Piana alluvionale del Po"



Legenda

- PIANA ALLUVIONALE DEL PO**
Legend
- A - Sabbie e limi di riempimento di canale fluviale
 - B - Sabbie e limi di argine e ventaglio da rotta
 - C - Argille e limi di piana inondabile
 - D - Argille organiche e torbe di piana inondabile
- PIANA SALTATA DEL PO**
Legend
- E - Sabbie di riempimento di canale distributore
 - F - Sabbie riempimento canale da rotta e delta interno
 - G - Sabbie e limi di argine e ventaglio da rotta
 - H - Argille e limi di piana interdistributrice edicola
 - I - Argille, argille organiche e torbe di palude salmastra
 - L - Argille organiche e torbe
- PIANA ALLUVIONALE DELL'EMILIA**
Legend
- M - Argille organiche e torbe di piana inondabile
 - O - Sabbie e limi di riempimento idice
 - N - Sabbie e limi di riempimento Reno
 - P - Sabbie e limi di riempimento Sovere
 - T - Sabbie e limi di riempimento di canale fluviale
 - Q - Sabbie limi di argine e ventaglio da rotta

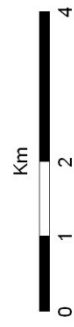


Figura 7.1.2- Particolare della carta geologica del Comune di Ferrara relativo alle aree appartenenti al dominio della "Piana alluvionale del Po" (a cura del prof. Stefani).

Carta geologica del Comune di Ferrara

Particolare delle aree
appartenenti al dominio
"Piana alluvionale dei
fiumi appenninici"

Legenda

- PIANA ALLUVIONALE DEL PO**
Legend
- A - Sabbie e limi di riempimento di canale fluviale
 - B - Sabbie e limi di argine e ventaglio da rotta
 - C - Argille e limi di piana inondabile
 - D - Argille organiche e torbe di piana inondabile
- PIANA COSTIERA DEL PO**
Legend
- E - Sabbie di riempimento di canale distributore
 - F - Sabbie riempimento canale da rotta e delta interno
 - G - Sabbie e limi di argine e ventaglio da rotta
 - H - Argille e limi di piana interdistributrice iduciale
 - I - Argille organiche e torbe di palude salmastra
 - L - Argille organiche e torbe
- PIANA ALLUVIONALE APPENNINICI**
Legend
- R - Argille e limi di piana inondabile
 - S - Argille organiche e torbe di piana inondabile
 - O - Sabbie e limi di riempimento idice
 - M - Sabbie e limi di riempimento Reno
 - N - Sabbie e limi di riempimento Savena
 - P - Sabbie e limi di riempimento di canale fluviale
 - T - Sabbie e limi riempimento delta interno
 - Q - Sabbie limi di argine e ventaglio da rotta

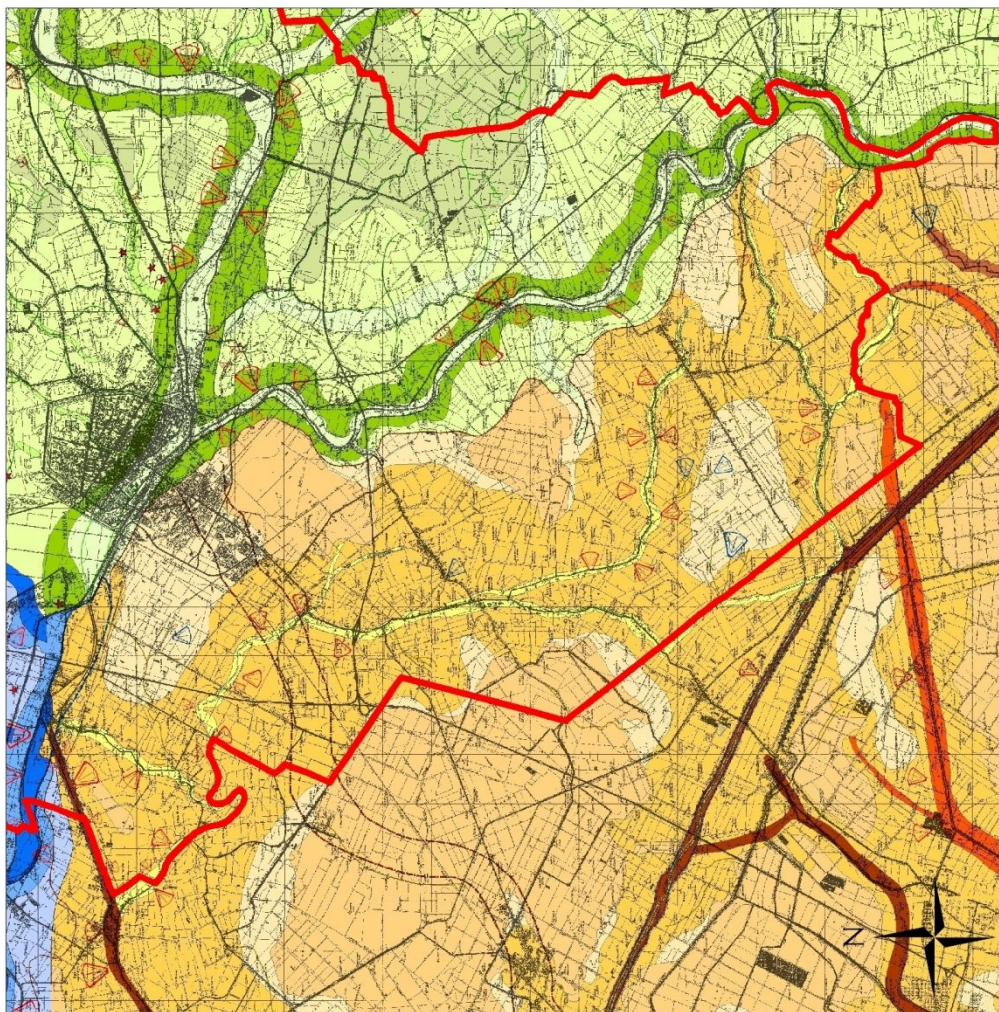


Figura 7.1.3- Particolare della carta geologica del Comune di Ferrara relativo alle aree appartenenti al dominio della "Piana alluvionale dei fiumi appenninici (a cura del prof. Stefani) .

Il comune di Ferrara, in virtù della propria posizione geografica, mostra il tipico assetto geomorfologico riscontrabile in un contesto di bassa pianura alluvionale-deltizia. Per la comprensione della morfologia superficiale del territorio tuttavia, è necessario prendere in esame i fenomeni che hanno presieduto alla costruzione di un tale ambiente di sedimentazione (Bondesan, 2001).

Il fattore più importante nell'origine e nell'evoluzione delle forme della pianura è la sedimentazione, le cui modalità di realizzazione sono da porre in diretta relazione alle variazioni delle condizioni climatiche.

Durante il Pleistocene ad esempio, al passaggio fra ogni fase interglaciale e la successiva fase glaciale, per l'intensificarsi dei processi erosivi di alta montagna, i fiumi riuscivano a mobilitare una quantità maggiore di detriti causando un rapido riempimento del Golfo Padano e un intasamento degli alvei fluviali. Al contrario, tra una fase glaciale e la successiva fase interglaciale, i versanti montani venivano protetti dalla vegetazione e perciò i fiumi, trasportando solamente i detriti più fini, esercitavano una maggior azione erosiva nei loro tratti medi e inferiori (Bondesan, 2001).

Anche nell'Olocene tuttavia la frequente alternanza di periodi freddi e piovosi e di periodi caldi e aridi ha determinato delle variazioni nella modalità di realizzazione del processo della sedimentazione. Nei secoli più freddi e piovosi i fiumi hanno manifestato la tendenza a sedimentare un elevato quantitativo di materiale all'interno del proprio alveo, dando luogo a frequenti esondazioni, ad un espansione dei domini palustri e ad un accrescimento degli apparati deltizi. Viceversa i periodi caldi e aridi sono sempre stati caratterizzati da una maggior stabilità e semplicità della rete idrografica, nonché da trasgressioni marine nelle aree costiere prossime alla costa (Bondesan, 2001).

Altro fattore fondamentale per la comprensione dell'assetto geomorfologico della territorio oggetto di studio è la subsidenza naturale, fenomeno che si è manifestato con velocità differenti non solo in funzione del diverso grado di compressibilità dei sedimenti, ma anche in funzione dell'assetto strutturale delle Pieghe Ferraresi: nei pressi delle depressioni strutturali infatti si registra la massima velocità di subsidenza mentre in corrispondenza dei sollevamenti tale velocità è minima (Bondesan, 2001).

Inoltre l'avanzamento verso nord dei sovrascorrimenti appenninici e della Fossa Padano-Adriatica ha condizionato l'evoluzione della rete idrografica del Po che, dal Pleistocene all'Olocene, ha manifestato la tendenza a migrare nella medesima direzione.

Analizzando la "Carta Geomorfologica della Provincia di Ferrara" alla scala 1:100000 (figure 7.1.4, 7.1.5, 7.1.6 al termine del capitolo) si può notare che l'architettura geomorfologica del Comune di

Ferrara è determinata dalla distribuzione spaziale di tre elementi fondamentali: gli alvei fluviali attuali e antichi (paleoalvei), i depositi di piana e i depositi di rotta e tracimazione.

Come già introdotto nell'inquadramento geografico precedente i principali fiumi presenti all'interno del territorio comunale sono il Po attuale, che rappresenta il confine naturale tra la Provincia di Ferrara e la regione Veneto, il Po di Volano e il Po di Primaro. Poiché la genesi e l'evoluzione della pianura alluvionale sono per definizione associate alle divagazione dei corsi d'acqua in seguito a tracimazione o rotte degli argini, nella pianura ferrarese si rinvengono numerosi paleoalvei ad essi associati distribuiti piuttosto omogeneamente in tutto il territorio.

La principale caratteristica morfologica di tali strutture, ovvero la sovrelevazione rispetto all'ambiente circostante, è legata alla modalità con cui si realizza la sedimentazione in corrispondenza di un corso d'acqua durante le fasi di normale scorrimento e durante le fasi di tracimazione o rotta.

Per quanto riguarda il primo aspetto è necessario premettere che il fiume, in relazione alla propria energia idrodinamica, è in grado di trasportare i sedimenti più fini (limi e argille) lasciando sedimentare quelli più grossolani (sabbie e ghiaie) all'interno del proprio alveo. Una simile condizione implica in primo luogo che il letto fluviale, e quindi di riflesso anche i paleoalvei, siano costituiti prevalentemente da sabbia e sedimenti grossolani; inoltre col procedere della sedimentazione il corso d'acqua tende progressivamente ad innalzarsi rispetto alla pianura circostante creando le condizioni per un'instabilità gravitazionale della struttura e quindi per una possibile esondazione.

Nel caso invece della tracimazione o della rotta l'acqua, prima incanalata all'interno degli argini fluviali, è libera di espandersi attraverso la piana sedimentando in posizione prossimale rispetto al fiume i sedimenti più grossolani e in posizione distale i sedimenti più fini: si individuano così fasce voluminose di sedimenti grossolani entro gli alvei fluviali e ai loro lati, e sottili strati di sedimenti fini nelle aree comprese tra un fiume e l'altro.

La concomitanza di questi due aspetti, unitamente al fatto che le sabbie possono essere considerate come materiali incompressibili se relazionate a sedimenti argillosi, crea le condizioni per cui gli alvei attuali e i paleoalvei rappresentino degli alti strutturali in un contesto di pianura.

Il tracciato di questi ultimi è sottolineato dalla realizzazione, proprio in loro corrispondenza, delle principali vie di comunicazione come ad esempio la S.P. 65 (la vecchia via Ravenna), che corre parallelamente al tracciato del Po di Primaro e che unisce Ferrara alla cittadina di Argenta (figura 7.1.6 al termine del capitolo), oppure il complesso via Comacchio – via Tambellina – via Massafiscaglia, che corre parallelamente al Po di Volano e che unisce Ferrara alle zone più orientali della provincia (figura 7.1.5).

Dall'analisi della "Carta Geomorfologica della Provincia di Ferrara" alla scala 1:100000 si può notare come il sistema fluviale Po di Ferrara - Po di Volano - Po di Primaro sia il complesso geomorfologico dominante. I tracciati di questi fiumi e dei loro antichi rami sono caratterizzati da una certa tortuosità, che ne testimonia un lieve carattere meandriforme. La conferma di questa ipotesi può essere rappresentata dalle evidenti tracce di migrazione delle anse del Po di Ferrara presenti a nord dell'omonima città, nei pressi degli abitati di Vigarano Pieve, Castel Trivellino e San Biagio (figura 7.1.4).

La carta mostra inoltre la presenza di due alvei di secondaria importanza legati uno al Po di Volano e uno al Po di Primaro: si tratta rispettivamente dell'alveo del Po Spinetico, che si dirige verso sud, a partire da Codrea, verso gli abitati di Gualdo, Voghenza, Voghiera e Gambulaga (figura 7.1.5), e di un paleoalveo con direzione est-ovest situato a sud di Gaibanella, testimonianza di un corso d'acqua precedente al Primaro ma che in passato ne ha ospitato le acque (figura 7.1.5). Nella parte occidentale del territorio comunale è ancora visibile l'antico corso del fiume Reno, passante per Borgo Scoline, Fondo Reno, Uccellino, Montalbano e San Bartolomeo (figura 7.1.6).

I depositi di piana, che dal punto di vista areale sono i più diffusi all'interno del territorio comunale, caratterizzano le aree comprese tra i paleoalvei. Come introdotto in precedenza, poiché la piana alluvionale è costituita da sedimenti fini (limi e argille) ad elevato grado di compressibilità, essa è rappresentata da aree depresse alle quali sono associate le quote altimetriche minori. I domini ambientali associati a queste aree, solitamente paludi, lagune e torbiere, trovano la loro massima diffusione durante i periodi interglaciali oppure durante i periodi più piovosi, durante i quali le esondazioni fluviali sono molto frequenti.

Le aree particolarmente interessate da questi ambienti sono quelle poste a est di Masi Torello e a nord di Parasacco, per le quali si registrano le quote altimetriche più basse di tutto il comune (0 m s.l.m.), e quelle a nord di Malborghetto (figura 7.1.5).

Altro elemento geomorfologico necessario per descrivere l'assetto geomorfologico dell'area oggetto di questa tesi è il deposito di rotta e tracimazione. La peculiarità morfologica che consente una loro facile individuazione è la tipica forma a ventaglio, dovuta all'espansione del flusso d'acqua nel momento della rotta o della tracimazione. Dal punto di vista sedimentologico sono costituiti sia da sedimenti grossolani (ghiaie e sabbie) che fini (limi e argille), depositi in modo da determinare una gradazione diretta sia verticale che orizzontale.

Sebbene queste strutture non siano molto frequenti all'interno del territorio comunale, alcuni esempi si possono ritrovare, per quanto riguarda le zone a nord di Ferrara, presso Ravalle, Pescara, Sabbioni, Pontelagoscuro, Contrapò e Vigarano Mainarda, mentre per quanto riguarda le zone a sud della città, presso Spiazzino, San Bartolomeo e Villanova di Tenore (figura 7.1.6). Particolare è il

caso della serie di ventagli presenti nell'area tra Codrea e Quartesana: la posizione di questi elementi, sempre disposti al termine di antichi paleoalvei, probabilmente testimonia la presenza di un'antica area deltizia (figura 7.1.5).

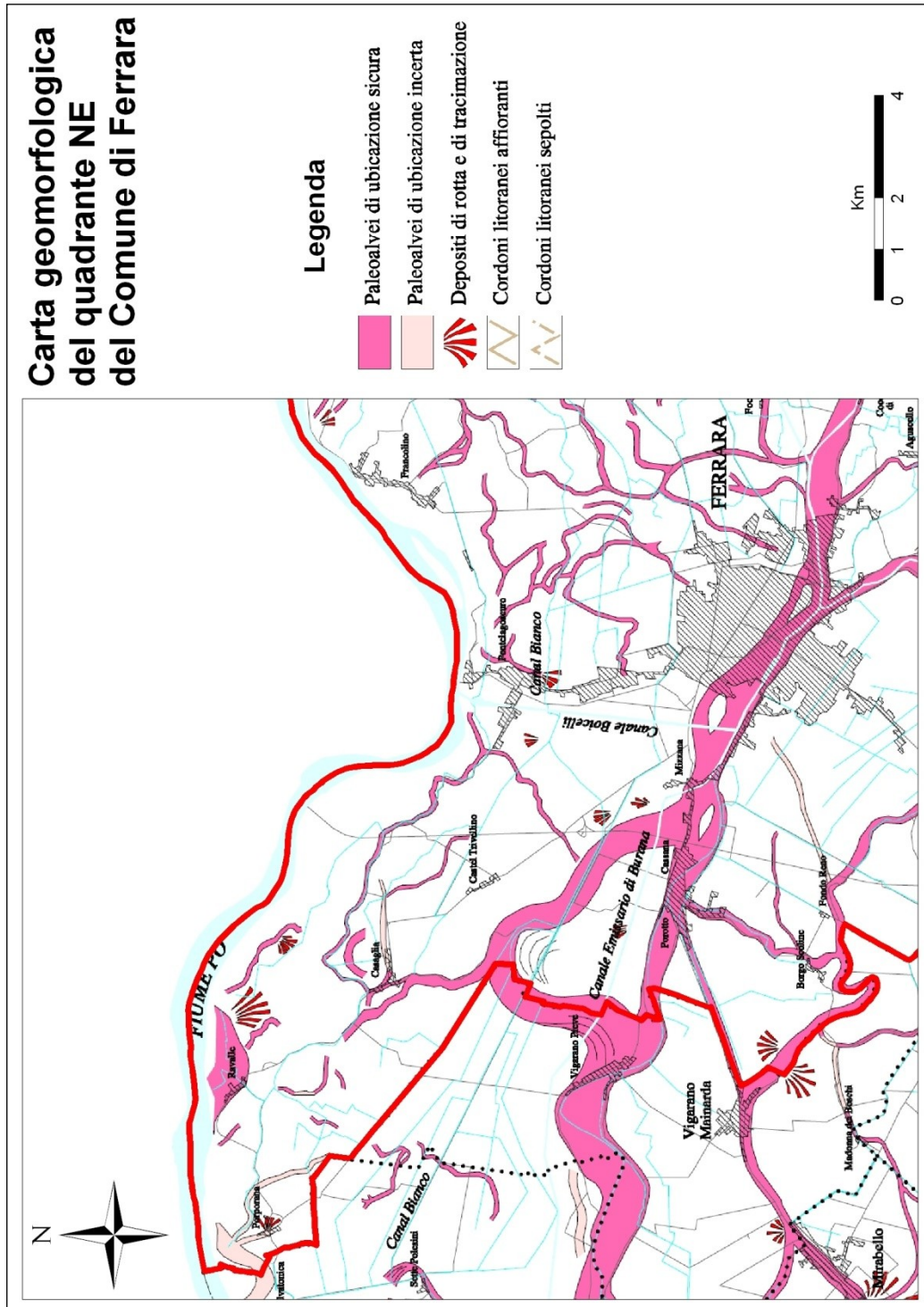


Figura 7.1.4– Carta geomorfologica del quadrante NE del Comune di Ferrara (tratta dalla “Carta geomorfologica della Provincia di Ferrara” alla scala 1:100000).

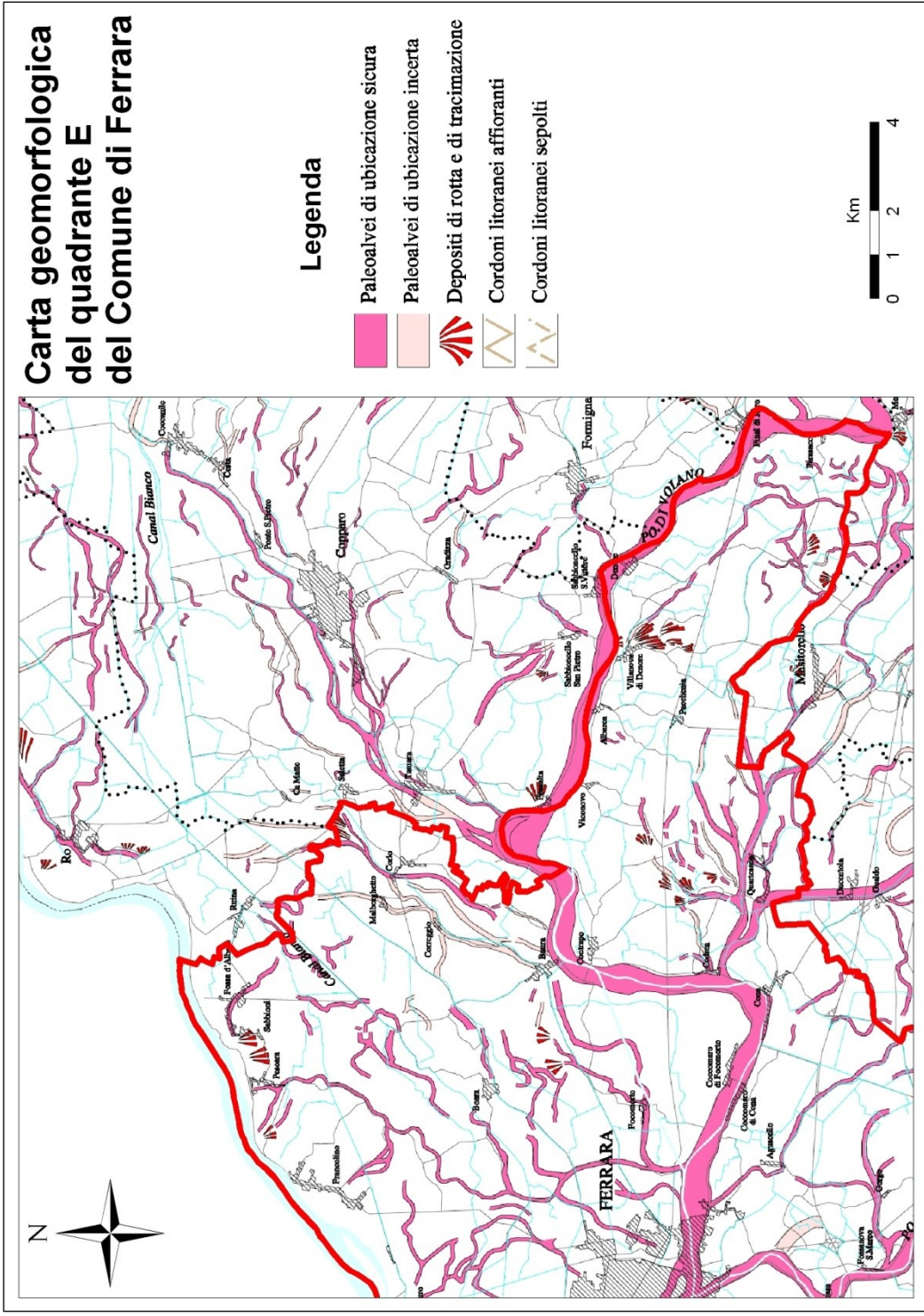


Figura 7.1.5- Carta geomorfologica del quadrante E del Comune di Ferrara (tratta dalla “Carta geomorfologica della Provincia di Ferrara” alla scala 1:100000).

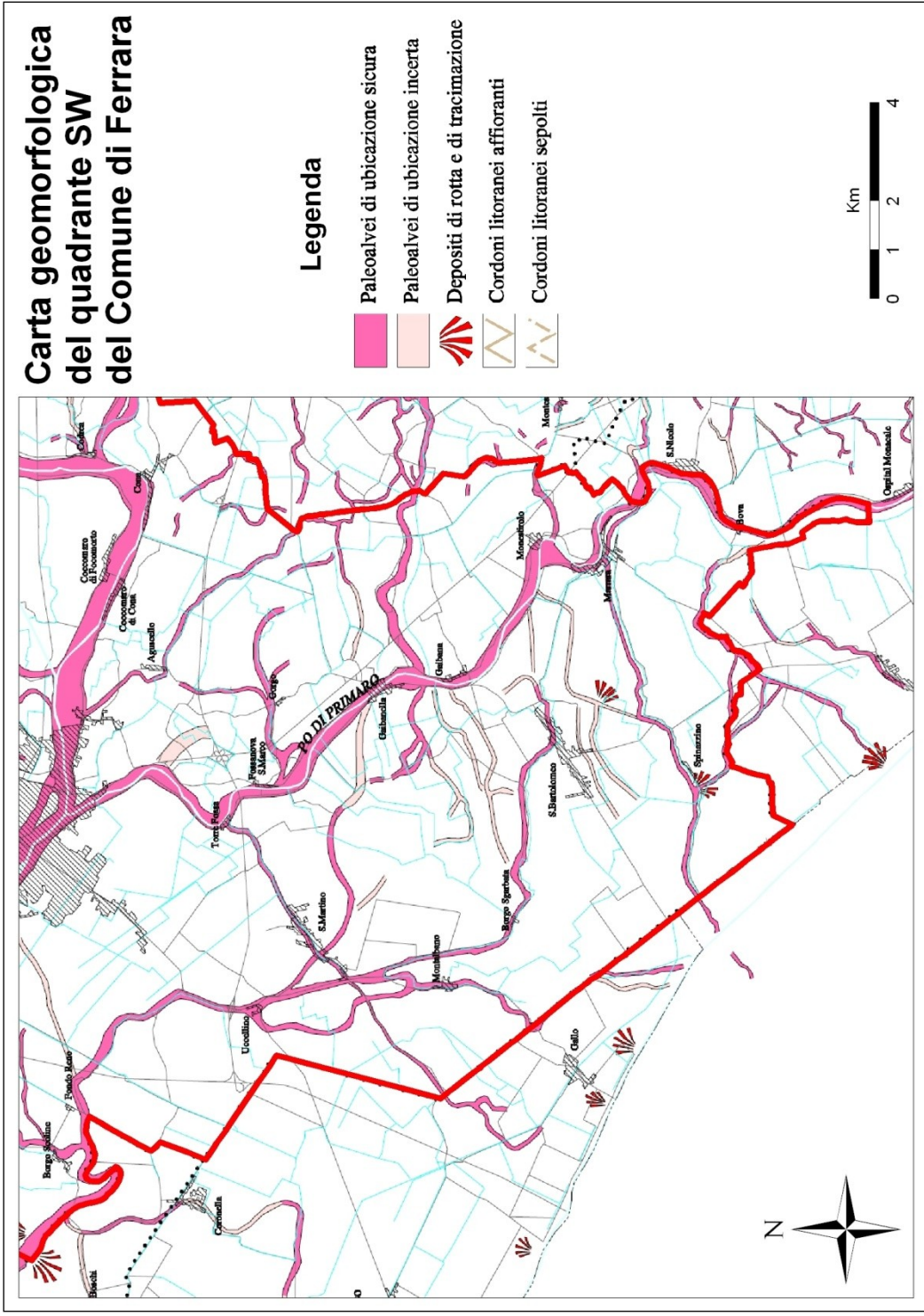


Figura 7.1.6 – Carta geomorfologica del quadrante SW del Comune di Ferrara (tratta dalla “Carta geomorfologica della Provincia di Ferrara” alla scala 1:100000).

7.2) Inquadramento pedologico

Per l'elaborazione di tale inquadramento si è utilizzato la "Carta dei suoli alla scala di semidettaglio (1:50000)" versione 2005 realizzata dal Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli della regione Emilia-Romagna, e le relative schede informative presenti nel "Catalogo dei tipi di suolo della pianura Emiliano-Romagnola".

L'unità di base che viene presa in considerazione dal catalogo è il suolo. Esso, sebbene venga identificato tramite il nome della località presso la quale è stato studiato per la prima volta, viene sempre indicato attraverso la sigla corrispondente per questioni di brevità. Le aree di suolo sono sempre associate a specifiche morfologie del paesaggio (ad esempio dossi, argini o depressioni) e spesso sono articolate tra loro secondo un andamento complesso, non sempre definibile con precisione vista la bassa frequenza spaziale dei punti di campionamento. Come specifica il Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli infatti, le informazioni riguardanti le aree di suolo rappresentate sulla relativa carta tematica alla scala 1:50.000 derivano da opportune elaborazioni ed estrapolazioni, a partire da un limitato numero di campioni.

La "Carta dei suoli alla scala di semidettaglio (1:50000)" è costituita principalmente da "delineazioni", ovvero poligoni chiusi opportunamente contrassegnati da una sigla cartografica numerica, che rappresentano un'area di suolo o un complesso di aree di suoli. Le delineazioni caratterizzate dalla prevalenza dello stesso suolo o dello stesso complesso di suoli e da un identico modello di distribuzione costituiscono la medesima "unità cartografica". E' bene ricordare però che, ai fini del catalogo, questa ultima unità non è trattata perché di scarsa utilità informativa.

Il territorio appartenente al Comune di Ferrara è costituito da ben 43 delineazioni, il che rende la carta estremamente complessa. Viste le finalità di questa tesi si è ritenuto più utile e significativo condensare prima di tutto le singole delineazioni in unità cartografiche di tipo geologico, e infine individuare, all'interno di ciascuna unità, delle sub-unità su base geomorfologica. Infatti, come verrà messo in risalto nei capitoli successivi, la distribuzione dei metalli pesanti in un contesto di pianura deve essere messa in relazione con l'origine dell'apporto sedimentario e con l'ambiente deposizionale dei sedimenti.

Sulla base della classificazione proposta quindi sono state individuate quattro diverse unità cartografiche di tipo geologico denominate:

1. Po attuale
2. Piana alluvionale del fiume Po
3. Piana deltizia del fiume Po
4. Piana alluvionale dei fiumi appenninici

All'interno di tutte queste macrounità, salvo quella denominata "Po attuale", sono state individuate tre sub-unità morfologiche denominate:

- Dosso o argine naturale
- Zona di transizione
- Zona depressa

All'interno della macrounità "Po attuale" si rinvengono:

- Suoli impostati su aree di golena. A questa categoria appartiene il suolo indicato, all'interno della "Carta dei suoli alla scala di semidettaglio (1:50000)", con la sigla CAS2, le cui principali peculiarità sono: tessitura franca o franco-limosa, moderata alcalinità, alta concentrazione di carbonati.
- Suoli impostati su isole fluviali. Appartiene a questa classe l'associazione CAS2-CNO1, che definisce suoli a tessitura variabile da franco-limosa a sabbiosa e di moderata alcalinità.

All'interno della macrounità "Piana alluvionale del fiume Po" si rinvengono:

- Suoli impostati su dossi o argini naturali. A questa categoria appartengono i suoli indicati dalla sigla RUI1, che si contraddistinguono per la tessitura franca limosa-argillosa, l'elevata concentrazione di carbonati e la moderata alcalinità.
- Suoli impostati su zone di transizione, ovvero aree di raccordo tra le strutture rilevate (dossi e argini naturali) e le depressioni. Appartengono a questa classe l'associazione RUI1-VAL2 e il complesso BAU1/VOL1. I suoli ivi compresi sono a tessitura variabile da franca a franca argillosa-limosa, moderatamente alcalini e molto calcarei.
- Suoli impostati su zone depresse. A questa classe appartiene la consociazione denominata VAL2, ovvero suoli a tessitura franca argillosa-limosa, da moderatamente a molto calcarei e moderatamente alcalini.

All'interno della macrounità "Piana deltizia del fiume Po" si rinvengono:

- Suoli impostati su dossi o argini naturali. A questa categoria appartengono i suoli indicati con le sigle CASz, RUI1, RUI1-VAL2, SDZ1, BOC1-BAU1, BAU4, VOL1/BOC1 e BOC1-BAU1. Generalmente suoli di questo tipo presentano una tessitura variabile da franca sabbiosa a franca argillosa-limosa, una moderata alcalinità e un'elevata concentrazione di carbonati.

- Suoli impostati su zone di transizione. A questa classe appartiene il suolo indicato dalla sigla BAU1, il quale presenta una tessitura franca argillosa-limosa, una moderata alcalinità e una concentrazione di carbonati da moderata a elevata.
- Suoli impostati su zone depresse. A questa classe appartengono la consociazione VAL1, l'associazione BTR1-TER1 e il suolo BTR1. Generalmente questi suoli appaiono a tessitura franca argillosa-limosa, moderatamente o molto calcarei e moderatamente alcalini.

All'interno della macrounità "Piana alluvionale dei fiumi appenninici" si rinvengono:

- Suoli impostati su dossi o argini naturali. A questa categoria appartengono i complessi VIL2/SMB1/FSL1, PRD1/FSL1, VIL2/SCN1, il suolo SMB2 e l'associazione PRD1-LBA1. Generalmente questi suoli presentano una tessitura variabile da franca sabbiosa a franca limosa-argillosa, un'elevata concentrazione di carbonati e una moderata alcalinità.
- Suoli impostati su zone depresse. A questa categoria appartengono le associazioni LBA1-RSD1, RSD1-GLS2, PRD1-LBA1, RSD1-GLS2 e il suolo indicato con la sigla RSD1. Generalmente questi suoli presentano una tessitura argillosa-limosa, una moderata alcalinità e un'altrettanto elevata concentrazione di carbonati; di particolari interesse sono l'associazione RSD1-GLS2 il suolo RSD1, caratterizzati entrambi di una moderata salinità.

Sebbene l'area oggetto di studio sia caratterizzata da una notevole variabilità pedologica, evidenziata anche dalla "Carta dei suoli alla scala di semidettaglio (1:50000)", non è propriamente corretto definire i terreni campionati come veri e propri suoli: infatti, come confermato dai lavori di Bondesan et al. (1990) e Bondesan (2001), l'imaturità pedologica è tale da impedire la formazione di orizzonti ben delineati tipici di un suolo.

Nella pagina successiva viene riportata la carta pedologica del Comune di Ferrara (figura 7.2.1), realizzata secondo i criteri classificativi sopra indicati.

Carta pedologica del Comune di Ferrara

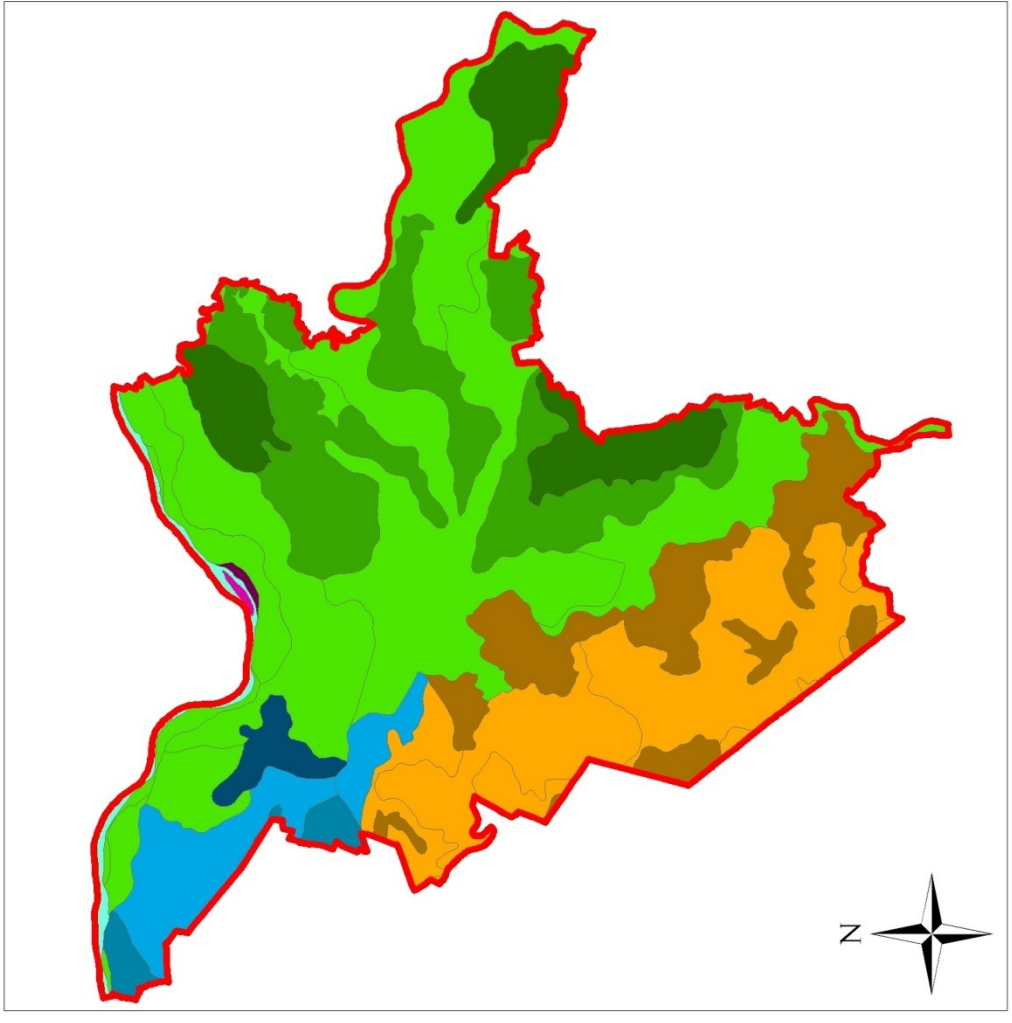


Figura 7.2.1- Carta pedologica del Comune di Ferrara ottenuta dall'elaborazione dalla "Carta dei suoli alla scala di semidettaglio (1:50000)", prodotta dal Servizio Geologico, Simico e dei Suoli della regione Emilia-Romagna.

7.3) Il campionamento

I campioni prelevati alla profondità di 30 cm verranno indicati nelle seguenti tabelle con la lettere “S” o “A” mentre i campioni prelevati alla profondità di 1 m verranno indicati con le lettere “P” o “B”, a seconda che appartengano rispettivamente alla prima o alla seconda campagna di campionamento.

Qui di seguito verranno elencati i campioni prelevati su tutto il territorio del Comune di Ferrara suddivisi per provenienza e per facies sedimentaria (tabella 7.3). Per una descrizione dettagliata delle caratteristiche geologiche di ogni unità nominata si rimanda al capitolo 3 relativo all'inquadramento geologico del Comune di Ferrara.

Sono stati realizzati cinque fori di sondaggio nell'area corrispondente alla piana alluvionale del fiume Po tra i quali due riguardano la facies A di “canale fluviale” (FE24, FE29), uno la facies B di “argine e ventaglio da rotta” (FE28) e due la facies C di “piana inondabile” (FE23, FE25) (figura 7.3.1).

L'ambiente di piana deltizia in virtù della sua elevata estensione areale all'interno del territorio comunale ha previsto invece il prelievo di 23 campioni così distribuiti: quattro appartenenti alla facies E di “canale fluviale” (FE2, FE9, F7 ,F9), due alla facies F di “canale da rotta e delta interno” (FE13, FE20), tre alla facies G di “argine e ventaglio da rotta” (FE3, FE22, F12), undici alla facies H di “piana interdistributrice dulcicola” (FE10, FE12, FE15, FE16, FE17, FE18, FE19, FE21, FE26, F8, F13) e infine tre alla facies L denominata “argille organiche e torbe” (FE6, FE11, FE14) (figura 7.3.1).

Per quanto riguarda invece la porzione sud-orientale del Comune, di pertinenza sostanzialmente appenninica, sono stati eseguiti 12 fori di sondaggio così distribuiti tra le quattro facies sedimentarie evidenziate dalla carta geologica: uno appartenente alla facies T di “delta interno” (F11), tre alla facies Q di “argine e ventaglio da rotta” (FE5, FE30, FE31), quattro alla facies R di “piana inondabile” (FE4, F4, F5, F10) e quattro alla facies S denominata “argille e torbe di piana inondabile” (FE1, FE7, FE8, F6) (figura 7.3.1).

Provenienza	Contesto deposizionale	Facies sedimentaria	Campioni
Po	Piana alluvionale	A - Canale fluviale B - Argine o ventaglio da rotta C - Piana inondabile	FE24, FE29 FE28 FE23, FE25
	Piana deltizia	E - Canale distributore F - Canale da rotta e delta interno G - Argine e ventaglio da rotta H - Piana interdistributrice dulcicola L - Argille organiche e torbe	FE2, FE9, F7, F9 FE13, FE20 FE3, FE22, F12 FE10, FE12, FE15, FE16, FE17, FE18, FE19, FE21, FE26, F8, F13 FE6, FE11, FE14
Appenninica	Piana alluvionale	T - Delta interno Q - Argine e ventaglio da rotta R - Piana inondabile S - Piana inondabile dulcicola	F11 FE5, FE30, FE31 FE4, F4, F5, F10 FE1, FE7, FE8, F10

Tabella 7.3 - Suddivisione dei campioni prelevati nel territorio del Comune di Ferrara in base al contesto e alla facies deposizionale.

Ubicazione dei punti di campionamento

Legenda

- Punto di campionamento
- PIANA ALLUVIONIALE DEL PO**
Logorata
- A- Sabbie e limi di riempimento di canale fluviale
 - B- Sabbie e limi di argine e ventaglio da rotta
 - C- Argille e limi di piana inondabile
 - D- Argille organiche e torbe di piana inondabile
- PIANA DELTAICA DEL PO**
Logorata
- E- Sabbie di riempimento di canale distributore
 - F- Sabbie riempimento canale da rotta e delta interno
 - G- Sabbie e limi di argine e ventaglio da rotta
 - H- Argille e limi di piana interdistributrice dulciicola
 - I- Argille, argille organiche e torbe di palude salmastra
 - L- Argille organiche e torbe
- PIANA ALLUVIONIALE APPENNINICA**
Logorata
- R- Argille e limi di piana inondabile
 - S- Argille organiche e torbe di piana inondabile
 - O- Sabbie e limi di riempimento idice
 - M- Sabbie e limi di riempimento Reno
 - N- Sabbie e limi di riempimento Savena
 - P- Sabbie e limi di riempimento di canale fluviale
 - T- Sabbie e limi di riempimento delta interno
 - Q- Sabbie limi di argine e ventaglio da rotta

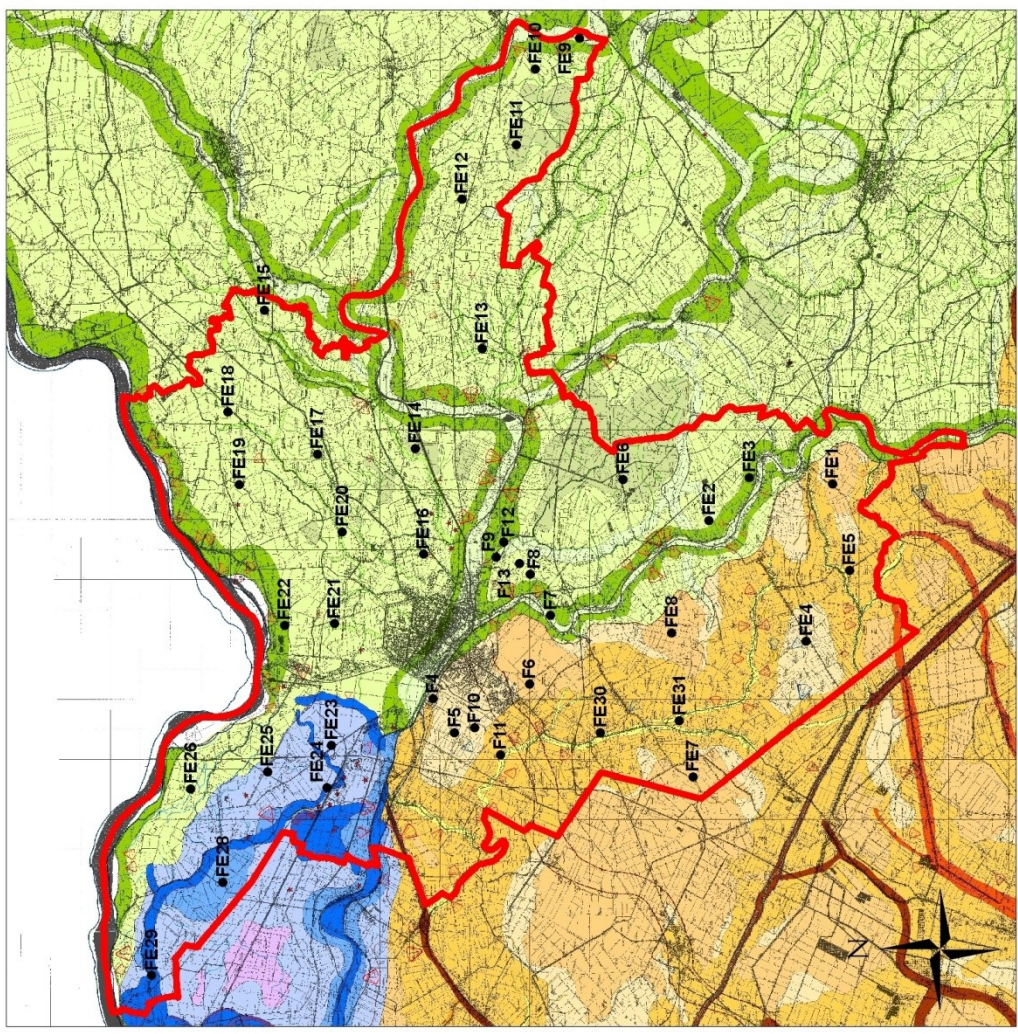
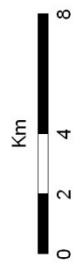


Figura 7.3.1– Ubicazione dei punti di campionamento.

7.4) Analisi XRF dei campioni profondi

L'analisi delle concentrazioni degli elementi maggiori, espresse in percentuale-peso dei relativi ossidi, è stata svolta preliminarmente osservando il loro range di variazione composizionale sia all'interno dell'intera popolazione di campioni, sia all'interno delle popolazioni legate al Po e ai fiumi appenninici (tabella 7.4).

Elemento	Popolazione totale		Fiume Po		Fiumi appenninici	
	min	Max	min	Max	min	Max
SiO ₂	45,23	63,65	45,23	63,65	45,26	53,25
TiO ₂	0,31	0,88	0,31	0,88	0,47	0,83
Al ₂ O ₃	9,39	20,45	9,39	20,45	12,22	18,55
Fe ₂ O ₃	2,71	9,00	2,71	8,24	4,19	9,00
MnO	0,05	0,23	0,05	0,23	0,13	0,16
MgO	1,97	4,77	2,55	4,77	1,97	2,72
CaO	1,90	12,65	1,90	12,65	6,33	10,97
Na ₂ O	0,23	1,58	0,32	1,58	0,23	0,69
K ₂ O	1,73	4,15	1,73	4,15	2,27	4,06
P ₂ O ₅	0,08	0,33	0,08	0,33	0,12	0,26
LOI	5,34	15,70	5,34	15,63	11,15	15,70

Tabella 7.4 - Range di variazione composizionale degli elementi maggiori (wt %) e minori (wt %) all'interno della popolazione complessiva di campioni prelevati a 1 m e delle popolazioni del Po e dei fiumi appenninici.

Come si può notare dalla tabella sovrastante i range composizionali relativi alla popolazione dei terreni legati al fiume Po corrispondono, per la quasi totalità degli elementi maggiori, a quelli della popolazione totale dei sedimenti. Inoltre la variazione di concentrazione degli ossidi è notevolmente più marcata nei sedimenti padani piuttosto che in quelli appenninici, fenomeno riconducibile ad una maggior eterogeneità litologica del bacino idrografico.

Le concentrazioni massime di ossidi quali TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e K₂O e minime di ossidi quali MnO e CaO siano tutte riconducibili al campione FE6B, appartenente alla facies sedimentaria "Argille organiche e torbe" della piana deltizia del Po e già classificato in campagna come terreno argilloso di colore scuro ad alto contenuto di sostanza organica. Analogamente a quanto notato per il campione FE6B, anche i campioni FE9B ed F7P presentano un chimismo particolare: il primo determina, all'interno della popolazione padana, la concentrazione minima di MgO mentre il secondo determina la minima concentrazione di Na₂O e la massima perdita al fuoco (L.O.I.); entrambi i campioni, appartenenti alla facies sedimentaria di "Canale distributore" della piana deltizia del Po, sono stati classificati attraverso un'analisi visiva e tattile come sedimenti limosi.

Al fine di indagare l'esistenza di eventuali correlazioni tra la composizione chimica, mineralogica e tessiturale dei terreni da noi analizzati è stata costruita, per ogni popolazione, un'apposita matrice di correlazione (tabelle 7.4.1 e 7.4.2) sulla base della quale sono stati elaborati numerosi diagrammi binari di variazione .

Durante la realizzazione della matrice di correlazione si è scelto, per tentare di smorzare il peso che gli outliers possono avere rispetto agli altri dati, di standardizzare la tabella originale dalla quale tale matrice viene solitamente ottenuta sostituendo ad ogni valore la sua doppia radice (Sartori et al., 2004).

L'analisi delle matrici di correlazione evidenzia come numerose coppie di ossidi mostrino dei coefficienti ≥ 7 , valore al di sopra del quale le variazioni di concentrazione degli elementi interessati dalla correlazione risultano essere intimamente legate. Tuttavia, al fine di ottenere informazioni riguardo la mineralogia e la tessitura dei sedimenti, si è deciso di rappresentare graficamente anche alcune correlazioni caratterizzate da coefficienti inferiori a 7.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI
SiO ₂	1,00										
TiO ₂	-0,87	1,00									
Al ₂ O ₃	-0,85	0,93	1,00								
Fe ₂ O ₃	-0,90	0,95	0,94	1,00							
MnO	-0,76	0,64	0,57	0,73	1,00						
MgO	-0,18	0,42	0,23	0,22	-0,13	1,00					
CaO	-0,43	0,35	0,06	0,24	0,37	0,50	1,00				
Na ₂ O	0,94	-0,83	-0,88	-0,90	-0,74	0,05	-0,13	1,00			
K ₂ O	-0,49	0,74	0,79	0,78	0,41	0,31	-0,05	-0,52	1,00		
P ₂ O ₅	-0,08	0,32	0,31	0,25	0,06	0,06	-0,11	-0,15	0,33	1,00	
LOI	-0,80	0,52	0,62	0,62	0,60	-0,30	0,03	-0,89	0,11	-0,04	1,00

Tabella 7.4.1 - Matrice di correlazione relativa ai campioni prelevati alla profondità di 1 m legati al fiume Po. In grassetto vengono evidenziate le correlazioni, sia positive che negative, caratterizzate da un coefficiente il cui valore assoluto è ≥ 7 .

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI
SiO ₂	1,00										
TiO ₂	-0,67	1,00									
Al ₂ O ₃	-0,91	0,78	1,00								
Fe ₂ O ₃	-0,75	0,88	0,91	1,00							
MnO	0,04	0,34	-0,04	0,11	1,00						
MgO	-0,39	0,81	0,49	0,67	0,41	1,00					
CaO	0,84	-0,61	-0,94	-0,85	0,14	-0,34	1,00				
Na ₂ O	0,98	-0,77	-0,97	-0,87	-0,04	-0,48	0,89	1,00			
K ₂ O	-0,72	0,81	0,91	0,97	-0,03	0,56	-0,88	-0,84	1,00		
P ₂ O ₅	-0,01	-0,26	-0,11	-0,24	-0,01	-0,13	-0,05	0,05	-0,29	1,00	
LOI	-0,31	-0,38	-0,05	-0,37	-0,15	-0,46	0,01	-0,12	-0,39	0,47	1,00

Tabella 7.4.2 - Matrice di correlazione relativa ai campioni prelevati alla profondità di 1 m legati ai fiumi appenninici. In grassetto vengono evidenziate le correlazioni, sia positive che negative, caratterizzate da un coefficiente il cui valore assoluto è ≥ 7 .

Per tentare di evidenziare un'eventuale legame tra il chimismo dei sedimenti e la loro tessitura è stato scelto di raggruppare i campioni di ogni popolazione non in base alla loro facies deposizionale prevista dalla carta geologica ma in base alla loro granulometria (grossolana, intermedia o fine), determinata attraverso un'analisi visiva e tattile. Una tale decisione è stata spinta dall'osservazione che sussiste, per alcuni campioni, una discrepanza tra la granulometria teoricamente prevista dalla facies deposizionale di appartenenza (identificata grazie alla conoscenza geologica dell'area) e quella effettivamente riscontrata, fenomeno che impedisce di accorpate i campioni proprio in base alla facies in quanto le differenze granulometriche comprometterebbero l'eventuale relazione tra la geochemica e il contesto deposizionale di un sedimento.

La suddivisione dei campioni in base alla provenienza e alla granulometria ha portato alla definizione di cinque classi distinte:

- Sedimenti grossolani del Po (P1): la classe comprende i campioni F9P, FE11B, FE12B, FE13B, FE16B, FE19B, FE22B che, all'analisi tattile e visiva, hanno mostrato una granulometria tendenzialmente sabbiosa.
- Sedimenti intermedi del Po (P2): la classe comprende i campioni F7P, F8P, F13P, FE2B, FE3B, FE9B, FE10B, FE14B, FE15B, FE17B, FE18B, FE20B, FE21B, FE23B, FE24B, FE25B, FE26B, FE28B la cui tessitura oscilla da "loam" (Shepard, 1954) a quella corrispondente all'argilla limosa.
- Sedimenti fini del Po (P3): la classe comprende i campioni F12P, FE6B e FE29B la cui granulometria oscilla dall'argilla limosa all'argilla pura.
- Sedimenti appenninici grossolani (A1): la classe comprende il campione F4P, F5P, F11P, FE4B ed FE31B di natura prevalentemente siltosa.

- Sedimenti appenninici fini (A2): la classe comprende i campioni F6P, F10P, FE1B, FE5B, FE7B, FE8B ed FE30B che, all'analisi tattile e visiva, mostrano una tessitura prevalentemente argillosa.

L'analisi dettagliata delle matrici di correlazione evidenzia:

(1) l'anticorrelazione tra le concentrazioni di SiO_2 % e Al_2O_3 % (r^2 Po = 0,70; r^2 fiumi appenninici = 0,82) (figura 7.4.1) e la correlazione positiva tra le concentrazioni di SiO_2 % e Na_2O % per entrambe le popolazioni (grafico 7.4.2) (r^2 Po = 0,88; r^2 fiumi appenninici = 0,94), ad indicare la presenza di plagioclasio a soprattutto all'interno della frazione grossolane del sedimento.

Tuttavia la contemporanea correlazione positiva tra SiO_2 % e CaO % ($r^2 = 0,72$) tra SiO_2 % e Na_2O % e tra CaO % e Na_2O % ($r^2 = 0,77$) per la sola popolazione appenninica potrebbe indicare la presenza di un feldspato a composizione più calcica (figura 7.4.3).

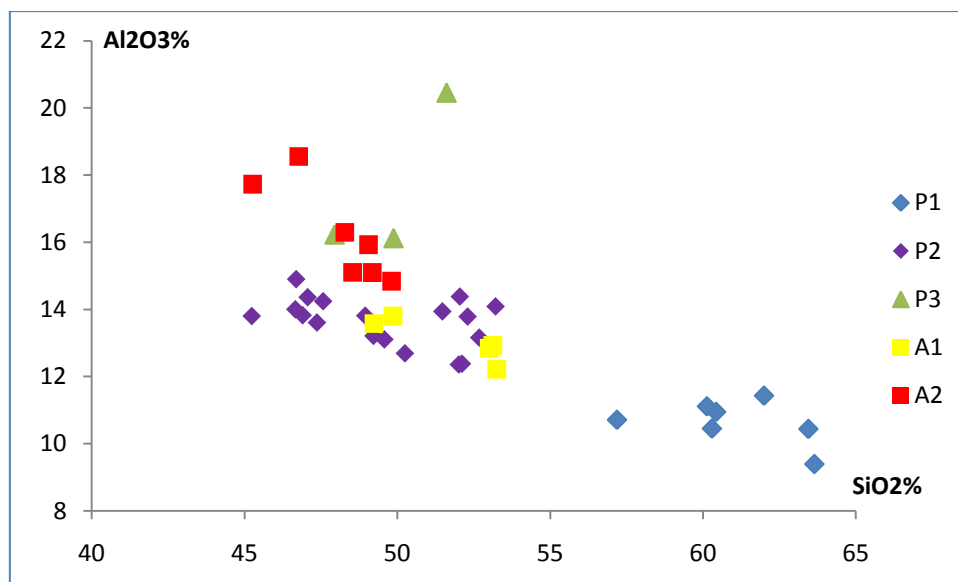


Figura 7.4.1 - Diagramma di variazione Al_2O_3 - SiO_2 per i campioni prelevati a 1 m; le sigle "P" indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle "A" indicano quelli legati ai fiumi appenninici

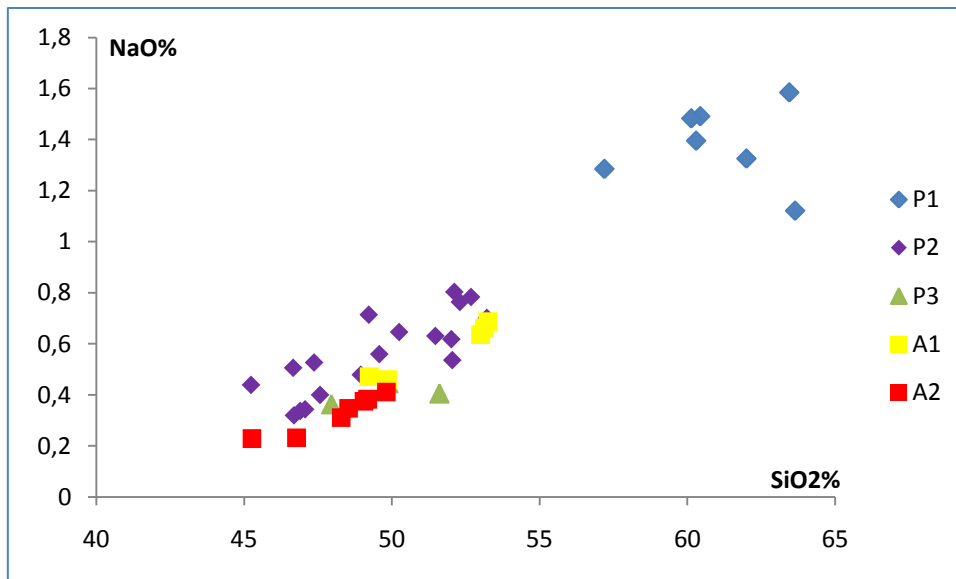
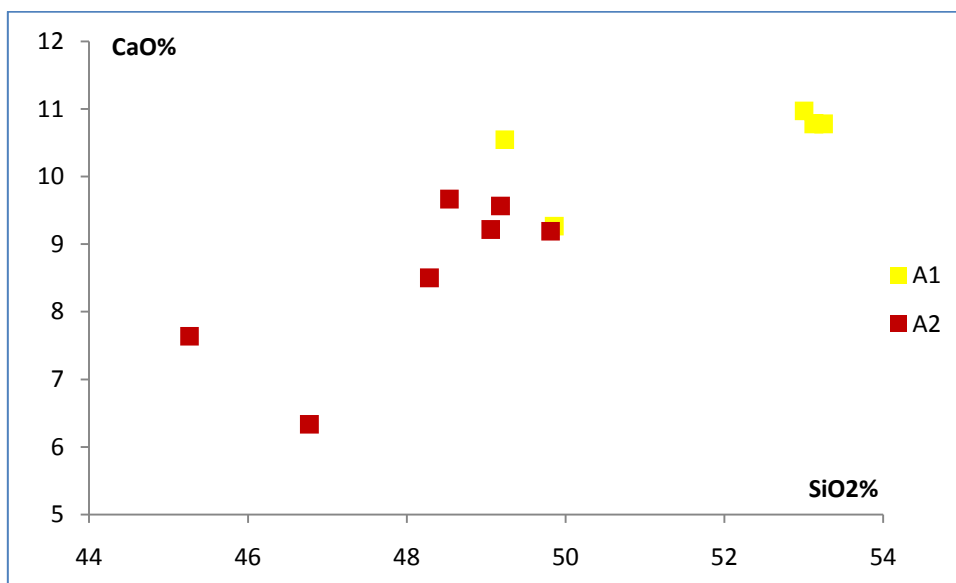


Figura 7.4.2 - Diagramma di variazione $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ per i campioni prelevati a 1 m ; le sigle "P" indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle "A" indicano quelli legati ai fiumi appenninici



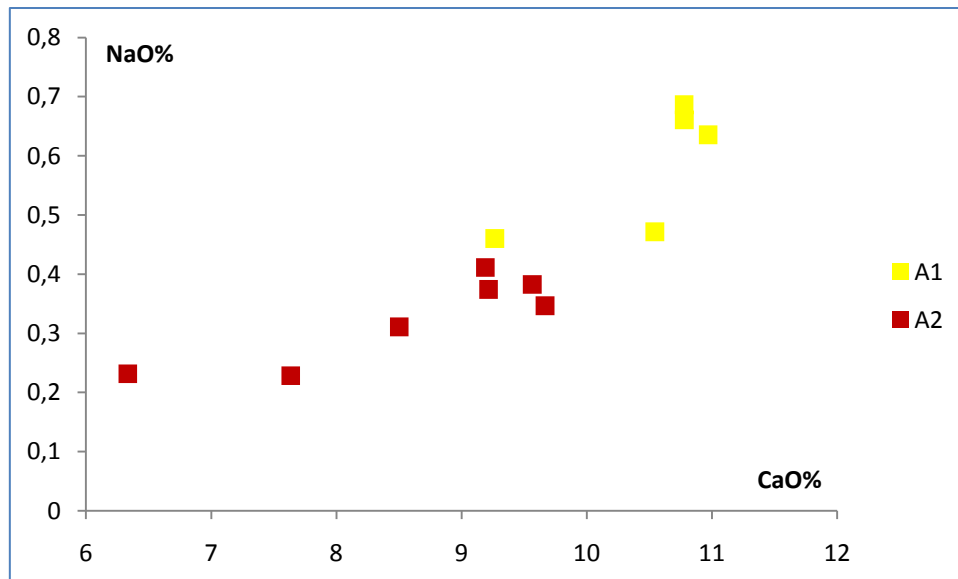


Figura 7.4. 3 - Diagrammi di variazione CaO-SiO₂ e Na₂O-CaO per i campioni prelevati a 1 m; le sigle "A" indicano i sedimenti legati ai fiumi appenninici; il passaggio da colori più chiari a colori più scuri indica una diminuzione di granulometria.

La granulometria risulta essere inversamente proporzionale alla concentrazione di Al₂O₃ ma direttamente proporzionale a quella di SiO₂ e Na₂O sia per la popolazione padana che per quella appenninica. Si può quindi, affermare che il tenore di Al₂O₃ può essere utilizzato per stimare il contenuto nella frazione fine dei sedimenti analizzati.

(2) la correlazione positiva, per entrambe le popolazioni, di Al₂O₃ % e K₂O % (r^2 Po = 0,61; r^2 fiumi appenninici = 0,83), ossidi che, concentrandosi preferibilmente all'interno della frazione fine, indicano la presenza di un minerale argilloso quale l'illite (figura 7.4. 4).

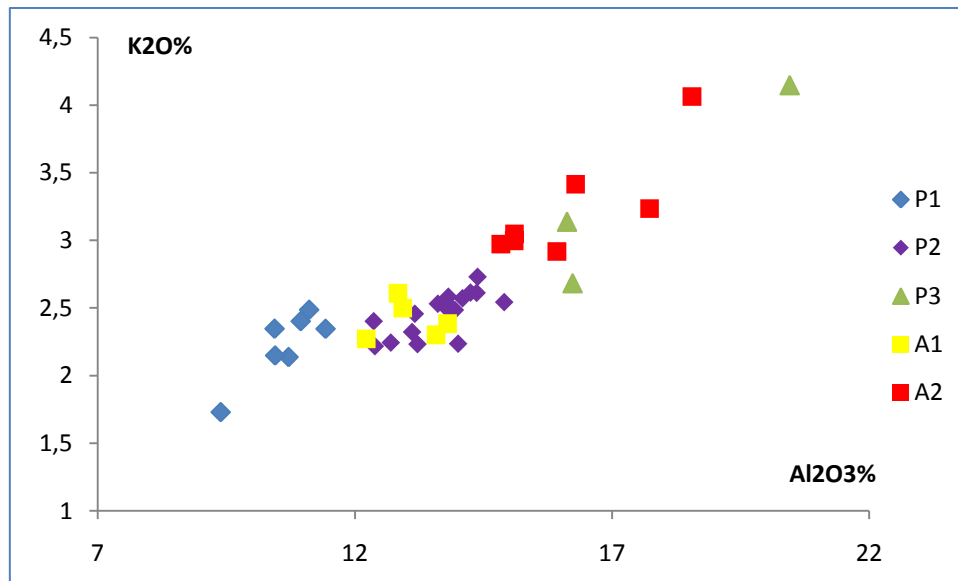


Figura 7.4. 4 - Diagramma di variazione K₂O-Al₂O₃ per i campioni prelevati a 1 m; le sigle “P” indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle “A” indicano quelli legati ai fiumi appenninici

(3) la correlazione positiva, per entrambe le popolazioni, tra Al₂O₃ % e Fe₂O₃ % (r^2 Po = 0,85; r^2 fiumi appenninici = 0,83) e tra Al₂O₃% e TiO₂% (r^2 fiume Po = 0,86; r^2 fiumi appenninici = 0,61), ad indicare la presenza di una componente tessiturale fine costituita da minerali argillosi, ossidi e idrossidi di Fe a Al (figura 7.4.5).

(4) l’anticorrelazione tra Al₂O₃ % e CaO % per la popolazione appenninica (r^2 = 0,90) e per i sedimenti intermedio-fini della popolazione padana (r^2 = 0,70), un indizio che per questi sedimenti CaO % è principalmente concentrato all’interno dei carbonati, a loro volta costituenti la frazione intermedio-grossolana; i sedimenti padani più grossolani invece non sembrano mostrare una correlazione ben delineata tra i due ossidi (7.4.6). Come si può notare dalla figura sottostante i sedimenti padani e appenninici mostrano un range di variazione per quanto riguarda la concentrazione di CaO % estremamente simile: la quasi totalità dei campioni infatti ricade all’interno dell’intervallo di concentrazione che va da 6 a 12%; inoltre all’interno di tale intervallo non si osservano delle precise distribuzioni delle classi granulometriche appartenenti alle due popolazioni. Il risultato così ottenuto sembra contrastare con la proposta di Amorosi & Sammartino (2007) di utilizzare la concentrazione di CaO % quale possibile marker geochimico per la distinzione tra sedimenti padani e appenninici.

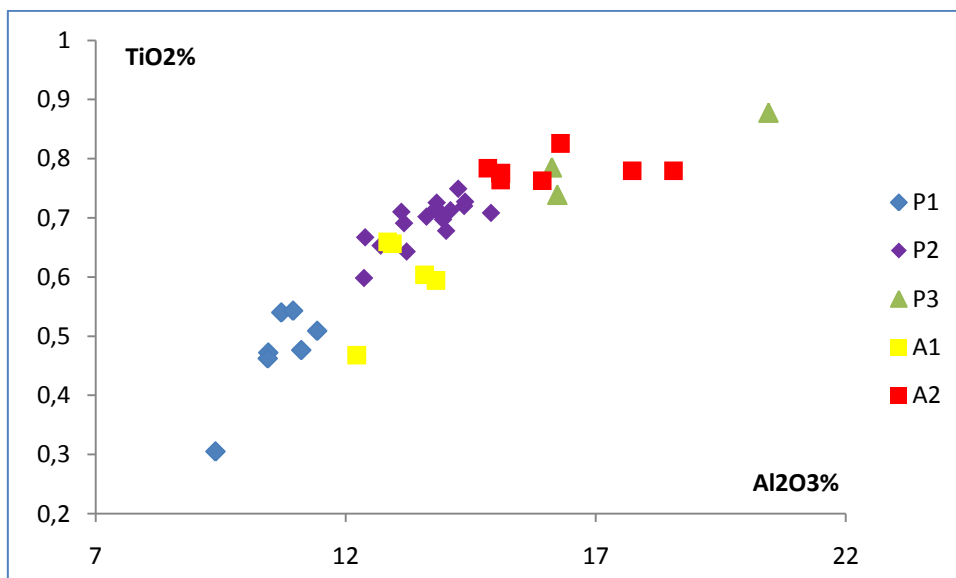
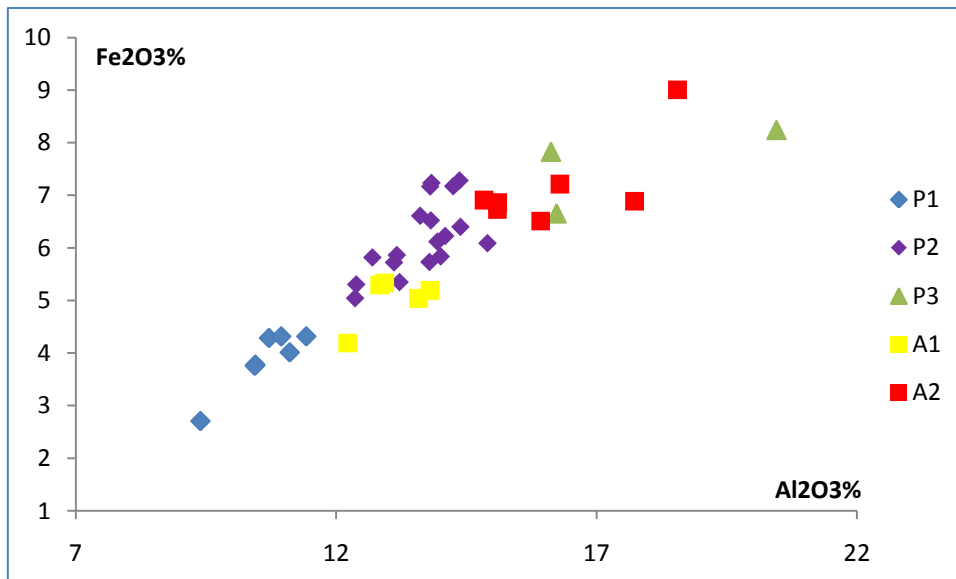


Figura 7.4.5 - Diagrammi di variazione $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ per i campioni prelevati a 1 m; le sigle "P" indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle "A" indicano quelli legati ai fiumi appenninici

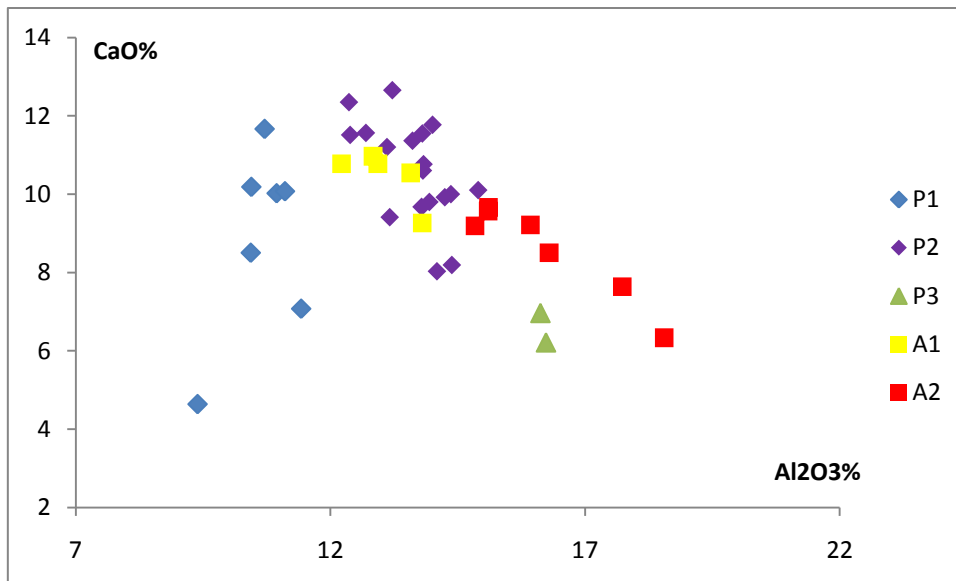


Figura 7.4. 6 - Diagramma di variazione CaO-Al₂O₃ per i campioni prelevati a 1 m; le sigle “P” indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle “A” indicano quelli legati ai fiumi appenninici

7.4.2) Metalli pesanti

L'analisi delle matrici di correlazione ha messo in evidenza:

(1) la correlazione positiva per entrambe le popolazioni tra Al₂O₃ % e Rb ppm (r^2 fiume Po = 0,64; r^2 fiumi appenninici = 0,62) che, confermando la relazione esistente tra Al₂O₃ % e K₂O %, indica la presenza di sedimenti fini ad alto contenuto di illite (figura 7.4.7).

(2) l'anticorrelazione tra Al₂O₃ % e Sr ppm per la popolazione appenninica (r^2 = 0,21) e per i sedimenti intermedio fini della popolazione padana (r^2 = 0,35) che, confermando l'anticorrelazione tra Al₂O₃ % e CaO %, indica che quest'ultimo è concentrato principalmente all'interno dei carbonati, minerali presenti in particolare nella frazione intermedio grossolana; i sedimenti padani sabbiosi invece non sembrano mostrare una chiara correlazione tra l'ossido e l'elemento in traccia (figura 7.4. 8).

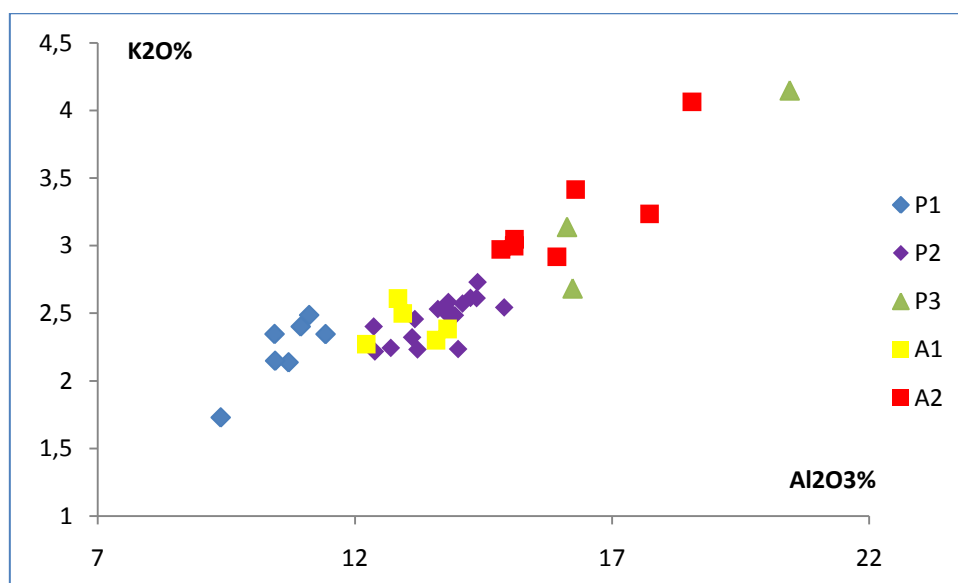
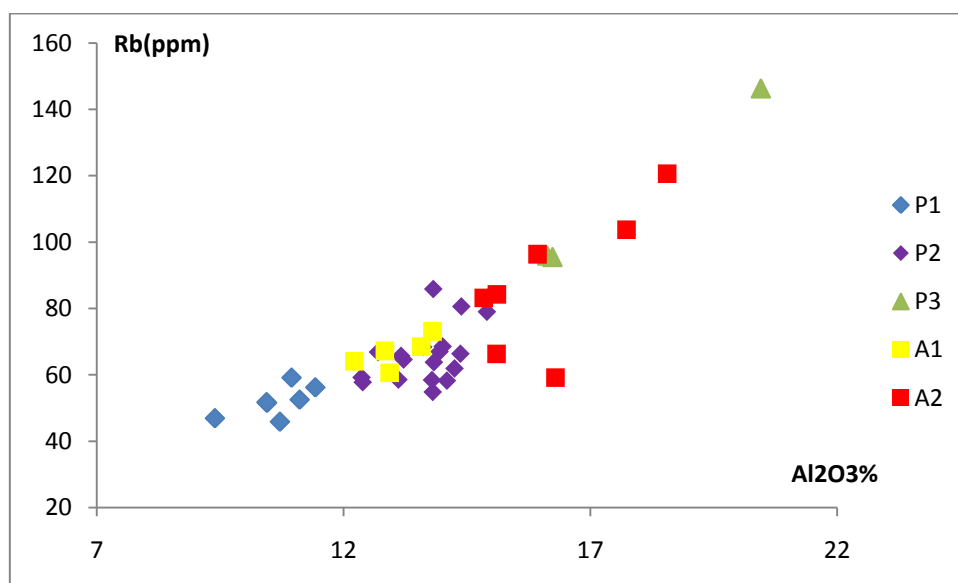


Figura 7.4.7 - Diagrammi di variazione Rb-Al₂O₃ e K₂O-Al₂O₃ per i campioni prelevati a 1 m; le sigle "P" indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle "A" indicano quelli legati ai fiumi appenninici

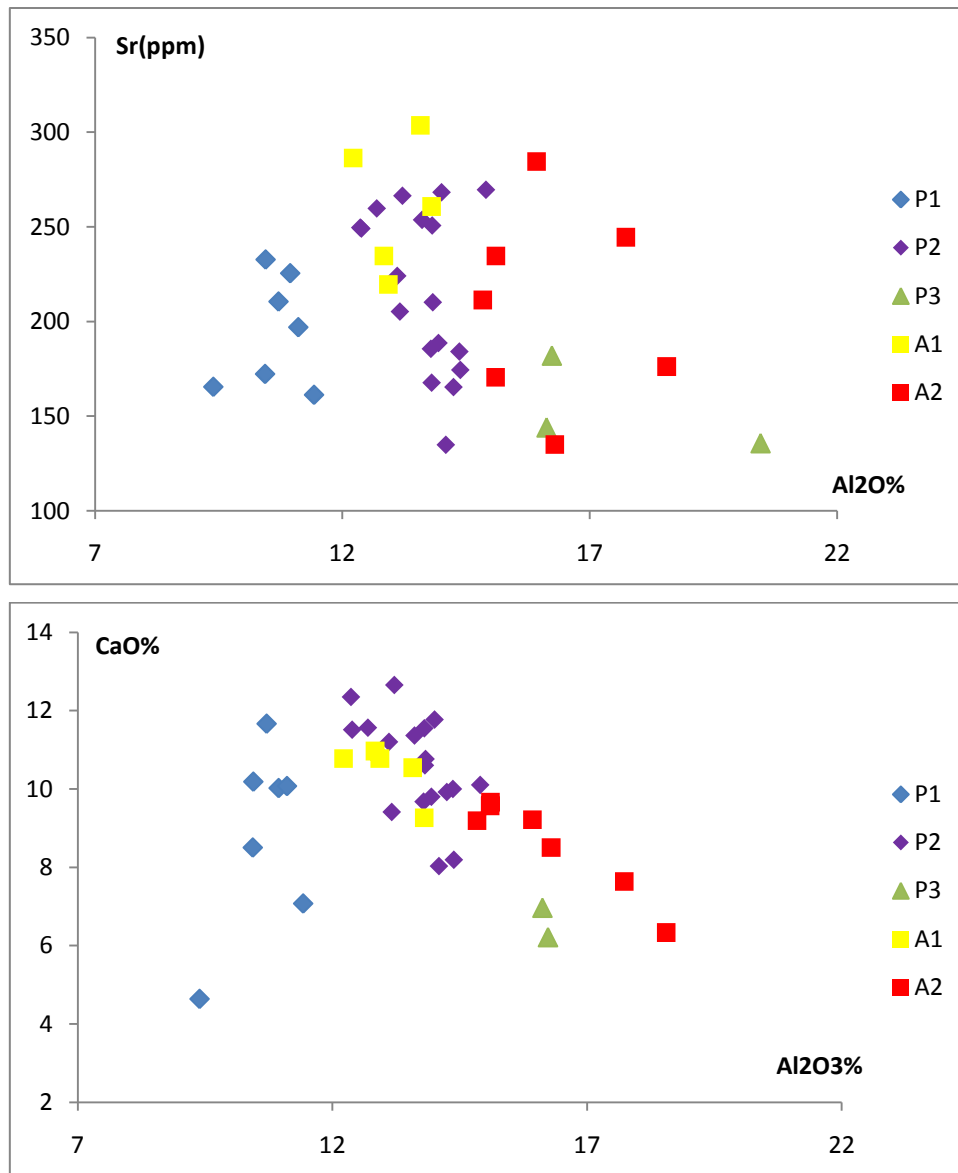


Figura 7.4. 8 - Diagrammi di variazione Sr-Al₂O₃ e CaO-Al₂O₃ per i campioni prelevati a 1 m; le sigle "P" indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle "A" indicano quelli legati ai fiumi appenninici

(3) la correlazione positiva per entrambe le popolazioni tra MgO % ed elementi di transizione quali Cr ppm ($r^2 = 0,64$) e Ni ppm ($r^2 = 0,45$) (figura 7.4. 9), solitamente associati a sedimenti contenenti clorite e serpentino, minerali che rappresentano il prodotto dell'alterazione di fasi femiche come olivina, pirosseni e spinelli costituenti la paragenesi mineralogica di rocce a composizione basica e ultrabasica.

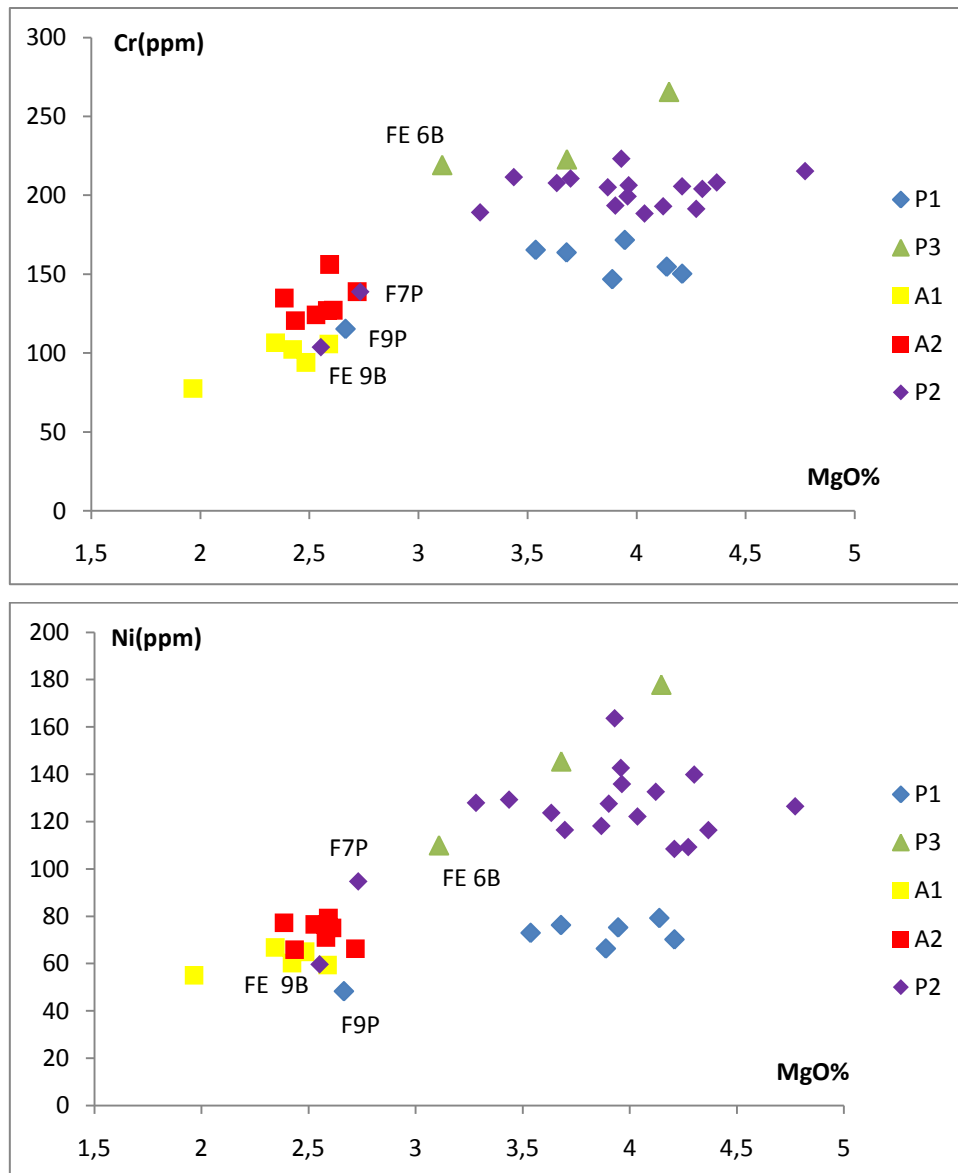


Figura 7.4.9 - Diagrammi di variazione Cr-MgO e Ni-MgO per i campioni prelevati a 1m; le sigle “P” indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle “A” indicano quelli legati ai fiumi appenninici

L'esclusivo affioramento di queste litologie all'interno del bacino idrografico del fiume Po rispetto a quello dei fiumi appenninici che interessano il Comune di Ferrara costituisce il motivo principale della netta suddivisione tra le due popolazioni visibile nella figura: i sedimenti padani infatti mostrano complessivamente alte concentrazioni di MgO ($> 3\%$), Cr (> 150 ppm) e Ni (> 80 ppm) mentre al contrario i sedimenti appenninici sono caratterizzati da più bassi tenori in questi elementi (MgO $< 3\%$, Cr < 150 ppm, Ni < 80 ppm).

I due grafici permettono di mostrare inoltre lo stretto controllo della granulometria sulla composizione chimica dei sedimenti: le classi granulometriche più fini appartenenti ad entrambe le popolazioni, nelle quali si concentrano maggiormente clorite e serpentino, sono caratterizzate da tenori in MgO, Cr e Ni superiori rispetto alle classi più grossolane. Dall'esame delle figure si denota

inoltre la presenza di quattro campioni che si discostano dai trend delle relative classi di appartenenza: il campione F9P, appartenente alla classe P1, i campioni F7P ed FE9B appartenenti alla classe P2, e il campione FE6B, appartenente alla classe P3. Questo fenomeno si manifesterà costantemente all'interno di tutti i seguenti diagrammi di correlazione che riguardano gli elementi in traccia.

(4) una forte correlazione positiva tra Al_2O_3 % e le concentrazioni dei principali metalli pesanti ovvero Cr (r^2 fiume Po = 0,85; r^2 fiumi appenninici = 0,86) (figura 7.4.10), Ni (r^2 fiume Po = 0,78; r^2 fiumi appenninici = 0,77), V (r^2 fiume Po = 0,89; r^2 fiumi appenninici = 0,83) (figura 7.4.11), Zn (r^2 fiume Po = 0,85; r^2 fiumi appenninici = 0,55) e Cu (r^2 fiume Po = 0,84; r^2 fiumi appenninici = 0,27) (figura 7.4.12).

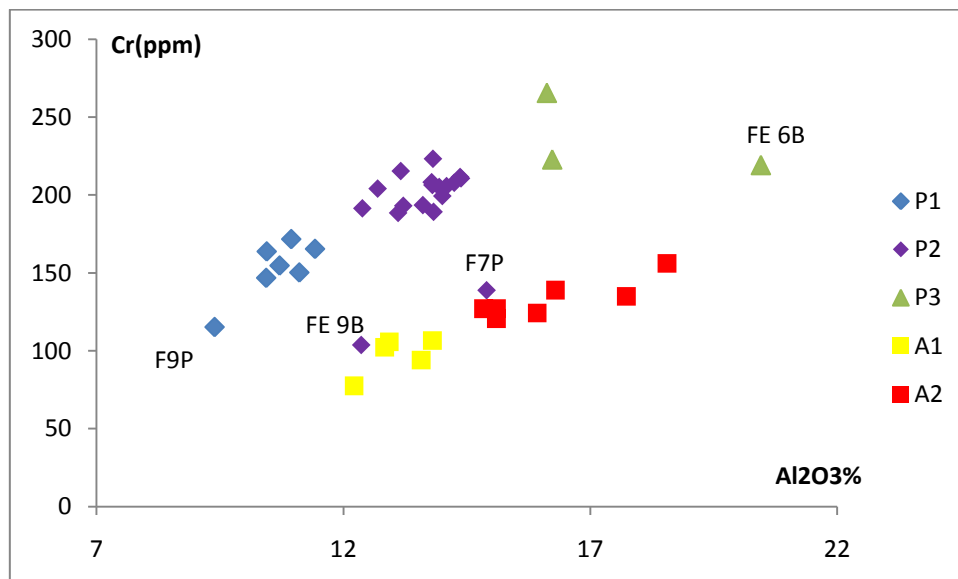
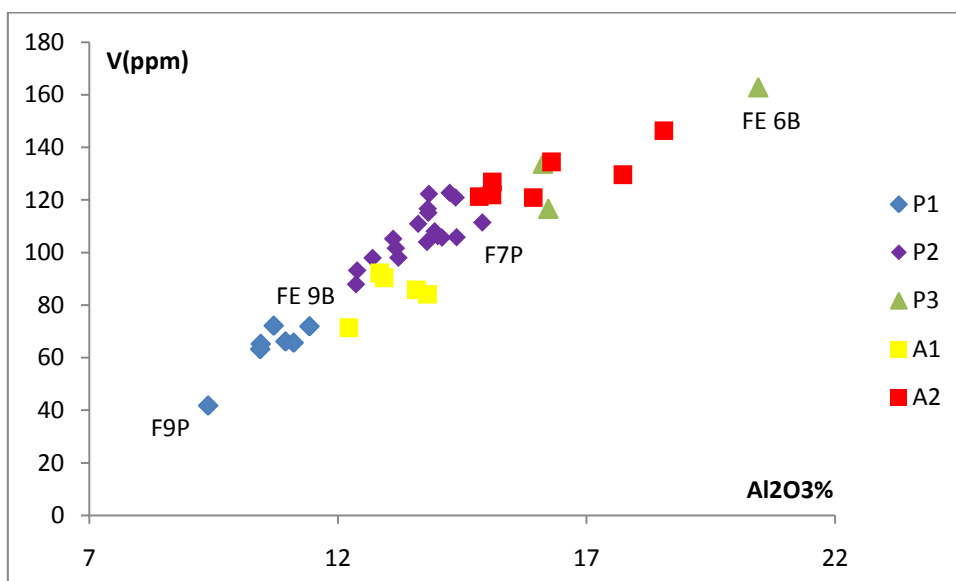
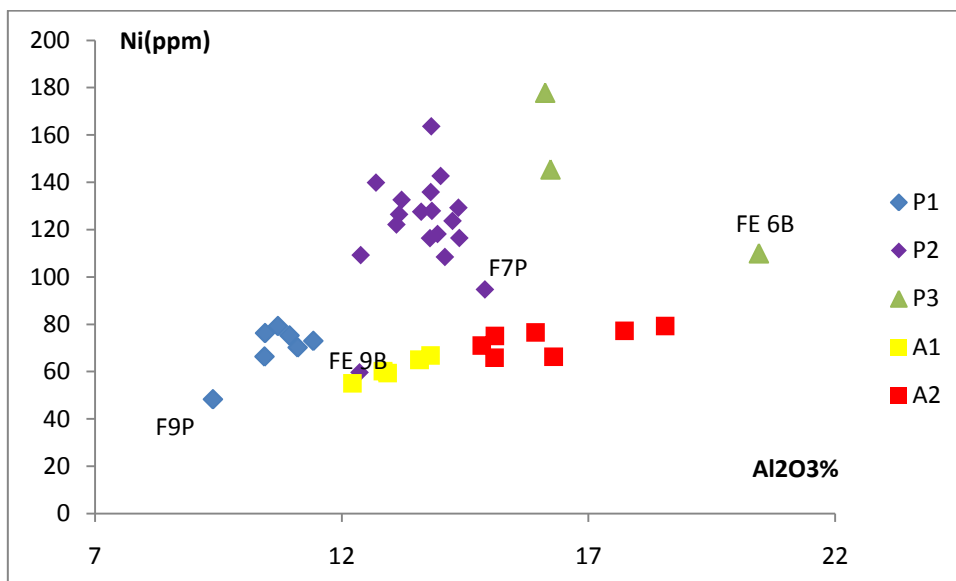


Figura 7.4.10 - Diagramma di variazione Cr- Al_2O_3 per i campioni prelevati a 1 m; le sigle "P" indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle "A" indicano quelli legati ai fiumi appenninici



Fugra 7.4.11 - Diagrammi di variazione Ni-Al₂O₃, V-Al₂O₃, per i campioni prelevati a 1 m; le sigle "P" indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle "A" indicano quelli legati ai fiumi appenninici

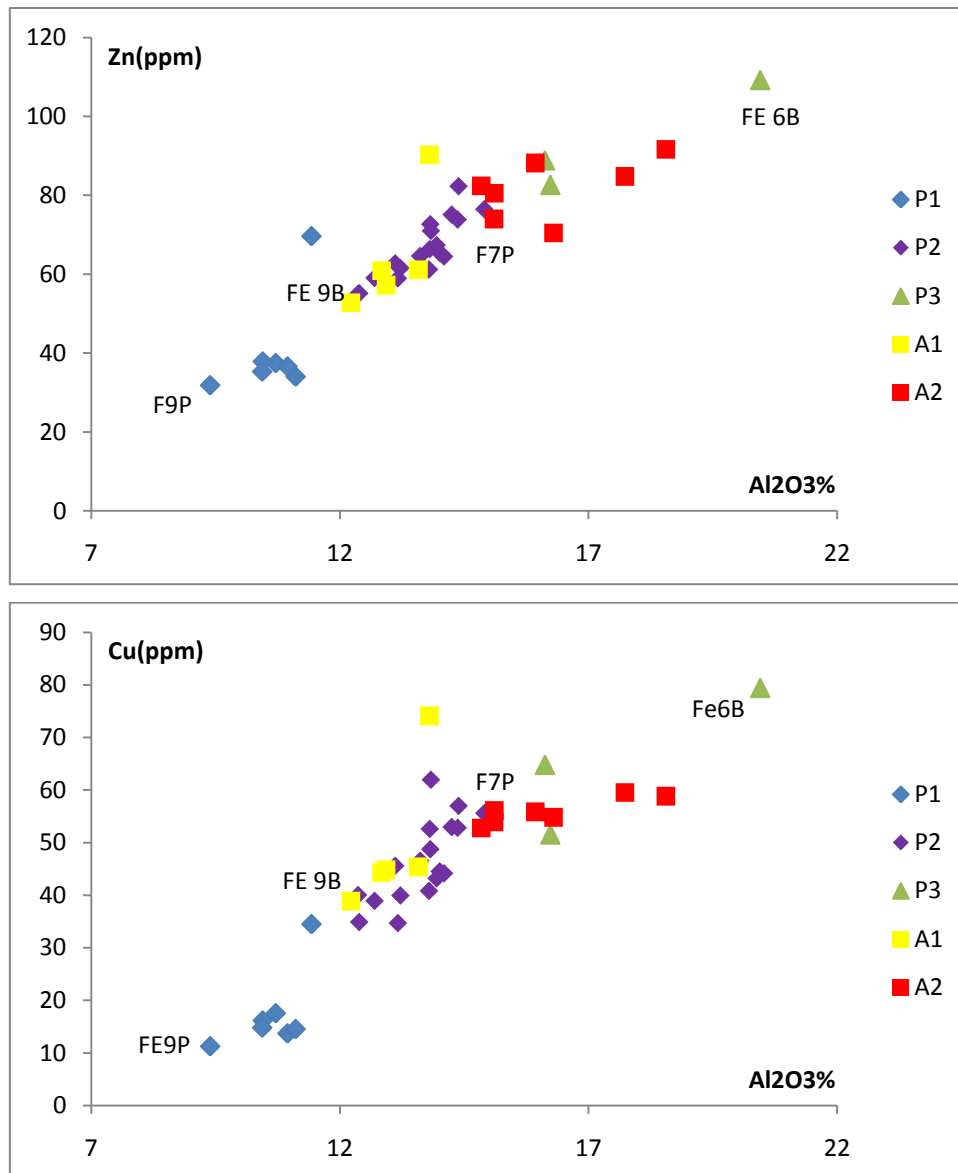


Figura 7.4. 12- Diagrammi di variazione Zn-Al₂O₃ e Cu-Al₂O₃ per i campioni prelevati a 1 m; le sigle “P” indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle “A” indicano quelli legati ai fiumi appenninici

Come si può osservare dalle figure sovrastanti le concentrazioni dei metalli pesanti risultano essere direttamente proporzionali alla concentrazione di Al₂O₃ % e quindi alla percentuale della frazione fine presente all'interno dei campioni. Ciò è confermato da:

- la forte anticorrelazione che, come si può notare dalla figura relativa solamente a Cr (r^2 fiume Po = 0,58; r^2 fiumi appenninici = 0,61) e Ni (r^2 fiume Po = 0,78; r^2 fiumi appenninici = 0,74), ogni metallo presenta nei confronti di SiO₂ %, forte indicatore della presenza di sedimenti grossolani (figura 7.4.13).

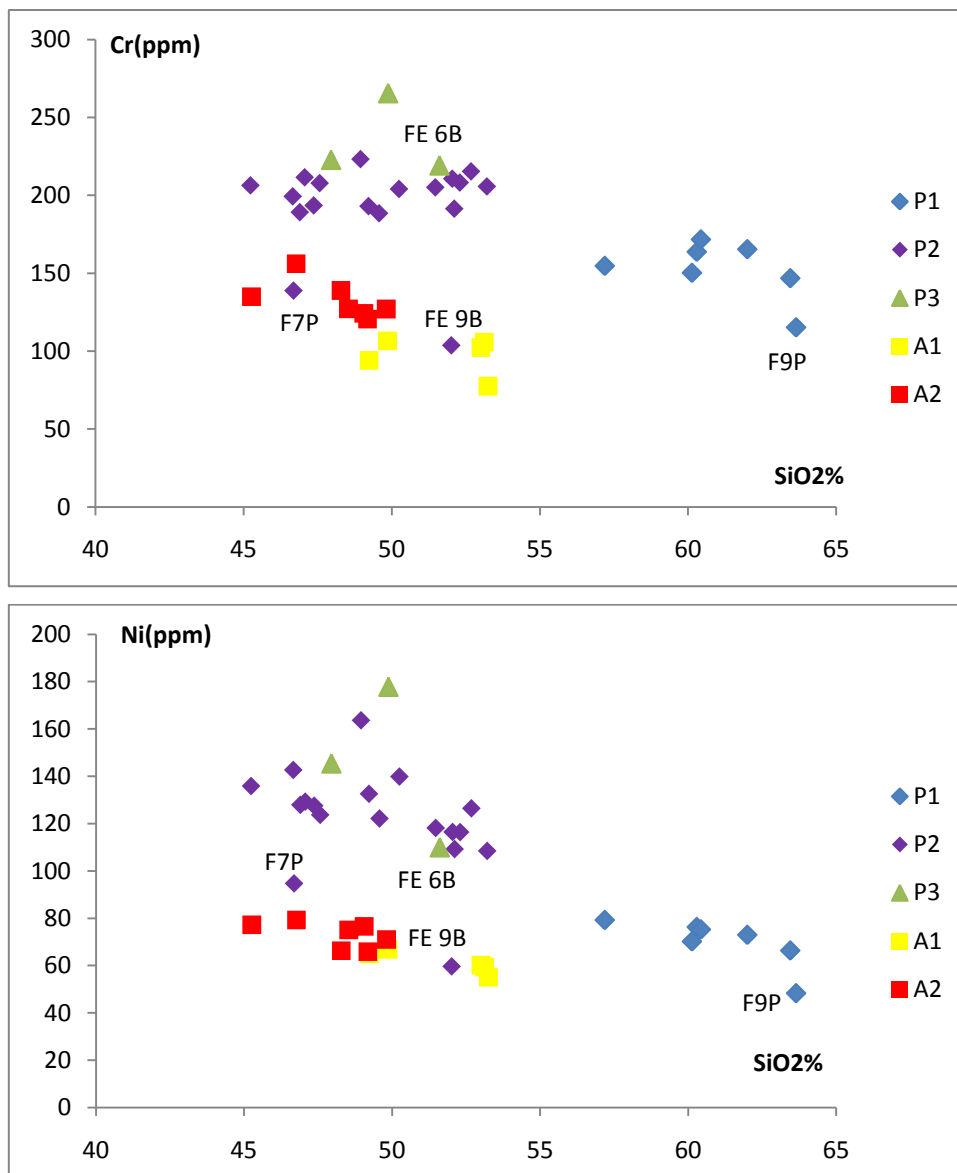


Figura 7.4. 13 - Diagrammi di variazione Cr-SiO₂ e Ni-SiO₂ per i campioni prelevati a 1 m; le sigle “P” indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle “A” indicano quelli legati ai fiumi appenninici

- la correlazione positiva che i metalli presentano nei confronti di K₂O (r^2 fiume Po = 0,65; r^2 fiumi appenninici = 0,9), Fe₂O₃ (r^2 fiume Po = 0,79; r^2 fiumi appenninici = 0,95) e TiO₂ (r^2 fiume Po = 0,85; r^2 fiumi appenninici = 0,82), ossidi che, come evidenziato in precedenza, tendono a concentrarsi nella frazione fine dei sedimenti. La figura 7.4.14 mostra la correlazione dell’elemento, ovvero il Cr, scelto come esemplificativo di tutto il complesso di metalli pesanti.

