

ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITA' DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di laurea magistrale in  
ANALISI E GESTIONE DELL'AMBIENTE

**GEOCHIMICA DEI SEDIMENTI  
DEL GOLFO DI TIGULLIO  
ANTISTANTI SESTRI LEVANTE (GE)**

Tesi di laurea in  
CARATTERIZZAZIONE GEOCHIMICA  
DEI MATERIALI CONTAMINATI

**Relatore**

Prof. Enrico Dinelli

**Laureando**

Lorenzo De Angelis

**Correlatore**

Dott. Marco Capello

Dott.ssa Cristina Carbone

III Sessione  
Anno Accademico 2014/2015

## INDICE

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1.    | PREMESSA.....  | 1  |
| 2.    | INTRODUZIONE.....  | 3  |
| 2.1   | La geochimica ambientale.....                              | 3  |
| 2.2   | Generalità sui metalli pesanti .....                       | 3  |
| 2.3   | I metalli nei sedimenti .....                              | 4  |
| 2.4   | L’impatto dei metalli in ambiente.....                     | 6  |
| 2.5   | Riferimenti normativi .....                                | 9  |
| 3.    | L’AREA DI STUDIO .....                                     | 13 |
| 3.1   | Presentazione del caso di studio.....                      | 13 |
| 3.2   | Inquadramento geomorfologico .....                         | 16 |
| 3.3   | Descrizione geologica .....                                | 17 |
| 3.3.1 | La piattaforma continentale costiera.....                  | 17 |
| 3.3.2 | La geologia territoriale .....                             | 21 |
| 3.3.3 | L’origine dei giacimenti sulfurei .....                    | 24 |
| 3.4   | Inquadramento naturalistico ed ambientale .....            | 26 |
| 3.5   | Inquadramento demografico ed economico .....               | 28 |
| 3.6   | L’attività estrattiva ligure e la Miniera di Libiola ..... | 29 |
| 4.    | MATERIALI E METODI.....                                    | 31 |
| 4.1   | Campionamento in situ.....                                 | 31 |
| 4.2   | Preparazione dei campioni .....                            | 33 |
| 4.3   | Analisi .....  | 36 |
| 4.3.1 | Fluorescenza a raggi X (XRF).....                          | 36 |
| 4.3.2 | Analisi XRD.....   | 37 |
| 4.3.3 | Loss Of Ignation (LOI) .....                               | 38 |

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 4.4     | Applicazione della statistica uni e multivariata .....       | 39  |
| 4.4.1   | Analisi univariata della distribuzione dei dati .....        | 39  |
| 4.4.2   | Boxplot.....   | 40  |
| 4.4.3   | Matrice di correlazione .....                                | 41  |
| 4.4.4   | Analisi fattoriale .....                                     | 42  |
| 4.4.5   | Analisi grafiche .....                                       | 44  |
| 5.      | PRESENTAZIONE E DISCUSSIONE DEI RISULTATI .....              | 46  |
| 5.1     | Partizione granulometrica degli analiti .....                | 46  |
| 5.2     | Considerazioni generali sulla distribuzione dei dati.....    | 54  |
| 5.3     | Descrizione del contenuto degli elementi maggiori .....      | 57  |
| 5.4     | Descrizione del contenuto totale degli elementi.....         | 67  |
| 5.4.1   | Analisi della matrice di correlazione.....                   | 68  |
| 5.4.2   | Applicazione dell'Analisi Fattoriale .....                   | 69  |
| 5.5     | Approfondimento sulla distribuzione di alcuni elementi ..... | 76  |
| 5.5.1   | Elementi collegati alla litologia: Cr e Ni .....             | 77  |
| 5.5.1.1 | Cr .....   | 77  |
| 5.5.1.2 | Ni .....   | 80  |
| 5.5.2   | Elementi collegati alle mineralizzazioni: Co, Cu e Zn.....   | 82  |
| 5.5.3   | Considerazioni generali.....                                 | 91  |
| 6.      | CONCLUSIONI .....  | 96  |
| 7.      | BIBLIOGRAFIA .....   | 98  |
| 8.      | SITOGRAFIA.....  | 103 |
| 9.      | SOFTWARE USATI.....  | 103 |
| 10.     | ALLEGATO 1: descrizione degli analiti.....                   | 104 |
| 10.1    | Alluminio, $Al_2O_3$ .....                                   | 105 |
| 10.2    | Arsenico, As.....  | 107 |
| 10.3    | Bario, Ba .....  | 109 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 10.4  | Calcio, CaO.....                             | 111 |
| 10.5  | Cerio, Ce .....                              | 113 |
| 10.6  | Cobalto, Co.....                             | 115 |
| 10.7  | Cromo, Cr.....                               | 117 |
| 10.8  | Cesio, Cs .....                              | 119 |
| 10.9  | Rame, Cu .....                               | 121 |
| 10.10 | Ferro, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....  | 123 |
| 10.11 | Gallio, Ga .....                             | 125 |
| 10.12 | Afnio, Hf.....                               | 127 |
| 10.13 | Potassio, K <sub>2</sub> O.....              | 129 |
| 10.14 | Lantanio, La.....                            | 131 |
| 10.15 | Magnesio, MgO.....                           | 133 |
| 10.16 | Manganese, MnO .....                         | 135 |
| 10.17 | Molibdeno, Mo .....                          | 137 |
| 10.18 | Sodio, Na <sub>2</sub> O.....                | 139 |
| 10.19 | Niobio, Nb .....                             | 141 |
| 10.20 | Neodimio, Nd.....                            | 143 |
| 10.21 | Nichel, Ni.....                              | 145 |
| 10.22 | Fosforo, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ..... | 147 |
| 10.23 | Piombo, Pb .....                             | 149 |
| 10.24 | Rubidio, Rb.....                             | 151 |
| 10.25 | Zolfo, S .....                               | 153 |
| 10.26 | Scandio, Sc.....                             | 155 |
| 10.27 | Silicio, SiO <sub>2</sub> .....              | 157 |
| 10.28 | Stagno, Sn.....                              | 159 |
| 10.29 | Stronzio, Sr.....                            | 161 |
| 10.30 | Torio, Th .....                              | 163 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 10.31 | Titania, TiO <sub>2</sub> .....                                    | 165 |
| 10.32 | Tungsteno, W .....   | 167 |
| 10.33 | Uranio, U .....  | 169 |
| 10.34 | Vanadio, V .....   | 171 |
| 10.35 | Yttrio, Y .....  | 173 |
| 10.36 | Zinco, Zn .....  | 175 |
| 10.37 | Zirconio, Zr .....   | 177 |
| 11.   | ALLEGATO 2: dati completi delle concentrazioni degli analiti ..... | 179 |
| 11.1  | Dati completi degli elementi maggiori (% in peso) .....            | 179 |
| 11.2  | Dati completi degli elementi in traccia, As – Nd (mg/kg) .....     | 181 |
| 11.3  | Dati completi degli elementi in traccia, Ni – Zr (mg/kg) .....     | 183 |
| 12.   | ALLEGATO 3: matrice di correlazione dei dati .....                 | 185 |

## 1. PREMESSA

I metalli pesanti sono presenti in ambiente come costituenti naturali della crosta terrestre: nelle rocce essi esistono come componenti di minerali presenti in diverse forme chimiche, ad esempio solfuri che contengono Fe, As, Pb, Zn, Co, Ni; ossidi di Al, Mn, Fe; minerali argillosi; oppure minerali primari di vario tipo.

