

# 125

# SottoTerra

RIVISTA DI SPELEOLOGIA DEL G.S.B. - U.S.B.

**VALUTAZIONE DELLO  
STATO AMBIENTALE**  
*delle ex aree minerarie  
a solfuri di Boccassuolo  
(Palagano, Modena),  
Cà Marsilio e Cà Gabriele  
(Montecreto, Modena).*

*Brigatti M.F., Galli E.,  
Malferrari D., Rossi A.*



**SOTTO  
TERRA**

**estratto dal n. 125**

*Rivista di Speleologia del  
GRUPPO SPELEOLOGICO  
BOLOGNESE e dell'UNIONE  
SPELEOLOGICA BOLOGNESE  
Anno XLVI n° 125 - Luglio - Dicembre 2007*

# VALUTAZIONE DELLO STATO AMBIENTALE delle ex aree minerarie a solfuri di *Boccassuno* (*Palagano, Modena*), *Cà Marsilio* e *Cà Gabriele (Montecreto, Modena)*.

*Brigatti M.F., Galli E., Malferrari D., Rossi A.*

*Dipartimento Scienze della Terra, Università di Modena e Reggio Emilia*

## **PREMESSA**

Negli ultimi decenni l'ambiente ipogeo artificiale ha attirato l'attenzione di numerosi speleologi e studiosi che, attraverso ricerche a carattere multidisciplinare, hanno evidenziato non solo il particolare significato storico, religioso e culturale di tali siti, ma anche la loro importanza ambientale. Le strutture attraverso le quali, ad esempio, è avvenuto il rifornimento idrico di grandi città antiche e opere realizzate dall'uomo anche in tempi recenti per coltivare giacimenti di materie prime, sono oggi alla sua quotidianità. In quest'ultimo caso si tratta delle numerose gallerie di miniera quaternarie, ormai abbandonate, ma che in parte, se almeno recuperate e rese sicure ed agibili, possono rappresentare una non trascurabile attrazione turistica e locale fonte di lavoro. Per alcune di queste realtà talora è sorta la preoccupazione della possibilità che le acque da esse derivate o che si infiltrano in aree di discarica esterne rappresentassero agenti di potenziali inquinanti di territori (ambienti) sensibili e costanti da parte di elementi tossici (pericolosi) presenti nelle mineralizzazioni coltivate. In relazione a questo problema, in questa nota vengono presentati i risultati di analisi relative ad alcuni possibili agenti inquinanti naturali, effettuate su campioni di terreni e vegetali, raccolti nell'area circostante delle due uniche zone minerarie a solfuri della provincia di Modena. In particolare è stata valutata la concentrazione di metalli pesanti (Cu, Zn e Pb) in sedimenti e licheni campionati nell'area circostante il complesso minerario. È stata inoltre valutata la speciazione chimica di questi elementi combinando differenti tecniche analitiche. I risultati ottenuti indicano che l'inquinamento della zona non raggiunge valori significativamente pericolosi e che gli attuali livelli sono paragonabili a quelli determinati dalla stessa presenza del complesso minerario (inquinamento naturale).

## **INTRODUZIONE**

Su quasi tutto il territorio nazionale l'estrazione dei minerali metalliferi è attualmente pressoché cessata; tuttavia in molte zone sono rimaste evidenti cicatrici di tale attività, in particolare nelle aree minerarie. Essa è terminata prima che entrassero in vigore normative che impongono non solo la sicurezza dell'area, ma anche il ripristino ambientale del sito. È tuttavia opinione di molti studiosi che il recupero e la valorizzazione delle aree e delle miniere abbandonate, dal punto di vista ambientale, biologico e geologico possano costituire un importante richiamo turistico. Infatti, già in alcune zone della nostra penisola sono cominciati interventi che hanno portato alla realizzazione di centri di visita, centri didattici e veri e propri musei in sito come ad esempio a Predoi (Alta Valle Isarco, Bolzano), la Miniera di S. Giovanni (Iglesias, Cagliari), il Distretto minerario elbano (Isola d'Elba) ecc.

## LE AREE MINERARIE DELL'APPENNINO MODENESE INQUADRAMENTO GEOLOGICO-MINERALOGICO E BIOLOGICO

Anche nell'Appennino modenese è esistita una attività mineraria, le cui testimonianze sono tuttora ben conservate. Tale attività interessò giacimenti presenti in rocce ofiolitiche, appartenenti al complesso delle Liguridi, dislocate nei Comuni di Palagano (Miniere di Boccassuolo, dette anche di Palagano) e di Montecreto (Miniere di Cà Marsilio e di Cà Gabriele). L'attività estrattiva, che a Boccassuolo era iniziata già nel XIV secolo, ha avuto differenti impulsi prevalentemente in corrispondenza dell'aumento della richiesta interna e, in particolare, nel corso dell'ultimo evento bellico.

Durante il Giurassico, nelle zone ora occupate dalla penisola italiana, in corrispondenza di quella che sarebbe diventata una dorsale marina, si ebbero vasti fenomeni tettonici, che portarono alla suddivisione della Pangea in Laurasia e Gondwana, con conseguente apertura dell'oceano della Tetide. Sul fondo di questo mare, in corrispondenza della dorsale, per effetto dei movimenti di distensione della crosta, si crearono faglie e spaccature da cui fuoriuscì magma, solidificatosi in vaste colate e filoni di basalto, mentre nella crosta terrestre sottostante, per fusione parziale di rocce risalite dal mantello e loro ricristallizzazione, si formarono rocce ultrabasiche e basiche, quali peridotiti e gabbri. Successivamente, nel Cretaceo, tale distensione cessò e, a causa del riavvicinamento del Gondwana alla Laurasia, l'oceano della Tetide progressivamente tese a chiudersi mentre, contemporaneamente, iniziava l'orogenesi appenninica. Il sollevamento che ne conseguì fece emergere, oltre a più recenti formazioni sedimentarie, anche lembi delle rocce che avevano fatto parte della dorsale oceanica (i Complessi ofiolitici), per lo più frammentate ed immerse in materiali in preva-

lenza argillosi caoticizzati.

Il territorio circostante le miniere considerate presenta specie tipiche dei boschi xero-eliofili e semi-mesofili del medio-alto Appennino modenese (Dalla Fior, 1981; Rushforth, 1991), in particolare cerro (*Quercus cerris*), roverella (*Quercus pubescens*), castagno (*Castanea sativa*), carpino nero (*Ostrya carpinifolia*) e ornello (*Fraxinus ornus*). Il sottobosco è costituito da scilla silvestre (*Scilla bifolia*), diverse specie di viola (*Viola spp.*), pervinca (*Vinca minor*), bugola (*Ajuga reptans*), lamio rosso (*Lamium purpureum*), erba lucciola (*Luzula pilosa*), elleboro (*Helleborus niger*) e altre specie. Sugli affioramenti ofiolitici si trovano varie specie di crassulacee (*Sempervivum*), ecc., e lycopodiacee, strettamente legate al tipo e alla composizione del substrato (Moore, 1996).