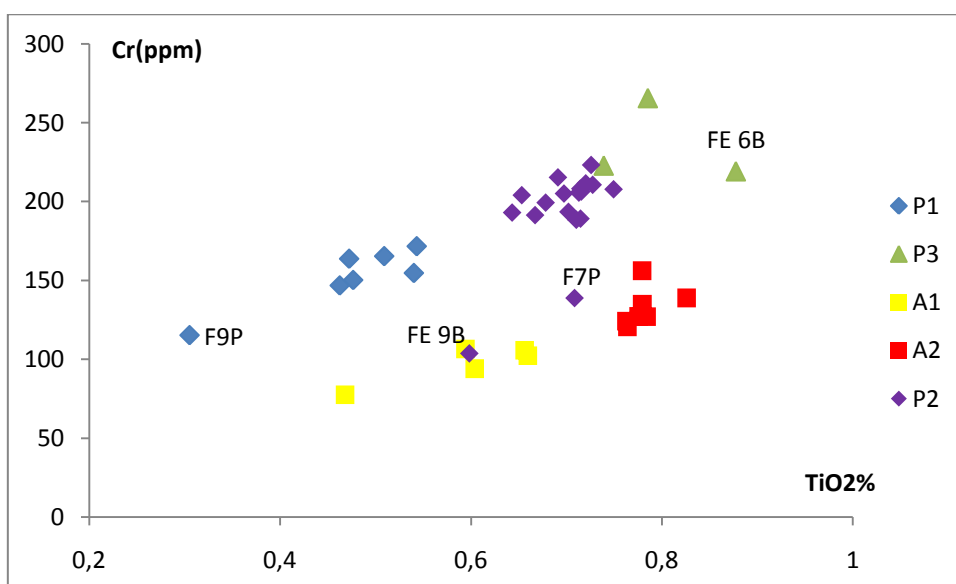
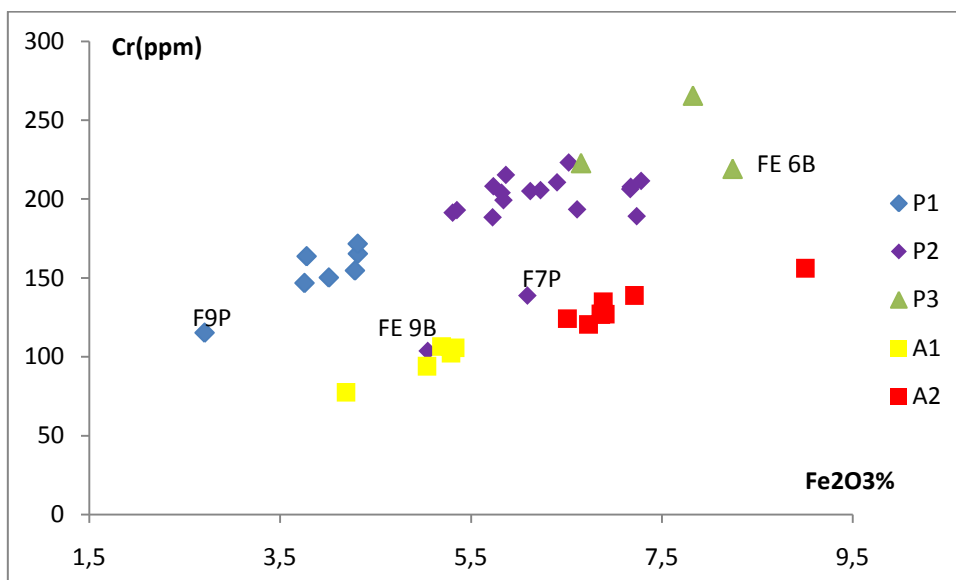
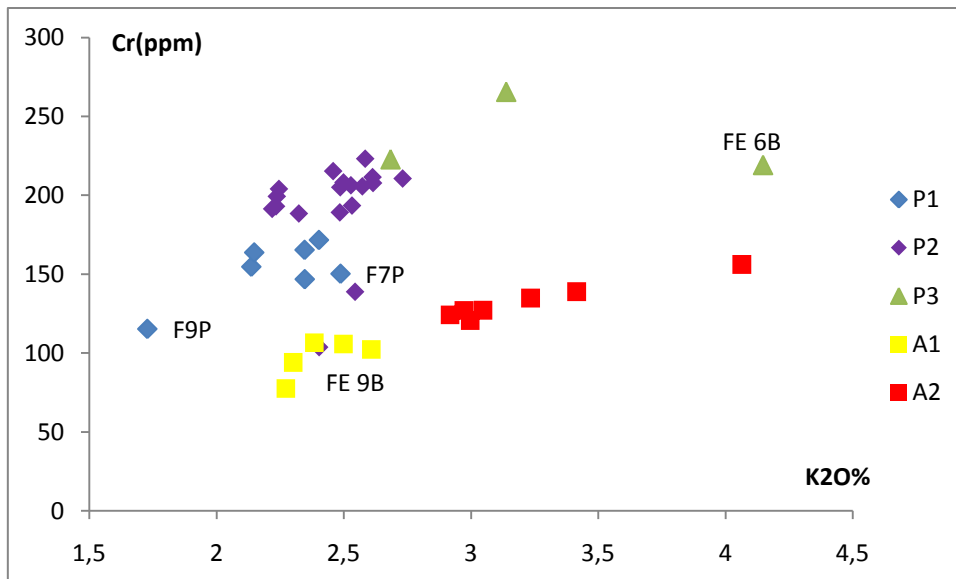


Figura 7.4. 14 - Diagrammi di variazione Cr-K₂O, Cr-Fe₂O₃ e Cr-TiO₂ per i campioni prelevati a 1 m; le sigle "P" indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle "A" indicano quelli legati ai fiumi appenninici

Come osservato per i diagrammi Cr-MgO e Ni-MgO, anche i diagrammi Cr-SiO₂, Ni-SiO₂, Cr-K₂O e Cr-Fe₂O₃ mostrano una buona capacità di discriminare i sedimenti campionati in base alla loro provenienza, peculiarità legata alla diverse litologie affioranti all'interno dei bacini di drenaggio dei due fiumi. Come evidenziato anche dal lavoro svolto da Amorosi & Sammartino (2007) tuttavia, due dei più potenti indici geochimici che è possibile utilizzare in tal senso sono i rapporti Cr/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃. Il calcolo di tali rapporti per i sedimenti campionati nel Comune di Ferrara ha mostrato notevoli differenze tra le due popolazioni. I terreni padani sono caratterizzati da rapporti Cr/Al₂O₃ variabili da 12,3 a 16,5 e rapporti Ni/Al₂O₃ compresi tra 6,3 e 11, mentre i sedimenti appenninici, a causa del basso contenuto in metalli pesanti, mostrano valori notevolmente inferiori: il rapporto Cr/Al₂O₃ oscilla da 6,3 a 8,6 mentre il rapporto Ni/Al₂O₃ da 4,1 a 5,0. E' possibile quindi confermare i risultati del lavoro di Amorosi & Sammartino (2007) che, proponendo di discriminare la provenienza dei sedimenti in base a tali indici indicano, per quelli padani, valori di Cr/Al₂O₃ ≥ 11,5 e Ni/Al₂O₃ ≥ 6,3 e, per quelli appenninici, valori di Cr/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃ inferiori a tali soglie. Il calcolo dei rapporti dimostra nuovamente la particolarità dei campioni che tendono a discostarsi dai trend delle classi di appartenenza: i campioni FE6B e FE9B presentano, per entrambe gli indici, valori tipici dei fiumi appenninici. Il campione F7P invece è caratterizzato da un rapporto Cr/Al₂O₃ ≤ 11,5, valore che chimicamente indicherebbe una provenienza appenninica, ma da un rapporto Ni/Al₂O₃ ≥ 6,3, che chimicamente indicherebbe una provenienza padana; considerazioni simili ma opposte possono essere prodotte per il campione F9P, dotato di un rapporto Cr/Al₂O₃ ≥ 11,5, valore che indicherebbe una provenienza padana, ma da un rapporto Ni/Al₂O₃ ≤ 6,3, che indicherebbe una provenienza appenninica.

Le figure 7.4.15 e 7.4.16 delle pagine seguenti mostrano la distribuzione dei valori degli indici sopra citati calcolati per i campioni prelevati a 1 m all'interno del territorio comunale di Ferrara. Come si può notare, se si esclude la casistica dei campioni FE6B, FE9B, F7P ed F9P, esiste un ottima corrispondenza tra l'origine dei sedimenti individuata su base geologica e l'origine degli stessi definita su base chimica.

Distribuzione del rapporto Cr / Al₂O₃ nei campioni prelevati a 1 m

Legenda

Punto di campionamento

Rapporto Cr / Al₂O₃

- < 11,5
- > 11,5

PIANA ALLUVIONIALE DEL PO

Legenda

- A - Sabbie e limi di riempimento di canale fluviale
- B - Sabbie e limi di argine e ventaglio da rotta
- C - Argille e limi di piana inondabile
- D - Argille organiche e torbe di piana inondabile

PIANA DELTAICA DEL PO

Legenda

- E - Sabbie di riempimento di canale distributore
- F - Sabbie riempimento canale da rotta e delta interno
- G - Sabbie e limi di argine e ventaglio da rotta
- H - Argille e limi di piana interdistributrice dulciicola
- I - Argille, argille organiche e torbe di palude salmastra
- L - Argille organiche e torbe

PIANA ALLUVIONIALE PENINNICI

Legenda

- R - Argille e limi di piana inondabile
- S - Argille organiche e torbe di piana inondabile
- O - Sabbie e limi di riempimento idice
- M - Sabbie e limi di riempimento Reno
- N - Sabbie e limi di riempimento Savena
- P - Sabbie e limi di riempimento di canale fluviale
- T - Sabbie e limi riempimento delta interno
- Q - Sabbie limi di argine e ventaglio da rotta

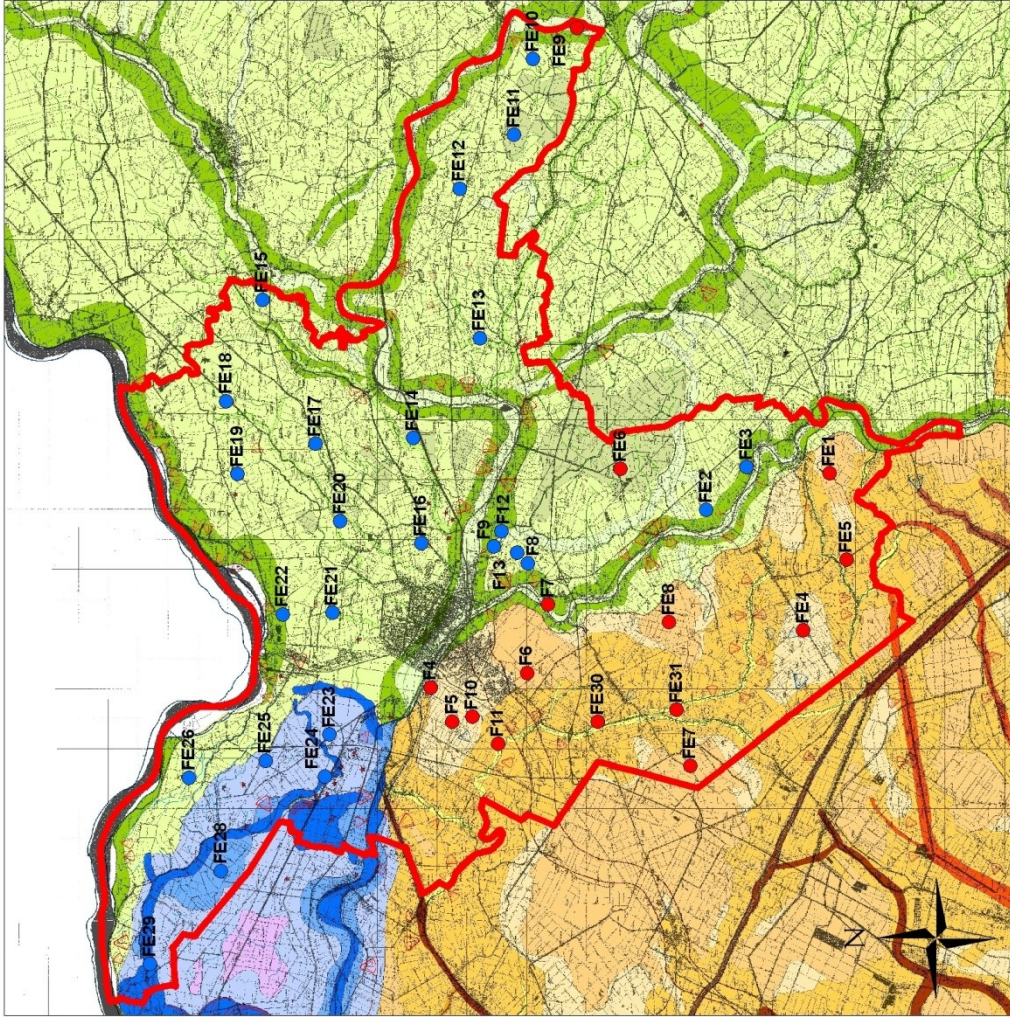


Figura 7.4.15- Distribuzione del rapporto Cr / Al₂O₃ nei campioni prelevati alla profondità di 1 m all' interno del territorio comunale di Ferrara.

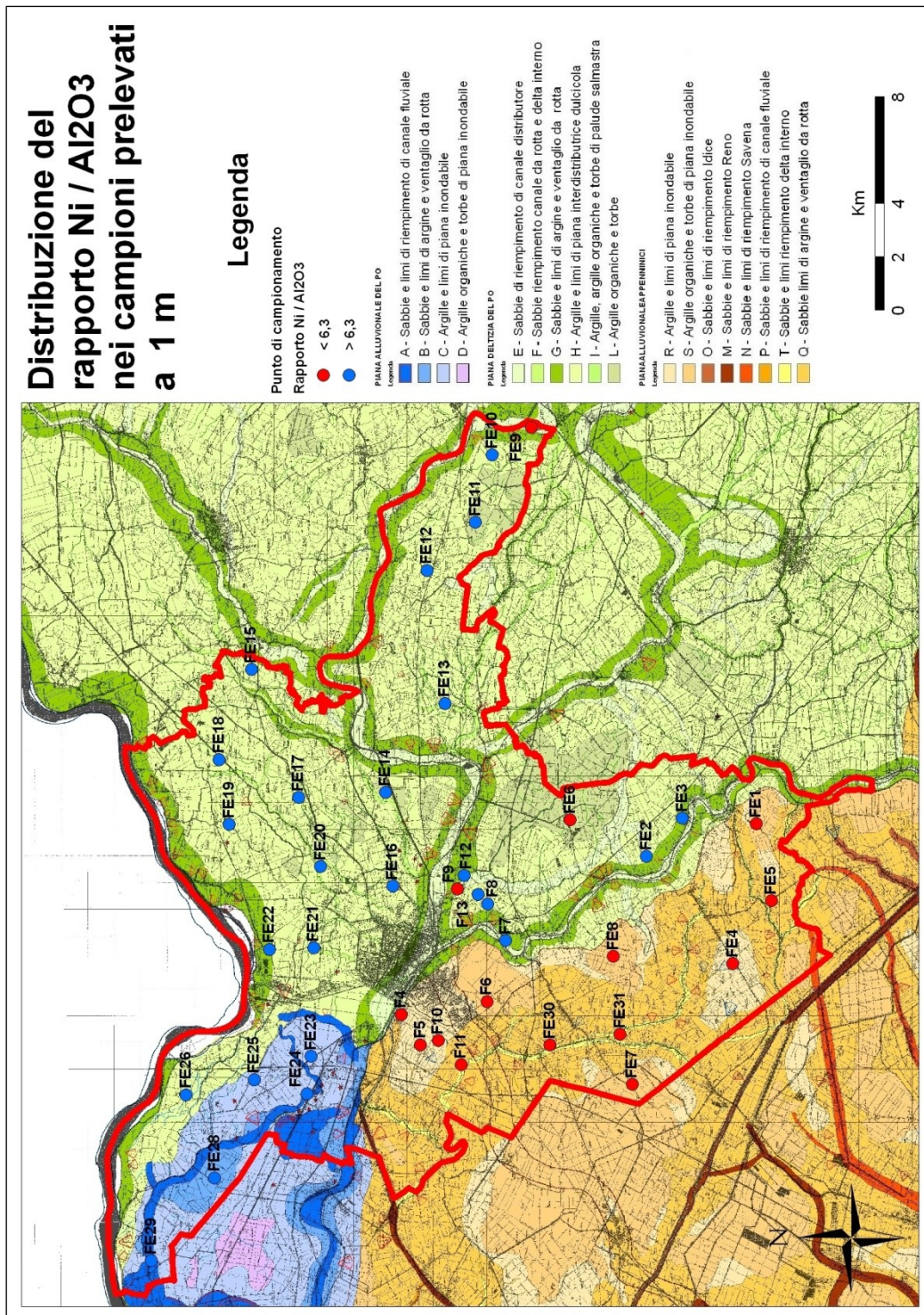


Figura 7.4.16– Distribuzione del rapporto Ni / Al₂O₃ nei campioni prelevati alla profondità di 1 m all'interno del territorio comunale di Ferrara.

(5) una forte correlazione positiva tra i metalli pesanti che, unita alla comune correlazione positiva con Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O e TiO₂, conferma la loro tendenza a concentrarsi all'interno della frazione fine del sedimento. Tra tutte le correlazioni individuate tra i vari elementi in traccia e tra tutti i diagrammi binari che visualizzano tali relazioni si è scelto di rappresentare qui di seguito

solamente quelle più utili per evidenziare il legame tra la chimica, la provenienza e la tessitura dei sedimenti.

La relazione invece tra Ni ppm e Cr ppm, sebbene non consenta una ben netta distinzione tra la popolazione padana e quella appenninica come nel caso dei diagrammi che confrontano la concentrazione di quest'ultimo con ossidi quali Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O e TiO_2 mostra nuovamente come i sedimenti del Po, a differenza di quelli geneticamente legati ai fiumi appenninici, siano caratterizzati complessivamente da alti tenori in Cr e Ni, a testimonianza dell'affioramento di rocce femiche e ultrafemiche nel bacino di drenaggio del maggior fiume italiano (figura 7.4.17).

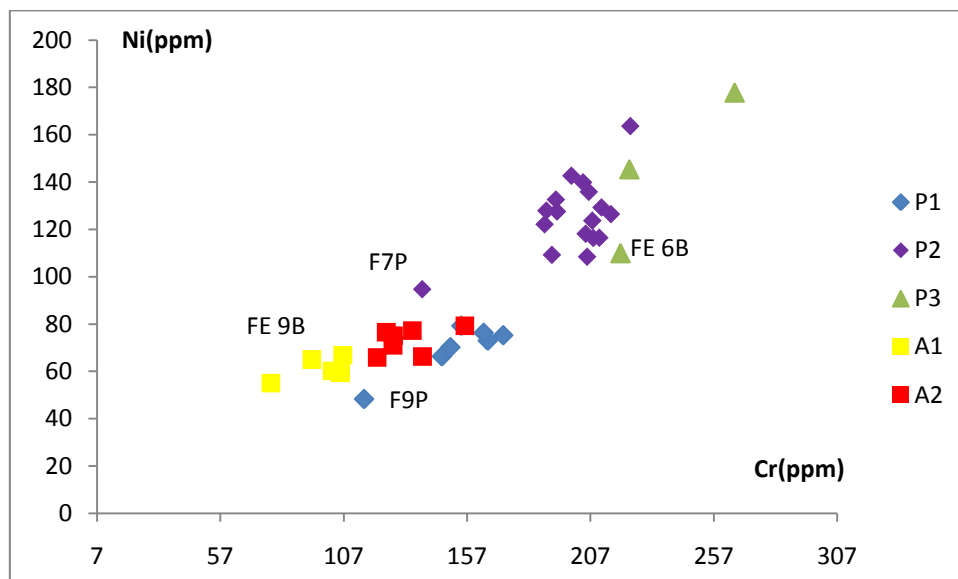


Figura 7.4.17 - Diagramma di variazione Ni-Cr per i campioni prelevati a 1 m; le sigle “P” indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle “A” indicano quelli legati ai fiumi appenninici

Ad analoghe conclusioni si può giungere analizzando la variazione relativa della concentrazione di Ni rispetto a quella del V (figura 7.4.18). Il diagramma mostra come ai sedimenti padani limo-argillosi siano associati tenori di Ni superiori all'intera popolazione appenninica, a differenza di quelli più grossolani che sono caratterizzati da valori tendenti a quelli appenninici.

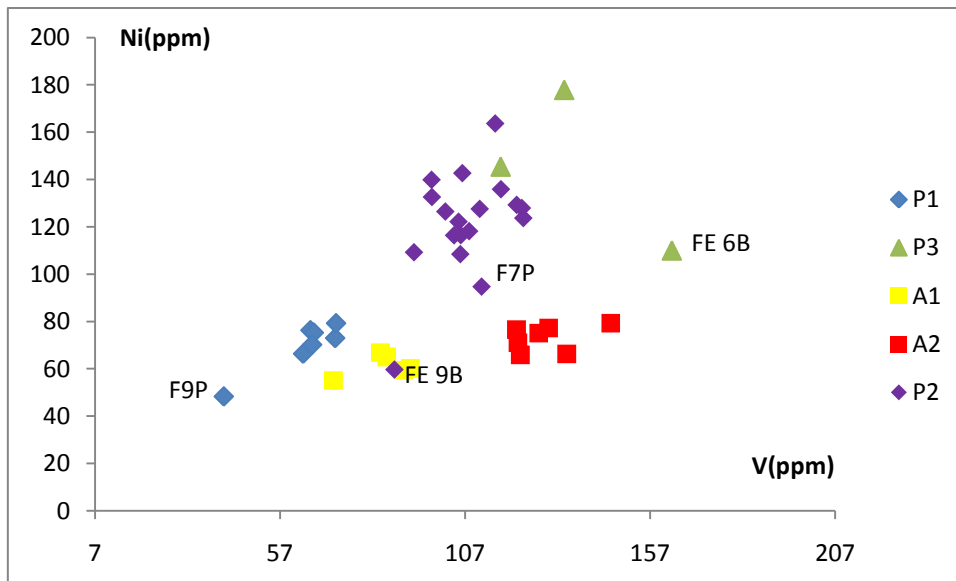


Figura 7.4.18 - Diagramma di variazione Ni-V per i campioni prelevati a 1 m; le sigle “P” indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle “A” indicano quelli legati ai fiumi appenninici

Il grafico di figura 7.4.19 consente un’ottima distinzione dei sedimenti in base alla loro provenienza: i sedimenti legati geneticamente al fiume Po presentano dei rapporti Cr/V che oscillano da 1,7 a 2,8 mentre per i sedimenti appenninici tale rapporto, abbastanza uniforme per l’intera popolazione, varia da 1,0 a 1,3.

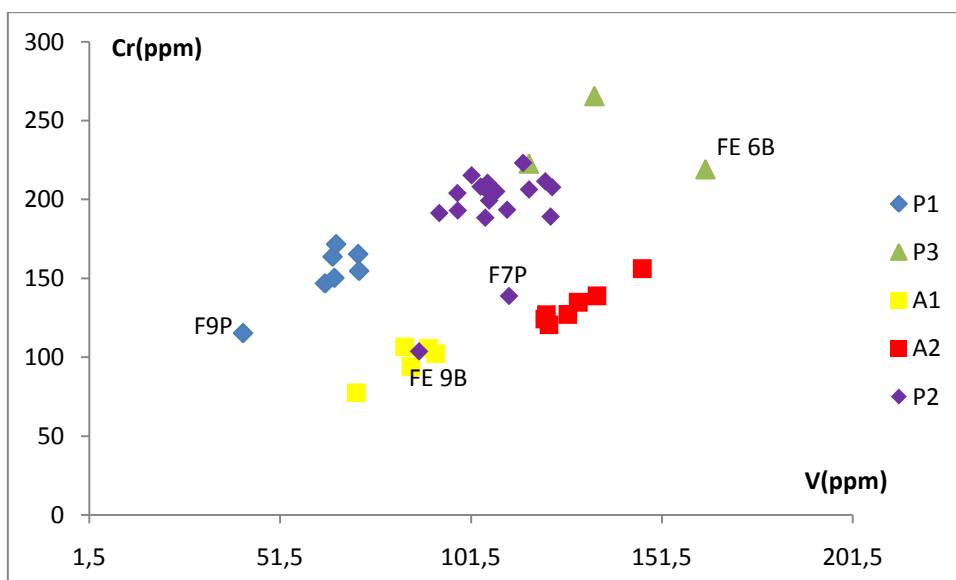


Figura 7.4.19 - Diagramma di variazione Cr-V per i campioni prelevati a 1 m; le sigle “P” indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle “A” indicano quelli legati ai fiumi appenninici

A tal proposito occorre menzionare che i campioni F7P, FE6B ed FE9B, dotati di un profilo geochimico diverso rispetto alla popolazione di appartenenza e disposti a formare un allineamento

intermedio, sono associati a rapporti Cr/V piuttosto bassi (1,2 – 1,3), tipici dei sedimenti appenninici. Il diagramma mostra inoltre un'ottima capacità nel discriminare i campioni in base alla loro granulometria, sottolineando come la concentrazione dei metalli pesanti sia intimamente legata a quella della frazione fine argillosa secondo una proporzionalità diretta.

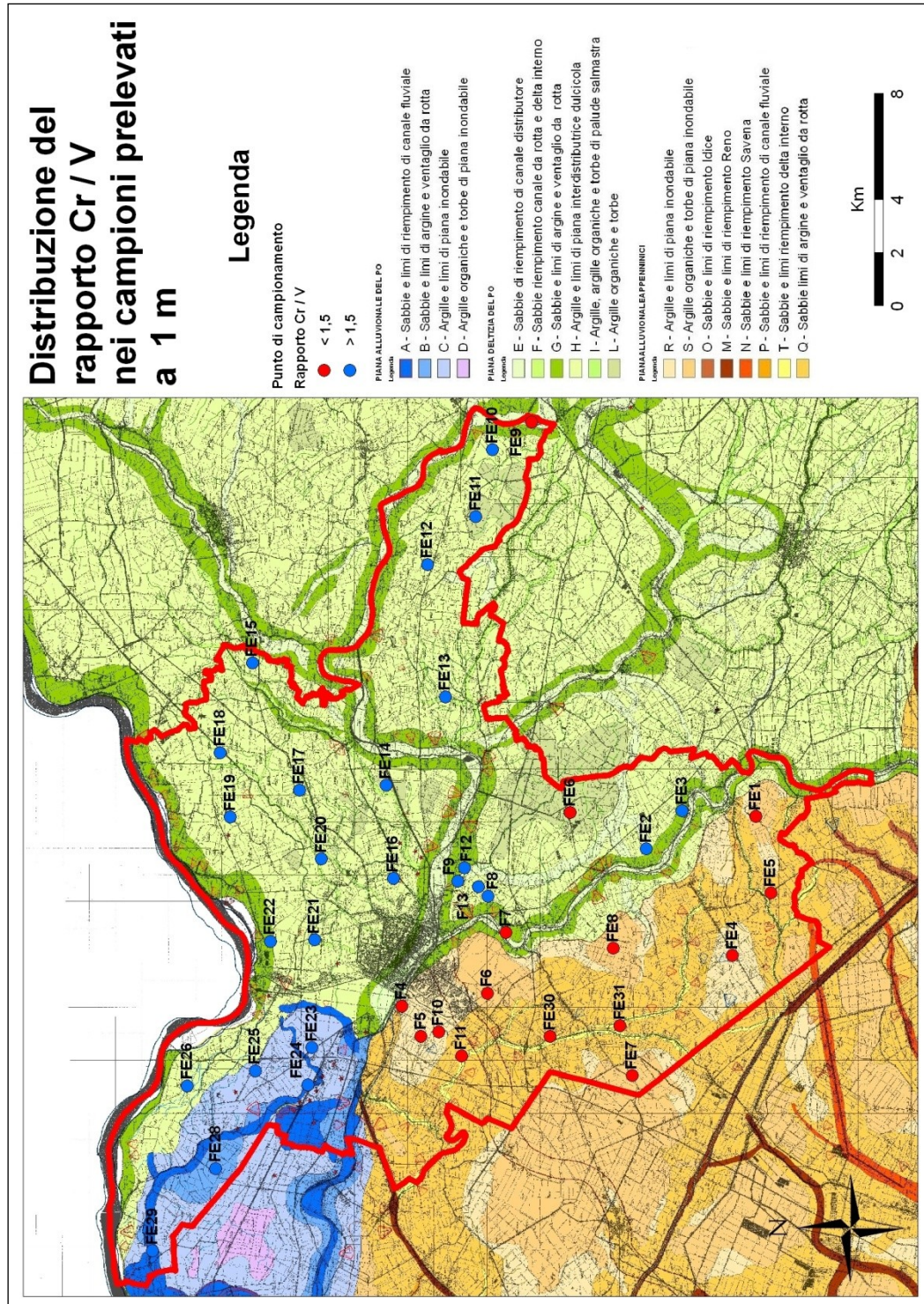


Figura 7.4.20 – Distribuzione del rapporto Cr / V nei campioni prelevati alla profondità di 1 m all'interno del territorio comunale di Ferrara.

La figura 7.4.20 della pagina precedente mostra la distribuzione del rapporto Cr/V nei campioni prelevati a 1 all'interno del territorio comunale di Ferrara. Come si può notare, se si esclude la casistica dei campioni F7P, FE6B ed FE9B, esiste un'ottima corrispondenza tra l'origine dei sedimenti individuata su base geologica e l'origine degli stessi individuata su base chimica. Ipotizzando infatti di fissare una soglia per tale rapporto nel valore 1,5, si vede chiaramente che i sedimenti padani sono caratterizzati da valori superiori al limite proposto mentre i sedimenti appenninici risultano esserne al di sotto.

Come è stato ampiamente dimostrato nel corso di questo capitolo i sedimenti campionati all'interno del Comune di Ferrara possono essere suddivisi in due grandi popolazioni: una geneticamente legata al fiume Po e una geneticamente legata ai fiumi appenninici. La distinzione dei campioni in base alla provenienza è nettamente visibile utilizzando i diagrammi binari che consentono di far emergere le differenze chimico-litologiche del bacino di drenaggio dei due fiumi, ovvero quelli che prevedono l'utilizzo degli elementi derivanti dalle rocce basiche e ultrabasiche affioranti nel bacino idrografico del Po ma non in quello dei fiumi appenninici, ovvero il Cr, il Ni e il MgO.

La caratterizzazione geochemica dei campioni prelevati alla profondità di 1 m inoltre ha consentito di evidenziare una stretta correlazione tra la composizione chimica e la tessitura di un sedimento. Infatti, suddividendo le due popolazioni in base alla loro granulometria e plottando in seguito le concentrazioni degli elementi maggiori e in traccia all'interno dei diagrammi, è stato possibile notare come i campioni appartenenti alla medesima classe granulometrica si collocassero in precisi settori dei grafici, ad indicare una relativa omogeneità chimica. La relazione tra la geochemica e la tessitura è maggiormente evidente se si utilizzano come indici di variazione gli elementi che hanno la tendenza a concentrarsi preferibilmente all'interno di una classe granulometrica piuttosto che in un'altra ovvero l' Al_2O_3 , il Fe_2O_3 , il K_2O e il TiO_2 .

In virtù della stretta relazione che sussiste tra la geochemica e la granulometria dei sedimenti sono stati calcolati, per le classi granulometriche indicate ad inizio capitolo, le concentrazioni massime, minime e medie degli ossidi che ne consentono una più chiara distinzione (tabelle 7.4.3 e 7.4.4). E' da ricordare però che ai tenori calcolati può essere assegnato solo un valore indicativo in quanto la definizione del chimismo proprio di ogni classe, che non risulta essere l'obiettivo principale di questa tesi, necessita di una campagna di campionamento più potente e mirata.

Elemento	Popolazione padana								
	Classe P1			Classe P2			Classe P3		
	min	Max	media	min	Max	media	min	Max	media
Al ₂ O ₃	9,39	11,43	10,64	12,36	14,90	13,65	16,12	20,45	17,60
Fe ₂ O ₃	2,71	4,31	3,88	5,05	7,28	6,20	6,65	8,24	7,57
K ₂ O	1,73	2,49	2,23	2,22	2,73	2,46	2,68	4,15	3,32
TiO ₂	0,31	0,54	0,47	0,60	0,75	0,70	0,74	0,88	0,80

Tabella 7.4.3 - Concentrazioni (wt %) minime, massime e medie degli elementi scelti come indicatori di granulometria relative ai campioni della popolazione padana prelevati a 1 m.

Elemento	Popolazione appenninica					
	Classe A1			Classe A2		
	min	Max	media	min	Max	media
Al ₂ O ₃	12,22	13,80	13,07	14,84	18,55	16,22
Fe ₂ O ₃	4,19	5,33	5,01	6,51	9,00	7,16
K ₂ O	2,27	2,61	2,41	2,92	4,06	3,24
TiO ₂	0,47	0,66	0,60	0,76	0,83	0,78

Tabella 7.4.4 - Concentrazioni (wt %) minime, massime e medie degli elementi scelti come indicatori di granulometria relative ai campioni della popolazione appenninica prelevati a 1 m.

Come si può osservare in entrambe le tabelle si riscontra, per tutti gli elementi maggiori che si concentrano principalmente all'interno dei minerali argillosi, una tendenza ad un aumento di concentrazione al passaggio dalle classi granulometriche più grossolane a quelle più fini. Tale tendenza però risulta essere molto marcata per quanto riguarda l'Al₂O₃ che, per i sedimenti padani oscilla da 9,39% a 20,45% mentre per la popolazione appenninica oscilla da 12,22% a 18,55%. Questa osservazione supporta solidamente la scelta di utilizzare come indicatore della concentrazione dei minerali argillosi proprio la concentrazione di Al₂O₃.

Sebbene le diverse classi granulometriche non presentino limiti netti di concentrazione ma siano caratterizzate da campi di sovrapposizione moderatamente estesi, il raggruppamento dei campioni su base tessiturale e la determinazione delle concentrazioni minime e massime degli ossidi sopra citati ha consentito di fissare un limite composizionale indicativo utile per delimitare le classi stesse (tabella 7.4.5).

Elemento	Popolazione padana			Popolazione appenninica	
	classe P1	classe P2	classe P3	classe A1	classe A2
Al ₂ O ₃	< 12%	12%<>15%	>15%	<14%	>14%
Fe ₂ O ₃	<5%	5%<>7%	>7%	<6%	>6%
K ₂ O	<2,3%	2,2%<>2,7%	>2,7%	<2,8%	>2,8%
TiO ₂	<0,5%	0,5%<>0,7%	>0,7%	<0,7%	>0,7%

Tabella 7.4.5 - Valori indicativi di concentrazione (wt %), per ogni classe granulometrica definita da un'analisi visiva e tattile dei campioni, degli ossidi scelti come indicatori tessiturali.

L'indagine geochimica svolta nel precedente paragrafo, condotta attraverso la realizzazione di matrici di correlazione e diagrammi binari di variazione, ha dimostrato che all'interno dell'area comunale oggetto di studio sono effettivamente presenti due distinte popolazioni di sedimenti, una legata geneticamente al fiume Po e una ai fiumi appenninici. Dalle analisi è emerso inoltre che tra le due esistono delle notevoli differenze geochimiche e composizionali, soprattutto per quanto riguarda il tenore in metalli pesanti. Per una miglior caratterizzazione dei sedimenti campionati quindi è stato ritenuto necessario operare un'analisi statistica della distribuzione delle loro concentrazioni.

Poiché il campionamento eseguito su base geologica e l'elaborazione delle analisi chimiche hanno unitamente dimostrato l'esistenza di due popolazioni di sedimenti, l'indagine statistica è stata condotta, per ogni elemento trattato in questo capitolo, suddividendo l'intero dataset di campioni in base alla loro provenienza. In seguito sono stati calcolati, per ogni popolazione, alcuni indici statistici appartenenti a due diverse categorie di grandezze.

La prima comprende tutte le "misure di tendenza centrale", ovvero le grandezze che consentono di determinare sinteticamente il valore attorno al quale sono distribuiti gli elementi di un raggruppamento. Gli indici appartenenti a questa classe utilizzati nel corso di questo lavoro sono:

- la media aritmetica (\bar{x}), definita come il rapporto tra la somma dei dati osservati e il numero di osservazioni.
- la mediana (M) che, una volta disposti i dati in ordine di grandezza crescente, rappresenta il valore centrale della serie se il numero dei dati è dispari, o la media aritmetica dei due valori centrali se il numero dei dati è pari: in questo modo essa costituisce il dato rispetto al quale il 50% dei campioni assume un valore maggiore, il restante 50% un valore minore. A differenza della media la mediana, prendendo in considerazione solamente il valore o i due valori centrali della distribuzione, non è soggetta all'influenza dei valori estremi.

La seconda classe di indici invece comprende le "misure di posizione non centrale", ovvero le grandezze che consentono di suddividere la popolazione in un determinato numero di parti uguali.

Gli indici appartenenti a questa classe e utilizzati nel corso del nostro lavoro sono:

- il primo quartile (Q_1), definito come il valore tale per cui il 25% dei dati ordinati assume un valore minore o uguale ad esso.
- il terzo quartile (Q_3), definito come il valore tale per cui il 75% dei dati ordinati assume un valore minore o uguale ad esso.
- la distanza interquartile (IQR), definita come la differenza tra il terzo (Q_3) e il primo quartile (Q_1)

Oltre alle grandezze sopra elencate da ogni popolazione di sedimenti sono stati estratti il valore massimo e il valore minimo della distribuzione.

Elemento	Sedimenti padani						
	Min	Max	Media	Mediana	Q1	Q3	IQR
Cr (ppm)	104	265	188	196	165	209	44
Ni (ppm)	48	178	111	117	79	130	52
V (ppm)	42	163	100	105	84	116	32
Pb (ppm)	13	27	17	16	15	18	3
Cu (ppm)	11	79	41	44	35	53	18
Zn (ppm)	32	109	63	65	55	73	18
Co (ppm)	6	21	13	14	10	16	6

Tabella 7.4.6 - Tabella riassuntiva dei principali indici statistici calcolati per i sedimenti padani prelevati alla profondità di 1 m.

Elemento	Sedimenti appenninici						
	Min	Max	Media	Mediana	Q1	Q3	IQR
Cr (ppm)	77	156	118	122	105	129	24
Ni (ppm)	55	79	68	67	64	75	12
V (ppm)	71	146	110	121	89	128	38
Pb (ppm)	13	20	16	16	16	17	2
Cu (ppm)	39	74	53	54	45	57	12
Zn (ppm)	53	92	75	77	61	86	25
Co (ppm)	77	156	118	122	105	129	24

Tabella 7.4.7 - Tabella riassuntiva dei principali indici statistici calcolati per i sedimenti appenninici prelevati alla profondità di 1 m.

Le tabelle 7.4.6 e 7.4.7 rappresentano i risultati ottenuti dall'indagine statistica rispettivamente per i sedimenti di origine padana e di origine appenninica prelevati alla profondità di 1 m.

Gli indici statistici utilizzati per la caratterizzazione della concentrazione dei metalli nei sedimenti appartenenti al Comune di Ferrara sono stati rappresentati graficamente tramite "box plot", diagrammi che mostrano il valore delle mediana, il range o distanza interquartile (IQR) tra il primo (Q1) e il terzo quartile (Q3), ovvero l'intervallo in cui ricade il 50% centrale dei valori della popolazione di dati studiata, e i valori minimi e massimi della distribuzione. La distanza interquartile risulta molto efficace nello studio e nella valutazione della distribuzione dei metalli pesanti perché non è influenzata da valori anomali o estremi (statistica robusta) ed è particolarmente adatta ad esprimere la variabilità di distribuzioni asimmetriche di dati, come ad esempio quella relativa alla concentrazione dei metalli pesanti nel Comune di Ferrara. Infatti come hanno

dimostrato le indagini geochimiche, i sedimenti del territorio comunale possono essere suddivisi in due popolazioni distinte in base alla provenienza, indice di un'evidente bimodalità statistica; inoltre all'interno di ogni macrofamiglia di terreni è evidente l'effetto granulometrico sulla geochimica: la rappresentazione di dati di questo tipo risulterebbe lontana da una distribuzione simmetrica di tipo gaussiano.

La distribuzione della concentrazione di ogni metallo pesante è stata poi confrontata con la relativa concentrazione-soglia di contaminazione fissata dal D.Lgs. 152/06 per un suolo adibito a verde pubblico, privato e residenziale. Si è scelto di adottare un tale termine di paragone, a rigore non sufficientemente adeguato per il tipo di terreni campionati e per la metodica analitica utilizzata in questa tesi, perché non sono ancora stati stabiliti dalla legislazione italiana i limiti di concentrazione-soglia di contaminazione per suoli adibiti ad uso agricolo.

CROMO

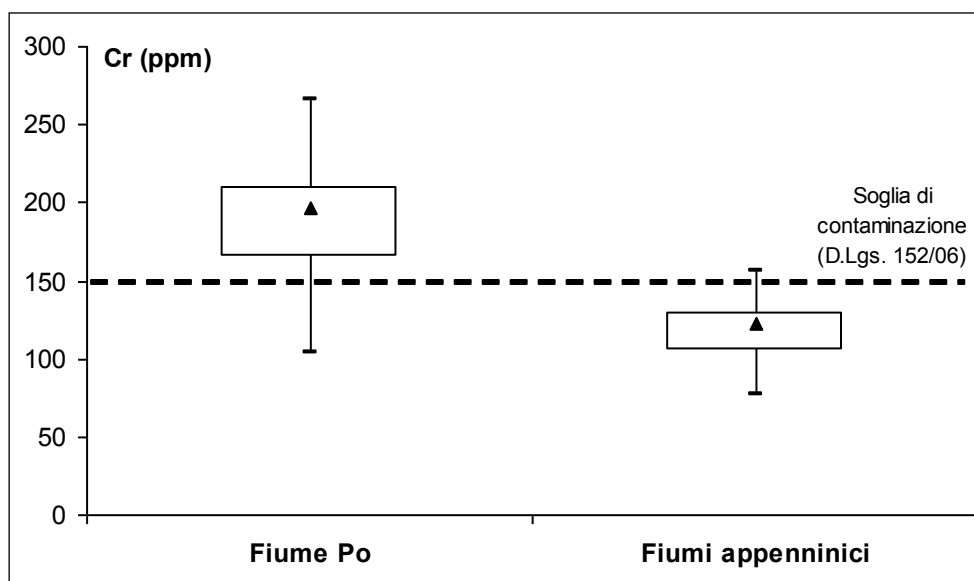


Figura 7.4.21 - Rappresentazione mediante box plot della distribuzione della concentrazione di Cr nelle popolazioni padana e appenninica; la linea tratteggiata indica la concentrazione-soglia di contaminazione fissata dal D.Lgs. 152/06.

L'analisi delle tabelle 7.4.6 e 7.4.7 e del grafico 7.4.21 evidenzia che i sedimenti padani sono caratterizzati da intervallo di variazione più ampio rispetto a quelli appenninici, fenomeno che si traduce in un'altrettanto maggiore intervallo interquartile e in una maggior dispersione dei dati, visibile anche dallo scarto tra la media dei valori e la mediana.

Inoltre, come già emerso nel corso della caratterizzazione geochimica generale dei campioni, i sedimenti padani presentano dei tenori in Cr più elevati rispetto a quelli appenninici, addirittura

superiori per più del 75% dei dati al limite di legge fissato in 150 ppm (D.Lgs. 152/06); gli estremi della distribuzione sono definiti per quanto riguarda il valore massimo (265 ppm), dal campione FE29B mentre, per quanto riguarda il valore minimo (104 ppm), dal campione FE9B.

Al contrario i terreni appenninici mostrano una distribuzione delle concentrazioni interamente inferiore a tale limite, se si esclude lo sporadico sfioramento del campione FE1B di natura marcatamente argillosa.

NICHEL

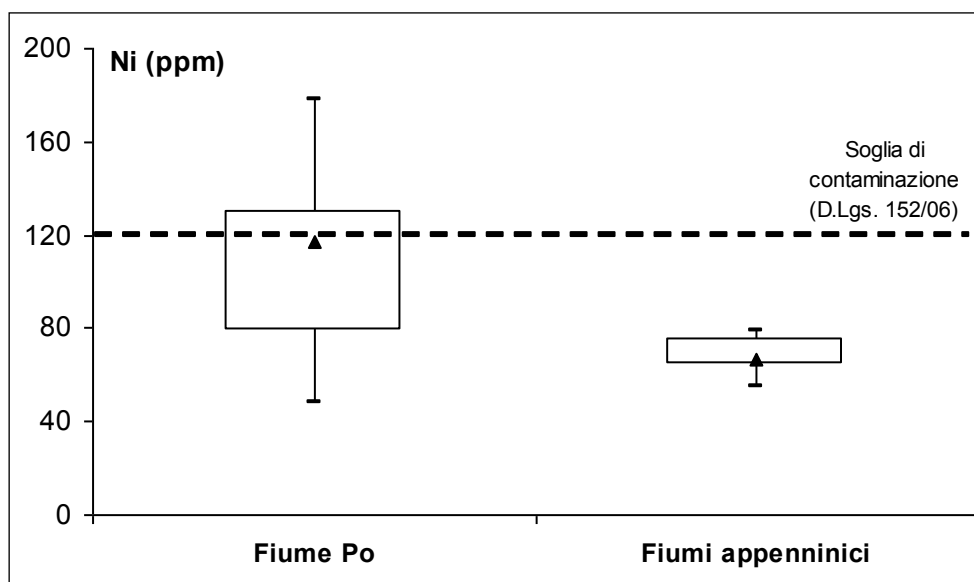


Figura 7.4.22 - Rappresentazione mediante box plot della distribuzione della concentrazione di Ni nelle popolazioni padana e appenninica; la linea tratteggiata indica la concentrazione-soglia di contaminazione fissata dal D.Lgs. 152/06.

Il grafico di figura 7.4.22 mette in evidenza le grandi differenze che sussistono tra la popolazione padana e quella appenninica in termini di concentrazione di Ni, elemento che, come confermato dalla caratterizzazione geochemica precedentemente svolta, mostra una distribuzione all'interno dei sedimenti trattati simile a quella del Cr.

I campioni appartenenti al dominio padano sono caratterizzati da un ampio intervallo di variazione i cui estremi superiore e inferiore sono rappresentati rispettivamente dal campione F9P (48 ppm) a composizione sabbiosa e dal campione FE29B (178 ppm) a composizione argillosa. L'alto grado di variabilità compositiva si traduce in una distanza interquartile piuttosto elevata. A differenza della distribuzione del Cr solamente una quota di campioni lievemente superiore al 25% si situa al di sopra del limite di legge fissato dal D.Lgs. 152/06 in 120 ppm.

I sedimenti appartenenti al dominio appenninico invece mostrano un minor grado di dispersione, come indicato da un'estrema vicinanza tra i quartili e tra gli estremi della distribuzione, rappresentati dai campioni F4P (55 ppm) e FE1B (79 ppm). Per i terreni di provenienza appenninica non si registrano superamenti dei limiti di legge.

VANADIO

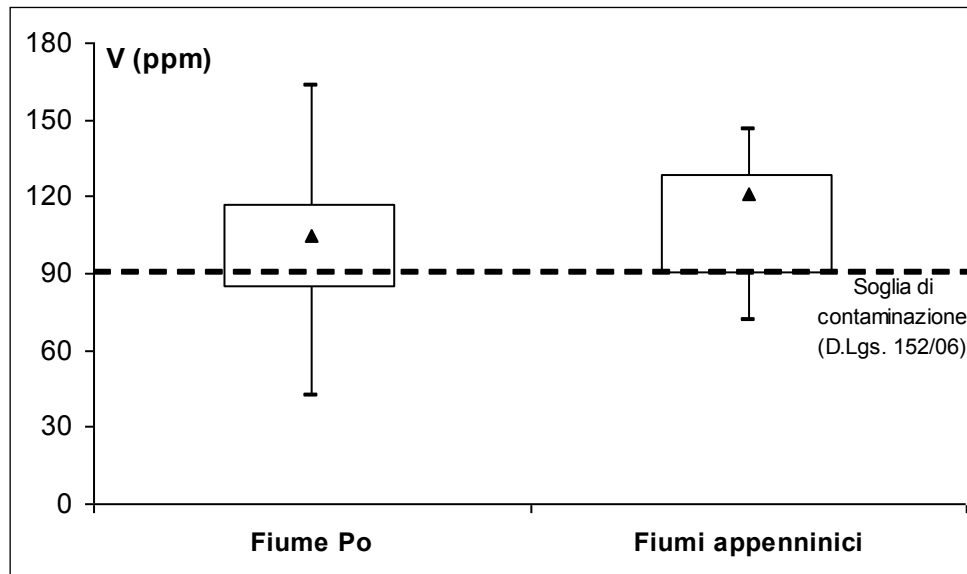


Figura 7.4.23 - Rappresentazione mediante box plot della distribuzione della concentrazione di V nelle popolazioni padana e appenninica; la linea tratteggiata indica la concentrazione-soglia di contaminazione fissata dal D.Lgs. 152/06.

Il grafico di figura 7.4.23 che mostra la concentrazione assoluta di V, non consente una discriminazione tra le due popolazioni di sedimenti, che infatti mostrano degli ampi campi di sovrapposizione.

A differenza dei casi precedenti i sedimenti padani, comunque caratterizzati da valori estremi distanti e riferiti ai campioni F9P (42 ppm) ed FE29B (163 ppm), mostrano una distanza interquartile più bassa rispetto a quelli appenninici, la cui distribuzione è limitata inferiormente dal campione F4P (71 ppm) e superiormente dal campione FE1B (146 ppm).

Entrambe le popolazioni mostrano dei valori di media e mediana nettamente superiori al limite di legge fissato dal D.Lgs 152/06 in 90 ppm e, come si può notare dalla posizione dei box plot, più del 70% dei loro campioni si stabilizza al di sopra di tale soglia.

7.4.3) Stima del tenore di fondo dei metalli pesanti

Come già fatto per il comune di Vigarano Mainarda, di seguito è riportata una tabella con i valori del tenore di fondo dei metalli pesanti per il comune di Ferrara, suddivisi in base alla provenienza dei campioni.

Elemento	Popolazione padana		Popolazione appenninica	
	min	Max	min	Max
Cr	111	237	82	151
Ni	56	168	56	79
V	56	143	75	143
Pb	13	26	13	19
Cu	13	70	40	70
Zn	33	96	54	91
Co	7	19	9	17

Tabella 7.4.8 – Tenore di fondo dei metalli pesanti analizzati, espresso in termini di concentrazione minima e massima (ppm), calcolato per le due popolazioni di sedimenti prelevati a 1 m presenti nel territorio comunale di Ferrara.

Come si può notare dalla tabella 7.4.8, la più ampia variabilità geochemica tipica dei sedimenti padani, evidenziata chiaramente nel corso dell'indagine statistica operata sulle due distribuzioni, si riflette anche sui valori minimi e massimi del background naturale: i campioni geneticamente legati al fiume Po infatti sono caratterizzati, rispetto a quelli appenninici, da un più esteso divario tra la soglia inferiore quella superiore del tenore di fondo naturale, dovuto principalmente all'ampiezza del bacino di drenaggio del fiume e alla forte eterogeneità litologica che lo caratterizza.

Analizzando invece i valori assoluti dei tenori di fondo emerge che, per ogni metallo pesante considerato, la popolazione padana è caratterizzata da concentrazioni di background più elevate rispetto alla popolazione appenninica, soprattutto per elementi quali Cr e Ni che rappresentano dei chiari indicatori di litologie a composizione basica e ultrabasica affioranti nel bacino idrografico del fiume Po.

Se a questo punto si considerano le concentrazioni-soglia di contaminazione fissate dal D. Lgs. 152/06 per i metalli pesanti trattati in questa tesi e le si confronta con i tenori di fondo naturali calcolati, si nota che, come messo in luce nel corso dell'analisi statistica della concentrazione dei metalli pesanti, i valori del background naturale di diversi elementi, soprattutto per quanto riguarda la popolazione padana, superano i limiti di legge. Tra questi ritroviamo (tabella 7.4.8):

- il Cr che, con una concentrazione naturale massima di 237 ppm, sfiora la soglia legislativa fissata a 150 ppm;

- Ni che, con una concentrazione naturale massima di 168 ppm, oltrepassa la soglia legislativa fissata a 120 ppm;
- Il V che, con una concentrazione naturale massima di 143 ppm per entrambe le popolazioni, supera la soglia legislativa fissata a 90 ppm;

La possibilità di avere a disposizione dati chimici relativi alla concentrazione dei metalli pesanti nei pressi di punti campionamento distribuiti omogeneamente in tutto il territorio del Comune di Ferrara ha consentito di realizzare, mediante l'utilizzo di un software GIS, diversi elaborati cartografici posti all'interno della sezione "Tavole" al termine di questo lavoro di tesi. Inoltre, noti i superamenti dei limiti di legge per quanto riguarda il tenore di fondo dei tre metalli precedentemente elencati, ovvero Cr, Ni e V, sono state elaborate delle mappe in grado di mostrare le aree del territorio in cui si verifica proprio lo sfioramento di tali limiti (figure 7.4.24, 7.4.25 e 7.4.26).

Dall'analisi delle carte tematiche emerge che relativamente al Cr esiste una netta distinzione tra la popolazione padana, caratterizzata da un frequente superamento della concentrazione-soglia di contaminazione fissata dal D.Lgs. 152/06, e quella appenninica, caratterizzata complessivamente da tenori inferiori a questa soglia.

Per quanto concerne i casi di Ni e V invece, la ben definita demarcazione che separava le due famiglie di sedimenti nel caso del Cr viene a mancare, ovvero non è più possibile assegnare ad una delle due famiglie di sedimenti la peculiarità di oltrepassare o meno i limiti di legge. Dalla figura 7.4.26, emerge inoltre che l'elemento caratterizzato da un tenore di fondo naturale tale da superare più frequentemente la concentrazione-soglia di contaminazione è il V.

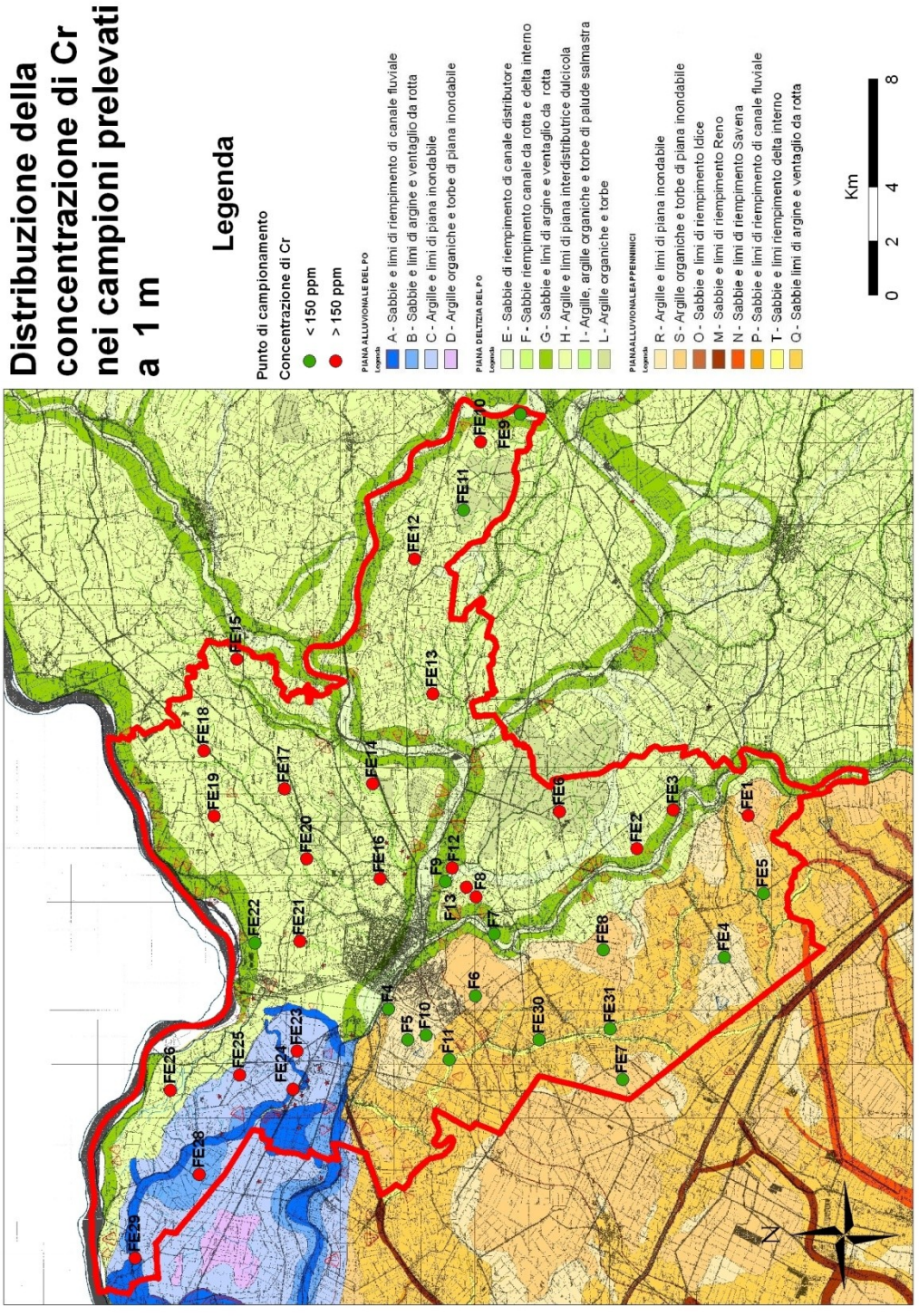


Figura 7.4.24– Distribuzione della concentrazione di Cr nei campioni prelevati a 1 m di profondità posta a confronto con la concentrazione-soglia di contaminazione fissata dal D.Lgs. 152/06 in 150 ppm.

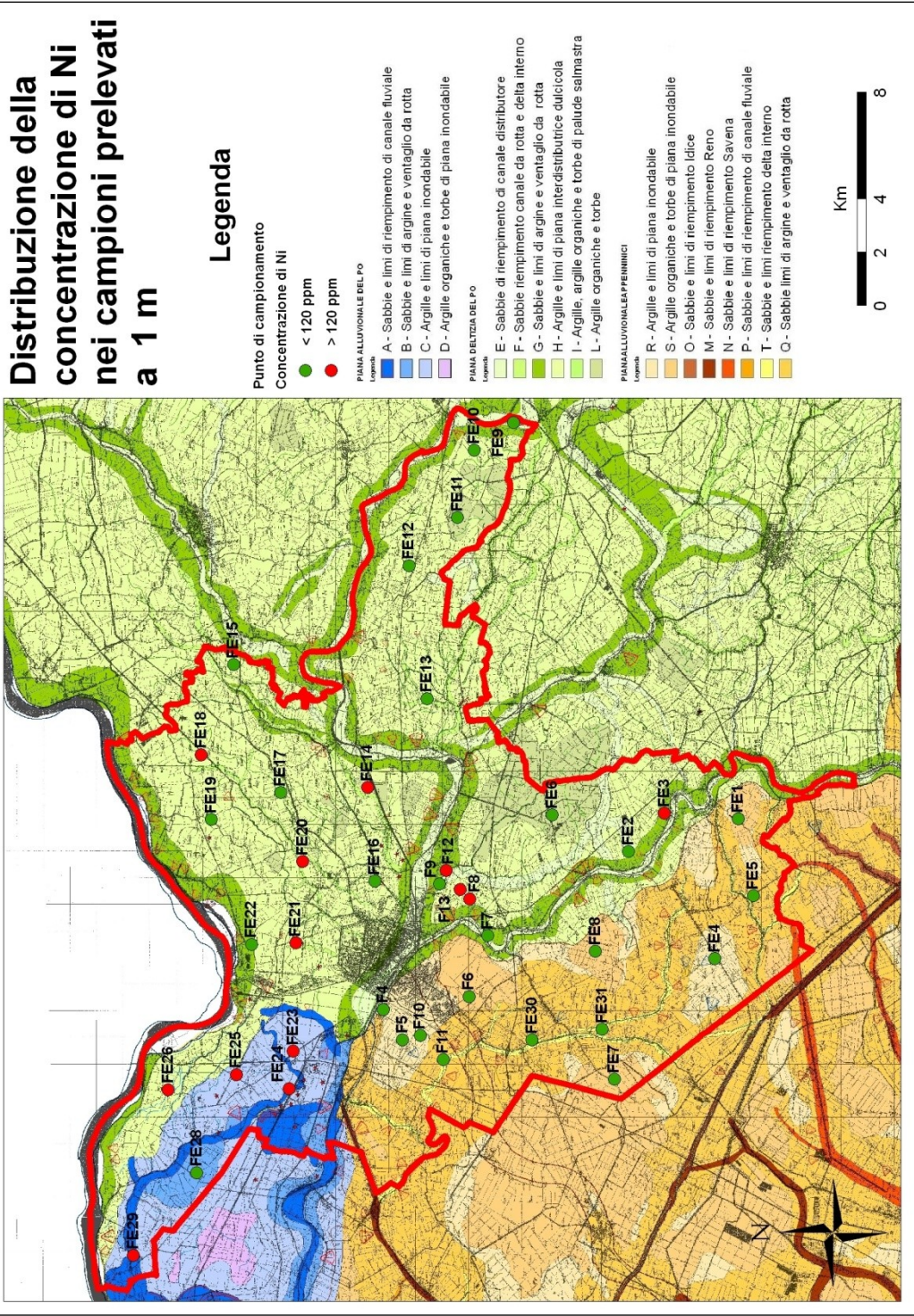


Figura 7.4.25– Distribuzione della concentrazione di Ni nei campioni prelevati a 1 m di profondità posta a confronto con la concentrazione-soglia di contaminazione fissata dal D.Lgs. 152/06 in 120 ppm.

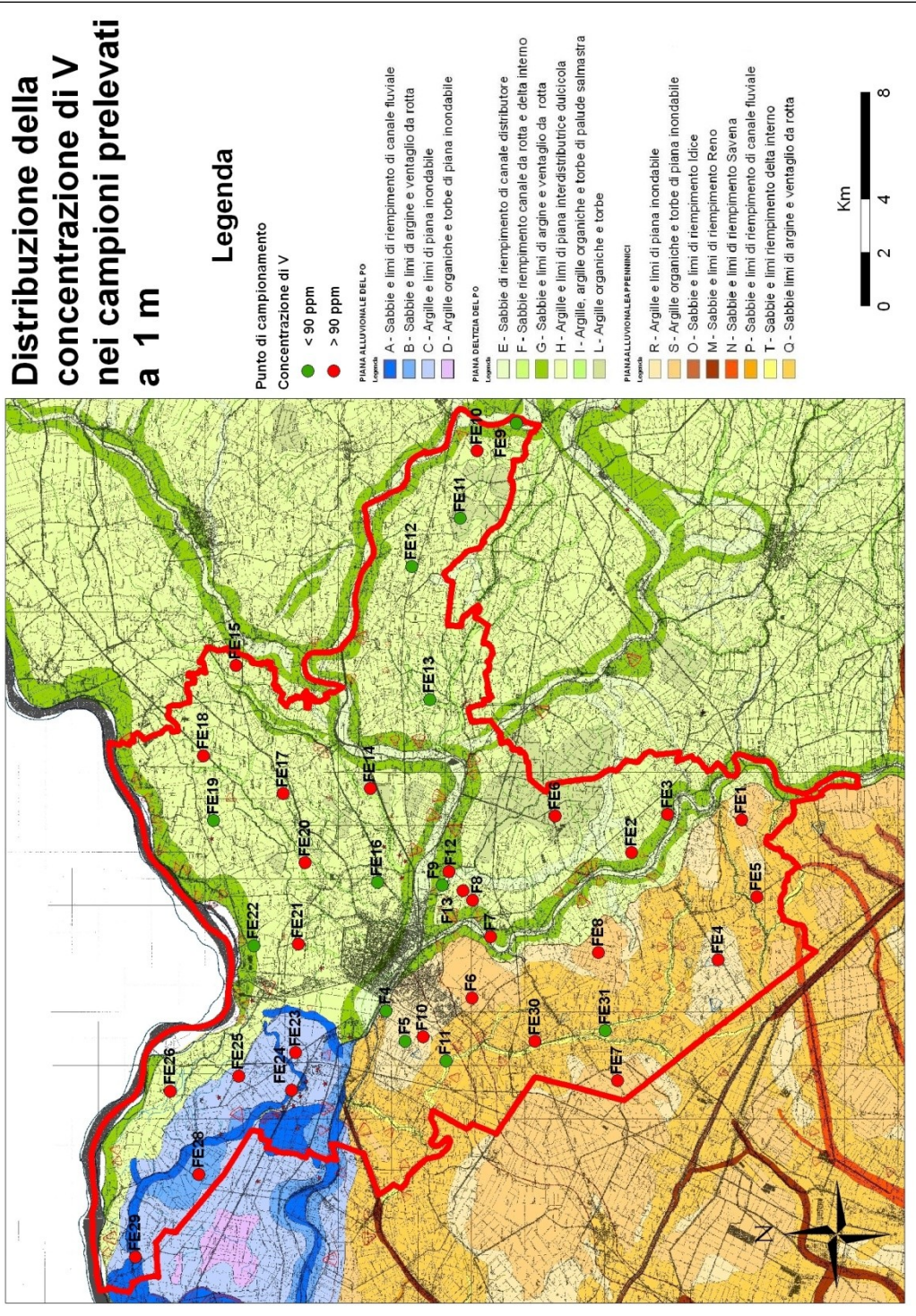


Figura 7.4.26– Distribuzione della concentrazione di V nei campioni prelevati a 1 m di profondità posta a confronto con la concentrazione-soglia di contaminazione fissata dal D.Lgs. 152/06 in 90 ppm.

Per tentare di ottenere una più dettagliata caratterizzazione del tenore di fondo naturale dei metalli pesanti nel Comune di Ferrara sono stati calcolati i valori minimi e massimi di background per ogni classe granulometrica (tabella 7.4.9). E' necessario ammettere però che i risultati ottenuti sono da considerare solo come valori indicativi in quanto per una corretta determinazione del tenore di fondo di ogni classe dovrebbe essere progettata una specifica e dettagliata campagna di campionamento che, visto il carattere più generale di questa tesi, non è stata da noi realizzata.

Elemento	Popolazione padana						Popolazione appenninica			
	Classe P1 (sabbia)		Classe P2 (limo-argilla)		Classe P3 (argilla)		Classe A1 (limo)		Classe A2 (argilla)	
	min	Max	min	Max	min	Max	min	Max	min	Max
Cr	120	171	119	220	219	263	79	106	121	154
Ni	51	79	75	155	112	176	56	67	66	79
V	45	72	90	123	117	161	73	92	121	145
Pb	13	25	13	20	16	25	16	19	13	19
Cu	12	32	35	60	52	79	39	71	53	59
Zn	32	65	55	80	83	108	53	87	71	91
Co	6	9	11	18	17	21	9	12	12	17

Tabella 7.4.9 – Tenore di fondo dei metalli pesanti analizzati, espresso in termini di concentrazione minima e massima (ppm), suddivisione dei valori secondo le classi granulometriche.

Analizzando la tabella 15 si nota prima di tutto che la natura dei processi geologici e geomorfologici, responsabili della complessa architettura della pianura alluvionale e deltizia, ha un peso notevole nell'influenzare la distribuzione dei metalli pesanti. Infatti come per i sedimenti si osserva una graduale variazione di granulometria procedendo dai depositi più grossolani a quelli più fini, anche per le concentrazioni dei metalli si verifica un fenomeno analogo, testimoniato dall'esistenza di ampi campi di sovrapposizione tra i tenori di fondo relativi a classi granulometriche adiacenti. Sebbene si evidenzino tali sovrapposizioni si può notare però un generale aumento sia delle soglie inferiori che superiori del background man mano che si passa da sedimenti grossolani a sedimenti fini, soprattutto nel caso di Cr, Ni e V. L'ipotesi fatta al termine della caratterizzazione geochemica dei sedimenti secondo la quale il contenuto in metalli pesanti dei terreni agricoli profondi è legato alla percentuale di frazione fine al loro interno, è chiaramente confermata. Se nuovamente si prendono in considerazione le concentrazioni-soglia di contaminazione fissati dal D. Lgs. 152/06, e le si confronta con i valori all'interno dei quali oscilla il tenore del background naturale dei metalli pesanti, si nota come i più marcati superamenti si realizzano in corrispondenza delle classi granulometriche più fini. Tra queste assume una particolare rilevanza la classe P3 per la quale i limiti inferiori di Cr (219 ppm) e V (117 ppm) si

posizionano nettamente al di sopra dei relativi limiti di legge, fissati rispettivamente a 150 e 90 ppm. Tale risultato è confermato dallo studio svolto da Bianchini et al. (2002) sulla caratterizzazione geochemica dei sedimenti fini nel territorio ferrarese, i cui risultati sono proposti nella tabella comparativa 7.4.10.

Elemento	Popolazione padana				Popolazione appenninica			
	Classe P3 (argilla)		Bianchini et al. (argilla)		Classe A2 (argilla)		Bianchini et al. (argilla)	
	min	Max	min	Max	min	Max	min	Max
Cr	219	263	195	288	121	154	101	143
Ni	112	176	106	162	66	79	69	94
V	117	161	108	177	121	145	117	163
Pb	16	25	20	40	13	19	14	24
Zn	83	108	91	136	71	91	104	124
Co	17	21	15	29	12	17	16	21

Tabella 7.4.10– Tabella comparativa che mostra le concentrazioni minime e massime di Cr, Ni, V, Pb, Zn e Co (ppm) nelle classi granulometriche più fini campionate nel Comune di Ferrara (classe P3 e A2); alla sinistra di ogni classe sono riportati i risultati delle analisi condotte da Bianchini et al. (2002) su sedimenti analoghi.

7.5 - Campioni superficiali

Generalmente non si osservano sostanziali differenze tra il chimismo dei campioni superficiali ed i campioni prelevati a 1 m.

Le uniche variazioni composizionali riguardano (tabella 7.5):

- i campioni F12S ed FE29A (classe P3) per i quali si assiste ad un calo nella concentrazione di Al_2O_3 , Fe_2O_3 e K_2O rispetto ai corrispettivi “profondi”, che si traduce, come confermato da un’analisi visiva e tattile del campione, in una diminuzione della frazione fine rispetto a quella grossolana.
- i campioni FE11A, FE12A, FE13A, FE19A ed FE22A per i quali si assiste ad un aumento della concentrazione di Al_2O_3 , Fe_2O_3 e K_2O , indici di un aumento della frazione fine rispetto a quella grossolana: l’analisi del campione a mano ha evidenziato infatti un passaggio da una granulometria sabbiosa (classe P1) ad una limoso-argillosa (classe P2).
- i campioni FE14A, FE25A, FE28A (classe P2) per i quali si assiste ad un aumento della concentrazione di Al_2O_3 , Fe_2O_3 e K_2O che si riflette in uno spostamento composizionale verso la classe granulometrica più fine (classe P3).
- il campione FE6B che, pur mantenendo invariato il chimismo e l’apparente granulometria, aumenta i propri rapporti Cr/Al_2O_3 e Ni/Al_2O_3 fino ad allinearsi con il trend della popolazione padana.

- il campione F5P che passa dalla classe dei limi argillosi (classe A1) alla classe delle argille limose (classe A2), come confermato da un aumento del tenore di Al_2O_3 , Fe_2O_3 e K_2O .
- il campione FE30A (classe A2), soggetto ad una diminuzione delle concentrazioni di Al_2O_3 , Fe_2O_3 e K_2O .

Campione	Al_2O_3 1m (wt %)	Al_2O_3 30cm (wt %)	Var. (wt %)	K_2O 1m (wt %)	K_2O 30cm (wt %)	Var. (wt %)	Fe_2O_3 1m (wt %)	Fe_2O_3 30cm (wt %)	Var. (wt %)
F12	16,23	13,32	-2,91	2,68	2,17	-0,51	6,65	5,04	-1,61
FE29	16,12	14,20	-1,92	3,14	2,59	-0,55	7,82	5,89	-1,93
FE11	11,11	15,26	4,15	2,49	2,79	0,30	4,01	6,00	1,99
FE12	10,45	13,52	3,07	2,15	2,58	0,43	3,78	5,43	1,65
FE13	10,94	13,59	2,64	2,40	2,48	0,08	4,31	5,48	1,17
FE19	10,71	12,06	1,35	2,14	2,22	0,08	4,28	4,77	0,49
FE22	10,44	13,78	3,34	2,35	2,70	0,35	3,76	5,80	2,04
FE14	13,80	15,94	2,14	2,53	2,87	0,34	7,17	7,26	0,09
FE25	13,61	16,26	2,65	2,53	3,13	0,60	6,61	7,54	0,93
FE28	14,09	16,13	2,04	2,57	2,89	0,32	6,23	7,69	1,46
F5P	13,80	15,41	1,61	2,38	2,62	0,24	5,19	6,47	1,28
FE30	15,09	13,99	-1,10	2,99	2,73	-0,26	6,73	5,44	-1,29

Tabella 7.5 – Analisi delle variazioni composizionali in termini di Al_2O_3 , K_2O e Fe_2O_3 relative ai campioni per i quali è stato individuato un cambiamento di classe granulometrica mediante il riconoscimento di un'evidente variazione composizionale.

Sebbene a fianco di queste variazioni composizionali e granulometriche più evidenti se ne possano osservare anche altre, la loro entità è così ridotta che i campioni ad esse soggette non subiscono alcun cambiamento di classe granulometrica.

Come dimostra la tabella 7.5 le macrovariazioni composizionali riguardano un numero limitato di campioni e risultano essere di moderata entità. Considerando anche il contesto geomorfologico in cui è inserito il Comune di Ferrara, fino a qualche secolo fa caratterizzato da un'intensa dinamica fluviale, è possibile affermare che complessivamente non si registrano nei siti di campionamento delle nette variazioni granulometriche verticali.

Alla luce dei risultati ottenuti si è scelto, per una migliore caratterizzazione geochimica dei sedimenti prelevati a 30 cm, di ridistribuire nuovamente i campioni all'interno delle cinque classi granulometriche finora utilizzate, tenendo conto dei mutamenti composizionali dei campioni sopra citati. La classificazione aggiornata per i sedimenti superficiali risulta essere la seguente:

- Sedimenti grossolani del Po (P1): la classe comprende i campioni F9S e FE16A che, ad un'analisi visiva e tattile, hanno mostrato una granulometria tendenzialmente sabbiosa.
- Sedimenti intermedi del Po (P2): la classe comprende i campioni F7S, F8S, F12S, F13S, FE2A, FE3A, FE9A, FE10A, FE11A, FE12A, FE13A, FE15A, FE17A, FE18A, FE19A,

FE20A, FE21A, FE22A, FE23A, FE24A, FE26A ed FE29A, la cui tessitura oscilla da “loam” (Shepard, 1952) a quella corrispondente all’argilla limosa.

- Sedimenti fini del Po (P3): la classe comprende i campioni FE6A, FE14A, FE25A ed FE28A che mostrano una tessitura variabile dall’argilla limosa all’argilla.
- Sedimenti appenninici grossolani (A1): la classe comprende i campioni F4S, F11S, FE4A, FE30A ed FE31A di natura prevalentemente limosa.
- Sedimenti appenninici fini (A2): la classe comprende i campioni F5S, F6S, F10S, FE1A, FE5A, FE7A, FE8A di granulometria prevalentemente argillosa.

I valori degli elementi maggiori, espresse in percentuale peso dei relativi ossidi, riassunti utilizzando il loro range di variazione composizionale sono visibili nella tabella 7.5.1.

Elemento	Popolazione totale		Fiume Po		Fiumi appenninici	
	min	Max	min	Max	min	Max
SiO ₂	47,94	70,26	47,94	70,26	48,31	54,00
TiO ₂	0,32	0,84	0,32	0,84	0,52	0,82
Al ₂ O ₃	9,74	19,98	9,74	19,98	12,80	18,12
Fe ₂ O ₃	2,75	8,21	2,75	8,21	4,44	7,66
MnO	0,08	0,15	0,08	0,15	0,13	0,15
MgO	2,16	4,32	2,67	4,32	2,16	2,62
CaO	1,85	11,02	1,85	11,02	5,82	10,91
Na ₂ O	0,28	1,80	0,33	1,80	0,28	0,67
K ₂ O	2,00	3,78	2,00	3,78	2,24	3,77
P ₂ O ₅	0,07	0,36	0,07	0,36	0,14	0,29
LOI	3,61	16,41	3,61	15,63	10,73	16,41

Tabella 7.5.1 – Concentrazioni minime e massime degli elementi maggiori e minori (wt %) calcolate sia per l’intero dataset di campioni prelevati a 30 cm che per le popolazioni dei sedimenti padani e appenninici.

I valori estremi di concentrazione degli elementi maggiori, sia minimi che massimi, corrispondono per la quasi totalità ai campioni che appartengono alla popolazione padana. Inoltre il range di variazione di ogni ossido è più elevato all’interno di quest’ultima piuttosto che in quella appenninica, a testimonianza della maggior eterogeneità litologica che contraddistingue il bacino idrografico del fiume Po rispetto a quello dei fiumi appenninici.

All’interno della famiglia di campioni legati al fiume Po le concentrazioni estreme degli elementi maggiori e minori possono essere principalmente ricondotte al campione FE6A (classe P3 delle argille), responsabile dei più alti tenori di TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e K₂O e dei più bassi tenori di MnO, CaO, Na₂O, e al campione FE16A (classe P1 delle sabbie) che, al contrario, è responsabile dei più alti tenori di SiO₂, Na₂O e dei più bassi tenori di TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃.

Un’analoga situazione si riscontra per quanto riguarda i campioni legati ai fiumi appenninici: infatti gli alti tenori di Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 e K_2O e i bassi tenori di Na_2O e CaO possono essere ricondotti ad un campione appartenente alla classe A2 delle argille limose (FE1A), mentre i più alti tenori di SiO_2 , CaO e Na_2O e i più bassi tenori di Al_2O_3 vengono ricondotti ad un campione appartenente alla classe P1 delle sabbie (FE4A). Da un’analisi comparativa tra gli intervalli di variazione relativi ai campioni prelevati a 1 m e quelli prelevati a 30 cm non risultano significative variazioni nelle composizioni degli ossidi, eccezion fatta per un aumento del massimo tenore di SiO_2 da 63,65% a 70,26% interno ai sedimenti di provenienza padana.

Analogamente a quanto svolto per i campioni prelevati alla profondità di 1 m, sono state realizzate delle matrici di correlazione che permettono di visualizzare le correlazioni esistenti tra gli elementi chimici analizzati.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	LOI
SiO_2	1,00										
TiO_2	-0,87	1,00									
Al_2O_3	-0,74	0,87	1,00								
Fe_2O_3	-0,87	0,94	0,93	1,00							
MnO	-0,38	0,24	-0,03	0,19	1,00						
MgO	-0,24	0,36	0,02	0,13	0,36	1,00					
CaO	-0,20	0,03	-0,39	-0,12	0,57	0,64	1,00				
Na_2O	0,94	-0,88	-0,88	-0,93	-0,25	-0,03	0,08	1,00			
K_2O	-0,39	0,66	0,87	0,77	-0,21	-0,03	-0,51	-0,60	1,00		
P_2O_5	-0,31	0,34	0,07	0,19	0,42	0,29	0,30	-0,23	-0,09	1,00	
LOI	-0,77	0,47	0,39	0,48	0,29	-0,12	0,09	-0,71	-0,07	0,35	1,00

Tabella 7.5.2– Matrice di correlazione degli elementi maggiori e minori relativa ai sedimenti prelevati alla profondità di 30 cm e appartenenti alla popolazione padana.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	LOI
SiO_2	1,00										
TiO_2	-0,65	1,00									
Al_2O_3	-0,73	0,94	1,00								
Fe_2O_3	-0,70	0,99	0,98	1,00							
MnO	0,31	0,03	-0,24	-0,07	1,00						
MgO	0,05	0,62	0,50	0,57	0,17	1,00					
CaO	0,69	-0,79	-0,90	-0,85	0,43	-0,30	1,00				
Na_2O	0,95	-0,80	-0,88	-0,85	0,34	-0,12	0,86	1,00			
K_2O	-0,43	0,86	0,92	0,90	-0,19	0,69	-0,77	-0,65	1,00		
P_2O_5	0,25	0,02	0,03	0,04	0,25	-0,02	-0,03	0,11	0,23	1,00	
LOI	-0,37	-0,40	-0,31	-0,36	-0,30	-0,83	0,08	-0,16	-0,62	-0,37	1,00

Tabella 7.5.3 – Matrice di correlazione degli elementi maggiori e minori relativa ai sedimenti prelevati alla profondità di 30 cm e appartenenti alla popolazione appenninica.

Analizzando dettagliatamente le matrici di correlazione qui proposte e confrontando i coefficienti in esse inseriti con quelli riferiti ai campioni prelevati a 1 m (tabelle 7.5.2 e 7.5.3) non emergono sostanziali differenze, pertanto si può affermare che le considerazioni espresse per questi ultimi conservano la propria validità anche nel caso dei terreni “superficiali”.

(1) l’anticorrelazione per entrambe le popolazioni tra SiO_2 e Al_2O_3 (r^2 fiume Po = 0,48; r^2 fiumi appenninici = 0,52) (figura 7.5.1) e la correlazione positiva tra SiO_2 e Na_2O (r^2 fiume Po = 0,89; r^2 fiumi appenninici = 0,90) (figura 7.5.2) ad indicare la presenza di un plagioclasio albitico concentrato nella frazione grossolana del sedimento.

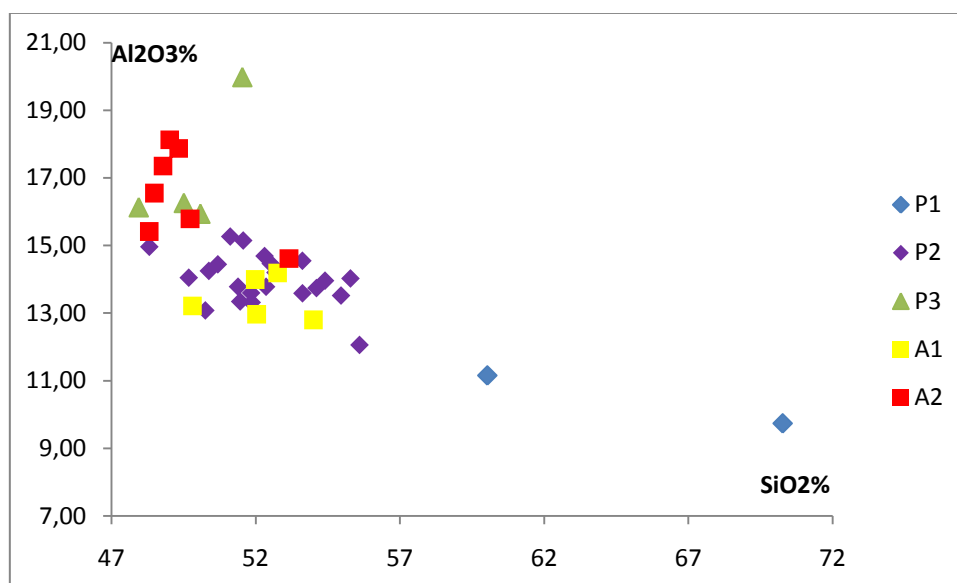


Figura 7.5.1 - Diagramma di variazione Al_2O_3 - SiO_2 per i campioni prelevati a 30 cm; le sigle “P” indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle “A” indicano quelli legati ai fiumi appenninici

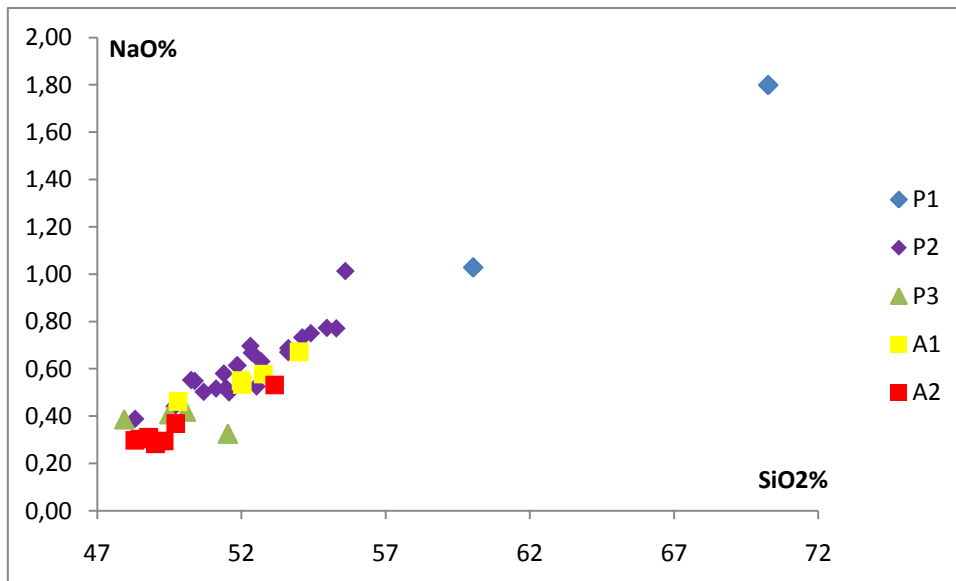


Figura 7.5.2 - Diagramma di variazione Na₂O-SiO₂ per i campioni prelevati a 30 cm; le sigle “P” indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle “A” indicano quelli legati ai fiumi appenninici

Anche per i terreni superficiali appenninici emerge tuttavia una contemporanea correlazione positiva tra SiO₂ % e Na₂O % e tra CaO % e Na₂O % ($r^2 = 0,74$) (figura 7.5.3), che potrebbe indicare la presenza di un feldspato a composizione più anortitica.

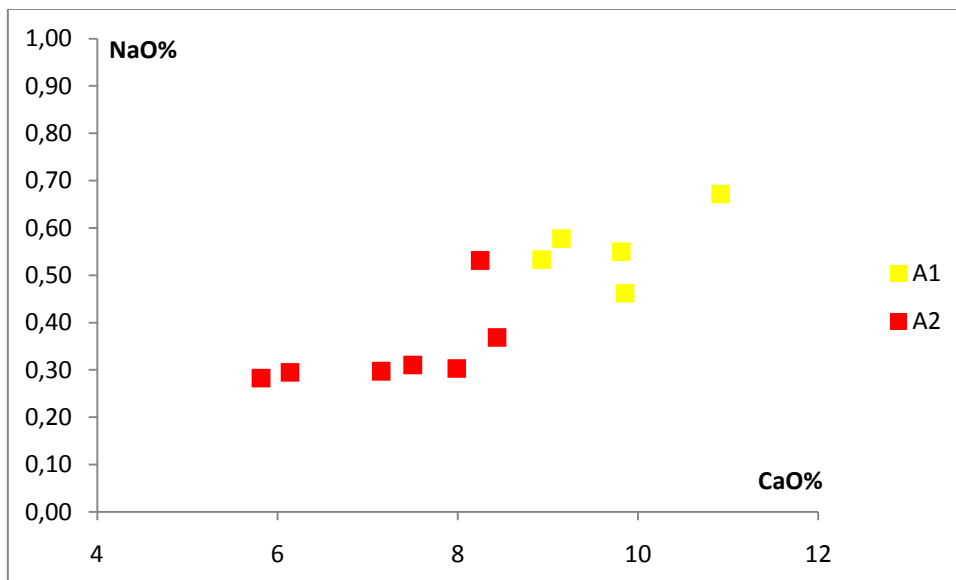


Figura 7.5.3 - Diagramma di variazione Na₂O-CaO per i campioni prelevati alla profondità di 30 cm; le sigle “A” indicano quelli legati ai fiumi appenninici; il passaggio da colori più chiari a colori più scuri indica una diminuzione di granulometria.

(2) la correlazione positiva di Al₂O₃ % e K₂O % (r^2 Po = 0,75; r^2 fiumi appenninici = 0,84), ossidi che, concentrandosi preferibilmente all'interno della frazione fine, indicano la presenza di un minerale argilloso quale l'illite (figura 7.5.4).

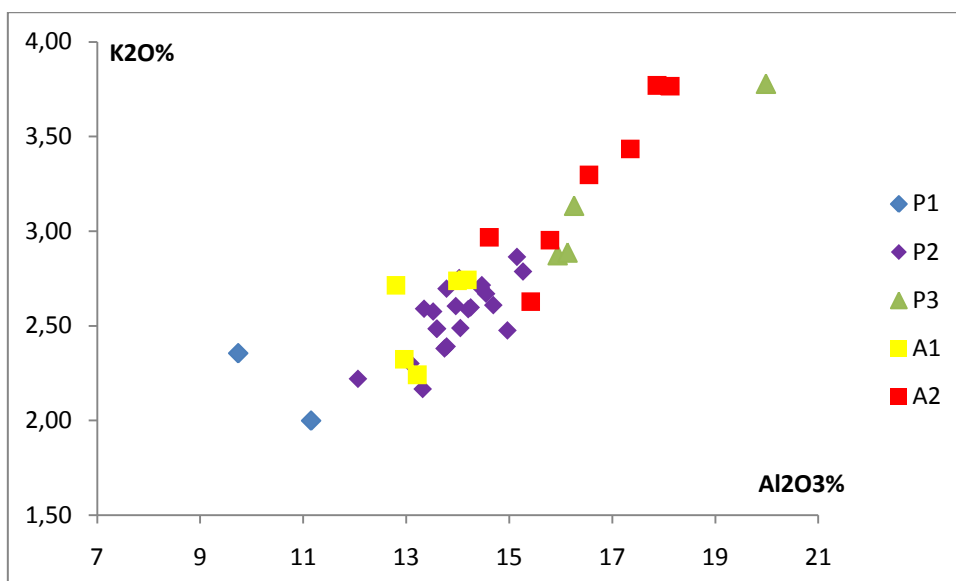


Figura 7.5.4 - Diagramma di variazione $K_2O-Al_2O_3$ per i campioni a 30 cm; le sigle “P” indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle “A” indicano quelli legati ai fiumi appenninici;

(3) la correlazione positiva, per entrambe le popolazioni, tra Al_2O_3 % e Fe_2O_3 % (r^2 Po = 0,87; r^2 fiumi appenninici = 0,95) (figura 7.5.5) e tra Al_2O_3 e TiO_2 (r^2 fiumi fiume Po = 0,76; r^2 fiumi appenninici = 0,89) (figura 7.5.6), ad indicare la presenza di una componente tessiturale fine costituita da minerali argillosi, ossidi e idrossidi di Fe a Al.

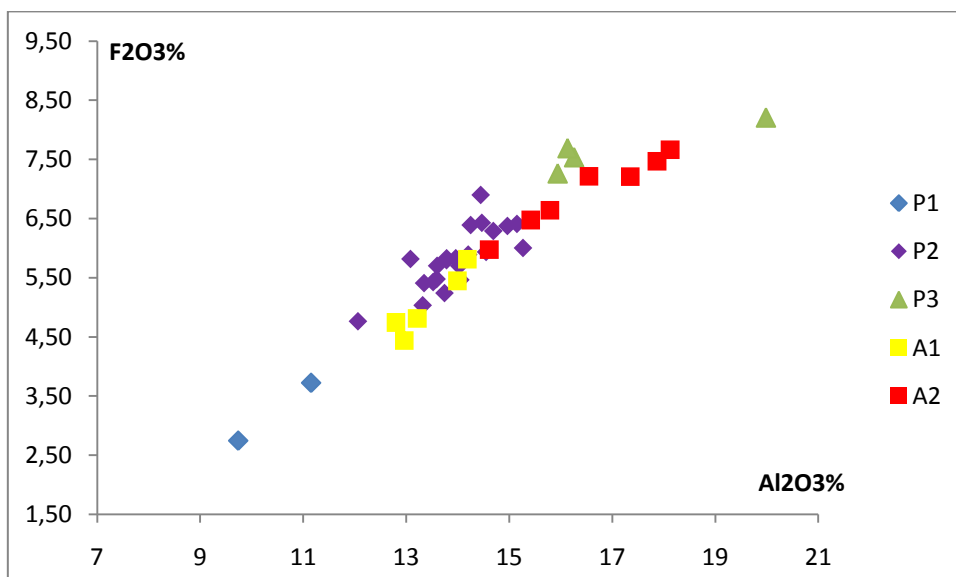


Figura 7.5.5 - Diagramma di variazione $Fe_2O_3-Al_2O_3$ per i campioni a 30 cm; le sigle “P” indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle “A” indicano quelli legati ai fiumi appenninici; il passaggio da colori più chiari a colori più scuri indica una diminuzione di granulometria.

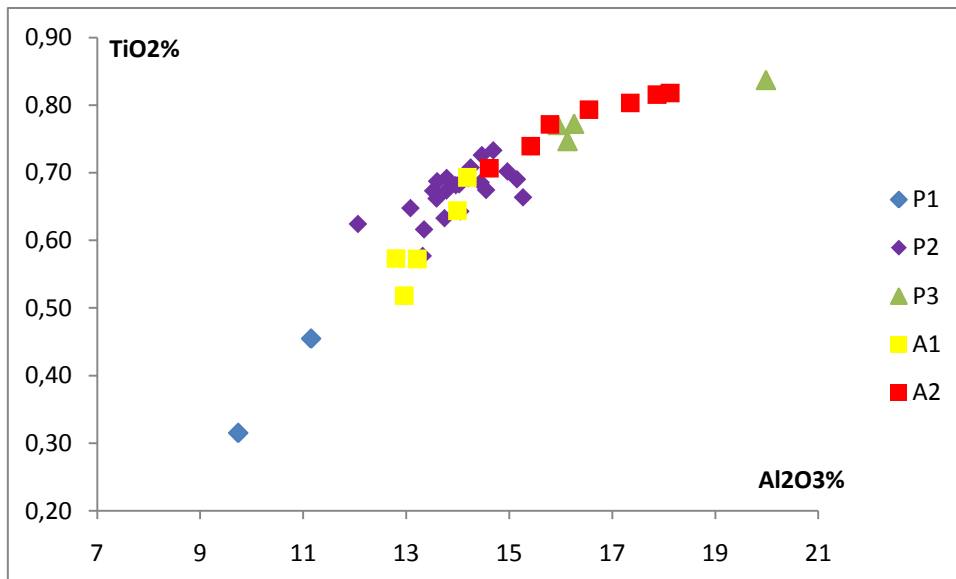


Figura 7.5.6 - Diagramma di variazione $TiO_2-Al_2O_3$ per i campioni prelevati a 30 cm; le sigle "P" indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle "A" indicano quelli legati ai fiumi appenninici; per entrambi il passaggio da colori più chiari a colori più scuri indica una diminuzione di granulometria.

(4) l'anticorrelazione tra Al_2O_3 % e CaO % per la popolazione appenninica ($r^2 = 0,81$) e per i sedimenti intermedio-fini della popolazione padana ($r^2 = 0,30$), un indizio che per questi sedimenti CaO % è principalmente concentrato all'interno di minerali carbonatici, a loro volta costituenti la frazione intermedio-grossolana; i sedimenti padani più grossolani invece non sembrano mostrare una correlazione ben delineata tra i due ossidi (figura 7.5.7).

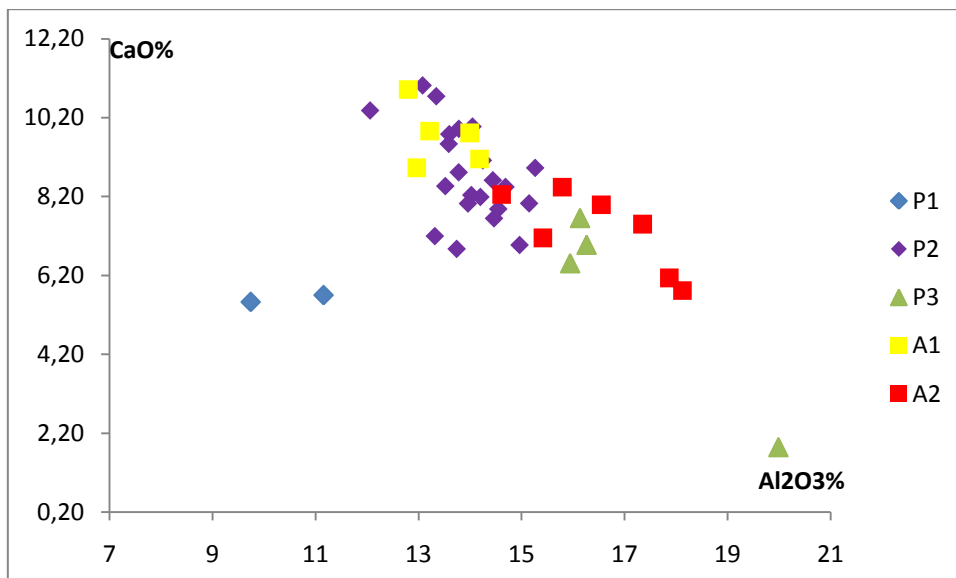


Figura 7.5.7 - Diagramma di variazione $CaO-Al_2O_3$ per i campioni prelevati a 30 cm; le sigle "P" indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle "A" indicano quelli legati ai fiumi appenninici; per entrambi il passaggio da colori più chiari a colori più scuri indica una diminuzione di granulometria.

Come si può notare dalla figura sovrastante i sedimenti padani e appenninici, anche nel caso dei terreni superficiali, mostrano un range di variazione per quanto riguarda la concentrazione di CaO % estremamente simile: la quasi totalità dei campioni infatti ricade all'interno dell'intervallo di concentrazione che va da 6 a 12%; inoltre all'interno di tale intervallo non si osservano delle precise distribuzioni delle classi granulometriche appartenenti alle due popolazioni.

7.5.1) Metalli pesanti

Come già visto per i campioni profondi, esiste una correlazione positiva per entrambe le popolazioni tra MgO % ed elementi di transizione quali Cr ppm ($r^2 = 0,64$) e Ni ppm ($r^2 = 0,45$).

Le classi granulometriche più fini appartenenti ad entrambe le popolazioni, nelle quali si concentrano maggiormente clorite e serpentino, sono caratterizzate da tenori in MgO, Cr e Ni superiori rispetto alle classi più grossolane. Due campioni, analogamente a quanto mostrato durante l'analisi dei campioni prelevati a 1 m, si discostano dai trend delle relative classi di appartenenza, ovvero i campioni F7P ed FE9B appartenenti alla classe P2. Questo fenomeno si manifesterà costantemente all'interno di tutti i seguenti diagrammi di correlazione che riguardano gli elementi in traccia.

Una forte correlazione positiva esiste tra Al_2O_3 % e le concentrazioni dei principali metalli pesanti ovvero Cr (r^2 fiume Po = 0,70; r^2 fiumi appenninici = 0,98), Ni (r^2 fiume Po = 0,71; r^2 fiumi appenninici = 0,82) e V (r^2 fiume Po = 0,94; r^2 fiumi appenninici = 0,96) che unita alla correlazione positiva tra questi elementi di transizione e ossidi quali Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2 , indica che i metalli pesanti tendono a concentrarsi all'interno della frazione fine costituita da minerali argillosi, ossidi e idrossidi di Fe e Al.

Per elementi di transizione quali Cu, Co e Pb che, nei campioni prelevati a 1 m mostravano una correlazione non molto stretta con Al_2O_3 ma sufficientemente chiara, si assiste ad un notevole degrado della qualità della stessa.

Come è stato evidenziato nel corso della caratterizzazione geochimica dei sedimenti prelevati alla profondità di 1 m due dei migliori indici utilizzati per la determinazione della provenienza e della granulometria di un sedimento sono i rapporti Cr/Al_2O_3 e Ni/Al_2O_3 (Amorosi & Sammartino, 2007): tale peculiarità è legata da una parte alla presenza della variabile Al_2O_3 , ossido la cui concentrazione è principalmente legata alla percentuale di frazione fine, e dall'altra di Cr e Ni, elementi che derivano dall'alterazione di rocce basiche e ultrabasiche affioranti nel solo bacino del Po. Il calcolo di tali indici anche per i terreni superficiali ha consentito di confermarne la validità e di mettere in luce le differenze geochimiche tra le due popolazioni. I sedimenti padani risultano essere caratterizzati da un rapporto Cr/Al_2O_3 variabile da 12,5 a 17,9, eccezion fatta per i

campioni F7S ($\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9,9$) ed FE9A ($\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8,3$), mentre ai campioni appenninici è associato un rapporto $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ variabile da 6,6 a 8,5 (figura 7.5.8): in base ai risultati ottenuti è possibile affermare che il limite discriminativo proposto da Amorosi & Sammartino (2007) in corrispondenza del valore “11,5” risulta essere corretto al fine di identificare la provenienza dei campioni. Per quanto riguarda il rapporto $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se per i terreni legati ai fiumi appenninici si rilevano tenori omogenei inferiori alla soglia di discriminazione fissata in corrispondenza del valore “6,3” (Amorosi & Sammartino, 2007), per i terreni legati al fiume Po si registrano, su un totale di 28 campioni, quattro valori lievemente più bassi rispetto al valore atteso, specialmente in corrispondenza dei campioni che anche alla profondità di 1 m hanno mostrato un chimismo costantemente “fuori-trend” (campioni F7S, F9S, FE9A) (figura 7.5.9).

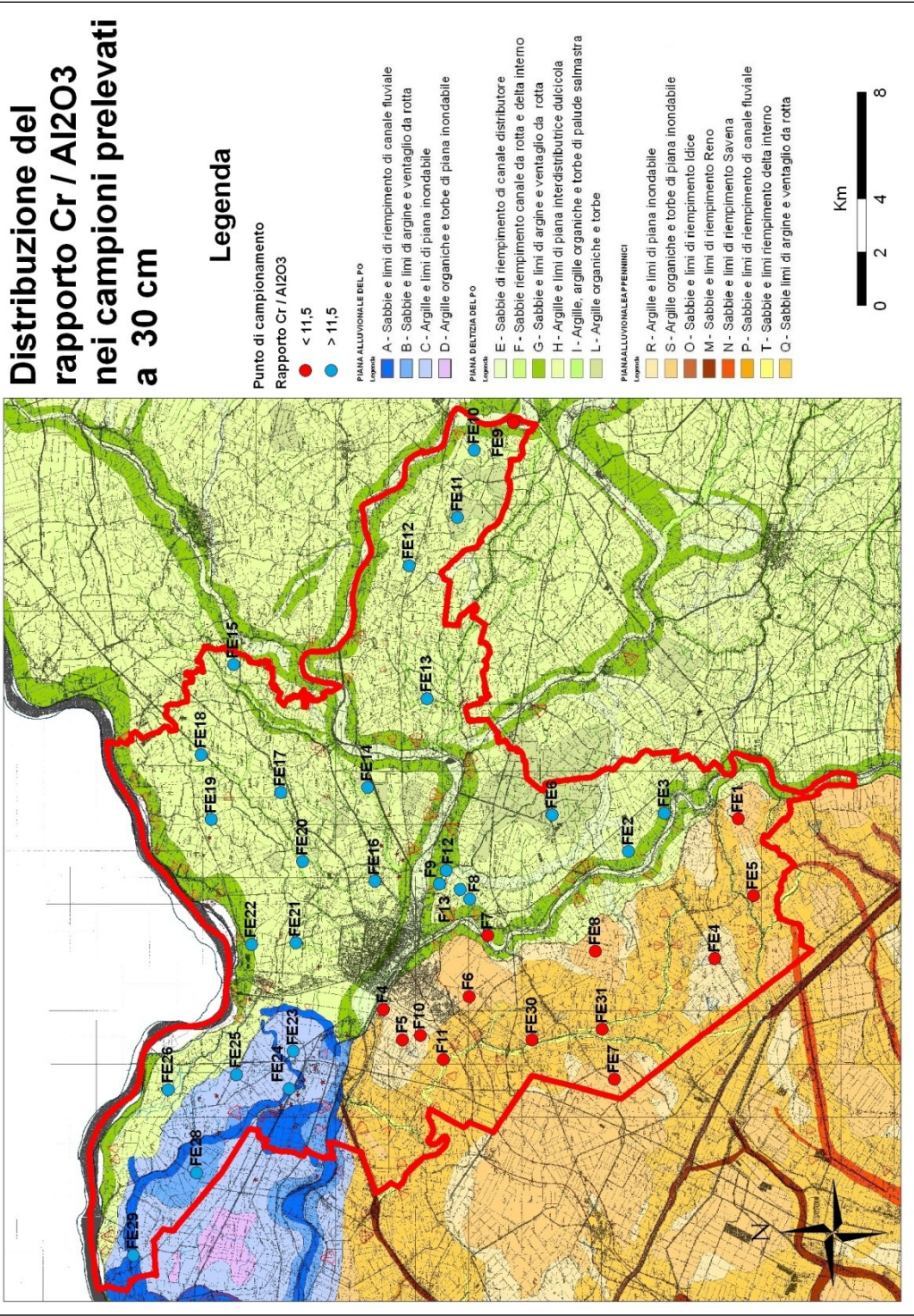


Figura 7.5.8– Distribuzione del rapporto Cr / Al₂O₃ nei sedimenti prelevati alla profondità di 30 cm all'interno del territorio comunale di Ferrara.

