

Laura Giordani<sup>1</sup>, Sandro Meloni(†)<sup>2</sup>, Massimo Oddone<sup>2</sup>

**PRESENZA DI RADIONUCLIDI NATURALI ED ARTIFICIALI NELL'AREA  
BOSCO NEGRI - 3: DISTRIBUZIONE E MIGRAZIONE DI  
ELEMENTI MAGGIORI ED IN TRACCE NEI SUOLI,  
RISULTATI DELL'ANALISI PER ATTIVAZIONE NEUTRONICA  
STRUMENTALE ED ELABORAZIONE STATISTICA**

<sup>1</sup>Dipartimento di Chimica Generale, Università degli Studi di Pavia, Via Taramelli 12 I-27100 Pavia.

e-mail: giordani.laura@tiscali.it

<sup>2</sup>Istituto C.N.R. per l'Energetica e le Interfasi, Dipartimento di Chimica Generale – Università degli Studi di Pavia

e-mail: massimo.oddone@unipv.it

**Abstract**

*Presence of natural and artificial radionuclides in the Siro Negri Forest – 3: Distribution and migration in soils of major and trace elements, Neutron Activation Analysis results and Statistical elaboration.* Concentrations of major, minor and trace elements are determined, in soils of the Siro Negri forest, with Neutron Activation Analysis. The aim of this work is the characterization of the chemical composition of the soils and the valuation of eventual anthropic contributions. For this purpose we have determined 36 elements concentrations in three sampling areas (station A: North-East; B: central part of the forest and C: South-West). In the present work we have discussed the results of the concentrations of four major elements (Fe, Ca, Na and K), eight trace elements (As, Sb, Cr, Ni, Zn, Se, Ba, Co) and rare earth elements (REE: from La to Lu).

Iron concentration's is higher in the station A (about 3%) and lower in the station B; calcium (from 1,2 to 1,4%), sodium (from 1,7 to 2,3%) and potassium (about 2%) have concentrations higher in the South-East part of forest. In this work we discussed the distribution and migration of some trace elements such as: antimony, chromium, nickel, zinc, selenium, barium and cobalt. The antimony concentration decreases from North to South in the forest (from 1,2 to 0,6 µg/g); chromium concentration's increases from North to South (from 91,4 to 95,4 µg/g); the nickel concentration increases from the station A to station B (from 28,3 to 29,3 µg/g) and decreases from the station B to station C (from 29,3 to 27,7 µg/g). The zinc concentration is highest in the station C (101 µg/g), lower in the stations A and B (about 81 µg/g), however the zinc enrichment not depends on the anthropic factors but it's result of an horizontal migration caused by the water river transport. The selenium is a very rare element in nature, its concentration in forest soil is about 2,5 µg/g. The distribution of the barium concentrations in pedological profile of the three sampling station is linear; the mean concentration is lower in station B (314,8 µg/g), interim in station A (336,5 µg/g) and higher in the station C (414,9 µg/g). An anomalous value for concentration of this element has been determined at the depth of 125 cm in the station B. At this depth barium concentration's is similar to the mean concentration in the station C (about 420 µg/g). The cobalt concentration's decrease is progressive from North to South in the forest soils (from 13,2 to 10,5 µg/g). The rare earth elements concentration (from La to Lu) decreases from North to South; the amount of the LREE (light rare earth: from La to Eu) is lower in station B while the amount of the HREE (Heavy Rare Earth: from Gd to Lu) is lower in station C.

The statistical analysis showed major simile between soils of the stations A and B. This result can be attributed to the presence of the same coverage plant in the stations North and central.

**Key words:** soil, major elements, trace elements, rare earth elements, INAA, cluster analysis.

**Riassunto**

I suoli campionati nel mese di giugno del 2005 nel contesto boschivo della Riserva Naturale Integrale Bosco Negri, dei quali sono state precedentemente determinate le caratteristiche chimico-fisiche e radiometriche, sono stati sottoposti ad Analisi per Attivazione Neutronica Strumentale (INAA) per la determinazione delle concentrazioni di elementi maggiori, minori ed in tracce. Lo scopo dell'indagine è quello di completare la caratterizzazione chimica dei suoli, evidenziare eventuali contributi antropici associati alle attività agricole e industriali, definire distribuzione e migrazione di alcuni elementi interessanti, dal punto di vista nutrizionale, per le specie vegetali.

Quasi tutti gli elementi maggiori ed in tracce determinati mostrano un arricchimento nella zona Sud-Ovest con migrazione, prevalentemente orizzontale, indotta da fenomeni di trasporto da parte delle acque del fiume Ticino e del canale Mangialochino (ad eccezione di ferro, antimonio, nichel e cobalto).

Gli elementi che costituiscono il gruppo delle terre rare (da lantanio a lutezio) mostrano, complessivamente, concentrazioni più elevate nella stazione di campionamento localizzata nella zona Nord-Est; per le terre rare leggere (LREE) si osserva un impoverimento nella zona centrale mentre le terre rare pesanti presentano concentrazioni inferiori nella zona Sud-Ovest.

Non risultano contributi antropici associati all'utilizzo di diserbanti, erbicidi o altri prodotti utilizzati in agricoltura che apporterebbero un incremento nelle concentrazioni di elementi come arsenico e zinco, né alle ricadute di particolato atmosferico al suolo, caratterizzate da elevato contenuto di metalli pesanti quali nichel, cromo e cobalto.

Infine, l'analisi statistica dei gruppi condotta utilizzando tutti gli elementi determinati mediante INAA ha evidenziato una maggiore similitudine nei suoli delle zone Nord-Est e centrale rispetto alla zona Sud-Ovest, risultato confermato dall'analisi delle funzioni canoniche eseguita utilizzando sia le concentrazioni di tutti gli elementi determinati mediante INAA sia i risultati relativi ad alcune caratteristiche chimico-fisiche quali umidità, pH, capacità di scambio cationico, quantità di sostanza organica ed argilla.

**Parole chiave:** suolo, elementi maggiori, elementi in tracce, terre rare, INAA, analisi dei gruppi.

## 1. Introduzione

Nel presente lavoro sono state determinate le concentrazioni di alcuni elementi chimici d'interesse nella valutazione delle caratteristiche dei suoli di Bosco Negri. Per tale determinazione analitica è stata utilizzata l'Analisi per Attivazione Neutronica Strumentale, grazie alla quale è stato possibile determinare il contenuto di 36 elementi chimici, alcuni dei quali importanti per l'individuazione di eventuali contributi antropici. Pertanto nella terza parte di questo lavoro si valutano le concentrazioni di alcuni elementi maggiori, minori ed in tracce, la loro distribuzione nel profilo pedologico del suolo ed eventuali fenomeni di migrazione o arricchimento nel contesto boschivo in funzione delle caratteristiche chimico-fisiche della matrice.

La necessità di determinare le concentrazioni di questi elementi risiede nel fatto che molti sono essenziali per la vita delle piante superiori ma, se presenti ad elevate concentrazioni, possono risultare tossici. Pertanto, questa indagine permette di valutare il contenuto elementare della matrice suolo ed eventuali incrementi antropici.

Dal punto di vista geochimico gli elementi chimici sono classificati come maggiori, minori ed in tracce (Shtangeeva, 2005) a seconda delle loro concentrazioni medie nelle diverse parti della crosta terrestre.

Infine, i risultati della determinazione delle caratteristiche chimico-fisiche e della composizione elementare dei suoli sono stati elaborati mediante tecniche statistiche multivariate, come l'analisi dei gruppi e l'analisi delle funzioni canoniche, allo scopo di evidenziare eventuali differenze o similitudini nel profilo pedologico dei tre scavi.

## 2. Descrizione del sito e punti di campionamento

### 2.1. Preparazione dei campioni e dei materiali di riferimento per l'irraggiamento

La frazione inferiore a 2 mm di tutti i campioni di suolo è stata macinata in mortaio d'agata e pesata (~ 0,25 g) in contenitori di polietilene da 1ml. Contestualmente, nello stesso tipo di contenitore, sono stati preparati 21 campioni dei seguenti materiali di riferimento certificati (BRICK CLAY 679 - NBS, COAL FLY ASH 1633b - NIST, OBSIDIAN ROCK 279 - NBS) (NIST, 1979; NIST, 1993).

L'analisi di questi materiali, condotta nelle stesse condizioni operative utilizzate per i campioni di suolo, viene eseguita per determinare accuratezza e precisione del metodo. Tutti i campioni ed i materiali di riferimento sono stati irraggiati nel reattore nucleare di ricerca TRIGA MARK II (250 kW), del Laboratorio di Energia Nucleare Applicata (L.E.N.A) dell'Università di Pavia, per 12 h ad un

flusso costante di neutroni termici di  $1 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Terminato l'irraggiamento sono stati lasciati decadere per 10 giorni prima di essere sottoposti a spettrometria gamma e i conteggi sono stati ripetuti nel tempo. In Tab. 1 si riporta il confronto tra i dati ottenuti nel presente lavoro e quelli riportati in letteratura (NBS, 1987; Glascock & Anderson, 1993; Genova et al., 1997), per il materiale di riferimento SRM Brick Clay 679. Il confronto evidenzia la buona accuratezza del metodo d'analisi utilizzato e attesta la qualità dei risultati ottenuti.

Nelle Tab. 2÷4 sono riportate le concentrazioni degli elementi, determinati mediante analisi per attivazione neutronica strumentale, nei tre scavi.

## 2.2. Discussione dei risultati

### 2.2.1. Elementi maggiori

In tabella (Tab. 5) sono riportate le abbondanze percentuali di ferro, calcio, sodio e potassio nella crosta terrestre.

Elemento	Simbolo	% Media nei suoli	Abbondanza %
Ferro	Fe	3-4 da 100 ppm ai	7,1
Calcio	Ca	20-25%	5,3
Sodio	Na	da 1,5-2,0 a 6%	0,9
Potassio	K	-	2,3

Tab. 5: Caratteristiche di alcuni elementi maggiori

- Il ferro è uno degli elementi più abbondanti nel suolo avendo concentrazioni medie pari al 3÷4% mentre nelle piante risulta carente se compreso tra 10 e 30 ppm, medio se pari a circa 100 ppm e tossico se superiore a 1000 ppm.

L'andamento della percentuale di Fe nel contesto boschivo all'aumentare della profondità (Fig. 1) è pressoché, all'aumentare della profondità, lineare negli scavi nord e centrale (A e B) con valori maggiori nel profilo nord (nello scavo B la concentrazione più elevata si registra nello strato più superficiale 10 cm). Per lo scavo Sud-Ovest (C) si osserva un andamento variabile con un arricchimento significativo alla profondità di 90 cm. Per quanto riguarda la percentuale media (Tab. 6) il valore più elevato si osserva nello scavo A mentre negli scavi B e C è circa uguale ed inferiore del 25% rispetto

	Scavo A	Scavo B	Scavo C
Fe%	3,16±0,08	2,3±0,2	2,6±0,3

Tab. 6: Concentrazione media di ferro nei tre scavi

ELEMENTO	PRESENTE LAVORO	RIF.1	RIF.2	RIF.3
Na%	0,129±0,006	0,123±0,003	0,130±0,004	0,129±0,004
K%	2,41±0,03	2,4±0,1	2,43±0,05	2,40±0,06
Sc	22±2	(22,5)	22,7±0,4	22,53±0,09
Ca%	0,16±0,03	0,1628±0,0013	<2200	0,164±0,004
Cr	104±10	109,7±4,9	107±2	110,1±0,8
Fe%	8,9±0,9	9,05±0,21	9,06±0,18	9,054±0,009
Ni	60,9±0,4	75,0±0,4	-	60,7±0,9
Co	25±2	(26)	25,8±0,4	25,98±0,05
Zn	115±11	(150)	104±21	132,5±0,9
Ga	25,5±0,6	-	25,8±0,7	-
As	9,65±0,08	9,5±0,5	-	9,67±0,04
Se	2,85±0,07	-	-	2,89±0,04
Br	1,75±0,05	-	-	1,79±0,07
Rb	176±16	(190)	196±0,9	197,8±0,5
Sr	74,5±0,5	73±4	-	74,1±0,9
Zr	138,5	-	138±23	139,5±0,4
Sb	1,0±0,1	-	0,80±0,10	0,83±0,05
Cs	9,3±0,9	(9,6)	9,86±0,20	9,79±0,03
Ba	488±40	432,2±9,8	445±68	437,3±0,6
La	53±6	-	52,7±1,7	56,7±0,3
Ce	99±12	(105)	105,5±2,5	104,9±0,4
Nd	45±7	-	47,8±5,1	48,3±0,7
Sm	9±1	-	9,16±0,1	9,17±0,5
Eu	1,8±0,2	(1,9)	1,81±0,06	1,79±0,01
Gd	8±2	-	-	8,39±0,03
Tb	1,2±0,1	-	1,23±0,19	1,24±0,02
Ho	1,7±0,3	-	-	1,68±0,04
Tm	0,7±0,2	-	-	0,617±0,006
Yb	3,9±0,3	-	3,82±0,13	3,84±0,04
Lu	0,51±0,06	-	0,527±0,017	0,532±0,004
Hf	4,4±0,7	(4,6)	4,59±0,14	4,51±0,05
Ta	1,2±0,2	-	1,21±0,01	1,25±0,03
W	0,24±0,03	-	-	0,23±0,09
Th	14±1	(14)	13,7±0,2	14,56±0,04
U	2,3±0,2	-	2,55±0,55	2,62±0,05

Tab. 1: Verifica dell'accuratezza del metodo eseguita sul materiale di riferimento Brick Clay 679

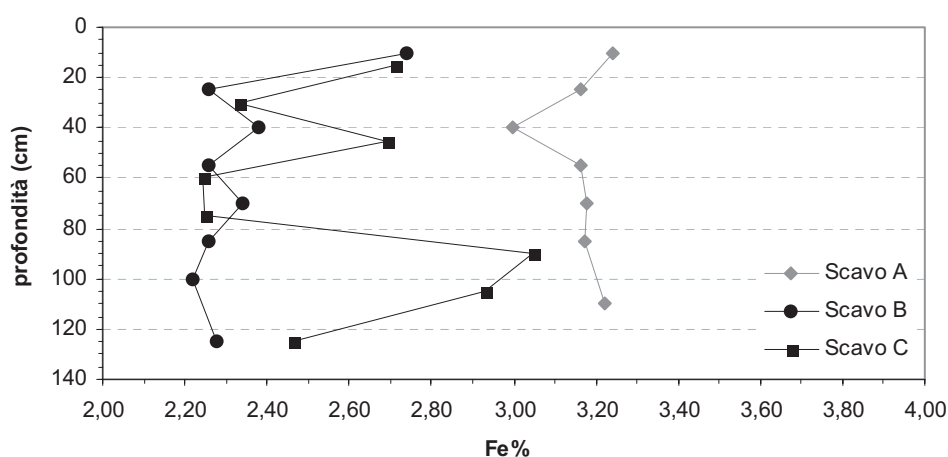


Fig. 1: Andamento delle percentuali di ferro nei tre scavi al variare della profondità di campionamento

