

**ACCORDO DI COLLABORAZIONE SCIENTIFICA TRA REGIONE TOSCANA, UNIVERSITÀ  
DI PISA - DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA TERRA, COMUNE DI PIETRASANTA**

Studio multidisciplinare integrato (geologico-ambientale) nel bacino del Torrente Baccatoio nell'ambito delle "Attività e interventi previsti per il superamento della contaminazione da tallio nell'acqua pubblica del Comune di Pietrasanta e per la realizzazione della bonifica delle aree minerarie  
"Buca della Vena" e "Monte Arsiccio"

**RELAZIONE DI MEDIO PERIODO**

Responsabile:

Prof. Roberto Giannecchini

Pisa, 29 dicembre 2015



**Gruppo di lavoro Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pisa**

Prof. Riccardo Petrini  
Prof. Massimo D’Orazio  
Prof. Roberto Giannecchini  
Dott. Simone Vezzoni  
Dott. Martina Perotti  
Dott. Claudia Antonetti  
Dott. Lisa Ghezzi  
Dott. Cristian Biagioni

**Gruppo di lavoro Dipartimento di Biologia, Università di Pisa**

Dott. Graziano Di Giuseppe  
Dott. Céline Fusi

**Gruppo di lavoro Dipartimento di Agraria, Università di Bologna**

Prof. Livia Vittori Antisari  
Prof. Gilmo Vianello

**Gruppo di lavoro Istituto di Geoscienze e Georisorse – CNR Pisa**

Dott. Marco Doveri  
Dott. Matteo Lelli

**Gruppo di lavoro Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica – Università di Venezia**

Prof. Barbara Stenni

Indice:

Introduzione.....	pag. 4
1. Campionamenti della seconda campagna.....	pag. 6
2. Sintesi dei dati climatici relativi al periodo di studio.....	pag. 8
2.1. Sintesi pluviometrica del periodo precedente la seconda campagna di campionamento.....	pag. 8
2.2. Confronto tra le cumulate di pioggia precedenti alla prima e alla seconda campagna di campionamento.....	pag. 13
2.3. Dati idrometrici del Torrente Baccatoio nella prima e nella seconda campagna di campionamento.....	pag. 15
2.4. Analisi termometrica degli anni 2014 e 2015.....	pag. 19
3. Caratterizzazione geochimica dei sedimenti.....	pag. 22
3.1. Metodologie.....	pag. 22
3.1.1. Campionamento.....	pag. 22
3.1.2. Analisi chimiche.....	pag. 22
3.2. Risultati.....	pag. 23
3.2.1. Analisi “bulk”.....	pag. 23
3.2.2. Analisi estratto acido.....	pag. 24
4. Modelli di dispersione della contaminazione.....	pag. 29
4.1. Sorgenti della contaminazione.....	pag. 29
4.1.1. Interazione acqua-roccia.....	pag. 29
4.1.2. Relazioni fra acque acide e fasi secondarie.....	pag. 33
4.1.3. I drenaggi minerari.....	pag. 37
4.2. Dispersione della contaminazione all’ecosistema: drenaggi, acque superficiali e sorgenti.....	pag. 50
4.2.1. Modello idrogeochimico.....	pag. 53
4.2.2. Ulteriori caratteristiche delle acque di sorgenti, torrente e pozzi.....	pag. 70
4.2.3. Il contributo delle sistematiche isotopiche di ossigeno e idrogeno.....	pag. 84
5. Indagini agronomiche sul trasferimento di EPT da suolo a coltivazioni orticole. pag. 89	
5.1. Premessa.....	pag. 89
5.2. Le normative in essere e brevi cenni sugli impatti.....	pag. 89
5.3. Lo stato di fatto nel bacino del Torrente Baccatoio.....	pag. 90
5.4. Rilascio di EPT mediante cottura di vegetali: risultati preliminari.....	pag. 95
5.5. Proposta di sperimentazione per la sicurezza alimentare dei prodotti vegetali coltivati.....	pag. 96

6. Considerazioni sui risultati conseguiti nei siti interessati da discariche di origine mineraria.....	pag. 98
6.1. Lo stato di fatto nel comprensorio di Valdicastello (LU).....	pag. 98
6.2. Proposta per la messa in sicurezza delle discariche di origine mineraria mediante opere di rinaturalizzazione.....	pag. 100
7. Primi risultati indagini biologiche sulle tecniche di inibizione delle lisciviazione dei metalli.....	pag. 102
7.1. Siti di studio, campionamenti e trattamento dei campioni.....	pag. 102
7.2. Trattamento dei campioni raccolti nella prima campagna.....	pag. 105
7.3. Risultati.....	pag. 107
8. Note conclusive.....	pag. 114
8.1. Sintesi dei risultati.....	pag. 114
8.2. Proposte per una mitigazione a breve termine della produzione di drenaggi acidi.....	pag. 115

Appendici:

Appendice A: Stazioni di campionamento

Appendice B: Dati chimici acque

Appendice B1: Dati isotopici O e H acque

Appendice C1: Dati chimici sedimenti "bulk" XRF

Appendice C2: Dati chimici sedimenti estratto acido ICP-MS

Appendice D: Dati analitici suoli e piante

## **Introduzione**

L'ecosistema del bacino del Torrente Baccatoio è caratterizzato da una serie di processi complessi ed interdipendenti, che determinano la redistribuzione di elementi tossici e potenzialmente tossici (EPT) tra le varie matrici ambientali ed il loro passaggio al biota attraverso la traslocazione dal suolo contaminato e dall'acqua alle piante. La complessità dei processi che avvengono nel bacino è dovuta all'interazione di diversi fattori, a partire dalle caratteristiche climatiche, geologiche, geologico-strutturali ed idrogeologiche dell'area, che determinano fenomeni a diversa scala temporale. Su questi fattori naturali si sono sovrapposti gli effetti antropici associati alla attività estrattiva mineraria e all'uso del territorio.

In questo scenario, l'interazione fra fase acquosa, rocce e sedimenti svolge un ruolo fondamentale sia per il rilascio dei contaminanti dalle zone sorgente che per la loro dispersione attraverso il trasporto in soluzione o meccanico. Eventi stagionali, quali periodi di intense o scarse precipitazioni meteoriche, contribuiscono alla variabilità della dispersione della contaminazione nell'ecosistema.

La seconda campagna di campionamento e acquisizione dati, svolta nel mese di ottobre 2015, ha avuto come scopo proprio quello di osservare se e come cambino le dinamiche di rilascio e di dispersione dei contaminanti a partire dai drenaggi minerari in uno specifico contesto climatico e idrologico.

Per tali motivi durante la seconda campagna sono state ricampionate le acque di sorgenti, pozzi, torrente e drenaggi minerari già prelevati durante la prima campagna, seguendo gli stessi protocolli di campionamento ed analisi già descritti nella relazione di breve termine. I dati sulle acque sono integrati, in questa seconda campagna, dai dati sui sedimenti mobili del letto del Torrente Baccatoio, sui sedimenti campionati nelle zone dell'alveo che più facilmente hanno subito esondazioni (extra alveo) da parte del torrente stesso, e sui sedimenti all'imbocco delle principali gallerie minerarie. Sia sulle acque che sui sedimenti sono state seguite le procedure previste per la validazione dei dati da parte di ARPAT. Inoltre, durante la seconda campagna sono stati campionati ed analizzati vegetali provenienti dagli stessi siti della prima, ed è stata ulteriormente allargata l'indagine sia su suoli che vegetali provenienti da altri siti. Sono stati campionati ulteriori suoli su discariche minerarie.

Infine, è stato ampliato il campionamento delle colonie batteriche ai siti già descritti nella relazione di breve termine e approfondito il ruolo e la natura delle stesse, di come possano catalizzare i processi di rilascio dei contaminanti e sono state sperimentate preliminarmente in

laboratorio alcune possibili azioni di contrasto.

L'integrazione fra questi dati concorre alla definizione del quadro conoscitivo dell'area di studio e rappresenta il presupposto per l'interpretazione e la comprensione dei meccanismi di trasporto, deposito e accumulo dei contaminanti dalla roccia all'acqua, ai sedimenti fluviali, al suolo e alla biota. Tale base è necessaria per poter proporre sia efficaci e durature azioni di bonifica, che linee guida per un corretto uso del territorio.

## 1. Campionamenti della seconda campagna

La seconda campagna di campionamento (principalmente ottobre 2015) è stata organizzata nel seguente modo:

- 16 ottobre 2015: campionamento sorgenti;
- 20 ottobre 2015: campionamento pozzi;
- 21 ottobre 2015: campionamento drenaggi e sedimenti minerari;
- 22 ottobre 2015: campionamento acque superficiali;
- 27 ottobre 2015: campionamento sedimenti in alveo e suoli inondabili;
- 10 novembre 2015: campionamento specie biologiche;
- luglio-ottobre 2015: campionamento suoli e ortaggi.

Le sorgenti, le acque del torrente e le comunità microbiche sono state campionate in tutte le stazioni del primo campionamento seguendo i protocolli e le metodologie di analisi già descritte nella “Relazione di breve periodo”. Per quanto riguarda i pozzi, è stato campionato, in aggiunta ai pozzi della prima campagna, il pozzo VPS05, ubicato in prossimità del pozzo VPS06 in cui sono stati misurati i più alti tenori in tallio in riferimento alle acque dei pozzi (comunque ben al di sotto di 2 µg/L, valore limite del tallio nelle acque sotterranee). Il drenaggio minerario VDPFR non è stato campionato per assenza di acqua. Sono state completate le analisi delle composizioni isotopiche di O e H delle acque campionate durante la prima campagna i cui risultati non erano ancora disponibili durante la stesura della relazione di breve periodo.

I suoli e le piante sono stati raccolti in tutti i punti della precedente campagna con l’aggiunta di ulteriori 8 punti (VCA13-20) e 2 campioni di suoli su discariche minerarie (DIS8 e DIS9). Le specie vegetali campionate ed analizzate integrano il quadro conoscitivo della prima campagna, con l’aggiunta di pomodori e altre specie.

Sono stati raccolti 33 campioni di sedimenti che rappresentano tre diverse tipologie (sedimenti dell’alveo attivo del Torrente Baccatoio; sedimenti extra alveo del Torrente Baccatoio; sedimenti localizzati all’imbocco delle principali gallerie minerarie dismesse e caratterizzate dalla presenza di drenaggi minerari). Alcuni campioni di sedimenti sono stati prelevati insieme a personale ARPAT seguendo le stesse metodologie di campionamento. Tali metodologie e le tecniche analitiche sono descritte nel capitolo “Caratterizzazione geochimica dei sedimenti”.

Per quanto riguarda l’aspetto biologico sono stati prelevati nuovi campioni dai siti di campionamento oggetto della prima campagna.

Nelle Appendici in allegato sono riportati: le stazioni di campionamento con localizzazione su base cartografica (Appendice A); i parametri chimico-fisici e dati analitici delle acque campionate durante la seconda campagna (Appendice B); le composizioni isotopiche di O e H delle acque campionate durante la prima campagna (Appendice B1); i dati analitici dei sedimenti (Appendici C1, analisi "bulk" XRF; C2, analisi estratto acido ICP-MS); i dati analitici di suoli e piante (Appendice D).

## 2. Sintesi dei dati climatici relativi al periodo di studio

### 2.1 Sintesi pluviometrica del periodo precedente la seconda campagna di campionamento

Nell'area di studio, la stagione compresa tra la fine dell'estate e l'inizio dell'autunno corrisponde comunemente al periodo di magra delle falde. Con riferimento alla seconda campagna, il periodo preventivato per le analisi in sito e la raccolta di campioni di acqua nella fase di magra era quello del 12-16 ottobre, che effettivamente era da considerarsi ideale per gli scopi dell'indagine. Tuttavia, nei giorni preventivati una insistente perturbazione ha apportato piogge significative che hanno costretto a posticipare di alcuni giorni la campagna, modificando anche le stesse condizioni idrologiche in cui sono state effettuate le analisi. Al fine di quantificare le piogge nel bacino del Torrente Baccatoio sono state prese in considerazione le cinque stazioni pluviometriche più prossime, ovvero quelle di Pietrasanta (4,5 m s.l.m., bacino T. Baccatoio), unica ubicata all'interno del bacino, sul conoide del torrente, Pomezzana (600 m s.l.m., bacino F. Versilia) e Vallelunga (671 m s.l.m., bacino T. Camaiore), appena oltre lo spartiacque del bacino nella zona orientale, Gallena (345 m s.l.m., bacino F. Versilia), per il settore nord-occidentale, e Camaiore I Frati (27 m s.l.m., bacino T. Camaiore) per la zona meridionale. Le cinque stazioni, la cui ubicazione è riportata in Figura 2.1, sono disposte attorno al bacino e a quote significativamente diverse, permettendo di descrivere con buon dettaglio il contesto pluviometrico.

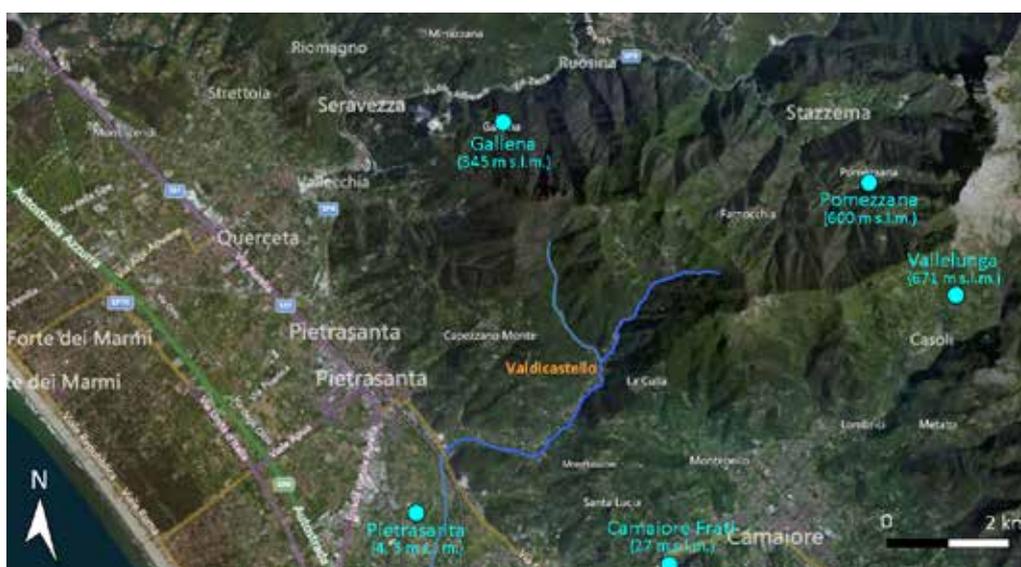


Figura 2.1 – Ubicazione delle stazioni pluviometriche considerate in questo studio.

Tutte le stazioni pluviometriche sono gestite dal Servizio Idrologico della Regione Toscana (<http://www.sir.toscana.it>), dal quale sono stati recuperati i dati. Le stazioni di Pomezzana,

Gallena, Vallelunga e Camaiore Frati sono dotate di pluviometri elettronici, con dato giornaliero riferito alla fascia oraria 0.00-24.00, mentre Pietrasanta è una stazione tradizionale con osservazione giornaliera 9.00-9.00. In Tabella 2.1 sono riportate specifiche e coordinate delle cinque stazioni di riferimento.

<i>Stazione pluviometrica</i>	<i>Codice S.I.R.</i>	<i>Tipo pluviometro</i>	<i>Altitudine (m s.l.m.)</i>	<i>Coordinate UTM (m)</i>	
				<i>E</i>	<i>N</i>
Pietrasanta	TOS10000090	Tradizionale	4,5	599282	4866057
Pomezzana	TOS02000075	Automatico	600	605437	4871080
Camaiore I Frati	TOS10000115	Automatico	27	603750	4865832
Vallelunga	TOS02000108	Automatico	671	607180	4869300
Gallena	TOS02000078	Automatico	345	600375	4871753

Tabella 2.1 – Specifiche delle stazioni pluviometriche (dati: Servizio Idrologico Regionale).

In generale, l'anno 2015 si presenta come un anno non particolarmente piovoso, contrariamente agli anni precedenti. Pertanto, il periodo di scarse precipitazioni tipico della zona (tradizionalmente da giugno/luglio a settembre) si colloca all'interno di un anno già di per sé non piovoso (ad es., a Pietrasanta sono piovuti 420 mm nel periodo gennaio-giugno 2015, immediatamente antecedente a quello considerato in questa analisi). In effetti, nei tre mesi precedenti al periodo in cui è stata effettuata la seconda campagna di monitoraggio, vale a dire luglio, agosto e settembre (Figura 2.2), le piogge sono state piuttosto modeste, se si eccettua il mese di agosto, in cui alcuni eventi intensi e di breve durata (in genere poco significativi per la ricarica delle falde) ne aumentano la cumulata su valori decisamente superiori alle medie tipiche del mese. In particolare, in tale trimestre sono caduti 161,6 mm, 154,0 mm, 174,0 mm, 155,8 mm e 146 mm alle stazioni di Pietrasanta, Pomezzana, Camaiore I Frati, Vallelunga e Gallena, rispettivamente. Come accennato, tali cumulate risentono significativamente di alcuni episodi piovosi intensi occorsi nel mese di agosto (complessivamente quantificabili in circa 50-100 mm a seconda della stazione considerata – si veda anche Figura 2.3), che aumentano la cumulata, ma in realtà hanno avuto un contributo relativamente modesto nella infiltrazione efficace, essendo eventi generalmente concentrati in poche ore. Complessivamente si può quindi ragionevolmente

considerare che fino ad ottobre la stagione di magra, pur con un agosto un po' anomalo, si sia manifestata in maniera sostanzialmente ordinaria.

Alcune specifiche considerazioni sono invece necessarie per il mese di ottobre 2015, periodo in cui è stata effettuata la campagna di analisi delle acque (nei giorni 16-22). In Figura 2.2 è riportato anche il quantitativo di pioggia del mese di ottobre, riferito solo alla sua prima metà, ovvero quella precedente la campagna di monitoraggio delle acque. Nella prima metà del mese di ottobre è caduto un quantitativo di pioggia importante, quantificabile in 228,6 mm, 347,2 mm, 266,8 mm, 361,0 mm e 311,0 mm alle stazioni di Pietrasanta, Pomezzana, Camaiore I Frati, Vallelunga e Gallena, rispettivamente, di cui 87,2 mm, 147,0 mm, 110,6 mm, 137,6 mm e 107,2 mm, rispettivamente, nei giorni 13-15 ottobre. Il periodo piovoso della prima metà di ottobre è quindi da considerarsi significativo in termini di analisi e campionamento delle acque, soprattutto in riferimento ai punti d'acqua che possono essere più sensibili a variazioni di ricarica sul breve periodo (ad esempio il torrente, verosimilmente i drenaggi ed alcune sorgenti, mentre i pozzi non dovrebbero aver avuto significative ripercussioni).

Complessivamente, come riportato nelle cumulate di Figura 2.2, nel periodo luglio-15 ottobre 2015 i pluviometri di Pietrasanta, Pomezzana, Camaiore I Frati, Vallelunga e Gallena hanno registrato 301,0 mm, 382,4 mm, 341,4 mm, 403,4 mm e 344,0 mm rispettivamente, di cui il 75,9%, 90,8%, 78,1%, 89,5% e 90,4%, rispettivamente, nella prima metà del mese di ottobre. Come è lecito attendersi, le piogge subiscono l'effetto orografico, con quantitativi inferiori nelle stazioni in pianura (301 mm a Pietrasanta, 4,5 m s.l.m.) o prossime (341,4 mm a Camaiore, 27 m s.l.m.), aumentando con la quota (344,0 mm a Gallena, 345 m s.l.m.), fino ad arrivare alle stazioni poste alle quote maggiori (382,4 mm a Pomezzana, 600 m s.l.m., e 403,4 mm a Vallelunga, 671 m s.l.m.). Nelle Figure 2.3, 2.4, 2.5, 2.6 sono riportate in dettaglio le piogge giornaliere del periodo luglio-ottobre 2015 alle stazioni considerate.

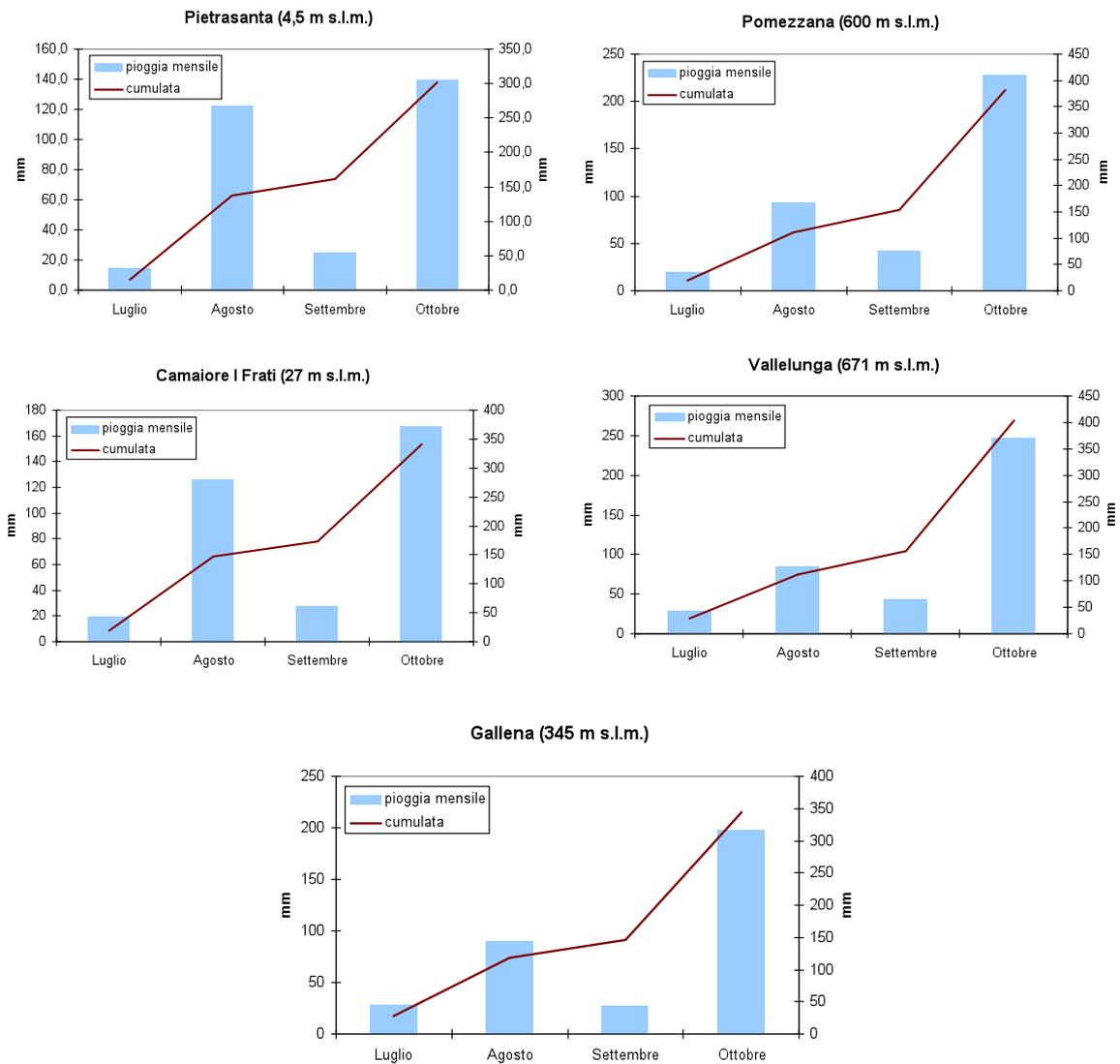


Figura 2.2 – Andamento della pioggia da luglio ad ottobre 2015 ai pluviometri di Pietrasanta, Pomezzana Camaiole I Frati, Vallelunga e Gallena. Il mese di ottobre è considerato solo per la prima metà, antecedente alla campagna di monitoraggio delle acque (dati: Servizio Idrologico Regionale).

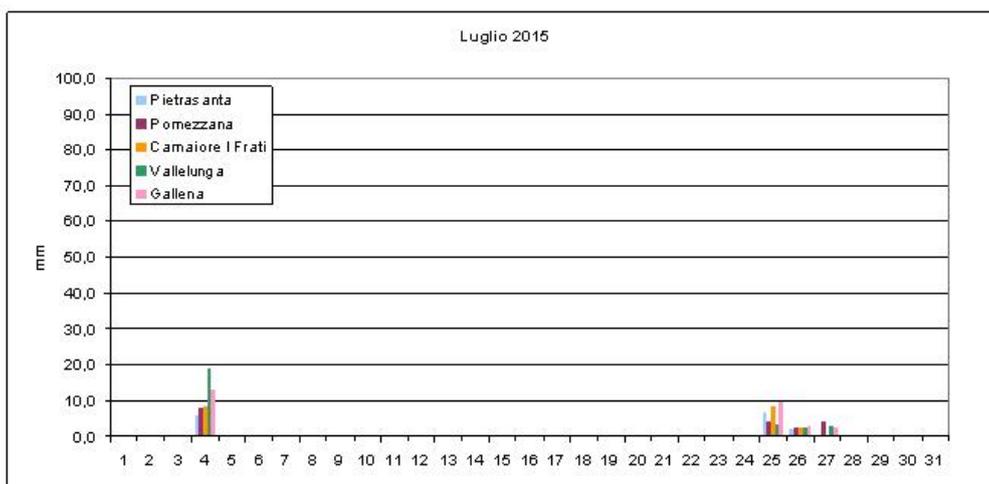


Figura 2.3 – Andamento delle piogge giornaliere in luglio 2015 nelle stazioni di Pietrasanta, Pomezana, Camaiole I Frati, Vallelunga e Gallena (dati: Servizio Idrologico Regionale).

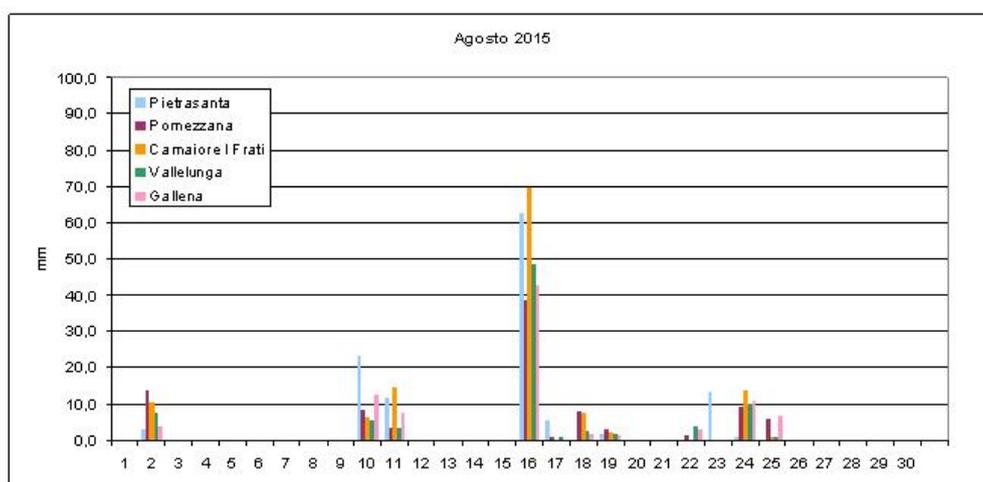


Figura 2.4 – Andamento delle piogge giornaliere in Agosto 2015 nelle stazioni di Pietrasanta, Pomezana, Camaiole I Frati, Vallelunga e Gallena (dati: Servizio Idrologico Regionale).

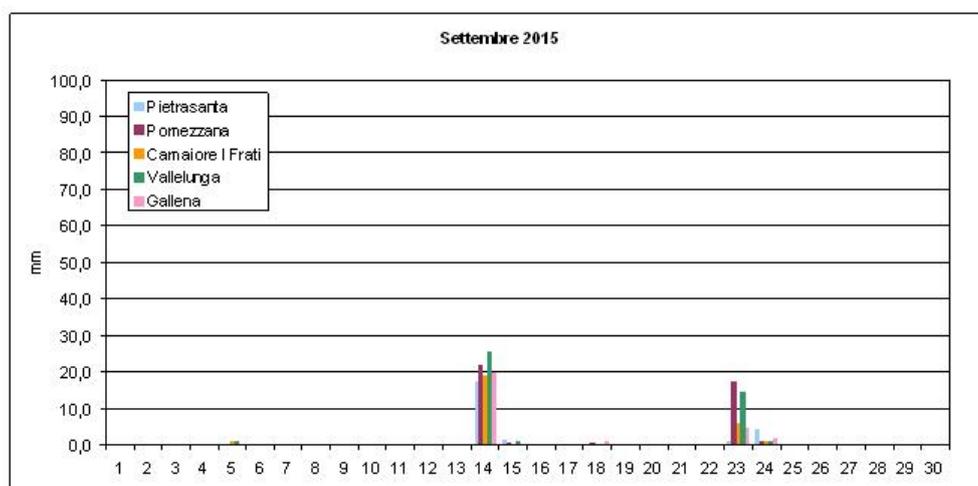


Figura 2.5 – Andamento delle piogge giornaliere in Settembre 2015 nelle stazioni di Pietrasanta, Pomezana, Camaiole I Frati, Vallelunga e Gallena (dati: Servizio Idrologico Regionale).

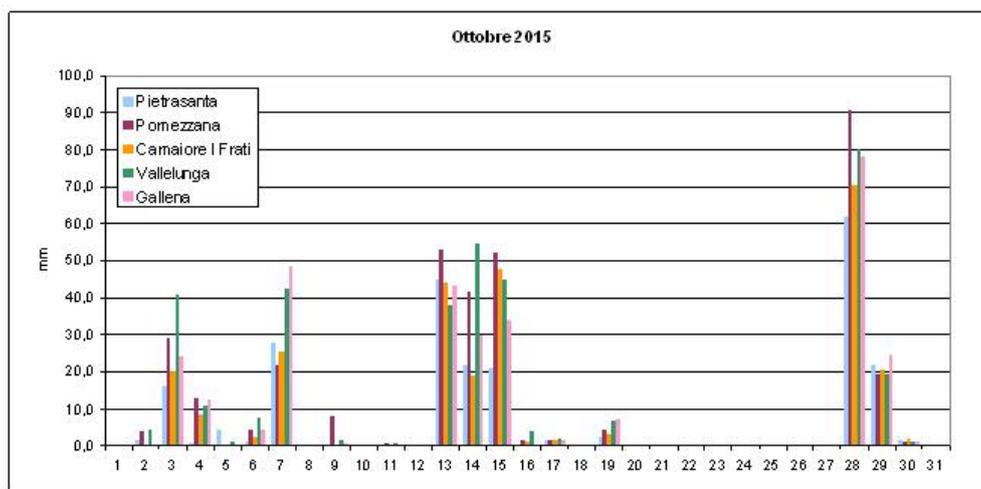
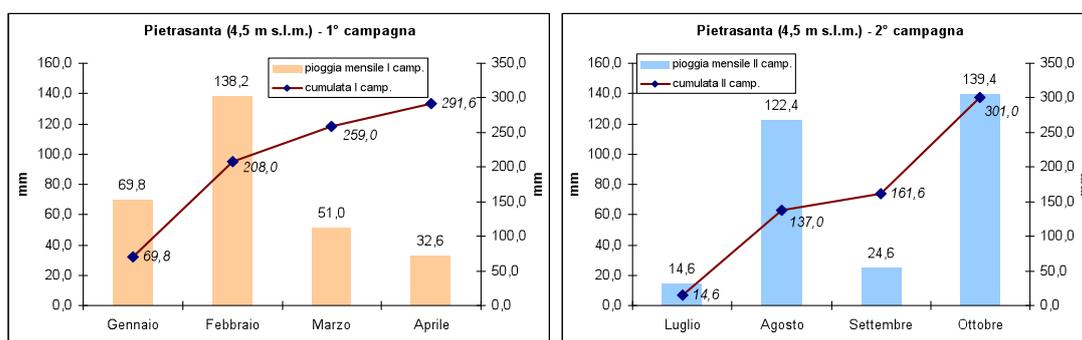


Figura 2.6 – Andamento delle piogge giornaliere in Ottobre 2015 nelle stazioni di Pietrasanta, Pomezzana, Camaione I Frati, Vallelunga e Gallena (dati: Servizio Idrologico Regionale).

## 2.2 Confronto tra le cumulate di pioggia precedenti alla prima e alla seconda campagna di campionamento

Per cercare di capire come effettivamente possono avere inciso le piogge nel periodo precedente alla prima e alla seconda campagna, in modo da interpretare più correttamente i risultati delle analisi chimiche dei campioni prelevati nei vari punti d’acqua esaminati, per ciascuna stazione considerata è stato effettuato un confronto tra il periodo gennaio-aprile 2015 (aprile considerato fino al giorno 26, precedente alla prima campagna, avvenuta nei giorni 27-29/04) e il periodo luglio-ottobre 2015 (ottobre considerato fino al giorno 15, precedente alla seconda campagna, 16-22/10). I risultati del confronto sono riportati nei grafici di Figura 2.7.



(continua)

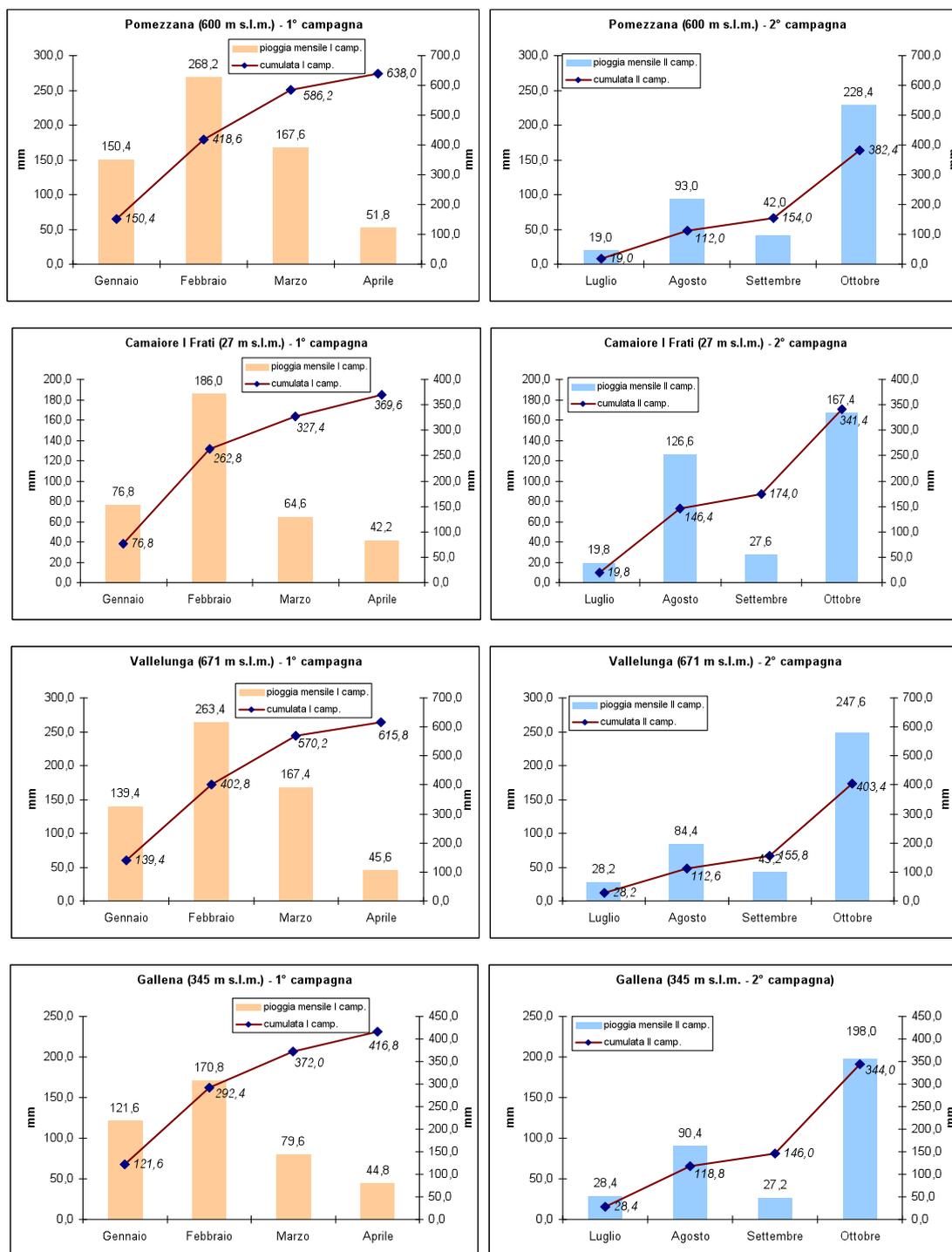


Figura 2.7 – Andamento della piovosità mensile e cumulata nel periodo precedente alla prima (colonna di sx) e alla seconda campagna (colonna di dx) nelle varie stazioni considerate (dati: Servizio Idrologico Regionale).

Come si nota dai grafici, la seconda campagna mostra una piovosità effettivamente inferiore alla prima campagna, anche se la differenza non è così marcata come mediamente accade nei due periodi. Ciò è in parte dovuto, come già sottolineato, all'anomalo mese di agosto, con alcuni eventi piovosi di elevata intensità che ne hanno aumentato la cumulata. Le differenze sono

maggiormente riconoscibili per le stazioni in quota (Vallelunga, Pomezzana e Gallena), mentre per quelle di pianura (Pietrasanta e Camaiore I Frati) non solo non sono significative, ma a Pietrasanta c'è addirittura una inversione di tendenza, con il periodo antecedente la seconda campagna più piovoso, seppur di poco, del periodo antecedente la prima. Peraltro, come accennato nei paragrafi precedenti, una più approfondita analisi dei dati evidenzia come la significativa cumulata di pioggia relativa al periodo antecedente la seconda campagna sia in generale frutto di alcuni singoli eventi piovosi (giornalieri e talvolta di poche ore) piuttosto che di un periodo piovoso effettivamente prolungato, con ripercussioni quindi ragionevolmente poco importanti sulle falde acquifere. In tutto questo fa eccezione la prima metà di ottobre, in cui le piogge sono state significative.

Come era già stato evidenziato nella relazione di breve periodo, il periodo precedente la prima campagna non è stato particolarmente piovoso nell'area in esame, anche se preceduto da un autunno 2014 piuttosto piovoso (ad esempio, a Pomezzana e Pietrasanta sono caduti 995,6 e 628,8 mm da settembre a dicembre, rispettivamente). E' opportuno ricordare, inoltre, che i giorni in cui è stata effettuata la prima campagna sono stati caratterizzati da pioggia, con cumulate di 33,6 mm, 64,6 mm, 34,2 mm, 45,4 mm e 48,8 mm nelle stazioni di Pietrasanta, Pomezzana, Camaiore I Frati, Vallelunga e Gallena, rispettivamente. Ciò non ha verosimilmente influito sulle acque di sorgente e di pozzo, ma anche in questo caso potrebbe aver avuto ripercussioni sui drenaggi e soprattutto sulle acque del torrente.

In sintesi, i periodi piovosi precedenti le due campagne non risultano con cumulate molto diverse per effetto di una piovosità non particolarmente alta nell'inverno-primavera 2015 e non particolarmente bassa nel periodo fine estate-inizio autunno 2015, pur associabile talvolta a eventi piovosi intensi e concentrati in poche ore.

### 2.3 Dati idrometrici del Torrente Baccatoio nella prima e nella seconda campagna di campionamento

Al fine di verificare l'andamento delle portate del T. Baccatoio, importanti per quanto riguarda il campionamento delle acque e dei sedimenti dello stesso, sono stati considerati i livelli idrometrici medi giornalieri del corso d'acqua registrati presso l'unica stazione disponibile, situata nella parte distale del torrente, in corrispondenza del ponte dell'Autostrada Genova-Rosignano, a circa 2 km dal mare. La stazione idrometrica, di tipo automatico e posta a una quota di 2 m s.l.m., è anch'essa gestita dal Servizio Idrologico della Regione Toscana (<http://www.sir.toscana.it>), dal quale sono

stati recuperati i dati. L'ubicazione dell'idrometro è riportata in Figura 2.8, mentre in Tabella 2.2 ne sono riportate specifiche e coordinate. La posizione dell'idrometro fa sì che risenta anche dei contributi, seppur modesti, del Rio S. Maria (affluente di destra a monte dell'inceneritore di Falascaia) e del Rio Carraietta (affluente di sinistra a valle dell'inceneritore), mentre la Gora degli Opifici si innesta nel T. Baccatoio a valle dell'idrometro. I modesti gradienti idraulici del corso d'acqua in questa zona, la posizione non troppo distante dal mare (ingresso di acqua di mare durante le mareggiate, ostruzione dei deflussi) e la presenza a valle di fossi collegati a impianti idrovori e in rapporti con il Baccatoio potrebbero verosimilmente condizionare il regime delle portate, e quindi dei livelli idrometrici, in corrispondenza dell'idrometro stesso.

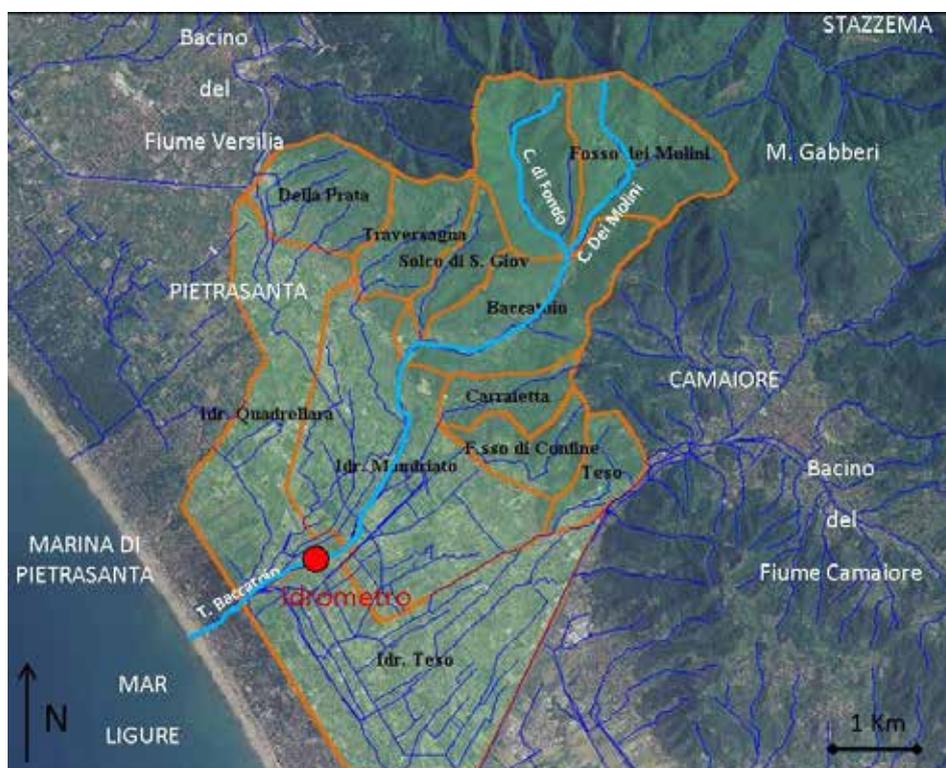


Figura 2.8 – Ubicazione della stazione idrometrica sul Torrente Baccatoio.

Stazione idrometrica	Codice S.I.R.	Tipo idrometro	Altitudine (m s.l.m.)	Coordinate UTM (m)	
				E	N
Baccatoio	TOS09001000	Automatico	2	598494	4864166

Tabella 2.2 – Specifiche della stazione idrometrica disponibile sul Torrente Baccatoio (dati: Servizio Idrologico Regionale).

Nei grafici di Figura 2.9 è riportato, per ciascun mese da luglio ad ottobre 2015, il confronto tra i livelli idrometrici medi giornalieri del T. Baccatoio e le piogge medie giornaliere, ottenute come media aritmetica delle cinque stazioni pluviometriche considerate. Dai grafici risulta in generale una corrispondenza abbastanza buona tra eventi di pioggia e innalzamento del livello idrometrico, che generalmente avviene con tempo di risposta abbastanza breve. Ciò è legato essenzialmente al regime torrentizio del corso d'acqua.

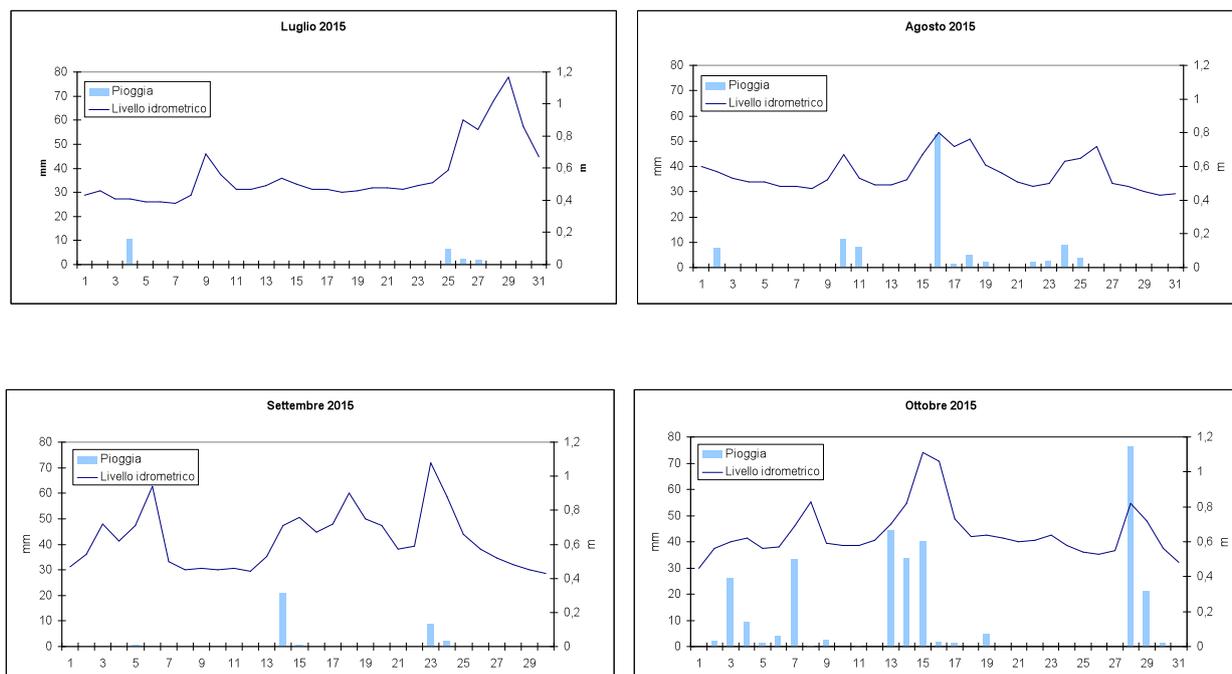


Figura 2.9 – Andamento del livello idrometrico medio giornaliero del Torrente Baccatoio in relazione alle piogge medie giornaliere nei mesi di luglio, agosto, settembre e ottobre 2015 (dati: Servizio Idrologico Regionale).

Più anomalo appare l'andamento idrometrico nel mese di settembre, risultato non particolarmente piovoso (solo due giorni con piogge un po' più significative), mentre il livello idrometrico oscilla varie volte, mantenendosi tra 0,4 e 1,0 m circa, senza una ragione diretta legata all'andamento pluviometrico. Ammettendo un funzionamento corretto dello strumento di misura, tali oscillazioni potrebbero essere attribuibili a variazioni dovute a quanto detto in precedenza (livelli idrovori, mareggiate, ecc.), anche se al momento non ci sono elementi oggettivi per confermarlo. Nel mese di ottobre 2015, in cui è stato effettuato il campionamento di acque e sedimenti, il livello idrometrico risente invece in maniera piuttosto netta delle piogge, risultate relativamente abbondanti.

A titolo di comparazione con la situazione idraulica precedente e contestuale alla prima campagna, in Figura 2.10 sono riportati i grafici che illustrano l'andamento del livello idrometrico del T. Baccatoio in confronto con la pioggia giornaliera, ancora ottenuta dalla media delle cinque stazioni considerate.

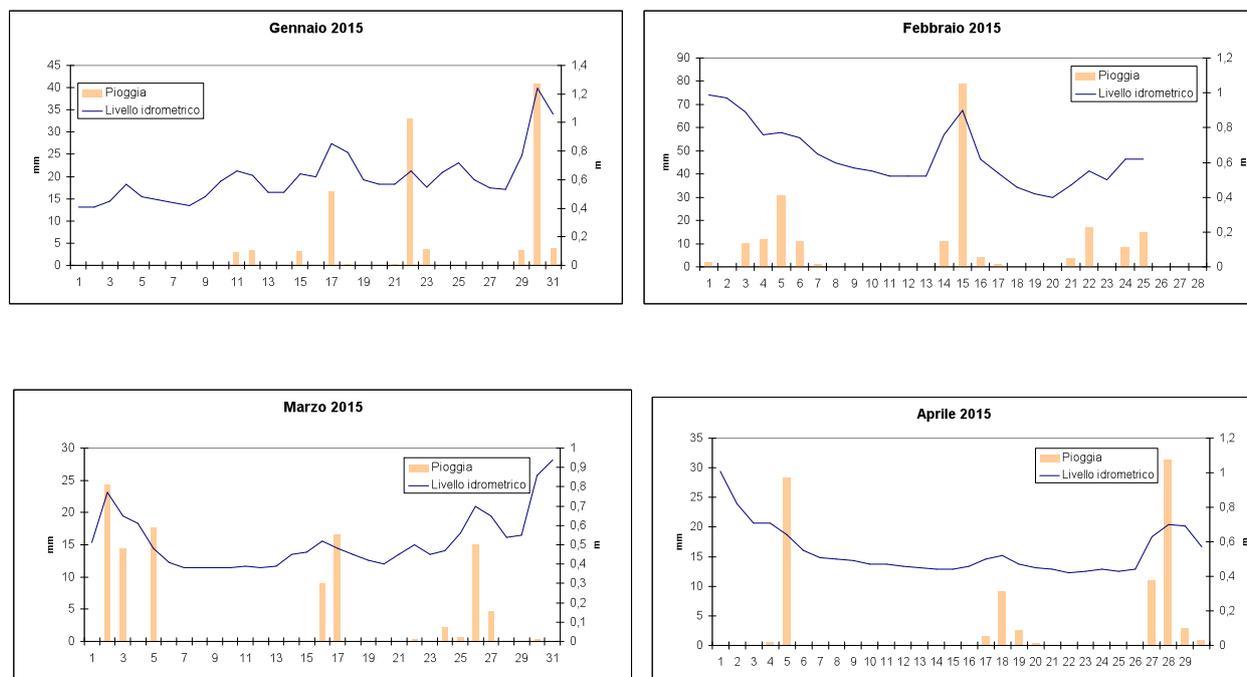


Figura 2.10 – Andamento del livello idrometrico medio giornaliero del Torrente Baccatoio in relazione alle piogge medie giornaliere nei mesi di gennaio, febbraio, marzo e aprile 2015 (dati: Servizio Idrologico Regionale).

Oltre a rivedere come ancora il livello risponda in maniera piuttosto rapida agli eventi pluviometrici intensi, si nota come, nei mesi precedenti alla prima campagna, il livello idrometrico sia in generale leggermente più alto (su valori superiori a 0,5 m) rispetto al periodo precedente alla seconda, in cui, ad eccezione del mese di ottobre, il livello si attesta su valori compresi tra 0,4 e 0,5 m, verosimilmente in ragione dei maggiori afflussi nel periodo della prima campagna rispetto alla seconda. Considerando che la prima campagna è stata effettuata nei giorni 27-29 aprile e la seconda nei giorni 16-22 ottobre, si nota come il regime idraulico nei due periodi fosse significativamente diverso per effetto di eventi pluviometrici verificatisi nel periodo di campionamento (aprile) o immediatamente prima (ottobre) (Figura 2.11).

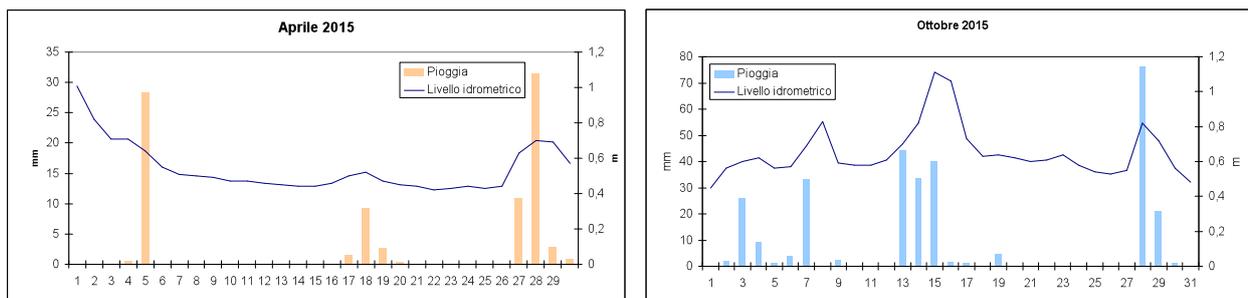


Figura 2.11 – Confronto tra l’andamento dei livelli idrometrici del Torrente Baccatoio durante la prima (27-29 aprile) e la seconda campagna (16-22 ottobre) di campionamento delle acque (dati: Servizio Idrologico Regionale).

#### 2.4 Analisi termometrica degli anni 2014 e 2015

Nell’ambito di studi idrogeologico-geochimico-isotopici, un parametro fisico molto importante è la temperatura dell’aria. Al fine di conoscere l’andamento termico del periodo, sono stati raccolti i dati relativi alla temperatura dell’aria per gli anni 2014 e 2015 (fino al 31 ottobre). Due sono risultate le stazioni termometriche operanti nella zona del bacino del T. Baccatoio, ovvero quella di Pietrasanta (4,5 m s.l.m.), equipaggiata con termometro semplice di massima e minima, e la stazione termometrica di Vallelunga (671 m s.l.m.), dotata di termometro elettronico. Ambedue le stazioni, la cui ubicazione è riportata in Figura 2.1, sono gestite dal Servizio Idrologico della Regione Toscana (<http://www.sir.toscana.it>). In Tabella 2.3 sono riportate specifiche e coordinate delle termometri di riferimento.

Stazione termometrica	Codice S.I.R.	Tipo termometro	Altitudine (m s.l.m.)	Coordinate UTM (m)	
				E	N
Pietrasanta	TOS10000090	Tradizionale	4,5	599282	4866057
Vallelunga	TOS02000108	Automatico	671	607180	4869300

Tabella 2.3 – Specifiche delle stazioni termometriche (dati: Servizio Idrologico Regionale).

Nei grafici di Figura 2.12 e 2.13 sono riportati gli andamenti delle temperature massime e minime giornaliere relative registrate dai termometri di Pietrasanta e Vallelunga per il 2014 e per il 2015 (fino al 31/10).

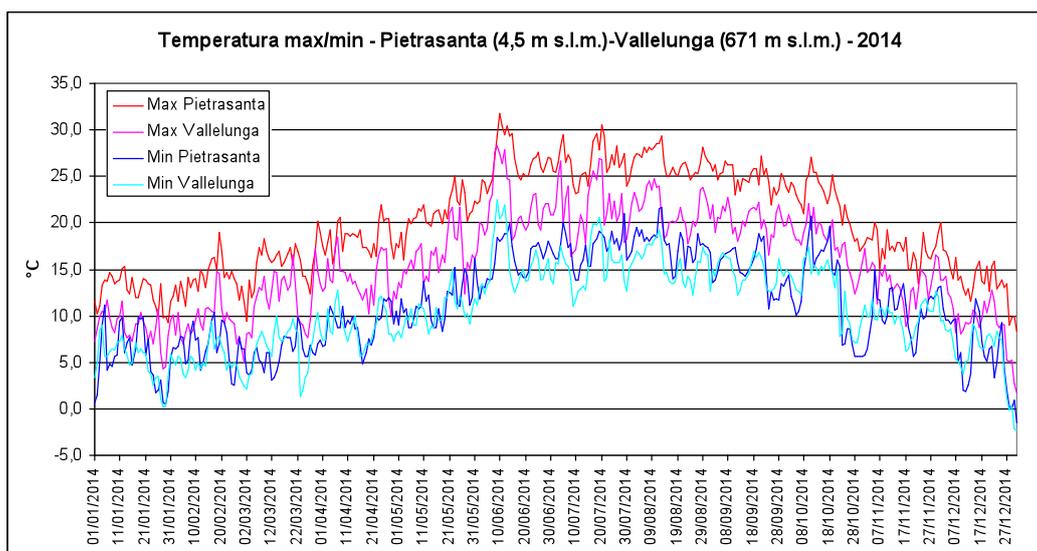


Figura 2.12 – Andamento delle temperature massime e minime giornaliere alle stazioni termometriche di Pietrasanta e Valledunga nel 2014 (dati: Servizio Idrologico Regionale).

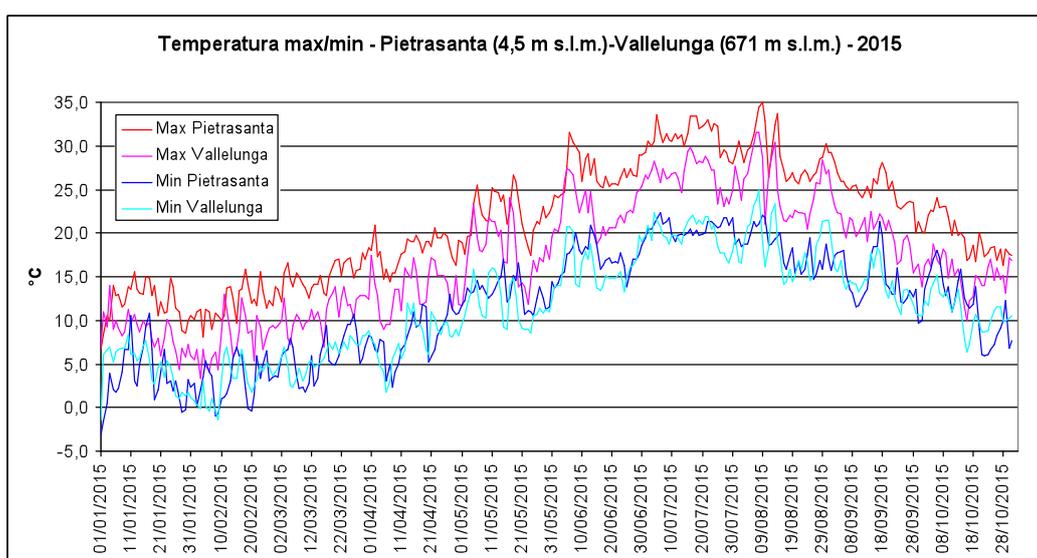


Figura 2.13 – Andamento delle temperature massime e minime giornaliere alle stazioni termometriche di Pietrasanta e Valledunga nel 2015 (fino al 31/10/2015) (dati: Servizio Idrologico Regionale).

I dati mostrano come il 2014 abbia avuto, in questa zona, temperature invernali abbastanza miti, seguite da un periodo estivo con temperature non particolarmente elevate. Il 2015, di contro, mostra un inverno sostanzialmente simile per quanto riguarda il periodo invernale, mentre quello estivo è caratterizzato da temperature decisamente elevate, notoriamente uno dei più caldi degli ultimi decenni in tutta la penisola italiana. Si notano inoltre, in particolar modo per quanto riguarda le minime, frequenti casi di inversione termica, con temperature registrate alle quote più alte (Valledunga) superiori a quelle registrate alle quote più basse (Pietrasanta). Sulla base di questo si interpreta la modesta differenza che sussiste nel confronto tra le medie delle

temperature minime registrate alle due stazioni poste a quote significativamente diverse (Tabella 2.4).

<b>2014</b>	Media massime (°C)		Media minime (°C)	
	Pietrasanta	Vallelunga	Pietrasanta	Vallelunga
Gennaio-Marzo	14,1	10,0	6,0	5,7
Aprile-Giugno	21,9	17,4	12,2	11,6
Luglio-Settembre	26,1	21,1	16,8	15,3
Ottobre-Dicembre	17,8	13,7	9,7	9,5
<i>Anno</i>	<i>20,0</i>	<i>15,6</i>	<i>11,2</i>	<i>10,5</i>

<b>2015</b>	Media massime (°C)		Media minime (°C)	
	Pietrasanta	Vallelunga	Pietrasanta	Vallelunga
Gennaio-Marzo	13,0	9,1	4,2	4,5
Aprile-Giugno	22,4	18,0	12,8	11,9
Luglio-Settembre	28,4	24,1	17,9	17,7
Ottobre	19,6	15,3	11,5	11,0
<i>Anno (Gen-Ott)</i>	<i>21,1</i>	<i>17,0</i>	<i>11,7</i>	<i>11,4</i>

Tabella 2.4 – Valori delle medie delle temperature massime e minime giornaliere registrate alle stazioni di Pietrasanta e Vallelunga differenziate per stagione relativamente agli anni 2014 e 2015 (dati: Servizio Idrologico Regionale).

### 3. Caratterizzazione geochimica dei sedimenti

#### 3.1. Metodologie

##### 3.1.1. Campionamento

Sono state campionate tre tipologie di sedimenti: a) sedimenti dell'alveo del Torrente Baccatoio distinti, ove possibile, in "mobili" (profondità 0-10 cm) e "fossili" (profondità 30-50 cm); b) sedimenti prospicienti l'alveo del torrente e soggetti ad esondazione recente distinti in superficiali (profondità 0-20 cm) e "profondi" (profondità 40-80 cm); c) sedimenti localizzati all'imbocco delle principali gallerie minerarie dismesse in presenza di drenaggi acidi di miniera (ad eccezione del campione G7). I sedimenti sono stati raccolti in corrispondenza di 3-4 punti per ogni sito, omogeneizzati *in situ* e quindi conservati in barattoli di vetro. Tale operazione è stata fatta per alcuni campioni anche da personale ARPAT in modo da garantire una omogeneità nelle procedure del campionamento per le successive validazioni.

In laboratorio i campioni sono stati essiccati in stufa a 50 °C e quindi vagliati con setaccio in acciaio con maglia di 2.0 mm. Le percentuali in peso di particelle > 2.0 mm sono riportate in Tabella 3.1.

Sigla	Tipologia	% > 2.0 mm	Sigla	Tipologia	% > 2.0 mm	Sigla	Tipologia	% > 2.0 mm
C1bis	alveo "mobile"	2.7	C9 prof	alveo "fossile"	45.9	C28 20	extra alveo sup	52.3
C2	alveo "mobile"	5.9	C10 sup	alveo "mobile"	50.6	C28 45	extra alveo prof	34.4
C2bis	alveo "mobile"	46.0	C10 prof	alveo "fossile"	46.6	C29 20	extra alveo sup	38.3
C3	alveo "mobile"	35.5	C12 sup	alveo "mobile"	9.5	C29 50	extra alveo prof	49.5
C3bis	alveo "mobile"	39.5	C12 prof	alveo "fossile"	2.6	G1	Uscita gallerie	13.4
C4	alveo "mobile"	2.9	C25 20	extra alveo sup	4.7	G2	Uscita gallerie	14.9
C7 sup	alveo "mobile"	31.6	C25 40	extra alveo prof	13.5	G3	Uscita gallerie	12.3
C7 prof	alveo "fossile"	36.3	C26 20	extra alveo sup	12.5	G6	Uscita gallerie	8.6
C7bis sup	alveo "mobile"	38.7	C26 28	extra alveo prof	13.8	G7	Uscita gallerie	73.4
C7bis prof	alveo "fossile"	39.6	C27 20	extra alveo sup	6.1	G10	Uscita gallerie	11.9
C9 sup	alveo "mobile"	50.0	C27 50	extra alveo prof	21.5	G11	Uscita gallerie	28.6

Tabella 3.1 – Percentuali in peso di trattenuto al vaglio 2.0 mm.

