

**NOTE**

**ILLUSTRATIVE**

DELLA

**CARTA**

**PEDOGEOCHIMICA**

DELLA

**PIANURA**

**EMILIANO-ROMAGNOLA**

ALLA SCALA 1:250 000

2011

Cromo  
Cromo

Zinco  
Zinco

Nichel  
Nichel

Rame  
Rame

Piombo  
Piombo

*A cura di:*

**Alessandro Amorosi**

Università di Bologna  
Dipartimento di Scienze della Terra e Geologico-Ambientali

**Marina Guermandi**

Regione Emilia-Romagna  
Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli

**Nazaria Marchi**

Regione Emilia-Romagna  
Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli

**Irene Sammartino**

Regione Emilia-Romagna  
Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli

## SOMMARIO

1. INTRODUZIONE .....	4
1.1. Definizione	
2. MATERIALI E METODI .....	4
2.1. Criteri di individuazione delle Unità Genetico-Funzionali	
2.2. Campionamento	
2.3. Determinazioni in laboratorio	
2.4. Elaborazione statistica dei dati	
2.5. Analisi delle variabili geochimiche	
2.6. Elaborazioni cartografiche	
3. CONTENUTO DI METALLI NEI SUOLI DELLA PIANURA EMILIANO-ROMAGNOLA .....	14
3.1. Cromo [Cr] e Nichel [Ni]	
3.2. Zinco [Zn]	
3.3. Rame [Cu]	
3.4. Piombo [Pb]	
BIBLIOGRAFIA .....	19

## INTRODUZIONE

La Carta Pedogeochemica della Pianura Emiliano-romagnola a scala 1:250.000, prima approssimazione, si pone l'obiettivo di avviare un processo di conoscenza di base sul contenuto naturale di alcuni metalli nei suoli. Si ritiene questo processo il presupposto fondamentale per valutare eventuali fenomeni di contaminazione diffusa o puntuale del suolo e creare le premesse per corrette scelte di gestione territoriale.

Il suolo è riconosciuto dalla *Strategia Tematica per la Protezione del Suolo* (COM 2006/231) come una risorsa sostanzialmente non rinnovabile e dal D.lgs 152/06 come matrice ambientale al pari dell'aria e dell'acqua; esso svolge numerose funzioni e presta servizi essenziali per le attività umane e la sopravvivenza degli ecosistemi.

La Carta Pedogeochemica della Pianura emiliano-romagnola rappresenta l'estensione alla porzione orientale della Pianura Padana delle indagini realizzate per la parte occidentale, dapprima con lo studio pilota del Foglio 181 (Parma Nord) tra il 2004 e il 2006, in collaborazione con l'Università degli Studi di Bologna–Dipartimento di Scienze Geologico-Ambientali e l'Assessorato Agricoltura e in seguito, nel 2008-2009, per il territorio che va dal torrente Tidone al fiume Secchia.

La caratterizzazione dei suoli su base geochemica ha condotto alla realizzazione di un nuovo tipo di cartografia, detta pedogeochemica secondo la definizione presente nella norma ISO/DIS 19258, 2005 – *Guidance on the determination of background values*-. Essa può rappresentare da un lato un'efficace alternativa all'approccio convenzionale all'analisi e alla rappresentazione cartografica geochemica (basata unicamente su metodi geostatistici) e costituire dall'altro un potente strumento per identificare e quantificare l'impatto antropico sul suolo.

### 1.1. Definizione

La "Carta Pedogeochemica della Pianura Emiliano-romagnola in scala 1:250.000" rappresenta la distribuzione areale nel *subsoil* (90-140 cm di profondità) di cinque metalli potenzialmente tossici – Cromo [Cr], Nichel [Ni], Zinco [Zn], Rame [Cu] e Piombo [Pb] - nei suoli ad uso agricolo: tale profondità è ritenuta rappresentativa del contenuto di fondo naturale (*pedo-geochemical content* secondo la norma ISO/DIS 19258, 2005) in quanto non influenzata da contributo antropico nei terreni sottoposti alle normali pratiche agricole.

## MATERIALI E METODI

### (Premessa)

La metodologia adottata per la realizzazione della Carta Pedogeochemica della Pianura Emiliano-romagnola in scala 1:250.000 fa riferimento principalmente alla norma ISO/DIS 19258, 2005, applicandola a partire dal campionamento fino alla elaborazione statistica dei dati e alla individuazione del 95° percentile come valore rappresentativo del contenuto pedogeochemico o contenuto di fondo naturale (*pedogeochemical background value*).

La conoscenza dello stato del suolo in riferimento al contenuto in Cromo, Nichel, Zinco, Rame e Piombo è avvenuta attraverso le seguenti fasi:

- accorpamento dei suoli in Unità Genetico-Funzionali (UGF)
- campionamento
- analisi di laboratorio
- analisi statistica dei dati
- elaborazioni cartografiche

Dati di base sono stati la Carta dei Suoli 1:50.000 (Regione Emilia-Romagna, aggiornamento 2010), la Carta dei Bacini Idrografici, *modificata* (Regione Emilia-Romagna, 2009), la Carta Geologica della Pianura Padana a scala 1:250.000 e la Carta Geologica della Regione Emilia-Romagna (parte collinare) a scala 1:10.000. A tali dati sono stati affiancati la Carta dell'Uso del Suolo (Regione Emilia-Romagna, 1976-2003 e le foto aeree (coperture dal 1954 al 2008), al fine di controllare l'ubicazione dei siti di campionamento relativamente alle attività produttive anche passate.

## 2.1. Criteri di individuazione delle Unità Genetico-Funzionali

I suoli ad affinità pedogeochemica sono stati aggregati in Unità Genetico-Funzionali (UGF) sulla base dei seguenti caratteri diagnostici o discriminanti (Tab. 1):

- caratteri pedologici (tessitura, grado di alterazione)
- ambito di provenienza del sedimento

Nella caratterizzazione delle UGF un altro carattere ambientale importante è la descrizione dell'ambiente deposizionale.

Il criterio su cui si basano gli accorpamenti di suoli nell'ambito della Carta Pedogeochemica è che ognuna delle 11 UGF definite nell'area in esame presenta caratteristiche peculiari che derivano dall'incrocio dei fattori sopra citati.

Per quanto riguarda i caratteri pedologici, i suoli sono stati raggruppati in tre categorie principali: suoli a tessitura fine, da moderatamente fine a moderatamente grossolana e grossolana. Rispetto al grado evolutivo sono stati distinti e raggruppati in una unità separata (UGF A2) i suoli ad elevato grado di alterazione (es. Luvisols), a prescindere dalla tessitura che è da media a fine.

Come ampiamente documentato in letteratura, la distribuzione naturale dei metalli nei suoli è fortemente condizionata dalla composizione delle rocce affioranti nelle aree fonte. Nel caso specifico della pianura emiliano-romagnola, che costituisce un classico esempio di sistema multi-sorgente alimentato a sud dai corsi d'acqua appenninici e lungo l'asse W-E dal Fiume Po (che a sua volta raccoglie il contributo sedimentario da nord di gran parte dell'arco alpino), le differenze litologiche delle unità affioranti nei singoli bacini di drenaggio si riflettono sensibilmente sulla composizione geochemica dei materiali trasportati a valle dai corsi d'acqua.

Di particolare interesse ai fini della Carta Pedogeochemica è la presenza, nel bacino di drenaggio del Po e di alcuni fiumi e torrenti emiliani, di complessi ultramafici (ofioliti) che forniscono un abbondante contributo di metalli sotto forma di minerali di vario tipo, quali cromite, spinelli e serpentino. Le rocce ofiolitiche, incorporate nell'edificio appenninico, sono intimamente legate ad un'unità strutturale estremamente complessa ed eterogenea (le "Liguridi"), affiorante in modo più o meno continuo lungo il tratto emiliano della catena, ad ovest della Linea del Sillaro. Ad est di questa linea tettonica, in corrispondenza dell'Appennino romagnolo, le rocce affioranti sono invece principalmente riconducibili al complesso torbiditico miocenico della "Formazione Marnoso-arenacea" e i bacini di drenaggio risultano quasi del tutto privi di componente ofiolitica.

E' da tenere presente, tuttavia, che la distinzione in termini litologici tra i settori emiliano e romagnolo della catena appenninica non può essere rigidamente applicata all'intero territorio regionale: alcuni corsi d'acqua dell'Appennino emiliano, ad esempio, non presentano rocce ultramafiche nel bacino di drenaggio e, al contrario, unità liguri sono localmente affioranti in Romagna, come nel caso della "Sinclinale di S. Piero e S. Sofia" e della "Coltre della Val Marecchia".

Infine, dal punto di vista sedimentologico i depositi della pianura emiliano-romagnola sono principalmente riconducibili a quattro sistemi deposizionali (corrispondenti ai complessi ambientali di pianura alluvionale, conoide alluvionale, piana costiera e delta in Tab. 1); questi, a loro volta, contengono al loro interno una serie di associazioni di facies, che definiscono altrettanti ambienti deposizionali.

Nella classificazione delle UGF (Tab. 1), alla lettera A corrispondono quattro gruppi di suoli a tessitura generalmente fine (A1-A4), riferibili a sedimenti di piana inondabile. Questi sono distinti sulla base dell'assenza (A1), presenza (A3) o abbondanza (A4) di rocce ofiolitiche nel relativo bacino di drenaggio. Al gruppo A2 corrispondono invece gruppi di suoli ad elevato grado di alterazione, situati al margine appenninico e di complessa interpretazione paleoambientale.

Le cinque UGF indicate dalla lettera B presentano suoli a tessitura da moderatamente fine a moderatamente grossolana e sono principalmente riferibili a suoli in sedimenti alluvionali di canale, argine e rotta fluviale, in contesto sia di pianura che di conoide alluvionale (Tab. 1). Anche in questo caso, la distinzione tra UGF avviene sulla base dell'assenza (B1), presenza (B2 e B3) e abbondanza (B4 e B5) di rocce ofiolitiche nei rispettivi bacini di drenaggio, con valori progressivamente crescenti da B1 a B5.

Infine, le due UGF contraddistinte dalla lettera C si riferiscono a gruppi di suoli a tessitura grossolana che, dal punto di vista sedimentologico, sono interpretabili come suoli in depositi di cordone litorale (Tab. 1). I due sottogruppi C1 e C2 indicano rispettivamente provenienza da aree fonte prive di materiale ofiolitico (fiumi romagnoli) e dal Fiume Po.

