

ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITA' DI BOLOGNA

FACOLTA' DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E NATURALI

Corso di laurea magistrale in  
SCIENZE PER L'AMBIENTE

**Caratterizzazione geochimica dei sedimenti di alcuni siti di alimentazione  
e di riproduzione del Fenicottero (*Phoenicopterus roseus*) nel Mediterraneo**

Tesi di laurea in: Geochimica

Relatore:  
Prof. Enrico Dinelli

Presentata da:  
Francesca Migani

Correlatore:  
Dott. Fabrizio Borghesi

(III sessione)  
Anno Accademico 2011/2012



## Indice

PREMESSA .....	1
1. INTRODUZIONE .....	3
1.1 Le zone umide costiere .....	3
1.2 Le zone umide e l'avifauna.....	6
1.3 Le zone umide e i metalli .....	8
1.4 Il comportamento dei metalli nei sedimenti .....	10
2. AREA DI STUDIO .....	13
2.1 I siti di alimentazione nel Delta del Po .....	13
2.1.1 Inquadramento geologico .....	13
2.1.2 Evoluzione geomorfologica recente .....	16
2.1.3 Le zone umide campionate nel Delta del Po .....	21
2.2 I siti di riproduzione nel Mediterraneo .....	28
3. MATERIALI E PROCEDURE METODOLOGICHE .....	37
3.1 Procedure di campionamento .....	37
3.1.1 Siti di alimentazione.....	37
3.1.2 Siti di riproduzione .....	40
3.2 Preparazione preliminare dei campioni .....	40
3.3 Analisi chimiche .....	41
3.3.1 Analisi in Fluorescenza a Raggi-X (XRF) .....	41
3.3.2 Determinazione della Loss On Ignition (L.O.I.) .....	43
3.3.3 Analisi termiche .....	44
3.3.4 Analisi in Spettrometro di Massa (ICP-MS) .....	46
3.4 Elaborazione dati .....	51
4. RISULTATI E DISCUSSIONE .....	53
4.1 I sedimenti dei siti di alimentazione .....	53
4.1.1 Analisi in XRF .....	53
4.1.2 Analisi in ICP-MS .....	68
4.2 I sedimenti dei siti di riproduzione .....	73
4.2.1 Analisi in XRF .....	73
4.2.2 Analisi in ICP-MS .....	81
5. CONCLUSIONI .....	87
RINGRAZIAMENTI .....	91
APPENDICE A .....	92-127
BIBLIOGRAFIA .....	I-X





## **PREMESSA**

Il presente lavoro di tesi nasce come studio complementare di un più ampio progetto riguardante la valutazione, mediante l'utilizzo delle penne, dell'esposizione a metalli ed elementi tossici delle popolazioni di Fenicottero (*Phoenicopterus roseus*) nel bacino del Mediterraneo (Borghesi, 2011). Tale progetto è stato promosso e condotto dal Centro Interdipartimentale di Ricerca per le Scienze Ambientali (C.I.R.S.A.) dell'Università di Bologna, con sede a Ravenna, e dall'Istituto Superiore per la Ricerca e la Protezione Ambientale (I.S.P.R.A.) di Ozzano nell'Emilia (BO). Il progetto è nato a seguito di alcune morie di fenicotteri avvenute in aree umide costiere dell'alto Adriatico, a causa di un'intossicazione acuta da piombo. Il particolare comportamento alimentare di questa specie, che estrae il nutrimento dal fango filtrandolo con il becco, la rende fortemente legata alla qualità dei sedimenti delle aree in cui vive. Su questa base è stato avviato il progetto, che vede il coinvolgimento di diverse discipline, quali, la geochimica, la biologia degli uccelli, l'ecotossicologia.

Lo studio di Borghesi ha permesso di ottenere un ampio *dataset* relativo alle concentrazioni di numerosi metalli nelle penne dei pulcini di fenicottero provenienti da sei colonie europee, ma l'interpretazione di tali risultati si è rivelata in molti casi complicata. Infatti, nonostante l'utilizzo delle penne sia raccomandato da molti ricercatori come metodo di biomonitoraggio non invasivo (Goede e De Bruin, 1984; Burger, 1993; Spahn e Sherry, 1999), esiste un'oggettiva difficoltà a discernere le concentrazioni dovute al solo bioaccumulo da quelle dovute alla contaminazione esterna come semplice deposito di metalli sulla superficie della penna (Veerle et al., 2004; Bianchi et al., 2008; Leonzio et al., 2009).

Il presente lavoro è stato quindi avviato per caratterizzare dal punto di vista geochimico i siti di alimentazione e di riproduzione della specie ed ottenere così un *dataset* relativo alle concentrazioni di metalli nei sedimenti di tali siti. Mediante l'analisi comparata dei risultati sarà possibile comprendere meglio i dati relativi alle concentrazioni di metalli nelle penne, attraverso future elaborazioni, e, al contempo, ottenere informazioni di tipo geochimico in aree finora poco indagate riguardo a molti degli elementi oggetto di questo studio.

L'habitat esplorato da questa indagine riguarda le zone umide costiere. Questi sono infatti, i contesti ambientali preferiti dal Fenicottero per alimentarsi e riprodursi, nella cui tipologia sono compresi numerosi ecosistemi tra loro piuttosto differenti,

quali paludi salmastre, estuari, lagune, delta, saline, risaie, bacini artificiali allagati, paludi di acqua dolce, ecc.. (Johnson e Cézilly, 2008).

Per quanto riguarda i siti di alimentazione nell'alto Adriatico, sono state prese in considerazione tre zone: le Valli di Comacchio e Valle Bertuzzi nella regione Emilia-Romagna; e alcune delle Valli di Rosolina in Veneto. Data la relativa vicinanza geografica di queste tre aree e grazie alla collaborazione del Corpo Forestale dello Stato a Comacchio e dei singoli proprietari nelle altre valli private, è stato possibile effettuare un campionamento piuttosto fitto e rigoroso dei sedimenti.

Riguardo ai siti riproduttivi nel Mediterraneo sono state invece campionate cinque aree: le Paludi dell'Odiel nel sud-ovest della Spagna, la Camargue in Francia, lo Stagno di Cagliari in Sardegna, le Valli di Comacchio in Emilia-Romagna e Valle Dogà in Laguna di Venezia. Data l'ampia distribuzione di questi siti, e in alcuni casi l'impossibilità di recarvisi di persona, per questo tipo di studio si è scelto di procedere ad un campionamento più semplice, avvenuto anche in questo caso grazie all'aiuto dei responsabili esteri e italiani di ogni sito.

Riassumendo, il lavoro di tesi qui presentato si articola in due differenti studi:

- Un'indagine dettagliata sulla presenza e distribuzione di metalli ed elementi potenzialmente tossici nei sedimenti provenienti da alcune delle principali aree di alimentazione del Fenicottero nell'Alto Adriatico;
- Un'indagine preliminare relativa ai metalli contenuti nei sedimenti provenienti da alcuni siti riproduttivi del Fenicottero nel Mediterraneo occidentale.

# **1. INTRODUZIONE**

## **1.1 Le zone umide costiere**

La definizione di zona umida è stata spesso controversa, in quanto sotto questa denominazione ricadono numerosi ecosistemi accomunati dalla presenza temporanea o permanente di acqua. La definizione maggiormente utilizzata è quella fornita dalla Convenzione Internazionale di Ramsar (1971) per la conservazione e l'utilizzo accorto delle zone umide e delle loro risorse. Tale convenzione definisce le zone umide come: *"aree quali acquitrini, paludi, torbiere, sia naturali che artificiali, temporanee o permanenti, tanto con acqua ferma o corrente, dolce, salmastra o salata, incluse le zone di acqua marina la cui profondità, durante la bassa marea, non superi i sei metri"*. Più in generale, tutte le zone umide possono essere definite come ambienti di transizione con caratteristiche chimico-fisiche e biologiche intermedie tra un ambiente terrestre e un ambiente totalmente marino. Tra queste, un ruolo importante è occupato dalle zone umide costiere, oggetto d'indagine del presente studio.

Le lagune costiere, secondo il manuale tecnico di interpretazione degli habitat prioritari dell'allegato I della Direttiva 92/43/CEE (EUR 27-luglio 2007), sono *"distese di acque salate costiere, poco profonde, di salinità e di volume d'acqua variabile, separate dal mare da un cordone di sabbia e ghiaia o più raramente da una barriera rocciosa. La salinità può variare, andando dall'acqua salmastra all'acqua ipersalina secondo la piovosità, l'evaporazione e gli apporti di acqua marina fresca durante mareggiate e le invasioni marine invernali. Possono ospitare una vegetazione sommersa o esserne completamente prive"*. Il cordone litoraneo può chiudere completamente il bacino lagunare oppure offrire delle aperture e collegamenti con il mare aperto. Nel caso di lagune completamente chiuse l'acqua marina può fluire all'interno solo grazie all'innalzamento del livello marino per effetto delle maree o a seguito di forti mareggiate.

Lo stesso manuale definisce gli estuari come *"il tratto terminale dei fiumi che sfociano in mare influenzato dalla azione delle maree che si estende sino al limite delle acque salmastre. Il mescolamento di acque dolci e acque marine ed il ridotto flusso delle acque del fiume nella parte riparata dell'estuario determina la deposizione di sedimenti fini che spesso formano vasti cordoni intertidali sabbiosi e fangosi."* Risulta chiaro come gli estuari siano caratterizzati da un gradiente di

salinità a seguito della diluizione dell'acqua marina con l'acqua dolce del corso d'acqua.

I delta rappresentano una particolare tipologia di confluenza di un sistema fluviale verso il mare. Essi si formano quando l'apporto sedimentario del corso d'acqua è elevato e veloce per cui i processi marini, quali il moto ondoso e le maree, non sono in grado di ridistribuire il sedimento, che di conseguenza tende ad accumularsi lungo la linea di costa (Suter, 1994).

Ai margini di questi sistemi, allontanandosi gradualmente dalla linea di costa, si possono formare altri sistemi acquatici, chiusi o semi-chiusi, come stagni costieri e paludi salmastre. I primi sono *"bacini costieri, separati dal mare da una lingua di terra (cordone litorale, freccia litorale, ecc.), ma che può a volte comunicare con esso attraverso dei varchi o stretti canali, caratterizzato da bassi fondali, e che come la laguna è luogo d'incontro e di mescolanza di acque dolci e marine, ma che diversamente dalla laguna non è dominato dalle maree"* (Brambati, 1988). Con il termine paludi salmastre si indicano quei bacini, non necessariamente posti in prossimità della costa, caratterizzati da acque poco profonde e da un certo grado di salinità, dovuto alla predominanza dei processi di evaporazione rispetto alle precipitazioni. Queste aree salmastre presentano una ricca vegetazione alofitica, ben tollerante ad alte concentrazioni saline (Ranwell, 1972). È chiaro che queste due tipologie di ambienti possono essere in parte sovrapposte o addirittura coincidere, nel caso ad esempio di stagni costieri salmastri chiusi.

A fianco di questi sistemi naturali rientrano nella definizione di zona umida anche numerosi bacini di origine antropica o comunque alterati dall'attività umana, come saline, risaie, valli per itticoltura, vasche di colmata, casse di espansione, etc.

Sebbene possano essere molto differenti per morfologia, idrologia ed ecologia, questi sistemi presentano caratteristiche peculiari comuni che li rendono estremamente vulnerabili ai cambiamenti ambientali (Reddy et al., 2000). In primo luogo sono caratterizzati da ampie variazioni spazio-temporali delle principali proprietà chimico-fisiche, quali salinità, temperatura, pH e potenziale ossido-riduttivo. Questi parametri possono variare spazialmente all'interno dello stesso bacino in conseguenza di diversi fattori, quali ad esempio la lontananza dalla costa o la profondità della colonna d'acqua, originando forti gradienti. Inoltre, possono variare nel tempo poiché soggetti a forti oscillazioni giornaliere, per effetto ad esempio delle maree, o stagionali, ad esempio in seguito ad apporti fluviali.

Le zone umide sono generalmente sistemi a bassa energia caratterizzati da un idrodinamismo ridotto (Brinson, 1993). Ciò comporta la deposizione di sedimenti prevalentemente fini, quali silt e argille. Tali sedimenti sono anche molto ricchi di materia organica, grazie all'elevata produttività primaria dovuta all'ingente e continuo apporto di materiale e nutrienti che caratterizza questi ambienti (Mausbach e Richardson, 1994). La granulometria fine e l'alto contenuto di sostanza organica rende possibile l'accumulo di grandi quantitativi di contaminanti organici ed inorganici nei sedimenti, come, ad esempio, i metalli (Gambrell, 1994). La mobilità di questi ultimi dipenderà da diversi fattori, tra i quali le variazioni delle caratteristiche chimico-fisiche di questi ambienti dinamici e l'effetto riducente che si viene a creare in fondali molto ricchi di materiale organico.

L'importanza delle zone umide costiere, e più in generale tutte le zone umide, è oggi riconosciuta a livello mondiale e non a caso sono tra i pochi ecosistemi oggetto di un trattato internazionale di protezione, quale la Convenzione di Ramsar del 1971, con 160 parti contraenti e 1.954 siti tutelati in tutto il mondo (dati aggiornati al 18 ottobre 2011).

Le zone umide, infatti, rivestono un ruolo essenziale da numerosi punti di vista:

- Idrogeologico. Ricoprono una fondamentale funzione nell'attenuazione e nella regolazione di fenomeni naturali come le piene fluviali e l'erosione del suolo. Infatti possono accumulare grandi quantitativi di acqua e rilasciarla gradualmente (Hey e Philippi, 1995), anche verso le falde acquifere.
- Chimico-fisico. Costituiscono vere e proprie "trappole per nutrienti", infatti la ricca e diversificata vegetazione tipica di questi ambienti permette condizioni favorevoli per l'assimilazione di nutrienti e per la decomposizione microbica della materia organica.
- Biologico. Sono tra gli ambienti con la più elevata diversità biologica grazie alle numerose tipologie di habitat che possono essere incluse sotto questa definizione. A livello mondiale rappresentano uno degli ecosistemi più importanti per la conservazione della biodiversità. Per quanto riguarda l'avifauna acquatica, le zone umide rappresentano importanti siti di svernamento e di riproduzione di numerose specie di uccelli, molte delle quali protette ([www.aewaunep.org](http://www.aewaunep.org)).

- Educativo e/o fruttivo e/o culturale. Le zone umide rappresentano inoltre luoghi importanti dove svolgere attività di educazione e divulgazione ambientale, e ricreative (birdwatching, eco-turismo, ecc.). Infine le zone umide presentano aspetti di notevole rilievo culturale (si pensi alle attività umane legate alle torbiere o alle saline) e scientifiche, legate allo studio dell'ambiente.

Nonostante la loro importanza sia da tempo riconosciuta, le zone umide continuano ad essere sottoposte a vari tipi di minacce in molte aree del pianeta e in molti paesi la maggior parte di queste sono già state convertite per altri usi del territorio (Fretwell et al., 1996). Alcune di queste minacce sono naturali (per es. inondazioni ed alluvioni, naturale successione verso altri tipi di ambienti) e difficilmente controllabili e mitigabili (Whigham, 2009). Tuttavia, le principali minacce a cui le zone umide sono sottoposte derivano direttamente o indirettamente dall'attività antropica. Tra queste vi sono:

- La distruzione diretta, a seguito, ad esempio, di canalizzazioni e cementificazioni dei corsi d'acqua o di captazione totale della risorsa idrica;
- l'inquinamento, legato principalmente alle attività agricole ed industriali;
- l'attività venatoria, che, oltre a comportare un certo impatto su alcune popolazioni di uccelli acquatici, comporta anche l'immissione nell'ambiente, attraverso la dispersione dei pallini, di importanti quantitativi di metalli tossici come il piombo e l'antimonio;
- i cambiamenti climatici che potrebbero mettere a repentaglio il futuro di molte zone umide;
- l'introduzione di specie alloctone, in grado, in alcuni casi, di alterare gli equilibri ecosistemici di questi ambienti intrinsecamente vulnerabili.

## **1.2 Le zone umide e l'avifauna**

Una delle più conosciute funzioni svolte dalle zone umide consiste nell'offrire un habitat a numerose specie di uccelli. Infatti, in prossimità o all'interno delle zone umide, comprese quelle costiere, diverse specie di uccelli svolgono importanti fasi del loro ciclo biologico, quali la riproduzione, la muta del piumaggio, la sosta

migratoria e lo svernamento, ma anche importanti fasi delle loro attività giornaliere, come l'alimentazione ed il riposo.

La comunità di uccelli nidificanti nelle zone umide costiere è tra le più diversificate, per la presenza, nella maggior parte di queste, di fitocenosi differenziate sulla base del gradiente di salinità delle acque e di situazioni ecotonali tipiche degli ambienti di transizione. Ad esempio, dove le acque sono più dolci e dominano le elofite, la comunità ornitica è caratterizzata da molte specie di Anseriformi, Ciconiformi, Gruiformi, e Passeriformi. Nelle aree a più elevata salinità, invece, si possono ritrovare specie differenti di Passeriformi, solitamente associati ad ambienti, aridi oltre a numerose specie di Caradriformi, e, in condizioni adatte, al Fenicottero. Importante la presenza di isole, isolotti e dossi ricoperti o meno da vegetazione, che possono venire colonizzati da laridi, sterne e fenicotteri. L'attrattiva offerta dalle zone umide, caratterizzate da ambienti riparati, assenza di predatori e abbondanti risorse trofiche, spinge questi animali a spostamenti anche molto ampi per raggiungerli.

Il Fenicottero è sicuramente uno degli elementi faunistici più caratteristici e appariscenti delle zone umide costiere che abbiano acque basse, salate o salmastre. Queste rappresentano infatti il principale habitat del Fenicottero durante tutto l'anno (Johnson e Cézilly, 2008). Nel Mediterraneo si riconoscono due popolazioni di Fenicottero (Johnson, 1989): una popolazione orientale, stimata intorno ai 60.000 individui (Wetlands International, 2006) ed una popolazione più occidentale, che negli ultimi vent'anni ha mostrato un forte incremento, grazie all'insediarsi di nuove colonie riproduttive in Italia, Spagna e Nord Africa (Baccetti et al., 2008; Rendon-Martos et al., 2008; Samraoui et al., 2008), raggiungendo i circa 165.000 individui (Wetlands International, 2006). Per la riproduzione il Fenicottero predilige le aree umide caratterizzate da elevata evaporazione e quindi un'alta salinità come laghi salati e molto comunemente le saline. La condizione fondamentale per l'insediamento di una colonia è la presenza di banchi di fango o sabbia privi di vegetazione e completamente circondati dall'acqua, in modo da limitare le incursioni da parte dei predatori terrestri. Se queste condizioni sono soddisfatte per diversi anni consecutivi, allora l'area può divenire un sito riproduttivo permanente della specie. I fenicotteri costruiscono un cumulo di fango o sabbia a forma di cono troncato e depongono un solo uovo nella depressione alla sommità del nido. Questi animali utilizzano il loro becco per raschiare il materiale circostante il punto prescelto per la costruzione del nido. Questo materiale è costituito principalmente

da sedimenti, ma anche ciottoli, conchiglie di molluschi, bastoncini o le radici delle piante, gusci d'uovo vecchi e piume.

Per quanto riguarda l'alimentazione, il Fenicottero si ciba filtrando dal sedimento e dalla colonna d'acqua un'ampia varietà di specie di invertebrati e di loro uova e larve. Occasionalmente può cibarsi anche di semi e piante acquatiche (Johnson e Cézilly, 2008), ed in periodo di scarsità di cibo può limitarsi ad ingerire grandi quantitativi di sedimento, ricavando direttamente il nutrimento dalla sostanza organica in esso contenuta (Jenkin, 1957). È questo particolare comportamento alimentare che rende questa specie esposta alla presenza di metalli ed elementi tossici intrappolati nei sedimenti delle aree umide che è solito frequentare. Tra i metalli, il piombo ha recentemente sollevato un notevole interesse in quanto utilizzato nelle munizioni per la caccia, attività molto praticata nelle zone umide. Un recente studio, avviato in seguito alla morte di 52 fenicotteri presso un lago salato di Cipro, riporta una concentrazione di pallini nei sedimenti superficiali del lago di 98.000 pallini per m<sup>2</sup> (Hadjichristoforou, 2004).

Un episodio simile si è verificato anche in Italia negli autunni del 2006 e del 2007, e più precisamente in alcune valli da pesca del Veneto (Arcangeli et al., 2007), in parte oggetto della presente indagine.

### **1.3 Le zone umide e i metalli**

Gli ambienti umidi costieri, così come tutti gli ambienti di transizione, sono in grado di accumulare temporaneamente o definitivamente molti contaminanti e nutrienti trasportati dai fiumi verso il mare. Tali sostanze possono rimanere in soluzione oppure venire adsorbite dal materiale particellato inorganico ed organico sospeso nel mezzo e depositarsi nei sedimenti. La deposizione dei sedimenti in questi ambienti può avvenire sia per perdita di competenza della corrente fluviale sia per l'interazione fra acqua dolce e salata. La diminuzione della velocità della corrente degli immissari all'entrata del bacino lagunare provoca, la deposizione, temporanea o definitiva, del materiale particellato sospeso a cui possono essere associate sostanze chimiche di ogni tipo (Olsen et al., 1982). L'interazione fra acqua dolce e salata, invece, comporta una variazione delle condizioni chimico-fisiche che può dare origine a processi di flocculazione di colloidali inorganici ed organici, di precipitazione o dissoluzione di elementi e sostanze originariamente disciolte e particellate (Sholkovitz, 1976).



Deve essere comunque tenuto in considerazione che tutti i suoli e i sedimenti contengono elementi in traccia ed elementi tossici, solitamente in basse concentrazioni, provenienti da fonti naturali. Questi livelli di *background* possono essere molto variabili in funzione di diversi fattori, tra cui principalmente l'alterazione del materiale litologico di origine. Da diversi decenni però, si è registrato un progressivo aumento della concentrazione e della dispersione nell'ambiente di taluni elementi chimici, in particolare nell'ambiente acquatico, a seguito di attività antropiche, al punto da costituire un potenziale rischio per la salute umana e per gli ecosistemi. L'uomo, con la sua attività, ha alterato profondamente e continua ad alterare i cicli biogeochimici degli elementi nell'ambiente, modificando i naturali flussi tra le differenti sfere geochimiche.

La fonte antropica principale di metalli è costituita dall'attività estrattiva che ha portato in ambiente superficiale gli elementi presenti nei giacimenti minerari del sottosuolo. Oltre ad una dispersione diretta, l'attività mineraria ha l'effetto di esporre i giacimenti ai meccanismi di erosione e di alterazione superficiale, anche per molto tempo dopo la cessazione dell'attività. Naturalmente anche la lavorazione metallurgica dei materiali estratti e l'utilizzo dei manufatti da essi prodotti costituisce un'importante fonte di metalli nell'ambiente.

I metalli portati alla superficie durante le fasi estrattive possono entrare in atmosfera, così come le emissioni derivanti dalla produzione energetica e dal consumo di combustibili. Questi metalli trasportati dalle masse d'aria possono poi confluire negli altri comparti ambientali, quali litosfera ed idrosfera, a seguito di processi di deposizione, secca o umida.

Ulteriori fonti antropiche di inquinamento da metalli sono rappresentate dallo scarico nei corpi idrici di rifiuti liquidi derivanti dalle acque utilizzate nei processi industriali e dalla produzione di rifiuti solidi, ed in particolare quelli derivanti dalla zootecnia, dalle fonderie e dalle attività minerarie. Anche i rifiuti domestici, quali le batterie e le apparecchiature elettriche possono contribuire al rilascio di inquinanti.

Un'altra attività che ha importanti impatti sul carico naturale di metalli dell'ambiente è l'agricoltura con l'utilizzo massiccio, soprattutto negli ultimi decenni, di fertilizzanti e pesticidi di varia natura, contenenti un elevato numero di elementi potenzialmente tossici.

Per le zone umide una sorgente aggiuntiva di metalli è rappresentata dall'attività venatoria, molto praticata in numerose zone umide in tutto il mondo. La caccia ha avuto pesanti effetti soprattutto sul ciclo biogeochimico del piombo, attraverso la

dispersione nelle zone umide di tonnellate di pallini da caccia composti essenzialmente da piombo e in misura minore di antimonio e arsenico. E' stato calcolato che in ambienti umidi in cui la caccia è esercitata regolarmente, il quantitativo di piombo accumulato sui fondali siltosi superi i 740.000 pallini per ettaro (Bellrose, 1959; Fisher et al., 1986), mentre alcune stime riferiscono di  $10^{12}$  pallini dispersi nell'ambiente annualmente (Scheuhammer e Norris, 1996; Guitart et al., 1999). Sebbene oggi l'utilizzo del piombo nelle munizioni sia vietato in molti paesi e siano state introdotte munizioni alternative, come ad esempio pallini in acciaio, il piombo nelle zone umide rappresenta un problema ancora fortemente presente, a causa dell'elevata persistenza dei pallini nei sedimenti.

#### **1.4 Il comportamento dei metalli nei sedimenti**

I sistemi acquatici sono caratterizzati da continui scambi, sia di nutrienti che di sostanze contaminanti, tra la colonna d'acqua ed il sedimento. Gli inquinanti, ed in particolare i metalli, non sono necessariamente legati in modo permanente al sedimento ma, una volta adsorbiti, possono essere mobilizzati da agenti chimici o biologici, sia nel sedimento stesso, ovvero riciclati all'interno dello strato sedimentario, sia verso l'esterno, ritornando così nella colonna d'acqua (Forstner e Salomons, 1991). Gli elementi chimici vengono generalmente raggruppati in 3 classi: elementi "maggiori" (calcio, cloro, fosforo, magnesio, potassio, sodio e zolfo), elementi "minori" (ad esempio ferro, manganese, ecc.) e gli elementi "in traccia", che costituiscono il gruppo di maggior rilievo dal punto di vista tossicologico e ambientale.

All'interno del comparto sedimentario gli elementi chimici possono legarsi sia alla fase solida sia rimanere in soluzione nelle acque interstiziali. Le elevate concentrazioni di metalli che si possono riscontrare nei sedimenti potrebbero di per sé non costituire necessariamente un problema ambientale. Infatti per valutare correttamente il rischio associato alla presenza di metalli è necessario tenere in considerazione, oltre alla concentrazione, anche la forma chimica in cui il particolare metallo si presenta nell'ambiente ed i processi di trasformazione a cui questo potrebbe essere sottoposto. Tali aspetti ne condizionano infatti mobilità e biodisponibilità. In genere la mobilità di un elemento in ambiente acquatico e terrestre dipende dal rapporto tra la frazione disciolta e la frazione solida; tale rapporto è influenzato dai rispettivi contributi e, successivamente, dalle interazioni

che avvengono all' interno dei vari comparti ambientali come, ad esempio, i sedimenti (Forstner e Salomons, 1991). Per biodisponibilità si intende, invece, la frazione di metallo, rapportata alla quantità totale presente nel sistema esaminato, che entra nella catena alimentare degli organismi.

Nei sedimenti i metalli possono trovarsi in diverse forme chimiche che differiscono sia per mobilità sia per biodisponibilità:

1. metalli solubili in acqua (ioni liberi, complessi inorganici o organici)
2. metalli scambiabili
3. metalli precipitati in composti inorganici
4. metalli complessati con materiali umici ad elevato peso molecolare
5. metalli assorbiti o inclusi in ossidi idrati precipitati di Fe e Mn
6. metalli precipitati come solfuri insolubili
7. metalli legati alla struttura cristallina dei minerali primari del sedimento.

I metalli disciolti nelle acque interstiziali e quelli legati alla superficie del sedimento mediante adsorbimento fisico o mediante processi di scambio cationico, ovvero debolmente legati al substrato sedimentario, sono i più mobili e i più biodisponibili (Cognetti e Cognetti, 1992). All'estremo opposto vi sono i metalli presenti come impurità nella struttura cristallina dei minerali argillosi, a seguito di una sostituzione isomorfa di alcuni cationi primari che costituiscono il minerale originale. La maggior parte di questi metalli è immobilizzata nel sedimento e può passare in soluzione solo a seguito di processi di alterazione dei minerali che richiedono lunghi periodi di tempo.

Tra questi estremi esistono varie forme chimiche in cui i metalli sono potenzialmente disponibili. Tra i metalli precipitati come composti inorganici vi sono principalmente ossidi, idrossidi e carbonati metallici. La stabilità di questi composti inorganici è legata principalmente al pH del sistema. Con livelli di pH neutro o alcalino questi metalli tendono a restare immobilizzati nel sedimento. Tuttavia, già con un livello di pH moderatamente acido, che può verificarsi a seguito di processi di ossidazione, i metalli legati a precipitati inorganici possono venire rilasciati nelle forme più mobili.

I metalli possono inoltre presentarsi in forma complessata con molecole organiche ad alto peso molecolare, principalmente composti umici. In questo caso tendono effettivamente ad essere immobilizzati nel sedimento, specialmente in condizioni anossiche o riducenti, ma quando il sedimento viene portato in superficie i legami

tra i metalli e la materia organica tendono a divenire più deboli rendendo quindi i metalli più facilmente rilasciabili (Gambrelli e Patrick, 1988).

Riguardo agli ossidi di Fe e Mn, è ben dimostrato come questi adsorbano e intrappolino efficacemente molti cationi metallici in tracce e tossici (Jenne, 1968; Lee, 1975). Tuttavia tali ossidi tendono a divenire instabili sotto condizioni riducenti, tipiche di suoli allagati. Negli ambienti di transizione, come le zone umide costiere, gli ossidi di Fe e Mn possono formarsi e dissolversi in funzione dei cambiamenti idrologici, e conseguentemente costituire una trappola o una sorgente per molti metalli pericolosi.

Infine, i metalli possono precipitare come solfuri insolubili. Anche in questo caso il passaggio da condizioni molto riducenti ad ossidanti comporta un rimobilizzazione dei metalli. Infatti i solfuri vengono riossidati a solfati e gli ioni metallici a questi legati vengono rilasciati in soluzione.

Riassumendo, la maggior parte dei metalli nei sedimenti si ripartisce tra i minerali argillosi, gli ossidi/idrossidi di Fe e Mn, carbonati, sostanza organica e materiale biologico (come alghe e batteri). Eggleton e Thomas (2004) hanno dimostrato come gli ossidi/idrossidi di Fe e Mn insieme alla sostanza organica rappresentino i principali siti di legame degli elementi in traccia nei sedimenti ossigenati, mentre la formazione di solfuri metallici è prevalente nei sedimenti anossici. Ogni metallo poi mostra una differente affinità con le frazioni delle fasi solide dei sedimenti (Eggleton e Thomas, 2004).

## **2. L'AREA DI STUDIO**

### **2.1 I siti di alimentazione nel Delta del Po**

#### *2.1.1 Inquadramento geologico*

La piana deltizia e alluvionale del Po rappresenta la più grande area alluvionale italiana. Il fiume Po è alimentato da tributari carichi di sedimenti provenienti dagli Appennini, principalmente costituiti da rocce terrigene, e dalle unità sedimentarie, magmatiche e metamorfiche delle Alpi, mentre la pianura veneziana è attraversata da fiumi relativamente poveri di carico sedimentario, proveniente dalle unità carbonatiche delle Alpi Meridionali (Fig. 2.1).

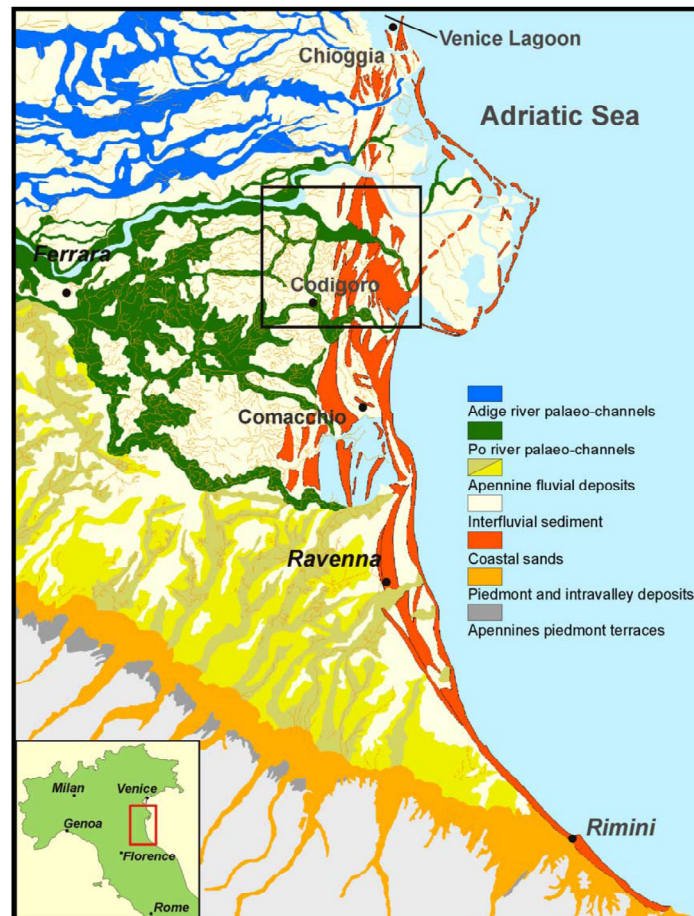


Figura 2.1 – Assetto regionale dei sistemi deposizionali del Delta del Po. A valle di Ferrara si apre un sistema di canali distributori del Po, limitato a nord dai paleocanali dell'Adige e a sud da sistemi fluviali appenninici. Nella fascia costiera sono sviluppati sistemi di cordoni arcuati, formati da sabbie di provenienza prevalentemente padana. Schema modificato dalla Carta Geologica di Pianura 1:250.000, Regione Emilia Romagna (1999).

A partire dall'Oligocene la Pianura Padana ha costituito un bacino di avanfossa, compreso tra la catena appenninica a sud e quella alpina a nord, fortemente subsidente, nel quale si è realizzato un ciclo di sedimentazione marina terminato nel Messiniano. I depositi che formano l'ossatura della Pianura Padana costituiscono il riempimento di tale bacino di età plio-quadernaria. L'evoluzione sedimentaria plio-quadernaria registra una generale tendenza "regressiva" da depositi marini di ambiente via via meno profondo fino a depositi continentali (Ricci Lucchi et al., 1982). Durante tutto il Pleistocene medio i sedimenti che riempiono l'avanfossa sono interamente costituiti da depositi di ambiente marino, anche se sporadicamente interrotti da episodi trasgressivi più o meno generalizzati e solo a partire da questa epoca compaiono depositi di carattere continentale, specificatamente fluviale. Il passaggio dalla sedimentazione marina a quella continentale è contrassegnato da depositi di transizione quali sabbie e ghiaie, talora cementate, di ambiente litoraneo e peliti sabbiose e ghiaie di ambiente deltizio, databili alla fine del Pleistocene. Il ritiro delle acque dal golfo padano non è stato univoco e progressivo, ma con movimenti alterni, per cui nei sedimenti si ha l'alternanza tra depositi marini, di transizione e depositi continentali. L'alternarsi delle diverse facies è legato alle glaciazioni che si sono succedute nel Quaternario con le relative variazioni del livello del mare e a movimenti tettonici che determinano sollevamenti nella catena e subsidenza nella pianura. Le facies continentali che succedono a quelle marine e di transizione sono rappresentate da conoidi pedemontane deposte dai corsi d'acqua. Dal punto di vista litologico le conoidi hanno composizione prevalentemente ghiaiosa nelle aree apicali, con ghiaia alternata a pelite che diventa dominante allontanandosi dall'apice. La transizione dalla granulometria grossolana alla fine, tipica della piana alluvionale, avviene quindi in modo graduale. Le peliti associate alle ghiaie appartengono sia ai depositi di conoidi sia al sistema deposizionale della piana alluvionale che si sviluppa contemporaneamente alla fronte e ai lati delle conoidi stesse. Dalla zona pedemontana fino al corso Po si sviluppa la piana alluvionale caratterizzata da sedimenti a granulometria fine e finissima, limi e argille, sedimentati per accrescimento verticale; sono tuttavia presenti anche depositi sabbiosi legati a barre ad accrescimento laterale, ad argini naturali e a ventagli di rotta. Le sabbie sono generalmente disposte in fasce parallele ai corsi d'acqua attuali, larghe anche qualche centinaio di metri e lunghe qualche chilometro, mentre i depositi di limi e argille hanno una distribuzione del tutto irregolare.

Il ciclo continentale quaternario può essere suddiviso in due fasi: una fase pleistocenica fluviale, legata a fenomeni glaciali e fluvioglaciali; ed una fase olocenica post-glaciale alluvionale.

I sedimenti recenti hanno un assetto strettamente connesso alle vicende climatiche che si sono verificate a partire dall'ultima glaciazione, nota come glaciazione Würmiana, iniziata alla fine del Pleistocene, circa 75.000 anni fa. Tale periodo, definito Würm, è stato caratterizzato, almeno nella fase di inizio, da un fenomeno di regressione marina, esplicabile con un arretramento della linea di costa, avvenuto a seguito dell'accumulo di potenti coltri di ghiaccio ai poli e su estese aree continentali. La regressione ha portato ad un abbassamento del livello marino di circa 100 m rispetto al livello attuale con conseguente protendersi delle terre emerse sul mare, portando ad un avanzamento della Pianura Padana ad oriente, sino ad occupare la parte settentrionale della piattaforma continentale Adriatica.

Il successivo scioglimento dei ghiacci ha determinato un fenomeno trasgressivo ('trasgressione flandriana'), esplicabile con l'avanzamento della costa sulle terre emerse, che ha portato il mare a ridosso delle colline a sud di Rimini ricoprendo vaste aree depresse e subsidenti del ravennate e del Delta Padano.

I sedimenti che documentano l'avvicinarsi dell'ambiente marino dopo la regressione würmiana, sono costituiti da un livello sottile di argille e limi talora torbosi, con abbondanti resti di Lamellibranchi e Gasteropodi di ambiente lagunare, ai quali si sono sovrapposti sabbie e limi sabbiosi di ambiente di spiaggia e marino-costieri. La linea di costa si è stabilizzata circa 5.000 anni fa e circa duemila anni fa è iniziato lo spostamento verso Est degli ambienti deposizionali sopra descritti, che è continuato, anche se con alterne vicende, sino ai giorni nostri. Il graduale ritiro del mare ha favorito il formarsi di una serie di cordoni dunosi allungati parallelamente alla linea di riva di età progressivamente più recente da Ovest verso Est. Nella zona retrostante alla fascia di cordoni dunosi interessata dai sedimenti lagunari, e sopra i cordoni stessi, si sono invece depositati sedimenti torbosi e argillosi di ambiente fluvio-lacustre.

Le principali unità litologiche presenti nell'area sono di seguito elencate (Carta Geologica di pianura della Regione Emilia-Romagna, 1999):

- sabbie da medie a fini in strati di spessore decimetrico passanti lateralmente ed intercalate a sabbie fini e finissime limose, localmente sabbie grossolane in

corpi lenticolari e nastriformi. Questi terreni rappresentano depositi di canale distributore e di argine;

- argille limose, limi e sabbie finissime organizzate in strati decimetrici intercalati a livelli torbosi e a sostanza organica parzialmente decomposta. All'interno sono presenti localmente gusci di molluschi, sabbie fini e finissime limose. Si tratta di depositi di baia interdistributrice;
- sabbie medie e fini con intercalati livelli decimetrici di gusci di molluschi, con all'interno livelli di limi sabbiosi e di sostanza organica parzialmente decomposta. Si tratta di depositi di cordone litorale e dune eoliche;
- limi, sabbie e sabbie fini, con livelli decimetrici di sostanza organica decomposta, intercalati a sabbie fini e a limi argillosi; sono presenti saltuariamente intercalazioni di livelli torbosi e di gusci di molluschi e, localmente, sabbie fini. Rappresentano depositi di palude salmastra.

### *2.1.2 Evoluzione geomorfologica recente*

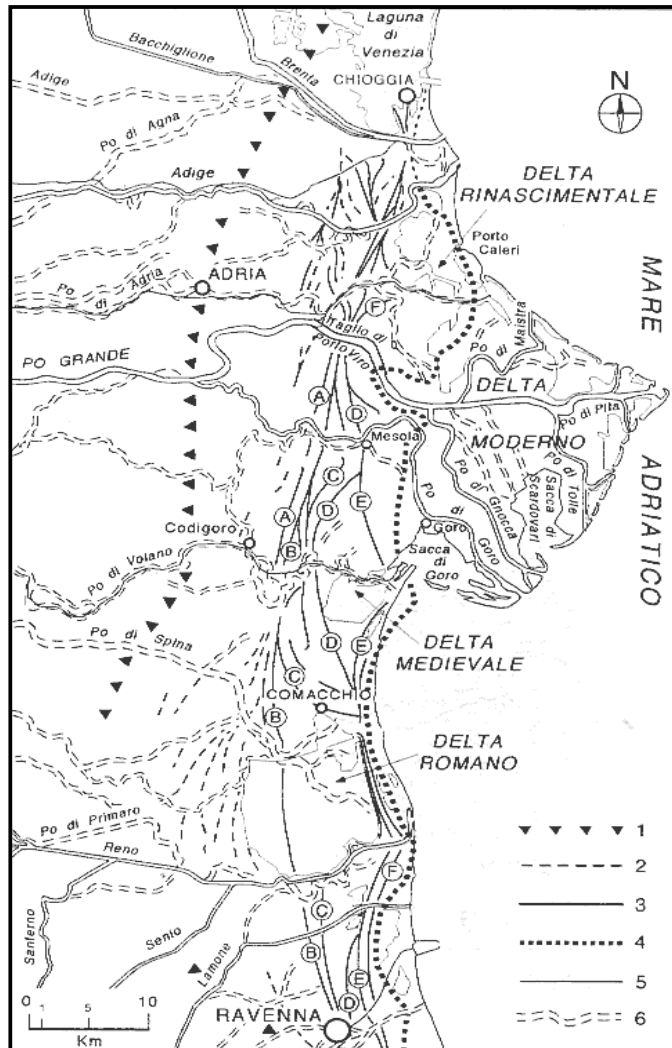
L'attuale Delta del Po è costituito dall'ampia penisola che si estende dalla Sacca di Goro a Sud fino a Porto Levante a Nord ed ha un'estensione pari a circa 730 km<sup>2</sup>. Tuttavia se si considera l'intera area che ha storicamente ospitato la foce del fiume Po e che è stata interessata dai suoi apporti detritici, il termine "delta del Po" deve essere esteso all'intera fascia costiera compresa fra il territorio di Ravenna e la città di Chioggia (Bondesan et al., 1995a), per un totale di circa 1300 km<sup>2</sup> (Fig. 2.2).

A partire dall'ultimo significativo innalzamento post-glaciale del livello marino (5500 anni fa) la forte sedimentazione ha comportato la progradazione verso Est della pianura del Po. Ciò si è verificato a seguito della dominanza degli apporti di sedimenti fluviali sui fenomeni di erosione marina. In figura 2.3 è illustrata l'evoluzione di questo sistema deltizio a partire dalla massima trasgressione (Fig. 2.3-A). Durante tale trasgressione si sono sviluppati tre differenti apparati deltizi. Il corpo principale si trovava ad ovest dell'attuale posizione del delta, a sud della città di Adria, e molto probabilmente era connesso con il bacino idrografico del fiume Adige (Fig. 2.3-A). Il secondo ed il terzo corpo deltizio si trovavano rispettivamente nell'area di Codigoro e ad ovest di Ravenna (Fig. 2.3-A). Circa 4000 anni fa il golfo di Ravenna cominciò a riempirsi rapidamente con i sedimenti detritici provenienti dal



Po e dai fiumi appenninici, ed il canale emissario più meridionale si congiunse progressivamente con quello sovrastante (Fig. 2.3-B). Intorno ai 2700 anni fa il canale principale del Po scorreva vicino a Ferrara e Spina alimentando la rapida crescita del lobo deltizio a sud di Comacchio (Fig. 2.3-C). Nel periodo compreso tra i 2500 ed i 1500 anni fa, il sistema di drenaggio rimase piuttosto stabile grazie al clima particolarmente caldo ed uniforme (Veggiani, 1994) e all'incremento degli interventi antropici, specialmente in epoca romana. Questa stabilità favorì lo sviluppo del lobo deltizio a sud di Comacchio, che per la prima volta progredì oltre l'attuale linea di costa (Fig. 2.3-D). Nei lobi più giovani iniziarono a formarsi le prime lagune deltizie. L'integrazione di analisi stratigrafiche con le informazioni bibliografiche suggerisce una progradazione del canale distributore di circa 12 km, nel periodo compreso tra i 2350 e i 1950 anni fa (Stefani e Vincenzi, 2005). Le attività umane cominciarono ad avere un impatto sempre più significativo sulle dinamiche deposizionali: l'erosione e gli apporti sedimentari furono incrementati da numerose attività, quali la deforestazione, l'agricoltura e la canalizzazione dei fiumi. Circa 1500-1000 anni fa, la dinamica deposizionale fu significativamente modificata sia da cambiamenti climatici sia da eventi antropici. Il crollo delle infrastrutture dell'impero romano riportò ampie porzioni di territorio in condizioni semi-naturali, e contemporaneamente il clima divenne più umido e freddo (Veggiani, 1994). Nella piana costiera e nella regione più alta del delta si svilupparono così ampie aree salmastre. L'accelerata deposizione fluviale portò al riempimento del letto del fiume, e la superficie precedentemente occupata dai romani fu rapidamente sepolta sotto alcuni metri di sedimenti (Giorgi, 2000). Alcuni tributari appenninici furono nuovamente disconnessi dall'asse principale del Po generando così alcuni delta progradanti nell'entroterra, alcuni dei quali sono sopravvissuti fino ad oggi grazie all'opera dell'uomo, ad esempio il delta del Reno a sud-ovest di Ferrara. In quel periodo si ebbe la divergenza del principale canale distributore del Po nei pressi della città di Ferrara (fig. 2.3-E) con la conseguente formazione di due nuovi lobi a sud (Primaro) e a nord (Volano) del delta romano abbandonato (Bondesan et al., 1995b). Intorno agli 800 anni fa, il corso principale del Po si spostò ancora verso nord, generando l'attuale asse fluviale (Bondesan, 1990) ed un nuovo lobo del delta (Fig. 2.3-F). Tra i 500 e i 400 anni fa l'area fu soggetta ad un forte aumento dell'intervento antropico (Fig. 2.3-G). Intorno al 1530 dC, un infruttuoso tentativo di forzare il fiume Reno per raggiungere il mare attraverso i distributori meridionali del Po portò alla cessazione di questi ultimi (Volano e Primaro). Il grande carico di

sedimenti appenninici portati dal Reno e il basso gradiente topografico ha comportato il rapido insabbiamento della zona di confluenza (Bondesan et al. 1995b). I due alvei abbandonati hanno poi agito come barriera, impedendo all'acqua dolce e ai sedimenti di raggiungere la depressione, che si trasformò così in una laguna salata (Valli di Comacchio, Fig. 2.3-H). Durante la seconda metà del XVI secolo, le opere di bonifica hanno portato al prosciugamento di grandi aree (circa 400 km<sup>2</sup>) a sud del canale principale del Po.



**Figura 2.2 – Carta geomorfologica dell’area indagata con rappresentati l’antico e il moderno apparato deltizio del fiume Po.**

Tuttavia, entro la fine del XVII secolo quasi tutta la zona bonificata fu nuovamente allagata a causa della forte subsidenza. Nel 1604 d.C. un intervento voluto dalla Repubblica di Venezia costrinse il Po a fluire verso sud attraverso una bocca

artificiale del delta, per evitare il riempimento sedimentario della Laguna di Venezia (Fig. 2.3 G-H). Ciò ha innescato la rapida crescita del moderno delta (Bondesan, 1990) con una architettura deposizionale dissimile da qualsiasi configurazione precedente. Il delta ha infatti cominciato rapidamente a progradare e a divenire fortemente sporgente. Nei successivi 120 anni di sviluppo del delta, le bocche dei distributori progradarono per più di 20 km, registrando diverse centinaia di metri di avanzamento in singoli intervalli autunno-inverno. Una rapida progradazione costiera è avvenuta anche nella zona di Ravenna, sostenuta dai piccoli corsi d'acqua appenninici (fig. 2.3-H). La veloce sedimentazione fu dovuta sia alle opere di arginatura, che impedivano ai sedimenti di essere accumulati nell'entroterra, sia all'instaurarsi di un clima più fresco e umido (Veggiani, 1984). Questa sedimentazione accelerata ha intrappolato nel sottosuolo del delta grandi volumi di sedimenti a bassa permeabilità e ricchi di metano biogenico. All'inizio del XVIII secolo la significativa compattazione per subsidenza ha favorito il rallentamento della progradazione, causando così la stabilizzazione della costa e lo sviluppo di spiagge sabbiose (Fig 2.3-H). Il delta poi ha iniziato a progradare rapidamente di nuovo, fino alla prima metà del XX secolo, generando un delta digitato.

Durante gli ultimi 150 anni gran parte della porzione superiore della regione deltizia fu soggetta a diffuse opere di bonifica. Le opere di prosciugamento delle aree umide e di sfruttamento di metano hanno indotto una subsidenza di 3-4 m per secolo (Bondesan et al., 1997), con una velocità massima di 25 cm/anno (Servizio Geologico Nazionale, 1963). Durante la prima metà del XX secolo il flusso sedimentario medio del Po verso il delta probabilmente superava i 12106 m<sup>3</sup>/anno (Idroser, 1983). Tuttavia l'apporto di sedimenti negli ambienti costieri si è completamente arrestato negli ultimi 50 anni a seguito della pesante alterazione antropica dei fiumi, come la costruzione di dighe ed opere per la protezione del suolo.



