

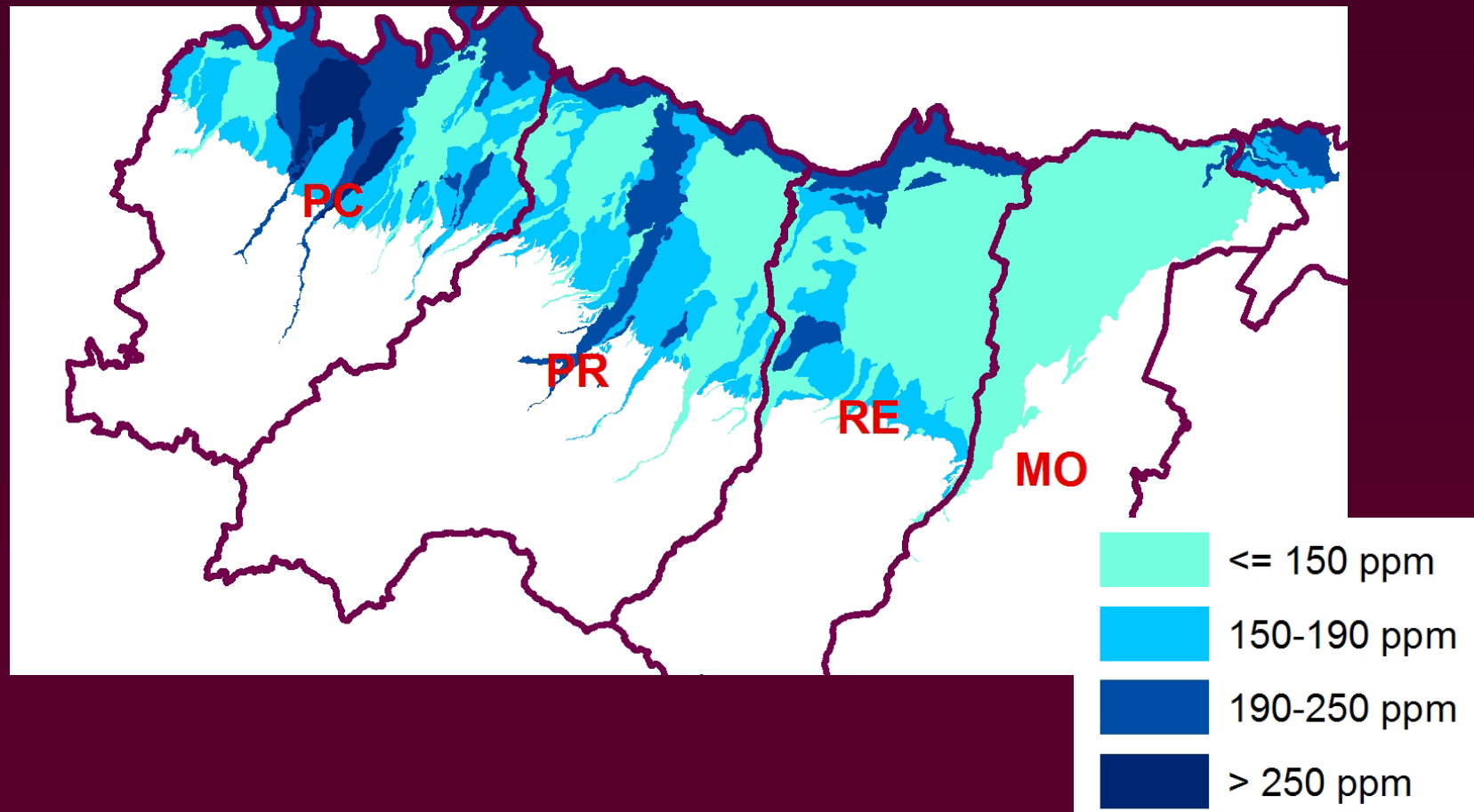
# Le analisi dei suoli per la realizzazione della carta pedogeochimica

Amorosi Alessandro, Billi Laura, Guermandi Marina, Marchi  
Nazaria, Sammartino Irene

Bologna, 28 aprile 2010

# Carta pedogeochimica della pianura emiliana (Cr, Ni, Cu, Pb, Zn)

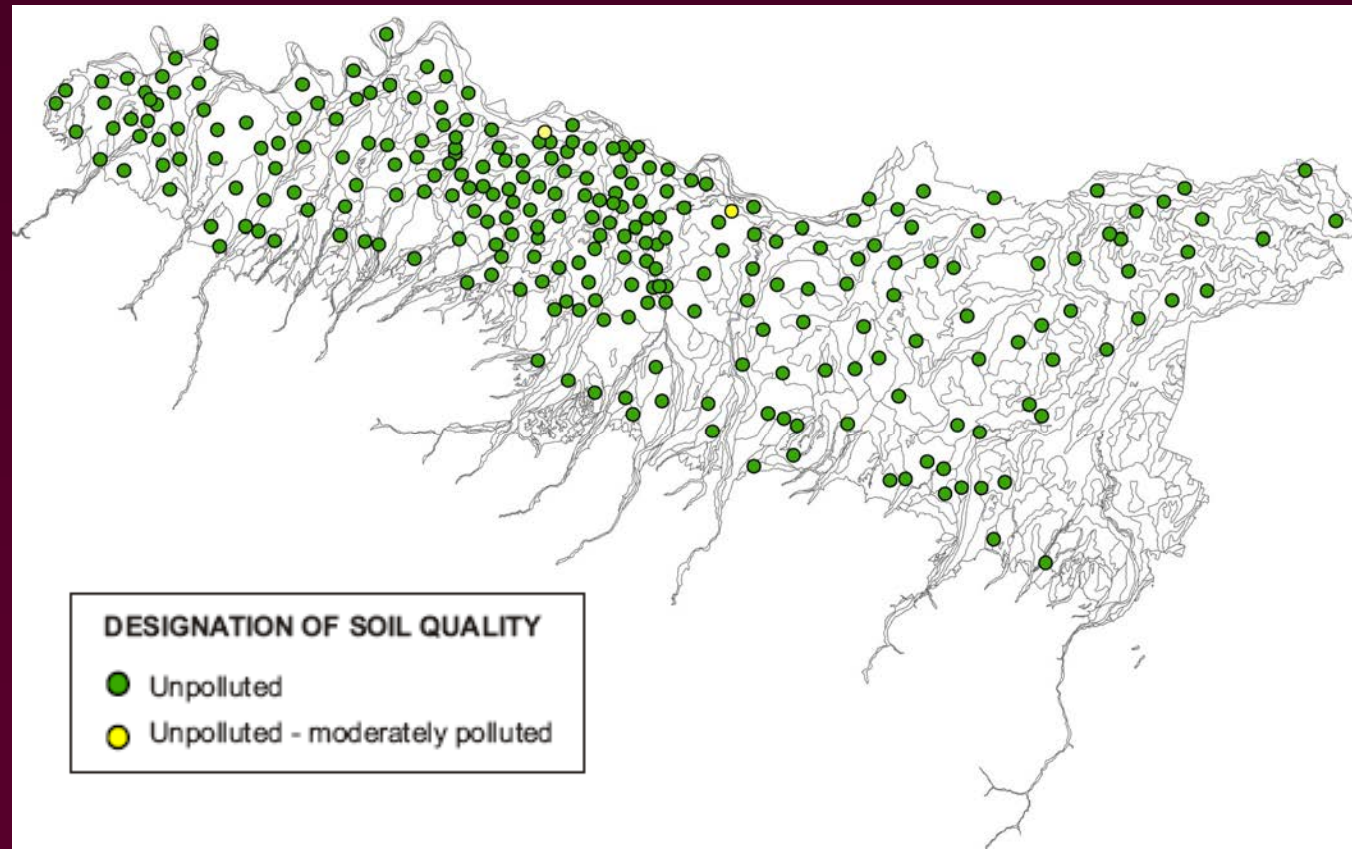
## Valore di fondo naturale [Cr]



