

UNIVERSITA' DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di laurea magistrale in *Analisi e gestione dell'ambiente*

**CONOSCENZE GEOCHIMICHE PER LA GESTIONE
DEI SEDIMENTI IN AMBITO PORTUALE: CASO DI
STUDIO DELLA PIALASSA PIOMBONI**

Tesi di laurea in **GEOCHIMICA**

Relatore

Prof. Enrico Dinelli

Presentata da

Emanuela Pignotti

III sessione

Anno Accademico 2012/2013

Ai miei genitori

INDICE

CAPITOLO 1 – INTRODUZIONE.....	1
1.1 OBIETTIVI DELLO STUDIO DI TESI.....	1
1.2 LE ZONE UMIDE	2
1.3 DRAGAGGIO DEI SEDIMENTI	3
1.3.1 Quadro generale sul dragaggio dei sedimenti marini	3
1.3.2 Distribuzione e comportamento dei metalli negli ambienti acquatici	5
CAPITOLO 2 – INQUADRAMENTO DELL’AREA.....	7
2.1 INQUADRAMENTO GEOLOGICO - STRATIGRAFICO	7
2.1.1 Supersintema Emiliano-Romagnolo	9
2.1.1.1 Sintema Emiliano-Romagnolo Superiore	9
2.1.1.1.1 Subsintema di Ravenna	10
2.1.1.1.1.1 Unità di Modena.....	16
2.1.2 Evoluzione stratigrafica dell’area	16
2.2 INQUADRAMENTO GEOCHIMICO	18
2.3 INQUADRAMENTO DELLA PIALASSA PIOMBONI	21
2.3.1 Caratterizzazione ambientale della Pialassa Piomboni	21
2.3.2 Storia evolutiva della Pialassa Piomboni.....	24
2.3.3 Il porto di Ravenna.....	25
2.3.4 Sito SIC-ZPS IT4070006 – Pialassa dei Piomboni, Pineta di Punta Marina	26
CAPITOLO 3 - MATERIALI E METODI	29
3.1 CAMPIONAMENTO	29
3.2 PREPARAZIONE E ANALISI DEI CAMPIONI	30
3.3 ELABORAZIONE DEI DATI.....	32
3.3.1 Elaborazione cartografica.....	32
3.3.2 Elaborazione statistica	33
3.3.2.1 Analisi della correlazione tra gli elementi	35
3.3.2.2 Analisi fattoriale.....	36
3.4 ANALISI DEL CONTENUTO DI METALLI PESANTI (As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) E VALUTAZIONE DELLE SOGLIE DI QUALITÀ DEI SEDIMENTI..	38

CAPITOLO 4 – ELABORAZIONE E DISCUSSIONE DEI RISULTATI	41
4.1 ANALISI DI pH, ORP E SALINITÀ	41
4.2 RISULTATI DELLE ANALISI XRF	42
4.2.1 Analisi del contenuto di SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO e LOI	44
4.2.2 Analisi della provenienza del sedimento.....	49
4.3 ANALISI STATISTICA MULTIVARIATA	51
4.3.1 Matrice di correlazione	51
4.3.2. Analisi fattoriale.....	54
4.3.2.1 Fattore 1	56
4.3.2.2 Fattore 2	57
4.3.2.3 Fattore 3	58
4.3.2.4 Fattore 4	59
4.3.2.5 Fattore 5	60
4.4 ANALISI DEL CONTENUTO DI METALLI PESANTI.....	62
4.4.1 As.....	62
4.4.1.1 Analisi del contenuto di As nei sedimenti della Pialassa Piomboni.	62
4.4.1.2 Valutazione delle soglie di qualità relative ad As.....	63
4.4.2 Cr.....	64
4.4.2.1 Analisi del contenuto di Cr nei sedimenti della Pialassa Piomboni.	64
4.4.2.2 Valutazione delle soglie di qualità relative a Cr.....	65
4.4.3 Cu	66
4.4.3.1 Analisi del contenuto di Cu nei sedimenti della Pialassa Piomboni	66
4.4.3.2 Valutazione delle soglie di qualità relative a Cu	69
4.4.4 Ni	69
4.4.4.1 Analisi del contenuto di Ni nei sedimenti della Pialassa Piomboni .	69
4.4.4.2 Valutazione delle soglie di qualità relative a Ni	70
4.4.5 Pb.....	71
4.4.5.1 Analisi del contenuto di Pb nei sedimenti della Pialassa Piomboni.	71
4.4.5.2 Valutazione delle soglie di qualità relative a Pb.....	74
4.4.6 Zn	75
4.4.6.1 Analisi del contenuto di Zn nei sedimenti della Pialassa Piomboni	75
4.4.6.2 Valutazione delle soglie di qualità realtive a Zn.....	77
CAPITOLO 5 - CONCLUSIONI	79

5.1 CARATTERIZZAZIONE DEI SEDIMENTI.....	79
5.2 VALUTAZIONE DELLA QUALITÀ DEI SEDIMENTI.....	80
5.2.1 Possibili fonti di contaminazione dei metalli pesanti.....	82
5.3 POSSIBILI OPZIONI DI GESTIONE DEL MATERIALE DRAGATO...	85
BIBLIOGRAFIA	87
SITOGRAFIA	92
APPENDICE I – Dati di concentrazione degli elementi analizzati.....	93
APPENDICE II – Schede descrittive degli elementi analizzati.....	97
APPENDICE III – Dati di concentrazione dei sedimenti profondi di riferimento.....	165

CAPITOLO 1 – INTRODUZIONE

1.1 OBIETTIVI DELLO STUDIO DI TESI

Il presente lavoro di tesi ha come oggetto l'analisi geochemica dei sedimenti superficiali provenienti dalla Pialassa Piomboni, situata nel comune di Ravenna. Si tratta di una zona umida ad alto valore naturalistico inserita in un contesto fortemente antropizzato, in quanto si trova a stretto contatto con il porto-canale di Ravenna e attorno al suo perimetro si sviluppano attività agricole e industriali che rappresentano una potenziale fonte di impatto per la qualità dell'ecosistema lagunare della Pialassa.

I sedimenti analizzati sono stati raccolti tra novembre e dicembre 2012 dalla società MedIngegneria nell'ambito di un lavoro di caratterizzazione dei primi centimetri di fondale della Pialassa Piomboni, preliminare all'elaborazione di un progetto di dragaggio dell'area. Difatti, come previsto dalle linee guida vigenti in ambito nazionale e internazionale circa la movimentazione di sedimenti marini, prima di predisporre un piano di dragaggio è necessaria una conoscenza preliminare delle caratteristiche fisiche, chimiche e biologiche dell'area da dragare al fine di individuare tempestivamente gli impatti che possono derivare da questa attività.

In questo lavoro si è voluto caratterizzare i sedimenti da un punto di vista geochemico, ponendo l'attenzione soprattutto sul contenuto e sulla distribuzione spaziale dei metalli pesanti nei fondali della Pialassa Piomboni, essendo questi elementi potenzialmente tossici per gli organismi e per gli ecosistemi naturali in generale. Per i campioni è stata analizzata la composizione chimica totale tramite spettrometria a fluorescenza di raggi X (XRF).

I dati sono stati elaborati sia da un punto di vista statistico che spaziale, e successivamente discussi. Per valutare se le concentrazioni dei metalli pesanti di maggior interesse da un punto di vista ambientale (As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) siano legate a variabilità naturale o a attività antropiche, i valori di concentrazione ottenuti sono stati confrontati con quelli ricavati da studi precedenti, provenienti dallo stesso ambiente deposizionale dell'area. Per la valutazione della qualità chimica dei sedimenti è stato fatto riferimento ai limiti proposti dal manuale ICRAM-APAT (2007) inerente la movimentazione dei sedimenti marini. È stato inoltre calcolato il

valore di background locale sulla base dei dati di concentrazione relativi ai sedimenti profondi usati come riferimento.

1.2 LE ZONE UMIDE

Le zone umide sono ambienti dinamici rappresentati per la maggior parte da zone di transizione tra ambienti terrestri e acquatici e presentano un'ampia variabilità dovuta a fluttuazioni delle loro caratteristiche fisiche, chimiche e biologiche (Pérez-Ruzafa *et al.*, 2012).

Le zone umide risultano essere molto importanti da un punto di vista ecosistemico per le funzionalità che ricoprono. Svolgono innanzitutto un ruolo molto importante nella regolazione idrica del territorio, in quanto fungono da serbatoio di acqua nei periodi di piena dei fiumi, rallentando così il deflusso delle acque e riducendo il rischio di alluvioni, e le restituiscono nei periodi di magra; rappresentano inoltre un importante elemento per la ricarica delle falde acquifere sotterranee. Si contraddistinguono, poi, per l'elevata diversità biologica ospitata, la cui presenza è legata alla variabilità delle condizioni ambientali che qui si possono riscontrare. È infatti in questi ambienti che si rinvengono svariate tipologie di habitat e di specie floristiche e faunistiche che fanno di queste aree un importante elemento per la conservazione della biodiversità a livello mondiale (Ramsar Convention Secretariat, 2013).

Non esiste una definizione univoca di “zona umida”; la più diffusa in letteratura è quella sancita dalla Convenzione di Ramsar (1976), secondo la quale si intende per zone umide “... *le paludi e gli acquitrini, le torbe oppure i bacini, naturali o artificiali, permanenti o temporanei, con acqua stagnante o corrente, dolce, salmastra o salata, ivi comprese le distese di acqua marina la cui profondità durante la bassa marea non supera i sei metri*” (art.1).

La *Wetland Horizon Guidance* (WHG) – doc. n.12 redatta dalla Commissione Europea all'interno della *Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive* 2000/60/CE contiene una descrizione delle diverse tipologie di zone umide, considerate come sistemi eterogenei e diversificati che si sono formati naturalmente o in seguito ad attività antropiche, in zone di transizione tra gli ambienti terrestri e quelli acquatici. Sono

caratterizzate dalla presenza di acque stagnanti o poco mobili e possono comprendere parte di corpi idrici o essere legate ad essi attraverso un *continuum* idrologico.

Le zone umide rappresentano ben il 13% degli ambienti costieri su scala mondiale (Pérez-Ruzafa *et al.*, 2012) e sono state da sempre di grande interesse per l'uomo per le loro caratteristiche, in quanto offrono una grande varietà e produttività biologica (Pérez-Ruzafa *et al.*, 2011) e possono pertanto essere sfruttate a fini antropici.

Data l'elevata dinamicità naturale e fragilità di questi ecosistemi, tali ambienti risultano essere molto vulnerabili alle azioni antropiche. Gli impatti principali su vasta scala sono riconducibili all'urbanizzazione, all'agricoltura e alle attività industriali che si sviluppano attorno a questi ambienti. Infatti, oltre a causare sottrazione di suolo con conseguente distruzione degli habitat presenti, tali attività apportano indirettamente alterazioni dello stato di qualità delle acque a causa degli sversamenti di scarichi civili, agricoli e industriali, causando forti squilibri a livello ecosistemico. I maggiori impatti riscontrati nei siti Natura 2000 sono dovuti prevalentemente all'arricchimento dei nutrienti (25%) causato dalle attività agricole, all'alterazione degli habitat (circa 21%), all'arricchimento organico (circa 19%) e alla contaminazione ad opera delle sostanze prioritarie (circa 14%) (Rapporto ISPRA n. 153/11).

1.3 DRAGAGGIO DEI SEDIMENTI

1.3.1 Quadro generale sul dragaggio dei sedimenti marini

Una pratica molto comune per il mantenimento delle zone umide è il dragaggio dei sedimenti finalizzato ad evitare l'interramento naturale al quale andrebbero incontro, se lasciate alla loro naturale evoluzione, e a mantenere le caratteristiche idrodinamiche tipiche di queste zone.

Altre ragioni per le quali spesso si ricorre alla rimozione dei sedimenti dai fondali marini o fluviali sono legate alla necessità di risanamento e riqualificazione ambientale di siti costieri contaminati e, come molto spesso accade in ambito portuale, al mantenimento o incremento dei traffici navali e allo sviluppo delle attività industriali e turistico-commerciali dei porti stessi.

Le attività di movimentazione dei sedimenti marini e costieri, tuttavia, comportano non pochi risvolti ambientali, soprattutto in relazione alla destinazione dei materiali asportati, a causa

della presenza di eventuali sostanze contaminanti dovute all'intensa pressione antropica che incide profondamente sugli ambienti costieri (ICRAM-APAT, 2007).

Nonostante l'importanza delle attività di dragaggio dal punto di vista ambientale, ad oggi non esiste in ambito legislativo una normativa specifica di riferimento.

A livello internazionale sono presenti molte convenzioni che hanno per oggetto lo scarico in mare dei materiali. Tra queste, si ricordano la Convenzione di Londra (LC, 1972), la Convenzione di Barcellona (1976), la Convenzione di Oslo-Parigi (OSPAR, 1992) e la Convenzione di Helsinki (HELCOM, 1992). Ciò che accomuna tali convenzioni è il riconoscimento dei materiali dragati come "risorsa" da recuperare piuttosto che come materiale di rifiuto. L'obiettivo primario da perseguire è quello di evitare quanto più possibile lo sversamento a mare dei materiali dragati, promuovendone invece il riutilizzo per ripascimenti o per altri scopi, con o senza trattamento preliminare.

A livello nazionale manca una normativa specifica che regolamenti l'attività di dragaggio, anche se alcune indicazioni sono presenti nei decreti vigenti in materia di rifiuti e di qualità dei corpi idrici.

Tra questi, il D.M. 24/1/96 stabilisce le attività istruttorie per il rilascio delle autorizzazioni per lo scarico a mare, mentre il D.Lgs. 152/99 prevede che il rilascio del materiale dragato in mare possa essere autorizzato solo previo accertamento dell'impossibilità tecnica o economica di un suo utilizzo ai fini di ripascimento o di recupero (art. 35).

Nel 2002, su incarico del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, è stato redatto da APAT e ICRAM il "*Manuale per la movimentazione dei sedimenti marini*" con lo scopo di definire delle linee guida valide su tutto il territorio nazionale riguardanti le modalità di campionamento, di analisi e di gestione dei materiali dragati. Secondo il manuale, è di significativa importanza la fase conoscitiva preliminare delle condizioni ambientali del sito da dragare, al fine di individuare le migliori strategie di gestione compatibilmente con l'ambiente. Inoltre, va prestata particolare attenzione non solo alle attività di dragaggio in sè, ma anche alle modalità di trasporto e di deposizione dei materiali nei diversi siti marini o costieri, in modo da poter valutare tutti i possibili impatti derivanti da queste attività (ICRAM-APAT, 2007).

In funzione dell'area di intervento, del materiale dragato, delle modalità di sversamento e delle caratteristiche dell'area di destinazione, infatti, l'attività di movimentazione dei sedimenti può causare notevoli impatti sull'ambiente. Tali impatti possono riguardare l'ambiente fisico (alterazione del livello di torbidità e delle caratteristiche generali del fondale), le caratteristiche chimiche della colonna d'acqua (rilascio di materiale fine e di nutrienti associati, di materia organica e di inquinanti), e le caratteristiche biologiche (alterazioni a livello di specie e/o di comunità bentoniche, perdita di habitat e riduzione di funzionalità degli ecosistemi) (Guerra *et al.*, 2009; Ponti *et al.*, 2009). Gli effetti della movimentazione dei sedimenti possono interessare anche aree poste a centinaia di chilometri attorno alla zona di interesse (Ponti *et al.*, 2009).

L'escavazione dei fondali può rappresentare un fattore di rischio a causa della presenza di eventuali contaminanti contenuti nei sedimenti, soprattutto se il materiale dragato proviene da zone in cui vi sono intense attività altamente impattanti. Tra le varie tipologie di contaminanti, di particolare interesse risultano i metalli pesanti a causa della loro alta persistenza in ambiente e degli effetti tossici che possono avere sugli organismi (Davutluoglu *et al.*, 2010).

1.3.2 Distribuzione e comportamento dei metalli negli ambienti acquatici

I livelli di concentrazione dei metalli pesanti nei sedimenti variano in funzione della geologia dell'area in esame. Ciò nonostante, i sedimenti possono anche ricevere apporti di metalli da fonti di natura antropica, che si vanno a sommare ai livelli di background naturale (Acevedo-Figueroa *et al.*, 2006).

I processi che controllano lo scambio di inquinanti tra i sedimenti e l'acqua sono molto importanti in quanto da questi dipende il loro comportamento in ambiente e, dunque, la loro biodisponibilità. I metalli possono essere presenti nei sedimenti in varie forme: ioni solubili, complessi solubili organici e inorganici, ioni scambiabili, precipitati di ossidi e idrossidi di Fe e Mn, complessi organici insolubili, solfuri insolubili e frazione residuale (legata al reticolo cristallino) (Allen Burton, 1992). In assenza di contaminazione antropica, i metalli pesanti sono associati per lo più ai minerali silicatici, e dunque hanno una mobilità limitata; per contro, gli inquinanti introdotti dall'uomo tendono ad avere una maggiore mobilità (De Andrade Passos *et al.*, 2010). Generalmente si assume che gli inquinanti solubili in acqua sono più facilmente assimilabili dagli organismi, e quindi possono causare in questa fase potenziali effetti tossici, mentre se associati ai sedimenti sono relativamente immobili (Parsons *et al.*, 2007).

La forma chimica dei metalli pesanti, che influenza la loro mobilità, biodisponibilità e tossicità, è strettamente dipendente dalle caratteristiche fisiche, chimiche e biologiche dell'ambiente, come il potenziale redox, il pH, la temperatura, la granulometria dei sedimenti e la loro capacità di scambio cationico. Tra questi, molto importanti nel determinare la forma chimica e la mobilità dei metalli risultano soprattutto il potenziale redox e il pH (Allen Burton, 1992). Ad esempio, Mn^{4+} e Fe^{3+} assorbono As^{3+} e sono i principali accettori di elettroni nella sua ossidazione in As^{5+} , la sua forma meno tossica; alte concentrazioni di As solubile sono invece associate alla presenza di Fe^{2+} (Allen Burton, 1992). Il Cd, invece, risulta immobilizzato nei sedimenti per pH compresi tra 7 e 9, mentre al di fuori di questo range si trova disciolto in acqua e può essere quindi assorbito dagli organismi.

La mobilizzazione dei metalli può anche essere dovuta a fenomeni di bioturbazione, che intensificano i processi fisici e possono causare la destabilizzazione chimica dei sedimenti tramite un aumento del contenuto d'acqua interstiziale in seguito alla loro disaggregazione (Allen Burton, 1992). Inoltre, i microrganismi intervengono attraverso il metabolismo dei complessi organici di carbonio, introducendo cambiamenti delle condizioni di pH e di ossido-riduzione, secondo lo schema:



dove Me è un metallo di transizione; il batterio metabolizza il solfuro di metallo, rilasciando ioni e causando una diminuzione del pH in seguito al conseguente rilascio di ioni idrogeno. La riduzione del pH determina la solubilizzazione di carbonati, ossidi, solfuri che, di conseguenza, rilasceranno i metalli che erano legati ad essi (Allen Burton, 1992).

Alla luce di quanto detto sopra, risulta chiara quindi l'importanza di una conoscenza dettagliata delle caratteristiche fisiche, chimiche e biologiche degli ambienti interessati dalle azioni di dragaggio, al fine di individuare tutti i potenziali impatti negativi e di operare una corretta gestione del materiale dragato.

CAPITOLO 2 – INQUADRAMENTO DELL’AREA

2.1 INQUADRAMENTO GEOLOGICO - STRATIGRAFICO

L’area di studio si colloca tra il fiume Lamone a nord e i fiumi Uniti a sud, nella parte sud-orientale della Pianura Padana; è compresa all’interno del Foglio 223 – Ravenna della Carta Geologica d’Italia in scala 1:50.000, realizzato dal Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli della Regione Emilia-Romagna.

Dal punto di vista geologico, i depositi che costituiscono la Pianura Padana rappresentano il riempimento del bacino di avansfossa tra la catena alpina a nord e quella appenninica a sud, per uno spessore complessivo di 1000-1500 metri (Amorosi *et al.*, 2002). Tali sedimenti sono il risultato dell’interazione tra i processi fluviali e marino-costieri dominati dal fiume Po a nord, i fiumi appenninici a sud e il mare Adriatico a est (fig. 2.1).

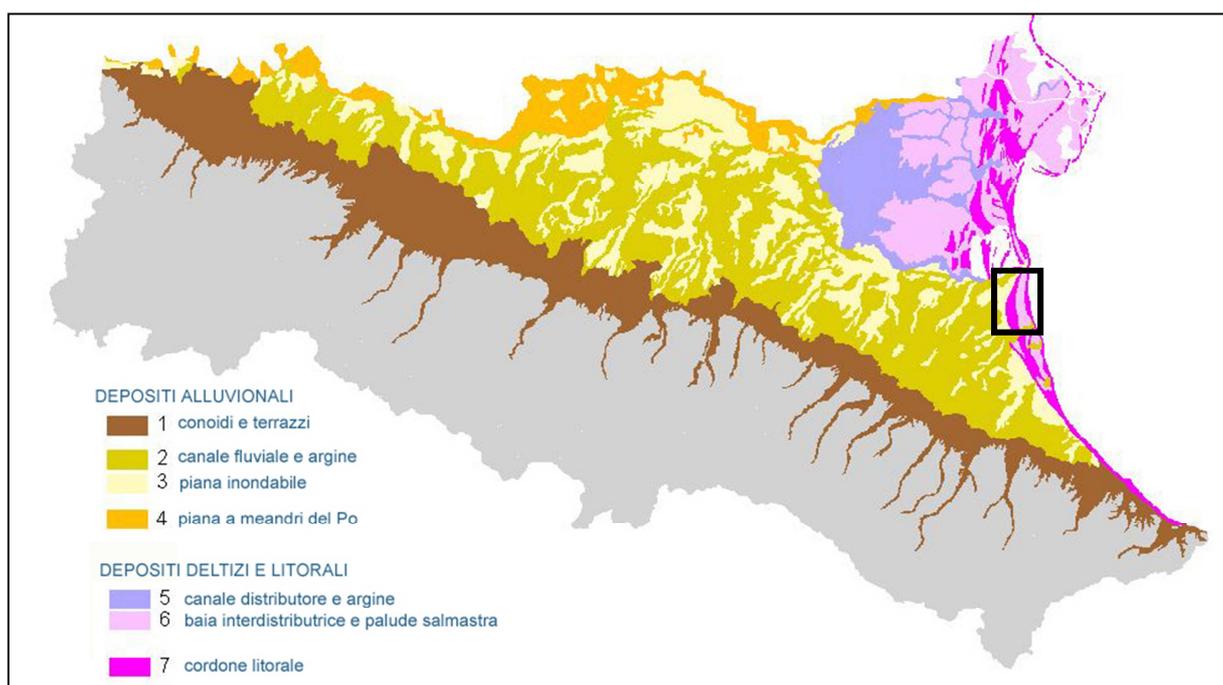


Fig. 2.1 - Estratto della Carta geologica della Pianura Padana in scala 1:250000 (Servizio Geologico Sismico e dei Suoli - Regione Emilia-Romagna). Il riquadro in nero indica la posizione geografica dell’area di studio.

I sedimenti della pianura emiliano-romagnola sono organizzati in una serie di sequenze deposizionali che testimoniano l’alternarsi di due cicli sedimentari principali, formati in età Plio-Quaternaria sotto il controllo glacio-eustatico: uno marino (Qm), più antico, corrispondente al Supersistema del Quaternario Marino, e l’altro continentale (Qc),

sovrastante, che coincide con il Supersistema Emiliano-Romagnolo (Amorosi e Farina, 1995; Amorosi *et al.*, 2002).

All'interno di queste due unità è possibile individuare la presenza di sequenze deposizionali di rango inferiore, permettendo così una suddivisione stratigrafico-sequenziale dei depositi del bacino padano (Fig. 2.2).

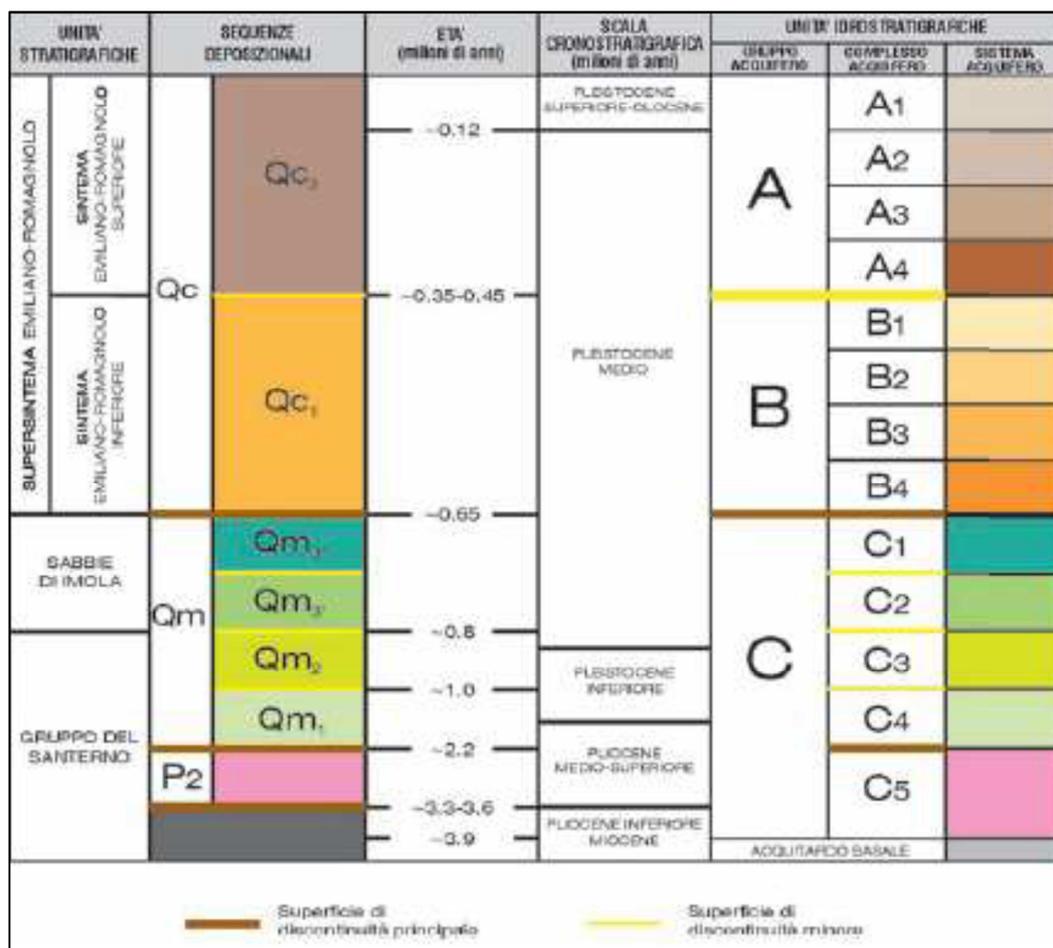


Fig. 2.2 – Schema stratigrafico e suddivisione stratigrafico-sequenziale dei depositi plio-quadernari del bacino padano, con indicazione delle unità idrostratigrafiche (da Amorosi *et al.*, 2002).

Grazie a vari studi su sondaggi a carotaggio continuo (Amorosi e Farina, 1995; Amorosi *et al.*, 1999; 2004; 2008) è stato possibile ricostruire la struttura stratigrafica dell'area in esame. In particolare, il Supersistema Emiliano-Romagnolo è suddiviso in due sistemi: un Sistema Emiliano-Romagnolo Inferiore e un Sistema Emiliano-Romagnolo Superiore (fig. 2.2). All'interno di quest'ultimo sono presenti unità di rango inferiore, i subsistemi, caratterizzati dall'alternanza di depositi marini e continentali, testimonianza della ciclicità glacio-eustatica olocenica. Alla sommità del Sistema Emiliano-Romagnolo Superiore è presente il

Subsistema di Ravenna, formatosi in seguito all'accumulo di sedimenti durante la fase trasgressiva post-18 ka B.P. (Amorosi *et al.*, 2002).

2.1.1 Supersistema Emiliano-Romagnolo

Il Supersistema Emiliano-Romagnolo è l'unità stratigrafica risalente al periodo Pleistocene medio-Olocene caratterizzata da depositi continentali affioranti al margine appenninico padano e presenti nel sottosuolo della pianura emiliano-romagnola. Al margine appenninico affiorano depositi alluvionali il cui limite inferiore inconforme è segnato da una discordanza angolare sui depositi litorali delle Sabbie di Imola o su quelli marini del Gruppo del Santerno, che costituiscono il Supersistema Quaternario marino (Qm) (Ricci Lucchi *et al.*, 1982) (fig. 2.2). Nel sottosuolo della pianura emiliano-romagnola questa unità è costituita da depositi alluvionali, deltizi, litorali e marini che poggiano in discordanza angolare su depositi correlati alle Sabbie di Imola (Amorosi *et al.*, 2002). Il limite superiore coincide con il piano topografico.

Il Supersistema Emiliano-Romagnolo può essere suddiviso in due sistemi, il Sistema Emiliano-Romagnolo Inferiore e il Sistema Emiliano-Romagnolo Superiore, prima definiti al margine appenninico e poi correlati nel sottosuolo della pianura emiliano-romagnola.

2.1.1.1 Sistema Emiliano-Romagnolo Superiore

Il Sistema Emiliano-Romagnolo Superiore costituisce la parte superiore del Supersistema Emiliano-Romagnolo e comprende depositi continentali, deltizi, litorali e marini organizzati in successioni cicliche di alcune decine di metri di spessore (Amorosi *et al.*, 2002). In affioramento al margine appenninico padano, l'unità è costituita da depositi di conoide alluvionale e terrazzo fluviale posti in lieve discordanza angolare su sedimenti fini di piana alluvionale appartenenti al Sistema Emiliano-Romagnolo Inferiore (sequenza Qc1). Nel sottosuolo poggia localmente in discontinuità stratigrafica sul Sistema Emiliano-Romagnolo Inferiore ed è suddiviso in quattro cicli deposizionali (Amorosi e Farina, 1995).

Dalla ricostruzione stratigrafica dei primi 150 m di profondità di tale Sistema (Amorosi *et al.*, 2004), rappresentati in fig. 2.3, è emerso che al di sotto dei sedimenti litorali di età olocenica legati all'ultimo episodio trasgressivo quaternario è presente un corpo sedimentario tabulare, a circa -100 m s.l.m., che tende a chiudersi verso l'entroterra, formando un cuneo di sedimentazione. Questo corpo sedimentario è costituito da depositi di provenienza litorale e marina composti da sabbie litorali e, in proporzione minore, da argille di prodelta e transizione alla piattaforma. Al di sopra di essi sono presenti depositi prevalentemente

argillosi di piana deltizia, caratterizzati dalla presenza di orizzonti torbosi ben distinguibili. A 50-70 m di profondità si evidenzia la presenza di corpi sabbiosi nastriformi con uno spessore di circa 20 m, di origine fluviale, che segnano il passaggio ai depositi alluvionali e che costituiscono la porzione del Sintema Emiliano-Romagnolo Superiore immediatamente sottostante il Subsintema di Ravenna. Quest'ultimo intervallo stratigrafico è composto da argille e limi di piana inondabile, localmente pedogenizzati, con sabbie di canale presenti in minor abbondanza.

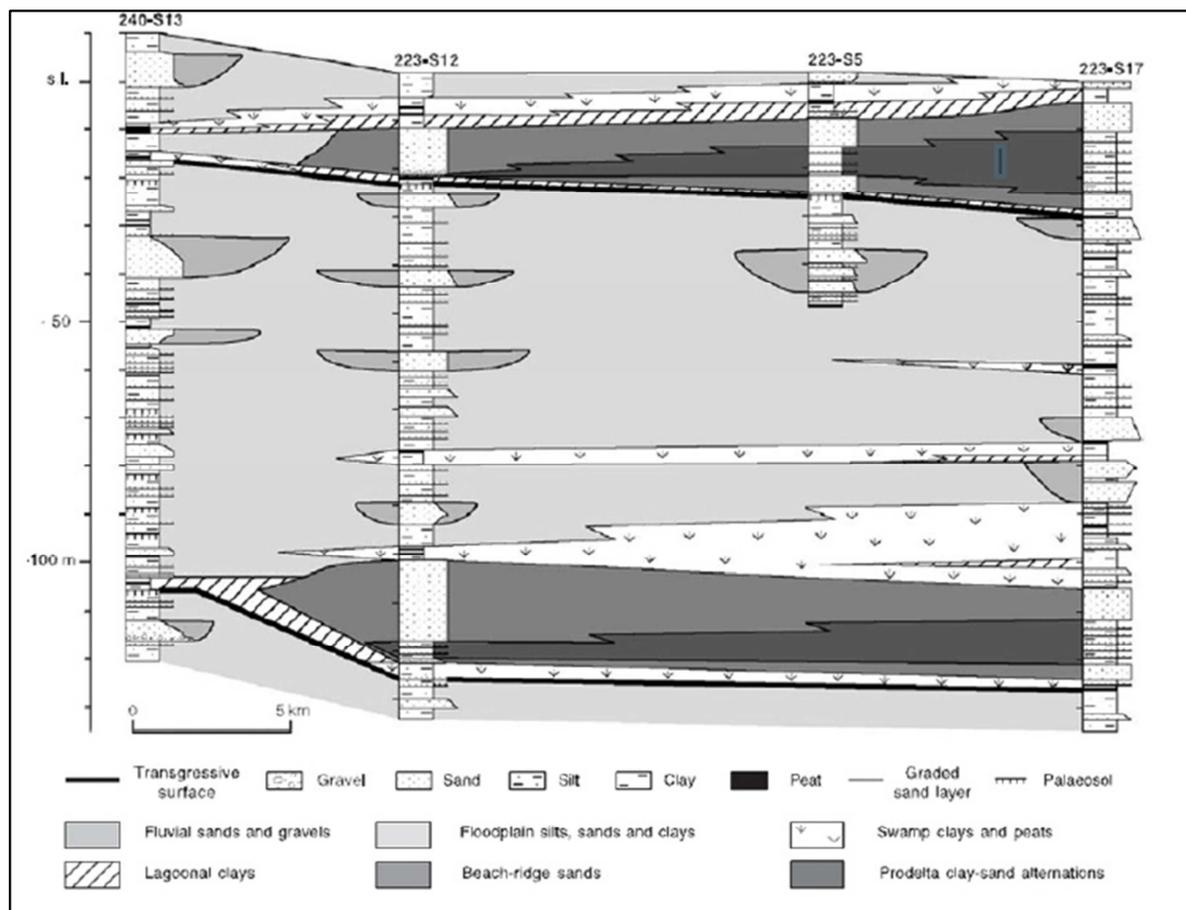


Fig. 2.3 – Stratigrafia dei primi 150 m del sottosuolo della pianura padana sud-orientale. I due cicli trasgressivi più recenti (ultimi 125.000 anni) sono testimoniati dall'alternanza ripetitiva di facies continentali, transizionali e marine (da Amorosi et al., 2004).

Al tetto dei depositi alluvionali è presente un orizzonte sovraconsolidato che costituisce la base del Subsintema di Ravenna.

2.1.1.1.1 Subsintema di Ravenna

Il Subsintema di Ravenna è l'elemento strutturale sommitale al Sintema Emiliano-Romagnolo Superiore. È composto da sabbie, argille e limi di ambiente alluvionale, deltizio e litorale, di vario spessore (nel Foglio di Ravenna lo spessore è di 20-28,5 m) e risale al periodo olocenico

(8790±90 anni BP). Tramite sondaggi a carotaggio continuo è stato possibile studiare nel dettaglio l'architettura deposizionale di questo corpo sedimentario, suddividendolo in otto associazioni di facies, a loro volta suddivise in 18 litofacies (tab. 2.1) (Amorosi *et al.*, 1999).

Tab. 2.1- Schema delle unità stratigrafico-deposizionali all'interno del Subsistema di Ravenna e loro relazione stratigrafica nel sottosuolo della pianura ravennate (da Amorosi *et al.*, 2002).

CODICE	LITOFACIES	ASSOCIAZIONE DI FACIES (UNITÀ CARTOGRAFICA)	ELEMENTO DEPOSIZIONALE	SISTEMA DEPOSIZ.
A1	argille di piana inondabile	piana inondabile	piana alluvionale	sistema alluvionale
A2	limi e sabbie di argine	canale, argine e rotta fluviale		
A3	sabbie di canale fluviale			
A4	sabbie di ventaglio di rotta			
D	sabbie e limi di canale distributore	canale distributore, argine e rotta	piana deltizia	sistema deltizio - litorale
P1	argille di palude salmastra	area interdistributrice, retrocordone	piana deltizia piana di sabbia	
P2	torbe di palude salmastra			
L1	argille lagunari			
L2	sabbie e argille lagunari			
S1	sabbie di spiaggia sommersa inferiore	cordone litorale	fronte deltizia piana di sabbia	
S2	sabbie di spiaggia sommersa superiore/spiaggia intertidale			
S3	sabbie e limi di spiaggia emersa			
M1	argille e sabbie di transizione spiaggia-piattaforma	prodelta e transizione alla piattaforma	prodelta e transizione alla piattaforma	
M2	argille e sabbie di prodelta			
B1	limi e argille di laguna/baia	retrobarriera (non affiorante)	complesso barriera/laguna	
B2	argille e torbe di laguna/baia			
B3	argille di palude di acqua dolce			
T1	laguna conchigliare	barriera trasgressiva (non affiorante)		
T2	sabbie limose marine fossilifere			

Di seguito viene riportata una descrizione delle associazioni di facies che caratterizzano il Subsistema di Ravenna.

- DEPOSITI DI RETROBARRIERA (associazione di facies B)

Questa sottile unità, presente alla base del Subsistema di Ravenna, può essere suddivisa in tre litofacies: la litofacies B1 è composta da limi argillosi e argille limose; la litofacies B2 comprende limi arricchiti in materia organica e argille, con locali accumuli di torba; la litofacies B3 si ritrova localmente nell'entroterra ed è caratterizzata dalla presenza di argille grigie ricche in resti vegetali (Amorosi *et al.*, 1999). L'associazione di facies B poggia su depositi alluvionali pleistocenici; spostandosi verso l'entroterra, passa gradualmente a depositi di laguna.

I depositi di questa associazione si sono formati in una gran varietà di sottoambienti, ma in generale si può affermare che tali depositi si siano formati all'interno di lagune e paludi salmastre separate dal mare nell'ultima trasgressione olocenica da barriere litorali (Amorosi *et al.*, 2002).

- DEPOSITI DI BARRIERA TRASGRESSIVA (associazione di facies T)

L'associazione di facies è delimitata inferiormente da limi e argille di retrobarriera (associazione di facies B). La base è definita da una superficie erosiva su cui poggia un orizzonte conchigliare spesso 5-30 cm (T1), che passa verso l'alto a una unità relativamente sottile costituita da sabbie fini e finissime, con intercalazioni di argille limose (T2) (Amorosi *et al.*, 2002).

I sedimenti di questa associazione di facies sono stati depositi in un ambiente deposizionale ad alta energia, probabilmente di spiaggia sommersa inferiore, e riflettono la migrazione verso terra della barriera litorale durante la trasgressione olocenica (Amorosi *et al.*, 1999).

- DEPOSITI DI PRODELTA E TRANSIZIONE ALLA PIATTAFORMA (associazione di facies M)

L'associazione di facies M ha una geometria cuneiforme, sottile nell'entroterra e fino a 20 m di spessore verso mare. È composta da due litofacies: la litofacies inferiore (M1), a geometria stratificata, data dall'alternanza di argille grigie e argille limose con strati di sabbie fini; la litofacies superiore (M2) con caratteristiche litologiche simili alla precedente, da cui si differenzia per un'abbondanza significativamente maggiore del contenuto di argilla e di frammenti vegetali (Amorosi *et al.*, 1999).

L'associazione di facies M ricopre gradualmente l'associazione di facies T; un aumento del rapporto sabbia/argilla e intercalazioni di sabbie segnano il passaggio con l'associazione di facies S sovrastante. Sulla base delle caratteristiche litologiche e delle analisi micropaleontologiche (Amorosi *et al.*, 1999), si può ipotizzare che la litofacies M1 sia stata deposta in un ambiente marino poco profondo, di transizione alla piattaforma, mentre la scarsità di microfauna e l'abbondanza di resti vegetali testimoniano per la M2 condizioni di salinità stressanti, con possibili apporti di acqua dolce, in prossimità di una foce fluviale.

- DEPOSITI DI CORDONE LITORALE (associazione di facies S)

L'unità, di spessore compreso tra 5 e 15 metri, è suddivisa in tre litofacies. La litofacies S1 include sabbie fini e finissime, con abbondante materiale conchigliare. La litofacies S2 è composta da sabbie fini, medie e grandi; sono localmente presenti depositi di ghiaia. La litofacies S3, nelle zone più interne, comprende sabbie limose e alternanze sabbie-limo, con abbondanti frammenti vegetali (Amorosi *et al.*, 1999).

Le sabbie che caratterizzano quest'associazione di facies rappresentano una porzione significativa dell'attuale piana costiera, formando dei cordoni litorali paralleli alla linea di costa, testimonianza della progradazione di un sistema deltizio in cui risulta molto evidente l'azione di rimaneggiamento dei sedimenti ad opera del moto ondoso. La migrazione verso mare della linea di costa ha portato nel tempo all'isolamento di lagune poco profonde e paludi salmastre, comprese tra cordoni litorali successivi. Più nel dettaglio, la litofacies S1 rappresenta un ambiente di spiaggia sommersa inferiore; la S2 corrisponde a depositi di spiaggia intertidale/spiaggia sommersa superiore e la S3 è data da depositi formati sul lato rivolto verso terra dei cordoni litorali, al margine di aree lagunari e palustri (Amorosi *et al.*, 2002).

- DEPOSITI DI LAGUNA (associazione di facies L)

L'associazione di facies L è generalmente molto sottile (<2 m) e forma un corpo sedimentario cuneiforme progressivamente più sottile verso mare. Sono individuabili due litofacies: la L1, comune nelle aree più interne, è composta da argille limose fossilifere; la L2, presente nelle aree costiere, include alternanze di sabbia e argilla (Amorosi *et al.*, 1999).

Quest'associazione di facies sovrasta in modo netto le sabbie di cordone litorale (associazione di facies S), mentre in località molto interne sovrasta direttamente i depositi trasgressivi palustri (associazione di facies B) (Amorosi *et al.*, 2002). La deposizione di quest'unità è avvenuta in ambienti parzialmente sbarrati in stretto contatto con il mare aperto, come lagune

o baie all'interno di aree interdistributrici del delta o di retrocordone. L'architettura delle facies suggerisce una formazione in ambienti subacquei a bassa energia, con introduzione periodica di sedimenti più grossolani di provenienza marina. L'intercalazione di sabbia e limo riflette l'alternarsi di condizioni di alta e bassa energia all'interno delle lagune (Amorosi *et al.*, 2002).

- DEPOSITI DI PALUDE SALMASTRA (associazione di facies P)

L'associazione P, a geometria cuneiforme, presenta uno spessore massimo di 8 metri nelle zone più interne della pianura, mentre verso mare risulta più sottile, sovrastando i depositi di cordoni litorali. È composta da argille grigie arricchite in frammenti di legno e resti vegetali (litofacies P1) e da argille nere e torbe (litofacies P2).

L'associazione di facies si è formata in ambienti di acqua salmastra (per lo più paludi e laghi costieri), a bassa energia, molto ricchi in vegetazione e materia organica (Amorosi *et al.*, 1999).

- DEPOSITI DI CANALE DISTRIBUTORE (associazione di facies D)

Questa unità affiora unicamente nella porzione settentrionale della pianura emiliano-romagnola, nell'area delle Valli di Comacchio, ed è caratterizzata da corpi sedimentari a geometria nastriforme composti da sabbie fini e finissime alternate a limi, limi sabbiosi e limi argillosi. È delimitata lateralmente e verticalmente da depositi di area interdistributrice (di palude salmastra e laguna) e di piana inondabile. Si tratta di depositi di canale distributore, argine e rotta e si differenziano dai depositi di canale fluviale per la minore granulometria e dimensione dei corpi sedimentari (Amorosi *et al.*, 2002).

- DEPOSITI OLOCENICI DI PIANA ALLUVIONALE (associazione di facies A)

L'associazione di facies A costituisce la parte sommitale del Subsistema di Ravenna e presenta uno spessore variabile, tra 2 e 11 metri. Rappresenta l'attuale piana alluvionale romagnola e poggia con contatto graduale sui depositi di palude (associazione di facies P) o con contatto erosivo sulle sabbie di cordone litorale (associazione di facies S) (Amorosi *et al.*, 1999). L'unità si compone di quattro litofacies. La litofacies A1, che corrisponde alla piana inondabile, è composta da argille grigie e argille limose, con un abbondante strato ricco di materia organica e rare intercalazioni di sabbie. Sono comuni in questi depositi tracce di bioturbazione; sono inoltre evidenti colori gialli e arancioni, segno di un'alterazione avvenuta in ambiente ossidante. La litofacies A2, che rappresenta depositi di argine, è dominata da un'alternanza di limi sabbiosi e limi argillosi, di colore bruno o grigio; si possono localmente

individuare intervalli di qualche spessore di sabbie limose omogenee. La litofacies A3, che rappresenta i corpi di canale fluviale, include sabbie organizzate in sequenze positive: sabbie da grossolani a fini gradualmente ricoperte da sabbie limose, limi sabbiosi e limi. Al limite superiore della successione sono presenti limi argillosi grigi. La litofacies A4, data da depositi di ventaglio di rotta, è caratterizzata invece da limi e alternanze sabbia-limo organizzati in piccole sequenze granulometriche negative.

Le alternanze sabbia-limo e limo-argilla (litofacies A2) sono l'elemento dominante di questo corpo sedimentario e riflettono depositi di piana alluvionale, mentre argille e argille limose (litofacies A1), rappresentanti depositi di argine fluviale, sono meno sviluppate. Corpi di canale fluviale dati da sabbie organizzate in sequenza positiva (litofacies A3) si rinvengono spesso al di sopra delle litofacies A4, corrispondente a depositi di ventaglio di rotta (Amorosi *et al.*, 2002).

In fig. 2.4 è illustrata la sequenza di associazioni di facies precedentemente descritte.

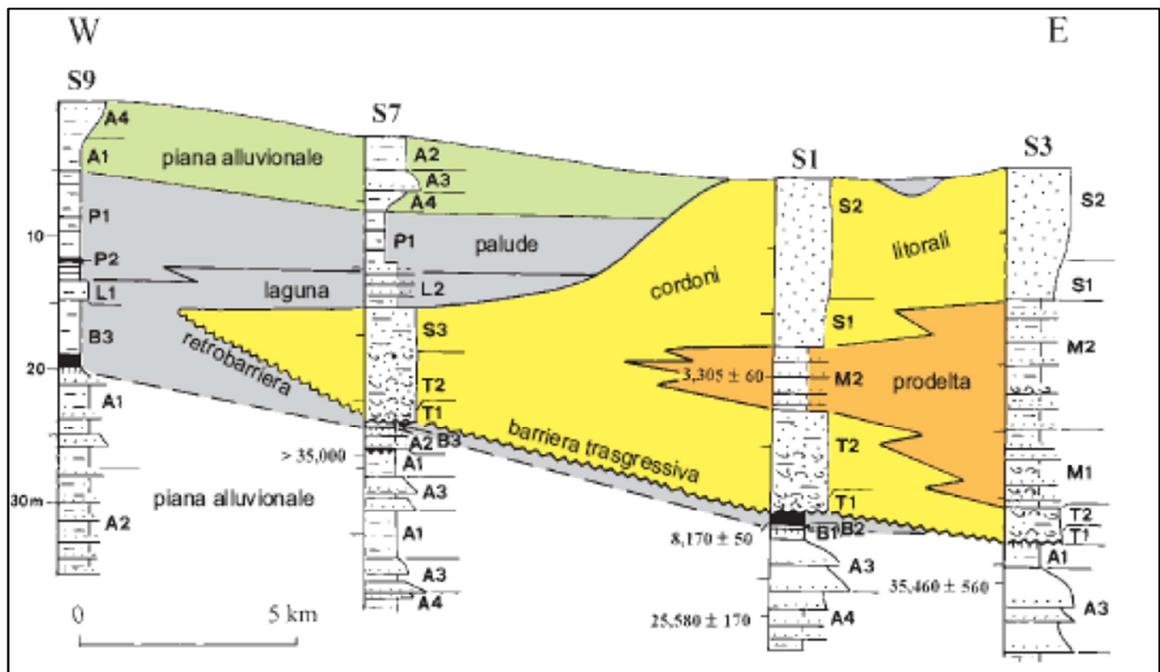


Fig. 2.4 – Stratigrafia del Subintesa di Ravenna nel settore centrale della pianura costiera ravennate sulla base di correlazione di sondaggi a carotaggio continuo (da Amorosi *et al.*, 2002).

2.1.1.1.1 Unità di Modena

Nella parte sommitale del Subsistema di Ravenna, al margine appenninico padano, si può distinguere un'unità sintemica di rango inferiore, l'Unità di Modena, costituita da sabbie, argille e limi di ambiente alluvionale e deltizio-litorale, organizzati in corpi lenticolari, nastriformi, tabulari e cuneiformi. Questa unità presenta un limite inferiore inconforme, definito da superfici di erosione fluviale che si correlano lateralmente a depositi di alterazione spessi anche più di un metro che si contraddistinguono per lo sviluppo di orizzonti pedogenizzati (Amorosi *et al.*, 2002). Il limite inferiore risale al periodo post-romano e coincide con un cambiamento climatico avvenuto tra il IV e il VI secolo d.C., caratterizzato da un aumento della piovosità e seguito da una modifica della rete idrografica locale e alluvionamento di gran parte della piana alluvionale (Veggiani, 1994).

Al margine superiore dell'unità si rinvencono depositi con fronte di alterazione inferiore al metro e suoli per lo più calcarei (Amorosi *et al.*, 2002). Lo spessore dell'Unità di Modena nella pianura ravennate varia tra i 0 e 5,5 metri.

2.1.2 Evoluzione stratigrafica dell'area

Dalla ricostruzione stratigrafica e dall'individuazione delle diverse facies che caratterizzano il sottosuolo ravennate, è stato possibile individuare quattro principali stadi evolutivi che hanno contraddistinto la storia deposizionale dell'area a partire da 35.000 anni BP (Amorosi *et al.*, 1999).

A partire da questa data e fino a 8800 anni BP, durante il periodo di *lowstand* nel Tardo Quaternario e i primi stadi di innalzamento del livello marino, si è avuta una fase di emersione terrestre, che ha portato allo sviluppo di un sistema di piana alluvionale. La morfologia della costa di questo periodo risulta alquanto diversa rispetto all'attuale, con la dislocazione della foce del fiume Po nel mar Adriatico a 300 km a sud-est rispetto alla sua posizione attuale (figura 2.5a, Curzi *et al.*, 2006). In questo periodo i fiumi appenninici che scorrono in direzione nord-est rappresentano la fonte predominante di sedimenti nell'area.

A questa fase di *lowstand* marino è seguito, tra 8800 anni BP e 6000 anni BP, un periodo di trasgressione marina che ha portato alla migrazione verso terra del sistema costiero e alla formazione di un ambiente di barriera-laguna. Durante gli stadi iniziali di trasgressione marina non si evidenziano cambiamenti nella provenienza dei sedimenti (Curzi *et al.*, 2006).

Allo stadio di massima ingressione marina (circa 6000 anni BP), la linea di costa si trova a 20 km a ovest rispetto alla sua posizione attuale. Questo stadio è caratterizzato da un cambiamento nell'apporto sedimentario, dovuto principalmente ai fiumi nord-adriatici e al rimaneggiamento dei sedimenti pleistocenici stessi.

Successivamente a questa fase è seguito un periodo di *highstand* marino, durato fino a 800 anni BP, caratterizzato dalla formazione e dalla progradazione di un sistema deltizio dominato dal moto ondoso (fig. 2.5d). È in questa fase che inizia a formarsi l'antico delta del Po. A partire da 6000 anni BP, infatti, l'innalzamento del livello del mare ha iniziato gradualmente a diminuire, e l'apporto sedimentario a eccedere il tasso di crescita di *accomodation space*. In questa fase si registra una diminuzione dell'apporto sedimentario di tipo nord-adriatico e un aumento progressivo dell'influenza del fiume Po.

L'impilamento, prima aggradazionale, poi progradazionale, dei sedimenti tardo-olocenici riflette le prime fasi di costruzione del delta del Po, che ha portato alla sovrapposizione di cordoni litorali via via più recenti, alimentati da diversi canali distributori (Amorosi *et al.*, 2002). Come conseguenza della progradazione deltizia, i depositi di prodelta vengono gradualmente sormontati da sedimenti di fronte deltizio. Questi depositi rappresentano una porzione significativa dell'attuale piana costiera e sono caratterizzati da un apporto sedimentario dominato principalmente dal fiume Po (figura 2.5e), anche se localmente si può rinvenire l'influenza appenninica (figura 2.5f). Quest'ultima caratteristica, in particolare, è legata all'abbandono del canale distributore meridionale del delta del fiume Po (il Po di Primaro), avvenuto nel XIII secolo in seguito alla cosiddetta "rotta di Ficarolo", con il conseguente spostamento verso nord del sistema deltizio del fiume Po. Il tratto terminale del letto del canale del Po di Primaro è stato invece utilizzato per farvi confluire le acque del fiume Reno, proveniente dalla catena appenninica (Curzi *et al.*, 2006). In questo modo si è delineata l'attuale struttura del sistema deltizio del Po.

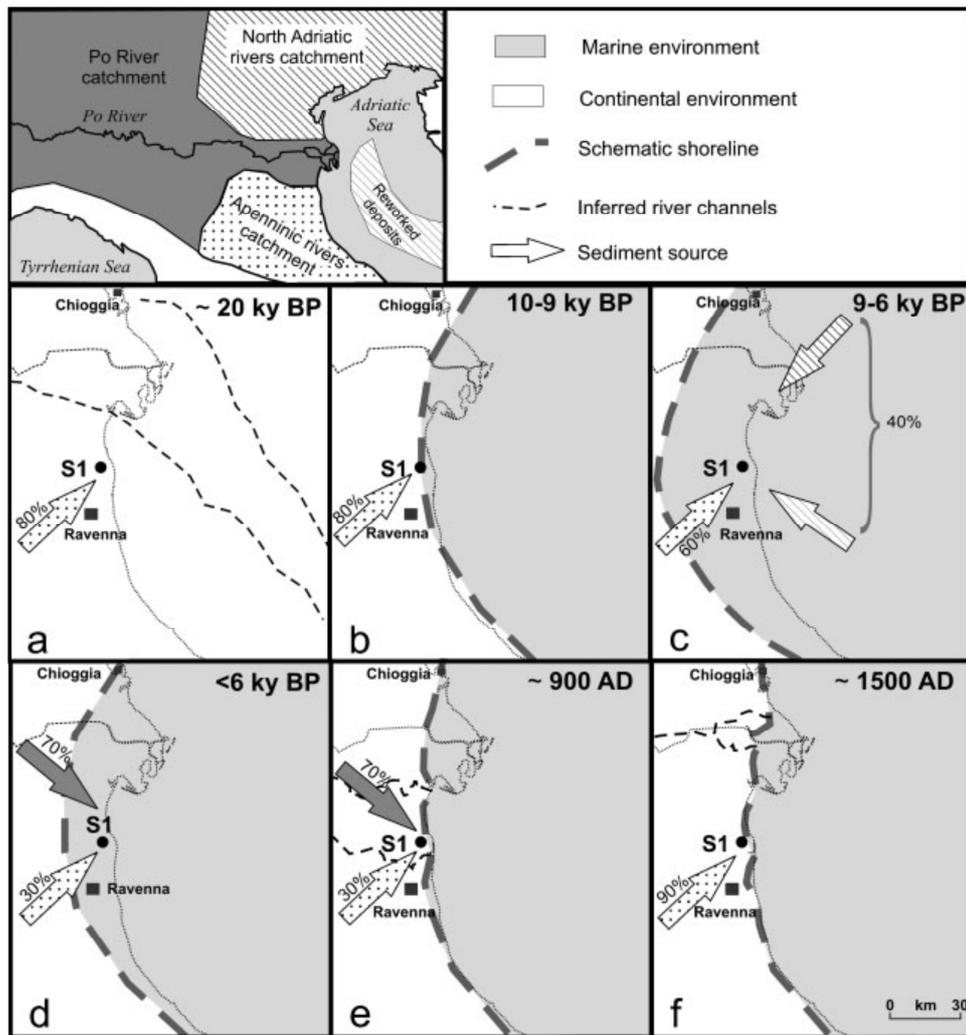


Fig. 2.5 – Evoluzione del paleoambiente in relazione a composizione e provenienza dei sedimenti nell'area meridionale del delta del Po negli ultimi 20.000 anni. I motivi delle frecce indicano l'origine dei sedimenti: i puntini neri indicano la provenienza appenninica; il tratteggio scuro la provenienza nord-adriatica; il tratteggio chiaro la provenienza da sedimenti del Tardo Pleistocene simili a quelli nord-adriatici; il riempimento grigio la provenienza dal fiume Po. I numeri al fianco delle frecce indicano il contributo relativo di ogni origine alla composizione dei sedimenti (da Curzi *et al.*, 2006).

2.2 INQUADRAMENTO GEOCHIMICO

I principali fattori che determinano la composizione geochimica dei sedimenti sono la provenienza dei sedimenti, che rispecchia la composizione mineralogica del materiale eroso all'interno dell'area di drenaggio, e la granulometria, che dipende dal trasporto e dai processi di selezione che avvengono all'interno di differenti ambienti deposizionali (Amorosi e Sammartino, 2007).

Dalle indagini geochimiche e mineralogiche condotte nell'area di studio (Amorosi *et al.*, 2002) è emerso che i depositi fini olocenici di retrobarriera e di prodelta e transizione alla

piattaforma presentano importanti variazioni composizionali rispetto ai sedimenti pleistocenici, in relazione alla loro diversa provenienza. In particolare, elementi quali Ni e Cr risultano essere dei buoni indicatori di provenienza del sedimento (Amorosi, 2012; Amorosi *et al.*, 2013; Dinelli *et al.*, 2013): alti valori di questi metalli suggeriscono un aumento degli apporti di origine padana, testimoniando il contributo alla sedimentazione da parte di complessi ofiolitici e ultramafici presenti nell'area alpina. In fig. 2.6 è riportata la mappa di distribuzione delle rocce ultramafiche lungo l'arco alpino e appenninico nord-occidentale.

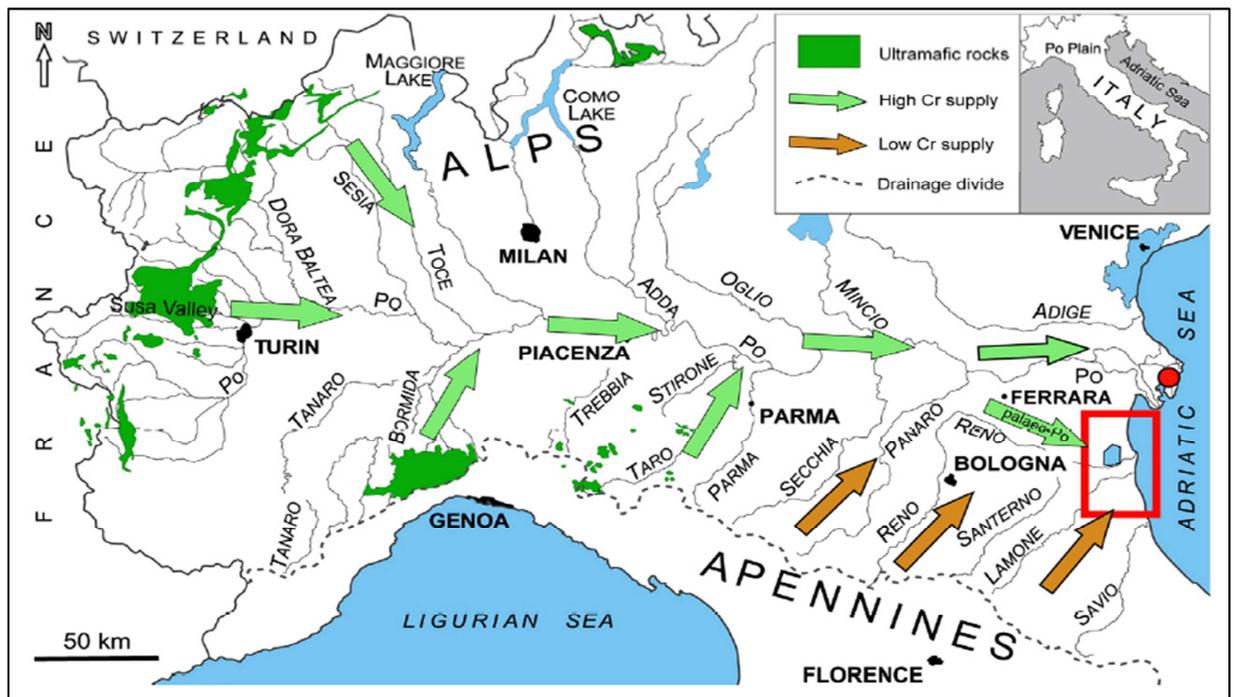


Fig. 2.6 – Contributo all'arricchimento di Cr e Ni nei sedimenti della pianura padana e del sistema costiero limitrofo dovuti ai complessi ultramafici nel Nord Italia (Alpi Occidentali e Appennini Nord-Occidentali) trasportati attraverso il fiume Po e i suoi affluenti. I fiumi appenninici compresi tra i fiumi Parma e Savio, invece, non sono interessati da interazioni con i complessi ofiolitici e determinano la deposizione di sedimenti poveri in Cr e Ni (da Amorosi, 2012).

Amorosi e Sammartino (2007) hanno esaminato i valori di fondo di Cr e Ni dei sedimenti sub-superficiali (90-110 cm di profondità) campionati nella porzione sud-orientale della Pianura Padana, in modo da riuscire a discriminare tra provenienza appenninica e padana dei sedimenti stessi. Per escludere l'effetto granulometrico sulla concentrazione degli elementi, è stato analizzato l'andamento spaziale di Cr e Ni normalizzati con Al_2O_3 (Amorosi e Sammartino, 2007). Dato che sia Cr che Ni risultano avere lo stesso comportamento nell'area in esame, di seguito verrà riportata ed analizzata solo la distribuzione spaziale di Cr/Al_2O_3 .

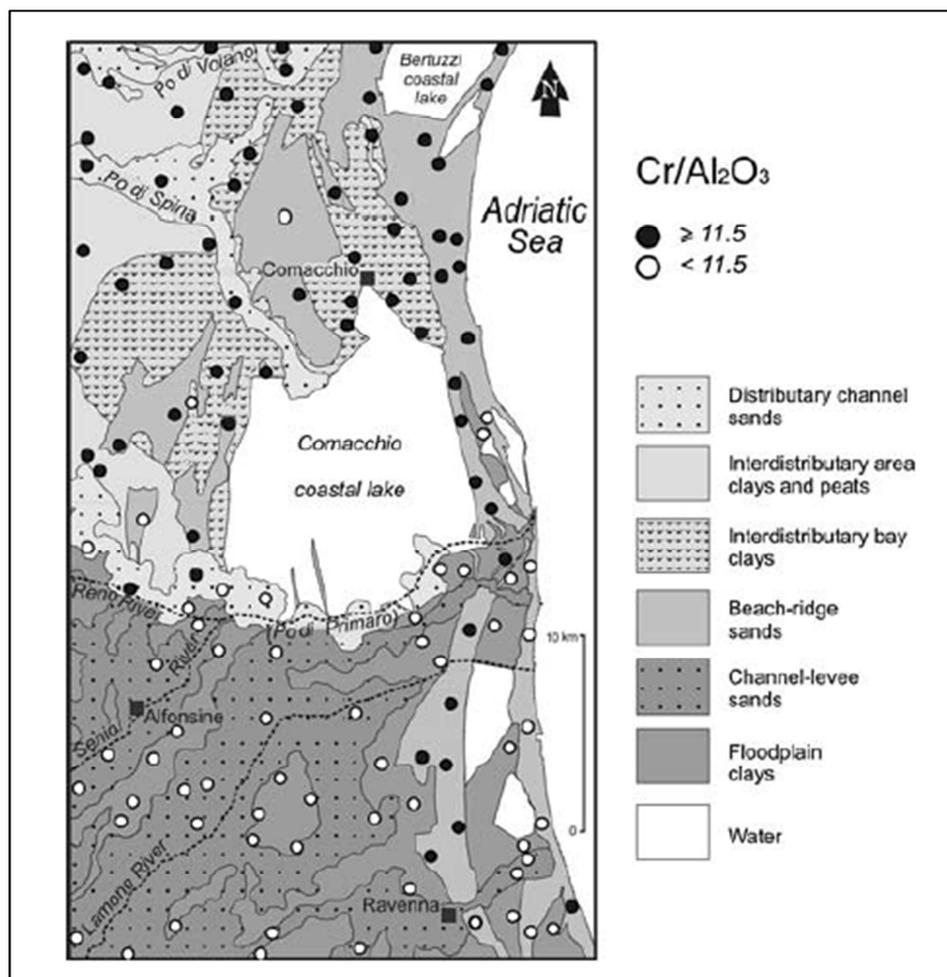


Fig. 2.7 - Distribuzione spaziale di Cr/Al_2O_3 in sedimenti sub-superficiali della piana costiera del Po, basata sul campionamento di 120 siti (da Amorosi e Sammartino, 2007).

