

ATTI
DELLA
SOCIETÀ DEI NATURALISTI
E MATEMATICI DI MODENA

Vol. CI
(XLVIII della Serie VI)



M O D E N A
SOCIETÀ TIPOGRAFICA EDITRICE MODENESE - MUCCHI
1970

ATTI

DELLA

SOCIETÀ DEI NATURALISTI E MATEMATICI DI MODENA

Vol. CI
(XLVIII della Serie VI)



MODENA
SOCIETÀ TIPOGRAFICA EDITRICE MODENESE - MUCCHI
1970

CONSIGLIO DI PRESIDENZA

Dal 19-12-67

<i>Presidente</i>	Prof. GIUSEPPE COGNETTI
<i>Vicepresidenti</i>	{ Prof. DINO COPPINI Prof. UGO LOSACCO
<i>Consiglieri</i>	{ Ing. UBALDO MAGIERA Dr. ANTONINO RAGNI Dr. PAOLO FAZZINI Dr. RODOLFO GELMINI ✠ Prof. CARLO DE PIETRI
<i>Tesoriere</i>	Dr. ENZO ORLANDO
<i>Archivista</i>	Sig. CARLO MOSCARDINI
<i>Revisori dei conti</i>	{ Dr. MAURIZIO PELLEGRINI Dr. GIORGIO CHIEREGO
<i>Segretario</i>	Dr. M. ANTONELLA BOSCHETTI CASTRACANE

ELENCO DEI SOCI

per l'anno 1970

- AGGAZZOTTI Dr. Lodovico, via S. Pietro 4, Modena
AGOSTI Dr. Guido, via Zeffirino Iodi 2, Reggio Emilia
ALBERTI Dr. Alberto, via Puccini 112, Modena
ALIETTI Prof. Andrea, Ist. di Mineralogia, Università, Modena
ALBANI Prof. Dina, Ist. di Geografia, Università, Bologna
ALBASINI Dr. Albano, Ist. di Chimica Farmaceutica, Università, Modena
ANDREOLI Dr. Roberto, via 11 Febbraio, Suzzara, Mantova
ANTOLINI Dr. Luciano, Ist. di Chimica Generale, Università, Modena
- BARALDI Dr. Fulvio, Ist. di Geologia, Università, Modena
BARALDI Dr. Ivan, via San Donà di Piave 64, Modena
BARALDI Dr. Pietro, via Sarti 13, Vallalta, Modena
BARBANTI SILVA Prof. Luigi, Ist. di Fisica, Università, Modena
BARBIERI Dr. Francesco, Ist. di Matematica, Università, Modena
BARBIERI Dr. Giorgio, Ist. di Chimica Organica, Università, Modena
BARTOLE On. Dr. Attilio, via Tagliazucchi, Modena
BATTISTUZZI Dr. Raffaele, Ist. di Chimica Generale, Università, Modena
BENASSATI Rag. Aldo, via Farini, Modena
BENEDETTI Dr. Luca, Via Prampolini 113, Modena
BERNABEI Dr. Maria Teresa, Ist. di Chimica Farmaceutica, Università, Modena
BERTOLANI Dr. Giovanni, Lab. Igiene e Profilassi, via Berengario Modena
BERTOLANI Prof. Mario, Ist. di Mineralogia, Università, Modena
BIANCANI Dr. Manfredo, via Muzzioli 3, Modena
BIANCARDI Sig. Claudio, Villa Bianca, S. Damaso, Modena
- BONAZZI Dr. Ugo, Ist. di Geologia, Università, Modena
BORTOLOTTI Dr. Adelmo, via C. Battisti 41, S. Donato Milanese, Milano
BOSCHETTI CASTRACANE Dr. M. Antonella, Ist. di Zoologia, Università, Modena
BRUNI Dr. Maria Cristina, via Vittorio Veneto 22, Nonantola, Modena
BUFFAGNI Dr. Sergio, Ist. di Chimica Generale, Università, Modena
BURZACCHINI Sig. Bruno, via Prampolini 110, Modena
- CADIOLI Dr. Beniamino, Ist. di Chimica Fisica, Università, Modena
CAMERONI Prof. Riccardo, Ist. di Chimica Farmaceutica, Università, Modena
CAPEDRI Dr. Silvio, Ist. di Mineralogia, Università, Modena
CATTANEO Prof. Antonio, viale Muratori 225, Modena
CECCHI Dr. Rodolfo, Osservatorio Geofisico, Università, Modena
CHIESSI Dr. Eugenio, Corticella di Rubiera, Reggio Emilia
CIGARINI BERTOCCHI Dr. Tiziana, via Gaddi 40, Modena
COGNETTI Prof. Giuseppe, Ist. di Zoologia, Università, Modena
COPPINI Prof. Dino, Lab. Igiene e Profilassi, via Berengario, Modena
CORRADINI Dr. Domenico, Piazza Martiri 36, Sassuolo (Modena)
CREMA Dr. Roberto, Ist. di Zoologia, Università, Modena
- DAVOLI Dr. Franco, Istituto di Paleontologia, Università, Modena
DAVOLIO Prof. Giovanni, Istituto di Chimica Fisica, Università, Modena
DE BENEDETTI Dr. Pier Giuseppe, via dell'Adamello 12, Brescia
DE FILIPPO Prof. Domenico, Ist. di Chimica Generale, Università, Modena
DEVILLANOVA Dr. Francesco, Ist. di Chimica Generale, Università, Modena

- DI BELLA Dr. Maria, Ist. di Chimica Farmaceutica, Università, Modena
DIECI Prof. Giovanni, Ist. di Paleontologia, Università, Modena
DI PIETRO Prof. Pericle, via Ganaceto 70, Modena

ESPOSITO Dr. Antonio, Via Verdi 82, Modena

FABRETTI Dr. Antonio, Istituto di Chimica Generale, Università, Modena
FANTONI Dr. Pierluigi, Via San Paolo 58, Modena
FAZZINI Dr. Paolo, Ist. di Geologia, Università Modena
FELTRI Dr. M. Teresa, Istituto di Chimica Generale, Università, Modena
FERRARI Ing. Francesco, via Cavidole 6, Castelnuovo Rangone, Modena.
FIORI Prof. Giorgio, Piazza Conte di Moriana, Sassari
FOLLI Prof. Ugo, Istituto di Chimica Organica, Università, Modena
FONDELLI Prof. Mario, via Gino Capponi 8, Firenze
FORLI Sig. Vittorio, via Selmi 66, Modena

GALLI Dr. Francesco, via Vignolese 892, Modena
GALLI Prof. Giuseppe, Piazzale Risorgimento, Modena
GALLITELLI Prof. Paolo, Ist. di Mineralogia, Università, Bologna
GAMBERINI Sig. Gianfranco Ist. di Chimica Farmaceutica, Università, Modena
GASPERI Dr. Gianfranco, Ist. di Geologia, Università, Modena
GAVIOLI Dr. Giovanna, Ist. di Chimica Fisica, Università, Modena
GELMINI Dr. Rodolfo, Ist. di Geologia, Università, Modena
GHIZZONI Dr. G. Domenico, Vezzolo di Reggio Emilia
GIOVANARDI Sig. Sergio, via Tamburini 137, Modena.
GIOVETTI Dr. Giuseppe, Istituto di Chimica Generale, Università, Modena
GIRASOLI Dr. Gabriella, Osservatorio Geofisico, Piazza Roma 22, Modena
GIUSTI Dr. Aleardo, Ist. di Chimica Generale, Università, Modena
GOLDONI Prof. Gino, Ist. di Matematica, Università, Modena
GOTTARDI Prof. Glauco, Ist. di Mineralogia, Università, Modena
GRANDI Sig. Carlo, via Vignatagliata 32, Ferrara

GRANDI Dr. Giulia, Ist. di Chimica Fisica, Università, Modena
GRAZI Sig.ra M. Clara, via Roma, Mirandola, Modena

ISTITUTO DI BOTANICA, Università, Modena
ISTITUTO DI CHIMICA FARMACEUTICA, Università, Modena
ISTITUTO DI CHIMICA FISICA, Università, Modena
ISTITUTO DI CHIMICA GENERALE, Università, Modena
ISTITUTO DI FISICA, Università, Modena
ISTITUTO DI GEOLOGIA, Università, Modena
ISTITUTO DI MATEMATICA, Università, Modena
ISTITUTO DI MINERALOGIA, Università, Modena
ISTITUTO DI PALEONTOLOGIA, Università, Modena
ISTITUTO DI ZOOLOGIA, Università, Modena

LENZI Prof. Mario, Ist. di Radiologia, Università, Modena
LEVI DONATI Dr. Gemma Rosa, Ist. di Mineralogia, Università, Modena
LICEO SCIENTIFICO « MORANDI », Finale Emilia, Modena
LOSACCO Prof. Ugo, Ist. di Geologia, Università, Modena
LOSCHI GHITTONI Dr. Anna, Ist. di Mineralogia, Università, Modena
LOVERA Prof. Giuseppe, Ist. di Fisica, Politecnico, Torino
LUPPI Sig.ra Maria Adele, via Giuditta Sidoli 9, Reggio Emilia

MAGAGNINI Dr. Giampaolo, Ist. di Zoologia, Università, Modena
MAGIERA Ing. Ubaldo, Via Giardini 378, Modena
MALAVASI Dr. Wanda, Ist. di Chimica Generale, Università, Modena
MANTOVANI UGUZZONI Dr. Maria Pia, Ist. di Geologia, Università, Modena
MARANI Sig.ra Deanna, Rubiera, Reggio Emilia
MARI Dr. Marisa, Ist. di Zoologia, Università, Modena
MARCHETTI BERTOLANI Prof. Daria, via del Caravaggio 42, Modena
MARCOTRIGIANO Dr. Giuseppe, Ist. di Chimica Generale, Università, Modena
MELEGARI Dr. Giovanni, via Palestro 2, Parma

- MELEGARI Dr. Michele, Ist. di Chimica Farmaceutica, Università, Modena
MESSERI Prof. Piero, via Bolognese 94, Firenze
MIRONE Prof. Paolo, Istituto di Chimica Fisica, Università, Modena
MOLINARI Dr. Gian Galeazzo, Massa Finalese, Modena
MOMICCHIOLI Prof. Fabio, Istituto di Chimica Fisica, Università, Modena
MONTANARO GALLITELLI Prof. Eugenia, Ist. di Paleontologia, Università, Modena
MONZANI Dr. Agar, Ist. di Chimica Farmaceutica, Università, Modena
MORINI Dr. Paola, Ist. di Chimica Generale, Università, Modena
MORSELLI Dr. Ivano, Ist. di Zoologia, Università, Modena
MOSCARDINI Sig. Carlo, Ist. di Zoologia, Università, Modena
MUSEO CIVICO LAZZARO SPALLANZANI, Reggio E.
NEGODI Prof. Giorgio Ist. di Botanica, Università, Modena
NEVIANI-GILIBERTI Dr. Elisa, Istituto di Chimica Generale, Università, Modena

OLIVIERI Dr. Renata Ist. di Paleontologia, Università, Modena
ORLANDO Dr. Enzo, Ist. di Zoologia, Università, Modena
OSSERVATORIO GEOFISICO Università, Piazza Roma 22, Modena.
OSSERVATORIO MALATTIE DELLE PIANTE, via Cavedoni 10, Modena

PAGLIAI BONVICINI Prof. Anna Maria, Ist. di Zoologia, Università, Modena
PALMONARI Dr. Carlo, Centro Ceramico, Facoltà d'Ingegneria, viale Risorgimento 2, Bologna
PANIZZA Dr. Mario, Ist. di Geologia, Università, Modena
PAREA Prof. Gianclemente, Ist. di Paleontologia Università Modena
PARENTI Prof. Umberto, Ist. di Zoologia, Università, Torino
PASQUINI Dr. Diego, Stazione Sperimentale Agraria, Modena
PECORARI Dr. Giorgio, Ist. di Chimica Farmaceutica, Università, Modena
PELLACANI Dr. Giancarlo, Ist. di Chimica Generale, Università, Modena
PELLEGRINI Dr. Maurizio, Ist. di Geologia, Università, Modena
PEYRONEL Prof. Giorgio, Ist. di Chimica Generale, Università, Modena

PIERI Dr. Marco, via Barbera 35, Firenze
PIERUCCI Prof. Mariano, Ist. di Fisica, Università, Modena
PIGNEDOLI Prof. Anna, Ist. di Chimica Generale, Università, Modena
PIGNEDOLI Prof. Antonio, via Montefiorino 4, Bologna
PINCELLI Dr. Ugo, Ist. di Chimica Fisica, Università, Modena
PISTOLESI Dr. Alberto, via Masaccio 208, Firenze
POLLACCI Dr. Giordano, Istituto di Chimica Generale, Università, Modena
PRANDINI Dr. Rosanna, Ist. di Chimica Generale, Università, Modena
PRETI Dr. Carlo, Ist. di Chimica Generale, Università, Modena
PROMETTI MUCCHI Dr. Anna Maria, via Briani 29, Modena

RAGNI Dr. Antonino, Ist. di Chimica Generale, Università, Modena
RANZOLI Prof. Fulvio, Ist. Zool. e Anat. Comp. Università Catania.
RASTELLI Dr. Augusto, Ist. di Chimica Fisica, Università, Modena
RINALDI Dr. Marcella, Ist. di Chimica Farmaceutica, Università, Modena
RINALDI Dr. Romano, via Saragozza 130, Modena
ROMPIANESI Sig. Pietro, Ist. di Paleontologia, Università, Modena
ROSATI Dr. Vanna, Ist. di Mineralogia, Università, Modena
ROSSI Dr. Antonio, Ist. di Mineralogia, Università, Modena
RUSSO Dr. Antonio, Ist. di Paleontologia, Università, Modena

SALTINI Dr. Gianfranco, Osservatorio Geofisico, Piazza Roma 22, Modena
SANDROLINI Ing. Franco, Istituto Chimico, Facoltà d'Ingegneria, viale Risorgimento 2, Bologna
SARTI Sig. Vittorio, Scabborgo Spina 16, Sarzana, La Spezia
SASSI Dr. Fulvio, Ist. di Zoologia, Università, Modena
SAVIO Dr. Luigi, via Venturi 15, Modena
SCAGLIONI Dr. Antonio, via Padova 51, Modena
SERPAGLI Prof. Enrico, Ist. di Geologia, Università, Modena
SIGHINOLFI Dr. Giampaolo, Ist. di Mineralogia, Università, Modena
SIROTTI Dr. Achille, Ist. di Paleontologia, Università, Modena

- SORAGNI Dr. Ercole, Istituto di Chimica Fisica, Università, Modena.
STRADI Dr. Geminiano, Castelnuovo Rangone, Modena
- TADDEI Prof. Ferdinando, Istituto di Chimica Organica, Università, Modena
TAMASSIA Dr. Francesco, viale Vittorio Veneto 59, Modena
TEDESCHI Dr. Maurizio, via Prestinari 8, Reggio Emilia
TOSI Dr. Giuseppe, via Peretti 21, Modena
TROGU Dr. E. Filiberto, Ist. di Chimica Generale, Università, Modena
- VACCARI Dr. Alberto, via Vivaldi 4, Reggio Emilia
VARRIALE COGNETTI Dr. Anna Maria, Ist. di Zoologia, Università, Modena
- VECCHI Dr. Tiziana, Via Emilia Est 18/1, Modena
VERANI Dr. Gaetano, Istituto di Chimica Generale, Università, Modena
VEZZOSI Dr. Ida, Ist. di Chimica Generale, Università, Modena
VIGLINO Prof. Paolo, Facoltà di Chimica Industriale dell'Università, Venezia
- ZANIOL Dr. Paolo, Ist. di Fisica, Università, Modena
ZAPPAROLI Dr. Vincenzo, Ist. di Geologia, Università, Modena
ZAVATTI Dr. Adriano, via Volta 26, Modena
ZERNERI Dr. Graziella, San Felice del Benaco, Brescia
ZOBBI Sig. Paolo, via Barchetta 333, Modena
ZUNARELLI VANDINI Dr. Renata, Ist. di Zoologia, Università, Modena

Riassunto delle osservazioni

ANNO 1969

Temperatura

La temperatura media annua fu di 13,3°C, inferiore al valore normale di 0,1°C.

Le temperature medie stagionali furono: 2,1°C, 13,5°C, 23,0°C, 14,8°C; di esse, furono inferiori alle rispettive normali quella invernale e quella estiva, superiori le altre.

La media mensile più elevata fu quella di luglio (24,6°C): la più bassa quella di dicembre (+ 1,7°C).

Il massimo assoluto annuo fu di 34,0°C (18 luglio), il minimo assoluto di — 7,5°C (9 dicembre).

Pressione atmosferica

La pressione atmosferica annua fu 756,0 mm, superiore di mm 0,3 al valore normale.

Furono superiori alla normale le pressioni medie mensili di aprile, maggio, luglio, agosto, settembre e ottobre, inferiori le altre.

Vento

Il vento più frequente fu quello di SW, il quale dominò anche nelle singole stagioni.

La velocità media annua del vento fu di 4,8 Km/h.

Umidità relativa e tensione di vapore

L'umidità relativa media annua fu del 69,9%, superiore del 3,9% al valore normale.

La massima umidità relativa media mensile si ebbe in gennaio e dicembre (80%), la minima in luglio (57%).

La tensione di vapore media annua fu di 9,0 mm, con massimo valore medio mensile in settembre (14,0 mm), e minimo in gennaio e dicembre (4,3 mm).

Precipitazioni

L'acqua proveniente dalle varie precipitazioni raccolte nel pluviometro dell'Osservatorio fu di mm 704,3; nella stazione termopluviometrica di Modena-Giardino furono raccolte invece mm 870,3.

La massima precipitazione mensile si ebbe in marzo (mm 90,80), la minima in ottobre (mm 0,80). Vi furono complessivamente 89 giorni con precipitazioni in quantità misurabile.

Si ebbero complessivamente 22 giorni con precipitazione solida (neve, nevischio, grandine); l'altezza totale della neve fu di cm 69,5.

Temporalì e manifestazioni elettriche

Durante il 1969 si ebbero 20 temporalì con lampi e tuoni (1 in aprile, 1 in maggio, 4 in giugno, 4 in luglio, 4 in agosto, 5 in settembre, 1 in novembre).

Solo i tuoni furono uditi 2 volte.

Eliofania, nebulosità e radiazione globale

La radiazione globale annua è stata di 104292 lyman.

In tutto l'anno si ebbero 2030,8 ore di sole, con una eliofania relativa media del 44%, inferiore alla normale (54,6%).

La eliofania relativa massima si ebbe nel mese di luglio (59%), la minima in febbraio (23%).

Nell'annata vi furono 75 giornate senza sole (14 in gennaio, 15 in febbraio, 10 in marzo, 7 in aprile, 1 in maggio, 1 in luglio, 1 in agosto, 2 in settembre, 1 ottobre, 7 in novembre, 16 in dicembre) complessivamente si sono avuti 106 giorni coperti, 73 sereni e gli altri misti.

La nebulosità media dell'anno fu di 5,51 decimi di cielo coperto.

Riassunto delle osservazioni

A N N O 1970

Temperatura

La temperatura media annua fu di 13,6°C, superiore al valore normale di 0,3°C.

Le temperature medie stagionali furono: 3,3°C, 12,2°C, 23,9°C, 14,8°C; di esse fu inferiore al rispettivo valore normale quella di primavera, superiori le altre.

Tra le medie mensili, furono inferiori alle rispettive normali quelle di marzo, maggio, dicembre, superiori le altre.

La media mensile più elevata fu quella di luglio (24,6°C): la più bassa quella di dicembre (2,1°C).

Il massimo assoluto annuo fu di 32,9°C (28 giugno), il minimo assoluto di — 5,1°C (21 e 24 dicembre).

Pressione atmosferica

La pressione atmosferica media annua fu 757,0, superiore di mm 1,3 al valore normale.

Furono superiori alla normale le pressioni medie mensili di aprile, maggio, giugno, luglio, agosto, settembre, ottobre, novembre, dicembre, inferiori le altre.

Vento

Il vento più frequente fu quello di S, il quale dominò anche nelle singole stagioni.

La velocità media annua del vento fu di 3,7 Km/h.

La velocità massima delle raffiche fu di 86 Km/h, registrate il 9 aprile con vento da S-SE.

Umidità relativa e tensione di vapore

L'umidità relativa media annua fu del 67%, superiore del 1,0% al valore normale.

La massima umidità relativa media mensile si ebbe in dicembre (87%), la minima in aprile (53%).

La tensione di vapore media annua fu di 8,9 mm, con massimo valore medio mensile in agosto (15,4 mm) e minimo in febbraio (4,7 mm).

Precipitazioni

L'acqua proveniente dalle varie precipitazioni raccolte nel pluviometro dell'Osservatorio fu di mm 539,9; nella stazione termopluviometrica di Modena-Giardino furono raccolti invece mm 620,5.

La massima precipitazione mensile si ebbe in dicembre (mm 99,7), la minima in settembre (mm 1,4).

Si ebbero complessivamente 15 giorni con precipitazione solida (neve, nevischio, grandine); l'altezza totale della neve fu di cm 36,9.

Temporalì e manifestazioni elettriche

Durante il 1970 si ebbero 16 temporalì con lampi e tuoni (1 in aprile, 5 in maggio, 3 in giugno, 1 in luglio, 3 in agosto, 1 in settembre, 2 in ottobre).

Solo tuoni furono uditi 5 volte.

Eliofania, nebulosità e radiazione globale

La radiazione globale annua è stata di 106496 lyman.

In tutto l'anno si ebbero 2229,2 ore di sole, con una eliofania relativa media del 50,1%, inferiore al normale (54,6%).

La eliofania relativa massima si ebbe nel mese di luglio (67%), la minima in gennaio (15%).

Nell'annata ci furono 68 giornate senza sole (23 in gennaio, 7 in febbraio, 8 in marzo, 2 in maggio, 1 in agosto, 2 in ottobre, 9 in novembre, 16 in dicembre).

Complessivamente si sono avuti 98 giorni coperti, 65 sereni e gli altri misti.

La nebulosità media dell'anno è stata di 5,6 decimi di cielo coperto.

Processi verbali delle adunanze

ANNO 1970

Adunanza del 4 marzo 1970, ore 17,30 (Aula dell'Istituto di Zoologia g.c.).

Presiede il Prof. Giuseppe Cognetti.

Alla presenza di numerosi soci la seduta si apre con la presentazione del vol. XCIX a cui segue una breve relazione del Presidente sullo stato finanziario della Società. Il Presidente propone l'aumento della quota sociale per gli Istituti a L. 10.000; l'archivista della Società accenna alla necessità di sistemare la biblioteca in una sede adatta. Il Dott. Cadioli chiede che sotto gli auspici della Società venga stampato un volume straordinario degli Atti sul Convegno Internazionale dei Chimici Biologi tenutosi a Modena il 9-12 settembre 1969.

Sono ammessi i seguenti nuovi soci: Museo Lazzaro Spallanzani, Fulvio Baraldi, Pierluigi Fantoni, Roberto Crema, Ivano Morselli, Flavio Sassi, Marisa Mari, Gemma Rosa Levi Donato.

Il Presidente illustra varie iniziative prese in favore della difesa della natura, soffermandosi sul problema dell'inquinamento dell'atmosfera e dell'acqua. La seduta è tolta alle ore 19.

Adunanza del 29 aprile 1970, ore 17,30 (Aula dell'Istituto di Zoologia g.c.).

Presiede il Prof. Giuseppe Cognetti.

Il Presidente presenta ai numerosi soci convenuti il Prof. Roberto Marchetti dell'Università di Milano che tiene una conferenza sul tema: « L'acqua l'uomo e la natura ».

La seduta è tolta alle ore 19,30.

Adunanza dei Soci per l'anno 1970 tenuta il 29 aprile 1971 alle ore 17,30 (Aula di Zoologia g.c.).

Presiede il Prof. Giuseppe Cognetti.

Il Presidente svolge la relazione sull'attività della Società auspicando l'organizzazione, per la zona di Modena, di un Comitato permanente di esperti per la difesa della natura, propone di chiedere all'Università locali per la biblioteca e sala di riunioni negli edifici dei nuovi Istituti. Il Tesoriere Prof. Orlando illustra brevemente la situazione finanziaria riferendo tra l'altro che le entrate della Società sono insufficienti a coprire le aumentate spese di stampa. Su questo argomento vengono presentate e discusse dai convenuti diverse soluzioni.

Viene quindi iniziata la votazione, a scheda segreta, per la elezione del nuovo Consiglio Direttivo per il triennio 1971-73.

Votanti n. 20: schede valide n. 20.

Risultano eletti:

Presidente: Prof. Paolo Fazzini (voti n. 19)

Vice Presidenti: Prof. A. Cattaneo (voti n. 20)
Prof. R. Gelmini (voti n. 18)

Consiglieri: Prof. G. Cognetti (voti n. 16)
Prof. D. Coppini (voti n. 14)
Prof. G.C. Parea (voti n. 16)
Prof. A. Ragni (voti n. 14)

Tesoriere: Dott. R. Crema (voti n. 18)

Archivista: Sig. C. Moscardini (voti n. 17).

Data notizia delle votazioni la seduta è tolta alle ore 19,30.

COMUNICAZIONI

Le aminopeptidasi nelle uova ed embrioni di *Physa acuta*

RIASSUNTO

Dal confronto degli incrementi percentuali di due enzimi idrolitici (DL-alanil-2-naftilamidasi, L-leucil-2-naftilamidasi) nello sviluppo embrionale di *Physa acuta*, si conferma l'ipotesi di una duplicità dei due enzimi.

Aminopeptidasi capaci di idrolizzare la L-leucil-2-naftilamide sono state messe in evidenza in *Physa acuta*, Gasteropodo polmonato, nei diversi stadi embrionali, da uovo indiviso fino alla schiusa (1). Altri dati, istochimici ed elettroforetici, hanno suggerito inoltre l'ipotesi della presenza di un'altra aminopeptidasi, distinta dalla prima, capace di idrolizzare la DL-alanil-2-naftilamide (2).

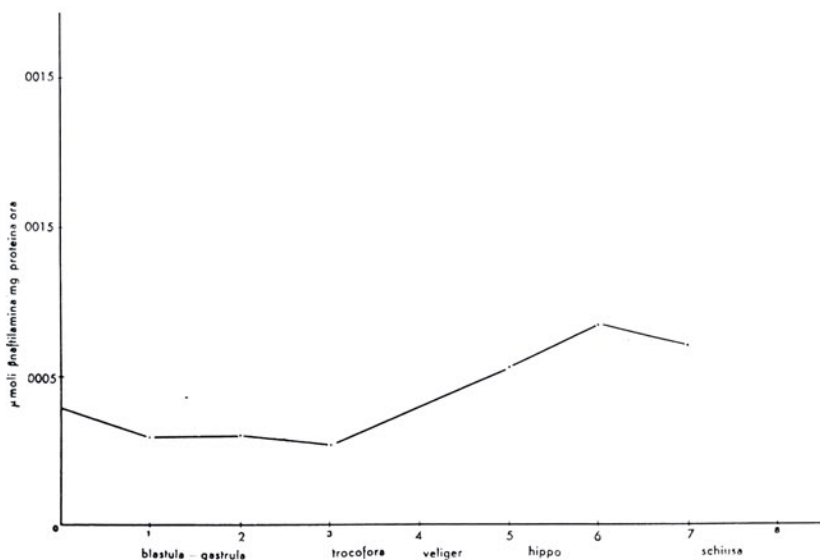
I dati istochimici mostrano infatti una diversa distribuzione di attività enzimatica in relazione al tipo di substrato, cioè l'enzima idrolizzante la DL-leucil-2-naftilamide sarebbe localizzato solo nei blastomeri del quadrante D, mentre quello idrolizzante la DL-alanil-2-naftilamide sarebbe diffuso in tutti i blastomeri. I risultati elettroforetici convalidano questa interpretazione (2).

Oltre alle suddette differenze, cioè diversa localizzazione nei blastomeri e pattern elettroforetico, altre potrebbero essere messe in evidenza con uno studio comparativo delle attività specifiche, rispetto alle proteine totali, dei due enzimi nel corso dello sviluppo embrionale di *Physa acuta*.

L'attività della aminopeptidasi da noi studiata (DL-alanil-2-naftilamidasi) è stata determinata nei vari campioni dopo omogenizzazione in tris-HCl 0,05 M pH 8,2. Il micrometodo utilizzato è una modifica del metodo di Glenner (3) e Wolff (4).

L'attività enzimatica è stata espressa in moli di 2-naftilamina/mg. proteina/ora. Le proteine sono state determinate secondo il metodo di Lowry (5).

Dal confronto dei risultati ottenuti nello stesso materiale e negli stessi stadi embrionali, con la L-leucil-2-naftilamide (1) e da noi con la DL-alanil-2-naftilamide, viene confermata la presenza di due enzimi. Infatti la DL-alanil-2-naftilamide pur essendo attiva in tutti gli stadi a partire da uovo indiviso ha una attività specifica, rispetto alle proteine totali, praticamente costante fino allo stadio di trocofora (fig. 1). L'attività della L-leucil-2-naftilamide è invece pratica-



mente nulla allo stadio di uovo indiviso, ma presenta un incremento costante fino allo stadio di trocofora dove si manifesta un ulteriore e rapido incremento (1). Un incremento si ha pure a questo stadio nel caso della DL-alanil-2-naftilamidasi che però appare ridotto rispetto a quello della L-leucil-2-naftilamidasi. Gli incrementi della DL-alanil-2-naftilamidasi nei vari stadi embrionali sono riportati nella tabella I.

Mentre i dati riportati dagli altri autori (1) indicano che per la L-leucil-2-naftilamidasi allo stadio di trocofora si ha un incremento del 185%, per l'enzima da noi studiato non si nota a questo stadio, un incremento particolarmente rilevante.

Dai dati qui riportati ci pare pertanto di potere concludere che in *Physa acuta* i due enzimi considerati, oltre ad avere una localiz-

zazione specifica nei blastomeri (2) mostrano pure un diverso comportamento della attività specifica in relazione ai diversi stadi dello sviluppo embrionale.

TABELLA 1

STADI	MEDIA $\pm$ ERRORE	INCREMENTI% *
INDIVISE	0,0038 $\pm$ 0,0003	/
BLASTULA	0,0029 $\pm$ 0,0002	— 25
GASTRULA	0,0030 $\pm$ 0,00024	+ 1,86
TROCOF.	0,0027 $\pm$ 0,00047	— 9,9
VELIGER	0,0053 $\pm$ 0,0002	+ 93,4
HIPPO	0,0067 $\pm$ 0,0007	+ 26,6
EMBRIONI DOPO LA SCHIUSA	0,0060 $\pm$ 0,004	— 8,9

* Questi dati rappresentano valori medi raccolti da cinque diversi esperimenti.

BIBLIOGRAFIA

- (1) MINGANTI e coll. — Acta Embryol. et Morphol. exper. 10 (1967), 200.
- (2) MINGANTI ed allievi in pubbl.
- (3) a) FELGENHAUER and GLENNER — J. Hist. Cytochem. 14 (1966), 53.
b) VANHA, PERTULLA, HOPSU and GLENNER — J. Cytochem. Hist. 14 (1966), 314.
c) FELGENHAUER and GLENNER — J. Hist. Cytochem. 14 (1966), 401.
- (4) J.B. WOLFF and R.A. RESNIK — Biochem. et Biophys. acta 73 (1963), 588.
- (5) LOWRY, ROSEBROUGH, FARR, RANDALL — J. Biol. Chem. 193 (1951), 265.

D. COPPINI - A. ALBASINI

Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica della Università di Modena

Determinazione di mentolo, mentone e acetato di mentile mediante spettrofotometria infrarossa

RIASSUNTO

Viene descritto un metodo spettrofotometrico IR per la determinazione di piccole quantità di mentolo, mentone ed acetato di mentile.

Il metodo si basa sulla esterificazione del mentolo con acido nitroso e successiva valutazione attraverso l'intensità della banda di assorbimento a 1652 cm^{-1} , dovuta alla vibrazione di valenza del legame $\text{N}=\text{O}$. Mentone ed acetato di mentile vengono invece determinati come tali rispettivamente a 1720 e 1745 cm^{-1} , frequenze corrispondenti alle vibrazioni di valenza dei rispettivi legami $\text{C}=\text{O}$.

La tecnica da noi messa a punto si è dimostrata semplice e sensibile e permette di dosare quantità dell'ordine di pochi mg delle sostanze considerate, sia prese singolarmente che nelle loro miscele.

Il metodo è stato applicato anche alla determinazione contemporanea del mentolo e del mentone nell'olio essenziale di menta.

In una precedente ricerca abbiamo messo a punto un metodo di determinazione spettrofotometrica IR di alcoli monovalenti inferiori, previa trasformazione in esteri nitrosi attraverso la reazione con acido nitroso (1). Risultava pertanto interessante studiare la possibilità di utilizzare tale metodo per il dosaggio di altre sostanze a funzione alcolica di impiego alimentare o farmaceutico. A tale scopo abbiamo rivolto la nostra attenzione al mentolo che, come è noto, è il principale componente dell'olio essenziale di menta.

Per la determinazione del mentolo esistono diversi metodi, tra i quali il più comunemente usato è quello basato sulla acetilazione del gruppo alcolico, saponificazione alcalina dell'estere e titolazione

dell'eccesso di alcali. Per lo stesso scopo sono stati messi a punto anche metodi colorimetrici, che sfruttano la reazione tra mentolo e p-dimetilaminobenzaldeide o l'ossidazione del mentolo a mentone con successiva trasformazione di quest'ultimo in idrazone colorato. Più di recente diversi A.A. hanno elaborato metodi di riconoscimento e dosaggio basati sulla cromatografia su strato sottile, su carta, gas-liquido e sull'elettroforesi. La spettroscopia IR è stata utilizzata solo da Carol (2) che identifica e determina il mentolo in CS_2 e da Rudol'fi e coll. (3) che dosano il mentolo in miscela con isomentolo e neoisomentolo in soluzione di CS_2 .

Nonostante la notevole varietà di metodi esistenti in letteratura, siamo stati indotti ad elaborarne un altro, le cui caratteristiche principali fossero la rapidità e la semplicità, oltre naturalmente ad una buona esattezza e riproducibilità, sulla scorta di quanto avevamo potuto ottenere nella determinazione degli alcoli monovalenti inferiori.

Effettivamente il mentolo reagisce con l'acido nitroso dando il corrispondente nitrosoestere, che in soluzione di etere di petrolio presenta una banda di assorbimento intensa a 1652 cm^{-1} , dovuta alla vibrazione di valenza del gruppo -N=O , adatta alla sua determinazione quantitativa. E' stato quindi possibile tracciare la curva di taratura tra 1 e 5 mg, utilizzabile per valutare il grado di purezza del mentolo (assorbimento per $\text{mg}=0,166$; errore inferiore a $\pm 2\%$) (vedi figura e tabella 1).

Abbiamo quindi cercato di applicare tale metodo alla determinazione del mentolo nelle essenze di menta commerciale. Come è noto, i componenti principali delle essenze di menta sono, oltre il mentolo, il mentone e l'acetato di mentile (in media una essenza di menta piperita contiene il 45% di mentolo, il 20% di mentone e il 5% di esteri del mentolo).

Anche per questi due composti sono stati messi a punto numerosi metodi di determinazione, basati: per il mentone sulla reazione con reattivi del carbonile quali la 2,4-dinitrofenilidrazina e successiva determinazione colorimetrica, oppure su tecniche cromatografiche; per l'acetato di mentile sull'idrolisi alcalina e successiva determinazione dell'eccesso di alcali, oppure su tecniche cromatografiche.

Tutti i metodi citati sono utilizzati anche per il dosaggio di tali sostanze nelle miscele e negli olii essenziali di menta. Per

quanto riguarda l'impiego della spettrofotometria IR essa è stata scarsamente utilizzata: in letteratura infatti sono riportati i lavori di Oba e Kawai (4) e Vlahov e Ognyanov (5), limitati al riconoscimento dei vari componenti l'essenza dopo una preliminare separazione cromatografica.

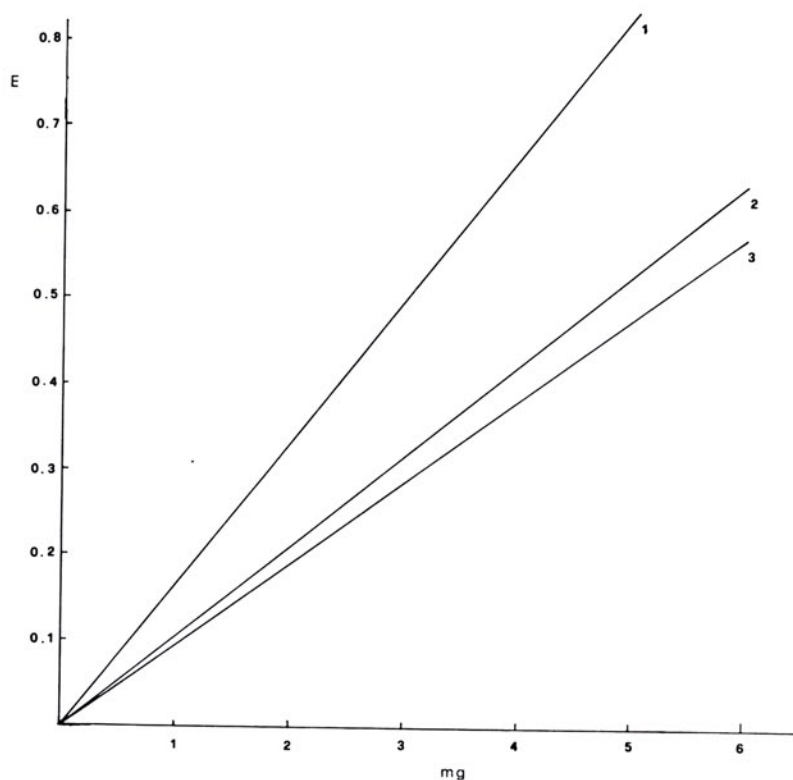


Fig. 1

1 - Mentolo; 2 - Acetato di mentile; 3 - Mentone

L'applicazione alla determinazione del mentolo nell'essenze di menta del metodo da noi messo a punto avrebbe potuto essere ostacolata dalla presenza del mentone e degli esteri del mentolo, le cui bande di assorbimento dovute alla vibrazione di valenza del gruppo $C=O$ cadono rispettivamente a 1720 e 1745 cm^{-1} .

Dopo esserci assicurati che l'intensità delle bande di assorbimento dell'acetato di mentile e del mentone non vengono alterate dall'aggiunta di acido nitroso, abbiamo tracciato le rispettive curve di taratura nelle stesse condizioni in cui abbiamo ottenuto quella del mentolo (acetato di mentile mg 1-6, assorbimento per mg=0,105, errore $\pm 2,5\%$; mentone mg 1-6, assorbimento per mg=0,096, errore $\pm 2,5\%$) (vedi figura e tabella 1).

Dall'osservazione degli spettri di assorbimento del mentolo, acetato di mentile e mentone, presi singolarmente, nella zona tra 1800 e 1500 cm^{-1} , si è potuto rilevare che non esiste interferenza fra mentolo e acetato di mentile o mentone, mentre tra i due ultimi esiste una leggera interferenza poichè l'acetato di mentile a 1720 cm^{-1} (max del mentone) ha, nelle nostre condizioni sperimentali, un assorbimento per mg=0,0037 e il mentone a 1745 cm^{-1} (max dell'acetato di mentile) un assorbimento per mg=0,0022. Di conseguenza nell'analisi di miscele dei tre componenti è opportuno ricavare le quantità di mentone e di acetato di mentile attraverso un metodo matematico di due equazioni lineari a due incognite (metodo di Vierrordt) (6).

Prove effettuate su miscele contenenti le tre sostanze in proporzioni comprese fra quelle usate per tracciare le curve di taratura, hanno dimostrato che il metodo messo a punto permette di determinare contemporaneamente e quantitativamente le suddette sostanze, purchè presenti in percentuali sufficientemente elevate (tabella 2). Buoni risultati sono stati pure ottenuti per il dosaggio di mentolo e mentone nelle essenze di menta piperita (tabella 3), mentre per gli esteri del mentolo ci si è dovuti limitare al solo riconoscimento qualitativo, data la loro bassa percentuale nelle essenze analizzate.