##### 3.1.2. Analisi chimiche

L'analisi chimica dei campioni "bulk" è stata ottenuta tramite uno spettrometro XRF portatile FP-XRF, NITON XL3t 980 Gold+). Gli analiti determinati sono i seguenti: Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe,

Cu, Zn, As, Sr, Sb, Ba, Pb.

Per la dissoluzione chimica dei sedimenti è stata seguita la metodologia EPA 3050B (1996) "Acid digestion of sediments, sludges, and soils". Tale metodologia prevede la parziale dissoluzione del campione tramite successivi trattamenti con HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'analisi delle soluzioni finali è stata condotta tramite ICP-MS (Perkin-Elmer NexION 300x) in seguito a calibrazione con soluzioni multielementari a titolo noto.

## 3.2. Risultati

### 3.2.1. Analisi "bulk"

Le analisi "bulk" condotte tramite XRF indicano che gli elementi dominanti in tutti i campioni sono, in ordine grossolanamente decrescente: Fe, Si, Al, Ca, Ba, S, K, Mn, P e Ti (Appendice C1).

Dal punto di vista mineralogico questi elementi sono da correlarsi all'abbondanza sia di ossidi e idrossidi di Fe e Mn precipitati dal mezzo acquoso, che di quarzo, fillosilicati, feldspati, barite, tormaline e carbonati che compongono la frazione detritica. Le analisi "bulk" evidenziano una marcata correlazione positiva tra Ba e Sr con rapporto Ba/Sr  $\approx$  100 (Figura 3.1). Questa correlazione indica che le concentrazioni di questi due elementi nei sedimenti sono controllate principalmente dal loro contenuto di barite. Anche K e Al sono fortemente correlati; il rapporto molare Al/K  $\approx$  3 suggerisce che questi due elementi siano controllati dalla quantità di muscovite detritica (Figura 3.2).

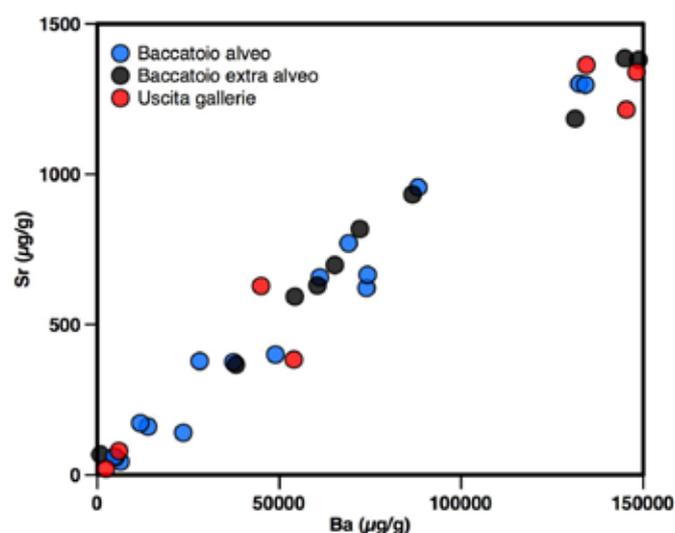


Figura 3.1 – Diagramma Sr vs Ba per i sedimenti "bulk" analizzati tramite FP-XRF.

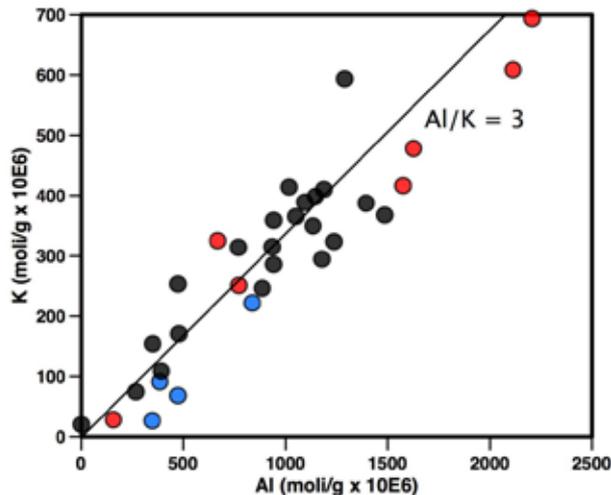


Figura 3.2 – Diagramma K vs Al (moli) per i sedimenti “bulk” analizzati tramite FP-XRF.

Ferro e manganese non sono correlati suggerendo che la precipitazione degli ossidi e idrossidi di questi elementi non avvenga nelle stesse condizioni chimico-fisiche. Le elevate concentrazioni di S (fino a 8.4 wt%) possono essere attribuite sia al solfato della barite che alla presenza di ossidrossisolfati tipo schwertmannite, una delle fasi secondarie osservate nell’area di studio. Tuttavia nel campione di sedimenti all’imbocco della galleria Rosina (G7) lo zolfo è in buona parte contenuto come solfuro nella pirite.

### 3.2.2. Analisi estratto acido

Le composizioni dei sedimenti dopo estrazione tramite metodo EPA 3050B risultano ancor più variabili a causa dell’incompleta e variabile dissoluzione dei minerali detritici, in particolare barite e silicati, in HNO<sub>3</sub>. Non sono state osservate sistematiche variazioni chimiche tra sedimenti campionati a profondità diverse nello stesso sito.

I sei campioni prelevati in corrispondenza dell’imbocco delle gallerie Ribasso Pollone (G10), Rosina (G7), Pozzo Francese (G6), Sant’Erasmus (G11), Sant’Olga (G3), Sant’Anna (G2) e Ribasso Pianello 2 (G1) hanno composizioni estremamente diversificate che in parte riflettono le caratteristiche geochimiche medie delle mineralizzazioni presenti nei vari cantieri minerari dismessi e in parte sono conseguenza dei processi di alterazione che agiscono sulle mineralizzazioni stesse (Figura 3.3). Dai dati si evince chiaramente che i sedimenti del sistema minerario di Monte Arsiccio sono più ricchi di Tl di quelli del Pollone mentre l’opposto si osserva per Zn, Cd e Cu. Ciò è in accordo con le analisi delle acque di drenaggio di queste miniere (così come descritto in “Modelli di dispersione della contaminazione”).

Alcuni campioni mostrano concentrazioni particolarmente elevate di alcuni elementi: a) Ribasso del Pollone, Zn, Cd, Ag e Pb; b) Rosina di Al e Pb; c) Pozzo Francese, Fe, Mn, Co, Zn, Th; d) Sant'Erasmus, Tl, As, V; e) Ribasso Pianello 2, As, Mo.

Anche nei sedimenti dell'alveo del Torrente Baccatoio e delle aree ad esso prospicienti la variabilità chimica è molto ampia ed è funzione di molte variabili: 1) località di campionamento in funzione di distanza lungo il torrente e posizione rispetto ai drenaggi minerari; 2) natura della frazione precipitata dal mezzo acquoso (ossidrossidi colloidali di Fe e Mn, goethite, schwertmannite, etc.); 3) natura della frazione detritica; 4) proporzione relativa tra precipitati e minerali detritici. Per quanto riguarda il Tl si nota che la maggior parte dei campioni (85%) ha contenuti non trascurabili e compresi tra 4 e 35 µg/g. Concentrazioni di Tl più elevate (56-312 µg/g) caratterizzano i sedimenti mobili del tratto del torrente che attraversa la parte alta dell'area mineraria. Un unico campione superficiale del sito localizzato all'altezza della sorgente "Moresco" ha un contenuto di Tl molto basso (0.60 µg/g).

Una serie di 4 campioni prelevati nella parte più a monte di Valdicastello (C4, zona Parigi; C7 bis, Borgo Allegro; C7 sup e C7 prof, Chiesa) si distinguono nettamente da tutti gli altri per una serie di caratteristiche peculiari: 1) elevati contenuti in Fe (21-35 wt%), 2) elevate concentrazioni di Zn, Cd, As, Cu, Ni, Co, Th, U, Mn, Al; Figura 3.3) colore bruno scuro del sedimento secco (rispetto al colore bruno chiaro-arancio degli altri sedimenti). La costituzione di questi campioni sarà indagata con ulteriori analisi, ma si può ipotizzare che essi debbano la loro peculiare costituzione al contributo significativo di ossidrossidi di Fe e Mn precipitati dalle acque di drenaggio che fuoriescono dalla galleria di Ribasso del Pollone, ricche degli elementi sopra menzionati, e si immettono nel Baccatoio immediatamente a monte del paese. Nella maggior parte dei grafici elemento vs elemento, i campioni di sedimenti del Baccatoio non mostrano evidenti correlazioni a causa sia del numero elevato di componenti che compongono il sedimento, sia del diverso comportamento geochimico dei vari elementi al variare dei processi in gioco. Le uniche eccezioni sono costituite da Zn e Cd ( $Zn/Cd \approx 220$ ), Ba e Sr, e Al e Li ( $Al/Li \approx 430$ ) che appaiono fortemente correlati tra loro (Figura 3.4). Quest'ultima correlazione potrebbe avere lo stesso significato della relazione Al vs K vista nelle analisi "bulk", e cioè indicare un controllo sulla distribuzione del Li da parte delle miche detritiche.

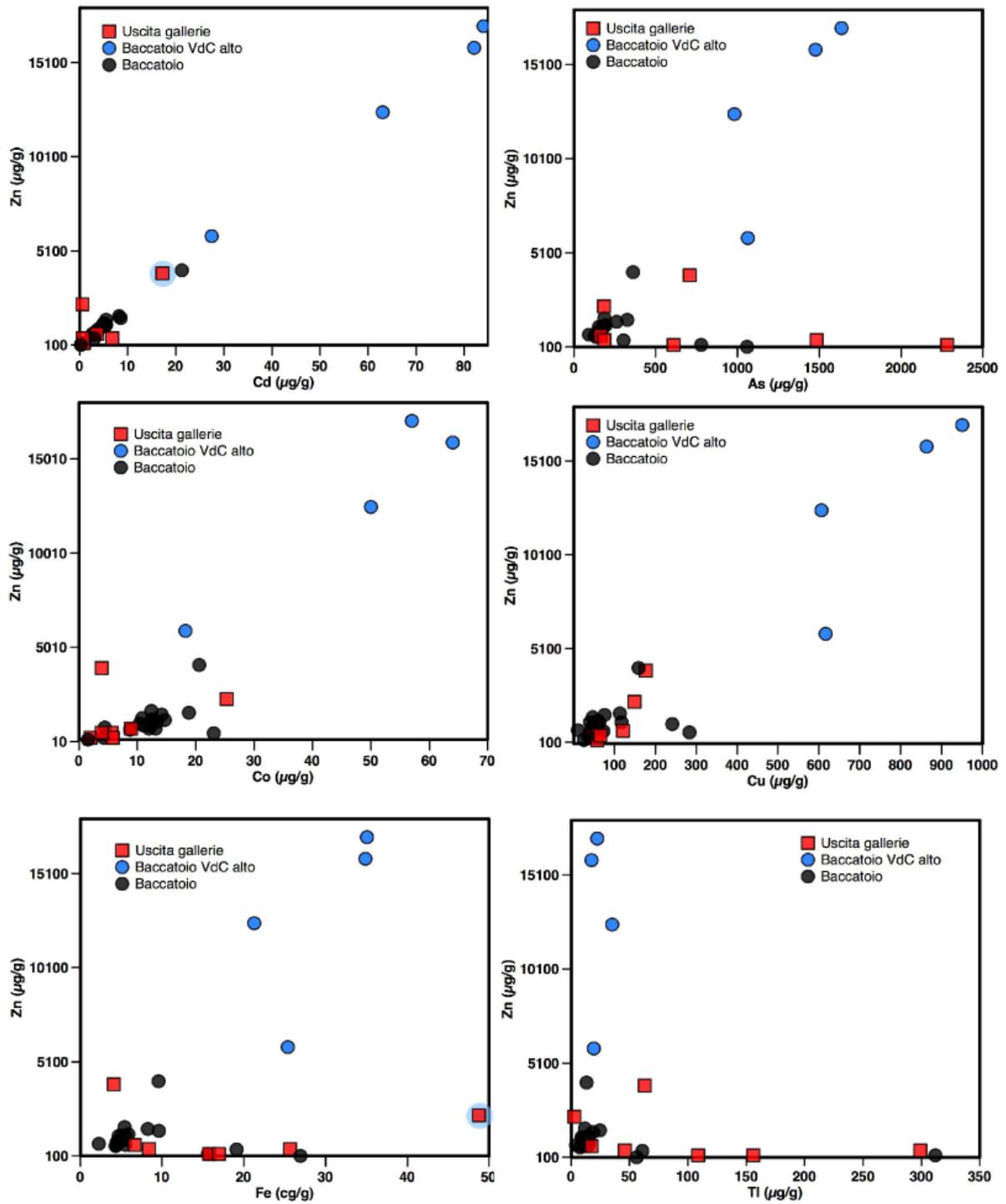


Figura 3.3 – Correlazioni tra Zn ed altri elementi nei campioni di sedimenti studiati. Si osserva una buona correlazione solo per Zn e Cd per i sedimenti del Baccatoio (analisi ICP-MS).

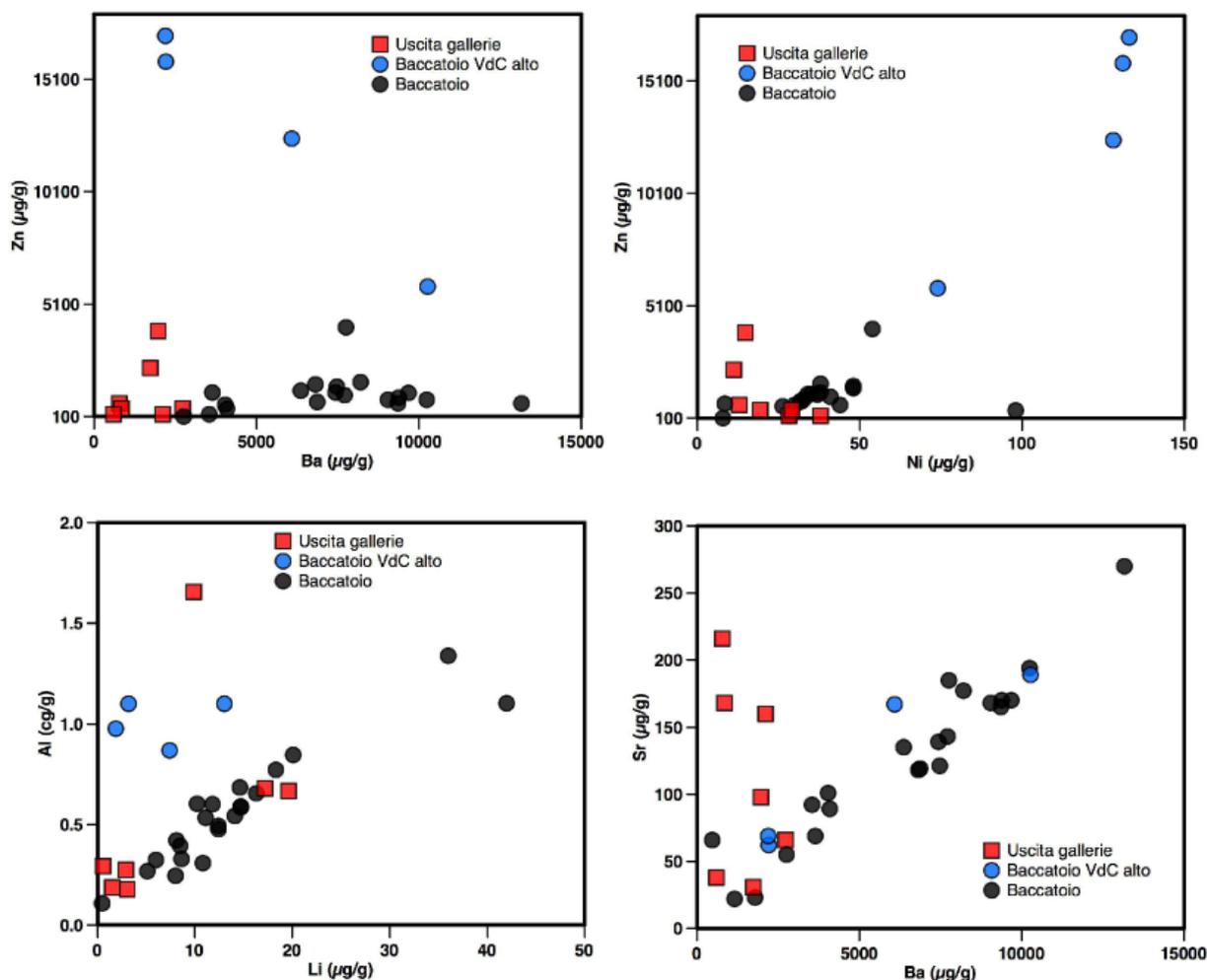


Fig. 3.4 – Correlazioni tra elementi nei campioni di sedimenti studiati. Si osservano buone correlazioni lineari solo tra Al e Li, e Be e Sr per i campioni del Baccatoio (analisi ICP-MS).

Dal confronto tra le analisi “bulk” e quelle dell’estratto acido si può osservare che As, Pb, Cu e, in modo minore, Zn mostrano concentrazioni molto simili, indicando che questi elementi passano sostanzialmente interamente nella matrice acida (Figura 3.5). Al contrario gli altri elementi determinati con entrambe le tecniche mostrano contenuti molto diversi. In particolare il Fe è ben correlato ma mostra concentrazioni significativamente inferiori nei campioni disciolti in acido (Figura 3.5). Bario, Sr, Al e Mn, non mostrano alcuna correlazione e hanno concentrazioni sistematicamente molto più elevate nel campione “bulk” (Figura 3.6). Questo indica che tali elementi risiedono in fasi poco solubili in acido nitrico e che esiste un controllo granulometrico nella dissoluzione di queste fasi.

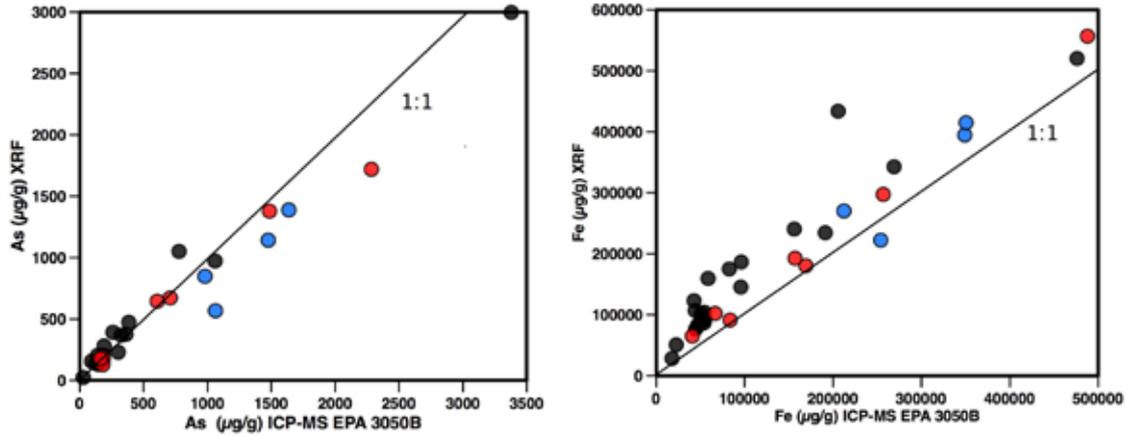


Figura 3.5 – Confronto tra concentrazioni di As e Fe determinati tramite XRF sui campioni “bulk” e As e Fe determinati tramite ICP-MS nell’estratto acido. Il diagramma mostra che questi elementi vengono quasi completamente trasferiti dalla matrice solida alla soluzione acida.

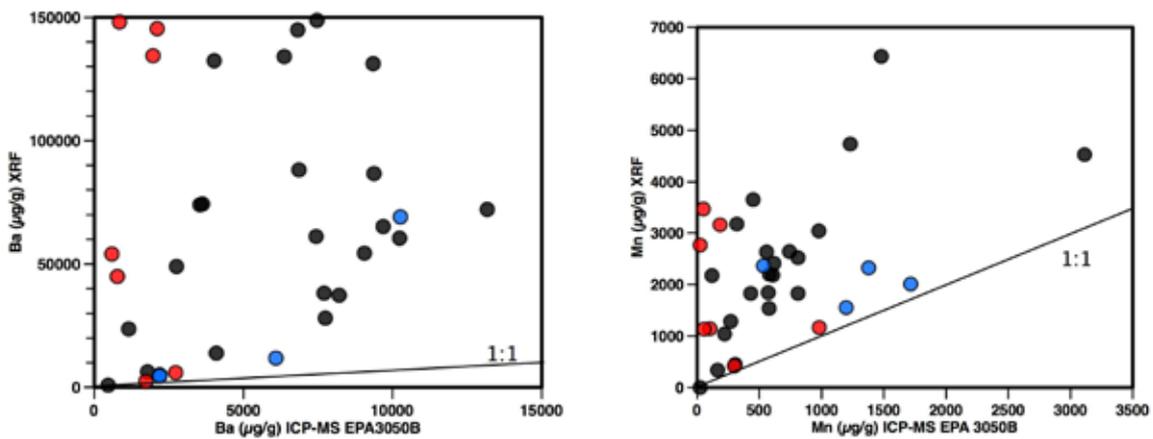


Figura 3.6 – Confronto tra concentrazione di Ba e Mn determinati tramite XRF sui campioni “bulk” e Ba e Mn determinati tramite ICP-MS nell’estratto acido. I diagrammi mostrano che questi elementi vengono solo in minima parte disciolti nella soluzione acida e sono quindi trattenuti nella matrice solida.

## 4. Modelli di dispersione della contaminazione

### 4.1. Sorgenti della contaminazione

#### 4.1.1. Interazione acqua-roccia

I principali apporti di elementi tossici o potenzialmente tossici (EPT) nelle acque del Torrente Baccatoio provengono dai drenaggi acidi delle gallerie minerarie dismesse. Queste acque hanno concentrazioni da elevate ad estremamente elevate di contaminanti inorganici. I parametri geochemici misurati durante la prima campagna di campionamento, il pH acido e la concentrazione elevata di ioni Fe e di ioni  $\text{SO}_4^{2-}$  indicano che il rilascio degli EPT avviene principalmente per ossidazione della pirite ( $\text{FeS}_2$ ), minerale presente in tutta la Finestra Tettonica di Sant'Anna e uno dei più abbondanti delle mineralizzazioni a barite, pirite ed ossidi di ferro coltivate nelle miniere del Pollone e di Monte Arsiccio e contenente concentrazioni elevate di EPT (Figura 4.1).

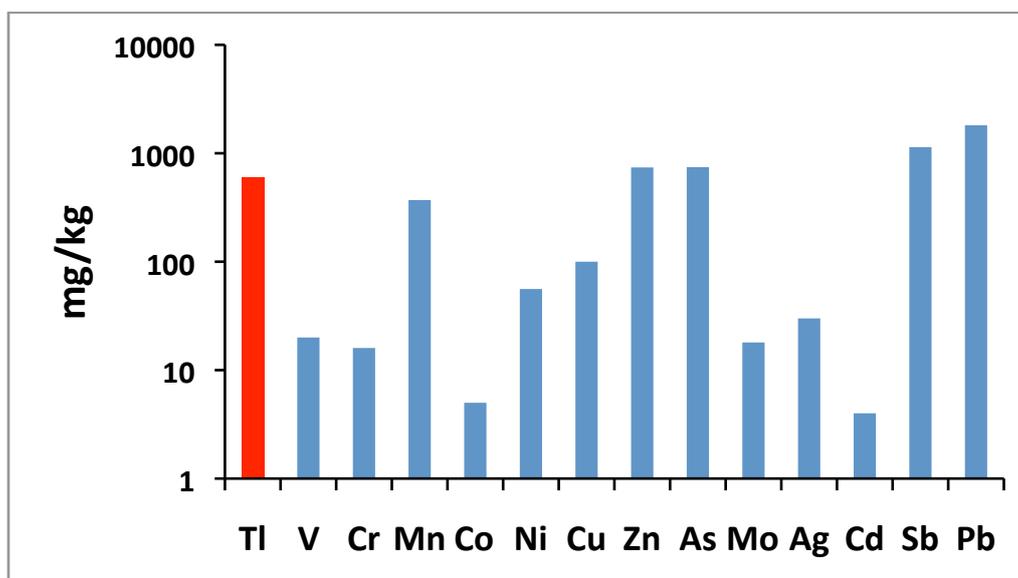
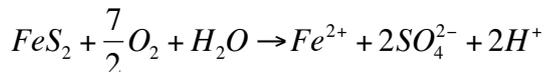


Figura 4.1 – Caratteristiche geochemiche della pirite dei giacimenti Apuani. Nella figura vengono mostrati i contenuti di alcuni EPT nella mineralizzazione a pirite della Miniera del Pollone. In evidenza il tallio.

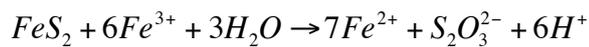
Nelle gallerie minerarie di Monte Arsiccio e del Pollone la pirite è ampiamente diffusa e volumetricamente abbondante, ed è stata oggetto di coltivazione durante le passate attività estrattive. La pirite delle Alpi Apuane meridionali ha tipicamente abito microcristallino caratterizzato da un elevato rapporto superficie/volume che la rende particolarmente soggetta ai processi di alterazione. Il principale meccanismo di alterazione di questo solfuro è rappresentato dalla sua ossidazione, con importanti conseguenze ambientali poiché può rilasciare gli EPT che contiene.

L'ossidazione della pirite, processo esotermico, può avvenire per la reazione del minerale con l'ossigeno e conseguente rilascio di ferro bivalente [Fe(II)], ione solfato [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>], EPT e acidità alla fase acquosa:

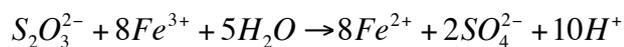


E' da notare che nel processo di ossidazione della pirite non si ha ossidazione del Fe, ma dello S ed in particolare di un gruppo S<sub>2</sub><sup>2-</sup> a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

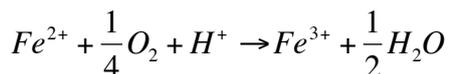
Nello specifico infatti il prodotto iniziale della ossidazione della pirite è il tiosolfato:



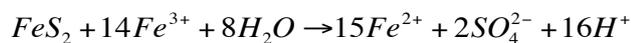
da cui



Il Fe(II) prodotto dalla ossidazione della pirite può ossidarsi a sua volta, e in condizioni acide rimanere in soluzione come Fe(III):



Il Fe(III) in soluzione è un importante ossidante per la pirite stessa:



In questo caso il rilascio di acidità, per mole di pirite, è otto volte superiore rispetto alla ossidazione per la sola azione dell'ossigeno.

In questa reazione i batteri possono avere un ruolo indiretto molto importante in quanto catalizzatori nella ossidazione del Fe(II) a Fe(III), che risulta quindi disponibile ad ossidare la pirite. E' stato stimato che la cinetica di ossidazione della pirite da parte di Fe(III) sia minore rispetto a quella di ossidazione di Fe(II) da parte dei batteri: quindi l'ossidazione della pirite a causa del Fe(III) avverrà con la velocità con la quale i batteri possono accrescersi. Questo ha implicazioni sul rilascio di EPT e pone la necessità di interventi per limitare la diffusione delle colonie di batteri nelle gallerie abbandonate.

La Figura 4.2 mostra come la velocità di ossidazione del Fe(II) in assenza di batteri e per il solo ruolo dell'ossigeno sia estremamente lenta a pH < 4 e divenga significativa solo a pH > 4.5 – 5.

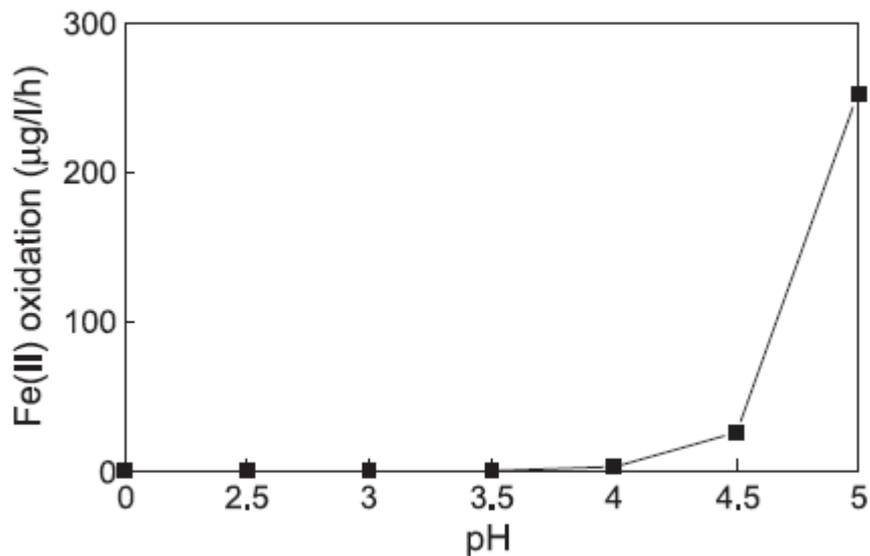


Figura 4.2 – Tasso di ossidazione del Fe(II) a causa dell'ossigeno atmosferico in funzione del pH.

La cinetica di ossidazione del Fe(II) da parte dell'O è descrivibile con una reazione del tipo:

$$\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = \frac{K[O_2]}{[H^+]^2} * [Fe^{2+}]$$

Quindi, in contesto abiotico, la reazione di ossidazione da Fe(II) a Fe(III) è estremamente lenta ai valori di pH tipici dei drenaggi acidi mentre, in contesto biotico, alcuni batteri incrementano di diversi ordini di grandezza la velocità della reazione di ossidazione del Fe(II) a Fe(III) con diretta conseguenza su: 1) ossidazione e rilascio di EPT da parte della pirite 2) aumento della acidità delle acque. I batteri che sono coinvolti in queste reazioni vivono in acque con pH compreso fra 1.5 e 5 ma con valore ottimale per la loro crescita di 2.3.

In generale, i batteri (e.g. *Thiobacillus ferrooxidans*) ricavano C da CO<sub>2</sub> ed ossidano il Fe(II) a Fe(III) per ottenere l'energia necessaria per il loro metabolismo. Dunque Fe(II) è il donatore di elettroni e O è l'accettore nel processo di ossido-riduzione.

La cinetica della ossidazione della pirite (in moli/m<sup>2</sup>/sec) da parte di O<sub>2</sub> può anche essere espressa dalla relazione semiempirica:

$$r = 10^{-8.19} m_{O_2}^{0.5} m_{H^+}^{-0.11}$$

si ha dunque una dipendenza dalla radice quadrata di O<sub>2</sub>, con un effetto che decresce relativamente aumentando la concentrazione di ossigeno. L'effetto della variazione di pH su questa cinetica è modesto.

Nel caso combinato di O<sub>2</sub> e Fe(III) nella ossidazione la relazione diviene:

$$r = 10^{-6.07} m_{Fe(III)}^{0.93} m_{Fe(II)}^{-0.40}$$

ed in assenza di ossigeno:

$$r = 10^{-8.58} m_{Fe(III)}^{0.3} m_{Fe(II)}^{-0.47} m_{H^+}^{-0.37}$$

La pirite è un semiconduttore e nel processo di ossidazione gli atomi di S sono ossidati in un sito anodico rilasciando elettroni che sono trasportati nel cristallo al sito catodico di Fe(II) dove sono acquisiti da un ossidante in fase acquosa. Il processo che avviene al catodo è quello che determina la cinetica della ossidazione: Fe(II) e H<sup>+</sup> competono con Fe(III) per l'adsorbimento al sito catodico e rallentano quindi la cinetica (vedi relazione sopra). Queste relazioni e le considerazioni che ne derivano permettono una stima del rilascio di EPT dalla ossidazione della pirite in funzione del tempo ed in assenza di batteri, e forniscono quindi una base per la valutazione degli impatti. Questi argomenti saranno ulteriormente trattati nella relazione finale del progetto.

A tal proposito bisogna indicare come le gallerie abbandonate nell'area di studio abbiano caratteristiche ambientali fortemente variabili, con zone caratterizzate da ristagno e/o accumulo di acque (ad esempio pozze interne alle gallerie; Figure 4.3 e 4.4), zone perennemente alimentate da circolazione di acque anche durante i periodi di magra con fluttuazioni più o meno evidenti e zone in cui non è mai presente acqua libera. Tali regimi regolano anche le modalità di rilascio degli EPT in particolare aumentando il tempo di interazione fra acque e mineralizzazione, come confermano i dati di conducibilità elevata e l'alto grado di contaminazione delle pozze stagnanti.



Figura 4.3 – Tipico aspetto di una pozza stagnante all'interno delle gallerie minerarie. Questo è uno degli esempi di ristagno di maggior volume presenti nell'area di studio (Galleria Sant'Anna, Miniera di Monte Arsiccio).



Figura 4.4 – Altro esempio di minor volume di una pozza stagnante all'interno delle gallerie minerarie (Galleria Rosina, Miniera del Pollone).

#### 4.1.2. Relazioni fra acque acide e fasi mineralogiche secondarie

Come si è detto, il processo di ossidazione della pirite determina la formazione di acque acide e fortemente contaminate. Tali condizioni possono portare alla sovrassaturazione in alcune fasi minerali che, quindi, possono precipitare e formare le numerose fasi secondarie osservate nell'area (ad esempio ossidi ed idrossidi di Fe – esempio: goethite  $\text{FeOOH}$ , solfati – esempio: gesso -  $\text{CaSO}_4$ ; melanterite -  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; copiapite –  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ; Figure 4.5 e 4.6). In aggiunta possono anche formarsi fasi minerali secondarie che contengono elementi chimici rilasciati dalle rocce, ad esempio K che associato a Fe(III) permette la formazione di jarosite ( $\text{KFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), un minerale che può ospitare tallio. Come vedremo, alcune di queste fasi hanno un ruolo importante, in aggiunta alla pirite, nel trattenere o rilasciare elementi potenzialmente tossici alle acque.

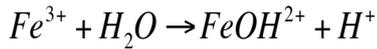


Figura 4.5 – Estesa formazione di gesso sulle pareti di gallerie minerarie (Miniera di M.te Arsiccio).



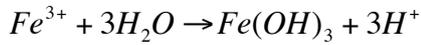
Figura 4.6 - Concrezioni di melanterite formate dalla diretta precipitazione da acque di stillicidi (Miniera del Pollone).

Nella formazione di molte di queste fasi minerali il ciclo e la disponibilità di Fe riveste un ruolo fondamentale: infatti, il Fe(III) prodotto dalla ossidazione abiotica e/o biotica del Fe(II) può avere un diverso destino. In condizioni di pH acido può rimanere solubile come specie  $\text{Fe}^{3+}$  e partecipare ad una serie di reazioni di idrolisi, formando sia ulteriori specie in soluzione

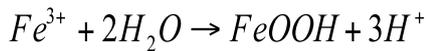


che precipitati solidi sotto forma di idrossidi.

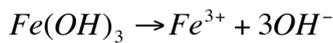
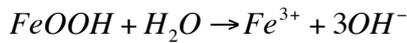
A pH > 5 circa (e contenuto in ione solfato < 1000 mg/L) si ha la possibile formazione della specie amorfa ferrihydrite:



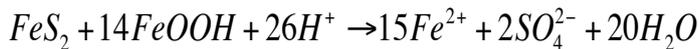
In un ampio intervallo di pH (e contenuto in ione solfato < 1000 mg/L) si ha formazione di goethite cristallina:



E' da notare che l'ossidazione della pirite, consumando Fe(III), può anche causare la dissoluzione di idrossidi di Fe ed un conseguente aumento del pH:



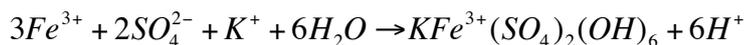
La reazione generale che lega ossidazione della pirite e dissoluzione degli idrossidi di Fe è:



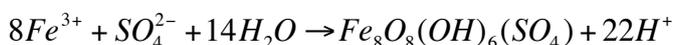
Le acque dei drenaggi acidi di miniera sono generalmente sovrasature in idrossidi di Fe; nel caso del bacino del Torrente Baccatoio non è così suggerendo che la produzione di acidità per ossidazione della pirite eccede la capacità di tamponare il pH da parte degli idrossidi di Fe che quindi dissolvono. Questa osservazione sottolinea una ulteriore peculiarità dei processi di formazione dei drenaggi acidi nella zona di studio.

Come si è accennato, il destino del Fe(III) è anche condizionato dalla concentrazione di solfato attraverso processi di idrolisi e precipitazione di fasi insolubili.

Tale quadro è ulteriormente complicato dalla presenza di altri ioni (ad esempio K<sup>+</sup>) in fase acquosa che porta alla possibile formazione di fasi secondarie contenenti K nella struttura cristallina. Infatti, in condizioni di pH compreso tra 1.4 e 3, concentrazione di solfato > 3000 mg/L e in presenza di ioni K<sup>+</sup> (rilasciati ad esempio dalle miche presenti nelle litologie metamorfiche della Finestra Tettonica di Sant'Anna) può formarsi jarosite, secondo la reazione:



Con pH superiore e compreso tra 3 e 4 e solfato compreso fra circa 1000 e 3000 mg/L può formarsi schwertmannite:



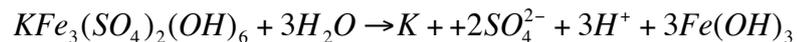
A pH ancora maggiori e solfato < circa 1000 mg/L si ha, come indicato precedentemente, la formazione di idrossidi di Fe.

La stessa jarosite può a sua volta alterarsi a goethite:



o fasi metastabili quali schwertmannite e ferrihydrite.

La dissoluzione della jarosite è incongruente con formazione di idrossidi di ferro come fase solida e rilascio di ioni potassio, solfato e acidità secondo la reazione:



In condizioni acide si ha produzione di Fe(III) solubile che può catalizzare ulteriormente l'ossidazione della pirite. I minerali secondari di K possono ospitare TI nella loro struttura e quindi agire come sequestratori di TI durante la loro formazione o come sorgenti ulteriori rispetto alla pirite durante la loro dissoluzione. In particolare, dati di letteratura confermano che in particolare la jarosite può ospitare nella propria struttura tallio nel sito del K.

Il campo di stabilità della jarosite in termini di pe-pH è illustrato nella Figura 4.7.

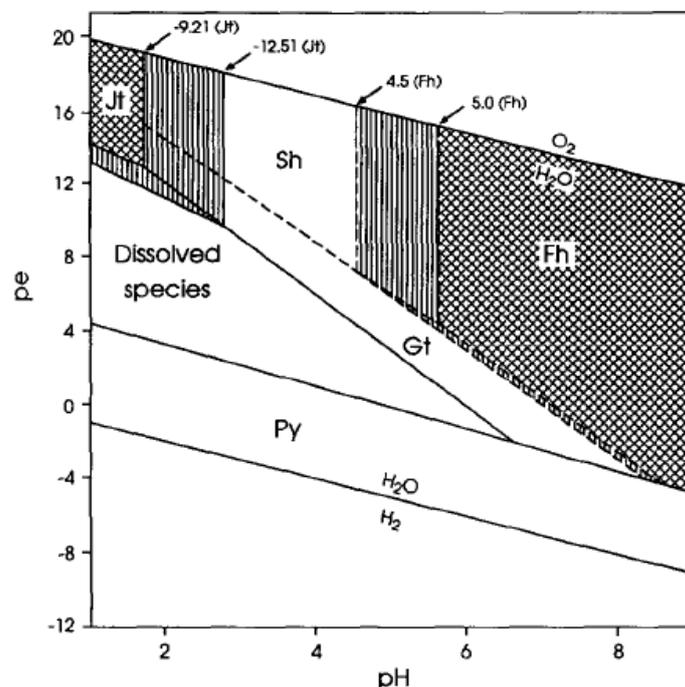
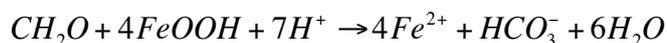


Figura 4.7 – Diagramma pe-pH nel sistema Fe-S-K-O-H a 25 °C. Log a: Fe(II) = -3.47; Fe(III) = -3.36; SO4 = -2.32; K = -3.78. Jt: jarosite; Sh: schwertmannite; Fh: ferrihydrite; Gt: goethite; Py: pyrite. Le aree a tratteggio verticale indicano l'espansione dei campi di stabilità in funzione di altri prodotti di solubilità.

Si nota come il “campo di stabilità” della jarosite sia ristretto a valori di pH acidi e condizioni ossidanti, con una tendenza quindi alla dissoluzione ed al rilascio degli elementi in essa contenuti all’aumentare in particolare del pH o per il passaggio a condizioni maggiormente riducenti.

E’ da notare che gli idrossidi di ferro possono destabilizzarsi e dissolversi ad esempio con reazioni associate alla ossidazione della materia organica:



Poiché, come vedremo, gli idrossidi di ferro sono degli importanti regolatori nella distribuzione dei contaminanti tra fase acquosa e sedimento, la loro formazione e stabilità ha implicazioni sui processi di rimozione ma anche di rilascio e desorbimento di una serie di EPT (in particolare arsenico).

#### 4.1.3. I drenaggi minerari

L’analisi dei contenuti in Fe, ione solfato e acidità degli stillicidi e di alcune delle pozze interne alle gallerie (anche sottostanti gli stillicidi) delle aree minerarie di M.te Arsiccio e Pollone campionati nel 2014 (dati pregressi) mostra alcune criticità se interpretata in termini della stechiometria delle reazioni di ossidazione della pirite, e in parte distingue queste acque dai drenaggi della I campagna di campionamenti 2015 (Figure 4.8 e 4.9)

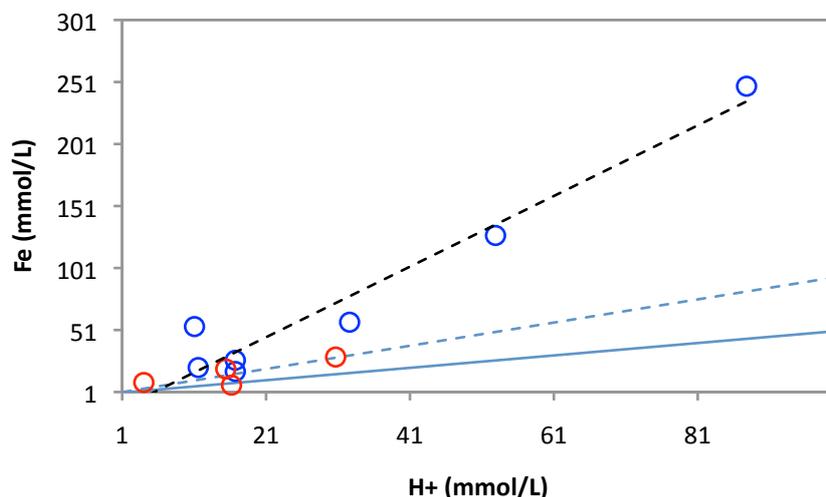


Figura 4.8 – Fe (mmoli/L) vs H<sup>+</sup> (mmoli/L). Cerchi blu: pozze e stillicidi, aree minerarie M.te Arsiccio e Pollone, dati del 2014. Cerchi rossi: drenaggi, I campagna 2015. Linea azzurra continua: ossidazione della pirite per azione di O<sub>2</sub>. Linea azzurra a tratteggio: ossidazione della pirite per azione di Fe(III). Linea nera a tratteggio: regressione sui dati 2014.

Dalla Figura 4.8 si nota come le pozze interne alle gallerie e gli stillicidi campionati nel 2014 siano caratterizzati da un eccesso in Fe rispetto alle proporzioni che ci si aspetterebbero dalla stechiometria delle reazioni di ossidazione della pirite.

I dati disponibili mostrano anche che le acque degli stillicidi e delle pozze interne alle gallerie campionati nel 2014, ed in misura minore i drenaggi effluenti dalle gallerie stesse campionati nella campagna 2015, hanno un eccesso di solfato rispetto alle proporzioni attese dalla reazione di ossidazione della pirite (Figura 4.9), pur con una certa dispersione:

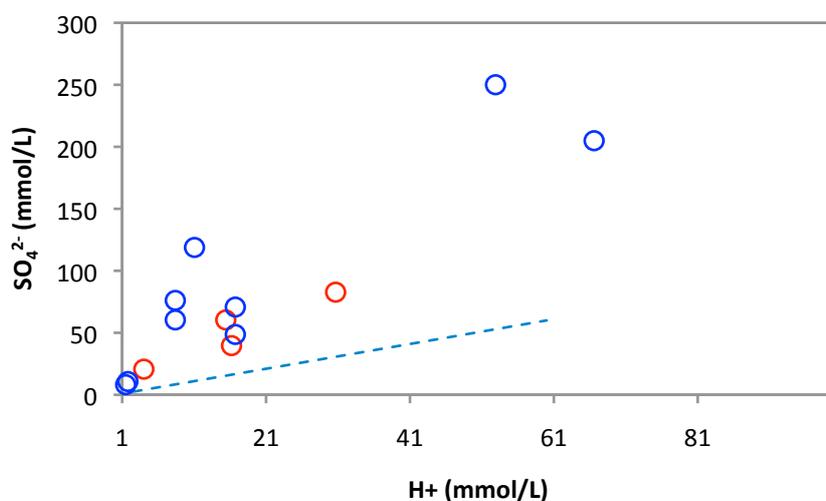


Fig. 4.9 –  $\text{SO}_4^{2-}$  (mmoli/L) vs  $\text{H}^+$  (mmoli/L). Simboli come nella Figura. 4.8.

Nota: queste rappresentazioni sono ottenute assegnando l'intera abbondanza di ioni Fe o  $\text{SO}_4^{2-}$  misurata ai rispettivi ioni, senza tenere conto della effettiva speciazione. Le deviazioni, considerando le molarità di Fe e  $\text{SO}_4^{2-}$  ottenuta dai calcoli di speciazione, non alterano in maniera sostanziale il quadro di eccesso di Fe e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Queste osservazioni nel loro insieme suggeriscono che nelle gallerie minerarie potrebbero esserci sorgenti localizzate aggiuntive alla pirite di rilascio di ferro, solfato, acidità ed associati EPT tra cui tallio. In particolare queste sarebbero visibili dalle caratteristiche di chimismo degli stillicidi e di alcune delle pozze interne alle gallerie, caratteristiche che verrebbero poi almeno in parte mascherate e mediate dagli effetti di alterazione della pirite, dominanti nei drenaggi dalle gallerie. Infatti la pirite, data l'abbondanza nel sito di studio, ha comunque il ruolo dominante nel processo di rilascio.

Dal diagramma di Figura 4.10 si osserva una correlazione positiva tra acidità e contenuto di ioni K.

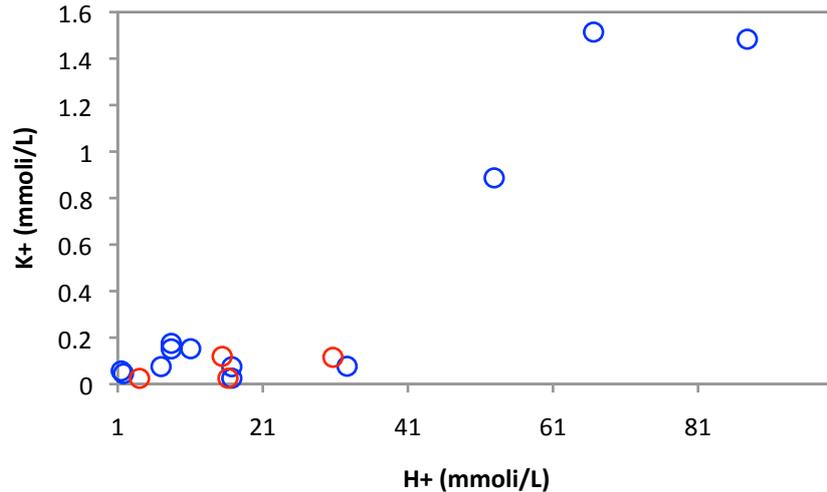


Figura 4.10 –  $K^+$  (mmoli/L) vs  $H^+$  (mmoli/L). Simboli come nella Figura 4.8.

Ciò è visibile in particolare per gli stillicidi e alcune delle pozze interne alle gallerie campionati nel 2014. L'eccesso di  $Fe$  e  $SO_4^{2-}$  rispetto all'acidità e la correlazione con  $K$  suggeriscono il possibile contributo alle sorgenti della contaminazione di jarosite attraverso reazioni di dissoluzione. Le osservazioni delle associazioni mineralogiche sull'volta nella Galleria S. Olga (M.te Arsiccio) e in alcune porzioni della Galleria Rosina (Pollone) confermano quanto evidenziato dal chimismo (Figura 4.11).



Figura 4.11 – Presenza di jarosite (giallo chiaro) e possibili evidenze della sua alterazione in idrossidi di  $Fe$  (arancio). Da notare, inoltre, le colonie batteriche a diretto contatto con la jarosite (in alto a sinistra).

La dissoluzione della jarosite potrebbe essere associata ad episodici aumenti di pH delle acque di infiltrazione nella volta delle gallerie, anche per eventi piovosi.

In questo contesto, il potassio necessario alla formazione della jarosite potrebbe derivare dalla dissoluzione delle fasi mineralogiche presenti nelle formazioni filladiche della Finestra Tettonica di Sant'Anna (ad esempio, miche).

Una ulteriore considerazione deriva dalla correlazione positiva che si osserva tra ioni K e TI (Figura 4.12), in particolare per quanto riguarda gli stillicidi delle Gallerie S. Olga e Rosina.

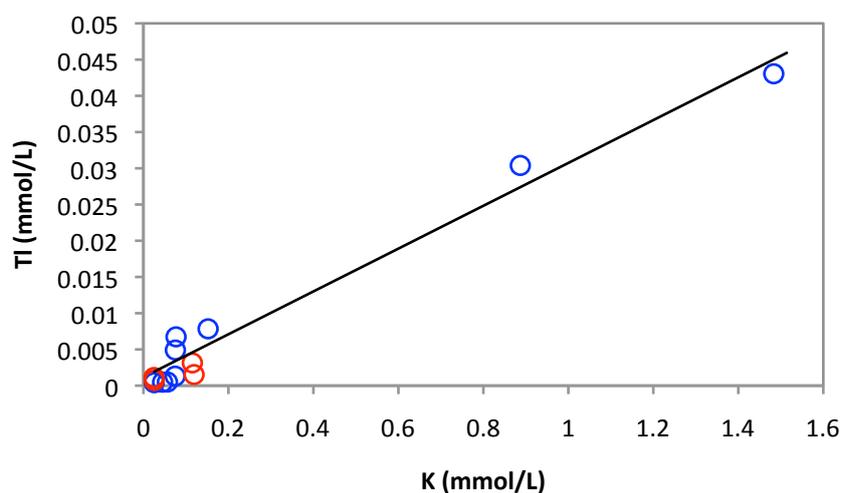
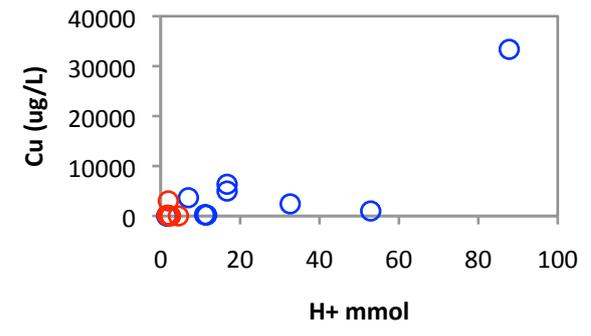
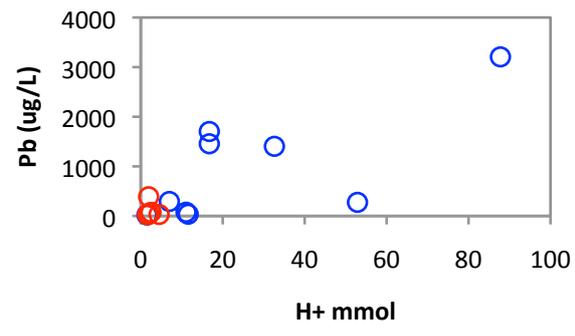
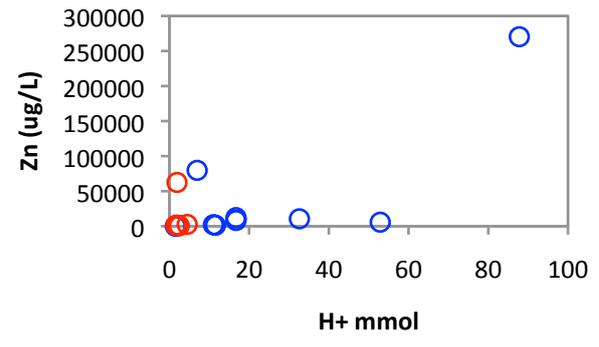
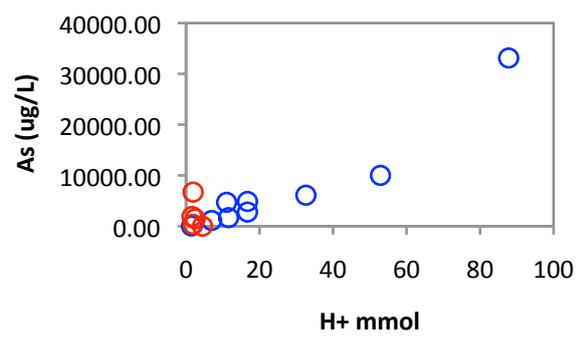
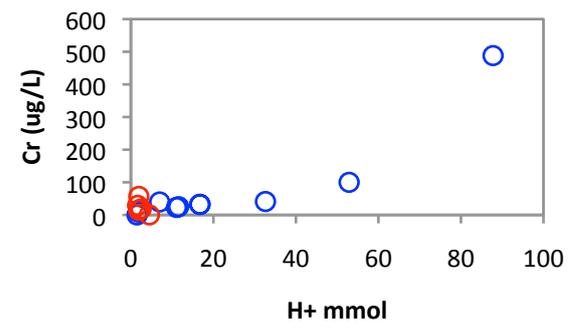
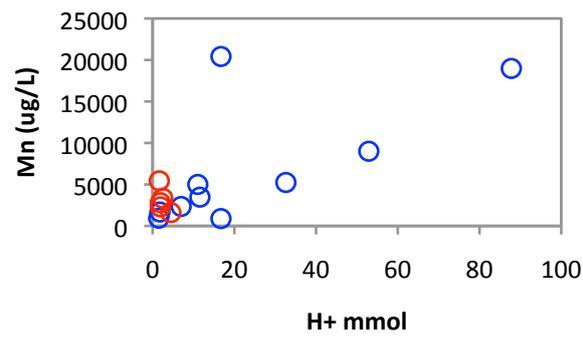
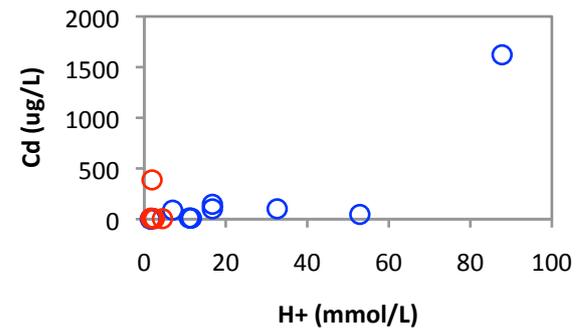
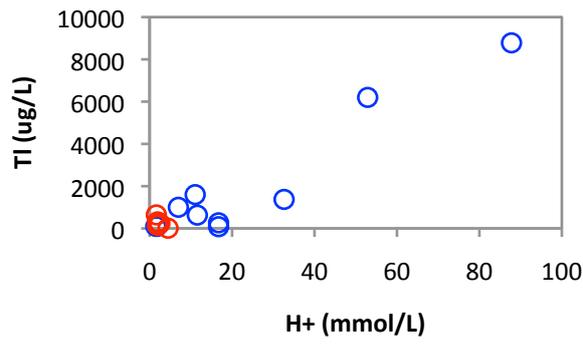


Figura 4.12 – K (mmoli/L) vs TI (mmoli/L). Simboli come in Figura 4.8. La retta indica la correlazione lineare ( $R^2=0.97$ ) tra i campioni del 2014.

In questa ottica, la correlazione osservata tra ioni K e TI fa supporre il concomitante rilascio di questi elementi dai minerali secondari alla fase acquosa.

La diversa reattività e lo sviluppo di paragenesi variamente complesse potrebbe essere in relazione con la variabilità delle caratteristiche climatiche che caratterizzano diverse porzioni delle gallerie, anche in termini della diversa aerazione e considerando la reazione fortemente esotermica di ossidazione della pirite. Queste ipotesi richiedono ulteriori verifiche, ma rappresentano un presupposto per interventi di bonifica mirati a specifiche sorgenti di rilascio di contaminanti nelle gallerie abbandonate.

I processi di ossidazione della pirite, il comportamento della jarosite e/o di altre fasi secondarie influenzano il chimismo delle acque dei drenaggi acidi attraverso il rilascio di EPT che, tramite la fase acquosa, si disperdono nell'ambiente esterno. Le caratteristiche di chimismo dei drenaggi e degli stillicidi minerali e delle pozze interne alle gallerie per una serie di EPT in funzione della acidità sono riportate in Figura 4.13. Si nota, come già evidenziato, l'elevata concentrazione di contaminanti nelle pozze interne alle gallerie e stillicidi, in parte diluiti nei campioni della I campagna 2015.



(continua)

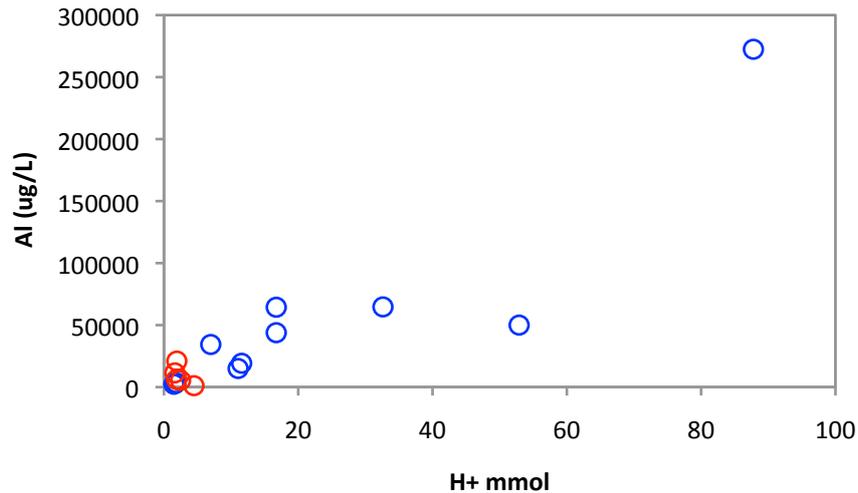


Figura 4.13 – Concentrazione di alcuni EPT ( $\mu\text{g/L}$ ) vs  $\text{H}^+$  (mmoli/L). Simboli come in Figura 4.8.

I dati a disposizione mostrano una generale tendenza alla riduzione della concentrazione degli EPT al diminuire della acidità delle acque.

Da notare inoltre che i drenaggi effluenti dalle gallerie minerarie nella I e II campagna 2015 mostrano concentrazioni diverse di EPT, con variazioni sistematiche fra i differenti complessi minerari del Pollone (Ribasso Pollone) e di Monte Arsiccio (Ribasso Pianello, Sant'Olga e Sant'Erasmo) (Figura 4.14).

In generale, il maggiore rilascio di As, Al, Sb, Cd, Zn, Pb, Co e Cu avviene dal sistema minerario del Pollone; il Mn invece dai drenaggi di Monte Arsiccio. I dati dei drenaggi sono supportati dalle caratteristiche chimiche degli stillicidi con Cr, Zn e As maggiori negli stillicidi della galleria Rosina e Ribasso Pollone. Gli stillicidi sono, inoltre, caratterizzati da valori di concentrazione di EPT più elevati rispetto ai drenaggi, indicando che processi di rimozione (ad es., precipitazioni di idrossidi di Fe) e/o di diluizione avvengono all'interno delle gallerie stesse.

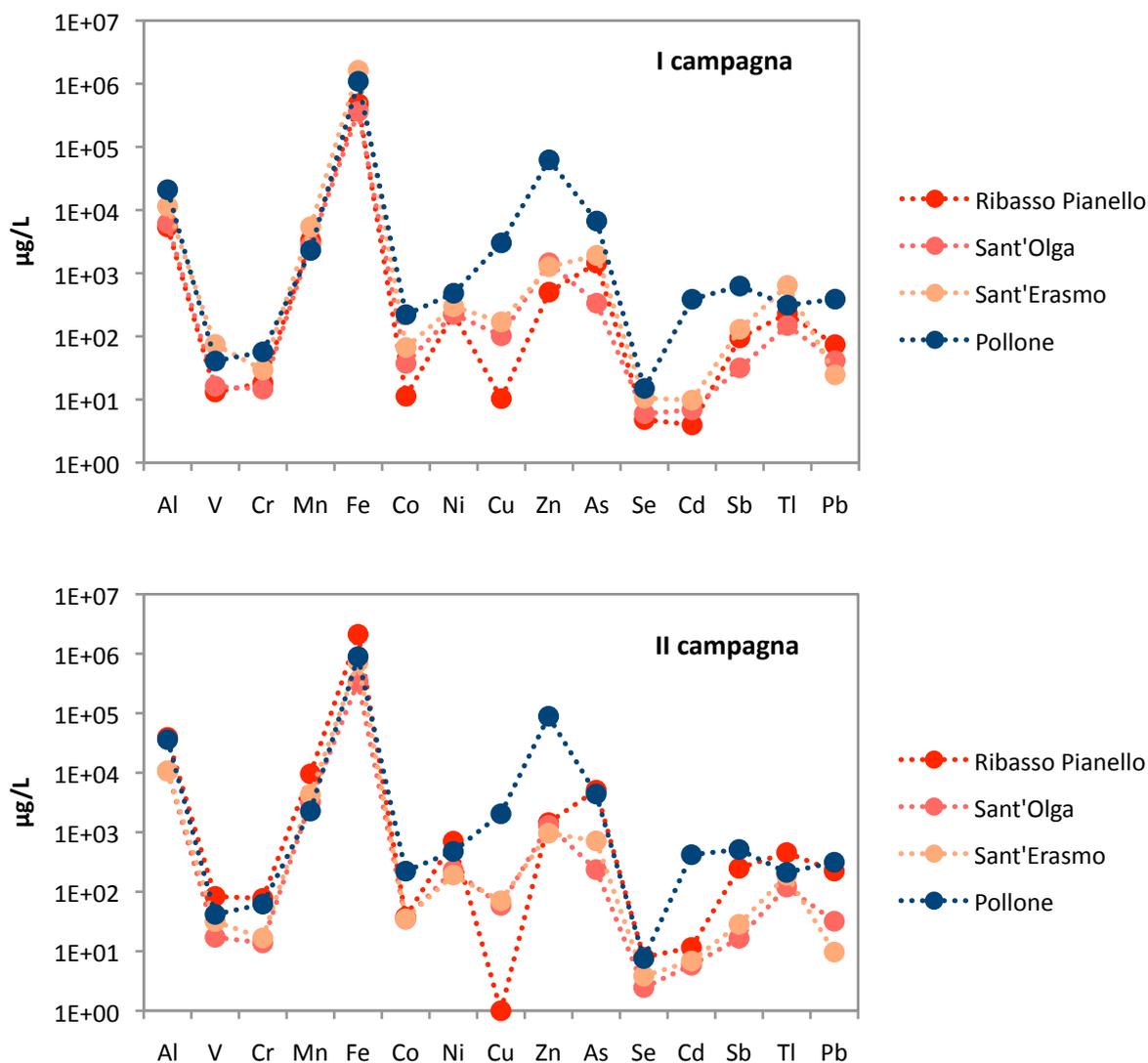


Figura 4.14 – Concentrazioni degli elementi in traccia delle acque dei drenaggi nelle due campagne.