Dalla fig. 2.7 si nota come tutti i campioni dell'area settentrionale, corrispondenti al lobo abbandonato del delta del Po, presentano alti livelli di Cr/Al_2O_3 (>11.5), così come il cordone litorale dove oggi è situata la Pineta S. Vitale, formato dalla deposizione del fiume Po. Nei campioni dislocati a sud della foce del fiume Reno, al contrario, si riscontrano valori più bassi, suggerendo una provenienza appenninica. Nell'area circostante il Po di Primaro, invece, sono presenti alternativamente alti e bassi valori del rapporto Cr/Al_2O_3 . Questa eterogeneità è legata alla storia evolutiva dell'area, dato che il Po di Primaro è stato fino a qualche secolo fa uno dei canali distributori del Po; in seguito al suo abbandono e alla sua sostituzione con il fiume Reno si è stabilito un ambiente dominato dagli apporti sedimentari di origine appenninica.

Analizzando l'andamento in funzione dello spazio del CaO, indicatore di provenienza appenninica dei sedimenti, si può confermare quanto detto precedentemente (fig. 2.8).

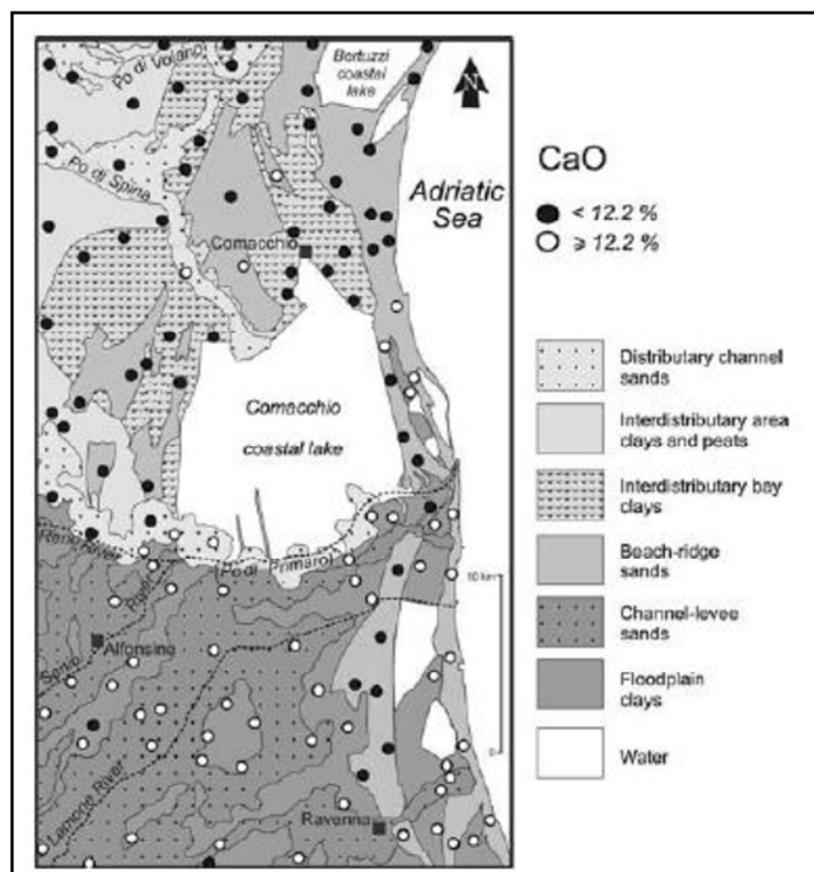


Fig. 2.8 – Distribuzione spaziale di CaO nei sedimenti sub-superficiali della piana costiera del Po, basata sul campionamento di 120 siti (da Amorosi e Sammartino, 2007).

Come si evince dalla fig. 2.8, la distribuzione di CaO risulta essere completamente opposta a quella di Cr e Ni, confermando le differenze di provenienza dei sedimenti individuate precedentemente. Nell'area settentrionale e lungo il cordone litorale che corrisponde all'odierna Pineta S. Vitale si ritrovano i valori più bassi di Ca, inferiori a 12.2; valori superiori a tale soglia si rinvencono nella zona a sud del fiume Reno. A ridosso del Po di Primaro, invece, si nota la stessa alternanza di alte e basse concentrazioni di Ca che era stata individuata anche per il Cr, a conferma di quanto detto sopra.

2.3 INQUADRAMENTO DELLA PIALASSA PIOMBONI

2.3.1 Caratterizzazione ambientale della Pialassa Piomboni

La Pialassa Piomboni è situata 8 km a nord-est dalla città di Ravenna e 1 km a ovest dal Mare Adriatico; occupa una superficie complessiva di circa 310 ha. Confina a nord con il porto-

canale Candiano e l'annessa zona industriale, a nord-est con una zona artigianale e cantieristica, a est con la pineta comunale Piombone, a sud con terreni parzialmente coltivati e ad ovest con una zona industriale e cantieristica (fig. 2.9).

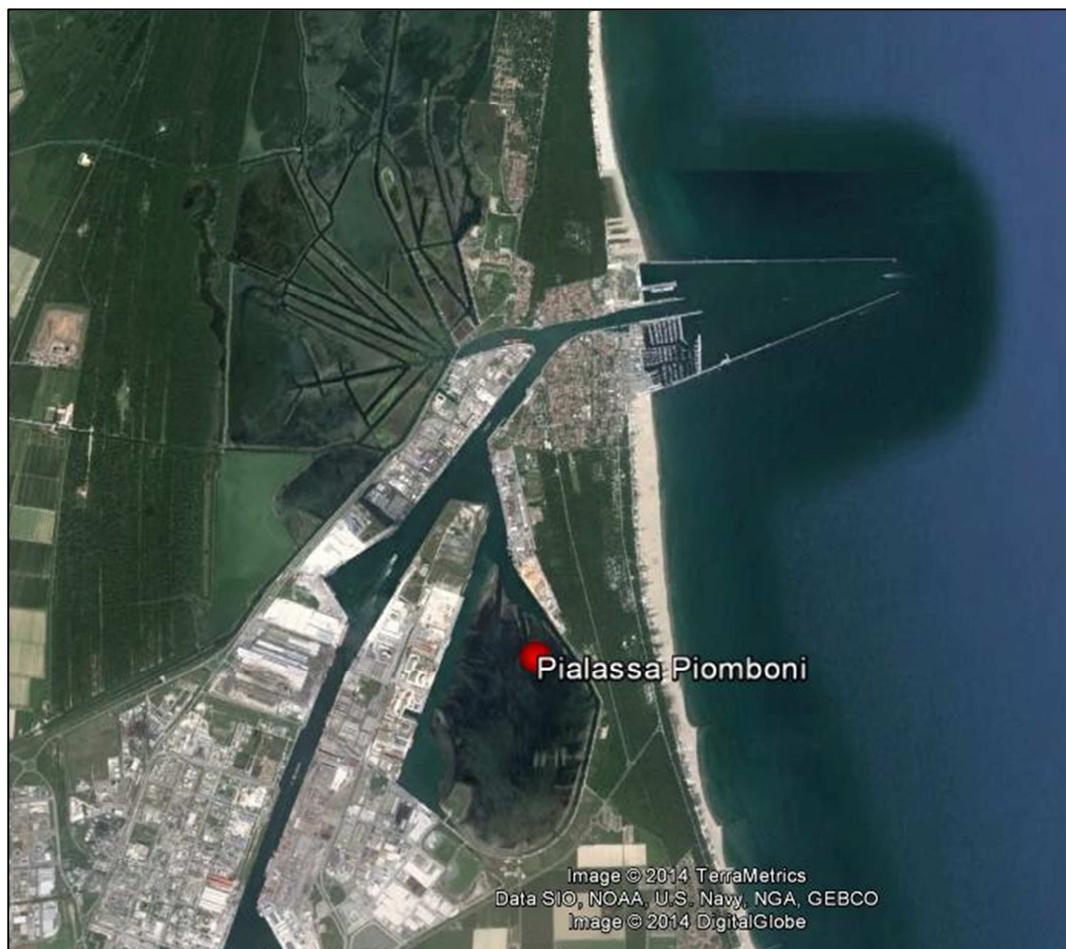


Fig. 2.9 – Foto dell'area di studio.

La Pialassa Piomboni rappresenta un ecosistema di transizione ad acqua salmastra formatosi negli ultimi 250 anni a seguito della dinamica della zona costiera. Insieme alla Pialassa Baiona, altra zona umida situata leggermente più a nord da cui è separata tramite il porto-canale Candiano, costituisce il sistema lagunare ravennate di elevata importanza sia dal punto di vista ecologico-naturale che da quello socio-economico.

Diverse ipotesi sono state avanzate circa l'etimologia del termine “*pialassa*”. L'ipotesi più accreditata è che il termine derivi dalla contrazione dialettale “*piglia e lascia*”, in riferimento alla funzione idraulica di queste zone, che permettono l'entrata e l'uscita delle acque marine attraverso il porto-canale in funzione delle maree. Il termine potrebbe avere origine ben più antica, dal greco “*pielo*”, cioè “bacino”, “tinozza”. Secondo Zaccarini (1988), invece, il

termine farebbe riferimento al dialetto veneziano “*pedalassa*”, ovvero un “bacino estuariale atteggiato a laguna di piccole dimensioni”.

Come tutti gli ambienti di transizione, le pialasse ravennati sono caratterizzate da una elevata dinamicità naturale, da sempre contrastata dalle azioni umane mirate a preservare le caratteristiche di questi ambienti umidi. La scelta della costruzione del porto-canale tra i due ambienti lagunari, infatti, non è casuale, bensì legata ai benefici in termini di efficienza idraulica che derivano da una tale posizione del porto. Poiché le pialasse sono aree estese e poco profonde, piccoli innalzamenti di quota del pelo libero dell’acqua dovuti alla fase di marea montante determinano un significativo aumento del volume d’acqua. Durante la fase di marea uscente, l’aumentato volume d’acqua da un lato consente un efficiente ricambio delle acque, e dall’altro riduce i problemi di interrimento tipicamente presenti in ambiente portuale, grazie all’aumento di velocità delle acque che defluiscono lungo i canali verso il porto di Ravenna (Gabbianelli *et al.*, 2003). L’attuale assetto geomorfologico-sedimentologico dell’area è quindi il risultato di profonde trasformazioni antropiche che nel tempo hanno insistito su questi ambienti al fine di trarne i maggiori benefici.

La Pialassa Piomboni è composta da una zona ad uso portuale e industriale, rappresentata dal canale Piombone situato ad ovest, che occupa circa $\frac{1}{4}$ della superficie totale e collega il porto-canale Candiano con gli insediamenti industriali e cantieristici qui dislocati, e per i restanti $\frac{3}{4}$ della superficie da una zona a vocazione naturalistica, la cui valenza è stata riconosciuta a livello regionale e nazionale secondo le leggi vigenti (vedi *par. 2.3.4*).

L’area portuale e industriale è caratterizzata da profondità medie di 6–8 metri tali da permettere il transito delle varie imbarcazioni, mentre nell’area naturale si registrano profondità medie che vanno dai 40 ai 100 cm, con zone parzialmente emerse nei periodi di bassa marea.

Il funzionamento idraulico della Pialassa Piomboni è strettamente dipendente, oltre che dal flusso e deflusso di marea, anche dalle immissioni di acque dolci provenienti dai canali ad essa collegati e da un sistema di chiuse, paratoie, saracinesche e dispositivi di troppo pieno tramite i quali è regolato artificialmente il volume d’acqua invasato (Farina *et al.*, 1994). Tra questi, i principali regolatori meccanici dei flussi d’acqua sono due impianti idrovori, l’idrovora S. Vitale, a sud, e l’idrovora portuale, a ovest, che immettono direttamente in Pialassa le acque di scolo dei terreni agricoli limitrofi, le acque provenienti dal depuratore di

Marina di Ravenna, le acque bianche e meteoriche e quelle provenienti dalle attività industriali dell'area portuale (Soprani e Giaquinta, 1992).

La qualità delle acque della Pialassa è piuttosto scarsa, nonostante il continuo ricambio idrico dovuto ai flussi e deflussi tidali. Ciò è dovuto al fatto che nei periodi di riflusso l'acqua della Pialassa va verso il mare, ma non lo raggiunge, mescolandosi invece con le acque del porto-canale; nei periodi di flusso la stessa acqua torna verso la Pialassa, arricchita degli scarichi industriali e portuali. Le acque della Pialassa presentano, infatti, alti livelli di carico organico e di inquinanti chimici e biologici dovuti principalmente alle attività antropiche localizzate perimetralmente all'area, al drenaggio dei terreni agricoli, al dilavamento dei piazzali degli insediamenti artigianali e industriali, agli scarichi dei capanni da pesca e alle acque trattate dal depuratore di Marina di Ravenna (Bandini, 1996; Soprani e Giaquinta, 1992).

2.3.2 Storia evolutiva della Pialassa Piomboni

La morfologia attuale dei sistemi lagunari trae la sua origine da un insieme di eventi naturali di progradazione del sistema deltizio e interventi antropici volti a modellare e deviare nel tempo il corso dei fiumi, per una migliore gestione del territorio. Le informazioni riguardo alla storia evolutiva della Pialassa Piomboni sono state desunte dalla letteratura (Bandini, 1996; Soprani e Giaquinta, 1992).

La formazione di questi ambienti risale a un periodo climatico freddo e piovoso registratosi tra il 1550 e il 1850, la Piccola Età Glaciale. Le basse temperature del periodo causarono il degrado della vegetazione presente lungo i versanti montuosi, favorendo così l'erosione superficiale e il dilavamento del suolo da parte dei fenomeni piovani; in conseguenza di ciò si registrò un cospicuo aumento del carico sedimentario da parte dei fiumi appenninici.

I fiumi interessanti il litorale ravennate erano principalmente tre: a nord il Primaro, ramo meridionale del Po e collettore dei corpi idrici appenninici Reno e Lamone, e a sud i fiumi Ronco e Montone, uniti a valle di Ravenna (i cosiddetti Fiumi Uniti).

Come conseguenza dell'aumento del carico sedimentario, nel XVII secolo si assistette a una protrazione verso mare della foce del Primaro, che portò alla formazione di un promontorio denominato Testa d'Asino. Per diminuire il carico sedimentario del Po di Primaro, in questo periodo fu effettuata una deviazione del Lamone, portandolo a sfociare a destra della Testa d'Asino. La presenza di questa cuspe determinò una variazione direzionale della corrente lungo-costa, alimentata prevalentemente dallo scirocco, portando allo stabilirsi di un flusso

sedimentario in direzione nord-sud. Ciò determinò una progressiva chiusura del tratto di mare compreso tra la foce del fiume Lamone e quella dei Fiumi Uniti.

Nella prima metà del '700, in seguito alle continue inondazioni della città, si resero necessari lavori di bonifica nella zona di Ravenna che portarono alla diversione dei fiumi Ronco e Montone (1739), causando però l'isolamento e il conseguente interrimento del canale Candiano che collegava il porto di Ravenna alla città. Nello stesso periodo furono avviati i lavori per la costruzione di un nuovo canale, il canale Corsini, che gli abitanti di Ravenna vollero chiamare Candiano, in ricordo del vecchio porto, ormai interrato e inservibile.

I secoli XVIII e XIX furono interessati da interventi profondi sul regime idraulico della zona. Il Primaro, con il progressivo inaridimento del suo ramo a causa della diversione dei fiumi Ronco e Montone, fu presto abbandonato e sostituito dal fiume Reno, caratterizzato però da un minor carico sedimentario. Il Lamone, in seguito alla rotta di Ammonite del 1839, fu deviato in cassa di colmata con lo scopo di bonificare le valli ravennati settentrionali. La nuova configurazione che si venne a costituire incentivò la rettificazione del litorale ravennate, con l'erosione delle cuspidi e la deposizione nella baia interdeltizia.

Ben presto le due lingue sabbiose si congiunsero alla foce del porto Corsini, lasciando alle spalle una fascia di terreni acquitrinosi, le Pialasse.

Tra la fine dell'Ottocento e i primi del Novecento furono escavate due ramificazioni di canali convergenti verso la foce del porto Corsini per migliorare il flusso idrico della zona e per risolvere il problema del continuo insabbiamento della bocca del porto.

Nella Pialassa Piomboni il Canale Circondariale Piomboni rivestiva un ruolo fondamentale nel collegare le zone barenicole più meridionali alla zona più prettamente marino-portuale, al fine di assicurare loro un migliore flusso tidale.

2.3.3 Il porto di Ravenna

Il porto di Ravenna rappresenta oggi una realtà economica significativa per la Provincia. Nato come scalo industriale, ha evoluto ben presto una funzione commerciale a servizio delle attività padane e del Nord-Est italiano. Oggi si colloca tra i primi porti italiani in termini di movimentazione delle merci, non soltanto per quanto riguarda prodotti petroliferi e chimici, ma anche per altri prodotti quali cereali, mangimi, fertilizzanti, prodotti metallurgici e materie prime per il comparto ceramico. Significativo è poi il ruolo che svolge negli scambi commerciali con i Paesi del Mediterraneo Orientale e del Mar Nero (Maternini, 1987).

Oltre alla sua importanza come polo commerciale, il porto di Ravenna si distingue per la presenza di un'industria cantieristica molto sviluppata, che opera nel settore della costruzione, trasformazione e manutenzione navale.

Altro aspetto che conferisce al porto di Ravenna un ruolo prestigioso è la presenza di numerosi impianti off-shore per la ricerca ed estrazione di idrocarburi e vari terminali per l'imbarco e sbarco di prodotti petroliferi. Ad oggi è il più importante centro per le attività estrattive di idrocarburi nel Mar Adriatico: i campi metaniferi in mare aperto gestiti dal Settore Operativo Nord dell'AGIP di Ravenna assicurano circa i due terzi della produzione nazionale di gas (Zanetto, 1987).

In fig. 2.10 è riportata la mappa del porto di Ravenna con le relative aziende sviluppate attorno al porto-canale.

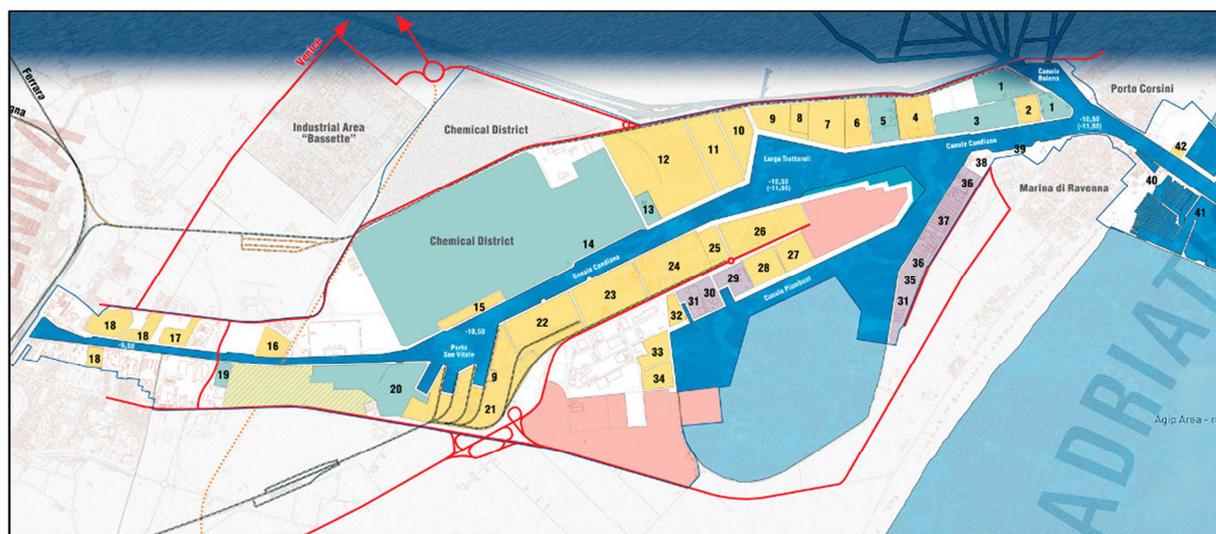


Fig. 2.10 – Mappa del porto di Ravenna. I numeri fanno riferimento alle aziende stanziate attorno al porto-canale. Ai fini di questo lavoro di tesi, vengono di seguito riportate soltanto quelle localizzate attorno alla Pialassa Piomboni: a ovest della Pialassa: 27: Italterminal; 28: Colacem; 29: Saipem; 30: NaviRavenna; 31: Rosetti Marino; 32: Nadep Ovest; 33: Soco; 34: Nadep; a est della Pialassa: 31: Rosetti Marino; 35: Secomar; 36: Nautical yards; 37: Eni&Agip.

2.3.4 Sito SIC-ZPS IT4070006 – Pialassa dei Piomboni, Pineta di Punta Marina

La Pialassa Piomboni è considerata un'area umida di grande interesse naturalistico, tanto da essere riconosciuta, insieme alla Pineta di Punta Marina, come Sito di Importanza Comunitaria (SIC) e Zona di Protezione Speciale (ZPS) ai sensi della Direttiva Habitat 92/43/CEE e della Direttiva Uccelli 79/409/CEE.

Il sito SIC-ZPS, posto a sud del porto-canale di Ravenna, occupa una superficie pari a 465 ettari e ricade per circa l'80% nel Parco Regionale del Delta del Po, all'interno del quale è classificato come area di pre-parco per 13 ettari e come zona C per 110 ha.

Nonostante ciò, il sito risulta fortemente minacciato dalle forti pressioni antropiche che agiscono nell'area, soprattutto a causa della vicinanza del sito con l'area industriale e portuale ravennate e con le stazioni balneari di Marina di Ravenna e Punta Marina (*Parchi, Aree protette e Natura 2000 - Regione Emilia-Romagna, sezione Ambiente*).

Il sito è composto da tre ambienti diversi: la zona umida Pialassa dei Piomboni; la Pineta litoranea posta tra la Pialassa e il mare; il tratto di litorale con lembi relitti di dune attive, la spiaggia e il mare antistante per un tratto di circa 250 metri. Delle tre tipologie ambientali, la laguna subcostiera (Pialassa) costituisce la porzione principale del sito, con sacche d'acqua salata popolate da comunità algali degli *Ulvetalia* e relitti barenicoli con vegetazione alofita o giuncheti salsi.

Dal punto di vista vegetazionale, all'interno dell'area sono presenti limitati lembi di vegetazione erbacea a prevalenza di specie annuali a sviluppo primaverile, insediate su sabbie aride retrodunali, e composizione floristica caratterizzata da *Silene colorata*, *Vulpia membranacea* e poche altre specie, alcune delle quali a carattere nitrofilo. Sono inoltre presenti nella laguna strisce di giunchi e graminacee con *Limonium* o gruppi alofitici perenni dei *Sarconecornietalia* e annuali del *Salicornietum venetae*. Le acque della Pialassa sono poi dominate da comunità algali della famiglia delle *Ulvaceae*.

La Pineta sublitoranea, una delle poche in Regione impiantata a Pino marittimo (*Pinus pinaster*), presenta un sottobosco solo a tratti denso di Leccio, Ginepro e specie dei Prunetalia (*Prunus spinosa*, *Ligustrum vulgare*, *Rhamnus catharticus*). A ridosso della pineta, sui lembi dunali ancora rimasti, sopravvivono alcune specie di graminacee colonizzatrici quali *Agropyron junceum*, *Ammophila littoralis* (ssp. *arundinacea*), *Cakile maritima* e *Phleum arenarium*. Delle specie vegetali prioritarie elencate nella Direttiva Habitat, ne è presente soltanto una, all'interno della Pialassa, ed è rappresentata dalla *Salicornia veneta*; è inoltre di particolare interesse anche la presenza di *Limonium bellidifolium*. Il sito si distingue poi per la presenza di 11 habitat di interesse comunitario, di cui 3 prioritari: l'habitat di laguna, di steppe salate a *Limonetalia* e di foreste dunali di *Pinus pinea* e/o *Pinus pinaster*.

La Pialassa Piomboni risulta avere un ruolo molto importante dal punto di vista faunistico, in quanto rappresenta l'habitat ideale di molte specie avifaunistiche di interesse comunitario, sia

nidificanti (Avocetta, Cavaliere d'Italia, Fraticello, Sterna comune, Averla piccola) che migratrici (Svassi, Fenicottero, Ardeidi, Anatidi, Gabbiani, Sterne, Limicoli). Sono presenti anche specie tipiche di ambienti di bosco e di ecotono con spazi aperti, siepi e coltivi (Passeriformi, Tortora, Picidi).

Per quanto riguarda la fauna ittica, sono presenti soprattutto tre specie tipiche di ambienti lagunari con acque salmastre: il Nono (*Aphanius fasciatus*), il Ghiozzetto di laguna (*Knipowitschia panizzae*), e il Ghiozzetto cenerino (*Pomatoschistus canestrini*).

L'unico rettile di interesse segnalato è il saettone (*Zamenis longissimus*).

CAPITOLO 3 - MATERIALI E METODI

3.1 CAMPIONAMENTO

Il campionamento ha riguardato la parte lagunare della Pialassa Piomboni non adibita ad uso portuale, che ricade all'interno del sito SIC-ZPS.

Il campionamento è stato eseguito dalla società MedIngegneria nei mesi di novembre-dicembre 2012 mediante un carotiere a mano, raccogliendo il sedimento a una profondità compresa tra 0 e 50 cm. Per l'individuazione dei punti da campionare è stata utilizzata una griglia con maglia 140x140 m sovrapposta alla mappa della Pialassa; si sono quindi ottenuti in totale 100 quadrati che ricoprono tutta la superficie dell'area di studio. Di questi quadrati, sono stati presi in considerazione solo quelli con numero dispari ed è stato individuato il punto esatto da campionare al centro di ognuno di essi.

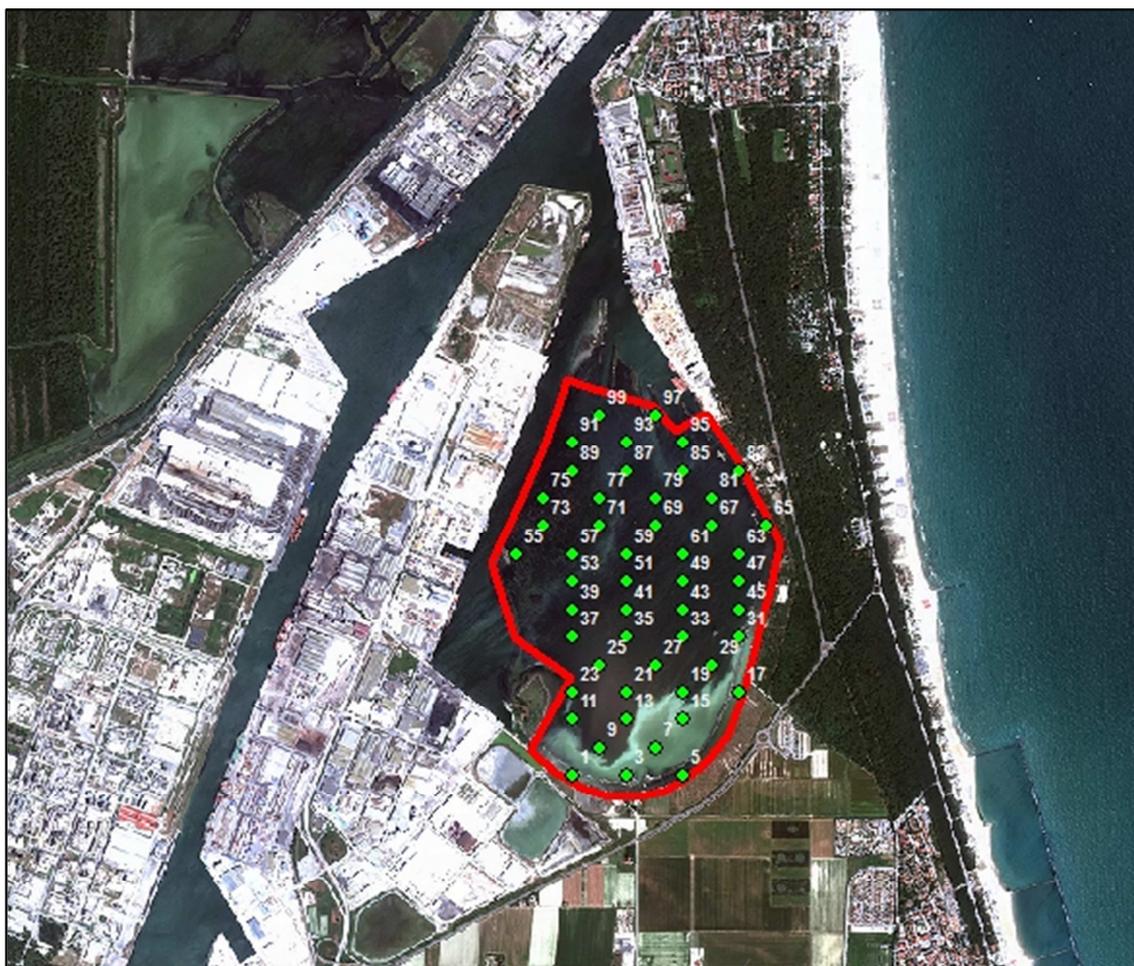


Fig. 3.1 –Punti di campionamento all'interno della Pialassa Piomboni.

Per ogni punto campionato sono state registrate le coordinate spaziali (sistema di coordinate di riferimento: UTM - datum ETRS 1989, zona 33N) e sono stati misurati sul campo parametri relativamente al potenziale redox, al pH, alla conduttività elettrica e alla salinità.

I campioni sono stati raccolti in contenitori di vetro e sono stati conservati a 4°C.

3.2 PREPARAZIONE E ANALISI DEI CAMPIONI

Per determinare la composizione chimica totale, i campioni di sedimenti sono stati analizzati tramite spettrometria a fluorescenza di raggi X (XRF), tecnica non invasiva e non distruttiva che permette di conoscere la composizione elementare di un campione attraverso la misura della radiazione di fluorescenza X.

Preliminarmente all'analisi, i campioni sono stati sottoposti a una fase di preparazione, condotta in parte ai laboratori del Centro Interdipartimentale di Ricerca per le Scienze Ambientali di Ravenna e in parte al Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali di Bologna. In particolare, è stato effettuato un lavaggio dei campioni finalizzato all'eliminazione dell'acqua salmastra eventualmente rimasta nei sedimenti. Per ogni campione sono state prelevate due aliquote di circa 55 g di sedimento entrambe miscelate con acqua deionizzata e successivamente centrifugate. Il materiale è stato poi essiccato in stufa a 60 °C per 48 ore, in modo consentire l'evaporazione di gran parte dell'acqua usata per il lavaggio.

Una volta essiccati, i campioni sono stati macinati utilizzando un mulino ad agata e sono state preparate delle pasticche con 0,5 g di campione, utilizzando acido borico come supporto.

Le pasticche così ottenute sono state analizzate utilizzando lo spettrometro Philips PW1480 con sorgente al Rh. Sono state analizzate le concentrazioni degli elementi maggiori (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅), espresse come percentuale in peso dell'ossido, e degli elementi in traccia (Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Pb, Th, S, Br, Mo, Sn), espressi come parti per milione (ppm). Per il calcolo delle concentrazioni sono stati utilizzati i coefficienti di correzione proposti da Franzini *et al.* (1972; 1975) e Leoni *et al.* (1982).

L'accuratezza e la precisione sono state garantite tramite l'analisi del materiale certificato Sco-1. In tab. 3.1 sono riportati i valori letti dallo strumento e quelli certificati relativi allo standard di riferimento.

Tab. 3.1 – Confronto tra valori letti dallo strumento e valori certificati degli elementi maggiori e degli elementi in traccia relativi al materiale di riferimento Sco-1.

elementi maggiori									
	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	Na ₂ O	SiO ₂
lettura 1	0,63	14,87	5,59	2,83	2,56	0,17	3,24	0,87	60,68
lettura 2	0,68	15,31	6,00	3,01	2,71	0,22	3,20	0,88	59,43
media	0,66	15,09	5,80	2,92	2,64	0,20	3,22	0,88	60,06
valore certificato	0,63±0,06	13,7±0,21	4,19±0,19	2,62±0,2	2,77±0,08	0,21±0,02	2,72±0,18	0,9±0,06	62,8±0,66

elementi in traccia																		
	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb	Mo	Y	Zr	Ba	La	Ce	Th	Sc	Rb
lettura 1	153	71	16	23	24	105	10	177	29	0	29	201	655	26	81	16	21	122
lettura 2	135	64	16	24	20	105	19	185	33	2	29	207	564	31	68	3	15	126
media	144	68	16	24	22	105	14	181	31	1	29	204	610	29	74	10	18	124
valore certificato	130 ±13	68 ±5	11 ±0,8	27 ±4	29 ±2	100 ±8	12 ±1	170 ±16	31 ±3	1,4 ±0,2	26 ±4	160 ±30	570 ±30	30 ±1	62 ±6	9,7 ±0,5	11 ±1	110 ±4

È stato inoltre valutato il contenuto in sostanze volatili, espresso come L.O.I. (*Loss On Ignition*), tecnica ampiamente utilizzata per la determinazione di composti volatili (acqua, sostanza organica e carbonati), che consiste nel riscaldare i campioni polverizzati in stufa a 950 °C per 12 ore.

Dalla differenza in peso misurata prima e dopo l'essiccazione in stufa si è risaliti alla percentuale di composti volatili persi durante il riscaldamento, mediante la formula:

$$LOI (\%) = 100 * \frac{(n2-n3)}{(n2-n1)}$$

dove: - *n1*: peso vuoto del crogiolo

- *n2*: peso del crogiolo con il campione in polvere

- *n3*: peso del crogiolo e campione in polvere dopo riscaldamento a 950 °C

Questa procedura valuta integralmente diversi contributi distinti: intorno ai 110 °C viene persa acqua di umidità; a circa 500 °C la sostanza organica è ossidata a anidride carbonica; a temperature superiori a 800 °C si ha la decomposizione di carbonati, con liberazione di CO₂ e formazione di ossidi come CaO.

La LOI è, quindi, un indice che sintetizza il contenuto di acqua e anidride carbonica contenuta in carbonati e carbonio organico. Assumendo che tutti i carbonati presenti nell'area di studio

siano costituiti da CaCO_3 , è stata determinata stechiometricamente la quantità di CO_2 persa dai carbonati durante la fase di riscaldamento in stufa ed è stata poi sottratta ai valori di LOI, in modo da ottenere un residuo formato unicamente da materia organica e acqua.

3.3 ELABORAZIONE DEI DATI

3.3.1 Elaborazione cartografica

Per ogni elemento sono state create delle carte di distribuzione puntuale delle concentrazioni tramite il software ArcGIS 9.3 (ESRI, 2008). I valori sono stati classificati in 5 classi, sulla base dei percentili:

- I classe: valori tra 0 e 10° percentile
- II classe: valori tra 10° e 25° percentile
- III classe: valori tra 25° e 75° percentile
- IV classe: valori tra 75° e 90° percentile
- V classe: valori tra 90° e 100° percentile

È stata scelta questa suddivisione in classi in modo da evidenziare la distribuzione spaziale dei valori estremi (I e V classe).

Per alcuni elementi (As, MnO, Sn) non è stato possibile adottare questo tipo di suddivisione in quanto la popolazione presenta dispersione limitata e per As e Sn numerose osservazioni sono inferiori al limite di rilevabilità dello strumento. Sono stati dunque scelti criteri differenti per la suddivisione delle classi; tali criteri sono riportati in corrispondenza delle schede relative a tali elementi (vedi *appendice 2*).

Oltre alla mappa puntuale delle concentrazioni, per ogni elemento ne è stata creata un'altra tramite interpolazione spaziale, tecnica che permette di stimare il valore di una determinata variabile in un punto per il quale non si hanno informazioni, utilizzando i punti in cui è noto il valore della variabile stessa. In questo lavoro di tesi è stato applicato il metodo *Inverse Distance Weighting (IDW)*, che si basa sull'assunzione che punti vicini tra loro sono più simili a punti distanti tra loro. Per stimare il valore in un punto di cui non si hanno informazioni, il metodo utilizza i valori misurati attorno al punto incognito; i punti più vicini avranno un peso maggiore rispetto ai punti lontani.

Il valore di un punto interpolato viene calcolato come media pesata dei valori situati nel suo intorno spaziale, secondo la formula:

$$\hat{Z}_j = \frac{\sum_{i=1}^n w_i \cdot z_i}{\sum_{i=1}^n w_i}$$

dove \hat{Z}_j è il valore interpolato della variabile; z_i il valore noto dell'osservazione i -esima; w_i il peso attribuito a ogni singola osservazione; n il numero di osservazioni usate per il calcolo del valore interpolato.

Il peso attribuito ad ogni osservazione è individuato dalla formula $w = \frac{1}{d_{ij}^n}$, dove d_{ij} esprime la distanza tra il punto misurato i e il punto da stimare j ; n è l'esponente attribuito. Come si può vedere dalla formula, il peso è inversamente proporzionale alla distanza (da qui il nome “*inverse distance weighting*”): i punti più vicini avranno dunque una maggior influenza sulla stima del valore incognito rispetto ai punti più lontani.

Per una migliore lettura delle mappe ottenute tramite interpolazione spaziale, sono state individuate 6 classi, così ripartite:

- I classe: valori tra 0 e 10° percentile
- II classe: valori tra 10° e 25° percentile
- III classe: valori tra 25° e 50° percentile
- IV classe: valori tra 50° e 75° percentile
- V classe: valori tra 75° e 90° percentile
- VI classe: valori tra 90° e 100° percentile.

La tecnica di interpolazione spaziale è stata utilizzata, inoltre, per creare delle mappe relative alle condizioni di pH, potenziale redox e salinità sulla base dei dati raccolti in campo al momento del prelievo dei campioni.

3.3.2 Elaborazione statistica

I dati sono stati elaborati tramite i software Microsoft Excel 2010 e GCDkit 3.00. Per ogni elemento sono stati calcolati i principali dati statistici: media e mediana; deviazione standard; valore minimo e massimo della curva di distribuzione dei campioni; 25° e 75° percentile;

asimmetria della curva. È stata inoltre determinata per ogni elemento la curva di probabilità cumulata, in cui nell'asse delle ascisse sono riportate le concentrazioni dei vari campioni di sedimento in ordine crescente, mentre in ordinata è riportata la probabilità cumulata associata, con valori da 0 a 100. Questo tipo di visualizzazione permette di individuare la dispersione dei dati intorno al valore centrale (mediana); le code della curva possono suggerire un discostamento più o meno marcato di alcuni valori (outliers) dal corpo principale dei dati. Eventuali rotture di pendenza della curva, infine, possono essere indice di un diverso comportamento nella distribuzione dei valori dei dati (Reimann *et al.*, 2008).

Un altro metodo utilizzato per la visualizzazione dei dati di concentrazione è dato dai *box-plot*.

I box-plot (fig. 3.2) sono caratterizzati da una “scatola” centrale, compresa tra un limite inferiore (*lower hinge*, LH), corrispondente al 25° percentile della distribuzione di valori, e un limite superiore (*upper hinge*, UH), corrispondente al 75° percentile. La mediana (50° percentile) è individuata da una rientranza nella “scatola”. La differenza tra il 75° percentile e il 25° percentile è definita distanza interquantile (*hinge width*, HW). All'esterno della “scatola” sono presenti i cosiddetti “baffi” (*lower whisker*, LW, e *upper whisker*, UW), individuati definendo un intervallo di tolleranza (*inner fence*) corrispondente a 1,5 volte la differenza interquantile, sottratto al 25° percentile (LIF) e addizionato al 75° percentile (UIF) (Reimann *et al.*, 2008), secondo la formula:

$$\text{Upper inner fence (UIF)} = \text{UH} + (1,5 * \text{HW})$$

$$\text{UPPER WHISKER} = \max(x[x < \text{UIF}])$$

$$\text{Lower inner fence (LIF)} = \text{LH} - (1,5 * \text{HW})$$

$$\text{LOWER WHISKER} = \min(x[x > \text{LIF}])$$

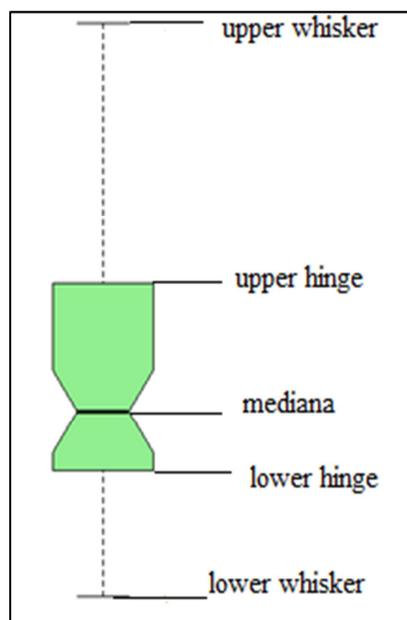


Fig. 3.2 – Immagine di un box-plot e sue principali caratteristiche.

I punti al di fuori dei “baffi” rappresentano gli outliers.

Il box-plot, dunque, mette in rilievo:

- La mediana del dataset, identificata da una rientranza della “scatola” centrale;
- La dispersione del dataset, data dalla lunghezza del box;
- L’asimmetria, data dalla simmetria della “scatola” e dalla lunghezza dei “baffi” rispetto alla mediana;
- La presenza di eventuali outliers.

Per ogni elemento è stata creata una scheda tecnica in cui sono riassunte tutte le elaborazioni statistiche e cartografiche appena menzionate; tali elaborati sono riportati in *appendice 2*.

3.3.2.1 Analisi della correlazione tra gli elementi

È stato successivamente analizzato il grado di correlazione tra le variabili utilizzando il software PAST.

Lo studio della correlazione permette di analizzare il tipo di relazione esistente tra i singoli oggetti. Possono essere applicati diversi metodi; in ogni caso si ottiene sempre come risultato un coefficiente di correlazione per ogni coppia di variabili compreso tra -1 e 1. Più il valore del coefficiente è vicino a 1, più le due variabili sono correlate positivamente tra loro, e all’aumentare o al diminuire dell’una, anche l’altra aumenta o diminuisce. Se il valore è vicino a -1, le due variabili hanno un comportamento analogo, ma opposto: all’aumentare dell’una, l’altra diminuisce e viceversa. Un coefficiente pari a 0 sta a indicare invece che non esiste correlazione tra le due variabili.

Nel presente lavoro si è scelto di utilizzare il metodo di correlazione per ranghi di Spearman. Si tratta di una misura statistica non parametrica della correlazione tra le variabili. Questo metodo di correlazione si basa sull’ordinamento dei dati dal più piccolo al più grande e sulla loro successiva suddivisione in ranghi; il coefficiente di correlazione viene poi calcolato sulla base dei ranghi individuati. Il metodo risulta essere robusto in presenza di outliers, in quanto il coefficiente di correlazione che si ottiene è meno influenzato dalla loro presenza rispetto ad altri metodi. Inoltre il coefficiente di correlazione per ranghi di Spearman non prevede l’assunzione della distribuzione normale dei dati, per cui non sono necessarie trasformazioni dei dati (Reimann *et al.*, 2008). Nonostante il metodo non risulti troppo influenzato dalla presenza di outliers, si è scelto comunque di non includere i campioni 7 e 17 in quanto

presentano outliers, rispettivamente per il Pb e per il Cu, molto distanti dal resto dei dati (si vedano a tal proposito le distribuzioni di valori di Cu e Pb in *appendice 2*).

La significatività del coefficiente di correlazione dipende dal numero di gradi di libertà ($df=n-2$); nel presente set di dati ($df=48$), con un livello di significatività al 95% si ottiene un coefficiente di correlazione significativo per $r=0,24$: ciò significa che valori del coefficiente maggiori di 0,24 e minori di -0,24 indicano l'esistenza di una correlazione positiva o negativa tra le variabili.

3.3.2.2 *Analisi fattoriale*

Dato l'alto numero di variabili correlate tra loro, si è effettuata un'analisi fattoriale sul set di dati, per cercare di sintetizzare le informazioni contenute nelle variabili. A tale scopo è stato utilizzato il software MATLAB R2010a.

L'analisi fattoriale è uno strumento di statistica multivariata utile quando si vogliono ridurre le variabili osservate in un numero più gestibile di componenti; prerogativa perché si possa applicare questa tecnica è che le variabili siano correlate tra loro. L'ipotesi su cui si basa tale tecnica è che la correlazione tra le variabili sia determinata da elementi non osservabili, ovvero i fattori latenti, grazie ai quali è possibile raggruppare le variabili fortemente correlate tra loro.

Il modello di base dell'analisi fattoriale può essere così riassunto:

$$X - \mu = L \cdot F + r$$

dove: - X = vettore osservabile che dipende linearmente dai fattori

- μ = media di X
- L = matrice di carichi fattoriali
- F = vettore colonna dei fattori latenti
- r = vettore colonna dei residui

Per poter individuare i fattori che raggruppano le variabili correlate tra loro, è necessario individuare prima la matrice dei carichi L , o *factor loadings*, che rappresenta l'importanza (peso) di ogni variabile nel definire un fattore. Per stimare i *factor loadings* possono essere utilizzate diverse tecniche (analisi delle componenti principali, analisi della

verosomiglianza...). In questo lavoro di tesi è stata utilizzata l'analisi delle componenti principali.

Con questo metodo, la stima di L viene calcolata tramite la seguente formula:

$$\tilde{L}_i = v_i \sqrt{\lambda_i}$$

con v = autovettori; λ = autovalori.

La riduzione del numero di variabili avviene troncando la matrice L a un determinato numero di carichi, da cui dipenderà poi il numero dei fattori. Ciò viene deciso in funzione degli autovalori, che rappresentano la quota di varianza delle variabili spiegata da un fattore.

Per una migliore separazione dei fattori, si può optare per la rotazione dei carichi. In particolare, la rotazione "varimax" è un tipo di rotazione ortogonale, preferito agli altri tipi di rotazione in quanto mantiene l'ortogonalità degli autovalori, che quindi continuano a non essere correlati tra loro.

L'analisi fattoriale è stata applicata ai dati di concentrazione dei sedimenti della Pialassa Piomboni dopo aver opportunamente modificato il set di dati. Sono state escluse le variabili relative a As, Sn e Sc, poiché presentano molti valori di concentrazione inferiori al limite di rilevanza. Sono stati inoltre esclusi dall'analisi i campioni 7 e 17 poiché presentano degli outliers, rispettivamente per il Pb e per il Cu, molto distanti dal corpo di dati. Poiché le variabili considerate hanno diversi ordini di grandezza e unità di misura differenti (percentuale in peso degli ossidi e parti per milione), per poter confrontare i risultati è stata operata la standardizzazione dei dati.

Per l'individuazione del numero di fattori è stato utilizzato il metodo degli autovalori maggiori di 1, selezionando quindi soltanto i fattori a cui corrispondevano autovalori maggiori di 1. Sono stati così individuati cinque fattori sulla base della matrice ruotata dei pesi fattoriali con rotazione "varimax". A ciascun fattore è stato poi attribuito un nome sulla base delle variabili che rappresenta.

3.4 ANALISI DEL CONTENUTO DI METALLI PESANTI (As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) E VALUTAZIONE DELLE SOGLIE DI QUALITÀ DEI SEDIMENTI

Particolare attenzione è stata dedicata ai metalli di maggior interesse da un punto di vista ambientale (As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn), per i quali si è cercato di valutare se le concentrazioni riscontrate nell'area di studio sono dovute alla variabilità geochimica dell'area o ad apporti antropici.

Per fare ciò, i dati ottenuti da questo lavoro di tesi sono stati confrontati con un set di dati relativo a studi pregressi (Amorosi *et al.*, 2002; Dinelli *et al.*, 2012; Bonanni, 2010) riguardanti campioni di suolo raccolti a diverse profondità e provenienti dallo stesso ambiente deposizionale di laguna dei dati oggetto di questo studio. Le diverse profondità cui fanno riferimento i dati rappresentano l'evoluzione stratigrafica della costa padana e riflettono quindi la variazione della composizione geochimica nel tempo. L'utilizzo di campioni raccolti a profondità superiori al metro permette di analizzare sedimenti privi di contaminazione antropica (Huisman *et al.*, 1997). Il dataset di riferimento è riportato in *appendice 3*.

Sono stati realizzati quindi dei grafici in cui i valori di concentrazione di ogni metallo pesante sono stati messi in relazione alla concentrazione di Al_2O_3 o V, in modo da ridurre l'effetto legato alla granulometria del sedimento (Covelli e Fontolan, 1997; Siegel, 2002). In base allo scostamento rispetto ai campioni di confronto, sono state avanzate delle ipotesi sulla probabile contaminazione dei sedimenti della Pialassa.

Per la valutazione della qualità dei sedimenti è stato preso come riferimento il *Manuale per la movimentazione dei sedimenti marini* (ICRAM-APAT, 2007). Il manuale fornisce delle linee guida per la definizione della qualità chimica ed ecotossicologica dei sedimenti da dragare. In particolare, per quel che riguarda la valutazione della qualità chimica, individua due parametri di riferimento: un *Livello Chimico di Base* (LCB), rappresentante il valore naturale di fondo dei vari elementi analizzati, considerato come "media" delle condizioni naturali a livello nazionale, e un *Livello Chimico Limite* (LCL), indicante il valore di concentrazione chimica indice di contaminazione antropica, oltre il quale sono probabili effetti di tossicità nei confronti di più specie-test. Tali limiti sono riportati in tab. 3.2.

Tab. 3.2 – Valori di LCB (Livello Chimico di Base) e LCL (Livello Chimico Limite) utili per la classificazione della qualità chimica dei sedimenti da movimentare. Tali valori sono stati ottenuti tramite digestione totale del campione con HF. (ICRAM-APAT, 2007).

Parametro	LCB (mg/kg)	LCL (mg/kg)
<i>As</i>	25	32
<i>Cr</i>	100	360
<i>Cu</i>	40	52
<i>Ni</i>	70	75
<i>Pb</i>	40	70
<i>Zn</i>	100	170

È stato inoltre calcolato il tenore di fondo naturale dei metalli pesanti utilizzando lo stesso dataset di sedimenti profondi usato per il confronto delle concentrazioni di tali elementi in Pialassa. Per il calcolo del valore di fondo naturale è stato seguito il *Protocollo Operativo APAT per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale*.

Il Protocollo APAT prevede diverse fasi:

1. Verifica dell'adeguatezza del numero di dati (minimo 30);
2. Test statistici per la valutazione del tipo di distribuzione dei dati
3. Identificazione e trattamento degli outliers
4. Calcolo di descrittori statistici
5. Costruzione della curva cumulativa di frequenza
6. Individuazione del tenore di fondo naturale corrispondente al 95° percentile della curva cumulativa di frequenza.

Il calcolo del tenore di fondo locale ha permesso una migliore valutazione di eventuali contaminazioni nell'area di studio.

CAPITOLO 4 – ELABORAZIONE E DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Nella presente sezione verranno presentati e discussi i risultati relativi alle analisi effettuate sui sedimenti della Pialassa Piomboni.

4.1 ANALISI DI pH, ORP E SALINITÀ

In fig. 4.1 sono riportate le elaborazioni cartografiche ottenute tramite interpolazione spaziale relative ai parametri misurati in campo (pH, ORP, salinità), grazie alle quali si sono potute ricavare informazioni sulle caratteristiche ambientali dell'area oggetto di questo studio.

Dalle carte si osserva che i sedimenti della Pialassa Piomboni si inseriscono in un ambiente tendenzialmente alcalino, entro un range di pH compreso tra 7,7 e 11,1 (fig. 4.1a). In particolare, condizioni più basiche sono localizzate a nord della Pialassa, in corrispondenza della confluenza della laguna nel porto-canale; le porzioni centrale e sud-occidentale presentano invece valori più bassi, vicini alla neutralità.

I valori di ORP (*Oxydation-Reduction Potential*) testimoniano un ambiente riducente caratterizzato da valori di potenziale negativi, eccetto per un campione (campione 1), per il quale si registra un potenziale positivo (23,8). Nel dettaglio, si osserva la presenza di un gradiente spaziale che va da valori meno riducenti, nella porzione meridionale, a valori fortemente più riducenti, nella porzione settentrionale della Pialassa (fig. 4.1b).

Per quanto riguarda la salinità (fig. 4.1c), infine, la maggior parte dei sedimenti mostra valori molto bassi, inferiori al 1‰, ad eccezione di quelli posti nella zona nord-orientale, in cui i valori di salinità raggiungono il 28,7‰. Questa è la zona più prossima al Canale Candiano, che si apre direttamente alla connessione con il mare e che quindi potrebbe risentire maggiormente di influssi di marea e di scambi diretti con acqua salata.

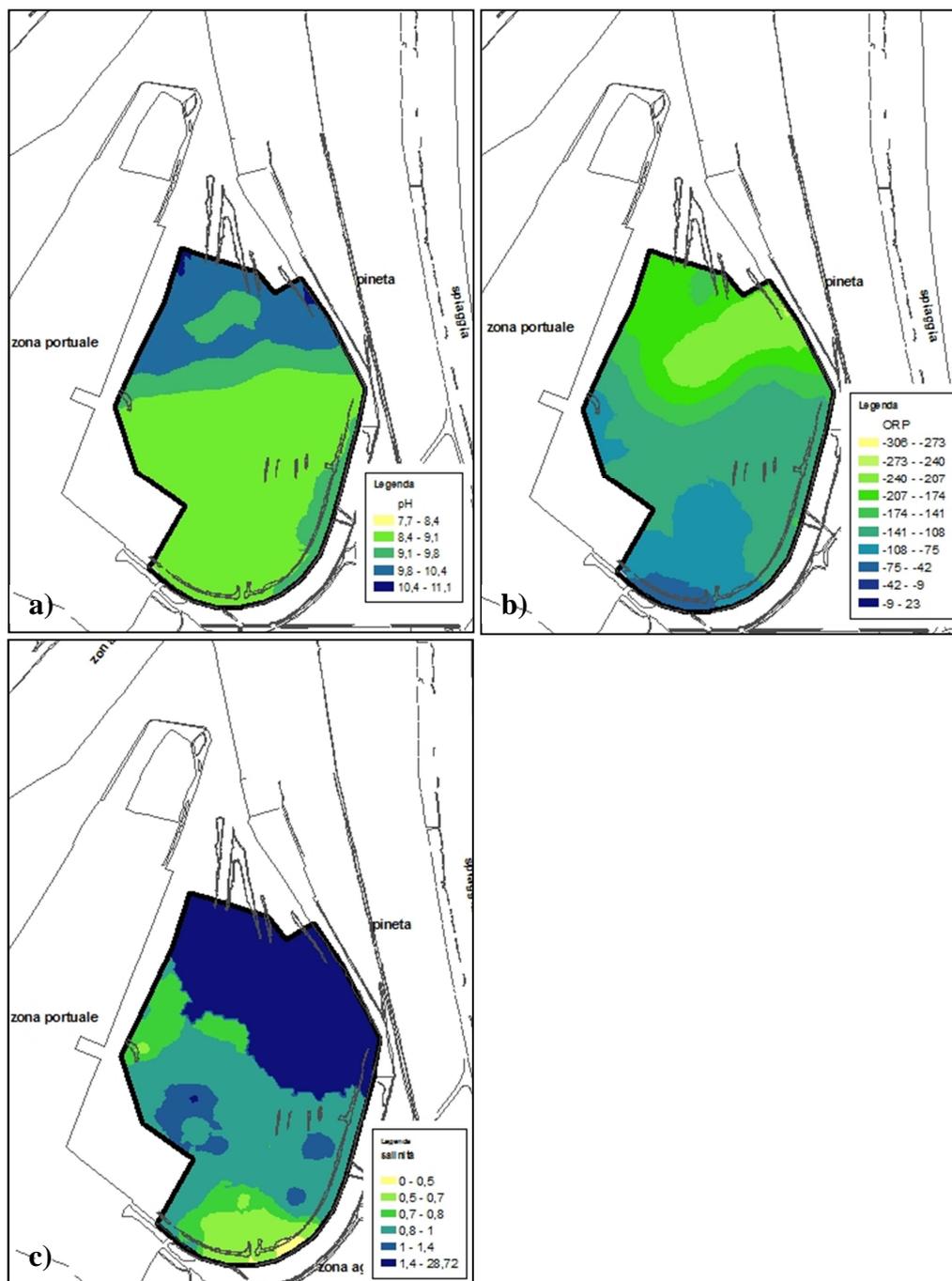


Fig. 4.1 – Carte relative ai parametri di pH (a), ORP (b) e salinità (c) misurati sui sedimenti della Pialassa Piomboni. L'individuazione delle classi è stata così effettuata: (a): 5 classi individuate in base a intervalli di uguale ampiezza; (b): 10 classi sulla base dei percentili; (c): 5 classi suddivise sulla base dei percentili, secondo i criteri riportati nella sezione 3.3.1.

4.2 RISULTATI DELLE ANALISI XRF

Per quanto riguarda le analisi effettuate sui campioni di sedimenti con spettrometria a fluorescenza a raggi X (XRF), i risultati completi sono riportati in *appendice 1*.

In tabella 4.1 sono riassunti, invece, i parametri statistici calcolati per i vari elementi; per ulteriori informazioni circa la distribuzione spaziale e statistica di ogni singolo elemento, si veda l'appendice 2. Nelle sezioni successive verranno discussi in dettaglio alcuni elementi significativi, utili per valutare al meglio le caratteristiche dei sedimenti della Pialassa.

Tab. 4.1 – Parametri statistici riassuntivi relativi a ciascun elemento analizzato.

variabili	media	dev.st.	mediana	min	25°	75°	max
<i>SiO₂</i>	40,2	4,1	40,3	30,1	38,5	41,8	53,4
<i>TiO₂</i>	0,5	0,06	0,52	0,32	0,5	0,56	0,62
<i>Al₂O₃</i>	11,9	1,3	12,1	8,8	11,3	12,8	14
<i>Fe₂O₃</i>	4,6	0,7	4,6	2,4	4,4	5,1	5,8
<i>MnO</i>	0,12	0,01	0,12	0,11	0,11	0,13	0,14
<i>MgO</i>	3,9	0,4	4	2,4	3,8	4,2	4,4
<i>CaO</i>	14	2	14	10,9	13	16	20
<i>Na₂O</i>	1,7	0,3	1,6	1,3	1,5	1,7	2,9
<i>K₂O</i>	2	0,19	2	1,6	1,9	2,2	2,3
<i>P₂O₅</i>	0,1	0,03	0,1	0,04	0,08	0,13	0,17
<i>LOI</i>	21	3	21	13	19	23	29
<i>LOI_residuo</i>	9,3	3,3	9,4	0,7	8,1	11,5	15
<i>Sc</i>	7,7	4	8	2	4	10	16
<i>V</i>	104	17	108	53	98	116	125
<i>Cr</i>	128	17	125	78	120	142	160
<i>Co</i>	13	3	14	2	12	15	21
<i>Ni</i>	71	13	73	33	66	80	93
<i>Cu</i>	42	24	37	20	30	46	187
<i>Zn</i>	167	69	151	81	119	191	383
<i>As</i>	4	3	2,5	2	2	5	15
<i>Rb</i>	114	20	116	73	101	129	146
<i>Sr</i>	447	101	416	320	376	510	872
<i>Y</i>	22	4	22	13	19	25	29
<i>Zr</i>	96	28	98	26	75	115	157
<i>Nb</i>	11	3	11	4	9	12	16
<i>Ba</i>	325	39	323	222	305	343	440
<i>La</i>	28	8	29	11	22	34	45
<i>Ce</i>	52	14	54	18	44	63	77
<i>Pb</i>	32	35	26	11	21	32	257
<i>Th</i>	8,4	3,8	8	2	6	11	21
<i>S</i>	6533	2344	6795	1470	5260	8525	9880
<i>Br</i>	659	409	571	143	319	816	1779
<i>Mo</i>	5,7	3,2	5	2	3	8	16
<i>Sn</i>	3	2,5	2	2	2	4	14

4.2.1 Analisi del contenuto di SiO_2 , Al_2O_3 , CaO e LOI

SiO_2 , Al_2O_3 , CaO e LOI rappresentano i parametri più abbondanti nel sedimento e possono fornire utili informazioni riguardo le sue principali caratteristiche. Il SiO_2 (silice) è il costituente principale dei minerali più comuni, così come Al_2O_3 (allumina). Tendenzialmente le concentrazioni di allumina risultano maggiori nei sedimenti granulometricamente più fini ed il rapporto tra Al_2O_3 e SiO_2 può essere utilizzato come indicatore granulometrico indiretto. Le concentrazioni di CaO dipendono in modo significativo dalla quantità di carbonati di calcio (CaCO_3) presenti nel campione. Questi possono essere sia di natura organogena, visto che tali minerali costituiscono le parti dure di numerosi organismi comuni in ambiente lagunare, sia di natura detritica, legata al rimaneggiamento di materiale alluvionale. Alla LOI contribuiscono diverse componenti, come il contenuto di carbonati, di materia organica e di acqua presente nel reticolo dei minerali argillosi.

I sedimenti della Pialassa Piomboni presentano un contenuto medio di silice pari al 40,2% in peso dell'ossido, con una deviazione standard di 4,1%; la percentuale di allumina è presente nella Pialassa con una media di $11,9 \pm 1,3\%$.

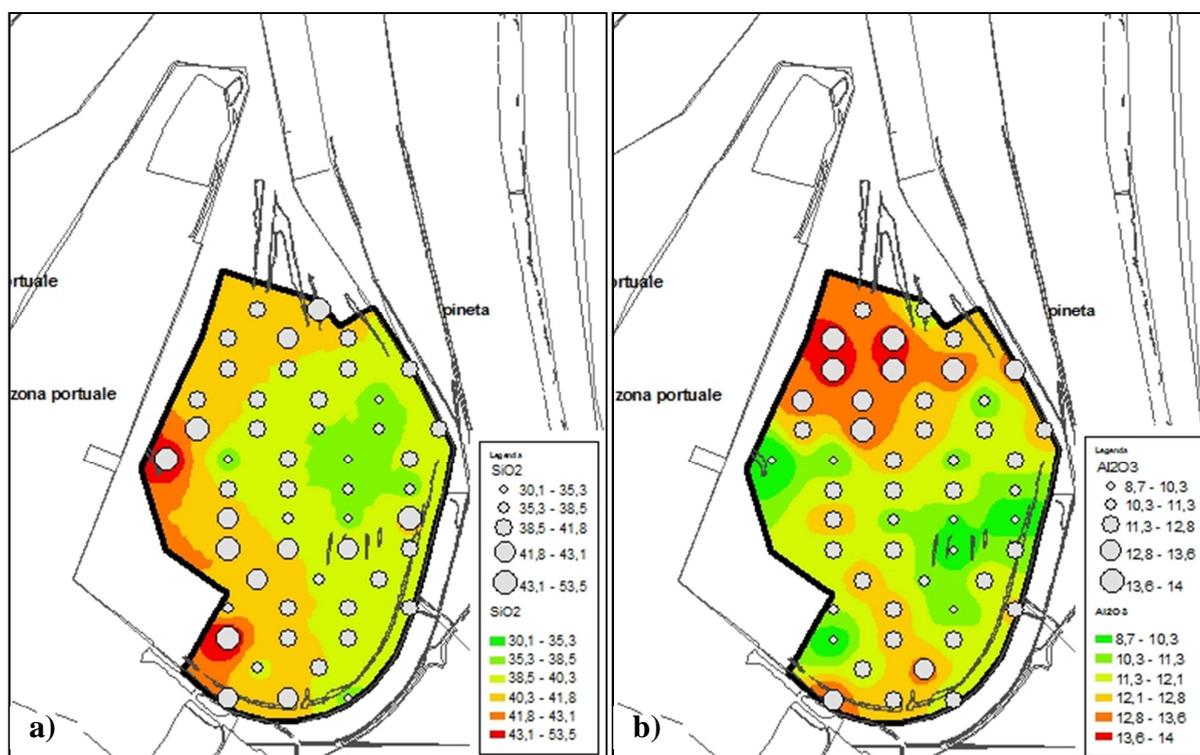


Fig. 4.2 – Mappe di distribuzione spaziale delle concentrazioni di SiO_2 (a) e Al_2O_3 (b) nei sedimenti della Pialassa Piomboni.