Generalmente i minerali tendono a presentarsi in associazione tra loro: ad esempio solfuri di Fe (pirite,  $\text{FeS}_2$ ) o di Cu (calcopirite,  $\text{CuFeS}_2$ ) si trovano associati con solfuri di Pb, Cd, As ed Hg in quantità minori e questi ultimi possono essere ricavati tramite processi industriali di vario genere. (Duruibe *et al.* 2007)

Tutti gli elementi sono presenti normalmente in ambiente in concentrazioni che sono funzione delle caratteristiche del substrato geologico, dei fattori di controllo della mobilità in ambiente superficiale e delle caratteristiche geochemiche dell'elemento. Il problema sorge nel momento in cui a tali concentrazioni se ne aggiungono altre a causa principalmente di attività antropiche di varia natura (metallurgia, produzione di energia ed altre attività industriali ed economiche) che rimobilizzano significative quantità di elementi attraverso emissioni in atmosfera (e successive deposizioni), scarichi idrici ed accumulo di rifiuti (come le discariche a cielo aperto generate dall'accumulo di inerti e scarti dell'attività mineraria).

Una volta immessi in ambiente vengono dispersi tramite i fiumi o fenomeni atmosferici (come la pioggia che produce *run-off*, ovvero, ruscellamento superficiale) e raggiungono l'ambiente marino costiero.

Quando i metalli raggiungono tale habitat, la maggior parte di essi è adsorbita sul materiale sospeso o rimossa nei sedimenti di fondo. Quest'ultimi diventano indicatori dello stato dell'ambiente e svolgono la funzione di accumulo di metalli, concentrando anche quella frazione che può essere arrivata in ambiente marino in forma disciolta. Lo studio dei sedimenti è divenuto di particolare interesse per la valutazione dell'inquinamento dell'ambiente considerato e dei rischi che ne possono derivare sugli organismi viventi.

L'area marino-costiera ligure in cui si colloca il sito di studio rappresenta una realtà estremamente diversificata e peculiare nel panorama mediterraneo: un ecosistema complesso che è necessario tutelare e gestire in maniera efficace e sostenibile. Le

coste liguri sono densamente popolate e caratterizzate dalla presenza di un'ampia varietà di attività antropiche quali porti (turistici e commerciali), stabilimenti industriali e centri abitati che facilmente possono perturbare tale habitat (Bertolotto *et al.*, 2005).

Nello specifico l'area del Golfo di Tigullio antistante Sestri Levante riceve le acque del Torrente Gromolo che è interessato da fenomeni di contaminazione dovuti alla presenza della Miniera di Libiola la cui attività ha portato all'accumulo di materiale inerte sulfureo. A questo si aggiungono prodotti secondari legati alla evoluzione del drenaggio acido carico in metalli (rilasciati dalla lisciviazione dei minerali) che si immettono direttamente nel torrente.

L'obiettivo del presente studio è di analizzare la composizione dei sedimenti di fondo nell'area del Golfo di Tigullio antistante la foce del Gromolo e nelle zone limitrofe per determinare se esiste, stimare l'entità e valutare l'estensione del contributo riferibile al trasporto di materiale derivato dalla miniera di Libiola ed evidenziare eventualmente altri fenomeni presenti in ambito sedimentario marino.

Lo studio e la caratterizzazione di un'area portuale è di particolare rilevanza, specialmente nel momento in cui sono necessari interventi di manutenzione come il dragaggio dei sedimenti marini, pratica necessaria per il mantenimento e l'incremento dei traffici navali ed allo sviluppo delle attività industriali e turistico-commerciali dei porti stessi.

## **2. INTRODUZIONE**

### **2.1 La geochimica ambientale**

La geochimica ambientale è la disciplina che studia la mobilità, dispersione, deposizione e concentrazione di metalli/metalloidi potenzialmente tossici per la salute degli organismi in un ecosistema sulla base di conoscenze geologiche, idrologiche, chimiche e biologiche. Gli ecosistemi possono subire perturbazioni sia per effetto dell'inquinamento chimico naturale, derivante dalla decomposizione e alterazione delle rocce, sia per quello determinato dalle attività antropiche: spesso il danno avviene per una combinazione di queste due cause. Inoltre il danno arrecato ad un ecosistema può essere dovuto non solo quando le concentrazioni di metalli potenzialmente tossici sono più elevate rispetto a quelle di background naturali ma anche quando alcuni di essi sono assunti a basse concentrazioni.

Gli studi di geochimica ambientale possono delineare aree a rischio per effetto di contaminazioni chimiche naturali (alterazione rocce) o antropiche (attività industriali e altro) ed hanno una grande utilità nel definire le tecnologie per bonifica del sito e per isolare e/o confinare i residui potenzialmente tossici. In tali indagini il passaggio iniziale è comprendere quali siano le probabili sorgenti ed origini dei metalli. Occorre determinare le concentrazioni naturali per ogni tipo di ambiente campionato ed analizzato: è rispetto a tale conoscenza che è possibile stabilire l'esistenza di contaminazione e calcolare un fattore di arricchimento oppure il grado di contaminazione (De Vivo *et al.*, 2004).

### **2.2 Generalità sui metalli pesanti**

Con il termine "*metallo pesante*" (*heavy metals*, così chiamati per l'alta densità) si intende una serie di elementi (con numero atomico superiore a 20) appartenenti al cosiddetto gruppo degli *elementi di transizione*, ai quali vengono normalmente aggiunti altri elementi che, pur non appartenendo a tale gruppo, posseggono proprietà chimiche e fisiche molto simili (Salomon e Förstner, 1984).

Ad esclusione di Fe e Al vengono anche detti "*elementi in traccia*" (< 0.1% nei più comuni suoli e rocce) e le loro concentrazioni nei suoli, nei sedimenti e nelle rocce sono solitamente di parti per milione (ppm) o per miliardo (ppb). Gli elementi in

traccia sono così definiti in contrapposizione ai dieci elementi maggiori, O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti e P che costituiscono il 99% degli elementi contenuti nella crosta terrestre (Alloway, 1994).

Generalmente vengono considerati metalli pesanti Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Mn, Hg, Mo, Ni, Pb, Cu, Sn, Tl, Ti, V, Zn, alcuni metalloidi, con proprietà simili a quelle dei metalli pesanti, quali As, Sb, Bi ed Se. Tra questi gli elementi che determinano più spesso fenomeni d'inquinamento sono: As, Hg, Tl, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn e Se (Salomon e Förstner, 1984).

Per la descrizione degli elementi analizzati si veda l'allegato 1 al testo.

### **2.3 I metalli nei sedimenti**

Quando un metallo viene rilasciato in un sistema acquatico, esso immediatamente si distribuisce tra la frazione solida e la soluzione acquosa. Solitamente le concentrazioni di metallo legate alla frazione solida (nel sedimento o nel particolato sospeso) sono quantitativamente maggiori di quelle in fase acquosa (Luoma, 1985). La loro distribuzione ed il loro accumulo sono influenzati dalla tessitura dei sedimenti, composizione mineralogica, stato di ossidazione/riduzione, processi di adsorbimento e desorbimento e trasporto fisico. Questo equilibrio può essere perturbato dalle attività antropiche come processi di bioturbazione o di dragaggio, provocando il possibile rilascio di metalli pesanti in ambiente (Acevedo-Figueroa *et al.*, 2006).

I sedimenti sono particelle di roccia disintegrata per erosione da parte dell'acqua corrente, del vento e del ghiaccio, e si raccolgono in aree topograficamente più depresse come bacini terrestri o oceanici (De Vivo *et al.*, 2004). Questi possono essere suddivisi in due grandi gruppi, sulla base del loro comportamento in ambiente (Terzaghi *et al.*, 1948):

- Sedimento fine con particelle più piccole di circa 63  $\mu\text{m}$ , suddivisi in *silt* ed *argilla* (minerali argillosi, carbonati e feldspati);
- Sedimento grossolano con i grani aventi una dimensione maggiore di 0.05 mm e sono divisi in *sabbia* e *ghiaia*.

Approssimativamente questi due gruppi differiscono per proprietà mineralogiche, morfologiche, fisico-chimiche e meccaniche.