Unità	Caratteri diagnostici o discriminanti		Caratteri ambientali
Sigla	Suoli	Provenienza dei sedimenti	Complesso ambientale Ambiente deposizionale
<b>A1</b>	Suoli a tessitura fine, a debole o moderato grado di alterazione <i>Vertic Cambisols, Hyposalic Vertisols, Calcic Vertisols</i>	Bacini appenninici privi di componente ofiolitica	Pianura alluvionale Depositi di piana inondabile
<b>A2</b>	Suoli a tessitura da media a fine, ad elevato grado di alterazione <i>Stagnic Luvisols, Vertic Cambisols</i>	Mista (da bacini appenninici a componente ofiolitica da assente ad elevata)	Conoide alluvionale, interconoide e terrazzo fluviale Depositi indifferenziati
<b>A3</b>	Suoli a tessitura fine, a debole o moderato grado di alterazione <i>Vertic Cambisols, Calcic Vertisols, Eutric Vertisols</i>	Mista (in prevalenza da bacini appenninici a moderata componente ofiolitica: F. Enza, T.Baganza, T.Tresinaro)	Pianura alluvionale Depositi di piana inondabile
<b>A4</b>	Suoli a tessitura fine, a debole o moderato grado di alterazione <i>Vertic Cambisols, Calcic Vertisols, Hyposalic Vertisols</i>	Mista (in prevalenza dal Fiume Po)	Pianura alluvionale Depositi di piana inondabile
<b>B1</b>	Suoli a tessitura da moderatamente fine a moderatamente grossolana, localmente con scheletro, a debole o moderato grado di alterazione <i>Calcaric Cambisols, Haplic Calcisols</i>	Bacini appenninici privi di componente ofiolitica	Pianura e conoide alluvionale Depositi di canale, argine e rotta fluviale
<b>B2</b>	Suoli a tessitura da moderatamente fine a moderatamente grossolana, localmente con scheletro, a debole o moderato grado di alterazione <i>Calcaric Cambisols, Haplic Calcisols</i>	Mista (in prevalenza da bacini appenninici a moderata componente ofiolitica: F. Enza, T.Baganza, T.Tresinaro)	Pianura e conoide alluvionale Depositi di canale, argine e rotta fluviale
<b>B3</b>	Suoli a tessitura da moderatamente fine a moderatamente grossolana, localmente con scheletro, a debole o moderato grado di alterazione <i>Calcaric Cambisols, Haplic Calcisols</i>	Bacini appenninici a moderata componente ofiolitica (fiumi Arda e Taro)	Pianura e conoide alluvionale Depositi di canale, argine e rotta fluviale
<b>B4</b>	Suoli a tessitura da media a moderatamente grossolana, a debole o moderato grado di alterazione <i>Calcaric Cambisols, Haplic Calcisols</i>	Fiume Po	Pianura alluvionale Depositi di canale, argine e rotta fluviale
<b>B5</b>	Suoli a tessitura da moderatamente fine a moderatamente grossolana, con frequente scheletro, a debole o moderato grado di alterazione <i>Calcaric Cambisols, Haplic Calcisols</i>	Bacini appenninici ad elevata componente ofiolitica (fiumi Trebbia e Nure)	Pianura e conoide alluvionale Depositi di canale, argine e rotta fluviale
<b>C1</b>	Suoli a tessitura grossolana, a debole grado di alterazione <i>Calcaric Arenosols</i>	Bacini appenninici privi di componente ofiolitica	Piana costiera Depositi di cordone litorale
<b>C2</b>	Suoli a tessitura grossolana, a debole grado di alterazione <i>Calcaric Arenosols</i>	Paleo-Po (Po di Primario)	Delta e piana costiera Depositi di cordone litorale

Tabella 1. Quadro descrittivo delle Unità Genetico-Funzionali..

## 2.2. Campionamento

Il campionamento per la determinazione del valore di fondo naturale ha previsto il prelievo di campioni di suolo a profondità di 90-140 cm (60-80 cm nei suoli con scheletro) mediante trivella a mano "Eijkelpamp" (mod.

01.11.SO, *hand auger set for heterogeneous soils*), dotata di un set di accessori da utilizzarsi in funzione dei diversi tipi di suolo attraversati.

I siti di campionamento sono stati individuati in modo da ottenere una distribuzione omogenea che tenesse in considerazione le caratteristiche pedologiche del territorio, al fine di caratterizzare al meglio i suoli, i bacini idrografici e le loro caratteristiche geologiche (campionamento tipologico). Per ogni sito di campionamento è stata compilata la scheda di rilevamento per le osservazioni pedologiche prevista dal Manuale di Rilevamento della Regione Emilia-Romagna. In essa sono riportati: descrizione del sito di campionamento (ubicazione, quota, pendenza del terreno e uso del suolo, unità stratigrafica di riferimento della Carta geologica della Regione Emilia-Romagna in scala 1:10.000); descrizione della trivellata (granulometria, colore, reattività all'HCl e presenza di resti vegetali, legni, fossili, noduli carbonatici ecc.) al fine di ricollegare le osservazioni alle tipologie di suolo presenti nella Banca Dati dei suoli della Regione Emilia-Romagna.

### 2.3. Determinazioni in laboratorio

Tra i metodi analitici per la determinazione dei metalli nel suolo e/o nei sedimenti si è scelto la Spettrometria per Fluorescenza di Raggi X (XRF), in quanto determina l'abbondanza assoluta del metallo indipendentemente dalla fase mineralogica a cui è legato, al contrario di quanto accade per la maggior parte dei metodi ad estrazione; mediante il metodo XRF è possibile eseguire analisi quali-quantitative di una vasta gamma di elementi. L'analisi è rapida, non distruttiva e i campioni, sotto forma di solidi, polveri o liquidi, possono essere recuperati al termine dell'analisi. I metalli di interesse per questo studio sono Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, ma gli elementi analizzati sono stati in tutto 26: SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, LOI, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Pb.

I campioni prelevati sono stati analizzati presso il Dipartimento di Scienze della Terra e Geologico-Ambientali dell'Università di Bologna. 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 certificati i campioni *BR, BCR-1, W1, TB, NIM-P, DR-N, KH* e *AGV-1* (Govindarajiu, 1989). I risultati mostrano valori generali al meglio del 5% (<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.

Va sottolineato che questo metodo, pur non essendo standardizzato da una norma ISO, viene riconosciuto dalla ISO/DIS 19258 come utilizzabile per la determinazione della concentrazione totale, assieme al metodo ad estrazione con acido fluoridrico.

Il D.lgs. 152/06 lo ammette per i metalli il cui valore limite è 10 volte superiore al limite di rilevabilità.

### 2.4. Elaborazione statistica dei dati

Le analisi statistiche sono state eseguite con lo scopo di analizzare l'andamento della distribuzione dei dati geochimici, oltreché di individuare la presenza di *outlier* (elementi estranei alla distribuzione) all'interno di ogni UGF e di valutare la significatività tra di esse. L'insieme di questi passaggi è necessario per giungere alla definizione, per ogni metallo e per ogni UGF, dei valori di fondo o contenuto pedogeochimico. Le UGF definite presentano almeno 10 dati analitici, essendo questo valore ritenuto sufficiente per un'adeguata elaborazione statistica.

Per ogni UGF sono stati costruiti istogrammi di frequenza e relative curve cumulative (Fig. 1) e successivamente si è valutato il tipo di distribuzione attraverso il *test* di Kolmogorov-Smirnov (Kolmogorov, 1933; Smirnov 1939).

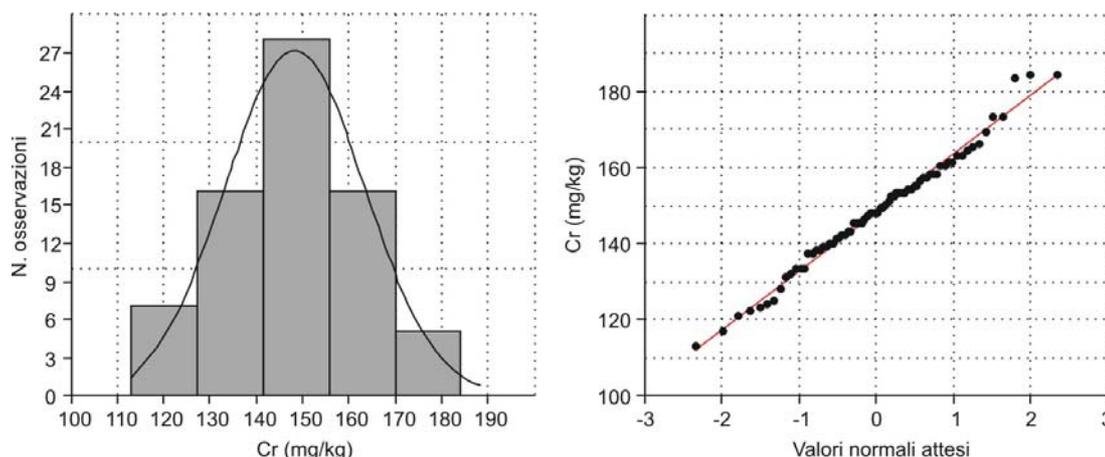


Figura 1 . Esempio di istogramma di frequenza e curva di distribuzione cumulativa di Cromo relativa ad una distribuzione normale per la UGF A2.

Il test di Kolmogorov-Smirnov, applicato ad un singolo set di dati, permette di verificare se la distribuzione può essere considerata di tipo standard, ad esempio normale o log-normale. Si tratta probabilmente del più diffuso tra i test statistici non parametrici e si applica a distribuzioni continue, ponendo a confronto la distribuzione cumulativa teorica con quella osservata. Il test quantifica, in particolare, il valore della distanza  $D$  o differenza massima, in valore assoluto, tra le due distribuzioni cumulative. L'ipotesi nulla  $H_0$  che viene formulata come base per il test e che viene accettata nel caso in cui la distribuzione dei dati sia compatibile con una standard, è che la distribuzione osservata e quella attesa sono uguali. L'ipotesi alternativa  $H_1$ , al contrario, pone come condizione che le due distribuzioni siano divergenti e naturalmente deve essere rifiutata affinché la distribuzione dei dati sia ad esempio normale o log-normale. Per valori "grandi" di  $D$  si rifiuta l'ipotesi nulla, mentre la si accetta per valori "piccoli". I valori di  $D$  vengono infine utilizzati per calcolare il  $P$ -value (valore di probabilità) che effettivamente risponde all' $H_0$ , cioè definisce quale è la probabilità per cui i valori della distribuzione in esame hanno un valore di  $D$  pari o superiore a quello misurato da K-S. In pratica, i valori di  $D$  vengono confrontati automaticamente dai programmi di statistica con quelli della *tabella dei valori critici di D* che variano in base alla dimensione del campione e che esprimono la probabilità di sbagliare accettando o rifiutando l'ipotesi nulla, cioè la probabilità di trovare una divergenza pari o superiore a quella calcolata, qualora fosse vera l'ipotesi nulla.

Il test si basa sul principio che, se un campione fosse estratto da una determinata distribuzione teorica o attesa, la sommatoria della distribuzione osservata dovrebbe discostarsi dalla sommatoria della distribuzione attesa solo per fattori casuali, di piccola entità.