La fauna presenta specie tipiche delle aree montane dell'Appennino emiliano (Bouchner, 1983; Corbet and Obended 1985). Tra i mammiferi possiamo incontrare ungulati, come cinghiale (*Sus scrofa*), daino (*Dama dama*), capriolo (*Capreolus capreolus*) e cervo nobile (*Cervus elaphus*); poi scoiattolo (*Sciurus vulgaris*), ghiro (*Glis glis*), topi selvatici (genere *Apodemus*), arvicole e altri roditori, lepree (*Lepus europaea*) e riccio (*Erinaceus europaeus*), assieme a carnivori quali faina (*Martes foina*) e volpe (*Vulpes vulpes*). Vi sono, infine, alcune specie di chiroterti, che spesso trovano rifugio nelle stesse miniere. L'avifauna (Giannella and Rabacchi, 1992; Mullamey et al., 1999) è caratterizzata dalla presenza di specie stanziali, appartenenti alle famiglie di strigidi (alocco, *Strix aluco*), accipitridi (poiana comune, *Buteo buteo*, e spaviero, *Accipiter nisus*), falconidi (gheppio, *Falco tinnunculus*), picidi (picchio rosso maggiore, *Dendrocopos major*), motacillidi (ballerina bianca, *Motacilla alba*), trogloditidi (scricciolo, *Troglodytes troglodytes*), turdidi (merlo, *Turdus merula*, tordo bottaccio, *T. philomelos*, pettirosso, *Erithacus rubecula*), silvidi (luì piccolo, *Phylloscopus collybita*), paridi (cinciallegra, *Parus maior*, e cinciarella, *P. caeruleus*), corvidi (ghiandaia, *Garrulus glandarius*, cornacchia grigia, *Corvus*

corone cornix, e gazza, *Pica pica*), sturnidi (storno, *Sturnus vulgaris*), passeridi (passero oltremontano, *Passer domesticus*) e fringillidi (fringuello, *Fringilla coelebs*). In periodo primaverile, si hanno poi capinera (*Sylvia atricapilla*), usignolo (*Luscinia megarhynchos*), codirosso (*Phoenicurus phoenicurus*), averla piccola (*Lanius collurio*), rondine (*Hirundo rustica*), rondone (*Apus apus*), ecc., mentre in inverno abbondano i fringillidi e i paridi. Una specie tipica dei periodi migratori è la balia nera (*Ficedula hypoleuca*). L'erpetofauna (Arnold & Burton, 1985) consta principalmente di lucertole (*Podarcis muralis*), ramarri (*Lacerta viridis*), orbettino (*Anguis fragilis*) e biacco (*Coluber viridiflavus*). Più particolari gli anfibi, tra i quali *Hydromantes italicus* (geotritone italico) e anuri come *Rana temporaria* e *Bufo bufo*, il rospo. L'ittiofauna (Muus and Dahlström, 1993), legata al torrente Dragone, è costituita da trota fario (*Salmo trutta fario*) e scazzone (*Cottus gobio*). Per quanto riguarda gli invertebrati (Chinery, 1986), sarebbero necessari studi particolari, soprattutto all'interno delle miniere, in cui è stato possibile rinvenire culicidi appartenenti al genere *Aedes*, tipulidi, un ortottero rafidoforide (*Dolichopoda* sp.), alcuni coleotteri e diversi aracnidi.

### L'Ofiolite di Boccassuolo

L'Ofiolite di Boccassuolo o dei Cinghi di Boccassuolo affiora sul versante destro del torrente Dragone (affluente del fiume Secchia) in comune di Palagano e si estende fino a quello opposto, nel comune di Montefiorino.

Si tratta del maggiore affioramento ofiolitico non solo della vallata ma di tutto l'Appennino modenese; cui si affiancano altri analoghi corpi minori sull'altro versante a Poggio della Medola e al Monte Calvario, più a sud al Grotto del Campanile e nei vicini comuni di Frassinoro al Sasso Piccolo, al Sasso Grosso e al Sasso Rosso e di Pievepelago al Sasso Tignoso. La massa principale, quella dei Cinghi, comprende il Cinghio del Corvo (1079 m s.l.m.) e il Poggio Bianco Dragone (905 m s.l.m.); altre due masse minori, separate da quella principale ma con questa in continuità geografica, si allineano in

direzione SSO. Tutti i corpi ofiolitici sono immerse nella formazione delle Argille Palombini, appartenente al complesso delle Argille Liguridi.

La roccia (M. Bertolani, 1953; 1999) è, in natura, un basalto a pillow (lava a cusce) di colore da grigio-verde (se non alterato) (in presenza di clorite), o rosso per l'ossidazione dei sali di ferro contenuti. In genere si tratta di basalto afanitico; tuttavia sono presenti anche porzioni di roccia con struttura micropillow, con evidenti cristalli di plagioclasio. Quando il basalto è doleritico, se caratterizzato da una tessitura formata dall'intreccio di cristalli di plagioclasio associati ad inclusioni allotriomorfe di pirosseno, talora in fase di trasformazione in clorite. Occasionalmente la roccia basaltica presenta una struttura micropillow brecciata, conseguenza degli effetti di processi tettonici cui essa fu sottoposta prima della sua messa in posto; talvolta, in corrispondenza delle zone più vetrose (ialotessiture) sono evidenti gli effetti di processi di alterazione mentre molte fratture appaiono riempite da depositi secondari di calcite o di minerali di neoformazione. Frequentemente sono inoltre le variole, sferette di plagioclasio, di clorite o di calcite che possono raggiungere 2-3 mm di diametro e che appaiono particolarmente ben evidenti sulle superfici micropillow. Le fasi opache (eccetto i solfuri) sono costituite per lo più da ilmenite spesso alterata in titanite (Bertolani e Capedri, 1981). In stato di avanzata alterazione, la roccia assume un colore rosso e al microscopio può presentarsi strutture arborescenti, costituite da associazioni di aghetti di plagioclasio sodico di tipo ventaglio. In vene o piccole geodi è possibile rinvenire prehnite, laumontite, epidoto, pistacite associati a calcite, oltre a quarzo e datolite; campioni di quest'ultimo minerali sono raccolti nell'ammasso basaltico a breve distanza dal piccolo abitato di Toggiano sono ampiamente studiati da Gallitelli (1928). Molte delle fasi citate si sono formate in seguito ai processi di spilitizzazione che avvengono quando acque marine, ricche di Na, salivano, riscaldandosi fortemente, nelle

basaltiche intensamente fratturate da processi tettonici. Le mineralizzazioni metallifere di tipo idrotermale presenti, formatesi in seguito alla risalita di fluidi caldi ricchi in metalli attraverso le rocce basaltiche, hanno una distribuzione irregolare e sono costituite da associazioni soprattutto di pirite, calcopirite e, in subordine, di blenda, prevalentemente in ganga quarzosa o, più di rado calcitica (M. Bertolani, 1953). La mineralizzazione a pirite precede quella a calcopirite e blenda, come dimostrato dall'idiomorfismo dei cristalli cubici di solfuro di ferro e dalla loro corrosione ad opera dei solfuri di rame e zinco. Calcopirite e blenda formano smescolamenti con caratteristiche strutture costituite da isole tondeggianti di calcopirite, disposte nella blenda in modo geometrico. L'alto contenuto di ferro di quest'ultimo minerale, sempre molto scuro, testimonia una termalità di sua formazione medio-alta. In superficie, l'esistenza di queste mineralizzazioni è rivelata dalla presenza di "brucioni" (ossia parti di roccia di colore rosso ruggine per effetto dell'ossidazione) e da chiazze verdi, indicanti minerali di rame fra cui la malachite. I brucioni definiscono un'ampia fascia mineralizzata che dal greto del torrente Dragone sale fin quasi alla vetta del Cinghio del Corvo (M. Bertolani, 1999).