PARTE SPERIMENTALE

1 - *Reattivi*

- Acido cloridrico al 37%
- Soluzione di sodio nitrito 0,5 M
- Soluzioni madre in etere di petrolio (p.e. 40°-70° C) di acetato di mentile, mentone e mentolo.
- Soluzioni in etere di petrolio (p.e. 40°-70° C) di acetato di mentile e mentone (1-6 mg/ml) e di mentolo (1-5 mg/ml) preparate diluendo opportunamente le soluzioni madre.

- Miscele di acetato di mentile, mentone e mentolo in etere di petrolio (p.c. 40°-70° C) a concentrazioni variabili e comprese tra quelle sopra dette.
- Soluzioni di essenze di menta piperita in etere di petrolio (p.c. 40°-70° C) a concentrazioni comprese tra 6 e 12 mg/ml.

2 - Apparecchiature

- Spettrofotometrico Perkin Elmer mod. 257.
- Celle per liquidi con finestre in CaF_2 , spessore 0,25 mm.
- Matraci da ml 25.
- Microburette da ml 10.

TABELLA 1

MENTOLO			MENTONE			ACETATO DI MENTILE		
Dato mg	Trov. mg	Errore %	Dato mg	Trov. mg	Errore %	Dato mg	Trov. mg	Errore %
0,60	0,61	+1,66	1,73	1,72	—0,57	1,59	1,63	+2,50
0,60	0,60	0,00	1,73	1,72	—0,57	1,59	1,63	+2,50
0,60	0,61	+1,66	1,73	1,69	—2,32	1,59	1,59	0,00
1,70	1,68	—1,17	1,99	2,02	+2,02	2,19	2,24	+2,28
1,70	1,68	—1,17	1,99	1,97	—1,00	2,19	2,22	+1,37
1,70	1,68	—1,17	1,99	1,97	—1,00	2,19	2,16	—1,37
2,52	2,55	+1,19	2,38	2,40	+0,84	2,80	2,84	+1,42
2,52	2,54	+0,79	2,38	2,32	—2,52	2,80	2,78	—0,71
2,52	2,52	0,00	2,38	2,34	—1,84	2,80	2,76	—1,42
2,62	2,65	+1,14	3,17	3,17	0,00	3,19	3,22	+0,94
2,62	2,62	0,00	3,17	3,12	—1,57	3,19	3,19	0,00
2,62	2,65	+1,14	3,17	3,12	—1,57	3,19	3,15	—1,25
3,56	3,55	—0,28	4,12	4,20	+1,94	4,38	4,50	+2,70
3,56	3,52	—1,12	4,12	4,12	0,00	4,38	4,38	0,00
3,56	3,52	—1,12	4,12	4,17	+1,21	4,38	4,36	—0,45
4,25	4,27	+0,47	4,82	4,90	+1,65	5,60	5,72	+2,14
4,25	4,20	—1,17	4,82	4,80	—0,41	5,60	5,60	0,00
4,25	4,22	—0,71	4,82	4,80	—0,41	5,60	5,70	+1,78

TABELLA 2

Mentolo + Mentone + mg	Mentolo Dato mg	Mentolo Trov. mg	Mentolo % nella Miscela Dato	Mentolo % nella Miscela Trov.	Mentone Dato mg	Mentone Trov. mg	Mentone % nella Miscela Dato	Mentone % nella Miscela Trov.	Ac. Mentile Dato mg	Ac. Mentile Trov. mg	Ac. Mentile % nella Miscela Dato	Ac. Mentile % nella Miscela Trov.
5,49	1,53	1,54	27,86	28,05	1,98	1,95	36,06	35,51	1,98	2,03	36,06	36,90
5,49	1,53	1,52	27,86	27,68	1,98	1,93	36,06	35,15	1,98	1,95	36,06	35,51
5,49	1,53	1,55	27,86	28,23	1,98	1,95	36,06	35,51	1,98	1,95	36,06	35,51
7,04	2,91	2,96	41,33	42,04	1,98	2,01	28,12	28,55	2,15	2,18	30,53	30,96
7,04	2,91	2,92	41,33	41,47	1,98	1,95	28,12	27,69	2,15	2,20	30,53	31,25
7,04	2,91	2,92	41,33	41,47	1,98	1,93	28,12	27,41	2,15	2,20	30,53	31,25
11,05	3,22	3,28	29,14	29,68	3,39	3,37	30,67	30,49	4,44	4,46	40,18	40,36
11,05	3,22	3,18	29,14	28,77	3,39	3,41	30,67	30,85	4,44	4,40	40,18	39,81
11,05	3,22	3,18	29,14	28,77	3,39	3,46	30,67	31,31	4,44	4,38	40,18	39,63
11,86	5,94	5,90	50,08	49,74	3,94	3,92	33,22	33,05	1,98	2,02	16,69	17,03
11,86	5,94	5,85	50,08	49,32	3,94	3,92	33,22	33,05	1,98	1,95	16,69	16,44
11,86	5,94	6,02	50,08	50,75	3,94	3,90	33,22	32,88	1,98	1,94	16,69	16,35
11,97	5,11	5,04	42,69	42,10	2,80	2,86	23,39	23,89	4,06	4,13	33,91	34,50
11,97	5,11	5,00	42,69	41,77	2,80	2,86	23,39	23,89	4,06	4,06	33,91	33,91
11,97	5,11	4,99	42,69	41,68	2,80	2,78	23,39	23,22	4,06	4,02	33,91	33,58

3 - Curve di taratura di acetato di mentile, mentone e mentolo

Per tracciare le curve di taratura, si introducono nei matracci da 25 ml, 10 ml di acqua distillata, 2 ml di acido cloridrico e 1 ml, esattamente misurato mediante microburetta, delle soluzioni petrol-eterree diluite dei singoli composti di cui al n. 1, quindi 1 ml della soluzione di sodio nitrito. Si chiude il matraccio con tappo, si agita per 3 minuti e si porta a volume con acqua distillata.

Mediante siringa si preleva una porzione della soluzione petrol-eterrea, che si introduce nella cella di misura e si traccia lo spettro di assorbimento tra 1800 e 1500 cm^{-1} , usando come riferimento una identica cella contenente etere di petrolio (velocità slow, fenditura N). Si misura l'assorbimento delle curve rispettivamente a 1745 cm^{-1} per l'acetato di metile, a 1720 cm^{-1} per il mentone e a 1652 cm^{-1} per il mentolo. Le curve di taratura sono riportate nella figura.

TABELLA 3

N. Campione	Essenza mg	Mentone * mg	Mentone %	Mentolo * mg	Mentolo %
1	9,46	2,26	23,89	3,51	37,14
1	9,22	2,21	23,96	3,43	37,20
1	6,92	1,65	23,91	2,58	37,28
2	12,03	2,55	21,19	4,61	38,32
2	10,44	2,18	20,88	4,05	38,79
2	7,35	1,64	22,31	3,02	41,08
3	11,02	2,79	25,31	4,42	40,10
3	10,44	2,63	25,19	4,28	40,96
3	9,06	2,34	25,82	3,72	41,05
4	9,04	1,92	21,33	3,99	44,13
4	8,94	1,81	20,24	3,99	44,63
4	6,90	1,42	20,68	3,09	44,80
5	11,57	2,99	25,84	4,83	41,10
5	9,05	2,34	25,85	3,79	41,87
5	6,66	1,75	26,27	2,80	42,04

* Ciascun dato rappresenta la media di cinque determinazioni.

4 - *Determinazione di acetato di mentile, mentone e mentolo singolarmente e in miscela*

Una serie di determinazioni eseguite su soluzioni petroleteree dei singoli composti, in quantità comprese fra quelle impiegate per tracciare le curve di taratura, ha permesso di stabilire la accuratezza e riproducibilità del metodo. L'errore massimo riscontrato è del $\pm 2,5\%$. (Tab. 1).

Impiegando la stessa tecnica è stata controllata la validità del metodo anche per i tre composti miscelati in vari rapporti compresi tra i minimi e i massimi sopra indicati.

Le quantità di mentolo si ricavano dal valore dell'assorbimento a 1652 cm^{-1} .

La quantità di acetato di mentile e mentone si ricavano mediante il seguente sistema di due equazioni:

$$E_{1745\text{ cm}^{-1}} = X \cdot 0,105 + Y \cdot 0,0022$$

$$E_{1720\text{ cm}^{-1}} = X \cdot 0,0037 + Y \cdot 0,096$$

in cui $E_{1745\text{ cm}^{-1}}$ e $E_{1720\text{ cm}^{-1}}$ sono i valori letti allo spettrofotometro e le due incognite X e Y corrispondono rispettivamente ai mg di acetato di mentile e mentone. (Tab. 2).

5 - *Determinazioni eseguite su olii essenziali di menta piperita.*

Per la determinazione del mentone e del mentolo nelle essenze di menta piperita abbiamo seguito il procedimento sopra riportato eseguendo la reazione su 1 ml, esattamente misurato mediante microburetta, delle soluzioni petroleteree di olio essenziale indicate al n. 1.

I valori riportati in tabella 3, corrispondenti a determinazioni eseguite su cinque campioni di essenza di menta piperita di diversa provenienza (*), hanno dimostrato la validità del metodo da noi elaborato.

(*) Ringraziamo le Ditte: Carlo Erba, Maraschi, SILEA, Subinaghi e Ulrich che ci hanno gentilmente fornito i campioni di olio essenziale.

BIBLIOGRAFIA

- (1) COPPINI D. e ALBASINI A., Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg., 60, 1969.
- (2) CAROL J., J. Ass. Off. Agr. Chemists, 38, 638; 1955.
- (3) RUDOL'FI T.A., SHCHEDRINA M.M. e KOKHMANSKII A.V., Tr. Vses. Nauchn-Issled. Inst. Sintetich. i Natural'n. Dushistykh Veshchestv, 6, 104; 1963 (da C.A. 61, 12639h; 1964).
- (4) OBA T. e KAWAI S., Koryo, 68, 27; 1962 (da C.A., 60, 1536e; 1964).
- (5) VLAKHOV R. e OGNYANOV I., Compt. Rend. Acad. Bulgare Sc., 17(2), 145; 1964 da C.A. 61, 10532a; 1964).
- (6) GILMAN A.E. e STERN E.S., Electronic Absorption Spectroscopy, Edward Arnold LTD, London, 1960, pag. 214.

F. BARALDI

Proposta di un nuovo tipo di rilevamento geologico applicativo in zone di pianura: un esempio nella pianura modenese - mantovana (*)

A B S T R A C T

This paper reports the results of a study about geotechnical properties of soils near Secchia river (Padan plaine).

The lithological map, constructed by the data of field surveys and laboratory tests, shows the geotechnical properties of soils relating roads stability.

By comparing the granulometric analyses, depositional environments are determined, and ancient drainages recognized.

P R E M E S S A

Nel quadro delle ricerche morfologiche e per la protezione del suolo, promosse dall'Istituto di Geologia di Modena diretto dal Prof. Uco LOSACCO, e svolte col contributo finanziario del C.N.R., una indagine è stata diretta all'accertamento di alcune caratteristiche geotecniche e sedimentologiche delle *terre* formanti il tratto di pianura circostante al Secchia e compreso nelle tavolette 74 I NE « Moglia » e 74 I SE « Novi di Modena » dell'I.G.M.

Scopo di questa nota è di presentare un metodo di indagine, applicabile in una zona di pianura alluvionale, e basato anche sulle caratteristiche geotecniche dei terreni, utilizzabile per la costruzione di carte, a grande scala, della litologia di superficie (necessità quest'ultima ormai sentita da più parti, cfr. DESIO, 1968).

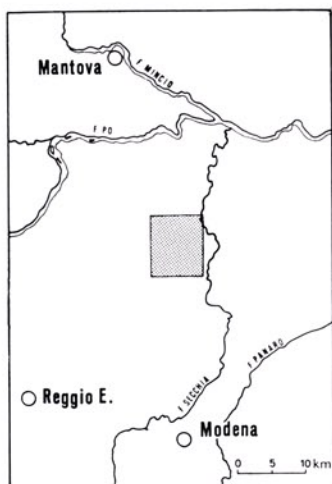
(*) Questa pubblicazione fa parte delle ricerche per la conservazione del suolo, condotte sotto gli auspici e col contributo finanziario del CNR, svolte nell'Istituto di Geologia dell'Università di Modena (Direttore Prof. Ugo Losacco). Contratto CNR n° 86/69 01920-17.11.3-115.678.

Carte del genere potrebbero costituire un primo contributo di ordine generale a più specifici problemi geologico-applicativi e fornire altresì indicazioni di base per una corretta utilizzazione delle *terre* a scopi applicativi.

Nella presente ricerca vengono prese in esame, a titolo di esempio, le caratteristiche geotecniche relative all'impiego delle suddette *terre* come sottofondi stradali. È nota, infatti, l'importanza che rivestono le caratteristiche del « piano di posa della sovrastruttura » ai fini dell'integrità e funzionalità della pavimentazione stradale, che deve resistere all'azione dei carichi trasmessi dai veicoli.

Vengono inoltre presentate alcune considerazioni di carattere sedimentologico ricavabili dall'analisi delle caratteristiche granulometriche della litologia di superficie, che permettono di definire l'ambiente di deposizione dei terreni e di individuare le possibili antiche vie di drenaggio.

Il lavoro è stato compiuto principalmente in due fasi: una di campagna, con prelievo di campioni indisturbati alle pro-



Carta indice

fondità di metri 1,00 e 1,50; una seconda, di laboratorio, per la determinazione della composizione granulometrica e, limitatamente ai materiali *coesivi* (1) (argille e limi) dei *limiti* di ATTERBERG (*limite liquido*, WL, e *limite plastico*, WP).

L'elaborazione dei dati granulometrici ha permesso di distinguere i terreni in esame in base alla classificazione delle *terre* proposta dall'UNITED STATES BUREAU OF SOILS (U.S.B.S.), universalmente adottata nelle opere stradali, e basata, come è noto, esclusivamente sulla composizione granulometrica. In essa viene introdotto un nuovo termine, il *loam*, cioè una *terra* mista formata da percentuali pressapoco uguali di sabbia, limo e argilla.

(1) - Questo termine, di comune uso in geotecnica, (cfr. TOURING CLUB ITALIANO, 1966, pag., 48) e corrispondente all'inglese *cohesion* (cfr. TERZAGHI 1961, pag. 16) deve ritenersi in parte corrispondente al termine « pseudo-coerente » della usuale terminologia geologica (cfr. ad es. DESIO, 1959, pag. 424).

È stata presa in considerazione anche la classificazione del C.N.R. - U.N.I. 10006 (2): per questa, che dà indicazioni sulle caratteristiche geotecniche delle terre in rapporto alla loro utilizzazione in opere stradali, sono stati utilizzati i dati ottenuti dai campioni prelevati a metri 1,50 sotto il piano di campagna.

LITOLOGIA

I terreni affioranti nell'area esaminata sono di origine esclusivamente continentale e attribuiti all'Olocene (*Alluvium AA.*) e appartenenti al ciclo continentale quaternario, nel corso del quale si verificò l'alluvionamento della pianura da parte dei corsi d'acqua appenninici e del Po, ancora in atto.

In questo tratto di pianura, « in superficie la litologia è quasi costantemente rappresentata da materiali molto fini, tra cui predominano le argille, interrotte qua e là da lenti argilloso-limose e da limi. Questo fatto è connesso con il potere di trasporto dei corsi d'acqua e con la costituzione litologica dell'*hinterland* appenninico » (PAPANI, PETRUCCI & VENZO, 1967).

In corrispondenza delle aree palustri di recente bonifica, compaiono depositi di argille scure, torbose, testimonianti una deposizione in ambiente topograficamente più basso.

Tutta l'area del foglio 74 « Reggio nell'Emilia », daltronde, può essere considerata come un'estesa depressione colmata, dopo l'ultima fase glaciale wurmiana, dalle alluvioni dei corsi d'acqua appenninici e del Po. « Tuttavia, a profondità spesso modeste, la litologia di superficie passa a depositi più grossolani, dovuti a una fase più giovanile dei fiumi padani in questa zona » (PAPANI, PETRUCCI & VENZO, 1967).

Come appare nel foglio 74 « Reggio nell'Emilia » della Carta Geologica d'Italia dovuto, insieme alle relative note illustrative, a PAPANI, PETRUCCI & VENZO (1967), i termini affioranti nell'area esaminata appartengono tutti all'Olocene e sono, dal basso verso l'alto, i seguenti:

Alluvium medio - recente: alluvioni argillose a lenti limose della bassa pianura, anche attualmente esondabile: alvei abbandonati del fiume Secchia.

(2) - Questa classificazione è stata costruita su modello di quella dell'HIGHWAY RESEARCH BOARD (H.R.B.), dalla quale si diversifica solo per l'introduzione di un nuovo gruppo, l'A8, comprendente torbe e terre organiche palustri.

Alluvium recente: depositi prevalentemente argillosi, torbosi, dei bacini di recente bonifica. Ricoprono una vasta depressione di antico alveo abbandonato del Po, e stanno a testimoniare fasi palustri in ambiente di « valle ».

Alluvium attuale: alluvioni sabbiose del greto del Secchia.

CAMPIONATURA

Il prelievo dei campioni indisturbati, effettuato mediante sondino ad aste scomponibili e campionatore cilindrico a pressione, è stato eseguito alle profondità di metri 1,00 e 1,50, cioè a livelli tali che possono essere considerati non rimaneggiati da lavori agricoli anche profondi e dagli apparati radicali della vegetazione.

L'ubicazione dei prelievi ha seguito, di norma, i nodi di un reticolo a maglie quadrate e con lati di 500 metri, preventivamente tracciato sulle tavolette dell'I.G.M. In alcuni casi, tuttavia, dove le osservazioni di campagna lo rendevano necessario, ci si è scostati da questo schema generale per seguire direzioni e allineamenti più opportuni.

In complesso sono stati eseguiti circa 390 sondaggi, in una zona compresa tra i 49°66' e i 49°80' di latitudine nord e 1°44' e 1°54' di longitudine ovest: un'area cioè di circa 140 chilometri quadrati.

Su tutti i campioni sono stati raccolti dati riguardanti il grado di umidità, la forma e le dimensioni dei granuli, lo stato di compattezza, il colore, l'eventuale presenza di torba e di calcinoli, etc. Tutto ciò per arricchirli di dati supplementari e per classificarli, già in campagna, in gruppi a caratteristiche analoghe: di ogni gruppo sono stati scelti poi alcuni campioni tra i più rappresentativi.

MEDOTO DI STUDIO

In una zona di pianura alluvionale il terreno *in situ* si presenta normalmente, almeno per i primi metri, allo stato sciolto o poco coerente, e costituito da un insieme di tre componenti, materiale solido, acqua e aria, in proporzioni variabili.

È noto, inoltre, che le caratteristiche fisiche e meccaniche di una *terra* possono mutare nel tempo in funzione di diversi parametri, quali il contenuto percentuale in acqua, il grado di addensamento, la granulometria, etc.

Ai fini di questo studio è quindi apparso opportuno stabilire in fase di laboratorio la granulometria delle *terre* (3) in esame, in quanto questa costituisce la base delle più comuni classificazioni, e i *limiti* di ATTERBERG, che danno indicazioni sullo stato fisico del materiale.

GRANULOMETRIE

I campioni sottoposti ad analisi granulometrica, cioè quelli prelevati a metri 1,00 di profondità, sono stati preventivamente trattati con acqua ossigenata a 130 volumi, onde eliminare tutta la materia organica presente, derivante da additivi chimici (concimi) e dagli apparati radicali, e perciò estranea al processo di deposizione. A reazione avvenuta il residuo è stato fatto essicare fino a completa perdita d'acqua, e successivamente diviso in due frazioni, a elementi l'una superiori a 75 micron e l'altra inferiori. Di quest'ultima è stata determinata successivamente la granulometria col metodo densimetrico, che offre garanzie sufficienti per un'analisi esatta delle frazioni più fini. Per questo procedimento basato, come è noto, sulla relazione esistente tra le dimensioni dei granuli e la loro velocità di caduta (legge di STOKES), sono state utilizzate le « Tabelle universali » di S. Belloni (1969), valide per temperature comprese tra i 16° e i 30° C.

Per l'analisi sono stati utilizzati 50 grammi della frazione inferiore a 75 micron e, come deflocculante, una soluzione al 6‰ di esametafosfato di sodio.

Dai dati ottenuti dalle letture eseguite via via col densimetro, si possono costruire le curve granulometriche cumulative dei vari terreni, per la cui rappresentazione grafica ci siamo valse di diagrammi possedenti ascisse in unità φ (4) e ordinate in scala di probabilità.

Questo tipo di diagramma, introdotto da NICOLI (1938) e modificato da PETTJOHN (1957), è basato sulla scala dimensionale di WENTWORTH (1922) e permette, tra l'altro, di calcolare alcuni parametri statistici dalla cui elaborazione si possono trarre indicazioni generiche sull'ambiente di deposizione.

(3) - La Commissione del C.N.R. per la « costruzione e manutenzione delle strade » propone la seguente definizione delle terre:

Per terra si intende ogni roccia sciolta, ogni roccia frammentaria, cioè incoerente per natura sua o che diventa tale in seguito a più o meno prolungato contatto con l'acqua. I singoli frammenti possono avere dimensioni da qualche decimetro alla frazione di micron.

(4) - L'unità φ è il cologaritmo, in base 2, del diametro espresso in millimetri.

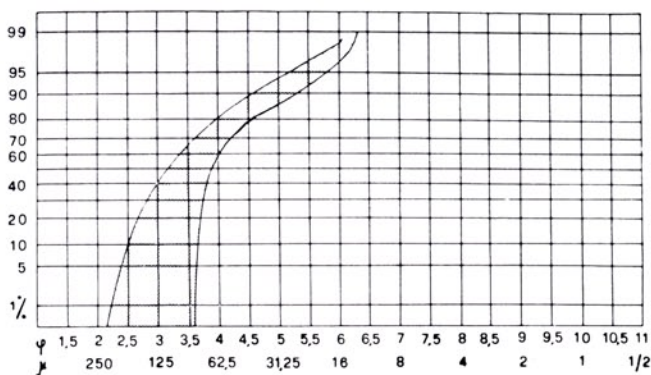


Fig. 1

Sabbie della zona di Moglia e Villanova.

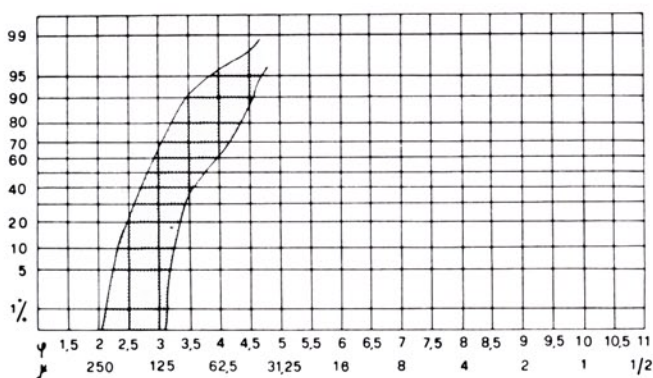


Fig. 2

Sabbie del fiume Secchia.

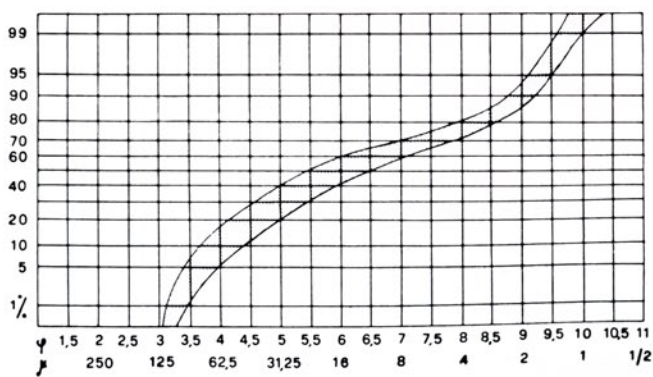


Fig. 3

Loam limo-argillosi della zona di Bondeno, Zocca e Bondanello.

Usando le formule di FOLK & WARD (1957), sono stati calcolati i seguenti parametri:

$$Mz \text{ (diametro medio)} = \frac{1}{3} (\varphi_{16} + \varphi_{50} + \varphi_{84})$$

$$\hat{c}_1 \text{ (indice di classazione)} = \frac{1}{2} \left(\frac{\varphi_{84} - \varphi_{16}}{2} + \frac{\varphi_{50} - \varphi_{5}}{2} \right)$$

Per l'indice di classazione è stata usata la scala proposta da FRIEDMAN e trasformata nelle unità di FOLK & WARD da FRIEDMAN stesso (1962):

classazione ottima		$\hat{c}_1 < 0,35$
classazione buona		$0,35 < \hat{c}_1 < 0,50$
classazione moderatamente buona		$0,50 < \hat{c}_1 < 0,70$
classazione moderata		$0,70 < \hat{c}_1 < 1,30$
classazione cattiva		$1,30 < \hat{c}_1 < 1,90$
classazione molto cattiva		$1,90 < \hat{c}_1 < 2,40$
classazione pessima		$\hat{c}_1 > 2,40$

In base ai dati di campagna e di laboratorio è risultato possibile distinguere nell'area in esame, seguendo la classificazione dell'U.S.B.S., sei zone a caratteristiche granulometriche diverse: di ciascuna di esse viene riportato in diagramma il campo di variabilità delle curve cumulative (figure 1, 2, 3, 4, 5, 6).

A) *Sabbie* della zona di Moglia e Villanova: si tratta di sabbie fini e molto fini; la diminuzione dell'inclinazione nella parte alta delle curve indica la presenza di una coda a granulometria più fine di quella media. L'indice di classazione varia da 0,559 (moderatamente buono) a 0,853 (moderato), mentre il diametro medio è compreso tra 3,33 e 4,16 (5). (Fig. 1)

B) *Sabbie* del fiume Secchia; si tratta ancora di sabbie fini e molto fini come le precedenti, ma manca qui una coda a granulometria più fine. L'indice di classazione è compreso tra 0,434 (buono) e 0,552 (moderatamente buono) mentre il diametro medio varia da 2,93 a 3,85. (Fig. 2)

(5) - L'indice di classazione e il diametro medio sono sempre espressi in unità φ .

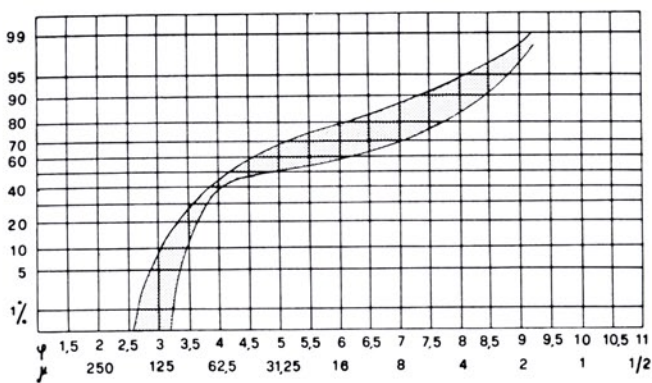


Fig. 4

Loam della zona di Agnello, Rolo e Novi.

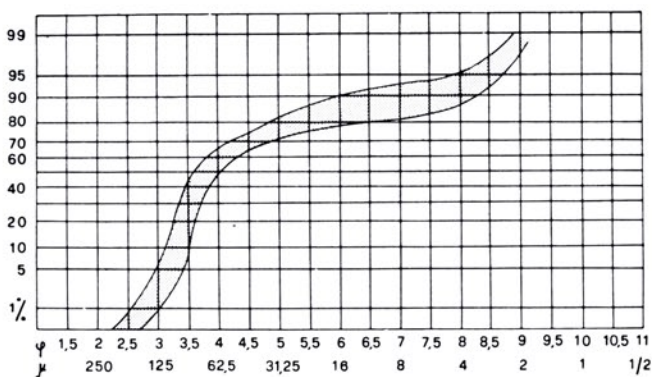


Fig. 5

Loam sabbiosi della zona di S. Antonio in Mercadello e Rovereto.

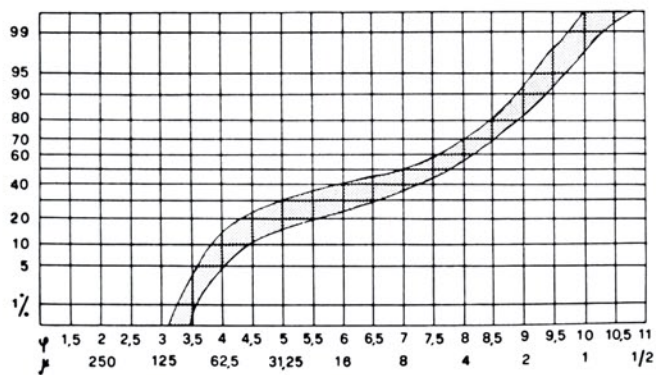


Fig. 6

Argille limose della zona a sud di Rolo e Novi.

C) *Loam limo-argillosi* della zona di Bondeno, Zocca e Bondanello. Si tratta di un silt con una coda di sabbia molto fine ed una più estesa di argilla; la classazione è cattiva ($\bar{\epsilon}_1 = 1,825$) o molto cattiva ($\bar{\epsilon}_1 = 1,996$), mentre il diametro medio varia da 5,99 a 6,71. (Fig. 3)

D) *Loam* della zona di Agnella, Rolo e Novi. La brusca variazione di inclinazione delle curve cumulative indica la presenza di una lunga coda prevalente di diametri fini; la classazione è cattiva ($\bar{\epsilon}_1 = 1,620$) o molto cattiva ($\bar{\epsilon}_1 = 1,960$) e il diametro medio varia da 4,63 a 5,52. (Fig. 4)

E) *Loam sabbiosi* della zona di Sant'Antonio in Mercadello e Rovereto. Le curve cumulative mostrano una percentuale di sabbia fine e molto fine leggermente maggiore dei precedenti *loam*; l'indice di classazione varia da 1,162 (moderato) a 1,801 (cattivo) e il diametro medio da 3,87 a 5,20. (Fig. 5)

F) *Argille limose* della zona a sud di Rolo e Novi: le curve cumulative mostrano una frazione fine prevalente con un taglio di sabbie molto fini poco importante. La classazione è cattiva ($\bar{\epsilon}_1 = 1,770$) o molto cattiva ($\bar{\epsilon}_1 = 1,985$) e il diametro medio varia da 6,59 a 7,35. (Fig. 6)

Sia dalle osservazioni di campagna sia dai risultati di laboratorio è stato possibile constatare che le caratteristiche granulometriche delle terre comprese tra i metri 1,00 e 1,50 sotto il piano di campagna si mantengono costanti nell'ambito di ogni zona, ad eccezione di rari casi in cui le curve cumulative cadono fuori dal campo di variabilità del gruppo stesso.

Sulla carta della litologia di superficie (tavola I) i limiti tra i vari gruppi litologici sono stati tracciati interpolando i dati di campagna e di laboratorio, e precisamente tenendoli a metà distanza tra due punti possedenti caratteristiche diverse: questo metodo, data la relativamente alta densità dei sondaggi (390), si è mostrato sufficientemente valido e preciso in relazione anche alla scala della carta (1:50.000).

LIMITI DI ATTERBERG

Tra le proprietà fisico-meccaniche che determinano alcune delle caratteristiche geotecniche di una *terra*, di notevole interesse è la conoscenza della « suscettività » dei terreni all'acqua.

Per tale indagine vengono generalmente usati i *limiti* di ATTERBERG determinati sulle *terre coesive*, con prove empiriche secondo i noti procedimenti di laboratorio (PELTIER, 1969; T.C.I., 1966). Per gli *indici plastici* è stata usata la scala proposta da PELTIER (1969):

non plastico	0-5
moderatamente plastico	5-20
plastico	20-40
molto plastico	> 40

Per questo studio sono stati utilizzati i campioni prelevati a metri 1,50 sotto il piano di campagna, limite della profondità direttamente interessata dagli sforzi prodotti sul sottofondo stradale dai veicoli.

I dati ottenuti, unitamente ai valori del passante al setaccio n. 200 della serie A.S.T.M. (AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS) (6) hanno permesso, usando la classificazione proposta dal C.N.R., di suddividere le *terre* in esame nei seguenti gruppi:

a) le *sabbie* delle zone A e B, sulle quali non sono stati determinati i *limiti* di ATTERBERG, sono classificabili, in base ai valori del passante al millimetro 0,075, nel gruppo A₃. Si tratta quindi di terreni con buone qualità portanti e ad elevata permeabilità.

b) Le *terre* della zona C (*loam limo-argillosi*) presentano WL variabili da 47,55 a 62,25 e WP compresi tra 25,25 e 33,12; si tratta quindi di terreni plastici, fortemente compressibili, con qualità portanti scadenti e permeabilità quasi nulla. Sono da ascrivere al gruppo A₇₋₆.

c) I *loam* della quarta zona presentano WL variabili da 36,31 a 42,23 e WP compresi tra 21,46 e 28,18: sono quindi *terre* plastiche con qualità portanti mediocri e scarsa permeabilità. Appartengono ai gruppi A₂₋₆ e A₂₋₇.

d) I *loam sabbiosi* della quinta zona presentano WL variabili da 25,80 a 41,12 e WP da 17,45 a 31,25; si tratta di *terre* moderatamente plastiche e plastiche, con discrete qualità portanti e media permeabilità. Fanno parte del gruppo A₂₋₄.

e) Le *argille limose* (zona F) hanno WL compresi tra 47,33 e 74,30 con WP variabili da 23,25 a 34,55. Sono *terre* plastiche, forte-

(6) - Corrispondente al passante al millimetro 0,075 della serie C.N.R.-U.N.I.

mente compressibili, con scadenti qualità portanti e permeabilità nulla. Appartengono al gruppo A₇₋₆.

E' stato inoltre possibile stabilire sperimentalmente che, per le *terre* dell'area studiata, la variazione dell'indice *plastico* IP (7) in funzione del *limite liquido*, segue la legge di Casagrande:

$$IP = \alpha (WL - \beta)$$

dove α e β son due coefficienti dipendenti dalle caratteristiche mineralogiche delle argille, e che variano rispettivamente da 0,70 a 0,80 e da 13 a 20.

I campioni delle *terre* esaminate cadono infatti nell'intorno di una retta di equazione: $IP = 0,71 (WL - 18)$. (Fig. 7)

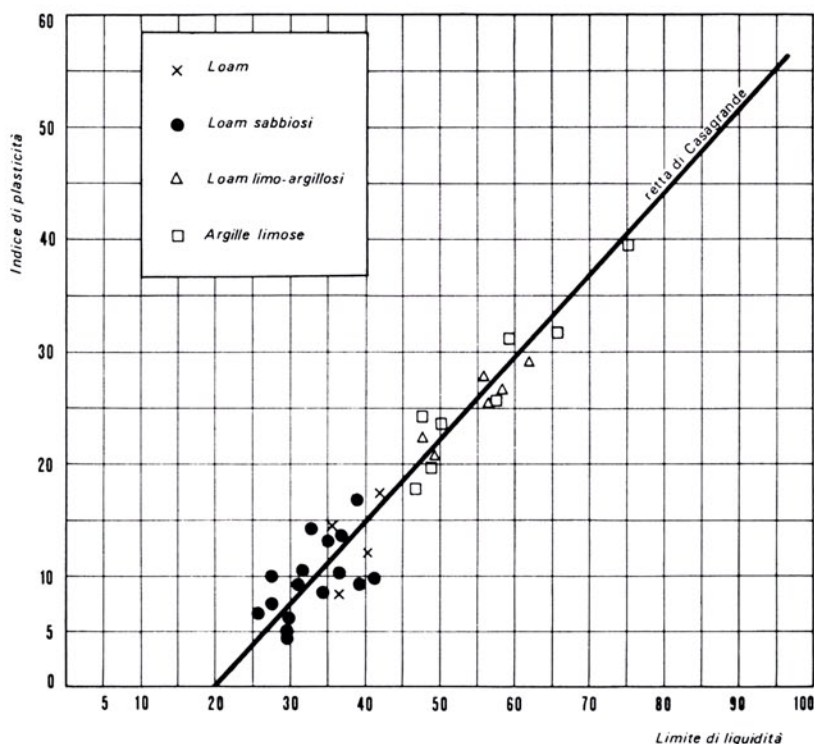


Fig. 7

Diagramma della variazione dell'indice *plastico* (IP) in funzione del *limite liquido* (WL).

$$(7) IP = WL - WP$$

CARATTERISTICHE SEDIMENTOLOGICHE

I parametri statistici (M_z e $\hat{z}_1$) calcolati con le formule di FOLK & WARD sono stati utilizzati per una ricostruzione, sia pure di carattere generale, del tipo di ambiente di deposizione e quindi delle possibili antiche vie di drenaggio. E' stato infatti dimostrato da INMAN (1949), FOLK & WARD (1957) che la relazione esistente tra indice di classazione e diametro medio dà generalmente molte informazioni relative all'ambiente di sedimentazione.

Nel diagramma $\hat{z}_1 = f(M_z)$ di fig. 8, la relazione che lega tra di loro questi due parametri è di tipo lineare e mette in evidenza come l'indice di classazione diminuisca al diminuire del diametro medio.

Il grado di classazione di queste terre, generalmente scarso, indica un deposito in ambiente a rapida sedimentazione senza rimaneggiamenti intensi ed omogenei, cioè di tipo fluviale.

Nel diagramma i punti si dispongono secondo una fascia di distribuzione, definita da una spezzata i cui segmenti seguono due direzioni

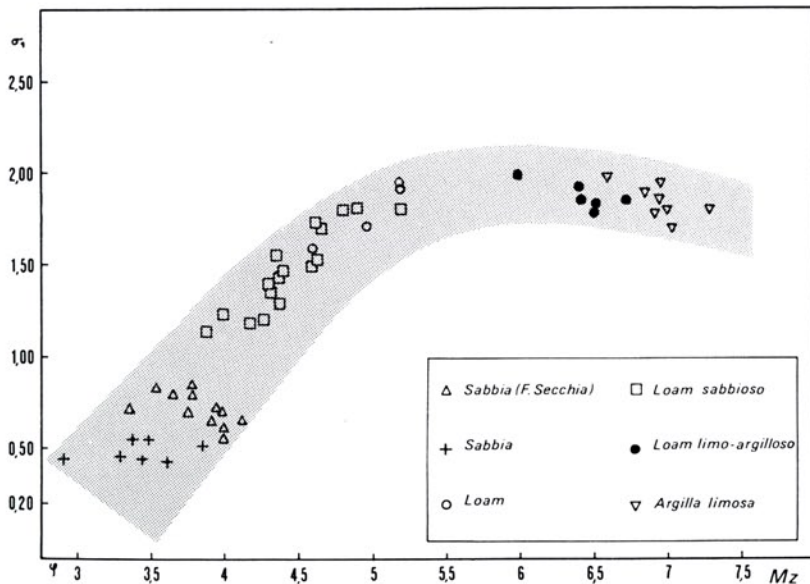


Fig. 8

Diagramma della distribuzione dell'indice di classazione ($\hat{z}_1$) in funzione del diametro medio (M_z).

preferenziali: una SO - NE per le *sabbie, loam* e *loam sabbiosi*; un'altra E - O per i *loam limo-argillosi* e le *argille limose*. Seguendo le indicazioni di FOLK & WARD per diagrammi di questo tipo, è stato possibile individuare tre vie di drenaggio, corrispondenti una probabilmente al *Bondenus* (cfr. ad es. TOSATTI, 1956), un antico ramo del Po che passava, in epoca storica, nei pressi di Moglia; un'altra corrispondente al Secchia attuale e, infine, una terza dovuta al Cavo Lama, « cui nei secoli scorsi era dato il nome di fiume » (TOSATTI, 1956) e che probabilmente corrispondeva a un ramo dell'antico corso del Secchia (TIRABOSCHI, 1824; TOSATTI, 1956), con portate certamente più cospicue delle attuali e tali da giustificare la deposizione di materiali relativamente grossolani (*loam sabbiosi*).

A nord e a sud di queste zone di drenaggio, è possibile localizzare due « valli » morfologiche, caratterizzate da depositi molto fini (*loam limo-argillosi* e *argille limose*), ad alta percentuale (15-20%) di materiale organico e con pessima classazione, tipici di ambiente palustre con acque particolarmente calme e quindi incapaci di azioni di rimaneggiamento e selezione sul materiale.

