UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DEL MOLISE

Dipartimento Agricoltura, Ambiente e Alimenti

Dottorato di Ricerca

Difesa e Qualità delle Produzioni Agro-Alimentari e Forestali

(XXVII Ciclo)

Suoli e Paleosuoli Tardo Pleistocenici-Olocenici in Sequenze Fluvio-Lacustri della Regione Molise

Settore Scientifico Disciplinare: AGR 14- PEDOLOGIA

Tutor

Prof. Claudio M. Colombo

Coordinatore

Prof. Pasquale Trematerra

Dottoranda

Dott. ssa Erika Di Iorio

Matricola 146069

Anno Accademico 2013-2014

Ai miei genitori e a mia figlia

"Ci sono solo due lasciti inesauribili che dobbiamo sperare di trasmettere ai nostri figli:

delle radici e delle ali."

(Harding Carter)

1. INTRODUZIONE

1.1 Il suolo

1.2 I paleosuoli

1.3 Le torbiere

1.4 I paleosuoli e le torbiere come archivi paleoclimatici nell'Appennino Centrale

1.5 L'indagine paleopedologica

1.5.1 Analisi dei pollini

1.5.2 Isotopi stabili (carbonio13) ed elementi in traccia

1.5.3 Indici di umificazione e analisi del carbonio fossile

1.5.4 La micromorfologia

1.5.5 Suscettibilità magnetica

1.5.6 Mineralogia delle argille

1.5.7 Mineralogia degli ossidi di ferro

2. METODI

2.1 Analisi chimiche

2.2 Analisi fisiche

2.3 Spettroscopia di Riflettanza diffusa DRS

2.4 Misure magnetiche

2.5 Analisi diffrattometriche

2.6 Analisi palinologiche

3. CAMPIONAMENTO

3.1 Area Studio 1. Sequenza fluvio-lacustre della piana di Boiano

3.2 Area Studio 2. Torbiera del Pantano della Zittola

4. RISULTATI

4.1 Area Studio 1: La sequenza fluviolacustre della piana di Boiano Conoide di Campochiaro (CB)

4.1.1 Assetto geologico e geomorfologico

4.1.2 Stratigrafia della successione alluvionale

4.1.3 Caratteristiche chimiche e pedologiche dei suoli e dei paleosuoli

4.1.4 Caratterizzazione magnetica e geochimica

4.1.5 Considerazioni conclusive

4.2 Area Studio 2: Torbiera Pantano della Zittola (IS)

4.2.1 Inquadramento geografico, geologico e geomorfologico

4.2.2 Inquadramento fitoclimatico e copertura del suolo

4.2.3 Caratterizzazione chimica e geochimica dei sedimenti

4.2.4 Caratterizzazione mineralogica delle frazioni fini tra 200 e 400 cm

4.2.5 Caratterizzazione magnetica

4.2.6 Considerazioni conclusive

5. CONCLUSIONI

6. BIBLIOGRAFIA

1. INTRODUZIONE

1.1 Il suolo

Una definizione di suolo è stata fornita dal Soil Survey Staff (USDA, 1979) degli Stati Uniti, secondo il quale: "*il suolo è un corpo naturale formato dai solidi (minerali e materia organica), da liquido e dai gas, che è presente sulla superficie della terra occupando spazio, ed è caratterizzato da uno o da entrambi i seguenti elementi: 1) gli orizzonti, o strati, che sono distinguibili dal materiale iniziale come conseguenza delle aggiunte, perdite, trasferimenti e trasformazioni di energia e di materia; 2) la capacità di sostenere piante aventi apparato radicale in ambiente naturale*.."

Il suolo viene definito come un "*sistema complesso, multifasico e multicomponente, prodotto dall'alterazione (weathering) di un substrato litologico originario (roccia madre) determinata da diversi fattori ambientali, quali il clima, l'attività biologica ed antropica, e la topografia, nel corso del tempo*" (Sequi P., 2005). Tale definizione deriva dalla ben nota equazione di Jenny (1941), che riporta i fattori responsabili della genesi del suolo in forma di equazione matematica:

$$S = \int (pm, cl, o, r, t, ...)$$

Dove *S* è il tipo di suolo o altra sua proprietà, *pm* è la roccia madre, *cl* è il clima, *o* il biota, *r* il rilievo, *t* il tempo, e … rappresentano altri fattori che possono rilevarsi determinanti sulla pedogenesi di particolari tipologie di suoli.

Il suolo esprime importanti funzioni di interesse fondamentale per gli ecosistemi terrestri e per la vita dell'uomo (Lal R.et al., 1998; Van-Camp L. et al., 2004; Bazzoffi P., 2007):

- ✓ sostiene la vita delle piante e degli animali negli ecosistemi terrestri;
- ✓ contiene la maggior parte di biomassa vivente presente sulle terre emerse;
- ✓ è fonte di materie prime (minerali, inerti..);
- ✓ esercita l'azione di filtro biologico e di trasformazione di sostanze di vario tipo;
- ✓ è elemento essenziale del paesaggio;
- ✓ regola la stabilità dei bacini imbriferi;
- ✓ rappresenta un'importante riserva genetica e di conservazione del patrimonio archeologico e paleontologico;
- ✓ è il supporto fisico per le attività umane;
- ✓ svolge un'importante controllo della qualità dell'aria e dell'acqua, superficiale e sotterranea;
- ✓ importante stock di carbonio organico a lungo termine, intrappolato in polimeri complessi come le sostanze umiche.

1.2 I paleosuoli

I paleosuoli sono suoli che si sono formati in ambienti diversi da quello attuale e costituiscono livelli pedologici antichi il cui studio sistematico offre grandi opportunità nelle ricostruzioni paleoclimatiche, paleoambientali e stratigrafiche.

La definizione di "paleosuolo" è complessa, ma serve per identificare corpi pedologici che sicuramente non sono frutto solo della pedogenesi attuale, come *paleosuolo relitto, paleosuolo sepolto, paleosuolo esumato.*

Invece, un *suolo sepolto* non necessariamente è un paleosuolo, ma è un suolo che dopo la sua formazione ha subìto un processo di seppellimento a carico di sedimenti fini, alluvionali o loess (Catt J.A., 1998). La coltre di seppellimento secondo la Soil Survey Staff (1999) deve avere uno spessore minimo di 50 cm, e deve essere formata da materiale pedogeneticamente inalterato. Tale restrizione però è stata superata da alcuni autori (Johnson D.L., 1985; Schaetzl R.J. et al., 1987) che asseriscono che qualsiasi tipo e spessore di copertura che visibilmente non è ancora incorporata dai processi pedogenetici nel profilo, può considerarsi idonea al seppellimento del suolo sottostante. Il suolo sepolto non è necessariamente antico perché il seppellimento può avvenire a seguito di un evento recente (smottamento, alluvione, ecc.).

Un *paleouolo relitto* è un suolo formatosi in un paesaggio preesistente, sotto condizioni pedoambientali differenti dalle attuali. Il paleosuolo può rimanere in superficie, e quindi esposto ai fattori pedogenetici odierni (Ruellan A., 1971). Tali paleosuoli non hanno subito alcun seppellimento. Ovviamente la maggior parte dei paleosuoli relitti tendono ad essere poligenici. Il loro studio e il riconoscimento dei diversi paleoclimi che hanno agito nella sua formazione risulta talvolta difficoltoso, in quanto non sempre i regimi climatici sono abbastanza contrastanti da produrre nuove proprietà senza però obliterare le precedenti (Chadwick O.A. et al., 1995). In generale, un paleosuolo è definito come un suolo che si è formato in un ambiente climatico passato completamente diverso dall'attuale ed ha conservato le sue proprietà (Ruhe R.V., 1965).

Quando l'erosione idrica o eolica rimuove parte degli orizzonti di superficie, il paleosuolo è detto "*esumato*". Tale paleosuolo è definito anche "*troncato*" o rimaneggiato dal seppellimento nella parte superiore. Talvolta, il paleosuolo a seguito di

movimenti superficiali torna ad essere esposto al regime pedogenetico e geomorfologico attuale, tanto che il suo riconoscimento in campo diviene possibile solamente rinvenendo porzioni sepolte laterali (Schaetzl R., 2005).

Qualunque sia la tipologia di paleosuolo, esso rappresenta una memoria della passata superficie geomorfologica e del regime pedoambientale e climatico in cui si è formato. Le informazioni che possono essere recuperate dal suo studio sono di interesse multidisciplinare, dalla paleopedologia all'archeologia, alla geomorfologia.

L'identificazione e il riconoscimento di paleosuoli solitamente è dovuto all'integrazione di più criteri e metodologie che prima in campo e poi seguite da analisi di laboratorio, riescono a differenziare il paleosuolo dai sedimenti non pedogenizzati e dalle superfici pedogenizzate recenti.

Lo studio dei paleosuoli richiede pertanto l'integrazione di più discipline e conoscenze pedologiche (chimiche e mineralogiche) e geologiche (geomorfologiche, geochimiche e geofisfiche), e risulta di fondamentale importanza in particolare nelle ricostruzioni dei paesaggi caratteristici del Quaternario continentale, cioè nel periodo geologico a partire da circa 800.000 anni fa fino all'Olocene, cioè gli ultimi 10.000 anni, di cui gli ultimi 3 secoli sono stati recentemente definiti anche come Antropocene (Crutzen P.J., 2002)

1.3 Le torbiere

Le torbiere sono ambienti formati da suoli organici frequentemente classificati come Istosuoli. In particolare secondo la Word Reference Base for Soil Resources WRB (2014), risultano essere suoli che presentano elevato materiale organico per almeno 10 cm o più di

profondità e presentano un contatto diretto litico; oppure sono suoli che hanno inizio entro 40 cm dalla superficie e presentano il 75 % del volume occupato da fibre di muschi. Gli Istosuoli sono caratterizzati da un orizzonte diagnostico folico o uno histico. L'orizzonte folico (dal Latino folium, foglia) presenta materiali organici del suolo ben aerati e deve avere più del 20 % (in peso) di carbonio organico (35 % di materia organica), una saturazione idrica per almeno un mese nell'anno idrologico e uno spessore maggiore di 10 cm. L'orizzonte histico (dal greco histos, tessuto), consiste di materiali organici del suolo scarsamente aerati e deve avere il 18 % o più (in peso) di carbonio organico (il 30 % di materia organica), se la frazione minerale comprende il 60 % o più di argilla oppure il 12 % o più (in peso) di carbonio organico, se la frazione minerale non ha argilla oppure un limite proporzionale più basso di contenuto di carbonio organico compreso fra il 12 e il 18 % se il contenuto di argilla della frazione minerale è compreso fra 0 e il 60 %.

Dal punto di vista geomorfologico le torbiere si distinguono in alte e basse. Le torbiere "alte" sono quelle in cui la massa organica tende a formare cuscinetti che si innalzano rispetto alla falda, sono dette anche ombrotrofiche, cioè si alimentano per apporti eolici. Tali torbiere occupano soprattutto il piano montano superiore ed il piano subalpino. Le torbiere basse sono quelle che mantengono invece un profilo orizzontale. L'alimentazione idrica proviene prevalentemente dal suolo, per scorrimento idrico superficiale (mineralotrofiche). Esse si trovano in ambienti appenninici e spesso rappresentano lembi relittuali rari, rinvenibili dal limite del piano collinare superiore a quello montano. La formazione della torbiera richiede condizioni di anaerobiosi; tali condizioni si trovano maggiormente ove persiste ristagno idrico o elevata umidità, anche se non persistente per l'intero anno idrologico. In Italia, le torbiere si rinvengono prevalentemente sulle Alpi e sull'Appennino settentrionale e diminuiscono drasticamente

scendendo lungo la penisola; rispetto alla tipologia, non abbiamo vere e proprie torbiere "alte", ma solo lembi di vegetazione che le caratterizzano, il più delle volte parzialmente impoveriti, nell'ambito di situazioni di torbiera bassa o di transizione.

In Italia le torbiere rivestono un significato relittuale, in quanto la loro formazione e colonizzazione da parte delle varie specie, soprattutto floristiche, sembra essere in rapporto con le trascorse fasi fredde quaternarie, piuttosto che con le condizioni climatiche attuali. Altro aspetto particolarmente interessante è che la velocità di accumulo di tali materiali viene valutata in pochi centimetri per secolo, tanto che lo spessore complessivo di tali depositi è dell'ordine di pochi metri (Sanesi G., 2000). Le condizioni pedoclimatiche e ambientali in cui si sviluppa tale accumulo condizionano la vegetazione che si insedia in questi luoghi, e quindi la tipologia botanica, la composizione dei resti che andranno ad arricchire il deposito organico. Tale vegetazione, seguendo il naturale processo successionale, oppure adattamenti composizionali dovuti a fluttuazioni climatiche, o disturbi esterni, varierà temporalmente e spazialmente risultando così in accumuli di spoglie botanicamente diversificate per caratteri fisici, chimici e per resistenza all'alterazione.

1.4 I paleosuoli e le torbiere come archivi paleoclimatici nell'Appennino Centrale

I paleosuoli e le torbiere possono essere definiti anche come "archivi storici naturali di informazioni paleoambientali" (Maher B.A., 1998) e l'integrità e l'accuratezza delle informazioni dipende dal grado di sviluppo e di preservazione delle proprietà pedogenetiche.

Il periodo che va dall'ultima grande glaciazione (Würm) fino ai nostri giorni, cioè dal tardo Pleistocene (Tardiglaciale, 19000 cal. BP) e tutto l'Olocene (11500 anni cal. BP ad oggi), è stato spesso considerato un periodo relativamente stabile da un punto di vista climatico, se paragonato alle grandi fluttuazioni climatiche che hanno determinato l'alternanza di periodi glaciali e interglaciali (Petit et al., 1999; Sigmanet al., 2000; Siegenthaler et al., 2005). Negli ultimi anni però si sono moltiplicati gli studi che hanno evidenziato come variazioni climatiche si siano succedute ripetutamente anche nel corso dell'Olocene con una ciclicità dell'ordine di decine di secoli (Haas J.N. et al., 1998; Mayewski P.A. et al., 2004).

Molte sono le tecniche che sono state utilizzate per ricostruire le fluttuazioni climatiche oloceniche, a partire dagli studi relativi alle avanzate e ai ritiri glaciali (ad esempio, per quel che riguarda le Alpi, Joerin U.E. et al., 2006, 2008), direttamente influenzate da parametri climatici. Informazioni aggiuntive di archivi di dati paleoclimatici, sono le analisi di parametri fisici di sedimenti lacustri (Magny M. et al., 2009), le analisi paleobotaniche di pollini e macroresti (Allen J.R.M. et al., 2002; Joannin S. et al., 2012), le analisi sulla dinamica del limite degli alberi (Tinner W., 2003; Nicolussi K. et al., 2005), lo studio di assemblaggi di insetti (Ilyashuk B. et al., 2009). In questo contesto lo studio dei paleosuoli, può fornire preziose informazioni riguardo la storia climatica di un'area quando sia possibile distinguere tra pedogenesi attuale ed antica, ormai inattiva (Costantini E. et al., 2006).

Secondo Martini et al. (2006), nelle catene montuose dell'Appennino, l'influenza dei cambiamenti climatici attuali, consiste, oltre che alla maggiore espansione a quote più elevate di foreste dominate da latifoglie (faggio), soprattutto al cambiamento nel tasso di respirazione dei suoli congelati e torbosi, tanto che la sensibilità al

riscaldamento globale di questi potrebbe rivelarsi superiore a quella registrata o monitorata per le coperture forestali.

L'intervallo che si estende tra l'Ultimo Massimo Glaciale (UMG) e l'inizio del presente interglaciale (Olocene), ha quindi avuto una serie di oscillazioni climatiche di maggiore ampiezza, che risultano ancora poco chiare. Le misure paleomagnetiche, la palinologia nelle successioni lacustri, nonchè le caratteristiche dei paleosuoli possono fornire informazioni cronologiche di buona risoluzione da cui scaturisce la potenzialità di usare il "Tardiglaciale" come laboratorio privilegiato per lo studio delle transizioni climatiche rapide.

In questo contesto, lo studio della genesi e dell'evoluzione delle torbiere e dei paleosuoli presenti nei sedimenti lacustri, può fornire preziose informazioni sulle condizioni pedo-climatiche esistenti al momento della loro formazione.

1.5 L'indagine paleopedologica

Nell'ambito dello studio dei paleosuoli trovano largo uso diverse tecniche che hanno come scopo finale la determinazione delle condizioni ambientali al momento presenti in una determinata area e in un certo momento nel passato.

L'attenzione diretta al suolo e alle sue proprietà (figure pedogenetiche, minerali, elementi in traccia, ecc.) come indicatori paleoclimatici, comporta la scelta di proxy idonei per lo studio, cioè elementi che non sono facilmente obliterabili o cancellabili dal tempo o da eventuali processi di seppellimento. Molte proprietà sono associate a particolari tipi di condizioni ambientali, e quindi ne portano chiaramente il segno. Il loro sviluppo è strettamente connesso ai processi che caratterizzano l'assetto ambientale.

Alcuni fattori ambientali, come la sedimentazione, la presenza o meno di discontinuità litologiche e la tessitura e mineralogia della roccia madre, gli effetti della falda freatica, dell'esposizione e della pendenza, sono "passivi" e determinano una "fase ambientale" su cui agiscono altri fattori, decisamente più attivi.

I processi pedogenetici sono guidati da questi vettori attivi, per esempio dal regime climatico, dalla vegetazione, dagli apporti nevosi o di aerosol. Insieme, questi due tipologie di vettori, formano un'unica firma pedologica. Tutti i suoli portano i segni di tali processi, anche se a volte sono difficili da riconoscere e studiare. Ad esempio, la comune presenza dell'orizzonte A nella maggior parte dei suoli, potrebbe declassare tale attributo, a proxy non idoneo. Infatti, la mera presenza dell'orizzonte A dà poche informazioni sulle condizioni paleoclimatiche, ma ad una più attenta analisi esso può rivelare importanti informazioni, quali la profondità e il contenuto in sostanza organica, la relativa composizione isotopica, la tipologia e la densità di gallerie lasciate dagli animali terricoli, ecc.. queste caratteristiche hanno un diverso grado di persistenza nel suolo, specialmente dopo il seppellimento e l'eventuale compattazione da carico, quindi quelle che tendono a restare inalterate divengono basilari nello studio dei paleosuoli (Schaetzl R., 2005).

Alla luce di quanto esposto, appare chiaro come un approccio di tipo multidisciplinare possa amplificare le potenzialità di queste tecniche e soprattutto come aiutare a superare i limiti di ciascuna metodologia; per questo in letteratura sono numerosi gli esempi di studi svolti applicando due o più tecniche, con lo scopo di giungere al maggior dettaglio possibile (Allen J.R.M. et al., 2002; Barnekow L., 1999; Tsatskin A. et al., 2009).

Le tecniche che il loro studio comporta, le più diffuse e ampiamente accettate nell'ambito della paleopedologia, oltre alla caratterizzazione geochimica e isotopica, sono le analisi del contenuto in sostanza organica, la presenza o meno di orizzonti, la mineralogia delle particelle argillose, le indagini magnetiche e micromorfologiche.

Nell'ambito delle tecniche per lo studio paleoclimatico dei sedimenti lacustri e dei paleosuoli, i proxy maggiormente utilizzati per le ricostruzioni paleoclimatiche sono:

- analisi dei pollini
- isotopi stabili (carbonio13) ed elementi in traccia
- indice di umificazione e analisi del carbonio fossile
- micromorfologia
- suscettibilità magnetica
- mineralogia delle argille
- mineralogia degli ossidi di ferro

1.5.1 L'analisi pollinica

Tra le analisi paleoclimatiche le più diffuse e ampiamente accettate sono le analisi polliniche e le analisi dei macroresti (vegetali e animali) e le analisi dei carboni di legno (Lotter A.F. et al., 2006; Talon B., 2010).

In particolare, le analisi polliniche sono ampiamente utilizzate nelle ricostruzioni della storia delle vegetazioni e dei cambiamenti climatici in quanto permettono una elevatissima risoluzione dei risultati (Ravazzi C., 1995; Pini R. et al., 2010).

Il maggior limite di tale analisi risiede nel fatto che i granuli pollinici, soprattutto per le specie anemofile, possono venire trasportati dal vento anche su distanze molto grandi e ben al di fuori dell'area in cui una specie sia effettivamente presente. Ciò fa sì che talvolta non esista una diretta relazione tra concentrazione di polline registrata in un deposito lacustre e presenza delle specie a cui il polline appartiene nelle immediate vicinanza del sito di prelievo (McDonald G.M., 1986; Birks H.H. et al., 2001).

Al contrario i macroresti vegetali (semi, frutti, capsule, otricelli, frammenti di legni) consentono ricostruzioni più affidabili, dato che il loro peso, superiore a quello dei pollini, fa drasticamente diminuire le possibilità di un loro accidentale trasporto e di conseguenza più elevata è la probabilità che essi appartengano a piante che crescevano direttamente nel sito di campionamento o nelle sue immediate vicinanze (Birks H.H. et al, 2001). Per tale ragione essi assumono una notevole importanza in studi inerenti la ricostruzione del limite degli alberi e l'evoluzione della vegetazione alpina (Tinner W. et al., 2003; 2005).

1.5.2 Isotopi stabili (carbonio13) ed elementi in traccia

Il carbonio^{13}, come il C^{14} è un isotopo che viene largamente utilizzato nelle ricostruzioni di paleovegetazioni e si accumula nella biomassa del suolo e nei carbonati, ma al contrario del C^{14} esso è un isotopo stabile. La composizione del campione viene espressa come $\delta\ C^{13}$, che rappresenta la differenza per mille tra il rapporto C^{13}/ C^{12} e lo

stesso rapporto misurato in un carbonato standard preso come riferimento (PDB, Formazione di belemnite di Peede, Sud Carolina USA). Per la maggior parte delle piante, per l'atmosfera e per il carbonato pedogenetico, $\delta\ C^{13}$assume valori negativi, indicando che il loro contenuto è inferiore a quello del carbonato standard (Troughton J.H., 1972). Tale parametro riveste una grande importanza, in quanto se misurato sulla sostanza organica e carbonati di suoli e paleosuoli, esso contiene un'informazione paleo-biotica. Infatti, il valore del $\delta\ C^{13}$ dell'humus del suolo è indicativo del tipo di pianta che lo ha generato (Tieszen L.L. et al., 1997); ad esempio l'humus della lettiera di un bosco assume valori molto più negativi di quelli registrati per una prateria di piante erbacee. Tale comportamento è dovuto all'esistenza di tre meccanismi metabolici principali che vengono utilizzati dalle piante, C3, C4 e CAM. Tali meccanismi differiscono nell'utilizzo e nella fissazione di CO_2. La ricostruzione delle paleovegetazioni di un paleosuolo è quindi possibile assumendo che la sostanza organica del suolo o del paleosuolo rifletta isotopicamente la vegetazione che l'ha generata, al momento della formazione (Guillet B. et al., 1988); inoltre che la vegetazione, in base al metabolismo utilizzato C3, C4 e CAM, si differenzi in base al gradiente climatico (Ehleringer J.R. et al., 1993) o in base al gradiente altimetrico, per lo stesso principio (Quade J. et al., 1990). Quindi variazioni nel $\delta\ C^{13}$ registrate in una sequenza di paleosuoli sepolti, è da attribuirsi al cambiamento di paleovegetazioni, causate dall'avvento di un clima diverso dal precedente.

In tale contesto, studi effettuati sulle torbiere, considerate archivi di proxy isotopici, chimici, e biologici del passato, hanno dimostrato come il $\delta\ C^{13}$, possa essere un idoneo proxy paleovegetazionale e quindi strettamente legato alle condizioni paleoclimatiche di accumulo della torba (Zhong W. et al., 2010; Zaccone C. et al., 2011a). Infatti, l'accumulo di torba è il risultato di un bilancio tra il tasso di produttività

primaria e decomposizione parziale di spoglie vegetali, e quindi risulta in un assemblaggio di resti appartenenti a specie diverse. Inoltre, il contenuto in sostanza organica della torba è influenzato in larga parte dalle condizioni della vegetazione, anch'esse clima-dipendenti. Climi caldi e umidi favoriscono una produttività primaria elevata, che comporta un incremento in sostanza organica, mentre climi freddi e secchi portano a valori di concentrazione di sostanza organica inferiori. Da qui ne deriva una correlazione negativa tra i valori di δC^{13} riscontrati per la torba e il suo contenuto in sostanza organica. Infatti, i livelli torbosi caratterizzati da elevato contenuto di OM e valori di δC^{13} molto negativi, rappresentano condizioni paleoclimatiche maggiormente calde ed umide (Zhong W. et al., 2010).

Per quanto riguarda lo studio degli elementi in traccia, esso trova largo uso come proxy paleoambientale soprattutto nelle torbiere ombrotrofiche, archivi affidabili per ricostruire l'impatto e la storia delle attività antropiche sull'area (Zaccone C. et al., 2007b; 2008; 2009). Infatti, alcuni tra gli elementi in traccia, come Pb, As, Hg, Br, determinati sia sulla torba grezza che sulla frazione umica, hanno mostrato un diverso grado di persistenza nelle due frazioni, indicando una differente affinità per l'accumulo nelle porzione stabile e quindi di mobilità lungo il profilo torboso; in particolare, l'arricchimento di mercurio, arsenico, e piombo lungo il profilo sembra essere direttamente correlato alle deposizioni atmosferiche del passato e quindi all' impatto delle attività antropiche.

1.5.3 Indici di umificazione e carbonio fossile

Il processo di umificazione è il meccanismo secondo il quale i resti vegetali ed animali che si depositano sul suolo vengono trasformati in sostane umiche recalcitranti, attraverso reazioni biochimiche (Stevenson F.J., 1994). La comprensione

dell'evoluzione dei residui organici nelle molecole umiche è alla base della biogeochimica del carbonio, nei suoli e specialmente nelle torbiere, che rappresentano la riserva mondiale di carbonio organico a lungo termine.

Le modifiche strutturali che avvengono durante il processo di umificazione vengono generalmente valutate da misure indirette del grado di umificazione. Tra le tecniche utilizzate negli studi sull'umificazione, trovano largo uso metodi geochimici, spettroscopici e molecolari. Tra questi ci sono metodi termogravimetrici (Schnitzer M. et al., 1966), la proporzione tra gruppi carbossilici e idrossilici (Schnitzer M. et al., 1965), i rapporti atomici C\N, O\C e H\C (Zaccone C. et al., 2007a), misure di assorbanza calcolate come $E_4\backslash E_6$ (Chen Y. et al., 1977) e misure di fluorescenza sulla torba e sulle macromolecole umiche estratte (Zaccone C. et al., 2007b).

I fattori che influenzano l'umificazione della sostanza organica e della torba includono l'attività microbiologica, l'umidità, la temperatura, il pH e la specie vegetale, tra queste l'umidità e la temperatura tendono a essere maggiormente determinanti. Alcuni studi, infatti, hanno dimostrato che l'umificazione è positivamente correlata sia con la temperatura che con l'umidità del suolo (Zhong W. et al., 2010). Pertanto, il grado di umificazione può essere usato come un proxy paleoclimatico (Blackford J.J. et al., 1993; Ting H. et al., 2013). Infatti Zaccone (2011b), mediante un approccio multi-metodologico, utilizzando come indice di umificazione della torba lungo un profilo di una torbiera, la resa in acidi umici (EY_{HA}), ha confermato che il rinvenimento di porzioni della sequenza poco umificate (EY_{HA} <10%), pur trovandosi in profondità, e quindi più antiche, si sono preservate dai processi di decomposizione e re-sintesi, grazie alle condizioni climatiche estreme (permafrost) che hanno caratterizzato la torbiera durante l'Olocene medio. Il maggior grado di umificazione rinvenuto, invece, nelle

porzioni più recenti della sequenza, è stato correlato alle condizioni climatiche attuali, più calde e con una netta differenziazione stagionale.

Anche lo studio dei carboni di legno, che possono essere rinvenuti all'interno dei suoli, è utilizzato per ricostruire la composizione delle vegetazioni passate nella loro componente legnosa (arborea ed arbustiva) e la loro dinamica, e per ricostruire gli eventi di incendio e il loro regime (Talon B., 2010). Le maggiori limitazioni di tale analisi risiede nelle considerevoli quantità di suolo che devono essere sottoposte ad analisi (Carnelli A.L. et al., 2004a; Talon B., 2010) e nella identificazione dei frammenti di carbone a livello di genere e specie, nel grado di conservazione del materiale, o per le ridotte dimensioni degli stessi frammenti. Inoltre, il rinvenimento di tali frammenti fossili nel suolo non è solo indice della presenza di una certa vegetazione nell'area, ma sicuramente del fatto che questa sia stata bruciata da un incendio (quindi la mancanza di carboni può essere dovuta sia all'assenza di vegetazioni idonee alla loro formazione, sia alla loro mancata carbonizzazione (Carnelli A.L. et al., 2004b), ma anche alla diversa propensione delle specie arboree alla produzione di carbone e alla resistenza di questo (Asselin H. et al., 2005)).

1.5.4 L'analisi micromorfologica

La micromorfologia, vale a dire lo studio di sezioni sottili di campioni indisturbati di suolo mediante l'uso di tecniche microscopiche, permette di identificare i diversi componenti del suolo e le loro relazioni nello spazio e nel tempo, ad una scala microscopica. L'obiettivo della micromorfologia è quello di mettere in luce i processi responsabili della formazione di un suolo e delle sue successive modificazioni.

In particolare i cambiamenti climatici che hanno caratterizzato l'Olocene, con alternanza di fasi fredde e fasi calde, sono stati registrati nei suoli sotto forma di strutture particolari, osservabili a scala microscopica. L'interpretazione delle microstrutture riconoscibili nei paleosuoli è possibile grazie al confronto con quanto osservabile nei suoli attuali, operazione non sempre di facile realizzazione in quanto spesso i paleosuoli stessi possono essere poligenici, cioè caratterizzati da più fasi pedogenetiche consecutive impostatesi una sull'altra; le microstrutture e le figure che ne derivano sono quindi spesso sovrapposte le une sulle altre, cosa che ne complica la lettura (Stoops G. et al., 2010).

L'evoluzione del suolo è governata in larga misura da fattori ambientali, in particolare dal regime climatico cui è sottoposto, tanto che in una certa misura è possibile ricostruire il contesto di formazione dall'identificazione di determinate figure pedologiche. Parallelamente con quanto si applica nello studio dei suoli è possibile riconoscere e ricostruire i processi pedogenetici che hanno portato allo sviluppo di un paleosuolo, anche e soprattutto se i fattori pedogenetici non sono più attuali e quindi i suoli recenti presentano un altro tipo di pedogenesi.

1.5.5 Suscettibilità magnetica

Un proxy paleoambientale che viene ampiamente utilizzato nello studio dei paleosuoli sepolti nelle successioni sedimentarie, applicate prevalentemente sui loess, è la suscettività magnetica. Tale proprietà magnetica è direttamente proporzionale al contenuto di minerali magnetici inclusi nel suolo o nei sedimenti.

Elevati valori di suscettività sono determinati dai minerali ferrimagnetici, in particolare magnetite e maghemite; la relazione è diretta tenendo costante la grandezza di tali minerali, in quanto anch'essa influisce sulla risposta magnetica (Liu Q.S. et al., 2012). L'elevato contenuto di minerali ferrimagnetici nel suolo sepolto è ascrivibile a due tipi di processi, alla diluizione dei minerali di seppellimento con sedimenti del suolo a basso contenuto di magnetite e maghemite, oppure all'alterazione in situ di materiali che portano alla neoformazione di minerali ferrimagnetici (Reynolds R.J. et al., 1995). Secondo il primo processo, si assume che il comportamento magnetico registrato nel paleosuolo sepolto dal loess, è dovuto all'apporto di minerali magnetici durante la deposizione del loess di seppellimento (Kukla G. et al., 1988); mentre la seconda modalità sarebbe quella di un aumento della suscettività dovuto alla pedogenesi (Zhou L.P. et al., 1990). Comunque, nei numerosi studi effettuati sulle successioni sedimentarie di loess, l'aumento della suscettibilità magnetica lungo la successione è associata alla presenza di paleosuoli e che questo sia dovuto a due diverse origini dei minerali ferrimagnetici, pedogenetico ed eolico (Liu Q.S. at al., 2007). La neoformazione di minerali ferrimagnetici è favorita probabilmente in suoli ben drenati, ricchi di sostanza organica e moderatamente acidi, che si sviluppano su materiali con un certo tenore di Fe, in climi caldi (Maher B.A., 1998). Condizioni anaerobiche e fortemente riducenti, ad esempio quelle che occorrono in suoli poco drenati o sommersi, causano la dissoluzione dei minerali ferrimagnetici, tanto che tali suoli mostrano valori di suscettività magnetica tipicamente molto bassi (Liu X. M. et al., 2001; Maher B.A., 1998). La dissoluzione dei ferrimagneti, in questi suoli, è catalizzata probabilmente da batteri Fe-riducenti che utilizzano lo ione ferrico come accettore finale di elettroni per la respirazione (Hailang D. et al., 2000), finché è presente abbastanza sostanza organica come fonte energetica (Schwertmann U. et al., 1986).