La distribuzione spaziale dei due elementi (fig. 4.2) evidenzia massimi in zone diverse. I massimi di SiO_2 sono localizzati nella zona occidentale, mentre quelli relativi a Al_2O_3 sono concentrati nella zona settentrionale. Nella porzione occidentale a valori più elevati di silice corrispondono minimi di allumina, a suggerire una granulometria probabilmente più grossolana, rispetto a quella della zona settentrionale, dove i massimi di Al_2O_3 sono accompagnati da valori medio-alti di SiO_2 . Le porzioni orientale e sud-orientale, infine, sono caratterizzate da basse concentrazioni per entrambi gli elementi (<50° percentile).

Se si analizza la relazione esistente tra SiO_2 e Al_2O_3 (fig. 4.3), si nota che per concentrazioni inferiori al 45% in peso dell'ossido di SiO_2 si ha una discreta relazione positiva tra le due variabili, mentre a valori superiori corrispondono livelli di allumina molto bassi (<10%). L'andamento dei punti mostrato nel grafico riflette la composizione mineralogica e granulometrica dei sedimenti: per contenuti di SiO_2 piuttosto bassi si hanno sedimenti ricchi di minerali argillosi, costituiti quindi da silicati idrati di alluminio a cui poi si legano altri elementi. Per contenuti di silice superiori prevale la frazione sabbiosa del sedimento, caratterizzata da alte concentrazioni in silice e basse concentrazioni di allumina.

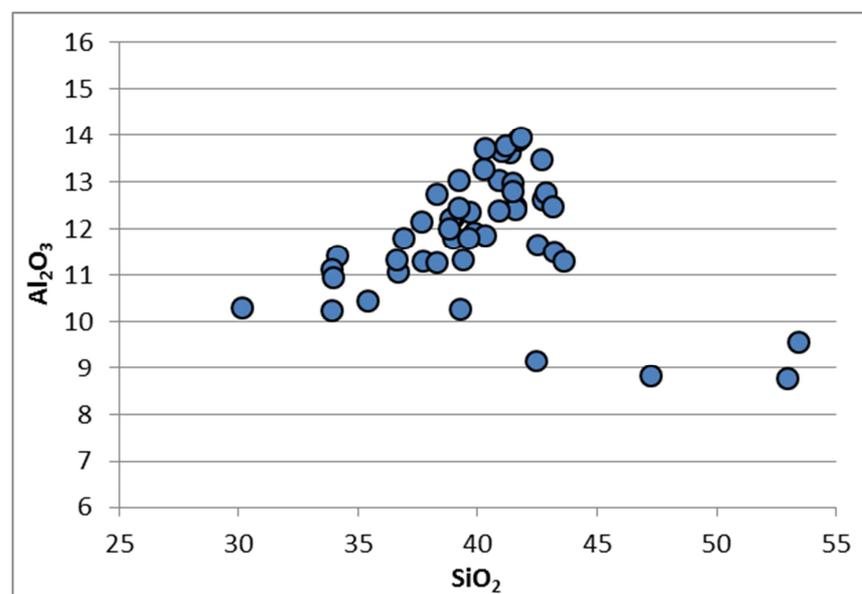


Fig. 4.3 – Relazione tra SiO_2 e Al_2O_3 .

Un altro elemento da considerare è il CaO , particolarmente ricco in rocce sedimentarie carbonatiche. L'elemento è presente nell'area di studio con una concentrazione media di $14 \pm 2\%$; in figura 4.4 è riportata la mappa di distribuzione spaziale dell'elemento ottenuta tramite interpolazione spaziale. Dalla mappa si nota come l'elemento sia concentrato

maggiormente nella porzione centrale della Pialassa, soprattutto nella zona centro-orientale: è infatti in quest'area che si rinvencono i valori di concentrazione più elevati, superiori al 75° percentile della distribuzione dei valori. Questa zona è peraltro caratterizzata da basse concentrazioni di SiO_2 e Al_2O_3 e risulta, pertanto, costituita principalmente da carbonati. La porzione settentrionale della Pialassa, invece, presenta valori di concentrazione molto bassi, inferiori al 25° percentile, per cui si può ritenere che la presenza di calcio in quest'area sia di minore importanza.



Fig. 4.4 – Mappa di distribuzione spaziale delle concentrazioni di CaO nei sedimenti della Pialassa Piomboni.

Altro indice importante per la caratterizzazione dei sedimenti è la LOI, che rappresenta il contenuto di materia organica, carbonati e acqua contenuta nel reticolo dei minerali argillosi. L'indice presenta dei valori piuttosto elevati, con una media del $21 \pm 3\%$, che possono essere dovuti sia ad un elevato contenuto di materia organica nel sedimento, sia ad una elevata concentrazione di carbonati, come peraltro suggerito dall'abbondanza di calcio nel sedimento.

In fig. 4.5 è riportata la distribuzione spaziale delle concentrazioni relative a tale indice.

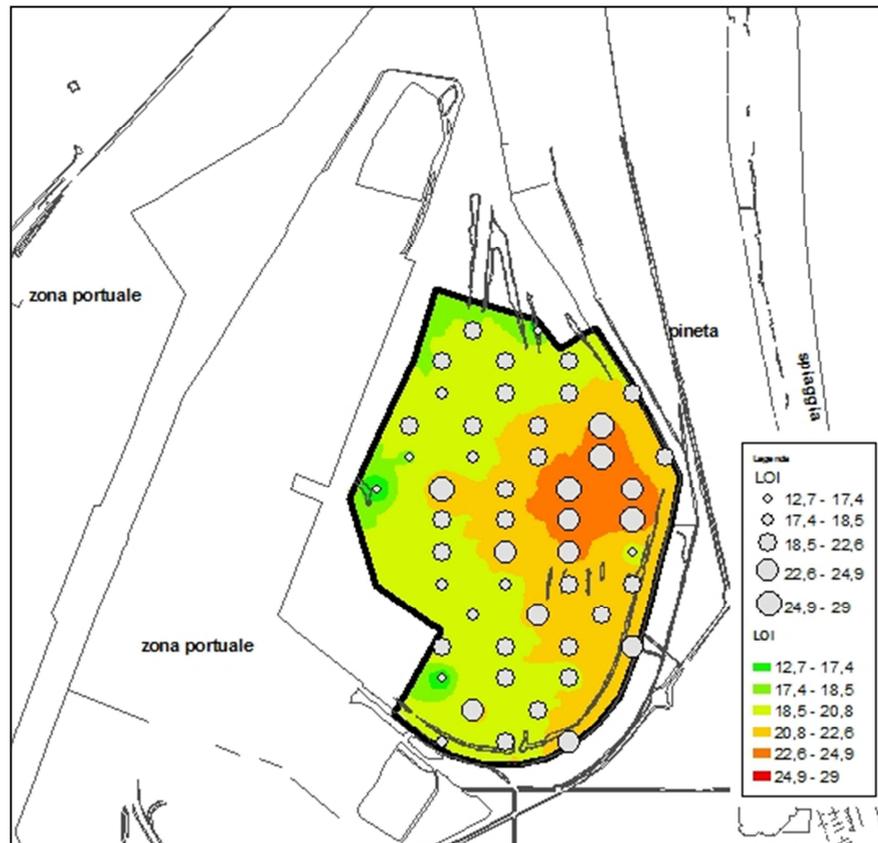


Fig. 4.5 – Mappa di distribuzione spaziale delle concentrazioni di LOI all'interno della Pialassa Piomboni.

I valori di LOI presentano una distribuzione che mostra valori più bassi nella zona occidentale e settentrionale, e quelli più elevati nella zona centro-orientale e sud-orientale della Pialassa. La porzione centrale dell'area di studio, quindi, oltre a presentare alti valori di CaO, risulta particolarmente arricchita in LOI; ciò non sorprende, considerando il fatto che quest'ultimo parametro rappresenta, almeno in parte, il contenuto di carbonati nell'area.

Nel grafico di fig. 4.6 è riportata la relazione tra CaO e LOI; la linea rossa indica la relazione esistente tra il CaO e la quantità di CO₂ espressa dalla LOI, assumendo che questa provenga interamente dalla dissoluzione di CaCO₃. Alcuni punti si sovrappongono direttamente alla linea rossa, a segnalare il fatto che il contributo prevalente sia quello dato dalla decomposizione dei carbonati, mentre è scarso quello dovuto ad altre sorgenti. La maggior parte dei punti si dispone al di sopra della linea rossa ma con un andamento parallelo, segno che nel determinare la LOI contribuiscono anche altri fattori. Si può dunque considerare utile lo studio del residuo, calcolato secondo le modalità descritte nel par. 3.2, in modo da

escludere il contributo massimo dei carbonati e visualizzare così l'effetto della materia organica sulla distribuzione degli elementi nell'area di studio.

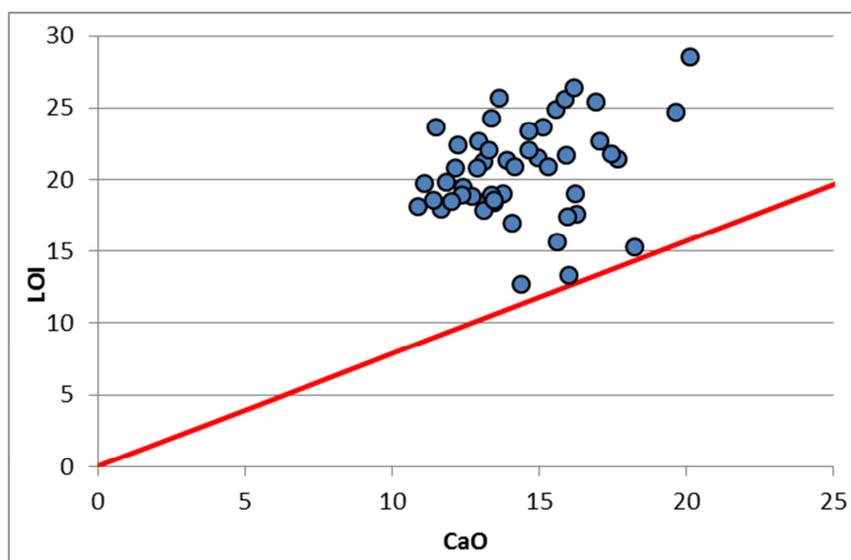


Fig. 4.6 – Relazione tra CaO e LOI.

In fig. 4.7 è riportata la mappa di distribuzione spaziale dei valori relativi al residuo calcolato sulla LOI. I valori mostrano distribuzione spaziale simile a quella della LOI generale, con differenze più forti nel settore meridionale; la porzione centro-orientale, in particolar modo, si contraddistingue dal resto della Pialassa in quanto in quest'area si concentrano i valori più alti (>75° percentile). Appare quindi chiaro che la zona centro-orientale è maggiormente arricchita in carbonati e materia organica, mentre nella porzione centro-occidentale prevale solo la componente carbonatica. La zona settentrionale appare impoverita sia della frazione carbonatica del sedimento sia di quella organica, mentre quella meridionale presenta valori intermedi per entrambi i parametri.

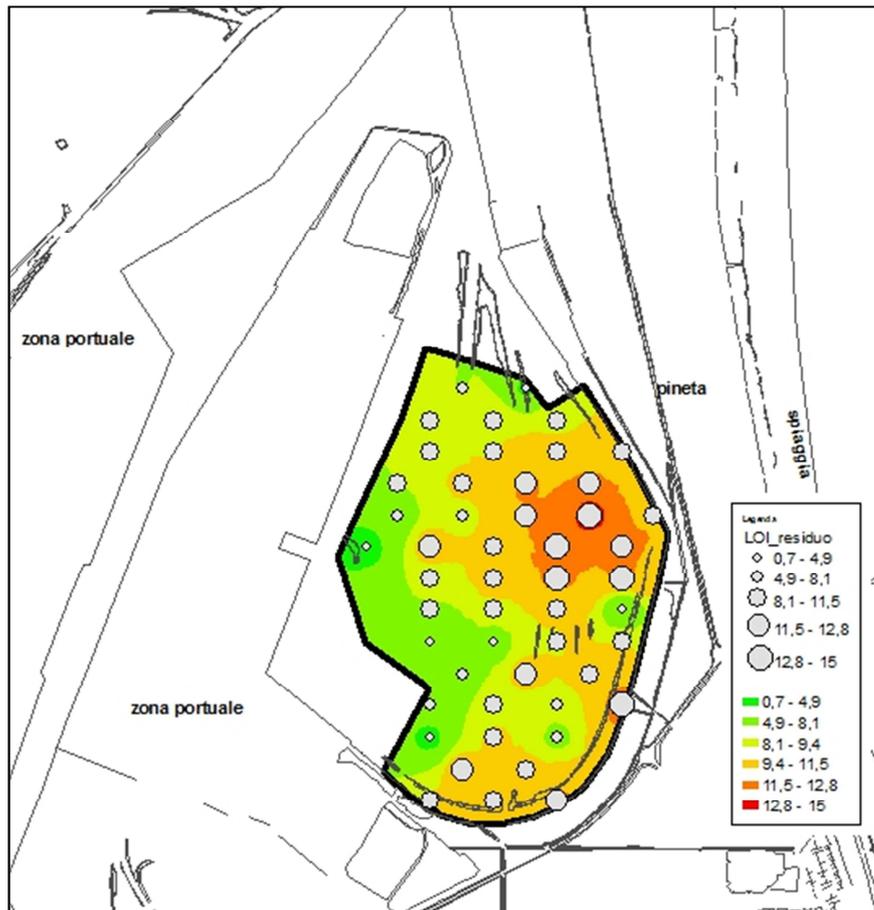


Fig. 4.7 – Mappa di distribuzione spaziale delle concentrazioni del residuo calcolato sulla LOI per i sedimenti della Pialassa Piomboni.

4.2.2 Analisi della provenienza del sedimento

Come già anticipato nel *capitolo 2* del presente lavoro di tesi e ampiamente documentato in letteratura (Amorosi, 2012; Amorosi e Sammartino, 2007; Amorosi *et al.*, 2013; Curzi *et al.*, 2006; Dinelli *et al.*, 2013), la Pialassa Piomboni si inserisce in un ambiente deposizionale costituito da una sovrapposizione di sedimenti di diversa provenienza, come frutto dell'influenza dei fiumi alpino-padani e appenninici nella deposizione del materiale trasportato. Cr e Ni risultano a tal riguardo dei buoni indicatori di provenienza del sedimento: alti contenuti dei due elementi testimoniano apporto di materiale padano, il cui bacino include possibili sorgenti; valori minori sono indice di sedimento di provenienza appenninica, caratterizzata da concentrazioni di Cr e Ni più basse e maggiore materiale carbonatico. La letteratura indica valori medi di Cr totale per sedimenti di provenienza appenninica di 125 ± 16 ppm, mentre nei depositi di origine padana si registrano valori medi di 216 ± 34 ppm (Amorosi e Sammartino, 2007).

Come proposto da Amorosi e Sammartino (2007) per la discriminazione dell'origine del sedimento, in questo lavoro di tesi sono stati confrontati i dati di concentrazione di Cr e V, elementi relativamente immobili, con quelli relativi allo studio condotto da Amorosi e Sammartino sui sedimenti sub-superficiali dell'area Sud-Est del delta del Po. Tale confronto è riportato in fig. 4.8.

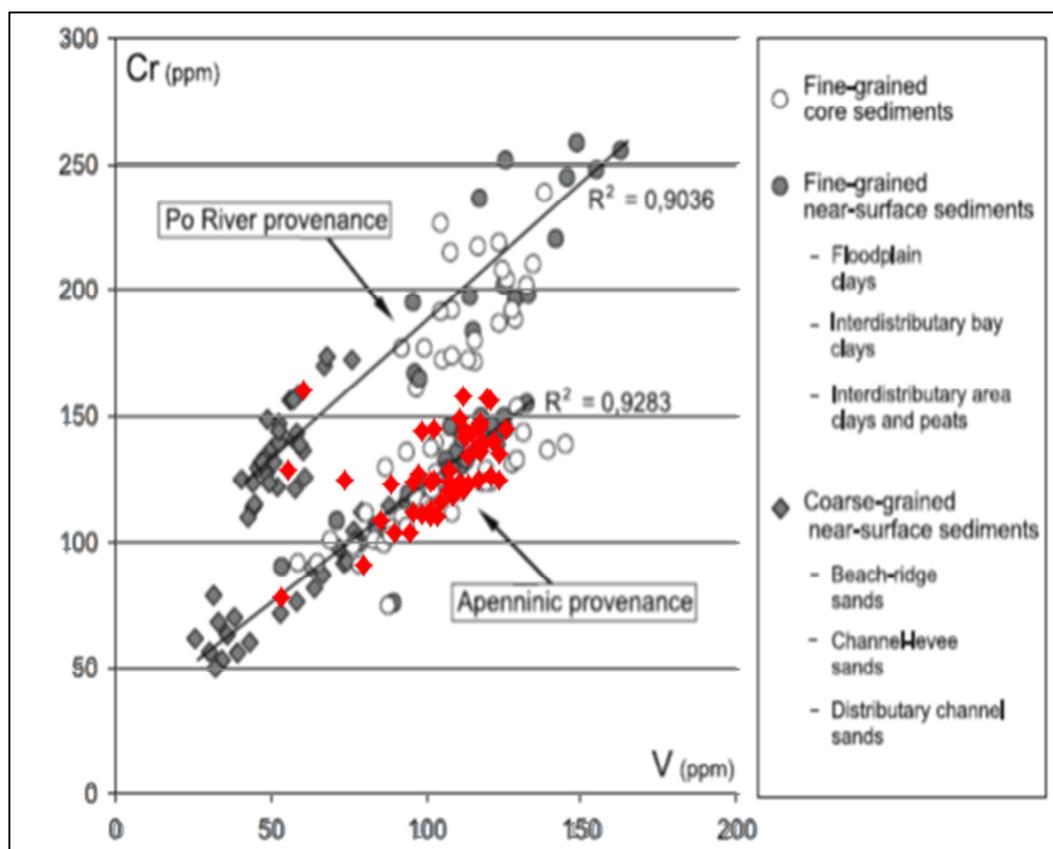


Fig. 4.8 – Confronto tra le concentrazioni di V e Cr nei sedimenti provenienti dall'area Sud-Est del delta del Po (Amorosi e Sammartino, 2007) e quelle dei due elementi nei sedimenti della Pialassa Piomboni ottenute dal presente lavoro di tesi (in rosso). Il grafico è stato costruito mantenendo inalterate le scale di valori.

Il diagramma Cr/V di fig. 4.8 individua due trend diversi: uno legato all'apporto di sedimento appenninico, povero in Cr, e l'altro legato invece all'apporto padano, ricco nell'elemento. Come fattore di normalizzazione è stato utilizzato il vanadio in quanto un elemento poco mobile che riflette la presenza di materia fine nel sedimento (Amorosi e Sammartino, 2007).

Il grafico mette bene in evidenza come la maggior parte dei sedimenti della Pialassa Piomboni segua il trend generale mostrato dai sedimenti di origine appenninica, ad eccezione di tre campioni, per i quali a concentrazioni relativamente basse di vanadio corrispondono valori

molto alti di cromo, tali da essere paragonabili a quelli dei depositi attribuiti all'influenza padana.

L'alta correlazione riscontrata tra cromo e vanadio, inoltre, dimostra come l'elemento in analisi sia maggiormente associato alla frazione fine del sedimento, per cui i massimi di concentrazione si avranno là dove prevale la frazione fine-argillosa.

Da questo confronto è possibile confermare che i sedimenti superficiali che costituiscono la Pialassa Piomboni provengono per lo più da depositi appenninici; soltanto alcuni campioni localmente si discostano dal trend generale dei dati, mostrando un maggiore arricchimento dell'elemento.

4.3 ANALISI STATISTICA MULTIVARIATA

4.3.1 Matrice di correlazione

In tabella 4.2 è riportata la matrice di correlazione ottenuta. Per una migliore comprensione della tabella, sono state contrassegnate con un colore verde le caselle indicanti una correlazione statisticamente significativa e positiva, con un livello di significatività del 95%, mentre quelle in colore rosso sono indice di una correlazione statisticamente significativa e negativa; in neretto sono riportati i coefficienti di correlazione maggiori a 0,50 e minori di -0,50 indicanti una forte correlazione tra gli elementi, sui quali si è concentrato maggiormente il commento che segue. In grigio chiaro, infine, sono riportati i coefficienti di correlazione non significativi.

Tab 4.2 – Matrice di correlazione

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	residuo	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Pb	Th	S	Br	Mo	Sn		
SiO ₂	-																																			
TiO ₂	0,279	-																																		
Al ₂ O ₃	0,271	0,940	-																																	
Fe ₂ O ₃	0,103	0,770	0,785	-																																
MnO	0,217	0,394	0,310	0,357	-																															
MgO	-0,009	0,784	0,803	0,796	0,258	-																														
CaO	-0,285	-0,751	-0,842	-0,757	-0,052	-0,770	-																													
Na ₂ O	0,125	-0,257	-0,212	-0,106	-0,173	-0,023	0,059	-																												
K ₂ O	0,399	0,938	0,939	0,764	0,405	0,731	-0,778	-0,206	-																											
P ₂ O ₅	-0,393	-0,244	-0,195	-0,090	-0,275	0,116	-0,027	-0,040	-0,332	-																										
LOI	-0,931	-0,385	-0,350	-0,171	-0,392	-0,059	0,230	-0,100	-0,504	0,552	-																									
residuo	-0,731	-0,102	0,000	0,170	-0,392	0,262	-0,238	-0,069	-0,176	0,525	0,844	-																								
Sc	0,336	0,265	0,345	0,332	0,104	0,220	-0,454	-0,256	0,388	0,053	-0,299	-0,028	-																							
V	-0,080	0,581	0,629	0,522	0,081	0,473	-0,668	-0,476	0,575	0,045	0,085	0,380	0,445	-																						
Cr	0,179	0,381	0,449	0,498	0,089	0,442	-0,644	-0,079	0,382	0,171	-0,136	0,193	0,427	0,541	-																					
Co	-0,007	0,643	0,667	0,718	0,345	0,639	-0,606	-0,475	0,608	-0,093	-0,052	0,189	0,365	0,627	0,426	-																				
Ni	-0,209	0,590	0,633	0,755	0,151	0,691	-0,733	-0,191	0,508	0,161	0,211	0,553	0,273	0,732	0,628	0,678	-																			
Cu	-0,550	-0,106	-0,069	0,156	-0,354	0,178	-0,092	-0,179	-0,185	0,479	0,607	0,666	0,145	0,344	0,241	0,149	0,451	-																		
Zn	-0,580	-0,152	-0,086	0,111	-0,447	0,211	-0,167	-0,121	-0,247	0,705	0,713	0,788	0,088	0,346	0,350	0,092	0,452	0,847	-																	
As	0,143	0,126	0,135	0,150	0,114	0,032	-0,069	-0,058	0,110	-0,322	-0,173	-0,112	-0,051	0,093	-0,002	0,368	0,112	-0,144	-0,287	-																
Rb	0,075	0,838	0,883	0,769	0,250	0,780	-0,837	-0,164	0,837	-0,176	-0,127	0,238	0,213	0,682	0,420	0,679	0,749	0,036	0,020	0,085	-															
Sr	-0,751	-0,596	-0,599	-0,470	-0,165	-0,382	0,646	-0,180	-0,651	0,291	0,745	0,429	-0,413	-0,238	-0,436	-0,250	-0,215	0,364	0,374	-0,218	-0,428	-														
Y	0,201	0,836	0,810	0,654	0,217	0,699	-0,768	-0,199	0,782	-0,083	-0,227	0,087	0,301	0,572	0,454	0,592	0,624	-0,036	-0,028	0,097	0,787	-0,519	-													
Zr	0,294	0,766	0,717	0,546	0,032	0,660	-0,634	-0,164	0,673	-0,020	-0,302	-0,077	0,309	0,403	0,349	0,496	0,384	-0,021	0,022	0,047	0,585	-0,610	0,716	-												
Nb	-0,079	0,620	0,665	0,623	0,084	0,664	-0,623	-0,167	0,559	0,055	0,053	0,303	0,212	0,509	0,350	0,589	0,695	0,217	0,195	0,004	0,708	-0,274	0,621	0,604	-											
Ba	0,303	-0,053	-0,078	-0,151	-0,005	-0,109	0,021	-0,342	0,003	0,140	-0,269	-0,304	0,365	0,071	0,200	-0,086	-0,138	0,131	0,090	-0,211	-0,209	-0,149	-0,076	0,152	-0,204	-										
La	0,167	0,581	0,478	0,514	0,324	0,391	-0,459	-0,482	0,530	-0,010	-0,196	-0,005	0,264	0,490	0,318	0,507	0,450	0,052	0,013	-0,124	0,511	-0,238	0,573	0,414	0,364	0,093	-									
Ce	0,281	0,362	0,305	0,259	0,134	0,242	-0,279	0,068	0,388	-0,093	-0,310	-0,147	0,343	0,288	0,169	0,142	0,182	0,053	-0,028	0,046	0,253	-0,366	0,415	0,385	0,184	-0,033	0,278	-								
Pb	-0,458	-0,204	-0,099	0,140	-0,155	0,137	-0,134	-0,062	-0,227	0,496	0,563	0,708	0,193	0,287	0,240	0,141	0,443	0,597	0,698	-0,225	0,066	0,355	-0,069	-0,163	0,057	0,025	0,077	0,008	-							
Th	-0,046	0,190	0,102	0,005	-0,077	0,134	-0,074	-0,279	0,060	0,110	0,096	0,160	-0,006	0,231	0,036	0,096	0,176	0,097	0,233	0,068	0,091	-0,001	0,222	0,271	0,137	0,080	0,139	0,048	0,073	-						
S	-0,543	-0,122	-0,005	0,137	-0,271	0,200	-0,120	-0,079	-0,131	0,265	0,555	0,603	0,094	0,323	0,272	0,154	0,428	0,710	0,652	-0,190	0,128	0,335	-0,032	-0,074	0,270	0,116	-0,073	-0,025	0,636	-0,015	-					
Br	-0,709	-0,401	-0,339	-0,192	-0,499	-0,056	0,103	-0,153	-0,468	0,725	0,857	0,791	-0,080	0,177	0,060	-0,089	0,197	0,707	0,881	-0,269	-0,175	0,624	-0,226	-0,234	0,014	-0,003	-0,151	-0,150	0,644	0,175	0,583	-				
Mo	-0,583	-0,438	-0,335	-0,112	-0,462	-0,086	0,144	0,031	-0,448	0,392	0,678	0,656	-0,061	0,094	-0,021	-0,104	0,119	0,541	0,639	-0,262	-0,174	0,498	-0,324	-0,258	0,049	-0,068	-0,197	-0,240	0,595	0,056	0,626	0,698	-			
Sn	0,137	0,259	0,310	0,304	0,217	0,300	-0,237	0,108	0,338	-0,019	-0,175	-0,040	0,166	0,046	0,098	0,022	0,157	0,041	-0,025	-0,174	0,229	-0,179	0,326	0,266	0,303	0,113	0,179	0,298	0,148	-0,115	0,170	-0,123	-0,032	-		

Dalla matrice si nota come il silicio mostri relazione negativa con numerosi elementi (CaO, P₂O₅, Cu, Zn, Pb, S, Br, Mo, Sr), con la LOI e con il residuo. Si tratta, nel complesso, di elementi associati alla materia organica e alla frazione carbonatica del sedimento (De Vivo *et al.*, 2004). Con elementi come TiO₂, Al₂O₃, K₂O, Sc, Zr, Ba, Ce si ha invece un debole legame. La silice, quindi, quale costituente di minerali argillosi, appare in parte legata a elementi caratteristici di tale componente del sedimento, ma nel complesso presenta un comportamento abbastanza indipendente e strettamente condizionato dalla granulometria del sedimento, con concentrazioni maggiori associate alla frazione grossolana.

Un gruppo di elementi globalmente molto ben correlato tra di loro è composto da TiO₂, Al₂O₃, K₂O, Fe₂O₃, MgO, V, Co, Ni, Rb, Y, Zr, Nb, La, ovvero elementi comunemente arricchiti nella frazione argillosa del sedimento. Questi elementi sono correlati negativamente a CaO e Sr, associabili alla componente carbonatica.

Per il CaO, elemento controllato principalmente dalla componente carbonatica, si registrano relazioni negative con tutti gli elementi normalmente associati alla frazione fine del sedimento (TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, K₂O, V, Cr, Co, Ni, Rb, Y, Zr, Nb). L'elemento mostra correlazione significativa solo con lo Sr (0,646), che lo sostituisce comunemente. Si noti come la relazione tra CaO e LOI risulti non significativa; questo dipende soprattutto dal fatto che, come già spiegato in precedenza (fig. 4.6), soltanto per pochi campioni si ha una totale dipendenza dei valori di LOI dalla frazione carbonatica del sedimento; per la maggior parte dei valori la componente dovuta alla sostanza organica tende a mascherare il legame tra CaO e LOI.

Un altro gruppo consistente di elementi fra loro ben correlati include P₂O₅, LOI e residuo, Cu, Zn, Pb, Br, Mo, S, tutti elementi spesso associati alla materia organica. In situazioni non alterate elementi come Zn e Cu dovrebbero mostrare correlazione buona con gli elementi riferibili alla frazione argillosa (De Vivo *et al.*, 2004; Alloway, 2013), cosa che non si registra e che dipende dalla presenza di altre fonti per questi elementi.

Le concentrazioni del manganese all'interno della Pialassa Piomboni non sono correlate in maniera molto forte con gli altri elementi. L'elemento mostra deboli relazioni positive con alcuni elementi legati alla frazione argillosa dei sedimenti (TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O, Co, Rb, La, Sn) e una relazione negativa con elementi riferibili alla materia organica (P₂O₅, LOI e residuo, Cu, Zn, S, Br, Mo).

Il sodio, come il manganese, non mostra forti relazioni con gli altri elementi presenti in Pialassa e presenta per lo più relazioni negative con La, Co, V, Th, Ba, Sc e TiO₂.

Altro elemento con scarsa correlazione con altri è l'arsenico, in parte anche per il numero minore di campioni nei quali è stato rilevato l'elemento e che il massimo osservato (15 ppm) non rappresenta un valore elevato per sedimenti clastici ricchi in materia organica (Ravenscroft *et al.*, 2009).

Le concentrazioni di bario non sembrano essere legate ad alcun elemento, dal momento che non si registrano coefficienti molto alti. L'elemento mostra una lieve affinità nei confronti di silice e scandio, mentre risulta correlato inversamente alle concentrazioni di sodio e di materia organica.

Il torio sembra avere un comportamento anomalo, dal momento che non mostra relazioni significative con gli altri elementi se non per il sodio, per il quale si registra una correlazione leggermente negativa (-0,279) e per lo zirconio, per il quale si ha invece una correlazione leggermente positiva (0,271).

Lo stagno non mostra correlazioni molto forti; ha comunque una maggiore affinità per TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, K₂O, Y, Zr, Nb e Ce. Anche per lo stagno valgono le considerazioni fatte per l'arsenico riguardo il numero basso di osservazioni superiori al limite di rilevabilità.

4.3.2. Analisi fattoriale

Dall'analisi della matrice di correlazione appare evidente l'esistenza di relazioni tra gli elementi chimici presenti nei sedimenti analizzati. È stata dunque effettuata un'analisi fattoriale secondo le modalità riportate nella *sezione 3.3* al fine di individuare i principali fattori che determinano la distribuzione degli elementi nell'area di studio.

In tabella 4.3 sono riportati i *factor loadings* relativi a ciascun elemento analizzato. I cinque fattori che sono stati selezionati riescono a spiegare il 79,04% della varianza totale. Di questi, i primi due sono i principali responsabili della variabilità totale dei dati (varianza cumulata del 61,94%). I valori elevati di comunaltà confermano il fatto che tutti gli elementi analizzati sono bene rappresentati da tali fattori.

I pesi fattoriali rappresentano la correlazione tra la variabile osservata e il relativo fattore; dalla loro analisi si può dunque dedurre quale fattore è maggiormente in grado di spiegare le singole variabili.

Tab. 4.3 – Tabella indicante i pesi fattoriali relativi a ciascun elemento analizzato e i relativi valori di comunalità, il valore degli autovalori e le percentuali di varianza cumulata e di varianza spiegata da ogni singolo fattore. I factor loadings sono stati classificati e graficati nel seguente modo: margine nero per i valori negativi; grassetto per valori molto elevati (>0,7); grassetto e corsivo per valori elevati (0,5–0,7); corsivo per valori moderatamente elevati (0,4–0,5); colore grigio per valori non elevati (<0,4).

variabile	carichi fattoriali (factor loadings)					comunalità
	1	2	3	4	5	
SiO ₂	0,176	-0,599	0,716	0,149	0,020	0,925
TiO ₂	-0,951	-0,128	-0,006	-0,112	-0,087	0,940
Al ₂ O ₃	-0,949	-0,121	0,049	-0,056	-0,006	0,920
Fe ₂ O ₃	-0,900	0,069	-0,041	-0,135	0,154	0,859
MnO	-0,271	-0,500	-0,085	-0,482	0,421	0,740
MgO	-0,866	0,210	-0,226	-0,111	-0,091	0,865
CaO	0,796	0,040	-0,439	-0,186	-0,009	0,862
Na ₂ O	0,163	-0,181	-0,054	0,858	0,232	0,852
K ₂ O	-0,845	-0,378	0,258	-0,041	0,034	0,925
P ₂ O ₅	0,092	0,662	0,066	-0,218	-0,179	0,530
LOI	-0,013	0,767	-0,614	-0,064	-0,062	0,973
LOI_residuo	-0,419	0,767	-0,401	0,031	-0,059	0,929
V	-0,834	0,333	-0,058	-0,202	-0,059	0,854
Cr	-0,528	0,233	0,468	-0,127	0,246	0,629
Co	-0,853	0,101	-0,154	-0,313	0,030	0,860
Ni	-0,876	0,348	-0,066	-0,141	0,067	0,917
Cu	-0,121	0,869	0,088	-0,111	-0,063	0,795
Zn	-0,048	0,926	0,093	-0,043	-0,078	0,876
Rb	-0,933	-0,022	-0,045	-0,002	0,075	0,878
Sr	<i>0,421</i>	<i>0,435</i>	-0,699	-0,209	0,028	0,900
Y	-0,891	-0,162	0,072	0,017	-0,179	0,857
Zr	-0,695	-0,143	0,347	0,127	-0,429	0,824
Nb	-0,830	0,157	-0,091	0,036	-0,135	0,741
Ba	0,152	0,070	0,773	-0,298	-0,131	0,732
La	-0,524	-0,109	0,098	-0,435	-0,062	0,489
Ce	-0,492	-0,044	0,317	0,201	0,021	0,385
Pb	-0,017	0,519	-0,273	0,009	0,445	0,542
Th	-0,178	0,134	-0,060	-0,247	-0,688	0,588
S	-0,182	0,753	-0,006	0,113	0,263	0,682
Br	0,140	0,899	-0,185	-0,018	-0,076	0,869
Mo	0,140	0,819	-0,175	0,101	0,093	0,741
autovalori	11,379	7,821	2,337	1,726	1,238	
% varianza spiegata	36,71	25,23	7,54	5,57	3,99	
% varianza cumulata	36,71	61,94	69,48	75,04	79,04	

4.3.2.1 Fattore 1

Il primo fattore può essere considerato come rappresentativo della distribuzione della frazione fine e di quella carbonatica nei sedimenti della Pialassa Piomboni. Comprende infatti elementi associati alla frazione fine del sedimento (limosa o argillosa), come costituenti o adsorbiti sulla superficie di minerali argillosi e ossidi di ferro e manganese (TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , K_2O , V, Cr, Co, Ni, Rb, Y, Zr, Nb, La, Ce). Anche il residuo, indice della presenza di sostanza organica nei sedimenti, mostra un leggero legame con la frazione granulometrica fine. Tutti questi elementi, a cui corrispondono carichi fattoriali negativi, si contrappongono ai valori positivi di calcio e, in parte, di stronzio, considerati come buoni indicatori del materiale carbonatico presente nel sedimento.

In fig. 4.9 è riportata la distribuzione spaziale dei valori relativi al primo fattore .

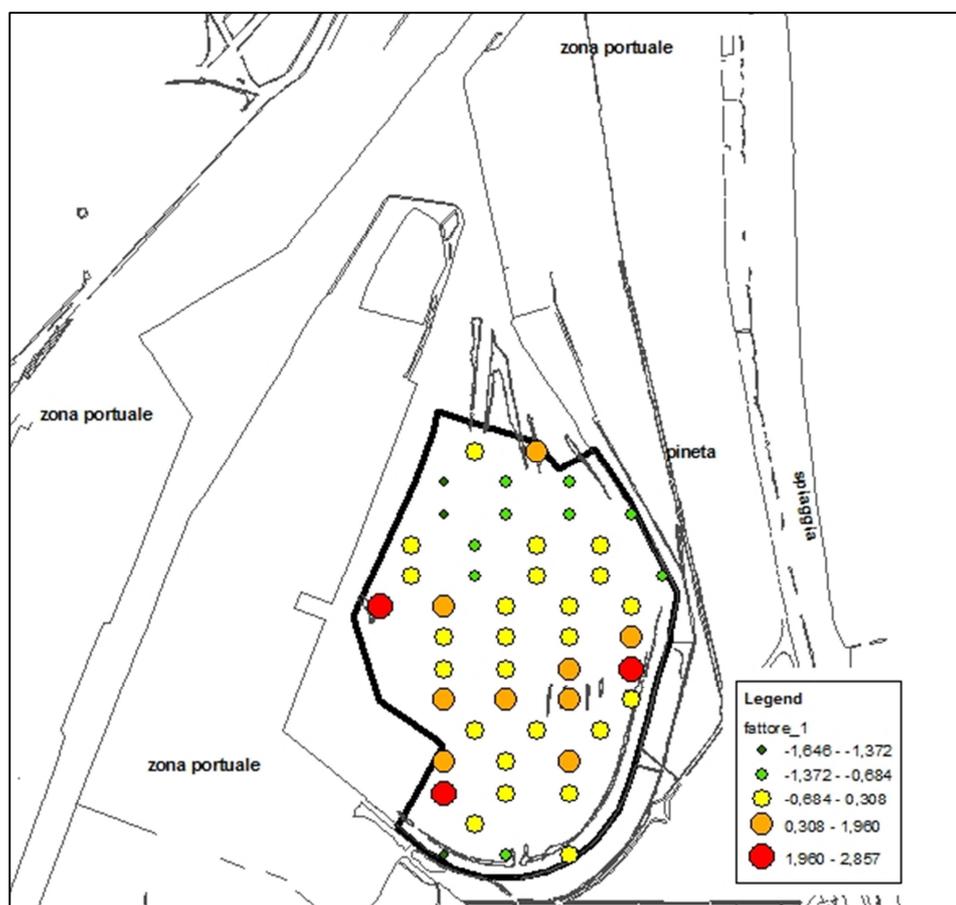


Fig. 4.9 – Mappa di distribuzione dei valori relativi al fattore 1.

Dalla mappa si nota come la frazione granulometrica fine del sedimento (con valori negativi) sia concentrata per lo più nella porzione settentrionale e, in misura minore, in quella

meridionale dell'area di studio; la parte centrale è invece caratterizzata da materiale prevalentemente carbonatico (valori positivi). Ciò conferma e rafforza quanto desunto dal commento delle distribuzioni di Al_2O_3 e di CaO .

4.3.2.2 Fattore 2

Il secondo fattore è indicativo della presenza di materia organica nei sedimenti, dal momento che raggruppa P_2O_5 , Cu, Zn, Pb, S, Br, Mo, tutti elementi che mostrano un'elevata affinità per la frazione organica (De Vivo *et al.*, 2004). Sono incluse anche in questo fattore sia LOI che il residuo, in ugual misura (0,767). Anche lo stronzio presenta un peso discretamente elevato per questo fattore (0,436); ciò vuol dire che la distribuzione dell'elemento nell'area di studio dipende, oltre che dalla componente carbonatica, in parte anche dalla frazione organica, alla quale risulta adsorbito. A questi elementi si contrappongono silice e ossido di manganese, entrambi contraddistinti da valori negativi.

In fig. 4.10 è riportata la mappa di distribuzione dei valori relativi al secondo fattore.

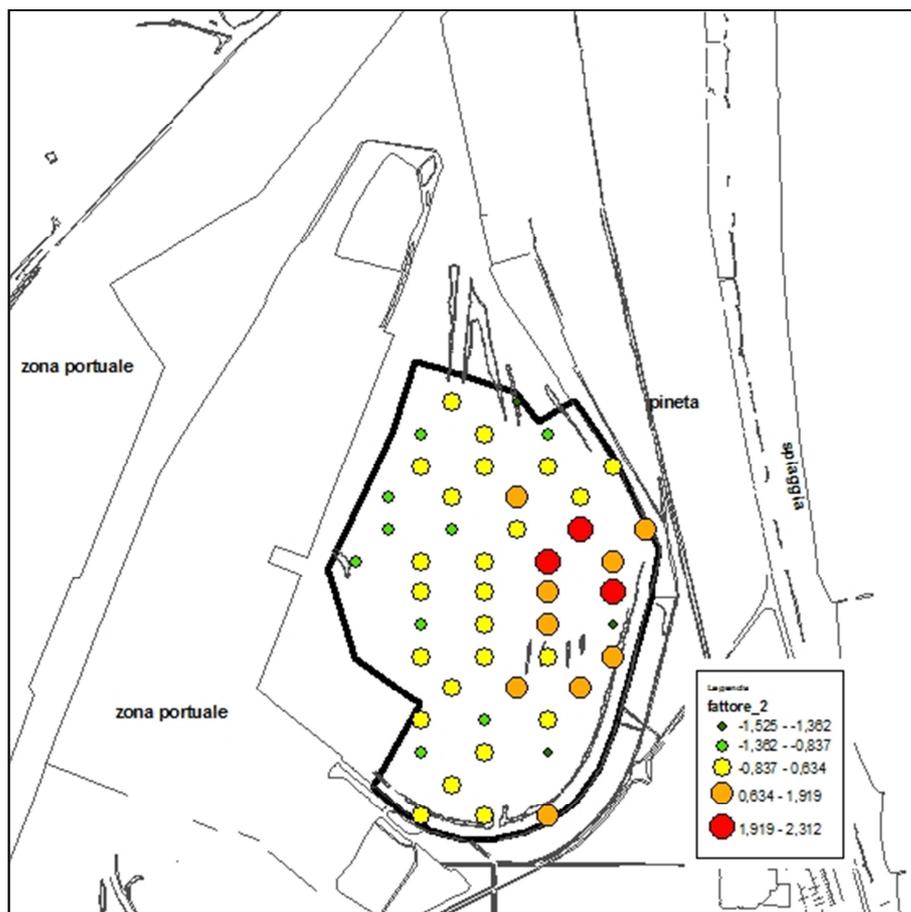


Fig. 4.10 – Mappa di distribuzione dei valori relativi al fattore 2.

La mappa mostra una decisa concentrazione dei valori più alti dei *factor scores* nella parte centro-orientale della Pialassa, con gradiente in direzione ovest. Più eterogenea risulta la situazione nella parte meridionale, dove si contrappongono stazioni con valori molto diversi, a suggerire forte variabilità spaziale.

4.3.2.3 Fattore 3

Al terzo fattore appartengono silice e bario, con valori positivi molto elevati, a cui si aggiunge il cromo, con un livello più moderato. CaO, LOI, residuo e Sr sono rappresentati da valori negativi. Il fatto che Ba e SiO₂ siano rappresentati in larga misura dal terzo fattore può riflettere la presenza di feldspati nei sedimenti, in cui il bario è associato alla componente silicatica e quindi rappresentativo della frazione sabbiosa. La direzione opposta sulla quale sono orientati CaO, Sr, LOI e residuo sta ad indicare il diverso comportamento del materiale carbonatico o organico rispetto alle sabbie feldspatiche.

La mappa in fig. 4.11 denota una distribuzione dei valori discretamente eterogenea, anche se i valori più elevati dei *factor scores* sono localizzati lungo i margini della zona investigata, a suggerire un possibile controllo ambientale forte per questi sedimenti. La componente carbonatica e quella data dalla materia organica (valori negativi dei *factor scores*) caratterizzano invece porzioni ristrette della Pialassa nella zona meridionale, centrale e centro-settentrionale. Confrontando le mappe relative ai valori del secondo e del terzo fattore, si nota come molti dei sedimenti ricchi di materiale silicatico-quarzoso mostrano anche i contenuti maggiori di feldspati; ciò sta ad indicare la prevalenza della frazione granulometrica sabbiosa in tali sedimenti.

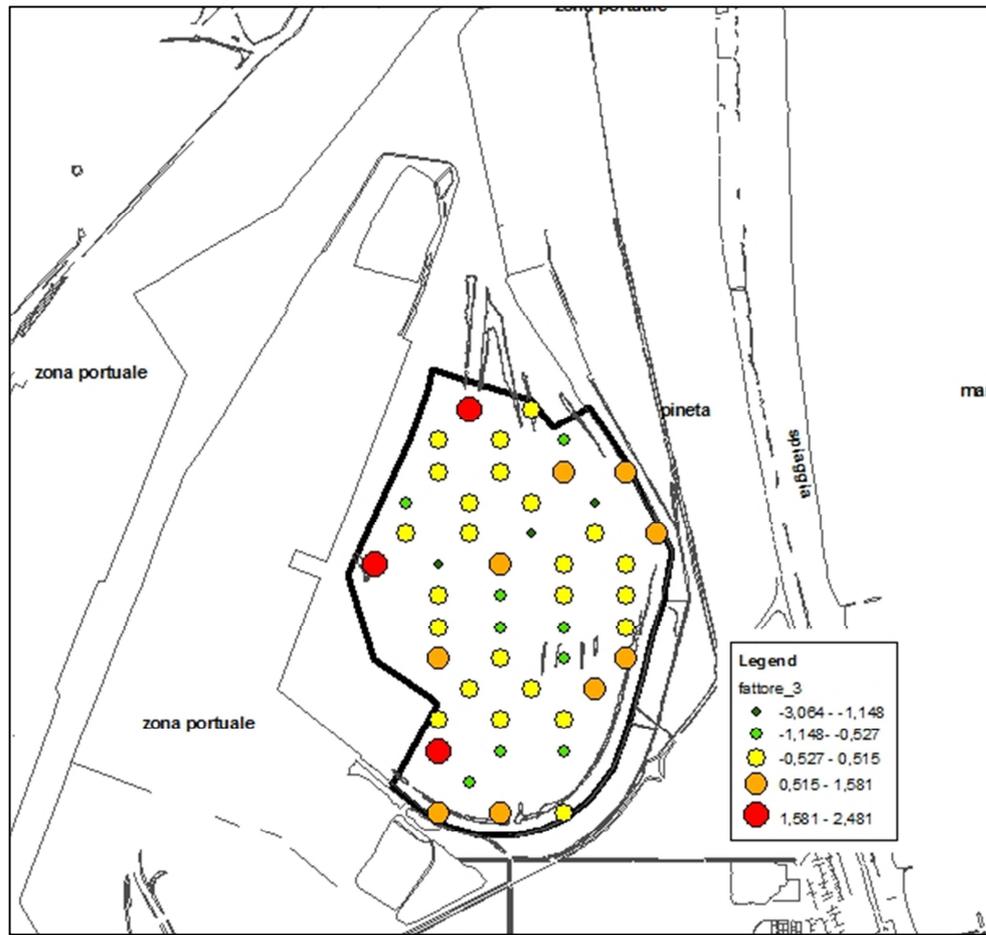


Fig. 4.11 – Mappa di distribuzione dei valori relativi al fattore 3.

4.3.2.4 Fattore 4

Il quarto fattore è dominato dal sodio (0,858); sono compresi anche manganese e lantanio, anche se in direzione opposta e con livelli nettamente più bassi (rispettivamente -0,482 e -0,435). Il fatto che il sodio sia l'unico elemento dominante di questo gruppo lascia intendere la presenza di un'anomalia nella distribuzione di tale elemento, probabilmente dovuta all'effetto della salinità delle acque di marea che penetrano all'interno della Pialassa: durante le fasi di marea entrante, la percentuale di sodio contenuta nell'acqua marina può facilmente passare dalla fase acquosa a quella solida del sedimento. Il lavaggio con acqua deionizzata durante la fase di preparazione dei campioni ha cercato di eliminare quanto più possibile l'acqua salina interstiziale dai sedimenti; le alte concentrazioni di sodio rinvenute in alcuni di essi possono essere tuttavia dovute all'adsorbimento superficiale sul sedimento, eventualmente favorito anche dalla presenza di materia organica.

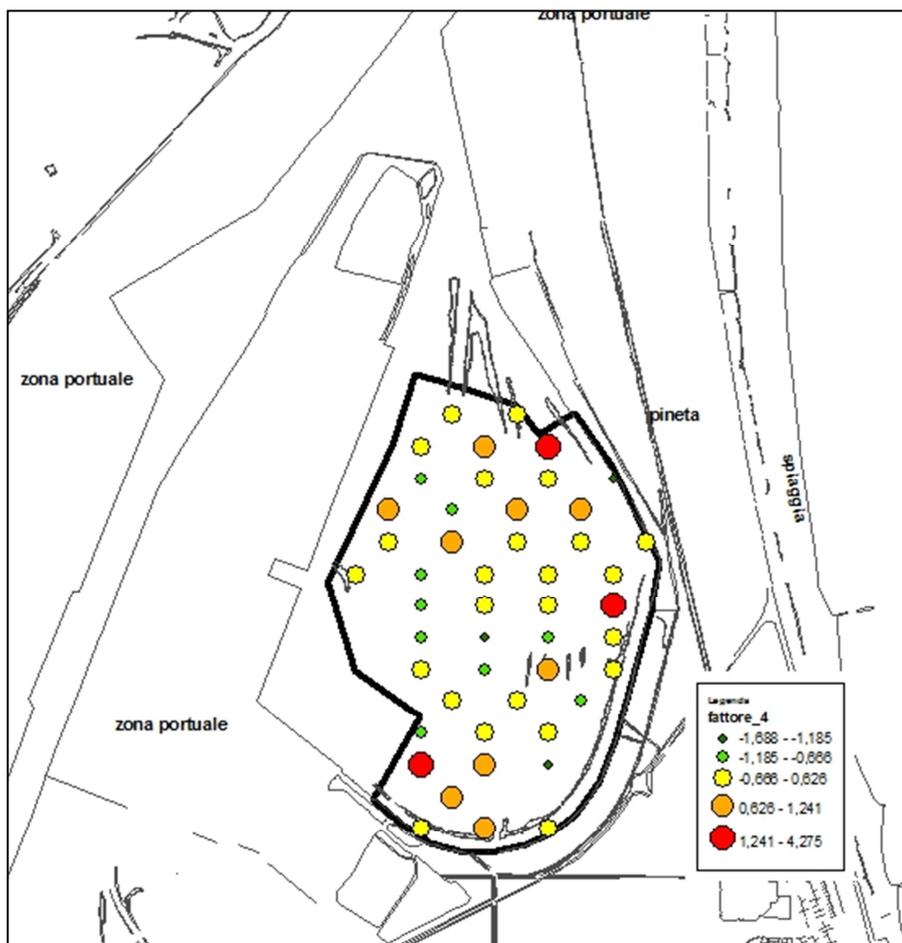


Fig. 4.12– Mappa di distribuzione dei valori relativi al fattore 4.

Dalla mappa di fig. 4.12 si osserva una certa eterogeneità nella distribuzione dei valori, anche se i *factor scores* maggiori sono più frequenti nelle parti meridionale e settentrionale della Pialassa, con un massimo localizzato nella zona orientale. L'andamento dei valori del quarto fattore riflette la distribuzione delle concentrazioni del sodio (vedi *appendice 2*, scheda Na_2O) e quella relativa ai livelli di salinità riscontrati nei sedimenti della Pialassa Piomboni (fig. 4.1c); ciò è un'ulteriore dimostrazione del peso del sodio nel definire questo fattore.

4.3.2.5 Fattore 5

L'ultimo fattore risulta dominato dal torio (-0,688), seguito da zirconio (-0,429), mentre piombo (0,445) e manganese (0,421) si sviluppano in direzione opposta.

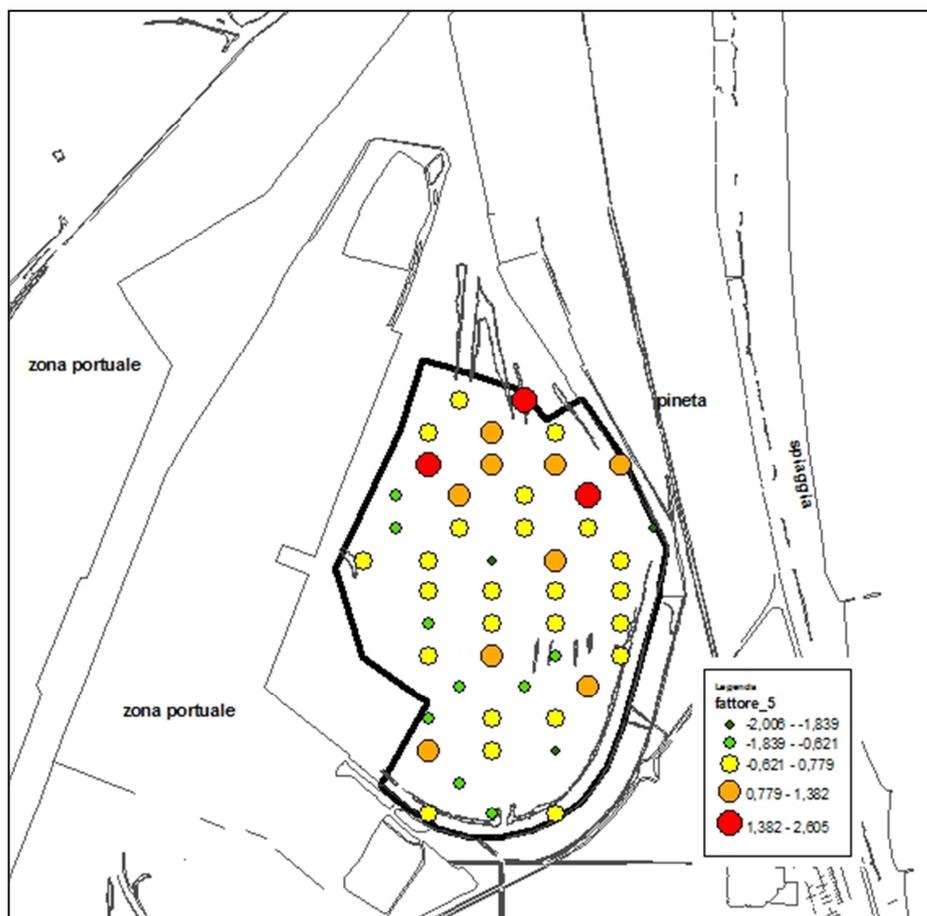


Fig. 4.13 – Mappa di distribuzione dei valori relativi al fattore 5.

La distribuzione di valori di questo fattore segue l'andamento delle concentrazioni del torio e, in parte, dello zirconio all'interno dell'area di studio (vedi *appendice 2* – scheda Th): valori più negativi del fattore si riscontrano nella zona centro-occidentale e in quella sud-orientale, in cui si ha anche una maggior abbondanza di torio e zirconio (fig. 4.13). Dalla letteratura è noto che il torio ha un'elevata affinità per lo zirconio; inoltre, il torio si trova nei sedimenti per lo più in associazione ad ossidi, minerali argillosi e materia organica (Mernagh e Mieziotis, 2008).

Il fatto che dai dati ottenuti in questo lavoro di tesi il torio costituisca un gruppo di elementi a sé stante, così come il fatto che dalla matrice di correlazione non emergano forti correlazioni con lo zirconio o con gli altri elementi che costituiscono i minerali argillosi, suggerisce che l'andamento delle concentrazioni dell'elemento sia controllato da fattori esterni piuttosto che essere dipendente dalle caratteristiche mineralogiche del sedimento.

4.4 ANALISI DEL CONTENUTO DI METALLI PESANTI

La presente sezione riguarda l'analisi e la discussione del contenuto dei metalli pesanti interessanti da un punto di vista ambientale (As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) e la valutazione della qualità chimica dei sedimenti della Pialassa Piomboni tramite il confronto con i limiti proposti dal manuale ICRAM-APAT (2007) e con il valore di fondo naturale calcolato sulla base dei campioni di suolo profondi provenienti dalle aree limitrofe (tab. 4.4).

Tab. 4.4 – Confronto tra media di concentrazione, LCB (Livello Chimico di Base) e LCL (Livello Chimico Limite) individuati da ICRAM-APAT (2007), con relativa indicazione del numero di campioni che superano tali soglie di qualità, e LBloc (Livello di Background locale).

metalli pesanti	media±dev.st. (ppm)	limite LCB (mg/kg)	limite LBloc	n. campioni superiori a LCB	limite LCL (mg/kg)	n. campioni superiori a LCL
As	4±3	25	-	-	32	-
Cr	128 ±17	100	169	48	360	-
Cu	42±24	40	48	21	52	7
Ni	71±13	70	103	28	75	21
Pb	32±35	40	27	5	70	2
Zn	167±69	100	127	43	170	19

4.4.1 As

4.4.1.1 Analisi del contenuto di As nei sedimenti della Pialassa Piomboni

L'arsenico è presente nella Pialassa Piomboni in concentrazioni molto basse, spesso inferiori al limite di rilevabilità; presenta una media di 4±3 ppm. In fig. 4.14 è riportata la mappa puntuale relativa alla distribuzione delle concentrazioni. Dato l'elevato numero di campioni al di sotto del limite di rilevabilità, non è stata realizzata la mappa di interpolazione spaziale.

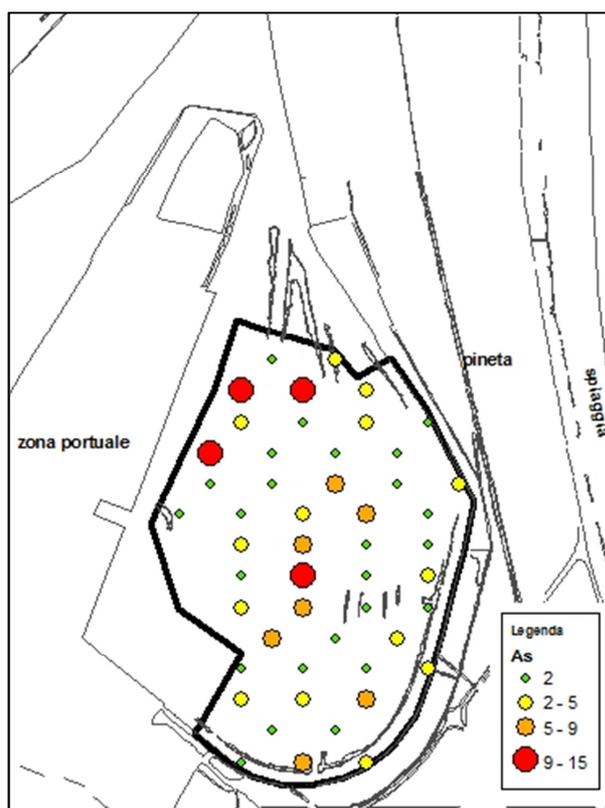


Fig. 4.14 – Mappa delle concentrazioni di As nei sedimenti della Pialassa Piomboni. La mappa è stata realizzata individuando quattro classi, contrariamente a quanto effettuato per tutti gli altri elementi, dove la prima classe racchiude i valori di concentrazioni compresi tra 0 e 25° percentile; le altre classi rimangono uguali a quanto descritto nella sezione 3.3.1.

L'arsenico presenta valori inferiori ai 2 ppm in sedimenti diffusi lungo l'intera area di studio, ad eccezione di alcuni punti nella porzione settentrionale e centro-occidentale della Pialassa e nella zona sud-orientale, in cui si registrano concentrazioni lievemente maggiori.

4.4.1.2 Valutazione delle soglie di qualità relative ad As

Per l'arsenico si ha assenza di superamenti delle soglie LCB e LCL individuate da ICRAM-APAT. Per l'elemento, infatti, sono stati riscontrati livelli di concentrazione molto bassi, spesso inferiori al limite di rilevabilità, con dei leggeri arricchimenti a livello locale, che tuttavia non indicano contaminazione di natura antropica. Non è stato calcolato il valore di fondo naturale dell'arsenico in quanto i dati di riferimento presentavano anch'essi concentrazioni molto basse, spesso inferiori a 2 ppm (limite di rilevabilità dello strumento).

4.4.2 Cr

4.4.2.1 Analisi del contenuto di Cr nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Il cromo presenta nell'area di studio un valore medio di 128 ± 17 ppm, con un range di valori compreso tra 78 e 160 ppm. In fig. 4.15 è riportata la mappa di distribuzione spaziale dei valori relativi a questo elemento.

Il cromo è presente con valori intermedi, compresi tra 125 e 142 ppm (50°-75° percentile), nella porzione settentrionale, centro-orientale e sud-occidentale della Pialassa. La zona centro-occidentale è invece caratterizzata da valori più bassi, inferiori al 25° percentile (<120 ppm). Nel complesso l'elemento non mostra anomalie significative.

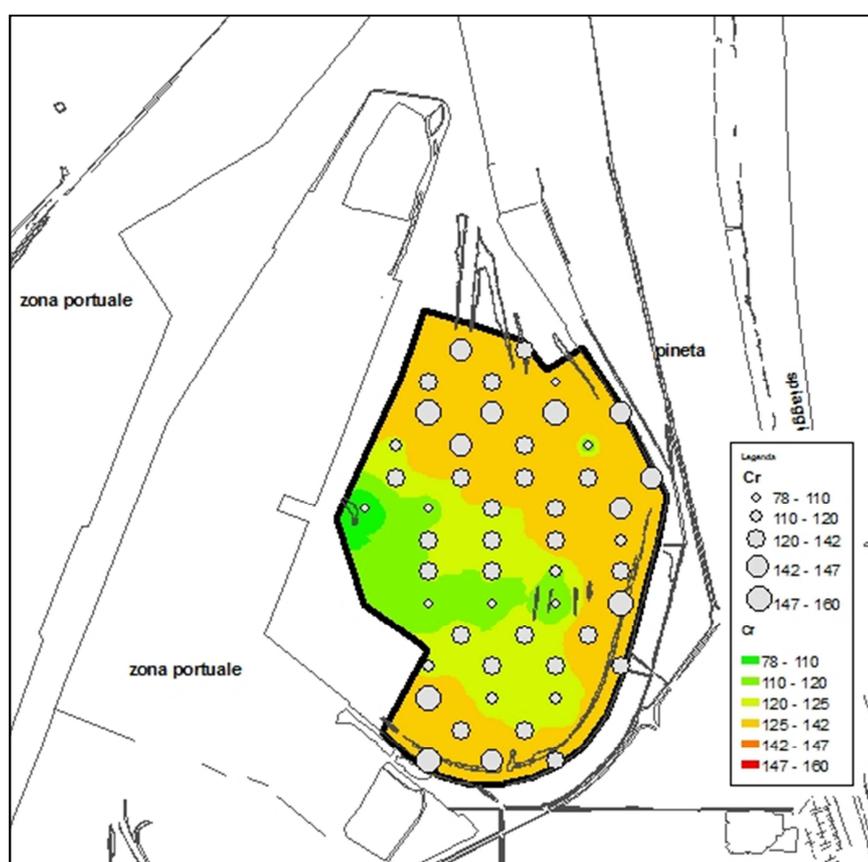


Fig. 4.15 – Mappa di distribuzione spaziale delle concentrazioni di Cr nella Pialassa Piomboni.