Questo fatto sembra inoltre essere confermato, oltre che da ricerche storiche (TOSATTI, 1956), anche dall'andamento delle curve di livello con equidistanza di un metro nella « *Carta Idrogeomorfologica della Pianura del Secchia e del Panaro* » (PELLEGRINI, 1969).

CONCLUSIONI

In base ai dati emersi nel presente lavoro, è risultato possibile costruire una carta geolitologica in cui vengono indicate, oltre alla litologia di superficie, la classazione media, la plasticità, il grado di permeabilità, le qualità portanti e il gruppo di appartenenza C.N.R. - U.N.I. 10006 delle *terre* in esame.

Il metodo di indagine seguito ha permesso di tracciare i limiti tra i vari tipi litologici con soddisfacente precisione, soprattutto in relazione alla scala usata (1:50.000); essi sono risultati sensibilmente diversi da quelli che compaiono nella carta geologica ufficiale relativamente all'area indagata.

Dall'esame della litologia di superficie, inoltre, è stato possibile trarre indicazioni sull'ambiente di deposizione e individuare due antiche vie di drenaggio, fatto questo che può presentare interesse nel campo delle ricerche idrogeologiche in quanto esse, come è noto, sono spesso sedi di falde acquifere importanti.

La localizzazione di aree le cui *terre* sono poco adatte a costituire sottofondi stradali, permette altresì di spiegare il generale alto grado di dissesto riscontrabile per le strade che attraversano le zone poste a nord di Moglia e Bondeno, e a sud di Rolo e Novi.

Questo tipo di carta quindi, e la metodologia seguita per costruirla, vengono qui proposte come esempio di una delle possibili vie da seguire per un rilevamento, sufficientemente dettagliato e richiedente un tempo abbastanza breve, di una zona di pianura alluvionale, avente come scopo quello di presentare un quadro complessivo delle caratteristiche geologico-applicative su vaste zone di pianura.

Un tipo di carta di questo genere potrebbe infine essere completato con notizie riguardanti la stratigrafia e le strutture profonde, riconosciute dalle campagne geofisiche e dalla ricerca di idrocarburi, e soprattutto le falde acquifere della regione (cfr. ad esempio le note e i relativi profili di Baraldi, 1969; Gasperi & Pellegrini, 1969).

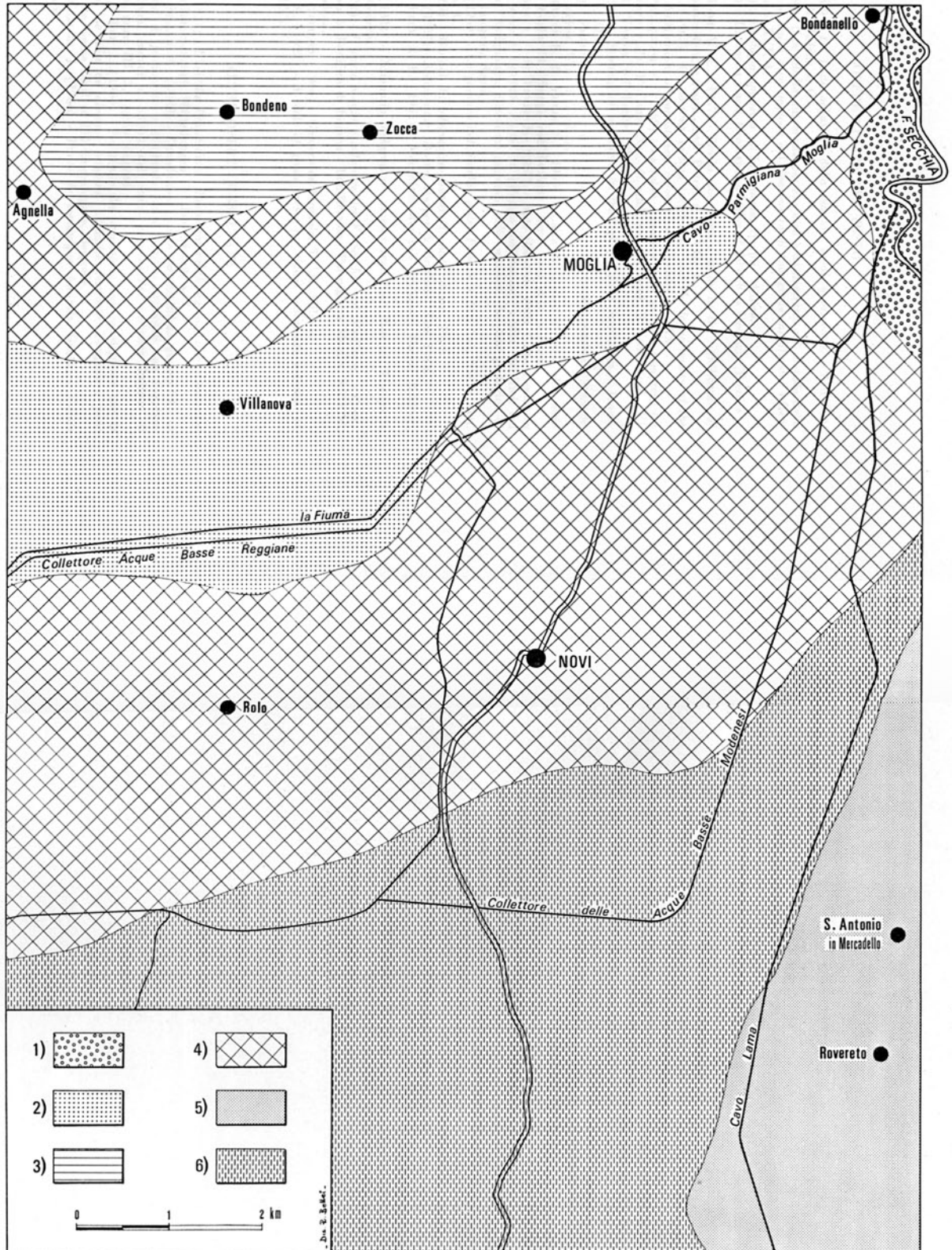
LEGENDA TAV. 1

- 1) Sabbie a classazione da buona a moderatamente buona, con buone qualità portanti ed elevata permeabilità. Gruppo A₁.
- 2) Sabbie a classazione variabile da moderatamente buona a buona. Si tratta di terreni con buone qualità portanti ed elevata permeabilità. Gruppo A₁.
- 3) Loam limo-argillosi con classazione da cattiva a molto cattiva. Sono terre plastiche, fortemente compressibili, con scadenti qualità portanti e permeabilità quasi nulla. Gruppo A₇₋₆.
- 4) Loam a classazione cattiva e molto cattiva, plastici, con mediocri qualità portanti e scarsa permeabilità. Gruppi A₂₋₆ e A₂₋₇.
- 5) Loam sabbiosi a classazione variabile da moderata a cattiva; moderatamente plastici e plastici, con discrete qualità portanti e media permeabilità. Gruppo A₂₋₄.
- 6) Argille limose con classazione da cattiva a molto cattiva. Si tratta di terre plastiche, fortemente compressibili, rigonfiabili per azione dell'acqua, con scadenti o nulle qualità portanti e permeabilità nulla. Gruppo A₇₋₆.

Carta della litologia di superficie della zona di Moglia e Novi (Prov. di MN e MO)

scala: 1:50.000

Tav. 1



OPERE CITATE NEL TESTO

- BARALDI F. (1969) - *Le falde acquifere della pianura medio-mantovana*, « Atti Soc. Nat. e Mat. di Modena », C.
- BELLONI S. (1969) - *Una tabella universale per eseguire granulometrie col metodo della sedimentazione unica o col metodo del densimetro di Casagrade modificato*, « Geologia Tecnica », XVI, 4.
- DESIO A. (1959) - *Geologia applicata all'Ingegneria*, Hoepli, Milano.
- DESIO A. (1968) - *La nuova Carta Geologica d'Italia al 50.000*, « Geologia Tecnica », XV, 2.
- FOLK R. L. & WARD W. C. (1957) - *Brazos river bar: a study in the significance of grain size parameters*, « Journ. Sed. Petrol. », XXVII, 1.
- FRIEDMAN G. M. (1962) - *On sorting, sorting coefficients and the lognormality of the grain size distribution of sandstones*, « Journ. of Geology », LXX.
- GASPERI G. & PELLEGRINI M. (1969) - *Le falde acquifere della pianura compresa tra Secchia, Panaro e Po*, 1° Conv. Naz. di studi sui problemi di Geol. Appl., VI SA.MO.TER. Verona, 6-7 Febr. 1969.
- INMAN D. L. (1949) - *Sorting of sediments in the light of fluid mechanics*, « Journ. Sed. Petrol. », XIX, 2.
- NIGGLI J. (1938) - *Zusammensetzung und Klassifikation der Lockergesteine* « Schweiz. Archiv. für angew. Win. u. Tech. », IV.
- PAPANI G., PETRUCCI F. & VENZO S. (1965) - *Carta Geologica d'Italia alla scala 1:100.000. Foglio 74 (Reggio nell'Emilia)*, « Serv. Geol. d'It. » Roma.
- PAPANI G., PETRUCCI F. & VENZO S. (1967) - *Note illustrate della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:100.000. Foglio 74 (Reggio nell'Emilia)*, « Min. dell'Ind. del Comm. e dell'Artigianato. Direzione generale delle miniere. Servizio geologico di Italia », La Litograf, Roma.
- PELLEGRINI M. (1969) - *La pianura del Secchia e del Panaro*, « Atti Soc. Nat. e Mat. di Modena », C.
- PELTIER R. (1969) - *Manuel du laboratoire routier*, Dunod Editeur, Paris.
- PETTILJOHN F. J. (1957) - *Sedimentary Rocks*, Harper & Brothers, New York.
- TERZAGHI K. & PECK R. B. (1961) - *Mécanique des sols appliquee*, Dunod Editeur, Paris.
- TIRABOSCHI G. (1824) - *Dizionario topografico - storico degli Stati Estensi*, Tipografia Camerale, Modena.
- TOSATTI A. (1956) - *Il corso medio e inferiore del F. Secchia nel Medioevo*, « Cons. Interprov. per la Bonifica di Burana - Bonificazione Parmigiana Moglia. S.T.E.M. Mucchi, Modena.
- TOURING CLUB ITALIANO (1966) - *Geotecnica Stradale*, T.C.I., Milano.
- WENTWORTH C. K. (1922) - *A scale of grade terms for clastic sediments*, « Journ. of Geology », XXX.

ALTRE OPERE CONSULTATE

- ATTERBERG A. (1911) - *Über die Phisikalische Bodenuntersuchung und über Plastizität der Tone*, « Internationale Mitteilungen für Bodenkunde », I.
- BELLOTTI R. & SELLERI G. (1969) - *Correlazione fra le caratteristiche geotecniche di alcuni terreni di fondazione e confronto fra i risultati ottenibili con l'applicazione di diversi metodi di calcolo del carico ammissibile*, « Rivista Italiana di Geotecnica », anno III, 2, (aprile-giugno).
- CALEMBERT L. et PEL J. (1966) - *Influence des conditions hydrogeologiques sur le comportement de silts de diverses origines*, « Comité National Yougoslave pour la Geologie de Genie Civil et l'Hydrogeologie », Belgrade.
- CAQUOT A. et KERISEL J. (1966) - *Traité de mecanique des sols*, Gauthier Villars Editeur, Paris.

- CESTELLI GUIDI C. (1964) - *Meccanica del terreno, fondazioni, opere in terra*. Hoepli, Milano.
- KRUMBEIN W. C. (1934) - *Size frequencj distribution of sediments*, « Journ. Sed. Petrol. », IV, 2.
- PANIZZA M. (1966) - *Studio granulometrico della formazione messiniana di Palopoli*. « Boll. Soc. Geol. It. », LXXXV, 2.
- RODA C. (1965) - *Studio granulometrico della barra sabbiosa medio-pliocenica di M. Pedalacci (Bacino Crotonese)*, « Ric. Scientif. », VIII, 5.
- TERZAGHI K. & PECK R. B. (1967) - *Soil mechanics in engineering practice*. John Wiley & Sons Inc., London.
- TESORIERE G. (1962) - *Costruzione di strade, ferrovie ed areoporti*, vol. 2. Denaro Editore, Palermo.

Modena, Istituto di Geologia Dell'Università, 2 Ottobre 1970

R. CAMERONI - A. ALBASINI

Determinazioni spettrofotometriche nell'infrarosso degli inquinanti atmosferici

Nota V - Osservazioni sull'inquinamento da ossido di carbonio
e da anidride carbonica nella città di Modena (*)

RIASSUNTO

Gli A.A. riferiscono i risultati ottenuti nella determinazione dell'ossido di carbonio e dell'anidride carbonica in una serie di prelievi effettuati nella primavera del 1967 e nell'inverno del 1969 nell'agglomerato urbano della città di Modena, impiegando un metodo di dosaggio spettrofotometrico nell'infrarosso, da loro già messo a punto, per la determinazione contemporanea dei due gas.

Vengono messe in rilievo e si discutono le variazioni riscontrate nella concentrazione dei due inquinanti rispetto ai dati in precedenza raccolti, tenendo in particolare considerazione l'influenza della natura del traffico e dei fattori stagionali.

ABSTRACT

The Authors report the results of an investigation made on the Spring of 1967 and on the Winter of 1969 in the centre of Modena employing an IR spectrophotometric method, by them already pointed out, which allows simultaneous determination of carbon monoxide and carbon dioxide as atmospheric pollutants.

The observed changes in the concentration of carbon monoxide and carbon dioxide are emphasized and related to the data of the previous works. The seasonal factors and the kind of street traffic which influence the extent of the atmospheric pollution are discussed.

(*) Ricerche eseguite con il contributo del C.N.R.

Nel quadro delle ricerche (1, 2, 3, 4) intese a studiare l'entità dell'inquinamento da anidride carbonica e ossido di carbonio nell'agglomerato urbano della città di Modena, abbiamo ritenuto interessante proseguire tali indagini allo scopo di ottenere ulteriori informazioni sulle variazioni dell'inquinamento nella nostra città.

Il metodo impiegato, già da noi messo a punto in precedenza (1, 2), è particolarmente rapido e sensibile e si basa sull'assorbimento contemporaneo nell'infrarosso dei due inquinanti in un unico campione d'aria, raccolto con un complesso mobile.

Per la determinazione si usa uno spettrofotometro Beckman IR 5 munito di una cella a gas con percorso ottico di 10 m. Alle concentrazioni di anidride carbonica e ossido di carbonio si risale attraverso la misura dell'intensità delle bande di assorbimento, alle frequenze rispettivamente di 721 e 2143 cm^{-1} .

In questo lavoro riferiamo sui dati inediti relativi a prelievi effettuati nella primavera del 1967 nelle stesse condizioni e negli stessi luoghi (zona 1 $\rightarrow$ 9, fig. 1) del 1962 (2) e 1964 (3) e in due zone al di fuori della cerchia urbana (10, 11, fig. 1); inoltre riportiamo i valori delle determinazioni compiute nell'inverno 1969, sia in alcune zone ad alto traffico (zone 2, 3, 4, fig. 1), già oggetto di studio negli anni precedenti, che in altre (zone 12, 13, fig. 1) fino ad ora non considerate, in cui intensa è la circolazione stradale. Nell'inverno 1969 ci siamo preoccupati anche di saggiare l'entità dell'inquinamento di alcune zone « verdi » della città (zona 14, 15, 16, fig. 1) largamente utilizzate quale parco pubblico e perciò frequentate specialmente da bambini e persone anziane.

Nella fig. 2 sono messi in grafico in linea punteggiata i dati del 1962, in linea tratteggiata quelli del 1964 ed in linea continua quelli del 1967; le medie relative all'ossido di carbonio e all'anidride carbonica ricavate da questi dati sono riportate in fig. 3.

Nella fig. 4 sono rappresentati in linea continua i valori ottenuti nell'inverno 1969, con le medie relative ad ogni zona in linea tratteggiata.

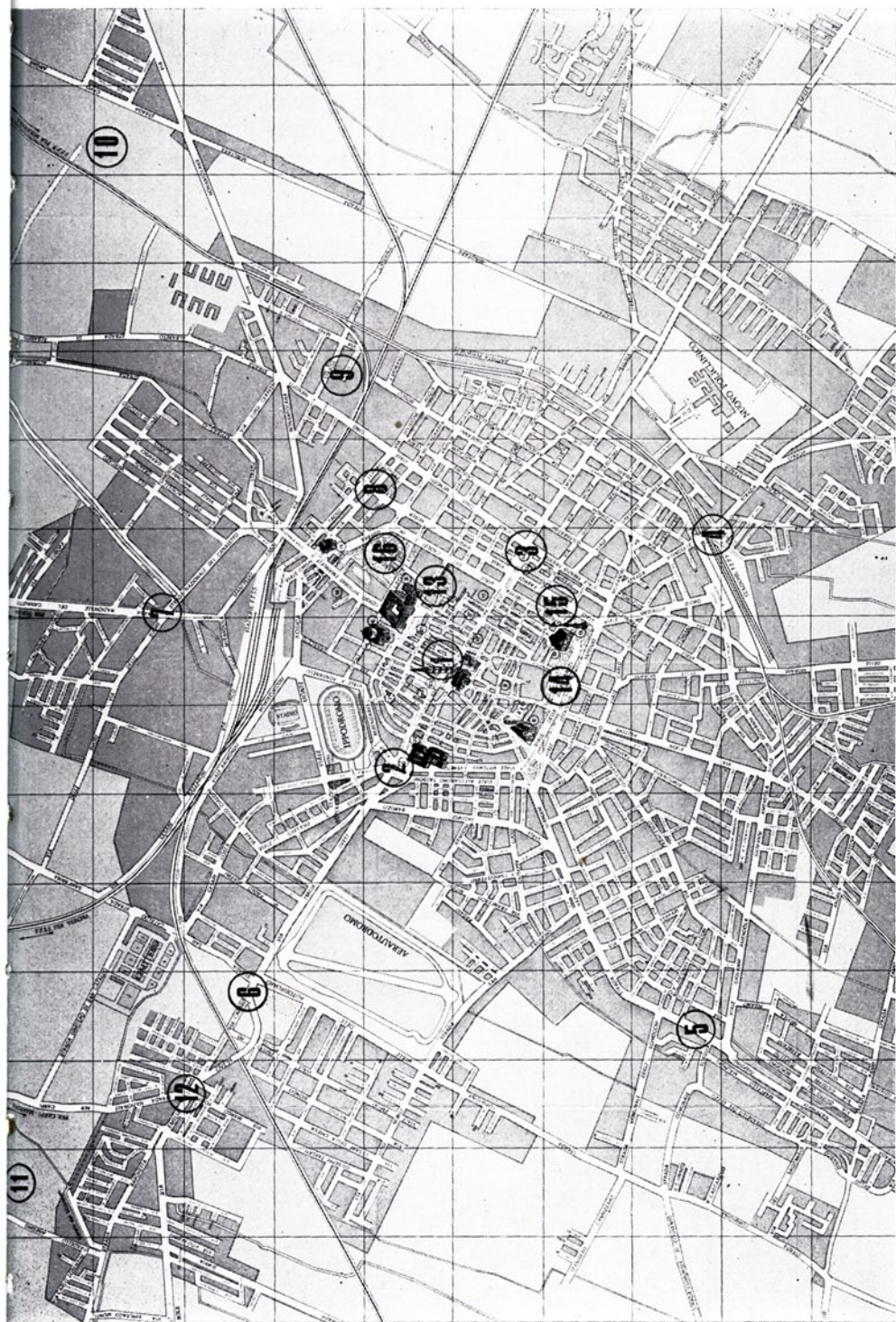


Fig. 1

Zone: 1 - Centro; 2 - Largo Corsica; 3 - Largo Garibaldi; 4 - Via Vignolesse; 5 - Via Giardini; 6 - Via Emilia Ovest; 7 - Sacca; 8 - Viale Piave; 9 - Fonderie; 10 - Zona extraurbana Est; 11 - Zona extraurbana Nord Ovest; 12 - Bivio Via Emilia - Strada Naz. per Carpi; 13 - C.so Canalgrande - Via S. G. del Cantone; 14 - Parco tra V.le delle Rimembranze e V.le Muratori; 15 - Parco tra V.le Martiri della Libertà e V.le Fabrizzi; 16 - Giardini Pubblici

RISULTATI E CONCLUSIONI

I dati sperimentali ottenuti nella serie di prelievi effettuati nell'intervallo di 6 anni nelle primavere del 1962, 1964 e 1967 (cessato il riscaldamento domestico), ci permettono di rilevare quanto segue:

- la concentrazione dell'*ossido di carbonio* nell'agglomerato urbano della città, passa da un minimo di 1-2 ppm ad un massimo di 40 ppm con medie tra 2 e 22 ppm;
- la concentrazione dell'*anidride carbonica* è variata da un minimo dello 0,020% ad un massimo dello 0,053% con un costante aumento delle concentrazioni minime, mentre le concentrazioni medie si sono mantenute tra lo 0,030% e lo 0,045%.

Particolarmente interessante è il confronto (fig. 3) delle medie sia dell'anidride carbonica che dell'ossido di carbonio, dal quale risulta che nel periodo primaverile e nelle singole zone, salvo alcune eccezioni, l'escursione riscontrata nei valori medi dell'inquinamento si è mantenuta intorno allo 0,020% per l'anidride carbonica ed a 5 ppm per l'ossido di carbonio; il che denota per ogni zona il persistere di un campo di inquinamento costante, che comunque è legato al numero di autoveicoli in transito ed alle condizioni di circolazione. Si noti infatti come la rilevante diminuzione del traffico automobilistico nella zona 1 (anno 1967, fig. 2), dovuta alla entrata in vigore delle prime norme per la salvaguardia del centro storico, ha portato ad un notevole abbassamento delle sostanze inquinanti, con particolare riguardo all'ossido di carbonio. Nella zona 5 all'aumento del traffico fa riscontro l'allargamento della sede stradale con conseguente aumento della velocità degli autoveicoli, per cui l'inquinamento si è mantenuto su valori costanti.

Oltre ai dati riportati in fig. 2 e 3, abbiamo voluto saggiare l'inquinamento al di fuori della zona urbana. A tale scopo abbiamo effettuato dei prelievi in aperta campagna, oltre l'estrema periferia della città (zona 10, 11, fig. 1).

Data la costanza della direzione del vento nel periodo dei prelievi, si è potuto mettere in evidenza come tale fatto possa influire su luoghi esenti da fonti di inquinamento: infatti nella zona 10 « sopravento » rispetto alla città, l'ossido di carbonio è al limite di rilevanza del metodo ($\approx$ 1-2 ppm) e l'anidride carbonica è praticamente al valore costante dello 0,032%, mentre nella zona 11, situata « sotto vento »,

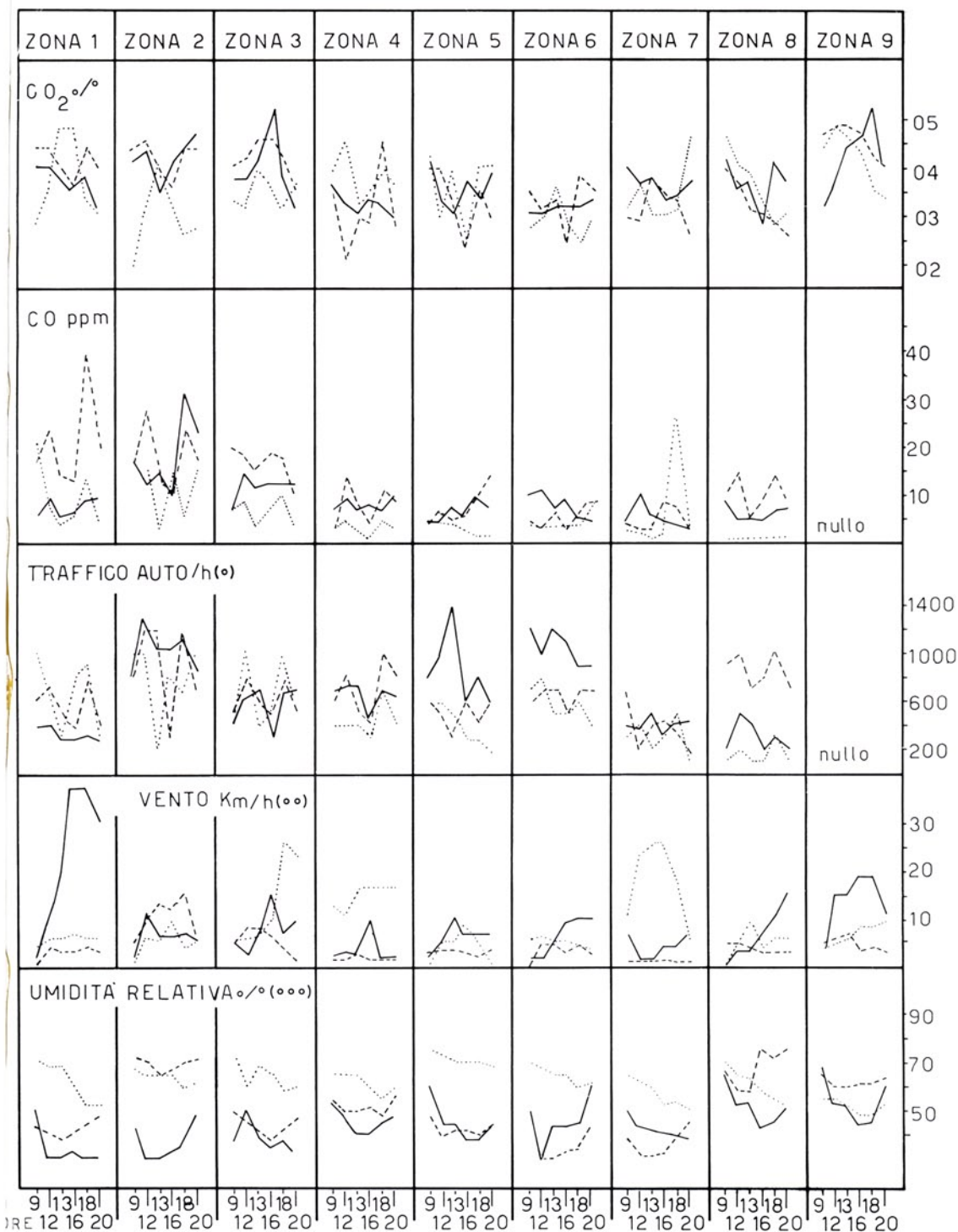


Fig. 2

..... 1962; ----- 1964; ————— 1967

(*) Numero di autoveicoli calcolato su cinque minuti primi e riportato all'ora.

(**) Dati gentilmente forniti dall'Osservatorio Geofisico dell'Università di Modena, che sentitamente ringraziamo.

(***) La misura è stata effettuata con psicometro Salmoiraghi nello stesso luogo e contemporaneamente ai prelievi

abbiamo potuto registrare per l'ossido di carbonio una concentrazione media di 5,5 ppm con variazioni tra 2 e 10 ppm, e per l'anidride carbonica un valore medio dello 0,035%, con variazioni tra lo 0,032 e lo 0,038%.

I dati ottenuti nell'inverno 1969 si discostano dai valori ricavati negli anni precedenti:

- la concentrazione dell'*ossido di carbonio* è, in generale, in aumento, registrando un minimo di 4,5 ppm ed un massimo di 92 ppm, con medie decisamente alte tra 6 e 40 ppm;
- per quanto riguarda l'*anidride carbonica* si è potuto rilevare un aumento della concentrazione minima (0,031%) con le medie che si mantengono in un campo relativamente alto di valori (tra lo 0,038% e lo 0,046%): ciò a causa di un inquinamento di fondo

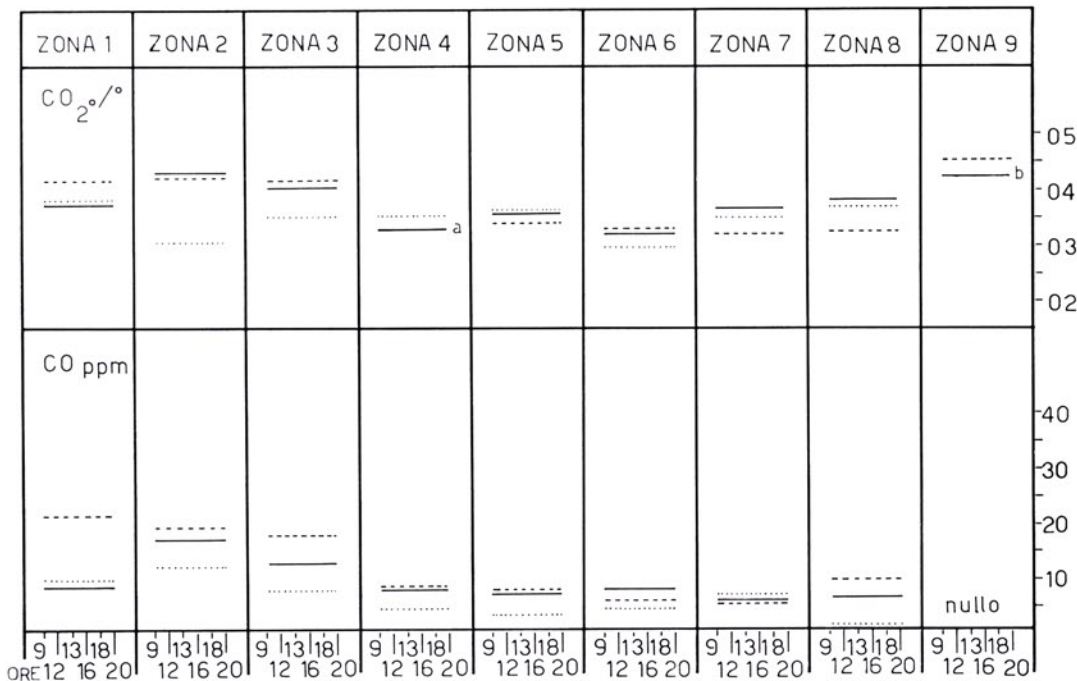


Fig. 3

..... 1962; 1964; 1967
a = 1964 e 1967; b = 1962 e 1967

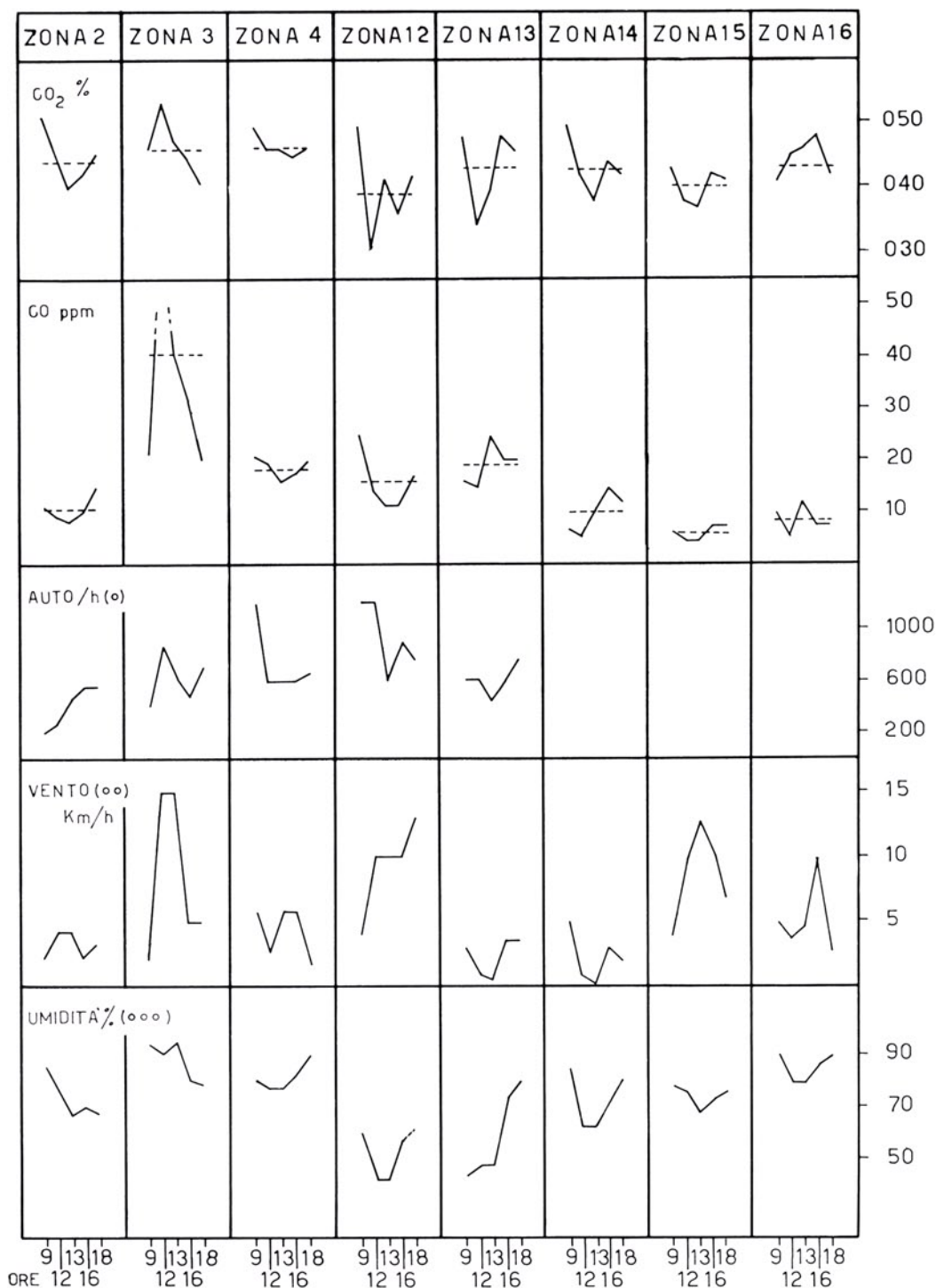


Fig. 4

—— 1969 --- medie
(°), (°°), (°°°) vedi fig. 2.

dovuto alle combustioni domestiche e favorito da particolari condizioni metereologiche (umidità relativamente bassa, assenza di nebbia e prevalenza di giornate di sole) del tutto diverse da quelle esistenti durante i prelievi effettuati nell'inverno 1966 (4) in cui si erano riscontrati bassi valori nelle medie. L'influenza delle combustioni domestiche, sull'inquinamento da anidride carbonica in particolare, si può rilevare anche confrontando i valori medi relativi a tali gas per le zone 2, 3, 4 (fig. 4) con le medie degli anni precedenti (fig. 3) in cui i prelievi erano stati effettuati in primavera, a riscaldamento domestico cessato.

Dall'analisi dei dati relativi alle singole zone (vedi fig. 4) abbiamo innanzitutto potuto confermare le conclusioni da tempo raggiunte sulle relazioni inquinamento-natura della circolazione.

In particolare dal confronto delle zone 2, 3 risulta evidente l'influenza del tipo di traffico. Nella zona 2 le modifiche alla viabilità hanno portato ad un notevole snellimento della circolazione con conseguente diminuzione dell'ossido di carbonio, mentre nella zona 3 il traffico lento a causa dei semafori porta ad un inquinamento decisamente alto, con una punta massima di 92 ppm a traffico semi-bloccato, mai raggiunta prima.

I dati relativi alle zone 12 e 13 peraltro permettono di evidenziare la dipendenza dell'inquinamento dalla configurazione del luogo: nella zona 12 il traffico è elevato e lento, ma l'ampiezza delle strade fiancheggiate da poche case e la posizione in periferia favoriscono la dispersione degli inquinanti mantenendone bassi i valori, mentre nella zona 13, incrocio all'interno del centro storico della città, delimitato da alti caseggiati e con traffico al massimo della capacità delle strade, si ha una notevole concentrazione in inquinanti.

Particolarmente interessanti risultano i dati relativi all'ossido di carbonio nelle zone 14, 15, 16, aree di verde pubblico nelle quali si sono registrate concentrazioni relativamente alte, che fino a pochi anni fa non si riscontravano nemmeno in alcune strade con traffico (confronta medie zone 14, 15, 16, fig. 4 con medie 4, 5, 6, 7, fig. 3).

Si può quindi concludere che l'inquinamento prodotto dagli autoveicoli e, durante l'inverno, anche dalle combustioni domestiche è talmente elevato che non rimane più circoscritto, ma raggiunge qualsiasi punto all'interno della cerchia cittadina.

BIBLIOGRAFIA

- (1) CAMERONI R., ALBASINI A., « Atti Soc. Nat. e Mat. Modena », 93, 52, 1962.
- (2) CAMERONI R., ALBASINI A., « Il Farmaco », Ed. Pr. 19, 227, 1964.
- (3) CAMERONI R., ALBASINI A., « Atti Soc. Nat. e Mat. Modena », 95, 54, 1964.
- (4) ALBASINI A., CAMERONI R., « Atti Soc. Nat. e Mat. Modena », 97, 195, 1966.

A. RAGNI

Sulle costanti di dissociazione di alcuni acidi arilpropiolici

(Nota preliminare)

Sono state determinate le costanti di dissociazione dell'acido fenilpropiolico e dei suoi derivati orto, meta e para, nitro- e metossi-sostituiti.

Questi sono stati ottenuti per bromurazione e successiva dealogenazione dei corrispondenti acidi cinnamici.

Data la loro insolubilità in acqua, i campioni degli acidi, preparati di fresco, sono stati sciolti e titolati con NaOH 0,1 N in una miscela acqua - acetone al 20% in volume di acetone. Le titolazioni, effettuate almeno due volte a 25°C ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) sono state seguite mediante un apparecchio Polymetron mod. 42 D, rilevando i valori di pH per mezzo di un elettrodo a vetro e con la precisione di $\pm 0,01$ unità pH.

Dalle curve di titolazione di ciascun acido e su tre punti compresi nella zona 35 - 70% di neutralizzazione, sono stati calcolati i valori di pK, che sono risultati accurati a $\pm 0,05$ unità pK.

Acido fenilpropiolico	$K = 2,69 \cdot 10^{-3}$
» o-nitrofenilpropiolico	$K = 4,07 \cdot 10^{-3}$
» m-nitrofenilpropiolico	$K = 4,26 \cdot 10^{-3}$
» p-nitrofenilpropiolico	$K = 5,25 \cdot 10^{-3}$
» o-metossifenilpropiolico	$K = 1,51 \cdot 10^{-3}$
» m-metossifenilpropiolico	$K = 2,45 \cdot 10^{-3}$
» p-metossifenilpropiolico	$K = 1,74 \cdot 10^{-3}$

Riportando in diagramma i valori di $\log K/K_o$ degli acidi fenilpropiolici meta- e para-sostituiti, in acetone al 20%, contro i valori di σ di Hammett, questi mostrano la prevista linearità. La pendenza ρ , della retta, risulta $+ 0,46$, mentre il coefficiente di correla-

zione r (1) è di 0,985. Introducendo nello stesso diagramma anche i valori degli acidi orto-sostituiti ed utilizzando per questi ultimi i valori σ di Taft (2), l'allineamento dei punti secondo una retta si conserva ed i valori relativi di ρ ed r diventano in questo caso poco diversi, per cui l'effetto orto indicato da alcuni Autori (3) (4) sembra essere molto ridotto.

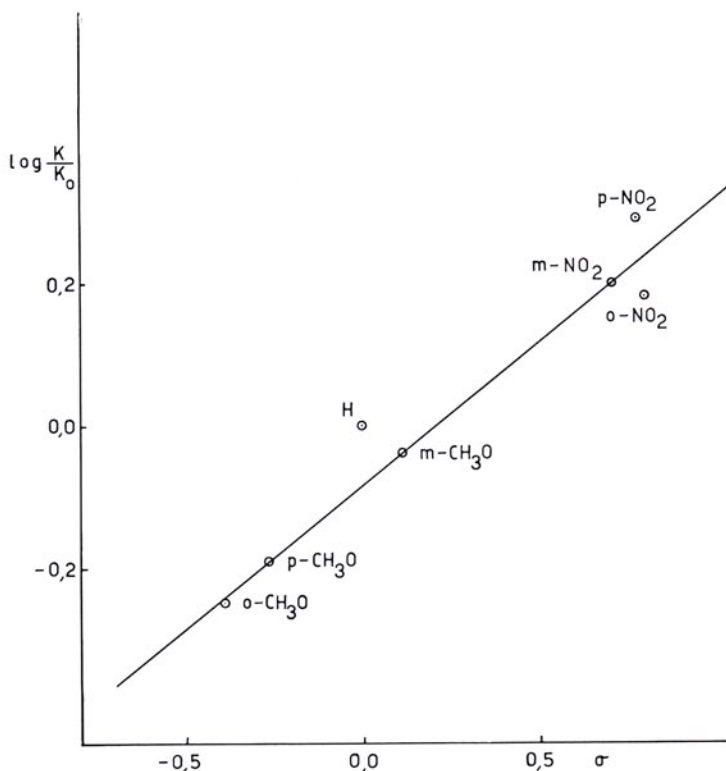


Fig. 1

Relazione tra $\log K/K_0$ e costanti σ di Hammett e Taft per acidi fenilpropionici sostituiti

L'utilizzazione di valori di σ elaborati per solventi misti ed intesi a correggere in parte l'effetto del solvente sul comportamento della reazione (5) non porta variazioni sensibili nei valori della retta $\log K/K_0 - \sigma$ sopra ricordati, indicando come, nel caso in esame, l'influenza del solvente non sia di grande entità.