## Arricchimento antropico

Carte delle anomalie geochimiche di  
Cr, Zn, Ni, Cu, Pb

Indice di arricchimento superficiale : I<sub>geo</sub> (Müller, 1979;  
Förstner & Müller, 1981)



# Applicazioni

## D.lgs.92/99

Art.6 comma 4 chiede che i piani di utilizzazione agricola dei fanghi tengano conto della ricettività dei terreni; il confronto a tra i valori limite presenti nel Decreto e il fondo naturale, definito localmente, consente una pianificazione dello spandimento dei fanghi che tenga conto delle caratteristiche dei suoli

## D.lgs 152/06 >> CSC e valore di fondo

Art.240 comma 1, punto e. definizione di sito contaminato

Art.240 comma 1, punto p. definizione di bonifica

All.1 al titolo V: ..scelta dei componenti da parametrizzare: "la scelta dei contaminanti indice deve tenere conto del superamento della CSC ovvero dei valori di fondo naturali"

## Soggetti coinvolti

Regione Emilia-Romagna

Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli

Università degli Studi di Bologna

Dipartimento di Scienze della Terra e Geologico-  
Ambientali

ARPA sezione provinciale di Ravenna

## Tempi

Entro metà del 2011 sarà terminato il settore est della pianura  
padana

Entro il 2012 tutta la pianura

# Metodologia

- campionamento **tipologico** definito sulla base della **carta dei suoli** e della **carta dei bacini** ISO/DIS 19258, 2005 (Soil quality - Guidance on the determination of background values)
- due campioni per ogni sito: **20-30 cm** e **120-130 cm** ISO/DIS 19258, 2005 (Soil quality - Guidance on the determination of background values)
- **XRF** per determinare il **contenuto totale** dei metalli pesanti nel subsoil e nel top soil ISO/DIS 19258, 2005 (Soil quality - Guidance on the determination of background values)
- **attacco con acqua regia e lettura ICP-MS nel top-soil**
- trattazione statistica dei dati del subsoil per unità suolo-paesaggio al fine di stabilirne il **90° / 95° percentile** assunto come valore numerico del contenuto pedo-geochimico (ISO/DIS 19258, 2005)
- valutazione dell'arricchimento superficiale in ogni sito con **l'indice di geoaccumulo Igeo**

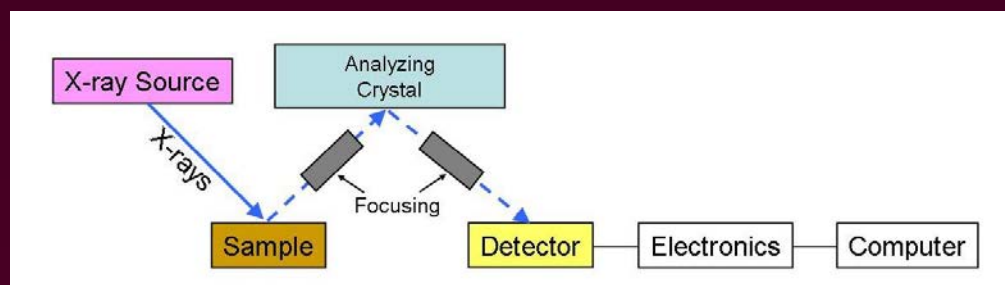
# Metodi analitici

Il metodo XRF non è standardizzato come tecnica laboratoriale ma solo come tecnica di acquisizione in campo (EPA 6200). Ciò nonostante è riconosciuto a livello europeo (ISO/DIS 19258, 2005) come uno dei metodi validi per la determinazione del contenuto totale di metalli. Inoltre i coefficienti di calcolo applicati per la determinazione degli elementi maggiori forniscono le concentrazioni sotto forma di ossidi percentuali e questo ci permette di utilizzarli nelle cluster analysis e nei diagrammi binari **per l'interpretazione genetica**.

La scelta di integrare le analisi del top-soil con il metodo ICP-MS è stata fatta per avere dati confrontabili con quelli già disponibili, al fine di fare valutazioni sul fondo naturale-antropico coerenti con il background analitico corrente.

Successivamente però il confronto tra i due metodi si è rivelato interessante per mettere a fuoco i limiti e le potenzialità di entrambi.

# XRF



$$\hat{a} \quad n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta)$$

$\hat{a}$

Franzini et. al

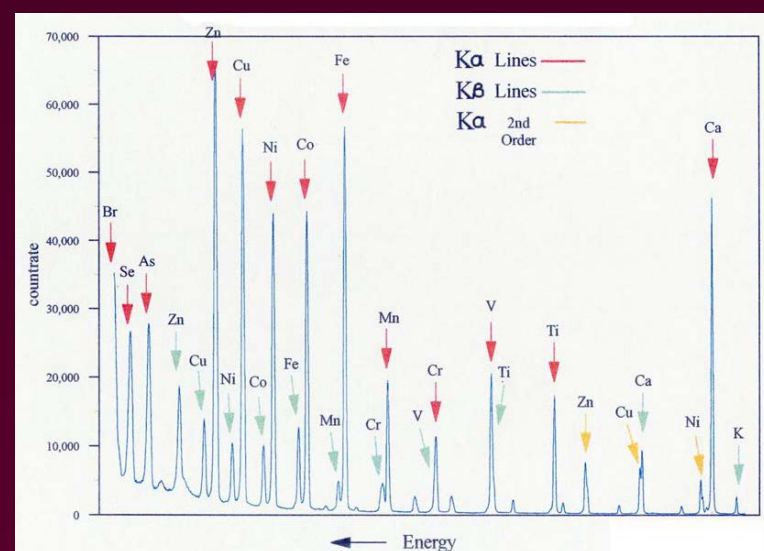
$$C_i = I_i * S_{k,i,j} C_j$$

$\beta$

$\hat{a}$

Non standardizzata in quanto la procedura di calcolo delle concentrazioni cambia nei seguenti casi

- diversa geometria dello spettrometro
- utilizzazione di tubi con un diverso tipo di anticatodo
- caratteristiche granulometriche delle polveri