### **Ofoliti di Cà Marsilio e Cà Gabriele**

Sul versante destro della media valle del torrente Scoltenna che scende verso il Molino di Camatti, poco lontano dalla centrale idroelettrica di Strettara, sorgono tre cupole basaltiche, emergenti dalle Argille a Palombini che costituiscono il substrato di tutta l'area. Su due di questi ammassi sono insediati edifici rurali (Ca' Gabriele nella più meridionale e Ca' Marsilio in quella intermedia), mentre la terza, detta del Bosco ceduo e più estesa per dimensioni, è posta più a valle ed è ricoperta da una fitta vegetazione arborea. Nelle argille che inglobano i corpi ofiolitici sono attivi alcuni movimenti franosi localizzati ai lati di una estesa paleofrana (R. Bertolani, 2000). Questi affioramenti (M. Bertolani, 1953; Bertolani e Capedri, 1966) sono costituiti da roccia tettonizzata e brecciata e,

occasionalmente, presentano strutture a cuscino (pillow lavas). L'esame in sezione sottile della roccia rivela una microstruttura ofitica, composta da un intreccio di piccoli aghetti di plagioclasio, tra le cui maglie è possibile osservare clorite, probabilmente derivante dalla trasformazione di pirosseno. Come a Boccassuolo, anche in queste rocce sono presenti le variole. Presso Ca' Marsilio, in corrispondenza dell'ingresso di una galleria di ricerca, è stato inoltre identificato un lembo di serpentinite brecciata, mentre nella cupola più settentrionale, sul suo lato di nord-est, è presente un lembo di roccia gabbrica a grana grossa e tessitura allotriomorfa, costituita prevalentemente da plagioclasio calcico, diallagio ed anfibolo sia del tipo orneblenda bruna che orneblenda basaltica (R. Bertolani, 1996). Non sono stati identificati silicati secondari di calcio.

Come a Boccassuolo le mineralizzazioni di Ca' Marsilio sono collegabili a processi idrotermali e terminano in corrispondenza delle circostanti argille caoticizzate (M. Bertolani, 1953; Bertolani and Capedri, 1966); in superficie appaiono facilmente individuabili per la presenza di brucioni rossastri di limitate dimensioni. Sono caratterizzate da associazioni di solfuri con pirite predominante, calcopirite in discreta quantità e scarsa blenda, diffusi in una ganga prevalentemente di quarzo e, in minor misura, di calcite. A volte, le mineralizzazioni, soprattutto se a pirite, sono prive di ganga e disperse direttamente nella roccia. La cristallizzazione della pirite, che spesso forma individui cubici idiomorfi, precede cronologicamente quella della calcopirite e della blenda, che risultano invece coeve. La blenda è spesso caratterizzata da strutture di smescolamento, che la vedono avvolta da piccoli corpi rotondeggianti di calcopirite disposti geometricamente. Gli smescolamenti, il colore scuro e la scarsa trasparenza della blenda indicano una sua formazione in condizioni di medio-alta termalità. Presenti, sebbene poco abbondanti, anche minerali secondari di Cu quali covellina, malachite, azzurrite e solfati.

**Miniere di Boccassuolo**

È tradizione che nella Valle del torrente Dragone, fin dai tempi più antichi, siano state condotte attività estrattive; infatti certi riferimenti toponomastici locali e alcune voci dialettali sembrano indicare la presenza, in questi territori, di popolazioni etrusche, maestre nella tecnica mineraria e nell'estrazione di materiale aurifero, che forse trovarono quel prezioso minerale tuttora molto presente nella tradizione popolare locale (infatti il toponimo Palàgano rimanda alla possibile presenza in questi luoghi di oro in quanto "palaga", in lingua ispano-iberica, significa pepita).

La fonte principale di notizie storiche relative alle miniere della Val Dragone è l'Archivio di Stato di Modena, dove sono reperibili atti e documenti su giacimenti e scavi, descrizioni e cartografie della zona, contratti e concessioni di scavo succedutesi nel tempo. L'atto più antico disponibile risale all'11 giugno 1343 (Tiraboschi, 1825) e riguarda i lavori che i Montecuccoli si apprestavano ad avviare nei territori di Medola e Boccassuolo, con l'intento di ricercare oro, argento, rame ed altri minerali; tuttavia dai documenti di età successiva rintracciabili presso l'Archivio di Stato il rame risulta essere l'unico metallo utile effettivamente estratto. Nel 1429 il territorio di Palagano passò al casato estense i cui signori continuarono l'attività estrattiva soprattutto del rame e commisero in vari periodi valutazioni di campioni di mineralizzazioni, come nel 1458 per quelle del Monte Modino a Prisciano de' Prisciani, allora fattore del Duca Borso, e nel 1481 a Francesco da Ragusa dal Duca Ercole I (L. Violi Guidetti, 1968). Importante è una nota di spese, datata 24 giugno 1631 e siglata da Jacopo Bertacchi, Francesco Palaverni e Francesco Monti, per condurre in queste zone cinque minatori tedeschi per "servizio delle miniere" che pare, però, non ottennero risultati soddisfacenti (L. Violi Guidetti, 1968). Tuttavia, il Consiglio delle Miniere di Hannover, esaminati dei campioni provenienti da Monte Modino e da Medola, il 16 febbraio 1698 giudicò favore-

volmente i risultati degli scavi. Nel 1699 risulta da uno schizzo di Matteo Nardi, conservato presso l'Archivio modenese, sul versante destro della Val Dragone, all'altezza di Medola, vennero probabilmente aperte gallerie. Il fervore della ricerca mineraria nel ducato estense, doveva essere davvero rilevante, poiché nel 1740 venne fondata la Società delle Miniere sebbene le miniere della Val Dragone fossero estremamente modeste. Rispetto, ad esempio, a quelle di Garfagnana, che comprendevano anche giacimenti di marmi, oppure a quelle nei pressi di Ligonchio (Tiraboschi, 1825). Questa società ebbe però vita breve, in quanto si sciolse nel 1742. L'ultimo documento di quell'epoca è datato 1788 ed è redatto dal marchese Montecuccoli Laderchi, feudatario di Rancidoro, il quale richiedeva al Duca Ercole IV il permesso per la costruzione di una fabbrica con forni ad uso delle miniere della Val Dragone (L. Violi Guidetti, 1968). Occorre tornare al periodo delle sanzioni economiche contro l'Italia, ossia subito prima della seconda guerra mondiale, per assistere ad un rinnovato interesse per le mineralizzazioni della Val Boccassuolo, unitamente a quelle indagate nel comune di Montecreto e a quelle di Cappelletti nel comune di Frassinoro. I lavori di Cinghi furono condotti dalla Società Idroelettrica Alto Modenese (SIAM), che ripristinò le antiche gallerie e procedette all'incremento e al potenziamento degli scavi. Se ne interessò il geologo minerario A. Porciatti, che nel 1940 pubblicò un opuscolo, molto ottimista, dal titolo *La Val Boccassuolo ha il suo rame negli Appennini*. Le miniere non entrarono mai in una vera e propria produzione industriale; faceva però comodo a chi vi lavorava, in quanto, in periodo di guerra, venivano considerati in servizio militare. L'attività estrattiva cessò in maniera definitiva nel 1943.

**Miniere di Cà Marsilio e Cà Gabriele**

L'attività estrattiva in queste miniere, conosciute anche come Miniere di Montecreto, ebbe un suo lento e progressivo avvio durante la prima e la seconda guerra mondiale. In base ai documenti di concessione

conservati, i primi lavori di sfruttamento iniziarono il 1 luglio 1939, con 22 operai, ad opera della ditta Paolo Scerni. In quell'anno furono estratte circa 500 tonnellate di materiale, proveniente da più gallerie. Il 12 settembre 1940, Scerni chiese l'autorizzazione per l'utilizzo di 15000 tonnellate di minerale cuprifero. Il 29 dicembre dello stesso anno, la concessione fu trasferita alla Società Ligure Emiliana Industrie Minerarie che, nell'inverno, aprì altre 5 gallerie, 10 pozzi e 3 trincee (come risulta da un rilievo topografico conservato presso il Distretto Minerario di Bologna), riuscendo ad estrarre

circa 4000 tonnellate di minerale. Tale concessione rimase attiva fino al 28 settembre del 1942, quando fu trasferita alla FIAT, che, con varie proroghe, ne fu titolare fino al maggio del 1948, anno in cui i lavori vennero interrotti definitivamente.