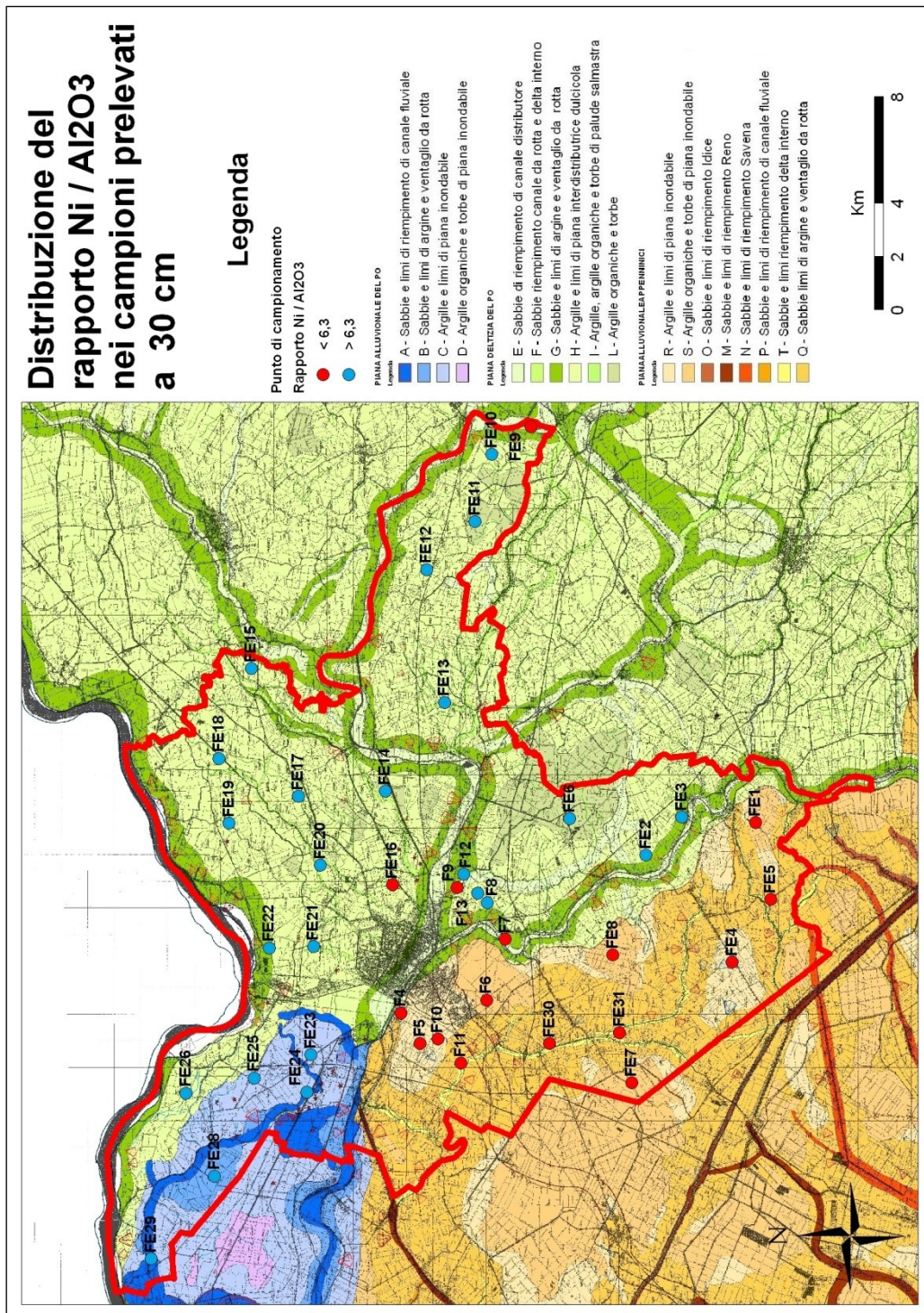


Figura 7.5.9– Distribuzione del rapporto Ni / Al₂O₃ nei campioni prelevati alla profondità di 30 cm all'interno del territorio comunale di Ferrara.

Le migliori correlazioni tra metalli pesanti riguardano Cr, Ni, V e Zn mentre per metalli come Co Cu e Pb si avverte un notevole abbassamento dei coefficienti di correlazione rispetto al caso dei campioni prelevati a 1 m.

La relazione invece tra Ni ppm e Cr ppm, sebbene non consenta una ben netta distinzione tra la popolazione padana e quella appenninica come nel caso dei diagrammi che confrontano la

concentrazione di quest'ultimo con ossidi quali Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , mostra nuovamente come i sedimenti del Po, a differenza di quelli geneticamente legati ai fiumi appenninici, siano caratterizzati complessivamente da alti tenori in Cr e Ni a testimonianza dell'affioramento di rocce femiche e ultrafemiche nel bacino di drenaggio del maggior fiume italiano (figura 7.5.10).

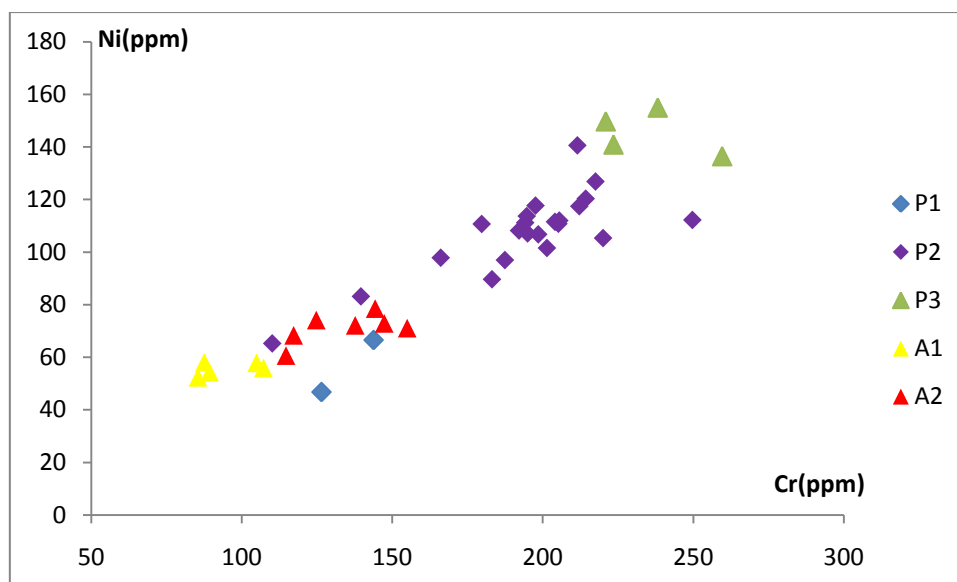


Figura 7.5.10 - Diagramma di variazione Ni-Cr per i sedimenti campionati a 30 cm; le sigle “P” indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle “A” indicano quelli legati ai fiumi appenninici.

Tra i diagrammi che riguardano gli elementi in traccia quelli più significativi per ottenere una suddivisione dei sedimenti campionati in base alla provenienza e alla granulometria corrispondono ai grafici Cr-V e Ni-V, la cui efficacia è dovuta al contemporaneo utilizzo di Cr e Ni e di un elemento che presenta una forte correlazione con Al_2O_3 , ovvero il V (figura 7.5.11). La conferma della validità del grafico si ottiene calcolando il valore dell'indice Cr/V, già proposto come fattore discriminativo nel capitolo 10 relativo agli elementi prelevati alla profondità di 1 m: i sedimenti padani mostrano un rapporto Cr/V che complessivamente oscilla da 1,7 a 3,0 (eccezion fatta per i campioni F7S ed FE9A che presentano valori rispettivamente di 1,3 e 1,5) mentre ai sedimenti appenninici sono associati valori omogenei che oscillano da 1,0 a 1,2. La mappa relativa alla distribuzione di tale indice nei sedimenti campionati alla profondità di 30 cm è rappresentata in figura 7.5.12 nella quale è visibile un'ottima distinzione dei sedimenti in base alla provenienza se viene posta una soglia discriminativa in corrispondenza del valore “1,5”.

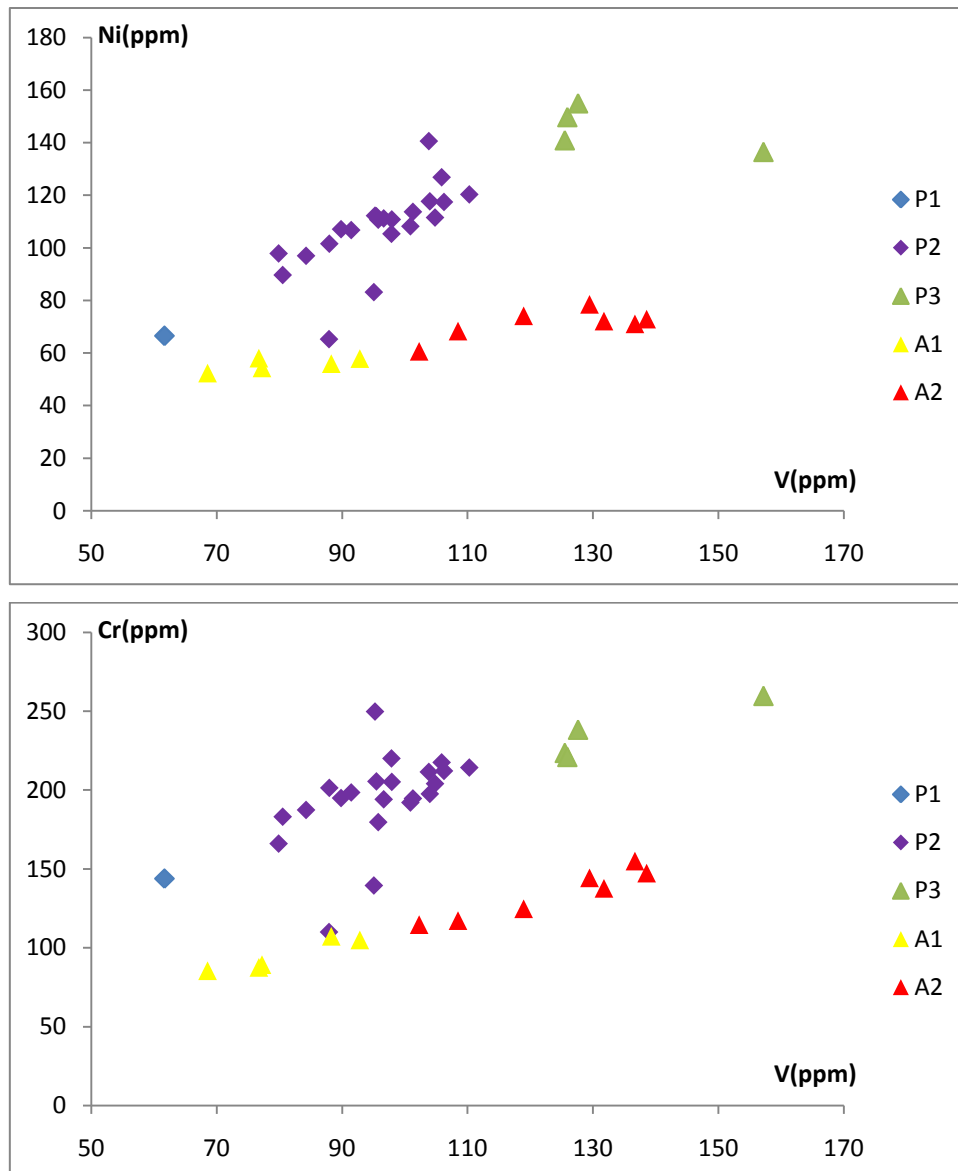


Figura 7.5.11 - Diagrammi di variazione Cr-V e Ni-V per i campioni prelevati a 30 cm; le sigle “P” indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle “A” indicano quelli legati ai fiumi appenninici

A differenza dei campioni utilizzati per il calcolo del tenore di fondo naturale, per i terreni prelevati alla profondità di 30 cm non è stata affrontata una trattazione statistica relativa ai metalli pesanti in quanto la loro concentrazione è stata indagata nel capitolo 15 in termini di “anomalie geochimiche”, ovvero arricchimenti superficiali rispetto al tenore di fondo naturale.

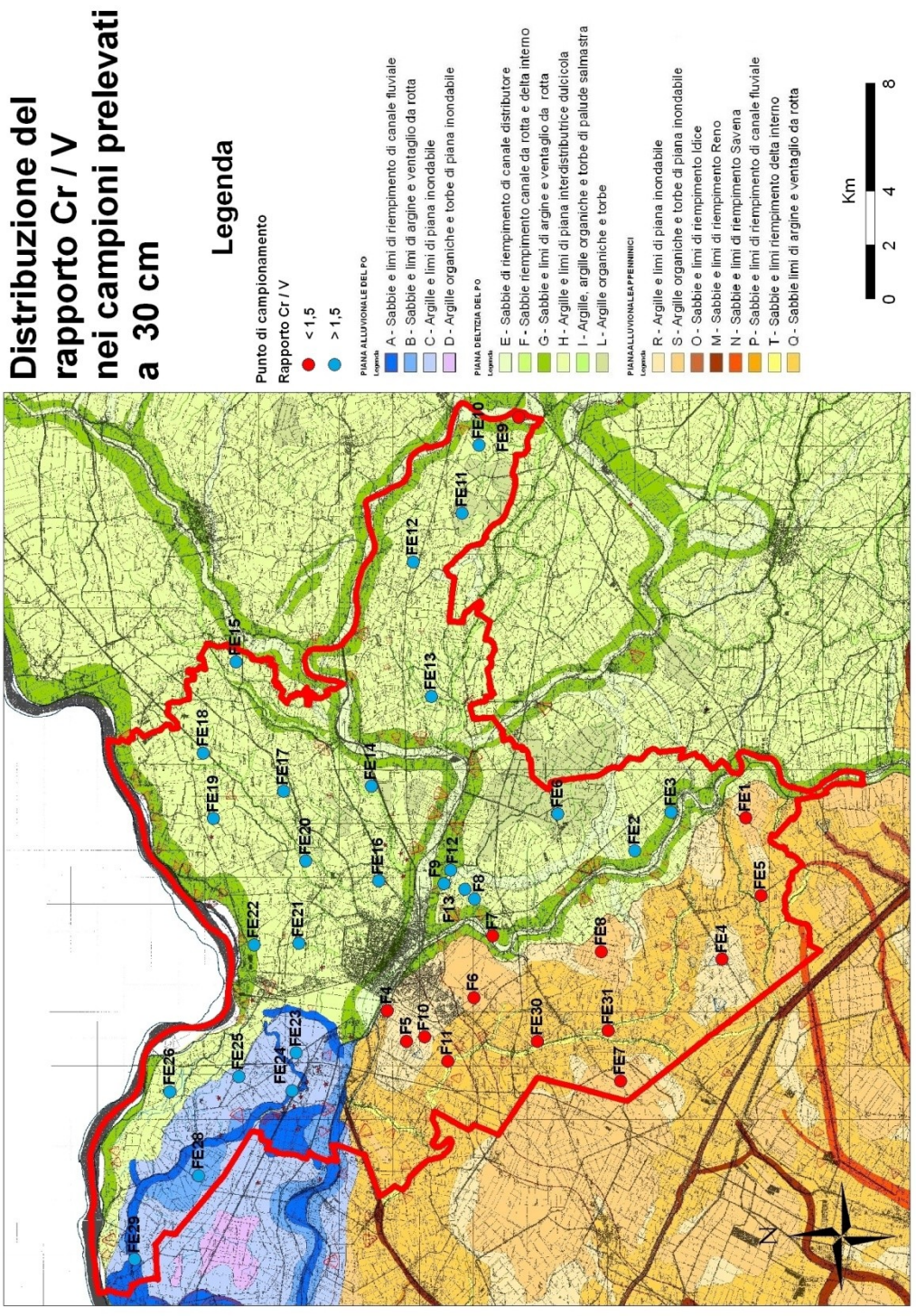


Figura 7.5.12- Distribuzione del rapporto Cr/V nei campioni prelevati alla profondità di 30 cm all'interno del territorio comunale di Ferrara.

7.6) Analisi granulometriche

La caratterizzazione geochimica eseguita sia sui campioni prelevati alla profondità di 1 m che alla profondità di 30 cm ha messo in evidenza lo stretto rapporto che lega la geochimica e la tessitura dei sedimenti. Poiché questo legame è stato individuato a partire da una classificazione dei campioni basata su una stima visiva e tattile, si è scelto di eseguire una serie di analisi granulometriche principalmente allo scopo di verificare la correttezza di tale suddivisione. Come verrà poi evidenziato nel corso di questo capitolo, le analisi effettuate hanno consentito di ottenere nuove conferme riguardo la distribuzione dei principali elementi maggiori ed elementi in traccia all'interno delle diverse frazioni granulometriche.

A tal proposito quindi sono stati selezionati, all'interno delle cinque classi granulometriche alcuni campioni rappresentativi. Per mettere in luce eventuali variazioni tessiturali verticali non evidenziate dall'analisi del campione a mano si è scelto di considerare solamente i campioni che, stando ai risultati di tale analisi e ai dati chimici, non mostravano significativi mutamenti. I terreni "campione" per ogni classe granulometrica sono indicati nella tabella 7.6.1 sottostante.

Campione		Descrizione campione a mano 1 m	Descrizione campione a mano 30 cm	Classe granulometrica
P.O.	FE16	sabbia	sabbia	sedimenti grossolani - P1
	F9	sabbia	sabbia limosa	sedimenti grossolani - P1
	FE3	terreno franco	terreno franco	sedimenti intermedi - P2
	FE18	argilla limosa	argilla limosa	sedimenti intermedi - P2
	FE20	limo argilloso	limo	sedimenti intermedi - P2
	FE23	limo	limo	sedimenti intermedi - P2
	FE6	argilla	argilla limosa	sedimenti fini - P3
Appenninici	F4	limo	limo	sedimenti grossolani - A1
	FE31	limo argilloso	limo argilloso	sedimenti grossolani - A1
	FE1	argilla	argilla	sedimenti fini - A2
	FE5	argilla limosa	argilla limosa	sedimenti fini - A2
	FE8	argilla	argilla	sedimenti fini - A2

Tabella 7.6.1 – Terreni sottoposti all'analisi granulometrica; vengono riportate le descrizioni dei campioni prelevati a diverse profondità e la relativa classificazione sulla base dei criteri granulometrici descritti nel capitolo 10.

L'analisi della frazione fine attraverso il sedigrafo offre le proporzioni relative di limo e argilla presenti in essa: dalla conoscenza del peso netto della frazione fine e delle percentuali delle due componenti è stato possibile calcolare i pesi netti delle due frazioni granulometriche. A questo punto, avendo a disposizione anche i pesi delle sabbie estratte attraverso la setacciatura a umido sono state calcolate, per ogni campione, le proporzioni relative delle tre principali componenti (Wentworth, 1922) che costituiscono i sedimenti analizzati (tabelle 7.6.2 e 7.6.3):

- sabbia, che comprende i clasti di diametro compreso tra 2 mm e 63 μm
- silt, che comprende i clasti di diametro compreso tra 63 e 3,9 μm

- argilla, che comprende i clasti di diametro inferiore a 3,9 µm

A conferma del contesto geomorfologico dell'area in cui è inserito il Comune di Ferrara, soprattutto in termini facies deposizionali e di energia idrodinamica dei principali rami fluviali che lo interessano, l'analisi tessiturale dei campioni ha escluso la presenza di una componente ghiaiosa. Alla luce di quanto emerso quindi, per la classificazione dei campioni sono state plottate le proporzioni relative delle tre frazioni granulometriche fondamentali all'interno del diagramma classificativo dei sedimenti ad alto contenuto di materiale fine, applicabile solamente in caso di un tenore di ghiaia inferiore al 10 % (Shepard, 1954).

Campione	Classificazione campione a mano	Classe granulometrica	Sabbia wt %	Limo wt %	Argilla wt %	Classificazione Shepard (1954)	Classe granulometrica
P	FE16B	sabbia	95,99	2,69	1,31	sabbia	P1
	F9P	sabbia	94,15	4,2	1,66	sabbia	P1
	FE3B	loam	30,4	31,82	37,78	loam	P2
	FE18B	argilla limosa	0,39	40,73	58,88	argilla limosa	P2
	FE20B	limo argilloso	7,87	64,7	27,43	limo argilloso	P2
	FE23B	limo	25,34	54,42	20,24	loam	P2
FE6B	argilla	0,53	21,52	77,95	argilla	P3	
Appenninici	F4P	limo	43,49	40,87	15,65	sabbia siltosa	A1
	FE31B	limo argilloso	6,57	66,54	26,89	limo argilloso	A1
	FE1B	argilla	0,43	13,61	85,97	argilla	A2
	FE5B	argilla limosa	0,4	40,38	59,22	argilla limosa	A2
	FE8B	argilla	0,24	24,41	75,34	argilla	A2

Campione	Classificazione campione a mano	Classe granulometrica	Sabbia wt %	Limo wt %	Argilla wt %	Classificazione Shepard (1954)	Classe granulometrica
P	FE16A	sabbia	69,45	16,91	13,64	sabbia limosa	P1
	F9S	sabbia limosa	69,72	20,11	10,18	sabbia limosa	P1
	FE3A	loam	39,97	35,99	24,04	loam	P2
	FE18A	argilla limosa	24,3	35,12	40,59	loam	P2
	FE20A	limo	7	60,14	32,86	limo argilloso	P2
	FE23A	limo	18,18	51,53	30,29	limo argilloso	P2
FE6A	argilla limosa	1,65	35,01	63,34	argilla limosa	P3	
Appenninici	F4S	limo	28,49	47,32	24,18	loam	A1
	FE31A	limo argilloso	4,11	62,37	33,52	limo argilloso	A1
	FE1A	argilla	0,44	25,42	74,13	argilla limosa	A2
	FE5A	argilla limosa	10,56	43,11	46,32	argilla limosa	A2
	FE8A	argilla	0,09	24,36	75,55	argilla	A2

Tabella 7.6.2 (sopra) e 7.6.3 (sotto) – Risultati delle analisi tessiturali condotte rispettivamente sui campioni prelevati a 1 m e a 30 cm; si confrontano le classificazioni basate su un'analisi visiva e tattile del campione con quelle prodotte dalle analisi granulometriche.

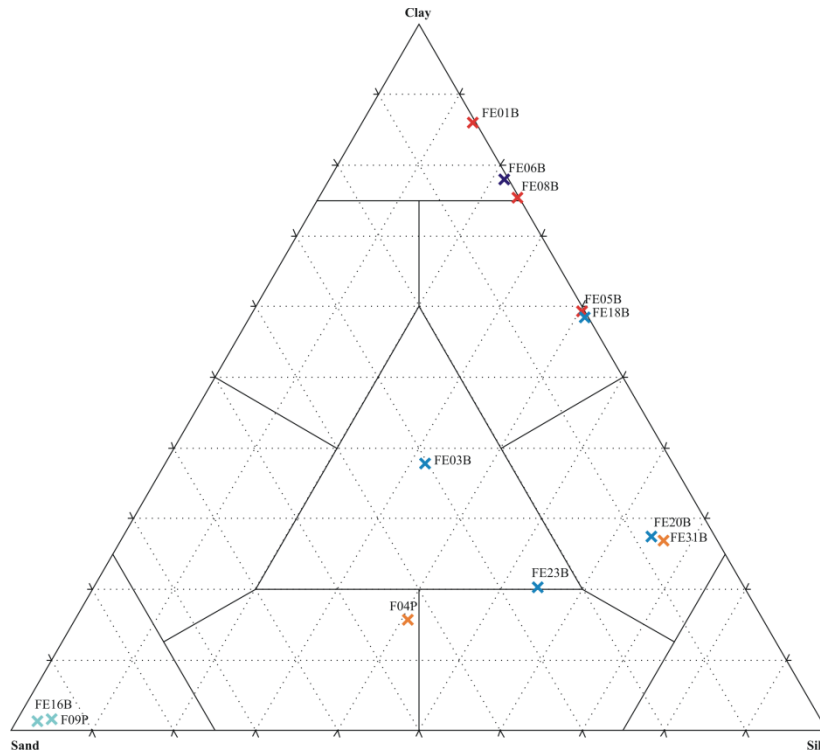


Figura 7.6.1 – Classificazione tessiturale dei campioni prelevati alla profondità di 1 m (Shepard, 1954).

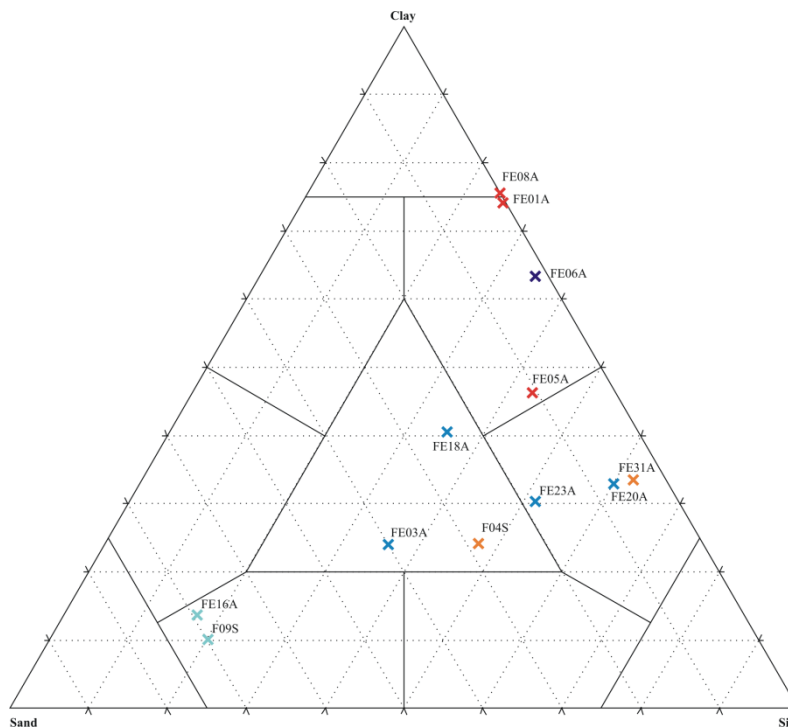


Figura 7.6.2 – Classificazione tessiturale dei campioni prelevati alla profondità di 30 cm (Shepard, 1954).

Come è possibile osservare dalle tabelle comparative (tabelle 7.6.2 e 7.6.3) e dai diagrammi classificativi sovrastanti (figure 7.6.1 e 7.6.2), se si escludono lievi differenze tessiturali che non

comportano lo spostamento di un campione da una categoria granulometrica ad un'altra, esiste una buona corrispondenza tra la classificazione visiva e tattile dei terreni e quella ottenuta mediante le analisi tessiturali, la quale accerta la validità delle considerazioni espresse durante la caratterizzazione geochimica dei campioni prelevati a 1 m e a 30 cm.

Le analisi granulometriche inoltre hanno messo in evidenza che i campioni sottoposti all'esame tessiturale e prelevati nello stesso sito ma a profondità diverse non mostrano delle significative variazioni di granulometria, come del resto indicato dalla relativa omogeneità del loro chimismo.

La contemporanea disponibilità dei risultati delle analisi chimiche e granulometriche sui campioni indicati nella tabella 13.1 è stata fondamentale per ottenere nuove conferme riguardo il rapporto che intercorre tra la geochimica e la granulometria di un sedimento.

Come è stato ampiamente discusso nel corso della caratterizzazione geochimica dei campioni i terreni agricoli del Comune di Ferrara risultano essere in parte costituiti da una frazione fine composta principalmente da minerali argillosi, ma anche da ossidi e idrossidi di Fe e Al: a tal proposito infatti sono stati considerati efficaci indicatori della percentuale di frazione fine di un sedimento elementi quali Al, Fe, K e Ti. Per confermare questa ipotesi si è deciso di plottare all'interno di diversi diagrammi binari di variazione la concentrazione dei relativi ossidi in funzione della percentuale di argilla, operazione svolta, vista la mancanza di significative variazioni verticali di tipo tessiturale e chimico, accorpendo indistintamente sia i campioni prelevati a 1 m che a 30 cm. Per la rappresentazione degli stessi all'interno degli elaborati grafici è stata mantenuta la consueta classificazione indicata nei capitoli 10 e 12 e quindi la relativa simbologia.

Come si può vedere dalle figure 7.6.3 e 7.6.4 le concentrazioni di Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O e TiO_2 sono legate al contenuto di argilla dei sedimenti secondo una proporzionalità diretta, a conferma dell'ipotesi secondo la quale questi ossidi sono principalmente presenti all'interno della frazione fine dei sedimenti sotto forma di minerali argillosi, ossidi e idrossidi di Al e Fe.

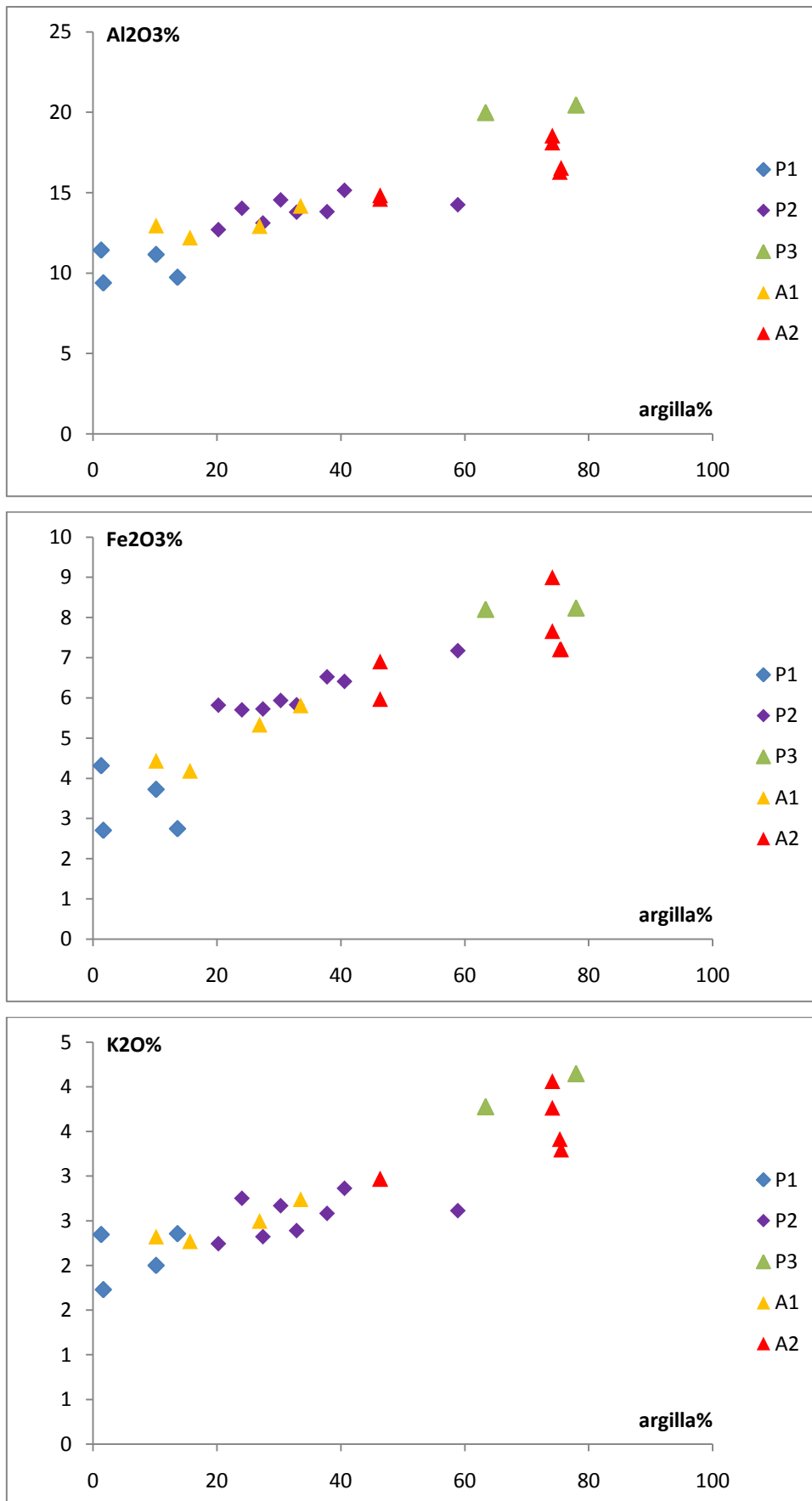


Figura 7.6.3 – Diagrammi di correlazione tra Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O e la percentuale di argilla contenuta nei sedimenti; le sigle “P” indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle “A” indicano quelli legati ai fiumi appenninici

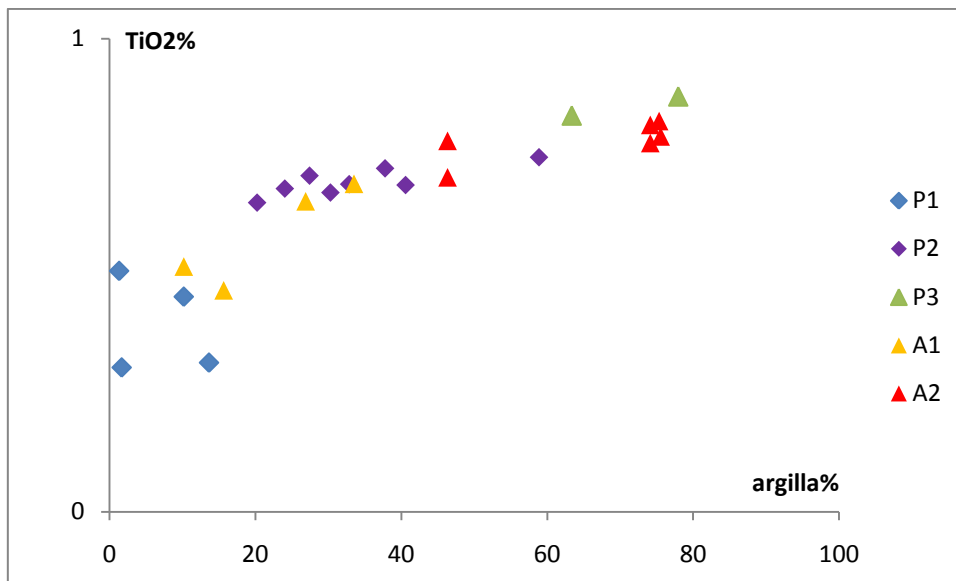


Figura 7.6.4 - Diagramma di correlazione tra TiO_2 e la percentuale di argilla contenuta nei sedimenti; le sigle “P” indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle “A” indicano quelli legati ai fiumi appenninici.

Al fine di verificare la stretta relazione che correla la distribuzione dei più importanti metalli pesanti alle caratteristiche tessiturali di un sedimento si è deciso di procedere in modo analogo a quanto svolto per gli elementi precedentemente trattati: si sono plottate, all'interno di diagrammi binari di variazione, le concentrazioni dei principali metalli pesanti in funzione della percentuale di argilla determinata dalle analisi granulometriche (figure 7.6.5 e 7.6.6). Come nel caso degli elementi maggiori anche per le tracce, considerando la mancanza di significative variazioni verticali di tipo tessutturale e chimico, si è scelto di raggruppare indistintamente i campioni prelevati alla profondità di 1 m e di 30 cm in base alla classe granulometrica di appartenenza.

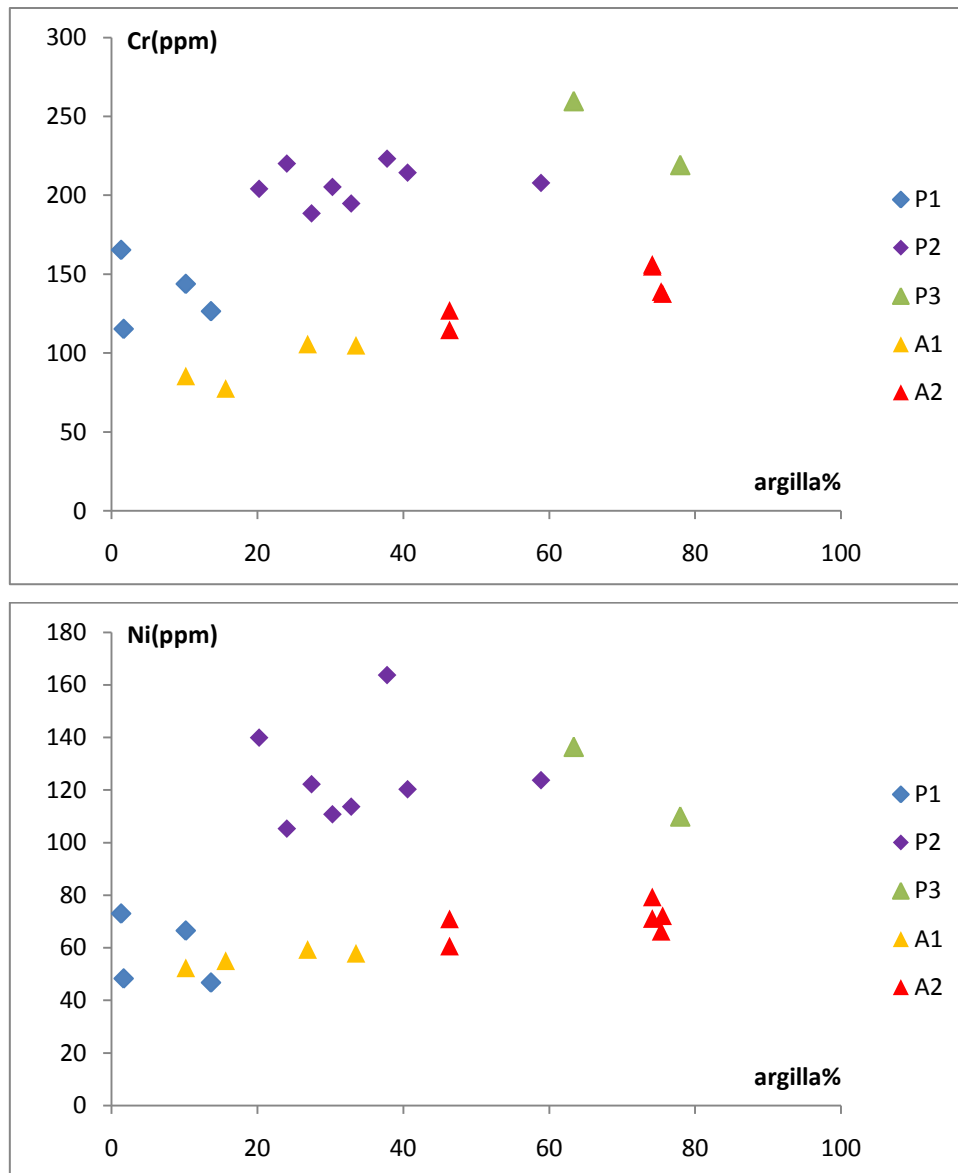


Figura 7.6.5 - Diagrammi di correlazione tra Cr e Ni e la percentuale di argilla contenuta nei sedimenti; le sigle “P” indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle “A” indicano quelli legati ai fiumi appenninici

I diagrammi sovrastanti mostrano non solo che le concentrazioni di elementi quali Cr e Ni sono correlate positivamente con il contenuto di argilla dei terreni, ma che è possibile discriminare nuovamente tra la popolazione padana, caratterizzata da un alto tenore di metalli pesanti, e quella appenninica, caratterizzata da bassi tenori nei medesimi elementi. Le analisi tessiturali dunque, dimostrando il legame tra la percentuale di argilla contenuta nel sedimento e la concentrazione di Al_2O_3 , ossido scelto in precedenza come migliore indicatore della granulometria dei terreni, confermano la validità dei grafici Cr – Al_2O_3 e Ni – Al_2O_3 quali validi strumenti geochemici per la determinazione della provenienza e della granulometria dei sedimenti della pianura ferrarese.

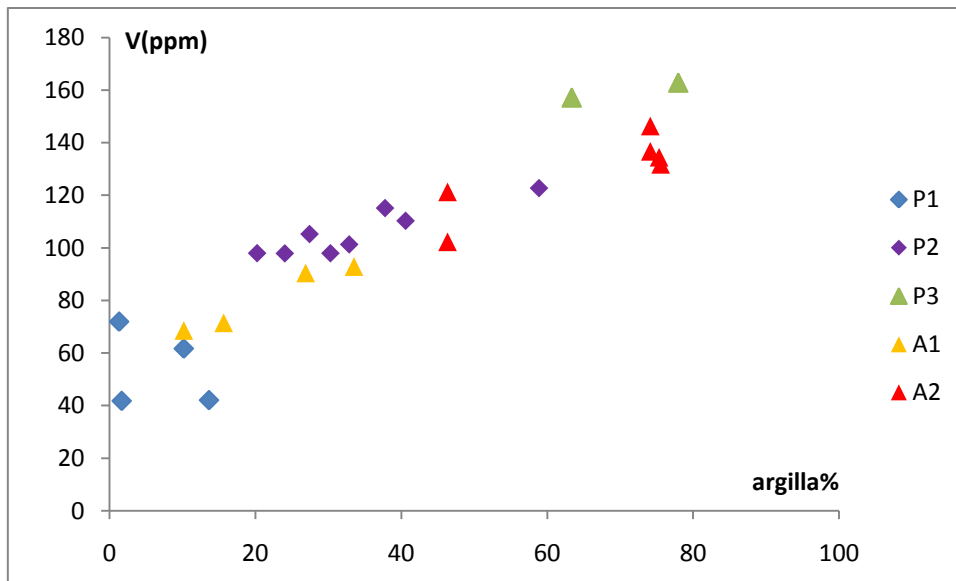


Figura 7.6.6 - Diagrammi di correlazione tra il V e la percentuale di argilla contenuta nei sedimenti; le sigle “P” indicano i sedimenti legati al Po mentre le sigle “A” indicano quelli legati ai fiumi appenninici

Un’analoga considerazione può essere fatta se si esamina la figura 7.6.6 relativa alla variazione della concentrazione di V in funzione della percentuale di argilla presente nel sedimento. Dimostrata la validità dell’utilizzo di Al_2O_3 come indicatore della tessitura dei terreni e di Cr e Ni come indicatori della loro provenienza e nota la correlazione positiva che lega le concentrazioni di Al_2O_3 e di V, viene conseguentemente confermata l’efficacia dei diagrammi Cr-V e Ni-V nel discriminare i sedimenti in base alla provenienza e alla loro granulometria.

7.7 - Analisi chimiche delle frazioni granulometriche

I risultati complessivi delle analisi chimiche condotte sulle frazioni granulometriche separate sono stati inseriti all'interno degli allegati alla tes; i dati relativi alla frazione grossolana e alla frazione fine sono indicati rispettivamente dalla sigla "G" ed "F" al termine del codice che identifica il campione.

7.7.1) Analisi degli elementi maggiori e minori

Vista la mancanza di significative variazioni tessiturali tra i terreni prelevati a 1 m e quelli prelevati a 30 cm si è scelto di trattare le analisi relative agli elementi maggiori e minori evitando di suddividere i campioni di ogni popolazione in base alla profondità di campionamento.

Le tabelle 7.7.1 e 7.7.2, che riguardano rispettivamente la frazione sabbiosa e la frazione fine recuperate dalle analisi granulometriche, mostrano i range di variazione e i valori medi delle concentrazioni degli ossidi principali che costituiscono le fasi minerali presenti al loro interno.

Frazione grossolana (> 63 µm)						
Elemento	Fiume Po			Fiumi appenninici		
	min	Max	media	min	Max	media
SiO ₂	63,97	74,52	70,09	61,81	69,44	65,68
TiO ₂	0,18	0,43	0,29	0,16	0,27	0,21
Al ₂ O ₃	6,36	9,53	8,20	7,10	8,98	7,94
Fe ₂ O ₃	1,57	3,04	2,41	1,65	2,93	2,20
MnO	0,06	0,12	0,07	0,09	0,14	0,11
MgO	1,18	2,87	2,35	1,09	1,64	1,33
CaO	4,18	11,58	6,81	8,99	10,62	9,64
Na ₂ O	1,33	2,11	1,81	1,25	1,68	1,48
K ₂ O	1,70	2,08	1,89	2,01	2,33	2,17
P ₂ O ₅	0,04	0,12	0,07	0,05	0,18	0,10
LOI	3,19	9,92	6,01	7,39	10,36	9,14

Tabella 7.7.1 – Concentrazioni minime, massime e medie (wt %) degli ossidi degli elementi maggiori e minori presenti all'interno della frazione sabbiosa delle popolazioni padana e appenninica.

Dall'analisi della tabella 7.7.1 sovrastante emerge, come sottolineato più volte dalle considerazioni fatte riguardo i risultati delle analisi chimiche relative ai sedimenti tal quali, la maggior variabilità composizionale della popolazione padana rispetto a quella appenninica, fenomeno che si riscontra per la quasi totalità degli ossidi. Esaminando invece le concentrazioni medie si nota come le differenze più marcate tra le due popolazioni siano definite dal tenore SiO₂, TiO₂ e MgO, presenti

maggiormente nei sedimenti sabbiosi padani per l'affioramento di rocce ultrafemiche nel bacino idrografico del fiume Po, e dal tenore di CaO e K₂O, presenti in particolar modo nei sedimenti sabbiosi appenninici.

Frazione fine (< 63 µm)						
Elemento	Fiume Po			Fiumi appenninici		
	min	Max	media	min	Max	media
SiO ₂	46,83	51,76	49,92	47,26	54,14	50,42
TiO ₂	0,68	0,83	0,74	0,65	0,82	0,74
Al ₂ O ₃	13,48	21,60	15,48	13,20	19,04	15,56
Fe ₂ O ₃	5,47	7,99	6,65	5,28	7,67	6,50
MnO	0,05	0,25	0,14	0,08	0,17	0,14
MgO	2,63	4,30	3,68	2,51	2,64	2,59
CaO	1,66	10,83	8,12	5,59	11,18	8,34
Na ₂ O	0,24	0,68	0,46	0,21	0,61	0,42
K ₂ O	2,27	4,19	2,76	2,45	4,15	3,09
P ₂ O ₅	0,09	0,50	0,21	0,12	0,25	0,16
LOI	10,47	13,34	11,84	11,00	13,04	12,04

Tabella 7.7.2 - Concentrazioni minime, massime e medie (wt %) degli ossidi degli elementi maggiori e minori presenti all'interno della frazione fine delle popolazioni padana e appenninica.

Se ora si esamina la tabella 7.7.2 relativa alle analisi XRF condotte sulla frazione fine dei sedimenti analizzati, si nota come il più ampio range di variazione delle concentrazioni degli ossidi che caratterizzava precedentemente i sedimenti legati al fiume Po si riduce fino a coincidere con quello tipico dei fiumi appenninici; solamente un ossido sembra distinguere i terreni investigati in base alla provenienza, ovvero il MgO, forte indicatore di litologie femiche e ultrafemiche affioranti nel bacino idrografico del fiume Po.

7.7.2) I metalli pesanti

Per verificare in maniera più diretta la relazione tra la loro concentrazione e le caratteristiche chimico-tessiture dei sedimenti campionati si è scelto di plottare su diversi diagrammi cartesiani, per ogni campione, le concentrazioni dei principali metalli pesanti in funzione di uno degli elementi scelti come forte indicatore della granulometria dei sedimenti, ovvero Al₂O₃ o V. Ovviamente tale operazione è stata eseguita solamente prendendo in considerazione i campioni per i quali è stato possibile ottenere le analisi chimiche di entrambe le frazioni granulometriche separate. Nel caso più specifico si è scelto di utilizzare i campioni F9S, FE3A, FE3B, FE16A, FE18A, FE20A, FE20B, FE23A ed FE23B per la popolazione padana, e i campioni F4P, F4S, FE5A, FE31A, FE31B per

quella appenninica . Anche in questo caso, vista la mancanza di significative variazioni tessiturali tra terreni prelevati nel medesimo sito ma a profondità diverse, si è scelto di plottare all'interno del medesimo diagramma cartesiano sia i campioni prelevati alla profondità di 1 m e di 30 cm.

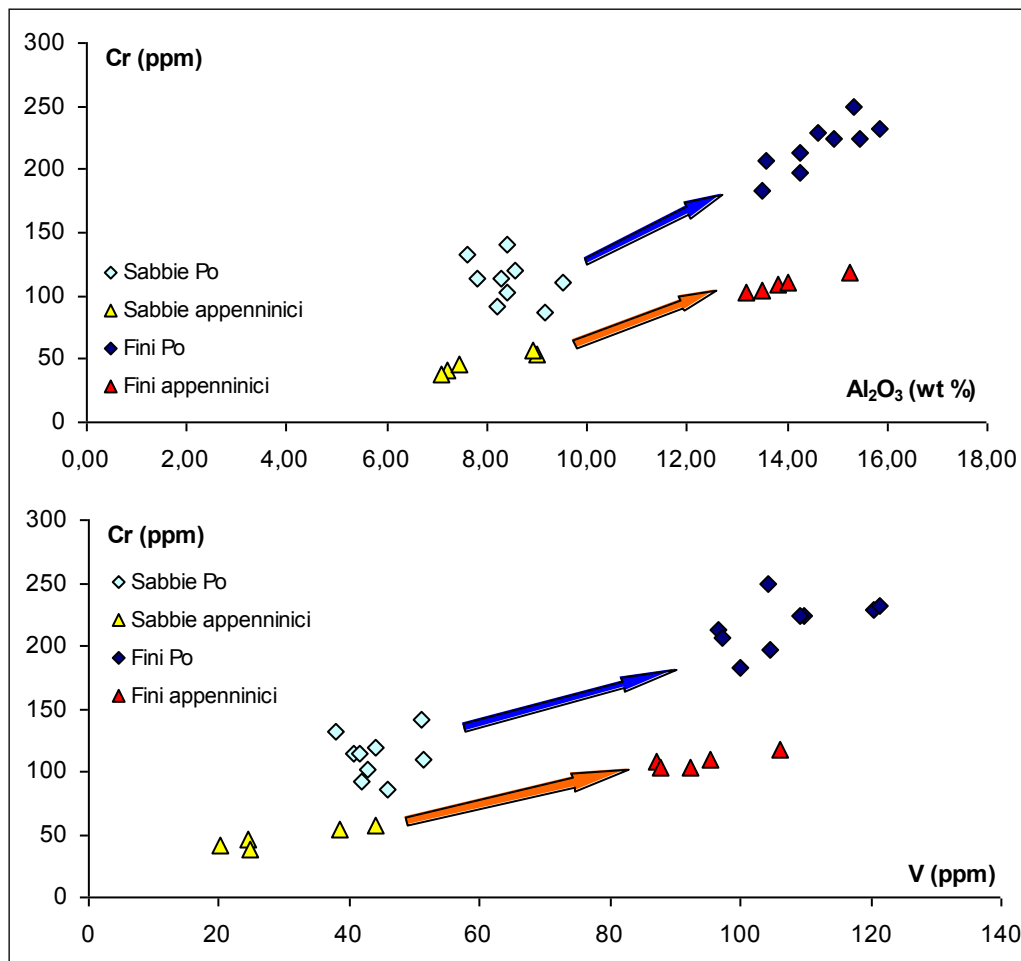


Figura 7.7.1 – Diagrammi di correlazione Cr-Al₂O₃ e Cr-V che mostrano la variazione di concentrazione del metallo all'interno delle due frazioni granulometriche ottenute dai medesimi campioni.

Come si può osservare dalla figura 7.7.1 sovrastante i diagrammi che utilizzano contemporaneamente un elemento forte indicatore della tessitura dei terreni (Al₂O₃, V) e un elemento forte indicatore di provenienza (Cr) consentono da una parte di individuare le due macropopolazioni di sedimenti investigate, ovvero la popolazione padana caratterizzata da alti contenuti in Cr e la popolazione appenninica caratterizzata da bassi tenori, e dall'altra di discriminare al loro interno le due frazioni granulometriche. Per quanto riguarda la distribuzione dei metalli pesanti è evidente come la loro concentrazione aumenti passando da tessiture grossolane a tessiture fini; inoltre, se vengono presi in considerazione i limiti di legge fissati dal D.Lgs. 152/06 per il Cr, si nota che i più consistenti sforamenti sono a carico della frazione fine padana: ciò conferma i risultati ottenuti dalla determinazione del tenore di fondo naturale dei metalli pesanti per

le diverse classi granulometriche fissate nel capitolo 7.4, sebbene per il suo calcolo si siano considerati solamente i campioni prelevati alla profondità di 1 m.

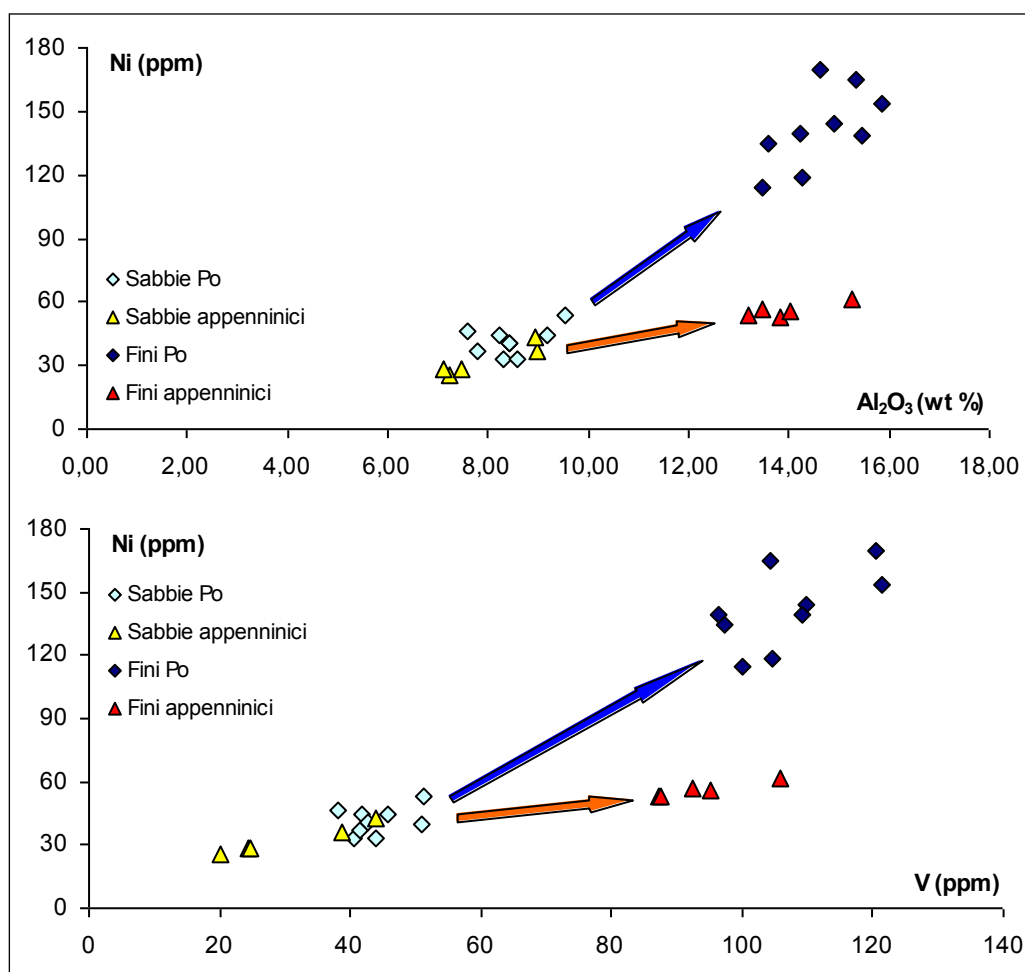


Figura 7.7.2 - Diagrammi di correlazione Ni-Al₂O₃ e Ni-V che mostrano la variazione di concentrazione del metallo all'interno delle due frazioni granulometriche ottenute dai medesimi campioni.

Analoghe considerazioni possono essere applicate ai diagrammi che considerano il Ni (figura 7.7.2), per i quali si osserva nuovamente la presenza delle due macropopolazioni di sedimenti relativi al fiume Po e ai fiumi appenninici, caratterizzati rispettivamente da più alti e più lievi tenori in Ni. Come evidenziato dai diagrammi binari di variazione inseriti nei capitoli 10 e 12 relativi alle caratterizzazioni dei sedimenti prelevati a 1 m e 30 cm, la capacità di discriminare i terreni in base alla loro provenienza è più efficace per le granulometrie fini piuttosto che per quelle grossolane.

Analizzando specificatamente la distribuzione del Ni all'interno delle due frazioni tessiturali si assiste ad un progressivo aumento della sua concentrazione procedendo da sedimenti sabbiosi a sedimenti fini, notevolmente più marcato per la popolazione padana rispetto a quella appenninica. Considerando il limite di legge fissato dal D.Lgs. 152/06 ad una concentrazione di 120 ppm, si può notare come i principali sforamenti si verificano in corrispondenza della frazione fine legata al

fiume Po: ciò conferma i risultati ottenuti dalla determinazione del tenore di fondo naturale dei metalli pesanti per le diverse classi granulometriche fissate nel capitolo 7.4, sebbene per il suo calcolo si siano considerati solamente i campioni prelevati alla profondità di 1 m.

Analizzando invece la figura 7.7.3, che descrive graficamente la variazione relativa delle concentrazioni di V e Al_2O_3 , si nota la stretta correlazione che lega le due specie chimiche, come già evidenziato nel corso della caratterizzazione geochimica dei terreni prelevati alla profondità di 1 m e di 30 cm. Inoltre viene confermata l'incapacità del diagramma di discriminare le due macropopolazioni di sedimenti relative al fiume Po e ai fiumi appenninici.

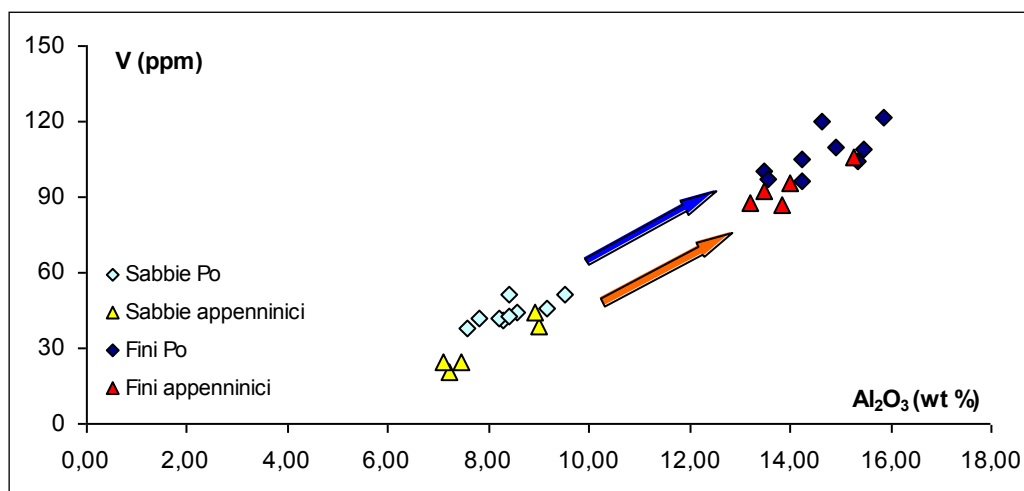


Figura 7.7.3 - Diagramma di correlazione V- Al_2O_3 che mostra la variazione di concentrazione del metallo all'interno delle due frazioni granulometriche ottenute dai medesimi campioni.

Considerando le concentrazioni assolute del V all'interno delle frazioni granulometriche emerge che il superamento della concentrazione-soglia di contaminazione fissato dal D.Lgs. 152/06 in 90 ppm si verifica principalmente in corrispondenza della frazione fine di entrambe le popolazioni.

7.8 - Analisi dell'estratto in acqua regia

Come per il comune di Vigarano, anche per quello di Ferrara, al fine di verificare se esiste o no un rischio geochimico dovuto alla mobilità dei metalli pesanti, sono stati effettuati dei test di estrazione su alcuni campioni di suolo superficiali.

elemento	Media ICP-MS	Media xrf	Max ICP-MS	Max xrf	Min ICP-MS	Min xrf	dev. St. ICP-MS	dev. St. xrf
Vanadio	30,86	182,19	63,43	259,64	5,74	89,27	12,93	45,20
Cromo	90,93	97,54	163,48	140,91	37,67	46,80	33,18	26,58
Nichel	84,05	7,66	146,85	18,94	40,67	1,82	28,74	4,90

Tabella 7.8.1- Risultati analisi con ICP-MS dei metalli pesanti estratti in acqua regia in confronto ai risultati misurati sul campione totale con la tecnica XRF

	media xrf (superficiali)	media ICP-MS (estratto)	diff-media	% metallo estratto in acqua regia rispetto al totale
Cr (ppm)	186	31	70	30
Ni (ppm)	102	91	17	84
V (ppm)	101	84	94	49

Tabella 7.8.2 – media dei valori di Cr, Ni e V misurati con la tecnica XRF, media dei metalli pesanti misurati con l'ICP-MS nell'estratto in acqua regia, la differenza delle due medie misurate per ogni elemento e la percentuale media di metallo pesante estratto in acqua regia rispetto al contenuto totale misurato nei suoli

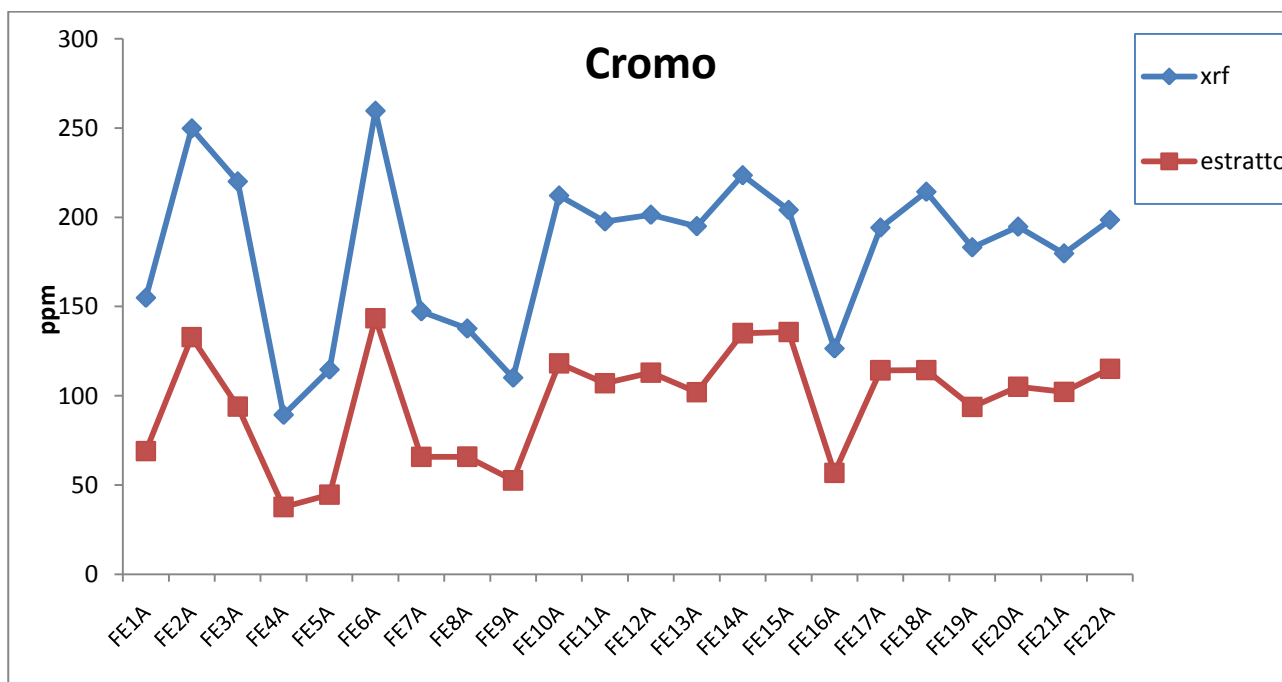


Figura 7.8.1 – Confronto tra le misure di cromo totale con XRF e cromo estratto in acqua regia con ICP-MS

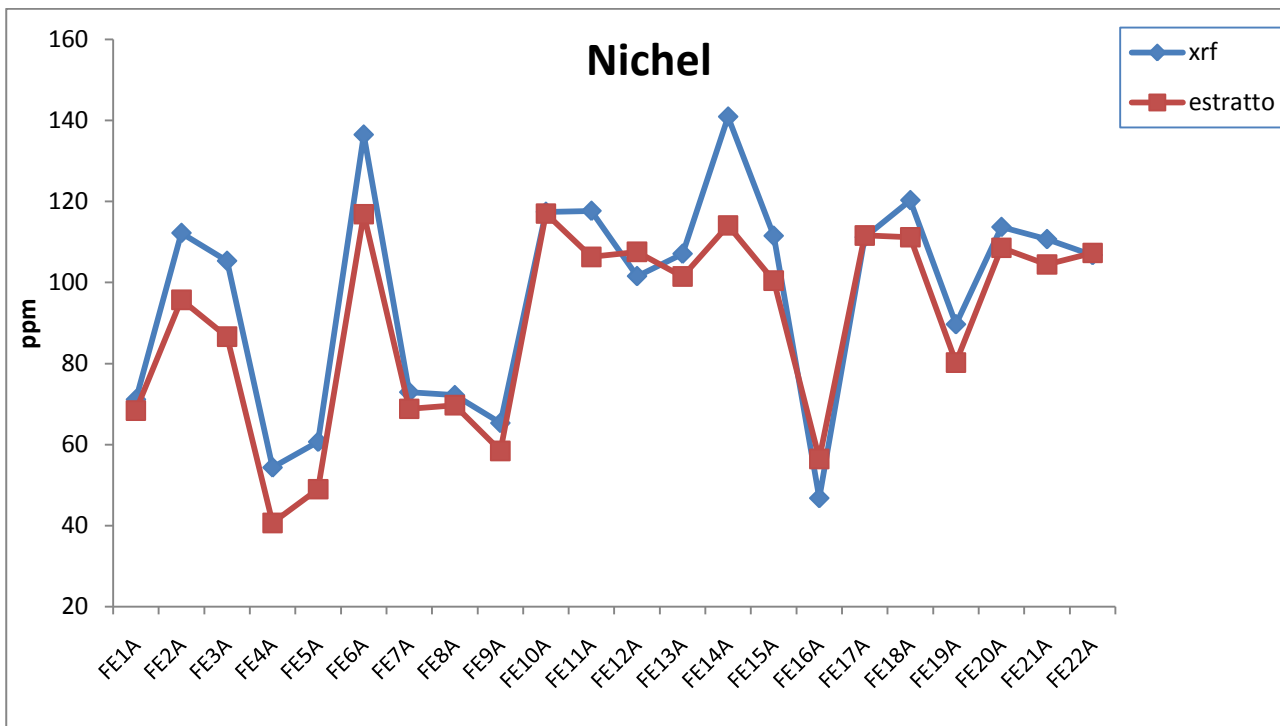


Figura 7.8.2– Confronto tra le misure di nichel totale con XRF e nichel estratto in acqua regia con ICP-MS.

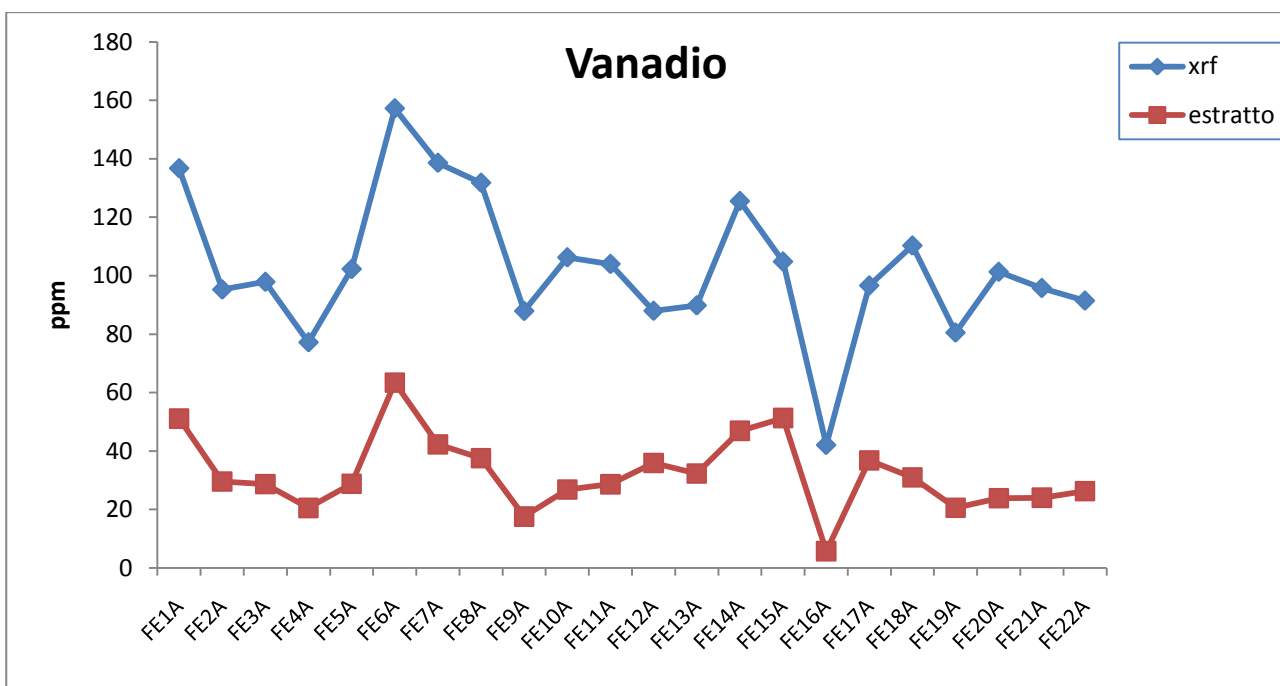


Figura 7.8.3– Confronto tra le misure di vanadio totale con XRF e nichel estratto in acqua regia con ICP-MS.

Come già sottolineato nel capitolo riguardante il comune di Vigarano Mainarda, l'estrazione con acqua regia non fornisce indicazioni precise circa la quantità di metallo effettivamente presente

all'interno di un campione, ma definisce una stima del tasso di rilascio a lungo termine dei metalli da parte del suolo. Ciò implica che le quantità di metallo misurate attraverso estrazione con acqua regia siano sistematicamente in difetto rispetto a quelle rilevate attraverso analisi XRF. Il risultato del confronto tra le due diverse procedure, limitato ai sei elementi analizzati con entrambi i metodi (Cr, Ni e V), è illustrato nelle tabelle 7.8.1 e 7.8.2.

Il cromo come già visto per Vigarano è il metallo che presenta la minore mobilità rispetto agli altri due. Mentre il più estratto in acqua regia resta sempre il nichel.

Tutti i campioni che come concentrazioni totali in metalli pesanti (misurati con la fluorescenza a raggi X) superavano i limiti di legge, per quanto riguarda il loro contenuto nell'estratto in acqua regia non presentano nessuna anomalia dovuta al superamento dei valori soglia.

8 - Argenta

L'area oggetto di studio si colloca nella parte sud-orientale della Pianura Padana in provincia di Ferrara. La superficie comunale occupa una striscia di territorio lunga 40 Km e si estende per 311,02 Km² con una geometria allungata lungo l'asse NW-SE e confina a nord con i comuni di Ferrara, Voghiera, Portomaggiore e Comacchio, a est Ravenna, a sud Alfonsine, Conselice, Imola e Molinella e a ovest con il Comune di Baricella (Figura 8).

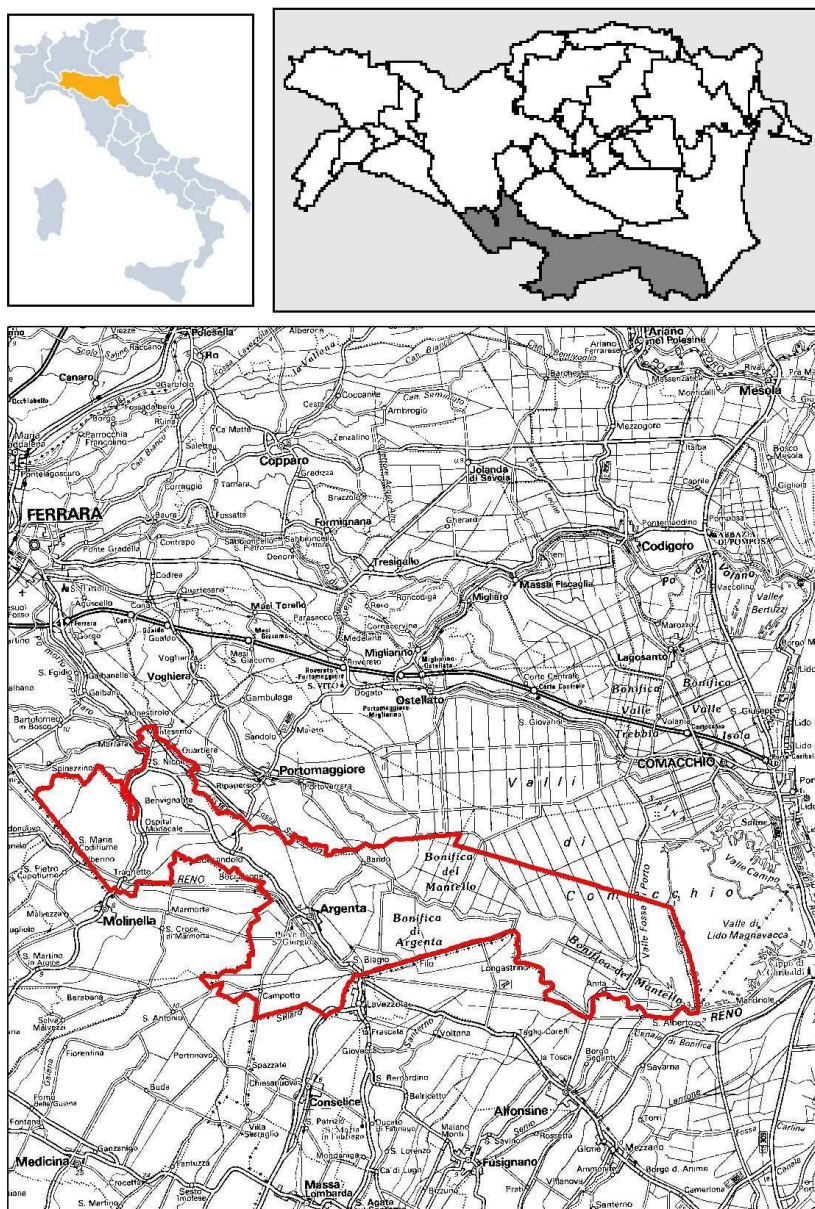


Figura 8. Inquadramento geografico dell'area di studio.

Al suo interno sono presenti tredici frazioni (Anita, Bando, Benvignante, Boccaleone, Campotto, Consandolo, Filo, Longastrino, Ospital Monacale, San Biagio, Santa Maria Codifiume, San Nicolò, Traghetto). Dal punto di vista cartografico l'area oggetto di studio s'inserisce all'interno dei seguenti fogli: Foglio 203 "Poggio Renatico", Foglio 204 "Portomaggiore", Foglio 205 "Comacchio", Foglio 222 "Lavezzola", Foglio 223 "Ravenna" della cartografia a scala 1:50.000 e nei fogli: Foglio 204SE "Argenta", Foglio 204SO "Molinella", Foglio 204NO "Portomaggiore", Foglio 222NE "Lavezzola", Foglio 222NO "Conselice", Foglio 223NO "Alfonsine" della cartografia alla scala 1:25000.

Il Comune si trova per la quasi totalità del suo areale sulla sinistra idrografica del fiume Reno che ne rappresenta il confine comunale meridionale, andando dalle Valli di Comacchio fino alla frazione di Traghetto. Solamente nei pressi del capoluogo il Comune si sviluppa sulla sponda destra del fiume Reno dove sono presenti campi coltivati, solo recentemente bonificati, zone acquitrinose come le Valli di Campotto e la Pieve di San Giorgio, una chiesa la cui parte emergente dal piano campagna risale al 1773, ma sotto la quale si trova la chiesa più antica della provincia di Ferrara. I restanti confini comunali non seguono strutture particolarmente riconoscibili fatta eccezione per una porzione del confine nord occidentale che coincide con il Po Morto di Primaro, oggi un canale di bonifica che mette in comunicazione il fiume Reno (presso Traghetto) con l'idrovia di Ferrara, ma che ripercorre parte di quello che era l'antico tracciato del Po di Primaro.

L'assetto geografico del Comune è quello tipico di zone di pianura alluvionale ossia un terreno totalmente pianeggiante, in cui sono distinguibili variazioni altimetriche minime, riconducibili a strutture antropiche o a strutture naturali, risultato dell'evoluzione deposizionale della pianura.

Dal modello altimetrico (Figura 8.1) si può notare in primo luogo come il fiume Reno rappresenti un elemento di separazione tra le zone "alte", che si trovano alla destra idrografica del fiume con quote comprese tra 4m e 12m s.l.m. e le zone "basse" alla sinistra idrografica con quote massime di 3m s.l.m e minime al di sotto di 1m s.l.m. A nord del fiume Reno si distingue una chiara struttura rialzata rappresentata dal tracciato del Po di Primaro; essa raggiunge in alcuni punti i 4m s.l.m mentre ai lati le quote scendono fino a -3m s.l.m, ad eccezione di un'altra struttura dossiva con andamento NW-SE rappresentata da un paleoalveo minore. Le aree che nel modello compaiono sotto la dicitura di "aree allagate" sono a ovest le Valli di Comacchio e a est le Valli di Campotto. Queste ultime si trovano alla confluenza dei fiumi Idice e Sillaro con il fiume Reno e attualmente vengono utilizzate come casse di espansione, ma rappresentano ciò che rimane delle antiche Valli di Argenta e Marmorta. L'unico fiume, in senso stretto, che attraversa il Comune di Argenta è il Reno, il cui bacino idrografico comprende sia l'Appennino Emiliano-Romagnolo sia una parte di Pianura

Padana. In passato questo fiume ha svolto un ruolo di importanza primaria nell'evoluzione territoriale del Comune, al pari del Po di Primaro.

Dalla carta delle unità fisiografiche che compare nel Piano Strutturale Comunale in forma Associata Argenta-Migliarino-Ostellato-Portomaggiore-Voghiera è possibile riconoscere nel Comune di Argenta diversi domini geografici, ossia ambienti peculiari del territorio (Figura 8.2).

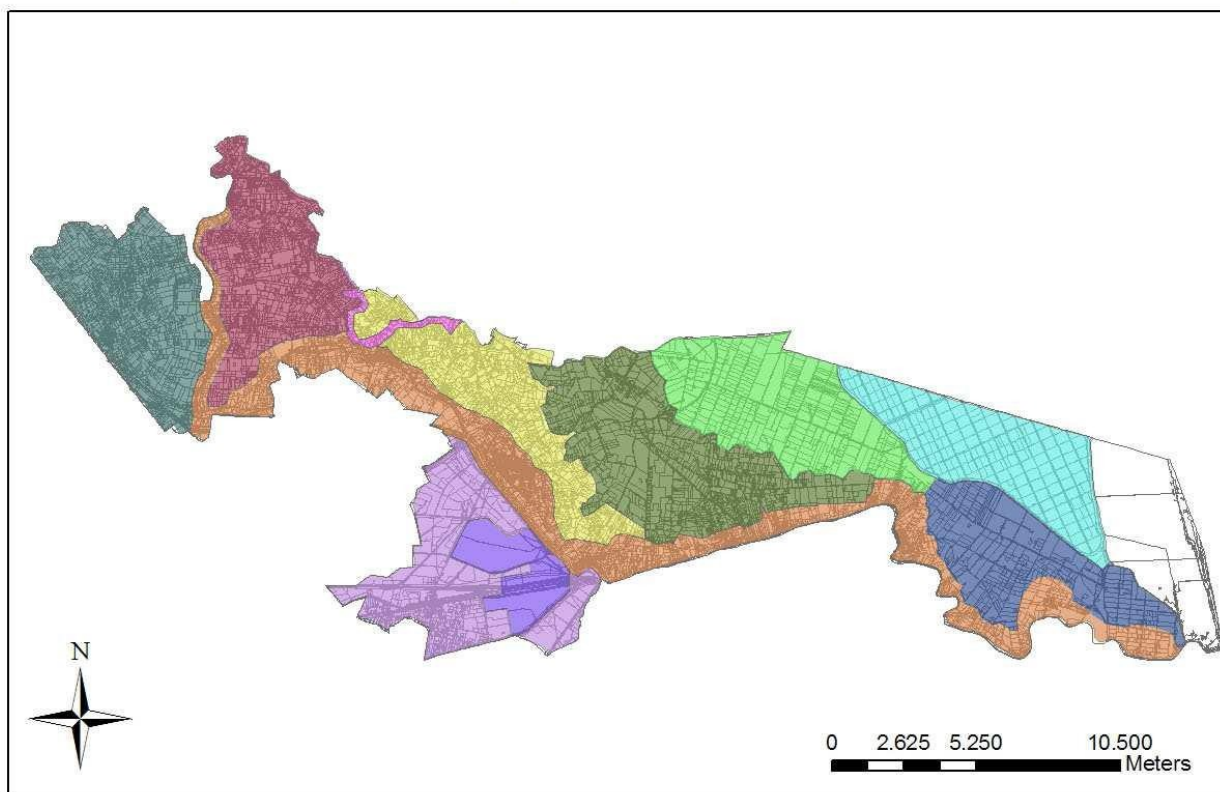
Dalla carta si possono individuare tre domini principali:

- Zone di bonifica;
- Domini fluviali;
- Zone interfluviali;

Le zone di bonifica rappresentate dalla Bonifica della Galavrona-Trava, Bonifica del Mantello e Bonifica del Mezzano sono poi suddivisibili sulla base di dati geomorfologici in bonifiche con paleoalvei affioranti e bonifiche con paleodune affioranti. Queste zone ricadono all'interno del Consorzio di Bonifica II Circondario Polesine di San Giorgio, per quanto riguarda la zona a nord del Reno mentre le zone che si collocano a Sud del fiume Reno ricadono all'interno del Consorzio della Bonifica Renana. All'interno delle zone bonificate ricadono anche le Valli di Campotto e Vallesanta in quanto fanno parte delle opere di bonifica idraulica effettuate dalla Bonifica Renana.

I domini fluviali sono invece rappresentati dai dossi fluviali di pertinenza dei principali fiumi che attraversano o hanno attraversato il territorio comunale, in particolare il dominio Po di Primaro-Reno insiste possentemente sul territorio mentre il dominio del fiume Padoa-Eridano lo lambisce solo con un ramo secondario. I domini interfluviali sono invece quelle zone comprese tra i fiumi che le perimetrano e in cui prevalgono i sedimenti di bassa energia idrodinamica.

Carta delle unità fisiografiche del Comune di Argenta



Legenda

- "Bonifica del Mantello con paleodune sub-affioranti e affioranti
- "Bonifica del Mantello con paleoalvei minori e bacini interfluviali
- Dominio fluviale del fiume Po di Primaro-Reno
- Dominio fluviale del fiume Padoa-Eridano
- "Bonifica del Mezzano con paleodune sub-affioranti e affioranti
- "Bonifica della Galavrona-Trava"
- Bacino interfluviale compreso tra il Po di Primaro, il Po Spinetico e il Sandolo
- Bacino interfluviale compreso tra il Po di Primaro, il Padoa-Eridano, il sandolo e il Po di Primaro
- "Valle Campotto"- "Valle Santa"
- Bacino interfluviale fra il Po di Primaro, l'Idice e il Sillaro
- Bacino interfluviale fra il Po di Primaro e il paleoalveo del fiume Reno (Valli Vecchio Reno)

Figura 8.1. Carta delle unità fisiografiche del Comune di Argenta estratta dalla carta delle unità fisiografiche del territorio (Tavola B.2.9) presente nel Piano Strutturale Comunale in Forma Associata Argenta-Migliarino-Ostellato-Portomaggiore-Voghiera.

Carta altimetrica del Comune di Argenta

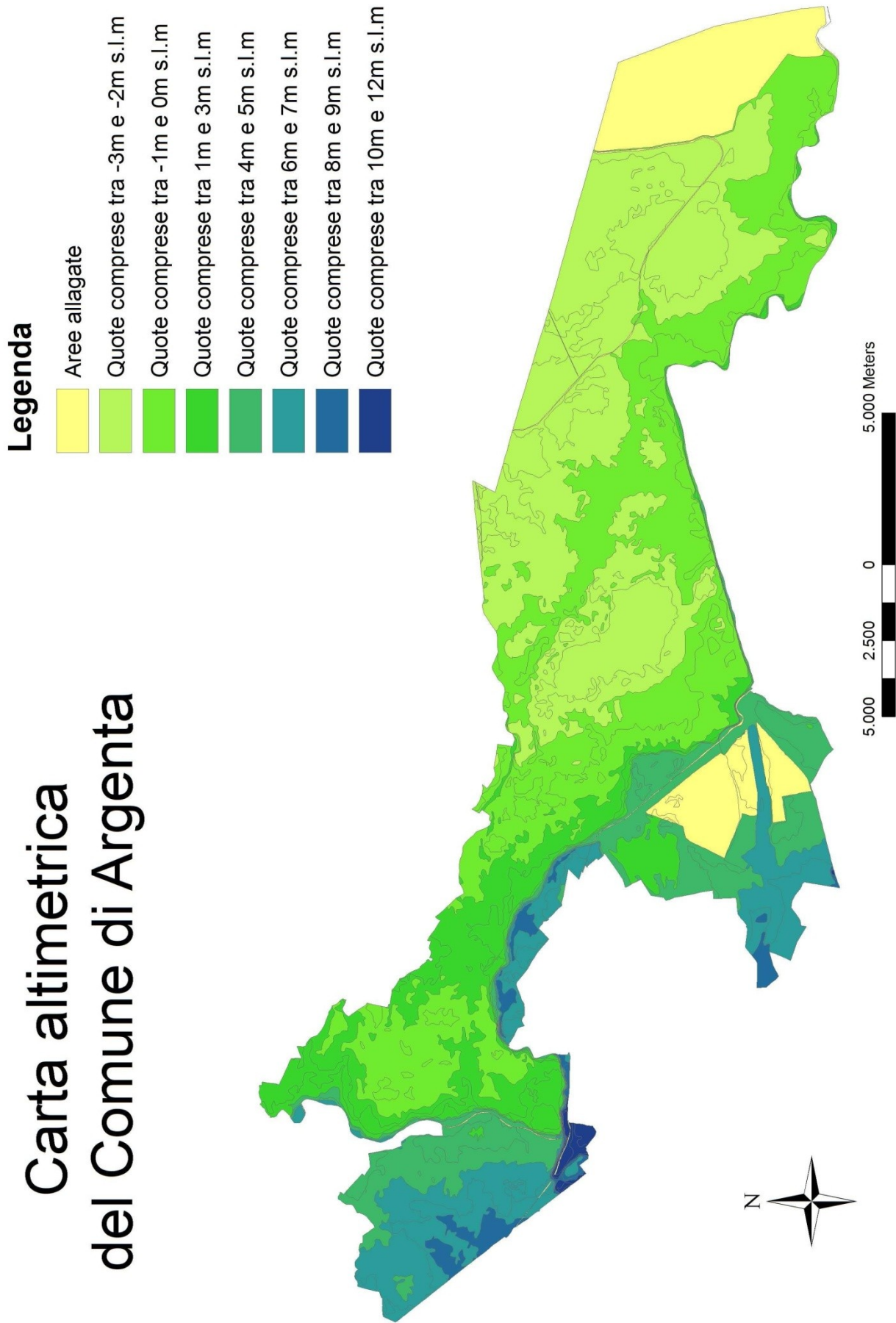


Figura 8.2.- Modello altimetrico del Comune di Argenta estratto dalla carta altimetrica e dei rilevati (Tavola B.2.3) presente nel Piano Strutturale Comunale in Forma Associata Argenta-Migliarino- Ostellato-Portomaggiore-Voghiera.

8.1 Inquadramento geologico

Il Comune di Argenta si colloca al contatto tra i sedimenti della piana deltizia del fiume Po, affioranti a nord del paleoalveo del po di Primaro e i depositi della piana alluvionale dei fiumi appenninici come Reno, Savena, Idice e Sillaro. Dall'analisi della "Carta geologica di pianura dell'Emilia Romagna, scala 1:250.000" emerge che i sedimenti superficiali che caratterizzano il Comune di Argenta sono riconducibili a due ambienti geologici distinti (Figura 8.1.1). Il primo, rappresentato dalla "Piana deltizia del Po e dalla piana di sabbia e fronte deltizia", si estende per tutto il settore settentrionale del Comune ed è delimitato a sud dal paleoalveo del Po di Primaro, a ovest dal Po Morto di Primaro e a est dal Mare Adriatico.

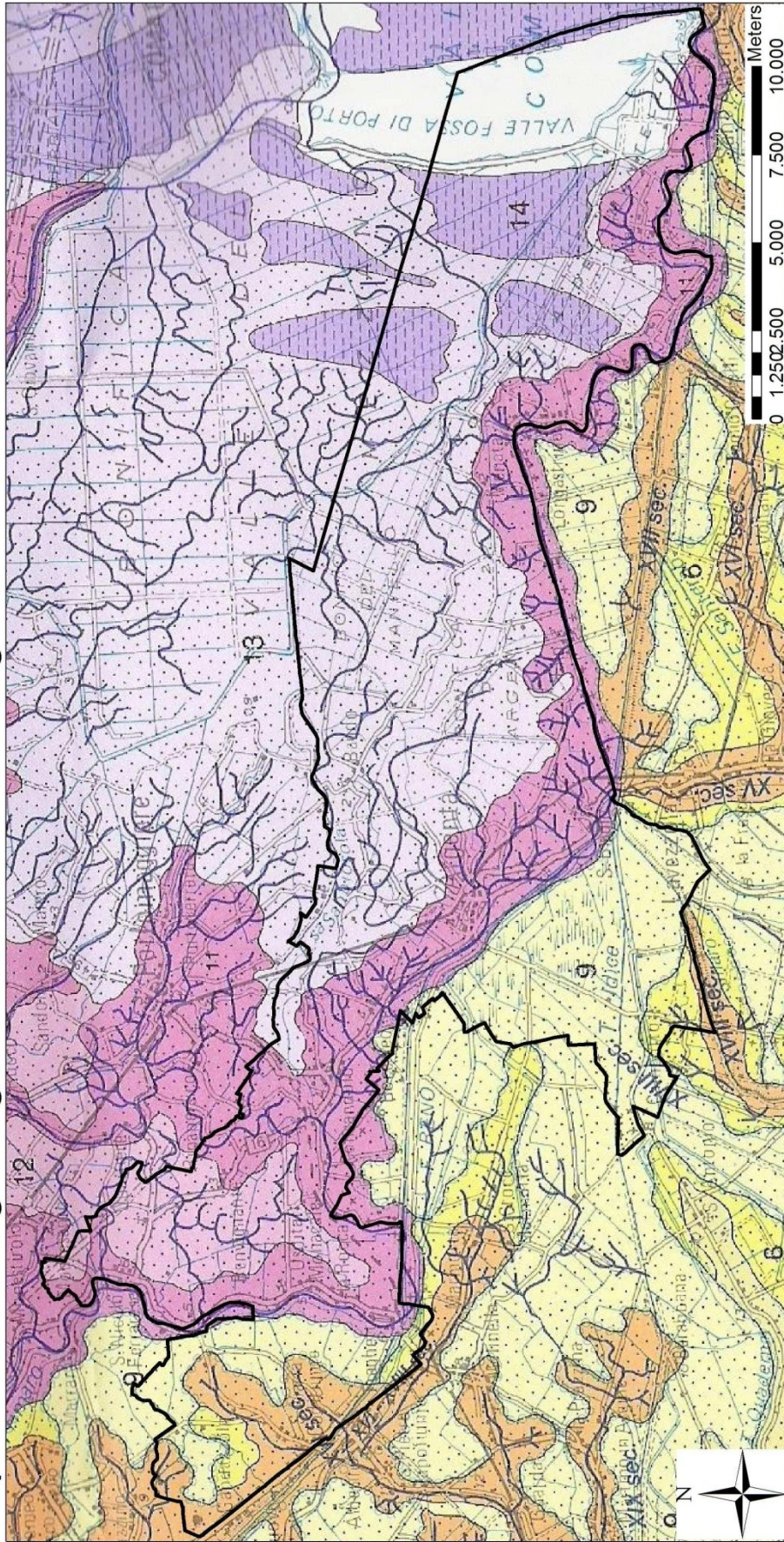
Partendo da ovest si può notare come l'area sia interamente caratterizzata da depositi di piana deltizia come i depositi di canale e di argine; si tratta in prevalenza di sabbie da medie a fini passanti lateralmente ed intercalate a sabbie fini e finissime limose (contraddistinti dal colore viola e dal numero [11] nella carta in figura 8.1.1). Questi depositi mettono ben in evidenza i tracciati dei paleoalvei: si può infatti osservare il tracciato del Po di Primaro. Tali depositi sono occasionalmente interrotti da lenti di varia estensione areale; si tratta sempre di depositi di piana deltizia, ma sono tipici di ambienti di palude, costituiti da limi e limi argillosi localmente caratterizzati da livelli organici parzialmente decomposti (colore rosa nella carta e numero [12] in figura 8.1.1).

Procedendo verso est si può notare come i depositi più grossolani si riducano considerevolmente, limitandosi alle aree coincidenti con le tracce dei paleoalvei, mentre si diffondono i depositi di baia interdistributrice. Questi ultimi sono caratterizzati da argille limose, limi e sabbie finissime intercalati a livelli torbosi e/o a sostanza organica parzialmente decomposta; localmente sono presenti livelli contenenti gusci di molluschi. Questi depositi fini sono tipici di aree bonificate come la Bonifica Valle Volta, la Bonifica Valle Gallare, e la Bonifica di Valle del Mezzano (colore rosa chiaro e numero [13] nella carta in figura 8.1.1). I depositi di piana deltizia descritti fin ora si estendono fino alle Valli di Comacchio dove vengono interrotti dai depositi di piana di sabbia e fronte deltizia; si tratta di depositi di cordone litorale e dune eoliche, testimonianza della esistenza di antiche linee di costa, caratterizzati da sabbie medie e fini con intercalati livelli di gusci di molluschi, livelli di limi sabbiosi e di sostanza organica parzialmente decomposta (colore viola scuro e numero [14] nella carta in figura 8.1.1).

Il secondo ambiente geologico, definito "Piana alluvionale dei fiumi appenninici", si colloca a sud del paleoalveo del Po di Primaro e ad ovest del Po Morto di Primaro. Nonostante questi depositi siano presenti in quantità minoritaria rispetto a quelli della piana deltizia è possibile individuare ugualmente diverse facies deposizionali:

- depositi di canale e argine prossimale (colore arancione e numero [5] nella carta in figura 8.1.1). Questi depositi sono costituiti da sabbie medie e fini passanti lateralmente ed intercalate a sabbie limose, subordinatamente si rinvencono limi argillosi e localmente sabbie medie e grossolane in corpi lenticolari e nastriformi.
- depositi di argine distale come limi sabbiosi, sabbie fini e finissime, argille limose e subordinatamente sabbie limoso-argillose intercalate in strati di spessore decimetrico (colore giallo e numero [6]).
- depositi di area interfluviale e depositi di palude costituiti da argille limose, argille e limi argillosi laminati, localmente concentrazioni di materiali organici parzialmente decomposti (colore marrone chiaro e numero [9]).

Inquadramento geologico del Comune di Argenta



- | | | |
|--|--|---|
| <p>Depositi alluvionali di provenienza dai fiumi appenninici</p> <ul style="list-style-type: none"> 5 Depositi di canale e argine proximale: sabbie, sabbie limose e subordinati limi argillosi. 6 Depositi di argine distale, limi sabbiosi, sabbie fini e finissime e subordinatamente argille limose 9 Area interfluviale e depositi di palude: argille limose, argille e limi argillosi. Localmente materiale organico. | <p>Depositi delizi - Piana delizia (sedimenti di provenienza padana)</p> <ul style="list-style-type: none"> 11 Depositi di canale distributore e argine: sabbie da medie a fini, limi sabbiosi, localmente sabbie grossolane 12 Depositi di palude: limi e limi argillosi, localmente livelli organici parzialmente decomposti 13 Depositi di baia interdistributrice: argille limose, limi intercalati a livelli torbosi e sostrata organica parzialmente decomposta, localmente gusci di molluschi. | <p>Depositi litolari - Piana di sabbia e fronte delizia (sedimenti di provenienza mista)</p> <ul style="list-style-type: none"> 14 Depositi di cordone litorale e dune eoliche: sabbie intercalate a livelli con gusci di molluschi, limi sabbiosi subordinatamente livelli di sostanza organica |
|--|--|---|

Figura 8.1.1. Assetto geologico del Comune di Argenta (estratto dalla “Carta geologica di pianura dell’Emilia Romagna, scala 1:250.000”).

L'assetto geomorfologico di un ambiente di pianura che si colloca al confine tra pianura di tipo alluvionale e pianura di tipo deltizia è caratterizzato da strutture riconducibili all'evoluzione fluviale e costiera.

In questo capitolo ci si limiterà a fornire una descrizione degli aspetti geomorfologici superficiali che insistono sul territorio oggetto di studio, tralasciando completamente tutte quelle strutture che oggi si trovano sepolte al di sotto del piano campagna. L'ambiente della pianura attuale dipende da molteplici fattori come le variazioni del livello del mare, gli apporti sedimentari dei fiumi, il tasso di subsidenza e l'attività umana, almeno per quanto riguarda le strutture più recenti.

Tra gli elementi che più caratterizzano questo ambiente vi sono paleoalvei, ventagli di rotta, cordoni litoranei e zone depresse occupate da bacini palustri fino a pochi anni fa. L'evoluzione geomorfologica della bassa Pianura Padana negli ultimi millenni è caratterizzata dalla migrazione di fiumi in condizioni di prevalente deposizione (Bondesan, 1990). In queste condizioni le maggiori quantità di detriti (e anche più grossolani) si depositano in alveo e a lato degli stessi, durante gli eventi di tracimazione. Così facendo si sono venuti a creare degli argini naturali, i paleoalvei, composti prevalentemente da materiale di tipo sabbioso e limo sabbioso. Queste strutture risultano sopraelevate dal piano campagna, caratteristica fondamentale in un ambiente soggetto a frequenti alluvioni. Al margine della pianura i materiali apportati dai fiumi subiscono rimaneggiamento per opera del moto ondoso del mare e all'azione eolica portando alla formazione di sempre nuovi cordoni litorali, delta e lagune. I depositi di rotta ("crevasse splay" o ventagli di rotta) sono strutture tipiche che si formano in coincidenza di un punto di rotta fluviale. All'interno della struttura a ventaglio vi è una variazione dimensionale delle particelle; si troveranno sabbie e limi sabbiosi a ridosso del punto di rotta e argille limose nei punti più distali. Le zone depresse o bacini interfluviali rappresentano la conseguenza di fenomeni di subsidenza non compensata dall'apporto sedimentario dei fiumi (Bondesan, 1990); i terreni oggi affioranti in queste zone, rimaste paludose per molto tempo, sono prevalentemente di tipo argilloso e torboso ossia sedimenti che rispecchiano la bassa energia idrodinamica delle acque di esondazione che raggiungevano queste aree.

Dalla carta geomorfologica del Comune di Argenta (Figure 8.1.2 e 8.1.3) si può effettuare un'analisi morfologica di dettaglio in quanto in essa si possono distinguere gli alvei antichi (paleoalvei), i depositi di piana, i cordoni litoranei e i depositi di rotta e tracimazione.

Nell'area ovest del territorio del comune di Argenta (Figura 8.1.2) sono ben riconoscibili due strutture: il Po di Primaro e il Sandolo. Il primo, di dimensioni maggiori, rappresenta il ramo principale del Po, assieme al Volano dopo il 1800 d.C (Franceschini, 1986). I due rami si separano a sud dell'abitato di Ferrara e il Po di Primaro scende in direzione sud verso S. Nicolò, Ospital

Monacale, Traghetto per poi dirigersi con direzione ovest-est verso Argenta, San Biagio, Filo e Longastrino. Il tracciato originale presentava molte anse e meandri ma è stato rettificato più volte per motivi di sicurezza idraulica dopo che il fiume Reno è stato inalveato nel Po di Primaro presso la frazione di Traghetto. Altra struttura ben riconoscibile è un ramo del Po di Spinetico, Sandolo, che scende con direzione nord sud fino a confluire nel Po di Primaro nei pressi dell'abitato di Consandolo, paese che peraltro prende il nome proprio da questa confluenza ("Cò" del Sandolo, alla fine del Sandolo). Nella zona est (Figura 8.1.3) sono riconoscibili, oltre al tratto conclusivo del Po di Primaro, tutta una serie di paleoalvei minori nell'area compresa tra il confine settentrionale del comune, il Reno e la bonifica del Mezzano. Oltre a queste strutture sono distinguibili le tracce di cordoni litorali a testimonianza della presenza di vecchie linee di costa, la cui formazione è stimata intorno al X secolo a.C (Bondesan, 1990). Esse hanno un andamento NNE-SSW e si susseguono da occidente verso oriente. Le aree comprese tra i paleoalvei, sono costituite da depositi di piana costituiti prevalentemente da limi e argille talvolta con un alto contenuto in sostanza organica. Le zone a est del Comune di Argenta come la Bonifica del Mantello e la Bonifica del Mezzano, aree occupate fino a pochi secoli fa da paludi, lagune e torbiere, rappresentano perfettamente questa tipologia di depositi. Infine dalle carte (Figura 8.1.2 e 8.1.3) sono visibili geometrie a ventaglio riconducibili a fenomeni di rotta fluviale le cui dimensioni dipendono direttamente dalla grandezza del fiume che le ha generate.