Di seguito vengono mostrati i valori di  $P$  (Tab. 2) calcolati con il K-S test relativamente alle 11 UGF di riferimento. Il livello di significatività solitamente utilizzato per il test è 0,05; quindi, tutti i valori di  $P$  che ricadono al di sotto di questo valore portano al rifiuto dell'ipotesi nulla, ossia dimostrano che la distribuzione dei dati per quella UGF è divergente da una standard conosciuta. I valori di  $P$  che si collocano al di sotto del limite di significatività sono quattro (Tab. 2) e sono evidenziati da un asterisco (\*): si riferiscono, in particolare, alle UGF A1 per Cr, C2 per Cu, A1 e B1 per Pb. Per tutte le altre, essendo i valori ottenuti maggiori di 0,05, viene confermata l'ipotesi nulla e quindi possono essere ricondotte ad un tipo di distribuzione standard, normale o log-normale. Per questi dataset è quindi stato possibile procedere alla ricerca degli outlier.

	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	B5	C1	C2
Cr	0,03*	0.49	0.83	0.92	0.52	0.30	0.38	0.58	0.94	0.75	0.65
Ni	0.99	0.59	0.76	0.29	0.62	0.31	0.90	0.58	0.39	0.74	0.94
Cu	0.34	0.23	0.23	0.66	0.28	0.86	0.64	0.84	0.47	0.94	0,04*
Zn	0.37	0.62	0.86	0.73	0.12	0.97	0.99	0.60	0.91	0.85	0.20
Pb	0,04*	0.43	0.72	0.3	0,05*	0.48	0.68	0.85	0.66	0.31	0.54

Tabella 2. Tabella dei  $P$ -value relativi al KS test calcolati per i GF di ogni elemento.

Ai *dataset* relativi alle quattro UGF (indicate in Tabella 2 con asterisco) che hanno indicato risultati incompatibili con una distribuzione standard (si veda l'esempio di Fig. 2A), e quindi non idonee ad essere direttamente elaborate per la definizione del valore di fondo, è stato applicato il metodo di Box-Cox (Box and Cox, 1964). Questo metodo consiste in una trasformazione dei dati che consente di ricondurre il *dataset* ad un tipo di distribuzione standard. Si ottiene cioè una X trasformata mediante il valore di  $\lambda$  che meglio normalizza la distribuzione (Fig. 2B).

Per valutare l'effettivo successo della trasformazione dei dati con Box-Cox è stato effettuato un nuovo K-S *test* sui dati trasformati. In Tabella 3 sono indicati i quattro *P-value* riferiti alle stesse unità precedentemente non riconducibili ad alcuna distribuzione standard (vedi asterischi in Tab. 2). Dai dati emerge che tutte le distribuzioni dei dati trasformati con il metodo di Box-Cox sono coerenti con una normale o log-normale. A questo punto è possibile procedere alla ricerca degli *outlier* anche per queste unità.

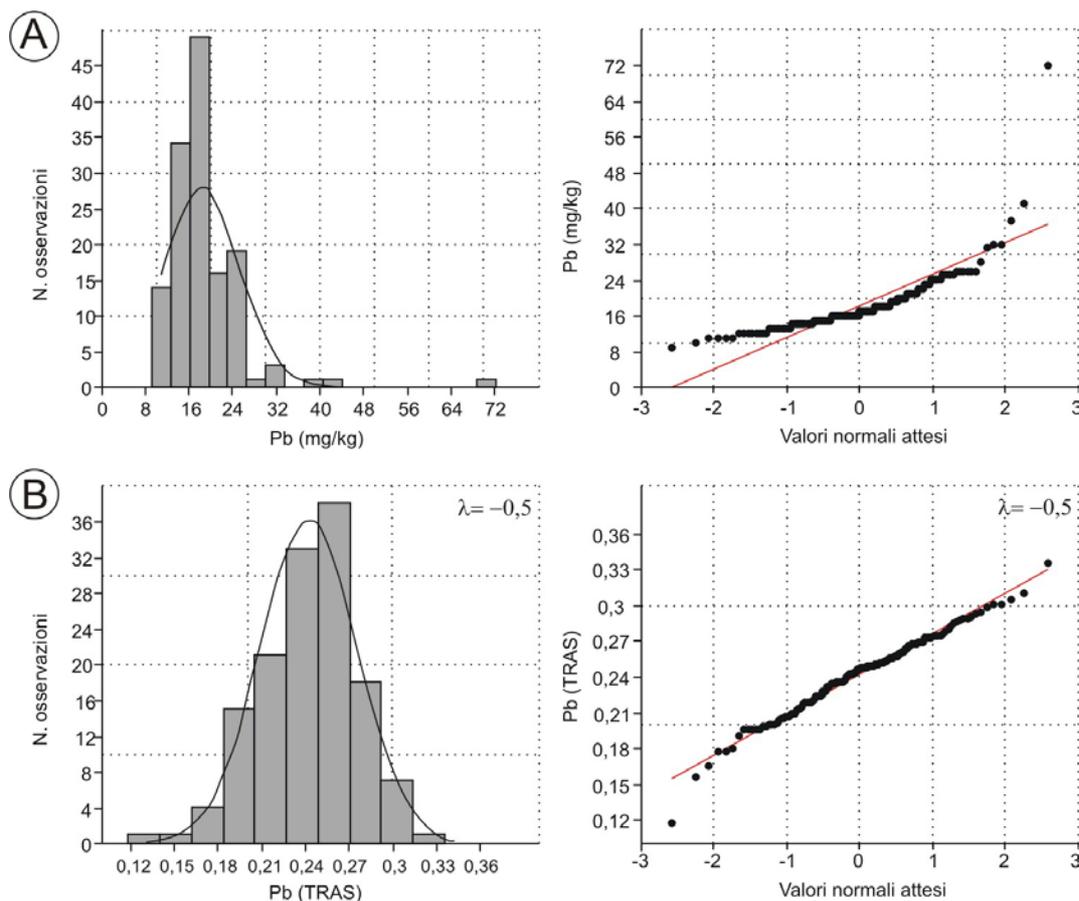


Figura 2. Esempio di istogramma di frequenza e curva di distribuzione cumulativa di Piombo per l'Unità Genetica Funzionale B1 relativa ad una distribuzione non riferibile ad alcun tipo standard (A) e successivamente alla trasformazione con il metodo di Box-Cox (B).

Metallo	GF	P-Value
Pb	A1	0,42
	B1	0,47
Cr	A1	0,36
Cu	C2	0,30

Tabella 3. Tabella dei *P-value* relativi al K-S test calcolati per le UGF trasformate con il metodo di Box-Cox..

Sia sui dati tal quali che su quelli trasformati con Box-Cox è stata effettuata la ricerca degli *outlier* utilizzando la rappresentazione grafica tramite *box and whiskers plot*, che evidenzia i valori eccedenti 1,5 volte la distanza interquartilica tra il 25° e il 75° percentile della distribuzione (Fig. 3). Per quanto riguarda i *dataset* che hanno subito la trasformazione di Box-Cox, sono state calcolate due generazioni di *outlier* una sui dati trasformati e una successiva sui dati non trasformati (Tab. 4).

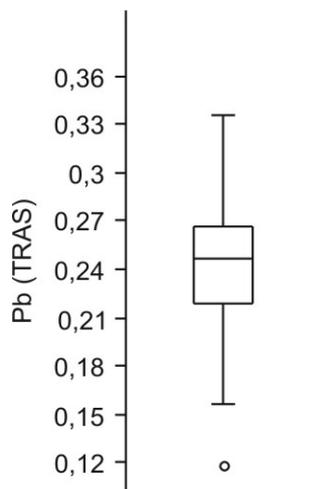


Figura 3. Esempio di individuazione degli outlier di Piombo (in questo caso 1, indicato con il pallino) mediante rappresentazione con *box and whiskers plot* per la UGF B1 successivamente alla trasformazione con il metodo di Box-Cox (Fig. 2B).

Metallo	n° OUT K-S	UGF	n° OUT B-C	UGF	n° OUT B-C*	UGF
Cr	18	A2 B1 B2 B4 C1 C2	2	A1	-----	
Ni	24	A1 A2 A4 B1 B2	-----	-----	-----	
Cu	45	A1 A2 A3 B1 B2 B5	6	C2	-----	
Zn	9	A1 B1 B4 C2	-----	-----	-----	
Pb	23	A2 A4 B2 B4 B5 C1 C2	5	A1 B1	7	B1

Tabella 4. Tabella di riepilogo degli outlier individuati sui dataset risultati normali con il test di Kolmogorov-Smirnov (K-S), su quelli trasformati con Box Cox (B-C), e su questi ultimi non trasformati (B-C\*).

Gli *outlier* sono stati ovviamente esclusi dalle elaborazioni statistiche successive e dal calcolo dei valori del fondo naturale di ogni metallo.

Infine, dopo l'eliminazione degli *outlier* si è proceduto all'analisi statistica descrittiva di ogni metallo calcolando, per ogni UGF, minimo, massimo, somma, media, errore standard, varianza, deviazione standard, mediana, coefficiente di asimmetria (*skewness*), coefficiente di appiattimento (*kurtosis*) e media geometrica (Tab. 5).

Cr	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	B5	C1	C2
N	129	72	10	13	185	16	29	23	23	16	28
Min	99	113	152	169	71	130	145	159	196	50	110
Max	162	184	197	249	151	192	244	250	646	79	158
Sum	17316	10666	1711	2693	20225	2472	5379	4792	8352	955	3718
Mean	134.23	148.13	171.1	207.15	109.32	154.5	185.48	208.34	363.13	59.68	132.78
Std. error	1.3	1.78	4.74	6.43	1.2	4.42	5.42	5.11	26.97	2.07	2.28
Variance	218.71	228.57	224.98	537.97	270.52	313.06	854.18	601.69	16732.8	69.16	145.73
Stand. dev	14.78	15.11	14.99	23.19	16.44	17.69	29.22	24.52	129.35	8.31	12.07
Median	136	148	170	208	109	150	182	210	345	57	132
Skewness	-0.5	0.07	0.26	0.07	0.16	0.46	0.48	-0.23	0.4	0.67	0.18
Kurtosis	-0.52	0	-1.36	-1.19	-0.41	-0.86	-1.06	-0.76	-0.86	-0.53	-0.65
Geom. mean	133.38	147.37	170.51	205.95	108.08	153.57	183.34	206.92	341.22	59.17	132.25
90° percentile	150	165	190	233	132	175	230	240	529	69	147
95° percentile	154	173	193	240	137	182	235	247	577	72	153

Tabella 5. Statistica descrittiva di Cromo relativamente alle UGF analizzate.

In linea con quanto indicato dalla ISO 19258 e dal protocollo APAT 2006 per la individuazione del valore di fondo naturale sono stati calcolati rispettivamente il 90° e il 95° percentile per ogni metallo e UGF, lasciando come opzionale la scelta tra i due valori di riferimento.