Altro parametro magnetico usato per comprendere la fonte del magnetismo dei paleosuoli è la suscettività magnetica dipendente dalla frequenza (χfd). Essa dà una stima relativa del contento di particelle magnetiche pedogenetiche, essendo sensibile al contenuto di particelle a grana fine superparamagnetiche (SP) e quelle a dominio singolo (SD)(~ 20-25 nm per la magnetite e maghemite) di origine pedogenetica (Dearing J.A. et al., 1997).

1.5.6 Mineralogia delle argille

La mineralogia delle particelle argillose è una caratteristica pedogenetica molto stabile e a volte irreversibile, che nella maggioranza dei casi, è legata al parent material e al bioclima (Folkoff et al., 1985). Infatti, il parent material rappresenta lo starting-point, la sorgente di minerali, mentre gli ioni contenuti, determinano il limite massimo di ciò che si può eventualmente neo-formare. Nei suoli giovani, poco sviluppati, la mineralogia delle argille è stata ereditata da troppo poco tempo per rappresentare un valido indicatore paleoambientale. Con la crescente evoluzione e weathering del suolo, l'assemblaggio mineralogico diviene maggiormente in equilibrio con il regime di lisciviazione del suolo. Quindi, gli assemblaggi mineralogici di solito riflettono il clima (Arkley R.J., 1967). Ad esempio, le smectiti tendono a formarsi e a rimanere stabili in ambienti poco liscivianti, con clima asciutto (Rai D. et al., 1975). Esse sono associate alla presenza di Ca e Mg nel parent material, basi che solitamente vengono subitamente lisciviate dagli altri suoli, o alla presenza di un orizzonte calcico.

La presenza di caolinite è legata a condizioni climatiche calde e umide, tali da determinare stagioni prolungate di lisciviazione. Le cloriti sono generalmente poco

stabili, e quindi la loro presenza è limitata ad aree con suoli poco sviluppati, comunemente in climi freddi (Yemane K. et al., 1996). L'assemblaggio mineralogico delle argille nei suoli sepolti, risulta un ottimo proxy paleo-ambientale, in quanto cambia molto lentamente, e va incontro a minime alterazioni dopo il seppellimento (Yaalon D.H., 1971).

1.5.7 Mineralogia degli ossidi di ferro

Il colore del suolo è il risultato del processo di formazione di ossidi ed idrossidi di ferro durante la pedogenesi. I climi caldi ed asciutti portano alla formazione principalmente di ematite (α-Fe2O3) processo definito "rubefazione", i climi più freddi sono favorevoli alla formazione della goethite (α-FeOOH). Il rapporto ematite/(ematite+goethite) è un valido indice climatico. Per esempio nelle terre rosse e nei suoli tropicali è di circa 6/10 con prevalenza di ematite su goethite (Schwertmann U., 1989; Colombo C. et al., 1991). Oltre all'ematite, anche la ferridrite e la maghemite possono contribuire all'effetto pigmentante sul suolo.

Il rapporto ematite/(ematite+goethite) è funzione anche del materiale parentale, del grado di pedogenesi e delle condizioni ambientali del suolo (pH, potenziale redox, temperatura, sostanza organica, umidità, etc.) le quali, a loro volta variano nello spazio e nel tempo (Schwertmann U., et al., 1982). In particolare ambienti freddi ed umidi tipici dell'Europa centrale non favoriscono la formazione della goethite ma sono favorevoli alla ferridrite (Cornell R.M. et al, 1996).

Gli ossidi di ferro sono generalmente minerali molto stabili e poco mobili, con bassa solubilità e la presenza di ematite e goethite determina nei suoli colori caratteristici che vanno dal giallo al rosso (Cornell R.M. et al., 1996).

Lo studio degli ossidi di ferro oggi applicando la spettrofotometria di riflettanza diffusa (*Diffuse Reflectance Specttroscopy*, DRS) rappresenta una delle indagini più utili sia per chiarire il processo di formazione dei suoli (pedogenesi), nel quale gli ossidi di ferro giocano un ruolo essenziale, ma anche per capire il comportamento degli ossidi di ferro con le variazioni del regime termico ed idrico, oltre che in relazione alle variazioni di potenziale redox (Cornell R.M. et al, 1996).

Molte delle applicazioni della spettroscopia di riflettanza diffusa riguardano il campo di lunghezza d'onda compreso tra il visibile (visibile, VIS, 350-700 nm), l'infrarosso vicino (near infrared, NIR, 700-1300 nm) e le onde corte infrarosse (short-wave infrared, SWIR, 1300-2500 nm). Misure precise e standardizzate di riflettenza diffusa possono essere realizzate in laboratorio, utilizzando uno spettrofotometro con l'ausilio di una sfera di integrazione ed un bianco standard calibrato (Escadafall R.,1994). Valutazioni semi-quantitative delle caratteristiche degli ossidi di ferro nel suolo richiedono, invece, l'adozione di opportuni metodi di parametrizzazione degli spettri di riflettanza (Torrent J. et al., 1993), tra i quali: la normalizzazione degli spettri e la trasformazione in funzione di remissione (Torrent J. et al., 1993;), il calcolo delle derivate seconda (Kosmas C.S. et al., 1984, 1986; Scheinost et al, 1998).

La teoria di K-M (Kubelka-Munk) è stata largamente utilizzata nello studio dei suoli, in particolare per l'identificazione e quantificazione degli ossidi di ferro (Barrón V. et al., 1986; Scheinost A.C. et al., 1998). Le misure spettrofotometriche hanno il grande vantaggio di essere strettamente riproducibili, molto precise e di coprire la totalità dello spettro solare, fino alle onde corte infrarosse (SWIR). La misura è rapida, la preparazione del campione è veloce e, soprattutto, non modifica le proprietà del suolo (Escadafall R. et al., 1994). Kosmass et al. (1984) hanno studiato le derivate seconde degli spettri di assorbanza degli ossidi di ferro. La goethite (sintetica e naturale) ed

ematite (sintetica) nella regione del visibile, evidenziando che questi due minerali mostrano valori massimi delle curve della derivata seconda a 420 nm a 510 nm possono essere utilizzati per l'analisi quantitativa della goethite e della ematite. La magnetite può essere identificata da un'unica banda a 1500 nm, dovuta al trasferimento di carica Fe^{2+} a Fe^{3+} (Scherman D.M. et al.,1985).

2. METODI

2.1 Analisi chimiche

2.2 2.1.1 Reazione del suolo

La misura di pH è stata determinata per via potenziometrica. Sono stati trasferiti 10 g del campione di terra fine in un bicchiere da 50 ml, e successivamente sono stati aggiunti 25 mL di H20 o di KC1 (rapporto 1:2.5). Il beaker è stato messo ad agitare per almeno un'ora. Trascorso questo periodo la sospensione è stata lasciata sedimentare per almeno trenta minuti, ed è stato introdotto l'elettrodo di misura del pH. Il pH è stato determinato sulla sospensione di suolo e acqua distillata con un rapporto in peso 1:10 per la torbiera.

2.1.2 Conducibilità elettrica

La C.E. è stata misurata su estratti acquosi in rapporti acqua/suolo 5:1, mediante un conduttimetro ed espresso in dS/m.

2.1.3 Carbonati totali

La determinazione del carbonati totali, o del calcare totale, è stata effettuata per via gas-volumetrica utilizzando un calcimetro di Dietrich-Frühling. Il metodo si basa sulla misura gas-volumetrica della CO2 che si sviluppa trattando il campione di terra fine con acido cloridrico. È stato pesato 1 g di suolo posto in beuta da 100 ml nella quale poi con cautela è stata inserita una provetta tarata contenente 5 ml della soluzione 1:1 di HCl.

2.1.4 Carbonio Organico, metodo Walkey-Black

Il contenuto di sostanza organica è stato determinato per via ossidometrica con il metodo Walkley-Black. Si è proceduto facendo ossidare il suolo con una soluzione di potassio bicromato e acido solforico, e precisamente: 1g di suolo (per suoli ricchi di C.O. sono stati utilizzati 0,5g di suolo) è stato posto in beuta da 500 ml, e sono stati aggiunti di 10 ml di bicromato di potassio più 20 ml di acido solforico (sotto cappa e con cautela) facendoli percolare lentamente lungo le pareti interne del matraccio conico per non sovrariscaldare la miscela; il matraccio poi è stato lasciato a riposo per 30 minuti dopo i quali la reazione è stata interrotta per aggiunta di 200 ml H2O. Successivamente sono stati aggiunti 5 ml di acido ortofosforico (H3PO4) [85 % (ρ =1,695)] e 7-8 gocce di difenilammina. Infine, è stata effettuata una titolazione con la soluzione (0,5 moli · L-1) di ferro (II) solfato eptaidrato (FeSO4 · 7H2O) fino al viraggio dal blu al verde. Il contenuto di carbonio organico è espresso in g · Kg-1.

2.1.5 Carbonio organico, metodo Springer-Klee

Il metodo differisce dalla normale ossidazione per via umida come descritta dal metodo Walkley-Black in quanto la relazione tra carbonio organico e bicromato è resa quantitativa per riscaldamento della miscela a 160°C; non sono necessari, pertanto, fattori di correzione.

Le condizioni di temperatura necessarie alla reazione sono state ottenute in un matraccio da 200 ml per l'attacco con relativo termometro, posto su piastra riscaldante.

La temperatura di 160±2°C è stata mantenuta costante per 10 minuti esatti, e d è stata poi bloccata la reazione raffreddando velocemente in ghiaccio. La titolazione segue le medesime procedure del metodo Walkley-Black.

2.1.6 Determinazione dell'azoto totale, metodo Kjeldahl

Il metodo Kjeldahl che si basa su un processo di ossidazione per via umida. Il metodo si basa sull'ossidazione del campione in acido solforico concentrato. Per rendere completa la trasformazione dell'azoto organico in azoto minerale, si utilizza come ulteriore ossidante perossido di idrogeno. Il campione viene mineralizzato in tubi di pirex a 410° C per 40 minuti, mediante mineralizzatore. La miscela mineralizzata viene distillata con apposita apparecchiatura Kjeldahl, per un tempo tale da assicurare la completa distillazione di azoto. In particolare, la distillazione è avvenuta per 10 minuti.

L'ammonio prodotto viene raccolto in una beuta contenente acido solforico a molarità nota. La quantità di ammonio viene titolata con soluzione di NaOH a medesima molarità dell'H_2SO_4, fino al viraggio.

2.1.7 Fosforo assimilabile, metodo Olsen

La metodologia analitica prevede la determinazione del contenuto di fosforo per via spettrofotometrica con il complesso solfo-molibdico, attraverso aggiunta di acido ascorbico. Il metodo si basa sulla estrazione del fosfato con una soluzione 0,5 M di sodio bicarbonato a pH 8,5 ed è applicabile sia ai suoli acidi che alcalini e suoli con presenza di calcio carbonato. Per la formazione del complesso solfo-molibdico, è stata prelevata una aliquota della sospenione estratta e successivamente filtrata, ed è stato aggiunto il reagente fosfomolibdico. Dopo un tempo di riposo di dieci minuti, il valore di fosforo assimilabile è stato determinato per via spettrofotometrica ad una lunghezza d'onda di 720 nm contro il bianco. Il contenuto del fosforo viene espresso mg/Kg rispetto alla retta di taratura.

2.1.8 Capacità di Scambio Cationico (CSC)

La C.S.C. misura la capacità del suolo di trattenere e scambiare cationi, espressa in milliequivalenti per 100 grammi. Il principio su cui si basa la determinazione della C.S.C. prevede la saturazione del campione di suolo con una soluzione di bario cloruro a pH 8,2. Successivamente viene aggiunta una soluzione a titolo noto di magnesio solfato. La reazione porta alla formazione di bario solfato insolubile e, quindi, allo scambio completo Ba/Mg. L'eccesso di magnesio in soluzione viene determinato per titolazione complessometrica. Calcolata la quantità di magnesio adsorbito, che corrisponde alla quantità di bario scambiato, si accerta il valore della capacità di scambio cationico.

2.1.9 Frazionamento della sostanza organica

La sostanza organica del suolo (SOM) è caratterizzata da un continuum di composti a diverso grado di decomposizione, che variano da molecole molto semplici e solubili in acqua fino a strutture macromolecolari. Processi quali la decomposizione microbica, con la preservazione selettiva della componente più recalcitrante, l'occlusione in aggregati inaccessibili agli organismi decompositori e l'interazione con la fase minerale, influenzano la distribuzione della sostanza organica in differenti pools caratterizzati, ciascuno, da un diverso turnover e da una diversa funzionalità (von Lützow M. et al., 2006; Schmidt et al., 2011). Infatti, le numerose proprietà, quali gli effetti diretti ed indiretti sulla fertilità e sull'organizzazione strutturale, il ruolo come sink di CO_2 per contrastare il cambiamento climatico, l'elevata capacità di interagire e influenzare il destino degli xenobiotici (Lal R., 2007), non dipendono solo dal contenuto di sostanza organica, ma anche dalla sua distribuzione e dalle complesse dinamiche nel sistema suolo.

Nel tempo sono stati messi a punto numerosi metodi di frazionamento sia chimico sia fisico con lo scopo di separare, quantificare e caratterizzare le diverse frazioni organiche in relazione allo loro specifica funzione.

La tecnica di frazionamento più utilizzata si basa sulla diversa solubilità delle frazioni organiche a seconda del pH del mezzo. Allo scopo viene utilizzato come estraente una soluzione di NaOH. L'estraente basico provoca la dissociazione dei gruppi funzionali acidi della sostanza organica e l'idrolisi di legami SO-minerale e/o SO-Me^{n+}. La sostanza organica viene così separata in una frazione contenente il carbonio totale estraibile (TEC) e in una intimamente legata alla fase minerale, l'umina (HU). La soluzione contenente il TEC viene successivamente trattata con una soluzione acida, fino a pH 1, in modo da determinare la precipitazione della frazione meno polare, gli acidi umici (HA), mentre la frazione che rimane in soluzione costituisce la frazione più polare con un rapporto carica/massa maggiore, dal tipico colore rosso-arancio, gli acidi fulvici (FA). Si procede quindi con la separazione delle due frazione mediante decantazione e centrifugazione. Gli HA sono stati purificati, dializzati, e in seguito liofilizzati, in modo da ottenere il peso secco.

In particolare è stata calcolata per ogni campione la Resa Totale in Acido Umico, mediante la seguente relazione:

$$\text{Resa HA} = W_{HA} / W_{TORBA}$$

Dove W_{HA} sta per il peso secco dell'acido umico estratto e W_{TORBA} sta per il peso secco del campione di torba sottoposto al frazionamento.

2.1.10 Analisi elementi in traccia

Le analisi dei macro e microelementi presenti nella matrice, sono state effettuate mineralizzando i campioni in acqua regia, con acido cloridrico e acido nitrico in rapporto 3:1. La digestione è avvenuta in provettoni di pirex alla temperatura di 180° C per 40 minuti. Dopo raffreddamento, la soluzione mineralizzata è stata filtrata con filtri Watmann, e portata a volume in matracci da 50 ml di classe A. La lettura degli elementi è stata effettuate mediante spettrometria ad emissione atomica accoppiata induttivamente al plasma d'argon con rilevatore ottico (ICP-OES *Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*).

La configurazione strumentale dell'ICP-OES, consente di determinare gli elementi simultaneamente e di operare in un ampio spettro di lavoro compreso fra 125 e 770 nm, con una elevata sensibilità analitica.

Lo strumento base è costituito dalla torcia per ICP dove viene generato il plasma ed introdotto il campione nebulizzato in argon e dalla parte ottica che raccoglie e quantifica l'intensità luminosa emessa dagli elementi analizzati.

La determinazione quantitativa degli analiti presenti nel campione avviene per confronto delle intensità dei segnali ottenuti sul campione, rispetto a soluzioni di riferimento multielemento a concentrazione nota.

2.2 Analisi fisiche

2.2.1 Tessitura con il metodo della pipetta

Il procedimento analitico prevede l'essiccamento all'aria e la frantumazione del campione; di seguito, si procede con la setacciatura, allo scopo di separare lo scheletro dalla terra fine, mediante un setaccio avente le maglie di 2 mm.

La terra fine viene poi trattata con perossido di idrogeno e sodio esametafosfato, la sospensione viene fatta riscaldare al fine di eliminare la sostanza organica e i composti cementanti. Dopo tale trattamento, la sospensione viene omogenizzata su oscillatore a 120 rpm per 60 minuti, e infine posta in levigatore di Andreasen, mediante prima vagliatura con setaccio di 0,2 mm, che raccoglie la prima frazione granulometrica, la sabbia grossa.

Le altre frazioni (limo e argilla) vengono separate mediante la sedimentazione differenziale nel levigatore sfruttando il diverso tempo di sedimentazione delle particelle a diametro diverso, secondo la legge di Stockes.

La percentuale di sabbia fine viene calcolata per completamento a 100 delle percentuali di argilla, limo e sabbia grossa. In dettaglio, viene utilizzato il sistema della S.I.S.S. per i limiti dimensionali delle classi granulometriche.

2.2.2 Distribuzione granulometrica laser

La tecnica della diffrattometria laser per la misura della distribuzione granulometrica dei suoli consente la determinazione quantitativa della curva granulometrica continua (GSD) di un suolo, e quindi permette di coprire un esteso range della dimensione delle particelle, sia di ridurre i tempi di esecuzione della prova, che nel caso di altri metodi standard risultano time-consuming (Di Stefano C., 2011).

Il principio della tecnica è che la particella, di assegnata dimensione, diffrange la luce secondo un dato angolo. L'angolo di diffrazione è inversamente proporzionale alla dimensione della particella e l'intensità del raggio diffratto con un dato angolo è una misura del numero di particelle aventi una determinata area della sezione trasversale presenti lungo la traiettoria del raggio. Un fascio di luce monocromatica attraversa la sospensione contenuta in una cella e la luce diffratta è focalizzata su alcuni ricevitori. Per calcolare la dimensione della particella a partire dall'intensità della luce registrata dagli elementi ricevitori possono essere utilizzati o il modello di diffrazione di Fraunhofer o la teoria di Mie (Konert M. et al., 1997; Beuselinck L. et al., 1998).

Entrambe le teorie assumono che la dimensione della particella coincide con il diametro della sfera che ha un'area della sezione trasversale equivalente a quella misurata mediante la diffrazione del raggio laser (*diametro sferico ottico*).

L'analisi è stata effettuata su 10 g di campione, che è stato pretrattato con H_2O_2 per assicurare la completa rimozione della sostanza organica, è stato disperso con esametafosfato di sodio per la rimozione degli aggregati ed è stato setacciato in umido con setaccio da 2000 μm. Sul sub-campione è stata determinata la curva granulometrica tra 0.1 a 2000 μm mediante il diffrattometro laser Malvern Mastersizer 2000.

2.2.3 Determinazione della sostanza organica, metodo Loss on Ignition L.O.I.

La stima del contenuto di sostanza organica presente nella matrice è stata effettuata mediante la metodica LOI (Loss-On-Ignition) (SSSA, 1996).

Il metodo si basa sul principio che, ad una data temperatura medio-alta, tutta la sostanza organica viene convertita a CO_2 e la perdita di peso risulta essere

proporzionale al contenuto di materia organica presente nel campione, mentre i carbonati rimangono inalterati.

I campioni sono stati macinati in mortaio d'agata e portati a polvere di granulometria inferiore ai 2 μm. Un'aliquota è stata posta in capsule di ceramica opportunamente tarate e poste ad essiccare in stufa alla temperatura di 105°C per 24 h fino a peso costante. Trascorse le 24 h i campioni sono stati ripesati per ottenere il peso secco (PNS_{105}) e poi sono stati posti in muffola lasciandoli bruciare fino a ceneri e CO_2 a 400°C per un periodo di 12 ore. Dopo raffreddamento in essiccatore i campioni sono stati nuovamente pesati (PNS_{400}).

La stima della LOI% è determinata come percentuale di perdita in peso attraverso la seguente equazione:

$$LOI = \frac{PNS\ 105 - PNS\ 400}{PNS\ 105} * 100$$

2.3 Spettroscopia di Riflettanza diffusa DRS

Le misurazioni di riflettanza diffusa, in laboratorio, sono state ottenute con l'impiego di uno spettrofotometro JASCO V570 UV-VIS-NIR a doppio raggio e singolo monocromatore (JASCO Inc. Easton, MD), equipaggiato con sfera di riflettanza di 73 mm di diametro rivestita di $BaS0_4$ (JASCO ISN 470 integrating sphere system) (Fig. 1). La geometria di detta sfera permette, attraverso due aperture, la misura simultanea del campione e del bianco, che si presuppone abbia una riflettanza del 100%. Solo la luce diffusa è raccolta e la componente speculare è diretta fuori della sfera attraverso la stessa apertura di entrata del raggio.

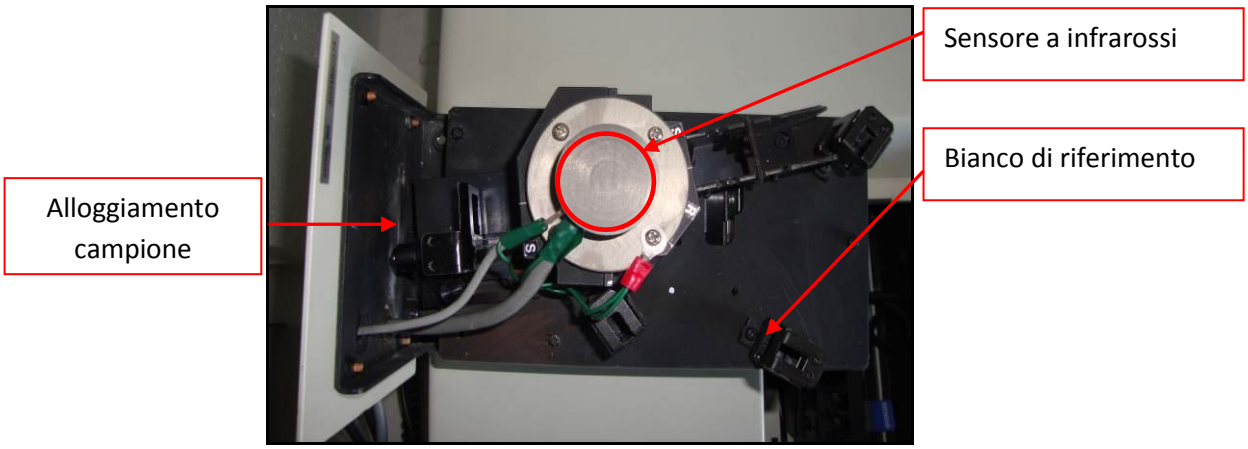

Figura 1. Componenti della sfera di integrazione.

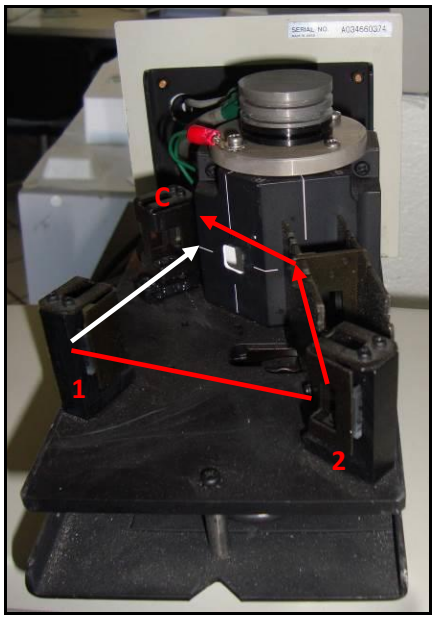

Figura 2. Schema ottico del sistema di acquisizione della sfera di integrazione.

L'acquisizione degli spettri è avvenuta con passo di 2 nm tra 350 e 2500 nm, con una velocità di scansione di 30 nm min^{-1} .

Per la corretta realizzazione delle misure di riflettanza diffusa, è stato opportuno amminutare il campione di suolo, per escludere l'influenza della grandezza delle particelle e la scabrosità della superficie riflettente (Stoner E.R. et al., 1981; Sellitto V.M. et al., 2009).

Pertanto una piccola quantità di suolo è stata posta in un mortaio di agata al fine di triturare il campione, riducendo e uniformando la granulometria a circa 1 μm. Il campione così amminutato è stato pressato a mano, con l'ausilio di un vetrino copri-oggetto, su portacampione avente una cavità rettangolare di dimensioni pari a circa 2 cm x 2 cm, per uno spessore di circa 2 mm, sufficiente a garantire l'opacità al raggio incidente durante la misurazione e l'adesione del campione anche durante il posizionamento verticale nello spettrofotometro.

I procedimenti di acquisizione, mediazione e filtraggio e le successive trasformazioni degli spettri di riflettanza sono stati realizzati utilizzando un software in dotazione della JASCO. Le curve di riflettanza diffusa sono state sottoposte ad un'operazione preliminare di smoothing, attraverso l'applicazione della funzione di Savitzky-Golai, al fine di filtrare la curva eliminando il rumore di fondo dovuto alle fluttuazioni strumentali.

Le curve di riflettanza sono state trasformate nella funzione di reimmissione Kubelka–Munk (K–M), che esprime la relazione esistente tra la riflettanza diffusa (R) ed i coefficienti di assorbimento K e dispersione S:

$$f(R) = K/S = (1-R)^2/2R$$

In seguito si è proceduto a calcolare la derivata seconda su tutte le curve della funzione di Kubelka – Munk. Risulta evidente come il processo di derivatizzazione metta in evidenza massimi e minimi non presenti nella curva di ordine zero.

Dall'analisi delle bande della derivata seconda, è stato possibile stimare quantitativamente il contenuto di ematite e goethite, come descritto da Torrent et al. (1993).

2.4 Misure magnetiche

Per le misure magnetiche sono stati impiegati 100 mg di suolo setacciato a 2 mm.

La suscettività magnetica (massa specifica) è stata misurata con AGICO MFK1-FA Multi-function Kappa bridge control unit a due diverse frequenze, 976 Hz (bassa frequenza) e 15,616 Hz (alta frequenza). La sensibilità dello strumento è pari a 10^{-11} m^3 kg^{-1} e l'accuratezza risulta essere del 0.1% (Hrouda F., 2011).

I parametri magnetici determinati risultano essere rispettivamente χ_L (suscettività a bassa frequenza) e χ_H (suscettività ad alta frequenza). La suscettività frequenza-dipendente è stata quindi calcolata come $\chi_{FD} = (\chi_L - \chi_H)$. Tale parametro è sensibile e direttamente proporzionale alla concentrazione delle particelle viscose super-paramagnetiche (SP) (Worm,1998).

La magnetizzazione rimanente è stata impartita al campione mediante un ciclo di isteresi. In particolare esso è stato sottoposto ad un campo magnetico alternato di 100 mT, con un campo di base di 50 μT sovraimposto. Il parametro magnetico è espresso come suscettività ARM (χARM).

2.5 Analisi diffrattometrica

Le frazioni granulometriche <2 μm, sono state separate mediante ripetute sedimentazioni in acqua distillata a pH 10. La sospensione <2 μm è stata fatta flocculare mediante aggiunta di NaCl, successivamente centrifugata e lavata con acqua distillata

per rimuovere il sale in eccesso. Aliquote di argille sono state saturate con soluzioni di 0.5 M di MgCl2 e 1 M, KCl. Campioni orientati di argille Mg e K-saturate sono state posizionate su dischi porosi di ceramica, aventi un diametro di 1.27 inch. Le argille K-saturate sono state analizzate ai raggi X mediante l'uso di un diffrattometro PANalytical X'Pert PRO MPD (PANalytical, Almelo, The Netherlands) equipaggiato con un goniometro /60 θ-θ e un tubo catodico (Co-target) operante a 40 KeV e 35 mA. . I diffrattogrammi sono stati acquisiti in un range compreso da 2° 80° 2θ e con uno steps di 0.05° con un tempo di 60 sec per step. I dati acquisiti sono stati analizzati con un software X'Pert High Score Plus per l'analisi quantitativa delle argille.

2.6 Estrazione palinologica

Per l'estrazione e il successivo riconoscimento dei pollini presenti lungo la sequenza sedimentaria della torbiera, dopo essiccamento delle slices, è stato prelevato un sotto-campione nella porzione più interna della slices e quindi meno soggetta a qualsiasi tipo di disturbo provocato dal carotaggio.

Tale campione è stato, quindi trattato con HCl (37%), HF (40%), e NaOH(10%), secondo la procedura standard (Moore P.D. et al., 1991). Al residuo è stata aggiunta una quantità nota di spore di *Lycopodium*, al fine di stimare la concentrazione pollinica. Il tutto è stato poi conservato in glicerina, fino alla successiva lettura a microscopio, con conta e riconoscimento dei taxa pollinici.

3. CAMPIONAMENTO

3.1 Area Studio 1. Sequenza fluvio-lacustre della piana di Boiano

Il campionamento è stato eseguito nella porzione più occidentale della Cava Cerreto, nel comune di Campochiaro (CB), 41°28'10.19"N; 14°30'57.56"E (Fig. 3).

Si tratta di una zona attiva della cava costituita da pareti subverticali mediamente alte circa 10 m dal fondo, in cui sono bene esposti tutti gli elementi stratigrafici e sedimentologici significativi della porzione terminale del riempimento fluvio-lacustre del bacino intermontano di Boiano (fig. 4a).



Figura 3. Limiti perimetrali, che bordano a monte il conoide di Campochiaro, e localizzazione della cava Cerreto

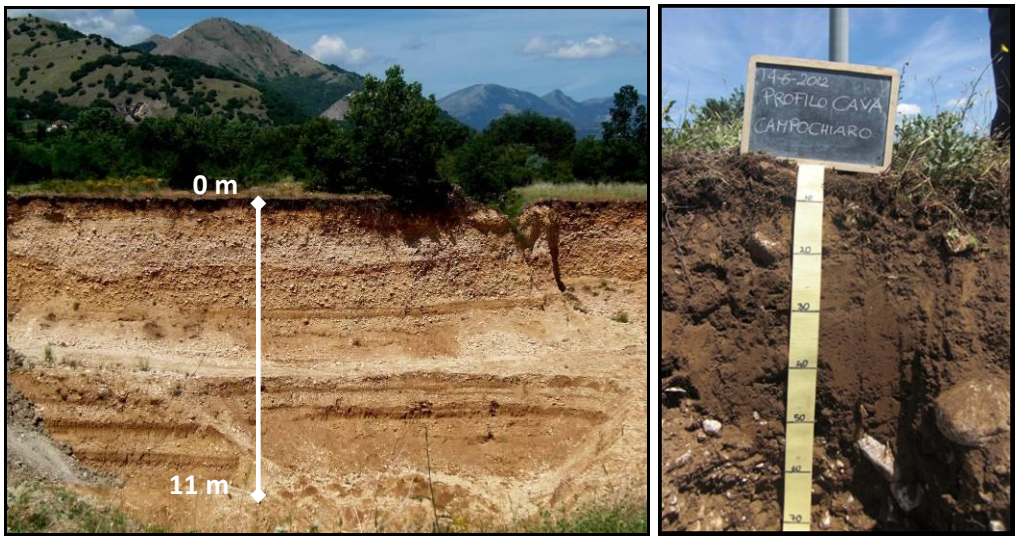

Figura 4. A) Fronte di scavo della cava di Campochiaro, parete verticale oggetto dei campionamenti; B)particolare del profilo del suolo recente di copertura

Il campionamento per le analisi chimiche è stato effettuato ogni 20 cm di profondità sia dei livelli a tessitura più fine che del suolo recente che chiude a tetto la sequenza sedimentaria (Fig.4b). I campioni, sono risultati essere 14.