## XRF

### 576 campioni analizzati dallo stesso laboratorio Università di Bologna

- gamma di elementi con numeri atomici compresi tra 8 e 92, le concentrazioni degli elementi maggiori vengono calcolate sottoforma di ossidi percentuali Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MnO....
- Philips PW 1480 con tubo ad anticatodo di rodio, 3 gr di campione di suolo essiccato e macinato a 2 mm
- standard internazionali silicatici, alluminosilicatici e carbonatici, che hanno permesso la costruzione di rette di taratura per determinare la concentrazione degli elementi presenti nel campione, previa correzione degli effetti di matrice
- Il calcolo delle concentrazioni degli elementi maggiori è stato effettuato secondo il metodo di Franzini et al. (1975); per gli elementi in traccia sono stati utilizzati i coefficienti di Franzini et al. (1972), Leoni & Saitta (1976) e Leoni et al. (1982)
- La precisione e l'accuratezza delle misure sono state assicurate attraverso la ripetizione delle analisi di campioni interni e utilizzando come standard di riferimento il campione JB-1A (GSJ reference sample, Imai et al.;1995). I risultati mostrano valori generali con percentuali di errore <3% per Cr, <2% per Ni, circa 2% per Cu, circa 3% per Zn, tra 10 e 20% per Pb ,e del 10-30% per gli elementi la cui concentrazione è minore di 10 mg/kg.

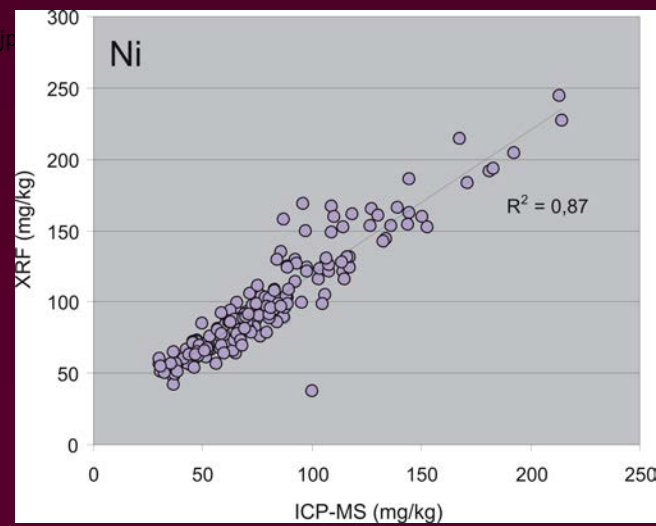
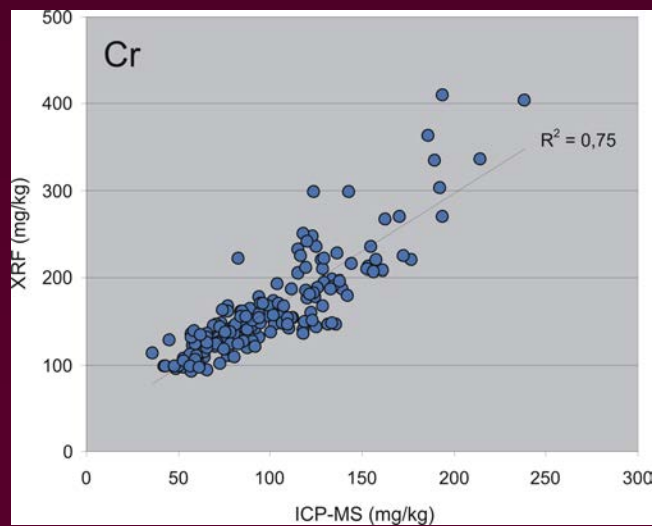
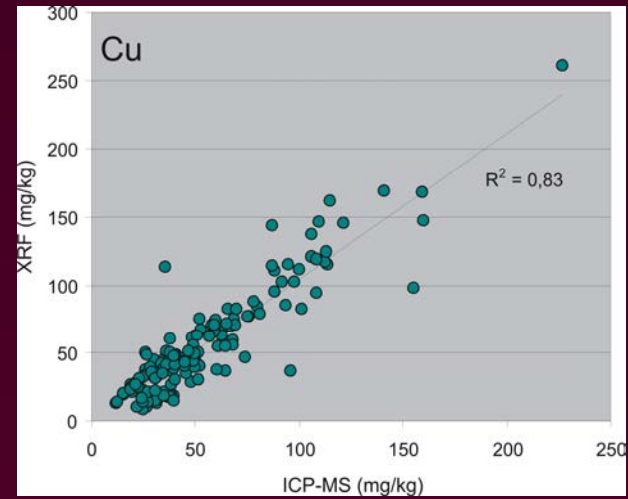
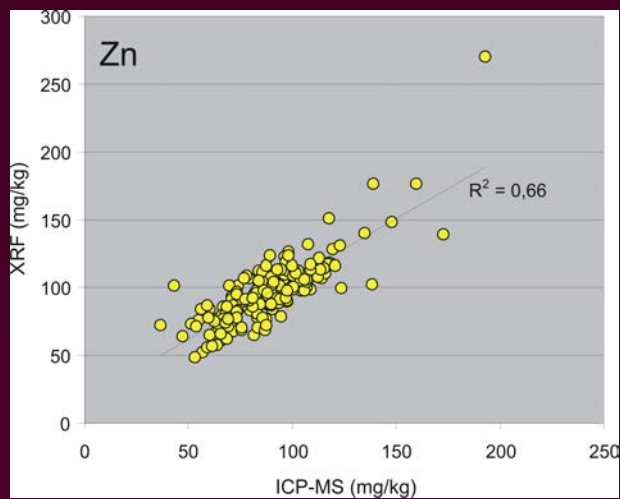
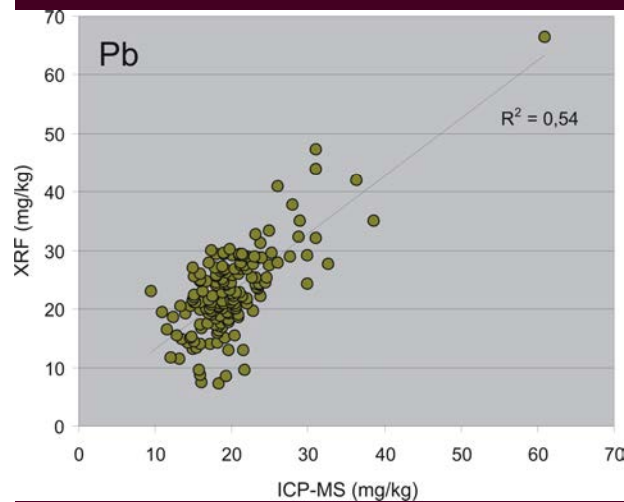
# ICP-MS