## 2.5. Analisi delle variabili geochimiche

L'analisi delle variabili geochimiche finalizzata alla individuazione delle UGF è stata condotta anche utilizzando il metodo della *cluster analysis*, operata sui dati analizzati tramite XRF. L'analisi comprende una serie di elementi maggiori e in traccia (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, LOI, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr e Pb) che possono fornire utili indicazioni sulla composizione delle unità di suolo analizzate. Si tratta di una tecnica che raggruppa casi o variabili in base a misure di similarità. In questo studio, ai dati chimici relativi ai campioni rappresentativi del contenuto pedogeochimico (prelevati a 120-130 cm di profondità) è stata applicata la *R-mode cluster analysis*, con l'obiettivo di identificare gruppi di elementi positivamente correlati ed evidenziare possibili relazioni genetiche sulla base delle UGF così individuate (Fig. 4).

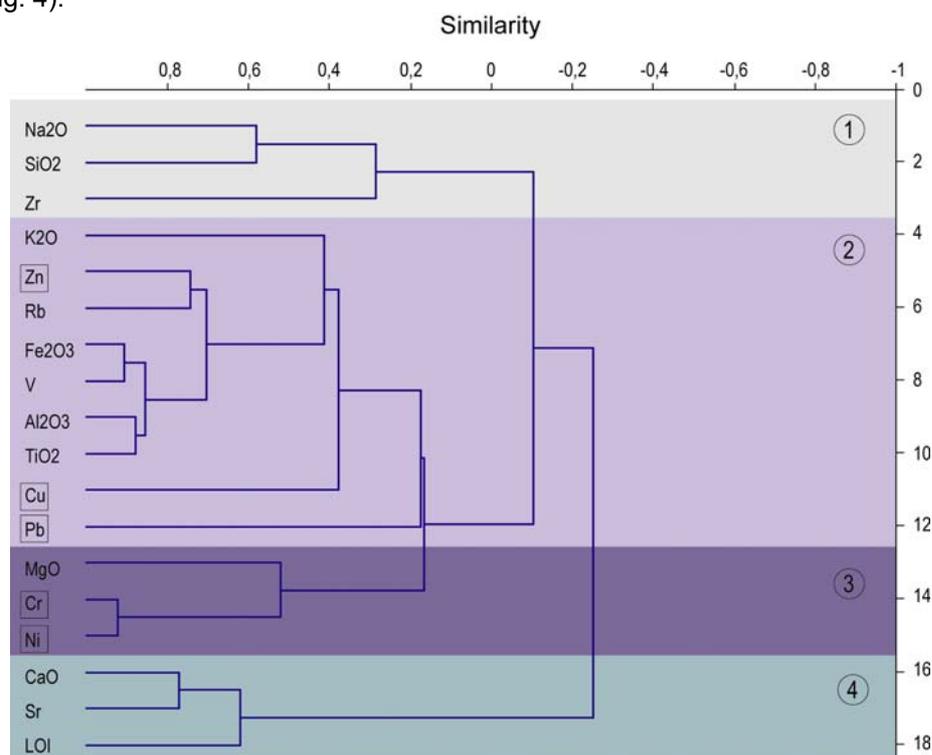


Figura 4. Dendrogramma relativo alle variabili dei campioni prelevati a 120-130 cm.

L'esame del dendrogramma mostra la presenza di quattro raggruppamenti principali. Il raggruppamento 1 mostra un'associazione di elementi tipica della frazione allumosilicatica grossolana del suolo ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , Zr). Nel raggruppamento 2, invece, si trovano gli elementi indicativi della frazione più fine del sedimento ( $\text{K}_2\text{O}$ , Rb,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , V,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ), cui si associano tre elementi di interesse ambientale, quali Zn, Cu e Pb. Il raggruppamento 3 è composto da elementi tipici delle associazioni mineralogiche riferibili a rocce ultrafemiche (ofioliti). La presenza di Cr e Ni all'interno di questo gruppo, peculiare dei suoli formati su materiali provenienti dalle Liguridi, giustifica l'impalcatura della legenda per questi due metalli, basata sul contenuto relativo di rocce ofiolitiche nei rispettivi bacini di drenaggio. Il raggruppamento 4, infine, è rappresentato da un'associazione tipica della frazione carbonatica del sedimento (CaO, Sr, LOI).

## 2.6. Elaborazioni cartografiche

La rappresentazione cartografica del fondo naturale di Cr, Ni, Zn, Cu e Pb è basata sulla caratterizzazione geochemica delle UGF definite nelle sezioni precedenti e, tramite queste, sull'attribuzione ai poligoni della Carta dei suoli a scala 1:50.000 della Pianura emiliano-romagnola, delle classi di contenuto in metallo (v. § 3).

Le elaborazioni cartografiche relative ai cinque metalli si prefiggono tra l'altro di fornire all'utente della carta pedogeochemica un quadro immediato della distribuzione spaziale della concentrazione naturale dei metalli nell'area in esame, da confrontarsi con le soglie di attenzione previste dalle normative vigenti.

Tutte le carte si basano su di un unico schema di legenda, che tiene conto del limite di legge (x) per ogni metallo riferito all'utilizzo del suolo per uso residenziale o di parco (numero rosso in Fig. 5). Ogni carta prevede l'impiego teorico di quattro classi di colore, due delle quali si collocano al di sotto del limite di legge e due delle quali si situano invece al di sopra di esso (Fig. 5). Toni di colore più carichi indicano tenori in metallo progressivamente più elevati. La prima e la seconda classe di colore di ciascuna carta sono separate da un valore di concentrazione pari a  $x/2$ , mentre la terza e la quarta classe sono separate da un valore di concentrazione corrispondente a  $3x/2$ .

Questa particolare impostazione della legenda rende prontamente applicabile la carta a fini legislativi, facendo sì che le quattro classi di colore possano pragmaticamente essere intese rispettivamente come: "significativamente al di sotto", "al di sotto", "al di sopra" e "significativamente al di sopra" del limite di legge, passando dal colore più tenue a quello più intenso.

La carta, sul sito web, può essere interrogata per singolo poligono, per il quale vengono riportati: l'UGF di appartenenza, la classe di appartenenza e i valori del 50°, 90° e 95° percentile per ogni UGF (Fig. 6). Il 95° percentile viene suggerito in questo elaborato come scelta opzionale assieme al 90° a costituire il valore del fondo naturale del metallo e viene utilizzato come valore di riferimento per la rappresentazione cartografica della classe in quanto indicato dai Protocolli Operativi nazionali come rappresentativo del valore di fondo. La concentrazione di metallo relativa al 50° percentile è aggiunta come valore "medio" di riferimento per orientare il lettore nell'interpretazione dei dati.

Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)
 > 225	 > 180	 > 225	 > 180	 > 150
 151 - 225	 121 - 180	 151 - 225	 121 - 180	 101 - 150
 76 - 150	 61 - 120	 76 - 150	 61 - 120	 51 - 100
 = 75	 = 60	 = 75	 = 60	 = 50

Figura 5. Schema di legenda per le 5 carte pedogeochemiche (vedi testo). In rosso sono indicati, come riferimento, i limiti di legge per ogni metallo.

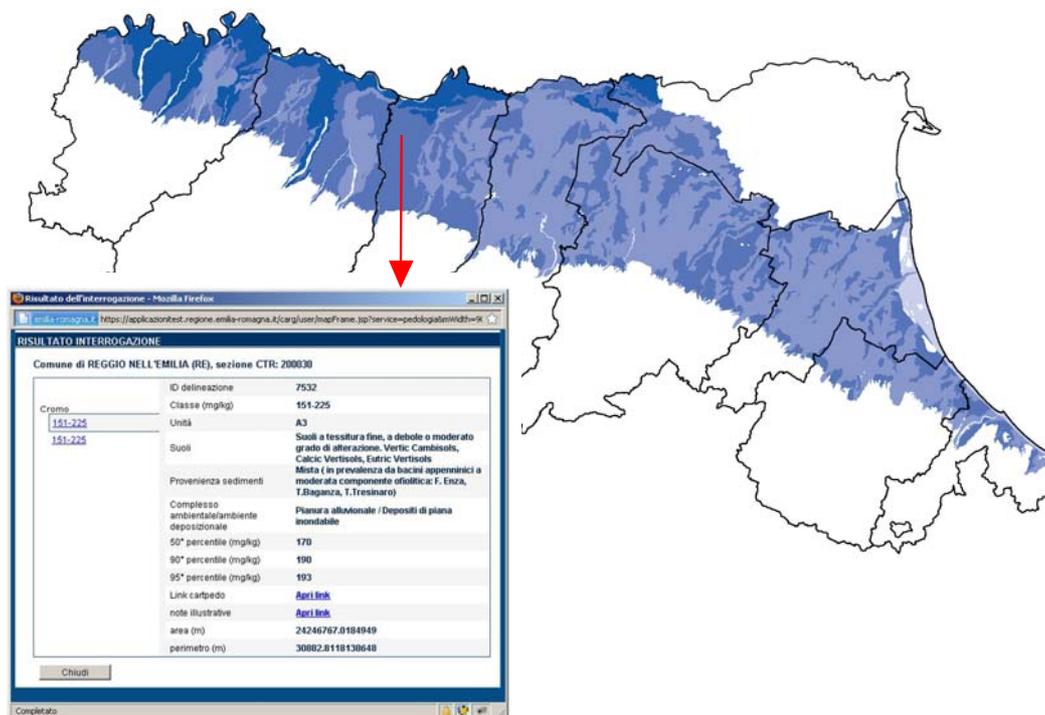


Figura 6. Esempio di interrogazione per poligono della carta pedogeochemica.

### 3. CONTENUTO DI METALLI NEI SUOLI DELLA PIANURA EMILIANO-ROMAGNOLA

Il tenore di fondo naturale dei metalli nei suoli della pianura emiliano-romagnola è regolato principalmente da tre fattori: 1) la provenienza del *parent material*, 2) la tessitura, 3) il grado evolutivo. Il ruolo specifico di questi fattori nel determinare la composizione geochemica del sedimento, già messo in rilievo dalla letteratura internazionale e nazionale fin dagli anni '80, è stato ampiamente documentato in area padana da studi recenti di caratterizzazione geochemica dei suoli (Amorosi & Sammartino, 2005; 2007), alcuni dei quali sviluppati nell'ambito di un rapporto di convenzione tra Università di Bologna e Regione Emilia-Romagna (Regione Emilia-Romagna, Dipartimento di Scienze della Terra e Geologico Ambientali (2006) 'Carta Pedogeochemica del Foglio 181' URL: <http://www.Servizio Geologico Sismico e dei Suoli.it>, Amorosi et al., 2007a; Sammartino et al., 2007; Amorosi & Sammartino, 2011).