Per una migliore valutazione del significato del cromo nell'area di studio, i suoi livelli di concentrazione sono stati confrontati con quelli relativi ai sedimenti profondi provenienti dalle aree limitrofe; le concentrazioni sono state normalizzate con i contenuti di V, considerato un buon indicatore della frazione fine del sedimento (fig. 4.16).

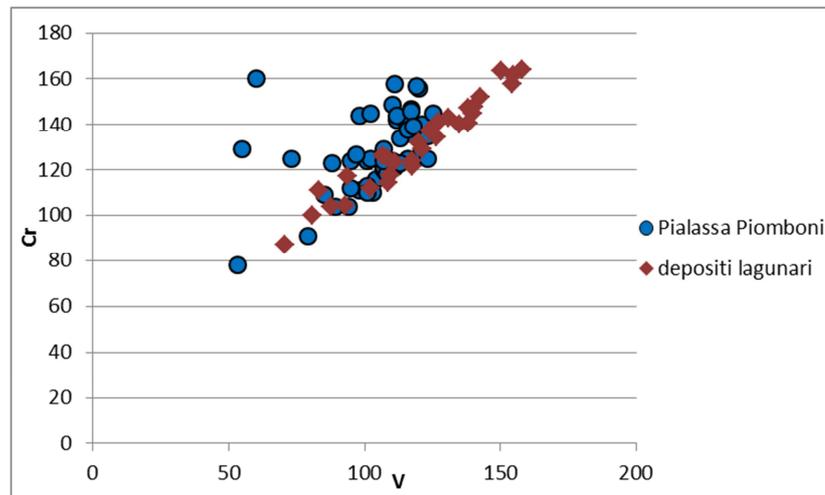


Fig. 4.16 – Relazione tra le concentrazioni di V e Cr nei sedimenti della Pialassa Piomboni, confrontate con quelle relative ai sedimenti profondi delle aree limitrofe.

Il cromo presenta un andamento in linea con quello dei campioni di riferimento; alcuni punti tuttavia tendono ad allontanarsi in parte da esso. Di questi, spiccano tre campioni che compaiono nel grafico in alto a sinistra, per i quali, a parità di V, si hanno concentrazioni di Cr più elevate (rispettivamente 125, 129 e 160 ppm) rispetto a quelle degli altri punti. Tali campioni sono già stati individuati nel grafico di fig. 4.8 relativo alla provenienza del sedimento e sono paragonabili a sedimenti di origine padana per il contenuto in Cr. Andando ad analizzare più in dettaglio la composizione di tali sedimenti, si nota come questi siano caratterizzati da alti contenuti in silice e bassi valori di allumina; prevale dunque per questi sedimenti la componente sabbiosa. La letteratura riporta che metalli pesanti, tra cui il cromo, possono essere piuttosto frequenti in sedimenti sabbiosi per la presenza di minerali pesanti quali granati e rutilo, che tendono a sedimentare prima di altri (Marchesini et al., 2000); dunque un arricchimento dell'elemento in tali sedimenti può essere legato a una cernita sedimentaria più che ad apporti antropici.

4.4.2.2 Valutazione delle soglie di qualità relative a Cr

Quasi tutti i sedimenti della Pialassa Piomboni risultano essere superiori al limite LCB proposto da ICRAM-APAT (2007); non si hanno superamenti del limite LCL. Il superamento della soglia di qualità LCB è legato tuttavia all'arricchimento naturale che si ha nell'area di studio, di cui si è già discusso in precedenza nei par. 2.2 e 4.2.2. Il tenore di fondo naturale locale calcolato sulla base dei sedimenti profondi delle aree limitrofe, infatti, mostra un valore (169 ppm) superiore a quello individuato nel manuale ICRAM-APAT. La media di

concentrazione di Cr nell'area di studio (128 ppm) è inferiore a tale limite, e nessun campione risulta superiore ad esso.

Nel complesso, dunque, la variabilità dei dati non sembra segnalare grandi anomalie nei valori di concentrazione riscontrati all'interno della Pialassa Piomboni, per cui si possono considerare nulli o trascurabili apporti antropici legati a questo elemento.

4.4.3 Cu

4.4.3.1 Analisi del contenuto di Cu nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Il rame ha concentrazione media di 42 ppm con una variabilità piuttosto elevata, come suggerito dalla deviazione standard (24) e dall'intervallo (20-187 ppm). Il box-plot relativo alla distribuzione statistica dei valori (fig. 4.17) evidenzia vari outliers, tra cui uno in particolare (187 ppm) che si discosta in modo significativo dall'insieme dei dati ed è il principale responsabile di tale variabilità.

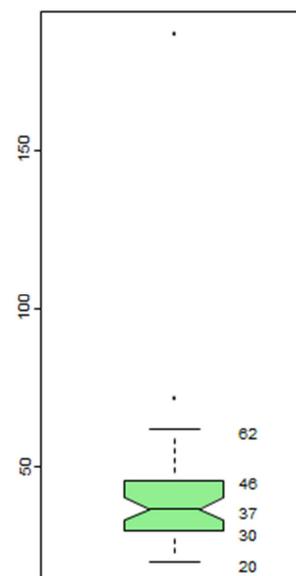


Fig. 4.17 - Box-plot relativo alla distribuzione dei valori di Cu.

Il rame mostra una distribuzione spaziale organizzata in fasce meridiane caratterizzate da un progressivo aumento delle concentrazioni verso oriente, dove è localizzato il massimo di 187 ppm (fig. 4.18).

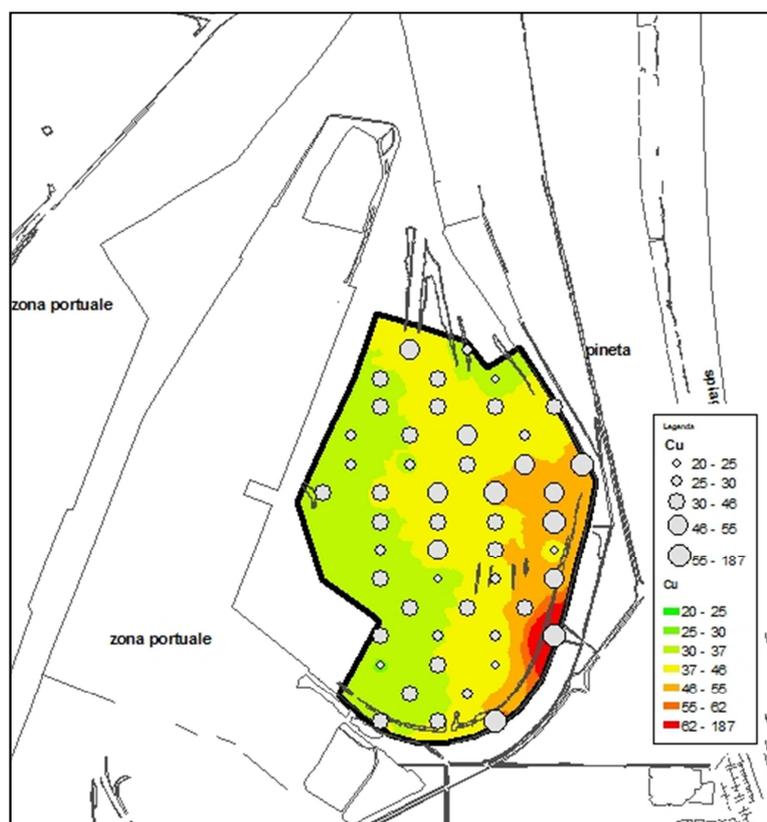


Fig. 4.18 – *Mapa di distribuzione spaziale delle concentrazioni di Cu nella Pialassa Piomboni. La classe VII individuata per la mappa di interpolazione spaziale fa riferimento alla presenza degli outliers, che si discostano in modo significativo dal resto dei dati e pertanto pesano molto sulla distribuzione dei valori nell’area di studio.*

Mettendo a confronto i dati ottenuti dalle presenti analisi con quelli dei lavori precedenti, si nota subito l’outlier, già individuato tramite il box-plot, che si discosta in modo significativo dal resto dei dati e non permette una buona visualizzazione degli stessi (fig. 4.19a); si è proceduto quindi a rimuovere l’outlier (fig. 4.19b).

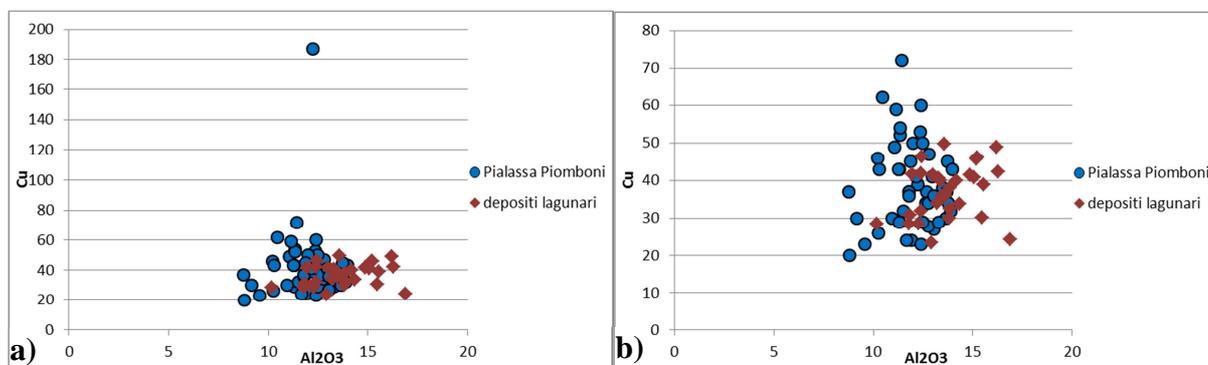


Fig. 4.19 – *Relazione tra le concentrazioni di Al_2O_3 e Cu riscontrate nei sedimenti della Pialassa Piomboni, con l’outlier (a) e senza (b), confrontate con quelle relative ai sedimenti profondi delle aree limitrofe.*

Dal confronto del rame con i contenuti di allumina nei sedimenti, emerge un comportamento dei campioni profondi non lineare; ciò sta ad indicare che l'elemento non è legato unicamente alla frazione argillosa del sedimento, ma agiscono altri controlli nel determinarne la distribuzione. Ciò nonostante, dal confronto si può osservare come, anche dopo aver eliminato l'outlier, parte della nuvola di punti relativi alla Pialassa Piomboni si discosta leggermente dai dati di riferimento. A valori medi di Al_2O_3 (circa 10-13%), infatti, corrispondono valori di concentrazione di Cu che variano entro un range piuttosto ampio (da 25 a 70 ppm), mentre la variazione che si osserva nei sedimenti di riferimento è minore (25-50 ppm).

L'elevata variabilità che si riscontra per valori medi di allumina nei sedimenti lascia suggerire una distribuzione dei valori di rame non dovuta alla granulometria del sedimento; risulta pertanto evidente la presenza di altri fattori, naturali o meno, che influenzano l'andamento delle concentrazioni dell'elemento nell'area di studio. Generalmente, nei sedimenti il rame presenta i valori maggiori di concentrazione quando associato alla frazione argillosa e alla materia organica (Alloway, 2013). Dal presente lavoro è emersa una maggiore affinità con la componente organica più che con la frazione minerale, inorganica; in fig. 4.20 è riportata la relazione esistente tra il residuo di LOI e il Cu nei sedimenti della Pialassa Piomboni. Nonostante alcuni punti si discostino leggermente dall'andamento generale dei valori, si può comunque riconoscere una discreta relazione tra contenuto di sostanza organica e rame.

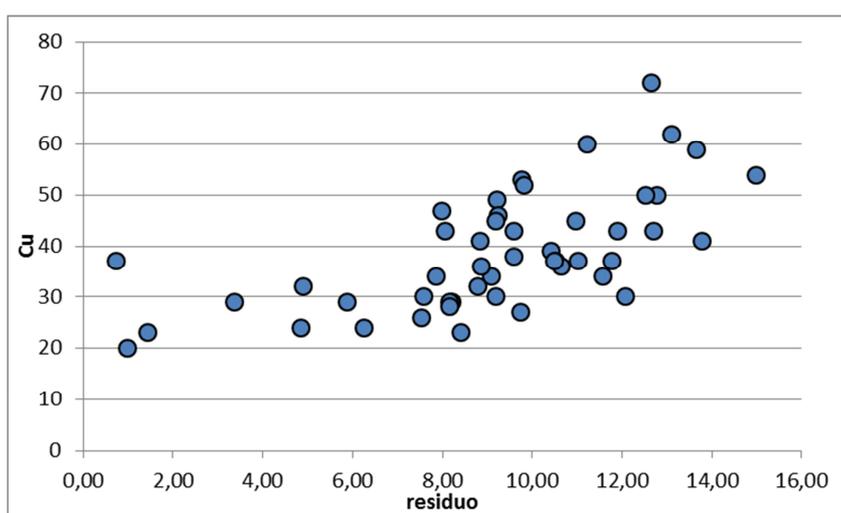


Fig. 4.20 – Relazione tra il contenuto di materia organica e di Cu nei sedimenti della Pialassa Piomboni. Per una migliore visualizzazione dei punti, è stato rimosso l'outlier di 187 ppm.

4.4.3.2 Valutazione delle soglie di qualità relative a Cu

Le concentrazioni di rame superano in larga misura il limite LCB individuato da ICRAM-APAT (2007), con il 42% dei campioni al di sopra di tale limite, 7 dei quali risulta superiore anche al valore LCL, indice di contaminazione antropica. Dal confronto con il valore di fondo naturale individuato per l'area di studio (48 ppm), emerge invece una concentrazione media dell'elemento (42 ppm) che riflette le caratteristiche naturali dell'area.

Va tuttavia ricordata la presenza per l'elemento di diversi valori estremi (vedi fig. 4.17) che presentano un comportamento anomalo rispetto al resto del corpo di dati e che indicano un apporto esterno dell'elemento.

4.4.4 Ni

4.4.4.1 Analisi del contenuto di Ni nei sedimenti della Pialassa Piomboni

In Pialassa sono state registrate concentrazioni di Ni che variano da 33 a 93 ppm, con una media di 71 ± 13 ppm. L'elemento è più abbondante nella porzione settentrionale dell'area, in cui si concentrano valori compresi tra 72 e 93 ppm, e in alcuni punti della porzione sud-orientale; nella zona centrale e centro-occidentale sono concentrati i valori più bassi, inferiori al 25° percentile della distribuzione di valori (<66 ppm) (fig. 4.21).

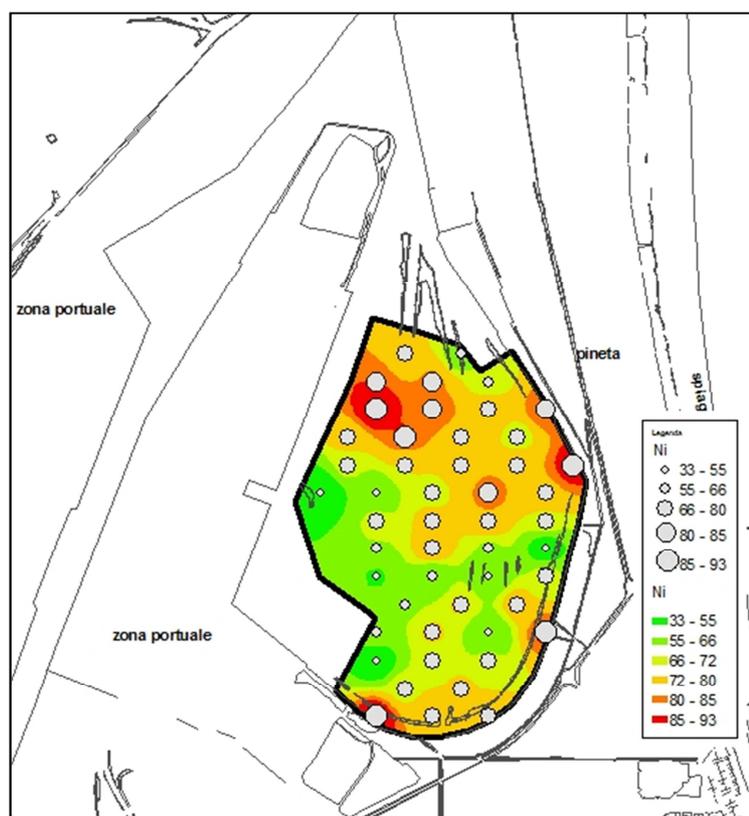


Fig. 4.21 – Mappa di distribuzione spaziale delle concentrazioni di Ni nella Pialassa Piomboni.

I dati di nichel nei sedimenti della Pialassa Piomboni sono stati poi confrontati con quelli relativi ai sedimenti profondi (fig. 4.22).

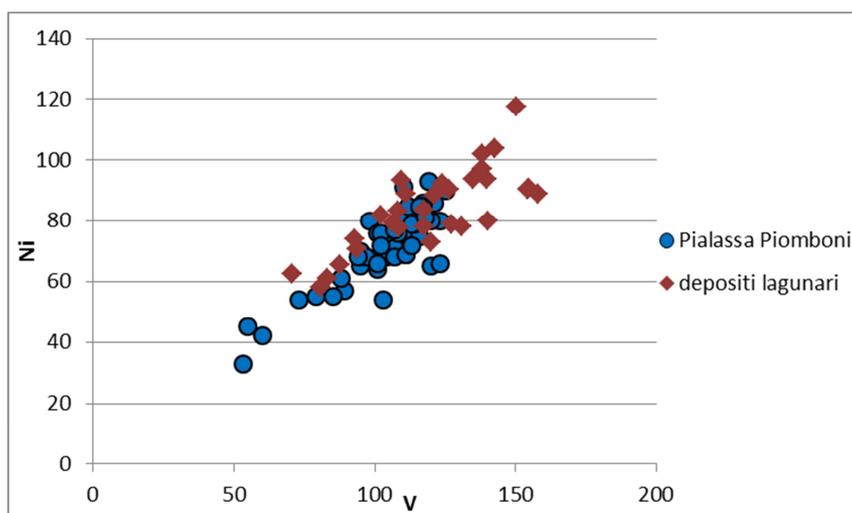


Fig. 4.22 – Relazione tra le concentrazioni di V e Ni nei sedimenti della Pialassa Piomboni, confrontate con quelle relative ai sedimenti profondi delle aree limitrofe.

Dal grafico appare evidente come le concentrazioni di Ni siano coerenti con i valori di background dell'area di studio: il rapporto Ni/V dei sedimenti della Pialassa Piomboni segue esattamente lo stesso comportamento dei valori di concentrazione dei sedimenti più profondi. L'assenza di anomalie nella distribuzione dei valori indica che le concentrazioni dell'elemento nella Pialassa dipendono esclusivamente dalla granulometria, con valori maggiori là dove prevale la frazione fine.

4.4.4.2 Valutazione delle soglie di qualità relative a Ni

Il manuale ICRAM-APAT riporta dei valori di LCB e LCL che sono inferiori ai valori registrati nella maggior parte dei sedimenti della Pialassa Piomboni, dato che ben il 42% supera il Livello Chimico Limite, indice di contaminazione antropica.

Come documentato ampiamente in letteratura (Amorosi, 2012; Amorosi e Sammartino, 2007; Amorosi *et al.*, 2013; Curzi *et al.*, 2006; Dinelli *et al.*, 2013), tuttavia, l'area di studio è caratterizzata da un forte arricchimento in Ni e Cr dovuto all'apporto di materiale sedimentario di provenienza padana. Ciò è confermato dal tenore di fondo locale calcolato sulla base delle concentrazioni dei campioni profondi (103 ppm), che risulta essere superiore sia al LCB che al LCL proposti da ICRAM-APAT. Nessun sedimento della Pialassa Piomboni presenta concentrazioni superiori a tale soglia; è chiaro, dunque, che il superamento

del limite LCL per le concentrazioni di Ni è legato alla composizione geochimica dell'area in analisi e non a eventuali apporti antropici.

4.4.5 Pb

4.4.5.1 Analisi del contenuto di Pb nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Il piombo presenta nell'area di studio una concentrazione media di 32 ppm con una deviazione standard pari a 35, che suggerisce un'elevata variabilità nella distribuzione dei dati. Il box-plot relativo all'elemento (fig. 4.23) evidenzia la presenza di un forte outlier (257 ppm), oltre ad altri tre valori estremi di minore entità. Tali campioni sono indici di situazioni anomale e isolate, riconducibili con molta probabilità a cause non naturali che influiscono sulla presenza dell'elemento nell'area di studio.

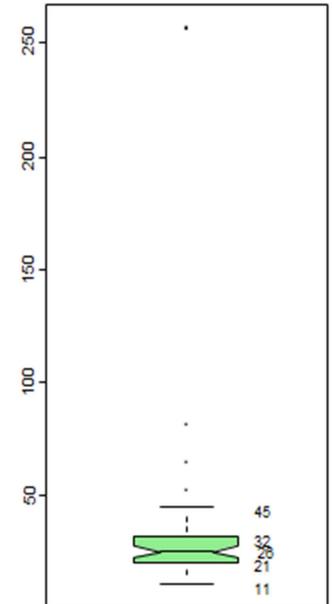


Fig. 4.23 – Box-plot relativo alle distribuzioni di valori di Pb.

Le mappe di distribuzione spaziale dell'elemento (fig. 4.24) mostrano concentrazioni basse (<25 ppm) per lo più nella parte occidentale della Pialassa, mentre si localizzano nella parte orientale e sud-orientale le concentrazioni più elevate (>40 ppm). La mappa a punti consente di evidenziare la singolarità delle anomalie, che in molti casi sono vicine a campioni con concentrazioni molto basse.

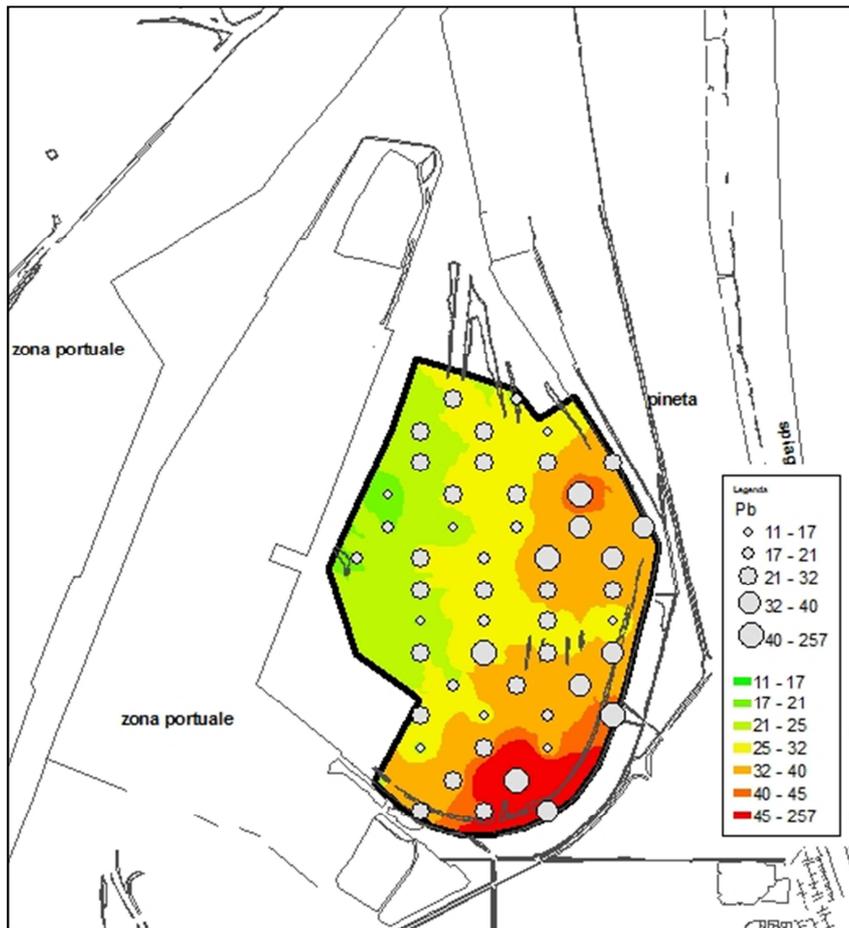


Fig. 4.24 – Mappa di distribuzione spaziale delle concentrazioni di Pb nella Pialassa Piomboni. La classe VII individuata per la mappa di interpolazione spaziale fa riferimento alla presenza degli outliers, che si discostano in modo significativo dal resto dei dati e pertanto pesano molto sulla distribuzione dei valori nell'area di studio.

Dal confronto dei livelli di concentrazione dell'elemento con quelli di Al_2O_3 nei sedimenti della Pialassa Piomboni e nei sedimenti profondi delle aree limitrofe (fig. 4.25a) si nota chiaramente l'effetto dell'outlier (257 ppm), che produce uno schiacciamento nella distribuzione dei punti. Per una migliore visualizzazione è stato pertanto rimosso l'outlier (fig. 4.25b). Dalla fig. 4.25b si osserva che, anche dopo la rimozione dell'outlier, permangono diversi valori che mostrano un andamento anomalo rispetto al resto del corpo di dati. A concentrazioni medie di allumina (12-13%), infatti, corrispondono livelli di Pb che variano entro un intervallo piuttosto ampio, compreso tra 20 e 80 ppm, mentre i sedimenti profondi mostrano una variazione nettamente inferiore (10-25 ppm). Tale variabilità di valori e la loro distribuzione nello spazio e nel grafico suggeriscono una situazione anomala per i sedimenti a cui si riferiscono.

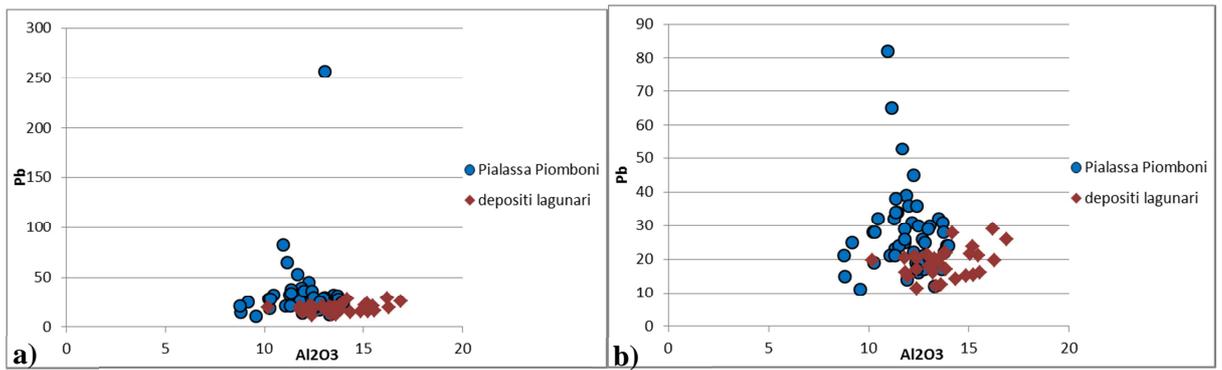


Fig. 4.25 – Relazione le concentrazioni di Al_2O_3 e Pb riscontrate nei sedimenti della Pialassa Piombone, con l'outlier (a) e senza (b), e nei sedimenti profondi provenienti dalle aree limitrofe.

Sia la matrice di correlazione che l'analisi fattoriale hanno evidenziato per il piombo un forte legame con la materia organica più che con la frazione fine del sedimento e la sua distribuzione in ambiente è fortemente legata al contenuto di sostanza organica nei sedimenti (Alloway, 2013). Per questo motivo, è stato analizzato il legame tra le due componenti (fig. 4.26).

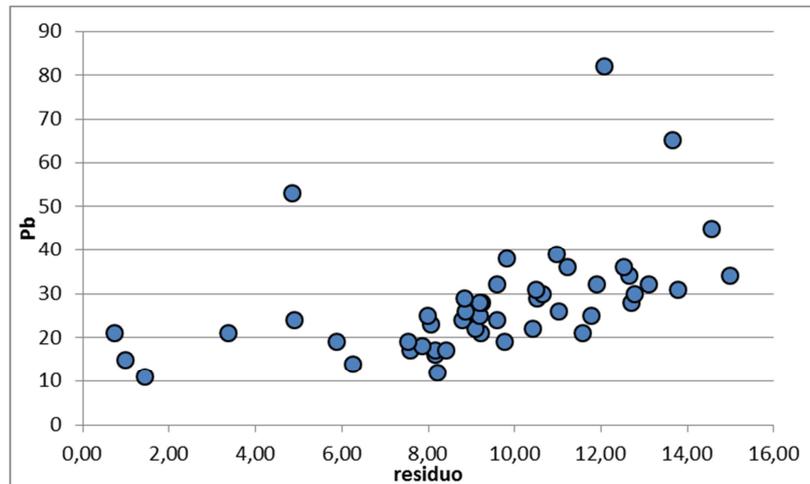


Fig. 4.26 – Relazione tra materia organica e Pb nei sedimenti della Pialassa Piomboni. Per una migliore visualizzazione dell'andamento dei punti, è stato rimosso l'oulier di 257 ppm.

Il grafico evidenzia l'esistenza di una discreta relazione tra il contenuto di Pb e di materia organica presente nei sedimenti dell'area di studio, relazione non esistente invece con il contenuto di allumina. Anche da questo grafico emerge la presenza di diversi valori estremi che mascherano in parte tale relazione.

4.4.5.2 Valutazione delle soglie di qualità relative a Pb

Per il Pb si registrano alcuni lievi scostamenti dei valori di concentrazione con le soglie individuate da ICRAM-APAT, con il superamento della soglia LCL soltanto in 2 campioni.

Dall'analisi delle concentrazioni relative ai campioni più profondi, invece, sono emersi livelli di fondo più bassi, pari a 27 ppm, che risultano inferiori alla media di valori nei sedimenti della Pialassa Piomboni. In fig. 4.27 è riportata l'ubicazione dei punti superiori al livello di background.

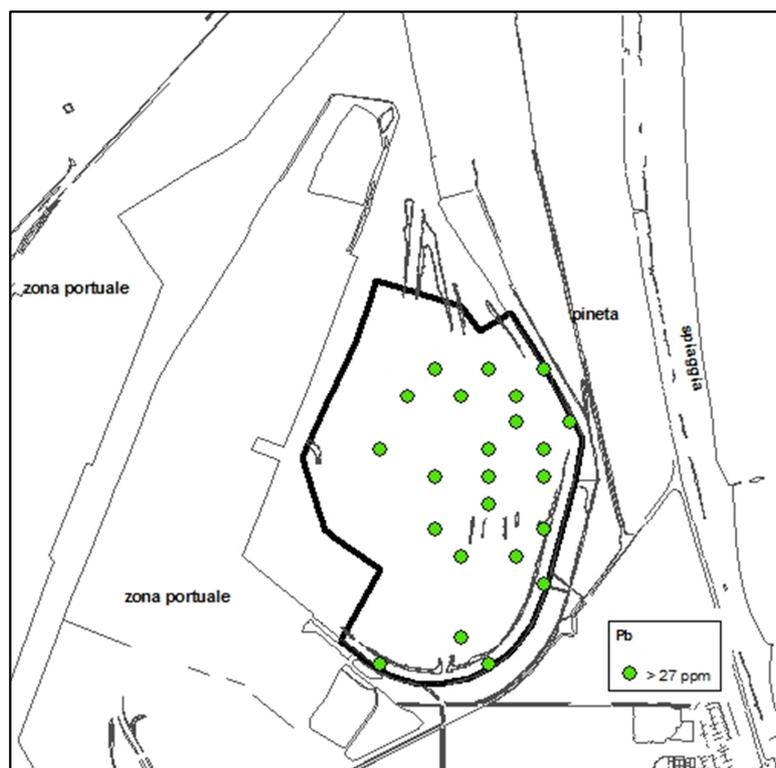


Fig. 4.27 – Mappa rappresentante i punti con valori di Pb superiori al tenore di fondo naturale locale.

Come è mostrato dalla mappa, i punti ricadono per lo più nella porzione centro-orientale della Pialassa, e in parte in quella meridionale, dove si hanno sedimenti a granulometria fine e caratterizzati da una maggiore abbondanza di materia organica. Questo conferma quanto visto precedentemente (fig. 4.26) sull'affinità del piombo nei confronti di materia organica presente nel sedimento.

Il superamento del valore di fondo naturale locale e la presenza di diversi valori estremi segnalano la presenza di una contaminazione riconducibile alle numerose attività antropiche

che interessano l'area, prime tra tutte l'attività venatoria svolta all'interno della Pialassa stessa.

4.4.6 Zn

4.4.6.1 Analisi del contenuto di Zn nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Lo zinco è presente in Pialassa in concentrazioni comprese tra 81 e 383 ppm, con una media di 167 ± 69 ppm.

L'area di studio presenta un gradiente di concentrazioni che si sviluppa da ovest verso est. Concentrazioni relativamente basse, inferiori alla mediana (151 ppm), sono comuni nella parte occidentale, mentre i valori più elevati sono localizzati nella parte orientale (fig. 4.28).

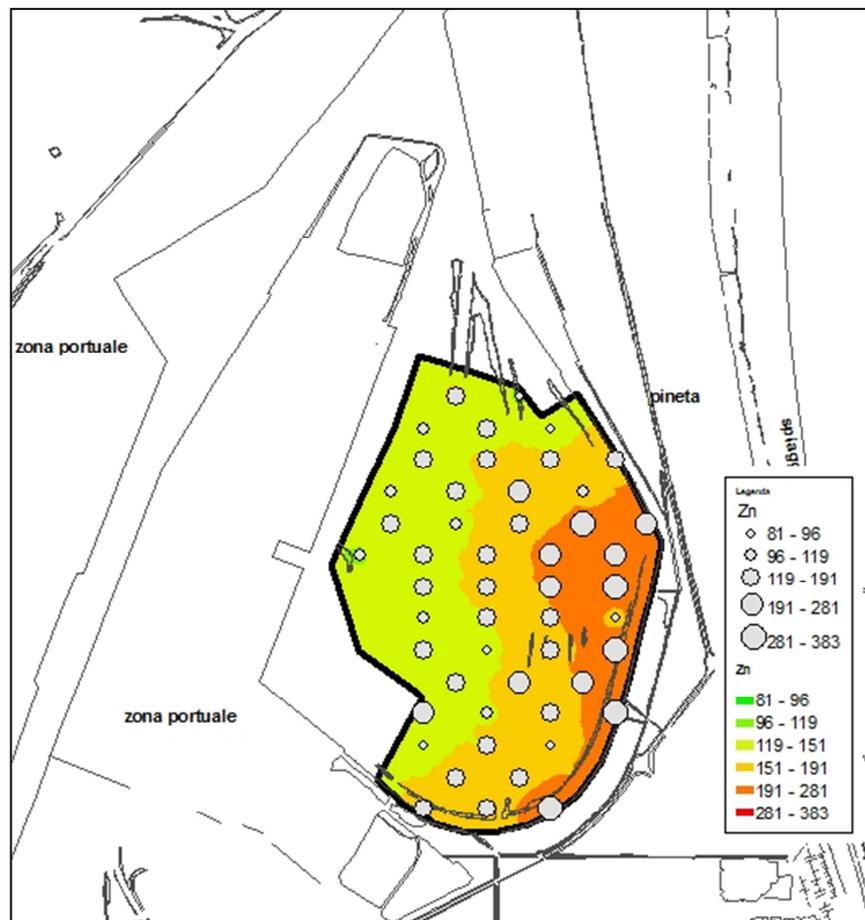


Fig. 4.28 – Mappa di distribuzione spaziale delle concentrazioni di Zn nella Pialassa Piomboni.

Dal confronto dei dati ricavati dal presente lavoro di tesi con quelli relativi ai sedimenti provenienti dalle aree limitrofe (fig. 4.29) risulta evidente un sistematico arricchimento rispetto ai campioni di riferimento. Mentre nei campioni di riferimento locale è evidente buona correlazione tra il contenuto di Al_2O_3 e Zn, nei sedimenti della Pialassa Piomboni le concentrazioni di zinco hanno un comportamento estremamente diverso, non molto legato alla granulometria del sedimento. Per concentrazioni medie di allumina, comprese tra 12 e 13%, infatti, si registrano valori di zinco che oscillano entro un intervallo molto più ampio, con valori che da 100 ppm raggiungono circa 400 ppm. Concentrazioni maggiori di argilla, attribuibili a maggiori concentrazioni di Al_2O_3 , non sono invece accompagnate da ulteriori incrementi di zinco. Le elevate concentrazioni che si riscontrano per molti dei campioni indicano un comportamento anomalo dello zinco all'interno della Pialassa, e ciò può essere indice di una probabile contaminazione diffusa nel sedimento.

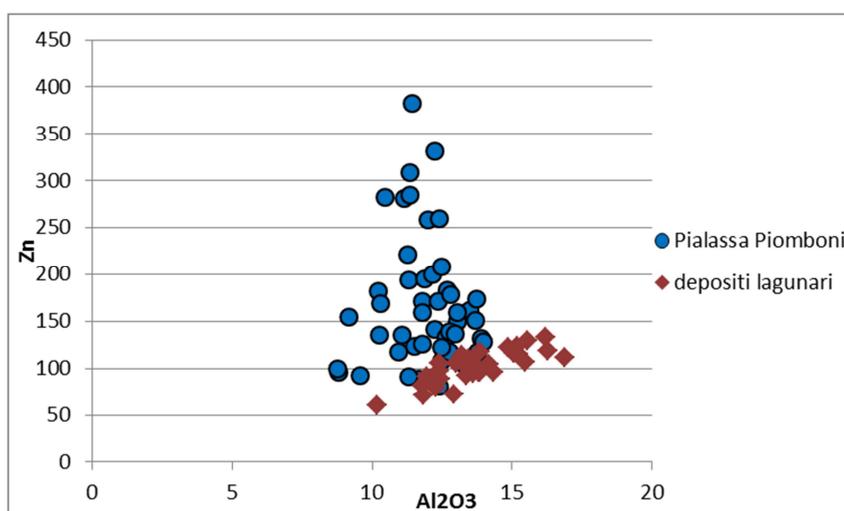


Fig. 4.29 – Relazione tra le concentrazioni di Al_2O_3 e Zn nei sedimenti della Pialassa Piomboni, confrontate con quelle relative ai sedimenti profondi delle aree limitrofe.

In condizioni non contaminate, lo zinco mostra una elevata affinità per la frazione fine-argillosa del sedimento (Alloway, 2013). Il grafico in fig. 4.29, tuttavia, mostra una scarsa relazione dell'elemento con i minerali argillosi e l'analisi fattoriale ha evidenziato un legame più forte con la componente organica del sedimento.

La fig. 4.30 conferma quanto emerso dall'analisi fattoriale: la relazione tra la sostanza organica contenuta nei sedimenti della Pialassa e lo zinco risulta piuttosto marcata. L'andamento lineare dei punti è tuttavia mascherato in parte dalla presenza di diversi campioni che presentano un comportamento leggermente anomalo rispetto al resto dei dati.

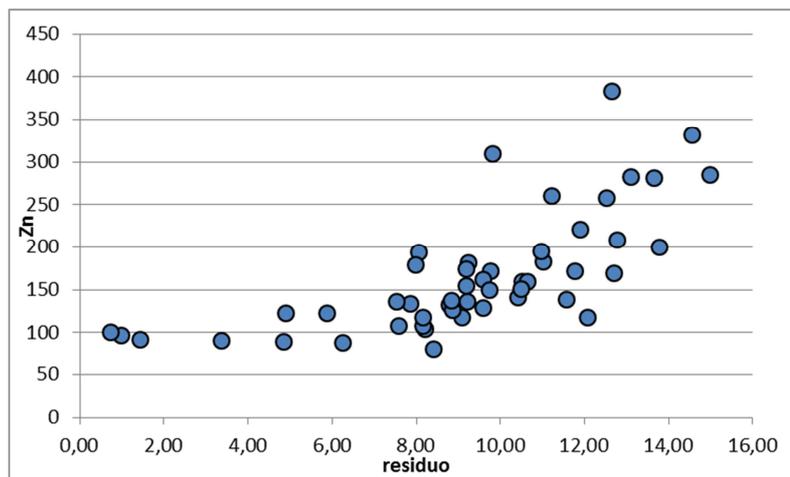


Fig. 4.30 – Relazione tra materia organica e Zn nei sedimenti della Pialassa Piomboni.

4.4.6.2 Valutazione delle soglie di qualità relative a Zn

I sedimenti della Pialassa Piomboni risultano molto arricchiti in zinco, dal momento che il 86% dei campioni è superiore alla soglia LCB e ben il 38% alla soglia LCL proposte da ICRAM-APAT per la valutazione della qualità chimica dei sedimenti. Anche il valore di background calcolato nel presente studio (127 ppm) ha messo in luce una forte anomalia nei sedimenti della Pialassa per quanto riguarda le concentrazioni di Zn, dal momento che la media di valori (167 ppm) è superiore al valore di fondo naturale.

Il forte arricchimento dello zinco nei sedimenti oggetto di questo studio è emerso inoltre dal confronto con i campioni profondi (fig. 4.29), dal quale è emerso un comportamento del tutto diverso, segno di una contaminazione antropica diffusa sull'intera Pialassa.

In fig. 4.31 è riportata la posizione dei campioni che presentano concentrazioni superiori a quella individuata come valore di fondo naturale locale (127 ppm). Come si osserva dalla mappa, quasi tutti i sedimenti mostrano concentrazioni superiori a quella di fondo; soltanto i campioni a ovest della Pialassa hanno valori più bassi dell'elemento.

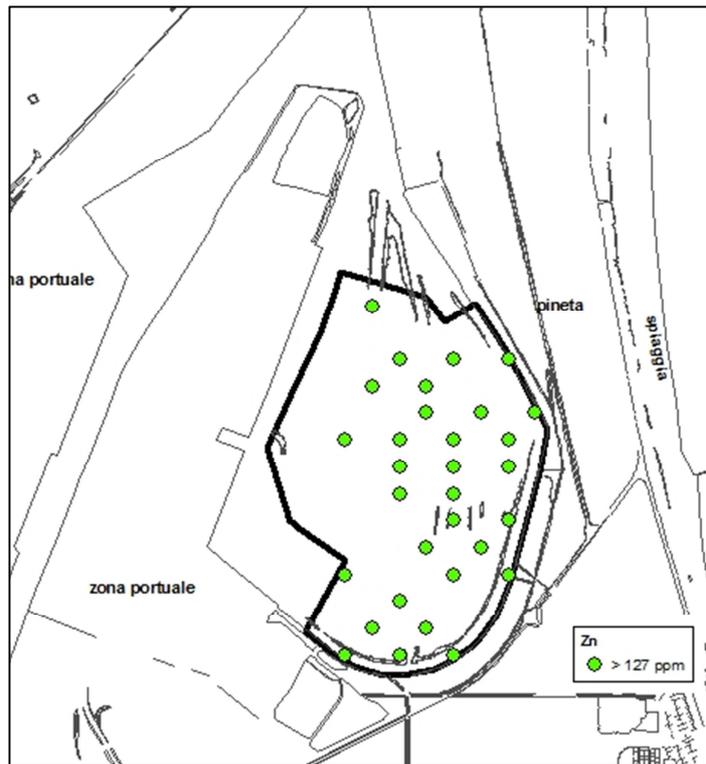


Fig. 4.31 – Mappa rappresentante i punti con valori di Zn superiori al fondo naturale locale.

Alla luce di quanto detto sopra emerge, dunque, un grado di contaminazione in zinco diffuso sull'intera Pialassa Piomboni, molto probabilmente riconducibile alle numerose attività antropiche, portuali e agricole, concentrate nelle aree limitrofe alla Pialassa stessa.

CAPITOLO 5 - CONCLUSIONI

5.1 CARATTERIZZAZIONE DEI SEDIMENTI

Con il presente lavoro di tesi si è voluto analizzare la composizione chimica totale dei sedimenti superficiali della Pialassa Piomboni per una loro caratterizzazione geochemica.

Le analisi effettuate in campo al momento del campionamento hanno evidenziato condizioni basiche e riducenti per la quasi totalità dei sedimenti dell'area di studio.

Sulla base della distribuzione degli elementi maggiori è possibile riconoscere alcune zone a composizione specifica all'interno del bacino; la mappa di fig. 5.1 riassume quanto è emerso dallo studio di caratterizzazione del sedimento.

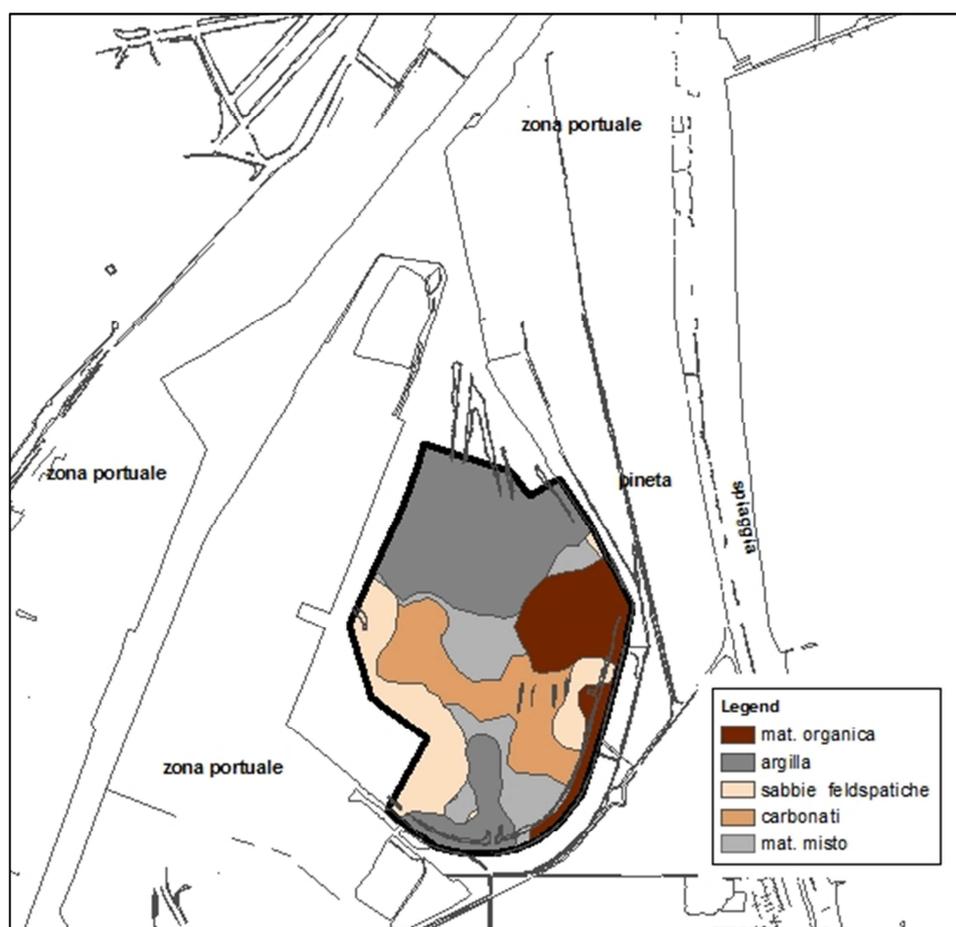


Fig. 5.1 – Mappa rappresentante la composizione del sedimento, realizzata sulla base dei risultati dell'analisi fattoriale.

I risultati dell'analisi fattoriale hanno messo in evidenza come la composizione chimica del sedimento sia dipendente dalla distribuzione nell'area di minerali argillosi, carbonati, materia organica e sabbie, feldspatiche e non (fig. 5.1). Di questi elementi, la componente silicatico-argillosa risulta dominante nella porzione settentrionale e meridionale della Pialassa, dove prevale dunque materiale a granulometria fine. La fascia posta perimetralmente al limite occidentale della Pialassa e, in parte, quella al limite orientale, sono invece caratterizzate dall'abbondanza in silice, spesso in associazione con il bario, ad indicare la predominanza della componente feldspatica nel sedimento; l'abbondanza di SiO_2 in tali zone è inoltre indice di una granulometria più grossolana.

Al centro della Pialassa si distingue chiaramente una fascia che si estende da ovest ad est, contraddistinta dalla presenza di calcio inorganico, a testimonianza di una netta prevalenza di materiale carbonatico nel sedimento. Nella zona centro-orientale la fascia a composizione carbonatica si sovrappone a quella dominata da materiale organico; gli alti livelli di CaO riscontrati in questa zona sono quindi dovuti prevalentemente ad apporti di calcio di natura biogenica più che alla frazione detritica del sedimento, con accumulo di gusci o parti dure di organismi prevalentemente bentonici diffusi nell'area. Nella zona centro-orientale e sud-orientale domina, infatti, la componente organica, testimoniata dai valori più alti di LOI e del residuo calcolato su tale indice.

L'analisi della composizione del sedimento risulta di estrema importanza in quanto rappresenta uno dei principali fattori che controllano la distribuzione degli elementi in traccia nei sedimenti. Le frazioni più fini presentano generalmente un contenuto maggiore di metalli pesanti, essendo composte per lo più da minerali argillosi e materia organica, entrambi con un'elevata capacità di adsorbimento degli elementi in soluzione. Per contro, sedimenti più grossolani, costituiti da quarzo, feldspati e carbonati, tendono ad avere concentrazioni di metalli pesanti inferiori.

5.2 VALUTAZIONE DELLA QUALITÀ DEI SEDIMENTI

Per valutare la qualità dei sedimenti della Pialassa Piomboni da un punto di vista chimico è stato fatto riferimento alle linee guida proposte dal manuale ICRAM-APAT per la movimentazione dei sedimenti marini (ICRAM-APAT, 2007), confrontando i valori di concentrazione di As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn con le soglie di qualità LCB (*Livello Chimico di Base*) e LCL (*Livello Chimico Limite*) proposte dal manuale. Per una migliore valutazione

della qualità dei sedimenti, è stato inoltre calcolato il valore di background naturale di tali elementi utilizzando un dataset composto da sedimenti prelevati da intervalli sedimentari attribuiti ad ambiente lagunare riconosciuti in numerosi sondaggi profondi nell'area.

Per quanto riguarda le concentrazioni di arsenico nell'area di studio, si possono escludere apporti di natura antropica, dato che i massimi di concentrazione riscontrati non superano la soglia di fondo naturale (LCB) proposta da ICRAM. Per l'elemento non è stato possibile calcolare il valore di fondo naturale in quanto i sedimenti utilizzati per il confronto mostrano valori di concentrazione molto bassi, spesso inferiori al limite di rilevabilità. Date le basse concentrazioni di arsenico riscontrate in Pialassa, si possono dunque considerare trascurabili apporti antropici.

I superamenti delle soglie ICRAM-APAT individuati per Cr e Ni sono legati alle caratteristiche geochemiche dell'area. Dall'analisi della distribuzione dei due elementi nell'area di studio, così come dal confronto con i valori di concentrazione nei sedimenti profondi delle aree limitrofe, non emergono particolari anomalie. Tutti i sedimenti hanno valori di Cr e Ni inferiori al tenore di fondo naturale locale calcolato in questo studio di tesi; si può quindi escludere la presenza di fonti di natura antropica per i due elementi, i cui livelli di concentrazione sono legati unicamente all'apporto sedimentario.

Pb e Cu mostrano superamenti delle soglie LCB e LCL in diversi campioni dell'area di studio. Le medie di concentrazione risultano superiori al livello di background per il Pb; inferiori per il Cu. Dal confronto con i dati di concentrazione delle aree limitrofe, è evidente la presenza per entrambi gli elementi di diversi valori estremi che rappresentano chiaramente anomalie localizzate.

Per quanto riguarda lo zinco, è emerso un forte arricchimento all'interno della Pialassa Piomboni, con superamenti della soglia LCL proposta da ICRAM nel 38% dei campioni e un valore medio di concentrazione (167 ppm) superiore al livello di background naturale (127 ppm). Il confronto con le concentrazioni registrate nelle aree limitrofe evidenzia un andamento generale dell'elemento molto diverso; ciò suggerisce una contaminazione diffusa nell'intera area di studio.

In fig. 5.2 è riportata la mappa relativa all'ubicazione dei campioni in cui sono stati rilevati valori di concentrazione superiori alla soglia LCL indicante probabile contaminazione antropica per Cu, Pb e Zn. Si precisa che tutti i campioni che hanno elevate concentrazioni di Cu risultano superare anche il limite LCL relativo allo Zn.

Come si nota dalla mappa, la distribuzione spaziale dei campioni potenzialmente contaminati all'interno della Pialassa Piomboni non è casuale, bensì concentrata prevalentemente nella zona orientale, dove il sedimento è caratterizzato da sedimento fine e abbondante materia organica. La maggiore affinità per la componente organica più che per quella inorganica emersa dalle analisi effettuate nel presente lavoro di tesi suggerisce un apporto esterno di tali metalli pesanti.

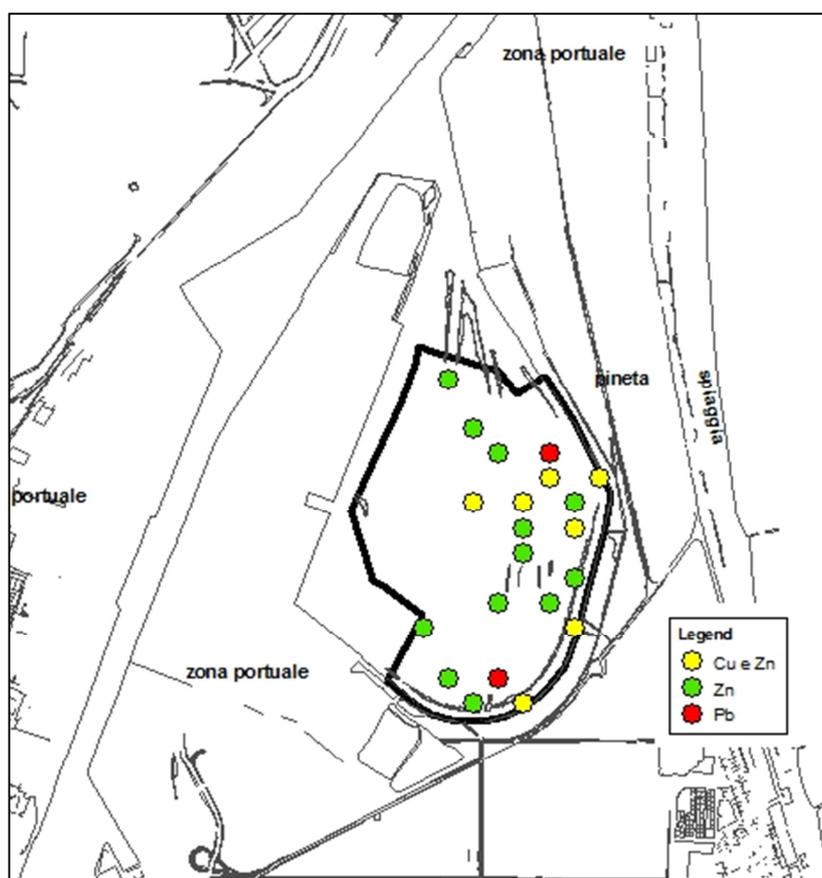


Fig. 5.2 – Campioni con concentrazioni superiori alla soglia di qualità LCL per Cu, Pb, Zn. I campioni in gialli mostrano un superamento della soglia LCL sia per Cu che per Zn.

5.2.1 Possibili fonti di contaminazione dei metalli pesanti

Le acque della Pialassa Piomboni ricevono gli scarichi delle acque bianche e meteoriche provenienti dalle attività industriali (cantieristiche e di movimentazione di merci) poste nella zona nord-orientale e sud-occidentale e le acque dell'idrovora S. Vitale, posta a sud della Pialassa, che a sua volta raccoglie gli scarichi delle aree agricole limitrofe e del depuratore di Marina di Ravenna (Bandini, 1996; Soprani e Giaquinta, 1992). La presenza di elementi come Cu e Zn, abbondanti in fertilizzanti e prodotti di vernici per le imbarcazioni navali, possono dunque essere riversati nelle acque della Pialassa tramite questi scarichi; le deboli correnti

lagunari ne comportano poi l'accumulo in quei sedimenti caratterizzati da un contenuto organico maggiore, e quindi con una maggiore capacità di adsorbimento dei metalli in soluzione.

Studi pregressi condotti sui sedimenti del porto di Ravenna (Dinelli *et al.*, 1997; Gabbianelli *et al.*, 2006) hanno mostrato concentrazioni di Cu, Pb e Zn molto alte nei sedimenti superficiali, a volte anche di diversi ordini di grandezza superiori a quelle riscontrate nella Pialassa Piomboni.

In fig. 5.3 i sedimenti della Pialassa Piomboni sono confrontati con quelli del porto di Ravenna e della Pialassa Baiona (i cui dati sono stati raccolti durante il laboratorio interdisciplinare condotto dal corso di laurea di Scienze Ambientali dell'Università di Bologna all'inizio degli anni 2000).

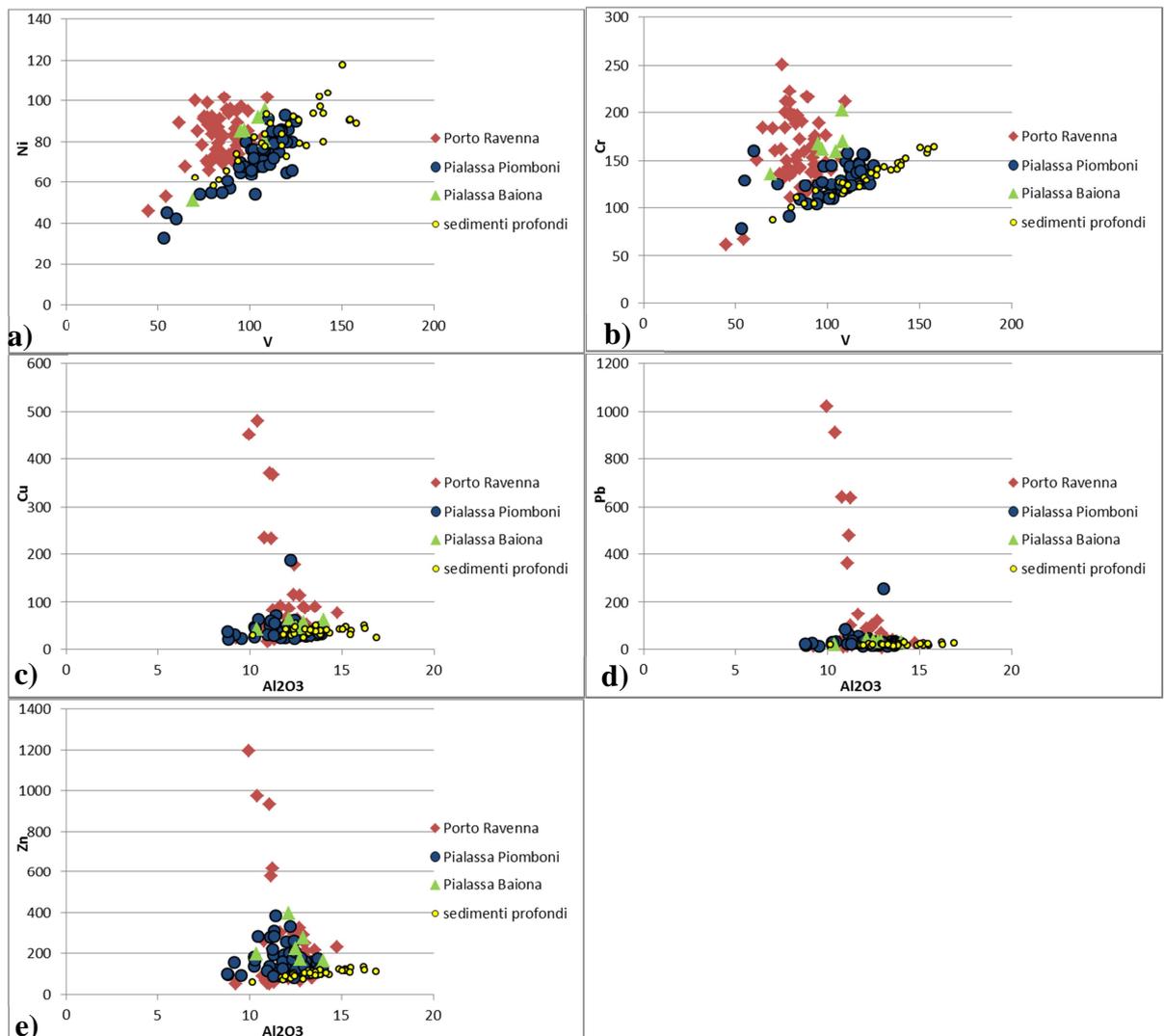


Fig. 5.3 – Confronto tra concentrazioni dei vari metalli (a: Ni/V; b: Cr/V; c: Cu/Al₂O₃; d: Pb/Al₂O₃, e: Zn/Al₂O₃) nei sedimenti profondi di riferimento, nei sedimenti della Pialassa Piomboni, del porto di Ravenna e della Pialassa Baiona.

Dai grafici si nota come i sedimenti della Pialassa Piomboni sono molto più simili ai sedimenti profondi dell'area di studio per quanto concerne il contenuto di metalli pesanti rispetto ai sedimenti del porto di Ravenna; la Pialassa Baiona mostra un contenuto di tali metalli paragonabile a quello della Pialassa Piomboni, con dei maggiori arricchimenti in Cr e Ni.

I grafici di fig. 5.3a e 5.3b mostrano contenuti maggiori di Cr e Ni nei sedimenti del porto di Ravenna; ciò è dovuto principalmente a un maggior afflusso di sedimenti di provenienza marina e padana; non si escludono tuttavia apporti antropici, soprattutto per il cromo, che però rimangono confinati all'interno del porto e non influiscono sulla qualità dei sedimenti della Pialassa Piomboni, dal momento che quest'ultima presenta concentrazioni dell'elemento inferiori al valore di background locale.

Le fig. 5.3c e 5.3d evidenziano un arricchimento molto spinto di Cu e Pb nei sedimenti del porto di Ravenna, legati alle attività portuali e alla movimentazione di navi e merci di varia natura; tale fonte di contaminazione non sembra incidere in modo significativo sulla qualità dei sedimenti della Pialassa Piomboni. Si ricordi, infatti, che i sedimenti dell'area oggetto di questo studio presentano una concentrazione media inferiore al valore di background locale per il rame, con soltanto alcuni arricchimenti puntuali localizzati per lo più nella zona orientale della Pialassa. Data la scarsa mobilità del piombo in ambiente, il superamento dei livelli di fondo naturale registrato per l'elemento è molto probabilmente legato alle attività di caccia condotte all'interno della laguna che provocano un arricchimento dell'elemento in seguito al deposito sul fondale dei pallini da caccia, piuttosto che a immissioni dal Canale Candiano. Non si escludono, inoltre, apporti legati alla deposizione di pulviscolo atmosferico arricchito in piombo in seguito alla combustione di carburanti e lubrificanti utilizzati nei motori dei mezzi di trasporto.