Carta geomorfologica del comune di Argenta - Zona Ovest

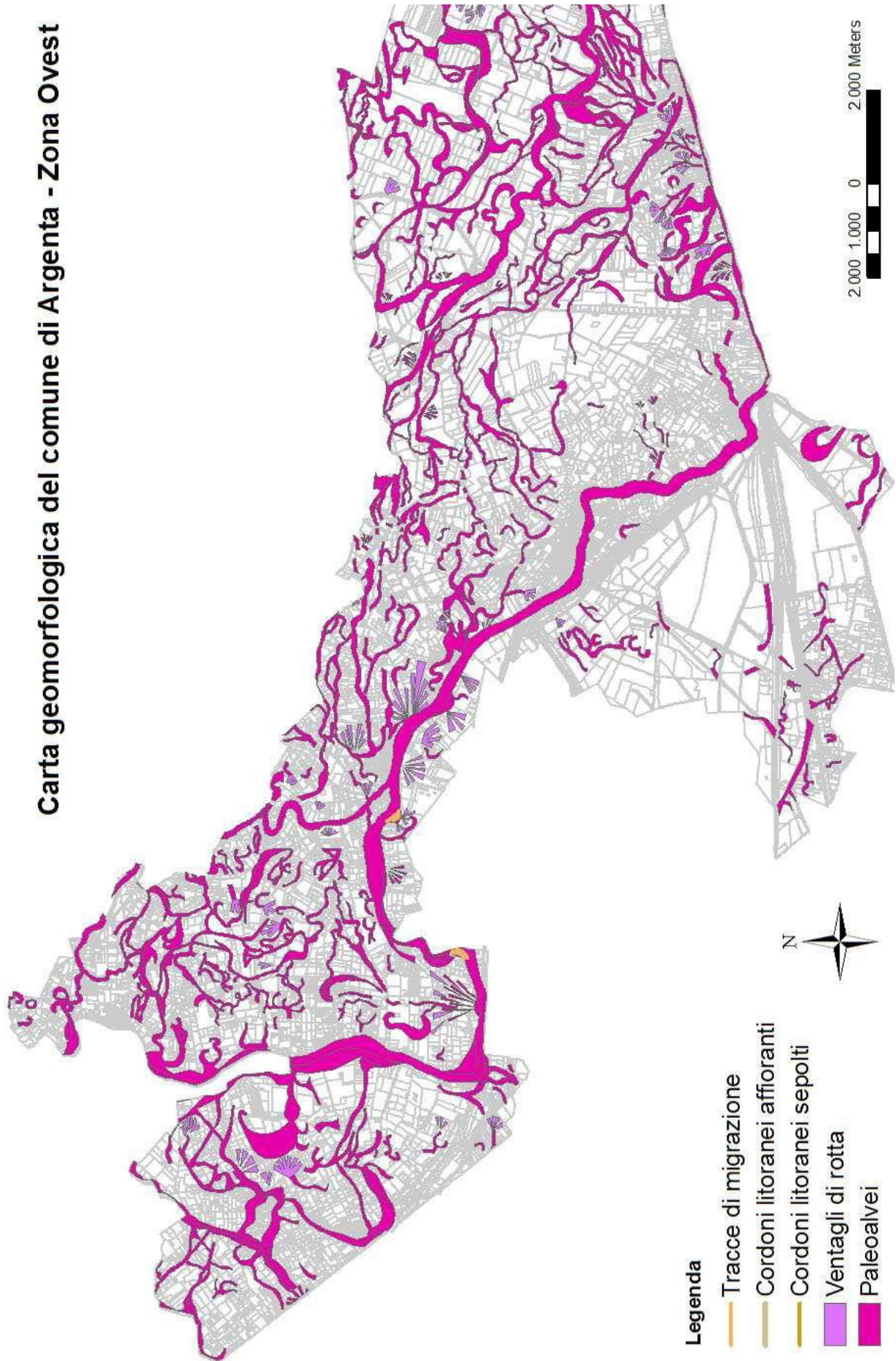


Figura 8.1.2 - Carta geomorfologica della zona ovest del Comune di Argenta (estratta dalle tavole B.2.1a, B.2.1b, B.2.1c, B.2.1d in scala 1:25.000 presenti nel Piano Strutturale Comunale in Forma Associata Argenta-Migliarino-Ostellato-

Carta geomorfologica del comune di Argenta - Zona Est

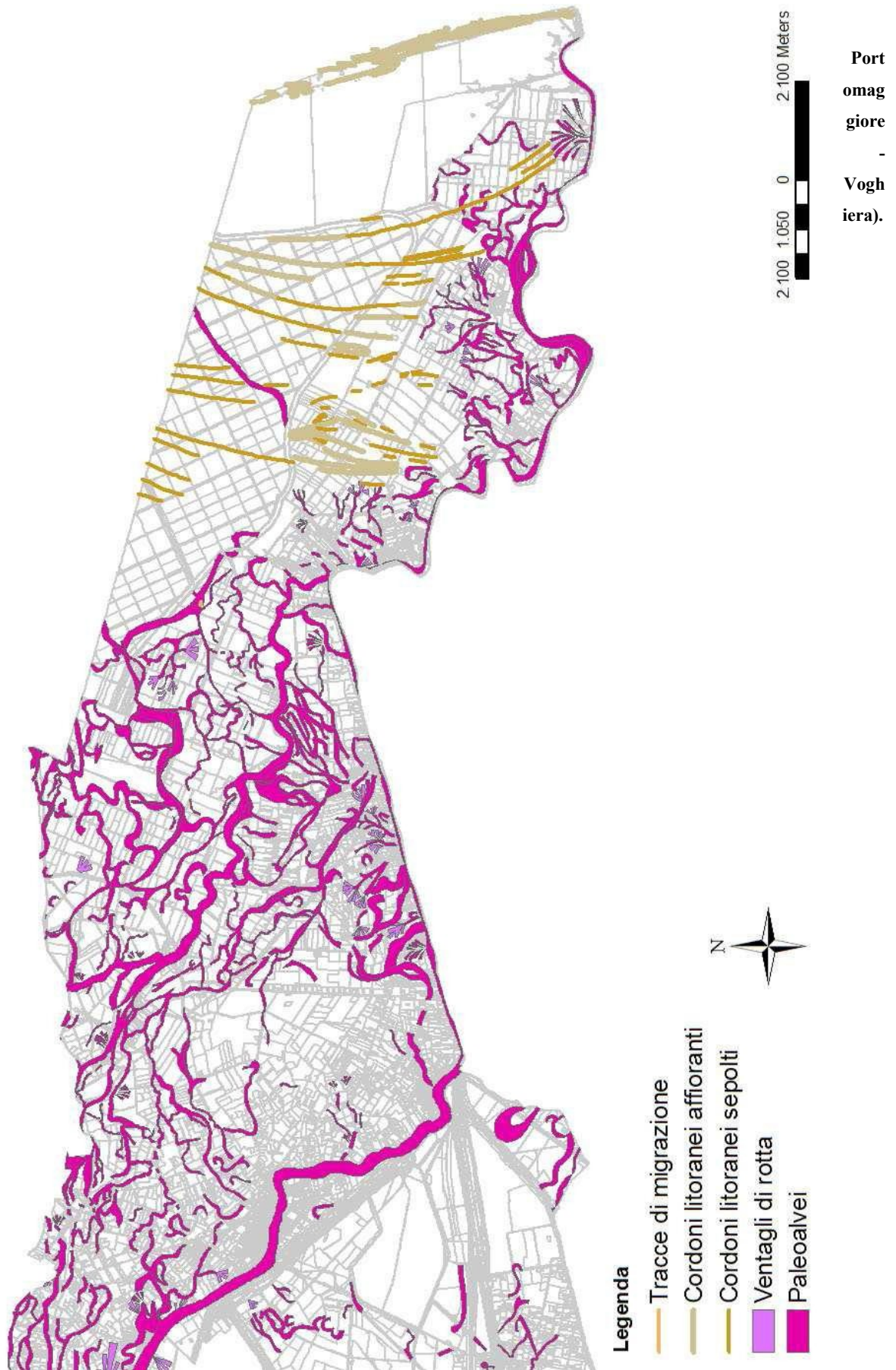


Figura 8.1.3 - Carta geomorfologica della zona est del Comune di Argenta (estratta dalle tavole B.2.1a, B.2.1b, B.2.1c, B.2.1d in scala 1:25.000 presenti nel Piano Strutturale Comunale in Forma Associata Argenta-Migliarino-Ostellato-Portomaggiore-Voghiera).

8.2 Inquadramento pedologico

Per la realizzazione di questo inquadramento è stata utilizzata la “Carta dei suoli” alla scala del semidettaglio (1:50.000), versione 2005, realizzata dal Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli della Regione Emilia-Romagna e il catalogo dei tipi di suolo della pianura Emiliano-Romagnola ad essa associato.

L’area di studio comprende 35 delineazioni e 27 unità cartografiche. In base alla classificazione proposta sono state identificate quattro aree su base geologica, per la maggior parte delle quali sono stati creati dei sottogruppi su base geomorfologica (Figura 8.2.1):

1. Pianura alluvionale:

- Suoli impostati su argini naturali. All’interno di questa classe sono state comprese le U.C della Carta dei Suoli 1:50.000: SCN1, SMB1/SMB2, SMB34 SEC1, SMB2, VIL2, VIL2/SCN1. I suoli presenti in questo raggruppamento presentano tessiture da franca a franca argillosa limosa a franca sabbiosa, molto calcarei e moderatamente alcalini.
- Suoli impostati su zone morfologicamente depresse solo recentemente bonificate. All’interno di questa classe sono state comprese le U.C della Carta dei Suoli 1:50.000: GLS2, RSD1, RSD1-GLS2. I suoli presenti in questo raggruppamento presentano tessitura da argillosa limosa a argillosa, molto calcarei e moderatamente alcalini. Dato l’elevato contenuto in argilla sono soggetti a fessurazioni nel periodo secco.
- Suoli impostati su zone di transizione tra gli argini naturali e le depressioni. All’interno di questa classe sono state comprese le U.C della Carta dei Suoli 1:50.000: PRD1/GLS1, PRD1-LBA1, PRD1/FSL1. I suoli presenti in questo raggruppamento presentano tessitura da argillosa limosa a argillosa, molto calcarei e moderatamente alcalini.

2. Pianura deltizia interna:

- Suoli impostati sui dossi del delta. All’interno di questa classe sono state comprese le U.C della Carta dei Suoli 1:50.000: BOC1-GAR1, GAR1, VOL1/BOC1. I suoli presenti in questo raggruppamento presentano tessitura da franca limosa a franca limosa argillosa a franca sabbiosa, da moderatamente a molto calcarei e moderatamente alcalini.
- Suoli impostati su zone depresse. All’interno di questa classe sono state comprese le U.C della Carta dei Suoli 1:50.000: BTR1-TER1. I suoli presenti in questo raggruppamento presentano tessitura da argillosa limosa a argillosa, da moderatamente a scarsamente calcarei e da debolmente a moderatamente alcalini.
- Suoli impostati su zone di transizione tra i dossi e le zone depresse. All’interno di questa classe sono state comprese le U.C della Carta dei Suoli 1:50.000: BAU1, BAU4. I suoli presenti in questo

raggruppamento presentano tessitura da franca argillosa limosa a franca limosa, da moderatamente a molto calcarei e moderatamente alcalini.

3. Aree di transizione tra l'apparato deltizio interno ed esterno:

In questa area sono state comprese le U.C della Carta dei Suoli 1:50.000: LFI1-FOR1. I suoli presenti in questo raggruppamento presentano tessitura franca limosa, molto calcarei, da fortemente a moderatamente alcalini.

4. Pianura deltizia esterna:

· Suoli impostati su depressioni bonificate. All'interno di questa classe sono state comprese le U.C della Carta dei Suoli 1:50.000: LCO1, LCO1-CDS2. I suoli presenti in questo raggruppamento presentano tessitura argillosa limosa, molto calcarei, moderatamente alcalini fino ad acidi nelle porzioni più profonde (1m di profondità).

· Suoli impostati su depressioni recentemente bonificate:

All'interno di questa classe sono state comprese le U.C della Carta dei Suoli 1:50.000: AGO1, AGOz, CSP1. I suoli presenti in questo raggruppamento sono, torbosi, estremamente salini, debolmente alcalini fino ad acidi nelle porzioni più profonde (1m di profondità).

· Suoli impostati su antichi apparati dunari:

All'interno di questa classe sono state comprese le U.C della Carta dei Suoli 1:50.000: BUR1/MOT1. I suoli presenti in questo raggruppamento presentano tessitura sabbiosa fine franca, da neutri a moderatamente alcalini, scarsamente salini.

Nonostante l'area oggetto di studio sia caratterizzata da una notevole variabilità pedologica, evidenziata anche dalla "Carta dei suoli alla scala di semidettaglio (1:50000)", non è corretto definire i terreni campionati come veri e propri suoli: infatti, come evidenziato dai lavoro di Bondesan et al. (1990) e Bondesan (2001), l'imaturità pedologica è tale da impedire la formazione di orizzonti ben delineati tipici di un suolo.

Carta pedologica del Comune di Argenta

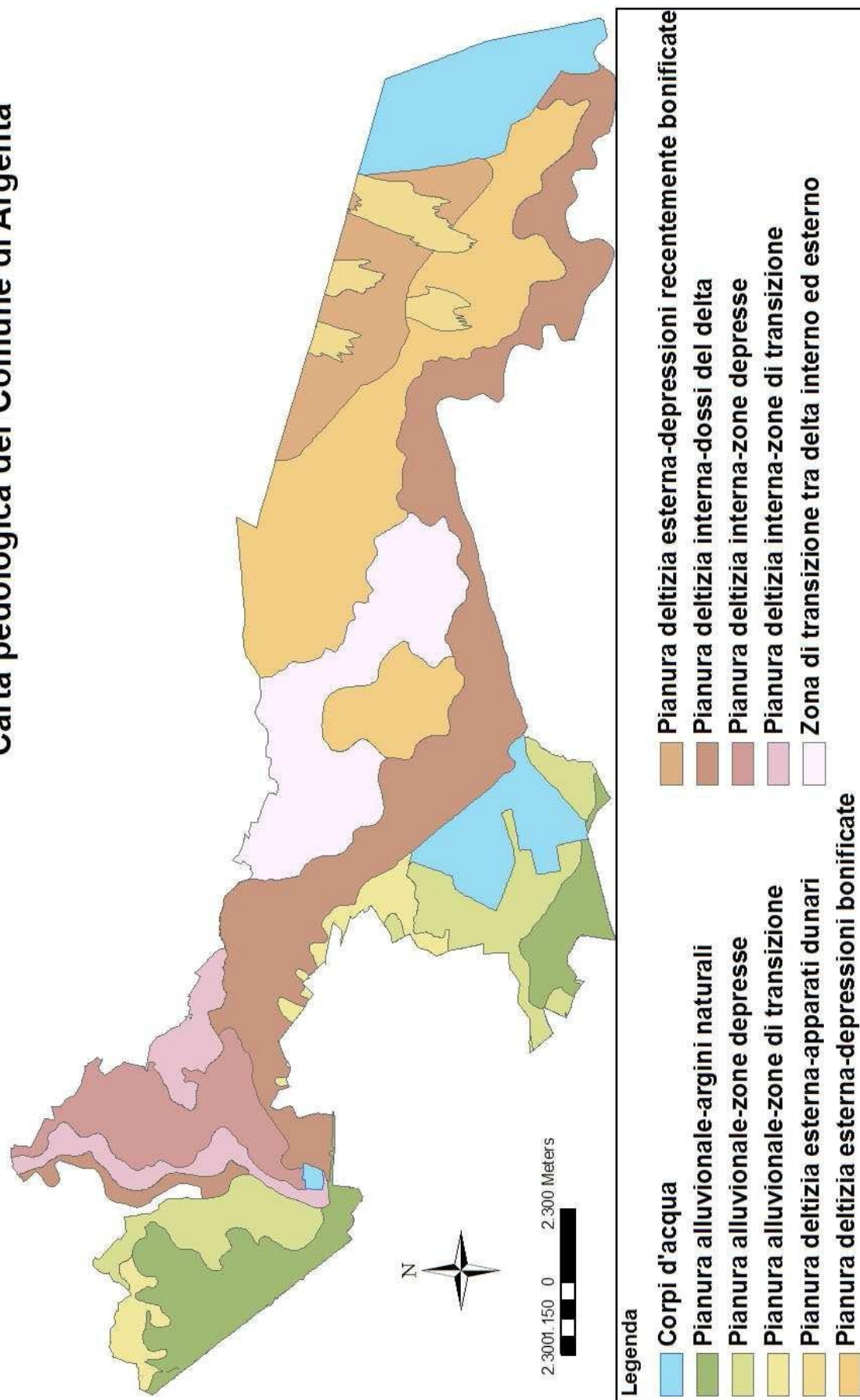


Figura 8.2.1. Carta pedologica del Comune di Argenta (modificata dalla “Carta dei suoli” alla scala del semidettaglio (1:50.000), edizione 2005, realizzata dal Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli della Regione Emilia Romagna).

8.3 Campionamento

Il campionamento effettuato per la caratterizzazione geochimica dei terreni agricoli del Comune di Argenta è stato eseguito secondo un sistema che potesse fornire una copertura totale del distretto comunale, ponendo però attenzione all'assetto geologico del territorio.

Consapevoli che la natura dei sedimenti alluvionali e deltizi è fortemente legata alla provenienza e alla dinamica evolutiva della pianura il campionamento ha dovuto tenere in debito conto dei principali lineamenti geomorfologici dell'area di studio. Data la mancanza di una cartografia geologica di dettaglio dell'area in esame il campionamento è stato pianificato incrociando diverse tipologie di dati. In particolare si sono utilizzate la "Carta geologica di pianura dell'Emilia Romagna alla scala 1.250.000, le ortofoto Quick Bird (1:5000) e la carta altimetrica del Comune di Argenta. L'identificazione delle diverse facies deposizionali riferite al fiume Po e ai fiumi appenninici sono state poi individuate grazie alle indicazioni del Prof. Stefani (Figura 8.3.1)

Oltre ai suddetti criteri, la scelta dei punti di campionamento è stata condizionata anche dalla libertà di accesso ai terreni agricoli concessa dai proprietari. La campagna di prelievo si è svolta nel periodo compreso tra i mesi di aprile e maggio 2009 mediante l'impiego di una trivella manuale "Eijkelkamp". Nonostante il campionamento sia stato precedentemente pianificato al momento del sondaggio si è prestata attenzione alla natura del terreno, verificando che questo non fosse di origine non naturale. I campioni prelevati, sono stati immediatamente sottoposti ad una descrizione di massima riguardante granulometria, colore, presenza di sostanza organica e presenza di bioclasti, tutti fattori che si sono ritenuti utili nella fase di elaborazione dei dati chimici.

Ad ogni foro ha corrisposto il prelievo di due campioni distinti: uno superficiale prelevato a 20-30 cm, e uno profondo a 90-100 cm dal piano campagna.

Per il riconoscimento dei campioni si è utilizzata la sigla AR per identificare il Comune di provenienza, la serie numerica da 1 a 42 per indicare la posizione di prelievo e la lettera A (Alto) o B (Basso) per distinguere le differenti profondità di campionamento. Tutte queste informazioni sono state riportate sui sacchetti nei quali sono stati sigillati i campioni immediatamente dopo il prelievo. Di seguito sono elencati i campioni prelevati specificando la provenienza (fiume Po o fiumi appenninici), il contesto geologico (piana alluvionale o piana deltizia) e la facies deposizionale in cui si è prelevato il campione.

Piana alluvionale fiumi appenninici

A1 - "sabbie e limi di riempimento canale": AR21

A2 - "sabbie e limi di argine e ventagli di rotta": AR22, AR23, AR25, AR30, AR36

A3 - "limi e argille di pianura inondabile": AR1, AR10, AR11, AR12, AR26, AR27,

AR40, AR42;

A4 - “ argille organiche di palude e torbe”: AR24, AR28;

Piana deltizia del fiume Po

P1. “sabbie e limi di riempimento canale”: AR7;

P2. “sabbie e limi di argine e ventagli di rotta”: AR2, AR3, AR9, AR15, AR16, AR17, AR18, AR19, AR31, AR33, AR34;

P3. “fanghi di piana interdistributrice inondabile”: AR6, AR13, AR20, AR29;

P4. “argille organiche di palude e torbe”: AR4, AR5, AR8, AR14, AR38, AR39, AR41;

P5. “sabbie bioclastiche di piana deltizia”: AR37;

P6. “sabbie e limi di canale di marea”: AR32, AR35.

Carta dei punti di campionamento

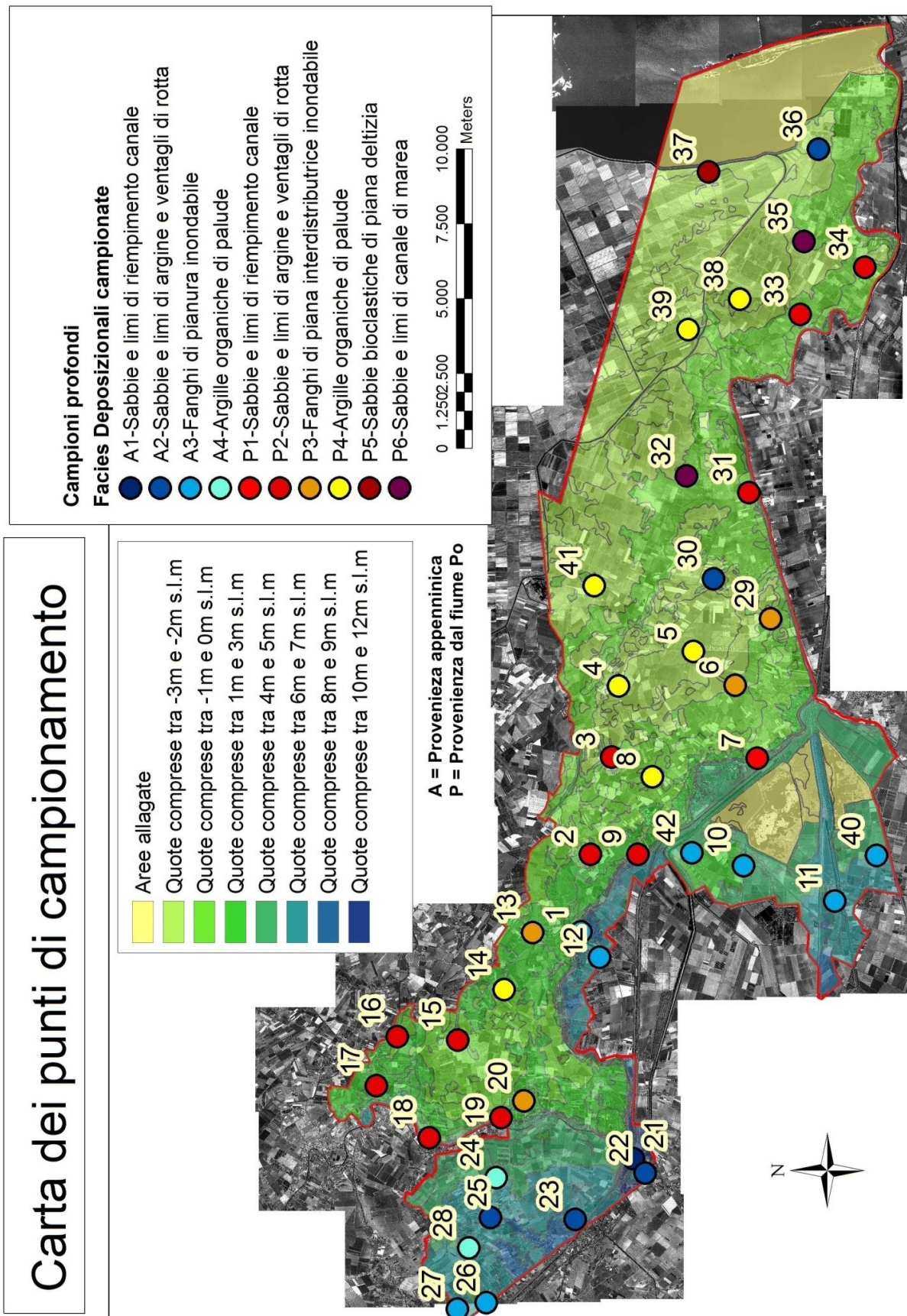


Figura 8.3.1- Carta dei punti di campionamento basato sullo studio delle ortofoto Quick Bird (1:5000) e della carta altimetrica alla scala 1:25000 del Comune di Argenta (estratta dalla carta altimetrica e dei rilevati (Tavola B.2.3) presente nel Piano Strutturale Comunale in Forma Associata Argenta-Migliarino- Ostellato-Portomaggiore-Voghiera). Le sigle rappresentano il numero identificativo di ogni campione. I colori rappresentano le diverse facies deposizionali.

8.4 Analisi XRF dei campioni profondi

I terreni, come già precedentemente detto, sono stati campionati sulla base dell'assetto geologico del territorio. Questo ha permesso di effettuare un campionamento mirato affinché la popolazione da analizzare comprendesse sedimenti di provenienza diversa, dal fiume Po o dai fiumi appenninici romagnoli, e allo stesso tempo rappresentativi delle diverse facies sedimentarie rinvenibili all'interno del Comune di Argenta. Per la realizzazione delle matrici di correlazione si sono suddivisi i campioni in base alla provenienza (padana o appenninica). Per quanto riguarda i diagrammi binari, poiché la classificazione granulometrica sul campione a mano ha sostanzialmente confermato le granulometrie previste sulla base delle facies deposizionali, i campioni sono stati plottati all'interno dei diagrammi suddivisi in gruppi sulla base della provenienza e in classi sulla base della granulometria. Tale suddivisione risulta funzionale per comprendere a pieno come la provenienza e la tessitura incidano sulla composizione geochemica dei sedimenti.

La sigla P sta ad indicare sedimenti di provenienza dal fiume Po prelevati nella piana deltizia; i numeri associati alla lettera P stanno ad indicare le diverse facies deposizionali campionate:

P1- Sabbie e limi di riempimento canale;

P2- Sabbie e limi di argine e ventagli di rotta;

P3- Argille e limi (fanghi) di piana interdistributrice inondabile;

P4- Argille organiche di palude;

P5- Sabbie bioclastiche di piana deltizia;

P6- Sabbie e limi di canale di marea;

Per semplicità i sedimenti appartenenti alle facies deposizionali P1, P2, P5, P6, tendenzialmente più grossolani, sono stati raggruppati nella serie P1-2-5-6.

La sigla A sta ad indicare sedimenti di provenienza dall'Appennino Romagnolo, prelevati su base geologica nella piana alluvionale dei fiumi appenninici; come nel caso precedente i numeri associati stanno ad indicare le diverse facies deposizionali campionate e quindi le diverse granulometrie dei sedimenti:

A1- Sabbie e limi di riempimento canale;

A2- Sabbie e limi di argine e ventagli di rotta;

A3- Argille e limi (fanghi) di piana inondabile;

A4- Argille organiche di palude;

Per semplicità i sedimenti appartenenti alle facies deposizionali A1, A2, tendenzialmente più grossolani, sono stati raggruppati nella serie A1-2.

Il riconoscimento a mano ha permesso di verificare come durante il campionamento non siano stati prelevati campioni francamente sabbiosi; si è sempre rinvenuta anche nei depositi più grossolani una percentuale sostanziosa di materiale fine.

8.4.1 Elementi maggiori e in tracce

Dall'analisi dei sedimenti prelevati alla profondità di 90-100 cm si osserva che gli elementi maggiori hanno il seguente range composizionale: $\text{SiO}_2 = 46,6-58,0\%$, $\text{TiO}_2 = 0,4-0,9\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 9,0-21,1\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,0-9,7\%$, $\text{MnO} < 0,2\%$, $\text{MgO} = 2,3-4,3\%$, $\text{CaO} = 1,0-18,8\%$, $\text{Na}_2\text{O} = 0,3-1,6\%$, $\text{K}_2\text{O} = 2,2-4,9\%$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,1-0,3\%$, $\text{LOI} = 2,2-14,6\%$.

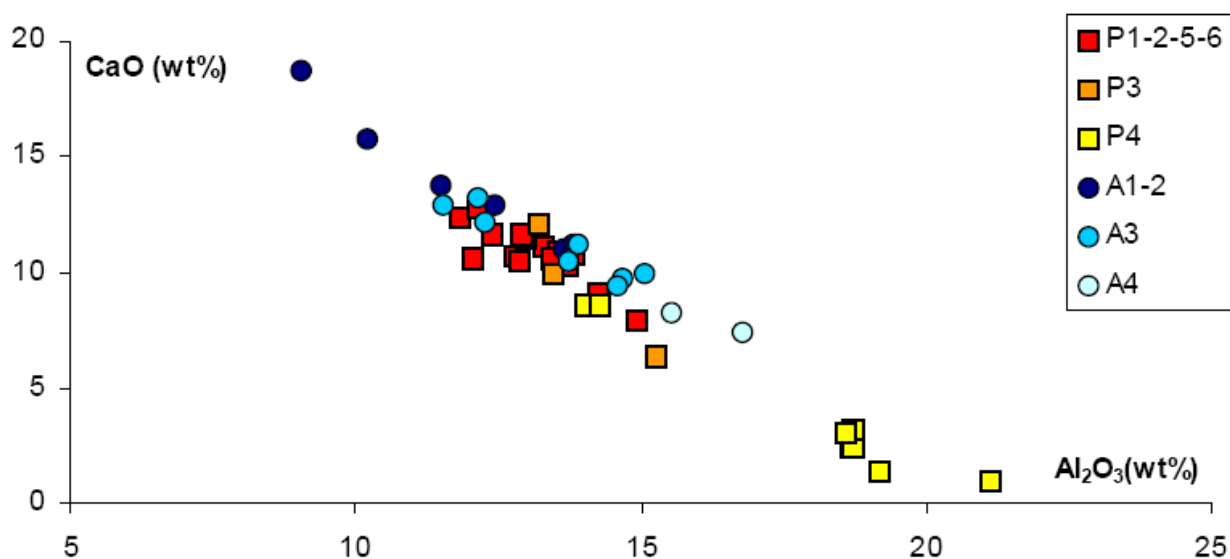


Figura 8.4.1- Diagramma binario di correlazione CaO (wt%) vs. Al_2O_3 (wt%), per i terreni campionati a 90-100 cm. P = sedimenti di provenienza padana, A = sedimenti di provenienza appenninica. La variazione cromatica da colori più scuri a colori più chiari indica il passaggio da facies sedimentarie caratterizzate da granulometrie più grossolane a facies sedimentarie caratterizzate da granulometrie più fini.

L'esistenza di una correlazione negativa tra CaO (wt%) e Al_2O_3 (wt%) (Figura 8.4.1) ci fornisce una prima indicazione sulla natura dei sedimenti che risultano essere una miscela, in proporzioni variabili, di silicati e carbonati con una prevalenza di questi ultimi all'interno dei sedimenti campionati nella pianura alluvionale dei fiumi appenninici, senza però determinare una netta differenza tra le due popolazioni. Questa correlazione inversa indica inoltre che il CaO (wt%) è contenuto principalmente all'interno dei carbonati rispetto alle altre fasi minerali presenti. Il contenuto in Al_2O_3 (wt%) risulta essere inversamente proporzionale alla granulometria dei sedimenti, rappresentando in questo modo un buon indicatore di granulometrie fini. Una relazione

diretta sembra invece esistere tra CaO (wt%) e dimensione dei sedimenti a suggerire la presenza di carbonati nella frazione più grossolana. La presenza di carbonati è confermata anche dalla correlazione positiva tra CaO (wt%) e Sr (ppm)

E' evidente la correlazione positiva tra Na₂O-SiO₂, questi due elementi sono indicatori della presenza di plagioclasio. Molto interessanti risultano le correlazioni positive tra Al₂O₃ (wt%), Fe₂O₃ (wt%), TiO₂ (wt%), K₂O (wt%) e Rb (ppm). Le buone correlazioni positive tra Al₂O₃ (wt%) e Fe₂O₃ (wt%) e tra Al₂O₃ (wt%) e TiO₂ (wt%) indicano la presenza di ossidi e idrossidi nella frazione fine. Le correlazioni positive tra Al₂O₃ (wt%) e K₂O (wt%) e Al₂O₃ (wt%) e Rb (ppm) si osservano spesso in sedimenti fini ricchi in illite.

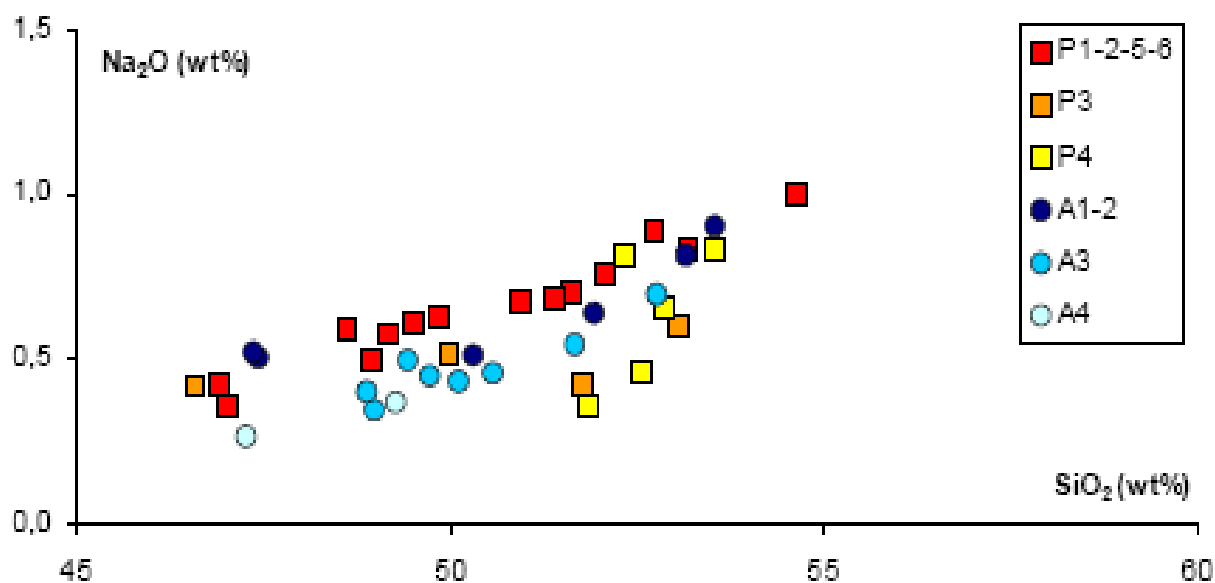


Figura 8.4.2- Diagramma di correlazione Na₂O (wt%) vs. SiO₂ (wt%), per i terreni campionati a 90-100 cm. P = sedimenti di provenienza padana, A = sedimenti di provenienza appenninica. La variazione cromatica da colori più scuri a colori più chiari indica il passaggio da facies sedimentarie caratterizzate da granulometrie più grossolane a facies sedimentarie caratterizzate da granulometrie più fini.

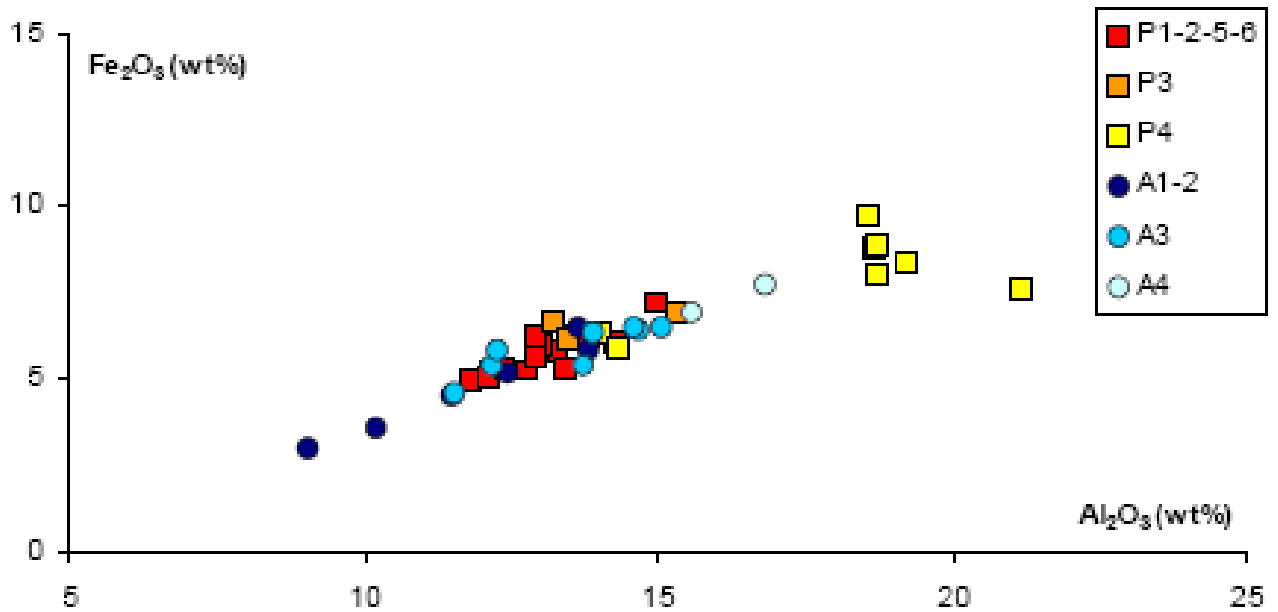


Figura 8.4.3- Diagramma di correlazione Fe_2O_3 (wt%) vs. Al_2O_3 (wt%), per i terreni campionati a 90-100 cm. P = sedimenti di provenienza padana, A = sedimenti di provenienza appenninica. La variazione cromatica da colori piú scuri a colori piú chiari indica il passaggio da facies sedimentarie caratterizzate da granulometrie piú grossolane a facies sedimentarie caratterizzate da granulometrie piú fini.

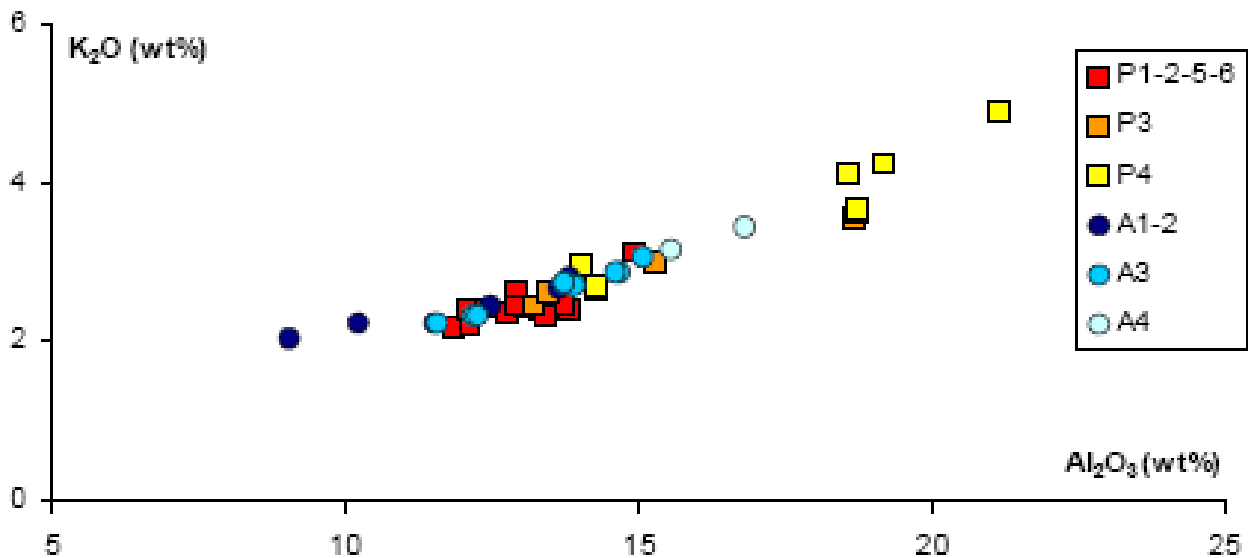


Figura 8.4.4- Diagramma di correlazione K_2O (wt%) vs. Al_2O_3 (wt%), per i terreni campionati a 90-100 cm. P = sedimenti di provenienza padana, A = sedimenti di provenienza appenninica. La variazione cromatica da colori piú scuri a colori piú chiari indica il passaggio da facies sedimentarie caratterizzate da granulometrie piú grossolane a facies sedimentarie caratterizzate da granulometrie piú fini.

8.4.2 Metalli pesanti

Matrice di correlazione sedimenti di provenienza Po

	Co	Cr	Ni	Pb	V	Zn	Cu
Co	1,00						
Cr	0,76	1,00					
Ni	0,85	0,86	1,00				
Pb	0,46	0,80	0,56	1,00			
V	0,71	0,92	0,78	0,89	1,00		
Zn	0,85	0,88	0,85	0,73	0,91	1,00	
Cu	0,71	0,72	0,72	0,57	0,73	0,87	1,00

Matrice di correlazione sedimenti di provenienza appenninica

	Co	Cr	Ni	Pb	V	Zn	Cu
Co	1,00						
Cr	0,65	1,00					
Ni	0,65	0,88	1,00				
Pb	0,62	0,68	0,48	1,00			
V	0,87	0,85	0,76	0,81	1,00		
Zn	0,87	0,80	0,68	0,87	0,98	1,00	
Cu	0,88	0,67	0,59	0,68	0,90	0,92	1,00

Tabella 8.4.1 – Matrici di correlazione relative ai campioni legati al fiume Po e ai fiumi appenninici. In grassetto vengono evidenziate le correlazioni, sia positive che negative, caratterizzate da un coefficiente il cui valore assoluto è ≥ 7 .

Dalla matrice di correlazione binaria si può osservare che:

- nella popolazione di sedimenti di provenienza del Po ci sono buone correlazioni positive tra tutti i metalli pesanti a meno del Pb che mostra invece bassi coefficienti di correlazione;
- nella popolazione di sedimenti di provenienza appenninica le correlazioni risultano essere sempre positive, ma con valori di “r” talvolta inferiori rispetto ai sedimenti di provenienza padana. Riportando alcune concentrazioni dei metalli pesanti all’interno di diagrammi binari si può osservare che le concentrazioni di Cr (ppm) e Ni (ppm) (Figura 8.4.5) risultano nettamente maggiori all’interno dei sedimenti di provenienza dal Po rispetto a quelli di provenienza appenninica. Tali elementi possono quindi essere considerati degli indicatori di provenienza in quanto sono in grado di separare le due macropopolazioni.

Dal grafico si può osservare che alcuni campioni si discostano dal trend di allineamento; si tratta dei campioni AR25B, appartenente alla popolazione appenninica, e dei campioni AR38B, AR39B e AR41B appartenenti alla popolazione di provenienza dal fiume Po. Questo fenomeno si manifesterà costantemente all’interno di tutti i diagrammi di correlazione che riguardano i metalli pesanti. L’analisi del campione a mano e della carta dei punti di campionamento ha permesso di riconoscere

che i campioni AR38B, AR39B, AR41B sono di natura torbosa e provengono dalla Valle del Mezzano. Il profilo geochimico caratteristico che mostrano è plausibilmente dovuto alle particolari condizioni chimico-fisiche (Eh e pH) che contraddistinguono questa zona e che sono riconducibili alla diversa evoluzione dell'area stessa rispetto all'intera area campionata.

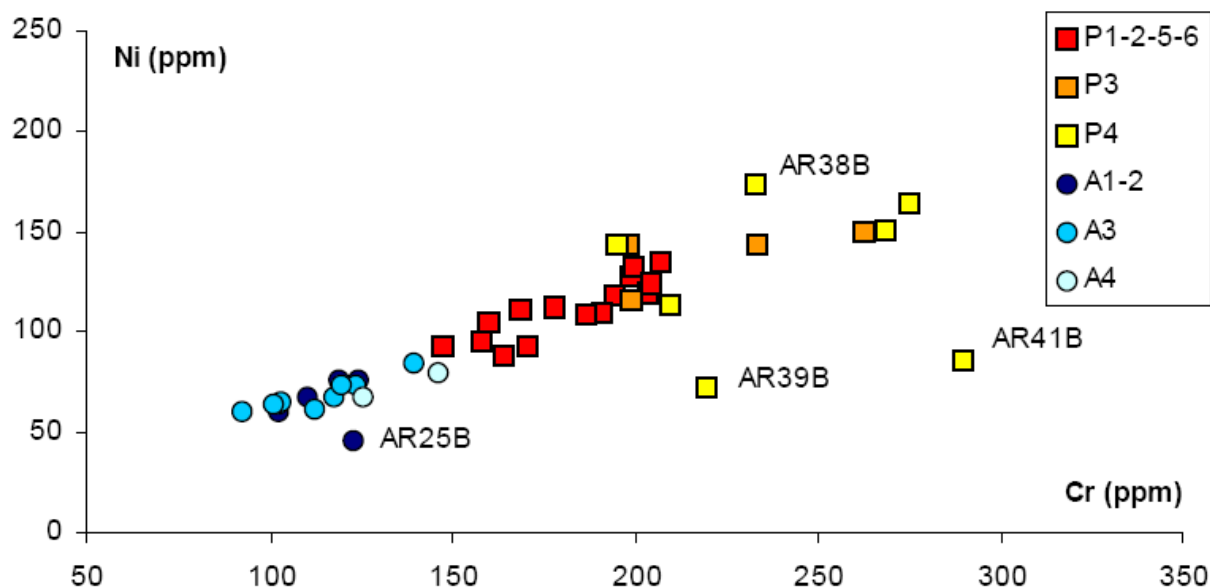


Figura 8.4.5 - Diagramma di correlazione Ni (ppm) vs. Cr (ppm), per i terreni campionati a 90-100 cm. P = sedimenti di provenienza padana, A = sedimenti di provenienza appenninica. La variazione cromatica da colori più scuri a colori più chiari indica il passaggio da facies sedimentarie caratterizzate da granulometrie più grossolane a facies sedimentarie caratterizzate da granulometrie più fini. Con l'etichetta sono rappresentati i campioni che si discostano dai trend delle relative classi di appartenenza.

Dai grafici di correlazione (Figura 8.4.6) tra due indicatori di provenienza dei sedimenti come Cr (ppm) e Ni (ppm) e un indicatore di granulometria fine come Al₂O₃ (wt%) è possibile osservare come le due famiglie di sedimenti si allineino con due rapporti differenti. Le concentrazioni dei metalli pesanti risultano essere direttamente proporzionali alla concentrazione di Al₂O₃ (wt%) e quindi alla percentuale della frazione fine presente all'interno dei campioni.

Come evidenziato dal lavoro di Amorosi & Sammartino (2007), Cr/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃ rappresentano degli ottimi indici geochimici che permettono di separare le due popolazioni a diversa provenienza. I terreni padani sono caratterizzati da rapporti Cr/Al₂O₃ variabili da 11,4 a 15,3 e rapporti Ni/Al₂O₃ compresi tra 3,8 e 10,8, mentre i sedimenti appenninici, a causa del basso contenuto in metalli pesanti, mostrano valori inferiori: il rapporto Cr/Al₂O₃ oscilla da 8,0 a 13,6 mentre il rapporto Ni/Al₂O₃ da 4,4 a 5,9. È possibile quindi confermare i risultati del lavoro di Amorosi & Sammartino (2007) che indicavano, per i sedimenti padani, valori di Cr/Al₂O₃ ≥ 11,5 e Ni/Al₂O₃ ≥ 6,3 e, per i sedimenti appenninici, valori di Cr/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃ inferiori a tali soglie.

La presenza di campioni con profilo geochimico particolare non rispettano questi limiti. Ad esempio il campione AR25B mostra, per quanto riguarda il rapporto Cr/Al₂O₃, valori > 11,5 quindi tipicamente padano ma valore Ni/Al₂O₃=5 tipicamente appenninico. Stessa anomalia sussiste per gli altri campioni a profilo geochimico particolare, la cui provenienza non può essere identificata con il semplice calcolo del rapporto.

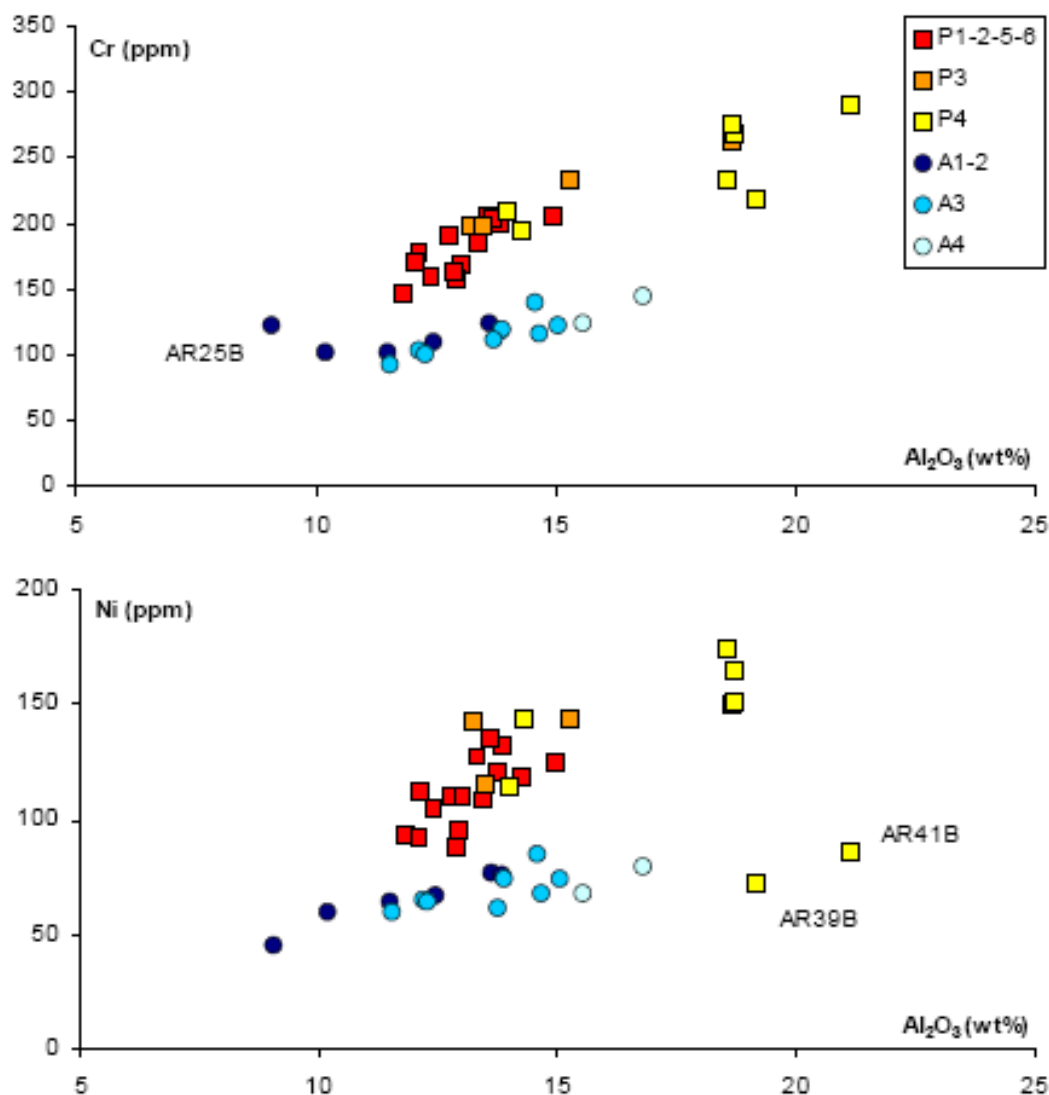


Figura 8.4.6 - Diagrammi di correlazione Cr (ppm) e Ni (ppm) vs. Al₂O₃ (wt%), per i terreni campionati a 90-100 cm. La variazione cromatica da colori più scuri a colori più chiari indica il passaggio da facies sedimentarie caratterizzate da granulometrie più grossolane a facies sedimentarie caratterizzate da granulometrie più fini. Con l'etichetta sono rappresentati i campioni che si discostano dai trend delle relative classi di appartenenza.

Dalla carta di distribuzione del rapporto Cr/Al₂O₃ (Figura 8.4.7) è evidente la separazione tra i sedimenti a diversa provenienza. Tre siti mostrano la presenza di sedimenti ad affinità appenninica circondati da sedimenti di provenienza padana. Mentre AR25B, come è già stato spiegato, rappresenta un campione anomalo con profilo geochimico particolare, i siti AR30B e AR36B non

risultano essere campioni anomali e per questo sono stati interpretati secondo le indicazioni del Prof. Stefani: il sito AR36B rappresenta dei limi di ventaglio di rotta distale di fiumi appenninici, a testimoniare la complessa evoluzione geologica dell'area di studio. L'antico alveo del Primaro è stato infatti utilizzato esclusivamente per il drenaggio dei fiumi appenninici dal 1500 fino a diventare l'alveo terminale del Reno nella seconda metà del settecento. Il sito AR30B rappresenta un deposito limoso di argine di fiume appenninico che in epoca antica e romana scorreva in quest'area, la quale successivamente con la creazione dell'alveo del Po di Primaro in età alto medioevale, è stata incorporata nella pianura deltizia del Po.

Dalla carta di distribuzione del rapporto Ni/Al_2O_3 (Figura 8.4.8) è possibile osservare come i siti AR30B e AR36B mantengano un rapporto tipicamente appenninico confermando quindi la loro provenienza. Contrariamente alla figura 8.4.7, il campione AR25B non presenta più un rapporto anomalo che invece mostrano i siti AR39B e AR41B, come già evidenziato in precedenza.

Mappa di distribuzione del rapporto Cr/Al_2O_3 nei terreni prelevati a 90 -100 cm

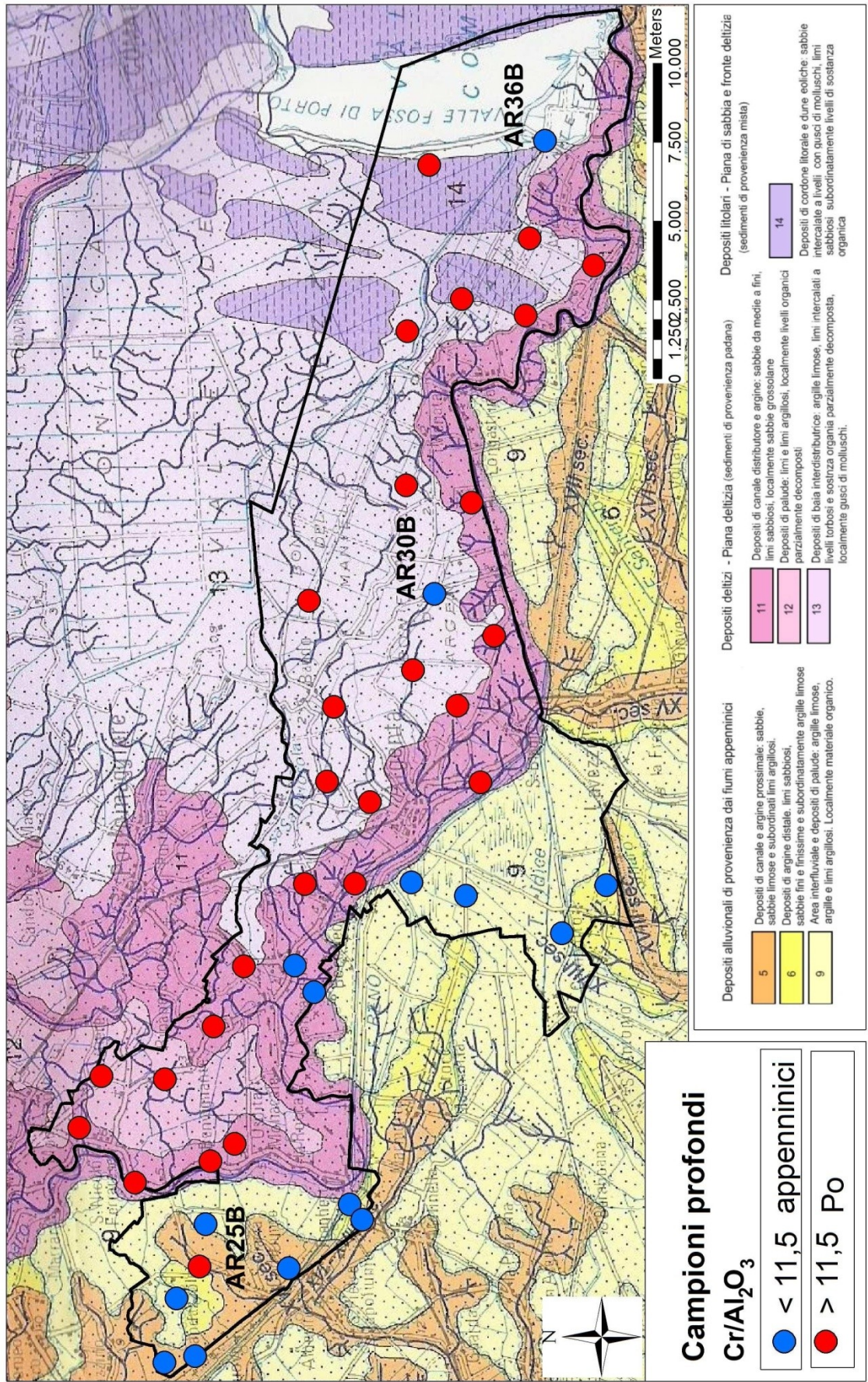


Figura 8.4.7- Distribuzione del rapporto Cr/Al_2O_3 nei sedimenti campionati alla profondità di 90-100 cm dal piano campagna.

Mappa di distribuzione del rapporto Ni/Al_2O_3 nei terreni prelevati a 90 -100 cm

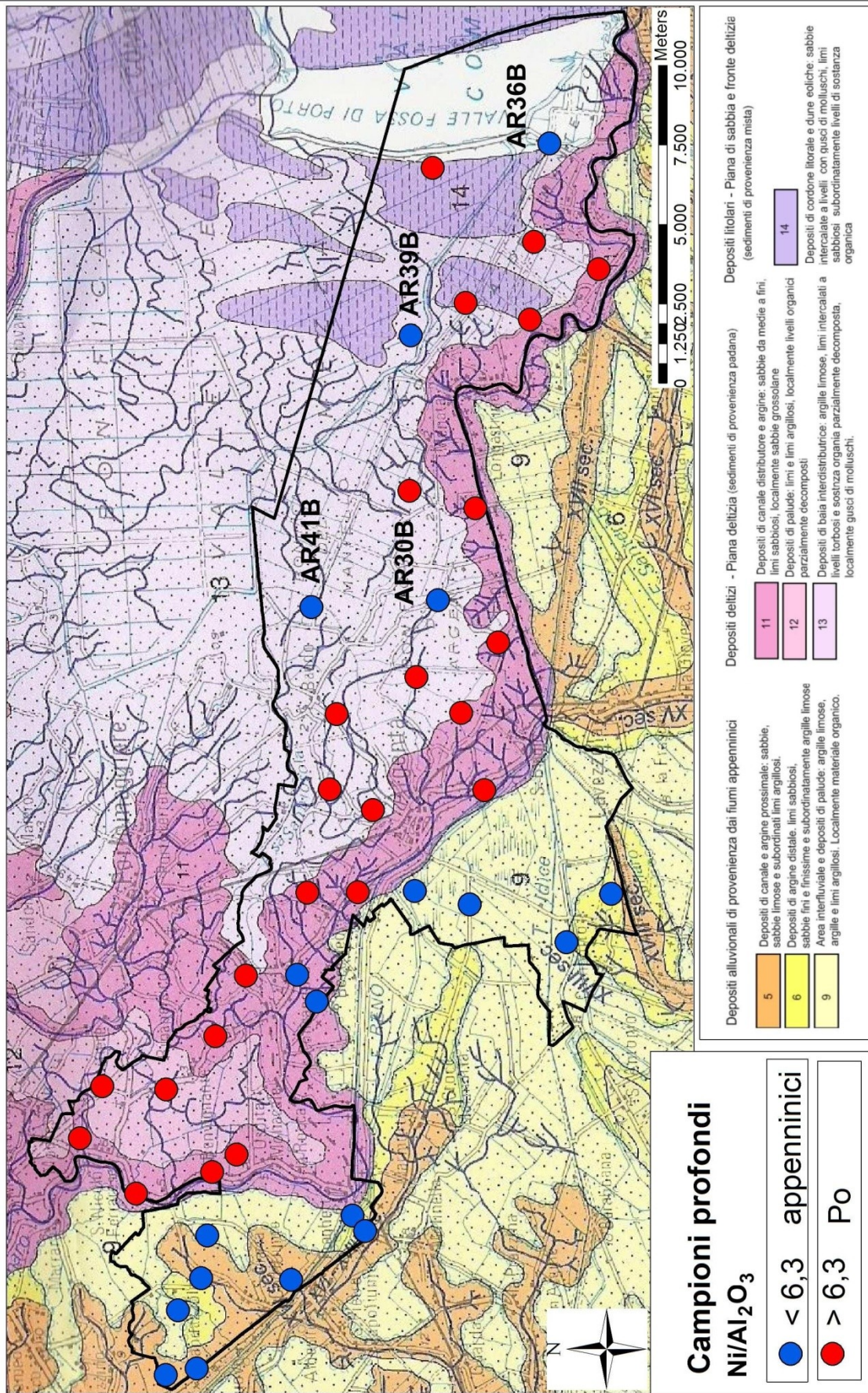


Figura 8.4.8 - Distribuzione del rapporto Ni/Al_2O_3 nei sedimenti campionati alla profondità di 90-100 cm dal piano campagna.

Il Vanadio, in particolare, mostra una stretta dipendenza con l'Al₂O₃ (wt%) (Figura 8.4.9) che, come si è visto, assieme a Fe₂O₃ (wt%), TiO₂ (wt%) e K₂O (wt%), rappresenta un indicatore di granulometria fine.

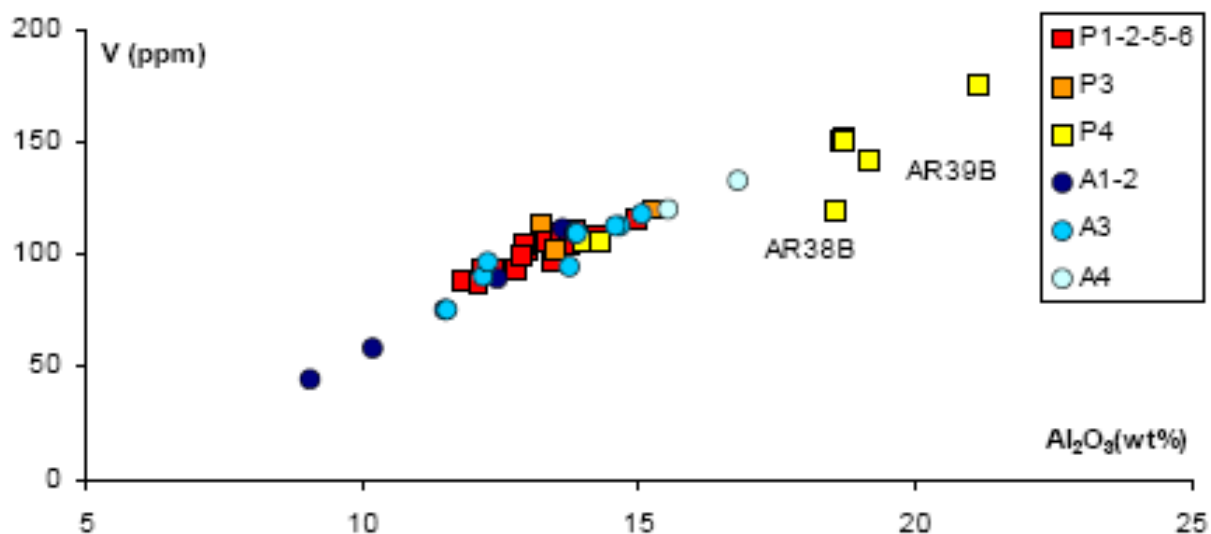


Figura 8.4.9 - Diagramma di correlazione V (ppm) vs. Al₂O₃ (wt%), per i terreni campionati a 90-100 cm. La variazione cromatica da colori più scuri a colori più chiari indica il passaggio da facies sedimentarie caratterizzate da granulometrie più grossolane a facies sedimentarie caratterizzate da granulometrie più fini. Con l'etichetta sono rappresentati i campioni che si discostano dai trend delle relative classi di appartenenza.

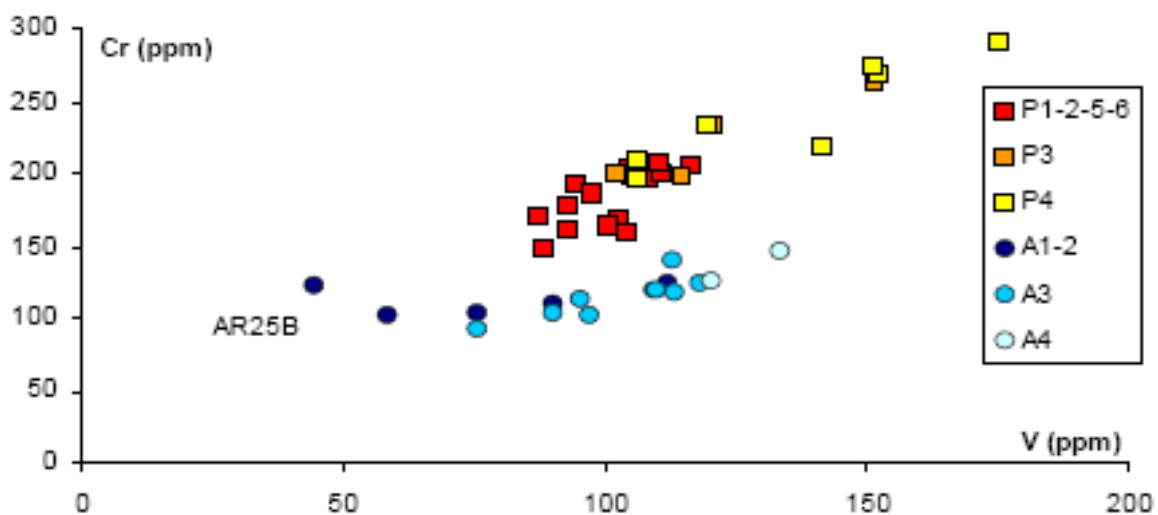


Figura 8.4.10 - Diagramma di correlazione Cr (ppm) vs. V (ppm), per i terreni campionati a 90-100 cm. La variazione cromatica da colori più scuri a colori più chiari indica il passaggio da facies sedimentarie caratterizzate da granulometrie più grossolane a facies sedimentarie caratterizzate da granulometrie più fini. Con l'etichetta sono rappresentati i campioni che si discostano dai trend delle relative classi di appartenenza.

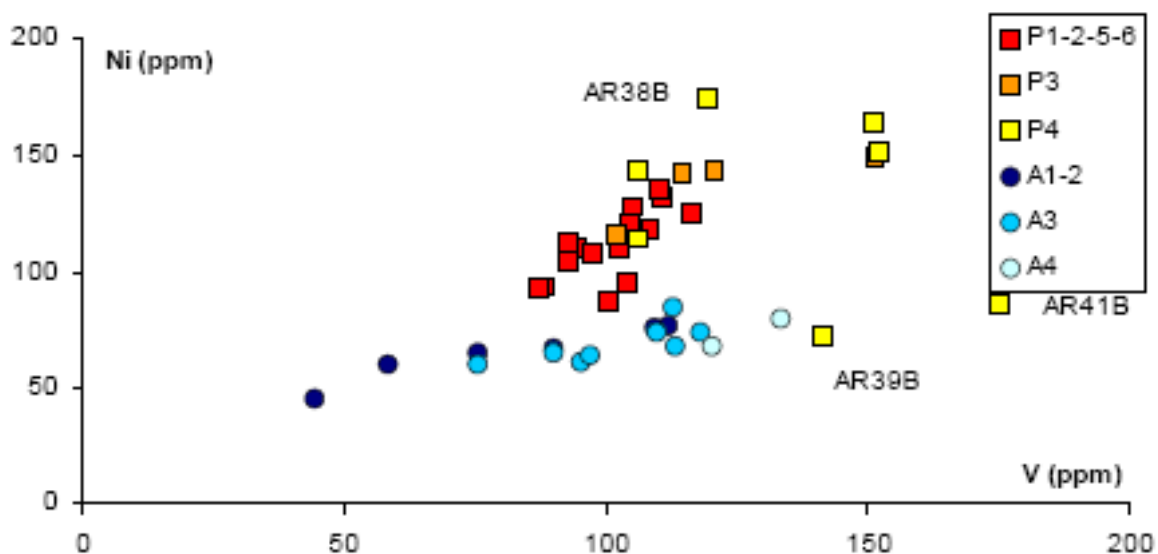


Figura 8.4.11 - Diagramma di correlazione Ni (ppm) vs. V (ppm), per i terreni campionati a 90-100 cm. La variazione cromatica da colori più scuri a colori più chiari indica il passaggio da facies sedimentarie caratterizzate da granulometrie più grossolane a facies sedimentarie caratterizzate da granulometrie più fini. Con l'etichetta sono rappresentati i campioni che si discostano dai trend delle relative classi di appartenenza.

Ne consegue quindi che anche il rapporto Cr/V (Figura 8.4.10), e in maniera minore il rapporto Ni/V (Figura 8.4.11), possano essere utilizzati come indicatori di provenienza dei sedimenti. Dal diagramma di correlazione binaria Cr-V e si hanno informazioni sulla provenienza e sulla distribuzione granulometrica dei sedimenti. Le due famiglie di sedimenti si allineano seguendo due diversi rapporti Cr/V, mostrando un contenuto maggiore in Cr (ppm) e Ni (ppm) nei terreni impostati su sedimenti di pertinenza del fiume Po rispetto a quelli di pertinenza appenninica. All'interno della serie padana soprattutto sono visibili dei raggruppamenti nei quali si distinguono le diverse facies deposizionali, dimostrando come la granulometria dei sedimenti influisca nella distribuzione del Cr (ppm). I sedimenti campionati in facies deposizionali, costituite prevalentemente da limi e sabbie e indicate con i colori più scuri (rosso per il Po, blu per i sedimenti appenninici), si collocano nella regione del grafico a più bassi valori di Cr (ppm) e V (ppm). I sedimenti prelevati in facies deposizionali di palude, caratterizzati da sedimenti fini come limi fini a argille, riconoscibili nel grafico dai colori più tenui (giallo e celeste), mostrano alto contenuto in Cr (ppm) e V (ppm). Sedimenti come i fanghi di piana inondabile, identificati dai colori arancione e azzurro, si collocano in posizione intermedia tra i due precedenti.

Dall'analisi geochimica effettuata mediante diagrammi di correlazione binaria e matrici è emerso come all'interno del Comune di Argenta siano presenti due popolazioni di sedimenti a diversa provenienza. Inoltre sono state notate differenze geochimiche e composizionali soprattutto per quanto riguarda il tenore di fondo di alcuni elementi metallici. Si è quindi ritenuto opportuno

effettuare un'indagine statistica per meglio caratterizzare i sedimenti. Poiché l'elaborazione dei dati chimici ha confermato la correttezza della suddivisione in due popolazioni effettuata sulla base della carta geologica, la trattazione statistica dei dati è stata eseguita separatamente sui 26 campioni di provenienza dal fiume Po e sui 16 campioni di provenienza appenninica. I parametri statistici calcolati sono: il valore massimo della distribuzione di dati; il quartile Q3 o terzo quartile che rappresenta un valore al quale il 75% dei dati ordinati è uguale o inferiore; la mediana, ossia il valore centrale di una distribuzione ordinata (è il valore a cui il 50% dei dati è minore o uguale); il quartile Q1 o primo quartile che rappresenta un valore al quale il 25% dei dati ordinati è uguale o minore; il valore minimo della distribuzione; IQR che rappresenta la distanza interquartile ossia l'intervallo in cui ricade il 50% della popolazione.

Gli indici statistici impiegati per la definizione delle concentrazioni dei metalli nei terreni del Comune di Argenta sono stati rappresentati graficamente tramite "box plot", diagrammi che mostrano il valore delle mediana, il range o distanza interquartile (IQR) tra il primo (Q1) e il terzo quartile (Q3), ovvero l'intervallo in cui ricade il 50% centrale dei valori della popolazione di dati studiata e i valori minimi e massimi della distribuzione.

Sedimenti Po							
	Cr	Ni	V	Co	Pb	Zn	Cu
Minimo	147	72	87	5	15	51	28
Q1	180	106	101	11	17	62	40
Mediana	199	117	106	14	18	69	45
Media	204	121	114	14	19	74	50
Q3	217	141	118	15	20	82	61
Massimo	290	174	175	30	31	108	77
IQR	37	36	18	4	3	21	20
D.Lgs 152/06	150	120	90	20	100	150	120
Sedimenti provenienza appenninica							
	Cr	Ni	V	Co	Pb	Zn	Cu
Minimo	93	46	44	3	12	24	23
Q1	103	63	86	9	15	53	39
Mediana	118	68	103	10	16	66	49
Media	116	52	97	10	16	63	45
Q3	124	75	113	12	18	76	52
Massimo	146	85	133	14	19	86	56
IQR	21	11	26	3	3	23	14
D.Lgs 152/06	150	120	90	20	100	150	120

Tabella 8.4.2 - Tabella riassuntiva degli indici statistici calcolati rispettivamente per i sedimenti padani e i sedimenti appenninici. I valori sono espressi in ppm.

Di seguito sono illustrate per ogni metallo le distribuzioni di concentrazione all'interno delle due diverse famiglie di terreni confrontate con i limiti di legge sopracitati. I termini di confronto adottati

per la comparazione delle concentrazioni in metalli pesanti da noi rilevate sono le “concentrazioni soglia di contaminazione nel suolo, nel sottosuolo e nelle acque sotterranee in relazione alla specifica destinazione d’uso dei siti” per i vari composti inorganici riportate nel D.Lgs 152/06 “Norme in materia ambientale”, allegato 5 al titolo V. Questi valori tuttavia vanno considerati come puro riferimento qualitativo, almeno in questa parte del lavoro, in quanto si riferiscono ad aree di verde pubblico, privato e residenziale, quindi non agricolo, ma soprattutto sono da comparare con dati ottenuti mediante metodi ufficiali di analisi chimiche e l’XRF non è compresa tra queste tecniche.

CROMO

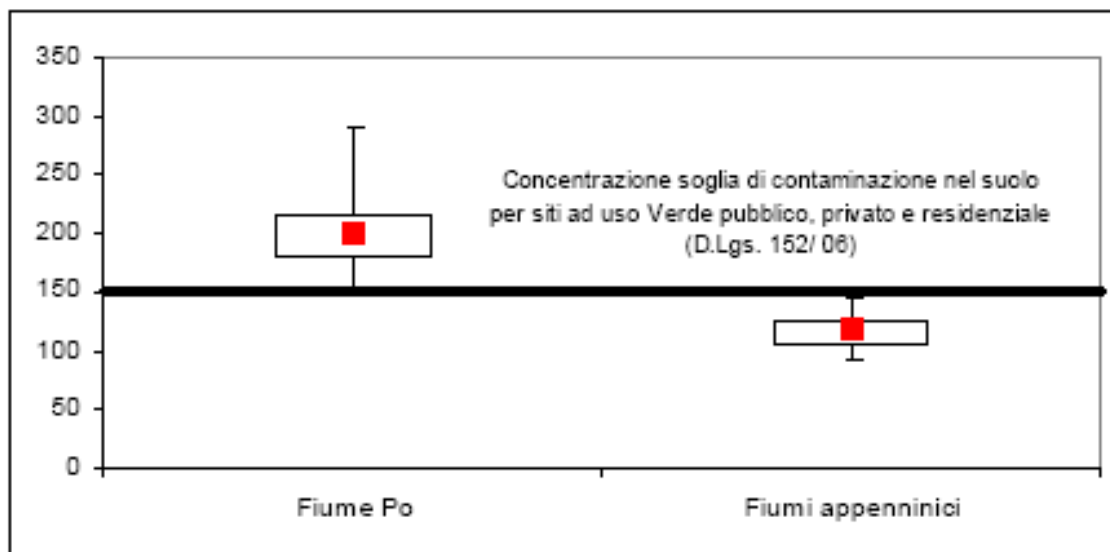


Figura 8.4.12 - Box plot che riporta le distribuzioni del Cr (ppm) nelle due popolazioni di sedimenti.

Il contenuto naturale di Cr (ppm) nella quasi totalità dei campioni di provenienza dal fiume Po supera il valore di 150 (ppm) indicato come soglia di contaminazione dalla legge italiana, in quanto hanno un range composizionale che va da 147 a 290 (ppm). Il contenuto in Cr (ppm) in terreni di provenienza appenninica è invece compreso tra 93 e 146 (ppm) quindi totalmente al di sotto del limite (Figura 8.4.12). L’arricchimento nei terreni padani è attribuibile, come già descritto nella trattazione dei dati chimici, ai protoliti basici e ultrabasici affioranti nel bacino di drenaggio del fiume Po.

NICHEL

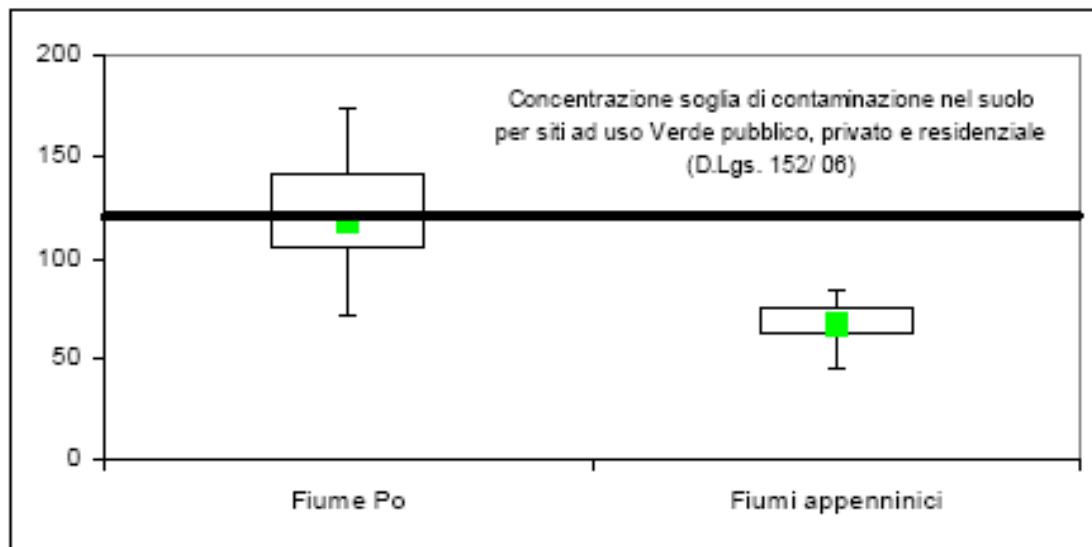


Figura 8.4.13 - Box plot che riporta le distribuzioni del Ni (ppm) nelle due popolazioni di sedimenti.

I terreni agricoli padani presentano valore medio di nichel pari a 121 (ppm) e una mediana pari a 117 (ppm) con un range compositazionale compreso tra 72 e 174 (ppm). I terreni appenninici sono caratterizzati da un contenuto medio più basso, pari a 52 (ppm), e mediana uguale a 68 (ppm) con minimi e massimi rispettivamente di 46 e 85 (ppm). I valori riscontrati per il Ni (ppm) sono elevati per la prima tipologia di terreni con numerosi superamenti, più del 50% dei campioni analizzati, dei limiti di legge (Figura 8.4.13). Analogamente a quanto osservato per il cromo, il nichel è un metallo ampiamente presente nelle matrici rocciose che hanno originato i terreni della Pianura Padana come è stato ampiamente descritto durante la trattazione dei dati chimici.

VANADIO

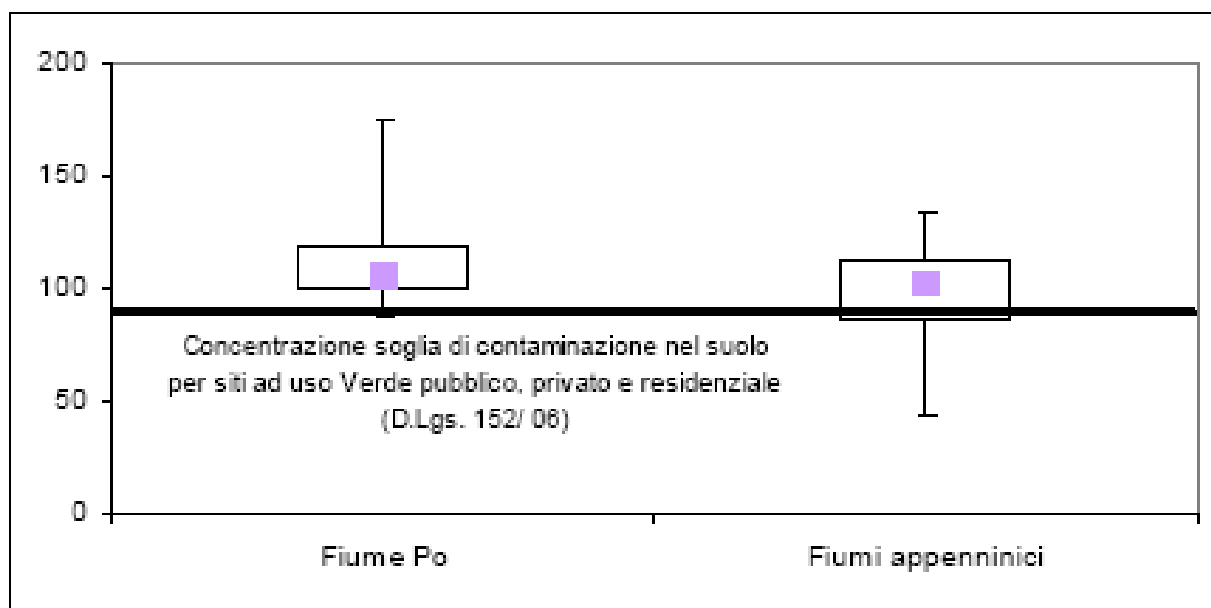


Figura 8.4.14 - Box plot che riporta le distribuzioni del V (ppm) nelle due popolazioni di sedimenti.

Entrambe le popolazioni presentano campioni con concentrazioni di V (ppm) che superano il limite di legge. Il valore medio dei terreni padani pari a 114 (ppm) risulta maggiore del valore medio dei terreni appenninici pari a 78 (ppm), mentre la mediana delle due popolazioni è molto simile, rispettivamente 106 e 103 (ppm). La quasi totalità dei terreni impostati su sedimenti di provenienza dal fiume Po risulta essere maggiore del limite di legge (Figura 8.4.14).

8.4.3 Determinazione del background geochimico dei metalli pesanti

Il valore di background geochimico naturale è stato quindi definito per ognuna della popolazioni come l'intervallo compreso all'interno dei due percentili. Va specificato che per il calcolo del background della popolazione appenninica è stato considerato anche il campione AR25B, come per la popolazione padana i campioni AR38B, AR39B e AR41B per i quali, nonostante un chimismo che si discosta dal trend relativo alla popolazione di appartenenza, non si ha la prova di fenomeni di inquinamento antropico.

Metalli	Popolazione padana			Popolazione appenninica		
	min	max	range	min	max	range
Cr	154	281	127	96	143	49
Ni	80	168	88	51	83	32
V	88	161	73	49	128	79

Tabella 8.4.3 - Tenore di fondo naturale calcolato per ogni metallo nelle due popolazioni di sedimenti a diversa provenienza. Il minimo coincide con il percentile 0,025, il massimo rappresenta il percentile 0,975. Il range è la differenza tra min e max. Valori espressi in ppm.

Dalla tabella che riporta i valori di fondo naturale nelle due diverse popolazioni (tabella 8.4.3) è facile notare come per Cr (ppm) e Ni (ppm), il fondo naturale sia sensibilmente più alto nei terreni impostati su sedimenti di provenienza dal fiume Po, mentre per gli altri metalli pesanti nonostante il percentile massimo risulti sempre maggiore nei terreni padani sono evidenti ampie sovrapposizioni.

	Cr	Ni	V
D.Lgs. 152/06	150	120	90

Tabella 8.4.4 Limiti massimi di concentrazione stabiliti dal D.Lgs. 152/06 espressi in ppm.

Dal confronto dei valori di background geochimico naturale calcolato con i limiti di legge presenti nel D.Lgs. 152/06 (Tabella 8.4.) emerge che:

- i terreni impostati su sedimenti di origine padana mostrano un contenuto naturale e totale in Cr, Ni e V superiore al limite di legge;
- i terreni impostati su sedimenti di origine appenninica mostrano un superamento del limite di legge solamente nel contenuto totale in V;

Nelle immagini riportate in fondo al paragrafo (Figura 8.4.15 – 8.4.16 e 8.4.17) è possibile osservare i punti in cui si è riscontrato il superamento dei limiti di legge per i principali metalli (Cr, Ni e V).

Oltre alla determinazione del background geochimico nelle due popolazioni di terreni a diversa provenienza si è ritenuto di spingersi maggiormente nel dettaglio calcolando i valori di background geochimico dei diversi metalli pesanti all'interno delle singole facies deposizionali presenti nel Comune di Argenta (Tabella 8.4.4 e Tabella 8.4.5). E' necessario specificare però che i risultati ottenuti sono da considerarsi solamente indicativi in quanto per una corretta determinazione del tenore di fondo di ogni classe dovrebbe essere progettata una specifica e dettagliata campagna di

campionamento che, visto il carattere più generale di questa tesi, non è stata realizzata. Dall'analisi delle tabelle (Tabella 8.4.5 e Tabella 8.4.6) è possibile osservare come i processi geologici e geomorfologici, responsabili della complessa architettura della pianura deltizia e alluvionale, influenzino notevolmente la distribuzione dei metalli pesanti. Osservando i valori massimi e minimi è possibile vedere come il tenore di fondo naturale sia maggiore nelle facies caratterizzate da sedimenti più fini a conferma della correlazione tra metalli pesanti e sedimenti fini descritta nella trattazione dei dati

chimici.

Zone di sovrapposizione tra i range di background nei diversi ambiti deposizionali sono riconducibili al fatto che la classazione granulometrica all'interno delle diverse facies non è netta.

Effettuando il confronto con i limiti di legge riportati in figura 27.5 si nota che:

- in tutte le facies deposizionali relative al dominio del fiume Po, il contenuto naturale di Cr, Ni e V è maggiore ai limiti fissati per legge.
- il V è l'unico elemento ad essere contenuto in concentrazioni superiori al limite di legge all'interno delle diverse facies deposizionali campionate all'interno del dominio di pertinenza dei fiumi appenninici.

Provenienza fiume Po						
Metalli	<i>Facies deposizionali P1-P2-P5-P6</i>		<i>Facies deposizionale P3</i>		<i>Facies deposizionale P4</i>	
	min	max	min	max	min	max
Cr	151	206	199	260	197	288
Ni	90	134	118	150	74	173
V	88	114	103	149	106	172
Co	9	17	14	21	6	29
Zn	53	77	72	103	70	108
Cu	30	56	53	74	45	76
Pb	15	21	19	30	16	29

Tabella 8.4.5 - Tenore di fondo naturale calcolato per ogni metallo nelle singole facies deposizionali del dominio padano. I valori sono espressi in ppm.

Provenienza fiumi appenninici						
Metalli	<i>Facies deposizionali A1-A2</i>		<i>Facies deposizionale A3</i>		<i>Facies deposizionale A4</i>	
	min	max	min	max	min	max
Cr	102	124	94	137	126	145
Ni	47	76	60	83	68	79
V	46	112	78	117	121	133
Co	3	12	9	13	12	14
Zn	25	71	52	78	82	86
Cu	23	49	34	53	51	56
Pb	12	16	14	19	18	19

Tabella 8.4.6. - Tenore di fondo naturale per ogni metallo nelle singole facies deposizionali del dominio appenninico. I valori sono espressi in ppm.

Come verifica del background naturale calcolato si è provveduto a effettuare un confronto con i dati presenti in Bianchini et al., 2002, riferiti a sedimenti fini campionati nella pianura ferrarese ad un metro di profondità. Anche in questo lavoro le concentrazioni di Cr, Ni, V e Co, nonostante superassero i limiti di legge sono state interpretate come tipiche dei protoliti di origine dei sedimenti. I dati riportati nel lavoro di Bianchini et al., 2002, mostrano che i sedimenti fini caratterizzati da un alto contenuto in Cr “High-Cr” ossia il corrispettivo della nostra popolazione di provenienza del Po, mostrano valori compresi tra 195 e 284 (ppm) di Cr e tra 112 e 156 (ppm) di Ni. Per sedimenti con basso contenuto in Cr “Low-Cr”, corrispettivo della popolazione di provenienza appenninica, vengono riportati valori di Cr compresi tra 101 e 143 (ppm) e valori di Ni tra 69 e 94 (ppm). Questi dati sono comparabili a quelli riscontrati nel Comune di Argenta per le facies P3 e P4 della popolazione padana e A3, A4 nella popolazione appenninica. La disponibilità di dati chimici relativi alle concentrazioni dei metalli pesanti nei punti di campionamento ha permesso di realizzare, mediante software GIS, numerosi elaborati cartografici posti all’interno delle sezioni “Carte tematiche” .

Mappa di distribuzione del tenore di fondo in Cr (ppm) nei terreni del Comune di Argenta

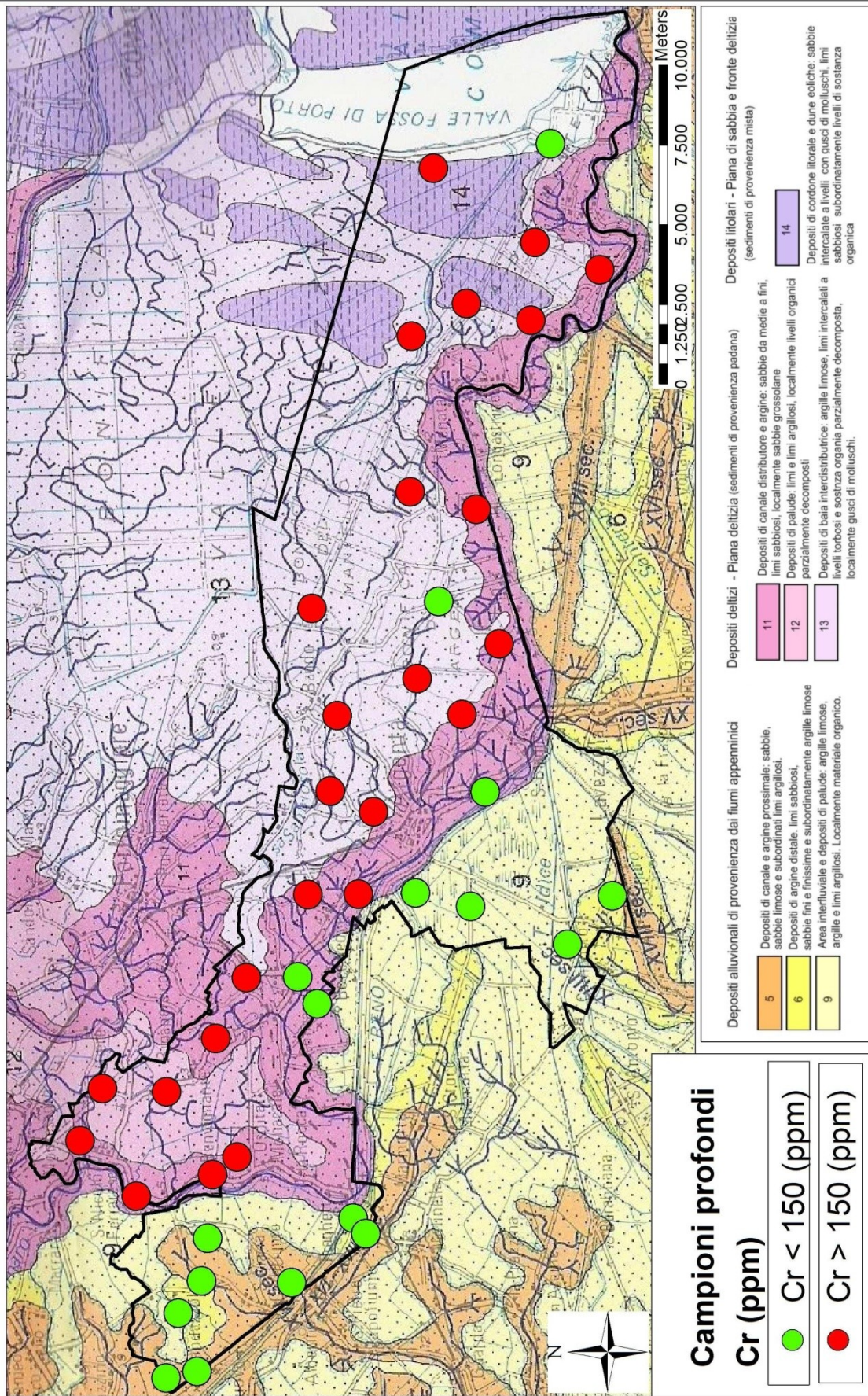


Figura 8.4.15 - Carta dei punti di campionamento nei quali si è riscontrato un valore naturale di Cr (ppm) superiore ai limiti di legge (D.Lgs. 152/06).

Mappa di distribuzione del tenore di fondo in Ni (ppm) nei terreni del Comune di Argenta

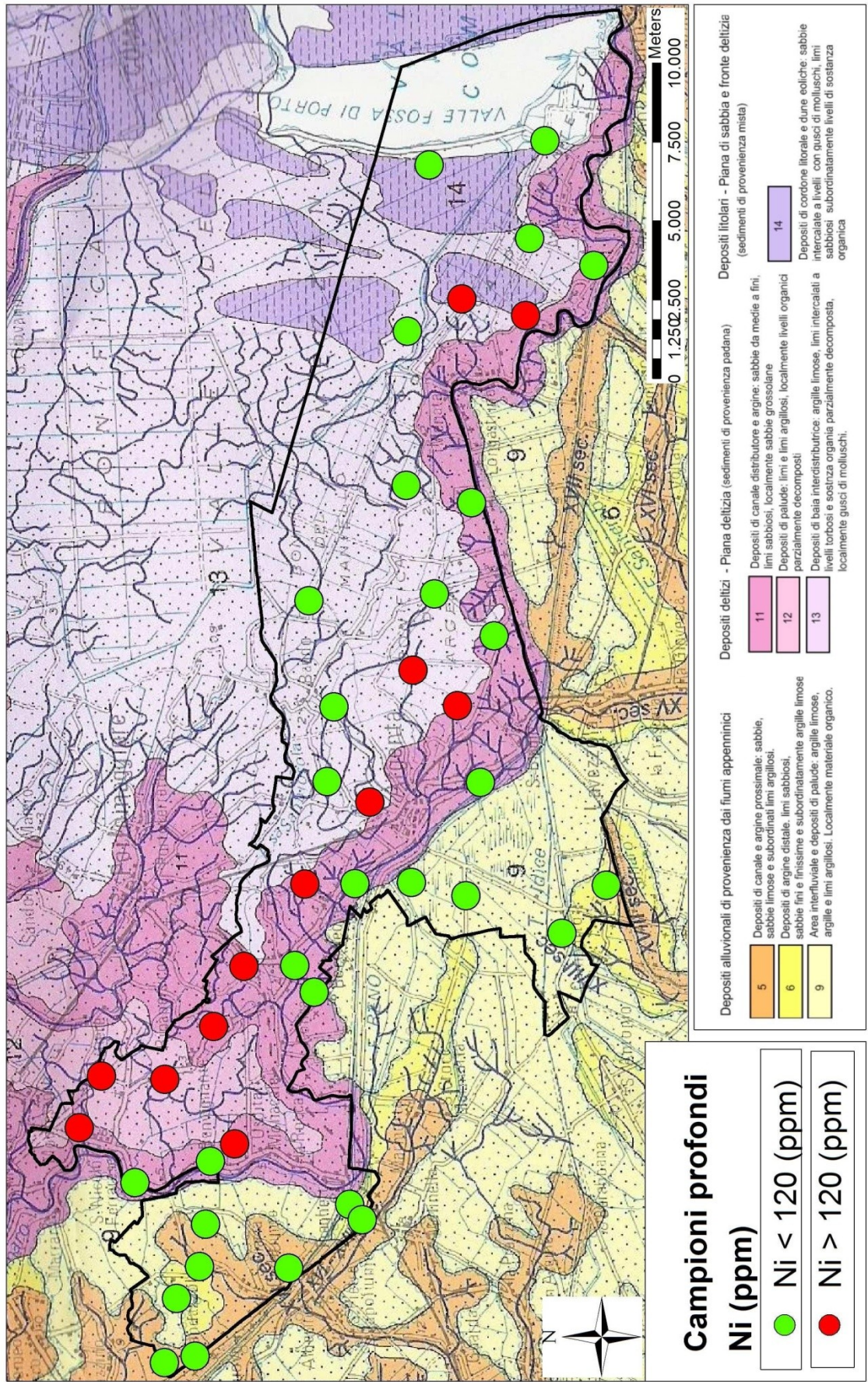


Figura 8.4.16 - Carta dei punti di campionamento nei quali si è riscontrato un valore naturale di Ni (ppm) superiore ai limiti di legge (D.Lgs. 152/06).

Mappa di distribuzione del tenore di fondo in V (ppm) nei terreni del Comune di Argenta

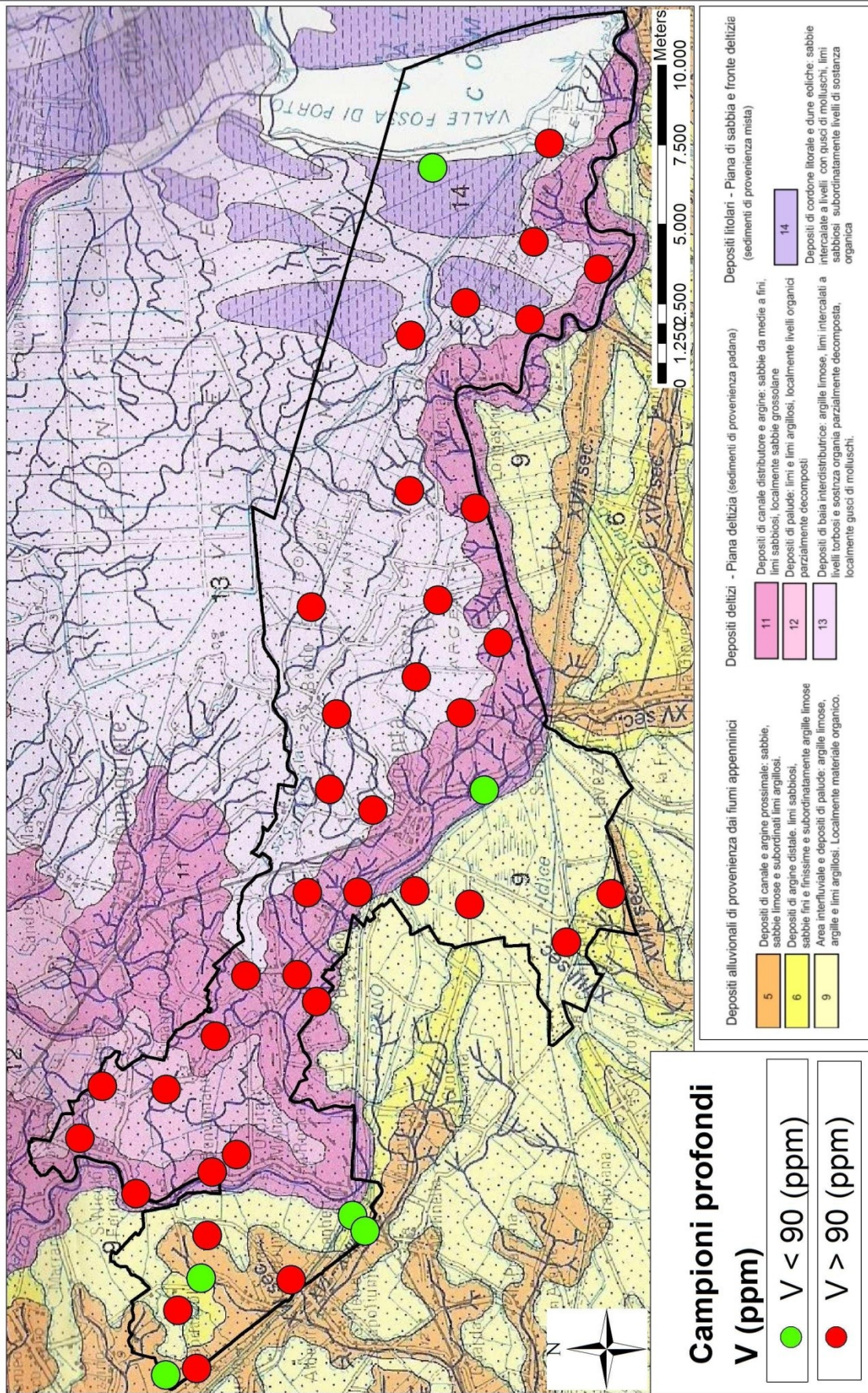


Tabella 8.4.17 - Carta dei punti di campionamento nei quali si è riscontrato un valore naturale di V (ppm) superiore ai limiti di legge (D.Lgs. 152/06).

8.5 Analisi XRF dei campioni superficiali

Come illustrato nel paragrafo riguardante le analisi chimiche sui campioni prelevati alla profondità di 90-100 cm, i diagrammi di correlazione in grado di fornire il maggior numero d'informazioni sulla provenienza dei sedimenti e sul loro contenuto in metalli pesanti in dipendenza della granulometria sono i diagrammi binari tra Ni/Al₂O₃, Ni/V,Cr/Ni, Cr/Al₂O₃ e Cr/V.

Al fine di effettuare una caratterizzazione preliminare della composizione chimica dei campioni superficiali si è quindi ritenuto utile plottare i dati ricavati dalle analisi chimiche in XRF all'interno dei sopracitati diagrammi (Figura 8.5 e Figura 8.5.1). Come simbologia è stata mantenuta quella adottata per i campioni prelevati alla profondità di 90-100 cm in modo da evidenziare eventuali differenze tra i campioni prelevati nello stesso punto ma a profondità differenti.

Dall'osservazione di questi diagrammi emerge che la maggior parte dei campioni presenta un contenuto in metalli pesanti comparabile alle concentrazioni nei loro corrispettivi campionati a 90-100 cm di profondità.

È inoltre ben visibile in tutti i diagrammi di correlazione binaria una popolazione di campioni intermedia tra le due serie di provenienza dei sedimenti (evidenziata da un cerchietto nei grafici). La maggior parte dei campioni appartenenti a questo gruppo, secondo la suddivisione effettuata sulla base delle facies deposizionali, era di chiara derivazione padana (provenienti ossia dal bacino di drenaggio del fiume Po). Le analisi effettuate sui campioni superficiali mostrano invece che il campione AR34A ha caratteristiche tipiche dei sedimenti di provenienza appenninica. I campioni AR7A, AR33A, AR35A, AR39A, mostrano invece rapporti intermedi tra le due popolazioni (Figura 35.5 dove è stata riportata solo la distribuzione del rapporto Cr/Al₂O₃ e si è tralasciato quello tra Ni e Al₂O₃ in quanto non mostrava significative differenze). Queste osservazioni non vanno assolutamente considerate anomalie di tipo antropico, ma piuttosto rappresentano la risposta geochemica ad eventi tipici della dinamica evolutiva naturale di una pianura come le rotte fluviali e ad eventi antropici come l'attività agricola, la quale interessa fortemente i primi decimetri dei terreni agricoli. Nello specifico la totalità dei campioni appartenenti alla popolazione intermedia sono stati campionati in zone prossime al tracciato del paleoalveo del Po di Primaro.