I paragrafi che seguono illustrano nel dettaglio i fattori di controllo che condizionano la distribuzione spaziale di ogni singolo metallo nei suoli dell'area in esame con l'ausilio di diagrammi binari e attraverso la rappresentazione delle 11 Unità Genetico-Funzionali tramite *box-plot*.

#### 3.1. Cromo [Cr] e Nichel [Ni]

L'elaborazione dei dati geochemici attraverso diagrammi binari (Figg. 7-9) e *box-plot* (Figg. 10-11) conferma che il contenuto naturale di Cromo e Nichel nei suoli della pianura emiliano-romagnola è strettamente legato alla composizione del *parent material* e, in misura subordinata, al loro grado evolutivo e alla tessitura, tipica anche di uno specifico ambiente di deposizione del sedimento. La concentrazione in assoluto più bassa di questi due metalli è riscontrata all'interno delle UGF (A1, B1 e C1) che riflettono una provenienza del sedimento da aree prive di complessi ultramafici (ofioliti) nel bacino di drenaggio (Figg. 7-8). All'interno di uno stesso dominio di provenienza (vedi, ad esempio, l'insieme dei suoli A1-B1-C1, privi di componenti ofiolitici) si osserva un tendenziale arricchimento in Cr e Ni nei suoli a tessitura fine di piana inondabile (A1), mentre i valori più bassi in assoluto sono registrati nei suoli grossolani tipici dell'ambiente di cordone litorale (C1). Suoli con caratteristiche tessiturali intermedie (B1) presentano un contenuto intermedio in questi metalli.

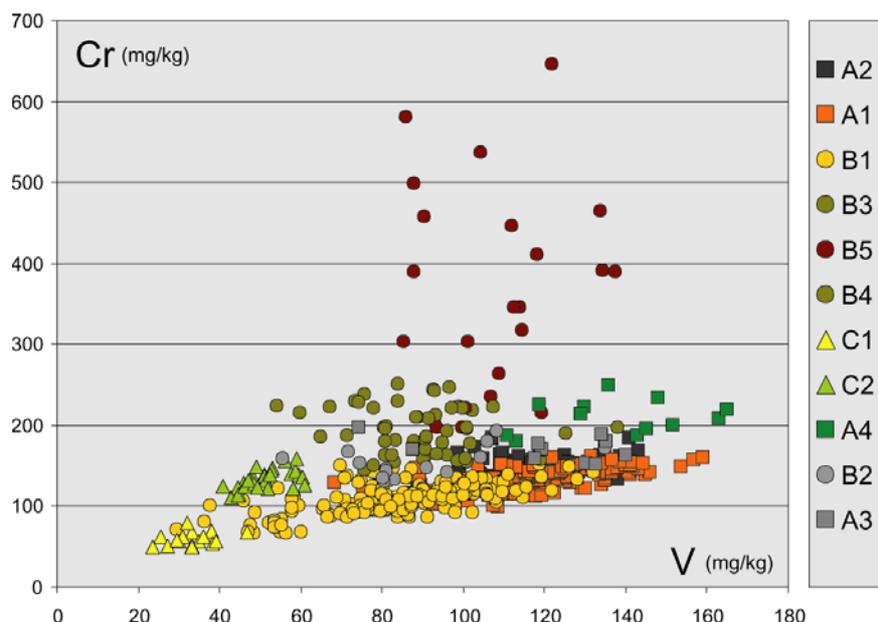


Figura 7. Diagramma binario Cr-V.

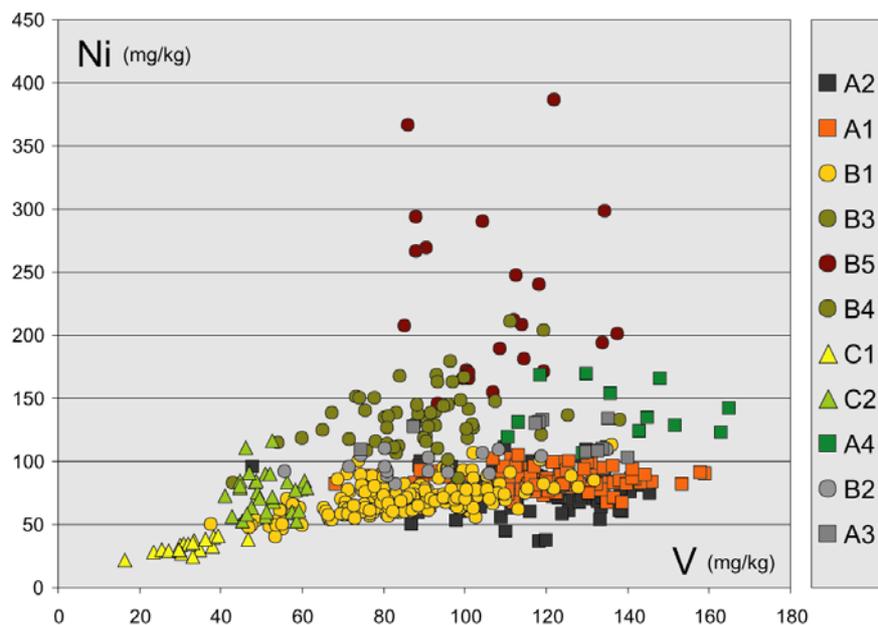


Figura 8. Diagramma binario Ni-V.

Un comportamento analogo, con uno spostamento generale, però, verso tenori naturali di Cr e Ni più elevati, è messo in evidenza dalle UGF che registrano una significativa presenza di formazioni ofiolitiche nel bacino di drenaggio (C2, B3-B4, A4 in Figg. 7-8). Anche in questo caso, suoli che riflettono tessiture più fini (depositi di piana inondabile – A4) presentano un tenore in metallo relativamente più elevato di quanto non avvenga per suoli a tessitura grossolana (depositi di cordone litorale – C2).

In generale, all'interno dei diagrammi di Figg. 7 e 8, suoli con analoghe caratteristiche di provenienza tendono a disporsi lungo linee rette, più o meno traslate verso alti valori di Cr e Ni. Un comportamento in questo senso anomalo è quello della UGF B5, affiorante in prossimità del margine appenninico piacentino, all'interno del quale si registra un forte arricchimento in Cr e in Ni rispetto a V (Figg. 7-8).

La coesistenza di tutte le analisi lungo una linea retta all'interno del diagramma Cr-Ni (Fig. 9) testimonia l'appartenenza di questi due metalli alle stesse fasi mineralogiche. Dalla retta tendono a discostarsi i suoli evoluti attribuibili alla UGF A2. E' evidente in questo caso sia per Ni che per Cr un impoverimento relativo nelle UGF che risentono maggiormente del bacino di provenienza dei sedimenti (A3, A4, B2, B3, B4, B5) (vedi anche Fig. 8), imputabile almeno in parte alla presenza di questi due metalli in fasi mineralogiche relativamente instabili.

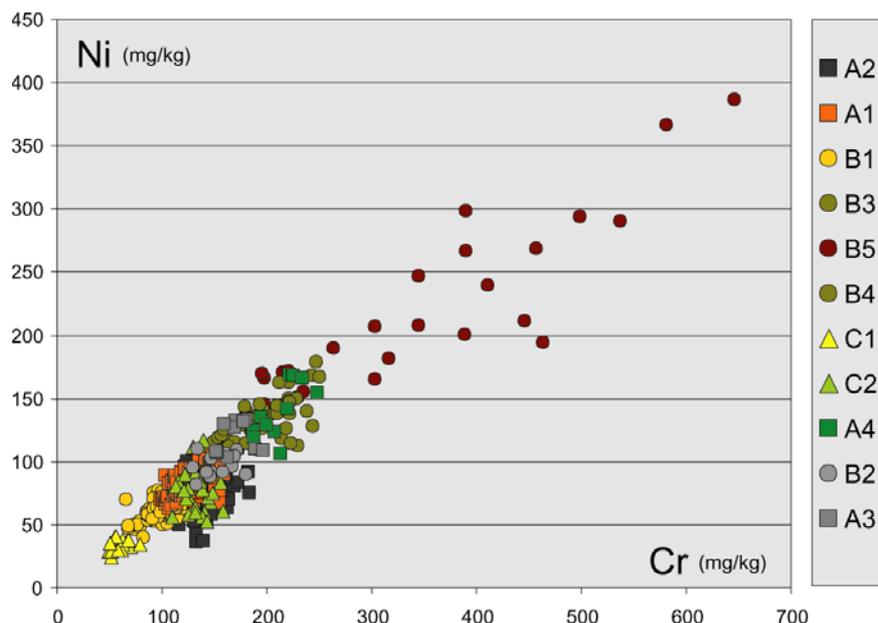


Figura 9. Diagramma binario Cr-Ni.

La rappresentazione dei dati mediante *box-plot* (Figg. 10 e 11) mette in evidenza, per singola UGF, la variazione del contenuto naturale in Cr e Ni in funzione della composizione del *parent material*, della tessitura e del grado di evoluzione del suolo. Dall'incrocio dei limiti di legge (vedi anche legende di Fig. 7) con il valore di 95° percentile calcolato su ogni UGF, deriva l'attribuzione di ogni singola UGF ad una specifica classe di colore.

Da questo confronto appare evidente l'inadeguatezza dei limiti di legge alle peculiari caratteristiche di distribuzione spaziale di Cr e Ni nella pianura emiliano-romagnola. Tutti i gruppi di suoli costituiti, almeno in parte, da materiali derivanti dall'erosione e dal trasporto fluviale di frammenti di rocce ofiolitiche presentano valori di 95° percentile largamente superiori ai limiti di legge per terreni incontaminati (150 mg/kg per Cromo e 120 mg/kg per Nichel; D.lgs.152, 2006), con valori del 95° percentile fino a 577 mg/kg per Cr e a 360 mg/kg per Ni. Le concentrazioni più elevate si registrano in corrispondenza dei suoli a debole o moderato grado di alterazione, a tessitura da moderatamente fine a moderatamente grossolana tipici dei depositi di canale, argine e rotta fluviale riferibili ai fiumi Trebbia e Nure (B5) a al Fiume Po (B4) cui si accompagnano, per lo meno per Cr, anche i suoli simili in sedimenti riferibili all'Arda e al Taro (B3) e i suoli a tessitura fine di piana inondabile del Po (A4).