Le caratteristiche dei sedimenti dipendono da molteplici fattori come la litologia delle rocce, il clima, l'esistenza di copertura vegetale, la presenza di sorgenti inquinanti e le condizioni ambientali (temperatura, salinità, stato di ossidazione, velocità e forza delle correnti e stato di contaminazione). La composizione di un sedimento è strettamente legata alla natura del materiale di origine, ai processi di trasporto che avvengono, all'ambiente di deposizione e agli eventuali processi di post-deposizione. I sedimenti delle zone costiere sono principalmente composti da detriti fluviali (derivanti dall'erosione del suolo), da particelle (derivanti dalla decomposizione della sostanza organica) e da minerali chimicamente resistenti, come quarzo ed argille secondarie (sedimentarie), che si originano dall'alterazione di minerali alluminio-silicatici e che si accumulano sul fondo di un bacino per effetto della gravità (Terzaghi *et al.*, 1948).

Sono particelle elettricamente cariche e tale carica dipende dalla forza ionica (responsabile delle loro caratteristiche di coesione) e dallo strato superficiale. I minerali argillosi e gli ossidi/idrossidi di Fe e Mn (amorfi o cristallini), sono le fasi più reattive nell'ambiente acquoso per quanto riguarda l'assorbimento di ioni metallici e complessi anionici a causa della loro carica superficiale (De Vivo *et al.*, 2004). Nei suoli e sedimenti, i valori di concentrazione dei metalli sono molto superiori rispetto a quelli nelle acque interstiziali e delle acque correnti e risultano "trattenuti" dal particolato solido in vario modo:

- adsorbiti su ossidi metallici idrati e minerali argillosi;
- complessati (chelati) dalla materia organica;
- dispersi nel reticolo cristallino di minerali principali primari e secondari;
- inclusi in resti biologici ed in composti inorganici amorfi (Salomon e Förstner, 1984).

L'assorbimento è un processo che facilita l'accumulo riducendo sensibilmente la mobilità degli elementi adsorbiti (De Vivo *et al.*, 2004).

I sedimenti generalmente sono un importante vettore per i metalli in traccia nel ciclo idrogeologico, in quanto processi biologici e chimico fisici ne determinano un accumulo in queste particelle, che per lo più finiscono poi in mare, trasportati dalle acque fluviali, con la conseguenza che lo studio delle concentrazioni in questa fase del sistema marino riveste un'importanza notevole. Inoltre, come comparto, sono più

conservativi dell'acqua: infatti eventi di inquinamento recenti o a lungo termine non sono, o lo sono insufficientemente, tracciabili in un'analisi delle acque (Salomons e Forstner, 1984). I metalli non sono necessariamente fissati in modo permanente nei sedimenti, ma possono essere messi in circolo da agenti biologici e chimici e ritornare nella colonna d'acqua.

Anche la materia organica gioca un ruolo importante nel trasporto dei metalli: è stato notato da alcuni studi che il particolato sospeso nelle acque è coperto da un "film" di materia organica che determina un'intensificazione dei processi di adsorbimento (Salomons e Forstner, 1984).

## **2.4 L'impatto dei metalli in ambiente**

L'inquinamento di un ambiente naturale a causa dei *metalli in traccia* è un problema globale. Essi sono introdotti negli ecosistemi acquatici da sorgenti naturali ed antropiche divenendo una minaccia assai rilevante a causa della loro tossicità, persistenza a lungo termine e del loro bioaccumulo:

- Le sorgenti naturali dei metalli sono le rocce, i processi che hanno portato alla loro formazione e quelli che le hanno interessate dopo la litificazione. Dall'alterazione (chimica o fisica) delle rocce si formano i sedimenti (particelle di roccia disintegrata) che saranno più o meno arricchiti di specifici elementi sulla base della roccia madre da cui derivano, ad esempio un basalto è arricchito in Cr Co e Ni (De Vivo *et al.*, 2004).
- I metalli potenzialmente tossici possono essere rilasciati involontariamente nell'ambiente dalle attività umane che hanno impatto sulle condizioni fisico-chimiche di un contesto naturale: più comunemente, però, essi vengono immessi nell'ecosistema volontariamente attraverso scarichi industriali ed agricoli.

Indubbiamente la minaccia maggiore è dovuta a queste sorgenti. I metalli, siano essi di origine naturale o antropica, continuamente entrano negli ambienti acquatici non solo per deposizioni atmosferiche, ma anche perché tali ambienti raccolgono le acque dei corsi idrici che drenano aree densamente popolate e, soprattutto, aree industriali o adibite ad attività antropiche, come possono essere le aree minerarie, causando seri problemi (Fdez-Ortiz de Vallejuelo *et al.*, 2010). La dispersione dei metalli pesanti

nei fiumi, negli stagni, nei laghi, nei mari e negli oceani avviene per lo più attraverso i rifiuti liquidi rappresentati dalle acque utilizzate durante il ciclo produttivo degli stabilimenti industriali.

La concentrazione dei metalli nei sedimenti cambia nello spazio e nel tempo, infatti negli ultimi decenni le attività industriali ed urbane hanno contribuito ad accrescere la loro presenza negli ecosistemi marini. Vari studi hanno dimostrato che i sedimenti marini delle aree costiere antistanti un'area industrializzata sono largamente contaminati dai metalli pesanti (Buccolieri *et al.*, 2006).

La tossicità e la pericolosità dei metalli pesanti non sono semplicemente legate alla loro presenza nell'ambiente, ma soprattutto alla forma chimica in cui essi sono presenti e da cui dipende l'interazione con gli organismi viventi e, dunque, l'eventuale danno.

La frazione di metallo rapportata al totale presente nell'ambiente, la quale si rende disponibile per gli organismi entrando nella catena alimentare, è indicata con il termine "*biodisponibilità*" ed è legata a parametri chimico-fisici quali la *speciazione chimica*, con il quale si intendono le varie forme con cui l'elemento in esame può presentarsi in ambiente: ad esempio i metalli possono esistere allo stato elementare (stato di ossidazione = 0) o come ioni liberi o ancora come parte di molecole più complesse. Allo stato elementare nessun metallo è in grado di penetrare nelle cellule. La forma chimica più generalmente presente e mobile è quella ionica mentre possono essere presenti anche composti organometallici; un composto solubile, in genere, è più disponibile di uno poco solubile o insolubile. Le forme cationiche sono potenzialmente più pericolose dal punto vista ambientale sia per la loro maggiore possibilità di diffusione nell'ambiente, che per la maggiore capacità di essere assimilate dagli organismi viventi. I gruppi cationici presentano alta affinità per lo zolfo nel gruppo -SH degli enzimi cellulari, e in generale delle proteine, presenti in alcune reazioni metaboliche fondamentali nel corpo umano. Il complesso metallo-zolfo inibisce il normale funzionamento dell'enzima comportando danni metabolici e strutturali alle cellule degli organismi viventi (De Vivo *et al.*, 2004).

La speciazione chimica dei metalli insieme a pH, potenziale redox, temperatura, proprietà superficiali dei solidi, presenza o assenza di sostanza organica particellare e/o disciolta determina quali specie chimiche dei metalli sono disponibili,

influenzando: solubilità, mobilizzazione, precipitazione, deposizione ed adsorbimento dei metalli (De Vivo *et al.*, 2004).

Vi sono diversi metalli pesanti che sono micro-nutrienti (alcuni mg o µg al giorno) oppure macro-nutrienti (~100 mg o più al giorno) essenziali e sono necessari per mantenere in buone condizioni di salute organismi umani o altri esseri viventi (Tabella 2-1, Crouse *et al.*, 1983).