La mancanza di dati relativi agli acidi cinnamici, fenilpropionici e benzoici per sistemi acqua - acetone non permette di poter operare un confronto dei valori di ρ ai fini di una valutazione dell'effetto dei sostituenti. Il basso valore di ρ , $+ 0,46$ ottenuto in questo lavoro, in acetone al 20% in volume, rispetto a quello di altri Autori, $\rho = + 0,81$ (3) in diossano 35% e $\rho = + 0,69$ (6) in etanolo 50% per gli stessi acidi arilpropionici può essere giustificato dal fatto che il solvente da noi impiegato è ad elevato tenore di acqua.

Infine, nel sistema acetone 20%, questi acidi risultano più dissociati che nei sistemi ricordati.

BIBLIOGRAFIA

- (1) H.H. JAFFÉ, *Chem Revs.*, 53, 191 (1953).
- (2) Vedi: D.A.D. JONES e G.C. SMITH, *J. Org. Chem.*, 29, 3531 (1964).
- (3) M.S. NEWMANN e S.H. MERRILL, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 5552 (1955).
- (4) J.D. ROBERTS e R.A. CARBONI, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 5554 (1955).
- (5) Vedi: R. FUCHS e J.J. BLOOMFIELD, *J. Org. Chem.*, 31, 3423 (1966).
- (6) I. BENGHIAT e E.I. BECKER, *J. Org. Chem.*, 23, 885 (1958).

A.M. BONVICINI PAGLIAI - I. MORSELLI

Istituto di Zoologia dell'Università di Modena

Osservazioni sulla neurosecrezione nei maschi di *Megoura viciae* Buckton (Hom. Aphid)

RIASSUNTO

L'esame morfologico e istochimico del sistema neuricrino dei maschi di *Megoura viciae* ha rivelato differenze sostanziali fra i maschi e le femmine della stessa specie. Nei maschi esiste un numero maggiore di cellule neurosecretrici, le quali hanno anche un volume maggiore di quelle presenti nelle femmine.

Inoltre, a livello del ganglio toraco-addominale, esiste una ciclicità, nella produzione di neurosecreto, che manca nelle femmine.

INTRODUZIONE

Nel quadro di una serie di ricerche sul determinismo delle diverse categorie riproduttive di *Megoura viciae* è stato effettuato uno studio morfologico e topografico delle cellule neurosecretrici presenti nel sistema nervoso centrale di questa specie.

In un lavoro precedente (Bonvicini Pagliai e Morselli, 1970) è stato messo in evidenza il quadro neurosecretorio che si presenta nelle femmine partenogenetiche e nelle femmine anfigoniche; nel presente lavoro sono riassunti i risultati di un'indagine istologica condotta sui maschi della medesima specie.

Finora in letteratura si conoscono dati interessanti sul determinismo delle diverse categorie riproduttive e morfologiche di *Megoura viciae* (Lees, 1964, 1966) e sul differenziamento delle gonadi e delle uova partenogenetiche e anfigoniche (Orlando, 1968; Orlando e Crema, 1968; Orlando e Mari, 1968), ma nessun dato citologico sul sistema neuricrino.

Lavoro eseguito con un contributo del C.N.R.

Presentato in una comunicazione al Congresso Nazionale dell'Unione Zoologica Italiana - Senigallia 7-10 ottobre 1969.

MATERIALE E TECNICA

Per effettuare le ricerche sono stati utilizzati maschi ottenuti in termostato usando una tecnica messa a punto nell'Istituto, che ha dato ottimi risultati. I maschi si ottengono da femmine partenogenetiche nate da madri allevate a fotoperiodo corto e a 19°C. Come è noto (Orlando e Crema, 1968) in tali condizioni nasce una serie di femmine partenogenetiche prima delle sorelle anfigoniche. Tali partenogenetiche mantenute in « ambiente anfigonico » daranno origine a maschi e a femmine anfigoniche.

Per effettuare un quadro completo di osservazioni è stato fissato un notevole numero di maschi il giorno successivo alla nascita, altrettanti sono stati fissati il secondo giorno, il terzo e così via fino al giorno dello sfarfallamento degli adulti.

Gli individui sono stati fissati in liquido di Bouin e le fette di 7 micron sono state colorate con: ematossilina cromica-floxina di Gomori-Bargmann, fuxina-paraldeide di Gabe modificata da Mazzi, Alcian-bleu-floxina di Adams e Sloper modificato da Herlant. Quest'ultimo metodo ha dato risultati particolarmente fini. Nella nostra ricerca innanzitutto abbiamo effettuato l'esame topografico e morfologico delle cellule neurosecretrici in tutto il sistema nervoso centrale; successivamente, per confronto con i diversi metodi di colorazione abbiamo rilevato le successive sequenze del processo neurosecretorio in rapporto con l'età degli individui.

RISULTATI

Come si può rilevare dalla Tav. I, abbiamo avuto modo di evidenziare una differenza notevole fra i maschi e le femmine, sia partenogenetiche che anfigoniche per quello che riguarda il numero delle cellule neurosecretrici nei vari territori del sistema nervoso centrale.

Protocerebro:

Anche nei maschi abbiamo rilevato la presenza di due gruppi di 5 cellule neurosecretrici alla sommità del protocerebro al di sopra della « pars intercerebralis » vera e propria: Inoltre nella « pars intercerebralis » dei maschi sono evidenti altri due gruppi di 5 cellule neurosecretrici (Fig. 1) i cui assoni confluiscono verso il basso con

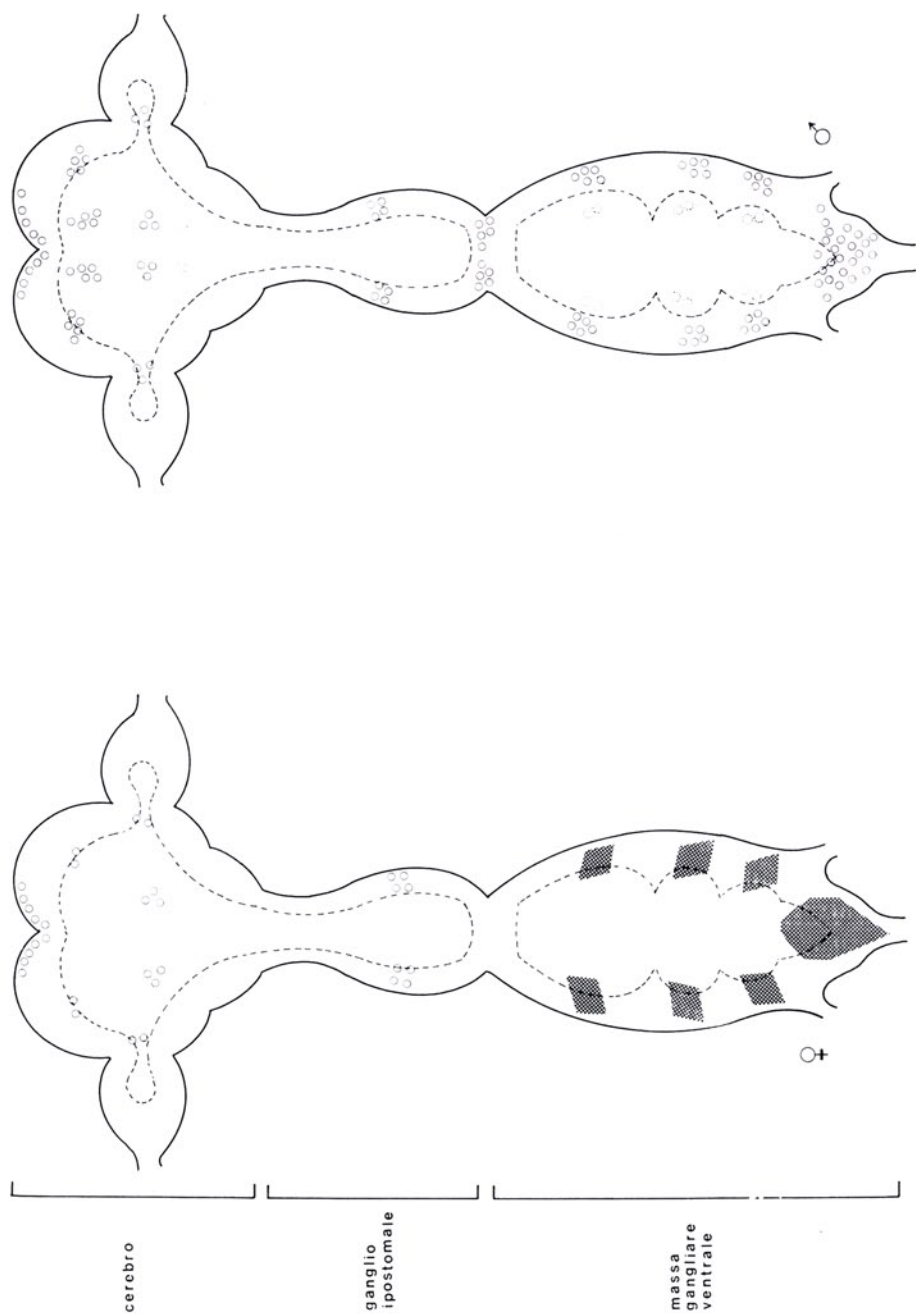


TAVOLA I - Disegno schematico di una sezione frontale del sistema nervoso di *Megoura viciae*: i circoletti indicano le singole cellule, le zone a doppio tratteggio gruppi di cellule neurosecretrici. A sinistra femmina; a destra maschio.

quelli delle cellule soprastanti. Il gruppo II protocerebrale che nelle femmine (v. Tav. I) comprende due gruppi di due cellule per ciascun lobo, nei maschi è costituito, per ogni lobo, da un gruppo inferiore di 5 cellule e uno posteriore di 3 cellule; in tutto quindi si hanno 8 cellule per lobo, più o meno superficiali i cui assoni confluiscono medialmente e ventralmente in direzione dei corpi cardiaci.

Rispetto alle cellule corrispondenti riscontrate solo in parte nelle femmine queste presentano dimensioni assai maggiori (Fig. 2 e 3), ma uguali affinità tintoriali.

Sono infatti fortemente Alcian-positive e Gabe-positive, mentre presentano modesta Gomori positività.

Deutocerebro:

Nell'insenatura della regione cellulare che separa il deutocerebro dal protocerebro sporgono 3 cellule per lato in tutto identiche a quelle riscontrate anche nelle due categorie di femmine.

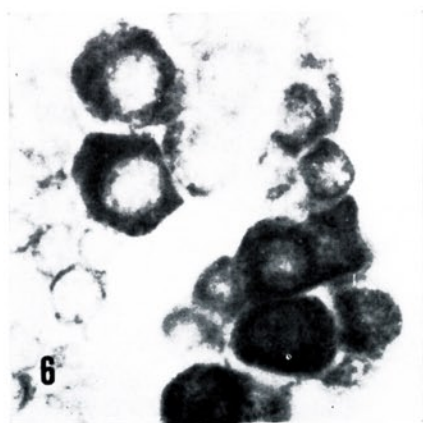
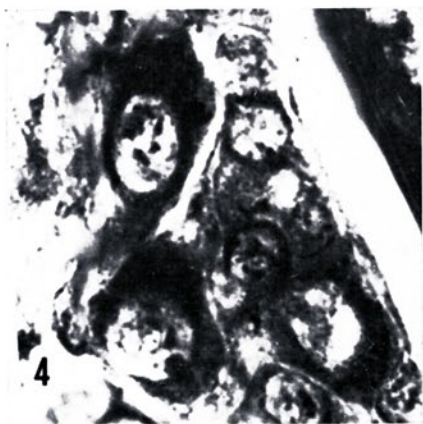
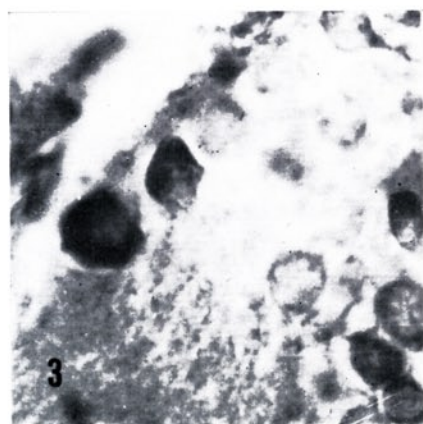
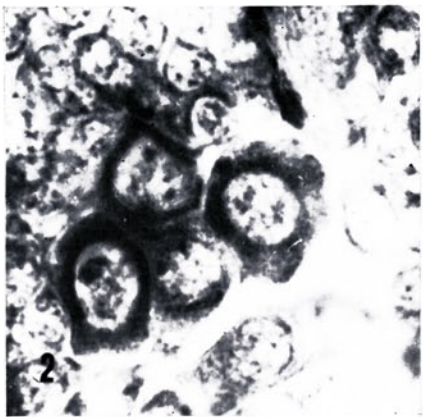
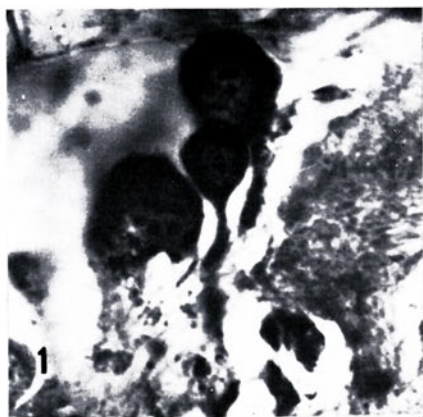
Tali cellule dal punto di vista istochimico presentano affinità tintoriali per tutti i coloranti basici usati senza particolare prevalenza dell'uno o dell'altro.

Tritocerebro:

Anche nei maschi abbiamo rilevato la presenza di due cellule nella porzione distale anteriore del tritocerebro.

Le dimensioni e le affinità tintoriali sono perfettamente corrispondenti a quelle riscontrate nelle femmine; vale a dire spiccata affinità per l'ematossilina cromica e la fuxina-paraldeide e scarsa affinità per l'Alcian-bleu.

-
- Fig. 1 - Gruppo di cellule n.s. della « pars intercerebralis ». Sono visibili alcuni assoni carichi di neurosecreto.
Ematossilina cromica-floxina. 1600 X.
- Fig. 2 - Cellule n.s. del gruppo II° del protocerebro. Si nota una leggera granulazione nel citoplasma.
Alcian-bleu-floxina. 1600 X.
- Fig. 3 - Cellule n.s. del gruppo II° del protocerebro di una femmina. Si nota la rilevante differenza di grandezza rispetto alle cellule corrispondenti del maschio.
Fuxina paraldeide sec. Mazzi. 1600 X.
- Fig. 4 - Cellule neurosecretrici latero-dorsali di un ganglio toracico cariche di granuli di neurosecreto.
Ematossilina cromica-floxina. 1600 X.
- Fig. 5 - Cellule n.s. latero-ventrali di un ganglio toracico.
Fuxina paraldeide sec. Mazzi. 1600 X.
- Fig. 6 - Cellule n.s. della porzione addominale. Si nota la differenza di grandezza rispetto alle cellule n.s. toraciche.
Ematossilina cromica-floxina. 1600 X.



Gnatocerebro:

Analogamente a quanto riscontrato nelle femmine, esistono, a livello dello gnatocerebro, 2 gruppi latero-ventrali di 4 cellule ciascuno. Inoltre lungo la linea di fusione dello gnatocerebro con la massa gangliare ventrale si osserva un gruppo unico continuo, disposto in fila orizzontale di una decina di cellule.

Le dimensioni di tutte le cellule neurosecretrici dello gnatocerebro sono di gran lunga maggiori nei maschi rispetto a quelle delle femmine.

Massa gangliare ventrale

In rapporto coi gangli toracici in posizione dorso-laterale abbiamo riscontrato due gruppi simmetrici di 5 grosse cellule ciascuno (Fig. 4).

Tali cellule presentano una vescicola nucleare molto ampia e citoplasma piriforme e gli assoni confluiscono medialmente in direzione del neuropilo.

In posizione latero-ventrale ciascun ganglio presenta 2 cellule neurosecretrici per lato, (Fig. 5) morfologicamente simili alle precedenti.

Nella porzione addominale abbiamo riscontrato una ventina di cellule neurosecretrici in posizione caudale con gli assoni confluenti nel ramo nervoso principale che si diparte dalla regione caudale del ganglio. Queste ultime cellule sono in tutto simili, per numero, grandezza e affinità tintoriale a quelle riscontrate nelle due categorie di femmine (Fig. 6).

Diversi stadi di attività del ciclo neurosecretorio nel complesso cerebrale

Prelevando dall'allevamento individui di età via via crescenti fino al giorno dello sfarfallamento abbiamo avuto modo di riscontrare l'andamento del fenomeno neurosecretorio in generale.

Innanzitutto è da mettere in evidenza il fatto che nei primi 2 giorni di vita postembrionale gli individui presentano solo una parte delle cellule neurosecretrici già morfologicamente differenziate e in attività.

Successivamente, sino al raggiungimento dello stadio adulto, si ha un aumento numerico delle cellule in funzione.

L'attività delle singole cellule, confrontando cellule corrispondenti in individui delle varie età, si è rilevata di particolare interesse specialmente a livello della massa gangliare centrale.

In individui fissati il II° giorno dopo la nascita, alcune ore prima della muta, si nota, di frequente, neurosecreto liberato dalle cellule dei gruppi I° e II° del protocerebro verso gli organi retrocerebrali.

L'atto iniziale dell'attività riguarda essenzialmente il nucleo che subisce un aumento di volume rispetto a quello delle cellule non ancora in attività.

Il nucleolo che prima appare assai poco colorabile diventa man mano sempre più floxinofilo e i cromosomi tendono a circondare il nucleolo fino a costituire una sorta di guaina più o meno compatta attorno ad esso.

A livello del protocerebro il comportamento dei vari gruppi di cellule neurosecretrici è abbastanza uniforme sia per la ciclicità dell'attività neurosecretoria, sia dal punto di vista istochimico.

Stadi di attività nella massa gangliare ventrale

L'esame dell'attività neurosecretoria delle numerose cellule neuricrine localizzate in varie regioni della massa gangliare ventrale ha dato un quadro estremamente interessante le cui sequenze sono raffigurate nelle figg. 7 - 8 - 9 - 10.

Inizialmente le cellule presentano il nucleolo quasi completamente incolore, il citoplasma con una tenue floxinofilia.

Successivamente il nucleolo diventa fortemente floxinofilo e aumenta di volume, mentre compaiono, abbastanza evidenti, i cromosomi sparsi nella vescicola nucleare.

In corrispondenza di questo stadio nucleare nel citoplasma si osserva una modesta floxinofilia con sovrapposizione di radi granuli di Alcian-bleu (Fig. 7). Tale sovrapposizione conferisce alla cellula una colorazione mista su tonalità lilla difficilmente rilevabile anche con fotografie a colori.

Successivamente la floxinofilia del nucleo è sempre molto accentuata, i cromosomi si addossano strettamente al nucleolo (Fig. 8) e nel citoplasma, non più floxinofilo, si addensano grosse zolle di materiale Alcian-bleu positivo.

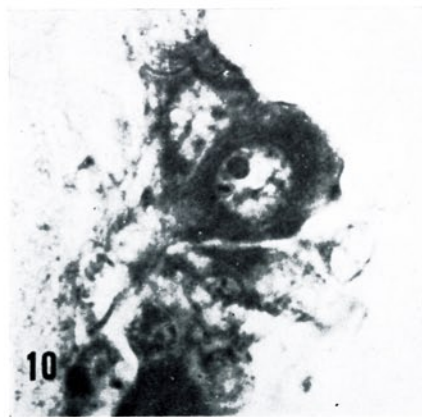
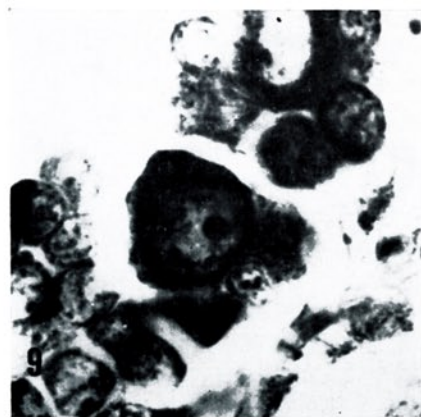
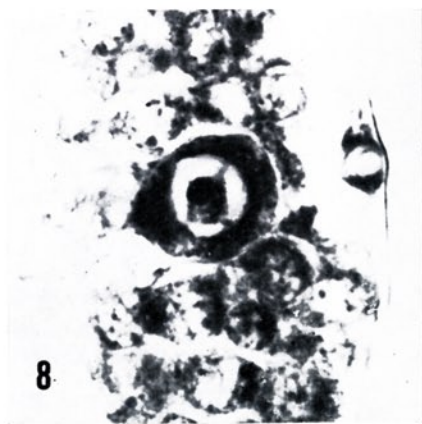
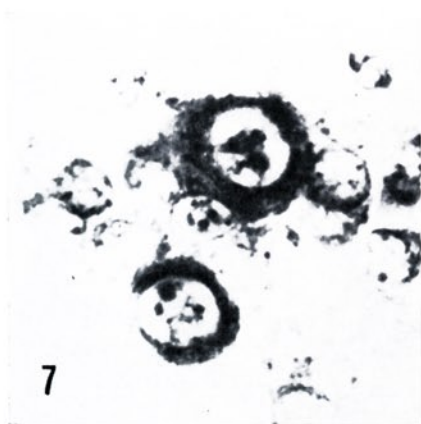
Quando il citoplasma si presenta ormai completamente infarcito di granuli di secreto, i cromosomi si ridisperdono nella vescicola nucleare e diventano gradualmente meno evidenti, mentre il nucleolo conserva ancora una spiccata floxinofilia (Fig. 9).

A questo punto inizia lo stadio di scarico e comincia a comparire il neurosecreto lungo l'assone delle cellule, in forma di granuli o di gocce (Fig. 10).

Negli individui di 7-8 giorni di vita, una volta scaricato il neurosecreto, riappare una modesta floxinofilia nel citoplasma, mentre il nucleolo rimane floxinofilo anche durante il periodo di scarico.

Nella porzione addominale della massa gangliare ventrale, come abbiamo già accennato, si riscontrano circa 20 cellule di chiara natura neurosecretrice che si differenziano da quelle della zona toracica essenzialmente per le dimensioni.

Per quanto riguarda il comportamento, gli stadi di secrezione sono analoghi a quelli della porzione toracica.



CONCLUSIONI

Le osservazioni effettuate su maschi di *Megoura viciae*, dalla nascita fino allo sfarfallamento, hanno permesso di mettere in evidenza differenze, anche notevoli, rispetto a quanto è stato osservato nelle femmine partenogenetiche e anfigoniche della stessa specie.

Innanzitutto i maschi presentano un maggior numero di cellule in attività neurosecretrice, sia nel complesso cerebrale, sia nella massa gangliare ventrale.

Oltre al numero superiore di cellule, abbiamo individuato nel protocerebro un intero gruppo di cellule neurosecrettrici nella « pars intercerebralis » che non era stato rilevato nelle femmine.

Nella massa gangliare ventrale, le cellule neurosecrettrici, oltre che più numerose appaiono, nei maschi, anche di grandezza molto maggiore rispetto alle corrispondenti cellule delle femmine.

Di particolare interesse è poi il rinvenimento, nella massa gangliare ventrale, di cellule modestamente floxinofile mai riscontrate in precedenza nelle femmine. Dall'esame comparativo di sezioni di individui nelle varie età, è risultato che tale floxinofilia è presente solo nello stadio iniziale del processo neurosecretorio e poi scompare con l'addensarsi di granuli basofili nel citoplasma.

Questo reperto concorda con reperti simili esistenti nella letteratura (Herlant-Meewis, Scheffel, De Lerma, Liotti e Rosi).

Si può quindi dedurre, analogamente agli altri AA., che l'acidofilia rappresenta uno stadio di riposo, mentre invece la basofilia denuncia lo stato di attività secretoria nella medesima cellula.

-
- Fig. 7 - Stadio iniziale di attività secretoria in una cellula dei gangli toracici.
Alcian bleu-floxina. 1600 X.
- Fig. 8 - Stadio successivo a quello della foto 7. Si notano ampie zolle di neurosecreto e i cromosomi addossati al nucleolo.
Alcian bleu-floxina. 1600 X.
- Fig. 9 - Cellula n.s. corrispondente alle precedenti e alla fine del ciclo di secrezione. I cromosomi sono di nuovo sparsi nel nucleo.
Alcian bleu-floxina. 1600 X.
- Fig. 10 - Cellula n.s. dei gangli toracici. Scarsa granulazione nel citoplasma e neurosecreto lungo l'assone. Questo stadio corrisponde al periodo di scarico.
Alcian bleu-floxina. 1600 X.

BIBLIOGRAFIA

- BONVICINI-PAGLIAI A.M. e MORSELLI I., 1970 — Aspects of neurosecretion in parthenogenetic and amphigonic females of *Megoura viciae* Buckt. (Hom. Aphid.) Boll. Zool. 37, 169-172.
- DE LERMA B., 1956 — Corpora cardiaca et neurosecretion protocérébrale chez le coléoptère *Hydrous piceus* L. Ann. Sc. Nat. Zool. 11^e Serie. 17, 235-250.
- HERLANT MEEWIS, 1955 — Neurosecretion chez les Oligochètes. Bull. Acad. Roy. Belgique. 41, 500.
- LEES A.D., 1964 — The location of the photoperiodic receptors in the aphid *Megoura viciae* Buckton. J. exp. Biol. 41, 119-133.
- 1966 — The control of polymorphism in Aphids. Adv. Insect Physiol. 3, 207-277.
- LIOTTI F.S. e ROSI G., 1968 — Osservazioni sui diversi stadi del ciclo neurosecretorio in *Dugesia lugubris*. Riv. Biol., 61, 419-432.
- ORLANDO E., 1968 — Trasformazione dell'ovario in *Megoura viciae* B. (Hom. Aph.) durante il passaggio dalla partenogenesi alla anfigonia. Att. Soc. Nat. e Mat. Modena, 99, 30-45.
- ORLANDO E. e CREMA R., 1968 — Comportamento di *Megoura viciae* Buckton (Hom. Aph.) a variazioni del fotoperiodo. Boll. Zool., 35, pp. 225-229.
- ORLANDO E. e MARI M., 1968 — Formazione e differenziazione della gonade femminile in *Megoura viciae* Buckt. (Hom. Aph.) Atti Soc. Nat. Mat. Modena, 99, 196-209.

D. COPPINI - G. BERTOLANI - G. SALA

Laboratorio Chimico Provinciale di Modena

Indagini sull'inquinamento atmosferico in Provincia di Modena

(Nota seconda)

RIASSUNTO

Per un periodo di otto mesi (autunno-inverno-primavera 1969-70) sono stati eseguiti prelievi giornalieri di aria atmosferica in un piccolo centro (Fiorano) fortemente industrializzato (ceramica) della zona preappenninica modenese e nella città di Modena, per controllare l'andamento dell'inquinamento da anidride solforosa e da biossido di azoto.

A tale scopo, seguendo la metodica già utilizzata in una precedente ricerca, l'aria è stata fatta gorgogliare in soluzione di sodio cloromercurato per la raccolta della SO_2 e di sodio idrato per l' NO_2 . Le relative determinazioni sono state eseguite per via spettrofotometrica, previo sviluppo delle colorazioni con p-rosanilina cloridrato e formaldeide per l' SO_2 e con acido solfanilico e N-(1-naftil)-etilendiamina bicloridrato in ambiente acetico per l' NO_2 .

I valori ottenuti sono sempre risultati inferiori a quelli delle dosi minime ritenute dannose.

In una precedente nota (1) è stato preso in esame l'andamento dell'inquinamento atmosferico da anidride solforosa e da biossido di azoto in un grosso centro fortemente industrializzato (ceramica) della zona preappenninica modenese (Sassuolo) e nella città di Modena. Come era prevedibile i risultati hanno messo in evidenza, in particolare per l'anidride solforosa, forti oscillazioni, con massimi nel periodo invernale, durante il quale si sono raggiunti livelli medi mensili di 0,125 p.p.m. di SO_2 e di 0,029 p.p.m. di NO_2 a Sassuolo e di 0,151 p.p.m. di SO_2 e di 0,026 p.p.m. di NO_2 a Modena. In ogni caso, i livelli riscontrati sono sempre risultati inferiori a quelli delle dosi minime ritenute dannose.

Nell'autunno-inverno-primavera 1969-70 abbiamo ritenuto interessante riprendere le indagini per rilevare i livelli di inquinamento da SO_2 e da NO_2 in un piccolo centro, anch'esso fortemente industrializzato (ceramica), sempre della zona preappenninica (Fiorano Modenese), posto a breve distanza da Sassuolo e ripetere a Modena i rilievi già effettuati nell'anno precedente.

Nel territorio di Fiorano, nel quale non ci risulta siano stati in precedenza eseguiti rilevamenti dei suddetti inquinanti, sono stati installati tre apparecchi di campionamento. L'ubicazione delle singole stazioni, quali appare dalla cartina riprodotta, arieggia ad un triangolo, ma si deve notare che la stazione 1 è stata sistemata su un rilievo ad una quota di circa 50 metri superiore a quella del centro abitato e a SUD di quest'ultimo, alla periferia del quale sono state invece sistemate le altre due stazioni: la 2 a EST e la 3 a OVEST, non lontana da industrie ceramiche.

Per quanto si riferisce alle ricerche eseguite nella città di Modena, abbiamo ritenuto opportuno riprodurre le condizioni già considerate nella precedente nota e pertanto un apparecchio è stato sistemato all'esterno del nostro Laboratorio, situato in un viale della vecchia periferia cittadina. Ciò anche in considerazione del fatto che, in seguito alla emanazione del D.P.R. 24 ottobre 1967, n. 1288 recante provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico, diverse abitazioni hanno modificato gli impianti termici, utilizzando il gasolio che, come è noto, contiene una percentuale di zolfo inferiore a quella dei normali oli combustibili.

A Fiorano i prelievi sono stati protratti durante tutto l'arco della giornata, con raccolta di circa 30 litri/ora di aria. Per quanto si riferisce invece all'apparecchio sistemato presso il Laboratorio, in diversi e prolungati periodi i prelievi sono stati eseguiti anche di dodici in dodici ore, relative alle ore diurne e notturne.

Per le nostre ricerche abbiamo utilizzato apparecchi di prelevamento a gorgogliamento d'aria, impiegati anche nelle precedenti indagini, in tutto simili a quelli consigliati dal « Comitato inglese per lo studio degli inquinamenti atmosferici » (2) e seguite le stesse metodiche: per la SO_2 , gorgogliamento dell'aria in soluzione di sodio cloromercurato e valutazione spettrofotometrica a 560 m μ della colorazione rosso-violetta che si sviluppa per reazione con soluzione di p-rosanilina cloridrato e di formaldeide (3,4); per l' NO_2 , gorgogliamento in soluzione di sodio idrato (5) e valutazione spettrofotometrica a 550 m μ della colorazione rossa dovuta alla diazoreazione con acido



solfanilico e N-(1-naftil)-etilendiamina bicloridrato in ambiente acetico (6,7).

I valori ottenuti, riportati nelle tabelle 1 e 2, sono riferiti a p.p.m. (v/v) a 0° e 760 mm.

ANIDRIDE SOLFOROSA (p.p.m.)

Tabella 1

	S T A Z I O N I			
	1	2	3	4
Ottobre 1969	0,0004	0,0005	0,0005	0,0003
Novembre	0,0019	0,0040	0,0008	0,0503
Dicembre	0,0012	0,0022	0,0020	0,1129
Gennaio 1970	0,0006	0,0086	0,0071	0,0755
Febbraio	0,0005	0,0165	0,1933	0,0769
Marzo	0,0006	0,0114	0,1387	0,0668
Aprile	0,0011	0,0065	0,0846	0,0345
Maggio	0,0006	0,0012	0,0087	0,0261

Stazioni 1-2-3: Fiorano Modenese (Santuario - Scuola Materna - Scuola Media Statale)
Stazione 4: Modena (Laboratorio Chimico Provinciale)

BIOSSIDO DI AZOTO (p.p.m.)

Tabella 2

	S T A Z I O N I			
	1	2	3	4
Ottobre 1969	0,0161	0,0234	0,0234	0,0345
Novembre	0,0153	0,0289	0,0213	0,0303
Dicembre	0,0165	0,0304	0,0236	0,0468
Gennaio 1970	0,0152	0,0290	0,0205	0,0264
Febbraio	0,0195	0,0323	0,0248	0,0273
Marzo	0,0139	0,0246	0,0217	0,0301
Aprile	0,0107	0,0192	0,0110	0,0231
Maggio	0,0080	0,0093	0,0155	0,0257

Stazioni 1-2-3: Fiorano Modenese (Santuario - Scuola Materna - Scuola Media Statale)
Stazione 4: Modena (Laboratorio Chimico Provinciale)

Valutazione dei risultati

Per quanto riguarda l'inquinamento da SO_2 , si può osservare che il valore medio mensile più elevato riscontrato a Fiorano (staz. 3) è risultato di 0,1933 p.p.m. (febbraio) con qualche punta giornaliera fino a 0,2570 p.p.m.; a Modena, la media più elevata è stata riscontrata in dicembre con 0,1129 p.p.m., con qualche punta fino a 0,1950 p.p.m.

Peraltro i valori di SO_2 riscontrati a Fiorano sono in genere notevolmente bassi ed anzi si deve notare che alla staz. 1 l'inquinamento è praticamente inesistente. Anche la staz. 2 ha fornito per tutto il periodo dei rilevamenti un tasso di SO_2 notevolmente basso, mentre discretamente elevati, seppure inferiori a quelli ritenuti dannosi, sono i valori medi dei mesi di febbraio (0,1933 p.p.m.) e di marzo (0,1387 p.p.m.) rilevati alla staz. 3 che, come già si è detto, era sistemata nella immediata periferia OVEST del paese, non lontana da industrie ceramiche.

Da un esame comparativo tra i valori ottenuti a Sassuolo nell'anno precedente (1) e quelli rilevati a Fiorano, risulta in genere un notevole minore inquinamento a favore di questa ultima località, assai più piccola e con popolazione residente inferiore.

Per quanto riguarda gli indici rilevati a Modena, si è notato che il valore massimo medio mensile riscontrato (febbraio: 0,1129 p.p.m.) è stato inferiore a quello dell'inverno precedente (gennaio: 0,1517 p.p.m.). Inoltre, determinazioni eseguite con prelievi di 12 in 12 ore hanno messo in evidenza che durante le ore notturne l'indice di inquinamento da SO_2 si riduce a circa un terzo di quello delle ore diurne.

I valori più alti di NO_2 sono stati riscontrati nel mese di febbraio a Fiorano con 0,0323 p.p.m. e punte fino a 0,0533 p.p.m.; nel mese di dicembre a Modena con 0,0468 p.p.m. e punte fino a 0,0968 p.p.m. Anche per l' NO_2 i valori riscontrati nella staz. 1 di Fiorano sono risultati, come del resto era prevedibile data la sua dislocazione, sempre inferiori di quelli delle staz. 2 e 3. Per questo inquinante, considerando solo i rilevamenti eseguiti a Modena, in quanto per Fiorano non esistono dati precedenti, si è notato un discreto aumento rispetto a quello dei valori riscontrati nel 1968-69 (febbraio 0,0259 p.p.m.).

Anche per l' NO_2 i prelievi eseguiti di 12 in 12 ore hanno messo in evidenza una certa differenza in meno nelle ore notturne, differenza che in diversi casi ha raggiunto il 50%

Si può pertanto concludere che, anche nelle presenti indagini, l'entità dell'inquinamento riscontrata in tutte le stazioni è da considerarsi inferiore a quella delle dosi minime ritenute dannose, e ciò sia per l' SO_2 che per l' NO_2 .

Attualmente abbiamo in corso indagini per il rilevamento dell'inquinamento da pulviscolo atmosferico sedimentabile nella zona preappenninica modenese, nella quale, come è noto e come si è detto, risiedono numerose industrie ceramiche.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - COPPINI D., BENEVENTI G.P. e GAVIOLI E., Atti Soc. Nat. Mat. Modena, 100, 1, 1969.
- 2 - Metodi raccomandati dal Comitato Inglese per lo studio degli inquinamenti atmosferici - Traduzione a cura del Prof. Bruno Paccagnella, Ed. La Ciclografia Borghero, Padova.
- 3 - WEST P.W. e GAEKE G.C., *Analyt. Chem.*, 28, 1816, 1956.
- 4 - Methodes de mesure de la pollution atmospherique, Organisation de Cooperation et de Developpement economiques, Paris, 1964.
- 5 - JACOBS M.B. e HOCHHEISER S., *Analyt. Chem.*, 30, 426, 1958.
- 6 - SALTZMAN B.E., *Analyt. Chem.*, 26, 1949, 1954.
- 7 - ASTM Designation: D 1607-60 - Adopted 1960.

Indagine spettrofotometrica IR sulla struttura dei 3-aminoalchilderivati del 1,2,4-benzotiadiazin-1,1-diossido ^(*)

RIASSUNTO

Gli AA. riferiscono sui dati raccolti nello studio spettrofotometrico IR di una serie di 3-aminoalchilderivati dell'1,2,4-benzotiadiazin-1,1-diossido e di alcuni 3-alchilderivati ad essi correlabili. Tale studio è stato effettuato sui composti allo stato solido e allo stato fuso, sui rispettivi prodotti di deuteraazione e sulle soluzioni in solventi apolari e polari.

È stato possibile stabilire la presenza, allo stato solido, di ponti idrogeno di tipo diverso a seconda della natura della catena in 3, della distanza dal nucleo eterociclico dell'amino gruppo e dei sostituenti in esso presenti.

I prodotti non ancora noti: (XIV $\rightarrow$ XXI). (XXII $\rightarrow$ XXV, XXVIII $\rightarrow$ XXX) e (XXXIV, XXXVII $\rightarrow$ XLI) sono stati ottenuti facendo opportunamente reagire le corrispondenti amine rispettivamente sul 3-clorometil-7-nitro-, 3-vinil-, 3-clorometil-1,2,4-benzotiadiazin-1,1-diossido.

ABSTRACT

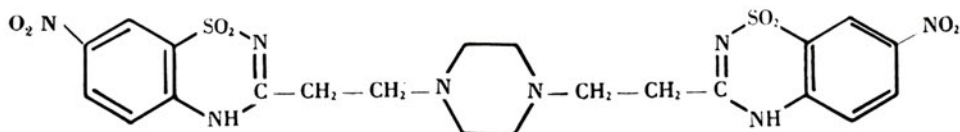
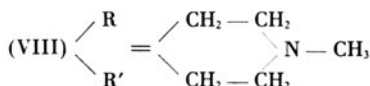
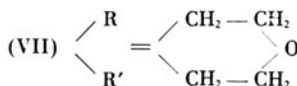
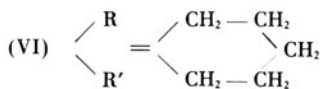
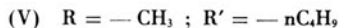
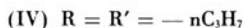
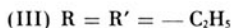
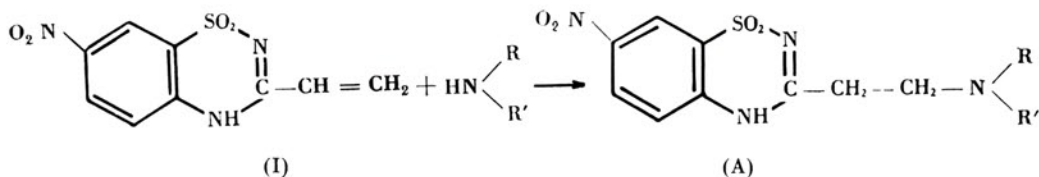
The Authors relate the data collected in the IR spectrophotometric analysis of a series of 3-aminoalkyl-derivatives of 1,2,4-benzothiadiazine-1,1-dioxide and of some 3-alkylderivatives to them correlated. Such a study has been effectuated on the compounds in a solid and melted state, on the corresponding deuterated products and on the solutions in apolar and polar solvents.