I drenaggi di M.te Arsiccio mostrano una certa variabilità, con i drenaggi Sant'Erasmo e Ribasso Pianello che raggiungono le maggiori concentrazioni di EPT.

Il confronto tra i drenaggi nelle due campagne di campionamento è rappresentato ulteriormente nelle Figure 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20.

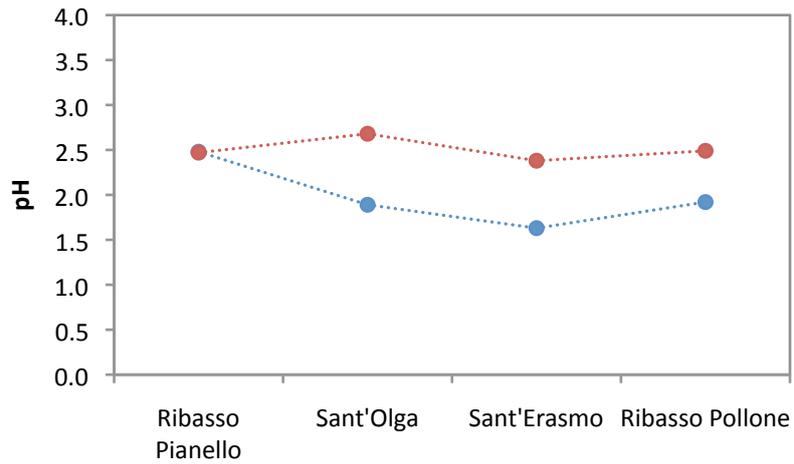


Figura 4.15 – Valori di pH dei drenaggi nelle due campagne. Linea e simboli blu: prima campagna; linea e simboli rossi: seconda campagna.

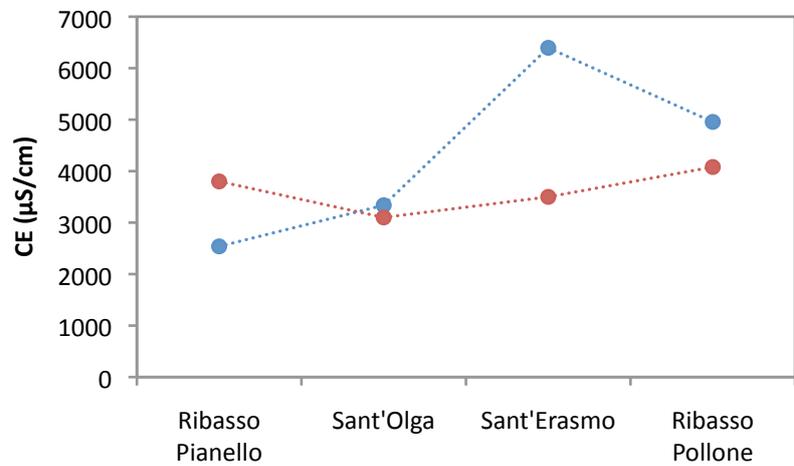


Figura 4.16 – Valori di conducibilità elettrica (CE, µS/cm a 20°) dei drenaggi nelle due campagne. Simboli come in Figura 4.15.

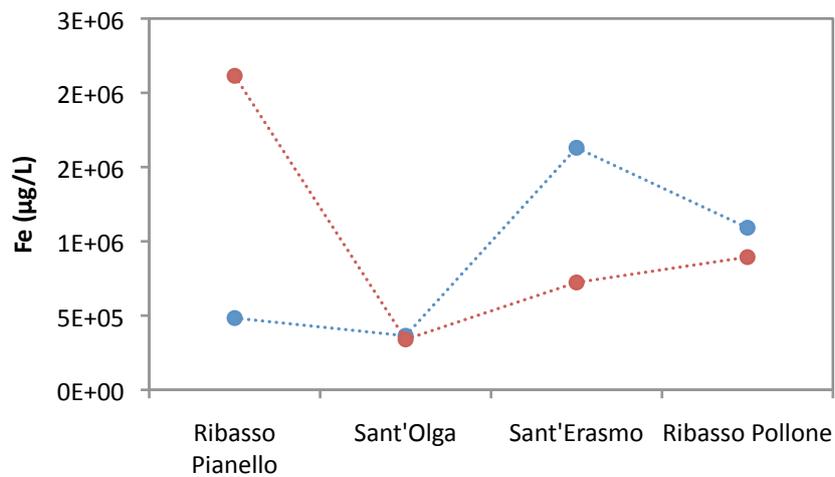


Figura 4.17 – Concentrazioni di Fe (µg/L) dei drenaggi nelle due campagne. Simboli come in Figura 4.15.

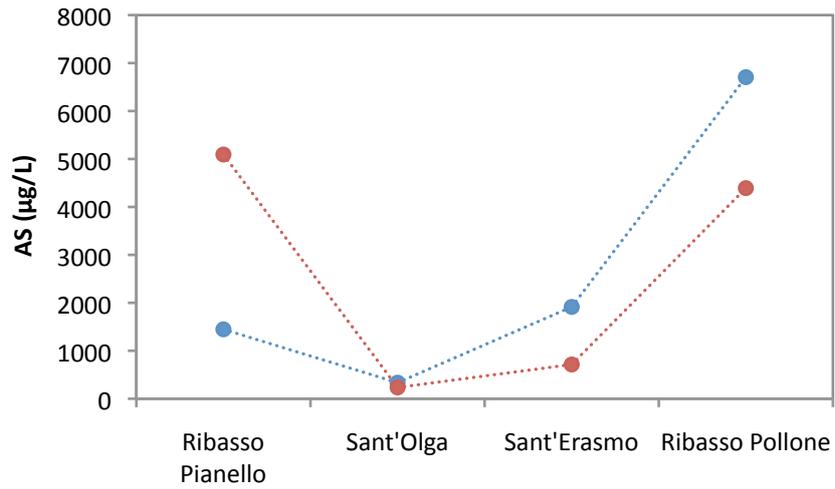


Figura 4.18 – Concentrazioni di As ( $\mu\text{g/L}$ ) dei drenaggi nelle due campagne. Simboli come in Figura 4.15.

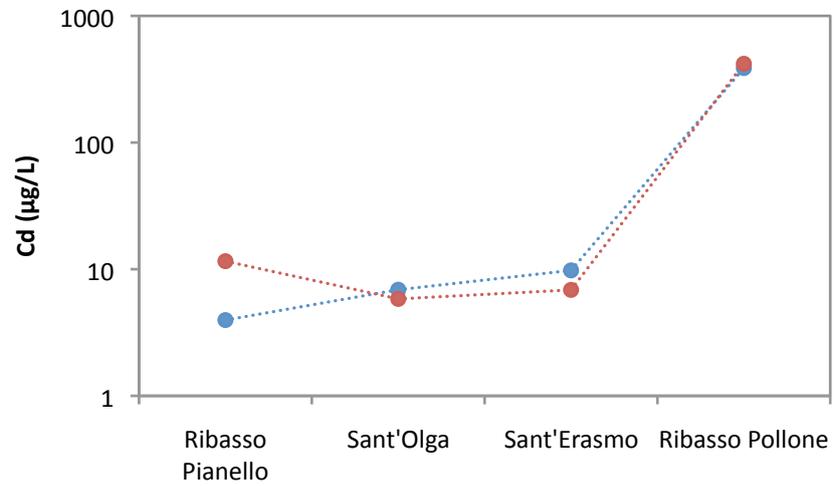


Figura 4.19 – Concentrazioni di Cd ( $\mu\text{g/L}$ ) dei drenaggi nelle due campagne. Simboli come in Figura 4.15.

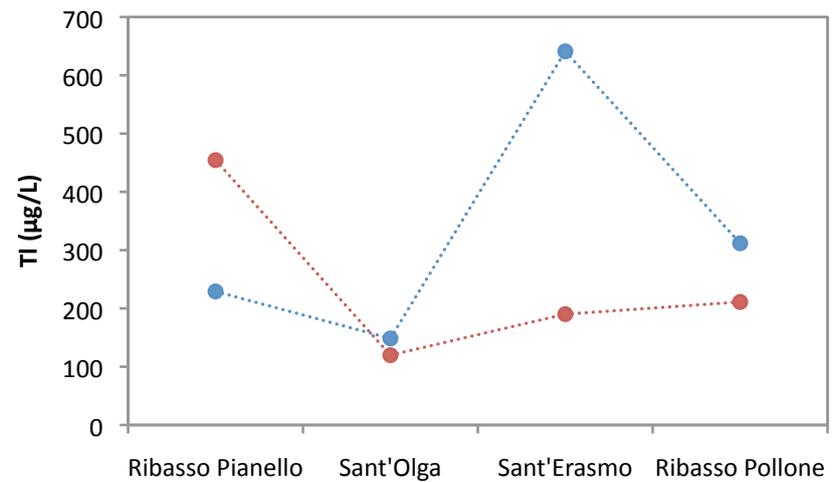


Figura 4.20 – Concentrazioni di Tl ( $\mu\text{g/L}$ ) dei drenaggi nelle due campagne. Simboli come in Figura 4.15.

Il drenaggio della galleria di ribasso del Pollone mostra una certa corrispondenza tra aumento di pH nella seconda campagna e diminuzione di conducibilità ed EPT, ad eccezione del Cd, indicando probabilmente processi di diluizione e/o precipitazione di ossi-idrossidi di Fe e adsorbimento. I drenaggi di M.te Arsiccio mostrano andamenti diversi fra le tre gallerie: il drenaggio Sant’Olga non mostra variazioni significative tra le due campagne; il drenaggio Sant’Erasmus ha valori di pH più basici nella seconda campagna, e conducibilità e concentrazione di EPT minori; il drenaggio Ribasso Pianello non mostra variazioni di pH, ma una maggiore conducibilità nella seconda campagna, associata a concentrazioni notevolmente maggiori di EPT in soluzione. Appare evidente, dunque, che il rilascio di contaminanti da parte dei drenaggi varia in funzione della condizione climatica e idrologica con modalità differenti a seconda delle gallerie. Tale variabilità è da attribuire alla locale situazione geologica e idrogeologica dei siti minerari, ai complessi processi di alterazione della pirite e, probabilmente, alle differenti sorgenti (primarie e secondarie) della contaminazione.

Dai dati della prima campagna 2015, risulta che i drenaggi delle gallerie minerarie sono caratterizzati dalle seguenti quantità di solidi disciolti (densità calcolata delle soluzioni = 1.021 g/cm<sup>3</sup>) (Tabella 4.1):

	<b>mg/kg di soluzione</b>
Ribasso Pianello (VDRPN)	2745
Galleria Sant’Olga (VDOLG)	4684
Ribasso Pollone (VDRPO)	7171
Galleria Sant’Erasmus (VDSRM)	9967

Tabella 4.1 – Solidi disciolti nei drenaggi della prima campagna.

Sinteticamente, i calcoli di speciazione relativi alle due campagne di campionamento indicano che la specie più abbondante nei drenaggi del sistema minerario di M. Arsiccio è SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: da 0.037 moli/L (3483 mg/kg di soluzione) nel drenaggio Sant’Erasmus a 0.013 moli/L (1221 mg/kg di soluzione) alla galleria Ribasso del Pianello. Il Fe(II) varia da un massimo di 0.015 (850 mg/kg di soluzione) nel drenaggio Sant’Erasmus a un minimo di 0.0051 moli/L (282 mg/kg di soluzione) alla uscita della galleria di Ribasso del Pianello. Il Fe(II) all’uscita della Galleria Sant’Olga, infine, è di 0.015 moli/L (850 mg/kg di soluzione).

Per quanto riguarda invece i drenaggi della galleria di Ribasso del Pollone, i calcoli di speciazione sono i seguenti:  $\text{SO}_4^{2-}$ : 0.033 moli/L (3168 mg/kg di soluzione); Fe(II): 0.0097 moli/L (537 mg/kg di soluzione). Il Tl è presente prevalentemente nella forma Tl(I), variabile da  $2.3 \text{ E-}6$  moli/L (0.47 mg/kg di soluzione) al drenaggio del Sant'Erasmus a  $9.7 \text{ E-}7$  (0.2 mg/kg di soluzione) alla galleria di Ribasso del Pianello.

Per quanto riguarda gli stillicidi e le pozze interne alle gallerie (dati 2014), un campione raccolto nella Galleria Sant'Olga (M.te Arsiccio) ha una quantità di solidi disciolti calcolata sulla base del chimismo di 31254 mg/kg di soluzione (densità 1.022). Le specie più abbondanti in soluzione sono:  $\text{HSO}_4^-$ : 0.0868 moli/L (8161 mg/kg di soluzione);  $\text{SO}_4^{2-}$ : 0.0754 (7021 mg/kg di soluzione);  $\text{FeSO}_{4(\text{aq})}$ : 0.0703 moli /L (10340 mg/kg di soluzione);  $\text{H}^+$ : 0.058 moli/L (56.64 mg/kg di soluzione); Fe(II): 0.057 moli/L (3035 mg/kg di soluzione). Il tallio è presente nella forma Tl(I):  $1.8 \text{ E-}5$  (3.63 mg/kg di soluzione);  $\text{TlSO}_4^-$ :  $1.1 \text{ E-}5$  (3.20 mg/kg di soluzione) ed altre specie trascurabili per abbondanza.

I calcoli di speciazione mostrano inoltre che le acque degli stillicidi e delle pozze campionati all'interno della Galleria Sant'Olga sono sovrasature in barite; leggermente sottosature in gesso, idrossido di Fe [ $\text{Fe}(\text{OH})_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ ] e anidrite; sottosature in melanterite, goethite, ematite e ferrihydrite. Sono, inoltre, sottosature in K-jarosite, e quindi hanno la capacità di dissolvere questa fase. Per quanto riguarda le fasi di tallio, gli stillicidi sono sottosaturi in TlCl (cloruro talloso, SI = -4.3) e  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  (SI = -7.3). Le acque del drenaggio Sant'Erasmus hanno caratteristiche in termini di saturazione in fasi solide molto simili a queste. Il drenaggio del S. Olga e Ribasso del Pollone si differenziano rispetto a stillicidi e pozze interne alle gallerie per essere sovrasaturi in idrossidi di Fe. Questa caratteristica di sovrasaturazione è ancora maggiore nelle acque del Pianello (SI ematite = 4.9; SI  $\text{Fe}(\text{OH})_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$  = 3.5; SI magnetite = 1.9; SI goethite = 1.3) indicando che alle condizioni di specie disciolte che caratterizzano generalmente gli stillicidi e alcune delle pozze segue la precipitazione di queste fasi al momento della rimobilizzazione e fuoriuscita dalle gallerie. E' da notare che il drenaggio Ribasso Pianello è anche leggermente sovrasaturato in K-jarosite.

L'analisi dei dati di concentrazione delle specie nei drenaggi ed il loro carico disciolto e le relazioni di dissoluzione/precipitazione tra le fasi stesse danno delle indicazioni preliminari sui trattamenti di bonifica. Infatti, considerando le portate medie dei drenaggi, il trattamento dei reflui implicherebbe lo smaltimento di elevate quantità di residui; senza tener conto della grande variabilità delle concentrazioni di EPT dei drenaggi, anche in funzione delle condizioni climatiche. Alla luce delle osservazioni riportate, una alternativa praticabile sarebbe quella del risanamento

delle gallerie per drenaggio dei corpi idrici residenti ed interventi nelle porzioni delle volte interessate da stillicidi.

Una indagine preliminare nel sistema minerario del Pollone ha evidenziato, infatti, come alcuni tratti della galleria Rosina e della galleria di Ribasso risultino in parte allagate, con livelli di pirite sommersi. Le osservazioni mostrano inoltre la presenza di colonie batteriche in queste acque di ristagno, che accelerano di diversi ordini di grandezza il rilascio e l'ossidazione (Figure 4.21, 4.22 e 4.23).

Il ruolo di queste zone di ristagno di acque estremamente contaminate nelle gallerie in termini di impatto sull'ecosistema esterno sarà evidenziato nel seguito.



Figura 4.21 – Stillicidi dalla volta con pozza di ristagno di acque contaminate (Miniera del Pollone, livello Rosina).

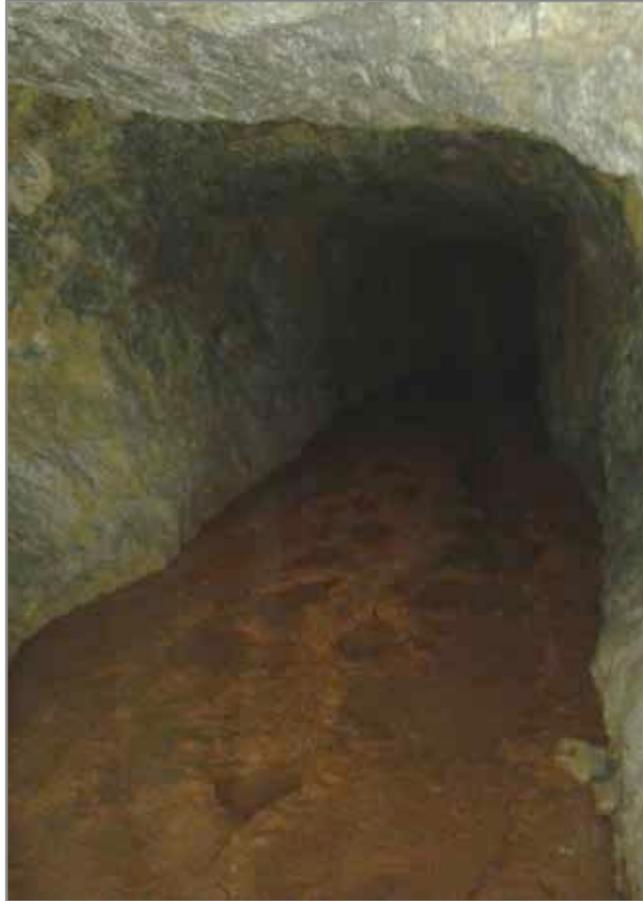


Figura 4.22 – Accumulo di precipitati (in prevalenza idrossidi di Fe) nelle gallerie minerarie (Miniera del Pollone, livello Rosina).



Figura 4.23 – Galleria parzialmente allagata con acque acide ristagnanti a diretto contatto con la mineralizzazione a pirite (Miniera del Pollone, livello Rosina).

#### 4.2 Dispersione della contaminazione all'ecosistema: drenaggi, acque superficiali e sorgenti

Gli idrossidi di ferro che si formano per precipitazione dalle acque contaminate e vanno a costituire il sedimento hanno un ruolo importante nel regolare il destino di una serie di EPT per processi di adsorbimento sulla loro superficie, rimuovendoli dalle acque e limitandone dunque la dispersione. Questi processi sono principalmente regolati dalla natura dell'idrossido di Fe stesso, dalla composizione chimica dell'acqua e dal pH. Come è stato illustrato, sia all'interno delle gallerie minerarie che dal momento della fuoriuscita dei drenaggi acidi si ha formazione di precipitati costituiti prevalentemente da idrossidi di Fe amorfi (denominati HFO, *Hydrous Ferric Oxide*).

Poiché il chimismo dei sedimenti ha la memoria delle interazioni con le acque dalle quali si sono formati e con cui sono entrati in contatto nel tempo, il confronto tra la loro composizione effettiva e quella calcolata a partire dal chimismo dell'acqua al momento del campionamento può fornire indicazioni sulla evoluzione della contaminazione, utili anche nel contesto degli interventi di bonifica.

Tra gli EPT controllati dalla precipitazione e dagli scambi acqua-idrossidi di ferro l'arsenico è quello che maggiormente risente del fenomeno. Infatti, la superficie degli idrossidi di Fe al contatto con l'acqua ha un accumulo di cariche positive, e l'arsenico in acqua forma complessi con carica negativa: questi vengono attratti sulla superficie dell'idrossido e trattenuti. Per questo motivo l'evoluzione della contaminazione nelle acque dei drenaggi effluenti dalle gallerie è stata tracciata utilizzando la concentrazione di Fe misurata nel sedimento e quella dell'As misurata nell'acqua al momento della seconda campagna. In particolare, il processo è stato quantificato per il drenaggio acido e sedimenti corrispondenti campionati alla galleria di ribasso del Pollone; è stato applicato un modello che tiene conto della complessazione sulla superficie degli HFO [ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , ferrihydrite] da parte delle specie dell'arsenico. La reazione di complessazione considera la presenza di siti di adsorbimento deboli (HFO\_w) e forti (HFO\_s) sulla superficie di HFO; nel caso di arsenico sono stati considerati solo siti di adsorbimento deboli e le seguenti specie:  $\text{HFO}_w\text{O}^-\text{HAsO}_4^{-3}$ ,  $\text{HFO}_w\text{HAsO}_4^-$ ,  $\text{HFO}_w\text{H}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{HFO}_w\text{H}_2\text{AsO}_3$  tenendo conto del potenziale della superficie in funzione della forza ionica (chimismo) della soluzione e della carica della superficie stessa. Nel caso del drenaggio di ribasso del Pollone è stata utilizzata la concentrazione di Fe totale misurata nei sedimenti e, appunto, la concentrazione di As ed il chimismo del drenaggio misurato nella seconda campagna. Il calcolo mostra che il sedimento di HFO al ribasso del Pollone dovrebbe contenere circa 1170 mg/kg di As, una quantità maggiore di quanto effettivamente misurato (circa 670 mg/kg). Ciò implica che il drenaggio ha una concentrazione di As più elevata rispetto a quello

dell'acqua con cui è mediamente in contatto il sedimento. E' da notare che durante un campionamento pregresso e antecedente le due campagne è stata misurata una concentrazione di As nel drenaggio della galleria di ribasso del Pollone di circa 1100 µg/L, inferiore quindi al dato della seconda campagna (4392 µg/L) usato nel calcolo. Dalle osservazioni sulle variazioni osservate tra le due campagne e dai risultati delle relazioni tra As nei drenaggi e Fe-As nei sedimenti si conclude che i drenaggi stessi rilasciano apporti variabili di contaminanti all'ecosistema superficiale; in particolare, usando la concentrazione di As come tracciante, la concentrazione di EPT negli effluenti della galleria di ribasso del Pollone sarebbe mediamente inferiore rispetto a quanto misurato nella seconda campagna (e a maggior ragione nella prima). Una possibile spiegazione riguarda le dinamiche interne alle gallerie in risposta a precipitazioni intense, come nel caso delle due campagne, che rimobilizzerebbero i corpi idrici fortemente contaminati residenti nelle gallerie stesse. Questo può essere esteso agli altri drenaggi, ed ha implicazioni sia sull'impatto ambientale che sui metodi di bonifica: infatti, un impianto di trattamento degli effluenti all'uscita dei drenaggi richiederebbe un attento studio di queste dinamiche per una corretta configurazione, e sarebbe comunque soggetto a rendimenti variabili. Alla luce di questi dati e delle altre evidenze esposte in questa relazione sarebbe più idoneo intervenire per il risanamento all'interno delle gallerie stesse. Questo argomento sarà comunque ripreso e sintetizzato ulteriormente nel seguito ed ampliato nella relazione finale. E' da sottolineare che, in ogni caso, la precipitazione degli idrossidi di Fe all'interno ed all'uscita delle gallerie (Figura 4.24) determina comunque un abbattimento della contaminazione delle acque per molti EPT. Parte di questi idrossidi vengono trasportati meccanicamente dal corso d'acqua e disperdono nell'ecosistema gli EPT trattenuti sulla loro superficie, in particolare nel corso di eventi di piena (Figura 4.25).

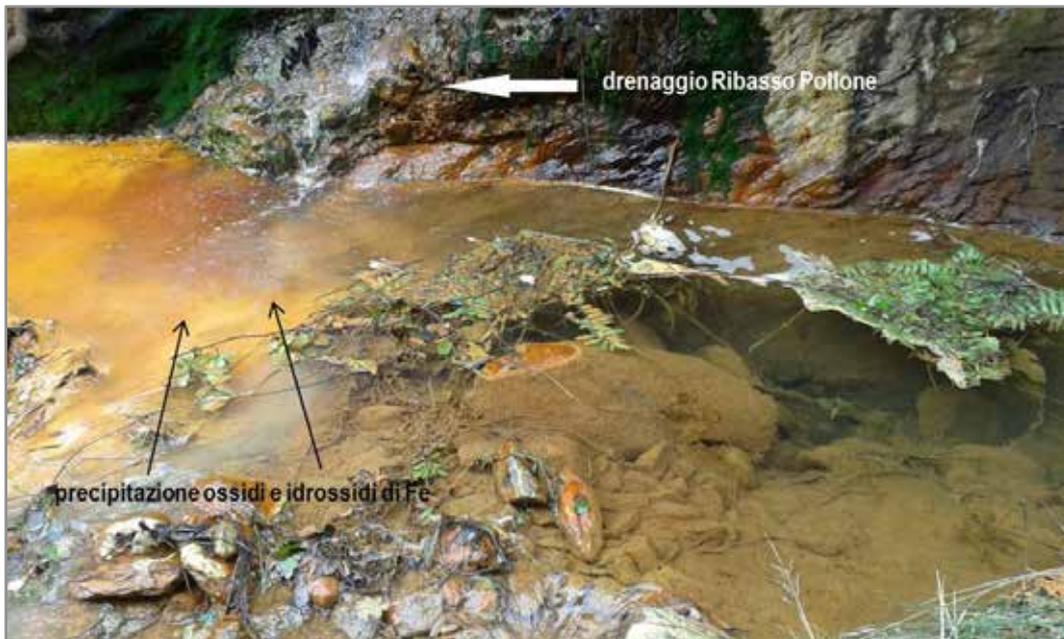


Figura 4.24 – Immissione delle acque di drenaggio della galleria Ribasso del Pollone nelle acque del Torrente Baccatoio. Si notano gli effetti della formazione di colloidali e precipitati di idrossidi di Fe per la repentina variazione di pH alla immissione ( $\text{pH} \approx 2.5$  per i drenaggi e  $\text{pH} \approx 7$  per l'acqua del torrente). La precipitazione di idrossidi rende torbida l'acqua.



Figura 4.25 – Trasporto solido durante un evento di pioggia intenso (l campagna di campionamento; ponte a valle sorgente Molini di Sant'Anna).

E' inoltre possibile che la precipitazione di idrossidi di Fe non sia confinata alle sole zone di immissione nel torrente dei drenaggi, ma continui, anche se a scala minore, lungo il corso d'acqua stesso. Questo materiale si distribuisce sia lungo l'alveo attivo che, nel caso di esondazioni, nei

suoli e sedimenti circostanti l'alveo. Il sedimento stesso diviene quindi una potenziale sorgente secondaria di contaminazione.

#### *4.2.1. Modello idrogeochimico*

Il deflusso idrico del Torrente Baccatoio è alimentato da una serie di apporti di varia natura, aventi caratteristiche idrogeochimiche relativamente o, in taluni casi, marcatamente diverse tra di loro determinandone sia una forte variabilità nello spazio (differenti settori del bacino), sia una marcata variazione nel tempo (breve, medio e lungo periodo). Il carattere dinamico che contraddistingue i corsi d'acqua in genere, ed in particolare i torrenti, è quindi, da un punto di vista idrogeochimico, particolarmente evidente nel bacino del T. Baccatoio.

L'elaborazione di un modello idrogeochimico preliminare si basa essenzialmente sulle due campagne di campionamento acque (Figura 4.26).

Dal diagramma ternario  $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl}$  (Figura 4.27A) si osserva per le acque del T. Baccatoio un allineamento lungo l'asse  $\text{HCO}_3\text{-SO}_4$ , che unisce i punti rappresentativi delle sorgenti presenti nel settore a monte (nelle quali  $\text{HCO}_3$  rappresenta l'anione principale) con i drenaggi minerari per i quali l'anione principale è costituito da  $\text{SO}_4$ . Un simile andamento evidenzia come i vari contributi idrici e/o processi chimico-fisici determinino una variazione del rapporto  $\text{HCO}_3/\text{SO}_4$ , lasciando inalterato il contenuto in Cl che mostra dunque comportamento conservativo. A questo quadro generale fanno eccezione i campioni del T. Baccatoio prelevati in prossimità della foce (VTAUR e VTMAR), in cui si nota un evidente arricchimento in ione cloruro dovuto al miscelamento con acqua di mare.

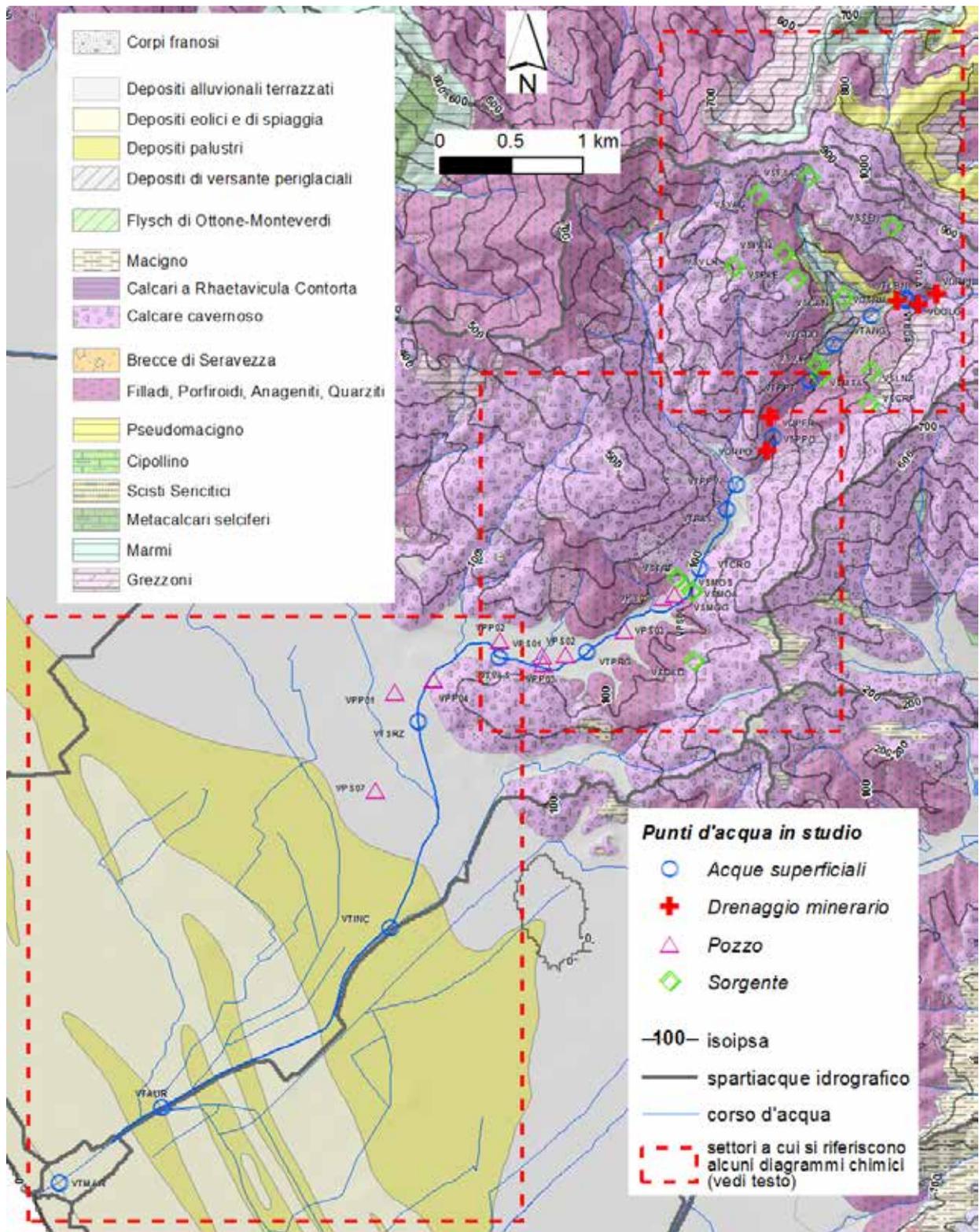


Figura 4.26 – Ubicazione dei punti d’acqua esaminati e litologie in affioramento (litologie da *Carta Geologica della Regione Toscana alla scala 1:10.000 - Continuum Territoriale* <http://www.regione.toscana.it/-/carta-geologica>, semplificate)

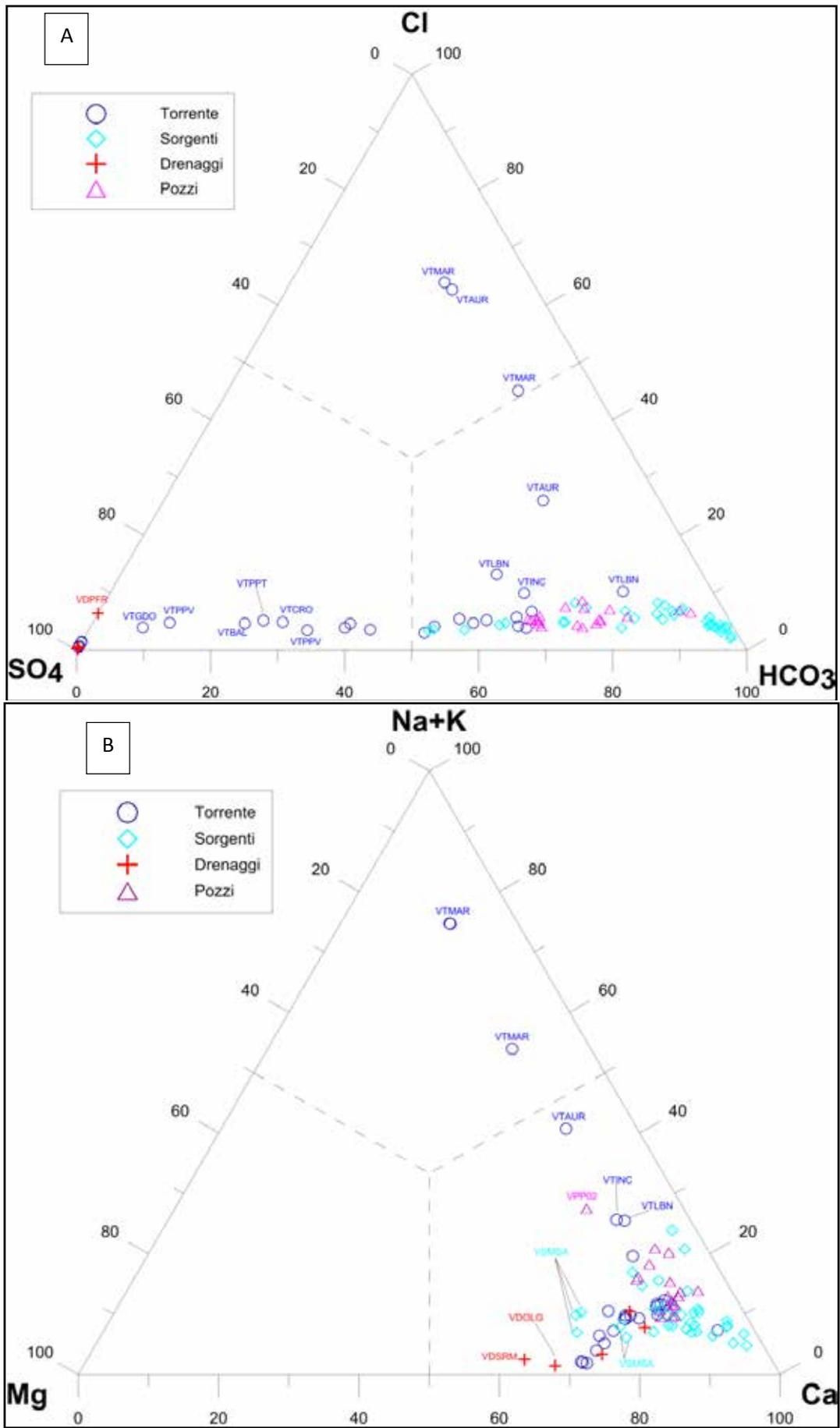


Figura 4.27 – Diagrammi triangolari anioni (A) e cationi (B) principali

Il diagramma ternario (Na+K)-Ca-Mg evidenzia come tutti i campioni analizzati (ad esclusione di VTAUR e VTMAR) presentino il Ca come catione principale (Figura 4.27B). Tra le sorgenti è presente una certa variabilità nel rapporto Mg/Ca, essenzialmente da attribuire alle diverse litologie con cui le acque interagiscono. L'osservazione di questo diagramma evidenzia inoltre come i campioni della sorgente Molini di Sant'Anna (VSMSA) ed alcuni del T. Baccatoio siano distribuiti verso i punti rappresentativi dei drenaggi minerari. Si nota inoltre l'arricchimento in Na e K dei campioni VTAUR e VTMAR dovuto all'ingresso di acqua di mare

Al fine di individuare e descrivere le varie componenti idriche e le loro interazioni lungo il bacino, sono stati utilizzati dei parametri in grado di caratterizzare i vari apporti al torrente. In tal senso sono stati selezionati i parametri Mg/Ca, SO<sub>4</sub>, Tl, Sr e la loro comparazione viene di seguito trattata in riferimento ai vari settori del bacino del Baccatoio (vedi riquadri tratteggiati in Figura 4.26), procedendo da monte verso mare. Per la sorgente Molini di Sant'Anna (VSMSA) oltre a quelle relative alle due campagne, nei vari diagrammi sono state inserite le analisi eseguite nel corso di di campionamenti aggiuntivi.

Nel settore montano del bacino (Figura 4.28), attraverso i diagrammi delle Figure 4.29-4.31 si possono evidenziare i seguenti aspetti principali:

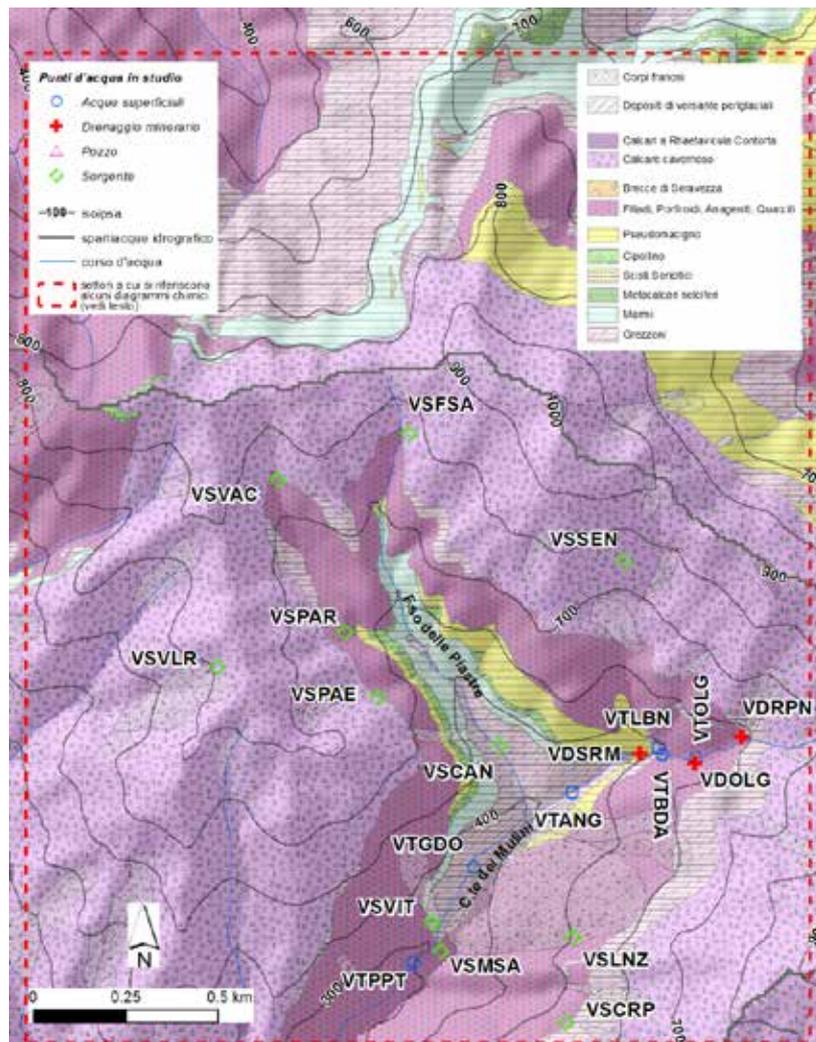


Figura 4.28 – Ubicazione dei punti d’acqua esaminati nella parte alta del Bacino del Baccatoio e litologie in affioramento (litologie da *Carta Geologica della Regione Toscana alla scala 1:10.000 - Continuum Territoriale* <http://www.regione.toscana.it/-/carta-geologica>, semplificate).

1. le sorgenti VSPAE, VSVLR, VSPAR, VSVAC, VSFSA, VSEEN sono rappresentative di una circolazione idrica nel complesso idrogeologico del Calcare cavernoso, affiorante su tutta la zona di crinale ed in gran parte limitato verso il basso dal complesso filladico di scarsa permeabilità. Queste acque sorgive risultano relativamente poco mature e caratterizzate dai più bassi tenori in solfati e stronzio, il più basso rapporto Mg/Ca e da un contenuto in tallio estremamente basso;
2. le sorgenti VSCAN, VSVIT, VSLNZ, VSCRIP, VSMSA possono ritenersi rappresentative di una circolazione idrica ipogea che interessa prevalentemente la formazione calcareo-dolomitica dei Grezzoni, anche se probabilmente con diversi tempi di residenza e possibili apporti da acque infiltrate dalla formazione dei Marmi (VSCAN, VSVIT e VSMSA), del Calcare cavernoso (VSLNZ e VSCRIP) o di materiali rimaneggiati (come nel caso della VSLNZ, che si colloca ai margini di un corpo di frana). Rispetto alle sorgenti di cui al precedente punto queste acque

mostrano un rapporto Mg/Ca leggermente più elevato, ascrivibile alla matrice dolomitica con cui almeno in parte interagiscono, e maggiori contenuti in solfati e tallio (quest'ultimo comunque sempre minore di 0.1 µg/L). Queste caratteristiche possono indicare un processo di interazione delle acque con le rocce mineralizzate presenti nell'acquifero, o il ruolo di una componente originata dai drenaggi minerari (VTOLG, VTBDA, VTANG, VTGDO) e che va a mescolarsi, con minimi apporti, al deflusso di base dei sistemi di circolazione drenati dalle sorgenti;

3. le acque superficiali campionate a monte della sorgente Molini di Sant'Anna (VSMSA) sono fortemente condizionate dai drenaggi acidi di miniera; ciò ad eccezione del campione VTLBN rappresentativo di un piccolo rivolo in destra idrografica del Canale dei Mulini (Figura 4.28). Sebbene con modalità differenti in funzione del periodo di campionamento, le acque del torrente VTOLG, VTBDA, VTANG, prelevate poco a valle dei drenaggi acidi VDRPN, VDOLG, VDSRM, sono interessate da un processo di diluizione prima di raggiungere la zona delle sorgenti VSVIT e VSMSA. Infatti, il campione VTGDO mostra un decremento di tutti i parametri considerati (Figure 4.29-4.31). La diluizione risulta ben più accentuata nella prima campagna, quando le piogge significative verificatesi nella zona hanno agito in maniera diretta su questo processo. Dai diagrammi è infine evidente, come già sottolineato in precedenza, come il torrente nel punto di prelievo VTPPT (immediatamente a valle della sorgente Molini di Sant'Anna) risulti ulteriormente diluito rispetto al campione VTGDO, grazie alle acque provenienti dalla sorgente VSVIT, ma soprattutto dallo scarico della sorgente VSMSA (vedi in particolare i diagrammi di Figura 4.31)

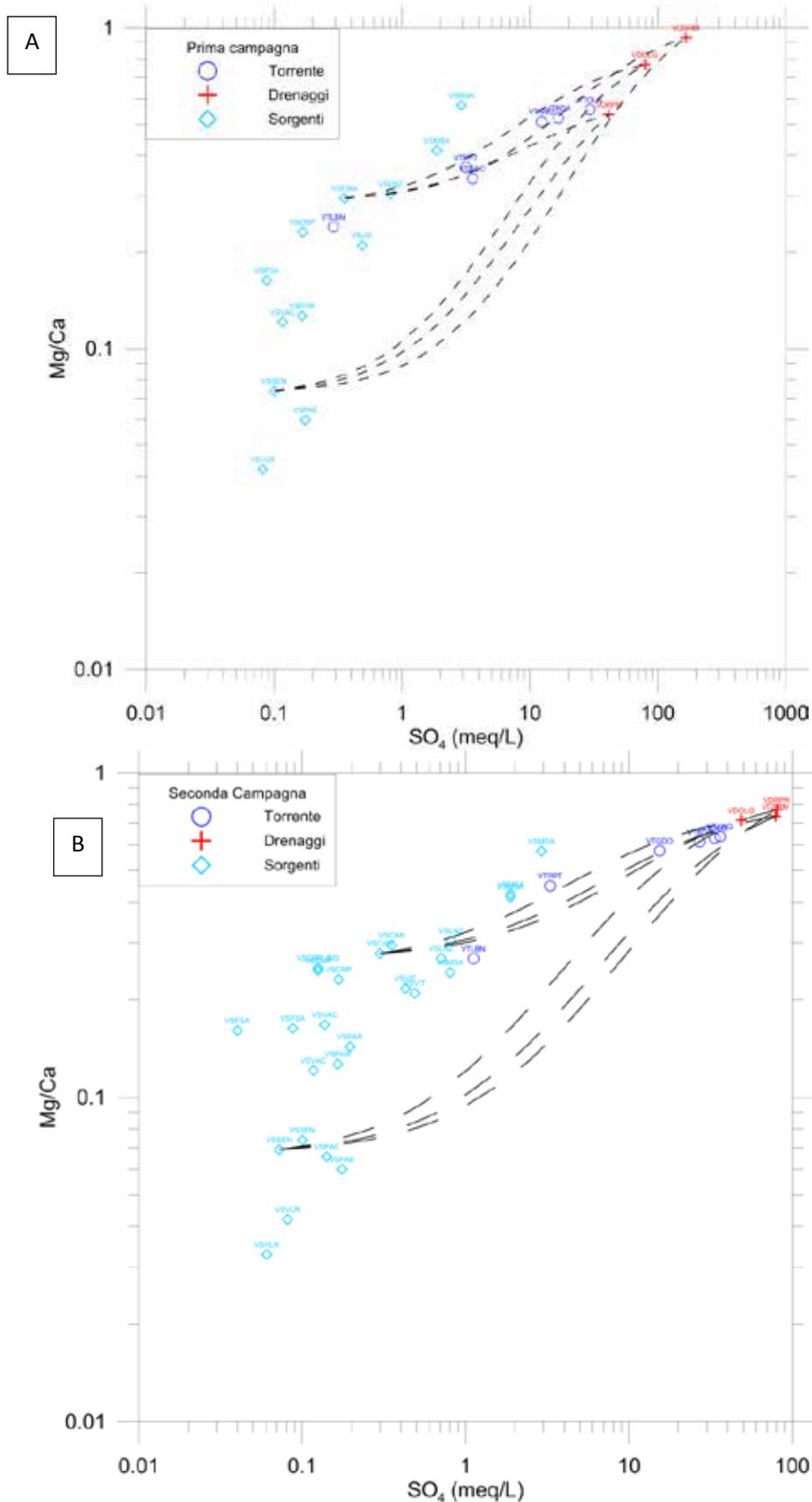


Figura 4.29 – Diagramma Mg/Ca vs SO<sub>4</sub> relativo ai punti d’acqua della parte montana (Figura 4.28) per la prima (A) e seconda (B) campagna (le linee sono rappresentative di possibili miscele binarie tra i termini indicati (vedi testo)).

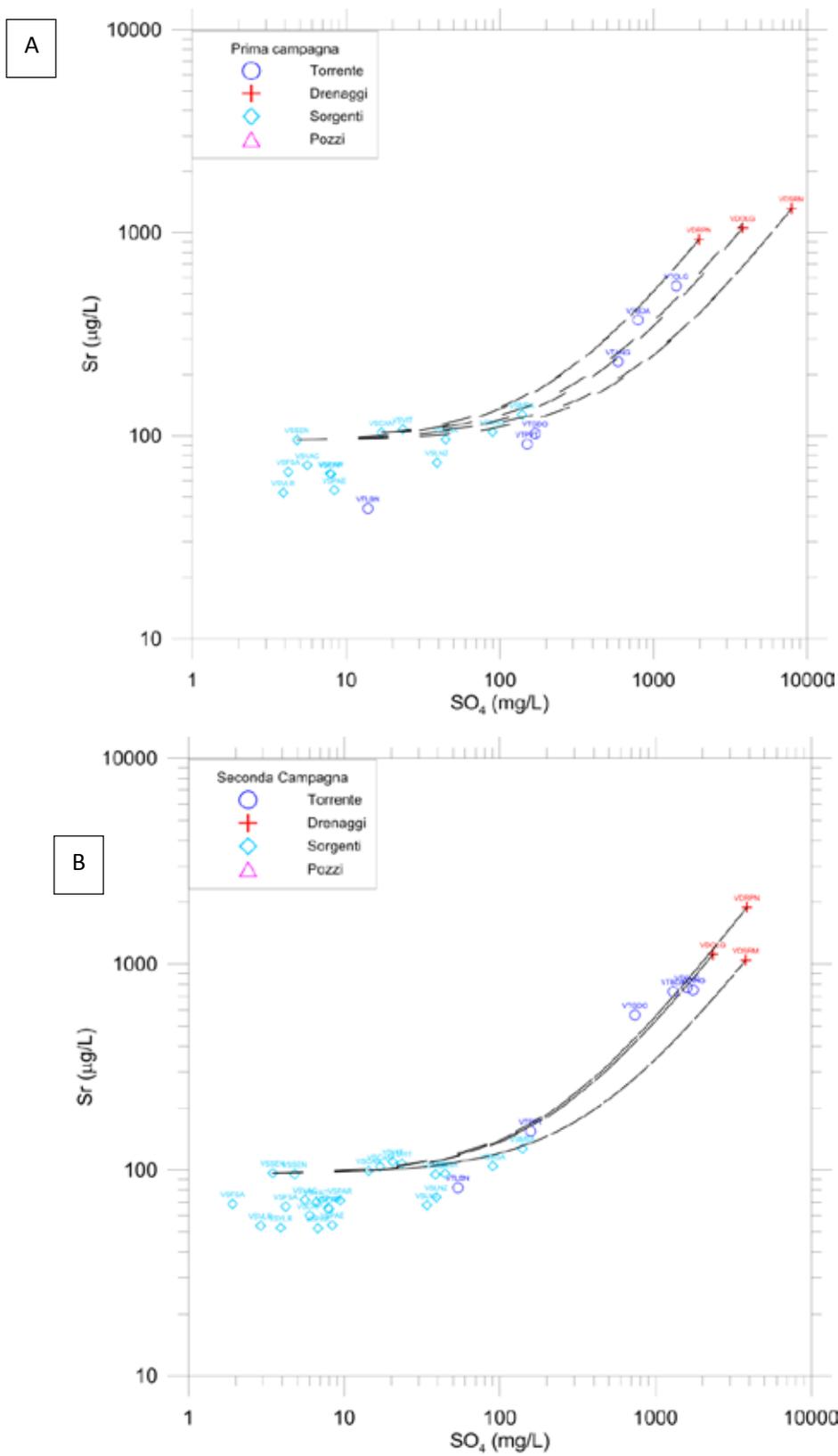


Figura 4.30 – Diagramma Sr vs SO<sub>4</sub> relativo ai punti d'acqua della parte montana (Figura 4.28) per la prima (A) e seconda (B) campagna (le linee sono rappresentative di possibili miscele binarie).

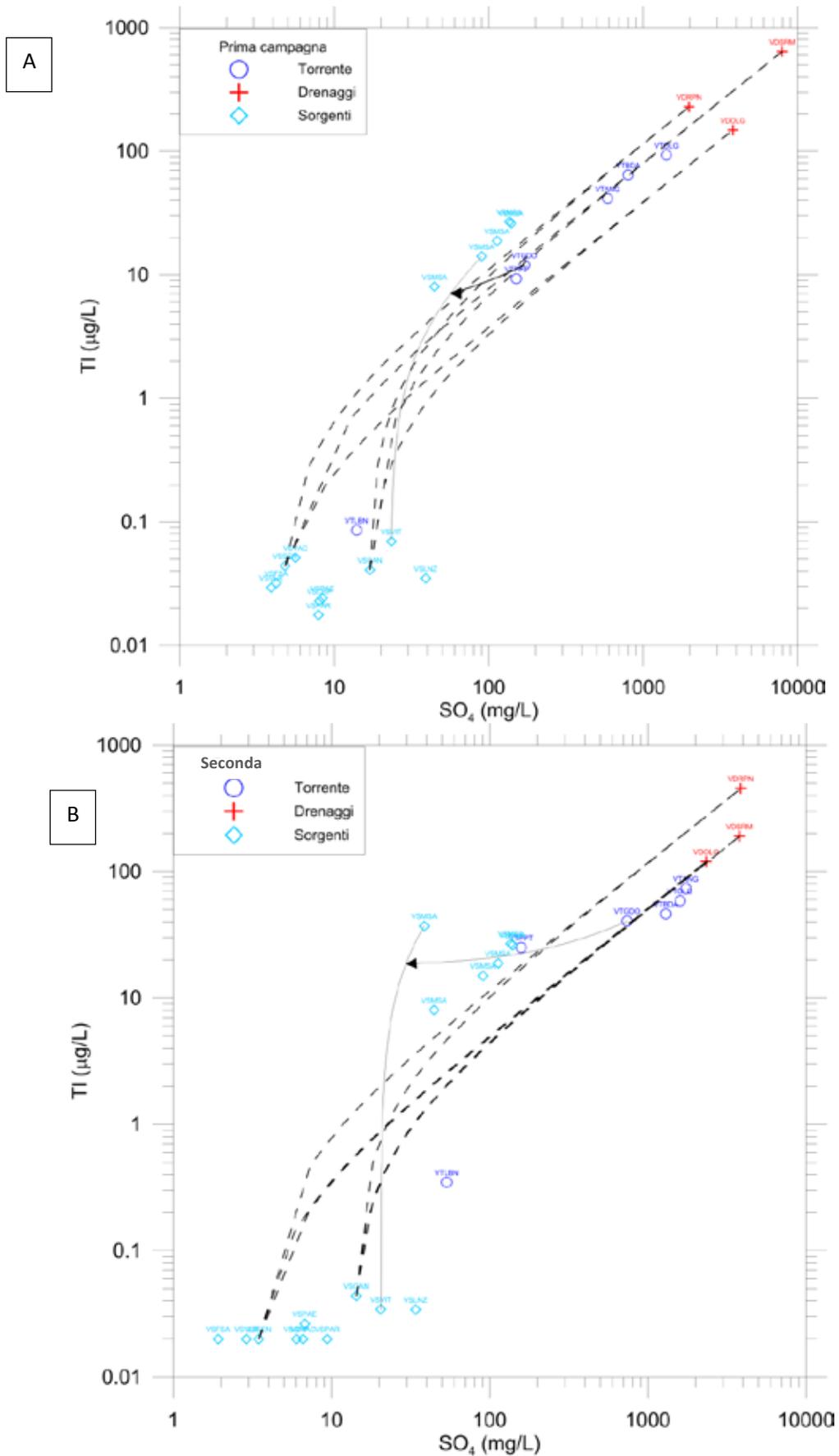


Figura 4.31 – Diagramma TI vs  $\text{SO}_4$  relativo ai punti d'acqua della parte montana (Figura 4.28) per la prima (A) e seconda (B) campagna (le linee sono rappresentative di possibili miscele binarie).

Nel settore medio del bacino (Figura 4.32), attraverso i diagrammi delle Figure 4.33-4.35 si individuano i seguenti aspetti principali:

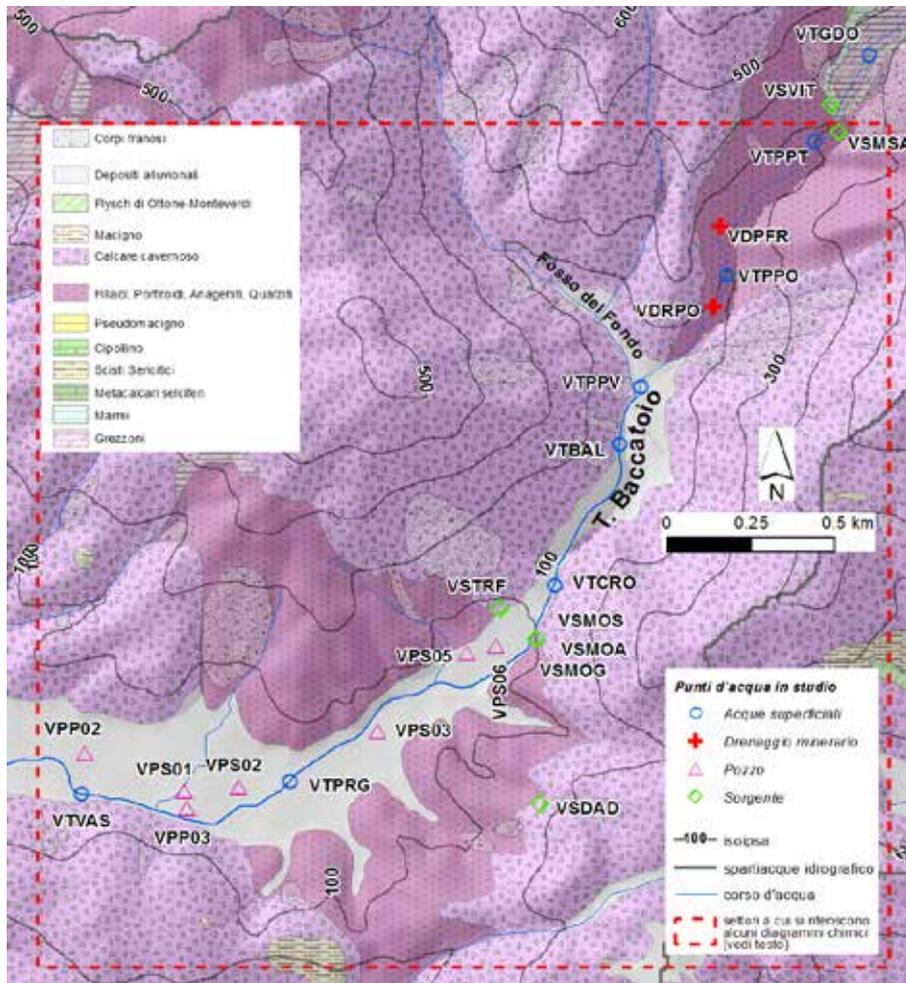


Figura 4.32 – Ubicazione dei punti d’acqua esaminati nella parte media del bacino del Torrente Baccatoio e litologie in affioramento (litologie da *Carta Geologica della Regione Toscana alla scala 1:10.000 - Continuum Territoriale* <http://www.regione.toscana.it/-/carta-geologica>, semplificate).

1. procedendo verso valle rispetto alla immissione delle acque della sorgente dei Molini, le acque del torrente stesso risultano nel punto di prelievo VTPPV nuovamente più concentrate in tallio e solfati, e in misura minore in stronzio, per l’influenza dei drenaggi della Miniera del Pollone (VDPFR e VDRPO). Particolarmente importante sembra essere il contributo in TI del drenaggio VDRPO che determina un significativo incremento in concentrazione di tale elemento nel Torrente Baccatoio, nel passaggio dal punto di prelievo VTPPO al punto VTPPV (Figure 4.35);
2. nelle stazioni VTBAL e VTCRO si ha un modesto processo di diluizione. Questo in primo luogo è verosimilmente da attribuire all’ingresso delle acque del Canale di Fondo (Figura 4.32), ma questo non sembra essere il solo contributo. Infatti, tra VTBAL e VTCRO si hanno possibili

apporti laterali da parte di acque sotterranee circolanti nel complesso del Calcere cavernoso, che sul fondo valle andrebbero a travasare nel sub-alveo/alveo del torrente;

3. un decremento delle concentrazioni in solfati e tallio, ma anche del rapporto Mg/Ca, caratterizza il tratto di torrente tra il punto VTCRO ed i punti VTPRG e VTVAS. A valle di VTCRO entrano nel torrente le acque sorgive di VSTRF, VSMOS e VSMOA (Figura 4.32) che hanno un effetto di diluizione, ma questa non sembra essere la sola causa del fenomeno osservato. Come evidenziato particolarmente dallo stronzio (Figura 4.34), ma anche dagli altri parametri (Figure 4.33 e 4.35), le variazioni significative osservate richiedono il coinvolgimento di un'acqua tipo la VSMOG (sorgente Moresco Galleria), la quale però non scarica direttamente in torrente. Come meglio deducibile dalle curve di mescolamento riportate nelle Figure 4.33-4.35, le caratteristiche delle acque del torrente nei punti VTPRG e VTVAS possono essere giustificate da un processo di mescolamento a tre componenti, VTCRO-VSTRF-VSMOG. In questa ipotesi, il contatto tra il Calcere cavernoso e le sottostanti litologie filladiche scarsamente permeabili (Figura 4.32), oltre a determinare l'origine delle sorgenti Tre Fontane (VSTRF) e Moresco (VSMOS, VSMOA e VSMOG), sul fondo valle va a costituire il livello di base di scarico del deflusso idrico ipogeo ospitato nel Calcere cavernoso, il quale in parte va a travasare nei depositi alluvionali e successivamente nel sub-alveo/alveo del torrente;
4. le sorgenti Moresco (VSMOA, VSMOS e VSMOG), come visto al precedente punto coinvolte nella diluizione delle acque del torrente, benché siano tutte molto vicine tra di loro, evidenziano caratteristiche chimiche diverse, sia in termini di costituenti principali (es. Ca e Mg), sia in termini di elementi in traccia (Sr e Tl). La concentrazione in Tl delle sorgenti VSMOA e VSMOS è di circa 10 volte maggiore rispetto a quella della sorgente VSMOG, mentre quest'ultima presenta una concentrazione di Sr circa 10 volte maggiore rispetto a quella delle sorgenti VSMOA e VSMOS. Stando ai risultati di prove di tracciamento eseguite in passato (fonte VEA S.p.A.), queste ultime due sorgenti possono ricevere un contributo dal torrente nel tratto a monte delle stesse, di conseguenza l'origine del Tl in queste acque sorgive può esser dovuto alle acque del Baccatoio (VTBAL, VTCRO; Figura 4.35). Tuttavia, sulla base dei valori di conducibilità elettrica monitorati in continuo con sonde di acquisizione automatica, l'influenza del torrente sulla sorgente VSMOA non sembra però così evidente. L'origine del tallio in queste sorgive rimane una questione aperta, come rimangono da comprendere le motivazioni che rendono VSMOG diversa dalle VSMOA e VSMOS. Ciò che risulta evidente è la presenza nella sorgente VSMOG di traccianti (es. Sr, Li, ma anche una maggiore concentrazione in

solfati) indicativi di un contributo proveniente da una componente calcio-solfatica verosimilmente all'interno della formazione del Calcare cavernoso;

5. i vari pozzi campionati in questo settore (Figura 4.32) intercettano acque anche marcatamente diverse nei vari casi, in funzione dei rapporti in cui entrano in gioco nei sedimenti alluvionali le componenti "acqua del torrente" e "acque di travaso dal Calcare cavernoso", di cui si è trattato al precedente punto 3. Il pozzo profondo VPP02 (66 metri), verosimilmente attestato nel substrato roccioso costituito da Calcare cavernoso, appare intercettare un circuito indipendente dalle acque del torrente, viste le sue caratteristiche idrogeochimiche del tutto simili a quelle della sorgente Tre Fontane (VSTRF). Per le acque intercettate dai pozzi VPS05 e VPS06 sembra chiara una loro origine da un mescolamento, in proporzioni piuttosto simili, tra le acque del torrente e le acque di travaso da Calcare cavernoso. Ciò è particolarmente evidente per le maggiori concentrazioni in TI (comunque al di sotto dei valori di soglia per le acque sotterranee) che caratterizzano questi due pozzi. Per gli altri pozzi (VPS03, VPS02, VPS01 e VPP03) i dati suggeriscono un contributo principale dal travaso da Calcare cavernoso e apporti del tutto secondari dal torrente. I diagrammi di Figura 4.34 mostrano come questi pozzi si contraddistinguano per una concentrazione in Sr significativamente maggiore rispetto a quella di tutti gli altri pozzi. In particolare, si identifica un grossolano allineamento verso il punto rappresentativo della sorgente VSMOG, che suggerisce il contributo idrico crescente di una componente con caratteristiche chimiche simili a questa sorgente.