Tabella 2-1 Elenco dei metalli pesanti divisi  
in base alla loro essenzialità e quantità di assunzione per l'organismo (Crouse *et al.*, 1983).

|   |                                       |
|---|---------------------------------------|
| Metalli pesanti micronutrienti essenziali | As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Se, V, Zn |
| Metalli pesanti non-essenziali            | Be, Cd, Hg, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti        |
| Macronutrienti                            | Ca, Cl, Mg, P, K, Na, S               |
| Altri micronutrienti essenziali           | F, I, Si                              |

In alcuni casi per il normale funzionamento di sistemi biologici gli organismi necessitano di particolari specie chimiche di un elemento. A volte l'assunzione di alcuni di essi permette di influenzare l'impatto dovuto all'eventuale presenza in corpo di metalli: ad esempio nell'uomo gli effetti tossici dovuti all'As possono essere smorzati da un elemento antagonista come il Se. La presenza, anche in piccole concentrazioni, di metalli pesanti non essenziali può provocare seri problemi all'organismo che li ha assunti (De Vivo *et al.*, 2004).

Occorre sottolineare che "essenzialità" e beneficio di un metallo si manifestano solo se esso viene assunto in concentrazioni comprese in un determinato intervallo, indicato come "ottimale".

L'eventuale assunzione di concentrazioni elevate di metallo può dar luogo ad un danno tossico per l'organismo così come l'assorbimento di piccole quantità dello stesso (come il Cd che assunto a bassissime concentrazioni può recare danni all'organismo umano come disfunzioni renali) (Duruibe *et al.*, 2007).

Generalmente i metalli hanno una significativa mobilità e possono interessare gli ecosistemi tramite i processi di bioaccumulo (assunzione della sostanza inquinante in seguito all'elevata concentrazione in ambiente) e biomagnificazione (aumento progressivo della concentrazione dell'inquinante all'interno di un organismo man

mano che si sale di livello trofico e quindi lungo la catena alimentare), divenendo rischiosi per la salute animale, umana ed ambientale (De Vivo *et al.*,2004).

## 2.5 Riferimenti normativi

Nel 1995, il Consiglio Intergovernativo del Programma Ambientale delle Nazioni Unite (UNEP) ha redatto la Convenzione di Barcellona (*Convenzione per la protezione dell'ambiente marino e la regione costiera del Mediterraneo*) al fine di creare lo strumento giuridico necessario all'attuazione del Piano d'azione del Mediterraneo per la tutela dall'inquinamento (MAP).

Sempre a livello europeo sono state varate due importanti Direttive, recepite successivamente dai Paesi Membri tra cui l'Italia:

- La Direttiva 2000/60/CE, nota soprattutto come "Direttiva Acque", recepita in Italia con il D. Lgs. 152/06. Nell'ambito dell'ambiente marino costiero *"l'obiettivo finale della presente direttiva è quello di eliminare le sostanze pericolose prioritarie e contribuire a raggiungere valori vicini a quelli del fondo naturale per le concentrazioni in ambiente marino di sostanze presenti in natura"*. Questa norma prevede l'analisi delle tre matrici ambientale quali acqua, sedimento e biota fissando per ognuna i parametri di base da analizzare, la modalità e la frequenza, per definire lo stato di qualità delle acque marino costiere. In particolare l'analisi dei sedimenti è volta a definire le concentrazioni di metalli pesanti bioaccumulabili, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), composti organostannici, composti organoclorurati. Tutti i corpi idrici, acque marine comprese, devono raggiungere un buono stato ambientale e per raggiungere tale scopo è previsto un monitoraggio degli ambienti marino costieri. Nel caso ligure la costa è stata suddivisa in 26 corpi idrici considerati omogenei per le loro caratteristiche morfologiche, idrologiche, biologiche e socio-economiche e sui quali periodicamente vengono fatte analisi per la valutazione di parametri fisici, chimici e microbiologici, popolamento planctonico, sedimenti (granulometria, parametri chimici, popolamento degli invertebrati), praterie di Posidonia oceanica e popolamenti delle scogliere (Figura 2-1).



Figura 2-1 Tipizzazione dei corpi idrici nel Golfo di Tigullio  
(Piano di Tutela dell'Ambiente Marino Costiero, Relazione sulla Qualità delle Acque)

- La Direttiva Comunitaria 2008/56/CE meglio nota come "*Marine Strategy*", recepita in Italia con il D. Lgs 190 del 63/10/2010. Come è scritto nel testo, essa "*in attuazione della direttiva 2008/56/CE, istituisce un quadro diretto all'elaborazione di strategie per l'ambiente marino e all'adozione delle misure necessarie a conseguire e a mantenere un buono stato ambientale entro il 2020*" (art.1, comma 1). Per "buono stato ambientale" (GES) si intende lo "*stato ecologico delle acque marine tale per cui queste preservano la diversità ecologica e la vitalità di mari ed oceani che siano puliti, sani e produttivi nelle proprie condizioni intrinseche e l'utilizzo dell'ambiente marino resta ad un livello sostenibile, salvaguardando in tal modo il potenziale per gli usi e le attività delle generazioni presenti e future*" (art. 3 comma 5).

Per quanto riguarda, nello specifico, la Regione Liguria nel 2006 è stata varata la Legge Regionale n.20 del 4 agosto 2006 la quale "*[...]disciplina il nuovo ordinamento dell'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente Ligure (ARPAL), stabilisce il riparto delle competenze e riorganizza le procedure di pianificazione e programmazione in materia ambientale, nonché le strutture e gli organismi preposti alla programmazione, gestione e controllo in campo ambientale ed alla prevenzione e promozione della salute e della sicurezza collettiva*" (art.1, comma 1). In particolar modo con l'art. 41 la Legge stabilisce l'adozione del *Piano di tutela dell'ambiente marino e costiero* (in seguito denominato anche *Piano* o *PTAMC*), strumento di pianificazione idoneo a garantire uno sviluppo durevole e socialmente accettabile

delle zone costiere in quanto, oltre a prevedere la tutela della costa come aspetto attinente alla difesa del suolo, impone anche l'obiettivo di tutela e valorizzazione della qualità ambientale della zona costiera e delle sue risorse. La zona costiera, infatti, rappresenta un valore da difendere poiché fa parte dell'economia ligure ed è un sistema estremamente delicato, sul quale si concentrano usi e interessi molteplici che a loro volta generano forti pressioni sulle varie componenti ambientali e la cui gestione è divenuta critica a causa di uno sviluppo del territorio che non è stato mantenuto entro i limiti della tolleranza.

Come prima applicazione del Piano è stato scelto il tratto di costa compreso tra la *Punta di Portofino e Punta Baffe* : la Regione, con delibera del consiglio n.18 del 25 settembre 2012, ha approvato il Piano di tutela dell'ambiente marino e costiero dell'ambito costiero n.15, comprendente le unità fisiografiche "*Golfo del Tigullio*", "*Baia del Silenzio*" e "*Riva Trigoso*" (come mostrato in Fig. 2-2). Tra i vari punti esso prevede:

- l'individuazione delle misure, delle azioni volte alla tutela degli habitat costieri e delle biodiversità;
- il monitoraggio della qualità delle acque costiere e delle acque a specifica destinazione.

Il Piano ha valore di Piano territoriale di settore, in quanto è specificatamente finalizzato al riequilibrio sedimentario dei litorali e alla stabilizzazione della costa alta, nonché al miglioramento della qualità delle acque costiere, alla difesa e valorizzazione degli habitat marini e della biodiversità costiera.

Una particolare attenzione viene data alla regolamentazione delle opere di dragaggio dei sedimenti marini che, come detto precedentemente, è una pratica fondamentale nella gestione di un'attività portuale (Regione Liguria, 2001).

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 connesse alle attività antropiche svolte in situ.

E' chiaro, dunque, che la premessa indispensabile per una corretta gestione del materiale dragato è una dettagliata conoscenza delle sue caratteristiche.

Il dragaggio di sedimenti contaminati, soprattutto da metalli pesanti, potrebbe modificare considerevolmente le proprietà fisico-chimiche e biochimiche di questo materiale ed i relativi cambiamenti di parametri chimici, quali pH, Eh ed altri, e possono indurre variazioni della mobilità e biodisponibilità dei metalli. La mobilitazione dei metalli legati alla matrice litologica può comportare effetti avversi negli organismi acquatici (Guerra *et al.*, 2009).