3.2 Area Studio 2. Torbiera del Pantano della Zittola

Il campionamento è stato effettuato nella torbiera del Pantano della Zittola, del comune di Montenero Valcocchiara (IS). All'interno della torbiera sono stati effettuati 5 carotaggi preliminari, al fine di ricostruire l'andamento trasversale dell'accumulo di torba (Fig. 5). Il carotaggio preso in esame per tutte le analisi è stato quello effettuato dove l'accumulo di torba presentava il massimo spessore, vale a dire nella porzione mediana del Pantano (41°43'43.88"N; 14° 5'44.94"E, quota 865 m s.l.m.).

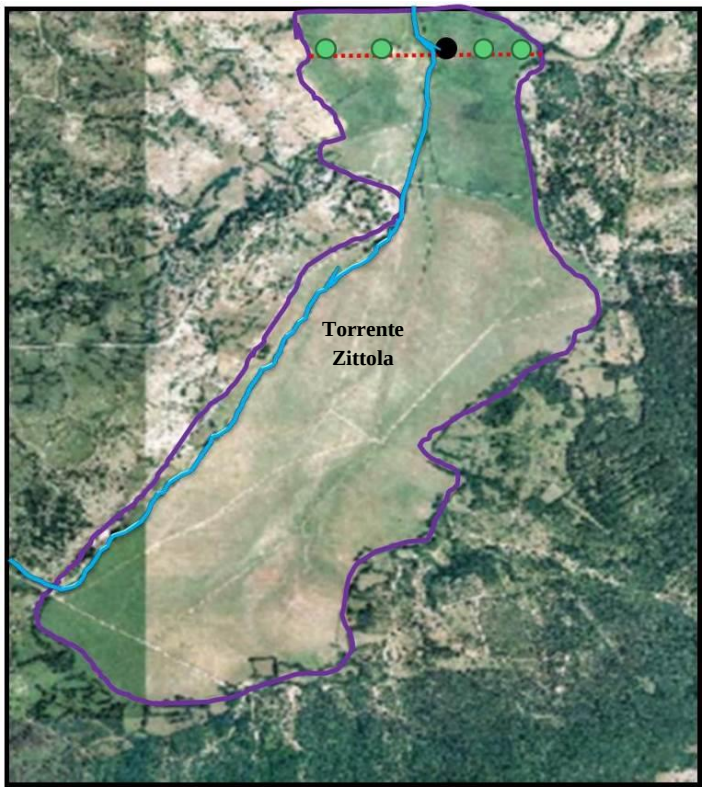

Figura 5. Pantano della Zittola, limiti della piana, alveo del torrente Zittola e transetto del campionamento preliminare. In nero, posizione del carotaggio principale preso in esame.

Il campionamento è avvenuto mediante carotatore manuale in acciaio inox, con camera interna di 60 cm di altezza per 6,3 cm di diametro(Fig. 6).



Figura 6. Particolare del carotatore e di estrazione di una carota di torba.

Il campionamento del materiale torboso e della porzione sottostante è avvenuto per approfondimenti successivi del carotatore con un passo di 60 cm (Fig. 7). Per ovviare al compattamento della parte sommitale di ogni carota, dovuto allo schiacciamento operato dalla punta del carotatore ad ogni penetrazione, si è effettuato un ulteriore campionamento a breve distanza dal primo (50 cm), con un passo di campionamento sfalsato di 10 cm rispetto al primo, in modo da prelevare la porzione indisturbata dal secondo campionamento e rimpiazzare la corrispondente nel primo carotaggio. In tal modo si è ricostruita l'intera sezione litologica il meno possibile deformata dall'azione del carotatore.



Figura 7. Campionamento completo da 0 a 400 cm.

Una volta estratte le sezioni litologiche, sono state trasferite in alloggiamenti di pvc delle stesse dimensioni della camera del carotatore, identificate e subito rivestite da pellicola, per evitare la contaminazione. Sono state trasportate orizzontalmente in frigo, per evitare la perdita del naturale contenuto d'acqua o il fluire dell'acqua igroscopica verso il basso. Le carote di suolo, estratte fino ad una profondità di quattro metri, sono state suddivise in sub-campioni (slices) di 10 cm di altezza (Fig. 8).



Figura 8. Essicazione all'aria delle carote estratte

In laboratorio i campioni sono stati posti su una superficie piana, asciutta e pulita e fatti essiccare all'aria, in ambiente protetto, a temperatura ambiente (Fig. 8).

Per le slices ad elevato contenuto fibroso/vegetale, l'amminutamento del materiale è avvenuto manualmente e con l'aiuto del vaglio da 2 mm. Per le slices particolarmente indurite dopo l'essicazione, perché a più elevato contenuto limoso-argilloso, l'amminutamento è stato effettuato mediante matterello in gomma e vagliatura a 2 mm, come previsto dai metodi ufficiali di analisi Chimico-fisiche del suolo del MiPaf (2000).

4. RISULTATI

4.1 AREA STUDIO 1: La sequenza fluvio-lacustre della piana di Boiano, Conoide di Campochiaro (CB)

4.1.1 Assetto geologico e geomorfologico

Il bacino di Bojano, alto mediamente 500 m s.l.m., è ubicato in Molise tra il versante settentrionale del Matese, la Montagnola di Frosolone e i Monti del Sannio ed è percorso verso il Mar Adriatico dal Fiume Biferno (Fig. 9). Si tratta di una depressione morfo-tettonica intermontana, allungata in senso appenninico (NW-SE) per circa 20 chilometri e larga circa 4 chilometri, generata nel Pleistocene inferiore e medio dalla tettonica trascorrente, prima, ed estensionale e ancora attiva, dopo, seguita alle complesse fasi deformative compressive mio-plioceniche responsabili della strutturazione dell'orogenesi sud-appenninica (Corrado S. et al., 1997; Galli P. et al., 2002; Di Bucci D. et al., 2005; Amato V. et al., 2012).

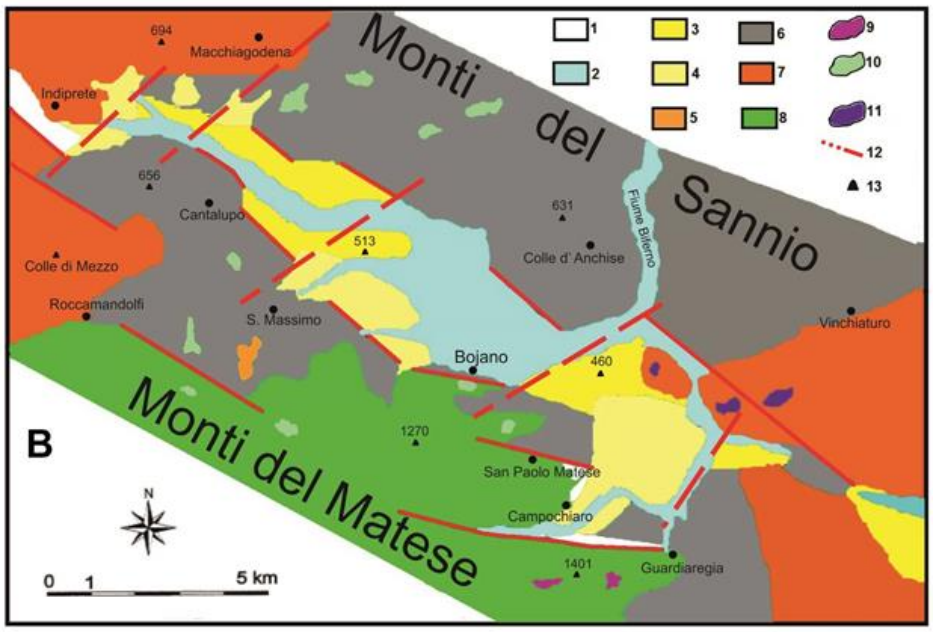

Figura 9. Assetto geologico del bacino di Boiano (da: Guerrieri et al., 1999, mod.). Legenda: 1. Depositi colluviali (Olocene); 2. Depositi alluvionali recenti (Olocene); 3. Depositi lacustri e palustri del bacino di Boiano (Pleistocene Sup.); 4. Depositi di conoide alluvionale(Pleistocene Sup.); 5. Depositi lacustri del bacino S. Massimo (Basso(?) - Medio Pleistocene); 6. Arenarie e argille rosse Meso-Cenozoiche (Form. Argille Varicolori); 7. Calcareniti e marne pelagiche Meso-Cenozoiche (Bacino Molisano e/o Lagonegrese); 8 Calcari di scogliera e dolomie Meso-Cenozoici ("Piattaforma Abruzzese-Campana "); 9. Superficie erosionale (Pliocene – Pleistocene Inf ?); 10. Superficie erosionale relative alla sommità del bacino di S. Massimo (Pleistocene Medio); 11. Superficie erosionale relative alla sommità del bacino di Boiano (Pleistocene Sup.- Olocene); 12. Faglie normali attive.

L'attività vulcanica dell'Italia centro-meridionale durante il tardo Pleistocene e l'Olocene ha prodotto una gran quantità di depositi piroclastici tale da interessare vaste aree dell'Appennino Centrale (Scandone R. et al., 1991; Scarpati C. et al., 1993; Magliulo P. et al., 2006; Colombo C. et al., 2007 ; Iamarino M., 2008), incluso il massiccio del Matese e i bacini intermontani ad esso interconnessi.

In particolare I Campi Flegrei hanno prodotto due importanti eruzioni da 39 mila anni fa fino ai giorni nostri. Queste manifestazioni eruttive hanno prodotto due importanti formazioni sedimentarie, quali l'Ignimbrite Campana e il Tufo Giallo Napoletano (Rolandi G. et al., 2003), che oggi ricoprono parte del distretto vulcanico Campano.

Nonostante l'indubbia importanza di tali depositi piroclastici, non molto si conosce del loro effetto sulla genesi e sullo sviluppo di caratteristiche peculiari dei suoli dell'Appennino centro-meridionale; ancor meno è stato indagato in termini di associazione tra specifici suoli vulcanici e l'origine delle ceneri vulcaniche che hanno rappresentato il materiale parentale.

Questa lacuna è dovuta essenzialmente alle specifiche difficoltà nello studio di questi suoli, infatti il rapido weathering a cui sono sottoposti i materiali parentali vulcanici e l'erosione, tipica degli Andosuoli, precludono a volte una piena comprensione delle relazioni esistenti tra il parent material vulcanico, i processi pedogenetici agenti e la distribuzione spaziale dei suoli vulcanici. Il superamento di questi ostacoli, inoltre, risulta fondamentale per una ricostruzione paleo-ambientale del paesaggio.

In questo contesto, il bacino intermontano di Bojano, grazie all'assetto geomorfologico conservativo di cui gode, diviene area privilegiata per studiare queste relazioni.

Fino a circa un ventennio fa, poco o nulla si conosceva sullo spessore, sulla cronologia e sulle caratteristiche lito-stratigrafiche della successione sedimentaria costituente il riempimento del bacino lacustre di Bojano. Solo nella porzione sud-orientale del bacino (area di Campochiaro), grazie alla presenza di numerose cave, affiora ed è tuttora visibile, per alcune decine di metri, la parte superiore e più recente della successione fluvio-lacustre di riempimento del bacino quaternario.

La stratigrafia è formata da diversi corpi di sedimenti ghiaiosi di ambiente alluvionale intercalati da sottili livelli sabbiosi e argillosi pedogenizzati. Sono anche

presenti livelli piroclastici o di vulcanoclastiti, anch'essi talvolta pedogenizzati. Russo e Terribile hanno studiato nel 1995 per la prima volta questa parte affiorante della successione fluvio-lacustre. Questi autori, in conformità a osservazioni di carattere geomorfologico, climatico-stratigrafiche e pedologiche hanno attribuito la successione fluvio-lacustre al Pleistocene superiore-Olocene. Questi autori hanno reinterpretato i vecchi dati dei sondaggi effettuati nell'area negli anni 1950 dalla Ge.Mi.Na. (1963), effettuati per esplorare di livelli di torba e di lignite presenti nel bacino. Russo e Terribile attribuirono al Pleistocene medio la parte più profonda e quindi, non affiorante, della successione fluvio-lacustre, spessa circa 160 m. Tuttavia, i sondaggi, non avendo attraversato il substrato pre-lacustre, hanno lasciato ancora evidenti dubbi sul reale spessore e sulla stratigrafia completa di questa serie fluvio-lacustre.

L'attribuzione della parte di successione più profonda e quindi non affiorante al Pleistocene medio, trova la sua giustificazione in considerazioni di carattere geomorfologico a scala più ampia. Infatti, Brancaccio et al. (1979, a) avevano individuato i resti di un antico bacino fluvio-lacustre (Bacino di San Massimo). In particolare sono ancora visibili alcuni lembi residui di sedimenti lacustri nei pressi dell'abitato di San Massimo, circa 300 m sopra l'attuale superficie del bacino di Bojano. Gli stessi Autori datarono, con metodo *K/Ar*, tali sedimenti attribuendoli al Pleistocene inferiore (0,97/1,13 ka). Questa datazione presuppose che essi facessero parte di un paleo-bacino lacustre presente nell'area prima di quello attualmente identificato, successivamente deformato e collassato durante una fase tettonica surrettiva occorsa alla fine del Pleistocene inferiore o agli inizi del Pleistocene medio. In un lavoro più recente, accettandone la posizione morfo-stratigrafica e tettonica, Di Bucci (2005) ha datato, con metodo $^{40}Ar/^{39}Ar$, gli stessi sedimenti attribuendone, però, un'età medio-

pleistocenica (0,6 ka). Questo nuovo dato cronologico, più attendibile, ringiovanisce l'età della deformazione del paleo-bacino di San Massimo e conferma come medio-pleistocenica l'individuazione tettonica e l'inizio della sedimentazione nell'attuale bacino di Bojano.

A questo quadro conoscitivo, Amato et al. (2010; 2012) e Aucelli et al. (2011) hanno apportato ulteriori e più dettagliate conoscenze crono-stratigrafiche dedotte dall'analisi delle stratigrafie di numerosi sondaggi effettuati nell'area del Bacino di Bojano, purtroppo senza raggiungerne il substrato. Da uno di questi sondaggi, effettuati nel territorio del Comune di Bojano (482 m. s.l.m.) e che ha raggiunto la profondità di 160 m, gli Autori hanno ricostruito una dettagliata successione crono-stratigrafica e paleo-ambientale dei sedimenti di riempimento del bacino supportata da dati bio-stratigrafici, palinologici e tefro-cronologici.

Dall'analisi dei sedimenti carotati, è emerso che la successione stratigrafica di riempimento bacinale è costituita da tre grandi unità lito-stratigrafiche (Fig. 10) di cui le prime due, più antiche, sono sepolte sotto l'attuale superficie bacinale e la terza, più recente, è in parte affiorante nei tagli delle numerose cave presenti nell'area.

L'unità più antica (UQS1) è spessa circa 85 m e consta di una serie di livelli argillosi, carboniosi e siltoso-argillosi ricchi di materiale vulcanoclastico rimaneggiato. L'esame delle litofacies ha rivelato una chiara sedimentazione tipica di ambienti limno-palustri con rari episodi alluvionali. In questa unità litostratigrafica sono stati riconosciuti almeno due livelli piroclastici attribuiti ad eruzioni del vulcano di Roccamonfina sui quali sono state effettuate datazioni radiometriche con il metodo $^{40}Ar/^{39}Ar$. Gli stessi Autori attribuiscono alla unità UQS1 un'età di 426 +/- 5.5 ka,

mentre al più antico attribuiscono un'età di 437.9 +/- 1.9 ka. I dati bio-stratigrafici e pollinici oltre a confermare la situazione paleo-ambientale permettono di attribuire agli stadi isotopici (Oxygen Isotopic Stages) O.I.S. 13 – O.I.S. 11 la successione di questa unità che si sarebbe depositata quindi tra 500 e 400 ka fa durante l'esplicitazione di un ciclo Interglaciale-Glaciale-Interglaciale durato circa 100 ka.

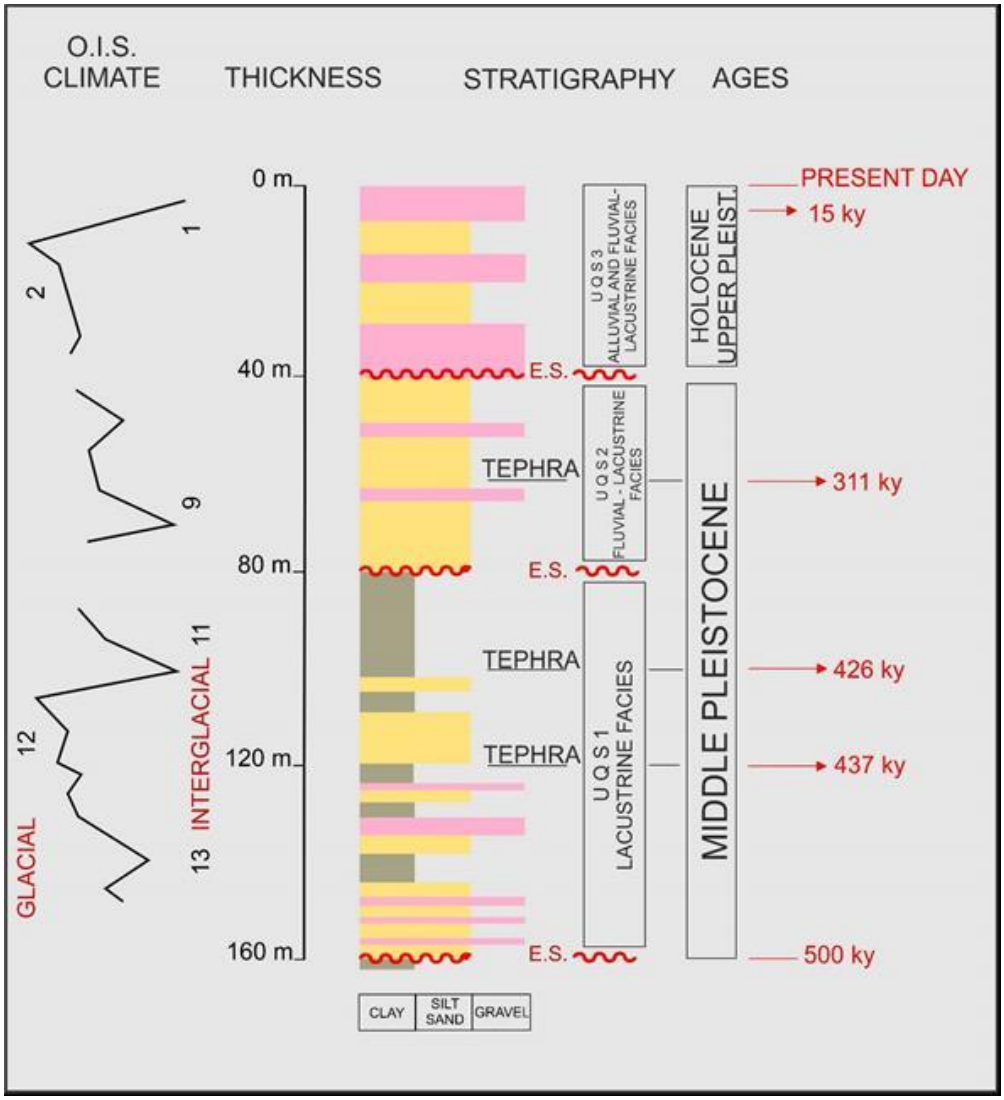

Figura 10. Successione crono-stratigrafica del bacino di Bojano desunta dai dati di sondaggio (da: Aucelli et al., 2011 mod).

Sopra l'unità più antica UQS1 poggia, con evidente cambiamento litologico, l'unità intermedia (UQS2), spessa circa 45 m. Questa seconda unità è costituita da

livelli sabbiosi e siltosi limno-palustri con frequenti livelli torbosi. La parte alta della unità UQS2 è costituita quasi totalmente da livelli sabbiosi e ghiaiosi di ambiente alluvionale. Le analisi tefro-stratigrafiche hanno permesso il riconoscimento in questa unità di un livello piroclastico cineritico-pomiceo riferibile ad una potente eruzione vulcanica del vulcano Roccamonfina nota come *White Trachytic Tuff* datata 331 +/- 2 ka. I dati pollinici e biostratigrafici confermano tale datazione, riconducendo questa unità al periodo interglaciale pleistocenico noto come O.I.S. 9.

Nella successione di Bojano è possibile osservare una superficie di erosione sulla sommità della UQS2 che la separa da quella superficiale soprastante (UQS3), più recente, spessa circa 30 m. Questa ultima unità è parzialmente affiorante nei tagli della cave sui bordi della piana nella località di Campochiaro. La terza unità UQS3 consiste di alternanze di livelli sabbiosi, siltosi e carboniosi di ambiente limno-palustre insieme a livelli sabbiosi e ghiaiosi di ambiente alluvionale. A circa 2 m dalla superficie, sulle conoidi è presente un livello piroclastico cineritico-pomiceo riferibile alla nota eruzione parossistica flegrea del Tufo Giallo Napoletano occorsa circa 15 ka fa (Deino A.L. et al., 2004). La presenza di questo livello piroclastico e di altri reperti archeologici fanno ascrivere questa unità al Pleistocene superiore-Olocene (O.I.S. 2).

La descrizione geologica e geomorfologica, sebbene chiarisca il quadro morfo-evolutivo complessivo del bacino di Bojano, tuttavia non definisce alcune delle caratteristiche più evidenti della parte di successione lito-stratigrafica più recente affiorante nelle cave di Campochiaro. Infatti, esistono solo due lavori che sono stati effettuati in questa area. Il primo di Russo e Terribile (1995) ha identificato i sedimenti affioranti come una successione alto-pleistocenica di sedimenti ghiaiosi e fini di ambiente alluvionale con intercalazioni di livelli terrigeni pedogenici e vulcanoclastici.

Il secondo di Guerrieri et al. (1999) ha apportato ulteriori dettagli stratigrafici della successione sedimentaria fluvio-palustre. In particolare le datazioni del radiocarbonio su residui vegetali fossili hanno confermato l'attribuzione al Pleistocene superiore-Olocene della successione fluvio-palustre affiorante. Il materiale vulcanoclastico, presente nei canali, è collocato nel periodo Tardiglaciale-Olocene, probabilmente in corrispondenza dell'arrivo dei primi prodotti eruttivi flegrei, come il Tufo Giallo Napoletano (15 ka) cui si riferiscono alcuni livelli piroclastici riscontrati nella locale successione stratigrafica (Narcisi B., 1996; Ramrath A. et al., 1999).

4.1.2 Stratigrafia della successione alluvionale

L'area studio è collocata vicino all'abitato di Campochiaro, a SE del bacino di Boiano. Tale zona è interessata da una morfologia debolmente inclinata, con profilo longitudinale concavo. Questa superficie corrisponde ad un antico conoide alluvionale, ormai inattivo che si estende per più di 3 km nella piana. La superficie del conoide è ricoperto da uno strato discontinuo (1-2 m) di depositi alluvionali e piroclastici (essenzialmente pomici sottili e sedimenti cineritici, la cui provenienza ed età sono ancora oggetto di studio e sono parte di questa ricerca) profondamente pedogenizzati ad Andosuolo.

La presenza sul conoide di cave attive e abbandonate, con pareti verticali, mette a giorno numerose sezione stratigrafiche della successione, abbastanza completa ed omogenea, degli ultimi episodi di depositi alluvionali del bacino di Boiano.



Figura 11. Veduta panoramica del fronte di scavo inattivo di una delle cave della conoide alluvionale di Campochiaro Si possono osservare due copri alluvionali conglomeratici: B) Alluvioni conglomeratiche tardo pleistoceniche – oloceniche; C) alluvioni conglomeratiche alto pleistoceniche separate da strati terrigeni pedogenizzati (Fp).

Lungo il taglio delle cava si può apprezzare dall'alto verso il basso, in maniera discontinua per circa 1 -2 m mediamente, sopra le ghiaie fluvio-alluvionali, una matrice di origine piroclastica cui si è sviluppato un suolo scuro. Al di sotto del suolo la facies ghiaiosa si presenta con caratteri da *stream flows* e spesso la si riscontra alternata a livelli fini sabbioso-limosi o colluviali.

La successione sedimentaria fluvio-palustre, dal tardo Pleistocene (Tardiglaciale), si compone di un primo corpo sedimentario (B in Fig. 11) costituito in maniera omogenea da ghiaie alluvionali grossolane che si presentano con una tipica forma a ventaglio e con le caratteristiche geomorfologiche tipiche dei conoidi alluvionali appenninici (Frezzotti M. et al., 1992). La forma in pianta ben conservata oltre a sottolineare l'inconsistenza di deformazioni tettoniche, nonostante l'area sia interessata da un'importante tettonica attiva come evidenziano Galli et al. (2002), indica anche l'età recente, tardo pleistocenica, del conoide. Infatti, quest'ultimo appare, sia dal punto di vista geomorfologico che da quello stratigrafico, strettamente connesso verso monte agli accumuli di brecce calcaree tardo würmiane che costituiscono l'ampia fascia detritica

disposta ai piedi dei grandi versanti di faglia dei rilievi calcarei matesini che bordano sul lato occidentale la conca intermontana di Bojano (Russo F., 1995).

Le brecce, come affermano numerosi autori (Eyles N. et al., 1988) e in numerosi altri luoghi dell'Appennino centro-meridionale (Coltorti M. et al., 1983), sono chiaramente in relazione, quale prodotto detritico finale, alla recessione per *slope replacement* dei locali versanti di faglia modellati in rocce calcaree e calcareo-dolomitiche mesozoiche (Brancaccio L. et al., 1979 b). Esse sono da considerarsi il prodotto dell'azione del crioclastismo che specialmente durante l'Ultima Glaciazione, Würm III. Questa fase glaciale sembra essere stata, con efficacia, il principale agente della degradazione fisica dei versanti calcarei appenninici. Nella successione sedimentaria analizzata nel presente lavoro, i depositi ghiaiosi di conoide sono costituiti dalle medesime brecce appena rielaborate da un breve trasporto fluido e organizzate in incerti stratoidi con facies tipiche di debris flows.

Come si vede nella figura 12, questo corpo sedimentario (B) poggia con chiara discordanza erosionale (Es2) su un terzo corpo conglomeratico poligenico (C) più ricco di matrice sabbioso-limosa giallastra. I clasti di quest'ultimo corpo sono eterogenei e di natura prevalentemente calcarea, ma si osservano alcuni di natura arenacea e argillitico-marnosa; sono essenzialmente eterometrici con dimensioni variabili da alcuni centimetri (ghiaie fini) a diverse decine di centimetri di diametro (blocchi e massi). Il grado di usura o di elaborazione, avvenuto sicuramente in ambiente acqueo come dimostrano le loro disposizioni tessiturali per lo più canalizzate, è buono con alcuni clasti che presentano forme sub-arrotondate o sub-sferiche.

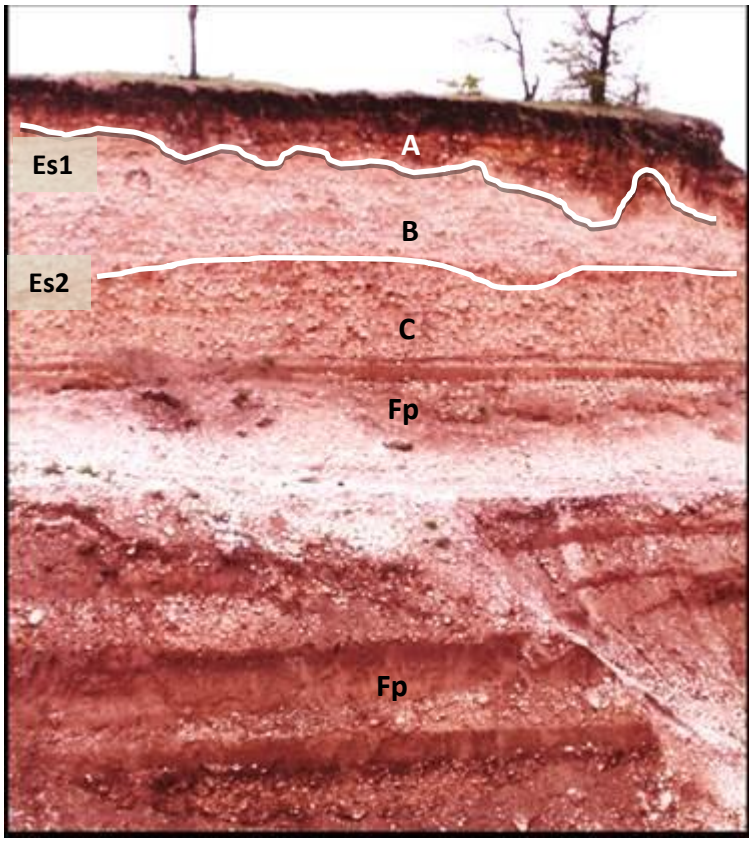

Figura 12. Particolare del fronte di scavo inattivo di una delle cave nei pressi di Campochiaro. A) Alluvioni conglomeratiche tardo pleistoceniche – oloceniche; B) alluvioni conglomeratiche alto pleistoceniche (Ultimo Pleniglaciale); Es2) superficie di erosione; C) alluvioni conglomeratiche (Würm II-III) e livelli sabbioso-argillosi colluviali e pedogenici (Fp).

Nella figura 12 è schematizzata l'intera successione sedimentaria fluvio-palustre e la sequenza dei paleosuoli. E' possibile osservare la stratificazione della parte alta: A) alluvioni conglomeratiche tardo pleistoceniche–oloceniche riposa su una evidente superficie erosionale (Es1); B) alluvioni conglomeratiche alto pleistoceniche (Ultimo Pleniglaciale); Es2) superficie di erosione; C) alluvioni conglomeratiche (Würm II-III) e livelli sabbioso-argillosi colluviali e pedogenici (Fp). Talora questi canali sono evidenziati da ampie incisioni operate in livelli pedogenizzati più scuri, ben classati e spessi anche 0,5 m (Fp in Fig. 12). Questi ultimi, molto discontinui lateralmente, sono a luoghi associati a sottilissimi livelli argillosi ed entrambi testimoniano la tipica sedimentazione da *overbank* nelle aree di intercanale in ambiente di conoide alluvionale.

La prima superficie erosionale (Es1 in Fig. 12), rappresenta la chiusura definitiva della sedimentazione del bacino fluvio-lacustre. In particolare la superficie erosionale (Es1) e le poche ghiaie alluvionali che la sottolineano rappresentano gli elementi di una crisi ambientale finale, probabilmente di origine climatica, che ha interessato l'intera area bacinale. Ad essa è correlata, per non più di una decina di metri di incisione, l'attuale rete idrografica che drena l'area verso il Fiume Biferno.

4.1.3 Caratteristiche chimiche e pedologiche dei suoli e dei paleosuoli

All'interno dell'intero corpo sedimentario esposto nel fronte di cava (da A a Fp), per una potenza totale di circa 11 metri, sono stati rinvenuti 8 orizzonti sepolti a tessitura prevalentemente argillosa, che appaiono troncati o erosi alla sommità dal materiale ghiaioso alluvionale. L'intera successione è stata divisa in 4 unità apparentemente omogenee. In particolare dall'esame in campo dei paleosuoli sepolti (Solum), sono stati identificati quattro Solum differenti.

A circa 4 metri al di sotto del secondo corpo alluvionale B è presente il primo dei paleosuoli indicato come Solum I. Successivamente al corpo alluvionale C relativo alle alluvioni conglomeratiche più antiche (Würm II-III) è presente un secondo paleosuolo indicato come Solum II (Fig. 13 e 14). Tali solum risultano dall'associazione di due o tre livelli, in cui il primo è sovraimposto al secondo (per esempio Solum III, 1,2,3). A circa 11 metri di profondità è presente il quarto livello terrigeno indicato come Solum 4. In figura 13 e 14, vengono mostrate la codificazione adottata per il suolo recente e per i 4 Solum rinvenuti, la profondità relativa e i particolari degli orizzonti a volte troncati di netto, a volte frammisti a materiale alluvionale più grossolano.

