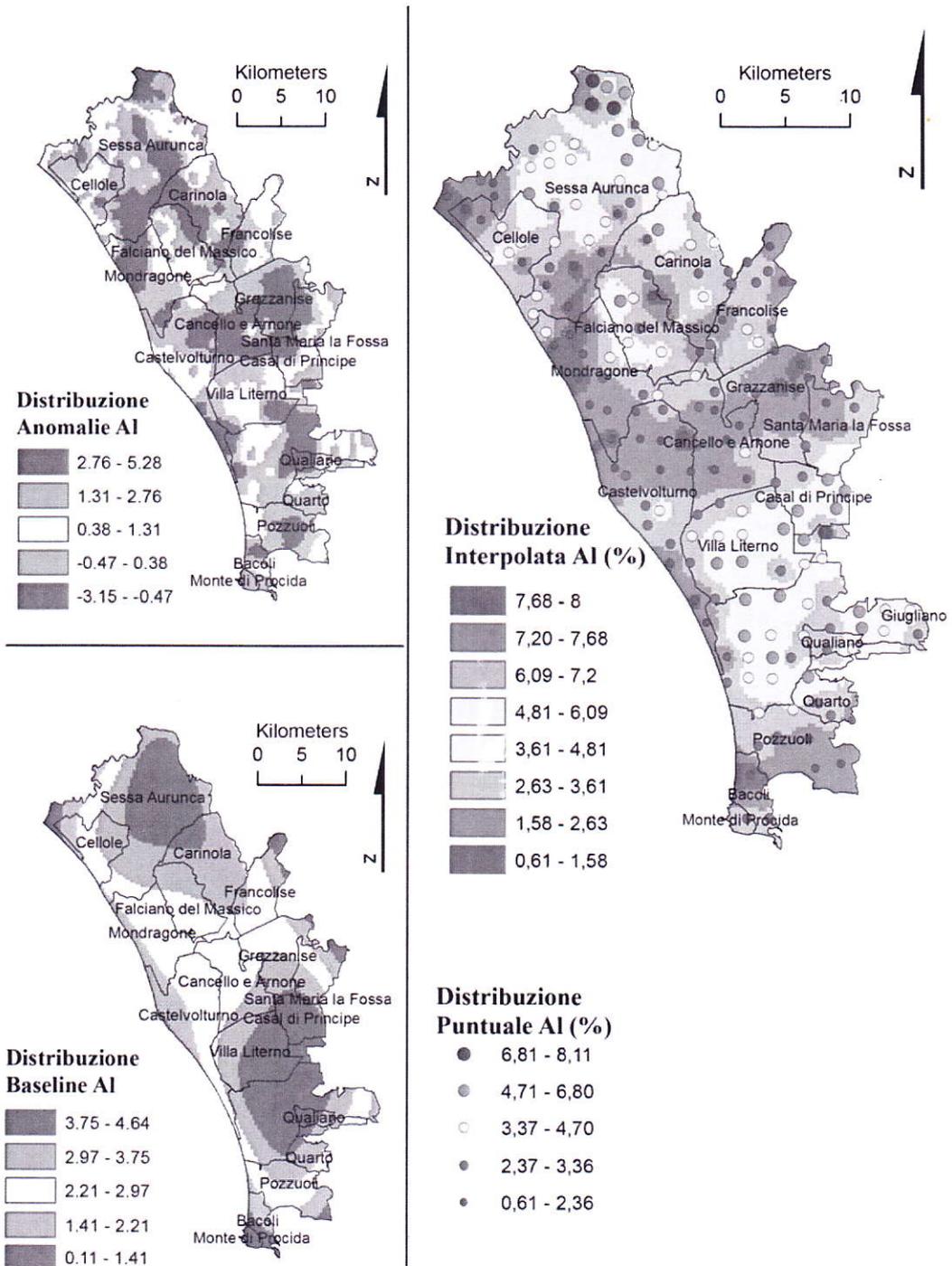
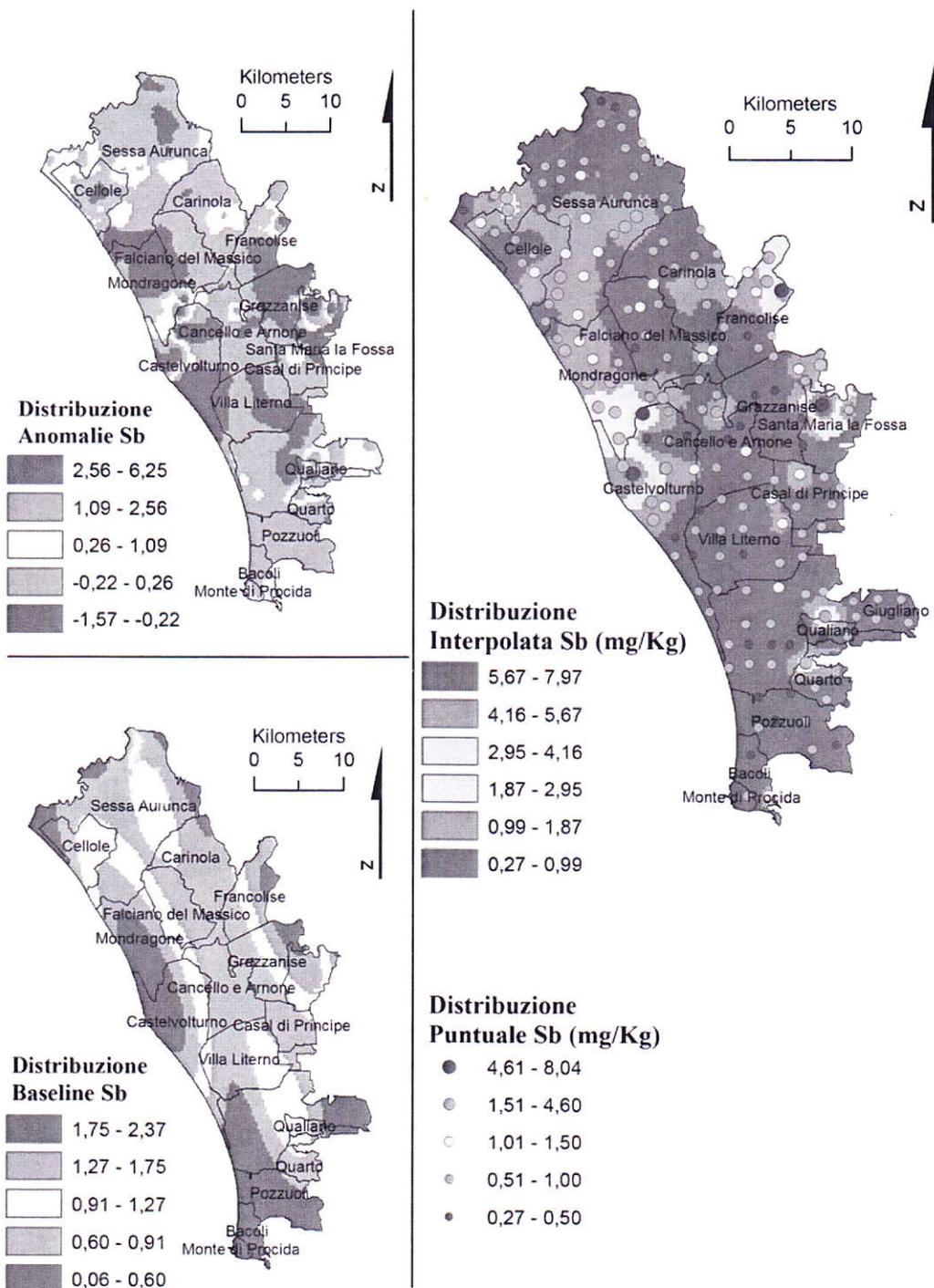


# Alluminio (Al)



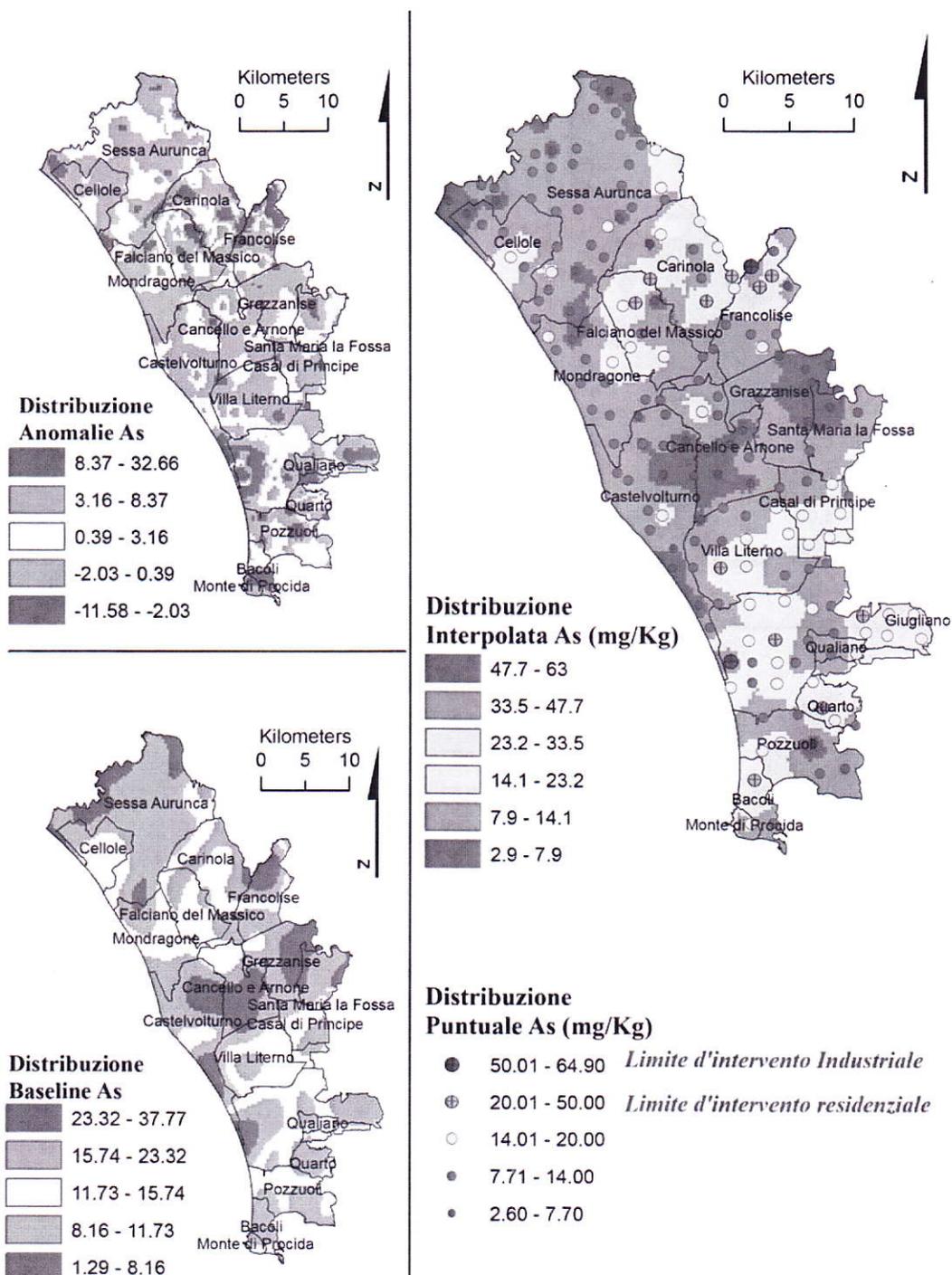
TAV 7.1

# Antimonio (Sb)



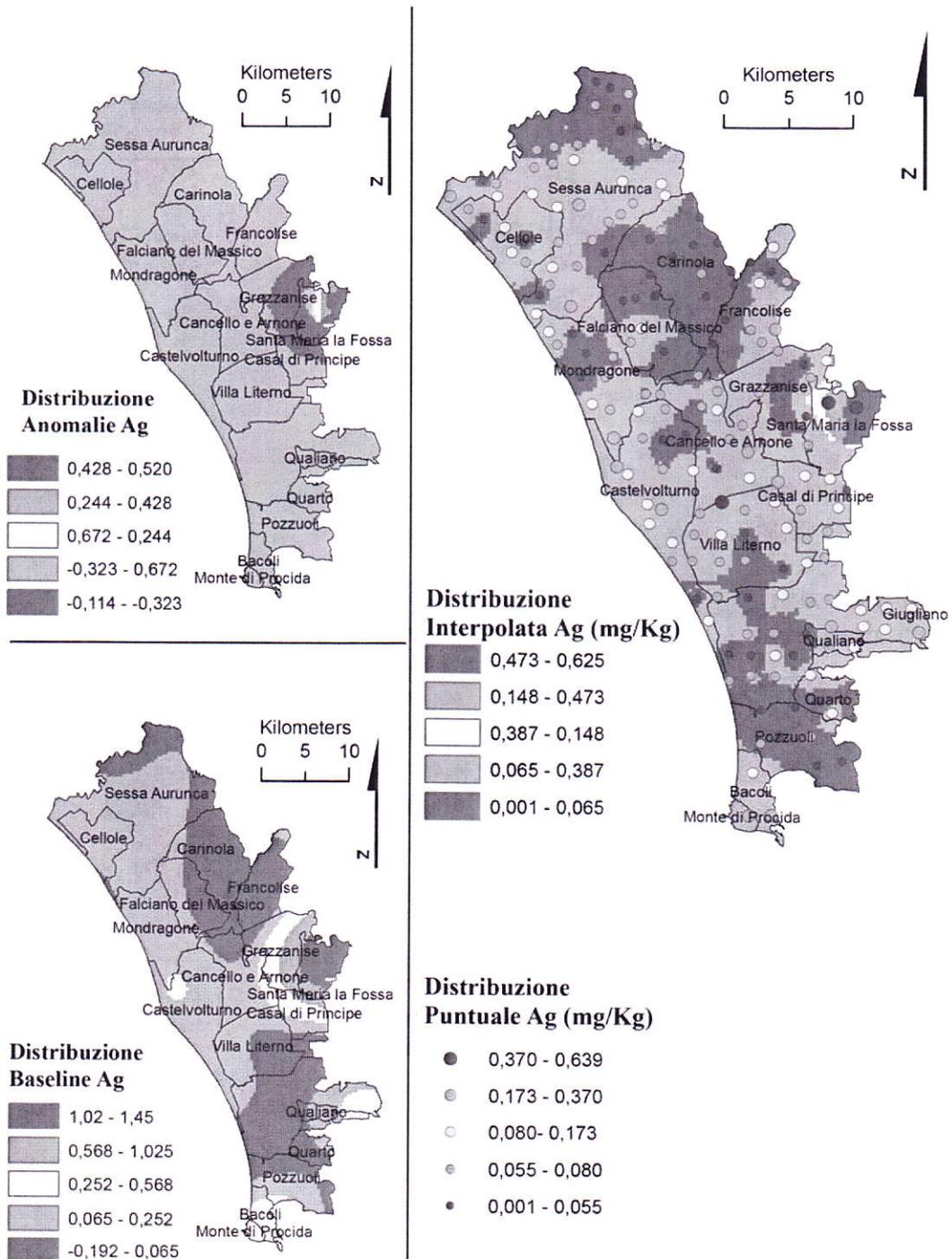
TAV 7.2

# Arsenico (As)



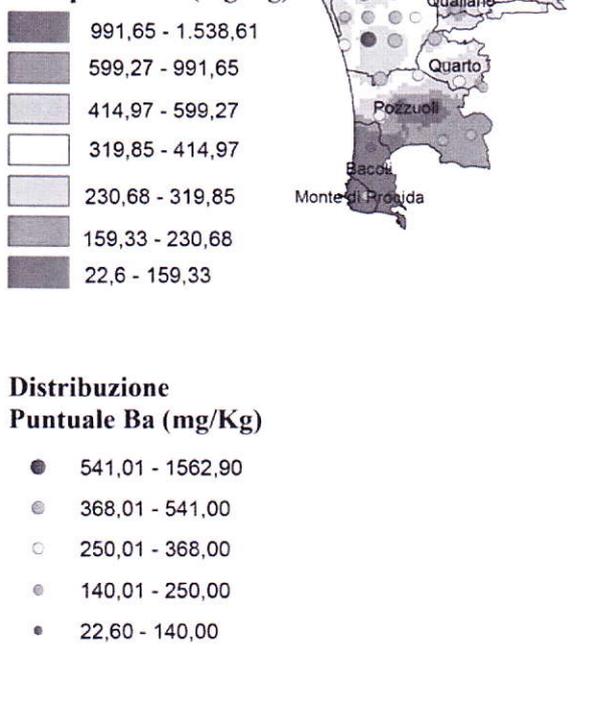
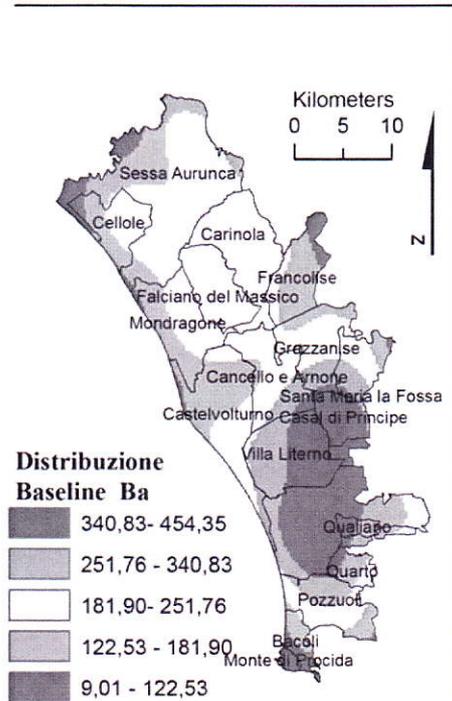
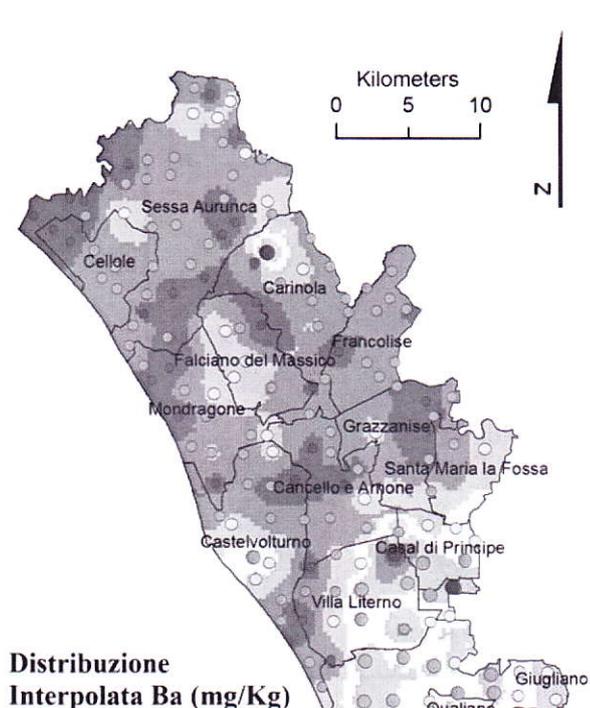
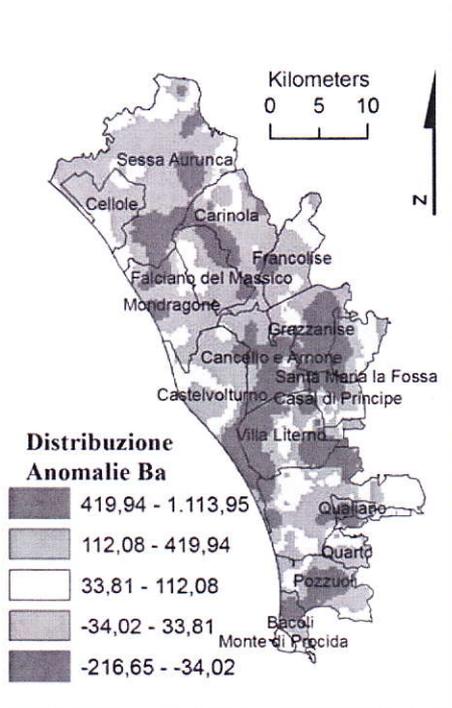
TAV7.3

# Argento (Ag)

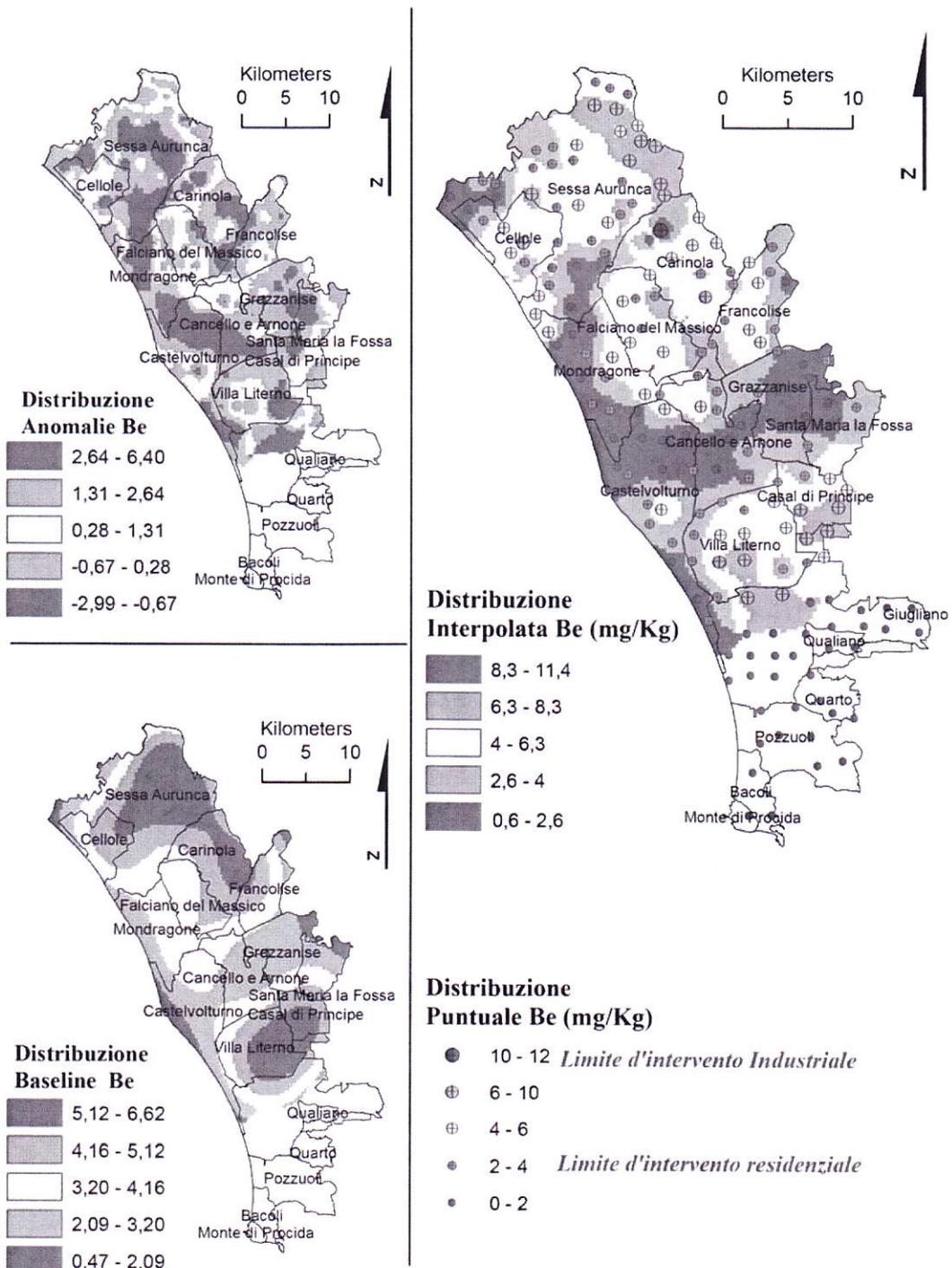


TAV7.4

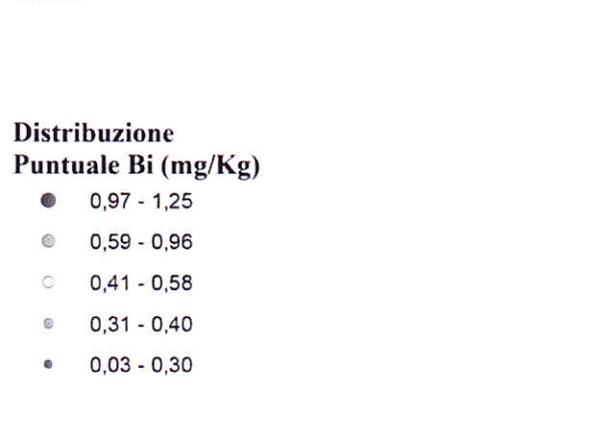
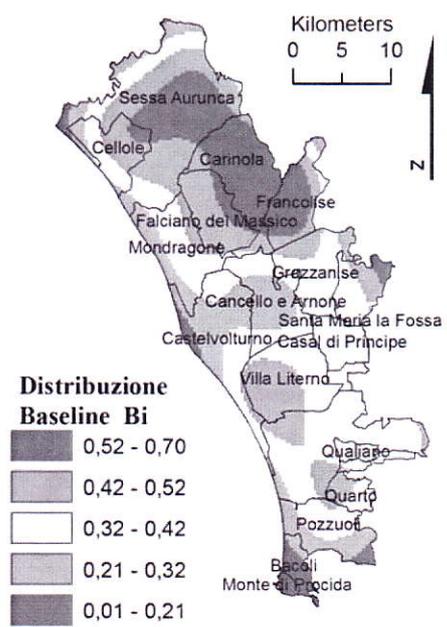
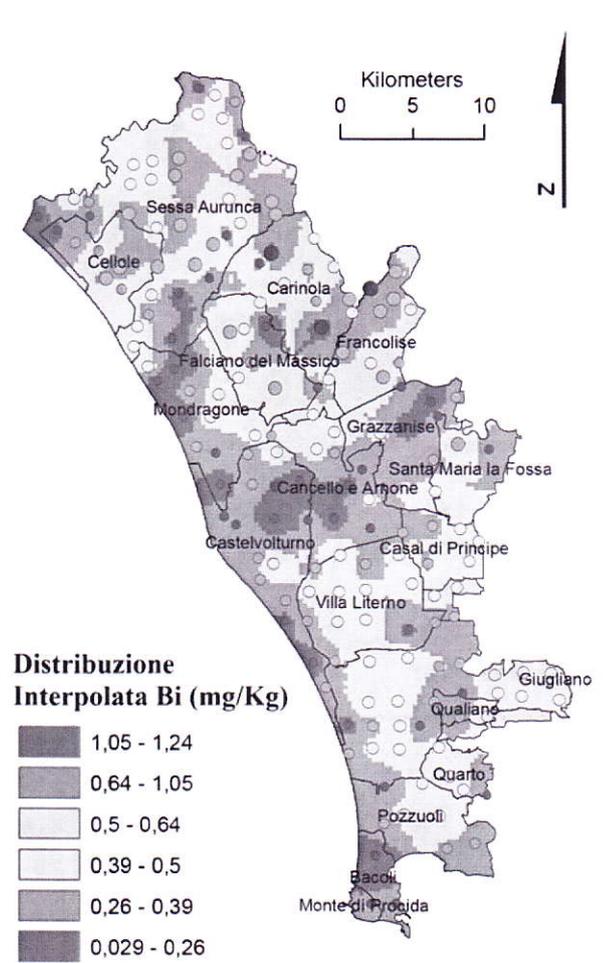
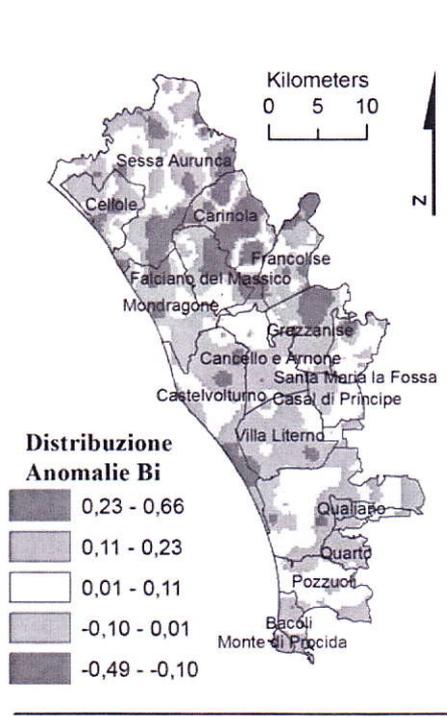
# Bario (Ba)



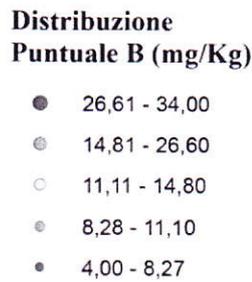
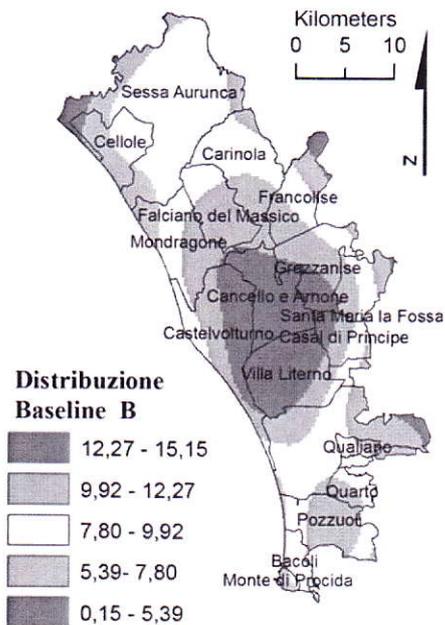
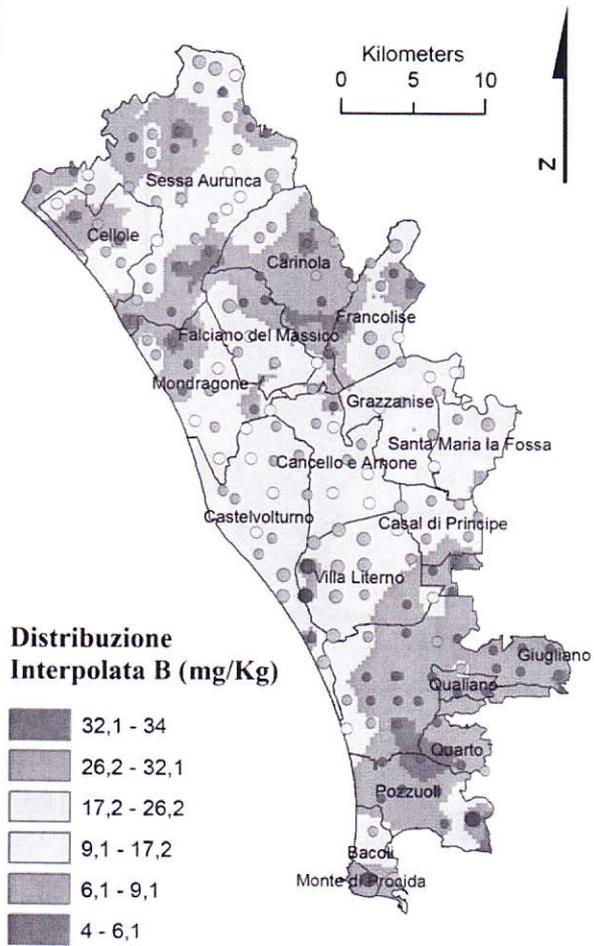
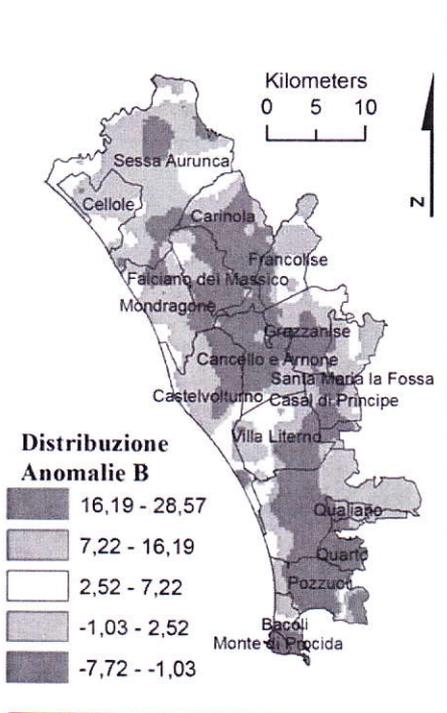
# Berillio (Be)



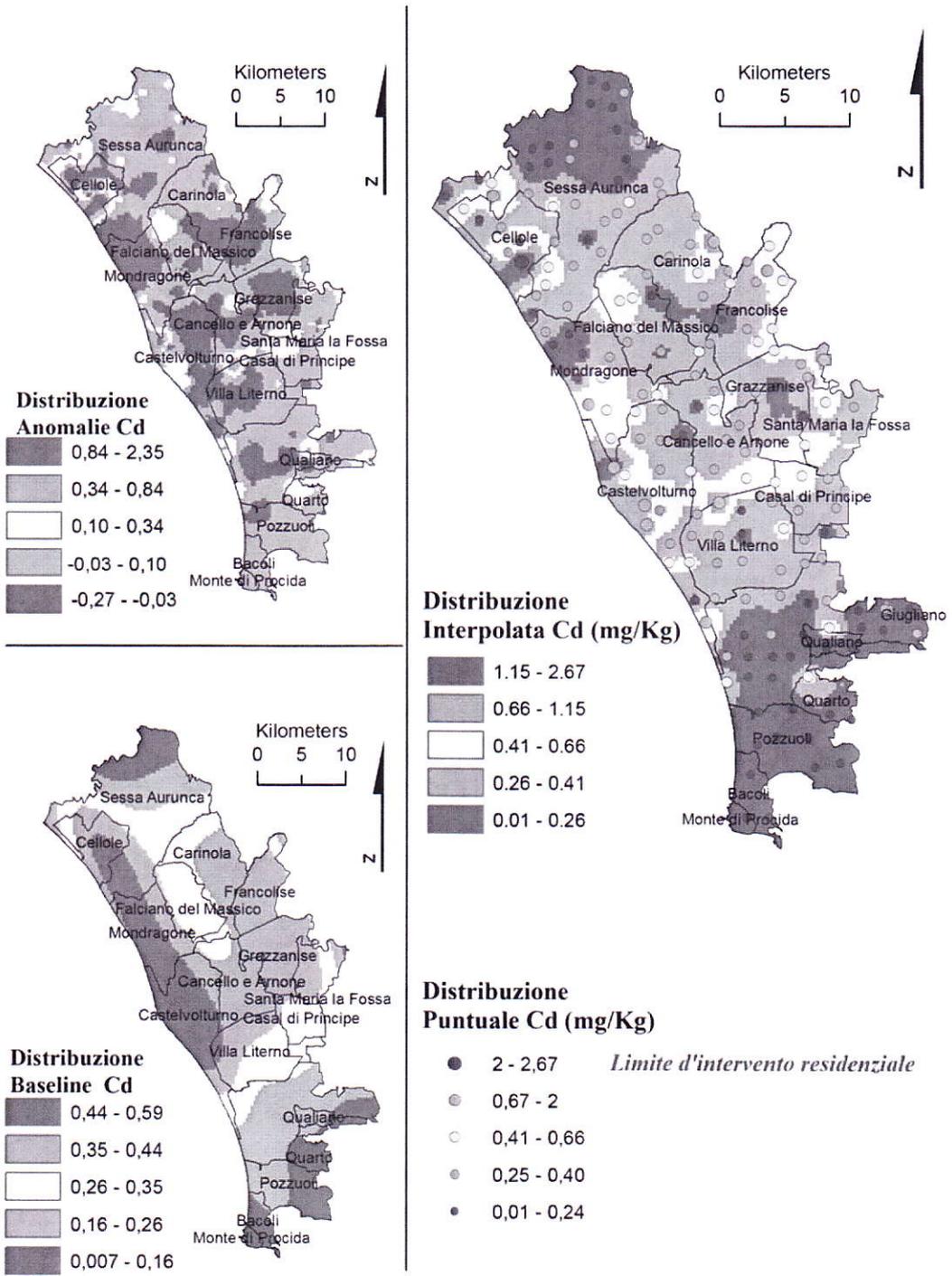
# Bismuto (Bi)



# Boro (B)

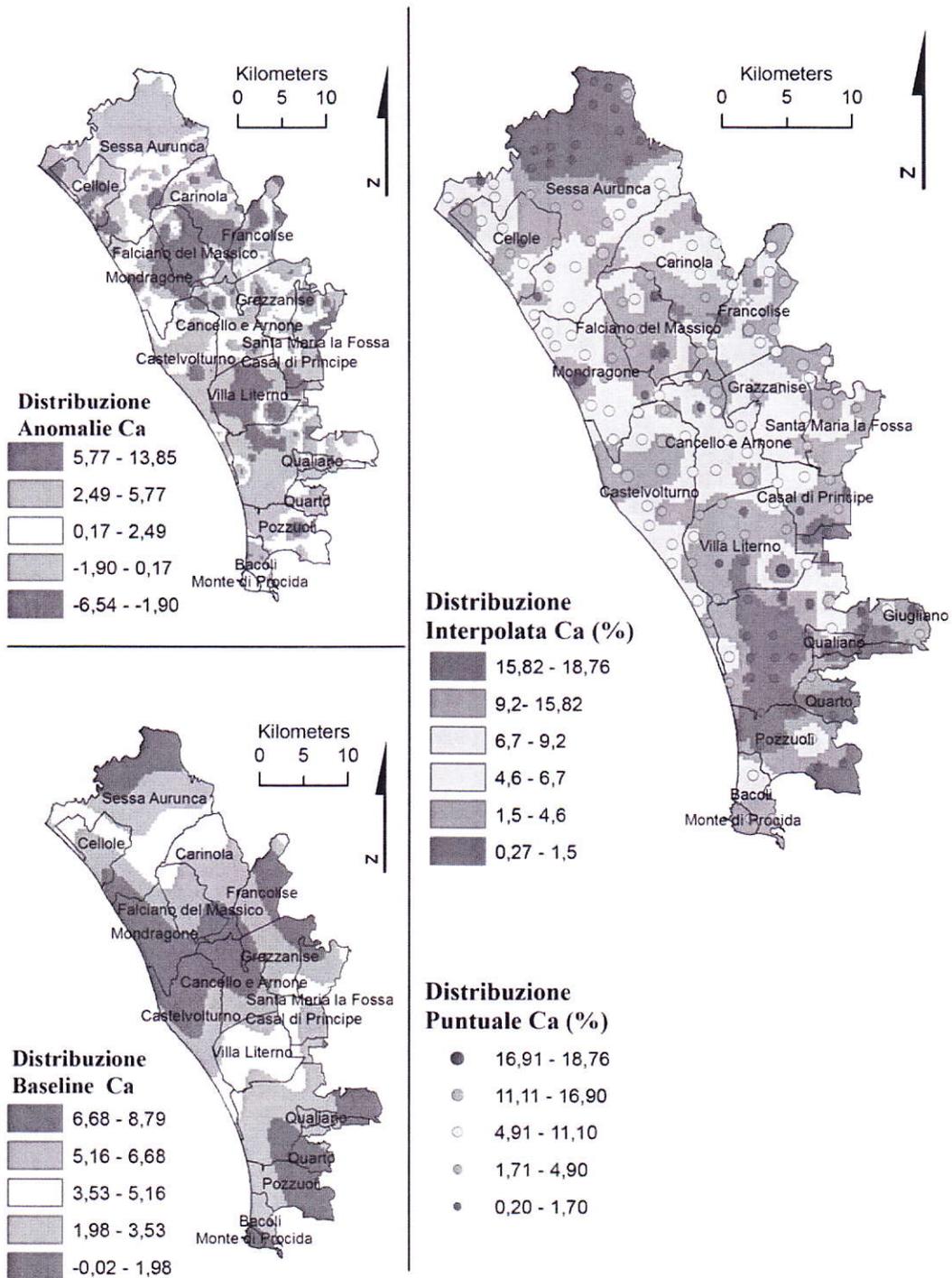


# Cadmio (Cd)



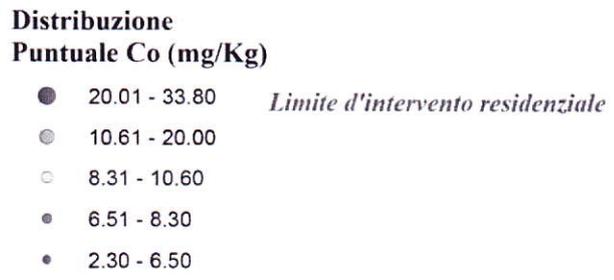
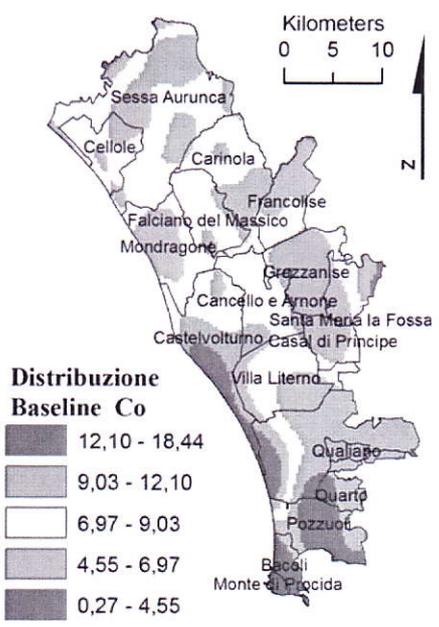
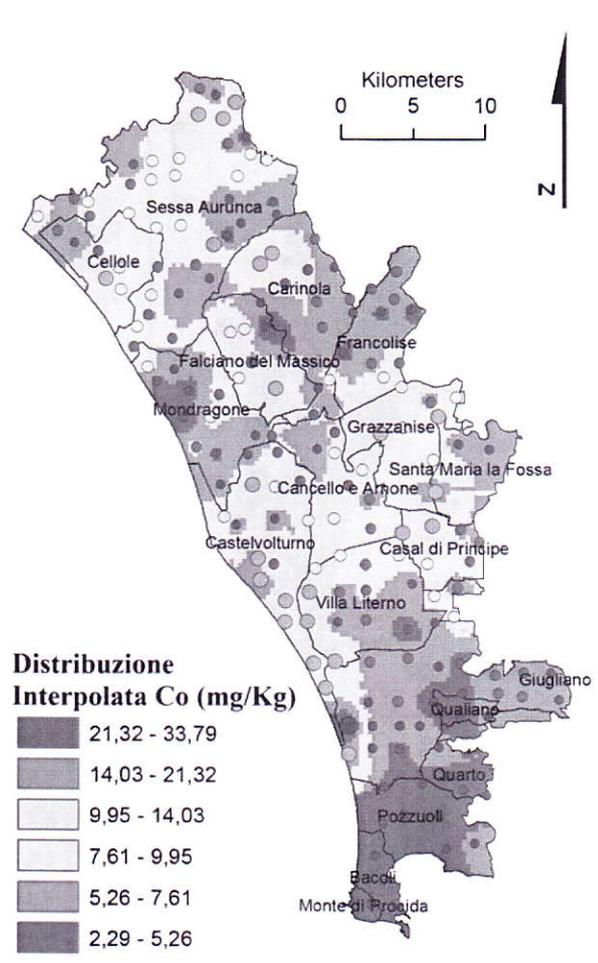
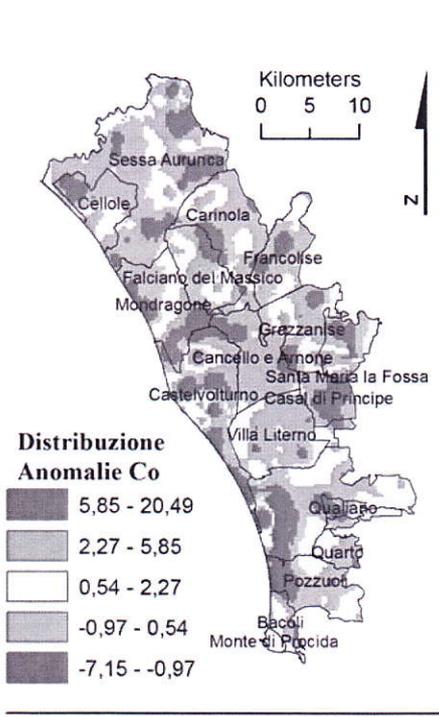
TAV7.9

# Calcio (Ca)



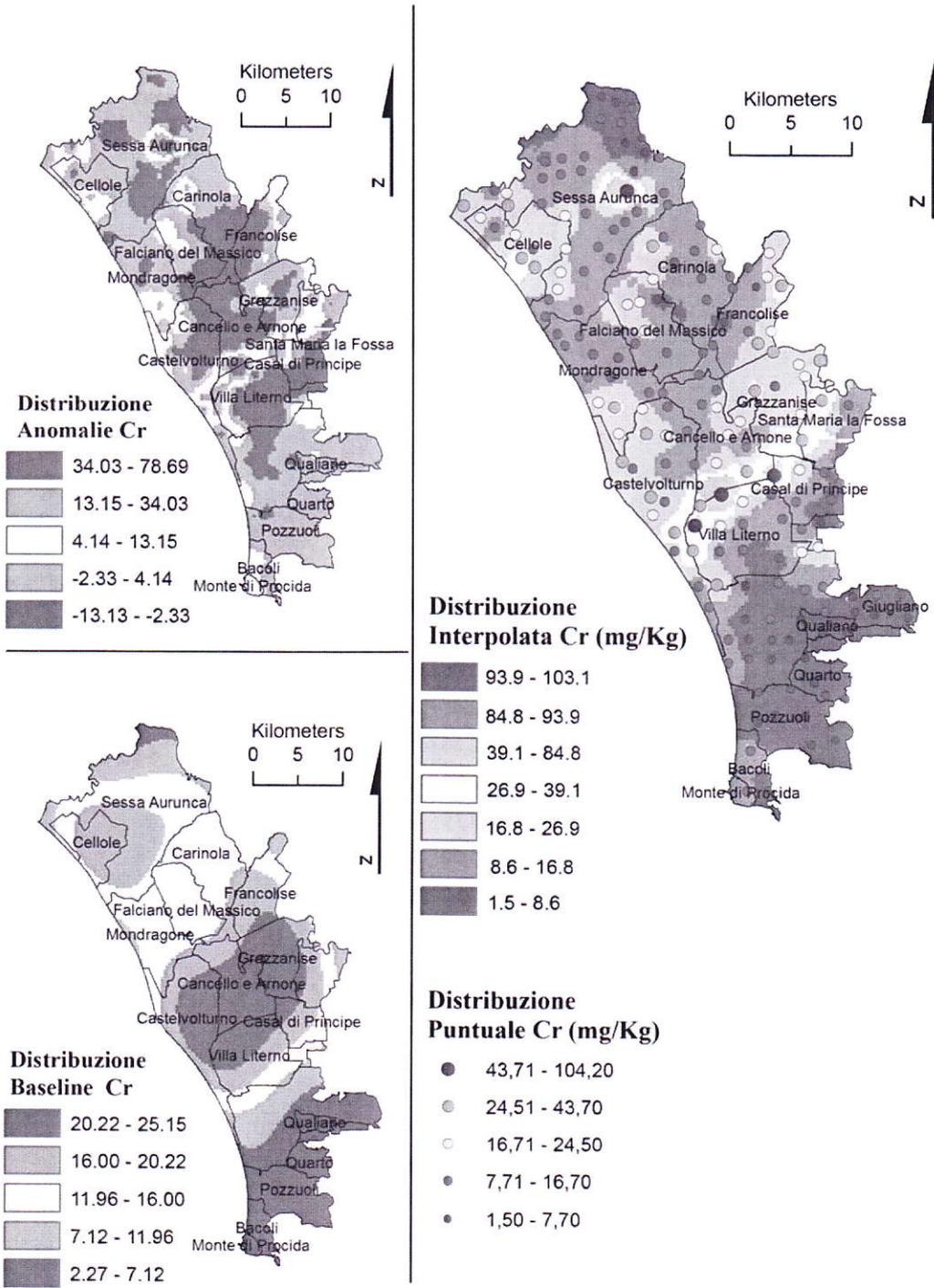
TAV7.10

# Cobalto (Co)



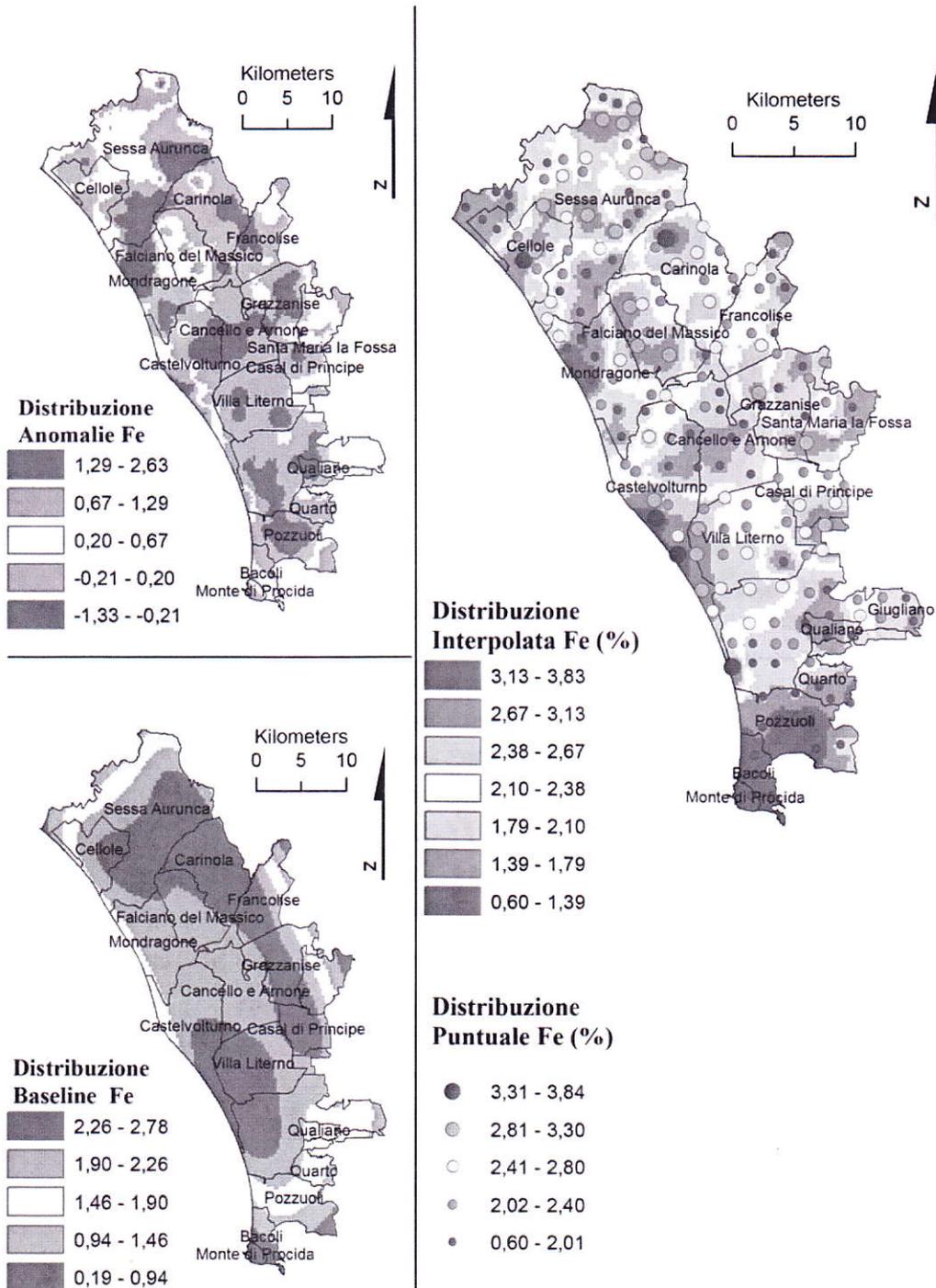
TAV7.11

# Cromo (Cr)



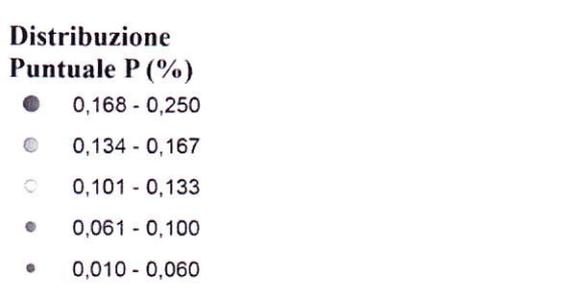
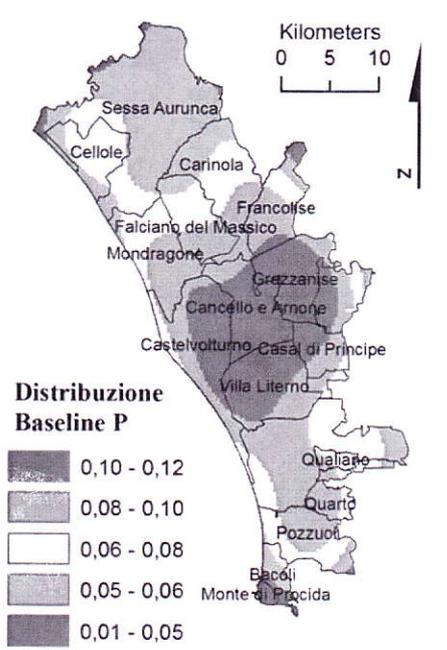
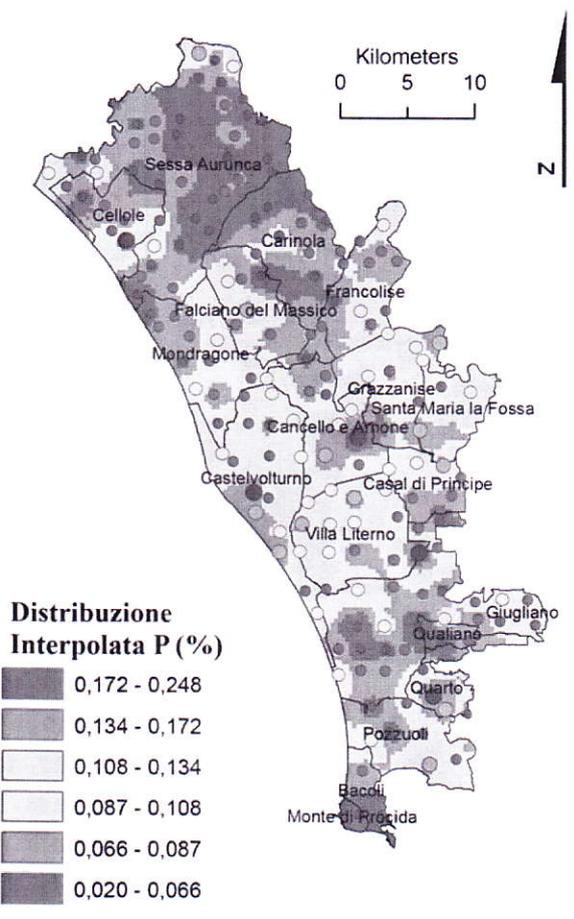
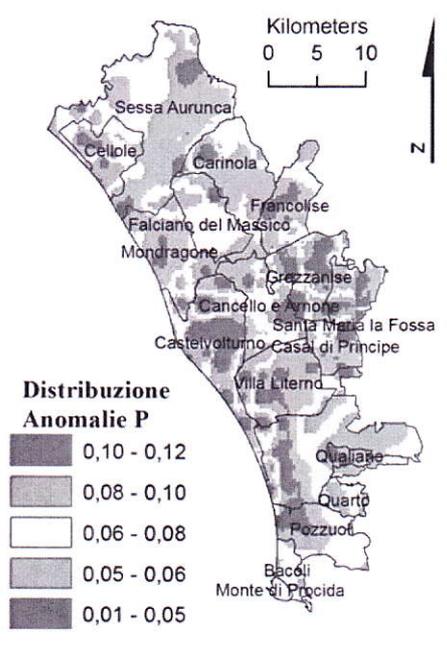
TAV7.12

# Ferro (Fe)



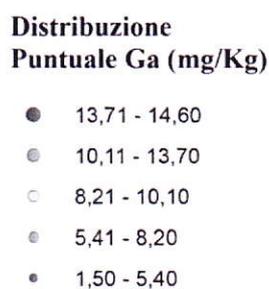
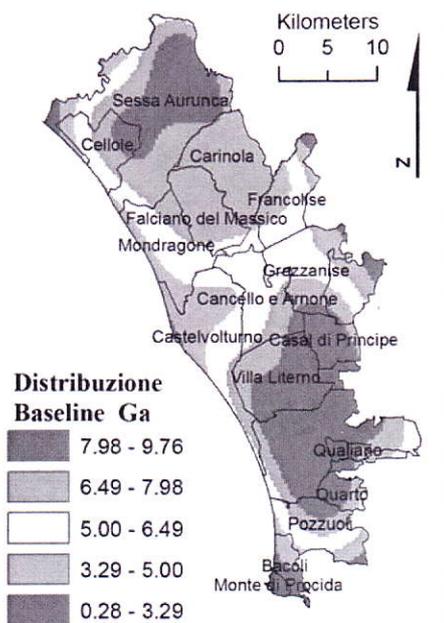
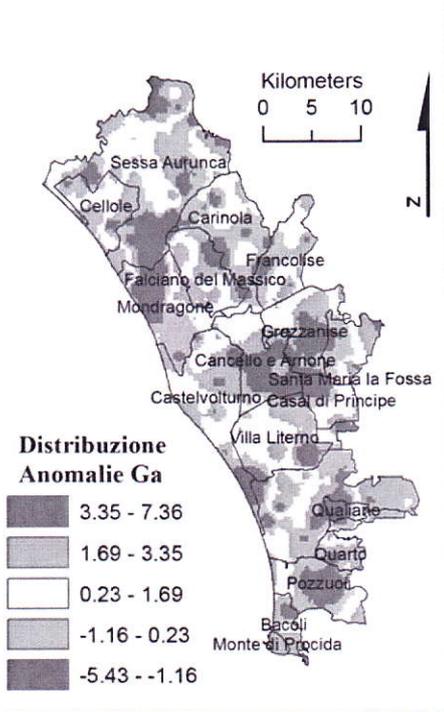
TAV7.13

# Fosforo (P)

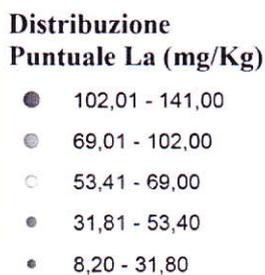
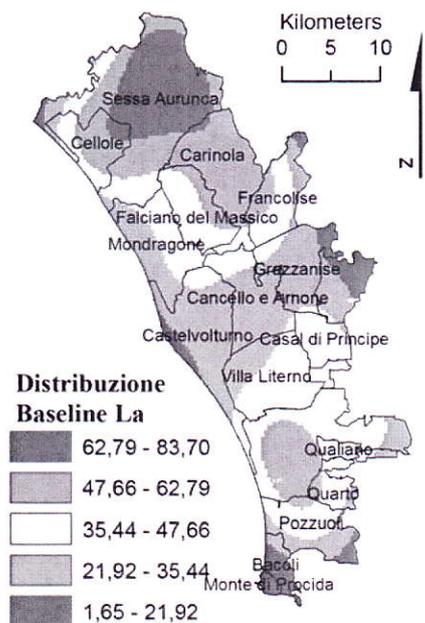
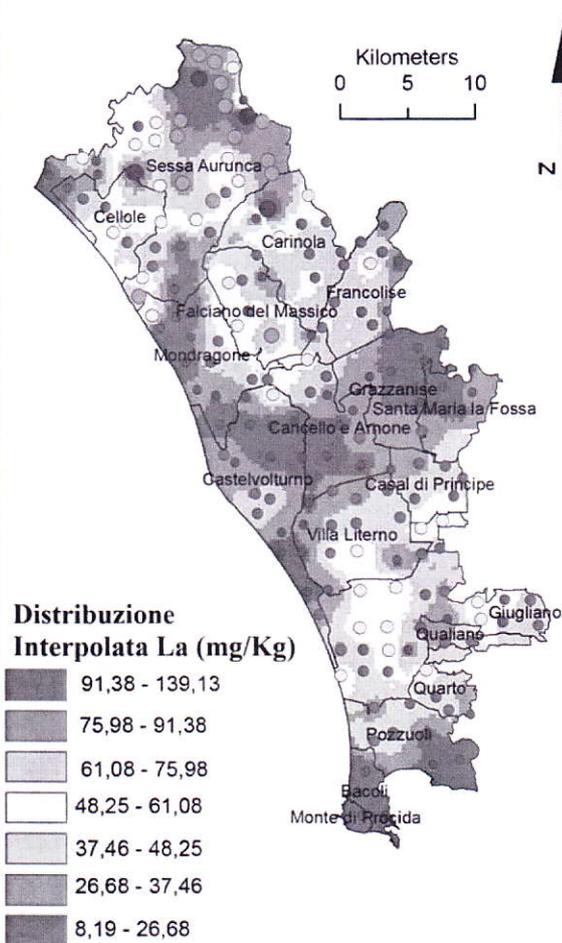
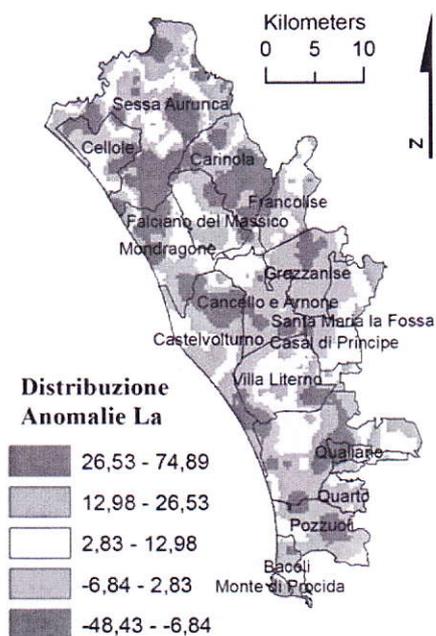


TAV7.14

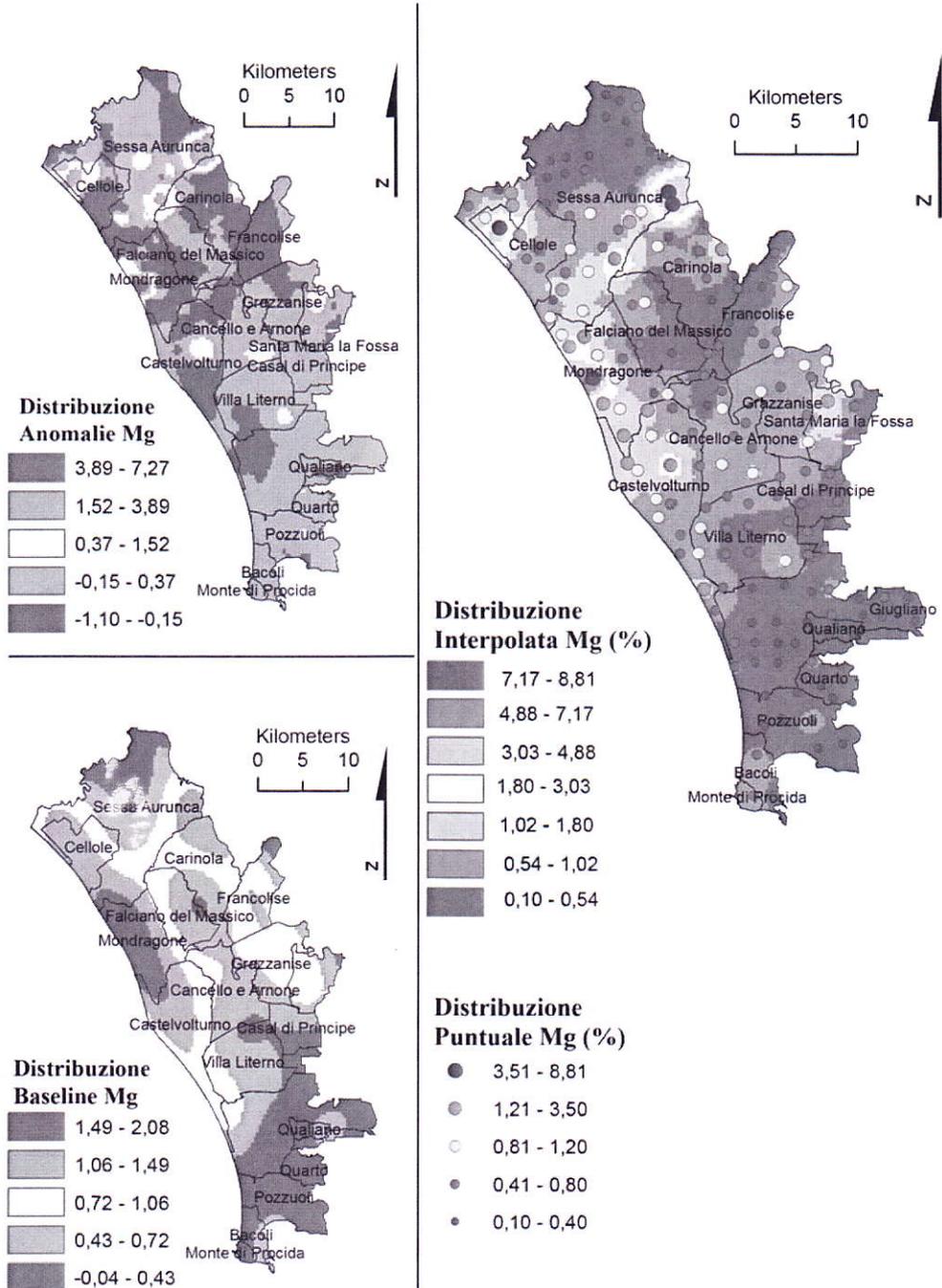
# Gallio (Ga)



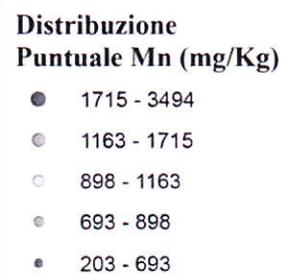
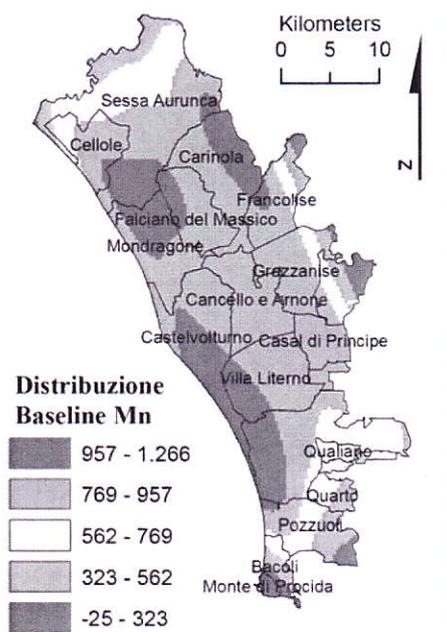
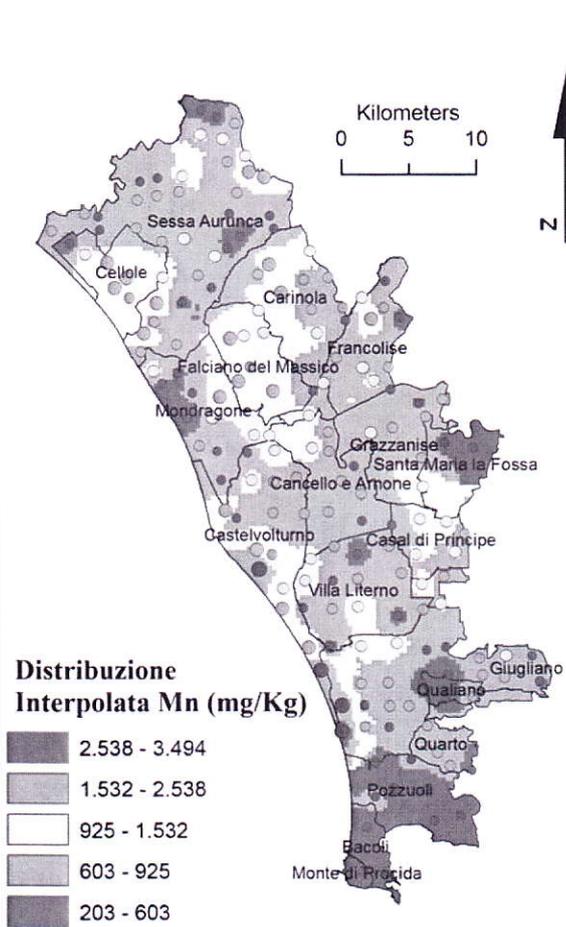
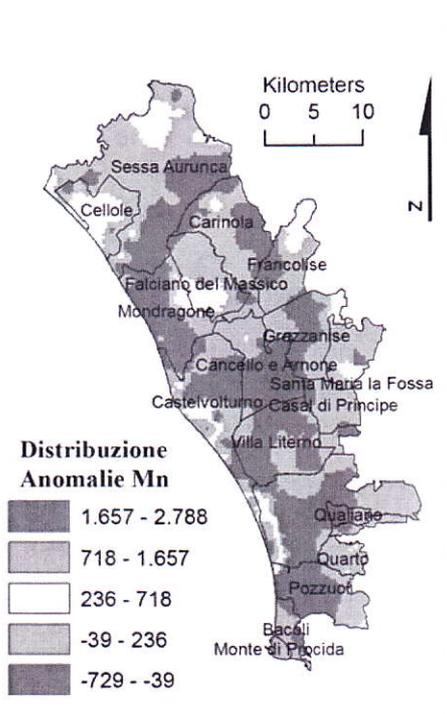
# Lantanio (La)



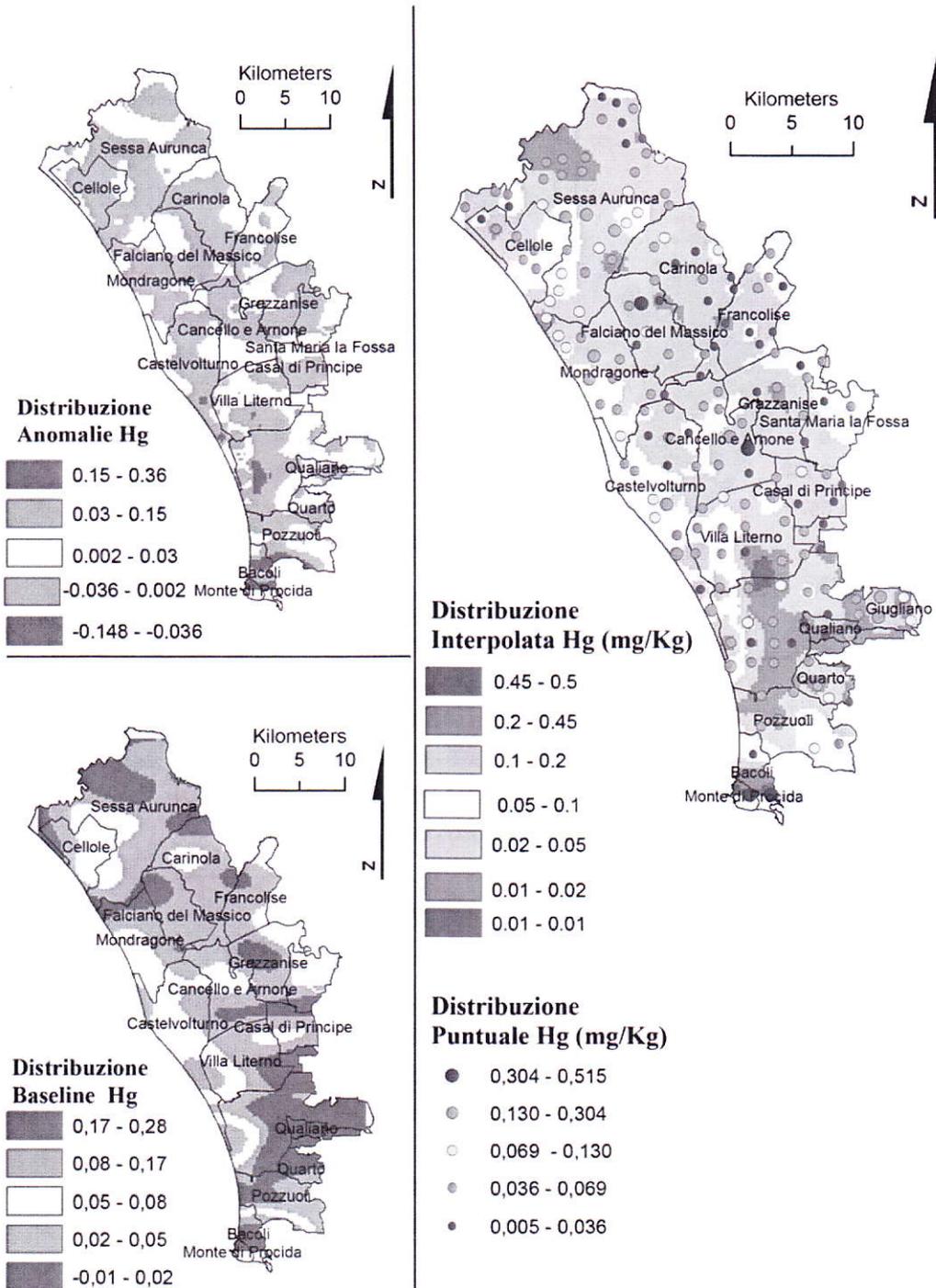
# Magnesio (Mg)



# Manganese (Mn)

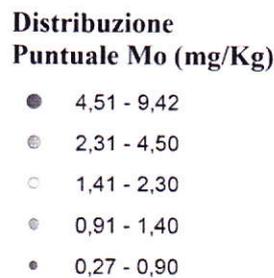
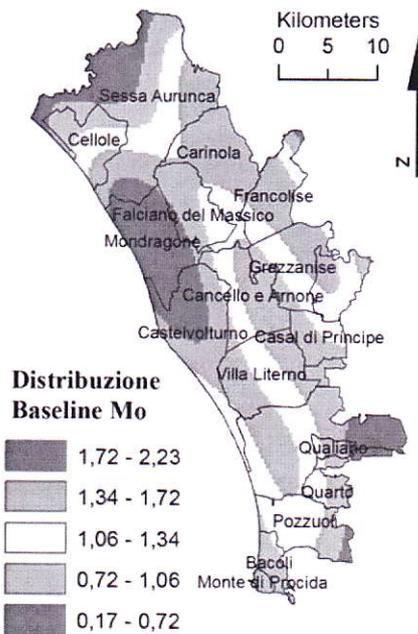
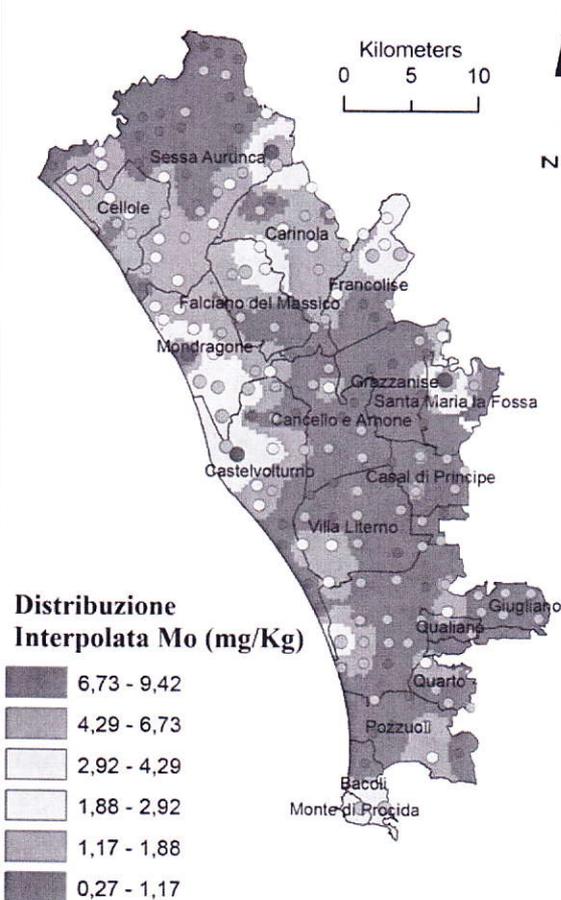
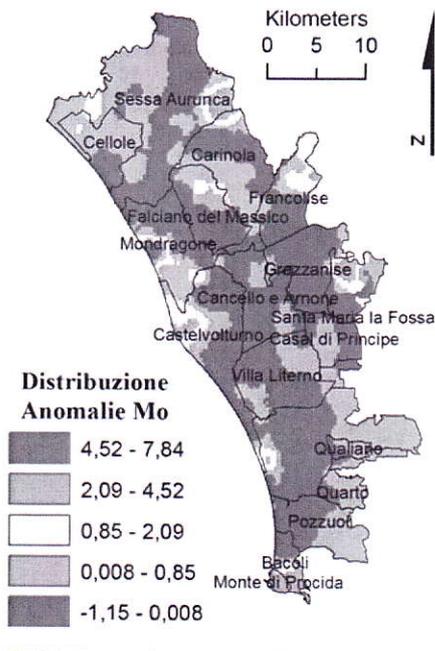


# Mercurio (Hg)

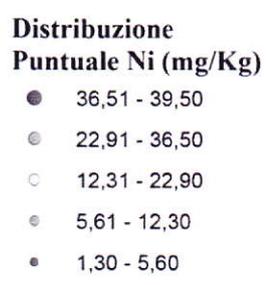
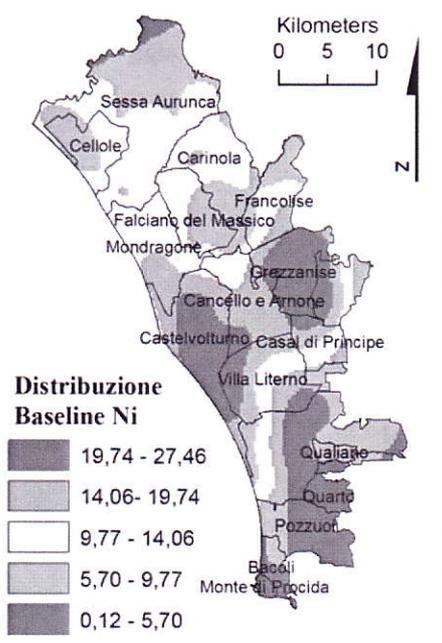
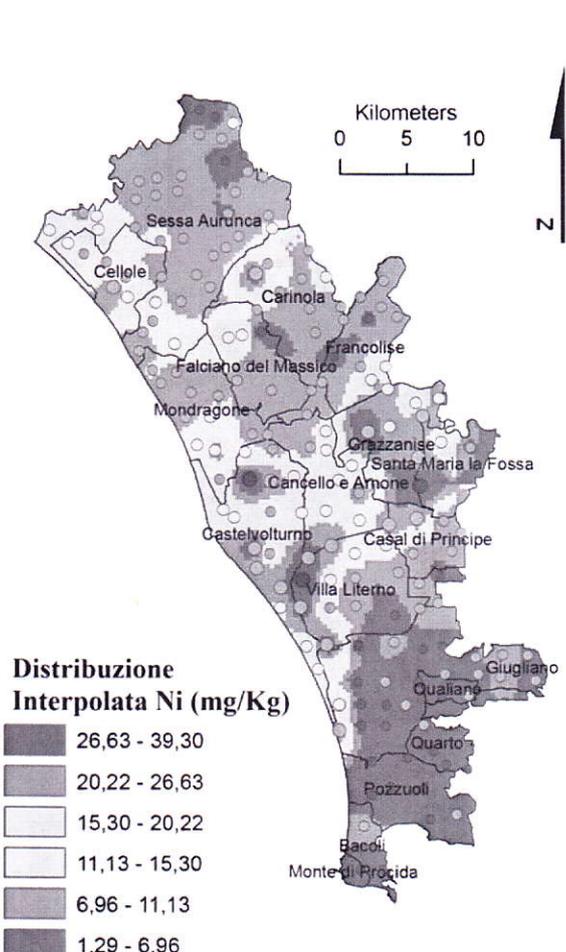
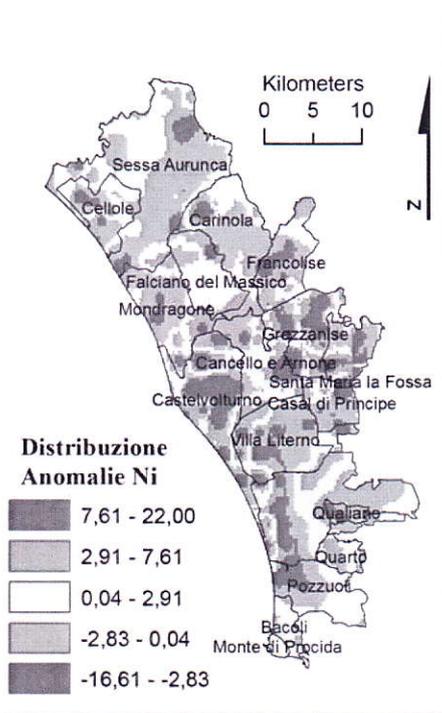