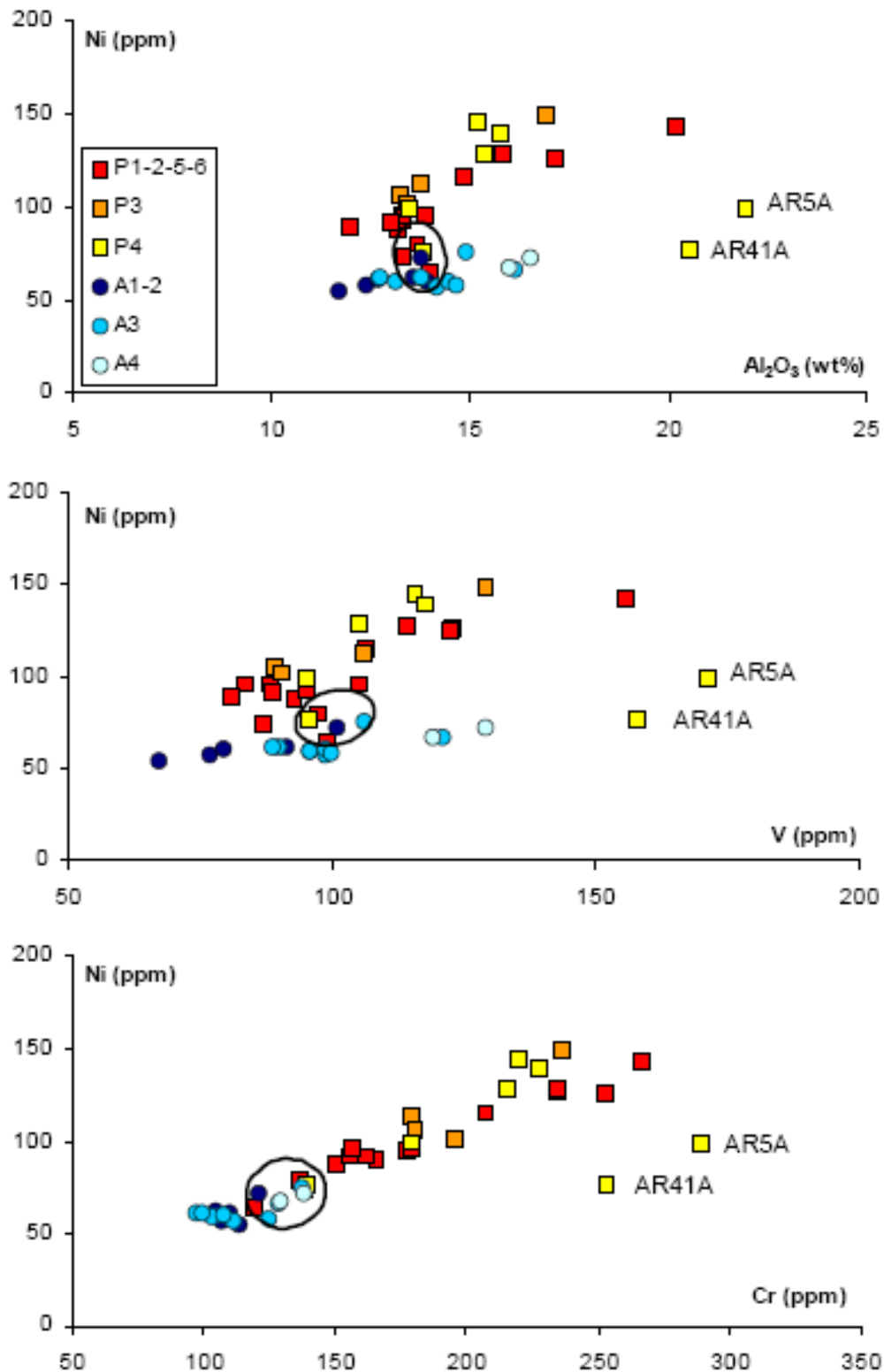


Figura 8.5 - Diagrammi di correlazione Ni (ppm) vs. Al₂O₃ (wt%), Ni (wt%) vs V (ppm), Ni (ppm) vs Cr (ppm) per i terreni campionati a 20-30 cm. P = sedimenti di provenienza padana, A = sedimenti di provenienza appenninica. La variazione cromatica da colori più scuri a colori più chiari indica il passaggio da facies sedimentarie caratterizzate da granulometrie più grossolane a facies sedimentarie caratterizzate da granulometrie più fini. Con l'etichetta sono rappresentati i campioni che si discostano dai trend delle relative classi di appartenenza. Con un cerchietto sono evidenziati i campioni appartenenti alla popolazione a composizione intermedia.

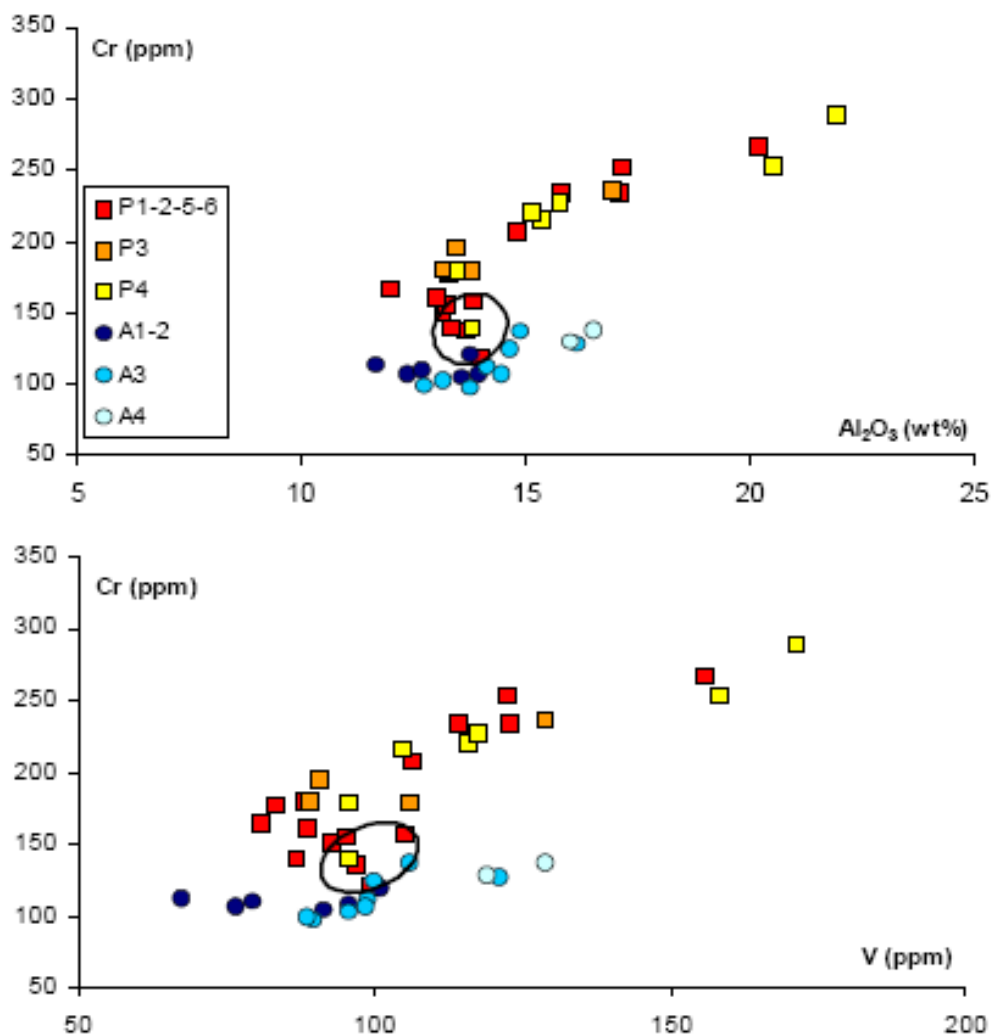


Figura 8.5.1 - Diagrammi di correlazione Cr (ppm) vs. Al₂O₃ (wt%), Cr (ppm) vs. V (ppm) per i terreni campionati a 20-30 cm. P = sedimenti di provenienza padana, A = sedimenti di provenienza appenninica. La variazione cromatica da colori più scuri a colori più chiari indica il passaggio da facies sedimentarie caratterizzate da granulometrie più grossolane a facies sedimentarie caratterizzate da granulometrie più fini.

Tra le varie opere idrauliche realizzate al fine di migliorare l'ambiente della bassa Pianura Padana, illustrate dettagliatamente in precedenza, vi è stato l'inalveamento del fiume Reno all'interno di parti del tracciato del Po di Primaro (Bondesan, 2001). Tuttora in alcuni tratti come nei pressi della frazione di S. Alberto il fiume Reno ripercorre l'antico tracciato del Po di Primaro: ne risulta quindi che una rotta recente del fiume Reno apporti sedimenti con composizione tipica appenninica, che si andranno a depositare al di sopra di sedimenti caratterizzati invece da una composizione tipicamente padana (Figura 35.5 dove è stata riportata solo la distribuzione del rapporto Cr/Al₂O₃ e si è tralasciato quello tra Ni e Al₂O₃ in quanto non mostrava significative differenze).

È quindi ipotizzabile che il campione AR34A rappresenti un deposito recente di ventaglio di rotta del fiume Reno. I campioni AR7A, AR33A, AR35A, AR39A, che presentano composizioni

intermedie, sono anch'essi riconducibili a fenomeni di rotta attuale del fiume Reno, probabilmente di dimensioni minori, successivamente rielaborati e miscelati con i depositi più profondi a composizione padana, in seguito ad attività di aratura o redistribuzione dei terreni agricoli. La medesima spiegazione è applicabile anche ai campioni AR30A, e AR42A, la cui composizione mista emerge solamente nei diagrammi che coinvolgono il Ni (ppm), i quali però sono stati campionati in un'area di provenienza appenninica ma in prossimità di depositi del Po di Primaro. Volendo riassumere si può affermare che per quanto riguarda i terreni prelevati alla profondità di 20-30 cm i diagrammi binari hanno mostrato l'esistenza di una popolazione mista, non pervenuta invece nei terreni prelevati ad un metro. In aggiunta a questo sia il riconoscimento a mano del campione sia i grafici mostrati in precedenza hanno mostrato una lieve discrepanza tra le granulometrie attese sulla base delle facies deposizionali e quelle effettivamente campionate. Questa diversità tra i depositi profondi e i depositi superficiali avvalora ulteriormente l'assunzione che i sedimenti prelevati ad 1 metro di profondità rappresentino campioni poco influenzati dall'attività antropica. Alla luce di queste variazioni si è ritenuto più funzionale, al fine di evidenziare la relazione tra granulometria e geochimica dei sedimenti, plottare i dati suddivisi in gruppi in base alla provenienza (fiume Po, fiumi appenninici o provenienza mista) e in classi in base alle granulometrie individuate mediante il riconoscimento tattile e visivo del campione. Il riconoscimento a mano del campione ha evidenziato inoltre come in superficie siano stati campionati sedimenti tendenzialmente più fini rispetto a quelli prelevati alla profondità di 1m.

La suddivisione in classi granulometriche effettuata sulla base del riconoscimento a mano del campione è la seguente:

- sedimenti a granulometria intermedia di provenienza dal fiume Po (Limi Po): AR2A, AR3A, AR4A, AR6A, AR8A, AR9A, AR13A, AR14A, AR18A, AR19A, AR29A, AR31A, AR32A, AR37A, AR38A;
- sedimenti fini di provenienza dal fiume Po (Argille Po): AR5A, AR15A, AR16A, AR17A, AR20A, AR41A;
- sedimenti a granulometria intermedia di provenienza dai fiumi appenninici (Limi appenninici): AR1A, AR10A, AR11A, AR21A, AR22A, AR23A, AR25A, AR26A, AR27A, AR30A, AR36A, AR40A, AR42A;
- sedimenti fini di provenienza dai fiumi appenninici (Argille appenniniche): AR12A, AR24A, AR28A;
- sedimenti a granulometria intermedia di provenienza incerta (Limi a provenienza incerta): AR7A, AR33A, AR34A, AR35A, AR39A;

Mappa di distribuzione del rapporto Cr/Al_2O_3 nei terreni prelevati a 20-30 cm

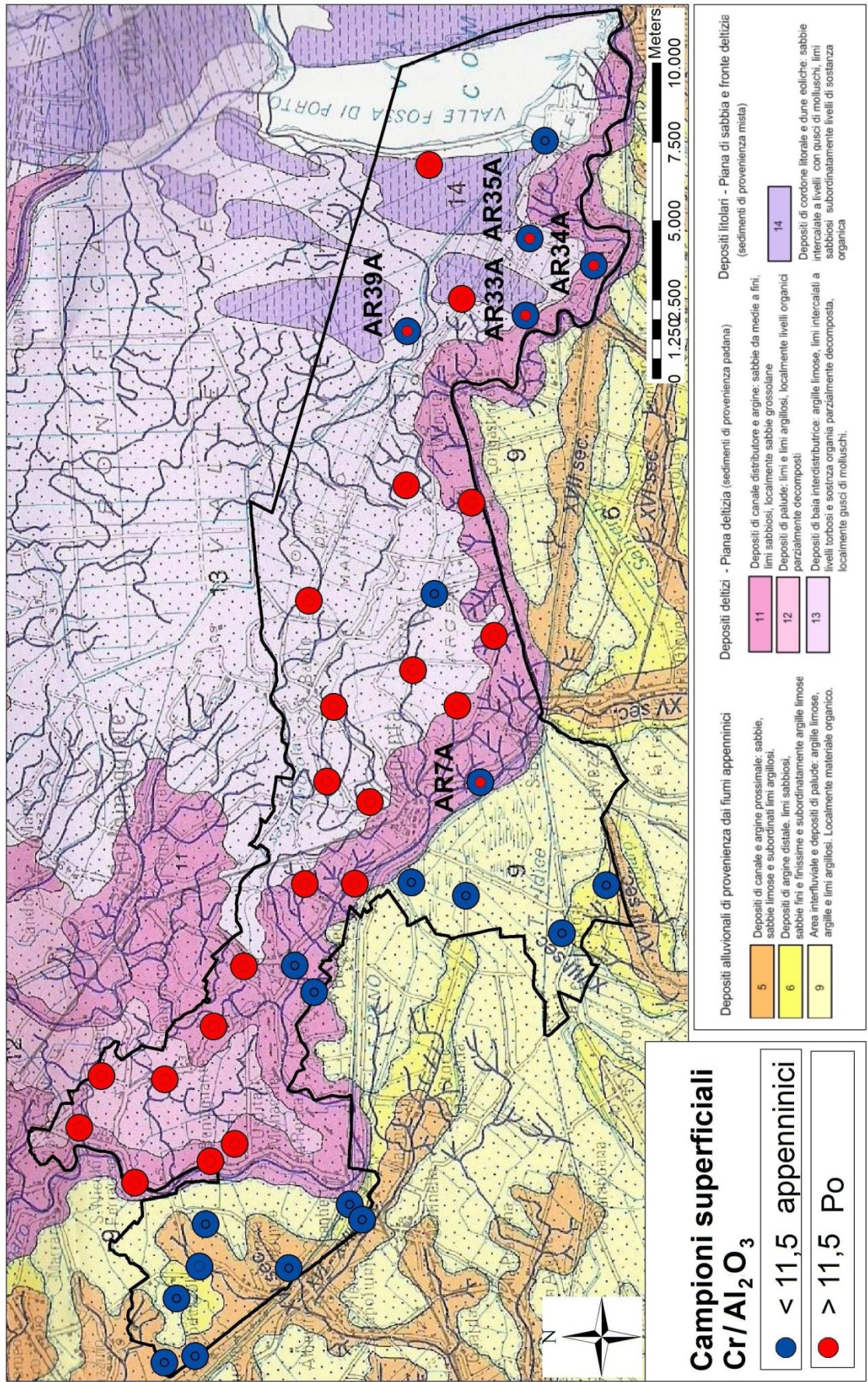


Figura 8.5.2 - Distribuzione del rapporto Cr/Al_2O_3 nei sedimenti campionati alla profondità di 20-30 cm dal piano campagna. Dalla carta è possibile osservare i campioni che passando da 90-100 cm a 20-30 cm di profondità mostrano un diverso rapporto Cr/Al_2O_3 .

8.5.2 Elementi maggiori e in tracce

Dall'analisi dei terreni prelevati alla profondità di 20-30 cm si osserva che gli elementi maggiori hanno il seguente range composizionale: SiO₂ = 43,8-56,0%, TiO₂ = 0,6-0,9%, Al₂O₃ = 11,7-21,9%, Fe₂O₃ = 4,5-8,5%, MnO < 0,2%, MgO = 2,4-4,0%, CaO = 0,9-12,3%, Na₂O = 0,2-0,8%, K₂O = 2,3 -4,8%, P₂O₅ = 0,1-0,3%, LOI = 2,6-17,4 %.

Nonostante la somiglianza composizionale in termini di elementi maggiori tra i campioni superficiali e profondi si è ritenuto funzionale effettuare una caratterizzazione geochimica analoga a quella operata precedentemente. Mediante la costruzione di una matrice di correlazione per la popolazione di sedimenti a derivazione padana e una matrice per i sedimenti di derivazione appenninica è possibile osservare coefficienti di correlazioni tra elementi maggiori ed elementi in tracce come Sr e Rb, simili a quelle osservate nei campioni prelevate alla profondità di 90-100 cm (Figura 37.5 e Figura 38.5). In particolare:

- correlazione positiva tra Al₂O₃ (wt%), Fe₂O₃ (wt%), TiO₂ (wt%), K₂O (wt%), Rb (ppm) ad indicare la presenza di minerali argillosi (illiti), ossidi e idrossidi nella frazione fine dei sedimenti;
- correlazione positiva tra CaO (wt%) e Sr (ppm), associazione tipica dei carbonati;
- correlazione inversa tra CaO (wt%) e Al₂O₃ (wt%) ad indicare una composizione mista carbonatica-silicatica dei sedimenti;
- correlazione positiva tra la SiO₂ (wt%) e Na₂O (wt%), associazione tipica di fasi feldspatiche come i plagioclasti.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI	Rb	Sr
SiO ₂	1											
TiO ₂	0,25	1										
Al ₂ O ₃	0,31	0,95	1									
Fe ₂ O ₃	0,12	0,93	0,88	1								
MnO	-0,43	-0,65	-0,74	-0,41	1							
MgO	0,21	-0,55	-0,55	-0,47	0,47	1						
CaO	-0,46	-0,94	-0,94	-0,86	0,71	0,42	1					
Na ₂ O	0,53	-0,59	-0,57	-0,67	0,20	0,71	0,44	1				
K ₂ O	0,38	0,92	0,97	0,83	-0,71	-0,53	-0,91	-0,50	1			
LOI	-0,87	-0,51	-0,60	-0,43	0,52	-0,01	0,61	-0,24	-0,67	1		
Rb	0,26	0,71	0,68	0,81	-0,29	-0,14	-0,73	-0,41	0,60	-0,44	1	
Sr	-0,32	-0,77	-0,78	-0,72	0,64	0,55	0,85	0,46	-0,75	0,40	-0,38	1

Tabella 8.5 - Matrice di correlazione relativa ai campioni legati al fiume Po prelevati a 20-30 cm. In grassetto vengono evidenziate le correlazioni, sia positive che negative, caratterizzate da un coefficiente il cui valore assoluto è $\geq 0,7$.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI	Rb	Sr
SiO ₂	1											
TiO ₂	-0,53	1										
Al ₂ O ₃	-0,56	0,94	1									
Fe ₂ O ₃	-0,65	0,97	0,96	1								
MnO	0,29	0,04	-0,15	-0,06	1							
MgO	-0,36	0,03	-0,07	0,00	0,14	1						
CaO	0,24	-0,92	-0,92	-0,87	-0,02	0,13	1					
Na ₂ O	0,87	-0,78	-0,83	-0,89	0,28	-0,03	0,59	1				
K ₂ O	-0,60	0,87	0,97	0,91	-0,23	-0,06	-0,84	-0,81	1			
LOI	-0,88	0,15	0,15	0,28	-0,29	0,42	0,15	-0,61	0,18	1		
Rb	-0,50	0,69	0,77	0,72	-0,15	0,14	-0,66	-0,61	0,82	0,11	1	
Sr	0,03	-0,55	-0,43	-0,48	-0,13	0,16	0,58	0,29	-0,32	0,09	0,13	1

Tabella 8.5.1 - Matrice di correlazione relativa ai campioni legati ai fiumi appenninici prelevati a 20-30 cm. In grassetto vengono evidenziate le correlazioni, sia positive che negative, caratterizzate da un coefficiente il cui valore assoluto è ≥ 7 .

L'analisi dettagliata delle matrici di correlazione mostra: 1. Anticorrelazione tra le concentrazioni in Al₂O₃ (wt%) e CaO (wt%) ad indicare la natura mista dei sedimenti. L'Al₂O₃ (wt%) risulta più concentrato nei sedimenti fini rispetto al CaO (wt%) che sembra essere contenuto maggiormente nella frazione grossolana. L'Al₂O₃ (wt%) può essere quindi utilizzato anche nei sedimenti superficiali come indicatore di frazione fine I sedimenti padani e appenninici, anche nel caso dei terreni superficiali, mostrano un range di variazione per quanto riguarda la concentrazione di CaO (wt%) estremamente simile.

2. Correlazione positiva soprattutto all'interno delle popolazioni più grossolane tra mNa₂O (wt%) e SiO₂ (wt%) a suggerire la presenza di feldspato.

3. Correlazione positiva per entrambe le popolazioni, tra Al₂O₃ (wt%) e Fe₂O₃ (wt%) e Al₂O₃ (wt%) e TiO₂ (wt%) ad indicare la presenza di una componente tessiturale fine costituita da minerali argillosi, ossidi e idrossidi.

4. Correlazione positiva per entrambe le popolazioni tra Al₂O₃ (wt%) e K₂O (wt%) e tra Al₂O₃ (wt%) e Rb (ppm) ad indicare la presenza di sedimenti fini ad alto contenuto di illite.

8.5.3 Metalli pesanti

Per l'elaborazione dei dati relativi ai metalli pesanti all'interno dei sedimenti superficiali si sono innanzitutto indagate le correlazioni tra i diversi metalli mediante delle matrici di correlazione come si era precedentemente fatto per i sedimenti profondi (Tabelle 8.5.3 e 8-5-4).

	Co	Cr	Ni	Pb	V	Zn	Cu
Co	1						
Cr	0,92	1					
Ni	0,73	0,51	1				
Pb	0,33	0,32	0,14	1			
V	0,90	0,91	0,31	0,28	1		
Zn	0,80	0,61	0,73	0,32	0,50	1	
Cu	0,08	-0,02	-0,05	0,75	-0,02	0,27	1

Tabella 8.5.3 - Matrici di correlazione relative ai campioni legati al fiume Po. In grassetto vengono evidenziate le correlazioni, sia positive che negative, caratterizzate da un coefficiente il cui valore assoluto è ≥ 7 .

	Co	Cr	Ni	Pb	V	Zn	Cu
Co	1						
Cr	0,61	1					
Ni	0,59	0,70	1				
Pb	-0,19	-0,17	0,24	1			
V	0,86	0,71	0,70	-0,03	1		
Zn	0,66	0,41	0,22	0,13	0,56	1	
Cu	0,16	-0,11	0,07	0,27	0,02	0,47	1

Tabella 8.5.4 - Matrici di correlazione relative ai campioni legati ai fiumi appenninici. In grassetto vengono evidenziate le correlazioni, sia positive che negative, caratterizzate da un coefficiente il cui valore assoluto è ≥ 7 .

Un esame preliminare della matrice mostra una diminuzione dei coefficienti di correlazione tra i metalli. Nei campioni profondi le buone correlazioni tra i vari metalli erano state attribuite al fatto che essi si trovassero nella frazione più fine dei sedimenti come avevano confermato i diagrammi tra i metalli e gli ossidi come Al_2O_3 (wt%), Fe_2O_3 (wt%). Si è quindi voluto indagare anche per i sedimenti superficiali l'esistenza eventuali correlazioni con questi ossidi.

Dal grafico Cr- Al_2O_3 e Cr- Fe_2O_3 (Figura 8.5.3) si riscontra nuovamente una buona correlazione positiva sia all'interno della popolazione di provenienza dal fiume Po che in quella di provenienza appenninica tra l' Al_2O_3 (wt%) e il Cr (ppm) e tra Fe_2O_3 (wt%) e Cr (ppm). All'interno delle due famiglie è poi possibile osservare il controllo della granulometria sulla concentrazione del Cr (ppm). Come per i sedimenti profondi il Cr (ppm) sembra essere concentrato maggiormente nella frazione fine in fasi come minerali argillosi, ossidi e idrossidi.

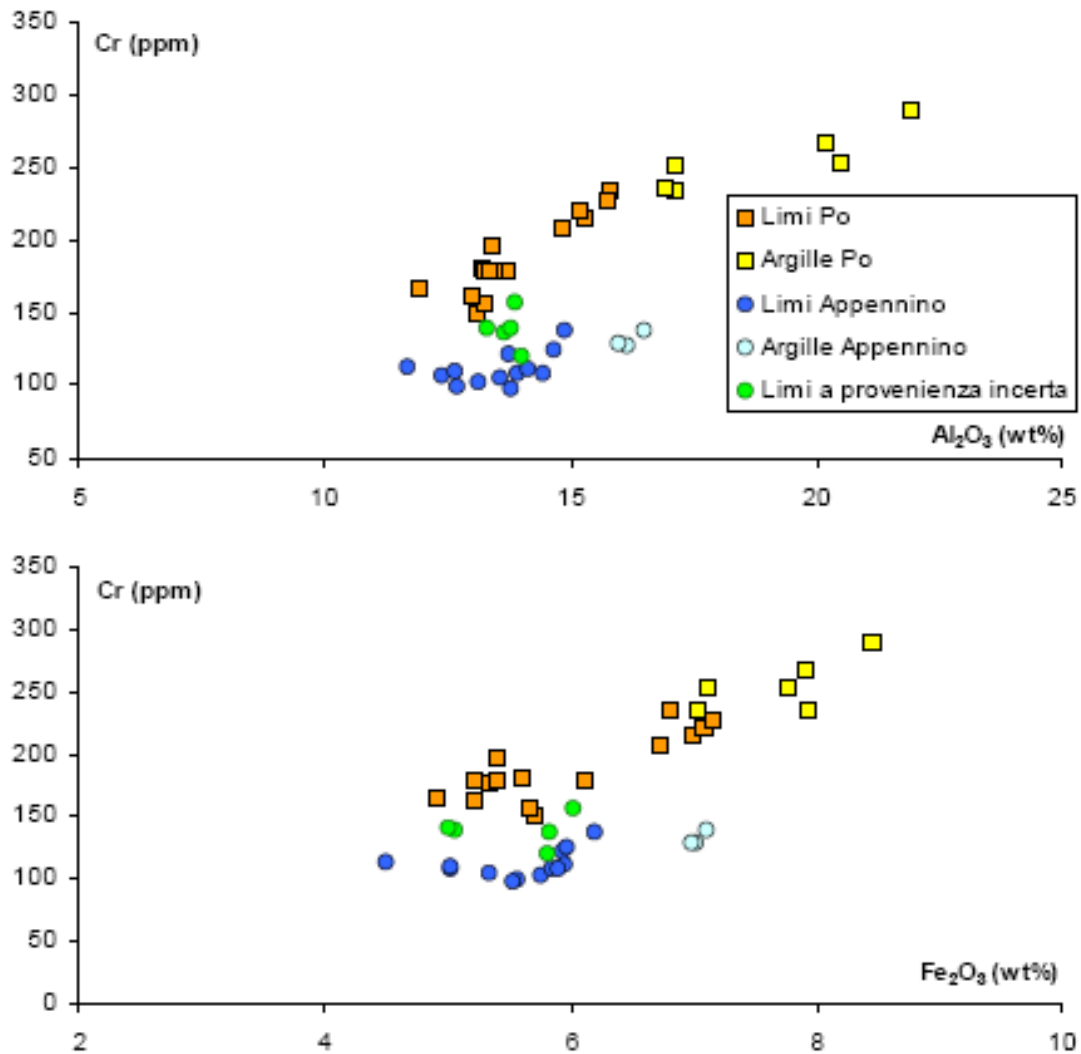


Figura 8.5.3 - Diagrammi di correlazione Cr (ppm) vs. Al₂O₃ (wt%), Cr (ppm) vs. Fe₂O₃ (wt%) per i terreni campionati a 20-30 cm di profondità.

Dal grafico Ni-Al₂O₃ e Cr-Al₂O₃ (Figura 8.5.4) si può notare la correlazione positiva tra Ni (ppm) - Al₂O₃ (wt%) e Ni (ppm) - Fe₂O₃ (wt%) a conferma di quello già osservato per il Cr (ppm) nei grafici precedenti. Due campioni AR5A e AR41A (sedimenti di tipo torboso), si discostano dal trend di allineamento. Questa tendenza si manifesterà anche in altri diagrammi di correlazione che riguardano i metalli.

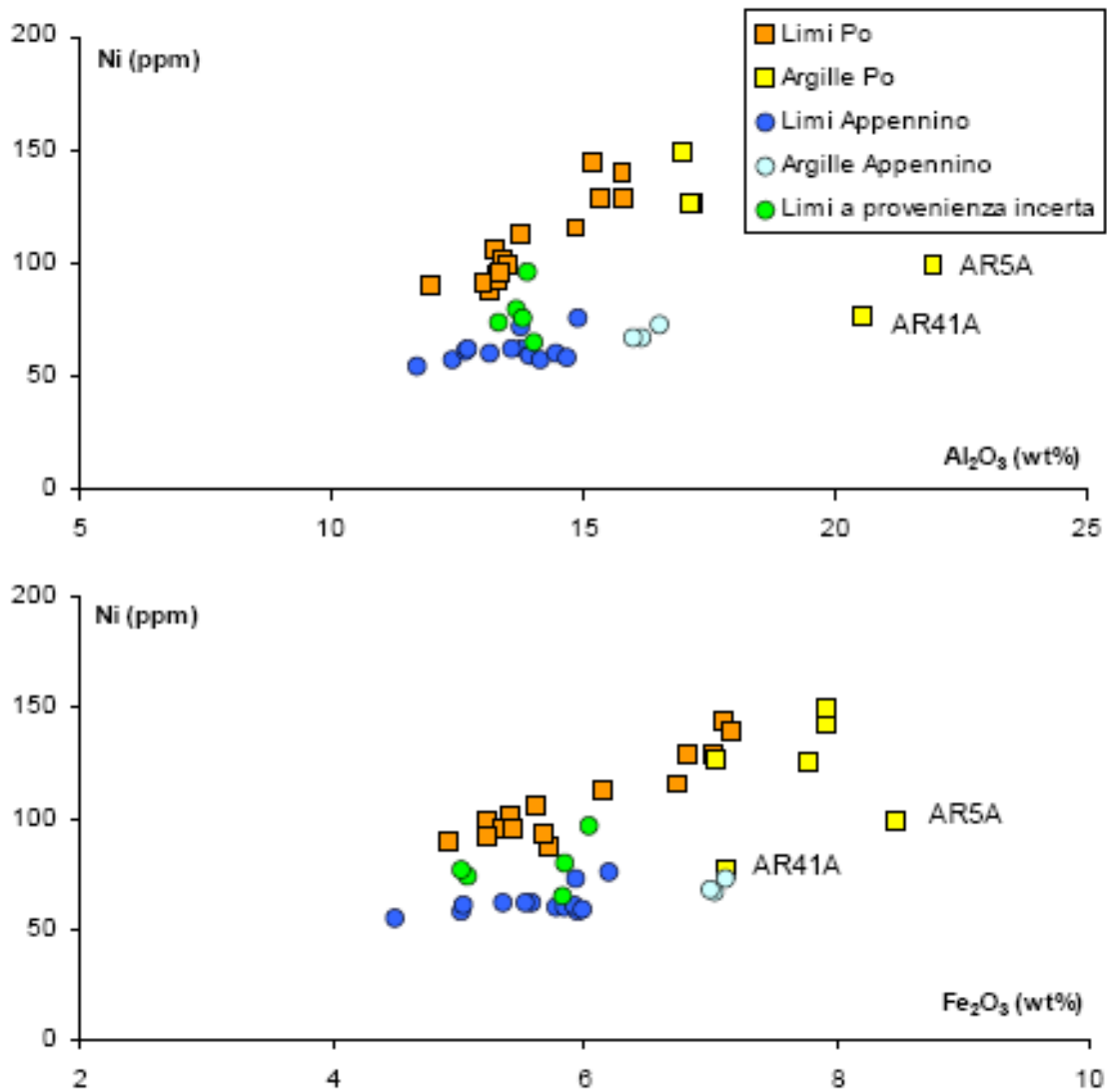


Figura 8.5.4 - Diagrammi di correlazione Ni (ppm) vs. Al_2O_3 (wt%), Ni (ppm) vs. Fe_2O_3 (wt%), per i terreni campionati a 20-30 cm di profondità.

Dal grafico V- Al_2O_3 e V- Fe_2O_3 (Figura 8.5.5) è possibile osservare che la stretta correlazione tra V e ossidi indicatori di granulometrie fini riscontrata nei sedimenti profondi è confermata anche nei campioni superficiali. Unitamente a quello osservato per Cr (ppm) e Ni (ppm) è quindi possibile riconfermare la forte tendenza dei principali metalli pesanti a concentrarsi nella frazione fine.

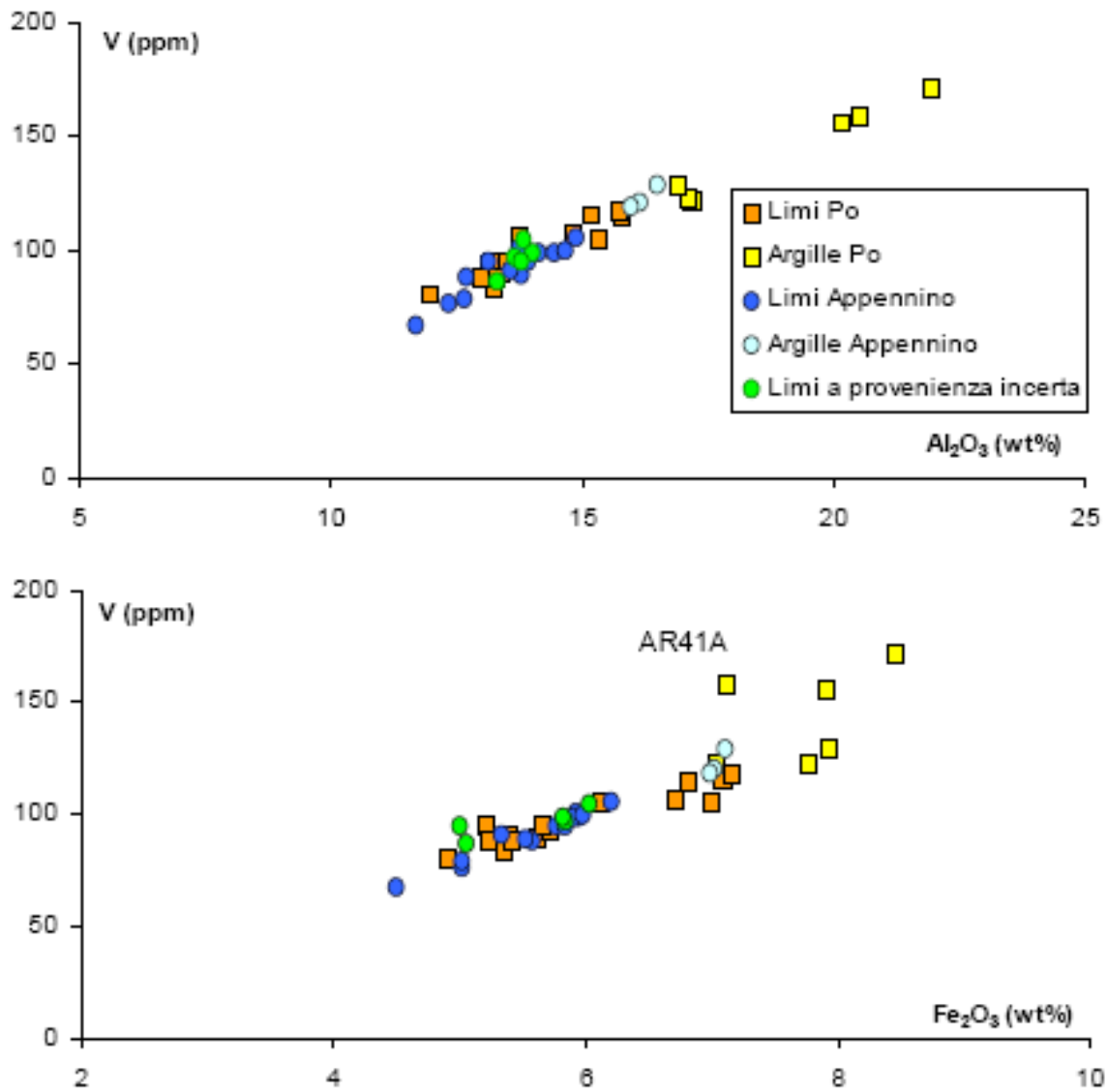


Figura 8.5.5. Diagrammi di correlazione V (ppm) vs. Al₂O₃ (wt%), V (ppm) vs. Fe₂O₃ (wt%) per i terreni campionati a 20-30 cm di profondità.

8.6 - Analisi granulometriche

Le analisi granulometriche sono state effettuate per investigare più approfonditamente alcune delle ipotesi formulate durante la trattazione delle analisi chimiche sui sedimenti totali. In particolare le osservazioni più interessanti riguardano la distribuzione dei metalli pesanti in funzione della granulometria dei depositi.

La grande variabilità tessiturale dei depositi di pianura ha obbligato ad effettuare una classificazione granulometrica differente tra sedimenti profondi e sedimenti superficiali senza la quale tali affinità non sarebbero state così evidenti.

Degli 84 campioni a disposizione, per le analisi granulometriche sono stati esclusi i campioni a composizione chimica mista (spiegata nel paragrafo 8.5) e i campioni che mostravano evidenti variazioni tessiturali tra la profondità di 90-100 cm e 20-30 cm. Tra i restanti campioni, sia superficiali sia profondi, sono stati preferiti quelli che a parità di provenienza mostravano un contenuto in Al_2O_3 (wt%) rappresentativo delle diverse classi granulometriche.

La lista dei terreni sottoposti ad analisi granulometrica sono di seguito riportati (Figure 8.6 e 8.6.1).

	<i>Sigla Campione</i>	<i>Al_2O_3 (wt%)</i>	<i>Facies deposizionale</i>	<i>Descrizione della facies deposizionale</i>
P.O	AR18B	12,13	P2	Sabbie e limi di argine e ventagli di rotta
	AR37B	12,07	P5	Sabbie bioclastiche di piana deltizia
	AR35B	12,39	P6	Sabbie e limi di canale di marea
	AR20B	18,67	P3	Argille e limi di piana int.inondabile
	AR8B	18,71	P4	Argille organiche di palude
	AR21B	10,19	A1	Sabbie e limi di riempimento canale
	AR22B	11,49	A2	Sabbie e limi di argine e ventagli di rotta
Appenninici	AR25B	9,05	A2	Sabbie e limi di argine e ventagli di rotta
	AR30B	13,63	A2	Sabbie e limi di argine e ventagli di rotta
	AR36B	13,81	A2	Sabbie e limi di argine e ventagli di rotta
	AR27B	11,54	A3	Argille e limi (fanghi) di piana inondabile
	AR40B	12,26	A3	Argille e limi (fanghi) di piana inondabile
	AR28B	15,54	A4	Argille organiche di palude
	AR24B	16,80	A4	Argille organiche di palude

Figura 8.6 - Campioni prelevati a 90-100 cm di profondità e sottoposti ad analisi granulometrica.

	Sigla Campione	Al ₂ O ₃ (wt%)	Descrizione a mano	Classe granulometrica
Po	AR8A	15,19	Argilla limosa	Limi Po
	AR37A	13,34	Franca	Limi Po
	AR16A	20,18	Argilla	Argille Po
	AR20A	16,93	Argilla	Argille Po
	AR22A	12,39	Limo argilloso	Limi appenninici
Appenninici	AR30A	13,77	Limo	Limi appenninici
	AR36A	13,59	Limo argilloso	Limi appenninici
	AR40A	12,72	Limo argilloso	Limi appenninici
	AR24A	16,50	Argilla	Argille appenniniche
	AR28A	15,99	Argilla organica	Argille appenniniche

Figura 8.6.1 - Campioni prelevati a 20-30 cm di profondità e sottoposti ad analisi granulometrica.

I risultati delle analisi relative ai campioni prelevati ad 1m sono riportati nel diagramma di Shepard dei campioni profondi (figura 8.6.2). Nella tabella sottostante sono riportati la sigla dei campioni, il contenuto in Al₂O₃ (wt%) del campione totale (parametro utilizzato per la scelta dei campioni da analizzare), le percentuali in sabbia (wt%), silt (wt%) e argilla (wt%) rivelate dalla analisi. Oltre a questi parametri sono stati riportati la classificazione dei sedimenti secondo Shepard, la descrizione del campione fatta al momento del prelievo, la facies deposizionale di campionamento e la descrizione dei depositi che caratterizzano la facies deposizionale. Confrontando questi parametri si nota come la suddivisione granulometrica dei campioni, sulla base delle facies deposizionali, sia stata sostanzialmente corretta. I risultati delle analisi granulometriche effettuate sui campioni superficiali sono riportate nel diagramma di Shepard (figura 8.6.3) e nella tabella sottostante. Nella tabella sono riportate la sigla del campione, la concentrazione di Al₂O₃ nel campione totale, le percentuali peso (wt%) di sabbia, limo e argilla, la classificazione di Shepard, la descrizione del campione a mano e la classe granulometrica in cui è stato inserito il campione. Anche in questo caso c'è buona corrispondenza tra le granulometrie riconosciute nei campioni e la tessitura effettiva.

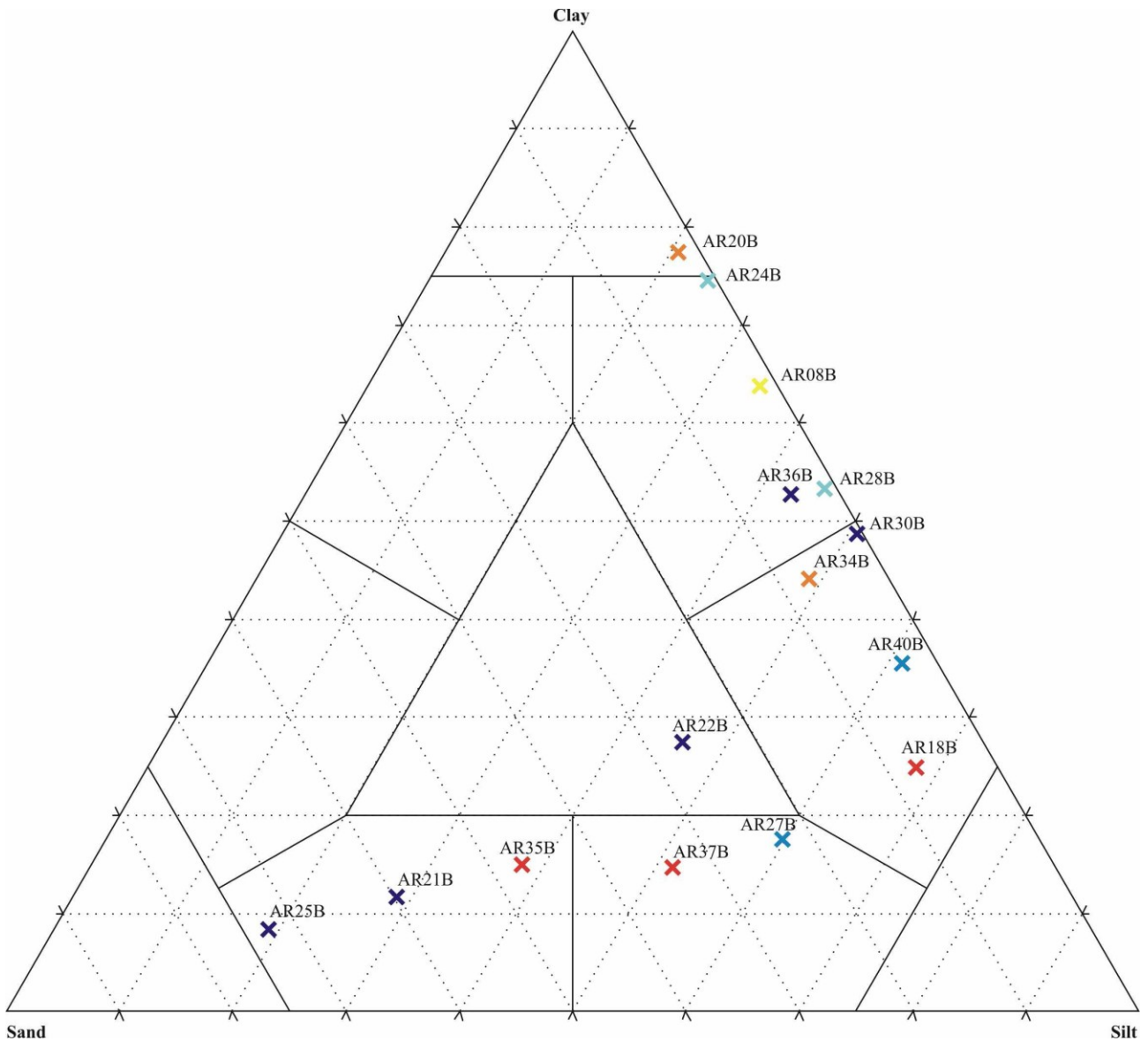


Figura 8.6.2 - Diagramma triangolare di Shepard in cui sono inserite le percentuali di sabbia (wt%), silt (wt%) e argilla (wt%) determinate nei campioni profondi sottoposti ad analisi granulometrica. Nella tabella sottostante sono state riportate: la sigla del campione, il contenuto in Al₂O₃ (wt%) del campione, le percentuali peso (wt%) di sabbia, silt e argilla, la classificazione secondo Shepard, la descrizione del campione a mano e la facies deposizionale in cui è stato prelevato..

	Sigla Campione	Al ₂ O ₃ (wt%)	Sabbia (wt%)	Silt (wt%)	Argilla (wt%)	Classificazione di Shepard	Descrizione a mano	Facies deposizionale	Descrizione della facies deposizionale
Po	AR18B	12,13	7,26	67,78	24,96	Limo argilloso	Limo argilloso	P2	Sabbie e limi di argine e ventagli di rotta
	AR37B	12,07	33,92	51,44	14,64	Limo sabbioso	Sabbia limosa	P5	Sabbie bioclastiche di piana deltizia
	AR35B	12,39	46,89	38,06	15,06	Sabbia limosa	Limo sabbioso	P6	Sabbie e limi di canale di marea
	AR20B	18,67	1,92	20,62	77,46	Argilla	Argilla	P3	Argille e limi di piana int.inondabile
	AR34B	12,90	7,14	48,77	44,09	Limo argilloso	Limo argilloso	P3	Argille e limi di piana int.inondabile
	AR8B	18,71	1,6	34,59	63,8	Argilla limosa	Argilla organica	P4	Argille organiche di palude
Appenninici	AR21B	10,19	59,63	28,62	11,76	Sabbia	Sabbia limosa	A1	Sabbie e limi di riempimento canale
	AR22B	11,49	26,61	45,94	27,44	Loam	Sabbia limosa	A2	Sabbie e limi di argine e ventagli di rotta
	AR25B	9,05	72,65	18,96	8,38	Sabbia	Sabbia	A2	Sabbie e limi di argine e ventagli di rotta
	AR30B	13,63	0,54	50,8	48,66	Limo argilloso	Argilla limosa	A2	Sabbie e limi di argine e ventagli di rotta
	AR36B	13,81	4,41	42,85	52,74	Argilla limosa	Argilla limosa	A2	Sabbie e limi di argine e ventagli di rotta
	AR27B	11,54	22,7	59,78	17,52	Limo sabbioso	Limo sabbioso	A3	Argille e limi (fanghi) di piana inondabile
	AR40B	12,26	3,14	61,4	35,46	Limo argillosa	Limo argilloso	A3	Argille e limi (fanghi) di piana inondabile
	AR28B	15,54	1,15	45,5	53,35	Argilla limosa	Argilla organica	A4	Argille organiche di palude
AR24B	16,80	0,85	24,62	74,54	Argilla	Argilla organica	A4	Argille organiche di palude	

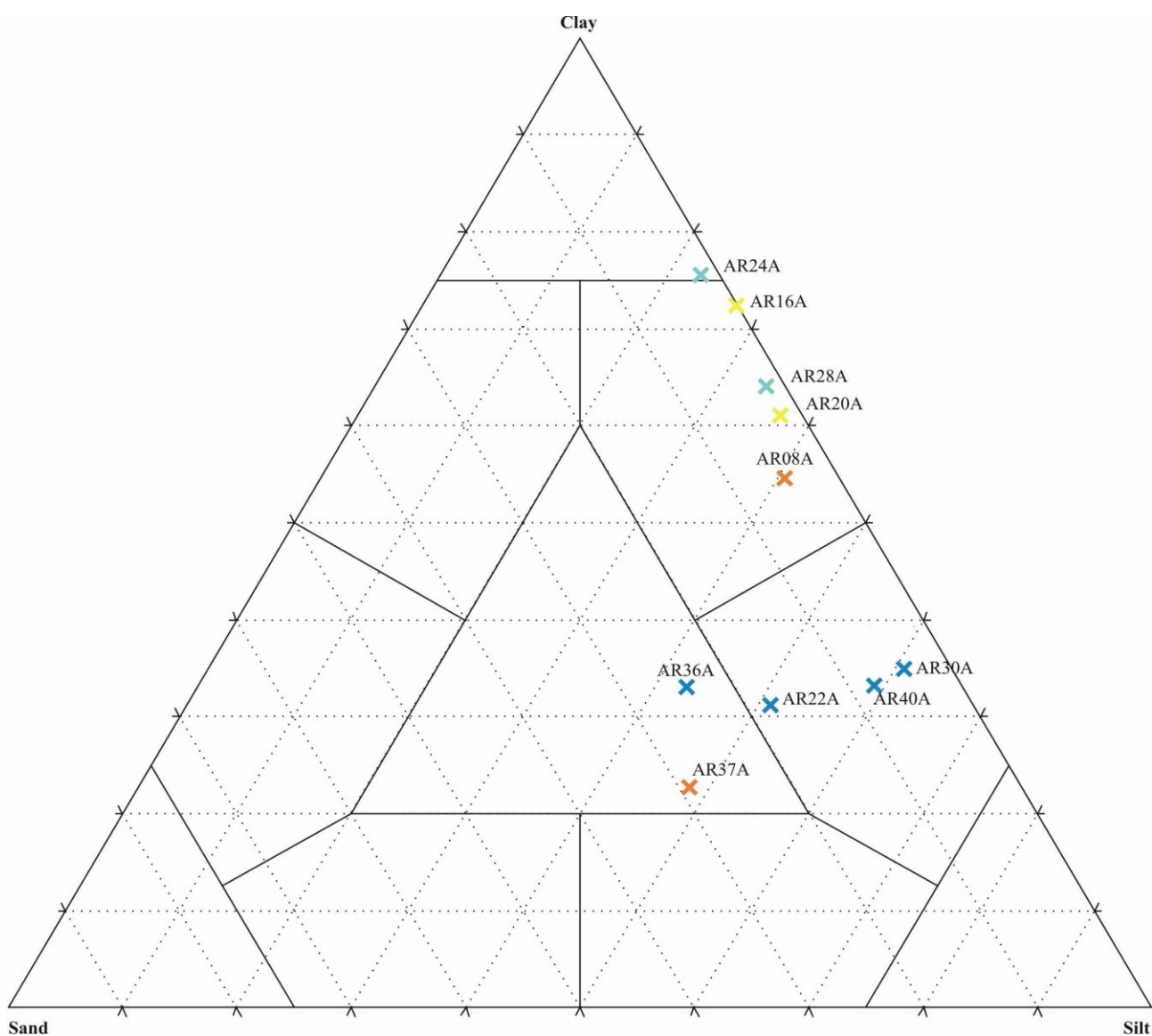


Figura 8.6.3 - Diagramma triangolare di Shepard in cui sono inserite le percentuali di sabbia (wt%), silt (wt%) e argilla (wt%) determinate nei campioni superficiali sottoposti ad analisi granulometrica. Nella tabella sono riportate la sigla del campione, la concentrazione di Al₂O₃ nel campione totale, le percentuali peso (wt%) di sabbia, limo e argilla, la classificazione secondo Shepard, la descrizione del campione a mano e la classe granulometrica in cui è stato inserito il campione per la trattazione dei dati chimici

	Sigla Campione	Al₂O₃ (wt%)	Sabbia (wt%)	Silt (wt%)	Argilla (wt%)	Classificazione di Shepard	Descrizione a mano	Classe granulometrica
Po	AR8A	15,19	4,83	40,57	54,6	Argilla limosa	Argilla limosa	Limi Po
	AR37A	13,34	29,00	48,19	22,81	Loam	Franca	Limi Po
	AR16A	20,18	0,17	27,48	72,35	Argilla limosa	Argilla	Argille Po
	AR20A	16,93	1,98	36,91	61,11	Limo argilloso	Argilla	Argille Po
	AR22A	12,39	17,73	51,08	31,19	Limo argilloso	Limo argilloso	Limi appenninici
Appenninici	AR30A	13,77	4,14	60,91	34,96	Limo argilloso	Limo	Limi appenninici
	AR36A	13,59	24,1	42,76	33,13	Loam	Limo argilloso	Limi appenninici
	AR40A	12,72	7,71	59,1	33,19	Limo argilloso	Limo argilloso	Limi appenninici
	AR24A	16,50	1,71	22,75	75,54	Argilla	Argilla	Argille Po
	AR28A	15,99	1,72	34,21	64,07	Argilla limosa	Argilla organica	Argille Po

La determinazione delle tre frazioni granulometriche presenti all'interno dei campioni analizzati ha permesso di incrociare questi dati con i dati derivati dalle analisi chimiche in XRF sul campione totale. Mediante la creazione di diagrammi binari, riportanti in ascissa la percentuale di argilla (wt%) e in ordinata le concentrazioni di alcuni ossidi (wt%), di alcuni elementi in traccia (ppm) e dei principali metalli (ppm), è stato possibile verificare le relazioni osservate durante la trattazione dei dati chimici riguardanti lo stretto rapporto tra geochimica e tessitura dei sedimenti.

Per questa rappresentazione i dati sono stati accorpati in due classi sulla base della provenienza comune dei depositi tralasciando la profondità di campionamento che nel caso dei campioni considerati non influisce sulle loro caratteristiche geochimiche.

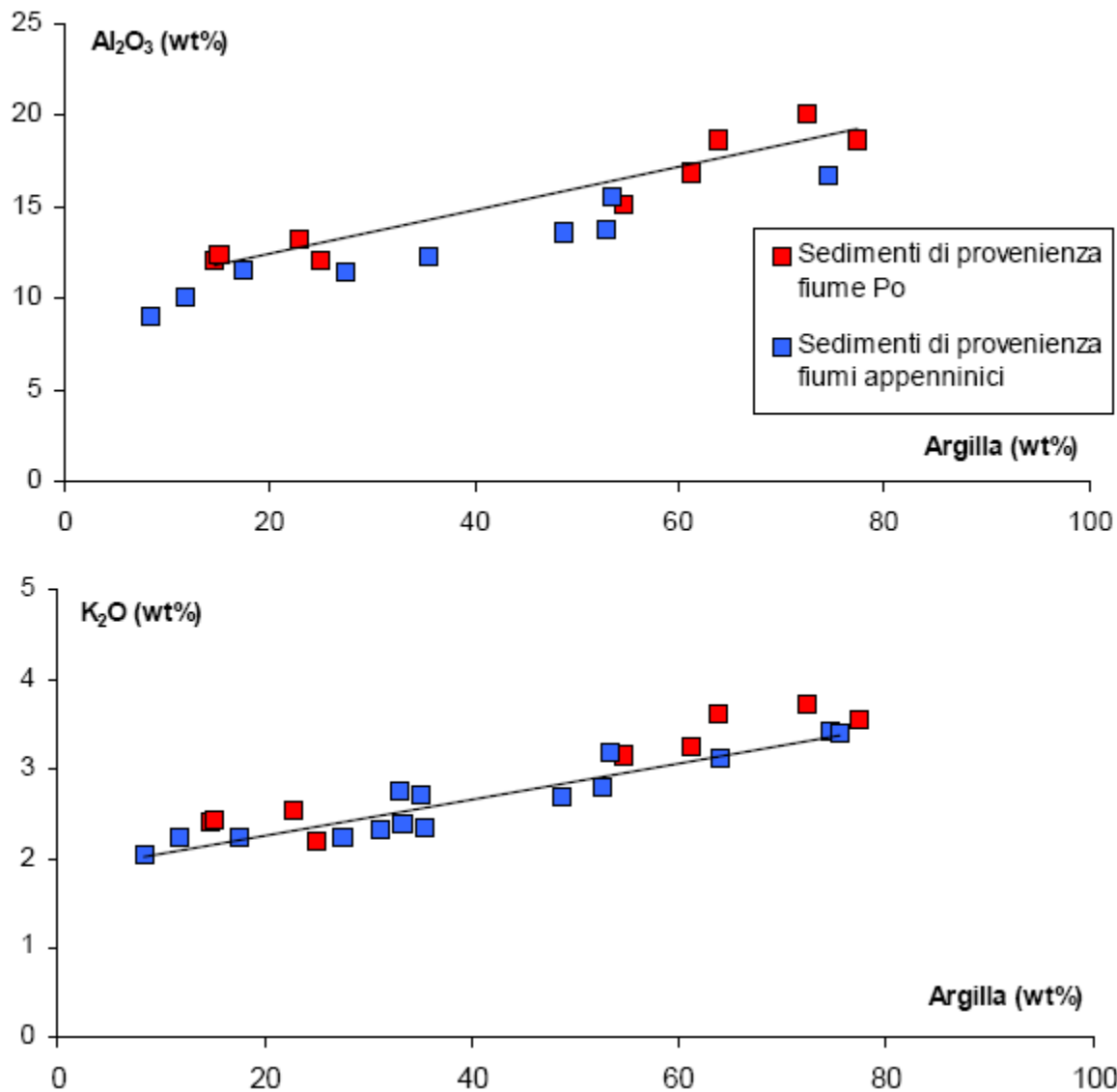


Figura 8.6.4 - Diagrammi di correlazione tra le percentuali di Al₂O₃ (wt%) e K₂O (wt%) e la percentuale di argilla (wt%), per i campioni sottoposti ad analisi granulometrica.

Dal grafico di correlazione tra la percentuale di argilla (wt%) e le percentuali di Al₂O₃ (wt%) si nota una forte correlazione di tipo positivo ad indicare chiaramente come il contenuto di Al₂O₃ (wt%) sia maggiore nella frazione fine dei sedimenti, confermando come l'Al₂O₃ (wt%) sia ottimo indicatore della presenza di minerali argillosi nella frazione fine. Stessa cosa si può dire per l'ossido K₂O% (figura 8.6.4).

Dai grafici che riportano le concentrazioni dei principali metalli pesanti analizzati nei terreni agricoli del Comune di Argenta è possibile osservare come il V (ppm) abbia una buona correlazione positiva con la frazione fine dei sedimenti (Figura 8.6.5). La disposizione dei campioni lungo una sola retta mostra ancora una volta come il contenuto in V (ppm) non dipenda dalla provenienza dei sedimenti.

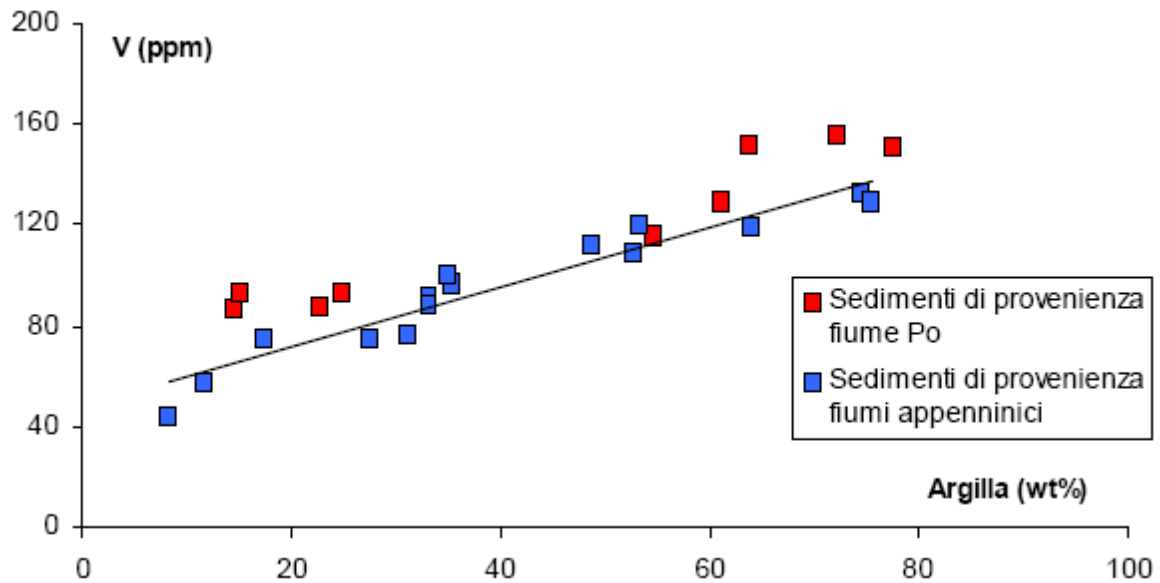


Figura 8.6.5 - Diagramma di correlazione V (ppm) vs. argilla (wt%), per i campioni sottoposti ad analisi granulometrica.

Dai diagrammi di correlazione tra la percentuale di argilla (wt%) e le concentrazioni di Cr (ppm) (Figura 8.6.6) e Ni (ppm) (Figura 8.6.7) riemerge nettamente la separazione tra le due macropopolazioni indicatrici di due differenti tipologie di rocce madri: quelle affioranti nell'Appennino romagnolo, relativamente povere in Cr (ppm) e quelle affioranti nel bacino di drenaggio del fiume Po, relativamente ricche in Cr (ppm). L'allineamento tra i campioni all'interno delle due famiglie denota che per una data area la componente fine del sedimento dimostra di contenere un quantitativo maggiore in metalli.

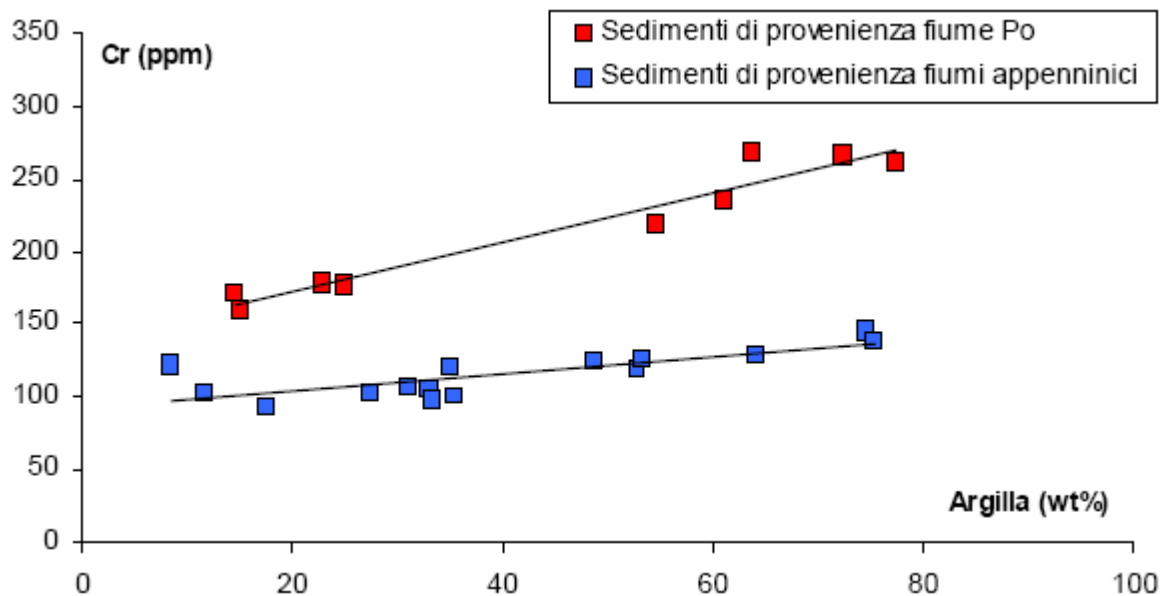


Figura 8.6.6 - Diagramma di correlazione Cr (ppm) vs. argilla (wt%) per i campioni sottoposti ad analisi granulometrica.

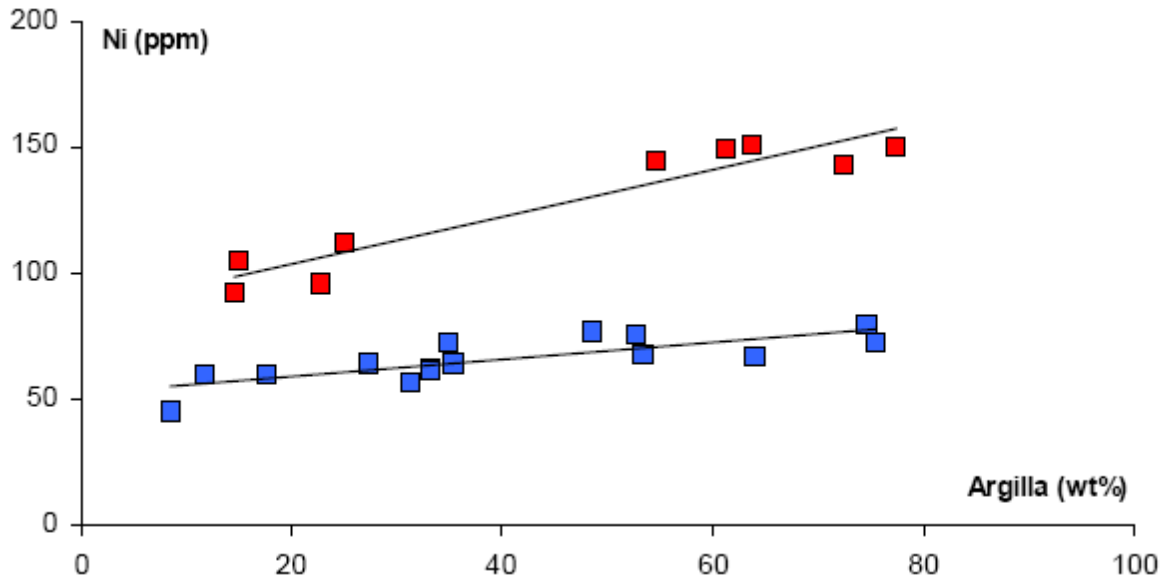


Figura 8.6.7 - Diagramma di correlazione Ni (ppm) vs. argilla (wt%), per i campioni sottoposti ad analisi granulometrica

8.7 - Analisi in XRF sulle frazioni granulometriche

Ulteriori analisi in XRF sono state condotte sulle singole frazioni granulometriche. In particolare la separazione ad umido effettuata come procedura di preparazione dei campioni alle analisi granulometriche ha permesso di separare all'interno dello stesso campione la frazione sabbiosa (>63 μm) dalla frazione fangosa (<63 μm).

Elementi maggiori

Vista la somiglianza tessiturale tra i terreni prelevati a 1 m e quelli prelevati a 30 cm si è scelto di trattare i dati suddivisi solo in base alla provenienza. Nella tabella sottostante (tabella 8.7) sono riportate i differenti range composizionali in termini di elementi maggiori tra le sabbie del Po e le sabbie appenniniche.

	Frazione sabbiosa (> 63 μ m)			
	Provenienza fiume Po		Provenienza appenninica	
	Min	Max	Min	Max
SiO ₂	63,03	68,08	57,04	67,67
TiO ₂	0,23	0,34	0,12	0,33
Al ₂ O ₃	6,73	8,96	5,84	8,33
Fe ₂ O ₃	1,97	3,01	1,27	2,74
MnO	0,06	0,28	0,06	0,2
MgO	1,81	2,86	1,04	2,5
CaO	7,65	9,91	8,71	13,99
Na ₂ O	1,41	1,76	1,13	1,76
K ₂ O	1,54	1,92	1,77	2,11
P ₂ O ₅ %	0,09	0,13	0,04	0,24
LOI	7,03	10,24	7,3	13,71

Tabella 8.7 - Tabella di confronto tra le frazioni sabbiose di provenienza dal fiume Po e le frazioni sabbiose di provenienza appenninica in termini di elementi maggiori (wt%).

Dal confronto tra elementi maggiori emerge che le sabbie del Po mostrano un contenuto maggiore in SiO₂, Fe₂O₃ e MgO (wt%) mentre la popolazione appenninica mostra un contenuto in CaO e K₂O (wt%) maggiore (Figura 10.6). Se ora si considerano le composizioni in termini elementi maggiori delle frazioni fini (tabella 8.7.1) si osserva un maggior contenuto in MgO (wt%), nelle frazioni fini del Po, a testimoniare la presenza di complessi femici e ultrafemici nel proprio bacino di drenaggio. Le frazioni fini dei fiumi sedimenti appenninici mostrano un contenuto maggiore in CaO (wt%).

	Frazione fine (< 63µm)			
	Provenienza fiume Po		Provenienza appenninica	
	Min	Max	Min	Max
SiO ₂	47,64	54,85	46,98	52,65
TiO ₂	0,65	0,87	0,64	0,79
Al ₂ O ₃	12,47	20,32	12,03	17,06
Fe ₂ O ₃	5,25	8,11	5,11	7,37
MnO	0,06	0,21	0,09	0,15
MgO	3,26	4,03	2,44	3,25
CaO	1,46	12,31	6,94	13,65
Na ₂ O	0,33	0,73	0,23	0,62
K ₂ O	2,15	3,93	2,16	3,53
P ₂ O ₅ %	0,10	0,34	0,13	0,25
LOI	7,96	14,38	11,92	14,28

Tabella 8.7.1 - Tabella di confronto tra le frazioni fangose di provenienza dal fiume Po e le frazioni fangose di provenienza appenninica in termini di elementi maggiori (wt%)

Metalli pesanti

Per indagare più approfonditamente la relazione tra granulometria e contenuto in metalli pesanti si è deciso di plottare all'interno di ogni diagramma sia la composizione chimica della frazione fangosa sia quella della frazione sabbiosa dello stesso campione. Non tutti i campioni separati presentavano un contenuto in frazione sabbiosa sufficiente alla realizzazione della pasticca e alla determinazione della LOI; pertanto non tutti i campioni che sono stati sottoposti ad analisi tessiturale compaiono nei grafici presentati in questo paragrafo.

I diagrammi binari che si è deciso di mostrare sono quelli con un metallo pesante e un ossido indicatore di granulometria come Al₂O₃ (wt%) o un altro metallo anch'esso indicatore di granulometria come il V (ppm).

I campioni dai quali è stato possibile analizzare le due componenti sono:

- provenienza fiume Po: AR18A, AR37A, AR37B, AR37C.
- provenienza fiumi appenninici: AR21B, AR22A, AR22B, AR25B, AR27B, AR36A, AR36B, AR40A.

Anche in questo caso in campioni sono stati solamente suddivisi in base alla provenienza e non in base alla profondità di prelievo.

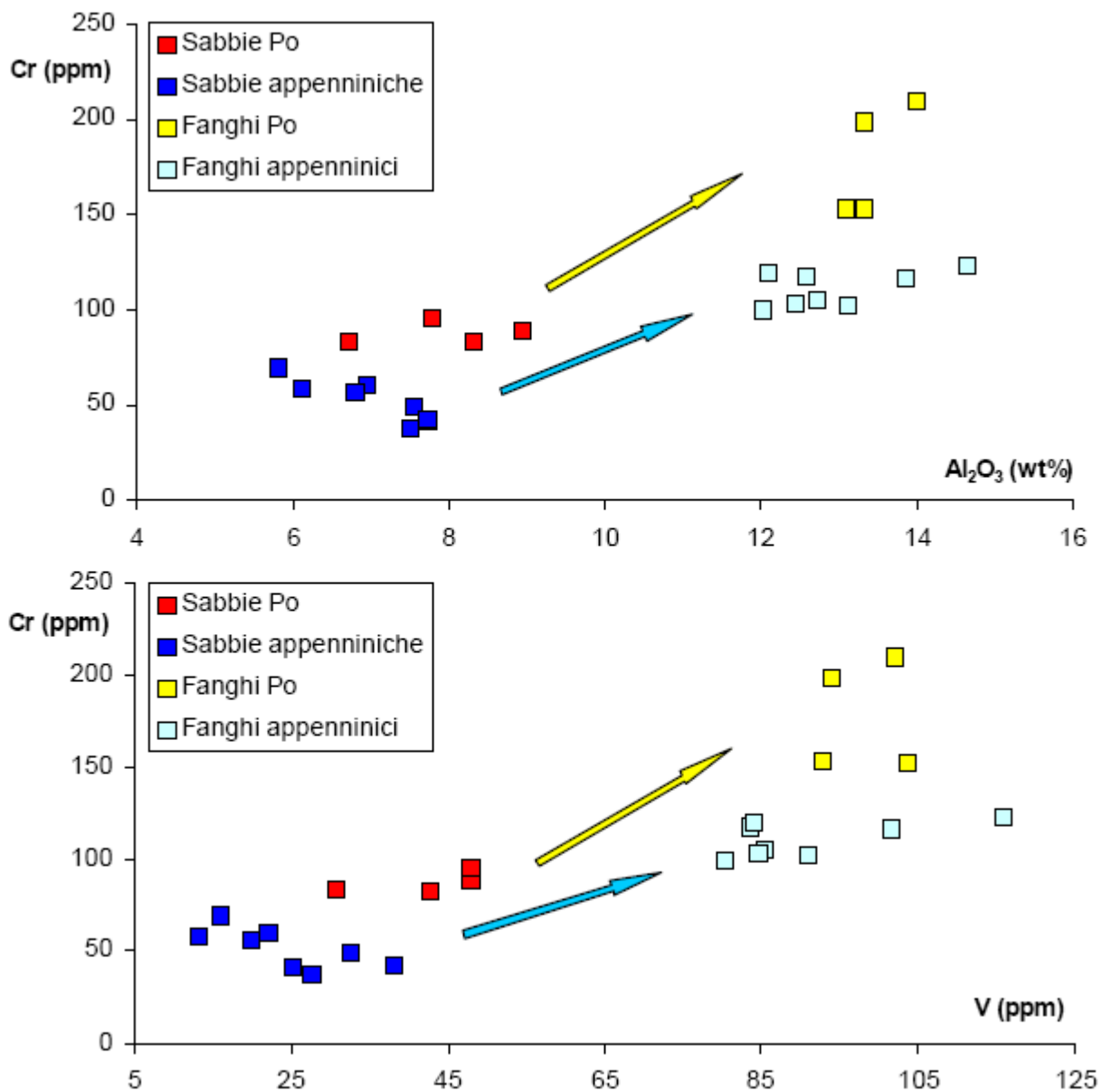


Figura 8.7.1 - Diagrammi di correlazione Cr (ppm) vs. Al₂O₃ (wt%) e Cr (ppm) vs. V (ppm), che mostrano la variazione di concentrazione del metallo all'interno delle due frazioni granulometriche separate dallo stesso campione.

L'utilizzo di un forte indicatore di provenienza, il Cr, e un forte indicatore di granulometria, (Al₂O₃ e V) permettono da un lato di discriminare nettamente le due popolazioni a diversa provenienza, dall'altro di discriminare le due frazioni granulometriche (Figura 8.7.1). È evidente come la concentrazione del Cr sia maggiore in granulometrie fini. Se si osserva il limite di legge del D.Lgs152/06, ossia 150 (ppm) di Cr (ppm), è possibile notare come la frazione fine padana sia responsabile dei superamenti del limite di legge come si era già osservato nel calcolo del background, sebbene per la sua stima siano stati utilizzati solo i campioni prelevati ad un metro di

profondità.

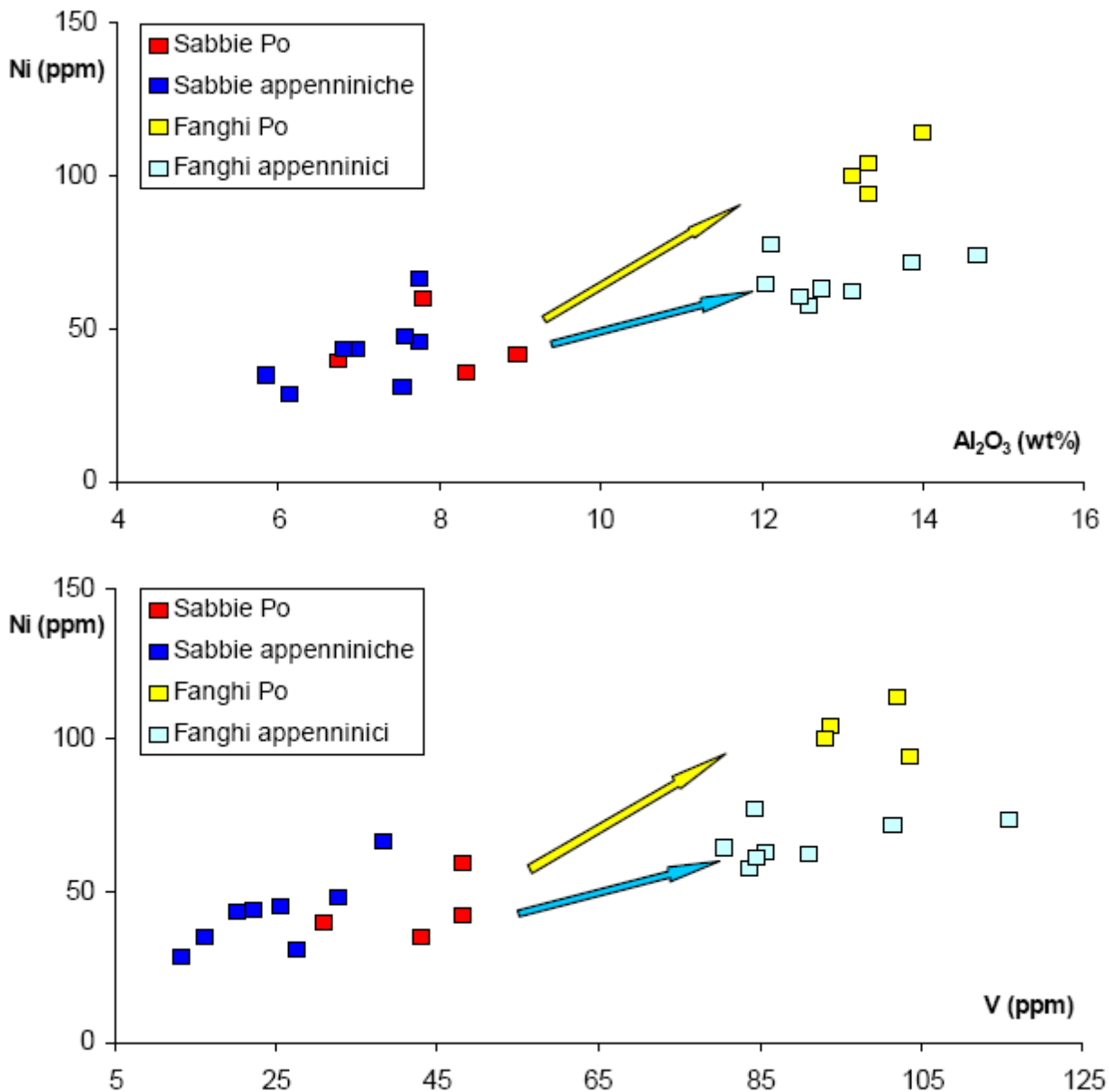


Figura 8.7.2 - Diagrammi di correlazione Ni (ppm) vs. Al₂O₃ (wt%) e Ni (ppm) vs. V (ppm), che mostrano la variazione di concentrazione del metallo all'interno delle due frazioni granulometriche separate dallo stesso campione.

Analoghe considerazioni si possono trarre dai diagrammi che considerano il Ni (ppm). Si distinguono nuovamente le due popolazioni a diversa provenienza, soprattutto nei depositi fini. Analizzando la distribuzione del Ni (ppm) nelle due frazioni si nota come il contenuto maggiore di Ni (ppm) sia nella frazione fine padana (Figura 8.7.2).

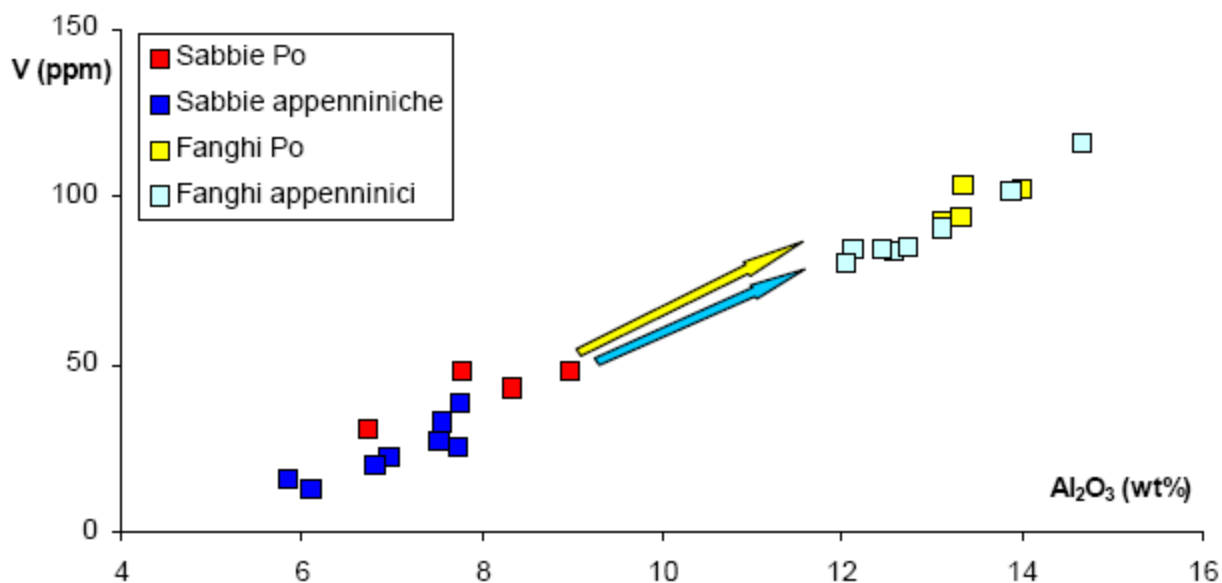


Figura 8.7.3 - Diagrammi di correlazione V (ppm) vs. Al₂O₃ (wt%), che mostrano la variazione di concentrazione del metallo all'interno delle due frazioni granulometriche separate dallo stesso campione.

Dal grafico che riporta le concentrazioni di V (ppm) e Al₂O₃ (wt%) (Figura 8.7.3), è possibile osservare la stretta correlazione tra questi due elementi come già osservato nei paragrafi precedenti. Inoltre viene rimarcata l'incapacità di questo metallo di separare le due popolazioni a diversa provenienza. Il superamento dei 90 ppm (D.Lgs 152/06) avviene per le frazioni fini di entrambe le popolazioni. La relazione esistente tra le concentrazioni dei metalli pesanti e la tessitura dei sedimenti è evidente anche esaminando il caso dello Zn (ppm), per il quale si osserva un aumento di concentrazione procedendo dalla frazione sabbiosa a quella più fine (Figura 15.6), sebbene non si verifichi in alcun caso il superamento del limite di legge fissato dal D.Lgs. 152/06 in 150 ppm. Questo metallo come già osservato nei capitoli di trattazione delle analisi chimiche dei campioni prelevati a 1 m e 30 cm non rappresenta un indicatore di provenienza

8.8 – Verifica delle anomalie geochimiche

Tra i metodi di confronto più comunemente utilizzati in letteratura vi sono:

1. l'Indice di geoaccumulo proposto da Forstner and Muller (1981):

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

Dove:

C_n = concentrazione di metallo (ppm) nel campione a 20-30 cm di profondità;

B_n = tenore di fondo (*background*) (ppm) nel campione a 90-100 cm di profondità;

Sulla base di I_{geo} , è possibile differenziare lo stato di contaminazione del terreno in sette classi (Figura 1.7) da $I_{geo} < 0$ a $I_{geo} = 6$ (Müller, 1981; Banat et al., 2005; Sainz & Ruiz, 2006). Il valore più alto di I_{geo} (I_{geo} class = 6 in figura 1.7) rivela una concentrazione del metallo 100 volte più alto del valore di background (Sammartino et al., 2007). I valori calcolati per i terreni agricoli del Comune di Argenta sono riportati in tabella.

Igeo	Igeo Class	Stato del terreno
< 0	0	Non inquinato
0 - 1	1	Da non a moderatamente inquinato
1 - 2	2	Moderatamente inquinato
2 - 3	3	Da moderatamente a fortemente inquinato
3 - 4	4	Fortemente inquinato
4 - 5	5	Da fortemente a estremamente inquinato
> 5	6	Estremamente inquinato

Tabella Classificazione del grado di inquinamento del terreno sulla base dell'Indice di Geoaccumulo (Forstner and Muller (1981)).

2. il Fattore di Arricchimento (EF) proposto da Zhang & Liu, (2002):

$$EF = (M/Al_2O_3)_{C_n} / (M/Al_2O_3)_{B_n}$$

Dove: $(M/Al_2O_3)_{C_n}$ = rapporto tra concentrazione del metallo (ppm) e del Al_2O_3 (wt%) nel campione a 20-30 cm di profondità; $(M/Al_2O_3)_{B_n}$ = rapporto tra concentrazione del metallo (ppm) e del Al_2O_3 (wt%) nel campione a 90-100 cm di profondità, ossia il tenore di fondo (*background*).

Per l'utilizzo di questo indice è necessario normalizzare le concentrazioni del metallo che si vuole indagare con la concentrazione di un elemento chiaro indicatore di granulometria come ferro, alluminio o silice. Per il calcolo delle anomalie geochimiche relative ai terreni agricoli del Comune di Argenta si è deciso di utilizzare l' Al_2O_3 (wt%) in quanto la trattazione geochimica affrontata nei capitoli precedenti ha mostrato che:

- l' Al_2O_3 (wt%) mostra una correlazione positiva con i principali metalli pesanti analizzati;

- il contenuto in metalli pesanti è strettamente collegato alla granulometria del sedimento di cui l'Al₂O₃ (wt%) è un ottimo indicatore.

- in taluni casi si è notato un aumento del contenuto della frazione fine nel campione superficiale rispetto a quello profondo. Questo potrebbe indurre ad un aumento totalmente naturale del contenuto in metalli pesanti che ben correlano con l'Al₂O₃ (wt%) e quindi con la frazione fine.

In accordo con Zhang e Liu (2002), valori di EF ≤ 1,5 indicano composizioni naturali, valori di EF > 1,5 indicano un aumento della concentrazione riconducibili ad attività antropica. I valori calcolati sono riportati in tabella.

Per tutti i 42 campioni prelevati in aree agricole all'interno del Comune di Argenta sono stati calcolati entrambe i fattori, dal confronto tra dati ottenuti emerge che:

1. per quanto riguarda le concentrazioni di Cr (ppm) e Ni (ppm) nel 100% dei campioni non è stato individuato nessun tipo di arricchimento. Questo conferma che l'alto contenuto in Cr e Ni (ppm) rilevato all'interno della popolazione padana è di origine naturale e legato alla presenza di prodotti di alterazione di paragenesi minerali femiche e ultrafemiche che affiorano nel settore occidentale del bacino di drenaggio del Po.

2. per la concentrazione in V (ppm) l'indice di geoaccumulo individua due siti classificati come "da non a moderatamente inquinati", l'anomalia non si presenta invece prendendo in considerazione l'EF. Nei campioni AR5A e AR21A durante la trattazione dei dati chimici è stato notato un aumento del contenuto in Al₂O₃ (wt%) e quindi anche del V (ppm) con cui correla strettamente passando dal campione prelevato in profondità al campione prelevato a 20-30 cm. Si può quindi affermare che l'EF fornisce informazioni più veritiere sulla reale esistenza di anomalie geochimiche di tipo antropico.

La distribuzione delle anomalie geochimiche rinvenute all'interno del Comune di Argenta è rappresentata graficamente attraverso mappe tematiche realizzate mediante software GIS. La cartografia tematica è inserita nella sezione "Carte tematiche" in appendice.

	Igeo Cr	Igeo Ni	Igeo V
AR1	-0,7	-0,8	-0,8
AR2	-0,8	-1,0	-0,9
AR3	-0,5	-0,6	-0,6
AR4	-0,5	-0,4	-0,6
AR5	0,0	-1,1	0,1
AR6	-0,7	-0,9	-0,7
AR7	-0,7	-0,8	-0,4
AR8	-0,9	-0,7	-1,0
AR9	-0,8	-0,9	-0,8
AR10	-0,9	-0,8	-1,0
AR11	-0,6	-0,7	-0,5
AR12	-0,5	-0,7	-0,4
AR13	-1,0	-1,0	-1,0
AR14	-0,9	-0,8	-0,9
AR15	-0,4	-0,6	-0,4
AR16	-0,2	-0,5	-0,1
AR17	-0,3	-0,5	-0,4
AR18	-0,8	-0,9	-0,6
AR19	-0,3	-0,3	-0,4
AR20	-0,7	-0,6	-0,8
AR21	-0,5	-0,6	0,1
AR22	-0,5	-0,8	-0,6
AR23	-0,6	-0,7	-0,8
AR24	-0,7	-0,7	-0,6
AR25	-0,7	-0,3	0,0
AR26	-0,6	-0,6	-0,5
AR27	-0,2	-0,6	-0,2
AR28	-0,5	-0,6	-0,6
AR29	-0,6	-0,8	-0,8
AR30	-0,6	-0,7	-0,7
AR31	-0,7	-0,8	-0,7
AR32	-0,6	-0,5	-0,8
AR33	-1,1	-1,3	-1,0
AR34	-1,0	-1,1	-0,7
AR35	-0,6	-0,7	-0,4
AR36	-0,8	-0,9	-0,8
AR37	-0,5	-0,5	-0,6
AR38	-1,0	-1,4	-0,9
AR39	-1,2	-0,5	-1,1
AR40	-0,6	-0,6	-0,7
AR41	-0,8	-0,7	-0,7
AR42	-0,6	-0,8	-0,7

Figura 8.8 – indice di geoaccumulo calcolato per i metalli pesanti Cr, Ni e V

	EFCr	EFNi	EFPb	EFV	EFZn	EFCu	EFCo
AR1	0,98	0,88	0,29	0,91	1,36	1,48	0,98
AR2	0,89	0,75	0,53	0,79	1,02	0,96	0,46
AR3	1,02	0,94	0,59	0,94	0,97	1,05	0,55
AR4	0,94	1,03	0,61	0,90	1,17	0,96	0,72
AR5	0,96	0,45	0,59	1,05	0,80	1,23	0,73
AR6	0,86	0,76	0,09	0,89	0,92	1,11	0,58
AR7	0,80	0,74	0,31	0,95	1,18	2,01	0,64
AR8	1,01	1,18	0,70	0,94	1,16	1,49	0,74
AR9	0,92	0,87	2,12	0,91	1,43	5,82	0,72
AR10	0,86	0,91	0,42	0,83	0,79	0,89	0,46
AR11	0,92	0,85	0,19	0,98	0,95	1,12	0,69
AR12	0,92	0,77	0,44	0,95	0,95	1,01	0,64
AR13	0,89	0,85	0,92	0,85	0,92	1,76	0,72
AR14	0,98	1,00	0,81	0,93	1,30	1,30	0,76
AR15	0,95	0,77	0,67	0,90	1,00	1,09	0,65
AR16	0,87	0,71	0,74	0,95	0,97	1,18	0,66
AR17	0,99	0,84	0,43	0,94	1,41	1,40	0,76
AR18	0,78	0,72	0,40	0,92	1,47	1,93	0,72
AR19	1,07	1,00	0,58	1,00	1,39	1,57	0,84
AR20	0,99	1,10	0,46	0,94	1,01	1,15	0,75
AR21	0,77	0,72	0,45	1,20	1,43	1,29	0,86
AR22	0,97	0,83	0,42	0,94	1,08	1,08	0,50
AR23	0,98	0,89	0,73	0,87	1,35	1,93	0,43
AR24	0,96	0,92	0,31	0,98	0,95	1,10	0,60
AR25	0,71	0,93	0,25	1,17	1,77	1,72	1,01
AR26	0,91	0,93	0,49	0,98	1,23	1,51	0,55
AR27	1,06	0,76	0,19	1,04	1,25	1,63	0,60
AR28	1,00	0,97	0,22	0,96	0,90	1,11	0,71
AR29	0,98	0,88	0,40	0,89	0,92	1,13	0,62
AR30	0,96	0,93	0,54	0,89	1,03	1,66	0,64
AR31	0,91	0,82	0,43	0,91	1,03	1,50	0,54
AR32	0,98	1,03	0,42	0,87	0,83	0,96	0,52
AR33	0,76	0,67	0,42	0,84	0,70	0,79	0,54
AR34	0,70	0,63	0,34	0,88	0,83	1,03	0,50
AR35	0,87	0,82	0,57	1,01	1,05	1,18	0,84
AR36	0,89	0,83	0,50	0,85	0,88	0,96	0,51
AR37	0,95	0,94	0,35	0,91	0,89	1,06	0,44
AR38	1,06	0,78	0,92	1,10	0,73	0,72	0,62
AR39	0,88	1,47	0,66	0,94	0,92	1,04	3,71
AR40	0,95	0,93	0,54	0,88	1,09	2,24	0,43
AR41	0,90	0,92	0,71	0,93	0,80	0,94	0,90
AR42	0,96	0,87	0,41	0,92	0,98	0,98	0,65

Figura 8.8.1 – Indice fattore di arricchimento calcolato per i metalli pesanti

8.9 - Analisi dell'estratto in acqua regia

Come per gli altri comuni anche per Argenta sono stati realizzati dei test di estrazione in acqua regia per verificare la mobilità totale dei metalli pesanti nei suoli superficiali.

Di seguito sono riportati dei grafici che mostrano il contenuto di Cr, Ni e V estratti in acqua regia confrontati col contenuto totale in questi metalli presentano nei suoli ed analizzati tramite fluorescenza a raggi X.

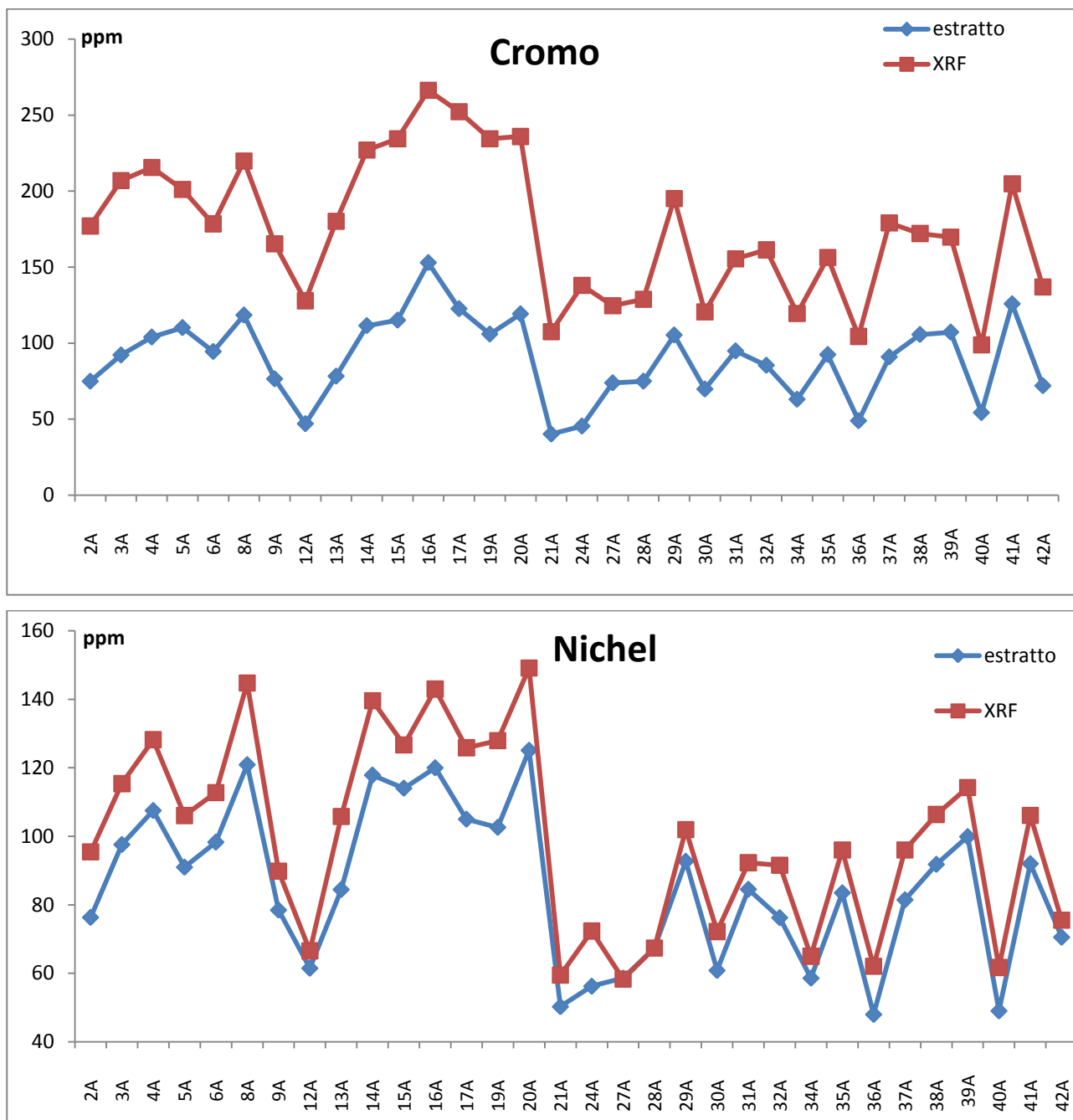


Figura 8.9 – grafici lineari in cui vengono confrontati i valori di Cr e Ni estratti in acqua regia rispetto al loro contenuto totale

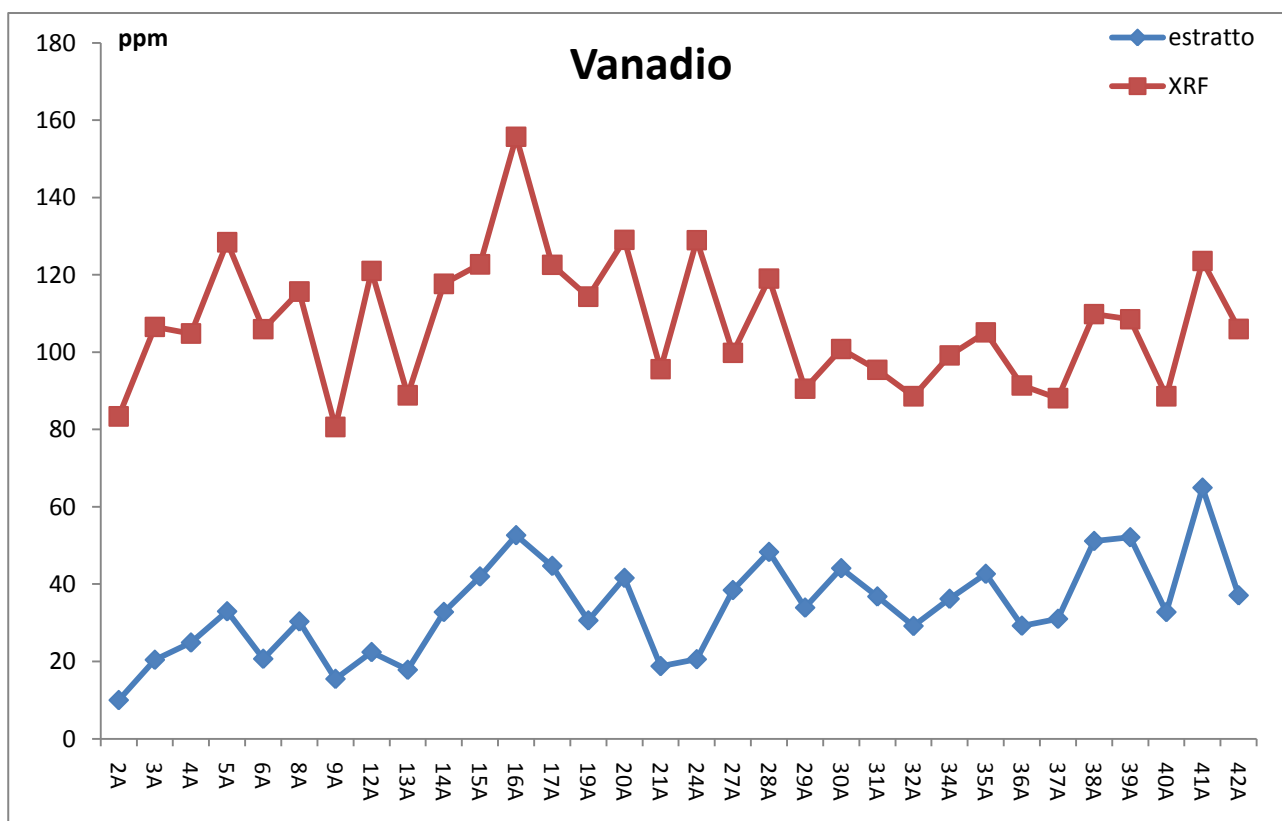


Figura 8.9.1 - grafici lineari in cui vengono confrontati i valori di V estratti in acqua regia rispetto al loro contenuto totale

	media xrf (superficiali)	media ICP-MS (estratto)	diff-media	% estratto
Cr (ppm)	174,9	89,8	85,1	51,2
Ni (ppm)	99,2	85,1	14,2	86,1
V (ppm)	107,4	34,0	73,4	31,4

Tabella 8.9 - media dei valori di Cr, Ni e V misurati con la tecnica XRF, media dei metalli pesanti misurati con l'ICP-MS nell'estratto in acqua regia, la differenza delle due medie misurate per ogni elemento e la percentuale media di metallo pesante estratto in acqua regia rispetto al contenuto totale misurato nei suoli

Il nichel risulta essere il metallo pesante più estratto con una media del 50% di elemento estratto rispetto alla concentrazione totale presente nel suolo. Come già visto per i test effettuati sui suoli degli altri comuni il vanadio è decisamente il metallo pesante meno mobile.

Osservando separatamente i campioni di provenienza padana con quella appenninica si può notare come i campioni di suolo padani presentano una concentrazione dei metalli pesanti nell'estratto in acqua regia (ovvero una potenziale mobilità) di entrambi i metalli pesanti, maggiore rispetto ai suoli appenninici.