## 288 campioni di top-soil analizzati da due diversi laboratori

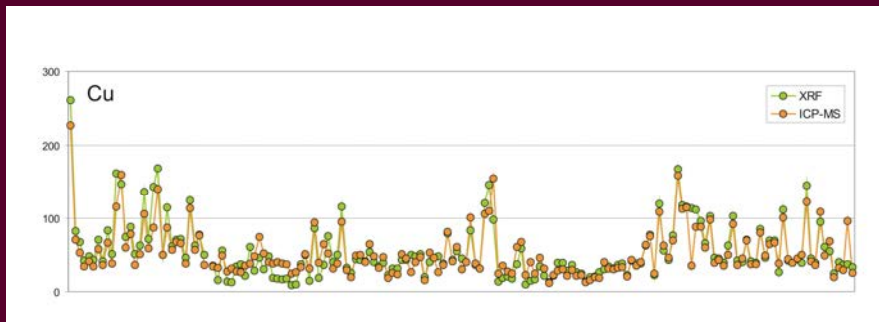
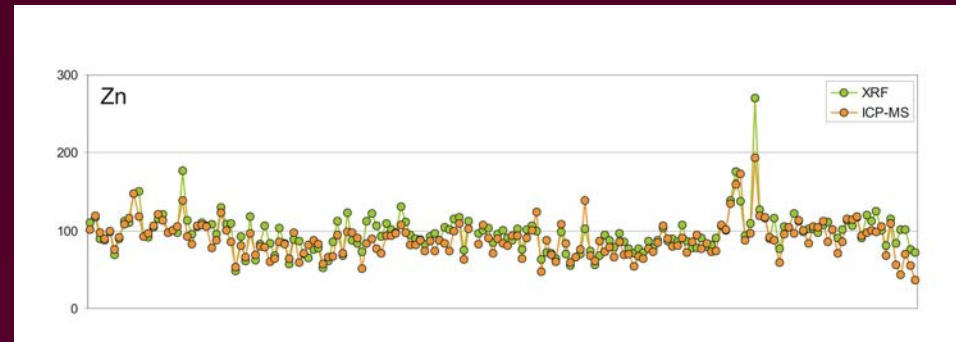
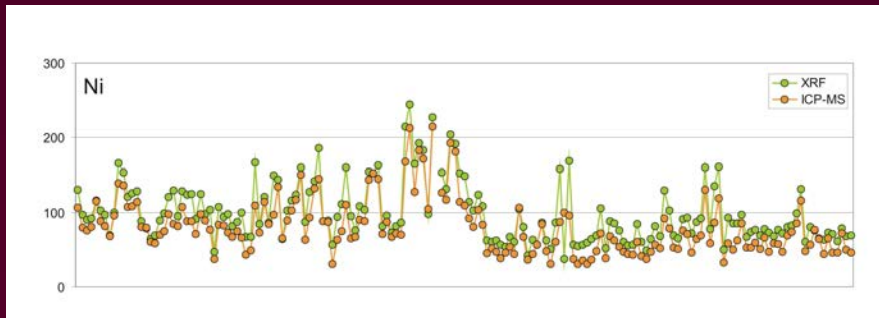
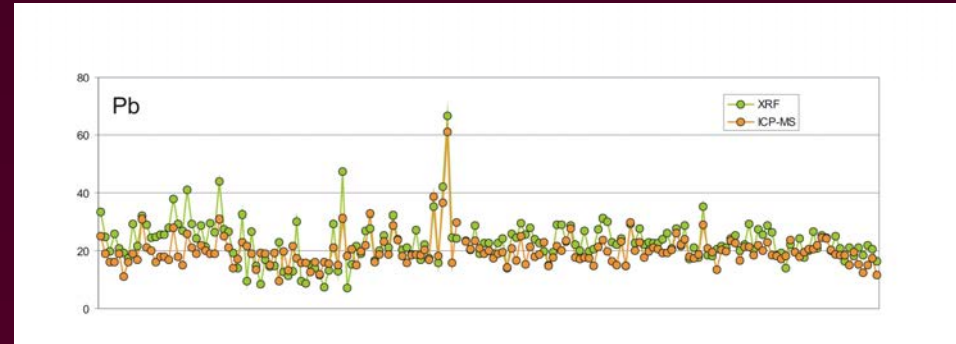
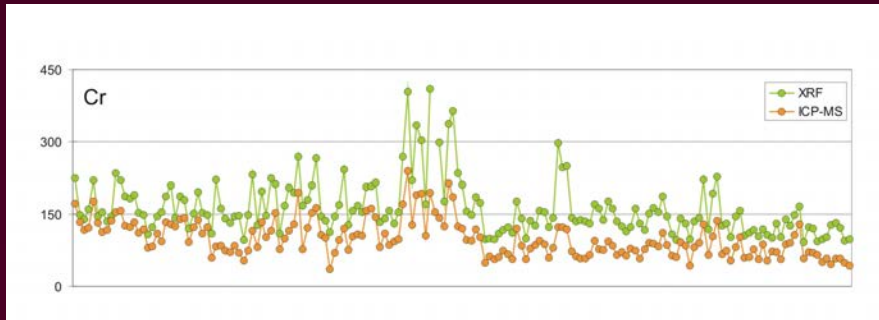
1. 100 campioni: set di 30 elementi à Laboratorio Als Chemex di Vancouver sui campioni preparati per l'analisi con XRF attacco con acqua regia e riscaldamento con fornetto di grafite. Lettura con ICP-MS per i metalli d'interesse. I risultati ottenuti sono corretti dalle interferenze interelementali Procedura non standardizzata
2. 188 campioni totali: su 126 campioni set di 9 elementi (Zn,Cr,Pb,Cu,Ni,Sb,Sn,Cd,As), sui restanti 62 solo i cinque metalli cartografati (Zn,Cr,Cu,Ni,Pb) à Laboratorio ARPA sez RAVENNA procedura standardizzata gazzetta ufficiale determinazione dei metalli pesanti mediante mineralizzazione con acqua regia in forno a microonde MILESTONE MLS 1200 Mega con sistema chiuso. Il lisciviato ottenuto viene processato in ICP-MS 7500 CE Agilent in modo da ottenere dati all'interno della retta di taratura, compresa fra 0.1 µg/L e 200 µg/L (6 livelli).  
L'intera procedura applicata ad una matrice certificata (R.M. LGC6141) ha fornito sempre risultati contenuti entro la variabilità certificata. I risultati ottenuti non vengono corretti per il recupero.