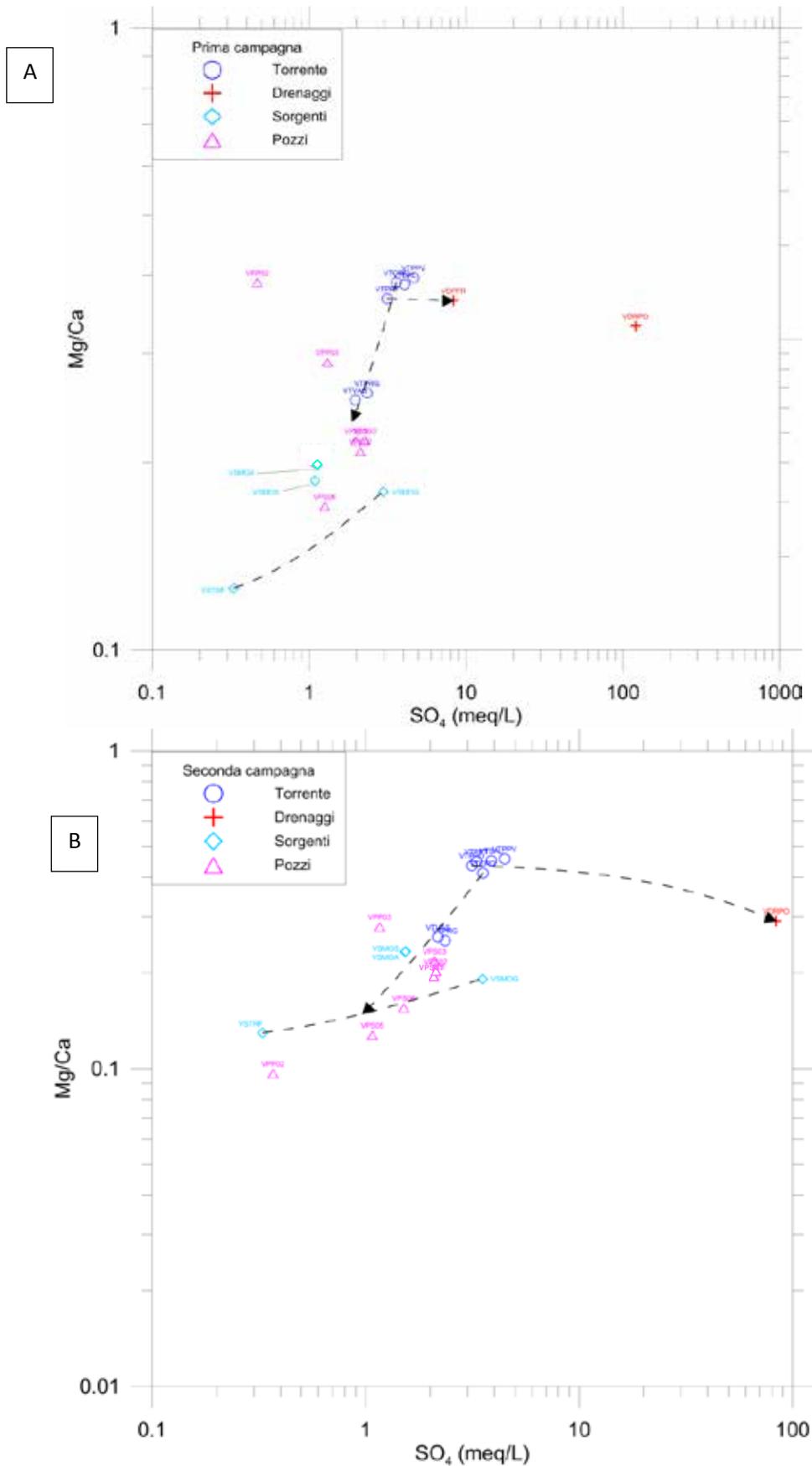


Figura 4.33 – Diagramma Mg/Ca vs SO<sub>4</sub> relativo ai punti d'acqua della parte media del bacino (Figura 4.32) per la prima (A) e seconda (B) campagna (le linee sono rappresentative di possibili miscele binarie).

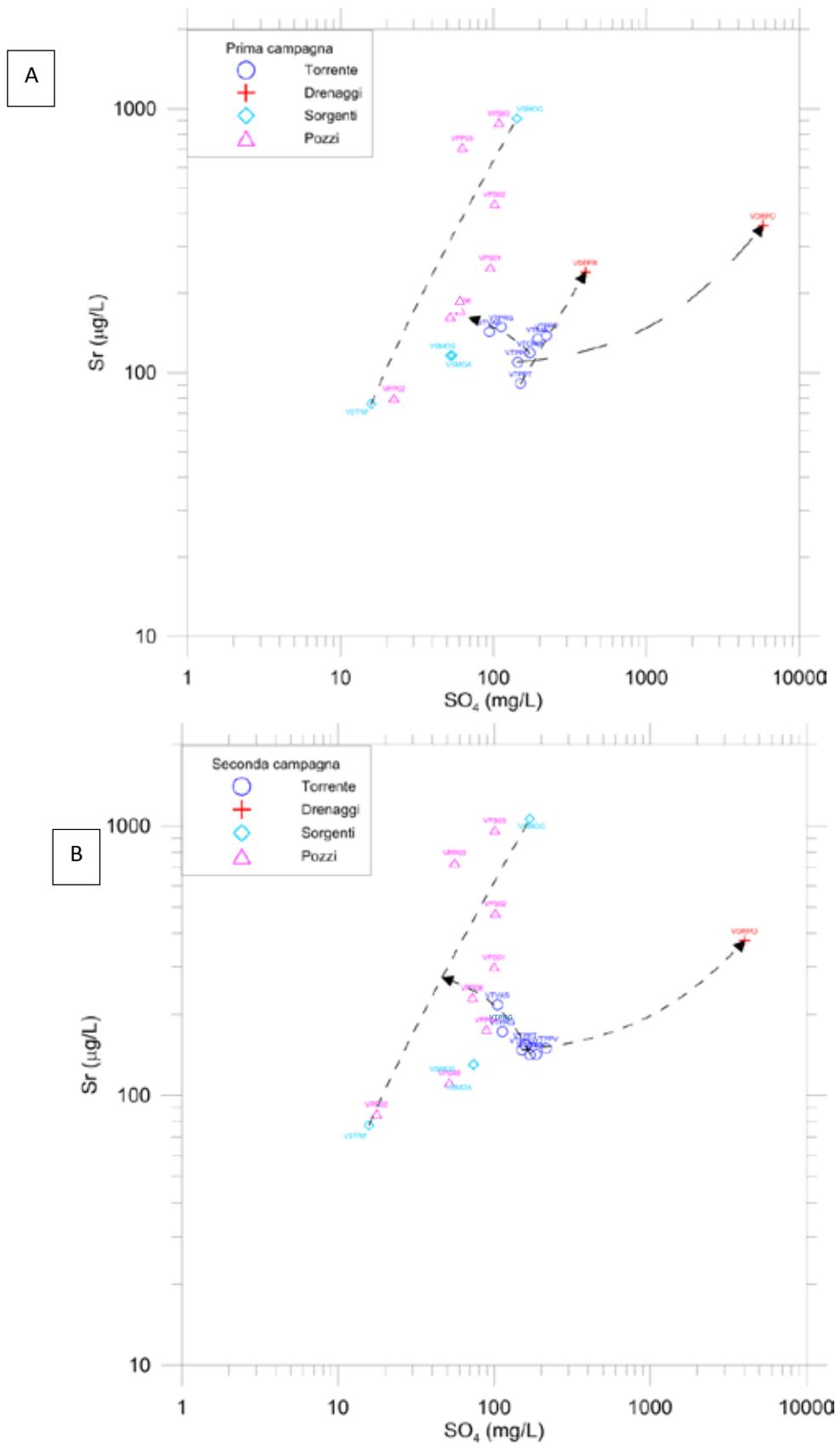


Figura 4.34 – Diagramma Sr vs SO<sub>4</sub> relativo ai punti d’acqua della parte media del bacino (Figura 4.32) per la prima (A) e seconda (B) campagna (le linee sono rappresentative di possibili miscele binarie).

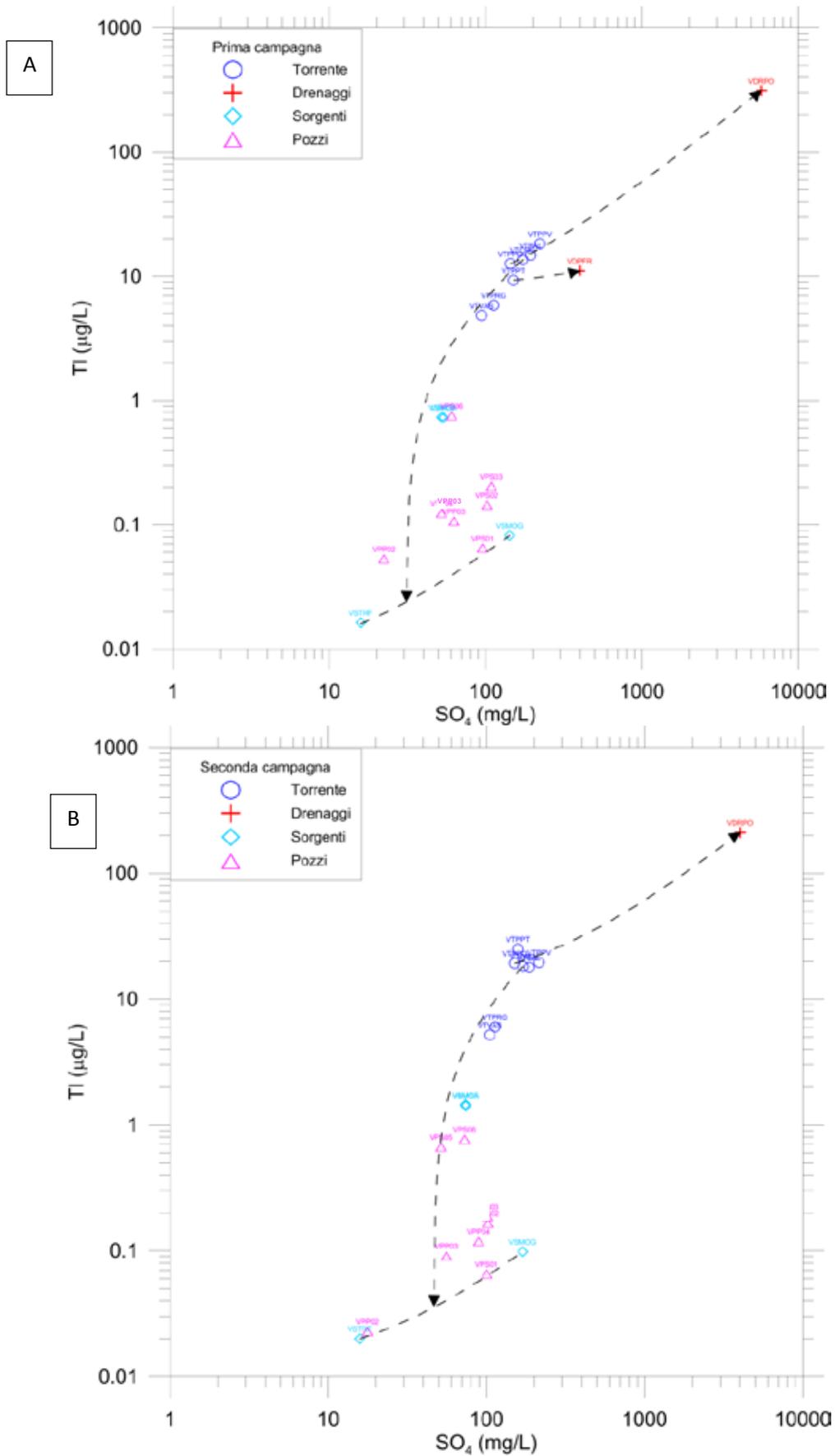


Figura 4.35 – Diagramma TI vs  $\text{SO}_4$  relativo ai punti d'acqua della parte media del bacino (Figura 4.32) per la prima (A) e seconda (B) campagna (le linee sono rappresentative di possibili miscele binarie).

Nel settore “bassa valle-pianura costiera” (Figura 4.36), il torrente non sembra ricevere ulteriori apporti significativi nei campioni VTSRZ e VTINC, rispetto al VTVAS (vedi la sovrapposizione di questi punti nei diagrammi delle Figure 4.37-4.39).

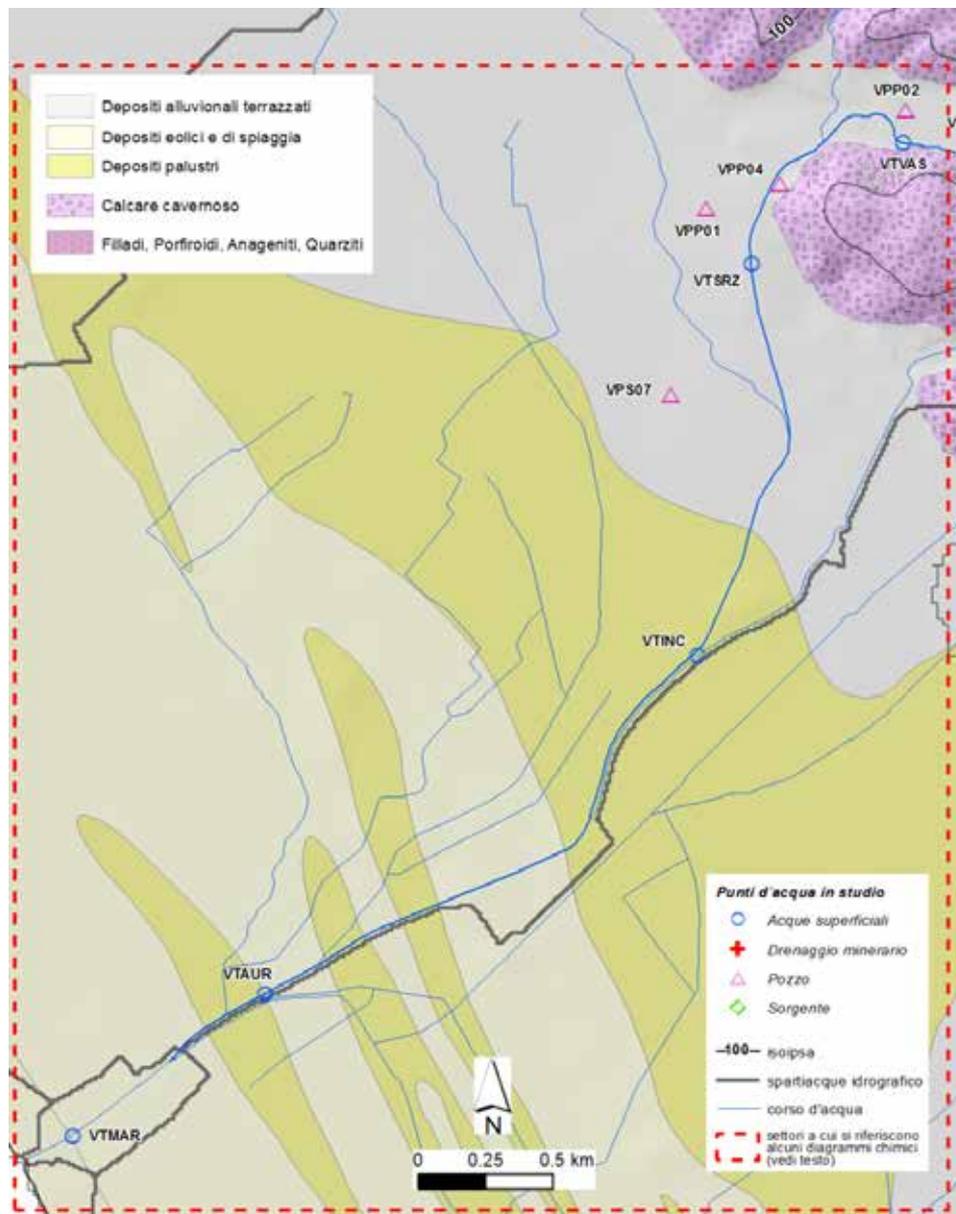


Figura 4.36 - Ubicazione dei punti d’acqua esaminati nella parte bassa del bacino del Torrente Baccatoio-piana costiera e litologie in affioramento (litologie da *Carta Geologica della Regione Toscana alla scala 1:10.000 - Continuum Territoriale* <http://www.regione.toscana.it/-/carta-geologica>, semplificate).

Nel tratto terminale (campioni VTAUR e VTMAR), come accennato in precedenza, il torrente è interessato da ingressione di acqua di mare. Ciò risulta evidente nei diagrammi di figura 4.37 nei quali i campioni si dispongono lungo la curva di mescolamento tra le acque del torrente e una componente di acqua di mare.

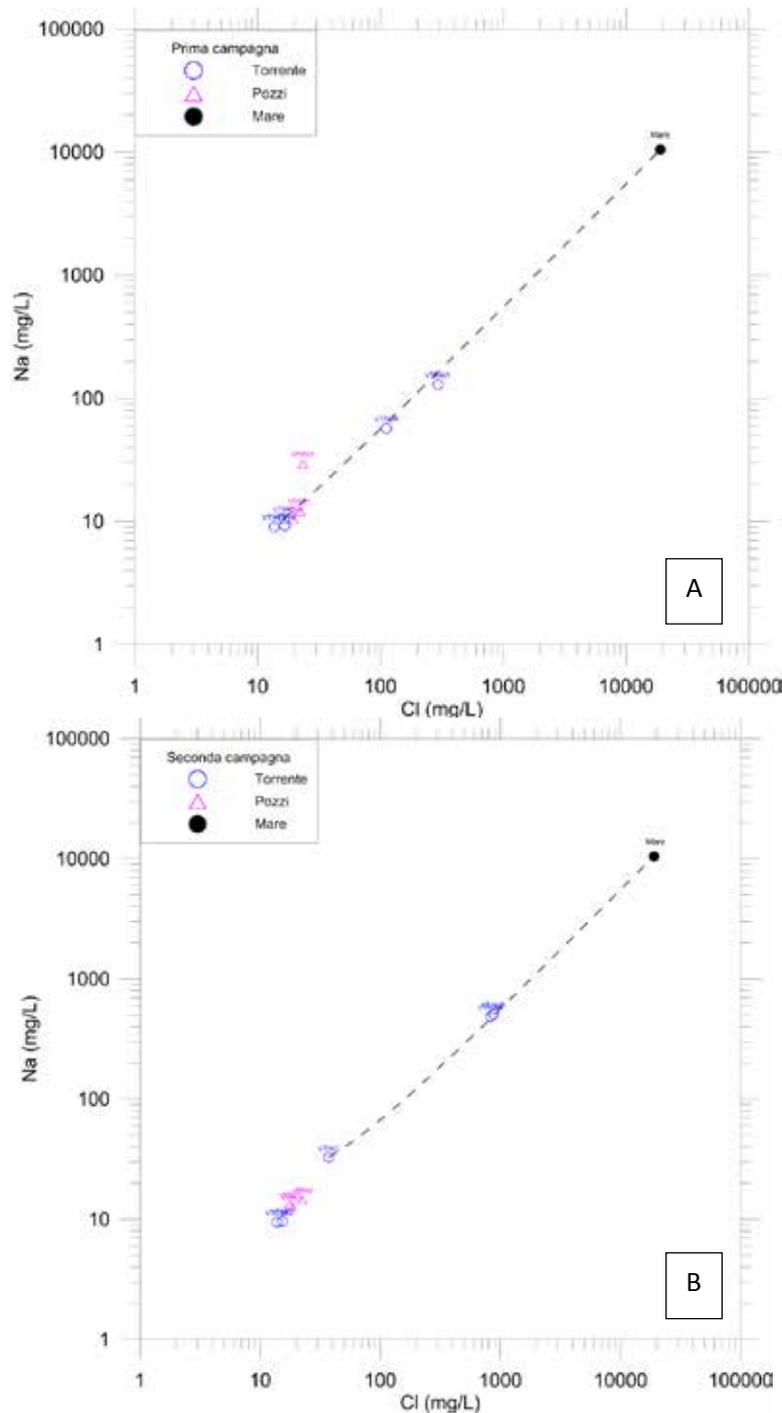


Figura 4.37 – Diagramma Na vs Cl relativo ai punti d’acqua della parte bassa del bacino (Figura 4.36) per la prima (A) e seconda (B) campagna (le linee sono rappresentative di possibili miscele binarie).

In definitiva il Torrente Baccatoio riceve diversi apporti, tra cui da una serie di sorgenti localizzate nel bacino, che contribuiscono in misura variabile alla qualità delle acque superficiali e, come si è accennato in precedenza, condizionano una serie di processi che avvengono tra acqua e precipitazione di sedimenti, in particolare idrossidi di Fe, nell’alveo. Questi processi controllano la dispersione degli EPT.

#### 4.2.2 Ulteriori caratteristiche delle acque di sorgenti, torrente e pozzi

Nel corso dei due campionamenti effettuati, le sorgenti hanno evidenziato variazioni nei parametri chimico-fisici e chimici a diversa scala che verranno di seguito.

Il pH mostra variazioni significative in molte sorgenti, con valori generalmente più alcalini nella prima campagna (Figura 4.38).

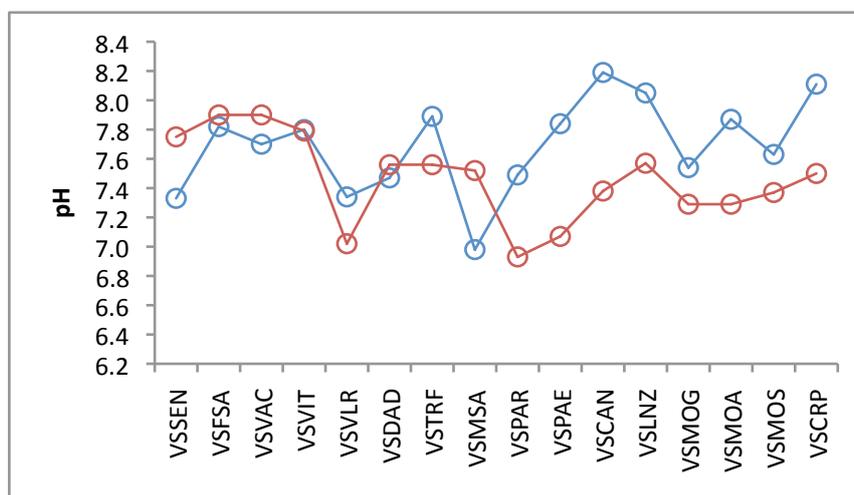


Figura 4.38 – Andamento del pH nelle varie sorgenti e nelle due campagne. Simboli: blu: prima campagna; rosso: seconda campagna.

Le variazioni di pH, dove osservate, implicano una diversa reattività delle acque nei processi di interazione acqua-litologie carbonatiche. L'origine delle variazioni misurate rimane speculativa. Potrebbe rappresentare una componente variabile di acqua di infiltrazione efficace nel suolo, con un maggiore apporto di CO<sub>2</sub> disciolta e conseguente variazione del pH in alcune emergenze, ma altre possibilità rimangono aperte.

Le variazioni di concentrazione dello ione cloruro sono mostrate in Figura 4.39.

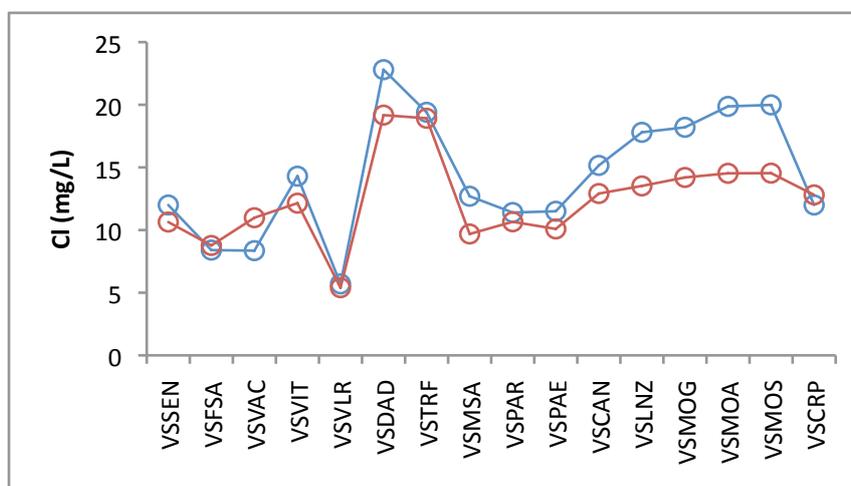


Figura 4.39 – Andamento della concentrazione del cloruro nelle varie sorgenti e nelle due campagne. Simboli come in Figura 4.38.

Si può notare come il cloruro mostri concentrazioni generalmente più elevate nella prima campagna, in particolare per le sorgenti Molini di Sant'Anna (VSMSA), Moresco (VSMOG, VSMOA, VSMOS) e La Vite (VSVIT), tra quelle di maggiore interesse ambientale, ed anche Dal Deo (VSDAD). Il cloruro nell'area del bacino può derivare dalle precipitazioni meteoriche (Cl misurato fino a circa 15 mg/L nelle piogge analizzate) o da lisciviazione di sali marini depositati sia sul suolo che sulla copertura. Ad esempio, in un campione di acqua di infiltrazione dal suolo, caratterizzata da un valore di pH di 4.8, consistente con una  $PCO_2$  di  $10^{-1.8}$  atm tipica di un suolo, è stata misurata una concentrazione di Cl di circa 90 mg/L. Pertanto, l'aumento della concentrazione di cloruro nelle sorgenti VSLNZ, VSMOG-A-S, VSDAD, nella prima campionatura, caratterizzata da forti piogge è quindi interpretata come evidenza di una componente superficiale infiltrata nel suolo.

Il tema della tracciabilità della componente infiltrata nel suolo come contributo al bilancio idrico delle sorgenti e drenaggi sarà sviluppato nella relazione finale dopo specifici campionamenti. Le implicazioni riguardano sia la vulnerabilità delle falde, che gli apporti di carbonio organico alle colonie batteriche che popolano le gallerie minerarie e che catalizzano l'ossidazione dei solfuri ed il rilascio dei contaminanti.

Ca, Mg e  $SO_4$  mostrano variazioni nei due campionamenti per alcune sorgenti (Figure 4.40-4.42), anche se generalmente meno marcati rispetto al Cl. In particolare, si nota un aumento significativo di Mg e  $SO_4$  nella sorgente Molini di Sant'Anna (VSMSA) ed una diminuzione in Moresco Galleria (VSMOG), Sondaggio (VSMOS) e Alta (VSMOA) dalla prima campagna alla seconda.

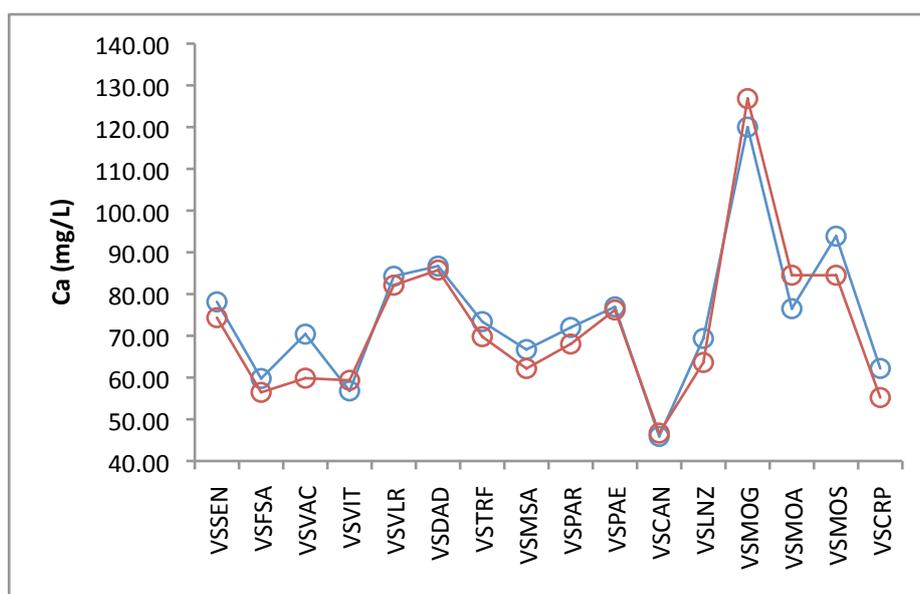


Figura 4.40 – Andamento della concentrazione del calcio nelle varie sorgenti e nelle due campagne. Simboli come in Figura 4.38.

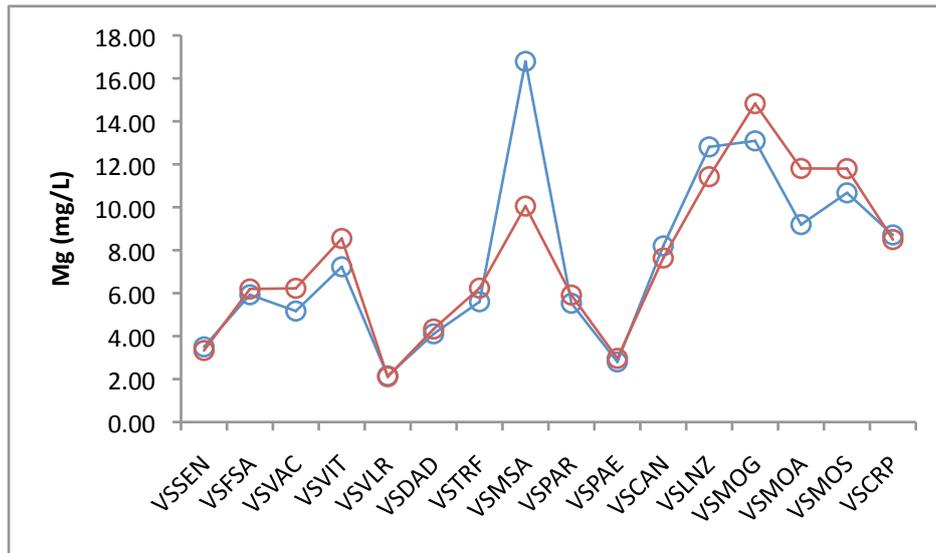


Figura 4.41 – Andamento della concentrazione del magnesio nelle varie sorgenti e nelle due campagne. Simboli come in Figura 4.38.

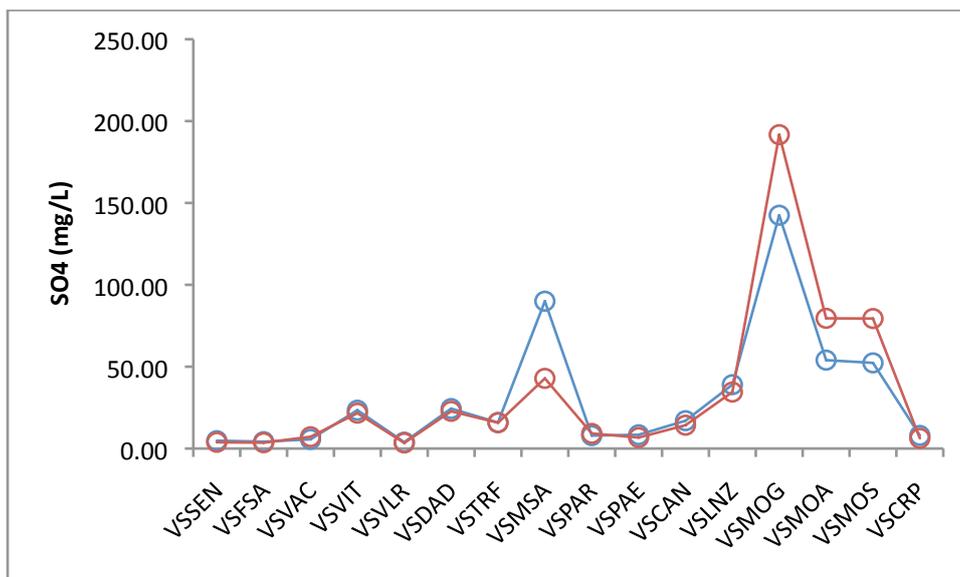


Figura 4.42 – Andamento della concentrazione del solfato nelle varie sorgenti e nelle due campagne. Simboli come in Figura 4.38.

Per quanto riguarda specificatamente la sorgente Moresco Galleria (VSMOG), rimasta attualmente l'unica captata dal gestore idrico destinata all'acquedotto di Valdicastello/Pietrasanta, l'applicazione di un modello di inversione ai dati delle due campagne mostra che nel campione raccolto durante la prima campagna le concentrazioni di Ca, Mg, SO<sub>4</sub>, HCO<sub>3</sub> e pH sono modellizzabili a partire dal chimismo dell'acqua della seconda campagna per precipitazione di 4.46e-04 moli di gesso (77 mg), precipitazione di 5.43e-05 moli di dolomite (10 mg) e dissoluzione di 2.57e-04 moli di calcite (26 mg). Questi dati suggeriscono come nella sorgente Moresco Galleria si abbiano possibili processi di mescolamento con acque diverse (possibilmente una componente

superficiale) nel caso di piogge intense. Questi aumentano la reattività delle acque con le litologie dell'acquifero, con fenomeni di dissoluzione/precipitazione che possono modificare il percorso delle acque sotterranee e la zona di emergenza. Queste osservazioni preliminari hanno implicazioni sulla vulnerabilità di questa sorgente attualmente utilizzata per uso idropotabile.

La minore concentrazione di Fe (Figura 4.43) nelle sorgenti Moresco nella prima campagna rispetto alla seconda si accorda qualitativamente con un processo di diluizione, cui potrebbe essere associato un meccanismo di precipitazione di idrossidi di Fe per azione di acque ossigenate.

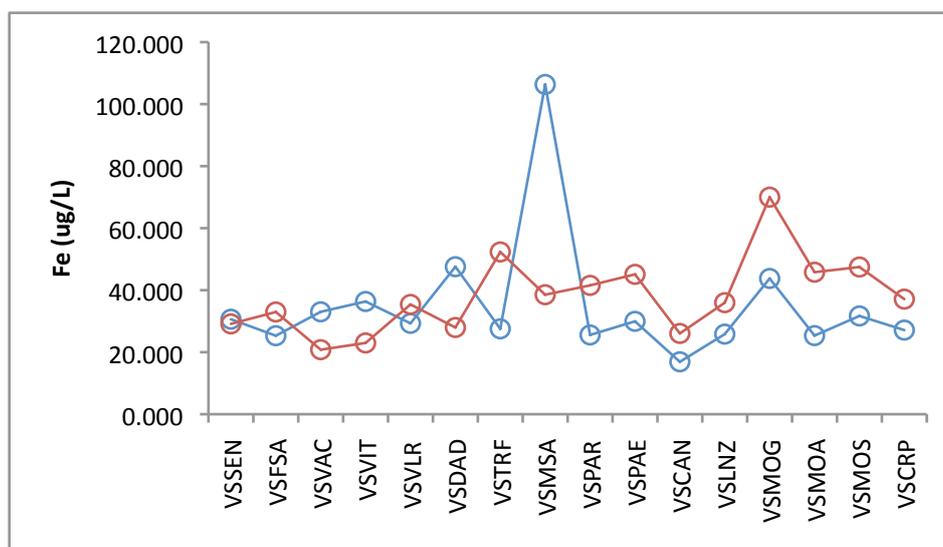


Figura 4.43 – Andamento della concentrazione del ferro nelle varie sorgenti e nelle due campagne. Simboli come in Figura 4.38.

E' inoltre da notare che le tre sorgenti Moresco mostrano una analoga risposta nelle variazioni di chimismo nei due campionamenti. Se si assumono diversi percorsi idrogeologici ed eventualmente diverse riserve ed acquiferi per Moresco Galleria (VSMOG) e le altre emergenze Moresco Alta (VSMOA) e Sondaggio (VSMOS) (come risulta anche dal modello idrogeochimico), questo suggerisce che il mescolamento avvenga relativamente in superficie ed in prossimità della emergenze stesse.

Gli andamenti della concentrazione di una serie di EPT e ione solfato nelle acque del Torrente Baccatoio dalle zone a monte verso la foce, campionati nelle due campagne (27.04.2015 e 22.10.2015) e in una precedente (10.03.2015), vengono illustrati in dettaglio nelle figure 4.44 - 4.48:

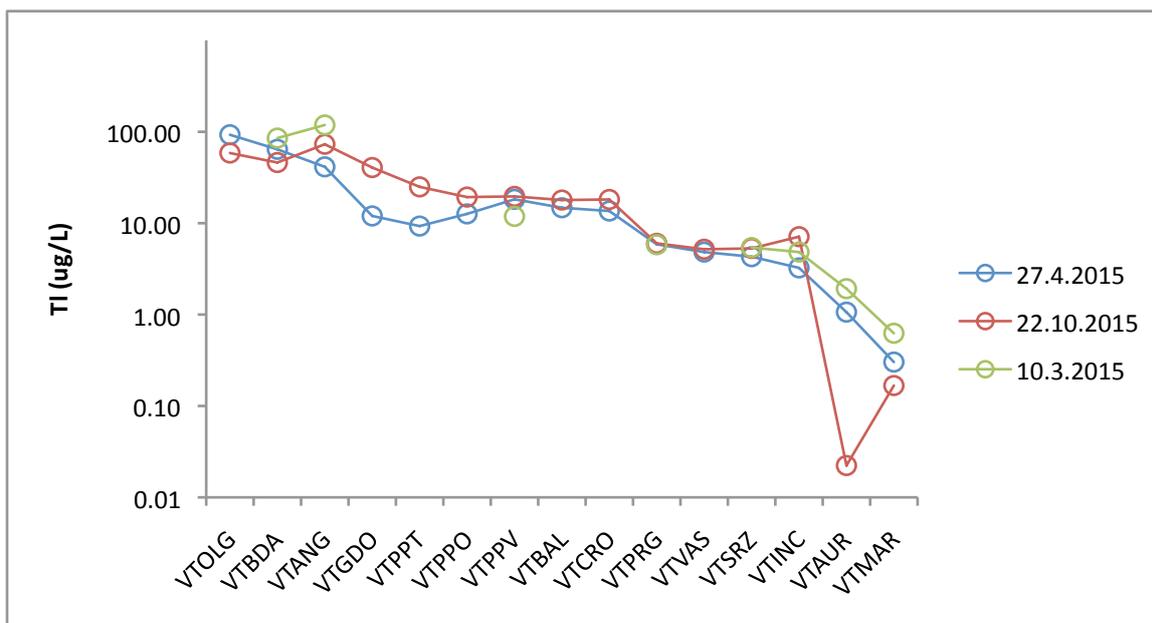


Figura 4.44 – Andamento della concentrazione di tallio nelle acque del Torrente Baccatoio, nelle stazioni progressivamente dalla zona sorgente (sx in ascissa) alla foce (dx in ascissa).

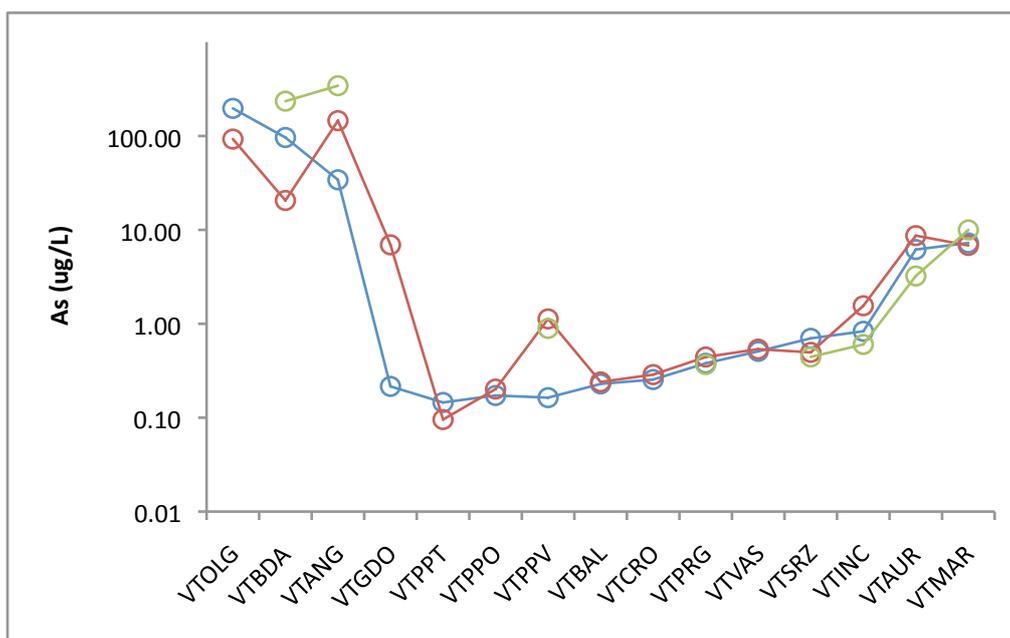


Figura 4.45 – Andamento della concentrazione di arsenico nelle acque del Torrente Baccatoio, nelle stazioni progressivamente dalla zona sorgente (sx in ascissa) alla foce (dx in ascissa). Simboli come in legenda di Figura 4.44.

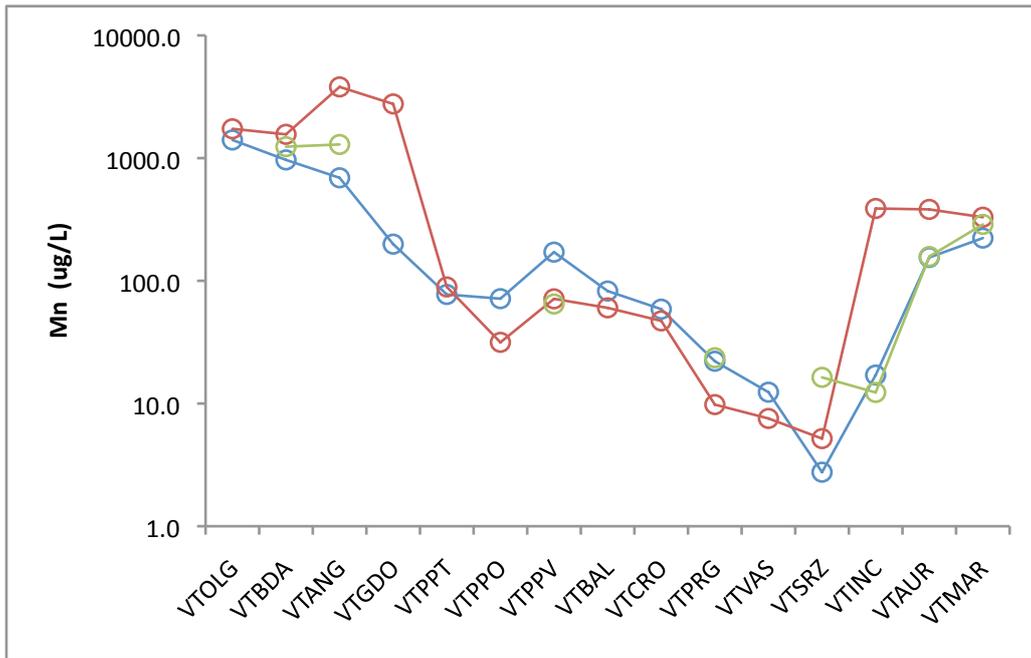


Figura 4.46 – Andamento della concentrazione di manganese nelle acque del Torrente Baccatoio, nelle stazioni progressivamente dalla zona sorgente (sx in ascissa) alla foce (dx in ascissa). Simboli come in legenda di Figura 4.44.

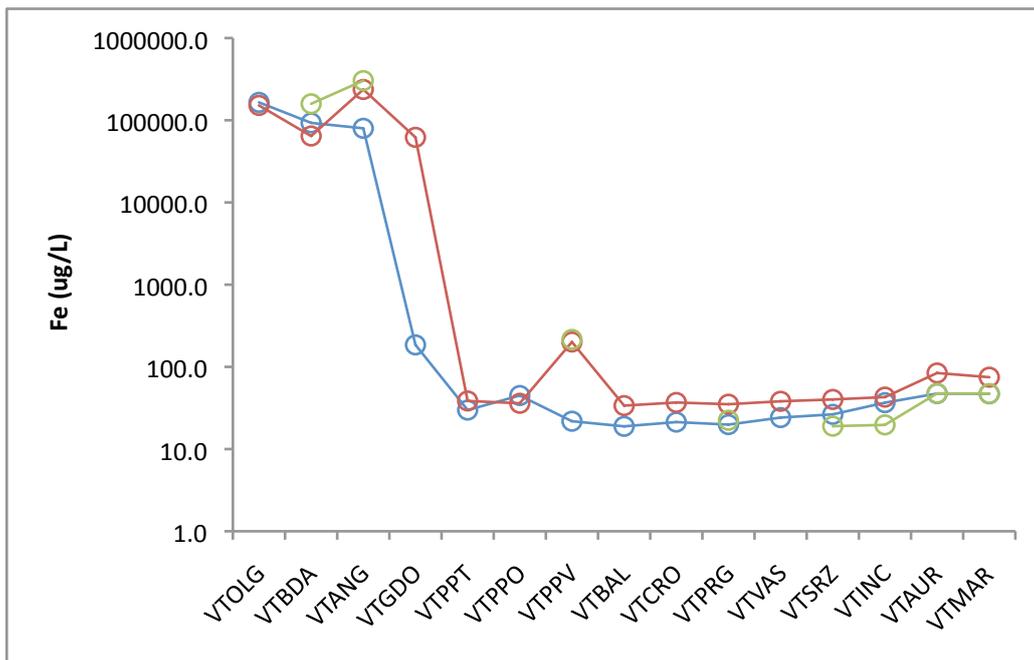


Figura 4.47 – Andamento della concentrazione di ferro nelle acque del Torrente Baccatoio, nelle stazioni progressivamente dalla zona sorgente (sx in ascissa) alla foce (dx in ascissa). Simboli come in legenda di Figura 4.44.

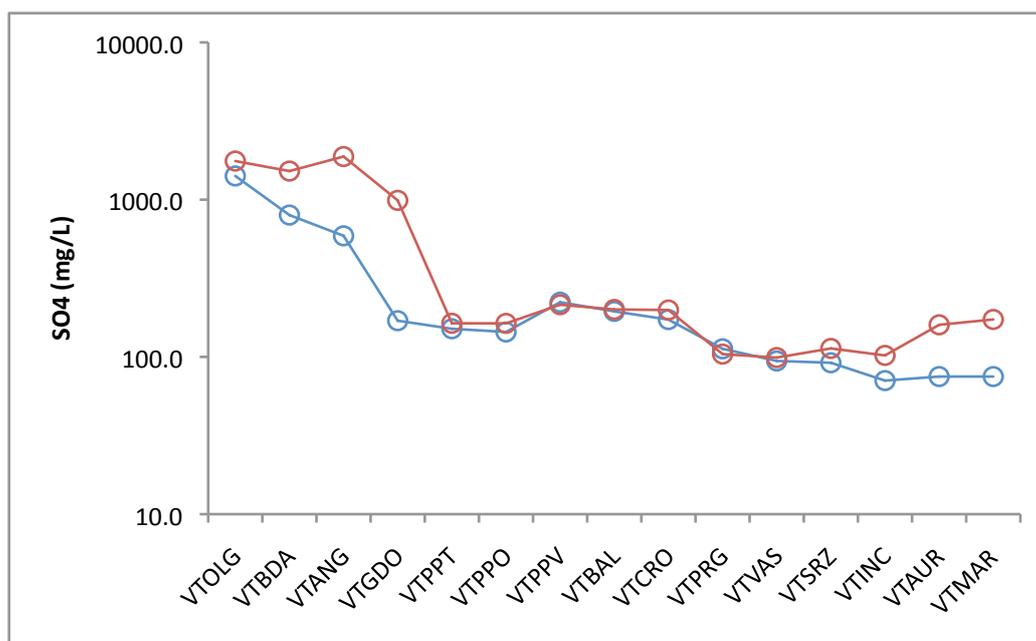


Figura 4.48 – Andamento della concentrazione di solfato nelle acque del Torrente Baccatoio, nelle stazioni progressivamente dalla zona sorgente (sx in ascissa) alla foce (dx in ascissa). Simboli come in legenda di Figura 4.44.

Si nota una generale diminuzione delle concentrazioni degli EPT dalle zone sorgente verso la foce, anche se con andamenti diversi per i vari elementi ed in funzione della stagione di campionamento. I dati nel loro insieme mostrano che la concentrazione di gran parte degli EPT nelle acque del torrente si abbatte al di sotto dei valori di soglia già a valle della immissione delle acque della sorgente dei Molini di Sant'Anna e rimane confinata sotto questi valori per il resto del corso. Eccezione sono il TI, che supera la soglia di  $2 \mu\text{g/L}$  con l'esclusione delle due ultime stazioni verso la foce, ed il Mn, che mostra un aumento sopra i valori di soglia nelle due ultime stazioni verso la foce. Anche l'As mostra un aumento relativo nelle stazioni costiere, anche se rimane al di sotto della concentrazione limite di  $10 \mu\text{g/L}$ . Un analogo aumento caratterizza la concentrazione di  $\text{SO}_4$  limitatamente alla seconda campagna, a testimonianza della ingressione marina più evidente nelle condizioni di magra. Considerando lo ione cloruro come specie conservativa, la massima frazione di acqua di mare nei campioni raccolti è stimabile intorno al 5.5%.

In particolare Fe e As mostrano una brusca diminuzione di concentrazione nel torrente immediatamente a valle (VTPPT) della immissione delle acque in scarico della sorgente dei Molini di Sant'Anna, attribuibile all'aumento di pH e conseguente precipitazione di idrossidi di Fe ed effetti di diluizione combinati (Figura 4.49).

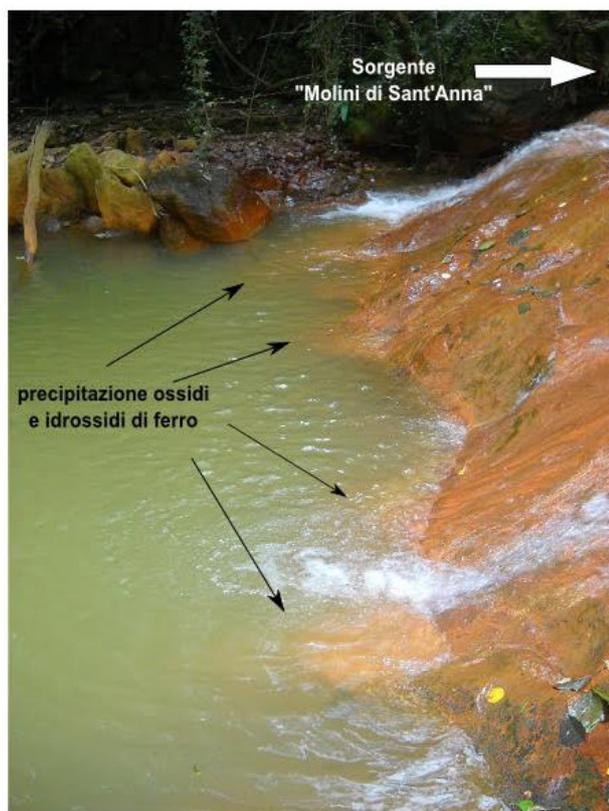


Figura 4.49 – Precipitazione di idrossidi di ferro nel Torrente Baccatoio immediatamente a valle della sorgente Molini di Sant’Anna.

Più in generale, gli effetti della immissione delle acque della sorgente Molini di Sant'Anna nel Torrente Baccatoio sono evidenziati dall'andamento della conducibilità elettrica misurata con frequenza oraria dalla sonda CTD posta nel torrente nella stazione Borgo Allegro (VTBAL) dal 7 dicembre 2013 fino al 5 novembre 2015 (con alcune interruzioni), come illustrato nella Figura 4.50.

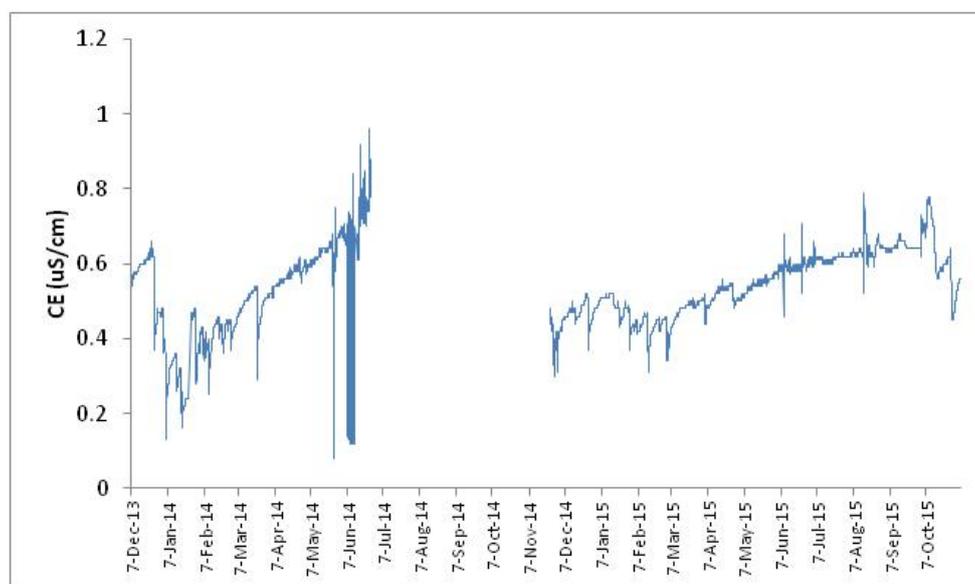


Figura 4.50 – Andamento della conducibilità elettrica (CE, in µS/cm) alla stazione VTBAL nel periodo indicato, misurata ogni ora.

Nel periodo di non acquisizione dati è avvenuta la messa in scarico delle acque della sorgente dei Molini di Sant'Anna nel torrente; alla ripresa del monitoraggio si osserva una drastica riduzione del valore della conducibilità elettrica e della sua variabilità. In particolare, questo implica una diluizione dei contaminanti che raggiungono la massima concentrazione precedentemente lo scarico della sorgente in corrispondenza della maggiore conducibilità elettrica ( $\approx 1 \text{ mS/cm}$ ), a cui equivale un pH misurato di circa 3 e concentrazioni di TI di circa  $90 \mu\text{g/L}$  nella stazione stessa. Il contributo essenziale delle acque della sorgente dei Molini di Sant'Anna alle caratteristiche delle acque del torrente, almeno nel periodo 25 marzo 2015 – 5 novembre 2015 monitorato, è visibile nella Figura 4.51, con la sovrapposizione delle sequenze di acquisizione della conducibilità elettrica nelle acque della sorgente stessa e del torrente.

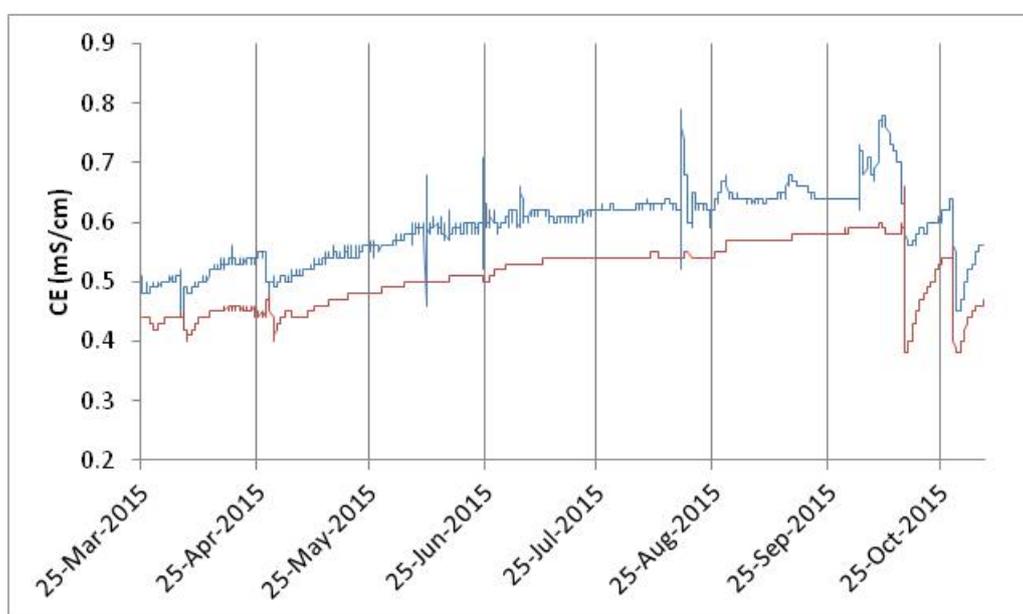


Figura 4.51 – Andamento della conducibilità elettrica (CE, in  $\text{mS/cm}$ ) nelle acque della sorgente dei Molini di Sant'Anna (linea rossa) e del Torrente Baccatoio alla stazione VTBAL (linea blu).

Dal confronto si possono comunque notare aumenti nella conducibilità elettrica delle acque del torrente che non hanno corrispondenza nella sorgente, o che precedono diminuzioni repentine. Ciò è particolarmente visibile nelle fasi terminali delle sequenze di acquisizione. Queste fasi corrispondono a periodi di forti precipitazioni, come si può apprezzare anche analizzando i grafici delle figure 2.3 - 2.6 del Capitolo 2. Mentre questi eventi provocano una diluizione delle acque della sorgente, vengono preceduti da un aumento della concentrazione delle specie disciolte nel torrente cui segue una diluizione. Ciò riflette l'immissione di acque più saline e con concentrazioni di EPT elevate dai drenaggi minerari.

Si conferma, quindi, che eventi meteorici intensi generano la rimobilizzazione di EPT dalle gallerie minerarie, riversando acque fortemente contaminate nel torrente immediatamente a monte dell'abitato di Valdicastello. A questi episodi segue un brusco decremento della conducibilità (e quindi presumibilmente anche degli EPT) ed il progressivo ritorno alle condizioni originarie. Come si è detto, queste osservazioni hanno implicazioni dirette sulle strategie di intervento all'interno delle gallerie minerarie per la mitigazione del rilascio di contaminanti.

L'insieme dei processi che comprendono immissione di contaminanti da parte dei drenaggi minerari, fenomeni di precipitazione ed adsorbimento, processi di diluizione anche in funzione di eventi climatici determinano il destino di una serie di EPT nell'ecosistema superficiale, con possibili implicazioni sulle acque di falda e sui suoli. In particolare, pongono la questione delle interazioni tra le acque e i sedimenti presenti nell'alveo attivo lungo l'intero corso d'acqua.

Per valutare, a livello preliminare, il ruolo dei sedimenti dell'alveo attivo del torrente come sorgente secondaria di contaminazione, è stata campionata l'acqua residente nella zona satura del fondo mobile (materiale alluvionale non coesivo) dell'alveo, inserendo un lisimetro nei primi 12 cm di sedimento in corrispondenza del sito VTINC (zona inceneritore Pollino) (Figura 4.52). E' stata quindi campionata l'acqua a pelo libero, in corrispondenza dello stesso punto. Le condizioni erano quelle di flusso limitato ed acqua quasi stagnante. I risultati ottenuti sono riportati graficamente nella Figura 4.53.



Figura 4.52 – Campionamento delle acque di poro con lisimetro nel sito VTINC.

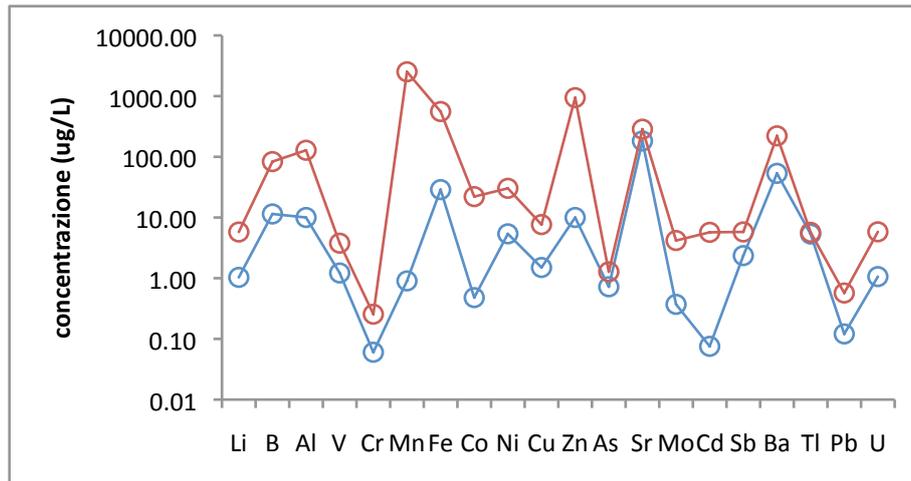


Figura 4.53 – Concentrazione di una serie di EPT misurata al pelo libero dell’acqua (cerchi blu) ed estratta dai primi 12 cm della zona saturata del fondo mobile (cerchi rossi) tramite lisimetro.

Si nota come le acque che caratterizzano la zona saturata del fondo mobile siano contraddistinte da concentrazioni più elevate di una serie di EPT rispetto alle acque immediatamente al di sotto del pelo libero. In particolare si nota il forte incremento in Mn, Zn, Cd, Fe, Co, Al, Mo. Nel caso del Tl non si osservano apprezzabili variazioni. Questi risultati preliminari indicano, almeno in questo settore del corso d’acqua, la presenza di acque fortemente contaminate nel sedimento dell’alveo mobile. A seguito di variazioni nella portata e nel regime del corso d’acqua con dilavamento del fondo fluviale incoerente e mobilitazione del sedimento, o per la variazione di parametri chimico-fisici non si può escludere che questa riserva di acque contaminate si mobilizzi. Si generano quindi transienti di contaminazione non necessariamente evidenziati da campionamenti ed analisi periodiche. Queste indagini saranno estese ed i risultati riportati nella relazione finale del progetto.