TAV7.19

# Molibdeno (Mo)

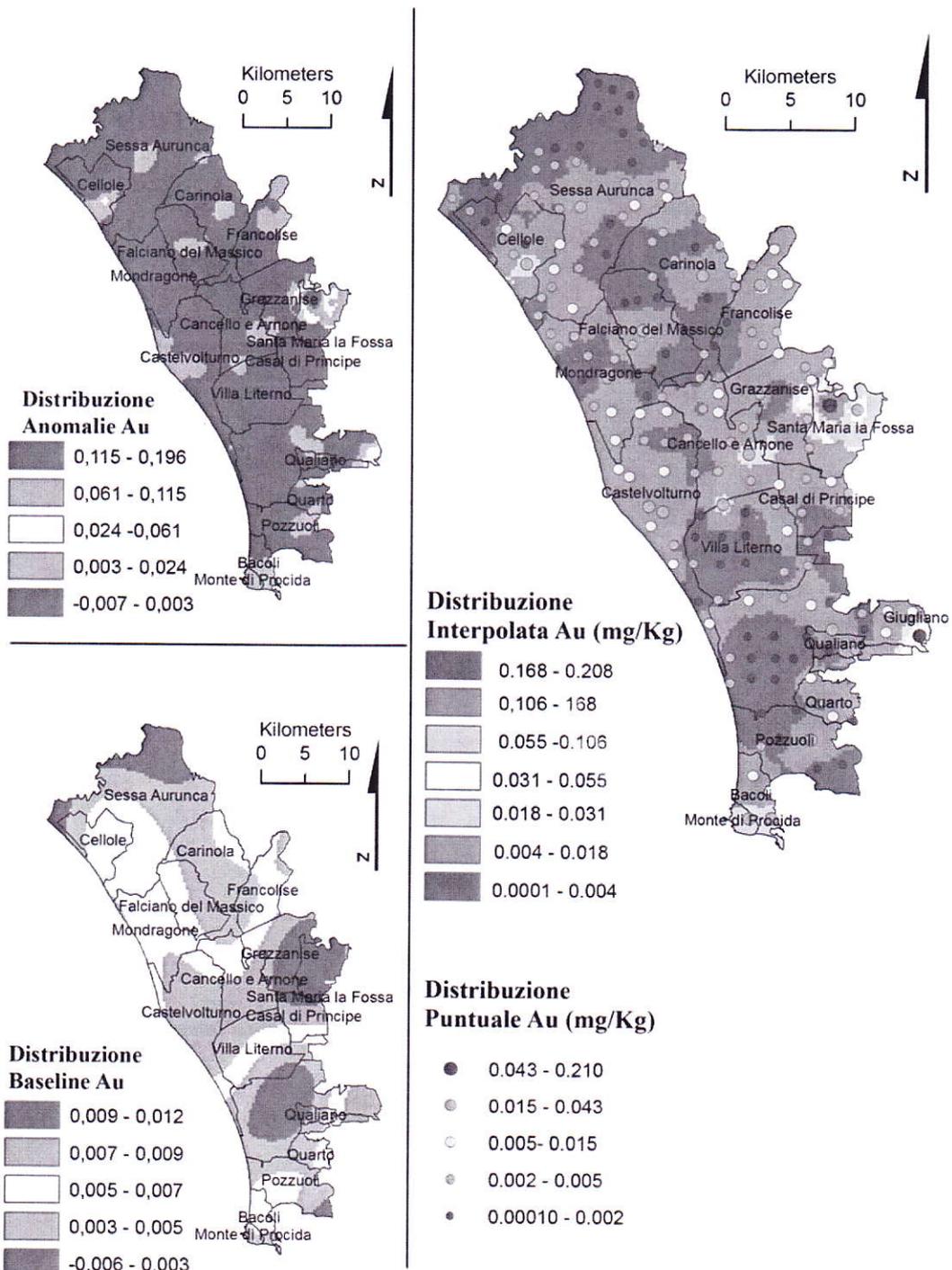


# Nichel (Ni)



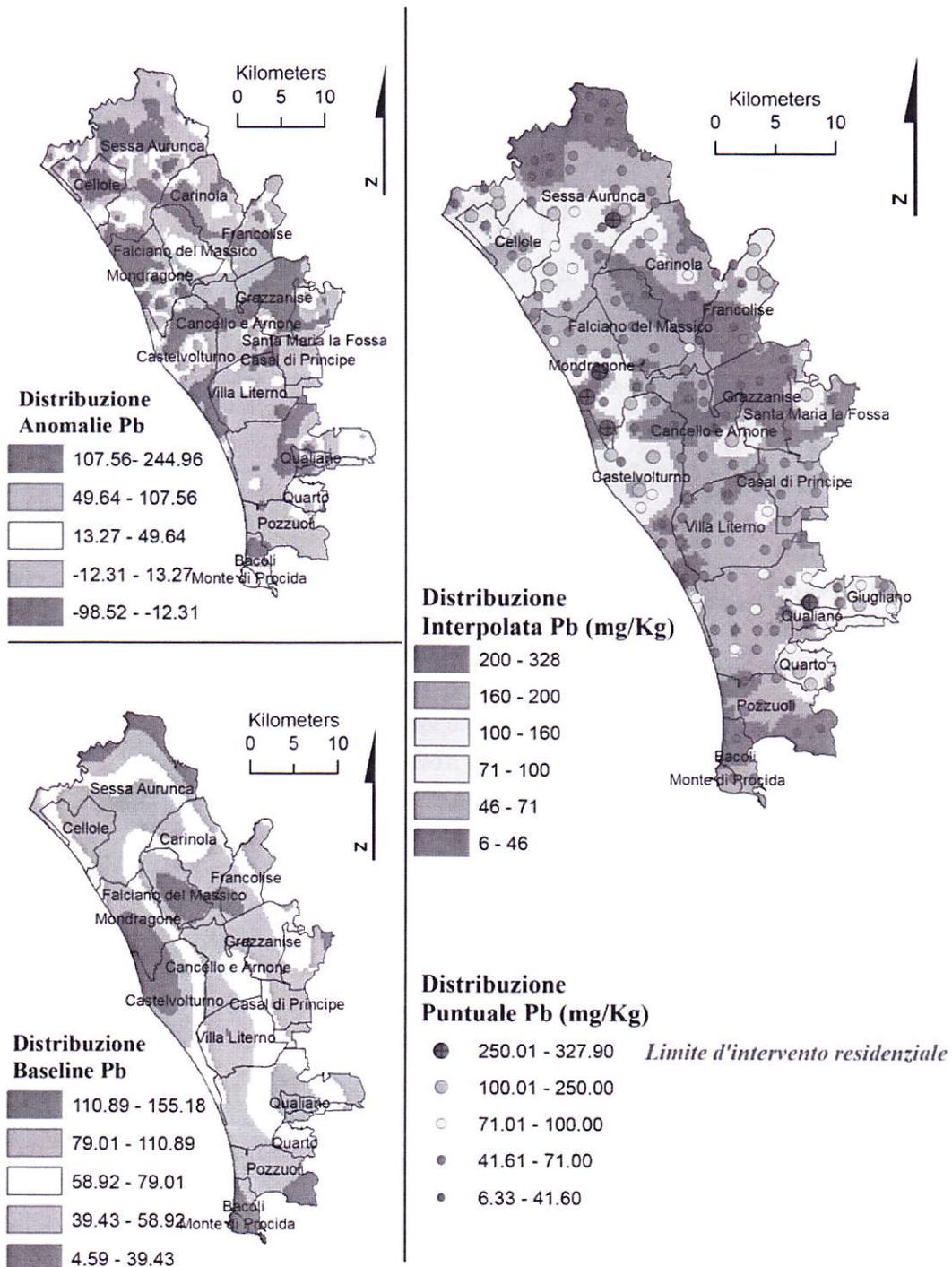
TAV7.21

# Oro (Au)

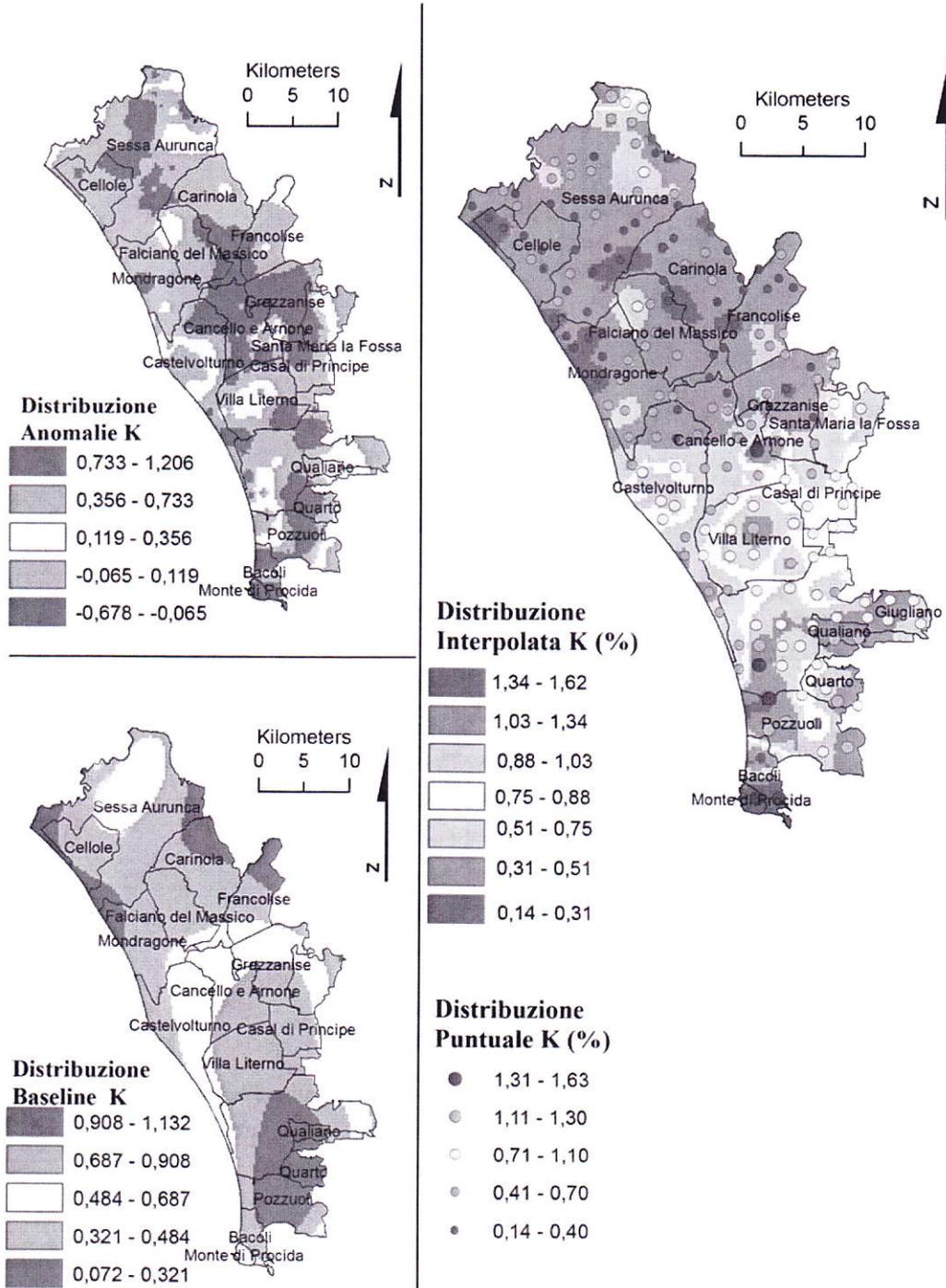


TAV7.22

# Piombo (Pb)

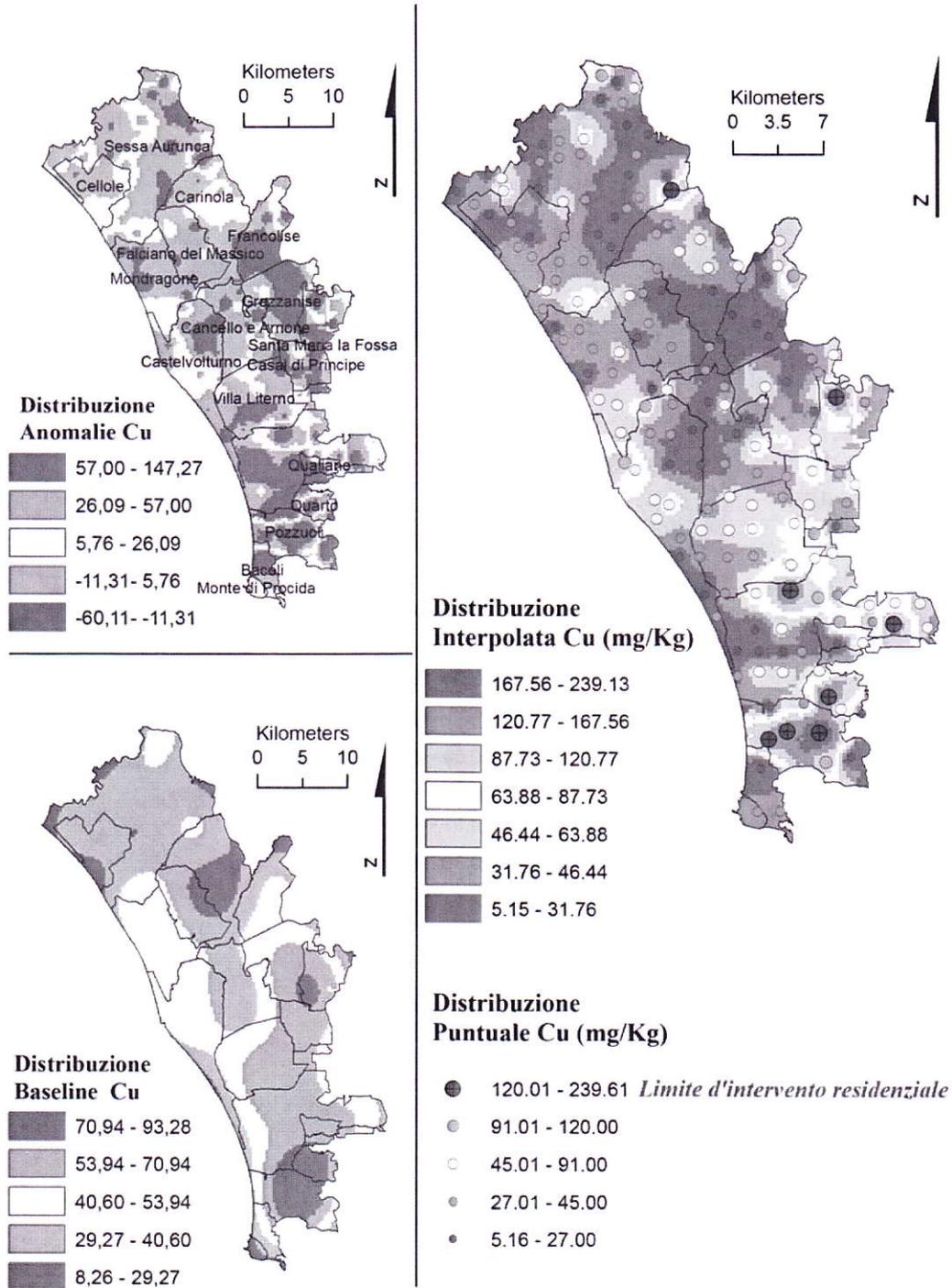


# Potassio (K)



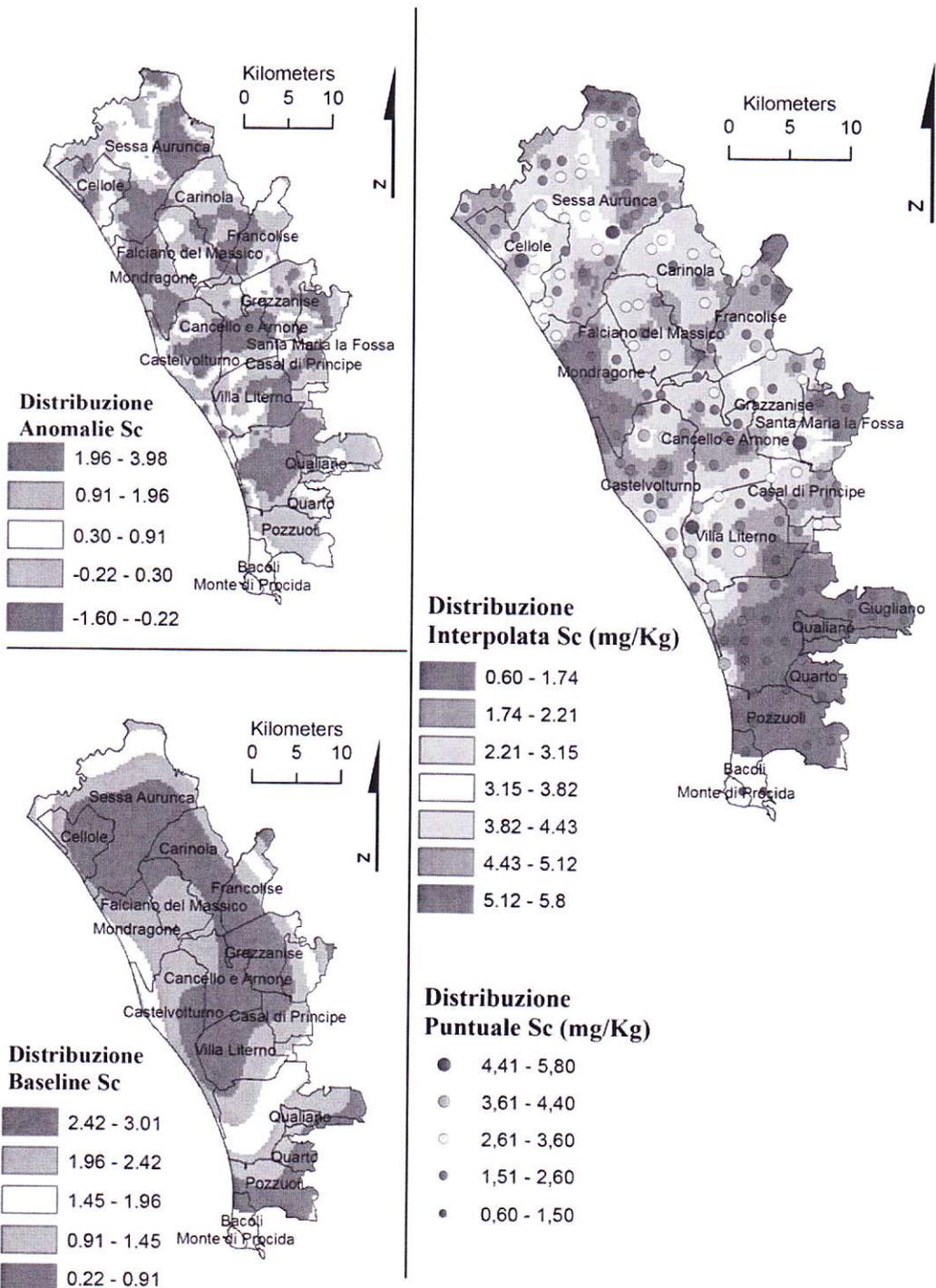
TAV7.24

# Rame (Cu)



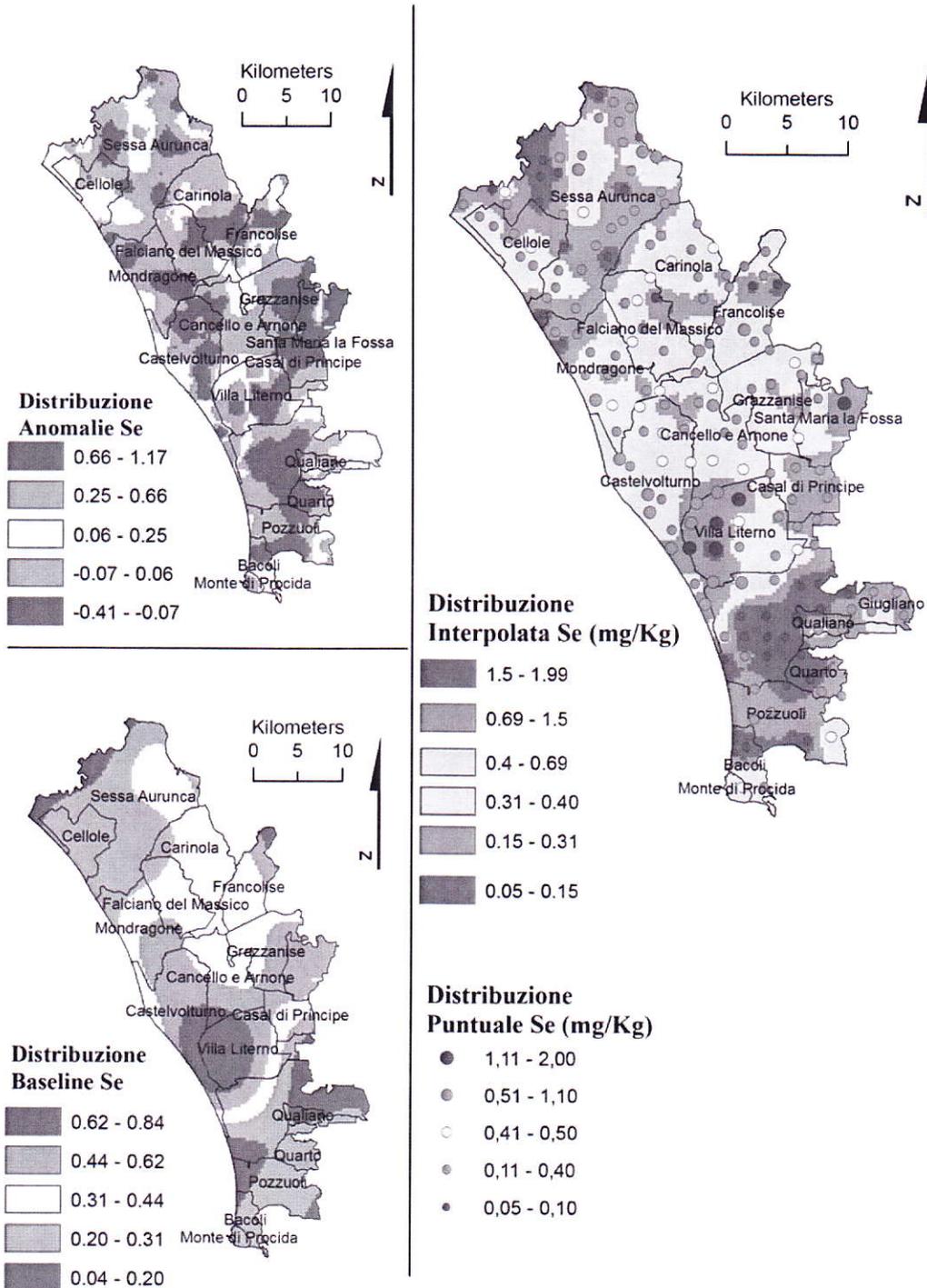
TAV7.25

# Scandio (Sc)



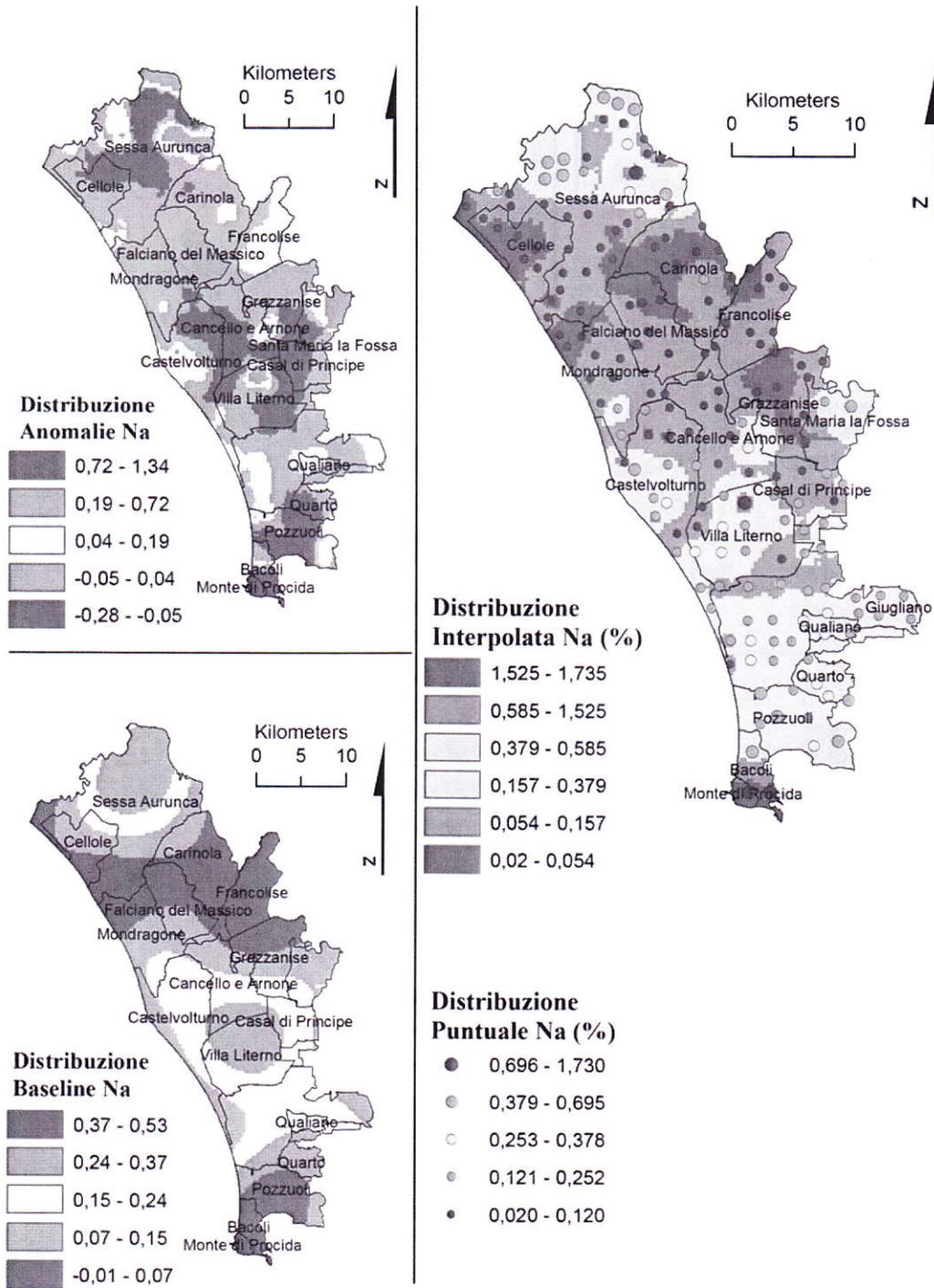
TAV7.26

# Selenio (Se)



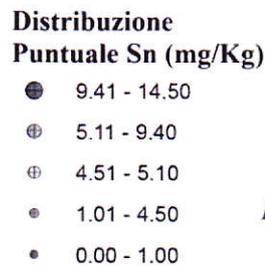
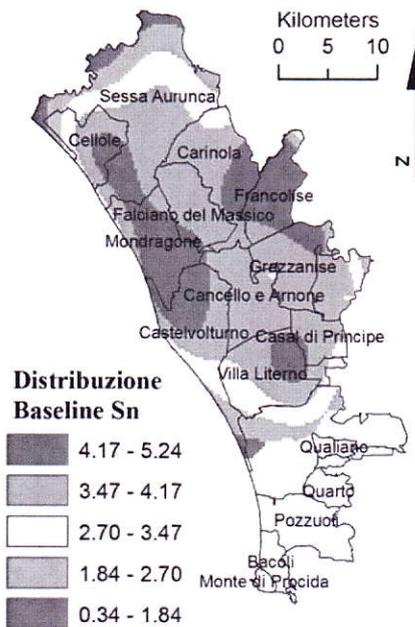
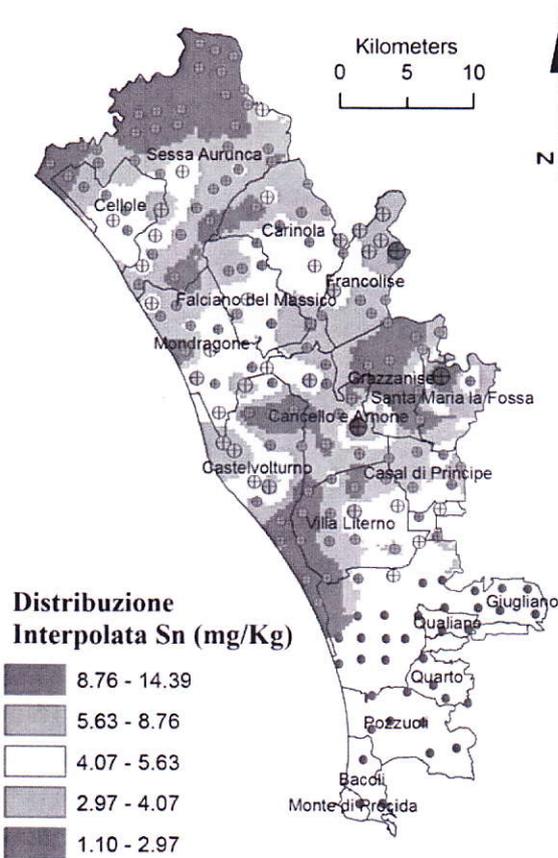
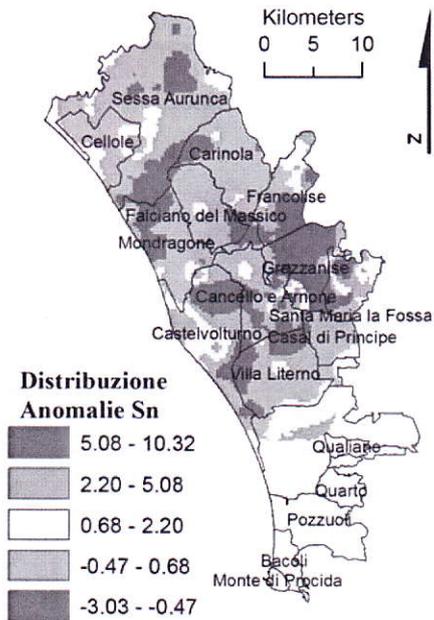
TAV7.27

# Sodio (Na)



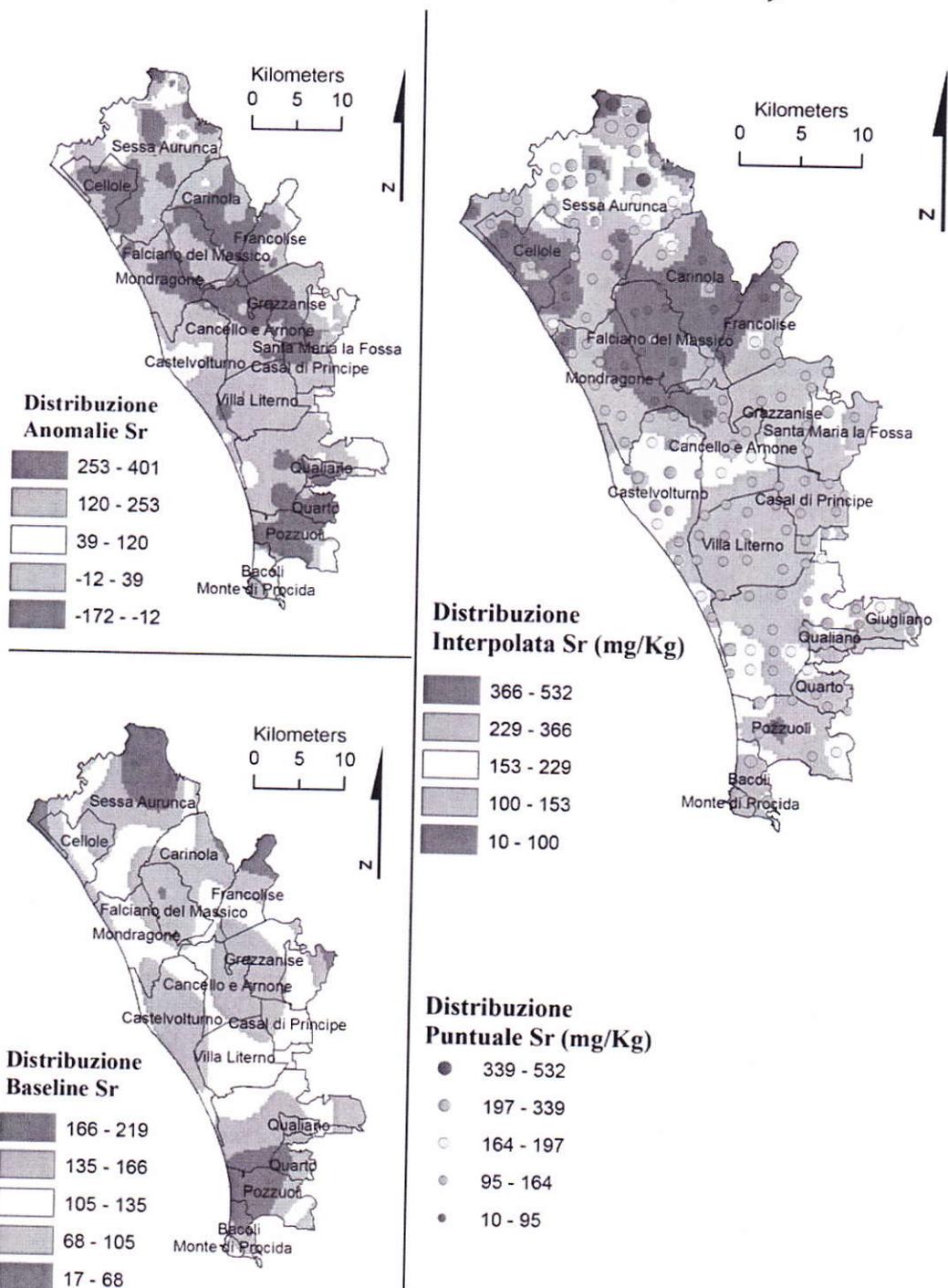
TAV7.28

# Stagno (Sn)

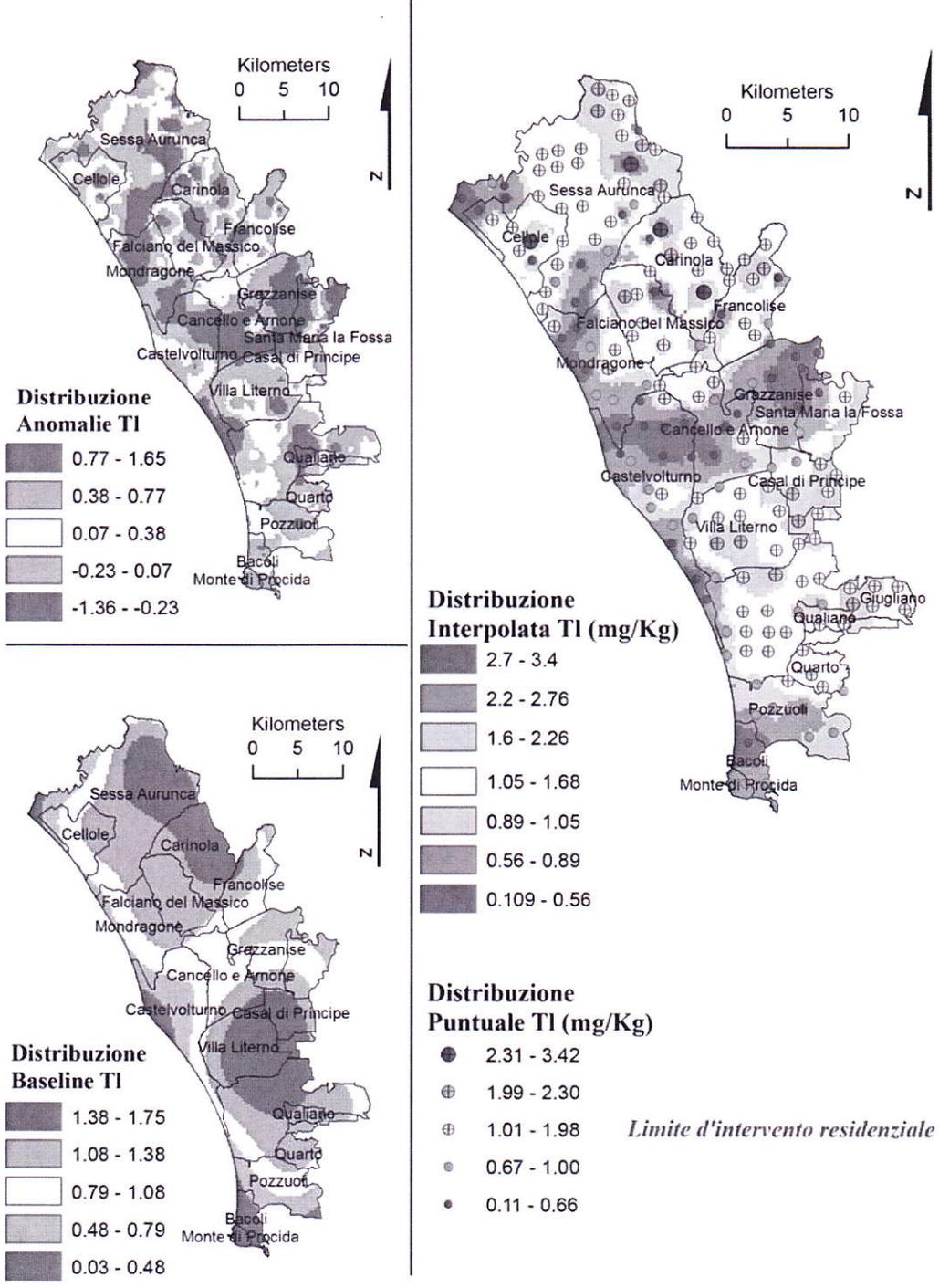


*Limite d'intervento residenziale*

# Stronzio (Sr)

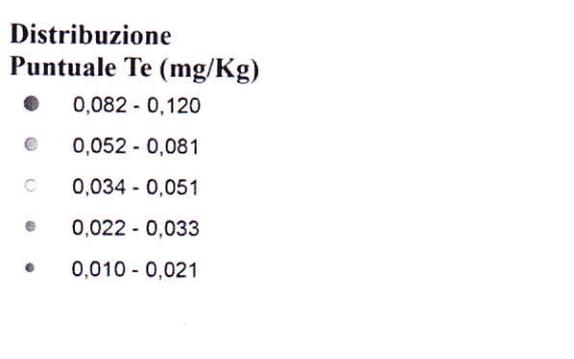
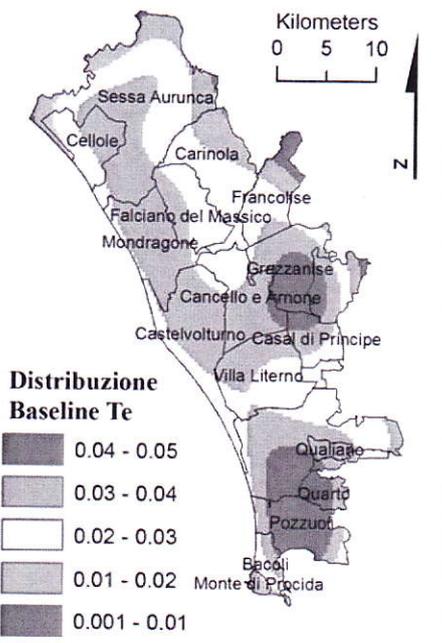
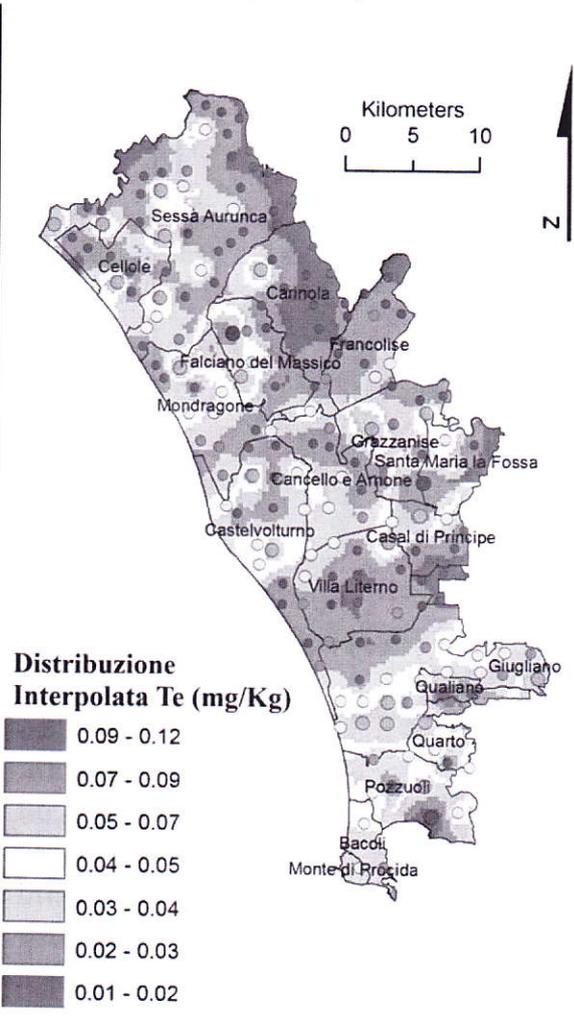
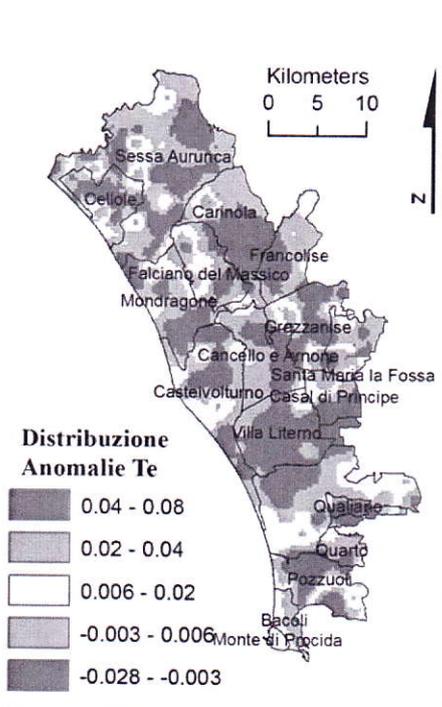


# Tallio (Tl)

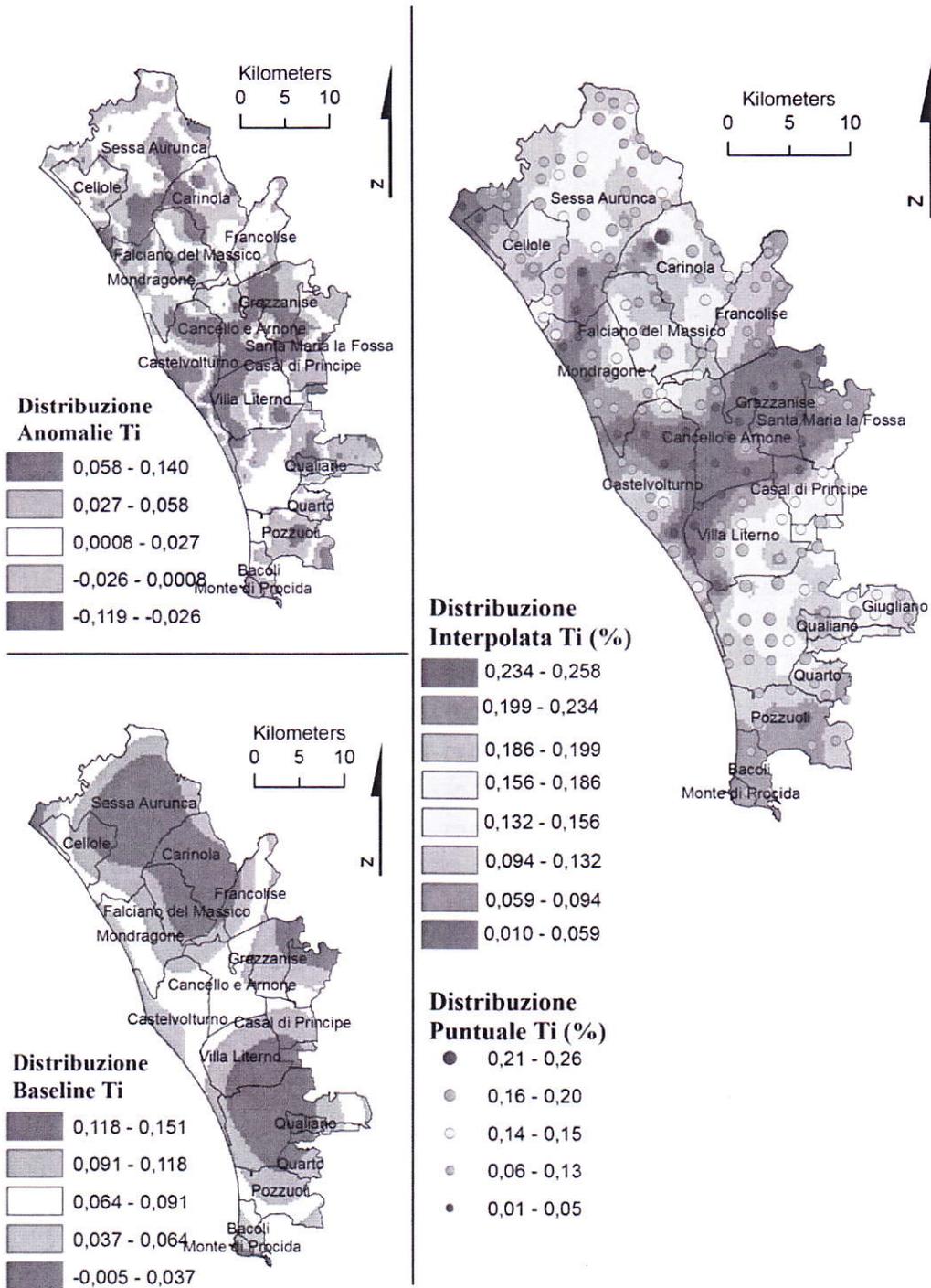


TAV7.31

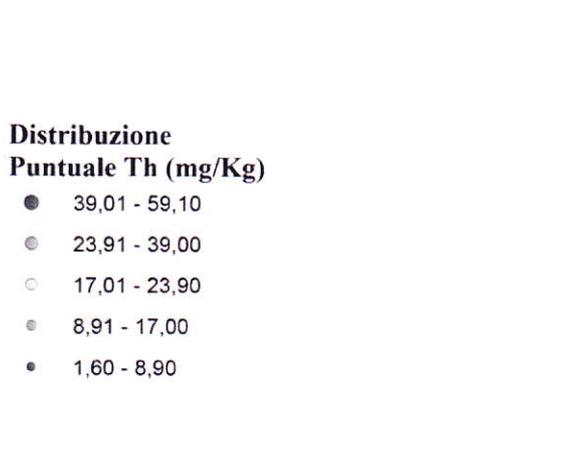
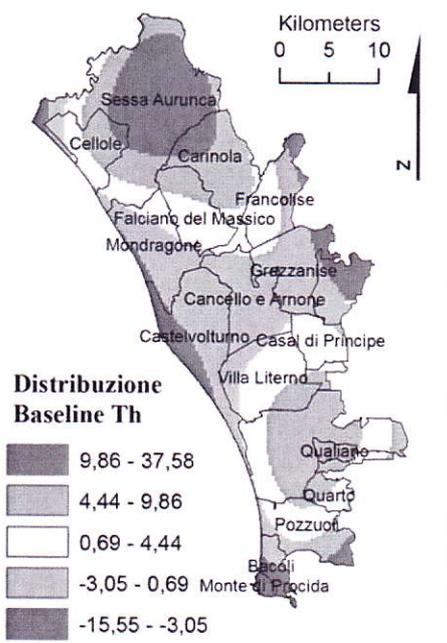
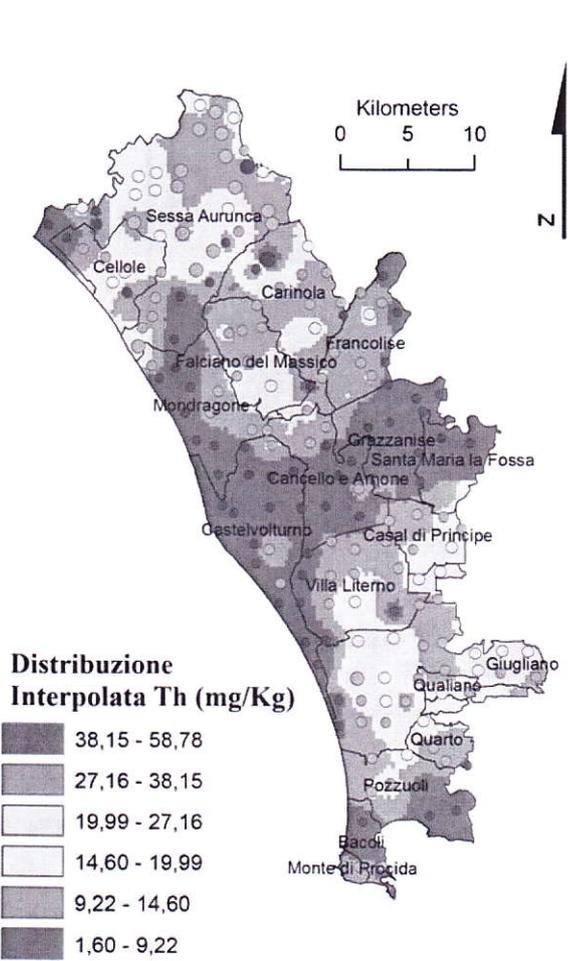
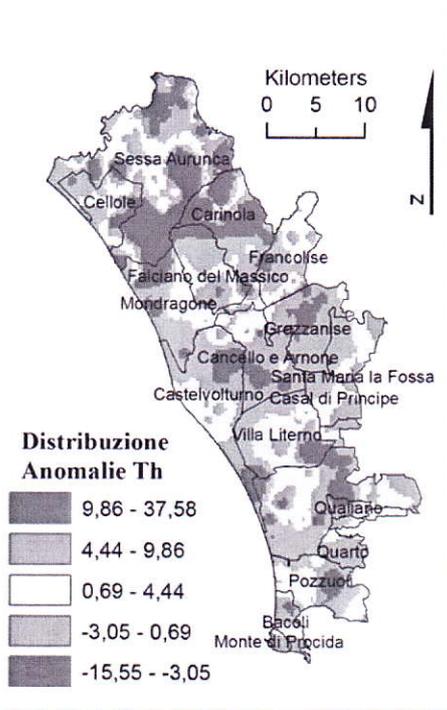
# Tellurio (Te)



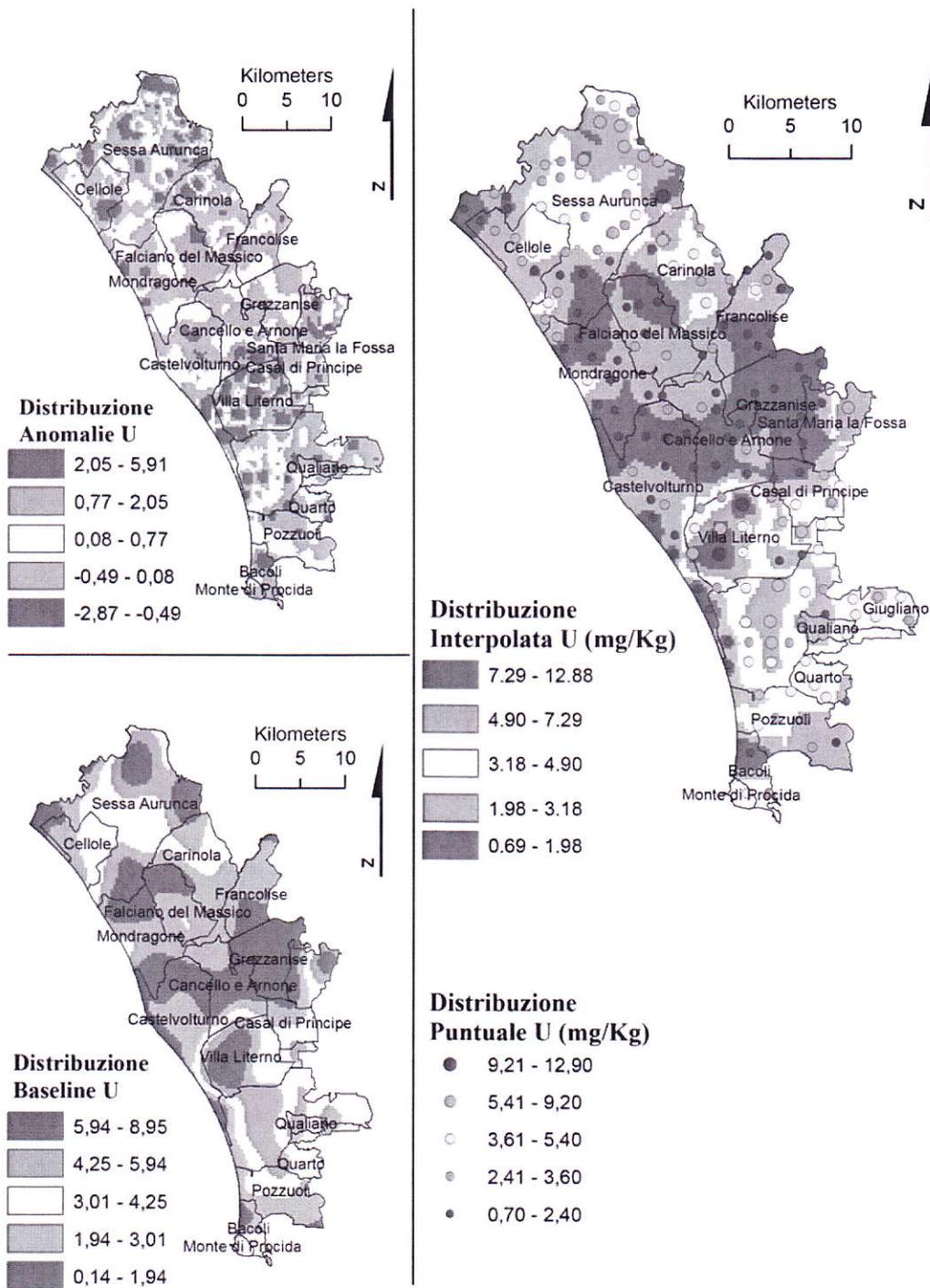
# Titanio (Ti)



# Torio (Th)

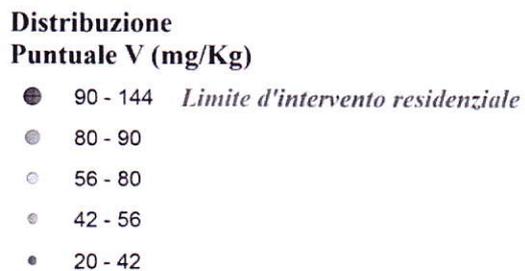
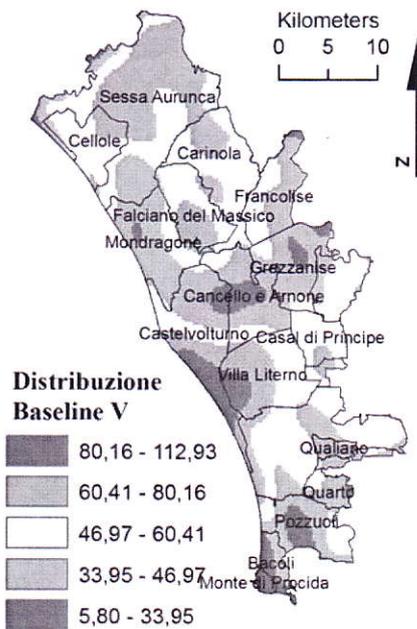
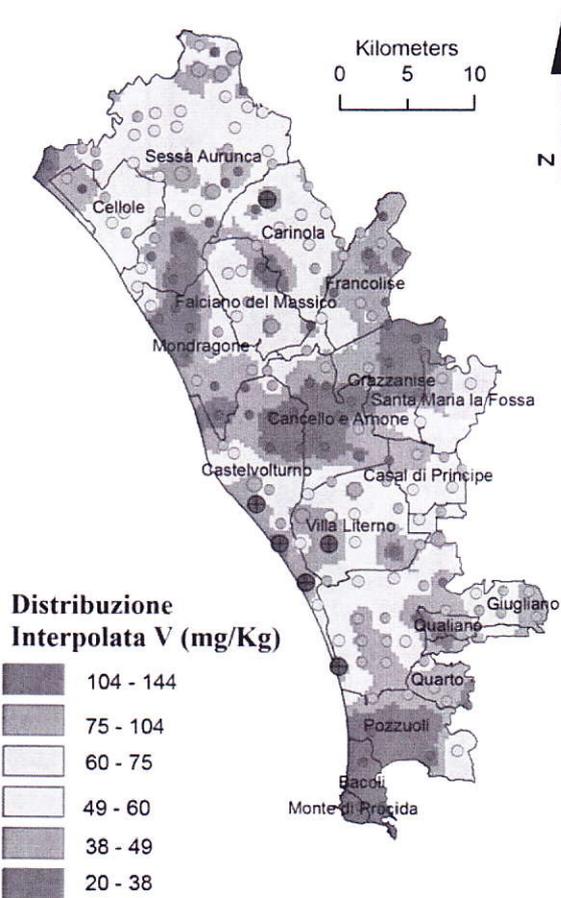
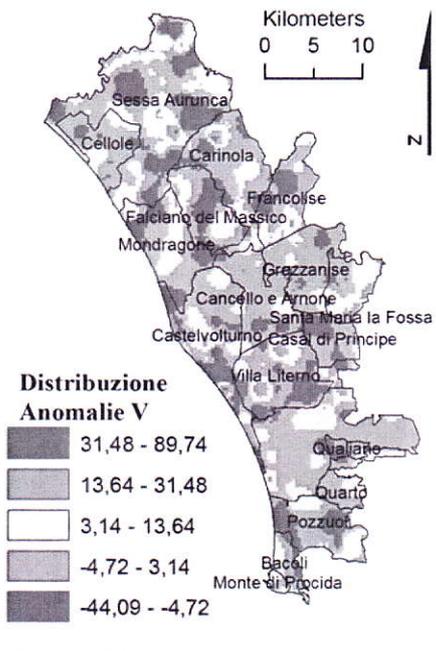


# Uranio (U)

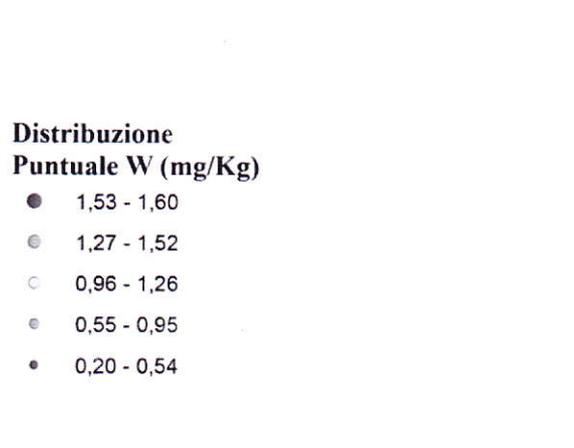
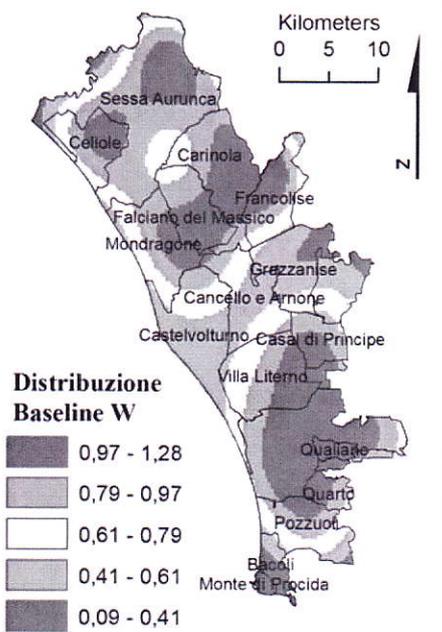
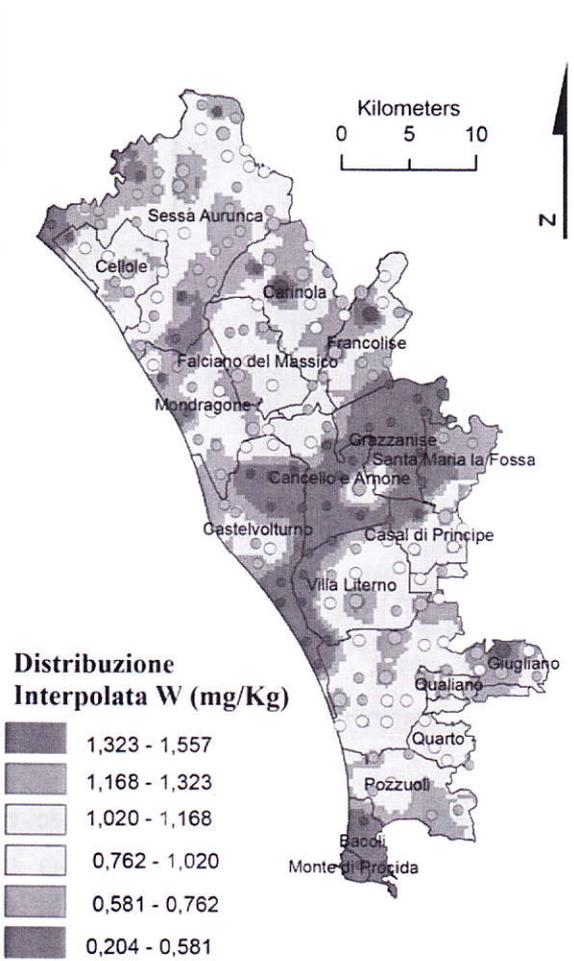
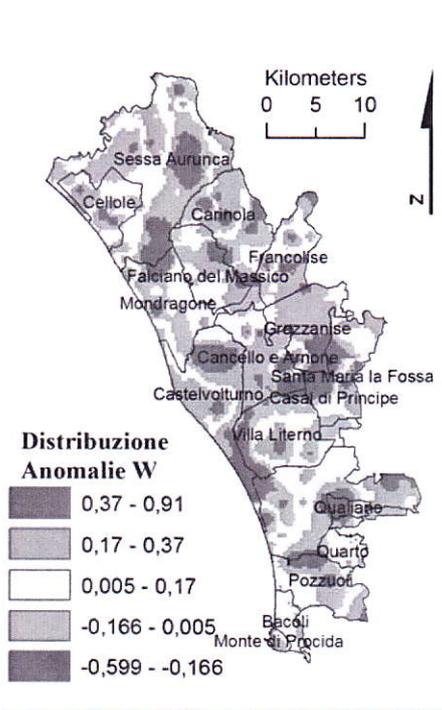


TAV7.35

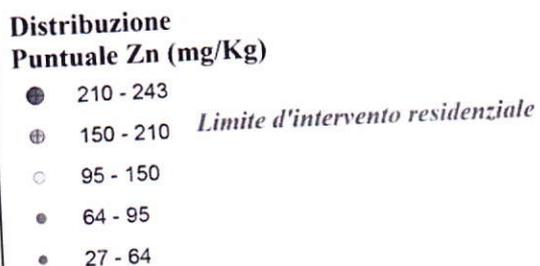
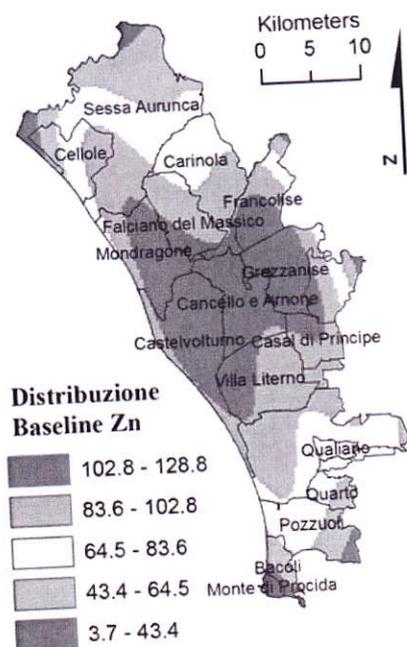
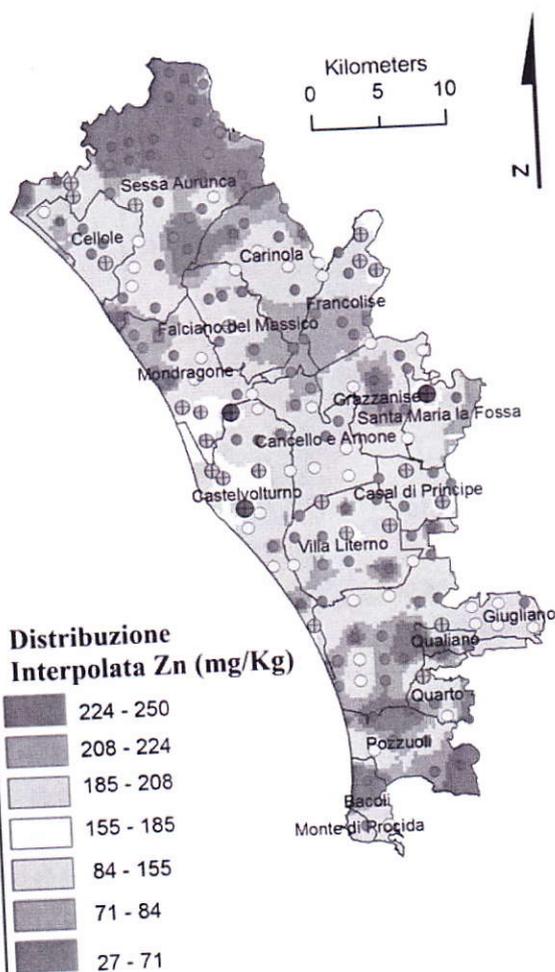
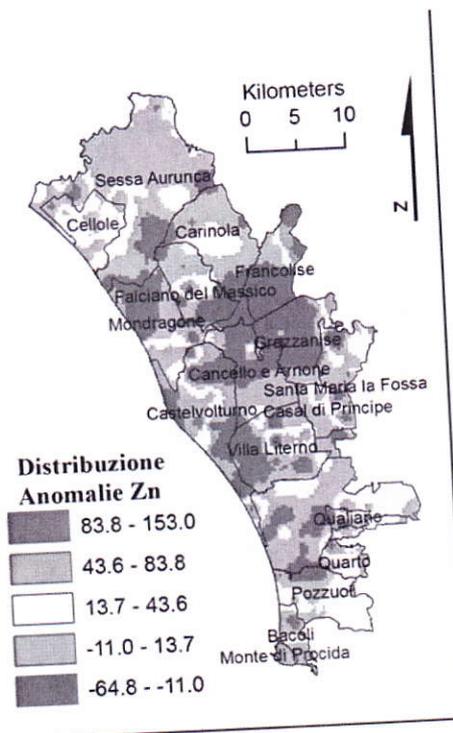
# Vanadio (V)



# Wolframio (W)

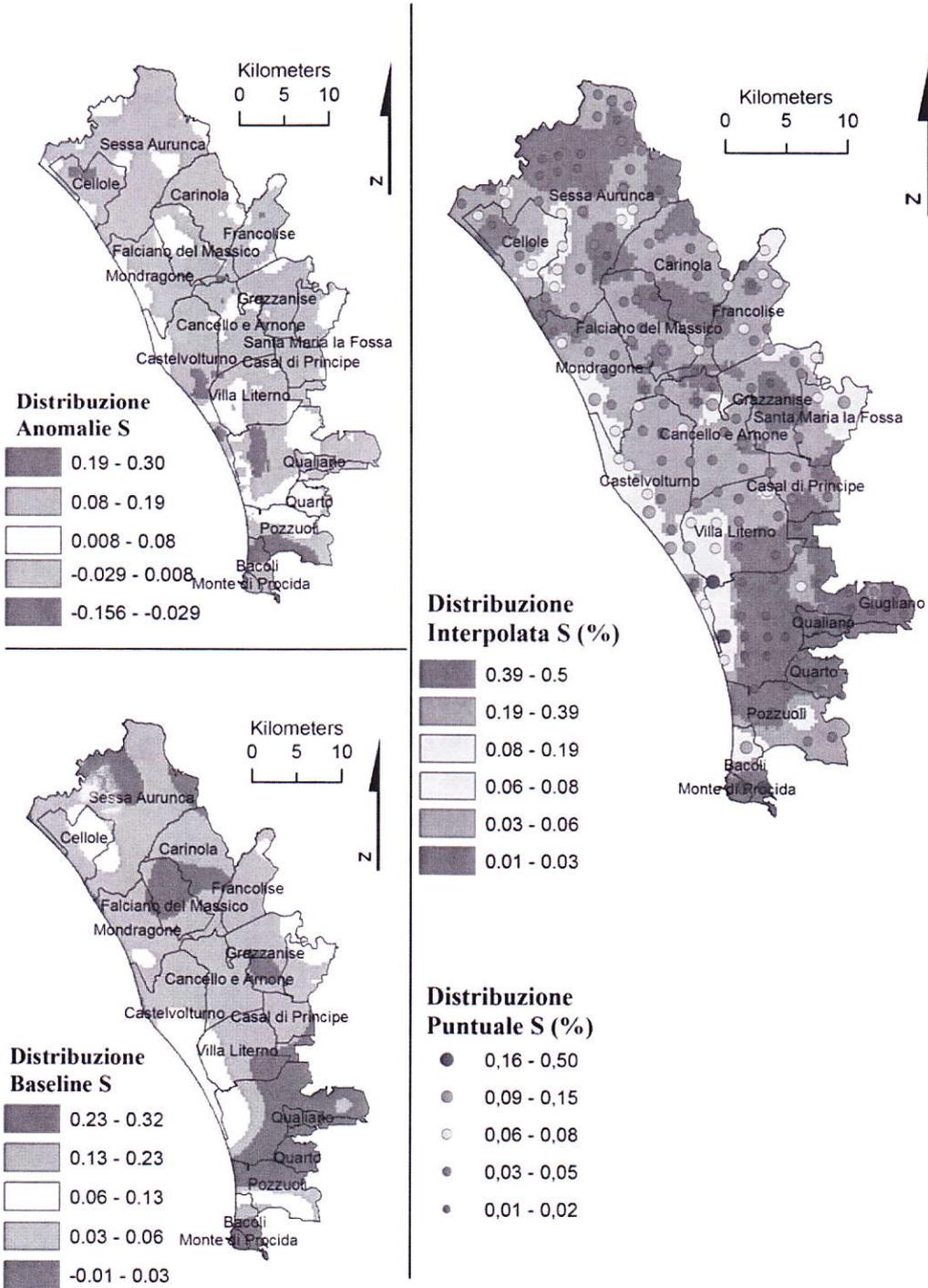


# Zinco (Zn)



TAV7.38

# Zolfo (S)



TAV7.39

## Tavole degli elementi chimici (APPENDICE)

Sono di seguito riportate le tavole di tutti gli elementi chimici analizzati nel settembre 2006 presso i laboratori ACME di Vancouver, CANADA.

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI

**“FEDERICO II”**

FACOLTÀ DI SCIENZE MM. FF .NN.  
CORSO DI DOTTORATO IN SCIENZE DELLA TERRA, XXI° CICLO

dott. GIUSEPPE GREZZI

*Studio geochimico ambientale e identificazione del grado  
di inquinamento da metalli pesanti nei suoli dell'area  
Domizio - Flegreo.*

**Tutrice** Professoressa Annamaria Lima

## INDICE

1. Introduzione	6
1.1 L'uso degli isotopi del Pb per fini ambientali	8
1.2 La composizione isotopica del Pb	9
1.3 Obiettivi dello studio isotopico del Pb	10
2. Il Litorale Domizio Flegreo	12
2.1 Inquadramento geologico	12
2.2 Geomorfologia	14
2.3 Tettonica della Piana Campana	15
2.4 Attività industriali e dati sullo sviluppo economico del Litorale Domizio Flegreo	16
3. Il suolo	18
3.1. Proprietà generali dei suoli	18
3.2. Principali caratteristiche chimico-fisiche dei suoli	19
3.3. Contaminazione geogenica ed antropogenica dei suoli da metalli	20
3.3.1. Sorgenti geogeniche nell'area Domizio-Flegrea	20
3.3.2. Sorgenti antropogeniche nell'area Domizio-Flegrea	21
3.4. Mobilità dei metalli nei suoli	22
4. Acque	24
4.1 Acque superficiali e sotterranee	24
5. Campionatura	28
5.1 Campionatura 2006: suolo superficiale	28
5.2. Il prelievo dei campioni di suolo superficiale	29
5.3 Campionatura 2007: Profili dei suoli	29
5.4 Campioni di acque sotterranee	37
5.5 I campioni di pesticidi	45
6 Metodologie	46
6.1 La cartografia geochemica	46
6.2 Trattamento dei 179 campioni superficiali	47
6.3 Analisi di Laboratorio	47
6.4 Controlli di Qualità	47
6.4.1 Accuratezza	47
6.4.2 Precisione	48
6.5 Elaborazione statistica dei dati geochemici	48

6.6 Elaborazione statistica univariata dei dati	48
6.7 Il database	50
6.8 Elaborazione cartografica dei dati	51
6.9 Rappresentazione puntuale dei dati ( <i>dot maps</i> )	51
6.10 Rappresentazione cartografica dei dati interpolati	51
6.11 Mappe del tenore di fondo attuale ( <i>baseline</i> ) e delle anomalie	51
6.12 Analisi statistica multivariata dei dati: analisi fattoriale in R-mode	52
6.13 Metodologie per l'analisi mineralogica	53
6.14 L'analisi isotopica del Pb	54
6.14.1 Preparazione chimica dei campioni	54
6.14.2 Mass Spectrometer	55
6.14.3 Monitoraggio della precisione dei dati	55
7. Risultati	58
7a. Descrizioni e commenti delle Carte Geochimiche	58
7.1 Alluminio	59
7.1.1 Distribuzione delle concentrazioni dell'alluminio (Al)	59
7.2 Antimonio	61
7.2.1 Distribuzione delle concentrazioni dell'antimonio (Sb)	61
7.3 Arsenico	63
7.3.1 Distribuzione delle concentrazioni dell'arsenico (As)	63
7.4 Argento	65
7.4.1 Distribuzione delle concentrazioni dell'argento (Ag)	65
7.5 Bario	67
7.5.1 Distribuzione delle concentrazioni del bario (Ba)	67
7.6 Berillio	69
7.6.1 Distribuzione delle concentrazioni del berillio (Be)	69
7.7 Bismuto	71
7.7.1 Distribuzione delle concentrazioni del bismuto (Bi)	71
7.8 Boro	73
7.8.1 Distribuzione delle concentrazioni del boro (B)	73
7.9 Cadmio	75
7.9.1 Distribuzione delle concentrazioni del Cadmio (Cd)	75
7.10 Calcio	77
7.10.1 Distribuzione delle concentrazioni del calcio (Ca)	77
7.11 Cobalto	79
7.11.1 Distribuzione delle concentrazioni del cobalto (Co)	79

7.12 Cromo	81
7.12.1 Distribuzione delle concentrazioni del cromo (Cr)	81
7.13 Ferro	83
7.13.1 Distribuzione delle concentrazioni del ferro (Fe)	83
7.14 Fosforo	85
7.14.1 Distribuzione delle concentrazioni del fosforo (P)	85
7.15 Gallio	87
7.15.1 Distribuzione delle concentrazioni del gallio (Ga)	87
7.16 Lantanio	89
7.16.1 Distribuzione delle concentrazioni del Lantanio (La)	89
7.17 Magnesio	91
7.17.1 Distribuzione delle concentrazioni del magnesio (Mg)	91
7.18 Manganese	93
7.18.1 Distribuzione delle concentrazioni del manganese (Mn)	93
7.19 Mercurio	95
7.19.1 Distribuzione delle concentrazioni del Mercurio (Hg)	95
7.20 Molibdeno	97
7.20.1 Distribuzione delle concentrazioni del Molibdeno (Mo)	97
7.21 Nickel	99
7.21 Distribuzione delle concentrazioni del Nichel (Ni)	99
7.22 Oro	101
7.22.1 Distribuzione delle concentrazioni dell'Oro (Au)	101
7.23 Piombo	103
7.23.1 Distribuzione delle concentrazioni del Piombo (Pb)	103
7.24 Potassio	106
7.24 Distribuzione delle concentrazioni del Potassio (K)	106
7.25 Rame	108
7.25.1 Distribuzione delle concentrazioni del Rame (Cu)	108
7.26 Scandio	110
7.26.1 Distribuzione delle concentrazioni dello Scandio (Sc)	110
7.27 Selenio	112
7.27.1 Distribuzione delle concentrazioni del Selenio (Se)	112
7.28 Sodio	114
7.28.1 Distribuzione delle concentrazioni del Sodio (Na)	114
7.29 Stagno	116
7.29.1 Distribuzione delle concentrazioni dello Stagno (Sn)	116
7.30 Stronzio	118
7.30.1 Distribuzione delle concentrazioni dello Stronzio (Sr)	118
7.31 Tallio	120
7.31.1 Distribuzione delle concentrazioni del Tallio (Tl)	120
7.32 Tellurio	122
7.32.1 Distribuzione delle concentrazioni del Tellurio (Te)	122
7.33 Titanio	124
7.33.1 Distribuzione delle concentrazioni del Titanio (Ti)	124

7.34 Torio	126
7.34.1 Distribuzione delle concentrazioni del Torio (Th)	126
7.35 Uranio	128
7.35.1 Distribuzione delle concentrazioni dell'Uranio (U)	128
7.36 Vanadio	130
7.36.1 Distribuzione delle concentrazioni del Vanadio (V)	130
7.37 Wolframio	132
7.37.1 Distribuzione delle concentrazioni di Wolframio (W)	132
7.38 Zinco	134
7.38.1 Distribuzione delle concentrazioni dello Zinco (Zn)	134
7.39 Zolfo	136
7.39.1 Distribuzione delle concentrazioni dello Zolfo (S)	136
7b. Factor Scores	138
7b.1 Associazione fattoriale F1: Ga, Al, Ti, Tl, Th, U, Fe, V, Ba.	138
7b.2 Associazione fattoriale F2: Ni, Sc, Co, Fe, Cr, Mn, Se.	138
7b.3 Associazione fattoriale F3: Sb, Zn, Pb, Mo, Cu, Cd	138
7b.4 Associazione fattoriale F4: Na, K, B, S, Sr	138
7c. Analisi mineralogica	142
7d. Risultati ed analisi dei dati isotopici	151
7d.1 Rapporti isotopici Castel Volturno 1	152
7d.2 Rapporti isotopici Cancellò ed Arnone 2	154
7d.3 Rapporti isotopici Mondragone 3	156
7d.4 Rapporti isotopici Pozzuoli 4	158
7d.5 Rapporti isotopici Castel Volturno 5	160
7d.7 Rapporti isotopici Giugliano 6	162
7d.7 Rapporti isotopici Giugliano 7	164
7d.8 Diagrammi metalli – $Pb^{207}/Pb^{207}$	166
7d.9 Campioni superficiali	169
7d.10 Acque sotterranee e pesticidi	172
8. Conclusioni	176
Bibliografia	179
39 TAVOLE DEGLI ELEMENTI (da Alluminio a Zolfo)	APPENDICE

# 1. Introduzione

La contaminazione dell'ambiente con sostanze tossiche, determinata da attività antropiche per decenni e colpevolmente ignorata dalle istituzioni politiche dei paesi responsabili, è finalmente diventata un argomento cruciale sia nelle relazioni fra paesi industrializzati, sia all'interno dei singoli Stati. Ancor più importante e attuale se si pensa alla continua urgenza di risorse ambientali, che nei prossimi anni interesseranno la totalità o quasi del panorama sociale nazionale e mondiale.

L'esigenza di creare nuove fonti di energia, come i biocarburanti, o la drammatica urgenza di garantire acqua e sostentamento alimentare a popolazioni con un numero sempre maggiore di abitanti, porta alla necessità di "trovare" altro spazio e altro suolo, da cui ricavare tali risorse.

In questo quadro, si rende necessaria una conoscenza dettagliata dei fenomeni legati alle variazioni dell'ambiente naturale per effetto dell'inquinamento del territorio. Negli studi finalizzati alle indagini ambientali su un territorio per valutare le "condizioni di salute" di un'area, la geochimica ambientale contribuisce in maniera determinante affinché il risultato di una ricerca abbia una fondata validità scientifica, e sia utile per individuare i pericoli dovuti alla presenza di sostanze nocive per la salute dell'uomo. L'origine di una contaminazione può essere imputata a differenti fattori naturali o antropici; la reattività chimica, la capacità di accumulo e di trasformazione negli organismi vegetali sono alcune caratteristiche che condizionano la dinamica dei contaminanti. Da ciò si evince che le sostanze contaminanti siano più pericolose se maggiormente capaci di accumularsi nei vari ambienti; i metalli pesanti hanno tali caratteristiche, e possono rappresentare quindi un rischio per la salute di organismi animali e vegetali. Basti pensare a elementi chimici appartenenti a questo gruppo (come Pb, Hg, Cd, Zn o Cu), la cui pericolosità è provata, e il cui rilascio nell'ambiente è notevolmente aumentato per effetto delle attività antropiche. Gli ambienti che sono coinvolti dalla contaminazione di questi elementi, sono soprattutto fiumi, acque marine, acque freatiche, suoli o atmosfera; certamente alcuni di questi ambienti fungono sia da mezzi che trasportano metalli tossici, sia come ambienti di accumulo.

È dunque evidente l'esigenza di attivare una valutazione e un controllo dello stato di degrado ambientale per effetto dell'inquinamento; questo può essere realizzato, ad esempio, attraverso la valutazione dei tenori di fondo per un determinato elemento nei suoli di un territorio specifico, che è funzione della litologia presente, e delle condizioni climatiche. Infatti è grazie alla determinazione di tali valori di concentrazione *background* (o *baseline* nelle aree antropiche) (Cheng, 1994) che può essere effettuata la distinzione tra valori relativamente "normali" e contaminazioni dovute ad attività antropiche.

Recentemente, il mondo scientifico, ha posto l'attenzione sul rapporto tra la geologia e la medicina, attraverso la geomedicina che è da considerarsi come una nuova disciplina intesa come strumento di valutazione degli effetti dei fattori ambientali sulla distribuzione areale di problemi sanitari nell'uomo e negli animali (De Vivo,1995). Queste considerazioni legate alla geochemica ambientale e la salute degli organismi viventi hanno origine dalle osservazioni che particolari malattie erano specifiche di alcune aree geografiche piuttosto che di altre, ma solo dopo l'acquisizione di conoscenze scientifiche fondamentali di carattere chimico, medico e nutrizionale sono state poste le basi per lo studio oggettivo di causa-effetto fra fattori ambientali e problemi sanitari. Da tempo sono note le relazioni fra salute umana e caratteristiche geochemiche locali per quanto riguarda carenze o eccessi di elementi quali iodio, fluoro, selenio ed arsenico; così milioni di persone soffrono di fluorosi dentaria in Cina per eccesso di F (come fluoruro) ed ancora l'inquinamento da As delle acque sviluppa generalizzati sintomi d'avvelenamento (De Vivo et al., 2004).

Pertanto la conoscenza della composizione chimica del territorio nazionale, la valutazione delle eventuali variazioni dovute ad inquinamento e la divulgazione di questi dati, sfruttando le moderne tecniche di rappresentazione grafiche, costituiscono componenti indispensabili per l'identificazione di un piano di monitoraggio e controllo atto ad una amministrazione delle risorse territoriali più consona, e allo sviluppo di una diversa concezione delle attività industriali e antropiche in genere, che tenga conto delle conseguenze gravi che possono verificarsi sull'ambiente e nell'uomo.

La prospezione geochemica conoscitiva che ha portato alla compilazione dell'Atlante Geochemico della Campania (De Vivo, 2006-a), effettuata dal gruppo di ricerca del Prof. De Vivo sui sedimenti fluviali di tutto il territorio regionale, ha fatto emergere valori di concentrazioni di elementi chimici tossici elevati nella zona della Piana Campana, precisamente nell'area del litorale Domizio - Flegreo che ricade nell'area che recentemente è stata dichiarata sito di interesse nazionale dal Ministero dell'Ambiente (che comprende anche la zona dell'Agro-Aversano) e che sarà oggetto di opere di bonifica.

Partendo da questi dati scientifici, il progetto di ricerca che ho elaborato, consiste di due fasi: una più strettamente conoscitiva attraverso la compilazione di una atlante geochemica in cui riporto la distribuzione chimica dei singoli elementi analizzati, una seconda più speculativa per la quale ho effettuato presso l'U.S. Geological Survey (Reston, VA, USA), sotto la direzione del Dr Robert Ayuso, indagini isotopiche su suoli, selezionati, su acque e sui pesticidi storicamente utilizzati dagli agricoltori nell'area di indagine (Ayuso et al.,2004). Lo studio di dettaglio dell'area oggetto del mio studio, che riguarda una analisi geochemica effettuata sui campioni di suoli opportunamente

prelevati e cartografati su mappe tematiche digitali; per ogni singolo elemento chimico è possibile osservare informazioni sulla distribuzione puntuale e superficiale delle concentrazioni naturali e sulla stima dei valori dei tenori di fondo e delle anomalie, e infine sui limiti d'intervento fissati nel Testo Unico 152/2006.

Questa fase dello studio ha sviluppato la conoscenza della zona del Litorale Domizio Flegreo affinché fosse possibile identificare le zone con una maggiore presenza di metalli tossici. Questo ha dato inizio alla seconda fase dello studio, ovvero la verifica delle eventuali sorgenti di contaminazione della area in esame. Questo è stato possibile sfruttando le proprietà degli isotopi del piombo.

L'uso di queste tecniche analitiche è uno strumento fondamentale per la distinzione tra contenuti naturali o antropogenici di metalli tossici; la conoscenza dei rapporti isotopici delle matrici naturali e non, permette la realizzazione di un sistema che ha come *end-members* proprio le sorgenti principali dei metalli nell'ambiente, ossia le sorgenti naturali e le sorgenti antropiche. Su questo ideale sistema, si misurano gli effetti sui suoli e sulle acque freatiche che interagiscono inevitabilmente con le attività umane e che ne subiscono spesso le conseguenze destabilizzanti. Questo approccio nella ricerca dei legami tra matrici ambientali e contaminanti antropici ben specifici (come pesticidi, benzine o immissioni gassose industriali), nonché la metodologia utilizzata, rappresentano un innovativo ed efficace procedimento di studio, in campo nazionale ed internazionale, in maniera tale da osservare ed interpretare le potenziali transizioni (attraverso suoli ed acque freatiche) di sostanze inquinanti.