(*) Ricerche eseguite con il contributo del C.N.R.

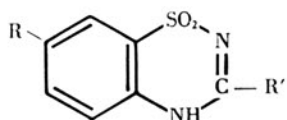
It has been possible to prove the presence, in the solid state, of hydrogen bonds of a different nature according to the kinds of the chain in 3, to the distance from the heterocyclic ring of the aminic group and to the substituents at the amine azote.

The not yet known products: (XIV $\rightarrow$ XXI), (XXII $\rightarrow$ XXV, XXVIII $\rightarrow$ XXX) and (XXXIV, XXXVII $\rightarrow$ XLI) have been obtained making the correspondingamins conveniently react upon 3-chloromethyl-7-nitro-, 3-vinyl, 3-chloromethyl-1,2,4-benzothiadiazine-1,1-dioxide respectively.

Nel corso dello studio sulla reattività del 7-nitro-3-vinil-1,2,4-benzotiadiazin-1,1,diossido (I) nei confronti di una serie di amine secondarie (I), era stato possibile rilevare come gli spettri IR allo stato solido dei prodotti ottenuti [composti di tipo (A)] non mostravano bande di assorbimento nella regione normalmente associata alla vibrazione di valenza del legame NH, ma un assorbimento diffuso tra 3200 e 2300 cm^{-1} . Tali spettri non hanno perciò alcuna analogia con gli spettri di altre serie di derivati 3-sostituiti della 1,2,4-benzotia-



zina (2) (3) ed in particolare con i composti (X) (XI) (XII) da noi scelti come termini di confronto, che presentano nella zona 3260-3050



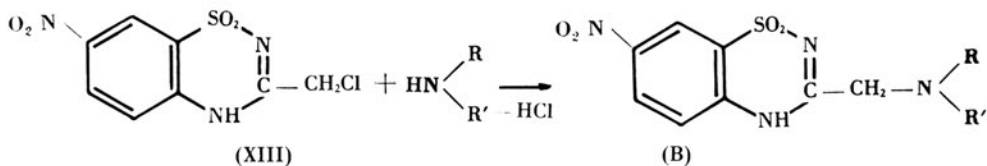
(X) $R = -H$; $R' = -CH_3$

(XI) $R = -H$; $R' = -C_2H_5$

(XII) $R = -NO_2$; $R' = -C_2H_5$

cm^{-1} tre bande di assorbimento medio-deboli di intensità decrescente al diminuire della frequenza.

Al fine di chiarire tale andamento anomalo e allo scopo di rilevare l'eventuale influenza sull'assorbimento IR della lunghezza della catena tra il nucleo benzotriazinico e l'azoto aminico, sono stati preparati innanzitutto gli omologhi inferiori non ancora noti: i 3-aminometilderivati del 7-nitro-1,2,4-benzotriazin-1,1-diossido [composti di tipo (B)], facendo reagire opportunamente il 3-clorometil-7-nitro-1,2,4-benzotriazin-1,1-diossido (XIII) con le stesse amine secondarie utilizzate per la sintesi dei composti di tipo (A).



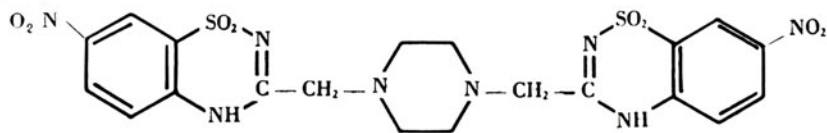
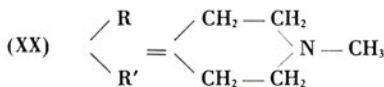
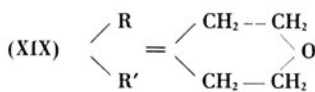
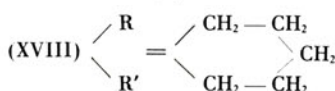
(XIV) $R = R' = -CH_3$

(XV) $R = R' = -C_2H_5$

(XVI) $R = R' = -nC_3H_7$

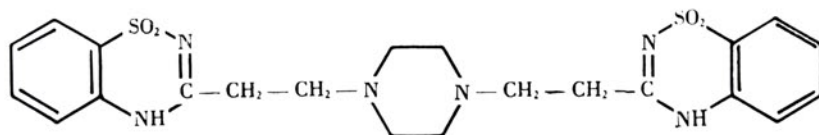
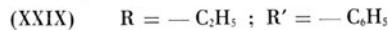
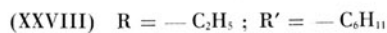
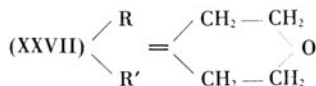
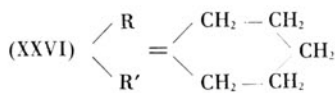
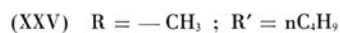
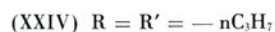
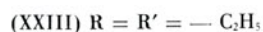
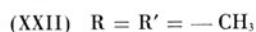
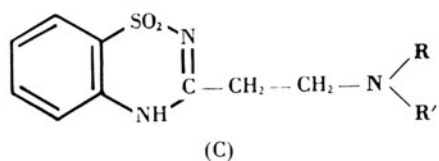
(XVII) $R = -CH_3$; $R' = -nC_4H_9$

(XXI)

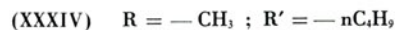
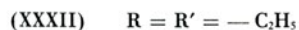
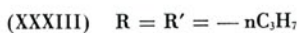
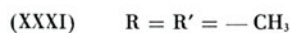
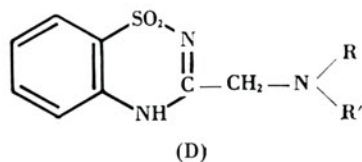


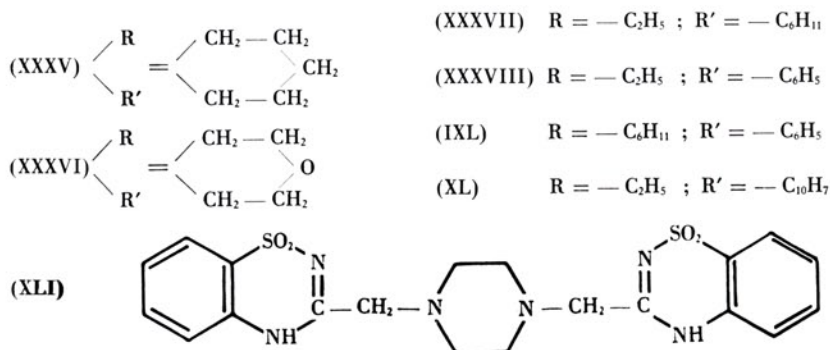
Gli spetttri IR allo stato solido di tali composti presentano una unica banda tra 3040 e 3060 cm^{-1} e risultano pertanto del tutto diversi da quelli dei composti di tipo (A) e dei 3-alchilderivati (X) (XI) (XII).

D'altra parte la scarsa solubilità dei composti di tipo (A) e (B) nei solventi apolari [si è potuto eseguire solo lo spettro di (XVIII) e di (XIX) in soluzione di CH_2Cl_2], il punto di fusione elevato e la loro instabilità allo stato fuso non hanno permesso di effettuare



studi spettrofotometrici IR più approfonditi. Si è pensato quindi di ricorrere agli omologhi non nitrati in posizione 7: composti di tipo (C)





e (D) rispettivamente, in parte noti (4), che per le loro caratteristiche fisiche e spettrali si sono dimostrati utili per il proseguimento delle ricerche.

I derivati di tipo (C) (XXII) (XXIV) (XXV) si sono ottenuti soltanto allo stato oleoso, mentre dalla reazione fra 3-vinil-1,2,4-benzotriazin-1,1-diossido e fenilcicloesilamina, etilnaftilamina, N-metilpiperazina non si sono avuti i prodotti desiderati in quanto si recuperano i reagenti inalterati oppure, impiegando condizioni di reazione più energiche, si isolano sostanze collose impurificabili.

Tutti i tentativi fatti per preparare gli omologhi superiori dei composti di tipo (A) e (C) non hanno portato a risultati positivi. Non è stato possibile infatti ottenere gli intermedi [3-(3-cloropropil)-e 3-(4-clorobutil)-1,2,4-benzotriazin-1,1-diossido nitrati o no in posizione 7] necessari per la successiva sintesi dei 3-aminoderivati, poichè si hanno composti in cui presumibilmente è presente un terzo anello di tipo rispettivamente pirrolidinico o piperidinico, dovuto alla condensazione del nucleo della 1,2,4-benzotriazinina con la catena laterale. L'andamento di tali reazioni e l'esatta struttura dei composti ottenuti è attualmente allo studio.

Nella presente nota riportiamo i dati e le conclusioni tratte dall'osservazione dell'andamento degli spettri nella regione tra 3500 e 2000 cm^{-1} dei composti di tipo (A), (B), (C), (D) e dei 3-alchilderivati (X) (XI) (XII) allo stato solido e allo stato fuso, dei rispettivi prodotti di deutrazione e delle soluzioni in solventi apolari e polari.

Gli spettri in soluzione, sia di dimetilsolfossido (DMSO) che di N,N-dimetilacetamide (DMA), di tutti i composti esaminati sono tra loro analoghi nella zona 3500-2000 cm^{-1} . Il fatto che tutti gli spet-

tri abbiano un unico andamento è indubbiamente legato ad una identica interazione soluto-solvente e quindi in tali ambienti si formano ponti idrogeno dello stesso tipo fra l'NH nucleare e il solvente.

Si può perciò ammettere che le differenze di assorbimento allo stato solido siano da attribuire essenzialmente alla formazione di ponti idrogeno di natura diversa nei vari tipi di composti esaminati.

I derivati *3-alchilsostituiti* (X) (XI) (XII) allo stato solido presentano, nella zona caratteristica della vibrazione di valenza dei legami NH, una banda di assorbimento di intensità medio-forte intorno a 3260 cm^{-1} , seguita da due bande deboli nella zona tra 3200 e 3050 cm^{-1} , di intensità decrescente al diminuire della frequenza (figura 1, —). Per scambio isotopico con deuterio dell'idrogeno dell'anello eterociclico si ottengono prodotti che presentano un assorbimento meno complesso spostato attorno a 2350 cm^{-1} e con rapporto $\nu\text{ NH} / \nu\text{ ND}$ sull'1,35, assumendo come valore di $\nu\text{ NH}$ la frequenza della banda più intensa a circa 3260 cm^{-1} (fig. 1, —.—.—.). La banda di assorbimento a tale frequenza è perciò attribuibile alla vibrazione di valenza NH.

Per fusione delle sostanze cristalline si ha uno spostamento di circa 30 cm^{-1} verso le frequenze maggiori della banda più intensa (fig. 1, — — —).

In soluzione di CH_2Cl_2 , fino a concentrazione dell'ordine di 10^{-2} M , gli spettri di assorbimento hanno andamento analogo a quelli delle sostanze allo stato fuso, ma per ulteriore diluizione (soluzione circa 10^{-3} M) l'andamento degli spettri nella zona considerata cambia completamente: tutte le bande tra 3260 e 3050 cm^{-1} scompaiono e ne compare una a 3400 cm^{-1} (fig. 1. . . .).

Tali fatti indicano che nei composti esaminati sia allo stato solido, che nel fuso e in soluzioni concentrate esistono ponti idrogeno intermolecolari che possono essere attribuiti ad una struttura di tipo (E).

Gli spettri dei *3-aminoetilderivati di tipo (C)* (XXII $\rightarrow$ XXVIII, XXX) presentano allo stato solido un assorbimento diffuso tra 3200 e 2300 cm^{-1} (comprendente anche le bande stretching CH) (fig. 2, —) che non è più presente nei prodotti deuterati, nei quali si nota invece un assorbimento non molto diffuso attorno a 2050 cm^{-1} attribuibile a $\nu\text{ ND}$. Il rapporto $\nu\text{ NH} / \nu\text{ ND}$, calcolato assumendo come valore di $\nu\text{ NH}$ il centro della banda diffusa tra 3200 e 2300 cm^{-1} , è pari a circa 1,35 (fig. 2, .—.—.).

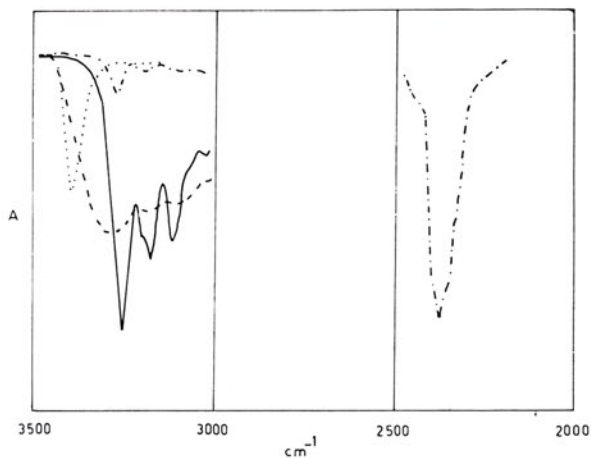
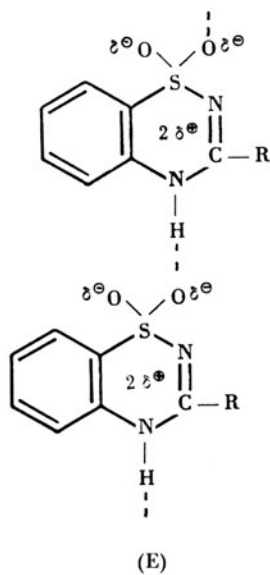


Fig. 1

— pastiglia di KBr ; ---- sostanza fusa ;
sostanza deuterata ; soluzione in CH_2Cl_2 10^{-3}M .



I composti di tipo (C) di consistenza oleosa (XXII) (XXIV) (XXV) e quelli cristallini fusi in cella riscaldabile danno uno spettro di assorbimento che presenta sia le caratteristiche delle sostanze allo stato

solido che quelle dei derivati 3-alcililstituiti allo stato fuso, con bande tra 3260 e 3050 cm^{-1} di intensità decrescente (fig. 2, — — —). Per fusione in tubicino dei prodotti cristallini o per evaporazione sotto vuoto a temperatura intorno ai 50° delle soluzioni in DMA, si otten-

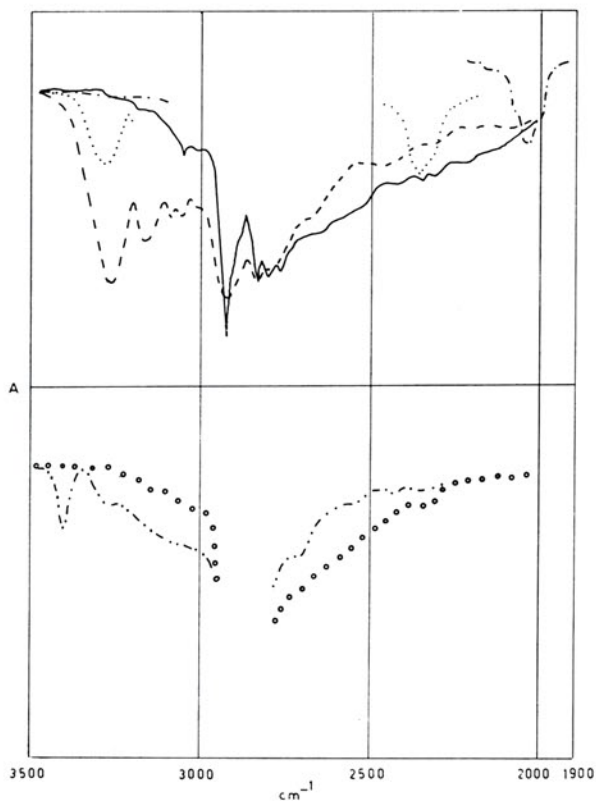


Fig. 2

— pastiglia di KBr ; --- sostanza fusa o di consistenza oleosa ; sostanza deuterata cristallina ; sostanza deuterata oleosa ooooo soluzione in CH_2Cl_2 10^{-3}M della sostanza cristallina ; - soluzione in CH_2Cl_2 10^{-3}M della sostanza oleosa.

gono prodotti oleosi, che cristallizzano lentamente, i cui spettri sono analoghi a quelli dei fusi in cella. D'altra parte a cristallizzazione avvenuta gli spettri divengono identici a quelli delle sostanze cristalline di partenza, il che indica che negli olii ottenuti con questi metodi e

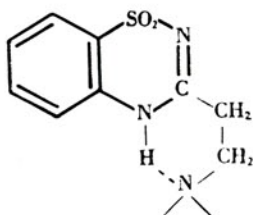
quindi anche nei fusi in cella non intervengono trasformazioni chimiche di alcun genere.

Gli spettri degli olii deuterati a loro volta presentano una banda ND attorno a 2300 cm^{-1} (fig. 2,), con rapporto $\nu\text{ NH}/\nu\text{ ND}$ sull'1,35 assumendo come valore di $\nu\text{ NH}$ la frequenza della banda più intensa dello spettro dell'olio con comportamento del tutto analogo a quello dei derivati 3-alcilsostituiti.

Le soluzioni delle sostanze cristalline di tipo (C) in CH_2Cl_2 anche a concentrazioni inferiori a 10^{-3} M non hanno rivelato alcuna variazione nello spettro di assorbimento rispetto a quello delle sostanze cristalline, in tutta la zona spettrale considerata (fig. 2, ∞).

Al contrario, negli spettri delle soluzioni delle sostanze di tipo (C) oleose e degli olii ottenuti per fusione o da soluzioni in DMA le bande tra 3260 e 3050 cm^{-1} scompaiono al diminuire della concentrazione, mentre ne compare una a 3400 cm^{-1} (fig. 2, — — —). Si ha quindi lo stesso andamento riscontrato per le soluzioni dei derivati 3-alcilsostituiti.

L'insieme di tali fatti indica che nei 3-aminoetilderivati allo stato solido è presente un forte ponte idrogeno intramolecolare $\text{NH} \cdots \text{N}$ tra l'azoto idrogenato dell'anello benzotiadiazinico e quello aminico terziario in catena laterale con formazione di un chelato (F).



(F)

Una conferma di tale ipotesi si ha dal comportamento spettroscopico del 3-[2-(N-etil-N-fenilamino)-etil]-1,2,4-benzotiadiazin-1,1-diossido (XXIX) del tutto analogo a quello dei derivati 3-alcilsostituiti sia allo stato solido, che in soluzione (bande di assorbimento di intensità decrescente tra 3270 e 3050 cm^{-1} allo stato solido, banda a 2290 cm^{-1} nel deuterato, banda unica a 3395 cm^{-1} in soluzione 10^{-3} M di CH_2Cl_2) (fig. 3). La mancata formazione del ponte intramolecolare

nel composto (XXIX), con conseguente assunzione della struttura (E) propria dei 3-alcilderivati, è dovuta unicamente alla minore disponibilità del doppietto elettronico dell'azoto in catena laterale e non ad impedimento sterico imputabile ai gruppi sostituenti; infatti il corrispondente 3-[2-(N-etil-N-cicloesilamino)-etil]-derivato (XXVIII) ha tutte le caratteristiche dei composti di tipo (C).

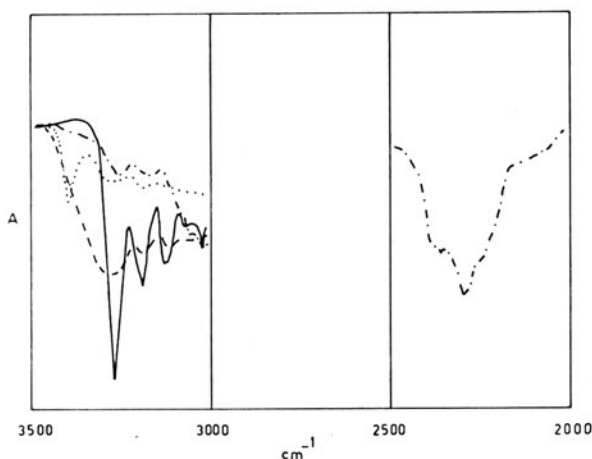


Fig. 3

— pastiglia di KBr ; --- sostanza fusa ; sostanza deuterata ; soluzione in CH_2Cl_2 10^{-3}M .

Nel fuso e nelle sostanze di tipo (C) oleose (XXII) (XXIV) (XXV) esistono invece in equilibrio la forma chelata (F) e la forma legata con gli stessi ponti idrogeno intermolecolari esistenti nei composti 3-alcil sostituiti.

Sui composti di tipo (A) non è stato possibile effettuare, come già detto in precedenza, uno studio così esteso. Tuttavia, dato il comportamento nei solventi proton-accettori, dato che allo stato solido presentano tutti lo stesso andamento, uguale a quello dei derivati non nitrati, e che la deuterazione e la soluzione in CH_2Cl_2 dei composti (III) (VII) hanno pure dato risultati analoghi a quelli visti per i derivati di tipo (C), si possono ragionevolmente estendere a tutta la serie le conclusioni raggiunte per questi composti.

I 3-aminometilderivati di tipo (D) allo stato solido presentano una sola banda intensa attorno a 3220 cm^{-1} (fig. 4,—).

Tale banda si sposta per fusione in cella riscaldabile verso le frequenze maggiori (fig. 4, — — —) come già osservato per i derivati 3-alcil sostituiti.

I 3-aminometil derivati non sono mai stati ottenuti come prodotti di consistenza oleosa: dopo fusione in tubicino o per evaporazione di una soluzione in DMA si ottiene sempre un prodotto cristallino il cui spettro è sovrapponibile a quello della sostanza di partenza.

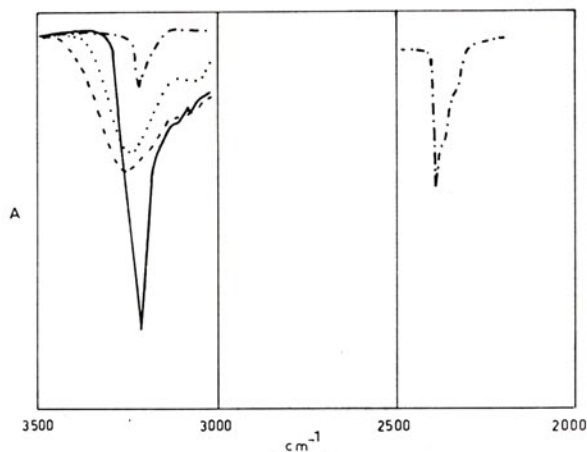


Fig. 4

— pastiglia di KBr ; ---- sostanza fusa ;
sostanza deuterata ; soluzione in CH_2Cl_2 10^{-3}M .

Per deuterazione si ottiene una banda ND intorno a 2380 cm^{-1} .

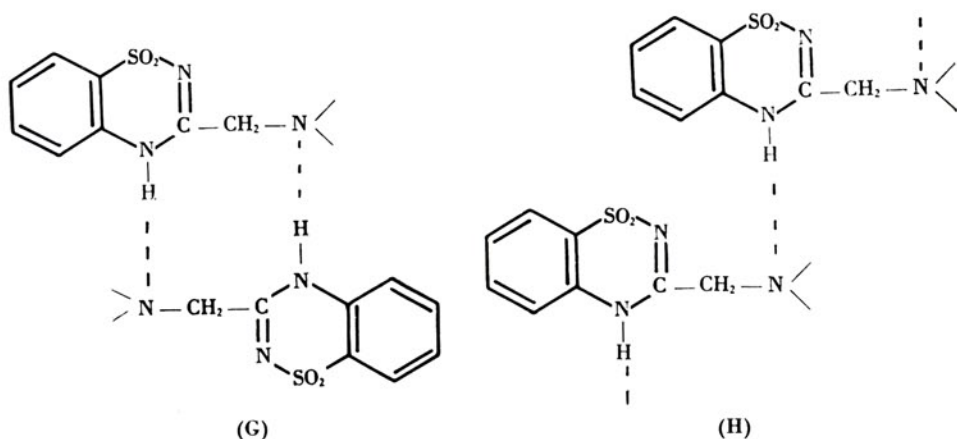
In soluzione di CH_2Cl_2 si ha andamento analogo a quello della sostanza allo stato fuso e non compare, anche a diluizione inferiore a 10^{-3} M , alcuna banda di assorbimento attorno a 3400 cm^{-1} (fig. 4....).

Questi fatti portano quindi ad escludere che nella molecola dei composti di tipo (D) esistano dei ponti idrogeno intermolecolari del tipo (E) caratteristici dei 3-alcil derivati e presenti nei composti di tipo (C) di consistenza oleosa o allo stato fuso.

I punti di fusione notevolmente più elevati di quelli dei corrispondenti 3-aminoetil derivati, portano ad escludere l'esistenza di ponti idrogeno intramolecolari tra l'NH nucleare e l'N in catena laterale. D'altra parte la formazione di tali legami è poco probabile a causa dell'elevata distanza interatomica.

Tuttavia, data la posizione sui 3200 cm^{-1} della banda stretching NH, devono esistere allo stato solido ponti idrogeno più forti di quelli

caratteristici dei 3-alchilderivati. Si può trarre quindi la conclusione che esistano ponti idrogeno intermolecolari del tipo (G) o (H) tra l'N dell'anello eterociclico e quello aminico.



I risultati sperimentali non ci permettono però di confermare tali ipotesi.

I composti di tipo (B), come già detto, hanno in soluzione di DMSO e di DMA un andamento analogo a quello di tutti gli altri composti considerati, però, data la loro insolubilità nei solventi apolari e la loro instabilità alla fusione, si è potuto rilevare solo che presentano allo stato solido una banda a circa 3060 cm^{-1} ($\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ più bassa di quella dei corrispondenti derivati non nitrati) attribuibile per deutrazione alla vibrazione di valenza NH.

PARTE SPERIMENTALE

I prodotti già noti sono stati preparati secondo i procedimenti indicati in letteratura e cioè: i composti di tipo (A) (II $\rightarrow$ IX) secondo quanto riportato in (1); i 3-alchilderivati (X, XI) secondo (5) e (XII) secondo (6); i composti (C) (XXVI, XXVII) e i composti (D) (XXXI $\rightarrow$ XXXIII, XXXV, XXXVI) secondo (4).

I nitrocomposti di tipo (B) (XIV $\rightarrow$ XXI) sono stati ottenuti in condizioni del tutto analoghe a quelle usate per i composti di tipo (A), cioè facendo reagire direttamente una quantità di amina corrispondente a 3 equivalenti sul 3-clorometil-7-nitro-1,2,4-benzotiadiazin-1,1-diossido (XIII). Della dimetilamina, dietilamina, piperazina si sono

usate soluzioni acquose al 40%. La miscela di reazione è lasciata a sè per 4 ore a temperatura ambiente e, dopo soluzione in NaOH al 5%, si estrae con etere etilico l'amina in eccesso e si precipita il derivato tiadiazinico mediante trattamento con CO_2 .

I nitrobenzotiadiazinderivati di tipo (B) si ottengono sotto forma di composti cristallini più o meno intensamente colorati in giallo, o in giallo arancio; sono generalmente pressochè insolubili a freddo, solubili a caldo in acqua, metanolo, etanolo, isopropanolo; solubili a freddo in acetone ad eccezione di (XVIII) che si scioglie solo a caldo; pochissimo solubili a freddo, più solubili a caldo in benzene e in cloroformio; (XXI) è praticamente insolubile a freddo e a caldo nei comuni solventi organici, si scioglie bene a caldo in DMA.

Anche i composti di tipo (C) e (D) sono stati preparati di regola nelle stesse condizioni dei composti di tipo (B) per reazione sulle amine corrispondenti rispettivamente del 3-vinil-1,2,4-benzotiadiazin-1,1-diossido e del 3-clorometil-1,2,4-benzotiadiazin-1,1-diossido. I prodotti (XXIX) e (XXXVIII) si sono ottenuti solo per riscaldamento della miscela di reazione a 100° per un'ora; per (IXL) e (XL) è stato necessario riscaldare a ricadere la soluzione dei reagenti in DMA per 15 minuti.

Le sostanze (XXII), (XXIV), (XXV) si presentano a temperatura ambiente allo stato oleoso e, dopo soluzione della miscela di reazione in NaOH, estrazione con etere etilico, trattamento con CO_2 , si separano per estrazione con CHCl_3 . Dopo evaporazione del solvente si secca a temperatura ambiente nel vuoto in strato sottile su P_2O_5 e trucioli di paraffina.

I composti di tipo (C) sono poco solubili a freddo e a caldo in acqua; poco solubili a freddo, solubili a caldo in etanolo, isopropanolo, benzene; solubili a freddo in metanolo, acetone, cloroformio. (XXX) è praticamente insolubile a freddo e a caldo nei comuni solventi organici, solubili a freddo in DMA.

I composti di tipo (D) sono quasi insolubili a freddo e a caldo in acqua, pochissimo solubili a freddo, più a caldo, in benzene; poco solubili a freddo, solubili a caldo in metanolo, etanolo, isopropanolo; solubili a freddo in acetone e in cloroformio; (XXXIV) è solubile a freddo anche in metanolo, etanolo, benzene, mentre (XLI) è insolubile a freddo e a caldo nei comuni solventi organici, solubile a caldo in DMA.

Le proprietà fisiche ed i dati analitici relativi ai prodotti non noti vengono riportati in Tabella I.

TABELLA I

Numero	Resa %	Solv. di cris.	p.f. (°)	Formula	C %		H %		N %		S %	
					calc.	trov.	calc.	trov.	calc.	trov.	calc.	trov.
XIV	60	1	205°dec.	$C_{10}H_{17}N_3O_4S$	42,24	42,30	4,25	4,27	19,71	19,79	11,27	11,01
XV	60	2	200°dec.	$C_{12}H_{19}N_3O_4S$	46,14	46,23	5,16	5,22	17,94	18,00	10,26	9,98
XVI	50	1	163-164°	$C_{14}H_{23}N_3O_4S$	49,39	49,35	5,92	5,65	16,46	16,49	9,41	9,20
XVII	88	2	166-167°	$C_{13}H_{18}N_3O_4S$	47,83	47,97	5,56	5,70	17,16	17,08	9,82	9,77
XVIII	89	1	266°dec.	$C_{13}H_{18}N_3O_4S$	48,13	48,07	4,98	5,15	17,27	17,26	9,88	9,63
XIX	86	1	244°dec	$C_{13}H_{17}N_3O_4S$	44,16	44,12	4,32	4,35	17,17	17,23	9,82	9,61
XX	50	3	209°dec.	$C_{13}H_{17}N_3O_4S$	46,01	46,22	5,05	5,04	20,64	20,51	9,45	9,46
XXI	46	4	> 350°	$C_{18}H_{30}N_3O_4S_2$	42,54	42,51	3,57	3,59	19,85	19,95	11,35	11,18
XXII	84	—	olio	$C_{13}H_{18}N_3O_4S$	52,15	52,01	5,97	6,00	16,59	16,55	12,65	12,79
XXIII	81	5	78-79°	$C_{13}H_{18}N_3O_4S$	55,49	55,55	6,80	6,83	14,93	14,78	11,39	11,56
XXIV	83	—	olio	$C_{13}H_{18}N_3O_4S$	58,22	58,02	7,49	7,33	13,58	13,39	10,36	10,46
XXV	80	—	olio	$C_{13}H_{17}N_3O_4S$	56,92	56,79	7,16	7,06	14,22	14,19	10,85	10,71
XXVIII	83	2	118-119°	$C_{17}H_{23}N_3O_4S$	60,86	60,90	7,51	7,70	12,52	12,36	9,55	9,41
XXIX	78	3	169-170°	$C_{17}H_{23}N_3O_4S$	61,98	62,02	5,81	5,90	12,76	12,91	9,73	9,80
XXX	42	6	268°dec.	$C_{23}H_{34}N_3O_4S_2$	52,57	52,76	5,21	5,35	16,72	16,60	12,75	12,56
XXXIV	86	2	145-146°	$C_{13}H_{18}N_3O_4S$	55,49	55,58	6,81	6,90	14,93	14,95	11,39	11,53
XXXVII	84	3	160-161°	$C_{16}H_{21}N_3O_4S$	59,78	59,82	7,21	7,31	13,07	12,91	9,97	10,05
XXXVIII	83	3	184-185°	$C_{16}H_{21}N_3O_4S$	60,93	61,06	5,43	5,47	13,32	13,12	10,16	10,17
IXL	56	3	229-230°	$C_{20}H_{28}N_3O_4S$	65,01	65,18	6,27	6,37	11,37	11,56	8,68	8,79
XL	40	3	206-207°	$C_{23}H_{34}N_3O_4S$	65,73	65,86	5,24	5,23	11,50	11,45	8,77	8,97
XLI	43	7	333°dec.	$C_{38}H_{52}N_3O_4S_2$	50,62	50,87	4,67	4,70	17,71	17,49	13,49	13,20

(*) I punti di fusione non sono corretti.

1 = etanolo; 2 = isopropanolo; 3 = metanolo; 4 = N,N-dimetilacetamide-metanolo; 5 = acetone-eteri di petrolio (40°-70°); 6 = N,N-dimetilformamide-metanolo; 7 = N,N-dimetilformamide-etanolo.

Gli spettri IR sono stati registrati con uno spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 257.

Gli spettri delle sostanze cristalline sono stati eseguiti in pastiglia di KBr e in dispersione di nujol, quelli delle sostanze oleose in strato sottile fra le finestre di una cella smontabile.

I composti deuterati sono stati ottenuti con la tecnica basata sullo scambio isotopico degli idrogeni dell'anello eterociclico con deuterio, in presenza di D_2O in eccesso (7). Quale solubilizzante della sostanza organica è stata usata DMA.

Si è innanzitutto controllato che i prodotti non venissero alterati durante il processo di deuterazione. A tale scopo i composti in esame sono stati sciolti in DMA (Fluka puriss. p.a.) ed evaporati a secchezza sotto vuoto ad una temperatura intorno a 50° . Tutti i composti esaminati hanno fornito i prodotti cristallini di partenza ad eccezione dei composti di tipo (C) che in tali condizioni portano alla formazione di olii e solo per evaporazione del solvente a temperatura ambiente, hanno fornito sostanze cristalline.

Lo scambio isotopico con deuterio è stato ottenuto sciogliendo in beute da 5 ml pochi mg. di sostanza in 2 ml di DMA al 5% in D_2O (Fluka puriss., titolo 99,8%). Si lascia a riposo per 15', quindi per tutti i composti, eccettuato per quelli di tipo (C), si evapora cautamente sotto vuoto a temperatura non superiore a 50° . Si traccia quindi lo spettro IR del residuo cristallino, costituito dal composto deuterato, disperso il più rapidamente possibile in nujol.

Per i composti di tipo (C) solo evaporando la soluzione a temperatura ambiente è possibile ottenere un residuo cristallino, mentre a temperatura più elevata, intorno ai 50° , si ottiene un prodotto oleoso deuterato.

Gli spettri delle sostanze allo stato fuso sono stati ottenuti ponendo le sostanze finemente polverizzate tra le finestre di una cella riscaldabile elettricamente (RIIC mod. J-1) e portandole alle rispettive temperature di fusione.

I composti in esame sono stati inoltre fusi in tubicini di vetro immersi in bagno di lega. Dopo raffreddamento, con le tecniche su esposte sono stati tracciati gli spettri IR dei solidi cristallini o dei prodotti oleosi così ottenuti.

I prodotti oleosi provenienti, per i composti di tipo (C), dall'evaporazione delle soluzioni in DMA a temperatura sui 50° e dalla fusione, si trasformano in tempi variabili da poche ore a qualche

giorno, in sostanze cristalline i cui spettri sono stati tracciati in dispersione di nujol.

Gli spettri delle soluzioni in DMSO ed in DMA a concentrazione 10^{-1} M sono stati registrati usando celle con finestre in NaCl, spessore 0,1 mm; quelli delle soluzioni in CH_2Cl_2 , a concentrazione intorno a 10^{-2} M in celle di 0,25 mm e quelle a concentrazione intorno a 10^{-3} M in celle di 1 mm.

Le microanalisi sono state eseguite dal perito chimico G. Gamberini, che sentitamente ringraziamo, nel laboratorio di microanalisi di questo Istituto.

BIBLIOGRAFIA

- (1) CAMERONI R., BERNABEI M.T., CANTONI F., « Atti Soc. Nat. e Mat. Modena », 99, 29; 1968.
- (2) TOPLISS J.G., SHERLOCK H.M., RIEMANN H., KONZELMAN L.M., SHAPIRO E.P., PETTERSEN B.W., SCHNEIDER H., SPERLER N., « J. Med. Chem. », 6, 122; 1963.
- (3) RAFFA L., PECORARI P., ALBASINI A., « Il Farmaco Ed. Sc. », 22, 431; 1967.
- (4) RAFFA L., CAMERONI R., BERNABEI M.T., « Il Farmaco Ed. Sc. », 15, 700; 1960.
- (5) RAFFA L., « Il Farmaco Ed. Sc. », 12, 280; 1957.
- (6) RAFFA L., MONZANI A., « Il Farmaco Ed. Sc. », 16, 17; 1961.
- (7) CASU B., SANDRONI S., « Ann. Chim. », 53, 1259; 1963.

Modena, 10 novembre 1970 - Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica della
Università

A. ALBASINI - M. MELEGARI

Ricerche sulla struttura
del 3-amino-1,2,4-benzotiadiazin-1,1-diossido e
suoi derivati per mezzo della spettrofotometria UV (*)

RIASSUNTO

È stato studiato il comportamento degli spettri UV del 3-amino-1,2,4-benzotiadiazin-1,1-diossido (I) e di suoi derivati sostituiti all'azoto in 3 (II) $\rightarrow$ (IV), dei corrispondenti N²- e N⁴-metilderivati (V) $\rightarrow$ (XII) e del 3-iminodihidro-2,4-dimetil-1,2,4-benzotiadiazin-1,1-diossido (XIII), in etanolo e in soluzioni tamponate a vari pH.

L'esame dei dati spettroscopici induce, fra l'altro, ad attribuire ai composti (I) $\rightarrow$ (IV) e (IX) $\rightarrow$ (XII) in soluzione etanolica una struttura di ioni dipolari formalmente simile a quella immonica del composto (XIII) in soluzione acida.

Dei composti (I) $\rightarrow$ (IV), (V) $\rightarrow$ (VIII) e (XIII) è stato determinato spettrofotometricamente il valore di pK_a.

SUMMARY

The UV spectra of the 3-amino-1,2,4-benzothiadiazine 1,1-dioxide (I) and of its derivatives on extranuclear nitrogen substituted (II) $\rightarrow$ (IV), of the corresponding N²- and N⁴-methyl derivatives (V) $\rightarrow$ (XII) and of the 3-iminodihydro-2,4-dimethyl-1,2,4-benzothiadiazine 1,1-dioxide (XIII), have been examined in ethanol and buffered solutions.

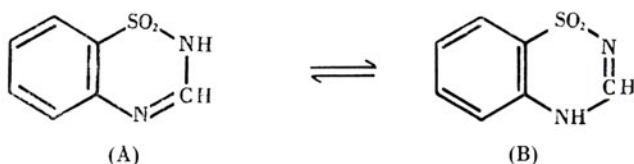
The investigation has revealed, among the other results, that the compounds (I) $\rightarrow$ (IV) and (IX) $\rightarrow$ (XII) in ethanolic solution have a switterionic structure, formally similar to that immonic of the compound (XIII) in acidic solution.

(*) Ricerche eseguite con il contributo del C.N.R.

The pK'_a values of the compounds (I) $\rightarrow$ (IV), (V) $\rightarrow$ (VIII) and (XIII) have been determined spectrophotometrically.

Proseguendo le ricerche sulla struttura del 3-amino-1,2,4-benzotiadiazin-1,1-diossido (I) (1), abbiamo preso in considerazione gli spettri di assorbimento UV di (I) e di una serie di suoi derivati variamente sostituiti.