La figura 5.3e, infine, mette in risalto una contaminazione da zinco nei sedimenti che interessa tutto il canale Candiano e le Pialasse ravennati. L'andamento delle concentrazioni riscontrate nella Pialassa Piomboni è perfettamente paragonabile a quello delle concentrazioni rinvenute in tutto il Canale portuale, a meno di alcuni valori estremamente elevati (circa 1000 ppm), e nei sedimenti della Pialassa Baiona. Le attività industriali di lavorazione dei metalli, così come gli scarichi civili, zootecnici ed agricoli che confluiscono nel porto, possono essere la causa principale del rilascio dell'elemento nelle acque portuali; le correnti di marea facilitano poi la distribuzione dell'elemento lungo tutto il Canale Candiano e nelle Pialasse collegate. Le condizioni anossiche e l'abbondanza della materia organica nei due sistemi

lagunari adiacenti al porto facilitano l'immagazzinamento dell'elemento nei sedimenti più superficiali.

5.3 POSSIBILI OPZIONI DI GESTIONE DEL MATERIALE DRAGATO

Il presente lavoro di tesi ha messo in luce anomalie puntuali nella distribuzione di rame e piombo e una contaminazione diffusa di zinco nei sedimenti della Pialassa Piomboni. Per arsenico, cromo e nichel si hanno invece concentrazioni inferiori o prossime al valore di fondo naturale.

In ultima analisi, per poter effettuare scelte gestionali riguardo al materiale dragato, il manuale ICRAM-APAT prevede l'individuazione di sei classi di qualità sulla base delle analisi chimiche ed ecotossicologiche da effettuare sui sedimenti da sottoporre ad attività di dragaggio. In tab. 5.1 sono sintetizzate le modalità con cui tali classi vengono individuate.

Tab. 5.1 – Tabella riassuntiva delle classi di qualità sulla base delle risposte chimiche ed ecotossicologiche.

CARATTERISTICHE CHIMICHE	CARATTERISTICHE ECOTOSSICOLOGICHE	CLASSE		NOTE
valori ≤ LCB	A (tossicità assente)	A1		materiali sabbiosi (frazione pelitica <10%)
	A (tossicità assente)	A2		materiali non sabbiosi (frazione pelitica >10%)
	B (tossicità media)			
	C (tossicità alta)	B1	B2	in base all'assenza (B1) o presenza (B2) di tossicità (colonna C) nell'elutriato
	D (tossicità molto alta)	C1	C2	in base all'assenza (B1) o presenza (B2) di tossicità (colonna D) nell'elutriato
LCB < valori ≤ LCL	A (tossicità assente)	A2		
	B (tossicità media)	B1	B2	in base all'assenza (B1) o presenza (B2) di tossicità (colonna B) dell'elutriato
	C (tossicità alta)	B2		
	D (tossicità molto alta)	B2	C1	in base all'assenza (B2) o presenza (C1) di tossicità (colonna D) dell'elutriato
valori > LCL	A (tossicità assente)	B2		
	B (tossicità media)			
	C (tossicità alta)	C1	C2	in base all'assenza (C1) o presenza (C2) di tossicità (colonna C) dell'elutriato
	D (tossicità molto alta)	C2		

In funzione della classe di qualità associata ai sedimenti analizzati dipenderà la scelta delle diverse azioni da intraprendere per una corretta gestione del sedimento dragato; le varie opzioni di gestione sono riassunte in tab. 5.2.

Tab. 5.2 - Classi di qualità del materiale caratterizzato e opzioni di gestione compatibili.

CLASSE	OPZIONI DI GESTIONE
A1	<ol style="list-style-type: none"> 1. Ripascimento in arenili 2. Ricostruzione di strutture naturali in ambito marino-costiero, comprese le deposizioni finalizzate a ripristino della spiaggia sommersa 3. Riempimenti di banchine e terrapieni in ambito portuale 4. Riutilizzi a terra (secondo la normativa vigente) 5. Deposizione in bacini di contenimento (es. vasche di colmata) 6. Immersione in mare
A2	<ol style="list-style-type: none"> 1. Ricostruzione di strutture naturali in ambito marino-costiero, compresa la deposizione finalizzata al ripristino della spiaggia sommersa (solo nel caso di prevalente composizione sabbiosa) 2. Riempimenti di banchine e terrapieni in ambito portuale 3. Riutilizza a terra (secondo la normativa vigente) 4. Deposizione in bacini di contenimento (es. vasche di colmata) 5. Immersione in mare
B1	<ol style="list-style-type: none"> 1. Riutilizzi a terra (secondo la normativa vigente) 2. Deposizione all'interno di bacini di contenimento che assicurino il trattenimento di tutte le frazioni granulometriche del sedimento (incluso il riempimento di banchine)
B2	<ol style="list-style-type: none"> 1. Riutilizzi a terra (secondo la normativa vigente) 2. Deposizione all'interno di bacini di contenimento con impermeabilizzazione laterale e del fondo 3. Smaltimento presso discarica a terra
C1	<ol style="list-style-type: none"> 1. Rimozione in sicurezza e avvio di specifiche attività di trattamento e/o particolari interventi che limitino l'eventuale diffusione della contaminazione 2. Rimozione in sicurezza e deposizione in bacini di contenimento con impermeabilizzazione laterale e del fondo 3. Rimozione in sicurezza e smaltimento presso discarica a terra
C2	Materiale da sottoporre a procedure di particolare cautela ambientale la cui rimozione e gestione devono essere valutate caso per caso.

Dall'integrazione delle analisi chimiche effettuate in questo lavoro di tesi con quelle ecotossicologiche sarà dunque possibile individuare le migliori opzioni di gestione dei sedimenti dragati della Pialassa Piomboni.

BIBLIOGRAFIA

Acevedo-Figueroa D., Jiménez B.D., Rodriguez-Sierra C.J., 2006 – *Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico*. Environmental Pollution, 141: 336-342.

Allen Burton G. Jr, 1992 – *Sediment toxicity assessment*. Lewis publishers.

Alloway B.J., 2013 - *Heavy metals in soils. Trace metals in soils and their bioavailability*. Springer ed.

Amorosi A., Farina M., 1995 – *Large-scale architecture of a thrust-related alluvial complex from subsurface data: the Quaternary succession of the Po Basin in the Bologna area (northern Italy)*. Giornale di Geologia, 57/1-2: 3-16.

Amorosi A., Colalongo M.L., Pasini G., Preti D., 1999 – *Sedimentary response to Late Quaternary sea-level change in the Romagna coastal plain (northern Italy)*. Sedimentology, 46: 99-121.

Amorosi A., Severi P., Correggiari A., Preti M., Tomassetti M., Tarocco P., Colalongo M.L., Pasini G., Vaiani S.C., Fusco F., Marchesini L., Spadafora E., Cibin U., Zuffa G.G., Dinelli E., 2002 - *Note illustrative della Carta Geologica d' Italia alla scala 1:50.000, Foglio 223 (Ravenna)* – Servizio Geologico d' Italia – Regione Emilia-Romagna.

Amorosi A., Colalongo M.L., Fiorini F., Fusco F., Pasini G., Vaiani S.C., Sarti G., 2004 – *Palaeogeographic and palaeoclimatic evolution of the Po Plain from 150 ky core records*. Global and Planetary Change, 40: 55-78.

Amorosi A., 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 Sciences, 96: 389-396.

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

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

Amorosi A., Colalongo M.L., Dinelli E., Lucchini F., Vaiani S.C., 2013 – *Cyclic variations in sediment provenance from late Pleistocene deposits of the eastern Po Plain, Italy*. *Geological Society of America Special Papers*, 420: 13-24.

APAT, 2006 - *Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli /metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale*.

Bandini R., 1996 – *Caratterizzazione ambientale della Pialassa Piombone*. In: *Bollettino economico: pubblicazione mensile della Camera di Commercio, Industria e Agricoltura*, 1996.3: 53-62.

Bonanni G.M., 2010 – *Caratterizzazione geochimica dell'acquifero freatico costiero di Ravenna (area Nord)*. Università degli Studi di Bologna. Tesi di laurea magistrale (relatore: Dinelli E.).

Covelli S., Fontolan G., 1997 – *Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines*. *Environmental Geology*, 30 (1/2): 34-45.

Curzi P.V., Dinelli E., Ricci Lucchi M., Vaiani S.C., 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*, 41: 591-612.

Davutluoglu O.I., Seckin G., Kalat D.G., Yilmaz T., Ersu C.B., 2010 – *Speciation and implications of heavy metal content in surface sediments of Akyatan lagoon – Turkey*. *Desalination*, 260: 199-210

De Andrade Passos E., Alves J.C., Dos Santos I.S., Alves J.P.H., Garcia C.A.B., Spinola Costa A.C., 2010 – *Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis*. *Microchemical Journal*, 96: 50-57.

De Vivo B., Lima A., Siegel F.R., 2004 – *Geochimica ambientale. Metalli potenzialmente tossici*. Liguori editore.

Dinelli E., Gallerani S., Cortecchi G., Greco M., 1997 – *Mineralogia e geochimica dei sedimenti della Darsena Città (Canale Candiano, Ravenna)*. Miner. Petrogr. Acta, 15: 227-239.

Dinelli E., Ghosh A., Rossi V., Vaiani S.C., 2012 – *Multiproxy reconstruction of Late Pleistocene-Holocene environmental changes in coastal successions: microfossil and geochemical evidences from the Po Plain (Northern Italy)*. Stratigraphy, 9.2: 153-167.

Dinelli E., Tateo F., Summa V., 2013 – *Geochemical and mineralogical proxies for grain size in mudstones and siltstones from the Pleistocene and Holocene of the Po River alluvial plain, Italy*. Geological Society of America Special Papers, 420: 25-36.

Farina D., Soprani S., Ricci C., Tarroni C., Zanetti S., 1994 – *Geografia attuale del sistema*. In: Soprani S., Ricci C., Analisi dello stato ambientale e sanitario nelle valli ravennati. La Pialassa Baiona. Azienda U.S.L., Dipartimento dei Servizi di Prevenzione, Ravenna: 53-65.

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

Franzini M., Leoni L. e Saitta M., 1975 - *Revisione di una metodologia analitica per fluorescenza-X basata sulla correzione completa degli effetti della matrice*. Rendiconti Società Italiana Mineralogica e Petrologica, 31: 36-378.

Gabbianelli G., Ascani C., Sangiorgi F., Ponti M., 2003 – *Il sistema lagunare delle Pialasse ravennati (Baiona-Piomboni): lineamenti geomorfologici, sedimentologici ed evolutivi*. In: CIRSA Università di Bologna in Ravenna, Comune di Ravenna. La Pialassa della Baiona. Qualità dell'ambiente e attività di ricerca. Ed. La Mandragora, Imola (BO): 19-48.

Gabbianelli G., Dinelli E., Lorenzini F., 2006 – *Gestione e riutilizzo dei sedimenti dragati nel porto di Ravenna*. Centro Interdipartimentale di Ricerca per le Scienze Ambientali, Università di Bologna in Ravenna; ENI; ARPA Emilia-Romagna.

Guerra R., Pasteris A., Ponti M., 2009 – *Impacts of maintenance channel dredging in a northern Adriatic coastal lagoon. I: Effect on sediment properties, contamination and toxicity*. Estuarine, coastal and shelf science 85, pp. 134-142.

Huisman D.J., Vermeulen F.J.H., Baker J., Veldkamp A., Kroonenberg S.B., Klaver G.Th., 1997 – *A geological interpretation of heavy metal concentrations in soils and sediments in the southern Netherlands*. Journal of Geochemical Exploration, 59: 163-174.

Leoni L., Menichini M., Saitta M., 1982 - *X-ray fluorescence analysis of 29 rare elements in rock and mineral standard*. Rendiconti Società Italiana Mineralogica e Petrologica, 32: 497-510.

Marchesini L., Amorosi A., Cibin U., Zuffa G.G., Spadafora E., Preti D., 2000 - *Sand composition and sedimentary evolution of a Late Quaternary depositional sequence, north-western Adriatic Coast, Italy*. Journal of Sedimentary Research, 70: 829-838.

Maternini M., 1987 – *L'Adriatico, via d'acqua di collegamento fra l'oltre Suez e il centro Europa*. In: Fabbri P., Il porto di Ravenna. Analisi ed.

Mernagh T.P., Miezitis Y., 2008 - *A review of the geochemical processes controlling the distribution of thorium in the earth's crust and Australia's thorium resources*. Geoscience Australia. www.ga.gov.au/image_cache/GA11421.pdf (consultato a novembre 2013)

Parsons J., Segarra M.J.B., Cornelissen G., Gustafsson Ö., Grotenhuis T., Harms H., Janssen C.R., Kukkonen J., Van Noort P., Calvo J.J.O., Etxeberria O.S., 2007 – *Characterisation of contaminants in sediments – effects of bioavailability on impact*. In: Barcelo D., Petrovic M., Sustainable management of sediment resources. Sediment quality and impact assessment of pollutants. Elsevier, 1: 35-61.

Pérez-Ruzafa A., Marcos C., Pérez-Ruzafa I.M., 2011 – *Mediterranean coastal lagoons in an ecosystem and aquatic resources management context*. Physics and Chemistry of the Earth, 36: 160-166.

Pérez-Ruzafa A., Marcos C., 2012 - *Fisheries in coastal lagoons: An assumed but poorly researched aspect of the ecology and functioning of coastal lagoons*. Estuarine Coastal and Shelf Science, 110C: 15-31.

Pérez-Ruzafa A., Marcos C., Pérez-Ruzafa I.M., Pérez-Marcos M., 2012 – *Are coastal lagoons physically or biologically controlled ecosystems? Revisiting r vs k strategies in coastal lagoons and estuaries*. Estuarine, coastal and shelf science xxx (article in press): 1-17.

Ponti M., Pasteris A., Guerra R., Abbiati M., 2009 – *Impacts of maintenance channel dredging in a northern adriatic coastal lagoon. II: effects on macrobenthic assemblage in channels and ponds*. Estuarine, coastal and shelf science, 85: 143-150.

Ramsar Convention Secretariat, 2013 - *The Ramsar Convention Manual: a guide to the Convention on Wetlands (Ramsar, Iran, 1971)*. 6th ed. Ramsar Convention Secretariat, Gland, Switzerland.

Ravenscroft P., Brammer H., Richards K., 2009 – *Arsenic pollution. A global synthesis*. Wiley-Blackwell ed.

Reimann C., Filzmoser P., Garrett R., Cutter R., 2008 – *Statistical data analysis explained: applied environmental statistics with R*. Wiley&sons ed.

Ricci Lucchi F., Colalongo M.L., Cremonini G., Gasperi G., Iaccarino S., Papani G., Raffi I. & Rio D., 1982 – *Evoluzione sedimentaria e paleogeografica del margine appenninico*. In: Cremonini G. e Ricci Lucchi F., Guida alla geologia del margine appenninico-padano. Guide Geologiche Regionali Soc. Geol. Ital., 17-46.

Siegel F.R., 2002 - *Environmental geochemistry of potentially toxic metals*. Springer-Verlag, Berlin, 218 pp.

Soprani S., Giaquinta S., 1992 – *Studio e valutazioni sull'assetto ambientale della Pialassa Piombone*. U.S.L. 35, Ravenna.

Veggiani A., 1994 – *I deterioramenti climatici dell'età del ferro e dell'alto Medioevo*. Bollettino della Società Torricelliana di Scienze e Lettere, Faenza, 45: 3-80.

Zaccarini U., 1988 – *Frammenti di un geolessico ravennate*. Quaderni della Casa Matha, nuova serie, fasc. I, Ravenna.

Zanetto G., 1987 – *Ravenna e l'off-shore adriatico*. In: Fabbri P., Il porto di Ravenna. Analisi ed.

SITOGRAFIA

Wetland Horizon Guidance, doc. n. 12. European Commission.

http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/facts_figures/guidance_docs_en.htm

(consultato a settembre 2013)

ICRAM-APAT - Manuale per la movimentazione di sedimenti marini. Versione aggiornata 2007.

http://www.minambiente.it/export/sites/default/archivio/biblioteca/protezione_natura/dpn_manuale_movimentazione_sedimenti_marini.pdf (consultato a marzo 2013)

Rapporto ISPRA n. 153, 2011 (estratto) - Contributi per la tutela della biodiversità delle zone umide. Indicazioni per la pianificazione, la gestione e il monitoraggio.

<http://sgi2.isprambiente.it/zoneumide/allegati/Contributi%20per%20tutela%20biodiversit%C3%A0%20zone%20umide-Allegato%20Rapporto%20153-11.pdf> (consultato a settembre

2013)

Carta geologica della Pianura Padana in scala 1:250000. Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli. Regione Emilia-Romagna, sezione Ambiente.

http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/geologia/immagini/geologia/Fig1_geo250pianura4.jpg (consultato a marzo 2013)

Parchi, Aree protette e Natura 2000. Regione Emilia-Romagna, sezione Ambiente.

<http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/parchi-natura2000/rete-natura-2000/siti/it4070006> (consultato a marzo 2013)

APPENDICE 1

**DATI CHIMICI DI CONCENTRAZIONE DEGLI
ELEMENTI ANALIZZATI**

Campione	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	residuo	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Pb	Th	S	Br	Mo	Sn
1	42,7	0,61	13,48	5,52	0,13	4,3	10,86	1,96	2,21	0,11	18,13	9,60	10	110	149	14	91	38	162	2	141	325	29	138	12	306	40	75	32	11	3890	403	3	6,5
3	42,79	0,55	12,69	4,89	0,11	4,22	11,11	1,74	1,99	0,16	19,76	11,03	7	98	144	15	80	37	183	8	120	334	27	153	12	312	29	56	26	9	4930	609	3	2
5	34,14	0,49	11,42	5,48	0,12	4,18	15,58	1,71	1,81	0,17	24,9	12,66	5	101	124	13	76	72	383	4	100	593	16	73	11	300	29	43	34	6	8340	819	9	4,7
7	40,88	0,58	13,03	5,14	0,12	4,41	12,41	1,58	2,27	0,09	19,49	9,74	7	111	121	14	73	27	150	2	141	399	20	125	11	325	32	46	257	13	4380	570	5	2
9	36,91	0,5	11,79	4,4	0,11	3,9	15,13	1,62	1,87	0,12	23,67	11,78	8	95	124	12	70	37	171	2	108	544	20	96	13	305	12	27	25	6	5310	749	4	2
11	53,44	0,4	9,55	2,8	0,11	2,7	14,37	1,99	1,85	0,07	12,72	1,43	7	60	160	3	42	23	92	5	76	333	16	57	4	345	14	36	11	2	5810	216	2	2
13	38,99	0,54	12,24	4,66	0,12	4,24	13,91	1,76	2,1	0,1	21,34	10,41	5	104	116	15	68	39	141	5	128	488	24	99	9	304	22	69	22	7	5250	571	3	2
15	39,84	0,56	11,92	4,6	0,13	4,18	16,22	1,46	2,01	0,09	18,99	6,25	4	98	111	15	67	24	88	9	103	420	25	139	10	340	29	26	14	14	1740	193	3	2
17	38,9	0,52	12,22	5,34	0,11	4,04	11,51	1,62	1,99	0,14	23,61	14,57	11	121	140	15	86	187	331	4	126	361	25	106	11	326	26	46	45	14	7420	1330	9	2
19	39,28	0,45	10,26	3,52	0,12	3,6	17,68	1,81	1,73	0,13	21,43	7,54	2	73	125	7	54	26	136	2	73	474	17	76	5	343	17	29	19	5	4890	695	5	2
21	41,61	0,56	12,48	4,72	0,14	4,12	13,59	1,62	2,21	0,12	18,84	8,16	11	110	124	12	73	29	108	2	117	357	26	115	13	333	31	70	16	8	2860	274	2	5,2
23	37,71	0,52	11,3	4	0,12	3,7	17,44	1,51	1,83	0,12	21,76	8,06	2	101	113	10	64	43	194	2	90	524	18	100	8	347	34	63	23	8	6360	745	3	2
25	42,77	0,55	12,63	4,44	0,12	3,9	13,47	1,4	2,17	0,11	18,44	7,86	9	120	126	15	65	34	133	7	116	382	22	107	10	337	30	62	18	8	2410	552	2	2
27	38,3	0,49	11,27	4,2	0,11	3,93	14,65	1,67	1,85	0,12	23,4	11,89	12	107	129	12	73	43	221	2	104	504	22	91	10	310	28	69	32	13	9350	1213	9	2
29	40,35	0,52	11,87	4,8	0,13	4,29	13,1	1,54	1,99	0,14	21,26	10,97	16	112	142	15	76	45	195	5	111	395	20	95	10	360	28	48	39	8	8550	837	7	2
31	39,39	0,49	11,33	4,48	0,11	4,03	14,94	1,71	1,84	0,14	21,55	9,81	15	111	158	13	69	52	309	2	101	428	20	118	11	347	28	61	38	11	9500	808	11	2
33	42,46	0,4	9,15	3,43	0,11	3,2	15,91	1,85	1,69	0,13	21,68	9,18	2	79	91	7	55	30	155	2	89	527	16	70	9	303	19	39	25	8	6260	863	5	2
35	42,53	0,48	11,65	4,05	0,13	3,65	16,26	1,58	1,93	0,1	17,63	4,85	10	89	104	12	57	24	89	6	91	438	18	72	8	351	23	63	53	8	6800	411	2	6,9
37	43,19	0,51	11,49	4,02	0,12	3,63	15,96	1,56	2	0,08	17,44	4,90	8	103	110	10	54	32	123	3	100	452	20	79	8	389	26	54	24	11	5350	502	9	3,7
39	42,89	0,57	12,77	4,44	0,12	3,91	13,19	1,3	2,19	0,09	18,53	8,17	10	123	125	12	66	28	118	2	135	393	28	101	10	334	45	62	17	13	2180	411	2	2
41	36,69	0,52	11,07	4,66	0,13	3,88	17,07	1,38	1,89	0,08	22,63	9,22	4	109	121	15	80	49	136	11	117	577	23	75	12	322	39	49	21	8	7220	620	3	2
43	33,89	0,46	10,23	3,94	0,12	3,67	19,67	1,51	1,69	0,14	24,69	9,24	4	95	112	11	65	46	182	2	86	610	17	53	9	337	17	35	28	9	8530	988	7	2
45	47,27	0,38	8,81	3,03	0,14	3,11	18,23	1,97	1,68	0,07	15,31	0,99	2	55	129	5	45	20	96	4	76	412	13	61	6	314	19	54	15	10	3730	204	4	2
47	35,43	0,48	10,44	4,3	0,11	4,01	15,89	1,84	1,75	0,15	25,59	13,11	4	107	120	11	71	62	282	2	101	488	19	79	11	319	11	67	32	7	9870	1580	12	2
49	37,68	0,49	12,15	4,45	0,12	3,92	13,39	1,47	1,9	0,13	24,3	13,78	13	123	135	14	80	41	200	2	120	512	21	82	13	315	27	44	31	7	7880	1308	10	2
51	39,02	0,51	11,8	4,59	0,12	3,89	14,64	1,36	1,98	0,06	22,03	10,53	8	116	125	17	75	37	159	9	109	472	19	87	11	295	29	49	29	8	6790	600	8	2
53	39,63	0,51	11,8	4,45	0,12	3,89	15,29	1,39	1,95	0,09	20,88	8,87	15	107	121	17	68	36	126	4	106	515	23	92	10	312	34	67	26	7	6860	569	5	2

Sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	residuo	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Pb	Th	S	Br	Mo	Sn
55	52,96	0,32	8,77	2,39	0,11	2,35	16,01	1,91	1,77	0,08	13,32	0,74	10	53	78	2	33	37	100	2	74	404	13	52	5	405	28	33	21	3	2670	174	4	2
57	30,14	0,43	10,29	3,61	0,11	3,61	20,12	1,47	1,59	0,13	28,5	12,69	2	85	109	10	55	43	169	2	90	872	15	26	6	232	27	18	28	9	5780	1276	9	2
59	39,67	0,54	12,35	4,64	0,11	3,96	14,18	1,49	2,07	0,08	20,9	9,76	11	111	122	14	69	53	171	4	113	418	20	139	12	391	17	49	19	15	9100	675	5	5,6
61	33,93	0,49	11,13	4,45	0,11	3,75	16,19	1,65	1,81	0,11	26,38	13,66	2	117	136	12	83	59	281	7	115	567	19	72	10	305	24	62	65	9	9070	1779	16	2
63	38,85	0,53	12	4,89	0,12	4,18	12,93	1,65	2,02	0,15	22,68	12,52	9	114	143	14	79	50	258	2	114	413	25	99	11	323	36	51	36	8	7430	1343	9	6
65	41,61	0,55	12,41	4,96	0,11	4	12,13	1,37	2,01	0,09	20,76	11,23	9	125	145	16	90	60	260	4	123	385	26	129	13	349	35	63	36	21	8300	734	6	2
67	36,66	0,49	11,33	4,56	0,11	3,98	13,65	1,49	1,88	0,13	25,72	15,00	7	113	134	12	79	54	285	2	107	544	20	72	10	369	32	51	34	9	9490	1464	11	2
69	38,33	0,55	12,74	4,94	0,12	4,2	13,31	1,58	2,09	0,1	22,03	11,57	4	102	125	15	76	34	139	7	129	512	25	87	14	278	26	26	21	9	7270	706	8	2
71	41,38	0,58	13,63	5,11	0,12	4,19	13,12	1,65	2,26	0,05	17,9	7,59	7	113	123	15	72	30	108	2	137	367	23	118	16	287	35	59	17	5	7220	259	5	2
73	43,14	0,57	12,49	4,77	0,12	4,09	14,09	1,55	2,16	0,1	16,94	5,87	8	97	127	12	68	29	122	2	110	349	26	157	12	330	36	63	19	12	3030	235	3	3,6
75	40,27	0,56	13,27	4,76	0,12	4,16	13,78	1,86	2,15	0,04	19,04	8,21	4	108	118	14	76	29	104	14	125	356	23	99	12	288	21	45	12	13	6430	143	4	2
77	39,21	0,57	13,05	5,37	0,13	4,19	12,89	1,52	2,21	0,08	20,78	10,65	6	117	147	15	86	36	159	2	138	464	26	84	9	328	36	37	30	8	8510	512	3	2
79	39,22	0,52	12,46	4,92	0,11	4,21	12,23	1,7	2,1	0,12	22,39	12,78	5	107	124	13	77	50	208	2	141	457	24	107	14	323	34	54	30	8	9880	1164	10	7,1
81	33,99	0,48	10,95	4,34	0,13	3,83	16,95	2,14	1,77	0,06	25,39	12,07	2	94	104	12	68	30	117	2	116	629	19	53	10	222	21	36	82	5	8110	504	8	2,1
83	41,48	0,57	12,97	5,37	0,13	4,2	12,74	1,41	2,17	0,11	18,86	8,85	10	112	144	17	85	41	137	2	141	375	22	113	13	379	35	45	29	7	9270	401	4	2
85	41,02	0,56	13,67	5,13	0,12	4,17	11,84	1,41	2,18	0,11	19,79	10,49	9	120	156	16	80	37	151	3	141	392	27	117	12	343	42	44	31	2	8950	520	6	11,1
87	40,35	0,6	13,72	5,56	0,13	4,38	12,37	1,6	2,31	0,08	18,9	9,18	10	117	146	15	85	45	174	2	132	407	28	96	13	314	29	68	28	9	9210	561	3	14,3
89	41,71	0,62	13,88	5,68	0,14	4,36	11,66	1,57	2,32	0,11	17,96	8,80	11	119	157	21	93	32	132	3	141	373	26	110	15	326	35	75	24	6	5860	273	4	5,6
91	41,17	0,6	13,77	5,53	0,13	4,26	12,01	1,61	2,29	0,09	18,53	9,09	5	116	138	17	85	34	118	10	146	377	26	109	14	268	33	61	22	12	5290	202	2	2
93	41,84	0,58	13,96	5,35	0,12	4,16	11,39	1,71	2,26	0,08	18,54	9,59	14	118	139	13	81	43	128	15	129	320	24	99	10	309	22	62	24	3	6640	292	3	2
95	40,88	0,55	12,4	4,7	0,11	4,09	13,36	2,87	2,09	0,04	18,9	8,40	3	101	110	11	66	23	81	5	121	360	26	127	11	272	25	77	17	2	6620	202	4	5
97	43,59	0,5	11,31	5,84	0,13	3,6	15,63	1,63	2,07	0,05	15,65	3,37	12	88	123	14	61	29	91	4	102	375	19	75	7	312	30	63	21	2	1470	178	4	2
99	41,46	0,55	12,79	4,97	0,12	4,21	13,47	1,62	2,16	0,09	18,57	7,99	9	102	145	14	72	47	179	2	119	392	23	128	11	440	20	59	25	3	8580	560	5	4,3

APPENDICE 2

**SCHEDE DESCRITTIVE DEGLI ELEMENTI
ANALIZZATI**

Al₂O₃

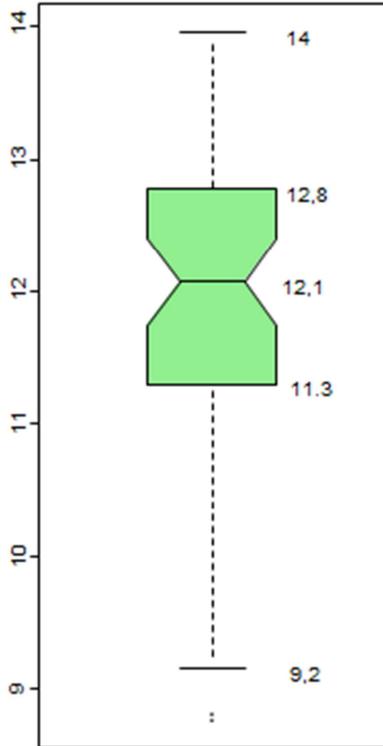
L'alluminio è un elemento litofilo molto abbondante sulla superficie terrestre. È il principale costituente di molti minerali tra cui feldspati, miche, anfiboli, pirosseni e granati. Può formare anche minerali secondari argillosi come caolinite e smectite, e idrossidi di alluminio, come gibbsite. È contenuto principalmente nelle rocce metamorfiche, con valori medi compresi tra 12 e 24% in peso dell'ossido. Le rocce sedimentarie, ad eccezione degli scisti, hanno invece un basso contenuto di alluminio (1-2,5% nei carbonati; 5-8% nelle arenarie). Gli scisti presentano una concentrazione maggiore, circa il 15%, a causa della presenza dei minerali argillosi. Nelle rocce ignee la concentrazione dell'elemento aumenta al diminuire di Fe e Mn.

L'alluminio ha scarsa mobilità nella maggior parte delle condizioni ambientali; per pH minori di 5,5 la sua solubilità aumenta e viene rilasciato da rocce silicatiche; a pH superiori a 8 diventa mobile sotto forma anionica.

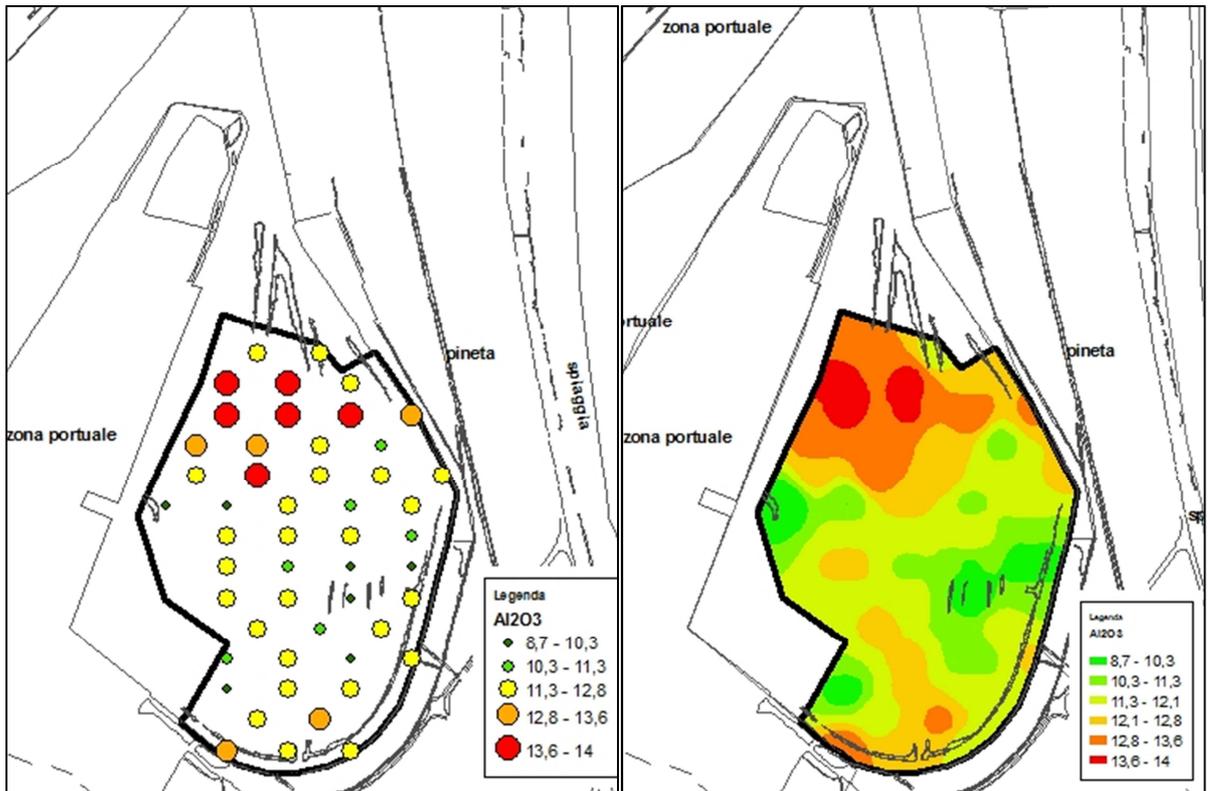
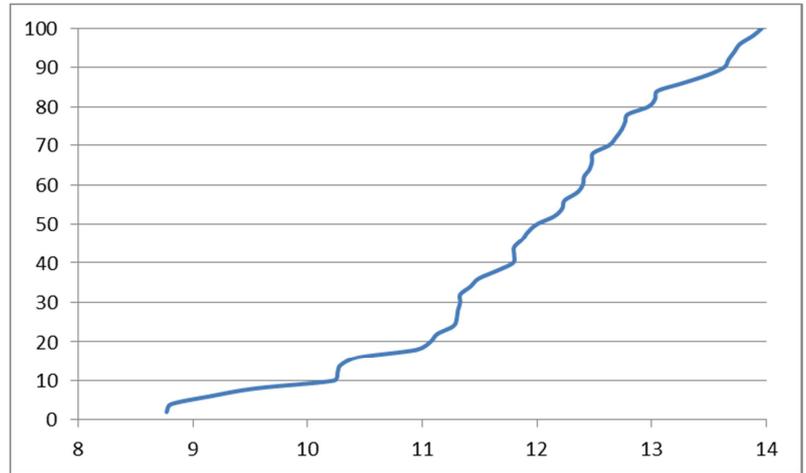
Al₂O₃ nei sedimenti della Pialassa Piomboni

L'alluminio è presente nella Pialassa Piomboni in concentrazioni comprese tra 8,8% e 14% in peso dell'ossido. Il box-plot e la curva cumulativa di frequenza mostrano come la distribuzione dei valori di concentrazione sia piuttosto omogenea, con una dispersione lievemente maggiore per campioni con valori inferiori a 12,1%.

Le mappe di distribuzione delle concentrazioni evidenziano due zone leggermente più impoverite nell'elemento, nella porzione centro-orientale ed occidentale, e una in cui si registrano le concentrazioni maggiori, nella parte nord-occidentale.



media	11,9	minimo	8,8
dev. standard	1,3	25° percentile	11,3
mediana	12,1	75° percentile	12,8
asimmetria	-0,64	massimo	14



As

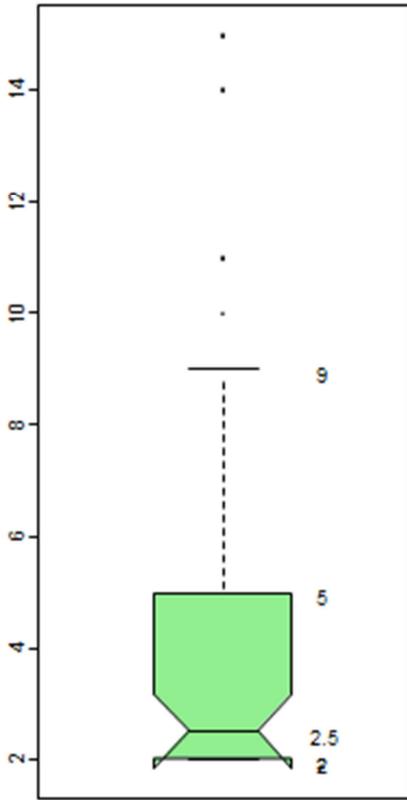
L'arsenico è un elemento calcofilo presente in solfuri e solfoarsenuri; si rinviene inoltre come elemento accessorio in minerali come galena, pirite e sfalerite. Alte concentrazioni di As sono caratteristiche di depositi auriferi epitermali e mesotermali. Non è molto presente nelle rocce ignee; nelle rocce sedimentarie è concentrato in argille e ossidi idrati di Fe e Mn, in cui l'As³⁺ può sostituire Fe³⁺ o Al³⁺, e in solfati e fosfati, in cui l'As⁵⁺ si sostituisce facilmente con il P⁵⁺. Le concentrazioni maggiori, circa 20 mg/kg, sono tipiche dei sedimenti fosfatici. Le concentrazioni medie dell'As nelle argilliti (13 ppm) sono superiori a quelle nelle arenarie (<5 ppm) e a quelle nelle rocce carbonatiche. Le più alte concentrazioni sono tipiche dei sedimenti fosfatici (circa 20 ppm).

Le reazioni di As nei suoli sono strettamente dominate dal pH e dal suo stato di ossidazione: a bassi valori di pH e Eh permane nella sua forma trivalente mobile, As³⁺; in condizioni ossidanti prevale la forma As⁵⁺, relativamente insolubile, che viene inglobata in minerali argillosi, ossidi idrati di Fe e Mn e materia organica.

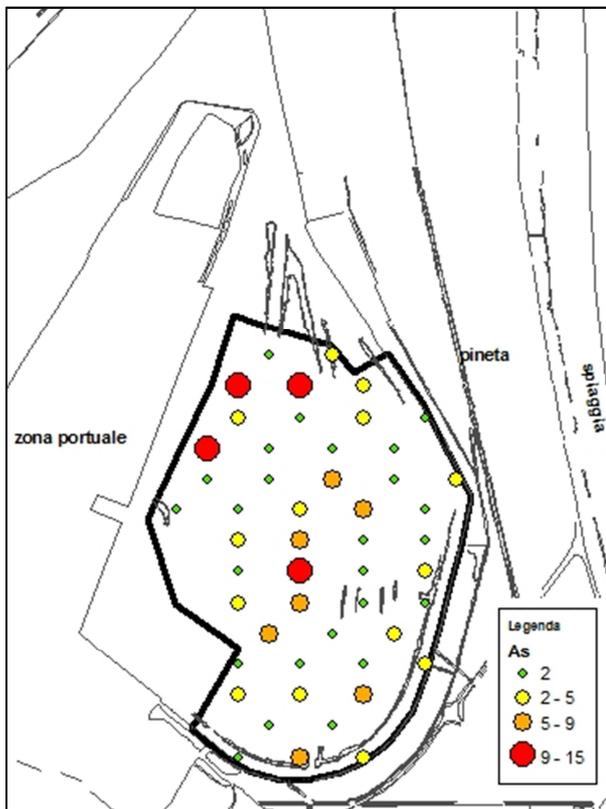
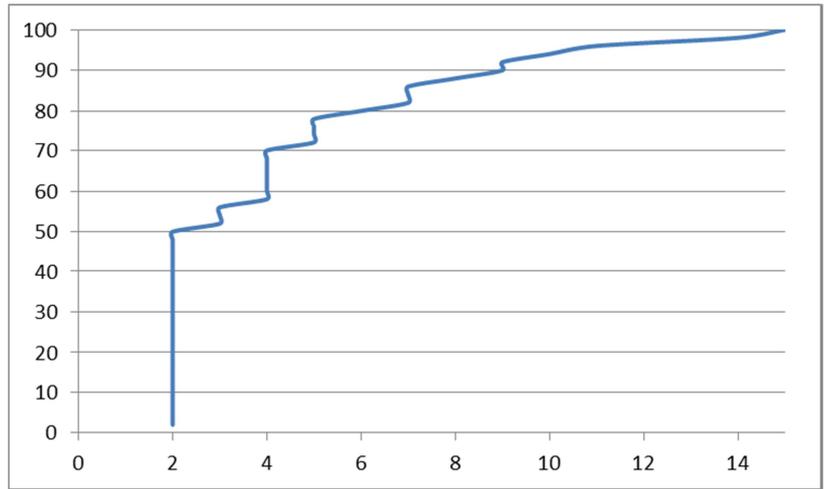
As nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Nell'area di studio l'elemento è presente in concentrazioni piuttosto basse, inferiori al limite di rilevabilità dello strumento utilizzato per le analisi chimiche (<2 ppm), ad eccezione di alcuni campioni, per i quali si raggiungono valori di 15 ppm, e ciò si ripercuote sull'andamento della curva cumulativa e sul box-plot.

La mappa della distribuzione puntuale dell'arsenico è stata realizzata individuando quattro classi, contrariamente a quanto effettuato per tutti gli altri elementi, dove la prima classe racchiude i valori di concentrazione compresi tra 0 e 25° percentile; le altre classi rimangono uguali a quanto descritto nella sezione 3.3.1. Dalla mappa si può notare come i campioni con concentrazioni molto basse dell'elemento (<2 ppm) siano presenti in maniera piuttosto diffusa lungo tutta l'area di studio, con delle eccezioni nelle porzioni settentrionale e centro-occidentale della Pialassa e, in misura minore, nella zona sud-orientale. Date le caratteristiche del set di dati, non è stata creata la mappa di interpolazione spaziale delle concentrazioni.



media	4	minimo	2
dev. standard	3	25° percentile	2
mediana	2,5	75° percentile	5
asimmetria	1,78	massimo	15



Ba

Il bario è un elemento litofilo, abbondante nei K-feldspati e nelle miche, dove si sostituisce con il K^+ . Il Ba^{2+} può inoltre sostituire il Ca^{2+} nei plagioclasti, pirosseni e anfiboli, e nei minerali non silicatici, quali apatite e calcite.

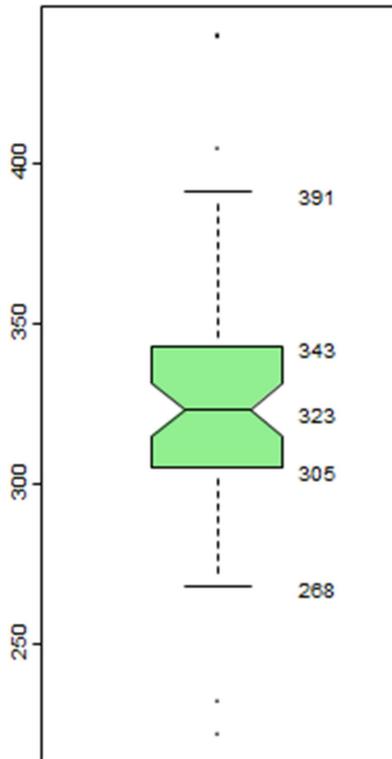
Il contenuto di bario nelle rocce ignee generalmente aumenta dalle rocce mafiche a quelle felsiche, in corrispondenza dell'aumento di Si. Nelle rocce sedimentarie la concentrazione del Ba è legata all'abbondanza dei K-feldspati, dei minerali argillosi e degli ossidi idrati di Fe e Mn. Le maggiori concentrazioni di Ba si rinvencono negli scisti, mentre carbonati e arenarie mostrano bassi livelli dell'elemento.

Il Ba non è un elemento molto mobile in ambiente, dato che tende facilmente a precipitare sotto forma di solfato o carbonato, ad essere assorbito dai minerali argillosi o ad essere concentrato in concrezioni di Mn e P.

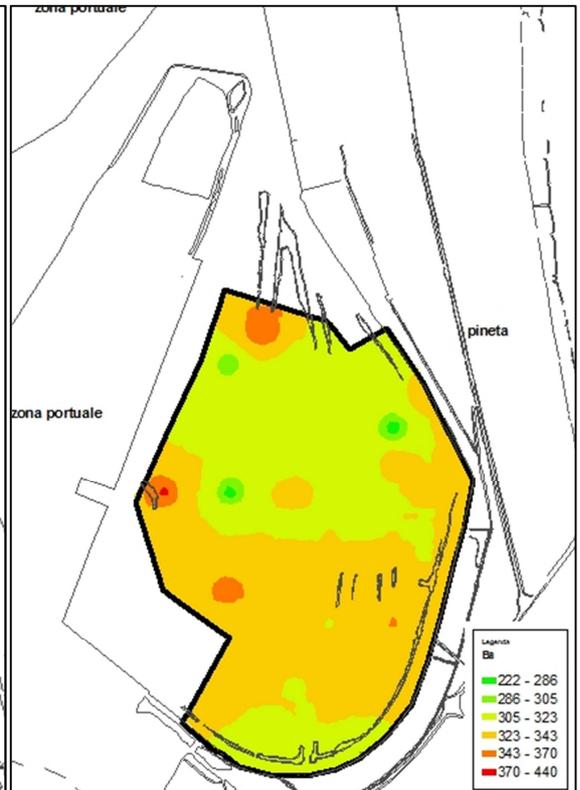
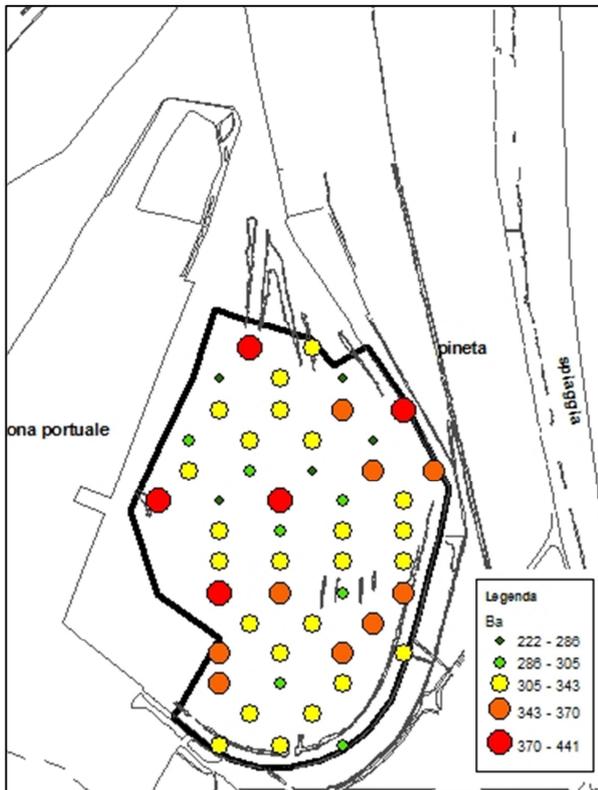
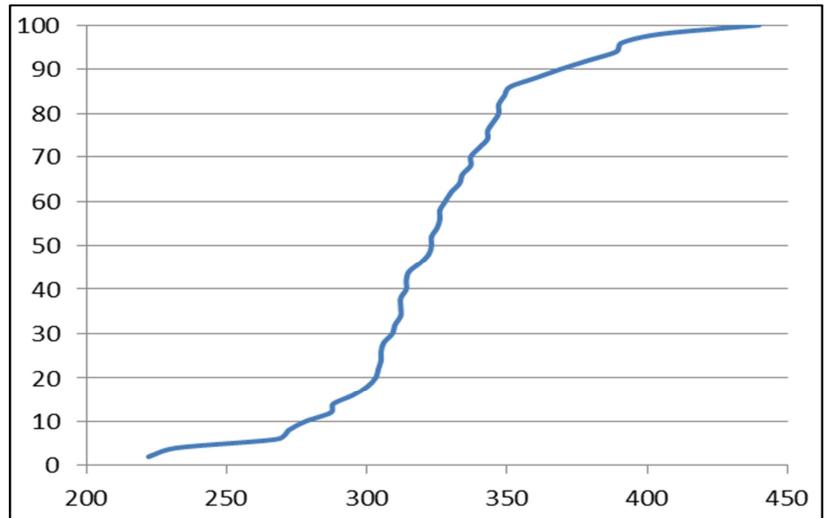
Ba nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Nell'area di studio il bario si presenta a concentrazioni comprese tra 222 e 440 ppm; la distribuzione dei valori risulta quasi simmetrica (coefficiente di asimmetria 0,19) ed è caratterizzata da una bassa dispersione dei valori. Il box-plot mette in evidenza la presenza di quattro outliers che si allontanano leggermente dall'andamento del resto dei dati.

Dalla mappa di distribuzione puntuale delle concentrazioni si evidenzia un'elevata variabilità dei valori di concentrazione, soprattutto nella porzione settentrionale: punti ricadenti nella classe IV o V si alternano a punti appartenenti alla classe I; nella zona centrale e meridionale si ha invece la prevalenza delle classi III e IV. La mappa ottenuta tramite interpolazione spaziale mostra la predominanza di concentrazioni medie all'interno dell'area di studio (305-343 ppm) ed evidenzia le anomalie localizzate, sia positive che negative.



media	325	minimo	222
dev. standard	39	25° percentile	305
mediana	323	75° percentile	343
asimmetria	0,19	massimo	440



Br

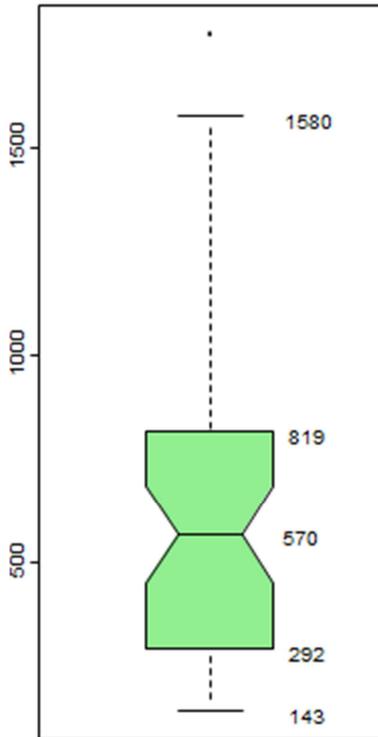
Il bromo è generalmente associato a componenti volatili ed è molto concentrato sulla superficie terrestre, anche se il serbatoio più importante è rappresentato dalle acque marine. La sua presenza nei minerali è dovuta alla sostituzione con Cl⁻; minerali contenenti bromo sono piuttosto rari.

Le rocce ignee sono caratterizzate da bassi valori di Br; le rocce sedimentarie contengono alte concentrazioni dell'elemento, specie se sono presenti alti contenuti di materia organica. Sedimenti provenienti da ambienti salini presentano allo stesso modo alti valori dell'elemento. Il Br mostra generalmente una correlazione molto positiva con il Ca scambiabile e con la materia organica, specialmente nei suoli calcarei.

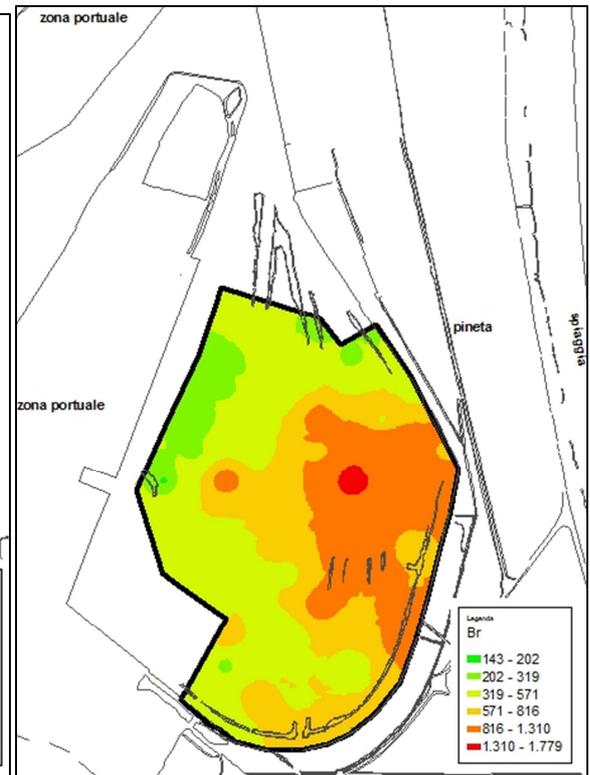
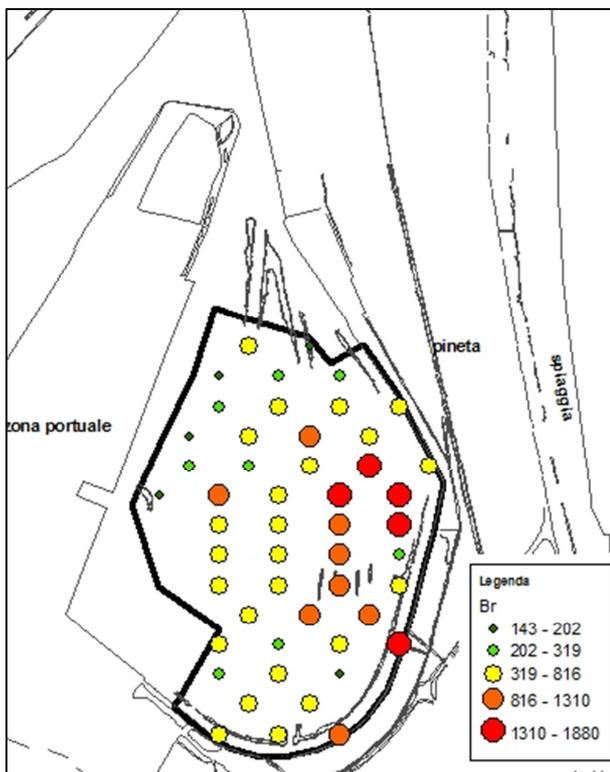
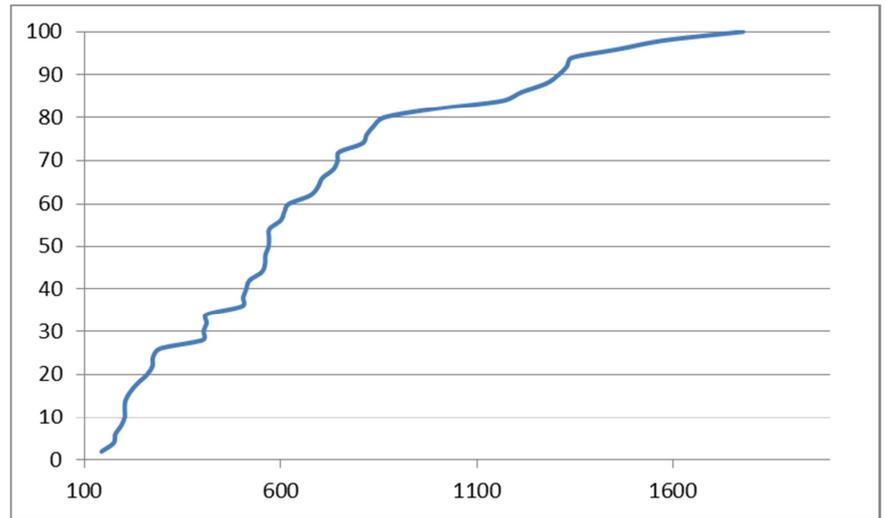
Br nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Il bromo presenta un'elevata variabilità, con valori che vanno da 143 a 1779 ppm. Il box-plot, tuttavia, mostra come la maggior parte dei dati è compresa entro un intervallo di valori piuttosto limitato (292-819 ppm), mentre i campioni con concentrazioni superiori al 75° percentile sono significativamente differenti. Ciò è ben visualizzato anche dalla curva cumulativa di frequenza, in cui si nota chiaramente una rottura di pendenza intorno all'80° percentile, indice della presenza di una seconda popolazione di dati.

Dalle mappe di distribuzione dell'elemento si nota che l'area settentrionale ed occidentale della pialassa sono caratterizzate da livelli di concentrazione più bassi, inferiori al 50° percentile; i valori più elevati, superiori al 75° percentile, si riscontrano nella porzione centro-orientale dell'area di studio.



media	659	minimo	143
dev. standard	409	25° percentile	319
mediana	571	75° percentile	816
asimmetria	0,92	massimo	1779



CaO

Il calcio è un elemento litofilo contenuto in molti minerali tra cui calcite, gesso, dolomite, anidrite e fluorite; è inoltre ampiamente distribuito in altri minerali come plagioclasti, anfiboli e pirosseni, ed è spesso associato a minerali argillosi tra cui illite, clorite e Ca-montmorillonite.

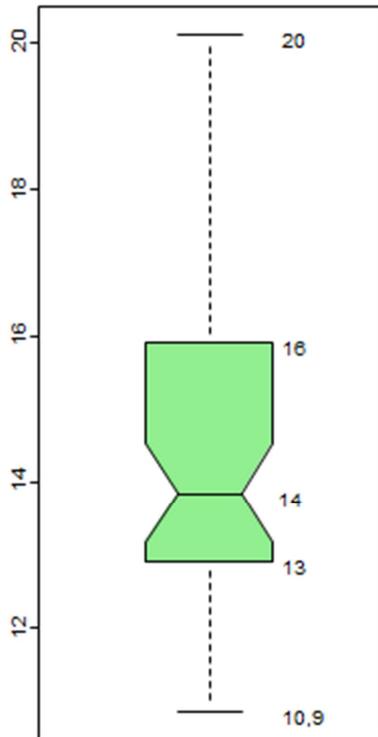
Nelle rocce ignee il Ca è maggiormente presente nelle rocce mafiche, ricche in plagioclasti calcici e pirosseni. Rocce come graniti e arenarie e i loro equivalenti metamorfici hanno valori di CaO relativamente bassi, mentre le rocce sedimentarie mostrano i più alti valori dell'elemento, riflettendo l'abbondanza di calcite e dolomite.

Il calcio ha una elevata mobilità e, tranne che per condizioni ambientali fortemente basiche, è presente in soluzione come ione dissociato (Ca^{2+}).

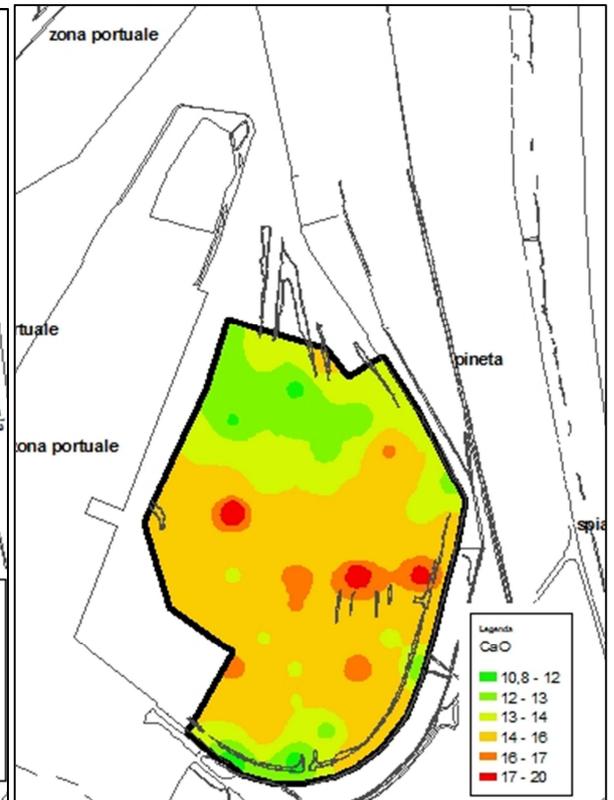
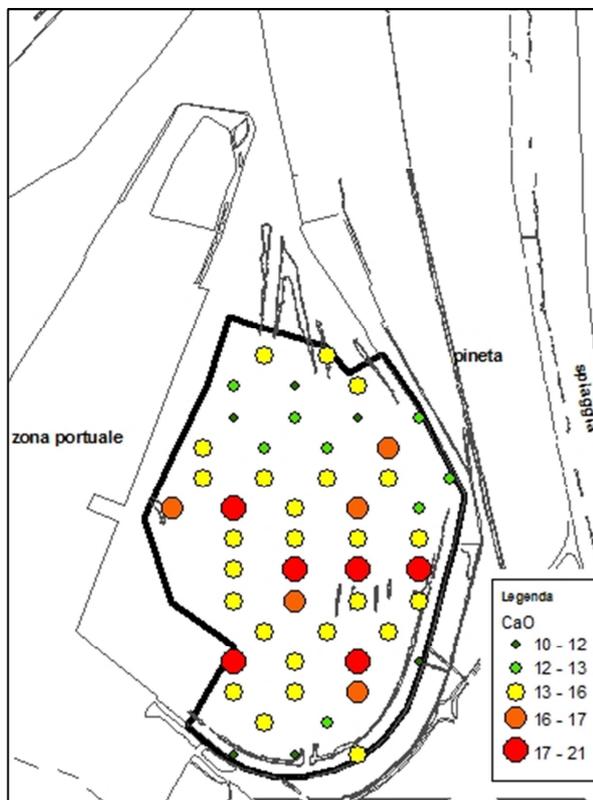
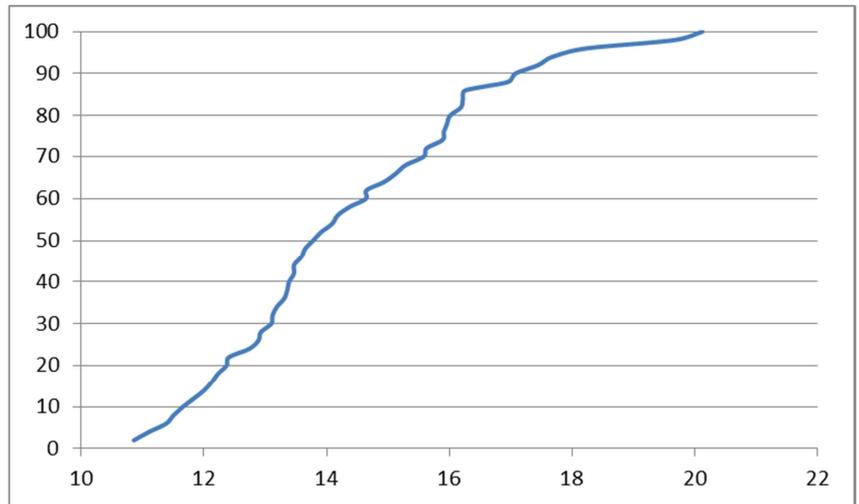
CaO nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Il calcio nell'area di studio si presenta entro un range di valori compreso tra 10,9 e 20% in peso dell'ossido. I valori hanno una distribuzione poco dispersa e non sono presenti outliers; soltanto per valori superiori al 75° percentile è visibile dal box-plot una dispersione lievemente maggiore rispetto al resto dei dati; dalla curva cumulativa di frequenza non emergono anomalie nella distribuzione dei valori.

Le mappe di distribuzione del calcio mostrano come l'elemento sia leggermente più abbondante nelle porzioni centrale e centro-meridionale della Pialassa; la zona nord-occidentale risulta lievemente più impoverita dell'elemento (valori <13% in peso dell'ossido).



media	14	minimo	10,9
dev. standard	2	25° percentile	13
mediana	14	75° percentile	16
asimmetria	0,66	massimo	20



Ce

Il cerio è un elemento appartenente al gruppo delle terre rare; in natura forma spesso minerali fosfati come monazite e xenotimo, e minerali accessori in rocce ignee come allanite, apatite, zircone e titanite.

I contenuti più alti dell'elemento si rinvengono nelle rocce ignee, soprattutto in quelle felsiche. Nelle rocce sedimentarie si ha un arricchimento per lo più negli scisti; alte concentrazioni si possono avere anche nelle arenarie, se composte da minerali resistenti come zircone e titanite.