A tal fine nel 2007 Il Ministero dell'Ambiente e della tutela del Territorio e del Mare ha redatto, in collaborazione con APAT ed ICRAM il "*Manuale per la movimentazione dei sedimenti marini*" (aggiornato nel 2007) con l'obiettivo di creare linee guida nazionali riguardanti le modalità di campionamento, analisi e valutazione dei sedimenti dragati in ambiente marino-costiero. Nel manuale, concordemente a quanto stabilito dal sistema normativo internazionale, è indicato come" [...] *solo un'approfondita conoscenza preliminare della natura e dell'origine dei sedimenti e un'attenta analisi delle loro caratteristiche chimiche, fisiche e biologiche permette di valutare correttamente gli impatti ambientali che possono derivare dall'attività di dragaggio e poter gestire il materiale nel pieno rispetto dell'ambiente*" (ICRAM, 2007).

Pertanto il manuale stesso elabora un "[...] *quadro minimo dei parametri da analizzare in qualunque contesto, a cui vanno aggiunti ulteriori parametri qualora non si possa escludere la presenza di particolari forme di inquinamento, dando comunque molta importanza alle analisi ecotossicologiche*".

### 3. L'AREA DI STUDIO

#### 3.1 Presentazione del caso di studio

Il seguente lavoro di tesi magistrale si propone di caratterizzare la distribuzione di metalli pesanti nei sedimenti marini giacenti nel Golfo di Tigullio ed antistanti a Sestri Levante (GE), area nota anche come "Baia delle Favole" (Fig. 3-1).

Quest'area è di particolare interesse in quanto nel territorio comunale di Sestri Levante è collocata la Miniera di Libiola (ora dismessa) che a partire dall'età romana fino alla metà degli anni '60 venne sfruttata per l'estrazione principalmente di Cu (cfr. Cap 3.6).

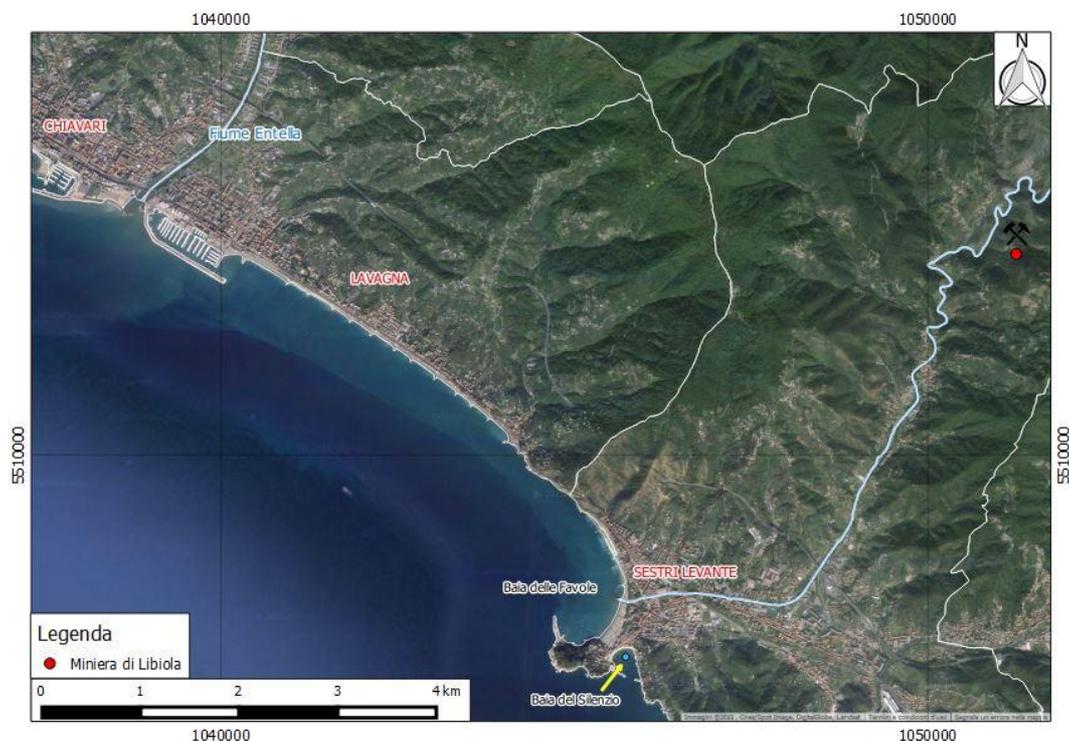
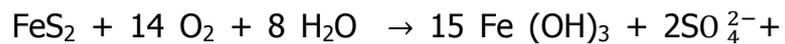


Figura 3-1 Territorio comunale di Sestri Levante e posizione della miniera di Libiola

Sebbene l'attività estrattiva sia definitivamente conclusa, ciò non si può dire per le conseguenze che tale sfruttamento ha portato. Infatti lo sfruttamento di giacimenti minerari produce una grande quantità di materiale "sterile", ovvero di scarto. L'accumulo di sterile è quantitativamente maggiore in aree minerarie nelle quali il metallo d'interesse è presente in piccole quantità nella matrice rocciosa: ad esempio per ottenere 10 kg di Cu è necessario estrarre una tonnellata di roccia producendo

uno scarto pari a 990 kg da depositare in discarica (De Vivo *et al.*, 2004). Lo sterile, una volta accumulato nelle discariche, è esposto all'alterazione meteorica in ambiente ossidante: la conseguenza di ciò è il cosiddetto "Acid Mine Drainage" (AMD), causa primaria di inquinamento nelle aree minerarie sia attive che non. Con tale termine si identifica la formazione di acque acide in seguito all'ossidazione di pirite ( $\text{FeS}_2$ ) o di altri solfuri, ad esempio, di Cu, Mn, Pb e Zn. Tutto ciò può essere descritto dalla seguente reazione (Salomons, 1995):



Le acque acide ricche di ione  $\text{SO}_4^{2-}$  attaccano i minerali presenti nelle rocce locali provocando la solubilizzazione di elementi in essi contenuti come Fe, Al, Cu, Zn, Mn e Ni. Alcuni studi volti ad indagare questo fenomeno nell'area d'interesse hanno trovato il Fe liberato dalla pirite ( $\text{FeS}_2$ ) in soluzione, ed a pH molto basso (~2.4-2.8) questo precipita in una fase solida rossastra; a pH più alti (~5-5.5) precipita Al con fasi biancastre ed a pH neutro o superiore precipitano Cu e Cr con fase solida azzurrina (Dinelli *et al.*, 2001; Marini *et al.*, 2002). Questo produce una progressiva diminuzione del contenuto di metalli in soluzione ed una loro deposizione sul letto del fiume, come mostrato in Figura 3-2:



Figura 3-2 Rio Ida uscente da una galleria contraddistinto da un fango di colore rosso ricco di Fe (sinistra); Corso d'acqua uscente dalla Galleria Margherita contraddistinto da un fango di colore blu ricco di Cu (destra).