Per quanto riguarda le acque campionate attraverso i pozzi, nelle figure 4.54 - 4.59 vengono ulteriormente dettagliate le caratteristiche chimiche delle acque dei 10 pozzi campionati.

In Figura 4.54 si nota che il pH varia in maniera significativa nelle due campagne per alcuni dei pozzi. Non si osservano differenze sistematiche tra i pozzi profondi e superficiali. Queste variazioni di pH potrebbero essere in relazione con il diverso apporto di CO<sub>2</sub> alle acque, in funzione della ossidazione e degrado della materia organica presente nell’acquifero.

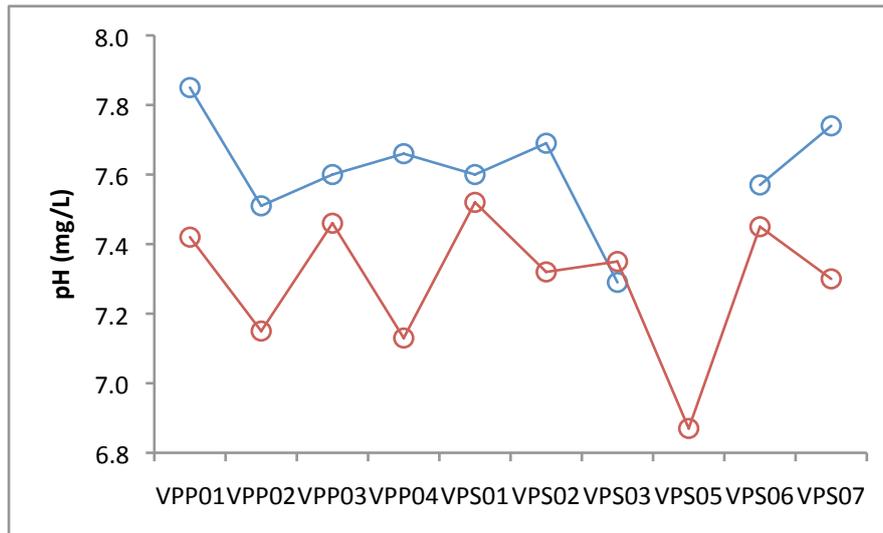


Figura 4.54 – Andamento del pH nelle acque dei pozzi (VPS05 non campionabile nella prima campagna). Simboli: blu: prima campagna; rosso: seconda campagna.

Le variazioni della concentrazione di ossigeno disciolto (Figura 4.55) confermano che sono attivi, a scala variabile, processi che consumano ossigeno. L'ossigeno, infatti, ha una concentrazione più bassa rispetto alla saturazione con ossigeno atmosferico. In entrambe le campagne, la minore ossigenazione delle acque è misurata nel pozzo profondo VPS03 e nella seconda campagna nel pozzo superficiale VPS07, che mostrano la maggiore variabilità tra i due campionamenti. Non si notano tuttavia relazioni dirette con il pH.

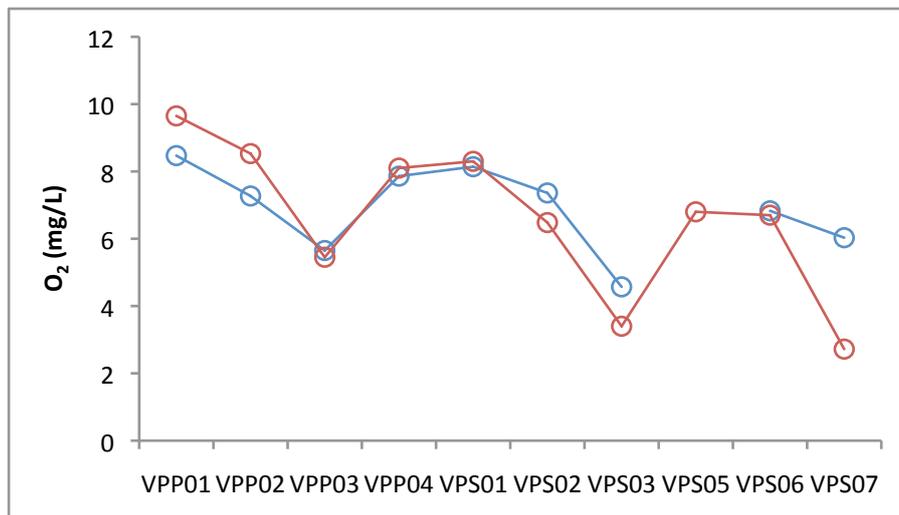


Figura 4.55 – Andamento dell'ossigeno disciolto nelle acque dei pozzi (VPS05 non campionabile nella prima campagna). Simboli come in figura 4.54.

Le concentrazioni di nitrato sono riportate graficamente nelle Figura 4.56.

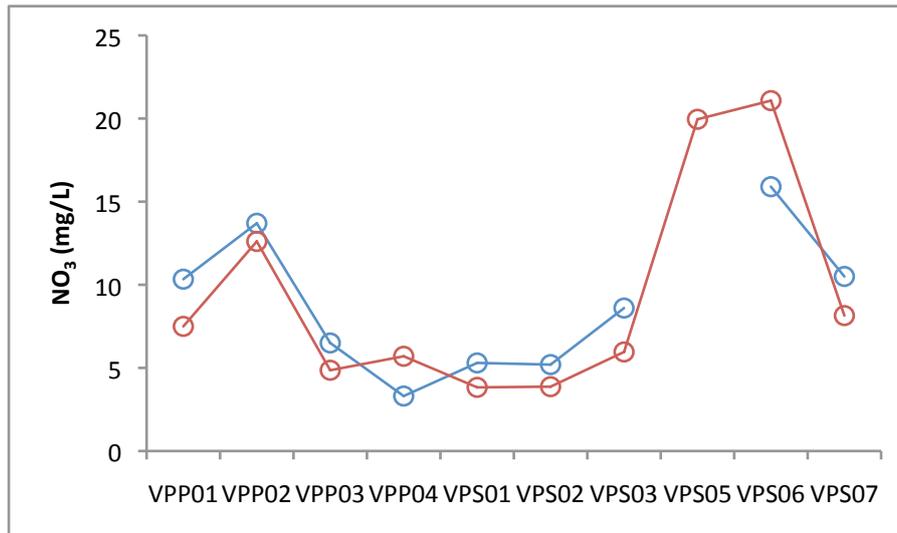


Figura 4.56 – Andamento del nitrato nelle acque dei pozzi (VPS05 non campionabile nella prima campagna). Simboli come in figura 4.54.

La maggiore concentrazione di nitrato si osserva nei pozzi superficiali VPS06 e VPS05, e nel pozzo profondo VPP02 (comunque al di sotto della soglia di 50 mg/L imposta dalla normativa). Nel caso dei due pozzi superficiali il contenuto di nitrato potrebbe rappresentare una condizione locale di immissione. Nella ipotesi di un processo unitario che comprenda il possibile ruolo dei nitrati in relazione alla matrice dell'acquifero, potrebbero essere ipotizzate reazioni di riduzione di nitrati e ossidazione della pirite (reazione che dovrebbe essere necessariamente catalizzata da attività batterica), con la conseguente ossidazione sia dello S che del Fe(II). La quantificazione del processo sulla base dei dati disponibili non è possibile.

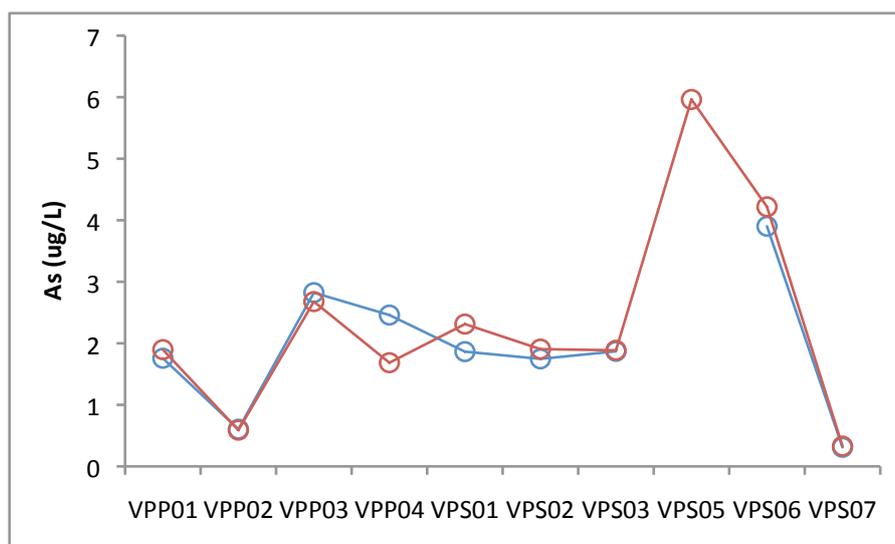


Figura 4.57 – Andamento dell'arsenico nelle acque dei pozzi (VPS05 non campionabile nella prima campagna). Simboli come in figura 4.54.

L'arsenico (Figura 4.57) mostra le minori concentrazioni nei pozzi VPP02 e VPS07. Le concentrazioni relativamente maggiori, invece, caratterizzano i pozzi superficiali VPS05 e VPS06, nei quali sono state misurate le concentrazioni relativamente maggiori anche di nitrato e nel caso di VPS05 di Fe (e valori minori di pH).

Anche lo zinco mostra un aumento di concentrazione nel pozzo superficiale VPS05 ed in particolare VPS06 (Figura 4.58).

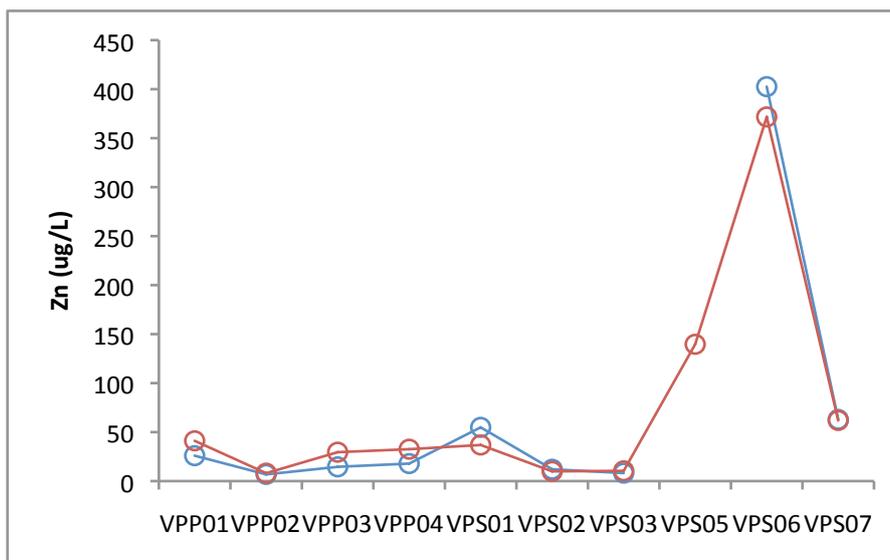


Figura 4.58 – Andamento dello zinco nelle acque dei pozzi (VPS05 non campionabile nella prima campagna). Simboli come in figura 4.54.

Il tallio (Figura 4.59) mostra un analogo incremento, pur rimanendo a valori al di sotto di 1 µg/L.

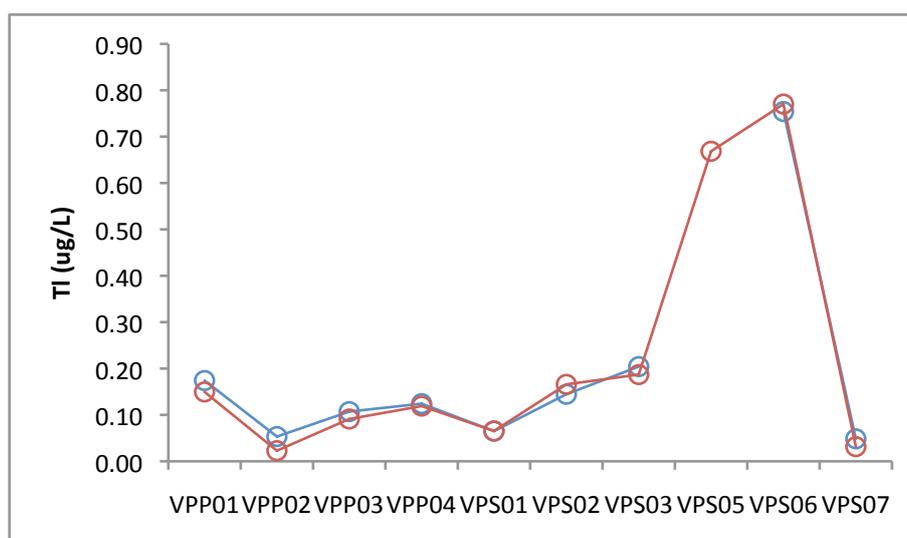


Figura 4.59 – Andamento del tallio nelle acque dei pozzi (VPS05 non campionabile nella prima campagna). Simboli come in figura 4.54.

Nel complesso, i dati relativi ai pozzi indicano che le acque hanno qualità buona rispetto ai limiti di concentrazione previsti per le acque sotterranee per i contaminanti inorganici. Tuttavia, alcuni elementi hanno probabile origine dalla mineralizzazione. Ciò potrebbe riflettere sia processi attivi nella matrice dell'acquifero sia una componente locale di infiltrazione dall'alveo del Torrente Baccatoio. E' opportuno ricordare che i pozzi superficiali (VPS01-07) sono tutti perforati nel materasso alluvionale del Torrente Baccatoio, formato da depositi in prevalenza sabbioso-ghiaiosi con matrice fine prodotti dal disfacimento delle rocce che costituiscono l'area e trasportati e depositati dalle esondazioni del passato del torrente. I pozzi profondi VPP02 e VPP03 sono perforati in roccia, presumibilmente il Calcere cavernoso, mentre i pozzi VPP01 e VPP04 sono profondi ma probabilmente perforati ancora nel materasso alluvionale (sicuramente il VPP01, più incertezze sul VPP04). Inoltre, per nessun pozzo non è stato possibile conoscere dai proprietari lo schema di condizionamento e quindi la posizione dei filtri, con incertezza su eventuali mescolamenti di acque provenienti da acquiferi sovrapposti differenti. Ciò si riflette anche sulle stesse caratteristiche qualitative delle acque con eventuali complesse interpretazioni delle analisi chimiche stesse.

#### *4.2.3. Il contributo delle sistematiche isotopiche di ossigeno e idrogeno*

La fase acquosa rappresenta il solvente per le specie disciolte, che comprendono EPT, e ne condiziona la dispersione. L'applicazione delle sistematiche isotopiche combinate di ossigeno e idrogeno della molecola d'acqua fornisce indicazioni che integrano quelle ottenute sulla base delle concentrazioni del soluto per le varie specie chimiche. La composizione isotopica dell'ossigeno e dell'idrogeno può essere considerata come un tracciante naturale dei processi idrologici. L'applicazione alla scala del bacino del Torrente Baccatoio richiede la definizione delle caratteristiche isotopiche delle acque meteoriche a scala locale attraverso il campionamento integrato su scala mensile e l'analisi delle piogge che sono state quindi raccolte attraverso un pluviometro dedicato posto in località Sant'Anna di Stazzema (660 m s.l.m.) (Figura 4.60) nel periodo 2014-2015.



Figura 4.60 – Pluviometro per il campionamento per l'analisi isotopica delle piogge del bacino del Torrente Baccatoio.

I dati isotopici acquisiti sono riportati nella Appendice B1 e graficamente nella Figura 4.61, espressi con la consueta notazione  $\delta$  per mille (valori riportati rispetto allo standard internazionale V-SMOW). E' da notare che le analisi si riferiscono alla prima campagna di campionamento. Queste analisi non erano state riportate nella relazione di breve periodo in quanto ancora in acquisizione. L'insieme dei dati per entrambe le campagne sarà riportato nella relazione finale.

Nella Figura 4.61 si nota come le precipitazioni meteoriche siano caratterizzate da una ampia variabilità isotopica, conseguenza della variabilità delle temperature e della provenienza delle masse umide. La linea delle precipitazioni locali ottenuta calcolando la regressione lineare tra  $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$  e  $\delta\text{D}\text{‰}$  per i campioni in questione,  $\delta\text{D} = 6.9\delta^{18}\text{O} + 5.1$ , è molto simile a quella riportata in letteratura per l'Italia centrale ( $\delta\text{D} = 7.05\delta^{18}\text{O} + 6.1$ ) ma con una pendenza minore rispetto a quella relativa alle piogge del Italia settentrionale ( $\delta\text{D} = 7.71\delta^{18}\text{O} + 9.4$ ).

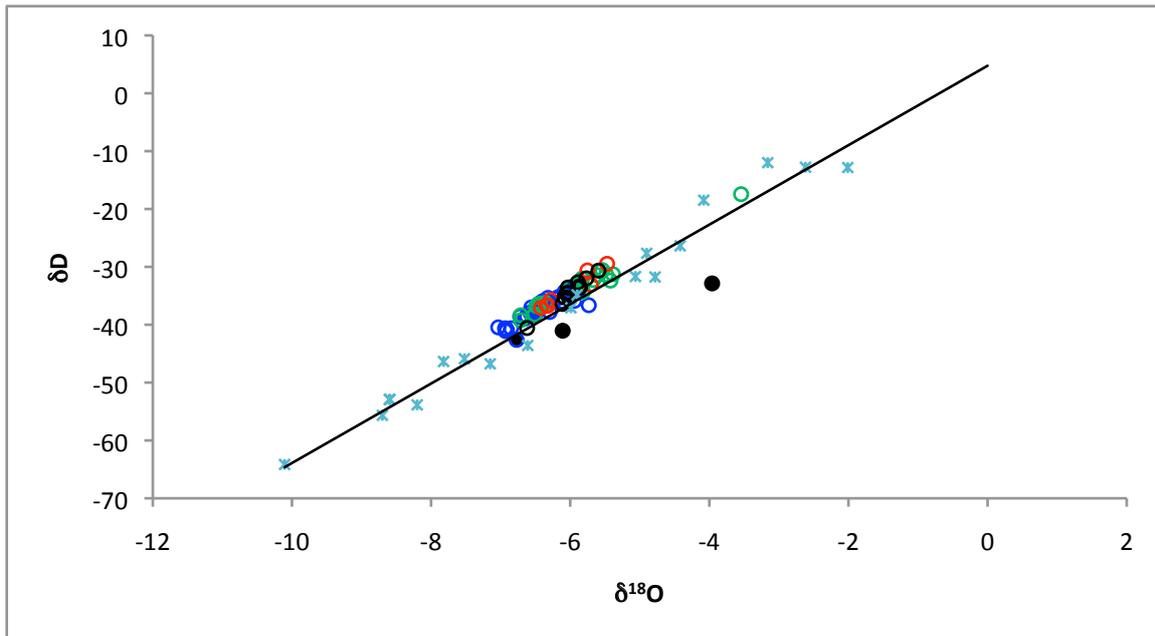


Figura 4.61 – Relazione  $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$  vs.  $\delta\text{D}\text{‰}$  per le precipitazioni mensili e per le acque studiate. Simboli: asterischi: pioggia; cerchi blu: sorgenti; cerchi verdi: Torrente Baccatoio; cerchi rossi: drenaggi; cerchi neri - vuoti: pozzi, - pieni: acqua estratta dal suolo. Linea continua: linea delle precipitazioni locali la cui equazione è riportata nel testo.

Sarebbe auspicabile, per una completa caratterizzazione delle precipitazioni, installare una rete di pluviometri distribuiti a quote diverse, così da poter calcolare il gradiente isotopico verticale tipico del bacino e quindi individuare le quote di infiltrazione medie di sorgenti e drenaggi. Tuttavia, per gli scopi del progetto consideriamo sufficientemente rappresentativi delle piogge locali i dati ottenuti.

Si nota che le acque nel loro insieme si distribuiscono in prossimità della linea delle precipitazioni, suggerendo per le stesse un'origine per infiltrazione di acque piovane. Fanno eccezione due campioni relativi alle acque estratte dai suoli (abitato di Valdicastello) che si pongono al di sotto della retta relativa alle precipitazioni in quanto sottoposti ad effetti evaporativi. Si nota inoltre che i campioni di sorgenti, drenaggi e pozzi mostrano un intervallo di variabilità molto più ristretto rispetto alle piogge. Ciò suggerisce che le acque di sorgenti, drenaggi e pozzi siano rappresentative di serbatoi idrici miscelati e con tempi di residenza che mediano le variazioni stagionali delle piogge. Il dettaglio sulle composizioni isotopiche di ossigeno e idrogeno di queste acque è riportato in Figura 4.62. Dalla Figura si può notare che in effetti i campioni, nonostante qualche dispersione, sono allineati su una distribuzione che è circa parallela alla linea delle precipitazioni locali, leggermente traslata al di sopra di questa. Questa distribuzione comprende anche sorgenti che scaturiscono a quote diverse. Queste osservazioni sono in corso di approfondimento.

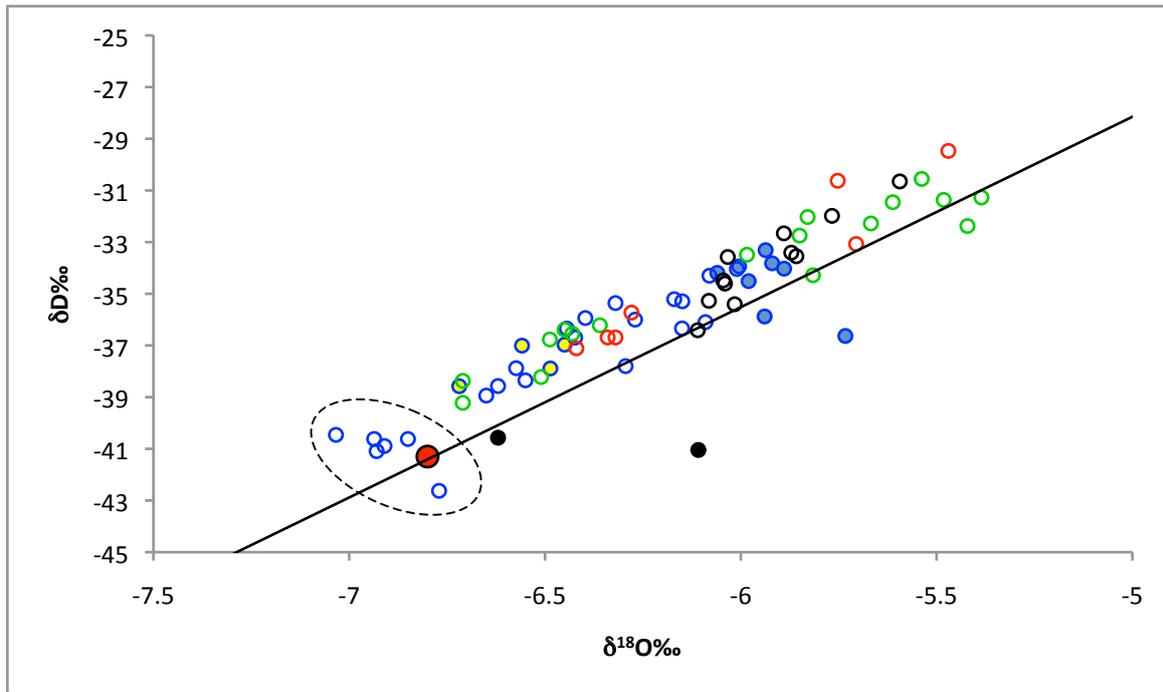


Figura 4.62 – Relazione  $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$  vs.  $\delta\text{D}\text{‰}$ . Simboli come in figura 4.61 e: cerchio pieno rosso: media pesata precipitazioni nel periodo campionato (2014 e parte del 2015); cerchi blu pieni azzurro: sorgenti Moresco, diversi campionamenti; cerchi blu pieni giallo: sorgente Molini di Sant'Anna, diversi campionamenti. E' riportata anche la linea delle precipitazioni locali. La linea a tratteggio racchiude le sorgenti che scaturiscono dal Calcare cavernoso.

Si nota come solo alcune delle sorgenti (comprese nel campo a tratteggio di Figura 4.62) abbiano composizione prossima alla media pesata (sulla base dei volumi) delle piogge della stazione di Sant'Anna di Stazzema nel periodo considerato: queste sorgenti rappresentano le emergenze nella parte alta del bacino, al di sopra delle formazioni metamorfiche, e scaturiscono dal Calcare cavernoso. Ciò suggerisce la loro origine da un corpo idrico uniforme, ben miscelato e con tempi di residenza dal momento della infiltrazione alla fuoriuscita di circa due anni, ovvero consistente con il periodo di campionamento delle piogge. Le rimanenti sorgenti mostrano una distribuzione consistente con precipitazioni prevalentemente infiltrate a quote variabili e progressivamente minori andando verso i termini meno negativi dei parametri isotopici rappresentati sugli assi. In particolare, le sorgenti Moresco (inclusa Moresco Galleria che non si distingue isotopicamente da Moresco Alta e Sondaggio), che mostrano limitata variabilità isotopica nei vari campionamenti probabilmente per effetti di mescolamento, deriverebbero da acque con una minore quota media di infiltrazione rispetto alle rimanenti sorgenti.

La sorgente Molini di Sant'Anna si colloca verso quote medie di infiltrazione relativamente elevate, pur mostrando una certa variabilità isotopica attribuibile a mescolamenti. A questo proposito le

dinamiche di infiltrazione potranno essere chiarite dai dati isotopici relativi alla seconda campagna, che saranno elaborati nella relazione finale.

Per quanto riguarda le acque presenti all'interno delle gallerie minerarie e gli effluenti, si nota come i campioni caratterizzati dai valori meno negativi, distinti dai rimanenti, siano rappresentati dagli stillicidi acidi dalla volta delle gallerie Sant'Olga (M.te Arsiccio) e Rosina (Pollone).

Le acque del Torrente Baccatoio estendono l'intervallo composizionale isotopico delle sorgenti verso termini meno negativi: in particolare, questi caratterizzano le acque campionate nelle stazioni a partire dal Pollone e fino all'inceneritore del Pollino (VTPPO, -PPV, -VAS, -INC). Si escludono le due stazioni prossime alla foce, per le quali si sovrappone l'effetto della intrusione marina che comunque (nelle condizioni della prima campagna) appare limitato. Dato il valore isotopico delle precipitazioni al momento della prima campagna (aprile 2015:  $\delta^{18}\text{O}\text{‰} = -5.06$ ;  $\delta\text{D}\text{‰} = -31.66$ ) la distribuzione osservata per i campioni dall'abitato di Valdicastello al mare mette in evidenza il contributo delle forti piogge. Il quadro che ne deriva in termini di apporti al Torrente Baccatoio è che questo è alimentato in prevalenza da drenaggi e acque sotterranee anche nei periodi di forti e persistenti piogge, e che gli effetti del dilavamento superficiale o canalizzazioni si sovrappongono in maniera significativa solo a partire da un certo punto del corso d'acqua, coincidente con l'area del Pollone, e continuano verso la costa. Questa osservazione ha delle implicazioni sulla distribuzione non uniforme per entità dei processi di diluizione che interessano le acque del Baccatoio, oltre agli effetti di variazione del pH indotti dagli apporti meteorici rispetto a quelli delle acque sorgive.

I dati isotopici di O-H disponibili mostrano che le acque dei pozzi hanno la minore variabilità composizionale se confrontati con le acque delle sorgenti, dei drenaggi nelle gallerie minerarie e del Torrente Baccatoio (Figura 4.62), e si sovrappongono al campo delle caratteristiche isotopiche delle sorgenti Moresco (VSMOG-A-S) e Dal Deo (VSDAD). Deviano verso valori di  $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$  e  $\delta\text{D}\text{‰}$  meno negativi i due pozzi profondi VPP02 e VPP03. In prima approssimazione i dati suggeriscono che l'alimentazione della falda sia dovuta principalmente ai possibili apporti sia dai corpi idrici sotterranei che caratterizzano le litologie carbonatiche, con ricarica alle quote minori del bacino, sia dalla infiltrazione efficace nel suolo. Apporti da parte del torrente per processi di infiltrazione in subalveo non possono essere esclusi, ma i dati non discriminano questa componente in modo univoco.

## 5. Indagini agronomiche sul trasferimento di EPT da suolo a coltivazioni orticole

### 5.1. Premessa

L'assorbimento di microelementi e metalli pesanti da parte delle piante differisce in funzione della specie e delle *cultivar* all'interno della specie: inoltre l'accumulazione varia nei diversi organi di ciascuna pianta. Generalmente i microelementi contenuti negli organi eduli delle piante (foglie, frutti, granella) sono presenti a concentrazioni minori rispetto alle parti non commestibili. In Tabella 5.1 sono riportati, a scopo esemplificativo, le concentrazioni medie dei metalli pesanti presenti in alcune specie vegetali.

		Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
<b>Ravanello</b>	<b>cima</b>	0,87	8,40	3,30	4,24	3,74	55
	<b>radici</b>	0,66	4,70	1,34	1,72	0,62	43
<b>Carota</b>	<b>cima</b>	0,73	10,20	0,62	1,20	1,08	36
	<b>radice</b>	0,32	6,50	0,40	1,10	0,60	232
<b>Mais dolce</b>	<b>granella</b>	0,16	3,10	0,52	0,34	< 0,10	26
	<b>foglie</b>	0,50	8,30	1,02	1,42	5,38	32

Tabella 5.1 – Assorbimento di Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn da parte di alcuni vegetali. Valori espressi in mg/kg di sostanza secca.

Il trasferimento suolo-pianta e la biodisponibilità di alcuni elementi particolarmente mobili, come ad esempio arsenico, cadmio, cromo, piombo e tallio, dipendono in gran parte dalle caratteristiche chimico-fisiche e biologiche dei suoli e dai processi organici che intervengono nella rizosfera, mentre il contenuto può variare tra le specie vegetali.

### 5.2. Le normative in essere e brevi cenni sugli impatti

La valutazione circa il rischio di tossicità dovuto all'ingestione di prodotti vegetali che hanno adsorbito aliquote significative di EPT di tipo inorganico trova scarso riscontro nella legislazione comunitaria e del nostro Paese. Il Regolamento CEE n. 1881/2006 del 19/12/2006 e successive modifiche fornisce indicazioni circa i tenori massimi solamente di quattro contaminanti inorganici: As (Reg. UE n.1006/2015), Cd (Reg. UE n. 488/2014), Pb (Reg. UE n. 1005/2015) e Sn (Reg. UE n. 420/2011) che possono essere presenti nei vegetali utilizzati a scopo alimentare.

L'obiettivo è quello di ridurre la presenza di tali contaminanti nei prodotti alimentari ai livelli minimi mediante buone procedure di fabbricazione o agricole ed ottenere di conseguenza un

livello elevato di protezione della salute pubblica, con particolare riguardo ai settori sensibili della popolazione: bambini, persone allergiche. In Tabella 5.2 sono riportati i valori di concentrazione massima di arsenico, cadmio, piombo e stagno stabiliti dal regolamento UE n.1881/2006 e successive modifiche, oltre i quali i prodotti vegetali di tipo alimentare che presentano tali concentrazioni non possono essere immessi sul mercato o di cui è sconsigliato l'uso alimentare.

Prodotti vegetali di utilizzo alimentare	Tenori massimi espressi in mg/kg di peso fresco			
	As	Cd	Pb	Sn
<b>Cereali, legumi, leguminose</b>	0,20	0,10	0,20	
<b>Crusca, germe grano, riso, semi di soia</b>		0,20	0,20	
<b>Frutta</b>		0,05	0,10	
<b>Ortaggi a radice, erbe aromatiche, funghi, pinoli, patate non sbucciate</b>		0,05	0,10	
<b>Ortaggi a stelo e patate sbucciate</b>		0,10	0,10	
<b>Ortaggi a foglia , cavoli a foglia, sedano rapa, salsefrica, funghi coltivati</b>		0,20	0,30	
<b>Mirtilli rossi, ribes a grappoli, bacche di sambuco e frutti del corbezzolo</b>		0,10	0,20	
<b>Alimenti in scatola a base di cereali per lattanti e bambini</b>				50

Tabella 5.2 – Tenori massimi di contaminanti inorganici (As, Cd, Pb, Sn) consentiti nei prodotti vegetali ad uso alimentare. Regolamento UE n. 1881/2006 del 19.12.2006 e successive modifiche).

Tranne i quattro elementi sopra citati, non sono presenti nell'ordinamento europeo, né in quello italiano indicazioni circa i limiti delle concentrazioni di altri microelementi presenti nei prodotti alimentari di origine vegetale.

### 5.3. Lo stato di fatto nel bacino del Torrente Baccatoio

Nell'ambito della attività del medio periodo, sono state eseguite ulteriori analisi su otto nuovi siti di campionamento sia per suoli che per ortaggi (Figura 5.1). Pertanto nel corso del 2015 sono state effettuate campionature in venti orti presenti nel bacino del Torrente Baccatoio prendendo come vegetali di riferimento il cavolo nero (prodotto invernale) e il pomodoro (prodotto estivo).

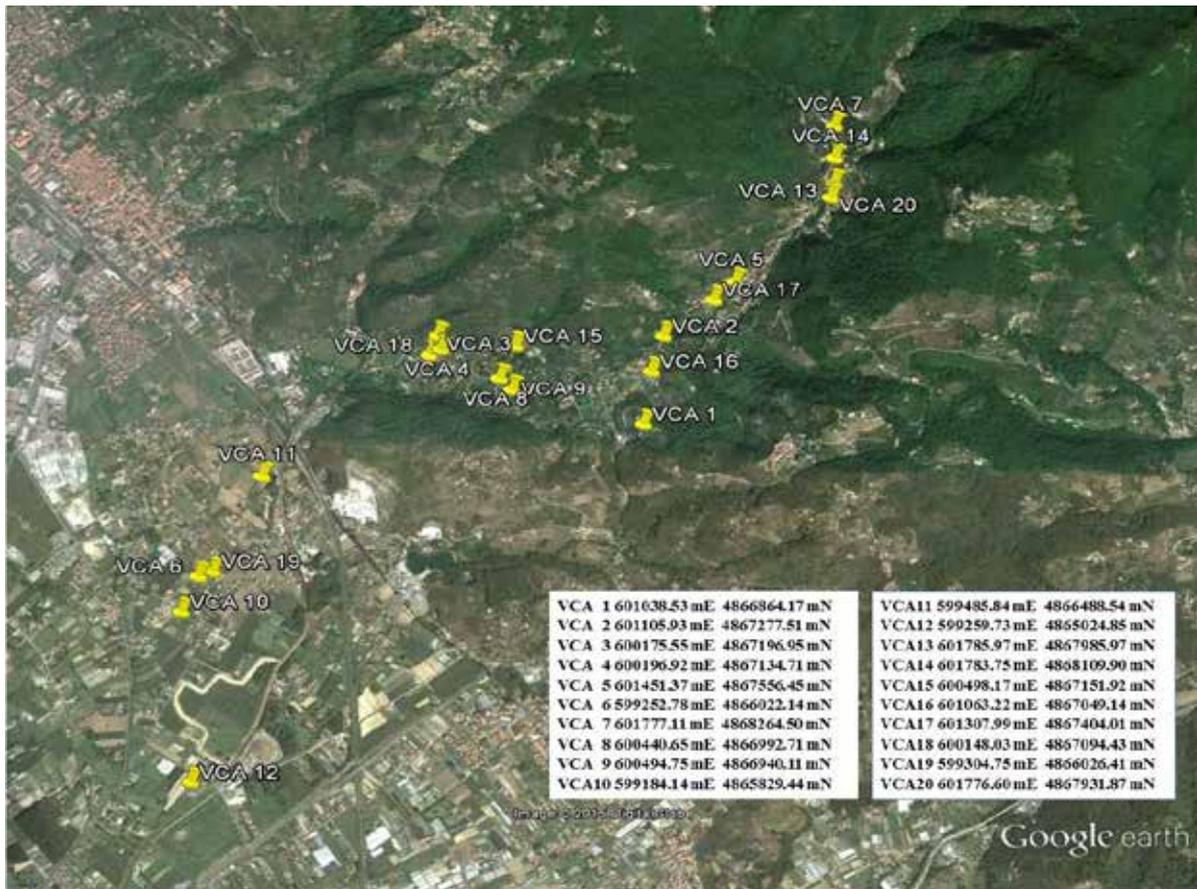


Figura 5.1 – Localizzazione dei siti orticoli campionati.

È stato messo in evidenza come le concentrazioni di alcuni EPT nei suoli superino spesso i limiti previsti dal D.lgs 152/2006. Nello specifico su 17 siti lo stagno supera sempre tale limite (1 mg/kg), arsenico e zinco superano il limite (rispettivamente 20 mg/kg e 150 mg/kg) in 11 siti su 17, rame (120 mg/kg) in 9 siti, in 6 siti il piombo (100 mg/kg), in 5 siti l'antimonio (10 mg/kg), in 4 siti il cadmio (2 mg/kg), in 2 siti il tallio (1 mg/kg).

Per quanto riguarda bario e molibdeno non si hanno dal punto di vista normativo limiti di legge, ma per il bario sarà necessario porre una dovuta attenzione dato che la concentrazione nella maggior parte dei siti indagati è superiore ai 1000 mg/kg.

In alcuni siti le piante coltivate, ed in particolare le brassicacee (cavolo nero, rape, ecc.), risentono delle elevate concentrazioni di EPT nel suolo e possono assimilarli nei vari organi (radici, fusti, foglie, frutti). In Tabella 5.3 vengono riportati i valori di concentrazione di 12 EPT determinati nella parte edule di alcune colture orticole (foglie per le brassicacee, frutti per pomodoro e peperoncino) e nei rispettivi suoli a contatto con gli apparati radicali (rizosfera).

Il trasferimento dal suolo agli organi eduli delle piante è particolarmente significativo per antimonio, bario, molibdeno, piombo e zinco, e talvolta per arsenico e tallio.

Le concentrazioni di bario negli apparati fogliari del cavolo nero variano da un minimo di 13 mg/kg ad un massimo di 133 mg/kg, nei frutti del pomodoro e del peperoncino da 2 a 4,5 mg/kg e nei tuberi delle patate da 1,5 a 4 mg/kg. Le concentrazioni di tallio negli apparati fogliari delle brassicacee variano da 0,10 a 0,29 mg/kg tranne nel caso del sito 14 dove si sono riscontrate concentrazioni di 2,8 mg/kg; nei frutti dei pomodori e peperoncino e dei tuberi delle patate le concentrazioni sono risultate inferiori alla sensibilità strumentale (<0,09 mg/kg).

Nel caso specifico del sito VCA 20 le concentrazioni di microelementi presenti nel suolo mostrano un deciso superamento dei limiti previsti dal D.lgs 152/2006 per quanto riguarda arsenico ( $As > 20$  mg/kg), piombo ( $Pb > 100$  mg/kg), stagno ( $Sn > 1$  mg/kg) e zinco ( $Zn > 150$  mg/kg); prossimità ai limiti per antimonio ( $Sb > 10$  mg/kg), cobalto ( $Co > 20$  mg/kg) e rame ( $Cu > 120$  mg/kg). Per quanto riguarda il tallio si evidenzia la sua presenza nell'orizzonte sottosuperficiale (10-30 cm).

Le concentrazioni di bario sono superiori ai 2000 mg/kg. Nelle parti eduli dei vegetali analizzati si riscontrano concentrazioni superiori ai 0,50 mg/kg per antimonio con picchi nel cardone, insalata verde e zucca (0,80, 0,78, 0,78 mg/kg rispettivamente), molibdeno con picchi significativi nella rapa (3,88-3,91 mg/kg) e piombo con picchi nell'insalata verde, radicchio e finocchio (2,03, 1,88, 1,86 mg/kg rispettivamente). Lo zinco presenta concentrazioni superiori ai 35 mg/kg con picchi nel radicchio e nel cardone (70,3 e 50,9 mg/kg rispettivamente). Il tallio mostra concentrazioni significative solo nel cavolo nero con accumulo nell'apparato fogliare variabile da 2,25 a 4,37 mg/kg.

Sito	Vegetale	Organo/ Interfaccia	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Tl	Zn
VCA 1	Cavolo nero	foglie	0,40	13,1	0,02	4,92	8,74	3,78	1,44	3,46	0,91	0,18	0,10	64,1
		Suolo (rizosfera)	10,4	267	0,41	64,2	115	2,71	25,6	59,3	2,73	2,19	<0,50	236
	Pomodoro	frutti	<0,04	2,51	<0,01	1,71	11,6	<0,03	1,50	1,01	0,61	1,31	<0,09	22,9
		Suolo (rizosfera).	10,8	234	0,36	49,6	141	1,66	22,2	62,0	2,45	2,34	<0,12	147
VCA 2	Cavolo nero	foglie	0,26	31,5	0,18	1,29	4,27	1,15	0,03	1,81	0,82	0,15	0,13	37,8
		Suolo (rizosfera)	47,7	1411	1,33	61,1	172	2,00	27,4	534	22,5	2,48	<0,50	283
	Rapa	foglie	1,27	62,5	0,52	4,54	15,4	8,01	0,67	14,4	1,30	0,25	0,17	68,3
		Suolo (rizosfera).	58,7	1431	1,47	65,2	187	2,30	28,7	549	24,2	2,03	<0,50	306
	Pomodoro	frutti	<0,04	10,3	<0,01	0,36	13,0	<0,03	<0,01	1,18	0,62	<0,05	<0,09	20,4
		Suolo (rizosfera).	42,2	1299	1,34	33,2	204	1,74	24,7	454	18,9	1,65	<0,12	259
VCA 3	Cavolo nero	foglie	0,23	14,5	0,10	0,65	3,63	1,47	0,01	1,58	0,78	0,24	0,13	23,7
		Suolo (rizosfera)	25,3	254	0,31	89,5	96,5	6,10	45,6	47,1	4,9	2,61	<0,40	116
	Rapa	foglie	0,56	36,4	0,16	1,80	6,63	13,4	0,24	1,85	0,77	0,33	0,17	34,8
		suolo (rizosfera)	26,0	292	0,31	66,6	95,1	5,80	41,2	64,3	5,5	3,37	<0,40	124
VCA 4	Peperoncino	frutto	0,42	18,2	0,15	2,12	4,33	5,04	0,01	1,91	0,93	0,30	0,17	17,8
		suolo (rizosfera)	20,7	1099	0,49	72,9	78,8	1,33	42,9	69,8	6,18	2,33	<0,12	189
	Pomodoro	frutti	<0,04	2,33	<0,01	1,39	6,7	0,03	<0,01	1,04	0,69	2,06	<0,09	17,0
		suolo (rizosfera)	21,3	1116	0,54	74,1	79,0	1,35	43,3	75,0	6,27	2,29	<0,12	181
VCA 5	Cavolo nero	foglie	0,18	38,9	0,21	2,43	8,11	4,07	0,19	2,78	0,90	0,24	0,06	49,2
		suolo (rizosfera)	17,6	1484	1,08	148,4	211	3,00	27,5	265	7,8	25,2	<0,40	373
	Rapa	foglie	0,27	18,9	0,20	1,78	5,10	7,92	0,09	2,08	0,82	0,27	0,17	36,8
		suolo (rizosfera)	24,7	1685	1,41	131,7	239	2,50	33,1	248	8,5	9,87	<0,43	433
	Pomodoro	frutti	<0,04	2,38	<0,01	0,03	50,0	0,13	<0,01	0,85	0,39	<0,05	<0,09	27,2
		suolo (rizosfera)	20,6	1097	1,10	79,1	413	1,58	27,1	182	6,49	9,02	<0,12	310
	Patata rossa	tubero	<0,04	1,5	<0,01	<0,02	9,3	<0,03	<0,01	0,89	0,67	<0,05	<0,09	18,7
		suolo (rizosfera)	23,3	1595	1,26	157,9	189	2,50	30,0	252	8,3	9,83	<0,40	345
	Patata bianca	tubero	<0,04	2,9	<0,01	1,52	17,1	<0,03	0,41	1,22	0,57	<0,05	<0,09	22,9
		suolo (rizosfera)	24,8	1564	1,34	145,4	221	1,50	28,3	230	7,7	11,2	<0,40	321
VCA 6	Cavolo nero	foglie	0,32	39,8	0,16	1,31	4,95	11,5	0,10	1,81	0,78	0,18	0,24	30,7
		suolo (rizosfera)	20,3	354	0,54	59,7	78,0	1,91	22,8	74,3	4,9	1,45	0,49	103
	Rapa	foglie	0,39	29,8	0,21	1,66	7,16	12,9	0,15	2,44	0,83	0,24	0,26	36,3
		suolo (rizosfera)	20,3	426	0,47	110	81,5	2,72	23,0	77,1	5,3	1,98	0,48	117
	Patata bianca	tubero	<0,04	3,3	<0,01	<0,02	8,8	0,56	<0,01	0,77	0,56	<0,05	<0,09	17,9
		suolo (rizosfera)	21,7	490	0,55	57,9	95,1	1,71	24,0	80,2	5,2	1,99	<0,40	112
VCA 8	Cavolo nero	foglie	0,04	34,8	0,02	<0,20	4,35	11,1	0,08	0,38	1,19	0,28	0,27	21,0
		suolo (rizosfera)	10,5	1315	17,3	77,0	188	1,60	14,62	69,5	5,76	3,33	0,45	138
	Pomodoro	frutti	<0,04	2,5	<0,01	1,95	35,3	<0,03	<0,01	0,90	0,62	2,10	<0,09	17,8
		suolo (rizosfera)	13,0	1056	0,55	29,3	190	0,70	14,2	84,0	4,69	4,31	<0,12	164

(continua)

Sito	Vegetale	Organo / Interfaccia	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Tl	Zn
VCA 10	Cavolo nero	foglie	0,07	69,8	0,02	0,32	3,10	1,49	0,07	0,11	1,13	0,37	0,21	15,9
		suolo (rizosfera)	25,4	773	3,40	36,2	39,6	1,19	20,3	90,2	6,81	1,73	<0,40	112
	Rapa	foglie + cime	0,06	42,6	0,03	2,15	5,50	2,88	0,07	0,09	1,06	0,35	0,29	28,4
		suolo (rizosfera)	23,3	473	3,39	45,5	36,6	1,34	18,9	83,6	6,15	1,60	0,51	98,0
	Pomodoro	frutto	<0,04	3,21	<0,01	2,52	35,5	0,06	<0,01	0,11	0,53	0,37	<0,09	16,8
		suolo (rizosfera)	24,8	507	3,28	25,5	74	1,49	7,3	1,08	1,13	2,05	<0,12	123
	Patata bianca	tubero	<0,04	3,90	<0,01	<0,02	8,8	1,19	0,07	0,09	6,81	0,35	<0,09	10,3
		suolo (rizosfera)	26,6	701	3,55	36,1	39,9	2,88	20,3	90,2	1,06	1,73	0,42	119
Patata rossa	tubero	<0,04	1,93	<0,01	<0,02	7,2	1,34	<0,01	1,08	6,15	1,60	<0,09	10,0	
	suolo (rizosfera)	16,3	1387	2,99	30,6	27,8	0,06	8,9	83,6	0,53	2,05	0,45	66,3	
VCA 11	Cavolo nero	foglie	0,06	49,5	<0,05	0,71	4,61	0,03	1,10	0,34	1,20	0,39	0,24	36,8
		suolo (rizosfera)	37,6	1413	2,67	44,8	80,4	1,80	19,8	324	17,2	1,78	0,41	181
	Pomodoro	frutti	<0,04	4,52	<0,01	2,12	53,1	<0,03	<0,01	0,98	0,48	1,74	<0,09	16,5
		suolo (rizosfera)	51,2	2378	2,10	66,7	119	2,83	19,6	521	29,9	1,89	<0,40	256
Patata bianca	tubero	<0,04	2,54	<0,01	0,17	11,3	<0,03	<0,01	0,74	0,63	<0,05	<0,09	15,2	
	suolo (rizosfera)	52,0	2354	1,90	44,1	124	2,25	20,7	564	28,2	1,96	<0,40	265	
VCA 12	Rapa	foglie	0,04	107	0,025	1,17	5,57	4,76	<0,02	1,42	1,27	0,31	0,21	27,7
		suolo (rizosfera)	30,1	1438	12,9	50,7	50,2	1,74	23,5	98,1	18,7	3,47	1,29	214
VCA 13	Pomodoro	frutti	<0,04	4,00	<0,01	2,05	13,4	0,31	0,11	0,98	0,56	2,08	<0,09	22,4
		suolo (rizosfera)	35,9	2194	1,45	44,6	115	1,83	38,3	328	27,6	2,66	<0,12	346
VCA 14	Cavolo nero	foglie	<0,04	133	<0,01	0,16	7,6	3,82	<0,01	0,88	<0,06	<0,05	2,8	70,3
		suolo (rizosfera)	67,9	2790	2,23	40,4	361	1,18	29,0	612	24,3	22,3	1,23	856
VCA 15	Pomodoro	frutti	<0,04	2,41	<0,01	18,01	46,0	<0,03	0,85	0,96	0,75	1,75	<0,09	14,8
		suolo (rizosfera)	7,91	233	0,27	35,6	75	0,87	13,5	36,2	1,82	2,28	<0,12	62,5
VCA 16	Pomodoro	frutti	<0,04	4,12	<0,01	0,15	31,4	0,41	<0,01	0,75	0,53	<0,05	<0,09	24,0
		suolo (rizosfera)	9,88	266	0,43	56,6	195	1,51	17,6	63,3	2,71	2,41	<0,12	126
VCA 17	Pomodoro	frutti	<0,04	1,71	<0,01	1,93	22,2	<0,03	<0,01	0,92	0,51	1,35	<0,09	19,7
		suolo (rizosfera)	13,8	1059	0,68	41,3	229	1,81	24,4	93,0	4,81	3,31	<0,12	194
VCA 18	Pomodoro	frutti	<0,04	3,92	<0,01	0,96	35,9	0,18	<0,01	0,49	0,26	0,99	<0,09	6,22
		suolo (rizosfera)	37,4	862	0,65	27,8	106	1,27	19,3	105	8,16	1,72	<0,12	152
	Patata rossa	tubero	<0,04	2,11	<0,01	<0,02	9,1	0,26	<0,01	0,85	0,59	<0,05	<0,09	20,0
		suolo (rizosfera)	37,1	807	0,66	25,3	104	1,20	18,8	104	8,61	1,55	<0,12	144
VCA 19	Pomodoro	frutti	<0,04	39,6	<0,01	2,40	13,0	<0,03	<0,01	0,76	0,48	<0,05	<0,09	15,8
		suolo (rizosfera)	16,9	546	0,60	28,5	239	0,71	16,1	70,8	4,33	1,71	<0,12	103
VCA 20	Cavolo nero	foglie	<0,04	135	<0,01	8,67	6,57	4,55	1,59	1,22	0,76	<0,05	4,37	41,5
		Suolo (rizosfera)	35,7	2372	1,10	107	118	2,86	44,6	145	10,9	2,91	0,40	220
	Pomodoro	frutti	<0,04	43,0	0,52	2,55	32,6	0,78	1,33	0,56	0,71	<0,05	<0,09	43,4
		suolo (rizosfera)	37,2	2355	1,06	106	119	2,70	40,5	160	12,2	2,80	0,21	223

Tabella 5.3 – Concentrazione di alcuni EPT negli apparati eduli e nell'interfaccia suolo-radici di piante orticole raccolte nel Comprensorio Pietrasanta-Valdicastello nel corso del 2015. Valori espressi in mg kg<sup>-1</sup>. I numeri in rosso indicano concentrazioni che superano i limiti previsti dal D.lgs 152/2006 nei suoli ad uso Verde pubblico, privato e residenziale. Per bario e molibdeno non sono disponibili limiti di legge.

In Figura 5.2 viene evidenziata la capacità del cavolo nero di accumulare nei propri apparati fogliari significative concentrazioni di elementi potenzialmente tossici; in tutti i campioni di foglie di cavolo nero analizzati prevalgono bario e zinco, seguiti in concentrazioni variabili da rame, molibdeno, piombo. Il tallio è presente negli apparati fogliari dei siti VCA 12, VCA 14, VCA 20.

Nel caso dei frutti del pomodoro le concentrazioni degli EPT diminuiscono significativamente rispetto agli apparati fogliari del cavolo nero e sono, tranne nel caso del sito VCA 20, cumulativamente inferiori ai 90 mg/kg di sostanza secca. Nei frutti del pomodoro le concentrazioni più significative sono rappresentate da rame e zinco, secondariamente da bario, cromo e piombo.

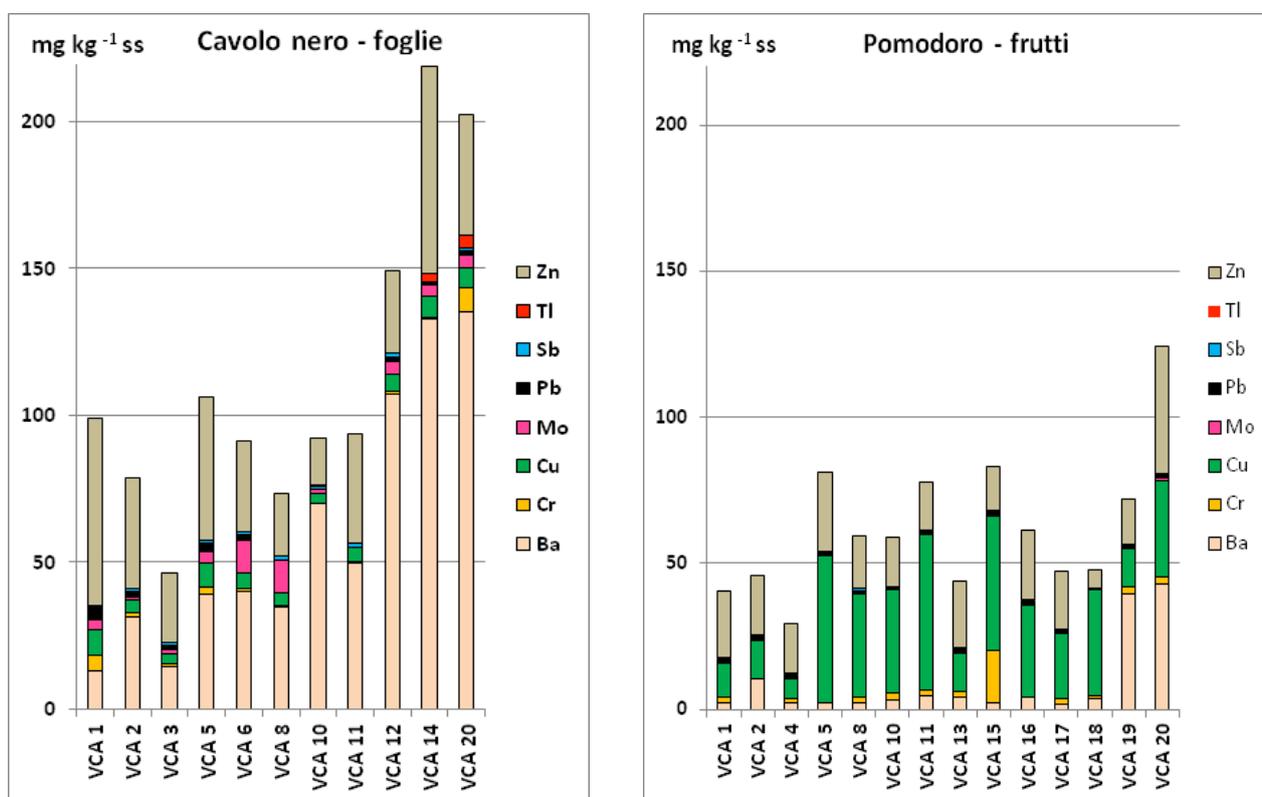


Figura 5.2 – Rappresentazione delle cumulative delle concentrazioni di alcuni EPT (Ba, Cr, Cu, Mo, Pb, Sb, Tl e Zn) riscontrate negli apparati fogliari di cavolo nero e nei frutti di pomodoro prelevati nei siti interessati dal monitoraggio. Valori espressi in mg/kg di sostanza secca.

#### 5.4. Rilascio di EPT mediante cottura di vegetali: risultati preliminari

Per valutare l'eventuale rilascio di EPT, foglie fresche di cavolo nero sono state sottoposte ad ebollizione per 3 ore. La componente vegetale è stata successivamente essiccata e macinata, quindi sottoposta a mineralizzazione ed analizzata mediante ICP-OES. L'acqua di ebollizione è stata fatta evaporare e portata a concentrazione di 20 ml, quindi filtrata ed analizzata in ICP-OES. I risultati sono riportati in Tabella 5.4.

VCA 20 – Macroelementi (mg kg <sup>-1</sup> )		Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Ti
Cavolo nero	Foglia basale (mg kg <sup>-1</sup> )	94,4	14106	232	5043	1812	47,6	1261	6068	9299	6,19
Cavolo nero	Foglia basale dopo bollitura (mg kg <sup>-1</sup> )	305	12021	414	4168	690	53,2	251	3646	3828	7,63
Acqua di bollitura del cavolo nero (mg L <sup>-1</sup> )		0,66	880	1,64	141	1,52	9,57	182	685	0,096	0,66
VCA 20 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )		Ag	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg
Cavolo nero	Foglia basale (mg kg <sup>-1</sup> )	<DL	<DL	16,0	135	<DL	<DL	<DL	8,67	6,57	0,09
Cavolo nero	Foglia basale dopo bollitura (mg kg <sup>-1</sup> )	<DL	<DL	9,6	315	<DL	<DL	<DL	3,40	7,58	0,26
Acqua di bollitura del cavolo nero (mg L <sup>-1</sup> )		<DL	<DL	2,55	2,12	<DL	<DL	0,006	0,005	0,04	
VCA 20 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )		Li	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Tl	V	Zn
Cavolo nero	Foglia basale (mg kg <sup>-1</sup> )	0,57	4,55	1,59	1,22	0,76	<DL	29,6	4,37	<DL	41,5
Cavolo nero	Foglia basale dopo bollitura (mg kg <sup>-1</sup> )	1,48	1,77	0,04	2,25	0,70	<DL	37,5	0,59	0,18	32,0
Acqua di bollitura del cavolo nero (mg L <sup>-1</sup> )		0,01	0,22	0,023	<DL	<DL	<DL	1,91	0,86	<DL	1

Tabella 5.4 – Trattamento mediante ebollizione di foglie di cavolo nero raccolte nel sito VCA 20.

Si evidenzia come dopo il trattamento le foglie di cavolo nero abbiano ceduto significative aliquote di K, Mg, Na, P, S tra i macroelementi e di B, Cr, Mo, Ni, Tl, Zn tra i microelementi. Si siano invece concentrati i metalli (Al, Fe, Ti, Cu, Pb) oltre a Ba. La conferma si ha dall'analisi dell'acqua di ebollizione da cui si evince una cessione significativa di tallio, ma non di Pb. La conferma di tali risultati dovrebbe comunque proseguire con sperimentazioni più mirate.

#### 5.5. Proposta di sperimentazione per la sicurezza alimentare dei prodotti vegetali coltivati

In funzione dei risultati ottenuti nella fase di monitoraggio si ritiene opportuno avanzare una proposta di possibile sperimentazione mirata a salvaguardare la salute umana nel caso di prodotti vegetali eduli contaminati da EPT inorganici delimitando gli ambiti di territorio agricolo per classi di vulnerabilità e fornendo indicazioni circa le modalità di trattamento naturale per la decontaminazione dei prodotti vegetali eduli.

Nella visione di fornire un quadro oggettivo dello stato delle aree agricole e al tempo stesso salvaguardare le abitudini e le tradizioni alimentari dell'area, la proposta di sperimentazione si andrà articolando in cinque azioni consequenziali tra loro.

Prima azione: delimitazione su base cartografica e telerilevata degli ambiti agricoli che insistono sul territorio del bacino con distinzione tra colture orticole, oli-viticole ed altre. Operativamente verrà predisposto un data base interattivo sul quale verranno a confluire tutti i dati relativi all'interfaccia suolo-pianta e ai punti di captazione delle acque utilizzate a scopo irriguo. Il data base verrà aggiornato nel tempo e messo a disposizione della popolazione residente che, oltre alla consultazione, potrà segnalare situazioni anomale.

Seconda azione: accordo con i proprietari di appezzamenti orticoli di conferire una porzione fresca della parte edule di almeno una pianta coltivata e di prelevare con apposita sonda una porzione di suolo sotteso alla pianta stessa. Le procedure verranno spiegate e concordate in appositi incontri.

Terza azione: preparazione dei campioni di suolo e di vegetale da sottoporre ad analisi del contenuto in elementi totali mediante mineralizzazione in forno a microonde e lettura in ICP-OES. I risultati analitici verranno inseriti nel data base di cui alla prima azione.

Quarta azione: nel caso di significative concentrazione di uno o più EPT inorganici presenti negli organi vegetali si provvederà al trattamento degli stessi con temperature vicine al punto di ebollizione in acqua deionizzata. Si provvederà successivamente alla valutazione delle concentrazioni di EPT inorganici sia nei tessuti vegetali sottoposti al trattamento, che nelle acque di trattamento. Sarà così possibile effettuare un bilancio quantitativo del trasferimento di EPT nel sistema suolo-pianta (indice di traslocazione) e di espulsione dalla pianta sottoposta trattamento. Verificare se dopo il trattamento le concentrazioni di EPT presenti nella parte edule del vegetale siano diminuite al punto tale da non risultare più nocive per la salute umana.

Quinta azione: definizione degli ambiti agricoli rilevati in classi di vulnerabilità in funzione del grado di contaminazione del suolo e del grado di trasferibilità nei prodotti vegetali coltivati. Criteri per il trattamento dei prodotti coltivati interessati da contaminazione di EPT inorganici. Incontri periodici con la popolazione, diffusione dei dati e dei risultati conseguiti anche attraverso l'organizzazione di Workshop o convegni di carattere scientifico.

Queste attività si integrano quindi, per le specifiche competenze, nel percorso sanitario per la tutela della salute umana nel bacino del Baccatoio.

## 6. Considerazioni sui risultati conseguiti nei siti interessati da discariche di origine mineraria

### 6.1. Lo stato di fatto nel comprensorio di Valdicastello (LU)

Lungo la vallata del Torrente Baccatoio sono presenti due tipi di discariche derivanti dalle passate attività di estrazione mineraria.

Un primo tipo caratterizzato da depositi di ganga e di pietrisco grossolano in genere prossimi ai corpi di miniera e differenziati arealmente in funzione dell'età della deposizione.

Un secondo tipo caratterizzato da fanghi dei bacini di decantazione e di residui minerali fini per lo più localizzati lungo il reticolo idrografico (*tailing*).