Come è noto (2), il confronto tra lo spettro UV del 1,2,4-benzotiadiazin-1,1-diossido, composto per il quale sono possibili le due forme tautomere (A) e (B), e quelli del N^2 - e N^4 -metilderivato, ha permesso di attribuire al suddetto composto, in soluzione etanolica, la struttura corrispondente alla forma (B), mentre in soluzione alcalina le caratteristiche spettrali fanno propendere per l'anione corrispondente alla forma (A).



Ci è sembrato pertanto opportuno studiare il comportamento degli spettri UV di (I) e di suoi derivati sostituiti all'azoto in 3 (II) $\rightarrow$ (IV), dei corrispondenti N^2 - e N^4 -metilderivati (V) $\rightarrow$ (XII) e del 3-iminodihidro-2,4-dimetil-1,2,4-benzotiadiazin-1,1-diossido (XIII), al fine di trarre dal loro confronto utili informazioni sulla struttura di questa classe di composti.



(I) $R_1 = R_2 = -H$

(II) $R_1 = -H; R_2 = -CH_3$

(III) $R_1 = R_2 = -CH_3$

(IV) $R_1 = -H; R_2 = -C_6H_{11}$

(V) $R_1 = R_2 = -H$

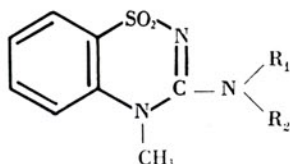
(VI) $R_1 = -H; R_2 = -CH_3$

(VII) $R_1 = R_2 = -CH_3$

(VIII) $R_1 = -H; R_2 = -C_6H_{11}$

TABELLA

COMPOSTO	Etanolo		pH 2		pH 12		pK'a	Isostero	pK'a
	$\lambda_{\max}$ nm	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ nm	$\lambda_{\max}$ nm	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ nm	$\lambda_{\max}$ nm	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ nm			
(I)	286	2,2	245	12,5	236	1,8	244	11,2	
(II)	288	1,8	246	13,7	288	2,3	245	13,7	
(III)	286	1,7	247	16,6	286	1,8	247	16,7	
(IV)	288	2,4	248	15,4	288	2,1	247	17,2	
(V)	302	4,8	265	14,7	283	2,7	244	11,9	
(VI)	304	5,2	268	15,7	280	3,0	245	13,8	
(VII)	308	8,5	274	16,6	281	5,1	254	15,8	
(VIII)	306	6,4	271	18,5	281	3,4	246	15,7	
(IX)	283	1,7	247	10,4	283	1,4	246	9,1	
(X)	285	1,7	248	11,9	285	1,9	248	13,5	
(XI)	282	1,5	251	12,3	285	1,9	252	14,5	
(XII)	285	2,2	249	13,8	285	2,3	248	13,9	
(XIII)	295	2,6	255	14,1	278	2,6	245	11,5	6,45

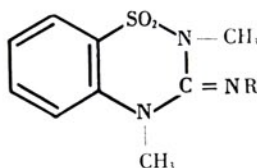


(IX) $R_1 = R_2 = -H$

(X) $R_1 = -H; R_2 = -CH_3$

(XI) $R_1 = R_2 = -CH_3$

(XII) $R_1 = -H; R_2 = -C_6H_{11}$



(XIII) $R = -H$

In tabella sono riportati i valori dei massimi di assorbimento delle sostanze in etanolo, in soluzioni tamponate a pH 2 e a pH 12 e i valori di $pK'a$.

Dall'esame dei dati spettroscopici si può innanzitutto rilevare che tutti i composti presentano due bande di assorbimento tra 240 e 320 nm e inoltre che l'andamento degli spettri e i valori di $pK'a$ delle sostanze esaminate dipendono essenzialmente dalla posizione dei sostituenti.

I composti non sostituiti in 2 e in 4 (I) $\rightarrow$ (IV) presentano uno spettro di assorbimento i cui massimi si spostano verso lunghezze d'onda maggiori quando si passa da soluzioni alcoliche o acide a pH alcalino; in tale ambiente i loro spettri mostrano una stretta somiglianza con quelli degli N^2 -metilderivati (V) $\rightarrow$ (VIII) in etanolo o a pH alcalino.

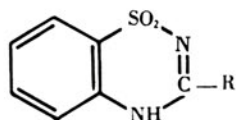
Gli N^2 -metilderivati (V) $\rightarrow$ (VIII) presentano uno spettro di assorbimento i cui massimi si spostano verso lunghezze d'onda inferiori passando da soluzioni alcoliche o alcaline a pH acido. In quest'ultimo ambiente gli spettri di assorbimento sono analoghi a quelli dei derivati non sostituiti in 2 e 4 (I) $\rightarrow$ (IV) in etanolo e a pH acido.

Gli N^4 -metilderivati (IX) $\rightarrow$ (XII) hanno spettri di assorbimento che rimangono praticamente inalterati al variare del mezzo e sono molto simili a quelli dei derivati non sostituiti in 2 e 4 in ambiente etanologico e acido e degli N^2 -metilderivati in ambiente acido.

Per ultimi sono riportati gli spettri del 3-iminodihidro-2,4-dimetil-1,2,4-benzotriazin-1,1-diossido (XIII): in ambiente acido si osserva un andamento analogo a quello degli spettri dei derivati non sostituiti in 2 e 4 in ambiente etanologico o acido, degli N^2 -metilderivati in ambiente acido e degli N^4 -metilderivati in tutti gli ambienti considerati.

I composti non sostituiti in 2 e 4 (I) $\rightarrow$ (IV) hanno carattere acido, in accordo con quanto già osservato per (I) (10). L'acidità è stata determinata spettrofotometricamente. L'esistenza di un equilibrio acido-base in tutti i composti è dimostrata dalla presenza, negli spettri di assorbimento effettuati a vari pH, di un punto isosbestico intorno a 255 nm.

L'acidità dei composti (I) $\rightarrow$ (IV) è leggermente inferiore a quella degli isosteri 3-alcil sostituiti (XIV) $\rightarrow$ (XVI) (confronta colonne 5 e 7 della tabella).



(XIV) R = — CH₃

(XV) R = — C₂H₅

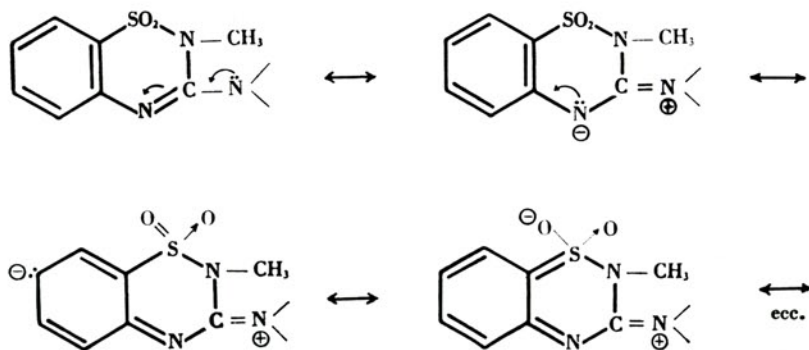
(XVI) R = — isoC₃H₇

Gli N²-metilderivati (V) $\rightarrow$ (VIII) e (XIII), a differenza degli N²-metilderivati del 1,2,4-benzotriazin-1,1-diossido e degli omologhi 3-alcil sostituiti, hanno carattere basico e risultano titolabili spettrofotometricamente. Il punto isosbestico cade intorno a 255 nm.

Per gli N⁴-metilderivati (IX) $\rightarrow$ (XII) non è possibile, nelle nostre condizioni sperimentali, mettere in evidenza alcuna funzione acida o basica.

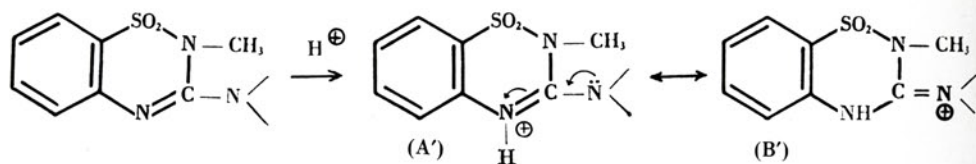
DISCUSSIONE

L'andamento degli spettri UV in etanolo e a pH alcalino degli N²-metilderivati (V) $\rightarrow$ (VIII) si può spiegare con la presenza di un cromoforo ad ampia coniugazione del tipo:



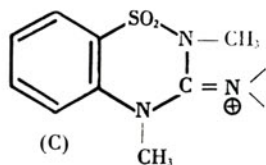
che interessa anche l'azoto in 3, con un forte contributo delle forme polari alla risonanza. Lo spostamento verso lunghezze d'onda più alte ed il contemporaneo aumento dei coefficienti di estinzione delle bande di assorbimento all'aumentare dei gruppi elettronrepulsori all'azoto in 3, sembra suffragare tale ipotesi.

La notevole variazione dello spettro in ambiente acido (spostamento verso le lunghezze d'onda inferiori di circa 20 nm e contemporaneo abbassamento dei coefficienti di estinzione) fa supporre un notevole accorciamento del sistema cromoforo. Ciò può essere spiegato con la formazione, attraverso la preliminare protonazione allo N⁴, di ioni immonio nei quali è fortemente impedita la coniugazione dell'azoto in 3 con l'anello benzenico, secondo lo schema:



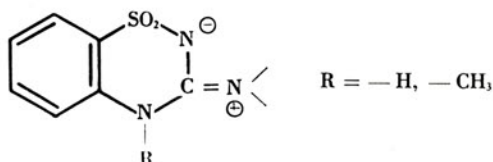
A sostegno di tale interpretazione sta il fatto che i composti (V) → (VIII), a differenza degli isosteri 3-alcilsubstituiti, hanno carattere basico. Infatti tale basicità può essere messa in relazione con la notevole stabilità del catione, dovuta alla presenza dell'azoto in 3, che partecipa alla mesomeria del sistema.

L'importanza della forma mesomera (B') nella struttura elettronica dello ione immonio è poi confermata dal fatto che il derivato 3-iminico (XIII) in soluzione acida, in cui la struttura più probabile è la (C), ha uno spettro di assorbimento del tutto analogo a quello di (V) → (VIII) ad eguale pH.

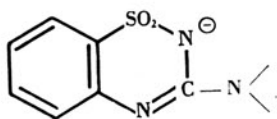


D'altra parte i composti non metilati in 2 e 4 (I) → (IV) in soluzione etanolica e acida e gli N⁴-metilderivati (IX) → (XII) in soluzione etanolica, acida e basica, presentano spettri di assorbimento

analoghi a quelli degli N²-metilderivati (V) → (VIII) e (XIII) in ambiente acido. Ciò suggerisce che cromofori simili siano responsabili della coniugazione di tutti questi composti, nelle condizioni indicate. In conclusione sembra plausibile che i composti (I) → (IV) e (IX) → (XII) presentino una struttura di ione dipolare formalmente simile alla struttura immonica (C):



Le variazioni dello spettro dei derivati non sostituiti in 2 e 4 in ambiente alcalino fanno presumere che l'anione che si forma presenti un sistema cromoforo simile a quello degli N²-metilderivati in ambiente alcolico o basico. Esso deve perciò essere interpretato come un ibrido di risonanza la cui struttura tipo è la seguente:



L'interpretazione dei dati sperimentali forniti in questo lavoro è basata sulla correlazione degli spettri UV in termini di posizione e intensità di due bande caratteristiche in tutte le molecole studiate. Allo scopo di valutare più a fondo la relazione tra modificazioni spettrali e struttura dei cromofori, che è implicitamente alla base di questa interpretazione, verrà intrapreso uno studio teorico basato sui metodi della chimica quantistica, da cui sarà possibile ottenere una accurata assegnazione delle bande UV, un'interpretazione semi-quantitativa degli effetti dei sostituenti e la descrizione della struttura elettronica di queste sostanze.

PARTE SPERIMENTALE (*) (**)

I composti (I) $\rightarrow$ (VII), (IX) $\rightarrow$ (XI), (XIII) $\rightarrow$ (XVI), già noti, sono stati preparati secondo i metodi descritti in letteratura, la cui relativa indicazione bibliografica viene posta a fianco di ogni termine nella Tabella.

I cicloesilaminoderivati non noti (VIII) e (XII) sono stati preparati per azione della cicloesilamina in tubo chiuso rispettivamente sul 2-metil-3-metiltio-1,2,4-benzotiadiazin-1,1-diossido, per 18 ore a 150°, e sul 4-metil-3-metiltio-1,2,4-benzotiadiazin-1,1-diossido, per 18 ore a 180°; come già rilevato in precedenti ricerche per la sintesi di prodotti similari, nel caso di (VIII) si forma come sottoprodotto della reazione il corrispondente derivato di demetilazione allo N² (IV) (5), mentre nel caso di (XII) si ha la formazione del rispettivo prodotto di idrolisi, il 4-metil-3-ossididro-1,2,4-benzotiadiazin-1,1-diossido (4).

Il 3-cicloesilamino-2-metil-1,2,4-benzotiadiazin-1,1-diossido (VIII), cristallizzato da acetone/benzina (p.e. 60-80°), si presenta sotto forma di bei prismi che fondono a 152°.

ν	nujol	3373, 1579, 1322, 1161, 769 cm ⁻¹
	max	
	trov. %	: C 57,40; H 6,59; N 14,41; S 10,70
per C ₁₄ H ₁₉ N ₃ O ₂ S calc.	:	57,31; 6,53; 14,32; 10,93

Il composto è solubilissimo a freddo in metanolo, acetone, cloroformio e diossano; discretamente solubile a freddo, più solubile a caldo in etere etilico, benzina e ligroina; pressochè insolubile a freddo e a caldo in etere di petrolio.

Il 3-cicloesilamino-4-metil-1,2,4-benzotiadiazin-1,1-diossido (XII) è stato cristallizzato da metanolo/acqua: aghetti sottili a p.f. 243-244°.

ν	nujol	3355, 1555, 1285, 1175, 778 cm ⁻¹
	max	
	trov. %	: C 57,19; H 6,31; N 14,37; S 10,67
per C ₁₄ H ₁₉ N ₃ O ₂ S calc.	:	57,31; 6,53; 14,32; 10,93

(*) I punti di fusione non sono corretti.

(**) Le microanalisi sono state eseguite dal perito chimico G. Gamberini, che anche qui vivamente ringraziamo, nel laboratorio di microanalisi di questo Istituto.

Il prodotto è molto solubile a freddo in N,N-dimetilformamide e N,N-dimetilacetamide; poco solubile a freddo, discretamente solubile a caldo in metanolo, etanolo e cloroformio; praticamente insolubile a freddo e a caldo in etere etilico e benzina.

Gli spettri IR sono stati registrati con uno spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 257.

Gli spettri UV sono stati registrati con un apparecchio Beckman DK 2, doppio raggio, su soluzioni di concentrazione circa 10^{-4} M.

Le soluzioni tampone sono state preparate con tamponi alla glicina-NaCl-HCl, glicina-NaCl-NaOH e NaCl-Na₂HPO₄-NaH₂PO₄, a forza ionica costante del valore di 0,1 (11). L'esatto valore del pH delle soluzioni esaminate è stato controllato con un pH-metro Beckman Zeromatic, contemporaneamente alla lettura spettrofotometrica.

I valori di pK'a sono stati calcolati mediante la formula:

$$\text{pK}'a = \text{pH} + \log \frac{E_B - E_{al}}{E_{ac} - E_B}$$

dove E_{al} , E_{ac} e E_B corrispondono rispettivamente alle estinzioni, ad una data lunghezza d'onda, delle soluzioni tamponate a pH 12, a pH 2 e a pH intermedi.

Per la determinazione del pK'a sono state scelte per tutti i composti due lunghezze d'onda, corrispondenti, per (I) → (IV) e per (XIV) → (XVI) ai massimi di assorbimento della forma ionica a pH 12, e per (V) → (VIII) e (XIII) ai massimi delle molecole neutre a pH 12.

I valori della estinzione per il calcolo dei pK'a sono stati misurati con uno spettrofotometro CGA mod. CP 2300, singolo raggio.

BIBLIOGRAFIA

- (1) ALBASINI A., MELEGARI M., *Il Farmaco*, Ed. Sc., 23, 546; 1968.
- (2) NOVELLO F.C., BELI S.C., ABRAMS E.L.A., ZIEGLER C., SPRAGUE J.M., *J. Org. Chem.*, 25, 970; 1960.
- (3) RAFFA L., MELEGARI M., VAMPA G., *Il Farmaco*, Ed. Sc. 21, 839; 1966.
- (4) RAFFA L., DI BELLA M., MELEGARI M., VAMPA G., *Il Farmaco*, Ed. Sc., 17, 331; 1962.
- (5) MELEGARI M., RAFFA L., VAMPA G., *Il Farmaco*, Ed. Sc., 23, 423; 1968.
- (6) MELEGARI M., RAFFA L., VAMPA G., *Il Farmaco*, Ed. Sc., 25, 953; 1970.
- (7) RAFFA L., *Il Farmaco*, Ed. Sc., 9, 682; 1954.
- (8) RAFFA L., MONZANI A., *Il Farmaco*, Ed. Sc., 17, 244; 1962.
- (9) RAFFA L., MELEGARI M., VAMPA G., ALBASINI A., *Il Farmaco*, Ed. Sc., 21, 430; 1966.
- (10) TOPLISS J.G., KONZELMAN L.M., *J. Org. Chem.*, 28, 2313; 1963.
- (11) MILLER G.L., GOLDER R.H., *Arch. of Biochem.*, 29, 420; 1950.

Modena - 18 novembre 1970 - Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica dell'Università.

M. BIANCANI

Dosaggio dello zinco negli alimenti : pomodoro e prodotti derivati

Abbiamo creduto opportuno studiare un metodo più semplice ed idoneo, modificando quelli riportati in letteratura, per il dosaggio dello zinco negli alimenti, poichè questo oligo-elemento unitamente agli altri, esercita una azione importante partecipando a processi enzimatici fondamentali negli organismi animali. Metodica questa che può, in un secondo tempo, essere estesa al dosaggio del medesimo nei lipidi biologici.

L'alimento scelto è il pomodoro con i suoi derivati tenendo presente la loro importanza nell'alimentazione nel nostro Paese.

Il dosaggio dello zinco nei prodotti agrari e alimentari, si effettua con diversi metodi: ponderale come ossido di zinco (1), polalografico (3,2), colorimetrico reazione cromatica fra zinco e ditizone (4) con indossina previa estrazione dello zinco con ditizone (5). Fra questi il più usato è quello al ditizone, sebbene presenti difficoltà analitiche, reagendo con molti metalli formando complessi.

Per eliminare le interferenze dovute agli altri joni Kraus e Moore (6), Miller e Unter (7), Rush e Yoe (8) usano resine scambiatrici di joni.

Rush e Yoe usano come agente complessante la 2-carbossi 2'-idrossi-5'-solfoformazilbenzene (Zincon) che presenta una minore sensibilità del ditizone. Nonostante ciò questo metodo viene impiegato nel dosaggio dello zinco per la sua semplicità operativa. Inoltre la sua minor sensibilità non influenza la precisione dei risultati, ciò è dimostrato da vari Autori (9, 10, 11). Secondo Rush e Yoe l'assorbimento del complesso segue la legge di Beer eseguendo la lettura contro una prova in bianco contenente tutti i reattivi. Sulla scorta delle loro esperienze, nell'applicazione il metodo per determinare lo zinco nel pomodoro e derivati, abbiamo notato, nel costruire la curva di taratura, che la suddetta legge non è seguita a basse concentrazioni (fra 0 - 0,5 ppm) presentando la soluzione di zincon un assorbimento alla lunghezza d'onda di 620 millimicron prescritta dagli Autori per la lettura.

Le due curve del complesso e del reattivo sommano il loro assorbimento tra le lunghezze d'onda comprese tra 560-660 millimicron (8). Pertanto abbiamo eseguito la lettura alla lunghezza d'onda di 665 millimicron alla quale l'assorbimento del reattivo non complessato è trascurabile.

MATERIALI E REAGENTI

- Acido cloridrico AnalR $d = 1.19$
Acido Nitrico AnalR $d = 1.40$
Acido Perclorico AnalR $d = 1.54$
Soluzione di acido cloridrico 12 N, 6 N, 2 N.
Nitrato sodico 0.1 N. Sciogliere g 8.5 in acqua bidistillata e portare a 1000 ml.
Cloruro di potassio 1 N. Sciogliere g 75,5 in acqua bidistillata e portare a 1000 ml.
Soluzione tampone pH 9.2. Sciogliere g 37 di cloruro potassico e g 31 di acido borico in 800 ml di acqua bidistillata.
Con idrato sodico 6 N portare il pH a 9.2; se il pH è troppo alto si usa acido cloridrico per portarlo al valore voluto poi si porta il volume totale a 1000 ml.
Soluzione di Zincon. Sciogliere g 0.13 di zincon (2-carbossi-2'-idrossi-5-sulfoformazilbezene) in un palloncino da 100 ml, aggiungere 2 ml di idrato sodico 1 N, portare a volume.
Soluzione standard di zinco. Sciogliere g 0.220 di zinco solfato eptaidrato in acido cloridrico 2 N in un palloncino da 100 ml, portare a volume con lo stesso acido. Questa soluzione contiene mg 0.5/ml di zinco. Soluzione A: 1 ml di soluzione A si diluisce a 100 ml di acido cloridrico 2 N. Questa soluzione contiene mg 0.005/ml di zinco. Soluzione B: resina anionica Dovex 1.1/8 frazione 50-100 mesh.
Spettrofotometro D U 4700 Beckman.
Reagenti AnalR forniti dalla BDH.
Vetreria Pirex lavata in acido cloridrico diluito caldo.

Preparazione della colonna di resina.

Si introduce nella strozzatura della colonna, della lana di vetro per impedire la fuoriuscita della resina. È necessario lavare la resina con acido cloridrico concentrato per eliminare eventuali impurezze. Si prepara una sospensione di resina in acqua in un bicchiere e si versa sulla colonna lasciandola depositare finché non abbia raggiunto l'altezza di 6 cm circa. Si pressa la resina con una bacchettina di vetro assicurandosi dall'assenza di bolle d'aria.

Successivamente la resina viene lavata con i seguenti reattivi: Acidi Cloridrico 12 N, 6 N, 2 N, 30 ml per ciascuna concentrazione in due porzioni da 15 ml.

Cloruro di potassio 1 N, nitrato di potassio 0.1 N, 20 ml per ciascun reattivo in due porzioni da 10 ml.

Ultimati i lavaggi, la colonna viene immediatamente rigenerata con un lavaggio di acido cloridrico 2 N, 40 ml in 2 porzioni ciascuna da 20 ml.

Una colonna serve per 10-12 dosaggi.

Curva di taratura

Si prelevano dalla soluzione standard B 2,5 - 5 - 7,5 - 10 - 12,5 - 15 - 17,5 - 20 ml e si versano nelle colonne unitamente alla prova in bianco, lasciando gocciolare alla velocità di 1 ml al minuto, lavando poi le colonne con 10 ml di acido cloridrico 2 N; defluito l'acido si fanno passare attraverso le colonne due porzioni di 10 ml ciascuna di cloruro di potassio, eliminando i liquidi di lavaggio. Si è usata una batteria di 9 colonne.

Le resine delle colonne contengono ora lo zinco che hanno adsorbito, perciò si eluiscono con 2 porzioni di 20 ml ciascuna di nitrato potassico 0.1 N, raccogliendo il liquido di lavaggio in palloncini tarati da 50 ml. Per riusare le colonne è necessario trattarle con due porzioni di acido cloridrico 2 N, di 20 ml ciascuna. Alle soluzioni raccolte nei palloncini vengono aggiunti 5 ml di soluzione tempone, 3 ml di soluzione di zincon, portando poi a volume con acqua bidistillata mescolando accuratamente. La colorazione azzurra del complesso che si forma nel rapporto molecolare 1:1 è stabile per almeno 8 ore, ciò è stato controllato eseguendo la lettura a intervalli regolari di tempo alla lunghezza d'onda di 665 millimicron.

Le estinzioni delle soluzioni standard sono confrontate con una prova in bianco contenente la quantità di Zincon non complessata, cioè

l'eccesso di reattivo rispetto allo zinco contenuto nella soluzione. Ciò è stato possibile conoscendo il rapporto di combinazione e la purezza dello zinco 68%. La curva di taratura E/c è una linea retta, i valori ottenuti sono riportati nella tabella 1.

Allo scopo di rilevare quale può essere l'errore attribuibile sia al metodo analitico che alla aggiunta di reattivo alla prova in bianco, si sono preparate soluzioni standard di zinco sulle quali si è effettuato il dosaggio contro prove in bianco contenenti solo la quantità non complessata di reattivo e successivamente contro prove in bianco contenenti una quantità di reattivo maggiore o minore rispetto a quella da aggiungere alla prova in bianco.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella n. 2.

Preparazione del campione e dosaggio dello zinco

Si pesano g 10 di campione in una capsula verniciata o di platino, si seccano in stufa a 100°C. Il residuo ottenuto si porta in un palloncino di Kieldalh della capacità di 50 ml, si aggiungono 10 ml di acido nitrico concentrato e palline di vetro. La sostanza stessa deve essere completamente bagnata dall'acido, si porta il palloncino su bagno maria, raffreddando se l'ebollizione è eccessiva, regolando il riscaldamento in modo di non sviluppare molti fumi di ossido di azoto. Quando tutta la sostanza è disciolta e il volume dell'acido nitrico è ridotto a circa metà del volume iniziale, si raffredda, si aggiungono 2 ml di acido perclorico ricominciando il riscaldamento. Si deve eliminare la massima quantità di acido nitrico, ciò si ottiene quando la soluzione assume un colore giallo pallido. Si aggiungono alcune gocce di acido solforico concentrato, evaporando fino a a secchezza per eliminare l'acido perclorico. Accertarsi che l'acido perclorico e gli eventuali fumi condensati nel collo del palloncino siano eliminati. Questi trasformano gli ortofosfati in pirofosfati, che con lo zinco formano un composto insolubile. È necessario perciò ritrasformare i piro in ortosfosfati, ciò si ottiene trattando il residuo con 10 ml di acido cloridrico 2 N, portando poi il palloncino su bagno maria. Ultimata questa operazione si versa la soluzione filtrandola sulla colonna di resina, si lava in palloncino con circa 30 ml di acido cloridrico 2 N (alcuni lavaggi), ai quali si fanno seguire 2 porzioni di 10 ml ciascuna di cloruro di potassio eliminando gli eluati. La resina ha adsorbito lo zinco sotto forma di ZnCl_4 , che viene spostato lavando con due porzioni di 20 ml ciascuna di nitrato di potassio 0.1 N. L'eluato si racco-

glie in un palloncino di 50 ml, si versano nel palloncino 5 ml di soluzione tampone, 3 ml di soluzione di Zincon, si porta a volume con acqua bidistillata mescolando accuratamente. Si esegue la lettura della estinzione contro una prova in bianco contenente reattivi, alla lunghezza d'onda di 665 millimicron.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella n. 3.

Conclusioni

Dai risultati ottenuti la resina Dovex separa in modo soddisfacente lo zinco dalla digestione acida di vegetali. Il procedimento è semplice e rapido. Le precauzioni necessarie per ottenere risultati soddisfacenti consistono nella giusta preparazione della resina e nella velocità di sgocciolamento (1 ml/minuto).

L'errore di dosaggio si mantiene entro limiti accettabili $\pm 2\%$, considerando le piccole quantità presenti nei campioni. Confrontando i risultati ottenuti, eseguendo una lettura contro la prova in bianco, contenente solo la quantità di reattivo non complessata con quelli eseguendo la lettura contro una prova in bianco contenente la stessa quantità di reattivo (3 ml) aggiunta alle soluzioni contenenti zinco, si notano gli stessi limiti d'errore, ciò può dimostrare che alla lunghezza di 665 ml l'influenza del reattivo non complessato è trascurabile, ne può essere confermata la curva di taratura.

Dati per la costruzione della curva di taratura

TABELLA n. 1

mmg in 50 ml	P.P.m. Zn in soluz.	ml Zincon prova in bianco	E
12,5	0,25	2,91	,0742
25,0	0,50	2,81	,1421
37,5	0,75	2,71	,2130
50,0	1,00	2,62	,2848
62,5	1,25	2,52	,3570
75,0	1,50	2,43	,4283
87,5	1,75	2,33	,5003
100,0	2,00	2,23	,5743

Zinco contenuto nei campioni (media 4 dosaggi)

TABELLA n. 2

Varietà	Camp. gr.	Zinco aggiunto mmg	Zinco dosato mmg	Zinco trovato %	Errore %
Pomodore fresco re- siduo 5-6%	10	0	15,5		
	10	10	25,1	101,17	+ 1,17
	10	20	35,2	99,15	— 0,85
	10	0	5,5		
	10	10	15,0	96,77	— 3,23
	10	20	25,7	100,78	+ 0,78
	10	0	12,0		
	10	10	21,8	99,09	— 0,91
	10	20	32,3	100,93	+ 0,93
Pomodoro pelato re- siduo 5-6%	10	0	11,1		
	10	10	21,4	101,42	+ 1,42
	10	20	30,7	98,61	— 1,29
	10	0	8,3		
	10	10	18,0	98,36	— 1,64
	10	20	37,9	98,95	— 1,05
	10	0	17,5		
	10	10	27,3	99,27	— 0,73
	10	20	37,2	99,20	— 0,80
Pomodoro doppio concentrato residuo 28-30%	10	0	18,7		
	10	10	29,0	101,04	+ 1,04
	10	20	38,2	98,71	— 1,29
	10	0	12,1		
	10	10	21,8	98,64	— 1,36
	10	20	31,6	98,44	— 1,56
	10	0	21,5		
	10	10	31,2	99,04	— 0,96
	10	20	41,1	99,03	— 0,97

Dosaggio dello zinco nelle soluzioni standard e incidenza sull'errore dovuta all'aggiunta di reattivo alla prova in bianco. (Media di 4 dosaggi)

TABELLA n. 3

mg zinco soluzione standard	p.p.m. Zn	ml Zincon aggiunti, prova in bianco	ml Zincon da aggiun- gere prova in bianco	Zinco dosato mmg	Zinco trovato %	Errore %
12,5	0,25	2,91	2,91	12,3	98,20	— 1,80
25,0	0,50	2,81	2,81	24,7	98,80	— 1,20
37,5	0,75	2,71	2,71	37,8	100,80	+ 0,80
50,0	1,00	2,62	2,62	50,5	101,00	+ 1,00
25,0	0,50	2,91	2,81	24,5	98,00	— 2,00
25,0	0,50	2,91	2,81	24,6	98,40	— 1,60
25,0	0,50	2,91	2,81	25,4	101,60	+ 1,60
25,0	0,50	2,91	2,81	24,8	99,20	— 0,80
25,0	0,50	2,71	2,81	25,4	101,60	+ 1,60
25,0	0,50	2,71	2,81	24,8	99,20	— 0,80
25,0	0,50	2,71	2,81	25,3	101,20	+ 1,20
25,0	0,50	2,71	2,81	25,6	102,40	+ 2,40
25,0	0,50	2,81	2,81	25,3	101,20	+ 1,20
25,0	0,50	2,81	2,81	24,7	98,80	— 1,20
25,0	0,50	2,81	2,81	24,6	98,40	— 1,60
25,0	0,50	2,81	2,81	25,4	101,60	+ 1,60

BIBLIOGRAFIA

- (1) Official methods of analysis of the association of official agricultural chemists 9th Edition 1960.
- (2) CRANSTON H.A. et THOMSON J.B., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8, 323 (1946).
- (3) HALBROOK N.J., Jour. A.O.A.C. 35, 791 (1952).
- (4) COWLING H. et MILLER E.J., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13, 45 (1941).
- (5) SCHARRE G. et MUNK H., Z .Pflanzer. Dung. Boden 74, 24 (1956).
- (6) KRAUS K.A. and MOORE G.E., J. Am. Chem. Soc. 75, 483 (1954).
- (7) MILLER C.C. and HUNTER J.A., Analyst 79, 483 (1954).
- (8) RUSH R.M., YOE J.H., Anal Chem. 26, 1945 (1954).
- (9) JACKSON R.K., BROWN I.G., Amer. Soc. Hort. Sci. Proc. 68, 1 (1956).
- (10) YUAN T.L., FISKELL J.G.A., J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 41, 424 (1958).
- (11) JOHNSON C.M., ULRICH A., California Agric. Exper. Station Bulletin n. 766 (1959).

Considerazioni sulla costruzione di una carta della permeabilità ⁽¹⁾

In questi ultimi tempi si è sentita anche in Italia (2) l'esigenza di costruire carte geologiche di tipo tematico (3); tra queste si sono avuti pregevoli esempi anche nel campo dell'idrogeologia; possiamo ricordare, in ordine di comparsa, le carte della permeabilità di COTECCHIA & MAGRI (1966), CAMPONESCHI & LOMBARDI (1969), BALDACCI & RAGGI (1969), ACCORDI & altri (1969), Pozzi (1970), RADINA (1970), FAZZUOLI & GUAZZONE (1971). Esaminando queste recenti carte risulta, peraltro, che nella compilazione sono stati seguiti criteri operativi, di classificazione, piuttosto diversi. Questo fatto discende senz'altro dalla poca esperienza che ancora si ha in proposito, dalla mancanza di coordinamento e, in maniera forse determinante, dalla forte eterogeneità litologica che caratterizza tante regioni italiane: evidentemente una zona in cui predominano le rocce metamorfiche dovrà essere considerata in maniera diversa rispetto ad una costituita da rocce calcaree o ad altre a costituzione prevalentemente argillosa. Ci si può quindi attendere che fatti del genere ostacoleranno una codificazione e l'adozione di una nomenclatura comune, almeno per un certo tempo.

Recentemente l'Istituto di Geologia dell'Università di Modena si è occupato di problemi idrogeologici e di conservazione del suolo dei bacini dei fiumi Secchia e Panaro, e lo studio ha condotto alla co-

(1) Lavoro compiuto col contributo finanziario del CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE (contratto n. 69.01920.17.11.3-115.678), nel quadro delle ricerche compiute presso l'Istituto di Geologia dell'Università di Modena, diretto dal Prof. Ugo LOSACCO.

(2) Seduta scientifica della Società Geologica Italiana, tenuta a Roma il 5 Novembre 1970 e dedicata al tema « *La cartografia geologica in Italia ed i suoi futuri sviluppi* ».

(3) Il Servizio Geologico Statunitense (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY), per esempio, sino dalla fine del secolo scorso iniziò la pubblicazione di carte tematiche (*economic geology maps*), allegate alle normali carte geologiche. Per quanto riguarda l'Europa, ad esempio il Servizio Geologico francese (B.R.G.M.) pubblica normalmente carte a più scale riguardanti l'idrogeologia. In altri paesi ancora (Polonia) si sta iniziando la costruzione di carte riguardanti argomenti di ancora più specifica applicabilità (STAMATELLO, 1965).

struzione di carte tematiche, pubblicate (GELMINI & PELLEGRINI, 1969) o di prossima pubblicazione, illustranti la litologia, la permeabilità, la stabilità dei versanti e le frane, e lo stato di degradazione del suolo. Per questa ragione, ci sembra interessante dare notizia sulla ricerca compiuta, specie per quanto riguarda la permeabilità, anche perchè è possibile stabilire un confronto con un'indagine della stessa natura relativa a una zona confinante, più precisamente al bacino del Magra (BALDACCI & RAGGI, 1969). Trattandosi di aree contigue e di costituzione geologica abbastanza simile, si potrebbe pensare che i criteri adottati da BALDACCI & RAGGI (1969) siano applicabili anche ai bacini da noi considerati.

Nella carta del Magra le rocce affioranti vengono attribuite a sei distinte classi di permeabilità:

- I. Permeabili per porosità
- II. Molto permeabili per fessurazione e carsismo
- III. Permeabili per fessurazione e limitati fenomeni carsici
- IV. Limitatamente permeabili per fessurazione
- V. Impermeabili o localmente permeabili per fessurazione
- VI. Impermeabili

Le suddette classi comportano altre distinzioni, basate su criteri essenzialmente formazionali. Evidentemente in una carta del genere, come del resto si osserva in quella della Provincia di Sondrio (Pozzi, 1970), ciascuna formazione rientra sempre nella medesima classe di permeabilità. Nell'area da noi considerata (4) questa suddivisione non ci è sembrata del tutto valida, in quanto affiorano formazioni poco omogenee litologicamente, e presentanti quindi una diversa attitudine ad essere attraversate dall'acqua. A tal proposito si possono citare alcuni esempi: le Arenarie e le Calcareniti di Bismantova (5), più spesso arenacee, ma talvolta anche marnose, possono essere parzialmente permeabili per fessurazione o permeabili per fessurazione e limitati fenomeni carsici (ad esempio M. Valestra presso Carpineti; Sassoguidano presso Pavullo nel Frignano); il *Flysch* arenaceo creta-

(4) BONAZZI U., FAZZINI P., GASPERI G., GELMINI R., PELLEGRINI M. e ROSSI A. hanno condotto rilevamenti di campagna in parti eguali nel Bacino del Secchia; GASPERI G. nel Bacino del F. Panaro. Il presente lavoro è il risultato quindi di ricerche e di scambi di opinioni dei diversi componenti il gruppo dei rilevatori.

(5) Indicati nel F. 86 « Modena » con la sigla *aBi*; anche per le altre denominazioni formazionali si veda il citato F. 86 (LOSACCO e altri, 1963).

cico (Arenaria di Gombola), oltre alla *facies* solita, impermeabile o localmente permeabile per fessurazione, si può presentare come una molassa (Levizzano e Castagneto nella zona di Baiso) e quindi limitatamente permeabile per fessurazione e porosità. Quest'ultima classe deve intendersi però in parte equivalente a quella dei terreni limitatamente permeabili per fessurazione di BALDACCÌ & RAGGI (1969), tanto che abbiamo ritenuto opportuno adottarne una caratterizzata anche da « porosità », riservata alle Arenarie e molasse di Ranzano, alle Molasse di Rio Giordano e Rocca Malatina, oltre ai già citati affioramenti di Arenarie di Gombola. Distinzioni del genere ci sembrano definire meglio la reale permeabilità dei terreni, in quanto sono il risultato di osservazioni sul terreno ed è questo un ostacolo alla costruzione di carte della permeabilità. Anche se una parte delle osservazioni da noi compiute possono essere considerate soggettive, è però pur vero che sono stati presi in considerazione alcuni elementi, come dissoluzione superficiale, stato di fratturazione e cementazione della roccia e certe caratteristiche idrologiche, che meglio appaiono in relazione al grado di permeabilità. Un limite a questa metodologia è rappresentato dal fatto che i dati riconoscibili in superficie non appaiono sempre estrapolabili in profondità, almeno nei bacini da noi considerati. Ad ogni modo, le condizioni formazionali di giacitura sono spesso tali da permettere di superare quasi sempre questa difficoltà. Nel caso, abbastanza frequente, di affioramenti costituenti placche più o meno disarticolate poggianti sulle argille del Caotico indifferenziato, si può ragionevolmente supporre che le condizioni superficiali della roccia possono essere estrapolate a tutta la placca. Quando invece si tratta di affioramenti estesi e potenti, come nel caso delle già citate Arenarie di Bismantova o del Macigno del crinale, le difficoltà di attribuzione crescono, anche se in molti casi considerazioni stratimetriche e tettoniche permettono di estrapolare i dati superficiali in profondità. Per esempio, certe zone del Macigno, da noi considerate limitatamente permeabili per fessurazione, per la presenza di una fratturazione eccezionalmente elevata e per la mancanza di livelli argillo-siltosi, si può ritenere che si continuino in profondità, essendo comprese tra un reticolo di piccole faglie o specie quando costituiscono anticlinali rovesciate, rappresentando queste, zone di maggior fratturazione della roccia.

In ogni modo la metodologia da noi scelta ci sembra ben applicabile ai bacini del versante emiliano dell'Appennino, soprattutto tra

l'Arda e il Reno, in considerazione del fatto che di regola il livello di base per la circolazione delle acque taglia la superficie topografica o si mantiene a profondità generalmente prevedibili.