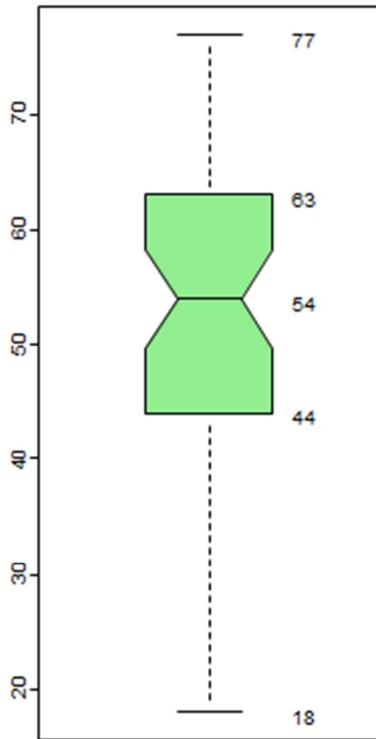
In ambiente l'elemento ha una bassa mobilità dal momento che, se rilasciato come ione Ce^{3+} , viene subito assorbito dai minerali di Fe, soprattutto se in associazione ai fosfati.

Nei suoli il cerio è maggiormente abbondante in ambienti alcalini; suoli sviluppatasi su materiale parentale calcareo mostrano pertanto un maggior arricchimento nell'elemento.

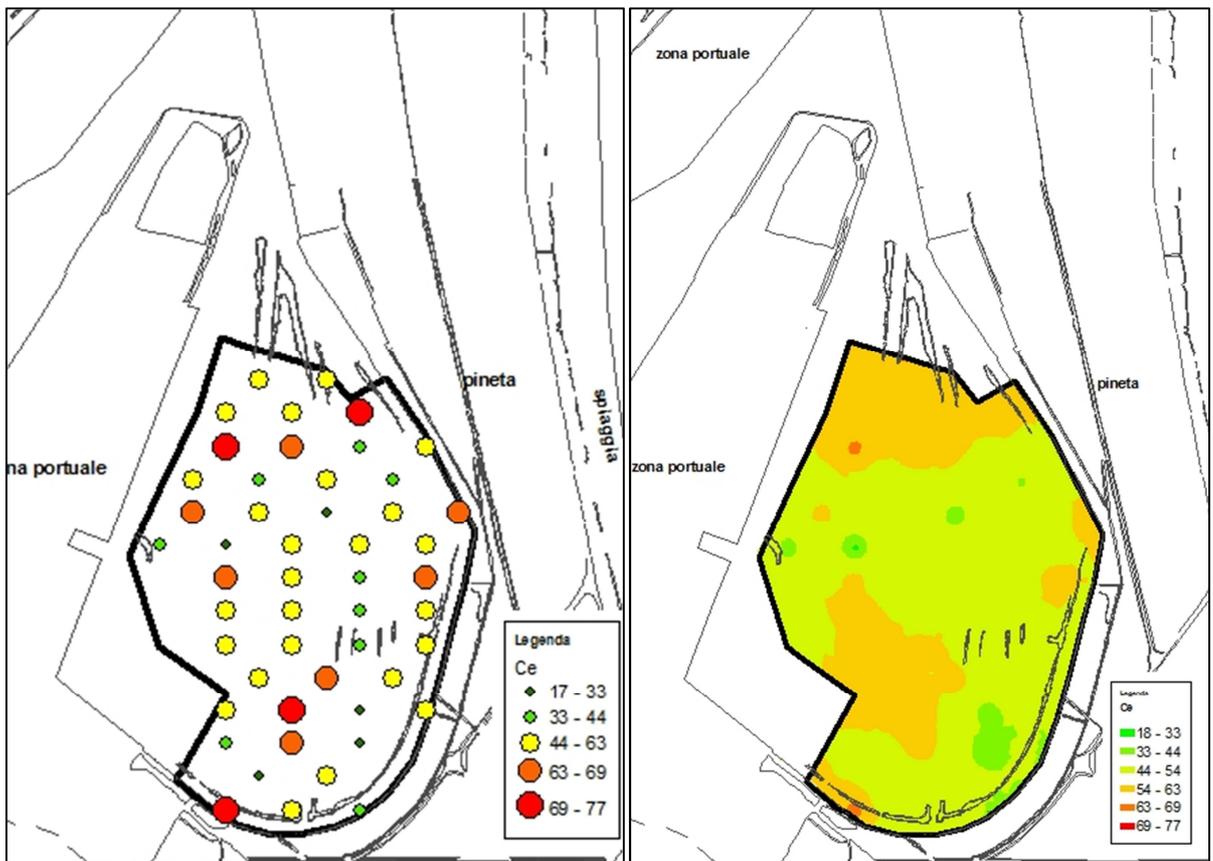
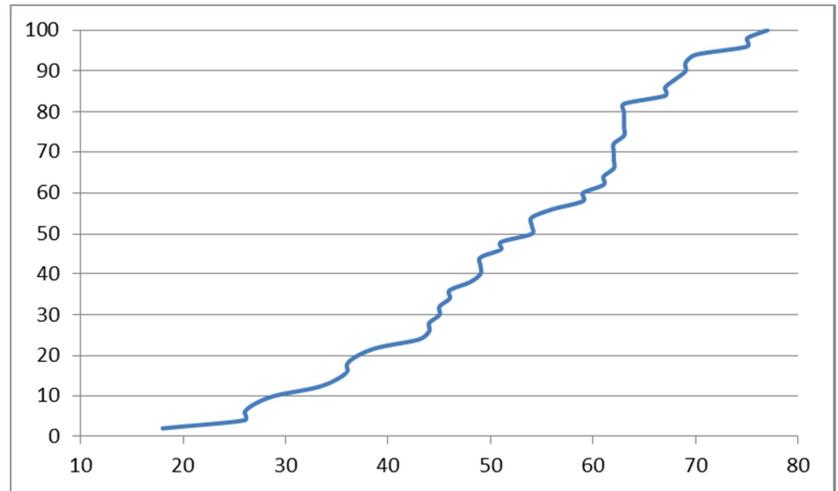
Ce nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Nell'area in esame il cerio varia tra 18 e 77 ppm con distribuzione lievemente asimmetrica, ma non mostra significativa dispersione né outliers. La curva cumulativa non mostra rotture di pendenza.

La mappa di distribuzione puntuale evidenzia una maggiore concentrazione dell'elemento nella zona settentrionale e nella parte centro-occidentale della Pialassa, con valori fino a 77 ppm. Dalla mappa di interpolazione spaziale emerge una maggiore omogeneità dei valori, con livelli di concentrazione medi compresi tra 44 e 63 ppm.



media	52	minimo	18
dev. standard	14	25° percentile	44
mediana	54	75° percentile	63
asimmetria	-0,41	massimo	77



Co

Il cobalto è un elemento calcofilo e siderofilo, presente come elemento accessorio in olivine, pirosseni, anfiboli, miche, sfaleriti e solfuri di ferro.

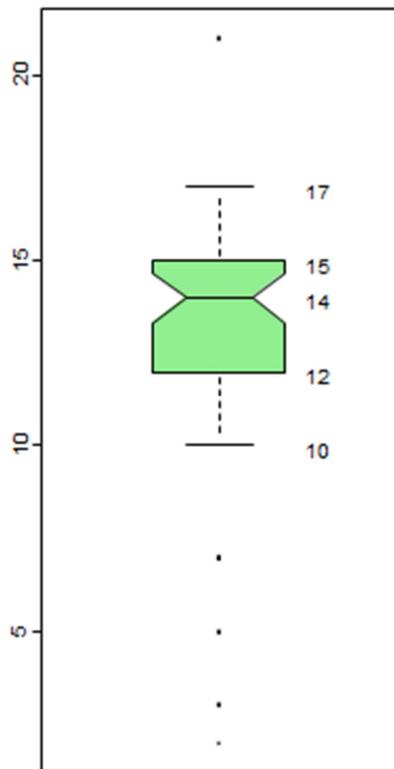
Le rocce mafiche possono avere concentrazioni di Co piuttosto elevate, dato che nei processi magmatici il Co^{2+} si sostituisce facilmente a Fe^{2+} e Mg^{2+} . Arenarie e carbonati, invece, presentano bassi livelli di Co; valori più elevati si rinvencono nelle rocce sedimentarie, in cui il cobalto risulta associato principalmente alla frazione fine.

Il cobalto è mobile in condizioni riducenti e acide; viene rapidamente rimosso dalla fase liquida tramite coprecipitazione e assorbimento in condizioni ossidanti e neutrali.

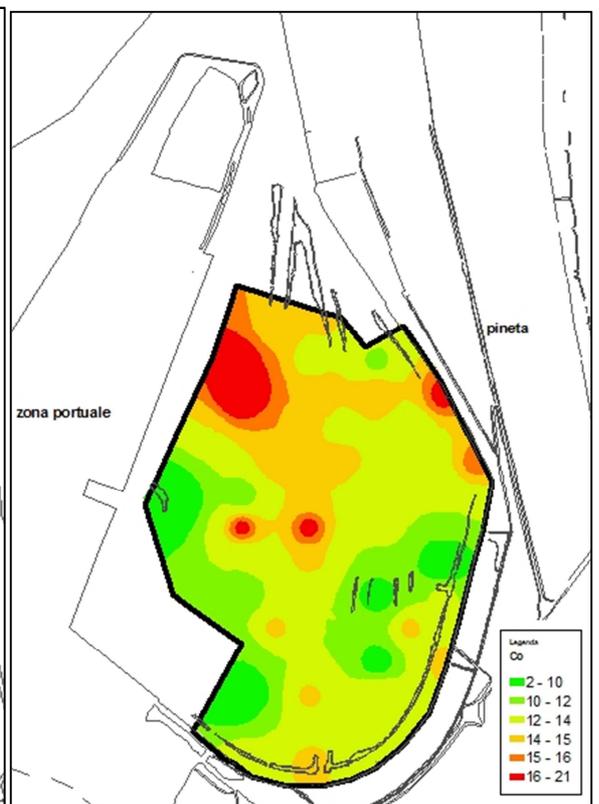
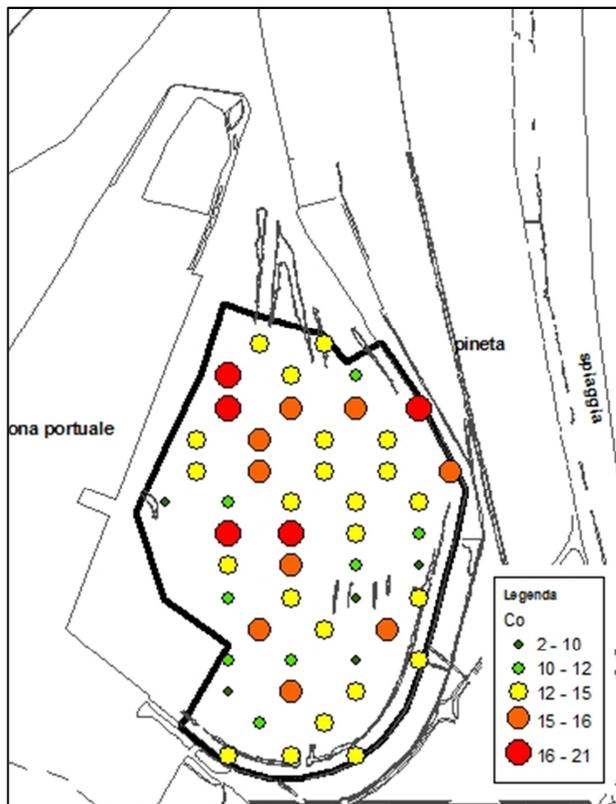
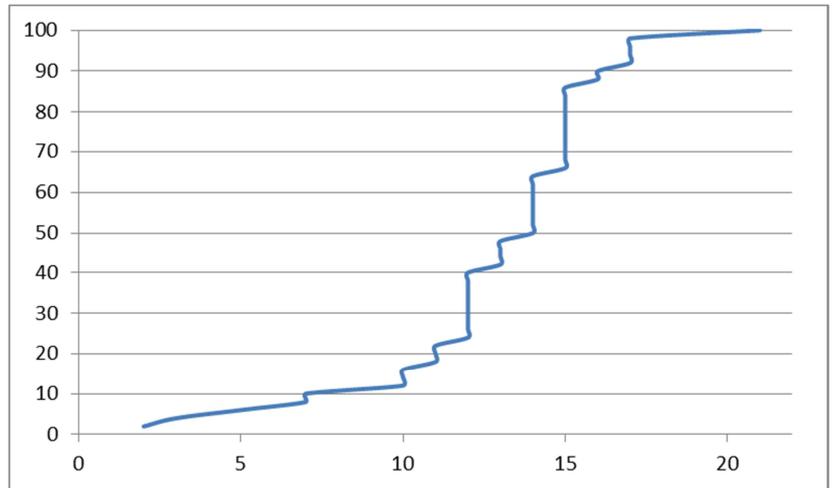
Co nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Il cobalto è presente nell'area di studio entro un range di valori compreso tra 2 e 21 ppm. Dal box-plot si può vedere come i valori di concentrazione della maggior parte dei campioni sono compresi entro un range limitato (10-17 ppm), mentre diversi sono gli outliers che si allontanano dal resto del corpo dei dati, più numerosi nella parte bassa della popolazione. La presenza di tali outliers è ben visibile anche dal diverso andamento delle code della curva cumulativa di frequenza.

Le mappe di distribuzione mostrano la presenza di concentrazioni più elevate nell'area centro-settentrionale della Pialassa Piomboni, mentre le porzioni centro-orientale, sud-occidentale e centro-occidentale si contraddistinguono per la presenza di valori molto più bassi rispetto al resto della pialassa, inferiori a 12 ppm.



media	13	minimo	2
dev. standard	3	25° percentile	12
mediana	14	75° percentile	15
asimmetria	-1,13	massimo	21



Cr

Il cromo si trova in ambiente in diversi minerali, tra cui cromite e crocoite, ed è presente come elemento accessorio in spinelli, anfiboli, miche, pirosseni e granati.

Il Cr^{3+} può facilmente sostituire Fe e Mg, per cui si trova molto spesso in rocce ultramafiche, in concentrazioni di 1000-3000 mg/kg. Elevate concentrazioni di Cr, quindi, possono essere indice di rocce mafiche e ultramafiche; bassi livelli di Cr, accompagnati da valori elevati di K, Th, U e REE possono indicare la presenza di rocce felsiche.

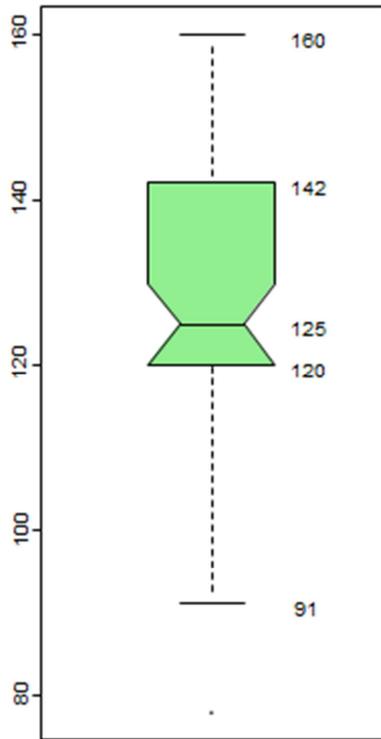
Il Cr^{3+} in ambiente ha un comportamento simile a quello di Al^{3+} e Fe^{3+} , data l'alta affinità con argille e ossidi secondari.

È un elemento poco mobile, soprattutto in condizioni moderatamente ossidanti e riducenti, e in condizioni di pH neutrali. L'assorbimento di Cr^{6+} diminuisce all'aumentare del pH, mentre aumenta l'assorbimento del Cr^{3+} . La presenza di materia organica stimola la riduzione da Cr^{6+} a Cr^{3+} . Per pH compresi tra 5 e 9 prevalgono le forme cationiche; in condizioni basiche ossidanti il cromo è presente come ione cromato, CrO_4^{2-} .

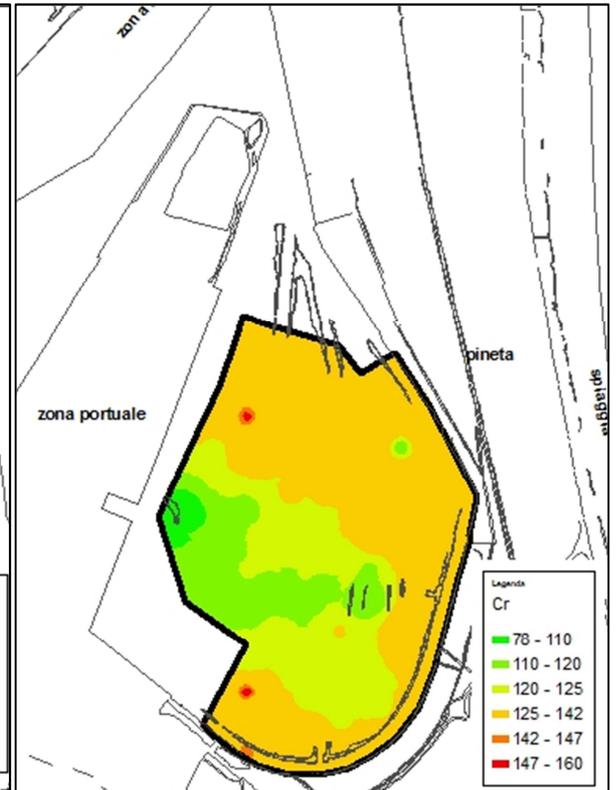
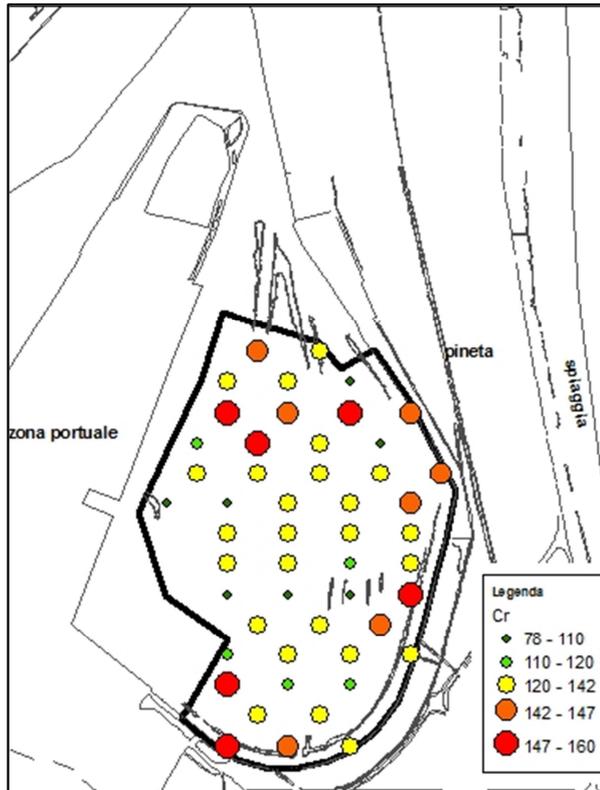
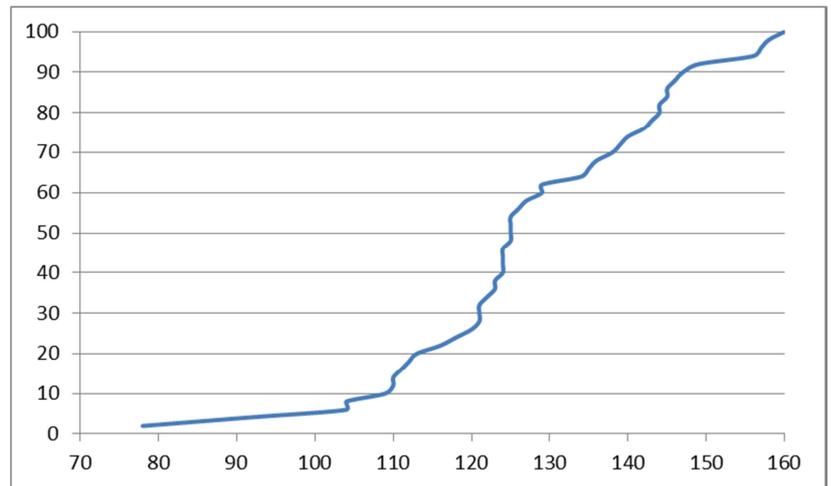
Cr nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Il cromo è presente nella Pialassa Piomboni entro un range di valori compreso tra 78 e 160 ppm. La distribuzione dei valori risulta essere leggermente asimmetrica e mostra una dispersione maggiore per concentrazioni inferiori alla mediana. La curva cumulativa di frequenza ha un andamento piuttosto disomogeneo e presenta una rottura di pendenza marcata intorno al 8° percentile.

Le mappe di distribuzione mostrano concentrazioni discretamente elevate, comprese tra il 50° e il 75° percentile (125-142 ppm), per gran parte dell'area di studio; la zona centro-occidentale si distingue invece per la presenza di valori più bassi, minori di 120 ppm. Nel complesso, comunque, è evidente una limitata variabilità dei livelli di concentrazione nei sedimenti della Pialassa Piomboni.



media	128	minimo	78
dev. standard	17	25° percentile	120
mediana	125	75° percentile	142
asimmetria	-0,33	massimo	160



Cu

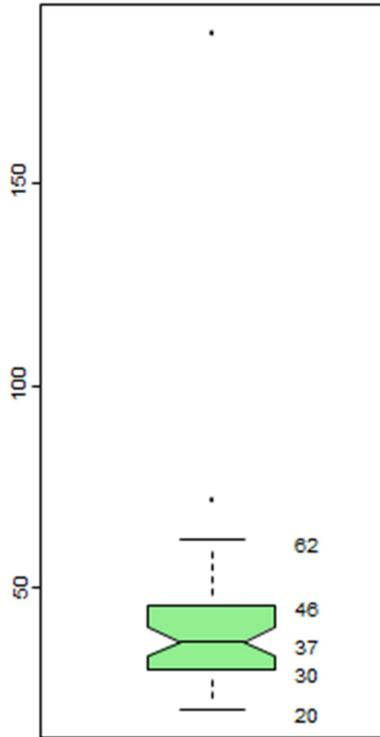
Il rame forma molti minerali propri come calcopirite, covellite e malachite, ma è molto più diffuso come elemento in traccia in miche (biotite), pirosseni e anfiboli, mostrando un'alta affinità per le rocce mafiche. Basalti, gabbri e rocce ultrabasiche sono arricchite in rame; rocce clastiche a grana fine presentano anch'esse elevati livelli di Cu, in particolare le argille nere, in contrapposizione a sedimenti quarzoso-feldspatici e carbonatici, per i quali si registrano valori più bassi.

Il rame in ambiente è mobile in condizioni ossidanti e leggermente acide, con pH compresi tra 5 e 6 e risulta avere un'elevata affinità per la materia organica.

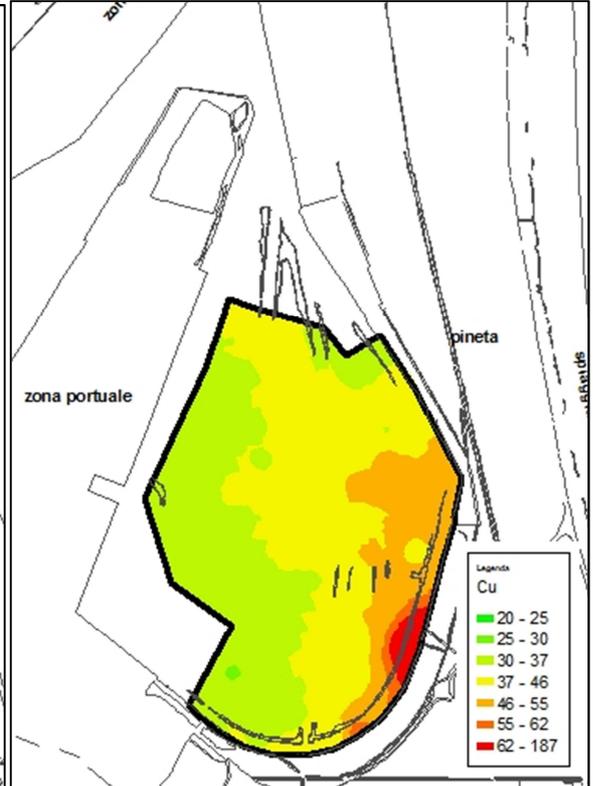
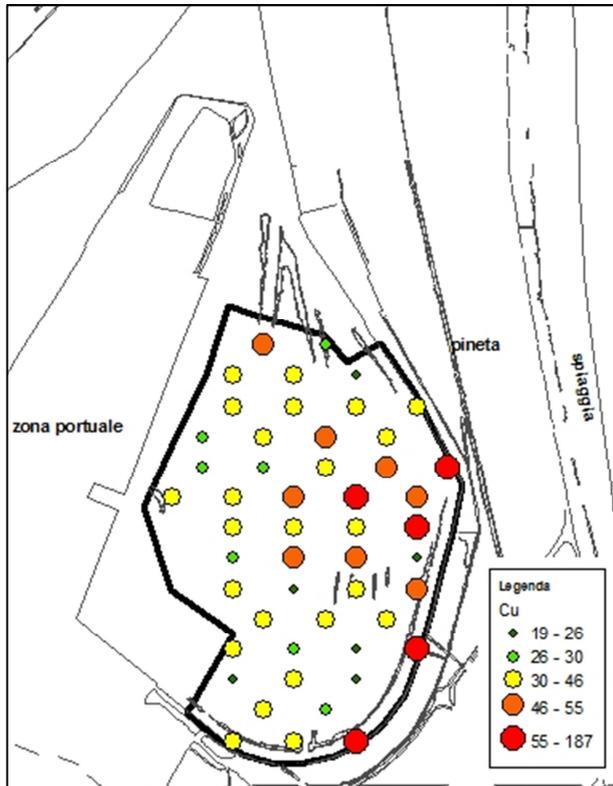
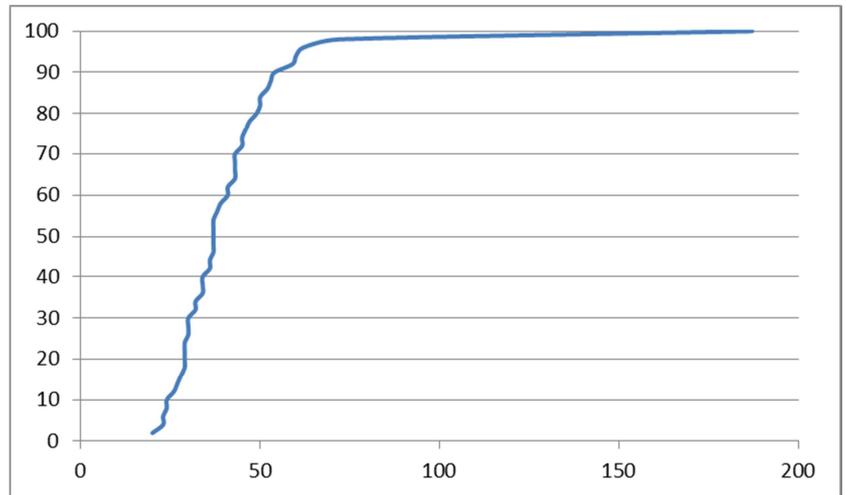
Cu nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Nell'area di studio il rame è compreso entro un range di valori tra 20 e 187 ppm; ha una distribuzione molto asimmetrica (coefficiente di asimmetria 4,81). Dall'analisi del box-plot appare chiaramente evidente che l'ampio range di valori che lo caratterizza è dovuto alla presenza di un outlier che si allontana in modo sostanziale dal resto dei dati, compresi entro un intervallo nettamente più limitato (20-62 ppm). L'andamento della curva cumulativa di frequenza risulta anch'esso fortemente influenzato dalla presenza dell'outlier.

Dalla mappa di distribuzione puntuale si nota che la porzione occidentale della Pialassa è dominata da valori di concentrazione bassi o intermedi (<46 ppm), mentre la zona orientale si contraddistingue per la presenza di osservazioni con valori più elevati. La mappa di interpolazione spaziale mette in evidenza la differenza tra la porzione occidentale, caratterizzata da valori ricadenti nella classe III (<50° percentile), e quella orientale, dominata dalle classi IV, V e VI, che comprendono valori di concentrazione maggiori di 37 ppm. Nella porzione sud-orientale, inoltre, si evidenzia la presenza del sedimento con concentrazione anomala, pari a 187 ppm.



media	42	minimo	20
dev. standard	24	25° percentile	30
mediana	37	75° percentile	46
asimmetria	4,81	massimo	187



Fe₂O₃

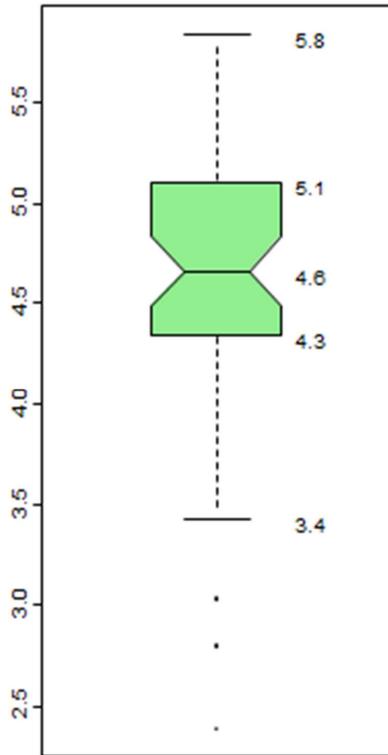
Il ferro è un elemento litofilo e calcofilo, ed è il principale componente di miche, granati, anfiboli, pirosseni e olivine; è anche molto abbondante sotto forma di ossidi e di solfuri.

È abbondante in rocce mafiche e ultramafiche; nelle rocce sedimentarie la sua concentrazione è dipendente dalle condizioni di pH e Eh: condizioni ossidanti e alcaline favoriscono la sua precipitazione, mentre condizioni acide e riducenti ne favoriscono la mobilità.

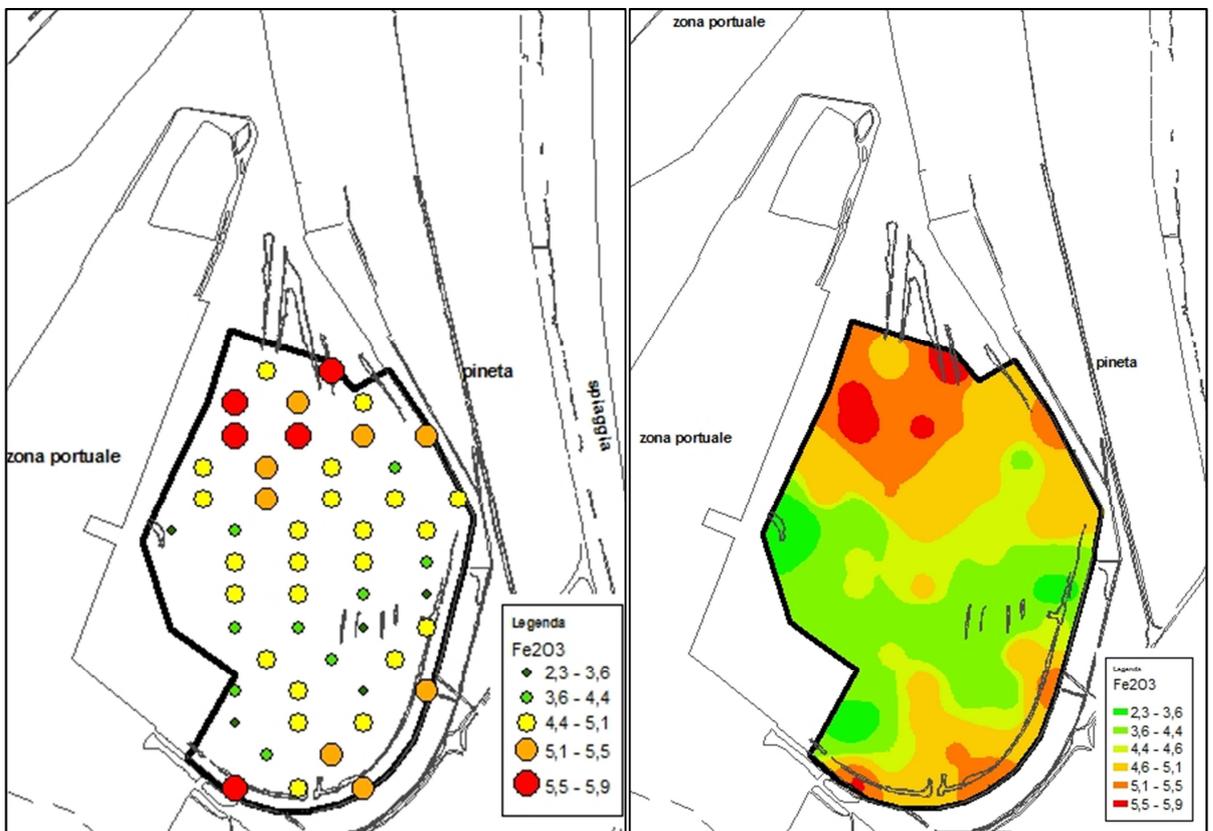
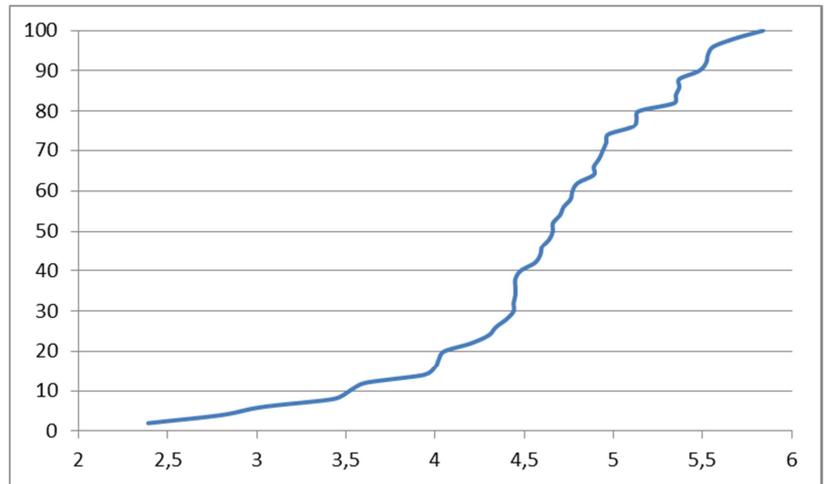
Fe₂O₃ nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Il ferro è presente nell'area di studio con concentrazioni comprese tra 2,4 e 5,8% in peso dell'ossido. La distribuzione mostra un'asimmetria negativa (coefficiente -0,93); sono inoltre presenti alcuni outliers per valori <3,4%. La curva cumulativa di frequenza evidenzia una rottura di pendenza intorno al 25° percentile dovuta alla presenza di tali outliers.

Le mappe di distribuzione mostrano come valori superiori al 75° percentile siano più concentrati nella porzione settentrionale e in quella meridionale dell'area di studio, mentre la zona centrale è dominata da valori leggermente più bassi, inferiori al 25° percentile della distribuzione dei dati.



media	4,6	minimo	2,4
dev. standard	0,7	25° percentile	4,4
mediana	4,6	75° percentile	5,1
asimmetria	-0,93	massimo	5,8



K₂O

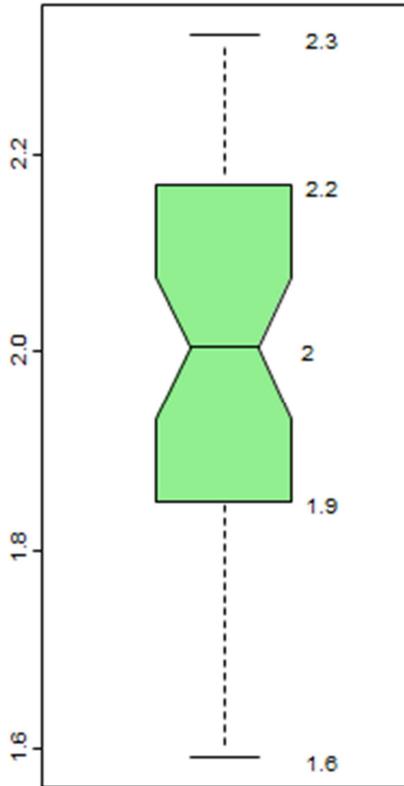
Il potassio è il maggior costituente di molti minerali silicatici comuni come feldspati alcalini, leucite, biotite, muscovite e alcuni anfiboli.

È molto abbondante nelle rocce ignee; la sua concentrazione nelle rocce sedimentarie dipende dal contenuto di minerali argillosi.

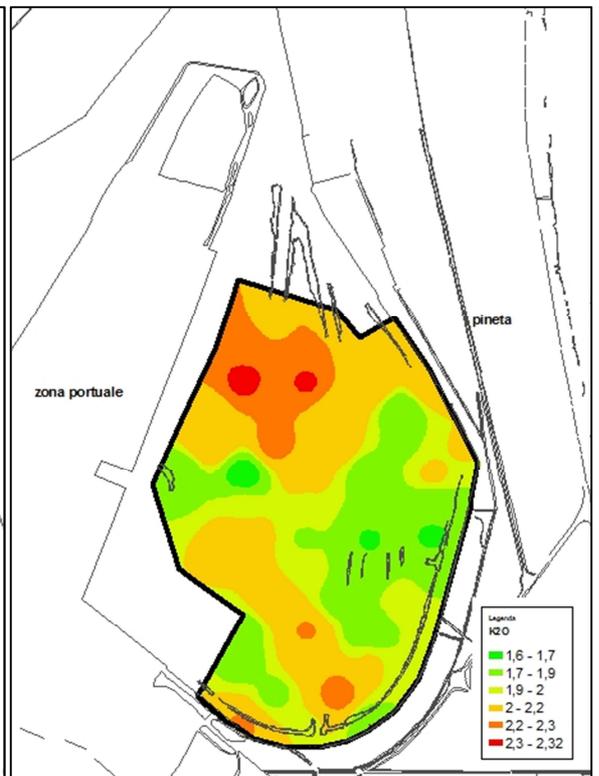
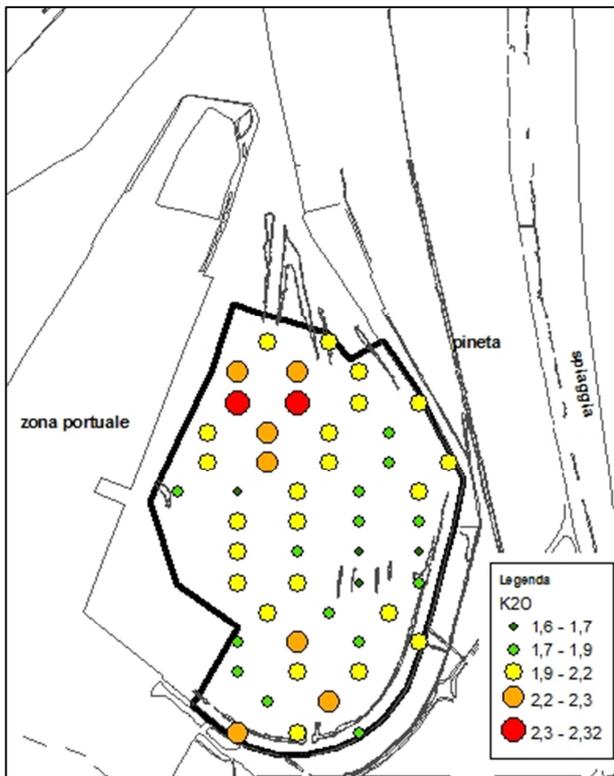
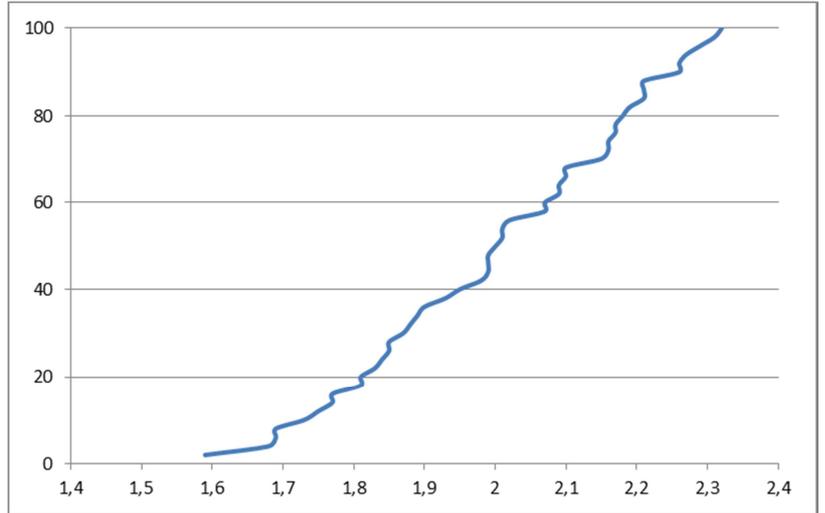
K₂O nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Il potassio è presente nell'area di studio in concentrazioni comprese tra 1,6 e 2,3% in peso dell'ossido. Ha una distribuzione quasi simmetrica e priva di outliers; la curva cumulativa non mostra anomalie nell'andamento dei dati.

Prima di procedere con l'analisi della distribuzione spaziale, va sottolineato che il range di valori entro cui si presenta il potassio nei sedimenti della Pialassa Piomboni è molto limitato, dunque la distribuzione di valori risulta omogenea all'interno dell'area di studio e non vi sono aree significativamente arricchite o impoverite dell'elemento. Detto questo, si può comunque osservare che i livelli di concentrazione superiori al 50° percentile della distribuzione dei valori sono presenti nella zona settentrionale e in quella meridionale della Pialassa, mentre la zona centro-orientale si distingue per la presenza di valori inferiori al 25° percentile.



media	2	minimo	1,6
dev. standard	0,19	25° percentile	1,9
mediana	2	75° percentile	2,2
asimmetria	-0,18	massimo	2,3



La

Il lantanio è uno degli elementi delle terre rare (REEs); è contenuto in diversi minerali tra cui la monazite, e come elemento in traccia in biotite, apatite, pirosseni e feldspati.

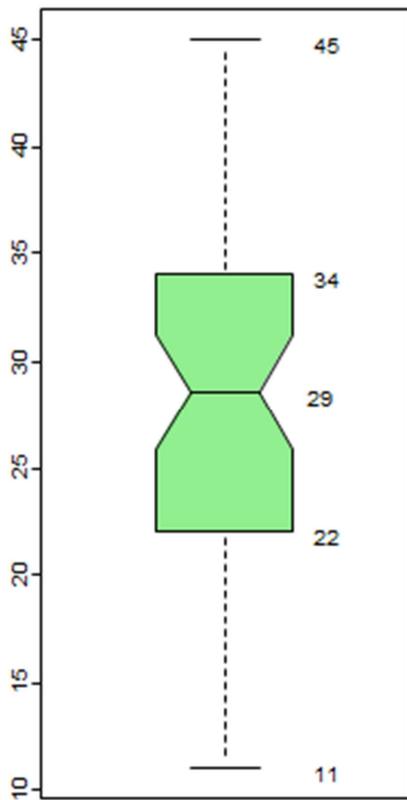
Il lantanio ha un'alta affinità con le rocce ignee felsiche e minore con quelle ultramafiche. Nelle rocce sedimentarie la sua concentrazione è dipendente dalla presenza di minerali accessori come monazite e feldspati.

È un elemento poco mobile nella maggior parte delle condizioni ambientali; la sua mobilità è legata alla bassa solubilità del fosfato LaPO_4 . Come le altre terre rare, è maggiormente concentrato in suoli basici piuttosto che in quelli acidi.

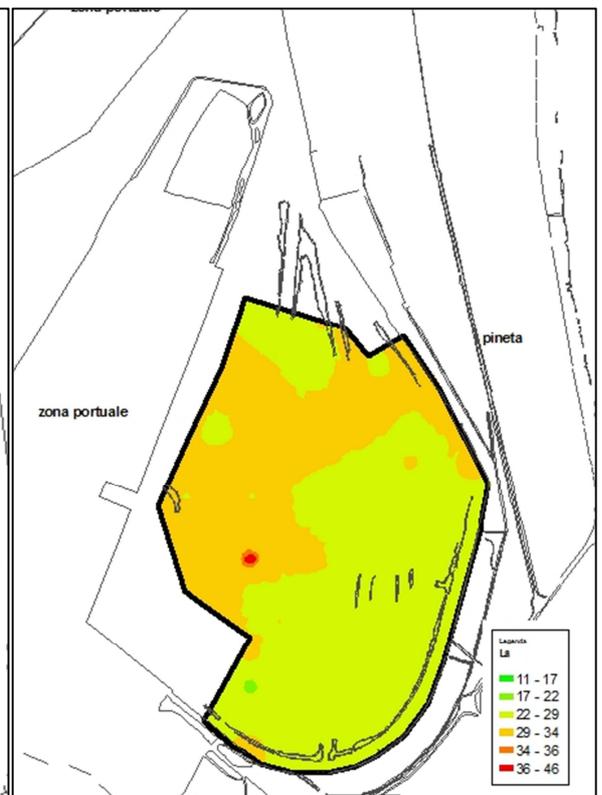
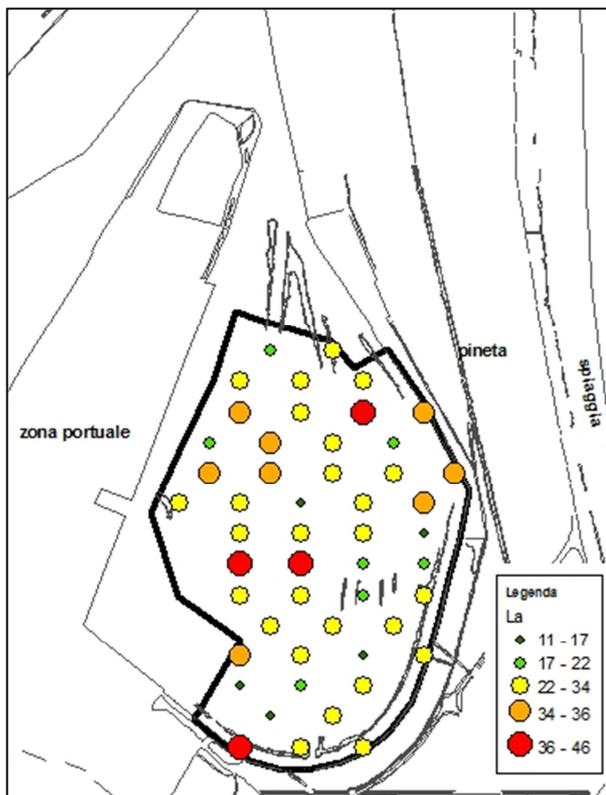
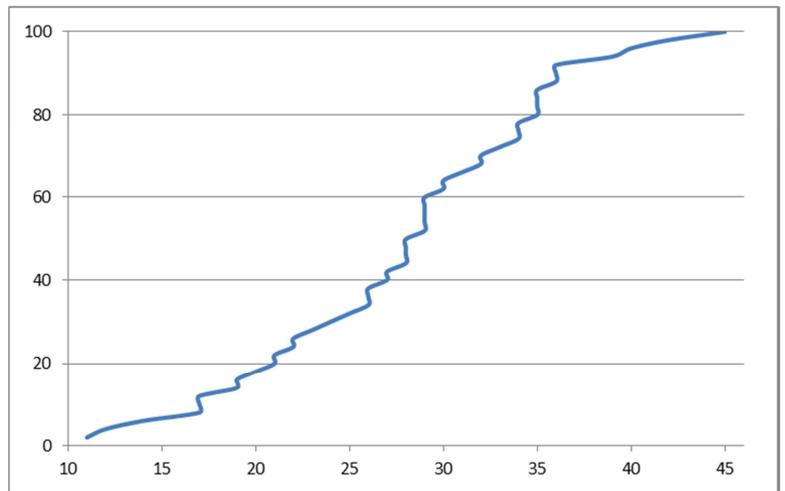
La nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Il lantanio è compreso entro un intervallo di valori tra 11 e 45 ppm; presenta una distribuzione simmetrica e priva di outliers. La curva cumulativa di frequenza non presenta anomalie.

Le mappe mostrano nel complesso una prevalenza delle classi medie di concentrazione, con valori compresi tra 22 e 34 ppm, come emerge dalla mappa ottenuta tramite interpolazione spaziale.



media	28	minimo	11
dev. standard	8	25° percentile	22
mediana	29	75° percentile	34
asimmetria	-0,19	massimo	45



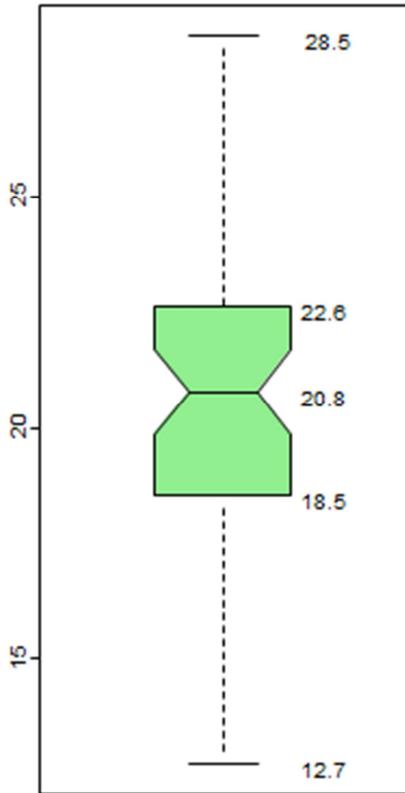
LOI

La LOI (*Loss On Ignition*) è un indice della presenza di materiale carbonatico e di sostanza organica nei sedimenti.

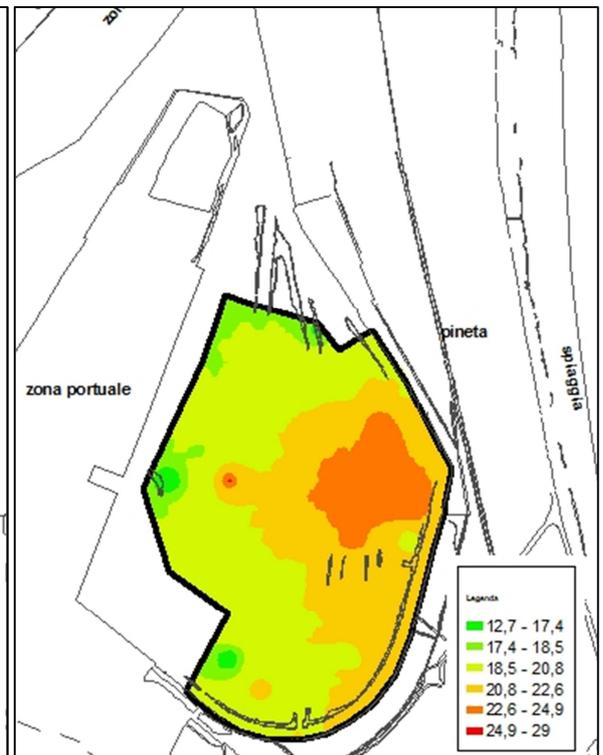
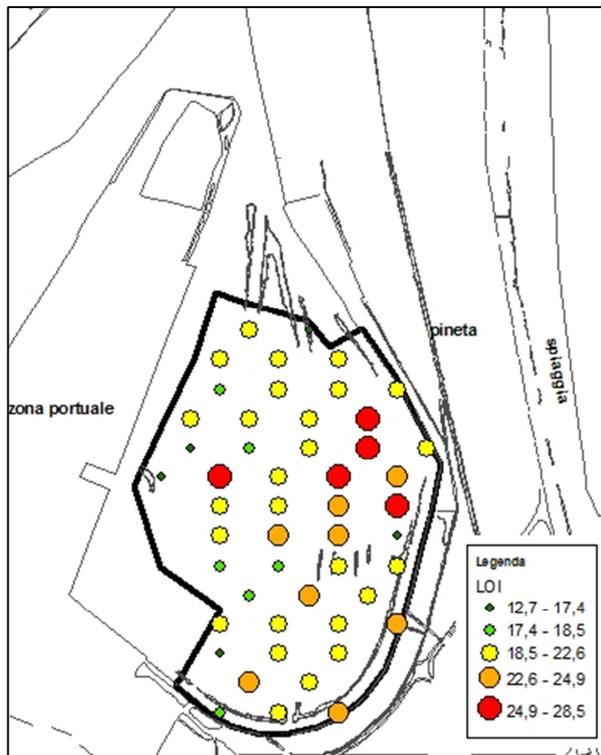
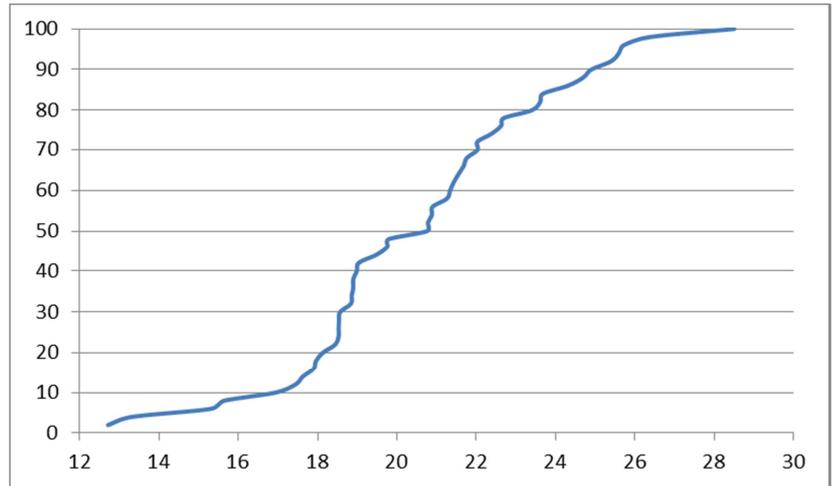
La LOI nei sedimenti della Pialassa Piomboni

I valori di LOI all'interno della Pialassa Piomboni risultano piuttosto elevati, compresi in un intervallo che va da 13 a 29%, con una media del 21%. La distribuzione dei valori risulta simmetrica (coefficiente di asimmetria 0,02) e priva di outliers; dalla curva cumulativa di frequenza non emergono anomalie.

I contenuti maggiori di LOI si rinvencono nelle porzioni centro-orientale e sud-orientale della Pialassa; le zone sud-occidentale e nord-occidentale risultano invece leggermente più impoverite di materiale carbonatico ed organico.



media	21	minimo	13
dev. standard	3	25° percentile	19
mediana	21	75° percentile	23
asimmetria	0,02	massimo	29



MgO

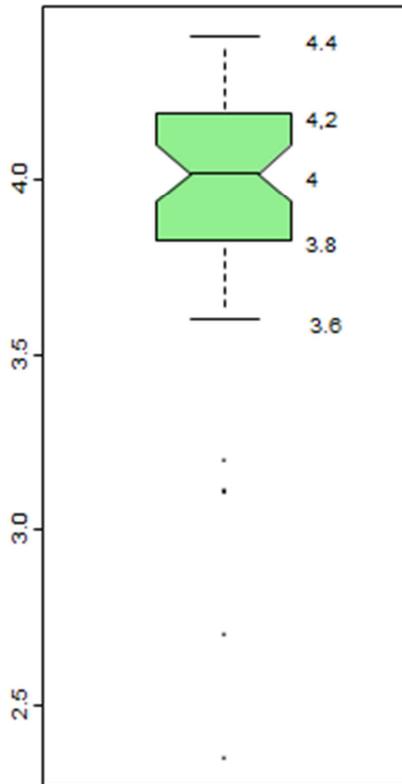
Il magnesio è uno dei principali costituenti di molti minerali tra cui silicati, carbonati, solfati, fosfati e borati. Si rinviene in molte rocce mafiche ricche in olivine e pirosseni, anfiboli e miche. È abbondante nella frazione fine delle rocce sedimentarie, per cui argille e scisti hanno concentrazioni maggiori rispetto alle arenarie. Associato al calcio nei carbonati forma la dolomite, minerale molto meno solubile dei calcari.

Il magnesio è molto mobile nella maggior parte delle condizioni ambientali.

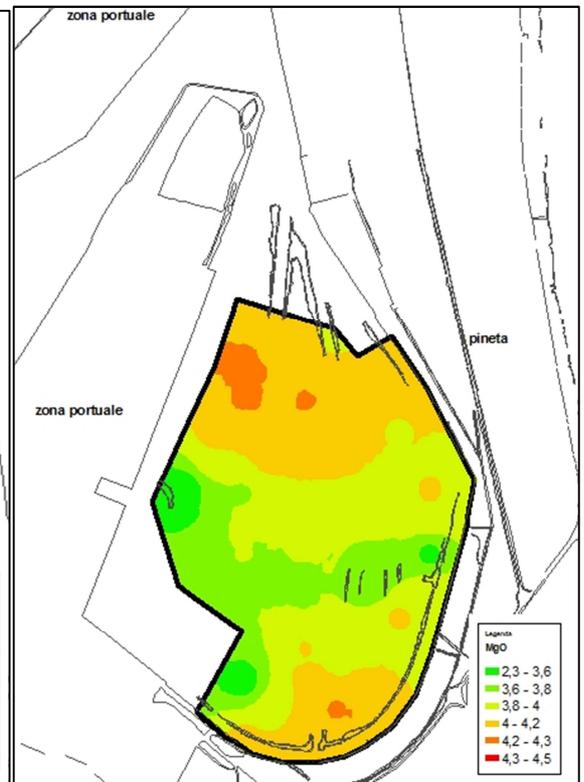
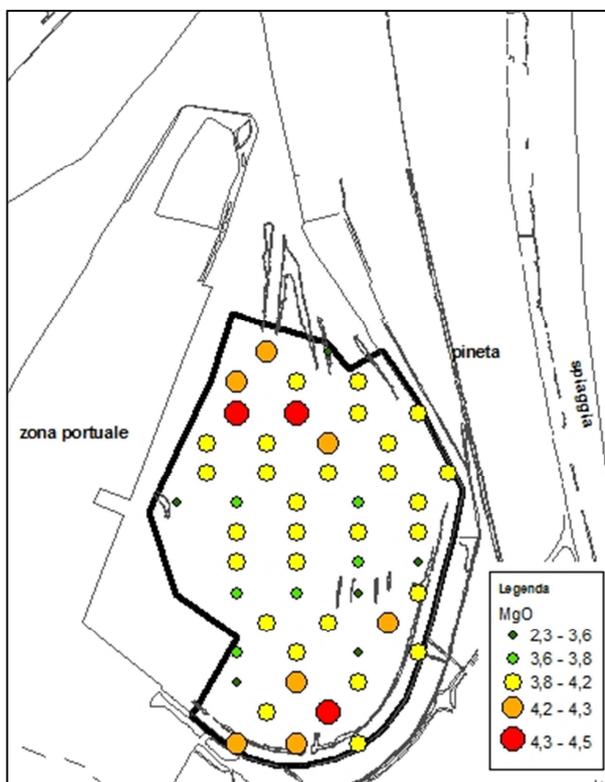
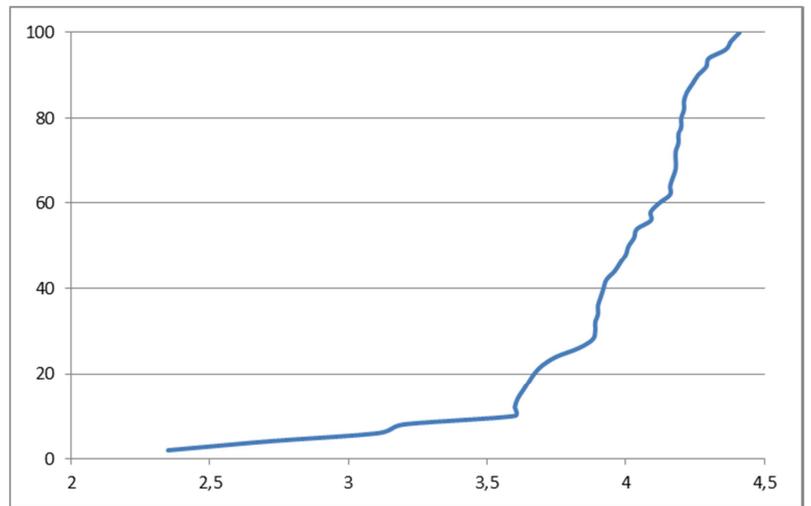
MgO nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Il magnesio è presente nella Pialassa Piomboni in concentrazioni comprese tra 2,4 e 4,4% in peso dell'ossido. I dati presentano una distribuzione asimmetrica negativa (coefficiente -2,06), dovuta alla presenza di diversi outliers per valori inferiori a 3,6%. Tali anomalie sono visualizzate anche dalla curva cumulativa di frequenza, nella quale è ben visibile un cambiamento di pendenza intorno al 10° percentile.

Dalle mappe di distribuzione delle concentrazioni si evidenziano massimi nella porzione nord-occidentale e meridionale dell'area di studio, mentre i minimi identificano una fascia centrale. Occorre tuttavia sottolineare che il range di variazione dei valori è molto ristretto, per cui non si hanno grandi differenze di concentrazione tra le varie classi.



media	3,9	minimo	2,4
dev. standard	0,4	25° percentile	3,8
mediana	4	75° percentile	4,2
asimmetria	-2,06	massimo	4,4



MnO

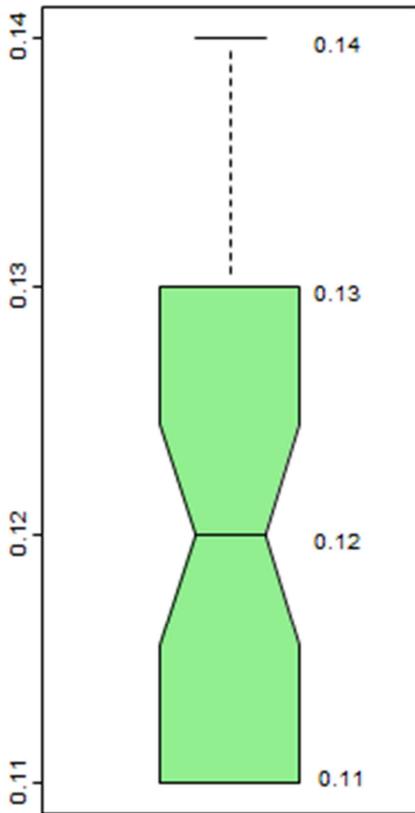
Il manganese è un elemento litofilo abbondante in natura, ampiamente distribuito in granati, olivine, pirosseni e anfiboli, in cui lo ione Mn^{2+} può facilmente sostituire Fe^{2+} e Mg^{2+} . È abbondante nelle rocce ignee basiche e ultrabasiche; nelle rocce sedimentarie tende ad associarsi maggiormente alla frazione fine e la sua concentrazione dipende dalle condizioni di ossido-riduzione: in condizioni ossidanti l'elemento precipita, formando ossidi idrati. Anche rocce carbonatiche possono presentare alte concentrazioni dell'elemento; possono inoltre verificarsi fenomeni di adsorbimento o co-precipitazione con altri elementi come Ba, Co, Cu, Zn.

Il manganese mostra una bassa affinità con i composti organici.