Alcune gallerie, a Ca' Marsilio e a Ca' Gabriele, sono state scavate nella roccia con armatura; alcune di esse sono ancora transitabili senza rischi apprezzabili mentre altre sono allagate oppure sono state ostruite da frane e crolli interni ed esterni.

## **MATERIALI, METODI E SCOPO DEL LAVORO**

### **CAMPIONAMENTO, PREPARAZIONE DEI CAMPIONI E METODI ANALITICI**

Tra aprile e luglio 2005, sono state effettuate tre campagne, che hanno consentito di prelevare campioni di roccia, suolo e di vegetazione (Tabella 1) nelle diverse aree minerarie prece-

dentemente descritte. I campioni di roccia e suolo sono stati raccolti sia all'imbocco di alcune delle miniere principali sia a distanze costanti (circa 20, 50 e 100 m) dai loro ingres-

Tabella 1. Descrizione dei campioni prelevati nelle due aree indagate. Il termine detrito di alterazione (campioni P1, P2, M1) si riferisce al deposito fangoso derivante dalla alterazione della roccia madre senza che sia evidente alcuna traccia di processi pedogenetici.

#### *Bocassuolo*

| NOME | DESCRIZIONE  |
|------|--|
| P1   | Detrito di alterazione campionato all'interno della miniera  |
| P2   | Detrito di alterazione campionato all'ingresso della miniera |
| P3   | Roccia ofiolitica alterata con cristalli di neoformazione    |
| P4   | Roccia ofiolitica non alterata                               |
| P5   | Suolo campionato 100m a valle della miniera                  |
| P6   | Suolo campionato 50m a valle dalla miniera                   |
| P7   | Suolo campionato 20m a valle della miniera                   |
| PL1  | Licheni raccolti circa 20m a monte della miniera             |
| PL2  | Licheni raccolti circa 20m a valle della miniera             |
| PL3  | Licheni raccolti circa 50m a monte della miniera             |

#### *Montecreto*

| NOME | DESCRIZIONE  |
|------|--|
| M1   | Detrito di alterazione campionato all'ingresso della miniera |
| M2   | Roccia ofiolitica alterata con cristalli di neoformazione    |
| M3   | Suolo campionato 100m a valle della miniera                  |
| M4   | Suolo campionato 50m a valle della miniera                   |
| M6   | Suolo campionato 20m a valle della miniera                   |
| ML1  | Licheni raccolti circa 5m a valle della miniera              |
| ML2  | Licheni raccolti circa 20m a valle della miniera             |

si. In particolare, sui corpi ofiolitici che nelle immediate vicinanze delle gallerie di perforazione è stata campionata sia roccia non alterata sia la copertura detritica (non ancora in fase di pedogenesi) derivante dalla disaggregazione della roccia mineralizzata. I campioni di vegetali (essenzialmente licheni appartenenti ai generi *Parmelia* e *Cladonia*) sono stati raccolti sia a monte sia a valle delle gallerie a distanze non prefissate in quanto la loro distribuzione non è omogenea. I campioni di roccia e suolo sono stati conservati in contenitori sigillati di plastica, mentre quelli di licheni sono stati posti in sacchetti traspiranti; il tutto è stato poi trasferito e conservato nei laboratori, dove i singoli campioni sono stati specificatamente preparati per le successive analisi.

Al fine di modellizzare l'evoluzione di un eventuale processo di inquinamento delle aree minerarie, i vari campioni dei suoli, le rocce e i licheni sono stati studiati seguendo differenti approcci metodologici. In particolare i campioni di suolo e roccia sono stati sottoposti ad analisi chimiche, a diffrattometria a raggi X, a determinazioni termogravimetriche, di spettrometria di massa dei gas emessi durante il riscaldamento e di microscopia elettronica a scansione, per acquisire ulteriori conoscenze sulla mineralogia delle aree indagate e, in particolare, per riconoscere la presenza di eventuali metalli pesanti (rame, zinco e piombo), potenziali agenti d'inquinamento legati alla passata attività estrattiva. Per quanto riguarda i licheni, è noto che si tratta di organismi longevi, a crescita lenta, che assorbono bene metalli pesanti e altre sostanze inquinanti tanto da consentire di monitorarne la presenza nell'ambiente; a tal fine è stato di essi definito il contenuto dei suddetti metalli mediante loro dissoluzione in acido ed analisi spettrofotometrica in assorbimento atomico.

Suolo, roccia e materiale argilloso campionato direttamente a contatto con il substrato in posto sono stati essiccati in stufa a 50 °C per 24 ore e successivamente disagregati manualmente con pestello e mortaio. La materia organica più grossolana (frammenti di radici, erbe, foglie ecc.) è stata rimossa sia manualmente sia mediante l'impiego di un setaccio a maglie fini, avendo cura

di non apportare anche la frazione inorganica. È preferito questa procedura al tradizionale attacco chimico con acqua ossigenata, per mantenere inalterate le proprietà chimiche e stallografiche dei minerali alterabili in ambiente fortemente ossidante, sia per evitare di perdere i metalli legati alla frazione organica fine. Al termine di questa procedura, tutti i campioni sono stati macinati, impiegando tempi di macinazione variabili tra 15 e 30 minuti, e setacciati mediante le metodologie indicate in precedenza. In particolare:

le analisi termogravimetriche e di spettrometria di massa dei gas emessi (TGA/MS-EGA) sono state effettuate combinando l'analizzatore termogravimetrico Seiko SSC 5200 con lo spettrometro di massa ESS GeneSys Quadstar 492. L'analisi prevede che il campionamento dei gas avvenga all'interno del forno dell'analizzatore e che avvenga attraverso un capillare di silice; nella parte esterna al forno stesso, viene fornito da un sistema di resistenze e mantenuto a circa ad 80 °C onde prevenire la condensazione dei gas stessi durante il loro trasferimento al punto di campionamento (interno del forno) alla camera di ionizzazione dello spettrometro dove comincia la loro determinazione. Le condizioni sperimentali adottate per l'analisi termogravimetrica sono: tempo di campionamento di 30 secondi (corrispondente al tempo di lettura dei valori TG e DTA); atmosfera controllata in purezza di elio (100 l/minuto) il quale serve anche a convogliare i gas di evoluzione all'esterno del forno; intervallo termico operativo e preriscaldamento tra 25°C e 1100°C; velocità di riscaldamento di 10 °C / minuto. Per quanto riguarda la spettrometria di massa le condizioni operative sono quelle dell'analisi in Multiple Ion Detection (MID), modalità che permettono di analizzare solo le unità di massa (rapporto massa/numero di atomi) desiderate (in questo modo, i gas principali delle molecole di gas quali, acqua, anidride carbonica, ecc., possono essere stimati in funzione della temperatura); essere così ricondotti alle reazioni evidenziate dalle curve TGA); tensione del filamento di 1100 volt; tempo di integrazione su ciascuna unità di massa di 0,5 secondi.

I diffrattogrammi sono stati ottenuti utilizzando un diffrattometro Philips X'Pert PRO equipaggiato col detector ad area X'Celerator (radiazione  $\text{CuK}\alpha$  standard di calibrazione quarzo). Le condizioni sperimentali adottate sono le seguenti: intervallo angolare compreso fra  $3^\circ$  e  $75^\circ$ , con scansione continua su un'ampiezza di  $2^\circ$  (possibile grazie all'impiego del detector ad area X'Celerator), tempo di integrazione 8s per grado; fenditure di Soller di 0,04 radianti, slitte divergenti e convergenti di  $1/4^\circ$ ; maschera antiscatter di 5,0 mm; filtro di Ni sul fascio raccolto. Le analisi dei metalli (Cu, Zn e Pb), in soluzioni di mineralizzazione di campioni di suolo ottenute mediante attacco chimico nitrico-fluoridrico, sono state effettuate utilizzando un Assorbimento Atomico Perkin Elmer SIMAA 6000, equipaggiato con fornetto di grafite, otti-

mali anche per determinare elementi in bassa concentrazione (dell'ordine delle parti per miliardo). È stato definito il contenuto di Cu, Zn e Pb dei licheni, previa loro solubilizzazione chimica mediante acido nitrico e acido cloridrico in proporzione 1:3.