Elemento	10 cm (A1)	25 cm (A2)	40 cm (A3)	55 cm (A4)	70 cm (A5)	85 cm (A6)	110 cm (A7)
Na %	1,74±0,09	1,65±0,04	1,68±0,08	1,64±0,04	1,67±0,04	1,64±0,02	1,72±0,02
K %	2,19±0,07	2,09±0,05	2,01±0,04	1,92±0,03	2,00±0,05	1,96±0,06	1,93±0,07
Sc	12,19±0,06	11,94±0,06	12,75±0,04	13,56±0,09	12,59±0,02	12,42±0,03	12,63±0,03
Ca %	1,16±0,07	1,18±0,08	1,18±0,04	1,14±0,07	1,19±0,05	1,21±0,03	1,13±0,02
Cr	92,2±0,3	91,7±0,9	90,6±0,4	91,8±0,8	91,8±0,5	90,7±0,3	90,7±0,7
Fe %	3,24±0,02	3,16±0,08	3,00±0,01	3,16±0,09	3,18±0,05	3,17±0,09	3,22±0,05
Ni	28,02±0,07	27,14±0,06	27,34±0,09	26,76±0,07	28,90±0,04	30,84±0,05	29,02±0,08
Co	13,45±0,09	13,09±0,04	13,25±0,01	13,04±0,07	12,94±0,03	13,42±0,08	13,04±0,04
Zn	80,27±0,07	84,17±0,08	82,36±0,03	80,27±0,03	79,10±0,07	80,10±0,03	80,32±0,04
Ga	13,10±0,08	12,80±0,08	11,73±0,02	11,97±0,08	12,12±0,02	11,11±0,06	12,67±0,06
As	7,62±0,02	8,15±0,02	7,47±0,08	7,91±0,04	7,46±0,06	7,77±0,04	7,67±0,03
Se	2,43±0,02	2,23±0,06	2,85±0,03	2,27±0,03	2,20±0,04	2,56±0,04	2,39±0,04
Br	6,28±0,08	6,21±0,01	6,35±0,06	6,73±0,04	6,24±0,05	6,21±0,07	2,1±0,7
Rb	130±1	128±1	126±1	130±1	127,1±0,1	128,1±0,1	132,7±0,2
Sr	242±9	250±7	246±4	256±8	254±7	255±4	254±9
Zr	129,5±0,7	126,5±0,6	126,2±0,8	127,0±0,5	125,1±0,8	125,8±0,3	130,0±0,6
Nb	0,76±0,02	0,77±0,02	0,79±0,04	0,78±0,05	0,70±0,02	0,74±0,31	0,77±0,05
Sb	1,21±0,02	1,27±0,05	1,27±0,04	1,21±0,05	1,26±0,03	1,19±0,08	1,20±0,03
Cs	3,51±0,05	3,60±0,04	3,47±0,02	3,54±0,02	3,34±0,08	3,2±0,02	3,25±0,03
Ba	335,9±0,7	336,9±0,6	337,3±0,4	334,6±0,7	338,1±0,9	336,8±0,8	336,3±0,2
La	37,09±0,08	39,85±0,05	38,02±0,03	38,63±0,05	36,62±0,09±	35,54±0,02	37,18±0,08
Ce	66,96±0,08	73,00±0,06	94,99±0,06	77,63±0,02	74,27±0,06±	72,20±0,08	82,38±0,07
Nd	32,98±0,04	30,89±0,04	43,20±0,05	54,90±0,03	53,88±0,02	52,94±0,03	36,58±0,09
Sm	6,78±0,05	6,93±0,09	8,47±0,02	9,42±0,05	9,68±0,01	9,62±0,09	9,43±0,03
Eu	1,34±0,06	1,29±0,03	1,54±0,07	1,91±0,09	1,73±0,05	1,80±0,06	1,64±0,09
Gd	7,22±0,04	9,08±0,01	9,67±0,02	12,52±0,06	11,57±0,07	10,13±0,08	9,04±0,05
Tb	1,31±0,02	1,11±0,03	1,43±0,04	1,24±0,05	1,24±0,03	1,22±0,01	1,39±0,07
Ho	1,56±0,03	1,43±0,04	1,79±0,05	1,39±0,02	1,40±0,04	1,51±0,04	1,69±0,04
Tm	0,491±0,001	0,505±0,003	0,610±0,003	0,499±0,005	0,489±0,006	0,493±0,003	0,555±0,002
Yb	2,57±0,08	2,56±0,05	2,95±0,07	2,41±0,03	2,48±0,04	2,42±0,08	2,98±0,08
Lu	0,378±0,008	0,375±0,004	0,438±0,002	0,35±0,03	0,343±0,004	0,352±0,002	0,339±0,003
Hf	4,63±0,07	5,19±0,03	4,64±0,02	4,78±0,05	5,13±0,09	5,04±0,02	5,84±0,09
Ta	0,64±0,02	0,68±0,02	0,69±0,04	0,69±0,05	0,60±0,02	0,64±0,03	0,66±0,03
W	0,44±0,08	0,50±0,02	0,45±0,04	0,42±0,09	0,44±0,04	0,43±0,05	0,42±0,02
Th	12,68±0,05	13,10±0,07	12,11±0,03	12,18±0,06	12,61±0,02	14,24±0,05	12,30±0,03
U	3,42±0,06	3,55±0,05	3,49±0,07	3,74±0,07	3,83±0,08	3,66±0,07	3,70±0,05

Tab. 2: Concentrazione degli elementi (ppm) nei campioni di suolo dello scavo A

Elemento	10 cm (B1)	25 cm (B2)	40 cm (B3)	55 cm (B4)	70 cm (B5)	85 cm (B6)	100 cm (B7)	125 cm (B8)
Na %	1,69±0,02	1,71±0,03	1,71±0,04	1,79±0,05	1,85±0,09	1,71±0,04	1,70±0,07	1,69±0,09
K %	1,83±0,07	1,97±0,02	1,78±0,04	2,05±0,04	1,80±0,06	2,12±0,03	2,09±0,03	1,95±0,08
Sc	10,36±0,04	12,85±0,02	11,10±0,02	11,74±0,05	11,52±0,08	12,03±0,02	11,99±0,02	12,61±0,03
Ca %	1,22±0,06	1,21±0,09	1,27±0,09	1,24±0,09	1,24±0,06	1,27±0,08	1,26±0,03	1,21±0,02
Cr	89,7±0,6	91,0±0,5	93,5±0,03	89,8±0,4	89,8±0,3	89,6±0,4	91,0±0,1	94,10±0,03
Fe %	2,74±0,03	2,26±0,04	2,38±0,07	2,26±0,07	2,34±0,03	2,26±0,03	2,22±0,03	2,28±0,06
Ni	30,4±0,7	30,33±0,07	29,34±0,05	29,62±0,04	28,81±0,03	29,61±0,03	28,49±0,06	27,85±0,02
Co	13,73±0,05	11,00±0,06	11,82±0,06	10,99±0,04	11,05±0,08	11,35±0,06	10,54±0,05	11,10±0,05
Zn	79,33±0,01	80,88±0,08	79,01±0,02	81,18±0,02	83,37±0,08	83,48±0,04	79,41±0,03	80,16±0,08
Ga	12,92±0,04	12,95±0,05	13,70±0,02	13,53±0,07	12,75±0,08	12,89±0,04	11,91±0,04	12,89±0,02
As	10,80±0,07	9,57±0,06	9,62±0,06	9,64±0,04	9,33±0,01	9,32±0,02	9,88±0,05	9,98±0,06
Se	2,91±0,02	2,28±0,08	2,37±0,06	2,52±0,03	2,40±0,05	2,53±0,09	2,25±0,07	2,58±0,06
Br	6,04±0,06	5,93±0,05	5,83±0,02	5,41±0,04	5,58±0,04	5,92±0,04	5,71±0,04	5,88±0,03
Rb	135,9±0,4	128,9±0,5	127,7±0,2	130,8±0,9	129,8±0,7	127,9±0,4	128,9±0,4	130,9±0,1
Sr	255±5	254±1	246±9	249±3	249±3	249±5	253±5	250±9
Zr	124,1±0,5	123,3±0,8	124,3±0,2	122,9±0,2	123,9±0,5	124,0±0,9	124,5±0,3	125,0±0,3
Nb	0,71±0,09	0,72±0,06	0,76±0,03	0,79±0,08	0,70±0,07	0,74±0,04	0,76±0,02	0,73±0,09
Sb	0,78±0,02	0,72±0,07	0,74±0,01	0,73±0,05	0,74±0,03	0,73±0,02	0,74±0,03	0,79±0,05
Cs	3,01±0,04	2,98±0,02	2,92±0,06	2,93±0,07	2,92±0,07	2,96±0,08	3,01±0,04	3,06±0,03
Ba	300,6±0,3	303,9±0,3	300,4±0,9	300,0±0,6	291,0±0,6	301,1±0,4	299,8±0,4	421,8±0,4
La	35,52±0,04	37,28±0,05	36,28±0,08	36,92±0,02	39,35±0,08	37,34±0,07	36,55±0,07	40,16±0,02
Ce	82,38±0,06	51,96±0,02	59,55±0,05	71,52±0,04	68,01±0,02	70,42±0,04	82,61±0,05	82,84±0,04
Nd	36,58±0,03	24,00±0,02	29,48±0,01	40,38±0,05	35,92±0,05	31,69±0,04	38,32±0,06	37,64±0,05
Sm	9,43±0,05	6,29±0,05	5,10±0,09	9,83±0,03	8,44±0,03	8,59±0,06	8,33±0,02	8,02±0,04
Eu	1,64±0,04	0,95±0,06	0,89±0,08	0,93±0,02	0,90±0,02	1,53±0,04	1,37±0,07	1,74±0,04
Gd	9,04±0,03	5,98±0,09	6,59±0,04	12,62±0,03	7,53±0,02	10,18±0,06	9,26±0,07	10,91±0,07
Tb	1,39±0,02	0,98±0,03	1,06±0,02	1,66±0,01	1,22±0,05	1,65±0,09	1,23±0,05	1,53±0,06
Ho	1,69±0,03	1,24±0,02	1,26±0,01	2,13±0,02	1,30±0,02	2,03±0,02	1,43±0,05	1,77±0,03
Tm	0,555±0,001	0,428±0,007	0,424±0,003	0,724±0,002	0,475±0,001	0,636±0,005	0,471±0,004	0,630±0,004
Yb	2,98±0,04	2,16±0,02	2,19±0,08	3,21±0,02	2,45±0,04	3,49±0,06	2,46±0,05	3,98±0,03
Lu	0,339±0,002	0,325±0,003	0,309±0,007	0,401±0,005	0,307±0,009	0,515±0,004	0,328±0,002	0,547±0,004
Hf	4,35±0,02	5,07±0,08	4,67±0,06	4,43±0,05	4,38±0,03	4,65±0,05	5,01±0,07	5,05±0,04
Ta	0,66±0,07	0,69±0,06	0,71±0,07	0,80±0,08	0,74±0,05	0,74±0,04	0,72±0,06	0,73±0,07
W	0,43±0,04	0,45±0,02	0,47±0,03	0,47±0,05	0,48±0,02	0,45±0,05	0,48±0,09	0,49±0,04
Th	11,81±0,02	10,43±0,03	11,42±0,02	11,91±0,03	11,63±0,01	12,02±0,03	11,74±0,04	11,98±0,08
U	3,17±0,04	2,92±0,03	2,99±0,03	3,00±0,03	3,02±0,04	3,11±0,02	2,63±0,07	3,07±0,09