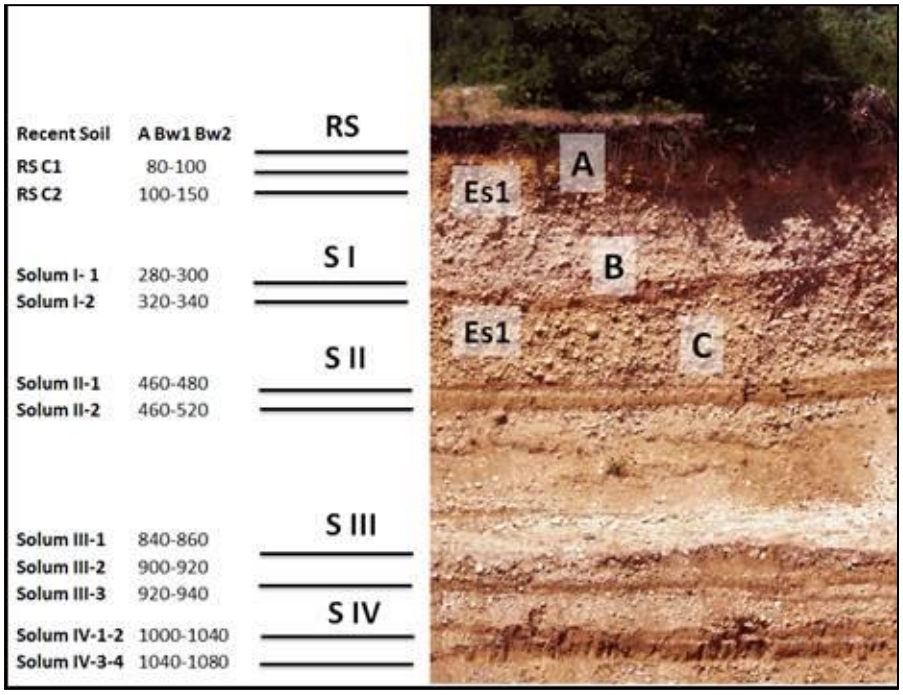

Figura 13. Sequenza dei 4 livelli pedogenizzati

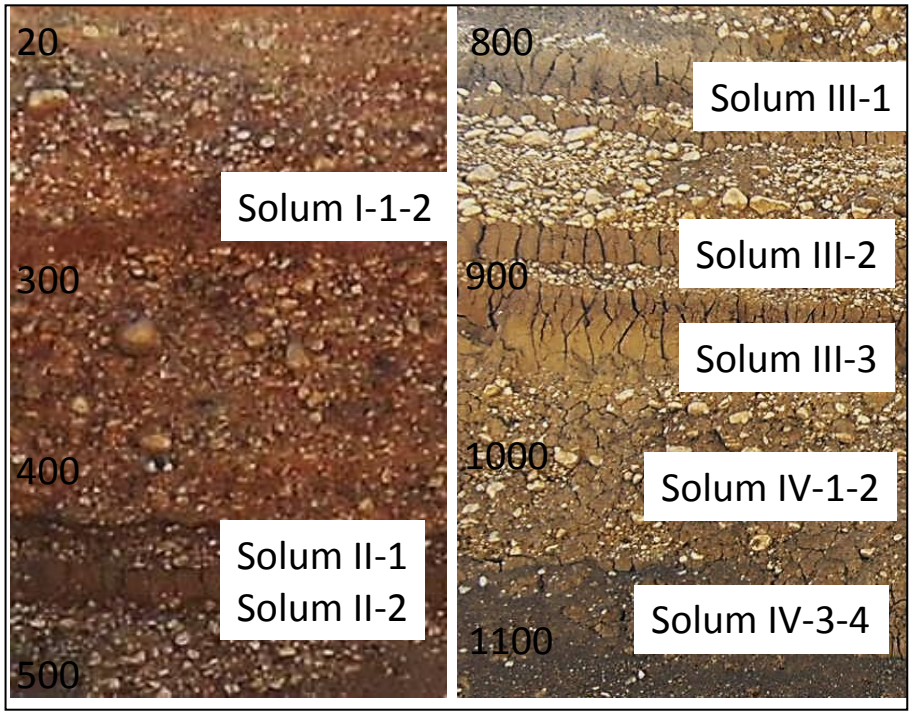

Figura 14. Particolare della sequenza dei paleosuoli-Solum.

In questa sequenza, è stato osservato che alcuni paleosuoli mostrano un comportamento vertico (SI e SIV), carattere plastico, e presenza di facce di scorrimento

(slicken slide); a tratti vi è reazione con acido cloridrico diluito, che indica la presenza di minerali carbonatici e in alcune sezioni di croste calcaree.

La tessitura dei paleosuoli varia dal limoso-sabbioso del suolo recente all'argilloso-limoso SIII-2 e SIII-3 all'argilloso SI-1, SI-2 e SIV-3 (Tabella 1).

Campione	profondità (cm)	Sabbia grossa %	Sabbia fine %	limo %	argilla %	pH	C.E. µS/cm
RS A	0-20	10	61	12	17	6,82	147
RS Bw1	20-40	7	53	17	23	7,08	73
RS Bw2	40-80	9	60	14	16	6,95	73
RS C1	80-100	9	60	20	11	7,91	78
RS C2	100-150	9	52	20	19	7,92	63
Solum I-1	280-300	5	24	24	47	7,22	69
Solum I-2	320-340	5	27	23	45	7,10	83
Solum II-1	460-480	0	45	28	18	7,16	81
Solum II-2	460-520	8	42	27	23	7,93	130
Solum III-1	840-860	6	40	27	27	7,91	78
Solum III-2	900-920	1	33	41	25	7,87	88
Solum III-3	920-940	2	42	31	25	7,90	102
Solum IV-1	1000-1020	6	28	38	28	7,95	79
Solum IV-2	1020-1040	3	23	35	38	7,98	81
Solum IV-3	1040-1060	8	26	39	26	7,94	88
Solum IV-4	1060-1080	6	24	43	26	7,94	102

Tabella 1. principali proprietà chimico-fisiche del suolo recente e dei paleosuoli sepolti

Tra i quattro gruppi di paleosuoli (Solum I a IV) si possono notare importanti variazioni sia tra i gruppi che all'interno del gruppo stesso. Comunque i paleosuoli più profondi dei livelli SII e SIII mostrano una tessitura simile, probabilmente dovuta ad una simile pedogenesi.

Per dettagliare ulteriormente la distribuzione granulometrica dei paleosuoli e del suolo recente è stata effettuata l'analisi della granulometria laser che ha messo in evidenza importanti differenze (Fig. 15).

Dalla analisi delle curve granulometriche si possono individuare quattro diversi andamenti che differenziano i suoli in quattro gruppi:

(I) andamento bimodale della curva del suolo recente che riflette una tessitura sabbioso limosa con due picchi a 4 ed a 34 nm;

(II) andamento ampio a campana per i sedimenti calcarei (RS C1 e C2), dovuto probabilmente alla presenza di carbonato riprecipitato nella frazione della sabbia fine con un picco a 72 nm;

(III) andamento unimodale del primo paleosuolo sepolto SI-1 e SI-2, con chiara componente argillosa ed un picco a 4 nm;

(IV) andamento multimodale eterogeneo degli altri paleosuoli con elevato contenuto di limo e sabbia fine.

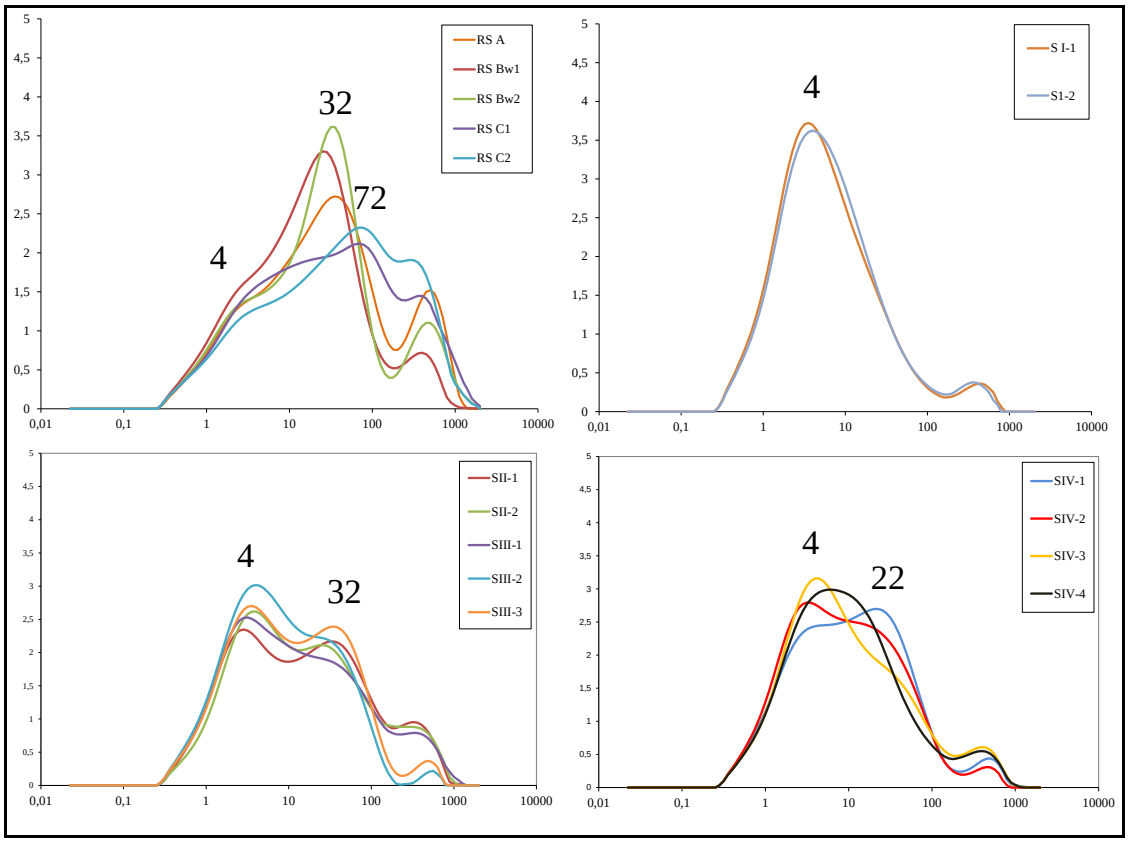

Figura 15. Distribuzione granulometrica (GSD) del suolo recente e dei paleosuoli

I dati della distribuzione granulometrica confermano la distinzione dei paleosuoli in differenti 4 Solum individuando delle marcate differenze tra di loro all'interno della sequenza fluvio-lacustre.

La figura 15 indica che la sequenza sedimentaria può essere divisa in due porzioni, quella sopra e quella sotto il paleosuolo Solum I (che consta di due orizzonti SI-1 e SI-2) sulla base delle caratteristiche delle curve granulometriche e sulla tessitura.

La parte pedogenizzata superiore è caratterizzata da un elevato contenuto di sabbia fine e un basso contenuto della frazione argillosa. Questa curva granulometrica è tipica degli Andosuoli ed è caratterizzatoa da due tipi di frazioni principali, 3-4 μm e 30-32 μm. Gli orizzonti calcarei C1 e C2 (RS) sono caratterizzati da intercalazioni di sabbie calcaree accumulatesi come depositi di canale, con dimensione 70-75 μm.

La parte inferiore (al di sotto di SI) è caratterizzata da un elevato contenuto di limo (3-4 μm) e un basso contenuto della frazione 30-32 μm (SII e SIII).

Infine il paleosuolo più profondo (Solum IV) mostra una combinazione di limo fine (3-4 μm) e limo più grossolano (20-22 μm).

La presenza della frazione limosa e del contenuto di $CaCO_3$ (Tab. 1 e 2), caratteristici del SIII e SIV, può essere attribuita probabilmente all'incremento locale degli input di materiale grossolano e\o all'aggregazione di particelle più fini dovuta a una pedogenesi relativamente poco attiva durante l'accumulo dei depositi fluviali, che può denotare un clima molto più freddo dell'attuale.

D'altra parte, l'aumento del contenuto di limo (10-11 μm) probabilmente rappresenta l'afflusso più abbondante di particolato eolico originato dall'attività vulcanica e trasportato dal vento, combinata ad una attività pedogenetica non aggressiva durante la deposizione.

Il contenuto dei materiali fini presenti nei paleosuli (3-4 μm e 10-11 μm) riflettono una molteplicità di fattori, incluso il contributo delle ceneri vulcaniche prodotte dalle numerose eruzioni del distretto vulcanico del flegreo (vulcanismo a carattere esplosivo) che si possono essere accumulate anche attraverso dinamiche di versante.

Sintetizzando i dati fin qui esposti delle curve granulometriche relative ai sedimenti fini è possibile raggruppare i Soulm in due sotto-unità dalla base alla sommità della sequenza sedimentaria: Solum I e Solum IV rappresentano intercalazioni argillose accumulatesi negli strati in modo preferenziale tra 3-4 metri e 10-11 m. Solum II invece rappresenta una intercalazione a maggior componente limosa, dovuta a deposito di canale (comunemente sabbia e sabbia limosa) negli strati intermedi tra 5 e 10 m.

Lungo la sequenza sedimentaria della cava di Campochiaro, i Solum mostrano un troncamento più o meno abrupto alla sommità, come già esposto in precedenza; comunque è ben visibile il trend del TOC nel suolo recente (RS), che raggiunge valori massimi nell'orizzonte A, e una netta distinzione con il parent material carbonatico (RS C1 e C2) a contenuto di TOC del tutto trascurabile.

Campione	CaCO3	TOC	N tot	C/N	CSC	Polsen
	%	g/kg	g/Kg		Cmol(+)/kg	g/kg
RS A	4,0	39,0	4,4	8,8	25,3	13,0
RS Bw1	1,0	23,4	2,7	8,8	24,3	8,0
RS Bw2	0,5	23,4	2,9	8,0	24,1	18,0
RS C1	70,0	0,6	0,4	1,5	8,2	9,0
RS C2	77,0	0,7	0,4	1,8	5,5	13,0
Solum I-1	0,0	4,2	0,9	4,6	13,9	28,0
Solum I-2	0,0	5,2	0,9	5,7	17,6	30,0
Solum II-1	0,0	2,6	0,3	8,7	14,2	11,0
Solum II-2	24,5	2,5	0,2	12,5	17,6	21,0
Solum III-1	22,5	2,4	0,8	3,0	15,9	27,0
Solum III-2	10,0	2,2	0,7	3,1	19,6	24,0
Solum III-3	23,0	4,0	0,9	4,4	16,9	25,0
Solum IV-1	20,6	3,8	0,5	7,8	17,2	23,0
Solum IV-2	20,6	2,3	0,1	16,4	16,9	24,0
Solum IV-3	21,6	3,4	0,4	9,7	17,9	24,0
Solum IV-4	4,8	5,6	0,6	10,0	15,6	26,0

Tabella 2. Principali proprietà chimiche del suolo recente e dei paleosuoli della sequenza sedimentaria

Al di sotto, i Solum mostrano un contenuto di carbonio organico ad andamento irregolare, sia all'interno del gruppo stesso che tra i diversi paleosuoli. Il valore del

TOC non è paragonabile a quello del suolo recente, anche per le condizioni occorse dopo il seppellimento e per il troncamento dei profili, comunque ci dà una chiara distinzione tra i paleosuoli sepolti e quello che è un livello sedimentario appena interessato da processi pedogenetici, quali gli orizzonti C1 e C2 del topsoil.

I dati per i principali ossidi analizzati (Fe_2O_3, MnO, ecc.) e ossidi di ferro sono elencati nella tabella 3. Le concentrazioni di ferro totale e di alcuni macroelementi (S_2O_5 P_2O_5 e) mostrano un aumento nel suolo recente e nel primo paleosuolo e diminuiscono leggermente alla base dei paleosuoli sepolti della sequenza alluvionale.

Sample	Hue	Value	Chroma	Fe_2O_3	Hm/(Hm+Gt)	MnO	P_2O_5	S_2O_5
RS A	9,6 YR	5,5	3,6	33,1	0,07	1,0	4,0	2,0
RS Bw1	9,6 YR	5,4	3,5	37,2	0,10	1,5	4,1	1,6
RS Bw2	9,8 YR	5,4	3,2	37,3	0,09	1,7	5,2	1,6
RS C1	9,3 YR	7,0	3,7	14,6	0,09	0,4	3,1	5,8
RS C2	9,7 YR	7,7	3,2	9,9	0,08	0,9	2,4	5,4
Solum I- 1	8,9 YR	5,6	4,0	29,2	0,08	1,1	2,7	2,2
Solum I-2	8,7 YR	5,4	4,1	40,4	0,09	1,6	2,8	1,0
Solum II-1	0,3 Y	6,9	3,8	27,4	0,00	1,4	2,6	2,5
Solum II-2	0,0 Y	6,9	3,9	30,1	0,02	1,1	2,8	2,2
Solum III-1	9,5 YR	6,5	4,0	31,7	0,04	1,6	3,1	2,1
Solum III-2	9,8 YR	6,8	4,0	34,8	0,02	1,4	3,4	1,5
Solum III-3	9,8 YR	6,8	4,0	30,7	0,02	1,2	3,1	2,0
Solum IV-1	0,1 Y	6,7	4,1	32,0	0,01	1,2	2,8	1,9
Solum IV-2	0,0 Y	6,9	4,0	31,4	0,03	1,1	2,8	1,7
Solum IV-3	9,6 YR	6,6	3,8	32,2	0,03	1,1	2,8	2,0
Solum IV-4	9,4 YR	6,3	3,9	38,9	0,06	1,6	3,1	1,3

Tabella 3. Principali ossidi e colore del suolo recente e dei paleosuoli sepolti

Il contenuto di argilla, Fe_2O_3, e MnO hanno mostrato un andamento poco variabile con la profondità e non è apparsa alcuna correlazione significativa nei diversi paleosuoli. Il Fe_2O_3, ed il MnO raggiungono maggiori concentrazioni nella zona centrale della sequenza (a circa 340 cm di profondità, paleosuolo S I-2, 40,4 g / kg di Fe_2O_3 e 1,6 g / kg di MnO), con un valore altrettanto elevato a 1060 cm (paleosuolo SIV-4) di 38,9 g / kg di Fe_2O_3, e 1,6 g / kg di MnO.

5.1.4 Caratterizzazione magnetica e geochimica

Le concentrazioni totali degli elementi in traccia variano significativamente nella sequenza in funzione della profondità (Tab. 4; Fig. 16). E' possibile quindi valutare l'influenza antropica sui paleosuoli sepolti mediante il trend lungo la profondità degli elementi in traccia, confrontando la concentrazione di questi elementi rispetto ad un elemento di riferimento (stabile) del topsoil (suolo recente).

La figura 16 mostra l'andamento delle concentrazioni degli elementi in traccia in RS, nei paleosuoli e nel livello carbonatico. Alcuni degli elementi in traccia sono correlati sia al suolo recente che in alcuni paleosuoli. Le concentrazioni di As, Cd, Pb e Be aumentano nel suolo recente e diminuiscono con la profondità nella sequenza dei paleosuoli indicando un accumulo preferenziale di questi elementi nei suoli vulcanici recenti (Tab. 3).

L'Arsenico nel suolo e nei paleosuoli varia tra 4 a 16 mg / kg con incremento relativo nel suolo recente nei primi 140 centimetri; nei paleosuoli profondi raggiunge un massimo di 16 mg / kg (SII-2) a 340-400 cm e diminuzione a 9-12 mg / kg fino a 1080 cm. Tale trend indica che l'arsenico non è preferenzialmente legato ai fillosilicati argillosi ma con i gli ossidi di ferro (r = 0,88) e di manganese (r = 0,67).

Il contenuto di Zn, Cr e V non ha mostrato grande variabilità con la profondità, ma è risultato fortemente correlato con il contenuto di Fe_2O_3 (r = 0,95 e 0,95 e 0,84; Fig. 9) e S_2O_5 (Fig 9b).

I contenuti di Cu e Ni nei campioni del suolo recente RS, sviluppati su cenere vulcanica, sono inferiori ai valori di soglia dei paleosuoli. Tale dato indica una diversa relazione del suolo recente e dei paleosuoli con il parent material e con i processi di sedimentazione e pedogenesi.

Nella maggior parte dei paleosuoli, il contenuto di Zn e Cr risulta inferiore a 100 mg / kg (Fig 16, b, c). nei campioni del suolo recente (RS), in particolare gli orizzonti A, BW1 e BW2, il contenuto di Zn, Cr e V diminuisce con la profondità.

Molti di questi elementi in tracce come (As, Cd e Pb) sono generalmente correlati alle attività antropiche. Per esempio il contenuto di piombo aumenta nel suolo recente (RS), 23-27 mg kg^{-1}, e tende a diminuire nei paleosuoli sepolti (Fig. 16,d).

Il contenuto di arsenico nel suolo recente è 14-15 mg kg^{-1} in tutti gli orizzonti, invece 9-12 mg kg^{-1} in tutti i paleosuoli (Solum I, II, III e IV) escluso Solum S II-2. Questi valori superano chiaramente la concentrazione media di arsenico nei suoli nell'Unione Europea (7 mg kg^{-1}), e nel mondo (5 mg kg^{-1}).

In effetti il trend mostrato da Pb e As è da mettere in relazione alle polveri atmosferiche di origine antropica che si sono accumulate nel corso degli ultimi tre secoli a causa della maggiore combustione del carbone nella rivoluzione industriale.

Campione	Cu	Ni	Zn	As	Be	B	Cd	Cr	Pb	Sr	V
RS A	19	16	63	14	4,8	8	1,6	29	23	61	48
RS Bw1	21	21	72	15	5,7	8	1,7	35	26	55	54
RS Bw2	18	23	71	14	6,1	6	2,1	41	27	66	48
RS C1	17	11	30	6	1,3	6	0,8	21	7	161	19
RS C2	7	16	18	4	0,8	5	0,7	12	4	154	13
Solum I- 1	24	27	60	10	2,2	9	1,0	34	13	88	43
Solum I-2	36	31	87	16	5,3	11	2,2	54	25	31	72
Solum II-1	22	28	61	9	1,6	11	0,9	35	11	96	41
Solum II-2	23	28	67	10	2,4	10	1,0	40	14	86	45
Solum III-1	22	30	58	10	2,1	10	1,1	37	14	74	53
Solum III-2	32	30	79	11	2,2	12	1,1	53	15	58	54
Solum III-3	28	29	65	9	1,8	11	0,9	43	13	83	45
Solum IV-1	22	29	58	9	1,8	12	0,9	42	12	78	50
Solum IV-2	26	31	60	9	1,8	12	0,9	44	12	72	48
Solum IV-3	21	29	57	10	2,2	11	0,9	39	13	75	52
Solum IV-4	30	31	74	12	3,2	12	1,2	44	18	48	68

Tabella 4. Maggiori elementi in tracce (in ppm) della sequenza di paleosuoli e del suolo recente.

La suscettività magnetica (χ), è una proprietà correlata con il contenuto dei minerali ferromagnetici, e dipende dalla granulometria dei minerali magnetici (Liu et al., 2012). La suscettività magnetica dipendente dalla frequenza (χfd) è un parametro maggiormente sensibile agli ossidi di ferro in grado di distinguere le particelle a grana fine superparamagnetiche (SP) e quelle a dominio singolo (SD)(~ 20-25 nm) caratteristiche della magnetite e maghemite.

La suscettività magnetica relativa (χfd%) indica anche la distribuzione granulometrica delle particelle SP + SD. Generalmente maggiori sono i valori di χfd% più la granulometria di tali particelle diviene fine, e viceversa (Worm, 1998).

La figura 17 mostra l'andamento generale della suscettività magnetica χ , che per la suscettività magnetica dipendente dalla frequenza χfd, e della ARM (anhysteretic remanent magnetization) nella sequenza dei paleosuoli. Tali valori riflettono le variazioni della concentrazione di particelle di minerali ferrimagnetici SP + SD.

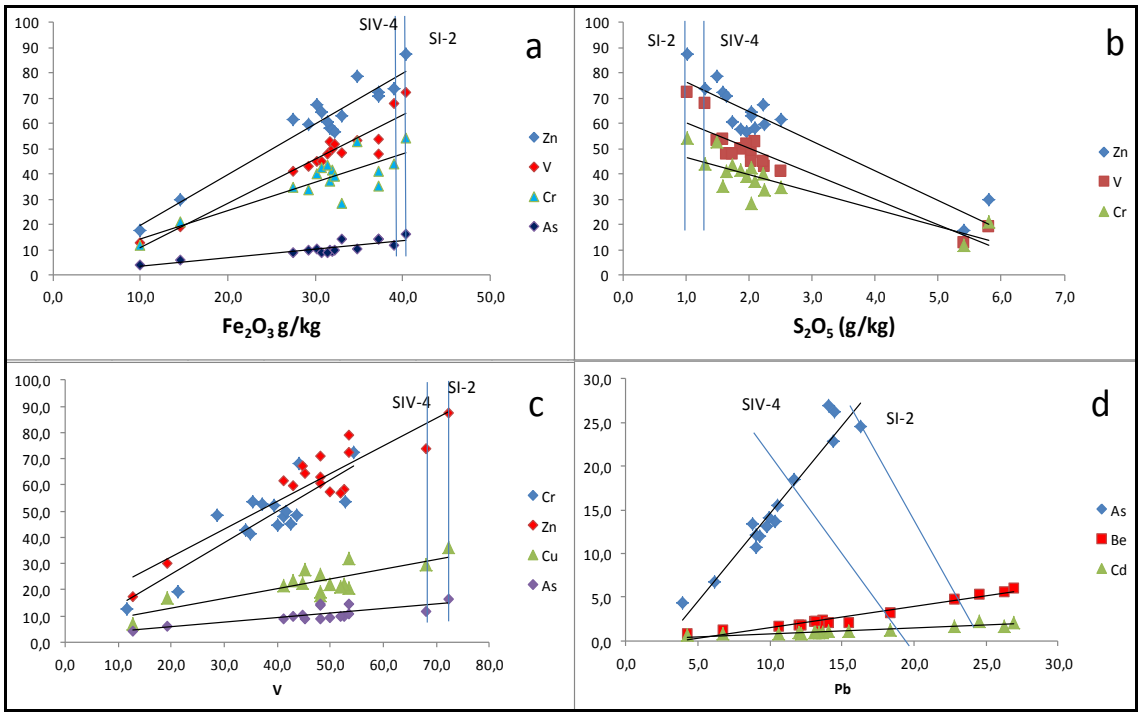

Figura 16. Alcune correlazioni tra il contenuto degli elementi in traccia nella sequenza di paleosuoli. La correlazione positiva con gli ossidi di ferro indica che essi probabilmente derivano dai processi di weathering, quella negativa con il solfato indica un accumulo preferenziale di questi elementi nei paleosuoli più alterati.

Il suolo recente, mostra nell'orizzonte superiore (orizzonte A, a circa 30 cm) valori di χ elevati rispetto a quella riscontrabile negli orizzonti più profondi (Bw1 e Bw2), a causa della trasformazione degli ossidi cristallini primari o secondari in magnetite, minerale magneticamente molto forte. Anche la suscettività magnetica

relativa χfd% (7%) è maggiore nel suolo recente rispetto a quella dei campioni a profondità maggiore (1-2%) (Fig. 17) indicando via via una maggiore presenza di minerali paramagnetici rispetto ai ferromagnetici.

La variazione della suscettività magnetica χ e di quella dipendente dalla frequenza χfd al variare della profondità nel suolo recente sono tipici di un suolo pedogenizzato. Generalmente i valori χ, χfd sono maggiori negli orizzonti A di superficie per poi diminuire drasticamente negli orizzonti più profondi B e C. Al contrario i paleosuoli i valori di χ, χfd sono molto bassi e poco variabili con la profondità.

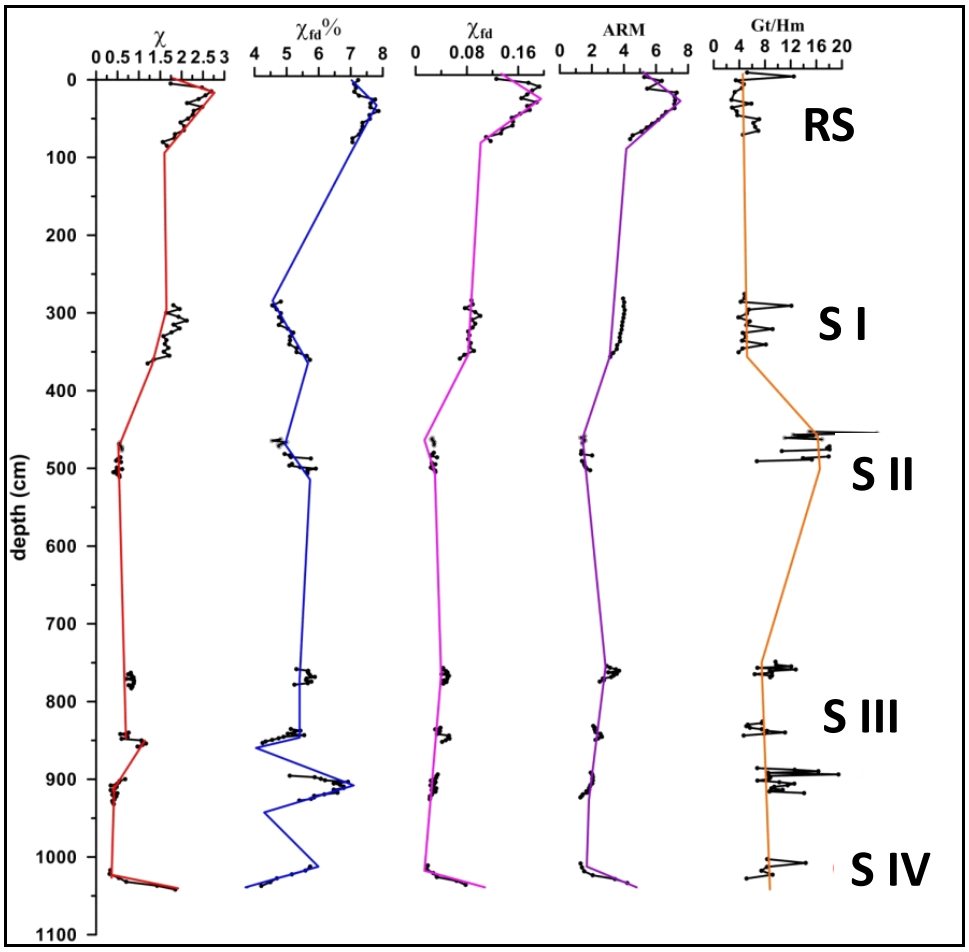

Figura 17. Suscettibilità magnetica assoluta (χ), frequenza dipendente (χfd), relativa (χfd %), e magnetizzazione rimanente (χARM), rapporto goethite/ematite per la sequenza dei paleosuoli sepolti e del suolo recente

L’insieme delle risposte magnetiche associate ai minerali ferrimagnetici ed i paramagnetici sono influenzate dai cambiamenti climatici (o paleoambientali) (Liu et al., 2012). Di solito, i periodi caldi e umidi favoriscono la formazione di ossidi di ferro pedogenetici paramagnetici (ematite) e ferrimagnetici a grana ultrafine (maggiormente maghemite), che aumentano quindi le proprietà magnetiche dei suoli (Zhou L.P. et al, 1990; Liu Q. et al, 2005, 2012).

I tipici profili di loess/paleosuoli del Plateau cinese, della Spagna e dell’Argentina, mostrano valori di χfd% di solito superiori al 10-13% (Liu Q. et al., 2010a, b, 2012). I valori di χfd% dei paleosuoli della sequenza lacustre risultano molto più bassi indicando una prevalenza di minerali paramagnetici (4-8%).

Mettendo in correlazione diretta le misure di χ, con quelle di χfd, è possibile osservare due andamenti lineari per i campioni di suolo recente e per i paleosuoli sepolti (Fig. 18). Tali trend indicano la coesistenza di due principali popolazioni di particelle minerali con proprietà magnetiche differenti, e quindi la presenza di minerali ferrimagnetici nella frazione fine che potrebbero derivare da due matrici geologiche diverse.

Inoltre, dal rapporto tra χfd e Y1 (intensità della banda di riflessione della goethite) (fig. 18,a), si evidenzia una correlazione negativa tra i due parametri. Al contrario il rapporto tra χfd e Y2 (intensità della banda di riflessione della ematite) non mostra nessuna correlazione con la χfd (fig. 18,b).