Le osservazioni al microscopio elettronico a scansione sono state condotte utilizzando il Microscopio a Scansione Elettronico (SEM) Philips XL-30. Le analisi chimiche totali sono state ottenute mediante fluorescenza X, utilizzando uno strumento Philips PW 1480 con tubi a finestra laterale a doppio anodo Scandio-Molibdeno, su campioni di forma circolare preparati, su supporto di acido borico, utilizzando 3 grammi di materiale finemente polverizzato e pressato.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

### INTERPRETAZIONE DELLE ANALISI DI SUOLI E ROCCE

#### Cinghi di Boccassuolo

Di questo sito sono stati caratterizzati nel dettaglio i campioni: P2, detrito medio-fine prelevato all'ingresso della galleria denominata Miniera Allagata, e P7, terriccio superficiale campionato 20 m a valle dall'ingresso della stessa miniera (Tabella 1). In base alla presenza degli elemen-

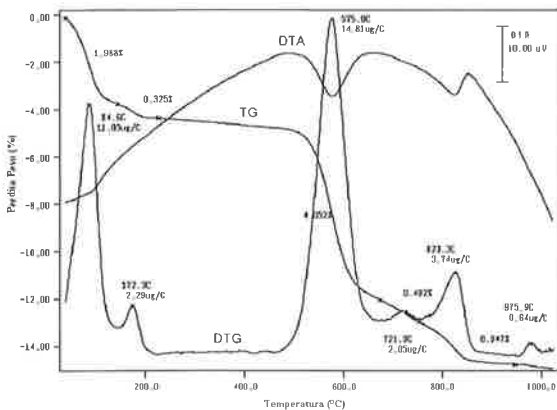
ti chimici determinati (Tabelle 2 e 3) appare evidente che i campioni sono in prevalenza costituiti da silicati di Al e Mg e da ossidi, derivati da processi di lisciviazione e disgregazione sia della roccia ofiolitica sia delle argille in cui essa è incorporata.

Tabella 2. Analisi chimiche (elementi maggiori) dei campioni P2, P7, M1 ed M5 ottenuti mediante fluorescenza. I valori sono riportati in percentuale peso.

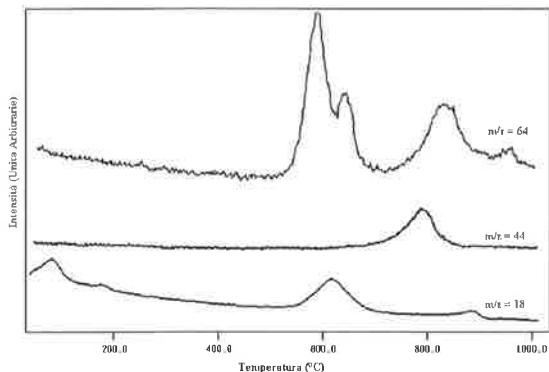
| Camp. | O    | Na   | Mg   | Al   | Si   | K    | Ca   | Ti   | Fe   | Mn   | P    | Totale |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|--------|
| P2    | 53.1 | 0.48 | 10.5 | 6.45 | 15.8 | 0.02 | 1.53 | 1.66 | 9.78 | 0.84 | 0.18 | 100.3  |
| P7    | 51.7 | 0.57 | 12.1 | 7.45 | 14.9 | 0.36 | 1.58 | 0.73 | 10.2 | 0.34 | 0.09 | 100.2  |
| M1    | 51.2 | 0.80 | 10.6 | 7.11 | 16.1 | 0.60 | 0.11 | 1.12 | 11.7 | 0.86 | 0.12 | 100.3  |
| M5    | 50.2 | 1.85 | 10.1 | 7.59 | 16.2 | 1.65 | 0.09 | 0.98 | 11.1 | 0.44 | 0.10 | 100.3  |

Tabella 3. Analisi chimiche mediante spettrofotometria in assorbimento atomico (Cu, Pb e Zn) e mediante analisi elementare (S) dei campioni P2, P7, M1 ed M5.

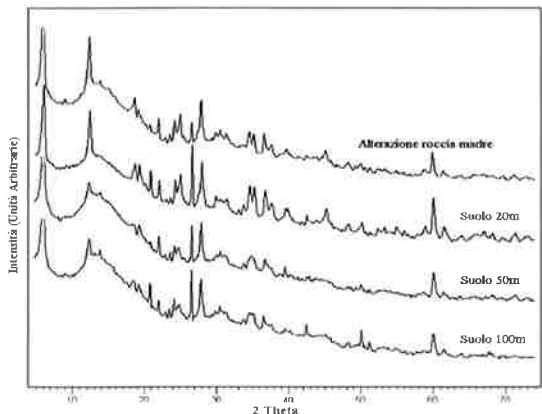
| Camp. | S (%) | Cu (ppm) | Pb (ppm) | Zn (ppm) |
|-------|-------|----------|----------|----------|
| P2    | 1.15  | 4745     | 155      | 43.1     |
| P7    | 0.43  | 1234     | 60.6     | 33.7     |
| M1    | 1.98  | 6365     | 185      | 94.8     |
| M5    | 0.69  | 2149     | 124      | 73.6     |



**Figura 1. Analisi termogravimetrica (TG, DTG e DTA) del campione P2.**



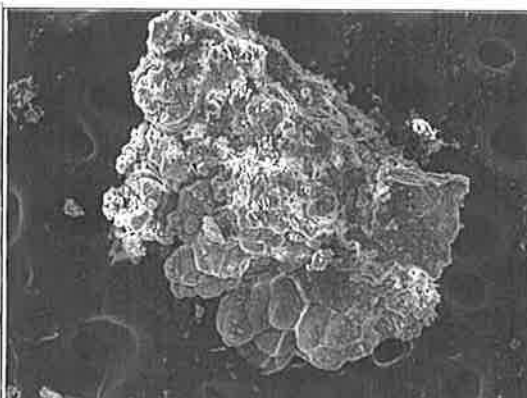
**Figura 2. Analisi di spettrometria di massa dei gas emessi (MSEGA) del campione P2.**



**Figura 3. Diffattogramma relativo ai diversi campioni provenienti dall'area di Boccaassuolo; le prime due curve partendo dall'alto sono relative rispettivamente ai campioni P2 e P7.**

## Campione P2

La presenza di minerali argillosi appartenti al gruppo delle smectiti con cationi di valenza bivalenti è ben evidenziata dagli effetti osservati a 85 e 170°C nella curva termogravimetrica (Figura 1), oltre che dall'analisi MS-EGA, che alla temperatura evidenzia un rilascio di molecole di H<sub>2</sub>O (Figura 2- $m/z = 18$ , dove  $m/z$  rappresenta il rapporto tra massa nominale dell'acqua ( $m$ ) e carica ( $z$ ), quest'ultima sempre unitaria). Infatti, quando le smectiti sono scambiate con cationi bivalenti, normalmente presentano due distinti livelli di disidratazione correlabili all'allontanamento delle molecole d'acqua coordinate su due diversi livelli energetici (Mackenzie, 1970). Questa considerazione è avvalorata anche dai dati di diffrazione (Figura 3), che rappresenta la tecnica principale per definire una composizione mineralogica; in essa è evidente la presenza di minerali argillosi caratterizzati da un primo riflesso  $d_{001} = 14 \text{ \AA}$ . Le reazioni endotermiche nell'intervallo compreso fra circa 575 e 825°C (Figura 1) accompagnate dal rilascio di CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ , Figura 2) sono attribuibili alla decomposizione dei solfuri (Thomas et al., 2000) che sono presenti anche nella roccia madre. Inoltre, attorno a 575°C, si rileva l'emissione di H<sub>2</sub>O legata alla reazione di deidrossilazione delle stesse fasi argillose. Il debole effetto endotermico a circa 825°C (Figura 1) che evidenzia il rilascio di CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ , Figura 2) è probabilmente imputabile ad una reazione di deidrossilazione; infatti, sebbene le analisi diffrattometriche non evidenziano evidenti picchi in favore di carbonati, la presenza di carbonati secondaria nella roccia madre è stata recentemente segnalata in letteratura (M. Bertolani, 1953, 1999; M. Bertolani and S. Capedri, 1996; R. Bertolani, 1996). Oltre alle smectiti, l'analisi diffrattometrica (Figura 3) evidenzia la presenza di clorite, zoisite, neofornazione, plagioclasio, allanite e pirite. Da sottolineare che la presenza di clorite/calcopirite è comprovata dalla reazione osservata nel tracciato termogravimetrico