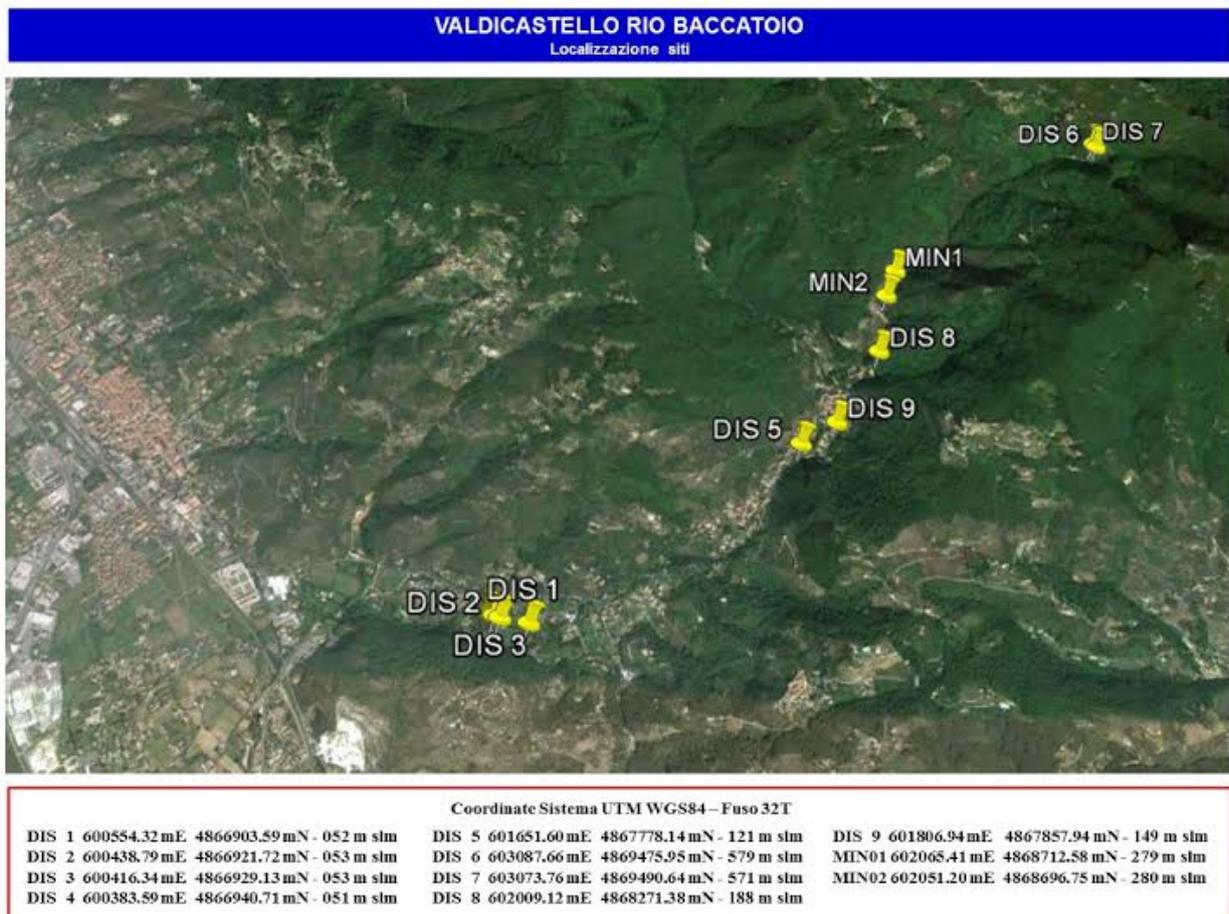


Figura 6.1 – Localizzazione dei siti interessati da discariche minerarie.

In entrambi i casi si evidenziano differenti concentrazioni di elementi potenzialmente tossici derivanti dalla alterazione dei solfuri presenti nei litotipi geogenici o dai trattamenti mineralurgici. I rilievi effettuati sui siti discarica derivanti dalle passate attività di estrazione e di lavorazione dislocate in diverse aree del bacino del Torrente Baccatoio (vedi Figura 6.1) hanno evidenziato la formazione di suoli poco evoluti (Entisols, SSS 2012) ed interessati da vegetazione erbacea e/o

arbustiva nelle situazioni morfologiche pianeggianti o di pendio poco accentuato. In Tabella 6.1 vengono riportati i dati analitici relativi ai suoli e alla componente organica (lettiera) presenti in alcuni siti minerari (MIN1 e MIN2) e in alcune discariche di origine mineraria (DIS1, DIS6, DIS7, DIS8, DIS9) presenti nella zona di indagine.

Sito	Profilo	Ag	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Tl	Zn
MIN 1	lettiera	9,6	109,8	2519	4,16	45,4	48,5	9,10	3,1	12,2	1318	181	2,13	28,2	902
	topsoil	12,7	129,4	2525	10,91	51,5	66,1	23,9	3,7	16,3	1356	229	3,76	83,4	1933
	subsoil	34,3	234,6	2519	4,94	29,7	26,3	17,7	5,0	5,4	2908	324	0,93	49,9	479
MIN 2	lettiera	9,61	96,1	2530	3,70	46,1	95,4	8,04	2,0	23,2	1009	91,4	2,82	14,9	843
	topsoil	10,7	111	2518	7,14	39,4	74,8	8,71	2,4	26,9	1184	119	2,00	18,0	1380
	subsoil	24,9	213	1440	7,67	17,1	69,9	21,1	3,0	11,3	1456	237	0,67	28,3	2262
DIS 1	lettiera	16,2	165	2413	1,81	44,5	13,5	12,7	14,3	14,6	249	429	1,31	46,0	288
	topsoil	16,0	158	2415	0,33	33,9	12,4	12,9	14,0	11,3	209	339	1,34	37,7	297
	subsoil	10,2	273	2435	0,44	38,6	8,1	24,8	22,0	34,5	197	958	1,91	70,7	207
DIS 6	lettiera	0,36	32,1	2399	0,06	4,38	9,80	0,20	3,16	5,10	57,6	20,2	0,29	24,6	49,8
	topsoil	7,27	285	2442	2,51	31,3	16,7	18,2	13,2	39,1	410	287	1,59	185	353
	subsoil	2,12	108	2373	62,7	31,4	5,24	18,1	6,68	16,6	65,5	111	0,49	44,9	299
DIS 7	lettiera	0,66	1,75	1663	0,02	1,33	8,2	0,04	0,54	2,76	5,74	5,67	0,48	0,51	28,3
	topsoil	3,36	249	2402	4,91	239	524	5,31	22,1	129	104,1	232	58,9	24,0	132
	subsoil	18,7	474	2379	1,74	14,9	62,8	56,1	39,3	9,56	157,0	1469	2,71	71,7	257
DIS 8	lettiera	2,91	18,0	2578	1,31	19,2	24,0	1,01	1,36	13,1	221	22,4	<DL	3,37	144
	topsoil	3,42	231,0	2579	0,71	62,3	31,9	1,00	3,08	27,6	503	83,0	2,90	13,4	233
	subsoil	<DL	43,5	232	0,54	65,5	24,8	<dl	2,15	33,6	89	5,41	2,29	<DL	175
DIS 9	lettiera	<DL	<dl	2153	<DL	6,81	8,57	0,58	0,71	1,13	2,32	1,84	<DL	<DL	57,1
	topsoil	<DL	63,0	2560	0,09	33,4	30,3	0,45	17,08	74,2	40,0	111	3,13	<DL	305
	subsoil	0,50	54,5	2557	0,10	40,7	33,5	0,82	25,99	71,2	50,5	124	3,00	0,53	289

Tabella 6.1 – Concentrazione di alcuni EPT nelle lettiera, nei Topsoils (0-10 cm) e nei Subsoils di profili pedologici evoluti su discariche di origine mineraria presenti nel Comprensorio Pietrasanta-Valdicastello. Prelievi effettuati nel corso del 2015. Valori espressi in mg kg<sup>-1</sup>.

Si osserva che nella maggior parte dei siti indagati si ha il superamento della soglia di concentrazione previsto dalla normativa per zone ad uso commerciale e industriale (D.lgs. 152/2006.) per As (> 50 mg/kg), Hg (> 5 mg/kg), Sb (> 30 mg/kg) e Tl (> 10 mg/kg). Nei siti MIN1 e MIN2 si ha anche il superamento delle concentrazioni di Pb (> 1000 mg/kg) e di Zn (> 1500 mg/kg). L'elevato tenore degli elementi sopracitati è da attribuire alla presenza di solfuri contenenti Pb, As, Sb, Tl, Hg, Ag, Cu, presenti nel substrato pedogenetico.

Lo spessore di suolo riscontrato è già in grado di ospitare una rizosfera attiva con lo sviluppo in superficie di vegetazione erbacea ed arbustiva. In Figura 6.2 è riportata la rappresentazione

cumulativa delle concentrazioni degli EPT riscontrati nei diversi apparati della vegetazione erbacea (radici e foglie) nell'ambito dei siti indagati.

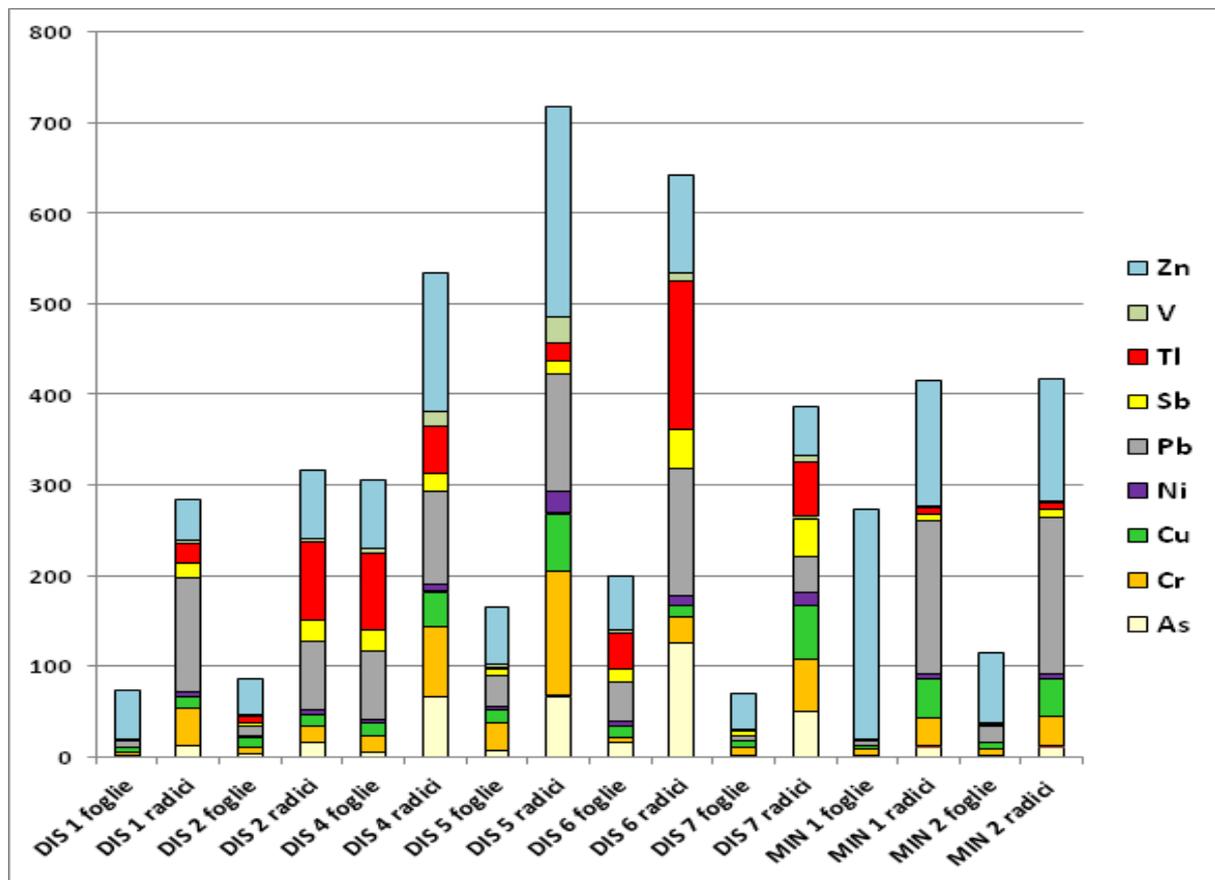


Figura 6.2 – Rappresentazione delle cumulative delle concentrazioni di EPT (As, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Tl, V e Zn) riscontrate negli apparati (radici e foglie) della vegetazione erbacea prelevata nei siti interessati da discariche minerarie. Valori espressi in mg/kg.

## 6.2. Proposta per la messa in sicurezza delle discariche di origine mineraria mediante opere di rinaturalizzazione

Nei siti in questione si ritiene opportuno procedere ad interventi di riqualificazione e ripristino ambientale come del resto suggerito dalle Direttive 2006/21/CE e 2008/98/CE. I rilievi e le campionature effettuati nel corso del 2015 su più siti di discarica presenti nella vallata del Torrente Baccatoio hanno evidenziato che sui depositi di più antica data si sono sviluppati naturalmente processi pedogenetici con la formazione di spessori di suolo adeguati ad ospitare una vegetazione erbacea ed arbustiva e quindi a stabilizzare le pendici dei versanti e al tempo stesso rallentare la percolazione in profondità delle acque pluviali.

Si ritiene pertanto possano esserci i presupposti per proporre dapprima una messa in sicurezza in situ dei residui minerari e di discarica delle aree minerarie dismesse presenti nella vallata del

Torrente Baccatoio, una successiva rinaturalizzazione mediante tecniche di ingegneria naturalistica, ed infine una distribuzione di materiale terrigeno atto ad accelerare od innescare i processi pedogenetici per favorire in tempi brevi la formazione di coltri vegetali erbacee ed arbustive.

Per quando riguarda il sistema suolo-pianta le attività preliminari per procedere alla rinaturalizzazione dei siti di discarica sono rappresentate:

- dalla valutazione della mobilitazione degli EPT presenti nel suolo attraverso la procedura BCR che individua il diverso grado di disponibilità in funzione dei legami con sostanze umiche, solfuri, ossidi di Fe e Al;
- dal trattamento sperimentale dei residui minerari fini per la formazione di aggregati stabili mediante la tecnica delle "terre ricostituite";
- dall'utilizzo di tecniche di *phytomining* mediante la capacità attitudinale di alcune piante (es.: *Iberis intermedia* e *Biscutella laevigata*) ad estrarre elevati contenuti di EPT (ad es.: tallio) dal suolo.

Tutti gli interventi di rinaturalizzazione dovranno essere concordati con le altre unità di ricerca in grado di prevedere interventi idrogeologici per la gestione delle acque acide di miniera e di fito(bio)depurazione delle acque stesse.

## **7. Primi risultati delle indagini biologiche sulle tecniche di inibizione delle lisciviazione dei metalli**

### 7.1. Siti di studio, campionamento e trattamento dei campioni raccolti nella II campagna

Per questa ulteriore fase di studio delle colonie batteriche sono stati identificati i seguenti siti di studio nell'area mineraria di Monte Arsiccio per le particolari criticità in termini di sviluppo delle colonie (i siti, cioè, che in seguito alle precedenti analisi erano risultati caratterizzati dalla presenza di estese comunità microbiche coinvolte nei processi di ossidazione della pirite):

- galleria Ribasso del Pianello 2;
- galleria Sant'Olga;
- galleria Sant'Anna.

Allo scopo di monitorare nel tempo la presenza delle comunità microbiche già identificate precedentemente, oltre ai campionamenti effettuati in data 29 aprile 2015 e per il sito relativo alla galleria Sant'Olga anche in data 30 marzo 2014, sono stati eseguiti ulteriori campionamenti in data 10 novembre 2015.

Per ogni sito sono state effettuate diverse tipologie di campionamento:

- campioni di acqua all'esterno delle gallerie, in prossimità dell'ingresso;
- campioni di acqua all'interno delle gallerie, proveniente da stillicidi;
- campioni di acqua all'interno delle gallerie con presenza di materiale di aspetto mucillaginoso;
- campioni di acqua all'interno delle gallerie in pozze di acqua stagnante con presenza di materiale mucillaginoso di color rosa.

In particolare, per il sito relativo alla galleria Sant'Anna (che nelle precedenti analisi era rappresentato da un'unica tipologia di campionamento, cioè quello relativo a campioni di acqua proveniente da stillicidi) sono state aumentate le tipologie di indagine.

I campionamenti sono stati effettuati per mezzo di bottiglie di polietilene sterili da 250 ml. I campioni sono stati conservati a 4 °C e successivamente trasportati in laboratorio per le analisi. Ciascun campione è stato etichettato con 2 sigle consecutive; la prima sigla è riferita al sito di studio, mentre la seconda corrisponde alla tipologia di campionamento, secondo le seguenti modalità:

Siti di studio:

- galleria Ribasso del Pianello 2 (PIA2);

- galleria Sant'Olga (OLG);
- galleria Sant'Anna (ANN).

Tipologie di campionamento:

- campioni di acqua localizzata all'esterno della miniera (EXT);
- campioni di acqua proveniente da stillicidi (STL);
- campioni di acqua con presenza di materiale di aspetto mucillaginoso (SLM);
- campioni di acqua con presenza di materiale mucillaginoso di color rosa (PLA).

Per ciascuno dei 3 diversi siti di studio sono stati presi in considerazione solo alcune tipologie di campionamento. A ciascun campione è stato inoltre aggiunta una lettera, "a", "b" o "c" a seconda che nello stesso sito siano state effettuate 1,2 o 3 campionamenti.

Alcuni esempi di tipologie di campionamento effettuate nei diversi siti di studio sono mostrati in Figura 7.1.

Oltre ai campioni minerari sopra descritti è stato analizzato anche un campione prelevato il 30 settembre 2015 dalla sorgente Molini di Sant'Anna. Il campione di sorgente, indicato con la sigla MLN1, è stato sottoposto ad analisi delle componenti microbiche procariotica (batteri) ed eucariotica (protisti) (vedere la sezione risultati) secondo la metodologia già descritta nella relazione di breve termine. Per ciò che concerne gli altri campioni, data la loro recente origine (10 novembre 2015), l'analisi della componente procariotica ed eucariotica è al momento in corso.



PIA2-EXT



PIA2-SLM



OLG-SLM



ANN-EXT



ANN-STL



ANN-PLA

Figura 7.1 – Esempi di tipologie di colonie campionate.

## 7.2. Trattamento dei campioni raccolti nella prima campagna

Come si è detto nella relazione di breve periodo ed in altre parti di questo testo i meccanismi di rilascio di contaminanti dalle aree di estrazione mineraria, con produzione di acque di drenaggio ad elevata acidità, comprendono una varietà di processi. In sintesi, i solfuri (in particolare la pirite che rappresenta la fase maggiormente diffusa nell'area minerarie di studio) sono chimicamente stabili in assenza di acqua e ossigeno. In particolare a seguito della attività di estrazione mineraria, i solfuri vengono a contatto con l'atmosfera e si ossidano spontaneamente principalmente per l'azione di ossigeno rilasciando  $\text{Fe}^{2+}$  solubile e acidità.  $\text{Fe}^{2+}$  può ossidarsi a  $\text{Fe}^{3+}$  che a sua volta ossida il solfuro con produzione di ulteriore acidità. Queste reazioni possono essere fortemente accelerate da batteri.

L'ossidazione dei solfuri rilascia quindi alla fase acquosa una serie di metalli e metalloidi, tra cui principalmente Fe, Mn, Al, Cd, Tl, Sb, Hg, Pb, Zn, Cr, Co, Ni, Cu, As, in aggiunta a ioni solfato. Questi possono disperdersi nell'ecosistema attraverso le acque superficiali, estendendo la contaminazione ad acque di falda e suoli e da questi al biota.

Una possibile strategia di biorisanamento dei drenaggi acidi di miniera consiste nell'inibire e/o invertire il processo di ossidazione del ferro, operato da batteri ferro-ossidanti già identificati all'interno delle miniere oggetto dello studio e descritti nella prima relazione. Essendo i batteri ferro-ossidanti organismi acidofili una possibile inibizione della loro attività consiste nel rendere l'ambiente in cui vivono alcalino e quindi non adatto alla loro sopravvivenza. Inoltre, l'alcalinizzazione dell'acqua diminuisce la solubilità di molti elementi potenzialmente tossici, i quali tenderanno ad essere quindi rimossi dalla fase acquosa. L'alcalinizzazione può essere ottenuta utilizzando:

- 1) batteri antagonisti, in particolare i batteri ferro-riduttori e solfato-riduttori, che oltre a provocare un aumento del pH, invertono anche il processo di ossidazione del ferro;
- 2) alcuni microrganismi eucariotici fotosintetici quali alghe verdi, euglenoidi e diatomee (alcuni dei quali già osservati nei campioni prelevati nelle miniere oggetto dello studio e tuttora in fase di identificazione e caratterizzazione genetica). L'azione di tali microrganismi fotosintetici è complessa e favorisce sia l'alcalinizzazione del mezzo liquido in cui vivono, che l'inibizione di ossidazione del ferro, che la riduzione dei metalli in soluzione. L'alcalinizzazione è effettuata per mezzo delle attività fotosintetiche che, portando ad un aumento della quantità di carbonio organico, oltre ad incrementare l'alcalinizzazione del mezzo, possono inibire le attività dei batteri ferro-ossidanti o aumentare quelle dei batteri

loro antagonisti. La riduzione dei metalli in soluzione è operata attraverso la produzione, da parte di tali microrganismi fotosintetici, di alcune sostanze organiche composte principalmente da glicoproteine (EPS) le quali sono nutrimento per i batteri solfato-riduttori e formano dei complessi con i metalli disciolti, riducendone la concentrazione. Inoltre, la parete cellulare di tali microrganismi fotosintetici è in grado di adsorbire i metalli disciolti, riducendone la concentrazione;

- 3) funghi che si sviluppano in ambiente acido degradando la materia organica più complessa presente rilasciando carbonio organico. Questo è fonte di nutrimento per i batteri solfato-riduttori, i quali con le loro reazioni metaboliche favoriscono l'alcalinizzazione. Inoltre, alcuni funghi sono in grado di ridurre il ferro ferrico e il solfato, contribuendo direttamente all'alcalinizzazione dell'ambiente. Inoltre, le ife fungine costituiscono una nicchia con una minore concentrazione di metalli pesanti, grazie ai vari meccanismi di resistenza: assorbimento nella parete cellulare, adsorbimento sulle mucillagini extracellulari, escrezione di sostanze basiche e produzione di colloidali in grado di stabilizzare il ferro. Nel biofilm fungino si sviluppano infatti una maggiore varietà e quantità sia di procarioti che di protisti, tra cui la micro-alga *Euglena mutabilis*.

Allo scopo di verificare se nei siti minerari di studio fossero presenti dei batteri antagonisti solfato-riduttori (SRB) è in corso un'indagine per ricercare specie batteriche SRB nei drenaggi acidi (sia sui campionamenti della I che della II campagna). Una volta selezionate, tali specie batteriche saranno utilizzate per condurre un'analisi comparativa sulle corrispondenti sequenze geniche depositate nelle banche-dati, in maniera tale da costruire dei *primers* da utilizzare successivamente nelle reazioni di amplificazione genica, volte ad identificare, mediante un approccio genetico, i diversi *taxa* presenti nei campioni prelevati nei siti di studio. Le reazioni di amplificazione genica e le tecniche di clonaggio e sequenziamento relative ai nuovi *primers* sono tuttora in corso ed i corrispondenti risultati saranno riportati nella successiva relazione.

Allo scopo di verificare se i microrganismi unicellulari di natura protistica dall'aspetto fotosintetici (appartenenti al gruppo 2), rinvenuti in diversi campioni della I campagna, fossero in grado di svilupparsi e di incrementare conseguentemente l'alcalinizzazione del mezzo di coltura, sono stati condotti due serie di esperimenti, utilizzando mini-colture di microrganismi fotosintetici e due diverse tipologie di fonte di radiazioni luminose: 1) la luce solare; 2) un sistema di illuminazione costituito da due lampade neon, cioè una lampada "daylight" (Osram Daylight lamp, 36 W/10) ed

una lampada fluorescente (Osram Fluora lamp, 40 W/77). Le mini-culture sono state incubate a  $23 \pm 1$  °C con cicli di luce/buio naturali (nel caso in cui la fonte di radiazione luminosa fosse rappresentata dalla luce solare) e di 12 ore di luce/12 ore di buio (nel caso in cui la fonte di radiazione luminosa fosse rappresentata dal sistema di illuminazione costituito da due lampade neon). Il controllo era costituito da mini-culture mantenute alle stesse condizioni di temperatura, ma al buio.

In una serie di esperimenti, mini-culture di una forma di microrganismi fotosintetici (indicata con E2, vedi Figura 7.2), costituite da 10 cellule/5 ml dello stesso mezzo liquido in cui i microrganismi sono stati rinvenuti, sono state allestite in vetrini a depressioni. Le mini-culture sono state incubate con entrambe le tipologie di fonte di radiazioni luminose selezionate. Gli esperimenti sono stati condotti in duplicato. Dopo 7 e 14 giorni dall'inizio degli esperimenti, sono state contate le cellule dei microrganismi e, esclusivamente per il periodo di 7 giorni, è stata misurata l'eventuale variazione di pH conseguente all'aumento quantitativo della popolazione di microrganismi.

In una seconda serie di esperimenti, mini-culture di diverse forme di microrganismi, tra cui alcune fotosintetiche, costituite da pochi individui unicellulari (quelli che erano presenti al momento del campionamento/15 ml dello stesso mezzo liquido in cui i microrganismi sono stati rinvenuti) sono state allestite in capsule Petri. Le mini-culture sono state incubate con una sola tipologia di fonte di radiazione luminosa, quella cioè rappresentata dal sistema di illuminazione costituito da due lampade neon. Gli esperimenti sono stati condotti in triplicato. Dopo 5 mesi, per ciascuna delle forme di microrganismi riscontrate è stata determinata la dinamica di popolazione (contando il numero di cellule di microrganismi) ed è stata misurata l'eventuale variazione di pH conseguente all'aumento quantitativo delle popolazioni.

Le analisi statistiche dei risultati ottenuti sono state effettuate tramite il *t-student*, un test parametrico che confronta due medie.

### 7.3. Risultati

Per ciò che concerne il campione di sorgente (MLN1), campionato il 30 settembre 2015, i risultati indicano la completa assenza nel campione sia di microbi procarioti che di quelli eucarioti. Questo ha delle possibili implicazioni sulla origine della contaminazione da tallio di queste acque, nella ipotesi del contributo di effluenti minerari o altre sorgenti. Il quadro relativo alla caratterizzazione

idrogeochimica ed al modello definitivo per quanto riguarda la sorgente Molini di Sant'Anna sarà riportato nella relazione finale.

Diverse forme di microrganismi unicellulari eucarioti (protisti), tra cui alcuni fotosintetici, sono stati rinvenuti in alcuni dei campioni prelevati nel periodo marzo 2014 - aprile 2015 (I campagna). Più precisamente sono state osservate 5 diverse forme, indicate con E1, E2, E3, E4 e E5, le cui immagini sono mostrate in Figura 7.2.

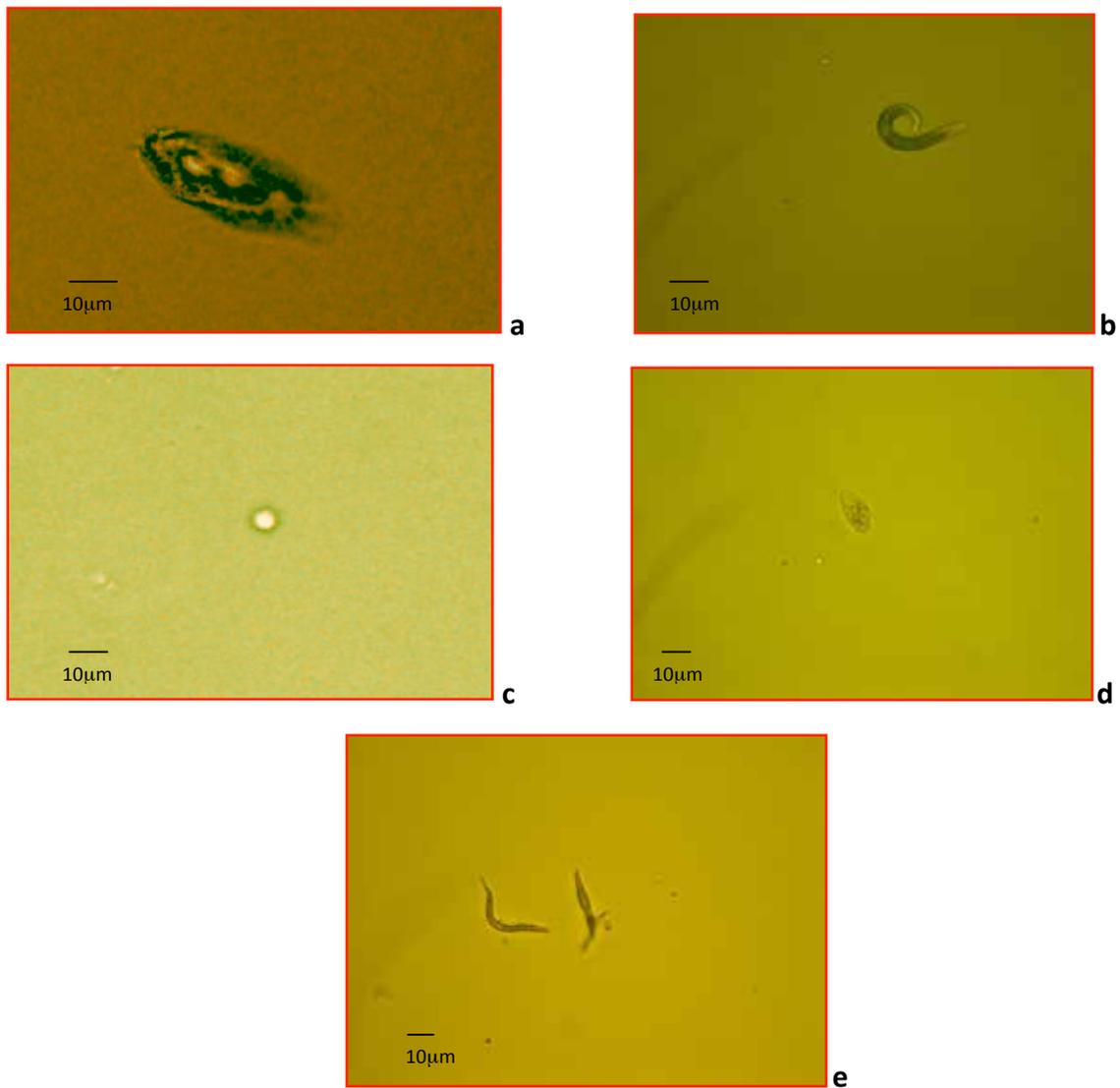


Figura 7.2 – Fotografie mostrandoti alcuni esemplari di protisti rinvenuti nei siti di studio. a: Forma E1; b: Forma E2; c: Forma E3; d: Forma E4; e: Forma E5. Le immagini sono state acquisite tramite microscopio (Leica DMR) munito di obiettivi 25×, 40× e 63× connesso ad una videocamera digitale (Leica DC490) ed elaborate con un software compatibile (Leica IM1000, v.1.0).



Figura 7.3 – Microrganismi unicellulari eucarioti (protisti) corrispondenti alla forma E2, presenti nel campione OLG-EXT.

Gli esperimenti condotti per valutare il grado di sviluppo dei microrganismi unicellulari di natura protistica e fotosintetici (forma E2) rinvenuti nei campioni della I campagna hanno mostrato una sostanziale differenza tra le due diverse tipologie di fonte di radiazioni luminose utilizzate rispetto al controllo (microrganismi mantenuti al buio). Come mostrato in Figura 7.4 le cellule di microrganismi incubate con il sistema di illuminazione costituito da due lampade neon hanno avuto, già dopo 7 giorni, un incremento del numero di individui del 92% circa, aumentando da 10 a 126,5 cellule, rispetto ad un incremento di circa la metà (48% circa, aumentando da 10 a 19,5 cellule) nel caso delle cellule di microrganismi incubate alla luce solare. Tale differenza di sviluppo riscontrata tra i due sistemi di illuminazione non risulta, tuttavia, statisticamente significativa, così come evidenziato dal test *t-student* ( $p < 0,05$ ). Il maggiore aumento di microrganismi osservato nel sistema di illuminazione costituito da due lampade neon rispetto a quello osservato nel sistema a luce solare risulta, invece, statisticamente significativo ( $p > 0,05$ ) dopo 14 giorni di incubazione, quando il numero di cellule è aumentato da 10 a 8.900 e da 10 a 30, rispettivamente.

Allo stesso modo, l'incremento di alcalinizzazione del mezzo di coltura conseguente allo sviluppo microbico è risultato marcatamente superiore nel sistema di illuminazione costituito da due lampade neon rispetto al sistema di illuminazione costituito dalla luce solare (Figura 7.5), con valori di pH che, dopo 14 giorni, sono aumentati da 2,02 a 3,46 (con un incremento del 41% circa) e da 2,02 a 3,04 (con un incremento del 33% circa), rispettivamente. Nessun aumento del valore di pH è stato invece osservato nel controllo (microrganismi incubati al buio).

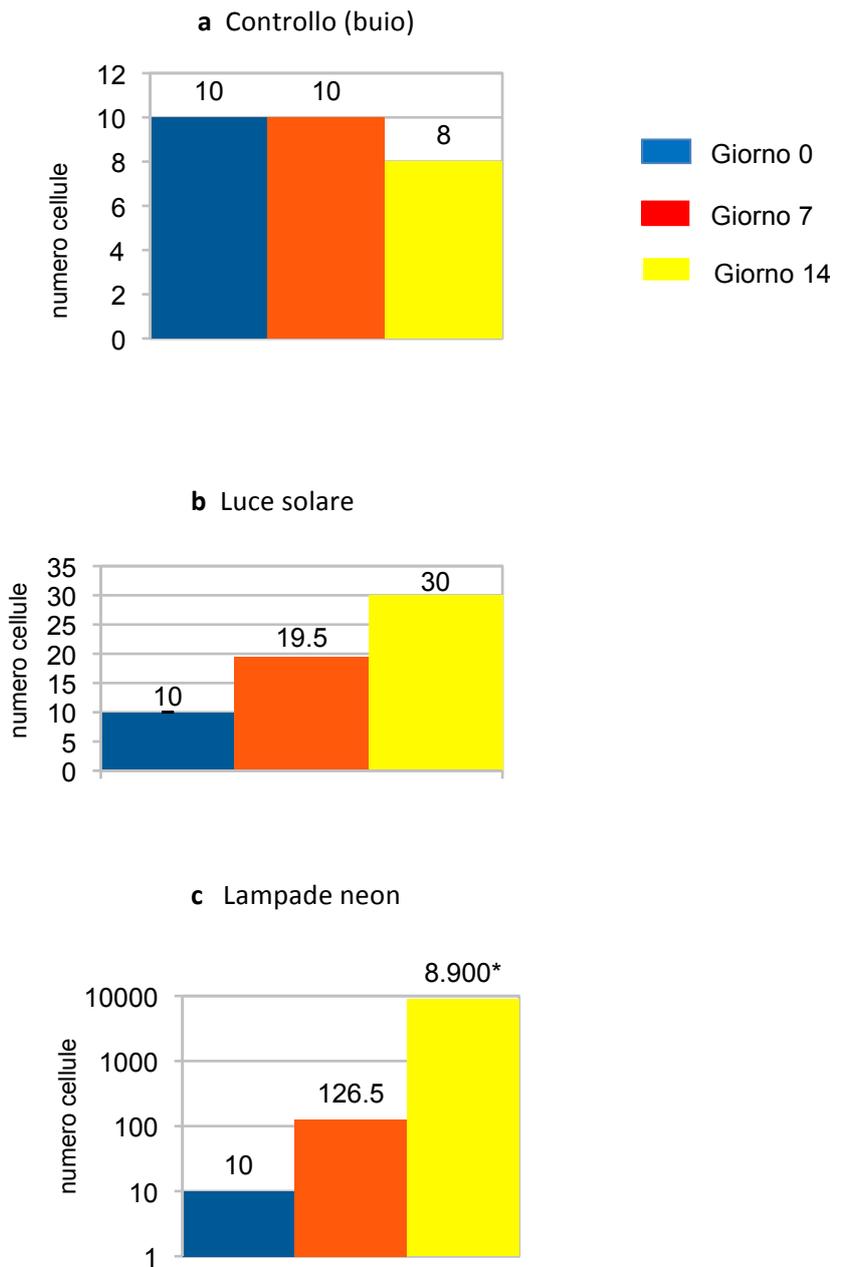


Figura 7.4 – Sviluppo (espresso come numero di cellule) di protisti fotosintetici (forma E2) rinvenuti nei siti di studio. a: microrganismi incubati al buio (controllo); b: microrganismi incubati alla luce solare; c: microrganismi incubati in un sistema di illuminazione costituito da due lampade neon. \*:  $p > 0,05$ .

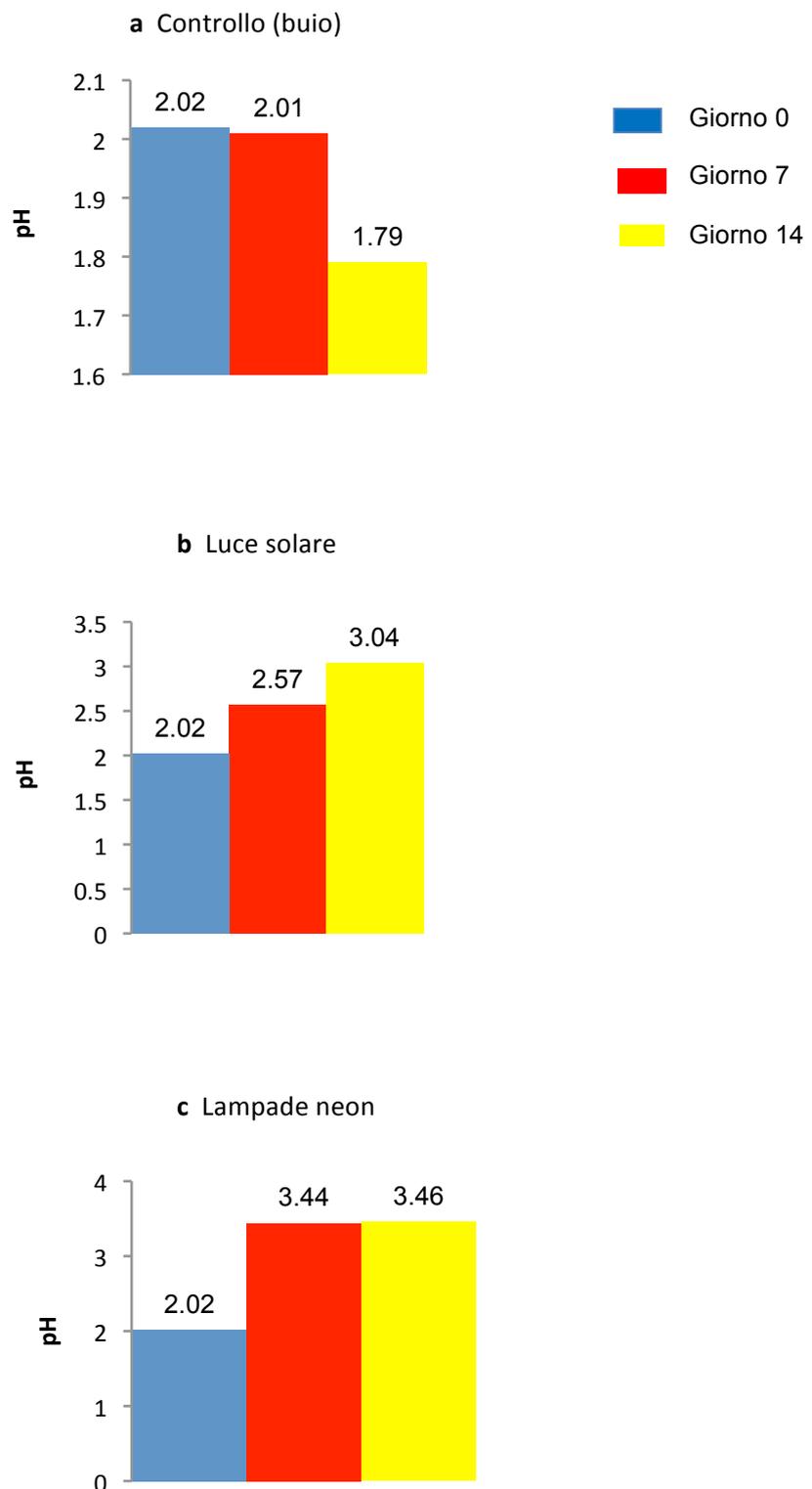


Figura 7.5 – Variazione dei valori di pH conseguente allo sviluppo di protisti fotosintetici (forma E2) rinvenuti nei siti di studio. a: microrganismi incubati al buio (controllo); b: microrganismi incubati alla luce solare; c: microrganismi incubati in un sistema di illuminazione costituito da due lampade neon.

Lo studio della dinamica di popolazione delle diverse forme (mantenute in colture con una sola fonte di radiazione luminosa, quella cioè rappresentata dallo stesso sistema di illuminazione costituito da due lampade neon utilizzato nei precedenti esperimenti) ha mostrato che, nell'arco di 5 mesi, la maggior parte delle forme ha subito un sostanziale incremento del numero di

individui (Tabella 7.1). In particolare, la forma E1 è aumentata nel campione PIA2-EXT e soprattutto nel campione PIA2-PLA, dove la popolazione cellulare è aumentata da pochissime (1 – 10/ml) a molte (> 1.000/ml) cellule. Allo stesso modo anche le popolazioni corrispondenti alle forme E2 e E4 sono entrambe aumentate nel campione OLG-EXT.

<b>Sviluppo, tempo 0</b>					
	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>	<b>E4</b>	<b>E5</b>
<b>OLG-EXT</b>	++	++	-	+	+
<b>OLG-SLM</b>	-	-	+	+	-
<b>PIA2-EXT</b>	+	+++	-	-	+
<b>PIA2-STL</b>	+	-	-	+++	-
<b>PIA2-PLA</b>	+	-	+++	+	+
<b>PIA2-RCK</b>	++	-	-	-	++
<b>Sviluppo, tempo 5 mesi</b>					
	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>	<b>E4</b>	<b>E5</b>
<b>OLG-EXT</b>	-	+++	-	++	-
<b>OLG-SLM</b>	-	-	+	-	-
<b>PIA2-EXT</b>	++	++	-	-	-
<b>PIA2-STL</b>	-	-	-	+	-
<b>PIA2-PLA</b>	+++	-	-	-	+
<b>PIA2-RCK</b>	++	-	-	-	+

Tabella 7.1 – Dinamica di popolazione di forme di protisti rinvenute nei siti di studio. Simboli: -: assenza di cellule; +: 1-10 cellule/ml; ++: 10-1.000 cellule/ml; +++: > 1.000 cellule/ml.

L'incremento di alcalinizzazione del mezzo di coltura conseguente allo sviluppo microbico è mostrato in Tabella 7.2. Come si può osservare, dopo 5 mesi, i valori di pH sono aumentati in alcuni campioni. In particolare, nel campione OLG-EXT il valore di pH è quasi raddoppiato (da 1,76 a 3,10) e quadruplicato (da 1,66 a 6,70) nel campione PIA2-STL. In entrambi i casi, gli aumenti osservati sono risultati statisticamente significativi ( $P > 0,05$ ).

	<b>Tempo 0</b>	<b>Tempo 5 mesi</b>
<b>OLG-EXT</b>	1,76	3,10 *
<b>OLG-SLM</b>	1,81	1,36
<b>PIA2-EXT</b>	2,47	1,19
<b>PIA2-STL</b>	1,66	6,70 *
<b>PIA2-PLA</b>	2,00	1,45
<b>PIA2-RCK</b>	1,63	1,24

Tabella 7.2 – Variazioni dei valori pH, conseguenti allo sviluppo di forme di protisti rinvenute nei siti di studio. \*:  $p > 0,05$ .

I risultati ottenuti sui nuovi campioni indicano la presenza di microrganismi unicellulari sia procarioti (batteri) che eucarioti (protisti), la cui identificazione mediante un approccio genetico è tutt'ora in corso.

Per ciò che concerne il campione di acqua della sorgente Molini di Sant'Anna, i risultati indicano la completa assenza nel campione sia di microbi procarioti che di quelli eucarioti.

Per ciò che concerne le preliminari indagini biologiche sulle tecniche di inibizione della lisciviazione dei metalli, i risultati ottenuti negli esperimenti condotti per valutare il grado di sviluppo dei microrganismi unicellulari di natura protistica e fotosintetici (forma E2), rinvenuti nei campioni della I campagna e che secondo la letteratura potrebbero inibire e/o invertire il processo di ossidazione del ferro, hanno mostrato una sostanziale differenza tra le due diverse tipologie di fonte di radiazioni luminose utilizzate rispetto al controllo. Più precisamente, i microrganismi fotosintetici si sono sviluppati in misura significativamente maggiore quando incubati con la fonte di radiazioni luminose costituita da due lampade neon. Allo stesso modo, l'incremento di alcalinizzazione del mezzo di coltura conseguente allo sviluppo microbico è risultato marcatamente superiore nel sistema di illuminazione costituito da due lampade neon rispetto al sistema di illuminazione costituito dalla luce solare.

I risultati relativi allo studio della dinamica di popolazione delle diverse forme di microrganismi unicellulari eucarioti (protisti; forme E1,E2,E3,E4,E5), tra cui alcuni fotosintetici e rinvenuti in alcuni dei campioni, hanno mostrato che: dopo incubazione di 5 mesi con il sistema di illuminazione costituito da due lampade neon, la maggior parte delle forme ha subito un sostanziale incremento del numero di individui, con un conseguente aumento del grado di alcalinizzazione del mezzo di coltura.

## **8. Note conclusive**

### 8.1 Sintesi dei risultati

I dati ottenuti nelle diverse campagne e le relative elaborazioni riportate nella presente relazione di medio periodo possono essere riassunti come segue:

- 1) si conferma che la sorgente della contaminazione in elementi potenzialmente tossici (EPT) che dai drenaggi minerari si disperde nell'ecosistema è dovuta prevalentemente a processi di ossidazione della pirite presente nelle gallerie abbandonate. Questo processo è accelerato dalla presenza di colonie batteriche e prevalentemente associato alle zone di ristagno delle acque all'interno delle gallerie. Tuttavia, sono presenti sorgenti di contaminazione aggiuntive rispetto alla pirite, che determinano localmente nelle gallerie zone con concentrazione estremamente elevata di contaminanti. Le acque contaminate residenti nelle gallerie vengono rimobilizzate durante eventi piovosi generando transienti di contaminazione che si aggiungono al rilascio associato alla circolazione idrica all'interno delle gallerie riconducibile alla presenza di sorgenti interne e zone di infiltrazione. Questi processi nel loro insieme dominano il rilascio di EPT e si sovrappongono a possibili fenomeni di minore entità associati alla naturale interazione delle mineralizzazioni affioranti con l'atmosfera e con le precipitazioni meteoriche;
  
- 2) dal momento in cui entrano nell'ecosistema delle acque superficiali del Torrente Baccatoio, le acque dei drenaggi minerari subiscono una serie di trasformazioni a causa delle interazioni con le acque delle sorgenti che alimentano il torrente stesso. In particolare si osserva la precipitazione di idrossidi e idrossisolfati di ferro sotto forma di particelle e flocculi che trattengono sulla loro superficie molti degli EPT, riducendo la contaminazione delle acque e trasferendo i contaminanti in fasi solide che vengono trasportate e depositate dal torrente in funzione delle diverse portate fino alla zona della foce, determinando la formazione di un alveo mobile di sedimenti. Le acque contenute all'interno di questi sedimenti hanno caratteristiche di maggiore contaminazione rispetto alle acque che fluiscono liberamente, e possono aumentare la concentrazione degli EPT lungo il torrente quando rimobilizzate;

- 3) le acque del torrente si infiltrano in parte in subalveo e vanno ad interessare, anche se in modo limitato, sulla base dei dati ottenuti, le acque della falda che alimentano i pozzi di captazione nel materasso alluvionale. Tale contributo si sovrappone alla alimentazione principale della falda attribuibile alle acque calcio-bicarbonatiche circolanti nelle formazioni carbonatiche e in parte emergenti sotto forma di sorgenti. Questo fenomeno è osservabile soprattutto nella parte del bacino a monte della SS Sarzanese;
- 4) le sorgenti che scaturiscono nella parte alta del bacino dalla formazione del Calcare cavernoso sono alimentate da precipitazioni locali con quote di infiltrazione prossime a quelle di emergenza e tempi di residenza dell'ordine dei due anni. Le sorgenti che scaturiscono nella parte bassa del bacino hanno quote di infiltrazione minori e/o derivano da risalite di acque alimentate da bacini contigui. E' significativa la componente di infiltrazione efficace dal suolo che appare salinizzata per probabile dissoluzione di sali marini depositati;
- 5) la natura del sedimento e la conseguente formazione di suoli, l'uso irriguo delle acque del Torrente Baccatoio ed eventi di piena del torrente stesso hanno distribuito la contaminazione nei suoli ad uso orticolo. Una serie di contaminanti rimangono principalmente confinati nella matrice solida del suolo, altri vengono assorbiti dalle piante in maniera diversa in funzione delle caratteristiche del suolo e della pianta, rimanendo prevalentemente confinati nell'apparato radicale ma per una serie di elementi trasferendosi alle parti eduli della pianta stessa. Tra gli ortaggi si conferma che le brassicacee hanno il ruolo di iperaccumulatori di tallio, anche se in maniera diversa da sito a sito. In ogni caso altri EPT contenuti in suoli e piante richiedono attenzione ed una valutazione per i possibili effetti sanitari in seguito ad ingestione.

## 8.2 Proposte per una mitigazione a breve termine della produzione di drenaggi acidi

Dalla valutazione dei dati geochimici, mineralogici, idrogeologici, geostrutturali e biologici in nostro possesso emerge chiaramente che l'ossidazione dei solfuri (primariamente pirite e in subordinate arsenopirite, sfalerite, galena e solfosali) presenti nei corpi mineralizzati costituisce il primo, e più importante, di una serie di complessi processi che portano al rilascio e alla dispersione nell'ambiente di molti contaminanti inorganici, in particolare tallio. Questi sono contenuti negli stessi solfuri e solfosali e, in parte minore, nella frazione fillosilicatica delle filladi

paleozoiche a quarzo-clorite-muscovite che formano una frazione importante delle rocce incassanti le mineralizzazioni.

Nell'area in studio i processi di ossidazione della pirite sono particolarmente estesi e procedono ad un tasso notevole a causa di una serie di fattori concomitanti che possono essere così riassunti: 1) elevata piovosità del versante marittimo delle Alpi Apuane; 2) buona permeabilità delle rocce interessate dall'attività mineraria, la quale ha ulteriormente incrementato la permeabilità stessa del sistema; 3) elevata superficie di esposizione di masse di pirite all'interno delle gallerie dismesse; 4) grana estremamente fine della pirite (10  $\mu\text{m}$  - 1 mm); 5) contenuto in elementi accessori nella pirite (es. As) favorevole alla sua ossidazione; 6) presenza di estese colonie di batteri ferro-ossidatori che possono catalizzare i processi di alterazione della pirite.

Questi fattori indicano che l'acqua svolge un ruolo chiave nei processi in gioco. In particolare, l'ossidazione abiotica della pirite procederebbe ad una velocità molto ridotta e, in mancanza di acqua, anche i batteri ferro-ossidatori non potrebbero sopravvivere, limitando ulteriormente i processi di alterazione della pirite e quindi il rilascio di EPT. Inoltre senza il mezzo acquoso la dispersione dei contaminanti nell'ambiente sarebbe assente o estremamente limitata.

La disponibilità e abbondanza di acqua all'interno delle gallerie dismesse si associa a tre fattori che facilitano la produzione di drenaggi acidi da queste miniere: 1) i corpi mineralizzati a pirite sono totalmente (nel caso della miniera del Pollone) o prevalentemente (miniera di monte Arsiccio) ospitate all'interno di rocce costituite da silicati (filladi, quarziti, tormaliniti, porfiroidi) e quasi totalmente prive di carbonati. Ciò determina l'assenza di tamponamento, a seguito di reazioni con calcite o dolomite, dell'acidità prodotta dall'ossidazione della pirite; 2) assenza o insufficienza di opere di regimazione o canalizzazione delle acque interne; 3) presenza di piccole frane o accumuli di sedimenti che originano pozze, anche volumetricamente importanti, in cui l'acqua acida stagna reagendo in modo prolungato con la pirite. Tali pozze, in cui acidità e contenuto di contaminanti raggiungono valori estremi, costituiscono serbatoi transienti di EPT che possono essere rilasciati all'esterno in seguito a eventi di maggior flusso di acqua all'interno delle gallerie. In esse inoltre i batteri ferro-ossidatori trovano un habitat ideale che ne favorisce lo sviluppo.

Date queste premesse, risulta prioritario per una sostanziale mitigazione del processo di produzione di drenaggi acidi limitare il più possibile l'interazione dell'acqua con i corpi mineralizzati a pirite, minimizzandone sia le superfici che i tempi di interazione. Nello specifico, in

considerazione di tutti gli aspetti logistici, in primo luogo l'accessibilità delle gallerie, sarebbe auspicabile intraprendere le seguenti azioni di breve termine:

- 1) individuare e captare le più importanti sorgenti di acqua all'interno delle gallerie, controllandone il deflusso verso l'esterno attraverso tubazioni;
- 2) raccogliere le acque di stillicidio del tratto della galleria Rosina (min. del Pollone) che passa sotto il Torrente Baccatoio o, in alternativa, impermeabilizzare l'alveo del torrente in quel tratto;
- 3) facilitare lo scorrimento delle acque rimuovendo tutti gli sbarramenti che ne impediscono il normale deflusso. Il materiale rimosso potrebbe essere riposizionato a colmare pozze di acqua stagnante e pozzi minerari allagati;
- 4) realizzare nelle gallerie canalette laterali a fondo impermeabile per il deflusso delle acque;
- 5) laddove non sia possibile drenare le pozze di acqua acida, queste dovrebbero essere colmate con polvere di marmo per neutralizzare l'acidità;
- 6) limitare l'entrata di acqua piovana dagli ingressi delle gallerie a quote superiori della min. del Pollone (gall. Pizzone 1, q. 263 m s.l.m., Pizzone 1 bis, q 258 s.l.m.) con manufatti (es. tettoie);
- 7) impedire, attraverso la posa di cordoli di cemento, all'acqua di ruscellamento della ex strada di servizio della miniera del Pollone di defluire nella miniera attraverso la discenderia che porta alla galleria Rosina;
- 8) rimuovere gli stramazzi posti all'uscita delle gallerie Ribasso del Pollone e Sant'Erasmo, non appena raggiunti gli scopi per i quali sono stati realizzati.

Tali interventi potrebbero essere messi in pratica soprattutto nei vari livelli della miniera del Pollone e in alcuni della miniera di Monte Arsiccio (es. galleria Ribasso del Pianello II). Data l'attuale inaccessibilità dei principali livelli di quest'ultima, le strategie di intervento in questo caso dovranno essere indirizzate soprattutto alla raccolta e al trattamento degli effluenti.

Al fine di verificare l'efficacia delle suddette azioni saranno necessarie attività di monitoraggio delle caratteristiche chimico-fisiche delle acque di drenaggio e del Torrente Baccatoio.