Tab. 3: Concentrazione degli elementi (ppm) nei campioni di suolo dello scavo B

Elemento	15 cm (C1)	30 cm (C2)	45 cm (C3)	60 cm (C4)	75 cm (C5)	90 cm (C6)	105 cm (C7)	125 cm (C8)
Na %	2,42±0,02	2,48±0,04	2,45±0,04	2,43±0,05	2,21±0,02	2,22±0,01	2,19±0,07	2,16±0,03
K %	2,23±0,09	2,00±0,02	1,82±0,07	2,23±0,03	2,15±0,04	2,30±0,08	2,30±0,05	1,94±0,07
Sc	11,50±0,04	10,44±0,02	10,76±0,03	12,12±0,06	12,53±0,05	12,52±0,08	11,51±0,05	11,93±0,08
Ca %	1,45±0,04	1,42±0,06	1,39±0,02	1,35±0,09	1,35±0,07	1,36±0,08	1,30±0,03	1,38±0,02
Cr	95,3±0,5	95,6±0,3	95,1±0,4	95,9±0,3	96,8±0,1	95,6±0,4	92,4±0,05	96,3±0,3
Fe %	2,71±0,04	2,33±0,04	2,69±0,05	2,24±0,04	2,25±0,05	3,05±0,06	2,93±0,01	2,46±0,08
Ni	26,64±0,06	27,54±0,05	27,33±0,07	28,26±0,03	29,14±0,02	26,71±0,06	26,98±0,04	28,56±0,05
Co	9,82±0,08	9,61±0,05	9,45±0,03	10,96±0,06	10,49±0,02	11,98±0,06	11,50±0,02	10,53±0,03
Zn	104,75±0,06	102,42±0,05	103,90±0,07	99,10±0,08	98,03±0,06	99,35±0,07	101,15±0,03	99,61±0,09
Ga	12,56±0,09	12,89±0,08	12,48±0,03	12,31±0,05	14,01±0,04	13,57±0,02	12,95±0,09	13,04±0,06
As	12,99±0,01	11,97±0,01	11,30±0,06	10,96±0,05	10,78±0,08	10,14±0,08	11,28±0,07	11,14±0,03
Se	2,44±0,09	2,60±0,08	2,57±0,04	2,70±0,09	2,58±0,04	2,64±0,04	2,62±0,09	2,39±0,07
Br	5,49±0,07	5,71±0,06	5,75±0,02	5,50±0,08	5,52±0,08	5,55±0,01	5,45±0,05	5,11±0,06
Rb	128,6±0,2	129,9±0,8	128,5±0,3	129,3±0,5	129,1±0,6	128,6±0,3	128,8±0,1	129,4±0,6
Sr	250±4	252±7	247±1	252±5	285±3	246±2	250±7	251±3
Zr	133,3±0,4	134,3±0,6	131,2±0,2	132,5±0,3	131,0±0,5	132,0±0,5	132,9±0,8	135,3±0,5
Nb	0,79±0,05	0,74±0,07	0,73±0,05	0,75±0,03	0,76±0,06	0,74±0,04	0,75±0,04	0,71±0,03
Sb	0,58±0,08	0,56±0,09	0,53±0,02	0,58±0,03	0,58±0,03	0,56±0,04	0,54±0,02	0,56±0,05
Cs	3,15±0,09	2,94±0,06	2,90±0,09	2,98±0,02	3,02±0,08	2,95±0,02	3,07±0,08	2,93±0,02
Ba	419,5±0,7	416,1±0,6	416,6±0,9	417,7±0,5	406,3±0,7	412,8±0,5	415,5±0,3	419,8±0,9
La	33,68±0,05	28,32±0,05	26,17±0,08	58,12±0,06	45,20±0,07	54,28±0,02	37,40±0,08	35,35±0,05
Ce	60,50±0,03	51,87±0,01	52,43±0,06	106,23±0,03	84,30±0,02	87,51±0,03	72,59±0,07	62,41±0,07
Nd	32,01±0,05	24,66±0,02	24,73±0,03	50,26±0,02	41,96±0,01	45,67±0,02	35,27±0,04	35,11±0,03
Sm	5,70±0,03	4,74±0,03	6,51±0,02	12,78±0,06	10,09±0,04	12,52±0,06	7,42±0,03	5,75±0,04
Eu	1,04±0,01	0,96±0,01	0,72±0,03	2,23±0,07	1,70±0,05	2,95±0,05	1,39±0,04	1,03±0,02
Gd	7,18±0,01	6,08±0,04	7,52±0,04	10,52±0,03	10,05±0,02	7,84±0,04	7,58±0,06	6,85±0,04
Tb	1,13±0,05	0,93±0,06	1,25±0,03	1,69±0,03	1,69±0,03	1,69±0,04	1,04±0,03	1,05±0,02
Ho	1,39±0,05	1,19±0,02	1,45±0,06	1,65±0,02	2,07±0,05	2,07±0,04	1,24±0,01	1,20±0,04
Tm	0,495±0,002	0,424±0,007	0,530±0,008	0,600±0,008	0,71±0,47	0,640±0,002	0,426±0,006	0,501±0,007
Yb	2,80±0,04	2,57±0,08	2,66±0,02	3,17±0,04	3,83±0,09	3,78±0,04	2,49±0,05	2,27±0,04
Lu	0,365±0,002	0,369±0,001	0,306±0,009	0,356±0,002	0,572±0,002	0,440±0,003	0,365±0,002	0,317±0,002
Hf	5,06±0,03	5,15±0,06	5,37±0,05	5,07±0,03	5,47±0,09	5,08±0,09	5,29±0,07	5,09±0,03
Ta	0,92±0,03	1,04±0,03	0,97±0,04	0,95±0,01	1,01±0,06	1,04±0,04	0,97±0,04	0,98±0,03
W	0,65±0,03	0,60±0,06	0,62±0,04	0,66±0,06	0,64±0,02	0,65±0,07	0,68±0,03	0,64±0,05
Th	12,12±0,06	11,37±0,08	12,02±0,06	12,68±0,08	12,95±0,02	11,94±0,03	12,44±0,04	12,51±0,03
U	3,2±0,6	3,56±0,07	3,21±0,02	3,27±0,02	3,50±0,05	3,65±0,04	3,72±0,04	3,28±0,08

Tab. 4: Concentrazione degli elementi (ppm) nei campioni di suolo dello scavo C

allo scavo A.

- La concentrazione di calcio presente nel suolo è influenzata dalla presenza di carbonato di calcio, pertanto può variare da qualche centinaio di ppm a 20÷25%. I suoli campionati nella Riserva Naturale mostrano pH acido e assenza di reattività se sottoposti a trattamento con acido cloridrico concentrato, pertanto, un basso contenuto di calcio. L'arricchimento nel contesto boschivo va da nord a sud (Fig. 2 e Tab. 7), contrariamente a quanto osser-

	Scavo A	Scavo B	Scavo C
Ca%	1,17±0,03	1,24±0,02	1,37±0,05

Tab. 7: Concentrazione media di calcio nei tre scavi

vato per il ferro.

- La concentrazione di sodio è maggiore nello scavo collocato nella zona Sud-Ovest mentre è circa uguale e pressoché costante nelle altre due

	Scavo A	Scavo B	Scavo C
Na%	1,68±0,04	1,73±0,06	2,3±0,1

Tab. 8: Concentrazione media di sodio nei tre scavi

stazioni di campionamento (Fig. 3).

Le concentrazioni degli elementi maggiori nei suoli delle tre stazioni di campionamento hanno evidenziato un progressivo arricchimento in sodio e calcio da nord a sud, pertanto, dalla zona al confine con il fiume Ticino alla zona depressa confinante con il canale Mangialochino. Il grafico di Fig. 4 mostra chiaramente un elevato contenuto di calcio ed un basso contenuto di sodio nella zona nord, una diminuzione delle percentuali di calcio ed un aumento di sodio nella zona centrale, un contenuto medio di calcio ed un aumento significativo di sodio nella zona sud. Per quanto riguarda i suoli campionati nello scavo C è interessante notare come vi sia una separazione netta tra i campioni più superficiali (da 15 a 60 cm di profondità: circonferenza grigia) e quelli più profondi (da 75 a 125 cm di profondità: circonferenza di colore nero). Infatti, negli strati più superficiali (sino a 60 cm di profondità) il contenuto medio di sodio è superiore del 10% rispetto agli strati più profondi mentre la concentrazione di ferro è superiore nello scavo nord rispetto alla zona centrale ed estremamente variabile nel profilo pedologico dello scavo sud.

Infine, in Fig. 5 si riporta il grafico riassuntivo

delle concentrazioni medie degli elementi maggiori nei tre scavi. L'andamento della rappresentazione grafica sottolinea l'aumento delle concentrazioni medie di sodio e calcio da nord a sud e la diminuzione delle concentrazioni di potassio e ferro nella zona centrale.

### 2.2.2. Elementi in tracce

Esistono molte fonti di elementi in tracce nell'ambiente, sia naturali che antropiche: roccia madre, acque di irrigazione, fertilizzanti, pesticidi, residui di combustione fossili, industrie per il recupero e lo smaltimento dei metalli, emissioni di autovetture ed altro. La maggiore quantità di questi elementi nella matrice del suolo è associata alla frazione argillosa. Se non vi sono interferenze umane, il contenuto di elementi in tracce nel suolo dipende significativamente dalla composizione della roccia madre e risulta inferiore all'1%, pertanto sono definiti "in tracce" perché presenti nei sistemi naturali in piccole concentrazioni ed utilizzati dagli organismi in piccole quantità, nonostante siano essenziali per il loro nutrimento.

Di seguito si discutono i risultati di alcuni elementi d'interesse nelle indagini ambientali quali arsenico, antimonio, cromo, nichel e zinco.

- L'arsenico è presente in tutti i suoli in quanto costituente di numerosi minerali, in particolare modo è possibile trovare elevate concentrazioni di questo elemento nei giacimenti di solfuri (da 2

Materiale	Concentrazione media (ppm)	Range (ppm)
rocce Ignee	1,5	0,2÷13,8
rocce Calcaree		0,6÷9,7
Arenarie		0,1÷8,1
suoli (valor medio)	7,2	
suoli forestali		0,6÷5,7
funghi		1,2÷2,5
legno di Angiosperme	2,0	
legno di Gimnosperme		0,2÷1,2
sedimenti di grandi laghi		0,5÷14,0
sedimenti oceanici		0,4÷455

Tab. 9: Concentrazione (ppm) di As in alcune matrici ambientali

a 8000 ppm). Nella crosta terrestre continentale è pari a 1,5÷2 ppm, in un suolo non contaminato e non trattato raramente supera le 10 ppm (Adriano, 1986). In Tab. 9 si riporta la concentrazione di arsenico in alcune matrici ambientali.

Negli orizzonti superficiali del profilo pedologico l'arsenico è praticamente immobile anche se una quantità apprezzabile si può spostare, per azione dilavante delle acque, specialmente in suoli sab-

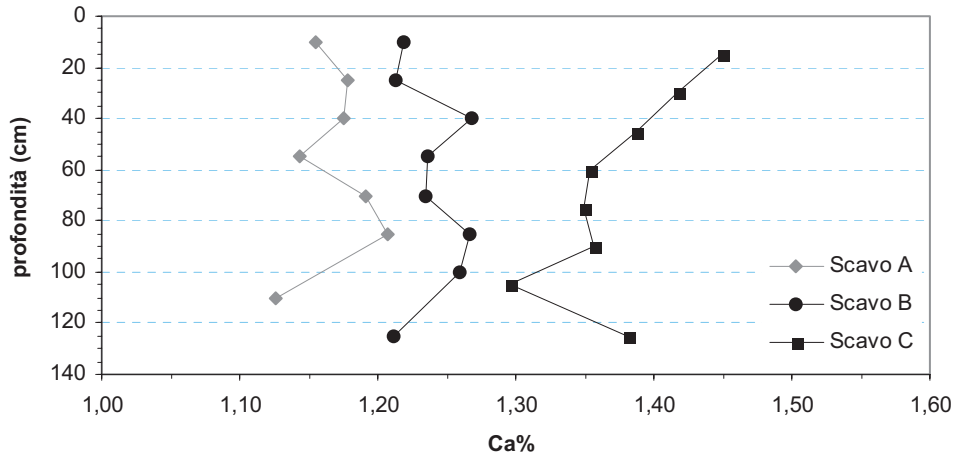


Fig. 2: Andamento delle percentuali di calcio nei tre scavi al variare della profondità di campionamento

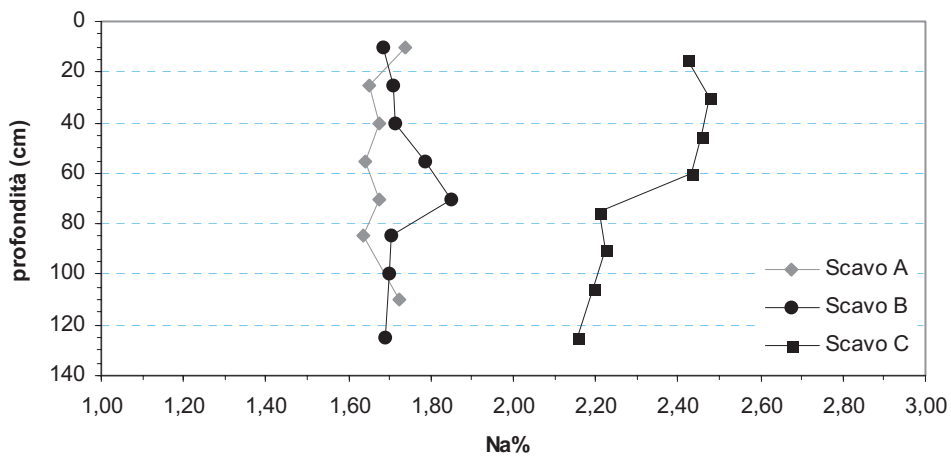


Fig. 3: Andamento della percentuale di sodio nel profilo pedologico degli scavi

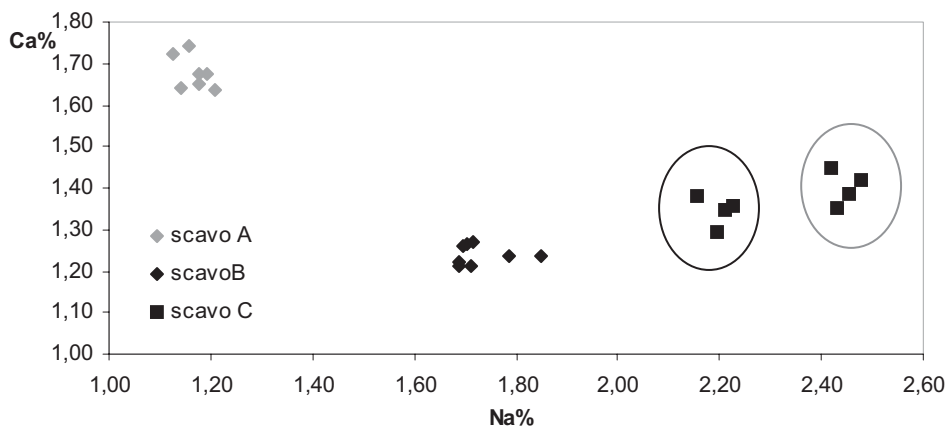


Fig. 4: Grafico che mostra la dispersione lineare dei risultati di sodio e calcio nelle tre stazioni di campionamento



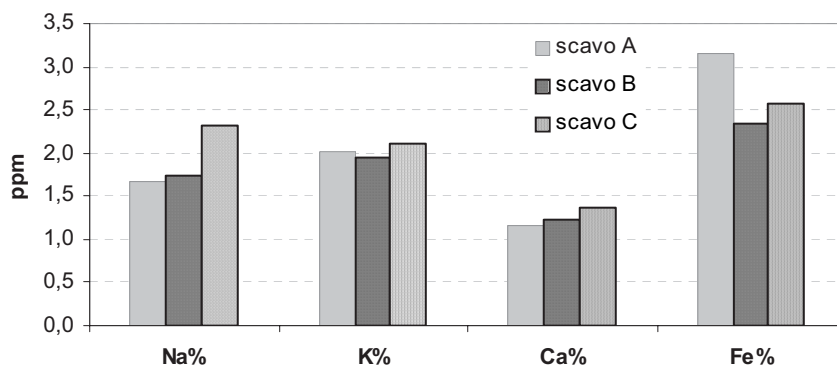


Fig. 5: Andamento delle concentrazioni medie di alcuni elementi maggiori nei tre scavi

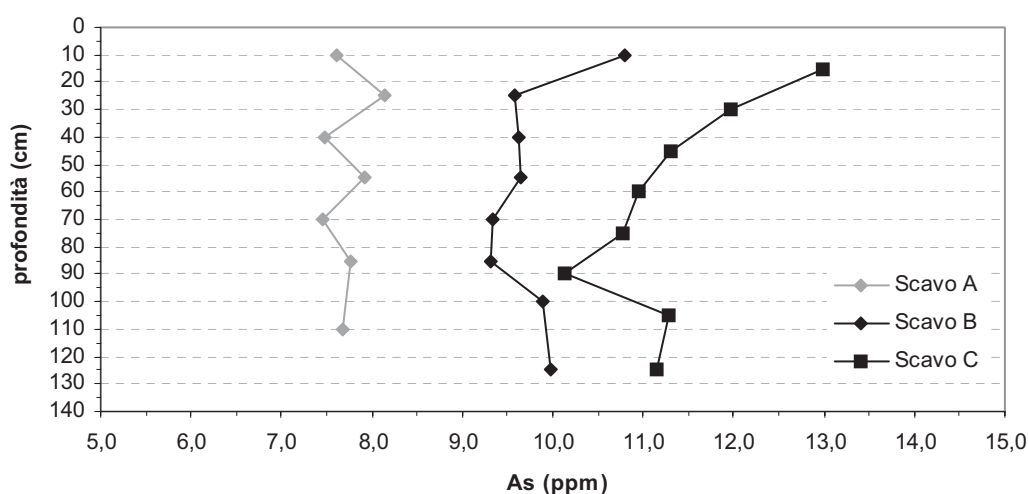


Fig. 6: Concentrazione di arsenico lungo il profilo pedologico dei tre scavi

biosi. Dato il simile chimismo con il fosforo, forma composti insolubili con Al, Fe e Ca nonostante in un suolo acido, come quello della Riserva Naturale, prevalgano i composti con i primi due, essendo scarso il contenuto di calcio. Pertanto, le piante che crescono su suolo sabbioso sono molto più suscettibili alla tossicità indotta da questo elemento.