### **1.1 L'uso degli isotopi del Pb per fini ambientali**

La traccia isotopica può aiutare a identificare l'origine e l'estensione della contaminazione antropica. Questo metodo è particolarmente efficace se naturalmente e antropogenicamente si introducono metalli con differenti rapporti isotopici. Il Pb ha, in natura, una composizione isotopica variabile. Il Pb è composto da 4 isotopi stabili:  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$ . Il  $^{204}\text{Pb}$  non è radiogenico, mentre gli altri sono derivati dal decadimento radioattivo del  $^{238}\text{U}$ ( $^{206}\text{Pb}$ ),  $^{235}\text{U}$ ( $^{207}\text{Pb}$ ) e  $^{232}\text{Th}$ ( $^{208}\text{Pb}$ ). Fin dall'origine della Terra, la naturale abbondanza del  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$  è aumentata nel tempo, dal primordiale valore al loro valore attuale, dipendendo dall'abbondanza di U-Th e Pb e dallo schema di decadimento degli isotopi radioattivi di Th a U (Tarzia et alii, 2002). Gli isotopi di Pb non sono frazionati dai processi ambientali e industriali, e le sorgenti trattengono la loro composizione isotopica. La composizione isotopica del Pb antropogenico emesso dalla combustione di carburanti e da altre sorgenti è controllata dai valori isotopici delle miniere di origine delle mineralizzazioni contenenti piombo e dei materiali utilizzati per le attività industriali. Se il Pb

consiste di due componenti isotopicamente omogenee, per esempio un Pb naturale e un Pb antropogenico, allora il rapporto isotopico tra naturale e antropogenico è lineare: altrimenti, sarà osservato un andamento non lineare, che indicherà la presenza di Pb derivato da più di due sorgenti (Tarzia et alii, 2002). Robinson e Ayuso (2004), per un'area del New England (USA), hanno utilizzato dati statistici e traccianti di isotopi del Pb per valutare il grado al quale gli elevati livelli di As e altri metalli sono associati con aree in cui erano stati utilizzati pesticidi arsenicali (Ayuso et alii., 2004). Anche sui suoli del centro di Napoli (Cicchella et alii., 2007) sono stati utilizzati i rapporti isotopici del Pb per campioni raccolti nell'area urbana. Questi studi hanno prodotto risultati importanti legando la presenza di alte concentrazioni di metalli pesanti inequivocabilmente anche ad una origine antropica, nel caso specifico al notevole traffico automobilistico cittadino.

## 1.2 La composizione isotopica del Pb

Dopo la compilazione di tutte le carte dei 39 elementi analizzati (Carte puntuali, interpolate, fattoriali, *baseline* e anomalie), si è passati alla parte più significativa e centrale della nostra ricerca. Ossia lo studio dell'impatto relativo delle sorgenti antropiche e naturali sulle concentrazioni elementali contenute nei suoli e nelle acque sotterranee, l'identificazione del grado di eventuali responsabilità dei contenuti di metalli pesanti nei suoli e nelle acque freatiche da parte di specifici prodotti di origine antropica come pesticidi, combustibili fossili o rifiuti industriali, la formulazione di una cartografia dei rapporti isotopici dei campioni di suolo superficiali che aumenti la fruibilità e la comprensione di potenziali fonti d'inquinamento ponendo l'attenzione soprattutto sul quadro areale del Litorale Domizio - Flegreo. Per raggiungere questi obiettivi, abbiamo utilizzato le moderne tecniche di misurazione del contenuto isotopico del piombo. Questo permette di separare le sorgenti dei contenuti degli elementi antropogenici da quelle attribuibili a valori naturali; la traccia isotopica potrà eventualmente legare un determinato prodotto industriale (pesticidi, combustibili fossili, rifiuti industriali) alla concentrazione presente nei suoli e nelle acque sotterranee.

Per questo motivo, abbiamo ricercato i dati isotopici del Pb per i combustibili fossili in uso nell'area oggetto di studio e per i prodotti di rifiuti industriali rilasciati nell'atmosfera (aerosol) negli ultimi anni in Italia. Inoltre abbiamo provveduto a misurare il contenuto isotopico del Pb di alcuni pesticidi in uso nell'area di studio ed affiancarli ai dati di pesticidi arsenicali che negli anni passati sono stati ampiamente utilizzati per viticole e coltivazioni fruttifere in generale.

Il significato dal punto di vista ambientale di questo tipo di studi è notevole se si pensa all'utilizzo massiccio che è stato fatto in agricoltura di fitofarmaci arsenicali in Italia, soprattutto a metà degli anni 70. Non è da escludere che, come è avvenuto in diverse zone degli Stati Uniti,

l'utilizzo di tali pesticidi illegali si sia protratto illegalmente anche oltre il 1974, e che potrebbe comportare rischi molto seri per la salute umana. (ISPESL, 2004).

Nella prima metà del XX secolo, una estesa applicazione di pesticidi arsenicali ed erbicidi su piantagioni di patate, mele, frutteti, hanno interessato il New England (USA) e potrebbero aver significativamente contribuito alla crescita di valori di piombo, arsenico e altri metalli nei suoli riservati all'agricoltura. Questi metalli arricchiti nei suoli possono influenzare la composizione delle acque sotterranee. Piombo arsenato, Calcio arsenato e Sodio arsenato erano i più importanti pesticidi ed erbicidi utilizzati per gli alberi di mele (Ayuso et al., 2005).

### ***1.3 Obiettivi dello studio isotopico del Pb***

L'uso di queste tecniche analitiche sono uno strumento fondamentale per la distinzione tra contenuti naturali o antropogenici di metalli tossici; la conoscenza dei rapporti isotopici delle matrici naturali e non, permette la realizzazione di un sistema che ha come *end-members* proprio le sorgenti principali dei metalli nell'ambiente, ossia le sorgenti naturali e le sorgenti antropiche. Su questo ideale sistema, si misurano gli effetti su suoli e su acque che interagiscono inevitabilmente con le attività umane e che ne subiscono spesso le conseguenze destabilizzanti. Considerando anche l'estensione delle aree urbane e sub-urbane, delle aree coltivate e non, si è delimitata una zona che comprende i comuni di Mondragone, Castelvoturno, Cancellò ed Arnone, Villa Literno, Giugliano e Pozzuoli, nell'ambito dell'intero Litorale Domizio-Flegreo.

Oltre alla campionatura dei suoli, che ha interessato una superficie di 406 km<sup>2</sup> con la raccolta di 70 campioni ad una profondità di 100 cm dalla superficie, sono stati individuati 7 punti dell'area di studio, dove sono stati prelevati campioni lungo profili. Per ciascun sito, lungo un profilo di profondità 1 metro a partire dalla superficie, sono stati prelevati 10 campioni, uno per ogni 10 centimetri, per un totale di 70 campioni, raccolti fra maggio e giugno 2007. A questi sono stati aggiunti 14 campioni di suolo superficiali, precedentemente raccolti, in modo tale da avere un quadro areale della situazione ambientale.

Inoltre sono stati prelevati 8 campioni di acque sotterranee che, sottoposti alla medesima metodologia di analisi isotopica del piombo, si sommeranno ai campioni di suolo, utili per una valutazione che abbracci anche matrici ambientali diverse. Questa procedura permette, principalmente, di osservare l'andamento dei valori degli isotopi di piombo lungo i profili dei suoli e la capacità del terreno di "filtrare" sostanze tossiche che eventualmente potrebbero essere trasportate in acque sotterranee.

Per identificare le sorgenti che influenzano le concentrazioni nei suoli e nelle acque del Litorale Domizio Flegreo, sono stati utilizzati i dati isotopici del Pb dei carburanti in uso in Italia (fino al

1999), delle emissioni di gas nell'atmosfera di industrie (aerosol), dei pesticidi arsenicali e dei pesticidi generalmente utilizzati attualmente nell'area in esame.

Al fine di individuare l'impatto delle attività agricole sui suoli e sulle acque sotterranee, è stata analizzata la composizione isotopica del Pb di 3 campioni di pesticidi in uso nell'area oggetto di studio (AZIN PB30, COSAN'S, CRITTAM). Questo per dare una risposta riguardo alla possibilità che queste sostanze abbiano una forte influenza sull'ambiente domizio flegreo, anche in considerazione della forte attività agricola diffusa su tutto il territorio.

La totalità di tutti questi dati ovvero suoli, acque freatiche e pesticidi, darà un quadro ben completo di quelle che sono le caratteristiche geochimiche di uno dei territori italiani che più ha dovuto subire un uso del suolo molto marcato e spesso criminoso.

## 2. Il Litorale Domizio Flegreo

L'obbiettivo di questo capitolo è quello di individuare e descrivere le caratteristiche naturali e antropiche dell'area del litorale Domizio Flegreo al fine di avere gli elementi utili per individuare le fonti geogeniche e quelle antropogeniche degli elementi metallici nei suoli del territorio oggetto del nostro studio.

### Regione Campania

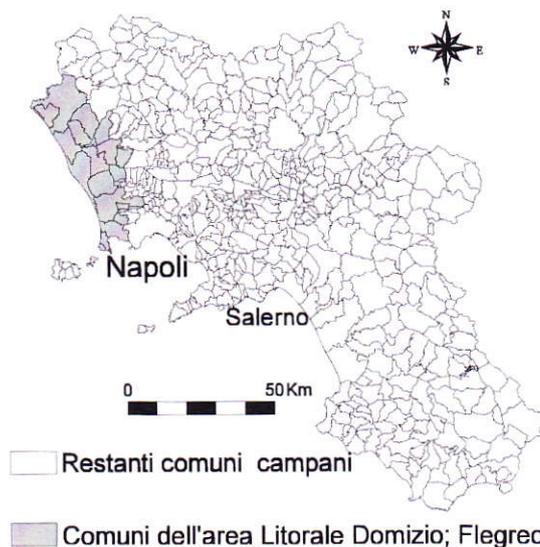


Fig.1- Litorale Domizio Flegreo

Sono quindi descritti l'inquadramento geologico, geomorfologico, strutturale e idrogeologico del litorale Domizio Flegreo. Inoltre, sono riportate le caratteristiche del territorio legate al grado di urbanizzazione, alle attività economiche, alle pratiche agricole, analizzando ciò che in modo diretto o indiretto può costituire causa di inquinamento ambientale per i suoli del Litorale Domizio Flegreo: la popolazione residente, la struttura insediativa nel territorio, la rete stradale, il parco veicolare circolante, le attività economiche del settore primario e secondario.

### 2.1 Inquadramento geologico

L'area del Litorale Domizio Flegreo in esame, è pari a 855 Km<sup>2</sup>, comprende 21 comuni che ricadono sia nella provincia di Napoli che in quella di Caserta. La zona del litorale Domizio Flegreo si estende su gran parte della Piana Campana, fino ai confini con i monti di Avella, comprendendo, tra gli altri, i comuni di Pozzuoli, Castelvolturno, Villa Literno, Mondragone; si estende fino ai confini con la regione Lazio, comprendendo i comuni di Sessa Aurunca e Carinola.

Il territorio oggetto di studio comprende le aree vulcaniche di Roccamonfina e Campi Flegrei, rispettivamente a nord e a sud-est del Litorale Domizio.

I Campi Flegrei costituiscono un'area vulcanica complessa, l'insieme dei numerosi apparati lavici e piroclastici, probabilmente monogenici, ha conferito a quest'area l'aspetto di un Campo Vulcanico. Grazie alla sua continuità dal punto di vista stratigrafico, il livello guida sul quale si basa la ricostruzione stratigrafica dei depositi di tutta l'area Flegrea è rappresentato dai depositi di Tufo Giallo Napoletano (De Vivo et al., 2006b).

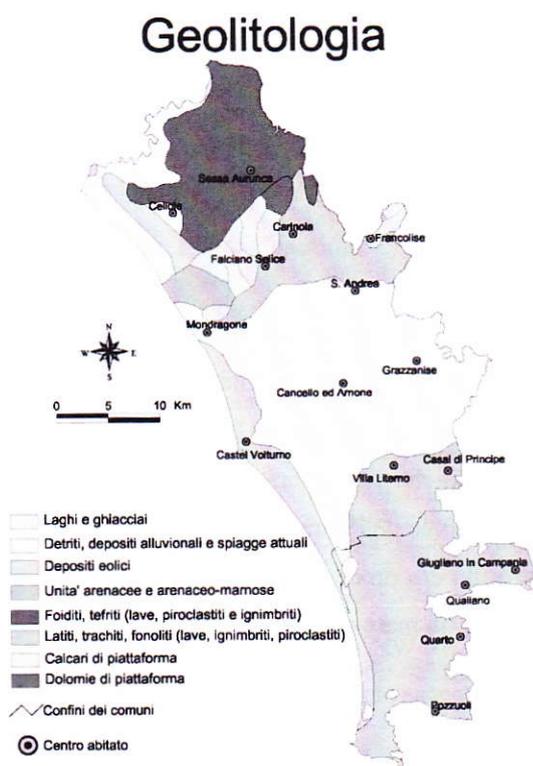


Fig.2- Carta Geolitologica del litorale Domizio Flegreo

Nell'area flegrea i terreni affioranti sono da ricondurre a tre differenti tipologie:

- materiali piroclastici sciolti, in sede ("pozzolane") e rimaneggiati;
- tufi litoidi (Tufo verde d'Ischia; Tufo Grigio Campano; Tufo Giallo Napoletano);
- rocce laviche in aree specifiche dei Campi Flegrei e dell'Isola d'Ischia (De Vivo et al., 2006b)

Per quanto riguarda l'aspetto geolitologico del vulcano di Roccamonfina, le colate di tefrite leucitica caratterizzano gran parte del versante ovest, precisamente tra i centri abitati di S. Carlo, S. Martino e Ponte; sullo stesso versante affiorano lembi di colate di basalto olivinico, tufi cineritici, detriti derivanti dal disfacimento di tufi e delle colate laviche. Il versante sud, tra i centri di Sessa Aurunca, Rongolisi e Lauro, presenta in gran parte affioramenti di tufi cineritici, da nefritico-leucitici a latitici, con porzioni di colate di basanite leucitica (Bergomi et al., 1962). Sui versanti est e nord, oltre ai tufi cineritici e alle colate basaltiche, affiora l'Ignimbrite di Roccamonfina – Piana Campana (Tufo Grigio Campano); le ignimbriti sono presenti

all'interno della caldera, nei pressi del centro di Roccamonfina insieme ai domi di latite del Monte S. Croce e Monte dei Lattani (Bergomi et al., 1962).

Tra le vaste aree vulcaniche dei Campi Flegrei e di Roccamonfina, sfocia il Fiume Volturno; per portata d'acqua, esso rappresenta il maggiore corso d'acqua dell'Italia meridionale, con valori di  $98 \text{ m}^3/\text{sec}$  (De Vivo et al., 2006a).

Nella figura 2, sono descritte le caratteristiche litologiche dei terreni affioranti nel perimetro del territorio analizzato.

## 2.2 Geomorfologia

Il territorio del Litorale Domizio Flegreo che è oggetto del nostro studio, comprende alcune zone che per caratteristiche geologiche sono molto differenti tra di loro. Questo comporta una diversità morfologica nei vari settori dell'area domiziana e flegrea.

### - Campi Flegrei

I Campi Flegrei sono un sistema vulcanico quaternario attivo, ubicato a circa 10 km a W-NW della città di Napoli (Figura 3). Dal punto di vista petrografico e magmatologico, i prodotti flegrei appartengono alla serie potassica della provincia Romana (Washington, 1906; Peccerillo, 1985) e variano in composizione da trachibasalti a trachiti fonolitiche peralcaline (Armienti et al., 1983; Di Girolamo, 1978). Secondo diversi autori, la morfologia attuale dell'area dei Campi Flegrei è il risultato di un'alternanza di eventi vulcanici costruttivi e distruttivi e/o processi tettonici talvolta coevi. Inoltre, variazioni nello spazio e nel tempo dei rapporti geometrici tra mare e terre emerse hanno contribuito non poco all'attuale assetto morfologico dell'area (De Vivo, 2007).

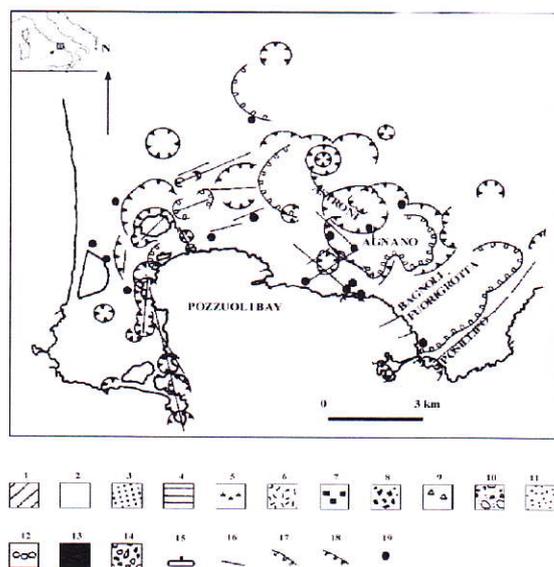


Fig.3- Carta geologica schematica Campi Flegrei

### - Fiume Volturno

Per quanto riguarda la morfologia della zona centrale dell'area del Litorale, la presenza del Fiume Volturno ne condiziona in gran parte l'aspetto attuale. La luce valliva del Volturno non appare come il risultato di lunghi processi erosivi da parte delle acque correnti quanto piuttosto l'effetto dei ribassamenti tettonici della Piana Campana consolidati durante il Quaternario (Brancaccio, 1990).

*- Roccamonfina*

La morfologia del vulcano di Roccamonfina è caratterizzata dalla caldera sommitale (con un diametro di circa 6 Km), a fondo da pianeggiante a dolcemente inclinato, con versanti interni molto ripidi, a profilo regolare, e versanti esterni ripidi o moderatamente ripidi, solcati da profonde incisioni radiali. Il vulcano di Roccamonfina ricopre una superficie di 265 Km<sup>2</sup>, pari al 2% del territorio regionale e raggiunge i 1000 m. slm (Monte S. Croce) (di Gennaro, 2002).

**2.3 Tettonica della Piana Campana**

La Piana Campana rappresenta un grande graben individuatosi probabilmente nel Pleistocene inferiore e subsidente durante tutto il Quaternario con ritmi di 1,5-2 mm/anno. Detta subsidenza è stata mediamente ben compensata dalla deposizione operata sia dagli apporti fluviali derivati dall'erosione del retrostante Appennino, sia dalle vulcaniti emesse, in un primo momento, da centri eruttivi che risultano oggi sepolti (Ignimbriti; De Vivo et al., 2001; Rolandi et al., 2003) e poi da quelli che hanno costituito i moderni edifici dei Campi Flegrei e del Somma- Vesuvio. La struttura generale è comunque ben riconoscibile ai bordi della pianura, ove si

osservano faglie orientate NE-SW e NW-SE, che hanno determinato rigetti verticali, nel Quaternario, con conseguente graduale sprofondamento ancora delle rocce carbonatiche, appartenenti a distinte unità tettoniche sovrapposte, affioranti tutto intorno al graben (De Vivo et al., 2006a).

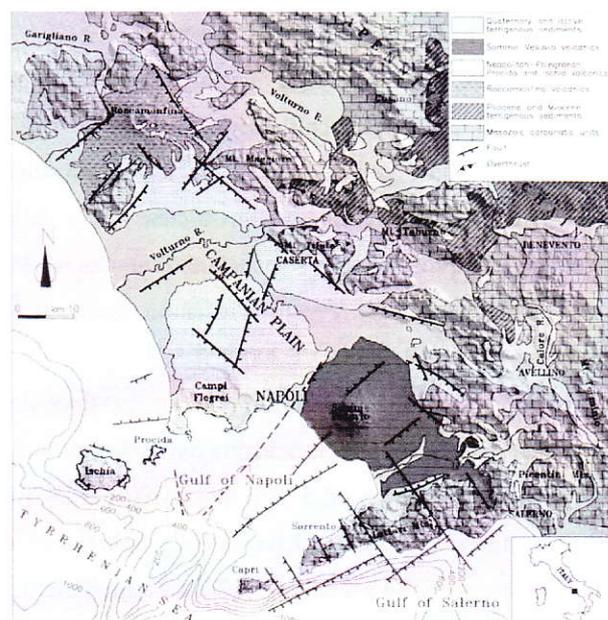


Fig 4- Carta geologico-strutturale schematica della Campania (Orsi et al., 1996)

Scandone (1979) lega la genesi della Piana Campana al complesso tettonico che ha scaturito l'apertura del Mar Tirreno e la rotazione antioraria della penisola Italiana con conseguente allungamento e assottigliamento del bordo occidentale. Questi eventi producevano un innalzamento regionale del mantello (con un massimo al centro del Tirreno) e causavano un intensa fase di vulcanismo (principalmente potassico) sulla crosta continentale sottile lungo il confine peri-Tirrenico (Florio et al., 1999)

## 2.4 Attività industriali e dati sullo sviluppo economico del Litorale Domizio Flegreo

In uno studio di carattere ambientale è indispensabile individuare le aree in cui, negli ultimi decenni, si è avuto un maggiore sviluppo delle attività agricole ed industriali e sottolineare l'impatto che esse hanno avuto ed hanno sul territorio in termini di inquinamento.

I comuni principali dell'area Flegrea che rientrano nel territorio oggetto del nostro studio, sono Pozzuoli (81.000 residenti, area 43 km<sup>2</sup>), Giugliano (110.000 residenti, 94 km<sup>2</sup>), Quarto (36.000 residenti, 14 km<sup>2</sup>).

Nell'area flegrea i processi di urbanizzazione ed industrializzazione (complessi dell'ex ILVA, Eternit, Cementir e Federconsorzi) hanno certamente rappresentato un forte fattore di sviluppo sociale ed economico, ma hanno anche alterato i delicati equilibri naturali, ponendo in discussione la vivibilità dell'ambiente naturale preesistente (De Vivo, 2007). In aggiunta, è molto rilevante ai fini ambientali dell'area flegrea, tenere in grande considerazione la forte presenza di traffico automobilistico del napoletano.

L'uso di combustibili fossili (benzine) fornisce una gran quantità di inquinanti all'atmosfera: tra i residui di combustione annoveriamo il Pb che si può trovare nei particolati atmosferici sotto forma di ossidi, carbonati, solfuri. La produzione italiana di additivi per carburanti è dominata dalla compagnia inglese *British Associated Octel* (AOC) e dalla sua sussidiaria Società Italiana Additivi Carburanti (SIAC). La maggior parte del Pb utilizzato nell'ex area industriale di Bagnoli proviene dalle miniere australiane

Broken Hill e, subordinatamente, da Sud Africa, Peru, Messico ed Italia (De Vivo, 2007).

I comuni principali della zona attraversata dal fiume Volturno e dell'area in prossimità del Roccamonfina sono Mondragone (26.000 abitanti, 54 km<sup>2</sup>), Castelvoturno (22.000 abitanti, area 72 km<sup>2</sup>), Villa Literno (10.000 abitanti, 61 km<sup>2</sup>), Sessa Aurunca (22.000 abitanti, 163 km<sup>2</sup>).

Le attività economiche di queste zone sono soprattutto legate alla agricoltura, allevamenti e al turismo delle coste. In Tab 1 sono riportate in le stime della superficie impiegata per le coltivazioni principali.

La struttura dimensionale delle aziende agricole della zona è interessata da una dinamica di espansione delle realtà imprenditoriali più rilevanti e produttive, collegate alle aziende di maggiori dimensioni, e dalla sensibile contrazione delle aziende di dimensioni intermedie, comprovata dalla sostanziale diminuzione del loro numero e della quota relativa di superficie agricola utilizzata (SAU). Peraltro, restano consistenti le realtà aziendali che operano su piccolissime estensioni di terreno agricolo. (ISTAT 2000).

La quasi totalità delle aziende con terreni ha superficie agricola utilizzata. La forma di utilizzazione dei terreni più importante, in termini di superficie investita, è quella dei seminativi, praticata dal 70% del totale delle aziende con terreni e dal 71% di quelle con SAU. I seminativi coprono il 51,5% della SAU e il 34,5% della superficie totale delle aziende. Rispetto al 1990, tuttavia, il numero delle aziende coltivatrici è diminuito del 15,3%, ben più della variazione relativa al complesso delle aziende (-9,4%). La superficie dei seminativi è ridotta, invece, in misura inferiore (-11,0%) al numero delle aziende,

cosicché il suo valore medio è lievemente aumentato da 1,76 a 1,85 ettari per azienda coltivatrice (ISTAT 2000).

Comuni	Arboricoltura	Seminativi	Vivai-Fruttiferi	Vite
Cancello ed Arnone	15	3074,85	0	0
Carinola	94,62	721,07	11,2	74,29
Casal di Principe	0	1111,26	0	3,26
Castel Volturno	0	1780,12	0	0,41
Cellole	1,5	1378,09	0	63,09
Falciano del Massico	58,31	650,2	1,5	30,99
Francolise	12,45	1749,03	0	0
Grazzanise	0	2046,02	0	1,65
Mondragone	1,06	891,65	5,06	29,26
Roccamonfina	0,87	0	0	1,69
San Cipriano d'Aversa	0	20,57	0	3,71
Santa Maria la Fossa	0	1388,43	0	2,15
Sessa Aurunca	12,24	2017,7	0	205,56
Giugliano in Campania	1,04	0	0	0
Pozzuoli	2,8	0	0	0
Procida	0,1	0	0	0
Quarto	1,05	0	0	0
Villa Literno	0	1166,33	0	6,26
<b>Superficie Totale</b>	<b>201,04</b>	<b>17995,32</b>	<b>17,76</b>	<b>422,32</b>

Tab 1. Superficie (in ettari) impiegata per tipo di coltivazione

## 3. Il suolo

### 3.1. Proprietà generali dei suoli

La serie di processi di alterazione superficiale che legati all'attività degli agenti esogeni agiscono sulle rocce e che portano alla loro degradazione è detta pedogenesi; essa è la causa della formazione dei suoli.

I pedologi attribuiscono il termine suolo esclusivamente al materiale che ricopre la parte più superficiale della crosta terrestre e che in lassi di tempo anche molto ampi si trasforma in strati differenziati (per contenuto organico, mineralogico, per tessitura delle parti solide che lo compongono etc.), detti orizzonti (Strahler, 1984); lo spessore di questi ultimi può variare da pochi centimetri a qualche metro (De Vivo, 1995) e, se la loro progressiva formazione non è impedita da una rapida asportazione, si può formare un suolo interamente sviluppato detto maturo (Bosellini, 1989).

Il suolo costituisce un corpo dinamico in cui si verificano costantemente una serie di complesse attività chimiche, fisiche e biologiche; lontano dall'essere un sistema statico e privo di vita, esso deve essere infatti considerato un corpo in evoluzione soggetto a continue variazioni dovute alla migrazione verticale, verso il basso e verso l'alto, di materiale in sospensione ed in soluzione (Stahler, 1984). Tutto ciò è poi accompagnato da una serie complessa di reazioni chimiche ed il mezzo in cui si verifica il trasferimento e la ricostituzione di materia è l'acqua (De Vivo, 1995).

I fattori a cui sono strettamente legate la nascita e l'evoluzione di questo corpo dinamico sono, oltre quelli suddetti, le condizioni del clima, il tipo di roccia madre, il tempo, il tipo di rilievo, la vegetazione, l'intervento umano; per quanto riguarda poi la natura dei materiali che li costituiscono, i suoli sono composti da un insieme di sostanze che si trovano allo stato solido, liquido e gassoso (Strahler, 1984).

- La porzione solida è costituita sia da componenti inorganiche che organiche; le prime forniscono al suolo la parte principale del suo volume e del suo peso e sono il prodotto del disfacimento meteorico delle rocce; i frammenti che ne derivano hanno granulometria variabile da ciottolosa a sabbiosa, fino alle minuscole particelle colloidali. La parte solida organica, invece, è costituita da organismi vegetali e loro resti e da individui del regno animale; per lo più si tratta di radici, funghi, batteri, vermi, insetti e roditori.

La frazione argillosa ( $\varnothing \leq 0.002$  mm) è di particolare interesse perché nel reticolo cristallino dei minerali che la compongono avvengono le sostituzioni isomorfe; esse consistono nella sostituzione del silicio ( $\text{Si}^{4+}$ ) nei foglietti tetraedrici e dell'alluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ) in quelli ottaedrici con elementi aventi lo stesso numero di coordinazione ma carica inferiore ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , ecc.). Questo provoca nel cristallo uno squilibrio elettrico e l'eccesso di cariche negative viene compensato con l'adsorbimento di cationi ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ba}^+$ , ecc.) (Biondi & Figliola, 2002).

- La parte liquida è una soluzione chimica complessa necessaria per molti fenomeni che in esso avvengono; essa è costituita prevalentemente da acqua contenente in soluzione sostanze come i bicarbonati,

i solfati, i clorati, i nitrati, i fosfati ed i silicati di Ca, Mg, K, Na e Fe, oltre che sostanze organiche (Strahler, 1984).

- La parte gassosa, che riempie i pori del suolo, è costituita prevalentemente dai gas presenti nell'atmosfera (in maggior quantità  $\text{CO}_2$  e in misura minore da  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ ) e da quelli liberati dalle attività chimiche e biologiche che ivi hanno luogo (Strahler, 1984). La composizione del gas interstiziale è comunque legata alla solubilità dei composti nella fase liquida, la porosità del terreno e l'umidità; indirettamente quindi fattori fondamentali sono la temperatura, la concentrazione dei sali e la costante di Henry delle sostanze (Sequi, 1989; Yaron et al., 1996).

### **3.2. Principali caratteristiche chimico-fisiche dei suoli**

Per poter comprendere completamente la natura dei suoli è necessario conoscerne, oltre la natura dei materiali costituenti e i processi che li generano e li mantengono, anche le principali proprietà chimico-fisiche; qui di seguito sono state descritte alcune di esse.

- Colore: fornisce indicazioni sulle fasi della genesi e sugli elementi che costituiscono un suolo. Una sequenza che varia dal bianco al bruno, fino al nero è il risultato di un aumento del contenuto di humus; la sua abbondanza dipende, in genere, dalla presenza di una vegetazione rigogliosa e dalla intensa attività dei microbatteri, che è a sua volta influenzata dal clima (Strahler, 1984).

- Tessitura: è una delle principali caratteristiche del suolo e si definisce in base alla granulometria delle particelle che lo costituiscono (Strahler, 1984). La classificazione in classi tessiturali è desunta dalle proporzioni relative, in peso, delle principali frazioni granulometriche aventi dimensioni inferiori ai 2 mm di diametro (di Gennaro et al., 1995).

- pH: fornisce una misura dell'acidità o alcalinità del suolo (Strahler, 1984).

- Struttura: si riferisce al modo in cui i granuli sono aggregati in elementi di maggiori dimensioni tenuti assieme dai colloidali del suolo; essa può essere poliedrica, colonnare, prismatica, lamellare, ecc., e comunque influenza la quantità d'acqua che questo può assorbire e la sua predisposizione all'erosione.

- Profilo del suolo: indica la suddivisione del suolo in orizzonti differenti per tessitura, colore e consistenza; è quindi in base ad esso che i suoli sono riconosciuti e classificati in ampi gruppi (Strahler, 1984).

In generale, a partire dall'alto, sono ben riconoscibili i seguenti orizzonti:

- orizzonte A, di colore scuro, molto ricco di sostanze organiche e caratterizzato da intensissima attività biologica;
- orizzonte B, di colore bruno o marrone, ricco di argille e idrossidi di ferro e di alluminio;
- orizzonte C, costituito prevalentemente dalla roccia madre più o meno alterata;
- orizzonte D costituito dal substrato roccioso della roccia madre non alterata (De Vivo, 1995).

Nei suoli ben sviluppati, inoltre, ciascun orizzonte pedologico non risulta omogeneo in senso verticale; è infatti possibile effettuare ulteriori suddivisioni al loro interno in base alle differenze che si riscontrano nella tessitura, nel colore e nella composizione del materiale che li costituiscono.

Qui di seguito sono stati descritti in maniera più dettagliata i fenomeni che portano a tale differenziazione.

L'orizzonte A è caratterizzato da lisciviazione (eluviazione) per mezzo delle acque che percolano verso il basso; alcuni costituenti vengono rimossi come ioni e molecole in soluzione, altri sotto forma di particelle colloidali. Gli acidi organici (più la CO<sub>2</sub>) prodotti dall'alterazione dell'humus contribuiscono a decomporre i minerali ed a lisciviare Na, K, Ca e Mg; Fe e Al si muovono come particelle colloidali di minerali argillosi e materiali organici; la silice tende a muoversi come acido silicico (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) o silice colloidale. I minerali primari resistenti tendono invece a restare indietro nella parte superiore del suolo e tutti i costituenti lisciviati dall'orizzonte A tendono ad accumularsi nell'orizzonte B (zona di illuviazione); come risultato quest'ultimo tende ad arricchirsi in argille e in ossidi di ferro e alluminio e ad assumere un colore rossiccio. L'orizzonte C è composto dalla roccia madre in via di alterazione, la quale può essere costituita da roccia in posto oppure copertura alluvionale o ancora può essere costituita da suoli fossili (cicli pedologici fossili). La materia organica in questo orizzonte è ridotta al minimo (De Vivo, 1995).

### **3.3. Contaminazione geogenica ed antropogenica dei suoli da metalli**

La possibilità per i suoli di risultare arricchiti rispetto ad un elemento o a un gruppo di elementi dipende essenzialmente dalla natura delle rocce madri da cui si sviluppano. L'impatto che esercita comunque il tipo di roccia affiorante in una certa area sull'ambiente geochemico è estremamente vario; rocce simili infatti, non necessariamente determinano concentrazioni uniformi per gli elementi di cui risultano arricchite. Inoltre, le attività umane rilasciano nell'ambiente, volontariamente o involontariamente, elementi metallici potenzialmente tossici per la salute umana. Il suolo rappresenta, infatti, la sorgente dei nutrienti chimici indispensabili per la vita delle piante e l'anello di congiunzione tra il mondo vegetale e quello animale e quindi tra questi e l'uomo. Il mondo vegetale risulta seriamente danneggiato da una eccessiva concentrazione di micronutrienti; elementi quali As, Cd, Pb e Hg meritano la massima attenzione per la loro elevata tossicità e per la capacità di piante ed animali di accumularli in concentrazioni superiori a quelle in cui essi sono presenti nel suolo. Inoltre, mentre per alcuni metalli è noto il ciclo biogeochemico, così come si conoscono gli effetti sugli organismi viventi, per altri queste conoscenze sono più lacunose e la loro partecipazione ai processi pedologici non è stata ancora completamente compresa.

Di seguito verranno brevemente descritte solo alcune le principali cause geogeniche e antropogeniche dell'inquinamento dei suoli da metalli, prendendo in considerazione le fonti potenzialmente presenti all'interno dell'area Domizio-Flegrea.

#### **3.3.1. Sorgenti geogeniche nell'area Domizio-Flegrea**

Le sorgenti di elementi metallici naturali nell'area Domizio-Flegrea, sono collegate maggiormente alle proprietà mineralogiche e litologiche dei prodotti vulcanici dei Campi Flegrei e del Roccamonfina, che condizionano fortemente la distribuzione delle concentrazioni su tutto il territorio in esame. Certamente la presenza dello sbocco fluviale del Volturno che taglia il Litorale Domizio, ha anch'essa molta importanza, considerando la portata di questo corso fluviale ed i territori calcarei attraversati durante il suo percorso. Concentrazioni elevate dei metalli nei suoli possono verificarsi naturalmente e produrre inquinamento di natura geogenica; ciò si verifica solitamente per la pedogenizzazione di rocce madri particolarmente ricche in elementi metallici (presenza di corpi mineralizzati), per la presenza di attività vulcanica e manifestazioni connesse come sorgenti termali, fumarole, fratturazioni, per intensa alterazione superficiale ed altro (De Vivo, 1995).

Negli ambienti ignei, gran parte dei metalli, durante gli stadi finali della differenziazione magmatica, tendono a concentrarsi nei fluidi acquosi residuali, detti fluidi idrotermali. Essi possono essere iniettati o infiltrarsi nelle rocce circostanti e precipitare e concentrare i metalli che trasportano, sotto forma di mineralizzazioni (economicamente sfruttabili o meno), a mano a mano che la temperatura si abbassa e per effetto delle reazioni chimiche con le rocce incassanti. Gli elementi che in genere si concentrano seguendo questa dinamica comprendono As, Cd, Cu, Fe, Hg, Mo, Pb, S, U, Zn (Tarzia et al., 2002; De Vivo et al., 2004).

### ***3.3.2. Sorgenti antropogeniche nell'area Domizio-Flegrea***

Le sorgenti antropiche di metalli pesanti presenti nel Litorale Domizio Flegreo sono numerose. Storicamente tutta la zona Domizio-Flegrea nel corso dei decenni ha accolto illegalmente discariche abusive di prodotti tossici che hanno inevitabilmente inquinato acque e suoli, profondi o superficiali, in buona parte del territorio. Inoltre gli scarichi di industrie rilasciati nell'atmosfera o nei corsi fluviali, artificiali e non, hanno contribuito ulteriormente ad aumentare i livelli di concentrazione elementare nelle matrici ambientali. Altre sorgenti antropiche, non meno importanti e devastanti sugli effetti dello "stato di salute" del territorio, sono il forte traffico automobilistico (soprattutto nell'area flegrea e litoranea) e l'utilizzo di additivi agricoli nei terreni agricoli.

Arricchimento di metalli nei suoli è legato spesso al risultato di attività antropiche sia volontarie che accidentali che possono essere classificate come sorgenti puntiformi e sorgenti non puntiformi (De Vivo, 1995). Verranno qui di seguito brevemente descritte le fonti di contaminazione antropica potenzialmente presenti nell'area Domizio-Flegrea.

- I fanghi derivanti dal trattamento delle acque luride urbane ed industriali per decenni sono stati usati come fertilizzanti dei suoli. Un problema potenziale posto dal loro uso è l'accumulo di concentrazioni tossiche di alcuni metalli; essi sono stati divisi in due categorie, quelli a basso rischio (Al, Cr, Fe, Hg, Mn, Pb) e quelli ad alto rischio (Cd, Cu, Mo, Ni, Zn) (CAST, 1976).

- I fertilizzanti chimici sono potenziali fonti di inquinamento perché contengono significative concentrazioni di metalli (Swaine, 1962). La fertilizzazione minerale rappresenta uno dei molteplici sistemi di energie ausiliarie messi in atto nei moderni agrosistemi per incrementare la produzione delle colture. In particolare, nei fertilizzanti si evidenziano elevate concentrazioni di As, B, Cd, Cu, Se, V e Zn.

- I pesticidi inorganici apportano concentrazioni anomale di Cu, Hg, Mn, Pb e Zn nei suoli. Pur essendoci attualmente una tendenza ad un uso più contenuto di pesticidi in agricoltura, resta comunque il problema di decontaminare i suoli che sono stati trattati intensivamente con i pesticidi nel passato. Uno dei casi di contaminazione ambientale più noti nella storia dell'uso dei pesticidi è quello dei clororganici, in particolare del DDT e dei suoi derivati; l'utilizzo massivo a livello planetario, nei paesi industrializzati come in quelli in via di sviluppo, è avvenuto negli anni 50 e 60.

- L'irrigazione di suoli aridi e semiaridi rappresenta un potenziale pericolo di salinizzazione dei suoli stessi; essa può essere prodotta da un drenaggio inadeguato, dai costituenti disciolti nelle acque di irrigazione e dall'alterazione dei minerali contenuti nei suoli. Nei suoli salini si determinano alte concentrazioni di sali di metalli quali Na, Ca e Mg; essi si ritrovano sotto forma di carbonati, bicarbonati, idrossicarbonati, cloruri, solfuri, nitrati ed occasionalmente iodati (Doner & Lynn, 1977).

- Il traffico veicolare produce concentrazioni anomale in Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Zn nelle aree adiacenti alle strade carrozzabili; esse decrescono esponenzialmente man mano che ci si allontana dalle strade. L'intensità delle concentrazioni è influenzata da fattori meteorologici, dalla vegetazione, dalla topografia e dall'intensità del traffico. Questi elementi risultano concentrati generalmente nella parte più superficiale del profilo dei suoli (primi 10 - 15 cm).

- Le attività industriali producono concentrazioni più elevate di metalli nei suoli ed in particolare, a seconda del tipo di industria, si rilevano generalmente aumenti di Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni e Zn (De Vivo, 1995).

- Sorgenti puntuali come distributori di benzina, officine meccaniche, carrozzerie, cantieri navali, discariche abusive di elettrodomestici e altri oggetti contaminanti possono portare alterazioni locali del naturale contenuto di metalli nei suoli.

### **3.4. Mobilità dei metalli nei suoli**

L'arricchimento o l'impoverimento degli elementi metallici nei suoli è condizionato dalla mobilità relativa dei metalli nelle condizioni che regolano l'ambiente di alterazione superficiale. La distribuzione dei metalli nei profili dei suoli è controllata dai processi pedogenetici congiuntamente ai processi che regolano la distribuzione degli elementi nelle piante.

E' fondamentale quindi tenere presente che la migrazione dei metalli pesanti dipende dai seguenti parametri: contenuto d'acqua dei diversi livelli litologici incontrati; porosità efficace, densità secca, spessore dei diversi orizzonti del suolo e del non saturo, pedologia, CSC (capacità di scambio cationico), pH, Eh; permeabilità, dispersività e temperatura della zona satura, gradiente piezometrico, direzione di flusso delle

falde, infiltrazione efficace, spessore del/degli acquifero/i; solubilità delle sostanze investigate, coefficiente di diffusione in acqua, peso molecolare, coefficiente di degradabilità chimica (Biondi & Figliola, 2002).

La mobilità degli elementi metallici nel suolo/sottosuolo è essenzialmente legata all'acqua (soluzione circolante). Un riferimento per valutare la mobilità è dato dal potenziale ionico (carica dell'elemento allo stato ionico diviso il suo raggio): gli elementi con basso potenziale ionico (K, Na, Ca) sono solubili in acqua come cationi semplici, mentre quelli con alto potenziale tendono a legarsi con l'ossigeno e formare ossanioni solubili ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{MO}_4^{2-}$ , ecc.); gli elementi di transizione con gruppo elettronico interno incompleto sono poco mobili (Ag, Cr, Cu, Fe, Zn, ecc.).

Uno dei fattori più importanti che regola il comportamento geochimico degli elementi, in presenza di acqua, è l'attività degli ioni  $\text{H}^+$  espressa in termini di concentrazione, cioè di pH. Il pH delle acque di ruscellamento superficiale e di percolazione presiede all'alterazione chimica dei minerali e quindi alla mobilità degli elementi. Le acque degli ambienti di superficie possono presentare un intervallo di pH piuttosto ampio che può variare da circa 4 a 9. Per valori di pH da subacidi a subalcalini (6,1 – 7,8) la maggior parte dei minerali composti da Al e/o da Si sono stabili, per pH elevati (> 9,2) sono facilmente alterabili sia i silicati che gli allumo-silicati e quindi resi disponibili tutti i metalli pesanti in essi contenuti, mentre per  $\text{pH} < 4$  sono alterabili solo gli allumo-silicati.

Altro fattore fondamentale per la mobilità è l'Eh: esso regola l'orientamento e la velocità di svolgimento delle reazioni chimiche e dipende dalla velocità con cui l'aria circola nel suolo, che a sua volta viene regolata dalla macroporosità; quando essa è elevata l'acqua filtra velocemente lasciando circolare l'aria e pertanto avvengono prevalentemente reazioni ossidanti dei composti inorganici, quando invece la circolazione è insufficiente prevalgono reazioni riducenti (orizzonti asfittici). Negli ambienti naturali superficiali caratterizzati dalla presenza d'acqua, le reazioni redox ed i prodotti che si formano sono limitati a quelli i cui potenziali redox sono compresi tra i valori dei potenziali della dissociazione della  $\text{H}_2\text{O}$  con svolgimento di ossigeno e quello con svolgimento di idrogeno. Diversi fattori agiscono sul potenziale redox quali pH, formazione di precipitati e formazione di complessi. La formazione di minerali secondari influisce in maniera determinante sulla mobilità di diversi metalli pesanti.

Inoltre è da analizzare il fenomeno dell'adsorbimento ionico (per lo più cationico) operato dai minerali argillosi del suolo o dalle particelle organiche (humus).

## 4. Le Acque

### 4.1 Acque superficiali e sotterranee

Nella zona del Litorale Domizio Flegreo, il corso d'acqua principale è il Fiume Volturno che per portata d'acqua, rappresenta il maggiore corso d'acqua dell'Italia meridionale, con volumi di acqua pari a  $98 \text{ m}^3/\text{sec}$  (De Vivo et al., 2006a).

Dal punto di vista idrogeologico, nella enorme pila di sedimenti che caratterizza la Piana Campana (il cui spessore diminuisce progressivamente a mano a mano che si avvicina ai massicci carsici), si possono distinguere alternanze di livelli a varia litologia e granulometria, il cui andamento è spesso lenticolare.

La circolazione idrica (Fig 4.1) avviene, quindi, per falde sovrapposte contenute nei livelli più grossolani. La zona costiera è molto variabile dal punto di vista topografico e climatico (De Pippo et al., 2007).

I laghi flegrei Patria, Fusaro, Miseno, Lucrino ed Averno, sono bacini idrici di forte rilevanza naturalistica e socio-economica nel contesto dell'area flegrea, per il loro valore ambientale e paesaggistico, per attività produttive, specie quelle ittiche, che in essi si sono sviluppate e per la funzione sociale e ricreativa che ancora assolvono.

Questi laghi sono concentrati in un'aria relativamente ristretta che è delimitata a nord dal territorio di Giugliano e a sud da Capo Miseno e il golfo di Pozzuoli.

Essi si sono formati da lagune costiere che nel corso dei secoli sono state separate dalla mare da lingue di sabbia.

Questa genesi non riguarda il lago di Averno, la cui origine è vulcanica ed è l'unico ad essere di acqua dolce.

La circolazione idrica sotterranea dei Campi Flegrei, pur essendo localizzata nei livelli piroclastici a granulometria più grossolana, è da considerarsi unica per l'assenza di strati confinanti realmente continui; la falda di base risulta, pertanto, a grande scala, un solo corpo idrico, come testimoniato anche dai livelli piezometrici concordanti in pozzi drenanti a diverse profondità.

Il disegno piezometrico dell'area flegrea s.l. indica che globalmente il flusso è diretto verso il mare a Sud e ad Ovest e verso i depositi della Piana Campana a Nord e a Nord-Est mentre ad Est il recapito è verso il fosso di Volla.

Le quote massime della falda si rinvergono nella zona di Marano – Calvizzano (circa 25 m s.l.m.); la profondità della falda è variabile da 0 a 400 metri e le differenziazioni tra i vari territori comunali sono a volte notevoli a causa dell'articolazione morfologica e in alcuni casi per i gradienti elevati.



Apollo, gruppo Marte, gruppo Strudel, S. Germano), dell'area di Bagnoli (Cotroneo, Tricarico e Manganella) e dell'area di Napoli (Chiatamone, S. Lucia, ecc.).

Il chimismo di queste acque è quindi influenzato dagli apporti fluidi profondi e, ad esclusione delle sorgenti di Agnano, dall'ingressione di acque marine (Lima et al., 2003; Tarzia et al., 2002) (Autorità di Bacino Nord occidentale della Regione Campania, 2003).

## 5. Campionatura

### 5.1 Campionatura 2006: suolo superficiale

Ai fini della campionatura dei suoli sono state utilizzate le carte topografiche I.G.M. in scala 1:100.000 che ricoprono l'intero perimetro Domizio-Flegreo (Fig 5.1) come riferimento per la sovrapposizione di una griglia composta di 189 celle quadrate con una densità di 1 campione/5 Km<sup>2</sup>, su una superficie di circa 855 Km<sup>2</sup>; ad esse è stata poi assegnata una numerazione progressiva preceduta dalla sigla LD (es.: LD-101).

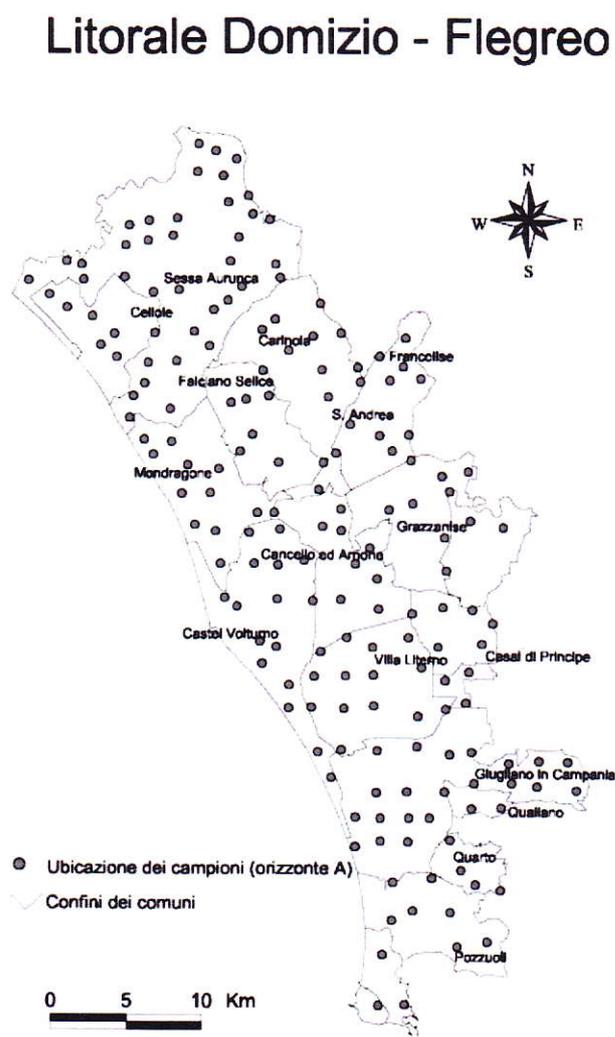


Fig. 5.1 Ubicazione dei campioni

Nelle operazioni di campagna è stato rispettato il piano di campionamento, secondo quanto stabilito nella fase preparatoria fatta eccezione per pochi siti, caratterizzati dalla presenza di aree intensamente edificate o prive di accesso pubblico. In tali circostanze, il programma di campionamento ha subito modifiche

sul campo, in funzione delle situazioni reali dei luoghi da campionare. Sono stati prelevati 179 campioni di suolo superficiale delle 189 celle previste inizialmente. All'interno di ognuna delle celle è stato quindi prelevato un campione di suolo superficiale (*top soil*) del peso di circa 1,5 Kg ad una profondità di circa 5 – 10 cm dal piano campagna previa eliminazione della copertura vegetale.

La raccolta dei suoli è avvenuta attenendosi scrupolosamente alle direttive FOREGS (Salminen et al., 1998) al fine di limitare al minimo la contaminazione indotta dalle stesse operazioni di prelievo.

### **5.2. Il prelievo dei campioni di suolo superficiale**

Le modalità di campionatura utilizzate seguono le direttive del FOREGS (Salminen et al., 1998) e sono state qui di seguito elencate:

- utilizzo di utensili, ben puliti, in plastica o in acciaio inox 18/10, non smaltati, allo scopo di evitare contaminazione da metalli;
- utilizzo di guanti in plastica monouso, da cambiare al prelievo di ogni singolo campione;
- precontaminazione degli strumenti ad ogni prelievo allo scopo di ridurre la presenza di elementi appartenenti al campione prelevato in precedenza;
- prima setacciatura allo scopo di ridurre la componente grossolana caratterizzata per lo più da ciottoli, radici, foglie, etc. e trattenere la frazione più fine utile per le analisi;
- etichettatura accurata dei campioni;
- annotazioni di campo contenenti informazioni sulla profondità di ogni singolo campione, la profondità dell'intera sezione (e quindi della roccia madre), la vicinanza a possibili fonti di contaminazione antropica (strade, distributori di benzina, officine meccaniche/nautiche, industrie, utilizzo di pesticidi, insetticidi, diserbanti, ecc.), la descrizione morfologica del sito, quella vegetazionale, il grado di umidità del campione e il suo contenuto organico;
- scatto di fotografie alle sezioni ed al sito con utilizzo del metro come riferimento

### **5.3 Campionatura 2007: Profili dei suoli**

Successivamente alla campionatura del 2006, si è delimitata una zona che comprende i comuni di Mondragone, Castelvoturno, Canello ed Arnone, Villa Literno, Giugliano e Pozzuoli, per una seconda campionatura, riferita ai profili pedologici, di cui illustriamo le procedure.

Sono stati individuati 7 punti (fig.5.2) di quest'area idonei per il campionamento dei suoli lungo profili pedologici. Per ciascun profilo sono stati raccolti 10 campioni, fino alla profondità di 1 m a partire dalla superficie, con il prelievo di un campione ogni 10 cm. In totale si sono raccolti, fra maggio e giugno 2007, nei 7 profili, un totale di 70 campioni.

La profonda urbanizzazione dell'area ha reso necessario una attenta selezione dei siti da sottoporre al campionamento, in funzione soprattutto dell'accessibilità di tali zone, che spesso si sono rivelate scarsamente raggiungibili.

Laddove possibile si è proceduto all'escavazione del terreno per la profondità di 1 m e al susseguente campionamento dei 10 campioni, ogni 10 cm (fig 5.3).

Nel momento in cui l'escavazione del suolo non è stata possibile, il campionamento è avvenuto cercando tagli morfologici nel terreno, che dopo una accorta pulitura dalla vegetazione, sono stati raccolti come precedentemente descritto.

Le modalità di campionamento sono state conformi alle direttive FOREGS (Salminen et al., 1998) (uso di guanti sterili e di strumenti in plastica altamente resistenti all'abrasione) al fine di limitare al minimo la contaminazione indotta dalle stesse operazioni di prelievo.

Per comprendere meglio i risultati delle analisi sui profili dei suoli, è opportuno descrivere le caratteristiche principali dei siti dove è avvenuto il campionamento e di tutti i campioni raccolti.



Fig. 5.2 Siti per il campionamento dei suoli lungo profili pedologici

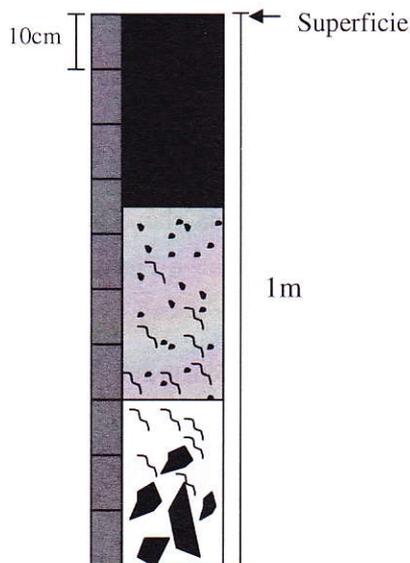


Fig .5.3 Schema di un profilo campionato



Figura 5.4 Sito Castelvolturno 1, nel riquadro blu l'area di campionamento

#### *-Sito Castelvolturno 1*

Il primo sito campionato si trova in prossimità della foce del fiume Volturno e della zona litoranea, nelle immediate vicinanze del centro abitato di Castelvolturno. In prossimità di tale sito, è presente un'area agricola, con coltivazioni non estese di frutteti. Sempre in questa zona, è presente un'area che non presenta utilizzi specifici e con vegetazione rada (fig 5.4).

I campioni raccolti nei primi 70 cm di profondità (0-70 cm) di tale sito, si presentano non compatti; le dimensioni dei granuli sono tra 1-2 mm di diametro ed il colore marrone giallastro. Sono presenti agglomerati cementati di sabbie e di granuli molto fini; inoltre sono presenti residui di vegetazione (radici).

I campioni del sito Castelvolturno raccolti tra 70 e 100 cm di profondità, presentano un colore marrone scuro e granuli di dimensioni maggiori (2 mm). Non sono presenti frammenti di vegetazione.



Figura 5.5 Sito Cannello ed Arnone, nel riquadro blu l'area di campionamento

*- Sito Cannello ed Arnone 2*

Il secondo sito di campionamento, è localizzato in prossimità del centro di Cannello ed Arnone. I campioni di questo profilo, sono stati raccolti a ridosso della sponda sinistra del fiume Volturno, che attraversa il centro abitato. Al momento della campionatura, la vegetazione si presentava piuttosto fitta e rigogliosa. Al di sopra del punto di campionamento, si trova una sede stradale e diverse abitazioni (Fig 5.5).

Partendo dalla superficie, i primi 60 cm del profilo mostrano caratteristiche simili, ovvero dimensioni dei granuli fini (<1mm) e colore marrone chiaro. In questi primi 6 campioni è evidente anche la presenza di materiale vitreo e di frammenti di vegetali (radici). Inoltre si presentano asciutti e non compatti. Tra i 60 e i 100 cm di profondità, i campioni raccolti mostrano un colore più scuro, ma con dimensioni pressoché identiche al terreno sovrastante. Presenti molti frammenti di vegetali, ma nessun tipo di frammento riconducibile ad attività antropiche. Ben distinguibili anche porzioni di rocce calcaree, presenti soprattutto nella parte inferiore.

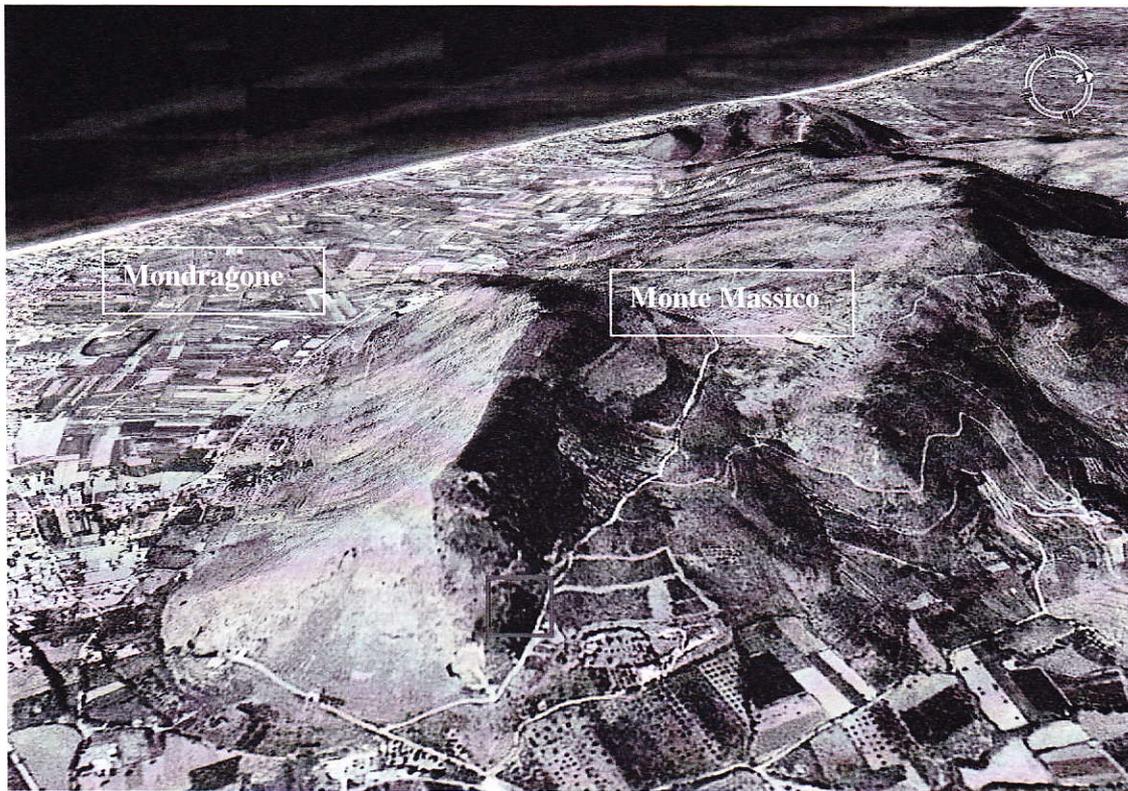


Figura 5.6 Mondragone 3, nel riquadro blu l'area di campionamento

#### *-Sito Mondragone 3*

Il sito Mondragone 3 si trova sul versante ovest del monte Massico, tra i centri abitati di Mondragone e Falciano del Massico. Nelle immediate vicinanze di questa zona, si trovano diversi terreni agricoli (olivi, vigneti maggiormente) e cave per lo sfruttamento minerario. (fig 5.6)

I 10 campioni raccolti nel profilo presentano grosso modo le stesse caratteristiche. Presentano infatti tutti granulometria minore di 1 mm, e un colore bruno. Inoltre sono presenti gusci di molluschi terreni ed è molto elevata la quantità di frammenti di vegetali (radici, foglie). Sono anche diffusi clasti calcarei di grandi dimensioni (>2 cm); non sono visibili materiali di produzione antropica (plastica, vetri). Infine tutti i campioni sono asciutti e non compattati.



Figura 5.7 Pozzuoli 4, nel riquadro blu l'area di campionamento

#### *-Sito Pozzuoli 4*

Il quarto profilo campionato, si trova nel comune di Pozzuoli, precisamente nelle vicinanze di Arco Felice e del lago d'Averno.

L'area circostante questa zona è fortemente urbanizzata, con attività industriali, sedi stradali, terreni agricoli e abitazioni su gran parte della superficie disponibile. I terreni vicini al punto di campionamento sono utilizzati per la coltivazione di alberi da frutta e vigneti (Fig 5.7).

Anche in questo caso, i campioni raccolti da questo sito mantengono caratteristiche molto simili tra loro. La granulometria è molto fine e il colore è giallo chiaro. La vegetazione è molto diffusa, con frammenti di radici e foglie. Non sono visibili porzioni di materiali prodotti da attività antropiche, inoltre i 10 campioni sono asciutti e non compatti.



Figura 5.8 Castelvolturno 5, nel riquadro blu l'area di campionamento

*-Sito Castelvolturno 5*

Il quinto sito di campionamento, si trova nel centro di Castelvolturno. Il suolo, da cui sono stati raccolti i 10 campioni, è localizzato in un parco di pini del centro abitato. La zona si trova su un lembo dunare del litorale Domizio, "assimilato" dal perimetro cittadino. Nelle vicinanze di questo punto non sono infrequenti cumuli di materiali di vario genere, di origine antropica. Inoltre è molto intenso il traffico automobilistico (Fig 5.8).

Per i primi 30 cm di profondità (0-30 cm), i campioni sono bruni e scuri, ricchi di frammenti vegetali e gusci di molluschi. Le caratteristiche dei campioni più superficiali mostrano un suolo più maturo rispetto ai restanti 70 cm di profondità. Infatti tra 30 e 100 cm il terreno diventa sabbioso ed è più evidente la presenza di una collina dunare. La granulometria è superiore a 1 mm e il colore è leggermente più chiaro rispetto alla superficie. Inoltre non sono presenti frammenti vegetali o di altro genere.



Figura 5.9 Giugliano 6, nel riquadro blu l'area di campionamento

*- Sito Giugliano 6*

Il sesto punto di campionamento è localizzato nel comune di Giugliano in Campania. Il sito si trova nelle campagne ad ovest di Qualiano, a ridosso di campi di coltivazione di vario genere (fruttiferi, ortaggi) e nelle vicinanze di una abitazione. La zona è attraversata da una strada secondaria con traffico modesto (Fig 5.9).

Il profilo di campionamento per quest'area, presenta caratteristiche simili per tutti i 10 campioni raccolti. La granulometria è molto fine e il colore è giallo. Sono visibili piccoli frammenti di radici ma nessuna porzione di materiale plastico o vitreo riconducibile ad origine antropica. La natura geolitologica dei campioni è con tutta probabilità vulcanica.

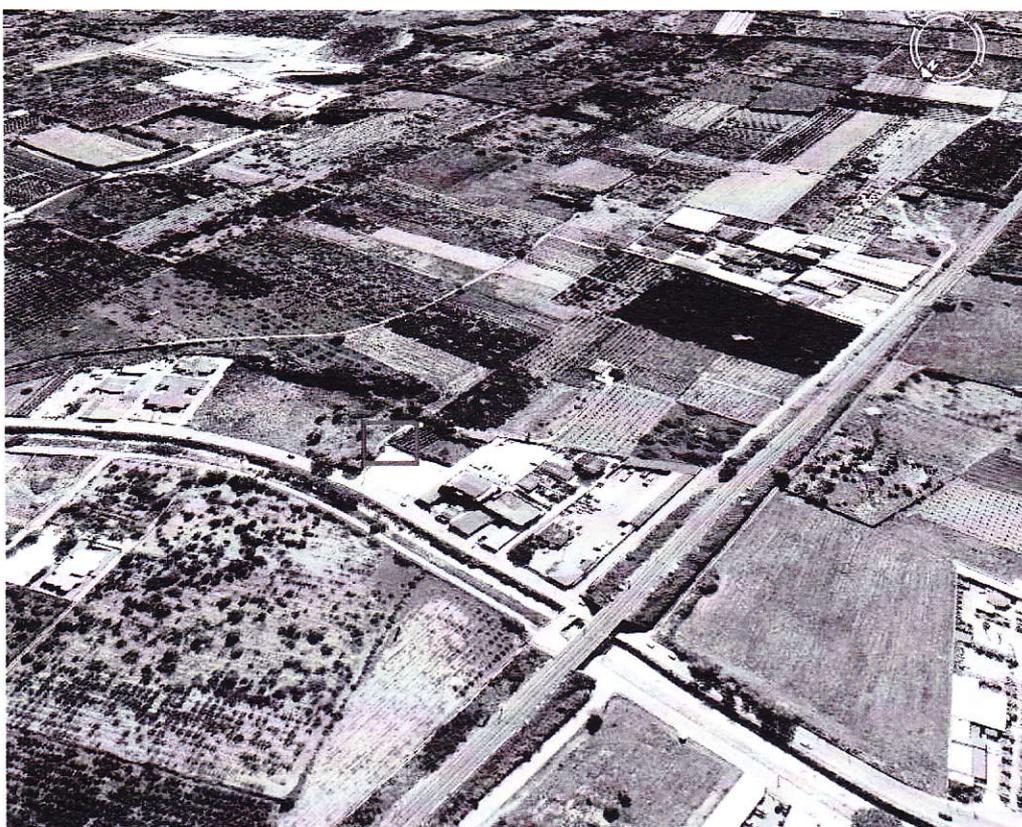


Figura 5.10 Giugliano 7, nel riquadro blu l'area di campionamento

#### *-Sito Giugliano 7*

Il settimo punto di campionamento si trova ancora nel comune di Giugliano in Campania, in prossimità di un'area con diverse attività commerciali (alberghi, lavorazione alluminio,) e nelle vicinanze di terreni agricoli con coltivazioni di fruttiferi e vigneti. Sempre in quest'area sono presenti strade con traffico automobilistico marcato (Fig 5.10).

Anche in questo caso, i 10 campioni raccolti lungo il metro di profondità del profilo di suolo, non presentano differenze rilevanti. La granulometria è molto fine e il colore è giallo scuro. Sono presenti porzioni di vegetali (radici, foglie); non sono visibili frammenti di materiali di origine antropica. La natura geolitologica è riconducibile all'attività vulcanica dei Campi Flegrei.

#### **5.4 Campioni di acque sotterranee**

Parallelamente alla campionatura dei profili di suolo della zona tra Mondragone e Pozzuoli (precedentemente descritta), abbiamo arricchito la nostra ricerca e la possibilità di definire ancor meglio la situazione in questa area, prelevando anche campioni di acque sotterranee, nei punti che sono visibili in Fig 5A. Infatti oltre a conoscere i rapporti isotopici del Pb e dunque a stabilire l'influenza di attività antropiche

sulla stessa composizione isotopica, sarà possibile confrontare anche le differenze o le similitudini che si producono tra le due matrici naturali (suoli ed acque sotterranee).

Il monitoraggio delle acque sotterranee è sicuramente un argomento di grande attualità. Infatti le attività umane provocano forti condizionamenti dal punto di vista chimico delle acque freatiche.

La protezione degli acquiferi in aree urbane è certamente un argomento vitale, poiché l'espansione delle città ha cambiato la natura dell'uso del suolo e lo sfruttamento delle risorse idriche.

Nel 2006 Petitta et alii, hanno analizzato la situazione degli acquiferi nella zona a sud ovest di Roma, sottolineando la necessità di definire le condizioni delle acque e conseguentemente creare una rete di monitoraggio per garantire la qualità di acque sotterranee. Per fare questo, sono stati utilizzati pozzi da cui

sono state estratte e analizzate le componenti alcaline e solfatiche per capire le caratteristiche chimiche e fisiche degli acquiferi, con il fine di conoscere in "tempo reale" la potenziale contaminazione delle acque della zona e di accorciare notevolmente i tempi di intervento per il loro recupero.

Un altro studio di Petitta et alii del 2008, utilizza le composizioni isotopiche dei nitrati, come mezzo per la valutazione del ciclo dell'azoto in un area agricola, sita nella piana di Fucino nel centro Italia. I dati geochimici e isotopici raccolti in questa zona, procurano informazioni sulla relazione fra il ciclo dei nitrati e le pratiche agricole, concernenti l'interazione fra acque sotterranee e superficiali.

Di seguito sono riportate le descrizioni delle condizioni a contorno dei pozzi (con illustrazione aerea del territorio) e le caratteristiche fisiche dell'acque campionate.

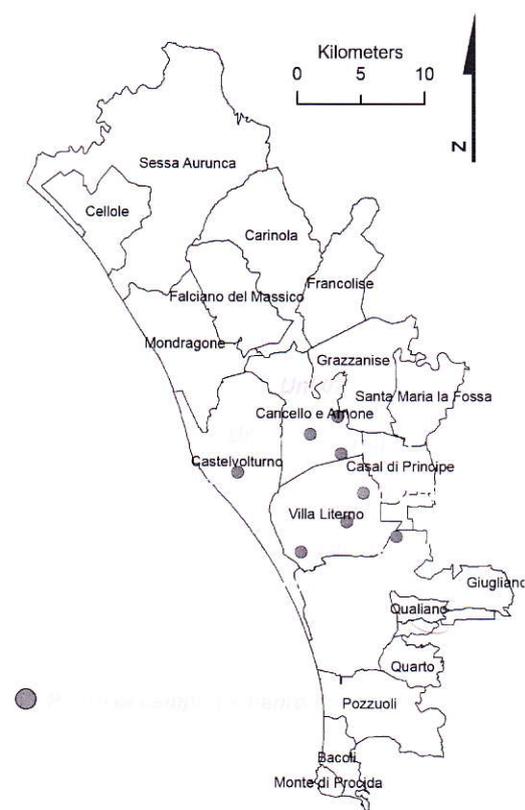


Fig 5A Ubicazione Campioni acque freatiche



Figura 5.11 Campione acque sotterranee UNI 01, nel riquadro blu l'area di campionamento

*- Campione UNI 01*

Il campione di acque freatiche UNI 01 è stato raccolto in un pozzo localizzato nella parte a sud est di Castel Volturno, in un'area molto agricola, con colture di vario genere (frutteti, viti, ortaggi). Nei pressi di tale pozzo è presente una costruzione utilizzata come deposito di attrezzi agricoli (Fig 5.11).

La profondità della superficie freatica, al momento della campionatura, è 1,4 m dal piano campagna. La conduttività elettrica misura 3,06 mS/cm, mentre il pH è pari a 7,13. La temperatura del campione è 16,7 gradi Celsius. Infine il livello di O<sub>2</sub> disciolto è pari a 0,10 mg/l.

*- Campione UNI 02*

Il campione UNI 02 è stato raccolto nella zona tra Cannello ed Arnone e Villa Literno. L'area è estesamente utilizzata per agricoltura di vario genere e per allevamento. In particolare il punto di campionamento si trova in una azienda di agricola. (Fig 5.12)

La profondità della superficie freatica, al momento della campionatura, è 2,6 m dal piano campagna. La conduttività elettrica misura 1153 µS/cm, mentre il pH è pari a 7,45. La temperatura del campione è 12,7 gradi Celsius. Infine il livello di O<sub>2</sub> disciolto è pari a 0,57 mg/l.

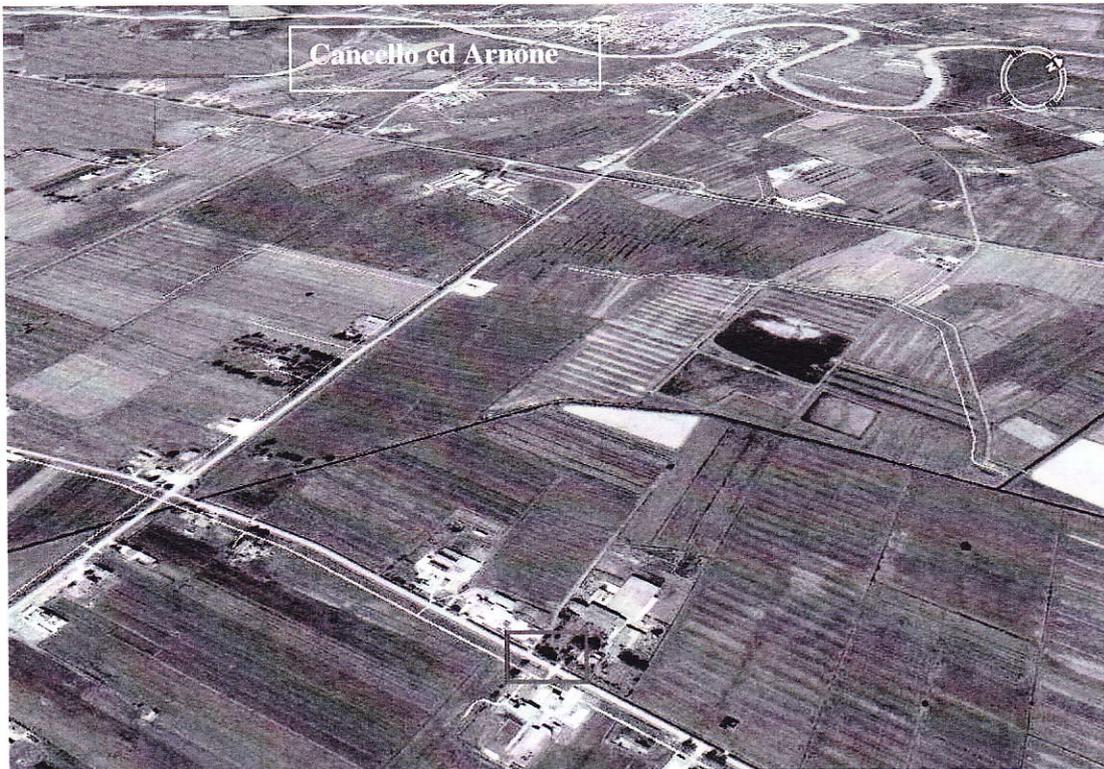


Figura 5.12 Campione acque sotterranee UNI 02, nel riquadro blu l'area di campionamento

#### *-Campione UNI 03*

Il campione UNI 03 è stato raccolto nella zona di Cannello ed Arnone. L'area è estesamente utilizzata per agricoltura di vario genere e per allevamento. In particolare il punto di campionamento si trova in una azienda di agricola (Fig 5.13).

La profondità della superficie freatica, al momento della campionatura, è 2,8 m dal piano campagna. La conduttività elettrica misura 2,33 mS/cm, mentre il pH è pari a 7,70. La temperatura del campione è 14,1 gradi Celsius. Infine il livello di O<sub>2</sub> disciolto è pari a 0,39 mg/l.

#### *-Campione UNI 04*

Il campione UNI 04 è stato raccolto in prossimità del centro abitato di Villa Literno. Anche in questo caso si tratta di una zona con una forte attività agricola e di allevamento. In prossimità di questo punto sono localizzate anche strade con traffico automobilistico notevole (Fig 5.14).

La profondità della superficie freatica, al momento della campionatura, è 1,3 m dal piano campagna. La conduttività elettrica misura 1094 µS/cm, mentre il pH è pari a 7,60. La temperatura del campione è 15,6 gradi Celsius. Infine il livello di O<sub>2</sub> disciolto è pari a 0,47 mg/l.

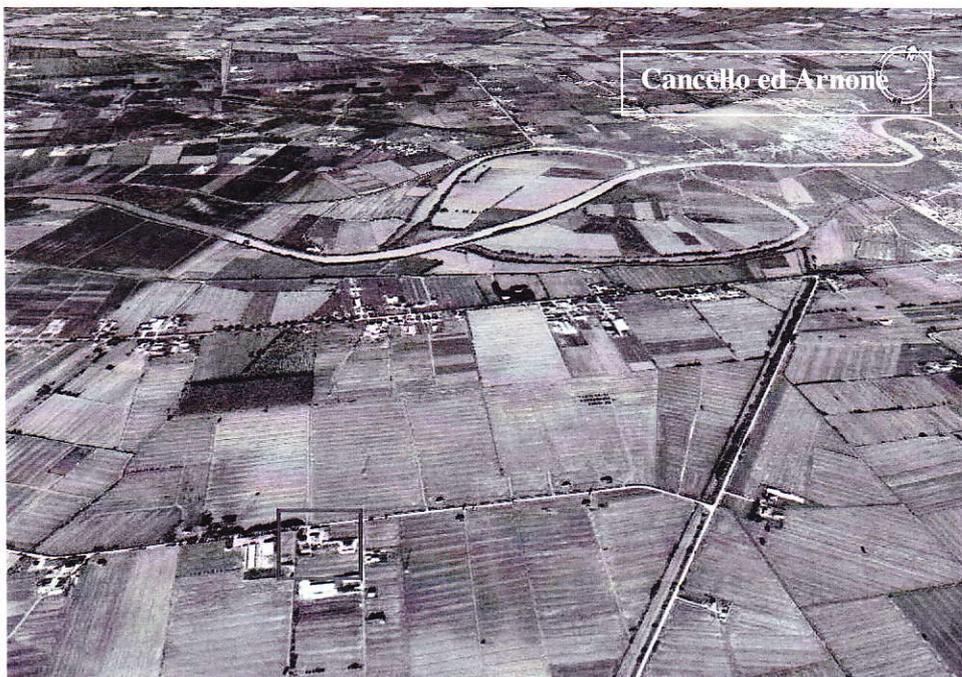


Figura 5.13 Campione acque sotterranee UNI 03, nel riquadro blu l'area di campionamento



Figura 5.14 Campione acque sotterranee UNI 04, nel riquadro blu l'area di campionamento

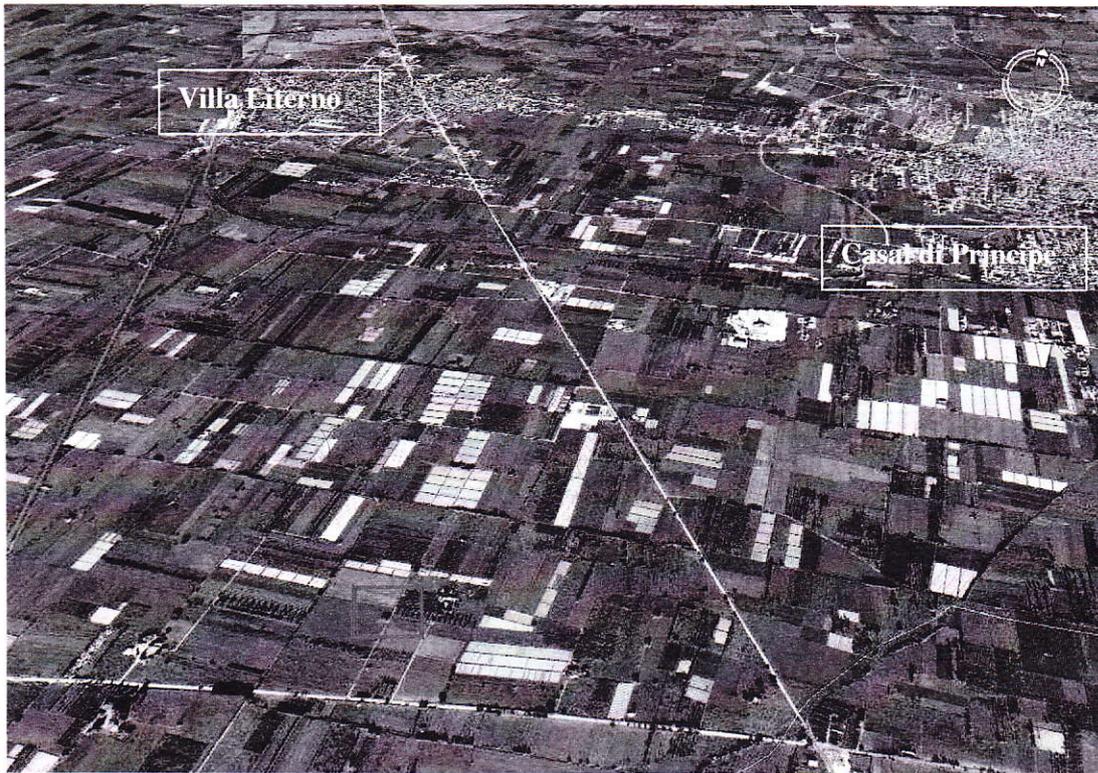


Figura 5.15 Campione acque sotterranee UNI 05, nel riquadro blu l'area di campionamento

*-Campione UNI 05*

Il campione UNI 05 è stato raccolto in prossimità del centro di Villa Literno. Anche in questo caso si tratta di una zona con una forte attività agricola e di allevamento. In prossimità di questo punto sono localizzate anche strade con traffico automobilistico notevole (Fig 5.15).

La profondità della superficie freatica, al momento della campionatura, è 19,7 m dal piano campagna. La conduttività elettrica misura 703  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , mentre il pH è pari a 7,3. La temperatura del campione è 15,6 gradi Celsius. Infine il livello di  $\text{O}_2$  disciolto è pari a 0,51 mg/l.

*-Campione UNI 06*

Il campione UNI 06 è stato raccolto in prossimità di Lago Patria. Il pozzo da cui è stato raccolto il campione, è localizzato in un allevamento ittico; i terreni limitrofi sono o agricoli oppure sono aree dismesse non apparentemente utilizzate. In prossimità di questo punto sono localizzate anche strade con traffico automobilistico notevole (Fig 5.16).

La profondità della superficie freatica, al momento della campionatura, è 30 m dal piano campagna. La conduttività elettrica misura 34 mS/cm, mentre il pH è pari a 7,1. La temperatura del campione è 14,6 gradi Celsius. Infine il livello di  $\text{O}_2$  disciolto è pari a 0,53 mg/l.



Figura 5.16 Campione acque sotterranee UNI 06, nel riquadro blu l'area di campionamento

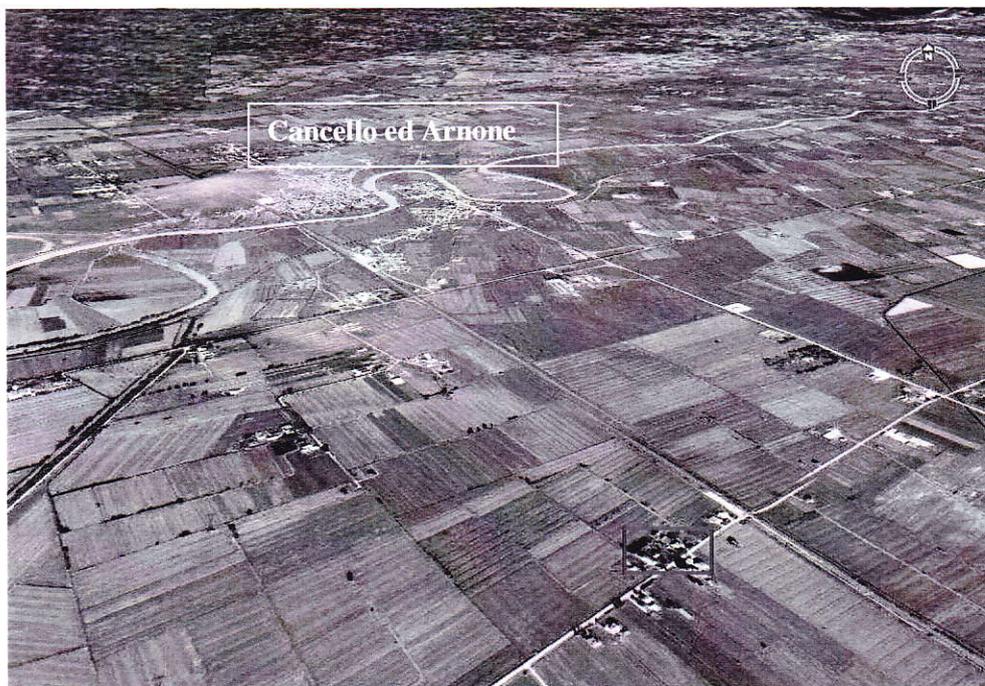


Figura 5.17 Campione acque sotterranee UNI 07, nel riquadro blu l'area di campionamento

*-Campione UNI 07*

Il campione UNI 07 è stato raccolto in prossimità del centro Cancellò ed Arnone. Anche in questo caso si tratta di una zona con una forte attività agricola e di allevamento. La zona è attraversata da una strada con traffico automobilistico molto modesto (Fig 5.17).