* * *

Nella tavola allegata la classificazione da noi adottata (cfr. nota 4) viene posta a confronto con quelle di BALDACCÌ & RAGGI (1969), ACCORDI & altri (1969), POZZI (1970), FAZZUOLI & GUAZZONE (1971), riguardanti zone geologicamente diverse e altre analoghe. Per quanto riguarda queste ultime, un confronto tra i bacini adiacenti del Magra, del Secchia e del Panaro, mostra chiaramente che, pur essendo stata praticamente adottata una medesima nomenclatura, esistono, come abbiamo accennato, criteri di classificazione diversi per le medesime formazioni. Anche senza entrare in merito all'immediatezza o all'efficacia delle diverse classificazioni adottate, tutte probabilmente buone per le regioni cui si riferiscono, è auspicabile che altre ricerche vengano condotte nelle diverse regioni geologiche italiane, al fine di poter giungere alla definizione di una nomenclatura che, in giusta dimensione, sintetizzi i vari gradi della permeabilità dei terreni italiani. Allo stato attuale delle conoscenze e tenendo conto della nostra esperienza in materia, ci sembra che una semplice nomenclatura quaternaria possa soddisfacentemente comprendere i diversi tipi di permeabilità:

- 1 - Permeabilità primaria (o per porosità)
- 2 - Permeabilità secondaria (o per fessurazione o acquisita)
- 3 - Permeabilità mista (per fessurazione e porosità)
- 4 - Permeabilità nulla

Le ulteriori suddivisioni devono tener conto del vario grado di permeabilità, in relazione alle caratteristiche litologiche direttamente rilevabili sul terreno.

- 1 - *a*: permeabilità da elevata a media
b: permeabilità da media a ridotta
c: permeabilità da ridotta a molto ridotta
d: permeabilità variabile

Per un'esatta definizione delle succitate sottoclassi, sarebbe forse opportuno basarsi su di una classazione granulometrica; il valore del

coefficiente di permeabilità k può essere considerato un importante dato complementare. La sottoclasse d , a permeabilità variabile, è da riservare solo in casi molto particolari.

- 2 - a : permeabilità elevata per fessurazione e carsismo
- b : permeabilità per fessurazione e limitati fenomeni carsici
- c : permeabilità limitata per fessurazione
- d : permeabilità nulla o localmente limitata per fessurazione

Per l'adozione di queste suddivisioni è auspicabile il rilevamento diretto delle caratteristiche litologiche, astraendo, sin dove è possibile, dal puro e semplice criterio formazionale.

- 3 - a : permeabilità da elevata a media per porosità e fessurazione
- b : permeabilità da media a scarsa per porosità e fessurazione

L'introduzione di questa classe sembra giustificabile quando affiorano terreni particolari, quali ad esempio travertini spugnosi, brecce calcaree più o meno cementate, calcari cavernosi o vacuolari, molasse o arenarie decementate (cfr. Tavola allegata, colonne II e IV).

- 4 - a : permeabilità nulla

* * *

In questo schema, che sottoponiamo a quanti si interessano di questi problemi, rientrano abbastanza agevolmente le suddivisioni adottate dagli autori considerati nella Tavola allegata, oltre a quelle di COTECCHIA & MAGRI (1966) e di RADINA (1970), del resto simili a quella di BALDACCİ & RAGGI (1969), e di CAMPONESCHI & LOMBARDI (1969) (6).

* * *

COMMENTO ALLA TAVOLA ALLEGATA

Nella tavola allegata abbiamo cercato di sintetizzare in schemi le nomenclature impiegate dai diversi Autori per le carte della permeabilità, riguardanti zone sia a costituzione geologica tra loro si-

(6) Questi Autori hanno fornito per la regione Vulsina e Sabatina una carta idrogeologica completa, più che una semplice carta della permeabilità.

mile, sia assai diversa. La necessità di rendere confrontabile la nomenclatura, unitamente al fatto di aver dovuto riassumere le diverse leggende, può averci forse portati a trascendere le intenzioni dei diversi Autori e anche condotti a una inesatta interpretazione. Ciò premesso, ci è sembrato possibile assegnare tutti i diversi tipi di permeabilità a quattro classi principali:

- 1: permeabilità primaria
- 2: permeabilità secondaria
- 3: permeabilità mista, per fessurazione e porosità
- 4: permeabilità nulla

Nella colonna V abbiamo tenuti separati, considerandoli però collegabili con la classe 1, quei terreni « acquiferi coperti da depositi a permeabilità ridotta » (Pozzi, 1970), che rappresentano un caso del tutto particolare.

Per quanto riguarda la prima classe, le suddivisioni della colonna V ci sembrano quelle di maggior dettaglio, e il fatto che siano basate, in definitiva, su valori granulometrici, le rendono preferibili a quelle, ad esempio, della colonna I che, forse più significative da un punto di vista idrogeologico, non sono generalizzabili. Per quanto riguarda la classe 2, le colonne II e III ci sembrano le più complete e quelle che meglio potrebbero servire ad una definizione della permeabilità di un maggiore numero di tipi litologici; questa loro maggiore completezza deriva proprio, infatti, dalla presenza, nelle aree relative alle colonne II e III, di una grande varietà di litotipi. Senza dubbio, poi, ci sembra conveniente introdurre, come è stato fatto nelle colonne III e IV, una permeabilità di tipo misto. La classe 4 non ci sembra presentare problemi particolari. Nella colonna II ciascuna formazione figura avere sempre una eguale permeabilità; nella colonna III una stessa formazione può essere classificata secondo diversi gradi di permeabilità. Nelle colonne II e III il carattere corsivo contraddistingue le medesime formazioni, comuni cioè alle aree considerate nelle due colonne, alle quali sono stati attribuiti, con criteri differenti, più tipi di permeabilità.

I: BACINO DEL F. SIEVE (FAZZUOLI & GUAZZONE, 1971)	II: BACINO DEL FIUME MAGRA (BALDACCI & RAGGI, 1969)	III: BACINI DEI F. SECCHIA E PANARO	IV: BACINO DEL F. LIRI (ACCORDI e Altri, 1969)	V: PROVINCIA DI SONDRIO (POZZI, 1970)
Permeabilità primaria 1a Ciottolami e sabbie alluvionali più o meno argillosi, ad elevata permeabilità ($k=10^{-2}$ cm/sec) 1b Ciottolami e sabbie lacustri argillosi, a media permeabilità ($k=10^{-3}$ cm/sec); accumuli detritici e milonitici a permeabilità molto varia.	1. Permeabilità per porosità 1a Depositi sciolti o scarsamente cementati.	Permeabilità per porosità 1a Depositi sciolti o scarsamente cementati, continentali e marini, con diametri prevalentemente superiori al limo.	Rocce clastiche molto permeabili 1a Detriti di falda, conoidi di deiezione; complesso calcareo-dolomitico cataclastico. Rocce clastiche poco permeabili 1d Alluvioni recenti terrazzate, alluvioni attuali e subattuali. Alluvioni antiche terrazzate, lenti di sabbia e limi argillosi. Formazione lacustre antica. Puddinghe fluvioglaciali e poligeniche.	Permeabilità delle rocce incoerenti: 1a permeabilità da elevata a media Ghiaie e sabbie grosse di fondo valle; conoidi di deiezione (privi di limo e argilla); detriti di falda, di frane di crollo, scivolamento e scosendimento, da rocce calcaree e ortometamorfiche. 1b permeabilità da media a ridotta Coni di deiezione (ghiaie e sabbie ricche di limo e argilla). Detriti di falda e di frane miste di colamento e smottamento (da r. sedimentarie stratif. e parametamorfite ricoperte anche parzialm. da depositi morenici o eluviali). 1c permeabilità variabile Alternanze di ghiaie, sabbie, limi e torbe (bacini lacustri); morene ghiaioso-sabbioso-limose. 1d permeabilità da ridotta a molto ridotta Sabbie fini più o meno limose, limi, limi argillosi.
2c Calcarei prevalenti, a permeabilità irregolare per fratturazione. 2d Arenarie prevalenti a bassa permeabilità eccetto zone di fratturazione o di alterazione. Siltiti, arenarie e calcari marnosi prevalenti a bassa permeabilità, eccetto zone limitate come sopra.	Molto permeabili per fessurazione e carsismo 2a Calcarei dolomitici cariati e gessi. Marmi e calcari massicci. Calcarei dolomitici e dolomie in grossi banchi. Permeabili per fessurazione e limitati fenomeni carsici 2b Calcarei con intercalazioni e interstrati di natura diversa. Limitatamente permeabili per fessurazione 2c Serpentine, gabbri, diabasi e radiolariti. Impermeabili o localmente permeabili per fessurazione 2d <i>Flysch arenacei; Arenarie, siltiti e arenarie quarzitiche; flysch calcareo-marnosi.</i>	Molto permeabili per fessurazione e carsismo 2a Calcarei dolomitici cariati, gessi e anidriti. Permeabili per fessurazione e limitati fenomeni carsici 2b Calcarei arenacei e arenarie calcaree; calcari selciferi e sottilmente stratificati. Limitatamente permeabili per fessurazione 2c Ofoliti, graniti, quarziti, radiolariti; calcari arenacei e arenarie calcaree alternanti a marne e siltiti; arenarie in grossi banchi. Impermeabili o localmente permeabili per fessurazione 2d <i>Flysch arenacei p.p. flysch calcarei; arenarie e calcari arenacei alternanti a peliti p.p., siltiti p.p.</i>	Rocce carbonatiche permeabili 2a Calcarei stratificati di vario tipo. Breccie calcaree cementate, in grossi banchi. Rocce carbonatiche poco permeabili 2d Calcarei dolomitici ben stratificati e dolomie spesso massive o grossolanamente stratificate.	Permeabilità delle rocce coerenti del substrato: 2a permeabilità elevata Rocce carbonatiche con tendenza al carsismo; calcari, calcari dolomitici, dolomie, dolomie cariate con gessi. 2c permeabilità variabile Rocce fessurate: graniti, ortogneiss, serpentine, granodioriti. Rocce intrusive. 2d permeabilità da media a ridotta sino a molto ridotta Paragneiss, micascisti, filladi. Calcarei marnosi, selciferi, con intercalaz. di scisti calcareo-marnosi e marne; arenarie e siltiti; calcescisti. Miloniti e cataclasi. Conglomerati, anageniti, arenarie.
		Limitatamente permeabili per fessurazione e porosità 3a Molasse e <i>flysch arenacei p.p.</i>	Permeabilità per fessurazione e porosità, da elevata a media 3b Travertini, puddinghe poligeniche, breccie calcaree monogeniche con sacche marnose e argillose.	
Permeabilità praticamente nulla 4 Argille, argilliti, argilloscisti, marne.	Impermeabili 4 Scisti filladici con intercalazioni quarzitiche; argilliti e scisti sericitici con intercalazioni calcaree e arenacee.	Impermeabili 4 Depositi sciolti fini, con diametri prevalenti inferiori alle sabbie. Argille, marne, siltiti p.p., arenarie alternanti a peliti p.p., arenarie alternate a peliti p.p.; argille con intercalazioni calcaree e arenacee, per lo più a struttura caotica.	Rocce clastiche impermeabili 4 Detriti di falda a legante terroso; terre rosse e tufi alterati; complesso argilloso arenaceo. Argille verdi e grigie; marne.	Acquiferi coperti da depositi a permeabilità ridotta 1e Detriti, ghiaie, sabbie, con copertura morenica o eluviale. Ghiaie e ghiaie sabbiose coperte da sabbie fini più o meno limose, da limi e argille.

I: BACINO DEL F. SIEVE (FAZZUOLI & GUAZZONE, 1971)	II: BACINO DEL FIUME MAGRA (BALDACCI & RAGGI, 1969)	III: BACINI DEI F. SECCHIA E ...
Permeabilità primaria 1a Ciottolami e sabbie alluvionali più o meno argillosi, ad elevata permeabilità ($k=10^{-2}$ cm/sec) 1b Ciottolami e sabbie lacustri argillosi, a media permeabilità ($k=10^{-3}$ cm/sec); accumuli detritici e milonitici a permeabilità molto varia.	1. Permeabilità per porosità 1a Depositi sciolti o scarsamente cementati.	Permeabilità per porosità 1a Depositi sciolti o scarsamente cementati; diametri prevalentemente su...
2c Calcarei prevalenti, a permeabilità irregolare per fratturazione. 2d Arenarie prevalenti a bassa permeabilità eccetto zone di fratturazione o di alterazione. Siltiti, arenarie e calcari marnosi prevalenti a bassa permeabilità, eccetto zone limitate come sopra.	Molto permeabili per fessurazione e carsismo 2a Calcarei dolomitici cariati e gessi. Marmi e calcari massicci. Calcarei dolomitici e dolomie in grossi banchi. Permeabili per fessurazione e limitati fenomeni carsici 2b Calcarei con intercalazioni e interstrati di natura diversa. Limitatamente permeabili per fessurazione 2c Serpentine, gabbri, diabasi e radiolariti. Impermeabili o localmente permeabili per fessurazione 2d Flysch arenacei; Arenarie, siltiti e arenarie quarzitiche; flysch calcareo-marnosi.	Molto permeabili per fessurazione 2a Calcarei dolomitici cariati, g... Permeabili per fessurazione e li... 2b Calcarei arenacei e arenarie stratificati. Limitatamente permeabili per f... 2c Ofioliti, graniti, quarziti, raece alternanti a marne e... Impermeabili o localmente perm... 2d Flysch arenacei p.p. flysch e nanti a peliti p.p.; siltiti p...
		Limitatamente permeabili per f... 3a Molasse e flysch arenacei p...
Permeabilità praticamente nulla 4 Argille, argilliti, argilloseisti, marne.	Impermeabili 4 Scisti filadici con intercalazioni quarzitiche; argilliti e scisti sericitici con intercalazioni calcaree e arenacee.	Impermeabili 4 Depositi sciolti fini, con diargille, marne, siltiti p.p., arenarie a peliti p.p.; argilliti per lo più a struttura caotica...

E PANARO	IV: BACINO DEL F. LIRI (ACCORDI e Altri, 1969)	V: PROVINCIA DI SONDRIO (POZZI, 1970)
te cementati, continentali e marini, con uperiori al limo.	Rocce clastiche molto permeabili 1a Detriti di falda, conoidi di deiezione; complesso calcareo-dolomitico cataclastico. Rocce clastiche poco permeabili 1d Alluvioni recenti terrazzate, alluvioni attuali e subattuali. Alluvioni antiche terrazzate, lenti di sabbia e limi argillosi. Formazione lacustre antica. Puddinghe fluvio-glaciali e poligeniche.	Permeabilità delle rocce incoerenti: 1a permeabilità da elevata a media Ghiaie e sabbie grosse di fondo valle; conoidi di deiezione (privi di limo e argilla); detriti di falda, di frane di crollo, scivolamento e sconsolidamento, da rocce calcaree e ortometamorfiche. 1b permeabilità da media a ridotta Conoidi di deiezione (ghiaie e sabbie ricche di limo e argilla). Detriti di falda e di frane miste di colamento e smottamento (da r. sedimentarie strat. e parametamorfite ricoperte anche parzialmente da depositi morenici o eluviali). 1c permeabilità variabile Alternanze di ghiaie, sabbie, limi e torbe (bacini lacustri); morene ghiaioso-sabbioso-limose. 1d permeabilità da ridotta a molto ridotta Sabbie fini più o meno limose, limi, limi argillosi.
ne e carsismo essi e anidriti. imitati fenomeni carsici calcarei; calcari selciferi e sottilmente ssurazione dioliriti; calcari arenacei e arenarie calciliti; arenarie in grossi banchi. abili per fessurazione calcarei; arenarie e calcari arenacei alterati.	Rocce carbonatiche permeabili 2a Calcari stratificati di vario tipo. Breccie calcaree cementate, in grossi banchi. Rocce carbonatiche poco permeabili 2d Calcari dolomitici ben stratificati e dolomie spesso massive o grossolanamente stratificate.	Permeabilità delle rocce coerenti del substrato: 2a permeabilità elevata Rocce carbonatiche con tendenza al carsismo; calcari, calcari dolomitici, dolomie, dolomie cariate con gessi. 2c permeabilità variabile Rocce fessurate: graniti, ortogneiss, serpentine, granodioriti. Rocce intrusive. 2d permeabilità da media a ridotta sino a molto ridotta Paragneiss, micascisti, filladi. Calcari marnosi, selciferi, con intercali di scisti calcareo-marnosi e marni; arenarie e siltiti; calcescisti. Miloniti e cataclasti. Conglomerati, anageniti, arenarie.
ssurazione e porosità p.	Permeabilità per fessurazione e porosità, da elevata a media 3b Travertini, puddinghe poligeniche, breccie calcaree monogeniche con sacche marnose e argillose.	
metri prevalenti inferiori alle sabbie. Arenarie alternanti a peliti p.p., arenarie alterate con intercalazioni calcaree e arenacee, ta.	Rocce clastiche impermeabili 4 Detriti di falda a legante terroso; terre rosse e tufi alterati; complesso argilloso arenaceo. Argille verdi e grigie; marni.	Acquiferi coperti da depositi a permeabilità ridotta (1e) Detriti, ghiaie, sabbie, con copertura morenica o eluviale. Ghiaie e ghiaie sabbiose coperte da sabbie fini più o meno limose, da limi e argille.

OPERE CITATE

- ACCORDI B. & altri (1969) - *Idrogeologia dell'Alto Bacino del Liri (Appennino Centrale)*. « Geologia Romana », VIII.
- BALDACCI F. & RAGGI G. (1969) - *Bacino del Fiume Magra. Carta della permeabilità*. Istituto di Geologia dell'Università di Pisa.
- BUREAU DE RECHERCHES GEOLOGIQUES ET MINIERES (B.R.G.M.) - *Cartes hydrogéologiques. France métropolitaine*: 1/50.000, 1/80.000, 1/500.000.
- CAMPONESCHI B. & LOMBARDI L. (1969) - *Idrogeologia dell'area vulcanica Sabatina*. « Mem. Soc. Geol. It. », 8.
- COTECCHIA V. & MAGRI G. (1966) - *Idrogeologia del Gargano*. « Geol. Appl. e Idrogeologia », 1. Ist. di Geol. Appl. Fac. Ing. Univ. di Bari.
- FAZZUOLI M. & GUAZZONE G. (1971) - *Studi idrogeologici sul Mugello-Val di Sieve: I - Bacino idrogeologico; falda freatica; permeabilità degli acquiferi; note sui bacini artificiali*. « Mem. Soc. Geol. It. », 10.
- GELMINI R. & PELLEGRINI M. (1969) - *Le frane del Bacino del Panaro*. « Atti Soc. Nat. e Mat. di Modena », C.
- LOSACCO U. & altri (1963) - *Carta geologica d'Italia alla scala 1:100.000, Foglio 86 « Modena » (II edizione)*. Serv. Geol. di Stato, Roma.
- POZZI R. (1970) - *Lineamenti idrogeologici della Provincia di Sondrio*. « Geologia tecnica », XVIII-4.
- RADINA B. (1969-70) - *Idrogeologia del Bacino del Fiume Basento (Versante Ionico Lucano)*. « Mem. Ist. di Geol. e Mineral. d. Univ. di Padova », 27.
- STAMATELLO H. (1965) - *Une carte géologique de la Ville de Varsovie à l'usage des urbanistes* « Rev. Geogr. Phys et Geol. Dyn. » (2) 7.
- UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (1894 e segg. - *Geological atlas of the United States*.

Modena, Istituto di Geologia dell'Università, 10 Giugno 1971.

F. BARALDI

Idrogeologia della zona di Guastalla, Moglia, San Benedetto Po e Gazzuolo⁽¹⁾

(Province di Mantova e Reggio Emilia)

RIASSUNTO

Nella presente nota vengono descritte le caratteristiche idrogeologiche del sottosuolo della pianura compresa, *grosso modo*, tra i fiumi Oglio, Po e Secchia (Province di Mantova e Reggio Emilia).

Lo studio è stato condotto in base alle caratteristiche morfologiche, direttamente rilevabili sulle tavolette dell'I.G.M., e allo studio dei depositi profondi, la cui ubicazione e le cui caratteristiche sono state ottenute correlando le litostratigrafie di circa 200 pozzi per acqua. L'indagine è accompagnata inoltre da una carta delle isotime, ottenuta unendo tutti i punti ad uguale grado idrotimetrico (espresso in gradi francesi: F); ciò ha permesso di individuare zone a relativamente alto o basso grado di durezza.

Utilizzando infine i dati forniti dalla carta dell'altimetria e del drenaggio e dalle litostratigrafie, è risultato possibile, per alcune zone, precisare il senso di movimento delle acque.

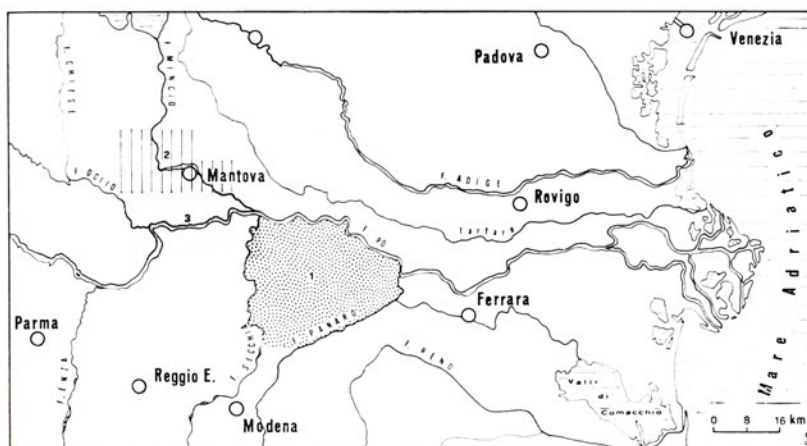
PREMESSA

La presente nota, che ha per oggetto lo studio delle caratteristiche idrogeologiche della zona di pianura compresa, *grosso modo*, tra i fiumi Oglio, Po e Secchia, fa parte delle ricerche idrogeologiche svolte a fine applicativo e promosse dall'Istituto di Geologia dell'Università di Modena (Direttore Prof. Ugo Losacco), e rappresenta la continuazione di analoghe ricerche portate a termine da alcuni colla-

(1) Lavoro compiuto col contributo finanziario del CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE (contratto IRSA, n. 70.00009 - 14.25.3-115.678), nel quadro delle ricerche idrogeologiche compiute presso l'Istituto di Geologia dell'Università di Modena, diretto dal Prof. Ugo LOSACCO.

boratori di codesto Istituto e altri ricercatori: Gasperi & Pellegrini (1969); Braga, Colombetti & Gelmini (1969); Pellegrini (1969) e Baraldi (1969).

La metodologia seguita è quella ormai sperimentata in altri lavori di questo tipo (Gasperi & Pellegrini, 1969; Baraldi, 1969), al fine anche di poter presentare un quadro omogeneo e correlabile con le precedenti ricerche. Sono state perciò prese in esame prima le caratteristiche morfologiche della regione, poi i dati riguardanti l'an-



CARTA INDICE

- 1) Zona studiata da Gasperi & Pellegrini (1966)
- 2) Zona studiata da Baraldi (1969)
- 3) Zona presa in considerazione nel presente lavoro

damento dei depositi continentali profondi, desumibile dalle litostratigrafie dei pozzi per acqua, e infine le caratteristiche di durezza (gradi idrotimetrici) delle acque di falda.

La zona studiata è rappresentata nelle seguenti tavolette dell'I.G.M.: 62 III SE « Gazzuolo », 62 II SO « Borgoforte », 62 II SE « San Benedetto Po », 63 III SO « Quistello », 75 I NO « Schivenoglia », 74 I NE « Moglia », 74 I NO « Gonzaga » e 74 IV NE « Guastalla ».

Sulla zona non esistono lavori specifici riguardanti le falde acquifere; pochi dati e per lo più a carattere locale sono ricavabili dai lavori di Paglia (1879), Chelussi (1911), Sacco (1912-1933), Desio & Villa (1960) e Gasperi & Pellegrini (1969).

Per le altre opere consultate e non citate nel testo, infine, si rimanda ai lavori di Gasperi & Pellegrini (1969), Pellegrini (1969) e Baraldi (1969).

COSTITUZIONE GEOLOGICA E CENNI DI TETTONICA PROFONDA

Le notizie riguardanti la litologia superficiale dell'area indagata sono state dedotte dalla cartografia geologica ufficiale alla scala 1:100.000 e dalle relative note illustrative di Cozzaglio (1934) e di Papani, Petrucci & Venzo (1965), cui si devono i rilevamenti rispettivamente dei fogli 62 « Mantova » e 74 « Reggio nell'Emilia ».

In questa parte di Pianura Padana i terreni affioranti sono di origine esclusivamente continentale e riferibili all'Olocene (*Alluvium AA.*), appartenenti cioè alla fase continentale del Quaternario, durante la quale il Po e i suoi affluenti, alpini e appenninici, depositarono una spessa coltre di materiale alluvionale. Nella parte più settentrionale, a N del Po, compaiono (Cozzaglio, 1934) anche terreni in parte argilloso-calcarei e in parte costituiti da sabbie fini silicee, databili all'*Interglaciale Mindel-Riss*.

I rapporti tra i vari tipi di terreni mostrano chiaramente come questi siano attribuibili all'ambiente fluviale qui instauratosi e in stretta dipendenza a fatti di variazione del potere di trasporto dei corsi d'acqua. La litologia dei depositi può variare dalle argille, più o meno pure, alle sabbie fini e medie, ed è strettamente connessa alla costituzione geologica dei bacini idrografici.

Per quanto riguarda la struttura tettonica profonda, notizie precise si trovano nelle pubblicazioni dell'AGIP Mineraria (1959). L'area in esame, che nel suo complesso rappresenta la zona di raccordo tra la terminazione occidentale della dorsale ferrarese e la monoclinale Alpino-Padana, risente, anche nei riguardi della distribuzione dei depositi più profondi, degli influssi dovuti alle strutture sinclinaliche di Piadena e Cremona, poste direttamente a O e che, unitamente alla dorsale ferrarese, hanno sicuramente controllato l'evoluzione del Po in questa zona (cfr. ad es. Pellegrini, 1969).

La monoclinale Alpino-Padana è scomposta da faglie che peraltro, almeno nella zona in esame (monoclinale di Mantova), presentano rigetti per lo più limitati; di conseguenza la loro influenza sui depositi alluvionali sovrastanti dovrebbe essere molto ridotta.

CARATTERISTICHE MORFOLOGICHE

Le caratteristiche morfologiche della zona studiata appaiono nella carta dell'altimetria e del drenaggio (tav. I), in cui vengono riportati sia l'andamento delle curve di livello (isoipse con equidistanza di un metro), sia la rete del drenaggio. Questo tipo di carta schematica, ottenuta disegnando le curve di livello sulle tavolette dell'I.G.M. e ridotta poi alla scala 1:100.000, si è rivelato utile anche in precedenti ricerche dello stesso genere (Gasperi & Pellegrini, 1969; Baraldi, 1969) in quanto permette di illustrare i rapporti esistenti tra andamento della superficie topografica, antiche linee di drenaggio e litologia dei depositi profondi.

L'attuale aspetto dell'area esaminata appare essere in diretta dipendenza dell'evoluzione geomorfologica della regione e dovuto, in massima parte, a fatti di variazione di corso subite dagli alvei del Po e dei suoi affluenti alpini (Oglio, Mincio e antichi scaricatori minori della cerchia morenica del Garda) e appenninici (Secchia e Crostolo).

Nell'area sud-occidentale circostante al Po si osservano chiaramente le tracce di successive divagazioni del fiume, rappresentate da un elemento morfologicamente rilevato, con direzione *grosso modo* NNO-SSE, connesso ad un ampio meandro, con raggio di curvatura dell'ordine di qualche chilometro, creato dal Po quando esso scorreva, all'incirca tra le località di Guastalla, Luzzara, Cizzolo e Dosolo, prima di spostarsi più a N. (cfr. ad es. Lombardini, 1865).

Infatti l'esame delle litostratigrafie dei pozzi per acqua qui esistenti ha messo in evidenza, poco al di sotto della superficie topografica, un potente livello di sabbie fini e medie, che starebbero ad indicare un ambiente di deposizione di alveo fluviale con apporti terrigeni grossolani in quantità elevate.

Nell'area posta in sinistra del Po e compresa all'incirca tra le località di Gazzuolo, Bellaguarda, San Matteo delle Chiaviche e Cesole, si osserva un altro elemento morfologico che si presenta come un'area rilevata diretta, *grosso modo*, da NNO a SSE: questo elemento positivo, che rappresenta la continuazione meridionale di un analogo « dosso » presente nei pressi di Campitello, poco a N di Gazzuolo (Baraldi, 1969, tav. I), è certamente connesso al corso dell'Oglio; e ciò è dimostrato anche dalle sequenze litologiche profonde. Nei pozzi di questa zona sono stati infatti rinvenuti livelli relativamente potenti di sabbie fini e medie, frammiste a piccole quantità di

ghiaie di tipo alpino (gneiss, graniti, micascisti) depositati anch'essi certamente da questo fiume.

Per quanto riguarda il tratto di pianura in destra di Po, compreso cioè tra i fiumi Po e Secchia, si nota una certa differenza morfologica tra la parte meridionale e quella più settentrionale. Entrambe le zone, separate pressapoco dalla direttrice Suzzara-Quistello, mostrano una morfologia che può essere definita di tipo « immaturo », formata cioè da « isole » di forma subcircolare, relativamente depresse o rilevate, dipendenti probabilmente da processi di costipamento differenziale nei terreni più prossimi alla superficie, iniziati in epoca relativamente recente.

Occorre notare però che le « isole » morfologiche rinvenibili nella parte più meridionale sono maggiormente sviluppate, fatto questo dovuto probabilmente a una permanenza più prolungata del Po nella zona, a differenza di quanto si è verificato nella parte più settentrionale dove è giunto, tramite successivi spostamenti, in epoca più recente (Lombardini, 1865; Paglia, 1879; Sacco, 1900; Pellegrini, 1969).

Queste « isole » morfologiche sono da attribuirsi a successive divagazioni del Po, sia per la presenza di depositi prevalentemente sabbiosi, frammisti talora a piccole percentuali di ghiaia di tipo alpino, poco al di sotto del piano di campagna, sia per la presenza di un drenaggio superficiale che, pur essendo oggi ridotto a un sistema di modesti colatori, è riconducibile, anche in base a notizie storiche (Lombardini, 1865) e a lavori recenti (Pellegrini, 1969), ad antichi percorsi del Po: Po Vecchio di Suzzara e Gonzaga, Po Morto di San Benedetto Po e all'attuale corso del Secchia nei pressi di Quistello.

Un'ultima zona infine, posta direttamente a N del tratto del corso del Po compreso tra le località di Cesole e San Benedetto Po, mostra elementi morfologici a direzione prevalentemente E-O, legati per la massima parte all'antico percorso dell'Oglio, che qui scorreva quando il Po si trovava più a S, e rappresentato attualmente dal corso meandriforme dello Scolo Zara, posto in diretta prosecuzione dell'attuale alveo dell'Oglio.

Questo elemento morfologico, ad andamento continuo e regolare, appare bruscamente interrotto in corrispondenza della sponda sinistra dell'attuale alveo del Po: molto probabilmente si continuava anche più a S, come testimoniano anche i depositi qui rinvenuti; le sue tracce sono però mascherate dalla presenza delle recenti alluvioni del Po ad esse sovrastanti.

STUDIO DELLE FALDE ACQUIFERE

Lo studio della coltre alluvionale è stato condotto correlando i dati desumibili dalle litostratigrafie di circa 200 pozzi * per acqua, al fine di presentare un quadro generale, ma sufficientemente particolareggiato, della distribuzione dei livelli permeabili e impermeabili, mettendone altresì in evidenza i reciproci rapporti che, data l'origine alluvionale dei depositi, presentano carattere di discontinuità, con presenza di digitazioni laterali e variazioni verticali (tav. 2).

L'area in esame è stata suddivisa in quattro zone con caratteristiche idrogeologiche relativamente diverse:

A) una prima è compresa tra le località di Villastrada, Suzzara, Pegognaga, Quistello, Moglia e Reggiolo. In quest'area, per la quale la densità delle litostratigrafie di pozzi per acqua di cui si dispone è maggiore rispetto alle altre zone, i livelli permeabili e impermeabili sono ben correlabili nelle direzioni E-O e ONO-ESE, lungo le quali si presentano continui per alcune decine di chilometri. Più accentuate sono invece le discontinuità che si osservano in direzione N-S, trattandosi di passaggi litologici più rapidi e frequenti. Questo fatto è spiegabile ammettendo che le direzioni delle correnti di apporto dei corsi d'acqua in questa zona si allungassero prevalentemente secondo queste direzioni, come d'altronde si verifica per il drenaggio superficiale attuale.

Direttamente sottostante al piano di campagna è presente, in quasi tutta la zona considerata, un livello di materiale per lo più impermeabile, argilloso e argilloso-limoso, potente in media 8-12 metri, che costituisce il tetto della prima falda. Solo localmente, nei pressi di Pegognaga e Gonzaga, depositi sabbioso-limosi, a basso grado di permeabilità, affiorano direttamente in superficie.

La prima falda, che presenta spessori variabili fra 30 e 40 metri, è contenuta in un livello di sabbie fini e medio-fini, di colore variabile dal grigio chiaro al grigio scuro, con scarsa circolazione d'acqua. Solo nelle aree adiacenti a Suzzara e Moglia si presenta abbastanza ricca di acqua (20-30 lt/sec.): i livelli statici sono generalmente a 3,00-4,00 metri sotto il piano di campagna. Questo letto ac-

* Le litostratigrafie in oggetto sono depositate presso l'Istituto di Geologia della Università di Modena.

quifero, che presenta talora intercalazioni di lenti impermeabili (argille e limi argillosi) è separato dal successivo da un pacco di argille compatte, grigio-verdognole e grigio-scure, con spessore medio di 15-20 metri, continuo in tutta la zona eccetto che nei pressi di Moglia, dove le prime due falde sono comunicanti.

La seconda falda si incontra a profondità variabili fra 60 e 70 metri e ha sede in un livello di sabbie fini e medie, di colore per lo più chiaro, con acqua abbondante (35-40 lt/sec., Ø 420 a Moglia; 30 lt/sec., Ø 380 a Suzzara; 45 lt/sec., Ø 320 a Gonzaga); i livelli statici giacciono generalmente a 5,00-6,00 metri di profondità. La potenza della falda è mediamente di 30-40 metri e aumenta sensibilmente procedendo da N verso S, mentre contemporaneamente si verifica un aumento della granulometria dei depositi, con passaggio dalle sabbie fini e medie a quelle medio-grossolane. Anche qui sono presenti intercalazioni limo-argillose, in lenti poco estese.

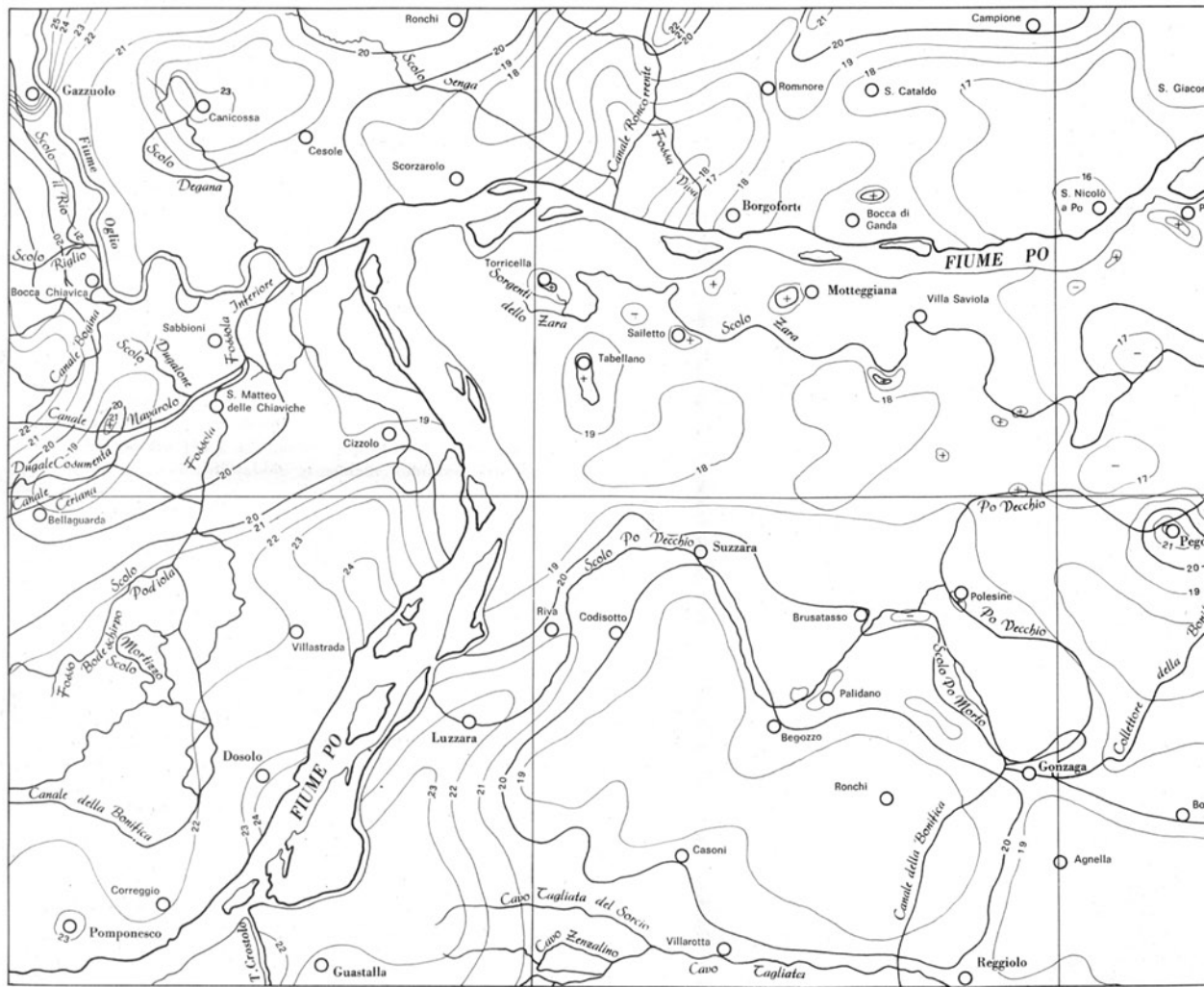
I dati a disposizione hanno permesso di localizzare altre falde più profonde solo nelle località di Suzzara, Moglia, Pegognaga e Quistello, delle quali vengono qui di seguito descritte le caratteristiche principali:

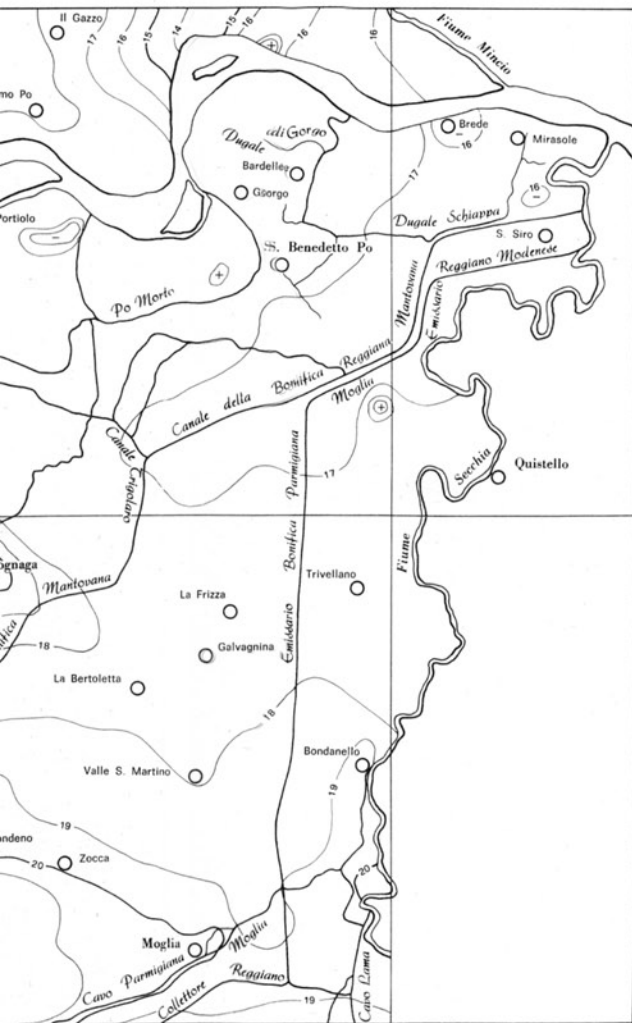
SUZZARA

Il tetto della terza falda, costituito da un pancone argilloso-limoso, compatto e di colore grigio-verdognolo o azzurrino, si rinviene a profondità variabili fra 90 e 100 metri e presenta spessore medio di 20-25 metri: tale falda ha sede in un livello, potente in media 30 metri, costituito da sabbie medio-fini, talora con presenza di piccole percentuali di ghiaietto e con frequenti intercalazioni di lenti limose: segue un livello argilloso, di spessore variabile fra 15 e 20 metri.