Le più comuni sorgenti antropiche di arsenico derivano da alcuni prodotti utilizzati in agricoltura come pesticidi, defoglianti, erbicidi e insetticidi, un tempo prevalentemente composti inorganici, attualmente più diffusi gli organici. Nel contesto boschivo la concentrazione di arsenico aumenta da Nord-Est a Sud-Ovest, per effetto del trasporto esercitato dalle acque del fiume e del canale nella direzione della zona depressa, in accordo con quanto asserito precedentemente sulla migrazione di questo elemento in un suolo acido (Fig. 6 e Tab. 10).

Il fatto che nello scavo C la concentrazione di questo elemento sia superiore a 10 ppm (valore limite per suoli non contaminati) non significa che

	Scavo A	Scavo B	Scavo C
As (ppm)	7,7±0,2	9,8±0,5	11,3±0,8

Tab. 10: Concentrazione media di arsenico nei tre scavi

vi sia un contributo antropico. Infatti, l'azione dilavante delle acque del fiume, in un contesto pedologico come quello considerato, favorisce la migrazione e l'arricchimento dell'arsenico da nord a sud (incremento del 25% dallo scavo A allo scavo B e del 50% dallo scavo A allo scavo C). Inoltre, per gli scavi B e C la concentrazione più elevata di arsenico si osserva negli strati più superficiali a conferma del fatto che la migrazione di questo elemento avviene prevalentemente in direzione orizzontale per azione delle acque del fiume.

• L'antimonio (Adriano, 1986) è presente in numerosi minerali che costituiscono la crosta terre-

stre, soprattutto in forma di ossidi e solfuri ( $Sb_2S_3$ : antimonite o stibnite, e  $Sb_2O_3$ ,  $Sb_2O_4$ : ossidi di antimonio), presenta una concentrazione media di circa  $0,2 \div 0,3$  ppm ed una concentrazione nella matrice del suolo che può variare da circa 0,2 a 10 ppm con valori massimi negli strati più superficiali. Importanti sorgenti antropiche di antimonio sono le emissioni degli scarichi delle auto e delle fonderie.

Se è presente in forma solubile può essere adsorbito al suolo dagli stessi costituenti che legano fosforo ed arsenico e la sua mobilità può essere influenzata dal pH e dal contenuto di fosfati. Alcuni lavori (Nakamaru et al., 2006) sostengono che la concentrazione dell'antimonio nel suolo sia inversamente proporzionale rispetto al pH ed alla concentrazione di fosforo. Dal punto di vista tossicologico mostra le stesse caratteristiche dell'arsenico ed è presente nelle piante vascolari in concentrazioni che variano da 0,2 a 50 ppb (valore medio 0,1 ppm).

Nel contesto boschivo la concentrazione media (Tab. 11) di Sb diminuisce da Nord-Est a Sud-Ovest (Fig. 7). Nonostante il simile chimismo, l'andamento delle concentrazioni di Sb risulta opposto rispetto a quello dell'As. Infatti, mentre per l'arsenico si osserva un aumento da Nord-Est a Sud-Ovest, per l'antimonio si verifica una diminuzione. Dallo scavo nord (A) allo scavo centrale (B) si osserva una diminuzione del 40% circa, mentre dallo scavo centrale allo scavo sud un'ulteriore diminuzione del 25%. Complessivamente, da Nord-Est a Sud-Ovest si ha una diminuzione della concentrazione di antimonio pari al 55% circa. Ponendo in grafico la concentrazione dell'Sb al variare del pH, nel profilo pedologico dei tre scavi, non è possibile affermare una chiara relazione tra la migrazione di questo elemento e l'acidità del suolo.

	Scavo A	Scavo B	Scavo C
<b>Sb (ppm)</b>	1,23±0,04	0,75±0,02	0,56±0,02

Tab. 11: Concentrazione media di antimonio nei tre scavi

Nel grafico di Fig. 8 si osserva chiaramente che lo scavo A presenta un elevato contenuto di antimonio ed un minore contenuto di arsenico rispetto agli altri due scavi. Nello scavo B si nota una diminuzione nella concentrazione di antimonio ed un aumento nel contenuto di arsenico, mentre lo scavo C è caratterizzato da un minore contenuto di antimonio ed un andamento variabile per le concentrazioni di arsenico.

• Il cromo è presente in tutte le matrici ambientali (aria, acqua, suolo) ed in tutto il materiale biologico (Tab. 12). Le concentrazioni variano da

meno dello 0,1% al 5% circa. Nel suolo è presente in forma di silicati idrati di magnesio (serpentino), minerali che si trovano in rocce Ignee e che possono contenere sino a 1800 ppm di cromo e 2000 ppm di nichel. Se la natura dei depositi che originano il suolo è di tipo alluvionale (come nel caso di Bosco Negri), la concentrazione di cromo sarà più elevata rispetto a quella presente nei depositi eolici.

Materiale	Concentrazione media	Range
rocce Ignee	680	2+3400
rocce Calcaree	10	<1+120
Arenarie	35	-
suoli (valor medio)	40	10+150
funghi	2,6	-
legno di Angiosperme	-	0,03+10
legno di Gimnosperme	-	0,1+0,5

Tab. 12: Concentrazione (ppm) di Cr in alcune matrici ambientali

La concentrazione naturale di Cr nelle piante è solitamente inferiore a 1 ppm nonostante vi siano alcune specie, definite accumulatori, che possono contenere concentrazioni significativamente più elevate di questo elemento, spesso ad un elevato grado di correlazione con il nichel. Assorbito dal suolo durante la crescita rimane prevalentemente nelle radici ed è solo debolmente rilasciato alle foglie. I due ioni del cromo, Cr(VI) e Cr(III), possono avere effetti di tossicità differenti sulle specie vegetali.

L'immobilizzazione del cromo nel suolo può essere influenzata da molti fattori: stato di ossidazione, pH, minerali argillosi, competizione con altri ioni, agenti complessanti ed altro, in ambiente acido è molto bassa. Per il Cr(VI) la mobilità verticale nel profilo pedologico è maggiore se il suolo è alcalino, pertanto, in tali condizioni può raggiungere gli orizzonti più profondi.

Nei suoli di Bosco Negri, la concentrazione di questo elemento aumenta da Nord-Est a Sud-Ovest; l'andamento nello scavo A è pressoché costante mentre per lo scavo B si osservano maggiori variazioni (Fig. 9). La distribuzione nel profilo pedologico dei tre scavi è indipendente sia dalla tessitura che dal pH. La concentrazione media (Tab. 13) è circa uguale per gli scavi A e B, leggermente superiore per lo scavo C.

• Il nichel presente nella crosta terrestre è circa 80 ppm, la maggior parte si trova nelle rocce

	Scavo A	Scavo B	Scavo C
<b>Cr (ppm)</b>	91,4±0,7	91±2	95±1

Tab. 13: Concentrazione media di cromo nei tre scavi

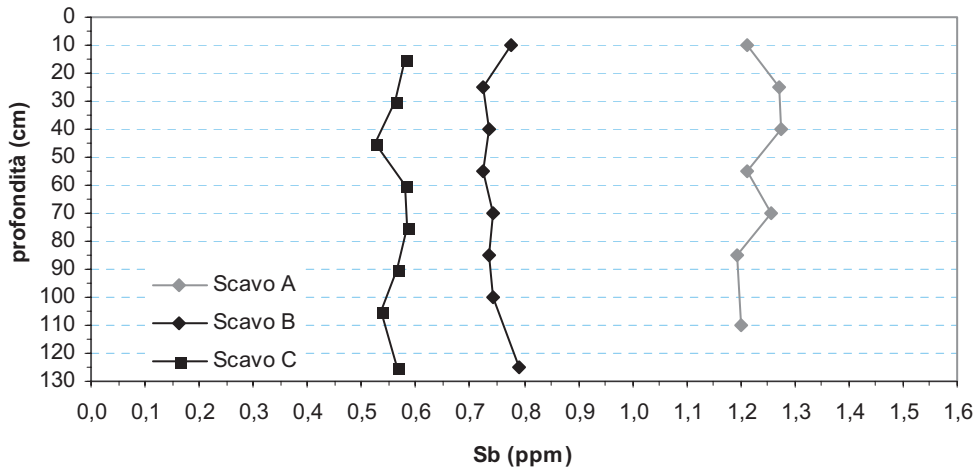


Fig. 7: Concentrazione di antimonio nel profilo pedologico dei tre scavi

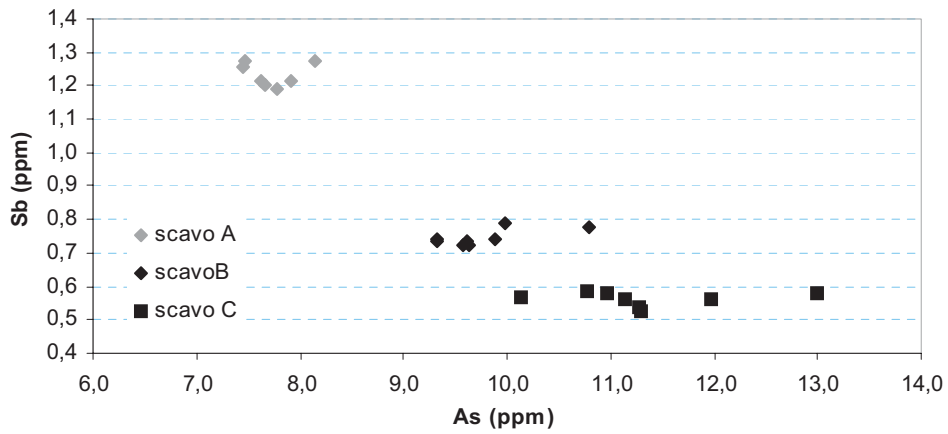


Fig. 8: Concentrazione di arsenico e antimonio nel profilo pedologico dei tre scavi

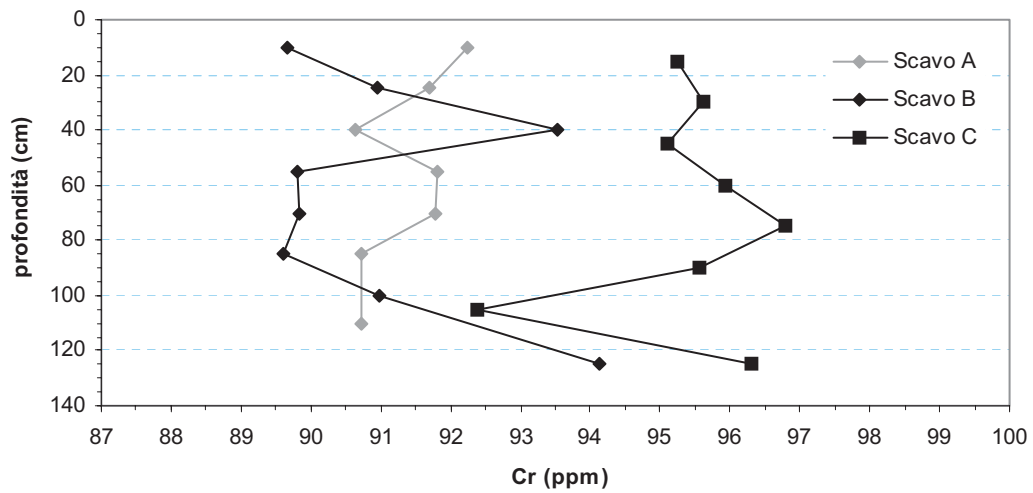


Fig. 9: Concentrazione di cromo nel profilo pedologico dei tre scavi

Ignee (circa 100 ppm). Le Arenarie hanno un basso contenuto di nichel mentre le rocce Ignee ultrabasiche (Serpentino) hanno un contenuto anche superiore a 2000 ppm, oltre ad avere un alto contenuto di cromo, magnesio e ferro ed una bassa percentuale di calcio. Il contenuto di nichel nel suolo è estremamente variabile; in un suolo comune può variare da 5 a 40 ppm circa in funzione della tessitura, solitamente è più elevato in suoli di origine alluvionale. In Tab. 14 sono riportate le concentrazioni di nichel in alcune matrici ambientali ed in Tab. 15 si riportano le principali fonti di emissione naturali di nichel in atmosfera.

Materiale	Concentrazione media (ppm)	Range (ppm)
rocce Ignee	75	2+3600
rocce Calcaree	20	-
Arenarie	2	-
suoli (valor medio)	40	5+500
funghi	1,8	-
legno di Angiosperme	1,4	-
legno di Gimnosperme	-	2,1+5,3

Tab. 14: Concentrazione (ppm) di Ni in alcune matrici ambientali

Sorgente naturale	Ni (ppm)
sospensione del suolo	40
emissioni di vulcani	100
vegetazione	11
incendi dei boschi	15
precipitazioni meteoriche	50000
sale marino	$9 \cdot 10^{-3}$

Tab. 15: Principali cause di emissione di nichel in atmosfera

Il Ni è presente nella fase solida del suolo in diverse forme chimiche: si può trovare nei siti di scambio, nei siti di assorbimento specifici, adsorbito o incluso in sesquiossidi (ossidi nei quali il rapporto metallo ossigeno è 1:1,5), fissato al reticolo di minerali argillosi, fissato nei residui organici e nei microrganismi. Nella soluzione del suolo può essere presente in forma ionica ed in forma complessata con leganti inorganici ed organici. Viene rilasciato in aria (insieme a rame, cobalto e ferro) dalle industrie metallurgiche e disperso nel suolo in forma di deposizioni acide.