La profondità della superficie freatica, al momento della campionatura, è 2,2 m dal piano campagna. La conduttività elettrica misura 975  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , mentre il pH è pari a 7,25. La temperatura del campione è 15,2 gradi Celsius. Infine il livello di  $\text{O}_2$  disciolto è pari a 0,30 mg/l.

*-Campione UNI 08*

Il campione UNI 08 è stato raccolto in prossimità del centro abitato di Villa Literno. Anche in questo caso si tratta di una zona con una forte attività di agricoltura e allevamento. In prossimità di questo punto sono localizzate anche strade con traffico automobilistico notevole (Fig 5.18).

La profondità della superficie freatica, al momento della campionatura, è 7 m dal piano campagna. La conduttività elettrica misura 1769  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , mentre il pH è pari a 7,34. La temperatura del campione è 15,2 gradi Celsius. Infine il livello di  $\text{O}_2$  disciolto è pari a 0,38 mg/l.



**Figura 5.18** Campione acque sotterranee UNI 08, nel riquadro blu l'area di campionamento

### 5.5 I campioni di pesticidi

Per ottenere un quadro completo delle condizioni geochimiche del litorale Domizio Flegreo e delle sorgenti antropiche che potenzialmente ne influenzano i contenuti metalli, abbiamo analizzato i fitofarmaci che vengono utilizzati nell'area oggetto di studio, in modo da ottenerne la composizione isotopica del Pb, per verificare il loro potenziale contributo alla contaminazione.

Abbiamo analizzato tre fitofarmaci: Azin PB30, Cosan's e Crittam.

In Tabella 8.1 sono riportati la composizione e le caratteristiche dei pesticidi utilizzati nell'area del Litorale Domizio Flegreo; i dati isotopici dei pesticidi, sono inseriti in diagramma come *end member* della componente riferita alla parte antropogenica. L'*end member* rappresenta le composizioni isotopiche a cui potrebbero avvicinarsi quelle isotopiche (Ayuso et al., 2005)

NOME	TIPOLOGIA	COMPOSIZIONE
AZIN PB30	Polvere in sacchetti idrosolubile: ampio spettro insetticida.	Puro Azinfos Methyl 25 gr.; Coformulanti (fino a 100 g del prodotto);
COSAN'S	Zolfo Colloidale in polvere: Antiodico Irrorazione contro agenti "Mal Bianco" e azione complementare contro "Ticchiolatura" e "ragno rosso".	Puro zolfo gr. 80 (senza Selenio); Coformulanti (fino a 100 g di prodotti)
CRITTAM WG	Hydrodispersivo grani: ampio Spettro fungicida per fiori, frutti e vegetali.	Puro Ziram (76 gr.) Coformulanti (fino a 100 g di prodotti)

Tab. 8.1 Composizione e caratteristiche dei pesticidi utilizzati

## 6 Metodologie

### 6.1 La cartografia geochemica

In tempi recenti, per merito in particolare della comunità scientifica internazionale, è stato sviluppato un grosso lavoro nel settore della geochemica ambientale, che ha posto in rilievo l'esigenza di disporre di una cartografia geochemica regionale come base indispensabile per molteplici fini applicativi della geochemica ed in primo luogo, appunto, per quelli ambientali.

A livello internazionale, anche per effetto di questa sensibilizzazione, negli ultimi anni sono stati prodotti atlanti geochemici da parte dei Servizi Geologici nazionali di diversi paesi (BGS, 1987, 1990, 1991, 1992; Reimann et al., 1998; Bodiš e Rapant, 1999; Kadūnas et al., 1999; Ottesen et al., 2000).

Sulla base di queste premesse, in Italia gruppi di ricerca dell'Università di Napoli "Federico II", dell'Università di Siena e dell'Università di Cagliari, utilizzando dati in gran parte provenienti da pregresse campagne di prospezione geochemica, rivolte alla ricerca di risorse minerarie, hanno compilato le prime carte geochemiche riguardanti aree di ben nota vocazione mineraria: Calabria, Monti Peloritani, Sardegna e Toscana Meridionale (De Vivo et al., 1998a, b, c; 2001).

Sull'onda di questa vasta sensibilizzazione e della necessità di produrre una cartografia idonea, sono nati, negli anni '90, i progetti internazionali IUGS/IAGC (*Global Geochemical Baselines*) e FOREGS (*Forum of the European Geological Surveys Directors*) con lo scopo di creare un *network* di scienziati e di organizzazioni che potessero lavorare al fine di compilare una cartografia geochemica ambientale del Globo Terrestre e dell'Europa (Darnley et al., 1995; Plant et al., 2001). A tale scopo il Globo Terrestre è stato suddiviso in celle quadrate con lato di 160 km. Nell'ambito delle celle ricadenti in territorio europeo sono state effettuate le campionature di acque, sedimenti fluviali attivi (*stream sediments*), sedimenti alluvionali (*floodplain* ed *overbank*), suoli e humus (Salminen et al., 2005; De Vos et al., 2006). Questa campionatura è stata eseguita in tutti i paesi europei a cura dei Servizi Geologici nazionali; per l'Italia, non dotata di un Servizio Geologico operativo, la campionatura è stata curata da gruppi di ricerca di alcune Università (Napoli "Federico II", Padova e Siena).

Successivamente, in Italia, con l'idea di compiere un primo passo verso la realizzazione di un progetto volto alla compilazione di una cartografia geochemica dell'intero territorio nazionale in scala 1:250.000, è stato portato a termine il progetto relativo alla compilazione della cartografia geochemica della Regione Campania con prelievo di 1 campione di *stream sediment* o suolo ogni 5 km<sup>2</sup> (De Vivo et al., 2006a); in ogni sito campionato è stata, inoltre, misurata la radioattività totale e parziale utilizzando uno scintillometro portatile. La notevole mole di dati prodotti è stata organizzata in un *database* ed elaborata con l'ausilio di *softwares* GIS per la produzione di carte della distribuzione degli elementi, di associazioni di elementi, di intervento per l'uso del territorio, della radioattività totale e parziale.

Con prelievi di suolo secondo una maglia di 0,5 x 0,5 Km nel centro città e di 1 x 1 Km nelle zone periferiche è stato realizzato l'Atlante dei suoli dell'area urbana e della Provincia di Napoli (De Vivo et al., 2006b). Anche in questo caso è stata rilevata la radioattività naturale in ogni punto.

Il gruppo di lavoro del Prof. De Vivo ha elaborato gli atlanti delle aree urbane di Avellino, Caserta, Salerno e dell'isola d'Ischia, mentre è in fase di ultimazione anche quello di Benevento (Albanese et al., 2007; Cicchella et al., in stampa; Lima et al., 2007; De Vivo et al., 2006-a; Fedele et al., 2008; Frattini et al., 2006). Dall'estrapolazione poi dei dati FOREGS ricadenti sul territorio nazionale è stato compilato l'Atlante geochimica ambientale d'Italia (De Vivo et al., 2008).

Questo tipo di cartografia risulta di grande utilità in quanto oltre a consentire l'individuazione delle aree potenzialmente a rischio, serve a definire i valori *background/baseline* dei vari elementi geochimici indagati, in funzione delle varie litologie presenti nel substrato.

A questo scopo si è rivelata estremamente utile l'applicazione di una nuova metodologia per l'elaborazione dei dati con la messa a punto di un *software* innovativo (GeoDAS, 2001; Lima et al., 2003a, 2007, 2008; Cicchella et al., 2005) che utilizza i principi della geometria frattale. Esso è nato per l'elaborazione di dati geochimici in campo minerario ed ambientale, non è in commercio ma è frutto di un consorzio di ricerca di cui fanno parte il Servizio Geologico degli Stati Uniti, del Canada, dell'Università di York (Toronto), di alcune industrie minerarie e dell'Università degli Studi di Napoli "Federico II" (gruppo di lavoro del prof. De Vivo, Dipartimento di Scienze della Terra).

## **6.2 Trattamento dei 179 campioni superficiali**

I campioni sono stati preparati per le analisi chimiche attraverso l'essiccamento con lampade a infrarosso, ad una temperatura pari a 35° C, per evitare la volatilizzazione del Hg. L'estrazione del materiale utile alle analisi è stata eseguita con setacci in acciaio inox in grado di trattenere la frazione sottile fino a - 100 mesh (0,149 mm).

La porzione fine ottenuta è stata conservata in boccette di plastica della capacità di 20 gr contrassegnate dalla sigla del rispettivo campione.

## **6.3 Analisi di Laboratorio**

Le analisi dei campioni hanno interessato i seguenti elementi chimici: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Se, Sr, St, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn.

Le analisi ponderali sono state eseguite presso i laboratori "ACME ANALYTICAL LAB. Ltd, Vancouver – Canada" mediante l'utilizzo della Spettrometria di Massa al Plasma Accoppiato Induttivamente (ICP-MS) che offre determinazioni con limiti di rilevabilità strumentali dell'ordine dei mg/Kg.

## **6.4 Controlli di Qualità**

### **6.4.1 Accuratezza**

L'accuratezza indica quanto una data misura si avvicina al valore vero del campione.

Il calcolo dell'accuratezza è stato eseguito mediante la seguente formula:

$$A (\%) = [(V_v - V_m) / V_v] \times 100$$

dove  $V_v$  indica il valore di concentrazione ufficiale dello standard utilizzato dal laboratorio per l'elemento in questione e  $V_m$  il valore medio delle misure eseguite sullo standard durante l'analisi dei campioni.

L'accuratezza (%) per essere accettabile deve essere  $\pm 20\%$  rispetto al valore 100 (cioè 80 - 120 %); per tutti i dati il valore di accuratezza rientra in questo intervallo (De Vivo et al., 2004).

#### **6.4.2 Precisione**

La precisione è la misura della riproducibilità delle analisi; in altre parole misura di quanto le determinazioni analitiche si distribuiscono rispetto alla media di più misure. La precisione di un'analisi si effettua attraverso una duplice determinazione dei valori analitici di alcuni campioni che il laboratorio seleziona ciclicamente durante il corso delle analisi.

La precisione è stata definita come Differenza Relativa Percentuale (% RPD):

$$\% \text{ RPD} = (S - D) \times 100 / [(S + D)/2]$$

Il livello di accettazione è di  $\% \text{ RPD} < 35\%$ ; esso si è verificato per i campioni di tutti i siti in esame. L'analisi, ovviamente, è tanto più precisa quanto più il risultato analitico è lontano dal limite di rilevabilità strumentale (De Vivo et al., 2004).

#### **6.5 Elaborazione statistica dei dati geochimici**

Ai dati analitici è stata applicata un'analisi statistica univariata (*box-plot*, cumulative di frequenza, istogrammi) (Atchinson, 1988) e multivariata (analisi fattoriale) (De Vivo et al., 1981).

L'elaborazione statistica univariata è stata effettuata con i programmi Probability Plot (Stanley, 1987) e KaleidaGraph 3.1; l'analisi fattoriale è stata realizzata con l'ausilio del *software* G-RFAC (Miesch, 1990).

#### **6.6 Elaborazione statistica univariata dei dati**

L'analisi statistica univariata dei dati era utilizzata nelle prospezioni geochimiche a scopo minerario ed è tutt'oggi usata nella geochimica ambientale per discriminare i valori di fondo naturali rispetto a quelli anomali nei diversi mezzi dell'ambiente (suoli, *stream sediments*, sedimenti lacustri, ecc.).

Attraverso la statistica classica, si è verificato il tipo di distribuzione (normale o lognormale) e se essa è rappresentativa di una o più popolazioni di dati (Sinclair, 1976).

Per ogni elemento la distribuzione statistica dei dati geochimici dei 179 campioni è stata rappresentata graficamente tramite *box-plots*, curve cumulative di frequenza e istogrammi. Inoltre, per ogni elemento, sono stati calcolati i seguenti parametri: media aritmetica, media geometrica, mediana, moda, valore minimo, valore massimo, 25° e 75° percentile, deviazione standard, varianza, limite di rilevabilità strumentale, accuratezza e precisione delle analisi. Ai fini del calcolo statistico ai dati inferiori al limite di rilevabilità strumentale è stato assegnato un valore pari al 50% dello stesso.

*Box-plot* - Tale rappresentazione grafica evidenzia la distribuzione di frequenza, la posizione della mediana, la dispersione, i valori di massimo e di minimo, i valori anomali. Inoltre è possibile raffrontare tra loro

gruppi di dati analoghi. Il *box-plot* è costituito da un rettangolo i cui lati verticali sono paralleli alla scala di misura, quelli orizzontali sono posti in corrispondenza del primo e terzo quartile, rispettivamente  $Q_1$  e  $Q_3$ ; una linea parallela a questi rappresenta la mediana o il secondo quartile. Dal centro dei lati superiore e inferiore del rettangolo viene tracciata una linea che raggiunge il valore più estremo, purché non anomalo; quest'ultimo, rappresentato da un cerchio, viene riportato in corrispondenza della posizione sulla scala scelta (Figura 6.1).

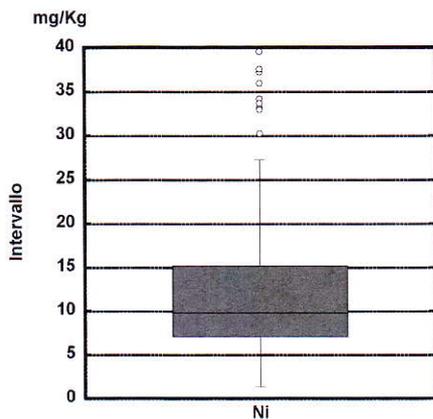


Figura 6.1 Esempio di Box Plot

*Istogrammi* - L'osservazione di una variabile quantitativa in una popolazione di dati si può riassumere in un grafico che riporta sulle ascisse l'intervallo all'interno del quale sono presenti i valori della variabile e sulle ordinate la frequenza, ossia il numero di individui (in unità o percentuale) che assumono i valori di tale intervallo. Tale grafico si costruisce alzando su ogni valore della variabile un rettangolo di altezza (o area) proporzionale alla frequenza di quel valore (Figura 6.2).

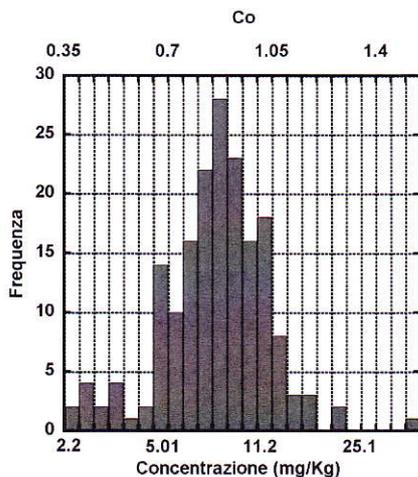


Figura 6.2 Esempio Istogramma

*Curve cumulative di frequenza* - Esse sono costruite utilizzando un sistema di assi cartesiani in cui sull'asse delle ascisse sono riportate le classi di frequenza e su quello delle ordinate le percentuali cumulative. Quindi nei grafici sono individuati i punti corrispondenti ad ogni classe di frequenza; questi punti sono infine uniti tra loro da una linea che rappresenta appunto il tracciato della distribuzione cumulativa delle frequenze. Questo tracciato è utile per determinare graficamente i percentili di una distribuzione, dove per percentile si intende il livello di misura al di sotto del quale cade una determinata percentuale della distribuzione (fig 6.3).

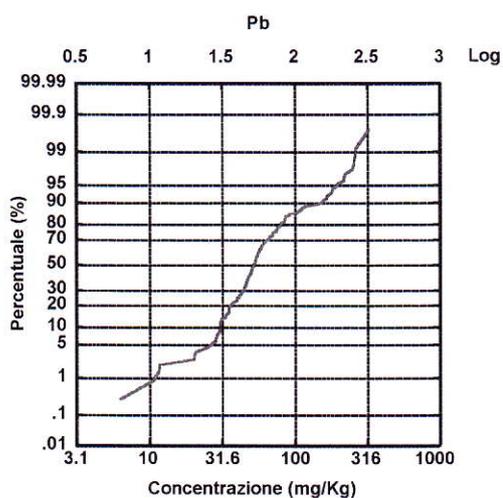


Figura 6.3 Esempio Curva Cumulativa

Con l'ausilio del Probability Plot (Stanley, 1987), *software* che permette di individuare per il singolo elemento fino a 5 popolazioni di dati e di calcolarne il *threshold limit* (soglia di anomalia), sono state calcolate le soglie di anomalia per ogni elemento utilizzando le curve cumulative di frequenza e gli istogrammi dei valori logaritmici dei risultati analitici (Ahrens, 1954; De Vivo, 1995; Lepeltier C., 1969; Sinclair, 1974, 1976; Tennant & White, 1959).

### 6.7 Il database

I dati geochimici ottenuti dalle analisi effettuate sono stati registrati ed organizzati, insieme a tutte le altre informazioni raccolte, in una banca dati (*database*) per gestirli attraverso l'utilizzo di un GIS (*Geographical Information Systems*). Nel *database* i campioni sono stati ordinati in modo tale da individuarli attraverso il loro codice identificativo (ID) e, soprattutto, attraverso le loro coordinate spaziali, riportate come coordinate geografiche chilometriche (UTM-ED50). Ad ogni campione, ovvero ad ogni ID, sono stati associati i valori delle corrispondenti concentrazioni analitiche e tutte le altre informazioni disponibili.

## 6.8 Elaborazione cartografica dei dati

Sono state digitalizzate la carta geologica, la carta dell'uso del suolo, la carta dei suoli utilizzando il software ArcGis 9.2 .

Per tutti gli elementi chimici analizzati nei campioni della Fase I della campionatura, sono state compilate:

- carte della distribuzione puntuale ed interpolata di Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Se, Sr, St, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn e carte di intervento seguendo i limiti imposti per gli elementi indicati nel Testo Unico 156/2006.
- per gli stessi elementi chimici sono state realizzate mappe dei tenori di fondo (*baseline*) e mappe dei valori anomali;
- 4 mappe della distribuzione dei *factor scores* delle associazioni fattoriali (F1: La, Fe, Th, Mn, As, U, Al, Mg, Na; F2: Zn, Cd, Sb, P, Pb, Ca, Ba, Cr; F3: Ti, Tl, Bi, U; F4: Ni, Co, Cr, (Na); F5: K, Al, Na, Mg, (Cu)).

I *softwares* utilizzati sono i GIS ArcGis 9.2 (ESRI, 2006) e GeoDAS (GeoDAS, 2001). Quest'ultimo è un programma innovativo nato per l'elaborazione di dati geochimici in campo minerario ed ambientale; esso non è in commercio ma è frutto di un consorzio di ricerca di cui fanno parte il Servizio Geologico degli Stati Uniti, il Servizio Geologico de Canada, l'Università di York (Toronto), industrie minerarie e l'Università degli Studi di Napoli "Federico II" (gruppo di lavoro del prof. De Vivo, Dipartimento di Scienze della Terra).

## 6.9 Rappresentazione puntuale dei dati (*dot maps*)

Le mappe della distribuzione puntuale delle concentrazioni sono state realizzate per rappresentare la reale concentrazione nei suoli di ogni singolo elemento chimico. Cinque intervalli di concentrazione sono stati identificati utilizzando il metodo basato sul valore medio ( $\bar{x}$ ) e la deviazione standard ( $\sigma$ ). A tal fine, il *database* è stato richiamato all'interno del progetto cartografico utilizzando i valori delle coordinate registrate per ogni singolo campione. I siti campionati sono visualizzati all'interno della mappa digitale con una simbologia circolare di dimensione crescente al crescere del valore delle concentrazioni; gli intervalli corrispondono ai valori  $0 \pm n\sigma$ , con  $n = 1, 2, 3$ .

## 6.10 Rappresentazione cartografica dei dati interpolati

L'interpolazione è un processo realizzato attraverso l'utilizzo di specifici algoritmi matematici che permettono di generalizzare il dato geochimico trasformandolo, dalla univocità del valore puntuale, in una informazione di tipo spaziale areale.

Per quanto numerosi possano essere i campioni prelevati e i dati di concentrazione prodotti per ogni singolo elemento analizzato in una determinata area, la loro rappresentazione cartografica puntuale non potrà

mai assumere il carattere di continuità che, invece, deve essere restituito dalla rappresentazione grafica dei dati interpolati. Si rende perciò necessario formulare un'ipotesi sul comportamento della grandezza in esame fra due o più punti noti ed assumere la stessa come la migliore approssimazione possibile dei valori reali.

Il risultato di un processo d'interpolazione di dati geochimici non potrà mai prevedere, per quanto complesso ed elaborato esso sia, le variazioni locali di concentrazione dovute alla presenza di particolari condizioni geochimico-litologiche e/o a fenomeni di contaminazione antropica. L'interpolazione, quindi, non fornisce nelle aree non campionate un'informazione deterministica, ma delinea in modo probabilistico i *trends/patterns* regionali da relazionare ed interpretare a grande scala in funzione delle situazioni geologico-strutturali dell'area in esame.

Per interpolare i dati è stato utilizzato il metodo dell'IDW multifrattale (*Multifractal Inverse Distance Weighted*) grazie all'ausilio del *software* GeoDAS; esso consiste in una nuova metodologia che utilizza i principi della geometria frattale e multifrattale (Cheng, 1994, 1999; Cheng et al., 1994, 1996, 1999, 2000, 2001; Cicchella, 2002; Lima et al., 2003b, 2007, 2008; Cicchella et al., 2005).

### **6.11 Mappe del tenore di fondo attuale (*baseline*) e delle anomalie**

Una corretta determinazione dei valori *background/baseline* ha assunto particolare importanza nella prospezione per fini ambientali in quanto la legislazione vigente in Italia (Testo Unico 156/2006) fissa i limiti di intervento per gli elementi metallici nocivi alla salute dell'uomo e, laddove questi limiti sono superati, rende obbligatorio il recupero delle aree contaminate con opere di bonifica e/o di messa in sicurezza dei siti. Lo stesso decreto stabilisce anche che i limiti di intervento possono essere, però, modificati in funzione dei valori del tenore di fondo naturale (*background*) da definire zona per zona.

Con il programma GeoDAS è stato possibile, tramite la innovativa *fractal filtering technique*, detta S-A (*separation-analysis*), separare i valori *baseline* da quelli anomali. L'assunzione geologica di base di questa tecnica è che un campo geochimico o un'immagine, generata da specifici processi geologici, può essere descritta in termini delle sue proprietà frattali che a loro volta possono essere misurate sia nel dominio di frequenza che nel dominio spaziale (Turcotte, 1997). Nel dominio spaziale, le proprietà di scala sono relazionate alla configurazione geometrica spaziale, all'istogramma della distribuzione dei valori, alla variazione di forma dovuta alla variazione dei valori, così come avviene nell'IDW multifrattale appena descritto. Nel dominio di frequenze queste proprietà possono essere rappresentate da uno spettro di potenza (Cheng et al., 1999, 2000). Il filtro frattale usato è definito in base alla proprietà della legge di potenza di uno spettro di potenza nel dominio delle frequenze. Lo scopo è quello di dividere lo spettro di potenza in componenti caratterizzate da proprietà di scala simili. Questo tipo di filtro ha una conformazione irregolare dovuta alla struttura intrinseca anisotropa e normalmente complessa dei dati geochimici e può essere utilizzato appunto per estrarre le anomalie dai valori *baseline*. Nella discussione delle carte, all'interno dell'intervallo dei valori *baseline*, è stato poi possibile separare i valori di fondo naturale (*background*) grazie alle conoscenze geologiche e delle attività di tipo antropico dell'area in esame.

Il programma sopra descritto è applicato di routine nell'esplorazione mineraria; il gruppo di ricerca del Prof. De Vivo, anche attraverso l'aggiunta di implementazioni specifiche richieste al Dr Cheng per il *software* GeoDAS, lo applica con successo nelle indagini ambientali, dimostrando la grande innovatività, i vantaggi e le differenze "interpretative che si ottengono rispetto all'applicazione di altri metodi di interpolazione (Lima et al., 2004, 2007, 2008).

I valori negativi presenti nelle carte delle anomalie geochemiche rappresentano un impoverimento dello specifico elemento rispetto al suo tenore di fondo (valore *baseline*) in quel punto, viceversa i valori positivi rappresentano un arricchimento.

Il numero di intervalli numerici utilizzati nella cartografia dei valori *baseline* e di quelli anomali varia per ogni elemento a seconda del significato geochemico di ognuno di essi.

#### **6.12 Analisi statistica multivariata dei dati: analisi fattoriale in R-mode**

Lo scopo di questa applicazione è quello di ottenere informazioni circa la struttura e le relazioni tra un insieme di  $m$  variabili (numero di elementi, nel caso specifico) appartenenti ad un sistema apparentemente complesso, che sono state oggetto di  $n$  misure (179 campioni) (De Vivo et al., 1981); essa consente di raggruppare le variabili sotto forma di associazioni sulla base dei loro coefficienti di correlazione. Questo tipo di analisi restituisce non una soluzione, ma una serie di soluzioni dette modelli fattoriali. La scelta del modello più consono è basata sul fatto che le associazioni prescelte sono quelle che presentano maggiore significato rispetto alle caratteristiche geologiche e all'ambiente superficiale (modello fattoriale significativo); vi è, infatti, una stretta dipendenza tra le associazioni di elementi, litologie, mineralizzazioni, fenomeni idrotermali, fenomeni di precipitazione legati all'ambiente superficiale, contaminazione antropica. Inoltre, attraverso la distribuzione dei *factor scores*, è possibile calcolare l'incidenza di ogni associazione di elementi per ogni campione e quindi in ogni sito campionato.

Per l'analisi fattoriale è stato utilizzato il programma G-RFAC (Miesch, 1990). Per semplificare l'interpretazione è stata usata la *varimax rotation* per il calcolo dei *factor scores*.

#### **6.13 Metodologie per l'analisi mineralogica**

Ultimata la fase di campionamento dei profili dei suoli e delle acque sotterranee, si è passati alla preparazione ed all'analisi per gli isotopi del Pb degli stessi. La fase analitica è stata svolta presso i laboratori di chimica e geochemica dell' U.S. Geological Survey di Reston (Virginia, USA), con la supervisione del Dott. Robert A. Ayuso e del gruppo di ricerca del settore mineralogico e geochemico del USGS.

Il primo passaggio per la preparazione dei campioni di suolo, è stata la descrizione delle caratteristiche mineralogiche di ogni campione dei profili di suolo (colore, tessitura, compattezza, minerali principali). Per ottenere la composizione mineraria dei campioni, è stato utilizzato l'XRD (X Ray Diffraction) ovvero una tecnologia per la individuazione del contenuto minerario attraverso l'uso dei raggi X.

La tecnica del riconoscimento ai raggi X dei minerali permette di individuare la geometria e la forma dei cristalli del campione colpiti dal raggio scaturito.

Utilizzando l'angolo di riflessione di tali radiazioni, viene poi calcolato lo spazio inter-atomico D-Spacing (valori in Angstrom unità -  $10^{-8}$  cm). L'uso dei raggi X è dettato proprio dal fatto che la loro minima lunghezza d'onda permette il passaggio attraverso gli interspazi atomici dei cristalli, che a loro volta sono molto piccoli, e quindi la loro diffrazione.

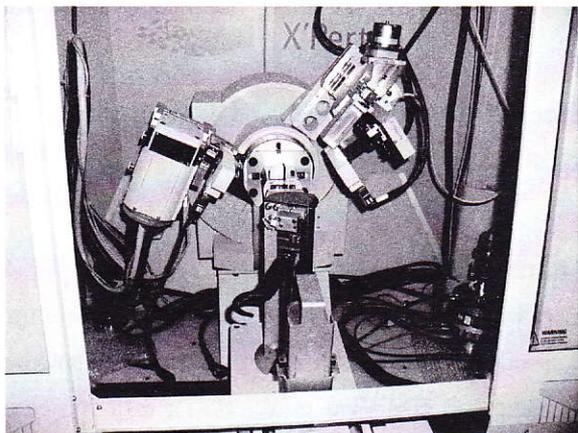


Fig 10.1 X'Pert Diffractometer

I campioni, precedentemente ridotti in polvere, sono stati colpiti da raggi X prodotti dal X'Pert Diffractometer (fig 10.1); in seguito la radiazione riflessa è stata registrata usando il software X Ray Data Collector e infine posti in grafico con il software X Ray High Score.

Nel 1913, questo fenomeno fu riassunto dalla legge di Bragg:

$$n\lambda = 2D\sin\theta$$

con  $\lambda$  lunghezza d'onda dei raggi X, D spazio interatomico dei cristalli e  $\theta$  angolo di diffrazione; partendo da questi dati dunque è possibile calcolare la posizione degli atomi nel reticolo cristallino e ricavare le sue caratteristiche fisiche e chimiche.

## **6.14 L'analisi isotopica del Pb**

### **6.14.1 Preparazione chimica dei campioni**

L'analisi dei campioni di suolo per ottenere la composizione isotopica, richiede una preparazione chimica scrupolosa e specifica prima che gli stessi campioni siano analizzati nello spettrometro di massa che ne rivelerà la composizione isotopica.

In primo luogo, nei laboratori atti alla pulizia da elementi metallici contaminanti (Clean Lab), sono stati ripuliti da eventuali impurità i contenitori che in seguito sarebbero stati usati nelle fasi successive, grazie all'uso di sostanze acide.

Una volta ultimata questa fase, si procede con la preparazione chimica dei campioni di suolo. Questa fase viene effettuata in laboratori asettici, continuamente monitorati in quanto devono essere mantenuti privi di sostanze che possano contaminare, seppure minimamente, i campioni (Clean Room)(fig.10.3).



Fig 10.3 Clean Room

I campioni di suolo sono stati preparati per le analisi isotopiche del Pb utilizzando 0,2 grammi del campione totale raccolto. Solfuri, idrossidi di ferro e altri minerali secondari possono essere usati per monitorare la composizione del Pb labile e distinguere il Pb proveniente dalla roccia madre, e quindi naturale (Residue), da quello antropogenico (Leached). Per fare ciò è stata adoperata una soluzione di 1.5N HCl+3N HNO<sub>3</sub> in modo da attaccare e sciogliere proprio i minerali secondari (Leached), ovvero minerali che alla loro formazione possono aver catturato Pb oltre ad altri elementi come l'As (Ayuso et alii, 2005).

Una soluzione di HF-HNO<sub>3</sub> è stata utilizzata per la dissoluzione della frazione residuale (Residue) (Ayuso et alii, 2005).

A questo punto, le soluzioni ottenute (Leached e Residue) sono state trattate con una ulteriore fase di dissoluzione con HNO<sub>3</sub>, successivamente con HCl e infine con HBr (fase Chimica della preparazione) per una ulteriore pulizia da elementi metallici diversi dal Pb, prima che le soluzioni passino attraverso apposite colonne per la "cattura" del Pb (Ayuso et alii, 2004). Tali colonne sono costituite da un cilindro contenente una particolare resina che permette la definitiva raccolta del Pb, contenuto nelle soluzioni precedentemente preparate (Leached e Residue), da ogni singolo campione. Il Pb catturato dalla resina viene successivamente ceduto ad una soluzione contenente HBr (fatta passare attraverso la resina). Alla fine la parte del campione analizzata è il residuo che si ottiene dalla vaporizzazione (a temperatura < 60°C) della soluzione con HBr contenente Pb antropogenico o geogenico a seconda di quale frazione è stata utilizzata (Leached o Residue).

#### **6.14.2 Mass Spectrometer**

Per ogni campione, proveniente dai 7 profili di suolo, raccolto lungo il Litorale Domizio Flegreo, sono stati registrati due tipi di Pb: uno antropogenico, detto Leached e un altro di tipo naturale, detto Residue. Dai 70 campioni di partenza, sono stati prodotti 140 contenitori di Pb, 70 di tipologia Leached e 70 di tipo Residue.

A questo punto è iniziata la fase finale per l'analisi della composizione isotopica del Pb allo spettrometro di massa dei campioni Leached e Residue.

Per far questo è stato utilizzato uno spettrometro di massa Finnigan - MAT 262 a ionizzazione termale (TIMS) (fig 10.4).

I concentrato di Pb, ottenuto dal trattamento chimico di separazione, precedentemente illustrato, viene solubilizzato con acido solforico e poi fatto depositare su uno speciale filamento di uranio successivamente asciugato con accuratezza.

Tale filamento viene posto all'interno dello spettrometro di massa e lentamente riscaldato, in modo da guidare la vaporizzazione del campione introdotto. La necessaria ionizzazione degli atomi di Pb del campione, è eseguita da una sorgente di ioni prodotta da un campo elettrico; di seguito, un elettromagnete provvede a separare l'impulso generato dalla ionizzazione, in una serie di radiazioni. Questi raggi vengono raccolti nei collettori, i quali convertono il segnale in corrente elettrica (Dickin,2005). Il rapporto dei risultati di questi collettori è usato per calcolare il rapporto isotopico.

Gli spettrometri di massa operano in condizioni di alto vuoto, sia nella sezione di ionizzazione, sia nella sezione di separazione di ioni, in quanto anche la minima presenza di atomi di differenti da quelli generati sbilancerebbe il risultato finale al momento dell'arrivo sui collettori dei fasci di raggi generati (Dickin,2005).

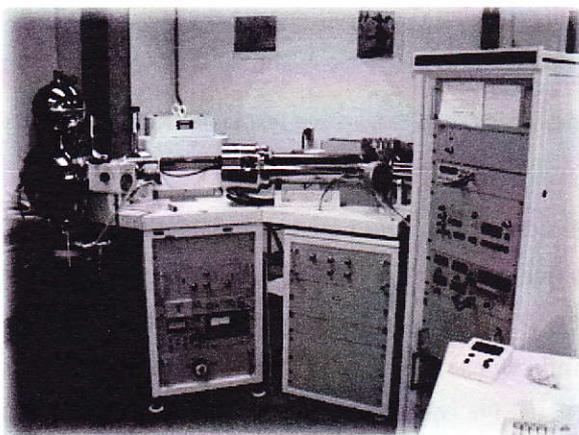


Fig 10.4 Spettrometro di massa.

Dall'analisi allo spettrometro di massa, abbiamo dunque ottenuto i dati isotopici del Pb di tutti i campioni dei profili di suolo; precisamente i rapporti isotopici  $Pb^{208}/Pb^{204}$ ,  $Pb^{207}/Pb^{204}$  e  $Pb^{206}/Pb^{204}$ . Nella Tabella 10.1a e 10.1b sono elencati tutti rapporti isotopici ottenuti, sia dei campioni Leached (indicati dal codice del campione seguito da LD?) che dei campioni Residue (indicati dal codice del campione seguito da R).

#### **6.14.3 Monitoraggio della precisione dei dati**

Il frazionamento di massa degli isotopi è stato monitorato da analisi periodiche di uno standard (NIST-SRM981). Una correzione per il frazionamento di massa per 1 unità atomica di massa dello 0,1% è stata applicata a tutti i campioni. L'incertezza analitica massima per  $\pm 2$  errori

standard della media sono quantificate come segue:  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 0.001$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 0.00001$ , e  
per  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 0.00001$ )

## **7.Risultati**

### **7A. Descrizioni e commenti delle Carte Geochimiche**

Sono di seguito riportati le descrizioni e i commenti alle carte geochimiche prodotte per gli elementi chimici dei campioni del Litorale Domizio-Flegreo, utilizzando il *software* ArcGis 9.2.

## 7.1 Alluminio

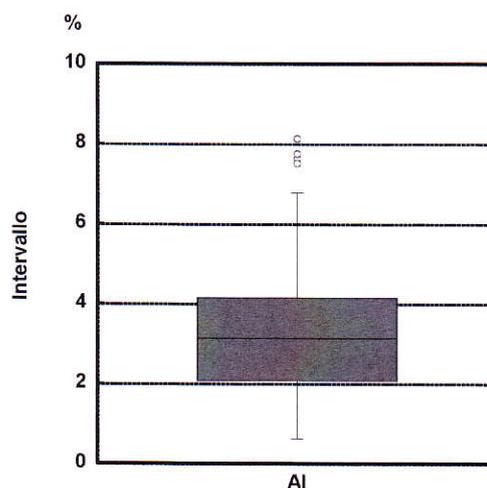
L'alluminio è un elemento litofilo tra i più abbondanti nella crosta terrestre dopo l'O e il Si. È il maggior costituente di molti minerali ignei come i feldspati e di diversi minerali accessori e si accumula nei minerali argillosi (kaolinite, smectite, vermiculite, ecc.). La sua forma comune è quella ossidata ( $Al_2O_3$ ) chiamata allumina. Di frequente si ritrova in ambiente di alterazione meteorica come bauxite, in associazione con il  $Fe^{3+}$  a causa della piccola differenza di solubilità degli idrossidi rispettivi e per alterazione di rocce a feldspati o feldspatoidi.

È utilizzato nella fabbricazione di utensili, nell'industria metallurgica, navale, ferroviaria, automobilistica, della ceramica, negli inchiostri per la stampa, nei fuochi d'artificio, e più in generale, laddove è richiesto un materiale forte, leggero e facilmente lavorabile; è presente inoltre in alcuni medicinali quali antiacidi e antidiarroeici, nelle bevande contenute in lattine di alluminio ed è utilizzato in alcune pratiche mediche come la nutrizione parenterale. È uno degli elementi più abbondanti nell'ambiente e le piogge acide hanno incrementato le quantità di questo metallo negli ecosistemi biologici.

L'assorbimento nell'uomo avviene principalmente per via intestinale. L'Al interagisce con il DNA neuronale alterando il metabolismo del Ca in vari organi, in particolare nel cervello con effetti marcati sulla funzione del sistema nervoso (De Voto e Yokel, 1994). La sindrome nota come "demenza da dialisi" è dovuta ad intossicazione da Al causata dalla somministrazione orale di idrossido di Al ai pazienti e dall'acqua utilizzata per la preparazione del fluido di dialisi. Un'altra sindrome dovuta ad un eccesso di Al è la "demenza parkinsoniana" o "sindrome di Guam". Studi epidemiologici (Henderson, 1986) hanno dimostrato che la mortalità da demenza (Alzheimer e simili) è maggiore nelle regioni dove suoli e acque presentano alte concentrazioni in Al. Esso determina, inoltre, un aumento del colesterolo e, nei soggetti esposti professionalmente, l'Al può provocare irritazione delle vie respiratorie e asma; in seguito ad inalazione cronica sono stati descritti casi di fibrosi polmonare.

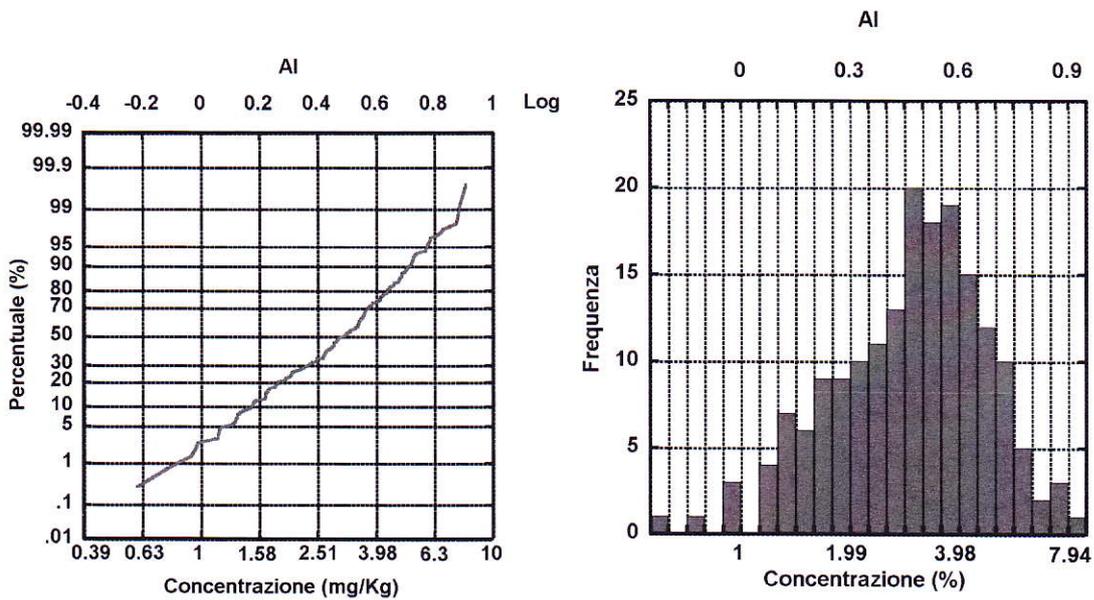
### 7.1.1 Distribuzione delle concentrazioni dell'alluminio (Al)

Dalla carta puntuale dell'Al (TAV 7.1) si può osservare che i punti che mostrano i contenuti più elevati per quest'elemento (6,81 – 8,11 %) sono nelle aree dei Comuni di S. Cipriano d'Aversa e Sessa Aurunca. Le concentrazioni medio alte (4,71 – 6,8 %) sono frequenti nelle aree limitrofe di questi Comuni, ossia per la parte sud Villa Literno, Casal di Principe, Giugliano, e per la parte più settentrionale Carinola e Falciano del Massico. Queste due aree sono caratterizzate da terreni vulcanici e con tutta probabilità l'origine di questi valori è geogenica. I valori più bassi (0,61 – 2,36 %) si trovano soprattutto lungo il corso del fiume Volturno e tra Pozzuoli e Bacoli.



La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.1) evidenzia che la zona di Casal di Principe e S. Cipriano riporta valori alti (6,09 – 8 %); le concentrazioni minori (0,6 – 3,61 %) si trovano soprattutto in prossimità del fiume Volturno, dunque nei Comuni di Castelvoturno, Canello ed Arnone, Grazzanise, S. Maria la Fossa.

Nella carta delle distribuzioni *baseline* (TAV 7.1) sono evidenziate le due aree con il contenuto maggiore di Al, che confermano quanto descritto precedentemente, ossia la maggiore presenza di concentrazioni più elevate nei Comuni di Sessa Aurunca, Villa Literno, Casal di Principe, Quarto e Qualiano. Anche la carta delle anomalie mette in evidenza che i valori più elevati sono nelle aree del Monte Roccamonfina e di Casal di Principe.



## 7.2 Antimonio

Il comportamento cristallografico e geochimico dell'Sb è simile a quello dell'As.

Esso ha una concentrazione media nella crosta terrestre di 0,2 mg/kg, è solubile, molto mobile in ambienti non mineralizzati e fortemente calcofilo e, per questa ragione, la sua distribuzione nelle rocce è legata a quella dei minerali dello S. In genere le sue più alte concentrazioni (>3 mg/kg) si rinvenivano tipicamente in prossimità di depositi idrotermali di galena e sfalerite.

La sua concentrazione media nei suoli è di 1 mg/kg (Wedepohl, 1978).

Lo si ritrova come inquinante nelle aree industriali soprattutto nei pressi di fonderie, laddove si lavora il Cu e nei pressi di industrie che fabbricano batterie, è utilizzato anche per la produzione di ceramiche, di vetro e di pigmenti e trova impiego in medicina nella terapia della leishmaniosi.

Tutti i composti dello Sb possono causare seri danni ai polmoni ed al fegato.

Gli effetti da intossicazione acuta e cronica sono in particolare a carico del tratto respiratorio provocando rinite, bronchite, tracheite, edema ed enfisema.

Composti contenenti Sb possono inoltre provocare tossicità cardiaca (Winship, 1987).

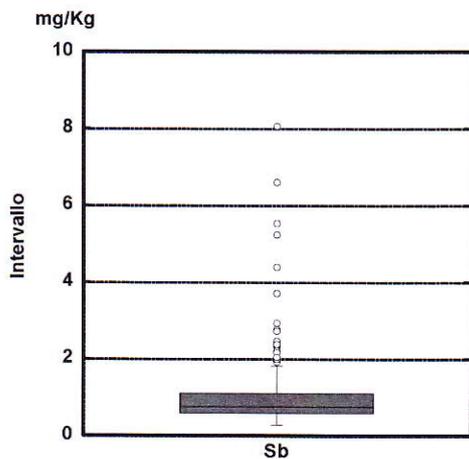
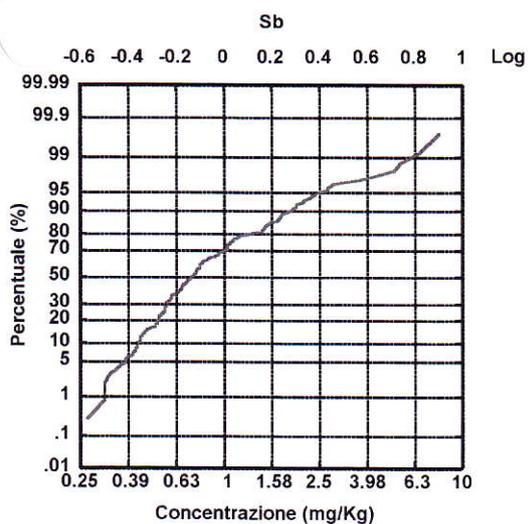
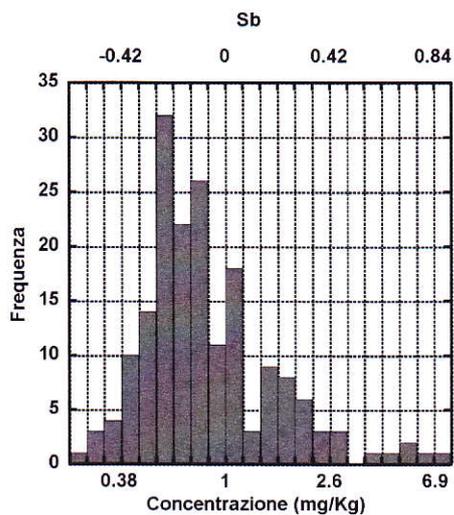
### 7.2.1 Distribuzione delle concentrazioni dell'Antimonio (Sb)

Dalla carta puntuale dell'Sb (TAV 7.2) si può osservare che le principali aree che mostrano i contenuti più elevati (4,61 – 8,04 mg/Kg) si trovano nei comuni di Castelvoturno, Francolise e S. Maria la Fossa. I valori medio alti (1,51 – 4,60 mg/Kg) sono localizzati prevalentemente nelle zone precedentemente menzionate, ma ci sono punti che rientrano in questo intervallo anche nei comuni di Canello ed Arnone, Sessa Aurunca, Quarto e Mondragone. I valori più bassi (0,27 – 0,50 mg/Kg).

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.2) mostra due principali zone con valori elevati (5,67 – 7,97 mg/Kg); ossia i Comuni di Castelvoturno e S. Maria la Fossa. Le concentrazioni minori (0,27 – 0,99 mg/Kg) si trovano in gran parte del restante territorio analizzato.

Nella carta delle distribuzioni baseline (TAV 7.2) è ancor più evidente l'aumento dei valori nelle aree tra Mondragone e Castelvoturno, e tra Francolise e S. Maria la Fossa. I valori anomali sono localizzati anch'essi nei pressi di Castelvoturno e S. Maria la Fossa.

Facendo riferimento al Testo Unico 156/2006, il limite residenziale/ricreativo per le concentrazioni di Sb è di 10 mg/Kg. Dunque nel territorio indagato, nessun punto supera questo limite d'intervento.



## 7.3 Arsenico

L'arsenico è un elemento minore, moderatamente mobile, che presenta affinità con elementi calcofili e possiede capacità di sublimazione; è un semimetallo e può trovarsi come elemento nativo, sebbene più comunemente lo si ritrova nei solfuri e nei solfoarsenuri. Un arricchimento di As non viene riscontrato né nei magmi basici né in quelli acidi, mentre è stato riconosciuto come risultato dell'attività idrotermale (Boyle & Johnsson, 1973; Plant et al., 1989). Valori anomali sono caratteristici di depositi auriferi epitermali e mesotermali. Nelle rocce sedimentarie è concentrato nelle argille, negli ossidi idrati di Fe e Mg, nei solfati e fosfati. A bassi valori di pH e Eh permane nella forma trivalente mobile o viene ossidato in  $As^{5+}$ , relativamente insolubile, e, come  $AsO_4^{3-}$ , coprecipita con ossidi idrati di Fe e Mn, con minerali argillosi e con materiale organico (Tremearne & Jacobe, 1941).

Esso è rilasciato nell'ambiente principalmente dalla combustione del carbone e attraverso le acque minerali provenienti da sorgenti e quelle effluenti dalle centrali geotermiche. L'arsenico è contenuto in alcuni pesticidi ed erbicidi ed è talora addizionato ai mangimi per il pollame e per altri tipi di bestiame allo scopo di favorirne la crescita. È anche impiegato nella produzione della maggior parte dei microprocessori dei *computer* e viene utilizzato nell'industria siderurgica, del vetro, della ceramica e nella preparazione di farmaci e di coloranti. Può arrivare all'uomo attraverso il fumo di sigaretta e il consumo di frutti di mare che contengono arsenobetaina (non tossica); è presente in tracce nell'aria urbana e nell'acqua.

In condizioni di alta temperatura ha capacità di sublimare anche direttamente dai minerali che lo contengono, la qual cosa aumenta notevolmente la possibilità di fenomeni di dispersione nell'ambiente circostante. Nonostante questa sua caratteristica tossicità l'As, in tracce, risulta essere un elemento necessario in quanto pare che la sua deficienza possa inibire la crescita. Si ricorda che un effetto antagonista rispetto all'As viene giocato dal Se.

L'arsenico nell'uomo è assorbito per via inalatoria e dal tratto gastrointestinale e si accumula soprattutto a livello della cute, nel fegato, rene, cuore e polmoni provocando danni che possono persistere anche per mesi dopo il recupero da un'intossicazione. Esso attraversa facilmente la barriera placentare provocando danni al feto (Kagey et al., 1977).

### 7.3.1 Distribuzione delle concentrazioni dell'arsenico (As)

Per la carta puntuale dell'As (TAV 7.3) si può asserire che due aree mostrano i contenuti maggiori; sono le zone all'interno dei comuni di Francolise e di Giugliano, che presentano campioni con valori elevati (25,01 – 64,9 mg/Kg). Queste aree presentano anche altri valori piuttosto alti (18,71 – 25,01 mg/Kg). Il territorio lungo il Fiume Volturno presenta i valori più bassi (2,6 – 7,7 mg/Kg).

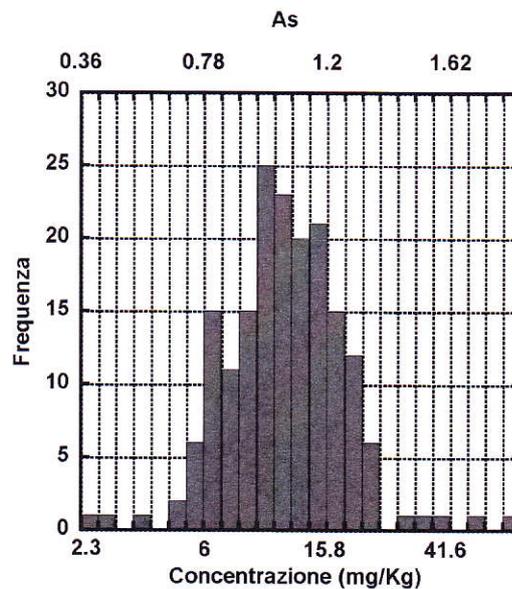
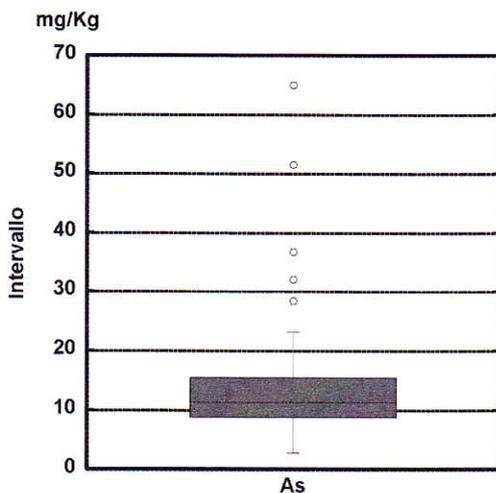
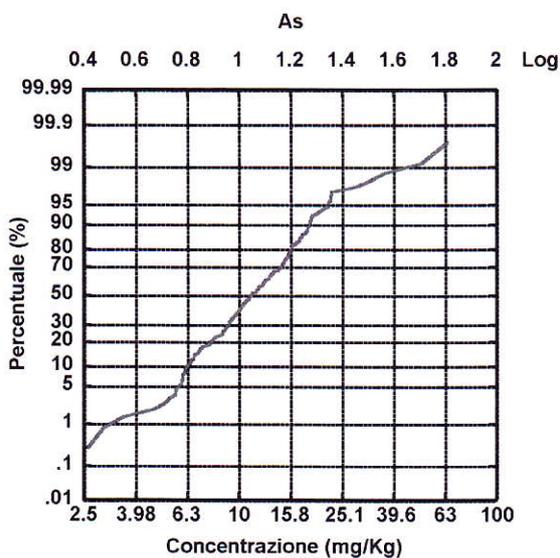
La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.3) evidenzia principalmente due zone con valori elevati (47,7 – 63 mg/Kg) nella zona di Francolise e in prossimità della costa Tirrenica (Comune di Giugliano). Le

concentrazioni minori (2,9 – 7,9 mg/Kg) si trovano soprattutto in prossimità del F. Volturno, nel comune di Sessa Aurunca e su M. Massico.

Nella carta delle distribuzioni *baseline* (TAV 7.3) sono evidenziate le due aree con il contenuto maggiore di As, che sottolineano un'areale innalzamento delle concentrazioni in prossimità della parte nord del comune di Francolise e nella zona occidentale del comune di Giugliano. Anche la carta delle anomalie mette in evidenza che i valori più elevati ricadono in queste zone.

Facendo riferimento al Testo Unico 156/2006, il limite residenziale/ricreativo per le concentrazioni di arsenico è di 20 mg/Kg; esso viene superato nelle zone di Francolise e Giugliano. Anche il limite industriale/commerciale di 50 mg/Kg è superato in un punto di nel Comune di Giugliano. La componente

antropica (per esempio da sversatoi di rifiuti abusivi e/o da uso di pesticidi in agricoltura) nel caso dell'As potrebbe essere la causa principale di tali livelli di concentrazioni molto elevate nell'area del Litorale Domizio.



## 7.4 Argento

L'argento ha proprietà fortemente calcofile ed è diffuso in mineralizzazioni a solfuri; spesso è associato con altri elementi calcofili come Pb, Co, Ni, Sb e As (Ure & Berrow, 1982). Esso non mostra consistente affinità né con i magmi basici né con quelli acidi, sebbene la sostituzione degli ioni  $\text{Na}^+$  con gli ioni  $\text{Ag}^+$  ne determini un arricchimento nelle rocce alcaline (Boyle, 1968). Nei minerali delle argille  $\text{Ag}^+$  può sostituire  $\text{K}^+$  in condizioni di bassa acidità (Ure & Berrow, 1982).

È utilizzato principalmente nella produzione di gioielli, monete, posate ed altri utensili, nella fotografia (AgBr), nei contatti elettrici, nelle protesi dentarie, nelle batterie e nei circuiti stampati, ma trova largo impiego anche in medicina per la sua azione astringente, caustica, germicida e antisettica; in alcuni stati il nitrato di Ag è utilizzato per la profilassi dell'oftalmia neonatale.

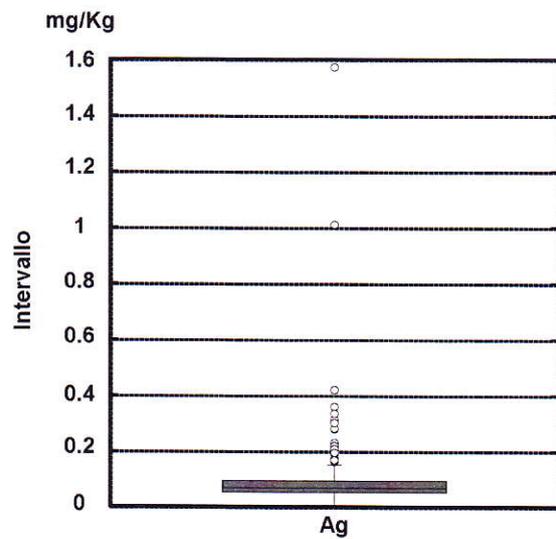
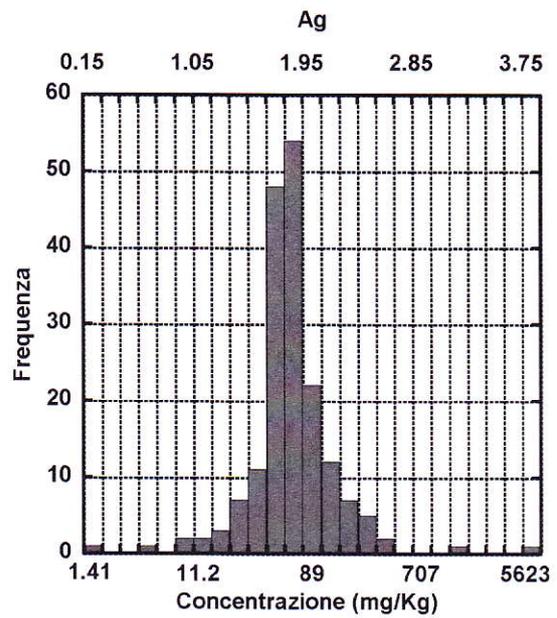
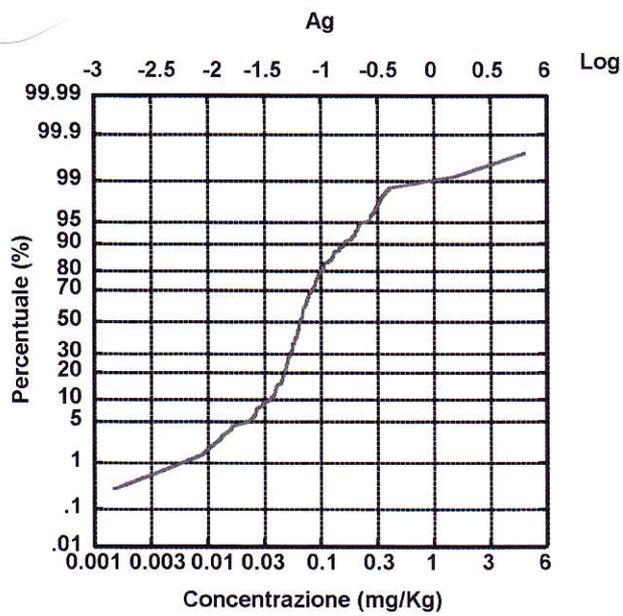
Nell'uomo l'esposizione a concentrazioni elevate di tale metallo, soprattutto sotto forma di nitrato di Ag, causa una severa irritazione del tratto gastrointestinale, lesioni al fegato, bronchite, congestione ed edema polmonare. Intossicazioni gravi possono condurre a morte (Browning, 1969).

### 7.4.1 Distribuzione delle concentrazioni dell'argento (Ag)

La carta puntuale dell'Ag (TAV 7.4) mostra, nei Comuni S. Maria la Fossa e Villa Literno, i campioni con un contenuto più elevato (0,370 – 0,639 mg/Kg). I valori medio alti (0,173 – 0,370 mg/Kg) sono distribuiti in diverse aree del territorio Domizio - Flegreo. I valori minori (0,001 – 0,055 mg/Kg) si trovano principalmente nella zona Flegrea dei Comuni di Giugliano, Quarto, Pozzuoli e nei comuni Carinola e Falciano del Massico.

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.4) mostra che le zone con valori elevati (0,473 – 0,623 mg/Kg) sono localizzate soprattutto nel Comune di S. Maria la Fossa. Le concentrazioni minori (0,001 – 0,065 mg/Kg) si trovano soprattutto nella zona Flegrea e nei Comuni Carinola e Falciano del Massico.

La carta delle distribuzioni *baseline* (TAV 7.4) conferma quanto emerso precedentemente per i valori maggiori di Ag presenti nel comune di S. Maria la Fossa. Altrettanto si può affermare per i punti con anomalie positive.



## 7.5 Bario

Il bario è un elemento minore litofilo dotato di scarsa mobilità. Nei processi magmatici si rinviene con maggior frequenza nei K-feldspati e nelle miche per sostituzione del  $K^+$  e risulta associato a Pb e Zn nei depositi a solfuri. Esso tende anche a vicariare il  $Ca^{2+}$  nei plagioclasti, nei pirosseni e negli anfiboli e in minerali non silicatici come l'apatite e la calcite. Nelle rocce sedimentarie la sua concentrazione riflette l'abbondanza di K-feldspato, di minerali argillosi e di ossidi idrati di Fe e Mn che generalmente l'adsorbono (Ure & Berrow, 1982).

È utilizzato in molte leghe, nella pittura, nei saponi, nella gomma e nella manifattura di ceramiche e vetro. Il solfato di Ba è utilizzato come radio-opacizzante nella diagnosi ai Raggi-X.

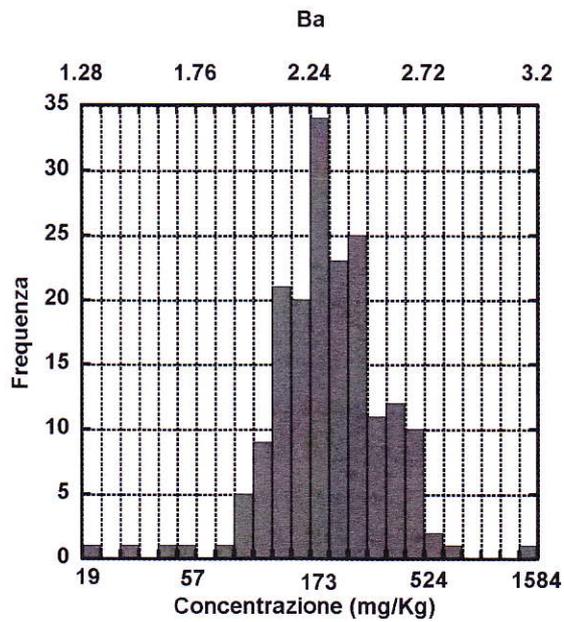
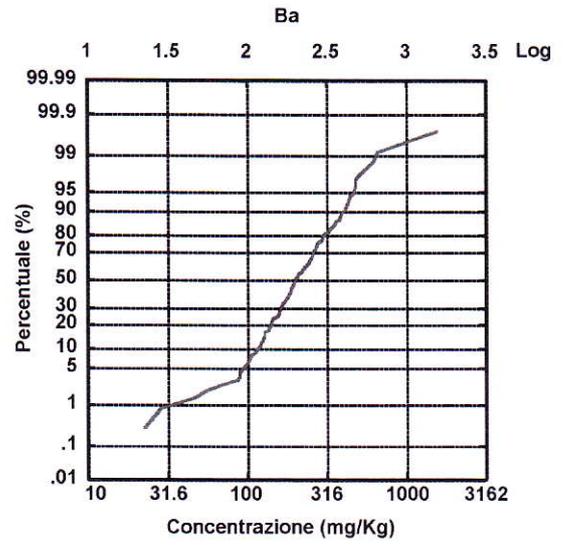
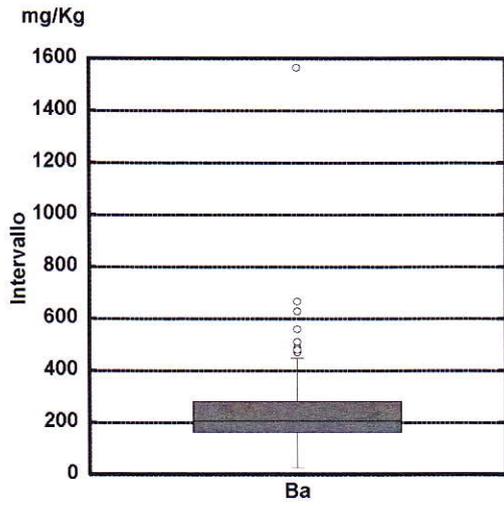
La tossicità del Ba dipende dalla sua solubilità. Nell'uomo i composti solubili del Ba sono assorbiti e, in piccole quantità, accumulati nello scheletro. Le intossicazioni da Ba sono rare; l'ingestione accidentale di sali solubili di Ba provoca gastroenterite, paralisi muscolare, fibrillazione ventricolare ed extrasistole.

### 7.5.1 Distribuzione delle concentrazioni del bario (Ba)

La carta puntuale (TAV 7.5) delle concentrazioni del Ba mostra che quattro punti, che si trovano nei Comuni di Carinola, Villa Literno, San Cipriano d'Aversa e Giugliano, hanno i valori più elevati (541 – 1562 mg/Kg). Le concentrazioni medio alte (368 – 541 mg/Kg) sono soprattutto localizzate nelle aree circostanti i Comuni sopracitati. I valori più bassi (22 – 140 mg/Kg) si trovano soprattutto nei pressi del rilievo calcareo di Monte Massico.

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.5) evidenzia che i valori elevati (599 – 1538 mg/Kg) sono nella zona di Villa Literno, San Cipriano d'Aversa e Giugliano, ma anche nei pressi di Carinola i valori sono relativamente alti (230 - 319 mg/Kg). Le concentrazioni minori (22 – 159 mg/Kg) sono soprattutto nel Comune di Sessa Aurunca, Mondragone, Bacoli e nei Comuni attraversati dal fiume Volturno.

La carta delle distribuzioni *baseline* (TAV 7.5) mostra l'area di Castelvoturno, Villa Literno, San Cipriano d'Aversa e Giugliano con i valori di tenori di fondo maggiori. La carta delle anomalie mette in evidenza che i valori anomali sono soprattutto nei Comuni di Villa Literno, Castelvoturno, Giugliano e Carinola.



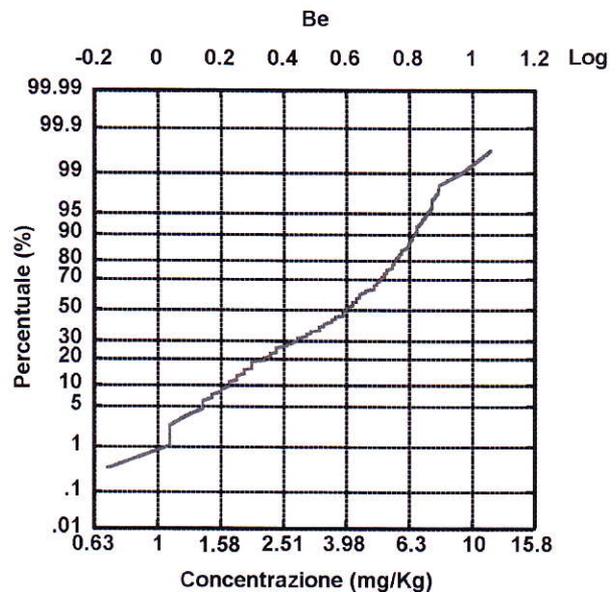
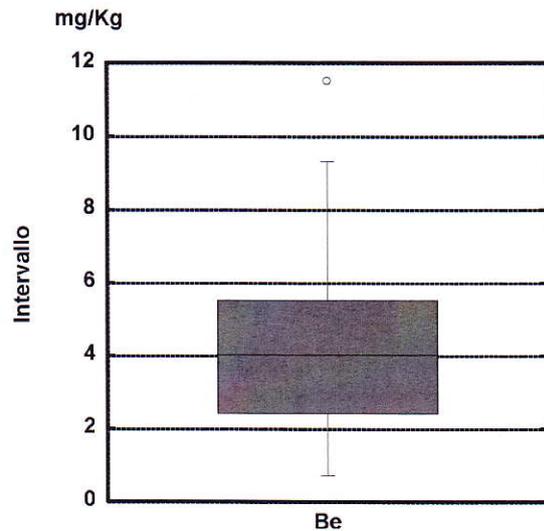
## 7.6 Berillio

Il berillio è l'elemento chimico della tavola periodica degli elementi, che ha come simbolo Be e come numero atomico il 4. Un elemento bivalente, tossico, il Be è un metallo alcalino terroso color grigio acciaio, tenace, leggero ma fragile. La relazione diagonale con l'Al fa sì che questi due elementi abbiano proprietà simili. È usato principalmente come agente rafforzante nelle leghe (Cu-Be).

Il berillio e i suoi sali sono sostanze tossiche e cancerogene riconosciute. La berilliosi cronica è una malattia polmonare granulomatosa causata dall'esposizione al Be. La berilliosi acuta, in forma di pneumotisi chimica venne segnalata per la prima volta in Europa nel 1933 e negli Stati Uniti nel 1943. Casi di berilliosi cronica furono per primi descritti nel 1946 tra i lavoratori di fabbriche per la produzione di lampadine a fluorescenza nel Massachusetts. La berilliosi cronica ricorda la sarcoidosi in molti aspetti, e la distinzione tra le due è spesso difficile

### 7.6.1 Distribuzione delle concentrazioni del berillio (Be)

Dalla carta puntuale del Be (TAV 7.6) si può osservare che le principali aree che mostrano i contenuti più elevati per questo elemento sono le aree nei pressi del vulcano di Roccamonfina, il quale presenta campioni con valori elevati (8,21 – 11,50 mg/Kg). I valori medio-alti (6,31 – 8,21 mg/Kg) sono localizzati prevalentemente nelle zone periferiche a quest'area e nella zona di Villa Literno. Il territorio che presenta principalmente i valori medi e bassi (0,01 – 3,20 mg/Kg) è quello attraversato dal fiume Volturno.

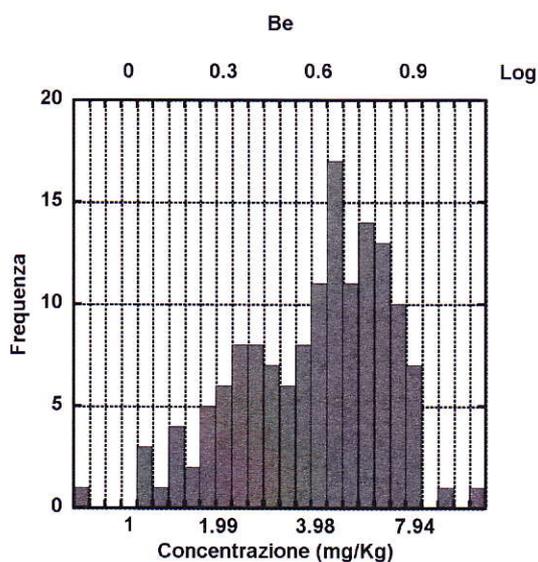


La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.6) evidenzia una zona con valori elevati (8,3 – 11,4 mg/Kg) nella zona del Roccamonfina. Le concentrazioni minori (0,69 - 2,6 mg/Kg) si trovano soprattutto in prossimità del fiume Volturno, dunque nei Comuni di Castelvoturno, Canello ed Arnone, Grazzanise, S. Maria la Fossa.

Nella carta delle distribuzioni *baseline* (TAV 7.6) sono evidenziate le due aree con il contenuto maggiore di Be, che confermano quanto descritto precedentemente, ossia nei Comuni di Sessa Aurunca e Villa Literno. Anche la carta delle anomalie (TAV 7.6) mette in evidenza che i valori più elevati ricadono nelle aree del Monte Roccamonfina e di Villa Literno.

Facendo riferimento al Testo Unico 156/2006, il limite residenziale/ricreativo per le concentrazioni di Be è di 2 mg/Kg e viene superato in tutta la parte centrale del Litorale, fra Sessa Aurunca e Villa Literno. Il limite industriale/commerciale di 10 mg/Kg viene superato nei pressi di Sessa Aurunca.

Molto probabilmente le anomalie di Be sono di origine geogenica – vulcaniche. Dunque si può affermare che sarebbe opportuno innalzare il limite fissato dal Testo Unico 156/2006.



## 7.7 Bismuto

Il bismuto è un elemento minore immobile, calcofilo; come tale, avendo affinità con lo zolfo, si trova in natura in depositi a solfuri in associazione con As e Sb. Si comporta come un elemento incompatibile e si concentra nelle rocce più differenziate come graniti e pegmatiti.

In ambiente superficiale e in condizioni di Eh e pH normali, lo ione  $\text{Bi}^{3+}$  viene rapidamente idrolizzato e tende a formare sali basici insolubili. Come As, Sb e Pb, il Bi, nei suoli, è facilmente adsorbito da ossidi secondari di Fe e Mn e da materiale organico.

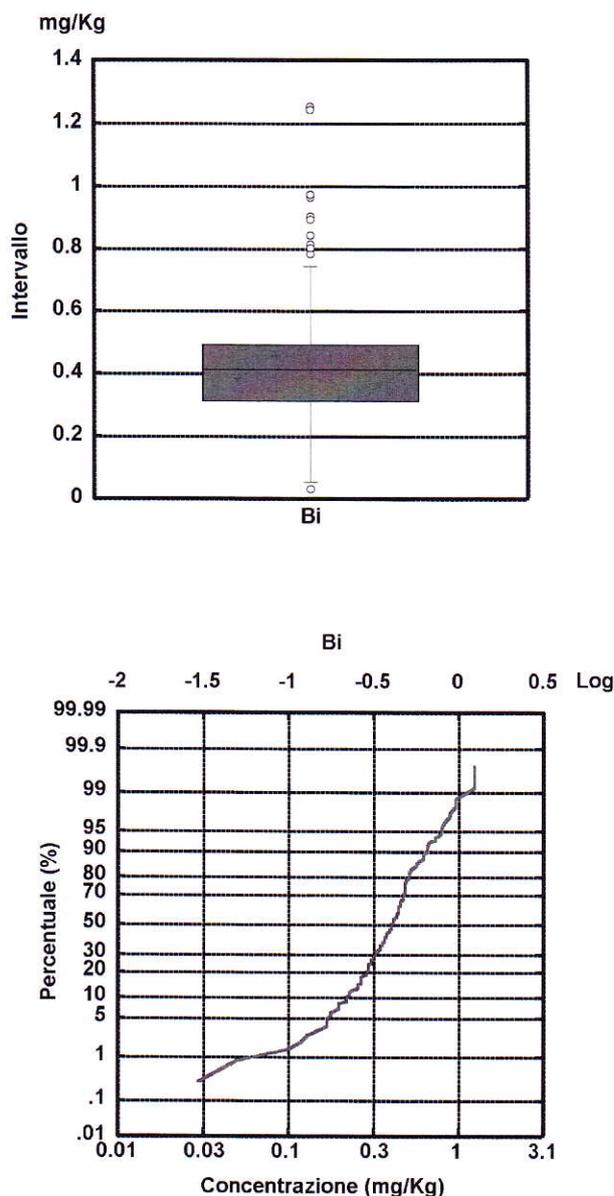
Il bismuto ha una lunga storia per il suo uso come farmaco soprattutto in Europa e in Nord America. I sali insolubili trivalenti del Bi sono usati per il trattamento della diarrea e di altri disturbi gastrointestinali; il Bi di sodio è utilizzato in soluzioni intramuscolari per il trattamento della malaria e vari sali di Bi sono utilizzati come astringenti, antisettici e in preparazioni cosmetiche.

L'esposizione ad alte concentrazioni di Bi nell'uomo causa confusione mentale, riflessi irregolari, diarrea, febbre, inappetenza ed encefalopatia; i disturbi diventano fatali se il paziente persiste nell'uso di composti di tale elemento (Thomas et al., 1977).

### 7.7.1 Distribuzione delle concentrazioni del bismuto (Bi)

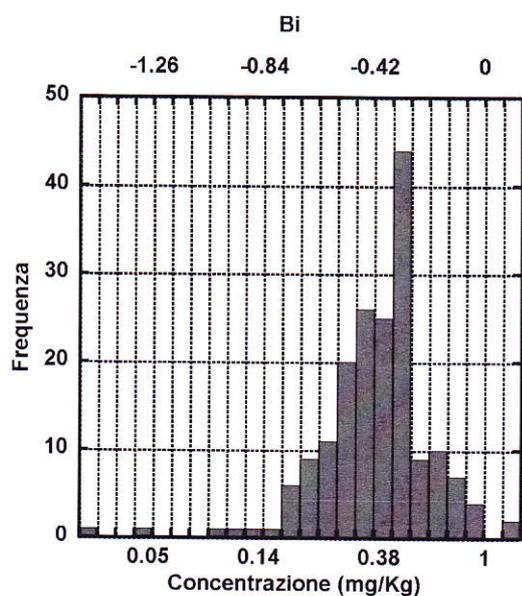
Per la carta puntuale (TAV 7.7) del Bi si può vedere che tre punti nei Comuni di Carinola e Francolise mostrano i contenuti maggiori (0,97 – 1,25 mg/Kg). Sempre in quest'area e nei pressi del Roccamonfina si trovano i punti con valori relativamente alti (0,59 – 0,96 mg/Kg. La parte di territorio attraversato dal fiume Volturno presenta i valori minori (0,03 – 0,30 mg/Kg).

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV



7.7) mostra la maggiore quantità di Bi nei Comuni di Sessa Aurunca, Francolise, Carinola e Cellole, con valori elevati (1,05 – 1,24 mg/Kg). Le concentrazioni minori (0,02 – 0,26 mg/Kg) si trovano nei Comuni di Castelvolturmo, Canello ed Arnone, Mondragone e Bacoli.

Nella carta delle distribuzioni *baseline* (TAV 7.7) è evidenziata l'area nei pressi del Roccamonfina, con i valori di tenore di fondo naturale più elevati. Le concentrazioni anomale (TAV 7.7) sono soprattutto presenti nei Comuni di Carinola, Francolise, Cellole e Sessa Aurunca.



## 7.8 Boro

Il boro è un elemento minore litofilo, estremamente mobile come borato, altrimenti con mobilità intermedia; durante i processi di *weathering* va facilmente in soluzione. Il suo contenuto nelle rocce magmatiche aumenta con l'acidità. E' principalmente contenuto nelle tormaline (3,6%) e nei fillosilicati come le miche (Wedepohl, 1978, 1995). Lo si ritrova sia in ambienti sedimentari che vulcanici; in questi ultimi è usuale ritrovarlo nei pressi delle fumarole come acido borico ( $H_3BO_3$ ), nei primi è associato a depositi evaporitici come borato. Forma comunemente associazioni con Be, Li, Th, U e Nb nelle pegmatiti ed è presente nelle argilliti marine risultando un fattore discriminante riguardo alla loro origine.

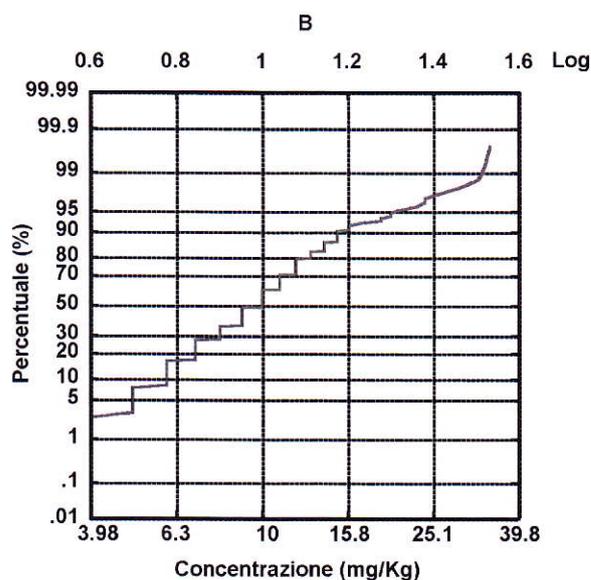
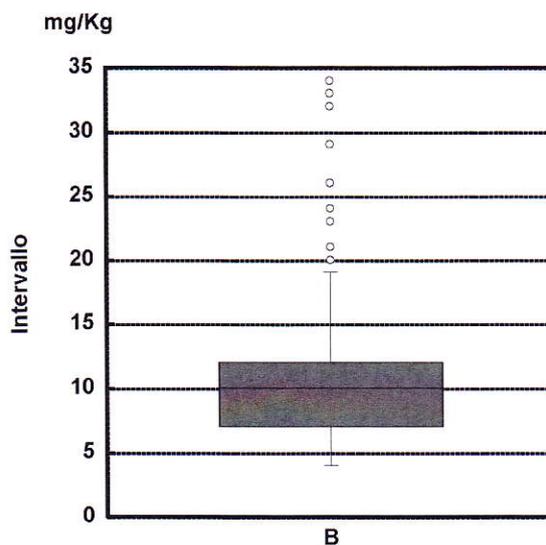
Durante i processi magmatici il B si accumula nei prodotti maggiormente differenziati. Nelle rocce sedimentarie, le più alte concentrazioni di B si riscontrano generalmente nelle facies argillose ricche di materia organica, nelle quali l'elemento si concentra per adsorbimento superficiale (Ure & Berrow, 1982).

I composti del B sono tossici e, se accumulati nell'organismo, possono essere altamente cancerogeni.

### 7.8.1 Distribuzione delle concentrazioni del boro (B)

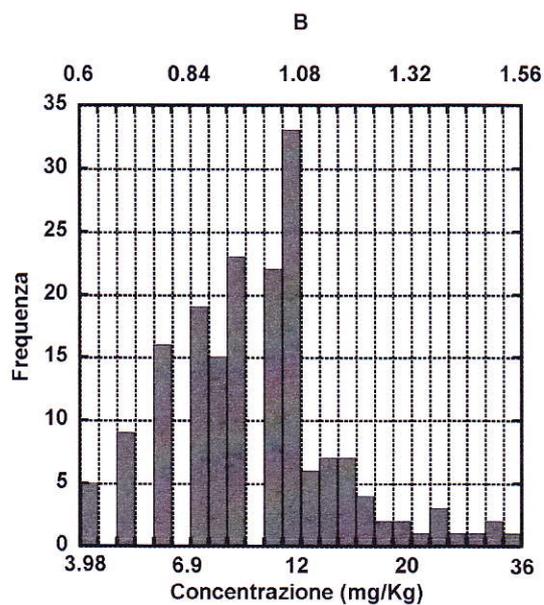
La carta puntuale delle concentrazioni del B (TAV 7.8) mostra che la zona tra i Comuni di Villa Literno e Castelvoturno, e nei Comuni di Pozzuoli e Monte di Procida, i valori sono più elevati (26,61 – 34 mg/Kg). Le concentrazioni medio alte (14,81 – 26,6 mg/Kg) sono soprattutto localizzate nelle aree circostanti tra i centri di Villa Literno e Castelvoturno. I valori più bassi (4 – 8,27 mg/Kg) si trovano soprattutto nei Comuni di Giugliano e nei pressi del rilievo calcareo di Monte Massico.

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.8) evidenzia che i valori elevati (26,2 – 34



mg/Kg) sono nella zona flegrea di Bacoli e Pozzuoli, ma anche nei pressi di Villa Literno i valori sono relativamente alti (17,2 - 32,1 mg/Kg). Le concentrazioni minori (4 - 6,1 mg/Kg) ricadono soprattutto nei Comuni di Giugliano, Carinola e Sessa Aurunca.

La carta delle distribuzioni *baseline* (TAV 7.8) mostra l'area di Castelvolturmo, Villa Literno e Canello ed Arnone con i valori di tenori di fondo maggiori. La carta delle anomalie mette in evidenza che i valori anomali sono soprattutto nei Comuni di Pozzuoli, Monte di Procida e Bacoli.



## 7.9 Cadmio

Il cadmio é un metallo calcofilo, di conseguenza è concentrato nei solfuri, e presenta una mobilità che è funzione sia della materia organica sia degli ossidi di Fe e Mn poiché viene da questi adsorbito. Risulta relativamente immobile in ambienti mineralizzati, ma diviene relativamente mobile qualora si trovi in ambienti non mineralizzati (Bowen, 1982). In ambiente idrotermale lo si ritrova in filoni associato a Pb e Zn; più di quest'ultimo può essere selettivamente adsorbito e complessato da composti umici, da minerali argillosi e da ossidi secondari di Fe. Ciò può determinare una differenziazione nei *patterns* di dispersione di Zn e Cd, anche se provenienti dalla stessa fonte, e potrebbe costituire la causa di anomalie di Cd. In natura entra nei reticoli dei minerali come elemento in tracce.

Le concentrazioni di Cd più elevate si riscontrano generalmente nelle argilliti, specialmente in sedimenti ricchi di materia organica, nei noduli oceanici manganesiferi e in rocce fosfatiche; concentrazioni minori si osservano nelle rocce ignee, metamorfiche, nelle arenarie e nei calcari (Fergusson, 1990).

Essendo in natura comunemente associato a Zn e Pb, l'estrazione e la lavorazione di questi metalli conduce spesso a contaminazione ambientale da Cd così come l'utilizzo di carbone e altri combustibili fossili. Un'alta resistenza alla corrosione, preziose caratteristiche elettrochimiche ed altre utili proprietà chimiche fanno sì che esso trovasse larga applicazione nell'industria. Il cadmio è infatti usato nelle batterie al Ni-Cd, nei televisori in bianco e nero e nei tubi catodici di quelli a colori. Il solfuro di Cd è utilizzato come pigmenti giallo e alcuni composti sono usati come stabilizzanti nel PVC. La produzione e l'uso di Cd sono destinate ad aumentare e l'inquinamento ambientale va tenuto in seria considerazione.