Figura 2.3 – Evoluzione geomorfologica dell’area di studio a partire dall’ultima massima trasgressione (5.500 anni fa) fino al XVIII secolo d.C. Immagine integrata e modificata da Bondesan (1990).

### 2.1.3 Le zone umide campionate nel Delta del Po

Le numerose zone umide che si sono originate a seguito dell'evoluzione delta del fiume Po rappresentano alcuni dei principali siti di alimentazione dei fenicotteri presenti durante tutto l'anno nella penisola italiana. All'interno del delta del Po sono state campionate tre differenti aree umide abitualmente frequentate dai fenicotteri, come riportato in Fig. 2.4.

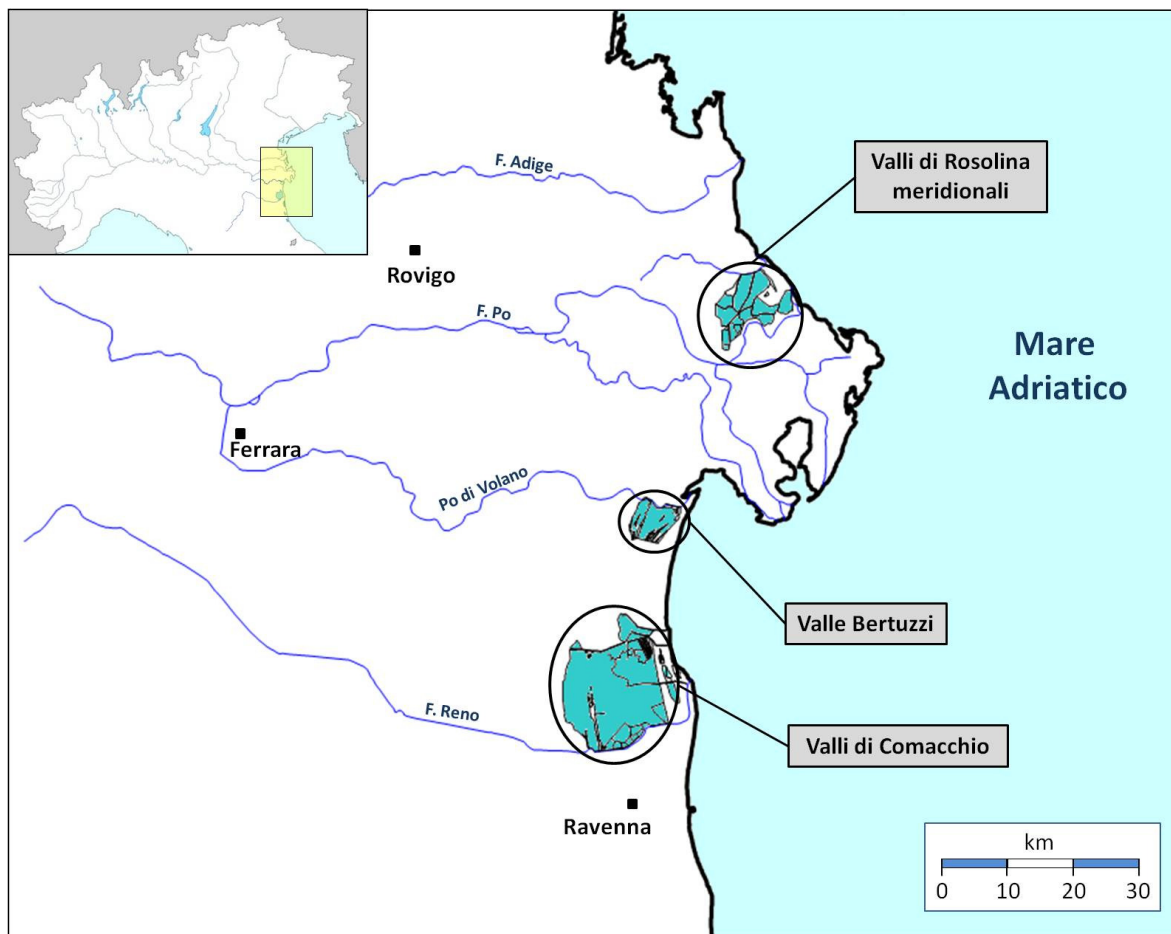


Figura 2.4 – Attuale Delta del Po e le tre aree umide campionate: Valli di Comacchio, Valle Bertuzzi e Valli di Rosolina.

Valli di Comacchio: rappresentano una delle più ampie zone umide italiane con un'estensione complessiva di 115 km<sup>2</sup>. Il complesso vallivo è costituito da quattro bacini principali: Valle Fossa di Porto, Valle Magnavacca, parzialmente separate dal cordone dunale di Boscoforte, Valle Campo, completamente arginata, e Valle

Fattibello, separata dal resto del sistema dall'argine del canale Fosse-Foce, in diretta connessione su cui si affaccia l'abitato di Comacchio (Fig. 2.5).

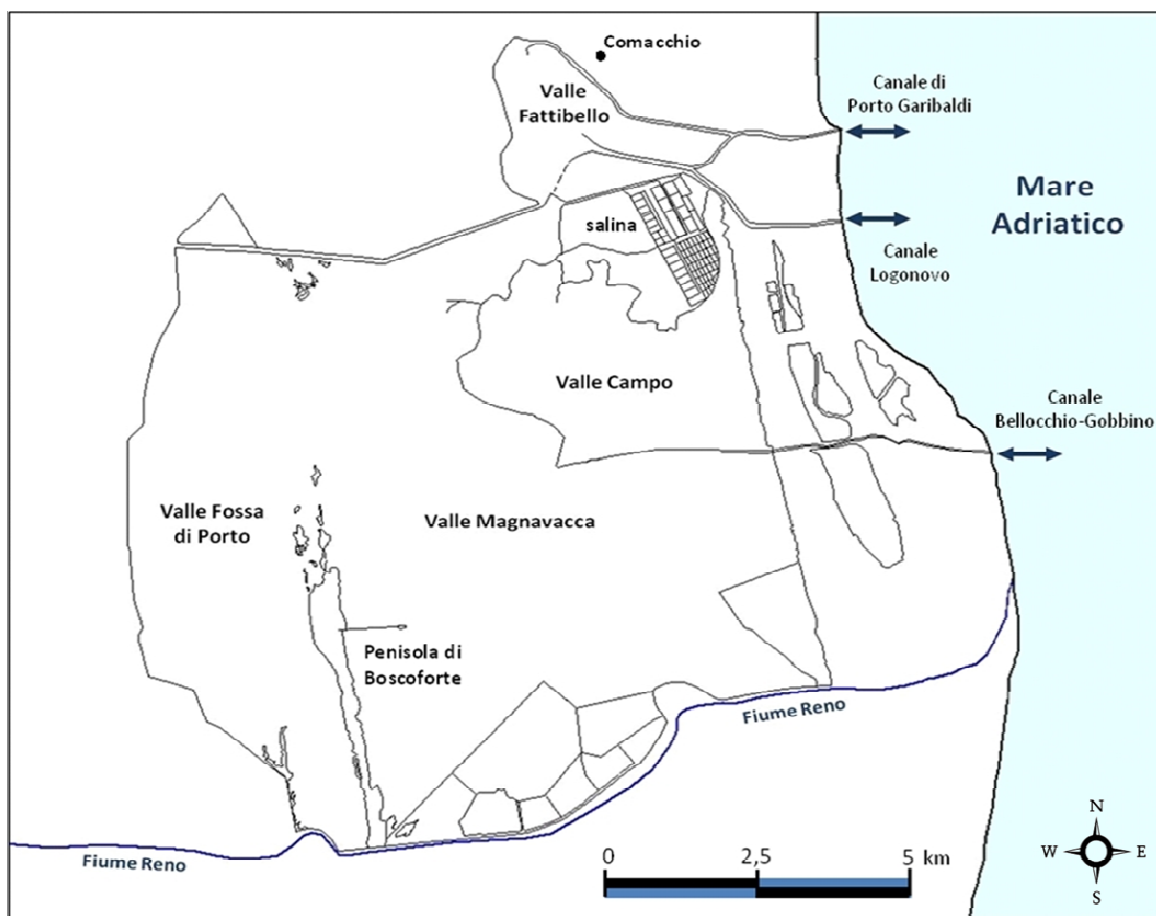


Figura 2.5 – Valli di Comacchio formate da quattro bacini intercomunicanti (Valle Fossa di Porto, Valle Magnavacca, Valle Campo e Valle Fattibello). Lo scambio idrico con il Mare Adriatico avviene mediante tre canali indicati dalle doppie frecce. Tra Valle Fattibello e Valle Campo è situata la Salina di Comacchio (inattiva dal 1984) che dal 2000 ospita la colonia riproduttiva di fenicotteri.

A questi si aggiungono alcuni bacini di minor estensione frutto della separazione di Valle Magnavacca mediante argini di nuova costruzione, alcuni relitti di valli non in comunicazione con le precedenti (come Valle Zavelea nell'angolo nord-ovest del complesso vallivo) e la salina (industrialmente attiva fino al 1984) nella porzione nord-est.

Le attuali Valli di Comacchio sono il residuo di un distretto vallivo che ha avuto la sua massima estensione nel XVI secolo quando copriva circa 500 km<sup>2</sup> di superficie. Questi si ridussero progressivamente con le bonifiche iniziate alla metà del XIX

secolo e protrattesi fino alla fine degli anni '60. All'interno delle valli sono ancora visibili numerose strutture relitte di cordoni litoranei e di alvei fluviali, che spesso sono utilizzate per delimitare singoli bacini (Bondesan, 1990). Inizialmente erano una zona umida di acqua dolce, ma iniziarono a divenire salmastre a partire dal XVI secolo quando fu collegata al mare Adriatico. Oggi le Valli di Comacchio sono collegate al mare Adriatico attraverso tre canali, il canale di Porto Garibaldi, il canale Logonovo e il canale Bellocchio-Gobbino. Tuttavia, per gli ultimi due canali le comunicazioni con il mare sono difficoltose a causa di frequenti insabbiamenti che si verificano alle foci. Gli scambi idrici con il mare sono dovuti sia alle maree sia alla regolamentazione da parte dell'uomo. Inoltre, ricevono acqua dolce dal fiume Reno, che discende dagli Appennini e scorre lungo il lato meridionale delle valli, attraverso due chiuse situate nella parte più meridionale di Valle Fossa di Porto e Valle Magnavacca. Negli ultimi decenni l'apporto di acqua dolce dal Reno è stato però compromesso da fenomeni di inquinamento ed impedimenti di carattere amministrativo.

Le profondità dei fondali delle Valli sono assai variabili: in media di 60 cm, con massimi di 1,5-2 m. A causa di questa scarsa profondità dei bacini e del loro limitato rinnovo idrico, la salinità è in gran parte influenzata da eventi meteorologici, come l'evaporazione e occasionali temporali pesanti. La salinità è quindi variabile nel corso dell'anno e diversa da un bacino all'altro, talvolta anche all'interno dello stesso bacino. In generale si può individuare un gradiente di salinità da nord verso sud per l'influenza delle acque del Reno. La salinità media annuale è compresa tra 32 e 43 psu (Annuario regionale dei dati ambientali 2010 – Arpa Emilia Romagna). Negli ultimi 50 anni, le Valli di Comacchio hanno subito importanti impatti antropici, dalle opere di bonifica allo sfruttamento intensivo per la pesca e l'acquacoltura. Infatti, le Valli sono sempre state una zona di intensa attività economica per la pesca e, dai primi anni '70, per l'acquacoltura dell'anguilla. Impianti di acquacoltura intensiva erano localizzati in Valle Campo, ed utilizzavano la più grande Valle Magnavacca come bacino ricevente e di auto-purificazione delle acque di scarto. Dalla metà degli anni 1980, tuttavia, le attività produttive e di pesca sono crollate. Oggi le Valli di Comacchio sono caratterizzate da condizioni idrologiche e fisico-chimiche (acque basse con lunghi tempi di residenza, influenza eutrofica marina e *input* continentali dal fiume Reno di acque arricchite in nutrienti, strati di sedimenti anossici con produzione di solfuri) tali da essere considerato un ambiente particolarmente



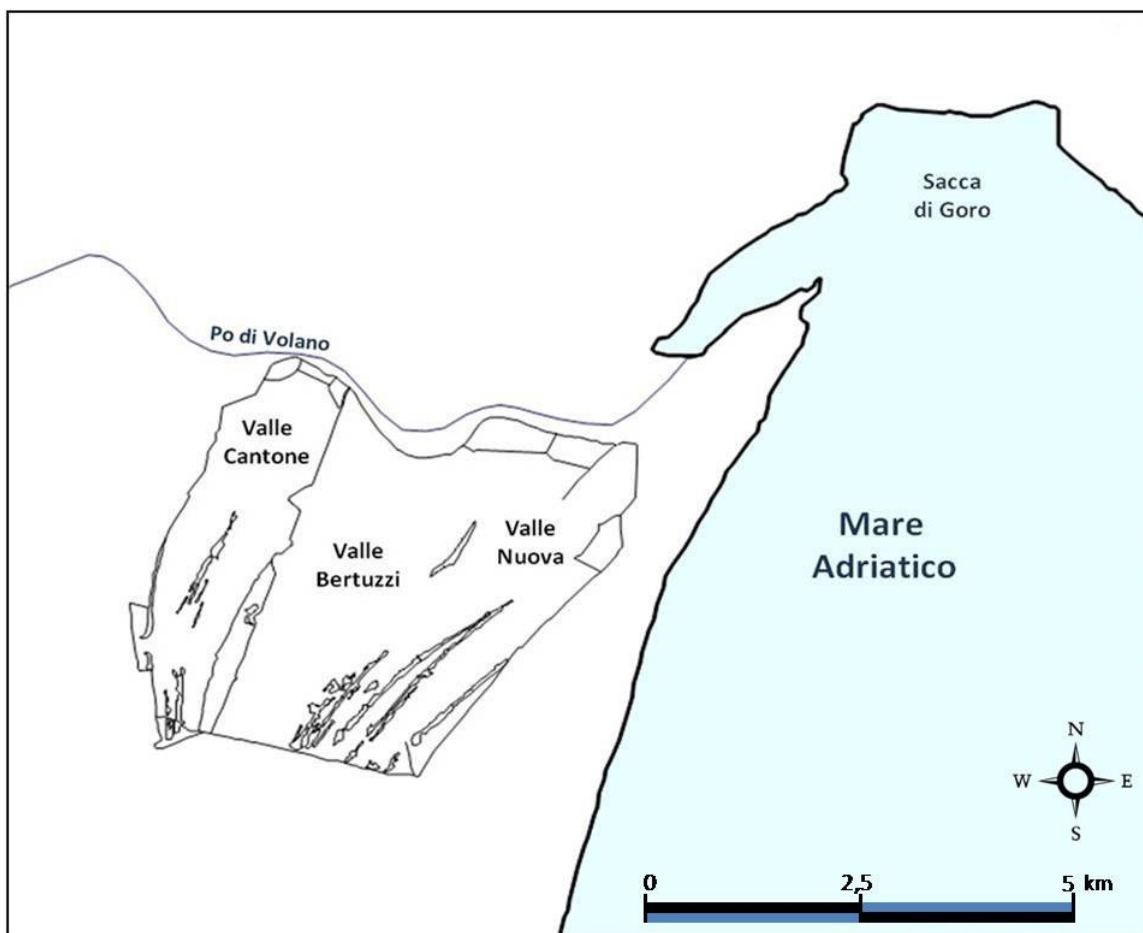
disturbato e severo (Mistri et al., 2000). A causa di questa pressione antropica e del conseguente degrado ambientale, le Valli di Comacchio sono state oggetto di numerosi studi relativi a problemi di eutrofizzazione, ma per quanto riguarda la presenza di metalli nei sedimenti superficiali la letteratura è piuttosto scarsa. Da uno studio di Amorosi e Sammartino (2007) è noto che i suoli superficiali (1 m di profondità) dell'area circostante sono caratterizzati da alte concentrazioni di Cr e Ni. Tali concentrazioni sono però da riferirsi agli apporti naturali legati alla provenienza del sedimento e non a fenomeni di contaminazione antropica. Una caratterizzazione biogeochimica di Valle Fattibello è stata effettuata attraverso un fitto campionamento ed analisi dei sedimenti superficiali nel 1997-98 (Frasconi et al., 2002). Sebbene lo studio non abbia indagato la presenza di metalli, esso fornisce interessanti risultati sulla composizione mineralogica dell'area. La componente carbonatica (50% nei campioni superficiali di Valle Fattibello) potrebbe essere di due tipi: calcite terrigena e dolomite, o Mg-calcite biogenica e aragonite. L'aragonite deriva da gusci di molluschi, mentre la Mg-calcite è più elevata in corrispondenza delle colonie di una particolare specie di anellide *Ficopomatus enigmaticus*. È presente anche una componente silicatica, costituita da quarzo, plagioclasti, feldspati e minerali argillosi (illite, clorite e serpentino).

Dal 1981 le Valli di Comacchio costituiscono un sito Ramsar con la denominazione "Valli di Comacchio ed i territori limitrofi". Inoltre, rientrano nel Parco Delta del Po Emilia-Romagna e sono classificate quali Sito di Importanza Comunitaria e Zona di Protezione Speciale (SIC-ZPS IT4060002) all'interno di Rete Natura 2000, rappresentando un habitat vitale per molte specie di uccelli, sia nidificanti che svernanti. Per quanto riguarda il Fenicottero, quest'area rappresenta un importante sito di alimentazione e a partire dal 2000 la salina abbandonata da alcuni decenni ospita una colonia riproduttiva di questa specie. Dalle poche coppie che si riprodussero nel 2000, nel 2010 si è raggiunta una produttività pari 1822 pulcini (Flamingo, Bulletin of the Flamingo Specialist Group, No. 18).

Valle Bertuzzi: con questo nome si identificano tre bacini di acqua salmastra (denominati da ovest a est Valle Cantone, Valle Bertuzzi e Valle Nuova), situati a nord delle Valli di Comacchio ed immediatamente a sud del Po di Volano. Il complesso vallivo si estende per circa 19 km<sup>2</sup> e rappresenta il residuo di un vasto specchio d'acqua che aveva invaso l'ala sud del Delta medievale del Po di Volano.



Numerosi cordoni litoranei hanno segnato il progressivo sviluppo verso est di questo delta; le parti più elevate di queste antiche dune formano oggi i lunghi dossi interni alla Valle, allineati alla linea di costa e fra loro paralleli (Fig. 2.6).



**Figura 2.6 – Valle Bertuzzi formata da tre bacini principali (Valle Cantone, Valle Bertuzzi e Valle Nuova). Il complesso vallivo è completamente isolato dal mare e caratterizzato da numerosi paleo-cordoni litoranei allineati alla linea di costa.**

La valle è completamente isolata dal mare e per il ricambio delle acque viene utilizzato un sistema di prese dalla foce del Volano (Bondesan in Corbetta, 1990). La profondità media dei fondali è di circa 50 cm, ma sono presenti anche zone di 1,5-2 metri in corrispondenza dei canali sublagunari I fondali e gli strati superficiali di molte isole sono costituiti da argille, limi e materiali bioclastici mentre più in profondità si incontrano materiali sabbiosi. La salinità mostra un generale incremento da ovest ad est e tende ad elevarsi d'estate quando non è possibile il prelievo di acque a causa dell'alto grado di inquinamento che interessa il Volano. La

salinità media annuale è compresa tra 15 e 30 psu, con picchi estivi massimi di 45 psu (Annuario regionale dei dati ambientali 2010 – Arpa Emilia Romagna).

Da tempo la valle è sistematicamente utilizzata per l'itticoltura di tipo tradizionale estensivo e l'attività venatoria.

Per la sua importanza naturalistica dal 1981 questa area umida rientra nella Convenzione di Ramsar con la denominazione "Valle Bertuzzi e specchi d'acqua limitrofi". E' inoltre inclusa nel Parco Delta del Po Emilia-Romagna e fa parte di Rete Natura 2000 quale Sito di Importanza Comunitaria e Zona a Protezione Speciale (SIC-ZPS IT4060004). Valle Bertuzzi è abitualmente frequentata dai fenicotteri per alimentarsi durante tutto l'arco dell'anno.

Valli di Rosolina: il sistema lagunare del delta del Po veneto comprende 180 km<sup>2</sup> di specchi d'acqua, di cui 81,5 km<sup>2</sup> sono occupati da lagune, 86 km<sup>2</sup> da valli di pesca arginate e oltre 12,5 km<sup>2</sup> di aree umide. Gli 86 km<sup>2</sup> di territorio vallivo sono compresi tra il fiume Adige a Nord e il Po di Venezia a sud ed includono 24 differenti valli da pesca. Il presente lavoro di tesi ha concentrato la propria indagine sul complesso vallivo meridionale antistante la laguna Vallona delimitato a nord dal Po di Levante e a sud dal Po di Maistra, ed in particolare su due diverse valli da pesca: Valle Ca' Pisani e Valle Bagliona (Fig. 2.7). Valle Ca' Pisani è la più ampia valle da pesca del delta veneto con un'estensione di circa 7 km<sup>2</sup> ed è costituita da tre bacini principali (valle Bassan, valle Ocaro e valle Polesenon) interconnessi tra loro attraverso un sistema di canali che ne regola la circolazione idrica. Valle Bagliona si estende per circa 5,8 km<sup>2</sup> ed è costituita da numerosi piccoli bacini tutti interconnessi tra loro. Le due valli sono connesse con il mare Adriatico mediante due canali situati, il primo, nell'angolo sud-est della Laguna Vallona ed il secondo nell'angolo sud-ovest della stessa. Tale scambio idrico è regolato dall'uomo attraverso un complesso sistema di pompaggio. Le profondità dei fondali sono estremamente variabili e comprese in media tra 60 e 100 cm. Anche la salinità è variabile, sia tra le due valli sia all'interno dello stesso bacino, ma la salinità media annuale è stimata tra 15 e 20 psu. Entrambe le valli sono proprietà private utilizzate per l'allevamento del pesce e per la caccia nella stagione venatoria.

Il sistema vallivo del delta del Po veneto ricade all'interno del Parco Delta del Po Veneto ed in particolare le due valli indagate rientrano nell'area classificata come

Sito di Importanza Comunitaria e Zona a Protezione Speciale all'interno di Rete Natura 2000 (SIC IT3270017 - ZPS IT3270023).

Da alcuni anni le Valli di Rosolina sono utilizzate dai fenicotteri, provenienti da tutta l'area del Mediterraneo, come importante area di alimentazione. La maggiore concentrazione si ebbe nell'autunno 2006 quando furono avvistati oltre 10000 individui distribuiti in tutto il territorio vallivo del delta. Tuttavia, proprio nel mese di novembre del 2006 si sono verificati decine di ritrovamenti di fenicotteri morti o sofferenti nelle valli della provincia di Rovigo. E' stato dimostrato che alla base del fenomeno vi era l'ingestione di pallini di piombo (Arcangeli et al., 2007). Questo episodio di moria a seguito dell'avvelenamento da piombo si è verificato anche l'autunno successivo con altre decine di individui ritrovati morti in tutto il territorio vallivo del delta del Po veneto. Negli anni successivi non si sono verificati altri episodi simili, seppure la specie abbia continuato, e continui tuttora, a frequentare queste aree umide.

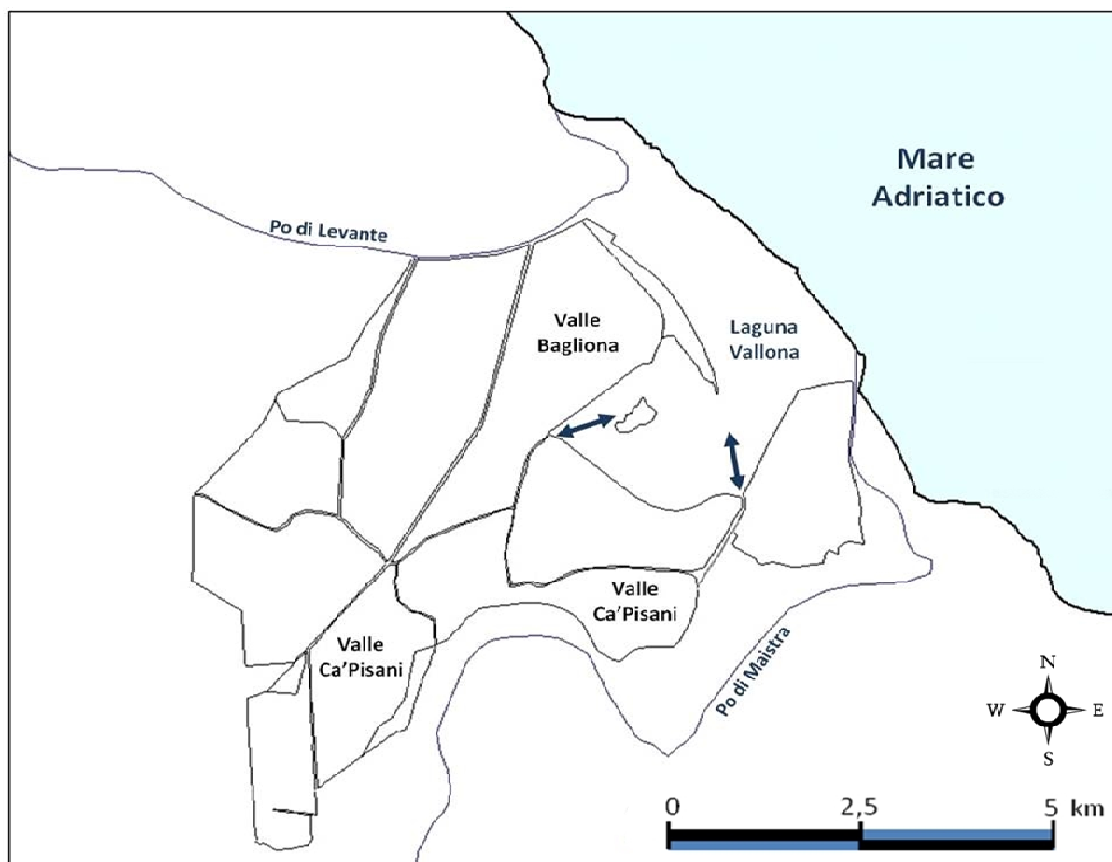


Figura 2.7 - Porzione a sud del Po di Levante del complesso vallivo comunemente denominato "Valli di Rosolina". Le due aree campionate sono Valle Ca' Pisani e Valle Bagliona, collegate al mare Adriatico mediante due canali situati nell'adiacente laguna Vallona, indicati in figura dalle doppie frecce.

## 2.2 I siti di riproduzione nel Mediterraneo

Per quanto riguarda i siti riproduttivi del Fenicottero nel bacino del Mediterraneo, è stato possibile prelevare campioni di sedimento solo in cinque colonie tra quelle attive nella stagione 2008. La loro localizzazione è mostrata in figura 2.8.

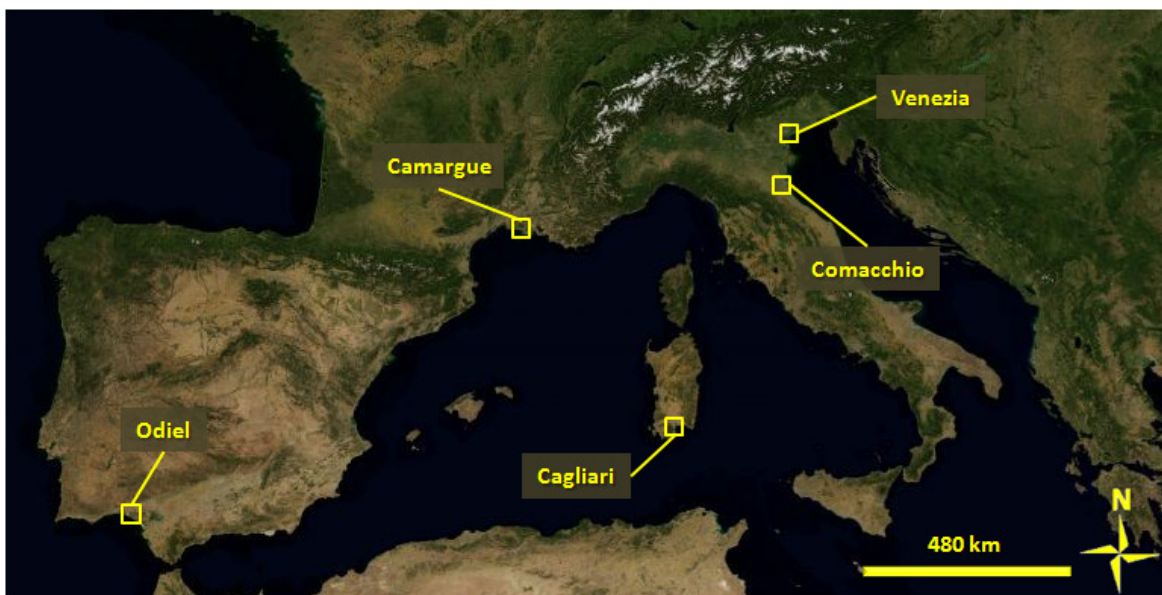


Figura 2.8 – Colonie riproduttive nel Mediterraneo occidentale attive nel 2008 e campionate: Marismas del Odiel (Spagna), Camargue (Francia), Stagno di Cagliari (Italia), Valli di Comacchio (Italia) e Valle Dogà in Laguna di Venezia (Italia).

Di seguito è riportata una breve caratterizzazione di queste aree, partendo da quella più occidentale. Riguardo alla descrizione delle Valli di Comacchio, si veda il paragrafo precedente.

*Marismas del Odiel*: rappresentano un complesso di zone umide e saline facente parte del sistema estuarino dei fiumi Odiel e Tinto, situato nel Sud-Ovest della Spagna (Fig. 2.9). Dal 1983 costituiscono una Riserva Nazionale della Biosfera e dal 1989 sono un Sito Ramsar.

I bacini dei due fiumi si estendono principalmente all'interno dell'Iberian Pyrite Belt (IPB), una delle più importanti regioni minerarie di solfuri del mondo, che si sviluppa principalmente sul un complesso vulcanico-sedimentario, caratterizzato da una sequenza vulcanica mafica-felsica interstratificata con rocce sedimentarie scistose. Associati a questo complesso vi sono oltre 80 depositi massivi di solfuro polimetallico. Il principale metallo presente in questi depositi è la pirite, insieme a

minori percentuali di blenda, galena, calcopirite, arsenopirite e altri minerali con minori quantità di Cd, Sn, Ag, Au, Co, e Hg. L'attività estrattiva nell'IPB è iniziata sin dai tempi preistorici e si è protratta, in modo continuativo, fino alla fine del XIX secolo (Davis et al., 2000). La naturale alterazione di questi corpi minerali, e l'attività di estrazione, costituiscono da tempo una sorgente di contaminazione per le acque dei fiumi Tinto ed Odiel. Queste acque, infatti, presentano elevate concentrazioni di metalli pesanti e valori di pH estremamente bassi, inferiori a 3 (Borrego, 1992). Entrambi i fiumi confluiscono nell'estuario denominato Ria de Huelva, dove, a causa di un brusco cambio di pH e salinità, rilasciano l'ingente carico di contaminanti (Nieto et al., 2007). In aggiunta, dal 1966, nell'area di Huelva si è sviluppato un importante complesso industriale, dedito principalmente alla produzione di fertilizzanti e alla lavorazione di carta e rame (Grande et al., 2000). Questa attività industriale produce grandi volumi di effluenti, che vengono rilasciati nelle acque dell'estuario, andando a contribuire in modo significativo alla quantità di metalli, già elevata per l'attività mineraria, e rendendolo uno dei sistemi estuarini più inquinati dell'Europa occidentale (Ruiz et al, 1998).

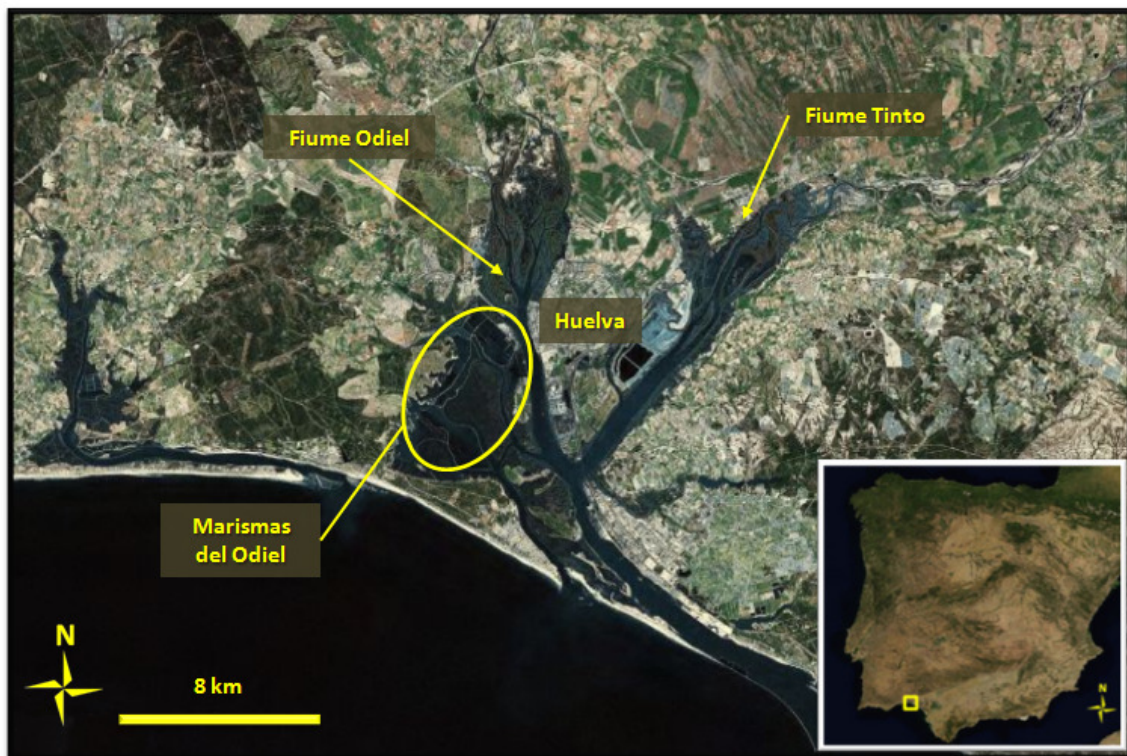


Figura 2.9 – Sistema estuarino dei fiumi Odiel e Tinto nel sud-ovest della Spagna. Nell'ovale giallo è evidenziata il complesso paludoso denominato Marismas del Odiel, dove era situata la colonia di fenicotteri nel 2008.

Sono numerosi gli studi che hanno indagato la presenza di metalli nei sedimenti del sistema estuarino e fluviale dei fiumi Odiel e Tinto. Tuttavia, sono pochissimi quelli che hanno preso in considerazione i sedimenti delle aree umide contigue. Tra questi, Borrego et al. (2002) ha evidenziato un forte arricchimento di metalli di origine antropica, sia nell'estuario sia nelle aree umide collegate ad esso, ipotizzando che le elevate concentrazioni di Fe, Cu, Zn, Pb e Ba fossero dovute alle acque e ai sedimenti ricchi in ferro provenienti dai fiumi, mentre la presenza di fosfati, As, Hg e U fosse causata dagli effluenti industriali. Più recentemente è stato condotto uno studio sulla presenza di metalli nei corsi d'acqua che attraversano le aree paludose dell'Odiel (Morillo et al., 2008). Sono stati riscontrati valori di As, Cd, Cu, Pb, e Zn più elevati dei valori di *background*, con possibili effetti nocivi sugli organismi acquatici, mentre le concentrazioni di Cr, Mn e Ni non hanno mostrato valori anomali. Cd e Zn sono risultati gli elementi maggiormente mobili tra quelli indagati, mentre Cr, Fe, Ni e As quelli maggiormente legati al sedimento.

La colonia di fenicotteri è costituita da una isola artificiale costruita nel 1989 vicino alle saline. Dalla sua costruzione fino al 1995 i fenicotteri vi si sono riprodotti in modo sporadico, ma nel 2008 sono tornati in grande numero (Rendon-Martos et al., 2008), probabilmente a causa dell'impossibilità di riprodursi nella laguna di Fuente de Piedra, altro importante sito riproduttivo di questa specie in Spagna.

Camargue: è costituita dalla porzione di delta del fiume Rodano racchiusa a ovest e a est da due bracci del fiume (rispettivamente il Petit Rhône e il Grand Rhône a est) e dal Mediterraneo a sud (Fig. 2.10). Rappresenta la più vasta area deltizia dell'Europa mediterranea con un'estensione di 1450 km<sup>2</sup>. La Camargue è stata dichiarata Riserva Nazionale della Biosfera a partire dal 1977 e Sito Ramsar dal 1986. Il delta è modellato essenzialmente dalle ramificazioni fluviali e da depositi marini. I suoli sono generalmente soggetti a salinizzazione a causa dell'evaporazione delle acque poco profonde, che porta alla precipitazione di sali. Per contrastare questi fenomeni, negli ultimi 30 anni, un'ampia porzione del territorio settentrionale della Camargue (circa 800 km<sup>2</sup>) è stata adibita alla coltivazione del riso, mediante l'immissione di grandi quantitativi di acqua dolce. La parte meridionale del delta del fiume Rodano è invece caratterizzata da numerose lagune salmastre e saline. Oltre all'intensa attività agricola, l'area è sfruttata per l'allevamento di bovini, la produzione di sale ed il turismo.





Figura 2.10 – La regione della Camargue nel sud-est della Francia compresa tra i due rami del fiume Rodano, chiamati Petit Rhône e Grand Rhône. Nel cerchio giallo è indicata lo stagno denominato Étang du Fangassier, dove nel 2008 si insediarono i fenicotteri

In generale i suoli della Camargue sono prevalentemente siltosi-argillosi e sabbiosi, con un pH elevato (7 - 8) e dominati da particelle fini, ricche in calcare ma povere di materia organica. Gli ossidi di Fe e Mn sono naturalmente abbondanti nei sedimenti. A seguito delle frequenti modificazioni dei principali parametri ambientali dovute a fenomeni di allagamento o prosciugamento, questi ossidi sono soggetti a processi di dissoluzione e successiva deposizione (Sonney et al., 2005). In letteratura gli studi geochimici si sono concentrati principalmente sulle acque ed i sedimenti del fiume Rodano e dei suoi rami, spesso non considerando le zone umide e lagunari del delta. Tra questi, uno studio molto recente ha analizzato campioni profondi provenienti dal tratto iniziale dei due bracci del Rodano, prima di entrare nella regione della Camargue, e dal fiume Têt, un fiume sub-costiero a ovest del Petit Rhône (Ferrand, 2010). Lo studio ha indagato numerosi metalli, quali Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sc, e Zn. Le elevate concentrazioni di cromo, cobalto e nichel sono risultate derivare da una sorgente litologica, mentre la maggior parte dei sedimenti superficiali ha mostrato un significativo arricchimento in metalli, in particolare piombo, cadmio, mercurio, rame e zinco. Per quanto riguarda il mercurio, elevate

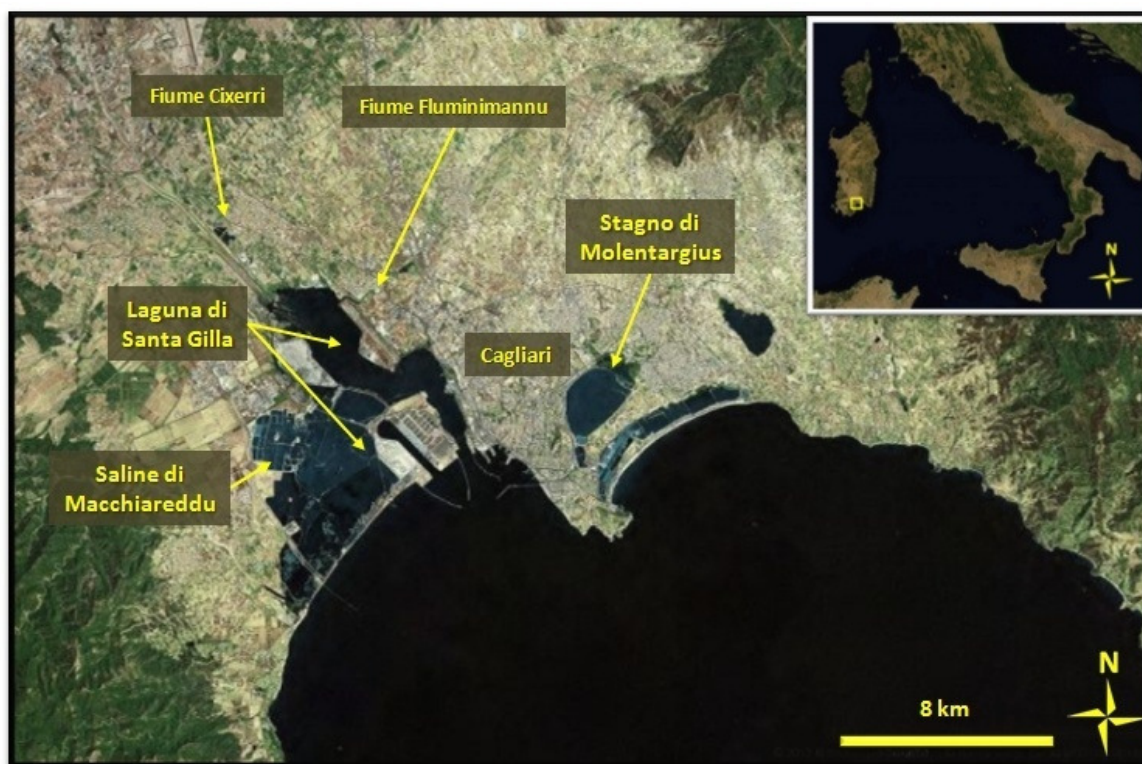
concentrazioni si sono registrate nei sedimenti sospesi del Rodano anche in studi meno recenti (Cossa e Martin, 1991; Santiago et al., 1994). Secondo un recente studio francese "Etude hydraulique et hydrobiologique des canaux de Camargue: Etat des lieux – diagnostic" (2004) le principali fonti di inquinamento siano costituite sia dalle acque del fiume Rodano ma anche dalle acque drenate dalle coltivazioni di riso.

I fenicotteri si riproducono in Camargue sin dalla metà del XVI secolo. Verso la fine degli anni '60 è stato avviato un importante programma di conservazione che ha previsto la costruzione di un'isola artificiale dove la colonia di fenicotteri potesse insediarsi. Da allora, l'isola è stata gradualmente colonizzata e la specie ha cominciato a riprodursi con successo a partire dal 1976.

Stagno di Cagliari: è un sistema lagunare di circa 15 km<sup>2</sup>, posizionato nel sud della Sardegna, che comprende le saline industriali di Macchiarèddu e la laguna di Santa Gilla (Fig. 2.11). Dal 1971 è un Sito Ramsar. La laguna è connessa al mare mediante un porto, mentre l'apporto di acqua dolce avviene principalmente dai fiumi Fluminimannu e Cixerri. A partire dalla metà degli anni '60 la laguna di Santa Gilla è stata esposta a scarichi rilevanti di rifiuti industriali contenenti mercurio, piombo e zinco. In particolare si è stimato che negli anni '60-70 circa 26 tonnellate di mercurio inorganico sono state rilasciate da industrie per la produzione di cloro e soda che si sono poi accumulate principalmente nella porzione occidentale (Cottiglia et al., 1977; Contu et al., 1985). Il mercurio inorganico si presenta essenzialmente legato alla materia organica o in forma di solfuro (Contu et al., 1984). La distribuzione del mercurio e di altri metalli nell'area è stata indagata in dettaglio da Degetto (1986). Lo studio ha rivelato alte concentrazioni di Hg, Pb, Zn, e in misura minore di Cr, in alcuni strati sedimentari. In particolare il mercurio è stato trovato quasi interamente confinato nello strato superficiale (< 10 cm) di fronte all'area industriale *on-shore*, dove la concentrazione media è risultata pari a 20 mg/kg peso secco (con livelli pari a centinaia di mg/kg in molti punti di campionamento). La concentrazione media di Hg nelle restanti porzioni di laguna è risultata invece uguale a 1 mg/kg. La porzione più orientale è risultata invece affetta principalmente dallo scarico di reflui urbani non trattati provenienti dalla città di Cagliari. A partire dal 1986 è iniziato progetto di bonifica della laguna di Santa Gilla che è terminato nel 1992. Il progetto è consistito nel modificare l'idrodinamica della laguna, per



facilitare lo scambio idrico giornaliero con il mare, nel dragaggio di circa 6 milioni di m<sup>3</sup> di sedimenti, e nel reindirizzare i reflui urbani nel porto di Cagliari. Sebbene Degetto et al. (1997) riporti un generale miglioramento della situazione della laguna, i nuovi livelli misurati dopo la conclusione del progetto mostrano concentrazioni di mercurio ancora alte nel settore centro-occidentale della laguna. Inoltre, in seguito alle operazioni di dragaggio, si è definita una nuova stratificazione dei sedimenti (Degetto et al., 1992), che ha indotto una maggiore attenzione per Pb e Zn, apparentemente più mobili rispetto alla precedente condizione stratigrafica. Secondo dati più recenti (ARPAS, 2006), i sedimenti della laguna di Santa Gilla mostrano livelli di piombo, zinco e mercurio (in misura minore anche cadmio e vanadio) leggermente superiori alle Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) stabilite dal D.Lgs. 152/2006. Non è stato rilevato nessun superamento delle CSC invece per arsenico, cromo, nichel, rame.



**Figura 2.11 – Il complesso lagunare di Cagliari nel sud della Sardegna, formato dalla laguna di Santa Gilla e dalle saline industriali di Macchiareddu, dove nel 2008 i fenicotteri si riprodussero.**

La riproduzione regolare dei fenicotteri in quest'area è iniziata nel 1993 nello Stagno di Molentargius (Schenk et al., 1995), al lato opposto della città di Cagliari, dopo numerosi tentativi falliti, sia in questo stesso stagno sia nelle saline di Macchiareddu

(Brichetti et al., 1992). Dal 1999 la colonia riproduttiva si è gradualmente spostata nelle Saline di Macchiareddu. Contemporaneamente si è verificato un considerevole incremento del numero di coppie con un'elevata produttività. Infatti il successo riproduttivo è stato sempre piuttosto alto, tra il 61% e il 94%, ad eccezione di tre stagioni in cui la colonia è stata completamente abbandonata, l'ultima volta nel 2010 (Nissardi et al., 2009).

Laguna di Venezia: rappresenta la più grande area umida italiana, estendendosi per oltre 500 km<sup>2</sup> (Fig. 2.12). Per le sue caratteristiche rare ed uniche è divenuta un Sito Ramsar a partire dal 1971. Sebbene le origini di questa laguna costiera siano simili a quelle di altre lagune costiere mediterranee, si differenzia da queste per la sua evoluzione naturale spesso guidata dall'intervento antropico. Studi stratigrafici hanno dimostrato che sin dall'alto Pleistocene nell'area si sono sviluppati differenti sistemi lagunari (Smart e Viñals, 2004). I fiumi Brenta e Piave, che discendono dalle Alpi e confluiscono direttamente nella laguna, hanno giocato e giocano tutt'ora un ruolo fondamentale nella sua formazione ed evoluzione. La laguna si caratterizza per la coesistenza di morfologie anche molto differenti tra loro e di bacini idrici con livelli di salinità molto variabili. Nell'ultimo secolo, la laguna è stata interessata dalla rapida crescita industriale dell'area di Porto Marghera, che si affaccia sulla porzione centro-occidentale. Ciò ha portato a fenomeni di contaminazione dei sedimenti e delle acque, specialmente nella parte centro-settentrionale della laguna (Apitz et al., 2007; 2009). Questa contaminazione è incrementata anche dall'apporto di acque e sedimenti trasportati dai fiumi provenienti dalle Alpi (Smart e Viñals, 2004). Per la sua importanza ambientale la Laguna Veneta è stata ben studiata negli ultimi decenni, in particolare riguardo gli aspetti geologici, idrologici e geochimici (Osservatorio naturalistico della laguna di Venezia – Comune di Venezia 2006). Il pattern di distribuzione dei sedimenti all'interno della laguna ha subito numerose modificazioni nel tempo. Osservazioni recenti hanno evidenziato una prevalenza di sedimenti siltosi e argillo-siltosi nella parte centro-settentrionale, e di sedimenti silto-sabbiosi e sabbiosi-siltosi a sud. I sedimenti sono caratterizzati da un alto contenuto di carbonati, sia calcite che dolomite (Hieke Merlin et al., 1979). Le dolomiti e i silicati mostrano un gradiente opposto: grandi quantità di dolomiti sono state recentemente trovate nel settore settentrionale (eccetto lungo il confine con la terraferma dove i silicati sono più abbondanti, forse a causa dell'influenza del fiume Sile) e a sud-ovest di Venezia; un'elevata presenza di silicati si è riscontrata invece

nel settore meridionale. Tra gli inquinanti impattanti sulla laguna, l'arsenico è sicuramente il più significativo. Sebbene sia relativamente abbondante nei depositi alluvionali del fiume Brenta, non sono trascurabili gli apporti antropici provenienti dai sistemi industriali di Porto Marghera. Riguardo a mercurio e cadmio, i valori più alti sono stati riscontrati vicino all'area industriale nel centro della laguna (Bernardello et al., 2006). Rilevante è anche la presenza di zinco, a causa dell'esistenza di un importante impianto metallurgico a Porto Marghera. Così come accade per altri metalli (Cd, Cu, Hg, Pb) la distribuzione di Zn nella laguna sta cambiando. Infatti, la sua concentrazione sta crescendo nelle porzioni settentrionali e meridionali, mentre sembra in diminuzione nella parte centrale di fronte a Porto Marghera. Il nichel sembra di origine naturale e mostra una distribuzione più casuale (Oss. Nat. della laguna di Venezia – Com. di Venezia, 2006). Frignani et al. (1997) and Bellucci et al. (2002) hanno indagato la presenza di metalli nella laguna, rispettivamente nella porzione settentrionale e meridionale. A Nord della città di Venezia, Frignani et al. (1997) riportano sedimenti con composizione molto eterogenea ed anche la distribuzione dei contaminanti è risultata piuttosto variabile. Le più alte concentrazioni riscontrate riguardano lo zinco, specialmente in riferimento ai sedimenti affetti dagli scarichi provenienti da Porto Marghera. I livelli di rame, nichel e manganese sembrano derivare dai sedimenti del fiume Dese, che sfocia nella laguna veneta. Le informazioni geochimiche ritrovate in letteratura non coprono tuttavia l'intera area lagunare. Non sono infatti disponibili dati geochimici sui sedimenti delle valli private situate nel settore più settentrionale (Valle Dogà, Valle Dragojesolo, Valle Grassabò), sebbene siano tra le aree umide veneziane maggiormente frequentate dall'avifauna, tra cui il fenicottero.