	Piombo	Cromo	Nichel	Rame	Zinco	Arsenico
CV %	3.6	4.4	2.5	5	4.2	4.5
Recupero %	103	105	102	97.1	95	100.1

# Confronto dati ARPA-RA e XRF

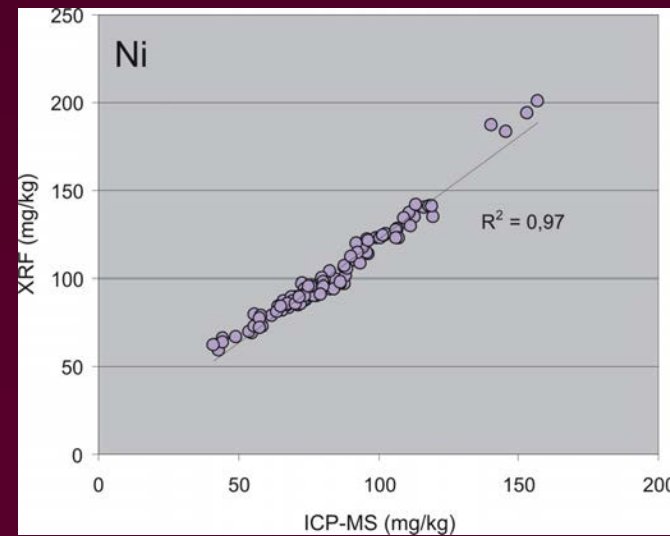
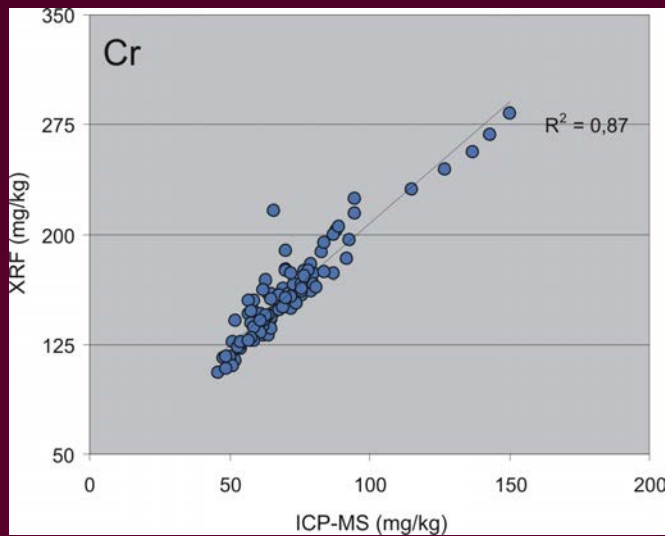
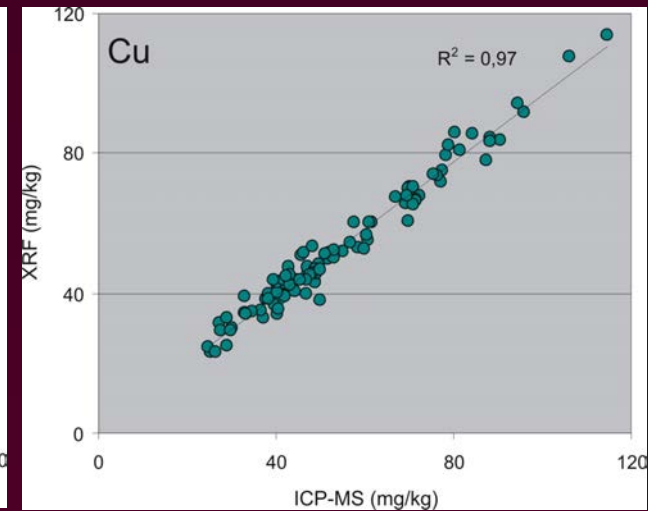
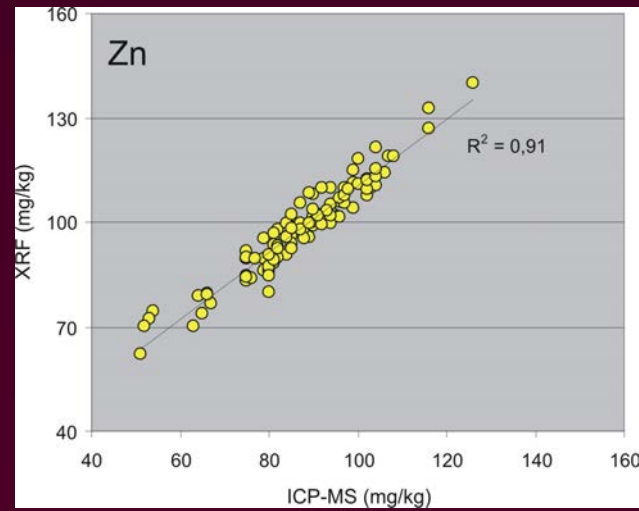
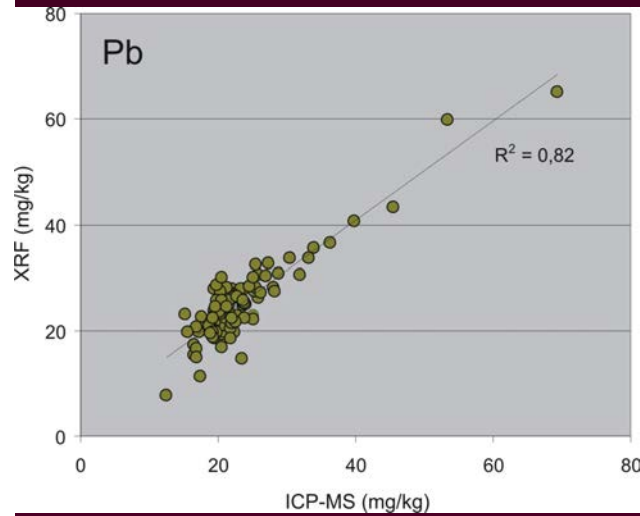