Generi alimentari non contaminati quali carne, pesce, grano contengono in media 50 µg di Cd per Kg di peso fresco; queste concentrazioni aumentano considerevolmente quando i cibi sono contaminati dal Cd presente nel suolo e/o nell'acqua.

I polmoni sono la principale via di assorbimento del Cd da parte dell'uomo; gli effetti tossici dell'esposizione cronica si manifestano con danni renali, perdita della capacità respiratoria, ipertensione (Lauwerys et al., 1979). E' un elemento che può causare tumori in numerosi organi, soprattutto nei polmoni e nella prostata; esso è anche un teratogeno e embrionale (Smith, 1999). Il selenio risulta essere il miglior elemento protettivo contro il Cd.

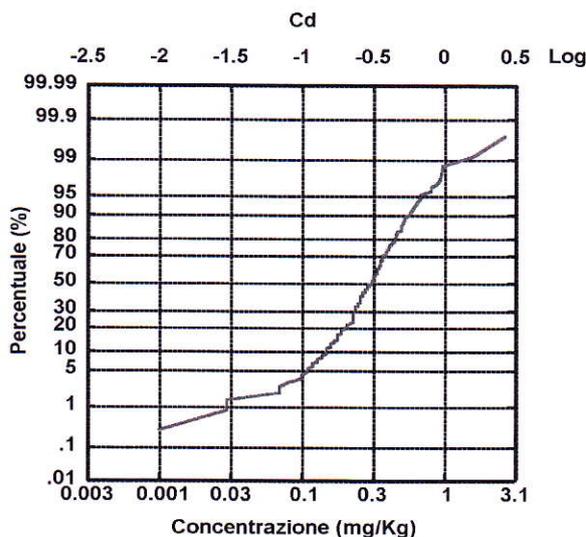
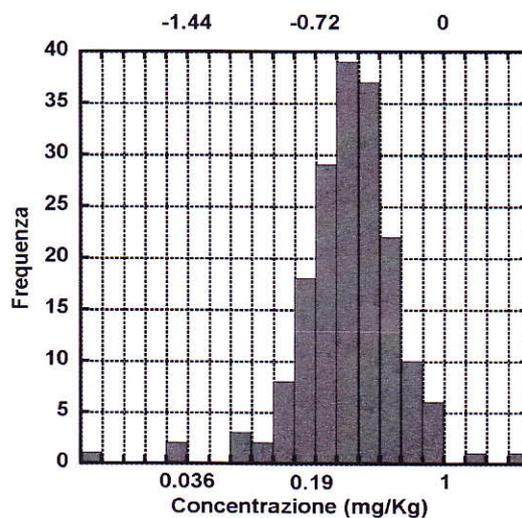
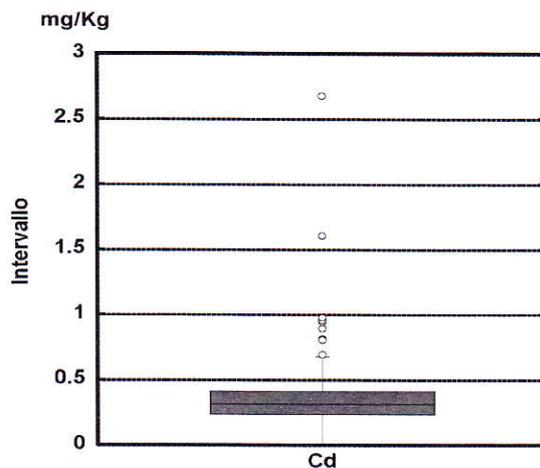
### 7.9.1 Distribuzione delle concentrazioni del Cadmio (Cd)

Dalla carta puntuale del Cd (TAV 7.9) si può osservare che è presente un unico punto presso Cellole con un contenuto elevato (2 – 2,67 mg/Kg). I valori medio alti (0,67 – 2 mg/Kg) sono localizzati prevalentemente lungo la costa tirrenica nel Comune di Castelvoturno. I valori minori (0,01 – 0,24 mg/Kg) si trovano maggiormente nell'area Flegrea e nei pressi del Roccamonfina.

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.9) mostra due principali zone con valori elevati (1,15 – 2,67 mg/Kg); ossia i Comuni di Castelvoturno e Cellole. Le concentrazioni minori (0,01 – 0,26 mg/Kg) si trovano soprattutto nei comuni di Giugliano, Pozzuoli, Bacoli e Sessa Aurunca.

Nella carta delle distribuzioni *baseline* (TAV 7.9), la zona tirrenica tra i Comuni di Castelvoturno e Cellole ha i valori di tenori di fondo maggiori rispetto al rimanente territorio. I punti con concentrazioni anomale positive (TAV 7.9) si trovano nei pressi di Castelvoturno e Cellole, come ampiamente emerso precedentemente.

Facendo riferimento al Testo Unico 156/2006, il limite residenziale/ricreativo per le concentrazioni di Cd è di 2 mg/Kg. Il 99% dei campioni analizzati hanno mostrato concentrazioni sotto 1 mg/Kg. Un solo punto ha superato la soglia d'intervento residenziale/ricreativo; questo campione si trova in prossimità di Cellole e misura 2,67 mg/Kg.



## 7.10 Calcio

Il calcio è il quinto in ordine di abbondanza fra tutti gli elementi e costituisce il 3.5 % in peso della crosta continentale (Ure e Berrow, 1982); è un elemento litofilo moderatamente mobile che entra facilmente nei reticoli di molti minerali silicatici e fosfatici. In natura non si trova allo stato libero ma forma un gruppo di minerali proprio: i carbonati. È uno dei maggiori costituenti dei minerali primari come i plagioclasti e i pirosseni, è maggiormente arricchito nelle rocce basiche ed ultrabasiche. Generalmente non viene coinvolto nel metamorfismo di medio e alto grado, ma può essere mobilizzato durante processi di alterazione a basse temperature e formare minerali secondari come dolomite, calcite e granato (Wedepohl, 1978). La calcite e la fluorite si rinvencono spesso anche come minerali idrotermali in vene.

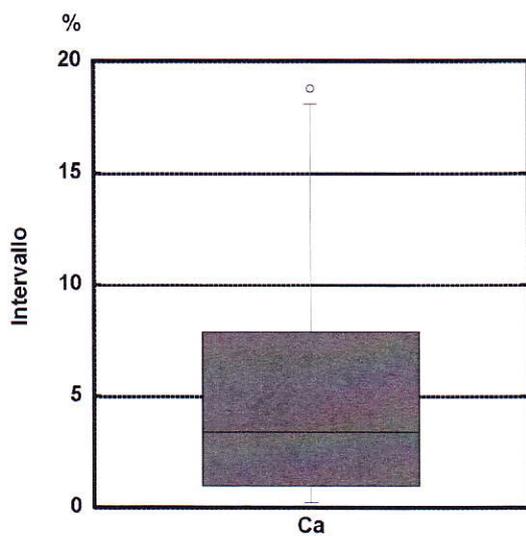
I sedimenti carbonatici (soprattutto calcari e dolomie) costituiscono una importante fonte di Ca. Nella maggior parte delle rocce sedimentarie la concentrazione di Ca riflette l'abbondanza di calcite e dolomite, benché altri minerali solfati come gesso e anidrite rivestano una certa importanza, soprattutto nelle arenarie e nelle evaporiti. In certi sedimenti detritici il plagioclasio è il minerale che ospita la maggiore quantità di Ca.

Nelle acque superficiali il Ca viene rilasciato in seguito all'alterazione dei plagioclasti, dei pirosseni, degli anfiboli e dell'epidoto, nonché dei carbonati e dei solfati presenti nelle rocce sedimentarie. Di tutte queste fasi, il  $\text{CaCO}_3$  è quella meno solubile in acque alcaline, mentre si dissolve rapidamente in ambienti mediamente acidi in presenza di una sufficiente concentrazione di  $\text{CO}_2$ . Il calcio in soluzione si rinviene principalmente come ione  $\text{Ca}^{2+}$  (ad eccezione di condizioni fortemente alcaline), può essere rimosso sia da uno scambio cationico con ioni  $\text{H}^+$ , nei siti elettronegativi sulla superficie dei minerali argillosi, sia perché viene incorporato da organismi viventi.

La disponibilità di sufficienti quantità di Ca solubile nei suoli è di importanza fondamentale per la loro fertilità. Ricordiamo anche che il Ca è uno degli elementi essenziali dal punto di vista biologico.

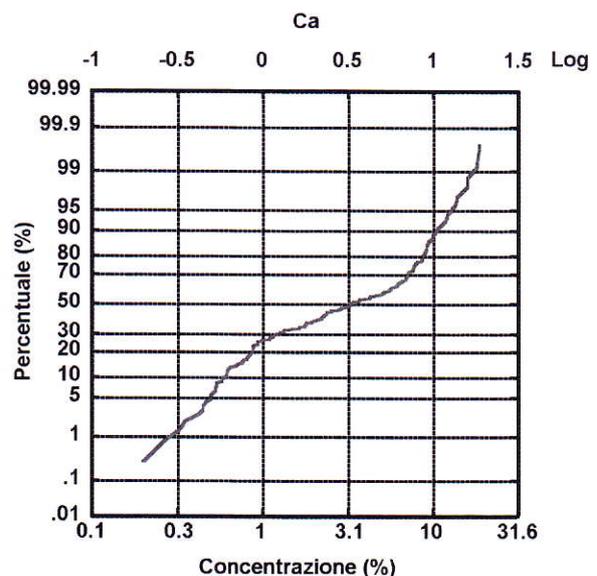
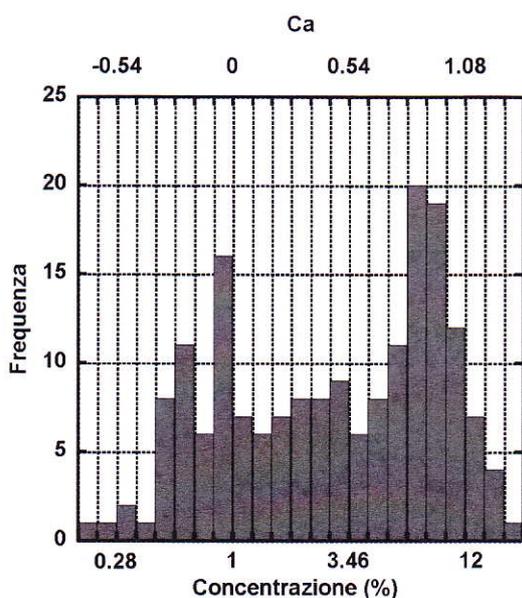
### 7.10.1 Distribuzione delle concentrazioni del calcio (Ca)

Dalla carta delle distribuzioni puntuali del Ca (TAV 7.10) si può osservare che le concentrazioni più elevate (16,91 – 18,76 %) per questo elemento si trovano nei Comuni di Mondragone e Villa Literno. Lungo il fiume Volturno si possono osservare valori medio alti (11,11 – 16,9 %). La zona del Roccamonfina e dei Comuni di Giugliano e Pozzuoli presentano concentrazioni più basse (0,2 – 1,7 %). La distribuzione delle concentrazioni più alte può essere legata alla presenza del rilievo calcareo di Monte Massico e dalla grande quantità di sedimenti calcarei trasportata dal Volturno, proveniente dai massicci calcarei casertani.



Questa influenza dei rilievi calcarei dell'area casertana è visibile anche dalla carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.10) che mostra in prossimità di Monte Massico e della parte centrale attraversata dal fiume Volturno, i valori più alti (15,82 – 18,76 %). Anche al confine tra Villa Literno e Giugliano troviamo tali valori. Le concentrazioni minori (0,27 - 1,5 %) si trovano soprattutto in prossimità del Roccamonfina, Pozzuoli, Quarto e Giugliano.

Anche dalla carta delle distribuzioni *baseline* (TAV 7.10) è evidente l'area di Monte Massico e del Fiume Volturno con valori più alti. I valori con anomalie positive (TAV 7.10) più rilevanti ricadono in prossimità di Mondragone, Pozzuoli, Cellole, Santa Maria la Fossa, Sessa Aurunca e tra Villa Literno e Giugliano.



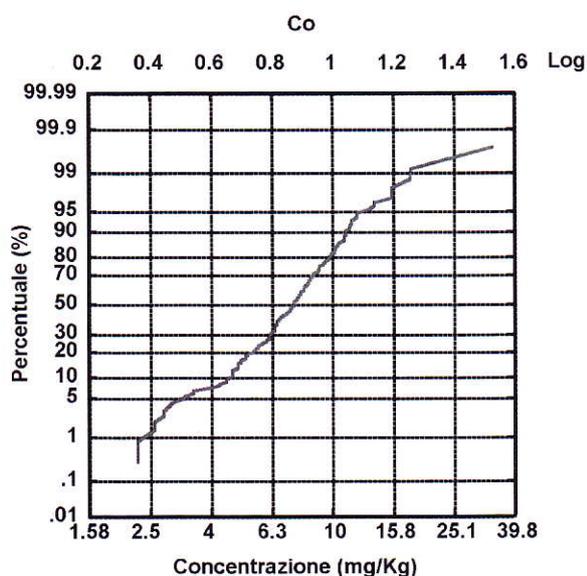
## 7.11 Cobalto

È un elemento di transizione siderofilo, che gode anche di tendenze litofile e calcofile. La sua mobilità è intermedia ed è controllata principalmente da fenomeni di adsorbimento e coprecipitazione di Fe e Mn (Wedepohl, 1978). Generalmente è associato a Ni e Mg in rocce basiche ed ultrabasiche, ed è presente in tutti gli ambienti naturali, da quello sedimentario a quelli magmatico ed idrotermale. In quest'ultimo si ritrova in filoni assieme a Ni, As, Ag e Cu come smaltite ( $\text{CoAs}_2$ ) e cobaltite ( $\text{CoAsS}$ ).

Il cobalto è generalmente arricchito nelle rocce basiche. Nelle rocce sedimentarie tende a sostituire  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  ed a concentrarsi nella frazione più fine. In genere, arenarie e calcari hanno bassi contenuti in Co (<2 mg/Kg); arcose e grovacche hanno contenuti mediamente superiori e, comunque, legati alla abbondanza di minerali mafici (Ure & Berrow, 1982). Concentrazioni di Co di circa 50 mg/Kg sono comuni in marne a grana molto fine, mentre le concentrazioni medie di Co che si riscontrano nelle argilliti nere sono più basse (Vine & Tourtelot, 1970).

Il cobalto viene utilizzato dall'uomo nell'ingegneria aeronautica, nella produzione di metalli, leghe (calamite, estremità di trapani); i sali di Co si usano nell'industria della ceramica, per la produzione del cemento, del vetro, per la produzione di brillanti e del colore blu permanente.

Il cobalto è un elemento essenziale per l'uomo nella dieta, infatti entra nella composizione della vitamina B12. Una carenza di Co causa anemia microcitica. In campo occupazionale il 30% viene



assorbito dai polmoni sotto forma di Co inorganico e si concentra rapidamente nel sangue (Ghittori et al., 2002). A livello della cute viene assorbito sotto forma di metallo o di sali. L'eliminazione avviene attraverso i reni. L'esposizione occupazionale a polvere di Co causa manifestazioni allergiche a carico della cute, asma e fibrosi polmonare. Alcuni composti del Co sono considerati cancerogeni.

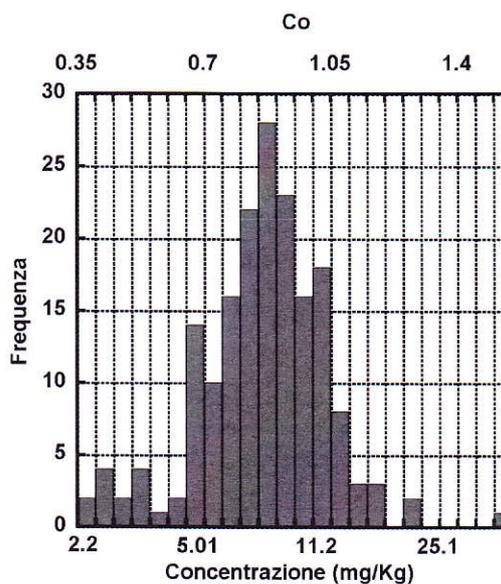
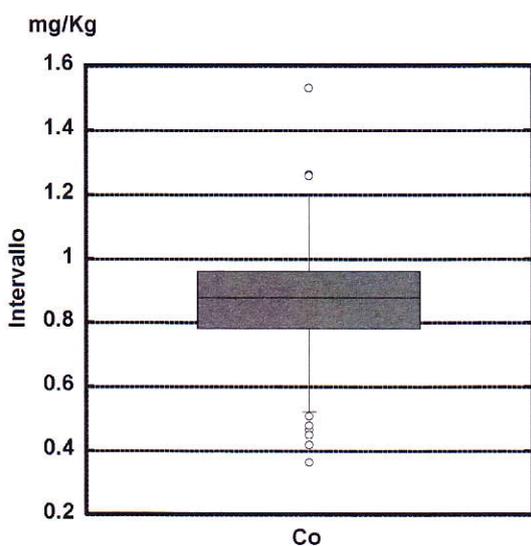
### 7.11.1 Distribuzione delle concentrazioni del cobalto (Co)

Per la carta puntuale del Co (TAV 7.11) si può vedere che tre punti del tratto di costa fra Castelvoturno e Lago Patria mostrano i contenuti maggiori (17 – 34 mg/Kg). Sempre in questo

tratto di costa si trovano diversi punti con valori relativamente alti (10,6 - 17 mg/Kg). I Comuni di Pozzuoli, Bacoli, Giugliano e Mondragone presentano i valori minori (2,3 – 6,5 mg/Kg).

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.11) evidenzia la maggiore quantità di Co lungo le coste del Comune di Castelvoturno con valori elevati (14 – 34 mg/Kg). Le concentrazioni minori (2,29 – 5,2 mg/Kg) si trovano soprattutto nell'area di Pozzuoli e Giugliano.

Nella carta delle distribuzioni *baseline* (TAV 7.11) è evidenziata l'area costiera del Comune di Castelvoturno, che sottolinea un'areale innalzamento delle concentrazioni in prossimità della parte costiera, e in parte del Comune di Grazzanise. Nella carta delle anomalie (TAV 7.11) si nota soprattutto che al confine tra i Comuni di Castelvoturno e Giugliano le concentrazioni anomale sono maggiore rispetto a tutto il resto del territorio Domizio-Flegreo.



## 7.12 Cromo

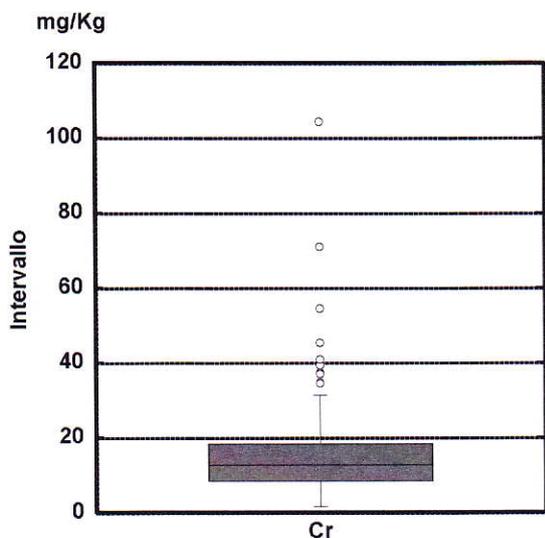
È un elemento minore con bassa mobilità ed affinità litofila. Si ritrova in alcuni ossidi come la magnetite, l'ilmenite e soprattutto la cromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ); questi sono molto resistenti all'alterazione ed in particolare la cromite può accumularsi in sabbie fluviali e marine. Il passaggio in soluzione avviene lentamente come  $\text{Cr}^{3+}$ , per la dissoluzione di ossidi e silicati ferromagnesiati in condizioni acide (Wedepohl, 1978).

Il cromo in ambiente magmatico è essenzialmente associato a rocce ultrabasiche (1000-3000 mg/Kg), in cui si rinviene insieme agli elementi Ni e Mg (Wedepohl, 1978); inoltre è abbondante nelle rocce sedimentarie. In entrambi i casi può essere presente in fasi detritiche primarie. Durante i processi di alterazione, il  $\text{Cr}^{3+}$  si comporta come il  $\text{Fe}^{3+}$  e l' $\text{Al}^{3+}$  dando luogo a diffusi accumuli in ossidi secondari e argille. La concentrazione media del Cr nelle argilliti è di 83 mg/Kg, mentre valori relativamente più bassi caratterizzano le arenarie (27 mg/Kg) e i carbonati (1-16 mg/Kg). Ha una tendenza a coprecipitare con gli ossidi di Fe e ad essere adsorbito dalle argille e dal materiale organico.

Il cromo è utilizzato come catalizzatore, come pigmento, nell'industria dell'acciaio, nella produzione di leghe, nella cromatura galvanica, nella fotografia, nella concia delle pelli e nella fabbricazione dei bicromati. È presente in tracce nel cemento. Il cromo si presenta più spesso nei due stati di valenza  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ . La via di assorbimento principale è quella inalatoria. Il  $\text{Cr}^{6+}$  è prontamente assorbito dai polmoni mentre lo è scarsamente il  $\text{Cr}^{3+}$ . L'assorbimento attraverso la via gastrointestinale è scarso per entrambe le forme di Cr. Il  $\text{Cr}^{6+}$  può essere assorbito attraverso la cute. Le membrane cellulari sono permeabili al  $\text{Cr}^{6+}$  mentre non lo sono al  $\text{Cr}^{3+}$ . In vivo il  $\text{Cr}^{6+}$  assorbito viene ridotto a  $\text{Cr}^{3+}$  il quale si lega facilmente all'emoglobina. I più alti livelli di Cr si riscontrano nei polmoni, nel fegato, nei reni e nella milza. Il Cr viene escreto principalmente con le urine dove compare nella sua forma trivalente. Tutti i composti del Cr sono altamente tossici e potenziali agenti cancerogeni per l'uomo. L'inalazione di composti insolubili del Cr può causare pneumoconiosi.

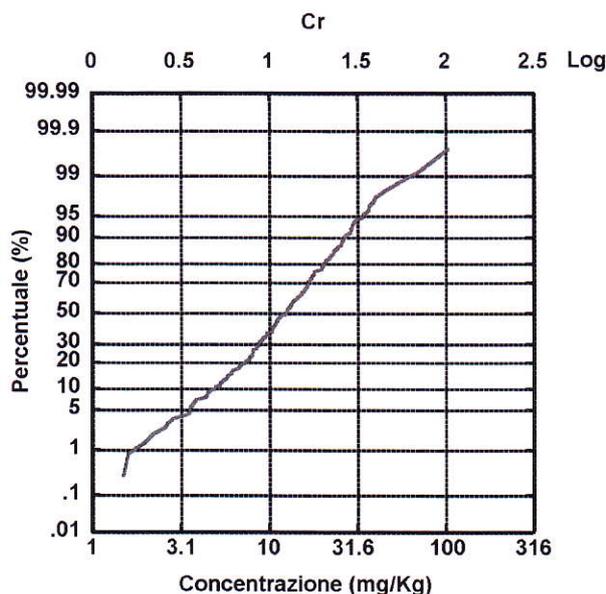
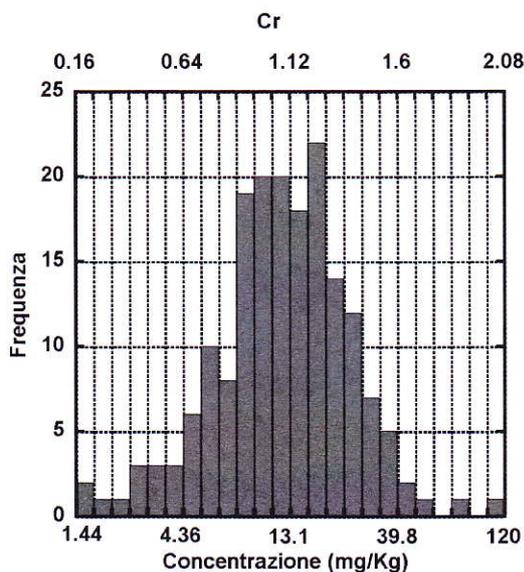
### 7.12.1 Distribuzione delle concentrazioni del cromo (Cr)

Dalla carta puntuale del Cr (TAV 7.12) si può osservare che lungo la parte destra del corso del fiume Volturno si concentrano i valori più elevati (43,71 -104 mg/Kg) soprattutto all'interno dei Comuni di Villa Literno e di Casal di Principe. Anche un punto nei pressi della città di Sessa Aurunca rientra in tale intervallo di valori. Lungo il fiume Volturno si riscontrano diversi punti che rientrano nei valori relativamente medio alti (24,51 – 43,70 mg/Kg). Il territorio dei Campi Flegrei presenta i valori più bassi (1,5 – 7,7 mg/Kg).



La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.12) evidenzia principalmente una zona con valori elevati (84 – 104 mg/Kg) nella zona di Canello e Arnone, di Villa Literno, di Casal di Principe, S. Maria la Fossa, Grazzanise, Castelvoturno e in prossimità di Sessa Aurunca. Le concentrazioni minori (2,9–7,9 mg/Kg) si trovano soprattutto in prossimità del fiume Volturno, nel Comune di Sessa Aurunca e su Monte Massico.

Nella carta delle distribuzioni *baseline* (TAV 7.12) sono evidenziate le aree di Sessa Aurunca e soprattutto la zona lungo il corso del fiume Volturno con i valori maggiori di Cr. Anche la carta delle anomalie (TAV 7.12) sottolinea la presenza di concentrazioni anomali nell'area lungo il fiume Volturno, lungo i confini dei Comuni di Villa Literno, di Casal di Principe, S. Maria la Fossa, Canello ed Arnone, Grazzanise, Castelvoturno.



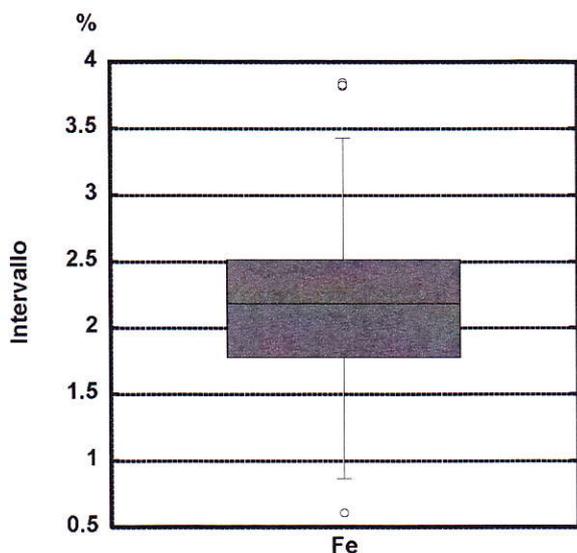
## 7.13 Ferro

Elemento maggiore siderofilo, il Fe è uno dei maggiori costituenti dei silicati ferromagnesiaci come olivina, pirosseni, anfiboli e biotiti ed è anche abbondante sotto forma di ossidi (magnetite) e sotto forma di solfuri (pirite, pirrotite ecc.). È molto abbondante nelle rocce ultramafiche e mafiche mentre nelle rocce sedimentarie la sua concentrazione è influenzata dalle condizioni di pH-Eh (Ure & Berrow, 1982). Una volta rilasciato nell'ambiente lo ione  $\text{Fe}^{2+}$  è altamente solubile; in condizioni di pH ed Eh crescenti e in ambiente aerobico precipita formando incrostazioni di ossidi idrati. Il  $\text{Fe}^{3+}$  è invece dotato di bassa mobilità e precipita sottoforma di ossidi di Fe idrati solo in ambienti con  $\text{pH} > 3$ . Lo ione ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) permette di individuare ambienti riducenti, inoltre si ritrova anche nelle acque termominerali e può provenire dalla decomposizione delle piriti. Lo ione ferrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) è meno frequente nelle acque naturali.

Il Fe è un metallo essenziale di grande interesse scientifico e medico, ma spesso è causa di gravi intossicazioni dovute ad esposizioni accidentali acute o croniche oppure da un eccesso della sua presenza nella dieta. L'organismo umano possiede un complesso meccanismo per regolare l'omeostasi del Fe: il tratto gastrointestinale assorbe dal 2% al 15% del Fe ingerito per via orale e di questo solo lo 0.01% è eliminato. Nei periodi di maggiore richiesta di Fe (neonati, donne incinte) l'assorbimento aumenta considerevolmente. Normalmente l'eccesso di Fe viene secreto con le urine. Fenomeni di tossicità grave si verificano spesso in seguito all'ingestione di medicine contenenti Fe e colpiscono in particolare i bambini. Negli anni '70, negli Stati Uniti vennero registrati circa 2000 casi tra i bambini, d'età compresa tra 1 e 5 anni, intossicati dal solfato ferroso contenuto nelle carte delle caramelle. Un'intossicazione severa si verifica ingerendo una quantità maggiore di 0.5 mg di Fe o di 2.5 mg di solfati ferrosi e si manifesta con vomito, seguito da segni di shock, danni al fegato e difetti nella coagulazione del sangue. L'inalazione di polveri o fumi contenenti ossidi di Fe da parte di lavoratori di industrie siderurgiche può causare l'accumulo di Fe nei polmoni e l'insorgere di tumori (Boyd et al., 1970).

### 7.13.1 Distribuzione delle concentrazioni del ferro (Fe)

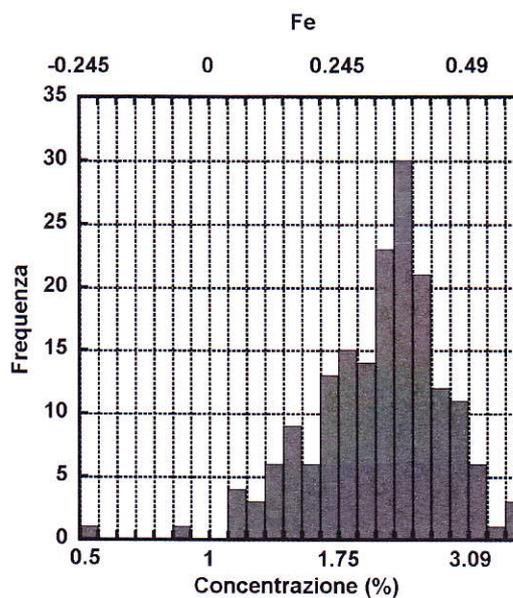
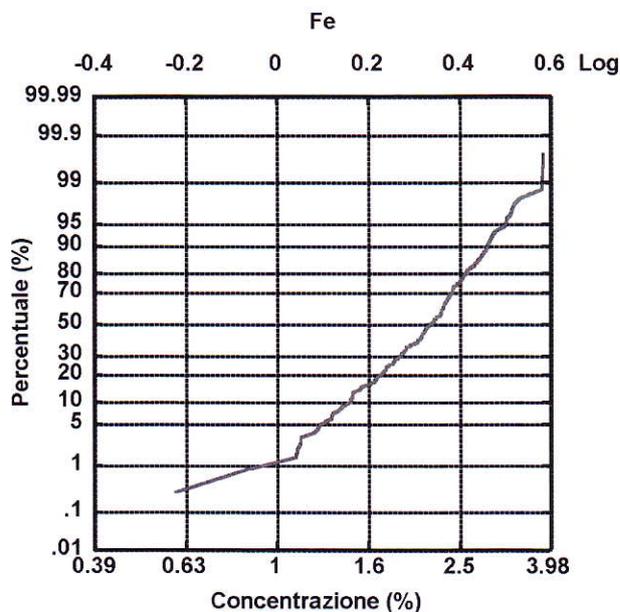
La carta puntuale del Fe (TAV 7.13) presenta, in prossimità di Cellole, Carinola e sulla costa tirrenica nel comune di Castelvoturno, i punti con un contenuto più elevato (3,31 – 3,84 %). I valori medio alti (2,81 – 3,31 mg/Kg) sono localizzati nelle vicinanze di questi stessi territori e nei comuni di Falciano del Massico, Grazzanise, S. Cipriano d'Aversa e S. Maria la Fossa. I valori



minori (0,7 – 2,40 mg/Kg) si trovano principalmente nella zona Flegrea dei comuni di Giugliano, Quarto, Pozzuoli e Bacoli.

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.13) mostra che le zone con valori elevati (3,13 – 3,83 %) sono localizzate nelle aree di Cellole, Carinola e sulla costa tirrenica nel Comune di Castelvolturno. Le concentrazioni minori (0,69 – 1,98 mg/Kg) si trovano soprattutto nella zona Flegrea dei comuni di Quarto, Pozzuoli, Bacoli e nella zona del Monte Massico.

Nella carta delle distribuzioni baseline (TAV



7.13), le zone di Sessa Aurunca, S. Maria la Fossa, Carinola, Grazzanise, Francolise e nei Comuni di Castelvolturno e Villa Literno, hanno i valori di tenori di fondo maggiori rispetto al rimanente territorio. I punti con anomalie positive (TAV 7.13) si trovano in soprattutto nel centro di Castelvolturno.

## 7.14 Fosforo

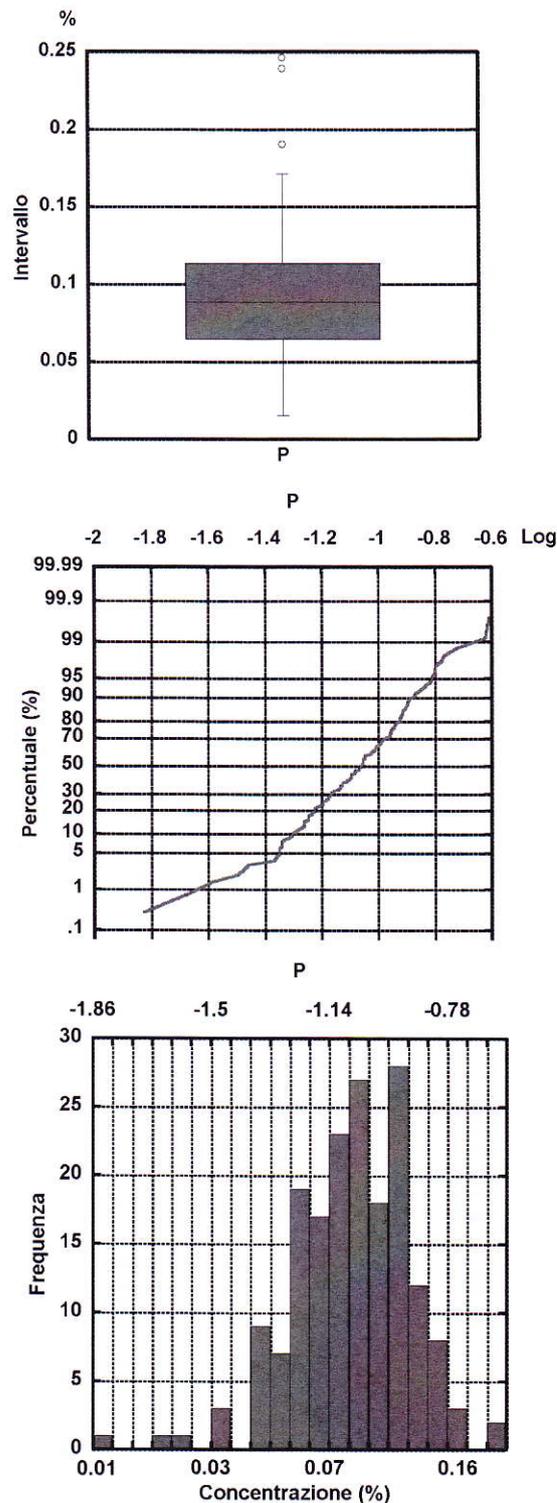
Il fosforo è un elemento litofilo, con una mobilità medio-bassa limitata dalla solubilità dei fosfati di Ca. La fosforite e l'apatite sono i suoi minerali principali; lo si ritrova associato con Terre Rare e Nb nelle rocce alcaline e con l'U nelle fosforiti sedimentarie. È utilizzato nella manifattura di fiammiferi, fuochi pirotecnici, proiettili traccianti, nella produzione di porcellane, come pesticida e fertilizzante. Si ritrova inoltre in aree dove sono presenti scarichi urbani e dove vengono utilizzati i fertilizzanti complessi in cui il P è associato per lo più al K.

È un macronutriente essenziale per la vita e si trova nei tessuti nervosi, nelle ossa, nei denti, nelle cellule ed è un componente chiave del DNA e del RNA. In quantità elevate è molto tossico.

### 7.14.1 Distribuzione delle concentrazioni del fosforo (P)

Dalla carta delle distribuzioni puntuali del fosforo (TAV 7.14) si può osservare che le concentrazioni più elevate (0,168 – 0,250 %) per questo elemento si trovano nei Comuni di Cellole, Quarto e in prossimità del corso fluviale Volturno ovvero nei Comuni di Castelvoturno, Villa Literno, e Canello ed Arnone. Lungo il fiume Volturno è facile osservare una maggiore concentrazione di campioni con valori medio-alti (0,101 – 0,133%). La zona del Roccamonfina e di Monte Massico presenta concentrazioni più basse, al di sotto dello 0,1 %.

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.14) mostra ancor di più la zona del Litorale Domizio attraversata dal fiume Volturno con i valori più alti



(0,134 – 0,248 %); in particolare il centro di Canello ed Arnone. Anche al confine tra Villa Literno e Giugliano, e nel comune di Quarto troviamo tali valori. Le concentrazioni minori (0,02 - 0,06 %) si trovano soprattutto in prossimità del Roccamonfina, di Monte Massico e nei Comuni di Bacoli e Giugliano.

Anche dalla carta delle distribuzioni baseline è evidenziata l'area del Fiume Volturno con valori più alti che nel resto del territorio Domizio Flegreo. I valori con anomalie positive più rilevanti sono nel centro di Canello ed Arnone, Quarto e tra Villa Literno e Giugliano.

## 7.15 Gallio

E' un elemento minore dotato di una mobilità limitata. Elevati contenuti di questo metallo si ritrovano nelle miche specialmente nella muscovite ed anche nei feldspati e negli anfiboli. In ambiente di alterazione superficiale il Ga si ritrova associato con i minerali dell'Al; il comportamento geochimico di questi due elementi è molto simile. L'associazione è tale che il loro rapporto si mantiene costante in un gran numero di litologie, anche se un forte frazionamento magmatico può produrre un arricchimento preferenziale in Ga negli ultimi stadi della differenziazione dovuto alle maggiori dimensioni dello ione  $Ga^{3+}$ , selettivamente escluso dai minerali di prima formazione. Come per l'Al i minerali che lo contengono, sia in rocce ignee che metamorfiche, sono i feldspati e le miche. Sebbene il raggio e la carica dello ione  $Ga^{3+}$  siano simili a quelli del  $Fe^{3+}$  non c'è una stretta correlazione tra Fe e Ga in quanto il Fe sotto forma di ione  $Fe^{2+}$  è più mobile. Il Ga è essenzialmente immobile durante il metamorfismo, in quello di alto grado viene trattenuto nei feldspati e nei granati, e in quello di basso grado nelle miche. In particolari condizioni idrotermali, il Ga, leggermente correlato allo Zn, ha un comportamento calcofilo e molto probabilmente si arricchisce nella sfalerite. Nelle rocce sedimentarie le concentrazioni del Ga sono generalmente più alte nelle argilliti alluminifere, nelle grovacche e nelle arenarie feldspatiche e più basse nelle quarziti e nei carbonati. In ambiente superficiale il Ga, come l'Al, è relativamente immobile, a causa della bassa solubilità del suo idrossido più diffuso,  $Ga(OH)_3$ . Le differenze nel comportamento termodinamico di Al e Ga sono limitate, anche se durante il dilavamento, con valori di pH fra 4 e 5, il Ga è più solubile dell'Al e quindi è anche più mobile (Bowen, 1982; Brookins, 1988). Nei sedimenti fluviali il Ga è più frequentemente associato ai detriti feldspatici, ai minerali delle argille e ad ossidi secondari di Fe e Al. La distribuzione dell'elemento nei suoli è mostrata anche nella relazione con gli ossidi di Fe e Mn. Il Ga è utilizzato come agente di contrasto in radiologia per la localizzazione di lesioni ossee, come antitumorale (trattamento del morbo di Hodgkin) e nel trattamento di ipercalcemia (Abrams & Murrer, 1993). L'uso di Ga produce diversi effetti quali dermatiti, disturbi gastrointestinali e danni renali.

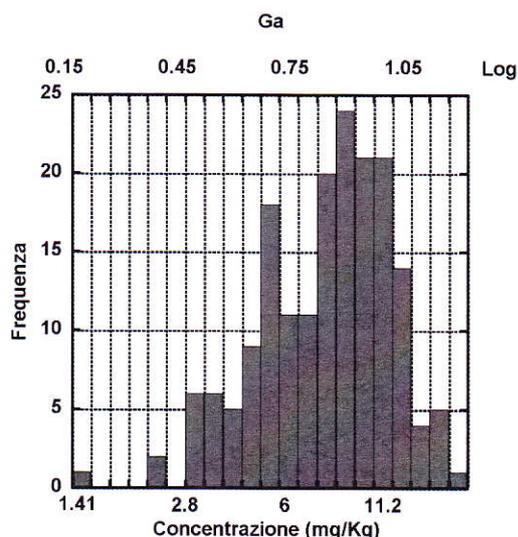
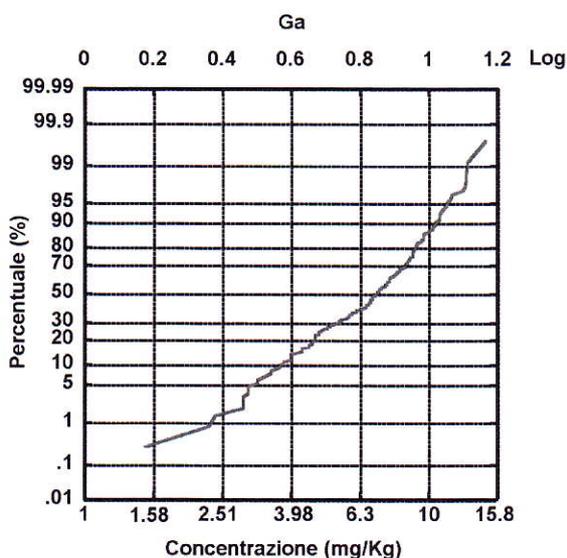
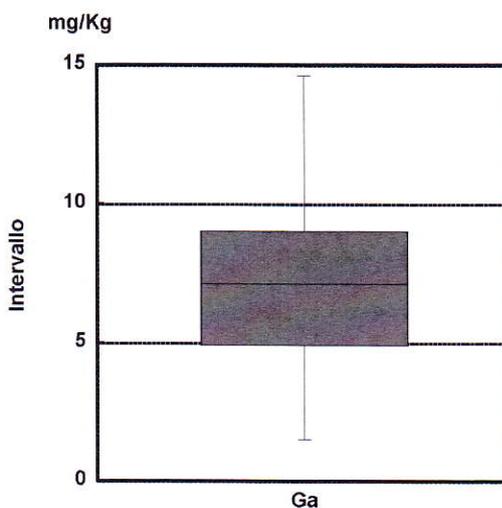
### 7.15.1 Distribuzione delle concentrazioni del gallio (Ga)

Dalla carta puntuale del Ga (TAV 7.15) si può osservare che le principali aree che mostrano i contenuti più elevati per questo elemento sono le aree limitrofe al Comune di Giugliano, il quale presenta campioni con valori elevati (10.11 – 14.60 mg/Kg) diffusamente su tutto il territorio comunale. Infatti le aree di Villa Literno, Casal di Principe, S. Cipriano (che presenta il valore massimo 14,60 mg/Kg) e Quarto hanno almeno un punto con i valori maggiori. Tali valori sono presenti anche nella zona del vulcano di Roccamonfina, nel Comune di Sessa Aurunca e Carinola.

Queste due aree sono caratterizzate da terreni vulcanici e con tutta probabilità l'origine di questi valori é geogenica. I valori medio-alti (8,21 – 10,11 mg/Kg) sono localizzati prevalentemente nelle zone periferiche a queste due aree. Il territorio rimanente presenta valori medi e bassi (1,5 – 8,11 mg/Kg)

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.15) evidenzia una zona con valori elevati (13 – 14,6 mg/Kg) nella zona di Casal di Principe e valori alti (10,8 – 13 mg/Kg) in buona parte dei comuni di Giugliano, Villa Literno, Casal di Principe e S. Cipriano d'Aversa. Le concentrazioni minori (1,5 - 4,12 mg/Kg) si trovano soprattutto in prossimità del fiume Volturno, dunque nei Comuni di Castelvolturmo, Canello ed Arnone, Grazzanise, S. Maria la Fossa.

Nella carta delle distribuzioni *baseline* (TAV 7.15) sono evidenziate le due aree con il contenuto maggiore di Ga, che confermano quanto descritto precedentemente, ossia nei Comuni di Sessa Aurunca, Villa Literno, Casal di Principe, Quarto e Qualiano. Anche la carta delle anomalie mette in evidenza che i valori più elevati sono nelle aree del Monte Roccamonfina e di Casal di Principe.



## 7.16 Lantanio

Il lantanio fa parte delle Terre Rare leggere ed è classificato come elemento minore immobile; lo ione  $\text{La}^{3+}$ , come il Ce, si concentra in minerali accessori quali monazite e allanite. Entrambi hanno affinità per le rocce ignee molto acide; in rocce ultrabasiche le concentrazioni sono molto basse (< 10 ppm). Il comportamento del La durante il metamorfismo non è ben conosciuto. Ci sono buone evidenze che il La, come la maggior parte delle Terre Rare, possa essere trasportato in soluzioni idrotermali di tipo alcalino (Kosterin, 1959).

Nelle rocce sedimentarie il La è trattenuto principalmente nei minerali resistenti all'alterazione come la monazite dalla quale viene rilasciato molto lentamente. Il lantanio è contenuto anche in minerali come l'apatite e la biotite dai quali, in condizioni di basso pH, viene lisciviato abbastanza rapidamente (Ronov et al., 1974). Le arenarie quarzitiche hanno tipicamente concentrazioni di La molto basse (ca. 20 mg/Kg) in confronto alle argilliti o alle grovacche (ca. 50 mg/Kg). Un arricchimento diagenetico in La e altre Terre Rare è largamente associato a ossidi idrati in lateriti, bauxiti e minerali di Fe oolitici (Ure e Berrow, 1982).

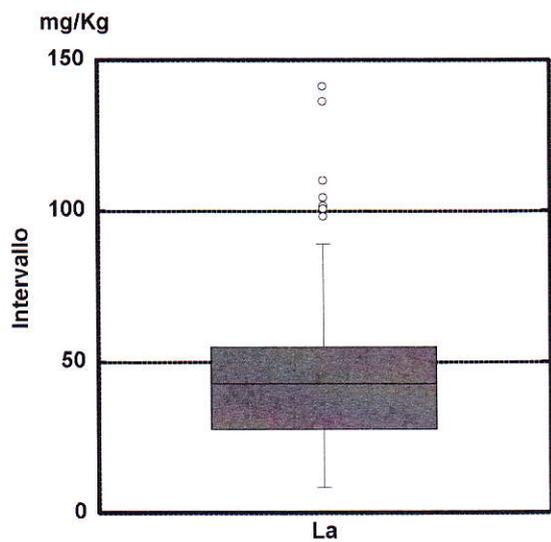
Come tutti i lantanidi ha affinità con l'ossigeno ed è concentrato nelle fosforiti e nei sedimenti argillosi. Durante i processi di *weathering* subisce frazionamento ed il suo arricchimento nei materiali alterati è relativamente alto.

Nei sedimenti fluviali il La è contenuto soprattutto nelle fasi detritiche (ad es. monazite), dalle quali viene rilasciato molto lentamente. Una piccola frazione di La può essere presente anche in minerali come apatite e biotite, che sono entrambi soggetti a rapida alterazione in ambiente acido. Lo ione  $\text{La}^{3+}$  è poco solubile in condizioni ambientali normali e la sua dispersione è influenzata dall'adsorbimento da parte di minerali argillosi e ossidi idrati (Piper, 1974). In condizioni di alto pH può precipitare assieme a carbonati autigeni (Balashov et al., 1964).

### 7.16.1 Distribuzione delle concentrazioni del Lantanio (La)

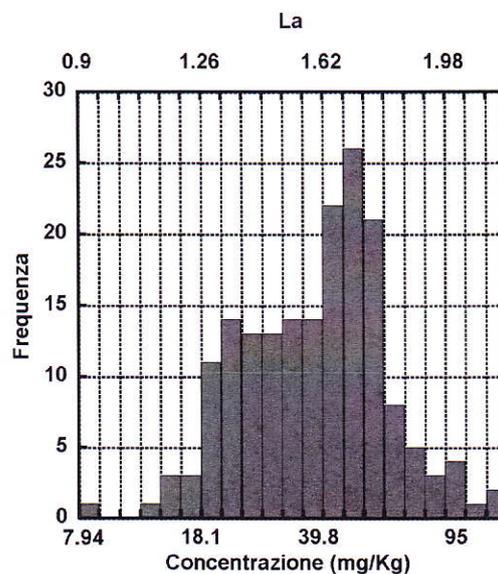
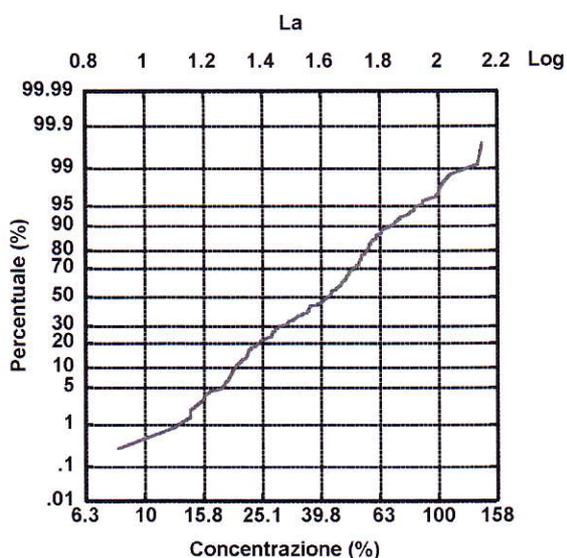
Per la carta puntuale del Lantanio si riscontra una prevalenza di valori più alti in prossimità del Roccamonfina (102 – 141 mg/Kg). In quest'area si trovano anche i campioni con valori relativamente alti (69 - 102 mg/Kg). La rimanente parte del territorio analizzato presenta i valori minori (8,2 – 31,8 mg/Kg).

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.16) mostra l'area del Roccamonfina con i valori più elevati (75 – 139 mg/Kg). Nell'area del Comune di Giugliano si trovano valori medi (48 – 61



mg/Kg). Le concentrazioni minori (8 – 26 mg/Kg) si trovano soprattutto nei comuni attraversati dal fiume Volturno.

Nella carta delle distribuzioni *baseline* (TAV 7.16) si nota l'area del Roccamonfina con concentrazioni più alte. Lungo il corso fluviale del Volturno troviamo i valori più bassi. I valori anomali positivi (TAV 7.16) più rilevanti sono sicuramente in prossimità del Roccamonfina.



## 7.17 Magnesio

È un elemento maggiore litofilo, moderatamente mobile; si ritrova in associazione con Fe, Cr, Ni, Co e Ti nelle rocce ignee mafiche e ultramafiche. Non si ritrova allo stato nativo, si ossida all'aria e normalmente è ricoperto da uno strato di ossido che lo protegge.

Durante i processi magmatici il Mg si concentra nelle fasi di prima cristallizzazione in olivina e pirosseno. In condizioni di alta fugacità di O<sub>2</sub> e in presenza di H<sub>2</sub>O viene ripartito anche tra anfibolo e mica. Le concentrazioni di MgO nelle rocce basiche (ca. 4,5 %) e ultrabasiche (ca. 6 %) sono di gran lunga superiori a quelle delle rocce ignee acide (<1 %). Durante il metamorfismo il Mg può essere mobilizzato in maniera significativa solo quando litologie calcaree sono interessate da metamorfismo in facies di *greenschist* o da metamorfismo di contatto con formazione di dolomite, calcite magnesiaca, magnesite, periclasi e talco (Wedepohl, 1978).

Nelle rocce sedimentarie il Mg è contenuto in minerali come ankerite, dolomite, clorite e glauconite. È un comune costituente dei sedimenti arenacei, anche se la maggiore concentrazione di Mg si osserva nelle rocce argillose (Usdowski, 1970), particolarmente in quelle con alto contenuto di clorite o mica. Nei calcari il contenuto di MgO dipende dal grado di dolomitizzazione, la sostituzione del Ca da parte del Mg comunque è molto diffusa.

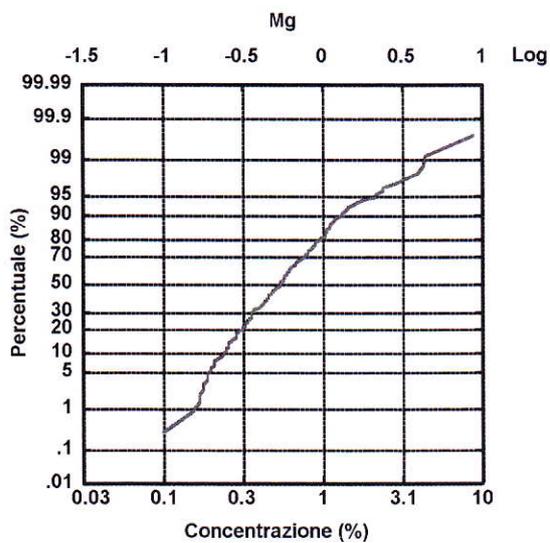
Carbonati come dolomite e calcite ospitano anch'esse Mg in determinate condizioni. Nelle acque superficiali la solubilità del Mg<sup>2+</sup> è alta, soprattutto in condizioni di pH neutro e alte concentrazioni di CO<sub>2</sub> disciolta; la sua dispersione è simile a quella del Ca<sup>2+</sup>, infatti è controllata sia da processi di scambio ionico, sulla superficie dei minerali argillosi, sia dalla incorporazione da parte di organismi viventi.

Riveste un ruolo molto importante nella dieta umana per il buon funzionamento di alcuni enzimi.

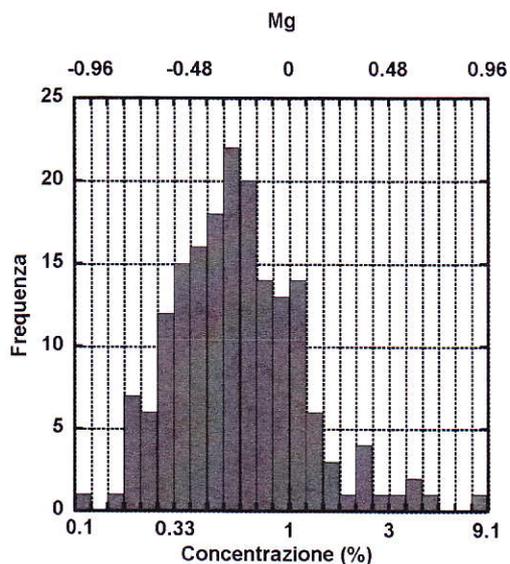
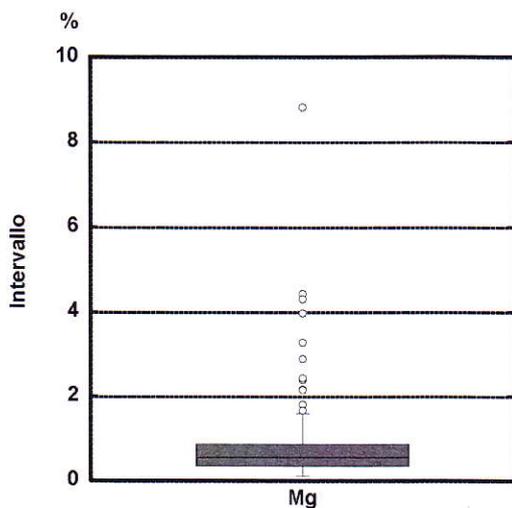
### 7.17.1 Distribuzione delle concentrazioni del magnesio (Mg)

Per la carta puntuale del Mg (TAV 7.17) si può osservare che soprattutto nelle vicinanze di Monte Massico e del Roccamonfina troviamo i contenuti maggiori (3,51 – 8,81 %). In quest'area si trovano diversi punti con valori relativamente alti (1,21 – 3,5 %). I comuni di Pozzuoli, Bacoli, Giugliano e Quarto presentano i valori minori (0,1 – 0,4 %). La vicinanza di un rilievo calcareo e dolo mitizzato può sicuramente spiegare la presenza dei valori più alti.

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.17) mostra la maggiore quantità di magnesio nei pressi di Monte Massico (4,8 – 8,8 %) . Le concentrazioni minori (0,1 – 0,5 %) riguardano il rimanente territorio.



Nella carta delle distribuzioni *baseline* (TAV 7.17) è evidenziata l'area nei pressi di Monte Massico, come emerge anche dalle carte puntuali e interpolate, così come la carta delle anomalie (TAV 7.17) che sottolinea ancora la maggiore presenza di Mg nel Comune di Mondragone.

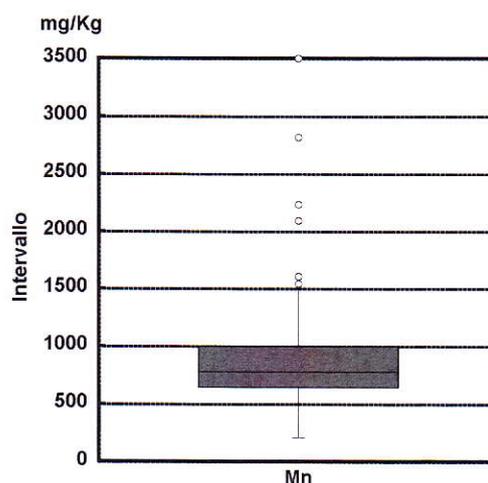
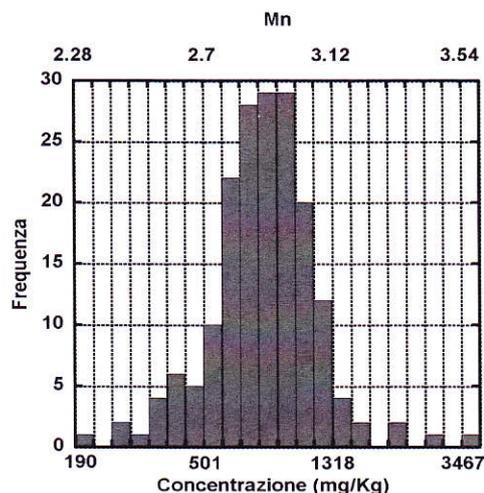


## 7.18 Manganese

E' un elemento minore biofilo caratterizzato da una mobilità medio-bassa, fatta eccezione di ambienti riducenti e acidi di palude dove diventa molto mobile. E' un elemento molto studiato per gli effetti di coprecipitazione ed adsorbimento che esercita su molti elementi; si ritrova in associazione con Mg e Fe in numerosi silicati. In ambiente di alterazione meteorica, in rocce con depositi di tipo sovraesposto, dà luogo a concentrazioni residuali di ossidi di manganese.

Durante i processi magmatici (a bassa fugacità di  $O_2$ ) il Mn è presente sotto forma di ione bivalente ( $Mn^{2+}$ ) e facilmente si sostituisce a  $Fe^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  (Ure & Berrow, 1982). Nelle rocce magmatiche il Mn è ripartito tra i silicati ferro-magnesi e ossidi di Fe-Ti per cui è arricchito nelle rocce basiche (ca. 1.300 mg/Kg) e nelle rocce ultrabasiche (ca. 1.000 mg/Kg) in confronto a quelle acide (ca. 350 mg/Kg). Il Mn può essere rimobilizzato da attività idrotermale o da fenomeni di metasomatismo regionale (Senior & Leake, 1978). Nelle rocce sedimentarie il suo contenuto è controllato sia dalla geochimica della sorgente che dalle condizioni di ossido-riduzione dell'ambiente deposizionale (Wedepohl, 1978). L'apporto di Mn è dovuto ai detriti di silicati mafici, a magnetite e ilmenite e in larga parte a ossidi secondari di  $Mn^{4+}$  che forma concrezioni o pellicole sia sui minerali primari che su frammenti litici. Le argilliti e le grovacche sono generalmente arricchite in Mn (ca. 700 mg/Kg) rispetto alle quarziti e alle arenarie (ca. 170 mg/Kg). Alcuni sedimenti a grana fine possono risultare ulteriormente arricchiti per la presenza di noduli ferro-manganesiferi di origine diagenetica o di concrezioni pisolitiche. Le rocce carbonatiche, in particolare le dolomiti, possono contenere alte concentrazioni di Mn (ca. 550 mg/Kg).

Nelle acque superficiali il Mn è presente in una varietà di fasi, come i silicati ferromagnesi, gli ossidi di Fe e Ti, la cui velocità di dissoluzione è relativamente lenta in ambiente ossidante o alcalino, ma è rapida in condizioni acide o riducenti. Il comportamento e la dispersione del Mn



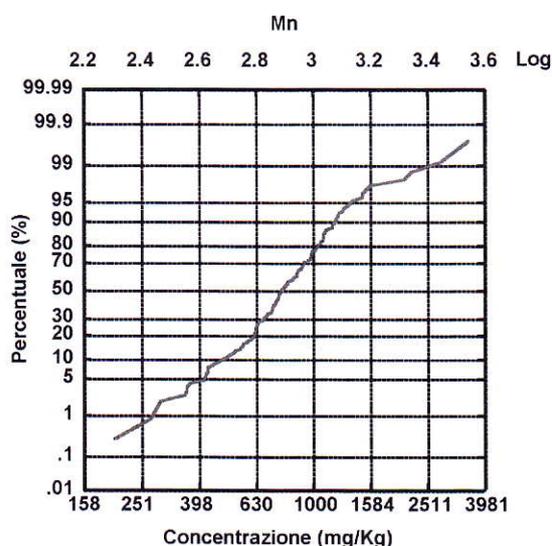
sono governati principalmente dalle condizioni di Eh. Il  $Mn^{4+}$  agisce come recettore di elettroni nel primo stadio della decomposizione anaerobica della materia organica. Come risultato si ha la rapida riduzione di  $Mn^{4+}$  a  $Mn^{2+}$  che è molto solubile in ambienti con Eh inferiore a ca. 0.8 V (con valori di pH di ca. 5.5). In ambiente ossidante la precipitazione di ossidi di  $Mn^{4+}$  avviene velocemente (in condizioni di potenziale redox simili a quelle del  $Fe^{3+}$ ) e spazza via dalle soluzioni elementi come Ba, Co, Cu e Zn attraverso fenomeni di adsorbimento o coprecipitazione. Tali processi possono influenzare fortemente la distribuzione di Mn e Fe, determinando valori fortemente anomali.

### 7.18.1 Distribuzione delle concentrazioni del manganese (Mn)

La carta puntuale del Mn (TAV 7.18) presenta, in prossimità della costa tirrenica nei Comuni di Castelvolturno e Giugliano, i punti con un contenuto più elevato (1.715 – 3.494 mg/Kg). I valori medio alti (1.163 – 1.715 mg/Kg) sono localizzati nelle vicinanze di questi stessi territori e nei comuni di Falciano del Massico, Cellole, Mondragone, Carinola e Francolise. I valori minori (203 – 693 mg/Kg) si trovano principalmente nella zona Flegrea dei comuni di Giugliano, Quarto, Pozzuoli e Bacoli.

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.18) mostra che le zone con valori elevati (2.538 – 3.494 mg/Kg) sono localizzati nelle aree costiere dei Comuni di Castelvolturno e Giugliano. Le concentrazioni minori (203 – 603 mg/Kg) si trovano soprattutto nella zona Flegrea nei Comuni di Quarto, Pozzuoli, Bacoli e nella zona del Monte Massico.

Nella carta delle distribuzioni *baseline* (TAV 7.18), le zone di Carinola, Falciano del Massico e nei Comuni di Castelvolturno, Giugliano e Villa Literno, hanno i valori di tenori di fondo maggiori rispetto al rimanente territorio. I punti con anomalie positive (TAV 7.18) si trovano in soprattutto nel centro di Castelvolturno e nella parte costiere del Comune di Giugliano.



## 7.19 Mercurio

Lo ione  $\text{Hg}^{2+}$  è polarizzabile e, comportandosi come un acido debole, si associa fortemente con una base debole, formando complessi sia con composti organici che inorganici. Tutti i depositi di Hg sono formati da soluzioni idrotermali a bassa temperatura e si ritrovano in qualsiasi tipo di roccia che si sia fratturata in modo da permettere l'ingresso delle soluzioni idrotermali. Le più ricche zone a mercurio le ritroviamo lungo le aree attive (subduzione) (Costabile et al., 2004).

Esso viene utilizzato dall'uomo in diversi settori di produzione come industria di vernici, plastiche, carta, preparazione delle amalgame dentarie, lampade, produzione di apparecchi scientifici di precisione (termometri, barometri, manometri), impianti di produzione di cloro-soda.

In natura il Hg è presente in tre forme: Hg elementare ( $\text{Hg}^0$ ), Hg inorganico ( $\text{Hg}^{2+}$ ) e Hg organico. Il mercurio inorganico rilasciato dalle industrie nelle acque è convertito a metilmercurio dalla flora batterica e successivamente concentrato a livello dei pesci, che rappresentano la principale fonte di esposizione per i soggetti non esposti professionalmente. A livello occupazionale il Hg viene assorbito prevalentemente per inalazione o attraverso la cute.  $\text{Hg}^0$  viene eliminato nelle feci, nelle urine, nell'aria espirata e nella saliva.  $\text{Hg}^0$  supera la barriera emato-encefalica e si accumula nel sistema nervoso centrale (SNC).  $\text{Hg}^{2+}$  è in grado di denaturare le proteine del tratto gastrointestinale con effetti corrosivi; può causare necrosi del tubulo renale. Il mercurio organico, ed in particolare il metilmercurio, viene distribuito al SNC, al fegato, al rene; nelle donne in gravidanza attraversa la placenta con effetto teratogeno. Nei minatori esposti contemporaneamente a Hg e a Se è stato notato un minore effetto nefrotossico, forse causato dalla formazione del complesso Hg-Se.

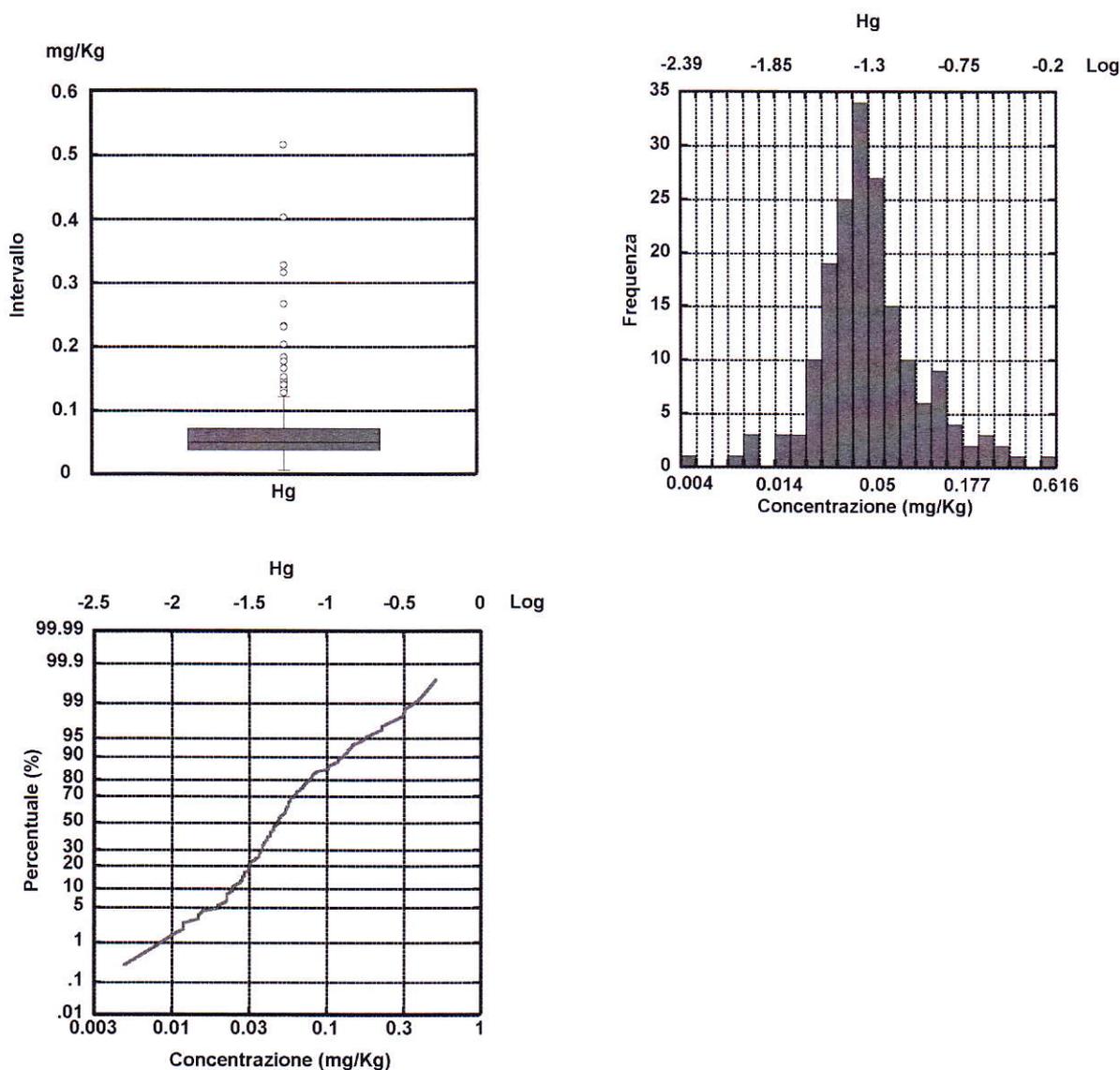
### 7.19.1 Distribuzione delle concentrazioni del Mercurio (Hg)

Dalla carta puntuale del Hg (TAV 7.19) si evince che le principali aree che mostrano i contenuti più elevati (0,304 – 0,515 mg/Kg) sono localizzati nei comuni di Canello ed Arnone, Falciano del Massico, Bacoli e Monte di Procida. I valori medio-alti (0,131 – 0,304 mg/Kg) sono localizzati prevalentemente nelle zone costiere del Comune di Castelvoturno, nei pressi di Sessa Aurunca e Canello ed Arnone. Il territorio rimanente presenta valori bassi (0,005 – 0,069 mg/Kg)

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.19) evidenzia una zona con valori elevati (0,2 – 0,5 mg/Kg) nella zona costiera tra Castelvoturno e Monte di Procida. Le concentrazioni minori (0,005 - 0,05 mg/Kg) si trovano soprattutto nei Comuni di Giugliano, Grazzanise, Sessa Aurunca, Carinola e Falciano del Massico.

Nella carta delle distribuzioni baseline (TAV 7.19) è evidenziato come la zona costiera Castelvoturno e Monte di Procida presenti i valori più alti e che la zona più orientale tra Giugliano e Sessa Aurunca abbia i valori minori. Tali conclusioni sono in generale confermate anche considerando la carta delle anomalie (TAV 7.19).

Riferendoci al Testo Unico 156/2006, il limite residenziale/ricreativo per le concentrazioni di Hg è di 1 mg/Kg. Quindi tutti i punti campionati rientrano nelle concentrazioni al di sotto di tale limite d'intervento.



## 7.20 Molibdeno

È un elemento minore, dotato di elevata mobilità limitata da adsorbimento su limonite o da reazioni con  $\text{Fe}^{3+}$  per formare ferromolibdenite, o ancora da adsorbimento su minerali argillosi.

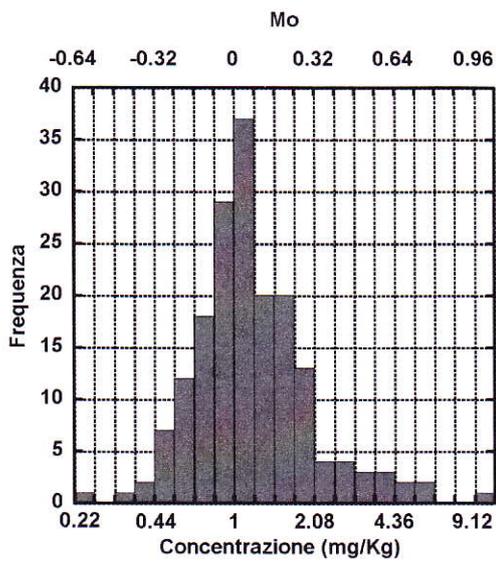
Il molibdeno è scarsamente incorporato nei silicati più diffusi; si rinviene principalmente in fasi accessorie come lo sfene, la titanomagnetite e in minerali del W. È un elemento fortemente calcofilo e frequentemente appare sotto forma di solfuro, la molibdenite ( $\text{MoS}_2$ ), sia in pegmatiti che in sistemi mineralizzati a Cu e Mo di "tipo porfirico". È anche incorporato, particolarmente durante il metamorfismo, in solfuri molto diffusi come la pirite, la galena e la sfalerite (Ure & Berrow, 1982). L'abbondanza media del Mo nelle rocce acide è 1,5 mg/Kg (Vinogradov, 1962), nelle rocce basiche è di 1 mg/Kg (Krauskopf, 1967). Il molibdeno si accumula comunemente sotto forma di mineralizzazioni durante il metamorfismo (Wedepohl, 1978). In ambiente idrotermale la molibdenite si ritrova sottoforma di piccole vene, associata ad intrusioni ignee. Nei sedimenti il Mo tende a seguire il Cu e, come quest'ultimo, è fortemente complessato dal materiale organico. Le argilliti nere infatti ne risultano arricchite (più di 70 mg/Kg) rispetto a rocce quarzoso-felspatiche e a rocce carbonatiche con valori compresi tra 0.5 e 2 mg/Kg (Ure & Berrow, 1982).

La molibdenite è rapidamente lisciviata nell'acqua e in condizioni di alto Eh e pH il Mo forma complessi molibdenati solubili che, in ambiente acido, cooprecipitano con ossidi idrati secondari di Fe, Al e Mn. Può anche venire immobilizzato in solfuri di Fe in condizioni non ossidanti ed è fortemente complessato dal materiale organico. Contrariamente a molti altri elementi il Mo è più mobile in condizioni alcaline e ossidanti che non in condizioni acide e riducenti. Il Mo è un elemento vitale per molte piante, ma alti livelli possono indurre deficienze di Cu negli animali, di conseguenza le concentrazioni di Mo e la sua attività nell'ambiente rivestono un ruolo considerevole.

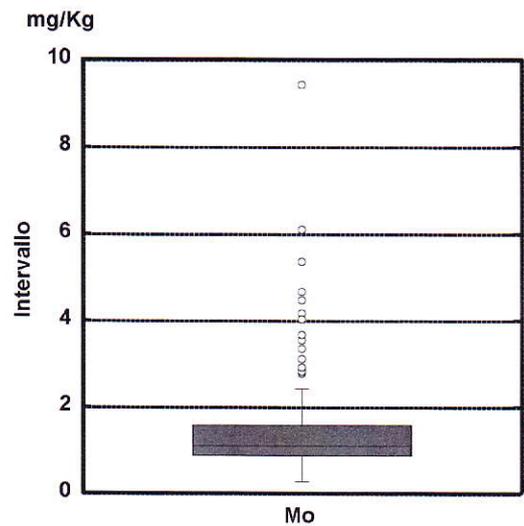
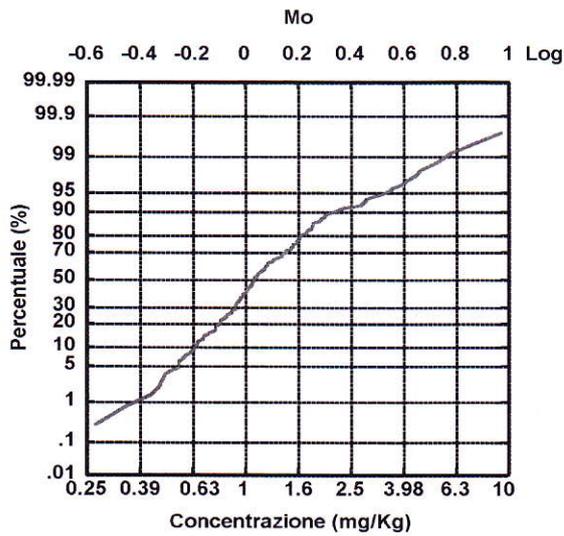
### 7.20.1 Distribuzione delle concentrazioni del Molibdeno (Mo)

La carta puntuale del Mo (TAV 7.20) presenta, in prossimità di Sessa Aurunca e della costa tirrenica tra i comuni di Castelvoturno e Mondragone, i punti con un contenuto più elevato (4,51 – 9,42 mg/Kg). I valori medio alti (2,31 – 4,51 mg/Kg) sono localizzati nelle vicinanze di questi stessi territori e nei Comuni di Falciano del Massico, Giugliano, Bacoli e Francolise. I valori minori (0,27 – 0,9 mg/Kg) si trovano principalmente nella zona centrale dell'intera area studiata.

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.20) mostra che le zone con valori elevati (6,73 – 9,42 mg/Kg) sono localizzati nelle aree costiere dei Comuni di Castelvoturno e Mondragone. Le concentrazioni minori (0,27 – 1,17 mg/Kg) si trovano in gran parte del rimanente territorio.



Nella carta delle distribuzioni baseline (o baseline) (TAV 7.20), le zone di Castelvolturno e Mondragone, hanno i valori di tenori di fondo maggiori rispetto al rimanente territorio. I punti con anomalie positive (TAV 7.20) si trovano in soprattutto nel centro di Castelvolturno e nella parte costiere del comune di Mondragone.



## 7.21 Nickel

È un elemento minore siderofilo, relativamente immobile, specialmente in ambienti con pH > 6.5 per coprecipitazione con la limonite. In ambiente idrotermale esso si ritrova associato a depositi filoniani di Co, Ag, Cu.

L'abbondanza di Ni nelle rocce ignee è generalmente correlata con Mg, Cr e Co. Il nickelio ha anche proprietà calcofile; si trova infatti in apprezzabili quantità nei solfuri, in associazione con Co, Cu, Pt (Wedepohl, 1978). Nelle rocce sedimentarie è contenuto soprattutto nei silicati ferromagnesiaci, in ossidi primari di Fe, in ossidi idrati di Fe e Mn e nei minerali delle argille. È maggiormente concentrato nelle argilliti rispetto alle grovacche e ai calcari. La sua mobilità è generalmente ristretta per la tendenza ad essere adsorbito dai minerali argillosi o da ossidi idrati di Fe e Mn (Ure & Berrow, 1982).

Il nichelio viene utilizzato dall'uomo nelle industrie chimiche, alimentari (produzione di grassi e olio), metallurgiche, petrolchimiche, nella produzione di plastiche, gomme sintetiche, batterie elettriche, monete e pigmenti. Esso è ubiquitario nell'ambiente; può derivare dall'erosione delle rocce, dalle emissioni vulcaniche, dal fumo di sigaretta, dall'alimentazione, dal contatto con materiali a composizione prevalentemente nicheliferi (come le monete).

Il Ni viene assorbito principalmente attraverso l'apparato respiratorio sotto forma di Ni solubile ( $\text{Ni}^{2+}$ ): la deposizione delle particelle nei polmoni dipende dal loro diametro, forma e densità.

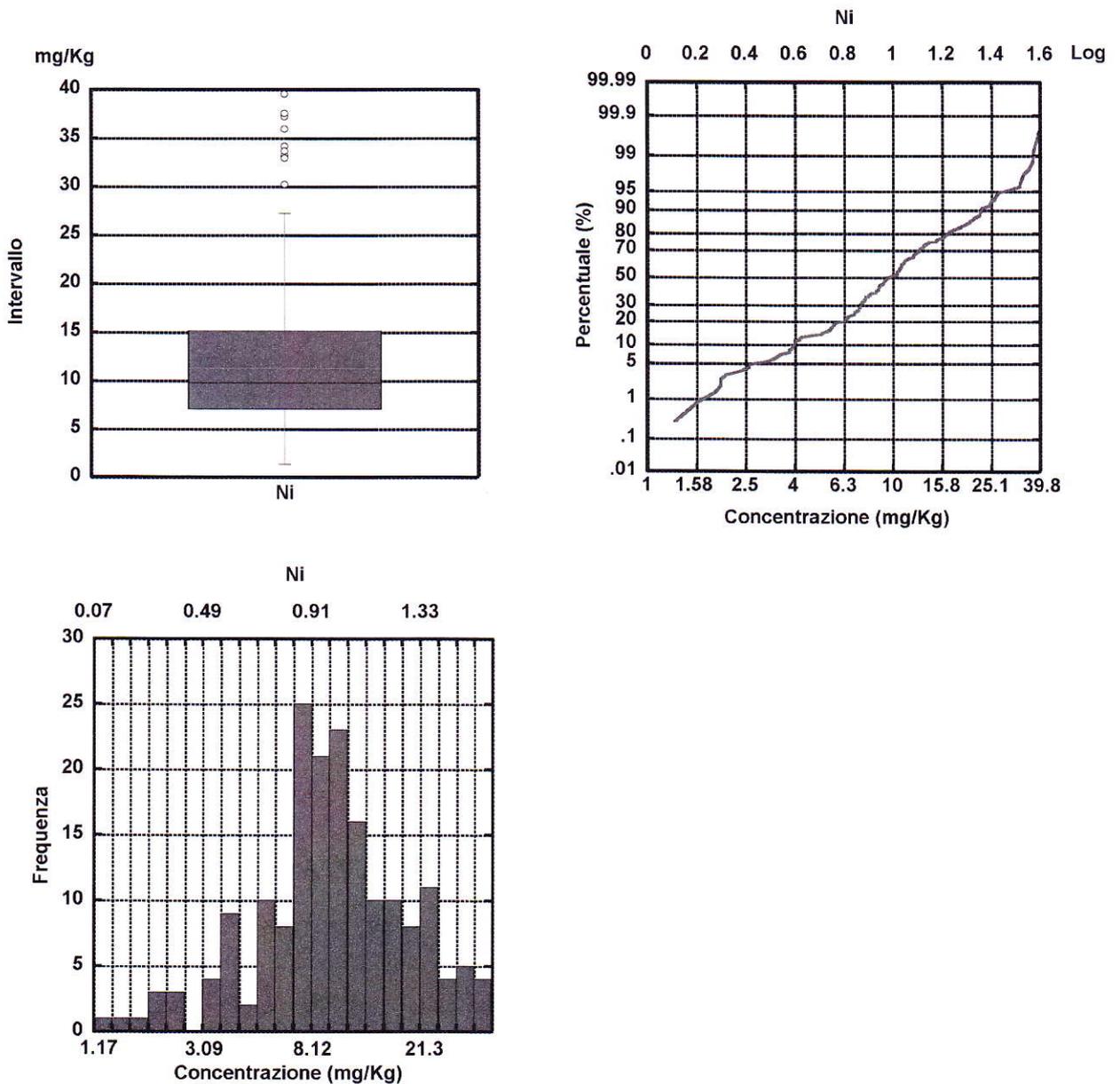
Nel tratto gastrointestinale viene assorbito solo in parte (1 – 10 % della quantità ingerita). Il Ni non viene metabolizzato e nel sangue si lega a proteine, si accumula soprattutto a livello polmonare e renale. La via di escrezione principale è quella urinaria. La tossicità del Ni varia a seconda della sua forma chimica: i sali di Ni causano dermatiti; il Ni carbonile causa cancro delle fosse nasali e del polmone.

### 7.21 Distribuzione delle concentrazioni del Nichel (Ni)

La carta puntuale del nichelio (TAV 7.21) mostra, nei Comuni attraversati dal fiume Volturno, i siti con un contenuto più elevato (36,51 – 39,5 mg/Kg). I valori medio alti (22,91 – 36,51 mg/Kg) sono localizzati nelle vicinanze di questi stessi territori e nei Comuni di Cellole e Carinola. I valori minori (1,3 – 5,6 mg/Kg) si trovano principalmente nella zona Flegrea dei Comuni di Giugliano, Quarto, Pozzuoli e Bacoli.