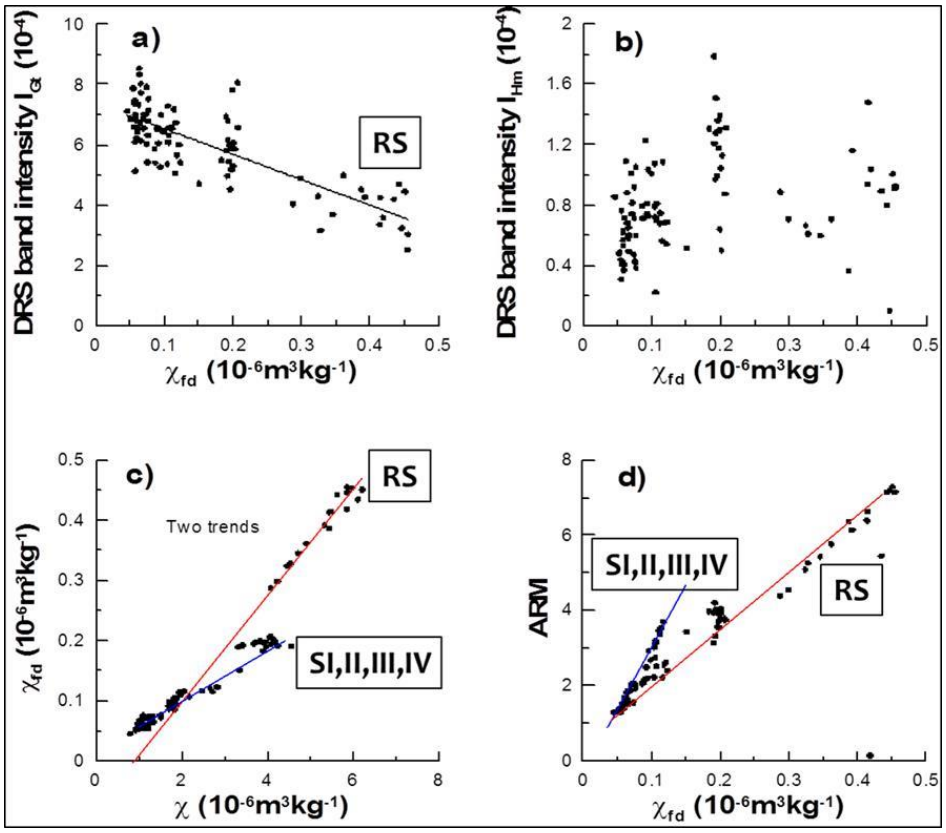

Figura 18. Correlazioni tra l'intensità della banda (DRS) della goethite (Y1ela suscettività frequenza dipendente (Xfd) (a), l'intensità della banda dell'ematite (Y2) e Xfd (b), Xfd e X (c), ARM e Xfd (d). Le rette in (a), (c), and (d) indicano i trend lineari.

Le misure magnetiche effettuate sul RS e sui paleosuoli sembrano indicare due diversi meccanismi di formazione dei minerali ferrimagnetici. E' quindi possibile ipotizzare sia una formazione di natura pedogenetica che geologica. Infatti le ceneri vulcaniche piroclastiche possono contenere minerali ferrimagnetici (magnetite) e quindi non prodotte durante la pedogenesi. Lo stesso potrebbe accadere per le frazioni fini delle coltri sedimentarie che potrebbero contenere ematite proveniente da rocce sedimentarie ricche di minerali del ferro.

Sulla base delle misure magnetiche è possibile ipotizzare che la presenza di minerali ferromagnetici è da mettere in relazione anche con l'apporto eolico di ceneri vulcaniche, come è stato osservato nella parte alta del Matese (Colombo C. et al., 2014).

I valori di χfd % relativamente elevati nel suolo recente (RS) è sicuramente da attribuire ai minerali ferromagnetici di natura pedogenetica, che si sono formati durante il periodo dell'Olocene. Inoltre, la correlazione negativa tra il parametri Y1 della goethtite (sensibile ai cambiamenti paleoclimatici) e la χfd (indicatore delle particelle SP + SD) indica che una buona porzione di particelle ferromagnetiche SP + SD è associata alle frazioni fini dei paleosuoli e tendono a diminuire nel RS.

5.1.5 Considerazioni conclusive

L'area studio è collocata sulla conoide alluvionale di Campochiaro (CB) presente nel bacino intermontano di Bojano. Lungo le pareti verticali delle cave attive è stata campionata una sequenza alluvionale e fluvio-lacustre intercalata da 4 paleosuoli diversi (Solum) aventi spessore e sviluppo diverso. Lo spessore completo della sequenza sedimentaria dell'intero bacino di Boiano non è ancora noto. Da sondaggi effettuati negli ultimi 10 anni, nell'area la profondità dei sedimenti clastici fluvio-lacustri, sarebbe di almeno 160 m. La sequenza sedimentaria è distinta in tre fasi distinte, di età compresa tra il Pleistocene medio (500 ka) e l'Olocene (10 ka), separate da chiare superfici erosionali. I livelli sedimentari a tessitura più grossolana sono costituiti da ghiaie e da sedimenti ghiaioso-sabbiosi molto arrotondati, con facies fluviale, in particolare di ambiente di conoide alluvionale.

Purtroppo, l'assetto geomorfologico dell'area consente l'affioramento, nelle pareti verticali delle cave locali, della sola parte superiore (più o meno 20 metri) della successione sedimentaria più giovane (Pleistocene superiore 100 ka, all'Olocene).

La successione sedimentaria studiata inizia con un suolo recente che copre una serie di intercalazioni di livelli clastici grossolani e livelli a tessitura molto fine, in cui si evidenziano 4 gruppi distinti di paleosuoli fino a circa 11 metri. L'intera successione è stata divisa in 4 unità apparentemente omogenee. A circa 4 metri al di sotto del recente importante corpo alluvionale (B) è presente il primo dei paleosuoli indicato come Solum I. Successivamente, in corrispondenza del secondo più antico corpo alluvionale C, relativo alle alluvioni conglomeratiche più antiche (Würm II-III) è presente un secondo paleosuolo indicato come Solum II ed un terzo formato da più livelli (Solum III, 1,2,3). A circa 11 metri di profondità è presente il quarto livello terrigeno indicato come Solum IV.

I suoli attuali sono costituiti da Andosuoli ben sviluppati, che sono stati analizzati e utilizzati come confronto per i paleosuoli sepolti. In particolare l'Andosuolo mostra un profilo con profondità di circa 1 metro sviluppatosi in tre orizzonti (A, Bw1,Bw2) . Tale suolo è il risultato dell'alterazione *in situ* di piroclastiti, provenienti dai distretti vulcanici campani (Campi Flegrei e Somma-Vesuvius) e riferibile al Tufo Giallo Napoletano (15 ka). Il suolo recente copre uno strato irregolare di sedimenti carbonatici che riempivano i canali superficiali (C1,C2)

La distribuzione granulometrica dei suoli è risultata molto diversa tra il suolo recente ed i paleosuoli. L'Andosuolo è caratterizzato da un elevato contenuto di sabbia fine e un basso contenuto della frazione argillosa. La curva granulometrica è tipica degli Andosuoli ed è caratterizzata da due tipi di frazioni principali, 3-4 μm e 30-32 μm.

I paleosuoli hanno mostrato curve granulometriche in parte caratterizzate da un elevato contenuto di limo (3-4 μm) e un basso contenuto della frazione 30-32 μm (SII e

SIII). Il paleosuolo più profondo (Solum IV) mostra una combinazione di limo a 3-4 μm e limo più grossolano (20-22 μm).

L'aumento della frazione granulometrica 10-11 μm in molti dei paleosuoli può essere messo in relazione con l'afflusso più abbondante di particolati di origine vulcanica trasportata dal vento, combinata ad una attività pedogenetica non aggressiva durante la deposizione.

Il maggiore contenuto dei materiali fini (< 4 μm) in due Paleosuoli (S1-2 e SIV-3) riflette una molteplicità di fattori, incluso il contributo delle ceneri vulcaniche prodotte dalle numerose eruzioni del distretto vulcanico (vulcanismo a carattere esplosivo).

Le concentrazioni degli elementi in traccia nel RS e nei paleosuoli indicano che essi in buona parte derivano da processi di weathering di minerali primari simili e che sono in relazione con il grado di pedogenesi dei paleosuoli. Infatti alcuni elementi in traccia sono correlati sia al suolo recente che in alcuni paleosuoli. Per esempio l'As, Cd, Pb e Be aumentano nel suolo recente e diminuiscono con la profondità della sequenza dei paleosuoli indicando un accumulo preferenziale di questi elementi con gli ossidi di ferro e del manganese. Al contrario il contenuto di Zn, Cr e V non ha mostrato grande variabilità con la profondità, ma è risultato fortemente correlato con il contenuto di Fe_2O_3 e S_2O_5 .

I paleosuoli della sequenza fluvio-lacustre di Boiano hanno generalmente basse concentrazioni di minerali ferromagnetici, e quindi bassi valori di suscettività magnetica totale e frequenza-dipendente. Tale risultato indica un basso tasso di formazione in situ di magnetite pedogenetica. Le particelle ferromagnetiche a grana fine SP + SD presenti nella sequenza di paleosuoli può riferirsi a due popolazioni di origine diversa, vulcanica

e sedimentaria, che si sono accumulate durante la pedogenesi dei paleosuoli nelle varie fasi della formazione della conoide alluvionale.

Le indicazioni paleomagnetiche sembrano indicare la fluttuazione di periodi con prevalenza di un clima arido, con temperature rigide, che quindi non ha permesso l'accumulo di particelle fortemente magnetiche. Inoltre, l'alterazione della roccia madre e dei minerali contenti Fe non è stata abbastanza intensa da riuscire a produrre ossidi cristallini di ferro nella frazione fine. La sequenza dei paleosuoli, probabilmente, ha registrato le fasi di cambiamenti climatici dall'Ultimo Interglaciale fino all'ultima epoca glaciale.

Alla luce della ricostruzione stratigrafica del bacino di Boiano, e integrando i dati magnetici e geochimici, è possibile ricostruire due scenari, che spiegano il contenuto di minerali poco magnetici. Il suolo vulcanico recente nella parte superiore si è formato sui materiali piroclastici attribuiti al Tufo Giallo Napoletano (15 ka BP). Nella parte inferiore, Solum II e III sono entisuoli (come indicato dalla χ, χARM), caratterizzati da basso grado magnetico dei sedimenti fluvio-lacustri. Il paleosuolo più profondo, Solum IV, è caratterizzato da un maggiore intensità della pedogenesi associato ad elevati valori di suscettibilità magnetica

Il grado di pedogenesi di questo paleosuolo, con l'aumento del contenuto di limo, indica un maggiore contributo della componente detritico-fluviale.

4.2 AREA STUDIO 2: “Torbiera Pantano della Zittola”

4.2.1 Inquadramento geografico, geologico e geomorfologico

Il secondo ambiente studiato è la sequenza lacustre della torbiera del Pantano della Zittola, situato nell’ Appennino Centrale ad una quota di circa 900 m slm nel comune di MonteneroValcocchiara (IS).

L’area di studio è denominata “Pantano della Zittola – Feudo Val Cocchiara”, proposta come Sito d’Interesse Comunitario (codice sito IT7212126); si tratta di una “torbiera bassa”, definita anche “mineralotrofica” in quanto occupa una vasta area pianeggiante bordata da pendii più o meno inclinati, la cui alimentazione idrica è data sia da apporti meteorici, sia da scorrimenti idrici superficiali e profondi, come quella minerale.



Figura19. Foto aerea del Pantano della Zittola

Il bacino di Montenero Valcocchiara, che contiene la torbiera alimentata dal fiume della “Zittola”, ha origine a partire dal tardo Pleistocene o Tardiglaciale, 19000 cal. BP. Il bacino è costituito da un’ ampia pianura alluvionale, costeggiata sul lato ovest dal

fiume Zittola e circondata da una catena di rilievi disposti a formare un ”anfiteatro naturale” (Fig. 19).

Il bacino ha un’estensione di circa 900 ha con una lunghezza massima di 6 km, da “Bocca del Pantano” a “Ponte Zittola”, e una larghezza massima di 1,5 km; le quote oscillano tra gli 820 m circa della piana del Pantano ed i 1258 m s.l.m. della vetta di Monte Curvale.

L’ area può essere divisa in tre fasce morfologicamente differenti: la zona pianeggiante; la fascia che si innalza fino ad un’ altitudine media di 900 m con pendenze moderate acclivi (10-20%); fascia con pendenze accentuate (40-50%).

Nel bacino l’acqua ristagna per buona parte dell’anno nella parte a Nord. Le particolari condizioni geomorfologiche e litologiche, insieme alle condizioni microclimatiche, mantengono la temperatura media su valori bassi per buona parte dell’anno e hanno creato le condizioni adatte alla formazione della torbiera.

Le condizioni ambientali particolari, il ristagno e basse temperature, hanno permesso l’accumulo di enormi quantità di materiale organico che frequentemente si sono verificate sull’Appennino centro-settentrionale, e raramente invece sull’Appennino meridionale, dove non si riscontra presenza di torbiere di questa grandezza.

Per tal motivo la torbiera rappresenta un’eccezione e il permanere, ancora oggi, di tali condizioni ne garantisce l’integrità e il perpetuarsi della sua attività. Le torbiere rappresentano, inoltre, siti di notevole interesse paleobotanico. Infatti, la successione dei pollini nei vari livelli di deposizione rappresenta efficacemente la storia della vegetazione e delle colture praticate nei territori circostanti. Sotto questo aspetto, esse testimoniano la presenza dell’uomo e dei mutamenti climatici avvenuti nelle fasi più recenti del Quaternario.

La piana alluvionale del torrente Zittola risulta costituita da sedimenti Olocenici intercalati a livelli torbosi localmente affioranti (I), formazioni di ambiente continentale risultanti dall'attività delle acque superficiali (Di Bucci D. et al, 1999).

Sulle pendici bordiere della piana di Montenero Valcocchiara affiorano altre formazioni di origine marina riconducibili a differenti domini sedimentari e ad età diverse, che hanno influenzato notevolmente l'assetto morfologico del paesaggio.

I rilievi sono costituiti da litotipi di età compresa tra l'Eocene (circa 53 mil. anni fa) e sedimenti molto recenti depositati durante l'Olocene. All'Eocene appartiene la formazione sedimentarie di ambiente marino di calcareniti grigio chiare ben stratificate alternate a calcari marnosi, marne verdoline e calcari pseudocristallini.

Più recente è la formazione, Oligocene, costituita da calcari grigio chiari debolmente marnosi, con liste e noduli di selce, con alternanze di esili strati di marne arenacee.

Le vette dei monti che bordano il Pantano sono invece costituite da formazioni molto antiche del Mioceniche di calcareniti bianche a cemento spatico con frammenti di rudiste alternate a brecciole giallastre poligeniche e conglomerati a cemento calcareo; in particolare, questa formazione si riscontra tutt'intorno all'area di studio, nelle zone più acclivi dei versanti che circondano il Pantano.

Al Miocene risalgono anche le formazioni di arenarie micacee grigio-giallastre, alternate ad argille siltose, che si rinvengono ai bordi del bacino in particolare nella zona compresa tra Montenero Val Cocchiara e Bocca del Pantano, ed interessa i versanti poco acclivi.

La formazione più recente è costituita depositi continentali di argille, limi, sabbie e coperture detritico-ciottolose che si sono originate durante l'Olocene. I riempimenti detritici hanno interessato buona parte della conca intermontana con totale copertura finale di terreni lacustri.

Dal punto di vista geomorfologico, alle maggiori altitudini prevalgono le formazioni a maggior componente calcarea, tanto che i versanti rimangono più acclivi rispetto alla fascia pedemontana, costituita da formazioni che si arricchiscono maggiormente di sedimenti più fini, risultanti in litotipi marnosi, di più facile erodibilità e che quindi hanno subito principalmente il modellamento idrico superficiale. I detriti, risultanti dall'azione erosiva combinata dell'acqua superficiale e il generale dall'alterazione e disgregazione fisica delle formazioni rocciose, trasportati a valle dai corsi d'acqua insieme ai depositi alluvionali del torrente Zittola, hanno contribuito a colmare durante l'Olocene la depressione del Pantano. Presumibilmente, in età Tardiglaciale tale depressione in origine era occupata da una lago con acque relativamente profonde, il cui immissario principale era il torrente Zittola.

I prodotti del dilavamento delle rocce Eoceniche e Oligo-Mioceniche, che si sono depositati sul fondo, hanno formato un banco quasi orizzontale di materiale terrigeno molto fine. Il successivo interrimento del lago, ha causato la progressiva migrazione delle acque, convogliate al pianoro, verso il Bacino del fiume Sangro, portando così all'attuale conformazione del Pantano.

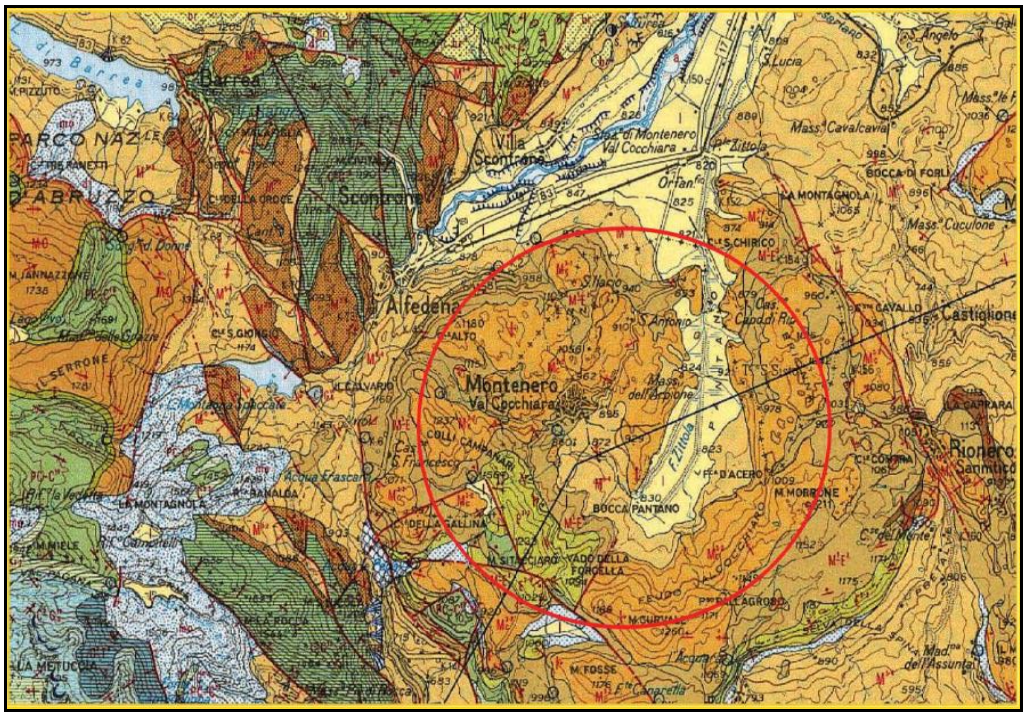

Figura 20. Carta geologica n.153 "Agnone", particolare area studio.

4.2.3 Inquadramento fitoclimatico e copertura del suolo

Per quanto riguarda l'uso del suolo, l'area di studio presenta un paesaggio montano-collinare che racchiude al suo interno l'ampia pianura alluvionale del Pantano; in essa si incontrano una gran varietà di habitat quali praterie, zone paludose, boschi con aree carsiche, torrenti; la zona orograficamente più depressa del bacino della Zittola è interessato dalla zona più caratteristica di tale paesaggio variegato, la zona umida "torbiera", inondata per oltre sei mesi l'anno e classificata come "*prati stabili"* secondo le categorie del Corine Land Cover.

Dal punto di vista fitoclimatico, la vegetazione è fortemente condizionata da un clima temperato inquadrato nel contesto dell'Appennino, caratterizzato da inverni lunghi e freddi, con temperature che possono raggiungere punte di -10/-15°C, ed estati brevi ma con temperature elevate (con medie di 18/20°C fino ad un massimo di 35°C).

Le precipitazioni medie si aggirano intorno ai 798 mm l'anno, con valori minimi di circa 50 mm annui, riscontrabili nei mesi estivi. I più elevati livelli di precipitazioni si verificano per la maggior parte durante il periodo autunnale-invernale, anche in forma nevosa. Quest'ultima tipologia costituisce circa i 2/3 delle precipitazioni totali. La temperatura media annua è di 12,5°C, la temperatura media minima è di 0,8°C nel mese di gennaio, la temperatura media massima è di 26,3°C nel mese di luglio. Lo stress da freddo, caratterizzato da temperature inferiori ai 10°C, si osserva da novembre fino a marzo. Il diagramma fitoclimatico per l'area in studio (Fig. 21), è stato ottenuto dai dati rilevati su un trentennio di osservazioni (1969-1999) dalla stazione meteorologica collocata a Castel di Sangro (AQ), ubicata a 805 m slm in prossimità del comune di Montenero Val Cocchiara.

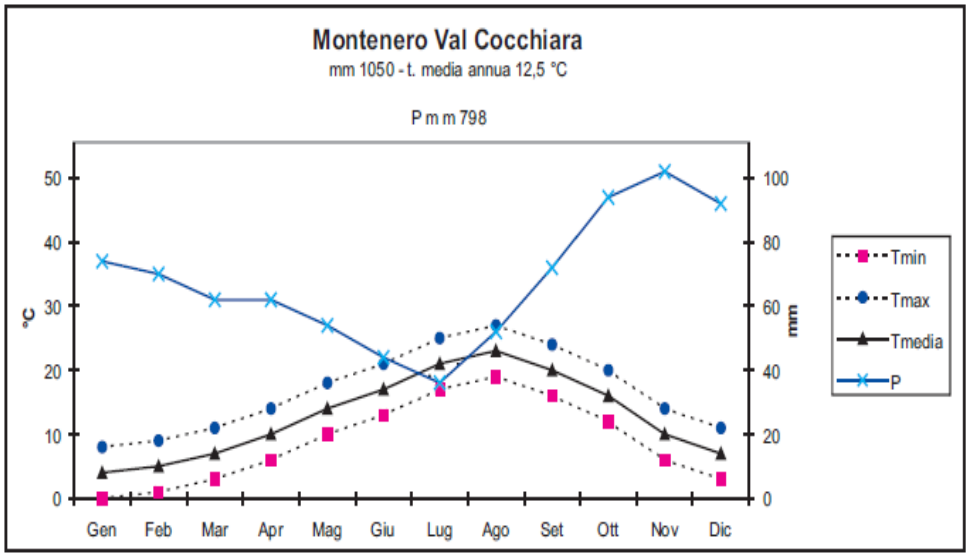

Figura 21. Diagramma termopluviometrico, stazione di Castel di Sangro (AQ)

Le fitocenosi potenziali corrispondenti a questo clima sono rappresentate dalle foreste umide a cerro di transizione verso la faggeta, mentre le praterie di sostituzione presenti su suoli inondati esibiscono evidenti caratteristiche euroasiatiche, che possono evolvere verso foreste igromesofile a frassini (Bianco P.M., 2004).

Nel Pantano della Zittola, sono state identificate circa 300 specie botaniche, molte delle quali rarissime e talvolta presenti solitamente nelle zone alpine, come *Dactylorhiza incarnata* ed *Epipactis palustris* (orchidee a rischio di estinzione nell'Appennino), *Caltha palustris, Carex stellulata, C. paniculata, Eleocharis palustris, Equisetum palustre, Galium elongatum, G. palustre, Glyceria fluitans, Juncus acutiflorus, Menyanthes trifoliata, Myosotis caespitosa*.

Da studi fitosociologici e floristici condotti sulla torbiera inclusa nel pSIC "Pantano Zittola – Feudo Val Cocchiara" (Bianco P.M., 2004), risulta la presenza di più di 10 specie esclusive e/o caratteristiche delle torbiere appenniniche distribuite su una superficie minima di 1 ha, criterio che rende possibile la classificazione di tale torbiera come "Torbiera Appenninica".

4.2.3 Caratterizzazione chimica e geochimica dei sedimenti

La caratterizzazione della torbiera del Pantano della Zittola (IS) è stata eseguita su una carota di 4 metri, prelevata in corrispondenza dell'asse mediano della zona più a nord del Pantano della Zittola. In questa zona la torbiera è caratterizzata da vegetazione igrofila spontanea e in particolare da una buona sofficità del substrato. Tali condizioni hanno indicato quella porzione come la meno disturbata dall'impatto antropico.

La caratterizzazione chimico-fisica delle slices prelevate sistematicamente lungo l'intera sequenza sedimentaria della carota, ha confermato che la torbiera è di tipo mineralotrofica, con un pH sub alcalino. Solo valori di pH in superficie diminuiscono leggermente dopo 30 cm fino a 210 cm di profondità, per poi risalire mostrando due

valori prossimi alla neutralità a 220 e 330 cm, e valori sub alcalini (pH circa 7.5 , Fig. 22) in corrispondenza delle due zone di accumulo dei carbonati, alle stesse profondità.

Infatti, il contenuto in carbonato di calcio ha mostrato due livelli di accumulo tra 200 e 250 cm con un massimo del 40% di carbonati a 220, ed un'altra zona di accumulo tra 300 e 360 cm, con un livello di carbonati relativamente costante che è variato tra il 20 ed il 25%. Gli altri livelli sedimentari ed in particolare quelli prevalentemente organici in superficie sono totalmente decarbonatati, infatti il carbonato è del tutto assente nei primi 200 cm.

Chiude la sequenza sedimentaria uno spesso strato di sedimenti argillosi al disotto del secondo strato di accumulo di carbonati a circa 360-380 cm di circa 30 cm caratterizzato da un contenuto di argilla superiore al 40% .

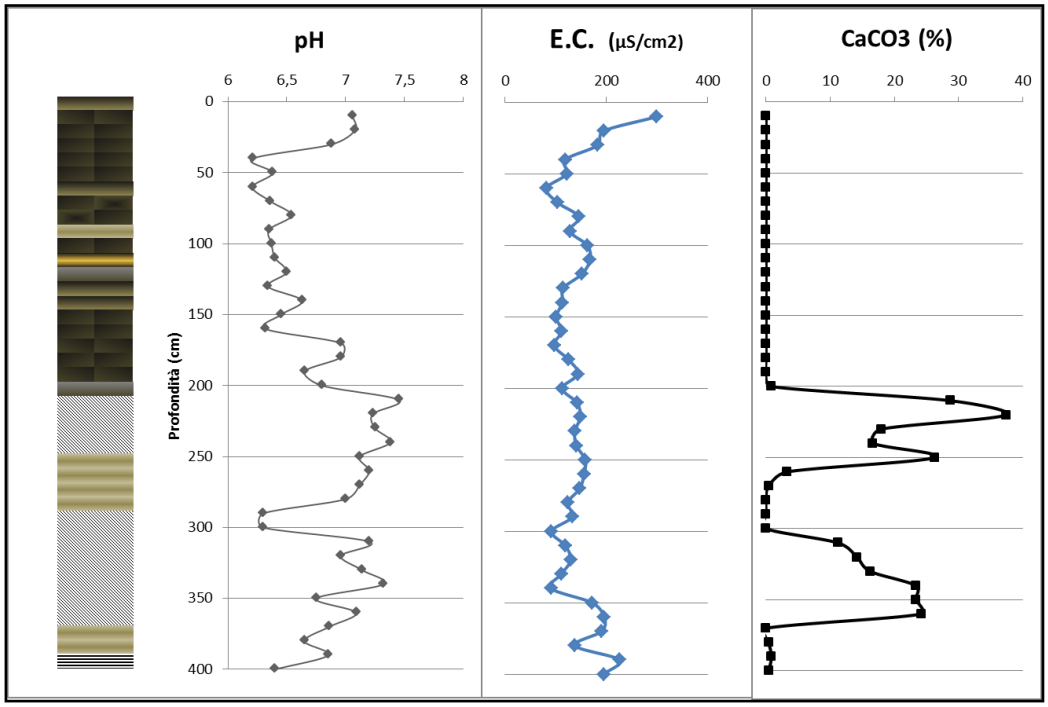

Figura 22. Distribuzione del pH, della conducibilità elettrica E.C., e dei carbonati totali lungo la sequenza sedimentaria della torbiera.

I valori della perdita in peso (LOI%), del carbonio organico nonché dell'azoto, mostrano un andamento relativamente simile lungo il profilo fino ad una profondità di

due metri per poi ridursi quasi completamente nei sedimenti più profondi (Fig. 23). In particolare il carbonio organico mostra valori superiori a 200 g/kg entro i primi 200 cm, per poi diminuire dopo 200 cm drasticamente in profondità.

I valori di LOI in percentuale, mettono in evidenza una prima forte variazione in corrispondenza tra 100 e 130 cm in cui è possibile notare un accumulo di una fase sedimentaria a maggior componente litologica, insieme alla matrice organica. In particolare, i valori della LOI si riducono sensibilmente fino a 20% a 130 cm (Fig. 23) anche se i valori di TOC restano superiori a 200 g/kg.

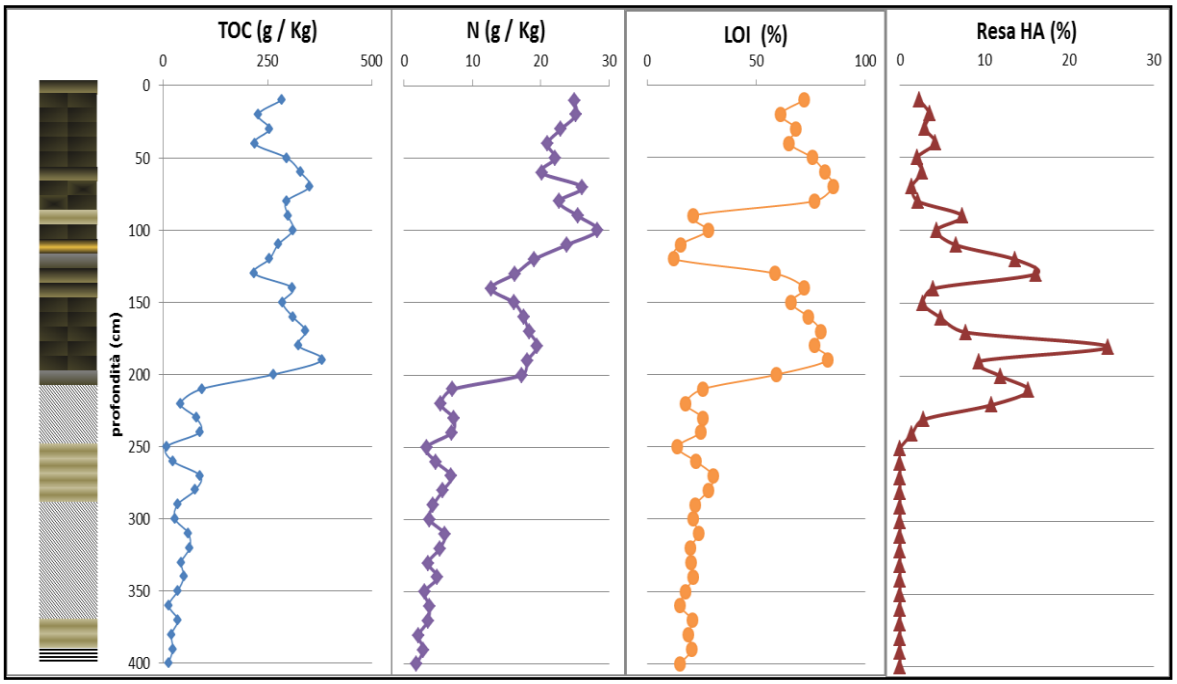

Figura 23. I valori della perdita in peso (LOI%), del carbonio organico (TOC); azoto totale; resa % in acidi umici estratti.

Il grado di maturità della sostanza organica della torbiera è stato misurato in base alla resa in estrazione degli acidi umici in funzione della profondità. In particolare, l'andamento di tale indice mette in evidenza che il grado di maturità è massimo a 180 cm di profondità, con valori di circa 25% di acidi umici estratti, mentre i valori più bassi sono stati osservati nella porzione più superficiale ed a 150 cm di profondità (Fig. 23).

A circa 130 cm è possibile notare il primo punto di discontinuità a cui corrisponde oltre ad un valore minimo di LOI anche un forte aumento nella resa degli acidi umici estratti.

Al di sotto di 210 cm di profondità, il carbonio organico si riduce sensibilmente e si ha un drastico calo della resa di estrazione degli acidi umici fino a divenire trascurabile per i livelli inferiori a 240 cm.

Prendendo in considerazione, quindi, i dati inerenti i sedimenti organici della torbiera e la resa in acidi umici (Fig. 23), si può fare una prima considerazione sulla stratigrafia della torbiera. Lo strato più superficiale, prevalentemente organico, fino a 100 cm è formato da spoglie vegetali di piante idrofile poco decomposte che non hanno subito il processo di umificazione a causa delle basse temperature e delle permanenti condizioni di anaerobiosi. A circa 130 cm, si osserva un primo forte aumento della sostanza organica umificata, ed un secondo che raggiunge il massimo a circa 180 cm. Dai dati della resa in acidi umici è possibile evidenziare la natura della sostanza organica, gli strati profondi della torbiera (140 a 200 cm) hanno subìto intensi processi di umificazione che indicano una forte fluttuazione nel potenziale redox. Immediatamente al di sotto di questo strato organico umificato, a 200 cm, c'è stato il forte cambiamento nel bacino con l'accumulo di sedimenti prevalentemente minerali di origine carbonatica.