I fenicotteri tentarono di riprodursi in laguna per la prima volta nel 2007, e più precisamente in Valle Dragojesolo, ma le uova già deposte sono state abbandonate a causa di disturbo da parte dell'uomo. Nel 2008 la colonia si è riprodotta con successo in Valle Dogà (circa 2 km<sup>2</sup>), situata appena 5 km a nord-ovest di Valle Dragojesolo, su una piccola isola di 80 m<sup>2</sup> con un totale di 22 pulcini allevati. Valle Dogà è valle salmastra privata inclusa nel Sito Ramsar. Oggi la valle è sfruttata per l'allevamento ittico e la caccia.



Figura 2.12 – La Laguna veneta nel nord-est del Veneto. Con l'ovale giallo è indicata Valle Dogà, dove si trovava la colonia di fenicotteri nel 2008.

### **3. MATERIALI E PROCEDURE METODOLOGICHE**

#### **3.1 Procedure di campionamento**

##### *3.1.1 Siti di alimentazione*

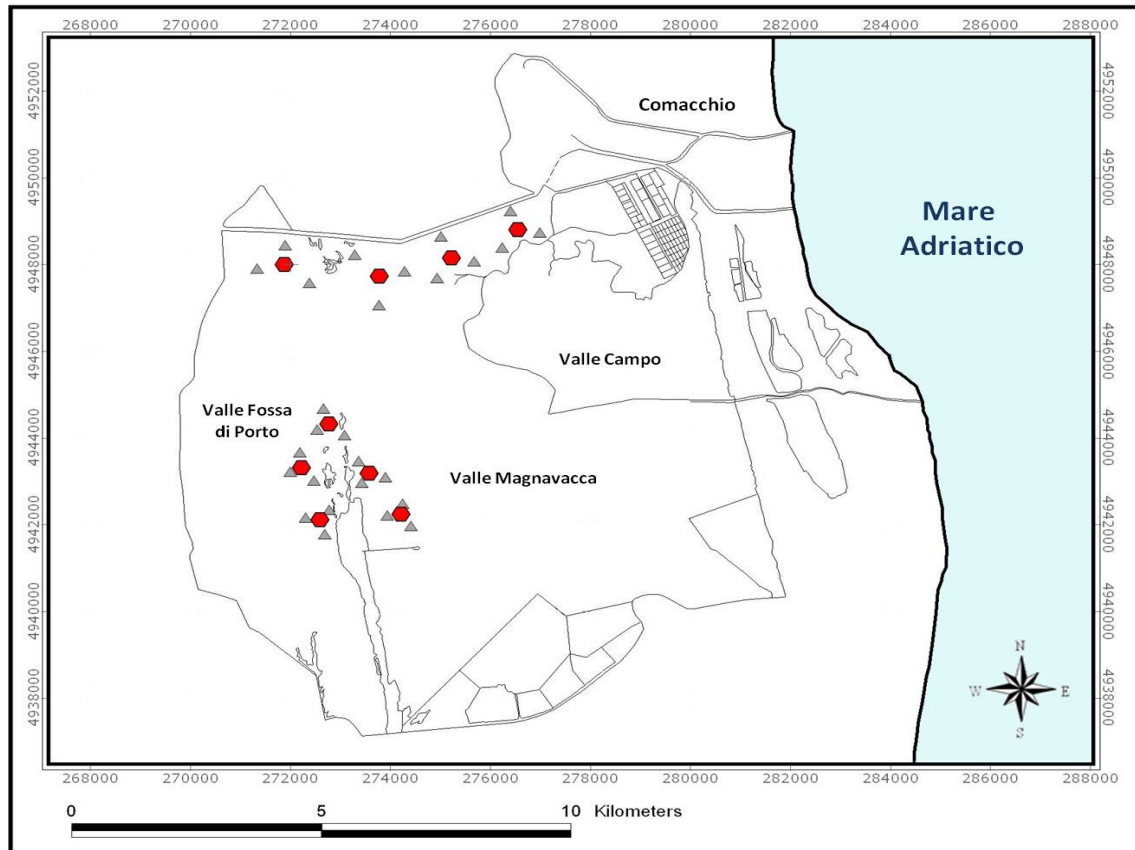
Le tre aree indagate sono state campionate nei mesi di luglio e agosto 2010. Ogni area è stata suddivisa in celle di ampiezza 750 m x 750 m ed in ogni cella sono stati prelevati tre campioni. Questi tre campioni sono stati poi mescolati insieme per ottenere un campione composito rappresentativo dell'intera cella. I campioni sono stati raccolti utilizzando una semplice paletta in plastica dove la profondità era bassa o mediante una piccola benna per le profondità maggiori.

In totale si sono raccolti 66 campioni singoli da cui sono stati realizzati 22 campioni compositi. In Tabella 3.1 sono riportati i codici dei campioni, la provenienza e le coordinate espresse in UTM33.

**Tabel1a 3.1 – Sito di provenienza e posizione geografica dei 22 campioni compositi considerati nel studio riguardante i siti di alimentazione dei fenicotteri nell'alto Adriatico.**

<b>Campione</b>	<b>Provenienza</b>	<b>NORD UTM33</b>	<b>SUD UTM33</b>	<b>Campione</b>	<b>Provenienza</b>	<b>NORD UTM33</b>	<b>SUD UTM33</b>
COM-A	Valli di Comacchio	4948420	276513	BER-C	Valle Bertuzzi	4961995	279352
COM-B	Valli di Comacchio	4947770	275180	BER-D	Valle Bertuzzi	4963473	279527
COM-C	Valli di Comacchio	4947343	273750	BER-E	Valle Bertuzzi	4963522	280391
COM-D	Valli di Comacchio	4947612	271840	BER-F	Valle Bertuzzi	4964243	280405
COM-E	Valli di Comacchio	4941855	274174	BER-G	Valle Bertuzzi	4964283	281300
COM-F	Valli di Comacchio	4942807	273541	PIS-A	Valle Ca'Pisani	4986934	290422
COM-G	Valli di Comacchio	4943947	272735	PIS-B	Valle Ca'Pisani	4985568	289127
COM-H	Valli di Comacchio	4942936	272192	PIS-C	Valle Ca'Pisani	4984637	289274
COM-I	Valli di Comacchio	4941731	272559	BAG-A	Valle Bagliona	4989846	292540
BER-A	Valle Bertuzzi	4962844	280313	BAG-B	Valle Bagliona	4989953	291643
BER-B	Valle Bertuzzi	4962742	279374	BAG-C	Valle Bagliona	4989362	291830

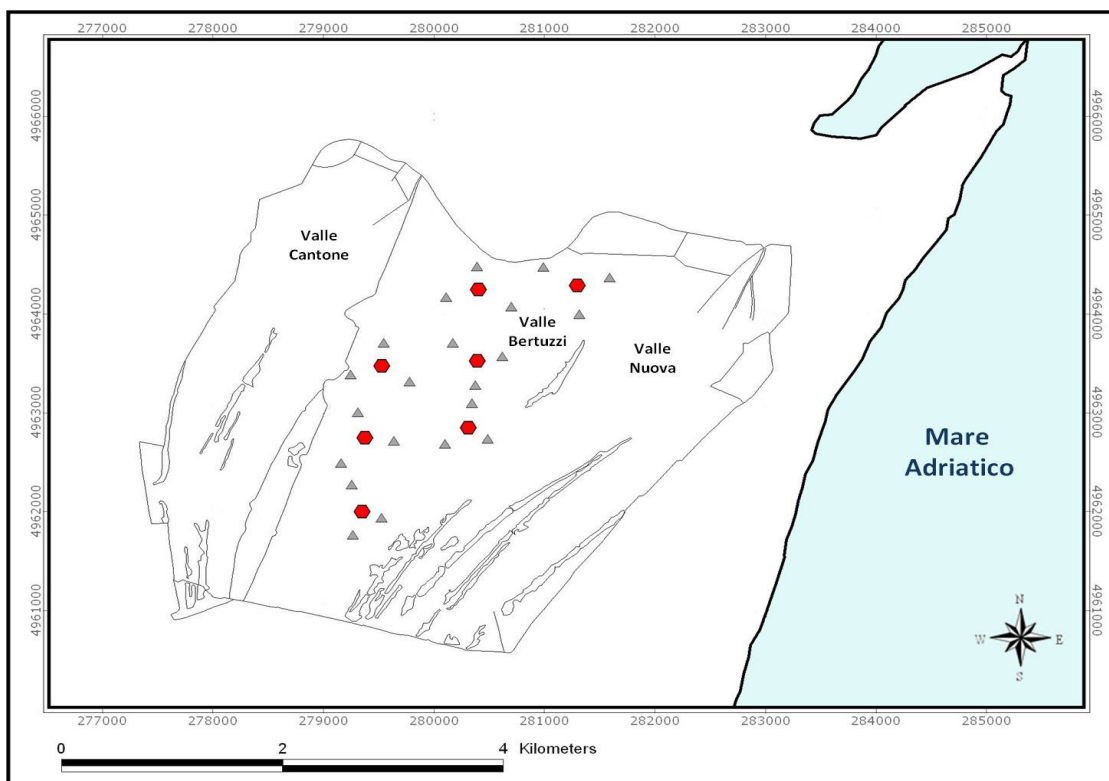
In figura 3.1 sono indicate le posizioni dei 9 campioni composti relativi alle Valli di Comacchio (denominati COM-). Di questi 9 campioni, quattro sono stati raccolti nella porzione nord del complesso vallivo mentre i restanti sono stati prelevati intorno alla penisola di Boscoforte, che divide Valle Fossa di Porto da Valle Magnavacca.



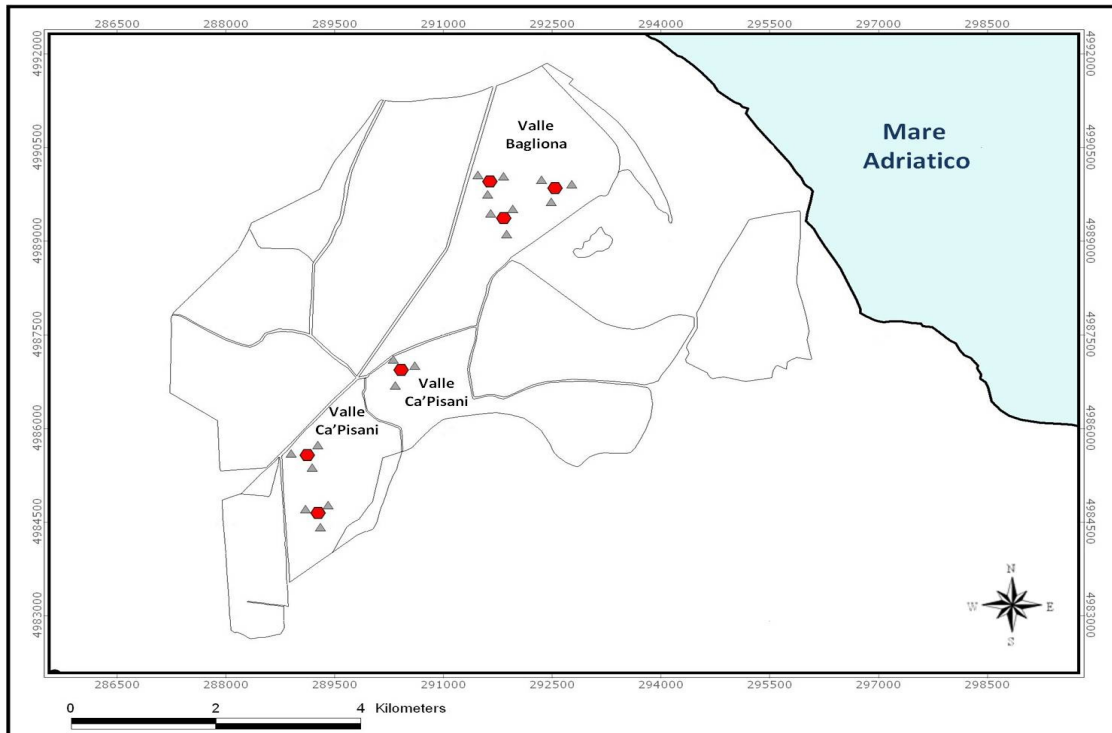
**Figura 3.1 – Localizzazione dei campioni provenienti dalle Valli di Comacchio. I triangoli grigi rappresentano i campioni singoli (tre campioni in ogni cella di ampiezza 750mX750m) da cui sono stati ricavati i 9 campioni composti rappresentati in figura con un esagono rosso.**

La posizione dei 7 campioni composti (denominati BER-) provenienti da Valle Bertuzzi è mostrata in figura 3.2. Il campionamento è stato effettuato solo nel bacino denominato Valle Bertuzzi.

Per il complesso vallivo di Rosolina si sono ottenuti in totale 6 campioni composti (denominati ROS-), di cui tre provenienti da Valle Ca'Pisani e tre da Valle Bagliona (Fig. 3.3).



**Figura 3.2 – Localizzazione dei campioni provenienti da Valle Bertuzzi. I triangoli grigi rappresentano i campioni singoli (tre campioni in ogni cella di ampiezza 750mX750m) da cui sono stati ricavati i 7 campioni composti rappresentati in figura con un esagono rosso.**



**Figura 3.3 – Localizzazione dei campioni provenienti dalle Valli di Rosolina, e più precisamente da Valle Ca' Pisani e Valle Bagliona. I triangoli grigi rappresentano i campioni singoli (tre campioni in ogni cella di ampiezza 750mX750m) da cui sono stati ricavati i 6 campioni composti rappresentati in figura con un esagono rosso.**



### *3.1.2 Siti di riproduzione*

Per i siti riproduttivi sono stati ottenuti 37 campioni, di cui 15 provenienti direttamente dai nidi e 22 provenienti dalle immediate vicinanze dell'isolotto riproduttivo. Data l'ampiezza geografica e i problemi logistici incontrati durante le operazioni di prelievo, lo schema di campionamento adottato in questa indagine risulta eterogeneo e variabile. Per il campionamento dei nidi, sono stati prelevati tre campioni da tre differenti nidi in ognuno dei cinque siti. Questi campioni sono identificati dalla lettera N prima del numero del campione (es. ODI-N1). Nelle aree circostanti, si è scelto di prelevare un campione ad una distanza di 3 m dall'isolotto, un campione a 6 m ed un campione a 9 m, identificati rispettivamente dal numero 1, 2 e 3 (es. SAR-1). Per i siti di Odiel e Comacchio è stato inoltre possibile prelevare in modo casuale ulteriori campioni dalle aree circostanti la colonia, identificati dalla lettera V prima del numero del campione (es. ODI-V1). Le informazioni relative a questi 37 campioni sono riassunte in tabella 3.2.

### **3.2 Preparazione preliminare dei campioni**

I campioni sono stati inizialmente sottoposti ad un setacciamento preliminare ( $\emptyset$  setaccio=2 mm) per eliminare eventuali resti animali e vegetali, che in alcuni campioni erano presenti anche in elevata percentuale, come mostrato in figura 3.4. I campioni sono stati poi sottoposti a un lavaggio con acqua distillata, per eliminare l'eventuale eccesso di sodio presente. Per i campioni della Sardegna si sono resi necessari altri tre lavaggi con acqua distillata, in quanto presentavano un elevatissimo contenuto di sale, che avrebbe potuto inficiare i risultati. Dopo alcuni giorni di sedimentazione il materiale depositato è stato posto in un essiccatore a 60°C fino a completa asciugatura.

Successivamente tutti i campioni sono stati polverizzati mediante un mulino di agata. Una parte della polvere così ottenuta è stata utilizzata per eseguire la misurazione delle LOI e per preparare le pasticche con acido borico da sottoporre all'analisi in XRF. Un'altra parte è stata invece inviata al laboratorio ACME Labs di Vancouver in Canada per l'analisi mediante ICP-MS.



**Tabella 3.2 – Sito di provenienza e posizione all'interno del sito dei 37 campioni considerati nel studio riguardante i siti di riproduzione dei fenicotteri nel Mediterraneo.**

Campione	Provenienza	Posizione	Campione	Provenienza	Posizione
ODI-N1	Paludi dell'Odiel	NIDI	SAR-1	Stagno di Cagliari	< 3 m nidi
ODI-N2	Paludi dell'Odiel	NIDI	SAR-2	Stagno di Cagliari	< 6 m nidi
ODI-N3	Paludi dell'Odiel	NIDI	SAR-3	Stagno di Cagliari	< 9 m nidi
ODI-1	Paludi dell'Odiel	< 3 m nidi	COM-N1	Valli di Comacchio	NIDI
ODI-2	Paludi dell'Odiel	< 6 m nidi	COM-N2	Valli di Comacchio	NIDI
ODI-3	Paludi dell'Odiel	< 9 m nidi	COM-N3	Valli di Comacchio	NIDI
ODI-V1	Paludi dell'Odiel	vasche circostanti nidi	COM-1	Valli di Comacchio	< 3 m nidi
ODI-V2	Paludi dell'Odiel	vasche circostanti nidi	COM-2	Valli di Comacchio	< 6 m nidi
ODI-V3	Paludi dell'Odiel	vasche circostanti nidi	COM-3	Valli di Comacchio	< 9 m nidi
ODI-V4	Paludi dell'Odiel	Vasche circostanti nidi	COM-V1	Valli di Comacchio	vasche circostanti nidi
CAM-N1	Camargue	NIDI	COM-V2	Valli di Comacchio	vasche circostanti nidi
CAM-N2	Camargue	NIDI	COM-V3	Valli di Comacchio	vasche circostanti nidi
CAM-N3	Camargue	NIDI	VEN-N1	Laguna di Venezia	NIDI
CAM-1	Camargue	< 3 m nidi	VEN-N2	Laguna di Venezia	NIDI
CAM-2	Camargue	< 6 m nidi	VEN-N3	Laguna di Venezia	NIDI
CAM-3	Camargue	< 9 m nidi	VEN-1	Laguna di Venezia	< 3 m nidi
SAR-N1	Stagno di Cagliari	NIDI	VEN-2	Laguna di Venezia	< 6 m nidi
SAR-N2	Stagno di Cagliari	NIDI	VEN-3	Laguna di Venezia	< 9 m nidi
SAR-N3	Stagno di Cagliari	NIDI			

### 3.3 Analisi chimiche

#### 3.3.1 Analisi in Fluorescenza a Raggi-X (XRF)

Per la determinazione delle concentrazioni totali degli elementi maggiori (Si, Ti, Al, Fe, Mg, Mn, Ca, Na, K e P convenzionalmente espressi in peso percentuale) e di alcuni elementi in traccia (Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Pb, Th, S, Br, Mo) è stata applicata la tecnica della Fluorescenza a Raggi X (XRF) presso il laboratorio XRF del Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali, dell'Università di Bologna.

Per sottoporre i campioni polverizzati a questo tipo di analisi è necessario realizzare particolari preparati, comunemente chiamati "pasticche", mediante l'utilizzo di un apposita pastigliatrice. Da ogni campione sono stati prelevati circa 0,55 g e successivamente compattati con l'uso di una serie alcuni "pistoncini" a pressione manuale. Si sono aggiunti poi circa 4 g di acido bórico ( $H_3BO_3$ ), che va a costituire il

rivestimento protettivo della pasticca, ad esclusione di una faccia che sarà quella analizzata dallo strumento. Il tutto è stato poi compattato a pressione elevata (ca. 20 t/cm<sup>2</sup>) tramite un apposita pressa .

L'analisi in XRF è stata condotta mediante uno spettrometro sequenziale a dispersione di lunghezza d'onda Philips PW 1480, equipaggiato con sorgente al Rh, operante in condizioni di vuoto e dotato di software per il controllo e la gestione delle condizioni analitiche. Sono state applicate due sequenze di analisi, una relativa agli elementi maggiori che prevede un tempo di analisi di circa 10 minuti, ed una seconda dedicata agli elementi in traccia con tempi di lettura più lunghi.

Questa tecnica si basa sulla possibilità di espellere un elettrone dagli orbitali più interni di un atomo, qualora esso venga colpito da un fascio di fotoni o di particelle cariche (raggi-X definiti primari) che gli forniscano sufficiente energia: si viene così a creare una lacuna elettronica in uno degli orbitali interni dell'atomo che viene colmata dal passaggio di uno degli elettroni appartenente agli orbitali superiori (a maggiore energia). In questo passaggio l'elettrone perde una ben determinata energia corrispondente al salto quantico tra i due orbitali; questa energia viene emessa sotto forma di raggi-X definiti secondari, che avranno quindi una lunghezza d'onda ben specifica e tipica di ciascun elemento della matrice in esame. Ogni elemento chimico che costituisce il sedimento, una volta colpito da raggi-X primari emette i raggi-X secondari con le proprie lunghezze d'onda caratteristiche. Poiché tutti gli atomi della sostanza vengono colpiti simultaneamente la radiazione secondaria in uscita sarà policromatica, ossia costituita da lunghezze d'onda variabili. Affinché possa essere fatta un'analisi quantitativa è necessario separare le radiazioni provenienti dai diversi elementi. Per fare ciò gli spettrometri XRF a dispersione di lunghezza d'onda sfruttano la cosiddetta Legge di Bragg:

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

dove  $n$  è l'ordine di diffrazione (numero intero);  $d$  la distanza tra due piani nel reticolo cristallino;  $\lambda$  la lunghezza d'onda della radiazione incidente e  $\theta$  l'angolo di incidenza della radiazione.

All'interno dello strumento il fascio di raggi-X policromatici in uscita dal campione viene fatto incidere su un cristallo sintetico, la cui distanza reticolare  $d$  è nota, quindi per ogni angolo di incidenza verranno riflessi solo i raggi con una  $\lambda$ , tale da

soddisfare la legge di Bragg. Il cristallo può ruotare in modo tale che l'angolo tra il fascio di raggi-X e il cristallo vari e un goniometro misura automaticamente tale angolo, e possono essere scelti cristalli diversi per esplorare porzioni diverse dello spettro di emissione. Per ogni angolo saranno riflessi solo i raggi con una certa lunghezza d'onda, ossia solo i raggi prodotti dagli atomi di uno specifico elemento chimico; questi raggi vengono indirizzati ad un rilevatore che misura il numero di raggi-X secondari relativi ad ogni angolo di incidenza e consente pertanto di ricavare la quantità dell'elemento corrispondente.

Per l'analisi quantitativa sono necessarie curve di calibrazione realizzate attraverso l'analisi di standard appropriati, il più possibile simili chimicamente e fisicamente al campione per ridurre al minimo effetti di matrice. Tali standard permettono di correlare l'intensità della radiazione misurata per un elemento con la sua effettiva concentrazione nel campione. Nel calcolo delle concentrazioni si è corretto l'effetto di matrice con il metodo descritto da Franzini *et al.* (1972), Leoni e Saitta (1976) e Leoni *et al.* (1982).

### 3.3.2 Determinazione della Loss On Ignition (L.O.I.)

La Loss On Ignition (L.O.I. detta anche "perdita per calcinazione" o perdita al fuoco) è il metodo più comunemente usato per una valutazione delle sostanze volatili contenute nei sedimenti (i.e., Dean, 1974; Bengtsson e Enell, 1986). Queste sostanze sono principalmente rappresentate da acqua di umidità, acqua reticolare, acqua legata ai minerali argillosi, ma soprattutto sostanza organica e carbonati. Il procedimento adottato prevede il riscaldamento dei campioni di sedimento polverizzati, posti all'interno di crogiuoli in platino, fino ad una temperatura di 950°C.

Durante il riscaldamento avvengono due reazioni: nella prima, a circa 500°C, la sostanza organica è ossidata con formazione di biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>), mentre nella seconda, a circa 870°C, si ha la decomposizione dei carbonati con conseguente liberazione di CO<sub>2</sub> e formazione di ossidi (i.e., CaO).

I crogioli vuoti sono stati inizialmente lavati accuratamente con acqua distillata e lasciati in forno a 950°C per due ore circa. Poi una volta tolti dal forno vengono lasciati raffreddare in appositi essiccatori per circa 30 minuti, per poi essere pesati mediante una bilancia di precisione. Questa procedura va ripetuta finché i pesi a

vuoto dei crogioli tra un ciclo e l'altro non risultano uguali. In ogni fase del procedimento i crogioli sono stati manipolati mediante pinzette in modo da non comprometterne la misura del peso.

Successivamente al loro interno sono stati introdotti circa 0.5 g di polvere del campione, e nuovamente pesati. I crogioli pieni sono stati quindi introdotti in forno per circa 24 ore. Dopo questo ciclo di riscaldamento, una volta prelevati e fatti raffreddare per circa 30 min, i crogioli sono stati ripesati per calcolarne la perdita in peso; il peso perduto durante le reazioni è strettamente correlato al contenuto di sostanza organica e di carbonati contenuti.

Il valore della L.O.I., espresso in peso percentuale, è stato calcolato mediante la seguente formula:

$$\text{L.O.I. (wt\%)} = \frac{(p_i - p_f)}{(p_i - p_v)} \times 100$$

dove  $p_v$  il peso del crogiolo inizialmente vuoto;  $p_i$  è il peso del crogiolo con la polvere all'interno prima del riscaldamento;  $p_f$  è il valore del peso del crogiolo con la polvere dopo il riscaldamento.

### 3.3.3 *Analisi termiche*

Altre tecniche analitiche comunemente usate per determinare le sostanze volatili contenute nei sedimenti sono la termogravimetria (TG) e l'analisi termica differenziale (DTA). Queste tecniche forniscono misure quantitative relative ad ogni cambio di peso del campione, associato a reazioni termiche (ad esempio deidratazione e decomposizione). Le variazioni di peso derivano dalla formazione o rottura di legami fisici e chimici che si verifica ad elevate temperature.

L'analisi TG registra le variazioni di peso del campione in funzione dell'aumento della temperatura. I risultati appaiono in un termogramma, ossia una curva costituita da scalini che identificano le variazioni di peso del campione.

La curva derivata è detta DTG ed è caratterizzata da una serie di picchi, le cui aree sono proporzionali alle variazioni di peso del campione. La curva DTG permette di rivelare piccole variazioni di pendenza che potrebbero non essere visibili nella TG. L'analisi DTA è una tecnica basata sulla registrazione in funzione del tempo, o della temperatura, della differenza di temperatura tra la sostanza in esame ed una di riferimento, mentre i due campioni sono sottoposti ad un identico regime di temperatura in un ambiente riscaldato o raffreddato a velocità controllata. Si sceglie

un riferimento che non subisca trasformazioni chimico-fisiche nell'intervallo di temperature di lavoro, in modo tale che un qualsiasi scostamento dalla linea di base sia attribuibile esclusivamente ad un fenomeno termico nel campione.

Il diagramma che si ottiene è costituito da picchi la cui area è proporzionale alla massa del campione e all'entalpia della trasformazione responsabile del picco. L'andamento verso il basso o verso l'alto dei picchi dipende dal segno della variazione di entalpia (processi endotermici o esotermici). L'analisi termica differenziale permette quindi di individuare le trasformazioni che avvengono senza variazione di peso del campione (come i passaggi di stato), contrariamente all'analisi termogravimetrica.

A differenza della loss of ignition (LOI), queste tecniche permettono di scomporre il contenuto volatile totale nelle singole componenti, quali acqua di umidità, materia organica, acqua incorporata nei minerali argillosi e la CO<sub>2</sub> dei minerali carbonatici. Ciò è possibile calcolando le perdite di peso del campione, mediante la curva TG, registrate in determinati intervalli di temperatura in cui le singole componenti sono soggette a reazioni esotermiche ed endotermiche. Si ottiene così il contenuto in peso di ogni componente volatile presente nel campione.

Nel presente studio le analisi termiche sono state effettuate solamente per i 22 campioni di sedimento provenienti dai siti di alimentazione nel delta del Po e sono stati considerati i seguenti intervalli di temperatura, ciascuno associato ad una componente volatile:

- Acqua di umidità (perdita di peso registrata per  $T < 200^{\circ}\text{C}$ );
- Sostanza organica (perdita di peso registrata per  $200^{\circ}\text{C} < T < 550^{\circ}\text{C}$ );
- Acqua dei minerali argillosi (perdita di peso registrata per  $550^{\circ}\text{C} < T < 650^{\circ}\text{C}$ );
- CO<sub>2</sub> legata ai carbonati (perdita di peso registrata per  $650^{\circ}\text{C} < T < 950^{\circ}\text{C}$ ).

In figura 3.4 sono riportati a titolo di esempio due grafici risultanti dall'analisi termica.

Il primo grafico mette in evidenza tre reazioni importanti nei primi tre intervalli di temperatura considerati, individuabili dai picchi negativi della curva DTG ed associate a perdita di acqua di umidità, perdita di sostanza organica e perdita dell'acqua contenuta nei minerali argillosi.

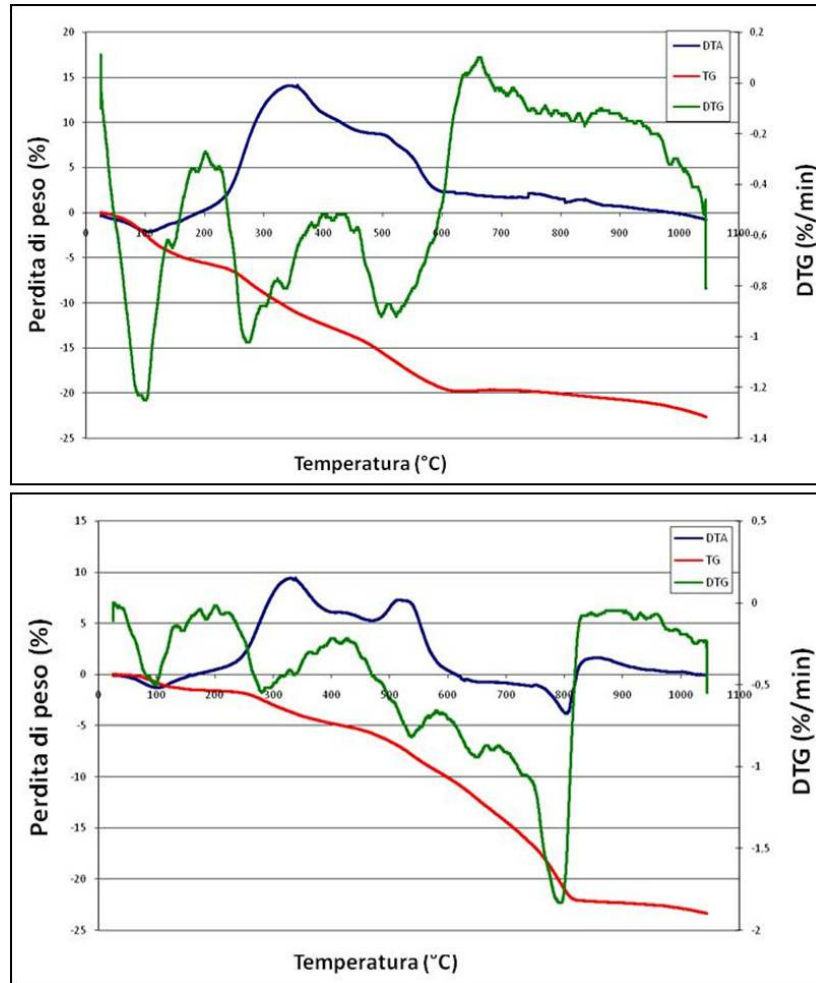


Figura 3.4 – Esempi di analisi termogravimetrica (TG e DTG) ed analisi termica differenziale (DTA).

Molto diverso è l'andamento della curva DTG nel secondo grafico. Infatti, al di sotto dei 650°C avvengono reazioni meno significative dal punto di vista della perdita di peso, mentre si ha una reazione endotermica importante intorno agli 800°C corrispondente alla perdita di CO<sub>2</sub> dei carbonati.

### 3.3.4 Analisi in Spettrometro di Massa (ICP-MS)

Tutti i 59 campioni sono stati inoltre sottoposti ad un'analisi spettroscopica mediante uno spettrometro di massa al plasma induttivamente accoppiato (ICP-MS) presso l'AcmeLabs di Vancouver (Canada). La relativamente alta sensibilità del limite di rilevabilità dell' ICP-MS e la possibilità di analizzare simultaneamente oltre 70 elementi rende questa tecnica particolarmente adatta per le analisi di metalli

pesanti presenti anche in basse concentrazioni. E' stato così possibile indagare un totale di 53 elementi (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr). I limiti di rilevabilità dei 53 elementi sono riportati in tabella 3.4. Tra gli elementi analizzati il germanio (Ge) e il tantalio (Ta) sono risultati inferiori al limite di rilevabilità in tutti i campioni, per cui non sono stati presi in considerazione nell'indagine.

Per l'analisi in ICP-MS i campioni polverizzati hanno subito una procedura di digestione mediante una soluzione modificata di Aqua Regia di HCl, HNO<sub>3</sub> e DI-H<sub>2</sub>O in parti uguali per un ora a bagnomaria. I campioni sono stati portati a volume con HCl diluito.

L'ICP-MS sfrutta l'utilizzo di una torcia al plasma ICP per produrre la ionizzazione e di uno spettrometro di massa per la separazione e rivelazione degli ioni prodotti.

Il plasma rappresenta la sorgente di atomizzazione ed eccitazione: è un gas, nel nostro caso argon (Ar), elettricamente neutro con una certa percentuale di ionizzazione, in cui sono presenti ioni ed elettroni in ugual numero. Il plasma è prodotto per induzione elettromagnetica generata da un campo di radiofrequenze (le più usate sono dell'ordine di 27 o 40 Mhz) applicato ad una spira di induzione magnetica. La spira è posta attorno ad una torcia ICP, in cui si genera il plasma, che consiste di 3 tubi circolari in quarzo concentrici, contenenti 3 flussi separati di Ar: un flusso tangenziale, più esterno, che serve come gas di raffreddamento per proteggere il quarzo dalla fusione; un flusso tangenziale di gas ausiliare, che serve a mantenere il plasma caldo lontano dall'estremità del capillare centrale di iniezione ed un flusso laminare di gas nebulizzatore che trasporta il campione nel plasma. La ionizzazione del gas viene innescata da una scintilla che passando attraverso il gas, ionizza alcuni atomi di Ar e i risultanti cationi ed elettroni sono accelerati dal campo magnetico delle radiofrequenze. Attraverso una serie di collisioni tra le particelle cariche (Ar<sup>+</sup> ed elettroni) e atomi di Ar, si genera un plasma stabile ad altissima temperatura (variabile tra 9000-10000°C).

**Tabella 3.4 – Limiti di rilevabilità dei 53 elementi analizzati dal laboratorio canadese mediante uno spettrometro di massa al plasma induttivamente accoppiato (ICP-MS), espressi in peso percentuale, mg/kg e µg/kg.**

	Limite di rilevabilità		Limite di rilevabilità		Limite di rilevabilità		Limite di rilevabilità
<b>Ag</b>	2 µg/kg	<b>Cu</b>	0,01 mg/kg	<b>Nb</b>	0,02 mg/kg	<b>Ta</b>	0,05 mg/kg
<b>Al</b>	0,01%	<b>Fe</b>	0,01%	<b>Ni</b>	0,1 mg/kg	<b>Te</b>	0,02 mg/kg
<b>As</b>	0,1 mg/kg	<b>Ga</b>	0,1 mg/kg	<b>P</b>	0,001%	<b>Th</b>	0,1 mg/kg
<b>Au</b>	0,2 µg/kg	<b>Ge</b>	0,1 mg/kg	<b>Pb</b>	0,01 mg/kg	<b>Ti</b>	0,001%
<b>B</b>	1 mg/kg	<b>Hf</b>	0,02 mg/kg	<b>Pd</b>	10 µg/kg	<b>Tl</b>	0,02 mg/kg
<b>Ba</b>	0,5 mg/kg	<b>Hg</b>	5 µg/kg	<b>Pt</b>	2 µg/kg	<b>U</b>	0,05 mg/kg
<b>Be</b>	0,1 mg/kg	<b>In</b>	0,02 mg/kg	<b>Rb</b>	0,1 mg/kg	<b>V</b>	2 mg/kg
<b>Bi</b>	0,02 mg/kg	<b>K</b>	0,01%	<b>Re</b>	1 µg/kg	<b>W</b>	0,05 mg/kg
<b>Ca</b>	0,01%	<b>La</b>	0,5 mg/kg	<b>S</b>	0,02%	<b>Y</b>	0,01 mg/kg
<b>Cd</b>	0,01mg/kg	<b>Li</b>	0,1 mg/kg	<b>Sb</b>	0,02 mg/kg	<b>Zn</b>	0,1 mg/kg
<b>Ce</b>	0,1 mg/kg	<b>Mg</b>	0,01%	<b>Sc</b>	0,1 mg/kg	<b>Zr</b>	0,1 mg/kg
<b>Co</b>	0,1 mg/kg	<b>Mn</b>	1 mg/kg	<b>Se</b>	0,1 mg/kg		
<b>Cr</b>	0,5 mg/kg	<b>Mo</b>	0,01 mg/kg	<b>Sn</b>	0,1 mg/kg		
<b>Cs</b>	0,02 mg/kg	<b>Na</b>	0,001%	<b>Sr</b>	0,5 mg/kg		

Il campione liquido digerito viene pompato nel sistema d'introduzione costituito da una camera spray e da un nebulizzatore che trasformano la soluzione in un aerosol, il quale viene iniettato alla base del plasma: durante l'attraversamento del plasma nella torcia, l'aerosol passa in zone a temperatura crescenti in cui si asciuga, si vaporizza, si atomizza e infine si ionizza. Gli ioni così generati vengono quindi estratti dal plasma ed inviati all'analizzatore dello spettrometro di massa, tramite un adeguato impianto d'interfaccia che sfrutta come forza motrice il sistema di vuoto ed un potenziale elettrico. Qui gli ioni vengono discriminati in base al rapporto massa/carica e viene prodotto un segnale proporzionale alla concentrazione che viene registrato per mezzo di un rivelatore (che in genere è un elettromoltiplicatore) da cui si ottiene lo spettro di massa che rappresenta l'abbondanza relativa degli ioni in funzione del rapporto massa/carica. Tramite curve di calibrazione con materiali standard a concentrazione nota è possibile ricavare la concentrazione del particolare ione, e quindi elemento, nel campione.



Attraverso questa analisi si ottiene una concentrazione pseudo-totale dell'elemento, normalmente circa il 70% del contenuto totale, in quanto l'acqua regia scioglie una parte dei minerali silicatici, i minerali carbonatici, i minerali argillosi e la materia organica; ciò che rimane insolubile sono i minerali più refrattari a questo tipo di digestione che possono contenere frazioni significative del contenuto in tracce dei metalli. Confrontando il dato ottenuto mediante l'analisi ICP-MS con il dato complessivo ottenuto mediante XRF, si possono ricavare indicazioni sui differenti legami che un elemento ha con la matrice solida, e quindi sulle, eventuali differenti provenienze delle varie frazioni del sedimento.

Inoltre i risultati forniti dall'analisi con ICP-MS sono direttamente confrontabili con i limiti di legge imposti dalla normativa in vigore per i metalli pesanti nei sedimenti (D.M. 6 novembre 2003, n. 36 ).

Per valutare la qualità dell'analisi è stato introdotto uno standard interno certificato (IRM), denominato DS8, con composizione simile ai campioni indagati. In tabella 3.5 sono riportati i valori certificati dello standard e la media delle sei letture effettuate dallo strumento per tutti i 51 elementi analizzati. I risultati ottenuti sono in accordo con i valori certificati per tutti gli elementi, ad esclusione di B e Nb per cui si hanno differenze importanti.

Tabella 3.5 – Risultati ottenuti dal laboratorio canadese per lo standard interno certificato DS8 (media±dev.st. delle sei letture effettuate) confrontati con i valori certificati relativi ai 51 elementi analizzati (Val.cert±incert.). Concentrazioni espresse in mg/kg.

	Val. cert. ± incert. (mg/kg)	Media ± dev.st. (mg/kg)		Val. cert. ± incert. (mg/kg)	Media ± dev.st. (mg/kg)		Val. cert. ± incert. (mg/kg)	Media ± dev.st. (mg/kg)
<b>Ag</b>	1,69±0,25	1,83±0,10	<b>Hf</b>	0,08±0,05	0,08±0,01	<b>Re</b>	0,055±0,017	0,056±0,005
<b>Al</b>	9300±1581	9133±437	<b>Hg</b>	0,192±0,038	0,206±0,023	<b>S</b>	1679±252	1633±82
<b>As</b>	26±4	25±2	<b>In</b>	2,19±0,37	2,24±0,12	<b>Sb</b>	5,7±1,1	5,3±0,6
<b>Au</b>	0,107±0,029	0,116±0,012	<b>K</b>	4100±820	4133±175	<b>Sc</b>	2,3±0,9	2,1±0,1
<b>B</b>	2,6±BDL	3,33±1,03	<b>La</b>	14,6±4,2	14,7±1,5	<b>Se</b>	5,23±0,99	5,50±0,13
<b>Ba</b>	279±42	268±10	<b>Li</b>	26,34±5,53	27,77±1,01	<b>Sn</b>	6,7±1,2	6,6±0,6
<b>Be</b>	5,2±1,3	5,2±0,4	<b>Mg</b>	6045±1088	6183±240	<b>Sr</b>	67,7±13,5	63,12±5,99
<b>Bi</b>	6,67±1,07	6,33±0,37	<b>Mn</b>	615±92	612±19	<b>Te</b>	5,0±0,8	5,1±0,2
<b>Ca</b>	7000±1260	7083±293	<b>Mo</b>	13,44±2,02	12,90±1,11	<b>Th</b>	6,89±1,24	6,85±0,29
<b>Cd</b>	2,38±0,38	2,31±0,19	<b>Na</b>	883±238	845±42	<b>Ti</b>	1130±226	1113±106
<b>Ce</b>	29,8±8,0	26,6±1,4	<b>Nb</b>	1,6±0,7	1,2±0,1	<b>Tl</b>	5,4±0,9	5,5±0,3
<b>Co</b>	7,5±1,4	7,6±0,3	<b>Ni</b>	38,1±6,1	38,4±2,1	<b>U</b>	2,8±0,5	2,8±0,1
<b>Cr</b>	115±20	118±4	<b>P</b>	800±144	820±53	<b>V</b>	41,10±10,28	41,67±3,14
<b>Cs</b>	2,48±0,42	2,49±0,09	<b>Pb</b>	123±18	127±7	<b>W</b>	3,0±0,5	3,0±0,1
<b>Cu</b>	110±17	111±5	<b>Pd</b>	0,11±0,04	0,12±0,01	<b>Y</b>	6,1±1,5	5,9±0,4
<b>Fe</b>	24600±3936	25100±927	<b>Pt</b>	0,339±0,054	0,355±0,025	<b>Zn</b>	312±47	319±9
<b>Ga</b>	4,7±0,89	4,83±0,14	<b>Rb</b>	38,97±6,24	39,27±1,57	<b>Zr</b>	2,3±0,6	2,2±0,1

### 3.4 Elaborazione dati

Il trattamento statistico dei dati analitici è stato condotto mediante l'utilizzo dei software Microsoft Excel e GCDkit 2.2 (Geochemical Data Toolkit for Windows).

Per ogni elemento studiato sono riportati la media aritmetica (Media), la deviazione standard (Dev.st), il valore minimo e Massimo (Min. e Max.), il primo quartile (25%), il secondo quartile che corrisponde alla mediana (50%), il terzo quartile (75%) e numero di campioni (n), suddivisi sulla base dei siti indagati.

Per i singoli elementi, analizzati in XRF, sono state realizzate mappe di distribuzione nei siti di alimentazione (Appendice A) in ambiente GIS attraverso il software Arcview 3.2 della ESRI (Environmental Systems Research Institute). Sono stati inoltre elaborati grafici a scatola, o *box and whiskers plot*, che permettono di rappresentare in modo sintetico gli indici statistici relativi a tendenza centrale e dispersione del set di dati. Il grafico è costruito calcolando i quartili della distribuzione: 25° percentile, 50° percentile e 75° percentile. Il grafico mostra un box centrale, comprendente il 50% della popolazione di dati, delimitata dal 25° percentile (*lower quartile*) e dal 75° percentile (*upper quartile*). Il 50° percentile corrisponde alla mediana, individuato da una striscia nera in grassetto. Le linee esterne alla "scatola", dette "baffi" (*whiskers*) corrispondono ad un intervallo di tolleranza corrispondente a 1.5 la differenza interquartile sottratto al 25° e sommato al 75°. Qualora non vengano raggiunti questi limiti i baffi segnalano il minimo ed il massimo dei valori della variabile. Osservazioni che oltrepassano questi limiti sono segnalati come punti singoli (*outlier*). Gli intervalli individuati con i box-plot sono stati di ausilio nell'individuare il numero e il range delle classi di concentrazione del metallo, utilizzate per graficarne l'andamento spaziale in ambiente GIS. Le correlazioni tra le variabili sono state studiate attraverso il coefficiente di correlazione ( $R^2$ ) in un modello di regressione lineare.



## **4. RISULTATI E DISCUSSIONE**

Nel seguente capitolo saranno presentati i risultati relativi alle concentrazioni degli elementi maggiori e degli elementi in traccia nei siti di alimentazione e nei siti di riproduzione del Fenicottero, ottenuti mediante l'analisi in XRF e in ICP-MS. Sono inoltre riportati i risultati relativi alle componenti volatili dei campioni provenienti dai siti di alimentazione, ottenuti mediante analisi termiche.

### **4.1 I sedimenti dei siti di alimentazione**

#### *4.1.1 Analisi in XRF*

Nel presente paragrafo verranno presentati i dati relativi agli elementi maggiori ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , LOI) e agli elementi minori (Ba, Ce, Co, Cr, Cu, La, Nb, Ni, Pb, Rb, S, Sc, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr) ottenuti mediante l'analisi XRF per le tre aree umide del delta del Po. Le statistiche descrittive per ogni sito indagato sono riassunte nelle tabelle 4.1, 4.2 e 4.3.

Le concentrazioni totali ottenute saranno confrontate con un valore di riferimento per l'area deltizia del Po derivante dalle concentrazioni di 19 campioni ottenuti mediante carotaggi profondi in alcune aree limitrofe alle valli campionate. Più in dettaglio, i 19 campioni, analizzati con la medesima tecnica analitica (Tab. 4.4), provengono da sondaggi effettuati a nord delle Valli di Comacchio (Dinelli et al., 2007), vicino a Casalborgorsetti a Ravenna (Curzi et al., 2006), nei pressi di Pomposa, in provincia di Ferrara (Amorosi et al., 2007; Dinelli et al., 2007), a est di Valle Bertuzzi (Amorosi et al., 2007) e nell'attuale delta del fiume Po, in località Porto Tolle (Amorosi et al., 2008).

Tabella 4.1 - Statistiche descrittive dei campioni provenienti dalle Valli di Comacchio riguardo gli elementi maggiori, le componenti volatili (H<sub>2</sub>O um., S.O., H<sub>2</sub>O arg. e CO<sub>2</sub>) e gli elementi in traccia. Per ogni elemento sono riportati valore medio (Media), deviazione standard (Dev.st.), valore minimo e massimo (Min. e Max.), primo quartile (25%), secondo quartile che corrisponde alla mediana (50%), terzo quartile (75%) e numero di campioni (n). I dati sono espressi in valore percentuale a peso secco per gli elementi maggiori, LOI e componenti volatili, e in mg/kg per i restanti elementi.