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.21) mostra che le zone con valori elevati (26,63 – 39,3 mg/Kg) sono localizzati nelle aree dei Comuni di Castelvoturno, Canello ed Arnone, Grazzanise, Villa Literno, Carinola e S. Maria la Fossa. Le concentrazioni minori (1,29 – 6,96 mg/Kg) si trovano soprattutto nella zona Flegrea nei Comuni di Quarto, Pozzuoli, Bacoli e nella zona del Roccamonfina.

Nella carta delle distribuzioni (TAV 7.21), le zone di Castelvoturno, Canello ed Arnone, Grazzanise, Villa Literno e S. Maria la Fossa, hanno i valori di tenori di fondo maggiori rispetto al rimanente territorio. I punti con anomalie positive (TAV 7.21) si trovano in soprattutto nel centro di Castelvoturno e nei Comuni di Grazzanise, Villa Literno, Carinola, S. Maria la Fossa.



## 7.22 Oro

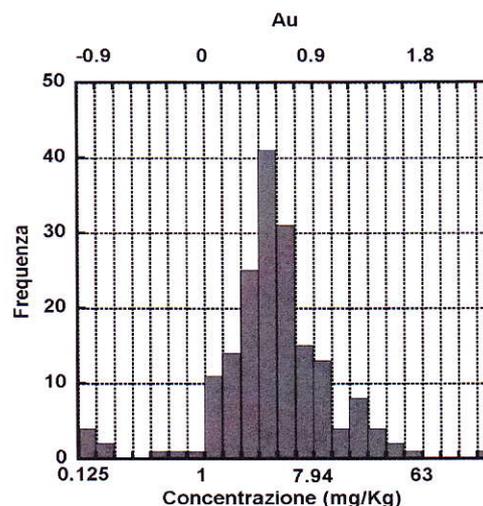
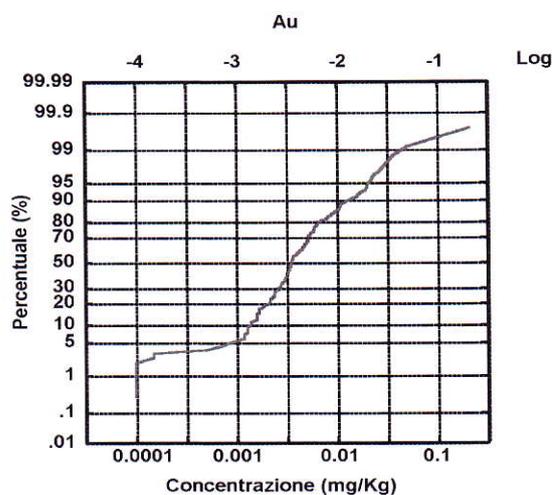
L'oro è un metallo di colore giallo in massa, ma che può assumere anche una colorazione rossa, violetta e nera quando è finemente suddiviso o in soluzione colloidale. È il metallo più duttile e più malleabile noto; un grammo d'oro può essere battuto in una lamina la cui area è un metro quadrato. È un metallo tenero e per questo viene lavorato in lega con altri metalli per conferirgli una maggiore resistenza meccanica.

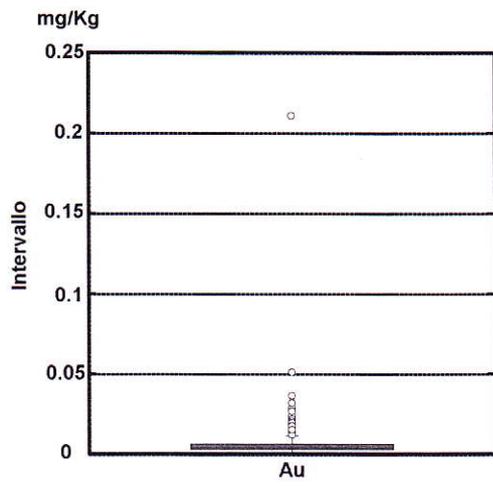
### 7.22.1 Distribuzione delle concentrazioni dell'Oro (Au)

Dalla carta puntuale dell'Au (TAV 7.22) si osserva che due punti mostrano i contenuti più elevati (0,043 – 0,210 mg/Kg); sono localizzati nei Comuni S. Maria la Fossa e Giugliano. I valori medio-alti (0,015 – 0,043 mg/Kg) sono localizzati in diverse zone del Litorale Domizio Flegreo. Il territorio nei pressi del Roccamonfina, Villa Literno Giugliano presenta valori bassi (0,0001 – 0,002 mg/Kg)

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.22) evidenzia un'area del Comune di S. Maria la Fossa con valori relativamente elevati (0,168 – 0,201 mg/Kg). Le concentrazioni minori (0,0001 - 0,002 mg/Kg) si trovano sul tutto il rimanente territorio.

La carta delle distribuzioni baseline (TAV 7.22) indica principalmente la zona attraversata dal fiume Volturno con i valori di tenore di fondo maggiori, in particolare nei pressi di S. Maria la Fossa. I valori anomali sono ristretti al comune di S. Maria la Fossa.





## 7.23 Piombo

È un elemento fortemente calcofilo, con mobilità relativamente bassa limitata dalla tendenza all'adsorbimento su ossidi di Fe e Mn e materia organica, ma favorita dalla formazione di complessi organici ed anionici. Si trova in associazione con Ag in depositi di metalli preziosi, con Fe, Zn, Cu e Sb in depositi a solfuri e con F nei silicati.

Il piombo è più arricchito nelle rocce ignee acide che in quelle basiche. È mobile negli ultimi stadi dei processi magmatici. È molto diffuso sotto forma di solfuro (galena) in filoni idrotermali. Nelle rocce sedimentarie la sua distribuzione è controllata dalla presenza di minerali detritici primari, di minerali argillosi e di materia organica (Heinrichs, 1974). I calcari puri e le arenarie quarzose ne contengono tipicamente meno delle argilliti e delle grovacche. Le rocce sedimentarie con le più alte concentrazioni di Pb sono le argilliti nere.

Il piombo è un metallo ubiquitario largamente presente nell'ambiente a causa del suo vasto impiego industriale (produzione di batterie, coloranti, vernici, leghe metalliche); esso è stato utilizzato, fino a pochi anni fa, come additivo nelle benzine il cui processo di combustione ha provocato l'immissione nell'ambiente di enormi quantità di questo elemento.

Le principali vie di assorbimento del Pb nell'uomo sono il tratto gastrointestinale e il sistema respiratorio (l'assorbimento varia con l'età: gli adulti assorbono circa il 10 % del Pb ingerito, i bambini fino al 40 %). Una volta assorbito, il Pb si lega all'emoglobina e la sua eliminazione è molto limitata (Goyer, 1993). La semivita del Pb nel sangue è di 1-2 mesi per cui successive esposizioni a tale metallo possono provocare l'accumulo di quantità tossiche tali da provocare avvelenamento acuto e/o cronico. L'avvelenamento da Pb causa una serie di sintomi a carico dei sistemi gastrointestinale, neuromuscolare e nervoso che sono definiti nell'insieme saturnismo.

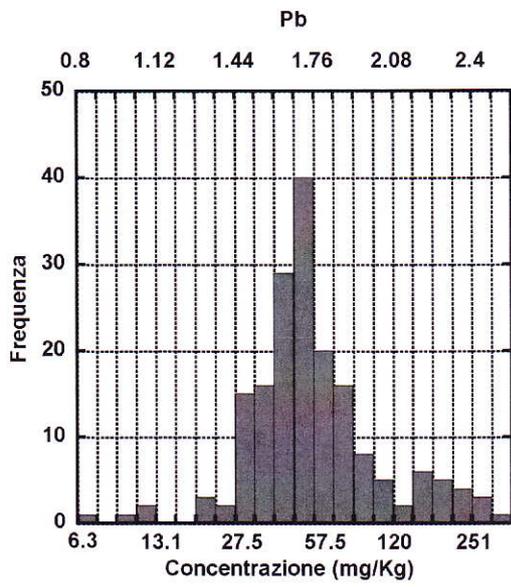
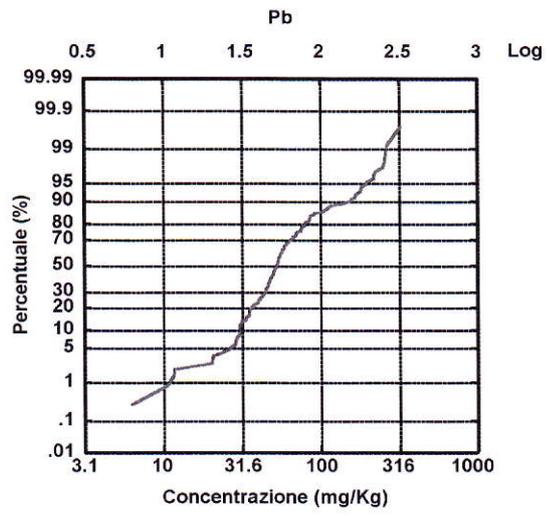
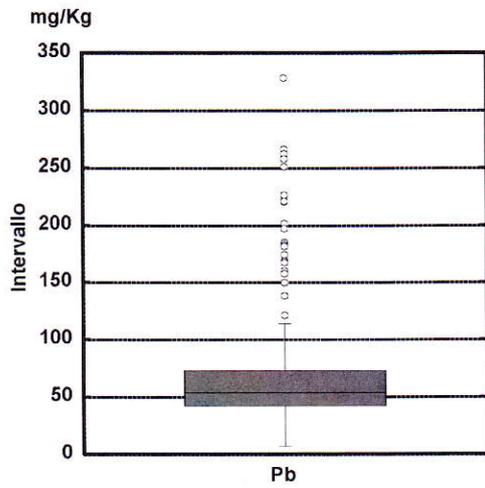
### 7.23.1 Distribuzione delle concentrazioni del Piombo (Pb)

Dalla carta puntuale del piombo (TAV 7.23) si può osservare che la principale area che mostra i contenuti più elevati per quest'elemento si trova fra i centri abitati di Castelvoturno e Mondragone, la quale presenta campioni con valori elevati (250 – 328 mg/Kg). Tali valori sono presenti anche nella zona del comune di Sessa Aurunca ed al confine dei comuni di Giugliano e Quagliano. I valori medio-alti (146 – 250 mg/Kg) sono localizzati prevalentemente nelle zone precedentemente menzionate, ma ci sono punti che rientrano in questo intervallo anche nei comuni di S. Maria la Fossa, Francolise, Cancellò ed Arnone, Quarto e Cellole.

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.23) conferma quanto affermato per le distribuzioni puntuali del piombo. La zona principale con valori elevati (200 – 328 mg/Kg) e' l'area di Mondragone e Castelvoturno; anche nei comuni di Giugliano e Sessa Aurunca troviamo campioni con tali valori. Le concentrazioni minori (6 - 46 mg/Kg) si trovano soprattutto nei comuni di Grazzanise, ed in parte dei comuni di Sessa Aurunca e Francolise.

Nella carta delle distribuzioni baseline (TAV 7.23) e' evidenziato il netto aumento di valori fra Mondragone e Castelvoturno; anche nei comuni di Sessa Aurunca, Francolise e Qualiano i valori sono piu' elevati. Anche la carta delle anomalie mette in evidenza che i valori più elevati sono nelle aree del Mondragone, Sessa Aurunca, Giugliano e Castelvoturno.

Facendo riferimento al Testo Unico 156/2006, il limite residenziale/ricreativo per le concentrazioni di piombo e' di 100 mg/Kg. Il 15 % dei campioni collezionati nell'area del Litorale Domizio Flegreo supera questa soglia, fino ad un massimo di 328 mg/Kg. Guardando la distribuzione geografica dei valori più alti, è facile pensare all'intenso traffico automobilistico come la principale causa del rilascio nell'ambiente di piombo.



## 7.24 Potassio

E' un elemento maggiore litofilo, con mobilità moderatamente alta; in zone di alterazione idrotermale esso costituisce un ottimo elemento guida perché in associazione col Cu porfirico; in tale ambiente si ritrova anche in alunite per alterazione di rocce trachitiche e riolitiche.

Il K è uno dei maggiori costituenti di molti minerali, principalmente dei K-feldspati e delle miche. Nel magma, a causa del suo grande raggio ionico, si concentra nei prodotti più differenziati per cui si arricchisce nelle rocce acide, in particolare nei graniti e nelle pegmatiti. È trasportato facilmente dalle soluzioni idrotermali, dando origine al metasomatismo del K-feldspato. Le rocce metamorfiche di grado medio-basso mostrano concentrazioni di K simili a quelle delle litologie da cui derivano. Nelle rocce sedimentarie  $K_2O$  può essere fissato dall'illite autigena o da adsorbimento sulla superficie di altri minerali. Nelle rocce arenacee è contenuto soprattutto nei K-feldspati, nelle miche e nella glauconite; di conseguenza è più abbondante nelle arcose e nelle grovacke che non nelle arenarie pure. I calcari contengono scarse quantità di  $K_2O$ .

Nelle acque superficiali il  $K^+$  è molto solubile in un ampio intervallo di condizioni di pH ed Eh (Brookins, 1988), ed è soggetto ad una notevole dispersione durante il dilavamento. Il grande ione  $K^+$  è però compatibile con i reticoli cristallini di molti minerali argillosi e ciò limita fortemente la sua mobilità. Il K è un elemento importante nella biosfera e viene subito utilizzato dalle piante, ciò naturalmente limita la sua concentrazione nelle acque superficiali. L'uso molto diffuso di composti di K come fertilizzanti in agricoltura può dar luogo ad anomalie da drenaggio legate al suo assorbimento da parte dei minerali argillosi contenuti nei sedimenti fluviali.

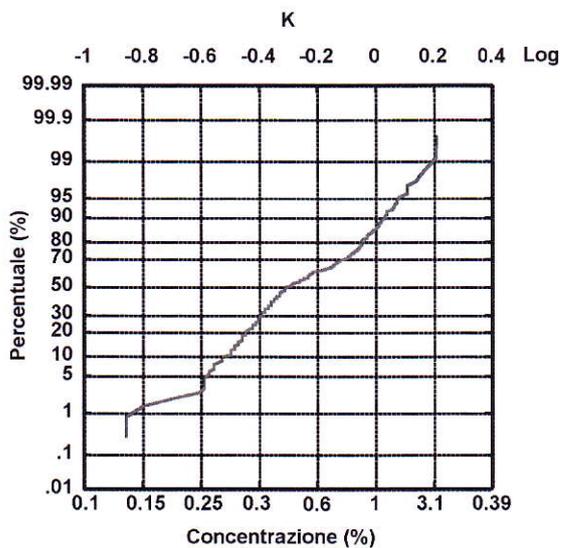
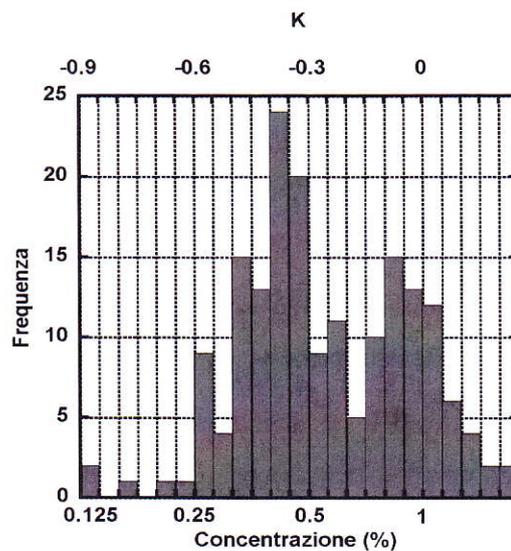
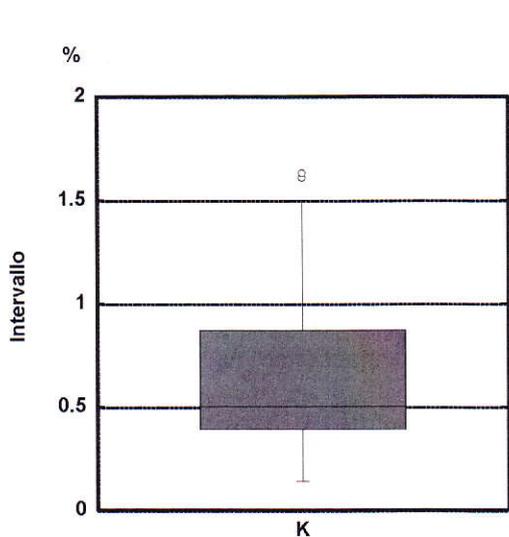
### 7.24 Distribuzione delle concentrazioni del Potassio (K)

Per la carta puntuale del K (TAV 7.24) si può osservare, in generale, un graduale aumento delle concentrazioni partendo dalla zona nord (Roccamonfina) fino alla parte sud (Pozzuoli – Bacoli); in questo modo è evidente una separazione netta in due parti dell'intera area. I campioni con valori elevati (1,3 – 1,63 %) sono localizzati nei comuni di Monte di Procida, Bacoli, Pozzuoli e Giugliano. Anche un punto di Cannello ed Arnone rientra in questo intervallo. Queste aree presentano anche altri valori piuttosto alti (0,71 – 1,31 %). Il territorio che va dal fiume Volturno al confine laziale vede un netto calo delle percentuali di K, che rientrano in gran parte nell'intervallo che va da 0,14 – 0,4 %.

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.24) evidenzia ancor di più la divisione in due parti del Litorale Domizio Flegreo, per quanto riguarda il K; i valori elevati (1,34 – 1,62 %) nella

zona Flegrea e in prossimità di Canello ed Arnone, le concentrazioni minori (0,14 – 0,31 %) si trovano soprattutto nella zona a nord del fiume Volturno.

La carta delle distribuzioni baseline (TAV 7.24) mostra l'area Flegrea con i valori di tenori di fondo maggiori. La carta delle anomalie (TAV 7.24) mette in evidenza che i valori anomali sono soprattutto nei Comuni di Monte di Procida, Bacoli e Pozzuoli.



## 7.25 Rame

Il rame è un elemento fortemente calcofilo e forma sia solfuri che ossidi (Helgeson, 1979). Basalti, gabbri e rocce ultrabasiche contengono mediamente più Cu delle rocce intermedie e granitiche. È fortemente concentrato, con altri elementi calcofili, durante i processi idrotermali. Si ritrova associato con Pb, Zn, Mo, As, Se e Ni in depositi a solfuri ed è dotato di una mobilità intermedia, controllata da adsorbimento e coprecipitazione su ossidi di Fe e Mn. In ambiente idrotermale il Cu si trova in filoni associato a Zn, Pb, Au e Ag.

Nei sedimenti non mineralizzati la concentrazione di Cu è perciò determinata soprattutto dalla composizione del detrito di base, dagli ossidi secondari di Fe e Mn, dai minerali delle argille e dalla materia organica (Forbes et al., 1976). È arricchito nelle rocce clastiche a grana fine, in particolare nelle argille nere, rispetto ai sedimenti quarzoso-feldspatici e carbonatici.

I suoi composti sono ampiamente usati in agricoltura e possono dare anomalie da drenaggio. L'affinità del Cu con la materia organica è ampiamente documentata.

Il rame è un elemento ampiamente distribuito in natura ed essenziale per la vita. Il rame nell'uomo è ben assorbito dal tratto gastrointestinale ed è trasportato nel sangue legato a due proteine, l'albumina e la ceruloplasmina. La maggior parte del Cu è conservata nel fegato e nelle ossa. Durante i primi dieci anni di vita, la concentrazione di Cu nei tessuti diminuisce, fatta eccezione per il cervello, dove raddoppia nel passaggio dall'infanzia all'adolescenza. La bile rappresenta la via di escrezione principale per quest'elemento ed ha un ruolo importante nel mantenere costante il suo livello nell'organismo. Un accumulo di Cu nell'organismo può causare anomalie al sistema nervoso, al fegato e ai reni. L'avvelenamento dovuto all'ingestione di sali di Cu, molto spesso sotto forma di solfati, può provocare anche la morte.

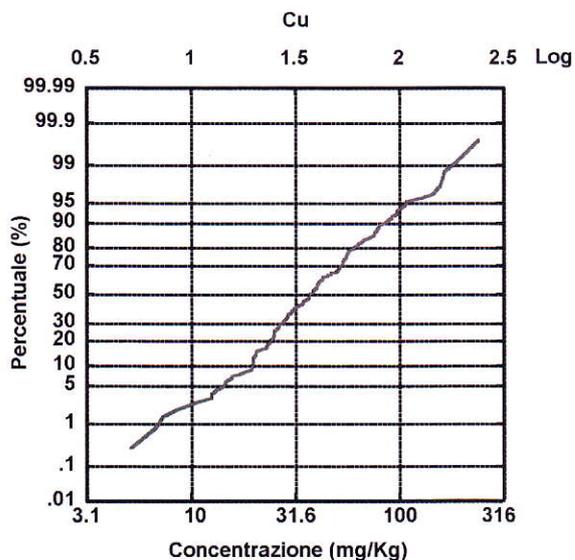
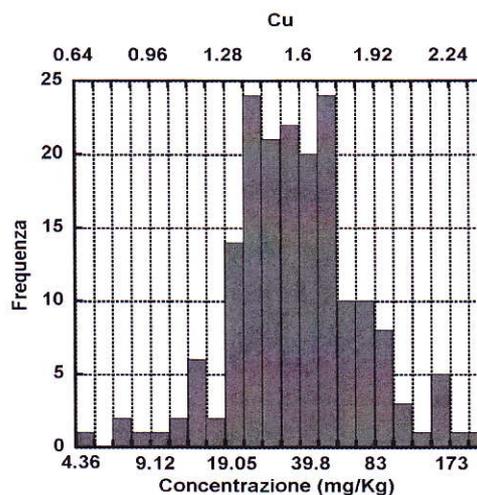
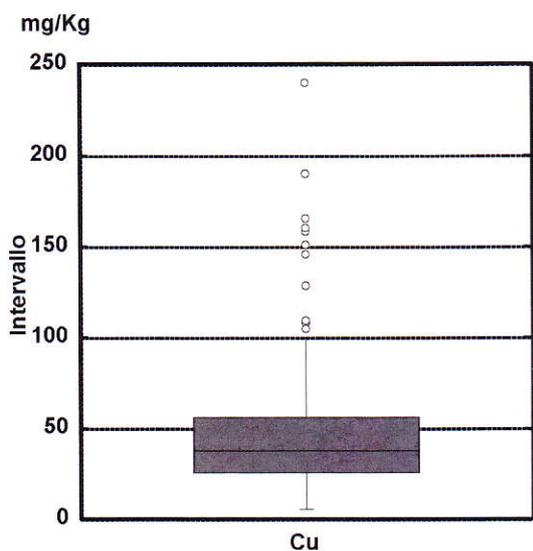
### 7.25.1 Distribuzione delle concentrazioni del Rame (Cu)

Dalla carta puntuale del Cu (TAV 7.25) si può osservare che le principali aree che mostrano i contenuti più elevati per questo elemento sono le aree nei Comuni di Pozzuoli, Quarto, Giugliano e S. Maria la Fossa, i quali presentano campioni con valori elevati (154 – 239 mg/Kg). I valori medio-alti (91 – 154 mg/Kg) sono localizzati prevalentemente nelle zone periferiche a quest'area e nella zona della foce del fiume Volturno. Il territorio che presenta principalmente i valori medi e bassi (0,01 – 3,20 mg/Kg) è la parte nord del Litorale Domizio - Flegreo.

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.25) evidenzia una zona con valori elevati (167 – 239 mg/Kg) nella zona di Pozzuoli. Le concentrazioni minori (0,69 - 2,6 mg/Kg) riguardano

soprattutto in prossimità del fiume Volturno e tutta la parte centro settentrionale del Litorale Domizio.

Nella carta delle distribuzioni baseline (TAV 7.25) sono evidenziate le due aree con il contenuto maggiore di Cu, che confermano quanto descritto precedentemente, ossia nei Comuni di Pozzuoli e S. Maria. La carta delle anomalie (TAV 7.25) mette in evidenza che i valori più anomali sono anche nell'area del Monte Roccamonfina oltre che di Pozzuoli, Quarto, Giugliano e S. Maria la Fossa.



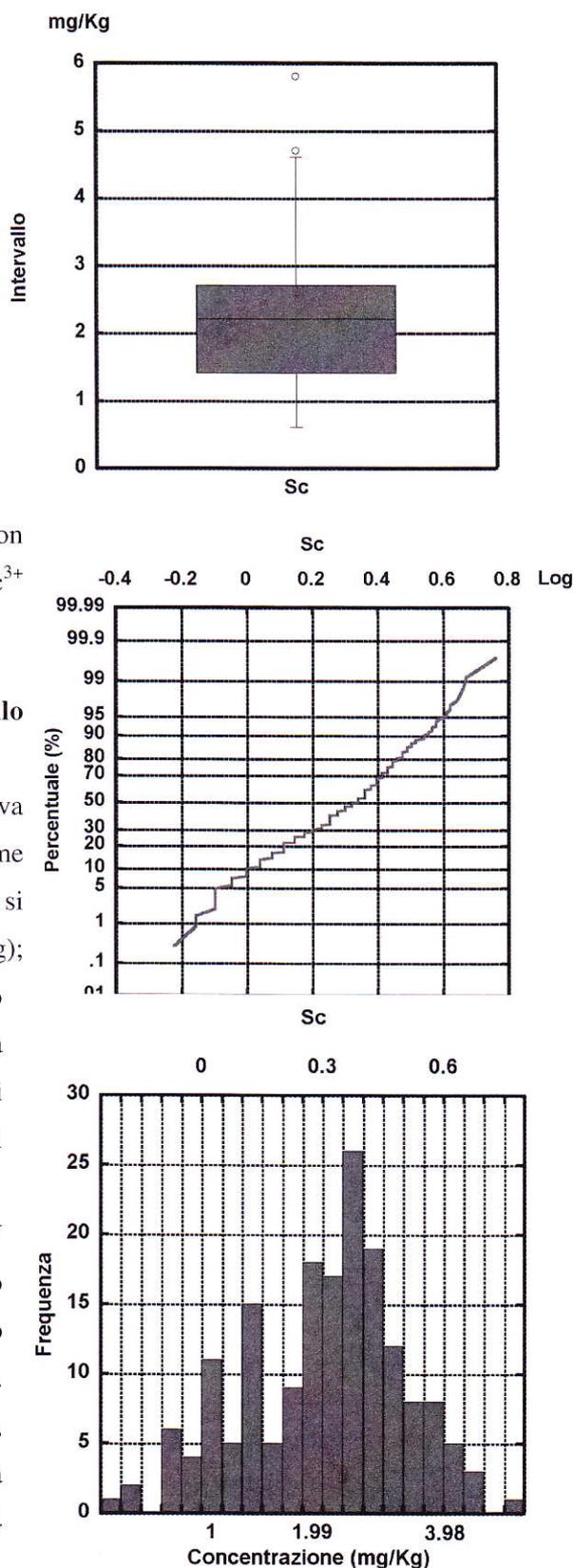
## 7.26 Scandio

È un elemento litofilo, immobile in condizione di pH normali. Lo scandio si trova nei minerali di Sn, W e in alcuni minerali delle Terre Rare; lo si trova arricchito nelle rocce mafiche e nei sedimenti argillosi mentre il suo contenuto è scarso nelle arenarie e nei calcari. Esso è presente in natura, in genere, come ione  $\text{Sc}^{3+}$  che può sostituire nei reticoli cristallini  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  e anche  $\text{Ti}^{4+}$ , cosicché questo elemento è soprattutto associato con i minerali ferromagnesi e la biotite. Quasi certamente non lo si trova in soluzione come semplice ione  $\text{Sc}^{3+}$  (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

### 7.26.1 Distribuzione delle concentrazioni dello Scandio (Sc)

La carta puntuale dello Sc (TAV 7.26) rileva che lungo la parte destra del corso del fiume Volturno e in un'area tra Cellole e Sessa Aurunca si concentrano i valori più elevati (4.41-5,8 mg/Kg); punti con valori medio alti (3,61-4,4 mg/Kg) sono all'interno dei Comuni di Villa Literno, S. Maria la Fossa, Grazzanise, Castelvoturno. I territori di Campi Flegrei e di Monte Massico presentano i valori più bassi (0.6 – 1.5 mg/Kg).

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.26) dello Sc mostra che i valori più alti trovano a Cellole (4.43-5,8 mg/Kg); sono zone all'interno dei Comuni di Villa Literno, Casal di Principe, S. Maria la Fossa, Canello ed Arnone, Grazzanise, Castelvoturno. Anche un punto nei pressi della città di Sessa Aurunca presenta valori tra 54 e 104



mg/Kg. Il territorio dei Campi Flegrei e di Monte Massico presenta i valori più bassi (0.6 – 1.74 mg/Kg).

Nella carta delle distribuzioni baseline (TAV 7.26) sono evidenziate le aree dei Comuni di Sessa Aurunca, Cellole, Villa Literno, Casal di Principe, S. Maria la Fossa, Canello ed Arnone, Grazzanise, Castelvoturno con i valori maggiori di Sc. Nell'area Flegrea si trovano i valori più bassi; anche nei pressi di Monte Massico si rileva un abbassamento di tali valori. La carta delle anomalie (TAV 7.26) sottolinea la presenza di concentrazioni anomali nell'area lungo il fiume Volturno, lungo i confini dei Comuni di Villa Literno, Castelvoturno, Canello ed Arnone, Grazzanise e S. Maria la Fossa.

## 7.27 Selenio

Il selenio esiste in svariate forme allotropiche. Come polvere è Se amorfo, rosso, mentre la forma vetrosa è nera. La forma cristallina esagonale è di colore grigio metallico, mentre il cristallo monoclino ha un colore rosso saturo.

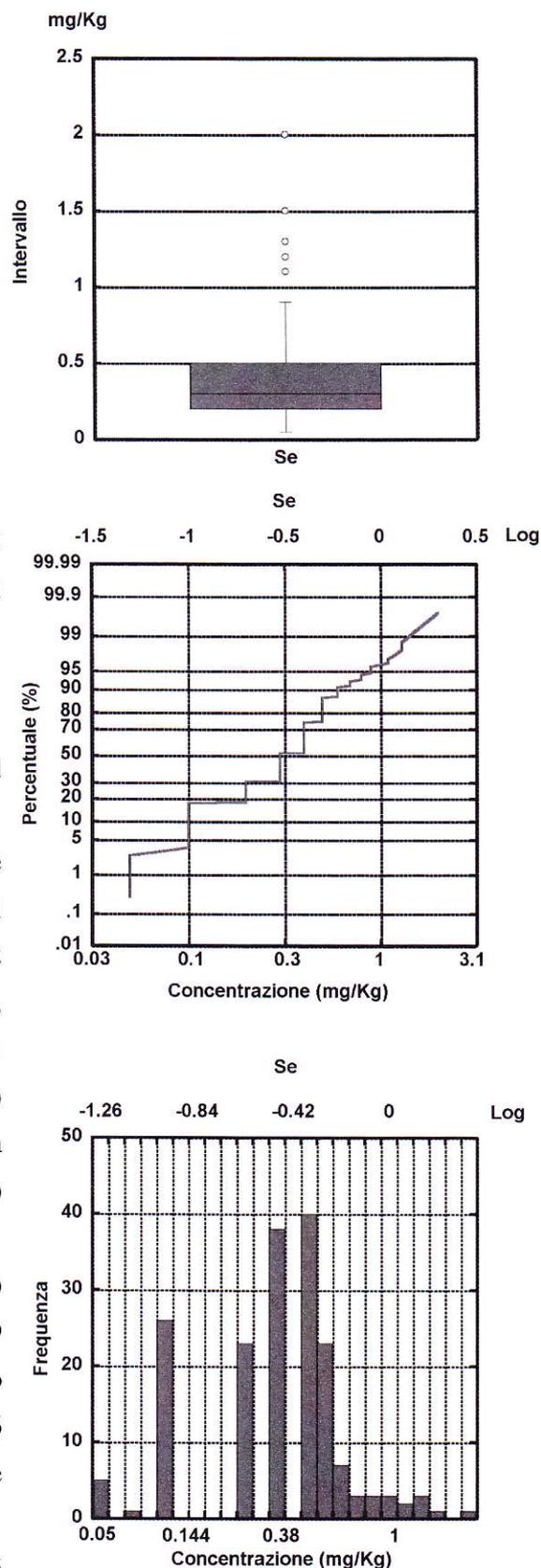
Possiede anche proprietà fotovoltaiche, converte cioè la luce in elettricità, e mostra un effetto fotoconduttivo, cioè la conduttanza elettrica aumenta se il Se viene esposto alla luce. Al di sotto del suo punto di fusione, il Se è un semiconduttore di tipo p.

### 7.27.1 Distribuzione delle concentrazioni del Selenio (Se)

La carta puntuale del Se (TAV 7.27) rileva che un'area del Comune di Villa Literno mostra i contenuti più elevati per questo elemento (1,1 – 2 mg/Kg). Anche le aree circostanti questa zona, presentano valori relativamente alti (0,51 – 1,1 mg/Kg). Nell'intervallo maggiore (1,1 – 2 mg/Kg) ricade anche un punto nel Comune di S. Maria la Fossa. Le concentrazioni minori (0,05 – 0,20 mg/Kg) sono presenti soprattutto nell'area flegrea.

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.27) mostra che i valori relativamente elevati (1,5 – 1,99 mg/Kg) sono rilevati nelle vicinanze di Villa Literno e S. Maria La Fossa. Le concentrazioni minori (6 - 46 mg/Kg) si trovano soprattutto nelle due aree vulcaniche di Roccamonfina e Campi Flegrei.

Nella carta delle distribuzioni (TAV 7.27) é



evidente il netto aumento di valori nel Comune di Villa Literno. Anche la carta delle anomalie (TAV 7.27) mette in evidenza che i valori più elevati sono nelle aree di Villa Literno e S. Maria La Fossa.

## 7.28 Sodio

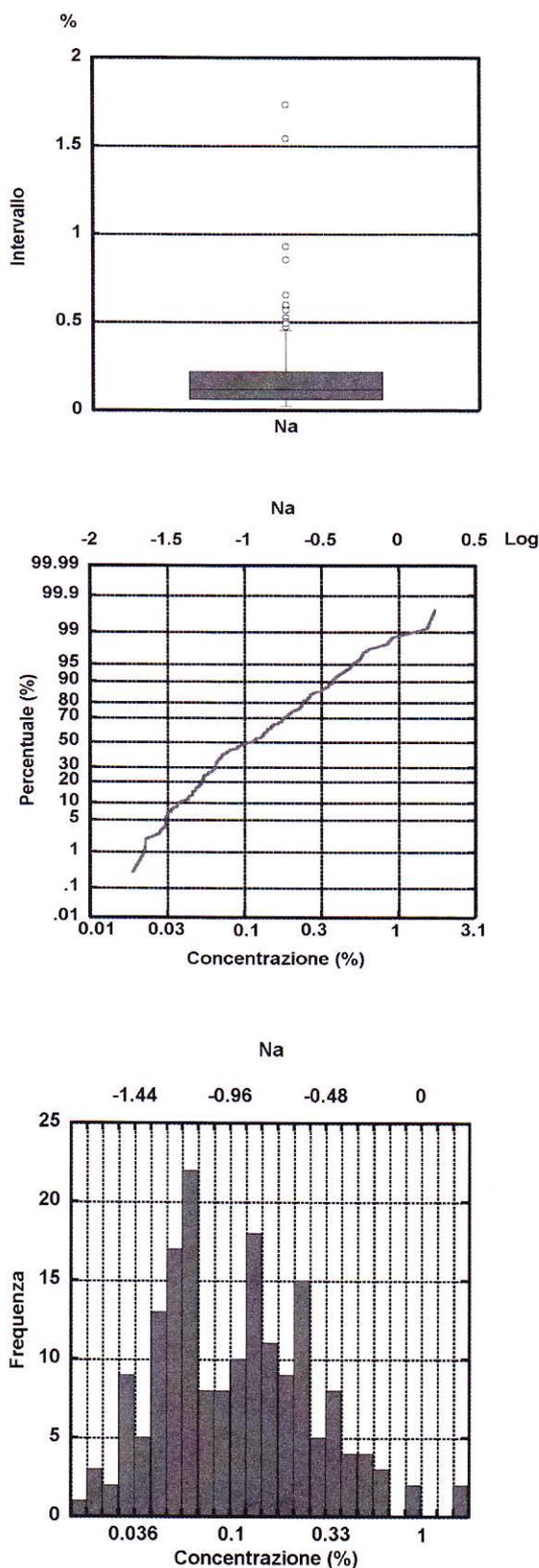
E' un elemento litofilo, appartenente al gruppo dei metalli alcalini. Si ritrova in minerali quali plagiocasi, feldspati, feldspatoidi, salgemma, sodalite, tormalina ecc.; è dotato di una mobilità moderatamente alta e si trova associato con altri elementi litofili come il K, il Rb e il Cs. Nelle acque si trova come ione facente parte del NaCl, in natura si ritrova sottoforma di solfati, carbonati e cloruri. Unitamente al K è molto diffuso in acque termominerali ed in quelle aventi lunghi tempi di residenza nell'acquifero.

Il sodio è uno dei macronutrienti più importanti dal punto di vista biologico, infatti una prolungata carenza di Na provoca problemi di salute e, perciò, deve essere integrato nella dieta alimentare.

### 7.28.1 Distribuzione delle concentrazioni del Sodio (Na)

La carta puntuale delle concentrazioni del Na (TAV 7.28) mostra sostanzialmente una divisione tra il territorio a nord ed a sud del fiume Volturno; infatti a sud del corso fluviale troviamo i campioni con valori al di sopra dello 0,121%, mentre nella parte a nord sono quasi tutti al di sotto di questo valore se si escludono pochi punti nelle vicinanze del vulcano Roccamonfina. I valori più elevati (0,696 – 1,73 %) sono localizzati nei Comuni di Monte di Procida, Bacoli, Villa Literno e Sessa Aurunca.

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.28) evidenzia che i valori elevati (1,525 – 1,73 %) sono nella zona Flegrea di Bacoli, ma anche nei pressi di



Cancello ed Arnone e Sessa Aurunca i valori sono relativamente alti (0,585 -1,525 %). Le concentrazioni minori (0,02 – 0,054 %) si trovano soprattutto nella zona a nord del Fiume Volturno.

La carta delle distribuzioni *baseline* (TAV 7.28) mostra l'area di Bacoli con i valori di tenori di fondo maggiori, ma evidenzia come anche tra Villa Literno e Cancello ed Arnone, ed a nord di Sessa Aurunca i dati *baseline* siano più alti. Anche la carta delle anomalie (TAV 7.28) mette in evidenza che i valori anomali sono soprattutto nei comuni di Monte di Procida e Bacoli.

## 7.29 Stagno

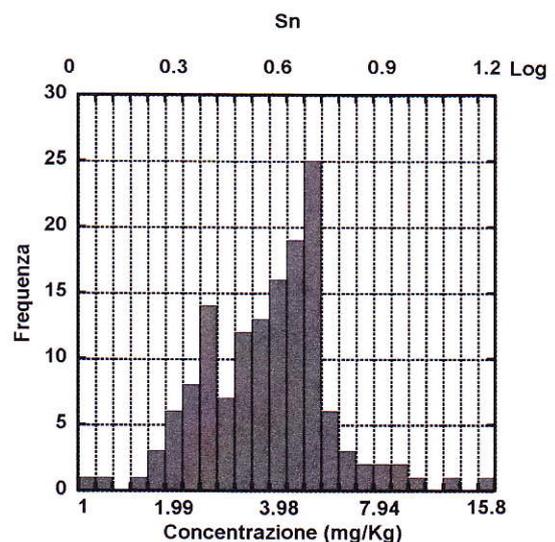
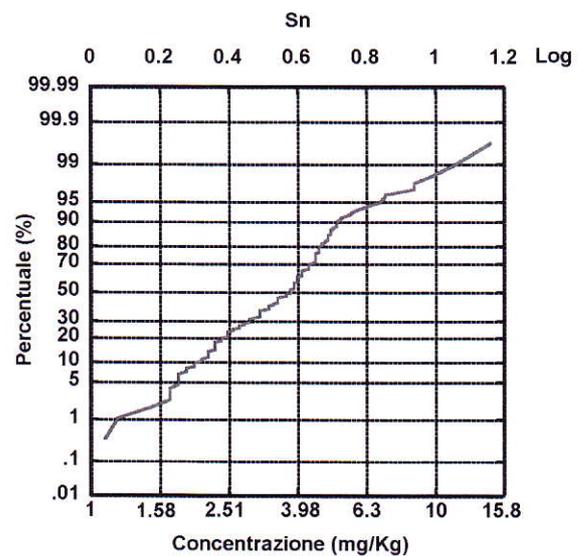
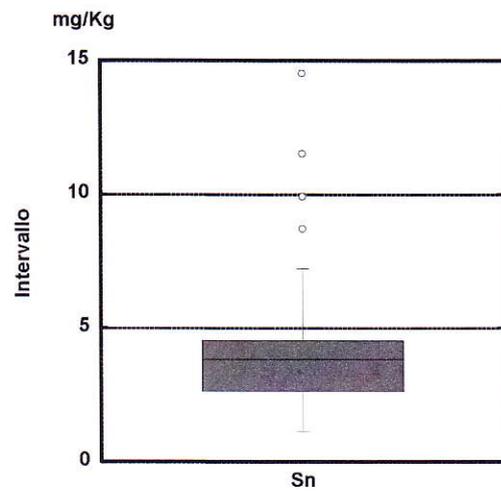
Lo stagno è un metallo malleabile e duttile bianco argenteo, con una struttura cristallina particolare che provoca uno stridio caratteristico quando una barra di Sn viene piegata (il rumore è causato dalla rottura dei cristalli): se riscaldato, perde la sua duttilità e diventa fragile. Questo

metallo resiste alla corrosione da acqua marina, distillata e da acqua potabile, ma può essere attaccato da acidi forti, da alcali e da sali acidi. Lo stagno agisce da catalizzatore in presenza di ossigeno disciolto nell'acqua, che accelera l'attacco chimico.

### 7.29.1 Distribuzione delle concentrazioni dello Stagno (Sn)

La carta puntuale dello Sn (TAV 7.29) presenta, in prossimità di Sessa Aurunca e della costa tirrenica tra i Comuni di Castelvoturno e Mondragone, i punti con un contenuto più elevato (4,51 – 9,42 mg/Kg). I valori medio alti (2,31 – 4,51 mg/Kg) sono localizzati nelle vicinanze di questi stessi territori e nei Comuni di Falciano del Massico, Giugliano, Bacoli e Francolise. I valori minori (0,27 – 0,9 mg/Kg) si trovano principalmente nella zona centrale dell'intera area studiata.

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.29) mostra che le zone con valori elevati (6,73 – 9,42



mg/Kg) sono localizzati nelle aree costiere dei Comuni di Castelvoturno e Mondragone. Le concentrazioni minori (0,27 – 1,17 mg/Kg) si trovano in gran parte del rimanente territorio.

Nella carta delle distribuzioni baseline (TAV 7.29), le zone di Castelvoturno e Mondragone, hanno i valori di tenori di fondo maggiori rispetto al rimanente territorio. I punti con anomalie positive (TAV 7.29) si trovano in soprattutto nel centro di Castelvoturno e nella parte costiere del Comune di Mondragone.

Facendo riferimento al Testo Unico 156/2006, il limite residenziale/ricreativo per le concentrazioni di Sn è di 1 mg/Kg e viene superato in tutta la parte centrale del Litorale, fra Sessa Aurunca e Villa Literno.

## 7.30 Stronzio

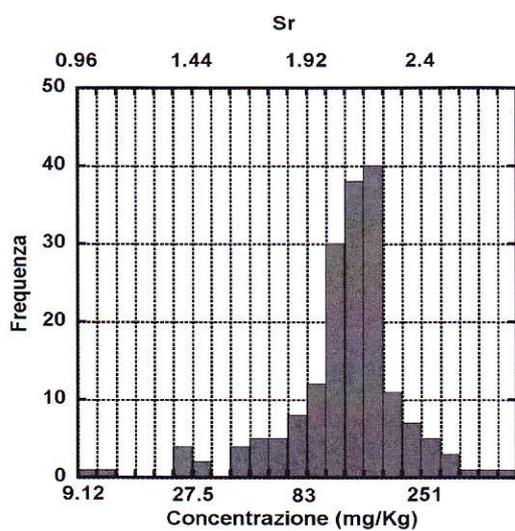
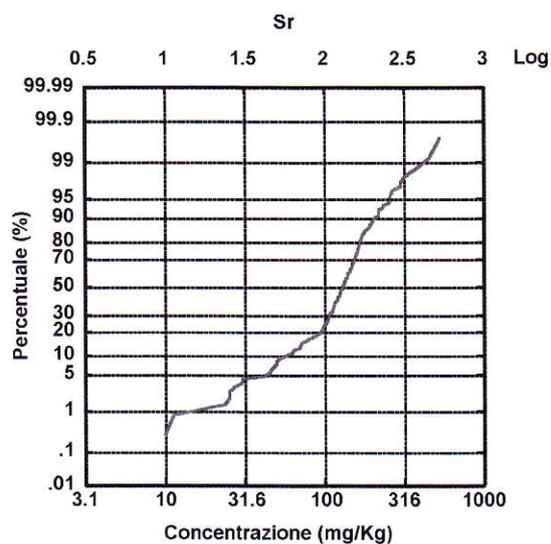
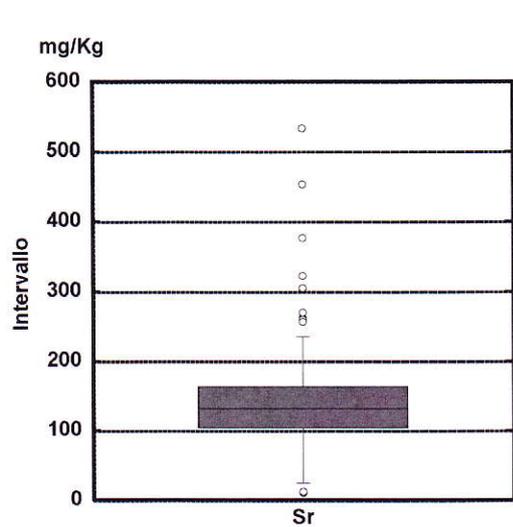
Lo stronzio è un elemento litofilo e, per le sue dimensioni ioniche, può sostituire sia  $\text{Ca}^{2+}$  che  $\text{K}^+$  nei plagioclasti e nei K-feldspati; si ritrova in associazione con Ca, K, Zn, Pb e F in mineralizzazioni a solfuri. La concentrazione di Sr negli altri principali minerali costituenti le rocce è sensibilmente più bassa. Durante i processi magmatici è ripartito negli stadi intermedi del frazionamento per cui tende ad essere arricchito nelle rocce intermedie (ca. 500 mg/Kg) rispetto ai graniti evoluti (< 300 mg/Kg) e alle rocce ignee basiche (< 450 mg/Kg); concentrazioni particolarmente alte (1000 mg/Kg) sono state registrate in anortositi (Wedepohl, 1978). Lo Sr è relativamente immobile nel metamorfismo di alto grado e spesso si concentra con Ba e Zr nelle granuliti, una redistribuzione pervasiva può aversi durante l'alterazione idrotermale e nel metamorfismo di contatto. Gli alti valori nelle granuliti sono stati attribuiti a fenomeni di trasferimento di Sr alla crosta inferiore durante il degassamento del mantello. Nelle rocce sedimentarie lo Sr si ritrova principalmente nei carbonati e nei solfati, in sostituzione del  $\text{Ca}^{2+}$  e del  $\text{Ba}^{2+}$ . Arricchimenti con concentrazioni di ca. 1000 ppm sono comuni in calcari ed evaporiti. Minerali distinti di Sr sono poco comuni, benché solfati e carbonati possono essere presenti in evaporiti e vene idrotermali (Ure & Berrow, 1982); alti livelli di Sr possono essere associati a minerali di Ba (barite, witherite) e essere legati a fenomeni di sostituzione del più grande ione Ba. I feldspati sono i principali veicoli di Sr; le quarziti pure (< 40 mg/Kg) e le argilliti (< 400 mg/Kg) contengono generalmente quantità di Sr inferiori rispetto alle rocce quarzoso-feldspatiche (ca. 600 mg/Kg). Nelle acque superficiali lo Sr si mantiene in soluzione in condizioni di pH < 5.5 (Short, 1961); tende invece a precipitare come carbonato autigeno in condizioni di pH più alto o in presenza di alta  $p\text{CO}_2$ . L'80 % dello Sr delle acque fluviali di tutto il mondo deriva dal dilavamento dei carbonati (Ure & Berrow, 1982).

### 7.30.1 Distribuzione delle concentrazioni dello Stronzio (Sr)

Dalla carta puntuale dello Sr (TAV 7.30) si può osservare che in prossimità del Roccamonfina si trovano i tre punti con un contenuto elevato (339 – 532 mg/Kg). I valori medio alti (197 – 339 mg/Kg) sono localizzati nei pressi del Roccamonfina, alla foce del fiume Volturno lungo la costa tirrenica tra i Comuni di Giugliano e Monte di Procida. I valori minori (10 – 95 mg/Kg) si trovano principalmente nell'area a sud del Roccamonfina.

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.30) mostra la principale zona con valori elevati (366 – 532 mg/Kg), ovvero a nord del centro di Sessa Aurunca. Le concentrazioni minori (10 – 100 mg/Kg) si trovano soprattutto a sud di Sessa Aurunca, tra Cellole e Francolise.

Nella carta delle distribuzioni baseline (TAV 7.30), le zone in prossimità del Roccamonfina ed in parte del Comune di Pozzuoli hanno i valori di tenori di fondo maggiori rispetto al rimanente territorio. I punti con concentrazioni anomale positive si trovano nella parte nord del Comune di Sessa Aurunca e nella parte sud del territorio Flegreo.



## 7.31 Tallio

E' un elemento calcofilo caratterizzato da una bassa mobilità. In natura lo si ritrova associato al Nb, fatta eccezione per le rocce pegmatitiche, e al Li nelle pegmatiti. La concentrazione del Tl nella crosta terrestre aumenta all'aumentare dell'acidità nelle rocce ignee e all'aumentare della frazione argillosa nelle rocce sedimentarie. Lo ione  $Tl^+$  è generalmente associato al K e al Rb, infatti il suo comportamento geochimico è molto simile a quello del K (Wedepohl, 1995).

Le maggiori sorgenti antropogeniche di Tl sono la combustione del carbone, la lavorazione dei metalli e l'industria del cemento. Esso è ottenuto come sottoprodotto dell'estrazione di altri metalli quali Cd, Fe e Zn. È usato come catalizzatore, semiconduttore, come pigmento, nella produzione di gioielli e in medicina come depilante. Componenti del Tl trovano impiego come veleno per ratti e insetticidi.

Nell'uomo il Tl è assorbito attraverso la pelle e dal tratto gastrointestinale; dopo avvelenamento, alte concentrazioni di questo metallo si trovano nel rene e nelle urine. Numerosi sono i casi di avvelenamento acuto da Tl caratterizzati da irritazione gastrointestinale, paralisi e disturbi psichici. Il Tl, uno dei metalli più tossici, causa danni neuronali, epatici e renali (Fowler, 1982). Queste patologie sono in genere dovute a contaminazione di cibi.

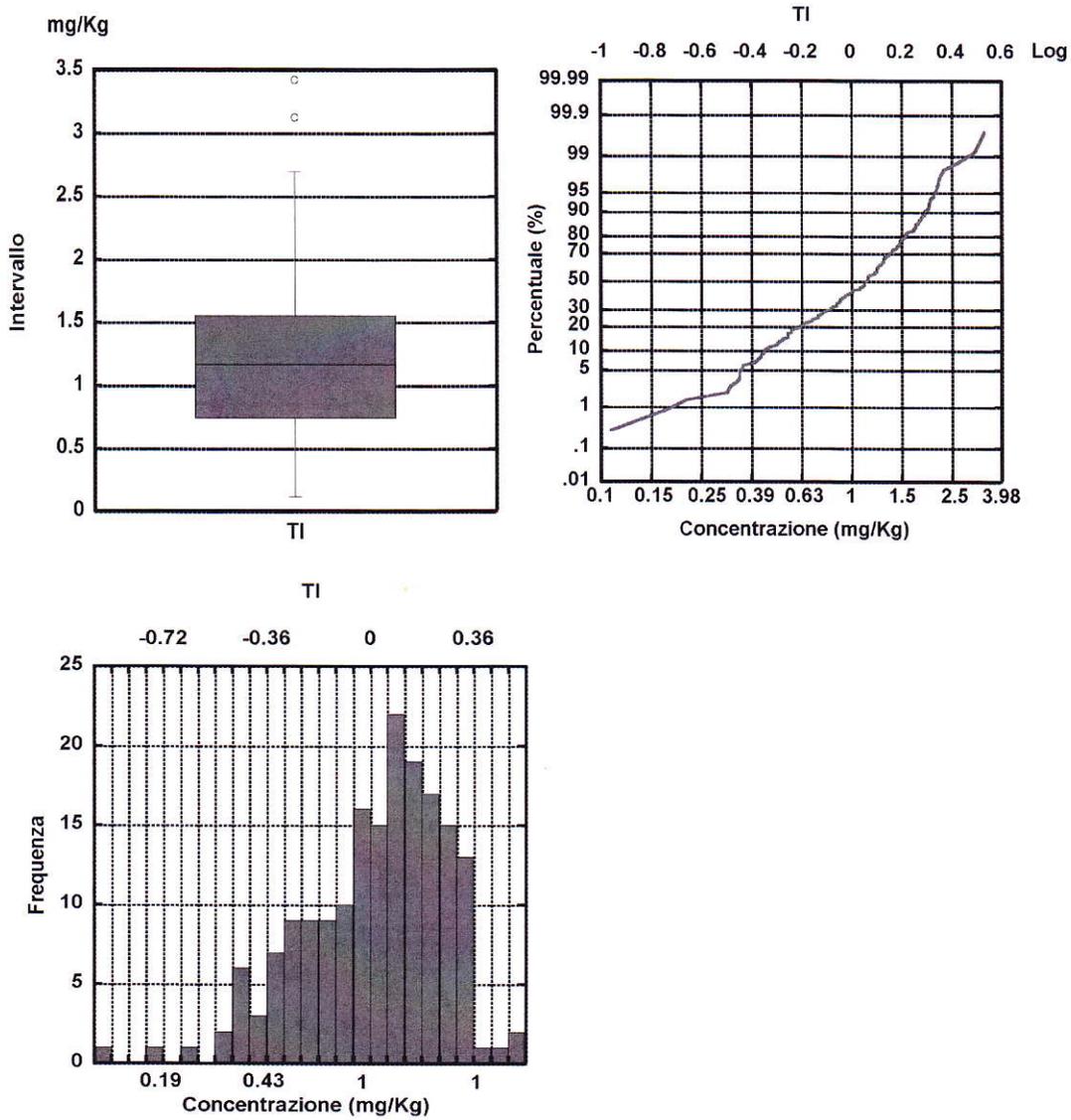
### 7.31.1 Distribuzione delle concentrazioni del Tallio (Tl)

Dalla carta puntuale del Tl (TAV 7.31) si può osservare che la principale area che mostra i contenuti più elevati per quest'elemento si trova fra i centri abitati di Cellole, Sessa Aurunca e Carinola, la quale presenta campioni con valori elevati (2,31 – 3,42 mg/Kg). I valori medio-alti (1,99 – 2,30 mg/Kg) sono localizzati prevalentemente nelle zone precedentemente menzionate, ma ci sono punti che rientrano in questo intervallo anche nei Comuni di Villa Literno, Giugliano, Casal di Principe.

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.31) conferma quanto affermato per le distribuzioni puntuali del Pb. La zona principale con valori elevati (2,76 – 3,4 mg/Kg) è l'area di Cellole, Sessa Aurunca e Carinola; nei pressi dei Comuni di Giugliano, Casal di Principe e Villa Literno troviamo campioni con valori medio alti (2,26 – 2,76 mg/Kg). Le concentrazioni minori (0,1 – 0,56 mg/Kg) si trovano soprattutto nei Comuni di Grazzanise, Castelvoturno, Mondragone e Cancellone ed Arnone.

Nella carta delle distribuzioni *baseline* (TAV 7.31) sono evidenziate due aree con i valori *baseline* maggiori presso Sessa Aurunca, Carinola, e Villa Literno, Giugliano e Casal di Principe.

Anche la carta delle anomalie (TAV 7.31) mette in evidenza che i valori più elevati sono nelle aree di Sessa Aurunca, Carinola, e Giugliano. Anche per il Tl come per il Be, la natura geogenica dei valori di Tl suggerisce di innalzare il livello ammissibile di Tl fissato nel Testo Unico 156/2006.



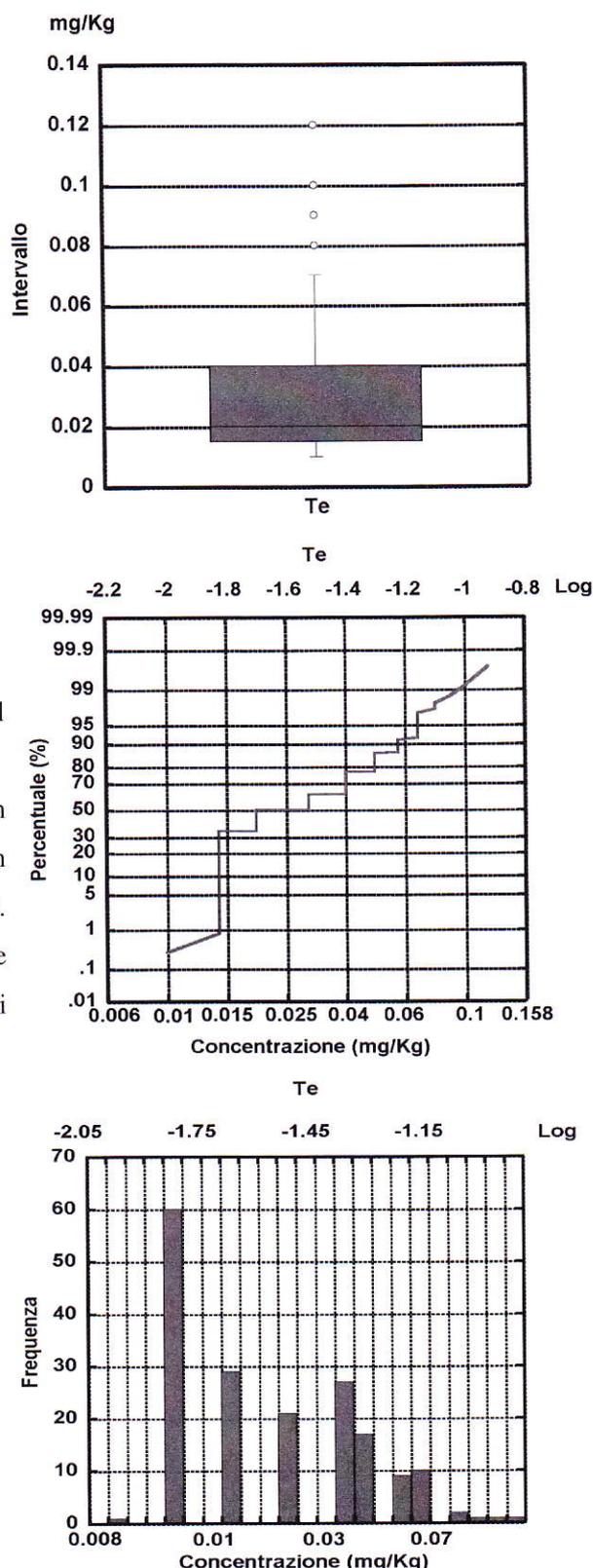
## 7.32 Tellurio

Allo stato cristallino, il Te ha un aspetto metallico bianco-argenteo. È un metalloide fragile che si lascia polverizzare facilmente. Il tellurio amorfo può essere ottenuto per precipitazione da soluzioni di acido telluroso o di acido tellurico, benché non sia ancora chiarito se si tratta di una sostanza veramente amorfa o se sia invece costituita da microcristalli. Il tellurio è un semiconduttore di tipo *p* la cui conduttività dipende fortemente dalla direzione di allineamento degli atomi.

### 7.32.1 Distribuzione delle concentrazioni del Tellurio (Te)

La carta puntuale del Te (TAV 7.32) rileva un punto del Comune di S. Maria la Fossa con concentrazioni più elevate (0,082 – 0,120 mg/Kg). In questo intervallo di valori rientrano anche due campioni provenienti rispettivamente da Pozzuoli e Falciano del Massico. Le concentrazioni minori (0.01 – 0.02 mg/Kg) sono presenti soprattutto nell'area nord del territorio, tra il Roccamonfina e il Comune di Carinola.

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.32) mostra che i valori relativamente elevati (0,09 – 0,12 mg/Kg) sono ristrette a piccole aree dei Comuni di S. Maria La Fossa, Pozzuoli e Falciano del Massico. Le concentrazioni minori (0.01 – 0.02 mg/Kg) si trovano in buona parte del territorio rimanente.



Nella carta delle distribuzioni *baseline* (TAV 7.32) le aree di Grazzanise, S. Maria la Fossa e Pozzuoli presentano un innalzamento dei valori *baseline*, evidentemente per la vicinanza delle concentrazioni più alte di Te. La carta delle anomalie mette in evidenza che i valori più elevati sono nelle aree di Falciano del Massico, Pozzuoli e S. Maria La Fossa.

Tuttavia le concentrazioni di Te sono in generale scarse su tutto il territorio del Litorale Domizio-Flegreo e possono essere ricondotte a variazioni geogeniche del contenuto elementale.

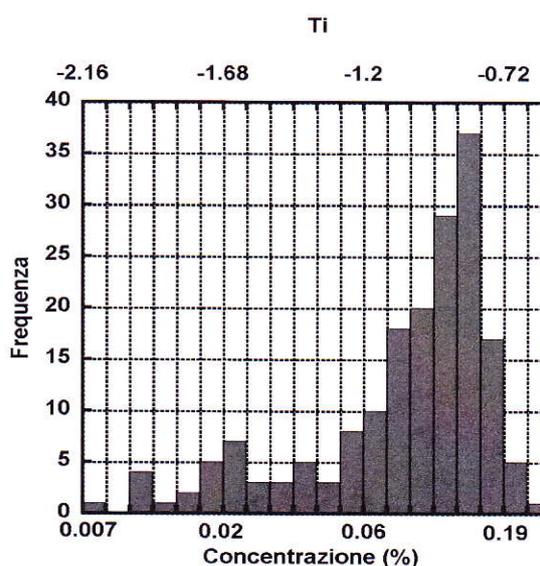
## 7.33 Titanio

È un elemento litofilo relativamente immobile; si ritrova in associazione con Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K in rocce plutoniche, con Zr, Nb, P e terre rare in rocce ignee alcaline, con Fe e Mg in rocce ignee mafiche. Vista la compatibilità del Ti nelle prime fasi del frazionamento magmatico, questo elemento è maggiormente arricchito nelle rocce basiche (> 1 % di  $\text{TiO}_2$ ) e ultrabasiche (> 2%  $\text{TiO}_2$ ) rispetto alle rocce ignee acide (ca. 0.2 %  $\text{TiO}_2$ ) (Ure & Berrow, 1982). Esso è relativamente immobile nel corso del metamorfismo progrado; può venire al contrario mobilizzato e arricchito negli anfiboli durante il metamorfismo retrogrado granulitico-anfibolico. Il titanio normalmente non viene coinvolto nei processi idrotermali che danno luogo a mineralizzazioni a solfuri, ma fenomeni metasomatici possono dar luogo a rocce ricche in magnetite contenenti apprezzabili quantità di  $\text{TiO}_2$  (5-10 %). Nelle rocce sedimentarie le concentrazioni di  $\text{TiO}_2$  sono determinate dall'abbondanza di ossidi detritici, silicati detritici come clorite e minerali delle argille e da fasi diagenetiche come l'anatasio (Correns, 1978). In conseguenza di ciò il contenuto di Ti è più basso nelle rocce carbonatiche e quarzitiche (0.25 %) rispetto ad argilliti e grovacche (> 0.5 %). La sua dispersione è generalmente ristretta dall'adsorbimento da parte dei minerali argillosi e viene mobilizzato più rapidamente in condizioni di basso pH (< 4,5) e in presenza di acidi organici che possono formare complessi chelati con  $\text{Ti}^{4+}$  (Correns, 1978).

L'uomo lo utilizza molto nell'industria aerospaziale, come pigmento bianco nella pittura, come additivo di cibi quali farina bianca e prodotti caseari e, infine, è utilizzato nell'industria cosmetica e della plastica. Il Ti è considerato fisiologicamente inerte eccetto per i composti acidi che possono provocare irritazioni.

### 7.33.1 Distribuzione delle concentrazioni del Titanio (Ti)

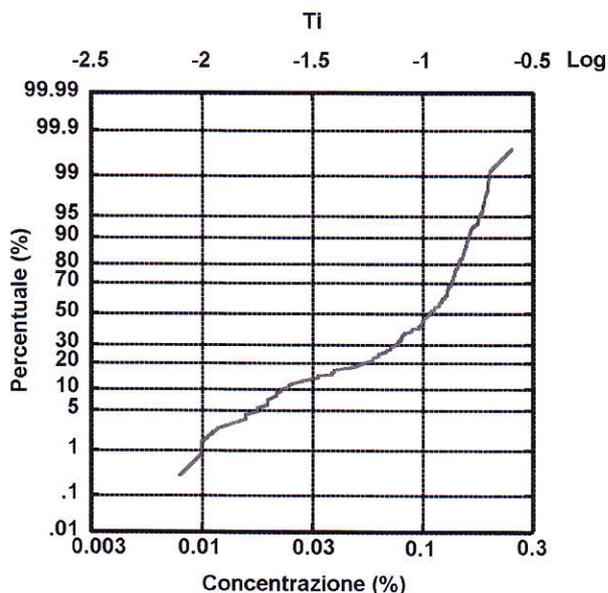
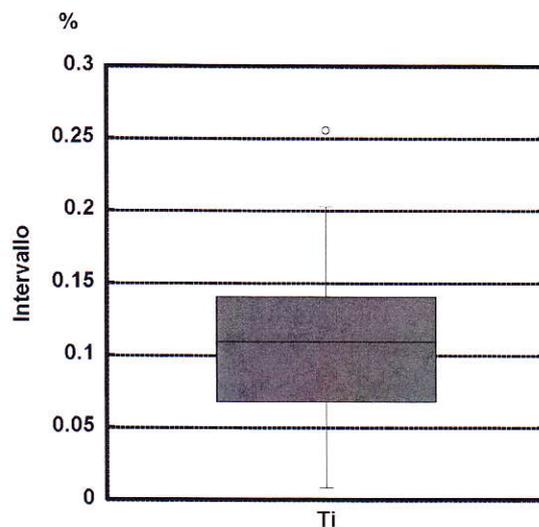
Dalla carta puntuale del Ti (TAV 7.33) si osserva che l'unico punto con i contenuti più elevati per quest'elemento (0,21 – 0,26 %) si trova nel Comune di Carinola. I valori medio-alti (0,16 – 0,2 %) sono localizzati prevalentemente nei comuni di Giugliano, Villa Literno, San Cipriano, Sessa Aurunca, Carinola e Falciano del Massico. I valori minori (0,01 – 0,05 %) si



trovano soprattutto lungo i comuni attraversati dal corso fluviale del Voltumo.

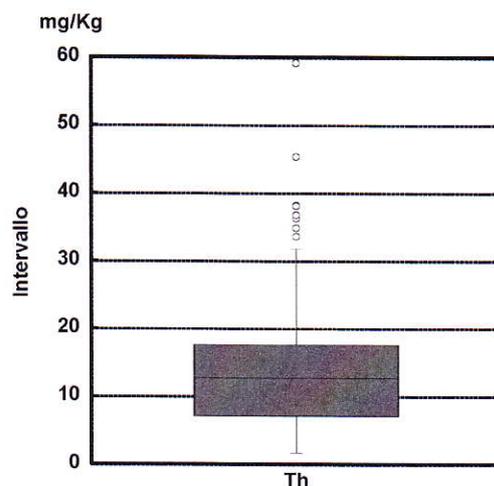
La carta delle distribuzioni interpolate conferma quanto affermato per le distribuzioni puntuali del titanio. La zona principale con valori elevati (0,234 – 0,258 %) è l'area di Carinola; nei pressi dei comuni di Giugliano, Casal di Principe e Villa Literno troviamo campioni con valori medio alti (0,186 – 0,234 %). Le concentrazioni minori (0,01 – 0,094 %) si trovano soprattutto nei Comuni di Grazzanise, Castelvoltumo, Mondragone e Canello ed Arnone.

Nella carta delle distribuzioni *baseline* (TAV 7.33) sono evidenziate due aree con i valori *baseline* maggiori presso Sessa Aurunca, Carinola, e Villa Literno, Giugliano e Casal di Principe. La carta delle anomalie (TAV 7.33) evidenzia che i valori anomali sono nelle aree di Castelvoltumo, Carinola, Falciano del Massico e Giugliano.



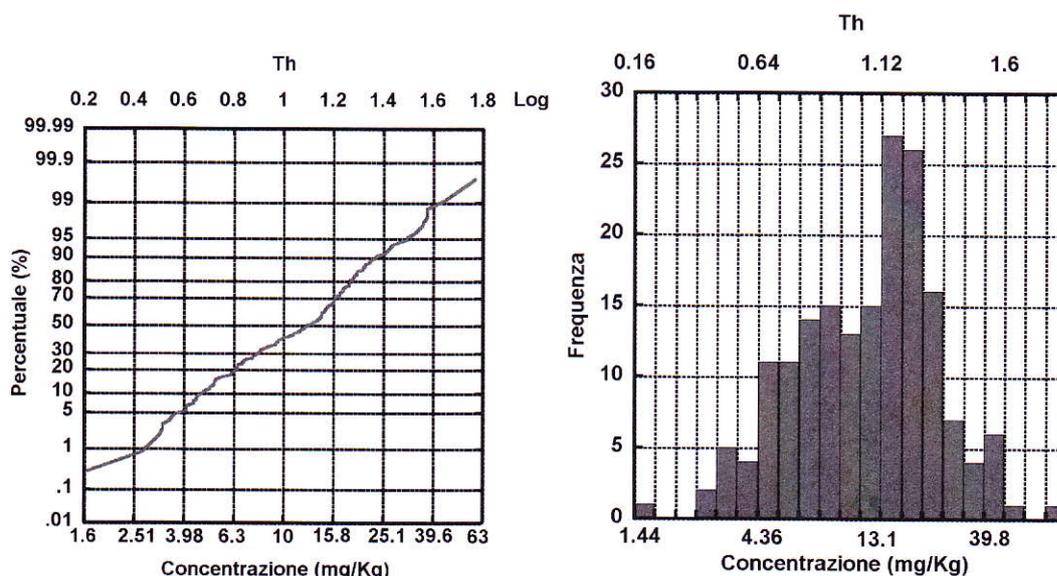
## 7.34 Torio

È un elemento alquanto immobile, classificabile come litofilo; la sua distribuzione geochimica è fortemente controllata dallo stato di ossidazione e dalle condizioni di pH e Eh. Insieme con altri elementi incompatibili (U, K, Rb e REE) si accumula nei magmi residui ed è incorporato nell'ultima fase di cristallizzazione dei silicati. Nelle rocce sedimentarie le concentrazioni di Th sono generalmente più basse nelle arenarie non mineralizzate che non nei sedimenti argillosi; livelli più alti si rinvencono in argille nere ricche di materiale organico e nei sedimenti fosfatici.



### 7.34.1 Distribuzione delle concentrazioni del Torio (Th)

Dalla carta puntuale del Th (TAV 7.34) si può osservare che in prossimità del Roccamonfina si trovano i punti con un contenuto elevato (39 – 59 mg/Kg). I valori medio alti (23,9 – 39 mg/Kg) sono localizzati nei pressi del Roccamonfina nel comune di Giugliano. I valori minori (10 – 95 mg/Kg) si trovano principalmente lungo il corso del Fiume Volturno e lungo la costa tirrenica.



La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.34) mostra che la principale zona con valori elevati (38 – 59

mg/Kg) è la parte a nord-est del centro di Sessa Aurunca. Le concentrazioni minori (1 – 9 mg/Kg) si trovano soprattutto lungo il corso del Fiume Volturno e lungo la costa tirrenica.

Nella carta delle distribuzioni baseline (TAV 7.34), le zone nella parte nord del Comune di Sessa Aurunca e nel Comune di Giugliano hanno i valori di tenori di fondo maggiori rispetto al rimanente territorio. I punti con concentrazioni anomale positive (TAV 7.34) si trovano in prossimità del Roccamonfina ed in parte dei Comuni di Cellole, Mondragone e Falciano del Massico.

## 7.35 Uranio

E' classificato come litofilo; è molto mobile in condizioni ossidanti, specialmente in acque acide e ricche in carbonati, mentre risulta immobile in condizioni riducenti.

Si ritrova in associazione con Co e Ag in depositi a solfuri. La sua mobilità è fortemente influenzata da fenomeni di adsorbimento su ossidi di Fe e Mn e materia organica. Nelle acque è molto mobile ed è utilizzato come elemento guida per la ricerca di giacimenti di U e di fosforiti ricche in U. E' un metallo radioattivo che presenta numerosi stati di ossidazione (+3, +4, +5, +6).

Nei magmi, si concentra nei prodotti differenziati degli ultimi stadi del processo magmatico spesso in minerali accessori come zircone e allanite. Graniti e pegmatiti sono più ricchi di U rispetto alle rocce ignee basiche. Nelle rocce sedimentarie le concentrazioni di U sono generalmente più basse nelle arenarie che nei sedimenti argillosi; livelli più alti si rinvencono in argille ricche di materiale organico e nei sedimenti fosfatici. Tende, inoltre, a formare strette associazioni con materiale organico e forti complessi con fosfati disciolti; in questa forma può essere precipitato da Ca o Pb oppure può cooprecipitare con ossidi secondari di Fe. La solubilità dell'U può essere nettamente ridotta dalla presenza in soluzione del V con il quale forma la carnotite, minerale altamente insolubile (Drever, 1988).

L'uranio è ampiamente utilizzato nella produzione di energia nucleare. Nell'uomo è rapidamente assorbito dal tratto gastrointestinale e il 60 % è escreto attraverso le urine in 24 ore, ma il 25 % è fissato nelle ossa. L'esposizione a concentrazioni elevate di composti solubili di U comporta una tossicità sistemica e renale che può talvolta risultare fatale. Queste osservazioni derivano da studi effettuati su un campione di mille lavoratori di centrali nucleari, mentre non ci sono evidenze circa la tossicità da U sulla popolazione in generale.

### 7.35.1 Distribuzione delle concentrazioni dell'Uranio (U)

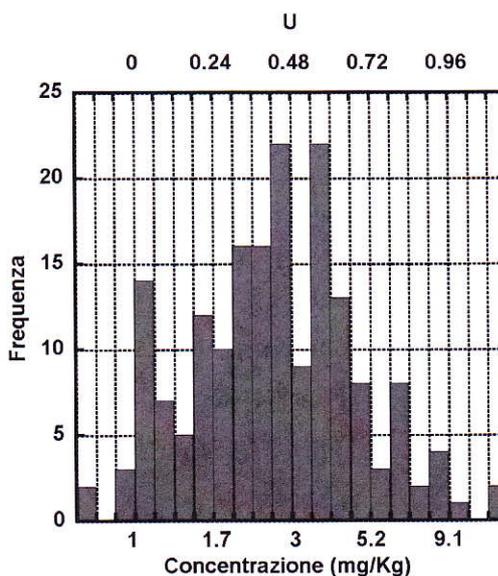
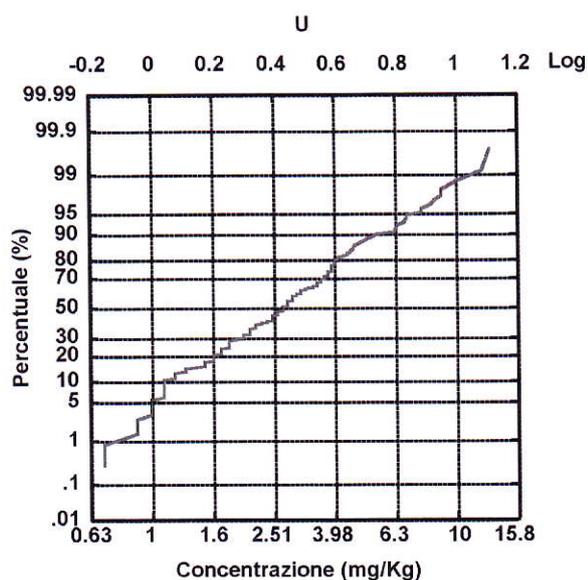
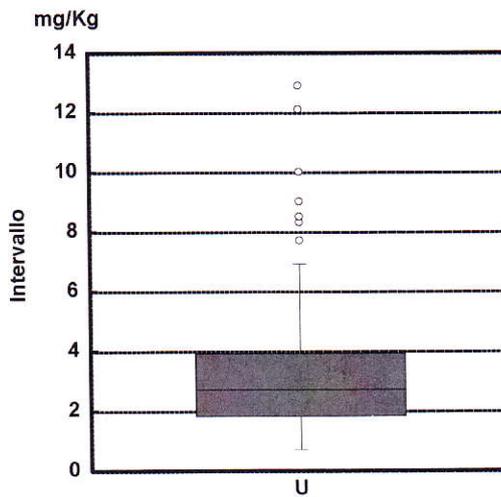
La carta puntuale dell'U (TAV 7.35) presenta, in prossimità del Roccamonfina e nel Comune di Villa Literno, i punti con un contenuto più elevato (9,21 – 12,90 mg/Kg). I valori medio alti (5,41 – 9,21 mg/Kg) sono localizzati nelle vicinanze di questi stessi territori e nel Comune S. Maria la Fossa. I valori minori (0,7 – 2,40 mg/Kg) si trovano principalmente lungo il corso del fiume Volturno e lungo la costa tirrenica dell'intera area.

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.35) mostra che le zone con valori elevati (7,29 – 12,88 mg/Kg) sono limitate alle aree a nord est di Sessa Aurunca e nelle vicinanze di Villa Literno.

Le concentrazioni minori (0,69 – 1,98 mg/Kg) si trovano soprattutto lungo il corso fiume Volturno e lungo la costa tirrenica.

Nella carta delle distribuzioni baseline (TAV 7.35), le zone nella parte nord del Comune di Sessa Aurunca e nei Comuni di Villa Literno e S. Maria la Fossa, hanno i valori di tenori di fondo maggiori rispetto al rimanente territorio. I punti con anomalie positive si trovano in prossimità del Roccamonfina e nei Comuni di Villa Literno, S. Cipriano d'Aversa e S. Maria la Fossa

del



## 7.36 Vanadio

È un elemento leggermente mobile, classificato come litofilo; si ritrova in associazione col P in fosforiti sedimentarie, con U e con il Fe in alcune mineralizzazioni e nel materiale organico. Si ritrova allo stato nativo ed, in ambiente magmatico, il  $V^{3+}$  sostituisce l'U, anch'esso trivalente in prodotti di segregazione precoce.

Le rocce basiche sono più arricchite in V delle rocce magmatiche intermedie e acide. Il suo contenuto nelle rocce sedimentarie dipende dalle quantità presenti di ossidi detritici di Fe, di minerali argillosi, di ossidi idrati di Fe e Mn e di materiale organico. Il contenuto medio di V in arenarie quarzitiche e sedimenti carbonatici è basso, valori maggiori si hanno nelle grovacche e nelle argilliti, in particolare nelle argille nere. Il comportamento del V nell'ambiente superficiale dipende molto dal suo stato di ossidazione: è relativamente immobile in ambiente riducente. Nell'ambiente superficiale il V tende a concentrarsi in due distinte frazioni geochimiche: minerali restitici, come ossidi detritici di Fe e silicati di Fe-Mg e fasi adsorbite dalla materia organica, ossidi idrati di Fe e Mn e minerali delle argille.

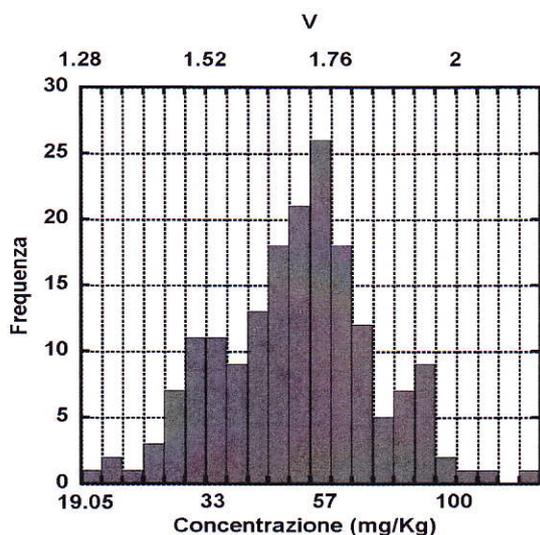
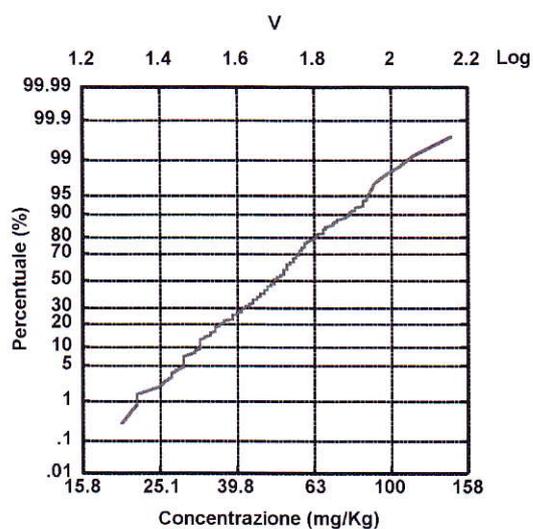
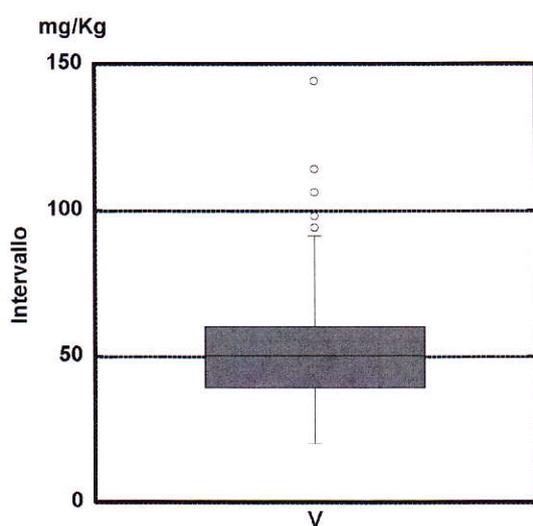
Il vanadio è un elemento ubiquitario; deriva come sottoprodotto della raffinazione del petrolio, è usato nella manifattura di pigmenti, nella fotografia, come insetticida ed è presente in molti cibi quali, latte, pesce, cereali e vegetali; ha una naturale affinità per grassi e oli per cui i cibi grassi presentano alte concentrazioni di questo elemento. Il pentossido di vanadio ( $V_2O_5$ ) è utilizzato nelle ceramiche. Le concentrazioni di V nell'aria e nell'acqua potabile dipendono anche dalle immissioni nell'ambiente da parte di raffinerie e dall'uso di prodotti petroliferi. L'azione tossica del V nell'uomo è confinata al tratto respiratorio (Snyder, 1999), bronchiti e broncopolmoniti sono frequenti tra i lavoratori esposti ai composti del V; esso esercita, inoltre, un'azione irritante per la pelle e per gli occhi. L'esposizione ad alte concentrazioni di V può causare disturbi gastrointestinali, tremore, depressione e danni renali.

### 7.36.1 Distribuzione delle concentrazioni del Vanadio (V)

Per la carta puntuale del V (TAV 7.36) si può vedere che tre punti nei pressi della costa, nei Comuni di Castelvoturno e Villa Literno, ed un punto nel Comune di Carinola, mostrano i contenuti maggiori (96 – 144 mg/Kg). Sempre in questo tratto di costa si trovano diversi punti con valori relativamente alti (80 - 96 mg/Kg), così come in prossimità del Roccamonfina. La parte di territorio tra il Monte Massico e il fiume Volturno presentano i valori minori (20 – 42 mg/Kg).