La confluenza (Figura 3-3) tra acque acide e le acque del torrente Gromolo (debolmente alcaline per la presenza di calcari, silicati, rocce mafiche ed ultramafiche) aumenta il pH delle acque di miniera e crea una barriera geochimica. Significativi cambiamenti nell'acqua e nella composizione dei sedimenti, soprattutto quando il mescolamento delle acque avviene rapidamente, sono determinati dalla precipitazione di fasi colloidali di Fe e/o Al lungo la colonna d'acqua o come rivestimenti dell'alveo. Alcuni studi hanno dimostrato che queste fasi adsorbono altri elementi, specialmente metalli in traccia al loro interno svolgendo un ruolo di "scavengers" (Dinelli *et al.*, 2001)

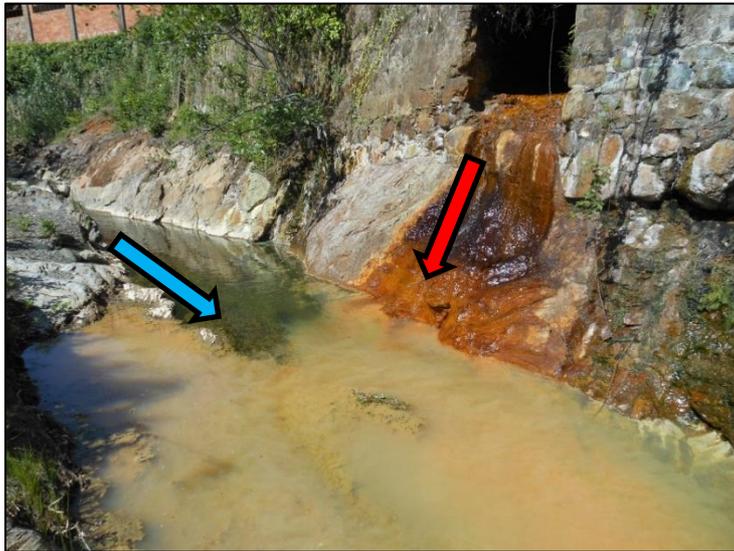


Figura 3-3 Confluenza delle acque del torrente Gromolo (freccia azzurra) con le acque acide del Rio Cattan (freccia rossa) con conseguente formazione di una fase colloidale

E' stato studiato che il contenuto delle fasi colloidali nei sedimenti fluviali subisce un decremento all'aumentare della vicinanza alla foce del torrente. Tuttavia in casi di violente piene e grandi portate di acqua, questi possono arrivare a mare ed impattare l'ambiente costiero riducendo la qualità dell'habitat per specie bentoniche e per le piante acquatiche (Dinelli *et al.*, 2002).

### 3.2 Inquadramento geomorfologico

L'area del Golfo di Tigullio è costituita da un lungo settore costiero di forma pressappoco rettangolare delimitato a nordovest dalla punta di Portofino ed a sudest dal promontorio di Sestri Levante (Figura 3-4).

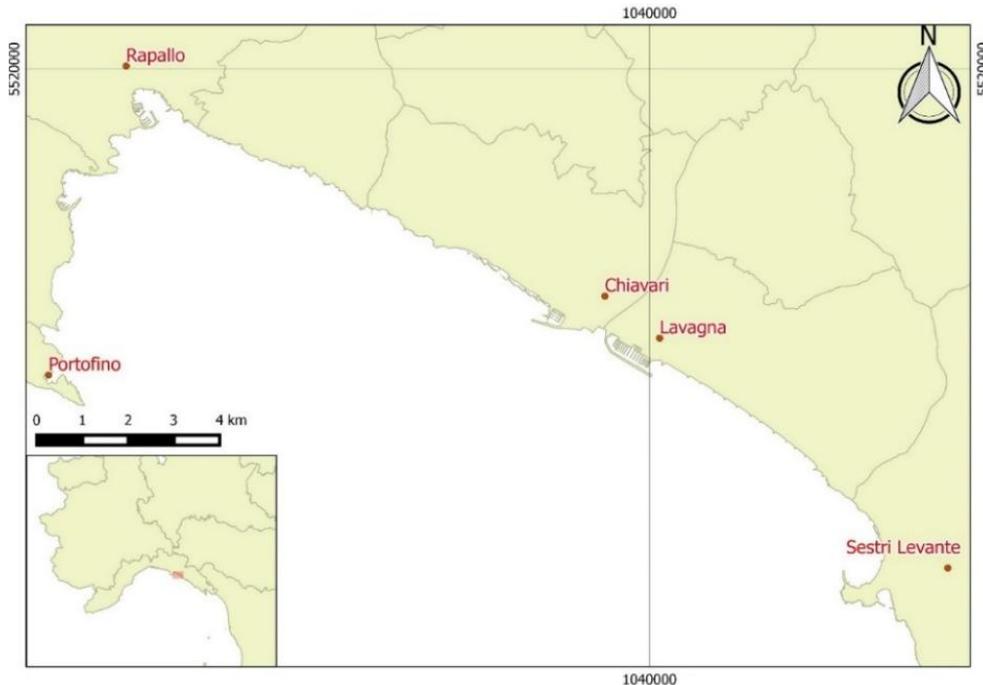


Figura 3-4 Area di studio

La lunghezza del tratto di costa è di circa 31.2 km di cui: 9.5 km costa originata da processi deposizionali, 18.1 km costa alta e più di 3.6 km occupati da strutture portuali.

Il bacino principale afferente è quello del fiume Entella che ha una superficie di 370 km<sup>2</sup>. Altri bacini d'importanza minore sono il Gromolo (26.4 km<sup>2</sup>) che sfocia a Sestri Levante ed il Boate (26.2 km<sup>2</sup>) che sfocia a Rapallo. La superficie totale dei bacini idrografici afferenti all'area del golfo è di poco inferiore a 500 km<sup>2</sup> (Regione Liguria, 2011).

Il litorale tra Chiavari e Sestri Levante costituisce il fronte a mare di una piccola piana alluvionale, caratterizzato da una conoide deltizia di tipo arcuato e dagli effetti del trasporto dei sedimenti lungo costa, che hanno alimentato principalmente il settore di levante dell'area. Solo a Sestri Levante, il *drift litorale* (corrente parallela alla costa responsabile del trasporto dei sedimenti) unisce l'apporto sedimentario di pertinenza

del fiume Entella con i più modesti apporti provenienti dal torrente Gromolo (Corradi *et al.*, 2003).

Nel corso dei secoli tale litorale ha riscontrato numerosi fenomeni erosivi, dovuti principalmente alle forti mareggiate: ciò ha reso necessari interventi di recupero e ripascimento. Le mareggiate che hanno interessato il Golfo di Tigullio hanno origine soprattutto da venti meridionali quali lo Scirocco ed il Libeccio (Cortemiglia e Fierro, 1965) e, secondo studi condotti, esse hanno la maggiore energia nel tratto compreso tra Chiavari e Sestri Levante (Figura 3-5).

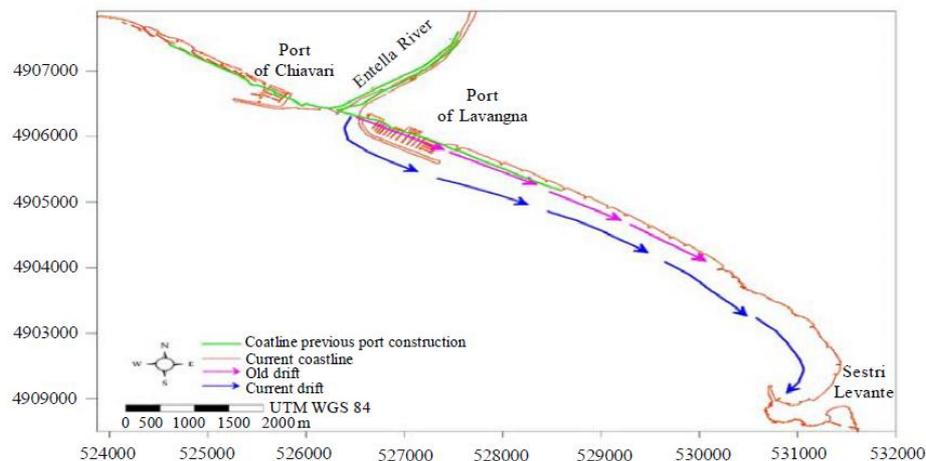


Figura 3-5 Schema raffigurante il sistema di correnti nel tratto costiero tra Chiavari e Sestri Levante (Corradi *et al.*, 2003).