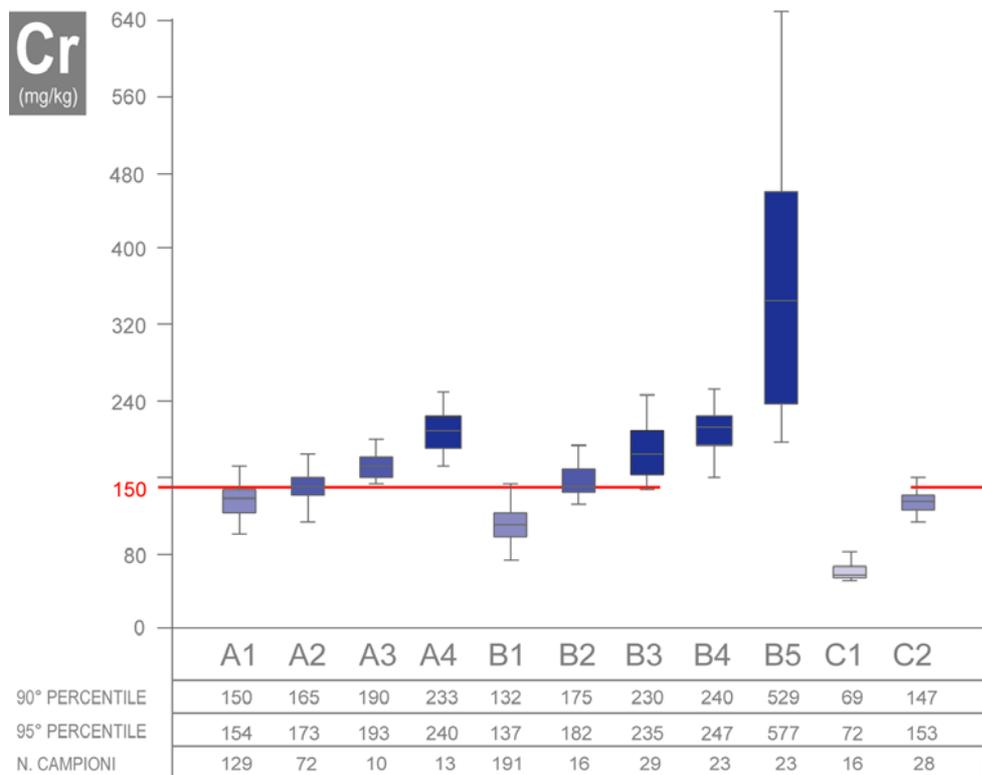


Figura 10. Distribuzione di Cr all'interno delle diverse UGF, con indicazione dei valori (in mg/kg) del 50°, 90° e 95° percentile.

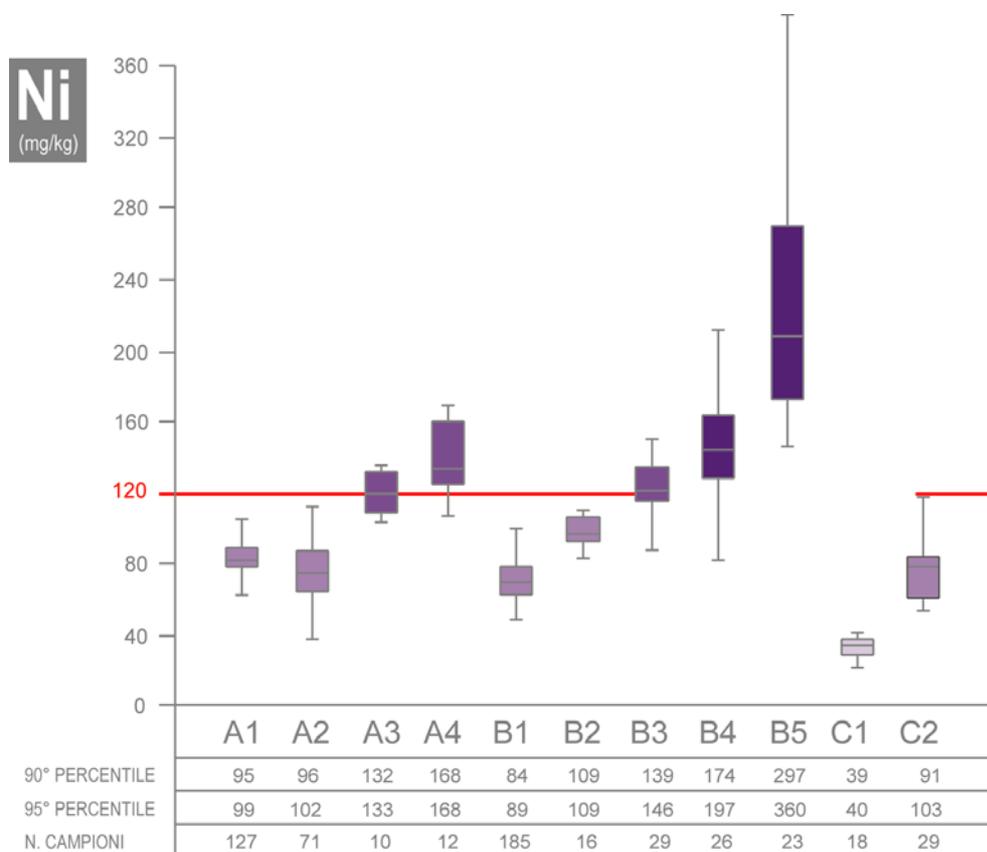


Figura 11. Distribuzione di Ni all'interno delle diverse UGF, con indicazione dei valori (in mg/kg) del 50°, 90° e 95° percentile.

Concentrazioni naturali di Cr superiori alla soglia di attenzione si registrano inoltre nei suoli evoluti situati al margine appenninico (A2), lungo le aste fluviali che drenano bacini moderatamente ofiolitici, quali Enza, Baganza e Tresinaro (B2), oltre che nelle relative piane inondabili (A2, A3).

Al contrario, nei casi in cui il bacino di drenaggio sia privo di componente ofiolitica la concentrazione naturale di Cr e Ni si pone sistematicamente al di sotto della soglia di attenzione, con valori particolarmente bassi per quanto riguarda i suoli a tessitura grossolana dell'ambiente di cordone litorale (C1).

### 3.2. Zinco [Zn]

A differenza di Cr e Ni, il contenuto pedogeochimico di Zn nei suoli della pianura emiliano-romagnola non mostra significative differenze in base alla provenienza del sedimento. Ciò è evidenziato dal posizionamento di quasi tutti i campioni analizzati su di una sola retta nel diagramma Zn-V. Al contrario, emerge per Zinco la tessitura come fattore prevalente nel determinare differenti concentrazioni naturali di questo metallo nei suoli (Fig. 12).

La correlazione positiva di Zinco con Vanadio (V) (ma risultati analoghi si ottengono con l'allumina) all'interno dei suoli della pianura emiliano-romagnola, con la sola eccezione dell'Unità Genetico-Funzionale A2 (suoli ad elevato grado di evoluzione), indica la maggiore affinità di questo metallo per la frazione allumosilicatica del sedimento e, di conseguenza, un suo accumulo preferenziale nelle tessiture fini. Questa interpretazione è avvalorata dalle concentrazioni relativamente più elevate di Zn e V all'interno dei suoli a tessitura fine tipici dell'ambiente di piana inondabile (A1, A3 e A4), contrapposte ai valori sistematicamente inferiori osservati all'interno dei suoli a tessitura da moderatamente fine a moderatamente grossolana degli ambienti di canale, argine e rotta fluviale (B1-B5) e dei valori ancora più bassi registrati nei suoli a tessitura grossolana di cordone litorale (C1 e C2). Nei suoli ad elevato grado evolutivo (A2) si osserva nel diagramma binario di Figura 12 un progressivo impoverimento nel contenuto in Zinco rispetto alle altre UGF. Questo fatto è probabilmente imputabile ad una certa mobilità di questo metallo in risposta ai processi pedogenetici.

Dal confronto dei dati geochimici relativi alle differenti UGF rappresentati mediante *box-plot* (Fig. 13) con le soglie di attenzione (vedi anche legenda di Fig. 7) si osserva che il tenore naturale in Zn nell'area in esame si colloca sempre al di sotto del limite di legge di 150 mg/kg. I valori del 95° percentile oscillano tra 111 e 126 mg/kg all'interno dei suoli a tessitura fine dell'ambiente di piana inondabile (A1, A3 e A4); questi si contrappongono ai valori sistematicamente più bassi dei suoli nei depositi di canale, argine e rotta fluviale (B1-B5), che presentano valori di 95° percentile compresi tra 96 e 113 mg/kg. Abbondantemente al di sotto dei limiti di legge si collocano invece i suoli a tessitura grossolana dell'ambiente di cordone litorale, con valori del 95° percentile addirittura inferiori a 50 mg/kg (Fig. 13).

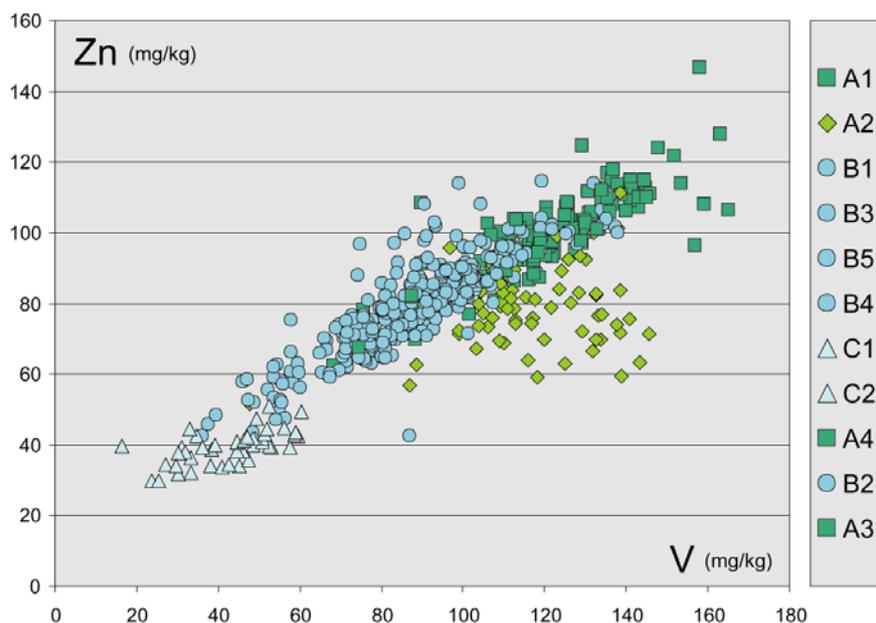


Figura 12. Diagramma binario Zn-V.