# Confronto dati ARPA-XRF

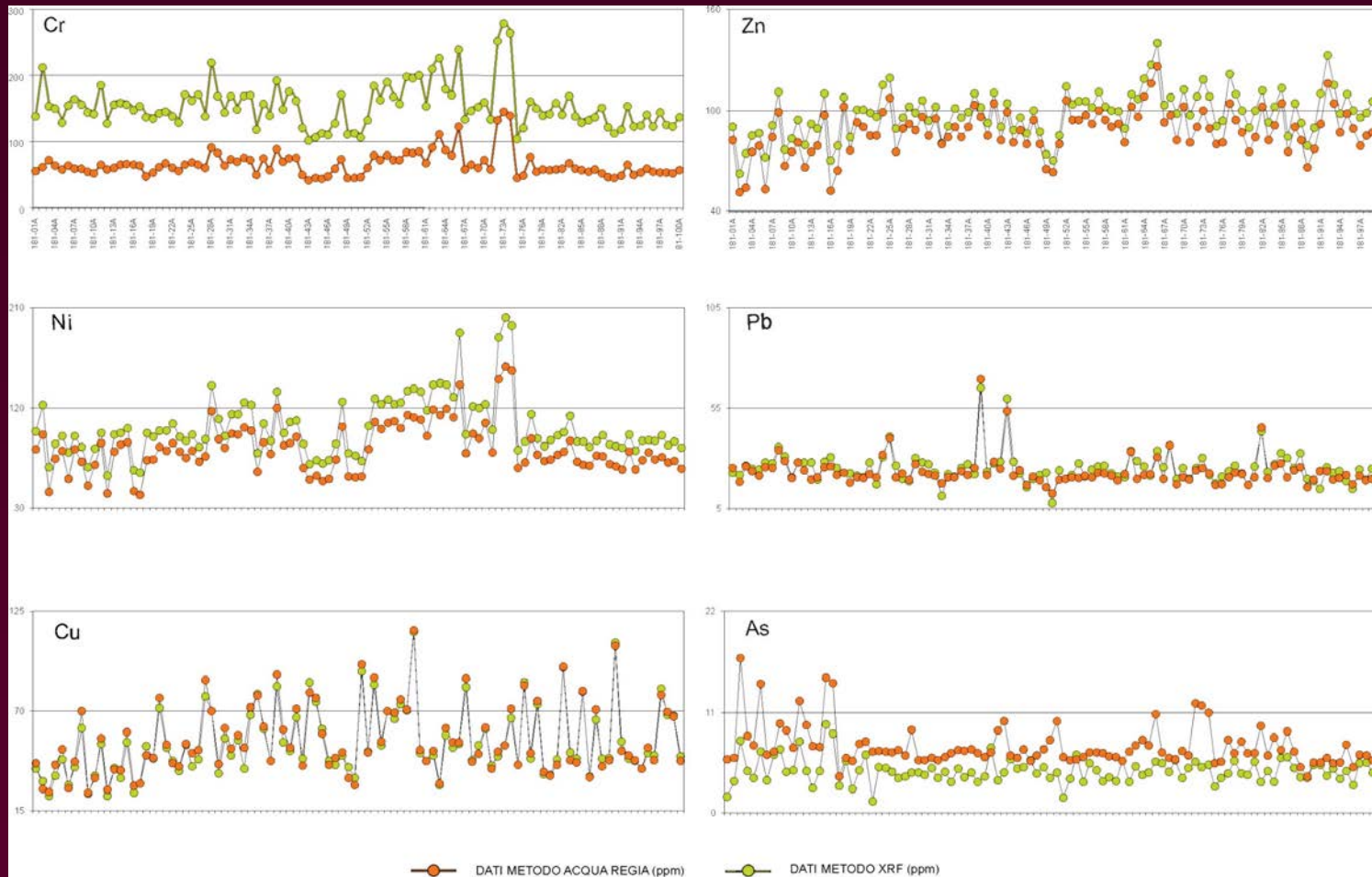


Cr	Ni	Cu	Pb	Zn
61	81	96	87	93

# Confronto dati Als-Chemex-XRF



# Confronto dati Als-Chemex-XRF



Cr	Ni	Cu	Pb	Zn
44	81	100	94	88

## Als Chemex e Arpa

- Differenze tra lo scarto di lettura tra ICP-MS e XRF ovvero il valore medio di metallo estratto da arpa-ra rispetto al totale è diverso da quello di Als-Chemex in particolare per il cromo 61% rispetto al 44%
  - Differenze di determinazione marcate sul singolo campione: le linee di regressione dei valori misurati hanno  $R^2$  più bassi quindi i dati sembrano meno correlabili tra loro in particolare per Pb e Zn

### Modalità di preparazione del campione ?

diversa tra ARPA-RA e UNIBO e la stessa per UNIBO e ALS-CHEMEX: diversa dimensione del macinato (2mm per arpa <2mm unibo), campione leggermente inferiore in peso

### Modalità di disgregazione ?

ARPA RA forno a microonde e pressione controllata: l'attacco utilizzando il forno a microonde risulta essere maggiormente disgregante rispetto al riscaldamento in fornello aperto

# Confronto ARPA-RA UNI BO

Nei diversi set analizzati da Arpa ci sono

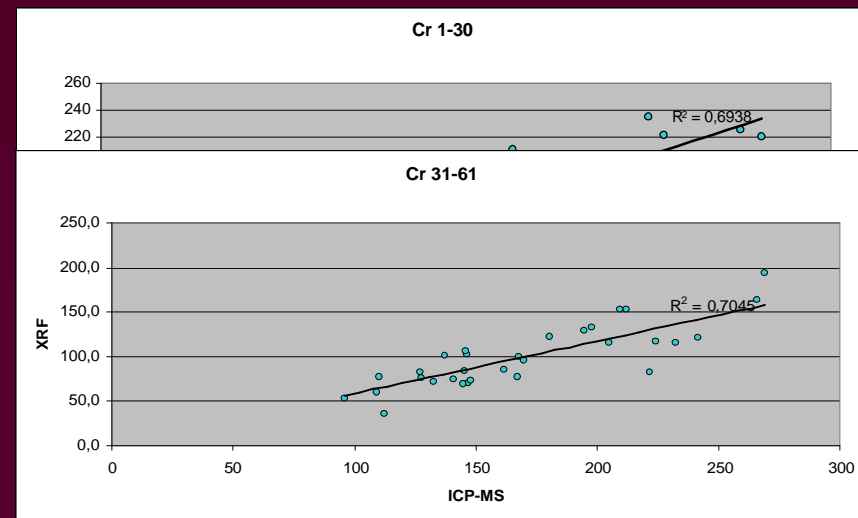
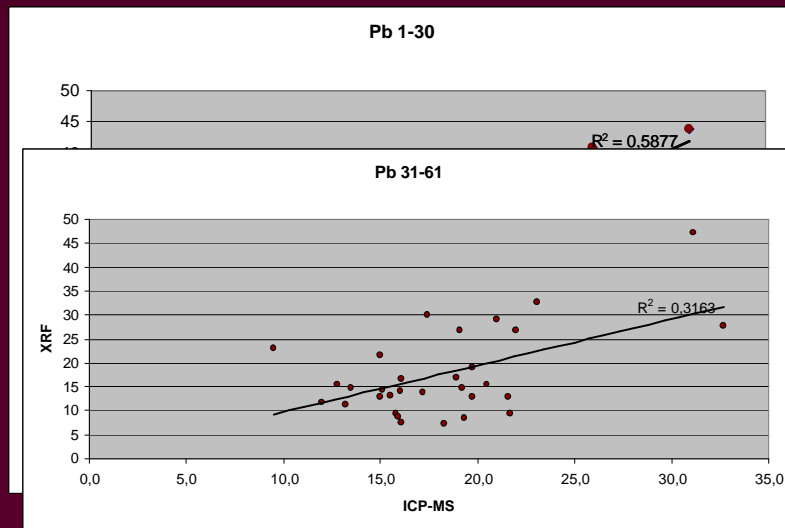
- Differenze tra lo scarto di lettura
- Differenze di determinazione tra alcuni set di dati