E' presente nei tessuti delle piante in concentrazioni da 0,01 a 5 ppm (Zornoza et al., 1999); per alcune piante superiori è un elemento essenziale che, a basse concentrazioni, ha dimostrato effetti positivi

	Scavo A	Scavo B	Scavo C
Ni (ppm)	28±1	29,3±0,9	28±1

Tab. 16: Concentrazione media di nichel nei tre scavi

sulla crescita di alcune specie, essendo coinvolto nel metabolismo dell'azoto. Comunque, le attività industriali, agricole (fertilizzanti inorganici ed organici, pesticidi), il trattamento di rifiuti urbani ed industriali hanno contribuito all'immissione di elevate quantità di nichel nell'ambiente, con effetti dannosi sulla crescita delle piante. Il Ni può essere facilmente assorbito dal suolo e dai nutrienti ed accumulato nelle piante con effetti dannosi per la loro crescita, già per concentrazioni comprese tra 1 e 2 ppm.

I fattori che possono influenzare l'assorbimento del nichel al suolo sono: capacità di scambio cationico, pH, tessitura, contenuto di carbonati, quantità di sostanza organica e sesquiossidi. Il nichel viene immobilizzato in alcuni suoli principalmente attraverso meccanismi specifici che avvengono a basse concentrazioni ( $\leq 10$  ppm). Se il pH della

Materiale	Concentrazione media (ppm)	Range (ppm)
rocce Ignee	65	5+1070
rocce Calcaree	20	1+180
Arenarie	30	5+170
suoli (valor medio)	90	1+900
funghi	-	14+340
legno di Angiosperme	-	34+68
legno di Gimnosperme	-	20+90

Tab. 17: Concentrazione media (ppm) di Zn in differenti matrici ambientali

soluzione del suolo è compreso tra 4 e 7 la mobilità dei metalli segue l'ordine:  $Cd \geq Ni \geq Zn \gg Cu$ .

Nel contesto di Bosco Negri la concentrazione media del nichel è pressoché costante e di poco inferiore a 30 ppm, pertanto, di origine naturale (Tab. 16).

Nello scavo nord si ha un aumento significativo (da 27 a 31 ppm circa) dallo strato più superficiale alla profondità di 85 cm, nello scavo B una progressiva diminuzione (da 30 a 28 cm) ed infine, nello scavo sud, caratterizzato dalle minori concentrazioni, un aumento sino alla profondità di 75 cm (Fig. 10). Infine, è interessante notare come alla profondità di 70÷75 cm la concentrazione di questo elemento sia pressoché identica nei tre scavi (circa 28,9 ppm).

Per quanto riguarda la relazione tra cromo e nichel è interessante notare che solo nel caso dello

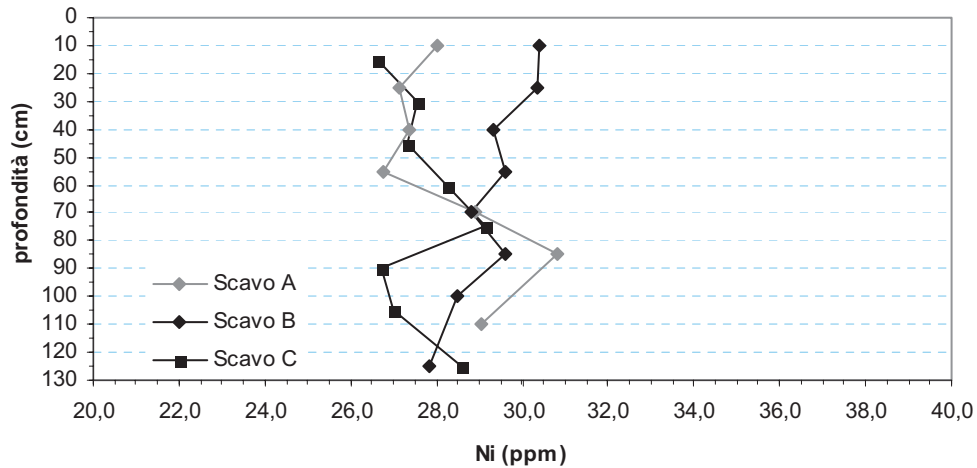


Fig. 10: Nichel nel profilo pedologico dei tre scavi

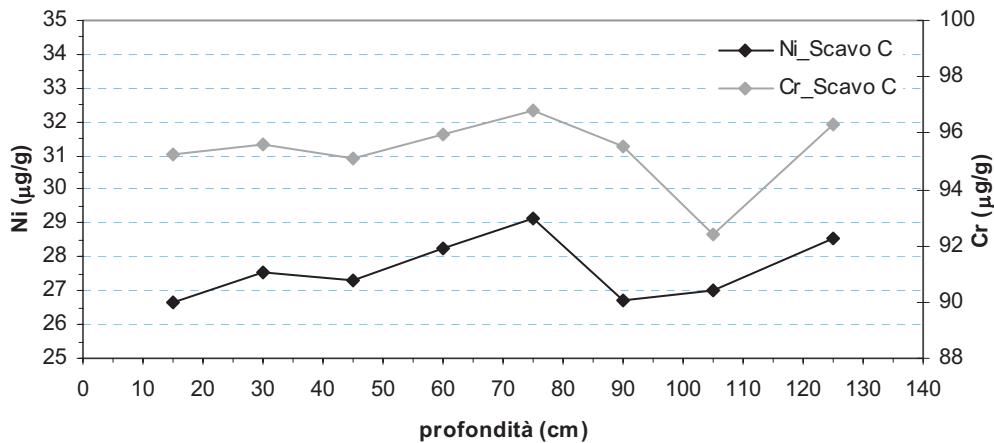


Fig. 11: Nichel e cromo nel profilo pedologico dello scavo C

scavo sud si ha un andamento direttamente proporzionale per questi due elementi nel profilo pedologico (Fig. 11).

- Le concentrazioni di zinco nel suolo sono molto variabili, da 5 a 300 ppm, essendo contenuto in numerosi minerali che costituiscono la crosta terrestre. Tab. 17 mostra come la concentrazione di zinco sia estremamente variabile nelle diverse matrici ambientali.

Nel suolo si può trovare in diverse forme: solubile in acqua (forma ionica libera o complessata con composti organici solubili), scambiabile dalla superficie del suolo, estraibile da siti organici ed inorganici, precipitato, immobilizzato negli organismi viventi oppure in residui biologici e come costituente della struttura del reticolo di minerali primari e secondari. Le forme nelle quali lo zinco è più disponibile per le piante sono quelle solubili in acqua e scambiabile (zinco adsorbito, mediante forze elettrostatiche, ai siti di carica negativa sui mi-

nerali colloidali e sui materiali organici). Lo zinco presente nel reticolo cristallino dei minerali è reso disponibile solo in caso di rottura del reticolo per azione meccanica degli agenti atmosferici. La quantità di zinco nelle diverse forme può variare in modo significativo in matrici suolo differenti. I fattori che influenzano disponibilità e mobilità dello zinco nel suolo sono: il pH (De Matos et al., 2001), la quantità di sostanza organica, la capacità di scambio cationico di adsorbimento alla superficie del suolo in funzione delle caratteristiche mineralogiche della matrice. Un suolo a tessitura fine presenta il maggiore contenuto di zinco nella frazione argillosa, un suolo caratterizzato da reazione alcalina (pH: 7,7÷8,3) mostra basso contenuto della forma solubile in acqua e scambiabile a causa della diminuzione della solubilità dello zinco in queste condizioni di pH. Nei suoli ad elevato contenuto di carbonio inorganico (suolo calcareo ricco di carbonati), lo zinco è presente in forma di carbonato ( $ZnCO_3$ ). In am-

biente neutro o acido lo zinco è disponibile sia nella forma scambiabile sia nella frazione organica. Per un suolo a tessitura sabbiosa o sabbio-limosa (pH circa 4,9), a basso contenuto di sostanza organica, la disponibilità di zinco è molto buona mentre è scarsa per specie vegetali che si sviluppano su un suolo ad elevato contenuto di sostanza organica.

Le maggiori fonti antropiche di zinco sono i fertilizzanti (inorganici e organici), le acque reflue agricole, industriali ed urbane, le deposizioni al suolo per ricaduta (secca ed umida) di emissioni in aria prodotte dall'industria metallurgica e dalle centrali elettriche a carbone, le emissioni in aria prodotte dagli scarichi delle autovetture.

E' uno dei nutrienti essenziali per le piante,

	Scavo A	Scavo B	Scavo C
Zn (ppm)	81±2	81±2	101±2

Tab. 18: Concentrazione media di zinco nei tre scavi

indispensabile per la loro crescita ma richiesto solo in piccole quantità (micronutriente). L'importanza di tale elemento risiede nel fatto che è presente in numerosi complessi enzimatici. Se presente in concentrazioni superiori rispetto a quelle richieste per il nutrimento delle piante può esibire tossicità sulle specie vegetali.

I meccanismi di assorbimento dello zinco alla superficie del suolo sono: reazioni di scambio cationico, legami covalenti, reazioni di idrolisi e formazione di complessi con composti organici.

L'andamento delle concentrazioni di zinco nei suoli di Bosco Negri è mostrato in Fig. 12: le concentrazioni di questo elemento negli scavi A e B sono comprese tra 80 ed 85 ppm mentre nello scavo C sono superiori e comprese tra 100 e 105 ppm. Il valore più elevato di Zn è stato misurato nello strato più superficiale dello scavo C. Complessivamente, per quanto riguarda le concentrazioni medie (Tab. 18) si sottolinea un incremento del 25% circa da Nord-Est a Sud-Ovest. Questo risultato è in relazione con la maggiore solubilità dello zinco in suoli acidi a tessitura sabbiosa pertanto, tali caratteristiche chimico-fisiche favoriscono la migrazione dello zinco nella zona sud (Tomaselli & Gentile, 1971) del contesto boschivo.

- Il selenio è un elemento molto raro in natura, nei materiali che costituiscono la crosta terrestre è presente in concentrazioni pari a circa 0,05÷0,09 ppm. Si concentra nei residui carbonatici delle rocce Calcaree e nelle rocce Fosfatiche, pertanto può contaminare il suolo in seguito all'applicazione di fer-

Materiale	Concentrazione media	Range
rocce Ignee	0,05	-
rocce Calcaree	0,08	0,1-6
Arenarie	0,05	-
suoli (valor medio)	<0,1-2	-
piante	0,1-15	>1200
legno di Angiosperme	0,029	-
legno di Gimnosperme	0,026	-

Tab. 19: Concentrazioni (ppm) di Se in alcune matrici ambientali

tilizzanti fosfatici. Le principali sorgenti naturali di selenio sono le emissioni ed i solfuri metallici associati all'attività vulcanica. In natura sono noti circa 50 minerali contenenti selenio, solitamente solfuri di metalli pesanti quali argento, rame, piombo, mercurio, nichel, ecc. Nei suoli comuni, non trattati, le concentrazioni di selenio sono comprese tra 1 e 2 ppm come si evince in Tab. 19.

Le forme del selenio nel suolo possono influenzare significativamente la mobilità e la disponibilità di questo elemento per piante ed animali. Anche il selenio è presente sia in composti inorganici che organici, la forma organica ha origine dalla parziale decomposizione di vegetali ricchi di selenio, la frazione inorganica da minerali e composti come gli ossiacidi. Le più importanti fonti antropiche di selenio sono le attività agricole, infatti essendo molto limitate le concentrazioni di questo elemento spesso

	Scavo A	Scavo B	Scavo C
Se (ppm)	2,4±0,2	2,5±0,2	2,6±0,1

Tab. 20: Concentrazione media di selenio nei tre scavi

si effettuano aggiunte al suolo o direttamente sulle foglie delle piante. I fertilizzanti comunemente utilizzati sono fosfati che raggiungono anche concentrazioni di 150 ppm di selenio. Questo elemento, importante per le specie animali, non è essenziale per la crescita delle piante ma può produrre tossicità in alcune specie se presente in concentrazioni troppo elevate (in alcuni casi anche di poco superiore a 2 ppm). La solubilità dei composti del selenio e lo stato di ossidazione sono influenzati dal pH, dal po-