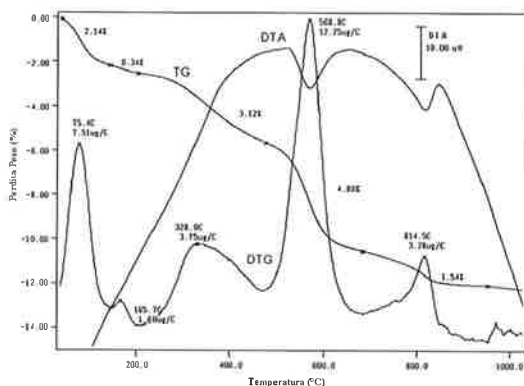


**Figura 4.** A sinistra: cristalli di pirite osservabili su un campione massivo di roccia raccolta ai margini della ofiolite; a destra: immagine di calcopirite raccolta al SEM.

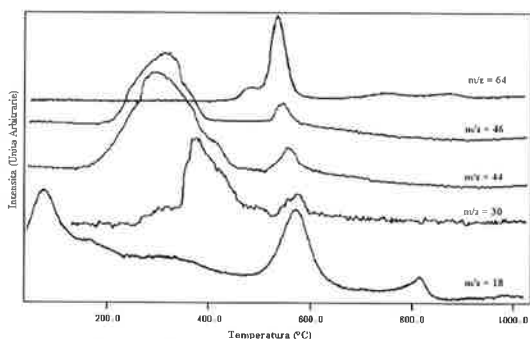
800 °C (Thomas et al., 2003), nonché dalle immagini e dai dati forniti dalla microscopia a scansione (Figura 4).

#### Campione P7

Anche per questo campione l'andamento della curva termogravimetrica (Figura 5) evidenzia la presenza di minerali argillosi appartenenti al gruppo delle smectiti; in particolare, gli effetti a circa 75 e 165°C sono attribuibili a reazioni di disidratazione dell'interstrato caratterizzate da intensità variabili, come evidenziato dall'analisi MS-EGA che indica un rilascio di molecole di H<sub>2</sub>O (Figura 6) legate su due differenti livelli energetici, indicando così, come per il campione P2, la presenza di cationi di scambio bivalenti. L'effetto esotermico a circa 330°C (Figura 5), che come evidenziato in Figura 6 è accompagnato dal rilascio di CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> ( $m/z = 30$ ), CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> ( $m/z = 46$ ) ed SO<sub>2</sub>, è imputabile alla reazione di ossidazione della sostanza organica. Non è tuttavia possibile discriminare con certezza se il rilascio di SO<sub>2</sub> sia direttamente attribuibibile alla sostanza organica per decomposizione di molecole caratterizzate dalla presenza del gruppo funzionale tiolo (Barret, 1985), oppure dalla decomposizione termica di solfati (Thomas et al., 2003) che non è comunque rilevata attraverso le altre tecniche analitiche. La reazione endotermica a circa 570 °C (Figura 5), accompagnata dal rila-



**Figura 5.** Analisi termogravimetrica (TG, DTG e DTA) del campione P7.



**Figura 6.** Analisi di spettrometria di massa dei gas emessi (MSEGA) del campione P7.

scio di SO<sub>2</sub> (Figura 6), è attribuibibile alla reazione di decomposizione di solfuri (Prasad et al., 1999) verosimilmente di Fe anche se non possono essere esclusi quelli di Cu, Zn e Pb, metal-

li la cui presenza, pur se in bassa concentrazione, è confermata dalle analisi chimiche (Tabella 3). L'effetto endotermico a circa 570°C (Figura 5) determina (Figura 6) sia il rilascio di H<sub>2</sub>O associata alla deidrossilazione dei minerali argillosi, sia di CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> ed NO<sub>2</sub> legati, questi ultimi, alla reazione di decomposizione termica del residuo di sostanza organica rimasto nel campione dopo la prima reazione avvenuta a circa 330°C (Brigatti et al., 2003).

Le analisi diffrattometriche (Figura 3), oltre ai minerali argillosi appartenenti al gruppo delle smectiti, indicano la presenza di clorite, quarzo di neoformazione, plagioclasio albitico, pirosseni e pirite. Le distanze interplanari di 2,99 Å e 1,88 Å (quest'ultima a bassa intensità) potrebbero segnalare la presenza di calcite; tuttavia, questa interpretazione non trova conferma nei risultati delle analisi termiche e di spettrometria di massa dei gas emessi che non evidenziano le reazioni tipiche di decarbonatazione (effetto endotermico tra 800 e 900 °C, legato al rilascio di CO<sub>2</sub>). Inoltre non si osserva alcuna reattività del campione messo a contatto con l'acido cloridrico. La presenza di pirite/calcopirite è ulteriormente comprovata dall'effetto endotermico osservabile nell'intervallo di temperatura compreso tra 750 °C ed 830 °C con massimo a circa 815 °C (Figura 5), confermato in Figura 6 dal rilascio di SO<sub>2</sub> alla stessa temperatura, da imputarsi alla decomposizione termica di queste due fasi (Thomas et al., 2003).

Le fondamentali differenze tra i campioni P2 e P7 sono essenzialmente dovute all'assenza, nel primo, di sostanza organica. Le analisi chimiche hanno evidenziato, per quanto riguarda i potenziali inquinanti, la presenza di Cu, Pb e Zn in concentrazioni non trascurabili (anche se non elevate) soprattutto nel campione prelevato all'ingresso di questa miniera (campione P2). Gli stessi metalli sono presenti, in concentrazione minore, anche nel campione P7 e, con ogni probabilità, sono dovuti ai processi di lisciviazione della sola roccia madre mineralizzata; infatti, in base alle osservazioni della

topografia del posto ed alle informazioni reperibili in letteratura, non sembra che da queste miniere venisse accumulato minerale mineralizzato in quanto il prodotto veniva subito asportato e lavorato altrove.

### Miniere di Montecreto

In questa area è stata studiata la Gallina di Geotritoni, posta nella parte alta della collina ofiolitica del Bosco ceduo. Tra i campioni raccolti, si è posta particolare attenzione al campione di detrito di alterazione prelevato all'ingresso della miniera ed M5, suolo campionato nella valle dall'ingresso della miniera (Tabella 3). L'analisi degli elementi maggiori (Tabella 3) porta a trarre conclusioni analoghe a quelle prodotte per i campioni provenienti da Boccassuolo; infatti anche in questo caso i campioni sono composti prevalentemente da silicati di Al e Mg.