COMACCHIO								
	Media	Dev.st.	Min.	25%	50%	75%	Max.	n
SiO <sub>2</sub>	47,23	7,41	38,53	42,14	43,95	52,48	58,84	9
TiO <sub>2</sub>	0,50	0,03	0,45	0,47	0,51	0,52	0,55	9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,73	0,71	11,18	12,41	12,84	13,27	13,37	9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,12	0,54	3,39	3,55	4,32	4,61	4,75	9
MnO	0,10	0,01	0,09	0,09	0,10	0,10	0,11	9
MgO	3,89	0,36	3,24	3,55	4,00	4,15	4,29	9
CaO	8,45	2,59	5,31	6,65	8,20	9,37	14,02	9
Na <sub>2</sub> O	2,56	0,35	2,12	2,40	2,41	2,52	3,28	9
K <sub>2</sub> O	2,13	0,16	1,77	2,09	2,16	2,25	2,28	9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,17	0,03	0,11	0,16	0,17	0,18	0,23	9
LOI	18,14	6,07	7,99	12,65	20,82	22,08	24,12	9
H <sub>2</sub> O um.	2,22	1,50	0,36	1,13	2,31	2,58	5,58	9
S.O.	6,77	3,07	2,04	4,03	6,99	7,81	12,18	9
H <sub>2</sub> O arg.	2,47	1,01	1,01	1,67	2,85	3,29	3,88	9
CO <sub>2</sub>	2,70	0,95	1,36	2,25	2,71	3,05	4,52	9
Sc	12,69	2,86	8	12,05	12,70	15,20	16	9
V	87,92	12,00	69	77,30	90,55	95,70	103	9
Cr	194,4	82,5	119	132,8	147,9	244,9	350	9
Co	10,89	3,05	7	8,20	11,40	13,30	15	9
Ni	96,33	19,17	71	85,50	85,80	104,20	133	9
Cu	26,0	6,4	12	23,6	25,8	29,7	33	9
Zn	83,11	20,01	47	67,70	85,65	101,00	104	9
Rb	174,0	34,2	125	144,5	168,1	199,6	228	9
Sr	711,01	237,45	425	559,20	702,90	757,95	1247	9
Y	19,50	3,99	12	20,00	20,20	20,60	25	9
Zr	137,11	35,87	85	118,90	140,15	167,40	195	9
Nb	17,78	4,01	12	15,20	18,20	19,00	25	9
Ba	282,99	42,14	197	273,20	276,30	296,90	356	9
La	24,96	5,04	19	22,30	22,80	28,30	33	9
Ce	43,91	9,01	30	38,40	42,60	52,30	55	9
Pb	41,87	13,07	27	34,50	39,50	43,20	65	9
Th	17,08	7,12	8	11,30	16,05	22,90	29	9
S	7360	1521	4774	6016	7610	8296	9408	9

Tabella 4.2 - Statistiche descrittive dei campioni provenienti da Valle Bertuzzi riguardo gli elementi maggiori, le componenti volatili (H<sub>2</sub>O um., S.O., H<sub>2</sub>O arg. e CO<sub>2</sub>) e gli elementi in traccia. Per ogni elemento sono riportati valore medio (Media), deviazione standard (Dev.st.), valore minimo e massimo (Min. e Max.), primo quartile (25%), secondo quartile che corrisponde alla mediana (50%), terzo quartile (75%) e numero di campioni (n). I dati sono espressi in valore percentuale a peso secco per gli elementi maggiori, LOI e componenti volatili, e in mg/kg per i restanti elementi.

BERTUZZI								
	Media	Dev.st.	Min.	25%	50%	75%	Max.	n
SiO <sub>2</sub>	42,35	10,25	30,99	32,89	42,93	51,06	54,66	7
TiO <sub>2</sub>	0,46	0,07	0,40	0,40	0,43	0,51	0,57	7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,49	0,67	9,66	10,15	10,39	10,70	11,71	7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,77	0,32	3,18	3,71	3,78	3,90	4,24	7
MnO	0,13	0,01	0,11	0,13	0,13	0,13	0,14	7
MgO	4,08	0,27	3,63	3,99	4,04	4,27	4,41	7
CaO	11,30	1,43	9,03	10,53	11,36	12,16	13,33	7
Na <sub>2</sub> O	2,43	0,24	2,01	2,34	2,49	2,53	2,79	7
K <sub>2</sub> O	1,70	0,16	1,50	1,58	1,70	1,81	1,95	7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14	0,02	0,12	0,13	0,13	0,16	0,17	7
LOI	23,13	9,90	10,96	15,17	21,00	32,79	34,08	7
H <sub>2</sub> O um.	2,17	1,41	0,45	1,07	1,76	3,54	3,79	7
S.O.	9,18	5,17	2,89	5,04	8,10	13,78	15,67	7
H <sub>2</sub> O arg.	2,70	1,35	1,09	1,68	2,34	3,74	4,66	7
CO <sub>2</sub>	4,25	0,99	3,05	3,52	4,12	4,83	5,86	7
Sc	12,35	6	5,50	7,65	11,35	17,00	20	7
V	74,48	57	57,40	70,95	75,45	81,20	84	7
Cr	229,86	112	111,70	149,00	198,50	311,75	377	7
Co	11,64	9	9,30	10,05	12,00	12,40	15	7
Ni	130,86	106	105,70	121,58	138,20	141,40	146	7
Cu	25,16	14	14,00	18,10	27,30	28,83	41	7
Zn	84,70	50	49,60	65,85	89,20	100,25	122	7
Rb	127,52	93	92,50	98,95	129,50	151,33	170	7
Sr	693,10	456	456,40	557,90	781,20	808,20	882	7
Y	15,41	8	8,30	14,55	16,90	17,45	19	7
Zr	107,79	76	75,80	90,58	102,10	113,25	169	7
Nb	14,36	10	10,40	13,10	14,35	15,45	19	7
Ba	288,30	232	232,00	249,95	303,40	321,00	341	7
La	19,76	11	11,00	15,30	18,00	24,10	31	7
Ce	30,39	17	17,10	23,10	31,80	36,90	44	7
Pb	59,96	29	28,80	47,80	62,90	73,18	86	7
Th	19,74	6	6,10	10,95	19,60	24,23	42	7
S	9607	5224	5224	8556	10402	11255	12004	7

Tabella 4.3 - Statistiche descrittive dei campioni provenienti dalle Valli di Rosolina riguardo gli elementi maggiori, le componenti volatili (H<sub>2</sub>O um., S.O., H<sub>2</sub>O arg. e CO<sub>2</sub>) e gli elementi in traccia. Per ogni elemento sono riportati valore medio (Media), deviazione standard (Dev.st.), valore minimo e massimo (Min. e Max.), primo quartile (25%), secondo quartile che corrisponde alla mediana (50%), terzo quartile (75%) e numero di campioni (n). I dati sono espressi in valore percentuale a peso secco per gli elementi maggiori, LOI e componenti volatili, e in mg/kg per i restanti elementi.

ROSOLINA								
	Media	Dev.st.	Min.	25%	50%	75%	Max.	n
SiO <sub>2</sub>	39,08	3,80	31,77	38,89	40,16	41,50	41,98	6
TiO <sub>2</sub>	0,51	0,05	0,43	0,50	0,51	0,54	0,56	6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,40	1,29	9,93	12,25	12,93	13,18	13,32	6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,51	0,52	3,48	4,56	4,72	4,73	4,91	6
MnO	0,12	0,01	0,11	0,11	0,12	0,12	0,13	6
MgO	4,38	0,17	4,21	4,24	4,34	4,54	4,59	6
CaO	11,99	3,25	9,15	9,76	11,44	12,39	18,02	6
Na <sub>2</sub> O	1,75	0,21	1,43	1,61	1,82	1,92	1,96	6
K <sub>2</sub> O	1,97	0,21	1,55	1,99	2,05	2,08	2,10	6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11	0,06	0,06	0,06	0,10	0,15	0,20	6
LOI	23,17	3,37	20,15	20,32	22,41	25,25	28,26	6
H <sub>2</sub> O um.	2,11	0,64	1,59	1,63	1,81	2,67	2,93	6
S.O.	6,61	2,28	4,68	4,76	5,82	8,14	10,04	6
H <sub>2</sub> O arg.	2,96	0,57	2,24	2,72	2,89	3,10	3,94	6
CO <sub>2</sub>	6,41	2,17	3,89	5,22	6,24	6,79	10,23	6
Sc	15,23	2,69	13	13,00	14,58	17,09	19	6
V	93,58	9,49	76	91,38	95,90	100,35	102	6
Cr	148,78	15,32	122	144,33	152,55	157,40	165	6
Co	15,08	2,41	10	15,63	15,75	15,84	17	6
Ni	111,40	11,18	95	105,20	112,75	116,93	127	6
Cu	34,55	3,87	30	31,84	34,18	37,68	39	6
Zn	90,65	10,74	77	81,44	94,45	96,74	103	6
Rb	183,33	28,80	131	177,23	189,85	203,30	208	6
Sr	798,76	189,29	614	708,45	756,25	800,45	1159	6
Y	22,81	4,02	18	19,41	24,45	25,25	27	6
Zr	139,00	25,67	96	129,85	144,25	157,38	163	6
Nb	19,65	2,32	18	18,13	19,00	19,80	24	6
Ba	287,18	31,28	236	273,93	291,50	310,35	320	6
La	25,74	5,15	18	23,43	25,33	28,69	33	6
Ce	42,65	11,05	29	34,65	41,85	52,46	55	6
Pb	45,03	6,29	37	39,36	46,58	50,30	51	6
Th	12,40	8,29	1	7,03	12,85	19,28	22	6
S	5928	2953	312	5920	6368	7843	8415	6



Tabella 4.4 - Statistiche descrittive dei campioni provenienti da carotaggi profondi effettuati nelle aree circostanti le zone umide indagate nel presente studio (Dinelli et al., 2007; Curzi et al., 2006; Amorosi et al., 2002; 2007; 2008), riguardo ad elementi maggiori ed elementi in traccia. Per ogni elemento sono riportati valore medio (Media), deviazione standard (Dev.st.), valore minimo e massimo (Min. e Max.), primo quartile (25%), secondo quartile che corrisponde alla mediana (50%), terzo quartile (75%) e numero di campioni (n). I dati sono espressi in valore percentuale a peso secco per gli elementi maggiori e LOI, e in mg/kg per i restanti elementi.

<b>BACKGROUND</b>								
	<b>Media</b>	<b>Dev.st.</b>	<b>Min.</b>	<b>25%</b>	<b>50%</b>	<b>75%</b>	<b>Max.</b>	<b>n</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	47,75	5,70	33,57	45,01	47,69	49,77	62,65	19
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,59	0,10	0,41	0,54	0,60	0,62	0,89	19
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13,42	1,31	9,52	12,85	13,56	14,38	15,21	19
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,16	0,73	3,17	4,97	5,46	5,58	6,24	19
<b>MnO</b>	0,12	0,02	0,09	0,11	0,12	0,14	0,16	19
<b>MgO</b>	4,59	0,81	3,47	4,17	4,30	4,92	7,38	19
<b>CaO</b>	10,29	2,62	6,88	8,56	10,17	11,23	18,98	19
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1,80	0,30	1,15	1,61	1,83	1,99	2,26	19
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2,19	0,26	1,40	2,12	2,24	2,38	2,49	19
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,11	0,03	0,08	0,10	0,11	0,12	0,19	19
<b>LOI</b>	13,98	3,98	4,81	11,57	13,60	16,40	23,84	19
<b>Sc</b>	16,37	4,52	10	13,05	16,50	18,97	28	19
<b>V</b>	92,14	15,01	60	86,00	94,70	101,20	114	19
<b>Cr</b>	175,26	38,40	96	159,10	167,31	191,35	268	19
<b>Co</b>	15,12	4,70	6	13,10	16,56	18,05	22	19
<b>Ni</b>	113,85	30,83	52	103,75	117,94	128,95	171	19
<b>Cu</b>	29,62	9,51	12	23,50	30,30	37,53	48	19
<b>Zn</b>	80,78	15,46	47	71,70	86,50	92,21	98	19
<b>Rb</b>	113,53	26,38	56	102,30	114,00	132,25	155	19
<b>Sr</b>	261,66	34,26	197	237,42	271,10	279,90	331	19
<b>Y</b>	27,48	6,46	17	24,35	27,60	30,00	43	19
<b>Zr</b>	150,09	28,24	99	136,25	147,40	167,15	206	19
<b>Nb</b>	15,15	3,65	7	14,10	15,90	17,30	22	19
<b>Ba</b>	302,84	49,92	214	270,83	300,90	328,60	411	19
<b>La</b>	26,85	7,40	9	23,85	25,90	29,22	47	19
<b>Ce</b>	52,65	14,46	14	46,35	55,30	59,55	83	19
<b>Pb</b>	17,23	4,35	12	14,20	15,20	19,18	28	19
<b>Th</b>	10,53	4,15	4	8,20	10,47	13,81	19	19
<b>S</b>	2032	2060	561	865	1361	1917	7339	15

In figura 4.1 vengono illustrate, attraverso diagrammi *box and whisker*, le distribuzioni degli elementi maggiori nelle tre aree studiate e nei 19 carotaggi profondi utilizzati come riferimento e di seguito indicati con il termine "background".

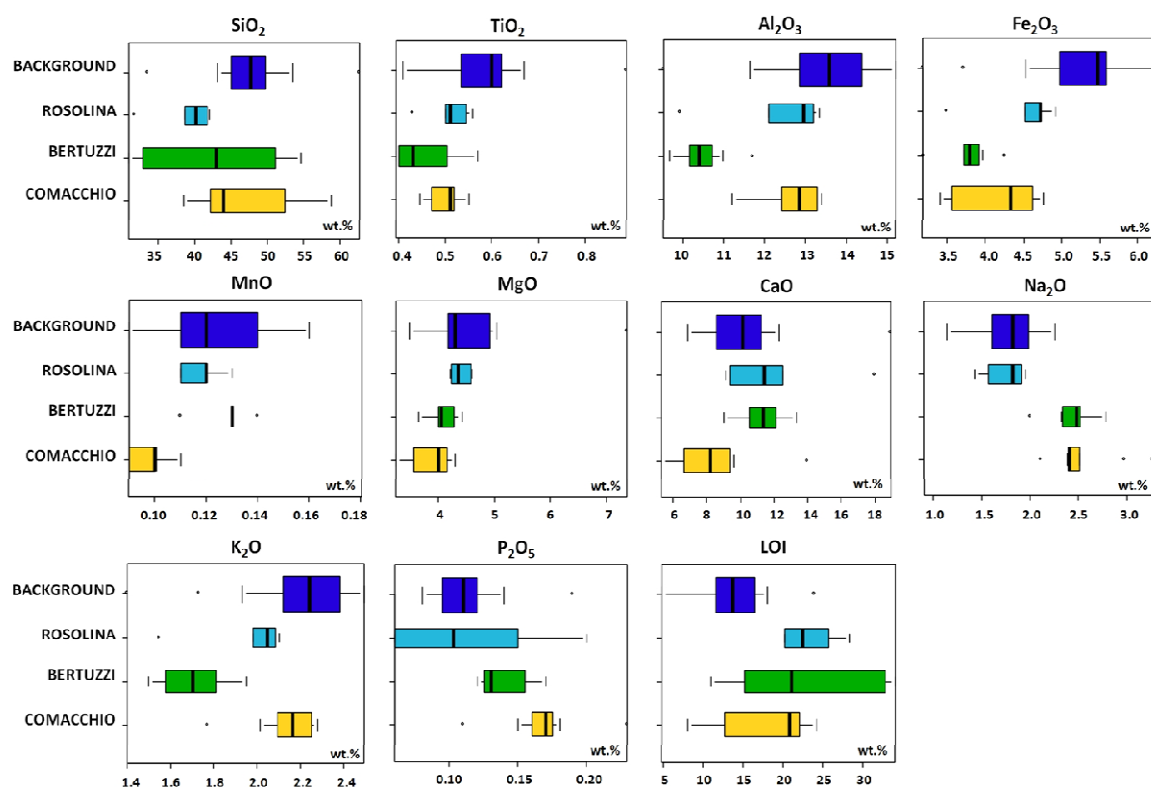


Figura 4.1 – Distribuzione degli elementi maggiori e del valore di LOI nelle tre aree indagate (ROSOLINA, BERTUZZI e COMACCHIO) e nei campioni provenienti da carotaggi profondi (BACKGROUND) effettuati nelle aree circostanti l'area di studio (Dinelli et al., 2007; Curzi et al., 2006; Amorosi et al., 2007; Amorosi et al., 2008), descritta mediante diagrammi *box and whiskers*. Le concentrazioni sono espresse in peso percentuale a peso secco.

Per quanto riguarda il silicio (SiO<sub>2</sub>), si può notare come tutti e tre i siti indagati abbiano valori mediani inferiori alla mediana del background (47,69%). Le concentrazioni a Comacchio e Bertuzzi hanno intervalli di variabilità piuttosto ampi, che in parte ricadono nel *range* di variazione dei campioni di riferimento. In particolare, Bertuzzi presenta alcuni campioni con concentrazioni di molto inferiori alla mediana del background. Rosolina mostra invece una distribuzione dei dati più compatta e simmetrica, sebbene inferiore al riferimento e con un valore *outlier* (BAG-A). In generale si osserva un gradiente crescente da Nord verso Sud (Fig. 4.1).

Anche per il titanio ( $\text{TiO}_2$ ) le concentrazioni mediane di tutte le aree indagate sono inferiori al livello del background (0,60%) . Rosolina e Comacchio hanno mediane uguali (0,51%), mentre Bertuzzi risulta il sito con i minori valori di Ti, con mediana pari a 0,43%. Rosolina mostra un campione anomalo (BAG-A).

I sedimenti di Valle Bertuzzi si caratterizzano anche per le minori concentrazioni di alluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), con un valore mediano inferiore alla mediana del background (13,56%). La stessa situazione si osserva anche a Comacchio e Rosolina, sia pure in misura minore. Ancora una volta il campione di Rosolina denominato BAG-A risulta al di sotto del limite inferiore dell'intervallo di confidenza della distribuzione dell'Al nel sito (Fig. 4.1).

Per quanto riguarda il ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), le concentrazioni in tutte e tre le aree indagate sono inferiori rispetto alla mediana dei campioni del background (5,46%), ma mostrano differenze significative tra di loro, con il valore più alto ed una distribuzione asimmetrica a Rosolina (4,72%). La mediana più bassa si ha invece in Valle Bertuzzi (3,78%). Anche per quanto riguarda il ferro il campione BAG-A appare come un *outlier* della distribuzione dei dati.

Il manganese ( $\text{MnO}$ ) mostra per i sedimenti di Rosolina e Valle Bertuzzi livelli di Mn simili al background (Fig. 4.1). Bertuzzi mostra una distribuzione omogenea e poco dispersa, con un valore mediano (0,13%) leggermente maggiore rispetto al riferimento (0,12%) e due *outliers* che comunque rientrano nell'intervallo tra il primo ed il terzo quartile dei campioni di riferimento. Comacchio mostra invece concentrazioni di Mn inferiori al background, con valori prossimi al limite inferiore dell'intervallo di variazione di quest'ultimo (0,09%). Sia la distribuzione di Rosolina che quella di Comacchio presentano asimmetria positiva.

Il magnesio ( $\text{MgO}$ ) mostra un gradiente decrescente da Nord verso Sud nei tre siti indagati con le concentrazioni minori a Comacchio (Fig. 4.1). I valori mediani di Bertuzzi e Comacchio, rispettivamente 4,04% e 4%, risultano leggermente inferiori al background (4,30%), mentre la mediana dei campioni di Rosolina (4,34%) è coerente con il valore di riferimento. Questo gradiente negativo potrebbe derivare dalla presenza nelle valli venete di apporti fluviali provenienti dalle Alpi e contenenti minerali Mg-carbonatici, come la dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ .

Per quanto riguarda la distribuzione del calcio ( $\text{CaO}$ ) le due valli più settentrionali riportano valori mediani analoghi (11,44% e 11,36%), ma maggiori rispetto al valore di background (10,17%)(Fig. 4.1). In particolare, Rosolina presenta un

campione (BAG-A) che ricade al di fuori dell'intervallo di confidenza della distribuzione di questo elemento (18,02%). I livelli di Ca nei sedimenti di Comacchio (mediana=8,20%) risultano inferiori rispetto al background, sebbene mostri un valore *outlier* a 14,02% (COM-D).

La distribuzione del sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) nei sedimenti delle tre aree deltizie (Fig.4.1) mostra un arricchimento di questo elemento nei campioni provenienti da Valle Bertuzzi e dalle Valli di Comacchio, con numerosi *outliers* (BER-A, COM-F, COM-E, COM-I). È necessario considerare che si tratta di sedimenti provenienti da valli salmastre, e quindi questo eccesso di sodio potrebbe essere dovuto a lavaggi dei campioni non completamente efficaci. Il valore mediano di Rosolina (1,82%) risulta invece allineato alla mediana del background (1,83%).

Il potassio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) nell'area deltizia del Po non mostra un andamento chiaro (Fig. 4.1), in generale i valori mediani di tutte e tre le aree studiate sono inferiori alla mediana del background (2,24%). In particolare Valle Bertuzzi risulta il sito con concentrazioni di K più basse (mediana = 1,70%), se non si considerano i due *outliers* che caratterizzano gli altri due siti (BAG-A, COM-D).

Per quanto riguarda il fosforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) si evidenzia un gradiente in crescita da Nord verso Sud, con concentrazioni mediane significativamente maggiori del valore di background (0,11%) per i campioni di Bertuzzi e Comacchio (rispettivamente 0,13% e 0,17%, Fig. 4.1). Quest'ultima area presenta inoltre un campione con una concentrazione di P molto elevata rispetto alla distribuzione di questo elemento in tutta l'area di studio (COM-D). Rosolina riporta un valore mediano vicino al valore di riferimento, mostrando tuttavia una distribuzione dei dati piuttosto dispersa.

I valori di LOI in tutta l'area deltizia (Fig. 4.1) risultano superiori al valore mediano di background (13,60%). In particolare si evidenzia un gradiente negativo da Nord verso Sud, con mediane molto simili per i due siti meridionali (21%). Bertuzzi registra una dispersione dei dati di LOI piuttosto elevata.

Per meglio comprendere il contenuto di sostanze volatili dei sedimenti analizzati in tabella 4.5 sono riportati i risultati delle analisi termiche per i 22 campioni dei siti di alimentazione.

Da questi risultati, la cui distribuzione in ogni sito è mostrata in figura 4.2, si può vedere come il contenuto di S.O. sia relativamente simile nei campioni di Rosolina e Comacchio, mentre Bertuzzi registra una mediana leggermente più elevata (8,1%).

Tabella 4.5 – Risultati dell’analisi termica sui 22 campioni provenienti dai tre siti di alimentazione (Rosolina, Bertuzzi e Comacchio). Sono riportati i contenuti delle componenti volatili ricavati dalle curve TG: acqua di umidità (perdita di peso fino a 200°C), sostanza organica (S.O., perdita di peso tra 200°C e 550°C), acqua dei minerali argillosi (perdita di peso tra 550°C e 650°C) e CO<sub>2</sub> dei carbonati (perdita di peso tra 650°C e 950°C). Le concentrazioni sono espresse in peso percentuale (%).

Campione	Sito	Acqua di umidità (%)	S.O.(%)	Acqua minerali argillosi (%)	CO <sub>2</sub> dei carbonati (%)
BAG-A	Rosolina	1,6	6,73	3,94	10,23
BAG-B	Rosolina	1,59	4,71	2,88	6,32
BAG-C	Rosolina	1,7	4,9	2,66	6,16
PIS-A	Rosolina	1,92	4,68	2,24	6,95
PIS-B	Rosolina	2,93	8,61	2,89	4,91
PIS-C	Rosolina	2,92	10,04	3,17	3,89
BER-A	Bertuzzi	1,21	4,3	1,68	4,87
BER-B	Bertuzzi	0,45	2,89	1,09	3,75
BER-C	Bertuzzi	1,76	8,1	2,34	4,12
BER-D	Bertuzzi	0,93	5,77	1,68	3,29
BER-E	Bertuzzi	3,43	13,94	3,94	5,86
BER-F	Bertuzzi	3,79	15,67	4,66	3,05
BER-G	Bertuzzi	3,65	13,61	3,54	4,79
COM-A	Comacchio	2,58	7,81	3,29	3,05
COM-B	Comacchio	1,99	6,99	3,88	3,22
COM-C	Comacchio	2,31	6,94	2,98	4,52
COM-D	Comacchio	2,58	7,81	3,29	3,05
COM-E	Comacchio	2,51	9,17	2,85	1,55
COM-F	Comacchio	0,93	3,93	1,26	2,25
COM-G	Comacchio	0,36	2,04	1,01	2,71
COM-H	Comacchio	1,13	4,03	1,67	2,57
COM-I	Comacchio	5,58	12,18	1,97	1,36

Per quanto riguarda invece il contenuto di carbonati si riscontra un gradiente decrescente da Nord a Sud, con i contenuti maggiori a Rosolina. Questi risultati sono coerenti con il gradiente decrescente registrato dal Mg e supportano l’ipotesi di una naturale abbondanza di minerali Mg-carbonatici, come la dolomite, nelle valli venete rispetto a Valle Bertuzzi e alle Valli di Comacchio.

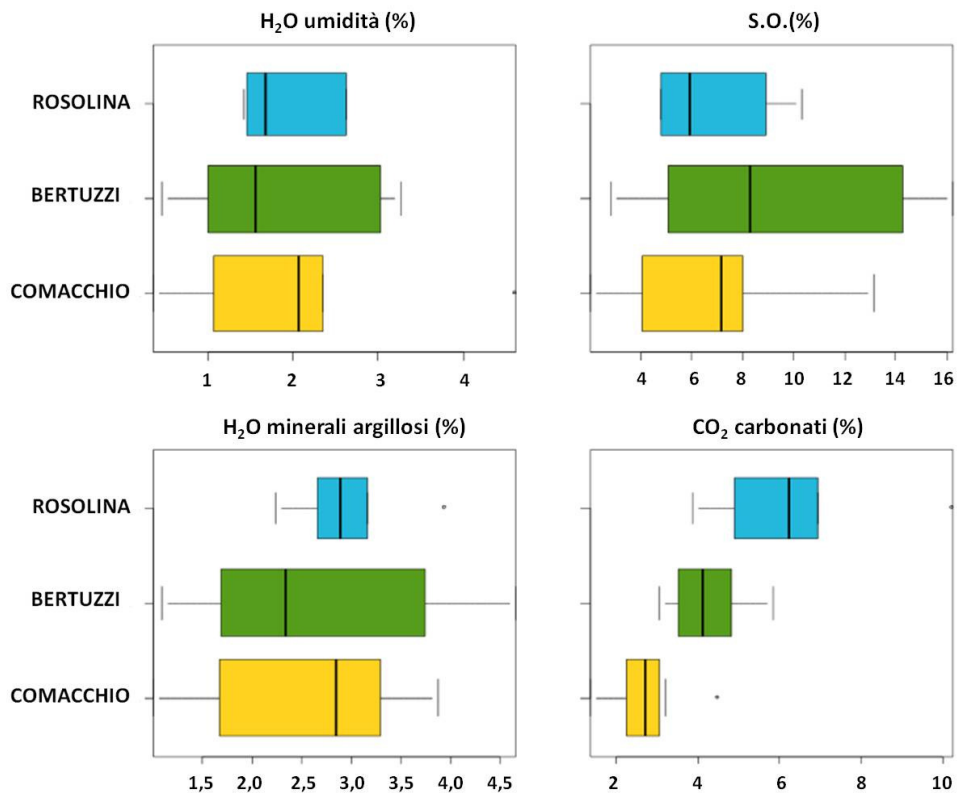


Figura 4.2 – Distribuzione delle componenti volatili nei 22 campioni delle tre aree umide indagate (ROSOLINA, BERTUZZI e COMACCHIO) descritta mediante diagrammi *box and whiskers*. Le concentrazioni sono espresse in peso percentuale (%).

In figura 4.3 sono riportati i diagrammi *box and whisker* relativi alle distribuzioni di alcuni elementi in traccia (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Rb, V, Zn), considerati rilevanti dal punto di vista ambientale, nelle tre aree studiate e nei 19 carotaggi profondi utilizzati come riferimento.

In generale non si evidenziano spiccate anomalie rispetto ai dati di riferimento, ad esclusione del piombo. Questo elemento, infatti, mostra un generale arricchimento nei sedimenti delle aree umide investigate rispetto al valore mediano di background (15,2 mg/kg). In particolare Bertuzzi ha registrato le concentrazioni maggiori fino ad un valore massimo di 86 mg/kg. Per tentare di spiegare questa anomalia di Pb riscontrata in tutta l'area deltizia è possibile indagare le correlazioni tra il Pb e particolari elementi (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V, K<sub>2</sub>O e LOI) indicatori di specifiche componenti dei sedimenti.

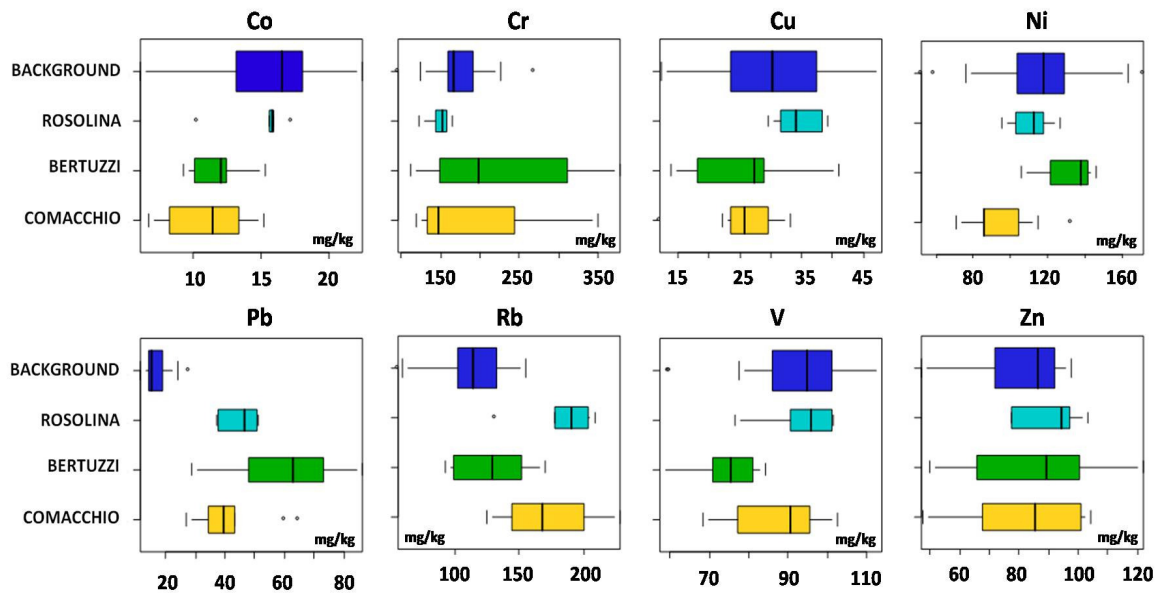


Figura 4.3 – Distribuzione degli elementi in traccia nelle tre aree indagate (ROSOLINA, BERTUZZI e COMACCHIO) e nei campioni provenienti da carotaggi profondi (BACKGROUND) effettuati nelle aree circostanti l'area di studio (Dinelli et al., 2007; Curzi et al., 2006; Amorosi et al., 2007; Amorosi et al., 2008), descritta mediante diagrammi *box and whiskers*. Le concentrazioni sono espresse in mg/kg.

In figura 4.4 sono riportati i diagrammi di correlazione tra Pb e  $Al_2O_3$  e tra Pb e V, due possibili indicatori della componente argillosa dei sedimenti, per i campioni delle tre aree studiate e per i carotaggi profondi di riferimento. Dal grafico relativo a  $Al_2O_3$  non risulta esserci nessuna correlazione significativa per l'area deltilia. Per quanto riguarda il V, nell'area di studio non si ha correlazione con il Pb, avendo un coefficiente di correlazione  $R^2$  pari a 0,02. Considerando i singoli siti riproducibili si evidenzia una debole correlazione positiva per Comacchio e Bertuzzi (rispettivamente  $R^2 = 0,51$  e  $R^2 = 0,59$ ). Tuttavia è necessario considerare che il numero di campioni di ogni sito è esiguo e quindi risulta solo una indicazione.

In figura 4.5 sono riportati i diagrammi di correlazione tra Pb e  $K_2O$  e tra Pb e LOI. Il Pb infatti può andare a sostituire il K in alcuni minerali argillosi o nei K-feldspati. Dal grafico si può vedere come, considerando l'intero set di dati dei siti studiati, non si evidenzia una correlazione tra questi due elementi. Riguardo ai dati di Bertuzzi, escludendo dall'analisi il campione BER-A che possiede la più alta concentrazione di Pb dell'intero *dataset* (86 mg/kg), si registra una correlazione negativa molto forte tra Pb e K ( $R^2 = 0,86$ ), indicatore di una possibile sostituzione del K da parte del Pb.

Ma ancora una volta il ridotto numero di campioni rende molto debole questa considerazione.

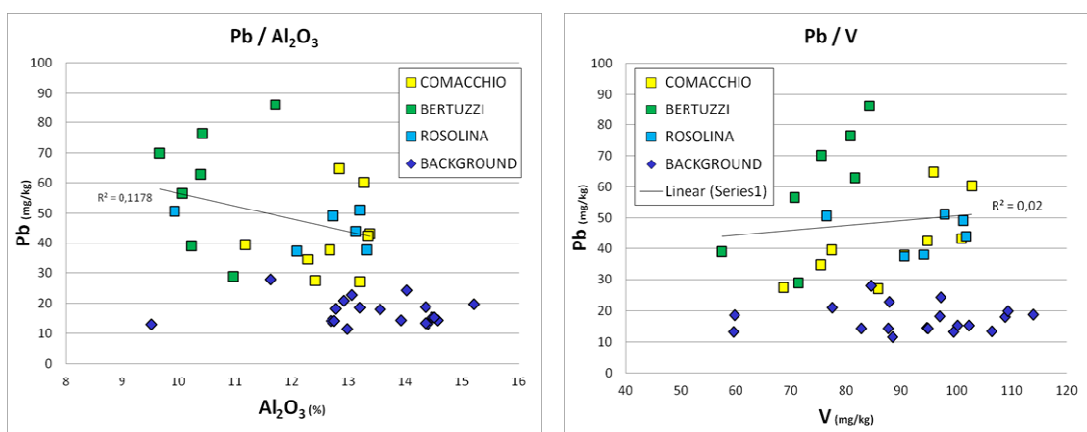


Figura 4.4 – Diagrammi di correlazione tra Pb e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sx) e tra Pb e V (dx), per i 22 campioni dei tre siti indagati (COMACCHIO, BERTUZZI e ROSOLINA) e per i campioni dei 19 carotaggi profondi (BACKGROUND) effettuati nelle aree circostanti l'area di studio (Dinelli et al., 2007; Curzi et al., 2006; Amorosi et al., 2007; Amorosi et al., 2008). Vengono riportati i coefficienti di determinazione R<sup>2</sup> relativi alle correlazioni nei tre siti campionati. Le concentrazioni sono espresse in mg/kg e in peso percentuale.

Infine, si è analizzata la correlazione del Pb con il contenuto organico del sedimento, ricavato mediante i risultati delle analisi termiche. In figura 4.6 sono illustrate le correlazioni con i valori di S.O. e CO<sub>2</sub> dei carbonati.

Si vede come il Pb sembra avere una correlazione positiva con i valori di LOI e con la S.O., sebbene i coefficienti di correlazione siano inferiori allo 0,40 in entrambi i casi. Ma come già visto per il K, escludendo dal *dataset* il campione BER-A le correlazioni con il contenuto organico dei sedimenti diventano molto buone con coefficienti R<sup>2</sup> pari a 0,63 per la LOI e 0,72 per la S.O. Questa relazione tra i livelli di Pb e la componente organica potrebbe essere indicatrice di fenomeni di mobilizzazione del metallo nei sedimenti e di adsorbimento sulla sostanza organica, componente importante di questo tipo di sedimento. Non risulta invece esserci una relazione tra le concentrazioni di Pb e il contenuto di carbonati (R<sup>2</sup> = 0,02).



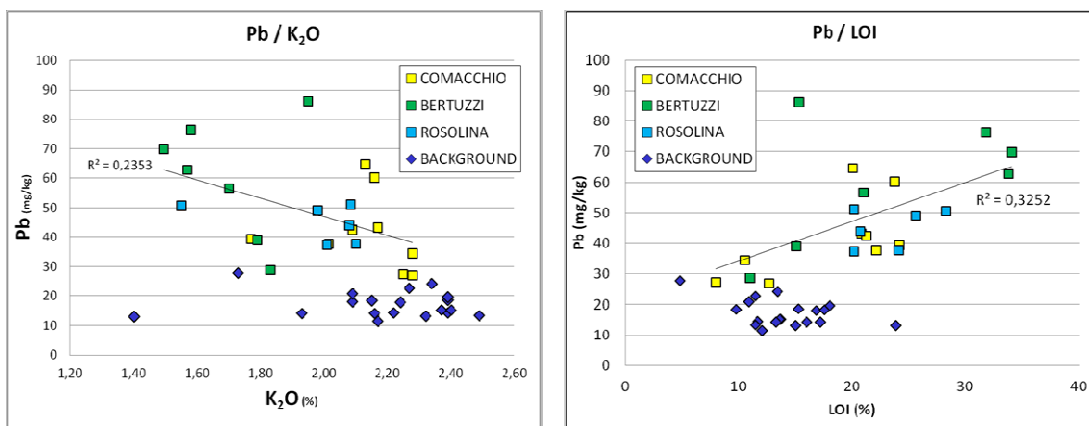


Figura 4.5 – Diagrammi di correlazione tra Pb e K<sub>2</sub>O (sx) e tra Pb e LOI (dx) per i 22 campioni dei tre siti indagati (COMACCHIO, BERTUZZI e ROSOLINA) e per i campioni dei 19 carotaggi profondi (BACKGROUND) effettuati nelle aree circostanti l’area di studio (Dinelli et al., 2007; Curzi et al., 2006; Amorosi et al., 2007; Amorosi et al., 2008). Viene riportato il coefficiente di determinazione R<sup>2</sup> relativo alla correlazione nei tre siti campionati. Le concentrazioni sono espresse in mg/kg e in peso percentuale.

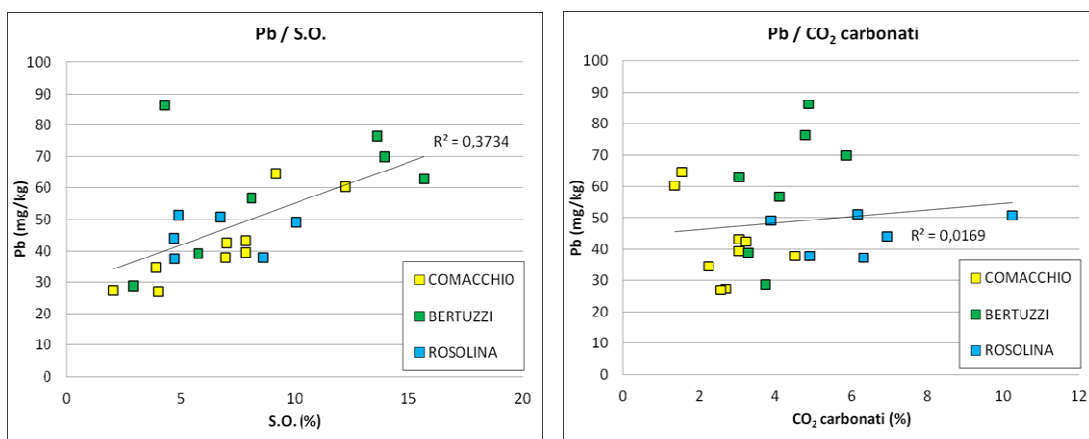


Figura 4.6 – Diagrammi di correlazione tra Pb e S.O. (sx) e tra Pb e il contenuto di CO<sub>2</sub> dei carbonati (dx) per i 22 campioni dei tre siti indagati (COMACCHIO, BERTUZZI e ROSOLINA) e per i campioni dei 19 carotaggi profondi (BACKGROUND) effettuati nelle aree circostanti l’area di studio (Dinelli et al., 2007; Curzi et al., 2006; Amorosi et al., 2007; Amorosi et al., 2008). Viene riportato il coefficiente di determinazione R<sup>2</sup> relativo alla correlazione nei tre siti campionati. Le concentrazioni sono espresse in mg/kg e in peso percentuale.

Cromo e nichel sembrano avere un andamento relativamente simile, con concentrazioni mediane a Bertuzzi significativamente superiori rispetto le mediane di riferimento (rispettivamente 147,9 mg/kg e 138,2 mg/kg). Inoltre la distribuzione dei dati di Cr in questo sito si presenta alquanto ampia. Comacchio mostra per entrambi i metalli una distribuzione negativamente con campioni che superano i 350 mg/kg per il Cr ed un valore anomalo di Ni intorno a 132 mg/kg (COM-F). Questi dati sembrano quindi confermare il naturale arricchimento di Cr e Ni nell’area di

studio, evidenziato da un'ampia letteratura (Bianchini et al., 2002; Amorosi et al., 2002; Amorosi e Sammartino, 2007; Sammartino et al., 2007). In particolare, una recentissima pubblicazione (2012) di Amorosi è interamente dedicata allo studio delle concentrazioni di Cr e Ni nell'area circostante le Valli di Comacchio e all'utilizzo di questi elementi come indicatori della provenienza del sedimento. La maggiore sorgente potenziale di elevate concentrazioni di Cr e Ni si riscontra in corrispondenza degli estesi complessi ultramafici (ofioliti) affioranti nelle Alpi occidentali. In seguito ai processi erosivi del Po e dei suoi affluenti, importanti quantitativi di sedimenti ricchi in Cr e Ni sono stati trasportati lungo la Pianura Padana, fino all'Adriatico (Amorosi et al., 2002; Picone et al., 2008). Questa ipotesi è supportata dalle alte concentrazioni di questi due metalli riportate per la regione alpina occidentale, legate alla presenza di serpentiniti contenenti Cr-spinelli, come cromiti e Cr-magnetiti (Bonifacio et al., 2010). Significativi contenuti di frammenti di serpentiniti sono stati riscontrati nelle sabbie alla foce del fiume Po (Gazzi e Zuffa, 1970). Questo legame tra i depositi ofiolitici e il trasporto di sedimenti ricchi in Cr e Ni lungo il Po è stato recentemente documentato anche per alcuni fiumi provenienti dagli Appennini Nord-Occidentali (Sammartino et al., 2007; Amorosi e Sammartino, 2011). Lo studio di Amorosi (2012) ha incrociato le concentrazioni di Cr e Ni in 123 campioni superficiali (1 m di profondità) con la provenienza e le caratteristiche delle facies.

In figura 4.8 viene riportata un'elaborazione del grafico Cr/Ni presentato da Amorosi, in cui sono stati inseriti i campioni analizzati nel presente studio. Nel grafico sono inoltre riportate le concentrazioni medie di Cr e Ni nei sedimenti del moderno fiume Po (cerchio arancione; dati non ancora pubblicati) e nella formazione Marnoso-arenacea appenninica (cerchio verde; Dinelli et al., 1999). Si può vedere come solo una parte dei 22 campioni delle zone umide studiate seguono l'andamento riscontrato da Amorosi nei 123 campioni superficiali, mostrando rapporti Cr/Ni riconducibili quindi a sorgenti geocniche. Tuttavia, questi sedimenti si posizionano in una regione intermedia tra le due possibili provenienze, con un leggero spostamento verso rapporti Cr/Ni attribuiti agli apporti fluviali del Po dalla catena alpina. Ciò può indicare che nell'area studiata si verificano fenomeni di mescolamento dei sedimenti provenienti dal Po con i sedimenti trasportati dai fiumi appenninici.

Vi sono però alcuni campioni che mostrano rapporti Cr/Ni anomali, con un arricchimento di Cr, in particolare a Bertuzzi, come già messo in evidenza dai *box plots* di figura 4.3.

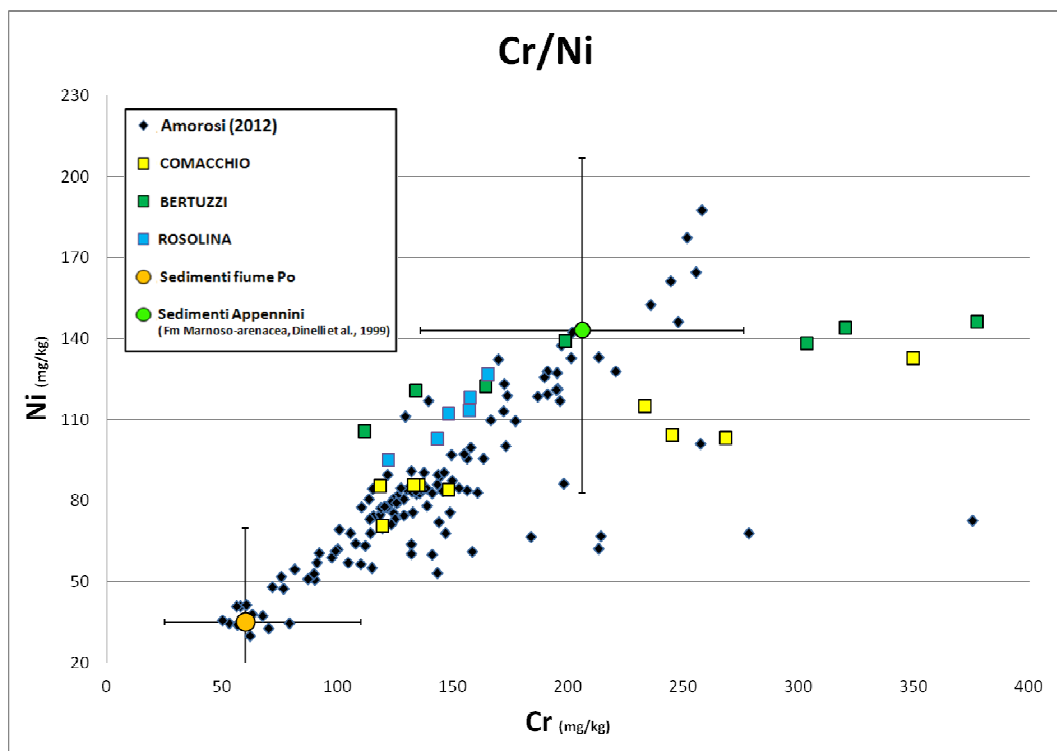


Figura 4.8 – Diagramma di correlazione tra Cr e Ni nei 22 campioni dell'area deltizia del Po (COMACCHIO, BERTUZZI e ROSOLINA) plottato su una elaborazione del diagramma di correlazione presentato da Amorosi (2012) riguardo le concentrazioni di Cr e Ni in 123 campioni superficiali prelevati nell'area circostante le zone umide indagate in questo studio. Sono inoltre riportati le concentrazioni medie e gli intervalli di variabilità di Cr e Ni in sedimenti di provenienza alpina (cerchio arancione) e di provenienza appenninica (cerchio verde). Le concentrazioni sono espresse in mg/kg.

Il cobalto mostra valori mediani di poco inferiori rispetto alla mediana del *background* (16,56 mg/kg) per Rosolina, che presenta una distribuzione estremamente compatta e due valori di *outliers* (BAG-A e PIS-A). Per quanto riguarda Bertuzzi e Comacchio, le mediane di questi due siti sono tra loro simili, ma relativamente inferiori al valore di riferimento. Nell'area deltizia indagata si evidenzia nel complesso un leggero gradiente negativo da Nord a Sud.

I grafici relativi a rame e zinco mettono in evidenza come questi due elementi si distribuiscano in modo relativamente omogeneo nei sedimenti delle tre aree indagate, con una maggiore variabilità per il Cu. Tutti i siti presentano

concentrazioni mediane di Cu differenti dalla mediana del background (30,30 mg/kg), mentre per quanto riguarda lo Zn i valori mediani si discostano poco dalla mediana del riferimento (86,50 mg/kg), con leggero arricchimento nei campioni provenienti dalle Valli di Rosolina (94,45 mg/kg).

Il rubidio in tutta l'area deltizia risulta generalmente superiore al livello mediano di riferimento (114 mg/kg), con concentrazioni molto elevate per Rosolina ed in minor misura per Comacchio. Rosolina riporta un valore *outlier* che si ricade nell'intervallo di variazione dei dati dei carotaggi di riferimento, che corrisponde nuovamente al campione BAG-A.

Per quanto riguarda il vanadio (V), non sembrano emergere particolari anomalie. Rosolina e Comacchio registrano concentrazioni mediane analoghe al valore mediano di background (94,70 mg/kg), sebbene il sito più meridionale presenti comunque una distribuzione dei dati maggiormente dispersa e generalmente inferiore ai dati di riferimento. I sedimenti di Valle Bertuzzi mostrano invece concentrazioni significativamente inferiori ai valori dei carotaggi di riferimento.

#### 4.1.2 Analisi in ICP-MS

Nel presente paragrafo verranno presentati i risultati relativi alle analisi in ICP-MS effettuate presso l'AcmeLabs di Vancouver (Canada) per le tre aree umide del delta del Po. Dell'intero *dataset* di 53 elementi si è scelto di presentare e discutere quelli relativi agli stessi elementi in traccia discussi nel precedente paragrafo (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn) e altri elementi importanti dal punto di vista ambientale non misurati con le analisi XRF (As, Cd, Hg, Sb, Sn). Per confrontare le concentrazioni pseudo-totali ottenute con un valore di riferimento, ai 22 campioni dell'area di studio sono stati aggiunti 6 campioni dei 19 carotaggi profondi utilizzati come valore di *background* per le analisi in XRF. Le statistiche descrittive per ogni sito indagato e per il *background* sono riassunte nelle tabelle 4.6 e 4.7.

Tabella 4.6 - Statistiche descrittive dei campioni provenienti dalle valli di Comacchio e Valle Bertuzzi riguardo agli elementi in traccia ottenuti mediante analisi ICP-MS. Per ogni elemento sono riportati valore medio (Media), deviazione standard (Dev.st.), valore minimo e massimo (Min. e Max.), primo quartile (25%), secondo quartile che corrisponde alla mediana (50%), terzo quartile (75%) e numero di campioni (n). I dati sono espressi in mg/kg.