Campioni padani	media	min	max
V(ppm)	34,6	10,0	65,0
Cr(ppm)	102,0	63,0	152,9
Ni (ppm)	95,7	58,6	125,1

Campioni appenninici	media	min	max
V(ppm)	32,4	18,8	48,3
Cr(ppm)	58,4	40,1	74,9
Ni(ppm)	58,1	48,0	70,6

Tabella 8.9.1 – valori medi, minimi e massimi dei metalli pesanti estratti in acqua regia sia dei campioni padani che appenninici

Per quanto riguarda il nichel si rivela una concentrazione di metallo estratta dall'acqua regia superiore al valore soglia della legislazione italiana (120 ppm) per il campione 20A di origine padana.

Per il cromo il superamento del limite di 150 ppm è riscontrato per l'estratto del campione 16A anch'esso un suolo costituito da sedimento padano.

Il vanadio invece non mostra nessuna concentrazione superiore ai 90 ppm fissati dalla legge 152 del 2006.

9 - Valle Mezzano

La Valle del Mezzano è un'area di 72 km² delimitata in tutta la sua estensione dal canale Navigale. Essa si trova nell'area più orientale del ferrarese, all'interno del delta del Po e rientra nelle amministrazioni comunali di Argenta, Comacchio, Ostellato e Portomaggiore.

La Valle del Mezzano è un'ex area palustre bonificata nell'ultimo secolo, caratterizzata, per quasi tutta la sua estensione, da depositi superficiali di argille limose, argille e limi argillosi, con abbondante sostanza organica e torba. Occasionalmente, si rinvengono frammenti conchigliari o gusci integri di organismi di ambiente sia dulcicolo sia salmastro che testimoniano il recente passato sommerso dalle acque del Mezzano.

Su quasi tutta la superficie del Mezzano si trovano anche numerose tracce di canali minori di area interdistributrice, costituiti da depositi affioranti di sabbie mischiate a torba.

La dinamica delle terre emerse dell'area deltizia Ferrarese, è oggi completamente controllata dalla bonifica idraulica artificiale, tentata prima dagli Estensi nella seconda metà del XVI secolo e poi ripresa nella seconda metà XIX secolo, grazie all'avvento della macchine idrovore. Il prosciugamento ha innescato una massiccia compattazione differenziata, che ha evidenziato, nella morfologia di superficie, molti corpi stratigrafici sepolti, che formano una significativa parte del sistema di stazionamento alto; ciò è ad esempio ben visibile nell'evoluzione morfologica che ha seguito il prosciugamento della Valle del Mezzano. Infatti com'è possibile vedere dalle foto satellitari e dalla cartografia geologica, lungo tutta la parte orientale e sud del Mezzano sono affioranti depositi sabbiosi di antichi cordoni litorali, che rispecchiano le rapide fasi di avanzamento della linea di costa e di migrazione laterale delle bocche deltizie del Po (figure 9 e 9.1) .



Figura 9 - Immagine satellitare di Google Earth raffiguranti i resti degli antichi cordoni litorali del delta ferrarese.

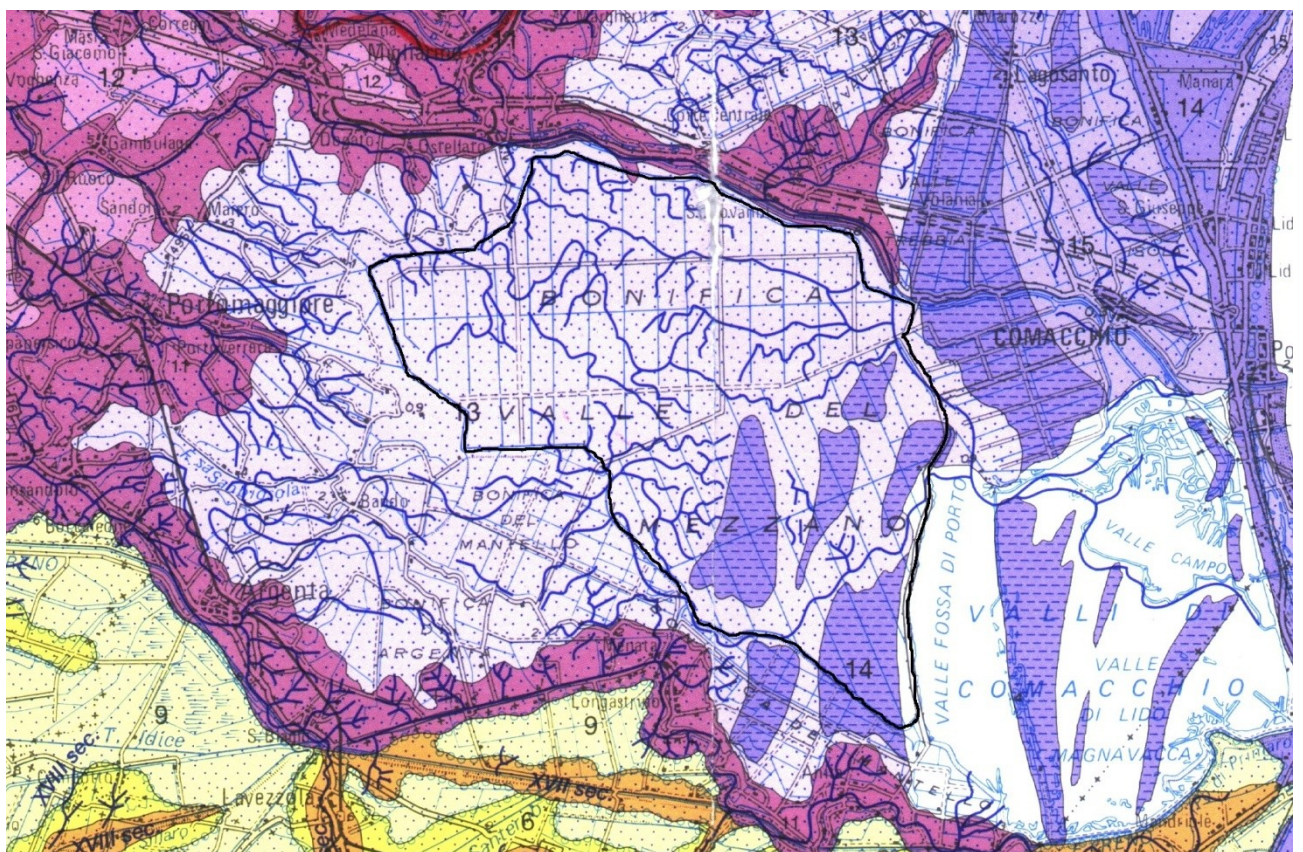


Figura 9.1 - Carta geologica 1:250000; in nero i confini della Valle del Mezzano. La legenda è visibile nel capito

9.1 - Inquadramento pedologico

I suoli della valle del Mezzano sono suoli caratteristici di ex aree palustri, ovvero costituiti da sedimenti fini ad elevata salinità e con un alto contenuto di sostanza organica. La densità di urbanizzazione è molto scarsa, sono presenti soltanto aziende agricole di grandi dimensioni. L'uso agricolo del suolo è in prevalenza a seminativo semplice.

Dal punto di vista pedologico l'area può essere ben descritta grazie alla cartografia pedologica realizzata dal servizio pedologico della Regione Emilia Romagna, che individua nel Mezzano sette unità pedologiche; partendo dall'unità maggiormente presente nell'area di studio :

- LCO1: suoli **Le Contane** argilloso limosi.

Suolo molto profondo, a tessitura argillosa limosa o franca argillosa limosa, da scarsamente a molto calcareo, moderatamente alcalini e da leggermente a fortemente salino nella parte superiore; non calcareo, torboso e da estremamente a moderatamente acido in quella inferiore.

I terreni di questa unità si trovano nell'area nord del Mezzano (vedi figura , colore), con pendenza inferiore allo 0,1%.

Il substrato è tipico delle zone prosciugate recentemente dalle acque palustri con opere di bonifica idraulica ed è costituito da sedimenti minerali palustri a tessitura fine o moderatamente fine e da torbe. La densità di urbanizzazione è molto scarsa. Sono molto frequenti aziende di grandi dimensioni. L'uso agricolo del suolo è in prevalenza a seminativo semplice.

In queste terre importante è l'efficienza degli impianti di drenaggio profondo delle acque, che impediscono la risalita della falda salina e consentono di mantenere un sufficiente franco di bonifica; è inoltre presente una vasta rete di canali di grandi dimensioni, che consentono l'allontanamento delle acque in eccesso.

- CSP1: **Canale specchio** a materiale organico umificato.

Suolo molto profondo; torboso e estremamente salino, scarsamente o moderatamente calcareo e debolmente alcalino nella parte superiore, da estremamente a debolmente acido in quella inferiore.

I suoli Canale Specchio si trovano nell'area centrale del Mezzano (vedi figura , colore), e la loro quota è inferiore al livello del mare, da -2 a -4 m e la pendenza è sempre inferiore allo 0,5%.

Il substrato è costituito da sedimenti calcarei, o rapidamente decarbonatati a causa di flussi interni di acque acidule, a tessitura media e secondariamente da materiali organici scarsamente decomposti.

In queste terre sono essenziali gli impianti di drenaggio profondo delle acque, che impediscono la risalita della falda salina e consentono di mantenere un sufficiente franca di bonifica; è altresì presente una vasta rete di canali di grandi dimensioni, che consentono l'allontanamento delle acque in eccesso.

- VME1: **Valle Mezzano** a materiale organico umificato.

Suoli torbosi ed estremamente salini; sono da molto scarsamente a moderatamente calcarei e da debolmente a moderatamente alcalini nella parte superiore e non calcarei e da molto fortemente acidi a neutri in quella inferiore. La sodicità è elevata oltre 80 cm di profondità.

I suoli "Valle Mezzano a materiale organico umificato" sono nella zona centrale del Mezzano, in ambiente di bacino interfluviale su depositi di palude salmastra, nella zona più depressa e maggiormente protette dalla diretta azione del mare nell'ambito delle paludi di recentissima bonifica.

Queste terre si trovano a quote topografiche inferiori rispetto al livello del mare tipicamente comprese tra -2 e -4; la pendenza presenta valori inferiori allo 0.05%.

Il substrato è costituito da materiali organici (torbe) scarsamente decomposti e secondariamente da sedimenti calcarei, o decarbonatati rapidamente a causa di flussi interni di acque acidule, a tessitura media, presenti in livelli centimetrici.

Questi suoli non sono urbanizzati. L'uso agricolo del suolo è a seminativo.

- CDS2: **Canale del Sole** franco argillosi limosi.

Suoli molto profondi, molto calcarei, da neutri a moderatamente alcalini, da moderatamente a molto salini, con sodicità elevata, a tessitura franca argillosa limosa. Entro un metro questi suoli sono estremamente salini (vedi figura , colore).

I suoli "Canale del Sole franca argillosa limosa" sono presenti in piccoli dossi corrispondenti a diramazioni secondarie, ora inattive, dell'antico delta padano; essi solcano quasi tutto il Mezzano (nella carta geologica 1:250000 sono identificati come "canali minori di area interdistributrice). In queste terre la pendenza varia da 0,01 a 0,03%.

Il substrato è costituito da alluvioni a tessitura da moderatamente fine a media.

L'uso agricolo del suolo è in prevalenza a seminativo semplice e colture orticole di pieno campo.

Sono frequenti gli impianti di drenaggio profondo delle acque, che impediscono la risalita della falda salina e consentono di mantenere un sufficiente franca di bonifica.

- AGO1: **Argine Agosta** a materiale organico umificato.

Sono suoli molto profondi, estremamente salini; sono da non calcarei a moderatamente calcarei, moderatamente alcalini e organici nella parte superiore e non calcarei, fortemente o moderatamente acidi, a tessitura franca argillosa limosa o franco limosa in quella inferiore.

I suoli "Argine Agosta a materiale organico umificato" si trovano nelle aree comprese tra i sistemi dei cordoni litorali di diversa età nella zona sud-est del Mezzano (vedi figura , colore), tra dune contigue dello stesso sistema. Queste terre si trovano a quote inferiori rispetto al livello del mare, tipicamente comprese tra -2 e -3 e la pendenza delle superfici presenta valori inferiori allo 0.05%.

Il substrato è costituito da sedimenti a tessitura grossolana. L'uso del suolo prevalente è a seminativi nudi, colture orticole di pieno campo, prati avvicendati.

- BUR1/MOT1: complesso dei suoli **Burano** sabbiosi fini franchi/**Mottalunga** sabbiosi fini franchi.

Sono suoli molto profondi, non calcarei o molto scarsamente calcarei, a tessitura da grossolana a media e debolmente acidi o debolmente alcalini e molto ricchi di materiali organici nella parte superiore, a tessitura grossolana e fortemente acidi in quella inferiore.

I suoli di questo complesso, si trovano nella zona sud-est del Mezzano (vedi figura , colore), in antichi apparati dunali ormai completamente spianati e posti a diversi chilometri di distanza dall'attuale linea di costa. Tali apparati, sino a qualche decennio fa, emergevano come rilievi isolati dal complesso di valli salmastre del delta, successivamente prosciugate per bonifica. In queste terre, poste a quote inferiori al livello del mare, la pendenza varia da 0,01 a 0,03%.

Il substrato è costituito da sedimenti a tessitura grossolana. L'urbanizzazione è assente. Sono molto frequenti le aziende agricole di grandi dimensioni. L'uso agricolo del suolo è in prevalenza a seminativo semplice e colture orticole di pieno campo.

Sono estremamente diffusi gli impianti di drenaggio profondo delle acque, che impediscono la risalita della falda salina e consentono di mantenere un sufficiente franca di bonifica.

- AGOz: **Argine Agosta** a copertura minerale (variante).

Sono suoli molto profondi ed estremamente salini; gli orizzonti superficiali sono da scarsamente a molto calcarei, da neutri a moderatamente alcalini ed a tessitura franca argillosa limosa o franca limosa; gli orizzonti profondi sono, nella loro parte superiore, da non calcarei a scarsamente calcarei, neutri o fortemente acidi ed organici, mentre in quella inferiore sono da non calcarei a scarsamente calcarei, fortemente o moderatamente acidi, a tessitura franca argillosa limosa o franca limosa.

La "variante degli Argine Agosta a copertura minerale" si nella zona meridionale del Mezzano, su depositi di palude salmastra e di laguna dove si sono avuti eventi di esondazione secondari. Queste terre si trovano a quote tipicamente comprese tra -2 e -3 slm e la pendenza delle superfici presenta valori inferiori allo 0.05%.

Il substrato è costituito da sedimenti a tessitura grossolana. L'uso del suolo prevalente è a seminativi nudi, colture orticole di pieno campo, prati avvicendati.

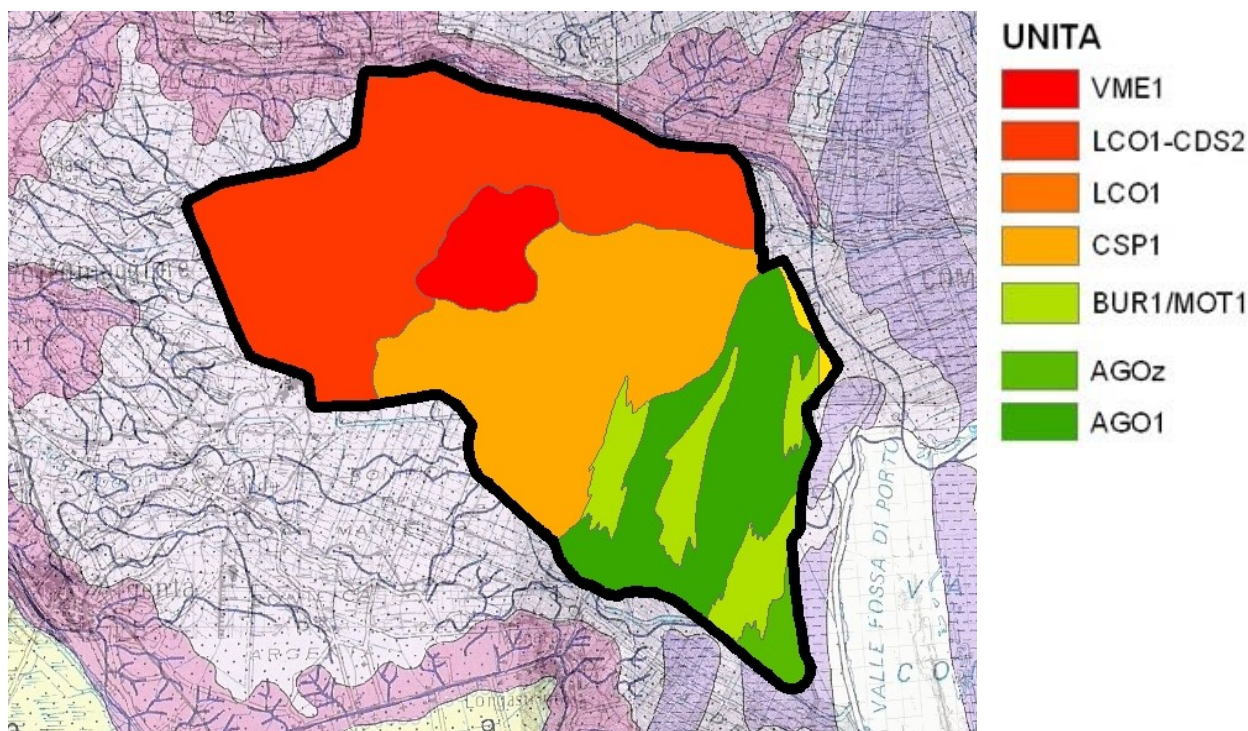


Figura 9.2 – Carta dei suoli (Regione Emilia Romagna: <<http://www.regione.emilia-romagna.it>>).

9.2 - Campionamento

Il campionamento della Valle del Mezzano è stato realizzato con l'intenzione di prelevare suoli rappresentativi delle tipologie di depositi superficiali.

In complessino sono stati effettuati 44 sondaggi, a seconda della tipologia di deposito campionata abbiamo:

- 11 campioni prelevati in depositi sabbiosi, di cui 5 (M14, M17, M27, M37, M44) sono riconducibili a depositi di canali minori di area interdistributrice, mentre i restanti sono rappresentativi di depositi sabbiosi di antichi cordoni litorali o paleodune (M23, M26, M30, M31, M38, M40).
- 20 campioni prelevati in depositi limo-argillosi, di cui 4 (M29, M22, M36, M33) sono depositi delle aree comprese tra i sistemi dei cordoni litorali di diversa età nella zona sud-est

del Mezzano, i restanti (M19, M4, M1, M2, M3, M5, M8, M9, M10, M13, M15, M16, M20, M22, M25, M29, M32, M35, M36) sono campioni rappresentati i limi-argillosi e torbosi dei depositi di baia interdistributrice.

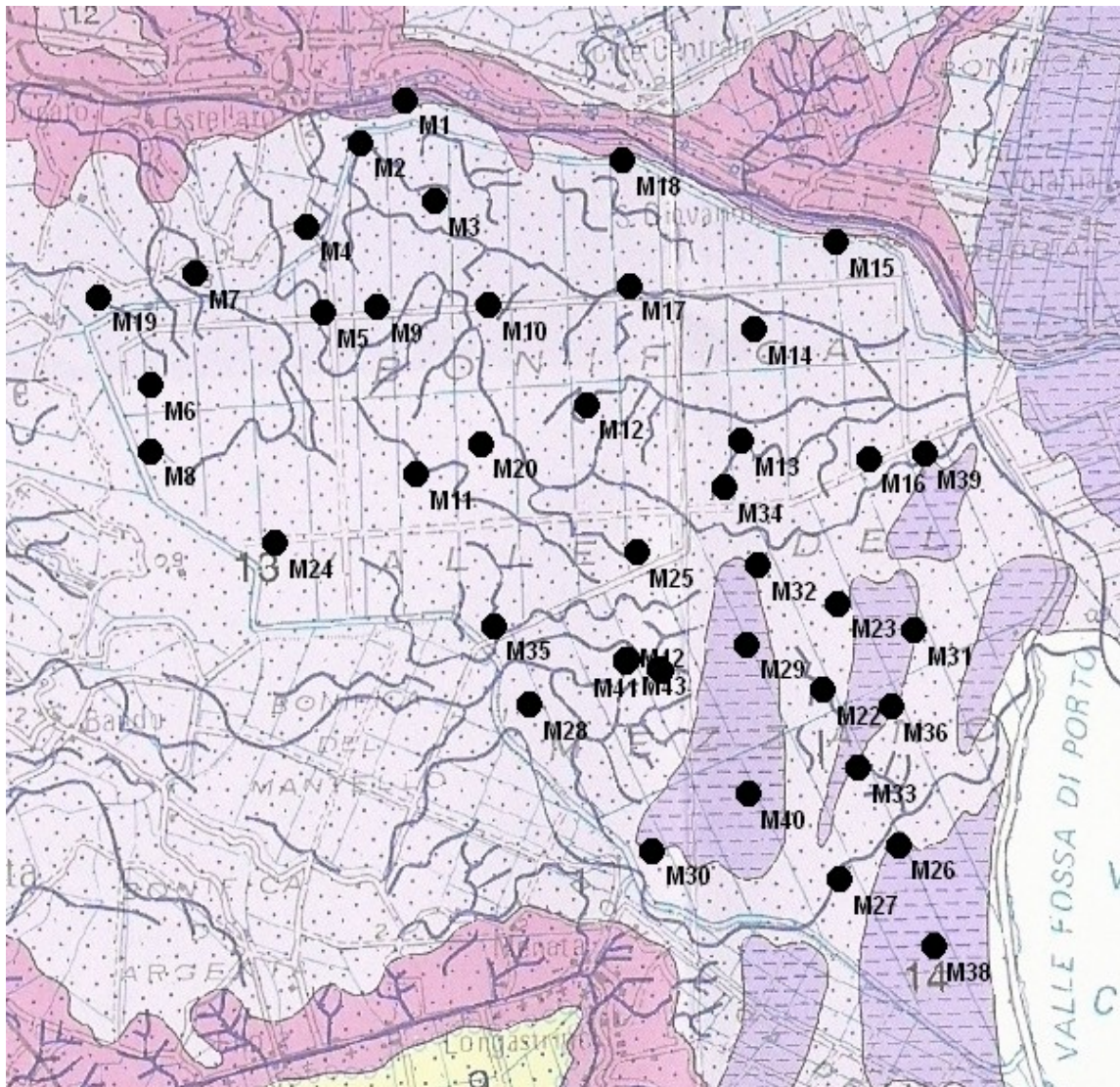


Figura.9.3. – Carta geologica dell'area di studio con l'ubicazione dei punti di campionamento.

9.3 - Analisi XRF dei campioni profondi

Elementi	Popolazione totale			Limi-argille			Sabbie		
	Max	Media	Min	Max	Media	Min	Max	Media	Min
SiO ₂ %	76,70	57,95	44,89	58,61	53,95	44,89	76,70	70,96	63,42
TiO ₂ %	0,92	0,70	0,32	0,91	0,77	0,61	0,92	0,47	0,32
Al ₂ O ₃ %	21,66	16,10	8,65	21,60	17,63	11,12	12,59	10,10	8,65
Fe ₂ O ₃ %	9,73	6,34	2,53	9,73	7,36	4,28	5,11	3,42	2,53
MnO%	0,23	0,08	0,03	0,23	0,08	0,03	0,17	0,08	0,04
MgO%	4,98	3,29	1,93	4,98	3,58	2,89	2,94	2,42	1,93
CaO%	12,50	4,36	0,96	12,50	4,41	0,96	10,90	4,80	1,15
Na ₂ O%	2,29	1,15	0,45	1,54	0,87	0,45	2,28	1,91	1,56
K ₂ O%	4,67	3,25	1,54	4,53	3,58	2,05	2,80	2,01	1,54
P ₂ O ₅ %	0,46	0,16	0,07	0,23	0,16	0,13	0,14	0,10	0,07
LOI	13,96	6,62	1,26	13,96	7,61	4,78	7,65	3,72	1,26
SOrg%	41,24	13,61	1,14	35,58	14,37	1,14	5,72	2,59	1,24

Tabella 9.3.1 - Range di variazione composizionale degli elementi maggiori (wt %) e minori (wt %) all'interno della popolazione complessiva di campioni prelevati a 1 m; suddivisione tra i campioni limo-argillosi e sabbiosi

Come precedentemente detto, i risultati delle analisi chimiche realizzate per i campioni della Valle del Mezzano sono stati divisi in due classi "limi-argille" e "sabbie" in relazione della differenza tessiturale che caratterizza questi terreni.

Differenze di concentrazioni tra le due popolazioni le si notano nelle medie della SiO₂% (maggiore nelle sabbie) dovuta alla maggior presenza di quarzo nelle sabbie; differenza in Al₂O₃% e Fe₂O₃% (maggiore nei limi-argille) in conseguenza della dell'alta percentuale di fillosilicati nella popolazione limi-argille.

In fondo alla tabella è riportato il contenuto in (per cento in peso) di sostanza organica presente nei campioni di terreno. Questo valore è stato determinato tramite la metodologia "semi-quantitative methods for the determination of organic matter" descritta nei "Methods for the determination of total organic carbon (toc) in soils and sediments" dell' ERASC (Ecological Risk Assessment Support Center Office of Research and Development US. Environmental Protection Agency).

Tale metodologia prevede la determinazione della sostanza organica tramite la misura della variazione di peso dopo la distruzione della materia organica in muffola a 440 °C di circa 1g di campione.

Anche se il valore della SOrg è di tipo semiquantitativo, è utile per avere un'idea delle differenze sostanziali in contenuto in sostanza organica tra i suoli "limo-argillosi" e quelli "sabbiosi", infatti osservando i valori medi si osserva che i primi hanno circa il 10% di SOrg in più rispetto ai secondi.

Come per gli altri siti di studio anche per i dati chimici del Mezzano sono stati rielaborati in una matrice di correlazione.

	SiO ₂ %	TiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO%	MgO%	CaO%	Na ₂ O%	K ₂ O%	P ₂ O ₅ %	LOI	SOrg%
SiO ₂ %	1											
TiO ₂ %	0,28	1										
Al ₂ O ₃ %	-0,43	0,51	1									
Fe ₂ O ₃ %	-0,54	0,39	0,87	1								
MnO%	-0,19	-0,56	-0,72	-0,46	1							
MgO%	-0,30	-0,42	-0,09	-0,07	0,16	1						
CaO%	-0,16	-0,71	-0,79	-0,67	0,85	0,22	1					
Na ₂ O%	0,65	0,06	-0,58	-0,60	0,17	0,00	0,14	1				
K ₂ O%	-0,45	0,49	0,99	0,86	-0,69	-0,06	-0,76	-0,58	1			
P ₂ O ₅ %	-0,32	-0,01	0,51	0,60	-0,36	-0,21	-0,36	-0,54	0,45	1		
LOI	-0,86	-0,53	0,00	0,20	0,54	0,23	0,48	-0,42	0,01	0,16	1	
SOrg%	-0,25	0,43	0,80	0,72	-0,61	-0,04	-0,74	-0,13	0,80	0,46	-0,11	1

Tabella 9.3.2 - Matrice di correlazione relativa ai campioni prelevati alla profondità di 1 m della popolazione "limi-argille". In grassetto vengono evidenziate le correlazioni, sia positive che negative, caratterizzate da un coefficiente il cui valore assoluto è ≥ 7 e ≤ -7 .

	SiO ₂ %	TiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO%	MgO%	CaO%	Na ₂ O%	K ₂ O%	P ₂ O ₅ %	LOI	SOrg%
SiO ₂ %	1											
TiO ₂ %	0,11	1										
Al ₂ O ₃ %	0,38	0,02	1									
Fe ₂ O ₃ %	-0,16	0,52	0,65	1								
MnO%	-0,90	0,03	-0,52	0,01	1							
MgO%	-0,80	-0,17	-0,41	0,04	0,57	1						
CaO%	-0,89	-0,15	-0,75	-0,24	0,90	0,74	1					
Na ₂ O%	0,94	0,03	0,26	-0,30	-0,84	-0,75	-0,79	1				
K ₂ O%	0,40	-0,11	0,96	0,56	-0,54	-0,43	-0,74	0,23	1			
P ₂ O ₅ %	-0,10	0,64	-0,52	-0,05	0,32	-0,05	0,30	-0,06	-0,59	1		
LOI	-0,99	-0,14	-0,51	0,02	0,91	0,81	0,95	-0,91	-0,52	0,15	1	
SOrg%	-0,39	-0,32	0,22	0,08	0,44	-0,09	0,24	-0,30	0,19	-0,06	0,34	1

Tabella 9.3.3- Matrice di correlazione relativa ai campioni prelevati alla profondità di 1 m della popolazione "sabbie". In grassetto vengono evidenziate le correlazioni, sia positive che negative, caratterizzate da un coefficiente il cui valore assoluto è ≥ 7 e ≤ -7 .

Dall'osservazioni delle matrici di correlazioni è possibile notare i valori superiori a 0,7 tra gli ossidi Fe₂O₃%, K₂O% e quella di tutti e due con l'ossido di alluminio, che sono indicatori dei minerali argillosi presenti nei terreni della popolazione "limi-argille".

Un'anticorrelazione è invece presente nella popolazione "sabbie" tra SiO₂% e MgO%, CaO%; dovuta alla presenza predominante di quarzo e feldspati sodici rispetto ai carbonati.

Le matrici di correlazione mostrano anche una correlazione tra $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$, $\text{K}_2\text{O}\%$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\%$ con il contenuto di sostanza organica, questo però solo per i “limi-argille”. Tale correlazione può far pensare che vi sia un’affinità della sostanza organica con la frazione argillosa del terreno.

I grafici a dispersione ci possono aiutare a capire meglio le differenze chimiche dei suoli del Mezzano.

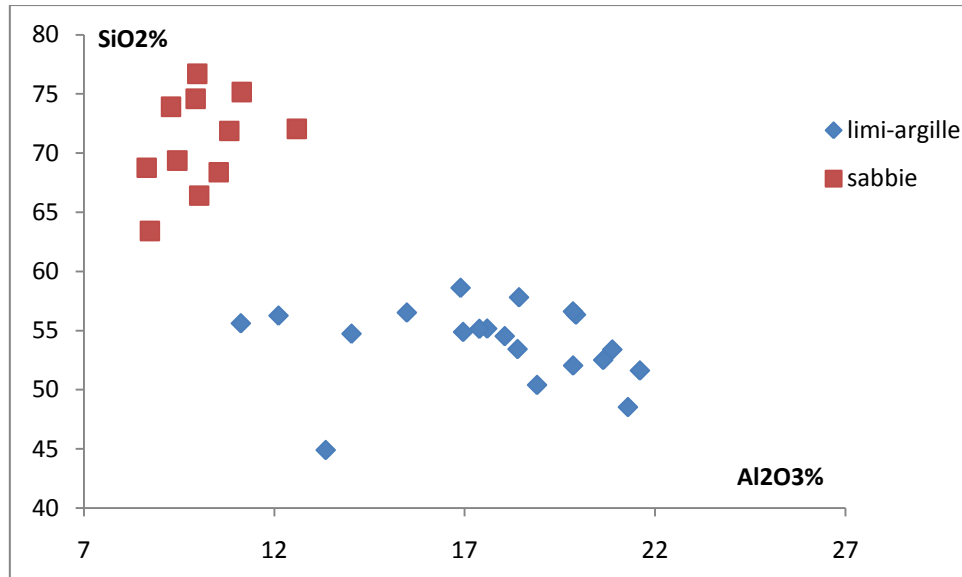


Figura 9.3.1 – Diagramma di correlazione $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ % in peso, per i campioni profondi dei suoli limo-argillosi e sabbiosi

Netta differenza in contenuto di $\text{SiO}_2\%$ tra le due famiglie di concentrazioni, infatti i suoli limo-argillosi non superano mai il contenuto in silice del 59%. Parallelamente i campioni sabbiosi non superano il contenuto in Al_2O_3 del 13%.

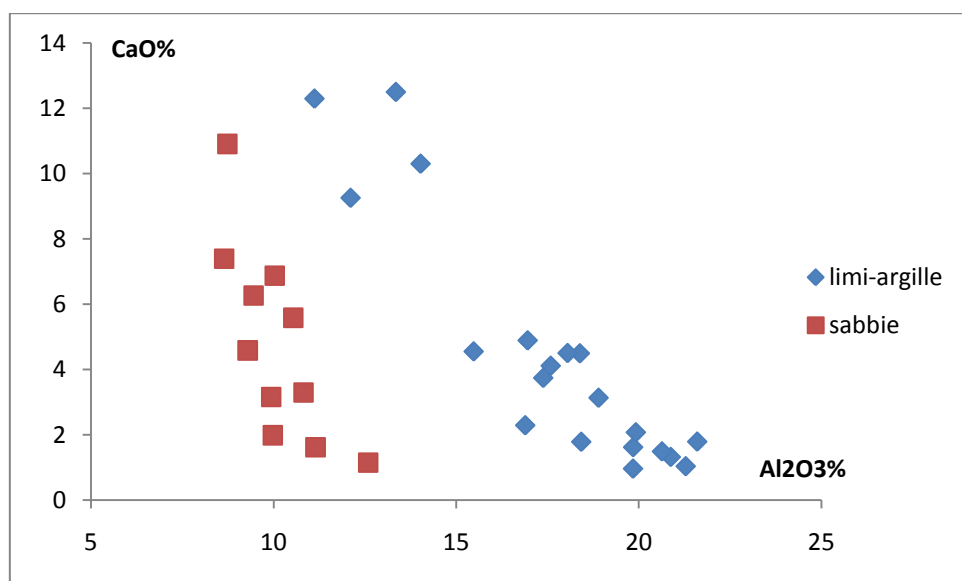


Figura 9.3.2 – Diagramma di correlazione $\text{CaO - Al}_2\text{O}_3$ % in peso, per i campioni profondi dei suoli limo-argillosi e sabbiosi

Netta la correlazione negativa tra gli ossidi CaO e Al₂O₃ in tutte e due i tipi di terreno. E' presente poi un raggruppamento di 4 campioni appartenenti alla popolazione "limi-argille" con valori alti, e discordanti con gli altri, di CaO. Questi 4 campioni sono differenti dagli altri sostanzialmente perché sono dei suoli maggiormente limosi rispetto a quelli del resto della popolazione.

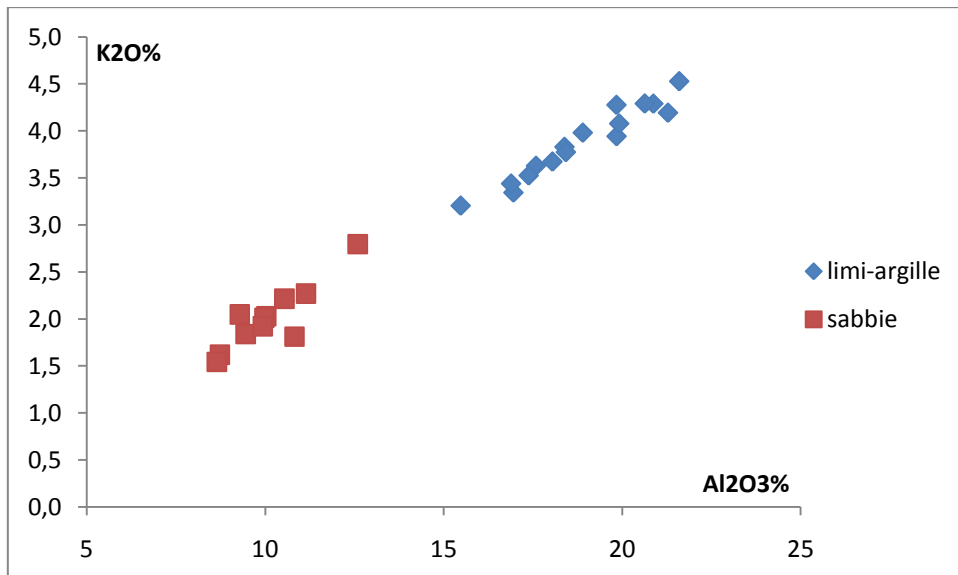
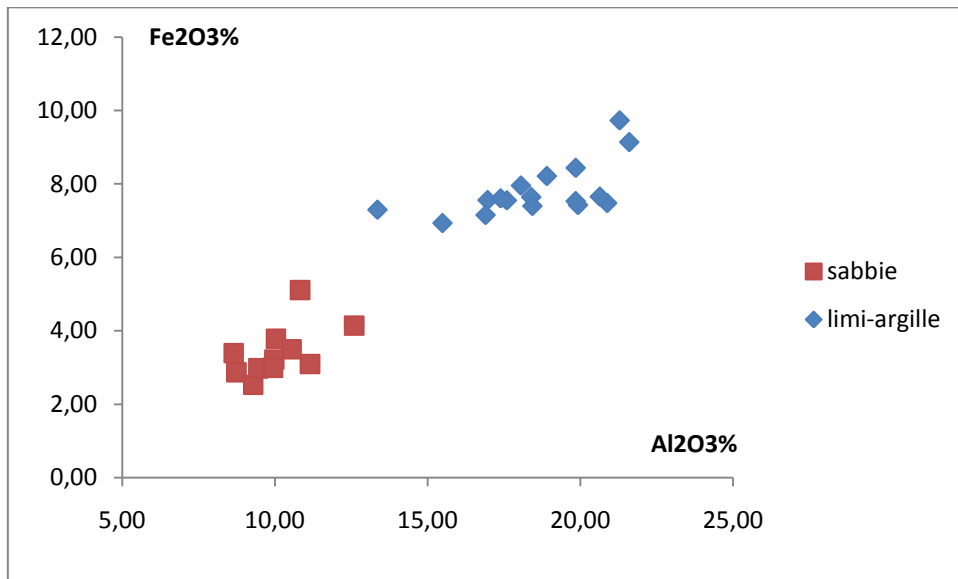


Figura 9.3.3 – Diagrammi di correlazione Fe₂O₃ e K₂O % in peso rispetto al Al₂O₃% in peso, per i campioni profondi

Correlazione positiva evidente fra l'ossido di alluminio e quelli di potassio e ferro, solo nei suoli "limo-argillosi" come evidenzia il grafico... e correlazione positiva di tutti e tre gli ossidi con il contenuto della sostanza organica S_{Org}%.

Conseguentemente, risulta una correlazione negativa tra la S_{Org}% e la SiO₂%, in conferma della concentrazione della sostanza organica nei suoli più argillosi.

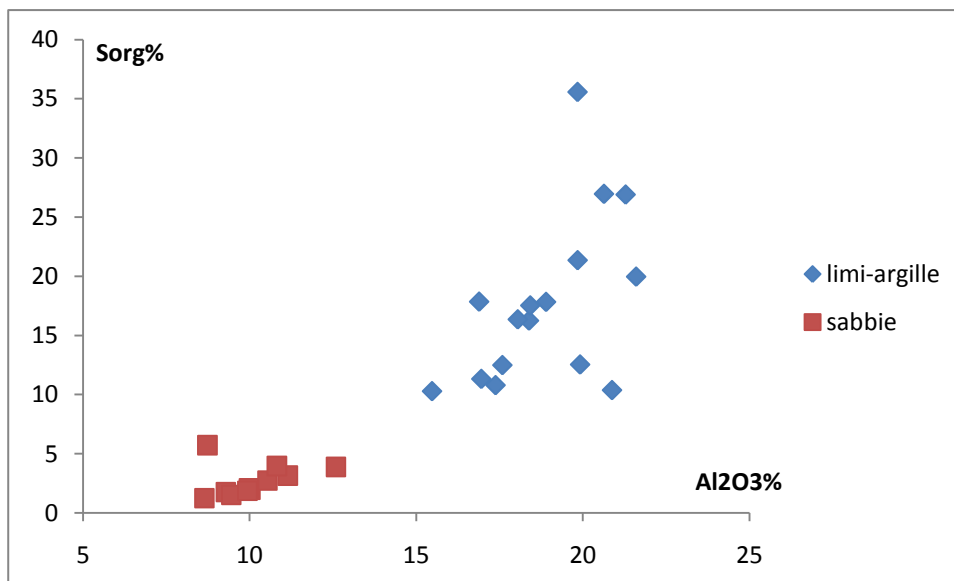


Figura 9.3.4 – Diagramma di correlazione contenuto sostanza organica - Al₂O₃ % in peso, per i campioni profondi dei suoli limo-argillosi e sabbiosi

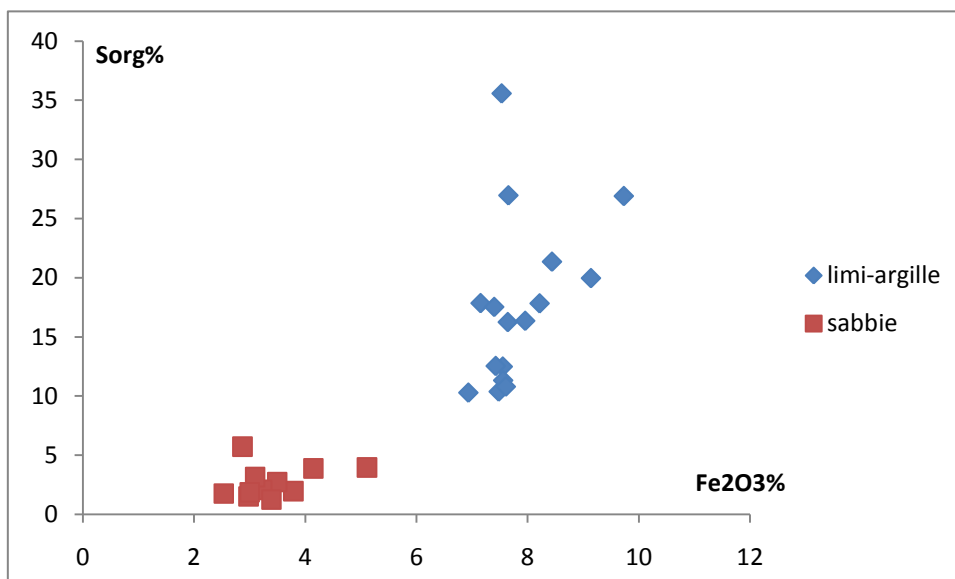


Figura 9.3.5 – Diagramma di correlazione contenuto sostanza organica - Fe₂O₃ % in peso, per i campioni profondi dei suoli limo-argillosi e sabbiosi

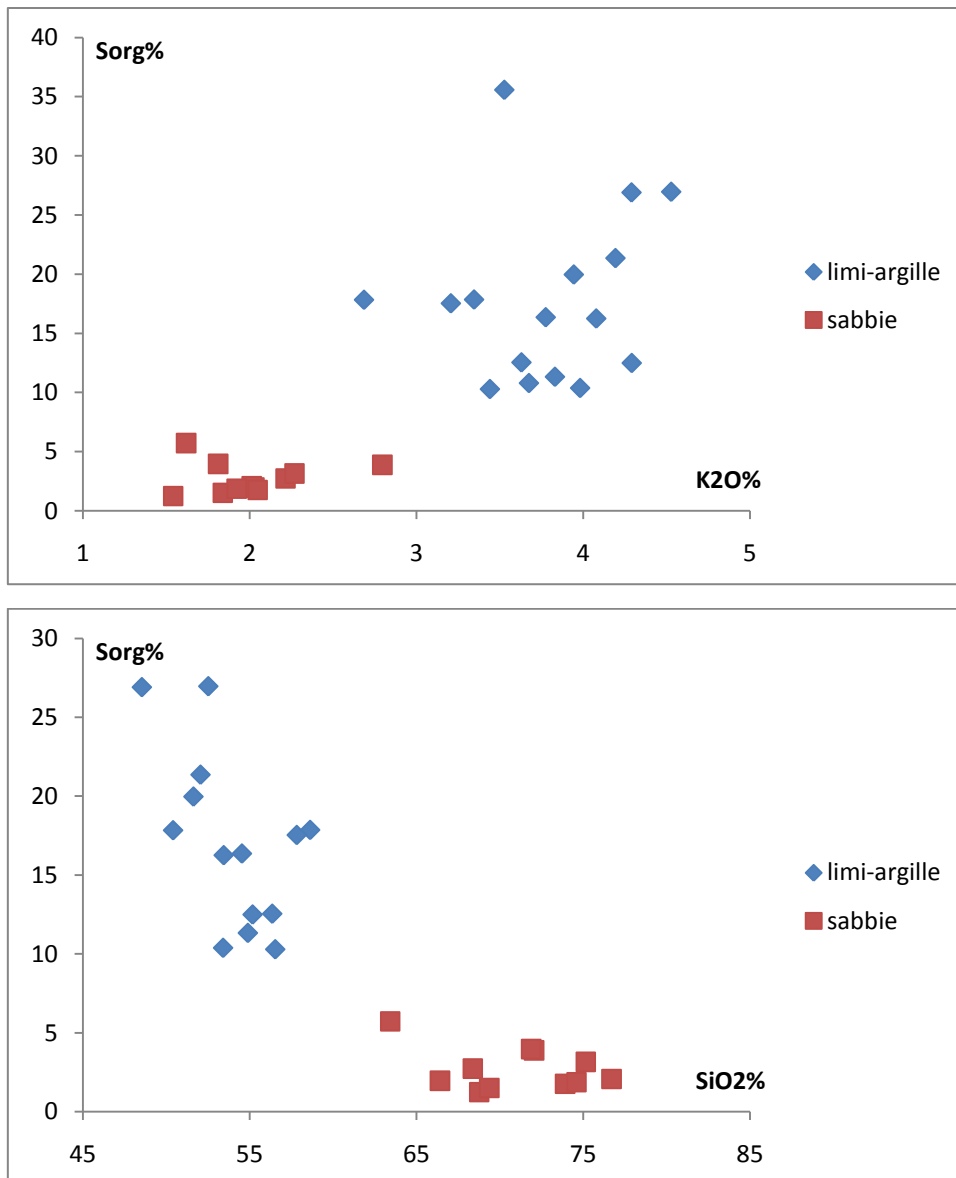


Figura 9.3.6 – Diagrammi di correlazione contenuto sostanza organica – K₂O e SiO₂% in peso, per i campioni profondi dei suoli limo-argillosi e sabbiosi

9.3.1) Contenuto in metalli pesanti

I risultati delle analisi XRF su i campioni profondi della Valle del Mezzano, mostrano valori di concentrazioni in metalli pesanti relativamente maggiori rispetto l'andamento generale dei dati osservati negli altri siti.

Come si osserva nella tabella 9.3.1.1 il tenore di fondo dei metalli pesanti è decisamente maggiore nei sedimenti più fini e tra di essi il metallo più abbondante è il Cr.

Sabbie	Tenore di fondo		Media	Max	Min
Cr	162	93	131	163	90
Ni	56	21	39	57	19
V	67	49	59	67	49

Argille-Limo	Tenore di fondo		Media	Max	Min
Cr	251	182	204	253	181
Ni	139	72	98	140	70
V	154	86	128	156	79

Tabella. 9.3.1.1– tenore di fondo dei metalli pesanti Cr, Ni e V rilevati dalle analisi dei campioni profondi.

Considerando tutti i campioni prelevati ne Mezzano, vi è una correlazione positiva superiore a 0,7 tra Cr, Ni e V con gli ossidi Al_2O_3 , K_2O , Fe_2O_3 e TiO_2 . Di seguito vengono mostrati come esempio i grafici binari di dispersione che mostrano le correlazioni dei metalli con l' Al_2O_3 . Simili sono i grafici che riportano anche gli altri ossidi.

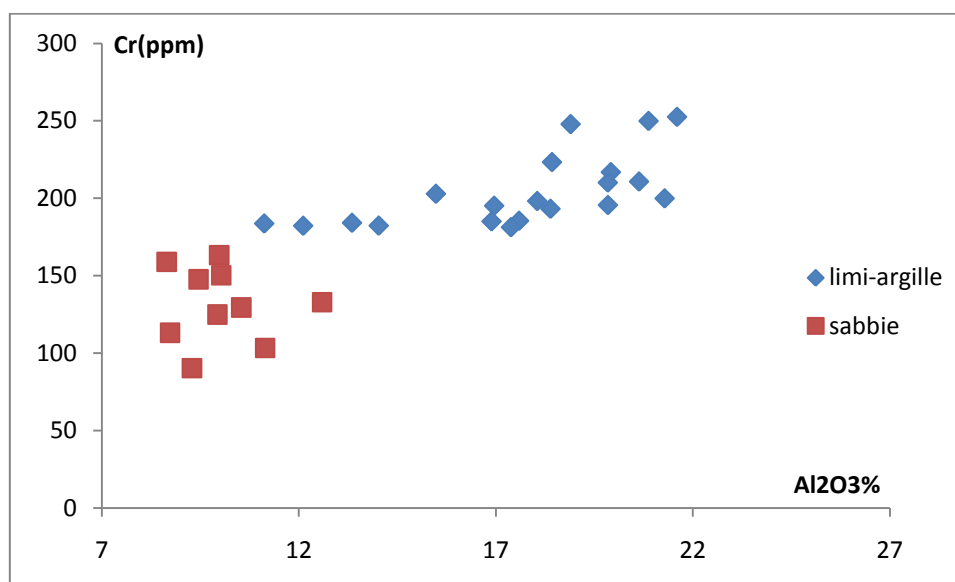


Figura 9.3.7 – Diagrammi di correlazione Cr (ppm) – Al_2O_3 % in peso, per i campioni profondi dei suoli limo-argillosi e sabbiosi

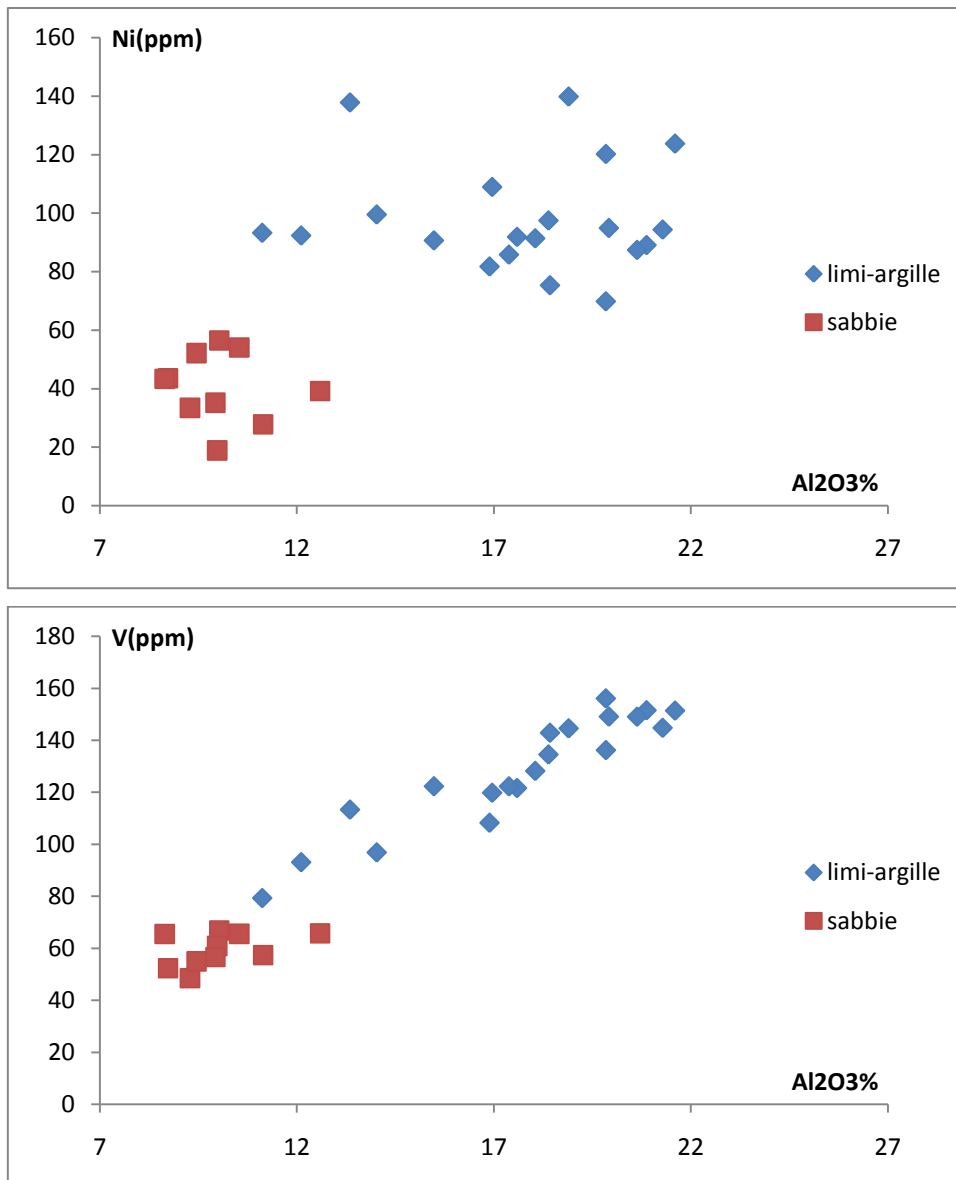


Figura 9.3.8 – Diagrammi di correlazione Cr e V (ppm) – Al₂O₃% in peso, per i campioni profondi dei suoli limo-argillosi e sabbiosi

Come già visto negli altri siti di campionamento, il rapporto metallo/ Al₂O₃ e Cr,Ni/V sono utili indicatori geochimici della differenza granulometrica del suolo.

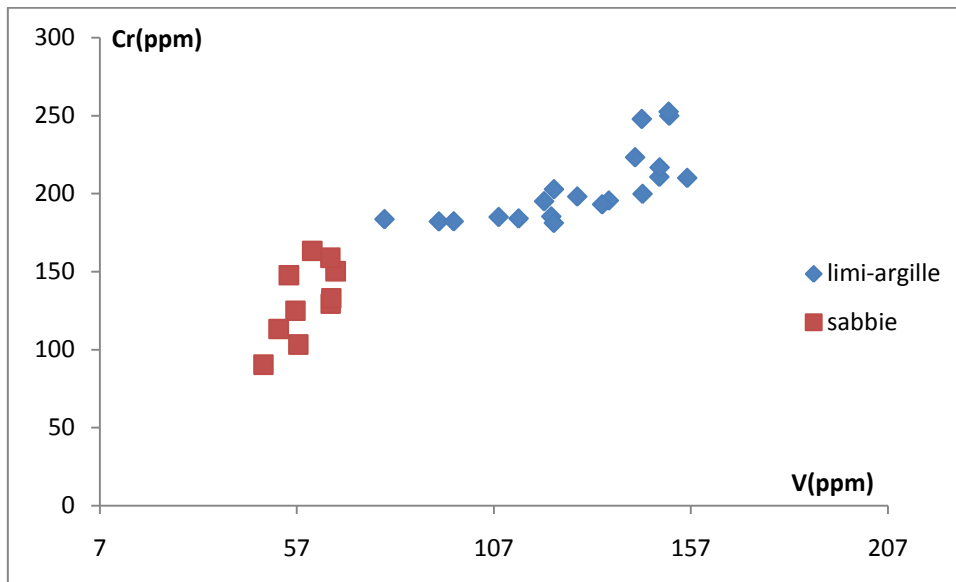
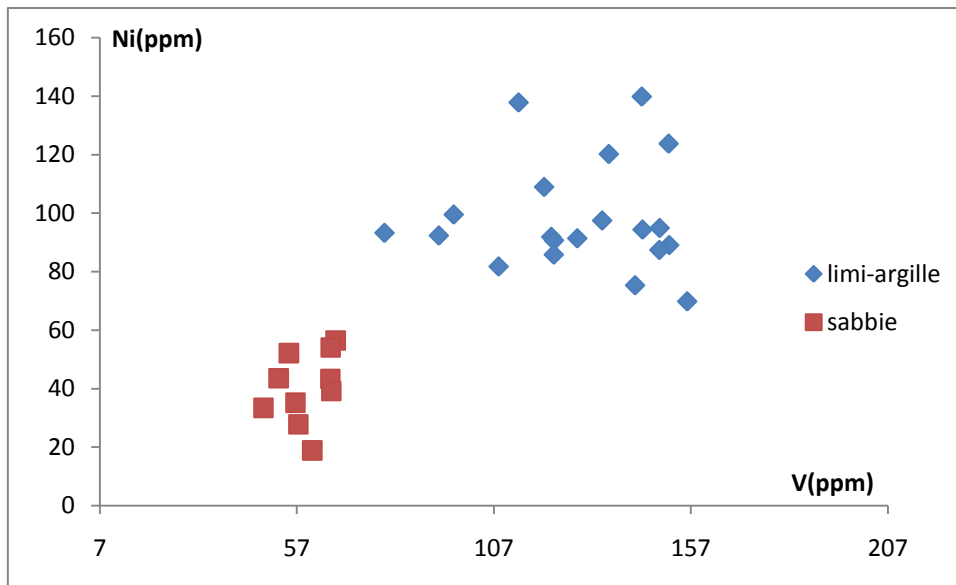


Figura 9.3.9 – Diagrammi di correlazione Cr e Ni (ppm) – rispetto il V (ppm), per i campioni profondi dei suoli limo-argillosi e sabbiosi

9.4 - Analisi XRF dei campioni superficiali

Come per gli altri siti di studio, per ogni foro di sondaggio, sono stati prelevati oltre, ad un campione alla profondità di 1m (media) per verificare il tenore di fondo dei metalli pesanti, anche un campione superficiale per verificare le potenziali anomalie dovute a sorgenti antropiche.

La Valle del Mezzano è un'ex area palustre, che ha subito una bonifica artificiale qualche decennio fa. Tutto ciò ha prodotto la formazione di un suolo con tessitura media limo-argillosa ricchissima in torba in superficie. Dopo la bonifica l'intera area è stata adibita ad un'intensa attività agricola cerealicola e ad ortaggi, determinando un rimescolamento continuo dei sedimenti più superficiali.

Questi due fattori, come poi si vedrà nella descrizione dei dati chimici, hanno sicuramente influenzato il chimismo del profilo superficiale dei suoli. A prova di questo fatto (come si può vedere nei grafici a dispersione) i valori dei campioni superficiali (vedi tabella) tendono ad essere più disomogenei di quelli profondi e mostrano una maggiore dispersione. Metro per verificare questa differenza è la deviazione standard, vedi tabella 9.4

Sabbie	superficiali	profondi	Limi-argille	superficiali	profondi
SiO2%	7,0	4,1	SiO2%	3,1	3,0
TiO2%	0,1	0,2	TiO2%	0,1	0,1
Al2O3%	1,1	1,1	Al2O3%	1,2	3,0
Fe2O3%	0,9	0,7	Fe2O3%	0,6	1,3
MnO%	0,0	0,0	MnO%	0,0	0,0
MgO%	0,7	0,3	MgO%	0,3	0,6
CaO%	3,7	3,0	CaO%	2,4	3,7
Na2O%	0,4	0,3	Na2O%	0,1	0,3
K2O%	0,2	0,3	K2O%	0,3	0,7
P2O5%	0,1	0,0	P2O5%	0,1	0,0
LOI	2,6	2,1	LOI	2,1	2,0
SG	7,0	1,4	SG	10,1	8,7

Tabella 9.4 – deviazioni standard per gli elementi maggiori determinati sui campioni superficiali

La tabella sovrastante mostra le deviazioni standard in confronto tra i dati chimici dei campioni profondi e quelli superficiali. Si nota la netta differenza nel valore della SiO₂ per i campioni sabbiosi (superficiali deviazione standard = 7, profondi = 3,1;). Indicativamente si può dire che mediamente i campioni superficiali, per quando riguarda le sabbie, hanno una deviazione standard maggiore; mentre sembra essere maggiore quella dei campioni profondi per quando riguarda i limi-argille.

Come per quelli profondi la suddivisione principale che si ha per i dati chimici è quella tra i valori dei suoli sabbiosi e quelli dei suoli limo-argillosi.

Elementi	Popolazione totale			Limi-argille			Sabbie		
	Max	Media	Min	Max	Media	Min	Max	Media	Min
SiO ₂ %	70,15	53,03	44,76	58,14	51,22	44,76	70,15	60,09	51,09
TiO ₂ %	0,85	0,70	0,34	0,85	0,73	0,62	0,68	0,57	0,34
Al ₂ O ₃ %	20,53	16,91	10,76	20,53	17,85	15,01	14,33	13,26	10,76
Fe ₂ O ₃ %	8,33	6,71	3,22	8,33	7,14	5,99	6,41	5,01	3,22
MnO%	0,20	0,08	0,03	0,20	0,08	0,04	0,13	0,08	0,03
MgO%	4,16	3,08	1,81	4,04	3,09	2,58	4,16	3,03	1,81
CaO%	13,47	6,89	1,45	13,47	6,69	2,04	12,32	7,69	1,45
Na ₂ O%	1,75	0,66	0,36	0,81	0,53	0,36	1,75	1,16	0,75
K ₂ O%	4,31	3,36	2,14	4,31	3,57	2,92	2,89	2,56	2,14
P ₂ O ₅ %	0,65	0,31	0,12	0,51	0,31	0,13	0,65	0,34	0,12
LOI	15,41	8,27	2,43	15,41	8,80	5,15	9,95	6,22	2,43
SOrg%	39,52	20,19	3,21	39,52	21,82	3,93	23,77	9,84	3,21

Tabella 9.4.1 - Range di variazione composizionale degli elementi maggiori (wt %) e minori (wt %) all'interno della popolazione complessiva di campioni superficiali; suddivisione dei campioni in limi-agille e sabbie.

	SiO ₂ %	TiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO%	MgO%	CaO%	Na ₂ O%	K ₂ O%	P ₂ O ₅ %	LOI	SOrg%
SiO ₂ %	1											
TiO ₂ %	-0,75	1										
Al ₂ O ₃ %	-0,66	0,75	1									
Fe ₂ O ₃ %	-0,88	0,85	0,84	1								
MnO%	-0,86	0,86	0,59	0,72	1							
MgO%	-0,76	0,84	0,60	0,64	0,95	1						
CaO%	-0,97	0,77	0,72	0,92	0,79	0,69	1					
Na ₂ O%	0,98	-0,70	-0,74	-0,88	-0,81	-0,69	-0,95	1				
K ₂ O%	-0,24	0,36	0,83	0,42	0,23	0,36	0,30	-0,37	1			
P ₂ O ₅ %	-0,44	0,69	0,59	0,54	0,57	0,62	0,38	-0,43	0,49	1		
LOI	-0,62	0,09	-0,13	0,23	0,50	0,33	0,47	-0,56	-0,41	-0,01	1	
SOrg%	-0,03	-0,34	-0,29	-0,21	0,01	0,04	-0,16	0,02	-0,21	-0,11	-0,51	1

Tabella 9.4.2 - Matrice di correlazione relativa ai campioni prelevati alla profondità di 30-40 cm della popolazione "sabbie". In grassetto vengono evidenziate le correlazioni, sia positive che negative, caratterizzate da un coefficiente il cui valore assoluto è ≥ 7 e ≤ -7 .

	SiO ₂ %	TiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO%	MgO%	CaO%	Na ₂ O%	K ₂ O%	P ₂ O ₅ %	LOI	SOrg%
SiO ₂ %	1											
TiO ₂ %	0,62	1										
Al ₂ O ₃ %	0,29	0,47	1									
Fe ₂ O ₃ %	-0,08	0,34	0,55	1								
MnO%	0,16	0,07	-0,59	-0,33	1							
MgO%	0,39	0,22	-0,47	-0,27	0,85	1						
CaO%	-0,80	-0,75	-0,65	-0,38	0,09	-0,16	1					
Na ₂ O%	0,64	0,13	-0,22	-0,26	0,31	0,54	-0,29	1				
K ₂ O%	0,55	0,65	0,90	0,48	-0,50	-0,31	-0,77	0,01	1			
P ₂ O ₅ %	-0,24	-0,40	0,11	0,26	-0,43	-0,51	0,14	-0,11	0,0	1		
LOI	-0,90	-0,57	-0,47	-0,08	0,02	-0,19	0,70	-0,56	-0,7	0,13	1	
SOrg%	-0,33	-0,34	0,30	0,37	-0,58	-0,66	0,12	-0,24	0,2	0,78	0,14	1

Tabella 9.4.3- Matrice di correlazione relativa ai campioni prelevati alla profondità di 30-40 cm della popolazione "limi-argille". In grassetto vengono evidenziate le correlazioni, sia positive che negative, caratterizzate da un coefficiente il cui valore assoluto è ≥ 7 e ≤ -7 .

Come già fatto per i campioni profondi, si osservano i dati chimici in una matrice di correlazione. In confronto con i profondi si nota alcune differenze tra le matrici di correlazione (tabelle 9.4.2 e 9.4.3):

- La correlazione Al_2O_3 con Fe_2O_3 nei campioni profondi è presente soltanto nei limi-argille, mentre nei superficiali solo nelle sabbie.
- Nei campioni superficiali non vi è correlazione tra Fe_2O_3 e K_2O .
- La correlazione inversa tra SiO_2 e CaO è presente sia nelle sabbie che nei limi argillosi per i campioni superficiali, mentre per i profondi esiste solo nelle sabbie.
- Il contenuto in sostanza organica non presenta correlazioni nei campioni superficiali, mentre nei profondi c'è correlazione positiva con Al_2O_3 , Fe_2O_3 e K_2O , negativa con il CaO .
- Presenza della correlazione tra MgO e MnO nei campioni superficiali e non in quelli profondi.

Per una migliore comprensione della distribuzione dei valori trovati dalle analisi XRF dei campioni superficiali, vengono riportati di seguito i grafici a dispersione delle correlazioni $> 0,7$ o $< -0,7$ tra gli ossidi.

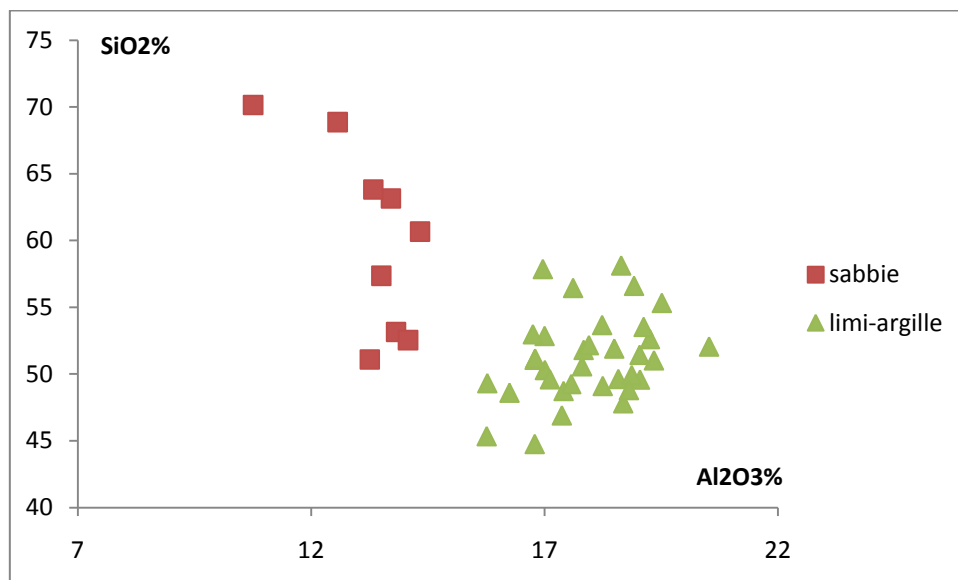


Figura 9.4.1 – Diagramma di correlazione SiO_2 - Al_2O_3 % in peso, per i campioni superficiali

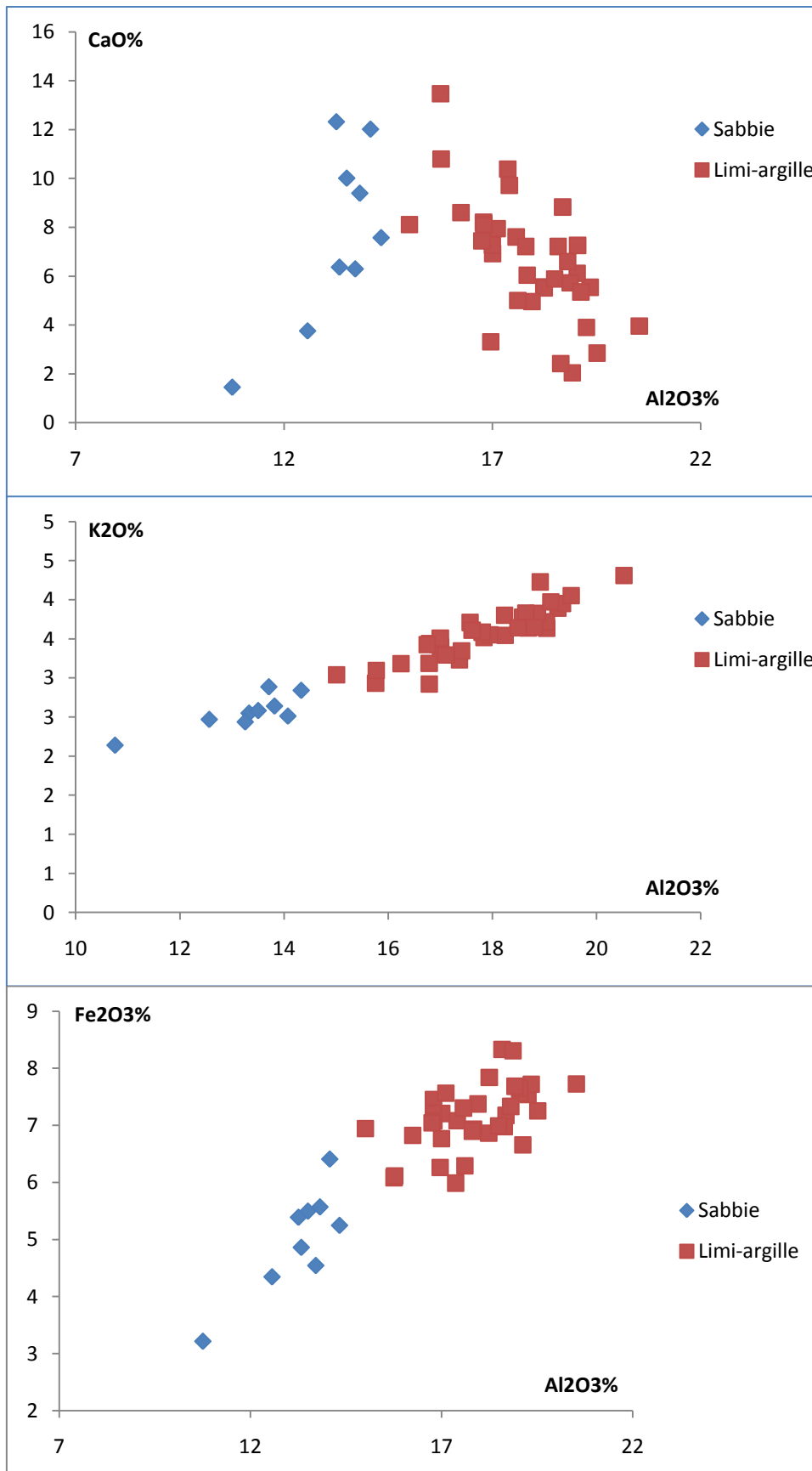


Figura 9.4.2 – Diagrammi di correlazione CaO, K₂O e Fe₂O₃ rispetto all'Al₂O₃ % in peso, per i campioni superficiali

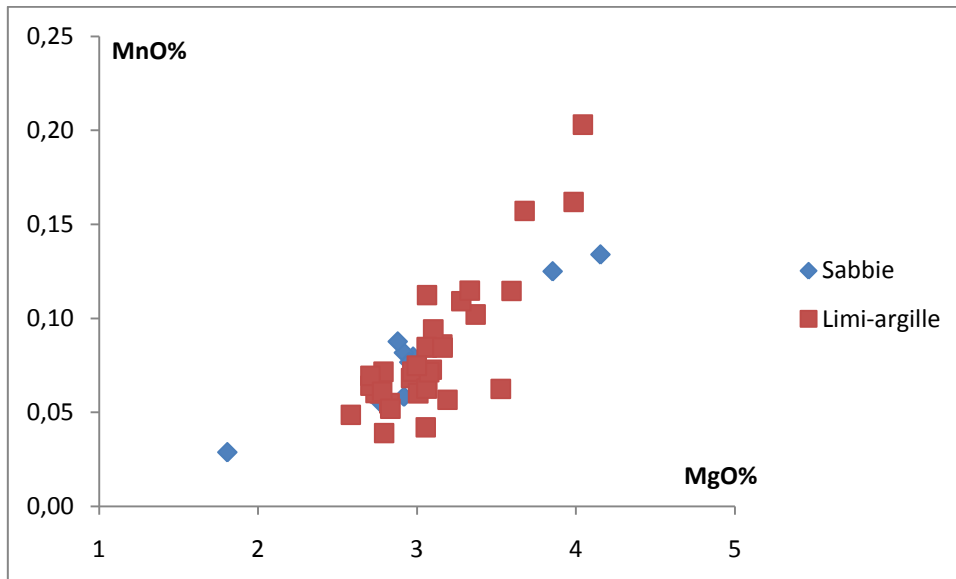


Figura 9.4.3 – Diagramma di correlazione MnO-MgO % in peso, per i campioni superficiali

Quest'ultimo grafico (figura 9.4.3) mostra i valori di MnO% in confronto con l'ossido di magnesio, si può notare come vi sia una correlazione positiva sia per la popolazione delle sabbie che per i limi-argille. Tale rapporto tra i due ossidi può provare l'esistenza di ossidi o idrossidi che si sono arricchiti nel profilo superficiale del suolo.

9.4.1) Contenuto in metalli pesanti

I risultati delle analisi XRF riguardanti il contenuto in metalli pesanti sono brevemente espressi nelle tabelle sottostanti. Come già visto per i campioni profondi, anche per i superficiali vi è un alto tenore di fondo di Cr, Ni e V nei limi-argille e di Cr nelle sabbie.

Sabbie	Tenore di fondo		Media	Max	Min
	max	min			
Cr	207	101	143	260	90
Ni	97	24	39	57	19
V	91	55	64	108	49

Argille-Limo	Tenore di fondo		Media	Max	Min
	max	min			
Cr	233	179	217	254	169
Ni	154	71	132	182	68
V	136	113	129	153	107

Tabella. 9.4.3 – tenore di fondo dei metalli pesanti Cr, Ni e V rilevati dalle analisi dei campioni superficiali.

Sabbie	Cr	Ni	V
Cr (ppm)	1		
Ni (ppm)	0,64	1	
V(ppm)	0,79	0,82	1
SiO₂(wt%)	-0,52	-0,96	-0,80
TiO₂(wt%)	0,91	0,81	0,90
Al₂O₃(wt%)	0,70	0,74	0,88
Fe₂O₃(wt%)	0,67	0,86	0,96
MnO(wt%)	0,71	0,90	0,71
MgO(wt%)	0,73	0,86	0,67
CaO(wt%)	0,58	-0,93	-0,89
Na₂O(wt%)	-0,49	-0,94	-0,80
K₂O(wt%)	0,44	0,41	0,49
P₂O₅(wt%)	0,69	0,60	0,50
LOI	-0,18	0,48	0,05
Sorg (wt%)	0,09	-0,10	-0,39

Limi-argille	Cr	Ni	V
Cr (ppm)	1		
Ni (ppm)	0,53	1	
V(ppm)	0,72	0,41	1
SiO₂(wt%)	0,05	-0,72	-0,08
TiO₂(wt%)	0,40	-0,35	0,47
Al₂O₃(wt%)	0,51	-0,01	0,65
Fe₂O₃(wt%)	0,45	0,28	0,35
MnO(wt%)	-0,08	-0,06	-0,33
MgO(wt%)	0,05	-0,17	-0,28
CaO(wt%)	-0,29	0,50	-0,20
Na₂O(wt%)	-0,29	-0,58	-0,46
K₂O(wt%)	0,44	-0,29	0,56
P₂O₅(wt%)	-0,20	0,01	-0,38
LOI	-0,22	0,54	-0,14
Sorg (wt%)	-0,07	0,12	-0,09

Tabella 9.5.1 – matrici di correlazioni che mostrano le correlazioni esistenti tra i metalli pesanti Cr, Ni e V.

Le tabelle 9.5 e 9.5.1 mostrano i coefficienti di correlazione per i Cr, Ni e V rispetto agli elementi maggiori. Si può notare come vi sono soltanto 2 correlazioni possibili nella popolazione dei dati “limi-argille” (correlazione positiva tra Cr e V, e negativa tra Ni e SiO₂).

Vi sono invece numerose correlazioni nel gruppo di dati della popolazione “sabbie”. Interessanti sono i valori sopra allo 0,7 per le correlazioni di Cr, Ni e V con gli ossidi di alluminio, ferro e magnesio. Valore del coefficiente inferiori allo - 0,7 si realizzano tra i metalli pesanti e la SiO₂, Na₂O e CaO.

Di seguito sono rappresentati alcuni grafici che mostrano l’andamento delle correlazioni citate prima



Figura 9.4.4 – Diagramma di correlazione V (ppm)-Al₂O₃ % in peso, per i campioni superficiali

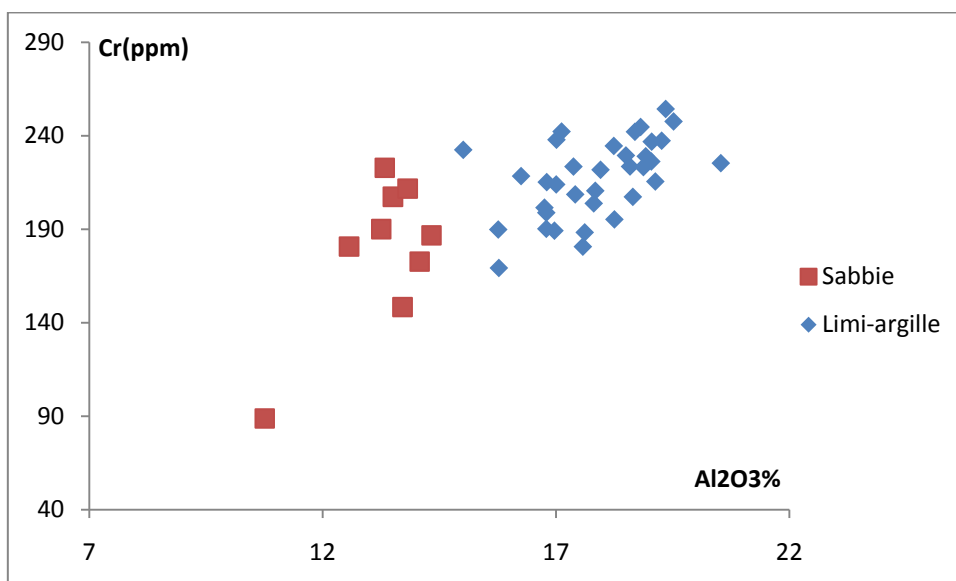
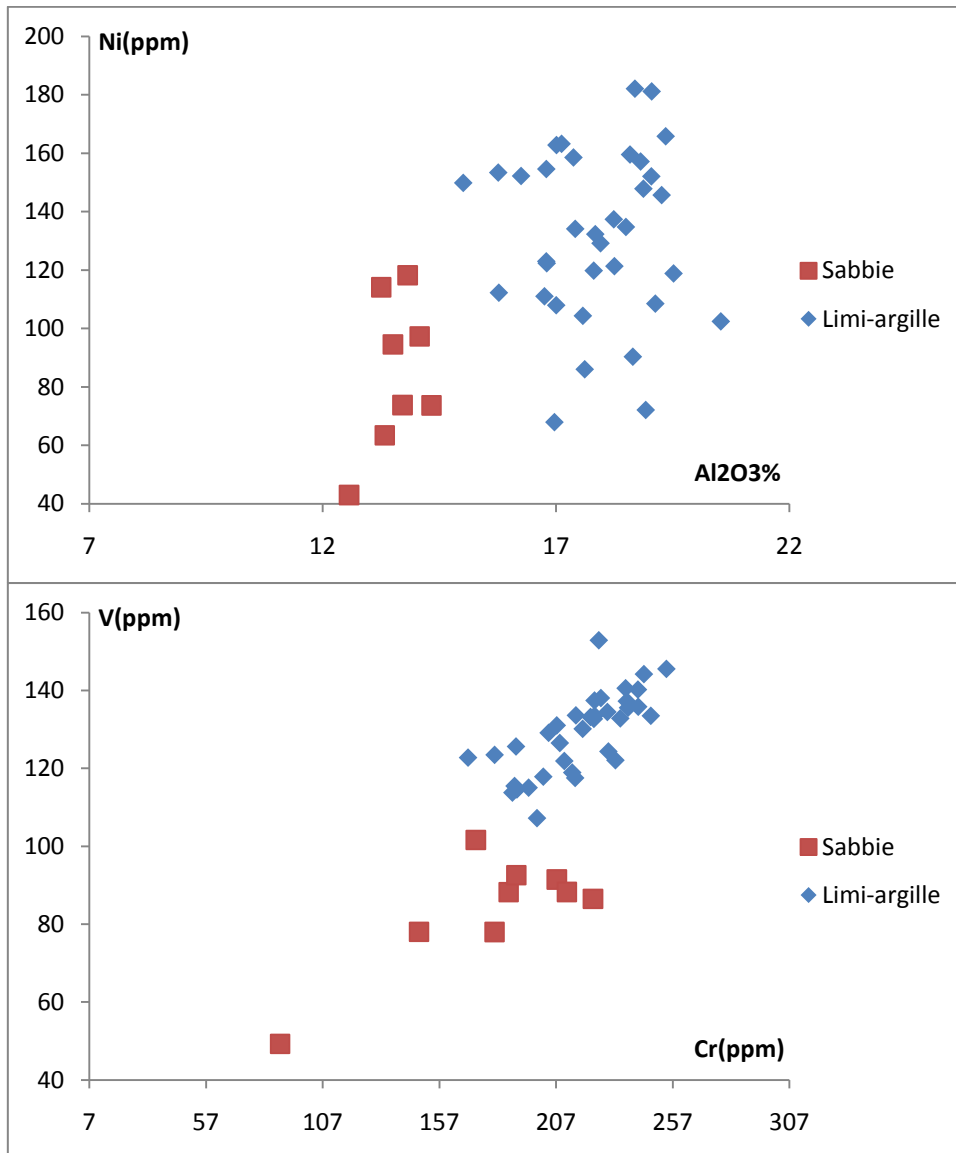


Figura 9.4.5 – Diagramma di correlazione Cr (ppm)-Al₂O₃ % in peso, per i campioni superficiali



. Figura 9.4.6 – Diagrammi di correlazione Ni e V (ppm) rispetto all'Al₂O₃ % in peso, per i campioni superficiali

9.5 - Analisi dell'estratto in acqua regia

Al fine di verificare la mobilità dei metalli pesanti presenti nei suoli del Mezzano, sono stati effettuati dei test di estrazione su alcuni campioni superficiali.

La matrice dei suoli della Valle del Mezzano è molto complessa in quanto è costituita da una notevole percentuale di sostanza organica, la quale crea notevoli problematiche analitiche e di preparazione del campione. Normalmente il contenuto di sostanza organica in un suolo (ad esempio un suolo franco) presenta al massimo un 10% di sostanza organica, i suoli del Mezzano arrivano ad avere anche il 40% di sostanza organica. La procedura analitica prevede la distruzione del materiale organico tramite ossigenazione con circa 20ml di H₂O₂ (di qualità superpura, per evitare contaminazioni), nel caso dei suoli del Mezzano non sono sufficienti e vi è la necessità di usare quantitativi quasi 5 volte superiori, determinando una potenziale fonte di contaminazione da parte di metalli pesanti presenti nell'acqua ossigenata. Inoltre l'utilizzo di quantità elevate di acqua ossigenata determina la formazione di effervescenze che possono produrre la perdita di parte del campione. Visto queste problematiche, si è realizzata l'estrazione soltanto sui campioni di suolo che presentano le maggiori concentrazioni totali (misurate con l'XRF) di Cr, Ni e V.

	media	max	min
V (ppm)	33,2	50,3	11,7
Cr (ppm)	111,8	157,2	42,5
Ni (ppm)	112,6	166,4	21,1

Tabella 9.5.1 – valori massimi, minimi e medi dei metalli pesanti estratti in acqua regia per i campioni superficiali

La tabella 9.5.1 mostra le concentrazioni medie di Cr, Ni e V estratti in acqua regia. Risulta evidente come per il Cr e il Ni i valori medi sono decisamente più elevati di ciò che è stato misurato per i campioni delle altre aree di studio. In conformità con ciò che è stato evidenziato per le estrazioni dei campioni di Vigarano Mainarda, Ferrara e Argenta, il Ni risulta essere il metallo pesante più mobile e il vanadio quello più resistente all'attacco con acqua regia (vedi tabella 9.5.2).

	media xrf (superficiali)	media ICP-MS (estratto)	diff-media	% estratto
Cr (ppm)	206,9	33,2	85,1	72,3
Ni (ppm)	122,9	111,8	10,2	7,3
V (ppm)	118,3	112,6	95,1	46,5

Tabella 9.5.1 – Risultati analisi con ICP-MS dei metalli pesanti estratti in acqua regia in confronto ai risultati misurati sul campione totale con la tecnica XRF.

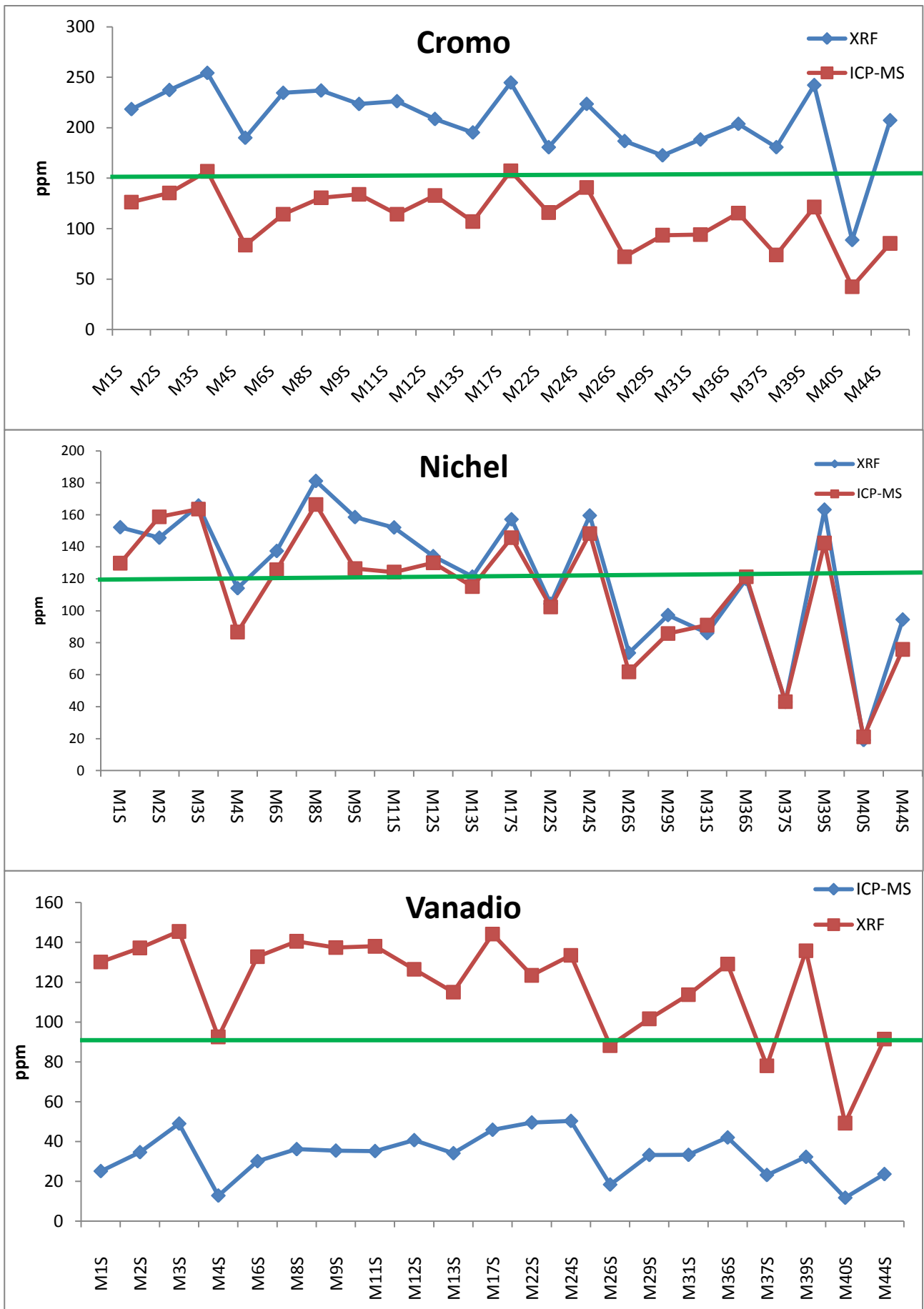


Tabella 9.5.2 – confronto fra contenuto totale (XRF) e quello estratto in acqua regia misurato con l'ICP-MS dei metalli Cr, Ni e V. In verde la concentrazione del metallo pesante fissato dalla legge 152 del 206 per i siti verdi, pubblico e residenziale

Vista la già elevata concentrazione totale di nichel, risulta elevata anche la sua concentrazione nell'estratto in acqua regia. Questo produce che ben 12 campioni su 21 analizzati dopo l'estrazione superano i valori soglia della legge n°152 del 2006 (M1, M2, M3, M6, M8, M9, M11, M12, M17, M24, M36, M39).

Per quanto riguarda il Cr a superare il valore soglia di 150 ppm sono i campione M3 e M17.

Il vanadio vista la sua ristretta mobilità non presenta valori di concentrazioni nell'estratto anomali.

9.6 – Contenuto salino dei suoli.

Una delle possibili fonti antropiche di metalli pesanti nei suoli agricoli, sono i fertilizzanti.

I fertilizzanti sono dei prodotti, utilizzati in agricoltura e giardinaggio, che permettono di creare, conservare o aumentare la fertilità del terreno. Secondo il tipo di miglioramento che conferiscono al suolo, i fertilizzanti si distinguono come: concimi (arricchiscono il terreno in uno o più elementi nutritivi), ammendanti (migliorano le proprietà fisiche del terreno modificandone la struttura o la tessitura) e correttivi (modificano il pH dei terreni anomali, spostando il ph verso la neutralità).

Bisogna ricordare inoltre che i prodotti azotati e fosfatici, possono contaminare le acque superficiali o profonde e stimolare lo sviluppo di alghe determinando l'eutrofizzazione della risorsa idrica.

Visto l'elevato contenuto in metalli pesanti nei suoli della Valle del Mezzano è facile chiedersi se queste concentrazioni siano correlabili ad un apporto di metalli pesanti da parte dei fertilizzanti.

Il contenuto salino dei suoli è naturalmente caratterizzato da apporti di anioni e cationi da parte delle acque superficiali e di falda. Nell'epoca moderna, la principale fonte di questi ioni è dovuta allo spargimento di fertilizzanti azotati e fosfatici da parte degli agricoltori. Considerando ciò, è possibile usare il contenuto salino come misura della fertilizzazione chimica dei suoli.

Dopo aver riscontrato un contenuto in Ni e Cr nei suoli agricoli del Mezzano, decisamente più elevato rispetto alle altre zone ferraresi, abbiamo cercato di verificare se vi sia una correlazione tra il contenuto in metalli pesanti e il contenuto di sali (floruri, cloruri, nitriti, nitrati e solfati) nei suoli.

La determinazione di questi sali è realizzabile tramite una misura indiretta, ovvero tramite la determinazione del contenuto dai sali solubili in acqua. Il metodo utilizzato per realizzare l'estratto acquoso (come previsto dal supplemento ordinario alla gazzetta ufficiale dello Stato serie generale n.248 del 21/10/1999) consiste nella determinazione del contenuto dei sali presenti in un estratto acquoso del suolo. Tale estratto è stato preparato mescolando 30 grammi di campione di terra a 150 ml di acqua deionizzata (rapporto suolo – acqua 1:5). Dopo una notte di riposo la soluzione torbida è stata filtrata su filtro di carta e analizzata tramite l'utilizzo del cromatografo ionico.

Nella tabella sottostante sono riportate le concentrazioni in mg/l degli ioni analizzati su 22 campioni di suolo del Mezzano. I campioni analizzati sono i superficiali e profondi di 11 punti di prelievi realizzati nella valle.

	Fluoruri (mg/l)	Cloruri (mg/l)	Nitriti (mg/l)	Nitrati (mg/l)	Solfati (mg/l)
M1P	1,8	3127,6	1,2	1,1	3162,3
M1S	1,6	100,7	0,0	163,8	4325,2
M4P	3,2	830,2	1,6	13,4	1230,0
M4S	10,0	24,9	0,0	72,3	457,7
M13P	0,9	478,6	0,0	1,7	5574,6
M13S	1,2	34,0	0,0	259,9	4609,4
M22P	1,4	242,8	0,0	0,0	6483,7
M22S	1,6	120,8	0,0	409,8	3864,4
M26P	0,3	0,0	0,0	92,7	1452,4
M26S	6,5	14,6	0,0	165,3	179,2
M29P	7,5	55,9	1,0	2,2	6543,0
M29S	2,1	37,6	0,0	480,4	4915,9
M36P	6,1	5978,3	0,0	0,0	11142,3
M36S	4,3	323,2	1,2	189,6	6036,8
M37P	3,6	4,1	0,0	14,2	3968,7
M37S	5,3	11,3	0,0	101,7	96,4
M39P	1,8	544,9	0,0	77,8	1498,5
M39S	2,9	59,5	0,0	46,8	4176,0
M40P	2,4	1,9	0,0	16,4	3044,5
M40S	1,3	14,7	0,0	165,4	190,2
M43P	1,9	126,4	0,0	137,4	5669,8
M43S	5,6	34,2	0,0	139,2	3079,1

Tabella 9.6.1 – Risultati analisi con cromatografo ionico degli estratti acquosi dei suoli della Valle del Mezzano.

Tramite misure di correlazioni, tutti i risultati delle analisi chimiche realizzate direttamente sui suoli e quelle sugli estratti acquosi risulta non esserci nessuna correlazione tra il contenuto di metalli pesanti e il contenuto salino dei suoli.

Risulta però chiara, l'elevata concentrazione di nitrati presenti nei suoli. Secondo la Direttiva 91/676/CEE, relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole, il limite di concentrazione di nitrati tollerabile nei suoli è di 50 mg/l.

In grassetto (vedi tabella 9.6.1) sono riportate le concentrazioni che superano i 50 mg/l. Come si nota nei 13 campioni su 22 denotano il superamento del limite. Risulta poi evidente che i valori più alti superano anche di 50-80 volte la concentrazione soglia di 50 mg/l.

E' però da notare che i campioni superficiali (40 cm) sono sempre più ricchi in nitrati rispetto a quelli profondi (1m). Tale differenza può essere imputata ad una recente fertilizzazione dei suoli agricoli, perciò i nitrati non hanno ancora avuto il tempo di percolare nel sottosuolo.

Le basse concentrazioni di nitrati nel livello più profondo del terreno ci dicono però che le vecchie percolazioni di nitrati dovute alle passate fertilizzazioni sono state adeguatamente neutralizzate dalle azioni di degradazione dei nitrati da parte dei batteri presenti nel suolo.

La Valle del Mezzano grazie alla sua particolare composizione del terreno, ricca in sostanza organica, presenta una nutrita popolazione batterica che riesce a denitrificare adeguatamente gli eccessi di nitrati presenti nei suoli dovuti alla fertilizzazione antropica.

Non è da escludere però, che le basse concentrazioni in nitrati rilevate nei livelli profondi, siano dovute alla dispersione di questi anioni nelle acque percolanti e di conseguenza trasferiti nella falda acquifera.

Sono state inoltre effettuate, analoghe determinazioni in un numero limitato di campioni provenienti da Vigarano Mainarda.

	Fluoruri	Cloruri	Nitriti	Nitrati	Solfati
F1P	4,4	5,0	2,0	27,0	75,6
F1S	8,3	0,0	7,3	45,7	9,3
F2P	2,3	299,7	0,0	35,0	4074,6
F2S	3,6	45,0		48,9	150,1
F3P	5,3	2,4	1,1	66,7	20,6
F3S	4,9	1,8		101,0	8,3
VP5P	6,5	6,8	5,2	46,4	127,2
VP5S	3,1	6,9		73,1	15,9
VP6P	10,0	0,0	1,4	22,8	26,9
VP6S	3,3	8,9		69,6	8,5
VP8P	7,0	25,2	0,9	19,8	20,0
VP8S	4,5	2,8		40,8	4,5
VP9P	4,8	5,6	1,7	25,7	12,3
VP9S	3,3	2,0	18,9	72,4	18,4
VP11P	5,1	4,0	1,0	24,3	16,9
VP11S	3,7	1,3		43,9	7,6
VP12P	5,1	2,9	1,1	4,1	85,0
VP12S	3,2	3,3		37,6	25,8
VP16P	3,5	50,0	0,0	5,6	147,9
VP16S	4,5	41,5		37,8	137,2
VP19P	4,1	19,8	0,0	20,9	154,1
VP19S	4,0	9,8		27,9	169,4
VP23P	5,1	9,5	0,0	259,1	72,1
VP23S	5,4	5,2	0,0	181,7	101,9
VM6P	10,9	3,3	2,3	30,0	42,4
VM6S	4,5	7,7	0,0	101,1	14,6
VM12P	5,2	23,5	0,0	28,0	89,4
VM12S	5,0	20,2	0,0	236,2	54,1

Tabella 9.6.2 – Risultati analisi con cromatografo ionico degli estratti acquosi dei suoli di Vigarano Mainarda.

I risultati di tabella 9.6.2, confermano le ipotesi delineate per il settore del Mezzano. In rosso sono riportati i valori che superano i 50 mg/l.

10 - Analisi delle fasi mineralogiche tramite XRD

In letteratura esistono diversi studi relativi (Amorosi et al., 2002; Bianchini et al., 2002; Chiorboli et al. 1989) alla determinazione quali-quantitativa delle fasi minerali costituenti i suoli della pianura ferrarese e del delta del Po. Ognuno di essi ha individuato sia la composizione mineralogica dei suoli campionati nella loro totalità, sia sulle frazioni 2-20 μ , sia in quella < 2 μ .

Tutti questi studi, sono stati effettuati con tutte le tecniche necessarie e su un numero consistente di campioni che hanno preso in considerazione sia sedimenti padani che di fiumi appenninici. I risultati evidenziano una distribuzione della composizione mineralogica decisamente omogenea, infatti, sia per quando riguarda i sedimenti del Po che quelli appenninici, essi rivelano la presenza di minerali non argillosi (quarzo, feldspati e carbonati), ed minerali argillosi quali illite, smectite, clorite, strati misti e caolinite.

Se si prende in considerazione lo studio più particolareggiato effettuato da Chiorboli et al., si può vedere quale sia la concentrazione media (le determinazioni sono semi-quantitative) delle fasi precedentemente citate: prendendo in considerazione un suolo i minerali argillosi e non, hanno entrambi una concentrazione media del 50%, tra i non argillosi il quarzo costituisce il 50%, i feldspati il 10% ed i carbonati il 17%.

Per quando riguarda i minerali argillosi, bisogna far riferimento alle determinazioni effettuate sia sulla frazione 2-20 μ e su quella < 2 μ . Chiorboli et al. dall'esame delle determinazioni effettuate tramite il metodo di Shaw et al. 1971 evince quanto segue (il simbolo X identifica il valore medio):

illite (X = 40% per la frazione 2-20 μ ; X = 45% per la frazione < 2 μ)

smectite (X = 15% per la frazione 2-20 μ ; X = 30% per la frazione < 2 μ)

strati misti (X = 15% per la frazione 2-20 μ ; X = 10% per la frazione < 2 μ)

clorite (X = 20% per la frazione 2-20 μ ; X = 15% per la frazione < 2 μ)

caolinite (X = 10% per la frazione 2-20 μ ; tracce per la frazione < 2 μ)

Al fine di confermare i dati già in possesso, durante la tesi di dottorato sono stati analizzati tramite diffrazione a raggi X le frazioni < 2 μ e 2-20 μ di sette campioni profondi prelevati nel comune di Vigarano Mainarda. Quattro campioni sono rappresentativi dei sedimenti del Po (VP2P - VP4P - VP13P - VM27P) e tre del fiume appenninico Reno (VM4P - VM7P - VM11P).

Frazione <2 μ

Per l'identificazione dei minerali argillosi tramite la diffrazione a raggi x, è essenziale registrare le riflessioni basali diagnostiche. Il metodo utilizzato per raggiungere questo scopo è quello di trasferire 1-2 ml di una sospensione acquosa del campione in esame su una superficie di un vetrino

per microscopia, poi si favorisce l'essiccazione della sospensione argilla-acqua tramite riscaldamento a 60 °C. Dopo l'evaporizzazione dell'acqua si realizza un orientamento dei minerali argillosi soddisfacente per l'analisi.

Per consentire una migliore identificazione dei minerali argillosi si usano peculiari pretrattamenti del campione in esame. La procedura classica prevede una prima analisi XRD sul campione orientato, poi un'analisi del campione trattato con glicol etilico, per espandere le smectiti che presentano picchi di riflessione sovrapposti alla clorite, la terza analisi la si esegue sul campione sottoposto a 340°C, con conseguente scomparsa del picco maggiore della smectite, l'ultima analisi la si svolge sul campione trattato a 540°C che rileva la comparsa del serpentino prima coperto dai picchi della clorite.

Vista la complessità della matrice suolo e visti i numerosi studi pregressi effettuati sui stessi suoli da altri autori, in questa tesi sono state effettuate solo le determinazioni qualitative delle fasi minerali dei suoli presi in considerazione.

Di seguito vengono riportati i diffrattogrammi di due campioni di frazione < 2µ, uno dei un sedimento del Po (campione VP2P) e uno del Reno (campione VM7P).

Nei grafici sono riportati i tracciati dei diffrattogrammi sia del campione orientato naturalmente non trattato, dello stesso campione in atmosfera di glicol etilico e del campione sottoposto a 340°C.

Come è possibile vedere la frazione fine è composta da illite (il componente più abbondante), clorite, smectite e nei campioni del Po anche in minore percentuale il serpentino.