### 3.3 Descrizione geologica

#### 3.3.1 La piattaforma continentale costiera

La piattaforma continentale nella zona di interesse rientra nella categoria delle "piattaforme di costruzione sedimentaria caratterizzata da una accentuata progradazione" (Boillot, 1983). È un tipico esempio di come fenomeni di subsidenza siano compensati dai processi di sedimentazione e come a questi si siano sovrapposti, nel corso del Quaternario, gli effetti dei vari cicli di *regressione-trasgressione* che hanno determinato rimodellamenti della morfologia (Fanucci *et al.*, 1978).

La piattaforma è morfologicamente molto omogenea, senza i tipici canyon sottomarini che caratterizzano gli ambiti costieri limitrofi, ovvero, il canyon del

Polcevera e del Bisagno ad ovest ed il canyon della Riviera di Levante ad est (Figura 3-6) (Corradi *et al.*, 2003).

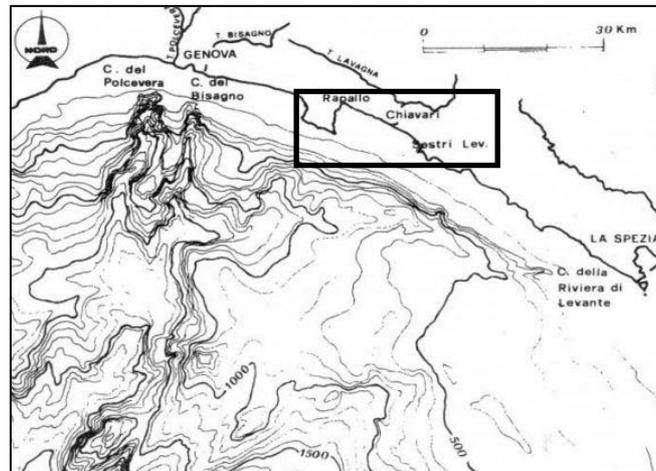


Figura 3-6 Carta batimetrica del tratto Sudorientale del Mar Ligure con rappresentati i canyons ad Est ed Ovest del Golfo di Tigullio, evidenziato dal riquadro (Fanucci *et al.*, 1978)

Lo shelf-break corre pressoché parallelo alla costa, ad una distanza media di 10 km dalla linea di riva, con la particolarità di non risentire assolutamente del promontorio di Portofino e si situa a profondità compresa tra i 115 e 150 m, valori che aumentano procedendo verso SE.

Il processo della sua formazione ha avuto inizio nel Pliocene superiore, proseguendo nel Quaternario, ed è possibile riassumerlo in fasi rappresentate dalla seguente figura relativa all'area di Sestri Levante (Picazzo, 1986) (Figura 3-7):

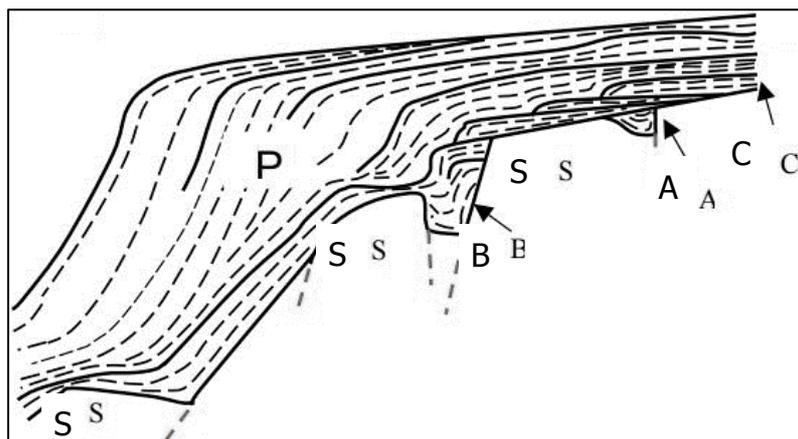


Figura 3-7 Schema dell'evoluzione della piattaforma appenninica.  
S = Substrato; P = Plio - Quaternario; A, B, C = Corpi sedimentari descritti  
(Picazzo *et al.*, 1986)

1. Prima deposizione, probabilmente di facies detritica (Figura 3-7, A), che va a colmare completamente le depressioni tettoniche presenti nella piattaforma del Miocene Superiore (Figura 3-7, S, substrato). Questi accumuli si trovano, per esempio, di fronte a Chiavari.
2. Primo fenomeno di erosione che interessa sia il substrato sia i nuovi depositi, descritti precedentemente, conferendo alla piattaforma un profilo pseudo-pianeggiante con parte del substrato affiorante.
3. Seconda fase deposizionale (collegata al passaggio al Pliocene inferiore) che porta alla formazione di sensibili accumuli detritici ed ad una decisa progradazione della costa (Figura 3-7, B).
4. Nuova fase di regradazione (Figura 3-7, C) del ciglio della piattaforma e dei suoi depositi sempre più verso costa (rispetto alla posizione precedente) a causa di fenomeni di subsidenza e di diminuzione della velocità di accumulo.
5. Successivo processo deposizionale con fasi di evoluzione, ciascuna delle quali è delimitata da una superficie di discordanza, correlabile ad uno dei principali eventi glacio-eustatici del Pleistocene (Fanucci *et al.*, 1979), nel corso delle quali la piattaforma andò progressivamente progradando assumendo la fisionomia attuale.
6. A seguito di questi ultimi eventi, ebbe inizio la fase di sedimentazione, che dura tuttora. I depositi olocenici danno origine ad un corpo sedimentario, che si assottiglia più o meno regolarmente verso il largo e le cui massime potenze, come si può facilmente intuire, sono ubicate in prossimità delle foci dei principali corsi d'acqua e in zone in cui le correnti si liberano di gran parte del loro carico solido. Il livello sommitale presenta ovunque gli stessi caratteri ed è costituito da sedimento prevalentemente pelitico (Picazzo *et al.*, 1986).

La piattaforma che va dal Promontorio di Portofino a La Spezia presenta una distribuzione sedimentaria fortemente influenzata dagli apporti del fiume Entella:

- alla base vi è un livello lutitico (granulometria  $< \frac{1}{16}$  mm )-arenitico (granulometria  $2\text{mm} < \frac{1}{16}$  mm ) comprensivo di una lama di sedimento acusticamente trasparente (definizione che sulla base di analisi sismografiche

indica litologie genericamente limoso-pelitiche, sebbene in questo caso non è da escludere la presenza, pur sempre minima, di sedimenti sabbiosi anche all'interno dei depositi definiti come acusticamente trasparenti) e di un corpo sedimentario più opaco, dunque, più grossolano (Chiocci *et al.*, 1996);

- Al di sopra vi è una coltre di "fango olocenico" ad indicare un corpo sedimentario più fine la cui estensione giunge fino al ciglio della piattaforma (Corradi *et al.*, 1980).

La piattaforma continentale ligure nell'area presa in esame presenta una regolare distribuzione di sedimenti sempre più fini procedendo verso il largo: le uniche eccezioni si riscontrano nella zona del promontorio di Portofino dove è possibile assumere sia la presenza di correnti di fondo con energia sufficiente da trasportare verso il largo materiali a granulometria maggiore, sia l'azione di correnti che hanno portato alla luce sedimenti risalenti a fasi di trasgressione versiliana (fase di risalita del fondale marino durante l'Olocene) nel corso delle quali le fasce granulometricamente più grossolane si trovano spostate verso il largo rispetto alla situazione attuale (Corradi *et al.*, 1980) (Figura 3-8).