COMACCHIO								
	Media	Dev.st.	Min.	25%	50%	75%	Max.	n
As	4,6	1,2	2,6	3,9	4,9	5,5	6,3	9
Cd	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,4	9
Co	10,8	3,3	6,0	8,0	12,1	13,8	14,6	9
Cr	107,1	63,1	46,5	62,4	89,4	120,7	238,9	9
Cu	29,1	10,9	10,4	22,0	32,5	38,8	41,9	9
Hg	0,05	0,02	0,03	0,04	0,05	0,08	0,09	9
Ni	77,2	22,4	47,3	66,3	68,7	80,7	122,2	9
Pb	27,2	7,1	14,1	24,1	28,2	31,7	37,2	9
Sb	0,3	0,1	0,2	0,3	0,4	0,4	0,4	9
Sn	1,8	0,9	0,7	1,1	1,6	2,0	3,5	9
V	26,9	7,8	14,0	21,0	29,5	32,0	36,0	9
Zn	66,9	21,7	32,0	50,9	74,7	84,0	93,3	9
BERTUZZI								
	Media	Dev.st.	Min.	25%	50%	75%	Max.	n
As	4,7	1,0	3,4	4,0	4,5	5,5	6,2	7
Cd	0,3	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	7
Co	11,7	3,2	8,2	9,5	9,8	14,8	15,6	7
Cr	137,2	53,9	55,2	110,5	125,3	172,1	214,5	7
Cu	24,5	9,5	12,6	17,5	21,5	33,5	35,4	7
Hg	0,05	0,03	0,02	0,03	0,07	0,08	0,09	7
Ni	100,6	13,3	82,4	95,3	100,1	102,5	126,1	7
Pb	20,2	5,9	12,8	15,3	21,7	23,8	28,5	7
Sb	0,4	0,1	0,3	0,4	0,4	0,5	0,6	7
Sn	2,0	1,5	0,8	1,1	1,5	2,2	5,0	7
V	25,6	7,1	18,0	20,5	21,0	32,5	34,0	7
Zn	62,2	24,4	34,6	43,9	50,8	84,0	94,5	7

Tabella 4.7 - Statistiche descrittive dei campioni provenienti dalle valli di Rosolina e da alcuni carotaggi profondi effettuati nelle aree circostanti le zone umide indagate nel presente studio (Dinelli et al., 2007; Curzi et al., 2006; Amorosi et al., 2002; 2007; 2008) riguardo agli elementi in traccia ottenuti mediante analisi ICP-MS. Per ogni elemento sono riportati valore medio (Media), deviazione standard (Dev.st.), valore minimo e massimo (Min. e Max.), primo quartile (25%), secondo quartile che corrisponde alla mediana (50%), terzo quartile (75%) e numero di campioni (n). I dati sono espressi in in mg/kg.

ROSOLINA								
	Media	Dev.st.	Min.	25%	50%	75%	Max.	n
As	8,0	3,2	5,6	6,2	7,2	7,7	14,3	6
Cd	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	6
Co	15,1	2,0	11,2	14,8	16,0	16,3	16,6	6
Cr	78,0	12,0	57,3	74,1	80,1	85,4	91,1	6
Cu	34,3	5,2	27,3	30,2	35,8	37,4	40,5	6
Hg	0,06	0,01	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	6
Ni	86,1	14,6	59,4	82,5	92,8	94,0	98,3	6
Pb	25,1	2,7	19,9	25,4	25,5	26,8	27,5	6
Sb	0,5	0,2	0,4	0,4	0,5	0,7	0,8	6
Sn	1,5	0,3	1,2	1,3	1,4	1,5	2,0	6
V	33,4	3,2	28,0	32,4	33,8	35,5	37,0	6
Zn	71,4	13,3	50,5	63,7	75,8	80,2	85,3	6
BACKGROUND								
	Media	Dev.st.	Min.	25%	50%	75%	Max.	n
As	7,4	2,1	5,4	6,2	6,5	8,7	10,6	6
Cd	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	6
Co	17,6	4,3	14,5	15,2	15,3	18,8	25,5	6
Cr	90,5	26,0	69,6	72,1	78,0	106,2	131,5	6
Cu	37,5	7,9	32,2	34,0	34,3	36,1	53,3	6
Hg	0,05	0,03	0,03	0,03	0,05	0,06	0,11	6
Ni	99,6	27,5	76,3	81,5	88,4	110,1	147,9	6
Pb	26,4	3,5	22,4	23,9	25,8	28,5	31,5	6
Sb	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	5
Sn	0,8	0,2	0,6	0,8	0,9	0,9	1,0	5
V	36,8	7,2	31,0	32,3	34,0	38,8	50,0	6
Zn	76,6	17,0	66,7	68,4	70,8	72,2	111,1	6

In figura 4.9 vengono illustrate, attraverso diagrammi *box and whisker plot*, le distribuzioni degli elementi in traccia nei tre siti investigati e nei carotaggi di riferimento.

I dati in ICP-MS, che forniscono concentrazioni "pseudo-totali" degli elementi, ovvero la frazione legata a componenti del sedimento meno refrattarie all'attacco acido (acqua regia), mostrano in tutta l'area deltizia concentrazioni di Cd, Sb e Sn anomale rispetto al valore di *background*. Il Cd mostra valori mediani simili nei sedimenti di Rosolina e Comacchio, mentre la mediana di Bertuzzi è leggermente più alta con una distribuzione dei dati piuttosto ampia. Per quanto riguarda Sb, le concentrazioni più alte si riscontrano a Rosolina, che mostra anche la maggiore dispersione dei dati. Si evidenzia inoltre un debole gradiente decrescente verso Sud, sebbene le concentrazioni mediane di Bertuzzi e Comacchio siano molto vicine. Lo Sn mostra invece una distribuzione simile nei tre siti indagati con un *outlier* di 5 mg/kg a Bertuzzi (BER-E).

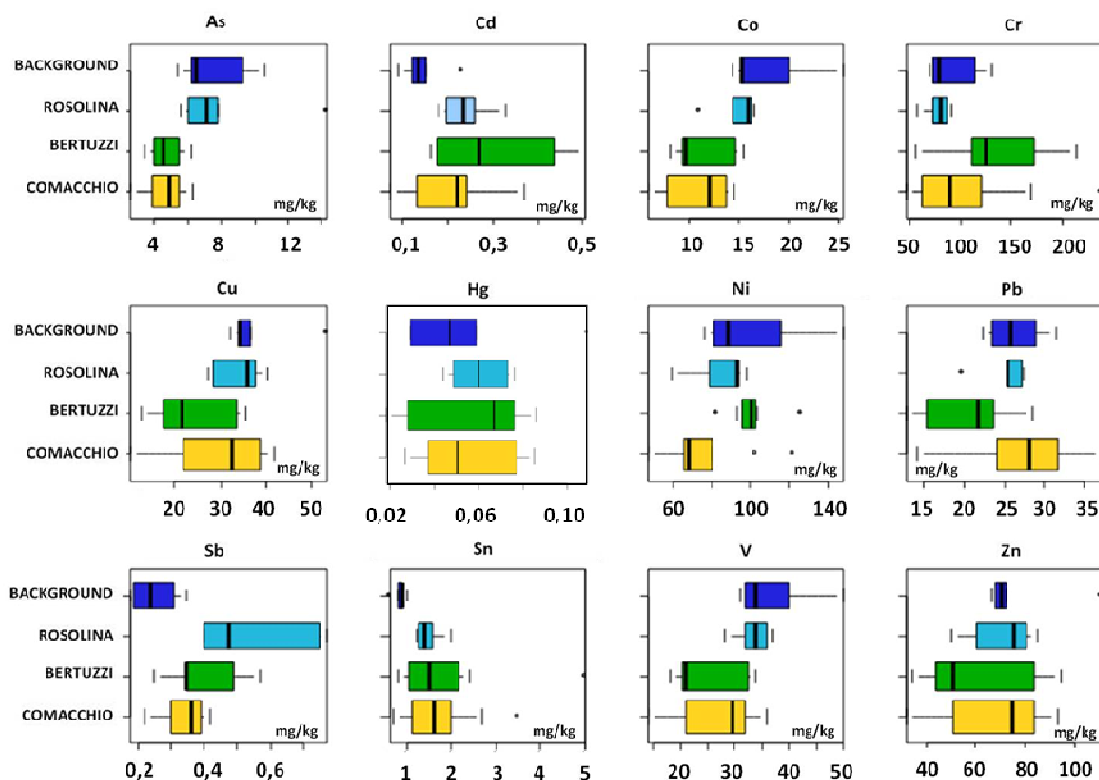


Figura 4.9 – Distribuzione degli elementi in traccia nelle tre aree indagate (ROSOLINA, BERTUZZI e COMACCHIO) e nei campioni provenienti da carotaggi profondi (BACKGROUND) effettuati nelle aree circostanti l'area di studio (Dinelli et al., 2007; Curzi et al., 2006; Amorosi et al., 2007; Amorosi et al., 2008), descritta mediante diagrammi *box and whiskers*. Le concentrazioni state ottenute mediante ICP-MS e sono espresse in mg/kg.

Per quanto riguarda l'As, la sua distribuzione nell'area di studio, confrontata con i valori di *background*, non sembra sollevare particolare preoccupazione. La mediana di Rosolina (7,2 mg/kg) è leggermente superiore al valore mediano del background (6,5 mg/kg), mentre le concentrazioni mediane a Bertuzzi e Comacchio risultano inferiori al riferimento (rispettivamente 4,5 mg/kg e 4,9 mg/kg).

Il Hg mostra una distribuzione nell'area deltizia investigata piuttosto omogenea con un intervallo di variazione complessivo compreso tra 0,02 mg/kg e 0,09 mg/kg. Le zone umide campionate non sembrano quindi essere interessate da *input* di Hg di origine antropogenica.

Gli andamenti di Cr e Ni sembrano coerenti con quanto ottenuto dall'analisi XRF, con le concentrazioni mediane maggiori a Valle Bertuzzi (rispettivamente 125,3 mg/kg e 101,1 mg/kg).

Il cobalto mostra un valore mediano di poco superiore rispetto alla mediana del *background* (15,3 mg/kg) per Rosolina, che presenta una distribuzione compatta e un valore di *outlier* (BAG-A). Per quanto riguarda Bertuzzi e Comacchio, le mediane di questi due siti sono relativamente inferiori rispetto al riferimento (rispettivamente 9,8 mg/kg e 12,1 mg/kg).

Il Cu e lo Zn mostrano due distribuzioni simili nell'area del delta del Po, con le concentrazioni mediane più basse a Bertuzzi (rispettivamente 21,5 mg/kg e 50,8 mg/kg). Gli altri due siti mostrano invece mediane simili tra loro e confrontabili con i valori di *background*.

Infine il V mostra a Rosolina un valore mediano (33,8 mg/kg) pressochè identico alla mediana del background (34 mg/kg), mentre i due siti meridionali si discostano dal valore di riferimento, in particolare Bertuzzi che mostra una distribuzione asimmetrica negativa.



## 4.2 I sedimenti dei siti di riproduzione

### 4.2.1 Analisi in XRF

Nel presente paragrafo verranno presentati i dati relativi agli elementi maggiori ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , LOI) e agli elementi minori (Ba, Ce, Co, Cr, Cu, La, Nb, Ni, Pb, Rb, S, Sc, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr) ottenuti mediante l'analisi XRF per i cinque siti riproduttivi nel Mediterraneo. Le principali statistiche descrittive relative alla distribuzione dei dati nelle 5 colonie sono riassunte nelle tabelle 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10.

La figura 4.10 riporta i box and whiskers plots degli elementi maggiori e del valore di LOI registrati nei sedimenti provenienti dalle 5 colonie indagate.

Dai grafici si può vedere come il sito di Odier sia caratterizzato da concentrazioni piuttosto elevate rispetto alle altre colonie per  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$ . Al contrario presenta valori molto bassi di Ca (e una distribuzione estremamente compatta) e LOI, suggerendo una composizione del sedimento non carbonatica, ma presumibilmente ricco in minerali argillosi.

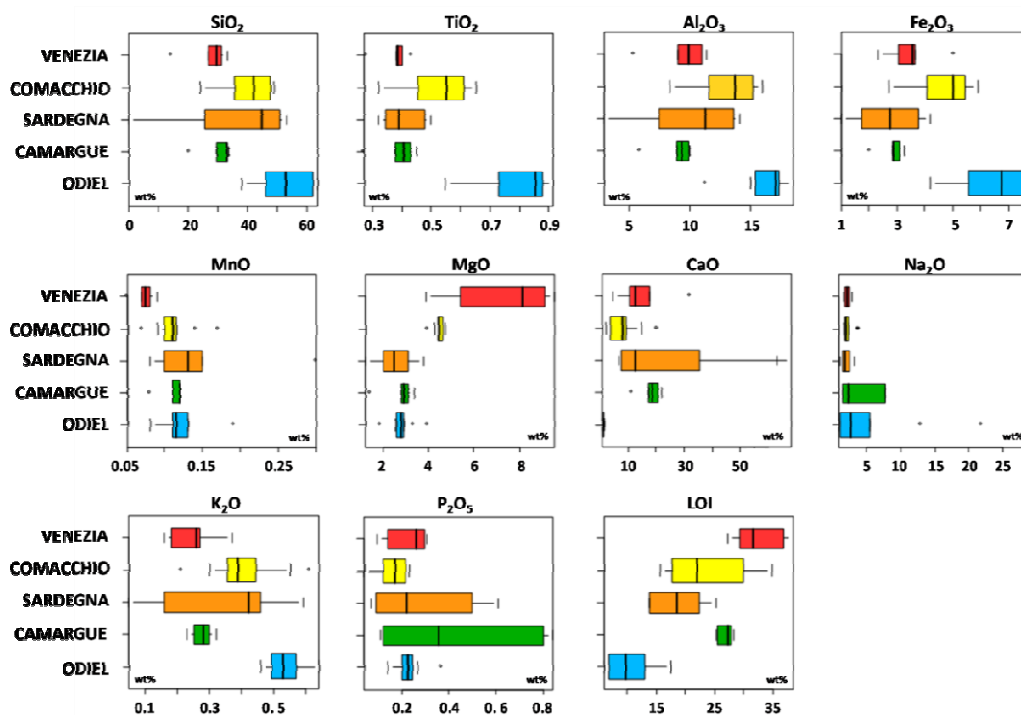


Figura 4.10 – Distribuzione degli elementi maggiori e del valore di LOI nei 5 siti riproduttivi nel Mediterraneo studiati nel presente lavoro (ODIER, CAMARGUE, SARDEGNA, COMACCHIO e VENEZIA), descritta mediante diagrammi box and whiskers. Le concentrazioni sono espresse in valore percentuale(%).

Tabella 4.6 - Statistiche descrittive dei campioni provenienti dalla colonia riproduttiva di Odiel (Spagna) riguardo gli elementi maggiori e gli elementi in traccia. Per ogni elemento sono riportati valore medio (Media), deviazione standard (Dev.st.), valore minimo e massimo (Min. e Max.), primo quartile (25%), secondo quartile che corrisponde alla mediana (50%), terzo quartile (75%) e numero di campioni (n). I dati sono espressi in valore percentuale a peso secco per gli elementi maggiori e LOI, e in mg/kg per i restanti elementi.

ODIEL								
	Media	Dev.st.	Min.	25%	50%	75%	Max.	n
SiO <sub>2</sub>	53,61	8,91	38,06	47,49	53,08	62,11	63,80	10
TiO <sub>2</sub>	0,81	0,12	0,55	0,76	0,86	0,88	0,92	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,35	2,06	11,27	15,78	17,09	17,37	18,62	10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,45	1,23	4,23	5,58	6,74	7,49	7,79	10
MnO	0,12	0,03	0,08	0,11	0,12	0,13	0,19	10
MgO	2,81	0,54	1,87	2,59	2,79	2,86	3,94	10
CaO	1,05	0,38	0,55	0,76	1,06	1,27	1,77	10
Na <sub>2</sub> O	5,54	6,76	1,05	1,32	2,70	5,25	21,83	10
K <sub>2</sub> O	0,53	0,06	0,46	0,49	0,53	0,57	0,64	10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,23	0,06	0,14	0,21	0,23	0,25	0,37	10
LOI	10,49	3,97	6,00	7,10	9,82	12,80	17,50	10
Sc	12,86	4,03	4	12,83	13,45	14,68	18	10
V	126,47	21,97	87	119,98	127,00	139,98	163	10
Cr	91,97	12,64	68	88,18	92,65	95,46	116	10
Co	20,71	5,86	15	15,53	19,30	24,83	32	10
Ni	34,42	6,08	23	31,43	35,35	38,55	43	10
Cu	108,56	71,65	38	61,75	67,15	155,30	240	10
Zn	375,04	205,13	185	222,80	309,73	504,95	805	10
Rb	130,25	17,04	106	116,65	127,20	146,75	154	10
Sr	129,41	33,01	83	102,20	130,05	149,60	176	10
Y	31,60	4,36	24	28,86	32,15	34,45	38	10
Zr	260,15	60,94	200	214,21	240,85	293,70	378	10
Nb	14,69	1,50	12	13,48	15,10	15,51	17	10
Ba	320,52	47,41	233	299,48	333,33	341,43	396	10
La	32,53	6,75	21	28,10	33,95	37,03	42	10
Ce	65,20	15,04	43	50,83	70,80	75,98	86	10
Pb	66,89	19,75	40	50,35	62,40	87,53	92	10
Th	8,36	3,41	4	6,13	8,00	10,40	15	10
S	3845	2994	488	1205	2949	5924	8322	10

Tabella 4.7 - Statistiche descrittive dei campioni provenienti dalla colonia riproduttiva in Camargue (Francia) riguardo gli elementi maggiori e gli elementi in traccia. Per ogni elemento sono riportati valore medio (Media), deviazione standard (Dev.st.), valore minimo e massimo (Min. e Max.), primo quartile (25%), secondo quartile che corrisponde alla mediana (50%), terzo quartile (75%) e numero di campioni (n). I dati sono espressi in valore percentuale a peso secco per gli elementi maggiori e LOI, e in mg/kg per i restanti elementi.

CAMARGUE								
	Media	Dev.st.	Min.	25%	50%	75%	Max.	n
SiO <sub>2</sub>	30,54	5,12	20,55	30,35	32,91	33,40	33,80	6
TiO <sub>2</sub>	0,39	0,06	0,27	0,38	0,41	0,43	0,45	6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,88	1,54	5,84	9,05	9,28	9,75	10,01	6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,84	0,43	2,02	2,83	2,91	3,07	3,27	6
MnO	0,11	0,02	0,08	0,11	0,12	0,12	0,12	6
MgO	2,74	0,68	1,41	2,82	2,90	3,05	3,37	6
CaO	18,11	3,64	11,53	17,59	18,46	20,36	21,92	6
Na <sub>2</sub> O	7,36	10,78	1,46	1,66	2,28	6,48	28,82	6
K <sub>2</sub> O	0,28	0,03	0,23	0,26	0,28	0,30	0,32	6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,43	0,34	0,11	0,13	0,36	0,74	0,84	6
LOI	26,89	1,27	25,25	25,83	27,24	27,82	28,23	6
Sc	18,03	7,28	5	15,34	20,73	23,15	24	6
V	59,67	7,94	45	58,55	62,90	64,29	66	6
Cr	51,40	7,18	41	46,63	53,20	55,16	61	6
Co	5,53	0,75	4	5,08	5,68	6,16	6	6
Ni	34,94	5,41	25	34,68	36,10	37,90	40	6
Cu	22,22	8,09	9	21,38	22,08	24,05	34	6
Zn	66,66	11,73	45	66,05	68,15	71,64	80	6
Rb	77,63	10,24	61	72,49	82,08	83,83	87	6
Sr	703,47	16,55	686	692,10	702,53	706,80	733	6
Y	15,51	3,77	11	13,10	14,95	18,49	20	6
Zr	37,08	24,05	10	15,98	40,03	58,19	60	6
Nb	12,77	1,54	11	11,88	12,80	13,05	15	6
Ba	244,22	42,54	200	212,78	245,53	254,13	316	6
La	22,62	7,62	9	20,75	25,05	27,40	29	6
Ce	34,54	13,25	15	27,29	34,48	43,65	51	6
Pb	22,65	3,49	17	22,20	23,10	23,93	27	6
Th	5,40	3,30	3	4,05	4,40	4,68	12	6
S	4914	1643	2695	3967	4711	6094	7096	6

Tabella 4.8 - Statistiche descrittive dei campioni provenienti dalla colonia riproduttiva in Sardegna (Italia) riguardo gli elementi maggiori e gli elementi in traccia. Per ogni elemento sono riportati valore medio (Media), deviazione standard (Dev.st.), valore minimo e massimo (Min. e Max.), primo quartile (25%), secondo quartile che corrisponde alla mediana (50%), terzo quartile (75%) e numero di campioni (n). I dati sono espressi in valore percentuale a peso secco per gli elementi maggiori e LOI, e in mg/kg per i restanti elementi.

SARDEGNA								
	Media	Dev.st.	Min.	25%	50%	75%	Max.	n
SiO <sub>2</sub>	36,67	20,72	0,01	29,19	44,95	50,78	53,47	6
TiO <sub>2</sub>	0,40	0,07	0,32	0,35	0,39	0,46	0,50	6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,11	4,27	2,87	8,36	11,29	13,09	14,13	6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,71	1,21	1,00	1,96	2,77	3,58	4,20	6
MnO	0,15	0,08	0,08	0,11	0,13	0,15	0,30	6
MgO	2,52	0,89	1,20	2,09	2,50	3,00	3,78	6
CaO	23,92	24,12	6,81	8,58	12,71	30,06	68,27	6
Na <sub>2</sub> O	2,01	0,79	1,17	1,47	1,81	2,41	3,28	6
K <sub>2</sub> O	0,35	0,20	0,05	0,22	0,42	0,46	0,59	6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,29	0,22	0,07	0,12	0,22	0,43	0,61	6
LOI	18,71	5,07	13,84	14,14	18,47	22,36	25,15	6
Sc	21,89	15,46	11	12,49	14,70	24,75	51	6
V	48,72	29,56	7	28,49	54,08	67,96	85	6
Cr	34,81	17,03	17	20,89	32,93	46,13	59	6
Co	6,25	3,14	3	3,78	6,40	8,88	9	4
Ni	21,07	6,07	14	16,60	21,25	24,33	30	6
Cu	29,67	20,73	15	20,59	22,78	25,79	71	6
Zn	95,48	53,73	35	50,81	101,05	119,75	176	6
Rb	98,58	64,36	2	55,71	122,45	148,73	154	6
Sr	614,13	266,19	339	432,03	529,83	783,03	1019	6
Y	14,88	6,02	10	10,88	13,40	17,40	23	4
Zr	47,05	27,44	17	28,95	47,00	65,10	78	4
Nb	10,20	2,02	7	9,38	10,35	11,78	12	6
Ba	304,88	138,94	121	195,03	330,98	412,25	458	6
La	23,03	9,09	11	20,11	21,25	25,05	39	6
Ce	40,28	16,78	20	37,00	37,45	40,20	67	5
Pb	51,30	36,95	0	26,15	54,63	77,70	96	6
Th	7,22	3,76	1	6,20	7,70	9,60	11	5
S	75028	78182	4128	12160	50837	127758	191702	6

Tabella 4.9 - Statistiche descrittive dei campioni provenienti dalla colonia riproduttiva a Comacchio (Italia) riguardo gli elementi maggiori e gli elementi in traccia. Per ogni elemento sono riportati valore medio (Media), deviazione standard (Dev.st.), valore minimo e massimo (Min. e Max.), primo quartile (25%), secondo quartile che corrisponde alla mediana (50%), terzo quartile (75%) e numero di campioni (n). I dati sono espressi in valore percentuale a peso secco per gli elementi maggiori e LOI, e in mg/kg per i restanti elementi.

COMACCHIO								
	Media	Dev.st.	Min.	25%	50%	75%	Max.	n
SiO <sub>2</sub>	40,35	8,18	24,36	35,69	42,03	47,72	48,88	9
TiO <sub>2</sub>	0,53	0,11	0,32	0,46	0,55	0,61	0,65	9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,14	2,51	8,35	11,63	13,76	15,27	15,99	9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,71	1,02	2,73	4,09	5,03	5,44	5,90	9
MnO	0,11	0,03	0,07	0,10	0,11	0,12	0,17	9
MgO	4,46	0,25	3,95	4,42	4,46	4,63	4,75	9
CaO	8,32	5,83	1,95	3,91	8,08	9,10	20,05	9
Na <sub>2</sub> O	2,38	0,86	1,68	1,83	2,01	2,34	3,93	9
K <sub>2</sub> O	0,40	0,12	0,21	0,36	0,39	0,45	0,61	9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,16	0,07	0,04	0,12	0,17	0,22	0,24	9
LOI	23,71	6,94	15,64	17,78	21,89	29,91	34,92	9
Sc	13,09	3,11	10	10,20	12,80	16,10	17	9
V	102,42	24,50	60	86,20	110,60	125,10	131	9
Cr	137,95	26,85	104	112,35	140,90	165,90	169	9
Co	15,04	4,83	7	11,60	17,00	17,80	22	9
Ni	88,96	12,83	64	80,10	95,20	97,30	104	9
Cu	27,54	5,48	19	23,10	28,05	33,20	34	9
Zn	111,41	28,60	50	104,10	116,00	136,90	140	9
Rb	133,56	39,45	69	111,40	138,60	163,70	186	9
Sr	503,23	316,24	172	260,70	508,10	591,65	1177	9
Y	23,47	6,33	15	18,70	22,60	24,90	35	9
Zr	85,17	37,38	32	52,31	88,50	112,33	140	8
Nb	13,55	1,90	11	12,10	14,00	14,50	16	9
Ba	278,99	48,65	197	257,80	273,20	301,50	356	9
La	26,54	8,47	11	21,70	25,60	32,90	38	9
Ce	51,47	10,20	35	46,30	54,85	57,80	65	9
Pb	51,31	22,55	24	41,80	44,70	63,35	96	9
Th	7,14	2,90	2	6,80	7,80	8,80	10	9
S	5963	2846	2638	3535	6884	7990	10269	9

Tabella 4.10 - Statistiche descrittive dei campioni provenienti dalla colonia riproduttiva nella Laguna di Venezia (Italia) riguardo gli elementi maggiori e gli elementi in traccia. Per ogni elemento sono riportati valore medio (Media), deviazione standard (Dev.st.), valore minimo e massimo (Min. e Max.), primo quartile (25%), secondo quartile che corrisponde alla mediana (50%), terzo quartile (75%) e numero di campioni (n). I dati sono espressi in valore percentuale a peso secco per gli elementi maggiori e LOI, e in mg/kg per i restanti elementi.

VENEZIA								
	Media	Dev.st.	Min.	25%	50%	75%	Max.	n
SiO <sub>2</sub>	27,61	6,69	14,70	27,38	29,68	31,28	33,20	6
TiO <sub>2</sub>	0,38	0,05	0,28	0,38	0,39	0,40	0,44	6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,42	2,18	5,33	9,25	9,87	10,73	11,38	6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,54	0,90	2,33	3,16	3,57	3,67	5,05	6
MnO	0,07	0,01	0,05	0,07	0,08	0,08	0,09	6
MgO	7,37	2,27	3,89	5,94	8,14	9,03	9,54	6
CaO	14,96	9,39	4,62	10,54	12,52	16,82	31,95	6
Na <sub>2</sub> O	2,20	0,43	1,69	1,91	2,13	2,43	2,87	6
K <sub>2</sub> O	0,25	0,07	0,16	0,20	0,26	0,27	0,37	6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,23	0,09	0,10	0,17	0,27	0,30	0,31	6
LOI	32,57	4,43	27,38	29,58	31,57	35,98	38,53	6
Sc	13,42	7,66	3	9,58	12,38	18,44	24	6
V	68,48	13,52	46	63,98	69,80	78,44	82	6
Cr	50,01	11,70	27	50,35	52,80	56,94	59	6
Co	10,23	5,02	5	6,93	9,65	10,95	19	6
Ni	33,21	3,15	30	31,28	32,50	34,96	38	6
Cu	16,12	8,02	4	13,08	15,43	19,61	28	6
Zn	69,23	20,78	43	57,63	64,10	86,48	95	6
Rb	83,57	21,59	45	78,53	87,70	94,74	108	6
Sr	317,12	365,15	117	157,83	189,05	198,00	1060	6
Y	17,03	5,95	6	17,30	17,58	19,76	23	6
Zr	88,12	10,86	72	85,30	89,70	91,20	102	5
Nb	11,39	1,44	9	11,21	11,78	12,38	13	6
Ba	155,57	35,41	102	143,15	159,95	163,48	210	6
La	23,38	9,48	12	19,94	21,93	23,58	41	6
Ce	40,36	3,59	35	37,98	40,45	43,34	44	6
Pb	20,22	14,31	9	12,23	15,15	20,63	48	6
Th	5,45	1,65	3	4,28	5,85	6,68	7	6
S	11592	8664	4256	6761	8815	12307	28119	6

Il manganese (MnO) mostra concentrazioni relativamente simili nelle 5 colonie indagate, con valori più bassi ed una distribuzione compatta nei sedimenti provenienti da Venezia.

Per quanto riguarda il magnesio (MgO) Venezia risulta essere il sito riproduttivo con il più alto contenuto di questo elemento, probabilmente dovuto alla presenza di minerali magnesiaci come la dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , sebbene in termini assoluti le concentrazioni di MgO in laguna veneta non siano eccessivamente elevate (<10%), così come quelle del CaO, che ad esclusione di un campione anomalo (VEN-3) rimangono al di sotto del 20%.

Il sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) presenta distribuzioni molto compatte nei tre siti italiani (Venezia, Comacchio e Sardegna) con valori mediani bassi e simili tra loro per tutte e 5 le colonie, sebbene sia Camargue che Odiel registrino alcuni valori *outliers* elevati (CAM-1, ODI-V1, ODI-V2).

La distribuzione del parametro LOI è particolare. Nelle colonie italiane si registra un gradiente negativo da Nord a Sud, mentre in Camargue si ha una distribuzione compatta con valore mediano relativamente elevato (27,24%). Come già detto Odiel si differenzia per valori significativamente più bassi (9,82%).

In figura 4.11 sono riportati i diagrammi *box and whisker plot* relativi alle distribuzioni di alcuni elementi in traccia (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Rb, V, Zn) nei 5 siti riproduttivi del Mediterraneo.

Anche per alcuni elementi in tracce la colonia di Odiel si differenzia dalle altre, in particolare per Cu e Zn, che mostrano concentrazioni basse e omogenee negli altri siti, ma livelli molto elevati nei sedimenti della colonia spagnola con valori mediani rispettivamente 67 mg/kg e 310 mg/kg. Questi risultati confermano l'elevata presenza di Cu e Zn evidenziata in letteratura da numerosi studi (Borrego et al., 2002; Morillo et al., 2008), che riportano anche una presenza abbondante di Pb, confermata anche dai dati del presente lavoro con intervallo di variazione compreso tra 40 e 92 mg/kg. I campioni di Odiel presentano concentrazioni relativamente elevate anche per Co, Rb e V. Le elevate concentrazioni di molti metalli riscontrate nella colonia spagnola possono trovare una spiegazione verosimile in fenomeni di accumulo di materiale legato all'attività estrattiva delle miniere della IPB (Iberian Pyrite Belt) e degli effluenti dell'importante complesso industriale situato a Huelva che vengono rilasciati nelle acque dell'estuario (Ruiz et al., 1998; Grande et al., 2000; Borrego et al., 2002; Nieto et al., 2007; Morillo et al., 2008).

Il piombo risulta elevato anche a Comacchio e Sardegna con valori che raggiungono i 96 mg/kg. Il sito sardo, secondo un'indagine recente dell'Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale (ARPAS, 2006) presenta concentrazioni di Pb superiori alle soglie stabilite dalla normativa italiana, e i dati del presente studio sembrano esserne una conferma, sebbene la distribuzione dei dati sia estremamente eterogenea, con valori minimi inferiori a 1 mg/kg. Per quanto riguarda Comacchio, i livelli di Pb risultano anomali rispetto alle concentrazioni registrate nell'area in precedenti studi (Sammartino et al., 2007), come già confermato dai dati XRF presentati nel paragrafo precedente. Inoltre il sito, coerentemente con i dati di letteratura (Sammartino et al., 2007; Amorosi e Sammartino, 2007), registra concentrazioni molto elevate di Cr e Ni, ed in misura minore di Co, Rb e V. La particolare abbondanza di Cr e Ni in quest'area è stata già discussa nel paragrafo precedente.

La Camargue non sembra mostrare concentrazioni anomale per nessuno degli elementi in traccia studiati, in controtendenza con quanto affermato da Ferrand (2010), che ha registrato anomalie di Pb, Cu e Zn nei sedimenti profondi provenienti dal tratto iniziale dei due bracci del Rodano, prima di entrare nella regione della Camargue.

Infine, la colonia nella laguna di Venezia non sembra distinguersi dagli altri siti per concentrazioni anomale di elementi in traccia. Precedenti studi geochimici sui sedimenti della laguna veneta hanno evidenziato concentrazioni elevate di Zn (Frignani et al., 1997; Bellucci et al., 2002), specialmente nella porzione centrale della laguna. Questa contaminazione non appare invece dai dati XRF del presente studio. È però necessario specificare che i campioni analizzati provengono da una porzione settentrionale della laguna (Valle Dogà) che non è stata presa in considerazione negli studi sopracitati.



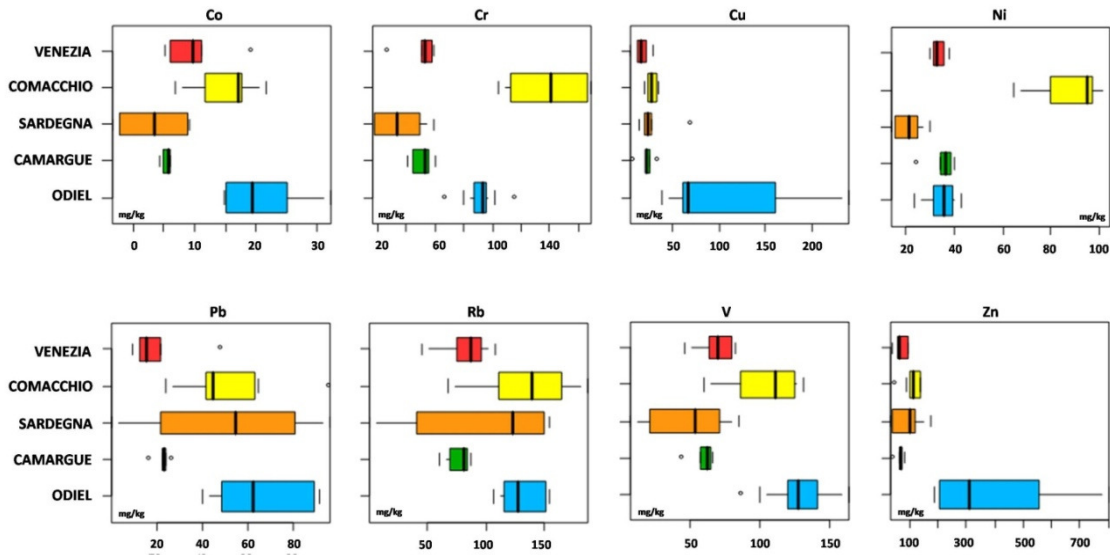


Figura 4.11 – Distribuzione degli elementi in traccia nelle 5 colonie indagate (VENEZIA, COMACCHIO, SARDEGNA, CAMERGUE e ODIEL) descritta mediante diagrammi *box and whiskers*. Le concentrazioni sono espresse in mg/kg.

#### 4.2.2 Analisi in ICP-MS

Nel presente paragrafo verranno presentati i risultati relativi alle analisi in ICP-MS effettuate presso l'AcmeLabs di Vancouver (Canada) ottenuti mediante l'analisi ICP-MS per i cinque siti riproduttivi nel Mediterraneo. Sono presentati i risultati per, , As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Sn, V, Zn. Le principali statistiche descrittive relative alla distribuzione dei dati nelle 5 colonie sono riassunte nelle tabelle 4.11 e 4.12.

In figura 4.x sono riportati i diagrammi *box and whisker plot* relativi alle distribuzioni di elementi in traccia nei 5 siti riproduttivi del Mediterraneo.

Anche dalle analisi ICP-MS appare chiaro come la colonia di Odier rappresenti il sito maggiormente contaminato tra quelli investigati. Le elevate concentrazioni di Cu, Pb, V e Zn, evidenziate nel precedente paragrafo, sono confermate dai diagrammi di figura 4.12. A questi elementi si aggiungono elevate concentrazioni, rispetto alle altre colonie, di As, Hg, Sb e Sn.

Morillo et al. (2008) riporta concentrazioni anomale di As rispetto a valori di *background* nei corsi d'acqua che attraversano le aree paludose dell'Odier. E' quindi plausibile che questi carichi di As si accumulino poi nei sedimenti delle zone umide spagnole campionate.

Tabella 4.11 - Statistiche descrittive dei campioni provenienti da Odiel (Spagna) e Camargue (Francia) riguardo agli elementi in traccia ottenuti mediante analisi ICP-MS. Per ogni elemento sono riportati valore medio (Media), deviazione standard (Dev.st.), valore minimo e massimo (Min. e Max.), primo quartile (25%), secondo quartile che corrisponde alla mediana (50%), terzo quartile (75%) e numero di campioni (n). I dati sono espressi in in mg/kg.

ODIEL								
	Media	Dev.st.	Min.	25%	50%	75%	Max.	n
As	79,9	46,6	27,3	33,6	84,5	114,3	159,9	10
Cd	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	10
Co	16,0	6,7	11,3	11,5	12,5	19,7	31,6	10
Cr	37,5	3,6	30,5	36,2	37,7	39,9	42,8	10
Cu	136,2	90,8	65,1	73,4	75,5	188,8	315,6	10
Hg	0,11	0,07	0,03	0,05	0,10	0,16	0,22	10
Ni	23,0	3,7	15,5	21,9	22,8	24,9	29,6	10
Pb	63,9	18,9	42,0	47,0	65,0	80,2	87,1	10
Sb	1,4	0,5	0,6	1,1	1,3	1,7	2,2	10
Sn	1,8	0,7	1,3	1,4	1,6	2,0	3,4	10
V	49,8	8,1	39,0	44,0	48,0	56,0	64,0	10
Zn	327,9	184,9	165,0	186,3	264,4	437,7	719,9	10
CAMARGUE								
	Media	Dev.st.	Min.	25%	50%	75%	Max.	n
As	9,0	1,8	6,2	8,1	9,0	10,3	11,2	6
Cd	0,2	0,0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	6
Co	7,6	1,7	6,0	6,4	7,1	8,5	10,5	6
Cr	16,3	2,4	13,1	15,0	15,9	17,6	19,8	6
Cu	18,3	2,5	14,0	17,8	18,4	19,3	21,6	6
Hg	0,04	0,02	0,01	0,02	0,03	0,04	0,07	6
Ni	21,7	3,5	18,1	18,6	21,6	24,0	26,4	6
Pb	19,5	2,2	15,5	19,5	19,6	20,6	21,9	6
Sb	0,3	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,5	6
Sn	0,6	0,1	0,5	0,5	0,6	0,6	0,8	6
V	15,7	2,7	13,0	13,5	15,3	17,0	20,0	6
Zn	57,4	6,9	46,2	55,4	57,8	60,7	66,6	6

Tabella 4.12 - Statistiche descrittive dei campioni provenienti da Sardegna (Italia), Comacchio (Italia) e Venezia (Italia) riguardo agli elementi in traccia ottenuti mediante analisi ICP-MS. Per ogni elemento sono riportati valore medio (Media), deviazione standard (Dev.st.), valore minimo e massimo (Min. e Max.), primo quartile (25%), secondo quartile che corrisponde alla mediana (50%), terzo quartile (75%) e numero di campioni (n). I dati sono espressi in in mg/kg.

SARDEGNA								
	Media	Dev.st.	Min.	25%	50%	75%	Max.	n
As	4,4	2,9	0,4	2,3	5,1	6,9	7,1	6
Cd	0,3	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	6
Co	4,7	2,4	0,8	3,4	6,0	6,2	6,9	6
Cr	11,8	6,2	1,9	8,5	13,6	15,3	18,8	6
Cu	15,1	7,4	3,7	11,2	16,4	20,9	22,5	6
Hg	0,11	0,07	0,02	0,06	0,09	0,15	0,21	6
Ni	13,2	6,2	3,7	9,8	14,5	16,6	21,0	6
Pb	57,9	32,2	13,2	35,6	61,8	80,8	96,7	6
Sb	0,6	0,3	0,1	0,4	0,7	0,8	1,0	6
Sn	0,9	0,5	0,2	0,6	1,0	1,2	1,5	6
V	18,1	9,4	3,0	13,1	21,0	24,0	28,0	6
Zn	88,1	44,7	22,4	61,2	92,7	119,1	142,4	6
COMACCHIO								
	Media	Dev.st.	Min.	25%	50%	75%	Max.	n
As	5,4	1,8	3,6	4,1	4,6	6,4	8,8	9
Cd	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,4	9
Co	13,0	2,7	8,4	11,1	13,3	15,2	16,7	9
Cr	63,2	16,4	39,0	52,0	58,2	70,0	88,9	9
Cu	33,8	5,5	23,5	30,1	34,3	37,0	42,1	9
Hg	0,06	0,02	0,05	0,05	0,05	0,08	0,09	9
Ni	68,4	16,4	42,0	58,9	69,7	75,3	94,0	9
Pb	39,5	12,1	22,2	33,1	39,5	43,2	57,8	9
Sb	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,6	9
Sn	1,3	0,2	1,0	1,3	1,3	1,5	1,6	9
V	31,9	7,5	19,0	29,0	32,0	34,5	42,0	9
Zn	93,2	25,8	43,6	89,5	100,4	107,3	127,0	9
VENEZIA								
	Media	Dev.st.	Min.	25%	50%	75%	Max.	n
As	9,4	4,8	5,9	6,9	8,1	8,6	19,0	6
Cd	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	6
Co	10,1	6,1	5,6	6,9	8,3	9,5	22,2	6
Cr	15,9	4,4	9,4	13,5	16,0	18,8	21,5	6
Cu	20,1	6,7	15,2	15,6	16,6	23,5	31,2	6
Hg	0,09	0,04	0,04	0,06	0,08	0,11	0,15	6
Ni	21,4	7,9	10,4	18,2	21,0	23,8	34,1	6
Pb	20,1	9,5	12,6	14,7	16,2	21,6	38,0	6
Sb	0,4	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,6	6
Sn	1,0	0,6	0,4	0,7	1,0	1,2	2,0	6
V	27,4	7,7	18,0	22,5	27,8	29,6	40,0	6
Zn	60,4	24,6	35,3	45,7	52,2	70,5	102,4	6

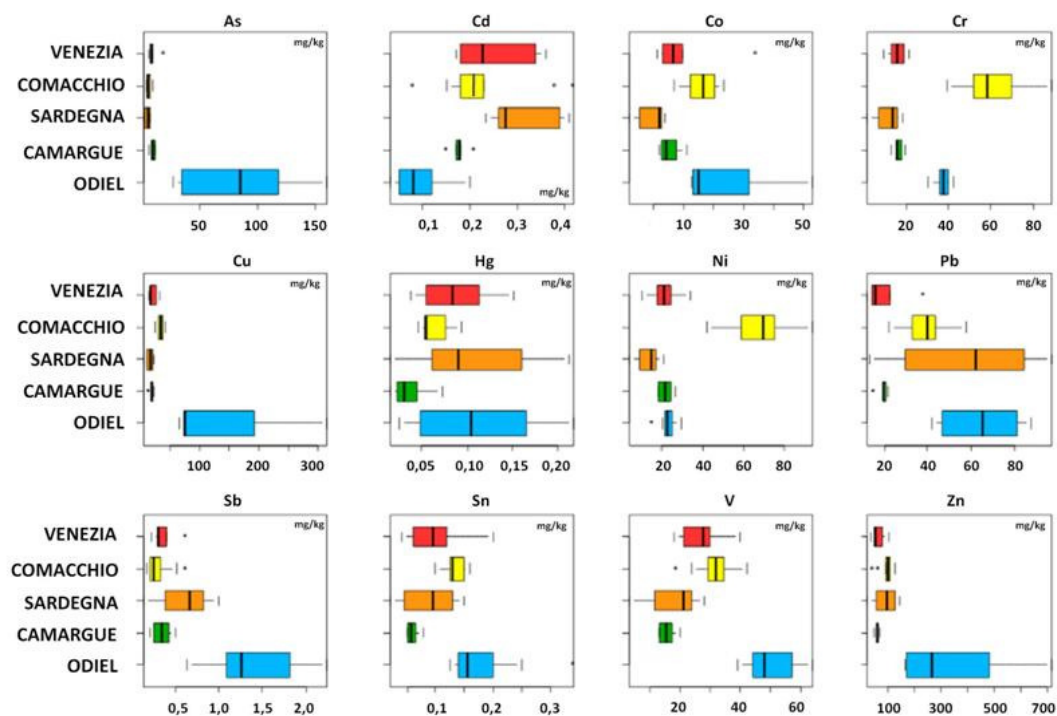


Figura 4.12 – Distribuzione degli elementi in traccia nelle 5 colonie indagate (VENEZIA, COMACCHIO, SARDEGNA, CAMARGUE e ODIEL) descritta mediante diagrammi *box and whiskers*. Le concentrazioni state ottenute mediante ICP-MS e sono espresse in mg/kg.

Un discorso analogo può essere fatto per il Hg. Cossa et al. (2001) ha indagato la distribuzione del mercurio nell'estuario dei fiumi Tinto ed Odiel, nel Rio Huelva e nel Golfo di Cadice, trovando concentrazioni superiori a quelle registrate in epoca pre-industriale. Ciò suggerisce quindi che gli attuali livelli di Hg nell'area circostante l'estuario dei fiumi Tinto ed Odiel siano dovuti prevalentemente all'attività mineraria ed industriale molto intensa nell'area. Questi risultati sono confermati anche dai dati ottenuti nel presente studio.

Riguardo ad Sb e Sn, la letteratura è scarsa di informazioni. Nelson e Lamothe (1993) hanno messo in evidenza come il sistema estuarino del sud-ovest della Spagna sia caratterizzato da un arricchimento di Sb (150-300 mg/kg), adducibile alle attività di miniera, rispetto al valore di *background* (1-5 mg/kg). I dati ottenuti nel presente studio sono coerenti con questo valore di *background*, presumibilmente più elevato rispetto ai valori di fondo di Sb negli altri siti investigati.

La Camargue, che già dai dati in XRF non ha evidenziato particolari preoccupazioni riguardo la presenza di metalli in traccia, si distingue per essere il sito con i minori livelli di contaminazione anche per i metalli analizzati tramite ICP-MS.

In Sardegna si riscontrano concentrazioni elevate di Cd, Hg e Pb. A partire dagli anni '60 il sito è stato fortemente impattato da ingenti scarichi di rifiuti industriali contenenti Hg e Pb (Cottiglia et al., 1977; Contu et al., 1985). Verso la fine degli anni '80 è stato avviato un progetto di bonifica della laguna di Santa Gilla, nel 1992. Degetto et al. (1997) riporta un generale miglioramento della condizione della laguna dopo la bonifica, ma con livelli di Hg ancora piuttosto elevati in molte porzioni del sito.

I dati riportati in figura 4.x confermano queste concentrazioni elevate e suggeriscono quindi una scarsa efficacia del progetto di rimozione di Hg e Pb.

La colonia situata in Laguna di Venezia si caratterizza per avere concentrazioni relativamente elevate di Cd e Hg (Fig. 4.x). Questi risultati sono coerenti numerosi studi che hanno evidenziato un accumulo di metalli, ed in particolare Cd e Hg, nella porzione centrale della laguna veneta in prossimità del polo industriale di Porto Marghera (Frignani et al., 1997; Bellucci et al., 2002; Bernardello et al., 2006).



## **5. CONCLUSIONI**

Il presente lavoro è stato avviato per caratterizzare dal punto di vista geochimico i siti di alimentazione e di riproduzione del Fenicottero ed ottenere così un *dataset* relativo alle concentrazioni di metalli nei sedimenti di alcune zone umide, utilizzate da questa specie per alimentarsi e riprodursi, e scarsamente studiate in passato.

Per quanto riguarda i siti di alimentazione sono state campionate tre zone umide dell'area deltizia del fiume Po: le Valli di Rosolina, Valle Bertuzzi e le Valli di Comacchio. Riguardo ai siti riproduttivi sono state campionate cinque aree umide nel Mediterraneo occidentale: le Paludi dell'Odriel nel sud-ovest della Spagna, la Camargue in Francia, lo Stagno di Cagliari in Sardegna, le Valli di Comacchio in Emilia-Romagna e Valle Dogà in Laguna di Venezia.

I campioni raccolti sono stati analizzati mediante analisi XRF, presso il laboratorio XRF del Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali, dell'Università di Bologna, e mediante analisi ICP-MS, presso l'AcmeLabs di Vancouver (Canada).

Il complesso deltizio del fiume Po ha registrato concentrazioni anomale di Cd, Pb, Sb e Sn mostrando un generale arricchimento di questi elementi nei sedimenti delle aree umide investigate rispetto al valore di riferimento. Riguardo al Pb, Valle Bertuzzi possiede le più alte concentrazioni, fino a valori massimi di 86 mg/kg. Analizzando le correlazioni di questo elemento con le frazioni dei sedimenti, si è evidenziata una buona correlazione con la componente organica del sedimento. Ciò potrebbe indicare la presenza di fenomeni di adsorbimento di questo elemento ad opera della matrice organica. L'area di studio non è apparentemente interessata da importanti attività industriali, che potrebbero in parte spiegare le elevate concentrazioni di Cd, Pb, Sb e Sn. Tuttavia, due potenziali sorgenti antropogeniche di contaminazione sono rappresentate da un'estensiva attività agricola nelle zone limitrofe alle valli considerate e da un'elevata pressione venatoria esercitata proprio all'interno di queste zone umide. In particolare, quest'ultima attività antropica potrebbe rappresentare una spiegazione più che plausibile per l'elevata presenza di Pb, messa in evidenza dallo studio, dato che fino ad pochissimi anni fa venivano utilizzate munizioni al Pb con conseguente rilascio in ambiente di ingenti quantitativi di questo metallo.