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.36) mostra la maggiore quantità di V lungo le coste del Comune di Castelvoturno con valori elevati (104 – 144 mg/Kg). Le concentrazioni minori (20 – 39 mg/Kg) si trovano soprattutto nell'area di Pozzuoli, Bacoli, Mondragone, Canello ed Arnone, Francolise e Grazzanise.

Nella carta delle distribuzioni baseline (TAV 7.36) è evidenziata l'area costiera del Comune di Castelvoturno, che sottolinea un'areale innalzamento delle concentrazioni in prossimità della parte costiera, e in parte del Comune di Sessa Aurunca. Le concentrazioni anomale sono soprattutto presenti nei Comuni di Castelvoturno e Villa Literno.



## 7.37 Wolframio

Il wolframio, conosciuto anche come tungsteno, è un elemento siderofilo con mobilità da intermedia a bassa. E' associato con Mo, Sn, Nb nei differenziati ignei; in ambiente idrotermale si ritrova in filoni con wolframite associata a cassiterite, calcopirite, arsenopirite, bismutinite, quarzo.

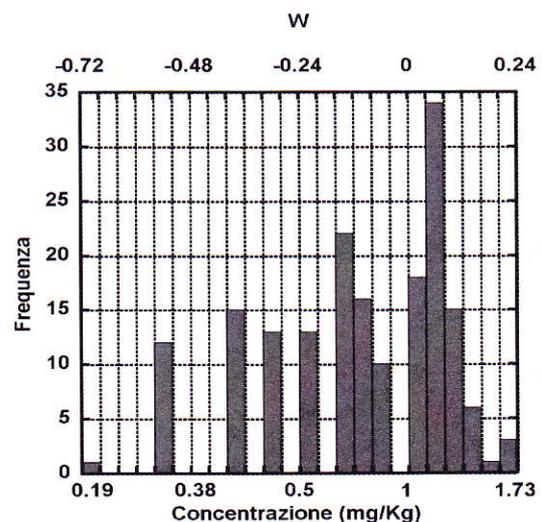
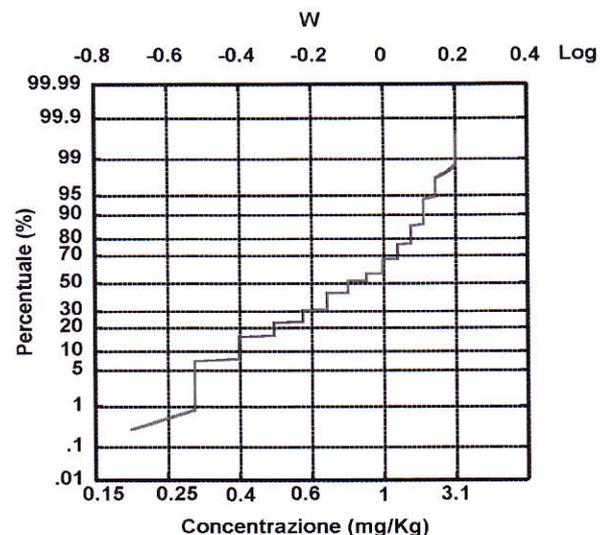
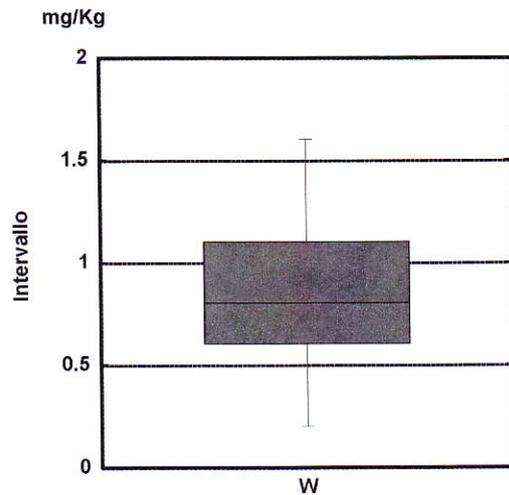
La concentrazione del W nella crosta terrestre aumenta al crescere dell'acidità nelle rocce ignee e all'aumentare della frazione argillosa nelle rocce sedimentarie. Non vi sono molti dati in letteratura circa la concentrazione di W nei suoli; Kabata-Pendias & Pendias (2001) riportano un contenuto medio di W che oscilla tra 0.7 e 2.7 mg/Kg.

E' utilizzato nella fabbricazione di lampadine elettriche, elettrodi e tubi catodici.

Dal punto di vista biologico il W non ha un ruolo significativo.

### 7.37.1 Distribuzione delle concentrazioni di Wolframio (W)

Dalla carta puntuale del W (TAV 7.37) si può osservare che i punti con i contenuti più elevati (1,53 – 1,60 mg/Kg) sono nei Comuni di Giugliano, Francolise e Carinola. I valori medio alti (1,27 – 1,52 mg/Kg) sono localizzati prevalentemente nelle zone non distanti da quelle precedentemente menzionate, il che induce a pensare che le concentrazioni di W siano dovute soprattutto a contenuti naturali dei suoli. I valori più bassi (0,20



– 0,54 sono in gran parte localizzati lungo il fiume Volturno.

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.37) conferma quanto emerso dalle distribuzioni puntuali del Pb. La zona principale con valori elevati (1,323 – 1,557 mg/Kg) é l'area di Giugliano; anche nei comuni di Francolise e Carinola troviamo campioni con tali valori. Le concentrazioni minori (0,204 – 0,581 mg/Kg) si trovano soprattutto lungo il fiume Volturno, ma anche nei pressi di Monte Massico e nella estrema parte sud della costa Flegrea.

Nella carta delle distribuzioni *baseline* (TAV 7.37) sono evidenziate le due aree principali con i valori di tenore di fondo naturale più elevati, ossia la zona Flegrea e l'area del casertano nei pressi del Roccamonfina. Anche la carta delle anomalie (TAV 7.37) sostanzialmente conferma quanto affermato precedentemente, ad eccezione di un netto aumento dei valori anomali anche presso la foce del fiume Volturno e presso Canello ed Arnone.

## 7.38 Zinco

È un elemento calcofilo, con una mobilità moderatamente alta, limitata dalla tendenza all'adsorbimento da parte del  $MnO_2$  e della materia organica insolubile. Si trova in associazione con Cu, Pb, Ag, Sb, As in depositi di metalli base e preziosi. Esso forma utili dispersioni in acque sotterranee, in sedimenti fluviali e lacustri.

Lo zinco si rinviene più arricchito nelle rocce magmatiche basiche rispetto a quelle acide. Nelle rocce sedimentarie la sua distribuzione è controllata dalla abbondanza dei silicati ferro-magnesiaci detritici, dalla magnetite e dai minerali argillosi (Ure & Berrow, 1982). Viene anche interamente adsorbito in ossidi di Fe e comunemente si riscontra una co-variazione con il Fe. Le rocce carbonatiche e le sabbie quarzoso-feldspatiche contengono scarse quantità di Zn rispetto alle grovacche e alle argilliti. Lo zinco mostra affinità con la materia organica e può essere mobilizzato più rapidamente dalla dissoluzione di solfuri e di contaminanti metallici galvanizzati. Il dilavamento dei solfuri in condizioni ossidanti può generare alte concentrazioni di solfati e carbonati dissolti di Zn. Altrimenti, viene rapidamente assorbito da ossidi secondari, minerali argillosi e materia organica in tutte le condizioni, ma maggiormente in condizioni di  $pH < 4,5$ .

Lo zinco è un metallo essenziale, presente come cofattore in più di 200 tipi di metalloproteine e una sua carenza nell'organismo genera un ampio spettro di conseguenze molto gravi per la salute, che variano a seconda dell'età e della presenza o meno di altri metalli nell'organismo (Prasad, 1983). Deficit di Zn infatti, causano un ritardo nella crescita e nella maturazione sessuale; nei neonati invece, dermatiti, suscettibilità alle infezioni e anomalie di tipo neuropsicologico. Effetti tossici dovuti ad ingestione di Zn in eccesso sono piuttosto rari, mentre l'esposizione a fumi generati da industrie contenenti ossidi di Zn, causa la febbre da fumi pesanti.

### 7.38.1 Distribuzione delle concentrazioni dello Zinco (Zn)

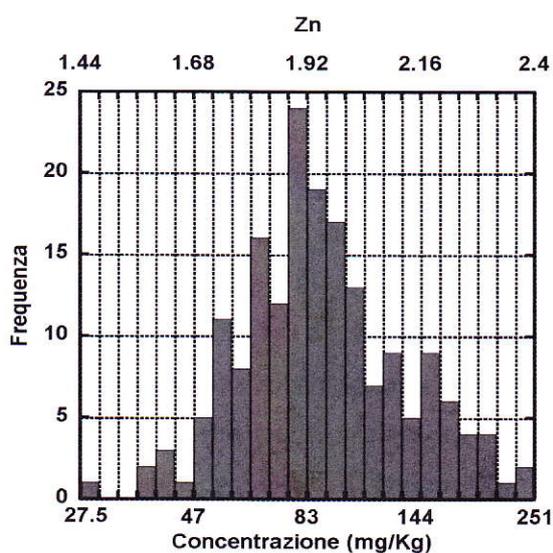
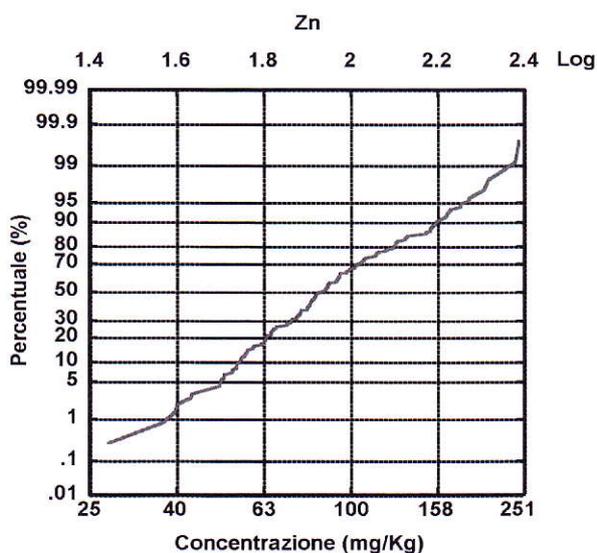
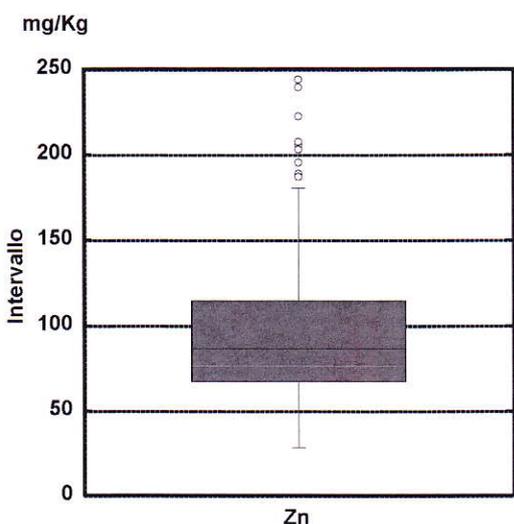
Dalla carta puntuale dello Zn (TAV 7.38) si può osservare che la principale area che mostra i contenuti più elevati per quest'elemento si trova nei Comuni di S. Maria la Fossa, Castelvoturno e Mondragone, la quale presenta campioni con valori elevati (210 – 243 mg/Kg). I valori medio-alti (150 – 210 mg/Kg) sono localizzati prevalentemente nelle zone precedentemente menzionate, ma ci sono punti che rientrano in questo intervallo anche nei Comuni di Francolise, Villa Literno, Casal di

Principe e Cellole. I valori più bassi (27 – 64 mg/Kg) sono soprattutto nei pressi del Roccamonfina e di Monte Massico.

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV 7.38) conferma che la zona principale con valori elevati (224 – 250 mg/Kg) è nei Comuni di S. Maria la Fossa, Mondragone e Castelvoturno. Le concentrazioni minori (27 - 71 mg/Kg) si trovano soprattutto nei comuni di Sessa Aurunca, Giugliano, Pozzuoli e Grazzanise.

Nella carta delle distribuzioni baseline (TAV 7.38) è evidente il netto aumento di valori fra Mondragone e Castelvoturno; i comuni attraversati dal Fiume Volturno sono interessati da un maggiore aumento dei valori baseline. Anche la carta delle anomalie mette in evidenza che i valori più elevati sono nelle aree del Mondragone, Sessa Aurunca, S. Maria la Fossa e Francolise.

Facendo riferimento al Testo Unico 156/2006, il limite residenziale/ricreativo per le concentrazioni di zinco è di 150 mg/Kg. In diverse zone del Litorale Domizio questa soglia è superata, esattamente nei comuni di S. Maria la Fossa, Castelvoturno, Mondragone, Francolise, Villa Literno, Casal di Principe, Giugliano, Quarto e Cellole.



## 7.39 Zolfo

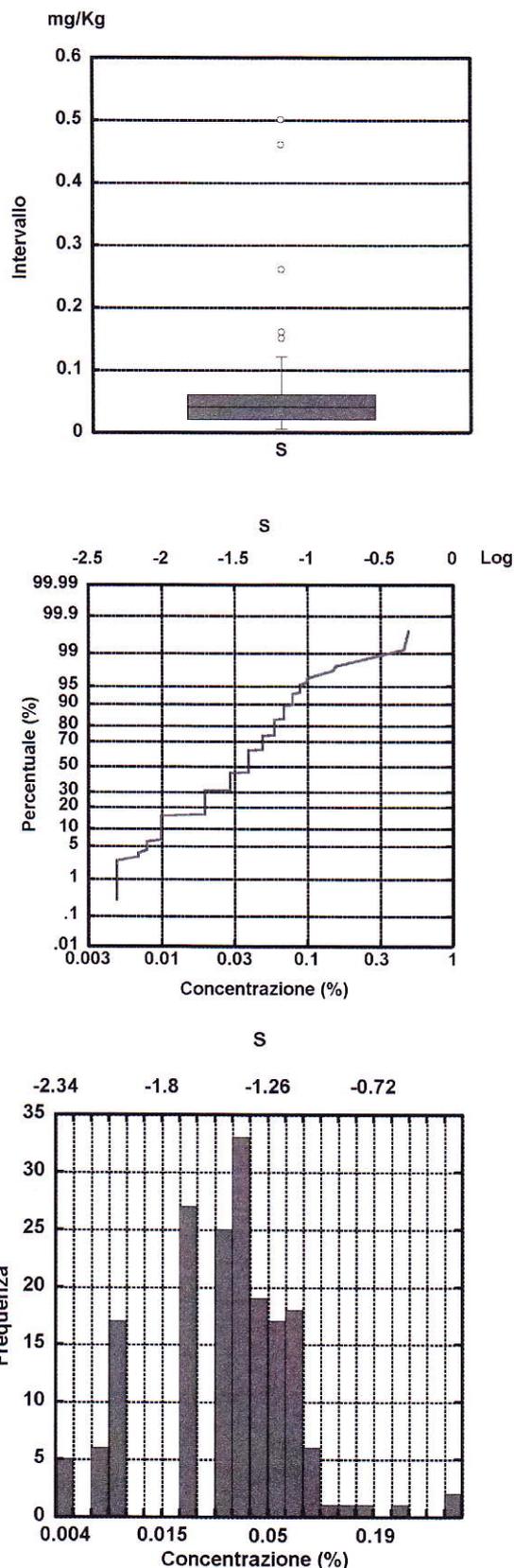
Lo zolfo è un elemento non metallico che in natura si trova in tantissimi minerali (galena, cinabro, pirite, gesso ecc.) e in bassa, ma importante concentrazione, nel carbone e nel petrolio. La sua mobilità come solfato è molto alta. In ambienti sedimentari lo S si ritrova in depositi derivanti da concentrazione chimica di acque di mare. In ambiente vulcanico, se concentrato, è coltivato in aree vulcaniche recenti. Quando si bruciano combustibili contenenti quest'elemento, inevitabilmente, quale prodotto di combustione, si forma  $SO_2$  che è un composto altamente inquinante. In agricoltura è spesso utilizzato in concimi e fertilizzanti.

### 7.39.1 Distribuzione delle concentrazioni dello Zolfo (S)

La carta puntuale dello S (TAV 7.39) mostra

quattro punti del Litorale Domizio Flegreo con concentrazioni relativamente più elevate (0,16 – 0,5 %); questi campioni si trovano in prossimità della costa tirrenica sud tra i Comuni di Giugliano, Monte di Procida, Bacoli. Lungo la parte sud della costa si riscontrano anche diversi valori relativamente medio alti di zolfo (0,09 – 0,15 %). Le concentrazioni minori (0,01 – 0,05 %) sono presenti in gran parte del rimanente territorio orientale dei Campi Flegrei e nei pressi di Monte Massico e del Roccamonfina.

La carta delle distribuzioni interpolate (TAV



7.39) rileva che i valori relativamente elevati (0,21 – 0,5 %) sono circoscritti principalmente ai Comuni di Bacoli e Monte di Procida. Le concentrazioni minori (0.01 – 0.03 %) si trovano in buona parte del territorio rimanente.

La carta delle distribuzioni *baseline* (TAV 7.39) conferma quanto emerge dalla carta puntuale e interpolata, poiché i valori *baseline* più alti sono concentrati nella zona tra Pozzuoli e Monte di Procida; anche per la carta delle anomalie (TAV 7.39) le zone più ricche di S sono l'area puteolana e una piccola zona del Comune di Giugliano vicino alla costa.

## 7b. Factor Scores

Sono di seguito riportati i commenti sulla distribuzione dei *factor scores* delle 5 associazioni fattoriali derivanti dall'analisi multivariata in R-mode (De Vivo et al., 1981) applicata alle concentrazioni elementali dei 179 campioni di suoli superficiali.

### 7b.1 Associazione fattoriale F1: Ga, Al, Ti, Tl, Th, U, Fe, V, Ba.

L'associazione F1, responsabile del 27 % della variabilità totale dei dati, presenta *loadings* di 0,89, 0,88, 0,86, 0,85, 0,84, 0,65, 0,60, 0,59 e 0,55 rispettivamente per Ga, Al, Ti, Tl, Th, U, Fe, V, Ba.

Essa è imputabile esclusivamente a elementi di origine naturale. I *factor scores* più alti, con valori compresi tra 0,9 e 3,8, si riscontrano infatti in corrispondenza delle due zone vulcaniche del Litorale Domnizio Flegreo ovvero i Campi Flegrei e il Roccamonfina. (TAV 7.40)

### 7b.2 Associazione fattoriale F2: Ni, Sc, Co, Fe, Cr, Mn, Se.

L'associazione fattoriale F2, responsabile del 16 % della variabilità totale dei dati presenta *loadings* di 0,82, 0,82, 0,80, 0,69, 0,62, 0,60, 0,51 rispettivamente per Ni, Sc, Co, Fe, Cr, Mn, Se. Essa è controllata principalmente da elementi antropogenici. Infatti la distribuzione più alta di questa associazione F2 (1.36 – 3.03) interessa soprattutto la sponda destra del fiume Volturno e tutta la parte costiera nei Comuni di Castelvoturno e Giugliano. Sempre sulla costa, ma nel Comune di Cellole si trovano altrettanti valori elevati di *factor scores*. Questo indica che non ci sono particolari legami con la natura litologica dei suoli (TAV 7.40).

### 7b.3 Associazione fattoriale F3: Sb, Zn, Pb, Mo, Cu, Cd

L'associazione fattoriale F3, responsabile del 12 % della variabilità totale dei dati presenta *loadings* di 0,85, 0,76, 0,69, 0,64, 0,51, 0,51 rispettivamente per Sb, Zn, Pb, Mo, Cu, Cd. Possiamo affermare che anche questa associazione fattoriale F3 ha probabilmente una componente antropica, legata anche al traffico automobilistico. Le aree con valori maggiori (3.5 – 6.5) cadono tra Castelvoturno e Modragone e nel Comune di Santa Maria la Fossa (TAV 7.41).

### 7b.4 Associazione fattoriale F4: Na, K, B, S, Sr

L'associazione fattoriale F3, responsabile del 10 % della variabilità totale dei dati presenta *loadings* di 0,80, 0,74, 0,70, 0,62, 0,53 rispettivamente per Na, K, B, S, Sr.

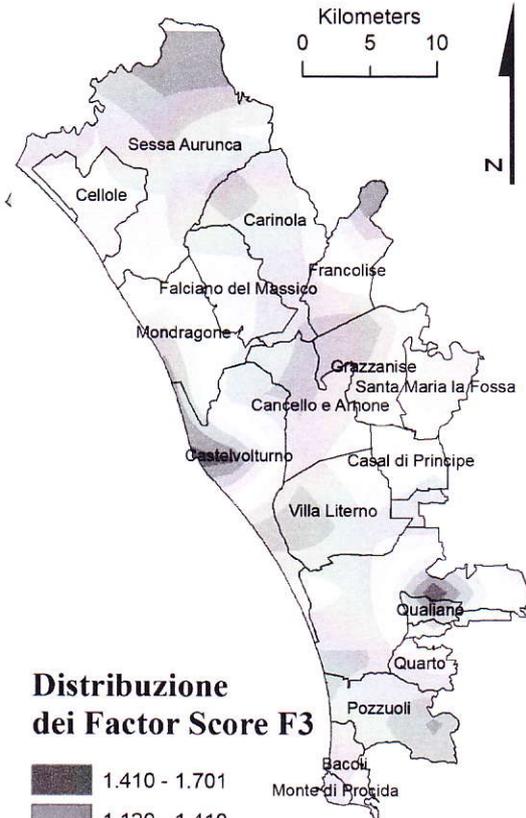
Questa associazione riguarda maggiormente la parte Flegrea dell'area oggetto del nostro studio. Questo porterebbe a collegare tale associazione F3 a cause geogeniche, ma non è da escludere anche un apporto antropico legato per esempio a attività agricole.

I valori di *factor scores* maggiori sono compresi nell'intervallo fra 3,5 – 5,8 e si trovano soprattutto nel Comune di Bacoli e Monte di Procida (TAV 7.41).

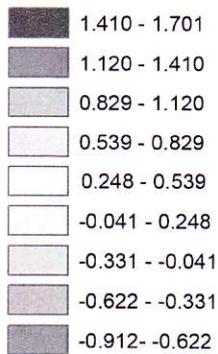
# Analisi Fattoriale

## F3 - F4

F3:Mo-Cu-Pb-Zn-Cd-Sb



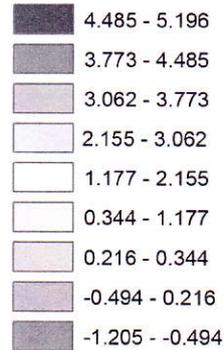
Distribuzione dei Factor Score F3



F4:K-S-Na-B-Sr



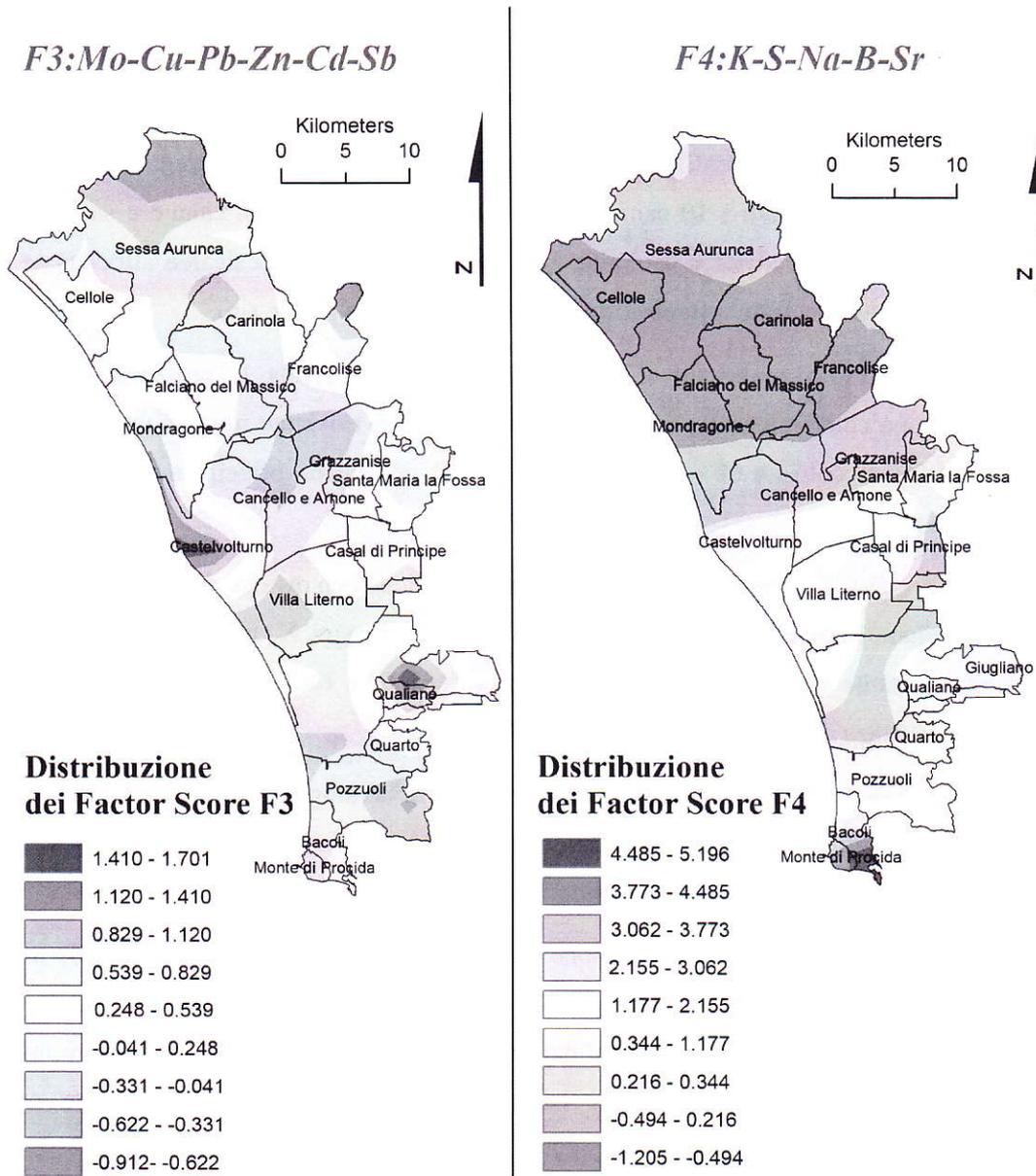
Distribuzione dei Factor Score F4



TAV 7.40

# Analisi Fattoriale

## F3 - F4



TAV 7.41

## 7c. Analisi mineralogica

L'analisi mineralogica del profilo del primo sito campionato (Castel Volturno 1), presenta in tutti i 10 campioni del profilo di 1 metro una sequenza di minerali che comprende quarzo, sanidino, calcite, caolinite e muscovite; nei campioni tra 50 cm e 100 cm di profondità, si aggiungono anche minerali di diopside e albite. Questi minerali sono frequenti nei sedimenti di ambienti fluvio-marini e nei suoli in generale in quanto sono tra i più resistenti agli agenti erosivi (soprattutto per il quarzo).

Per quanto riguarda il secondo profilo di suolo (Cancello ed Arnone 2), il contenuto dei minerali per tale sito è composto, in tutti i 10 campioni, principalmente da quarzo, calcite e sanidino. In misura minore troviamo muscovite e caolinite. La natura delle litologie calcaree attraversate dal fiume Volturno ha avuto una forte influenza sul contenuto minerario di tale sito.

Il terzo profilo di suolo analizzato al XRD (Mondragone 3) rivela la presenza di quarzo, microclino e sanidino come minerali principali; in misura minore troviamo muscovite e dolomite. I campioni del profilo raccolti tra 60 e 100 cm di profondità presentano principalmente minerali di quarzo e sanidino.

Il quarto sito (Pozzuoli 4) presenta caratteristiche mineralogiche ben diverse dai precedenti profili di suoli. Infatti i minerali contenuti nei 10 campioni analizzati ai raggi X, mostrano la presenza di sanidino, albite, enstatite e muscovite. I campioni prelevati tra 60 e 100 cm mostrano oltre a questi elementi, anche presenza di leucite.

Il quinto sito (Castel Volturno 5) rivela caratteristiche mineralogiche simili ai primi tre siti precedentemente descritti. I principali minerali, presenti nel profilo di 1 m di profondità, sono quarzo, calcite e sanidino; come minerali secondari troviamo soprattutto muscovite e caolinite.

Per il sesto sito (Giugliano 6) la composizione mineralogica è evidentemente legata alla natura geologica delle rocce vulcaniche che compongono il substrato della zona flegrea. Infatti i principali minerali che sono contenuti in tutti i campioni del profilo di suolo contengono in maggiore misura sanidino, illite, diopside e muscovite. Nei campioni tra 50 e 100 cm è presente anche montmorillonite.

Il settimo profilo (Giugliano 7) è anch'esso influenzato dalla natura vulcanica delle rocce nella zona flegrea. Nei 10 campioni di questo sito, i principali minerali sono sanidino, illite, leucite, muscovite ed enstatite. Nei campioni raccolti tra 80 e 100 cm, compaiono anche l'ortoclasio e microclino.

Di seguito sono riportati alcuni esempi dei diagrammi che indicano i minerali contenuti nei campioni dei profili di suolo (Fig 7c).

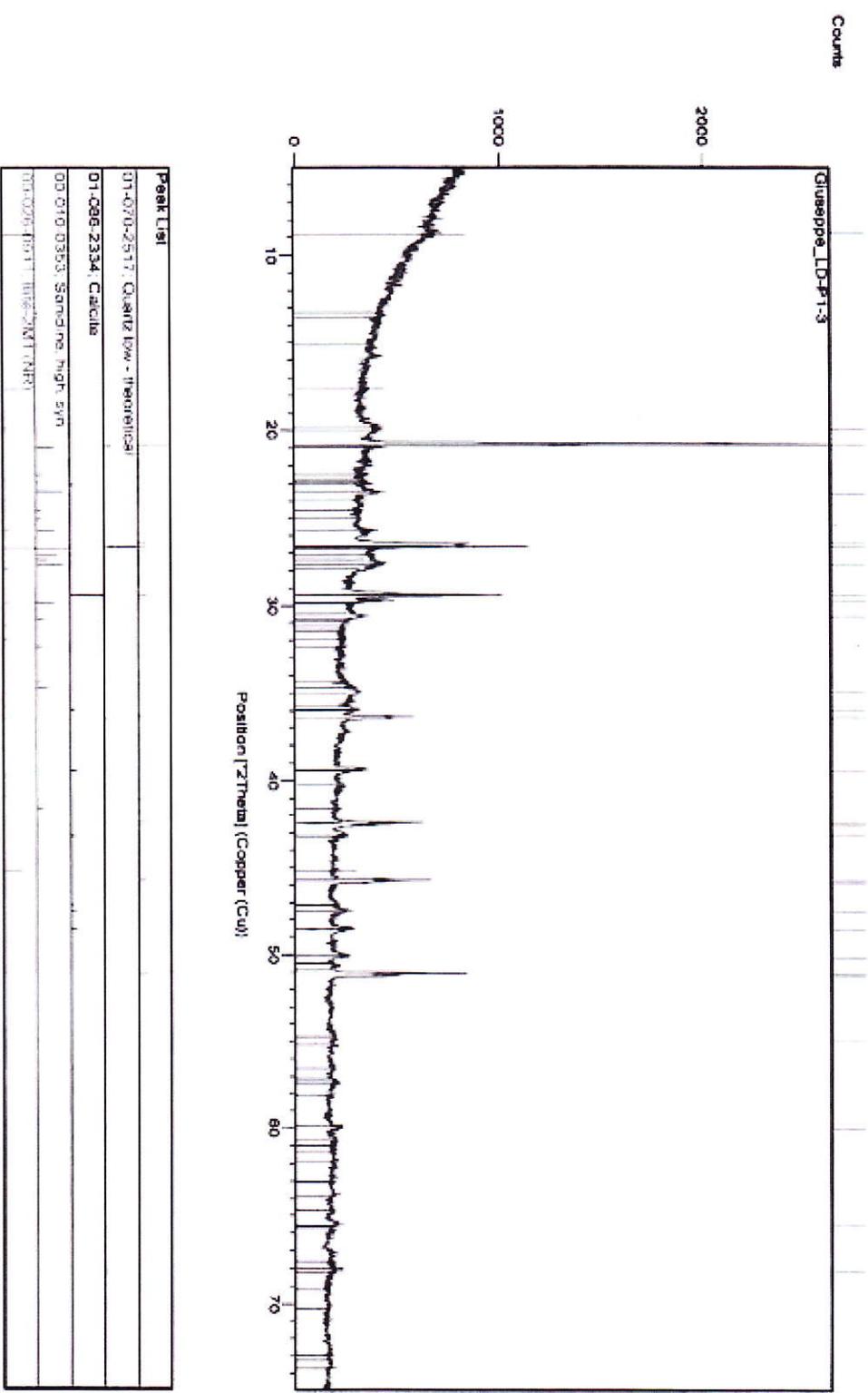


Fig 7c.1 Profilo di suolo all' X-Ray Diffraction

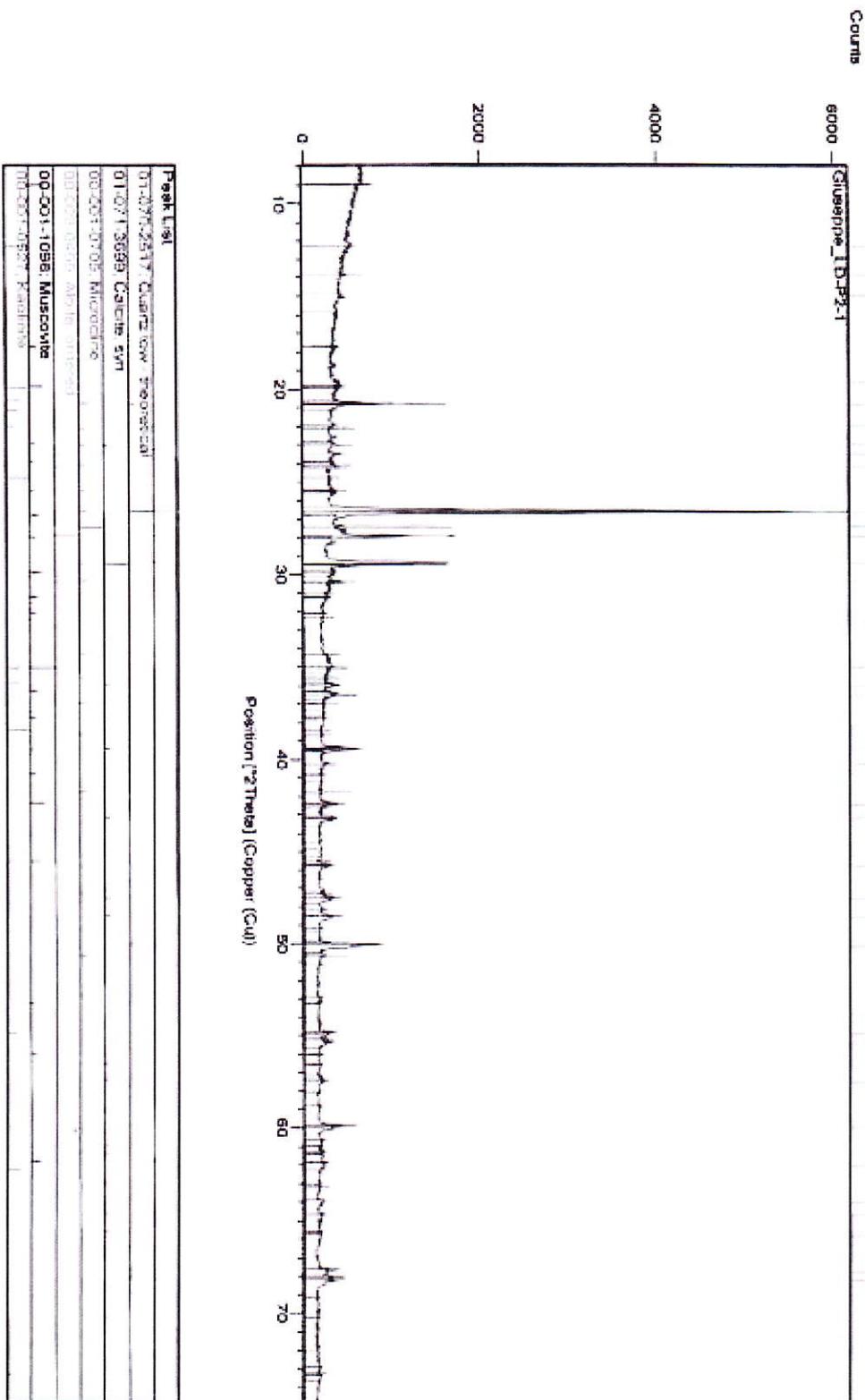


Fig 7c.2 Profilo di suolo all' X-Ray Diffraction

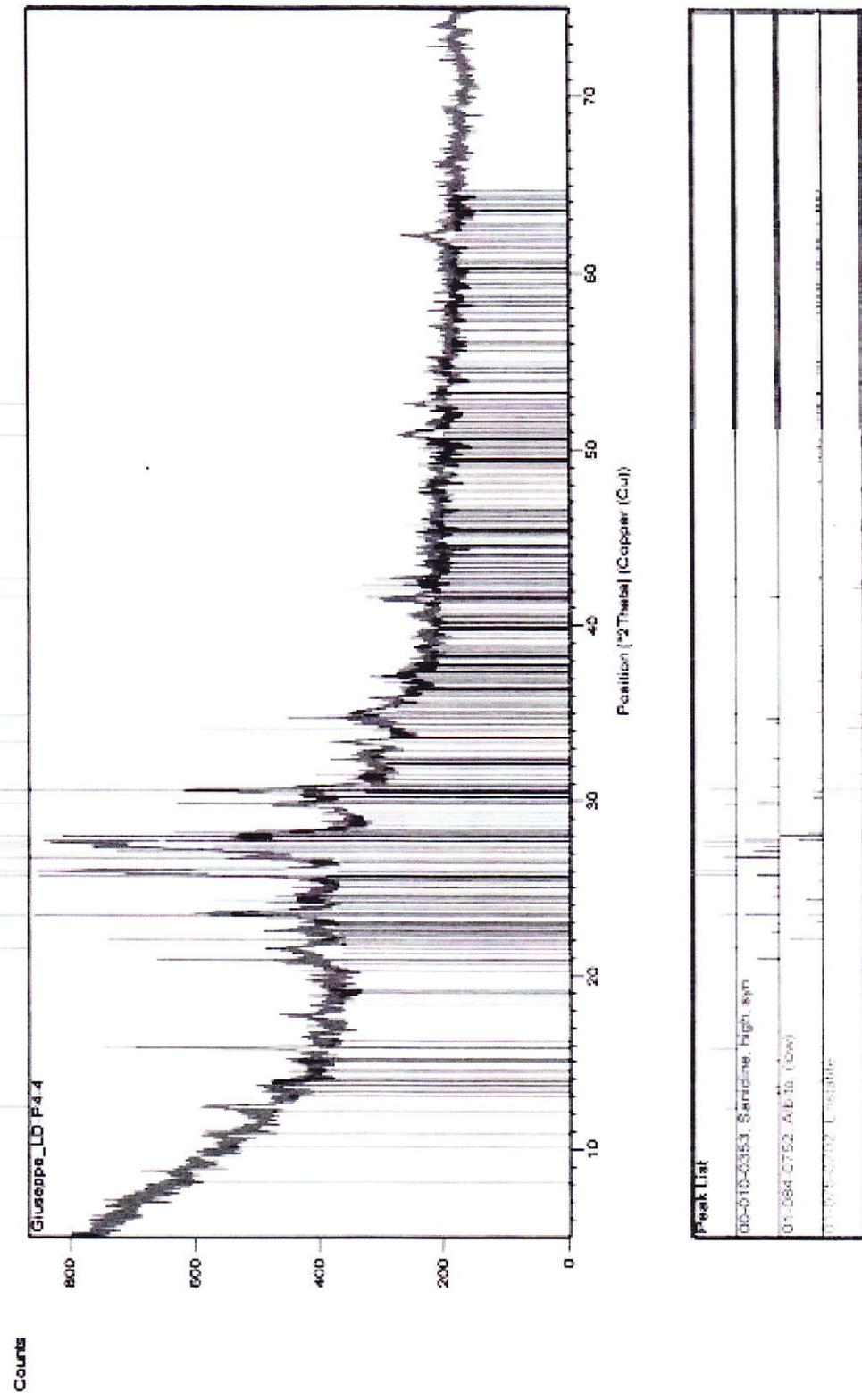


Fig 7c.3 Profilo di suolo all' X-Ray Diffraction

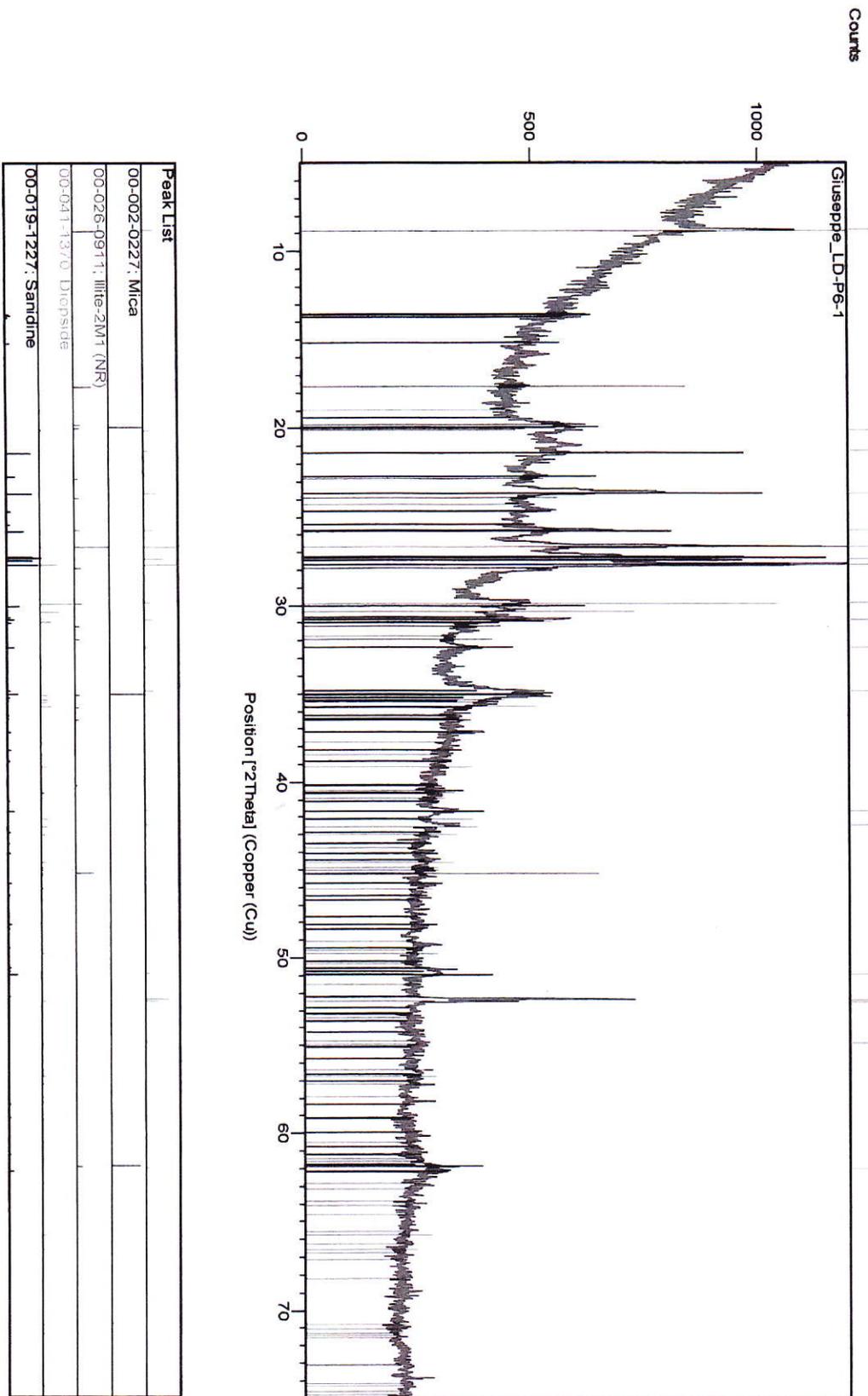
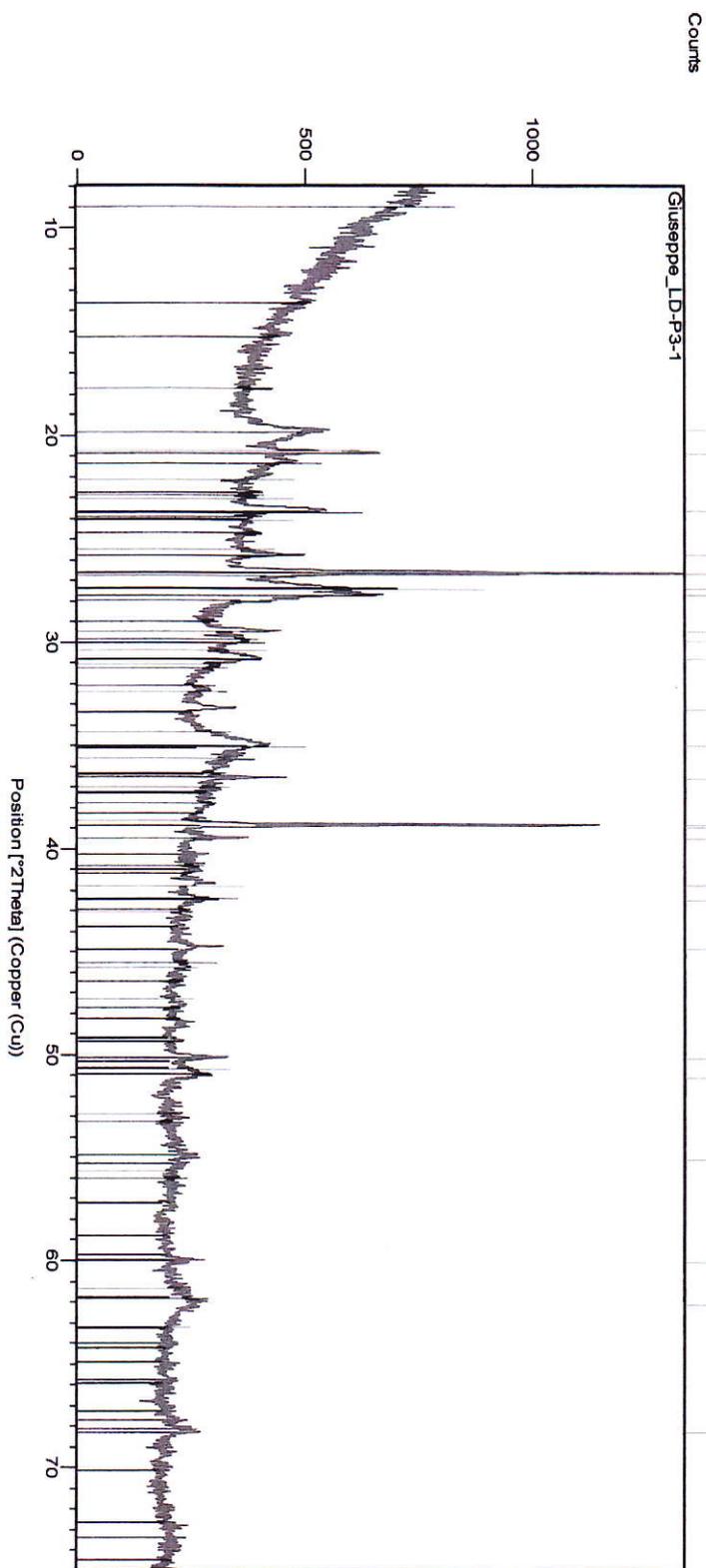
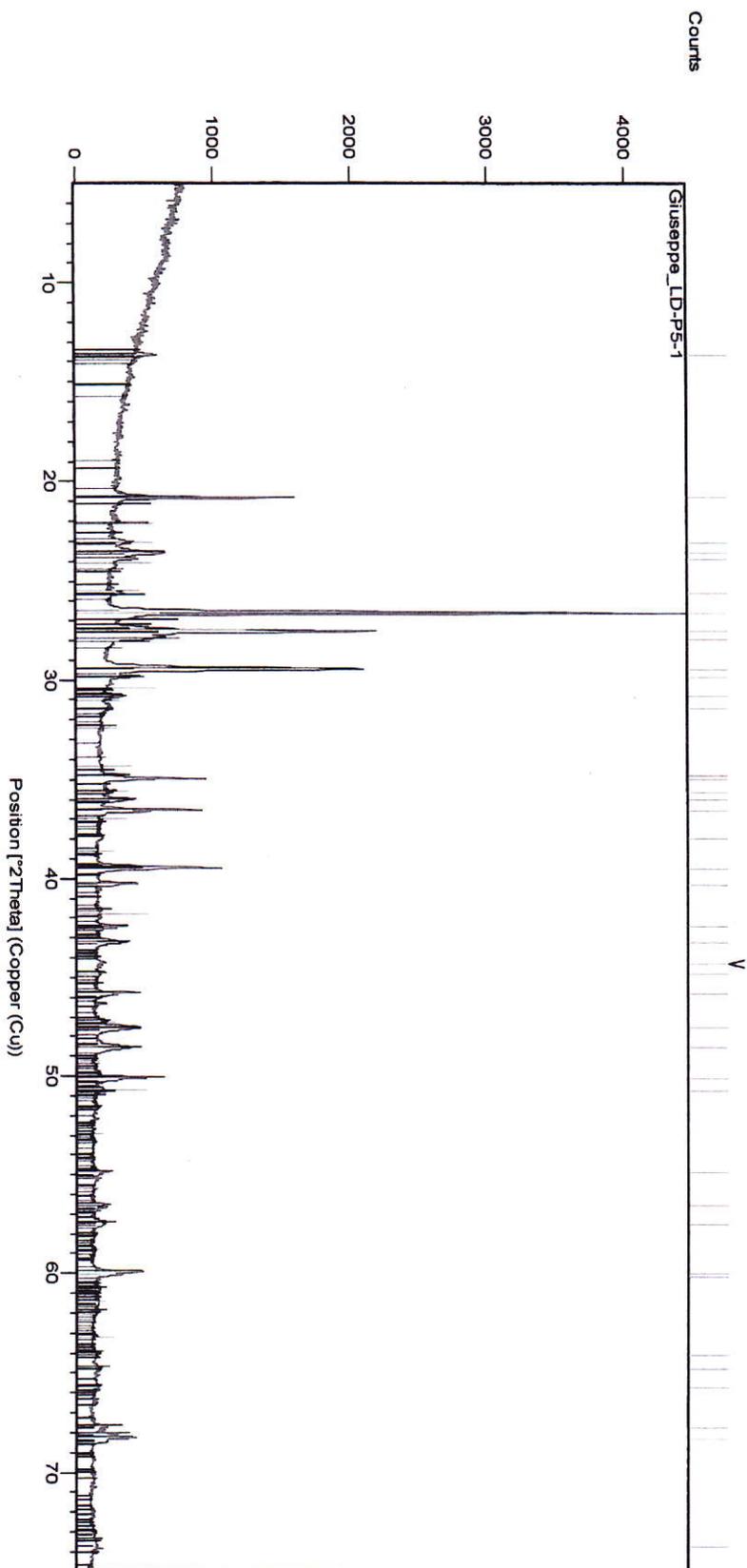


Fig7c.4 Profilo di suolo all' X-Ray Diffraction



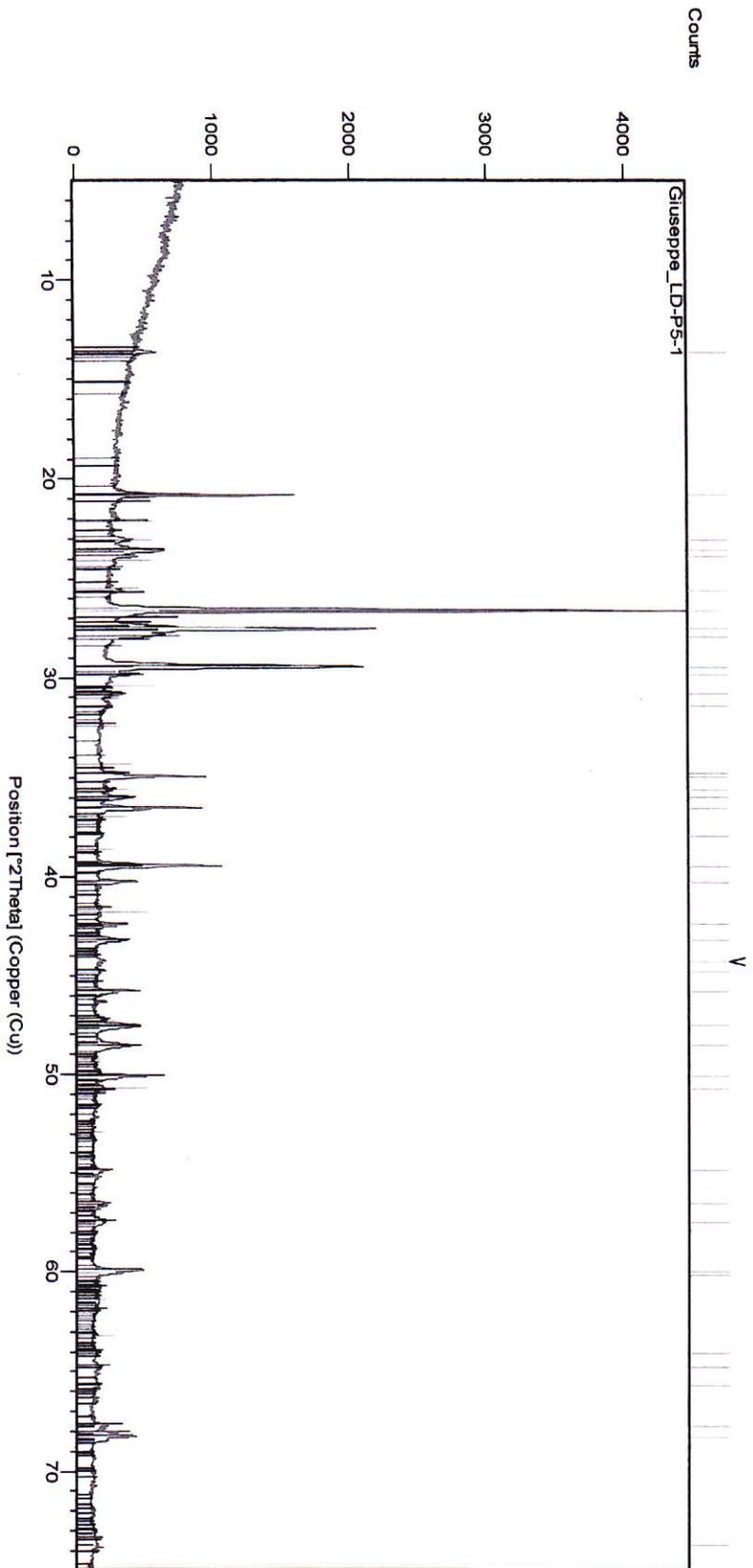
Peak List
01-070-3755, Quartz
00-013-0456, Samidine
00-001-1098, Muscovite
00-001-0705, Microcline
00-034-0517, Dolomite, ferroan

Fig7c.5 Profilo di suolo all' X-Ray Diffraction



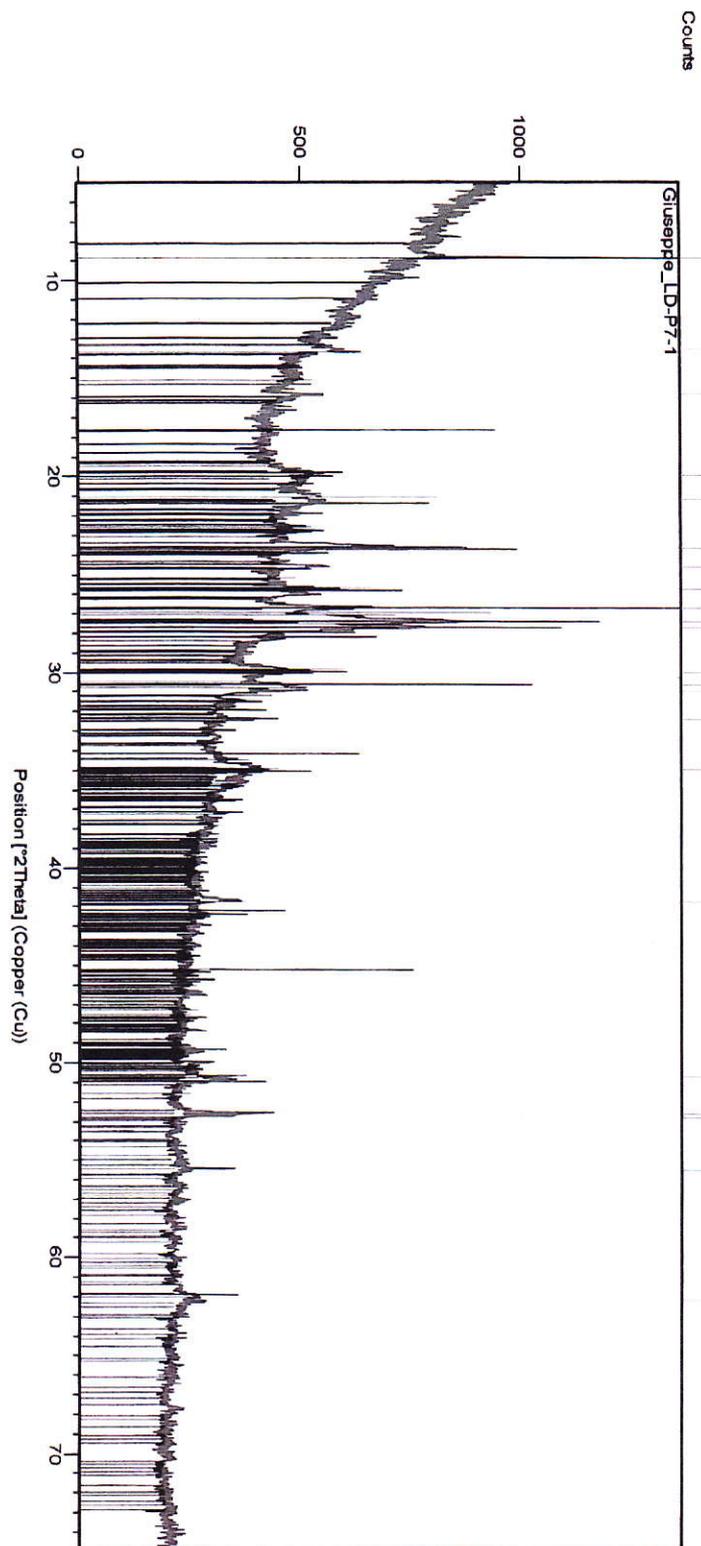
Peak List
01-083-0539: Quartz, sym
01-086-2334: Calcite
01-079-1254
00-001-0705: Microcline
01-077-0981: Sanidine

Fig 7c.6 Profilo di suolo all' X-Ray Diffraction



Peak List
01-083-0539; Quartz, syn
01-086-2334; Calcite
01-079-1254
00-001-0705; Microcline
01-077-0981; Sanidine

Fig 7c.6 Profilo di suolo all' X-Ray Diffraction



Peak List
00-013-0456: Sandline
00-026-0911: Illite-2M1 (NR)
01-072-4573: Biotite 2M1
00-019-0631: Orthoclase
01-077-1990: Enstatite

7c.7 Profilo di suolo all' X-Ray Diffraction

## 7d. Risultati dei dati isotopici

I dati delle composizioni isotopiche dei campioni di suolo ottenuti dall'analisi allo spettrometro di massa, sono stati posti in un diagramma  $Pb^{208}/Pb^{206}$  vs  $Pb^{207}/Pb^{206}$ . Il rapporto  $Pb^{207}/Pb^{206}$  è generalmente più elevato nei campioni Leached (Tarzia et al.,2002), dunque può essere considerato come il rapporto isotopico che rappresenta la parte antropogenica di un campione; maggiore è il rapporto  $Pb^{207}/Pb^{206}$  maggiore sarà l'incidenza delle attività antropiche.

In questo capitolo saranno esposti i risultati ottenuti dall'analisi della composizione isotopica del Pb, riferita ai campioni dei profili di suolo del Litorale Domizio Flegreo e posti in un grafico  $Pb^{208}/Pb^{206}$  vs  $Pb^{207}/Pb^{206}$ .

Per completare la visualizzazione di questi dati, abbiamo aggiunto i dati dei rapporti isotopici del Pb delle rocce del Vesuvio (Cortini et al.,2004), delle rocce dei Campi Flegrei (TGN) (Tarzia et al., 2002), di campioni di suolo proveniente da Bagnoli (Tarzia et al.,2002), di carburanti fossili e delle emissioni gassose in atmosfera di aree industriali (in questo caso abbiamo usato dati provenienti dalla zona industriale della Sicilia meridionale) (Monna et al., 1999) e sulla città di Firenze (Tomassini et al.,2000).

Grazie alla presenza di tali valori isotopici, sarà possibile stabilire la potenziale esistenza dell'impatto antropico sui terreni del Litorale Domizio Flegreo, in quanto i dati riguardanti la composizione isotopica delle rocce e delle principali fonti di inquinamento nell'area, rappresentano gli *end member* a cui fare riferimento.

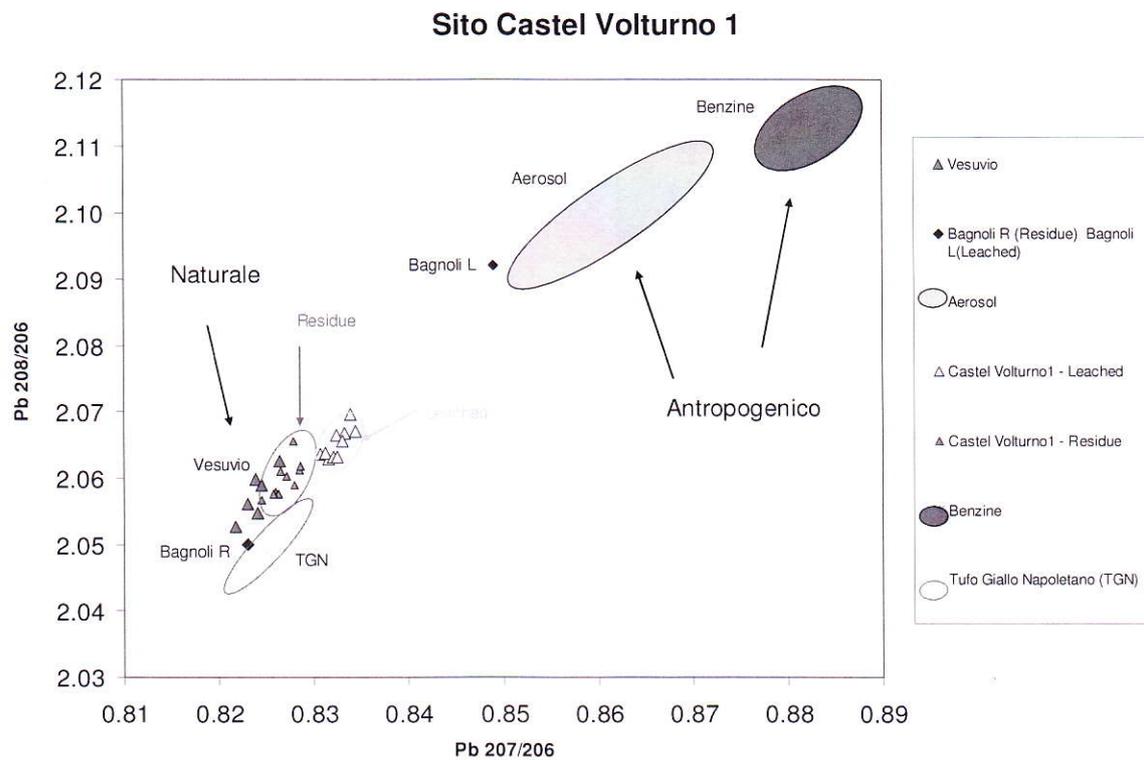


Fig 7d.1 Sito Castel Volturno 1

### 7d.1 Rapporti isotopici Castel Volturno 1

Dalla Fig 7d.1, inerente alla composizione isotopica del Pb del sito Castel Volturno1, si osservano due aree distinte riguardanti i valori Residue e i valori Leached.

La composizione isotopica dei 10 campioni Residue provenienti da questo profilo, è molto vicina a quelle delle rocce vulcaniche campane, il che non sorprende in quanto come già detto, i campioni Residue rispecchiano la componente “naturale” delle concentrazioni del Pb.

Per quanto riguarda i campioni Leached del profilo, è evidente uno spostamento verso le sorgenti antropiche, indice di una influenza da parte di queste sorgenti, tuttavia non appare di notevole impatto osservando la vicinanza alle composizioni isotopiche naturali delle rocce dell’area.

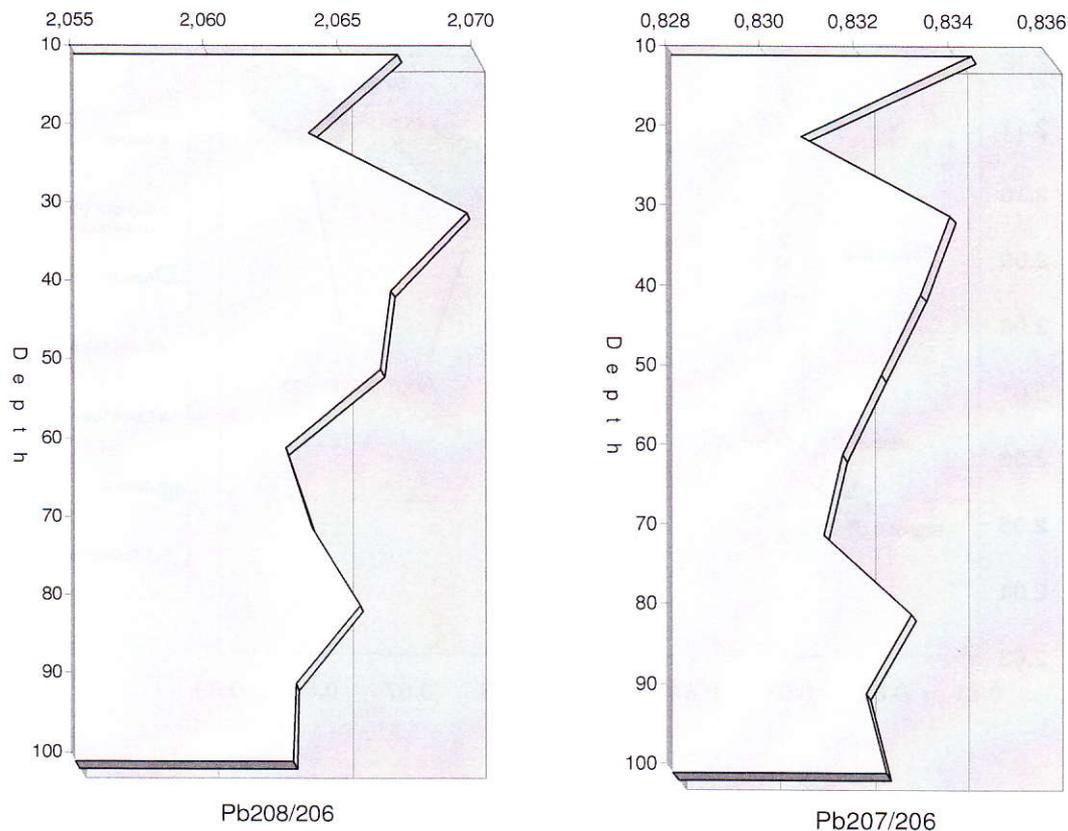


Fig 7d.2 Rapporti isotopici lungo il profilo di suolo Castel Volturmo I

In Fig 7d.2 sono rappresentate le variazioni dei singoli rapporti isotopici  $Pb^{208}/Pb^{206}$  e  $Pb^{207}/Pb^{206}$  registrati per i campioni Leached di questo profilo.

Si può osservare una sostanziale variabilità dei valori isotopici con la profondità, con valori più alti tra 0 – 10 cm, tra 20 e 40 cm e tra 80 e 90 cm; l'oscillazione in profondità di questi valori è comunque contenuta in un intervallo ristretto, come emerge anche dalla Fig. 7d.1.

Le ragioni di queste variabilità potrebbe essere ricercata nella natura sabbiosa di questo sito, potrebbe nel corso del tempo aver causato un rimaneggiamento di questi terreni, causando una composizione isotopica molto variabile lungo il profilo.

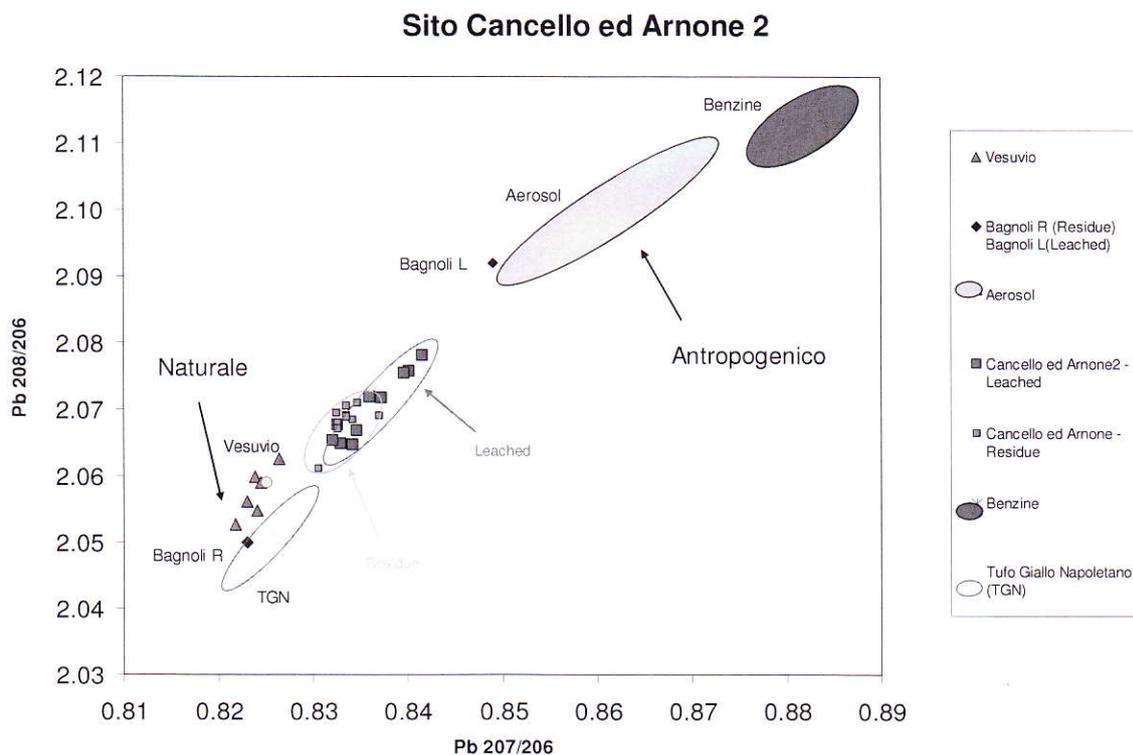


Fig 7d.3 Sito Cannello ed Arnone 2

### 7d.2 Rapporti isotopici Cannello ed Arnone 2

Dalla Fig 7d.3, che riguarda la composizione isotopica del Pb per il sito Cannello ed Arnone 2, si notano alcune differenze rispetto a quella precedente.

In questo grafico, i campioni Residue sono localizzati in una zona differente rispetto alle composizioni isotopiche delle rocce vulcaniche campane. Questo probabilmente è legato alla vicinanza del fiume Volturno a questo sito di campionamento, che ha variato il contenuto litologico depositando sedimenti fluviali provenienti da più parti della Campania, con litologie molto diverse tra loro.

Per quanto riguarda i campioni Leached, è possibile osservare che alcuni campioni del profilo mantengono sostanzialmente la posizione occupata anche dai campioni Residue; eccezion fatta per 4 campioni che mostrano un differente comportamento isotopico, ovvero uno spostamento verso i rapporti isotopici più alti, ad indicare una notevole influenza antropica.

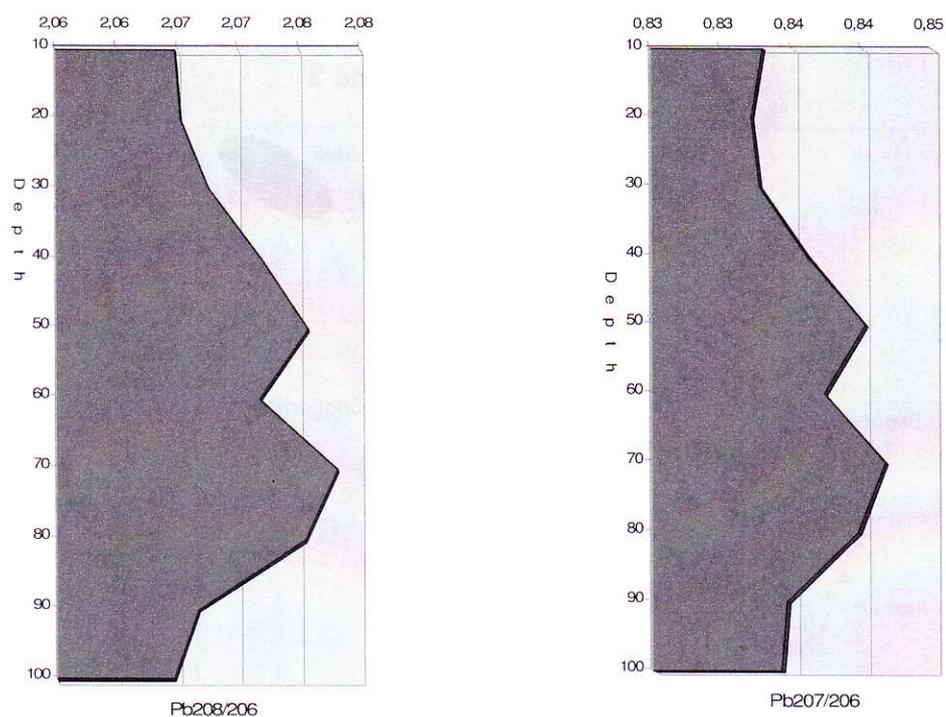


Fig 7d.4 Rapporti isotopici lungo il profilo di suolo Canello ed Arnone 2

In Fig 7d.4 sono rappresentate le variazioni dei singoli rapporti isotopici  $Pb^{208}/Pb^{206}$  e  $Pb^{207}/Pb^{206}$  registrati per i campioni Leached di questo profilo.

È evidente un aumento nella parte centrale del profilo (tra 40 e 80 cm) dei rapporti isotopici, che potrebbero indicare una sorgente di tipo antropica che ha condizionato il contenuto metallico.

Questo potrebbe essere legato a particolari periodi di contaminazione da fonti antropiche, che susseguentemente, considerando la natura litologica (sedimenti fluviali) e la vicinanza del fiume Volturno, sono stati ricoperti da altre coltri di depositi fluviali.

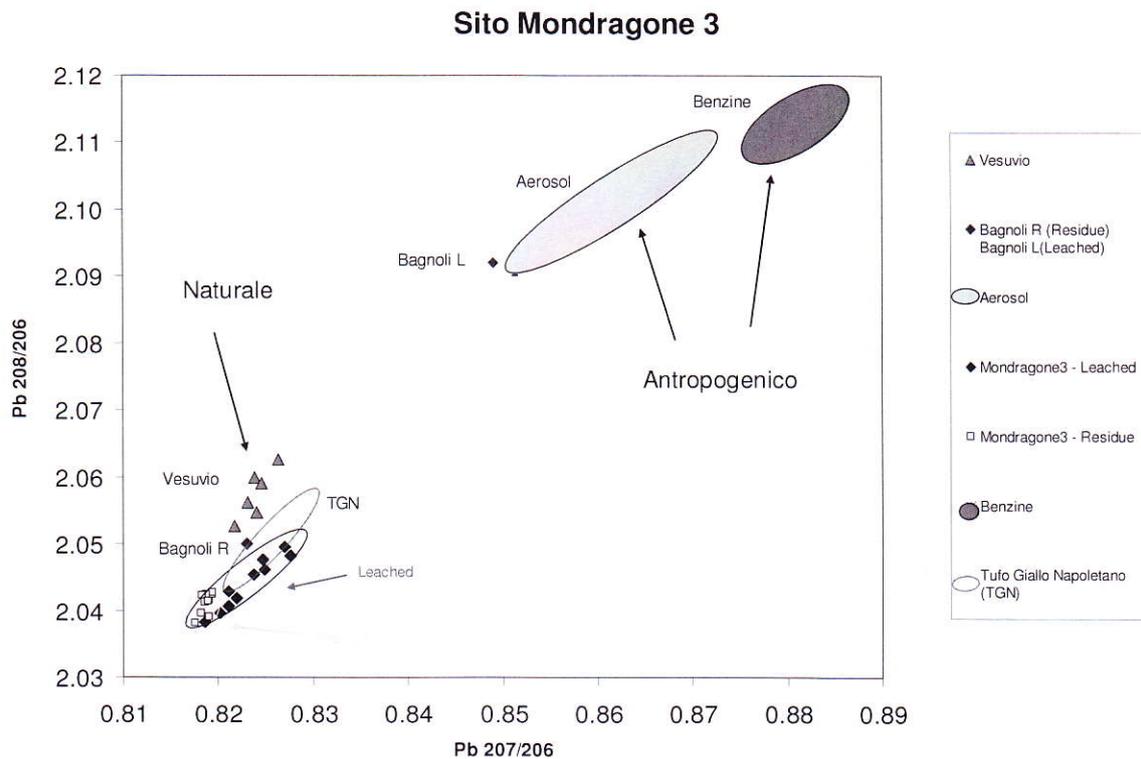


Fig. 7d.5 sito Mondragone 3

### 7d.3 Rapporti isotopici Mondragone 3

Nella fig. 7d.5, i rapporti isotopici  $Pb^{208}/Pb^{206}$  e  $Pb^{207}/Pb^{206}$  indicano che la zona dove ricadono i campioni Residue è pienamente all'interno dell'area in cui rientrano i rapporti isotopici delle rocce campane. Considerando la litologia calcarea (monte Massico) che caratterizza il substrato del sito in questione, probabilmente la posizione dei campioni Residue riportati in grafico rappresentano la posizione dei rapporti isotopici delle rocce calcaree. Per quanto riguarda i campioni Leached, è evidente uno spostamento verso la parte dei rapporti isotopici concernenti le attività antropiche, che indica un certo condizionamento di queste ultime su questi terreni. Tuttavia il "peso" che la componente antropica esercita sui terreni di questo sito appare non pronunciato, anche in virtù delle condizioni sub-rurali dell'area campionata.

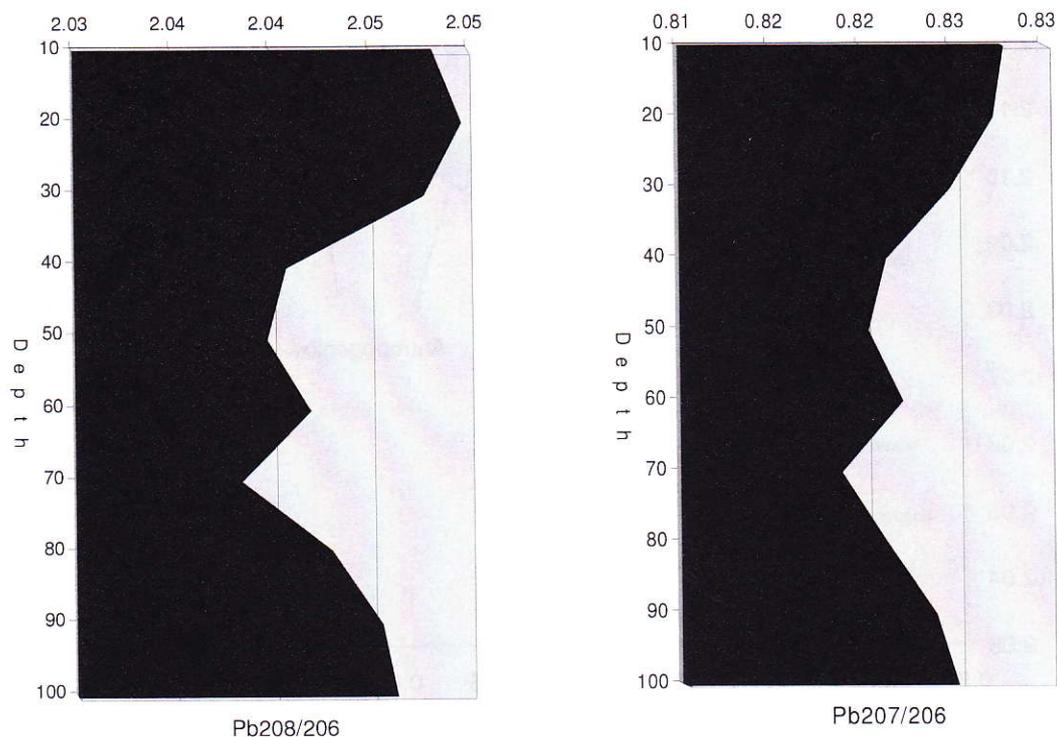


Fig 7d.6 Rapporti isotopici lungo il profilo di suolo Mondragone 3

In Fig 7d.6 è rappresentato l'andamento dei rapporti isotopici dei campioni Leached lungo il profilo di 1 m. Si può osservare che i rapporti isotopici del Pb sono più alti nella parte del profilo tra 0 e 30 cm; nella parte centrale tra 30 e 80 cm, troviamo valori molto vicini e più bassi che in superficie. Nella parte compresa tra 80 e 100 cm i valori di  $Pb^{208}/Pb^{206}$  e  $Pb^{207}/Pb^{206}$  hanno di nuovo un aumento.

Seppur variabili lungo il profilo di suolo, i 10 campioni Leached del sito Mondragone 3 appaiono oscillanti in un intervallo molto stretto e quindi si può concludere che non ci sono rilevanti cambiamenti nella loro composizione isotopica del Pb.

### Sito Pozzuoli 4

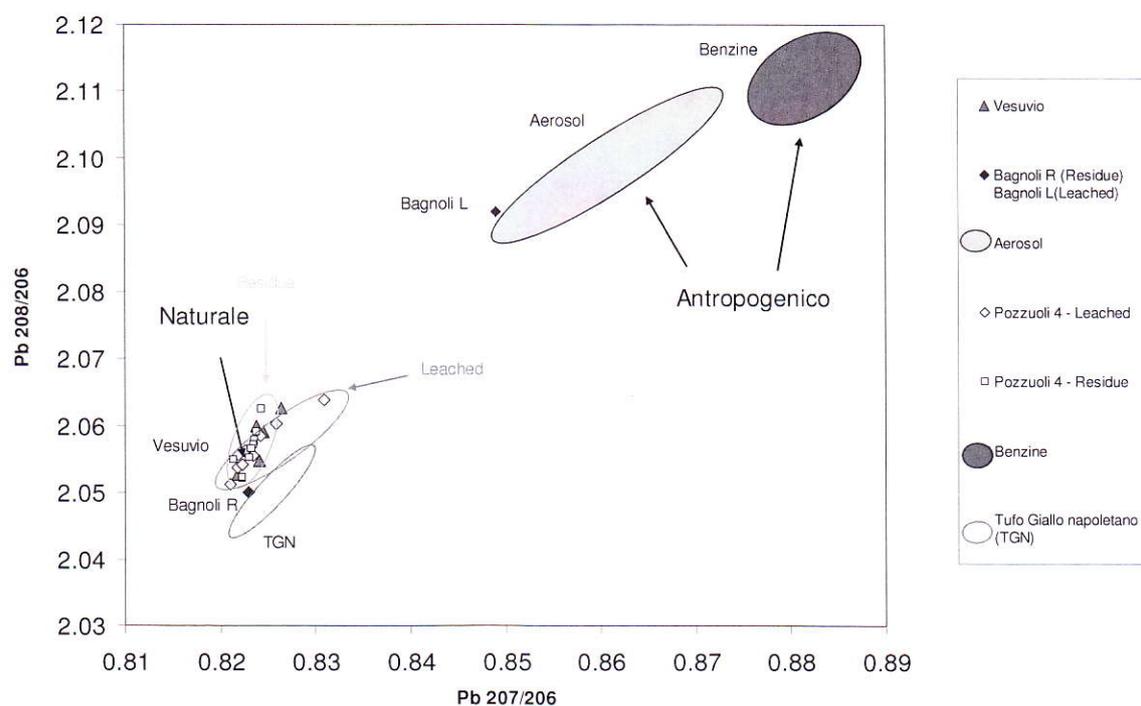


Fig. 7d.7 sito Pozzuoli 4

#### 7d.4 Rapporti isotopici Pozzuoli 4

Dalla fig 7d.7 si osserva che, nel sito Pozzuoli 4, i campioni Residue sono all'interno dei range di valori isotopici del Pb delle rocce vulcaniche campane, come facilmente prevedibile.