	Scavo A	Scavo B	Scavo C
Ba (ppm)	336±1	315±43	415±4

Tab. 21: Concentrazione media di bario nei tre scavi

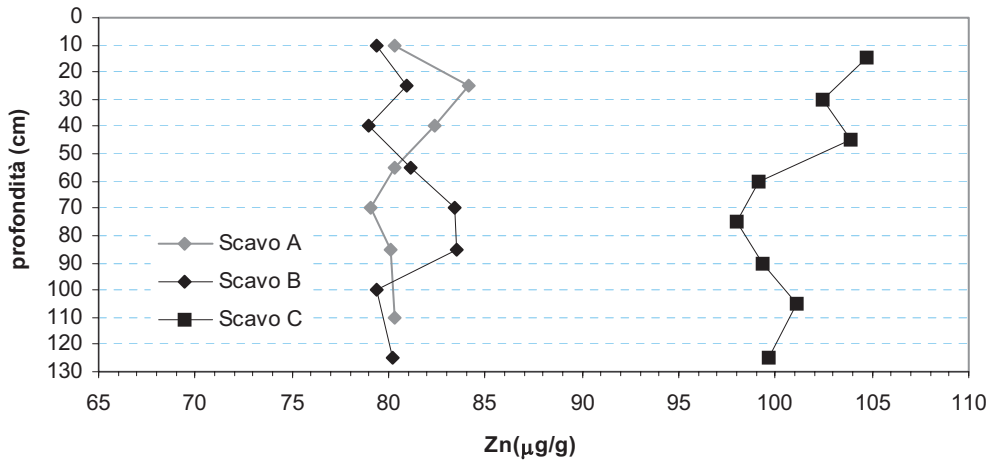


Fig. 12: Concentrazione di zinco nel profilo pedologico dei tre scavi

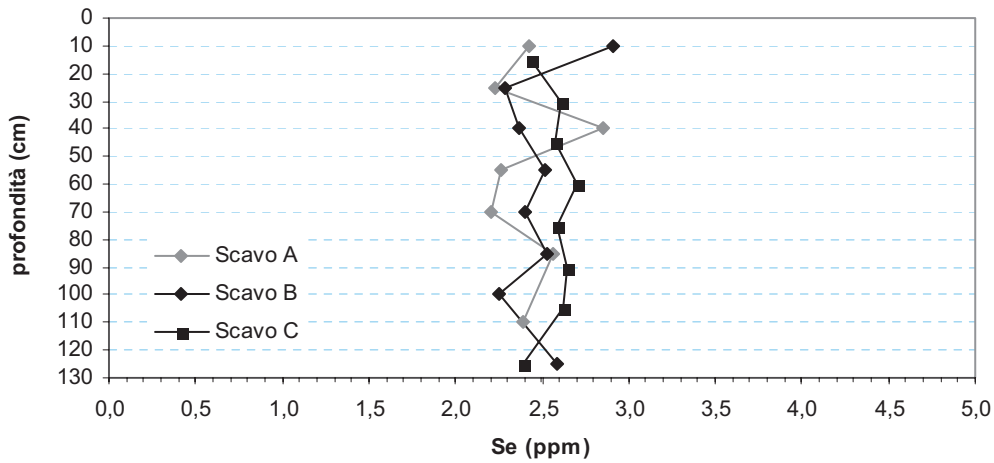


Fig. 13: Concentrazione di selenio nel profilo pedologico dei tre scavi

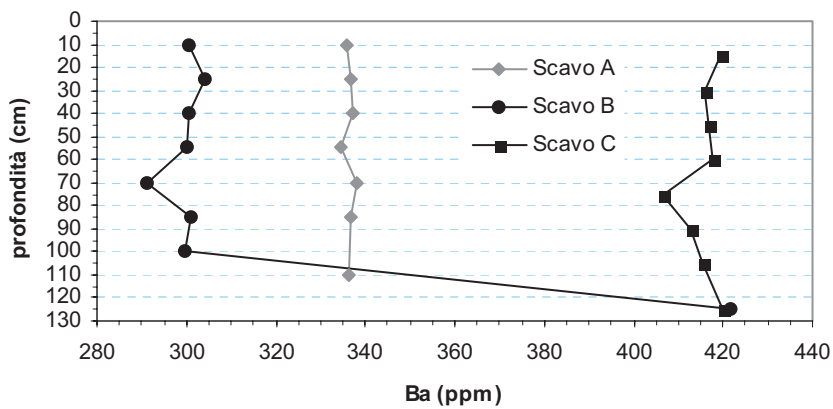


Fig. 14: Concentrazione di bario (ppm) nel profilo pedologico dei tre scavi

tenziale redox e dalla presenza di ioni interferenti.

Pertanto, i fattori che influenzano maggiormente la mobilità del selenio nel profilo pedologico del suolo sono la tipologia dei minerali costituenti la matrice, il pH (in un suolo acido o debolmente alcalino si forma un complesso del selenio con ossido ferrico altamente insolubile che rende molto bassa la sua mobilità), la tessitura del suolo e la dotazione di sostanza organica (quest'ultima ha effetti sulla stabilizzazione del selenio nel suolo).

Nei campioni di Bosco Negri (Fig. 13) non si notano differenze significative nelle concentrazioni medie (Tab. 20) a conferma di quanto riportato in letteratura per suoli acidi, le concentrazioni di Se, nel profilo pedologico dei tre scavi, sono costanti e comprese tra 2 e 3 ppm.

- Il bario appartiene al gruppo dei metalli alcalino terrosi per questo presenta la stessa geochemica di calcio e stronzio; è presente nei materiali che costituiscono la crosta terrestre in concentrazioni pari a 500 ppm. Nei suoli di Bosco Negri le concentrazioni medie variano da 300 a 400 ppm circa (Tab. 21).

L'elevata deviazione standard per lo scavo B è dovuta al fatto che la concentrazione di bario alla profondità di 125 cm (fondo dello scavo) è superiore del 40% rispetto al valore medio delle concentrazioni determinate da 10 a 100 cm di profondità, risultato confrontabile con le concentrazioni ottenute per lo scavo C. Indipendentemente dai valori delle concentrazioni, molto più elevate per lo scavo C, la distribuzione nei profili pedologici degli scavi B e C è molto simile (per entrambi valore minimo a 70÷75 cm).

In Fig. 14 si può notare l'andamento delle concentrazioni di bario nel profilo pedologico dei tre scavi; risulta evidente che le concentrazioni inferiori riguardano lo scavo centrale (ad esclusione del fondo scavo), concentrazioni intermedie, ma pressoché costanti, sono state misurate nello scavo Nord-Est mentre i valori più elevati si riferiscono alla zona Sud-Ovest.

In Fig. 15 è riportato il grafico del confronto

	Scavo A	Scavo B	Scavo C
Co (ppm)	13,2±0,2	11±1	10±1

Tab. 22: Concentrazione media di bario nei tre scavi

tra le concentrazioni di calcio e bario nei tre scavi di Bosco Negri. E' possibile notare come questi due elementi chimici siano in grado di evidenziare

differenze significative per le tre stazioni di campionamento. Il contenuto di bario si mantiene costante all'interno di ogni scavo e nell'ordine: scavo B < scavo A < scavo C. Lo scavo A è caratterizzato da un maggiore contenuto di bario rispetto allo scavo B mentre lo scavo C mostra un arricchimento in entrambi gli elementi. Il campione prelevato sul fondo dello scavo B presenta una concentrazione di calcio costante ma un contenuto di bario circa uguale a quello dello scavo C.

- Il cobalto è un metallo di transizione che dal punto di vista geochimico ha caratteristiche simili al nichel. E' presente in differenti minerali, soprattutto in forma di solfuro, associato ad Ag, Ni, Pb, Cu e Fe. Nel suolo è presente in concentrazioni variabili, da poche parti per milione a circa 30 ppm. La capacità di assorbimento del cobalto da parte del suolo dipende dalla quantità presente.

L'andamento delle concentrazioni di Co alle diverse profondità nei tre scavi, è mostrato in Fig. 16; le differenze più significative si hanno negli scavi B e C mentre lo scavo A mostra un andamento più lineare e concentrazioni più elevate. Le concentrazioni medie nelle tre stazioni di campionamento diminuiscono da Nord-Est a Sud-Ovest (Tab. 22).

Interessante è il grafico del confronto tra le concentrazioni di cobalto e nichel nei tre scavi; per questo elemento tutte le concentrazioni sono comprese tra 25 e 30 ppm, per il cobalto si nota una buona separazione per lo scavo A; nel quale le concentrazioni sono superiori e comprese tra 13 e 14 ppm. All'interno di questo gruppo si colloca il campione più superficiale dello scavo B mentre tutti gli altri campioni mostrano concentrazioni inferiori. Per quanto riguarda lo scavo C si può notare un aumento delle concentrazioni all'aumentare della profondità: inferiore a 10 ppm da 15 a 45 cm, tra 10 e 11 ppm da 60 a 75 cm e superiore ad 11 da 90 a 105 cm.

Negli istogrammi di Fig. 18 sono riportati gli andamenti delle concentrazioni medie degli elementi in tracce nel complesso boschivo. L'arsenico aumenta da nord a sud, cromo, zinco e selenio sono pressoché costanti da nord al centro ed in aumento nello scavo sud mentre cobalto e antimonio diminuiscono da nord a sud.

### 2.2.3. Elementi delle terre rare

La presenza degli elementi delle terre rare (da lantanio a lutezio) nell'ambiente può comportare problemi qualora il loro contenuto naturale sia modificato dalle attività industriali e agricole (Stangeeva, 2005).

L'assorbimento e la migrazione di questi elementi nella matrice del suolo è influenzata da



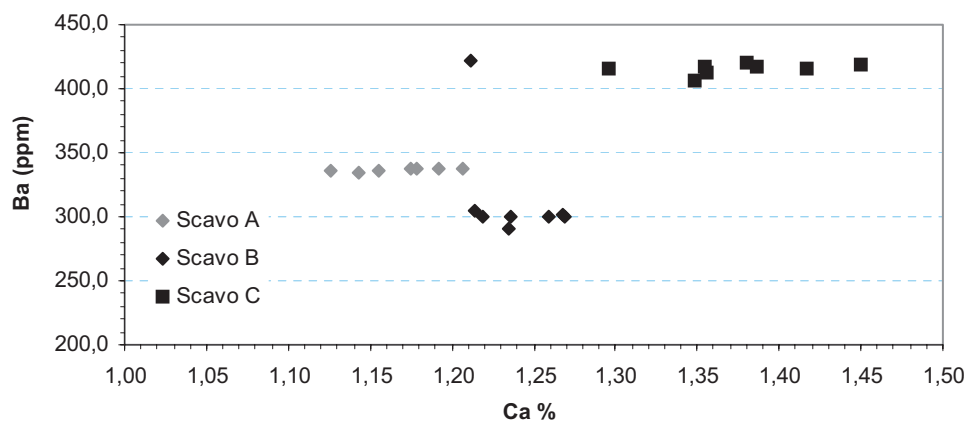


Fig. 15: Confronto tra le concentrazioni di bario e calcio nei tre scavi

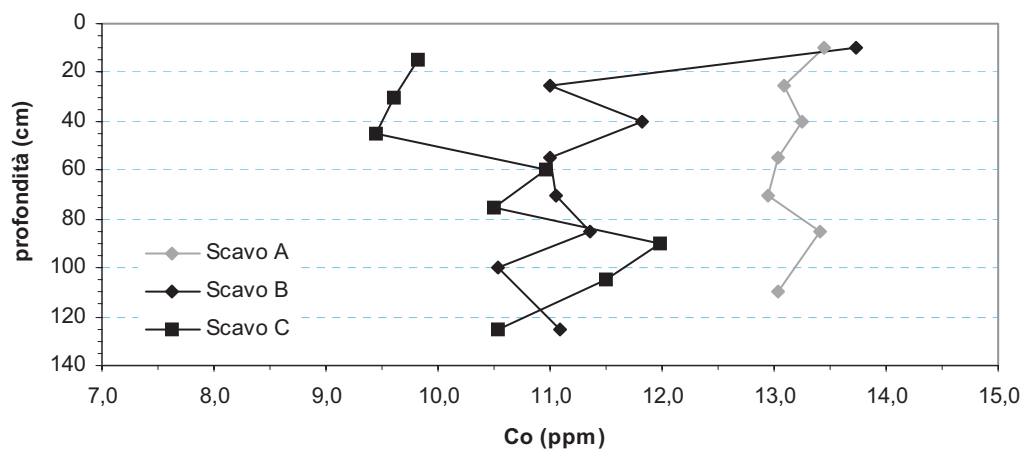


Fig. 16: Concentrazione di cobalto (ppm) nel profilo pedologico dei tre scavi

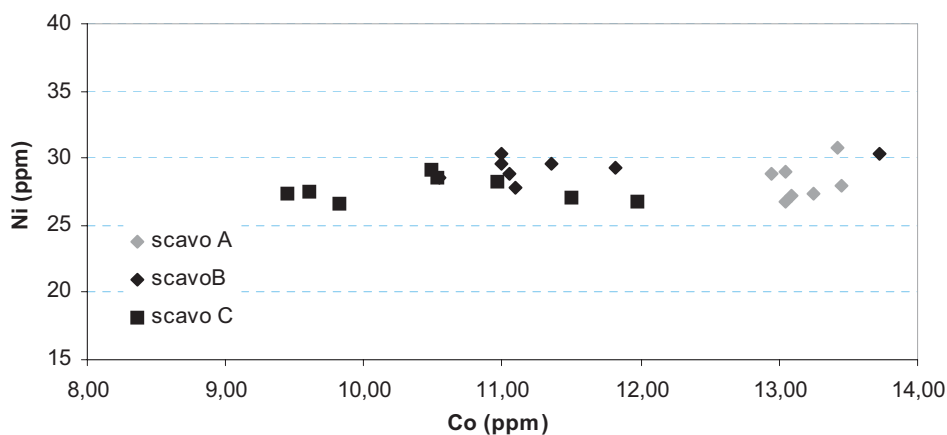


Fig. 17: Confronto tra le concentrazioni di cobalto e nichel nei tre scavi

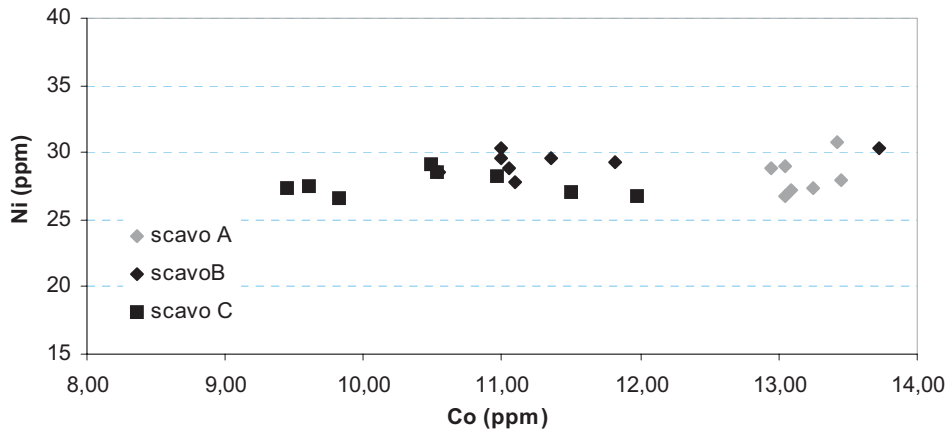


Fig. 17: Confronto tra le concentrazioni di cobalto e nichel nei tre scavi

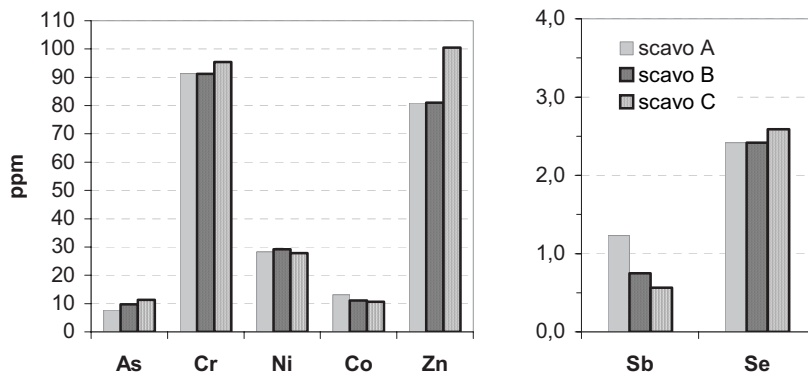


Fig. 18: Andamento delle concentrazioni medie degli elementi in tracce nei tre scavi