Il Cu e lo Zn si distribuiscono invece in modo relativamente omogeneo nelle tre zone umide investigate, con un debole arricchimento di questi due elementi nei sedimenti delle Valli di Rosolina. Per quanto riguarda l'As, la sua distribuzione nell'area di studio, confrontata con i valori di *background*, non sembra sollevare particolare preoccupazione. Così come la presenza di Hg in tutti e tre i siti investigati.

Le Valli di Comacchio e Valle Bertuzzi sono inoltre caratterizzate da concentrazioni elevate di Cr e Ni, dati che confermano il naturale arricchimento di questi due elementi nell'area di studio evidenziato da un'ampia letteratura e riconducibile ad apporti litologici provenienti dai depositi ofiolitici delle Alpi occidentali trasportati dal fiume Po verso l'Adriatico. Tuttavia, in alcuni campioni la concentrazione di Cr è molto superiore a quella caratteristica delle ofioliti di origine alpina, soprattutto per Valle Bertuzzi. Per spiegare queste anomalie sono necessarie indagini più approfondite sulla presenza e distribuzione di Cr nell'area di Comacchio e Bertuzzi.

Riguardo ai 5 siti riproduttivi del Fenicottero, la colonia di Odiel (Spagna) si distingue per essere il sito maggiormente contaminato tra quelli investigati. Si sono infatti riscontrate elevate concentrazioni di As, Cu, Hg, Pb, Sb, Sn e Zn, se confrontate con quelle degli altri siti campionati. Questo risultato non sorprende. Il sito è infatti riconosciuto in letteratura come uno dei sistemi estuarini più inquinati dell'Europa occidentale, in quanto interessato dall'attività mineraria della IPB (Iberian Pyrite Belt), uno dei più importanti siti minerari mondiali, e dall'attività del polo industriale di Huelva.

La colonia francese della Camargue si distingue invece per essere il sito meno impattato dall'attività antropica, non mostrando concentrazioni anomale per nessuno degli elementi in traccia analizzati.

Il sito riproduttivo situato nei pressi di Cagliari, in Sardegna, ha riportato elevate concentrazioni di Cd, Hg e Pb. La contaminazione di questo sito a seguito di ingenti scarichi di rifiuti industriali contenenti Hg e Pb a partire dagli anni '60 è ben documentata in letteratura. Sebbene negli anni '90 siano stati realizzati progetti di bonifica del sito, le concentrazioni ottenute nel presente studio sono ancora elevate suggerendo la possibilità che il processo di rimozione di Hg e Pb messo in atto in passato possa aver avuto scarsa efficacia.

La colonia riproduttiva di Comacchio ha registrato concentrazioni elevate di Cr, Ni e Pb. Come già detto riguardo ai siti di alimentazione l'abbondanza di Cr e Ni nell'area è da ricondurre a fattori naturali, mentre le elevate concentrazioni di Pb non trovano



riscontri in precedenti studi. La presenza di alcuni campioni con concentrazioni anomale di Cr e il generale arricchimento di Pb nel sito suggeriscono la necessità di studi più approfonditi e specifici sulla presenza di questi elementi nell'area di Comacchio.

Infine, la colonia situata in Laguna di Venezia si caratterizza per avere concentrazioni relativamente elevate di Cd e Hg riconducibili all'attività del polo industriale di Porto Marghera, come già evidenziato da numerosi studi. Tuttavia, i dati del presente studio non confermano le concentrazioni anomale di Zn messe in evidenza da molti studi effettuati nell'intera laguna veneta. Ciò può trovare una spiegazione nel fatto che il sito indagato in questo studio corrisponde ad una piccola porzione dell'intera laguna, molto raramente investigato negli studi passati.

Mediante il presente studio è stato quindi possibile implementare le scarse conoscenze geochimiche relative ai sedimenti di alcune zone umide frequentate dai fenicotteri nell'Alto Adriatico e, al contempo, mettere in luce alcune importanti criticità, in particolare modo riguardo Cd, Cr, Pb, Sb e Sn, la cui presenza e distribuzione nell'area dovrebbero essere ulteriormente investigate da studi futuri.



## **RINGRAZIAMENTI**

Questo progetto di ricerca non sarebbe stato possibile senza il supporto e la collaborazione di numerose persone e istituzioni.

Un primo ringraziamento per coloro che hanno reso possibile l'accesso alle aree umide nel delta del Po, oggetto di questa indagine: dott. Nicola Baccetti e dott. Silvano Toso (I.S.P.R.A.), , dott. Emiliano Verza e dott. Danilo Trombin (Valli di Rosolina), dott. Giuseppe Cherubini (Provincia di Venezia – settore caccia e pesca, Laguna Veneta), Parco Regionale del Delta del Po – Emilia Romagna (Valli di Comacchio). Ed i proprietari delle singole valli private: sig. Gino Ravagnan (Valle Ca'Pisani, Rosolina), sig.ra Maria Cristina Penzo (Valle Bagliona, Rosolina) e sig. Aldo Bison (Valle Bertuzzi).

Un particolare ringraziamento a coloro che hanno partecipato in prima persona ai campionamenti nei diversi siti di campionamento: prof.ssa Enrico Dinelli (Valli di Comacchio, Valle Bertuzzi e Valli di Rosolina), dott. Fabrizio Borghesi (Valli di Comacchio, Valle Bertuzzi, Valli di Rosolina, Laguna Veneta e Paludi dell'Odiel, Spagna), Corpo forestale dello Stato - Uff. Territoriale per la Biodiversità (Punta Marina - RA) (Valli di Comacchio), dott. Danilo Trombin (Valli di Rosolina), dott. Sergio Nissardi e dott.ssa Carla Zucca (Stagno di Cagliari, Sardegna), dott. Arnaud Béchet (Camargue), dott. Juan Amat (Paludi dell'Odiel).

Infine, un ringraziamento al "Settore attività produttive e politiche comunitarie – divisione della Provincia di Ravenna e all'Istituto per la Protezione e la Ricerca Ambientale (I.S.P.R.A.) per il supporto finanziario.

## APPENDICE A

Nella presente appendice verranno illustrate le distribuzioni degli elementi maggiori ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{LOI}$ ) e di alcuni elementi minori ( $\text{Co}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pb}$  e  $\text{Zn}$ ) nelle tre zone umide utilizzate dal Fenicottero per alimentarsi nell'Alto Adriatico, sulla base dei dati ottenuti mediante l'analisi XRF.

Le concentrazioni totali ottenute saranno confrontate con un valore di riferimento per l'area deltizia del Po derivante dalle concentrazioni di 19 campioni ottenuti mediante carotaggi profondi in alcune aree limitrofe alle valli campionate. Più in dettaglio, i 19 campioni, analizzati con la medesima tecnica analitica (Tab. 4.1), provengono da sondaggi effettuati a nord delle Valli di Comacchio (Dinelli et al., 2007), vicino a Casalborgorsetti a Ravenna (Curzi et al., 2006), nei pressi di Pomposa, in provincia di Ferrara (Amorosi et al., 2007; Dinelli et al., 2007), a est di Valle Bertuzzi (Amorosi et al., 2007) e nell'attuale delta del fiume Po, in località Porto Tolle (Amorosi et al., 2008).

Per facilitare la discussione dei risultati, in figura 6.1 è riportato il rapporto tra il valore ottenuto nel presente studio e il valore mediano di riferimento per tutti i campioni e tutti gli elementi maggiori, incluso il valore di  $\text{LOI}$ . Sono inoltre riportati il rapporto tra il valore massimo nei 19 campioni di riferimento e la rispettiva mediana (linea rossa) e il rapporto tra il valore minimo dei 19 campioni di riferimento e la rispettiva mediana (linea nera). Il grafico di figura 6.2 si riferisce invece agli elementi minori.

E' inoltre possibile confrontare i risultati con i dati relativi ai sedimenti alluvionali riportati nell'Atlante geochimico-ambientale d'Italia (De Vivo et al., 2009) che riassume i dati pubblicati dal Foregs nell'Atlante geochimico europeo (Salminen et al., 2005). Deve però essere sottolineato che nel progetto Foregs non sono stati raccolti campioni nell'area oggetto del presente studio. I sedimenti campionati più vicini si trovano a nord di Bologna e a nord della Laguna di Venezia. I dati riportati nell'atlante per la zona deltizia del Po sono quindi stati ottenuti mediante interpolazioni e il confronto con tali riferimenti ha necessariamente una minore rilevanza.

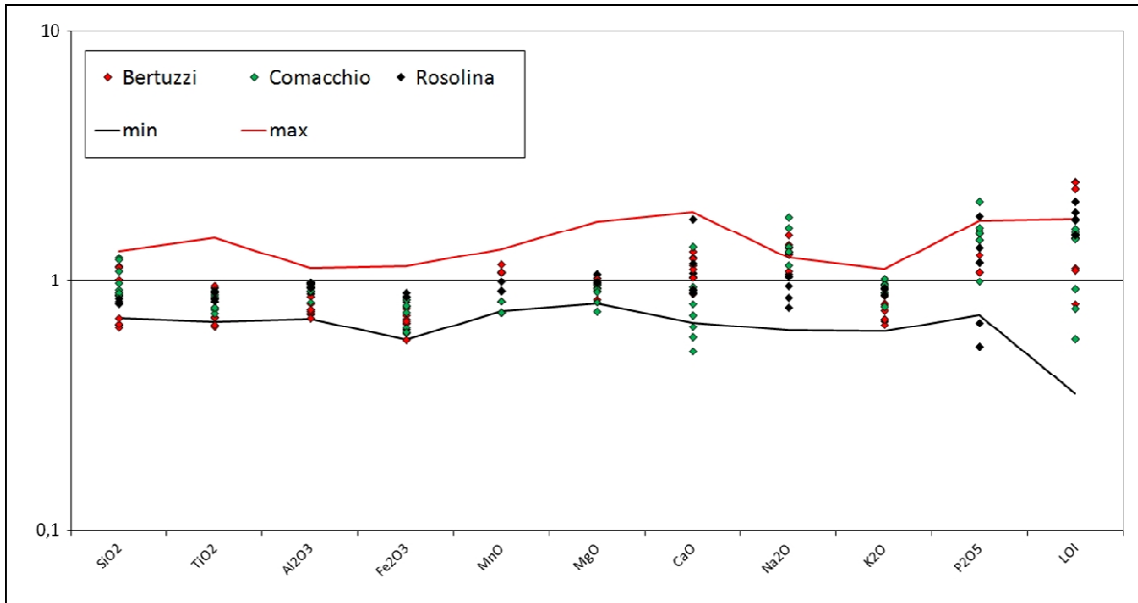


Figura 6.1 - Rapporto tra i valori ottenuti nel presente lavoro e il valore mediano di riferimento ricavato da 19 carotaggi profondi effettuati nelle aree limitrofe ai siti indagati (Dinelli et al., 2007; Curzi et al., 2006; Amorosi et al., 2007; Amorosi et al., 2008), per tutti gli elementi maggiori e il valore di LOI. Sono inoltre riportati il rapporto tra il valore massimo nei 19 campioni di riferimento e la rispettiva mediana (linea rossa) e il rapporto tra il valore minimo dei 19 campioni di riferimento e la rispettiva mediana (linea nera).

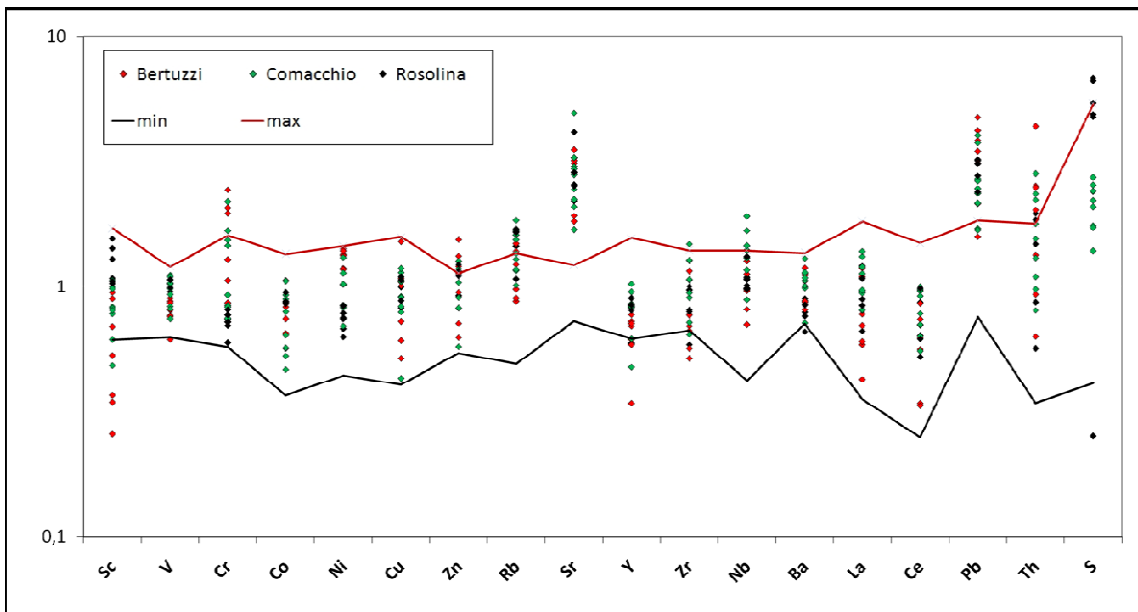


Figura 6.2 - Rapporto tra i valori ottenuti nel presente lavoro e il valore mediano di riferimento ricavato da 19 carotaggi profondi effettuati nelle aree limitrofe ai siti indagati (Dinelli et al., 2007; Curzi et al., 2006; Amorosi et al., 2007; Amorosi et al., 2008), per tutti gli elementi minori. Sono inoltre riportati il rapporto tra il valore massimo nei 19 campioni di riferimento e la rispettiva mediana (linea rossa) e il rapporto tra il valore minimo dei 19 campioni di riferimento e la rispettiva mediana (linea nera).

## Alluminio

L'alluminio costituisce uno dei metalli più abbondanti sulla terra e la sua abbondanza nella crosta terrestre è pari all'8,3% (Ildefonse *et al.*, 1999). Questo metallo rappresenta uno dei principali costituenti di molti minerali, quali feldspati, miche, anfiboli, pirosseni e granati. Fenomeni di alterazione primaria determinano la formazione di minerali argillosi secondari, quali caolinite, montmorillonite, smectite e tutti gli idrossidi di Al, come la gibbsite. Commercialmente, il minerale più importante è la bauxite, che si forma in climi tropicali e sub-tropicali. L'alluminio ha generalmente una scarsa mobilità in condizioni ambientali, sebbene a pH inferiore a 5,5 la sua solubilità aumenti (Schiller e Frilot, 1996). A causa della sua natura anfotera, può essere mobilizzato in forma anionica sotto condizioni fortemente alcaline (Schiller e Frilot, 1996). In assenza di alte concentrazioni di ligandi, la forma ionica dominante dell'alluminio, a pH inferiore a 4,5, è rappresentata dall' $Al^{3+}$ . Le sorgenti antropiche di Al sono principalmente le fonderie, le industrie cartarie e per la produzione di cemento, liquami e polveri, ma in generale le concentrazioni di background sono dominanti rispetto alle contaminazioni antropiche (Reimann e de Caritat, 1998).

L'alluminio è considerato un elemento non essenziale. La sua tossicità dipende dalla forma chimica in cui si trova in soluzione, per esempio la forma cationica  $Al^{3+}$  risulta tossica per numerose specie, inclusi pesci, invertebrati e piante (Driscoll *et al.*, 1980).

In figura 6.3 viene mostrata la distribuzione di  $Al_2O_3$  nelle tre aree del delta del Po. L'intervallo di variazione della concentrazione dell'Al nel territorio deltizio è compreso tra 9,66% e 13,37%. Per la zona indagata l'Atlante geochimico d'Italia riporta un intervallo di concentrazione nei sedimenti fluviali compreso tra 9% e 13%, con valori più bassi nell'attuale delta del Po veneto. La concentrazione media nei sedimenti alluvionali varia invece da 8,4% a 11,9%. I dati ottenuti sembrano conformi a questi intervalli, con valori leggermente più alti per alcuni campioni delle valli di Rosolina e di Comacchio. Dalla figura 6.1 si può vedere come per questo metallo i dati ottenuti nel presente studio siano per la maggior parte inferiori al valore mediano utilizzato come riferimento per l'area deltizia del Po.

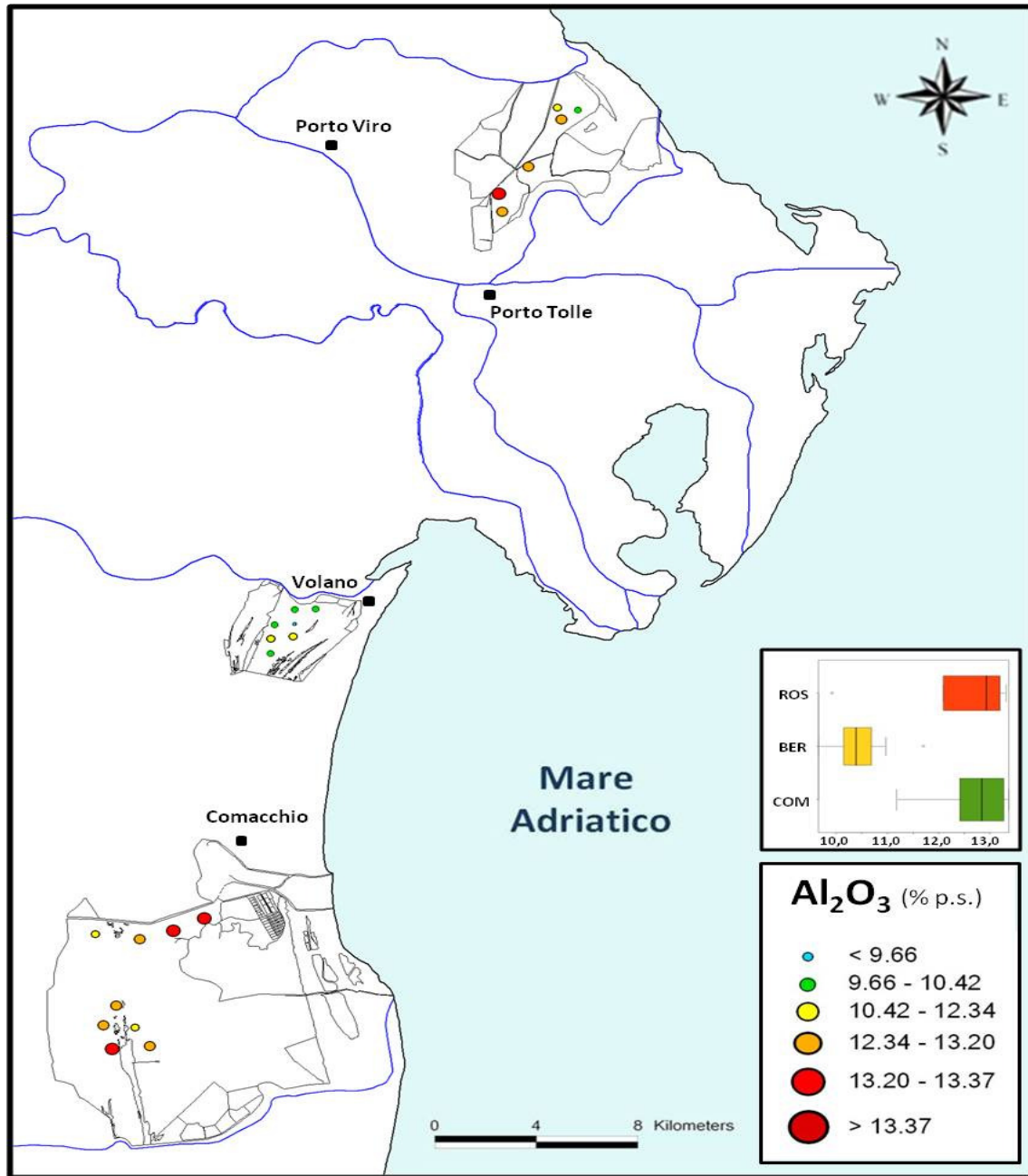


Figura 6.3 - Distribuzione di  $Al_2O_3$  nei 22 campioni di sedimenti superficiali provenienti dalle tre aree deltizie indagate (ROS = Valli di Rosolina; BER = Valle Bertuzzi; COM = Valli di Comacchio). E' inoltre riportato il relativo box and whiskers plot. Le concentrazioni sono espresse in peso percentuale (%p.s.).

## Calcio

Il Ca è il quinto elemento per abbondanza sulla Terra e costituisce il 3% della crosta terrestre (McLennan e Taylor, 1999). È un elemento variamente diffuso che costituisce numerosi minerali, quali calcite, gesso, dolomite, anidrite e fluorite. Inoltre si trova ampiamente distribuito in altri minerali come feldspati, anfiboli e pirosseni, ed è spesso associato a minerali argillosi come illite, clorite e Ca-montmorillonite (Zupancic e Pirc, 1999). Il Ca ha generalmente un'alta mobilità, e ad eccezione di condizioni fortemente alcaline, si presenta in soluzione come ione dissociato  $\text{Ca}^{2+}$ . Il catione bivalente è più fortemente legato alle cariche negative superficiali dei minerali argillosi e della sostanza organica, rispetto allo ione monovalente. All'aumentare dell'acidità dei suoli, l' $\text{Al}^{3+}$  si sostituisce al  $\text{Ca}^{2+}$  come catione scambiabile dominante, per cui alte concentrazioni di  $\text{Al}^{3+}$  sono generalmente correlate a basse concentrazioni di  $\text{Ca}^{2+}$ . Le principali attività antropiche che rilasciano quantità di calcio in ambiente sono costituite dalle pratiche agricole per correggere l'acidità del suolo, le industrie del cemento, i fertilizzanti e le polveri. Tuttavia le fonti naturali sono molto più importanti di quelle antropogeniche (Reimann e de Caritat, 1998). Il Ca è un elemento essenziale per le piante e gli animali, per lo sviluppo delle ossa, del sistema nervoso e delle cellule. Non sono conosciuti effetti tossici, al contrario può dare benefici in caso di intossicazione da alluminio (Brown, 1983).

In figura 6.4 viene mostrata la distribuzione di CaO nelle tre aree del delta del Po. Questo elemento varia da un valore minimo di 5,31% ed un valore massimo di 14,02%. La concentrazione di CaO nei sedimenti fluviali è compresa generalmente tra 12% e 21%, con valori ancora maggiori per l'area di Comacchio e di Rosolina. La concentrazione media nei sedimenti alluvionali varia invece da 10% a 16% nell'area comacchiese e da 16% a 25% nelle restanti aree. I dati ottenuti risultano relativamente inferiori a questi riferimenti, ma mostrano comunque un aumento delle concentrazioni spostandosi da sud verso nord come indicato dai dati dell'atlante. Dalla figura 6.1 si può inoltre vedere come i campioni di Valle Bertuzzi (rombo rosso) abbiano concentrazioni maggiori del valore mediano di riferimento. I campioni di Comacchio mostrano invece valori inferiori a tale riferimento, ad eccezione di uno solo, mentre per le valli di Rosolina una parte dei campioni ha valori più elevati ed una parte valori più bassi.



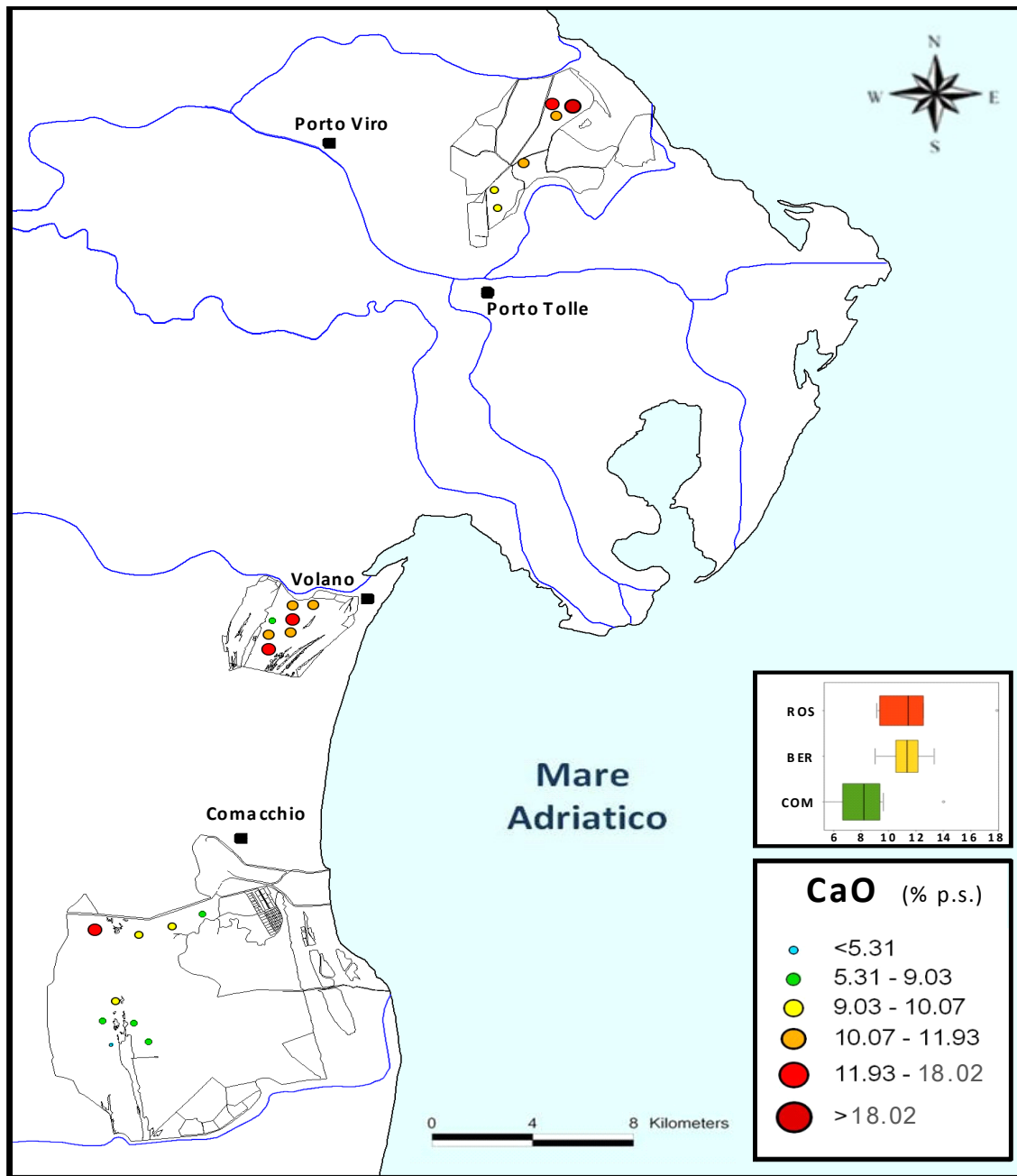


Figura 6.4 - Distribuzione di CaO nei 22 campioni di sedimenti superficiali provenienti dalle tre aree deltizie indagate (ROS = Valli di Rosolina; BER = Valle Bertuzzi; COM = Valli di Comacchio). E' inoltre riportato il relativo box and whiskers plot. Le concentrazioni sono espresse in peso percentuale (%p.s.).

## Ferro

Il Fe è il quarto elemento più abbondante e il secondo metallo più abbondante nella crosta terrestre (7%). Ha proprietà sia litofile sia calcofile, e forma numerosi minerali, quali pirite, magnetite, ematite e siderite. È inoltre presente in varie formazioni minerali come miche, granati, anfiboli, pirosseni e olivine. Il Fe è relativamente immobile nella maggior parte delle condizioni ambientali, a causa della solubilità molto bassa del catione trivalente. Il  $\text{Fe}^{2+}$  è invece molto più solubile in condizioni acide o riducenti se non è presente zolfo in forma ridotta. Generalmente il Fe disciolto precipita rapidamente al crescere di pH ed Eh.

Le sorgenti antropiche di ferro includono la lavorazione di ferro e acciaio, reflui e polveri minerari, fertilizzanti ed erbicidi (Reimann e de Caritat, 1998). Il Fe è un elemento essenziale per piante e animali. La dose giornaliera per l'uomo è compresa tra i 10 e i 18 mg (Mertz, 1987) e la carenza di questo metallo è una patologia medica comune.

In figura 6.5 viene mostrata la distribuzione di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nelle tre aree del delta del Po. L'intervallo di concentrazione è 3,18%-4,91%. Nell'atlante geochimico italiano è riportato un intervallo di concentrazione di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nei sedimenti fluviali compreso tra 4% e 7% per tutta l'area di studio. La concentrazione media nei sedimenti alluvionali varia invece da 3% a 4,3%. I dati ottenuti sono generalmente in accordo con questi intervalli, con le concentrazioni maggiori riscontrate nelle valli venete. Per quanto riguarda il confronto con il valore mediano di riferimento (figura 6.1) le concentrazioni ottenute sono tutte inferiori a tale valore.

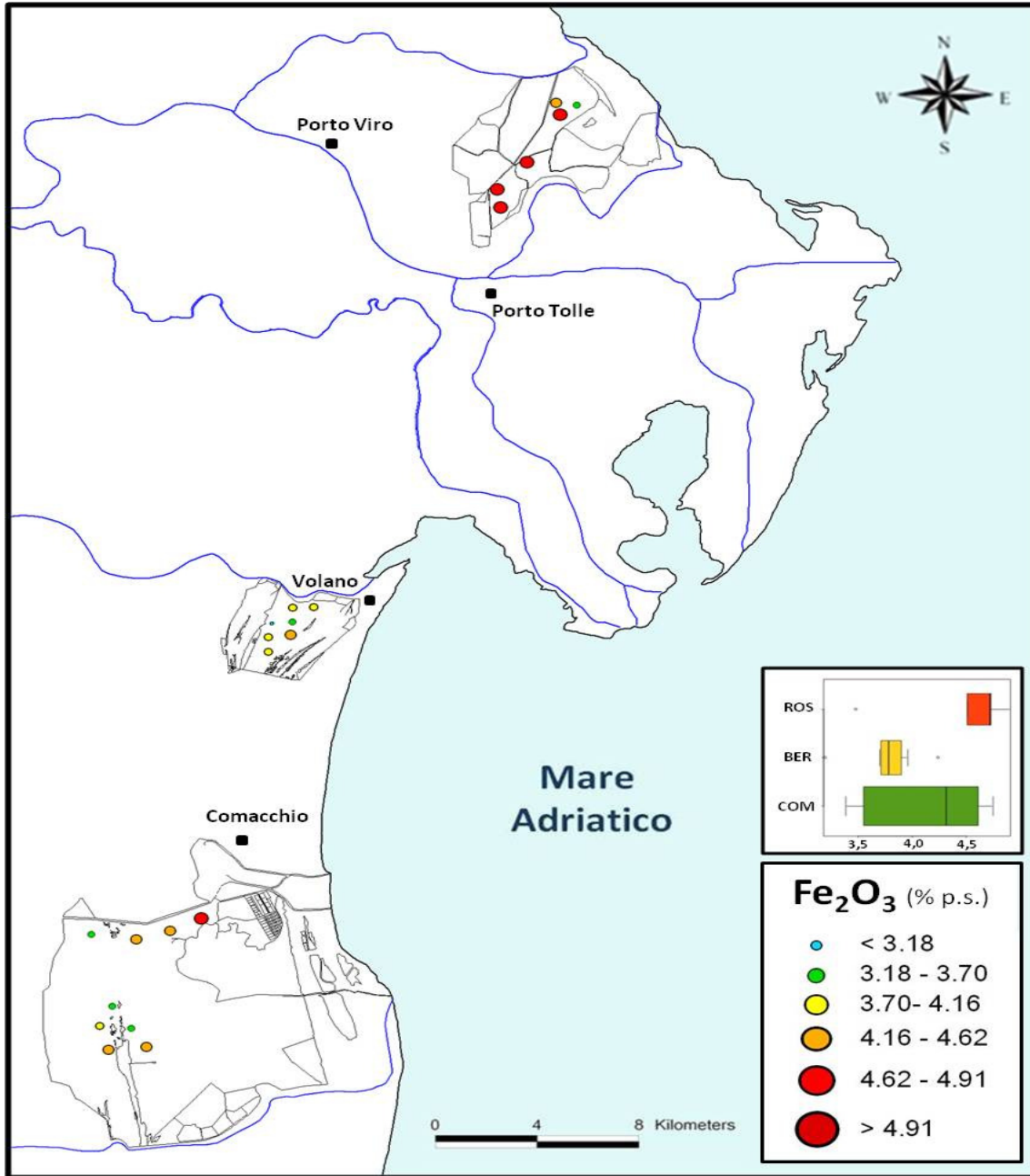


Figura 6.5 - Distribuzione di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nei 22 campioni di sedimenti superficiali provenienti dalle tre aree deltizie indagate (ROS = Valli di Rosolina; BER = Valle Bertuzzi; COM = Valli di Comacchio). E' inoltre riportato il relativo box and whiskers plot. Le concentrazioni sono espresse in peso percentuale (%p.s.).

## Potassio

Il K è l'ottavo elemento più abbondante nella crosta terrestre con una concentrazione stimata di 1,84% (Fyfe, 1999). È un elemento metallico litofilo e biofilo, che costituisce molte minerali, come feldspati, leucite, biotite, muscovite ed alcuni anfiboli. Si può inoltre trovare in solfati, fosfati e alogenuri. Una volta rilasciato dai processi di alterazione dei feldspati, il K è molto solubile e si presenta nella forma cationica monovalente nell'intero campo di stabilità dell'acqua. Sebbene sia molto abbondante, la sua mobilità è limitata dai fenomeni di adsorbimento sulla superficie di minerali argillosi e sostanza organica e dal suo importante ruolo nella biosfera. Il potassio è infatti un elemento essenziale per tutti gli organismi. Insieme a P e N è fondamentale per la qualità del suolo, la crescita delle piante e il nutrimento di molte specie animali. I fertilizzanti costituiscono la principale fonte antropica di K nell'ambiente, tuttavia il contributo naturale è di molto superiore a quello antropogenico (Reimann e de Caritat, 1998).

In figura 6.6 viene mostrata la distribuzione di  $K_2O$  nelle tre aree del delta del Po, con un intervallo di concentrazione che varia da 1,49% a 2,28%. Per i sedimenti fluviali viene riportato un intervallo di concentrazione di  $K_2O$  compreso tra 1,5% e 2,3%, con valori inferiori nelle valli venete. La concentrazione media nei sedimenti alluvionali è invece compresa tra 1,32% e 2,03% in tutta l'area deltizia. I dati ottenuti sono generalmente in accordo con questi intervalli di riferimento.

Le maggiori concentrazioni si hanno nelle valli di Comacchio, mentre Valle Bertuzzi mostra i valori più bassi. Dalla figura 6.1 si può vedere come tutti i campioni abbiano concentrazioni vicine al valore mediano preso come riferimento. Guardando i singoli campioni quelli che maggiormente si discostano dal riferimento sono quelli Valle Bertuzzi, che risultano inferiori.

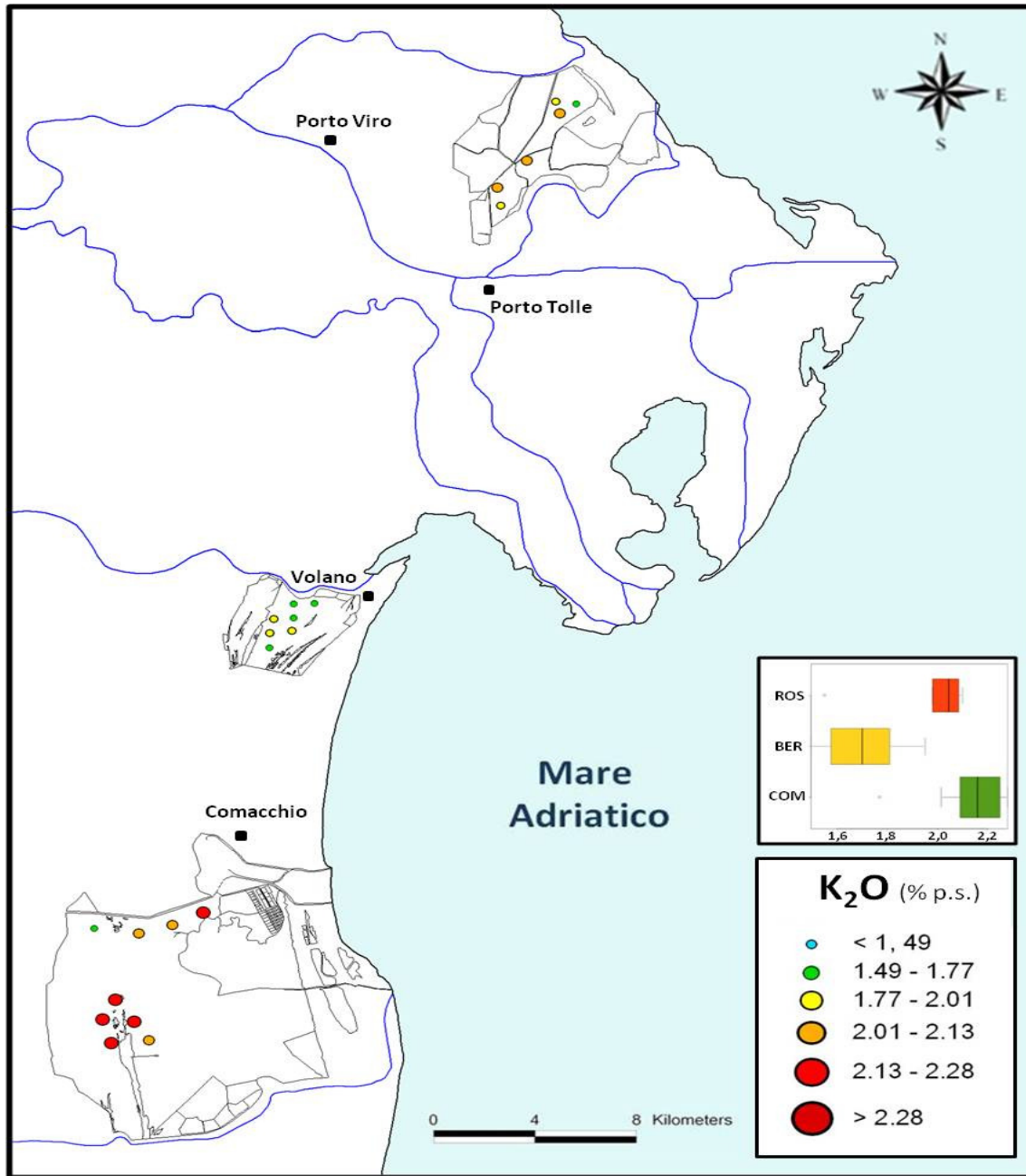


Figura 6.6 - Distribuzione di  $K_2O$  nei 22 campioni di sedimenti superficiali provenienti dalle tre aree deltizie indagate (ROS = Valli di Rosolina; BER = Valle Bertuzzi; COM = Valli di Comacchio). E' inoltre riportato il relativo box and whiskers plot. Le concentrazioni sono espresse in peso percentuale (%p.s.).

## Magnesio

Il Mg è il settimo elemento più abbondante nella crosta terrestre con una concentrazione stimata di 2,76% (Fyfe, 1999) e lo ione  $Mg^{2+}$  è il secondo catione più abbondante nelle acque, dopo  $Na^+$ . Il magnesio è un elemento metallico litofilo, uno dei maggiori costituenti di molti gruppi minerali, quali silicati, carbonati, solfati, fosfati e borati. Forma numerosi minerali, quali magnesite, dolomite, granato e chiserite ed è uno dei costituenti di molti minerali comuni in rocce magmatiche femiche come olivine, forsterite, pirosseni, anfiboli, spinelli, biotite ed in altri tipi di rocce clorite, serpentino, talco e minerali argillosi. Se rilasciato dai processi di alterazione delle rocce, il Mg è molto mobile sotto tutte le condizioni ambientali. Nelle condizioni di pH e Eh tipiche dei corsi d'acqua si presenta esclusivamente nella forma di ione  $Mg^{2+}$ . Poiché il solfato di magnesio è più solubile del solfato di calcio, lo ione  $Mg^{2+}$  tende a prevalere nei fiumi che scorrono in bacini ricchi di solfati. È generalmente associato al Ca, in quanto componente significativa di molte rocce calcaree. Le sorgenti antropiche principali di Mg sono costituite da fertilizzanti, attività edilizie, costruzione di missili e aeroplani, produzione di flash fotografici e anche dalla raffinazione dell'uranio e di altri metalli; mentre alcuni sali di Mg vengono utilizzati in medicina (Reimann e de Caritat, 1998).

In figura 6.7 viene mostrata la distribuzione di MgO nelle tre aree indagate. L'intervallo di concentrazione di questo metallo è compreso tra 3,54% e 4,59%. Nell'atlante geochimico italiano la concentrazione media nei sedimenti fluviali varia da 3% a 12%, con valori più bassi nell'area di Comacchio (2-3%). La concentrazione media nei sedimenti alluvionali è invece compresa tra 3,8% e 6,4%, con valori inferiori nella porzione sud del territorio studiato (1,3-3,8%). Le concentrazioni riscontrate sembrano di poco inferiori ai dati dell'atlante e confermano il gradiente sud-nord di concentrazione del Mg. Dalla figura 6.1 si può vedere come tutti i campioni abbiano concentrazioni relativamente vicine al valore mediano di riferimento per l'area del delta del Po, con una tendenza verso valori inferiori.

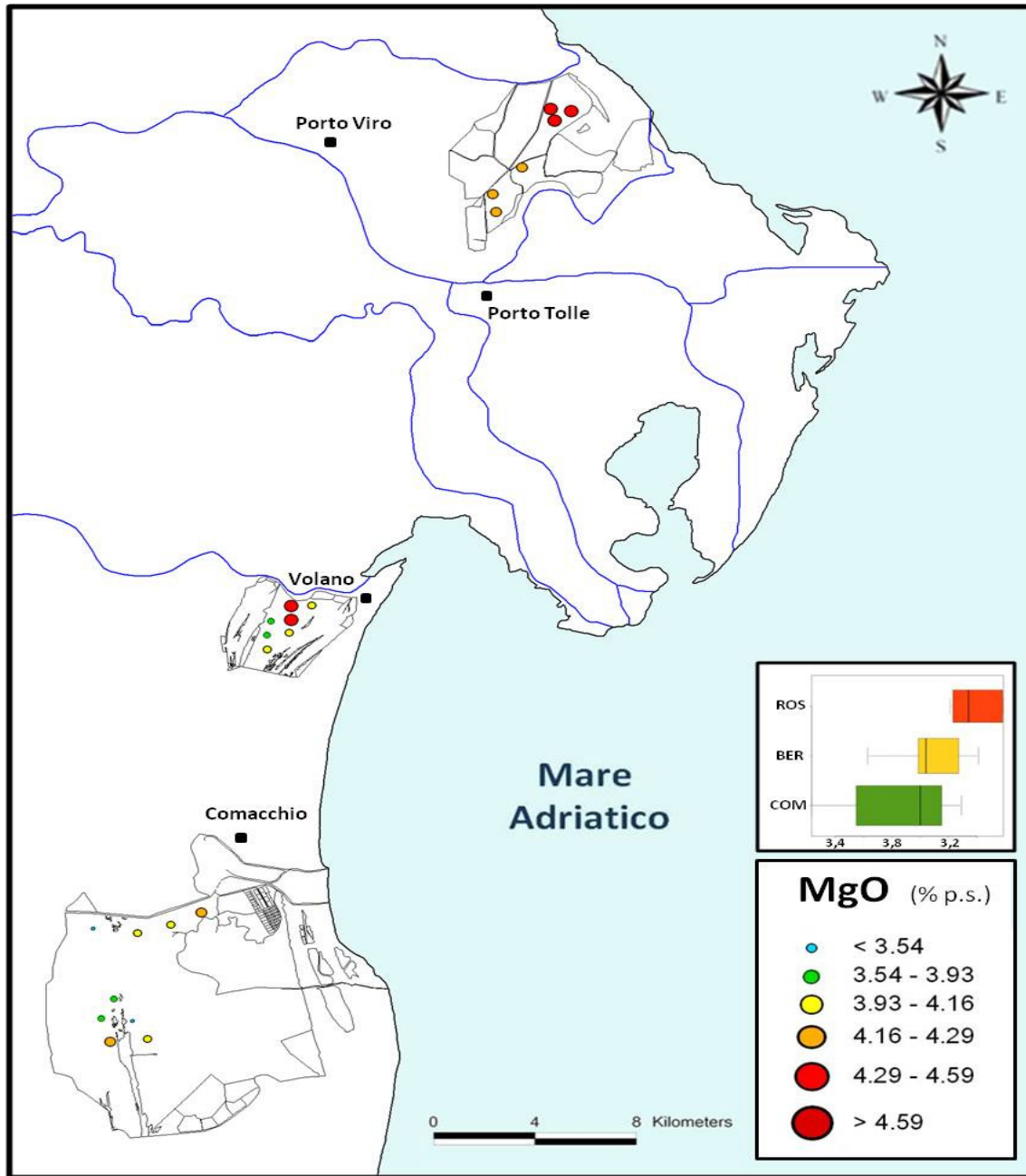


Figura 6.7 - Distribuzione di MgO nei 22 campioni di sedimenti superficiali provenienti dalle tre aree deltizie indagate (ROS = Valli di Rosolina; BER = Valle Bertuzzi; COM = Valli di Comacchio). E' inoltre riportato il relativo box and whiskers plot. Le concentrazioni sono espresse in peso percentuale (%p.s.).

## Manganese

Il Mn è un elemento relativamente abbondante con una concentrazione di 600 mg/kg nella crosta terrestre (McLennan e Taylor, 1999). Forma numerosi minerali, quali pirolusite, rodocrosite e manganite. Si trova come elemento accessorio in granati, olivine, pirosseni, anfiboli e calcite. Avendo un raggio ionico simile al Fe e al Mg, può sostituirsi a questi due elementi in molte strutture chimiche (Ure e Berrow, 1982). Il Mn ha una mobilità relativamente bassa, specialmente in condizioni ossidanti. Il comportamento di questo metallo nei suoli e nei sedimenti è piuttosto complesso ed è controllato da numerosi fattori ambientali, principalmente dalle condizioni ossido-riduttive. Gli ossidi ed idrossidi di Mn hanno cariche superficiali negative che comportano l'associazione con altri metalli di transizione, quali Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Ba, Tl, W e Mo.

Alte concentrazioni di Mn di origine antropica possono derivare da miniere, fonderie, trasporti e agricoltura. Viene inoltre utilizzato per la produzione di acciaio, vetro, batterie e prodotti chimici. Le fonti geogeniche di questo elemento sono generalmente considerate predominanti su quelle antropogeniche.

Il Mn è un elemento essenziale per il nutrimento di piante e animali, ma diviene tossico ad alte concentrazioni.

In figura 6.8 viene mostrata la distribuzione di MnO nelle tre aree studiate. L'intervallo di concentrazione di questo metallo è compreso tra 0,09% e 0,14%.

Nell'atlante geochimico italiano la concentrazione media nei sedimenti fluviali varia generalmente da 0,08% a 0,11%, con valori più elevati nell'area di Comacchio (0,11-0,21%). La concentrazione media nei sedimenti alluvionali è invece compresa tra 0,096% e 0,138%. Le concentrazioni riscontrate risultano in accordo con gli intervalli riportati nell'atlante. Osservato il grafico box plot riportato in figura 4.7 si può vedere come la concentrazione di Mn a Valle Bertuzzi sia omogenea e poco dispersa, mentre le distribuzioni a Comacchio e Rosolina risultano asimmetriche verso destra rispetto alla mediana.

Dalla figura 6.1 si può vedere come tutti i campioni abbiano concentrazioni relativamente vicine al valore mediano di riferimento per l'area del delta del Po. Osservando con più dettaglio, le concentrazioni a Valle Bertuzzi e nelle Valli di Comacchio risultano, rispettivamente, leggermente superiori ed inferiori al riferimento.