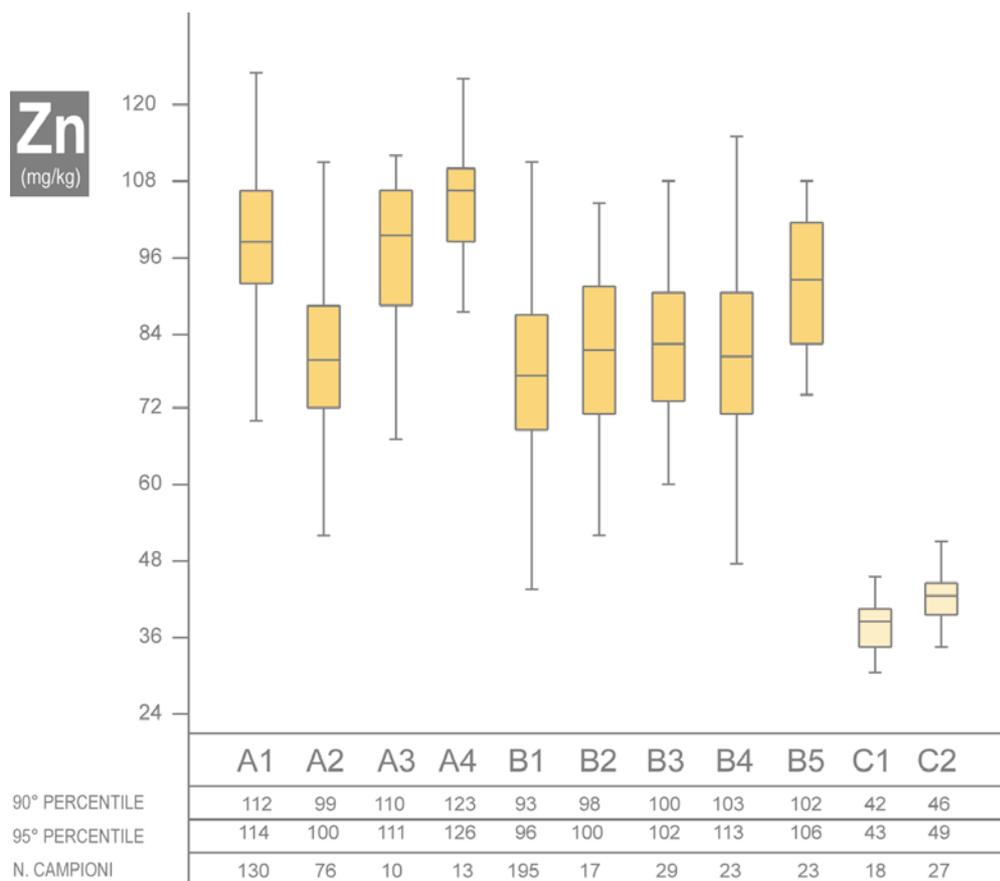


Figura 13. Distribuzione di Zn all'interno delle diverse UGF, con indicazione dei valori (in mg/kg) del 50°, 90° e 95° percentile.

### 3.3. Rame [Cu]

Il comportamento di Cu all'interno della Carta Pedogeochemica mostra una certa sovrapposizione con Zn, anche se si osservano alcune differenze peculiari. Come per Zn, la distribuzione spaziale dei tenori naturali di Cu presenta una variabilità coerente in funzione delle caratteristiche tessiturali del suolo (Fig. 14).

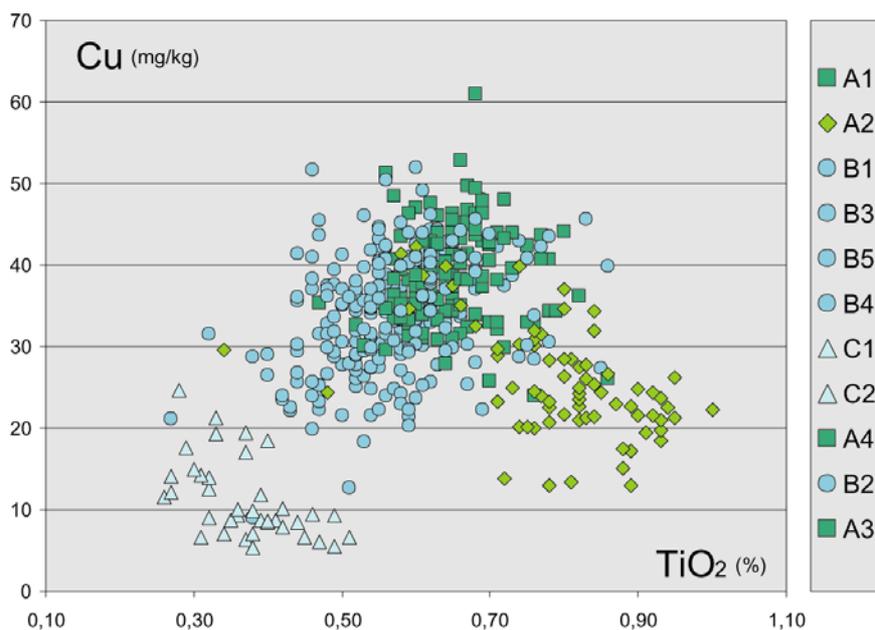


Figura 14. Diagramma binario Cu-TiO<sub>2</sub>.

I suoli a tessitura fine dell'ambiente di piana inondabile (UGF A1, A3 e A4) appaiono anche in questo caso relativamente arricchiti in metallo rispetto ai suoli a tessitura più grossolana tipici dell'ambiente di canale, argine e rotta fluviale (B1-B5). Analogamente, i suoli a tessitura grossolana (C1-C2) presentano la minore concentrazione di Cu. Rispetto a Zn, si osserva tuttavia una minore correlazione con la tessitura, come evidenziato dall'elevato grado di dispersione dei dati sul diagramma binario.

Come già sottolineato per Zn (Fig. 12), la UGF A2, comprendente i suoli evoluti del margine appenninico, presenta una significativa deviazione rispetto a questa tendenza generale, mostrando un forte impoverimento in Cu, cui si contrappone un arricchimento relativo in Ti. Questo comportamento è coerente con il grado evolutivo dei suoli. La diminuzione nei valori di Cu all'interno dei suoli è legata, come per Ca, ai processi di alterazione ed eluviazione ed indica l'appartenenza di questo metallo a fasi minerali poco resistenti ai processi di pedogenesi.

La rappresentazione grafica di Cu mediante *box-plot* (Fig. 15) mostra la sottile differenza in termini di concentrazione di questo metallo all'interno dei suoli a debole o moderato grado di alterazione in ambiente di canale e piana inondabile, mettendo in evidenza, al contrario, il relativo impoverimento nei suoli più evoluti (A2) e i valori molto bassi nei suoli a tessitura grossolana dei cordoni litorali (C1 e C2).

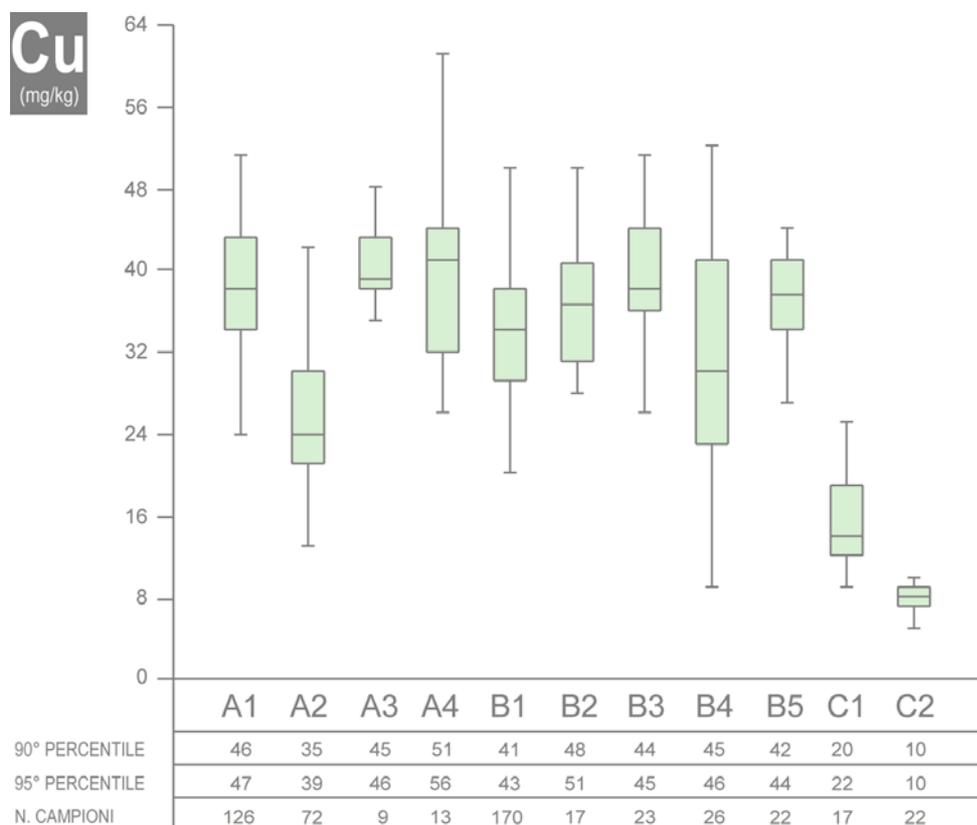


Figura 15. Distribuzione di Cu all'interno delle diverse UGF, con indicazione dei valori (in mg/kg) del 50°, 90° e 95° percentile.

Nonostante l'importante differenza relativa tra il tenore in Cu rilevato nei suoli sabbiosi (valore del 95°: 10-20 mg/kg) e quello osservato nei suoli a tessitura da fine a moderatamente grossolana (40-50 mg/kg), tutte le UGF della pianura emiliano-romagnola vengono raggruppate all'interno di un'unica classe di colore nella Carta Pedogeochemica. Questo fatto è da imputarsi ai limiti di legge per questo metallo che, attestandosi su valori particolarmente elevati (120 mg/kg), appiattiscono le differenze tra gruppi caratterizzati da concentrazioni assolute relativamente basse.

### 3.4. Piombo [Pb]

Nei suoli della pianura emiliano-romagnola è difficile definire con precisione quali siano i fattori di controllo che maggiormente influenzano la distribuzione spaziale di Pb. Ciò è dovuto sia agli scarsi tenori misurati sia alle scarse differenze nelle concentrazioni di questo metallo all'interno delle singole UGF, sostanzialmente comprese nel *range* dell'errore di misura dello strumento.

Nel complesso, sulla distribuzione naturale di Pb non si osserva una significativa influenza né della provenienza del sedimento, né dalla tessitura del suolo, né del suo grado evolutivo. Il diagramma binario di Figura 16, che mette in relazione Pb con l'allumina ( $Al_2O_3$ ), ossido rappresentativo dei minerali argillosi che tendono a formarsi come minerale secondario in risposta ai processi di differenziazione dei suoli, non mette in evidenza significativi raggruppamenti tra UGF.

La sostanziale omogeneità composizionale, in termini di contenuto naturale di Pb, tra tutte le UGF è confermata dalla rappresentazione grafica di Pb mediante *box-plot* (Fig. 17), che mostra differenze minime, statisticamente non significative, tra gli 11 raggruppamenti, con variazioni nei valori del 95° percentile contenuti in poche unità (tra 20 mg/kg, valore minimo e 30 mg/kg, valore massimo).