#### Campione M1

La presenza di un solo effetto a circa 600 °C nell'intervallo di temperatura compreso tra 200 e 1000 °C (Figura 7), suggerisce che nel campione in esame non sono presenti minerali argillosi tra quelli appartenenti al gruppo delle smectiti aventi cationi d'interstrato bivalenti (Mackenzie, 1970). Il debole effetto endotermico a circa 310 °C è collegabile ad ossidazione di sostanza organica; la ridotta variazione di massa correlata a questa reazione suggerisce che la concentrazione di sostanza organica nel campione è comunque esigua e legata soprattutto a residui carboniosi come suggerito anche dalla assenza di altri effetti endotermici. Il rilascio di NO<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> (Figura 8). La reazione endotermica a circa 580 °C (Figura 7) è collegabile sia alla decomposizione dei solfuri di rame come per i campioni provenienti da Boccassuolo, di Cu, Zn e Pb, metalli la cui presenza è confermata dalle analisi chimiche (Tabella 3) sia alla reazione di deidrossilazione dei minerali argillosi. Tuttavia, mentre la prima ipotesi giustifica il rilascio di SO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>O (Figura 8), non è chiaro a cosa sia associato a quella ter-

ra il rilascio di  $\text{CO}_2$ , poiché l'entità della reazione osservata a circa 310 °C non sembra essere tale da lasciare un residuo carbonioso che possa ulteriormente reagire. Il rilascio di  $\text{CO}_2$  (Figura 8) associato alle reazioni che avvengono nell'intervallo di temperatura compreso tra 800 ed 830 °C (Figura 7) è quasi sicuramente imputabile a decarbonatazione; infatti, sebbene anche per questo campione la presenza di eventuali scarsi carbonati non sia messa in evidenza dalla analisi diffrattometrica, essi sono comunque segnalati nella roccia madre dai dati disponibili in letteratura (R. Bertolani, 1966; M. Bertolani, 1999). Analogamente a quanto osservato per i campioni provenienti da Boccassuolo, la relazione a 780°C (Figura 7) accompagnata dal rilascio di  $\text{SO}_2$  è associata alla decomposizione dei solfuri (Thomas et al., 2003).

L'analisi diffrattometrica (Figura 9) indica la sicura presenza di clorite, quarzo di neoformazione, e pirosseni; e in modo non molto evidente di piritite/calcopirite, che già erano state evidenziate sia dalle analisi termiche precedentemente descritte che dalle analisi effettuate al SEM. Queste ultime (Figura 10) hanno inoltre consentito di constatare sia la presenza di malachite ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) sia di un particolare composto di titanio amorfo in diffrazione X.

#### Campione M5

Anche in questo campione nell'intervallo di temperatura compreso tra 25 e 200 °C si riconosce un solo effetto di deidratazione a circa 60 °C (Figura 11) per cui valgono le stesse considerazioni (Mackenzie, 1970) proposte per i campioni precedenti.

La presenza di un marcato effetto esotermico a circa 310 °C è correlabile alla decomposizione termica della sostanza organica come evidenziato anche dal rilascio di  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  ed  $\text{SO}_2$  (Figura 12), per cui anche in questo caso possono essere formulate le stesse considerazioni proposte per il campione P7). Il rilascio poi di  $\text{H}_2\text{O}$  ed  $\text{SO}_2$  (Figura 12) associato all'effetto a circa 585 °C (Figura 11) sono conferme ulteriori della reazione di decomposizione dei solfuri e della reazione di deidrossilazione dei minerali

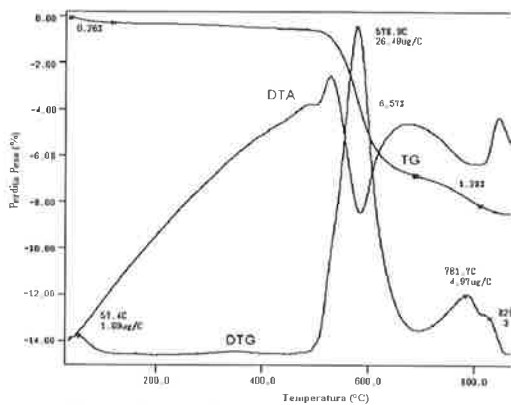


Figura 7. Analisi termogravimetrica (TG, DTG) del campione M1.

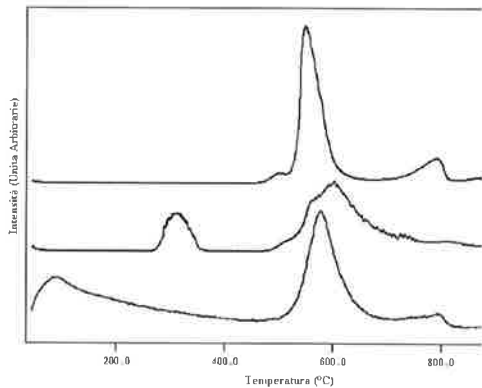


Figura 8. Analisi di spettrometria di massa emessi (MSEGA) del campione M1.

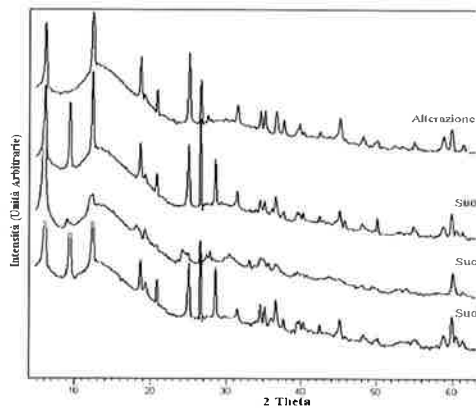


Figura 9. Diffrattogramma relativo ai diversi campioni provenienti dall'area di Montecreto; due curve partendo dall'alto sono relative rispettivamente ai campioni M1 ed M5.







## INTERPRETAZIONE DELLE ANALISI DEI LICHENI

### Miniere di Boccassuolo

Le analisi in assorbimento atomico sono state condotte su tre campioni di licheni, appartenenti al genere *Parmelia* (campioni PL1, PL2 e PL3, Tabelle 1 e 4). In tutti i campioni è stata rilevata la presenza sia di Pb sia di Zn (in quantità molto ridotta nel campione posto a 50 m a monte della miniera). Il Cu, invece, risulta assente o presente in quantità molto esigua, caratteristica questa non ancora del tutto chiarita, ma che potrebbe essere spiegata con una maggiore solubilità di questo elemento.

### Miniere di Montecreto

Nell'area di Montecreto le analisi in assorbimento atomico sono state effettuate su due campioni di licheni, appartenenti al genere *Cladonia* (campioni ML1 ed ML2, Tabelle 1 e 4). In entrambi i campioni è stata rilevata la presenza di tutti e tre i metalli inquinanti (Cu, Zn e Pb); va tuttavia fatto rilevare che nel campione ML1 il Cu è presente solo in tracce; anche in questo caso il significato di tale dato non è ancora del tutto chiaro ma che potrebbe essere legato ad una scarsa assimilazione dell'elemento da parte dell'organismo vegetale.

Gli studi condotti sui licheni, che risultano in buon accordo con le considerazioni suggerite dalle analisi dei vari campioni di detrito fine e di terriccio, indicano che entrambe le zone stu-

diate non sono soggette a vere condizioni di inquinamento (è opportuno ricordare a tal proposito che questi organismi, essendo a crescita molto lenta, sono in grado di concentrare elevate quantità di metallo e sono pertanto utilizzati come indicatori ambientali). Infine, per comprendere le cause della bassa concentrazione del Cu di tutti i campioni vegetali analizzati, saranno necessari ulteriori studi che tengano conto della differente selettività di questi organismi verso i metalli presenti nel suolo su cui si accrescono. È tuttavia curioso constatare che il metallo meno assimilato, il rame, è quello per cui le miniere venivano soprattutto coltivate.