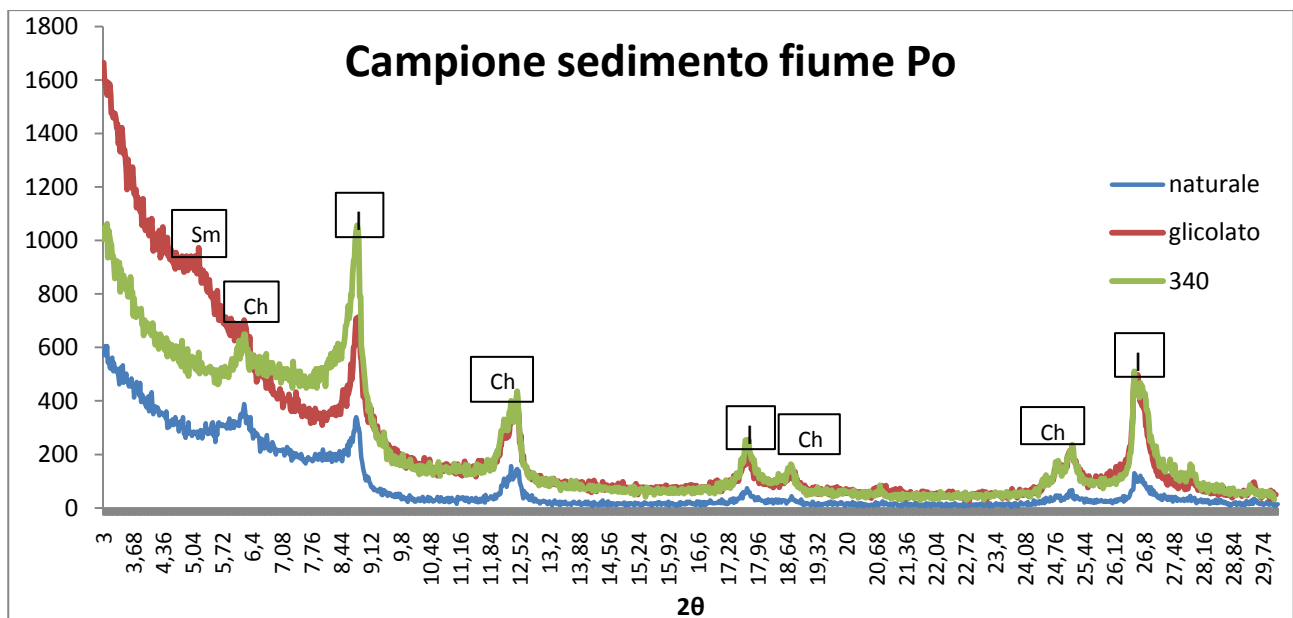


Figura 10.1 – diffrattogramma del campione VP2P usato come esempio dei campioni padani; i diversi colori indicano le diverse condizioni in cui è stato portato il campione al fine di identificare le fasi mineralogiche

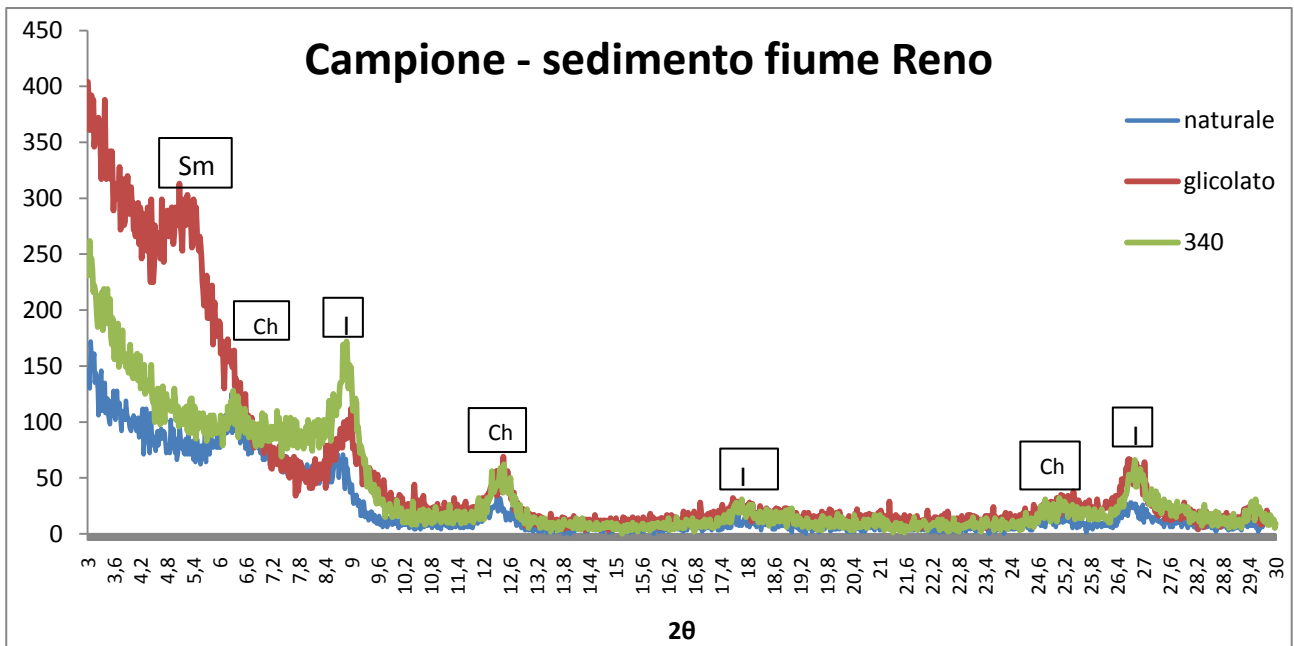


Figura 10.2 – diffattogramma del campione VM7P usato come esempio dei campioni padani; i diversi colori indicano le diverse condizioni in cui è stato portato il campione al fine di identificare le fasi mineralogiche

Sia nei campioni di frazioni fine di sedimenti padani che del fiume Reno, le analisi con l’XRD mostrano la presenza di illite come minerale argilloso più abbondante, clorite, smectite e in minore presenza il serpentino.

Dall’altezza delle intensità dei picchi si nota come il rapporto clorite/smectite sia maggiore nei campioni Po rispetto a quelli Reno. Tutto ciò è in accordo a ciò che è stato evidenziato da Amorosi et al. 2002, gli autori associavano la maggior presenza di clorite alla concentrazione in Cr. Infatti come le analisi in microsonda effettuate, in questa tesi di dottorato, direttamente sulle cloriti di sedimenti padani, mostrano rilevanti concentrazioni in Cr.

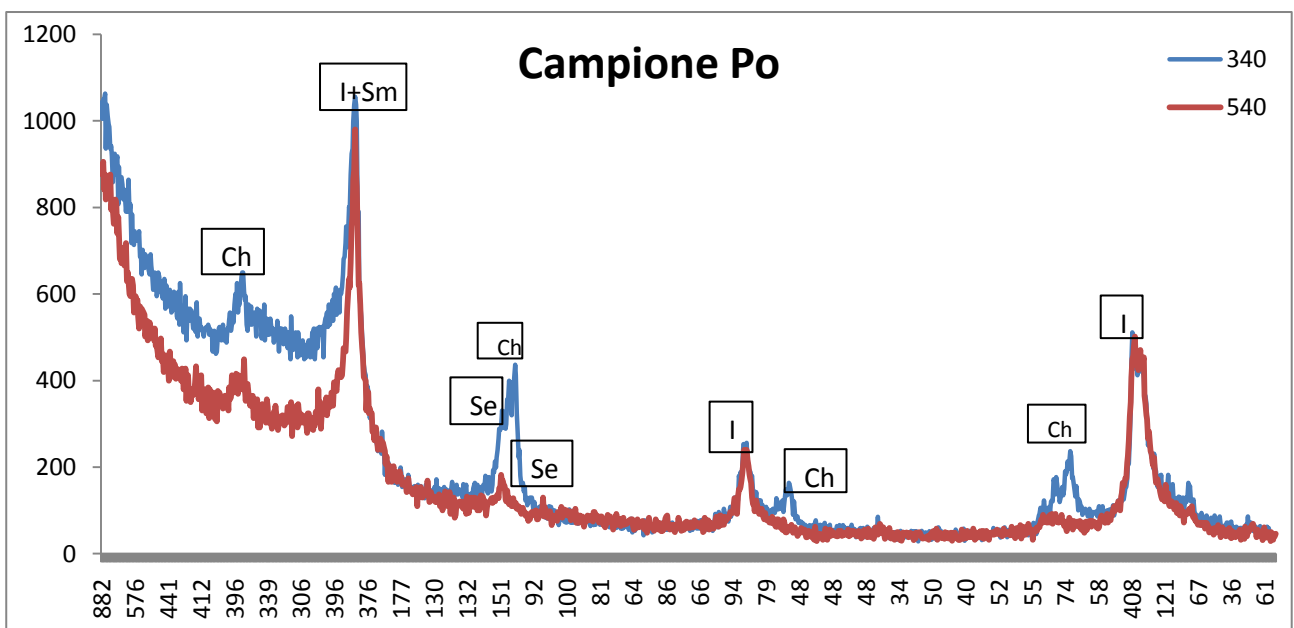


Figura 10.3 – diffattogramma del campione VP2P usato come esempio dei campioni padani; i diversi colori indicano le diverse condizioni in cui è stato portato il campione al fine di identificare le fasi mineralogiche

La presenza del serpentino è visibile quando il campione è sottoposto ad alte temperature. Nel passaggio tra i 340°C e i 540°C (vedi figura..) si vede il picco caratteristico del serpentino (Chiorboli et al.).

La presenza del serpentino nei campioni argillosi di provenienza padana, può spiegare la presenza di concentrazioni abbondanti in Ni nei sedimenti alluvionali del fiume Po.

Frazione 2-20µm

I campioni di frazione 2-20µm analizzati mostrano la presenza di quarzo come minerale principale, i feldspati e carbonati seguono come minerali più abbondanti. In concentrazioni inferiori, viste le intensità basse dei picchi, sono presenti illite, smectite, clorite, orneblenda, titanite e serpentino.

Il diffrattogramma che segue (figura 10.4) corrisponde al campione VM27, ed è possibile usarlo come esempio per gli altri campioni, vista l'identica composizione mineralogica di tutti i campioni sabbiosi esaminati.

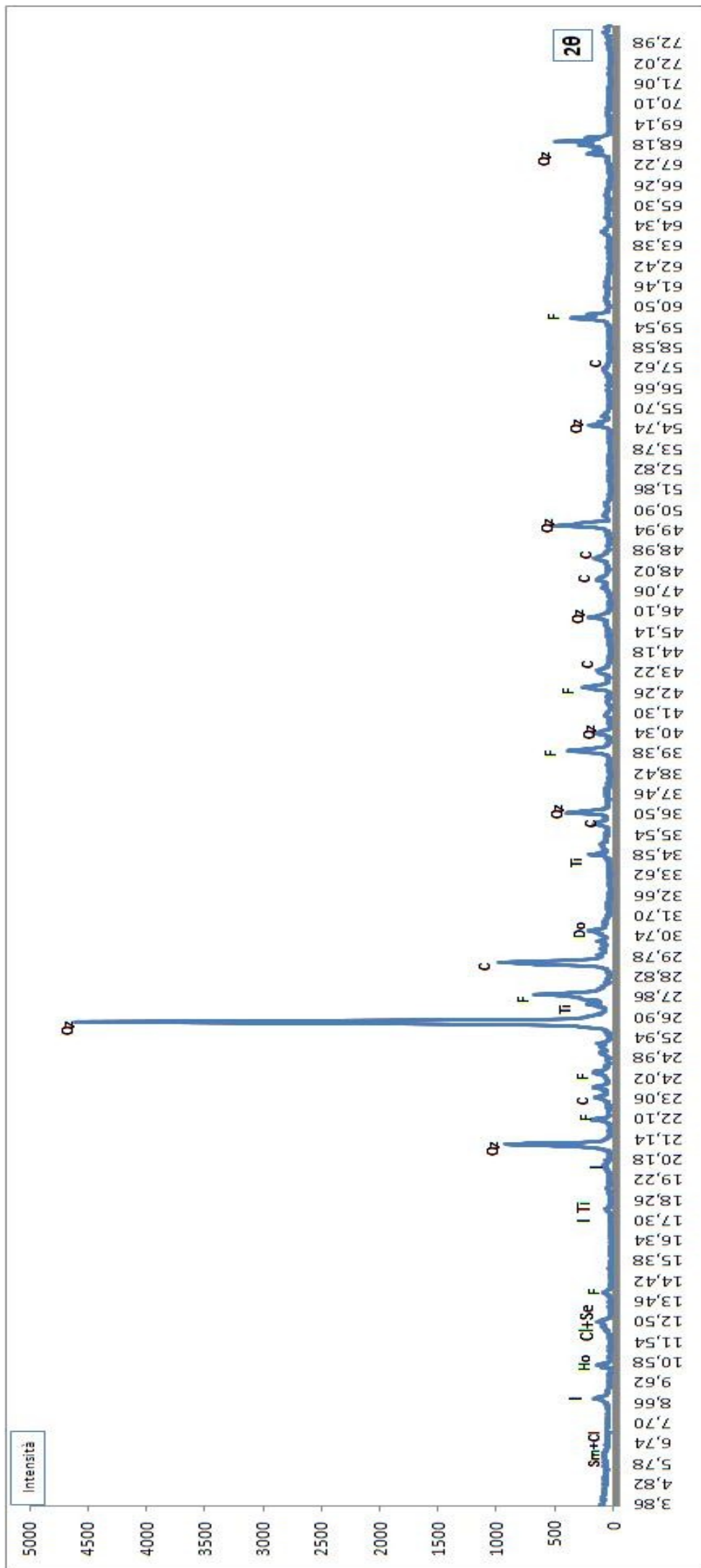


Figura 10.4 - Diffratogramma della frazione grossolana del campione VM27P

11 - Contenuto dei metalli pesanti nei minerali femici

Nei capitoli precedenti lo studio dei metalli pesanti nei terreni agricoli, è stato condotto sotto un profilo prettamente chimico. Infatti si è cercato di capire quale sia la loro concentrazione media nel suolo e tramite comparazione con gli altri elementi chimici, si è cercato di capire la loro distribuzione nelle varie fasi che lo costituiscono.

Le correlazioni con gli ossidi di alluminio, potassio, ferro e titanio in diverse frazioni granulometriche, mostrano che i metalli pesanti sono sicuramente concentrati nella frazione più fine del suolo, ed le analisi chimiche mirate delle frazioni grossolane e fini dei suoli, confermano questa ipotesi.

Come la petrografia e la mineralogia insegnano, i metalli pesanti, di norma sono presenti nelle fasi minerali femiche di una roccia o di un sedimento. Al fine di verificare se i metalli pesanti analizzati nella totalità del campione e nelle varie frazioni granulometriche, sono riconducibili o no alla presenza in questi sedimenti di minerali femici, sono state realizzate delle analisi chimiche "in situ" (EMPA) degli elementi maggiori e metalli pesanti direttamente sulle fasi minerali.

Le analisi tramite microsonda elettronica (EMPA) sono state effettuate su un campione di sedimento (sabbia) inglobato in una resina organica e disposto su un supporto di vetro (sezione sottile). In particolare sono state realizzate sezioni sottili di 3 frazioni grossolane (sabbie) di tre campioni di suolo del comune di Ferrara appartenenti ai depositi del fiume Po.

Questa scelta è stata effettuata in quanto i campioni dei sedimenti padani sono quelli col più elevato tenore in metalli pesanti.

Le frazioni grossolane analizzate sono dei campioni F3A, FE3B, FE9A, campioni con tessitura generale di tipo "franca" e con un alto contenuto in Cr, Ni e V.

Prima di realizzare le sezioni sottili, i campioni di sabbie sono stati trattati con un separatore magnetico per cercare di concentrare i minerali femici presenti in essi. Infatti come avevano evidenziato le analisi XRD dei campioni sabbiosi, la percentuale di minerali femici è così bassa rispetto al quarzo e feldspati da non essere rivelabile con questa tecnica.

Il separatore magnetico (S.G. Frantz Co. L-1) è un dispositivo elettromagnetico che consente la separazione delle diverse fasi mineralogiche in funzione della loro suscettività magnetica. Essendo notevole la differenza di suscettività tra i minerali femici e i silicatici è stato possibile recuperare un campione decisamente arricchito in minerali femici che è stato successivamente inglobato nella resina organica e fissato su un supporto vetroso.

Tramite l'analisi di tali sezioni al microscopio ottico polarizzante, sono stati selezionati i minerali da analizzare con la microsonda elettronica (figura 11.4). Parallelamente a ciò, parte del campione non

utilizzato per la realizzazione del "vetrino" è stato macinato in un mortaio ad agata per ottenere una polvere adatta all'analisi XRD.

L'analisi in diffrazione a raggi X del campione concentrato ha rilevato (vedi figura 3.11) la presenza di minerali femici quali anfiboli, pirosseni, serpentino, clorite, spinello e ossidi, mentre per i sialici, è stata identificata la presenza di quarzo e feldspati.

Le analisi puntuali sono state realizzate soltanto sui minerali argillosi (clorite e serpentino) anfiboli, pirosseni e ossidi.

Riassumendo i risultati delle analisi in diffrazione a raggi X e dell'osservazione al microscopio ottico, si è potuto verificare che i minerali argillosi presenti nel campione "arricchito" sono clorite, serpentino e illite. considerando che l'illite di norma non contiene metalli pesanti, sono stati analizzati soltanto gli altri due minerali.

La tabella 11.1 mostra in sintesi le composizioni medie, dei minerali argillosi analizzati in microsonda elettronica. La suddivisione delle cloriti è essenzialmente dovuta alla diversa concentrazione in MgO (%in peso).

Ox% in peso	Cloriti basse in Mg	Cloriti alte in Mg	serpentina
SiO ₂	30,03	32,97	38,4
TiO ₂	1,32	0,02	0,03
Al ₂ O ₃	15,52	17,8	2,05
FeO _t	21,75	12,4	8,2
MnO	0,3	0,07	0,08
MgO	5,42	24,2	33,09
CaO	0,78	0,62	0,29
Na ₂ O	0,13	0,03	0,04
K ₂ O	2,28	0,04	0,03
Cr ₂ O ₃	0,04	0,99	0,32
NiO	0,12	0,13	0,22
V ₂ O ₃	0,05	0,04	0,01

Tabella 11.1- valori medi delle concentrazioni degli elementi chimici analizzati tramite EMPA riguardanti i minerali argillosi

Utilizzando grafici a dispersione è possibile confrontare i risultati ottenuti con i dati disponibili in letteratura (Deer, W.A., Howie, R.A., Zoussmann J. (1992). In nero è rappresentato il campo delle composizioni delle cloriti basse in MgO(% in peso) ovvero ciamosite (Fe-clorite), pennantite (Mn-clorite), e beileiclorite (Zn-clorite). In rosso è rappresentato il campo delle cloriti alte in MgO(% in peso) ovvero clinoclore, kammeretite (Cr-clorite) e Mg-Fe clorite. In blu vi è il campo dei serpentina.

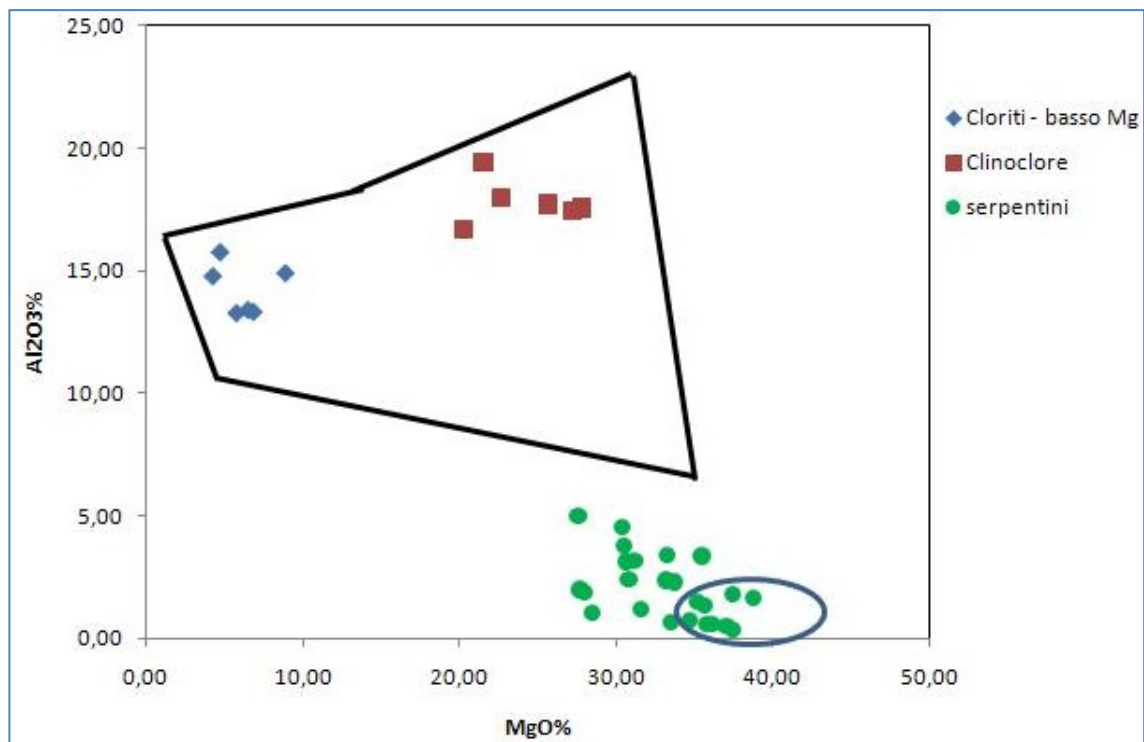


Figura 11.1- diagramma alluminio – magnesio (espressi in percento in peso di ossido), i campi in nero rappresentano il campo delle cloriti, in blu il campo dei serpentini

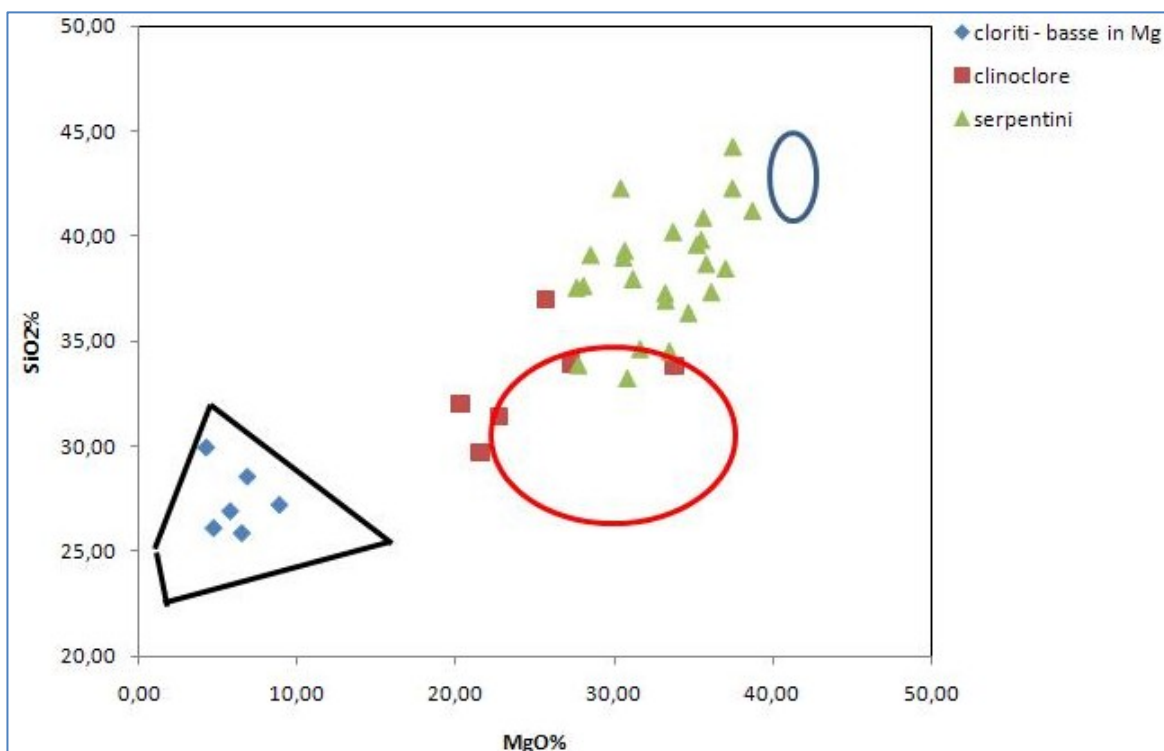


Figura 11.2- diagramma silicio – magnesio (espressi in percento in peso di ossido), i campi in nero rappresentano il campo delle cloriti basse in magnesio, in rosso quelle alte in magnesio, in blu il campo dei serpentini

Nel grafico MgO - Al₂O₃(% in peso) per comodità è segnato un unico campo nero per le composizioni delle cloriti.

Da evidenziare è sicuramente le concentrazioni di nichel rinvenute nei minerali argillosi, soprattutto nei serpentini (media NiO% in peso = 0,22). Mentre il Cr sembra decisamente più concentrato nelle cloriti ricche in magnesio (media Cr₂O₃% in peso = 0,99)

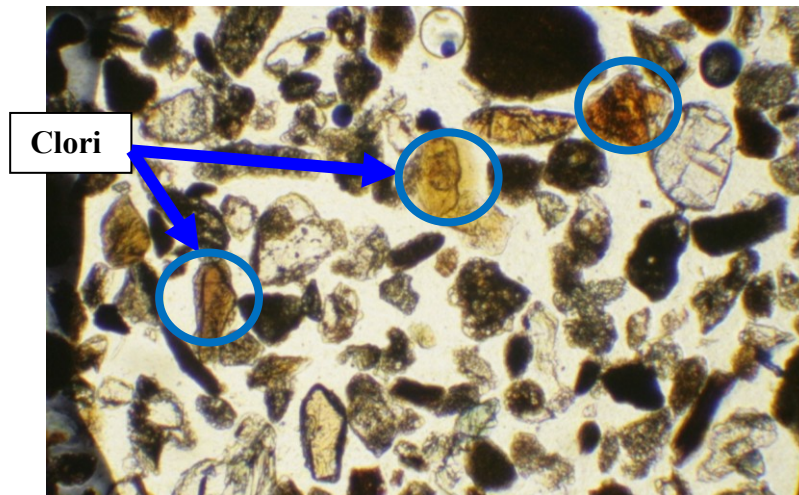


Figura 11.4 -Minerali argillosi selezionati ed analizzati in microsonda elettronica.

Nel diffrattogramma di figura 11.5, si rileva la presenza, nel sedimento “concentrato” di alcuni minerali ferri quali orneblenda (Ho), ematite (Em), titanite (Ti), spinello (Sp) e anatasio (Ana).

Di questi minerali sono stati analizzati in microsonda elettronica gli anfiboli e gli ossidi. Nella tabella 2.11 sono riportate le concentrazioni in percento in peso degli elementi chimici misurate negli ossidi.

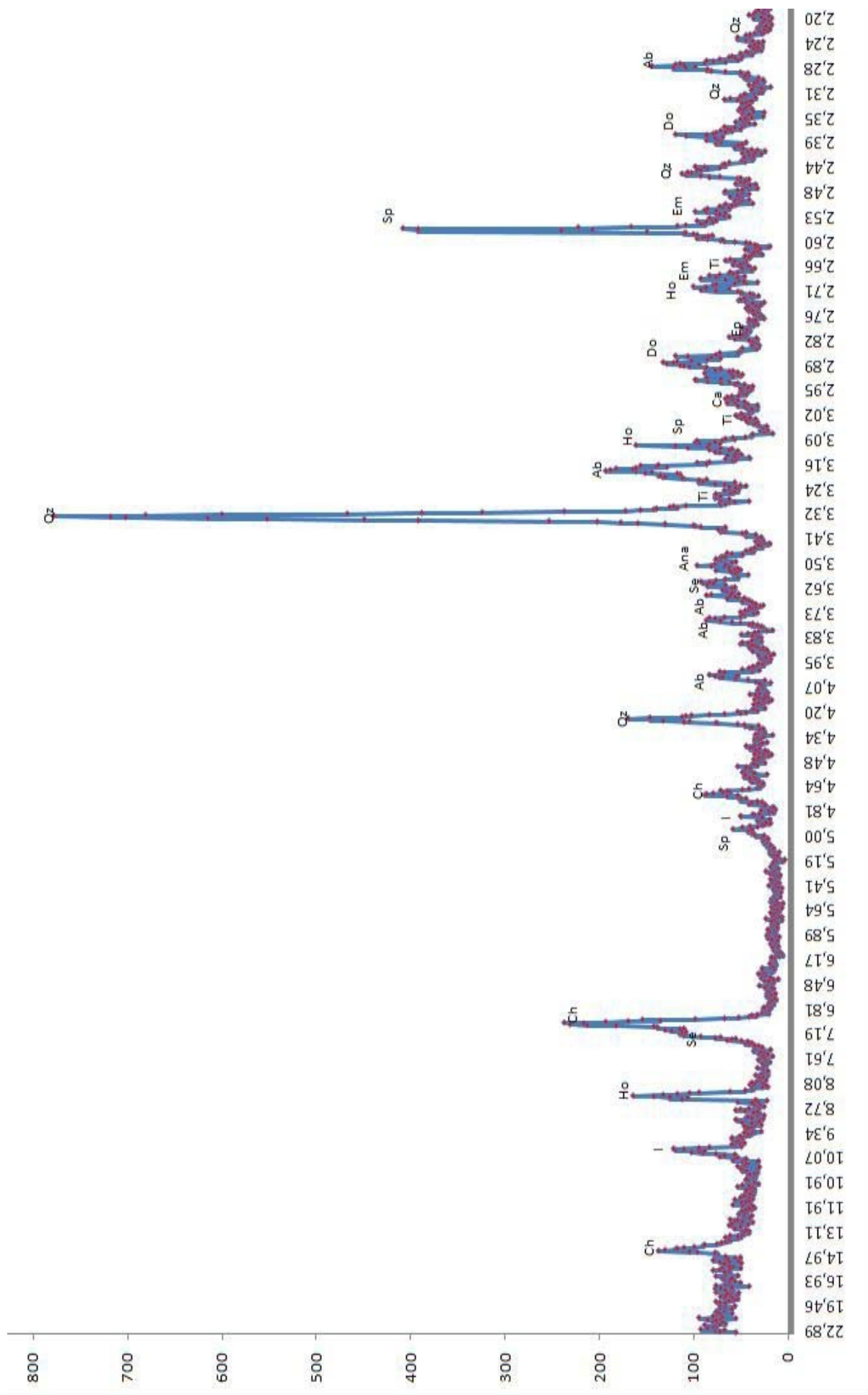


Figura 11.5- Diffrattogramma del sedimento sabbioso arricchito in minerali femici dopo il passaggio nel separatore magnetico

Al fine di verificare se i metalli pesanti rilevati dalle analisi chimiche effettuate sui suoli padani, sia o no dovuta alla presenza di minerali femici, oltre ad misurare in situ le concentrazioni di Cr , Ni e V nei minerali argillosi, sono stati esaminati in microsonda elettronica i minerali femici più abbondanti nei suoli (ossidi e anfiboli). Di seguito nella tabella 11.2 sono riportati i risultati dell'analisi EMPA sugli ossidi (figura 11.6). Come è possibile notare, il metallo pesante più abbondante in questi minerali sembra essere il vanadio.

Ox% in peso	FE9A-1	FE9A-2	FE9A-3	FE3B-1	FE3B-2	FE3B-3	FE3B-4	FE3B-5
SiO ₂	4,96	7,06	10,31	0,11	0,07	2,66	0,08	0,63
TiO ₂	0,00	73,71	65,98	49,72	55,42	70,40	48,82	63,89
Al ₂ O ₃	0,83	4,46	5,68	0,01	0,03	1,86	0,05	0,00
Fe ₂ O ₃	60,99	6,81	8,37	46,21	38,84	4,25	46,75	24,90
MnO	0,16	0,03	0,07	1,21	2,03	0,10	1,06	2,19
MgO	0,67	1,10	2,12	0,07	0,38	0,46	0,28	0,80
CaO	1,63	0,25	0,30	0,10	0,03	9,29	0,11	0,92
Na ₂ O	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,21	0,04
K ₂ O	0,05	0,20	0,34	0,01	0,02	0,02	0,01	0,00
V ₂ O ₃	0,12	0,21	0,24	0,21	0,10	0,15	0,21	0,22
Cr ₂ O ₃	0,01	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00
NiO	0,08	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01
tot	69,54	93,86	93,42	97,66	96,97	89,19	97,60	93,61

Tabella 11.2 – Concentrazioni in percento in peso degli elementi maggiori misurati negli ossidi tramite EMPA.

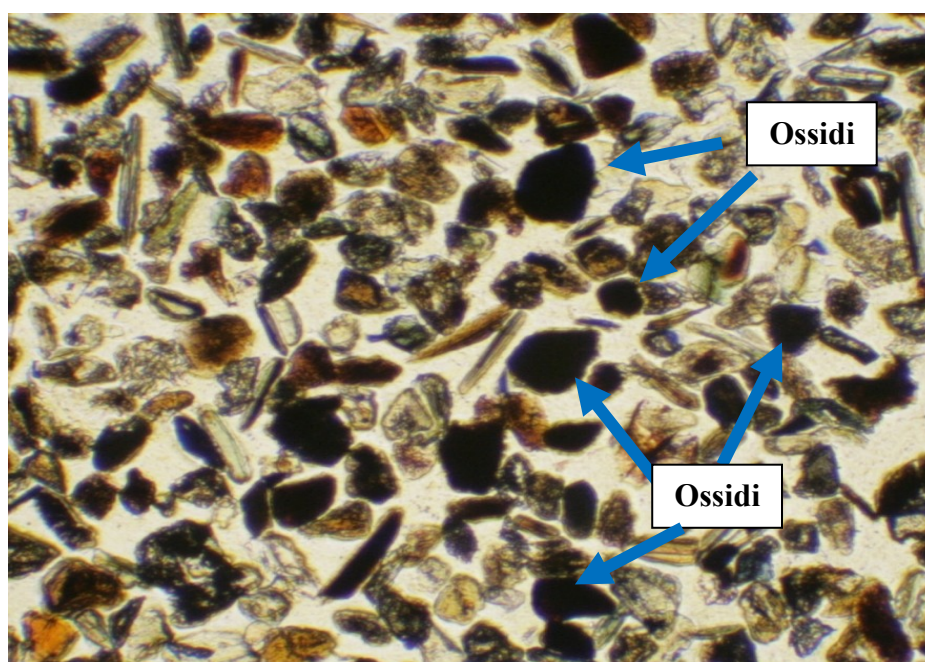


Figura 11.6 – ossidi selezionati ed analizzati tramite EMPA

Oltre ai minerali opachi sono stati esaminati tramite microsonda elettronica gli anfiboli (vedi figura 7.11). Nella tabella 11.3 sono riportate le concentrazioni in percento in peso degli elementi maggiori.

E' utile osservare la carenza in Cr e Ni riscontrata nelle analisi di questi minerali femici.

Ox% in peso	FE3B-1	FE3B-2	FE3B-3	FE3B-4	FE3B-5	F3A-1	F3A-2	F3A-3	F3A-3	FE9A-1	FE9A-2	FE9A-3
SiO ₂	44,29	45,9	41,99	44,05	40,18	43,71	42,13	44,4	42,47	42,49	50,25	46,7
TiO ₂	0,45	1,07	1,14	0,9	2,77	0,85	0,74	1,35	0,71	0,84	0,48	0,82
Al ₂ O ₃	11,6	8,22	11,84	9,06	13,55	9,48	11,45	9,11	10,08	11,23	5,64	8,01
Fe ₂ O ₃	17,1	15	17	17,1	16,4	18,14	19,9	15,6	17,5	16,95	15,41	15,74
MnO	0,24	0,75	0,5	0,48	0,1	0,79	0,32	0,4	0,62	0,44	0,34	0,3
MgO	9,5	12,67	10,43	11,44	9,27	9,83	9,25	12,03	10,33	10,94	11,94	12,24
CaO	10,91	11,5	11,81	11,19	11,62	11,72	11,27	11,88	11,9	11,62	11,11	11,95
Na ₂ O	1,42	1,35	1,43	1,24	1,26	1,02	1,88	0,84	1,32	1,1	0,75	0,69
K ₂ O	0,4	0,63	1,11	0,92	1,89	0,89	0,57	0,64	1,12	0,98	0,32	0,53
V ₂ O ₃	0,1	0,07	0,09	0,07	0,23	0,07	0,05	0,04	0,08	0,05	0,06	0,05
Cr ₂ O ₃	0,04	0,02	0	0,05	0,01	0,01	0,04	0,05	0,03	0	0,01	0,05
NiO	0,03	0	0,01	0,03	0	0	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01	0
tot	96	97,2	97,3	96,5	97,3	96,5	97,6	96,4	96,1	96,66	96,3	97,07

Tabella 11.3 – Concentrazioni in percento in peso degli elementi maggiori misurati negli anfiboli tramite EMPA.

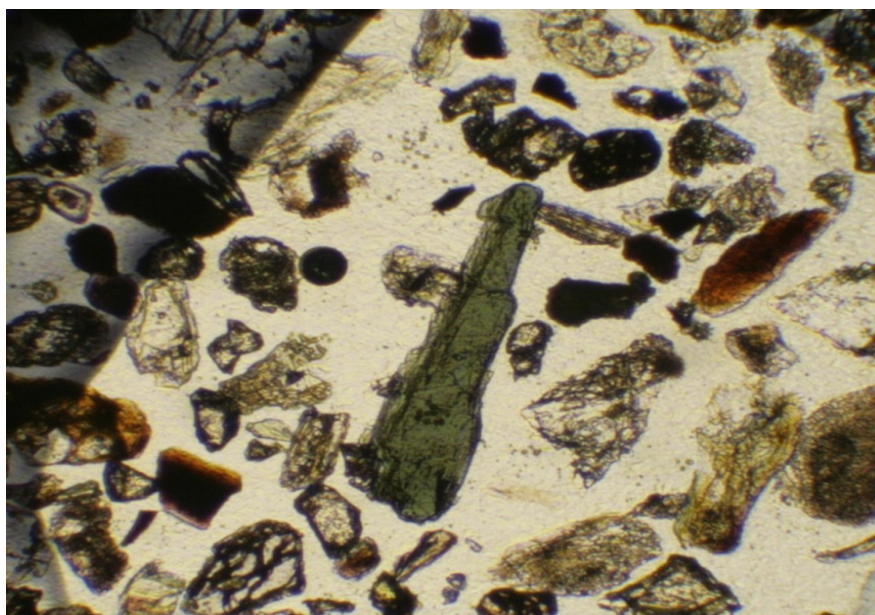


Figura 11.7 – anfiboli selezionati ed analizzati tramite EMPA

Le analisi in microsonda elettronica, effettuate sui due minerali argillosi (clorite e serpentino) mostrano la presenza di Cr e Ni all'interno di questi minerali. In contrapposizione non si osserva la presenza di questi due metalli pesanti negli altri minerali femici (ossidi ed anfiboli).

Il vanadio, come mostrano il risultato delle analisi, sembra essere decisamente concentrato negli ossidi.

Queste analisi chimiche in situ, confermano ciò che Amorosi et al e Bianchini et al 2002, affermano sulla presenza di Cr e Ni nei suoli padani, ovvero la naturale concentrazione di essi all'interno delle cloriti (ricche in Cr) e serpentino (ricco in Ni). Questi minerali argillosi sono ricchi in metalli pesanti in quanto sono il prodotto dell'alterazione di rocce ultrafemiche presenti nel bacino idrografico del fiume Po. Alterazione che ha sicuramente prodotto anche gli ossidi ricchi in vanadio che caratterizzano i suoli di origine padana.

12 - Conclusioni

In questa tesi di dottorato di ricerca è stato effettuato uno studio sistematico geochimico-petrografico dei suoli agricoli della provincia di Ferrara, con particolare riferimento ai comuni di Vigarano Mainarda, Argenta, Ferrara e la Valle del Mezzano.

Tali località sono state selezionate in quanto rappresentative delle principali caratteristiche geologiche e pedologiche del territorio ferrarese. Ogni sito di studio è stato scelto in modo da campionare suoli imposti su depositi alluvionali sia del fiume Po che di quelli appenninici; in particolare il comune di Vigarano Mainarda è stato scelto come sito rappresentativo della piana alluvionale ferrarese, mentre il comune di Ferrara è significativo per i suoli che si trovano nell'area di confine tra la piana alluvionale e l'area sommitale del delta del Po; Argenta è rappresentativo della piana deltizia mentre il Mezzano è un'area di bonifica che presenta suoli torbosi di un'ex area palustre.

Al fine di realizzare una caratterizzazione geochimica del territorio, sono stati effettuati 180 sondaggi (eseguiti con trivella manuale) la cui ubicazione è stata scelta adottando un criterio che ha tenuto conto primariamente dell'assetto geologico del territorio, ma anche della necessità di ottenere una distribuzione di punti-campionamento tale da garantire una sufficiente copertura areale. Avendo a disposizione una buona base cartografica geologica è stato possibile procedere al campionamento delle due grandi popolazioni di sedimenti presenti all'interno delle aree di studio: da una parte quelli geneticamente legati al fiume Po, e dall'altra quelli geneticamente legati ai fiumi appenninici, entrambi depositi in un ambito di piana alluvionale o deltizia. Il campionamento è stato eseguito in modo che tutte le facies sedimentarie appartenenti ai contesti deposizionali fossero interessate da almeno un sito di campionamento.

Da ogni sondaggio sono stati prelevati due campioni: il primo, alla profondità compresa tra 30 e 40 cm, che è stato utilizzato per la caratterizzazione geochimica delle porzioni più superficiali di terreno, mentre il secondo, prelevato alla profondità compresa tra 90 e 120 cm, è stato utilizzato per la determinazione del background geochimico naturale dei metalli pesanti. In particolare sono stati realizzati 52 sondaggi nel comune di Vigarano Mainarda (per un totale di 104 campioni prelevati) di cui 29 sono rappresentativi di sedimenti depositati dal Po e 23 dai fiumi appenninici (in particolare il Reno). Nel comune di Ferrara sono stati scelti 41 siti di campionamento di cui 27 sono identificativi di sedimenti padani e 14 di sedimenti appenninici (in totale sono stati prelevati 82 campioni). Per quanto riguarda il comune di Argenta sono stati realizzati 43 sondaggi (86 campioni) in cui si è cercato di caratterizzare la piana deltizia del Po con 28 sondaggi e con 15 i sedimenti

imposti dai fiumi appenninici. Nella Valle del Mezzano sono invece stati realizzati 44 sondaggi per un totale di 88 campioni di suolo prelevati.

Su ogni singolo campione di suolo campionato (in totale 360 campioni) sono state realizzate analisi in fluorescenza a raggi X per la determinazione del contenuto totale degli elementi maggiori e in tracce, tra i quali i metalli pesanti Cr, Ni e V. Su alcuni campioni superficiali sono stati eseguiti test di estrazione con acqua regia, al fine di verificare la potenzialità di mobilità totale dei metalli pesanti. In tal modo è stato possibile, per la prima volta, valutare la mobilità dei metalli pesanti rispetto al tenore di fondo geochimico dei suoli agricoli ferraresi.

Dato che l'obiettivo di questa tesi era quello di verificare se esistano o meno delle anomalie in metalli pesanti che possano determinare un rischio geochimico nei terreni agricoli, era necessario individuare quale fosse il tenore di fondo dei metalli pesanti. Prendendo in considerazione la Valle del Mezzano come un'area di studio completamente estranea rispetto alle altre tre, si possono riassumere i risultati delle analisi chimiche totali sui campioni profondi mettendo insieme i valori di concentrazione dei metalli pesanti riscontrati nei comuni di Vigarano Mainarda, Argenta e Ferrara. Di seguito sono mostrate due tabelle, una per i suoli imposti sui sedimenti alluvionale del Po e una per quelli appenninici, che descrivono il tenore di fondo dei metalli pesanti riscontrati nei 136 campioni profondi dei tre comuni sopracitati. Il tenore di fondo è dato dal valore minimo in corrispondenza del percentile 0, 025 del totale dei valori, e il valore massimo in corrispondenza del percentile 0, 975 nell'intervallo tra i due valori ricade il 95% dell'intera distribuzione di dati.

84 campioni - sedimenti Po						
	Tenore di fondo		Max	Media	Min	Dev.st.
	Max	Min				
Cr	266	136	275	195	115	33, 7
Ni	165	67	178	117	46	26, 7
V	152	63	163	105	42	22, 7

Tabella 12.1 – tenore di fondo, valore massimo, minimo, media e devizione standard dei valori di Cr, Ni e V, misurati con la tecnica XRF sugli 84 campioni di suolo profondi di origine padana

52 campioni - sedimenti Ap						
	Tenore di fondo		Max	Media	Min	Dev.st.
	Max	Min				
Cr	145	78	156	111	77	18, 6
Ni	83	48	95	65	38	10, 4
V	136	61	146	101	58	21, 3

Tabella 12.2 – tenore di fondo, valore massimo, minimo, media e devizione standard dei valori di Cr, Ni e V, misurati con la tecnica XRF sugli 52 campioni di suolo profondi di origine appenninica

Come si può notare dalle tabelle 12.3 i campioni geneticamente legati al fiume Po sono caratterizzati, rispetto a quelli appenninici, da un più esteso divario tra la soglia inferiore e quella superiore del tenore di fondo naturale, dovuto principalmente all'ampiezza del bacino di drenaggio del fiume e alla forte eterogeneità litologica che lo caratterizza.

Analizzando invece i valori assoluti dei tenori di fondo emerge che, per ogni metallo pesante considerato, la popolazione padana è caratterizzata da concentrazioni di background più elevate rispetto alla popolazione appenninica, soprattutto per elementi quali Cr e Ni che rappresentano dei chiari indicatori di litologie a composizione basica e ultrabasica affioranti nel bacino idrografico del fiume Po. E' possibile calcolare il tenore di fondo dei metalli Cr, Ni e V per ogni ambiente deposizionale e osservare come oltre alla provenienza del sedimento (se deposto dal Po o da un fiume appenninico) la concentrazione dei metalli pesanti dipende anche dalla granulometria del sedimento. Infatti i depositi con sedimento più fino (argille organiche di piana inondabile o palude salmastra) presentano un tenore di fondo maggiore rispetto ai sedimenti più grossolani (sabbie dei canali fluviali).

Sedimenti Po	Cr		Ni		V	
	tenore di fondo		tenore di fondo		tenore di fondo	
	max	min	max	min	max	min
Argille organiche di piana inondabile o palude salmastra	274	215	175	145	161	131
Limi di piana inondabile o piana interdistributrice	209	152	143	95	126	89
Sabbie dei canali fluviali	148	116	53	46	49	43
Sedimenti Appenninici	Cr		Ni		V	
	tenore di fondo		tenore di fondo		tenore di fondo	
	max	min	max	min	max	min
Argille organiche di piana inondabile o palude salmastra	155	129	80	67	145	128
Limi di piana inondabile o piana interdistributrice	126	97	66	59	122	79
Sabbie dei canali fluviali	95	77	58	41	75	58

Tabella 12.3 - Tenori di fondo dei metalli pesanti rispetto gli ambienti de posizionali

I valori massimi in Cr e Ni si riscontrano nei depositi argillosi di intervalveo del Po, ricchi in carbonio organico di origine vegetale, mentre i valori minimi nei depositi sabbiosi di riempimento di alveo del Reno ricchi in feldspati e quarzo. Tutto ciò mostra che vi è una correlazione tra la granulometria delle facies sedimentarie e le concentrazioni in Cr, Ni e V.

La caratterizzazione geochimica, svolta per entrambe le categorie di campioni (campioni padani e campioni appenninici) mediante la costruzione di matrici di correlazione e di diagrammi binari di variazione, ha messo in luce una correlazione positiva tra i valori di Cr, Ni e V (coefficiente di correlazione $> 0,7$) i quali risultano a loro volta positivamente correlati anche con Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 (% in peso), nonché con il contenuto in percentuale di argilla determinato tramite l'analisi granulometrica dei sedimenti. La netta correlazione positiva con alluminio, ferro e titanio sembrano indicare che i metalli pesanti sono presenti nella frazione più fine del sedimento ovvero nei fillosilicati.

Come già evidenziato da Amorosi & Sammartino (2007), i rapporti Cr/V, Ni/V e Metalli/ Al_2O_3 risultano ottimi indicatori geochimici della diversa provenienza dei sedimenti alluvionali costituenti la pianura ferrarese. Ad esempio i valori di Cr/V $> 1,5$ e Cr/ Al_2O_3 > 10 identificano i sedimenti depositati dal Po, mentre valori inferiori di questi rapporti sono riferibili ai sedimenti appenninici.

Per la Valle del Mezzano, la tabella sottostante mostra i tenori di fondo dei metalli pesanti delle analisi dei 44 campioni profondi, non rispetto alla provenienza del sedimento ma rispetto alla sua granulometria, in quanto nell'area vi sono solo depositi del fiume Po.

Argille-Limo	Tenore di fondo		Media	Max	Min
	Max	Min			
Cr (ppm)	256	182	207	260	181
Ni(ppm)	139	49	95	140	28
V(ppm)	154	86	127	156	79
Sabbie					
Cr (ppm)	162	93	131	163	90
Ni(ppm)	56	21	40	57	19
V(ppm)	67	49	59	67	49

Tabella 12.4 - Tenori di fondo dei metalli pesanti dei campioni profondi della Valle del Mezzano

La Valle del Mezzano è un'ex area palustre bonificata nell'ultimo secolo, caratterizzata, per quasi tutta la sua estensione, da depositi superficiali di argille limose, argille e limi argillosi, con abbondante sostanza organica e torba. Nella sua storia questa zona ha subito molteplici variazioni, la presenza alterna di acqua dolce e salata, variazioni sostanziali di pH e di conducibilità. Tutte queste condizioni particolari e l'elevato contenuto di sostanza organica producono una notevole complessità geochimica dei terreni del Mezzano. In generale, come si nota dal confronto tra le tabelle, i tenori di fondo dei metalli pesanti sono decisamente più elevati nei campioni del Mezzano rispetto alle altre aree.

L'analisi dei campioni superficiali presentano un contenuto totale in metalli pesanti identico a quello dei campioni profondi e ciò mostra, anche utilizzando l'indice di geoaccumulo o indici simili, che non vi è nessun arricchimento superficiale in metalli pesanti e di conseguenza nessun inquinamento in metalli pesanti di origine antropica.

Su alcuni campioni di suolo è stata determinata la composizione mineralogica (tramite analisi XRD) della frazione fine e grossolana. I risultati sono in accordo con lo studio approfondito effettuato da Chiorboli et al. 1989. I minerali più abbondanti nella frazione grossolana sono sicuramente quarzo, feldspati e carbonati, in quella più fine sono illite, smectite e clorite. Utilizzando tecniche appropriate (glicolazione e riscaldamento a varie temperature) si è evidenziata la presenza di serpentino in alcuni campioni di sedimenti padani.

Sui campioni superficiali sono stati effettuati ulteriori studi specifici, ovvero dei test di estrazione dei metalli pesanti con acqua regia (secondo i metodi ufficiali di analisi dei suoli previsti dalla legislazione italiana), che fornisce una stima, rispetto al contenuto totale, dei metalli potenzialmente mobilizzabili in diverse condizioni chimico-fisiche e perciò determinare un potenziale rischio geochimico per i vegetali coltivati e per la falda acquifera superficiale.

I risultati di queste analisi mostrano che tutti metalli pesanti analizzati presentano concentrazioni al di sotto delle concentrazioni soglia definite dal DLgs. N° 152 del 2006, anche se questa legge non definisce la concentrazione soglia di contaminazione nei terreni agricoli ma nei Siti ad uso Verde pubblico, privato e residenziale, e Siti ad uso Commerciale e Industriale.

Per quando riguarda l'ambito agricolo esiste solo il DLgs n°99 del 1992 "Attuazione della Direttiva 86/278/CEE, concernente la protezione dell'ambiente, in particolare del suolo, nell'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura". Anche se non è una normativa specifica per i nostri scopi, essa identifica il contenuto massimo dei metalli pesanti che un terreno agricolo deve possedere se si ha intenzione di utilizzare i fanghi di depurazione come ammendanti agricoli.

I risultati delle analisi chimiche (dopo estrazione con acqua regia) su i campioni superficiali mostra che i metalli pesanti cadmio, mercurio, piombo, rame e zinco hanno tutti concentrazioni inferiori ai

limiti del DLgs n°99 del 1992. Soltanto il nichel presenta il superamento dei valori massimi di concentrazione nei suoli agricoli destinati all'utilizzazione dei fanghi di depurazione, nei campioni prelevati nei sedimenti del Po.

E' da evidenziare, per quanto riguarda la valle del Mezzano, un potenziale rischio geochimico dovuto al Ni. Infatti questo metallo, che come detto in precedenza presenta un'elevata concentrazione totale, risulta avere anche elevata la concentrazione nell'estratto in acqua regia. Dodici campioni su ventuno analizzati dopo l'estrazione superano il valore soglia di 120 ppm di Ni, della legge n°152 del 2006 per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale.

Da quanto esposto si evince che il tenore di fondo maggiore dei metalli pesanti, a parità di frazione granulometrica, si riscontra per i sedimenti padani di provenienza alpina. Le concentrazioni superiori in metalli pesanti sono in relazione alla maggiore incidenza di fillosilicati femici quali cloriti e serpentini.

Le correlazioni interelementari sottolineano anche maggiori contenuti di tali elementi nella frazione argillosa, e ciò è confermato dalle analisi in microsonda elettronica di cloriti e serpentini, che presentano concentrazioni di Cr fino a 0,99 % in peso di metallo (6774 ppm) nelle cloriti, e 0,22 % in peso di Ni (1424 ppm) nei serpentini.

Il confronto tra il tenore superficiale dei metalli pesanti rispetto a quello profondo dei suoli analizzati non indica accumuli superficiali dovuti ad apporti antropici in nessuna delle aree investigate.

Per quanto riguarda la mobilità degli elementi metallici i risultati ottenuti mostrano intervalli di mobilità piuttosto omogenei; il Ni è il metallo pesante più mobile rispetto al suo contenuto totale (il 70% del Ni è mobile in acqua regia) il Cr segue con il 45% del contenuto totale e il V risulta essere il meno mobile con il 30%.

E' evidente tuttavia che per i terreni più ricchi in assoluto in metalli pesanti (tenore totale) il contenuto dei metalli pesanti estratti è superiore ai limiti di legge. Imponendo a questi terreni la limitazione dell'uso dei fanghi di depurazione è possibile diminuire il rischio geochimico dovuto all'accumulo eccessivo di metalli pesanti nei suoli agricoli. Sono particolarmente a rischio per l'utilizzo di fanghi ammendanti, in generale, i suoli argillosi padani e in particolare i suoli del Mezzano che presentano un contenuto totale di Ni maggiore rispetto agli altri.

ALLEGATI

ANALISI CHIMICHE SUOLI
VIGARANO MAINARDA

Estrazioni in acqua regia - campioni suolo Vigarano Mainarda (SUPERFICIALI)																			
ppm	VN11	VN12	VN13	VN14	VN15	VN16	VN17	VN18	VN19	VN10	VN11	VN12	VN13	VN14	VN15	VN16	VN17	VN18B	VN19
Li	24	36	23	17	17	20	26	26	34	31	26	29	17	19	22	21	26	47	33
Be	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	1	2	0
B	17	21	17	12	11	14	14	17	25	20	0	0	0	0	0	0	17	41	0
V	22	31	20	13	12	16	22	47	53	50	40	48	30	34	40	38	28	50	32
Cr	47	56	44	35	34	39	44	46	55	48	44	47	40	36	40	39	42	84	47
Co	11	14	10	8	8	9	12	12	14	13	9	9	4	7	7	7	11	19	8
Ni	49	61	45	39	35	42	49	50	59	53	51	51	36	42	41	40	44	85	45
Cu	37	29	23	19	18	45	26	43	35	33	35	38	40	60	29	24	30	46	34
Zn	70	71	55	47	46	58	60	86	85	88	46	45	28	36	31	29	63	109	52
Ca	7	9	7	6	6	6	7	7	9	8	3	4	1	2	2	3	7	13	5
As	18	19	18	19	19	19	19	19	19	20	0	0	0	0	0	0	15	18	0
Se	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0	0	0	0	0	0	2	3	0
Rb	25	30	24	17	17	22	21	26	34	28	21	28	14	17	24	27	26	49	35
Sr	175	180	138	172	193	190	196	191	203	220	168	191	131	190	136	162	171	246	137
Mo	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	1	1	0
Ag	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd	1	1	0	0	0	1	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	1	1	0
Sb	0	0	0	0	0	83	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Te	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ba	119	138	120	122	138	125	138	122	124	116	108	118	91	127	101	105	113	158	100
Hg	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tl	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb	12	12	9	8	8	8	10	13	14	14	10	10	10	21	9	8	14	16	9
Bi	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
U	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	1	1	0

ppm	VM11	VM12	VM13	VM14	VM16	VM17	VM18	F1	F2	F27	VP1	VP2	VM10	VP3	VP4	VP5	VP6	VP7	VP8	VP9
Li	23	20	24	27	25	23	26	22	34	33	21	22	26	26	21	29	31	23	34	21
Be	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
B	0	0	0	0	18	16	20	12	25	20	10	9	21	13	11	20	19	14	17	9
V	27	33	37	45	25	22	28	23	36	43	24	26	25	26	22	37	36	27	42	23
Cr	36	74	74	71	71	64	82	86	60	121	89	88	44	100	90	109	115	90	122	83
Co	7	7	9	8	12	11	13	12	12	16	11	12	11	14	11	14	16	11	17	11
Ni	38	72	72	68	70	61	79	77	57	106	80	89	42	98	76	100	109	80	112	75
Cu	35	21	26	27	28	26	30	39	33	36	21	24	36	30	21	32	33	27	34	46
Zn	44	17	30	31	64	58	67	60	77	76	52	59	66	66	53	76	75	74	80	65
Ga	3	1	3	3	6	6	7	6	8	9	6	6	8	6	5	10	9	6	9	5
As	0	0	0	0	19	16	18	18	14	22	16	17	15	19	15	24	25	14	23	14
Se	0	0	0	0	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Rb	23	19	25	30	25	23	30	23	34	36	22	21	27	24	22	29	28	29	32	24
Sr	125	150	160	159	180	154	167	146	148	173	104	114	152	143	122	237	181	134	161	126
Mo	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	0	1	0
Ag	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd	0	0	0	0	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1
Sb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Te	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ba	108	76	84	90	86	80	85	75	91	121	79	97	144	97	75	265	175	86	157	74
Hg	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tl	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb	9	7	9	10	13	12	13	11	13	18	10	13	12	12	14	16	15	13	16	13
Bi	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
U	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

ppm	VP10	VP11	VP12	VP13	VP14	VP15	VP16	VP17	VP18	VP19	VP20	VP21	VP22	VP23	VP24
Li	33	31	28	19	25	23	26	14	22	27	30	22	28	19	24
Be	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1
B	15	15	16	8	8	7	7	3	7	7	11	8	10	13	15
V	39	43	35	27	28	31	34	17	26	32	36	27	34	20	22
Cr	112	111	118	83	99	94	100	110	84	94	47	65	61	33	36
Co	15	14	13	10	13	12	15	9	12	14	13	12	13	8	9
Ni	103	102	87	72	90	87	99	60	80	98	56	72	67	32	38
Cu	31	34	28	39	41	31	74	20	28	28	34	24	35	44	24
Zn	72	70	67	66	60	58	75	52	55	63	78	53	74	57	51
Ga	8	8	7	5	6	6	8	4	5	6	7	5	6	5	6
As	16	16	16	12	16	13	30	12	17	14	15	16	15	15	12
Se	2	2	2	2	2	1	2	1	2	2	2	2	2	1	2
Rb	33	37	31	23	25	26	21	16	19	25	21	15	23	18	21
Sr	125	105	143	106	127	68	136	115	163	101	134	166	120	143	135
Mo	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ag	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	0	1	0	0
Sb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Te	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ba	100	103	96	62	95	82	159	64	75	91	95	74	91	92	88
Hg	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tl	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb	14	15	13	11	13	15	16	10	10	13	13	10	16	17	9
Bi	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
U	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

ANLISI TRAMITE XRF

Campioni di suolo "provenienza fiume Po" - Vigarano Mainarda (SUPERFICIALE)

% in peso	VP1S	VP2S	VP3S	VP4S	VP5S	VP6S	VP7S	VP8S	VP9S	VP10S	VP11S	VP12S	VP13S	VP14S	VP15S	VP16S	VP17S	VP18S	VP19S	VP20S	VP21S	VP22S	VP23S	VP24S	FE27A	
SiO2	54,67	51,66	48,57	53,55	47,94	47,79	51,44	47,97	51,55	49,59	50,28	49,38	57,06	51,20	56,01	49,75	63,48	53,17	52,49	48,12	50,79	49,45	54,50	52,49	48,55	
TiO2	0,63	0,64	0,69	0,63	0,69	0,72	0,61	0,73	0,64	0,72	0,73	0,67	0,55	0,66	0,67	0,70	0,48	0,61	0,72	0,78	0,67	0,75	0,60	0,70	0,72	
Al2O3	13,58	12,69	14,56	13,46	15,60	15,86	13,37	15,87	13,88	15,64	15,90	14,46	12,92	13,82	14,57	14,79	11,24	12,98	16,38	16,72	14,41	16,66	13,41	14,81	13,95	
Fe2O3 tot	5,41	5,91	6,30	5,28	7,27	7,53	5,47	7,34	5,28	6,45	6,63	6,06	4,77	5,72	5,83	6,94	3,95	5,27	6,76	6,99	5,77	6,71	4,96	5,91	6,86	
MnO	0,11	0,12	0,16	0,11	0,13	0,18	0,13	0,23	0,13	0,12	0,14	0,13	0,13	0,13	0,13	0,22	0,12	0,13	0,19	0,16	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	
MgO	3,85	3,80	3,80	3,92	3,52	3,63	3,61	3,73	3,64	3,68	3,65	3,53	3,33	3,79	3,47	3,42	3,25	3,65	3,70	2,39	3,26	2,71	2,19	2,25	3,86	
CaO	7,87	7,20	9,33	8,93	7,45	7,78	8,63	7,89	7,92	7,27	6,10	8,67	7,36	8,56	5,08	8,22	7,48	9,64	5,11	7,10	9,62	6,70	9,82	9,26	8,90	
Na2O	0,83	0,71	0,50	0,77	0,44	0,43	0,67	0,43	0,67	0,46	0,49	0,49	0,92	0,63	0,81	0,51	1,32	0,74	0,57	0,30	0,56	0,38	0,71	0,52	0,45	
K2O	2,40	2,49	2,80	2,35	2,73	2,74	2,50	2,63	2,45	2,61	2,74	2,47	2,37	2,43	2,57	2,46	2,20	2,23	2,92	3,00	2,47	3,15	2,52	2,76	2,63	
P2O5	0,21	0,23	0,24	0,23	0,32	0,26	0,43	0,21	0,28	0,17	0,22	0,28	0,43	0,21	0,19	0,23	0,37	0,19	0,16	0,24	0,15	0,22	0,20	0,14	0,24	
LOI	9,91	10,32	12,30	10,57	11,90	12,03	11,64	12,82	9,58	11,46	10,83	13,00	9,47	11,66	8,11	11,74	7,81	11,39	9,18	13,47	11,94	11,78	11,26	11,83	12,60	
TOTALE	99,48	95,78	99,26	99,80	97,99	98,94	99,84	96,03	98,18	97,71	99,14	99,30	98,80	97,43	98,97	101,70	100,01	98,17	99,27	99,79	98,63	100,32	100,83	98,91		
ppm																										
Ba	350	388	376	321	561	456	337	434	351	373	391	356	320	364	361	420	322	326	373	323	319	342	368	344	384	
Ce	26	40	21	24	25	29	19	32	23	31	37	22	20	23	31	25	10	26	33	31	24	35	25	25	42	
Co	16	14	18	17	18	20	16	23	18	19	19	20	16	17	19	20	13	16	19	21	17	19	14	16	15	
Cr	189	203	212	190	215	232	190	240	205	217	226	224	181	197	210	224	219	181	235	138	173	167	99	107	229	
La	22	28	21	23	22	27	23	21	21	26	23	20	13	27	24	20	15	26	28	30	22	26	25	26	32	
Nb	8	6	11	9	12	12	8	13	10	13	9	9	7	12	11	15	6	10	13	16	12	9	12	14	6	
Ni	101	113	127	103	122	144	106	144	92	133	125	114	83	121	98	137	68	105	124	76	108	89	58	66	153	
Pb	11	21	12	17	18	15	13	14	15	16	16	14	13	17	18	16	15	12	14	15	14	17	23	13	19	
Rb	72	67	88	69	99	100	76	97	77	100	95	79	69	78	82	89	58	60	90	103	77	82	71	82	72	
Sr	180	147	234	206	316	231	220	231	214	204	158	210	192	202	134	203	180	204	146	193	248	137	251	237	161	
Th	7	8	7	7	6	7	6	8	7	9	9	8	7	6	9	9	6	7	9	11	7	9	6	9	7	
V	94	98	103	89	109	113	86	120	94	113	111	100	79	97	100	108	63	92	115	120	101	120	81	100	115	
Y	18	15	22	19	20	20	15	21	18	23	18	17	14	20	19	22	13	16	19	19	19	14	18	19	14	
Zn	62	71	73	61	78	80	82	82	69	75	80	73	76	73	75	89	62	64	79	91	66	86	81	73	78	
Zr	125	89	118	124	122	111	110	102	140	133	111	100	99	122	125	119	93	101	110	95	118	78	129	104	74	
Cu	36	42	46	38	53	51	47	51	73	44	55	50	67	63	51	107	32	44	42	56	41	59	87	49	56	
Ga	8	7	14	8	15	16	9	15	11	14	11	9	8	12	10	16	6	8	10	16	12	9	10	12	5	
Nd	12	23	10	10	12	10	10	11	11	13	13	12	9	13	14	13	9	13	13	13	12	14	10	12	20	
Sc	13	16	14	13	15	15	12	15	14	15	15	13	13	12	13	14	10	12	15	15	13	14	12	13	15	

ANLISI TRAMITE XRF

Campioni di suolo "provenienza appenninica" - Vigarano Mainarda (SUPERFICIALE)																									
% in peso	VM1S	VM2S	VM3S	VM4S	VM5S	VM6S	VM7S	VM8S	VM9S	VM10S	VM11S	VM12S	VM13S	VM14S	VM16S	VM17S	VM18S	VM19S	VM20S	VM21S	F2S	VP20S	VP23S	VP24S	F3S
SiO2	55,03	51,44	55,69	59,92	59,83	57,83	54,46	54,52	51,70	51,67	51,92	51,61	54,02	52,49	57,00	56,16	47,96	50,06	54,01	53,09	47,52	48,53	54,31	52,00	50,98
TiO2	0,58	0,73	0,57	0,38	0,39	0,46	0,60	0,62	0,73	0,68	0,70	0,70	0,60	0,68	0,61	0,58	0,78	0,79	0,64	0,71	0,79	0,79	0,60	0,70	0,67
Al2O3	13,63	15,04	12,99	10,75	10,75	11,93	13,71	13,77	14,73	14,48	14,81	14,76	13,46	14,18	13,42	13,04	16,82	16,27	14,38	14,85	18,10	16,86	13,36	14,67	14,28
Fe2O3 tot	5,09	6,17	4,83	3,68	3,62	4,18	5,23	5,31	6,19	5,83	5,99	6,14	4,92	5,61	5,09	4,91	7,44	6,86	5,42	5,91	7,19	7,05	4,94	5,86	5,64
MnO	0,15	0,16	0,15	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16	0,15	0,13	0,15	0,14	0,16	0,16	0,15	0,16	0,12	0,16	0,15	0,15	0,14
MgO	2,35	2,47	2,25	1,73	1,77	1,96	2,31	2,31	2,35	2,45	2,44	2,42	2,33	2,36	2,15	2,12	2,63	2,26	2,22	2,28	2,43	2,41	2,18	2,23	2,79
CaO	8,83	9,21	9,63	9,79	10,14	9,65	9,51	8,84	8,90	9,65	8,84	8,51	9,71	9,98	7,95	8,78	8,31	7,79	8,81	8,14	6,84	7,16	9,79	9,18	9,71
Na2O	0,73	0,54	0,82	1,01	0,99	0,89	0,75	0,67	0,51	0,56	0,54	0,53	0,67	0,59	0,81	0,81	0,31	0,39	0,65	0,56	0,27	0,31	0,71	0,51	0,50
K2O	2,61	2,71	2,45	2,35	2,32	2,43	2,54	2,61	2,67	2,64	2,72	2,79	2,56	2,50	2,51	2,51	3,18	2,95	2,68	2,71	3,53	3,02	2,51	2,74	2,49
P2O5	0,20	0,13	0,21	0,17	0,15	0,16	0,14	0,19	0,17	0,14	0,25	0,23	0,20	0,15	0,21	0,22	0,13	0,17	0,20	0,21	0,16	0,24	0,19	0,14	0,20
LOI	10,80	11,40	10,43	10,08	9,88	10,37	10,60	11,00	11,88	11,74	11,64	12,15	11,37	11,33	10,09	10,72	12,29	12,30	10,84	11,37	13,03	13,47	11,26	11,83	12,58
TOTALE	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
ppm																									
Ba	372	363	379	369	386	365	370	354	331	347	354	332	375	332	354	354	328	326	395	373	325	323	368	344	309
Ce	24	29	25	11	21	90	28	22	30	27	26	28	29	23	20	28	37	42	25	36	39	31	25	25	28
Co	14	17	13	9	10	12	14	16	16	14	18	18	15	12	15	14	21	17	16	17	19	21	14	16	15
Cr	102	111	96	75	76	84	96	99	108	106	114	114	105	101	92	90	147	126	101	104	146	138	99	107	138
La	21	30	22	25	21	22	26	26	27	19	30	20	25	27	18	18	34	26	21	19	33	30	25	26	22
Nb	6	5	5	3	6	6	12	10	12	13	13	10	11	13	11	11	15	14	12	12	14	16	12	14	12
Ni	50	54	47	36	39	30	59	57	64	64	66	64	56	63	53	53	93	67	58	58	78	76	58	66	81
Pb	11	10	10	6	11	1615	11	11	11	14	14	11	14	13	13	13	11	11	14	11	16	15	23	13	14
Rb	58	52	55	46	60	63	72	66	76	75	82	67	68	76	73	70	105	80	76	68	113	103	71	82	72
Sr	175	140	186	179	245	223	241	196	209	242	224	167	228	260	207	218	250	179	229	175	207	193	251	237	222
Th	8	10	5	5	6	0	9	8	10	8	8	8	7	8	9	8	10	10	7	9	12	11	6	9	8
V	83	105	78	55	55	67	86	87	106	101	98	102	80	96	82	78	129	121	92	94	133	120	81	100	98
Y	12	13	13	10	15	3	17	14	16	17	17	13	16	18	18	17	20	15	17	15	17	19	18	19	18
Zn	68	63	54	43	47	57	64	83	81	80	82	83	76	72	70	67	86	91	75	89	90	91	81	73	73
Zr	83	67	96	73	118	107	114	92	91	104	104	76	134	110	123	120	93	81	120	92	86	95	129	104	112
Cu	61	47	44	33	31	68	42	64	52	50	60	64	80	46	45	45	57	60	58	64	56	56	87	49	62
Ga	4	3	3	2	7	15	10	11	13	12	14	11	10	12	8	8	16	12	9	18	16	10	12	12	10
Nd	9	12	12	6	7	7	13	12	14	12	16	14	13	14	14	13	13	13	15	14	13	10	12	12	11
Sc	11	13	11	9	10	12	11	12	14	15	14	13	12	13	13	12	16	12	14	14	15	12	13	13	13

Campioni di suolo "provenienza fiume Po" - Vigarano Mainarda (PROFONDI)

% in peso	VM18P	VM123P	VM123P	VM124P	VM126P	VM127P	VM128P	FIP	VP1P	VP3P	VP4P	VP5P	VP6P	VP7P	VP8P	VP9P	VP10P	VP11P	VP12P	VP13P	VP14P
SiO2	50,66	51,27	47,07	46,92	50,40	51,40	49,53	49,97	52,55	43,93	58,91	52,54	57,20	54,33	46,14	47,23	50,86	47,50	49,06	57,69	53,68
TiO2	0,79	0,64	0,69	0,75	0,63	0,62	0,67	0,70	0,62	0,69	0,50	0,85	0,82	0,54	0,72	0,72	0,65	0,70	0,73	0,49	0,68
Al2O3	17,50	13,53	13,74	16,19	13,26	13,20	13,77	14,96	12,66	14,34	10,66	18,52	18,53	11,15	15,44	15,65	14,32	14,85	15,60	10,89	13,81
Fe2O3 tot	7,56	5,26	6,02	6,53	5,33	5,26	5,63	6,11	5,26	6,63	4,00	8,40	8,24	4,54	7,74	6,49	5,48	6,57	6,88	4,07	6,22
MnO	0,12	0,14	0,14	0,12	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,19	0,10	0,06	0,06	0,11	0,29	0,13	0,11	0,17	0,14	0,10	0,13
MgO	3,24	3,37	3,37	3,11	3,13	3,32	3,28	3,52	4,07	3,54	3,57	3,93	3,72	3,50	3,86	3,59	3,89	3,83	3,83	3,38	3,61
CaO	5,76	10,27	12,07	9,88	11,39	10,73	11,36	9,43	10,85	12,44	9,78	3,26	1,40	11,36	9,40	10,05	10,57	10,41	8,55	10,58	8,74
Na2O	0,41	0,57	0,38	0,31	0,55	0,60	0,52	0,48	0,86	0,32	1,24	0,57	0,69	0,96	0,41	0,39	0,73	0,49	0,49	1,11	0,72
K2O	3,24	2,36	2,36	3,02	2,34	2,34	2,33	2,67	2,15	2,90	1,90	3,46	3,53	2,06	2,63	2,65	2,39	2,42	2,68	1,86	2,36
P2O5	0,16	0,24	0,12	0,13	0,16	0,22	0,14	0,18	0,15	0,13	0,14	0,24	0,25	0,27	0,15	0,14	0,14	0,14	0,15	0,14	0,17
LOI	10,55	12,35	14,03	13,05	12,68	12,18	12,64	11,83	10,69	14,89	9,19	8,18	5,56	11,19	13,22	12,98	10,88	12,93	11,90	9,68	9,88
TOTALE	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
ppm																					
Ba	382	291	321	336	289	319	290	342	344	344	263	529	475	268	482	354	331	368	361	269	389
Ce	40	20	31	37	26	24	28	32	22	25	27	46	44	18	28	29	24	30	31	18	24
Co	20	17	16	20	16	15	16	17	18	17	15	24	23	15	24	20	16	21	24	15	20
Cr	214	160	165	174	148	160	158	199	184	204	143	266	258	161	262	216	181	212	210	158	192
La	32	22	24	35	23	27	27	24	31	27	21	34	32	20	24	28	21	16	29	18	22
Nb	15	11	12	14	11	11	11	13	12	11	8	16	17	9	14	12	11	11	11	7	11
Ni	133	99	121	120	101	102	107	122	114	137	78	149	126	97	163	135	107	134	141	81	108
Pb	16	13	12	15	12	16	11	14	12	10	9	21	24	12	11	15	11	13	12	8	15
Rb	115	63	70	100	65	65	64	80	67	80	54	138	151	60	94	89	70	79	90	49	70
Sr	191	233	282	268	260	242	237	223	288	288	238	211	170	290	278	239	257	241	233	249	194
Th	11	6	8	9	8	8	8	9	7	7	6	12	11	5	7	9	8	8	8	5	8
V	130	88	105	126	90	89	98	107	91	115	68	136	123	78	122	117	94	110	114	72	97
Y	20	17	17	19	18	18	17	18	21	17	19	26	26	16	22	20	20	20	20	17	19
Zn	88	68	69	80	64	65	62	75	54	67	41	94	105	50	80	68	53	68	73	42	68
Zr	101	122	90	86	113	124	106	109	137	74	125	131	159	113	92	99	130	98	109	104	117
Cu	51	42	44	53	43	41	44	49	31	46	17	51	58	30	49	48	32	46	48	20	34
Ga	15	10	11	15	9	10	10	11	12	10	8	19	21	9	16	13	11	12	11	6	10
Nd	17	13	13	14	13	13	12	11	9	9	10	15	17	9	8	11	12	10	12	11	13
Sc	16	12	13	14	12	12	14	15	12	13	10	17	18	10	15	13	12	15	13	12	14

% in peso	VP15P	VP16P	VP17P	VP18P	VP19P	VP21P	VP22P	F3P	FE27B
SiO2	54,61	57,12	53,22	50,02	51,84	50,48	49,79	47,84	50,28
TiO2	0,67	0,63	0,68	0,68	0,68	0,61	0,75	0,70	0,78
Al2O3	14,49	12,73	16,41	14,65	14,75	12,21	16,60	14,35	15,29
Fe2O3 tot	5,77	4,91	6,17	6,02	6,04	5,04	6,60	6,04	7,36
MnO	0,15	0,14	0,12	0,11	0,12	0,14	0,12	0,16	0,19
MgO	3,65	3,55	3,32	3,54	3,62	3,56	3,08	2,84	4,07
CaO	8,02	8,79	6,60	9,30	8,71	12,58	7,98	11,42	7,44
Na2O	0,75	0,99	0,50	0,50	0,62	0,66	0,41	0,41	0,51
K2O	2,48	2,08	3,06	2,47	2,53	1,98	3,08	2,55	2,79
P2O5	0,17	0,15	0,18	0,18	0,14	0,13	0,16	0,13	0,14
LOI	9,24	8,91	9,75	12,52	10,96	12,61	11,44	13,57	11,16
TOTALE	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
ppm									
Ba	360	360	382	344	341	284	353	333	420
Ce	29	27	30	27	26	22	36	25	42
Co	19	16	18	17	18	15	19	17	21
Cr	203	185	224	187	190	168	178	135	239
La	29	25	24	22	21	18	35	22	33
Nb	13	9	14	12	12	9	13	10	9
Ni	110	99	130	119	114	112	106	93	153
Pb	16	13	19	15	14	10	14	11	20
Rb	80	56	102	83	79	51	100	70	88
Sr	179	201	195	240	217	260	215	239	174
Th	9	7	9	7	8	6	8	8	10
V	98	90	114	105	106	89	119	107	126
Y	21	19	19	18	19	17	21	17	18
Zn	68	56	79	70	69	54	78	70	87
Zr	135	132	99	108	102	104	113	88	88
Cu	47	30	49	44	42	35	50	48	56
Ga	13	8	15	11	11	7	15	11	13
Nd	13	12	13	12	11	9	13	11	21
Sc	15	14	15	14	14	12	15	12	17

Campioni di suolo "provenienza appenninica" - Vigarano Mainarda (PROFONDI)																							
% in peso	VM1P	VM2P	VM3P	VM4P	VM5P	VM6P	VM7P	VM8P	VM9P	VM10P	VM11P	VM12P	VM13P	VM15P	VM16P	VM17P	VM19P	VM20P	VM21P	F2P	VP20P	VP23P	VP24P
SiO2	51,64	51,74	52,93	59,43	54,85	56,70	52,31	53,50	51,44	54,97	48,98	48,73	53,48	54,93	54,64	54,78	46,89	53,56	51,04	46,96	49,10	54,92	56,83
TiO2	0,70	0,67	0,69	0,43	0,57	0,55	0,69	0,72	0,72	0,67	0,77	0,78	0,57	0,59	0,68	0,61	0,79	0,61	0,67	0,80	0,83	0,63	0,44
Al2O3	14,11	14,00	14,06	10,79	12,60	13,04	13,83	14,95	14,68	13,17	15,95	16,36	12,16	13,19	14,02	13,66	16,61	13,62	14,33	18,56	17,28	13,86	12,97
Fe2O3 tot	5,88	5,53	5,75	3,81	4,61	4,78	5,69	5,90	6,21	5,22	6,56	6,77	4,47	4,97	5,51	5,13	7,02	5,24	5,81	7,09	7,25	5,27	4,15
MnO	0,15	0,15	0,15	0,15	0,13	0,15	0,15	0,15	0,15	0,14	0,15	0,13	0,13	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,14	0,14	0,17	0,15	0,13
MgO	2,38	2,42	2,38	1,77	2,25	2,11	2,36	2,45	2,49	2,33	2,39	2,45	2,26	2,30	2,30	2,24	2,32	2,28	2,41	2,36	2,40	2,18	1,97
CaO	10,13	10,64	9,49	9,60	10,73	9,29	10,03	8,46	9,56	9,65	9,35	8,67	12,28	9,66	8,98	9,27	9,70	10,18	10,52	7,40	7,61	8,40	10,36
Na2O	0,54	0,59	0,61	0,99	0,81	0,83	0,60	0,65	0,55	0,77	0,39	0,35	0,79	0,76	0,67	0,71	0,28	0,68	0,56	0,29	0,35	0,69	0,82
K2O	2,48	2,46	2,52	2,29	2,31	2,53	2,41	2,75	2,65	2,40	2,90	3,09	2,25	2,63	2,53	2,57	3,09	2,51	2,61	3,69	3,19	2,60	2,75
P2O5	0,13	0,13	0,14	0,15	0,12	0,12	0,13	0,13	0,12	0,12	0,13	0,13	0,13	0,17	0,15	0,22	0,12	0,13	0,14	0,12	0,13	0,25	0,12
LOI	11,86	11,66	11,26	10,60	11,01	9,90	11,82	10,35	11,43	10,55	12,43	12,53	11,46	10,66	10,36	10,65	13,03	11,03	11,78	12,58	11,68	11,06	9,47
TOTALE	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
ppm																							
Ba	340	327	343	378	361	382	332	330	325	328	326	300	333	365	359	353	314	333	369	318	343	354	344
Ce	27	27	31	18	25	21	29	38	38	33	35	35	28	31	26	26	40	20	26	38	47	25	11
Co	17	16	17	11	13	13	12	18	18	14	16	17	13	14	16	14	17	15	16	18	21	14	11
Cr	105	98	103	80	90	88	104	107	105	92	119	126	86	97	97	94	128	95	102	142	135	102	77
La	29	20	24	20	18	23	28	25	30	26	30	35	25	17	26	24	33	22	27	37	30	23	21
Nb	9	4	10	5	7	9	10	14	14	13	13	10	12	10	15	12	17	11	13	13	13	12	10
Ni	59	51	56	38	48	48	61	62	66	58	72	72	58	56	59	56	80	59	64	73	73	55	49
Pb	10	7	8	8	7	11	10	12	12	10	11	10	11	23	13	15	12	11	12	12	12	17	14
Rb	66	47	66	52	54	70	57	78	79	68	84	77	63	68	79	77	101	70	72	109	90	73	75
Sr	222	180	208	204	216	236	195	211	264	252	238	187	288	222	244	248	278	269	228	211	190	209	276
Th	9	9	8	6	8	6	8	9	8	9	10	10	8	7	9	8	11	7	7	12	12	8	5
V	99	94	98	59	79	78	94	101	106	88	115	121	75	81	90	82	128	89	97	137	129	84	68
Y	16	12	16	14	15	16	14	18	19	19	17	14	19	17	20	18	19	17	17	17	17	17	15
Zn	68	53	67	49	55	58	65	70	76	67	79	80	54	73	74	68	82	65	73	85	85	96	49
Zr	91	72	100	115	107	112	86	105	105	136	89	72	139	128	135	131	89	106	94	80	82	118	105
Cu	45	44	44	39	38	40	45	44	48	42	51	51	35	95	44	46	54	43	50	55	56	113	35
Ga	7	1	6	1	9	10	4	9	13	11	14	13	10	10	12	11	16	11	11	19	14	9	9
Nd	11	11	12	9	10	10	14	14	14	14	15	14	14	13	14	14	14	13	13	15	15	10	9
Sc	13	13	13	10	12	12	12	14	14	10	14	15	10	13	13	12	15	13	13	16	15	12	10

ANALISI CHIMICHE SUOLI

FERRARA

Estrazioni in acqua regia - campioni suolo Ferrara (SUPERFICIALI)																						
ppm	FE1S	FE2S	FE4S	FE3S	FE5S	FE6S	FE7S	FE8S	FE9S	FE10S	FE11S	FE12S	FE13S	FE14S	FE15S	FE16S	FE17S	FE18S	FE19S	FE20S	FE21S	FE22S
Li	41	24	21	22	28	37	34	33	21	25	23	20	19	31	29	8	23	26	16	26	25	25
Be	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	0	1	1	1
B	23	8	8	11	12	19	20	18	10	7	10	7	7	13	13	1	9	10	4	7	8	9
V	51	30	29	21	29	63	42	38	18	27	29	36	32	47	51	6	37	31	21	24	24	26
Cr	69	133	94	38	45	163	66	66	53	118	107	113	102	135	136	57	114	114	94	105	102	115
Co	16	14	13	11	12	16	13	13	11	14	12	12	12	17	15	7	13	14	10	15	14	14
Ni	68	96	87	41	49	147	69	70	58	117	106	108	101	134	129	56	112	111	80	109	104	107
Cu	46	36	33	53	49	55	37	38	30	37	26	36	24	42	38	5	29	33	16	33	67	40
Zn	109	71	61	77	81	98	81	83	63	65	54	64	52	87	89	24	67	76	47	70	89	86
Ga	10	6	6	8	6	11	8	8	6	6	6	6	5	8	8	2	6	7	4	6	7	7
As	8	10	9	10	11	12	8	9	10	13	12	11	10	13	12	6	12	11	9	11	13	12
Se	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1
Rb	39	25	22	18	22	35	28	27	16	16	19	18	15	28	27	7	17	20	11	16	18	21
Sr	172	126	127	287	211	57	125	158	257	130	142	130	135	123	141	64	174	177	141	174	191	168
Mo	1	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	1
Ag	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd	1	0	0	1	0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	0	1	1	0	1	1	1
Sb	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	1
Te	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ba	123	81	113	317	105	140	98	104	115	86	81	106	72	111	107	33	82	109	51	92	122	112
Hg	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tl	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb	17	13	15	19	23	19	13	14	14	12	11	11	12	18	16	4	12	15	7	14	16	26
Bi	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
U	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1

ANLISI TRAMITE XRF

Campioni di suolo "provenienza appenninica" - Ferrara (SUPERFICIALE)												
% in peso	FE1A	FE4A	FE5A	FE7A	FE8A	FE30A	FE31A	F4S	F5S	F6S	F10S	F11S
SiO2	49,02	54,00	53,15	49,33	48,49	51,98	52,76	52,03	48,31	48,79	49,72	49,80
TiO2	0,82	0,57	0,71	0,82	0,79	0,64	0,69	0,52	0,74	0,80	0,77	0,57
Al2O3	18,12	12,80	14,61	17,87	16,55	13,99	14,18	12,96	15,41	17,35	15,79	13,21
Fe2O3 tot	7,66	4,74	5,97	7,47	7,22	5,45	5,81	4,44	6,48	7,21	6,64	4,81
MnO	0,14	0,15	0,15	0,13	0,15	0,15	0,15	0,14	0,15	0,15	0,15	0,14
MgO	2,60	2,41	2,62	2,58	2,52	2,54	2,56	2,16	2,26	2,46	2,47	2,35
CaO	5,82	10,91	8,25	6,14	7,99	9,82	9,15	8,93	7,15	7,50	8,44	9,86
Na2O	0,28	0,67	0,53	0,29	0,30	0,55	0,58	0,53	0,30	0,31	0,37	0,46
K2O	3,77	2,71	2,97	3,77	3,30	2,74	2,74	2,32	2,63	3,43	2,95	2,24
P2O5	0,24	0,29	0,24	0,19	0,23	0,20	0,18	0,23	0,23	0,24	0,18	0,14
LOI	11,53	10,73	10,80	11,42	12,47	11,93	11,19	15,73	16,35	11,76	12,52	16,41
TOTALE	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
ppm												
Ba	333	527	341	342	315	398	368	355	312	331	328	334
Ce	42	22	35	44	41	28	32	35	48	66	50	39
Co	11	5	7	9	10	5	7	10	15	18	16	11
Cr	155	89	115	147	138	107	105	85	117	144	125	88
La	34	25	23	41	30	16	16	16	25	32	34	15
Nb	11	10	14	14	12	7	8	10	13	16	14	11
Ni	71	54	61	73	72	56	58	52	68	79	74	58
Pb	7	13	19	9	8	12	11	22	18	20	17	11
Rb	111	74	91	131	102	67	67	65	85	116	90	64
Sr	160	285	244	204	216	211	196	237	195	227	222	285
Th	10	6	8	13	10	6	9	6	8	10	10	7
V	137	77	102	139	132	88	93	69	108	129	119	77
Y	14	14	18	18	14	13	14	16	17	20	18	19
Zn	93	63	80	93	84	92	80	67	99	101	91	56
Zr	80	129	122	97	82	98	98	119	90	96	88	133
Cu	65	74	73	63	60	61	109	59	87	65	59	42
Ga	11	10	13	18	12	5	7	10	13	19	14	11
Nd	20	14	18	20	16	14	16	16	18	20	17	16
Sc	15	9	11	15	14	10	10	11	14	18	17	10

ANLISI TRAMITE XRF

Campioni di suolo "provenienza fiume Po" -Ferrara (SUPERFICIALI)																												
% in peso	FE2A	FE3A	FE6A	FE10A	FE11A	FE12A	FE13A	FE14A	FE15A	FE16A	FE17A	FE18A	FE19A	FE20A	FE21A	FE22A	FE23A	FE24A	FE25A	FE26A	FE28A	FE29A	F8S	F9S	F12S	F13S	FE9A	F7S
SiO2	54,41	55,29	51,53	52,31	51,12	54,96	53,62	50,08	52,52	70,26	51,84	51,57	55,60	51,39	50,26	52,36	53,62	50,69	49,50	50,38	47,94	52,69	54,11	60,03	51,86	48,31	51,46	49,68
TiO2	0,68	0,68	0,84	0,73	0,66	0,67	0,66	0,77	0,73	0,32	0,69	0,69	0,62	0,69	0,65	0,67	0,67	0,69	0,77	0,71	0,75	0,69	0,63	0,45	0,58	0,70	0,62	0,64
Al2O3	13,96	14,03	19,98	14,69	15,26	13,52	13,59	15,94	14,47	9,74	13,60	15,15	12,06	13,78	13,08	13,78	14,55	14,44	16,26	14,25	16,13	14,20	13,74	11,16	13,32	14,96	13,34	14,05
Fe2O3 tot	5,83	5,70	8,21	6,29	6,00	5,43	5,48	7,26	6,43	2,75	5,70	6,41	4,77	5,83	5,82	5,80	5,94	6,90	7,54	6,39	7,69	5,89	5,24	3,73	5,04	6,38	5,41	5,47
MnO	0,13	0,13	0,08	0,10	0,11	0,13	0,13	0,14	0,14	0,09	0,12	0,12	0,11	0,12	0,15	0,12	0,13	0,14	0,08	0,14	0,15	0,13	0,12	0,09	0,11	0,14	0,15	0,14
MgO	4,32	4,05	3,35	4,28	4,06	4,18	4,01	3,80	3,73	3,48	4,03	3,84	4,16	3,97	3,79	4,09	4,16	3,53	3,83	4,15	3,75	4,09	3,86	3,20	3,61	3,83	2,67	2,81
CaO	8,02	8,24	1,85	8,44	8,93	8,46	9,53	6,51	7,64	5,53	9,78	8,02	10,38	9,92	11,02	8,81	7,88	8,61	6,98	9,12	7,65	8,19	6,87	5,70	7,19	6,97	10,74	9,97
Na2O	0,75	0,77	0,33	0,70	0,52	0,77	0,69	0,42	0,53	1,80	0,61	0,50	1,01	0,58	0,55	0,67	0,67	0,50	0,41	0,55	0,39	0,63	0,73	1,03	0,61	0,39	0,52	0,44
K2O	2,60	2,75	3,78	2,61	2,79	2,58	2,48	2,87	2,72	2,36	2,49	2,87	2,22	2,39	2,30	2,70	2,67	2,70	3,13	2,60	2,89	2,59	2,38	2,00	2,17	2,48	2,59	2,49
P2O5	0,23	0,22	0,16	0,16	0,16	0,28	0,23	0,20	0,30	0,07	0,23	0,18	0,22	0,18	0,18	0,36	0,26	0,34	0,17	0,21	0,21	0,15	0,34	0,20	0,20	0,22	0,23	0,18
LOI	9,06	8,15	9,90	9,68	10,39	9,02	9,57	12,01	10,80	3,61	10,90	10,65	8,84	11,14	12,21	10,64	9,45	11,46	11,33	11,51	12,51	10,56	12,01	12,41	15,31	15,63	12,26	14,12
TOTALE	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
ppm																												
Ba	352	383	427	359	357	377	335	384	347	311	321	383	291	334	355	354	358	410	587	361	386	351	355	309	322	352	341	345
Ce	25	22	50	33	24	19	25	39	25	4	27	28	29	24	26	27	24	26	44	38	34	31	36	34	34	43	21	44
Co	9	9	15	11	10	9	10	15	10	2	10	10	6	9	10	9	9	11	12	12	13	7	14	11	15	20	6	15
Cr	250	220	260	212	198	201	195	224	204	126	194	214	183	195	180	199	205	192	221	218	238	206	187	144	166	212	110	140
La	26	28	35	17	19	11	26	22	20	1	20	14	19	24	13	18	12	17	26	23	30	23	19	14	17	23	25	24
Nb	11	12	13	7	8	9	8	10	9	4	8	8	9	10	8	11	9	9	9	9	7	6	9	11	8	10	12	11
Ni	112	105	136	117	118	102	107	141	112	47	111	120	90	114	111	107	111	108	150	127	155	112	97	67	98	141	65	83
Pb	9	10	18	4	5	4	7	9	4	2	3	4	2	4	6	15	5	4	8	2	6	14	24	16	19	22	6	20
Rb	81	82	160	56	73	63	65	97	71	50	59	76	54	61	54	73	70	72	98	63	76	77	72	55	68	80	66	70
Sr	196	212	119	148	206	173	193	158	149	145	188	191	218	194	200	202	165	214	275	169	143	182	181	171	197	166	247	241
Th	7	7	14	10	8	6	7	10	7	5	7	8	8	8	9	7	8	8	11	8	11	7	6	7	6	9	7	7
V	95	98	157	106	104	88	90	126	105	42	97	110	81	101	96	91	98	101	126	106	128	95	84	62	80	104	88	95
Y	18	18	20	14	14	14	14	16	13	8	14	13	15	15	12	14	14	12	15	12	13	16	18	15	19	18	11	17
Zn	69	62	111	64	56	61	54	83	75	22	56	70	42	58	72	70	62	63	84	68	78	90	70	46	56	78	62	82
Zr	128	143	96	96	84	110	110	87	87	57	103	75	144	100	79	124	106	91	84	80	62	117	132	99	120	102	90	106
Cu	51	48	88	54	46	52	39	65	53	12	44	51	27	44	86	55	42	53	59	50	60	123	53	24	35	54	51	64
Ga	10	11	18	4	9	5	7	9	6	2	4	7	5	5	4	8	6	5	8	3	5	8	12	7	12	12	7	12
Nd	18	17	21	16	14	17	15	16	17	12	16	15	17	15	15	17	16	15	18	15	14	17	18	17	17	18	14	17
Sc	10	12	17	12	11	10	11	12	11	6	9	11	9	12	10	12	11	11	14	12	13	12	13	11	13	14	10	14

ANLISI TRAMITE XRF

Campioni di suolo "provenienza appenninica" - Ferrara (PROFONDI)												
% in peso	FE1B	FE4B	FE5B	FE7B	FE8B	FE30B	FE31B	F4P	F5P	F6P	F10P	F11P
SiO2	46,77	53,00	49,81	48,54	48,28	49,18	53,13	53,25	49,86	45,26	49,06	49,24
TiO2	0,78	0,66	0,78	0,78	0,83	0,76	0,66	0,47	0,59	0,78	0,76	0,60
Al2O3	18,55	12,84	14,84	15,10	16,29	15,10	12,93	12,22	13,80	17,73	15,93	13,58
Fe2O3 tot	9,00	5,29	6,91	6,86	7,21	6,73	5,33	4,19	5,19	6,88	6,51	5,04
MnO	0,13	0,13	0,16	0,15	0,15	0,14	0,14	0,14	0,14	0,13	0,15	0,14
MgO	2,59	2,42	2,58	2,61	2,72	2,44	2,59	1,97	2,34	2,39	2,53	2,48
CaO	6,33	10,97	9,19	9,67	8,50	9,56	10,78	10,78	9,27	7,64	9,22	10,54
Na2O	0,23	0,64	0,41	0,35	0,31	0,38	0,66	0,69	0,46	0,23	0,37	0,47
K2O	4,06	2,61	2,97	3,05	3,42	3,00	2,50	2,27	2,38	3,23	2,92	2,30
P2O5	0,13	0,13	0,12	0,12	0,12	0,12	0,14	0,12	0,26	0,14	0,13	0,12
LOI	11,41	11,31	12,22	12,79	12,16	12,59	11,15	13,92	15,70	15,59	12,42	15,48
TOTALE	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
ppm												
Ba	322	385	353	321	341	351	336	382	338	309	311	339
Ca	60	37	50	49	59	42	36	43	44	56	64	43
Co	16	9	14	14	13	12	8	11	12	15	17	12
Cr	156	102	127	127	139	121	106	77	107	135	124	94
La	41	37	38	30	40	37	31	25	22	36	31	19
Nb	9	8	9	9	6	6	7	10	12	16	16	13
Ni	79	60	71	75	66	66	59	55	67	77	77	65
Pb	17	18	17	16	13	13	16	16	20	17	19	15
Rb	121	67	83	84	59	66	61	64	73	104	96	69
Sr	176	235	211	235	135	171	220	286	261	244	284	304
Th	10	9	9	9	10	8	8	6	7	10	10	9
V	146	92	121	127	134	122	90	71	84	130	121	86
Y	16	17	16	17	12	14	17	17	18	19	20	19
Zn	92	61	82	81	70	74	57	53	90	85	88	61
Zr	78	100	77	74	50	65	110	119	117	86	96	109
Cu	59	44	53	56	55	54	45	39	74	60	56	45
Ga	17	10	12	12	9	12	6	10	11	16	17	11
Nd	23	21	20	22	23	21	20	13	14	17	19	14
Sc	16	14	17	16	16	16	13	11	13	15	17	12

ANLISI TRAMITE XRF

Campioni di suolo "provenienza fiume Po" - Ferrara (PROFONDI)																													
% in peso	FE2B	FE3B	FE6B	FE9B	FE10B	FE11B	FE12B	FE13B	FE14B	FE15B	FE16B	FE17B	FE18B	FE19B	FE20B	FE21B	FE22B	FE23B	FE24B	FE25B	FE26B	FE28B	FE29B	F7P	F8P	F9P	F12P	F13P	
SiO2	51,47	48,95	51,61	52,01	52,30	60,13	60,29	60,43	45,23	52,04	62,00	52,11	47,57	57,19	49,57	46,90	63,45	50,25	47,06	47,37	52,68	53,21	49,88	46,69	49,22	63,65	47,95	46,66	
TiO2	0,70	0,73	0,88	0,60	0,71	0,48	0,47	0,54	0,72	0,73	0,51	0,67	0,75	0,54	0,71	0,71	0,46	0,65	0,72	0,70	0,69	0,71	0,79	0,71	0,64	0,31	0,74	0,68	
Al2O3	13,94	13,82	20,45	12,36	13,79	11,11	10,45	10,94	13,80	14,38	11,43	12,39	14,25	10,71	13,11	13,83	10,44	12,70	14,37	13,61	13,16	14,09	16,12	14,90	13,21	9,39	16,23	14,01	
Fe2O3 tot	6,12	6,52	8,24	5,05	5,73	4,01	3,78	4,31	7,17	6,40	4,31	5,31	7,17	4,38	5,73	7,24	3,76	5,82	7,28	6,61	5,87	6,23	7,82	6,09	5,35	2,71	6,65	5,84	
MnO	0,13	0,13	0,05	0,15	0,11	0,10	0,10	0,11	0,17	0,14	0,10	0,11	0,23	0,13	0,15	0,18	0,10	0,12	0,19	0,15	0,12	0,11	0,12	0,15	0,13	0,09	0,14	0,13	
MgO	3,87	3,93	3,11	2,55	4,37	4,21	3,68	3,95	3,96	3,70	3,54	4,27	3,63	4,14	4,04	3,28	3,89	4,30	3,44	3,90	4,77	4,21	4,15	2,73	4,12	2,67	3,68	3,96	
CaO	9,80	10,60	1,90	12,35	9,68	10,08	10,19	10,03	11,55	8,19	7,08	11,51	9,92	11,67	11,20	10,76	8,51	11,56	10,00	11,36	9,41	8,03	6,97	10,10	12,65	4,64	6,21	11,77	
Na2O	0,63	0,48	0,41	0,62	0,76	1,48	1,40	1,49	0,44	0,54	1,33	0,80	0,40	1,29	0,56	0,34	1,58	0,65	0,34	0,53	0,78	0,70	0,45	0,32	0,71	1,12	0,36	0,51	
K2O	2,49	2,58	4,15	2,40	2,50	2,49	2,15	2,40	2,53	2,73	2,35	2,22	2,61	2,14	2,32	2,48	2,35	2,24	2,61	2,53	2,46	2,57	3,14	2,54	2,33	1,73	2,68	2,24	
P2O5	0,16	0,12	0,10	0,12	0,15	0,10	0,10	0,11	0,12	0,33	0,28	0,16	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,15	0,15	0,13	0,13	0,14	0,16	0,14	0,13	0,08	0,14	0,13	
LOI	10,69	12,14	9,11	11,79	9,90	5,82	7,39	5,68	14,31	10,82	7,08	10,45	13,33	7,79	12,48	14,15	5,34	11,56	13,83	13,10	9,92	9,97	10,43	15,63	11,57	13,63	15,21	14,08	
TOTALE	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
ppm																													
Ba	373	363	427	337	362	350	292	302	370	357	354	330	382	290	358	348	311	351	369	490	373	379	420	305	337	278	371	355	
Ca	41	51	69	35	44	28	26	35	36	49	39	42	43	38	40	40	27	38	44	41	32	45	52	58	54	36	55	47	
Co	14	16	17	10	15	6	8	8	15	14	9	13	15	7	14	17	10	15	14	12	15	12	15	18	16	7	18	18	
Cr	205	223	219	104	208	150	164	172	206	211	165	191	208	155	188	189	147	204	212	193	215	206	265	139	193	115	223	199	
La	34	27	46	29	24	16	23	29	31	29	22	26	28	22	29	37	22	28	35	30	27	20	37	22	28	17	37	25	
Nb	7	10	10	6	7	5	5	7	5	9	5	7	6	5	8	7	4	10	6	8	8	5	8	14	12	6	15	13	
Ni	118	164	110	60	116	70	76	75	136	117	73	109	124	79	122	128	66	140	129	128	127	109	178	95	133	48	145	143	
Pb	15	20	25	13	16	15	15	16	16	19	27	15	15	14	14	13	17	18	13	16	16	15	16	17	18	13	21	18	
Rb	67	86	146	59	58	53	52	59	55	81	56	58	62	46	59	64	52	67	66	68	66	58	96	79	65	47	96	69	
Sr	189	251	136	250	186	197	233	226	168	174	161	249	165	211	224	210	172	260	184	254	205	135	144	270	266	166	182	268	
Th	9	9	13	7	8	5	5	7	9	7	6	9	9	7	9	8	6	6	8	8	8	8	8	11	10	7	5	11	8
V	108	115	163	88	104	66	65	66	117	106	72	93	123	72	105	122	63	98	121	111	102	106	134	111	98	42	117	106	
Y	18	21	19	15	18	12	16	17	12	17	14	18	14	14	17	14	14	20	15	19	17	14	18	19	19	13	22	19	
Zn	67	73	109	55	61	34	38	37	66	82	70	55	75	37	63	71	35	59	74	65	59	64	89	76	62	32	83	65	
Zr	102	104	90	94	116	76	89	107	52	101	82	134	57	88	87	63	87	115	62	91	107	77	78	98	119	78	111	101	
Cu	43	49	79	40	41	15	16	14	53	57	34	35	53	18	46	62	15	39	53	47	35	44	65	56	40	11	52	45	
Ga	10	13	20	7	9	5	6	11	6	10	7	9	9	8	7	9	6	12	6	10	9	7	13	14	11	6	16	11	
Nd	20	21	30	19	22	21	18	28	16	23	19	21	19	21	21	18	23	19	20	20	20	21	23	15	17	15	16	16	
Se	17	16	19	12	15	10	12	12	14	16	13	14	16	12	14	14	12	14	16	13	14	17	19	14	15	8	15	14	