Per quanto riguarda i campioni Leached, troviamo che la maggior parte dei valori isotopici si concentra anch'essa nell'intervallo occupato dalle rocce vulcaniche campane.

Il punto che mostra maggiori valori dei rapporti isotopici, risulta essere il campione superficiale (tra 0 e 10 cm).

Anche in questo caso, le differenze tra i valori isotopici Leached non sembrano mostrare grandi differenze rispetto alla composizione isotopica del Pb delle rocce, che indica un impatto maggiore da parte della componente naturale rispetto alla componente antropica.

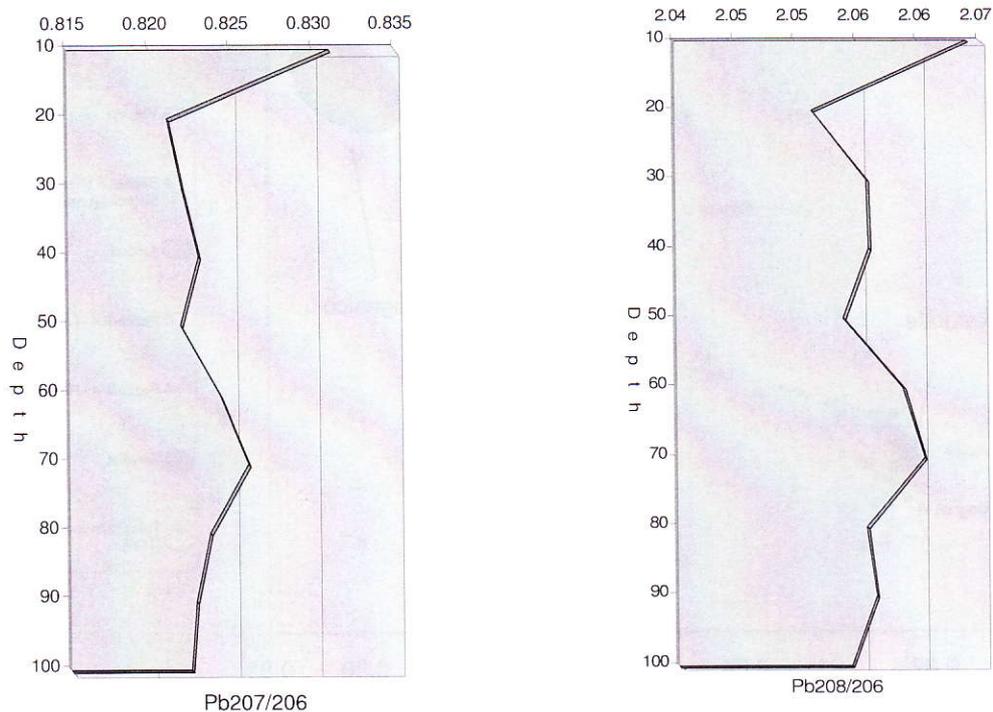


Fig 7d.8 Rapporti isotopici lungo il profilo di suolo Pozzuoli 4

In Fig 7d.8 è rappresentato l'andamento dei rapporti isotopici dei campioni Leached lungo il profilo di 1 m. Si può osservare che i rapporti isotopici del Pb sono più alti nella parte del profilo superficiale (0-10 cm); nella parte centrale tra 20 e 50 cm, si nota un netto calo di valori isotopici. Nella parte compresa tra 60 e 80 cm i valori di  $Pb^{208}/Pb^{206}$  e  $Pb^{207}/Pb^{206}$  hanno di nuovo un aumento seppur non rilevante.

Seppur variabili lungo il profilo di suolo, i 10 campioni Leached del sito Pozzuoli4 appaiono sicuramente molto legati ai valori naturali, eccezion fatta per la superficie che risente maggiormente di contaminazioni antropiche.

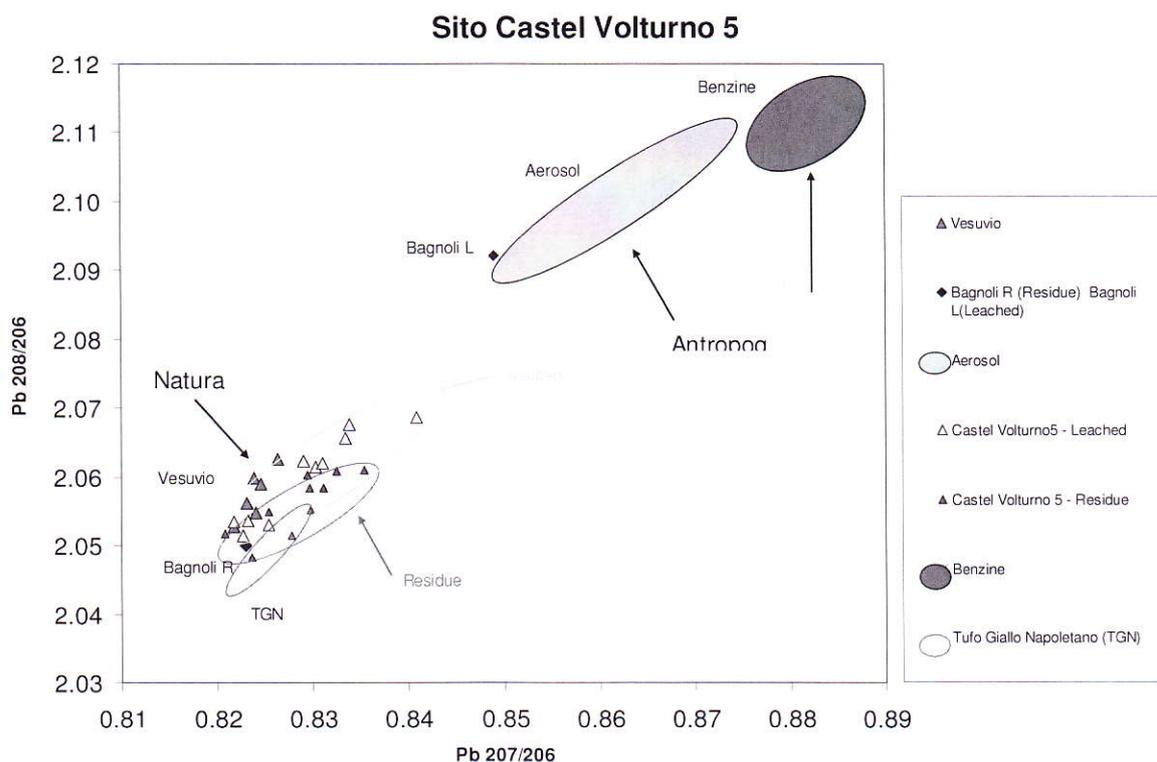


Fig 7d.9 Rapporti isotopici lungo il profilo di suolo Castel Volturno 5

### 7d.5 Rapporti isotopici Castel Volturno 5

Il sito di Castel Volturno 5, mostra i rapporti isotopici  $Pb^{208}/Pb^{206}$  e  $Pb^{207}/Pb^{206}$  dei campioni Residue nella parte occupata dalle rocce vulcaniche campane.

I campioni Leached sono anch'essi in buona parte all'interno della parte in cui ricadono i la composizione isotopica delle rocce campane. Pochi campioni, soprattutto superficiali, indicano una influenza, seppur minima, delle sorgenti derivanti da attività antropica.

La Fig. 7d.9 mostra comunque la vicinanza dei valori isotopici dei campioni Residue e Leached, che indicano una differenza poco pronunciata tra i due tipi di campione, e quindi un sostanziale controllo della componente geogenica.

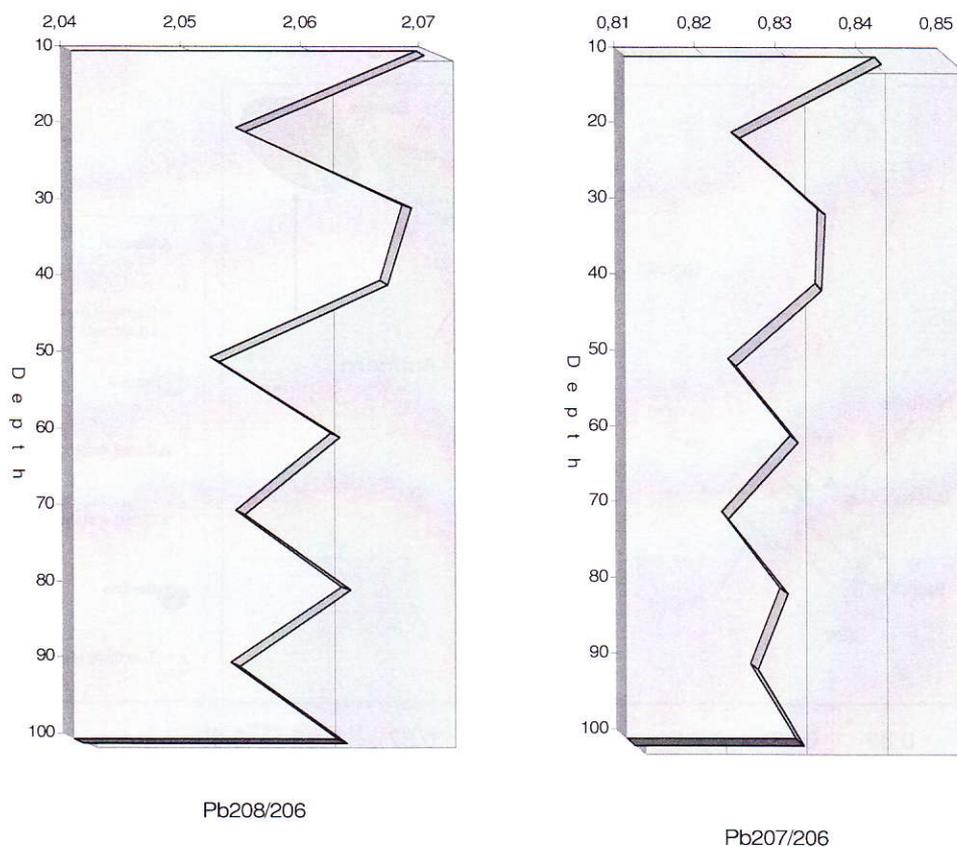


Fig 7d.10 Rapporti isotopici lungo il profilo di suolo Castel Volturno 5

La Fig 7d.10 mostra come lungo il profilo di 1 m del sito Castel Volturno 5, sia molto variabile e oscillante per quanto riguarda i rapporti isotopici dei campioni Leached.

I maggiori valori sono registrati nell'intervallo tra la superficie e 10 cm. I valori minori sono soprattutto riscontrati fra 40 e 50 cm, fra 60 e 70 cm, e fra 80 e 90 cm.

La causa di questa variabilità lungo il profilo potrebbe essere dovuta alla litologia sabbiosa di questo terreno, come già osservato per il sito Castel Volturno1, la quale potrebbe essere soggetta a rimaneggiamento e rideposizione degli strati sabbiosi.

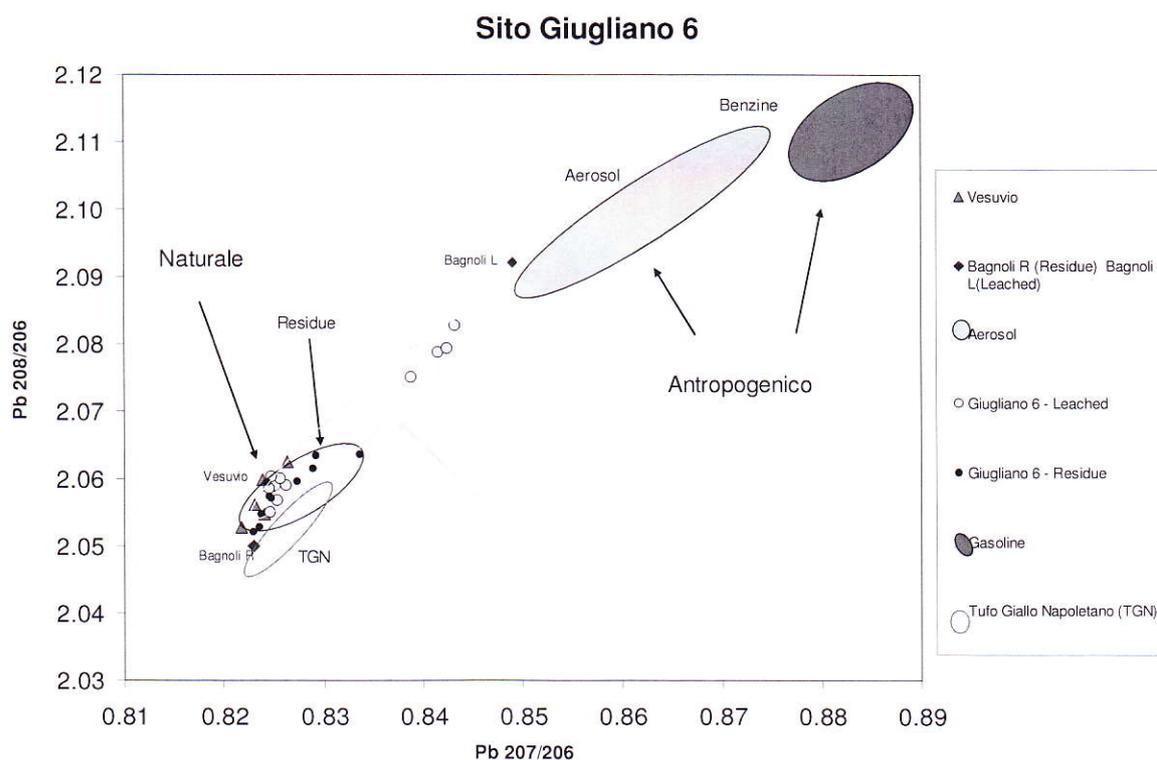


Fig 7d.11 Rapporti isotopici lungo il profilo di suolo Giugliano 6

### 7d.6 Rapporti isotopici Giugliano 6

Dalla Fig 7d.11 riguardante il sito Giugliano 6, è evidente la presenza di 4 campioni Leached che hanno composizioni isotopiche molto vicine alla componente antropica rappresentata dai valori isotopici di aerosol misurati nella zona di porto Empedocle (Sicilia) e di Firenze e dalle benzine utilizzate in Italia (Shell, IP).

Questo sito presenta valori isotopici sicuramente riconducibili ad attività antropiche che ne influenzano la natura e la composizione.

Infatti è netta la differenza tra composizioni isotopiche del Pb registrate dai valori dei campioni Residue e parte dei campioni Leached che fanno registrare rapporti isotopici nel range delle rocce vulcaniche, e i 4 campioni Leached che invece si trovano molto vicini alle sorgenti antropogeniche. Inoltre, è da rilevare la vicinanza con i campioni Leached di suolo raccolto nell'area industriale di Bagnoli (Tarzia et al., 2002), che indica ancor di più il notevole impatto antropogenico sui suoli del profilo di Giugliano 6.

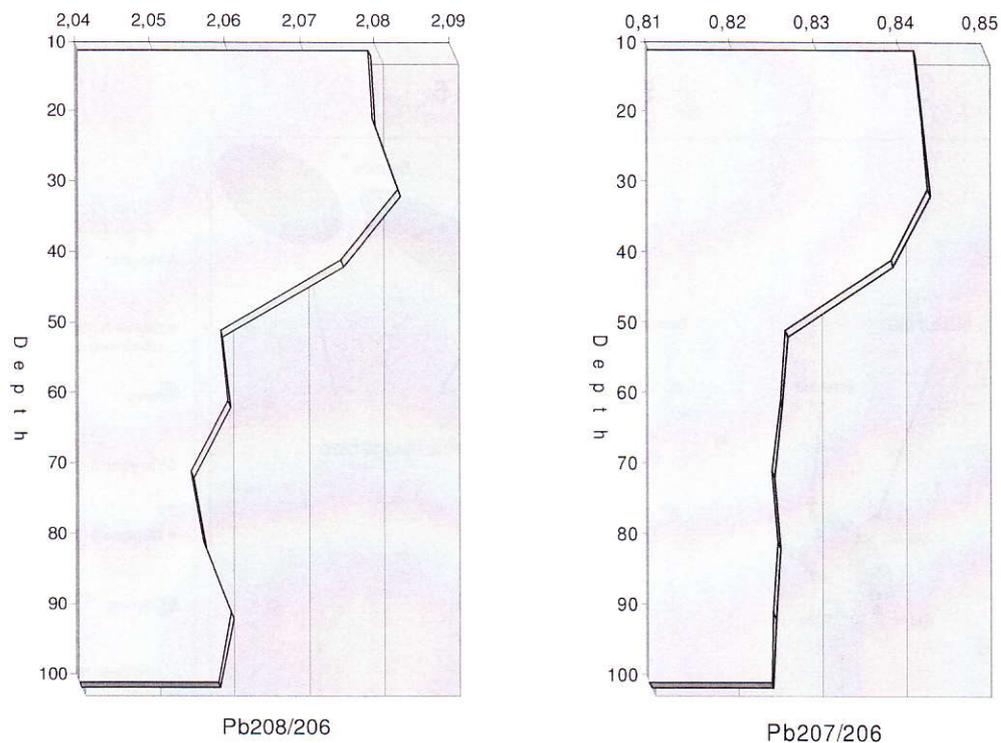


Fig 7d.12 Rapporti isotopici lungo il profilo di suolo Giugliano 6

Dalla Figura 7d.12 si osserva che il profilo di suolo di Giugliano 6 mostra una netta separazione tra la porzione di suolo più superficiale e la parte più profonda.

I valori dei rapporti isotopici più elevati si registrano tra l'intervallo 0 e 40 cm, e come precedentemente detto, si possono considerare questi valori come indicatori di una forte influenza antropica su questi terreni.

Ben distinta è invece la parte del profilo compresa fra 40 e 100 cm, che fa registrare valori isotopici compatibili con i rapporti isotopici delle rocce che compongono il substrato dell'area.

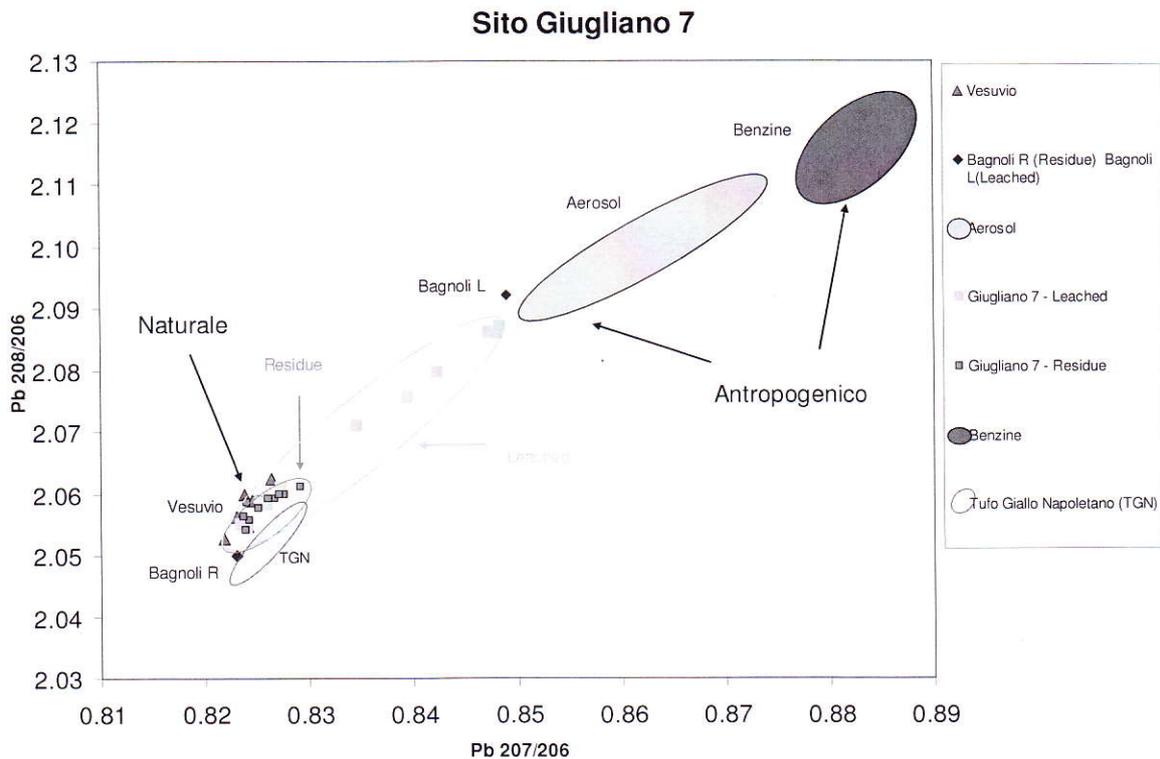


Fig 7d.13 Rapporti isotopici lungo il profilo di suolo Giugliano 7

### 7d.7 Rapporti isotopici Giugliano 7

Dalla Fig 7d.13 riguardante il sito Giugliano7, è evidente come anche in questo caso, ancor di più rispetto al sito Giugliano 6, ci siano diversi campioni Leached che hanno composizioni isotopiche molto vicine alle sorgenti antropiche .

Anche per questo sito si possono ricondurre i valori isotopici registrati ad attività umane, prova dell'influenza antropica su questi terreni. In questo caso, i campioni Leached raccolti nei primi 30 cm hanno valori molto vicini sia ai rapporti isotopici delle sorgenti antropiche, sia ai suoli dell'area industriale di Bagnoli; inoltre anche nella parte centrale del profilo (fra 30 e 70 cm) si registrano valori vicini alla componente antropica.

Ben diversi i valori registrati nella parte profonda del profilo (tra 70 e 100 cm), poiché ritroviamo i valori isotopici in linea con il trend delle rocce campane, così come per tutti i campioni Residue di questo sito.

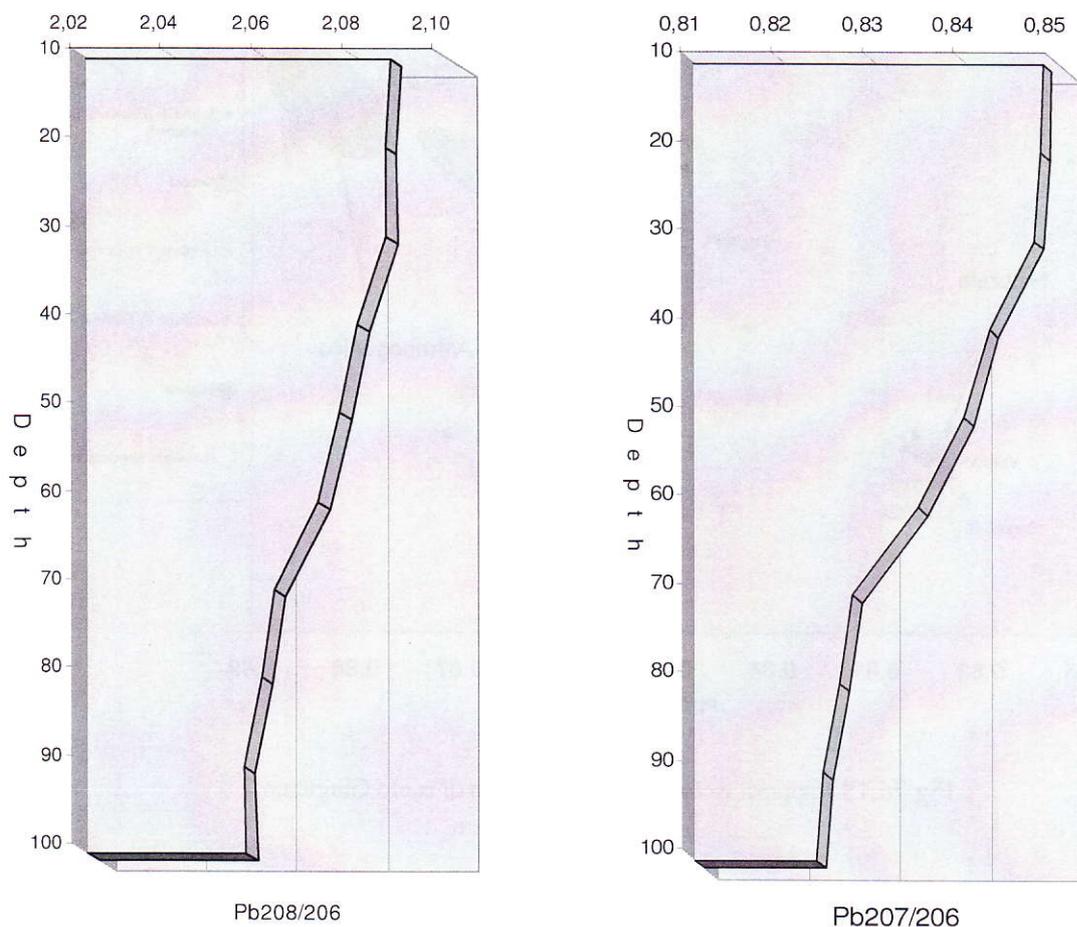


Fig 7d.14 Rapporti isotopici lungo il profilo di suolo Giugliano 7

La Figura 7d.14, mostra le variazioni dei rapporti isotopici  $Pb^{208}/Pb^{206}$  e  $Pb^{207}/Pb^{206}$  del profilo Giugliano 7.

I valori più elevati riguardano la parte più alta del profilo, coinvolgendo i primi 50 cm dalla superficie di suolo. Scendendo lungo il profilo negli intervalli intermedi, si osserva una transizione con valori più bassi (tra 50 e 70 cm).

Infine la parte bassa con valori nettamente più bassi e, come detto, compatibili con i rapporti isotopici delle rocce campane.

### 7d.8 Diagrammi Metalli – $Pb^{207}/Pb^{206}$

Oltre ai grafici dei rapporti isotopici, utilizzando le analisi delle concentrazioni di metalli, effettuate nei Laboratori ACTA INC. (California, USA), sui campioni selezionati per lo studio isotopico, abbiamo messo in relazione le concentrazioni metalliche di tutti i campioni raccolti tra 0 e 10 cm dei 7 siti e, in particolare, per i siti Castelvolturmo 1 e Giugliano 7 sono stati presi in considerazione tutte le concentrazioni dei metalli di tutti i campioni del profilo. Tale scelta è stata fatta al fine di osservare il comportamento lungo il profilo di 1 m, in questi due siti molto differenti tra di loro, in modo da comparare in maniera più completa le eventuali differenze. In aggiunta, le correlazioni tra le concentrazioni dei metalli e i rapporti isotopici  $Pb^{207}/Pb^{206}$ , possono fornirci un valido aiuto per una migliore interpretazione dei dati. Infatti il rapporto  $Pb^{207}/Pb^{206}$ , essendo legato potenzialmente alle attività antropiche presenti sul territorio, può essere considerato come tracciante di sorgenti non naturali, come è stato fatto nello studio dei suoli dell'area napoletana (Cicchella et al., 2008).

Dalle Fig 7d.15 a-b-c-d si osserva che per Pb e Cu l'aumento lineare delle concentrazioni segue l'aumento del rapporto isotopico  $Pb^{207}/Pb^{206}$ , il che induce a concludere che l'incidenza delle sorgenti contaminanti di tipo antropogenico è molto forte. Se si osservano i diagrammi riguardanti soprattutto Pb, As, Zn e Cu, si nota che, soprattutto per i campioni superficiali, riguardanti l'area di Giugliano, le concentrazioni aumentano linearmente all'aumentare del rapporto isotopico  $Pb^{207}/Pb^{206}$ .

Un altro aspetto interessante è il diverso comportamento dei due profili di Castel Volturmo 1 e Giugliano 7.

Il primo vede tutti i campioni raccolti, alle varie profondità, avere tutti la stessa composizione isotopica e un intervallo di concentrazioni metalliche essenzialmente ristretto. Questo fa pensare ad una sostanziale assenza di contaminazione antropica lungo tutto il profilo, e un controllo di tipo geogenico sul contenuto chimico dei suoli in quest'area.

Per quanto riguarda Giugliano 7 è evidente invece che la parte superficiale del profilo presenta un aumento delle concentrazioni e del rapporto isotopico  $Pb^{207}/Pb^{206}$ , mentre ben diverso è il comportamento degli intervalli più profondi che, come visibile nel diagramma Pb vs  $Pb^{207}/Pb^{206}$  (Fig 7d.15a), mantiene una composizione molto vicina alle rocce dell'area campana.

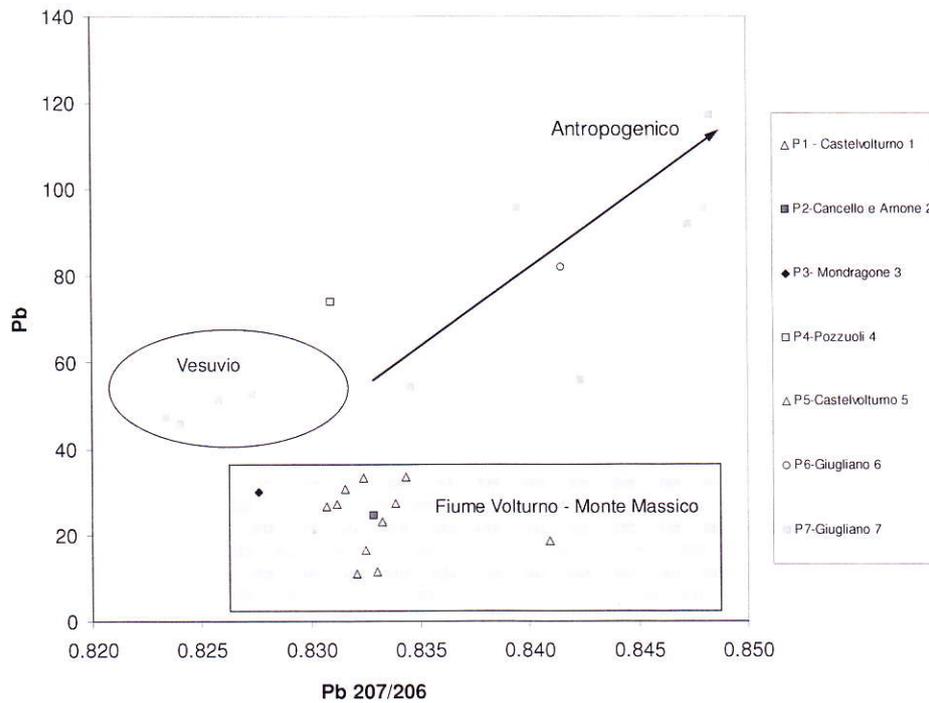


Fig 7d.15a Pb vs  $Pb^{207}/Pb^{206}$

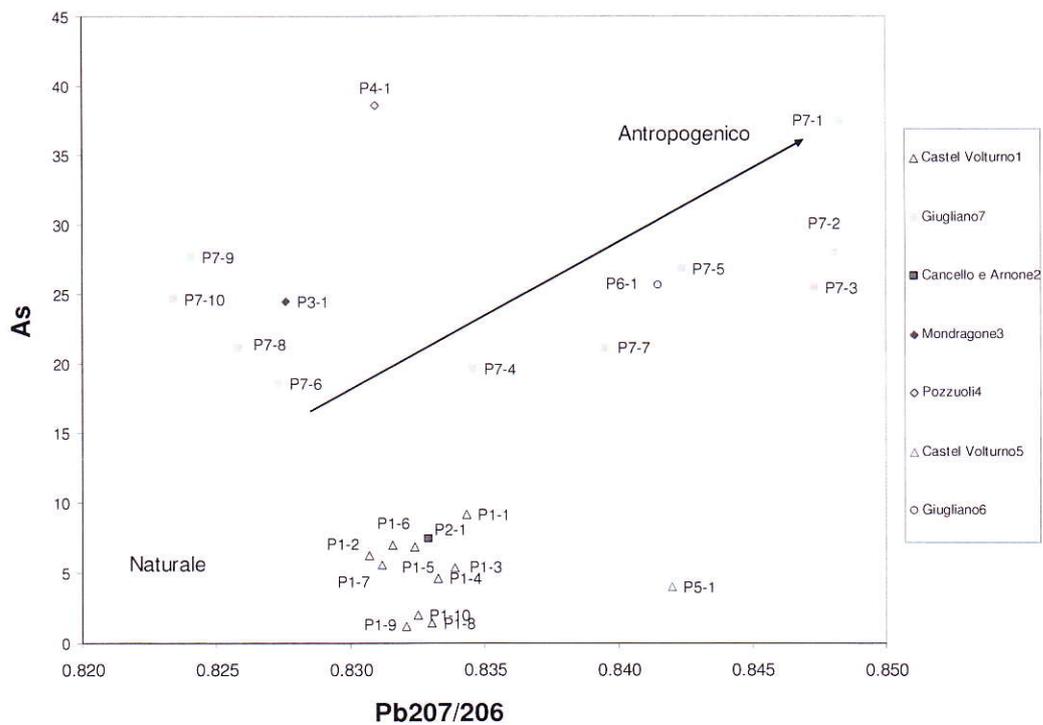


Fig 7d.15b As vs  $Pb^{207}/Pb^{206}$

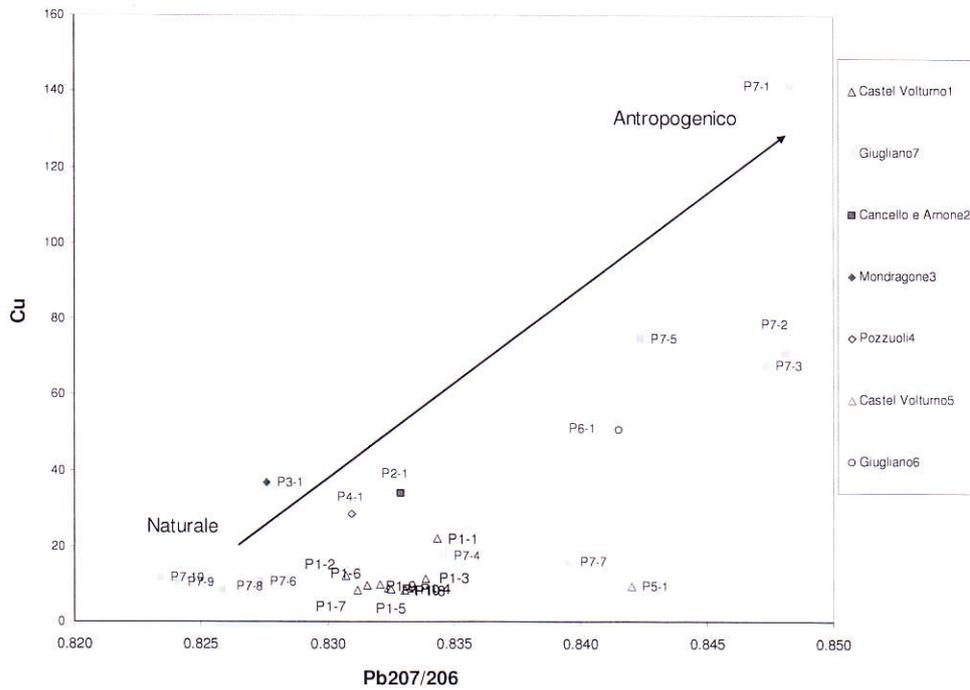


Fig 7d.15c Cu vs  $Pb^{207}/Pb^{206}$

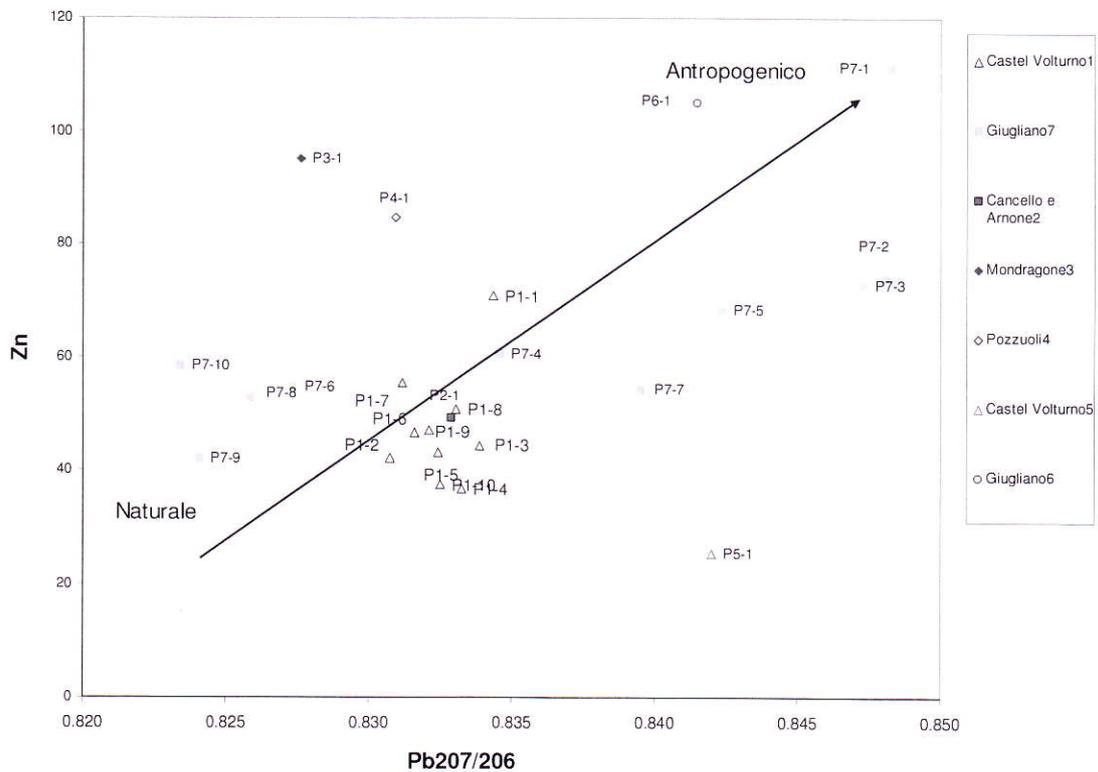


Fig 7d.15d Zn vs  $Pb^{207}/Pb^{206}$

### ***7d.9 Campioni superficiali***

Oltre alle misure dei rapporti isotopici del Pb sui 7 profili di suolo, sulle acque sotterranee e sui pesticidi in uso nella zona del Litorale Domizio Flegreo, abbiamo utilizzato i campioni superficiali raccolti nella prima fase di campionatura del 2006 per ottenere i dati isotopici anche in altri punti dell'area oggetto del nostro studio.

Questo per raggiungere una estensione territoriale maggiore, che coinvolgesse anche le zone a nord del fiume Volturno, in cui non erano stati campionati dei profili di suolo o acque sotterranee. Di questa parte di territorio sono stati analizzati allo spettrometro di massa 14 campioni, localizzati nei comuni di Sessa Aurunca, Francolise, Carinola e Falciano del Massico.

Dalla fig 7d.16 si nota che i campioni Residue dei 14 punti superficiali analizzati, sono compresi in un vasto intervallo dei rapporti isotopici, dovuto soprattutto alla diversità di litologie su cui sono stati raccolti. Per i campioni Leached invece, si osserva che alcuni dei punti analizzati hanno una composizione isotopica molto ravvicinata sia a quella misurata per i carburanti (benzine) sia agli aerosol delle aree industrializzate siciliane e della città di Firenze (Fig 7d.16).

### Siti Superficiali

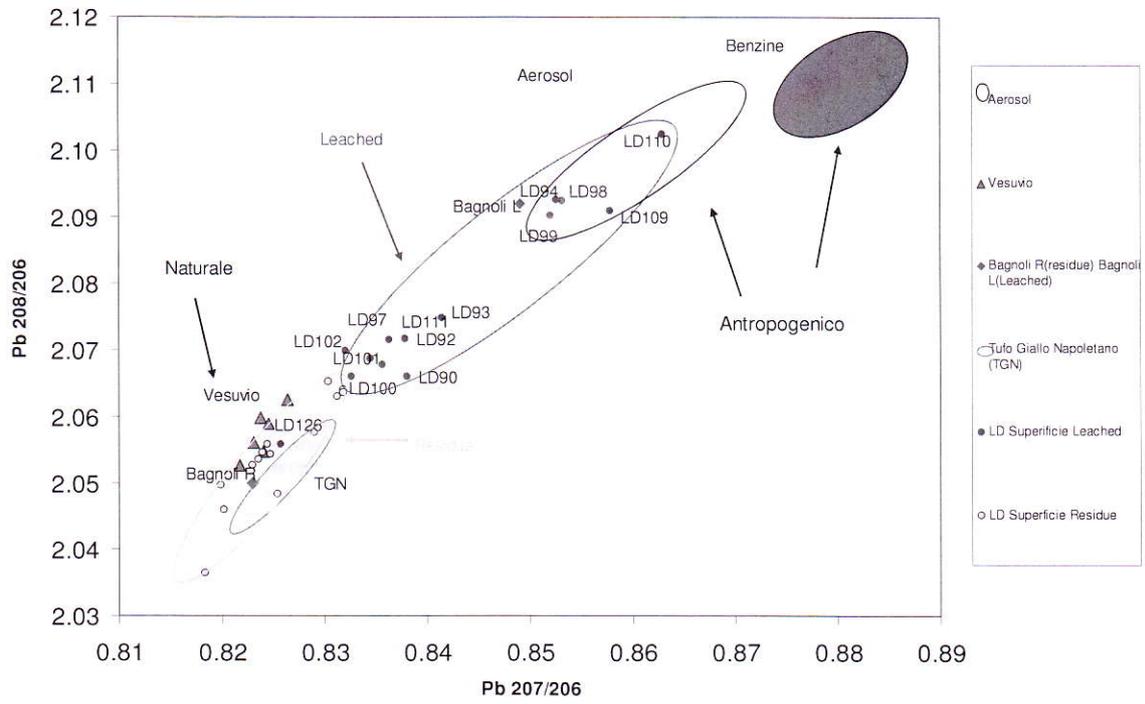


Fig. 7d.16 Rapporti isotopici dei campioni superficiali 2006

# Mappe dei rapporti isotopici $Pb^{207}/Pb^{206}$ e $Pb^{208}/Pb^{206}$

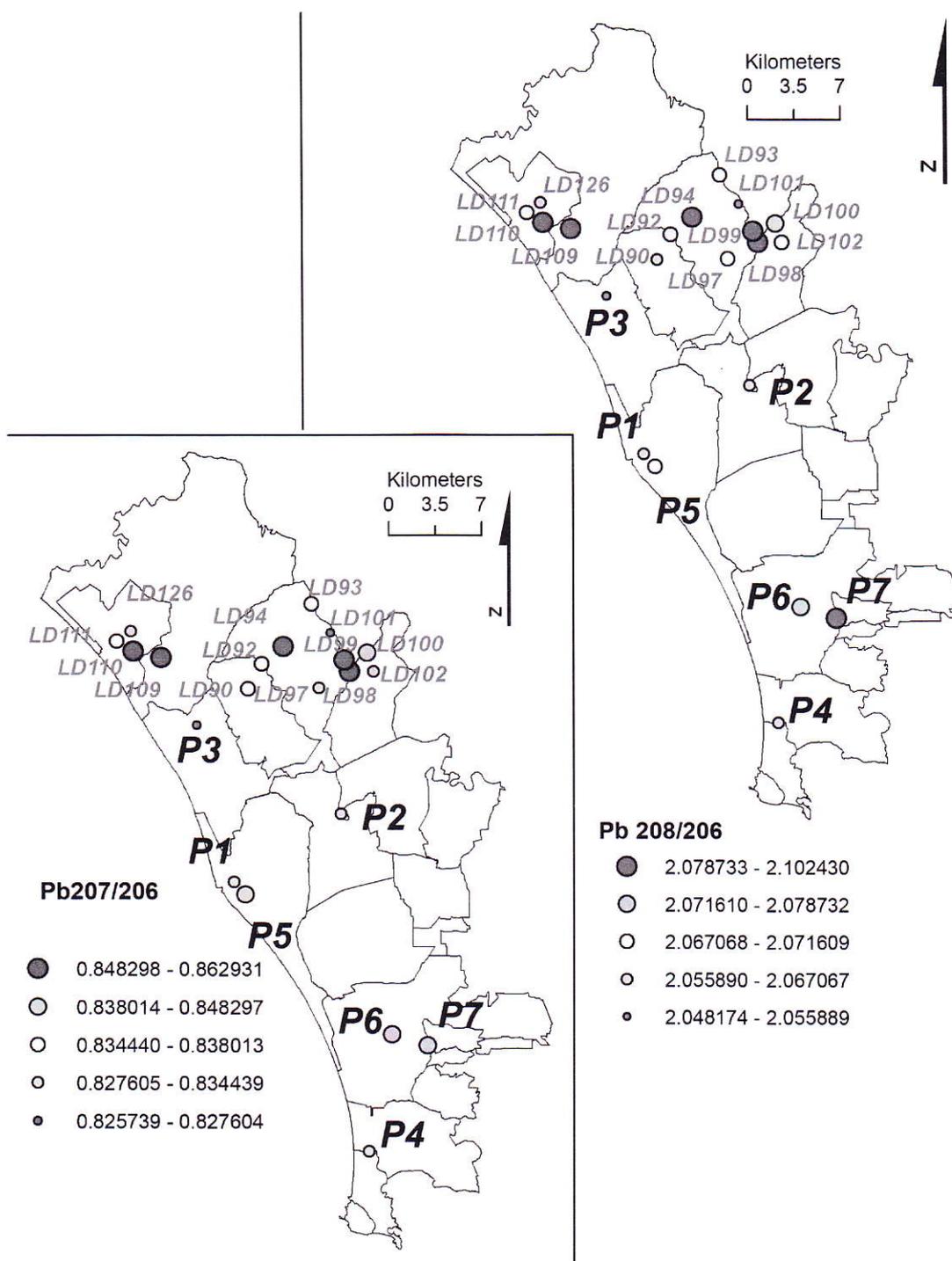


Fig 7d.17 Mappa dei rapporti isotopici dei campioni superficiali 2006

In figura 7d.17 sono rappresentate le mappe dei rapporti isotopici  $Pb^{208}/Pb^{206}$  e  $Pb^{207}/Pb^{206}$ . I valori registrati nella parte nord del litorale hanno rapporti isotopici molto alti. I campioni con tali misure isotopiche si trovano molto vicini a strade dove il traffico automobilistico è notevole. Per i valori superficiali, alcuni di questi punti, come visto in fig 7d.16, superano anche i rapporti isotopici dell'area Flegrea e di Bagnoli (Tarzia et al.,2002).

Dunque queste aree risentono fortemente delle sorgenti antropiche, innescando seri problemi per la conservazione naturale dei suoli.

#### ***7d.10 Campioni di acque sotterranee e pesticidi***

I campioni di acque sotterranee hanno rivelato che le posizioni dei rapporti isotopici sono comprese fra i valori delle emissioni gassose registrate in Italia e due dei pesticidi (Crittam e Cosans) che sono stati analizzati.

In particolare due campioni di acque freatiche, raccolti a Canello e Arnone (UNI 03) e Villa Literno (UNI 06) registrano valori isotopici fortemente controllati oltre che da attività agricole (utilizzo di pesticidi) anche da altre attività antropiche contaminanti. La causa di tali valori, che provocano l'inquinamento di questi siti, potrebbe essere collegata alle discariche abusive, anche interrato per diversi metri di profondità, che abbondano in questa zona del litorale domizio. I risultati di questi dati, suggeriscono un più accurato studio futuro, proprio per definire in maniera certa le cause dei fattori inquinanti che agiscono in questa zona.

I quattro campioni che riscontrano rapporti isotopici vicini a quelli dei pesticidi, sono stati raccolti nei comuni di Castelvoturno (UNI 01), Canello e Arnone (UNI 02 e UNI 07) e Villa Literno (UNI 08). Questo induce a pensare che i pesticidi incidano in maniera decisiva sulla composizione isotopica che deriva dalle analisi di questi campioni d'acqua. Questi dati sono infatti la prova di una forte presenza di questi tipi di fitofarmaci all'interno delle acque di falda. La composizione isotopica naturale delle acque freatiche, dovrebbe teoricamente ricalcare la traccia isotopica delle rocce che attraversa; è dunque evidente la differenza tra i rapporti isotopici reali e quelli ipotizzabili seguendo la composizione isotopica delle rocce campane.

In figura 7d.18 sono riportati i valori isotopici delle acque sotterranee; in particolare viene illustrato un ipotetico trend dei rapporti isotopici che rappresenta l'andamento della composizione isotopica per le acque e per un profilo di suolo (rappresentato dal sito Giugliano 7). Inoltre, dovendo considerare anche la composizione isotopica del Pb per le rocce calcaree a monte della Piana Campana, che alimentano la falda sotterranea, abbiamo aggiunto, indicativamente, i dati isotopici

Residue (componente naturale di Pb) per i campioni di suolo raccolti sul monte Massico (calcareo dolomitico).

Una considerazione che si può dedurre dalla figura 7d.18 è che la curva delle acque sotterranee, subisce una influenza decisiva da parte di due tipi di pesticidi (Crittam, Cosans), che potrebbe indicare una maggiore solubilità di questi ultimi. Per quanto riguarda il pesticida Azin 30 PB, dai dati isotopici si può ipotizzare che, in confronto agli altri due pesticidi, è meno solubile in acqua, quindi meno mobile. L'Azin 30 PB dimostra infatti una maggiore influenza sulla composizione isotopica dei suoli, soprattutto in quelli utilizzati per attività agricole nella zona di Falciano (vedi Fig. 7d.16). In generale, le acque freatiche evidenziano solamente valori dei rapporti Pb 208/206 più bassi in confronto a quelli dei suoli.

In conclusione, le acque sotterranee dell'area oggetto di studio, presentano una composizione isotopica che, come nei suoli, è controllata da fonti di contaminazione antropica.

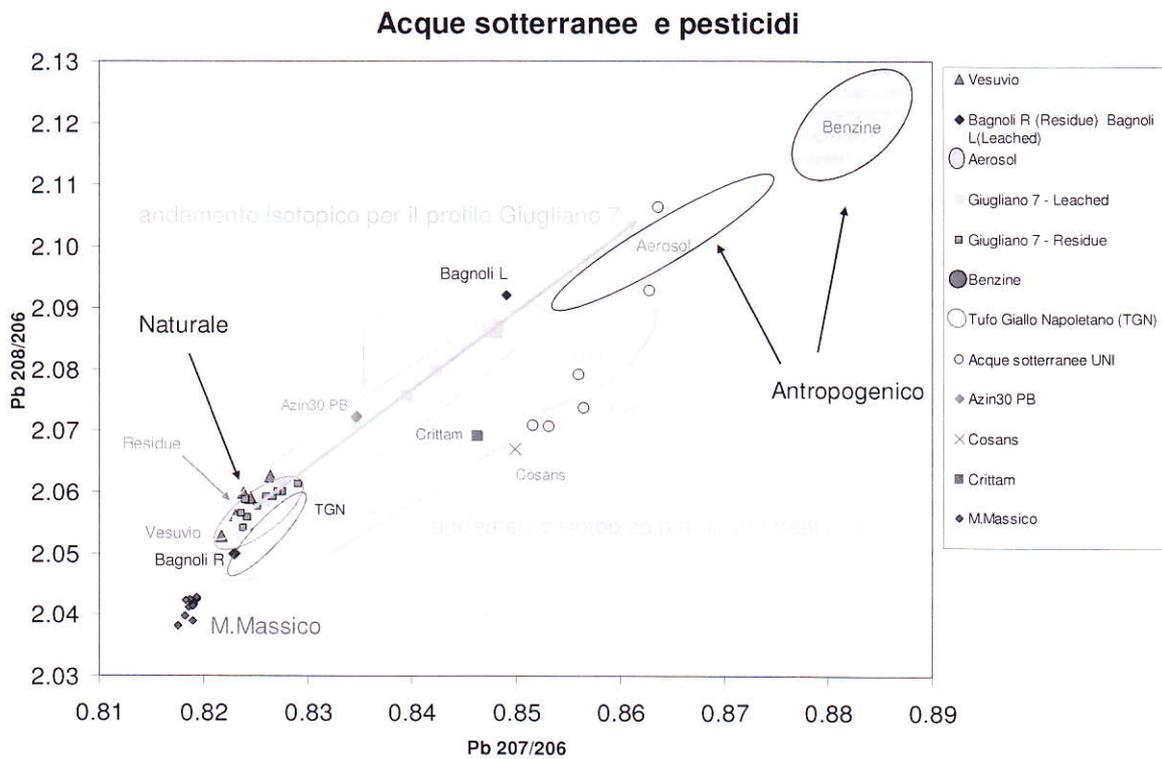


Fig 7d.18 Rapporti isotopici delle acque sotterranee

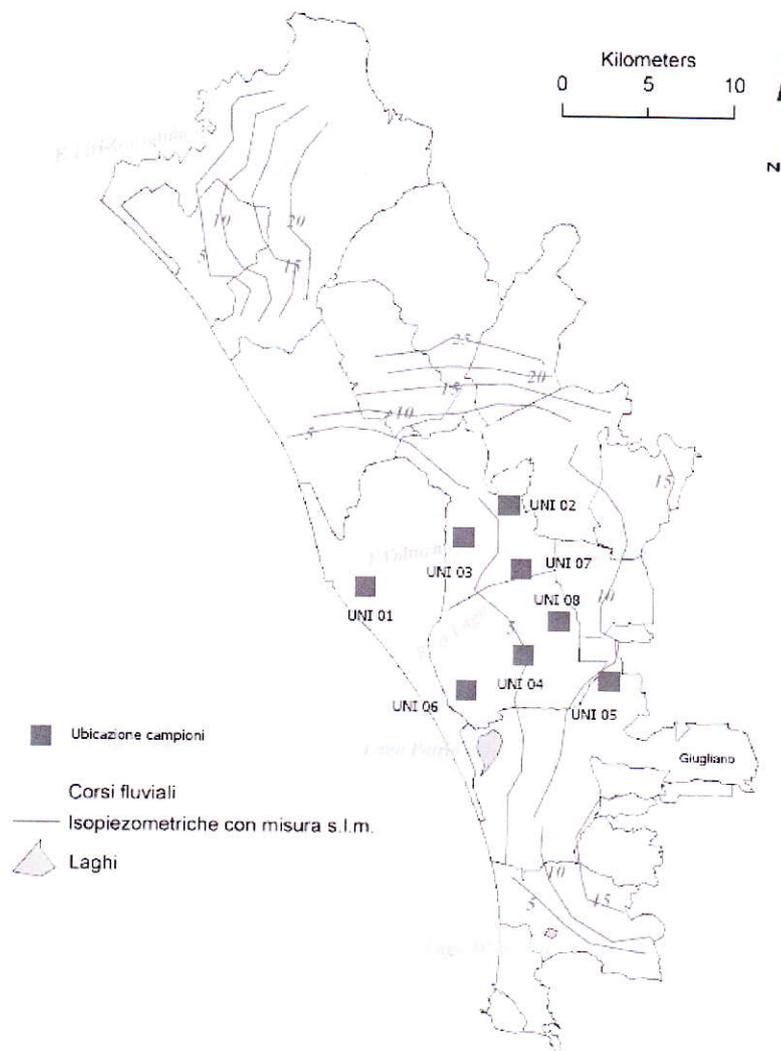


Fig 7d.19 Schema isopiezometriche delle acque sotterranee e punti di campionamento

# Conclusioni

Le due fasi di campionamento che ho portato avanti nella area del litorale Domizio-Flegreo, hanno prodotto una notevole quantità di dati analitici che generano numerosi spunti e argomenti su una zona il cui stato di “salute” e il cui uso del suolo, è quotidianamente sotto accusa.

La prima fase di campionamento, nel giugno del 2006, ha interessato tutta la zona del litorale Domizio Flegreo (855 Km<sup>2</sup>), con la raccolta di 179 campioni di suolo superficiale di cui è stato analizzato il contenuto chimico per 39 elementi. Per ciascuno dei 39 elementi chimici analizzati, ho prodotto: carte di distribuzione puntuale, carte di distribuzione interpolata, carte delle distribuzioni *background/baseline* e delle anomalie. Inoltre, facendo riferimento ai limiti di concentrazione riportati dal Testo Unico sull’ambiente D.Lgs 152/2006, ho prodotto le carte di rischio potenziale con l’indicazioni dei siti che superano tali limiti di intervento.

Le carte delle distribuzioni puntuali e interpolate degli elementi, indicano che la presenza di metalli tossici nei suoli è notevolmente elevata per le zone urbane e agricole del litorale Domizio – Flegreo.

Elementi come piombo e arsenico raggiungono valori molto al di sopra dei limiti d’intervento stabiliti dal D.Lgs 152/2006.

Per il piombo (TAV 7.23), possiamo considerare la causa principale di una sua forte presenza, con valori ben al di sopra di 300 mg/Kg, il traffico autoveicolare che interessa le zone litoranee di Castel Volturno e Mondragone.

Per il piombo il limite d’intervento residenziale/ricreativo, pari a 100 mg/Kg, è superato nel 15 % dei campioni superficiali raccolti in molti dei comuni dell’area oggetto di studio tra i quali Castel Volturno, Mondragone, Giugliano, Sessa Aurunca, Quarto, Cellole, Carinola e Francolise.

Nel caso dell’arsenico (TAV 7.3), sono presenti due zone che spiccano per una evidente concentrazione di questo metallo, ovvero tra Carinola e Francolise e nel comune di Giugliano.

In entrambi i casi ci sono diversi punti che superano il limite d’intervento residenziale/ricreativo 20 mg/Kg, e due punti che superano il limite d’intervento industriale/commerciale (50 mg/Kg).

Un’altra importante considerazione che emerge dalla elaborazione cartografica, riguarda la necessità di modificare le concentrazioni limite fissate dal D.Lgs 152/2006 per quanto riguarda i seguenti metalli: Tl, Be e Sn. La frequenza di punti che superano i valori limiti per Tl (TAV 7.31), Be (TAV 7.6) e Sn (TAV 7.29) e l’estensione delle aree con valori non a norma per questi metalli, fa dedurre che tali concentrazioni siano geogenici. Dunque sarebbe opportuno rivedere per questi elementi i limiti di legge fissati, in quanto la distinzione tra concentrazioni naturali e antropogeniche riveste un ruolo fondamentale nella formulazione di tale norma.

Stabilire se il tipo di sorgente dei metalli tossici (come As, Pb, Zn, Cu), presenti nei suoli analizzati, possa essere antropico è l'obiettivo della seconda fase del campionamento effettuato. Per il raggiungimento di tale obiettivo ho utilizzato come tracciante i rapporti isotopici del piombo ( $Pb^{208}/Pb^{206}$ ,  $Pb^{207}/Pb^{206}$ ). Ho infatti determinato tali rapporti isotopici nei suoli campionati in questa II fase, e per il confronto ho preso come riferimento (*end members*) i rapporti isotopici sia delle possibili sorgenti di contaminazione antropica (es. aerosol e carburanti) che delle possibili sorgenti geogeniche ossia naturali (vedi figure da 7d.1 a 7d.17). Gli isotopi del piombo vengono utilizzati come traccianti per distinguere le concentrazioni naturali o antropiche; questo perché le proprietà degli isotopi del piombo non mutano in maniera rilevante e mantengono nel tempo le loro caratteristiche sia che provengano da sorgenti naturali (rocce), sia da sorgenti antropiche (aerosol, benzine, pesticidi). Questo permette di distinguere la composizione isotopica registrata nei suoli, a seconda che sia più vicina ad una sorgente naturale piuttosto che a una antropica.

I risultati ottenuti indicano un sostanziale controllo geolitologico delle concentrazioni riscontrate lungo i profili di suolo analizzati. Se si osservano i dati dei siti Castel Volturno 1 e 5, Cancellone ed Arnone 2, Mondragone 3 e Pozzuoli 4, si nota che la composizione isotopica dei suoli prelevati lungo il profilo di 1m subisce variazioni di entità piuttosto modeste e che, generalmente, i campioni che presentano i rapporti isotopici ( $Pb^{207}/Pb^{206}$  e  $Pb^{208}/Pb^{206}$ ) più vicini a quelli misurati per aerosol e carburanti, sono stati prelevati nella parte più superficiale del profilo.

I casi dei profili campionati nei siti di Giugliano 6 e Giugliano 7 sono differenti. Infatti le composizioni isotopiche, dei suoli di questi siti, lungo il profilo mostrano una netta differenza tra le parti superficiali e quelle più profonde. I rapporti isotopici registrati in superficie per questi due siti sono molto vicini a quelli riscontrati per le sorgenti antropiche (Fig. 7d.11, 7d.13), confermando così un notevole impatto. Tali valori sono addirittura comparabili con i valori massimi dei rapporti isotopici del Pb ottenuti per i suoli dell'area industriale dismessa di Bagnoli (Tarzia et al., 2002).

Altrettanto importanti sono stati i dati sulle composizioni isotopiche dei campioni superficiali della campionatura dei suoli effettuata nel 2006. Essi mostrano (Fig. 7d.16) una vasta area compresa tra Cellole e Francolise con valori dei rapporti isotopici superiori a quelli ottenuti nelle zone superficiali dei profili, e che denotano una forte influenza da parte di sorgenti antropiche, in particolare quella dovuta all'utilizzo di carburanti.

Molto importante è anche la composizione isotopica che è stata registrata dalle acque sotterranee e dai pesticidi analizzati. Si osserva come la composizione isotopica di due pesticidi (CRITTAM e COSANS) assumano una posizione distinta rispetto alle altre fonti antropiche (aerosol e benzine). Questo permette di avere un terzo *end member*, aggiunto a quelli di aerosol-

benzine e rocce naturali, che indicherà in modo più preciso l'impatto delle varie componenti (antropiche e naturali) sui suoli e sulle acque.

La composizione isotopica naturale delle acque sotterranee dovrebbe essere vicina soprattutto a quella delle rocce che attraversa. In realtà i rapporti isotopici delle acque si presentano all'interno di un'area compresa fra pesticidi, benzine ed emissioni industriali di aree italiane (aerosol); in particolare 4 campioni (raccolti nei comuni di Villa Literno, Canello Arnone e Castelvoturno) appaiono fortemente influenzati dalla componente antropica dei pesticidi (fig 7d.18). La componente antropica degli aerosol è comunque notevole, anche osservando i due dei campioni di acque (UNI 03 e UNI 06 raccolti presso Canello Arnone e Villa Literno). Per quanto riguarda il terzo campione di pesticida (AZIN 30 PB), la sua composizione isotopica sembra essere in linea con il trend isotopico dei suoli (in figura 7d.18 l'esempio del sito Giugliano 7), il che indica un'influenza minore sulle acque sotterranee.

I risultati scaturiti da questa indagine sul territorio del Litorale Domizio Flegreo, suggeriscono ancor più approfonditi rilevamenti e studi, in ragione della contaminazione, seppur non estesa, che è stata rilevata dalla nostra ricerca, che coinvolge matrici ambientali di fondamentale importanza.

## BIBLIOGRAFIA

- Abrams M. & Murrer B. A., 1993. Metal compound in therapy and diagnosis. *Science*, 261:725-730.
- Aitchinson J., 1988. The statistical analysis of compositional data. Chapman and Hall, London.
- Ahrens L. H., 1954. The lognormal distribution of the elements. A fundamental law of geochemistry and its subsidiary. Part I. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 5: 49-73.
- Albanese S., Lima A., De Vivo B., Cicchella D e Fedele L., 2007. Atlante geochimico-ambientale dei suoli dell'area comunale di Avellino. Aracne Editrice, Roma.
- Armienti P., Barberi F., Bizouard H., Clocchiatti R., Innocenti F., Metrich N., Rossi M. e Sbrana A., 1983. The Phlegraean Fields: magma evolution within a shallow magma chamber. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 17, 289 – 311.
- Ayuso R.A., Foley N., Robinson G., Colvin A., Lipfert G. and Reeve., 2005. Tracing lead isotopic composition of common arsenical pesticide in a coastal Maine watershed containing arsenic-enriched ground water. USGS report. 1- 17
- Ayuso R.A., Foley N., Robinson G., Wandless G. and Dillingham J., 2004. Lead isotopic compositions of common arsenical pesticides used in New England. USGS report. 1- 14
- Autorità di Bacino Nord occidentale della Regione Campania, Relazione Geologica 2003
- Balashov Yu A., Ronov A. B., Migdisov A. A., Turanskaya N. V., 1964. The effect of climate and facies environment on fractionation of rare earths during sedimentation. *Geochem. Internat.*, 1: 951 - 969.
- Bergomi C., Cestari G., Cirese E., D'Argenio B., De Castro P., Dragone F., Gioria C., Ietto A., Manganelli V., Nappi G., Pescatore T.S., Segre A.G., Sgrosso I., Tolino G. e Vallario A., 1962. Carta Geologica d'Italia - Foglio 172, Caserta. Servizio Geologico d'Italia
- Biondi F. A. & Figliola A., 2002. Inquinamento dei suoli. In: Bonifica dei siti inquinati, corso di aggiornamento professionale 18-20 Marzo 2002, Soc. It. Geol. Amb., pp. 26.
- Bosellini A., 1989. Le scienze della terra. Italo Bovolenta Editore.
- Boyd J. T., Doll R., Foulds J. S., Leiper J., 1970. Cancer of the lung in iron ore (haematite) miners. *Br. J. Industr. Med.*, 27: 97-103.
- Boyle R. W., 1968. Geochemistry of silver and its deposits. *Geol. Survey of Canada Bull.*, 160.
- Boyle R.W. & Jonasson I.R., 1973. The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *Journal of Geochemical Prospecting*, 2: 251-296.
- Bowen H. J. M., 1982. Environmental chemistry. Royal Society of Chemistry Specialist Periodical Report Series. London.
- Brancaccio L., Progetto Volturno – Rapporto sullo stato di salute del Fiume. Marzo 1990
- Brookins D. G., 1988. Eh-pH diagrams for Geochemistry. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag.
- Browning E., 1969. Toxicity of industrial metals. Butterworth, London.

- CAST, 1976. Application of sewage sludge to cropland, appraisal of potential hazards of the heavy metals to plants and animals. Report 64, Council of Agr. Sci. & Tech. Ames, Iowa.
- Cheng Q., 1994. Multifractal modelling and spatial analysis with GIS: Gold potential estimation in the Mitchell-Sulphurets area. Northwestern British Columbia. Unpublished PhD thesis. University of Ottawa, Ottawa, 268 pp.
- Cheng Q., 1999. Spatial and scaling modelling for geochemical anomaly separation. *Journal of Geochemical Exploration*, 65: 175-194.
- Cheng Q., Agterberg F. P., Bonham-Carter G. F., 1996. A spatial analysis method for geochemical anomaly separation.. *Journal of Geochemical Exploration*, 56: 183-195.
- Cheng Q., Xu Y., Grunsky E., 2000. Integrated spatial and spectrum method for geochemical anomaly separation. *Nature Resources Research*, 9: 43-56.
- Cheng Q., Bonham-Carter G. F., Raines G. L., 2001. GeoDAS - A new GIS system for spatial analysis of geochemical data sets for mineral exploration and environmental assessment. The 20<sup>th</sup> International Geochemical Exploration Symposium (IGES), May 6<sup>th</sup> to 10<sup>th</sup>, Santiago de Chile, 42-43.
- Cicchella D., De Vivo B., Lima A., Albanese S., Grezzi G. e Zuppetta A.. *Atlante geochimico-ambientale dei suoli dell'area comunale di Benevento*. Aracne Editrice, Roma. (In stampa)
- Cicchella D., De Vivo B., Lima A., Albanese S., Mc Gill R.A.R., Parrish R.R., 2008. Heavy metal pollution and Pb isotopes in urban soils of Napoli, Italy. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, Vol. 8 2008, pp. 103–112
- Cicchella D., De Vivo B., Lima A., 2005. Background and baseline concentration values of elements harmful to human health in the volcanic soils of the metropolitan and provincial area of Napoli (Italy). *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 5, Issue 1: 29-40.
- Correns C. W., 1978. Titanium. In: *Handbook of geochemistry*. Wedepohl K.H. editore. (Berlin-Hidelberg: Springer-Verlag.
- Costabile S., De Vivo B., Rolandi G., 2004. Cartografia geochimica ambientale dei suoli del complesso vulcanico del Somma-Vesuvio. *Memorie Descrittive della Carta Geologica d'Italia Volume LXVIII*. Serv. Geol. Naz., APAT, Dip. Dif. Del Suolo. Editor: De Vivo B..
- Darnley A. G., Bjorklund B., Gustavsson N., Koval P. V., Plant J., Steenfelt A., Tauchid T. M. & Xie X. J., 1995. A Global Geochemical Database for environmental and resource management. Recommendations for international geochemical mapping, Earth Sciences report 19. UNESCO Publishing, Paris.
- De Astis G., Pappalardo L., Piochi M., 2004. Procida volcanic history: new insights into the evolution of the Phlegraean Volcanic District (Campania region, Italy). *Bulletin of volcanology*, Springer International. 66: 82-92
- De Pippo T., Donadio C., Pennetta M., Petrosino C., Terlizzi F., Valente A., Coastal hazard assessment and mapping in Northern Campanian, Italy. 2007. *Science Direct*, Elsevier. 451
- De Vivo B., Lima A., Perrone V., Marigliano Ramaglia V., 1981. L'uso dell'analisi fattoriale e regressiva nella prospezione geochimica: un esempio di applicazione su una campionatura di suoli nel bacino del Rio Legenda (Mozambico) – *Boll. Soc. Geol. It.*, 100: 107-127.

- De Vivo B., 1995. Elementi e metodi di geochimica ambientale. Liguori editore. Napoli.
- De Vivo B., Boni M., Marcello A., Costabile S., Di Bonito M. e Russo A., 1998a. Cartografia geochimica della Sardegna. In: cartografia geochimica ambientale. Primi esempi di applicazione: Calabria, Peloritani, Sardegna e Toscana Meridionale (De Vivo B., Riccobono F. e Sabatini G.) Mem. Serv. Geol. It.. LV: 97-106
- De Vivo B., Costabile S., e Lima A., 1998b. Cartografia geochimica della Calabria. In: cartografia geochimica ambientale. Primi esempi di applicazione: Calabria, Peloritani, Sardegna e Toscana Meridionale (De Vivo B., Riccobono F. e Sabatini G.). Mem. Serv. Geol. It.. LV: 17-29
- De Vivo B., Riccobono F., Sabatini G., 1998c. Cartografia geochimica ambientale. Primi esempi di applicazione: Calabria, Peloritani, Sardegna e Toscana meridionale. Mem. Descrittive della Carta Geologica d'Italia. Serv. Geol. Naz., vol. LV, 144 pp.
- De Vivo B., Boni M., Costabile S., 2001. Cartografia geochimica ambientale della Sardegna. Carte d'intervento per l'uso del territorio. Memorie Descrittive della Carta Geologica d'Italia. Servizio Geologico Nazionale, Volume LVII.
- De Vivo B., Lima A., Siegel F. R., 2004. Geochimica ambientale. Metalli potenzialmente tossici. Liguori Editore, Napoli.
- De Vivo, B., Lima, A., Albanese, S., Cicchella, D., 2006-a. Atlante geochimico-ambientale della Regione Campania. Aracne Ed., Napoli: 12 ISBN 88-548-0819-9
- De Vivo B., Lima A., Cicchella D., Albanese S., 2006-b. Atlante geochimico-ambientale dei suoli dell'area urbana della Provincia di Napoli. Aracne Editrice, Roma: 12 - 13 ISBN 88-548-0563-7
- De Vivo B., Indagini e risultati per il risanamento dei siti ex industriali dell'area di Bagnoli. 2007. pp. 1
- De Vivo B., Bove M., Lima A., Albanese S., Cicchella D., Giuseppe G., Frizzo P., Sabatini G., Di Lella A., Protano G., Raccagni L. & Riccobono F. Atlante geochimico-ambientale d'Italia - Geochemical environmental atlas of Italy. Aracne Editrice, Roma., (in stampa)
- De Voto E. & Yokel R. A., 1994. The biological speciation and toxicokinetics of aluminium. Environ Health Perspect, 102: 940-951.
- De Vos W. and Tarvainen T. (Editors), Salminen R., Reeder S., De Vivo B., Demetriades A., Pirc S., Batista M.J., Marsina K., Ottesen R.T., O'Connor P.J., Bidovec M., Lima A., Siewers U., Smith B., Taylor H., Shaw R., Salpeteur I., Gregorauskiene V., Halamic J., Slaninka I., Lax K., Gravesen P., Birke M., Breward N., Ander E.L., Jordan G., Duris M., Klein P., Locutura J., Bel-lan A., Pasiieczana A., Lis J., Mazreku A., Gilucis A., Heitzmann P., Klaver G., Petersell V., 2006. FOREGS. Geochemical Atlas of Europe. Part 2. Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications. Geological Survey of Finland, Espoo. 690 pp. – ISBN 951-690-956-6.
- Dickin A.P., 2005. Radiogenic Isotopic Geology, Cambridge University Press. II edition, 43- 80
- di Gennaro A., D'Antonio A., Ingenito M. R., Lulli L., Marseglia G., Terribile F., Toderico L., 1995. I suoli della provincia di Napoli. Studi sul Mezzogiorno. Camera di Commercio, Industria, Artigianato, Agricoltura; Napoli.
- di Gennaro A., 2002. I sistemi di terre della Campania. Napoli, Regione Campania: 40;

- Di Girolamo P., 1978. Geotectonic setting of Miocene-Quaternary volcanism in and around the eastern Tyrrhenian sea border (Italy) as deduced from major element geochemistry, *Bull. Volcanol.* 41, 229-250.
- Doner H. E. & Lynn W. C., 1977. In: *Minerals in soil environments* (Dinauer R. C., ed.): 75-96. SSSA, Madison, Wisconsin.
- Drever J. I., 1988. *The geochemistry of natural waters*. New Jersey: Prentice-Hall.
- ESRI Programs, 2006. GIS ArcGis 9.2.
- Fedele L., De Vivo B., Lima A., Cicchella D., Albanese S. e Grezzi G., 2007. *Atlante geochimico-ambientale dei suoli dell'area comunale di Avellino*. Aracne Editrice, Roma.
- Fergusson J. E., 1990. *The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects*. Oxford: Pergamon.
- Forbes E. A., Posner A. M. e Quick J. P., 1976. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb, Zn on goethite. *Journal of Soil Science*, 27: 154-165.
- Fowler B. A., 1982. Indium and thallium in health. *Trace Metals Human Health*. Butterworth, London: 74-82.
- Frattini P., Lima A., De Vivo B., Cicchella D. e Albanese S., 2006. *Atlante geochimico-ambientale dei suoli dell'Isola d'Ischia*. Aracne Editrice, Roma. 244 pp.-ISBN 88-548-0818-0
- GeoDAS, 2001. *GeoData Analysis System for Windows*. GIS by York University in collaboration with GSC-USGS, Toronto, Canada.
- Ghittori S., Alessio A., Maestri L., Negri S., Sgroi M., Zadra P., 2002. Schede informative per il monitoraggio biologico. *Giornale Italiano di Medicina del Lavoro ed Ergonomia* Vol. XXIV- N.3 Suppl. Luglio/Settembre – PI-ME, Pavia.
- Goyer R. A., 1993. Lead toxicity: current concerns. *Environ Health Perspect*, 100: 177-187.
- Heinrichs H., 1974. *Die Untersuchung von Gesteinen und Gewässern auf Cd, Sb, Hg, Pb, Bi mit der flammenlosen Atomabsorption*. Unpublished PhD Thesis, University of Göttingen.
- Helgeson H. C., 1969. Thermodynamics and hydrothermal system at elevated temperatures and pressures. *American Journal of Science*, 267: 729 - 804.
- ISPESL, 2004. *Messa a punto e definizione di procedure e standard diagnostici ed anamnestici (Linee Guida) per la rilevazione, a livello regionale, dei casi di tumore dei seni nasali e paranasali e dei casi di angiosarcoma epatico, e fattibilità della attivazione di tali sistemi di sorveglianza epidemiologica*: 143
- Kabata-Pendias A. & Pendias H., 2001. *Trace elements in soils and plants*. 3<sup>rd</sup> ed., CRC Press USA.
- Kagey B. T., Bumgarner J. E., Creason J. P., 1977. Arsenic levels in maternal-fetal tissue sets, in Hemphill OD. *Columbia University of Missouri Press*: 252-256.
- Krauskopf K., 1967. *Introduction to geochemistry*. Kogakusha: McGraw Hill.
- Kosterin A. V., 1959. The possible modes of transport of the rare earths by hydrothermal solutions. *Geochem. Internat.* (traduzione inglese): 381 - 387.

- Lauwerys R. R., Roels H. A., Bucket J. P., 1979. Investigation on the lung and kidney function in workers exposed to cadmium. *Environ Health Perspect* 28: 137-146.
- Lepeltier C., 1969. A simplified statistical treatment of geochemical data by graphycal representation. *Econ. Geol.*, 64: 538-550.
- Lima A., Cicchella D., Di Francia S., 2003a. Natural contribution of harmful elements in thermal groundwaters of Ischia island (southern Italy). *Environmental Geology*, 43: 930-940.
- Lima A., De Vivo B., Cicchella D., Cortini M., Albanese S., 2003b. Multifractal IDW interpolation and fractal filtering method in environmental studies: an application on regional stream sediments of Campanian Region (Italy). *Applied Geochemistry*, 18: 1853-1865.
- Monna F., Aiuppa A., Barrica D., Dongarra G., Pb isotope composition in lichens and aerosol from eastern sicily: insights into the regional impact of volcanoes on the environment. 1999. *Environmental Science & Technology*, 33, 2517-2523
- Miesch Programs, 1990. G-RFAC. Grand Junction, CO, USA.
- Orsi G., Di Vito M. and de Vita S., 1996. The restless, resurgent Campi Flegrei Nested Caldera (Italy): constraints on its evolution and configuration. *J Journal of Volcanology and Geothermal Research* 74, pp. 179-214
- Peccerillo A., 1985. Roman comagmatic province (Central Italy): evidence for subduction-related magma genesis. *Geology*, 13, 103-106.
- Petitta M., Barbieri M., Mastrofrillo L., Nardoni F. and Tallini M., 2006 Aquifer protection zones in urban areas (Rome, Central Italy): from definition to monitoring. *The Geological Society of London. IAEG2006*, 110
- Petitta M, Fracchiolla D., Aravena R., Barbieri M., 2008. Application of isotopic and geochemical tools for the evaluation of the nitrogen cycle in an agricultural basin, the Fucino plain, Central Italy. In stampa
- Piper D. Z., 1974. Rare-earth elements in the sedimentary cycle: a summary. *Chemical Geology*, 14: 285 - 304.
- Plant J., Breward N., Forrest M.D. and Smith R.T., 1989. The gold pathfinder elements As, Sb and Bi: their distribution and significance in the southwest Highlands of Scotland. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy. Section B: Applied Earth Sciences*, 98: B91-101.
- Prasad A. S., 1983. Human zinc deficiency. *Biol. Aspects of metals and metal-related diseases*. Raven Press, New York: 107-119.
- Robinson G.R., Ayuso R.A., 2004, Use of spatial statistics and isotopic tracers to measure the influence of arsenical near-surface tills use on stream sediment chemistry in New England, USA: *Applied Geochemistry*, v.19: 1097 – 1110
- Ronov A. B., Balashov A, Girin Y. P. e Bratishko R. K., 1974. Regularities of rare elements distributions in the sedimentary shell and in the crust of the earth. *Sedimentology*, 21: 171-193.
- Salminen R. (Editor), Batista M. J., Bidovec M., Demetriades A., De Vivo B., De Vos W., Gilucis A, Gregorauskiene V., Halamic J., Heitzmann P., Lima A., Jordan G., Klaver G., Klein P., LIS J., Locutura J., Marsina K., Mazreku A., Mrnkova J., O'Connor P.J., Olsson S., Ottesen R. T., Petersell V., Plant J. A., Reeder S., Salpeteur I., Sandström H., Siewers U., Steenfelt A. and T. Tarvainen.,

2005. FOREGS Geochemical Atlas of Europe. Part 1. Background Information, Methodology, and Maps. Geological Survey of Finland, Espoo. 526 pp.- ISBN 951-690-921-3
- Sequi P., 1989. *Chimica del suolo*. Patron Editore, Bologna.
- Senior A. & Leake B. E., 1978. Regional metasomatism and the geochemistry of the Dalradian metasediments of Cannemara, West Ireland. *Journal of Petrology*, 19: 585 - 625.
- Sinclair A. J., 1974. Selection of thresholds in geochemical data using probability graphs. *J. Geochem. Explor.*, 3: 129-149.
- Scandone P., 1979. Origin of the Tyrrhenian Sea and Calabrian arc. *Boll. Soc. Geol. Ital.* **98**, pp. 27-34
- Florio G., Fedi M., Cella F., Rapolla A., 1999 The Campanian Plain and Phlegrean Fields: structural setting from potential field data, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 91\_1999, pp.361
- Smith S. K., 1999. Cadmium. In: C. P. Marshall and R. W. Fairbridge (Eds.), *Encyclopedia of geochemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp. 656.
- Snyder G. A., 1999. Vanadium. In: C. P. Marshall and R. W. Fairbridge (Eds.), *Encyclopedia of geochemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp. 656.
- Stanley C. R., 1987. Proplot, an interactive computer program to fit mixtures of normal (or lognormal) distribution with maximum likelihood of optimization procedures. *Assoc. Explor. Geochem., Spec. Publ.* 14, pp. 39.
- Strahler A. N., 1984. *Geografia fisica*. Piccin editore.
- Ure A. M. & Berrow M. L., 1982. The elemental constituents of soils. 94-204. In: *Environmental chemistry*, Vol. 2. Editore: Bowen HJM. London: Royal Society of Chemistry Special Report Series.
- Tarzia M., De Vivo B., Somma R., Ayuso R. A., Mc Gill R.A.R. and Parrish R.R., 2002. Anthropogenic vs. natural pollution: an environmental study of an industrial site under remediation (Naples, Italy)
- Tennant C. B. & White M. L., 1959. Study of the distribution of some geochemical data. *Econ. Geol.*, 54: 1281-1290.
- Tremearne T. H. & Jacob K. D., 1941. Arsenic in natural phosphates and fertilizers. US department of Agriculture Technical Bulletin, 781.
- Thomas D. W., Hartly T. F., Sobecki S., 1977. Clinical and laboratory investigations of the metabolism of bismuth containing pharmaceuticals by man and dogs. *Clinical Chemistry and Clinical Toxicology of metals*. Elsevier, Amsterdam: 293-296.
- Tommasini S., Davies G.R. & Elliott T., 2000. Lead isotope composition of tree rings as bio-geochemical tracers of heavy metal pollution: a reconnaissance study from Firenze, Italy. *Applied Geochemistry* 2000; 15 891-900
- Turcotte D. L., 1997. *Fractals in geology and geophysics*. 2nd Edition, Cambridge University Press, New York.
- Vine J. D. e Tourtelot E. B., 1970. Geochemistry of black shale deposits: a summary report. *Economic Geology*, 65: 255-272.

- Vinogradov A. P., 1962. Average contents of chemical elements in the principal types of igneous rocks of the earth's crust. *Geochemistry*, 7: 641 - 655.
- Washington H. S., 1906. The Roman Comagmatic Region. *Carnegie Inst. of Washington*, 57, 199
- Watterson A., 1998. Toxicology in the working environment. In: J. Rose, Ed., *Environmental toxicology: current developments*. Gorgon and Breach Science Publishers, Amsterdam: 225-252.
- Wedepohl K. H., 1978. *Handbook of Geochemistry*. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag.
- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochemical Cosmochemical Acta*, 59: 1217-1232.
- Winship K. A., 1987. Toxicity of antimony and its compounds. *Adv. Drug. React. Acute Pois. Rev.*, 2: 67-90.
- Yaron B., Calvet C., Prost R., 1996. *Soil pollution: processes and dynamics*. Springer, Berlin (D).