Tale limite, a carattere diffuso, è tra 190 e 220 centimetri di profondità, in cui si verifica il massimo di accumulo di carbonati, a 220 cm. La deposizione del carbonato è da relazionare ad un passaggio di un ambiente lacustre ad uno alluvionale, a cui segue una successiva fase di palude. I livelli di accumulo di carbonato di calcio, sono anche da attribuire ad una risalita di acque carbonatiche conseguente ad una fase climatica più arida, e di conseguente precipitazione del carbonato (Wang J.B. et al., 2009). I livelli

più profondi, ad elevato contenuto calcareo, sono anche da attribuire a fasi paleoclimatiche con deficit di umidità, tali da rendere insolubile il carbonato nelle acque del lago che presumibilmente occupava la depressione del Pantano della Zittola durante il TardiGlaciale.

Geochimica delle torbiera

La composizione chimica dei sedimenti della torbiera riflette la composizione mineralogica delle principali rocce sedimentarie dell'area, della sostanza organica che si è accumulata durante le fasi anaerobiche e dei sedimenti dei suoli che si sono formati (Kabata-Pendias A., 2001; Kabata-Pendias A. et al., 2007).

In particolare, gli strati della carota al di sotto di 200 cm, hanno mostrato la stratificazione della componente minerale costituita da frammenti, a varia granulometria, di roccia e minerali del substrato. Ai fini della comprensione complessiva della geochimica dell'area, è stato importante tenere in conto i caratteri geochimici delle rocce del substrato sedimentario dell'area appenninica. In particolare, i dati geochimici relativi a 11 elementi in traccia, possono essere importanti per valutare gli apporti sedimentari relativi alle principali formazioni geologiche affioranti nell'area del bacino di Montenero Valcocchiara (Tab. 5, Fig 24).

Per avere una idea generale della distribuzione degli elementi in traccia è necessario iniziare osservando la distribuzione verticale del Fe e del Mn. Il contenuto del Fe e del Mn in funzione della profondità ha mostrato forti e significative variazioni in relazione alle fluttuazioni del potenziale redox e del pH. In particolare in figura 24, è possibile osservare che il contenuto di Fe negli strati superficiali ha mostrato valori bassi via via crescenti, con andamento irregolare e discontinuo fino a 200 cm.

Nella parte più superficiale della sequenza sedimentaria della torbiera, il Fe presenta una sola zona di accumulo a 100-130 cm. Successivamente, dopo i 200 cm (nella parte sedimentaria litologica) il contenuto di Fe aumenta significativamente con l'aumentare della profondità con due zone di accumulo a 270-280 e a 390-400 cm. Questo trend, così irregolare è da mettere in relazione alle fluttuazioni del potenziale redox dovute alla fasi aerobiche ed anaerobiche che si sono avvicendate nella formazione dei sedimenti durante il riempimento del bacino. Il Fe è soggetto a fenomeni di dissoluzione in condizioni anaerobiche e di precipitazione nella fase aerobica con fenomeni di ridistribuzione normalmente nei livelli di maggiore fluttuazione del potenziale redox. Quindi è normale che il Fe in questo ambiente si sia spostato dall'alto verso il basso per effetto dei fenomeni di dissoluzione anaerobici e che si sia accumulato negli strati più profondi. Il movimento del Fe è stato anche favorito dall'abbondante presenza di sostanze umiche in grado di complessarlo e solubilizzarlo in funzione delle reazioni redox che sono avvenute nella torbiera e che possono aver contribuito in questo trasporto verticale.

Il Fe presente nei sedimenti è quasi tutto amorfo (solubile con il trattamento con ossalato ammonico, dati non mostrati). Infatti osservando i sedimenti campionati con non sono state osservate concrezioni di colore arancione che possono indicare zone di precipitazione di Goethite (α-FeOOH) o Lepidocrocite (β-FeOOH). Questo risultato indica che lo condizioni pedoambientali sono state favorevoli alla precipitazione del ferro amorfo in forma di Ferridrite. Questo minerale del ferro, a scarso ordine cristallino, è spesso associato a fasi di Fe riprecipitate nell'orizzonte Bs dei Podzol o negli Bw degli Andosuoli molto acidi (Colombo C. et al., 2014).

A causa quindi delle fluttuazioni della condizioni redox è possibile notare che la distribuzione del Fe all'interno della sequenza sedimentaria della torbiera segue un trend

completamente opposto a quello del Carbonio e della distribuzione delle sostanze umiche (Fig. 23 e 24).

Al contrario, il Mn pur mostrando un trend in aumento in funzione della profondità, la sua distribuzione verticale è risultata completamente diversa dal Fe, mentre è fortemente correlata con l'accumulo dei carbonati (Fig. 23 e 24). Infatti, il contenuto in Mn è relativamente basso nei primi 200, per poi aumentare tra 200 e 250 cm in corrispondenza della massima concentrazione dei carbonati. Un secondo aumento di Mn si è verificato a circa 350 cm in corrispondenza del secondo livello di accumulo dei carbonati (di circa il 25%) e dello strato sedimentario più argilloso (circa il 40 % di argilla).

Per poter capire le caratteristiche geochimiche del materiale sedimentario e le oscillazioni ambientali che sono avvenute nella sequenza lacustre della torbiera possiamo osservare il trend del vanadio, zirconio e del titanio. Entrambi questi elementi sono molto resistenti all'alterazione "weathering" per cui sono considerati poco mobili e tendono ad accumularsi generalmente nelle frazioni sabbiose.

La distribuzione del V e del Ti seguono strettamente quella del Fe (infatti sono positivamente correlati con il Fe (V r= 0,83, Zr r= 0.90 e Ti 0,81) , in quanto il V è un elemento vicariante in alcuni ossidi di ferro ed in particolare nella magnetite titanifera. Similmente agli ossidi di ferro, il V può ridursi durante la fase anaerobica ed essere adsorbito sia da ossidi di Fe oltre che dalla sostanza organica. Al contrario lo Zr non è un elemento vicariante dei minerali del Fe, ma è presente nei silicati e nei sedimenti quarzosi delle arenarie.

Il contenuto di Mg e K è da mettere in relazione a silicati ed in particolare anche ai fillosilicati più facilmente alterabili (Clorite, Mica biotite). La distribuzione del Mg e K in

funzione della profondità è molto smile a quella del ferro e sembra indicare una matrice geologica comune.

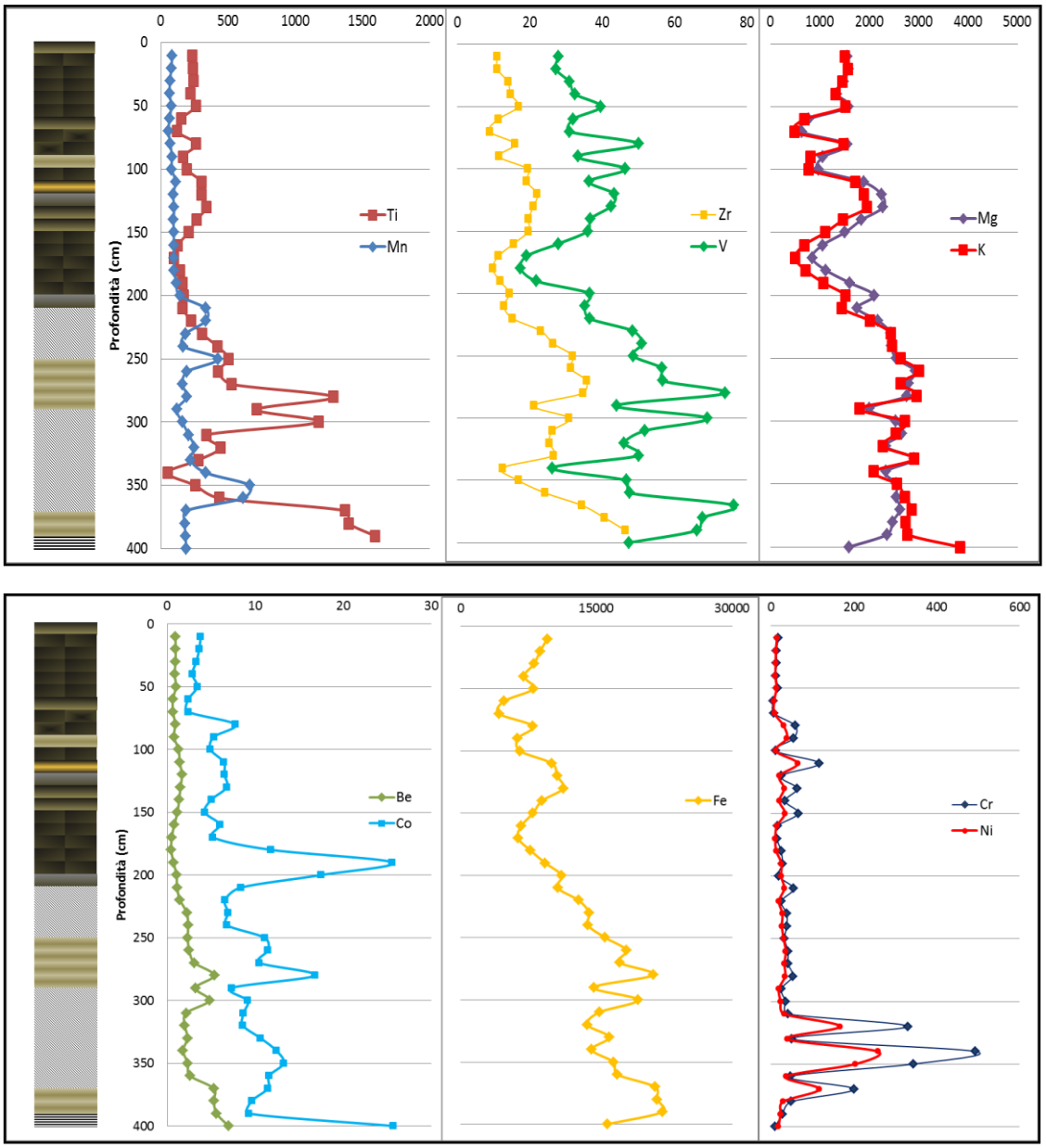

Figura 24. Contenuto (ppm) di macro e micro elementi in funzione della profondità.

Le concentrazioni totali degli elementi in traccia in funzione della profondità sono riportati nella Tabella 5. Le condizioni di anaerobiosi della torbiera, visibili nei primi 200 cm, associati alle forme di ferro e di manganese possono aver determinato la formazione di solfuri (pirite, galena ecc.) con la conseguente precipitazione di molti elementi in traccia

Pb, Zn, Cd e Cu sottoforma di solfuri insolubili a diversi livelli di profondità (Shotyk W.,1996; Shotyk W. et al., 2000). Per questo, solo alcuni elementi sono stati analizzati cercando di mettere in correlazione le variazioni di pH e di potenziale redox in modo da ricostruire le condizioni paleoclimatiche durante l'accumulo delle fasi sedimentarie.

Profondità	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu
0-10	3,2	11,5	55,1	0,9	0,6	3,8	18,3	19,0
10-20	2,7	12,0	44,2	0,9	0,5	3,6	13,3	18,5
20-30	2,1	12,6	41,2	0,9	0,5	3,3	13,9	18,5
30-40	2,1	10,7	48,8	0,8	0,4	2,8	11,9	19,4
40-50	2,3	13,1	45,6	1,0	0,5	3,4	15,8	24,3
50-60	3,5	11,9	27,2	0,6	0,4	2,4	6,5	20,8
60-70	3,5	10,8	16,9	0,6	0,3	2,4	8,1	18,2
70-80	7,0	9,7	30,0	0,9	0,8	7,7	58,8	29,3
80-90	7,1	13,2	24,4	0,7	0,4	5,3	55,0	20,9
90-100	6,2	9,2	24,5	1,3	0,6	4,9	11,4	22,8
100-110	3,7	13,0	45,3	1,4	0,5	6,4	116,7	20,5
110-120	3,0	11,9	47,4	1,7	0,4	6,5	25,2	25,2
120-130	3,4	11,5	54,5	1,5	0,5	6,8	63,2	28,1
130-140	3,8	12,2	133,1	1,3	0,3	5,0	34,6	25,6
140-150	4,8	12,8	32,9	1,2	0,4	4,3	66,3	20,5
150-160	6,6	14,4	24,3	0,8	0,2	6,0	16,1	14,3
160-170	8,1	13,7	24,5	0,5	0,1	5,2	14,6	10,4
170-180	12,4	13,8	23,8	0,4	0,2	11,8	24,5	16,0
180-190	14,8	14,9	32,2	0,7	0,2	25,6	27,5	26,6
190-200	11,3	11,0	40,8	1,0	0,4	17,5	19,3	31,6
200-210	5,0	5,9	41,7	1,1	0,5	8,4	54,7	22,5
210-220	3,2	6,6	52,7	1,4	0,5	6,6	25,1	25,5
220-230	4,1	7,2	76,6	2,2	0,9	6,9	38,3	46,0
230-240	4,7	10,1	78,8	2,4	0,9	6,8	38,2	48,9
240-250	6,3	9,4	72,1	2,3	0,8	11,0	33,1	32,3
250-260	5,3	11,7	81,6	2,5	0,8	11,4	41,4	36,4
260-270	7,4	10,8	100,6	3,1	1,0	10,5	41,6	38,1
270-280	10,8	11,6	242,1	5,3	1,1	16,8	52,7	44,5
280-290	6,9	6,2	161,1	3,2	0,8	7,3	25,3	29,0
290-300	7,1	9,1	178,0	4,8	1,0	9,1	35,2	29,6
300-310	4,4	10,3	78,7	2,1	0,8	8,7	41,0	46,2
310-320	5,1	12,0	68,6	2,0	0,8	8,6	330,4	37,8
320-330	5,1	11,4	84,0	2,3	0,7	10,6	50,9	40,8
330-340	4,3	4,4	65,0	1,8	0,6	12,4	493,9	35,8
340-350	6,1	10,2	77,1	2,3	0,8	13,2	343,4	37,7
350-360	6,6	10,2	91,5	2,6	0,8	11,6	46,8	32,7

360-370	8,9	12,7	218,8	5,3	0,9	11,4	201,2	38,2
370-380	8,1	10,0	224,9	5,3	0,8	9,6	49,5	37,7
380-390	10,0	9,2	309,2	5,6	0,6	9,2	27,9	36,1
390-400	31,0	7,5	615,9	6,9	0,6	25,7	10,6	19,6

Profondità	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	Ti	V	Zr
0-10	84,6	14,8	19,6	0,6	1,3	233,6	27,9	11,06
10-20	77,0	12,1	22,6	0,2	1,0	237,8	27,3	11,10
20-30	67,9	11,8	21,6	0,4	0,8	243,0	31,0	14,04
30-40	63,7	10,8	8,3	0,7	1,1	217,7	32,7	14,77
40-50	77,1	13,6	8,9	0,2	0,8	259,8	39,8	16,92
50-60	64,2	8,2	4,5	0,3	0,7	152,0	32,1	11,43
60-70	56,3	8,7	4,4	0,6	0,4	118,0	31,0	8,95
70-80	70,0	30,8	8,6	0,3	0,7	261,4	50,3	15,93
80-90	81,4	38,3	5,6	0,5	0,4	164,7	33,4	11,64
90-100	80,4	11,5	6,2	0,3	0,5	191,2	46,5	19,48
100-110	109,6	64,6	10,5	1,0	1,1	301,2	36,6	19,13
110-120	90,3	20,8	8,9	0,2	1,1	301,0	43,4	22,15
120-130	98,8	32,0	10,6	1,6	1,2	338,0	42,5	21,12
130-140	93,7	20,4	7,9	0,5	0,8	265,7	36,9	19,76
140-150	94,8	33,8	6,2	0,7	1,0	205,1	36,1	19,74
150-160	98,1	14,4	4,1	0,4	0,5	124,2	28,1	15,59
160-170	97,6	10,8	3,3	0,2	0,6	96,2	19,2	11,43
170-180	98,6	13,1	5,5	0,0	0,5	141,0	17,5	9,84
180-190	113,6	25,7	6,0	0,1	0,7	161,4	21,9	11,88
190-200	140,1	24,7	6,6	0,8	0,8	170,8	36,6	14,44
200-210	331,8	32,3	6,0	1,6	0,9	162,5	35,2	12,93
210-220	333,0	19,4	7,4	1,8	0,9	225,5	36,6	15,36
220-230	185,4	27,8	12,1	0,7	1,3	304,5	48,6	23,13
230-240	164,7	26,6	12,6	1,9	1,6	419,7	51,2	26,51
240-250	424,4	30,8	10,7	1,0	1,3	503,1	48,7	31,95
250-260	193,9	36,0	10,8	0,3	1,4	424,8	56,7	31,36
260-270	161,5	32,7	12,6	0,8	1,5	526,8	56,8	35,73
270-280	191,6	34,5	21,8	1,2	3,0	1281,9	74,2	34,73
280-290	118,1	19,3	13,0	1,1	1,5	712,5	44,1	21,23
290-300	158,5	23,5	19,2	0,6	2,2	1171,1	69,1	30,92
300-310	207,3	32,3	10,7	1,3	1,5	339,6	52,0	26,40
310-320	248,4	166,7	10,5	1,1	1,4	444,9	46,2	25,41
320-330	220,6	39,8	15,9	1,5	1,4	277,6	50,2	26,61
330-340	333,2	257,9	7,8	2,2	0,3	50,4	26,3	12,52
340-350	663,1	204,1	10,8	0,7	1,4	256,2	46,8	16,92
350-360	613,1	37,3	11,8	0,3	1,7	435,5	47,7	24,32
360-370	188,2	117,4	21,9	1,7	3,0	1371,4	76,5	34,48
370-380	177,3	29,5	22,2	0,6	3,1	1396,7	67,9	40,81

380-390	182,4	23,6	24,5	0,6	3,3	1593,8	66,4	46,43
390-400	188,4	18,3	24,5	0,8	3,0		47,5	

Tabella 5. Concentrazione (ppm) degli elementi in traccia in funzione della profondità.

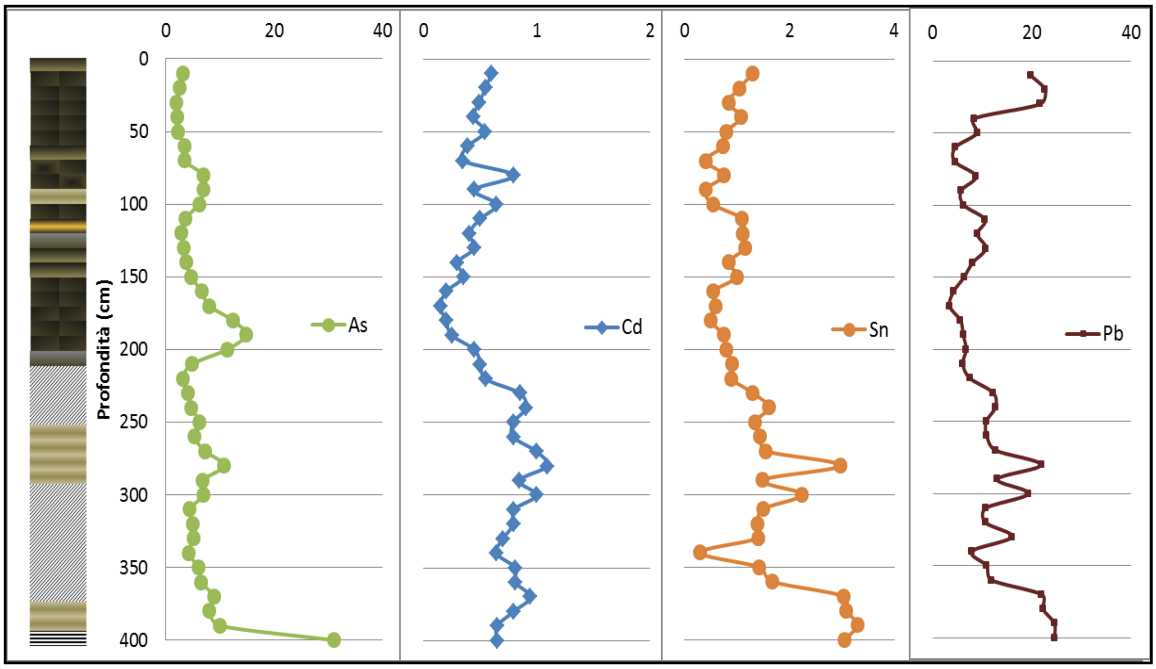

Figura 25. Contenuto (mg/kg) di AS, Pb, Cd e Sn lungo la profondità.

Il contenuto di As in funzione della profondità ha mostrato delle forti e significative variazioni. Tali variazioni sono un indice delle fluttuazioni del potenziale redox che determinano una maggiore o minore solubilità di questo elemento. Infatti la geochimica dell'arsenico è fortemente influenzata dalle reazioni di ossido-riduzione, che hanno in questo modo influito incisivamente sulla sua distribuzione verticale. In particolare, nella Figura 25, è possibile osservare che l'As ha quattro distinti livelli di accumulo: 80-90 cm, 170-180, 270-280 e 390-400 cm.

Nelle condizioni prevalentemente aerobiche ossidanti degli ambienti di superficie, l'arsenico è presente in forma di arseniato (As^{V}), di preferenza assorbito su ossidi ed idrossidi di ferro ed alluminio, quali ematite (α-Fe_2O_3) goethite (β-FeOOH) e gibbsite ($Al(OH)_3$), che possiedono una elevata superficie specifica ed una forte carica positiva a

pH acidi. Tali fasi minerali sono in grado di adsorbire le specie di arsenico (As^{V} ed As^{III}) ed altri anioni con proprietà simili a valori di pH in un intervallo tra 4 e 7 (Wenzel W. 2013). Gli incrementi del pH a valori subalcalini possono promuovere dei processi di desorbimento dell'arsenico dagli ossidi di ferro aumentandone la mobilità. Inoltre in condizioni aerobiche la presenza di anioni inorganici in grado di competere con l'arsenico adsorbito sui colloidi inorganici quali: PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, F^-, HCO_3^- ed organici (acidi fulvici, acidi organici a basso peso molecolare, ecc.) possono aumentare notevolmente la solubilità. Tuttavia, mentre l'equilibrio di adsorbimento viene raggiunto in tempi molto rapidi (dell'ordine di alcuni minuti) i processi di desorbimento sono relativamente lenti. Tale meccanismo è alla base del movimento verticale e dell'accumulo tendenziale di arsenico nei sedimenti e nel suolo con gravi conseguenze di inquinamento nelle falde acquifere (Mukherje A. et al., 2008).

Come tutti gli anioni con alta affinità per gli ossidi di ferro, l'arsenico ha una scarsissima mobilità nel suolo e può permanere negli strati superficiali per tempi piuttosto lunghi (da 1000 ai 3000 anni). La tendenza all'accumulo di arsenico in superficie è favorita dal ciclo stesso dell'elemento attraverso la vegetazione, le deposizioni atmosferiche e le acque reflue superficiali, i residui organici ecc., tanto da essere considerato uno degli elementi inquinanti più diffusi sulla terra (Adriano D., 2001; Alloway B.J., 2013).

Nella stratificazione della torbiera è possibile notare che i quattro livelli di accumulo di arsenico, a circa 80-90 cm, a 180, 280 e a 390 cm, corrispondono solo in parte ai livelli di accumulo del ferro. Infatti, osservando il contenuto in arsenico in funzione del ferro (Fig. 24 e 25) è possibile osservare due popolazioni che indicano che questo elemento si è accumulato in due condizioni redox molto diverse (dati non mostrati). La prima condizione anaerobica riconducibile ai primi strati della formazione della torbiera (circa 180 cm), e

quindi in condizioni strettamente riducenti in cui si osserva solo una breve fluttuazione a circa 80 cm. A maggiore profondità ed in più fasi di sedimentazione, si sono alternate condizioni aerobiche ed anaerobiche che hanno determinato un forte accumulo di arsenico a 280 e a 390 cm associato, sempre alla presenza di sedimenti ricchi di ferro.

Nella Figura 25 è mostrata la concentrazione del cadmio in funzione della profondità. La distribuzione del cadmio in profondità segue la tipica distribuzione degli elementi inquinanti di origine antropica (Adriano D., 2001). Infatti è possibile osservare due trend di distribuzione. Nel primo, il cadmio mostra valori discendenti in modo costante nei primi 160 cm ed un altro relativamente costante tra 230 cm fino a 380 cm.

Questi due trend possono essere spiegati attraverso le fasi di formazione della torbiera all'interno del bacino di sedimentazione. In superficie il cadmio, presente in forma cationica, precipita in condizioni anaerobiche (normalmente più acide) sotto forma di solfuro (CdS) che insieme alla pirite (FeS), che sono le forme più stabili negli ambienti naturali fortemente riducenti come le torbiere. Il secondo trend quello a maggior profondità (> 200 cm) è da mettere in relazione alla presenza del carbonato. Infatti in condizioni aerobiche ed in presenza di alte concentrazioni di CO_2, il cadmio precipita rapidamente in forma di $CdCO_3$ che risulta dominante a pH alcalini. In definitiva, le forme di cadmio nei sedimenti della torbiera indicando due condizioni di pH e di potenziale redox sopra e sotto i 200 cm che hanno portato alla formazione di forme minerali molto differenti.

Nella Figura 25 è riportata la distribuzione del Pb in funzione della profondità della torbiera. Il contenuto di Pb in funzione della profondità ha mostrato delle forti variazioni che sono da mettere in relazione sia alle variazioni di potenziale redox che a quelle del pH. In relazione al pH, il piombo può comportarsi come ione anfotero con la formazione di diverse specie idrolitiche solubili a pH acidi, quali $PbOH^+$, e precipitare in forme cristalline

insolubili a pH prossimo alla neutralità (6-7) e solubli a pH alcalino $Pb(OH)_3^-$. Il piombo mostra prevalentemente tre livelli di accumulo in funzione della profondità. Il primo, molto superficiale, a circa 30-40 cm, il secondo più profondo con due livelli separati di accumulo a 280 e a 300 cm, ed il terzo in profondità a circa 380 cm, in tutti e tre i livelli raggiunge o supera di poco la concentrazione di 20 mg kg^{-1}.

L'andamento del Pb all'interno della torbiera può essere spiegato sia per l'inquinamento antropico, responsabile degli alti valori in superficie, sia per apporti di materiale sedimentario. La distribuzione in profondità e quindi la sua mobilità può essere messa in relazione con le fluttuazioni del pH durante la formazione della torbiera. A valori del pH inferiori a 6 lo ione Pb^{++} rappresenta la specie largamente dominante insieme a piccole quantità solubili di piombo complessate con acidi fulvici o con la DOM (Dissolved Organic Matter). Nel range di pH compreso tra 7 e 9, il piombo forma carbonati neutri, come $PbCO_3$ praticamente insolubili, mentre aumenta la solubilità delle forme complessate con gli acidi fulvici ed umici. In condizioni anaerobiche e con pH tra 4 e 6 la forma più stabile è la galena (PbS) che rappresenta il minerale più abbondante in ambiente riducente (Alloway B.J., 2013).

Nelle condizioni attuali di pH della torbiera, il piombo è presente in buona parte in forma di catione bivalente principalmente adsorbito dalle fasi colloidali solide presenti nel suolo come i minerali fillosilicati, o fissato sugli ossidi di ferro e complessato con la sostanza organica, data l'elevata quantità di materiale umico. Le reazioni di scambio ionico del piombo su minerali argillosi avvengono in via preferenziale con i minerali espandibili (montmorillonite, smectite e vermiculite) e in via minore con l'illite e la caolinite con scambio di calcio o magnesio. A valori di pH alcalini, le reazioni di precipitazione

sembrano avere un ruolo più importante di quelle di adsorbimento nel controllo della solubilità del piombo (Sipos P. et al., 2005).

Il piombo ha una forte affinità con gli ossidi di ferro per questo normalmente la sua mobilità è limitata. Quindi la prima zona di accumulo, a circa 30-40 cm, è da mettere in relazione esclusivamente ad apporti antropici (Teutsch N. et al., 2001), mentre il secondo (280 e a 300 cm) ed il terzo a 380 cm corrispondono ad apporti sedimentari da relazionarsi alla precipitazione del ferro accumulato nella parte bassa della sequenza sedimentaria della torbiera.

Nella Figura 25, è possibile osservare la distribuzione dello stagno in funzione della profondità della torbiera. Lo stagno è stato utilizzato come lega insieme al Cu per la preparazione del bronzo a partire dal 2,500 B.C. e come tale si rinviene come elemento inquinante negli strati superficiali della torbiera (Kabata-Pendias A., 2001). Il contenuto di Sn è positivamente correlato con il Pb (r= 0.82) ed, in funzione della profondità, ha delle forti similitudini con questo elemento nel trend di distribuzione. Lo stagno mostra livelli leggermente più alti in superficie che diminuiscono con la profondità e presenta tre livelli di accumulo già precedentemente descritti per l'andamento del piombo, con l'unica differenza a circa 30-40 cm, in cui il decremento è continuo.

Il contenuto di Sn è particolarmente elevato nelle argilliti e nei sedimenti fini ricchi di argille (con un contenuto di Sn che oscilla tra 6 e 10 mg kg^{-1}), nelle rocce ultramafiche e calcaree invece è molto basso (0.35–0.5 mg mg kg^{-1}). Sulla base della concentrazione di Sn è possibile osservare che i bassi valori sono presenti nei sedimenti fino a 250 cm di profondità. Nei due livelli di accumulo più profondi a 280 e a 300 cm, ed il terzo a circa 380 cm, la concentrazione raddoppia in modo brusco.

La maggior parte dei dati relativi alla geochimica dei sedimenti della torbiera rientra nei valori attesi per le litologie interessate. Alcuni degli elementi in traccia, in particolare Arsenico, Piombo, Cadmio e Stagno mostrano in superficie i tipici andamenti dovuti ad apporti di origine antropica che progressivamente diminuiscono con la profondità che individuano tre aree molto circoscritte. L'elevato contenuto della sostanza organica, nei primi 200 cm, ha sicuramente favorito l'accumulo di elementi in traccia durante la fase sedimentaria di deposizione.

5.2.4 Caratterizzazione mineralogica delle frazioni fini tra 200 e 400 cm

La composizione mineralogica percentuale delle argille è stata effettuata sui campioni che avevano un adeguato contenuto di sedimenti fini nella frazione granulometrica. I campioni organici, tra 0 e 200 cm, e l'ultima slice a 400 cm di profondità, sono stati esclusi da questa indagine.

L'andamento della composizione mineralogica dei fillosilicati lungo la sequenza è mostrato in figura 26.

Il contenuto in smectite mostra un andamento con vari picchi di accumulo. Il primo è in corrispondenza della profondità a 220 cm, ove diviene il minerale dominante nella frazione argillosa, con valori pari al 73%. A tale profondità, infatti, le altre tre frazioni, mostrano valori di circa il 10% o meno (clorite). Alla stessa profondità si concentra il massimo dei sedimenti carbonatici (40%).

Un secondo cambiamento nella mineralogia dei fillosilicati si osserva a circa 280-300 cm, come già detto precedentemente, il livello è completamente decarbonatato ed è caratterizzato prevalentemente da caolinite ed illite. A questo livello si è registrato una

forte zona di accumulo di sedimenti ricchi in elementi in traccia e di ferro. Queste condizioni indicherebbero un clima particolarmente caldo con elevato ritmo di alterazione dei minerali primari.

Un terzo cambiamento nella mineralogia con aumento della smectite si è verificato a circa 300-320 cm in corrispondenza di accumulo dei carbonati.

Da questa profondità fino al fondo, si può osservare una percentuale dei quattro fillosilicati relativamente stabile nelle tre frazioni principali, smectite, illite e caolinite.

La clorite, a differenza degli altri fillosilicati, ha mostrato un andamento poco variabile, con valori estremamente ridotti che oscillano tra 6 e 11%. La clorite, è generalmente poco stabile, e quindi la presenza è limitata ad aree con suoli poco sviluppati tipici dei climi freddi (Yemane K. et al., 1996).