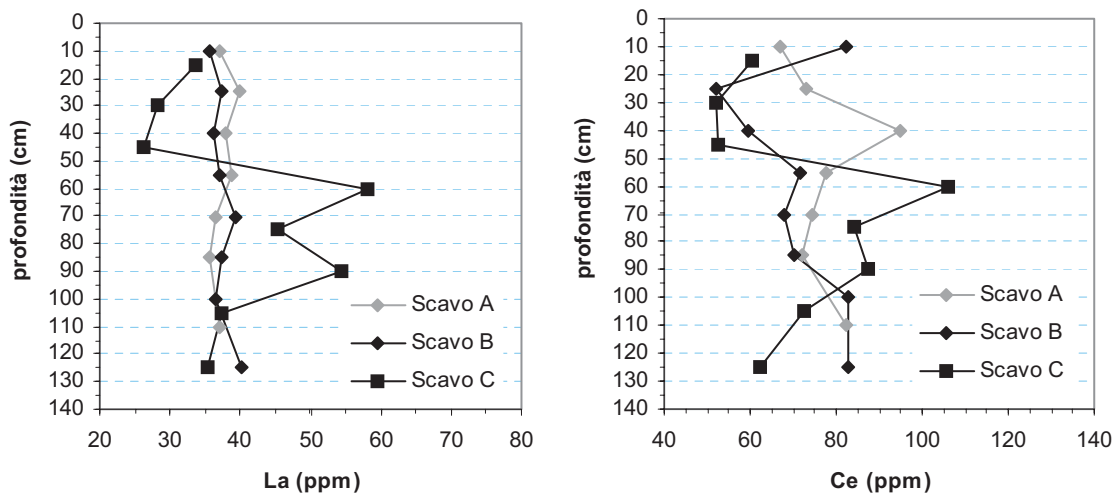


Fig. 19: Concentrazioni di lantanio e cerio nei tre scavi

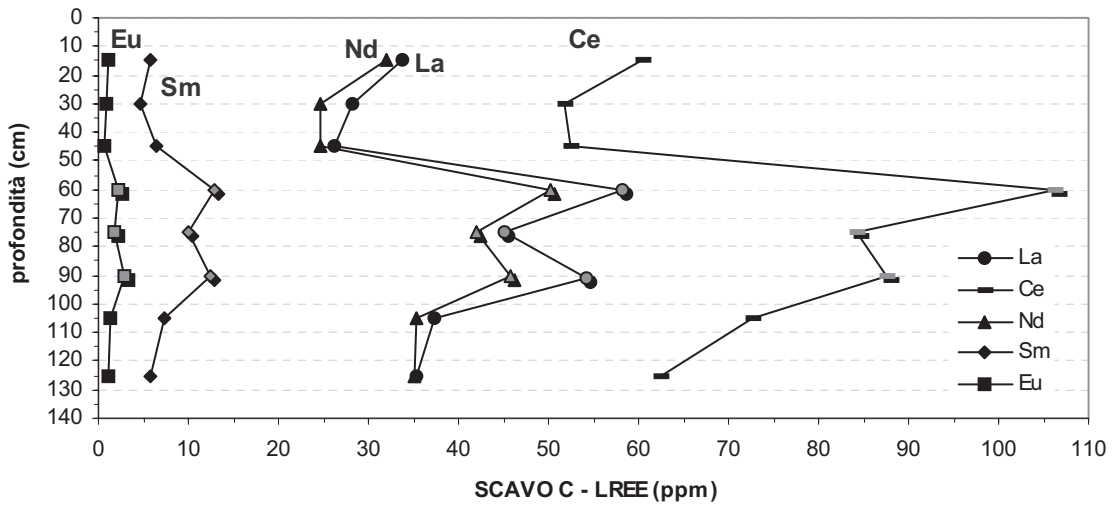


Fig. 20: Andamento delle terre rare leggere nello scavo C

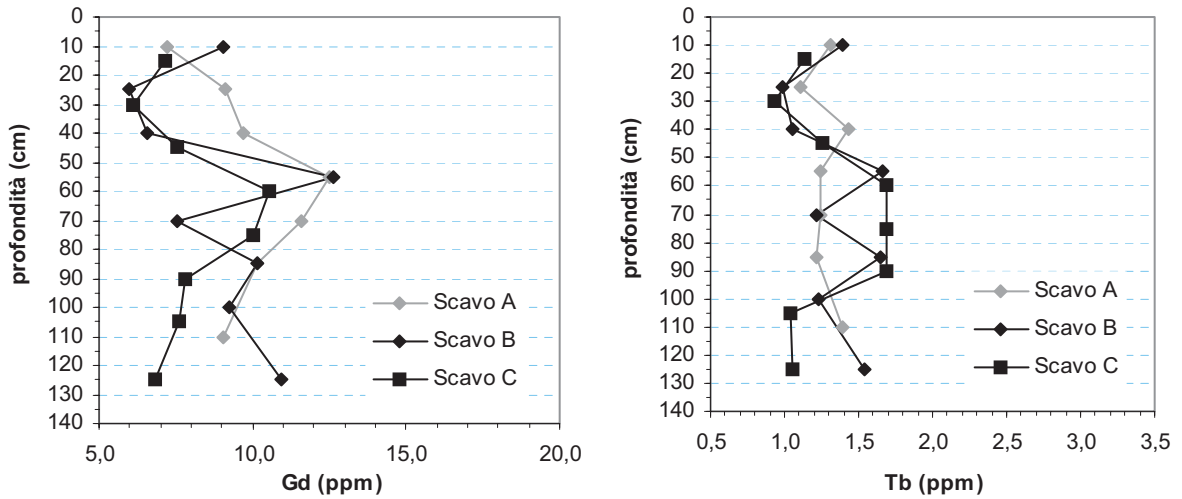


Fig. 21: Concentrazioni di gadolinio e terbio nei tre scavi

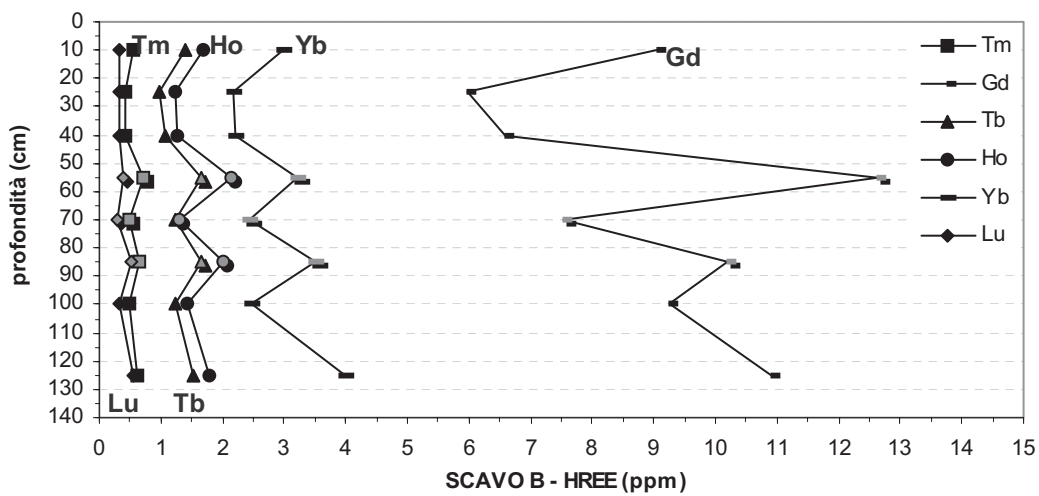


Fig. 22: Andamento delle concentrazioni delle terre rare pesanti nello scavo B

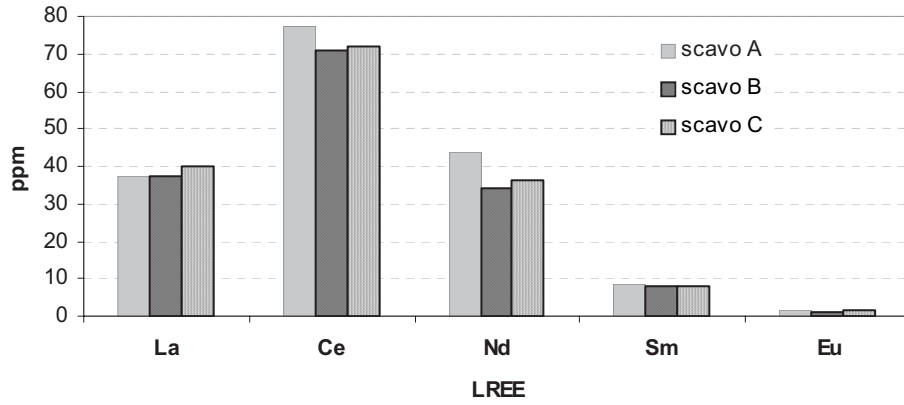


Fig. 23: Andamento delle concentrazioni medie delle terre rare leggere nei tre scavi

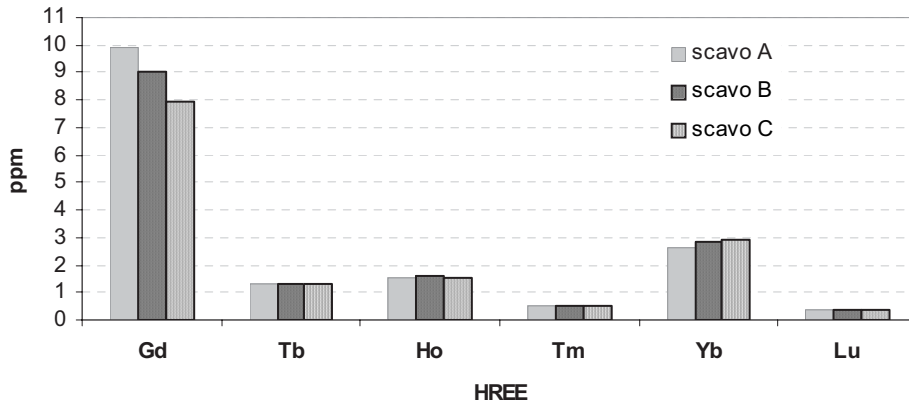


Fig. 24: Andamento delle concentrazioni medie delle terre rare pesanti nei tre scavi

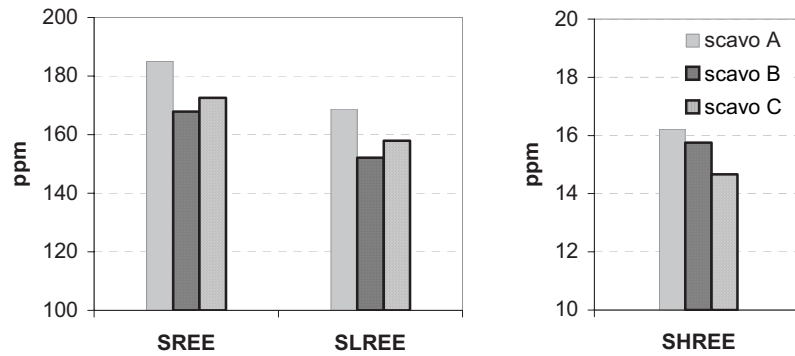


Fig. 25: Andamento delle sommatorie delle concentrazioni degli elementi delle terre rare