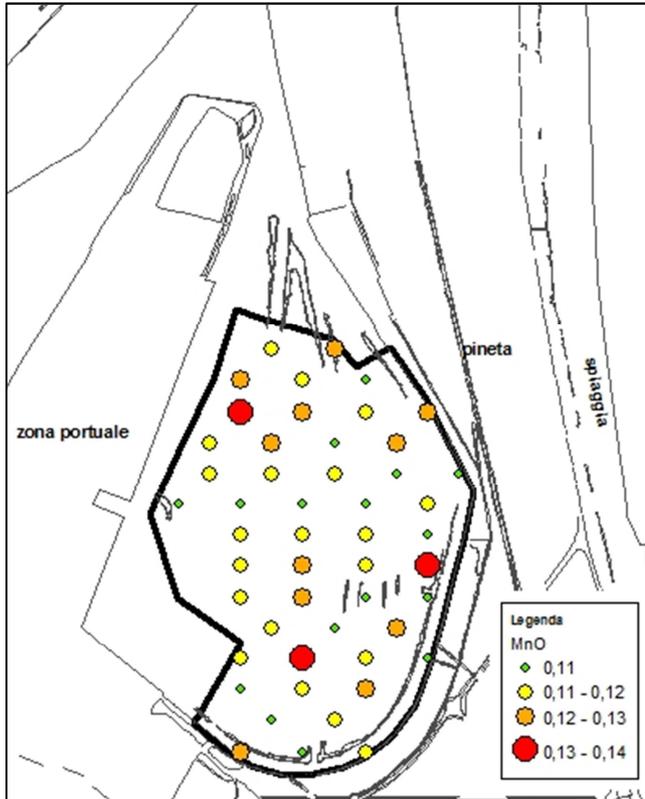
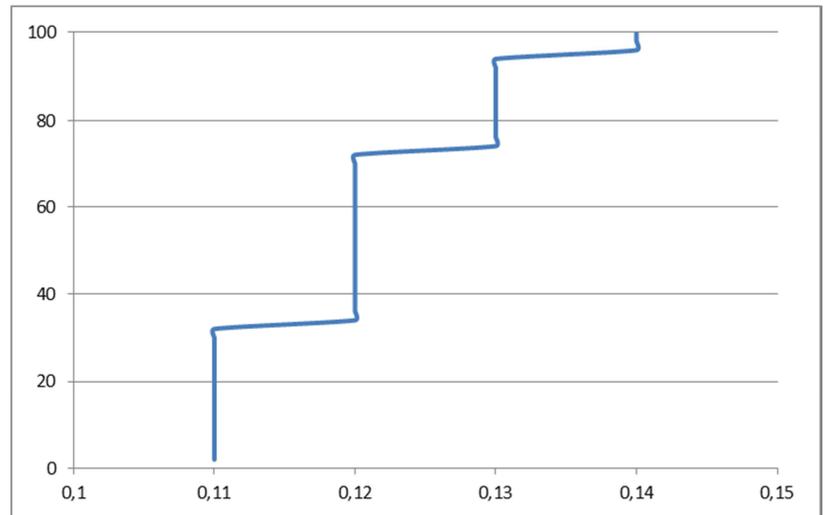
MnO nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Il manganese è presente nella Pialassa Piomboni in concentrazioni basse, entro un intervallo molto limitato, compreso tra 0,11 e 0,14 ppm. Si può quindi affermare che i valori di concentrazione all'interno dell'area di studio siano distribuiti in maniera omogenea. Il box-plot mostra una distribuzione simmetrica dei valori, priva di outliers. Dalla curva cumulativa di frequenza si può notare come tutti i campioni analizzati si distribuiscano entro quattro valori di concentrazione.

Per la classificazione della distribuzione puntuale delle concentrazioni riportata nella mappa non è stata adottata la suddivisione in percentili, ma sono state individuate quattro classi di uguale ampiezza (0,01 ppm). Data l'estrema omogeneità dei valori di manganese, è stato ritenuto superfluo realizzare la mappa di interpolazione spaziale delle concentrazioni.



media	0,12	minimo	0,11
dev. standard	0,01	25° percentile	0,11
mediana	0,12	75° percentile	0,13
asimmetria	0,5	massimo	0,14



Mo

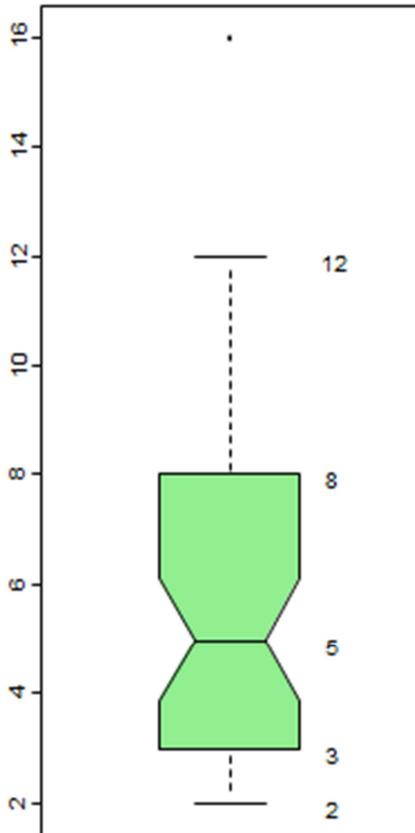
Il molibdeno è un elemento calcofilo-siderofilo, frequentemente presente in ambiente come elemento in traccia, in associazione a solfuri e materia organica.

Nei sedimenti il Mo tende ad avere un comportamento simile a quello del Cu e mostra un'elevata affinità per la materia organica. Contrariamente a quanto avviene per la maggior parte degli elementi, è più mobile in condizioni basiche e ossidanti piuttosto che in condizioni acide e riducenti.

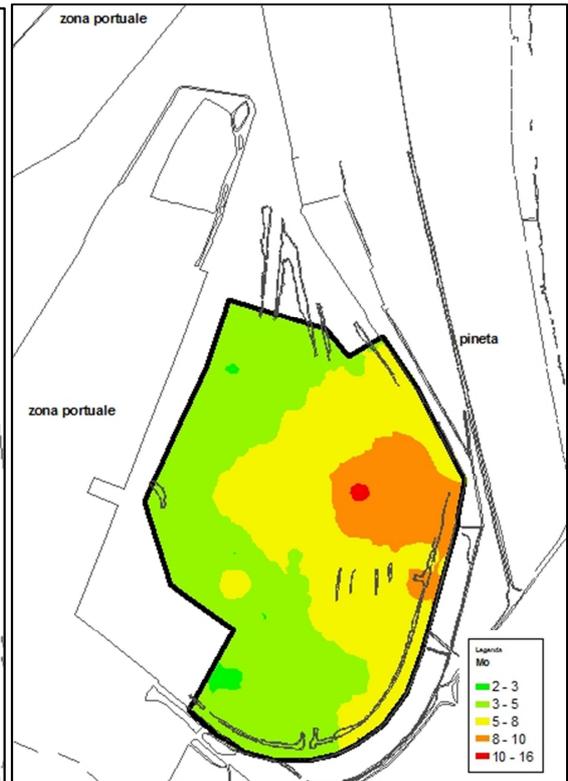
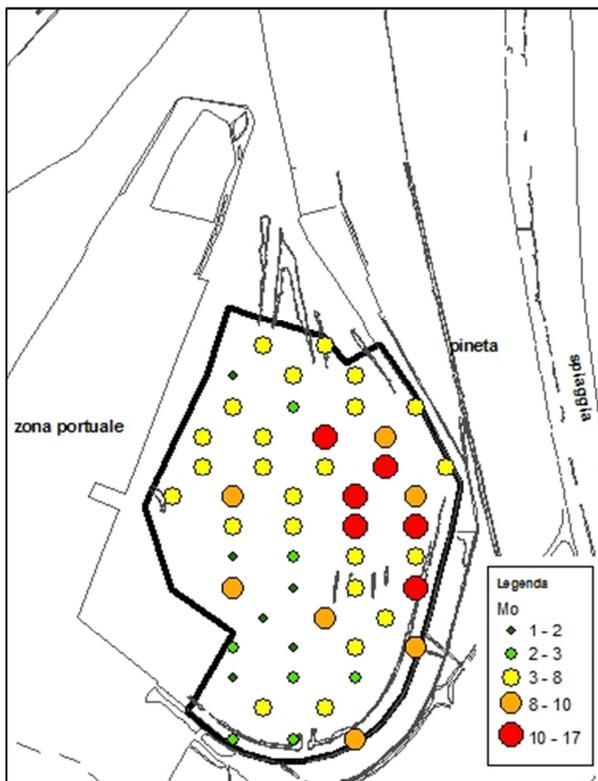
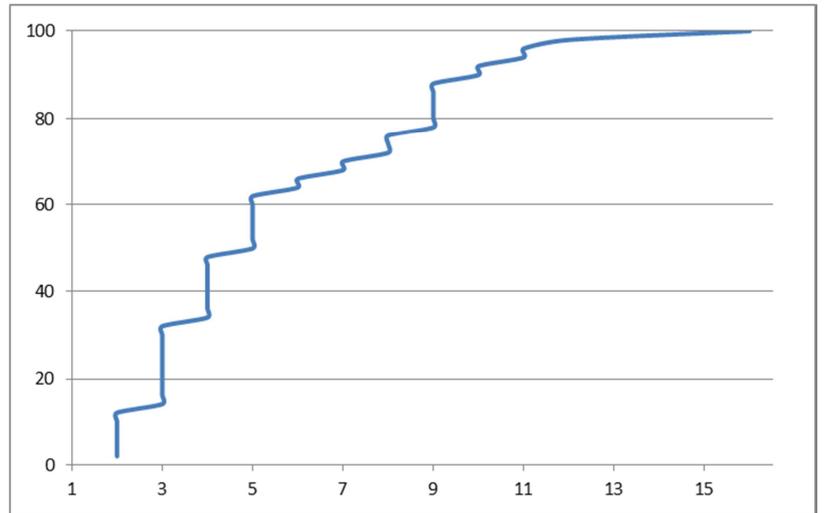
Mo nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Il molibdeno è presente nell'area di studio in concentrazioni comprese entro 2 e 16 ppm. Il set di dati in esame presenta una distribuzione asimmetrica; è inoltre evidente la presenza di un outlier (16 ppm) che si discosta in modo netto dal resto della popolazione di dati. La curva cumulativa di frequenza evidenzia come le concentrazioni dell'elemento nei sedimenti siano ripartite tra valori discreti della variabile; da qui l'andamento a "scalini" della curva.

Dalle mappe di distribuzione spaziale si nota che l'elemento è presente in concentrazioni maggiori nella zona orientale della Pialassa, dove si registrano valori superiori a 5 ppm, mentre la porzione occidentale è caratterizzata da livelli di concentrazione inferiori alla mediana.



media	5,7	minimo	2
dev. standard	3,2	25° percentile	3
mediana	5	75° percentile	8
asimmetria	1,01	massimo	16



Na₂O

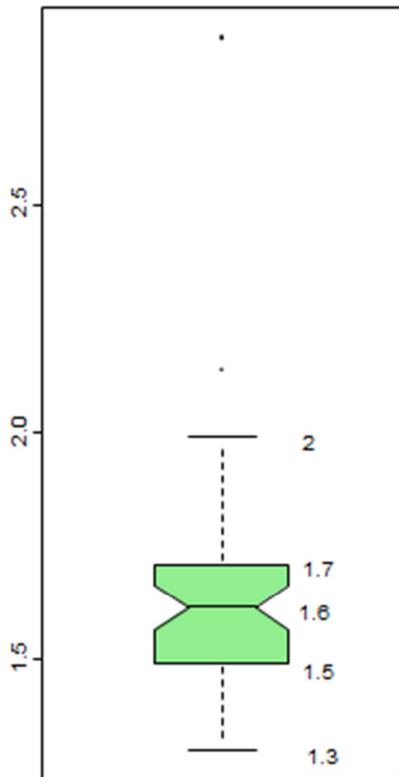
Il sodio ha un'elevata tendenza a formare composti con ossigeno e alogenuri; è uno dei principali costituenti delle rocce ignee, ad eccezione delle rocce ultramafiche. Calcari e dolomiti contengono le più alte concentrazioni di sodio tra le rocce sedimentarie, nelle regioni in cui si ha l'influsso di acqua marina.

La maggior parte dei composti di Na ha un'elevata solubilità, perciò una volta introdotto in soluzione, il sodio tende a rimanere nella sua forma disciolta, anche se la sua mobilità può essere limitata dall'adsorbimento su minerali argillosi con alta capacità di scambio cationico.

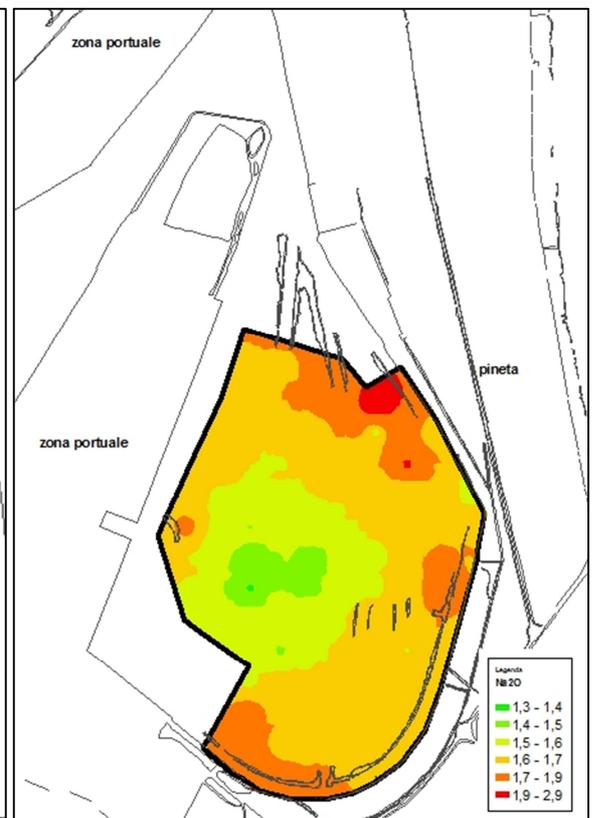
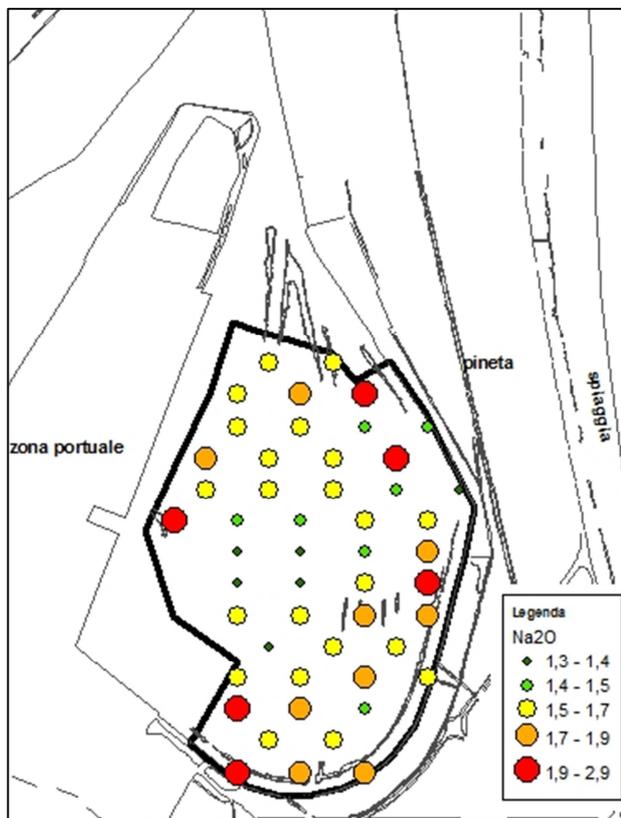
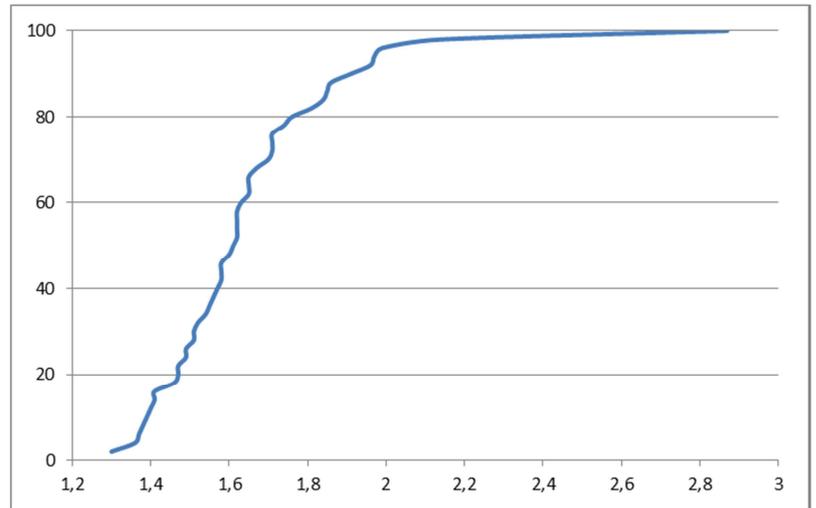
Na₂O nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Il sodio è presente all'interno della Pialassa Piomboni in concentrazioni comprese tra 1,3% e 2,9% in peso dell'ossido. Presenta una distribuzione di valori fortemente asimmetrica (coefficiente 2,47) in dipendenza della presenza di un outlier (2,9% *wt*) che si discosta in modo netto dal resto della popolazione di dati, come si evince dal box-plot. La curva cumulativa di frequenza mostra come non vi siano ulteriori anomalie nella distribuzione dei dati.

La mappa di distribuzione evidenzia una distribuzione concentrica delle concentrazioni, con minimo nella zona centro-occidentale e valori crescenti verso le zone a maggiore concentrazione nella porzione settentrionale, a contatto con il canale Candiano, e in quella sud-occidentale.



media	1,7	minimo	1,3
dev. standard	0,3	25° percentile	1,5
mediana	1,6	75° percentile	1,7
asimmetria	2,47	massimo	2,9



Nb

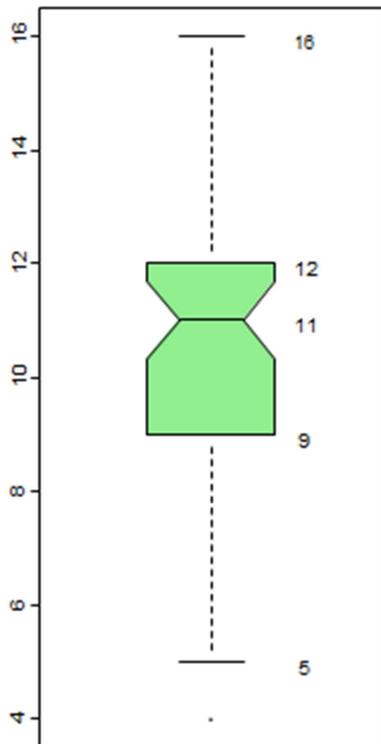
Il niobio forma minerali piuttosto rari, anche se importanti economicamente; è molto più diffuso in ambiente come elemento in traccia in biotite, rutilo, titanite, cassiterite e zircono. Alte concentrazioni dell'elemento si rinvencono per lo più in rocce felsiche, scisti e graniti.

Il niobio ha un comportamento poco mobile in ambiente; la presenza di acidi organici di vario tipo (citrico, tartarico, ossalico) ne aumenta la solubilità.

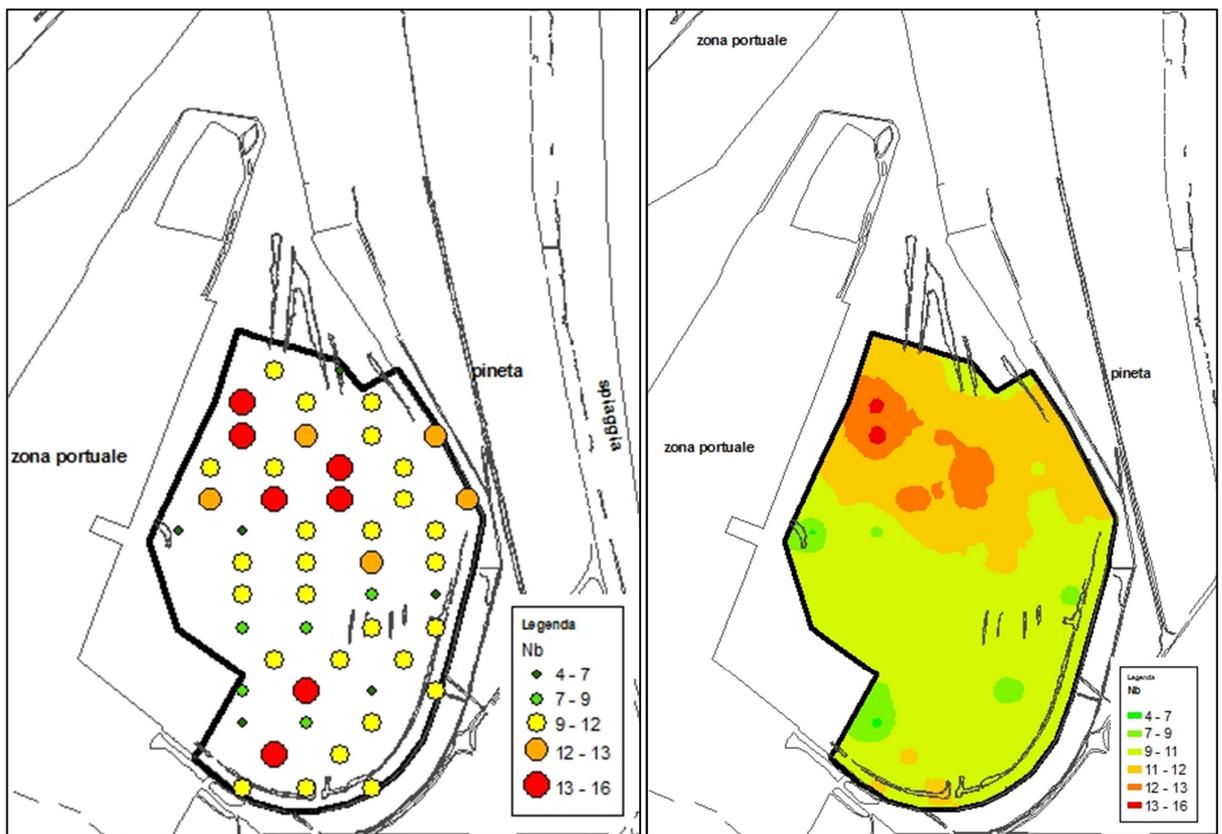
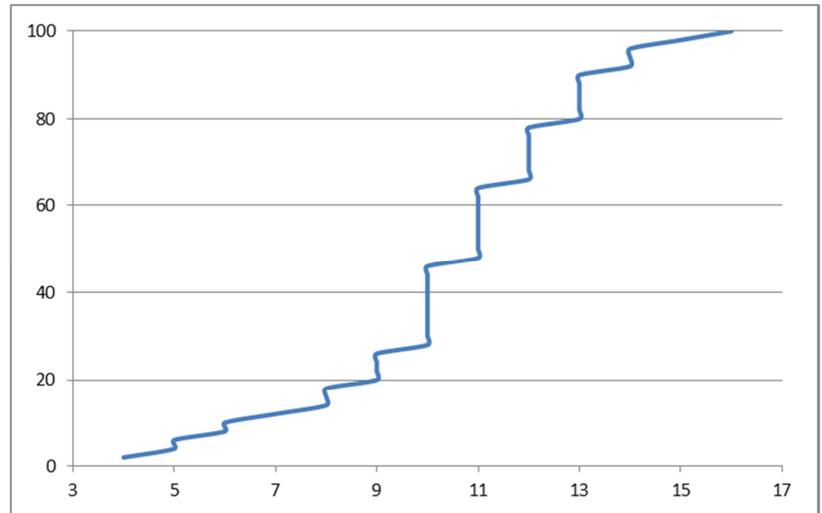
Nb nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Il niobio si presenta all'interno della Pialassa in concentrazioni comprese tra 4 e 16 ppm. La distribuzione di dati risulta avere una leggera asimmetria negativa; non sono presenti outliers. La curva cumulativa di frequenza mostra un cambiamento di pendenza intorno al 25° percentile; le osservazioni assumono valori di concentrazione discreti entro il range di dati, e questo conferisce alla curva un andamento a "scalini".

Dalle mappe di distribuzione si può ben vedere come valori superiori al 50° percentile dell'elemento siano concentrati soprattutto nella porzione settentrionale della Pialassa, in contrapposizione alla porzione centro-meridionale, che presenta valori inferiori alla mediana.



media	11	minimo	4
dev. standard	3	25° percentile	9
mediana	11	75° percentile	12
asimmetria	-0,53	massimo	16



Ni

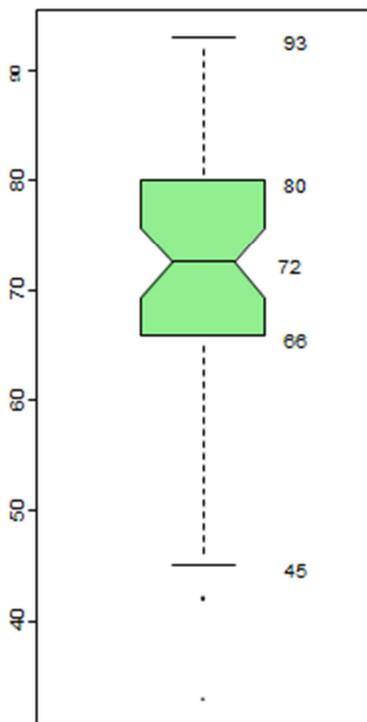
Il nichel è un elemento siderofilo che si rinviene in molti minerali, quali olivine, ortopirosseni e spinelli, in cui si sostituisce a Fe^{2+} e Mg^{2+} . È quindi molto presente in rocce mafiche e ultramafiche; in ambiente può risultare associato anche a solfuri. Nelle rocce sedimentarie si associa maggiormente ai silicati ferromagnesiaci, agli ossidi e idrossidi di Fe e Mn e ai minerali argillosi.

Il Ni è mobile soprattutto in condizioni ossidanti e acide, anche se la sua mobilità è spesso limitata a causa dell'adsorbimento da parte di minerali argillosi e ossidi di Fe e Mn.

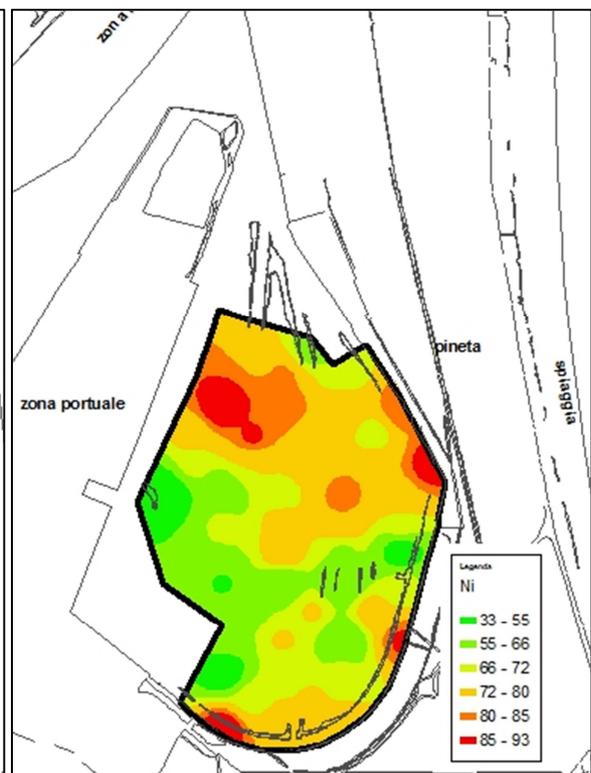
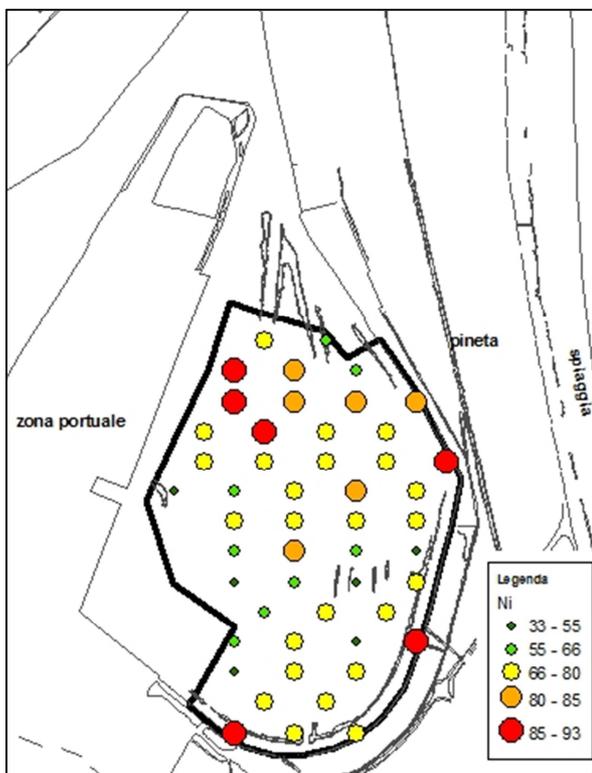
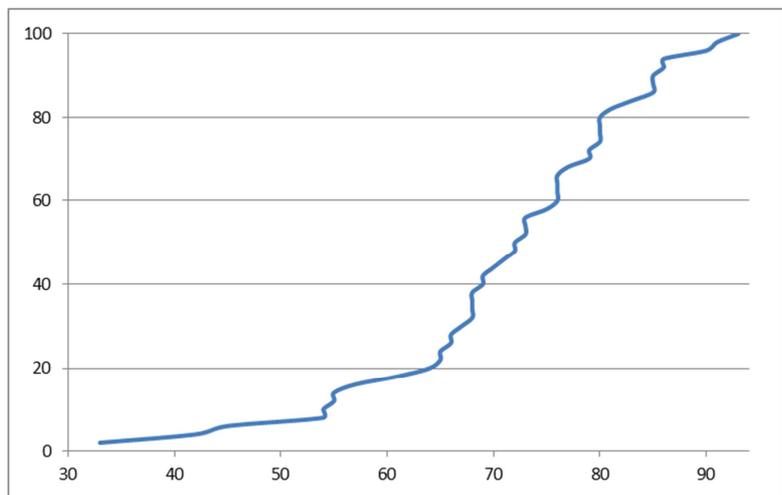
Ni nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Il nichel è presente nell'area di studio entro un range di concentrazioni che va da 33 a 93 ppm; la curva di distribuzione dei valori di concentrazione è spostata verso sinistra e ciò è influenzato da due outliers presenti per valori inferiori a 45 ppm. La presenza degli outliers influisce anche sull'andamento della curva cumulativa di frequenza, che mostra un comportamento diverso della coda inferiore (porzione della curva inferiore al 10° percentile) rispetto al resto della curva.

All'interno della Pialassa il nichel risulta essere più abbondante nella porzione settentrionale, con la presenza di massimi localizzati lungo il margine orientale e quello meridionale, dove si hanno valori superiori a 80 ppm. Una fascia centrale registra le concentrazioni più basse.



media	71	minimo	33
dev. standard	13	25° percentile	66
mediana	73	75° percentile	80
asimmetria	-0,83	massimo	93



P₂O₅

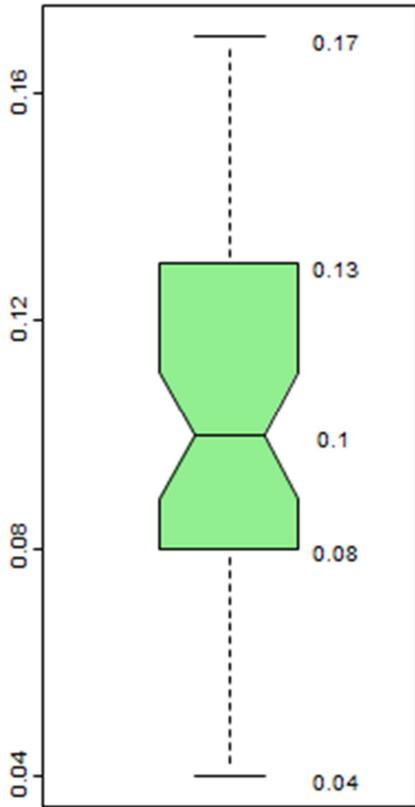
Il fosforo è un elemento molto diffuso sulla crosta terrestre. In natura è presente quasi esclusivamente come ortofosfato (PO₄³⁻) in apatite e monazite; si rinviene anche come elemento in traccia in olivine, pirosseni, anfiboli e miche. È inoltre un costituente degli organismi vegetali e animali. È poco presente in rocce metamorfiche; nelle rocce sedimentarie è concentrato maggiormente nella frazione fine.

In condizioni acide è estremamente solubile, eccetto che per pH minori di 3, per i quali si ha la formazione di fosfati di Al e Fe.

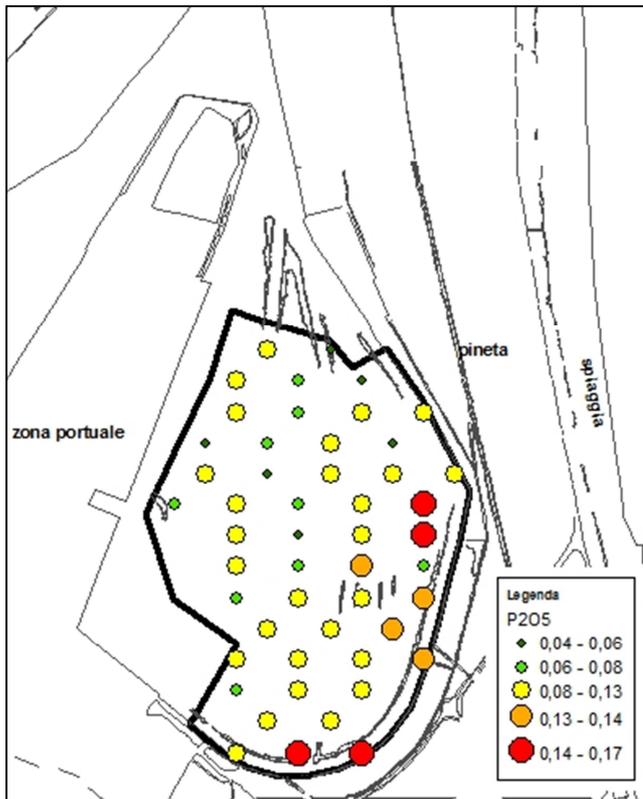
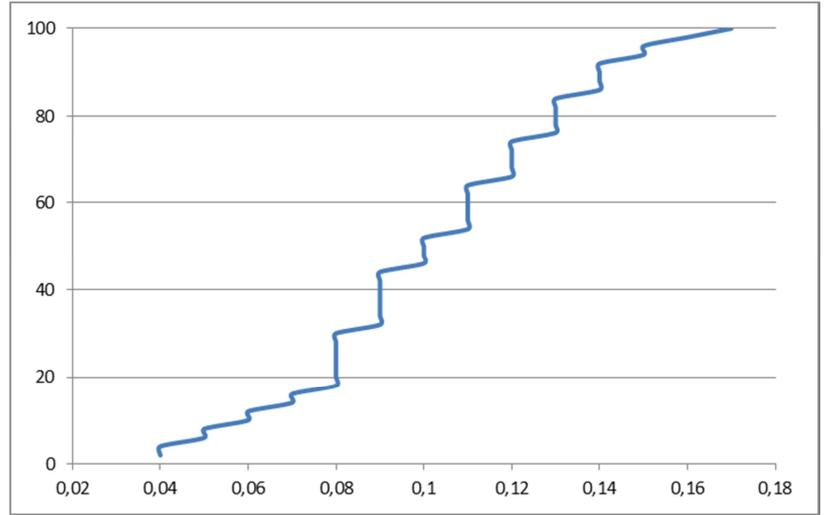
P₂O₅ nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Il fosforo è presente nell'area di studio in concentrazioni piuttosto basse, comprese tra 0,04 e 0,17% del peso in ossido. Anche per il fosforo si osserva un andamento a “gradini” della curva cumulativa, dovuto al fatto che i dati di concentrazione sono raggruppati in valori discreti, entro un intervallo molto ristretto.

La mappa di distribuzione puntuale mette in risalto una distribuzione spaziale delle concentrazioni che gradualmente va dai valori più bassi, inferiori al 25° percentile, nella parte nord-occidentale, ai valori più alti, superiori al 75° percentile, presenti nella porzione sud-orientale. Dato il range di valori molto limitato entro cui è presente il fosforo in Pialassa, è stato ritenuto superfluo realizzare la mappa di interpolazione spaziale.



media	0,1	minimo	0,04
dev. standard	0,03	25° percentile	0,08
mediana	0,1	75° percentile	0,13
asimmetria	-0,04	massimo	0,17



Pb

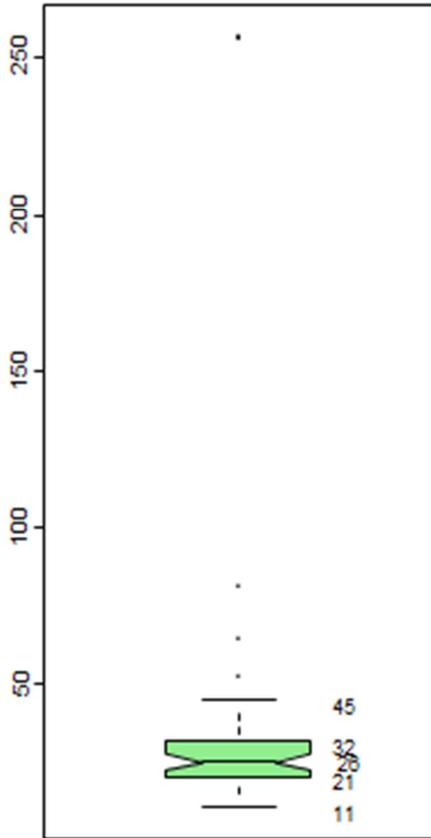
Il piombo è un elemento calcofilo presente in natura in molti minerali tra cui galena, anglesite e cerussite; come elemento in traccia lo si trova in K-feldspati, plagioclasti, miche, zircone e magnetite. È per lo più concentrato in rocce felsiche e in associazione alla frazione fine di rocce sedimentarie; presenta inoltre un'elevata affinità per la materia organica.

In condizioni acide il piombo è disciolto nella fase acquosa, anche se può precipitare come solfuro, solfato o carbonato; può inoltre essere adsorbito su minerali argillosi e materia organica.

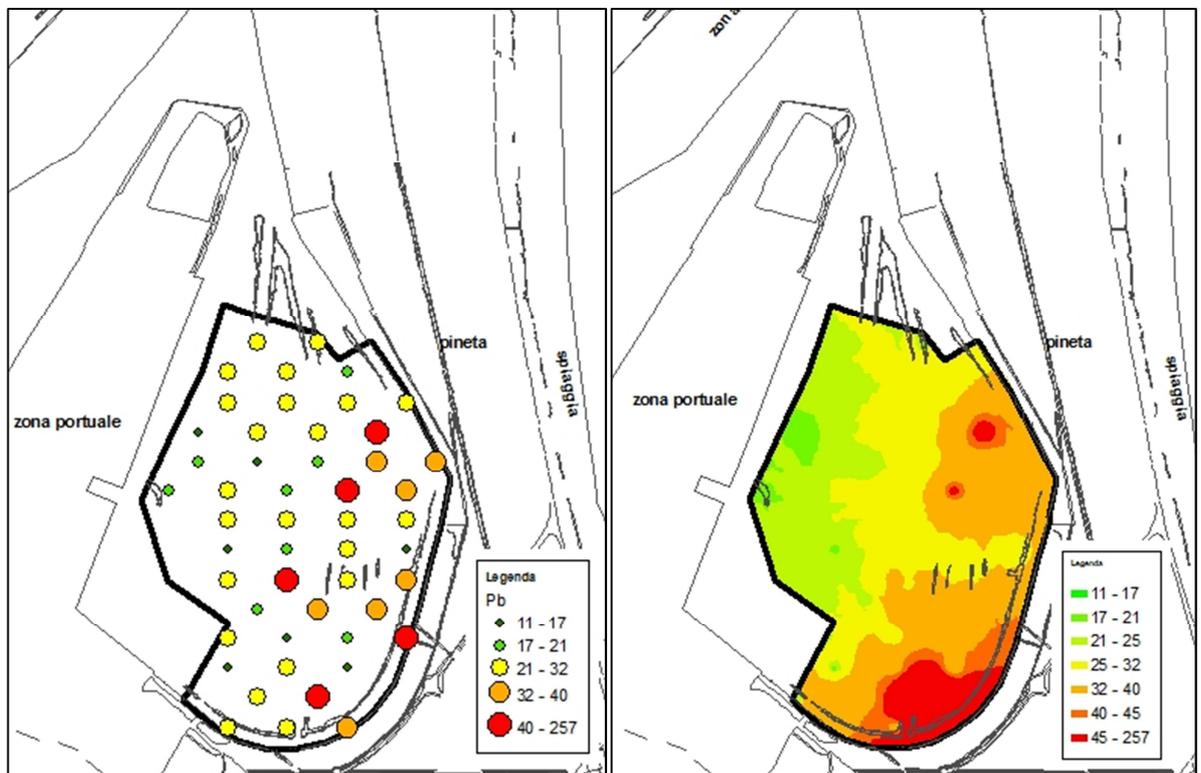
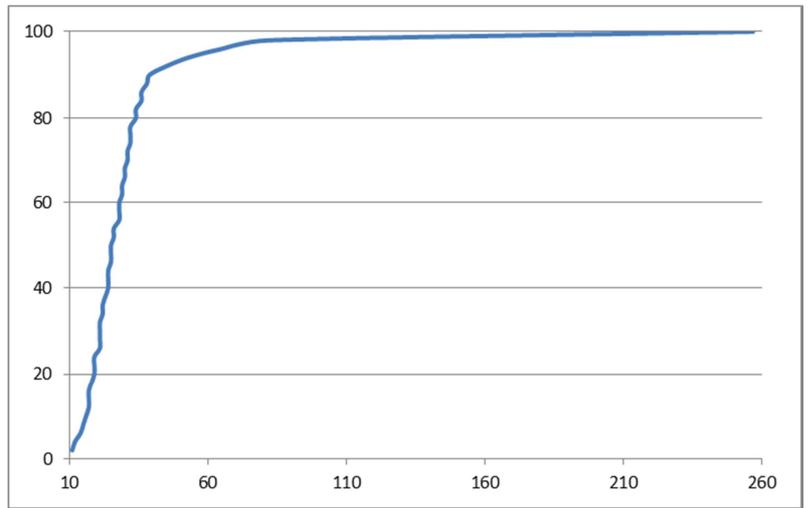
Pb nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Nell'area di studio il piombo si rinviene in concentrazioni comprese tra 11 e 257 ppm, con una media di 32 ppm; la distribuzione dei dati risulta fortemente dispersa e ciò è testimoniato dai parametri di deviazione standard (35) e di asimmetria della curva (5,77). Il box-plot mette in mostra come la maggior parte dei valori sia compresa in un range tra 11 e 45 ppm; l'outlier relativo alla concentrazione di 257 ppm si discosta da questi in modo netto ed è causa dell'elevata dispersione dei dati. Sono presenti anche altri outliers che, tuttavia, influiscono in maniera molto meno marcata nella dispersione dei dati. Tutto questo è visualizzabile anche tramite la curva cumulativa di frequenza, che mette in risalto la differenza tra il corpo dei dati e l'outlier.

Dalle mappe di distribuzione si nota una certa variabilità spaziale dei dati; nel complesso il piombo risulta essere arricchito nei sedimenti posti nella porzione orientale, in cui si hanno concentrazioni superiori al 50° percentile (32-40 ppm), e meridionale, in cui sono concentrati gli outliers, con valori superiori a 45 ppm. Nella zona occidentale, invece, si registrano le concentrazioni più basse, inferiori a 21 ppm.



media	32	minimo	11
dev. standard	35	25° percentile	21
mediana	26	75° percentile	32
asimmetria	5,77	massimo	257



Rb

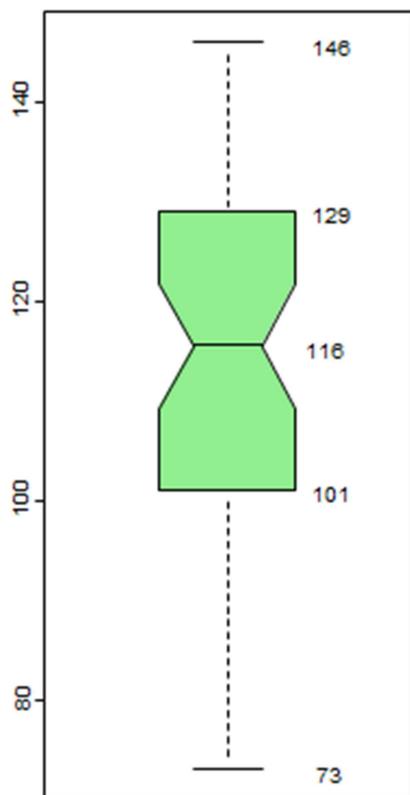
Il rubidio è un metallo presente come elemento in traccia in molti minerali, in cui si sostituisce al potassio (muscovite, ortoclasio, lepidotite). Lo si ritrova, perciò, in rocce felsiche e in quelle sedimentarie, in associazione ai minerali argillosi.

In ambiente ha una scarsa mobilità, a causa dell'adsorbimento su minerali argillosi e materia organica.

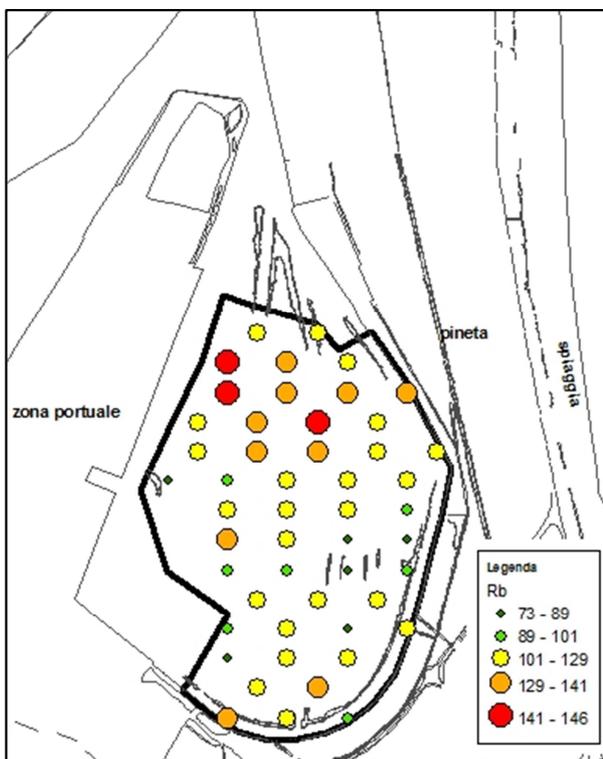
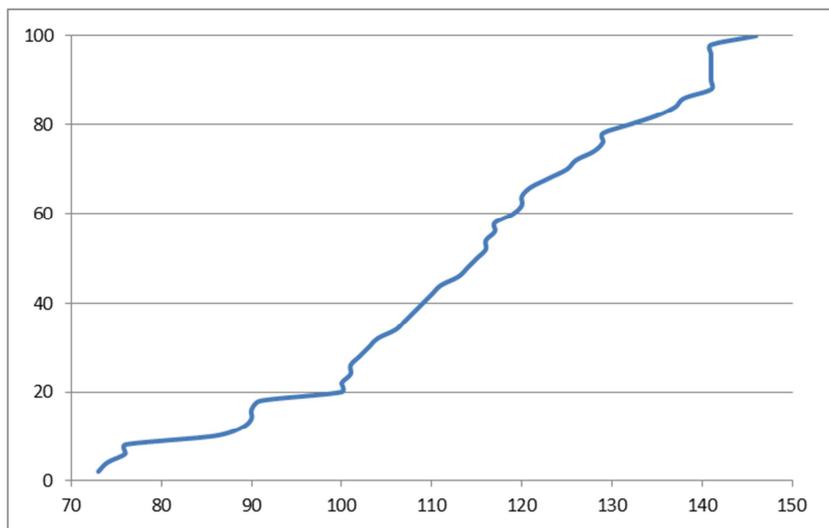
Rb nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Il rubidio è presente nell'area di studio entro un range di valori compreso tra 73 e 146 ppm. La distribuzione dei valori presenta una lieve asimmetria negativa; sono assenti valori estremi. La curva cumulativa di frequenza mostra una leggera differenza tra l'andamento dei valori nelle code rispetto al corpo dei dati.

Dalle mappe di distribuzione spaziale si nota una maggiore concentrazione dell'elemento nella porzione settentrionale della Pialassa, in cui si rinvergono valori superiori a 129 ppm, e localmente nella porzione meridionale. La parte centrale dell'area è caratterizzata, invece, da valori intermedi e bassi, inferiori al 25° percentile.



media	114	minimo	73
dev. standard	20	25° percentile	101
mediana	116	75° percentile	129
asimmetria	-0,33	massimo	146



S

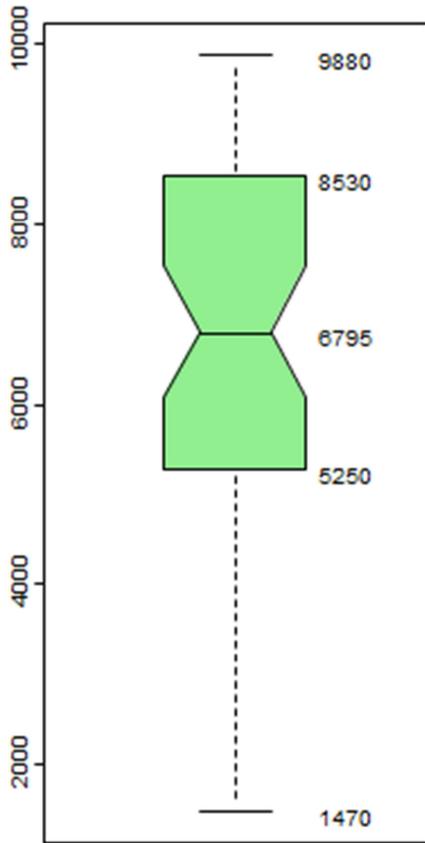
Lo zolfo è un elemento molto abbondante in ambiente; la forma più importante è data dalla presenza di solfuri metallici nelle rocce ignee (pirite, sfalerite, galena). Minerali evaporitici si presentano sotto forma di solfati (barite, gesso, anidrite). Molti minerali che compongono le rocce, come feldspati, miche, pirosseni possono eventualmente contenere tracce di zolfo. Rocce mafiche e ultramafiche contengono le maggiori concentrazioni dell'elemento, così come i sedimenti carbonatici e quelli ricchi di materia organica.

La mobilità di SO_4^{2-} nei suoli è strettamente dipendente dai processi di adsorbimento e di riduzione: condizioni riducenti generalmente portano alla precipitazione di S come minerale sulfureo.

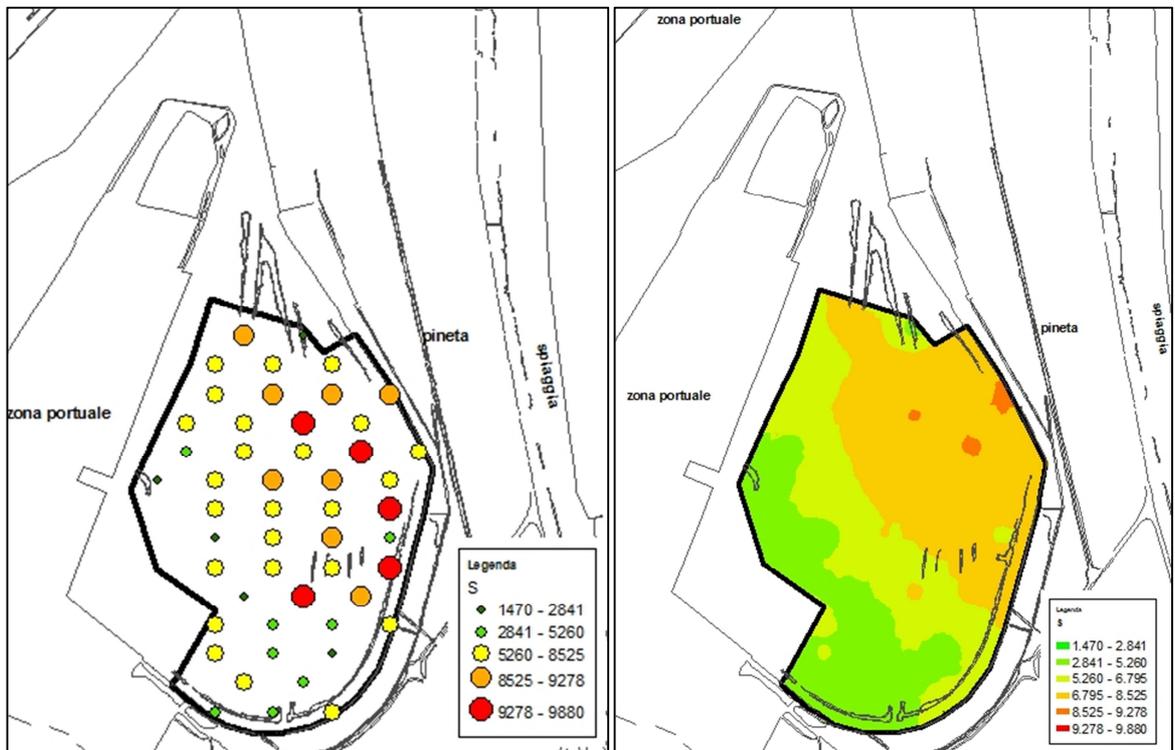
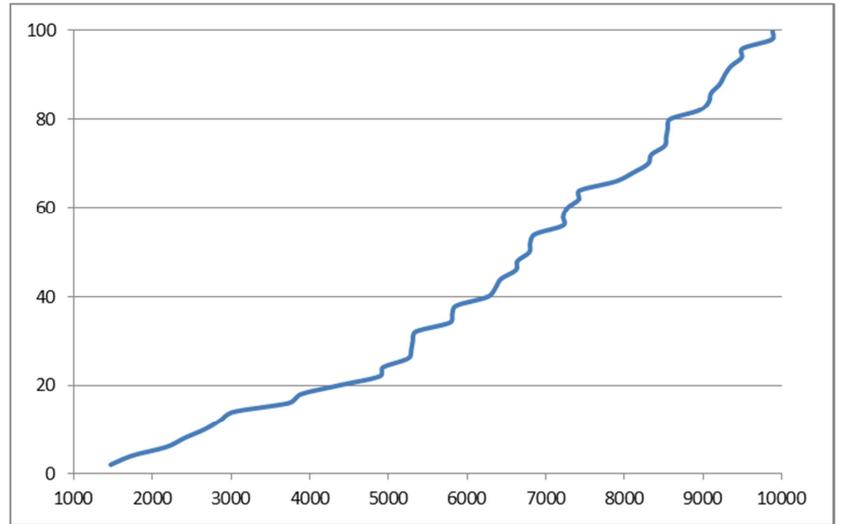
S nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Lo zolfo è presente nell'area di studio entro un intervallo compreso tra 1470 e 9880 ppm. I dati risultano distribuiti abbastanza uniformemente all'interno del range di valori; il box-plot e la curva cumulativa non evidenziano anomalie.

Dalle mappe di distribuzione si evince che l'elemento è maggiormente abbondante nella porzione nord-orientale e orientale della Pialassa, con valori compresi mediamente tra 6795 e 8525 ppm; concentrazioni inferiori al 25° percentile (5260 ppm) si riscontrano nella zona meridionale e sud-occidentale.



media	6533	minimo	1470
dev. standard	2344	25° percentile	5260
mediana	6795	75° percentile	8525
asimmetria	-0,53	massimo	9880



Sc

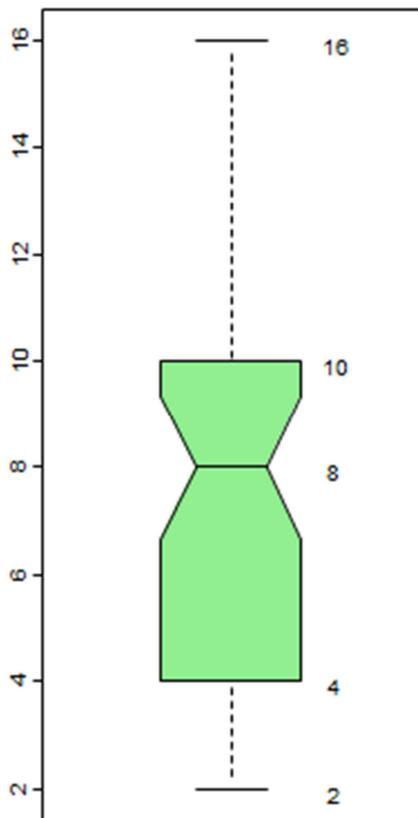
Lo scandio è un elemento che raramente forma minerali propri; tende invece a sostituire il Fe^{3+} presente nei minerali ferromagnesiaci. I livelli dell'elemento nelle rocce ignee sono inversamente proporzionali al contenuto di SiO_2 , con una maggiore abbondanza in gabbri e basalti e basse concentrazioni in granati. Il contenuto di scandio in rocce sedimentarie è piuttosto basso, anche se maggiormente concentrato nella frazione argillosa.

In natura Sc si ritrova per lo più associato a elementi siderofili come Fe, Cr e Co. Fenomeni di adsorbimento da parte di minerali argillosi e materia organica sono i fattori che ne controllano maggiormente la solubilità.

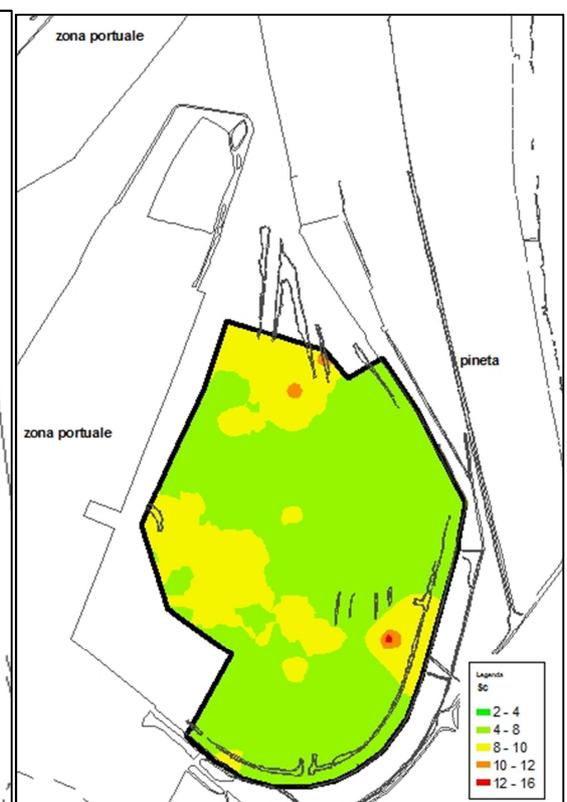
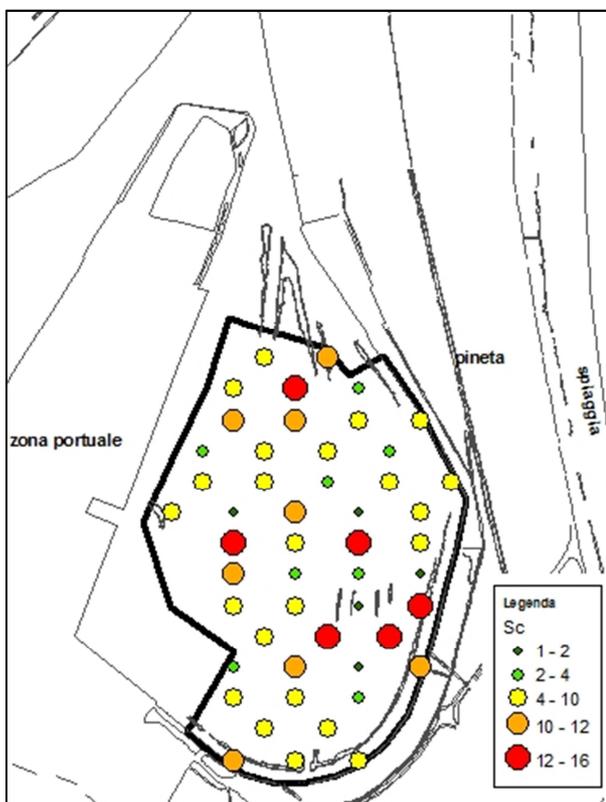
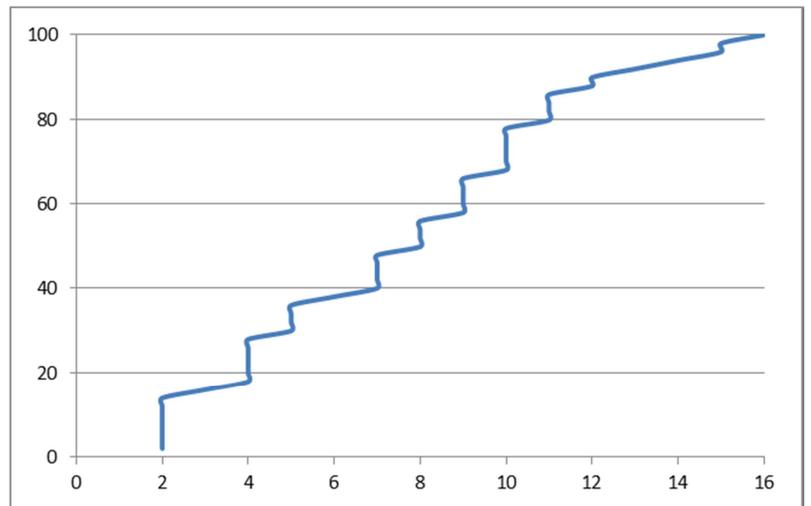
Sc nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Lo scandio è compreso nell'area di studio tra 2 e 16 ppm. Il box-plot mostra una distribuzione di valori leggermente asimmetrica, ma priva di anomalie; la curva cumulativa di frequenza ha lo stesso andamento a “gradini” riscontrato precedentemente per altri elementi.

Le mappe di distribuzione spaziale mettono in rilievo una ripartizione omogenea dell'elemento all'interno della Pialassa; i massimi della mappa a punti non modificano sostanzialmente l'aspetto della mappa interpolata, che mostra una decisa prevalenza delle concentrazioni basse, e sono localizzati valori più elevati nella fascia centrale.



media	7,7	minimo	2
dev. standard	4	25° percentile	4
mediana	8	75° percentile	10
asimmetria	0,21	massimo	16



SiO₂

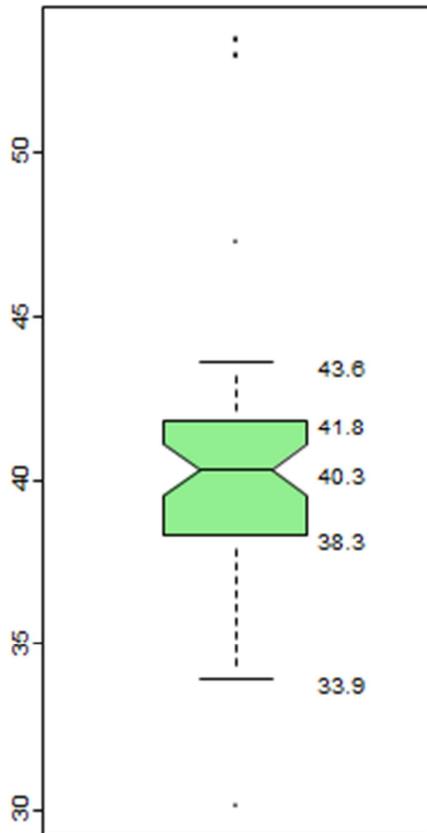
Il silicio è il secondo elemento più abbondante sulla superficie terrestre dopo l'ossigeno. È il principale costituente di quasi tutti i tipi di rocce, ad eccezione di carbonati ed evaporiti. Il minerale più semplice costituito dal silicio è il quarzo (SiO₂), abbondante nelle rocce sedimentarie e nelle rocce ignee felsiche; tuttavia, la principale fonte naturale dell'elemento è costituita dai palgioclasti NaAlSi₃O₈ e CaAl₂Si₂O₈. Dei minerali silicatici, feldspati e argille sono i più abbondanti nelle rocce sedimentarie, mentre nelle rocce ignee si rinvengono miche, anfiboli, pirosseni e olivine.

Il quarzo è un minerale molto resistente e a bassa solubilità; è considerato pertanto un minerale residuale nei suoli.