Nella parte più profonda della sequenza sedimentaria, 370-390 cm, è stato osservata una forte riduzione della smectite a favore di caolinite ed illite. Queste ultime tendono ad assumere valori di 37 e 40% .

La presenza di elevate quantità di smectite nei sedimenti fini, potrebbe essere dovuta all'instaurarsi di un clima asciutto, ove tale minerale argilloso tende a formarsi e a rimanere stabile, in considerazione di un ridotto ritmo di lisciviazione ed il pH prossimo alla neutralità (Rai D. et al., 1975). Infatti, la formazione della smectite è associata alla presenza di Ca e Mg nel parent material o alla presenza di un orizzonte calcico, entrambe indicatori di un pedoclima asciutto.

La riduzione di tale fillosilicato, a favore di caolinite ed illite, potrebbe essere legata ad un cambiamento nelle condizioni pedoclimatiche, con il passaggio ad un regime maggiormente lisciviante, caldo ed umido, ove tali fillosilicati tendono a neoformarsi.

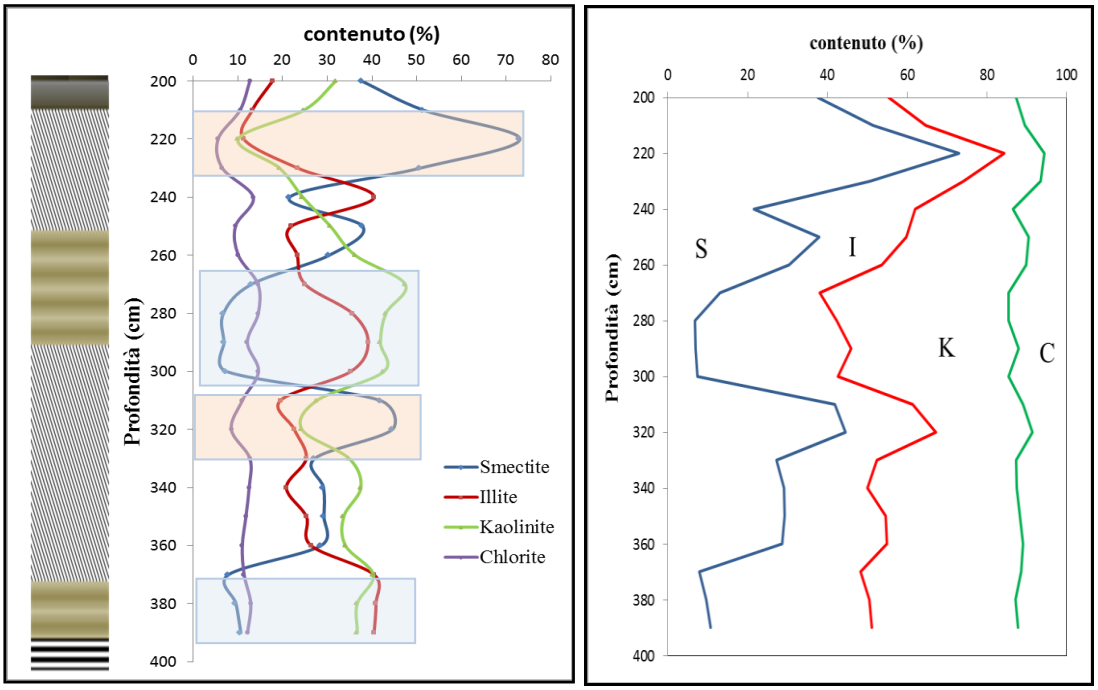

Figura 26. Composizione mineralogica della frazione argillosa tra 200 e 400 cm.

Dal confronto dei dati mineralogici è possibile osservare che il contenuto di smectite è correlato con il contenuto in carbonato di calcio (Fig. 27). Infatti, valori più elevati in smectite sono associati all'accumulo nei sedimenti di carbonato di calcio.

In particolare, i livelli sedimentari 210-230 e 310-330 cm, mostrando valori elevati sia di smectite che di $CaCO_3$, indicando che la sedimentazione del carbonato ha favorito la formazione della smectite in un clima caldo ed asciutto. Negli altri livelli decarbonatati caratterizzati da un minore contenuto di smectite (nei livelli 270-300 e 370-390 cm), è possibile ipotizzare un clima più umido che ha determinato un accumulo di sedimenti più ricchi in caolinite ed illite provenienti da ambienti maggiormente pedogenizzati. In questo periodo è possibile che si sia intensificata la dissoluzione delle rocce calcaree che ha permesso l'accumulo del carbonato nei sedimenti più profondi del lago (Wang J.B. et al., 2009).

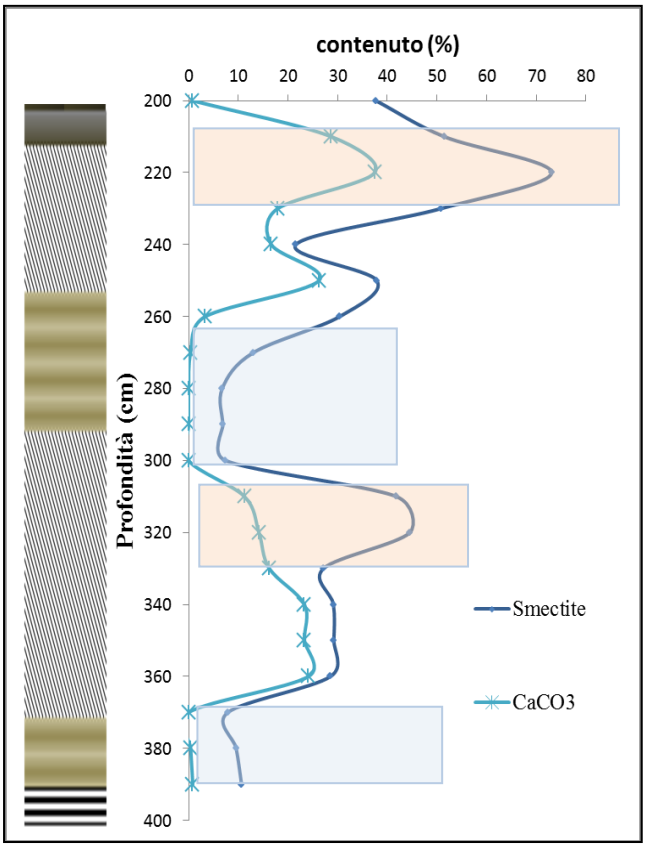

Figura 27. Variazione verticale del contenuto di smectite della frazione argillosa in relazione al carbonato di calcio tra 200 e 400 cm.

4.2.5 Caratterizzazione magnetica

La misura della suscettibilità magnetica (χ) dei sedimenti riflette la distribuzione verticale delle forme ferrimagnetiche del Fe (Liu Q.S. et al., 2012) caratteristiche della magnetite e maghemite.

In particolare, nella Figura 28, è possibile osservare che la suscettibilità magnetica (χ) descrive lo stesso andamento irregolare e discontinuo del Fe fino a 200 cm con cambiamenti a maggiore profondità, confermando le due zone di accumulo a 270-280 e a 390-400 cm. In termini assoluti, il valore della suscettibilità magnetica è relativamente basso nei primi 200 cm ($4\text{-}5*10^{-8}$ m^3 kg^{-1}) per poi aumentare in profondità nelle due zone di accumulo a 270 e 390 cm . La torbiera è caratterizzata da un alto valore di TOC ed il Fe è presente in forma ridotta come FeS (probabilmente greigite insieme a particelle

grossolane di pirite). Nella seconda porzione, vi è un forte aumento in corrispondenza di apporti di sedimenti fini, ma in ogni caso i valori di χ non superano 10-12 $*10^{-8}$ m^3 kg^{-1}, che normalmente indica la presenza di sedimenti carbonatici.

I valori di coercitività rimanente Bcr, di magnetizzazione rimanente Mrs, e magnetizzazione a saturazione Ms indicano la presenza delle forme paramagnetiche ed in particolare la presenza di ematite e goethite, che hanno elevata coercitività magnetica. E' possibile notare che sia la Mrs, che Bcr mostrano un primo forte incremento a 270-280 cm. A questa profondità i sedimenti sono totalmente decarbonatati e i minerali argillosi sono maggiormente formati da caolinite ed illite.

La sequenza delle risposte magnetiche ottenute nello studio magnetostratigrafico dell'intera carota può essere suddivisa in 3 livelli:

- Il primo livello fino a 180 cm in cui i due segnali di suscettibilità magnetica e di coercitività molto bassi indicano l'assenza di minerali magnetici e di altre forme cristalline del ferro.

- Un primo cambiamento si osserva a 180 cm dove c'è un picco della coercitività Bcr e della Mrs che indicano la presenza di una forma cristallina assimilabile all'ematite, a questo livello cambiano completamente la tipologie dei sedimenti venendo a mancare in modo repentino la parte organica.

- Un secondo livello è presente a 270-280 con un forte aumento del Mrs ed Bcr a cui corrispondono gli strati decarbonatati e nello stesso livello vi è un picco della Ms a 270-280 cm. Tali condizioni confermano che la sedimentazione è avvenuta in un clima particolarmente caldo ed umido con elevato ritmo di alterazione dei minerali primari.

- Il terzo livello è nella parte più profonda a 400 cm dove vi è un forte segnale del Ms e Mrs che indicano la presenza di minerali magnetici e paramagnetici.

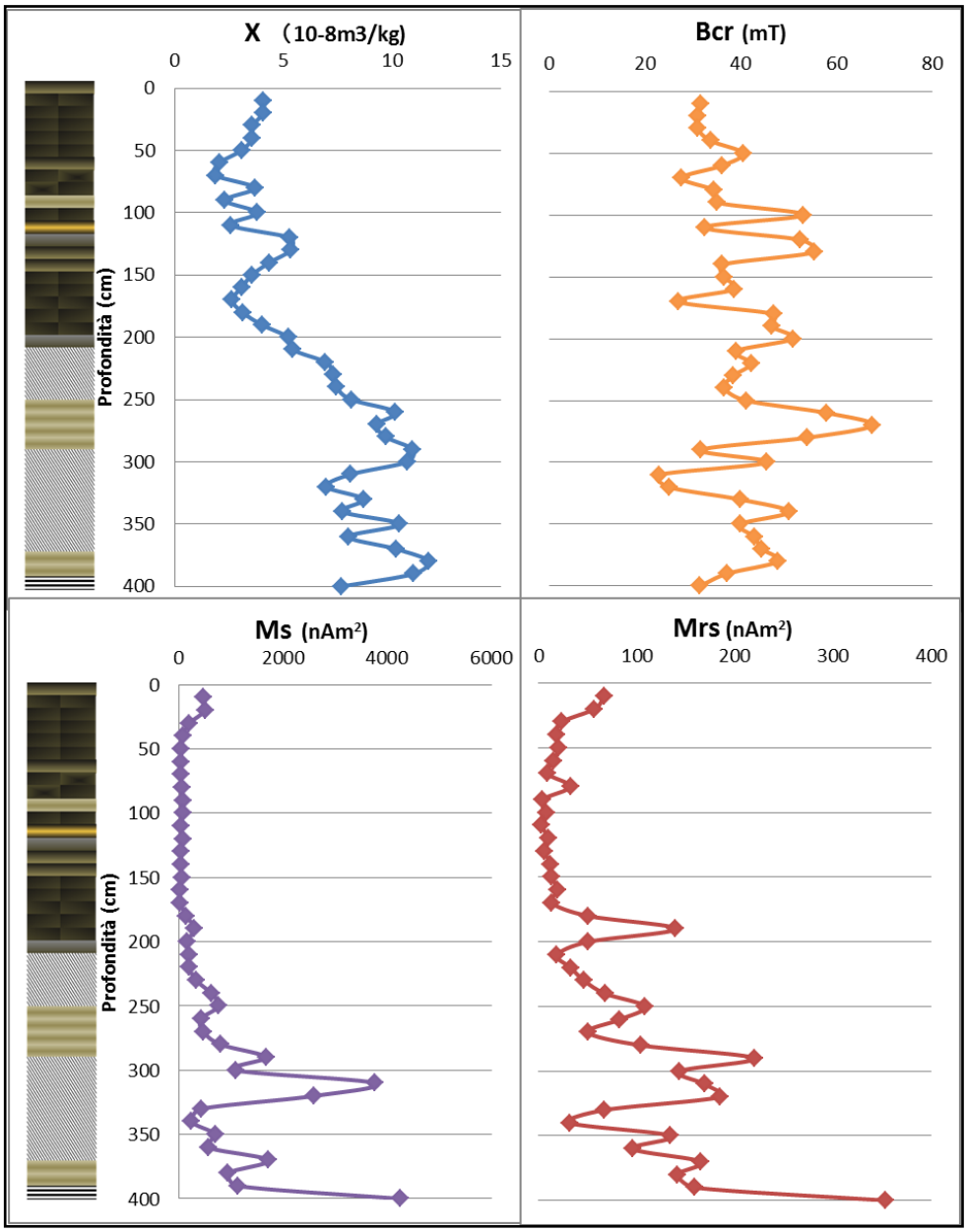

Figura 28 - Variazioni stratigrafiche delle proprietà magnetiche per la sezione verticale della torbiera: a) suscettività magnetica; b) coercitività rimanente Bcr; c) Saturazione Magnetica Ms; d) Saturazione Magnetica Rimanente Mrs.

Si può riassumere che le variazioni delle proprietà magnetiche corrispondono dopo i 200 cm a delle forti variazioni litologica. L'aumento nelle concentrazioni dei minerali ferromagnetici a 260-300 cm e 360 400 corrisponde a una significativa riduzione nel

contenuto dei carbonati che sono quasi assenti e che indica un apporto completamente diverso di materiali sedimentari.

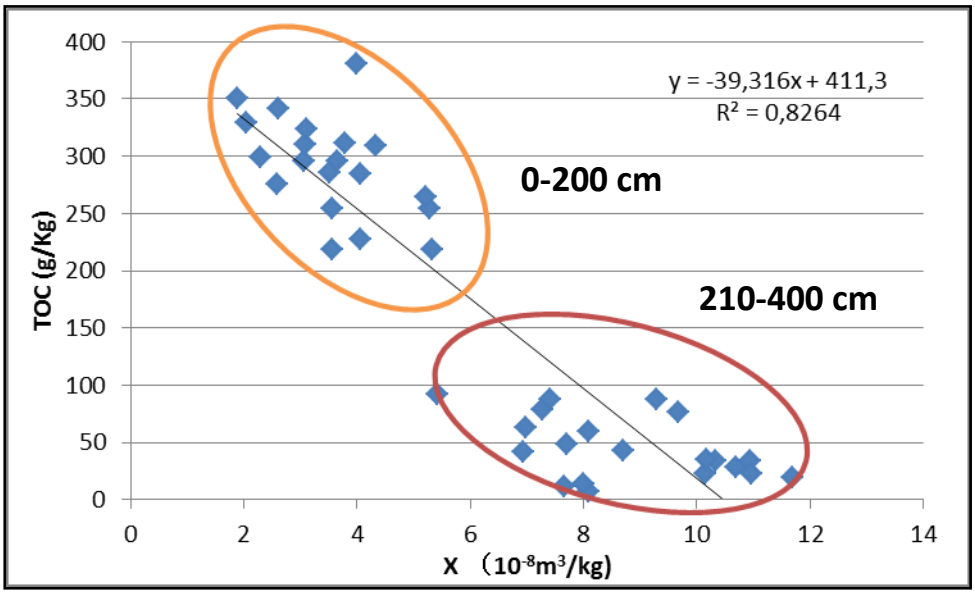

Figura 29 – Relazione tra suscettibilità magnetica (χ) e TOC in funzione della profondità della sequenza sedimentaria. I cambiamenti a maggiore profondità confermano la presenza di due zone con mineralogia del Fe totalmente differenti.

4.2.6 Caratterizzazione palinologica

Le indagini palinologiche sono state effettuate su una parte dei campioni prelevati dalle relative slices, a diversa profondità, nella porzione più interna. In particolare, i campioni analizzati hanno presentato diverso stato di conservazione dei granuli pollinici in relazione della profondità del campione.

I pollini rinvenuti nelle porzioni torbose (0-200 cm), sono risultati maggiormente alterati, rispetto a quelli rinvenuti nei livelli lacustri più profondi e anche la quantità di granuli è risultata essere variabile con la profondità di prelievo, mostrando concentrazioni maggiori nei sedimenti lacustri più profondi e un decremento nei livelli più superficiali. Tale dato potrebbe indicare l'influenza del pH e del potenziale redox sulla conservabilità del polline, dovuto in larga misura ai valori di pH prossimi alla

neutralità. Le condizioni anaerobiche fluttuanti potrebbe aver inficiato la buona conservazione dei pollini. In particolare, il pH subalcalino e la maggiore concentrazione di ossigeno determina reazioni di ossidazione delle pareti dei granuli pollinici, con la perdita del materiale biologico (van Mourik J.M., 1999).

Nonostante la bassa conservazione pollinica, si possono fare delle osservazioni sull'andamento dei taxa dei granuli pollinici lungo la sequenza, da cui è possibile dedurre l'evoluzione vegetazionale e le fitocenosi che si sono avvicendate durante le fasi di riempimento del bacino di Montenero Valcocchiara (Fig.31).

I dati palinologici, nei primi 200 cm, rispecchiano un ambiente palustre poco profondo con forme vegetali tipiche degli ambienti freschi, probabilmente simili all'attuale; in particolare a 170 cm, il rinvenimento di polline di *Castanea*, potrebbe far risalire questo livello almeno al periodo romano. Compare anche il polline di olivo che potrebbe indicarne la coltivazione (ma potrebbe essere anche olivastro selvatico). La vegetazione forestale è caratterizzata da un bosco misto di querce caducifoglie, orniello e carpino nero. È presente polline di specie erbacee tipiche di prati-pascoli.

Il primo forte cambiamento vegetazionale è visibile tra 200 e 250 cm in corrispondenza del primo elevato accumulo di carbonati e la brusca riduzione del carbonio organico. In questa fase, si può osservare un forte aumento di pollini di varie specie di cereali (Fig. 30), probabilmente introdotti dalla coltivazione dei pascoli o di cereali per la produzione di farina. In particolare, al livello 220 cm si rinviene polline di vegetazione acquatica, come Ranunculaceae, tipiche degli stagni poco profondi di acque leggermente fluenti. Tale periodo, si può supporre che il bacino fosse continuamente alimentato dal fiume zittola e il livello dell'acqua fosse più elevato. A livello 260 cm, la

vegetazione acquatica si arricchisce di Sparganium che rimane ai margini del lago con acque poco profonde.

Nella parte più profonda della sequenza lacustre (>300 cm) l'evoluzione vegetazionale, è sempre meno influenzata da specie vegetali riferibili all'attività agro-silvo-pastorale dell'uomo, mentre si osserva un progressivo aumento dei taxa arborei a sfavore di quelli erbacei, ma soprattutto nei livelli più antichi si evidenziano successioni forestali (come quella *Fagus-Abies alba*) dovute all'avvicendarsi di periodi climatici più freddi a diverso grado di piovosità.

In particolare la presenza di polline dell'*Abies alba* (abete bianco) è una specie che indica una riduzione di temperatura ed il passaggio verso condizioni climatiche tipiche di quote elevate come quelle attuali subalpine. Analisi polliniche, effettuate da altri studi sull'appennino centro-meridionale (Savelli D. et al, 2013; Joannin S. et al, 2012), indicano che questa specie è stata particolarmente estesa nell'appennino centrale. Questi autori hanno ipotizzato l'avvicendamento climatico/forestale dell'abete bianco nella prima parte dell'Olocene (circa 6000 yr BP). Infatti, l'abete bianco attualmente è un specie forestale totalmente assente nell'Appenino centrale tranne che in piccoli nuclei autoctoni di estensione a volte limitata, di origine silvo-colturale, in associazione al faggio. Esistono ancora poche stazioni di abete bianco, relitto paleoclimatico, nel bacino del Trigno (Bosco degli Abeti Soprani di Pescopennataro e di Sant'Angelo del Pesco, Riserva M.A.B. di Collemeluccio in provincia di Isernia) (AA. VV., 2001).

A livello 360 cm domina la vegetazione di prateria umida (Cyperaceae), e sembra contrarsi la biodiversità dei taxa arborei. Mentre a livello basale, la vegetazione forestale era dominata da faggio (Fagus) e querce caducifoglie (Fig. 30); presenti anche praterie.



Figura 30. Polline Quercus caducifoglie (livello 170, ingrandimento x40), cereale (livello 220, ingrandimento x40), Alnus viridis (livello 300, ingrandimento x100)

		cereali	potam. e ranunc.	abies alba	fagus	quercus, tilia, ostrya
10						
50						
100						
150		++	+++		++	++
		++	+++		++	++
		++	+++		++	++
200		+++	+++		++	++
		+++	+++		++	+
		+++	+++		++	+
		+++	++		++	+
250		++	++		++	++
		+	+		++	++
		+	+		++	++
		+	+	+	++	++
300		+		+	+	++
		+		+	+	++
					+	++
350						
					+	+
					++	++
					++	++
					+++	+++
400						

Tabella 31. Abbondanza relativa dei granuli pollinici lungo la sequenza della torbiera

4.2.7 Considerazioni conclusive

In conclusione è possibile ipotizzare che le fasi di formazione della torbiera hanno avuto diversi ritmi di riempimento di materiale organico sedimentario fino ad una brusco passaggio, che ha segnato un repentino cambiamento climatico in corrispondenza della profondità a 200 cm ed il susseguirsi di varie fasi di riempimento di sedimenti litologici. Dalle informazioni geochimiche, mineralogiche, geomagnetiche e palinologiche è possibile ipotizzare la seguente cronostratigrafia :

- Lo strato superficiale più recente (fino a 50 cm) è interessato dalla presenza di elementi in traccia di origine antropica, che dopo tale profondità rientrano nelle normali oscillazioni del fondo geochimico. Solo il Pb ha mostrato un forte accumulo nei primi 30 cm, e data la sua scarsa mobilità lungo il profilo torboso (Zaccone C. et al., 2007b), indica che questa fase potrebbe essere compresa negli ultimi 200-300 (Antropocene) (Shotyk W. et al., 2000). Il ritmo di riempimento della torbiera in questo periodo, quindi, potrebbe essere stato di circa 40-50 cm in un intervallo temporale di circa 500 anni.
- Una prima forte variazione si osserva in corrispondenza tra 100 e 130 cm in cui è possibile notare un accumulo di una fase minerale sedimentaria (LOI < 20%) incremento del Fe e di alcuni elementi in traccia (Sn) anche se i valori di TOC restano superiori a 200 g/kg. Questo secondo livello potrebbe essere stato arricchito da materiale sedimentario, senza però alterare le condizioni di anaerobiosi della torbiera.
- Il forte cambiamento è tra 200 e 250 cm dove si concentra il massimo dei sedimenti carbonatici (40%, in corrispondenza del livello a 220 cm) ed inizia ad accumularsi il Fe, ed il Mn presenta una fase di co-precipitazione con i

carbonati. Questa fase, caratterizzata da un forte accumulo di carbonati per precipitazione chimica, è dovuta alla soprassaturazione della CO_2 in un ambiente freddo ed arido. Questo priodo può essere riconducibile alla maggiore espansione dell'abete bianco sull'Appenino centro-meridionale, in una delle ultime fasi Neoglaciali dell'Olocene (circa 5-6 ka BP) (Magny M., 2006), in cui si è avuta la maggior presenza dell'abete bianco con contrazione delle foreste dominate dal faggio (Savelli D., 2013; Joannin S. et al., 2012).

- La seconda zona di accumulo di sedimenti a 270-280 non è di natura carbonatica, ma è un livello caratterizzato da un forte incremento di sedimenti argilloso-limosi ricchi in elementi in traccia e di ferro. In questa fase si osserva un incremento sensibile dei valori di Mrs ed Bcr. Tali condizioni confermano che la sedimentazione è avvenuta in un clima particolarmente caldo ed umido con elevato ritmo di alterazione dei minerali primari. Queste condizioni hanno permesso una maggiore evoluzione pedogenetica compatibile con la formazione della caolinite.

- nell'ultima porzione della carota è presente la seconda zona di accumulo dei carbonati tra 300 e 360 cm, con un contenuto di carbonati tra il 20 ed il 25% ed un livello sedimentario tra 360 e 390 fortemente argilloso che si chiude con uno strato sabbioso-ghiaioso a 400 cm. L'ultima parte di sedimenti più fini, provenienti da litotipi marnosi, di più facile erodibilità, potrebbe indicare la fase finale di riempimento e di rimodellamento del bacino alla fine dell'Olocene (11.5 ka cal BP). I detriti, trasportati a valle dai corsi d'acqua insieme ai depositi alluvionali del torrente Zittola, potrebbero aver contribuito a colmare in questo periodo l'intera depressione del Pantano.

Dal punto di vista geomorfologico, in questo periodo si è accumulata la maggior componente calcarea del Tardiglaciale, proveniente dall'erosione dei versanti. In questa fase, il bacino poteva essere occupato da una lago con acque relativamente profonde, il cui immissario principale era il torrente Zittola.

		Polline	TOC	LOI	$CaCO_3$	Fe	Mn	Pb	Cd	Smect	Illite	caolinite	Bcr	Mrs
10			+++	+++		+	+	++	+				+	+
			+++	+++		+	+	++	+				+	+
			+++	+++		+	+	++	+				+	+
			+++	+++		+	+	+	+				+	+
50			+++	+++		+	+	+	+				+	+
			+++	+++		+	+	+	+				+	+
			+++	+++		+	+	+	++				+	++
			+++	+		+	+	+	+				+	+
			+++	+		+	+	+	+				+	+
100			+++	+		+	+	+	+				+	+
			+++	+		+	+	+	+				++	+
			+++	+++		++	+	+	+				++	+
		potamogeton e	+++	+++		++	+	+	+				+	+
		ranunculaceae acquatiche	+++	+++		+	+	+	+				+	+
150			+++	+++		+	+	+	+				+	+
			+++	+++		+	+	+	+				+	+
			+++	+++		+	+	+	+				+	+
			+++	+++		+	+	+	+				+	+
			+++	+++		+	+	+	+				+	+++
200			+++	+++		+	+	+	+	+++	++	++	+	+
			+	+	++	++	++	++	+	+++	+	+	++	+
		cereali	+	+	++++	++	++	++	++	++++	+	+	++	+
			+	+	++	++	+	++	++	++++	+	+	++	+
			+	+	+++	++	+	++	++	+	+++	+	++	+
250			+	+	+++	++	+++	++	++	+++	+++	++	++	++
			+	+		+++	++	++	++	+++	++	+++	+++	+
			+	+		++++	+	+++	++	+	++	++++	++++	++++
			+	+		+++	+	+++	++	+	++	+++	+++	+++
			+	+		+++	+	+++	++	+	+++	+++	+++	+++
300		abies alba (6000 anni BP)	+	+	++	+++	+	+++	++	+	+++	+++	+++	+++
			+	+	++	+++	++	++	+	++	++	++	+++	+
			+	+	+++	+++	++	++	+	+++	+	+	+++	+
		Olea, Ostrya	+	+	+++	+++	++	+++	+	+++	+	++	+++	+
		Quercus cerris, Fagus, Tilia,	+	+	+++	+++	++	++	+	++	+	+++	+++	++
350			+	+	+++	+++	++++	++	++	++	+	++	+++	++
			+	+	+++	+++	++++	++	++	+	+	++	+++	++
			+	+		+++	+	++	++	+	+++	+++	+++	++
			+	+		++++	+	+++	++	+	+++	+++	++++	++
			+	+		++++	+	+++	++	+	+++	+++	++++	++
400			+	+		+++	+	+++	++	+	+++	+++	+++	++++

Tabella 32. Quadro riassuntivo delle indagini geochimiche, mineralogiche, geomagnetiche e palinologiche della sequenza lacustre del bacino di Montenero Valcocchiara

5. CONCLUSIONI

I proxy ambientali ad alta risoluzione dell'Appennino centro-meridionale (Regione Molise) sono indispensabili per la comprensione dei cambiamenti climatici e ambientali nel tardo Pleistocene- Olocene.

Lo scopo di questa tesi di dottorato è stato quello di arricchire le conoscenze sulle successioni fluvio-lacustri in due bacini intermontani, situati nell'Appennino meridionale. Il primo bacino studiato si trova nella zona pedemontana del Matese ed è composto da una sequenza alluvionale di sedimenti fluvio-lacustri di circa 11 m di profondità. L'area studio è costituita da un suolo di superfice e da diversi livelli sedimentari alternati a quattro paleosuoli. I suoli attuali sono Andosuoli ben sviluppati.

I suoli ed i paleosuoli sono stati analizzati mediante granulometria laser (GSD), analisi geochimiche e magnetiche al fine di valutare i contributi relativi alla pedogenesi e / o all'apporto detritico. I risultati hanno mostrato che le particelle fini della frazione argillosa, in relazione alle proprietà magnetiche, hanno seguito due trend diversi indicando due livelli di pedogenesi. I risultati dimostrato che la sequenza dei paleosuoli è composta da Vertisuoli fortemente alterati (Solum I e IV) e da Entisuoli meno alterati (Solum II, III) intercalati a livelli clastici sedimentari.

I Solum mostrano generalmente una diversa granulometria GSD con andamento bimodale. Il Suolo recente (Andosuolo) ha una distribuzione granulometrica bimodale più marcata in relazione alla presenza del materiale vulcanico, solo il Solum I ha mostrato una GSD argillosa unimodale, mentre il Solum III e IV hanno mostrato una GSD bimodale, con un'alta percentuale di particelle limose. Sulla base del contenuto di

elementi in traccia e del rapporto Gt / χfd, i paleosuoli sono caratterizzati da diverso grado di pedogenesi e da un trascurabile contributo delle frazioni magnetiche detritiche.

Un maggior grado di pedogenesi è rinvenuto nel Vertisuolo (Solum I) che potrebbe essersi formato in clima temperato al di sotto dello strato in corrispondenza del Tufo Giallo Napoletano (12 ka BP). I Solum, II e III, hanno una frazione fine che indica un minore grado di pedogenesi, e sono caratterizzati da basso grado magnetico dei sedimenti fluvio-lacustri coerente con delle condizioni climatiche più fredde che si verificate dopo l'ultima eruzione (Ignimbrite Campana 39 ka BP) del tardo Pleistocene. Il Solum IV, è caratterizzato da un maggiore intensità della pedogenesi associato ad elevati valori di suscettibilità magnetica.

Il secondo bacino intermontano è situato nella parte nord-est della Regione Molise nel comune di Montenero Valcocchiara, ove è presente una torbiera. Fino ad oggi, non è stato condotto nessuno studio sistematico pedologico e paleoambientale sull'area. Pertanto, è stato condotto uno studio combinando dati magnetici, palinologici, mineralogici e geochimici sulla sequenza sedimentaria della torbiera. La sequenza rinvenuta, di 4 metri di profondità, può essere divisa in 3 unità, sulla base delle variazioni di elementi in tracce, polline e proxy magnetici: Unità 1 (0-199 cm, 2-3 ka BP) è dominata dalla presenza di pirite e da alcuni elementi in traccia di origine antropica. E' stata osservata una correlazione positiva tra la suscettibilità magnetica (χ) e Fe, Ti e V che indica che i segnali magnetici dei sedimenti sono condizionati dai processi di dissoluzione in ambiente anaerobico. Inoltre sono stati identificati pollini di piante acquatiche di ambienti lacustri (Potamogeton) che indicano condizioni mineralotrofiche. Nell'Unità 2 (200-300 cm, 3-5 ka BP), vi è un aumento della suscettività magnetica, corrispondente ad una più alta concentrazione di minerali

ferrimagnetici. Queste unità è caratterizzata da percentuali crescenti di polline di cereali (graminacee). L'Unità 3 (300-400 cm, 5-7 cal ka BP), è dominata dalle proprietà magnetiche di litotipi sedimentari di tipo detritico (carbonato di calcio) correlate con il contenuto di Fe e Ti. Inoltre è stato rinvenuto un cambiamento nei pollini dei taxa arborei, che hanno visto l'avvicendamento di foreste caducifoglie con popolamenti di A*bies alba*. In conclusione, la combinazione delle proprietà magnetiche, degli elementi in traccia e altri proxy può essere usata per capire la variazione delle condizioni redox nella torbiera del "Pantano della Zittola". Questi risultati forniscono un quadro comprensibile utile per ricostruire i cambiamenti paleoambientali di questa sequenza lacustre durante la seconda metà dell'Olocene (6 ka BP).