ANALISI CHIMICHE SUOLI ARGENTA

Estrazioni in acqua regia - campioni suolo Argenta (SUPERFICIALI)																																											
ppm	2A	3A	4A	5A	6A	8A	9A	12A	13A	14A	15A	16A	17A	19A	20A	21A	24A	27A	28A	29A	30A	31A	32A	34A	35A	36A	37A	38A	39A	40A	41A	42A											
Li	19	23	26	28	26	30	18	30	19	28	27	36	28	25	30	25	28	30	36	21	30	31A	32A	34A	35A	36A	37A	38A	39A	40A	41A	42A											
Be	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1										
B	7	6	10	10	11	12	6	10	6	8	7	10	9	7	9	9	10	20	26	10	17	16	18	19	30	18	10	21	21	22	36	18											
V	10	20	25	33	21	30	15	22	18	33	42	53	45	31	42	19	21	38	48	34	44	37	29	36	43	29	31	51	52	33	65	37											
Cr	75	92	104	110	94	118	76	47	78	111	115	153	123	106	119	40	45	74	75	105	70	95	85	63	92	49	91	106	107	54	126	72											
Co	10	12	14	10	13	15	10	12	11	15	14	16	15	13	15	11	10	12	14	12	12	13	11	12	13	10	11	11	13	11	15	13											
Ni	76	98	108	91	98	121	78	62	84	118	114	120	105	103	125	50	56	59	67	93	61	85	76	59	84	48	81	92	100	49	92	71											
Cu	23	29	34	43	36	54	133	38	48	47	37	52	47	42	43	31	31	41	41	54	52	38	23	32	31	25	19	41	37	83	45	33											
Zn	57	55	75	67	77	94	74	77	64	97	71	86	97	81	84	66	73	86	83	64	78	71	55	71	68	61	50	66	69	80	89	75											
Ga	5	6	6	9	7	8	5	6	6	7	7	10	8	6	8	6	5	8	9	6	8	7	6	7	8	6	6	5	8	9	8	10	8										
As	7	11	9	12	10	10	15	8	10	11	10	14	10	9	11	7	7	10	9	12	11	11	14	10	14	10	10	11	15	11	18	9											
Se	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1										
Rb	16	14	17	22	19	24	16	16	17	24	19	23	26	16	22	15	16	34	40	25	36	32	27	31	36	25	15	34	33	32	44	31											
Sr	111	107	102	38	260	141	135	151	95	82	58	57	55	87	94	173	173	156	176	129	140	157	239	221	265	236	141	164	122	214	150	186											
Mo	0	0	1	3	1	0	0	0	0	0	1	1	0	1	1	1	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	1	4	4	1	1	1										
Ag	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0										
Cd	0	0	0	0	1	1	1	0	0	1	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	1	1	0	1	0	0										
Sb	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0										
Te	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0										
Ba	61	81	97	132	110	114	77	92	116	96	103	164	114	90	106	100	70	87	95	73	80	91	85	100	93	103	80	119	133	157	113	104											
Hg	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0									
Tl	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0									
Pb	12	13	16	19	17	22	41	14	19	20	15	20	18	15	17	13	11	12	12	14	13	14	13	12	12	11	8	15	14	12	23	13	13										
Bi	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0								
U	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1									

ANLISI TRAMITE XRF

Campioni di suolo "provenienza appenninica" - Argenta (SUPERFICIALI)

% in peso	AR1A	AR10A	AR11A	AR12A	AR31A	AR32A	AR33A	AR34A	AR35A	AR36A	AR37A	AR38A	AR39A	AR36A	AR40A	AR42A
SiO2	50,84	49,16	49,01	48,95	51,71	52,78	50,75	46,86	53,46	50,67	51,42	47,90	47,42	48,98	49,01	51,27
TiO2	0,69	0,62	0,66	0,76	0,68	0,62	0,59	0,76	0,56	0,69	0,69	0,76	0,69	0,63	0,63	0,71
Al2O3	14,15	13,79	13,14	16,16	13,93	12,39	12,67	16,50	11,69	14,46	14,66	15,99	13,77	13,59	12,72	14,89
Fe2O3 tot	5,95	5,53	5,77	7,03	5,85	5,02	5,03	7,11	4,50	5,91	5,98	6,99	5,93	5,35	5,58	6,20
MnO	0,15	0,11	0,14	0,16	0,16	0,13	0,13	0,10	0,13	0,15	0,14	0,12	0,14	0,14	0,15	0,14
MgO	2,54	2,42	2,66	2,49	2,49	2,48	2,50	2,52	2,48	2,49	2,44	2,49	3,19	2,87	2,62	2,87
CaO	9,73	11,58	11,78	8,18	9,62	11,51	11,70	8,36	12,29	9,71	8,79	8,35	10,80	11,66	12,08	8,50
Na2O	0,46	0,40	0,40	0,34	0,52	0,59	0,51	0,23	0,65	0,44	0,46	0,29	0,42	0,48	0,42	0,45
K2O	2,71	2,70	2,45	3,29	2,64	2,32	2,47	3,39	2,33	2,84	2,79	3,14	2,70	2,76	2,39	2,82
P2O5	0,20	0,17	0,19	0,19	0,18	0,24	0,34	0,20	0,28	0,22	0,21	0,21	0,23	0,18	0,25	0,20
LOI	12,58	13,52	13,81	12,46	12,21	11,93	13,31	13,97	11,62	12,43	12,43	13,76	14,70	13,36	14,15	11,96
TOTALE	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
ppm																
Ba	328	294	330	326	347	338	345	269	351	324	322	299	332	325	367	333
Ca	27	25	29	37	31	35	25	42	24	35	28	38	31	27	28	37
Co	9	5	7	9	6	4	4	8	4	6	6	9	8	5	6	8
Cr	111	97	103	128	108	107	110	138	113	107	125	129	121	104	99	137
La	21	15	19	28	20	25	15	24	12	22	19	24	16	21	17	19
Nb	9	11	7	14	13	10	8	11	8	12	8	10	13	12	12	13
Ni	57	62	60	67	59	57	61	72	55	60	58	67	72	62	62	76
Pb	5	7	3	9	8	7	10	6	4	9	4	4	9	8	8	7
Rb	58	77	54	103	76	66	63	98	58	81	66	77	82	74	68	86
Sr	176	308	204	231	245	266	257	222	248	259	180	188	251	288	276	239
Th	10	7	6	11	8	7	6	9	5	9	10	10	7	8	7	9
V	99	90	95	121	96	77	79	129	67	99	100	119	101	91	89	106
Y	11	14	11	15	16	15	12	12	12	15	11	11	16	15	16	17
Zn	100	57	61	84	70	58	75	80	54	84	79	76	75	58	73	73
Zr	75	110	76	93	106	120	100	74	111	111	77	69	97	109	121	118
Cu	76	43	54	60	48	40	79	55	50	75	65	64	84	44	124	53
Ga	5	10	3	13	10	8	5	10	5	10	3	6	11	10	9	11
Nd	18	16	15	18	17	18	16	17	18	18	17	17	15	16	16	17
Sc	10	9	9	12	10	9	7	12	9	12	11	12	10	10	9	11

ANLISI TRAMITE XRF

Campioni di suolo "provenienza fiume Po" - Argenta (SUPERFICIALI)																											
% In peso	AR2A	AR3A	AR4A	AR5A	AR6A	AR7A	AR8A	AR9A	AR13A	AR14A	AR15A	AR16A	AR17A	AR18A	AR19A	AR20A	AR29A	AR31A	AR32A	AR33A	AR34A	AR35A	AR37A	AR38A	AR39A	AR41A	
SiO2	54,60	51,67	51,97	56,03	43,82	49,04	49,68	53,80	52,98	51,13	53,95	52,50	53,56														
TiO2	0,64	0,73	0,73	0,87	0,66	0,67	0,75	0,60	0,63	0,76	0,74	0,83	0,80	50,55	51,79	49,71	53,53	50,83	48,86	49,45	49,03	47,60	53,35	51,42	51,89	52,85	
Al2O3	13,29	14,84	15,35	21,94	13,74	13,67	15,19	11,97	13,23	15,77	17,11	20,18	17,18	0,68	0,74	0,78	0,65	0,68	0,62	0,62	0,67	0,68	0,69	0,64	0,64	0,86	
Fe2O3 tot	5,35	6,74	7,01	8,46	6,14	5,84	7,10	4,91	5,61	7,17	7,05	7,92	7,77	13,16	15,83	16,93	13,42	13,25	13,01	13,33	14,01	13,87	13,34	13,48	13,81	20,52	
MnO	0,13	0,15	0,18	0,06	0,15	0,15	0,15	0,13	0,13	0,15	0,12	0,07	0,15	5,72	6,82	7,93	5,41	5,67	5,23	5,07	5,82	6,03	5,42	5,22	5,01	7,13	
MgO	4,01	4,01	3,84	3,08	3,36	2,88	3,58	3,92	4,00	3,71	3,63	3,56	3,90	0,14	0,13	0,12	0,14	0,14	0,15	0,19	0,15	0,17	0,10	0,16	0,20	0,03	
CaO	8,73	8,35	6,52	1,48	11,74	10,24	7,72	10,84	9,21	6,54	4,59	1,66	3,48	3,22	3,71	3,63	4,02	3,46	3,81	3,50	2,93	3,56	3,89	4,04	3,75	3,30	
Na2O	0,76	0,66	0,59	0,46	0,28	0,41	0,42	0,82	0,64	0,42	0,52	0,38	0,48	9,77	6,53	5,59	9,50	10,05	11,86	12,00	10,42	10,44	9,42	12,19	12,25	0,93	
K2O	2,54	2,70	3,17	4,77	2,46	2,58	3,14	2,31	2,58	3,07	3,18	3,73	3,46	0,49	0,51	0,35	0,71	0,52	0,52	0,53	0,45	0,39	0,81	0,64	0,64	0,38	
P2O5	0,26	0,26	0,31	0,24	0,20	0,23	0,35	0,33	0,23	0,24	0,16	0,11	0,21	2,46	2,96	3,26	2,62	2,48	2,53	2,74	2,67	2,73	2,55	2,75	2,96	4,27	
LOI	9,69	9,89	10,35	2,60	17,44	14,29	11,93	10,36	10,77	11,05	8,95	9,06	9,00	0,24	0,26	0,23	0,28	0,27	0,25	0,24	0,22	0,26	0,20	0,25	0,24	0,09	
TOTALE	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	
ppm																											
Ba	326	369	377	469	330	322	366	324	399	375	410	474	421	320	376	386	336	329	321	321	327	324	326	343	344	411	
Ce	31	33	38	26	29	30	37	33	28	42	45	55	44	26	39	40	30	29	25	26	32	26	39	nd	nd	16	
Co	7	9	11	17	8	7	13	7	9	12	14	15	14	8	11	15	9	7	5	5	7	9	5	14	13	12	
Cr	177	207	216	289	178	136	220	165	180	227	234	266	252	150	235	236	195	155	161	139	119	136	179	179	140	253	
La	20	14	20	44	31	21	18	17	17	26	29	30	25	14	24	25	15	19	18	15	16	23	14	25	34	40	
Nb	9	14	14	6	5	8	14	8	11	13	14	15	9	8	12	12	7	11	8	10	8	13	12	10	10	5	
Ni	95	115	128	99	113	80	145	90	106	140	127	143	126	88	128	149	102	92	92	74	65	96	96	99	76	77	
Pb	9	12	13	17	2	6	17	33	16	19	15	20	8	7	11	13	7	8	6	8	6	11	6	10	9	18	
Rb	70	87	100	104	43	61	108	53	77	111	116	150	95	59	96	118	62	71	60	70	60	87	69	72	68	75	
Sr	197	205	192	64	171	200	206	179	200	173	150	130	99	184	168	157	184	220	289	297	195	305	253	321	269	53	
Th	7	8	8	13	7	8	7	6	7	10	11	15	10	7	10	12	7	7	6	6	8	7	8	7	3	17	
V	83	107	105	171	106	97	116	81	89	118	123	156	123	93	114	129	91	95	89	87	99	105	88	95	96	158	
Y	14	20	19	10	6	11	17	11	15	19	20	21	13	12	18	17	11	15	12	13	10	15	21	15	13	7	
Zn	67	70	90	88	69	79	100	74	72	113	86	100	110	90	94	96	68	69	52	51	63	67	51	57	55	71	
Zr	106	141	131	60	43	81	101	102	114	109	122	107	91	89	117	91	89	104	97	115	73	99	197	105	101	49	
Cu	41	47	54	83	61	94	79	189	82	79	60	81	69	85	66	67	84	62	39	43	53	50	33	40	44	63	
Ga	8	12	15	9	nd	5	14	5	9	14	15	20	12	5	12	15	5	7	5	9	3	12	10	7	8	7	
Nd	20	20	19	11	14	16	21	19	17	19	21	23	21	16	20	20	18	16	14	15	16	14	20	nd	nd	7	
Sc	10	11	12	18	10	10	13	9	11	13	12	15	13	10	11	14	10	10	10	11	10	12	9	12	13	16	

ANLISI TRAMITTE XRF

Campioni di suolo "provenienza appenninica" - Argenta (PROFONDI)																
% in peso	AR1B	AR10B	AR11B	AR12B	AR21B	AR22B	AR33B	AR34B	AR25B	AR26B	AR27B	AR28B	AR30B	AR36B	AR40B	AR42B
SiO2	50,55	48,97	49,44	48,88	53,14	51,91	50,30	47,26	53,53	51,66	52,76	49,26	47,41	47,37	49,72	50,12
TiO2	0,73	0,75	0,62	0,71	0,43	0,58	0,62	0,79	0,36	0,64	0,58	0,78	0,71	0,68	0,68	0,74
Al2O3	14,67	15,06	12,16	13,89	10,19	11,49	12,44	16,80	9,05	13,72	11,54	15,54	13,63	13,81	12,26	14,58
Fe2O3 tot	6,43	6,54	5,43	6,34	3,60	4,56	5,20	7,73	3,00	5,45	4,59	6,98	6,48	5,83	5,85	6,48
MnO	0,16	0,09	0,14	0,17	0,13	0,12	0,12	0,10	0,13	0,14	0,11	0,14	0,12	0,12	0,15	0,15
MgO	2,65	2,56	2,79	2,64	2,45	2,50	2,55	2,61	2,27	2,58	2,46	2,58	3,25	3,04	2,60	2,84
CaO	9,73	9,90	13,26	11,22	15,79	13,80	12,95	7,41	18,78	10,48	12,95	8,25	11,01	11,23	12,20	9,42
Na2O	0,45	0,34	0,49	0,40	0,82	0,64	0,51	0,26	0,91	0,54	0,69	0,37	0,50	0,52	0,45	0,43
K2O	2,89	3,08	2,33	2,70	2,23	2,23	2,44	3,43	2,05	2,75	2,25	3,17	2,69	2,81	2,34	2,87
P2O5	0,13	0,12	0,14	0,12	0,11	0,15	0,13	0,13	0,10	0,13	0,13	0,15	0,14	0,14	0,13	0,12
LOI	11,60	12,59	13,19	12,92	11,11	12,03	12,73	13,47	9,82	11,90	11,94	12,77	14,05	14,43	13,62	12,25
TOTALE	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
ppm																
Ba	348	287	333	322	361	358	341	291	433	360	293	327	375	276	302	355
Ce	49	47	35	46	26	35	37	51	25	36	33	47	42	38	38	53
Co	9	12	10	12	5	7	9	14	3	10	8	12	12	10	13	12
Cr	117	124	103	119	102	102	110	146	123	112	93	125	124	119	101	140
La	30	31	27	29	25	23	23	29	14	32	20	34	29	34	31	42
Nb	10	11	8	12	5	8	7	12	4	8	7	8	11	11	8	13
Ni	68	74	65	74	60	65	67	80	46	61	60	68	76	76	64	85
Pb	18	19	15	18	14	15	13	19	12	17	16	18	16	16	14	16
Rb	81	97	63	84	57	61	61	118	39	73	63	89	83	87	61	88
Sr	241	270	282	304	324	312	279	239	275	253	303	205	246	302	252	253
Th	9	9	7	9	5	6	7	10	4	7	5	9	7	8	6	10
V	113	118	90	110	58	75	90	133	44	95	75	120	112	109	97	113
Y	18	20	18	20	15	17	16	20	10	17	17	17	18	19	16	20
Zn	76	78	59	76	36	50	54	86	24	65	50	82	72	67	64	73
Zr	94	94	99	102	104	114	91	92	106	97	111	87	91	101	85	106
Cu	53	52	44	51	27	34	40	51	23	47	31	56	50	47	53	53
Ga	11	13	8	14	6	7	5	17	0	9	9	15	11	13	6	12
Nd	21	22	18	20	19	19	19	23	14	21	19	23	19	19	20	19
Sc	14	14	13	15	12	12	14	15	8	14	12	14	15	13	13	14

ANLISI TRAMITE XRF

Campioni di suolo "provenienza fiume Po" - Argenta (PROFONDI)																											
% in peso	AR2B	AR3B	AR4B	AR5B	AR6B	AR7B	AR8B	AR9B	AR13B	AR14B	AR15B	AR16B	AR17B	AR18B	AR19B	AR20B	AR29B	AR31B	AR32B	AR33B	AR34B	AR35B	AR37B	AR38B	AR39B	AR41B	
SiO2	49,49	52,09	52,35	52,87	46,57	51,64	52,57	53,17	53,05	51,85	49,18	48,62	51,39	49,83	52,73	51,75	49,97	48,93	47,72	46,99	46,90	50,94	54,62	53,55	57,80	57,97	
TiO2	0,68	0,72	0,71	0,72	0,70	0,64	0,88	0,65	0,78	0,81	0,70	0,70	0,71	0,65	0,70	0,87	0,67	0,68	0,65	0,72	0,66	0,65	0,64	0,85	0,88	0,92	
Al2O3	13,29	14,26	14,02	14,30	13,21	11,83	18,71	12,77	15,28	18,70	13,81	13,58	13,72	12,13	13,41	18,67	13,47	13,01	12,88	14,95	12,90	12,39	12,07	18,57	19,19	21,14	
Fe2O3 tot	5,89	6,05	6,36	5,95	6,69	4,98	8,92	5,30	6,95	8,04	6,19	6,27	6,13	5,25	5,33	8,88	6,13	5,97	5,65	7,21	6,30	5,31	5,07	9,75	8,39	7,61	
MnO	0,15	0,11	0,12	0,11	0,15	0,13	0,09	0,14	0,12	0,08	0,14	0,16	0,15	0,12	0,10	0,09	0,15	0,14	0,17	0,11	0,25	0,12	0,11	0,07	0,04	0,04	
MgO	4,17	4,23	4,26	3,95	3,76	3,44	3,83	4,21	4,13	3,77	4,02	4,29	4,00	3,97	4,13	3,76	3,67	3,70	3,88	3,72	3,62	3,96	4,14	4,08	3,05	3,59	
CaO	11,16	9,09	8,58	8,60	12,06	12,33	2,47	10,70	6,31	3,14	10,78	10,88	10,24	12,83	10,55	2,44	9,94	11,42	10,46	7,95	11,59	11,65	10,59	3,08	1,41	1,00	
Na2O	0,60	0,76	0,81	0,65	0,42	0,70	0,45	0,83	0,60	0,35	0,58	0,59	0,68	0,63	0,89	0,42	0,51	0,49	1,62	0,36	0,42	0,67	1,00	0,83	0,64	0,61	
K2O	2,40	2,65	2,96	2,72	2,46	2,18	3,63	2,37	3,00	3,67	2,41	2,50	2,48	2,19	2,34	3,54	2,61	2,43	2,47	3,13	2,61	2,43	2,40	4,11	4,25	4,88	
P2O5	0,14	0,14	0,20	0,13	0,13	0,13	0,13	0,16	0,16	0,14	0,13	0,12	0,14	0,14	0,15	0,13	0,20	0,14	0,16	0,22	0,16	0,16	0,14	0,28	0,18	0,09	
LOI	12,02	9,90	9,63	10,00	13,84	12,02	8,34	9,70	9,61	9,45	12,06	12,29	10,36	12,26	9,67	9,46	12,68	13,09	14,33	14,64	14,57	11,73	9,22	4,82	4,16	2,16	
TOTALE	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	
ppm																											
Ba	363	400	402	336	327	329	456	354	407	441	377	364	366	346	362	445	361	351	333	340	328	332	279	395	367	449	
Ce	41	43	49	46	42	48	62	33	44	54	43	42	45	36	36	62	34	39	40	41	33	41	36	50	54	10	
Co	15	15	14	15	14	10	21	10	15	19	17	16	15	10	11	22	14	14	9	11	12	9	11	30	5	13	
Cr	199	195	209	195	199	147	269	191	233	275	200	207	204	178	186	263	199	168	164	204	158	160	170	233	219	290	
La	31	27	34	32	33	27	41	23	30	41	37	31	32	26	25	39	25	28	23	30	26	32	29	24	33	45	
Nb	10	12	10	10	10	11	15	7	13	11	12	10	9	8	11	15	6	9	6	8	10	9	9	7	9	9	
Ni	128	118	114	144	143	93	151	110	143	165	132	136	120	113	109	150	116	111	88	125	95	105	92	174	72	86	
Pb	17	20	19	19	19	17	30	17	20	28	18	18	15	16	16	31	19	18	15	21	16	17	17	15	19	26	
Rb	73	86	81	79	80	66	151	60	112	142	76	76	69	58	66	147	65	74	66	102	79	70	65	117	105	123	
Sr	241	236	204	184	302	325	147	199	178	126	254	247	206	273	252	144	186	262	230	218	320	259	240	108	74	75	
Th	8	9	8	8	6	8	12	7	10	13	9	8	8	8	8	14	6	4	8	10	7	5	6	8	14	14	
V	105	108	106	106	114	88	152	94	121	151	111	110	104	93	97	151	102	103	100	116	104	93	87	119	141	175	
Y	19	23	21	22	19	23	27	18	24	22	23	21	20	19	24	28	14	19	16	17	18	20	21	17	12	10	
Zn	66	69	70	71	72	58	107	55	91	104	69	69	62	56	57	104	74	66	61	81	69	57	51	108	83	91	
Zr	99	133	120	121	94	185	120	106	128	93	123	105	128	114	138	119	75	99	81	81	89	120	153	84	84	70	
Cu	42	43	51	44	53	40	65	35	54	72	45	46	39	40	36	65	75	41	40	61	48	38	28	77	59	69	
Ga	11	14	11	11	11	12	23	4	17	19	14	12	11	8	12	22	6	11	9	12	13	10	10	4	5	9	
Nd	18	20	21	23	19	20	30	22	23	25	19	17	23	20	23	27	21	21	20	22	17	20	23	30	25	7	
Sc	15	16	15	16	15	14	20	15	18	19	15	16	15	13	14	19	14	14	13	15	13	14	14	14	16	18	

ANALISI CHIMICHE SUOLI
VALLE MEZZANO

Estrazioni in acqua regia - campioni suolo Valle Mezzano (SUPERFICIALI)																					
ppm	M1S	M2S	M3S	M4S	M6S	M8S	M9S	M11S	M12S	M13S	M17S	M22S	M24S	M26S	M29S	M31S	M36S	M37S	M39S	M40S	M44S
Li	29	31	39	18	28	38	36	31	41	30	40	33	42	18	21	28	39	11	31	8	19
Be	1	1	2	1	1	2	1	1	2	1	1	1	2	1	1	1	1	0	1	0	1
B	18	21	36	9	16	27	25	21	45	28	30	39	39	16	28	24	43	8	15	4	18
V	25	35	49	13	30	36	35	35	41	34	46	50	50	18	33	33	42	23	32	12	24
Cr	126	135	157	84	114	131	134	114	133	107	157	116	141	72	94	94	115	74	121	42	85
Co	13	16	15	9	12	15	11	11	13	11	13	10	15	8	8	11	14	4	16	2	7
Ni	130	159	164	87	126	166	126	124	130	115	146	102	148	62	86	91	121	43	142	21	76
Cu	42	39	39	18	37	43	44	47	45	50	52	39	58	23	24	35	46	18	36	4	39
Zn	74	84	82	41	71	83	66	66	109	69	80	60	91	42	41	65	79	26	75	17	41
Ga	9	9	12	5	8	9	10	9	12	9	12	11	13	5	7	8	10	4	8	3	5
As	14	14	15	10	13	17	15	14	13	13	15	12	16	8	12	12	13	5	10	5	10
Se	4	3	5	3	4	5	5	4	6	5	5	5	6	3	5	4	5	2	4	1	3
Rb	20	20	50	13	18	23	31	24	48	38	48	57	48	21	30	30	50	13	24	12	24
Sr	168	129	312	279	170	351	521	191	499	178	352	316	341	166	383	148	398	76	220	35	354
Mo	2	5	7	1	4	8	7	8	11	8	6	14	8	3	18	5	8	2	1	2	6
Ag	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1
Sb	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	1	0	1	0	0
Te	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	1	0	1	0	1	0	1	0	0
Ba	147	134	169	86	140	152	205	146	161	120	216	110	246	54	120	74	140	44	116	26	82
Hg	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tl	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb	15	18	20	8	17	19	18	17	28	16	19	16	24	10	12	14	20	6	16	3	11
Bi	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
U	2	5	6	1	4	8	7	9	11	9	7	12	9	2	12	4	6	2	1	1	6

ANLISI TRAMITE XRF

Campioni di suolo "provenienza fiume Po" - Ferrara (SUPERFICIALE)																								
% in peso	M1S	M2S	M3S	M4S	M5S	M6S	M7S	M8S	M9S	M10S	M11S	M12S	M13S	M14S	M15S	M16S	M17S	M18S	M19S	M20S	M22S	M23S		
SiO2	48,61	52,62	51,03	51,09	52,06	53,68	51,44	49,59	46,91	47,82	51,44	48,73	49,11	51,91	50,30	51,81	48,81	52,17	53,15	44,76	49,25	63,15		
TiO2	0,72	0,75	0,74	0,62	0,82	0,70	0,75	0,72	0,67	0,71	0,74	0,69	0,70	0,71	0,79	0,74	0,74	0,79	0,68	0,64	0,74	0,49		
Al2O3	16,25	19,26	19,35	13,26	20,53	18,23	15,01	19,05	17,37	18,69	19,04	17,41	18,25	18,49	17,01	17,84	18,81	17,95	13,82	16,79	17,57	13,71		
Fe2O3 tot	6,82	7,54	7,72	5,39	7,73	6,86	6,94	7,56	5,99	7,18	7,65	7,08	7,84	6,99	7,21	6,93	7,33	7,37	5,57	7,45	7,30	4,54		
MnO	0,10	0,06	0,06	0,12	0,04	0,08	0,16	0,07	0,07	0,05	0,06	0,06	0,06	0,07	0,11	0,09	0,05	0,11	0,13	0,07	0,05	0,05		
MgO	3,37	3,19	3,06	3,85	2,79	3,06	3,99	2,96	2,79	2,83	2,76	3,01	2,74	3,00	3,59	3,16	2,83	3,28	4,16	2,97	2,58	2,78		
CaO	8,60	3,90	5,54	12,32	3,96	5,56	8,11	7,26	10,38	8,83	6,12	9,71	5,52	5,89	6,92	6,04	6,60	4,96	9,39	8,17	7,60	6,29		
Na2O	0,44	0,71	0,45	0,75	0,41	0,49	0,69	0,58	0,37	0,38	0,46	0,60	0,40	0,48	0,43	0,51	0,36	0,45	0,85	0,43	0,51	1,22		
K2O	3,18	3,89	3,95	2,44	4,31	3,80	3,04	3,63	3,23	3,64	3,72	3,35	3,54	3,64	3,39	3,52	3,65	3,55	2,64	2,92	3,71	2,89		
P2O5	0,24	0,25	0,28	0,20	0,23	0,22	0,17	0,30	0,25	0,39	0,32	0,40	0,51	0,33	0,20	0,36	0,32	0,21	0,65	0,37	0,32	0,33		
LOI	11,68	7,83	7,82	9,95	7,12	7,32	9,71	8,28	11,97	9,49	7,70	8,96	11,33	8,48	10,05	9,00	10,51	9,16	8,96	15,41	10,36	4,54		
TOTALE	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00		
SG**	9,8	16,8	32,1	3,6	19,1	12,9	3,9	20,2	20,3	28,0	26,2	37,2	31,8	23,6	10,0	17,6	22,4	7,9	3,2	32,6	39,5	17,8		
ppm																								
Ba	386	389	383	342	430	416	379	425	415	386	395	355	333	397	399	360	419	366	325	339	298	275		
Ce	52	68	77	51	74	62	56	68	53	53	68	56	49	69	70	67	66	75	51	42	73	51		
Co	17	23	21	16	16	16	22	18	17	18	19	16	16	17	22	19	15	22	13	15	10	9		
Cr	218	237	254	190	225	235	232	237	223	242	226	209	195	229	238	211	245	222	212	190	181	148		
La	22	25	27	16	32	29	26	32	20	27	34	25	21	28	28	25	32	34	24	30	35	20		
Nb	11	12	14	9	13	10	12	9	9	11	12	10	11	11	15	11	10	11	13	8	12	9		
Ni	152	146	166	114	102	137	150	181	159	182	152	134	121	135	163	132	157	129	118	155	104	74		
Pb	20	29	32	18	27	27	23	25	24	27	29	32	25	27	27	25	29	26	20	25	28	33		
Rb	100	136	137	65	145	118	100	122	95	131	132	114	124	122	125	110	128	111	84	101	143	95		
Sr	212	163	251	325	138	193	251	270	377	316	232	346	223	235	224	195	286	144	257	285	273	236		
Th	7	10	9	6	10	10	8	8	8	8	10	6	7	8	11	8	9	10	5	7	8	6		
V	130	137	146	93	153	133	122	141	137	140	138	127	115	124	136	122	144	133	88	115	123	78		
Y	15	19	19	18	16	16	21	17	14	15	18	13	15	18	22	17	16	19	16	14	17	16		
Zn	85	97	90	56	93	84	85	92	70	84	81	103	79	75	95	85	83	90	63	70	61	57		
Zr	75	90	85	111	87	82	102	77	68	79	95	77	93	94	100	103	81	96	132	80	99	91		
Cu	70	72	85	32	75	70	53	89	88	95	93	77	99	81	67	69	94	65	39	92	69	58		
Ga	14	19	18	11	19	17	15	15	14	18	17	15	17	17	19	16	17	16	15	14	21	13		
Nd	21	27	28	19	29	26	23	26	19	21	26	27	28	27	26	26	25	26	24	23	34	31		
Sc	16	18	19	13	20	18	16	19	17	19	17	16	16	17	17	18	18	18	17	14	15	15		

** (contenuto percentuale di sostanza organica - semiquantitativo)

ANLISI TRAMITTE XRF

% in peso	M145	M155	M165	M175	M185	M195	M305	M315	M325	M335	M345	M345A	M355	M365	M375	M385	M395	M405	M415	M425	M435	M445
SiO2	49,63	56,61	60,66	63,81	49,93	52,34	53,54	56,45	51,08	57,87	53,33	58,14	45,35	50,59	68,86	49,32	49,61	70,15	51,17	52,86	52,99	57,36
TiO2	0,71	0,85	0,55	0,62	0,74	0,63	0,76	0,67	0,65	0,77	0,78	0,85	0,62	0,73	0,56	0,68	0,78	0,34	0,71	0,73	0,70	0,59
Al2O3	18,58	18,92	14,33	13,33	18,87	14,08	19,12	17,61	16,79	16,96	19,51	18,64	15,76	17,80	12,57	15,77	17,11	10,76	16,80	17,00	16,75	13,51
Fe2O3 tot	8,33	7,69	5,25	4,86	8,31	6,41	6,66	6,29	7,22	6,26	7,25	6,97	6,08	6,90	4,35	6,12	7,56	3,22	7,08	6,77	7,04	5,50
MnO	0,06	0,04	0,08	0,08	0,05	0,09	0,06	0,06	0,09	0,20	0,08	0,06	0,07	0,08	0,06	0,11	0,16	0,03	0,11	0,07	0,07	0,08
MgO	2,71	3,06	2,98	2,92	2,83	2,88	2,78	3,53	3,10	4,04	3,06	3,06	2,71	3,16	2,92	3,06	3,68	1,81	3,33	3,09	3,08	2,95
CaO	7,22	2,04	7,57	6,37	5,73	12,02	5,35	5,00	8,20	3,31	2,85	2,42	13,47	7,21	3,75	10,80	7,95	1,45	8,08	7,26	7,45	10,01
Na2O	0,52	0,65	1,07	1,31	0,43	0,77	0,50	0,76	0,56	0,81	0,51	0,64	0,48	0,63	1,75	0,49	0,47	1,70	0,63	0,65	0,67	1,05
K2O	3,77	4,23	2,84	2,55	3,82	2,51	3,97	3,61	3,19	3,43	4,05	3,83	2,93	3,58	2,47	3,09	3,29	2,14	3,44	3,51	3,42	2,58
P2O5	0,36	0,27	0,31	0,39	0,36	0,34	0,34	0,25	0,48	0,18	0,34	0,23	0,27	0,33	0,29	0,23	0,13	0,12	0,47	0,40	0,37	0,45
LOI	8,09	5,66	4,56	3,76	8,94	7,74	6,91	5,76	8,65	6,15	6,22	5,15	12,26	8,98	2,43	10,33	9,26	8,30	8,18	7,66	7,46	5,94
TOTALE	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
SG**	28,6	16,0	10,9	9,4	35,6	40,1	22,3	16,1	35,6	4,3	38,3	10,7	21,3	29,2	9,4	11,2	7,6	6,5	25,3	24,1	25,5	23,8
ppm																						
Ba	385	362	277	295	373	300	392	324	301	326	372	347	357	349	280	317	373	266	347	348	342	288
Ca	75	84	60	60	72	66	74	63	55	76	75	85	55	66	69	62	74	47	59	67	66	63
Co	18	11	10	11	17	9	16	15	16	21	19	22	17	16	7	16	23	4	17	13	16	10
Cr	224	229	187	223	223	173	215	188	199	189	248	207	190	204	181	169	242	89	215	214	202	207
La	31	36	24	26	29	19	31	31	19	32	29	35	34	29	20	23	32	6	32	25	27	26
Nb	12	17	10	10	14	5	9	8	7	11	10	13	8	8	7	11	11	5	9	9	7	10
Ni	160	72	74	63	148	97	109	86	123	68	119	90	153	120	43	112	163	19	122	108	111	95
Pb	36	35	24	25	39	20	26	23	21	19	30	28	25	27	19	23	24	18	23	24	27	25
Rb	139	167	89	77	149	57	116	99	86	100	124	123	86	106	67	98	101	62	104	108	99	80
Sr	266	135	239	217	201	225	187	151	203	87	122	100	432	230	169	341	169	133	250	242	216	360
Th	8	13	6	8	7	6	9	8	5	11	11	12	6	8	8	6	10	6	6	7	8	5
V	134	134	88	86	133	102	134	114	107	115	133	131	126	129	78	123	136	49	118	119	118	91
Y	18	22	17	20	19	12	15	15	12	21	15	21	13	15	20	17	19	13	14	15	13	16
Zn	92	93	52	55	81	44	76	67	65	83	89	91	63	80	42	72	87	27	88	76	77	53
Zr	92	150	106	105	97	66	79	83	77	128	89	127	68	71	113	83	75	80	84	92	84	107
Cu	98	50	39	35	76	43	79	55	77	40	74	58	75	95	31	57	60	12	105	67	65	73
Ga	19	22	13	11	19	7	14	13	9	15	17	17	11	14	9	14	14	7	14	13	11	10
Nd	32	32	29	32	30	28	30	28	26	25	28	33	21	27	31	21	23	23	29	27	29	32
Sc	19	19	18	17	18	16	19	18	16	18	20	18	16	16	15	17	19	11	18	17	17	17

ANLISI TRAMITE XRF

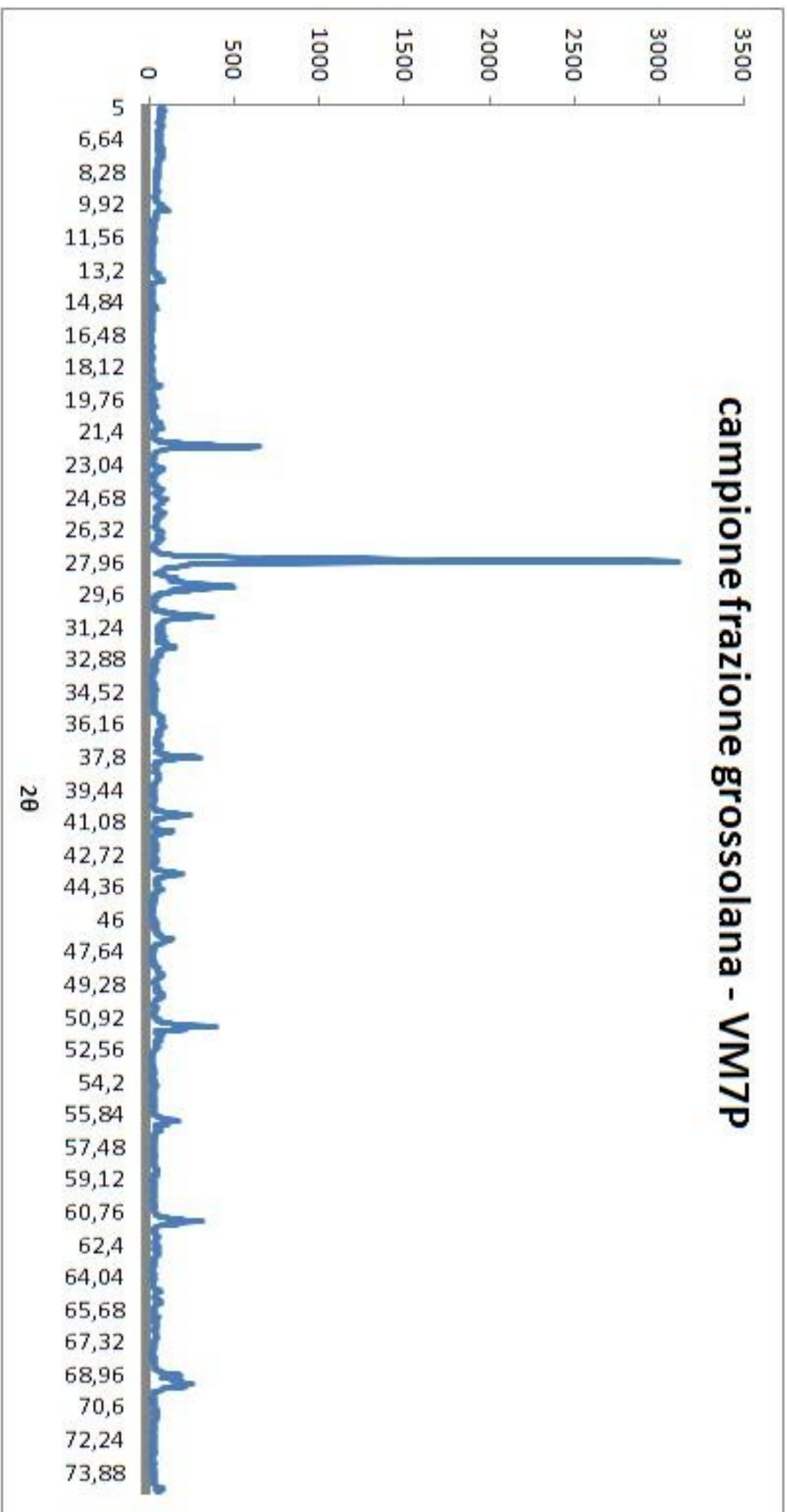
Campioni di suolo Valle Mezzano (PROFONDI)																						
% in peso	M1P	M2P	M3P	M4P	M5P	M6P	M7P	M8P	M9P	M10P	M11P	M12P	M13P	M14P	M15P	M16P	M17P	M18P	M19P	M20P	M22P	M23P
SiO2	44,89	50,40	53,40	55,61	48,53	49,28	50,44	52,04	51,62	52,51	52,21	50,25	55,16	66,41	56,34	53,43	68,37	51,19	56,26	54,88	58,61	63,42
TiO2	0,70	0,81	0,86	0,62	0,77	0,75	0,69	0,78	0,79	0,83	0,86	0,76	0,77	0,46	0,91	0,79	0,43	0,74	0,61	0,76	0,66	0,37
Al2O3	13,35	18,90	20,88	11,12	21,28	21,48	14,47	19,85	21,60	20,64	21,29	20,53	17,59	10,03	19,92	18,39	10,54	15,78	12,11	16,96	16,89	8,73
Fe2O3 tot	7,29	8,21	7,48	4,28	9,73	7,25	5,93	8,44	9,14	7,65	7,96	8,09	7,55	3,78	7,42	7,64	3,50	6,62	5,11	7,56	7,15	2,87
MnO	0,23	0,09	0,03	0,11	0,06	0,04	0,13	0,06	0,04	0,04	0,03	0,04	0,07	0,12	0,05	0,07	0,10	0,12	0,12	0,07	0,08	0,17
MgO	3,54	3,77	3,04	3,85	2,89	2,71	4,14	4,72	2,95	3,92	2,56	3,86	3,30	2,73	3,04	3,19	2,67	3,84	3,78	3,73	3,33	2,60
CaO	12,50	3,13	1,32	12,29	1,04	2,28	10,66	1,62	1,79	1,49	2,39	1,56	4,11	6,87	2,08	4,49	5,58	9,00	9,25	4,89	2,29	10,90
Na2O	0,71	1,24	0,52	1,31	0,55	0,53	0,91	0,85	0,45	1,03	0,50	2,29	0,73	1,59	0,58	0,66	1,60	0,58	1,34	0,83	0,94	1,56
K2O	2,68	3,98	4,29	2,05	4,19	3,82	2,81	3,94	4,53	4,29	4,29	4,14	3,63	2,03	4,08	3,83	2,21	3,04	2,18	3,35	3,44	1,62
P2O5	0,14	0,13	0,13	0,15	0,23	0,22	0,13	0,17	0,18	0,18	0,24	0,25	0,18	0,10	0,17	0,17	0,08	0,16	0,14	0,16	0,18	0,12
LOI	13,96	9,34	8,06	8,61	10,74	11,64	9,69	7,53	6,90	7,41	7,66	8,23	6,91	5,88	5,41	7,34	4,92	8,94	9,09	6,82	6,42	7,65
TOTALE	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
SG**	4,95	17,84	10,39	1,14	26,91	37,60	3,36	21,36	19,98	26,97	41,24	29,92	12,50	1,96	12,55	16,26	2,73	6,94	2,76	11,33	17,86	5,72
ppm																						
Ba	268	385	388	266	353	382	366	373	371	360	401	357	299	287	399	352	299	376	297	358	319	208
Ce	57	78	72	77	68	64	64	77	72	85	83	73	72	63	94	80	63	72	78	76	72	54
Co	19	18	15	11	16	15	19	24	17	16	13	17	16	11	18	17	13	18	17	19	18	6
Cr	184	248	250	184	200	252	225	196	253	211	238	243	185	150	217	193	130	218	182	195	185	113
La	28	36	32	20	40	33	28	34	35	39	29	36	36	14	32	39	18	33	22	26	26	18
Nb	12	15	15	10	11	12	9	12	14	14	14	10	14	6	18	15	5	14	6	15	11	7
Ni	138	140	89	93	94	142	132	120	124	87	97	97	92	57	95	97	54	152	92	109	82	44
Pb	19	31	32	18	27	29	20	30	31	29	28	28	15	32	32	27	17	24	14	28	24	12
Rb	95	164	161	54	146	147	77	150	172	168	159	156	130	58	160	140	62	106	48	121	123	43
Sr	279	126	111	280	110	155	216	138	147	146	158	138	151	197	131	171	158	260	155	160	136	237
Th	8	13	15	6	9	12	8	11	11	13	10	12	10	8	13	11	8	9	7	10	7	5
V	113	145	152	79	145	145	109	136	151	149	157	147	122	67	149	135	66	123	93	120	108	52
Y	21	25	18	24	21	21	19	22	20	21	22	19	22	18	27	24	16	22	15	25	21	15
Zn	80	110	94	43	97	77	67	114	93	86	72	100	86	47	108	87	43	81	56	87	86	34
Zr	83	97	96	196	98	87	97	108	98	103	103	87	125	116	128	129	92	111	82	146	110	70
Cu	52	67	73	24	77	90	49	73	75	65	83	78	58	20	68	60	23	58	36	51	42	10
Ga	18	26	23	10	20	22	11	21	24	21	21	21	19	7	23	20	7	17	nd	19	14	6
Nd	27	37	29	30	27	28	23	33	29	33	34	31	29	23	33	30	23	25	24	34	29	22
Sc	14	18	19	13	17	17	17	19	21	19	19	18	19	14	22	19	14	17	16	16	16	13

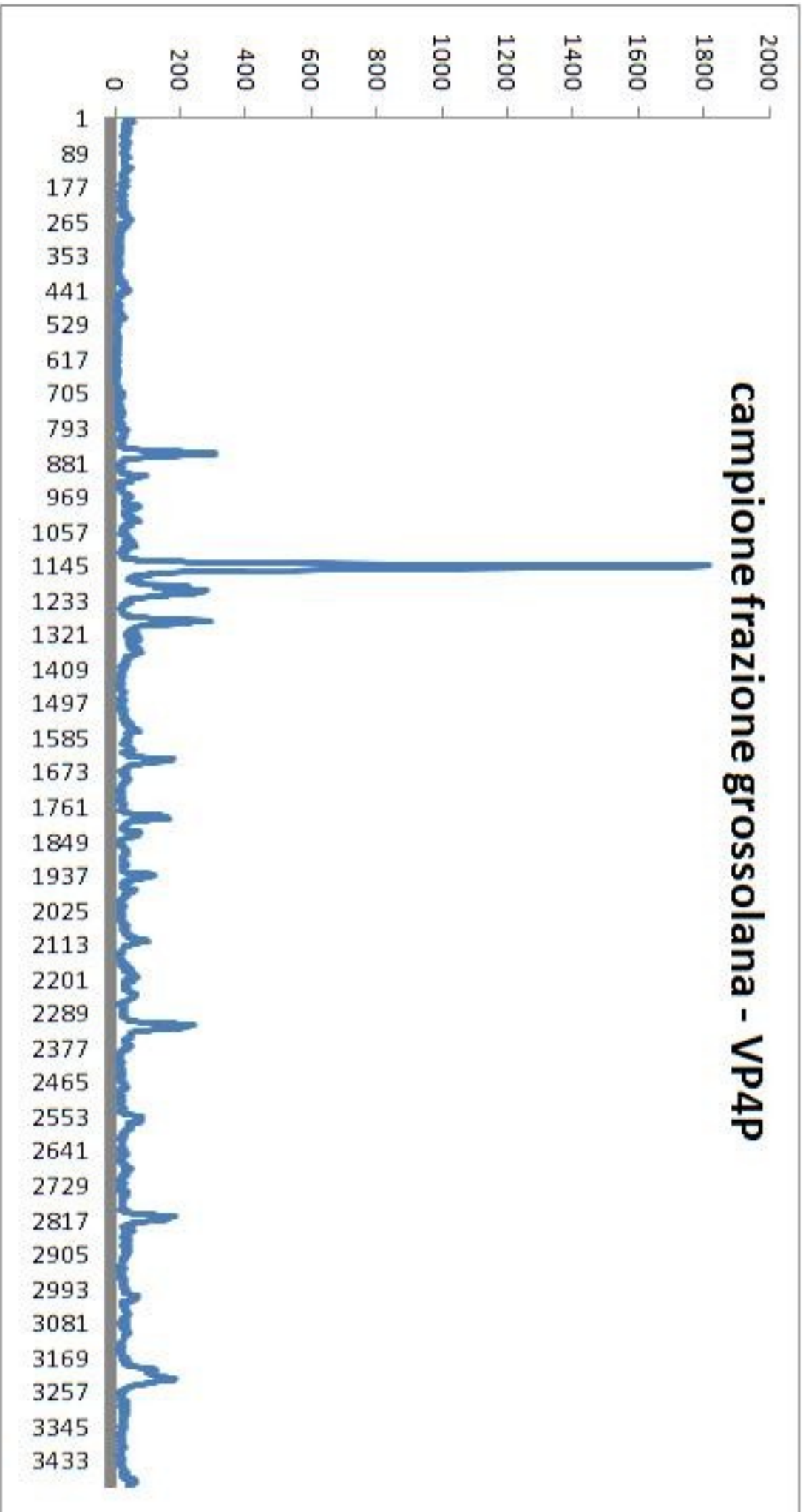
** (contenuto percentuale di sostanza organica - semiquantitativo)

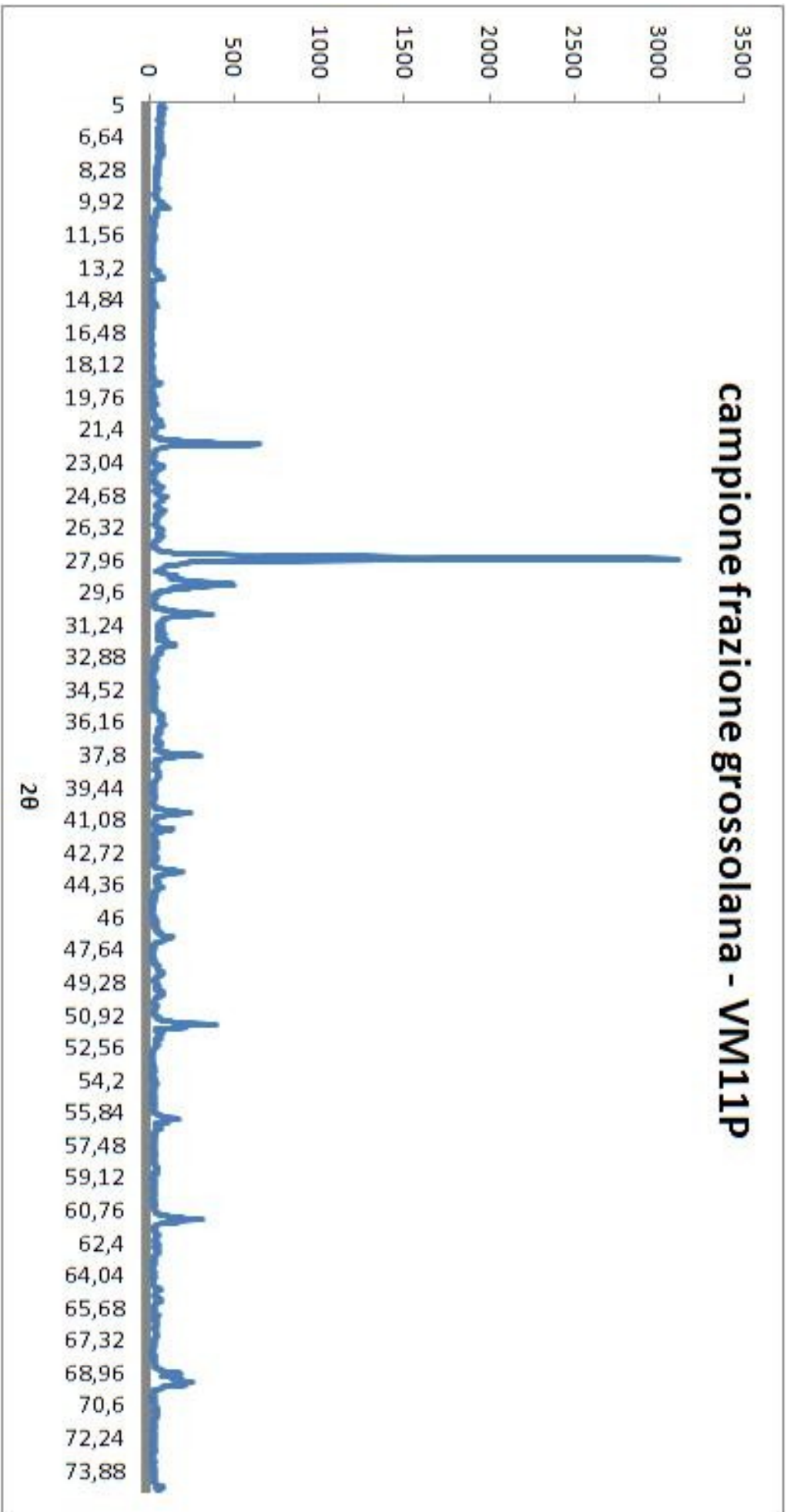
ANLISI TRAMITTE XRF

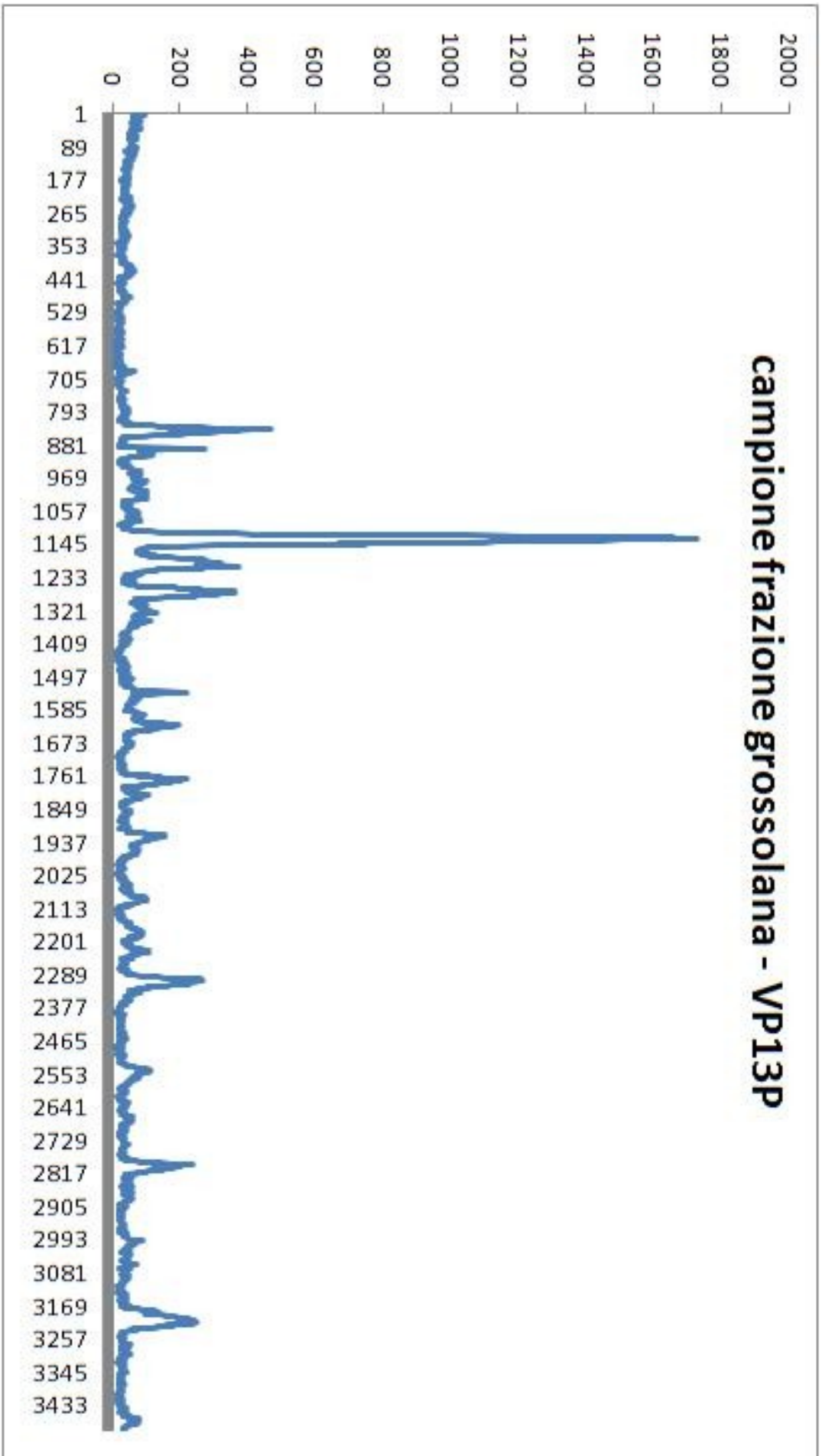
% in peso	M14P	M15P	M16P	M17P	M18P	M19P	M30P	M31P	M32P	M33P	M34P	M34AP	M35P	M36P	M37P	M38P	M39P	M40P	M41P	M42P	M43P	M44P
SiO2	53,77	56,52	76,70	68,76	52,84	57,81	72,05	73,91	54,53	54,29	54,45	54,73	55,15	56,62	69,36	75,15	54,12	74,59	57,49	56,51	53,49	71,88
TiO2	0,87	0,74	0,54	0,51	0,82	0,80	0,42	0,32	0,79	0,90	0,66	0,68	0,77	0,87	0,38	0,39	0,87	0,42	0,84	0,77	0,73	0,92
Al2O3	20,03	15,48	9,98	8,65	20,41	18,43	12,59	9,29	18,05	21,66	18,09	14,03	17,38	19,84	9,45	11,15	20,19	9,93	18,74	16,29	15,78	10,82
Fe2O3 tot	7,97	6,93	3,22	3,39	7,33	7,40	4,15	2,53	7,95	7,07	6,25	5,20	7,60	7,53	2,98	3,10	7,82	3,00	7,31	7,24	7,35	5,11
MnO	0,04	0,08	0,05	0,10	0,05	0,05	0,04	0,05	0,07	0,04	0,12	0,13	0,10	0,05	0,06	0,04	0,08	0,05	0,05	0,12	0,12	0,10
MgO	2,95	4,98	1,93	2,58	3,54	3,13	2,19	2,24	3,27	3,11	4,04	3,71	4,05	3,41	2,94	2,11	3,62	2,32	3,12	4,29	4,56	2,35
CaO	1,91	4,55	1,98	7,39	2,13	1,79	1,15	4,58	4,50	1,03	3,99	10,30	3,74	0,96	6,26	1,62	2,68	3,16	2,40	4,51	6,47	3,29
Na2O	1,06	1,05	2,19	1,79	0,79	0,73	1,89	2,01	0,75	1,18	1,39	0,81	0,69	1,54	1,87	2,28	0,58	2,19	0,87	0,78	0,66	2,03
K2O	4,03	3,21	2,01	1,54	4,19	3,77	2,80	2,05	3,67	4,67	3,61	2,75	3,53	4,28	1,84	2,27	4,15	1,92	4,04	3,31	3,15	1,81
P2O5	0,19	0,13	0,14	0,12	0,21	0,17	0,08	0,08	0,18	0,12	0,46	0,13	0,16	0,13	0,09	0,07	0,17	0,11	0,18	0,16	0,14	0,13
LOI	7,18	6,33	1,26	5,18	7,71	5,93	2,64	2,94	6,23	5,93	6,94	7,52	6,83	4,78	4,76	1,83	5,73	2,31	4,95	6,03	7,56	1,57
TOTALE	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
SG**	26,28	10,30	2,07	1,24	29,83	17,54	3,89	1,76	16,37	14,84	37,90	4,42	10,81	35,58	1,51	3,15	10,84	1,87	15,49	8,77	8,14	3,96
ppm																						
Ba	399	303	267	237	372	331	335	255	306	365	379	285	307	332	249	290	381	253	349	314	281	263
Ce	84	85	82	77	77	87	60	55	73	96	65	68	76	93	59	58	83	61	85	77	70	132
Co	13	19	4	8	14	11	14	6	19	12	12	16	19	18	10	9	29	9	11	18	16	7
Cr	227	203	163	159	235	223	133	90	198	213	246	182	181	210	148	103	271	125	221	207	197	260
La	39	39	20	26	33	29	18	19	33	40	26	26	31	31	13	12	37	25	29	25	29	36
Nb	13	12	10	8	12	12	5	4	13	13	7	12	13	13	6	6	15	8	14	15	12	14
Ni	83	91	19	43	110	75	39	33	91	72	103	100	86	70	52	28	153	35	76	96	96	28
Pb	28	26	22	17	31	31	21	16	25	26	28	18	26	27	17	20	29	20	31	29	25	17
Rb	155	119	67	45	151	138	87	52	125	162	112	85	128	149	50	69	155	59	147	120	114	61
Sr	118	112	144	238	134	107	99	138	148	108	176	246	98	97	188	109	121	141	159	122	154	186
Th	12	11	9	8	12	11	8	7	11	14	8	8	9	12	6	8	11	8	12	9	9	15
V	145	122	61	66	148	143	66	49	128	163	123	97	122	156	55	57	152	57	132	117	111	108
Y	21	24	24	22	20	21	13	13	20	20	11	24	22	21	15	15	23	21	22	25	22	35
Zn	75	84	35	35	103	82	50	30	83	89	79	65	85	98	33	54	108	40	77	88	81	52
Zr	102	135	163	128	94	118	81	67	112	97	68	157	132	99	85	81	99	105	139	142	126	195
Cu	65	39	9	11	78	48	19	12	57	59	81	37	46	58	13	12	68	11	41	33	35	16
Ga	18	14	9	7	17	15	8	5	16	22	12	14	17	17	6	6	19	8	18	14	15	9
Nd	33	28	29	26	33	32	28	27	28	32	25	27	29	33	24	23	31	30	31	31	28	41
Sc	18	18	15	14	18	18	13	13	17	21	19	15	17	20	13	12	21	13	18	18	15	20

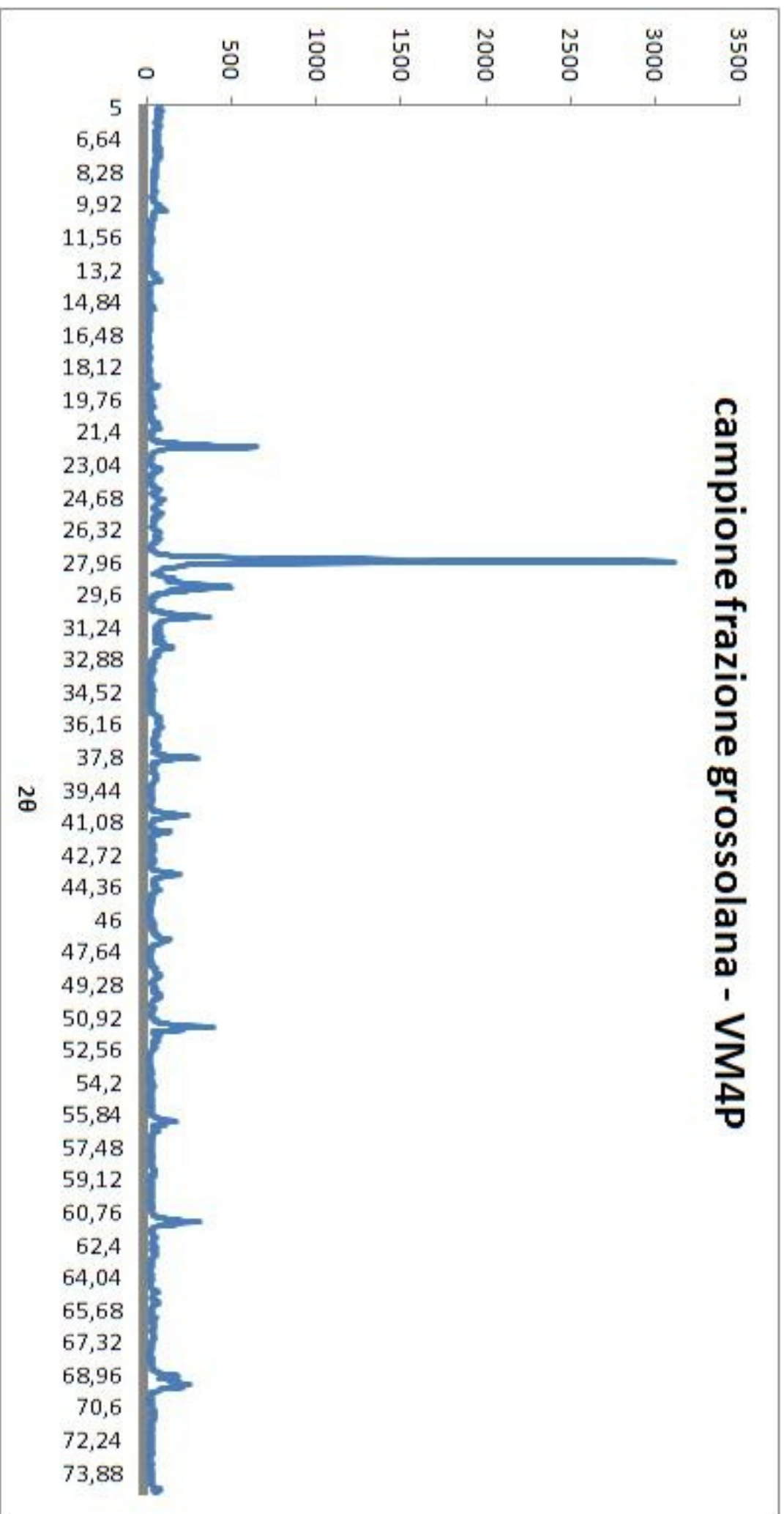
DIFFRATTOGRAMMI FRAZIONE GROSSOLANA



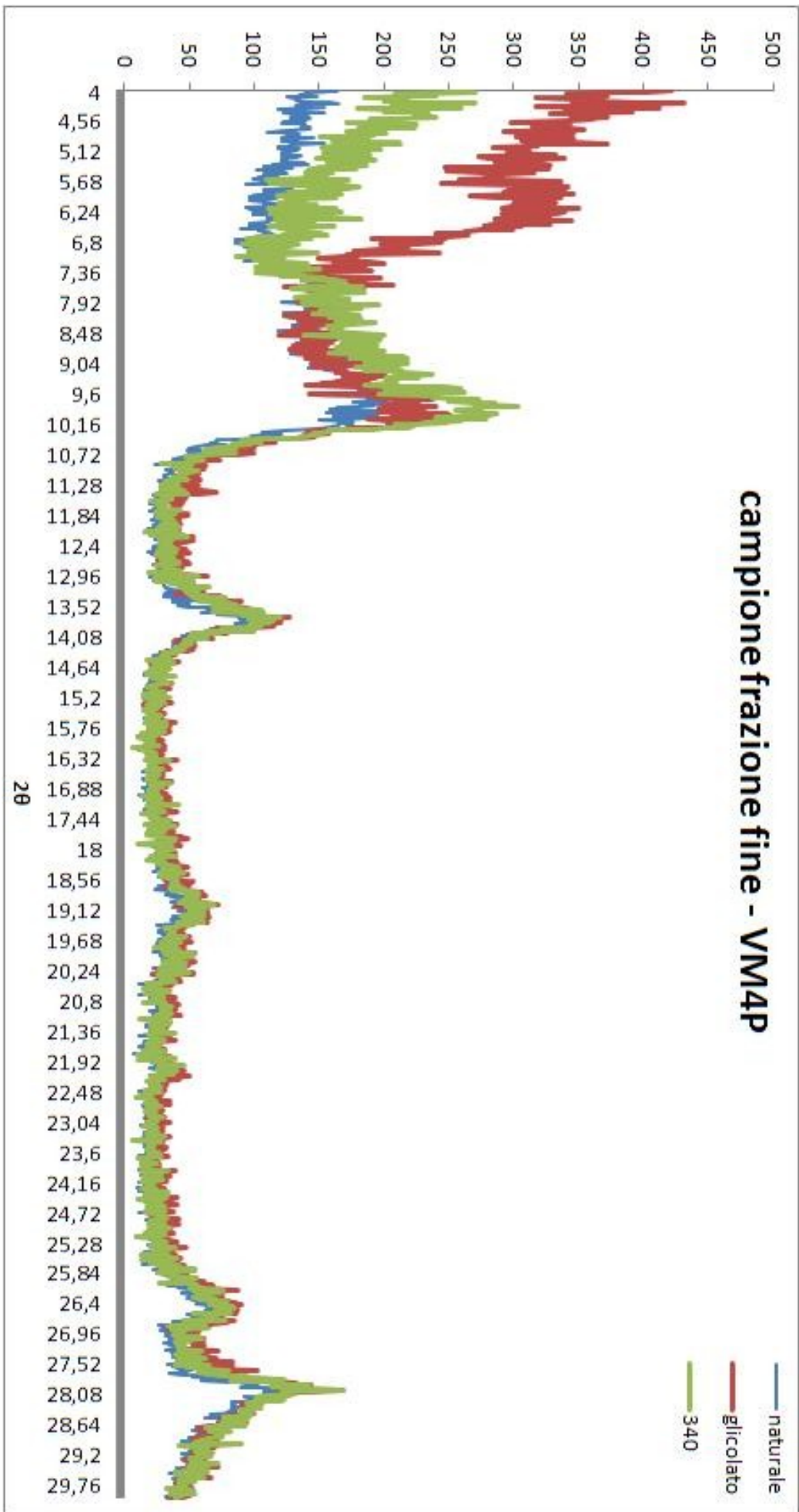


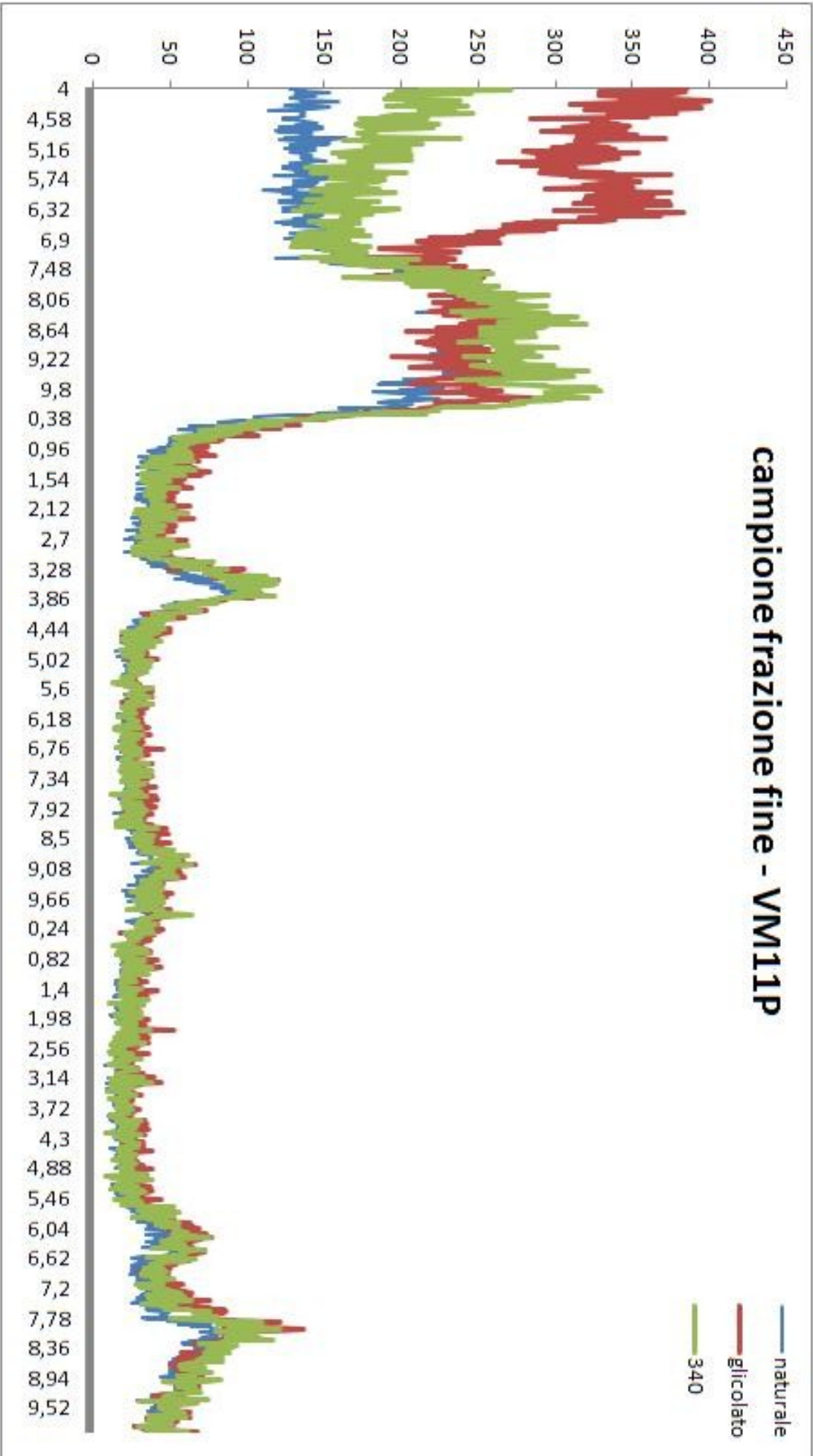




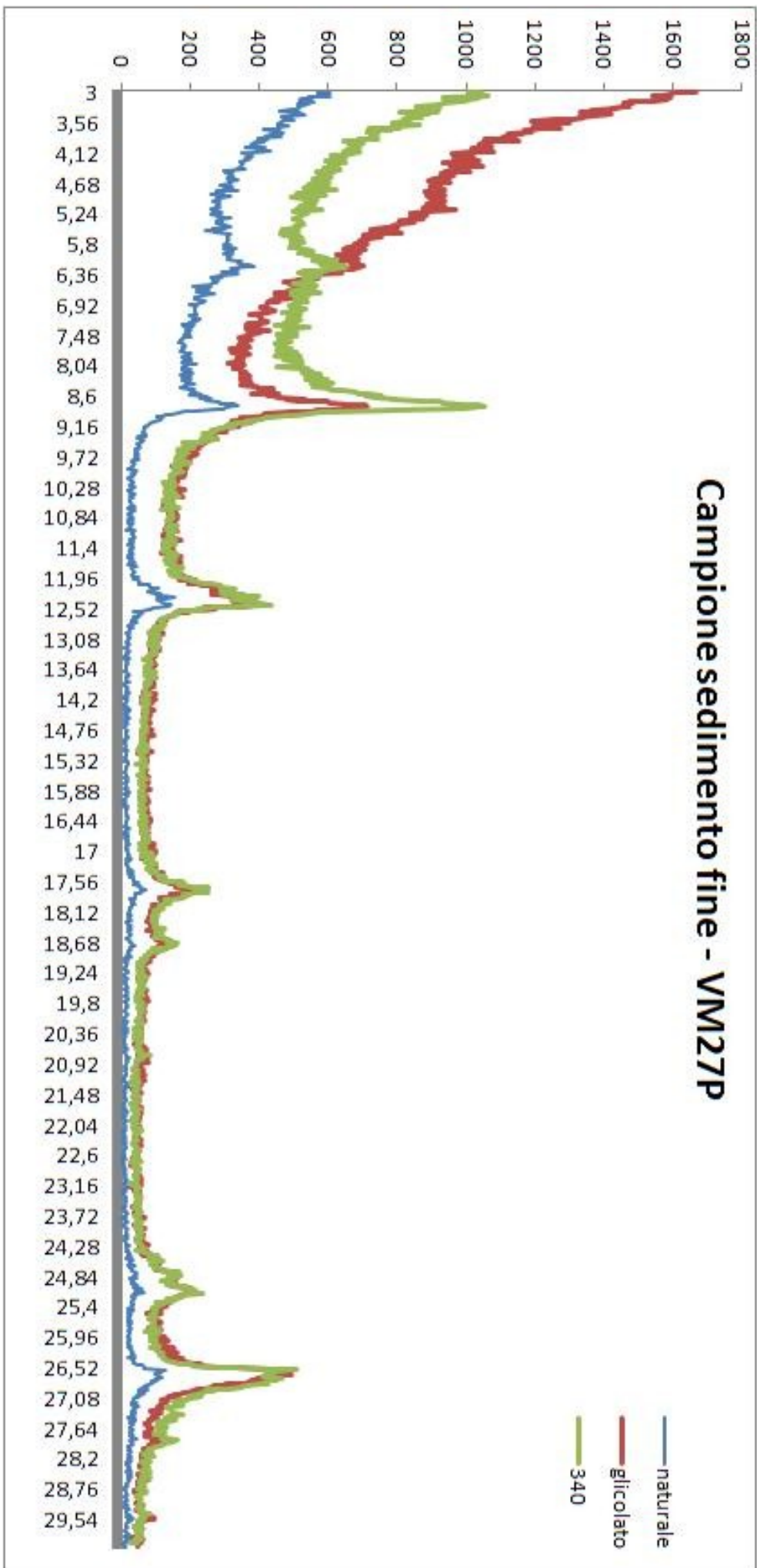


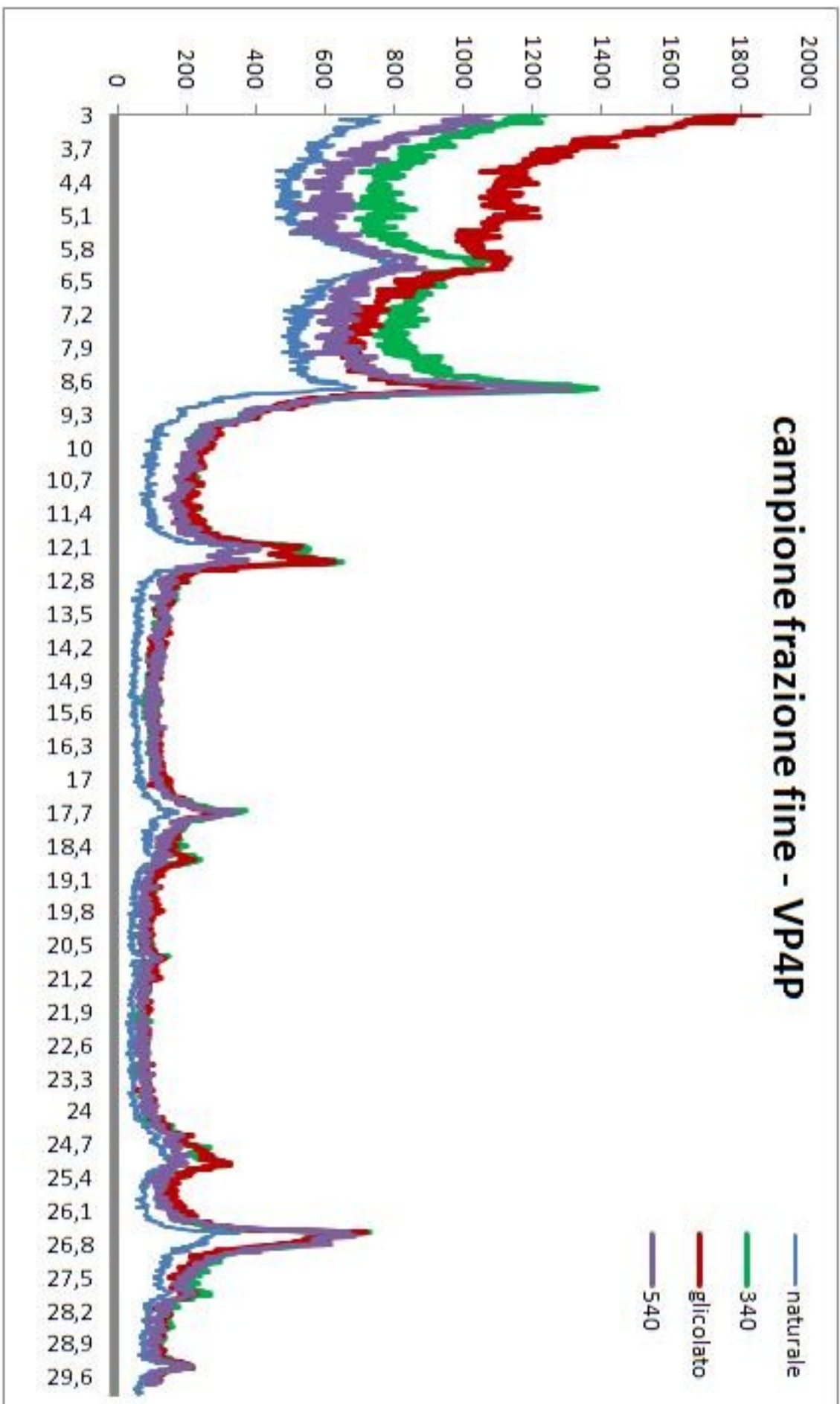
DIFFRATTOGRAMMI FRAZIONE
FINE



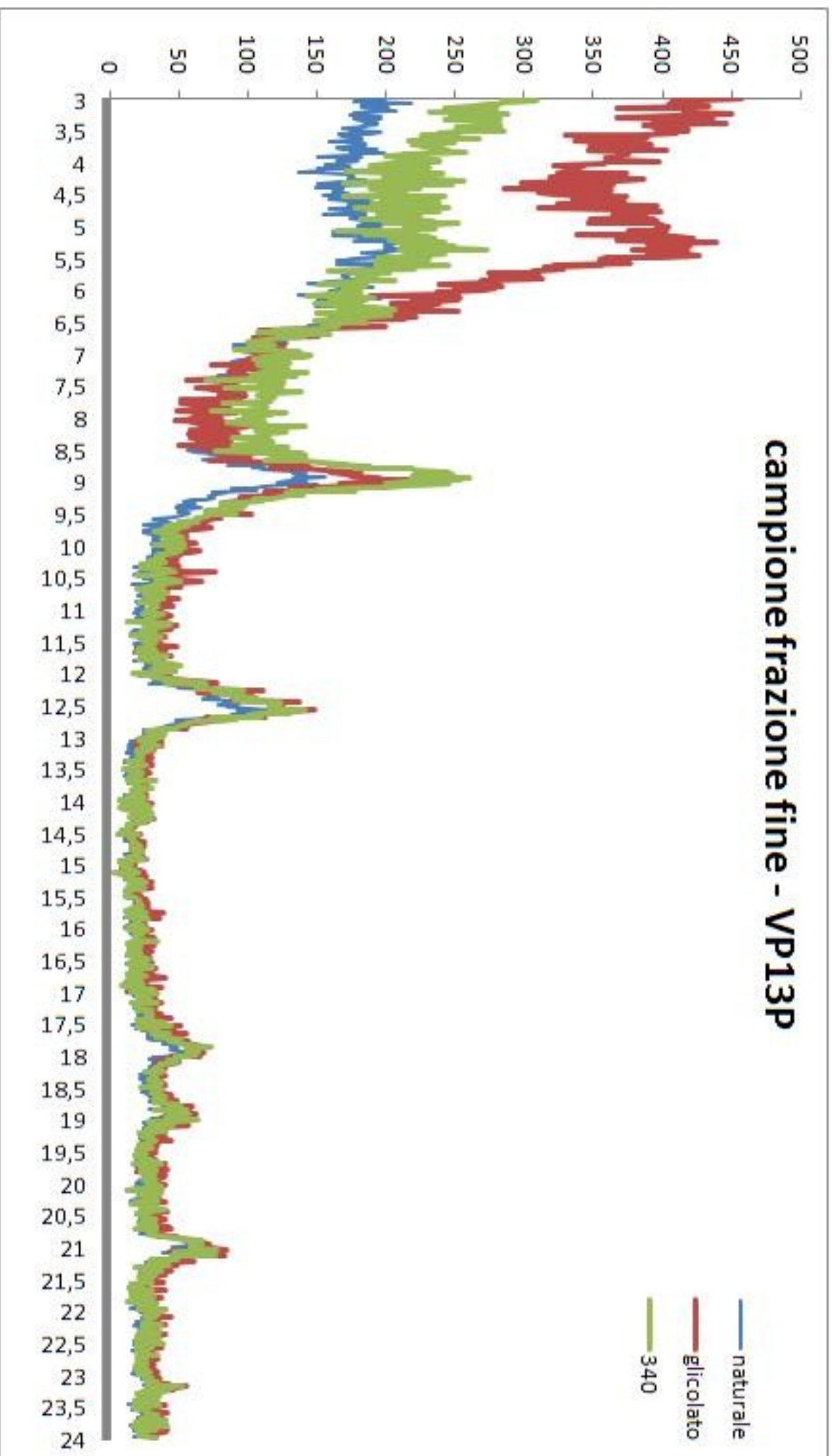


Campione sedimento fine - VM27P





campione frazione fine - VP13P



Bibliografia

- Alexander, P.D., Alloway, B.J., Dourado, A.M., 2006.** “*Genotypic variations in the accumulation of Cd, Cu, Pb and Zn exhibited by six commonly grown vegetables*”. *Environmental Pollution* 144 pp. 736-745.
- Antoniadis, V., Alloway, B.J., 2002.** “*The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils*”. *Environmental Pollution* 117, pp. 515-521.
- Antoniadis, V., Robinson, J.S., Alloway, B.J., 2008.** “*Effects of short-term pH fluctuations on cadmium, nickel, lead, and zinc availability to ryegrass in a sewage sludge-amended field*”. *Chemosphere* 71, pp. 759-764.
- Akmal, Muhammad, Hai-zhen, Wang, Jian-jun, Wu, Jian-ming, Xu, De-fu, Xu, 2005.** “*Changes in enzymes activity, substrate utilization pattern and diversity of soil microbial communities under cadmium pollution*”. *Journal of Environmental Sciences*, Volume 17, pp. 802-807.
- Amorosi, A., Centineo, M.C., Dinelli, E., Lucchini, F., Tateo, F., 2002.** “*Geochemical and mineralogical variations as indicators of provenance changes in Late Quaternary deposits of SE Po Plain*”. *Sedimentary Geology*, Volume 151, pp. 273-292.
- Amorosi, A., Sammartino, I., 2007.** “*Influence of sediment provenance on background values of potentially toxic metals from near-surface sediments of Po coastal plain (Italy)*”. *International Journal of Earth Sciences (Geol Rundsch)*, Volume 96, pp. 389-396.
- Ashworth D.J., Alloway B.J., 2004.** “*Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc*”. *Environmental Pollution* 127 pp. 137-144.
- Ashworth D.J., Alloway B.J., 2007.** “*Complexation of Copper by Sewage Sludge-derived Dissolved Organic Matter: Effects on Soil Sorption Behaviour and Plant Uptake*”. *Water Air Soil Pollut* 182:187–196.

- Bell, F. G.**, 2001. "Geologia ambientale. Teoria e pratica". Zanichelli Editore. Pp. 358-379.
- Bianchini, G., Laviano, R., Lovo, S., Vaccaro, C.**, 2002. "*Chemical-mineralogical characterisation of clay sediments around Ferrara (Italy): a tool for an enviromental analysis*". Applied Clay Sience, Volume 21, pp. 165-176.
- Bonatti, S., Franzini, M.**, 1972. "*Cristallografia Mineralogica*". Torino, Boringhieri, 1984.
- Bondesan, M.**, 1990. *Evoluzione geomorfologica ed idrografica della pianura ferrarese*. In Corbo G. (Ed.), Terre ed acqua: Le bonifiche ferraresi nel delta del Po. Ferrara, pp. 13-20.
- Bondesan, M.**, 2001. *L'evoluzione idrografica e ambientale della pianura ferrarese negli ultimi 3000 anni*. In Corbo G. (Ed.), Territorio e preistoria. Ferrara, pp. 228-264.
- Bondesan, M.**, 2001 *Origine ed evoluzione geologica della Pianura Padana e del territorio ferrarese*. In Corbo G. (Ed.), Territorio e preistoria. Ferrara, pp. 18-39.
- Bondesan, M., Ferri, R., Graziani, S.**, 1992. "*Aspetti geomorfologici e problemi paleogeografici della zona tra Bondeno, Finale Emilia e Mirabello nel quadro degli antichi domini idrografici del Secchia, del Panaro e del Reno*". In: Gelichi, S. (a cura di), "Un mito e un territorio: Ansalaregina e l'Alto Ferrarese nel Medioevo", Ed. All'insegna del Giglio, FI, pagg. 13-44.
- Bosellini, A., Mutti, E., Ricci Lucchi, F.**, 1989. *Rocce e secessioni sedimentarie*, Torino, UTET, 2000.
- Brookes, Phil C.**, 1995. "*The use of microbial parameters in monitoring soil pollution by heavymetals*". Biology and Fertility of soil, Volume 19, pp. 269-279.
- Chopin E. I. B., Alloway B. J.**, 2007. "*Trace element partitioning and soil particle characterisation around mining and smelting areas at Tharsis, Riotinto and Huelva, SW Spain*". Science of the Total Environment 373, pp. 488-500.

- Chopin E. I. B., Alloway B. J., 2007.** “*Distribution and Mobility of Trace Elements in Soils and Vegetation Around the Mining and Smelting Areas of Tharsis, Riotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain*”. *Water Air Soil Pollut* 182, pp. 245–261.
- Cullers, R. L., 1995.** “*The controls on major and trace element evolution of shales, siltstones and sandstones of Ordovician to Tertiary age in the Wet Mountains region, Colorado, USA*” *Chemical Geology* 123, pp.107-131.
- Cullers, R. L., Bock B., Guidotti C. , 1997.** “*Elemental distributions and neodymium isotopic compositions of Silurian metasediments, western Maine, USA: Redistribution of the rare earth elements*”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 61, No. 9, pp. 1847-1861.
- Cullers, R. L., 2000.** “*The geochemistry of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian–Permian age, Colorado, USA: implications for provenance and metamorphic studies*”. *Lithos* 51, pp. 181–203.
- Cullers, R. L., Podkovyrov V. N., 2000.** “*Geochemistry of the Mesoproterozoic Lakanda shales in southeastern Yakutia, Russia: implications for mineralogical an provenance control and recycling*”. *Precambrian Research* 104. pp. 77-93.
- Darnley A. G., 1997,** “*A global geochemical reference network: the foundation for geochemical baselines*”, *Journal of Geochemical Exploration*, Volume 60, pp. 1-5.
- Decreto Legislativo 27/01/1992, n°99.** Attuazione della direttiva 86/278/Cee concernente la protezione dell’ambiente in particolare il suolo, nell’utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura. G.U. 39, 15/02/1992.
- Decreto Ministeriale 25/10/1999, n° 471.** “*Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati*”, G.U. 293, 15/12/1999.
- Decreto Del Ministero Delle Politiche Agricole, 13 Settembre 1999.** “*Metodi ufficiali di analisi chimica dei suoli*”. Supplemento ordinario della G.U. 21/10/1999.

- Decreto Legislativo 3 Aprile del 2006, n°152.** *“Norme in materia ambientale”*, G.U. 88. 14/04/2006.
- De Vivo, B., Barbieri, M.,** 1991. *Prospezioni Geochimiche*, Napoli, Liguori.
- Elsgaard, L.,** 2001, *“Effect and risk assessment of Linear Alkylbenzene Sulphonates in agricultural soil”*, Environmental Toxicology and Chemistry, Volume 20, pp. 169-174.
- Facchinelli A., Sacchi E., Mallen L.,** 2001. *“Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils”*. Environmental Pollution, 114/3, pp.313-324.
- Favero, V.,** 1984. *“Evoluzione delle linee di costa dell’Alto Adriatico”*. In: Aspes, A. (a cura di), *“Il Veneto nell’antichità: preistoria e protostoria”*, Banca Popolare di Verona, pagg.53-68.
- Faure, G.,** 1998. *“Principles and applications of geochemistry”*. Ed. II, pagg. 105-106.
- Gadd, Geoffrey M.,** 1993. *“Interactions of fungi which toxic metals”*. New Phytologist, Volume 124, pp. 25-60.
- Giovannucci Vigi, B., Samoggia, L., Giacomelli, A.,** 1983. *“La pianura e le acque tra Bologna e Ferrara (un problema secolare)”*. Centro studi “G. Baruffaldi” e Cassa Rurale Artigiana di Cento, Cento.
- Guastaldi E.,** 2008. *“Geostatistica ambientale”*. Centro di GeoTecnologie, Università degli Studi di Siena.
- Hawkes, H. E., Webb, J. S.,** 1962. *“Geochemistry in mineral exploration”*.
- Hooda P.S., Alloway, B.J.,** 1997. *“Cadmium and lead sorption behaviour of selected English and Indian soils”*. Geoderma 84, pp. 121–134.
- Huisman, D.J., Klaver, G.T., Veldkamp, A., Van Os, B.J.H.,** 2000. *“Geochemical compositional changes at the Pliocene-Pleistocene transition in fluvio-deltaic deposits in the Telegen-*

Reuver (southeastern Netherlands)". Internation journal of Earth Science, Volume 89, pagg. 154-169.

Lambkin D. C., Alloway B. J., 2002. "*Arsenate-induced phosphate release from soils and its effect on plant phosphorus*". Water, Air, and Soil Pollution 144, pp. 41–56.

Loska K., Cebula J., Pelczar J., Wiechula D., Kwapulinski J., 1997. USE OF "*Enrichment, and Contamination Factors together with Geoaccumulation Indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik Water Reservoir in Poland*". Woter, Air and Soil Pollution n°93, pp.347-365.

Marchesini L., Amorosi A., Cibin U., Zuffa G. G., Spadafora E., Preti D., 2000. "*Sand composition and sedimentary evolution of a late Quaternary depositional sequence, Northwestern Adriatic coast, Italy*". Journal of Sedimentary Research, v.70, n°4, pp 829-838.

Micromeritics, *SediGraph 1990, 5100 Particle Size Analysis System: Operator's Manual V2.03.*

Moreno, J.L., C., García, T., Hernández, 2003. "*Toxic effect of cadmium and nickel on soil enzymes and the influence of adding sewage sludge*". European Journal of Soil Science, Volume 54, pp. 377-386.

Müller G., 1979. "*Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Verändergunten seit 1971.* Umschan 79, pp.778-783.

Müller G., 1981. "*Schwermetallbelastung der Sedimente des Neckars und seiner Nebeflusse: eine Bestandsaufnahme.* Chemie in unser Zeit, 105, pp. 157-164.

Nicholsona F.A., Smithb S.R., Allowayc B.J., Carlton-Smithd C., Chambers B.J., 2003. "*An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales*". The Science of the Total Environment 311, pp. 205–219.

Pieri, M., Groppi, G., 1981. "*Subsurface geological structure of the Po Plain, Italy*". C.N.R. Progetto finalizzato geodinamica, sottoprogetto modello strutturale. Pubblicazione numero 414, Roma.

Plant Jane, D., Smith, B., Smith, L., Williams, 2001. “*Environmental geochemistry at the global scale*”. Applied Geochemistry, Volume 16, pp. 1291-1308.

Provincia Di Ferrara, 1996. “*Carta altimetrica della Provincia di Ferrara*”.

Provincia Di Ferrara, 1996. “*Carta geomorfologica della Provincia di Ferrara*”.

Regione Emilia-Romagna, 1999. “*Carta geologica di pianura dell’Emilia-Romagna*”.

Regione Emilia-Romagna, 2005. “*Carta dei suoli alla scala di semidettaglio (1:50000)*”.

Reimann C., Robert G. Garrett, 2005. “*Geochemical background concept and reality*”. Science of The Total Environment, Volume 350, pp. 12-27.

Ricci Lucchi F., Ciabatti, M., Pellegrini, M., Veggiani, A., 1990. “*Il Mondo della natura in Emilia Romagna: la pianura e la costa*”. Milano, Amilcare Pizzi.

Rubio, B., Nombela, M. A., Vilas, F., 2000. “*Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution*”, Marine Pollution Bulletin, Volume 40, pagg. 968-980.

Salminen R., Tarvainen, T., 1997. “*The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland*”. Journal of Geochemical Exploration, Volume 60, pp. 91-98.

Sammartino, I., 2004. “*Heavy-metal anomalies and bioavaialability from soils of southeastern PoPlain*”. GeoActa. Volume 3, pp 35-42. Bologna.

Sammartino, I., Amorosi, A., Guermandi, M., Marchi, N., 2007, “*The pedogeochemical Map of Parma alluvial plain: contribution of soil studies to geochemical mapping*”. GeoActa. Volume 6, pp 11-23. Bologna.

- Sandaa, R. A., V., Torsvik, Ø., Enger,** 2001. *“Influence of long-term heavy-metal contamination on microbial communities in soil”*. Soil Biology & Biochemistry, Volume 33, pp. 287-295.
- Sartori G., Corradini F., Bini C., Gemignani S., Mancabelli A.,** 2002 *“Contenuto di metalli pesanti nei suoli del Trentino”*, Studi Trentini di Scienze Naturali – Acta Geologica, v.79, pp. 75-117, Trento.
- Shepard, F. P.,** 1954. *“Nomenclature based on sand-silt-clay ratios”*. Journal of Sedimentary Petrology, Volume 24, pp. 151-158.
- Stephens S.R., Alloway B.J., Carter J.E., Parker A.,** 2001. *“Towards the characterisation of heavy metals in dredged canal sediments and an appreciation of availability: two examples from the UK”*. Environmental Pollution 113, pp. 395-401.
- Stephens S.R., Alloway B.J., Parker A., Carter J.E., Hodson M.E.,** 2001. Environmental Pollution 114, pp. 407-413.
- Uggeri, G., Patitucci, S.,** 1984. *“L’insediamento antico e alto medievale nel delta del Po”*. Atti Tav. Rot. Il delta del Po, Acc. Sci. Dell’Ist. Di Bologna, pagg. 1-112.
- Ungaro F., Ragazzi F., Cappellin R., Giandon P.,** 2007. *“Arsenic concentration in the soils of the Brenta Plain (Northern Italy): Mapping the probability of exceeding contamination thresholds”*. Journal of Geochemical Exploration n°96. pp.117–131
- Vanmechelen, L., Groennemans, R., & Van Rast, E.,** 1997. *“Forest soil condition in Europe: results of a large-scale Soil Survey”*. Forest Soil Co-ordinating Centre, EC-UN/ECE, Bruxelles, pagg. 261.
- Wang, X. S.,** 2006. *“Correlations between heavy metals and organic carbon extracted by dry oxidation procedure in urban roadside soils”*. Environmental Geology, Volume 54, pp. 269-273.
- Wentworth, C. K.,**1922.*“A scale of grade and class terms for clastic sediments”*. Journal of Geology, Volume 30, pp. 377-392.

Zhang J., Liu, C.L., 2002. “*Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China – Weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes*”, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Volume 54, 1051–1070.

Siti internet consultati:

Ermes Agricoltura, “*Catalogo Regionale Dei Tipi Di Suolo della Pianura Emiliano-Romagnola. Guida alla consultazione della carta e del catalogo*”,
su < <http://www2.altavianet.it/newsuoli/guida.asp>>.

Micromeritics (Italia), “*Prodotti. Granulometri. Caratteristiche generali dello strumento Sedigraph III 5120*”, su <http://www.micromeritics.it/Sedigraph_2.htm>.

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

Regione Emilia Romagna, “*Le terre dell’Emilia-Romagna*”, su <http://www.regione.emiliaromagna.it/wcm/geologia/canali/suoli/01_il_suolo/05_le_terre_er.htm>.

Regione Puglia, Banca dati tossicologica, “*Inquinanti. Metalli Pesanti*”, su <<http://bdt.regione.puglia.it/tecniche/metalli.htm>>.

Universita’ Degli Studi Di Napoli, Campus Campania, “*Metalli Pesanti*”, su <http://www.campusuniparthenope.it/doceboCms/index.php?mn=docs&op=download&pi=49_27&id=41>.

Wikipedia, <<http://it.wikipedia.org>>.



Your E-Mail Address

dgsdra@unife.it

Subject

DICHIARAZIONE DI CONFORMITÀ CON RICHIESTA DI EMBARGO TESI

Io sottoscritto Dott. (Cognome e Nome)

Di Giuseppe Dario

nato a

Nereto

Provincia

Teramo

il giorno

15/12/1982

avendo frequentato il corso di Dottorato di Ricerca in:

Scienze della terra

Ciclo di Dottorato

XXIII

Titolo della tesi in Italiano

DISTRIBUZIONE DEI METALLI PESANTI NEI SUOLI AGRICOLI FERRARESI: analisi geochimica e cartografia tematica su base G.I.S

Titolo della tesi in Inglese

Heavy metals distribution in soils from Ferrara (Italy): geochemical analysis and G.I.S. mapping

Titolo della tesi in altra Lingua Straniera

Tutore - Prof:

Beccaluva Luigi

Settore Scientifico Disciplinare (SSD)

GEO / 07

Parole chiave (max 10)

analisi geochimica dei metalli pesanti nei suoli Ferraresi

Consapevole - Dichiaro

CONSAPEVOLE --- 1) del fatto che in caso di dichiarazioni mendaci, oltre alle sanzioni previste dal codice penale e dalle Leggi speciali per l'ipotesi di falsità in atti ed uso di atti falsi, decade fin dall'inizio e senza necessità di alcuna formalità dai benefici conseguenti al provvedimento emanato sulla base di tali dichiarazioni; -- 2) dell'obbligo per l'Università di provvedere al deposito di legge delle tesi di dottorato al fine di assicurarne la conservazione e la consultabilità da parte di terzi; -- 3) della procedura adottata dall'Università di Ferrara ove si richiede che la tesi sia consegnata dal dottorando in 4 copie di cui una in formato cartaceo e tre in formato .pdf, non modificabile su idonei supporti (CD-ROM, DVD) secondo le istruzioni pubblicate sul sito : <http://www.unife.it/dottorati/dottorati.htm> alla voce ESAME FINALE - disposizioni e modulistica; -- 4) del fatto che l'Università sulla base dei dati forniti, archiverà e renderà consultabile in rete il testo completo della tesi di dottorato di cui alla presente dichiarazione attraverso l'Archivio istituzionale ad accesso aperto "EPRINTS.unife.it" oltre che attraverso i Cataloghi delle Biblioteche Nazionali Centrali di Roma e Firenze. --- DICHIARO SOTTO LA MIA RESPONSABILITA' --- 1) che la copia della tesi depositata presso l'Università di Ferrara in formato cartaceo, è del tutto identica a quelle presentate in formato elettronico (CD-ROM, DVD), a quelle da inviare ai Commissari di esame finale e alla copia che produrrà in seduta d'esame finale. Di conseguenza va esclusa qualsiasi responsabilità dell'Ateneo stesso per quanto riguarda eventuali errori, imprecisioni o omissioni nei contenuti della tesi; -- 2) di prendere atto che la tesi in formato cartaceo è l'unica alla quale farà riferimento l'Università per rilasciare, a mia richiesta, la dichiarazione di conformità di eventuali copie. --- PER ACCETTAZIONE DI QUANTO SOPRA RIPORTATO

Dichiarazione per embargo

6 mesi

Firma Dottorando

Ferrara, li _____

Firma del Dottorando

Firma Tutore

Visto: Il Tutore Si approva Firma del Tutore _____