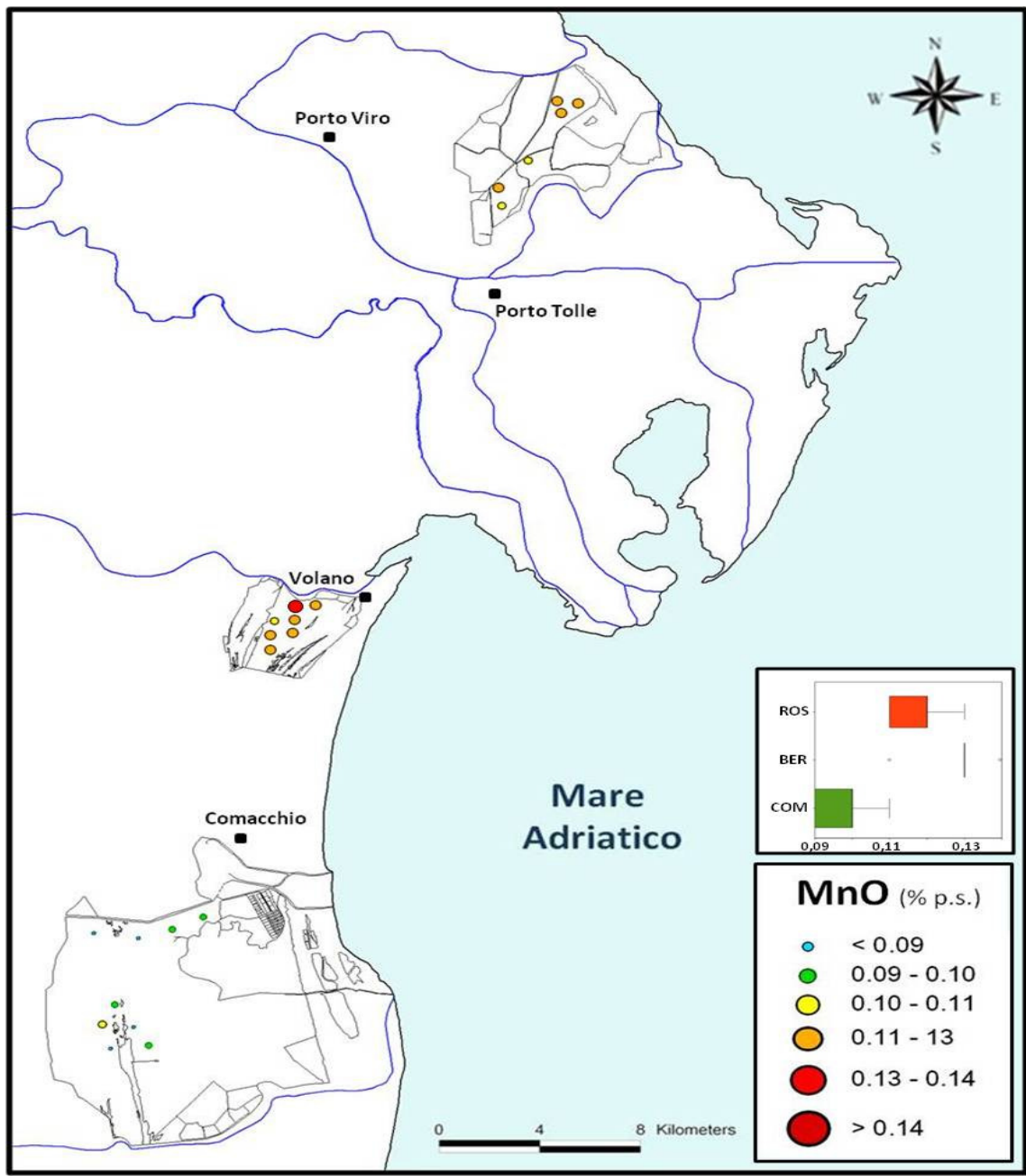


Figura 6.8 - Distribuzione di MnO nei 22 campioni di sedimenti superficiali provenienti dalle tre aree deltizie indagate (ROS = Valli di Rosolina; BER = Valle Bertuzzi; COM = Valli di Comacchio). E' inoltre riportato il relativo box and whiskers plot. Le concentrazioni sono espresse in peso percentuale (%p.s.).

## Sodio

Il Na è il metallo alcalino più abbondante sulla crosta terrestre con un valore medio di 22,700 mg/kg (Fyfe, 1999). È un elemento litofilo che mostra una forte affinità con l'ossigeno e gli alogeni. Sono numerosi i minerali che contengono Na, specialmente i feldspati e le miche, ma può rappresentare una componente minore in molti fosfati, carbonati, nitrati e solfati. Non vi sono sali di Na con bassa solubilità, per cui questo elemento tende a restare nella forma disciolta, sebbene la sua mobilità possa essere ridotta da fenomeni di adsorbimento su minerali argillosi con un'alta capacità di scambio cationico. Questo elemento viene utilizzato in numerose attività umane, come la produzione di carta, vetro, saponi, tessuti, petrolio, prodotti chimici e nell'industria dei metalli.

Il sodio è un elemento essenziale per animali e piante, fondamentale per il plasma del sangue, la trasmissione del segnale nervoso ed il controllo delle contrazioni muscolari.

In figura 6.9 viene mostrata la distribuzione di  $\text{Na}_2\text{O}$  nelle tre aree del delta del Po. L'intervallo di variazione dei livelli di Na nel territorio deltizio è compreso tra 1,43% e 3,28%. Per la zona indagata l'Atlante geochimico d'Italia riporta un intervallo di concentrazione nei sedimenti fluviali compreso tra 0,2% e 0,7%. La concentrazione media nei sedimenti alluvionali varia invece da 0,68% a 1,23%, con valori più bassi per l'area veneta (0,44-0,6%). I dati ottenuti risultano maggiori rispetto a questi intervalli. Bisogna considerare che i sedimenti analizzati provengono da valli salmastre, e quindi questo eccesso di sodio potrebbe essere dovuto al fatto che i lavaggi possano non essere stati completamente efficaci nel rimuovere il sale presente. Si può comunque vedere come le Valli di Rosolina presentino i valori più bassi, in accordo con il trend riportato nell'atlante.

Dalla figura 6.1 si può vedere come per il Na i dati ottenuti nel presente studio, se rapportati al valore mediano utilizzato come riferimento, mostrino un comportamento non chiaro. I dati di Comacchio e Bertuzzi risultano infatti superiori a tale valore, mentre quelli di Rosolina sono per la maggior parte inferiori.

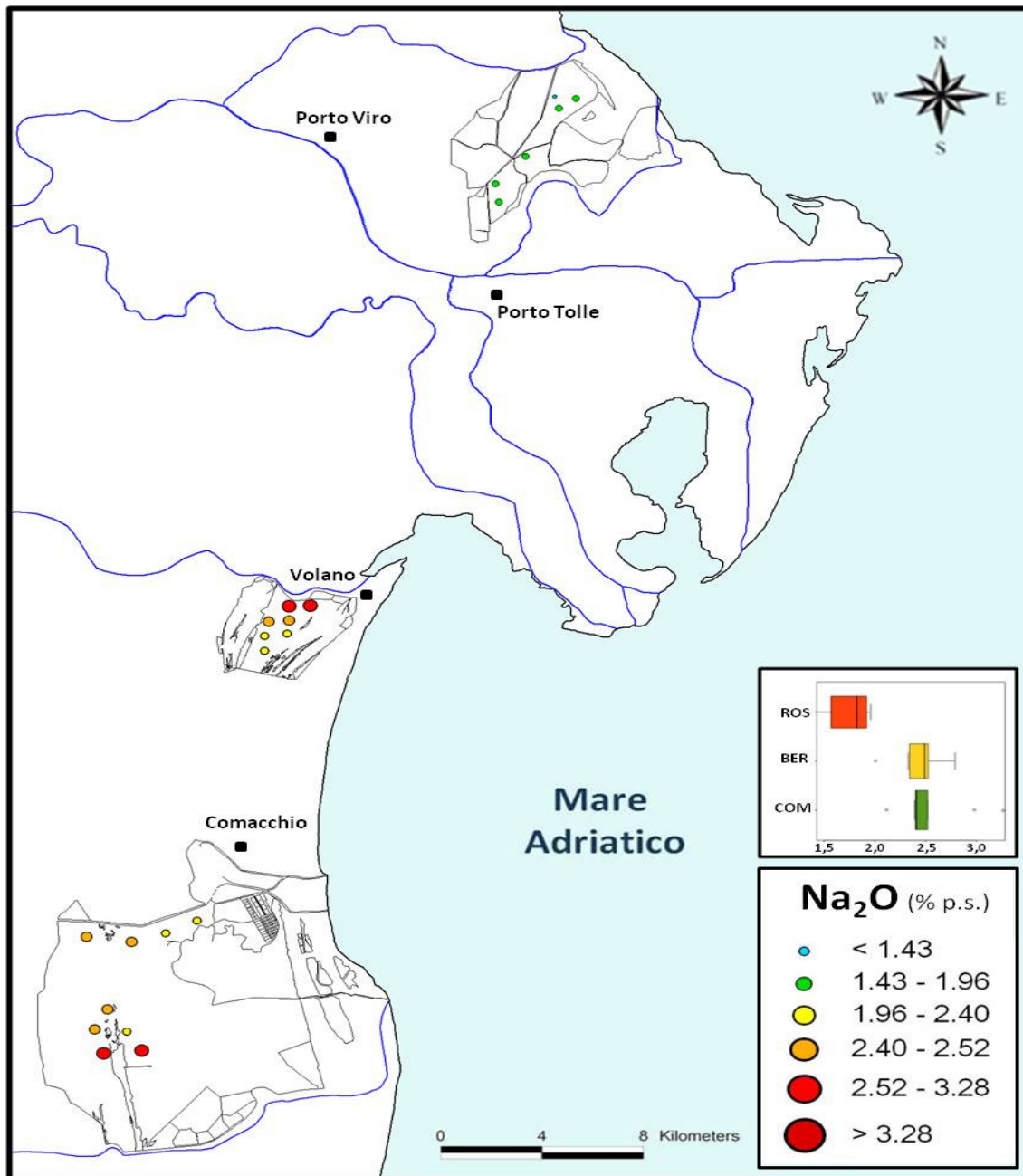


Figura 6.9 - Distribuzione di  $\text{Na}_2\text{O}$  nei 22 campioni di sedimenti superficiali provenienti dalle tre aree deltizie indagate (ROS = Valli di Rosolina; BER = Valle Bertuzzi; COM = Valli di Comacchio). E' inoltre riportato il relativo box and whiskers plot. Le concentrazioni sono espresse in peso percentuale (%p.s.).

## Fosforo

Il fosforo è l'undicesimo elemento per abbondanza sulla crosta terrestre (circa 0,1% in peso). Mostra proprietà litofile, siderofile e biofile. In natura si presenta quasi esclusivamente come orto-fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), principalmente nel minerale apatite. Si può inoltre trovare come elemento in traccia in olivine, pirosseni, anfiboli, miche e nei residui biologici, come le ossa. Il rilascio di P dai minerali è dipendente dalla solubilità dell'apatite e dalla facilità di adsorbimento di questo elemento sulla superficie dei minerali argillosi. La sua mobilità nei suoli e nei sedimenti è fortemente limitata dalla formazione di fosfati di ferro e alluminio. Il P è un elemento chiave nella vita degli organismi, ma ad elevate dosi diviene tossico. Infatti, sebbene il fosfato sia un importantissimo nutriente per le piante, una concentrazione eccessiva può portare a fenomeni di eutrofizzazione delle acque. E' inoltre dimostrato che le forme ridotte sono altamente tossiche per i pesci. Le fonti antropiche di P sono fondamentalmente i fertilizzanti, ma anche detersivi e saponi (Reimann e de Caritat, 1998). Un contributo importante è fornito anche dai reflui urbani ed industriali che contengono elevate concentrazioni di fosfati.

In figura 6.10 viene mostrata la distribuzione di  $\text{P}_2\text{O}_5$  nelle tre aree studiate. La concentrazione di P varia da 0,06% e 0,23%. Nell'atlante geochimico italiano la concentrazione media nei sedimenti fluviali è compresa tra 0,15% e 0,20%, con valori fino a 0,26% nell'area di Valle Bertuzzi. La concentrazione media nei sedimenti alluvionali è invece compresa tra 0,116% e 0,168%. I dati ottenuti mostrano un gradiente da nord a sud, con le più alte concentrazioni a Comacchio, in disaccordo quindi con l'andamento mostrato nell'atlante, sebbene gli intervalli di concentrazione possano ritenersi piuttosto vicini ai riferimenti. Dalla figura 6.1 si può vedere come per questo metallo i dati ottenuti siano quasi tutti superiori al valore di riferimento utilizzato per l'area deltizia del Po, ad esclusione di due campioni di Rosolina che risultano di molto inferiori.

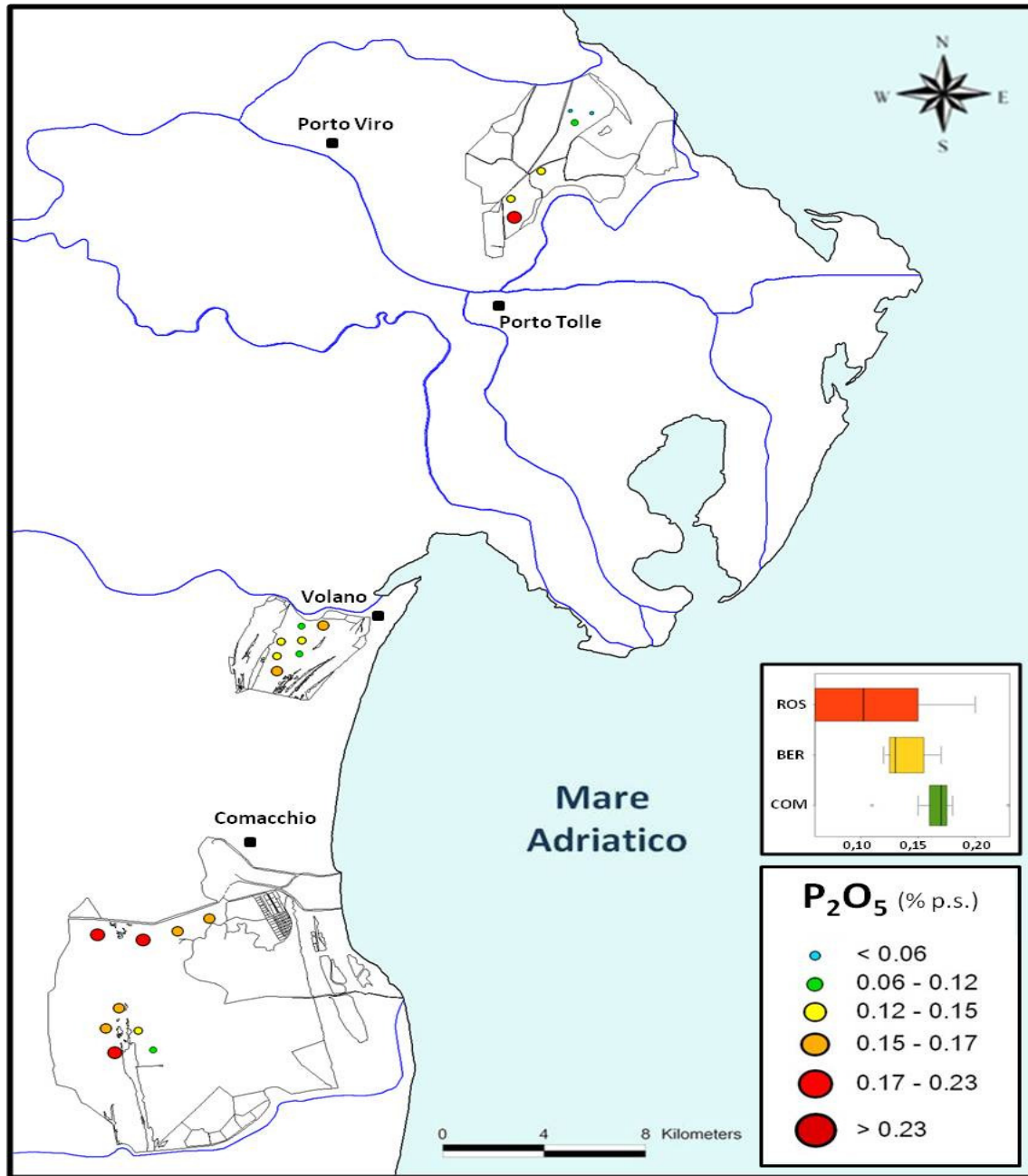


Figura 6.10 - Distribuzione di  $P_2O_5$  nei 22 campioni di sedimenti superficiali provenienti dalle tre aree deltizie indagate (ROS = Valli di Rosolina; BER = Valle Bertuzzi; COM = Valli di Comacchio). E' inoltre riportato il relativo box and whiskers plot. Le concentrazioni sono espresse in peso percentuale (%p.s.).

## Silicio

Il silicio è il secondo elemento più abbondante sulla crosta terrestre con una abbondanza media del 28%. Si trova principalmente nella forma di silice  $\text{SiO}_2$  o di silicato  $\text{SiO}_4$ , ovvero i principali costituenti di quasi tutte le rocce, ad eccezione di calcari ed evaporiti. Il Si è generalmente un elemento non-reattivo, ed il quarzo può rappresentare un residuo minerale dei processi di alterazione di altri minerali. Kabata-Pendias (2001) riporta l'esistenza di numerose interferenze tra Si ed altri ioni, come P, Al, Ca, e Fe, ed anche con la materia organica, che può indurre la mobilizzazione del silicio trivalente. Il Si è utilizzato in numerosi campi dell'attività umana, come nella produzione di vetro, nell'edilizia, nell'industria cosmetica e nella produzione di resine e *chip* elettronici. Tuttavia gli input antropici sono da considerarsi trascurabili rispetto all'abbondanza geogenica. Il Si è essenziale per lo sviluppo dei vertebrati, anche se non è contenuto in nessuna molecola biologica. Si suppone che il ruolo di questo elemento sia quello di contrastare la tossicità dell'alluminio (Exley, 1998). In generale è considerato un elemento inerte e non tossico, anche se un'esposizione prolungata a silice cristallina può comportare alcune patologie importanti.

In figura 6.11 viene mostrata la distribuzione di  $\text{SiO}_2$  nelle tre aree indagate con un intervallo di concentrazione compreso tra 30,99% e 58,84%. Nell'atlante geochimico italiano è riportato un intervallo di concentrazione nei sedimenti fluviali compreso tra 43% e 53% per tutta l'area di studio. La concentrazione media nei sedimenti alluvionali varia invece da 40% a 55%, con valori più bassi per l'area veneta (26-40%). I dati ottenuti sono generalmente in accordo con questi intervalli, mostrando un leggero gradiente da sud verso nord.

Per quanto riguarda il confronto con il valore mediano di riferimento per l'area deltizia del Po (figura 6.1) le concentrazioni ottenute sono tutte vicine a questo valore, ad esclusione di alcuni campioni di Valle Bertuzzi che risultano molto inferiori.

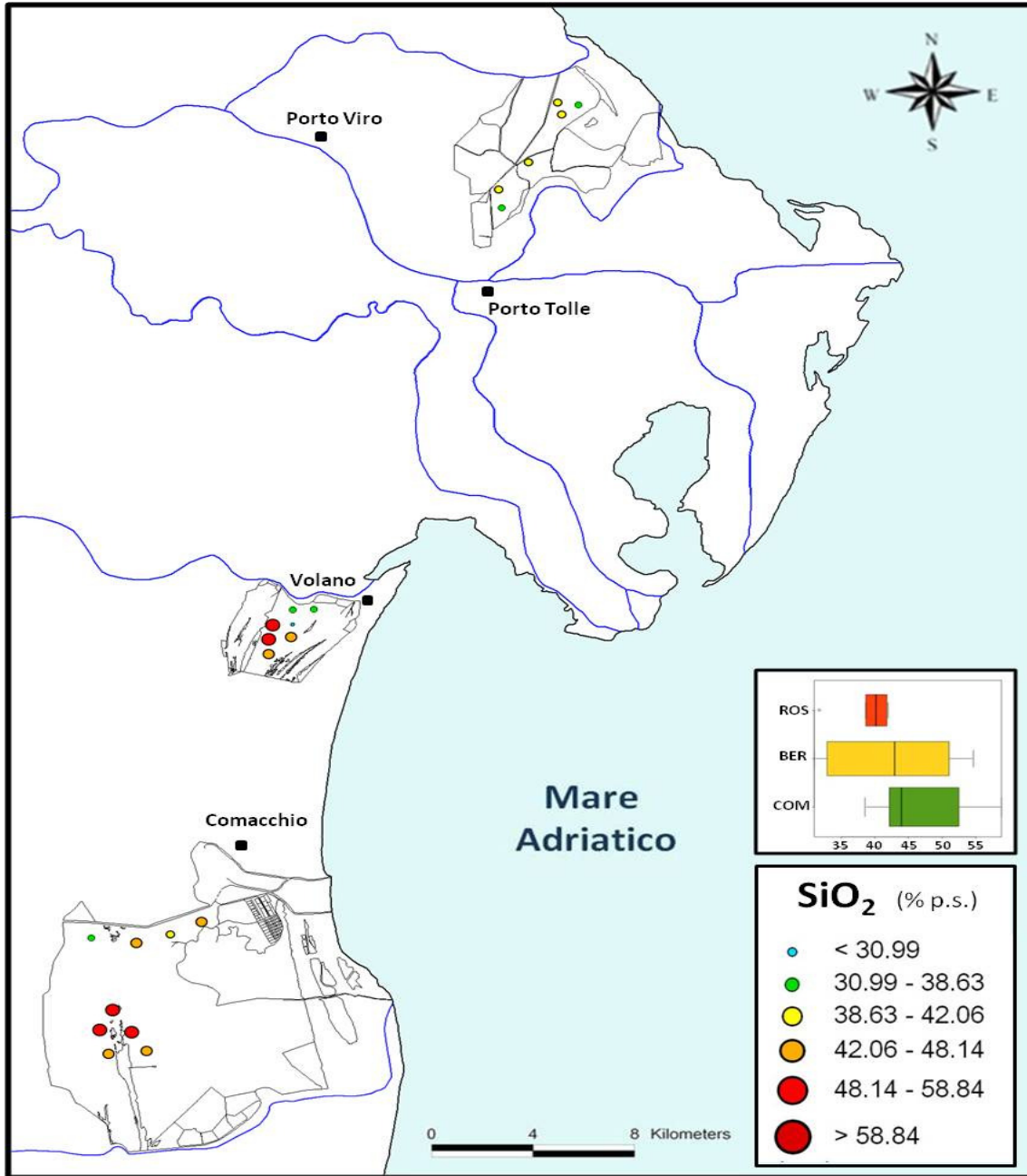


Figura 6.11 - Distribuzione di  $\text{SiO}_2$  nei 22 campioni di sedimenti superficiali provenienti dalle tre aree deltizie indagate (ROS = Valli di Rosolina; BER = Valle Bertuzzi; COM = Valli di Comacchio). E' inoltre riportato il relativo box and whiskers plot. Le concentrazioni sono espresse in peso percentuale (%p.s.).

## Titanio

Il titanio è un metallo relativamente abbondante nella crosta terrestre (6320 mg/kg, Fyfe, 1999). È un elemento litofilo che costituisce alcuni minerali, come ilmenite, rutilio, anatasio e titanite, ma può trovarsi anche come elemento accessorio in pirosseni, anfiboli, miche e granati. Il Ti ha un mobilità molto bassa sotto la maggior parte delle condizioni ambientali, a causa dell'elevata stabilità dell'ossido insolubile  $TiO_2$ . Poiché i minerali di titanio sono molto resistenti ai processi di alterazione, nel suolo e nei sedimenti si trova in forma non decomposta. Il titanio è considerato un elemento non tossico a causa dello scarso assorbimento da parte degli organismi (Mertz, 1987). Non sono inoltre riportati in letteratura effetti ambientali legati al Ti. Potenziali fonti antropogeniche di Ti sono costituite dai pigmenti delle vernici mentre nella forma legata ad Al, Mo, Mn e Fe può essere utilizzato per la costruzione di aerei, barche e missili. Ma i livelli di fondo di questo elemento sono veramente molto bassi (Cooper e Thornton, 1994)

In figura 6.12 viene mostrata la distribuzione di  $TiO_2$  nelle tre aree studiate con una concentrazione che varia da 0,40% e 0,57%. Nell'atlante geochimico italiano la concentrazione media nei sedimenti fluviali varia generalmente da 0,7% a 1%, con valori più elevati nell'area di Valle Bertuzzi (1-1,2%). La concentrazione media nei sedimenti alluvionali è invece compresa tra 0,50% e 0,70%. Le concentrazioni riscontrate risultano leggermente inferiori ai questi intervalli. Inoltre, osservato il grafico box plot riportato in figura 6.11, si può vedere come la distribuzione risulti opposta rispetto ai dati dell'atlante, con i valori minori a Valle Bertuzzi.

Dalla figura 6.1 si può vedere come tutti i campioni abbiano concentrazioni inferiori al valore mediano di riferimento per l'area del delta del Po.



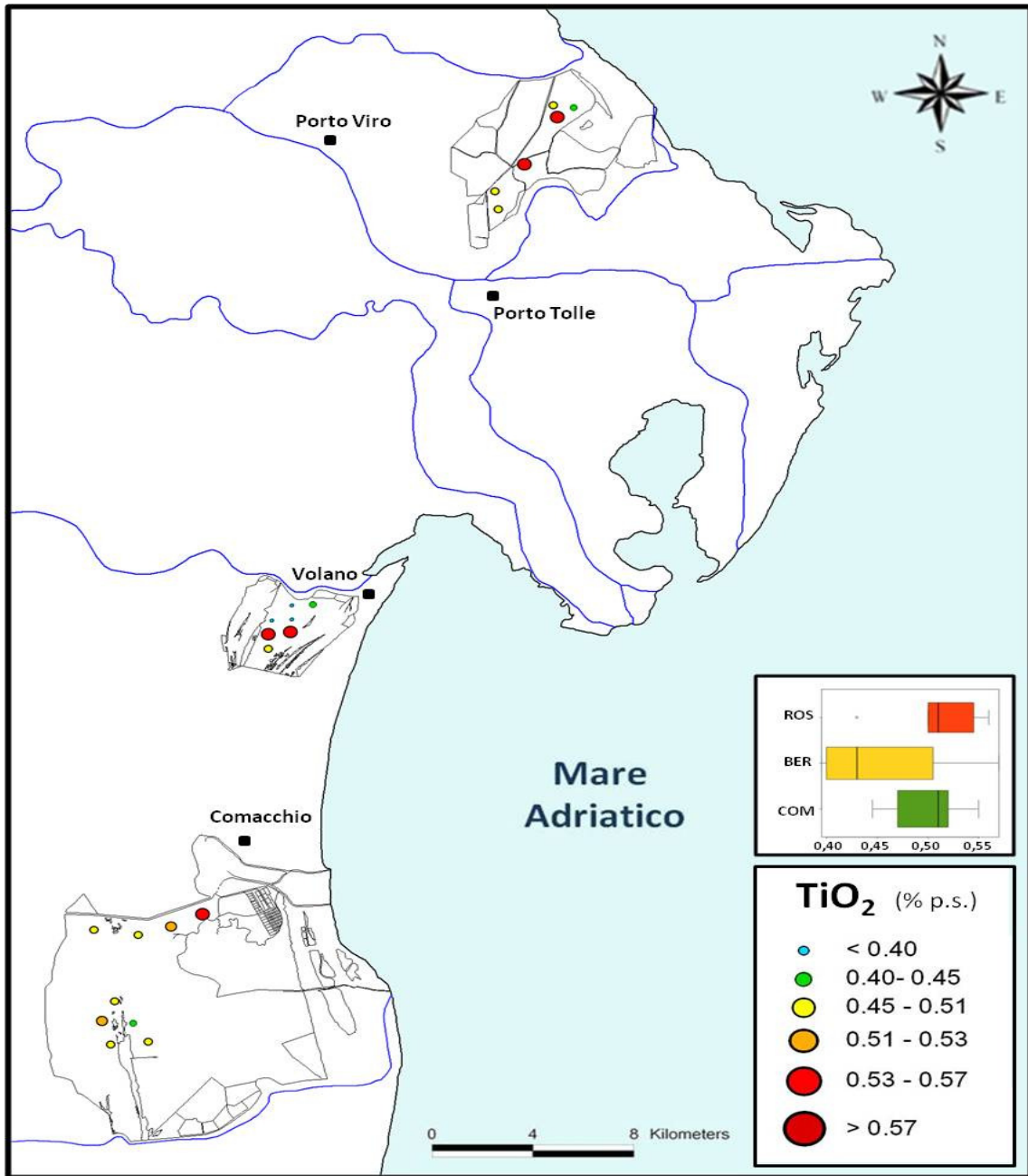


Figura 6.12 - Distribuzione di  $TiO_2$  nei 22 campioni di sedimenti superficiali provenienti dalle tre aree deltizie indagate (ROS = Valli di Rosolina; BER = Valle Bertuzzi; COM = Valli di Comacchio). E' inoltre riportato il relativo box and whiskers plot. Le concentrazioni sono espresse in peso percentuale (%p.s.).

## Cobalto

Il cobalto mostra proprietà calcofile e siderofile. Forma alcuni minerali piuttosto rari, inclusi smaltite(Co,Ni)As<sub>2-2.5</sub>, cobaltite (Co,Fe)AsS e linnaeite (Co,Ni)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>. È inoltre presente come elemento accessorio in olivine, pirosseni, anfiboli, miche, granati e sfalerite. Può trovarsi associato a pirite, arsenopirite e pirrotite, e in ossidi accessori come magnetite (Ure e Berrow 1982). Nei processi magmatici precoci lo ione Co<sup>2+</sup> sostituisce gli ioni Fe<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, che hanno carica e raggio ionico simili, così che generalmente il Co è arricchito nelle rocce ignee mafiche (Wedepohl 1978). Questo elemento, insieme a Cr e Ni, è solitamente indicatore di rocce mafiche. Il Co è molto mobile in ambiente superficiale sotto condizioni acide e riducenti, dove la formazione di fasi con alta valenza di Fe e Mn è inibita. È rapidamente allontanato dalla soluzione da processi di co-precipitazione e adsorbimento nelle acque superficiali ossidanti, neutre o alcaline poiché ha un'elevata affinità con gli idrossidi di Fe e Mn. Lo ione Co<sup>2+</sup> è bioaccessibile quando organicamente legato. Il cobalto può inoltre legarsi agli acidi umici e fulvici e ai colloidali inorganici.

Alcuni batteri sono conosciuti per la capacità di mobilizzare il Co (Kabata-Pendias 2001). Il cobalto non forma minerali silicatici residui nel suolo.

Il Co è un elemento essenziale dal punto di vista biologico e si trova nella vitamina B<sub>12</sub>. Ad elevate dosi può essere tossico per gli esseri umani, anche se sono più comuni le patologie legate ad un'insufficienza di cobalto. Le sorgenti antropogeniche di Co includono la combustione di carbone, le acciaierie, i fertilizzanti, le miniere di Ag, Fe e Pb (Reimann e de Caritat, 1998) e la produzione di ceramiche, vetri e vernici (De Vivo et al., 2009).

In figura 6.13 viene mostrata la distribuzione di Co nelle tre aree del delta del Po con un intervallo di concentrazione compreso tra 6,70 mg/kg e 17,20 mg/kg. I sedimenti fluviali dell'area deltizia hanno una concentrazione mediamente compresa tra 15 mg/kg e 17 mg/kg, con valori più alti, fino a 26 mg/kg nell'area di Valle Bertuzzi. La concentrazione media nei sedimenti alluvionali varia invece da 9 mg/kg a 12 mg/kg. I dati ottenuti sembrano conformi a questi intervalli, con valori leggermente più bassi per alcuni campioni delle valli di Comacchio.

Dalla figura 6.2 si può vedere come per questo metallo i dati ottenuti nel presente studio siano per la maggior parte inferiori al valore mediano utilizzato come riferimento per l'area deltizia del Po.

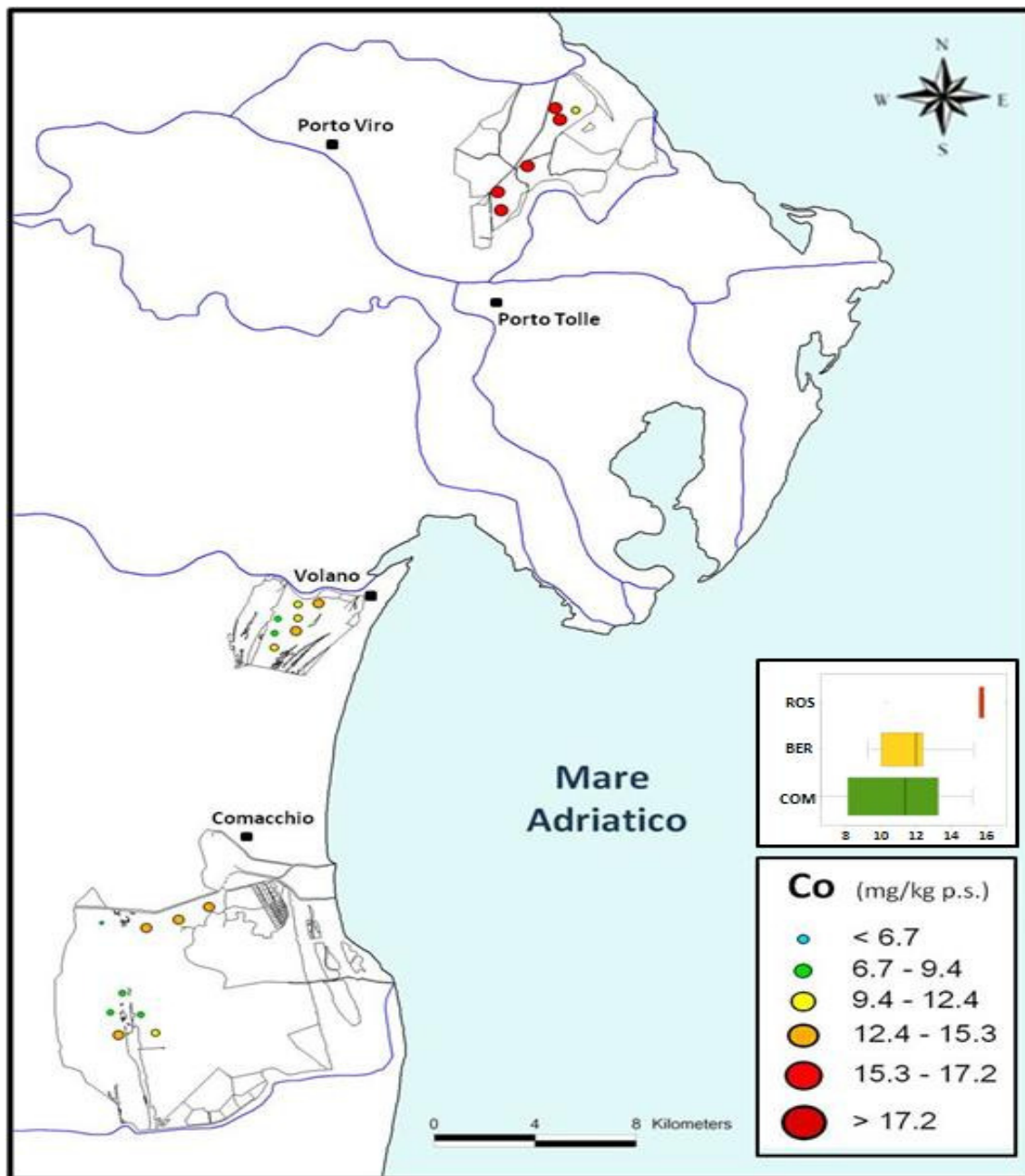


Figura 6.13 - Distribuzione di Co nei 22 campioni di sedimenti superficiali provenienti dalle tre aree deltizie indagate (ROS = Valli di Rosolina; BER = Valle Bertuzzi; COM = Valli di Comacchio). E' inoltre riportato il relativo box and whiskers plot. Le concentrazioni sono espresse in mg/kg.

## Cromo

Il cromo è un metallo litofilo che forma numerosi minerali, quali cromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  e la più rara crocoite  $\text{PbCrO}_4$ . È inoltre presente come elemento accessorio in molti altri minerali, come spinelli, anfiboli, miche, pirosseni e granati. Lo ione trivalente  $\text{Cr}^{3+}$  ha un raggio ionico intermedio che gli permette la sostituzione di Fe e Mg. Il Cr ha una bassa mobilità, specialmente in condizioni moderatamente ossidanti e riducenti e in condizioni di pH vicine alla neutralità. Nel suolo il comportamento di questo elemento è governato dal pH, da Eh e dalla presenza di materia organica. Anche l'adsorbimento di Cr sulla superficie delle argille è fortemente dipendente dal pH: l'adsorbimento di  $\text{Cr}^{6+}$  diminuisce all'aumentare del pH mentre quello del  $\text{Cr}^{3+}$  aumenta all'aumentare del pH. I cationi  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{CrOH}^{2+}$  and  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  rappresentano le principali forme di Cr in ambiente riducente in condizioni di pH compreso tra 5 e 9. In ambienti alcalini e ossidanti il cromo si presenta come ione cromato  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Lo ione trivalente sostituisce il  $\text{Fe}^{3+}$  nei minerali e può co-precipitare come  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  a pH molto alti. Dal punto di vista biologico, un tempo era ritenuto non essenziale, ma in piccole dosi è necessario per l'azione dell'insulina e per il metabolismo delle proteine e dei carboidrati. Ha una tossicità variabile in funzione del suo stato di valenza e speciazione nell'ambiente. Il  $\text{Cr}^{3+}$  è considerato relativamente innocuo ai livelli normalmente riscontrati, ma il  $\text{Cr}^{6+}$  è altamente tossico e cancerogeno. Il Cr è uno dei principali costituenti delle leghe per le cromature, cromati e bicromati contenenti cromo esavalente sono utilizzati nella conciatura delle pelli e nelle placcature (De Vivo et al., 2009).

In figura 6.14 è riportata la distribuzione di Cr nelle tre aree del delta del Po. L'intervallo di variazione della concentrazione è compreso tra 111,70 mg/kg e 377,30 mg/kg. Per la zona indagata l'Atlante geochimico d'Italia riporta un intervallo di concentrazione nei sedimenti fluviali compreso tra 90 mg/kg e 202 mg/kg. La concentrazione media nei sedimenti alluvionali varia invece da 76 mg/kg a 99 mg/kg, con valori più bassi per l'area veneta. I dati ottenuti sembrano conformi a questi intervalli, con valori leggermente più alti per alcuni campioni delle valli di Rosolina e di Comacchio. Per quanto riguarda il confronto con il valore mediano di riferimento per l'area deltizia del Po (figura 6.2) le concentrazioni a Bertuzzi e Comacchio risultano superiori, mentre a Rosolina si registrano livelli di Cr inferiori al riferimento.

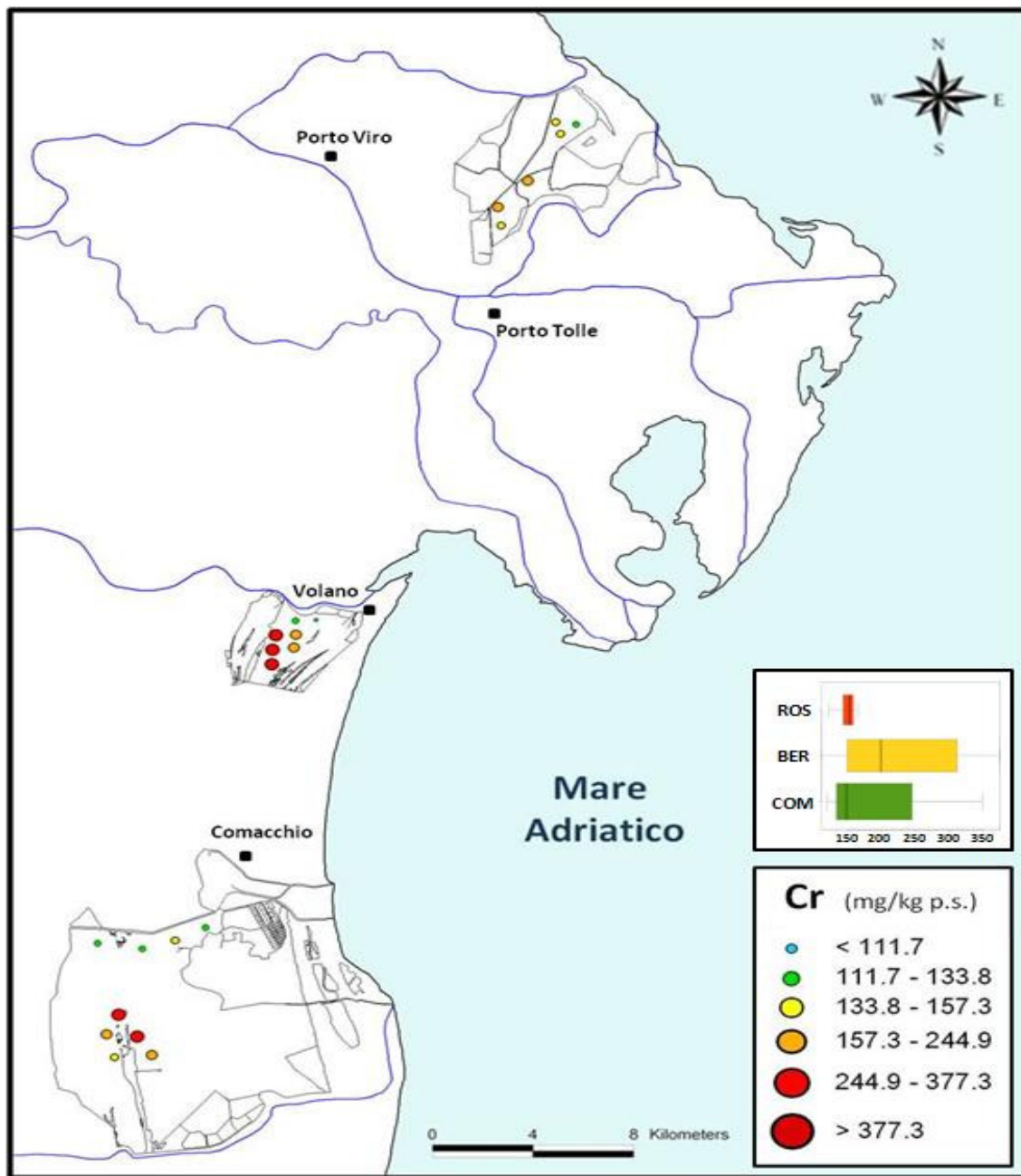


Figura 6.14 - Distribuzione di Cr nei 22 campioni di sedimenti superficiali provenienti dalle tre aree deltizie indagate (ROS = Valli di Rosolina; BER = Valle Bertuzzi; COM = Valli di Comacchio). E' inoltre riportato il relativo box and whiskers plot. Le concentrazioni sono espresse in mg/kg.

## Rame

Il rame è un elemento calcofilo che forma molti minerali, quali calcopirite  $\text{CuFeS}_2$ , covellite  $\text{CuS}$ , e malachite  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , ma è molto più ampiamente distribuito in traccia in miche, pirosseni e anfiboli. Il rame può presentarsi in natura nella sua forma metallica, come rame nativo.

Questo elemento è mobile sotto condizioni ossidanti ed acide, specialmente a pH compreso tra 5 e 6. La specie dominante è il catione bivalente  $\text{Cu}^{2+}$ . La forte affinità con la sostanza organica naturale è largamente documentata e ciò può spiegare i significativi accumuli in acque stagnanti o dove vi è un'elevata produzione algale. Il rame, insieme a Ag e Pb, è spesso legato alla frazione di sedimento più grossolana, ma essendo più solubile viene spesso trasportato più a valle. La co-precipitazione di Cu e Zn avviene in presenza di ossidi idrati di Fe.

Il rame è un elemento essenziale per tutti gli organismi, e l'uomo può tollerare concentrazioni interne fino a 12 mg al giorno (WHO 1996), sebbene può essere tossico a livelli estremamente elevati (Reimann e de Caritat, 1998).

Le sorgenti antropogeniche di rame includono l'attività mineraria e fondiaria, l'industria elettronica, l'agricoltura, la lavorazione dell'acciaio e il trattamento dei fanghi e dei liquami.

In figura 6.15 viene mostrata la distribuzione di Cu nelle tre aree del delta del Po con un intervallo di concentrazione compreso tra 12,1 mg/kg e 41,0 mg/kg. I sedimenti fluviali dell'area deltizia hanno una concentrazione media compresa tra 63 mg/kg e 159 mg/kg, con valori più bassi nella area comacchiese. La concentrazione media nei sedimenti alluvionali varia invece da 29 mg/kg a 54 mg/kg. I dati ottenuti sembrano conformi a questi intervalli, con valori tendenzialmente inferiori. Si osserva inoltre un debole gradiente negativo da Nord a Sud. Dalla figura 6.2 si può vedere come tutti i campioni abbiano concentrazioni relativamente vicine al valore mediano di riferimento per l'area del delta del Po, con una tendenza verso valori inferiori.

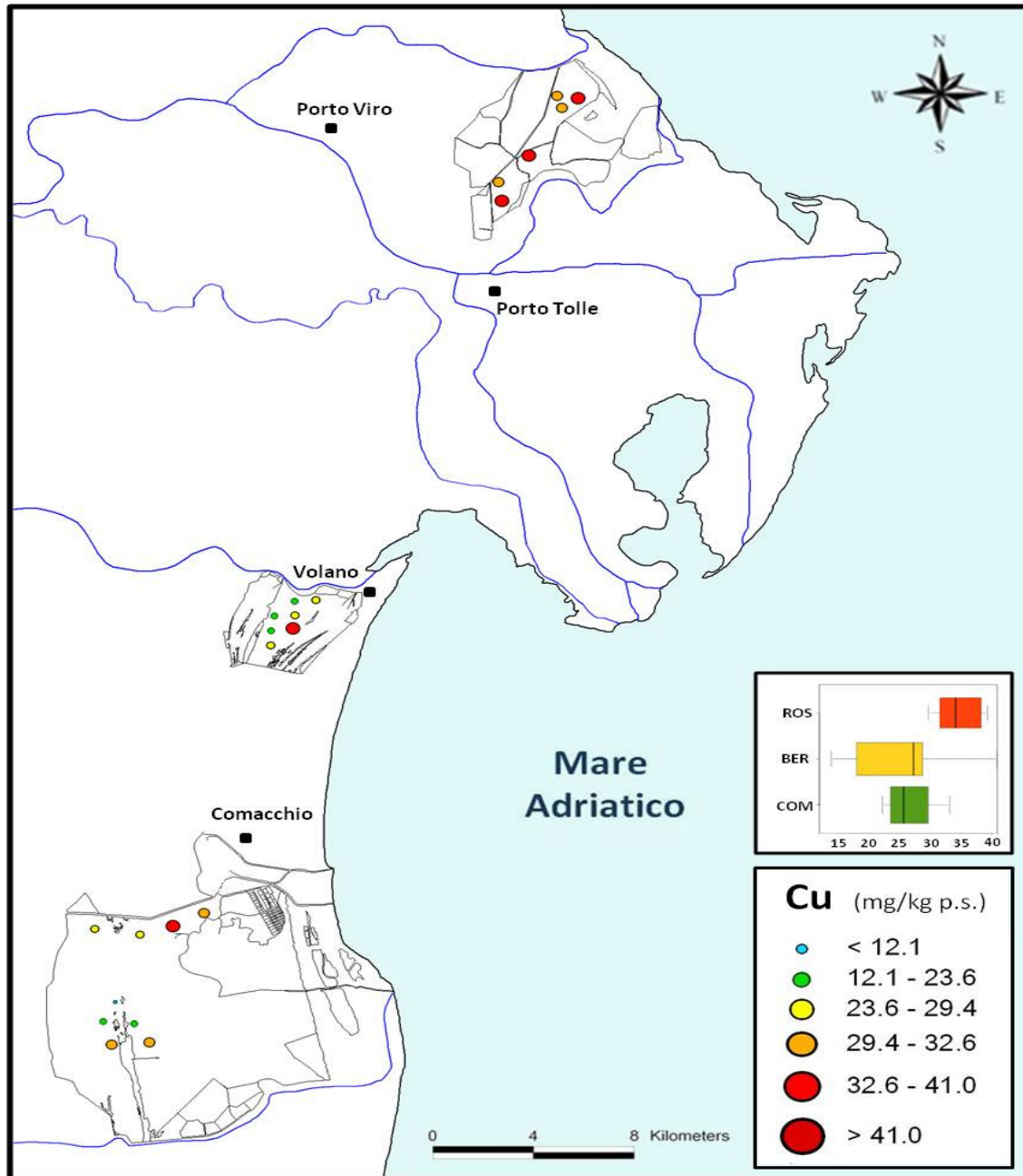


Figura 6.15 - Distribuzione di Cu nei 22 campioni di sedimenti superficiali provenienti dalle tre aree deltizie indagate (ROS = Valli di Rosolina; BER = Valle Bertuzzi; COM = Valli di Comacchio). E' inoltre riportato il relativo box and whiskers plot. Le concentrazioni sono espresse in mg/kg.

## Nichel

Il nichel è un metallo siderofilo con affinità calcofile e litofile. Forma diversi minerali, quali pentlandite  $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ , nicheline  $\text{NiAs}$  e ullmannite  $\text{NiSbS}$ . Durante le fasi di frazionamento può sostituirsi a  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , avendo raggio ionico simile, in minerali ferro magnesiaci come olivina, orto-pirosseno e spinello, e in alcuni solfuri, come pirite e calcopirite (Wedepohl 1978). Il nichel è facilmente mobilizzato in condizioni acide ed ossidanti, e altrettanto facilmente può formare co-precipitati con ossidi di Fe e Mn. Tuttavia, a differenza  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  è relativamente stabile in soluzione acquosa ed è in grado di migrare su lunga distanza. La mobilità di questo metallo è limitata anche dalla presenza di materia organica e minerali agillosi (Short, 1961).

Il nichel è un elemento essenziale per i microorganismi, e svolge un importante ruolo nel metabolismo umano (McGrath, 1995).

Le principali sorgenti antropiche di questo metallo sono rappresentate da fertilizzanti, acciaierie, produzione di metalli e monete, carburanti e detersivi (Reimann and de Caritat, 1998). In presenza di agenti organici complessanti, il Ni può formare complessi neutri o negativi che lo rendono altamente mobile rispetto ad altri elementi in traccia. Per questo motivo, il Ni può fortemente concentrarsi nelle acque nel caso di rilascio di fanghi o percolati provenienti da discariche.