Ringraziamenti

Alla fine di questi tre anni di lavoro, desidero ringraziare innanzitutto il prof. Colombo che mi ha dato la possibilità di intraprendere questa ricerca e per la disponibilità e la professionalità sempre mostrate sia in campo che in laboratorio.

Un grazie particolare al dott. Palumbo, per tutto quello che ha saputo trasmettermi in questi anni trascorsi insieme e per l'infinita passione per questo lavoro.

Grazie alla prof.ssa Brugiapaglia, per l'infinita disponibilità e cortesia, per la dedizione e il preziosissimo aiuto nelle indagini palinologiche.

Grazie al dott. Patrick Di Santo, oltre che per le conoscenze trasmesse in altri settori di ricerca, per il continuo confronto e soprattutto per l'amicizia di questi anni.

Infine un grazie di cuore a quanti mi hanno affiancato nelle analisi di laboratorio e nelle uscite in campo, dai tesisti ai tirocinanti, alle due dottorande che hanno trascorso parte del loro percorso di ricerca all'estero, nel laboratorio di Pedologia; senza la loro presenza credo che questi anni non sarebbero stati tanto piacevoli.

In particolare grazie a: Giovanni, Alfredo, Rocco, Maurizio, Gianluca, Paola e Lucia.

6. BIBLIOGRAFIA

AA. VV., 2001 – Action Plan, Progetto LIFE, Tutela di habitat con Abete bianco nei SIC dell'Appennino centro-meridionale (II fase), LIFE99NAT/IT/6260. WWF Italia - ONLUS, Commissione Europea, Ed. COGECSTRE: 1-128.

Adriano D. (2001). Trace elements in terrestrial environments: Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. New York: Springer.

Allen J.R.M., Watts W.A., McGee E., Huntley B., 2002. Holocene environmental variability the record from Lago Grande di Monticchio, Italy. Quaternary International. 88: 69–80.

Alloway B.J. (2013). Heavy Metals in Soils Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability Environmental Pollution . Third Edition. B.J. Alloway (Ed.), Chapman & Hall, Glasgow, pp 612.

Amato V., Aucelli P.P.C., Cesarano M., Pappone G., Petrosino p., Rosskopf C., Russo Ermolli E., 2010. New chrono-stratigraphic data on the Boiano basin infilling (Molise, Italy). Rend. Online Soc. Geol. It., 11: 614 – 615.

Amato V., Aucelli P.P.C., Cesarano M., Pappone G., Rosskopf C.M., Russo Ermolli E., 2011. The Sessano intra-montane basin: new multi-proxy data for the Quaternary evolution of the Molise sector of the Central-Southern Apennines (Italy). Geomorphology ,128: 15–31.

Amato V., Aucelli P.P.C., Russo Ermolli E., Rosskopf C., Cesarano M., Pappone G., 2012. Quaternary morpho-evolution, tectonic and environmental changes in the

Boiano intermontane basin (central-southern Italy). Rend. Online Soc. Geol. It., 21: 1225 – 1227.

Arkley R. J., 1967. Climates of some great Soil Groups of the western United States. Soil Sci. 103: 389-400.

Arshad M.A., St. Arnaud R.J., Huang P.M. ,1972. Dissolution of trioctahedral layer by ammonium oxalate, sodium dithionite-citrate-bicarbonate, and potassium pyrophosphate. Canadian Journal of Soil Science, 52: 19-26.

Asselin H., Payette S., 2005. Late Holocene deforestation of a tree line site: estimation of pre-fire vegetation composition and black spruce cover using soil charcoal. Ecography, 28: 801-805.

Aucelli P. P. C., Amato V., Baranello S., Cesarano,M., Mastronardi R., Monaco R., Rosskopf,M.C., 2011. Nuovi dati sull'evoluzione pleistocenica dei bacini intramontani di Boiano e di Sessano (Molise, Italia meridionale). Rendiconti Online Della Società Geologica Italiana, 1: 3–7.

Barnekow L., 1999. Holocene tree-line dynamics and inferred climatic changes in the Abisko area, northern Sweden based on macrofossil and pollen records. The Holocene. 9(3): 253.265.

Barrón V., Torrent J., 1986. Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil color. Soil Sci., 37: 499-510.

Bazzoffi P., (2007)- Erosione del suolo e sviluppo rurale. Fondamenti e manualistica per la valutazione agroambientale. Edagricole, pp.249.

Beuselinck L., Govers G., Poesen J., Degraer G., Froyen L., 1998. Grain-size analysis laser diffractometry: Comparison with the sieve-pipette method. Catena, 32: 193–208.

Bianco P.M., 2004. "Relazione sullo studio integrato della zona umida: Pantani di Montenero Val Cocchiara", Università degli Studi del Molise – Isernia.

Birks H.H., Birks H.J.B., 2001. Future uses of pollen analysis must include plant macrofossils. J Biogeogr,27, 31-35.

Blackford J.J., Chambers F.M., 1993. Determining the degree of peat decomposition for peat–based paleaoclimatic studies. International Peat Journal, 5:7–24.

Brancaccio L., Cinque A., Sgrosso I., 1979 b. Forma e genesi di alcuni versanti di faglia in rocce carbonatiche: il riscontro naturale di un modello teorico. Rend. Accad. Sci. Fis. e Nat., Napoli, serie IV, 46: 1 – 21.

Brancaccio L., Sgrosso I., Cinque A., Orsi G., Pece R., Rolandi G., 1979 a. Lembi residui di sedimenti lacustri pleistocenici sul versante settentrionale del Matese presso S. Massimo. Boll. Soc. Natur. in Napoli, 88, 275 - 286.

Carnelli A.L., Theurillat J. P., Madella M. 2004a. Phytolith types and type-frequencies in subalpine-alpine plant species of the European Alps. Rev Palaeobot. Palyno. 129. 39-65.

Carnelli, A.L., Theurillat, J. P., Thinon, M., Vadi, G., Talon, B. 2004b. Past uppermost tree limit in the Central European Alps (Switzerland) based on soil and soil charcoal. The Holocene. 14(3): 393-405.

Catt J.A., 1998. Report from working group on definitions used in paleopedology. Quat Intl 51/52: 84.

Chadwick O.A., Nettleton W.D., Staidl G.j., 1995. Soil polygenesis as a function of Quaternary climate change, noryher Great Basin, USA. Geoderma 68: 1-26.

Chen Y., Senesi N., Svhnitzer M., 1977. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. Soil Science Society of America Journal. 41: 352.

Colombo C., Sellitto M.V. Palumbo G., Terribile F., Stoops G., 2007. Characteristics and genesis of volcanic soils from South Central Italy: Mt Gauro (Phlegraean Fields, Campania) and Vico lake (Latium). In: Arnalds, Ó., Bartoli, F., Buurman, P., Óskarsson, H., Stoops, G., García-Rodeja, E. (Eds.), Soils of Volcanic Regions in Europe. Springer, Berlin, pp. 197–229.

Colombo C., Torren J., 1991. Relationships between aggregation and iron oxides in Terra Rossa soils from southern Italy. Catena. 18: 51-59.

Colombo C; Sellitto VM; Palumbo G; Di Iorio E; Terribile F; Schulze DG, 2014. Clay formation and pedogenetic processes in tephra-derived soils and buried soils from Central-Southern Apennines (Italy). Geoderma 213: 346-356

Coltorti M., Dramis F., Pambianchi G., 1983. Stratified slope-waste deposits in the Esino River Basin, Umbria-Marche Apennines, Central Italy. Polarforschung, 53: 59 - 66.

Cornell R.M., Schwertmann. U., 1996. The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and uses. Weinheim: VCH. 573 p.

Corrado S., Di Bucci D., Naso G., Butler R.W.H. 1997. Thrusting and strike-slip tectonics in the Alto Molise region (Italy): implications for the Neogene-Quaternary evolution of the Central Apennine orogenic system. J. Geol. Soc. London, 154: 679 - 688.

Costantini E.A.C., Lessovaia S., Vodyanitskii Yu., 2006. Using the analysis of iron and iron oxides in paleosols (TEM, geochemistry and iron forms) for the assessment of present and past pedogenesis. Quatern Int. 156-157: 200-211.

Crutzen P. J., 2002. Geology of Mankind. Nature. 4: 15- 23.

Dearing J.A., Bird P.M., Dann R.J.L., Benjamin S.F., 1997. Secondary ferrimagnetic minerals in Welsh soils: a comparison of mineral magnetic detection methods and implications for mineral formation. Geophysical Journal International; 130: 727– 736.

Deino A. L., Orsi G., De Vita S., Piochi M., 2004. The age of the Neapolitan Yellow Tuff caldera forming eruption (Campi Flegrei caldera – Italy) assessed by 40Ar/39Ar dating method. J. Volc. Geotherm. Res., 133: 157 - 170.

Di Bucci D., Naso G., Corrado S., Villa I.M., 2005. Growth, interaction and seismogenetic potential of coupled active normal faults (Isernia Basin,central-southern Italy). Terra Nova, 17: 44 - 55.

Di Bucci D., Corrado S., Naso G., Parotto M. e Praturlon A., 1999. Evoluzione tettonica neogenico-quaternaria dell'area molisana. Boll. Soc. Geol. It. 118: 13-30.

Di Stefano C., Ferro V., Giordano G, 2011. Verifica sperimentale della tecnica la per la Determinazione della distribuzione granulometrica. Atti del Convegno di Medio Termine dell'Associazione Italiana di Ingegneria Agraria, Belgirate, 22-24 settembre 2011.

Ehleringer J.R., Monson R.K., 1993. Evolutionary and ecological aspects of photosynthetic pathway variation. Ann. Rev. Ecol. Syst. 24:411-439.

Escadafall R., 1994. Soil Spectral Properties and their relatonships – Kluwer Academic Publishers. Amsterdam

Eyles N., Kocsis S., 1988. Sedimentology and clast fabric of subaereal debris flow facies in a glacially-influenced alluvial fan. Sedimentary geology, 59: 15 - 28.

Folkoff M.E., Meentemeyer V., 1985. Climatic control of the assemblage of secondary clay minerals in the A-horizon of United State soils. Earth Surf. Proc. Landforms. 10: 621-633.

Frezzotti M., Giraudi C., 1992. Evoluzione geologica tardo-pleistocenica ed olocenica del conoide complesso di Valle Majelama (Massiccio del Velino, Abruzzo). Il Quaternario, 5 (1): 33 – 50.

Galli P., Galadini F., Capini S., 2002 – Analisi archeosismologiche nel Santuario di Ercole di Campochiaro (Matese). Evidenze di un terremoto distruttivo sconosciuto ed implicazioni sismo tettoniche. Il Quaternario, 15 (2): 155 – 167.

Ge.mi.na, 1963 – Ligniti e torbe dell'Italia continentale. GE.MI.NA. Geo-mineraria nazionale (a cura di) Industria Libraria Tipografica Editrice (ILTE), Torino, 319 pp.

Guerrieri L., Scarascia Mugnozza G., Vittori E. , 1999 – Analisi stratigrafica e geomorfologica della conoide tardo-quaternaria di Campochiaro ed implicazioni per la conca di Bojano in Molise. Il Quaternario, 12 (2): 237 – 247.

Guillet B., Faivre P., Mariotti A., et al., 1988. The 14C dates and 13C/12C ratio of soil organic matter as a means of studying the past vegetation in intertropical regions: examples from Colombia (South America). Paleogeog. Peleoclimat. Paleoecol. 65: 51-58.

Haas J.N., Richoz I., Tinner W., Wick L., 1998. Synchronous Holocene climatic oscillations recorded on the Swiss Plateau and at timberline in the alps. The Holocene. 8(3): 301-309.

Hailang D., Frederickson J.K., Kennedy D.W., Zachara J.M., Kukkadapu R.K., Onstott T.C., 2000. Mineral transformation associated with the microbial reduction of magnetite. Chemical Geology. 169: 299– 318.

Hrouda F., 2011. Model of frequency-dependent susceptibility of rock sand soils revisited and broadened. Geophys. J. Int.187,1259–1269.

Iamarino M., Terribile F., 2008. The importance of andic soils in mountain ecosystems: a pedological investigation in Italy. Eur. J. Soil Sci. 59: 1284–1292.

Ilyashuk B., Gobet E., Heiri O., Lotter A.F., van Leeuwen J.F.N., van der Knaap W.O., Ilyashuk E., Oberli F., Ammann B., 2009. Lateglacial environmental and climatic changes at the Maloja Pass, Central Swiss Alps, as recorded by chironomids and pollen. Quaternary Sci Rev. 28: 1340-1353.

Jenny H., 1941. Factors of Soil Formation. McGraw-Hill, New York.

Joannin S., Brugiapaglia E., de Beaulieu J.-L., Bernardo L., Magny M., Peyron O., Goring S., Vanni`ere B., 2012. Pollen-based reconstruction of Holocene vegetation and climate in southern Italy: the case of Lago Trifoglietti, 2012. Clim. Past. 8: 1973–1996.

Joerin U. E., Stocker T. F., Schlüchter C., 2006. Multicentury glacier fluctuations in the Swiss Alps during the Olocene. The Holocene 16(5): 697-704.

Joerin U.E., Nicolussi K., Fischer A., Stocker T.F., Schlüchter C., 2008. Holocene optimum events inferred from subglacial sediments at Tschierva Glacier, Eastern Swiss Alps. Quaternary Sci Rev. 27: 337-350.

Johnson D.L., 1985. Soil thickness processes. Catena (suppl.) 6: 29-40.

Kabata-Pendias A., 2001. Trace elements in soils and plants (3rd ed.). Boca Raton: CRC Press.

Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., 2007. Trace elements from soil to human. Berlin: Springer.

Konert M., Vandenberghe, J., 1997. Comparison of Laser Grain Size Analysis with Pipette and Sieve Analysis: A Solution for the Underestimation of the Clay Fraction. Sedimentology, 44, 523-525.

Kosmas C.S., Curi N., Bryant R.B., Franzmeier D.P., 1984. Characterization of iron oxides minerals by second derivative visible spectroscopy. Soil Sci. Soc. Am. J. 48: 401–405.

Kosmas C.S., Franzmeier D.P., Schulze D.G., 1986. Relationships among derivative spectroscopy, colour, crystallite dimensions, and Al substitution of synthetic goethites and hematites. Clays Clay Miner. 34: 625–634.

Kukla G., Heller F.,Ming L.X., et al., 1988. Pleistocene climates in China dated by magnetic susceptibility. Geology. 16: 811-814.

Lal R., 2007. Soil Science and the Carbon Civilization. Soil Sci. Soc. Am. J. 71: 1425-1437.

Lal R., Blum W. H., Valentine C., Stewart B. A., 1998. Methods for assessment of soil degradation. CRC Press, pp.554.

Liu Q., Deng C., Torrent J., Zhu R., 2007. Review of recent developments in mineral magnetism of the Chinese loess. Quaternary Science Reviews 26: 368–385.

Liu Q.S., Hu P.X., Torrent J., Barrón V., Zhao X.Y., Jiang Z.X., Su Y.L., 2010a. Environmental magnetic study of a Xeralf chronosequence in northwestern Spain: indications for pedogenesis, Palaogeography, Palaoclimatology , Palaeoecology, 293: 144-156.

Liu Q.S., Roberts A.P., Larrasoaña J.C., Banerjee S.K., Guyodo Y., Tauxe L., Oldfield F., 2012. Environmental Magnetism: Principles and Applications. Rev. Geophys., doi:10.1029/2012RG000393.

Liu Q.S., Torrent J., Maher B.A., Yu Y.J., Deng C.L., Zhu R.X., Zhao X.X., 2005. Quantifying grain size distribution of pedogenic magnetic particles in Chinese loess and its significance for pedogenesis. J. Gephys. Res.. doi:10.1029/2005JB003726.

Liu Q.S., Torrent J., Morrás H., Hong A., Jiang Z.X., Su Y.L., 2010b. Superparamagnetism of two modern soils from the northeastern Pampean region, Argentina, and its paleoclimatic indications, Geophysical Journal International, 183: 695-705.

Liu X.M., Hesse P., Beget J., Rolph T., 2001. Pedogenic destruction of ferrimagnetics in Alaskan loess deposits. Australian Journal of Soil Research; 39: 99–115.

Lotter A.F., Heiri O., Hofmann W., van der Knaap W.O., van Leeuwen J.F.N. Walker J.R., Wick L., 2006. Holocene timber-line dynamics at Bachalpsee, a lake at 2265 m a.s.l. in the Northern Swiss Alps. Veget Hist Archaeobot, 15: 295-307.

Magliulo P; Terribile F; Colombo C; Russ, F., 2006. A pedostratigraphic marker in the geomorphological evolution of the Campanian Apennines (Southern Italy): The Paleosol of Eboli, Quaternary international.156: 97-117.

Magny M., Galop D., Bellintani P., Desmet M., Didier J., Haas J.N., Martinelli N.,Pedrotti A., Scandolari R., Stock A., Vannière B., 2009. Late-Holocene climatic variability south of the Alps as recorded by lake level fluctuations at Lake Ledro, Trentino, Italy. The Holocene 19(4): 575-589.

Magny M., Leuzinger U., Bortenschlager S., Haas J., 2006. Tripartite climate reversal in Central Europe 5600–5300 years ago. Quaternary Res. 65: 3–19.

Maher B.A., 1998. Magnetic properties of modern soil and Quaternary loessic paleosols: paleoclimatic implication. Palaeogeog. Palaeoclimat. Palaeoecol. 137: 25-54.

Martini I.P., Martinez-Cortizas A., Chesworth W., 2006. Peatlands: evolution and records of environmental and climate changes. vol 9, Developments in earth surface processes. Elsevier, Amsterdam

Mayewski P.A., Rohling E.E., Stager J.C., Karlé W., Kirk A., Maasch K.A., Meeker L.D., Meyerson E.A., Gasse F., van Kreveld S., Holmgren K., Lee-Thorp J., Rosqvist G., Rack F., Staubwasser M., Schneider R.R., Steig E.J., 2004. Holocene climate variability. Quaternary Res. 62: 243-255.

McDonald G.M., Ritchie J.C., 1986. Modern pollen spectra from the western interior of Canada and the interpretation of Late Quaternary vegetation development. New Phytol, 103: 245-268.

McKeague J.A., Brydon J.A., Miles N.M., 1971. Differentiation of forms of extractable iron and method in soils. Soil Science Society of America Proceedings 35: 33-38.

MiPAF (Ministero delle Politiche Agricole e Forestali), 2000. Metodi di analisi chimica del suolo. Collana di metodi analitici per l'agricoltura. Franco Angeli Editore, Milano, Italy.

Moore P.D., Webb J.A., Collinson M.E., 1991. Pollen Analysis. Blackwell Scientific Publications, London.

Mukherjee A., von Brömssen M., Scanlon B.R., Bhattacharya P., Fryar A., Hasan M.A., Ahmed K.M., Chatterjee D., Jacks G., Sracek O., 2008. Hydrogeochemical comparison and effects of overlapping redox zones on groundwater arsenic near the

Western (Bhagirathi sub-basin, India) and Eastern (Meghna sub-basin, Bangladesh) margins of the Bengal Basin. Journal of Contaminant Hydrology. 99: 31–48.

Narcisi, B., 1996. Tephrochronology of a late Quaternary lacustrine record from the Monticchio maar (Vulture Volcano, southern Italy). Quaternary Science Reviews, 15: 155-165.

Nicolussi K., Kaufmann M., Patzelt G., van der Plicht J., Thurner A., 2005. Holocene tree-line variability in the Kauner Valley, Central Eastern Alps, indicated by dendrochronological analysis of living trees and subfossil logs. Veget. Hist. Archaeobot. 14: 221-234.

Petit J.R., Jouzel J., Raynaud D., Barkov N.I., Barnola J.M., Basile I., Benders M., Chappellaz J., Davis M., Delaygue G., Delmotte M., Kotlyakov V.M., Legrand M., Lipenkov V.Y., Lorius C., Pépi, L., Ritz C., Saltzman E., Stievenard M., 1999. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. Nature. 399: 429-436.

Pini R., Ravazzi C., Reimer P.J., 2010. The vegetation and climate history of the last glacial cycle in a new pollen record from Lake Fimon (southern Alpine foreland, N-Italy). Quaternary Sci. Rev., 29(23-24): 3115-3137.

Quade J., Cerling T.E., 1990. Stable isotope evidence for a pedogenic origin of carbonates in Trench 14 nesr Yucca Mountain, Nevada. Science. 250: 1549-1552.

Rai D., Lindsay W.L., 1975. A thermodynamic model for predicting the formation, stability and weathering of common soil minerals. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 32: 443-444.

Ramrath A., Zolitschka B, Wulf S., Negendank. J.F.W., 1999. Late Pleistocene climatic variations as recorded in two Italian maar lakes (Lago di Mezzano, Lago Grande di Monticchio). Quaternary Science Reviews. 18: 977- 992

Ravazzi C., Strick M.R., 1995 Vegetation change in a climatic cycle of Early Pleistocene age in the Leffe Basin (Northern Italy). Palaeogeogr. Palaeocl. 117(1-2): 105-122.

Reynolds R.J., King J.W., 1995. Magnetic records of climate change. Rev. Geophys. 33: 101-110.

Rolandi G., Bellucci F., Heizler M.T., Belkin H.E., De Vivo B., 2003. Tectonic controls on the genesis of ignimbrites fromthe Campanian Volcanic Zone, Southern Italy. Mineral. Petrol. 79: 3–31.

Ruellan A., 1971. The history of soils: some problems of definition and interpretation. In D.H. Yalon (ed.) Paleopedology origin, nature and dating of paleosols. Jerusalem, Israel University Press, pp. 3-13.

Ruhe R.V., 1965. Quaternary paleopedology. In H.E. Wright, D. G. Frey (eds) Quaternary of the United States. Priceton, NJ, Priceton University Press. 755-764.

Russo F., Terribile F., 1995. Osservazioni geomorfologiche, stratigrafiche e pedologiche sul Quaternario del Bacino di Boiano (Campobasso). Il Quaternario, 8 (1): 239 – 254.

Sanesi G., (2000). Elementi di pedologia. I suoli, loro proprietà, gestione e relazioni con l'ambiente. Edagricole.

Savelli D., Troiani F., Brugiapaglia E., Calderoni G., Cavitolo P., Dignani A., Ortu E., Teodori S., Veneri F., Nesci O., 2013. The landslide-dammed paleolake of Montelago (North-Marche Apennines, Italy): geomorphological evolution and paleoenvironmental outlines. Geogr. Fis. Dinam. Quat. 36: 267-287.

Scandone R., Bellucci F., Lirer L., Rolandi G., 1991. The structure of the Campanian Plain and the activity of the Neapolitan volcanoes (Italy). J. Volcanol. Geotherm. Res. 48: 1–31.

Scarpati C., Cole P., Perrotta A., 1993. The Neapolitan Yellow Tuff—a large volume multiphase eruption from Campi Flegrei, Southern Italy. Bull. Volcanol. 55: 343–356.

Schaetzl R., Anderson S., 2005. Soils: genesis and geomorphology. Cambridge University Press.

Schaetzl R.J., Sorenson C.J., 1987. The concept of "buried" vs "isolated" paleosols: examples from note northeastern Kansas. Soil sci. 143: 426-435.

Scheinost A.C., Chavernas A., Barron V. , Torrent J., 1998. Use and limitations of second-derivative diffuse refelctance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxides in soils. Clays Clay Miner. 46: 528-536.

Scherman D.M,. Waite, T.D., 1985. Electronic spectra of Fe^{+3} oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. Am. Min. 70: 1262-1269.

Schmidt M.W.I., Torn M.S., Abiven S. Dittmar T., Guggenberger G., Janssens I.A., Kleber M., Kögel-Knabner I., Lehmann J., Manning D.A.C., Nannipieri P., Rasse

D.P., Weiner S., Trumbore S.E., 2011. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. Nature 478: 49-56.

Schnitzer M. e DesjardinsJ. G., 1965.Carbxyl and phenolic groups in some organic soils and their relation to the degree of humification. Canadian Journalof soil Science. 45:257-264.

Schnitzer M., Hoffman J., 1966. A thermogravimetric approach to the classification of organic soils. Soil Science Society of America Proceedings. 30: 63-66.

Schwertmann U., 1973. Use of oxalate for Fe extraction from soils. Canadian Journal of Soil Science 53: 244-246.

Schwertmann U., E. Murady E.G., Schulze., 1982. Is there holocene reddening (hematite formation) in soils of a xeric temperate areas? Geoderma. 27:209-223

Schwertmann U., Kodama H., Fischer W.R., 1986. Mutual interactions between organics and iron oxides. In: Huang, P.M., Scnitzer, M. (Eds.), Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes. Soil Science Society of America Special Publication, vol. 17, pp. 223–250. Soil Science Society of America, Madison, WI, USA.

Schwertmann U., Taylor R.M., 1989. Iron oxides. In: Minerals in soil environments. Ed. J.B. Dixon y S.B. Weed. Soil Science Society of America Book Series. Madison.

Sellitto V., Fernandes R., Barrón V., Colombo C., 2009. Comparing two different spectroscopic techniques for the characterization of soil iron oxides: Diffuse versus bi-directional reflectance. Geoderma 149: 2–9

Sequi P., 2005. Fondamenti di chimica del suolo. Patron Editore, pp.620

Shotyk W., 1996. Peat bog archives of atmospheric metal deposition: Geochemical evaluation of peat profiles, natural variations in metal concentrations, and metal enrichment factors. Environmental Reviews. 4: 149–183.

Shotyk W., Blaser P., Grunig A., Cheburkin, A. K., 2000. A new approach for quantifying cumulative, anthropogenic, atmospheric lead deposition using peat cores from bogs: Pb in eight Swiss peat bog profiles. Science of the Total Environment. 249: 281–295.

Siegenthaler U., Stocker T.F., Monnin E., Lüthi D., Schwander J., Stauffer B., Raynau, D., Barnola J.M., Fischer H., Masson-Delmotte V., Jouzel J., 2005. Stable carbon cycle-climate relationship during the Late Pleistocene. Science. 310: 1313-1317.

Sigman D.M., Boyle E.A., 2000. Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon dioxide. Nature. 407:859-869.

Sipos, P., Ne´meth, T.,Mohai, I., Dodony, I., 2005. Effects of soil composition on adsorption of lead as reflected by a study on a natural forest soil profile. Geoderma. 124: 363–374.

Soil Survey Staff, 1999. Soil Taxonomy, US Department of Agriculture Handbook n. 436 Washington, DC, US, Government Printing Office.

SSSA, 1996, book series: 5; Methods of soil analysis. Part 3 – Chemical Methods. Published by Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA.

Stevenson F.J., 1994. Humus chemistry, Genesis, Composition, Reactions. Second ed. John Wiley & Sons, New York.

Stoner E. R., Baumgardner M. F., 1981. Characteristic variations in reflectance of surface soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 45:1161–1165.

Stoops G., Marcelino V., Mees F., Eds., 2010. Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths. Elsevier, Oxford.

Talon B., 2010. Reconstruction of Holocene high-altitude vegetation cover in the French southern Alps:evidence from soil charcoal. The Holocene. 20(1): 35-44.

Teutsch N., Erel Y., Halicz L., Banin A., 2001. Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils. Geochimica et Cosmochimica Act. 65: 2853–2864.

Tieszen L.L., Reed B.C. Bliss N.B. et al., 1997. NDVI, C3 and C4 production and distributions in Great Plains grassland land cover classes. Ecol. Appl. 7: 59-78.

Ting H., Shenggao C., Xumei M., Bing H., Zhongxia H., Ying Z., 2013. Humification degree of peat and its implications for Holocene climate change in Hani peatland, Northeast China. Chinese Journal of Geochemistry; 32: 406 – 41

Tinner W., Kaltenrieder P., 2005. Rapid responses of high-mountain vegetation to early Holocene environmental changes in the Swiss Alps. J. Ecol. 93(5): 936-947.

Tinner W., Theurillat J.-P., 2003. Uppermost limit, extent, and fluctuations of the timberline and treeline ecocline in the Swiss Central Alps during the past 11500 Years. Arct. Antarct. Alp. Res. 35: 158-169

Torrent J., Barrón V., 1993. Laboratory measurement of soil color: theory and practice. In: Bigham, J.M., Ciolkosz, E.J. (Eds.), Soil Color. SSSA Special Publication, vol. 31. Soil Science Society of America, Madison, WI. pp. 21–33.

Troughton J. H., 1972. Carbon isotope fractionation by plant. Proc. 8th intl. conf. radiocarbon dating (Wellington, NZ) E39- E57.

Tsatskin A., Gendler T. S., Heller F., Dekman I., Frey G. L ., 2009. Towards Understanding Paleosols in Southern Levantine Eolianites: Integration of Micromorphology, Environmental Magnetism and Mineralogy. J. Mt. Sci. 6: 113–124.

USDA, 1979. Field manual for research in Agricultural Hydrology. Handbook N. 224 Ed. United State Department of Agriculture, Science and Education Administration, pp 547.

Van-Camp L., Bujarrabal B., Gentile A-R., Jones R.J.A., Montanarella L., Olazabal C., Selvaradjou S-K., 2004. Reports of the Technical Working Groups Established under the Thematic Strategy for Soil Protection. EUR 21319 EN/2, 872 pp. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.

von Lützow M., Kögel-Knabner I., Ekschmitt K., Matzner E., Guggenberger G., Marschner B., Flessa H., 2006. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions – a Review. Eur. J. Soil Sci. 57: 426– 445.

Wang J.B., Zhu L.P., Nishimura M., Nakamura T., Ju J.T., Xie M.P., Takahiro W., Testsuya M., 2009. Spatial variability and correlation of environmental proxies

during the past 18,000 years among multiple cores from Lake Pumoyum Co, Tibet, China. Journal of Paleolimnology. 42: 303–315.

Wenzel W., 2013. Arsenic. In B.J. Alloway (ed.), Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability, Environmental Pollution, vol. 22, cap. 9.

Worm H.U., 1998. On the superparamagnetic-stable single domain transition for magnetite, and frequency dependence of susceptibility, Geophys. J. Int.; 133: 201-206

WRB, 2014. IUSS Working Group WRB 2014. World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome.

Yaalon D.H., 1971. Soil-forming intervals in time and space. In Yaalon D.H. (ed) Paleopedology. Jerusalem, Israel university Press, 29-39.

Yemane K., Kahr G., Kelts K., 1996. Imprints of post-glacial climates and paleogeography in the detrital clay mineral assemblages of an Upper Permian fluviolacustrine Gondwaana deposit from northern Malawi. Palaeogeog. Palaeoclimat. Palaeoecol. 125: 27-49.

Zaccone C., Casiello G., Longobardi F., Bragazza L., Sacco A., Miano T. M., 2011 a. Evaluating the conservative behavior of stable isotopic ratios (δ 13C, δ 15N and δ 18O) in humic acids and their reliability as paleoenvironmental proxies along a peat sequence. Chemical geology. 285: 124-132.

Zaccone C., Cocozza C., Cheburkin A.K., Shotyk W., Miano T. M., 2007 b. Enrichment and depletetion of major and trace elements, and radionuclides in ombrotrophic raw peat and corresponding humic acids. Geoderma. 141: 235-246.

Zaccone C., Cocozza C., Cheburkin A.K., Shotyk W., Miano T. M., 2008. Distribution of As, Cr, Ni, Rb, Ti and Zr between peat and its humic fraction along an undisturbed ombrotrophic bog profile (NW Switzerland). Applied Geochemistry. 23: 25-33.

Zaccone C., Miano T. M., Shotyk W., 2007 a. Qualitative comparison between raw peat and related humic acids in an ombrotrophic bog profile. Organic Geochemistry. 38:151-160.

Zaccone C., Sanei H., Outridge P.M., Miano T. M., 2011 b. Studying the humification degree and evolution of peat down a Holocene bog profile (Inuvik, NW Canada): a petrological and chemical perspective. Organic Geochemistry. 42: 399-408.

Zaccone C., Santoro A., Cocozza C., Terzano R., Shotyk W., Miano T. M., 2009. Comparison of Hg concentration in ombrotrophic peat and corresponding humic acids, and implications for the use of bog as archives of atmospheric Hg deposition. Geoderma. 148: 399-404.

Zhong W., Xue J., Ouyang J., Zheng Y., Ma Q., Yu X., 2010. Last glacial climate variations on the tropical Leizhou Peninsula, South China. J Paleolimnol. 44: 777–788

Zhou L. P., Oldfield F., Wintle A. G., Robinson S. G., Wang J. T., 1990. Partly pedogenic origin of magnetic variations in Chinese loess; Nature. 346: 737-739.