## CONCLUSIONI

Dalle indagini effettuate è ipotizzabile che l'attività estrattiva nelle due zone studiate non ha, e verosimilmente non avrà in futuro, un significativo impatto sul territorio soprattutto a causa sia delle ridotte dimensioni e dello scarso tenore delle mineralizzazioni sia della conseguente assenza di discariche e di grandi impianti d'estrazione e lavorazione; nonostante ciò l'esercizio delle miniere ha causato il certo rilascio di metalli inquinanti nell'ambiente, che hanno in modo limitato condizionato il chimismo del suolo locale. Va inoltre messo in evidenza che i tenori dei tre metalli indagati risultano ben confrontabili tra loro sia per i campioni provenienti da Boccassuolo sia per quelli da Montecreto. Questa analogia suggerisce che nei due siti mineralizzati potrebbe essere già avvenuta una sorta di "omogeneizzazione" che avrebbe ripristinato quelle che erano le originarie normali condizioni di inquinamento naturale.

Dai dati analitici (Tabella 3) si rileva che concentrazioni sensibilmente più elevate (tuttavia non preoccupanti) sono presenti nei campioni provenienti da Montecreto. Va tuttavia sottolineato che le mineralizzazioni di questa area, interessata dall'attività mineraria solo negli anni Quaranta, non sono mai state oggetto di un vero e proprio sfruttamento per fini industriali,

Tabella 4. Analisi chimiche mediante spettrofotometria in assorbimento atomico dei campioni di licheni. Tutti i valori sono riportati in ppm.

| Camp. | Cu     | Pb   | Zn   |
|-------|--------|------|------|
| PL1   | tracce | 51.8 | 5.68 |
| PL2   | tracce | 132  | 98.2 |
| PL3   | tracce | 52.5 | 5.26 |
| ML1   | tracce | 62.5 | 151  |
| ML2   | tracce | 17.4 | 9.75 |

ziamenti attuali, che prevedevano lo scavo di un vasto complesso di gallerie e pozzi. Fu un'opera, dettata esclusivamente dalle esigenze dell'autarchia, la quale ebbe vita breve che si è conclusa con la totale chiusura dell'attività estrattiva fino allora realizzata. Nell'area di Boccassuolo i giacimenti di solfuri sono stati sfruttati sin da tempi ben più antichi. Fino al Settecento, infatti, l'esercizio di queste miniere fu costante, anche se non molto produttivo. L'attività d'estrazione, dopo una lunga stasi dovuta alla scarsa redditività, riprese nel secolo scorso, sempre in periodo autarchico, e cessò definitivamente nel corso della seconda guerra mondiale. Per questa area, i più bassi tenori di rame, piombo e zinco rilevati nei campioni di suolo (rispetto a quelli provenienti da Montecreto) sono probabilmente imputabili ad un loro "più lungo" dilavamento, protrattosi nei secoli, ad opera degli agenti atmosferici, che, almeno in parte, avrebbe impoverito di tali metalli il terreno superficiale. In base ai dati raccolti appare evidente che nelle aree studiate non esistono problemi legati ad una potenziale "pericolosità geochimica" in quanto i tenori rilevati dei metalli, per cui venivano coltivate le miniere, sono assimilabili a quelli corrispondenti ad un inquinamento naturale. Va inoltre rilevato che tali metalli sono in genere legati a solfuri, fasi stabili e difficilmente bioassimilabili, per cui risulta abbastanza contenuto il loro impatto sull'ambiente.

Per concludere va sottolineato che, di recente, sono state da più parti avanzate proposte, in parte già parzialmente attuate, di un recupero dell'area mineraria per scopi turistici e culturali, onde far conoscere oltre ad un momento della storia delle popolazioni della nostra montagna anche la bellezza dei boschi e dei paesaggi, che si possono ammirare dal sentiero un tempo percorso dai minatori. Questi progetti di recupero e valorizzazione territoriale rappresentano, oltre che un valore aggiunto per l'ambiente stesso, una potenziale fonte di reddito a fini turistici.

- ARNOLD E. N. and BURTON J. A. (1985). Guida dei Rettili e Anfibi d'Europa. Franco Muzzio & C. ed., 244 pp.
- BARRET G.C. (1985). Chemistry and biochemistry of acids. Chapman and Hall Eds., NY (USA), 684 pp.
- BERTOLANI M. (1953). I giacimenti cupriferi dell'area di Boccassuolo. Ricerche microscopiche a luce riflessa. Atti Soc. Nat. Mat. di Modena, 82, 36-43.
- BERTOLANI M. (1999). Le miniere storiche dell'Appennino modenese. Quaderni di documentazione ambientale, Provincia di Modena, n.12, 51-95.
- BERTOLANI R. (1996). Proposta di fruizione storico-naturalistica delle vestigia di attività mineraria in comune di Montecreto. Atti Soc. Nat. Mat. di Modena, 127, 15-24.
- BERTOLANI M. and CAPEDELI S., (1966). Le ofioliti della zona di Boccassuolo. Atti Soc. Nat. E Mat. di Modena, 121-170.
- BOUCHNER M. (1983). Le tracce degli animali. Istituto Geografico De Agostini. 271 pp.
- BRIGATTI M.F., MALFERRARI D., MEDICI L. (1996). Effect of amino acids on the retention of copper by plants. Environmental Engineering Science, 20 (6), 601-606.
- BRIGATTI M.F., COLONNA S., MALFERRARI D., MEDICI L. (2005). Mercury adsorption by montmorillonite and illite: a combined XRD, TG-MS, and EXAFS study. Applied Science, 28, 1-8.
- CHINERY M. (1986). Insects of Britain & Western Europe. HarperCollins Publishers, 319 pp.
- CORBET G. and OVENDEN D. (1985). Guida dei Rettili e Anfibi d'Europa. Franco Muzzio & C. ed., 288 pp.
- DALLA FIOR G. (1981). La nostra flora. Casa Editrice Mulino, 750 pp.
- GALLITELLI P. (1928). Sulla Prehnite di Toggiano. Atti Soc. Nat. Mat. di Modena, 8, 19-29.
- GALLITELLI P. (1929). Nota di Mineralogia Modenese. Atti Soc. Nat. Mat. di Modena, vol. 60, 86-97...
- GIANNELLA C. and RABACCHI R. editori (1992). Atlante degli uccelli nidificanti in provincia di Modena. Relazione dell'ambiente nella provincia di Modena, vol. 3., 195 pp.
- MACKENZIE R.C. (1970). Differential Thermal Analysis 1. Butterworths Press, London, 775 pp.
- MULLARNEY K., SVENSSON L., ZETTERSTRÖM D. and GILLERMAN I. (1999). Bird Guide -HarperCollins Publishers., 392 pp.
- MOORE P. (1994). I fiori selvatici. Vallardi ed., 192 pp.
- MUUS B. J. and DAHLSTRÖM P. (1993). Guida dei pesci d'acqua dolce. Edagricole, 224 pp.
- PELLANT C. (1994). Rocce e minerali. Fabbri ed., 256 pp.
- PRASAD S. and PANDEY B. D. (1999). Thermoanalytical study of copper-iron sulphides. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 58, 625-637.
- RUSHFORTH K. (1991). Gli alberi. Vallardi ed., 192 pp.
- SERVIZIO CARTOGRAFICO. PROVINCIA DI MODENA. Programmazione e Pianificazione Territoriale, Notiziario, 1992.
- THOMAS P.S., HIRSCHAUSEN D., WHITE R.E., GUERBERG RAY A.S. (2003). Characterisation of the oxidation of iron pyrite by thermogravimetric and evolved gas analysis. Thermal Analysis and Calorimetry, 72, 769-776.
- TIRABOSCHI G. (1825). Dizionario topografico-storico della Provincia di Modena. Estensi, 39-40.
- VIOLI GUIDETTI L. (1968). Le miniere di Val Dragone. Dep. St. Patria Ant. Prov. Modenesi (X), 3-12.