La quarta falda, presente in genere fra 150 e 155 metri di profondità, occupa un livello di sabbie fini e molto fini di colore prevalentemente grigio, con debole circolazione di acqua e potente in media 50 metri. Il letto è costituito da un pancone argilloso compatto, di colore scuro, dello spessore di circa 20 metri.

Altri acquiferi sono stati segnalati da metri 220 a 255, da 262 a 270, da 273 a 294, da 297 a 312: ma di essi possediamo solo indicazioni sommarie.





FULVIO BARALDI (1971)

Tav. 1 - Carta dell'altimetria e del drenaggio della zona di Guastalla, Moglia, S. Benedetto Po e Gazzuolo (Prov. di Mantova e Reggio Emilia).

GAZZUOLO	BORGOFORTE	S.BENEDETTO PO	QUISTELLO
GUASTALLA	GONZAGA	MOGLIA	SCHIVENOGLIA

Equidistanza delle isoipse:

———— 1 metro

———— 5 metri

Scala 1:100.000



MOGLIA

Alla seconda falda segue un pancone di argille limose, rinvenibile a una profondità di 95 metri in media e potente una decina di metri.

La terza falda, rinvenibile fra 105 e 107 metri sotto il piano di campagna, occupa un livello, potente 20-25 metri, di sabbie medie e fini, con buona circolazione di acqua (35 lt/sec.). Ad essa segue un livello di argille scure dello spessore medio di 10 metri.

La quarta falda, che ha sede in un livello di sabbie medio-grossolane di colore chiaro, è potente in media 20 metri.

Altre falde sono infine segnalate dai 160 ai 167 metri (sabbie fini), dai 188 ai 194 metri (sabbie medie) e dai 210 ai 217 metri (sabbie fini).

PEGOGNAGA

La terza falda è qui contenuta in un livello di sabbie medio-grossolane compreso fra 110 e 127 metri di profondità; la quarta ha invece sede in un livello di sabbie grossolane compreso fra 136 e 155 metri di profondità.

QUISTELLO

La terza falda, presente fra 115 e 130 metri sotto il piano di campagna, occupa un livello di sabbie grossolane con acqua abbondante.

B) la seconda zona, limitata a N dal corso del Po e a S dalla precedente, presenta una percentuale relativamente minore dei livelli impermeabili e un aumento della granulometria dei depositi più superficiali rispetto la zona precedentemente descritta. In quest'area sono note due falde, interrotte localmente da lenti di materiale impermeabile. I livelli che ospitano le falde presentano direzioni *grosso modo* E-O e sono debolmente inclinati verso meridione.

La prima falda, rinvenibile a 8-14 metri sotto il piano di campagna, presenta spessori variabili fra 25 e 30 metri, ed ha sede in un livello di sabbie medie e medio-grosse, talvolta più fini, di colore chiaro e con acqua in quantità discreta (25-30 lt/sec.). Segue un pancone, potente in media 10-15 metri, di argille scure con intercalazioni torbose in piccoli livelli.

La seconda falda, compresa in media fra i 45 e i 90 metri di profondità, occupa un livello di sabbie medio-fini e medio-grosse, di colore generalmente chiaro.

Nella parte più orientale della zona B le falde sopra descritte presentano intercalazioni, anche notevoli, di materiale argilloso e limo-argilloso, talora potenti anche 7-9 metri.

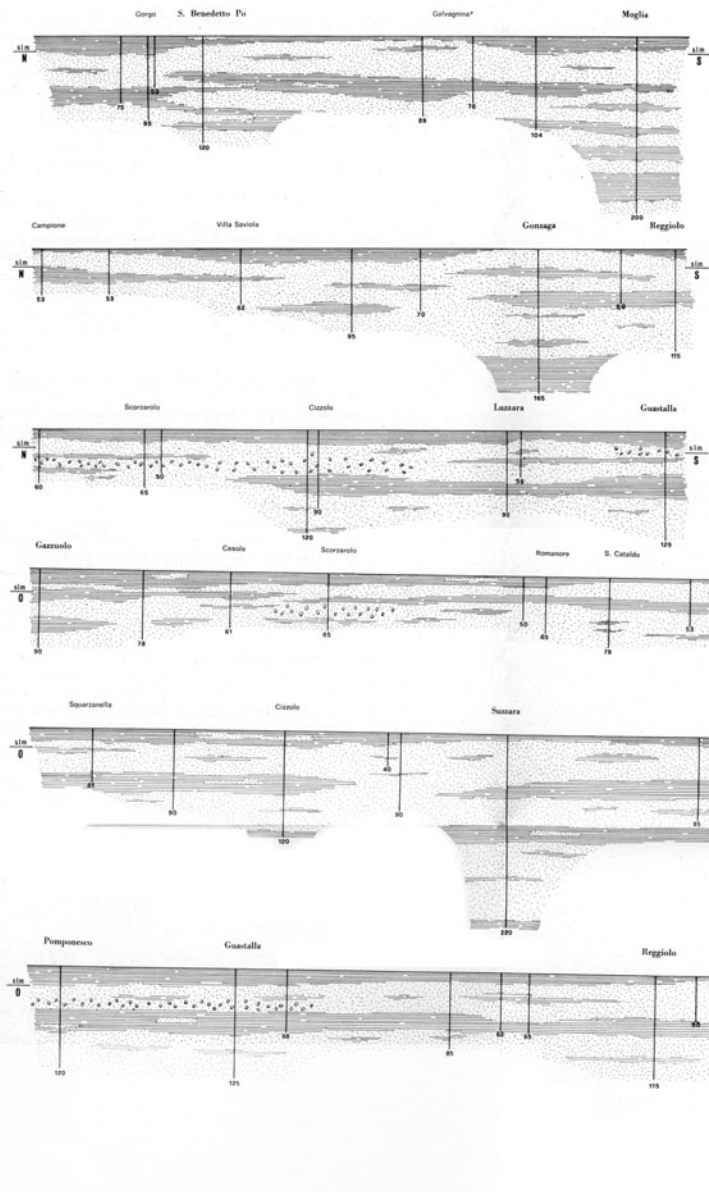
Nell'area adiacente a San Benedetto Po è nota una terza falda, tra 108 e 120 metri di profondità, occupante un livello di sabbie medio-grossolane: tale acquifero è separato dal secondo da un pacco di argille grigie, molto consistenti e dello spessore medio di 20-30 metri. I livelli statici sono generalmente a 3,00-5,00 metri di profondità.

C) la terza zona, situata a occidente delle precedenti e delimitata all'incirca dalle località di Villarotta, Pomponesco, Gazzuolo, Cesole e Luzzara, presenta un aumento percentuale dei materiali permeabili procedendo da N verso S: ciò è probabilmente attribuibile al fatto che nella zona più settentrionale i depositi sono dovuti in massima parte al corso dell'Oglio, dotato di minor potere di trasporto del Po; quest'ultimo ha invece alluvionato la parte più meridionale. L'inclinazione delle falde in questa zona è, *grosso modo*, NNO-SSE, in accordo con quanto mostra la carta dell'altimetria e del drenaggio (tav. 1).

La prima falda, individuata a 12-20 metri sotto la superficie topografica, presenta spessori crescenti procedendo da N verso S, passando dai 7-10 metri (Gazzuolo, Cesole) ai 20-30 metri (Squarzanella, Guastalla); essa ha sede in un livello di sabbie medio-fini, spesso gossolane, con intercalazioni di livelli sabbioso-ghiaiosi nella parte più meridionale. La circolazione di acqua è discreta (20-25 lt/sec., Ø 400). Segue un pancone, potente in media 15-25 metri, costituito da argille grigio-chiare.

La seconda falda, rinvenibile a 45-50 metri di profondità e potente in media 40 metri, occupa un livello di sabbie medie e grossolane, di colore chiaro, talora frammiste a percentuali variabili di ghiaietto (Scorzarolo, Cesole). L'acqua è generalmente abbondante (35 lt/sec.) e i livelli statici variano fra 1,00 e 3,00 metri di profondità.

D) la quarta zona, infine, è delimitata a S dal corso del Po e a N dalle località di Ronchi, Campione e Il Gazzo; anche qui sono note due falde, peraltro interrotte localmente da livelli argillosi e talora comunicanti.



FULVIO BARALDI (1971)

Tav. 2 - Sezioni Geologiche della zona di Guastalla, Moglia, S. Benedetto Po e Gazzuolo (Prov. di Mantova e Reggio Emilia).

LEGENDA

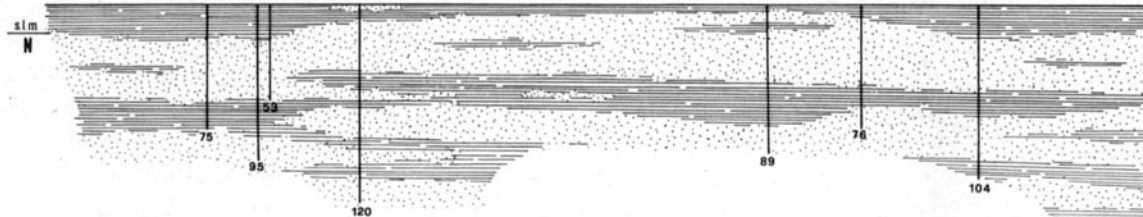
-  Argille, argille limose, limi argillosi: livelli in massima parte impermeabili.
-  Limi sabbiosi, sabbie limose, sabbie a diversa granulometria: livelli a diverso grado di permeabilità.
-  Sabbie a diversa granulometria con percentuali variabili di ghiaia: livelli molto permeabili.

Scala lunghezze 1:100.000

Scala altezze 1:4.000

Gorgo S. Benedetto Po

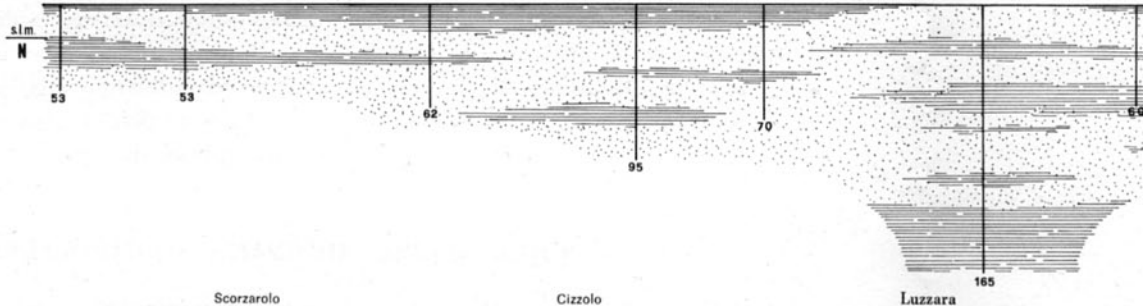
Galvagnina*



Campione

Villa Saviola

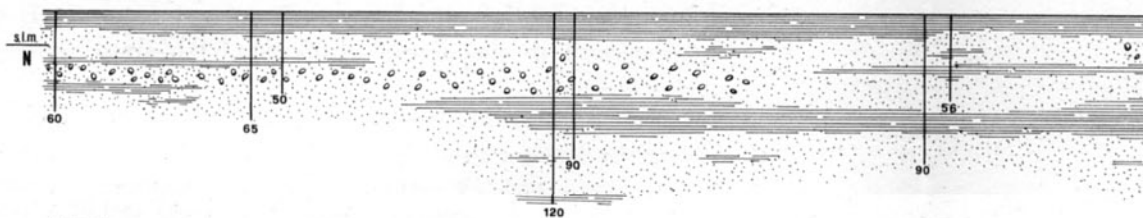
Gonzaga



Scorzarolo

Cizzolo

Luzzara



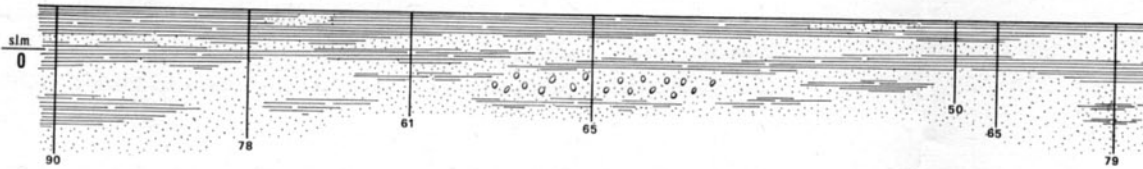
Gazzuolo

Cesole

Scorzarolo

Romanore

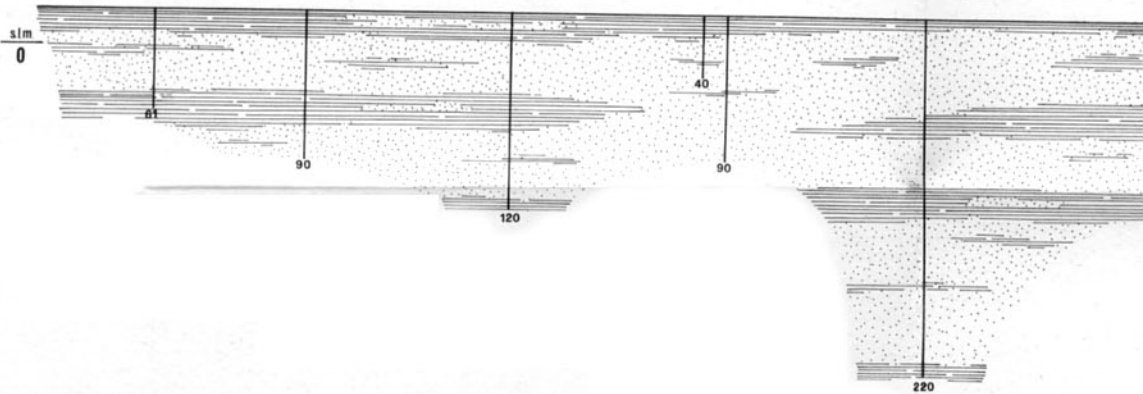
S. Ca



Squarzanella

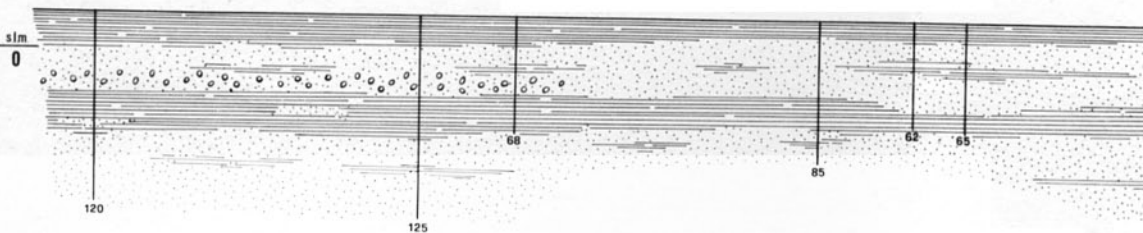
Cizzolo

Suzzara

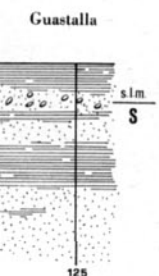
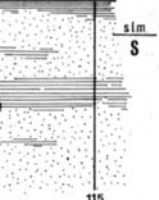


Pomponesco

Guastalla



Moglia



taldo

FULVIO BARALDI (1971)

Tav. 2 - Sezioni Geologiche della zona di Guastalla, Moglia, S. Benedetto Po e Gazzuolo (Prov. di Mantova e Reggio Emilia).

LEGENDA



Argille, argille limose, limi argillosi: livelli in massima parte impermeabili.



Limi sabbiosi, sabbie limose, sabbie a diversa granulometria: livelli a diverso grado di permeabilità.

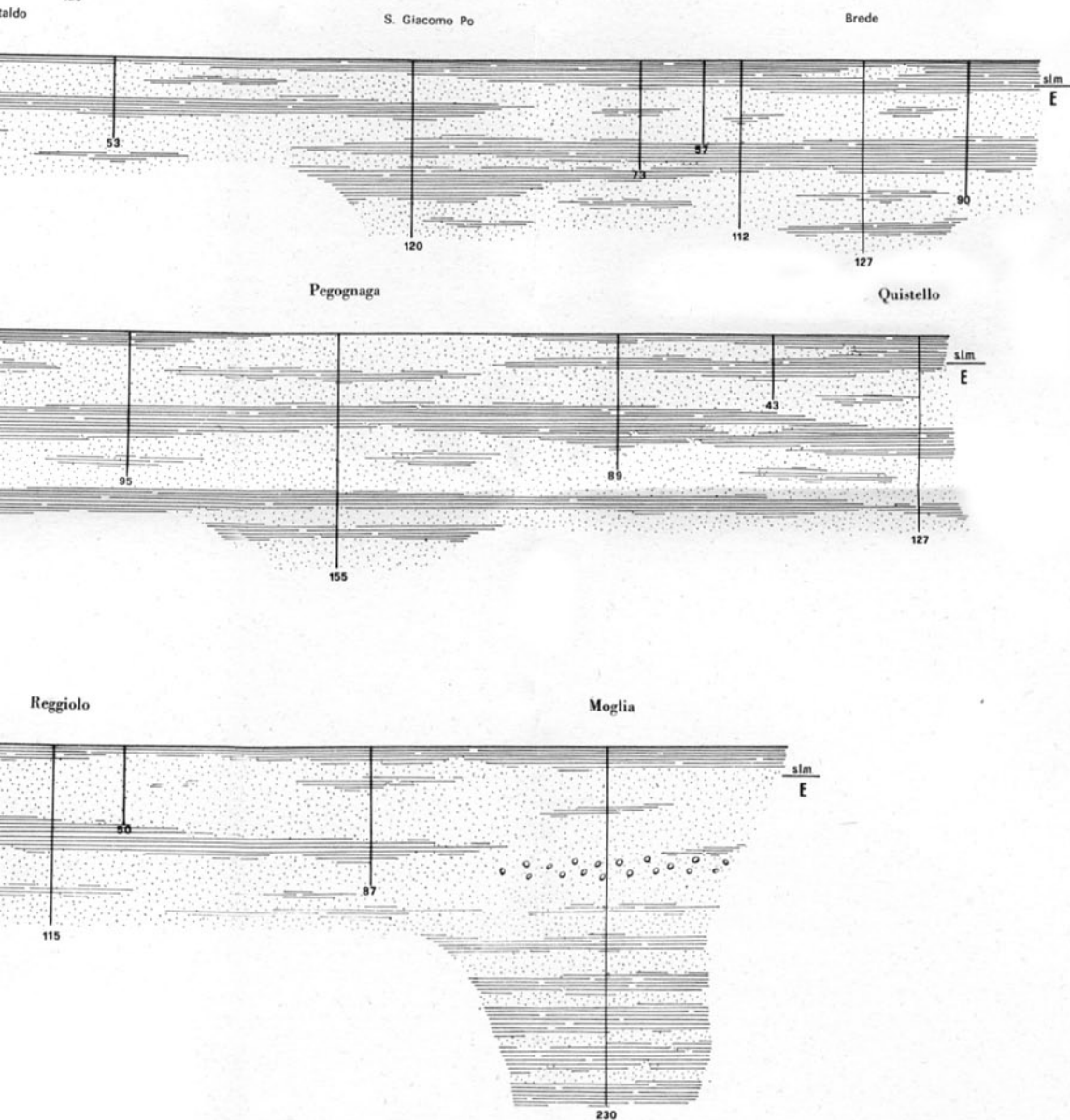


Sabbie a diversa granulometria con percentuali variabili di ghiaia: livelli molto permeabili.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

Scala lunghezze 1:100.000

Scala altezze 1:4.000



Nella zona adiacente a Romanore e a San Cataldo, la prima falda giace a 7-10 metri sotto il piano di campagna e ha sede in un livello di sabbie fini, di colore chiaro, con scarsa circolazione di acqua; presenta spessori variabili fra 15 e 20 metri. Nella zona adiacente a San Nicolò Po e a San Giacomo Po è invece rinvenibile a profondità leggermente maggiori (13-20 metri) ed è pure sensibilmente più potente (30-35 metri); si tratta anche qui di sabbie fini, di colore chiaro, con scarsa circolazione di acqua. Segue un pacco di argille limose, talora interrotte da piccole lenti di materiale limoso, dello spessore medio di 10 metri.

La seconda falda, rinvenibile a profondità variabili fra 45 e 63 metri, rispettivamente nella zona occidentale e in quella orientale, presenta uno spessore medio di 40-45 metri e ha sede in un livello di sabbie, variabili dalle medio-fini alle medio-grosse, di colore grigio-chiaro o grigio-scuro. Il senso di immersione è E, in accordo con le direttrici morfologiche della zona (tav. 1). Il contenuto in acqua è abbondante (45-50 lt/sec.) e i livelli statici giacciono generalmente a 1,50-3,00 metri di profondità.

CARATTERISTICHE CHIMICHE DELLE ACQUE

I dati sulle caratteristiche chimiche delle acque del sottosuolo (grado di durezza, residuo fisso, contenuto salino) sono stati forniti per massima parte dal Laboratorio Provinciale di Profilassi e Igiene di Mantova.

Utilizzando i dati di circa 200 analisi chimiche, è stato possibile costruire una carta delle isotime unendo tutti i punti ad ugual grado idrotimetrico (espresso in gradi francesi: F), alla scala 1:25.000 poi ridotta al 100.000 (tav. 3). È stato così possibile determinare le probabili direzioni di apporto della durezza e individuare le aree caratterizzate da maggior grado idrotimetrico.

Nei riguardi del chimismo delle acque di falda è stato possibile suddividere l'area in esame in tre zone a caratteristiche idrotimetriche diverse:

1) la prima zona, compresa tra i fiumi Secchia e Po, mostra isotime comprese tra i valori 27 e 40. L'area caratterizzata da maggior durezza (40° F) corrisponde *grosso modo* all'allineamento delle località di Bondanello, Pegognaga, Palidano e Casoni verso le quali convergono, da N e da S, le direzioni di apporto della durezza.

2) la seconda zona, compresa tra le località di Gazzuolo, Cizzolo, Guastalla e Pomponesco, presenta isotime variabili fra i valori 27 e 35; la durezza aumenta *grosso modo* da NNO verso SSE, in accordo con le direzioni morfologiche. Poco a N di Pomponesco è presente inoltre un'« isola » a minor durezza (28° F).

3) la terza zona, infine, posta a N del corso del Po, è caratterizzata da durezza leggermente inferiori a quelle riscontrate nelle altre aree, con estremi compresi fra i 23 e i 30 gradi francesi.

Per quanto riguarda la probabile origine della durezza delle acque nella zona in esame, si può ritenere che sia da attribuirsi agli apporti di solfati e carbonati provenienti dal dilavamento dei terreni affioranti nell'area posta più a N, caratterizzata in massima parte da depositi argilloso-calcarei dell'*Interglaciale Mindel-Riss* (Cozzaglio, 1934).

CONCLUSIONI

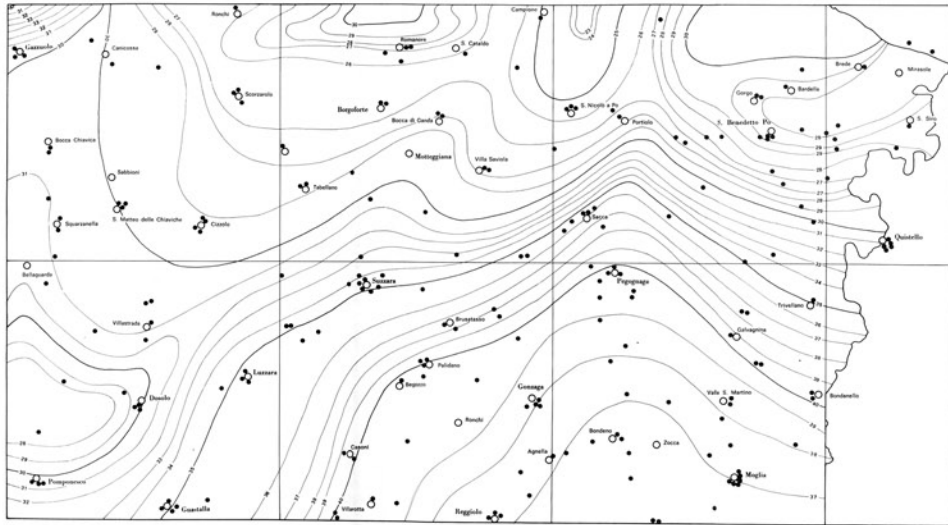
Dall'esame delle litostratigrafie in nostro possesso è stato possibile individuare l'esatta ubicazione delle falde acquifere e stabilirne i reciproci rapporti (tav. 2).

Gli acquiferi occupano livelli lenticolari a diverso grado di permeabilità e con andamenti preferenziali E-O e ONO-ESE nella parte di pianura compresa tra i fiumi Secchia e Po: in questa zona i depositi continentali profondi sono formati da alternanze di argille e grandi letti sabbiosi, talora contenenti piccole percentuali di ghiaia, formati dalle alluvioni del Po e dei suoi affluenti alpini (Mincio e scaricatori minori del sistema morenico del Garda).

Le falde principali, fino ai 150-160 metri, sono tre, caratterizzate tutte da acque relativamente abbondanti; altre falde sono note anche a profondità maggiori.

Il chimismo delle acque è generalmente soddisfacente, ad eccezione della zona compresa tra Palidano, Pegognaga e Moglia dove il grado idrotimetrico assume valori relativamente alti (40°F), tanto che in alcuni pozzi sono state segnalate acque salate ad alto contenuto in cloro.

Quest'area mostra caratteristiche idrogeologiche in parte analoghe a quella compresa tra i fiumi Secchia e Panaro e posta a N della direttrice Concordia-Massa Finalese (Gasperi & Pellegrini, 1969): i carat-



FULVIO BARALDI (1971)

Tav. 3 - Carta delle isotime della zona di Guastalla, Moglia, S. Benedetto Po e Gazzuolo (Prov. di Mantova e Reggio Emilia).

GAZZUOLO	S. BENEDETTO PO	MUGLIA	GUASTALLA
GAZZUOLO	S. BENEDETTO PO	MUGLIA	GUASTALLA

Equidistanza delle isotime

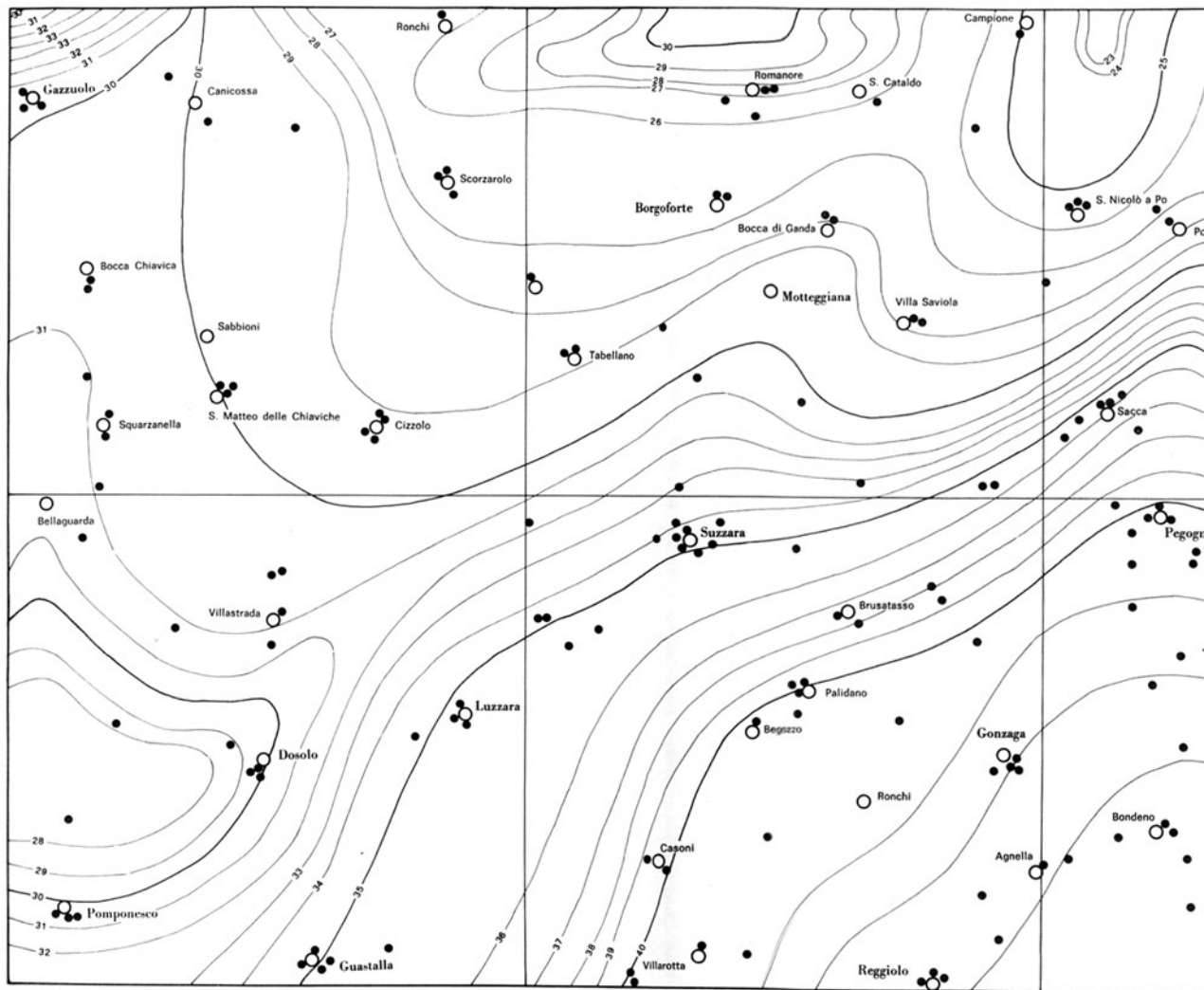
1 metro

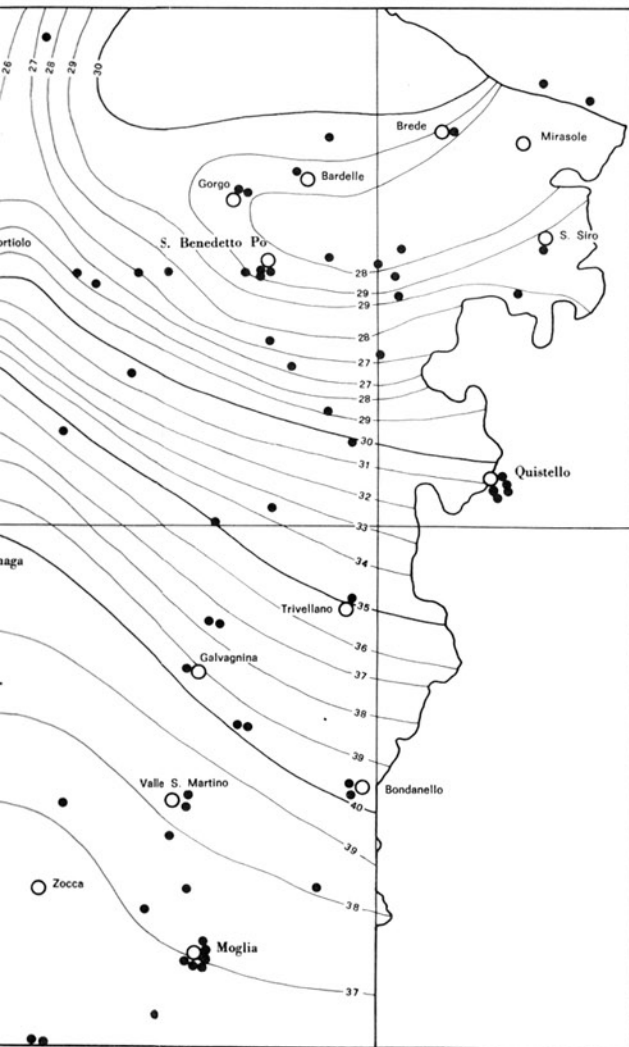
5 metri

Pozzi

Scala 1:100.000







FULVIO BARALDI (1971)

Tav. 3 - Carta delle isotime della zona di Guastalla, Moglia, S. Benedetto Po e Gazzuolo (Prov. di Mantova e Reggio Emilia).

GAZZUOLO	BORGOFORTE	S. BENEDETTO PO	QUISTELLO
GUASTALLA	GONZAGA	MOGLIA	SCHIVENOGLIA

Equidistanza delle isotime

— 1 metro

— 5 metri

• Pozzi

Scala 1:100.000



teri chimici delle acque sono qui tuttavia più favorevoli ad uno sfruttamento per uso industriale e per l'approvvigionamento ad uso potabile.

Poco a N del Po la granulometria diminuisce gradualmente e la percentuale relativa delle argille diventa sempre maggiore: queste rappresentano i depositi più fini dei corsi d'acqua a regime alpino che hanno interessato questa zona, dove il Po è arrivato, inoltre, in epoca molto recente (Lombardini, 1865). Le falde più importanti, fino ai 100-120 metri sono due, la seconda delle quali soltanto presenta portate sfruttabili.

I depositi profondi dell'area posta a O del Po, dovuti in parte a questo fiume e in parte al corso dell'Oglio e ad altri scaricatori minori del sistema morenico del Garda, sono caratterizzati da sabbie medie e grossolane con percentuali talora notevoli di ghiaia di tipo alpino; in questa zona gli acquiferi presentano direzioni prevalenti NNO-SSE, analogamente a quanto si verifica più a N nella pianura medio-mantovana (Baraldi, 1969).

Le falde principali, fino ai 90-100 metri sono due, caratterizzate entrambe da portate relativamente maggiori a quelle riscontrate nelle altre zone.

Per quanto riguarda le condizioni idrogeologiche della pianura in esame, essa sembra quindi favorevole a uno sfruttamento e al reperimento delle acque di falda; unica eccezione è costituita dalla prima falda dell'area posta a N del Po, che ha sede in un livello di sabbie fini, frequentemente intercalate a lenti limose che riducono notevolmente la circolazione dell'acqua. Acque abbondanti si rinvennero invece nella zona nord-occidentale, dove i depositi sabbioso-ghiaiosi dell'Oglio vengono a contatto con quelli del Po, prevalentemente costituiti da sabbie medie e grossolane.

OPERE CITATE

- AGIP MINERARIA (1959) — *I giacimenti gassiferi dell'Europa Occidentale*. Atti del Conv. di Milano 30 sett.-5 ott. 1957, indetto dall'Acc. Naz. dei Lincei e dall'E.N.I.; vol. II e vol. III (tavole).
- BARALDI F. (1969) — *Le falde acquifere della pianura medio-mantovana*. « Atti Soc. Nat. e Mat. di Modena », C.
- BRAGA G., COLOMBETTI A. & GELMINI R. (1968) — *Indagine idrogeologica sul territorio di Modena e San Cesario*. CREA, Acquedotto di Modena (inedito).
- CHELUSI I. (1911) — *Psammografia di alcuni pozzi trivellati della Pianura Padana*. « Boll. Soc. Geol. It. », 30.
- COZZAGLIO A. (1934) — *Carta Geologica d'Italia alla scala 1:100.000, foglio 62 « Mantova »*. Uff. Idr. R. Magistr. delle Acque, Venezia.
- COZZAGLIO A. (1934) — *Note illustrative della Carta Geologica d'Italia, foglio 62 « Mantova »*. Uff. Idr. R. Magistr. delle Acque, Venezia.
- DESIO A. & VILLA F. (1960) — *Stratigrafia dei pozzi per acqua della Pianura Padana. I° Lombardia*. Ist. di Geol. dell'Università di Milano, Piazza Gorini 15.
- GASPERI G. & PELLEGRINI M. (1969) — *Le falde acquifere della pianura compresa tra Secchia, Panaro e Po*. I° Conv. Naz. di Studi sui Probl. di Geol. Applicata, VI. SA. MO. TER. Verona, 6-7 febr. 1969.
- LOMBARDINI E. (1865) — *Della condizione idraulica della Pianura Subappennina fra l'Enza ed il Panaro*. Tipografia e Litografia degli Ingegneri e in Giorn. Ing. Arch., 8, Milano.
- PAGLIA E. (1879) — *Saggio di studi naturali sul territorio mantovano*. « Riv. Acque Sotterranee », Mantova; e in vol. di 350 pp. con ill. di V. Guastalla Tipografo-Editore, Mantova.
- PAPANI G., PETRUCCI F. & VENZO S. (1965) — *Carta Geologica d'Italia alla scala 1:100.000, foglio 74 « Reggio nell'Emilia »*. Servizio Geologico d'Italia, Roma.
- (1967) — *Note illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:100.000, foglio 74 « Reggio nell'Emilia »*. Min. dell'Ind. del Comm. e dell'Artigianato. Direzione Generale delle Miniere. Servizio Geologico d'Italia. La Litograf. Roma.
- PELLEGRINI M. (1969) — *La pianura del Secchia e del Panaro*. « Atti Soc. Nat. e Mat. di Modena », C.
- SACCO F. (1900) — *La valle padana. Schema geologico*. « Ann. R. Acc. Agric. », Torino, 43.
- (1912) — *Geoidrologia dei pozzi profondi della Valle Padana, parte I*. « Ann. R. Acc. Agric. », Torino, 54.
- (1924) — *Geoidrologia dei pozzi profondi della Valle Padana (Appendice e Bibliografia), parte II*. Min. LL.PP., Uff. Idr. del Po, VI, Torino.
- (1933) — *Geoidrologia dei pozzi profondi della Valle Padana, parte III*. Uff. Idr. del Po, Parma, pubbl. n. 9.

INDICE DEL VOLUME CI

Consiglio di Presidenza	Pag. III
Elenco dei Soci	» V
Riassunto delle osservazioni - anno 1969	» IX
Riassunto delle osservazioni - anno 1970	» XI
Processi verbali delle adunanze	» XIII

C O M U N I C A Z I O N I

L. DI STEFANO - M. T. MUSMECI — Le aminopeptidasi nelle uova ed embrioni di <i>Physa acuta</i>	Pag. 3
D. COPPINI - A. ALBASINI — Determinazione di mentolo, mentone e acetato di mentile mediante spettrofotometria infrarossa	» 6
F. BARALDI — Proposta di un nuovo tipo di rilevamento geologico applicativo in zone di pianura: un esempio nella pianura modenese - mantovana	» 15
R. CAMERONI - A. ALBASINI — Determinazione spettrofotometriche nell'infrarosso degli inquinanti atmosferici	» 31
A. RAGNI — Sulle costanti di dissociazione di alcuni acidi arilpropilici	» 40
A. M. BONVICINI PAGLIAI - I. MORSELLI — Osservazioni sulla neurosecrezione nei maschi di <i>Megoura viciae</i> Buckton (Hom. Aphid)	» 43
D. COPPINI - G. BERTOLANI - G. SALA — Indagini sull'inquinamento atmosferico in Provincia di Modena	» 53
R. CAMERONI - A. ALBASINI - M. T. BERNABEI - V. FERIOLI — Indagine spettrofotometrica IR sulla struttura dei 3-aminoalchilderivati del 1,2,4-benzotiadiazin-1,1-diossido	» 59
A. ALBASINI - M. MELEGARI — Ricerche sulla struttura del 3-amino-1,2,4-benzotiadiazin-1,1-diossido e suoi derivati per mezzo della spettrofotometria UV	» 75
M. BIANCANI — Dosaggio dello zinco negli alimenti: pomodoro e prodotti derivati	» 85
P. FAZZINI - M. PELLEGRINI — Considerazioni sulla costruzione di una carta della permeabilità	» 93
F. BARALDI — Idrogeologia della zona di Guastalla, Moglia, San Benedetto Po e Gazzuolo	» 100

Finito di stampare il 20 novembre 1971
dalla S.T.E.M.-MUCCHI - Modena