In figura 6.16 viene mostrata la distribuzione di Ni nelle tre aree indagate con un intervallo di concentrazione compreso tra 70,7 mg/kg e 146,2 mg/kg.

L'Atlante Geochimico Italiano riporta un intervallo di concentrazione nei sedimenti fluviali compreso tra 32 mg/kg e 105 mg/kg per tutta l'area di studio. La concentrazione media nei sedimenti alluvionali varia invece da 32 mg/kg e 45 mg/kg. I dati ottenuti sono generalmente in accordo con quanto riportato per i sedimenti fluviali, sebbene valle Bertuzzi mostri diversi campioni con valori molto maggiori.

Dalla figura 6.2 si può vedere come tutti i campioni abbiano concentrazioni relativamente vicine al valore mediano di riferimento per l'area del delta del Po.



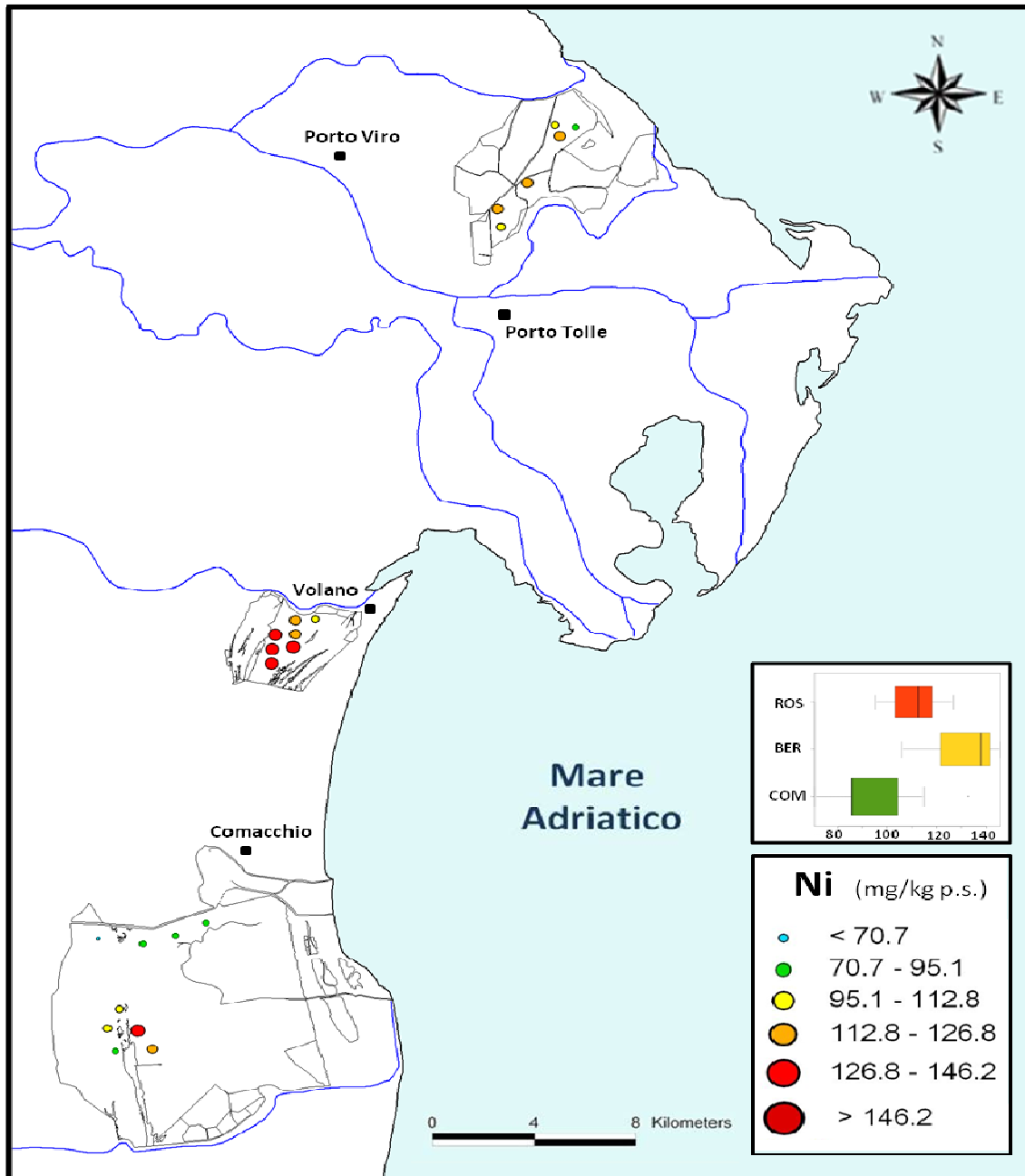


Figura 6.16 - Distribuzione di Ni nei 22 campioni di sedimenti superficiali provenienti dalle tre aree deltizie indagate (ROS = Valli di Rosolina; BER = Valle Bertuzzi; COM = Valli di Comacchio). E' inoltre riportato il relativo box and whiskers plot. Le concentrazioni sono espresse in mg/kg.

## Piombo

Il piombo ha proprietà fortemente calcofile e la forma naturale primaria è la galena (PbS). Questo elemento è principalmente presente come  $Pb^{2+}$ , sebbene possa avere anche stato di ossidazione +4. Oltre alla galena, forma numerosi altri minerali, quali anglesite ( $PbSO_4$ ), cerussite ( $PbCO_3$ ) e minio ( $Pb_3O_4$ ). Come elemento in tracce può entrare in molti altri minerali come K-feldspato, plagioclasio, mica, zirconio e magnetite. Durante i processi di alterazione, i solfuri di Pb ossidano lentamente e possono formare carbonati o essere incorporati in minerali argillosi, in ossidi di Fe e Mn e nella materia organica. Le caratteristiche geochimiche del  $Pb^{2+}$  rendono questo elemento molto simile al gruppo dei metalli alcalino-terrosi, e per questo facilmente può sostituire K, Ba, Sr, e persino Ca, in molti minerali e siti di adsorbimento. La mobilità del Pb è limitata dall'adsorbimento su minerali argillosi, materia organica, idrossidi di Fe e Mn e dalla formazione di minerali secondari con bassa solubilità come anglesite  $PbSO_4$  e cerussite  $PbCO_3$ .

Il piombo non ha un ruolo biologico noto nelle piante e negli animali ed è fortemente tossico nei mammiferi e negli organismi acquatici, causando importanti danni neurologici. La sua pericolosità è dovuta all'elevato potenziale di bioaccumulo e biomagnificazione. La principale sorgente antropogenica storica di Pb è costituita dalla combustione di benzine contenenti Pb, oggi bandite. L'utilizzo di carburanti senza Pb oggi ha, in parte, ridotto l'impatto di questo tipo di inquinamento. Altre fonti di piombo sono rappresentate da attività minerarie, residui metallici, vetro ceramica, batterie, vernici, tubature dell'acqua e fanghi.

In figura 6.17 è riportata la distribuzione di Pb nelle tre aree del delta del Po. L'intervallo di variazione della concentrazione è compreso tra 27 mg/kg e 86 mg/kg. Per la zona indagata l'Atlante geochimico d'Italia riporta un intervallo di concentrazione nei sedimenti fluviali compreso tra 1 mg/kg e 23 mg/kg. La concentrazione media nei sedimenti alluvionali varia invece da 28 mg/kg a 40 mg/kg, con valori più bassi per l'area veneta. I dati ottenuti risultano generalmente maggiori a quanto riportato nell'atlante, in particolare per i sedimenti di valle Bertuzzi. Per quanto riguarda il confronto con il valore mediano di riferimento per l'area deltizia del Po (figura 6.2) tutti i campioni analizzati mostrano concentrazioni di Pb significativamente superiori al valore mediano di riferimento.

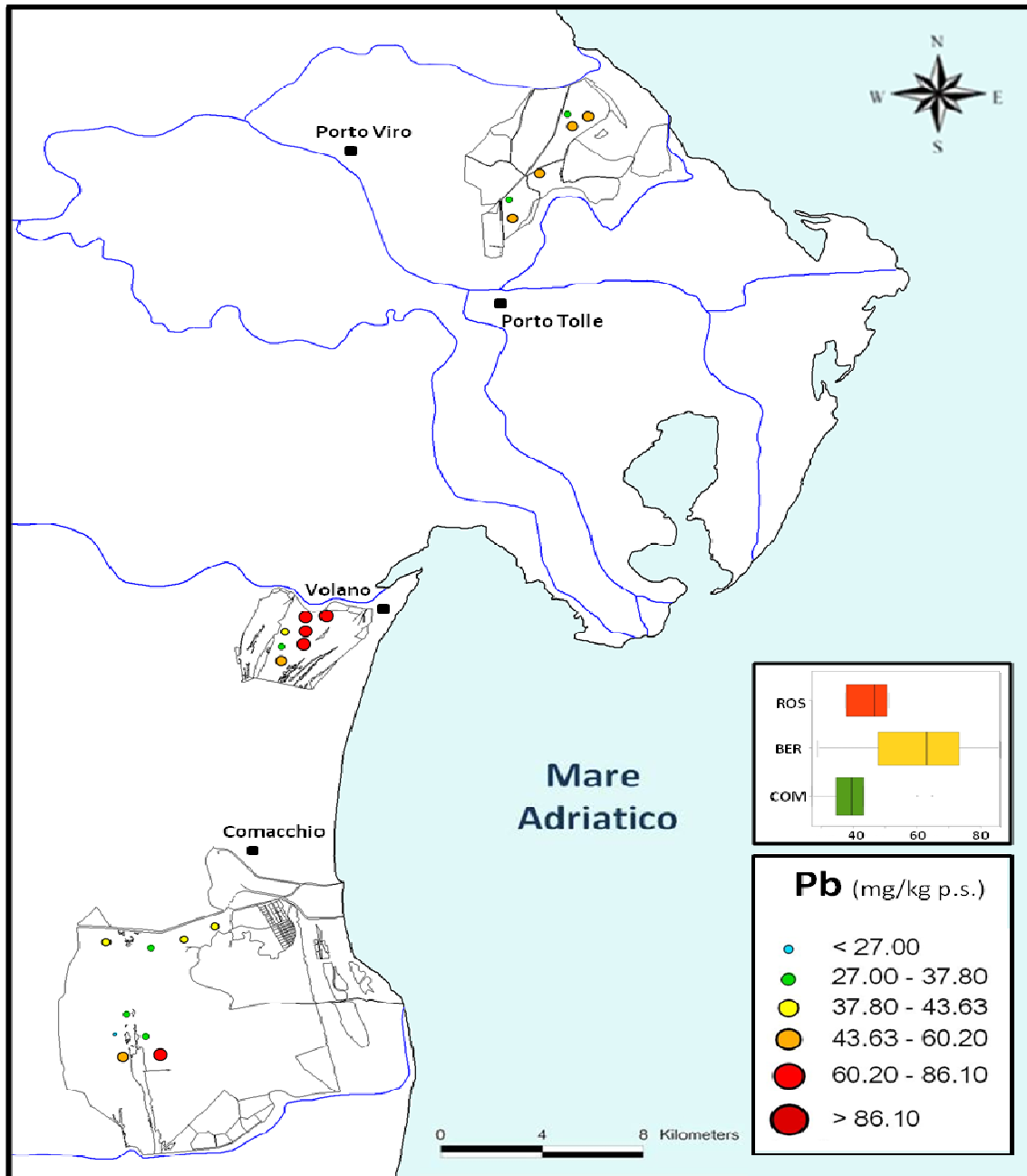


Figura 6.17 - Distribuzione di Pb nei 22 campioni di sedimenti superficiali provenienti dalle tre aree deltizie indagate (ROS = Valli di Rosolina; BER = Valle Bertuzzi; COM = Valli di Comacchio). E' inoltre riportato il relativo box and whiskers plot. Le concentrazioni sono espresse in mg/kg.

## Vanadio

Il vanadio è un elemento metallico litofilo a bassa pressione, ma diviene siderofilo ad elevata pressione. Molto difficilmente si trova nei minerali silicatici, anche se mostra una moderata compatibilità nei pirosseni. Forma numerosi minerali, tra cui magnetite  $(\text{Fe,V})_3\text{O}_4$  e vanadinite  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ . È inoltre presente come elemento in traccia in miche, apatiti, pirosseni ed anfiboli. Lo ione trivalente  $\text{V}^{3+}$  ha un raggio ionico quasi identico al  $\text{Fe}^{3+}$ , così che è frequente trovare il V come sostituto del Fe in magnetite e minerali silicatici ferromagnesi nei processi magmatici primari. Il V è un elemento estremamente mobile che mostra un carattere cationico in condizioni acide, e un carattere anionico in condizioni meno acide ed alcaline. La solubilità di questo elemento è fortemente controllata dal suo stato di ossidazione, ed è maggiore in ambienti ossidanti. In condizioni riducenti predomina lo stato  $\text{V}^{3+}$ , relativamente immobile.

Il V è un elemento biologicamente attivo e un nutrimento essenziale per molti animali. La sua funzione biologica è ancora non completamente chiara, ma un'assunzione eccessiva di questo elemento può causare l'inibizione di alcuni enzimi, con conseguenti effetti neurologici.

Le fonti antropogeniche di V includono la combustione di oli e carbone e traffico veicolare. Il vanadio è inoltre ampiamente usato nell'industria metallurgica, elettronica e nella produzione di tinture.

In figura 6.18 viene mostrata la distribuzione del V nelle tre aree indagate con un intervallo di concentrazione compreso tra 57,4 mg/kg e 102,7 mg/kg. I sedimenti fluviali dell'area deltizia hanno una concentrazione mediamente compresa tra 70 mg/kg e 114 mg/kg in tutta l'area di studio. La concentrazione media nei sedimenti alluvionali varia invece da 57 mg/kg a 74 mg/kg. I dati ottenuti sono generalmente in accordo con questi intervalli, riportando le minori concentrazioni in valle Bertuzzi. Dalla figura 6.2 si può vedere come tutti i campioni abbiano concentrazioni molto vicine al valore mediano di riferimento per tutta l'area del delta del Po, con una distribuzione del rapporto campione/riferimento molto compatta.

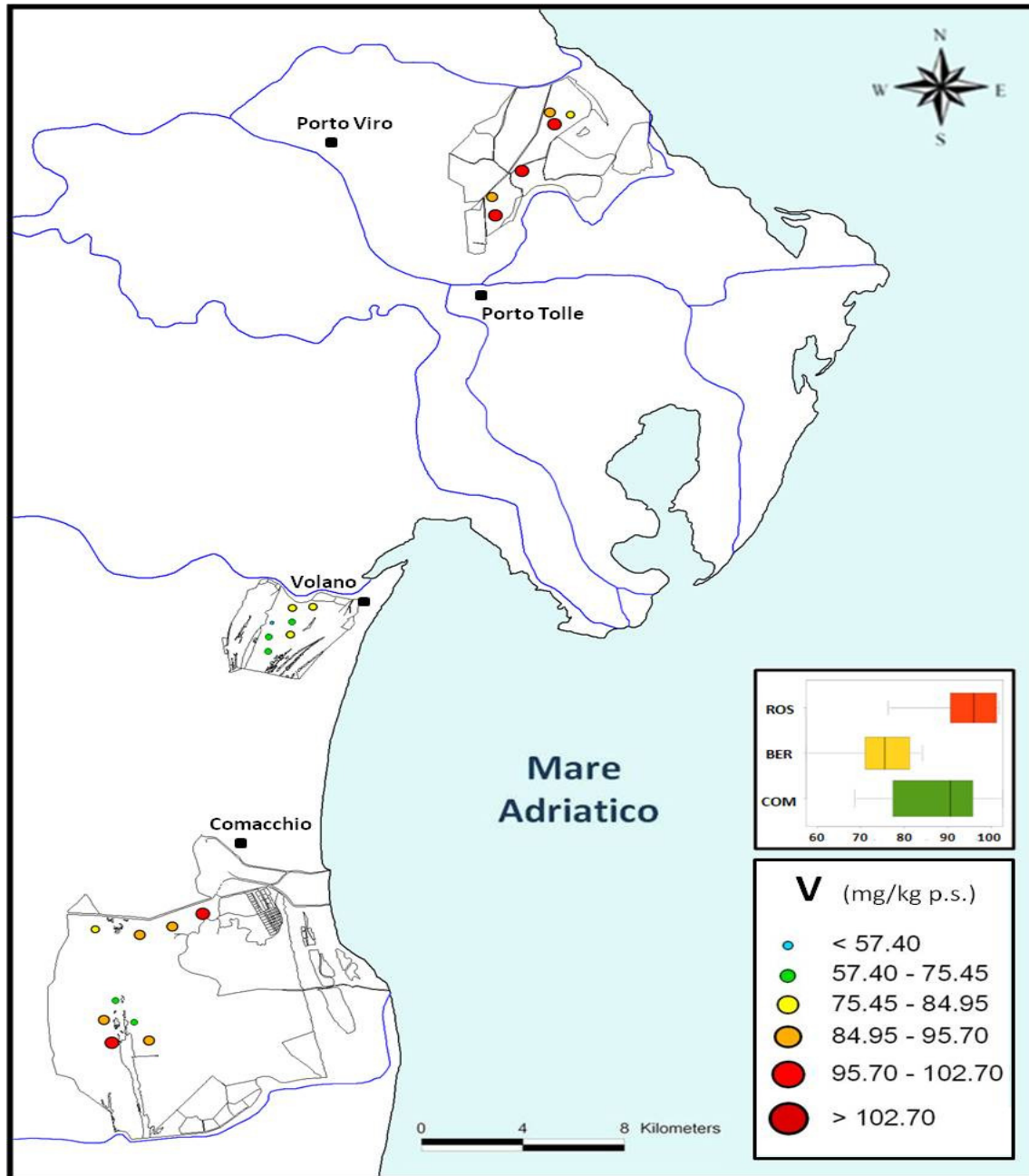


Figura 6.18 - Distribuzione di V nei 22 campioni di sedimenti superficiali provenienti dalle tre aree deltizie indagate (ROS = Valli di Rosolina; BER = Valle Bertuzzi; COM = Valli di Comacchio). E' inoltre riportato il relativo box and whiskers plot. Le concentrazioni sono espresse in mg/kg.

## Zinco

Lo zinco è un metallo calcofilo e forma diversi minerali, tra cui sfalerite  $ZnS$ , smithsonite, smithsonite  $ZnCO_3$  and zinchite  $ZnO$ , ma si trova anche ampiamente disperso come elemento in traccia in pisosseni, anfiboli, miche, granati e magnetite. La concentrazione di Zn in soluzione è controllata principalmente da fenomeni di adsorbimento (minerali argillosi, idrossidi di Fe e Mn e materia organica) ed in minore misura dalla solubilità di carbonati, idrossidi e fosfati (Mihaljevic 1999). In ambiente lo Zn ha grande mobilità in condizioni ossidanti e acide. Al di sotto di valori di pH pari a 7.5–8.0, questo elemento si presenta principalmente in forma di ione  $Zn^{2+}$ . A valori di pH superiori forma complessi poco solubili con ioni carbonati o ossidrilici. Sotto condizioni riducenti e basso pH si forma la sfalerite.

Lo Zn è un elemento essenziale per l'uomo, gli animali e le piante superiori. In generale, la tossicità di questo metallo si manifesta per concentrazioni in eccesso, che può provocare numerosi effetti sulla salute fino a danni seri al pancreas. Le sorgenti antropiche di Zn sono numerose ed importanti. Derivano principalmente da attività industriali come attività estrattive, combustione di carbone e rifiuti, e produzione di acciaio. Viene utilizzato come agente anticorrosivo, come costituente dell'ottone, come pigmento, e nella produzione di batterie. La produzione mondiale di Zn è ancora in crescita e le applicazioni industriali causano un'ampia dispersione di questo elemento in ambiente, portando a livelli superiori alle concentrazioni pre-industriali nell'aria, nel suolo e nelle acque.

In figura 6.19 viene mostrata la distribuzione di Zn nelle tre aree indagate con un intervallo di concentrazione compreso tra 47,4 mg/kg e 121,9 mg/kg. Nell'atlante geochimico italiano è riportato un intervallo di concentrazione nei sedimenti fluviali compreso tra 58 mg/kg e 144 mg/kg, con valori più elevati nell'area veneta (144-421 mg/kg). La concentrazione media nei sedimenti alluvionali varia invece da 58 mg/kg a 90 mg/kg. I dati ottenuti sono generalmente in accordo con questi intervalli, riportando un valore mediano a Rosolina più alto rispetto agli altri siti. Per quanto riguarda il confronto con il valore mediano di riferimento per l'area deltizia del Po (figura 6.2) le concentrazioni ottenute sono tutte vicine a questo valore, ad esclusione di alcuni campioni di Bertuzzi e Comacchio che risultano inferiori.

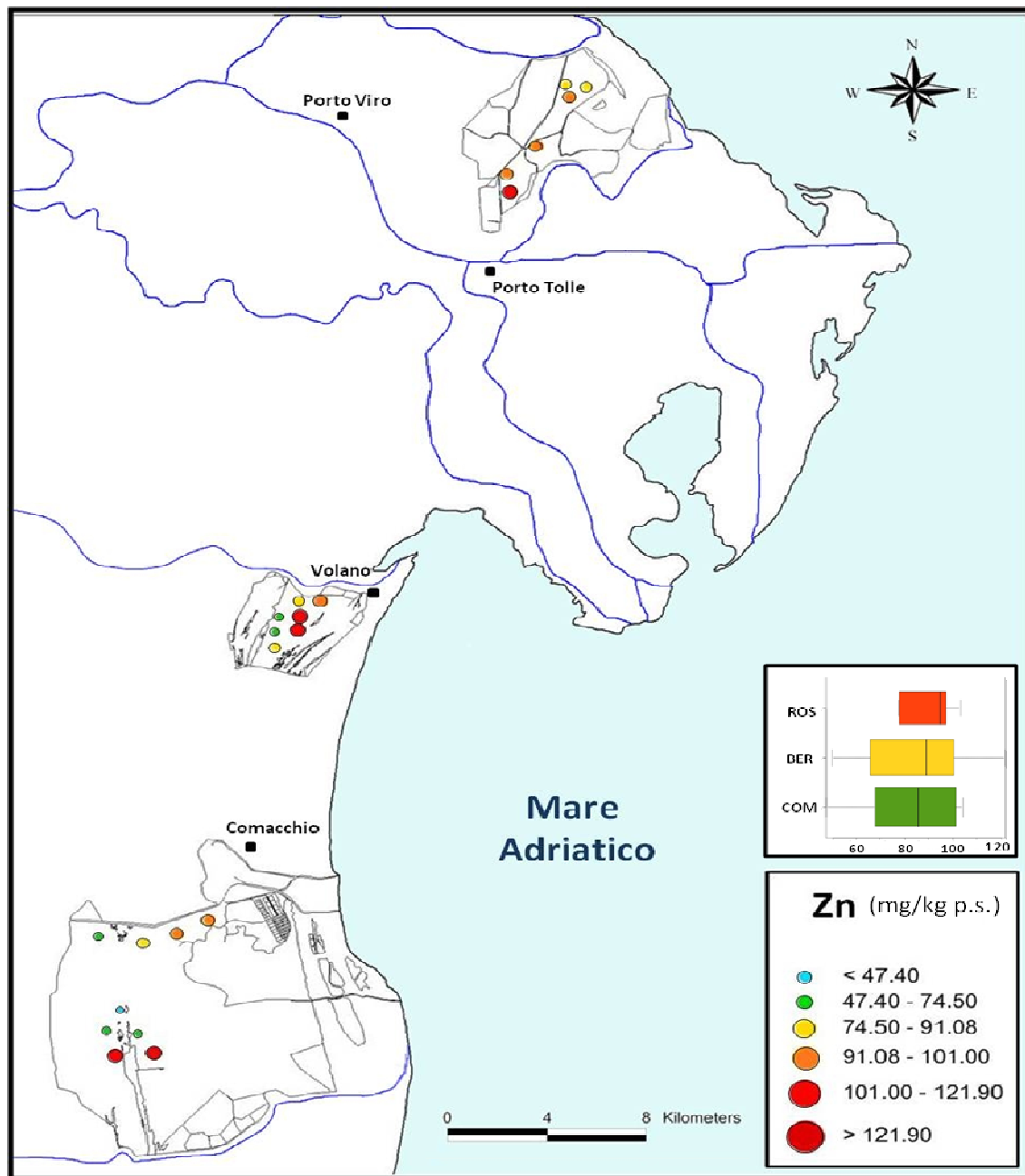


Figura 6.19 - Distribuzione di Zn nei 22 campioni di sedimenti superficiali provenienti dalle tre aree deltizie indagate (ROS = Valli di Rosolina; BER = Valle Bertuzzi; COM = Valli di Comacchio). E' inoltre riportato il relativo box and whiskers plot. Le concentrazioni sono espresse in mg/kg.





## **BIBLIOGRAFIA**

Amorosi A. (2012) Chromium and nickel as indicators of source-to-sink sediment transfer in a Holocene alluvial and coastal system (Po Plain, Italy) *Sedimentary Geology*, vol.280: 260–269.

Amorosi A. e I. Sammartino I. (2007) - Influence of sediment provenance on background values of potentially toxic metals from near surface sediments of Po coastal plain (Italy). *International Journal of Earth Science (Geol. Rundsch)* vol.96: 389-396.

Amorosi A. e I. Sammartino (2011) - Assessing natural contents of hazardous metals by different analytical methods and its impact on environmental legislative measures. *International Journal of Environment and Pollution*, vol.46:164–177.

Amorosi A., M.C. Centineo, E. Dinelli, F. Lucchini e F. Tateo (2002) - Geochemical and mineralogical variations as indicators of provenance changes in Late Quaternary deposits of SE Po Plain. *Sedimentary Geology*, vol.151: 273-292.

Amorosi A., M.L. Colalongo, E. Dinelli, F. Lucchini e S.C. Vaiani (2007) - Cyclic variations in sediment provenance from late Pleistocene deposits of the eastern Po Plain, Italy. *Special Paper of the Geological Society of America*, vol.420:13-24.

Amorosi A., E. Dinelli, V. Rossi, S.C. Vaiani, M. Sacchetto (2008) - Late Quaternary palaeoenvironmental evolution of the Adriatic coastal plain and the onset of Po River Delta. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, vol.268 (1-2): 80-90.

Annuario regionale dei dati ambientali 2010 – Arpa Emilia Romagna

Apitz S.E, A. Barbanti, A.G. Bernstein, M. Bocci, E. Delaney e L. Montobbio (2007) - The assessment of sediment screening risk in Venice Lagoon and other coastal areas using international Sediment Quality Guidelines. *Journal of Soils and Sediments*, vol. 7(5): 326-341.

Apitz S.E., S. Degetto, C. Cantaluppi (2009) - The use of statistical methods to separate natural background and anthropogenic concentrations of trace elements in radio-chronologically selected surface sediments of the Venice Lagoon. *Marine Pollution Bulletin*, vol. 58: 402-414.

Arcangeli G., A. Manfrin, G. Binato, R. De Nardi, S. Volponi, M. Vascellari, F. Mutinelli, C. Terregino (2007) - Avvelenamento da piombo in uccelli selvatici. *Obiettivi e Documenti Veterinari* n. 9:39-45.

Baccetti N., L. Panzarin, F. Cianchi, L. Puglisi, M. Basso e E. Arcamone (2008) Two new Greater Flamingo (*Phoenicopterus roseus*) breeding sites in Italy. *Flamingo*, vol. 16:24-27.

Bas Rhône Languedoc Ingénierie (2004) - Étude hydraulique et hydrobiologique des canaux de Camargue. Vol. 1 : État de lieux, diagnostic. BRL Ingénierie-PNRC.

Bellrose F.C. (1959) Lead poisoning as mortality factor in waterfowl populations. Illinois Natural History Survey Bulletin, vol. 27:235-288.

Bellucci L.G., M. Frignani, D. Paolucci, M. Ravanelli (2002) - Distribution of heavy metals in sediments of the Venice Lagoon: the role of the industrial area. The Science of the Total Environment, vol. 295:35-49

Bengtsson L. e M. Enell (1986) - Chemical analysis. In Berglund, B. E. (ed.), Handbook of Holocene Palaeoecology and Palaeohydrology. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 423-451.

Bernardello M., T. Secco, F. Pellizzato, M. Chinellato, A. Sfriso, B. Pavoni (2006) - The changing state of contamination in the Lagoon of Venice. Part 2: Heavy metals. Chemosphere, vol. 64: 1334-1345.

Bianchi N., S. Ancora, N. Di Fazio e C. Leonzio (2008) - Cadmium, lead, and mercury levels in feathers of small passerine birds: Noninvasive sampling strategy. Environmental Toxicology and Chemistry, vol 27 (10): 2064-2070.

Bianchini G., R. Laviano, S. Lovo, C. Vaccaro (2002) - Chemical-mineralogical characterization of clay sediments around Ferrara (Italy): a tool for an environmental analysis. Applied Clay Science, vol.21: 165- 176.

Bondesan M. (1990) - L'area deltizia padana: caratteri geografici e geomorfologici. In: Libri, Spazio (Ed.), Il Parco dei delta del Po: studi ed immagini, vol. II, pp. 10-48.

Bondesan M., V. Favero, M.J. Vinalis (1995a) - New evidence on the evolution of the Po delta coastal plain during the Holocene. Quaternary International, vol.29-30: 105-110.

Bondesan M., G.B. Castiglioni e C. Elmi (1995b) - Storm surges and sea-level rise: coastal areas at risk in northeast Italy. Journ.Coast.Res., vol.11(4): 1354-1379.

Bondesan M., M. Gatti e P. Russo (1997) - Movimenti verticali del suolo nella Pianura Padana orientale desumibili dai dati I.G.M. fino a tutto il 1990. Boll.Geodesia Sci.Aff., LVI, vol.2: 141-172

Bonifacio, E., Falsone, G., Piazza, S. (2010) - Linking Ni and Cr concentrations to soil mineralogy: does it help to assess metal contamination when the natural background is high? Journal of Soils and Sediments, vol.10: 1475-1486.

Borghesi F. (2011) - Metal exposure assessment in Flamingo fledglings (*Phoenicopterus roseus*) from six colonies of the Mediterranean area by feather analysis. Tesi di laurea. Università di Bologna, Corso di Laurea Magistrale in Scienze per l'Ambiente ed il Territorio, Ravenna.

Borrego J. (1992) - Sedimentologia del estuario del Rio Odiel, Huelva, S.O. Espana. PhD thesis, University of Sevilla.

Borrego J., J.A. Morales, M.L. de la Torre, J.A. Grande (2002) - Geochemical characteristics of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (southwestern Spain). *Environmental Geology*, vol. 41: 785-796.

Brambati A. (1988) - Lagune e stagni costieri: due ambienti a confronto. In *Le Lagune Costiere: Ricerca e Gestione*, Carrada G.C., Cicogna F., Fresi E. (eds). CLEM Pubbl.: Napoli: 9-33.

Brichetti P., P. De Franceschi, and N. Baccetti (eds) (1992) - *Fauna d'Italia XXIX. Aves I*. Edizioni Calderini, Bologna, pp. 964 XXVII.

Brinson M.M. (1993) - A hydrogeomorphic classification for wetlands, Technical Report WRP-DE-4, U.S. Army Corps of Engineers Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS.

Brown D.J.A. (1983) - Effect of calcium and aluminium concentrations on the survival of brown trout (*Salmo trutta*) at low pH. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*, vol.30: 582-587.

Burger J. (1993) - Metals in avian feathers: bioindicators of environmental pollution. *Reviews in Environmental Toxicology*, vol. 5:203-311.

Carta Geologica di Pianura 1:250.000, Regione Emilia Romagna (1999).

Cognetti G. e G. Cognetti (1992) - *Inquinamenti e protezione del mare*. Calderini & C. (Eds), 318 pp. Bologna.

Contu A., G. Sarritzu, M. Schintu (1984) - The application of different analytical extraction methods in the study of sediments in a polluted lagoon. *Proceedings of the VIIes Journées Etudes Pollutions*, Lucerne, C.I.E.S.M., 285-289.

Contu A., P. Mulas, G. Sarritzu, M. Schintu, N. Sechi, U. Ulzega (1985) - The lagoon of Santa Gilla: present conditions and possibilities of restoration. *Water Science and Technology*, vol. 17: 1421-1424.

Convenzione internazionale per le zone umide, Ramsar, Iran (1971).

Cooper D.C. e I. Thornton, I (1994) - Drainage geochemistry in contaminated terrains. In: M. Hale & J.A. Plant (Eds.), Drainage Geochemistry, Chapter 13. Handbook of Exploration Geochemistry, Vol. 6 (G.J.S. Govett, Series Editor). Elsevier, Amsterdam, 447-497.

Cossa D, J.M. Martin (1991) - Mercury in the Rhône delta and adjacent marine areas. Marine Chemistry, vol.36: 291-302.

Cottiglia M., C. Mascia, A.M. Camba, W. Capone, V. Nissardi, M. Porcu, F. Spano (1977) - Studi preliminari sulla distribuzione di fattori tossici immessi da scarichi industriali in una laguna salmastra. Nota 1. Mercurio. Inquinamento, vol. 10: 51-56.

Curzi, P.V., E. Dinelli, M.R. Lucchi, S.C. Vaiani (2006) - Palaeoenvironmental control on sediment composition and provenance in the late Quaternary deltaic successions: A case study from the Po delta area (Northern Italy). Geological Journal, vol.41(5): 591-612.

Davis R.A., A.T. Welty, J. Borrego, J.A. Morales, J.G. Pendon, R. J.G. Rio (2000) - Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution. Environmental Geology, vol.39:1107-16.

De Vivo et al. (2009) - Atlante geochimico ambientale d'italia, Aracne editore, pp. 516.

Dean W.E.Jr (1974) - Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: Comparison with other methods. Journal of Sedimentary Petrology, vol. 44: 242-248.

Degetto S. (1986) - Importanza dei sedimenti nell'ambiente acquatico. XIV Convegno Nazionale Ambiente e Risorse. Applications and Perspectives in Aquaculture, Albarella (RO), 26-28 September.

Degetto S., G.A. Battiston, G. Sbrignadello, R. Gerbasi (1992) - Distribuzione di metalli pesanti nell'area di accumulo dei fanghi dragati dalla Laguna di S.Gilla. Report to Regione Autonoma Sardegna on Contract CNR/ICTR/14/1/91: 180 p.

Degetto S., M. Schintu, A. Contu, G. Sbrignadello (1997) - Santa Gilla lagoon (Italy): a mercury sediment pollution case study. Contamination assessment and restoration of the site. The Science of the Total Environment, vol. 204: 49-56.

Dinelli, E., Lucchini, F. (1999) - Sediment supply to the Adriatic Sea basin from the Italian rivers: geochemical features and environmental constraints. Giornale di Geologia, vol.61: 121-132.

Dinelli, E., Lucchini, F., Mordenti, A., Paganelli, L. (1999) - Geochemistry of Oligocene– Miocene sandstones of the northern Apennines (Italy) and evolution of chemical features in relation to provenance changes. *Sedimentary Geology*, vol.127: 193–207.

Dinelli E., V. Summa, F. Tateo (2007) - Geochemical and mineralogical proxies for grain size in mudstones and siltstones from the Pleistocene and Holocene of the Po River alluvial plain, Italy. *Special Paper of the Geological Society of America*, vol.420: 25-36.

Driscoll C., J. Baker, J. Bisogni, C. Schofield (1980) - Effect of aluminium speciation on fish in dilute acidified waters. *Nature*, vol.284:161–164.

Eggleton J. e K.V. Thomas (2004) - A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*, vol. 30(7): 973–980

Exley C., J.K Pinnegar, & H. Taylor (1997) - Hydroxyaluminosilicates and acute aluminium toxicity in fish. *Journal of Theoretical Biology*, vol.189: 133-139.

Ferrand E. (2010) - Détermination des niveaux historiques en radionucléides et éléments trace métalliques à partir d'enregistrements sédimentaires au sein des marges alluviales du Rhône aval et de la Têt. Rapport final de Post Doctorat. Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire. Rapport DEI/SESURE n° 2010-02.

Fisher EM., S.L Hall, WR. Wilder, B.E Robinson e D.S. Lobpries (1986) - An analysis of spent shot in Upper Texas coastal waterway wintering habitat. In J.S. Feierabend and A. Russell (eds) *Lead Poisoning in Waterfowl, A Workshop*. March 3-4, 1984. Wichita, Kansas. Nat. Wildl. Fed. Washington, D.C.

Forstner U., W. Salomons (1991) - Mobilization of metals from sediments. In: Merian E, editor. *Metals and their compounds in the environment. Occurrence, analysis and biological relevance*. Weinheim: VCH, pp:379-398.

Frasconi F., G. Matteucci and P. Giordano (2002) - Evaluation of a eutrophic coastal lagoon ecosystem from the study of bottom sediments. *Hydrobiologia* vol. 475/476:387–401.

Franzini M., L. Leoni e M. Saitta (1972) - A simple method to evaluate the matrix effects in X-ray fluorescence analysis. *XRay Spectrometry*, vol. 1: 151-154.

Fretwell J.D., J.S. Williams, e P.J. Redman (1996) - National water summary on wetlands resources. *USGS Water-Supply Paper 2425*.

Frignani M., L.G. Bellucci, L. Langone, H. Muntau (1997) - Metal fluxes to the sediments of the northern Venice Lagoon. *Marine Chemistry*, vol. 58: 275-292

Fyfe W.S. (1999) - Geochemistry. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Eds.), Encyclopedia of Geochemistry. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany, 277-279.

Gambrell R.P. (1994) - Trace and toxic metals in wetlands-a review. Journal of Environmental Quality, vol.23: 883-892.

Gambrell R. P. e W.H.Jr. Patrick (1988) - The influence of redox potential on the environmental chemistry of contaminants in soils and sediments. In: Hook, D. D. (Ed.) The Ecology and Management of Wetlands. Vol.1, Timber Press, Portland, OR, pp. 319-333.

Goede A.A., M. De Bruin (1984) - The use of bird feather parts as a monitor for metal pollution. Environmental Pollution. Ser B vol. 8:281-298.

Grande J.A., J. Borrego, J.A. Morales (2000) - A study of heavy metal pollution in the Tinto-Odiel estuary in southwestern Spain using factor analysis. Environmental Geology, vol. 39: 1095-1101.

Guitart R., S. Mañosa, X. Guerrero e R. Mateo (1999) - Animal poisonings: the 10-year experience of a Veterinary Analytical Toxicology Laboratory. Veterinary and Human Toxicology, vol. 41: 331-335.

Hadjichristoforou M. (2004) - Lead shot at Larnaca salt lake—assessment and restoration activities. 5th European Regional Meeting on the implementation and effectiveness of the Ramsar Convention, 4–8 December 2004, Yerevan, Armenia.

Hey D.L., N.S. Philippi (1995) - Flood reduction through wetland restoration: the Upper Mississippi River Basin as a case history. Restoration Ecology, vol. 3: 4-17.

Hieke Merlin O., L. Menegazzo Vitturi, G. Semenzato (1979) - Contributo alla conoscenza dei sedimenti superficiali della Laguna Veneta. Atti Istituto Veneto Scienze, Lettere e Arti, Classe Sc.F.M.N., vol.137:35-51.

Ildfonse P. (1999) - Aluminum. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Eds.), Encyclopedia of Geochemistry. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany.

Jenkin P.M. (1957) The Filter-Feeding and Food of Flamingos (Phoenicopteri) - Philosophical Transactions of the Royal Society, London. B 240:401-493.

Jenne E.A. (1968) - Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn Concentrations in Soils and Water: the Significant Role of Hydrous Mn and Fe Oxides. Advances in Chemistry, vol.73: 337-387.

Johnson A. (1989) Movements of Greater Flamingos (Phoenicopterus ruber roseus) in the western Palearctic. Revue d'Ecologie (Terre Vie), vol. 44: 75-94.

- Johnson A. e F.Cézilly (2007) - *The Greater Flamingo*. T & AD Poyser. London.
- Kabata-Pendias A. e H. Pendias, H. (2001) - *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 315 pp.
- Idroser (1983) - Piano progettuale per la difesa della costa Emiliano-Romagnola-Vol.IV-Il trasporto solido fluviale nei bacini tributari dell'Adriatico. Regione Emilia-Romagna: 1-429.
- Lee G.F. (1975) - Session IV Transport Mechanisms: Role of Hydrous Metal Oxides in the Transport of Heavy Metals in the Environment,' Proc. of Symposium of Transport of Heavy Metals in the Environment, IN: Progress in Water Technology, vol.17: 137-147.
- Leoni L., M. Saitta (1976) - X-ray fluorescence analysis of 29 trace elements in rock and mineral standards. Rendiconti - Societa Italiana di Mineralogia e Petrologia, vol. 32: 497-510.
- Leoni L., M. Menichini e M. Saitta (1982) - Determination of S, Cl, and F in silicate rocks by XRay fluorescence analyses. X-Ray Spectrometry, vol. 11: 156-158.
- Leonzio C., N. Bianchi, M.Gustin, A. Sorace e S. Ancora (2009) - Mercury, Lead and Copper in feathers and excreta of small passerine species in relation to foraging guilds and age of feathers. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 83: 693-697.
- Mausbach M.J., J.L. Richardson (1994) - Biogeochemical processes in hydric soil formation. Current Topics Wetland Biogeochemistry, vol. 1:68-127.
- McLennan S.M. e S.R. Taylor (1999) - Earth's continental crust. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Eds.), *Encyclopedia of Geochemistry*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany, 145-150.
- Mertz W. (Ed.) (1987) - *Trace elements in human and animal nutrition*. Academic Press, Inc, New York, 480 pp.
- Mihaljevic M. (1999) - Zinc. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Eds.), *Encyclopedia of Geochemistry*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany, 674-675.
- Mistri M., G. Rossi, V.U. Ceccherelli e R. Rossi (2000) - Variazioni di struttura trofica in una comunità macrobentonica lagunare. in Atti "XXX Congresso della Società Italiana di Biologia Marina, Vibo Valentia 7-12 Giugno 1999", *Biol.Mar.Medit.*, 7, 1, p.1: 247-252.
- Morillo J., J. Usero, R. Rojas (2008) - Fractionation of metals and As in sediments from a biosphere reserve (Odiel salt marche) affected by acidic mine drainage. *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 139: 329-337.

Nelson C.H. e Pj Lamothe (1993) - Heavy Metal Anomalies in the Tinto and Odiel River and Estuary System, Spain. *Estuaries*, vol.16: 496-511.

Nieto J.M., A.M. Sarmiento, M. Olias, C.R. Canovas, I. Riba, J. Kalman, T.A. Delvalls (2007) - Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary. *Environment International*, vol. 33: 445-455.

Nissardi S., C. Zucca, P.F. Murgia and A. Atzeni (2009) - Greater Flamingo *Phoenicopterus roseus* breeding in Sardinia: number and management issues. *Flamingo*, Special Publication n.1: 48-51.

Olsen C. R., N.H. Cutshall e I.L. Larsen (1982) - Pollutant-particle associations and dynamics in coastal marine environments:a review. *Marine Chemistry*, vol. 11: 501-533.

Osservatorio naturalistico della laguna di Venezia (2006) - Atlante della laguna – Venezia tra terra e mare. Comune di Venezia. CNR-ISMAR di Venezia. Marsilio Editori, Venezia.

Picone S., Alvisi, F., Dinelli, E., Morigi, C., Negri, A., Ravaioli, M., Vaccaro, C., (2008) – New insights on late Quaternary palaeogeographic setting in the Northern Adriatic Sea (Italy). *Journal of Quaternary Sciences*, vol.23: 489–501.

Ranwell D. S. (1972) - Ecology of salt marshes and sand dunes. Chapman and Hall, London.

Reddy K., E. D'Angelo, W. Harris (2000) - Biogeochemistry of Wetlands. In: *Handbook of Soil Science*. (Ed M Sumner) pp. G-89 - G-119.

Reimann C. e P. de Caritat (1998) - Chemical elements in the Environment. Factsheets for the geochemist and environmental scientist. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 398 pp.

Rendon-Martos M., A. Garrido, J. Chavez, J.M. Mendez and J.M. Sayago (2008) Odiel Marshes: a new breeding site for Greater Flamingos (*Phoenicopterus roseus*) in Spain. *Flamingo*, vol. 16:23-24.

Ricci Lucchi F., M.L. Colalongo, G. Cremonini, G. Gasperi, S. Iaccarino, G. Papani, I. Raffi e D. Rio (1982). Evoluzione sedimentaria e paleogeografica del margine appenninico. In Cremonini, G., and Ricci Lucchi, F., eds. Guida alla geologia del margine appenninico-padano. Guide Geologiche Regionali, Società Geologica Italiana, p. 17–46.



Ruiz F., M.L. González-Regalado, J. Borrego, J.A. Morales, J.G. Pendón, J.M. Muñoz (1998) - Stratigraphic sequence, elemental concentrations and heavy metal pollution in Holocene sediments from the Tinto-Odiel estuary, southwestern Spain. *Environmental Geology*, vol.34: 270-8.

Salminen R. et al. (2005) - *Geochemical Atlas of Europe, Part 1. Geological Survey of Finland*. <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php>

Sammartino, I., Amorosi, A., Guermandi, M., Marchi, N. (2007) - The pedogeochemical map of Parma alluvial plain: contribution of soil studies to geochemical mapping. *GeoActa*, vol.6: 11-23.

Samraoui B., A. Bouzid, M. Boulkhssaïm, N. Baaziz, A. Ouldjaoui and F. Samraoui (2008) Nesting of the Greater Flamingo *Phoenicopterus roseus* in Algeria (2003-2008). *Flamingo*, vol. 16:14-19.

Santiago S., R. L. Thomas, G. Larbaigt, C. Corvi, D. Rossel, J. Tarradellas, D. J. Gregor, L. McCarthy and J. P. Vernet (1994) - Nutrient, heavy metal and organic pollutant composition of suspended and bed sediments in the Rhone River. *Aquatic Sciences - Research Across Boundaries*, vol. 56(3): 220-242.

Schenk H., P. Murgia, and S. Nissardi (1995) - Prima nidificazione del Fenicottero rosa (*Phoenicopterus ruber roseus*) in Sardegna e problemi di conservazione delle specie coloniali nello stagno di Molentargius. *Supplemento alle Ricerche di Biologia della Selvaggina*, vol. 22: 313:321.

Scheuhammer A.M. e S.L. Norris (1996) - The ecotoxicology of lead shot and lead fishing weights. *Ecotoxicology*, vol.5: 279-295.

Shiller A.M. e D.M. Frilot (1996) - The geochemistry of gallium relative to aluminium in California streams. *Geochim Cosmochim Acta*, vol.60: 1323-1328.

Sholkovitz E.R. (1976) - Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 40(7): 831-845.

Short, N.M. (1961) - Geochemical variations in four residual soils. *Journal of Geology*, vol.69: 534-571.

Smart M. and Viñals M.J. (2004) - The Lagoon of Venice as a Ramsar Site. Provincia di Venezia, Assessorato alla Caccia, Pesca e Polizia Provinciale.

Sonney R., A. Blum, L. Chery (2005) - Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans le cours d'eau et les eaux souterraines du bassin Rhône - Méditerranée et Corse. Rapport de phase 1. Recueil des données et des informations. Référence: BRGM/RP-54031-FR, 135 p.

Spahn S.A., T.W.Sherry (1999) - Cadmium and Lead exposure associated with reduced growth rates, poorer fledging success of Little Blue Heron chicks (*Egretta caerulea*) in South Louisiana Wetlands. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 37:377-384.

Stefani M., S. Vincenzi (2005) - The interplay of eustasy, climate and human activity in the late Quaternary depositional evolution and sedimentary architecture of the Po Delta system. *Marine Geology*, vol.222-223:19-48.

Suter, J.R. (1994) - Deltaic coasts. In: R.W.G. Carter and C.D. Woodroffe (Editors), *Coastal Evolution: Late Quaternary Shoreline Morphodynamics*. Cambridge University Press, New York: 87-120.

Ure A.M. e M.L. Berrow, (1982) - The elemental constituents of soils. In: H.J.M. Bowen (Ed.), *Environmental chemistry*. Royal Society of Chemistry Special Report Series, London, vol.2: 94-204.

Veerle J., T.Dauwe, R.Pinxten, L.Bervoets, R.Blust e M.Eens (2004) - The importance of exogenous contamination on heavy metal levels in bird feathers. A field experiment with free-living great tits, *Parus major*. *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 6:356-360.

Veggiani A. (1984) - Il deterioramento climatico dei secoli XVI-XVIII e i suoi effetti sulla bassa Romagna. *Studi Romagnoli*, XXXV: 109-124.

Veggiani A. (1994) - I deterioramenti climatici dell'Età del Ferro e dell'Alto Medioevo. *Boll.Soc.Torricelliana Sci. Lett.Faenza*, vol.45: 1-80

Wetlands International (2006) *Waterbird population estimates*, 4rd edn. Wetlands International, Wageningen.

Whigham D.F. (2009) - Primary production in tidal freshwater wetlands. In: Barendregt, A., Whigham, D.F., Baldwin, A.H. (Eds.), *Tidal Freshwater Wetlands*. Backhuys Publishers B.V., Leiden.

WHO (1996) - Trace elements in human nutrition and health. World Health Organisation, Geneva, 343 pp.

Zupancic N. e S. Pirc (1999) - Calcium distribution in soils and stream sediments in Istria (Croatia) and the Slovenian littoral. *Journal of Geochemical Exploration*, vol.65(3): 205-218.