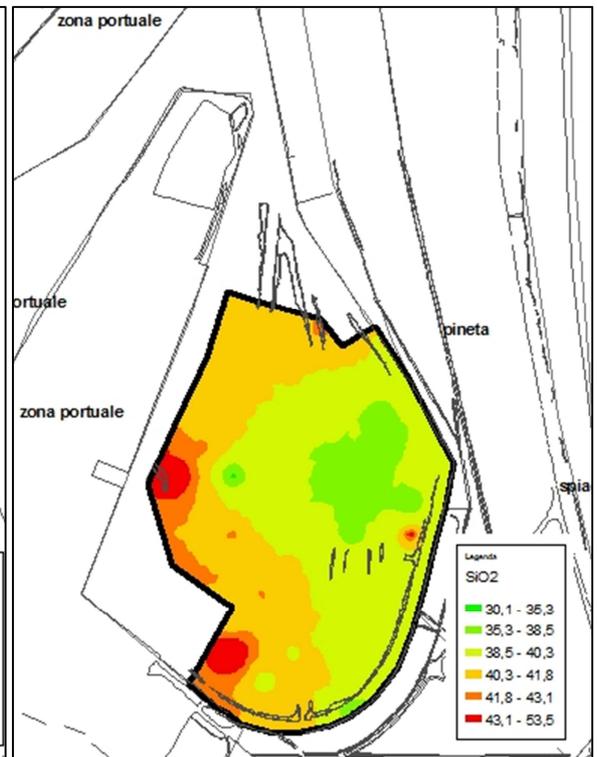
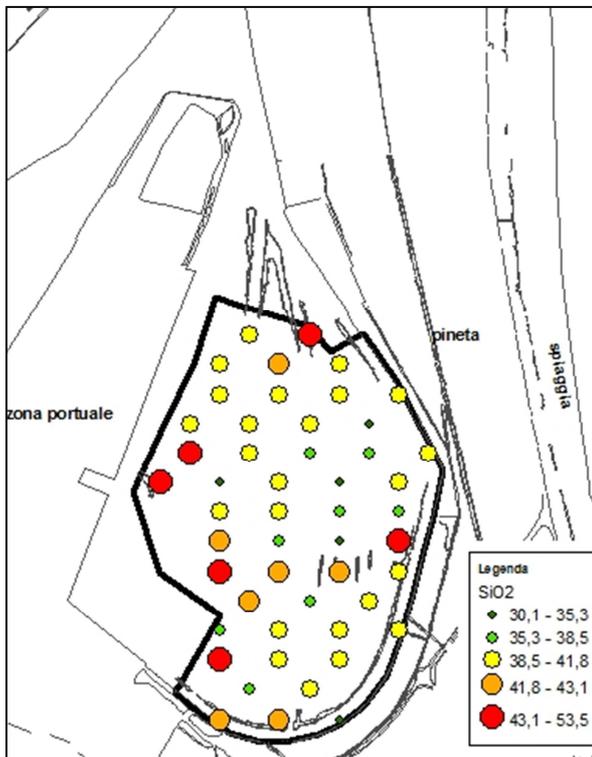
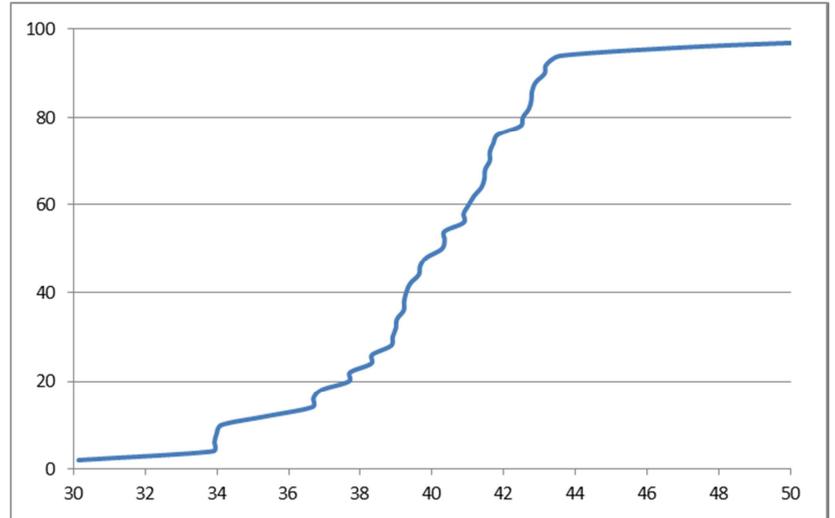
SiO₂ nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Il silicio si presenta a concentrazioni variabili, comprese tra 30,1 e 53,4% in peso dell'ossido. Dal box-plot e dalla curva cumulativa di frequenza si evince che la maggior parte dei dati, compresi tra il 25° e il 75° percentile, è compresa entro un range limitato (38,3-41,8%); ciò sta ad indicare che la distribuzione dell'elemento all'interno dell'area di studio risulta piuttosto omogenea. Soltanto alcuni campioni, a concentrazioni inferiori al 33,9% e superiori a 45,6% in peso dell'ossido, risultano avere un comportamento diverso.

La mappa di distribuzione puntuale e quella ottenuta tramite interpolazione spaziale mostrano la presenza di un gradiente di concentrazioni che va dalla zona centro-orientale, caratterizzata da minimi di concentrazione, alla zona settentrionale, fino a quella occidentale, in cui si registrano i valori massimi.



media	40,2	minimo	30,1
dev. standard	4,1	25° percentile	38,5
mediana	40,3	75° percentile	41,8
asimmetria	0,82	massimo	53,4



Sn

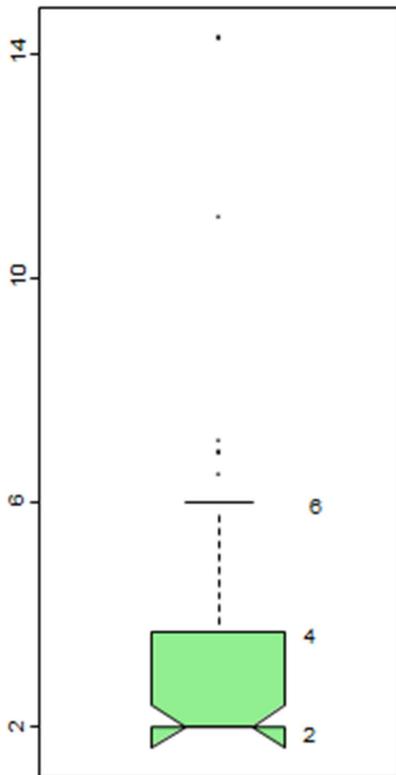
Lo stagno è un metallo relativamente raro, che forma diversi minerali tra cui la cassiterite, ma lo si ritrova più spesso come elemento secondario in biotite, muscovite, anfiboli e rutilo. Durante i processi magmatici Sn^{4+} può rimpiazzare Ti^{4+} e Fe^{3+} nelle rocce felsiche. In rocce sedimentarie il contenuto di Sn è correlato alle componenti argillosa e calcarea.

La mobilità dello stagno in ambiente è strettamente legata alle condizioni redox e di pH: Sn^{2+} è presente in ambienti acidi e riducenti. La sua forma solubile segue il comportamento di Fe e Al.

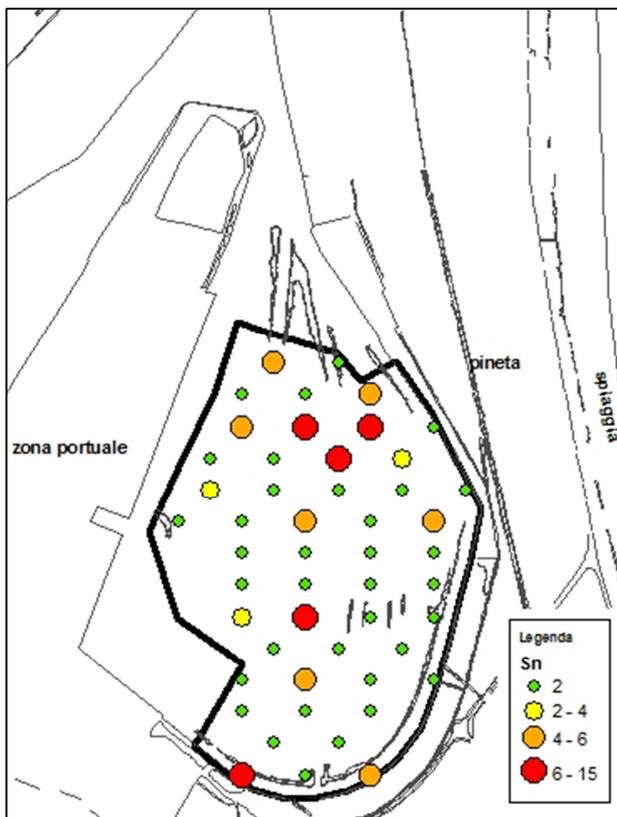
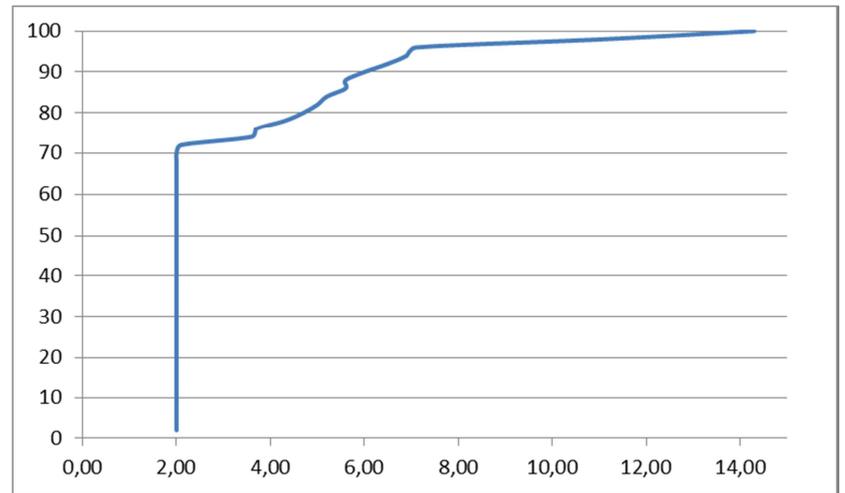
Sn nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Lo stagno è presente nella Pialassa Piomboni in concentrazioni comprese tra 2 e 14 ppm. La curva cumulativa di frequenza mostra come ben il 70% dei campioni risulti avere concentrazioni pari a 2 ppm, valore che rappresenta il limite di rilevabilità dello strumento per questo elemento. Dal box-plot, inoltre, si osserva la presenza di diversi outliers per concentrazioni superiori a 6 ppm.

Nella realizzazione della mappa di distribuzione spaziale dell'elemento è stato adottato un criterio diverso di classificazione, individuando quattro classi, di cui la prima raggruppa i valori compresi tra 0 e il 25° percentile; le restanti classi seguono la suddivisione descritta nella sezione 3.3.1. La mappa conferma quanto mostrato dalla curva cumulativa di frequenza, dal momento che la maggior parte dei campioni ricade all'interno della classe I (2-4 ppm); solo localmente, soprattutto nella porzione settentrionale, si ha un aumento dell'elemento (6-14 ppm). Date le basse concentrazioni di stagno presenti in pialassa, non è stata realizzata la mappa tramite interpolazione spaziale.



media	3	minimo	2
dev.standard	2,5	25° percentile	2
mediana	2	75° percentile	4
asimmetria	2,68	massimo	14



Sr

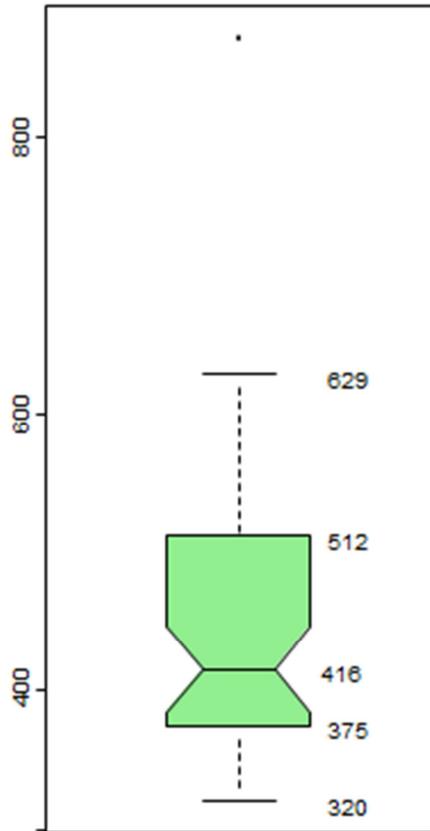
Lo stronzio è un elemento litofilo che si rinviene in molti minerali, come K-feldspati, gesso, plagioclasti, calcite, aragonite e dolomite, in sostituzione di K^+ e Ca^{2+} .

La sua forma mobile è legata ad ambienti acidi e ossidanti e viene facilmente incorporata sulla superficie di minerali argillosi e sulla materia organica.

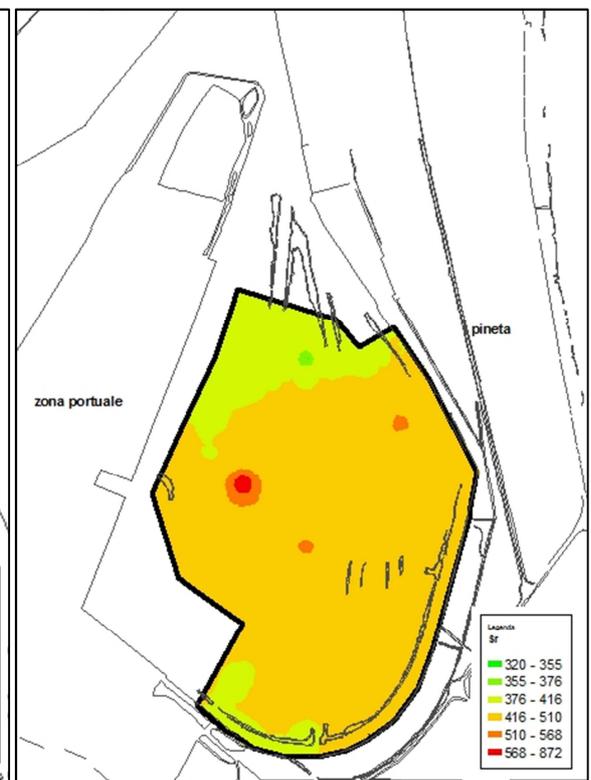
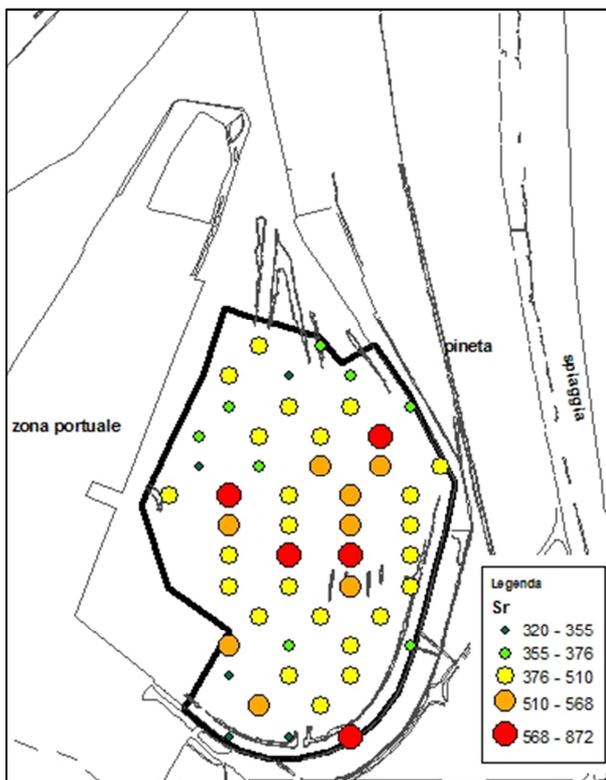
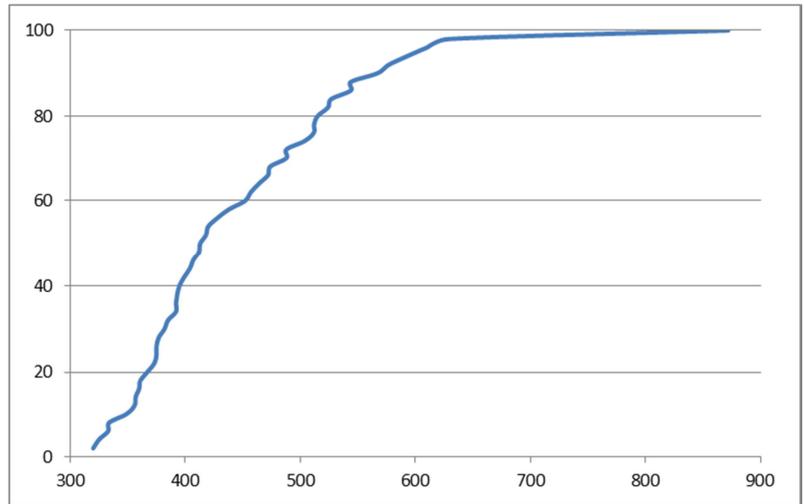
Sr nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Nell'area di studio lo stronzio presenta un range di valori compreso tra 320 e 872 ppm. La distribuzione dei valori ha un'asimmetria piuttosto marcata (coefficiente 1,72), dovuta in parte alla presenza di un outlier (872 ppm) che si allontana nettamente dal resto dei valori. Ad eccezione di questo outlier, la curva cumulativa di frequenza non evidenzia la presenza di anomalie.

Le mappe di distribuzione spaziale presentano una omogeneità delle concentrazioni piuttosto marcata, con la prevalenza di valori compresi tra 416 e 510 ppm, come mostrato dalla mappa ottenuta tramite interpolazione spaziale.



media	447	minimo	320
dev. standard	101	25° percentile	376
mediana	416	75° percentile	510
asimmetria	1,72	massimo	872



Th

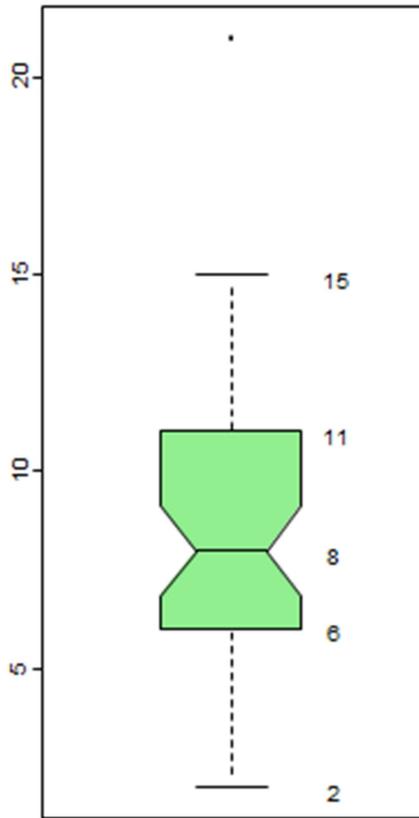
Il torio è il più abbondante dei metalli pesanti; in ambiente lo si ritrova soprattutto come elemento accessorio nelle rocce ignee in zircone, epidoto, uraninite, allanite e apatite. È un elemento di transizione che possiede più di uno stato di valenza, ma in ambiente il predominante è il Th^{4+} e mostra grande affinità con elementi come U, Ce e Zr. Alte concentrazioni di torio si rinvencono in rocce granitiche e più in generale in rocce felsiche intrusive. Il torio è assorbito dai minerali argillosi e, nelle rocce sedimentarie, tende ad essere piuttosto resistente ai processi di alterazione. Gli scisti neri presentano i maggiori valori dell'elemento; i placers, come le sabbie di monazite, tuttavia, possono essere eccezionalmente ricchi in torio.

Nei suoli il torio risulta essere mobile nella sua forma ionica, Th^{4+} , solubile in ambienti acidi, anche se la sua mobilità può essere limitata dalla precipitazione di ossidi e fosfati e dall'adsorbimento ad opera di minerali argillosi e materia organica.

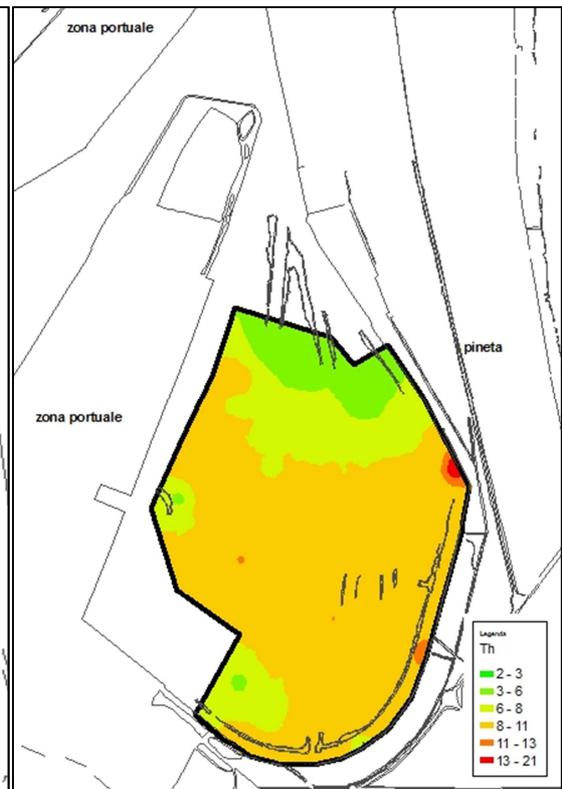
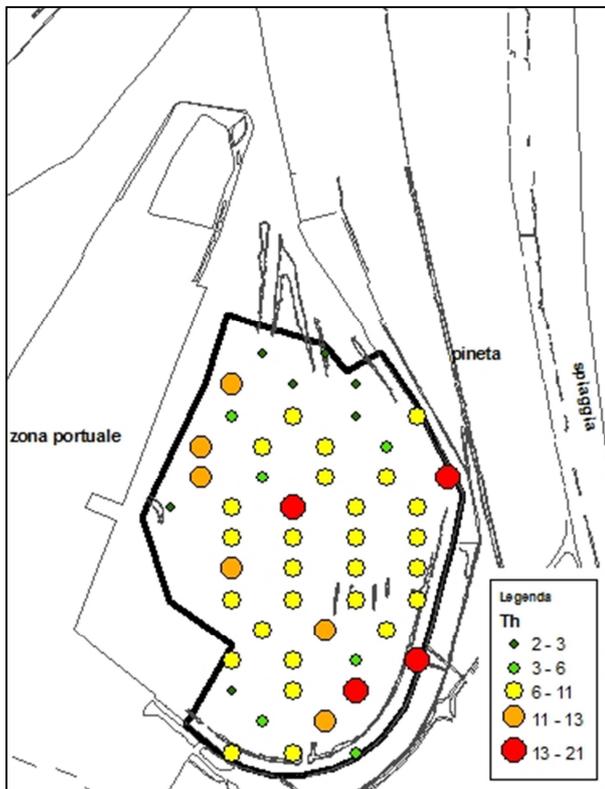
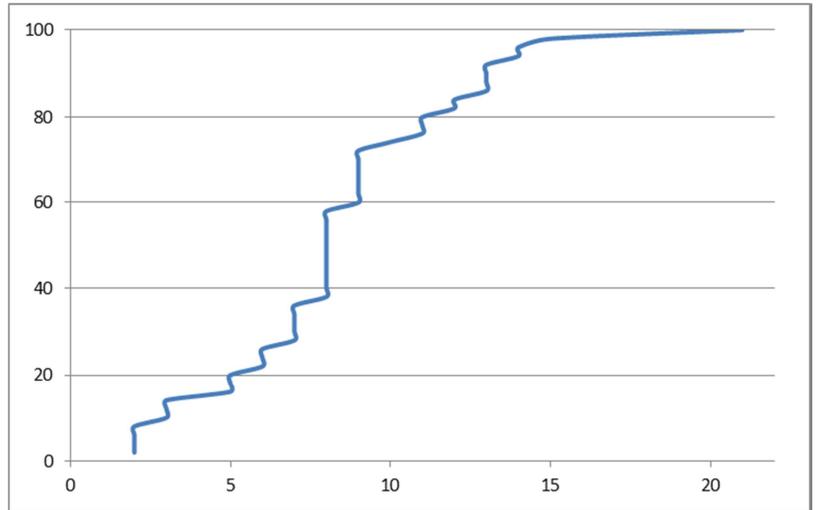
Th nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Nell'area di studio il torio è presente entro un intervallo compreso tra 2 e 21 ppm, con una distribuzione leggermente asimmetrica per la presenza di un outlier. La curva cumulativa mostra un andamento a "gradini" per il fatto che molte delle osservazioni si distribuiscono entro valori discreti.

Le mappe presentano la predominanza di valori medi di concentrazione, compresi tra 8 e 11 ppm, lungo l'intera area di studio; localmente nella porzione centrale e meridionale si distinguono sedimenti con concentrazioni più elevate, che possono raggiungere anche 21 ppm.



media	8,4	minimo	2
dev. standard	3,8	25° percentile	6
mediana	8	75° percentile	11
asimmetria	0,58	massimo	21



TiO₂

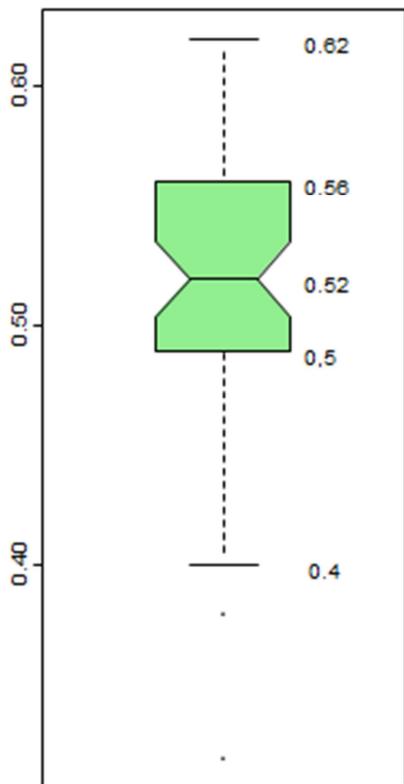
Il titanio è un elemento metallico litofilo che forma diversi minerali, tra cui ilmenite, rutilo e brookite; come elemento accessorio è presente in pirosseni, anfiboli, miche e granati. Durante i processi magmatici, Ti segue Fe nella cristallizzazione; può inoltre sostituire Mg²⁺ e Fe²⁺ nei minerali silicatici. È maggiormente abbondante in rocce mafiche e ultramafiche; nelle rocce sedimentarie la sua concentrazione dipende dal contenuto di ossidi e silicati presenti nei minerali argillosi.

Il titanio è mobile in ambienti molto acidi (pH <4,5); ne risulta che Ti è molto resistente all'alterazione.

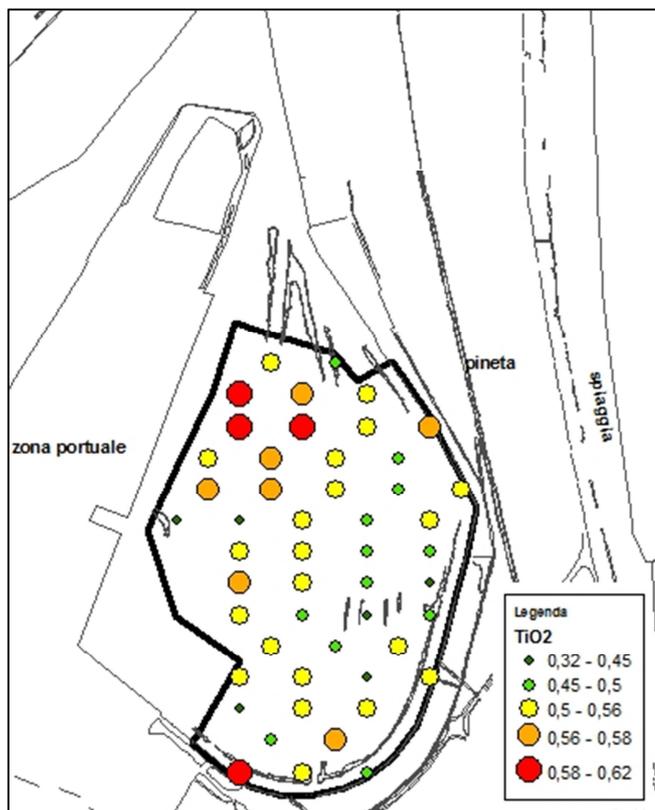
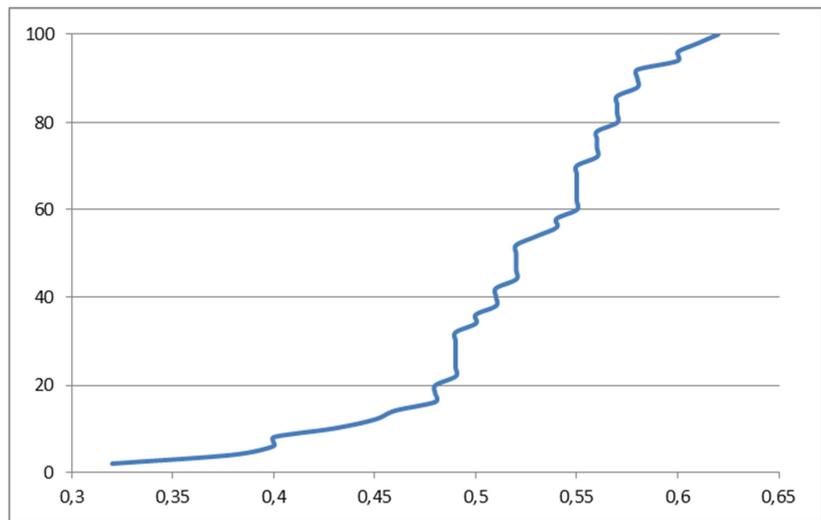
TiO₂ nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Il titanio è presente all'interno della Pialassa Piomboni in concentrazioni basse e in un range molto limitato, compreso tra 0,32 e 0,62% in peso dell'ossido. Il box-plot mette in rilievo l'asimmetria negativa della curva di distribuzione dei valori di concentrazione, dovuta a due outliers inferiori a 0,4%. La presenza degli outliers incide anche sull'andamento della curva cumulativa di frequenza, caratterizzata dapprima da una pendenza piuttosto bassa, che poi aumenta a partire dal 20° percentile.

La mappa di distribuzione puntuale mette in evidenza la concentrazione di valori superiori al 75° percentile nella porzione nord-occidentale della Pialassa; nella zona centro-orientale prevalgono invece sedimenti con livelli di titanio inferiori al 25° percentile. Dato l'intervallo molto ristretto dei valori all'interno dell'area di studio, non è stata realizzata la mappa di interpolazione spaziale per questo elemento.



media	0,5	minimo	0,32
dev. standard	0,06	25° percentile	0,5
mediana	0,52	75° percentile	0,56
asimmetria	-1,04	massimo	0,62



V

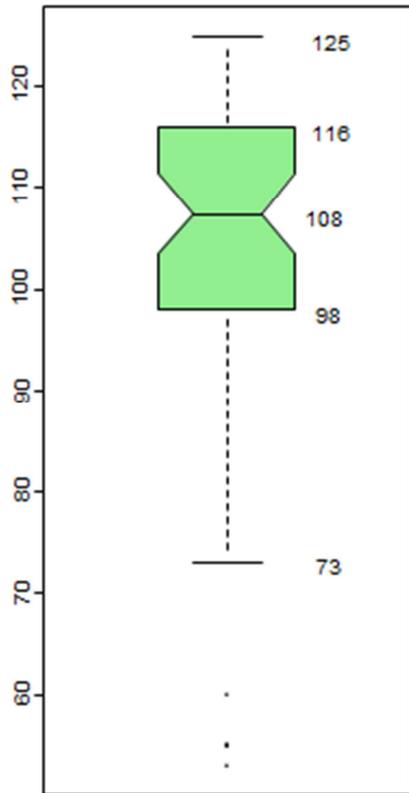
Il vanadio è un elemento che si trova in natura frequentemente in sostituzione al Fe^{3+} nei minerali ferromagnesiaci; per questo motivo è maggiormente concentrato in rocce mafiche e ultramafiche. I livelli di V in rocce sedimentarie riflettono il contenuto di minerali argillosi, ossidi di Fe e Mn e di materia organica.

È un elemento mobile in condizioni ossidanti, anche se può precipitare a formare ossidi, in associazione al ferro.

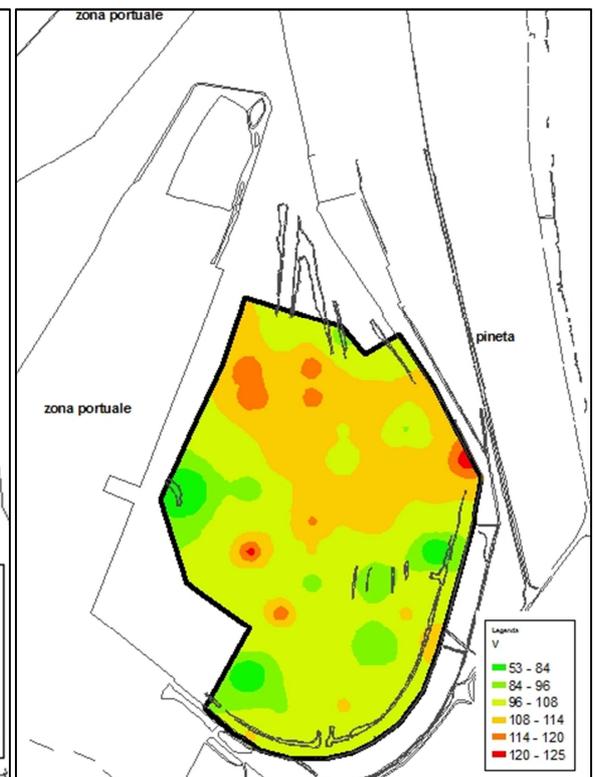
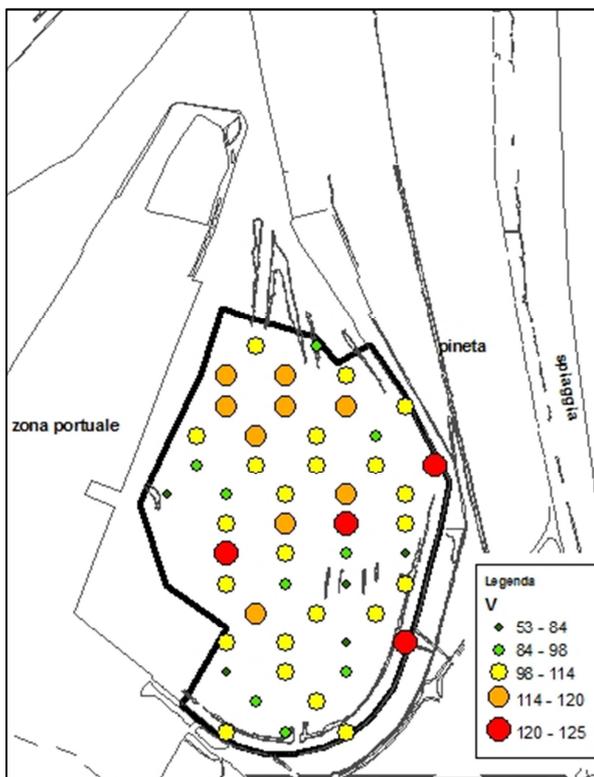
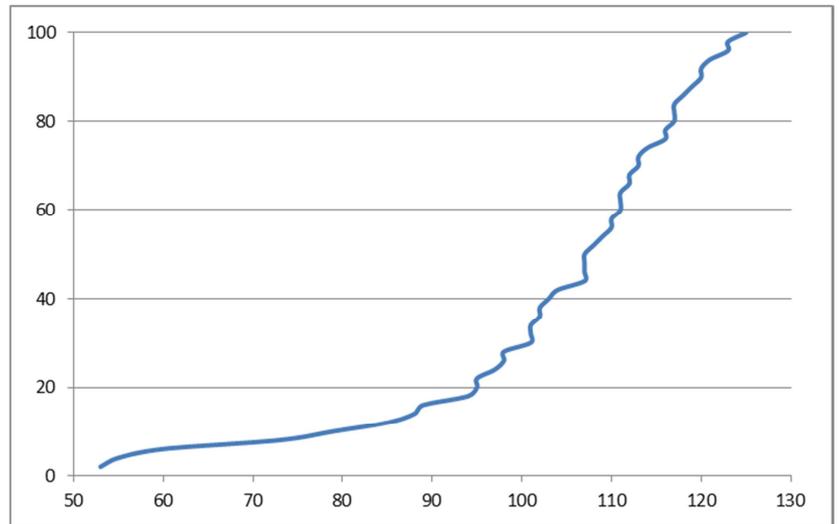
V nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Il vanadio è presente nell'area di studio in concentrazioni comprese tra 53 e 125 ppm. La distribuzione dei valori mostra una marcata asimmetria negativa, accentuata dalla presenza di tre outliers con concentrazioni inferiori a 73 ppm. La coda inferiore della curva cumulativa di frequenza, molto allungata e con diversa pendenza rispetto al corpo dei dati, riflette la presenza di tali valori anomali.

Analizzando le mappe di distribuzione spaziale dei valori di concentrazione, si nota come la maggior parte dei sedimenti sia caratterizzata da livelli medi dell'elemento (96-108 ppm), inferiori alla mediana. Nella porzione settentrionale si ha un lieve aumento delle concentrazioni, con valori compresi tra il 50° e il 75° percentile.



media	104	minimo	53
dev. standard	17	25° percentile	98
mediana	108	75° percentile	116
asimmetria	-1,51	massimo	125



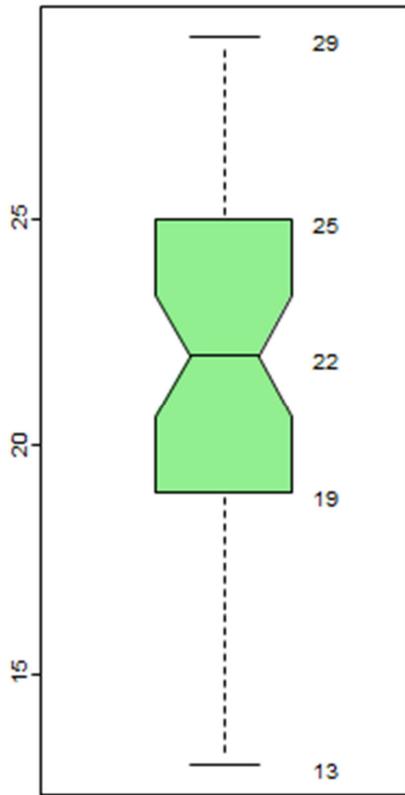
Y

L'ittrio è un elemento litofilo molto spesso associato a minerali come biotite, feldspati, pirosseni e apatite. Elevate concentrazioni sono riferibili a rocce felsiche intrusive; tra le rocce sedimentarie è presente per lo più in scisti, argille e grovacche, piuttosto che in carbonati e arenarie. Ha una bassa mobilità nella maggior parte delle condizioni ambientali, con una maggior solubilità in ambienti acidi.

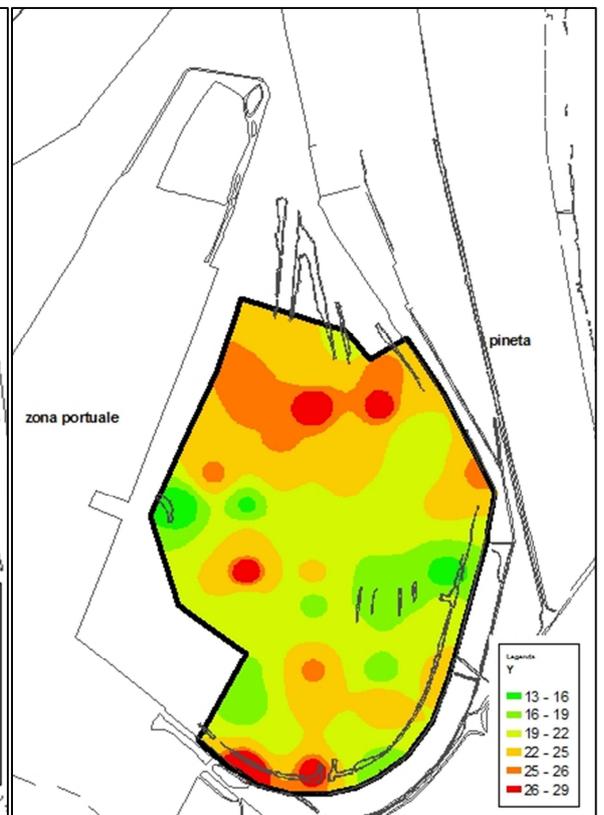
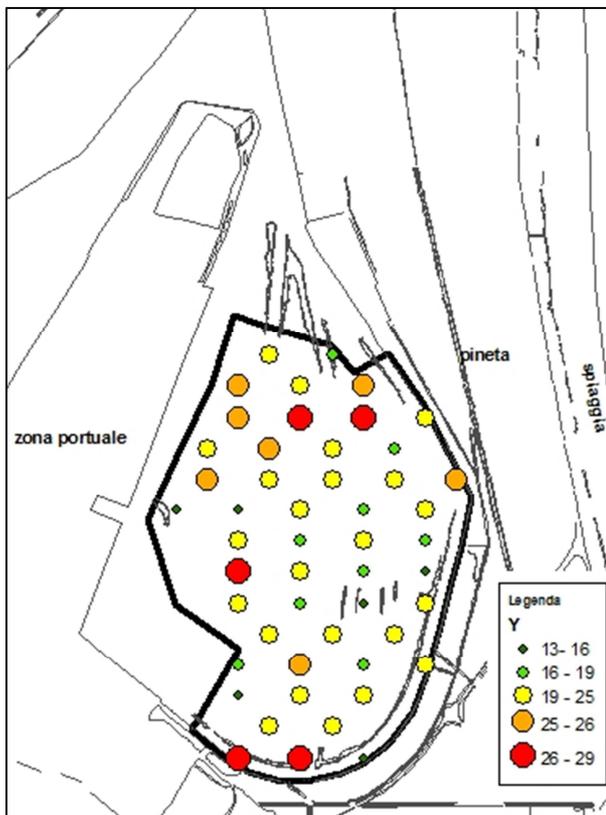
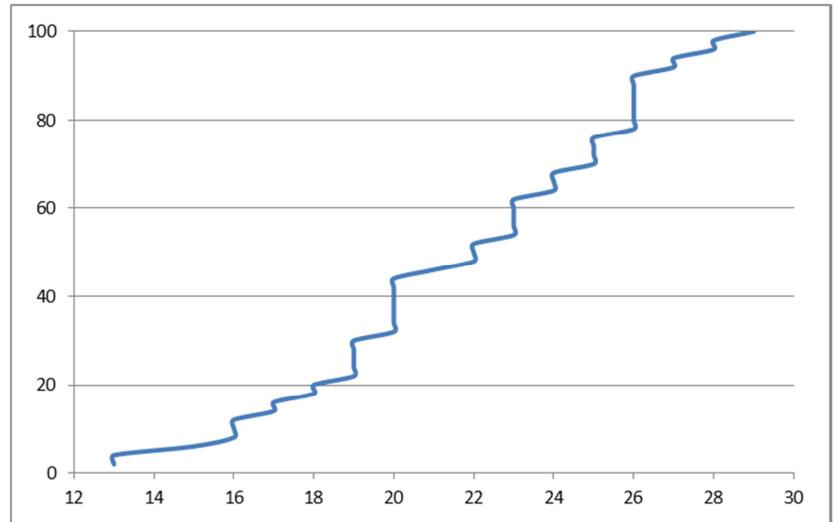
Y nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Nell'area di studio l'ittrio presenta dei livelli di concentrazione compresi tra 13 e 29 ppm. La distribuzione dei valori è vicina alla simmetria (coefficiente -0,27) e non sono presenti outliers. La curva cumulativa di frequenza ha un andamento a “gradini”, indice del fatto che i campioni analizzati assumono solo valori discreti; non sono individuate anomalie.

Dalle mappe di distribuzione spaziale si nota la prevalenza dei valori più elevati (>22 ppm) nella porzione nord-occidentale e meridionale dell'area, mentre valori più bassi (<16 ppm) sono concentrati nella porzione centro-orientale.



media	22	minimo	13
dev. standard	4	25° percentile	19
mediana	22	75° percentile	25
asimmetria	-0,28	massimo	29



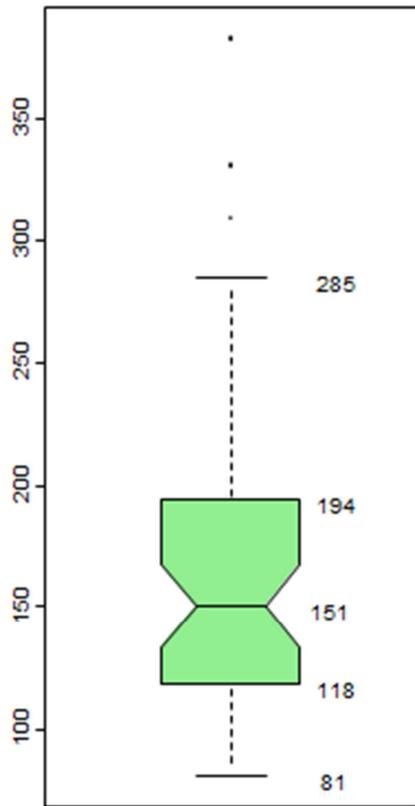
Zn

Lo zinco è un metallo calcofilo che forma molti minerali, tra cui sfalerite, smithsonite e zincite; come elemento accessorio si rinviene in pirosseni, anfiboli, miche e magnetiti. È arricchito principalmente nelle rocche mafiche in ossidi e minerali silicatici, nei quali si sostituisce a Fe^{2+} e Mg^{2+} . La sua distribuzione in rocce sedimentarie è controllata dalla presenza di minerali ferromagnesiaci, ossidi e minerali argillosi; rocce carbonatiche e sabbie quarzo-feldspatiche sono generalmente impoverite dell'elemento. Ha una grande affinità con la materia organica. La solubilità di Zn è maggiore in condizioni acide e ossidanti.

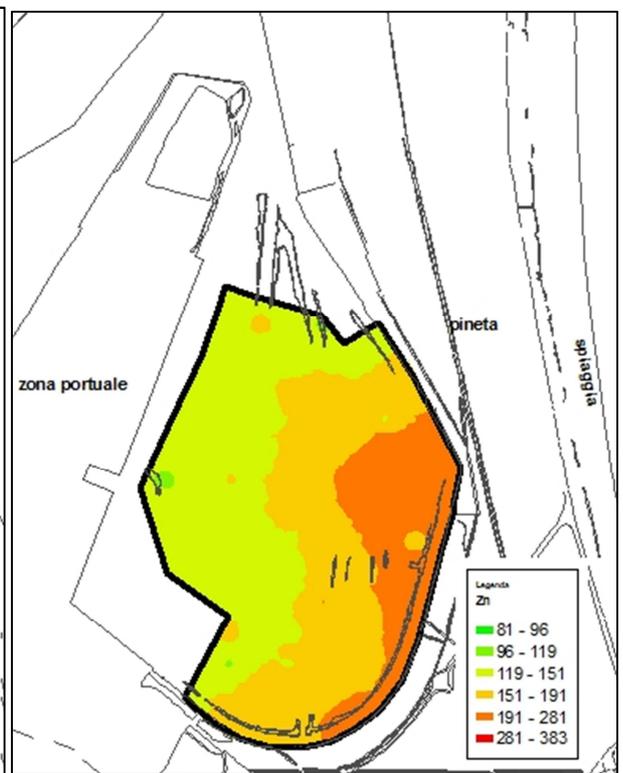
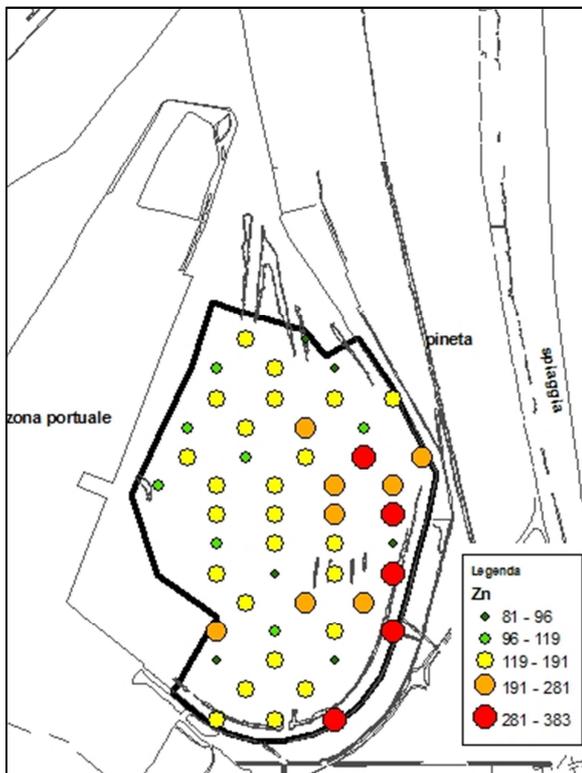
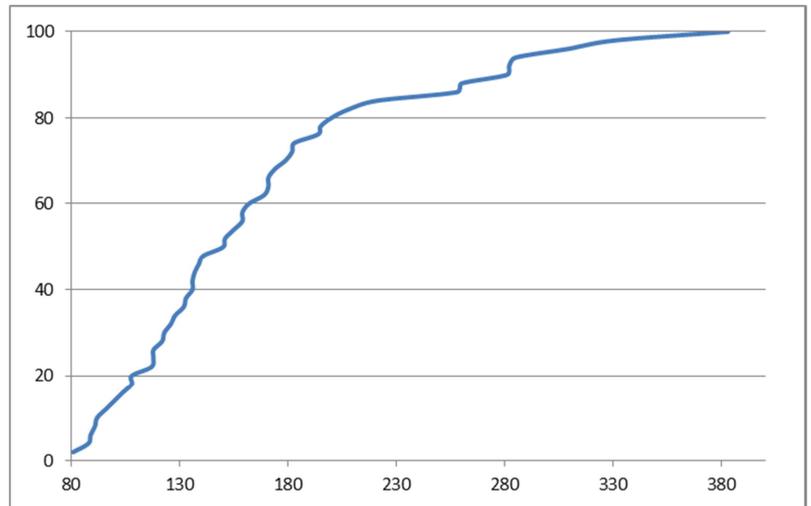
Zn nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Le concentrazioni di zinco all'interno della Pialassa Piomboni sono comprese tra 81 e 383 ppm. Il box-plot mostra una distribuzione di valori chiaramente asimmetrica (coefficiente 1,26); sono evidenti tre outliers che si discostano dal corpo dei dati. La curva cumulativa di frequenza mostra un andamento lineare dei valori fino all'80° percentile, in corrispondenza del quale si ha una rottura di pendenza.

Dalle mappe di distribuzione emerge un gradiente di concentrazione che va da valori medi, compresi tra il 25° e il 50° percentile, nella porzione occidentale della pialassa, a valori più elevati, compresi tra il 75° e il 90° percentile, nella porzione orientale.



media	167	minimo	81
dev. standard	69	25° percentile	119
mediana	151	75° percentile	191
asimmetria	1,26	massimo	383



Zr

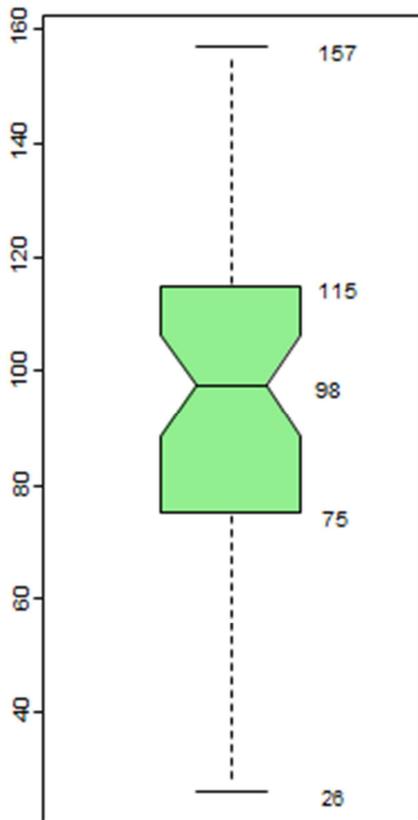
Lo zirconio è un elemento litofilo che forma minerali come ad esempio lo zircone e può sostituire Ti in minerali come l'ilmenite e il rutilo; è presente come elemento in traccia in clinopiroseni, anfiboli, miche e granati. Le rocce felsiche sono generalmente più arricchite in Zr rispetto a quelle mafiche; nelle rocce sedimentarie l'elemento è maggiormente concentrato nelle grovacche.

È un elemento poco mobile nella maggior parte delle condizioni ambientali.

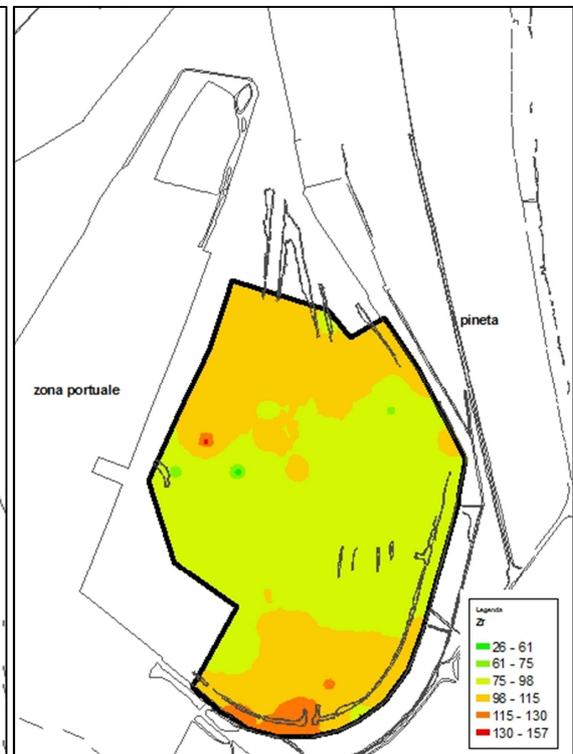
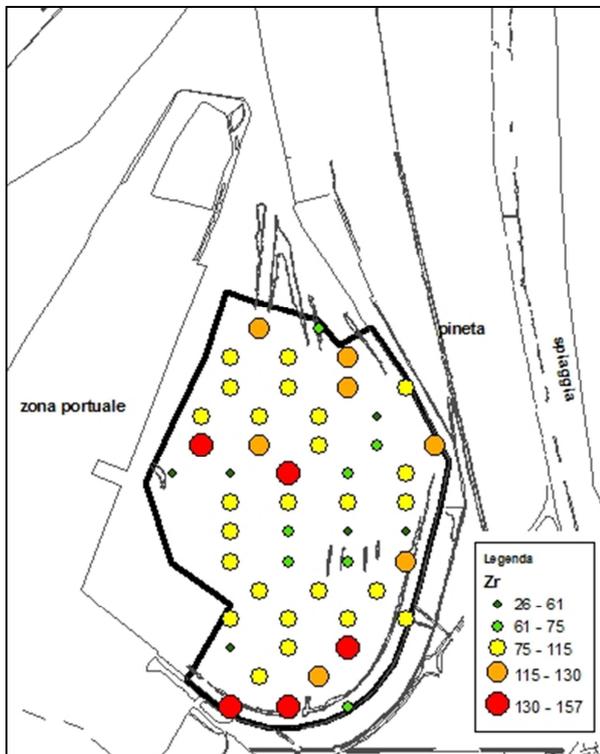
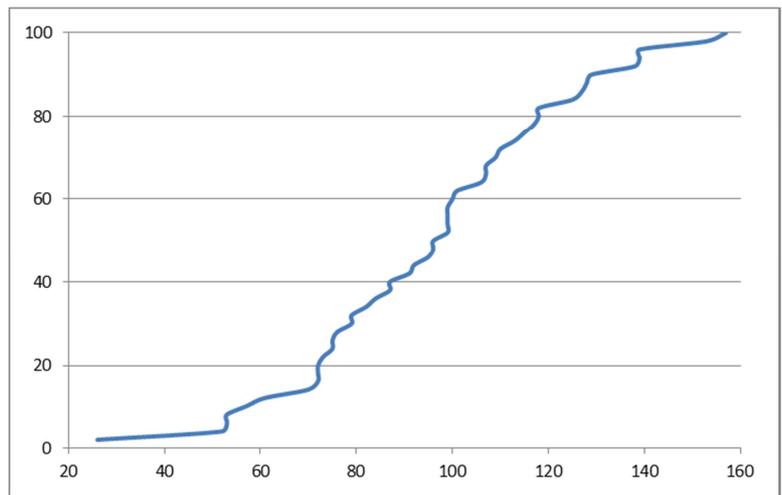
Zr nei sedimenti della Pialassa Piomboni

Lo zirconio è presente nell'area di studio entro un range di concentrazioni che va da 26 a 157 ppm. Ha una distribuzione di valori simmetrica, in cui media e mediana quasi coincidono; sono assenti outliers. La curva cumulativa di frequenza non mostra anomalie.

La mappa di distribuzione puntuale mette in mostra una maggior abbondanza dell'elemento nella porzione meridionale e nord-occidentale della Pialassa Piomboni; nella fascia centrale prevalgono livelli di concentrazione medi e medio-bassi. Tale andamento viene confermato dalla mappa di interpolazione spaziale, che individua un'ampia fascia centrale dominata dalla classe III (75-98 ppm), e da due zone, una settentrionale e l'altra meridionale, caratterizzate da valori ricadenti nella classe IV (98-115 ppm).



media	96	minimo	26
dev. standard	28	25° percentile	75
mediana	98	75° percentile	115
asimmetria	0	massimo	157



APPENDICE 3

**DATI DI CONCENTRAZIONE DEI SEDIMENTI
PROFONDI DI RIFERIMENTO**

Campione	prof. (m)	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Pb	Th	S
P3N24	-1,7	43,1	0,6	11,8	4,6	0,1	4,0	15,5	1,1	2,0	0,1	17,1	25	83	111	11	61	29	81	2	96	324	18	134	13	350	35	42	20	1	161
P3N25	-3,3	44,0	0,5	11,8	4,3	0,1	4,0	15,5	1,3	2,1	0,1	16,3	22	81	100	11	58	31	71	11	83	254	12	90	5	409	22	34	16	1	1032
P3N26	-4	40,3	0,6	12,9	4,9	0,1	3,7	15,4	1,0	2,2	0,1	18,8	25	94	117	13	71	23	73	2	90	277	12	60	3	404	19	55	21	1	5161
P9N23	-11	41,3	0,6	13,9	5,3	0,1	3,8	11,4	3,8	2,3	0,1	17,5	15	107	126	14	79	33	96	3	118	283	18	69	17	285	36	56	22	24	625
P13N45	-11,2	41,8	0,5	12,3	4,3	0,1	3,8	14,5	2,8	2,1	0,1	17,7	18	87	104	15	66	29	79	2	106	309	19	81	10	392	32	51	21	4	559
P4SG	-15,2	41,2	0,6	13,8	5,2	0,1	3,6	10,7	5,4	2,2	0,1	17,0	13	108	126	15	84	30	96	2	146	270	22	109	22	296	22	42	22	22	1987
P8SH	-10,1	48,2	0,7	16,9	6,8	0,1	4,3	3,7	1,3	2,8	0,1	15,3	16	154	158	21	90	24	112	31	205	150	23	115	25	344	39	77	26	24	15218
223-s07	-1,35	39,5	0,6	12,4	5,7	0,1	3,7	15,0	1,0	2,9	0,1	19,0	2	120	132	22	73	32	105	5	137	348	28	96	11	395	35	55	17	11	56
223-s07	-2,15	40,2	0,6	13,2	5,9	0,1	3,9	15,0	0,9	3,0	0,2	17,1	2	127	141	20	79	34	114	7	136	359	26	85	10	348	40	70	16	7	43
223-s07	-3,75	42,4	0,6	15,5	5,8	0,1	4,0	11,8	0,6	3,4	0,2	15,6	2	158	164	22	89	39	130	7	162	333	25	86	12	324	44	64	16	9	89
223-s07	-5,75	42,3	0,6	13,8	6,1	0,2	4,2	12,5	1,0	3,1	0,2	16,0	2	131	143	21	78	38	118	9	146	272	24	90	10	409	30	65	17	7	262
223-s07	-5,9	39,0	0,5	13,4	5,9	0,1	3,7	11,2	0,8	2,8	0,2	21,5	2	140	148	24	80	36	110	4	137	305	24	84	12	354	39	62	19	10	720
240-S5	4,3	41,7	0,7	14,9	6,5	0,1	4,2	9,3	1,1	2,9	0,1	18,4	16	138	147	16	97	42	122	2	150	245	26	79	20	347	26	72	15	12	409
240-S5	5,3	40,2	0,7	13,6	6,4	0,2	4,0	12,1	1,0	2,6	0,1	19,2	10	121	129	17	89	50	106	2	144	323	22	89	15	383	27	70	20	21	29
240-S5	6,3	42,6	0,7	15,2	7,1	0,1	4,0	9,1	1,0	2,9	0,2	17,2	15	143	152	21	104	46	124	7	174	256	33	92	23	342	33	84	24	20	255
240-S5	7,25	46,3	0,8	16,2	6,4	0,1	4,0	6,5	1,0	3,0	0,1	15,6	17	150	164	25	118	49	134	2	191	213	36	116	21	386	33	92	29	16	773
240-S5	8,45	39,5	0,6	12,4	6,6	0,2	3,4	14,5	1,0	2,2	0,1	19,6	11	108	115	16	78	42	97	2	128	346	27	99	15	328	31	62	11	7	488
240-S5	9,55	43,7	0,7	15,2	6,0	0,1	3,8	9,4	1,0	2,9	0,1	17,1	13	138	141	18	102	46	116	2	163	266	30	102	22	348	32	70	16	14	579
240-S5	10,05	46,2	0,7	16,3	6,1	0,1	4,0	6,4	1,0	3,0	0,1	16,2	16	155	162	16	91	42	119	2	176	199	28	107	18	317	37	90	20	11	1119
240-S5	11,05	42,3	0,7	15,1	6,1	0,1	3,9	9,2	1,0	2,9	0,1	18,7	14	135	140	14	94	41	116	2	161	243	22	89	18	296	39	82	22	17	105
240-S5	12,05	43,8	0,7	15,5	6,1	0,1	3,8	8,2	1,0	2,8	0,1	18,0	15	140	145	15	94	30	106	2	182	255	25	104	22	319	38	77	21	9	2204
240-S5	13,2	40,9	0,6	13,4	6,0	0,1	3,8	12,0	1,0	2,5	0,1	19,6	7	109	118	18	94	40	93	2	138	317	23	98	13	292	26	65	12	10	6295
240-S5	14,15	41,2	0,6	13,6	5,9	0,1	4,1	12,1	1,0	2,6	0,1	18,7	8	117	124	14	78	36	95	2	142	300	27	105	18	280	27	66	13	13	4512
240-S5	14,9	39,5	0,7	13,0	6,7	0,2	3,8	13,6	1,0	2,6	0,1	18,9	12	118	122	15	84	42	105	2	140	359	28	81	21	337	29	35	18	19	378
240-S5	15,95	41,8	0,7	14,3	6,5	0,2	3,8	10,7	1,0	2,7	0,1	18,3	11	127	134	21	91	34	97	2	148	288	28	89	18	302	27	74	14	12	5365
240-S5	16,65	41,6	0,7	13,3	6,1	0,2	3,9	15,3	1,0	2,7	0,1	15,3	12	111	123	12	89	41	105	9	135	366	25	98	20	375	20	58	20	17	101
240-S5	16,95	38,6	0,6	12,5	5,3	0,1	3,6	15,7	0,8	2,3	0,1	20,4	10	102	112	14	82	46	89	2	111	401	23	72	17	352	23	49	20	15	1122
240-S5	17,65	38,5	0,6	12,0	4,8	0,1	3,7	16,9	0,9	2,2	0,1	20,2	11	93	104	9	74	42	91	2	117	424	21	81	16	329	24	68	15	11	31
240-S5	18,35	33,9	0,5	10,2	6,5	0,2	4,0	21,1	0,9	2,0	0,1	20,6	6	70	87	11	62	29	61	7	85	479	16	100	12	329	24	48	20	12	1402
240-S5	18,75	40,3	0,7	14,2	5,6	0,1	3,9	12,3	0,8	2,7	0,1	19,2	17	124	137	14	92	40	104	10	164	391	29	82	19	380	29	75	28	3	286