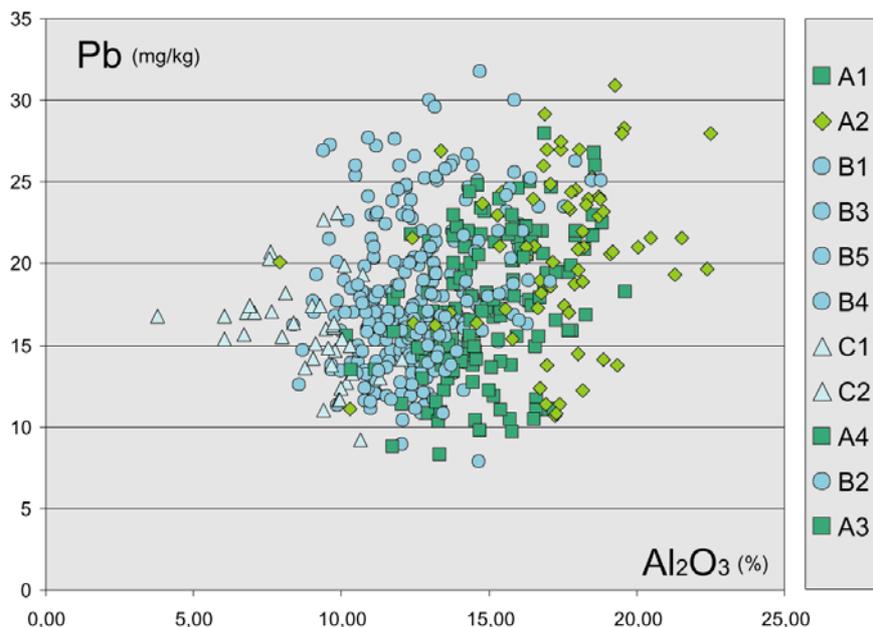


Figura 16. Diagramma binario Pb- $Al_2O_3$ .

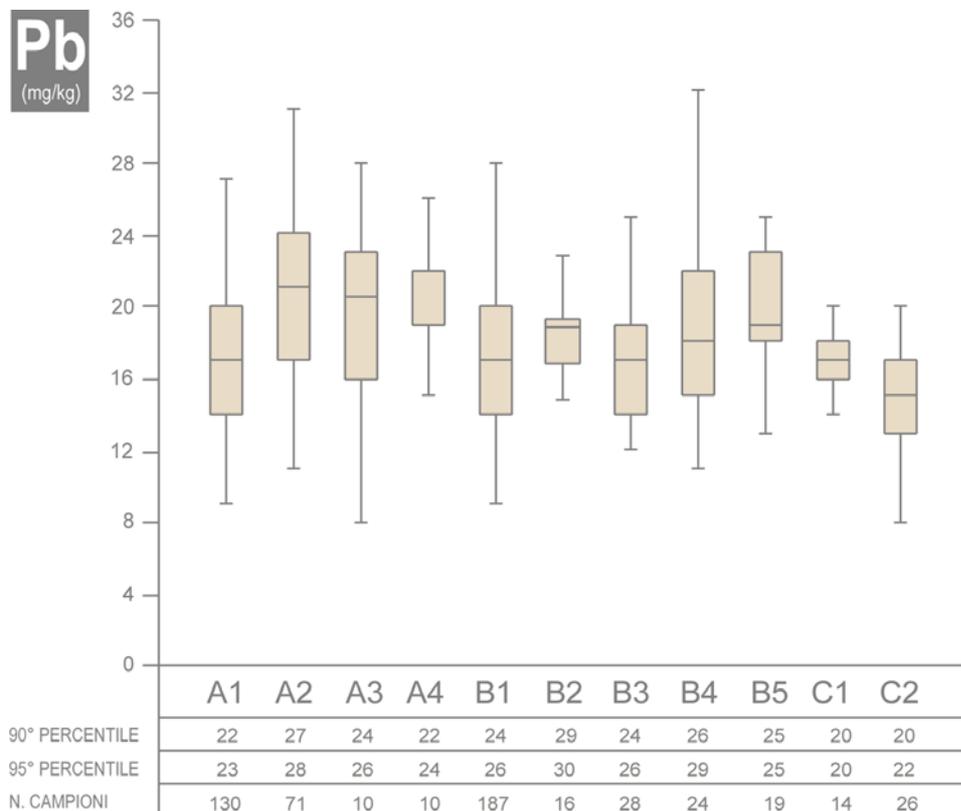


Figura 17. Distribuzione di Pb all'interno delle diverse UGF, con indicazione dei valori (in mg/kg) del 50°, 90° e 95° percentile.

## BIBLIOGRAFIA

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. *Sed. Geol.* 151, 273-292.

Amorosi A. & Sammartino I., 2005. Geologically-oriented geochemical maps: a new frontier for geochemical mapping? *GeoActa* 4, 1-12.

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* 96, 389-396.

Amorosi A., Sammartino I., Guermandi M. & Marchi N., 2007a. Note illustrative della Carta Pedogeochemica alla scala 1:50.000 – Foglio 181 – Parma Nord.

Amorosi A., Colalongo M.L., Dinelli E., Lucchini F. & Vaiani S.C., 2007b. Cyclic variations in sediment provenance from Late Pleistocene deposits of eastern Po Plain, Italy. *GSA Special Paper 420, Sedimentary Provenance and Petrogenesis: Perspectives from Petrography and Geochemistry* (J. Arribas, S. Critelli & M.J. Johnsson, Eds.), 13-24.

Amorosi A., Dinelli E., Rossi V., Vaiani S.C. & Sacchetto M., 2008. Late Quaternary palaeoenvironmental evolution of the Adriatic coastal plain and the onset of Po River Delta. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 268, 80-90.

APAT-ISS (2006). Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli e dei siti di interesse nazionale – Rev. 0.

ARPAV (2011). Metalli e metalloidi nei suoli del Veneto. Determinazione dei valori di fondo. Dipartimento Provinciale di Treviso, Servizio Suoli, Regione Veneto.

Bianchini G, Laviano R, Lovo S, Vaccaro C (2002) Chemical mineralogical characterisation of clay sediments around Ferrara (Italy): a tool for environmental analysis. *Appl Clay Science* 21:165–176.

Bini C., Ferretti O., Ghiara E. & Gragnani R., 1986 - Distribuzione e circolazione degli elementi in traccia nei suoli. Pedogenesi, mineralogia e geochimica dei suoli dell'Emilia Occidentale. *Rendiconti Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, Vol. 41 (1): 95-112.

Box G.E.P. & Cox D.R. (1964). An analysis of transformations (with discussion). *Journal of the Royal Statistical Society, Series B* 26, 211-252.

'Carta Pedogeochemica del Foglio 181' URL: <http://www.Servizio Geologico Sismico e dei Suoli.it>  
Regione Emilia-Romagna, 2010. Carta dei Suoli della pianura a scala 1:50.000 - versione digitale 2010. Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli.

Curzi, P.V., Dinelli, E., Ricci Lucchi M. & Vaiani, S.C., 2006. Palaeoenvironmental control on sediment composition and provenance in the late Quaternary deltaic successions: a case study from the Po delta area (Northern Italy). *Geological Journal* 41, 591–612.

Decreto Legislativo 03/04/2006, N° 152. Norme in materia ambientale. G.U. 88, 14/04/2006.

Förstner U. & Müller G., 1981 - Concentrations of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments: geochemical background, man's influence and environmental impact *Geojournal* 5: 417-432.

Franzini M., Leoni L. & Saitta M., 1972 - A simple method to evaluate the matrix effects in X-ray fluorescence analysis. *X-Ray Spectrometry* 1: 150-154.

Franzini M., Leoni L. & Saitta M., 1975 - Revisione di una metodologia analitica per fluorescenza-X

basata sulla correzione completa degli effetti di matrice Rend. Soc. It. Min. Petr. 31: 365-378.

Govindaraju K., 1989 - Compilation of working values and sample description for 272 geostandards. Geostandards Newsletter (1989), Vol. 13, Special Issue, 114pp.

Huisman DJ., Vermeulen FJH., Baker J., Veldkamp A., Kroonenberg SB. & Klaver G. Th., 1997 - A geological interpretation of heavy metal concentrations in soils and sediments in the southern Netherlands. J Geochem Expl 59: 163–174

ISO/DIS 19258, 2005 - Soil quality - Guidance on the determination of background values.

Kolmogorov (1933). Sulla determinazione empirica di una legge di distribuzione. Giornale dell'Istituto Italiano degli Attuari Vol. 4 pp. 1-11.

Leoni L. & Saitta M., 1976 - X-ray fluorescence analysis of 29 rare elements in rock and mineral standard Rend. Soc. It. Min. Petr. 32: 497-510.

Leoni L., Menichini M. & Saitta M., 1982 - Determination of S, Cl and F in silicate rocks by X-ray fluorescence analysis X-Ray Spectrom 11: 156-158.

Regione Emilia-Romagna 2008 – Carta geologica dell'Appennino emiliano-romagnolo alla scala 1:10.000. Edizione digitale.

Regione Emilia-Romagna 1999 – Carta geologica di pianura dell'Emilia-Romagna alla scala 1:250.000. A cura di Preti D.

Regione Emilia-Romagna, Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli, 2005 - Carta dei Suoli della pianura alla scala 1:50.000 - versione digitale.

Regione Emilia-Romagna, Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli, 2010 - Carta dei Suoli della pianura alla scala 1:50.000 - versione digitale.

Regione Emilia-Romagna, Servizio Geologico Sismico e dei Suoli, 2006 - Carta Pedo-geochemica del Foglio 181.

[http://www.regione.emiliaromagna.it/wcm/geologia/canali/suoli/carta\\_pedogeochemica/01\\_introduzione.htm](http://www.regione.emiliaromagna.it/wcm/geologia/canali/suoli/carta_pedogeochemica/01_introduzione.htm)

Regione Emilia-Romagna, Servizio Sistemi informativi geografici, 2007 - Carta dell'uso del suolo 1976.

Regione Emilia-Romagna, Servizio Sistemi informativi geografici, 2002 - Carta dell'uso del suolo 1994.

Regione Emilia-Romagna, Servizio Sistemi informativi geografici, 2006 - Carta dell'uso del suolo 2003.

Regione Emilia-Romagna, 2002 - Manuale di campagna. Bologna, Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli.

Sammartino I., Amorosi A., Guermandi M. & Marchi N., 2007. The Pedogeochemical Map of Parma alluvial plain: contribution of soil studies to geochemical mapping. GeoActa, 6, 11-23.

Smirnov (1939a). Sur les écarts de la courbe de distribution empirique, Recueil Mathématiques N. S. 6., pp. 3-26.

Smirnov (1939b). On the estimation of the discrepancy between empirical curves of distribution for two independent samples, pubblicato su Bull. Moscow Univ. Intern. Ser. (Math) Vol. 2, pp.3-16.

*Strategia Tematica per la Protezione del Suolo* (COM 2006/2319)