# **Appendice A**

## **Stazioni di campionamento**

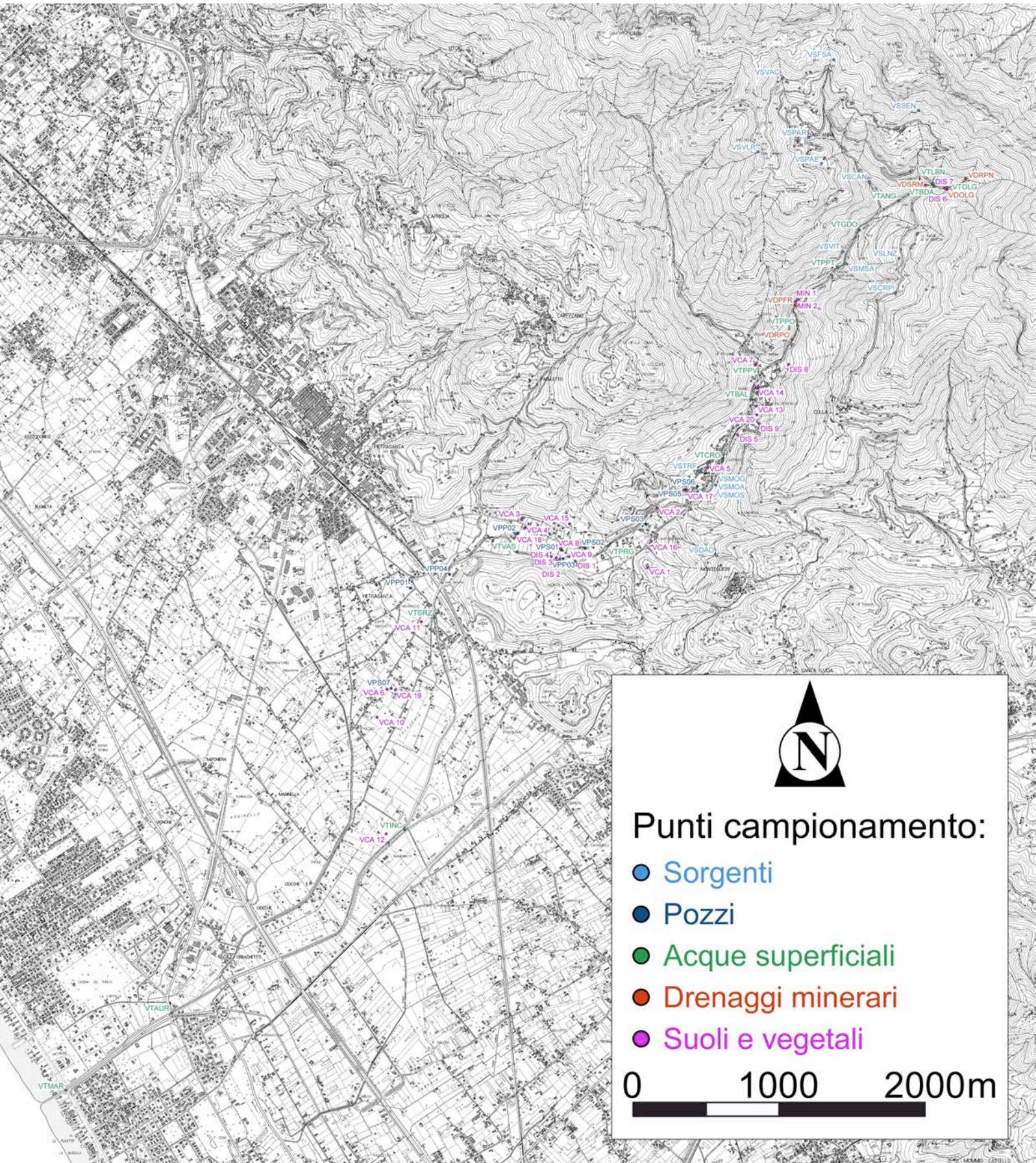
Sigle delle stazioni di campionamento con riportate le coordinate geografiche (sistema UTM - WGS84), la quota (metri sul livello del mare, slm) e la tipologia di campione

<b>Sigla campione</b>	<b>Northing (UTM)</b>	<b>Easting (UTM)</b>	<b>Quota (m s.l.m.)</b>	<b>Tipologia</b>
VSEEN	4870027	602898	753	Sorgente non captata – Case Sennari
VSFSA	4870376	602316	771	Sorgente non captata – Foce di Sant’Anna
VSVAC	4870251	601961	742	Sorgente non captata – Vaccaeccia
VSVIT	4869044	602378	290	Sorgente non captata – La Vite
VSVLR	4869741	601797	720	Sorgente non captata – Valle Ripe
VSDAD	4866946	601511	160	Sorgente non captata – dal Deo
VSTRF	4867531	601391	96	Sorgente non captata – Tre Fontane
VMSA	4868965	602402	312	Sorgente non captata – Mulini di Sant’Anna
VSPAR	4869836	602142	650	Sorgente captata – Sant’Anna parcheggio
VSPA	4869656	602232	625	Sorgente captata – Sant’Anna paese
VSCAN	4869526	602561	452	Sorgente captata – Sant’Anna canale
VSLNZ	4869005	602760	515	Sorgente captata – Lenzo
VSMOG	4867440	601499	125	Sorgente captata – Moresco galleria
VSMOA	4867440	601499	125	Sorgente captata – Moresco alta
VSMOS	4867440	601499	125	Sorgente captata – Moresco sondaggio
VSCR	4868771	602739	527	Sorgente captata – Carpigna
VPS01	4866982	600449	40	Pozzo superficiale
VPS02	4866995	600611	46	Pozzo superficiale
VPS03	4867161	601024	64	Pozzo superficiale
VPS05	4867398	601292	78	Pozzo superficiale
VPS06	4867419	601378	77	Pozzo superficiale
VPS07	4866030	599279	5	Pozzo superficiale
VPP01	4866727	599410	12	Pozzo profondo
VPP02	4867096	600152	28	Pozzo profondo
VPP03	4866931	600456	42	Pozzo profondo
VPP04	4866818	599683	20	Pozzo profondo
VTMAR	4863249	597056	1	Acqua superficiale – ponte Viale a Mare
VTBUR	4863783	597771	2	Acqua superficiale – ponte SS Aurelia
VTBDA	4869502	603001	500	Acqua superficiale – base discarica Arsiccio
VTLBN	4869520	602992	500	Acqua superficiale – La Berna
VTANG	4869398	602758	422	Acqua superficiale – Buca dell’Angina
VTPPT	4868936	602328	290	Acqua superficiale – ponte valle sorgente Mulini
VTPPV	4868196	601809	130	Acqua superficiale – ponte Piovane
VTBAL	4868024	601745	118	Acqua superficiale – Borgo Allegro
VTCRO	4867600	601554	94	Acqua superficiale – CRO Valdicastello
VTPRG	4867011	600763	50	Acqua superficiale – ponte Regnalla
VTVAS	4866973	600142	30	Acqua superficiale – valle vasche sedimentazione
VTSRZ	4866521	599577	17	Acqua superficiale – ponte SS Sarzanese
VTINC	4865052	599376	2	Acqua superficiale – ponte inceneritore Pollino
VTOLG	4869494	603091	524	Acqua superficiale – sommità discarica S. Olga
VTGDO	4869196	602491	360	Acqua superficiale – guado La Vite
VTPPO	4868536	602066	207	Acqua superficiale – ponte miniera Pollone

VDRPN	4869552	603218	585	Drenaggio minerario – Ribasso Pianello
VDOLG	4869479	603092	524	Drenaggio minerario – galleria S. Olga
VDSRM	4869506	602943	482	Drenaggio minerario – Ribasso S. Erasmo
VDPFR	4868679	602048	228	Drenaggio minerario – galleria Pozzo Francese
VDRPO	4868439	602028	174	Drenaggio minerario – Ribasso Pollone
C1 bis	603092	4869479	524	Sedimenti alveo - Valle Sant'Olga
C2	603001	4869502	500	Sedimenti alveo - Base discarica M. Arsiccio
C2 bis	602949	4869507	475	Sedimenti alveo - Valle Sant'Erasmo
C3	602347	4868936	291	Sedimenti alveo - Ponte a valle sorgente Mulini
C3 bis	602491	4869196	360	Sedimenti alveo - Guado presso La Vite
C4	601925	4868289	148	Sedimenti alveo - Località Parigi
C7	601555	4867602	89	Sedimenti alveo - CRO Valdicastello
C7 bis	601785	4868151	125	Sedimenti alveo - Borgo Allegro
C9	600750	4867002	49	Sedimenti alveo - Ponte Regnalla
C10	600213	4866961	38	Sedimenti alveo - Valle vasche sedimentazione
C12	599435	4865163	2	Sedimenti alveo - Inceneritore Pollino
C25	599638	4866783	21	Sedimenti extra alveo - Ponte SS Sarzanese
C26	600060	4867085	30	Sedimenti extra alveo - Vasche sedimentazione
C27	600753	4866998	50	Sedimenti extra alveo - Ponte Regnalla
C28	601497	4867433	81	Sedimenti extra alveo - Sorgenti Moresco
C29	601924	4868288	149	Sedimenti extra alveo - Località Parigi
G1 (VDRPN)	603218	4869552	585	Sedimenti ingresso miniere - Ribasso Pianello 2
G2	602819	4869122	550	Sedimenti ingresso miniere - Galleria Sant'Anna
G3 (VDOLG)	603092	4869479	524	Sedimenti ingresso miniere - Galleria Sant'Olga
G6 (VDPFR)	602048	4868679	228	Sedimenti ingresso miniere - Pozzo Francese
G7	602057	4868522	191	Sedimenti ingresso miniere - Galleria Rosina
G10 (VDRPO)	602028	4868439	174	Sedimenti ingresso miniere - Ribasso Pollone
G11 (VDSRM)	602943	4869506	482	Sedimenti ingresso miniere - Galleria Sant'Erasmo
DIS 1	4866904	600554	52	Suolo e vegetali – vasche sedimentazione
DIS 2	4866922	600439	53	Suolo e vegetali – vasche sedimentazione
DIS 3	4866929	600416	53	Suolo e vegetali – vasche sedimentazione
DIS 4	4866941	600384	51	Suolo e vegetali – vasche sedimentazione
DIS 5	4867778	601652	121	Suolo e vegetali – discarica loc. Rezzaio
DIS 6	4869476	603088	579	Suolo e vegetali – discarica loc. Arsiccio
DIS 7	4869491	603074	571	Suolo e vegetali – discarica loc. Arsiccio
DIS 8	4868271	602009	188	Suolo e vegetali – discarica loc. Parigi
DIS 9	4867858	601807	149	Suolo e vegetali – discarica loc. Rezzaio
MIN 01	4868713	602065	279	Suolo e vegetali – discarica loc. Pollone
MIN 02	4868697	602051	280	Suolo e vegetali – discarica loc. Pollone
VCA 1	4866864	601039	89	Suolo e vegetali – suoli orticoli
VCA 2	4867278	601106	80	Suolo e vegetali – suoli orticoli
VCA 3	4867197	600176	45	Suolo e vegetali – suoli orticoli
VCA 4	4867135	600197	36	Suolo e vegetali – suoli orticoli
VCA 5	4867556	601451	97	Suolo e vegetali – suoli orticoli
VCA 6	4866022	599253	5	Suolo e vegetali – suoli orticoli
VCA 7	4868265	601777	151	Suolo e vegetali – suoli orticoli

VCA 8	4866993	600441	45	Suolo e vegetali – suoli orticoli
VCA 9	4866940	600495	47	Suolo e vegetali – suoli orticoli
VCA 10	4865829	599184	2	Suolo e vegetali – suoli orticoli
VCA 11	4866489	599486	12	Suolo e vegetali – suoli orticoli
VCA 12	4865025	599260	1	Suolo e vegetali – suoli orticoli
VCA 13	4867986	601786	115	Suolo e vegetali - suoli orticoli
VCA 14	4868110	601784	122	Suolo e vegetali - suoli orticoli
VCA 15	4867152	600498	51	Suolo e vegetali - suoli orticoli
VCA 16	4867049	601063	63	Suolo e vegetali - suoli orticoli
VCA 17	4867404	601308	78	Suolo e vegetali - suoli orticoli
VCA 18	4867094	600148	28	Suolo e vegetali - suoli orticoli
VCA 19	4866026	599305	5	Suolo e vegetali - suoli orticoli
VCA 20	4867932	601777	110	Suolo e vegetali - suoli orticoli
PIA2	4869552*	603218*	585*	Materiale biologico – galleria Ribasso Pianello
OLG	4869479*	603092*	524*	Materiale biologico – galleria S. Olga
ANN	4869452*	603152*	550*	Materiale biologico – galleria S. Anna
POL	4868439*	602028*	174*	Materiale biologico – galleria Ribasso Rosina

\*) Le coordinate geografiche e le quote si riferiscono all'ingresso del livello minerario in cui si sono svolti i campionamenti



**Punti campionamento:**

- Sorgenti
- Pozzi
- Acque superficiali
- Drenaggi minerari
- Suoli e vegetali

0      1000      2000m





Punti campionamento:

- Sedimenti alveo
- Sedimenti extra alveo
- Sedimenti ingresso miniera
- Comunita' microbiche

0 1000 2000m



**Appendice B**  
**Dati chimici acque**

SIGLA CAMPIONE	Easting (UTM)	Northing (UTM)	Quota (m s.l.m.)	Tipologia	DATA gg/mm/aa	T acqua (°C)	T aria (°C)	pH	Eh (V)	EC (µS/cm a 20°)	O <sub>2</sub> (mg/L)	O2 sat. %	HCO <sub>3</sub> (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Cl (mg/L)	NO <sub>3</sub> (mg/L)	SO <sub>4</sub> (mg/L)	SiO <sub>2</sub> (mg/L)
VSSEN	602898	4870027	753	Sorgente non captata	16/10/15	12.5	8.2	7.75	nd	309	9.20	91.5	253	5.4	0.30	74	3.3	10.6	0.87	3.8	1.36
VSFSA	602316	4870376	771	Sorgente non captata	16/10/15	10.9	8.6	7.90	nd	262	10.00	97.0	192	5.1	0.43	56	6.2	8.8	3.5	3.6	2.40
VSVAC	601961	4870251	742	Sorgente non captata	16/10/15	12.6	8.7	7.90	nd	278	9.50	97.5	212	5.8	0.35	60	6.2	11.0	1.52	7.2	2.92
VSVIT	602378	4869044	290	Sorgente non captata	16/10/15	13.8	12.3	7.79	nd	298	10.03	98.5	176	7.9	1.18	59	8.5	12.1	5.1	21.6	4.37
VSVLR	601797	4869741	720	Sorgente non captata	16/10/15	12.6	9.1	7.02	nd	324	9.40	96.1	262	5.1	0.19	82	2.1	5.4	0.27	3.4	2.40
VSDAD	601511	4866946	160	Sorgente non captata	16/10/15	16.2	15.1	7.52	nd	429	9.76	98.1	244	15.8	7.9	86	4.3	19.2	29.6	22.7	5.03
VSTRF	601391	4867531	96	Sorgente non captata	16/10/15	16.2	16.4	7.56	nd	345	9.30	94.2	215	11.3	1.10	70	6.2	18.9	6.9	15.8	6.52
VMSA	602402	4868965	312	Sorgente non captata	16/10/15	13.2	12.7	7.52	nd	314	10.02	97.0	184	5.8	0.60	62	10.1	9.7	4.2	43	3.08
VSPAR	602142	4869836	650	Sorgente captata	16/10/15	11.6	nd	6.93	0.08	422	8.00	72.9	238	7.3	1.19	69	6.0	11.0	4.6	9.4	3.68
VSPA	602232	4869656	625	Sorgente captata	16/10/15	11.2	nd	7.07	0.06	416	8.52	78.1	238	6.2	0.49	76	3.0	10.1	1.75	6.7	2.65
VSCAN	602561	4869526	452	Sorgente captata	16/10/15	11.8	nd	7.38	0.08	332	7.77	71.1	159	8.1	0.85	47	7.6	12.9	4.6	14.3	3.29
VSLNZ	602760	4869005	515	Sorgente captata	16/10/15	11.5	nd	7.57	0.06	429	9.01	81.7	207	7.4	nd	64	11.4	13.5	2.41	35	3.23
VSMOG	601499	4867440	125	Sorgente captata	16/10/15	15.7	nd	7.29	0.07	740	6.38	64.2	235	10.4	0.84	124	14.4	14.9	2.43	169	8.26
VSMOA	601499	4867440	125	Sorgente captata	16/10/15	14.7	nd	7.29	0.06	534	7.89	76.0	207	8.9	1.20	82	11.6	14.5	6.3	74	4.00
VSMOS	601499	4867440	125	Sorgente captata	16/10/15	14.8	nd	7.37	0.08	534	7.00	69.0	210	8.7	1.33	82	11.5	14.6	6.1	74	3.49
VSCR	602739	4868771	527	Sorgente captata	16/10/15	11.4	nd	7.50	0.07	368	8.52	78.2	207	6.9	0.72	56	8.4	13.0	2.05	6.0	2.23
VPP02	600152	4867096	28	Pozzo	20/10/15	16.7	16.1	7.15	nd	441	8.53	87.5	311	14.5	1.84	96	5.6	23.6	12.6	18.0	7.92
VPS01	600449	4866982	40	Pozzo	20/10/15	20.1	17.6	7.52	nd	489	8.30	90.5	236	11.8	3.7	100	11.8	15.4	3.8	106	6.16
VPP03	600456	4866931	42	Pozzo	20/10/15	16.5	18.0	7.46	nd	435	5.45	57.5	251	15.8	1.92	79	13.3	25.4	4.9	58	10.7
VPS02	600611	4866995	46	Pozzo	20/10/15	18.0	17.3	7.32	nd	484	6.48	67.5	236	13.2	3.4	99	12.1	16.9	3.9	109	6.25
VPS06	601378	4867419	77	Pozzo	20/10/15	17.2	17.8	7.45	nd	493	6.70	70.0	271	13.6	4.1	102	9.6	17.7	21.1	76	7.32
VPS03	601024	4867161	64	Pozzo	20/10/15	16.7	17.3	7.35	nd	496	3.40	35.5	236	13.0	1.55	100	13.2	19.4	6.0	108	9.24
VPS07	599279	4866030	5	Pozzo	20/10/15	20.7	16.5	7.30	nd	545	2.72	27.8	320	13.3	2.27	113	17.2	18.3	8.1	104	9.84
VPP01	599410	4866727	12	Pozzo	20/10/15	15.7	12.8	7.42	nd	449	9.65	95.7	257	12.6	2.19	90	9.2	20.0	7.5	68	6.16
VPP04	599683	4866818	20	Pozzo	20/10/15	17.9	12.1	7.13	nd	437	8.10	84.7	196	10.8	2.09	88	10.2	16.2	5.7	93	5.47
VPS05	601292	4867398	78	Pozzo	20/10/15	18.0	19.4	6.87	nd	476	6.80	71.0	275	18.4	7.1	93	7.2	20.6	20.0	53	10.1
VTMAR	597056	4863249	1	Acque superficiali	22/10/15	12.5	nd	7.35	0.07	3430	3.75	36.0	299	486	24.3	107	66	830	13.7	171	7.87
VTBUR	597771	4863783	2	Acque superficiali	22/10/15	15.7	nd	7.43	0.07	3649	4.10	40.5	348	509	24.8	111	70	879	18.2	178	7.08
VTBDA	603001	4869502	500	Acque superficiali	22/10/15	8.3	nd	3.16	0.07	2369	nd	nd	nd	6.8	0.66	285	106	10.1	2.23	1301	11.0
VTLBN	602992	4869520	500	Acque superficiali	22/10/15	9.4	nd	6.19	0.21	346	5.74	50.7	98	11.8	0.74	44	7.2	23.0	nd	53	4.11
VTANG	602758	4869398	422	Acque superficiali	22/10/15	10.9	12.5	2.80	0.75	2370	9.65	91.1	nd	7.3	0.91	269	104	9.7	2.61	1880	12.2
VTPTT	602328	4868936	290	Acque superficiali	22/10/15	12.3	10.9	7.65	nd	460	10.02	97.7	171	6.9	0.64	86	23.4	9.9	2.15	164	4.19
VTPPV	601809	4868196	130	Acque superficiali	22/10/15	12.4	nd	7.24	0.24	623	7.39	68.6	110	7.2	0.85	82	22.7	11.8	nd	215	2.78
VTBAL	601745	4868024	118	Acque superficiali	22/10/15	10.4	nd	8.17	0.07	600	8.73	77.8	119	10.9	0.66	78	21.2	12.5	7.5	186	2.78
VTCSO	601554	4867600	94	Acque superficiali	22/10/15	14.7	18.0	6.80	nd	445	9.59	94.0	131	7.7	1.00	82	20.4	11.4	2.01	199	2.68
VTPRG	600763	4867011	50	Acque superficiali	22/10/15	15.6	17.8	7.48	nd	416	8.87	88.6	238	nd	nd	nd	nd	14.1	3.5	104	5.05
VTVAS	600142	4866973	30	Acque superficiali	05/11/15	nd	nd	7.50	nd	503	9.34	105.0	209	9.5	1.46	85	13.3	13.5	3.5	99	4.24
VTSRZ	599577	4866521	17	Acque superficiali	22/10/15	11.0	nd	8.34	0.06	567	9.03	82.5	183	9.6	1.11	84	13.6	15.3	2.73	124	4.32
VTINC	599376	4865052	2	Acque superficiali	22/10/15	11.4	nd	7.47	0.02	676	3.55	32.3	229	32.7	3.08	89	14.6	37	1.52	106	4.84
VTOLG	603091	4869494	524	Acque superficiali	22/10/15	8.9	nd	2.85	0.58	2797	7.74	65.7	nd	7.3	0.68	290	111	12.8	nd	1600	16.1
VTGDO	602491	4869196	360	Acque superficiali	22/10/15	10.6	11.3	3.05	0.74	1711	10.40	96.8	nd	7.4	1.14	198	69	nd	nd	990	9.76
VTPPO	602066	4868536	207	Acque superficiali	22/10/15	11.4	11.7	7.07	nd	447	10.48	98.1	174	7.3	1.18	85	23	10.4	2.06	163	3.94
VDRPN	603218	4869552	585	Drenaggio minerario	21/10/15	14.1	15.8	2.47	0.69	3800	2.44	25.0	nd	8.3	1.01	236	110	10.4	nd	3500	24.1
VDOLG	603092	4869479	524	Drenaggio minerario	21/10/15	11.2	12.0	2.68	0.80	3100	8.70	83.5	nd	6.3	0.69	335	145	11.2	nd	2450	29.0
VDSRM	602943	4869506	482	Drenaggio minerario	21/10/15	12.5	11.5	2.38	0.74	3500	6.65	65.5	nd	6.5	7.3	321	143	9.7	2.57	3300	16.7
VDPFR	602048	4868679	228	Drenaggio minerario	21/10/15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
VDRPO	602028	4868439	174	Drenaggio minerario	21/10/15	12.4	12.7	2.49	0.72	4080	3.60	36.5	nd	11.2	2.36	154	27.2	15.5	nd	3150	25.2

nd = non determinato

SIGLA	Li	Be	B	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Tl	Pb	Th	U
CAMPIONE	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)							
VSSEN	0.24	<0.01	<10	<20	0.19	<0.05	<0.2	29.1	0.16	4.0	<4	<20	0.16	<1	96	<0.3	<0.04	<0.01	<0.03	0.18	<10	<0.02	0.18	<0.02	0.13
VSFSA	0.27	<0.01	<10	<20	0.21	<0.05	<0.2	33.0	0.12	2.74	<4	<20	0.18	<1	68	<0.3	<0.04	<0.01	<0.03	0.13	<10	<0.02	<0.1	<0.02	0.12
VSVAC	0.28	<0.01	<10	<20	0.11	<0.05	<0.2	20.8	0.12	2.87	<4	<20	0.17	<1	70	<0.3	<0.04	<0.01	<0.03	0.19	25	<0.02	0.12	<0.02	0.20
VSVIT	0.29	<0.01	<10	<20	0.06	<0.05	0.47	23.0	0.11	2.76	<4	<20	3.5	<1	110	0.79	<0.04	0.04	<0.03	1.01	97	0.03	<0.1	<0.02	0.65
VSVLR	0.32	<0.01	<10	<20	0.15	<0.05	<0.2	35	0.16	4.0	<4	<20	0.24	<1	54	<0.3	<0.04	<0.01	<0.03	0.10	<10	<0.02	<0.1	<0.02	0.06
VSDAD	0.52	<0.01	12	<20	0.34	0.44	<0.2	28.0	0.15	3.7	<4	<20	0.27	<1	74	<0.3	<0.04	<0.01	<0.03	<0.07	<10	<0.02	0.42	<0.02	0.23
VSTRF	0.60	<0.01	<10	<20	0.33	0.38	0.53	52	0.12	3.18	<4	<20	0.26	1.29	78	<0.3	<0.04	<0.01	<0.03	<0.07	16	<0.02	<0.1	<0.02	0.34
VMSA	0.51	0.01	<10	<20	<0.04	<0.05	32.9	40	0.19	5.1	<4	<20	0.15	<1	95	<0.3	0.04	0.13	<0.03	0.33	39	37	0.10	0.03	0.21
VSPAR	0.15	<0.01	<10	<20	0.17	0.20	<0.2	42	0.15	3.4	<4	<20	0.24	<1	71	<0.3	<0.04	<0.01	<0.03	0.20	46	<0.02	<0.1	<0.02	0.17
VSPA	0.10	<0.01	<10	<20	0.18	0.29	<0.2	45	0.15	3.7	<4	<20	0.25	<1	52	<0.3	0.04	<0.01	<0.03	0.16	<10	0.03	<0.1	<0.02	0.08
VSCAN	0.15	<0.01	<10	<20	0.11	0.09	0.31	26.0	0.10	2.35	<4	<20	2.25	<1	99	1.13	<0.04	0.05	<0.03	0.41	73	0.04	<0.1	<0.02	0.87
VSLNZ	0.29	<0.01	<10	<20	0.11	0.22	<0.2	36	0.12	3.1	<4	<20	0.35	<1	67	<0.3	<0.04	<0.01	<0.03	0.19	63	0.03	<0.1	<0.02	0.27
VSMOG	1.56	<0.01	<10	<20	0.25	0.44	<0.2	70	0.22	5.6	<4	<20	0.36	<1	1060	0.92	<0.04	0.02	<0.03	0.35	20	0.10	<0.1	<0.02	0.39
VSMOA	0.59	<0.01	<10	<20	0.06	0.21	0.61	46	0.16	4.6	<4	42	0.40	<1	130	<0.3	<0.04	0.30	<0.03	2.95	34	1.42	0.16	<0.02	0.32
VSMOS	0.59	<0.01	<10	<20	0.07	0.21	0.56	47	0.17	4.4	<4	41	0.43	<1	130	<0.3	<0.04	0.29	<0.03	2.93	34	1.45	0.16	<0.02	0.32
VSCR	0.11	<0.01	<10	<20	0.22	0.13	<0.2	37	0.11	2.64	<4	<20	0.26	<1	60	<0.3	<0.04	<0.01	<0.03	0.12	<10	<0.02	<0.1	<0.02	0.20
VPP02	0.69	<0.01	<10	<20	0.26	0.35	<0.2	50	0.18	4.5	<4	<20	0.59	<1	86	<0.3	<0.04	<0.01	<0.03	0.15	31	0.02	<0.1	<0.02	0.32
VPS01	0.91	<0.01	<10	<20	0.11	0.12	1.01	51	0.19	4.8	<4	37	2.31	<1	300	0.39	<0.04	0.03	<0.03	2.92	74	0.07	<0.1	<0.02	0.45
VPP03	2.42	<0.01	<10	<20	0.12	0.06	4.1	104	0.14	3.9	<4	29.5	2.68	<1	732	<0.3	<0.04	0.04	<0.03	0.31	89	0.09	<0.1	<0.02	0.38
VPS02	0.99	<0.01	<10	<20	0.12	0.12	0.52	60	0.18	4.5	<4	<20	1.91	<1	476	0.35	<0.04	0.07	<0.03	2.54	72	0.17	<0.1	<0.02	0.48
VPS06	0.65	<0.01	<10	<20	0.21	0.29	1.64	53	0.22	4.7	<4	372	4.2	<1	232	0.48	<0.04	0.07	<0.03	1.01	134	0.77	0.66	<0.02	0.44
VPS03	2.20	0.01	<10	<20	0.13	0.11	0.84	62	0.18	4.7	<4	<20	1.89	<1	965	0.42	0.04	0.04	<0.03	0.38	83	0.19	0.15	0.03	0.63
VPS07	1.41	<0.01	<10	<20	0.48	0.66	2.23	60	0.21	5.7	<4	62	0.33	<1	157	<0.3	<0.04	0.04	<0.03	0.28	74	0.03	0.15	<0.02	0.91
VPP01	0.31	<0.01	<10	<20	0.18	0.25	0.28	49	0.22	4.2	<4	41	1.90	<1	168	<0.3	<0.04	0.04	<0.03	1.34	104	0.15	0.18	<0.02	0.39
VPP04	0.37	<0.01	<10	<20	0.11	0.17	1.27	104	0.20	4.3	<4	32.6	1.68	<1	176	0.44	<0.04	0.04	<0.03	1.96	94	0.12	<0.1	0.02	0.40
VPS05	0.79	<0.01	<10	<20	0.20	0.23	11.6	131	0.23	4.3	<4	140	6.0	1.20	112	<0.3	<0.04	0.05	<0.03	0.64	223	0.67	0.14	<0.02	0.23
VTMAR	13.8	<0.01	95	<20	1.65	0.22	330	75	1.08	8.5	19.2	<20	6.8	<1	876	1.84	<0.04	0.02	0.05	1.62	33	0.17	0.32	<0.02	1.10
VTAUR	15.3	<0.01	385	<20	2.01	0.30	382	84	0.65	6.9	31.2	<20	8.7	<1	870	2.01	<0.04	<0.01	0.04	0.61	32	0.02	0.21	<0.02	0.74
VTBDA	13.1	0.33	<10	3274	0.62	3.9	1563	64318	11.7	91	7.1	408	20.6	<1	735	<0.3	0.10	2.03	<0.03	1.27	<10	46	9.0	0.77	5.1
VTLBN	0.21	<0.01	<10	<20	0.09	0.06	5.5	49	0.17	3.7	<4	<20	2.29	<1	82	<0.3	<0.04	0.10	<0.03	0.89	83	0.35	<0.1	<0.02	0.26
VTANG	11.9	0.55	<10	5892	4.8	7.1	3806	236979	23.0	120	27.9	597	146	2.22	750	0.86	0.25	4.2	0.09	3.33	24	73	10.9	7.5	9.1
VTPPT	1.21	<0.01	<10	<20	0.04	<0.05	89	38	0.53	8.7	<4	<20	0.10	<1	154	<0.3	<0.04	0.07	<0.03	0.52	44	25.0	<0.1	<0.02	0.56
VTPPV	1.75	<0.01	<10	<20	<0.04	<0.05	71	201	2.46	10.5	<4	98	1.13	<1	150	0.32	<0.04	0.97	0.03	2.78	31	19.6	<0.1	0.04	1.26
VTBAL	1.47	<0.01	<10	<20	<0.04	<0.05	60	34	2.30	9.7	<4	91	0.24	<1	142	0.33	<0.04	0.88	<0.03	2.80	28	17.9	<0.1	0.03	1.20
VTCRO	1.52	<0.01	<10	<20	<0.04	<0.05	47	37	1.54	8.0	<4	56	0.29	<1	142	0.32	<0.04	0.61	<0.03	3.16	27	18.2	<0.1	<0.02	1.24
VTPRG	0.94	<0.01	<10	<20	<0.04	0.09	9.8	35	0.47	5.9	<4	36	0.44	<1	173	<0.3	<0.04	0.36	<0.03	2.41	35	6.0	<0.1	<0.02	0.67
VTVAS	1.01	<0.01	<10	<20	0.64	0.11	7.6	38	0.35	5.8	<4	36	0.54	<1	217	0.32	<0.04	0.32	<0.03	2.23	42	5.2	0.24	0.02	0.67
VTSRZ	0.98	<0.01	<10	<20	<0.04	0.15	5.2	40	0.28	6.0	<4	24.2	0.50	<1	228	0.37	0.04	0.19	0.03	2.04	37	5.3	<0.1	0.06	0.66
VTINC	1.50	<0.01	<10	<20	0.06	<0.05	389	43	0.91	8.3	<4	<20	1.56	<1	231	0.87	<0.04	0.04	0.03	3.20	104	7.1	<0.1	<0.02	1.25
VTOLG	14.9	0.52	<10	5507	5.1	7.6	1734	151520	15.9	124	6.2	511	93	1.19	769	<0.3	0.09	2.81	<0.03	4.5	<10	59	11.3	1.17	7.7
VTGDO	8.2	0.41	<10	1696	0.17	3.00	2764	61992	15.3	82	22.5	449	6.9	1.45	567	<0.3	<0.04	2.70	<0.03	0.32	47	41	7.9	4.0	6.5
VTPPO	1.17	<0.01	<10	<20	<0.04	<0.05	31.5	36	0.41	6.7	<4	31.3	0.20	<1	148	0.31	<0.04	0.21	<0.03	0.82	40	19.3	<0.1	<0.02	0.59
VDRPN	69	2.39	<10	39256	84	77	9551	2114624	38	706	<4	1450	5093	7.9	1890	11.1	0.60	11.6	<0.03	248	<10	454	223	8.7	12.7
VDOLG	22.2	1.13	<10	10724	17.2	13.9	3217	339714	35	230	59	1302	235	2.46	1115	0.50	0.11	5.8	<0.03	16.5	<10	120	32.0	2.18	18.1
VDSRM	17.0	0.68	<10	10745	31.5	16.7	4319	723089	35	191	70	964	714	3.8	1044	3.8	0.17	6.9	0.06	28.4	10	190	9.7	19.5	19.3
VDFPR	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd							
VDRPO	22.6	2.46	<10	36074	42	62	2266	893913	222	475	2039	88892	4392	7.5	375	6.7	0.61	419	0.17	514	<10	211	313	174	112

nd = non determinato

**Appendice B1**  
**Dati isotopici O e H acque**

SIGLA CAMPIONE	Tipologia	DATA gg/mm/aa	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta\text{D}$ (‰)	d-ex (‰)
VSEEN	Sorgente non captata	28/04/15	-6.85	-40.62	14.16
VSFSA	Sorgente non captata	28/04/15	-6.77	-42.63	11.54
VSVAC	Sorgente non captata	28/04/15	-6.94	-40.62	14.87
VSVIT	Sorgente non captata	28/04/15	-6.44	-36.35	15.21
VSVLR	Sorgente non captata	28/04/15	-7.03	-40.46	15.81
VSDAD	Sorgente non captata	28/04/15	-5.89	-34.03	13.09
VSTRF	Sorgente non captata	28/04/15	-5.73	-36.63	9.23
VMSA	Sorgente non captata	28/04/15	-6.56	-37.01	15.46
VSPAR	Sorgente captata	29/04/15	-6.42	-36.70	14.69
VSPA	Sorgente captata	29/04/15	-6.57	-37.88	14.71
VSCAN	Sorgente captata	29/04/15	-6.09	-36.10	12.63
VSLNZ	Sorgente captata	29/04/15	-6.40	-35.94	15.24
VSMOG	Sorgente captata	29/04/15	-6.00	-33.94	14.10
VSMOA	Sorgente captata	29/04/15	-5.94	-35.88	11.64
VSMOS	Sorgente captata	29/04/15	-5.94	-33.31	14.18
VSCR	Sorgente captata	29/04/15	-6.29	-37.80	12.55
VPP02	Pozzo profondo	28/04/15	-5.59	-30.65	14.10
VPS01	Pozzo superficiale	28/04/15	-6.02	-35.40	12.72
VPP03	Pozzo profondo	28/04/15	-5.77	-31.98	14.15
VPS02	Pozzo superficiale	28/04/15	-6.08	-35.27	13.38
VPS06	Pozzo superficiale	28/04/15	-6.04	-34.48	13.88
VPS03	Pozzo superficiale	28/04/15	-5.86	-33.55	13.32
VPS07	Pozzo superficiale	29/04/15	-5.87	-33.41	13.56
VPP01	Pozzo profondo	28/04/15	-6.03	-33.58	14.69
VPP04	Pozzo profondo	28/04/15	-6.04	-34.60	13.72
VTMAR	Acque superficiali	27/04/15	-5.42	-32.38	10.99
VTAUR	Acque superficiali	27/04/15	-5.67	-32.28	13.06
VTBDA	Acque superficiali	27/04/15	nd	nd	nd
VTLBN	Acque superficiali	27/04/15	-3.54	-17.44	10.91
VTANG	Acque superficiali	27/04/15	nd	nd	nd
VTPPT	Acque superficiali	27/04/15	nd	nd	nd
VTPPV	Acque superficiali	27/04/15	-5.54	-30.55	13.75
VTBAL	Acque superficiali	27/04/15	-5.98	-33.49	14.39
VTCRO	Acque superficiali	27/04/15	-5.83	-32.03	14.61
VTPRG	Acque superficiali	27/04/15	-5.85	-32.75	14.05
VTVAS	Acque superficiali	27/04/15	-5.39	-31.27	11.81
VTSRZ	Acque superficiali	27/04/15	-5.82	-34.28	12.24
VTINC	Acque superficiali	27/04/15	-5.48	-31.37	12.49
VTOLG	Acque superficiali	27/04/15	nd	nd	nd
VTGDO	Acque superficiali	27/04/15	nd	nd	nd
VTPPO	Acque superficiali	27/04/15	-5.61	-31.46	13.44
VDRPN	Drenaggio minerario	27/04/15	-6.28	-35.73	14.50
VDOLG	Drenaggio minerario	21/10/15	nd	nd	nd
VDSRM	Drenaggio minerario	21/10/15	nd	nd	nd
VDPFR	Drenaggio minerario	21/10/15	-5.71	-33.07	12.57
VDRPO	Drenaggio minerario	21/10/15	nd	nd	nd

nd = non determinato

**Appendice C1**  
**Dati chimici sedimenti "bulk" XRF**

SIGLA	TIPOLOGIA	DATA	Ba	Sb	Sr	As	Pb	Zn	Cu	Fe	Mn	Ti	Ca	K	Al	P	Si	S
			(µg/g)															
		gg/mm/aa	FP-XRF															
C1bis	Sedimenti alveo superficiale	27/10/15	6373	172	< 50	2994	93	< 50	< 50	519946	< 250	< 250	1491	815	< 1500	4270	2288	43507
C2	Sedimenti alveo superficiale	27/10/15	48974	337	401	973	162	179	50	342311	1042	< 250	1641	6687	12929	3136	38886	41716
C2bis	Sedimenti alveo superficiale	27/10/15	73915	607	622	1051	392	328	131	240851	1287	1282	2308	12289	20723	3582	89156	39140
C3	Sedimenti alveo superficiale	27/10/15	13951	< 50	161	232	148	343	< 50	234254	4525	1029	29265	6043	9436	3030	51681	7368
C3bis	Sedimenti alveo superficiale	27/10/15	23714	101	140	475	< 50	88	< 50	433469	339	< 250	5634	2927	7208	3458	17598	36712
C4	Sedimenti alveo superficiale	27/10/15	5127	113	59	1141	110	10029	615	394320	2013	< 250	10173	1058	9400	3792	21701	7875
C7 sup	Sedimenti alveo superficiale	27/10/15	11793	86	172	848	197	9097	477	270152	2326	717	71913	3572	10390	3715	38903	6924
C7 prof	Sedimenti alveo profondo	27/10/15	69074	197	771	568	428	2865	353	222591	2366	1324	11331	8673	22601	3567	74709	15982
C7bis sup	Sedimenti alveo superficiale	27/10/15	4646	128	62	1389	174	12449	750	414811	1555	< 250	13987	2695	12805	4038	24696	7122
C7bis prof	Sedimenti alveo profondo	27/10/15	74266	79	666	166	599	1539	163	82111	2412	2170	33034	16049	32022	2931	149402	10800
C9 sup	Sedimenti alveo superficiale	27/10/15	28112	< 50	378	376	177	4334	223	145581	1833	< 250	160980	4258	10577	2633	41571	5906
C9 prof	Sedimenti alveo profondo	27/10/15	134042	81	1297	280	489	2579	273	159333	3648	< 250	59937	9647	23917	2967	88061	15105
C10 sup	Sedimenti alveo superficiale	27/10/15	37413	64	376	206	155	2355	144	86958	1537	709	198671	9925	12775	2373	51832	5593
C10 prof	Sedimenti alveo profondo	27/10/15	132439	< 50	1300	141	421	895	227	122798	3174	856	29726	15132	37592	2577	126931	19310
C12 sup	Sedimenti alveo superficiale	27/10/15	61113	81	657	162	367	1273	218	101780	1830	1566	40336	12322	25217	3158	124090	11610
C12 prof	Sedimenti alveo profondo	27/10/15	88201	80	956	155	682	933	114	51148	2179	1354	5958	15573	30945	2636	162457	19592
C25 20cm*	Sedimenti extra alveo	27/10/15	131267	86	1183	204	402	920	210	107029	3041	1362	33283	11527	31777	2839	134982	16210
C25 40cm*	Sedimenti extra alveo	27/10/15	86634	124	933	153	311	999	134	104088	2635	1002	23860	11186	25410	2820	126316	17876
C26 20cm*	Sedimenti extra alveo	27/10/15	54330	86	593	133	433	907	110	76744	2197	1446	33054	14024	25451	2828	136049	12605
C26 28cm*	Sedimenti extra alveo	27/10/15	60428	135	630	151	467	979	167	83764	2186	1838	31617	15215	29525	2782	135168	11348
C27 20cm*	Sedimenti extra alveo	27/10/15	65202	97	697	160	348	1171	149	94693	2522	1597	25433	14280	28313	3042	128946	10953
C27 50cm*	Sedimenti extra alveo	27/10/15	38127	63	366	163	334	1229	125	90068	1844	2208	29161	16194	27461	2777	125529	7596
C28 20cm*	Sedimenti extra alveo	27/10/15	967	< 50	68	< 50	< 50	81	< 50	28284	448	2671	144624	23211	34745	2167	103552	1116
C28 45cm*	Sedimenti extra alveo	27/10/15	72158	164	818	138	375	776	162	92900	2638	1304	50700	13680	30605	3120	107109	16431
C29 20cm*	Sedimenti extra alveo	27/10/15	148702	143	1380	394	718	2223	264	186609	4728	1268	13667	12656	33403	2949	92596	18253
C29 50cm*	Sedimenti extra alveo	27/10/15	144949	138	1385	370	1110	2294	324	175124	6428	< 250	12875	14364	40072	3102	98782	17687
G1 (VDRPN)	Sedimenti ingresso miniere	21/10/15	54048	1143	383	1721	284	341	98	180537	1141	2081	1126	16274	42456	3249	119924	60319
G2	Sedimenti ingresso miniere	21/10/15	148179	384	1339	186	271	603	193	91239	3468	1787	2254	23804	57000	3213	135504	55908
G3 (VDOLG)	Sedimenti ingresso miniere	21/10/15	145371	532	1214	647	575	293	206	192316	3159	< 250	3098	18680	43835	3350	90137	45241
G6 (VDPFR)	Sedimenti ingresso miniere	21/10/15	2419	< 50	< 50	128	268	1665	134	556868	1172	< 250	1823	1099	4283	2621	6668	14059
G7	Sedimenti ingresso miniere	21/10/15	44950	80	628	181	736	431	145	102490	1140	1774	19475	9819	20838	2613	89190	84211
G10 (VDRPO)	Sedimenti ingresso miniere	21/10/15	134406	470	1363	674	2332	3201	358	64800	2766	2206	1393	27117	59559	3456	141747	41781
G11 (VDSRM)	Sedimenti ingresso miniere	21/10/15	5902	221	79	1378	297	390	69	297340	420	1616	1459	12719	18036	4729	60554	26862

\*profondità di campionamento.

**Appendice C2**  
**Dati chimici sedimenti estratto acido ICP-MS**

SIGLA	TIPOLOGIA	DATA	Li	Be	B	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Tl	Pb	Th	U	
			(µg/g)																									
		gg/mm/aa	ICP-MS																									
C1bis	Sedimenti alveo superficiale	27/10/15	0.46	< 0.02	nd	1086	87	3.6	24.3	475753	0.17	< 2	< 20	< 90	3378	10.0	22.9	9.1	0.20	< 0.06	0.34	144	1785	12.1	34	0.37	0.08	
C2	Sedimenti alveo superficiale	27/10/15	6.05	0.09	nd	3241	31.9	6.8	221	269058	1.55	7.9	< 20	112	1059	< 10	55	7.1	3.5	0.26	0.50	65	2762	56	111	1.63	0.44	
C2bis	Sedimenti alveo superficiale	27/10/15	8.5	0.17	nd	3949	51	12.1	271	156092	4.2	28.2	25.7	211	778	< 10	92	12.3	3.5	0.41	0.95	57	3544	312	155	2.32	0.68	
C3	Sedimenti alveo superficiale	27/10/15	10.2	0.45	nd	6041	18.4	12.2	3111	191028	23.1	98	36	437	302	< 10	89	4.6	1.08	3.06	< 0.2	21.4	4094	61	120	4.9	6.8	
C3bis	Sedimenti alveo superficiale	27/10/15	5.1	0.10	nd	2675	22.2	7.7	164	205521	6.3	17.3	< 20	< 90	384	< 10	22.0	18.9	1.64	0.27	< 0.2	51	1161	16.5	71	1.96	0.57	
C4	Sedimenti alveo superficiale	27/10/15	1.90	0.77	nd	9773	13.3	16.1	1715	348822	64	131	863	15875	1476	< 10	62	3.00	0.54	82	< 0.2	37	2204	17.3	122	38	30.4	
C7 sup	Sedimenti alveo superficiale	27/10/15	7.4	0.62	nd	8694	18.0	32.8	1378	212429	50	128	606	12466	982	< 10	167	2.55	1.30	63	1.41	29.7	6083	35	208	26.8	19.1	
C7 prof	Sedimenti alveo profondo	27/10/15	13.0	0.82	nd	10993	23.0	24.2	532	253916	18.2	74	616	5881	1062	< 10	189	6.1	3.5	27.5	2.04	50	10265	19.3	285	33	21.8	
C7bis sup	Sedimenti alveo superficiale	27/10/15	3.20	0.80	nd	11004	15.1	18.7	1199	350664	57	133	950	17029	1636	< 10	69	3.09	0.75	84	0.29	40	2191	22.4	152	42	32.4	
C7bis prof	Sedimenti alveo profondo	27/10/15	12.4	0.32	nd	4769	21.2	12.0	616	46858	12.4	34	41	1164	173	< 10	69	4.7	2.22	4.8	0.23	23.6	3635	14.8	462	4.0	1.22	
C9 sup	Sedimenti alveo superficiale	27/10/15	11.8	0.39	nd	6001	15.9	20.7	810	95666	20.6	54	159	4062	362	< 10	185	2.58	1.18	21.3	0.45	15.6	7749	13.2	138	9.2	4.7	
C9 prof	Sedimenti alveo profondo	27/10/15	8.6	0.23	nd	3279	16.8	9.6	451	58830	10.8	38	59	1244	192	< 10	135	4.2	2.23	5.0	0.87	26.8	6364	14.6	219	3.4	0.95	
C10 sup	Sedimenti alveo superficiale	27/10/15	11.1	0.33	nd	5332	17.1	11.3	580	53954	12.4	38	113	1635	186	< 10	177	2.77	2.26	8.2	1.04	23.2	8206	12.0	138	4.7	1.54	
C10 prof	Sedimenti alveo profondo	27/10/15	10.8	0.20	nd	3081	19.1	9.2	318	42967	8.7	26.3	284	618	139	< 10	101	9.0	2.78	2.54	0.85	27.7	4030	7.7	943	2.78	0.60	
C12 sup	Sedimenti alveo superficiale	27/10/15	14.7	0.36	nd	5857	20.0	18.7	430	50857	12.8	35	117	1171	153	< 10	139	3.08	2.32	5.5	1.62	19.9	7435	9.1	263	5.0	1.41	
C12 prof	Sedimenti alveo profondo	27/10/15	8.0	0.12	nd	2460	8.2	5.5	120	22537	4.4	8.5	< 20	747	92	< 10	119	1.46	5.3	3.4	0.43	19.8	6867	4.3	480	3.20	0.76	
C25 20cm*	Sedimenti extra alveo	27/10/15	12.4	0.29	nd	4931	20.1	13.2	979	44070	13.1	29.9	45	684	139	< 10	165	5.4	2.34	3.08	1.65	24.5	9354	10.5	285	3.8	1.00	
C25 40cm*	Sedimenti extra alveo	27/10/15	14.7	0.35	nd	5889	22.3	17.8	559	54354	10.4	32.8	48	942	158	< 10	170	4.6	3.9	3.9	1.11	28.5	9375	10.8	255	4.1	1.37	
C26 20cm*	Sedimenti extra alveo	27/10/15	14.1	0.32	nd	5429	19.1	16.5	582	44580	11.1	31.7	44	848	145	< 10	168	4.3	3.21	3.5	0.93	23.8	9051	12.1	305	3.9	1.14	
C26 28cm*	Sedimenti extra alveo	27/10/15	16.3	0.37	nd	6542	22.0	15.5	607	47492	12.0	32.0	50	847	153	< 10	194	4.0	4.0	3.8	0.77	22.9	10237	15.3	308	4.6	1.34	
C27 20cm*	Sedimenti extra alveo	27/10/15	18.3	0.44	nd	7722	20.7	15.7	810	55208	14.7	37	63	1142	181	< 10	170	3.04	2.62	5.4	0.64	14.6	9682	11.0	248	5.3	1.94	
C27 50cm*	Sedimenti extra alveo	27/10/15	20.1	0.45	nd	8465	23.0	20.1	572	52602	13.3	41	242	1058	171	< 10	143	2.91	18.5	4.5	1.63	14.3	7710	9.4	268	5.5	1.81	
C28 20cm*	Sedimenti extra alveo	27/10/15	42	0.57	nd	11014	18.9	8.7	306	18186	8.3	18.7	< 20	< 90	26.4	< 10	66	1.93	< 0.2	0.32	< 0.2	0.65	474	0.60	16.4	6.6	0.42	
C28 45cm*	Sedimenti extra alveo	27/10/15	36	0.70	nd	13387	39	41.0	742	55056	12.0	44	73	685	126	< 10	270	4.7	4.5	2.65	2.35	19.3	13162	14.2	249	4.5	1.04	
C29 20cm*	Sedimenti extra alveo	27/10/15	8.1	0.28	nd	4200	63	10.2	1230	96183	14.2	48	47	1438	260	< 10	121	8.0	6.4	5.5	0.24	38	7466	18.9	447	4.3	1.83	
C29 50cm*	Sedimenti extra alveo	27/10/15	14.6	0.43	nd	6848	29.2	11.0	1481	82610	18.8	48	76	1542	325	< 10	118	10.5	8.9	8.5	0.21	47	6819	24.6	566	5.2	3.04	
G1 (VDRPN)	Sedimenti ingresso miniere	21/10/15	17.2	0.12	nd	6790	37	12.7	104	169346	1.99	38	< 20	198	2281	12.5	38	26.8	2.89	0.92	0.75	132	596	109	175	3.13	0.40	
G2	Sedimenti ingresso miniere	21/10/15	2.93	0.20	nd	2741	21.3	8.9	50	83682	5.6	19.4	42	473	186	< 10	168	6.5	6.6	6.8	0.84	120	849	46	127	3.12	1.49	
G3 (VDOLG)	Sedimenti ingresso miniere	21/10/15	1.52	0.12	nd	1877	38	21.7	187	157134	5.8	28.2	58	204	608	< 10	160	10.9	9.4	0.74	7.1	96	2109	156	323	2.04	1.17	
G6 (VDPFR)	Sedimenti ingresso miniere	21/10/15	0.58	0.19	nd	2925	6.9	10.2	981	487567	25.3	11.3	149	2253	182	< 10	30.9	1.54	2.60	0.57	0.25	45	1735	2.70	227	55	4.2	
G7	Sedimenti ingresso miniere	21/10/15	9.9	0.22	nd	16551	19.1	5.2	58	66715	8.9	13.0	121	691	163	< 10	216	1.99	5.8	3.6	< 0.2	3.4	781	17.4	509	11.9	0.52	
G10 (VDRPO)	Sedimenti ingresso miniere	21/10/15	3.05	0.09	nd	1785	10.3	15.9	23.4	40993	3.9	14.8	177	3914	708	< 10	98	7.0	35	17.2	1.51	149	1969	63	1691	7.6	2.56	
G11 (VDSRM)	Sedimenti ingresso miniere	21/10/15	19.6	0.32	nd	6651	91	15.7	298	256560	3.9	29.1	66	466	1485	< 10	66	13.8	2.52	0.68	0.87	60	2731	299	248	4.7	0.86	

\*profondità di campionamento.  
nd = non determinato

**Appendice D**  
**Dati analitici suoli e piante**



VCA 2												
VCA 2 - Macroelementi (mg kg <sup>-1</sup> )		Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Ti	
Vegetali	Cavolo nero	foglie	17	11797	94	8393	1813	58,0	1805	4181	7340	2,62
		fusti	58	7293	95	8078	1957	21,0	7192	4085	1856	2,97
		radici	342	6176	403	8229	1818	20,0	5110	4389	3683	4,45
	Rapa ciocca	foglie	86	19693	121	5939	1024	19,7	3757	2300	5672	2,62
		fusti	532	5032	895	5623	1001	43,7	1276	3295	5122	4,99
		radici	542	5897	883	8301	1096	40,9	1511	3250	5153	5,52
	Rapa	foglie	456	456	12019	652	7361	1925	73,6	1265	5035	6803
		fusti	297	15367	557	3818	1537	32,0	1889	4249	5598	5,05
		radici	1951	6148	2493	5782	1805	74,9	2389	5813	4965	17,67
	Cipolla	foglie	91	9243	173	7845	1608	31,9	2074	4497	6913	3,46
		fusto	144	6307	243	8078	1118	18,9	3107	5243	11107	4,63
		radici	201	6064	294	6881	903	20,2	2490	5208	6976	4,23
	Pomodoro	frutti	24,8	1532	50	7014	1122	7,7	964	3349	1082	2,73
		foglie	126	47570	173	7450	4390	82,5	1618	2669	16016	3,65
		fusti	183	15635	200	7540	2087	17,9	2183	2484	1238	4,41
	radici	1418	14590	1233	7516	2129	53,5	2311	1861	1349	19,48	
Suolo	Interfaccia radici	Cavolo nero	24451	3636	23746	6614	4639	661	494	1230	598	463
		Rapa	24217	3954	26460	6561	4712	664	484	1346	598	448
		Pomodoro	14557	4684	19937	3188	3307	610	311	1313	669	312
	Profilo	0-10 cm	18497	3896	22275	4896	3841	542	339	1220	462	367
		10-30 cm	25409	4380	23694	7132	4606	636	515	1348	509	486
		80-100 cm	19828	2351	26803	5274	4130	831	326	521	659	349
VCA 2 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )		Ag	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	
Vegetali	Cavolo nero	foglie	<0,01	0,26	15,0	31,5	<0,02	0,18	<0,06	1,29	4,27	0,08
		fusti	<0,01	0,16	15,5	77,4	<0,02	0,22	<0,06	1,69	4,12	0,07
		radici	<0,01	1,65	18,0	136,2	<0,02	0,29	0,18	4,40	24,69	0,09
	Rapa ciocca	foglie	<0,01	0,42	20,7	214,7	<0,02	0,31	<0,06	1,04	3,60	0,06
		fusti	<0,01	1,88	15,7	79,3	<0,02	0,32	0,38	8,72	19,1	0,06
		radici	<0,01	1,73	17,2	84,8	<0,02	0,35	0,28	8,38	19,9	0,07
	Rapa	foglie	<0,01	1,27	26,6	62,5	<0,02	0,52	<0,06	4,54	15,4	0,08
		fusti	<0,01	0,79	26,3	104,9	<0,02	0,54	0,37	4,43	9,02	0,07
		radici	0,26	4,71	23,7	179,5	<0,02	0,55	0,89	26,69	32,3	0,07
	Cipolla	foglie	<0,01	0,40	29,1	32,0	<0,02	0,46	<0,06	3,55	10,0	0,08
		fusto	<0,01	0,52	51,0	53,0	<0,02	0,49	<0,06	3,19	20,7	0,08
		radici	<0,01	0,91	31,4	68,0	<0,02	0,55	<0,06	3,64	22,9	0,09
	Pomodoro	frutti	<0,01	<0,04	10,7	10,3	<0,04	<0,01	<0,02	0,36	13,0	<0,04
		foglie	0,25	<0,04	68,0	301	<0,04	1,13	<0,02	<0,02	599	<0,04
		fusti	0,13	<0,04	10,6	116	<0,04	0,15	<0,02	2,00	52,6	<0,04
	radici	0,67	1,50	8,8	198	<0,04	0,34	0,43	6,32	50,3	<0,04	
Suolo	Interfaccia radici	Cavolo nero	1,73	47,7	16,9	1411	1,10	1,33	12,7	61,1	172	<0,10
		Rapa	1,83	58,7	16,9	1431	1,08	1,47	13,0	65,2	187	<0,10
		Pomodoro	1,61	42,2	10,1	1299	0,71	1,34	11,79	33,2	204	0,15
	Profilo	0-10 cm	1,46	44,7	12,8	1110	0,87	1,26	11,2	61,7	127	<0,10
		10-30 cm	2,07	45,0	17,8	1333	1,09	1,33	13,1	63,4	148	<0,10
		80-100 cm	3,06	111	11,7	2265	0,86	2,66	13,0	43,1	53,4	0,47
VCA 2 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )		Li	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Tl	V	Zn	
Vegetali	Cavolo nero	foglie	1,78	1,15	0,03	1,81	0,82	0,15	26,7	0,13	0,03	37,8
		fusti	1,87	<0,01	0,11	3,92	0,96	0,29	37,7	0,13	0,02	47,8
		radici	2,79	1,63	0,66	17,24	1,19	0,28	42,9	0,16	0,49	82,1
	Rapa ciocca	foglie	2,02	3,73	<DL	2,67	0,91	0,21	66,7	0,15	0,01	23,8
		fusti	3,15	2,01	1,17	21,98	1,01	0,17	24,6	0,12	0,82	49,3
		radici	3,46	2,07	1,44	20,44	1,40	0,16	28,7	0,13	0,73	107,4
	Rapa	foglie	3,28	8,01	0,67	14,38	1,30	0,25	39,2	0,17	0,48	68,3
		fusti	2,88	3,91	0,43	10,43	1,22	0,26	61,5	0,14	0,31	56,4
		radici	9,11	6,89	3,09	59,38	2,19	0,20	45,4	0,12	3,46	85,4
	Cipolla	foglie	1,96	0,82	0,32	4,30	0,98	0,29	21,9	0,18	0,01	47,4
		fusto	2,19	0,23	0,56	6,03	1,13	0,29	29,9	0,17	0,04	79,8
		radici	2,29	0,54	1,20	9,11	0,91	0,25	33,3	0,18	0,05	158
	Pomodoro	frutti	0,31	<0,03	<0,01	1,18	0,62	<0,05	4,0	<0,09	<0,08	20,4
		foglie	0,98	<0,03	<0,01	3,17	0,62	0,46	134,5	<0,09	<0,08	19,4
		fusti	1,02	0,06	<0,01	10,08	0,69	0,03	57,2	0,13	<0,08	65,1
	radici	6,25	0,95	2,61	38,17	1,26	<0,05	62,5	0,82	2,00	109	
Suolo	Interfaccia radici	Cavolo nero	58,2	2,0	27,4	534	22,5	2,48	39,9	<0,50	38,7	283
		Rapa	59,8	2,3	28,7	549	24,2	2,03	40,9	<0,50	38,5	306
		Pomodoro	41,1	1,74	24,7	454	18,9	1,65	39,5	<0,12	26,7	259
	Profilo	0-10 cm	47,7	2,3	25,1	442	20,2	1,55	33,5	<0,50	29,4	257
		10-30 cm	60,7	2,1	26,9	529	20,2	2,06	41,5	<0,50	41,2	292
		80-100 cm	47,3	2,2	29,2	862	33,7	1,19	47,9	<0,50	31,8	520

VCA 3												
VCA 3 - Macroelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Ti
Vegetali	Cavolo nero	foglie	36	11444	95	8051	1902	20,8	1263	4743	9471	3,16
		fusto	22	3521	42	7988	1900	4,5	1163	3497	2288	2,34
		radici	2649	6026	3104	8252	2694	30,5	608	4188	5893	17,8
	Rapa	foglie	255	18076	384	6574	2055	43,7	896	4859	7354	5,32
		fusto	50	17296	93	524	1597	12,5	1917	3670	5937	2,56
		radici	3705	6866	5171	2665	1924	54,9	1837	5187	6661	30,5
	Finocchio	foglie	89	18246	153	6335	2148	20,9	3215	3641	4668	3,11
		fusto	144	147	10749	199	1010	1946	11,5	4041	6473	2048
		radici	3107	4417	4445	8239	1977	49,3	1342	3342	552	31,7
Suolo	Interfaccia radici	Rapa	33905	5721	35152	8496	5947	406	455	1878	564,3	436
		Cavolo nero	36578	11303	34851	9184	6923	420	521	1860	687,6	490
		Finocchio	45114	6350	38470	12051	7802	416	739	1808	632	578
	Profilo	(0-10 cm)	44173	8425	35827	12126	8031	411	710	1764	725	577
		(10-30 cm)	36760	7259	36137	9268	6854	408	474	1667	2126	473
		(80-100 cm)	45850	1731	47194	10277	6482	347	517	814	128	565
VCA 3 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Ag	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg
Vegetali	Cavolo nero	foglie	<0,01	0,23	20,0	14,5	<0,02	0,10	<0,06	0,65	3,63	0,09
		fusto	<0,01	0,07	10,5	46,3	<0,02	0,09	<0,06	0,57	2,92	0,07
		radici	<0,01	2,42	19,4	46,9	0,05	0,08	1,15	5,68	17,75	0,07
	Rapa	foglie	<0,01	0,56	23,6	36,4	<0,02	0,16	<0,06	1,80	6,63	0,08
		fusto	<0,01	0,14	24,9	55,8	<0,02	0,17	<0,06	1,61	3,34	0,07
		radici	<0,01	3,85	23,4	81,4	0,11	0,11	2,07	18,37	23,26	0,06
	Finocchio	foglie	<0,01	0,41	29,1	30,6	<0,02	0,09	<0,06	0,83	9,08	0,06
		fusto	<0,01	0,30	30,5	69,7	<0,02	0,11	<0,06	4,68	11,85	0,07
		radici	<0,01	3,04	22,0	60,0	0,08	0,10	1,58	12,95	20,64	0,05
Suolo	Interfaccia radici	Rapa	<0,05	26,0	21,8	292	1,87	0,31	18,2	66,6	95,1	<0,50
		Cavolo nero	<0,05	25,3	25,0	254	1,88	0,31	17,8	89,5	96,5	<0,50
		Finocchio	<0,05	27,2	33,8	306	2,32	0,31	20,2	91,2	102,7	<0,50
	Profilo	(0-10 cm)	<0,05	26,1	33,3	420	2,28	0,31	19,1	87,4	99,2	<0,50
		(10-30 cm)	<0,05	26,8	23,2	2500	1,95	0,31	19,4	73,0	98,9	<0,50
		(80-100 cm)	<0,05	33,8	26,3	164	2,53	0,16	25,1	60,8	36,7	<0,50
VCA 3 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Li	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Tl	V	Zn
Vegetali	Cavolo nero	foglie	1,87	1,47	0,01	1,58	0,78	0,24	26,2	0,13	0,02	23,7
		fusto	1,78	0,12	0,01	1,30	0,75	0,24	15,2	0,15	0,02	12,4
		radici	12,69	5,66	3,45	5,18	1,14	0,20	31,1	0,18	5,25	37,8
	Rapa	foglie	2,81	13,36	0,24	1,85	0,77	0,33	30,6	0,17	0,13	34,8
		fusto	1,96	5,70	0,01	1,34	0,70	0,19	39,8	0,14	0,02	20,6
		radici	22,39	12,06	5,80	10,64	1,62	0,24	30,8	0,16	8,28	52,7
	Finocchio	foglie	2,05	2,16	0,30	1,56	0,69	0,41	23,4	0,16	0,02	41,9
		fusto	2,35	0,13	0,57	2,34	0,77	0,33	32,6	0,17	0,05	36,6
		radici	15,77	1,71	5,37	8,08	1,46	0,27	21,7	0,14	6,32	26,0
Suolo	Interfaccia radici	Rapa	97,4	5,8	41,2	64,3	5,5	3,37	24,9	<0,40	59,6	124
		Cavolo nero	98,9	6,1	45,6	47,1	4,9	2,61	38,8	<0,40	62,7	116
		Finocchio	105,8	6,1	47,5	57,6	6,7	6,09	32,4	<0,40	76,4	116
	Profilo	(0-10 cm)	107,1	5,4	45,9	58,0	5,4	8,43	39,1	<0,40	73,3	117
		(10-30 cm)	98,9	5,8	46,3	50,7	5,4	2,38	32,8	<0,40	62,9	117
		(80-100 cm)	108,3	8,1	53,4	36,4	5,3	2,03	16,0	<0,40	79,8	73,4

VCA 4												
VCA 4 - Macroelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Ti
Vegetali	Peperoncino	frutto	20	942	59	8317	1506	9,9	191	2856	2126	1,60
		foglie	130	9190	162	6745	1830	12,2	614	2492	2726	3,05
		fusto	32	7752	57	7603	1985	6,3	463	2589	1914	1,89
	Pomodoro	frutti	15,1	1491	55	6578	1138	6,7	528	2355	926	1,84
		foglie	133	44165	157	7269	4063	37,3	888	2122	5187	4,09
		fusti	50,9	14535	68	6569	2280	12,2	1557	2971	1025	2,69
Suolo	Interfaccia radici	pomodoro	19849	24057	16753	6653	7328	473	622	2739	762	538
		0-10 cm	16044	24381	16359	4892	7943	406	471	3075	2312	422
	Profilo	10-30	18267	24461	18659	5433	8859	441	448	3144	736	447
		80-100	11663	8141	16360	4243	2497	359	275	651	260	296
VCA 4 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Ag	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg
Vegetali	Peperoncino	frutto	<0,01	0,42	29,5	18,2	<0,02	0,15	<0,06	2,12	4,33	0,08
		foglie	<0,01	0,14	10,9	14,8	<0,02	0,12	<0,06	0,90	7,03	0,06
		fusto	<0,01	0,28	7,8	8,6	<0,02	0,15	<0,06	1,68	5,01	0,08
	Pomodoro	frutti	<0,002	<0,04	6,5	2,33	<0,04	<0,01	<0,02	1,39	6,7	<0,04
		foglie	<0,002	<0,04	44,4	47,0	<0,04	<0,01	<0,02	<0,02	21,9	<0,04
		fusti	<0,002	<0,04	9,8	15,3	<0,04	<0,01	<0,02	0,45	14,5	<0,04
Suolo	Interfaccia radici	pomodoro	<0,05	21,3	18,5	1116	0,79	0,54	10,16	74,1	79	<0,01
		0-10 cm	0,13	19,7	15,5	2525	0,71	0,39	10,5	136,1	58,7	<0,5
	Profilo	10-30	<0,05	25,2	15,2	1035	0,78	0,47	10,7	141,1	68,4	<0,5
		80-100	<0,05	34,3	6,9	806	0,55	0,39	10,5	44,4	29,2	<0,5
VCA 4 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Li	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Tl	V	Zn
Vegetali	Peperoncino	frutto	4,72	5,04	0,01	1,91	0,93	0,30	13,2	0,17	0,03	17,8
		foglie	1,80	2,09	0,14	2,73	0,86	0,43	1,7	0,14	0,06	15,0
		fusto	2,27	1,51	0,01	1,58	0,74	0,24	18,8	0,22	0,03	22,2
	Pomodoro	frutti	0,31	0,03	<0,01	1,04	0,69	2,06	3,0	<0,09	<0,08	17,0
		foglie	0,91	0,43	0,09	1,46	0,61	<0,05	88,3	<0,09	<0,08	12,5
		fusti	0,52	0,25	<0,01	2,02	0,59	<0,05	40,0	<0,09	<0,08	35,8
Suolo	Interfaccia radici	pomodoro	47,2	1,35	43,3	75	6,27	2,29	81,8	<0,12	32,6	181
		0-10 cm	37,4	2,60	49,0	64,5	6,5	1,72	150,2	<0,40	26,8	171
	Profilo	10-30	43,9	3,11	61,6	82,3	6,8	1,96	75,2	<0,40	29,9	174
		80-100	22,1	1,52	17,0	52,7	6,8	0,85	25,6	<0,40	18,9	74,3