T0001-T0030

T0031-T0061

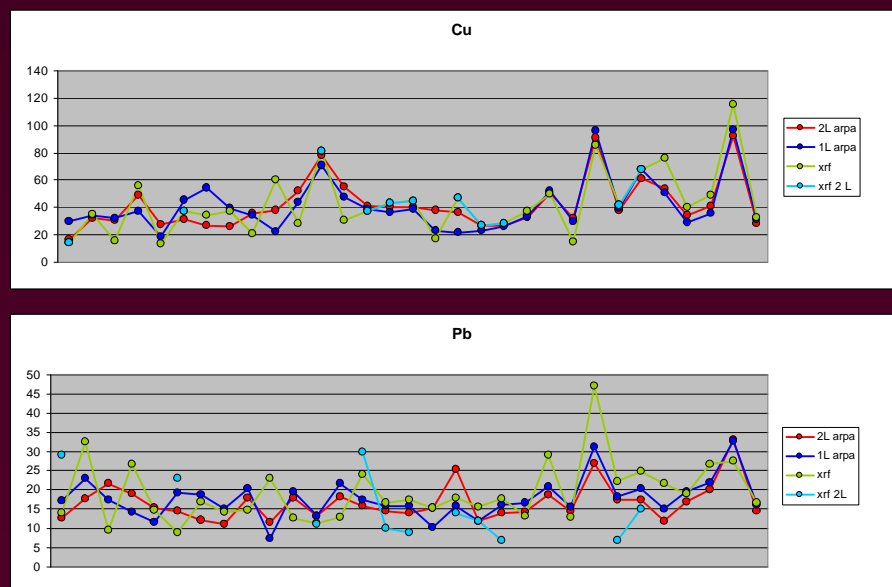
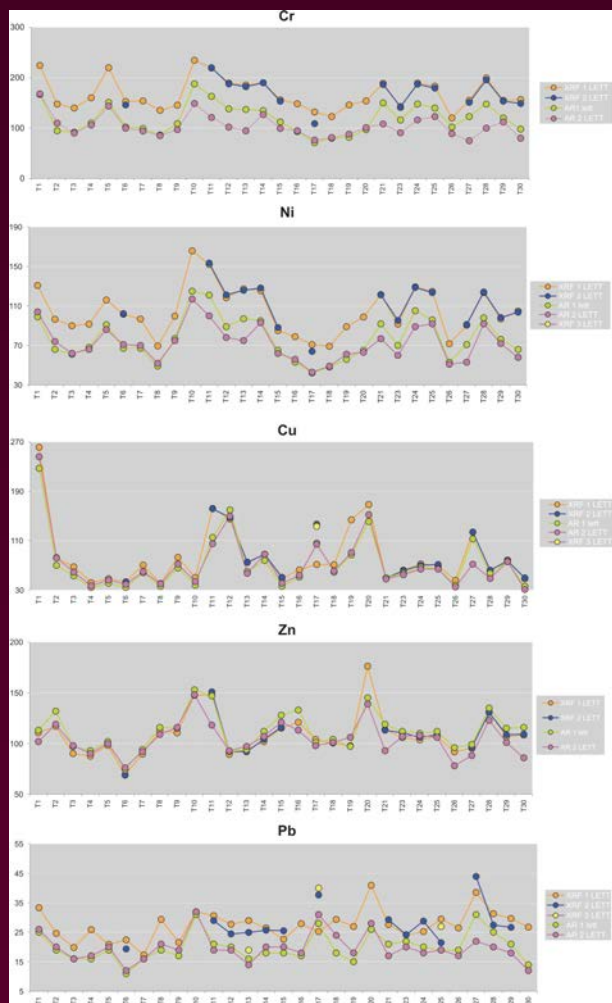
Cr	Ni	Cu	Pb	Zn
75%	84%	83%	73%	95%

Cr	Ni	Cu	Pb	Zn
58%	80%	80%	96%	91%





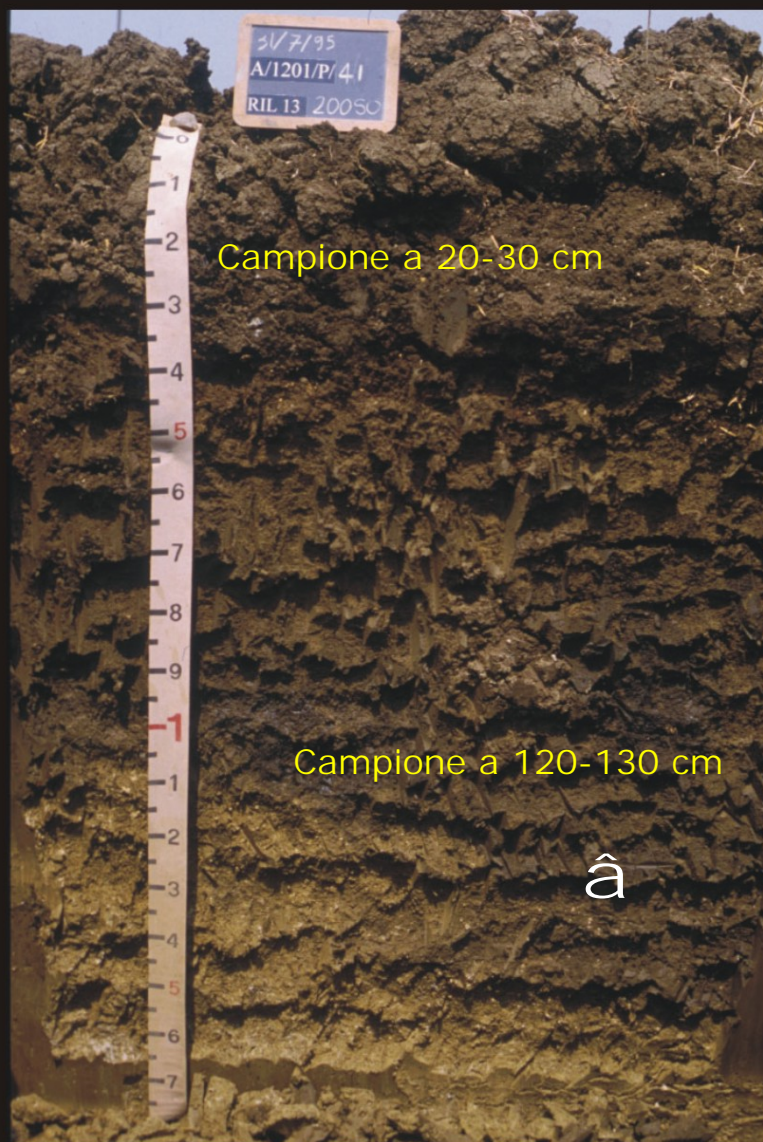
# Confronto ARPA-RA UNI BO



**Pb** à si è rivelato meno ripetibile con l'XRF in quanto le basse concentrazioni naturali diminuiscono la precisione e l'accuratezza del metodo per questo metallo

**Cr** à l'attacco con acqua regia fa sì che non si "legga" la porzione del metallo legata alla frazione allumosilicatica nei suoli con parent material a provenienza ofiolitica