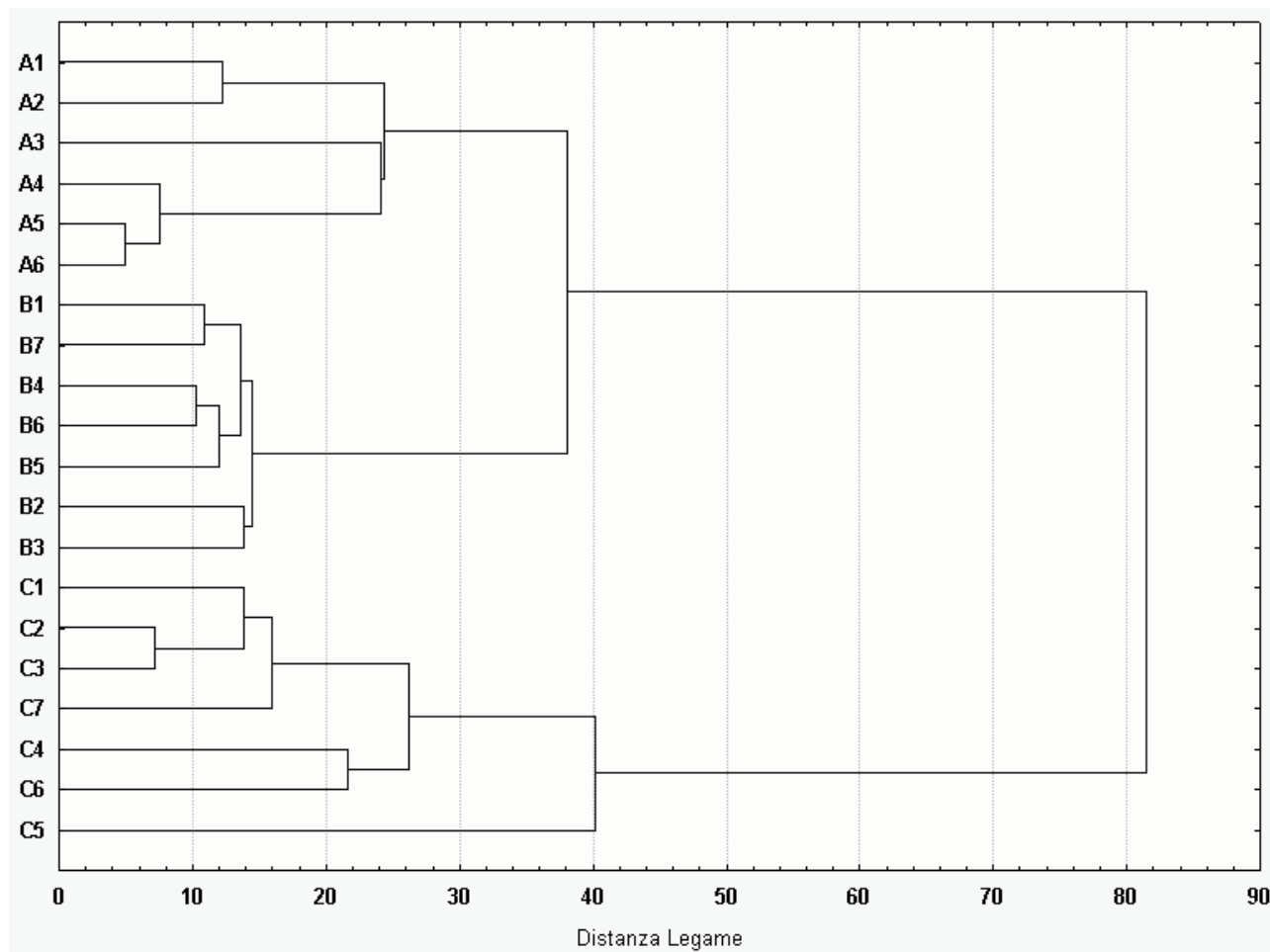


Fig. 26: Analisi dei gruppi per il confronto delle tre stazioni di campionamento

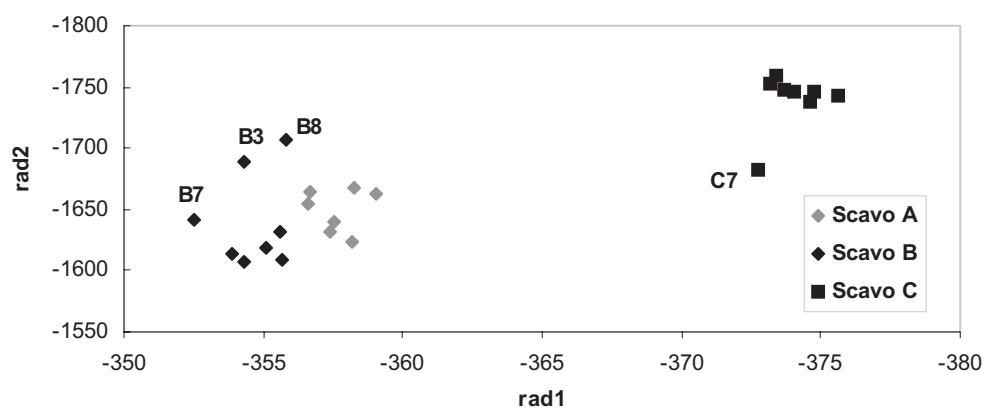


Fig. 27: Andamento delle funzioni canoniche per le tre stazioni di campionamento

proprietà chimico-fisiche quali il pH, la capacità di scambio cationico, la quantità di sostanza organica, ecc. Come già evidenziato per gli elementi in tracce, variazioni nella concentrazione possono comportare effetti tossici sulle specie vegetali.

In Fig. 19 si mostra l'andamento di alcuni elementi delle terre rare leggere (LREE) nel profilo pedologico dei tre scavi. Tutti gli elementi delle LREE (da La a Eu) mostrano andamento caratteristico nello scavo C (Fig. 20): un aumento delle concentrazioni da 45 a 60 cm di profondità, una diminuzione da 60 a 75 cm, un aumento da 75 a 90 cm ed infine una diminuzione da 90 al fondo scavo. Per alcuni elementi delle LREE (lantano, cerio e neodimio), lungo il profilo pedologico, si osservano variazioni di concentrazione sino al 50%, (cerio: da

portati gli andamenti delle sommatorie delle concentrazioni di tutti gli elementi delle terre rare ( $\Sigma$ REE), delle terre rare leggere ( $\Sigma$ LREE) e delle terre rare pesanti ( $\Sigma$ HREE) che permettono una valutazione complessiva della distribuzione di questi elementi nel suolo.

La sommatoria totale e la sommatoria delle terre rare leggere mostrano andamento analogo: superiore nello scavo A, in progressiva diminuzione verso sud e complessivamente inferiore nella zona centrale (scavo B), rispetto agli scavi Nord-Est e Sud-Ovest. Per le HREE si osserva una diminuzione progressiva da Nord-Est a Sud-Ovest.

### 3. Analisi statistica multivariata

Per questo tipo d'indagine sono state utiliz-

Elemento	Scavo con concentrazione media maggiore	Distribuzione e concentrazione nel profilo dei tre scavi
Fe	Scavo A - zona Nord-Est	A - lineare: circa 3,2% B - lineare: circa 2,2% C - variabile: da 3 a 2,2%
Ca	Scavo C - zona Sud-Ovest	A - lineare: circa 1,2% B - lineare: circa 1,2% C - decrescente sino a 105 cm di profondità: circa 1,4%
Na	Scavo C - zona Sud-Ovest	A - lineare: circa 1,7% B - lineare: circa 1,7% C - lineare: circa 2,1%
K	Scavo C - zona Sud-Ovest	A - decrescente sino a 55 cm di profondità: circa 2,1% B - variabile: da 1,8 a 2,1% C - variabile: da 1,8 a 2,3%

Tab. 23: Schema riassuntivo per alcuni elementi maggiori

~ 50 ppm a 45 cm di profondità a ~ 100 ppm a 105 cm). In Fig. 21 si riportano i grafici di alcuni elementi delle terre rare pesanti (HREE) nei tre scavi.

In Fig. 22 è riportato l'andamento delle HREE (da gadolinio a lutezio) nello scavo B. Le concentrazioni di questi elementi mostrano andamento analogo a quanto evidenziato per le LREE nello scavo C: un aumento da 40 a 55 cm di profondità, una diminuzione da 55 a 70 cm ed un aumento da 70 ad 85 cm.

Riassumendo, da 45 a 105 cm di profondità nei suoli dello scavo localizzato a Sud-Ovest si può osservare un andamento caratteristico per gli elementi delle terre rare leggere, che risulta uguale all'andamento di tutti gli elementi delle terre rare pesanti da 40 a 100 cm di profondità, nello scavo realizzato nella parte centrale del Bosco. Le Fig. 23 e 24 mostrano l'andamento delle concentrazioni medie di tutti gli elementi delle terre rare nei tre scavi.

Nel grafico ad istogramma di Fig. 25 sono ri-

zate l'Analisi dei Gruppi e l'Analisi Discriminante eseguita utilizzando, come variabili, tutti gli elementi determinati mediante INAA e le principali caratteristiche chimico-fisiche determinate nella prima parte del presente lavoro (Giordani et al., 2007).

Queste indagini statistiche sono state condotte allo scopo di effettuare un confronto tra le matrici del suolo prelevate nelle tre stazioni di campionamento. In Fig. 26 si mostra il grafico dell'Analisi dei Gruppi eseguito utilizzando come variabili tutte le concentrazioni degli elementi determinati mediante Analisi per Attivazione Neutronica (maggiori ed in tracce).

Tale indagine mostra una maggiore similitudine tra lo scavo nord e quello centrale, rispetto allo scavo sud, analogia che si potrebbe ricondurre alla medesima copertura vegetale per gli scavi A e B (Pioppeto) rispetto allo scavo sud (Querceto misto) (Tomaselli & Gentile, 1971).

Il grafico in Fig. 27 conferma, grazie all'analisi della correlazione canonica, la maggiore simili-

Elemento	Scavo con concentrazione media maggiore	Distribuzione e concentrazione nel profilo dei tre scavi
<b>As</b>	Scavo C - zona Sud-Ovest	A - lineare: circa 7,5 ppm B - decrescente sino a 85 cm di profondità: circa 10 ppm C - decrescente sino a 90 cm di profondità: da 10 a 13 ppm
<b>Sb</b>	Scavo A - zona Nord-Est	A - lineare: circa 1,2 ppm B - lineare: circa 0,8 ppm C - lineare: circa 0,6 ppm
<b>Cr</b>	Scavo C - zona Sud-Ovest	A - variabile: da 90,5 a 92 ppm B - variabile: da 89,5 a 94 ppm C - variabile: da 92,5 a 97 ppm
<b>Ni</b>	Scavo B - zona centrale	A - variabile: da 26 a 31 ppm B - variabile: da 26 a 31 ppm C - variabile: da 26 a 31 ppm
<b>Zn</b>	Scavo C - zona Sud-Ovest	A - variabile: da 80 ad 85 ppm B - variabile: da 80 ad 85 ppm C - decrescente sino a 75 cm di profondità: da 105 a 97 ppm
<b>Se</b>	Scavo C - zona Sud-Ovest	A - lineare: circa 2,5 ppm B - lineare: circa 2,5 ppm C - lineare: circa 2,5 ppm
<b>Ba</b>	Scavo C - zona Sud-Ovest	A - lineare: circa 335 ppm B - lineare: circa 300 ppm (fondo scavo in media con scavo C) C - lineare: circa 420 ppm
<b>Co</b>	Scavo A - zona Nord-Est	A - lineare: circa 13 ppm B - variabile: da 14 a 10,5 ppm C - variabile: da 9,5 a 12 ppm

Tab. 24: Schema riassuntivo per alcuni elementi in tracce

tudine per gli scavi A e B rispetto allo scavo C. Tale indagine statistica è stata condotta utilizzando come variabili gli elementi determinati mediante INAA ed alcuni parametri chimico-fisici come umidità, pH in soluzione acquosa, capacità di scambio cationico, quantità di sostanza organica ed argilla. Per alcuni campioni dello scavo B (B3 prelevato a 40 cm, B7 a 100 e B8 coincidente con il fondo dello scavo) e per il campione C7, prelevato nello scavo sud a 105 cm di profondità, si osserva una maggiore distanza rispetto al gruppo principale costituito dagli altri campioni.

#### 4. Conclusioni

Nelle Tab. 23 e 24 sono riportati gli andamenti complessivi degli elementi maggiori, ed in tracce, nel contesto boschivo, le concentrazioni determinate mediante Analisi per Attivazione Neutronica Strumentale, la loro distribuzione negli scavi e le zone d'arricchimento (concentrazione media maggiore).

Ad eccezione di ferro, antimonio, nichel e cobalto, tutti gli elementi maggiori ed in tracce mostrano un arricchimento nella zona Sud-Ovest con migrazione, prevalentemente orizzontale, indotta da

fenomeni di trasporto da parte delle acque del fiume Ticino e del canale Mangialochino. In particolare, è interessante notare gli arricchimenti di zinco (negli orizzonti superficiali) ed arsenico nella zona depressa adiacente al canale, localizzata nell'area sud del contesto boschivo, non imputabili ad azione antropica ma, al progressivo accumulo indotto dai fenomeni di inondazione nei periodi di piena del fiume.

Il nichel presenta un andamento caratteristico con arricchimento nella zona centrale (scavo B) e concentrazione costante, nei tre scavi, alla profondità di 70 cm.

Per quanto riguarda le concentrazioni degli elementi delle terre rare, caratteristici per ogni suolo, si può osservare, complessivamente, una diminuzione delle concentrazioni da nord a sud con il maggiore impoverimento in terre rare leggere nello scavo centrale ed andamento caratteristico nello scavo C mentre per le terre rare pesanti l'impoverimento risulta progressivo da nord a sud, con andamento caratteristico per questi elementi nello scavo B.

L'analisi statistica dei gruppi, eseguita utilizzando le concentrazioni di tutti gli elementi determinati mediante INAA, ha evidenziato una maggiore similitudine tra i suoli campionati nello scavo localizzato a Nord-Est e quello centrale rispetto a quelli

prelevati nella zona Sud-Ovest. Per quanto riguarda la composizione elementale, si osserva un maggiore grado di similarità per i suoli che presentano la medesima copertura vegetale (aree di campionamento Nord-Est e centrale).

Anche l'analisi delle funzioni canoniche, condotta utilizzando quali variabili tutte le concentrazioni degli elementi determinati mediante INAA ed alcune caratteristiche chimico-fisiche (umidità, pH in soluzione acquosa, capacità di scambio cationico, quantità di sostanza organica ed argilla), ha

evidenziato una maggiore similarità per i suoli prelevati negli scavi A e B (zona Nord-Est e centrale) rispetto allo scavo C (zona Sud-Ovest).

Infine, il presente lavoro ha evidenziato che nei campioni di suolo prelevati nel giugno 2005, nell'area della Riserva Naturale Integrale Bosco Negri, non risultano rilevanti contributi antropici associati a diserbanti, erbicidi o altri prodotti utilizzati in agricoltura (As, Zn, ecc.) né alle ricadute al suolo di particolato atmosferico da associare agli scarichi industriali (Ni, Cr, Co, ecc.).

#### Finanziamento

Il presente lavoro è stato realizzato su finanziamento del Ministero per l'Ambiente e la Tutela del Territorio

#### Bibliografia

- ADRIANO D.C., 1986, *Trace elements in the terrestrial environment*, 46-69, Springer-Verlag
- ADRIANO D.C., 1986, *Trace elements in the terrestrial environment*, 470-472, Springer-Verlag
- DE MATOS A.T., FONTES M.P.F., DA COSTA L.M., MARTINEZ M.A., 2001, *Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils*, Environmental Pollution 111: 429-435
- GENOVA N., MELONI S., ODDONE M., 1997, *Intern. Symp. In Nuclear and related techniques in Agriculture, Industry, Health and Environment*, Havana (Cuba)
- GIORDANI L., MELONI S., ODDONE M., 2007, *Presenza di radionuclidi naturali e artificiali nell'area Bosco Negri: 1 - caratteristiche chimico-fisiche del suolo*, Archivio Geobotanico, 10(1-2): 31-46
- GLASCOCK M.D., ANDERSON M.P., 1993, *Geological reference materials for standardization and quality assurance of instrumental neutron activation analysis*, Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 174: 229-242
- NAKAMARU Y., TAGAMI K., UCHIDA S., 2006, *Antimony mobility in Japanese agricultural soils and the factors affecting antimony sorption behavior*, Environmental Pollution, 141: 321-326
- NBS (NATIONAL BUREAU OF STANDARD), 1987, *Certificate of Analysis SRM 679 Red Brick Clay*, Gaithersburg, Md, USA
- NIST (NATIONAL INSTITUTE FOR SCIENCE AND TECHNOLOGY), 1979, *Certificate of Analysis SRM 1633a Coal Fly Ash*, Gaithersburg, Md, USA
- NIST (NATIONAL INSTITUTE FOR SCIENCE AND TECHNOLOGY), 1993, *Certificate of Analysis SRM 278 Obsidian Rock*, Gaithersburg, Md, USA
- SHTANGEEVA I., 2005, *Trace and ultratrace elements in plants and soil*, 249-285, Witpress
- SHTANGEEVA I., 2005, *Trace and ultratrace elements in plants and soil*, 323-348, Witpress
- TOMASELLI R., GENTILE S., 1971, *La riserva naturale integrale "Bosco Siro Negri" dell'Università di Pavia*, Atti Ist. Bot. Lab. Critt. Univ., Pavia, ser. 6, Vol.VII : 41-70
- ZORNOZA P., ROBLES S., MARTIN N., 1999, *Alleviation of nickel toxicity by ammonium supply to sunflower plants*, Plant and soil, 208: 221-226