VCA 5												
VCA 5- Macroelementi (mg kg <sup>-1</sup> )		Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Ti	
Vegetali	Cavolo nero	foglie	218	17953	276	7591	2205	64,0	906	4520	8740	5,22
		fusto	144	10066	168	4142	2122	19,1	2292	3616	3182	3,79
		radici	1912	9764	1866	8268	1512	69,3	929	4283	5701	18,1
	Rapa	foglie	77	12128	136	7681	1514	32,8	975	4185	6270	3,36
		fusto	29	15991	75	6837	1300	12,8	1276	2292	3994	1,79
		radici	1186	8059	1169	6894	947	46,9	2042	2668	4656	13,0
	Porro radici	foglie/fusto	877	7841	938	8242	1185	37,5	1295	2669	3611	13,2
		radici	4090	8179	4242	8775	3311	146	6896	3990	5894	63,3
	Finocchio	foglie	739	17066	882	6992	2131	45,1	4522	3335	3712	8,97
		fusto	328	11111	394	956	1678	18,2	11111	5268	2005	6,61
		radici	479	6352	518	5565	1952	22,9	5738	3384	1574	7,49
	Pomodoro	frutti	12,4	971	52	5645	1129	8,6	636	3087	1295	2,24
		foglie	216	32317	296	5743	2962	45,7	1434	2194	4879	6,15
		fusti	35,9	17260	60	5020	1306	17,4	1077	1979	1124	2,04
	Patata rossa	radici	1196	20397	1163	7341	1405	52,6	984	1889	1381	15,79
		periderma	140	1417	128	6442	702	6,7	203	2279	788	3,93
		tubero	5,8	567	28	7556	654	4,4	143	2136	693	1,75
	Patata bianca	periderma	193	1108	159	6598	965	8,0	206	2563	1021	4,72
tubero		37,3	715	70	7082	1183	7,3	208	2634	1309	2,57	
Suolo	Interfaccia radici	Rapa	34639	33150	25784	9483	6520	792	940	4788	972	605
		Porro	22961	30692	20410	6162	4646	540	703	3672	1214	437
		Porro	34827	41116	25236	9670	6344	710	936	4009	826	648
		Pomodoro	24852	23981	19628	6094	4195	618	555	3672	831	488
	Profilo	0-10 cm	26866	37235	22545	6881	5255	672	605	3818	702	514
		10-30 cm	31473	36744	26357	8062	5457	814	884	3752	669	599
80-100 cm	52766	4557	37369	10522	7133	867	781	1787	189	839		
VCA 5- Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )		Ag	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	
Vegetali	Cavolo nero	foglie	<0,01	0,18	23,9	38,9	<0,02	0,21	<0,06	2,43	8,11	0,09
		fusto	<0,01	0,02	17,0	39,2	<0,02	0,17	<0,06	1,87	4,92	0,07
		radici	<0,01	2,56	18,4	180,6	<0,02	0,36	0,97	42,91	63,1	0,08
	Rapa	foglie	<0,01	0,27	23,1	18,9	<0,02	0,20	<0,06	1,78	5,10	0,07
		fusto	<0,01	0,01	22,8	47,1	<0,02	0,22	<0,06	4,04	3,21	0,07
		radici	<0,01	1,16	15,9	105,9	<0,02	0,25	0,34	11,19	19,4	0,08
	Porro radici	foglie/fusto	<0,01	0,78	12,5	82,9	<0,02	0,22	0,16	9,26	14,9	0,07
		radici	<0,01	5,35	16,4	233,5	0,06	0,74	2,19	129,47	59,4	0,10
	Finocchio	foglie	<0,01	0,96	27,1	84,1	<0,02	0,12	0,09	7,31	18,6	0,07
		fusto	<0,01	0,68	32,8	77,9	<0,02	0,12	<0,06	7,46	17,3	0,06
		radici	<0,01	0,79	21,6	75,2	<0,02	0,17	<0,06	5,61	27,3	0,07
	Pomodoro	frutti	<0,002	<0,04	6,4	2,38	<0,04	<0,01	<0,02	0,03	50,0	<0,04
		foglie	<0,002	<0,04	49,0	52,5	<0,04	0,20	<0,02	0,09	4016	<0,04
		fusti	<0,002	<0,04	9,7	23,6	<0,04	<0,01	<0,02	<0,02	507	<0,04
		radici	<0,002	0,36	10,6	68,1	<0,04	<0,01	0,18	6,40	172	<0,04
	Patata rossa	periderma	<0,002	<0,04	6,3	6,9	<0,04	<0,01	<0,02	2,47	13,9	<0,04
		tubero	<0,002	<0,04	2,7	1,5	<0,04	<0,01	<0,02	<0,02	9,3	<0,04
	Patata bianca	periderma	<0,002	<0,04	5,8	8,4	<0,04	<0,01	<0,02	2,00	18,0	<0,04
tubero		<0,002	<0,04	4,2	2,9	<0,04	<0,01	<0,02	1,52	17,1	<0,04	
Suolo	Interfaccia radici	Rapa	0,68	24,7	38,6	1685	1,57	1,41	13,3	131,7	239	0,71
		Porro	0,69	17,6	27,3	1484	1,08	1,08	10,6	148,4	211	0,54
		Porro	0,72	24,8	36,4	1564	1,49	1,34	12,7	145,4	221	0,71
		Pomodoro	0,50	20,58	32,0	1097	1,11	1,10	10,92	79,1	413	0,28
	Profilo	0-10 cm	0,72	23,3	28,0	1595	1,26	1,26	11,4	157,9	189	0,63
		10-30 cm	0,78	28,8	34,0	1612	1,47	1,40	12,4	101,6	193	0,78
80-100 cm	0,16	35,3	39,3	311	2,55	0,85	19,9	80,5	53,6	<0,50		
VCA 5- Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )		Li	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Tl	V	Zn	
Vegetali	Cavolo nero	foglie	2,40	4,07	0,19	2,78	0,90	0,24	23,1	0,06	0,08	49,2
		fusto	2,30	1,09	0,22	2,71	0,76	0,29	33,1	0,15	0,02	50,3
		radici	7,87	8,90	3,42	22,13	1,65	0,23	40,9	0,13	4,35	109
	Rapa	foglie	1,98	7,92	0,09	2,08	0,82	0,27	12,5	0,17	0,02	36,8
		fusto	1,84	2,23	0,01	1,91	0,95	0,26	27,1	0,15	0,03	19,9
		radici	6,49	5,67	1,60	14,01	1,06	0,47	23,5	0,12	2,07	44,1
	Porro radici	foglie/fusto	4,92	0,95	1,21	10,20	1,09	0,51	13,8	0,15	1,27	45,8
		radici	16,56	7,58	7,74	41,39	2,43	0,47	34,7	0,18	6,93	102
	Finocchio	foglie	4,59	2,95	1,18	9,75	1,02	0,31	16,5	0,19	1,04	50,9
		fusto	3,09	0,24	0,78	5,51	1,17	0,28	25,3	0,16	0,29	55,9
		radici	3,57	0,08	0,95	10,70	1,28	0,39	23,2	0,08	0,70	38,3
	Pomodoro	frutti	0,28	0,13	<0,01	0,85	0,39	<0,05	1,3	<0,09	<0,08	27,2
		foglie	1,11	0,80	0,52	2,53	0,59	2,46	44,9	<0,09	<0,08	37,0
		fusti	0,43	<0,03	<0,01	2,15	0,50	0,32	32,9	<0,09	<0,08	60,1
	Patata rossa	radici	6,76	0,66	1,28	11,51	0,79	0,15	46,3	<0,09	1,71	67,8
		periderma	0,87	<0,03	<0,01	1,62	0,60	<0,05	2,72	<0,09	<0,08	19,2
	tubero	0,25	<0,03	<0,01	0,89	0,67	<0,05	1,15	<0,09	<0,08	18,7	
	Patata bianca	periderma	1,12	<0,03	0,26	2,14	0,58	<0,05	2,37	<0,09	<0,08	23,6
tubero		0,37	<0,03	0,41	1,22	0,57	<0,05	1,87	<0,09	<0,08	22,9	

<b>Suolo</b>	<b>Interfaccia radici</b>	<b>Rapa</b>	90,1	2,5	33,1	247,6	8,5	9,87	84,6	<0,43	50,5	433
		<b>Porro</b>	67,4	3,0	27,5	265,2	7,8	25,20	81,2	<0,40	35,2	373
		<b>Porro</b>	92,0	2,5	30,0	251,6	8,3	9,83	83,3	<0,40	51,1	345
		<b>Pomodoro</b>	75,4	1,58	27,1	182	6,49	9,02	63,6	<0,12	39,6	310
	<b>Profilo</b>	<b>0-10 cm</b>	76,8	1,5	28,3	230,2	7,7	11,15	87,2	<0,40	39,8	321
		<b>10-30 cm</b>	86,8	1,7	30,7	281,4	10,9	10,16	92,2	<0,40	46,6	357
		<b>80-100 cm</b>	101,4	3,3	48,7	236,8	7,2	2,74	27,5	<0,40	84,3	228

VCA 6												
VCA 6 – Macroelementi (mg kg <sup>-1</sup> )		Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Ti	
Vegetali	Cavolo nero	foglie	41	18594	125	8203	2000	41,6	603	3844	8125	2,55
		fusto	140	6572	208	7664	1618	13,0	1696	3078	3439	3,43
		radici	1656	5290	1971	5536	2098	51,1	1032	3549	3231	13,67
	Rapa	foglie	167	12931	239	8307	1951	40,2	626	4248	5690	4,13
		fusto	101	16015	134	6004	1880	15,5	975	3226	6135	2,95
	Patata vecchia	radici	1294	7732	1354	4102	3472	38,7	2898	7094	7378	19,21
		periderma	366	1035	307	6515	980	12,9	279	1921	757	6,56
	Patata bianca	tubero	6,7	403	22	7678	792	3,0	230	1548	609	1,44
		periderma	67,8	1290	79	6401	620	3,4	276	3009	891	3,06
Suolo	Interfaccia	tubero	4,8	502	33	6830	852	3,7	291	2871	923	2,07
		radici	17761	9344	18301	4919	3815	349	402	1174	467	444
	Profilo	Rapa	23991	8696	19410	7616	4348	363	622	1242	408	542
		0-10 cm	26248	11866	20511	8173	4676	391	675	1210	347	562
		10-30 cm	25473	10174	19795	7886	4401	364	782	836	572	571
80-100 cm	33385	9617	29242	7772	6106	4936	584	518	465	587		
VCA 6 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )		Ag	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	
Vegetali	Cavolo nero	foglie	<0,01	0,32	25,4	39,8	<0,02	0,16	<0,06	1,31	4,95	0,08
		fusto	<0,01	0,27	16,41	51,5	<0,02	0,13	<0,06	5,61	4,30	0,06
		radici	<0,01	3,35	14,8	94,1	<0,02	0,18	1,16	31,36	16,5	0,08
	Rapa	foglie	<0,01	0,39	17,48	29,8	<0,02	0,21	<0,06	1,66	7,16	0,08
		fusto	<0,01	0,18	27,70	69,9	<0,02	0,24	<0,06	2,00	3,96	0,07
	Patata vecchia	radici	<0,01	2,17	22,2	91,8	<0,02	0,29	0,48	18,66	15,4	0,05
		periderma	<0,01	<0,04	6,6	12,1	<0,04	<0,01	<0,02	1,11	16,5	<0,04
	Patata bianca	tubero	<0,01	<0,04	3,4	2,7	<0,04	<0,01	<0,02	<0,02	5,5	<0,04
		periderma	<0,01	<0,04	4,5	8,8	<0,04	<0,01	<0,02	0,14	14,5	<0,04
Suolo	Interfaccia	tubero	<0,01	<0,04	3,1	3,3	<0,04	<0,01	<0,02	<0,02	8,8	<0,04
		radici	0,07	20,3	10,1	354	0,77	0,54	9,02	59,7	78,0	<0,50
	Profilo	Rapa	0,18	20,3	14,4	426	1,01	0,47	9,21	110	81,5	<0,50
		0-10 cm	<0,05	21,7	13,8	490	1,10	0,55	9,82	57,9	95,1	<0,50
		10-30 cm	<0,05	21,3	13,7	454	1,10	0,47	9,33	82,0	52,5	<0,50
80-100 cm	0,25	53,8	17,7	1923	1,49	0,70	13,9	48,7	36,7	<0,50		
VCA 6 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )		Li	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Tl	V	Zn	
Vegetali	Cavolo nero	foglie	1,84	11,5	0,10	1,81	0,78	0,18	14,1	0,24	0,03	30,7
		fusto	2,18	1,96	0,62	2,15	0,83	0,22	15,5	0,26	0,06	13,7
		radici	6,81	7,59	3,06	10,6	1,11	0,28	14,8	0,25	2,74	28,9
	Rapa	foglie	2,16	12,9	0,15	2,44	0,83	0,24	13,3	0,26	0,01	36,3
		fusto	2,02	4,56	0,10	2,02	0,78	0,12	25,2	0,23	0,02	21,4
	Patata vecchia	radici	6,42	9,61	1,63	7,68	1,50	0,20	22,5	0,22	2,20	44,6
		periderma	1,57	0,10	<0,01	2,12	0,70	<0,05	2,31	<0,09	0,24	14,0
	Patata bianca	tubero	0,25	<0,03	<0,01	0,91	0,60	<0,05	1,18	<0,09	<0,08	11,8
		periderma	0,46	0,28	1,78	1,08	0,55	<0,05	2,83	<0,09	<0,08	24,3
Suolo	Interfaccia	tubero	0,24	0,56	<0,01	0,77	0,56	<0,05	1,36	<0,09	<0,08	17,9
		radici	44,7	1,91	22,8	74,3	4,9	1,45	21,0	0,49	27,1	103
	Profilo	Rapa	52,5	2,72	23,0	77,1	5,3	1,98	21,7	0,48	34,5	117
		0-10 cm	57,9	1,71	24,0	80,2	5,2	1,99	26,2	<0,40	36,7	112
		10-30 cm	54,7	2,33	25,7	75,7	5,3	1,92	26,0	<0,40	36,0	114
80-100 cm	89,1	2,12	33,1	167	10,4	1,78	24,0	<0,40	50,7	160		

VCA 7												
VCA 7- Macroelementi (mg kg <sup>-1</sup> )		Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Ti	
Suolo	Profilo	0-13 cm	18131	14712	32604	4978	4064	1272	483	2004	4684	311
		0-13 cm	15912	15360	32454	4065	4214	1465	409	2355	6845	291
		13-26 cm	17179	13712	32545	4728	4421	1198	522	1844	6730	323
		13-26 cm	15586	14314	33082	3968	4588	1376	432	2123	6632	304
	Profilo frazioni tessiturali	Sabbia 0-13	3981	9205	31629	936	1991	330	150	644	5523	123
		Sabbia 13-26	4280	12510	30370	1133	2022	308	145	667	5799	132
		Limo 0-13	23623	20135	32580	4891	6445	2378	740	3662	4051	399
		Limo 13-26	28313	19347	32324	6819	6811	2375	952	3492	3759	489
		Argilla 0-13	16640	114053	43585	8819	20978	1418	13279	2546	27902	252
		Argilla 13-26	20738	100217	80260	4685	11367	2490	11627	3753	18612	322
VCA 7- Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )		Ag	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	
Suolo	Profilo	0-13 cm	6,51	178,9	16,30	2751	0,87	7,95	17,81	50,9	174,2	6,52
		0-13 cm	6,88	200,1	15,28	2725	0,79	8,74	20,80	55,0	178,8	7,88
		13-26 cm	6,43	166,3	14,42	2727	0,87	7,64	15,92	58,8	137,9	6,78
		13-26 cm	6,60	188,5	12,96	2744	0,80	8,27	17,73	55,5	164,6	7,71
	Profilo frazioni tessiturali	Sabbia 0-13	1,03	85,8	2,83	2722	0,24	2,20	7,47	17,9	39,2	3,70
		Sabbia 13-26	1,05	77,7	3,54	2722	0,24	2,12	8,34	17,7	37,4	2,75
		Limo 0-13	14,35	291,7	22,43	2735	1,19	15,14	26,48	60,6	271,9	11,57
		Limo 13-26	13,53	292,6	25,17	2721	1,49	15,73	26,50	71,4	269,0	12,98
		Argilla 0-13	6,37	171,9	116,90	2933	0,81	9,16	16,37	149,1	179,8	<0,5
		Argilla 13-26	10,76	288,1	57,70	15098	0,87	13,45	38,35	911,1	258,1	<0,5
VCA 7- Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )		Li	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Tl	V	Zn	
Suolo	Profilo	0-13 cm	34,83	7,79	63,4	498	116,1	39,05	658	12,5	59,1	1630
		0-13 cm	31,27	8,51	70,7	597	127,6	39,15	633	12,4	62,3	1820
		13-26 cm	33,65	7,57	47,4	491	111,9	32,31	653	16,9	59,6	1584
		13-26 cm	30,38	8,35	52,8	546	122,5	27,75	640	17,0	62,0	1742
	Profilo frazioni tessiturali	Sabbia 0-13	9,91	5,11	27,9	125	81,0	56,41	400	<0,50	44,5	525
		Sabbia 13-26	10,86	5,27	26,0	109	74,4	12,43	408	<0,50	45,6	513
		Limo 0-13	47,88	11,18	86,2	1007	199,8	19,98	661	19,1	77,8	3028
		Limo 13-26	54,74	11,88	90,1	999	204,5	27,13	656	23,6	94,4	3036
		Argilla 0-13	65,58	7,33	101,2	603	104,5	12,32	1124	15,1	36,0	2077
		Argilla 13-26	53,80	22,13	489,8	1059	182,2	22,47	1124	<0,50	52,5	3332

VCA 8												
VCA 8- Macroelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Ti
Vegetali	Cavolo nero	foglie	20,1	17937	90,9	9921	2214	25,9	574	4198	5913	4,25
		fusto	21,5	4904	29,7	10106	1308	11,2	751	3831	3690	4,06
		radici	1055	8297	1794	10291	1396	57,0	909	3622	2521	9,81
	Pomodoro	frutti	28,3	1022	55	7531	888	6,4	531	2343	881	2,08
		foglie	195	43374	280	7290	5945	40,4	1584	2730	11381	4,97
		fusti	22,5	11563	41	6962	1834	5,7	1308	1914	1515	1,61
Suolo	Interfaccia radici	cavolo nero	17114	17270	16258	7491	2769	250	723	1424	603	489
		pomodoro	11489	13521	13052	3939	2618	291	408	2149	946	416
	Profilo	0-10 cm	30109	16403	26093	8509	7987	409	591	2419	1519	500
		10-30 cm	27514	15860	27398	7351	7857	425	461	2405	1431	460
		80-100 cm	28757	4936	31777	7260	4490	353	396	733	194	430
	VCA 8 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Ag	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu
Vegetali	Cavolo nero	foglie	0,02	0,04	17,1	34,8	<0,02	0,02	<0,06	<0,20	4,35	<0,02
		fusto	0,02	0,06	12,2	24,2	<0,02	0,02	<0,06	1,01	3,65	<0,02
		radici	0,01	0,90	14,7	256	<0,02	0,01	0,37	61,11	71,88	<0,02
	Pomodoro	frutti	<0,01	<0,04	7,0	2,5	<0,04	<0,01	<0,02	1,95	35,3	<0,04
		foglie	0,02	<0,04	66,5	96,8	<0,04	<0,01	<0,02	<0,02	2703	<0,04
		fusti	<0,01	<0,04	12,0	26,9	<0,04	<0,01	<0,02	0,12	118	<0,04
Suolo	Interfaccia radici	cavolo nero	0,08	10,5	12,5	1315	0,70	17,3	7,86	77,0	188	<0,20
		pomodoro	0,12	12,97	14,5	1056	0,47	0,55	7,23	29,3	190	0,08
	Profilo	0-10 cm	0,09	22,9	24,4	1473	1,50	0,35	14,8	112	79,0	<0,50
		10-30 cm	<0,05	26,0	19,2	1768	1,37	0,39	15,1	107	83,7	<0,50
		80-100 cm	<0,05	34,1	16,6	485	1,54	0,28	17,8	52,6	33,0	<0,50
	VCA 8 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Li	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Tl	V
Vegetali	Cavolo nero	foglie	0,28	11,11	0,08	0,38	1,19	0,28	27,3	0,27	0,06	21,0
		fusto	0,26	1,64	0,08	0,37	1,10	0,35	17,7	0,28	0,05	18,0
		radici	4,40	4,90	2,87	12,1	1,95	0,19	47,0	0,27	1,82	62,2
	Pomodoro	frutti	0,30	<0,03	<0,01	0,90	0,62	2,10	2,46	<0,09	<0,08	17,8
		foglie	1,11	0,89	0,06	2,23	0,65	2,43	100	<0,09	<0,08	21,1
		fusti	0,33	<0,03	<0,01	1,19	0,57	0,02	35,3	<0,09	<0,08	53,0
Suolo	Interfaccia radici	cavolo nero	29,4	1,6	14,62	69,5	5,76	3,33	63,9	0,45	22,09	138
		pomodoro	22,4	0,70	14,2	84	4,69	4,31	53,1	<0,12	18,4	164
	Profilo	0-10 cm	72,2	4,0	47,5	61,3	5,95	5,08	94,7	<0,40	50,1	144
		10-30 cm	71,4	4,4	53,95	66,5	6,10	2,17	54,0	<0,40	46,4	145
		80-100 cm	65,2	4,8	35,2	44,6	6,05	1,44	20,8	<0,40	49,4	73,9

VCA 9												
VCA 9 – Macroelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Ti
Vegetali	Graminacee	foglie	417	4618	4128	4888	1281	122	644	915	422	18,8
		radici	799	4449	10807	3922	1009	318	1209	744	3024	72,5
	Muschio	fusticino	2906	10460	4493	6070	2132	109	1125	1307	785	24,8
Suolo	Interfaccia radici	graminacee	23027	5722	19099	7401	2457	243	801	562	139	496,0
	Profilo	0-10 cm	21926	9240	19969	6523	3915	299	699	714	440	475,1
		10-30 cm	6823	9984	44136	2916	717	151	199	367	10618	149,6
		80-100 cm	4457	7149	52742	1890	1540	161	156	184	32594	69,4
VCA 9 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Ag	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg
Vegetali	Graminacee	foglie	1,69	2,09	2,07	744	<0,02	0,04	1,05	6,02	9,85	0,08
		radici	0,08	4,29	2,11	822	<0,02	0,20	2,97	32,1	10,1	0,02
	Muschio	fusticini	0,01	3,09	3,44	1213	<0,02	0,02	1,02	136,53	12,8	0,02
Suolo	Interfaccia radici	graminacee	<0,05	6,35	7,70	405	0,85	5,71	6,22	87,0	18,7	<0,20
	Profilo	0-10 cm	<0,05	8,07	9,02	940	0,78	9,23	7,20	180,1	23,9	<0,20
		10-30 cm	13,79	146,04	10,4	2385	0,40	10,0	3,57	41,1	62,2	9,83
		80-100 cm	20,15	211,12	5,4	356	0,31	7,1	3,30	36,6	61,5	21,31
VCA 9 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Li	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Tl	V	Zn
Vegetali	Graminacee	foglie	2,15	1,98	3,19	17,9	7,79	0,27	20,7	0,15	3,41	29,7
		radici	4,09	6,11	8,07	88,7	31,07	0,74	94,5	0,21	9,27	109
	Muschio	fusticini	7,79	4,04	6,35	8,40	2,69	0,29	48,42	0,28	4,82	24,4
Suolo	Interfaccia radici	graminacee	31,8	1,54	14,56	18,6	3,00	1,62	29,6	0,40	29,0	38,0
	Profilo	0-10 cm	34,3	1,88	19,73	25,1	4,86	1,49	47,7	0,47	28,1	54,0
		10-30 cm	11,8	8,40	16,24	567	361	1,14	556	53,4	35,6	311
		80-100 cm	5,68	11,20	17,81	659	685	0,82	547	73,8	27,0	412

VCA 10												
VCA 10 – Macroelementi (mg kg <sup>-1</sup> )		Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Ti	
Vegetali	Cavolo nero	foglie	29,02	24157	81,3	9647	1263	25,25	653	3529	5725	4,03
		fusto	34,13	6333	94,2	7637	1695	7,29	1480	4153	3190	4,92
		radici	6,53	4323	55,6	10250	1899	11,44	1430	1732	540	2,82
	Rapa	Foglie + cime	42,73	10326	114	9611	874	23,27	1056	3415	5369	4,07
		fusto	29,56	4271	156	9984	557	6,69	1767	2258	2631	3,37
		radici	481,16	6559	6646	9256	2136	178	957	1290	3718	36,0
	Pomodoro	frutto	45,3	1036	74	6171	910	5,7	870	1685	902	1,89
		frutto	12,6	685	51	6698	1044	8,7	879	1413	887	1,35
		foglie	105	38407	141	7453	3415	39,0	1159	1230	12145	3,42
		fusti	49,0	10631	70	4593	2015	9,7	1468	1134	1848	1,55
	Patata bianca	radici	970	17592	959	6865	1814	33,8	1775	1360	1681	13,14
		periderma	228	1061	158	7430	832	5,1	436	2550	780	5,31
		tubero	8,2	277	23	7655	737	3,9	292	2330	773	1,81
	Patata rossa	periderma	104	537	100	7141	891	3,7	178	3117	748	3,41
tubero		5,9	202	18	7628	830	2,8	141	2427	729	1,93	
Suolo	Interfaccia radici	Rapa	21302	3424	20986	7306	3716	336	613	614	155	511
		Pomodoro	19411	7812	19332	5267	4344	405	411	947	386	497
	Profilo	0-10 cm	24060	5912	21923	8231	4226	357	664	655	226	506
		10-30 cm	26307	5990	22583	9033	4509	408	769	651	209	548
		80-100 cm	16040	1573	18055	5998	2456	195	508	476	393	477
VCA 10 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )		Ag	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	
Vegetali	Cavolo nero	foglie	0,02	0,07	20,71	69,80	<0,02	0,014	<0,06	0,32	3,10	<0,010
		fusto	0,02	0,04	15,67	107,40	<0,02	0,013	<0,06	0,63	4,24	<0,010
		radici	0,02	0,08	8,50	5,13	<0,02	0,016	<0,06	0,80	6,09	<0,010
	Rapa	Foglie + cime	0,02	0,06	21,92	42,57	<0,02	0,003	<0,06	2,15	5,50	<0,010
		fusto	0,02	0,08	17,83	77,26	<0,02	0,005	<0,06	9,43	3,45	<0,010
		radici	0,02	11,71	9,57	352,93	<0,02	0,148	2,89	30,14	21,0	0,013
	Pomodoro	frutto	<0,02	<0,04	6,6	3,2	<0,04	<0,01	<0,02	2,52	35,5	<0,04
		frutto	<0,02	<0,04	9,3	1,5	<0,04	<0,01	<0,02	1,83	19,3	<0,04
		foglie	<0,02	<0,04	34,9	53,5	<0,04	0,27	<0,02	<0,02	919	<0,04
		fusti	<0,02	<0,04	11,2	13,6	<0,04	<0,01	<0,02	0,35	186	<0,04
	Patata bianca	radici	0,035	0,71	9,9	40,0	<0,04	0,22	0,17	4,64	57,3	<0,04
		periderma	<0,02	<0,04	5,6	18,0	<0,04	<0,01	<0,02	0,02	16,1	<0,04
		tubero	<0,02	<0,04	2,6	3,9	<0,04	<0,01	<0,02	<0,02	8,8	<0,04
	Patata rossa	periderma	<0,02	<0,04	4,5	8,6	<0,04	<0,01	<0,02	<0,02	11,1	<0,04
tubero		<0,02	<0,04	2,3	1,9	<0,04	<0,01	<0,02	<0,02	7,2	<0,04	
Suolo	Interfaccia radici	Rapa	0,06	23,27	11,1	473	0,95	3,4	8,52	45,5	36,6	<0,20
		Pomodoro	0,08	24,82	10,7	507	0,80	0,60	9,15	25,5	74	<0,01
	Profilo	0-10 cm	0,13	25,41	13,1	773	1,03	5,9	8,86	36,2	39,6	<0,20
		10-30 cm	0,12	26,55	14,3	701	1,11	6,0	9,35	36,1	39,9	<0,20
		80-100 cm	0,06	16,27	7,3	1387	0,70	1,6	6,42	30,6	27,8	<0,20
VCA 10 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )		Li	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Tl	V	Zn	
Vegetali	Cavolo nero	foglie	0,32	1,49	0,073	0,11	1,13	0,37	28,00	0,21	0,050	15,9
		fusto	0,32	1,31	0,082	0,37	1,13	0,29	17,66	0,11	0,053	10,0
		radici	0,53	0,01	0,085	0,22	1,02	0,34	32,26	0,23	0,055	36,2
	Rapa	Foglie + cime	0,33	2,88	0,065	0,09	1,06	0,35	6,51	0,29	0,051	28,4
		fusto	0,28	0,89	0,090	0,06	1,22	0,28	10,9	0,23	0,054	15,1
		radici	21,6	5,45	8,23	37,2	1,76	0,24	22,6	0,25	7,43	46,3
	Pomodoro	frutto	0,40	0,06	<0,01	1,08	0,53	2,05	1,73	<0,09	<0,08	16,8
		frutto	0,26	<0,03	<0,01	0,86	0,66	1,25	0,92	<0,09	<0,08	12,4
		foglie	0,62	<0,03	<0,01	0,99	0,54	1,36	44,9	<0,09	<0,08	10,7
		fusti	0,49	<0,03	<0,01	1,25	0,48	0,12	17,5	<0,09	<0,08	33,9
	Patata bianca	radici	4,60	0,60	0,67	7,44	0,93	<0,05	35,1	<0,09	1,16	40,7
		periderma	0,81	0,16	<0,01	1,49	0,50	<0,05	2,45	<0,09	<0,08	13,1
		tubero	0,24	0,22	<0,01	0,90	0,40	<0,05	0,75	<0,09	<0,08	10,3
	Patata rossa	periderma	0,57	1,11	<0,01	1,24	0,62	<0,05	1,42	<0,09	<0,08	12,1
tubero		0,24	1,00	<0,01	0,69	0,74	<0,05	0,70	<0,09	<0,08	10,0	
Suolo	Interfaccia radici	Rapa	53,7	1,34	18,9	83,6	6,15	1,60	15,5	0,51	30,1	98,0
		Pomodoro	52,0	0,95	22,2	102	5,89	1,50	23,5	<0,12	31,1	123
	Profilo	0-10 cm	60,2	1,19	20,3	90,2	6,81	1,73	22,7	<0,40	33,6	112
		10-30 cm	64,2	1,11	21,4	100	6,81	1,73	22,7	0,42	36,2	119
		80-100 cm	35,1	0,85	14,0	50,6	6,90	1,07	27,9	0,45	22,0	66,3

VCA 11												
VCA 11 – Macroelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Ti
Vegetali	Cavolo nero	foglie	18,12	7568	92,6	9141	1169	23,4	600	3283	4857	3,85
		fusto	18,89	2310	76,5	7667	960	4,1	770	944	496	2,40
		radici	1067	4112	1295	8956	1885	42,8	974	1924	2259	11,21
	Pomodoro	frutti	13,6	543	50	7063	1087	15,3	694	2236	858	1,80
		foglie	88,4	33058	167	6911	2881	321,4	1338	1653	5006	2,52
	Patata bianca	periderma	178	811	149	7417	819	6,8	220	1908	735	3,97
	tubero	6,3	287	28	7582	814	5,1	162	2027	759	1,46	
Suolo	Interfaccia radici	Cavolo nero	20169	2668	22148	6823	3657	430	532	769	598	460,4
	Profilo	0-10 cm	18132	2143	23077	6272	3414	504	469	997	1256	394,0
		10-30 cm	19037	1911	23310	6340	3598	524	451	925	1041	409,8
		80-100 cm	15022	1079	18378	5737	2509	297	439	386	141	440,1
VCA 11 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Ag	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg
Vegetali	Cavolo nero	foglie	0,015	0,06	12,24	49,5	<0,02	<0,05	<0,06	0,71	4,61	<0,02
		fusto	0,014	0,08	5,31	271	<0,02	0,06	<0,06	2,37	2,64	<0,02
		radici	0,41	1,85	9,19	1386	<0,02	0,36	<0,06	15,11	21,18	<0,02
	Pomodoro	frutti	<0,002	<0,04	8,4	4,5	<0,04	<0,01	<0,02	2,12	53,1	<0,04
		foglie	0,0234	<0,04	52,7	286,5	<0,04	1,30	<0,02	<0,02	2132	<0,04
	Patata bianca	periderma	<0,002	<0,04	6,9	16,5	<0,04	<0,01	<0,02	1,03	12,2	<0,04
	tubero	<0,002	<0,04	3,8	2,5	<0,04	<0,01	<0,02	0,17	11,3	<0,04	
Suolo	Interfaccia radici	Cavolo nero	1,20	37,63	12,3	1413	0,90	2,67	9,93	44,8	80,4	0,08
	Profilo	0-10 cm	2,22	51,18	13,3	2378	0,86	2,1	11,22	66,7	117,8	0,31
		10-30 cm	2,35	51,98	13,4	2354	0,85	1,9	11,34	44,1	124,1	0,25
		80-100 cm	0,41	25,65	10,0	531	0,64	1,1	9,03	48,8	23,3	0,22
VCA 11 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Li	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Tl	V	Zn
Vegetali	Cavolo nero	foglie	0,29	0,03	1,10	0,34	1,20	0,39	10,5	0,24	0,05	36,8
		fusto	0,25	0,03	0,51	10,9	1,13	0,36	13,2	0,21	0,05	33,9
		radici	4,58	0,95	1,18	68,5	1,80	0,22	28,2	0,25	1,38	80,4
	Pomodoro	frutti	0,30	<0,03	<0,01	0,98	0,48	1,74	1,35	<0,09	<0,08	16,5
		foglie	0,94	<0,03	0,01	1,60	0,46	1,72	45,5	<0,09	<0,08	25,9
	Patata bianca	periderma	0,95	<0,03	0,63	2,49	0,60	<0,05	2,74	<0,09	<0,08	19,7
	tubero	0,25	<0,03	<0,01	0,74	0,63	<0,05	1,06	<0,09	<0,08	15,2	
Suolo	Interfaccia radici	Cavolo nero	56,2	1,80	19,8	324	17,2	1,78	50,5	0,41	30,7	181
	Profilo	0-10 cm	55,5	2,83	19,6	521	29,9	1,89	91,1	<0,40	30,1	256
		10-30 cm	58,6	2,25	20,7	564	28,2	1,96	85,5	<0,40	31,3	265
		80-100 cm	39,9	1,52	14,2	143	9,75	1,01	13,7	0,45	22,7	87,7

<b>VCA 12</b>												
<b>VCA 12 - Macroelementi (mg kg<sup>-1</sup>)</b>			<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Na</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Ti</b>
<b>Vegetali</b>	<b>Rapa</b>	<b>foglie</b>	229	14405	302	9232	907	25,79	867	3048	3860	4,89
		<b>fusto</b>	349	7043	548	10175	1431	16,85	1232	3553	3855	6,07
		<b>radici</b>	701	6722	986	9953	2559	23,14	1201	4226	4945	7,87
<b>Suolo</b>	<b>Interfaccia radici</b>	<b>Rapa</b>	28811	12933	24331	10394	4931	405	1016	1338	1061	548
	<b>Profilo</b>	<b>0-10 cm</b>	25938	22506	27215	8779	5826	500	782	1804	1875	390
		<b>10-30 cm</b>	36320	22443	27676	13481	6146	474	1420	2062	1967	586
		<b>80-100 cm</b>	34331	19213	27717	11181	9134	742	1260	1598	578	449
<b>VCA 12 - Microelementi (mg kg<sup>-1</sup>)</b>			<b>Ag</b>	<b>As</b>	<b>B</b>	<b>Ba</b>	<b>Be</b>	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>
<b>Vegetali</b>	<b>Rapa</b>	<b>foglie</b>	0,014	0,02	15,52	107	<0,02	0,025	<0,06	1,17	5,57	<0,02
		<b>fusto</b>	0,014	0,03	15,18	189	<0,02	0,029	<0,06	8,82	6,39	<0,02
		<b>radici</b>	0,012	1,30	14,38	302	<0,02	0,049	<0,06	16,43	9,72	<0,02
<b>Suolo</b>	<b>Interfaccia radici</b>	<b>Rapa</b>	0,59	30,1	14,56	1438	1,23	12,9	11,8	50,7	50,2	0,19
	<b>Profilo</b>	<b>0-10 cm</b>	1,01	37,8	13,7	2418	1,04	22,5	13,6	48,4	57,0	0,71
		<b>10-30 cm</b>	1,12	37,1	18,0	2403	1,51	22,4	15,1	55,9	63,8	0,98
		<b>80-100 cm</b>	0,38	27,7	17,1	1583	1,42	19,2	13,2	61,4	58,2	0,51
<b>VCA 12 - Microelementi (mg kg<sup>-1</sup>)</b>			<b>Li</b>	<b>Mo</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Sb</b>	<b>Sn</b>	<b>Sr</b>	<b>Tl</b>	<b>V</b>	<b>Zn</b>
<b>Vegetali</b>	<b>Rapa</b>	<b>foglie</b>	0,83	4,76	<0,02	1,42	1,27	0,31	28,7	0,21	0,02	27,7
		<b>fusto</b>	1,26	4,55	0,15	2,26	1,39	0,26	30,4	0,24	0,01	39,8
		<b>radici</b>	2,64	9,32	0,87	4,91	1,64	0,23	35,2	0,28	0,87	57,9
<b>Suolo</b>	<b>Interfaccia radici</b>	<b>Rapa</b>	58,1	1,74	23,5	98,1	18,7	3,47	96,6	1,29	43,5	214
	<b>Profilo</b>	<b>0-10 cm</b>	56,6	2,24	29,1	111	30,3	3,74	164	0,35	43,34	294
		<b>10-30 cm</b>	62,4	2,14	28,2	113	31,2	5,33	178	1,01	56,86	331
		<b>80-100 cm</b>	56,9	2,05	38,0	94,8	10,6	2,24	61,3	2,32	74,25	200

VCA 13		4867985.97mN 601785.53 mE										
VCA 13 – Macroelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Ti
Vegetali	Pomodoro	frutti	12,2	1055	59	5869	1211	9,4	797	3064	836	2,24
		foglie	224	39888	214	7651	3638	76,4	1564	2736	8616	5,08
		fusto	164	15108	159	6090	1182	12,1	1472	1933	599	3,83
		radici	4348	11904	3851	6780	1916	125,7	1734	1356	1876	55,10
Suolo	Interfaccia radici	pomodoro	26427	5924	21876	7210	5589	707	902	1413	1182	508
	Profilo	0-10 cm	23675	7740	23595	5460	5285	764	379	1355	949	440
		10-30 cm	32816	8443	25090	9160	6754	884	643	1481	1266	629
		20-25 (*)	33413	11587	23413	10079	6944	802	762	1754	1714	625
		80-100 cm	37067	8529	28856	9326	6911	837	636	877	536	662
VCA 13 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Ag	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg
Vegetali	Pomodoro	frutti	<0,01	<0,04	8,3	4,0	<0,04	<0,01	<0,02	2,05	13,4	<0,04
		foglie	<0,01	<0,04	25,4	139	<0,04	0,32	<0,02	0,28	11,7	<0,04
		fusto	<0,01	<0,04	11,3	64,2	<0,04	<0,01	<0,02	0,74	11,1	<0,04
		radici	0,047	4,86	12,8	484	<0,04	0,91	1,71	26,0	35,6	<0,04
Suolo	Interfaccia radici	pomodoro	0,55	35,9	24,5	2194	1,28	1,45	13,0	44,6	115	0,13
	Profilo	0-10 cm	0,45	56,4	18,7	2196	1,20	1,60	13,6	45,9	102	0,37
		10-30 cm	0,46	41,2	33,0	2187	1,51	1,59	16,7	50,0	106	0,36
		20-25 (*)	0,41	43,7	39,0	2161	1,51	1,48	14,5	50,8	110	0,26
		80-100 cm	0,64	59,5	31,8	1370	1,67	1,33	17,3	50,5	55	0,08
VCA 13 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Li	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Tl	V	Zn
Vegetali	Pomodoro	frutti	97,4	1,20	30,0	154	8,46	3,95	85,4	<0,12	47,2	339
		foglie	90,9	1,51	31,1	157	9,25	3,03	70,6	<0,12	44,4	323
		fusti	110	1,43	32,9	169	10,9	4,79	100	<0,12	58,5	341
		radici	110	1,35	30,8	182	10,2	3,95	130	<0,12	58,5	329
Suolo	Interfaccia radici	pomodoro	113	1,83	38,3	328	27,6	2,66	44,8	<0,12	65,7	346
	Profilo	0-10 cm	97,4	1,20	30,0	154	8,46	3,95	85,4	<0,12	47,2	339
		20-25 (*)	90,9	1,51	31,1	157	9,25	3,03	70,6	<0,12	44,4	323
		10-30 cm	110	1,43	32,9	169	10,9	4,79	100	<0,12	58,5	341
		80-100 cm	110	1,35	30,8	182	10,2	3,95	130	<0,12	58,5	329
(*) Intercalazione scura												

VCA 14			4868109.90 mN 601783.75 mE									
VCA 14 – Macroelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Ti
Vegetali	Cavolo nero	foglie	44,6	34662	93	6625	2621	36,6	1587	4129	13897	2,99
		foglie	34,3	32752	80	6868	2276	33,4	1324	3251	10864	3,01
		fusti	21,7	5948	36	6327	2054	5,3	2117	3152	1722	2,52
		fusti	27,0	5434	42	6579	2108	5,5	2188	3540	1901	2,44
		radici	129,9	8150	159	7687	2789	12,7	1694	5202	3060	5,79
		radici	85,6	5614	121	7643	2021	9,4	1461	3427	2116	3,84
Suolo	Interfaccia radici	Cavolo nero	18711	28145	25786	5763	4858	881	587	3569	3208	444
	Profilo	0-10 cm	18523	26986	22036	5717	4415	780	525	3090	4399	421
		10-30 cm	23390	27973	22521	7981	4836	745	763	2947	3493	511
		80-100 cm	21531	29107	21451	6882	4793	747	577	2392	4370	458
VCA 14 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Ag	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg
Vegetali	Cavolo nero	foglie	<0,002	<0,04	40,7	133,3	<0,04	<0,01	<0,02	0,16	7,6	<0,04
		foglie	<0,002	<0,04	33,7	140,6	<0,04	<0,01	<0,02	0,09	8,6	<0,04
		fusti	<0,002	<0,04	12,2	87,7	<0,04	<0,01	<0,02	0,47	4,0	<0,04
		fusti	<0,002	<0,04	14,1	75,2	<0,04	<0,01	<0,02	0,37	4,2	<0,04
		radici	<0,002	<0,04	11,4	82,9	<0,04	<0,01	<0,02	1,94	9,7	<0,04
		radici	<0,002	<0,04	12,4	78,6	<0,04	<0,01	<0,02	1,39	9,6	<0,04
Suolo	Interfaccia radici	Cavolo nero	4,32	67,9	19,1	2790	0,94	2,23	13,99	40,4	361	2,90
	Profilo	0-10 cm	4,17	58,2	22,3	2183	0,80	2,81	11,82	34,1	321	1,39
		10-30 cm	4,48	60,1	28,1	2163	1,03	2,70	11,38	38,6	302	1,79
		80-100 cm	3,30	57,1	24,1	2181	0,96	2,32	12,68	31,7	192	1,23
VCA 14- Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Li	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Tl	V	Zn
Vegetali	Cavolo nero	foglie	0,59	3,82	<0,01	0,88	<0,06	<0,05	56,5	2,83	<0,08	70,3
		foglie	0,56	3,86	<0,01	1,70	0,56	<0,05	58,3	2,42	<0,08	60,7
		fusti	0,34	0,14	<0,01	2,46	0,42	<0,05	18,9	1,71	<0,08	30,0
		fusti	0,35	0,11	<0,01	0,75	<0,06	<0,05	17,0	1,56	<0,08	28,6
		radici	0,66	0,20	1,09	3,91	0,98	<0,05	20,1	3,48	<0,08	53,4
		radici	0,61	0,16	0,69	2,51	0,85	<0,05	17,9	2,54	<0,08	36,6
Suolo	Interfaccia radici	Cavolo nero	62,3	1,18	29,0	612	24,3	22,25	481,9	1,23	37,3	856
	Profilo	0-10 cm	59,1	1,20	25,4	557	22,4	20,12	474,3	0,78	33,4	691
		10-30 cm	66,6	1,03	25,8	479	21,7	18,17	514,4	1,39	41,2	689
		80-100 cm	68,8	1,12	24,4	356	19,0	13,32	445,0	0,56	36,5	538

VCA 15			4867151.92mN 600498.17mE									
VCA 15 – Macroelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Ti
Vegetali	Pomodoro	frutti	21,6	991	131	6654	865	5,1	606	2650	1054	1,99
		foglie	795,0	32891	319	6391	2219	20,3	1031	2844	12188	7,38
		fusto	43,9	7567	41	7614	1079	7,3	645	1969	1213	2,01
		radici	1684	13072	1190	7499	1714	29,4	971	1652	1926	28,34
Suolo	Interfaccia radici	pomodoro	19342	4867	15537	4986	2243	253	488	734	315	548
	Profilo	0-10 cm	22292	2553	18340	5423	1968	240	497	495	217	625
		10-30 cm	16823	2081	17606	3435	1612	239	308	412	193	513
		80-100 cm	21857	1974	18645	4834	2037	167	429	365	139	592
VCA 15 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Ag	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg
Vegetali	Pomodoro	frutti	<0,002	<0,04	9,6	2,4	<0,04	<0,01	<0,02	18,01	46,0	<0,04
		foglie	<0,002	<0,04	54,2	61,6	<0,04	<0,01	<0,02	0,61	2484	<0,04
		fusto	<0,002	<0,04	6,4	15,4	<0,04	<0,01	<0,02	0,24	107	<0,04
		radici	<0,002	<0,04	8,9	33,5	<0,04	<0,01	0,19	5,81	60,8	<0,04
Suolo	Interfaccia radici	pomodoro	<0,05	7,91	8,88	233	0,63	0,27	5,66	35,6	75	<0,01
	Profilo	0-10 cm	<0,05	7,79	8,06	203	0,71	0,16	5,58	37,9	47	<0,01
		10-30 cm	<0,05	7,37	5,63	178	0,55	0,19	5,35	28,1	45	<0,01
		80-100 cm	<0,05	8,62	7,99	212	0,71	0,23	5,50	29,1	44	<0,01
VCA 15 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Li	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Tl	V	Zn
Vegetali	Pomodoro	frutti	0,28	<0,03	0,85	0,96	0,75	1,75	2,76	<0,09	<0,08	14,8
		foglie	1,91	<0,03	0,61	2,12	0,65	0,03	63,4	<0,09	0,24	24,1
		fusti	0,33	<0,03	<0,01	1,01	0,51	<0,05	23,9	<0,09	<0,08	23,8
		radici	4,76	0,25	1,66	3,37	0,70	<0,05	50,3	<0,09	2,12	47,7
Suolo	Interfaccia radici	pomodoro	31,5	0,87	13,5	36,2	1,82	2,28	25,0	<0,12	29,7	62,5
	Profilo	0-10 cm	32,1	0,87	12,6	28,7	2,13	1,55	18,3	<0,12	34,1	49,5
		10-30 cm	25,9	0,78	12,1	25,3	1,72	1,45	13,8	<0,12	28,2	48,7
		80-100 cm	34,6	1,02	13,3	36,0	2,12	1,69	17,2	<0,12	34,7	54,5

VCA 16			4867049.14mN 601063.22mE									
VCA 16 – Macroelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Ti
Vegetali	Pomodoro	frutti	26,2	1202	61	3202	1494	10,0	1802	3107	1399	2,35
		foglie	94,3	35461	160	5437	4184	54,4	2199	1734	9614	2,96
		fusto	37,5	13853	65	3337	1850	12,0	2322	2267	1078	2,09
		radici	1067	17270	858	7513	1520	35,3	1775	1464	1273	16,47
Suolo	Interfaccia radici	pomodoro	21673	3745	19363	4749	3331	345	432	1100	331	396
	Profilo	0-10 cm	30310	4002	20605	8353	4002	348	819	1177	385	538
		10-30 cm	23047	3512	19653	5209	3410	356	448	1121	313	427
		80-100 cm	22133	2189	19177	4051	3356	320	355	600	139	434
VCA 16 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Ag	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg
Vegetali	Pomodoro	frutti	<0,002	<0,04	7,9	4,1	<0,04	<0,01	<0,02	0,15	31,4	<0,04
		foglie	<0,002	<0,04	27,4	97,2	<0,04	<0,01	<0,02	<0,02	793	<0,04
		fusto	<0,002	<0,04	10,0	33,3	<0,04	<0,01	<0,02	<0,02	66,7	<0,04
		radici	<0,002	<0,04	10,6	40,6	<0,04	<0,01	<0,02	3,88	36,8	<0,04
Suolo	Interfaccia radici	pomodoro	<0,05	9,88	7,57	266	0,64	0,43	8,05	56,6	195	0,04
	Profilo	0-10 cm	<0,05	10,10	10,74	354	0,95	0,43	7,79	69,1	212	<0,01
		10-30 cm	<0,05	10,18	7,58	271	0,71	0,40	7,57	57,5	201	<0,01
		80-100 cm	<0,05	9,67	5,51	180	0,64	0,26	7,85	33,7	102	<0,01
VCA 16 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Li	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Tl	V	Zn
Vegetali	Pomodoro	frutti	1,55	0,41	<0,01	0,75	0,53	<0,05	2,97	<0,09	<0,08	24,0
		foglie	0,55	0,60	<0,01	1,02	0,48	0,27	90,2	<0,09	<0,08	17,4
		fusti	0,33	0,45	<0,01	1,14	0,38	<0,05	47,5	<0,09	<0,08	33,6
		radici	2,71	0,96	0,49	4,23	0,61	<0,05	65,9	<0,09	1,07	46,8
Suolo	Interfaccia radici	pomodoro	35,8	1,51	17,6	63,3	2,71	2,41	22,9	<0,12	29,7	126
	Profilo	0-10 cm	45,0	1,43	18,4	67,8	2,94	2,87	28,6	<0,12	40,3	130
		10-30 cm	38,4	1,42	17,8	83,0	2,68	2,41	24,5	<0,12	32,0	122
		80-100 cm	36,4	1,60	19,3	50,3	2,24	1,89	18,1	<0,12	31,6	96

VCA 17		4867404.01mN 601307.99 mE										
VCA 17 – Macroelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Ti
Vegetali	Pomodoro	frutti	9,8	854	45	6750	1128	9,9	987	2435	775	1,93
		foglie	84,4	39331	172	7492	3774	47,6	2309	2396	4753	2,88
		fusto	16,1	14404	50	6533	2243	11,1	2212	1590	1653	1,38
		radici	864	16575	853	7640	1618	41,8	2336	2470	2147	13,65
Suolo	Interfaccia radici	pomodoro	18304	10414	18225	4631	4174	592	544	2454	758	365
	Profilo	0-10 cm	21069	17267	17663	6012	4000	527	573	1307	531	406
		10-30 cm	19660	4343	19739	4461	3561	605	390	1161	368	387
		80-100 cm	18877	1744	18399	4389	3473	554	342	664	115	349
VCA 17 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Ag	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg
Vegetali	Pomodoro	frutti	<0,002	<0,04	8,5	1,7	<0,04	<0,01	<0,02	1,93	22,2	<0,04
		foglie	<0,002	<0,04	49,6	86,6	<0,04	<0,01	<0,02	<0,02	3265	<0,04
		fusto	<0,002	<0,04	10,8	28,7	<0,04	<0,01	<0,02	<0,02	214	<0,04
		radici	<0,002	<0,04	10,3	61,1	<0,04	<0,01	<0,02	12,94	48,2	<0,04
Suolo	Interfaccia radici	pomodoro	0,08	13,81	14,60	1059	0,79	0,68	10,34	41,3	229	<0,01
	Profilo	0-10 cm	0,01	11,88	14,42	770	0,87	0,55	9,98	57,5	114	0,07
		10-30 cm	0,09	14,13	11,45	915	0,95	0,60	11,45	32,4	115	0,10
		80-100 cm	<0,05	11,23	11,15	221	0,88	0,39	11,39	26,4	34	<0,01
VCA 17 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Li	Mo	Ni	Pb	Sb	Su	Sr	Tl	V	Zn
Vegetali	Pomodoro	frutti	0,39	<0,03	<0,01	0,92	0,51	1,35	1,96	<0,09	<0,08	19,7
		foglie	0,71	<0,03	0,18	0,97	0,55	2,71	69,2	<0,09	<0,08	16,4
		fusti	0,31	<0,03	<0,01	1,22	0,48	<0,05	33,5	<0,09	<0,08	37,9
		radici	3,64	1,31	0,69	5,00	0,74	<0,05	47,2	<0,09	1,06	49,5
Suolo	Interfaccia radici	pomodoro	53,7	1,81	24,4	93,0	4,81	3,31	50,3	<0,12	30,1	194
	Profilo	0-10 cm	57,5	1,35	22,3	78,7	3,72	2,67	36,4	<0,12	32,6	150
		10-30 cm	55,9	1,42	23,5	93,5	4,26	3,36	34,0	<0,12	31,6	146
		80-100 cm	57,1	1,43	20,5	54,6	2,63	1,48	14,7	<0,12	29,2	82



VCA 19			4866026.41 mN - 599304.75 mE									
VCA 19 – Macroelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Ti
Vegetali	Pomodoro	frutti	9,3	1352	51	6580	1036	8,0	593	2127	981	1,88
		foglie	132,8	45319	264	5405	3847	74,1	1794	1574	6664	3,34
		fusto	19,8	17961	48	4549	1867	13,9	1027	1192	1435	1,51
		radici	913,9	24444	814	7349	1738	36,7	1548	1603	1778	17,06
Suolo	Interfaccia radici	pomodoro	13622	4559	16063	3953	2701	314	357	937	369	455
	Profilo	0-10 cm	26248	11866	20511	8173	4676	391	675	1210	347	562
		10-30 cm	25473	10174	19795	7886	4401	364	782	836	572	571
		80-100 cm	33385	9617	29242	7772	6106	4936	584	518	465	587
VCA 19 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Ag	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg
Vegetali	Pomodoro	frutti	<0,002	<0,04	8,6	39,6	<0,04	<0,01	<0,02	2,40	13,0	<0,04
		foglie	<0,002	<0,04	67,0	198,7	<0,04	0,29	<0,02	<0,02	3230	<0,04
		fusto	<0,002	<0,04	9,5	54,6	<0,04	<0,01	<0,02	0,22	405	<0,04
		radici	0,019	0,355	11,0	100,1	<0,04	0,21	0,22	14,84	88,9	<0,04
Suolo	Interfaccia radici	pomodoro	<0,05	16,93	9,69	546	0,63	0,60	8,66	28,50	239	0,01
	Profilo	0-10 cm	<0,05	21,7	13,8	490	1,10	0,55	9,82	57,9	95,1	<0,50
		10-30 cm	<0,05	21,3	13,7	454	1,10	0,47	9,33	82,0	52,5	<0,50
		80-100 cm	0,25	53,8	17,7	1923	1,49	0,70	13,9	48,7	36,7	<0,50
VCA 19 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )			Li	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Tl	V	Zn
Vegetali	Pomodoro	frutti	0,26	<0,03	<0,01	0,76	0,48	<0,05	2,48	<0,09	<0,08	15,8
		foglie	0,87	0,63	0,06	2,05	0,47	3,01	77,2	<0,09	<0,08	20,9
		fusti	0,32	0,64	<0,01	2,53	0,44	0,32	39,4	<0,09	<0,08	64,4
		radici	3,43	1,53	0,83	5,68	0,73	<0,05	61,5	<0,09	1,02	91,7
Suolo	Interfaccia radici	pomodoro	34,4	0,71	16,1	70,8	4,33	1,71	24,3	<0,12	22,7	103
	Profilo	0-10 cm	57,9	1,71	24,0	80,2	5,2	1,99	26,2	<0,40	36,7	112
		10-30 cm	54,7	2,33	25,7	75,7	5,3	1,92	26,0	<0,40	36,0	114
		80-100 cm	89,1	2,12	33,1	167	10,4	1,78	24,0	<0,40	50,7	160

VCA 20		48679321.87 mN – 601776.60 mE										
VCA 20 – Macroelementi (mg kg <sup>-1</sup> )		Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Ti	
Vegetali	Finocchio	foglie	307	12926	323	326	3029	37,7	206	2720	5852	6,93
		gambi	35,5	11006	49,3	<DL	1564	13,7	179	1242	1148	2,04
		grumolo	191	5418	179	<DL	1761	18,0	296	2701	1315	5,60
		radice	13484	8208	12282	7466	3994	437	1081	1342	1705	172
	Cavolo nero	foglie apicale	43,9	5756	91,9	3384	681	18,2	546	2237	3166	2,00
		foglie basale	94,4	14106	232	5043	1812	47,6	1261	6068	9299	6,19
		stelo	98,8	20462	132	<DL	2683	15,4	2389	3296	5159	5,33
	Rapa	Stelo	75,4	15775	121	<DL	2465	14,5	2354	3107	4748	4,15
		foglie	38,8	11068	101	2975	1923	33,7	1115	7104	7849	6,24
		stelo	47,7	14046	99,9	3049	2043	34,0	1125	7374	8619	7,92
	Cardone	stelo	178	15902	177	<DL	1622	24,3	2437	5491	5870	6,94
		foglie	148	9925	172	1985	2104	25,0	1747	3867	2731	6,40
		radici	79,5	11737	84,6	<DL	1213	8,2	207	2680	864	3,97
	Insalata verde	foglie con punte rosse	158,3	8990	200	6953	1599	11,9	217	3023	1488	4,46
		foglie	378	9822	404	<DL	1648	27,6	1671	5378	2867	9,90
	Radicchio	foglie	102	7393	150	4463	1046	35,7	1804	2850	2100	4,22
Zucca	foglie	161	13143	173	<DL	1536	30,2	1948	4941	3286	6,90	
Pomodoro	frutto	15,7	901	41,5	6629	1755	8,1	272	3398	1564	3,69	
	foglie	106	1302	134	<DL	2239	14,6	771	5335	2525	5,66	
	foglie	277	36278	379	7578	2316	60,0	1830	3110	9344	6,39	
	fusto	277	37882	406	7506	2627	65,6	1827	3616	11843	7,22	
Suolo	Profilo	0-10 cm	269	27487	360	<DL	4387	53,1	1982	2070	4123	7,69
		10-30 cm	31654	11575	7118	2,52	590	36,5	733	<DL	80	166
		28912	6029	6720	2,86	407	44,6	756	<DL	69	136	
VCA 20 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )		Ag	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	
Vegetali	Finocchio	foglie	<0,002	<0,04	35,0	39,4	<0,04	<0,01	<0,02	1,39	14,0	0,30
		gambi	<0,002	<0,04	21,8	44,9	<0,04	<0,01	<0,02	1,13	8,88	0,51
		grumolo	<0,002	<0,04	23,6	47,4	<0,04	<0,01	<0,02	2,35	20,7	0,37
		radice	<0,002	<0,04	13,2	2175	0,22	0,28	6,94	58,80	78,4	0,67
	Cavolo nero	Foglie apicale	<0,002	<0,04	7,7	50,5	<0,04	<0,01	<0,02	2,47	2,00	<0,04
		Foglie basale	<0,002	<0,04	16,0	135	<0,04	<0,01	<0,02	8,67	6,57	<0,04
		stelo	<0,002	<0,04	15,2	185	<0,04	<0,01	<0,02	2,79	3,68	0,27
	Rapa	stelo	<0,002	<0,04	12,9	183	<0,04	<0,01	<0,02	2,61	3,20	0,33
		foglie	<0,002	<0,04	14,4	26,8	<0,04	<0,01	<0,02	0,08	9,81	<0,04
		foglie	<0,002	<0,04	15,7	27,3	<0,04	<0,01	<0,02	0,15	10,14	<0,04
	Cardone	stelo	<0,002	<0,04	16,3	68,0	<0,04	0,01	<0,02	1,45	7,44	0,03
		foglie	<0,002	<0,04	33,2	34,5	<0,04	0,14	<0,02	2,32	16,5	0,24
		radici	<0,002	<0,04	26,6	37,7	<0,04	0,06	<0,02	1,44	10,8	0,35
	Insalata verde	foglie con punte rosse	<0,002	<0,04	14,6	56,7	<0,04	0,07	<0,02	7,33	22,5	0,28
		foglie	<0,002	<0,04	42,6	158	<0,04	0,36	<0,02	4,85	15,1	0,04
	Radicchio	foglie	<0,002	<0,04	21,3	59,7	<0,04	0,30	<0,02	0,04	10,5	0,37
Zucca	foglie	<0,002	<0,04	21,5	137	<0,04	0,99	<0,02	0,30	19,2	0,11	
Pomodoro	frutto	<0,002	<0,04	5,4	4,5	<0,04	<0,01	<0,02	<0,02	9,81	0,30	
	foglie	<0,002	<0,04	9,9	43,0	<0,04	0,52	<0,02	2,55	32,6	<0,04	
	foglie	<0,002	<0,04	34,2	430	<0,04	1,72	<0,02	4,84	99,3	<0,04	
	fusto	<0,002	<0,04	36,8	538	<0,04	2,05	<0,02	4,92	126	0,22	
Suolo	Profilo	0-10 cm	<0,002	<0,04	18,3	373	<0,04	1,61	<0,02	5,12	56,3	0,46
		10-30 cm	<0,05	38,6	36,9	2338	1,65	1,02	18,2	105	121	<0,50
		0,33	35,7	27,1	2372	1,67	1,10	22,1	107	118	<0,50	
VCA 20 - Microelementi (mg kg <sup>-1</sup> )		Li	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Tl	V	Zn	
Vegetali	Finocchio	foglie	1,79	1,76	1,28	1,86	0,63	<0,05	17,5	<0,09	0,14	36,8
		gambi	0,30	<0,03	<0,01	0,76	55,4	<0,05	24,9	<0,09	<0,08	27,4
		grumolo	1,16	0,03	1,59	1,36	0,63	<0,05	17,1	<0,09	<0,08	29,6
		radice	56,1	9,47	18,1	65,8	1,78	<0,05	77,3	<0,09	27,6	123
	Cavolo nero	foglie apicale	0,32	1,56	0,04	0,36	0,47	<0,05	9,8	2,25	<0,08	12,1
		foglie basale	0,57	4,55	1,59	1,22	0,76	<0,05	29,6	4,37	<0,08	41,5
		stelo	0,52	2,69	0,80	0,86	0,72	<0,05	53,9	0,09	<0,08	23,2
	Rapa	stelo	0,52	2,87	<0,01	0,62	0,53	<0,05	52,4	0,30	<0,08	18,0
		foglie	0,34	3,88	<0,01	0,68	0,65	<0,05	26,6	<0,09	<0,08	47,6
		foglie	0,37	3,91	0,19	0,81	0,57	<0,05	27,9	<0,09	<0,08	49,6
	Cardone	stelo	1,17	1,69	0,05	1,08	0,58	<0,05	40,6	<0,09	<0,08	33,9
		foglie	0,94	1,02	0,98	1,29	0,80	<0,05	20,2	<0,09	<0,08	50,9
		stelo	0,57	<0,03	0,30	0,87	0,75	<0,05	24,6	<0,09	<0,08	22,8
	Insalata verde	radici	0,94	0,48	1,00	1,44	0,81	<0,05	27,9	<0,09	<0,08	19,7
		foglie con punte rosse	2,38	2,04	0,55	2,03	0,78	<0,05	32,5	<0,09	0,28	49,4
			foglie	0,65	1,44	1,10	0,81	0,67	<0,05	23,0	<0,09	<0,08

	<b>Radicchio</b>	<b>foglie</b>	<b>0,99</b>	<b>0,60</b>	<b>0,79</b>	<b>1,88</b>	<b>0,60</b>	<b>&lt;0,05</b>	<b>37,1</b>	<b>&lt;0,09</b>	<b>&lt;0,08</b>	<b>70,3</b>
	<b>Zucca</b>		<b>0,14</b>	<b>0,28</b>	<b>0,10</b>	<b>0,75</b>	<b>0,78</b>	<b>&lt;0,05</b>	<b>4,5</b>	<b>&lt;0,09</b>	<b>&lt;0,08</b>	<b>35,1</b>
	<b>Pomodoro</b>	<b>frutto</b>	<b>0,29</b>	<b>0,78</b>	<b>1,33</b>	<b>0,56</b>	<b>0,71</b>	<b>&lt;0,05</b>	<b>6,2</b>	<b>&lt;0,09</b>	<b>&lt;0,08</b>	<b>43,4</b>
		<b>foglie</b>	<b>1,67</b>	<b>2,25</b>	<b>0,48</b>	<b>1,71</b>	<b>1,09</b>	<b>&lt;0,05</b>	<b>72,3</b>	<b>&lt;0,09</b>	<b>0,11</b>	<b>22,1</b>
		<b>foglie</b>	<b>1,42</b>	<b>2,68</b>	<b>0,92</b>	<b>1,86</b>	<b>1,07</b>	<b>&lt;0,05</b>	<b>89,3</b>	<b>&lt;0,09</b>	<b>0,24</b>	<b>33,7</b>
		<b>fusto</b>	<b>1,41</b>	<b>1,37</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>1,67</b>	<b>0,78</b>	<b>&lt;0,05</b>	<b>76,5</b>	<b>&lt;0,09</b>	<b>0,23</b>	<b>67,1</b>
	<b>Suolo</b>	<b>Profilo</b>	<b>0-10 cm</b>	<b>115</b>	<b>2,52</b>	<b>36,5</b>	<b>176</b>	<b>13,5</b>	<b>2,79</b>	<b>80,0</b>	<b>&lt;0,40</b>	<b>64,4</b>
<b>10-30 cm</b>			<b>117</b>	<b>2,86</b>	<b>44,6</b>	<b>145</b>	<b>10,9</b>	<b>2,91</b>	<b>69,0</b>	<b>0,40</b>	<b>60,5</b>	<b>220</b>