## Elementi indicatori della frazione carbonatica del suolo

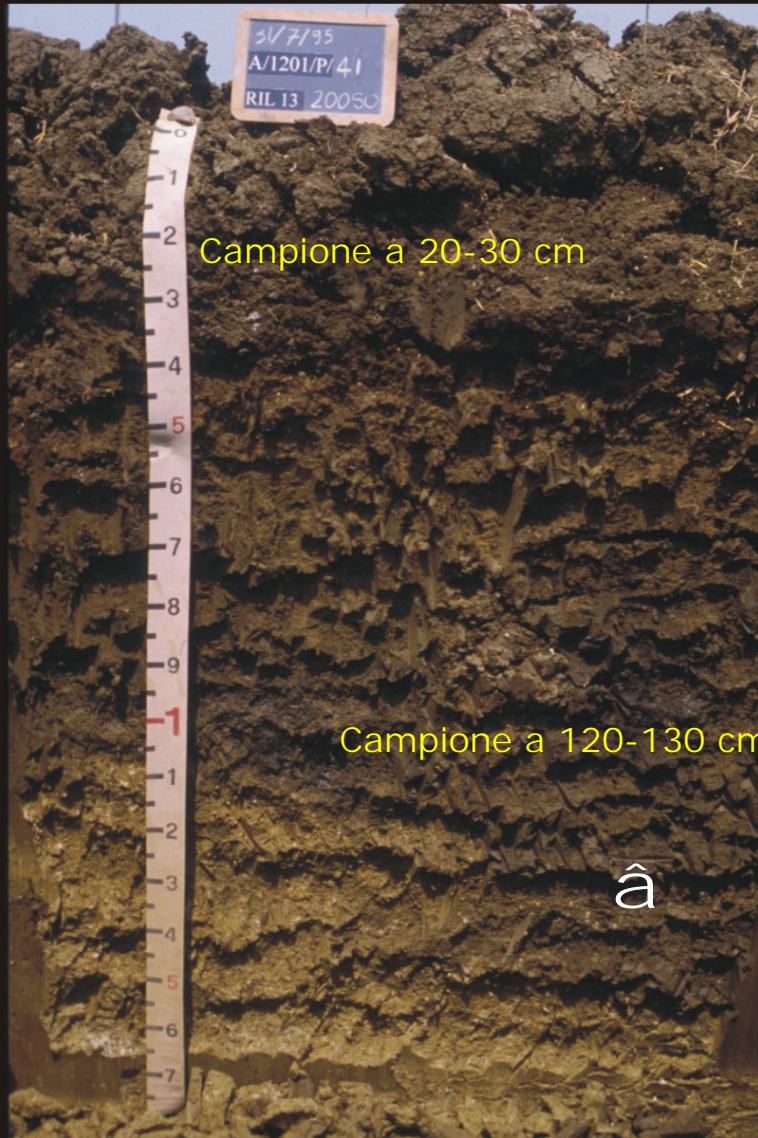


Suolo senza Bk	CaO (%)	Sr (mg/kg)
(20-30 cm)	1,7	149,7
(120-130 cm)	1,4	172,5

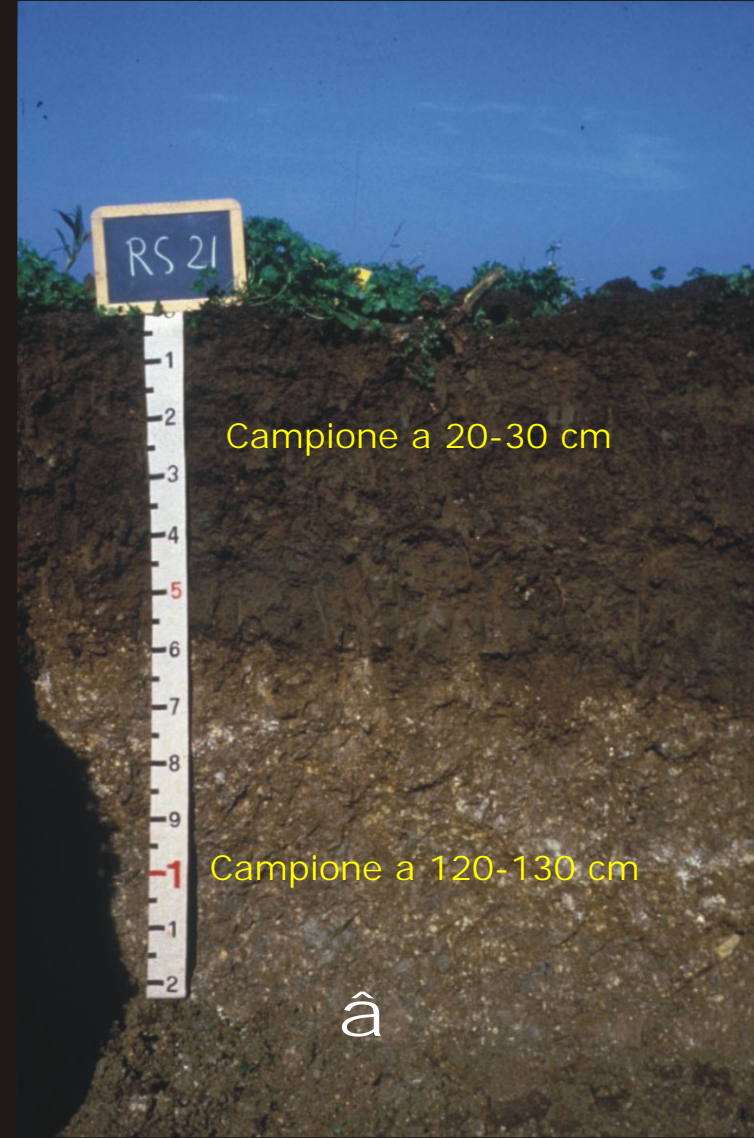


Suolo con Bk	CaO (%)	Sr (mg/kg)
(20-30 cm)	6,5	203,5
(120-130 cm)	15,8	443,2

# Contenuto in metalli



Suolo senza Bk	Cr	Cu	Zn	Pb
(20-30 cm)	130	42	110	26
(120-130 cm)	133	36	101	21



Suolo con Bk	Cr	Cu	Zn	Pb
(20-30 cm)	138	34	92	25
(120-130 cm)	106	33	70	16

- **L'XRF** si conferma come il metodo più affidabile e ripetibile per gli elementi e i metalli legati alla porzione allumosilicatica e per le concentrazioni superiori ai 20 ppm in assenza di contaminanti. Nei suoli contaminati è più difficile valutare l'effetto matrice. Risente dei carbonati e della componente amorfa del suolo  
**FONDO NATURALE**
- **L' attacco con acqua regia e lettura ICP-MS** è preciso per una vasta gamma di concentrazioni, la distruzione della matrice amorfa consente di eliminare gli effetti di interferenza dei contaminanti ma la ripetibilità è minore. Non determina il contenuto totale degli elementi legati alla frazione allumosilicatica. Vasta gamma di contaminanti  
**VALUTAZIONE DI AREE CONTAMINATE**

**D.lgs 152/06 consente l'uso di entrambi a seconda del tipo di contaminante da valutare**

## Conclusioni

- La scelta di adottare due metodi analitici per la determinazione dei metalli pesanti per la redazione della Carta pedogeochimica regionale ha permesso di valutare con più completezza i limiti ed i vantaggi di entrambe le tecniche
  - Il confronto tra tecnici con diverse competenze permette una migliore consapevolezza sulla qualità dei dati
  - Per avere una maggiore confrontabilità tra i risultati si possono inserire tecniche integrative come l'attacco con HF (standardizzato per la determinazione del contenuto totale) per la determinazione di Cromo e Ferro e per altri elementi legati alla porzione allumosilicatica