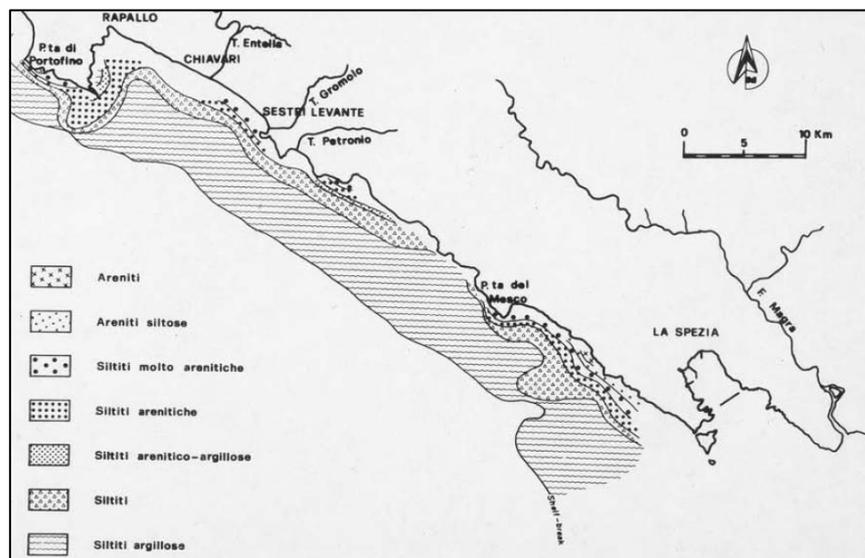


Figura 3-8 Carta della distribuzione dei litotipi superficiali secondo la classificazione Kruit (1954) scindendo la frazione lutitica in silt ed argilla (Corradi *et al.*, 1980)

### 3.3.2 La geologia territoriale

Dal punto di vista geologico, il territorio esaminato è interessato dall'Appennino Settentrionale. Questo risulta dalla sovrapposizione tettonica di due grandi insiemi, diversi per litologia, struttura ed origine paleogeografica:

- Insieme Esterno Umbro-Toscano
- Insieme Interno Ligure-emiliano

Quest'ultimo, nel quale ricade l'area di studio, è formato da una serie di unità tettoniche che, come dimostrato dalla presenza di ofioliti (rocce ignee basiche ed ultrabasiche tipiche della litosfera oceanica), hanno origine prettamente oceanica. Tali unità hanno abbandonato il loro substrato originario, che è scomparso in subduzione, per sovrascorrere da ovest verso est sull'insieme esterno costituendo però una coltre alloctona (Elter, 1994).

Il Dominio Ligure comprende Unità tettoniche che rappresentano i relitti della litosfera oceanica giurassica (Bacino oceanico Ligure-Piemontese) e le relative coperture sedimentarie (Giurassico-Paleocene). L' Oceano Ligure-Piemontese, che rappresentava un segmento della Tetide, costituiva la separazione tra il continente Europeo e il continente Africano. Questo dominio comprende due domini detti rispettivamente (Figura 3-9):

- Ligure Interno (o Liguridi Interne), zona più occidentale
- Ligure Esterno (o Liguridi Esterne), zona più orientale

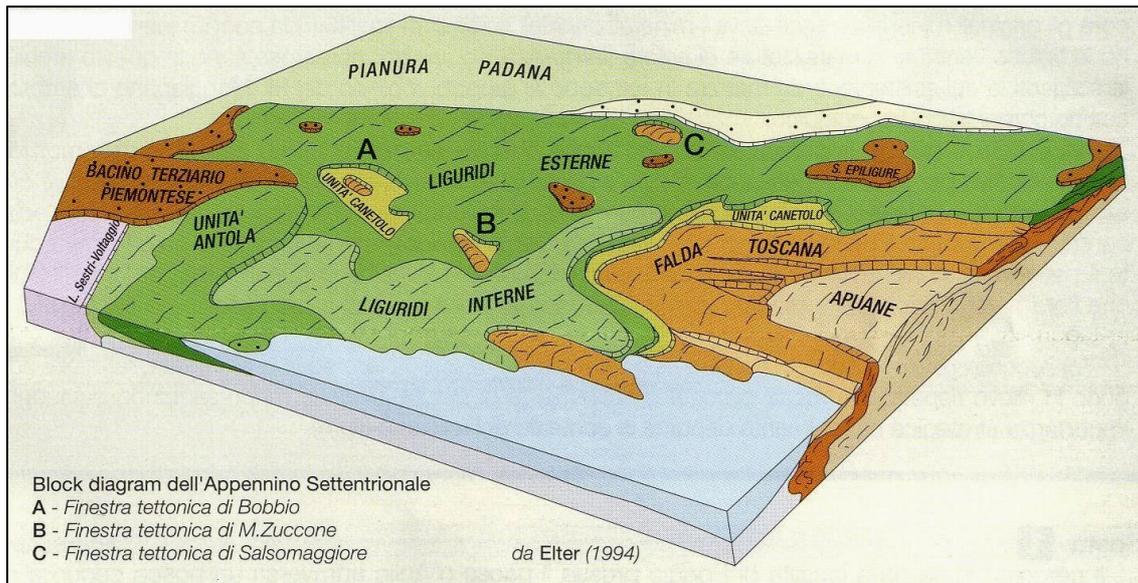


Figura 3-9 Rappresentazione della composizione dell'Appennino Settentrionale (Elter, 1994)  
 Entrambi sono caratterizzati dalla presenza di ofioliti ma assumono un significato diverso nei due domini, divenendo il principale fattore di differenziazione.

Infatti nelle Liguridi interne (che includono le seguenti unità tettoniche sovrapposte: Unità Colli-Tavarone-Serò, Unità Bracco-Val Graveglia ed Unità Gottero) le ofioliti si trovano ancora in posizione "primaria" alla base della successione (con origine giurassico-terziaria). La copertura sedimentaria, ben sviluppata nell'Unità Bracco/Val Graveglia, è costituita da depositi pelagici che passano a depositi torbiditici e clastici grossolani, più precisamente, dal basso verso l'alto (Figura 3-10):

- *diaspri* (sedimenti fini silicei);
- *calcari a Calpionelle* (successione di strati calcarei bianchi e grigio chiari separati da argille marnose grigie nettamente subordinate);
- *Argille a Palombini* (argilliti interessate da una scistosità molto marcata, talvolta traspositiva, che conferisce loro un aspetto da lamellare a scaglioso laddove la formazione si avvicina alle più importanti zone di sovrascorrimento e che pertanto sono state indicate, litologicamente, come argilloscisti.) (Principi, 1994).

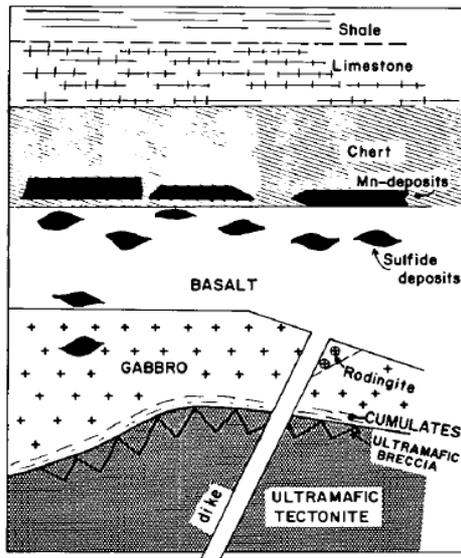


Figura 3-10 Diagramma schematico e semplificato della stratigrafia dei complessi ofiolitici dell'Appennino Settentrionale (Bonatti *et al.*, 2005)

Nelle Liguridi Esterne ciò non accade: esse sono caratterizzate da successioni che generalmente includono depositi torbiditici carbonatici conosciuti in letteratura come "Flysch ad elmintoidi" termine che sta ad indicare tutti quei sedimenti silicoclastici derivanti da una catena che emerge e viene smantellata.

Altra caratteristica delle successioni delle Unità Liguri Esterne è la presenza delle ofioliti solo come "slide blocks" (Principi, 1994; Bortolotti *et al.*, 2014).

La Figura 3-11 mostra la litologia dell'area considerata nel presente studio:

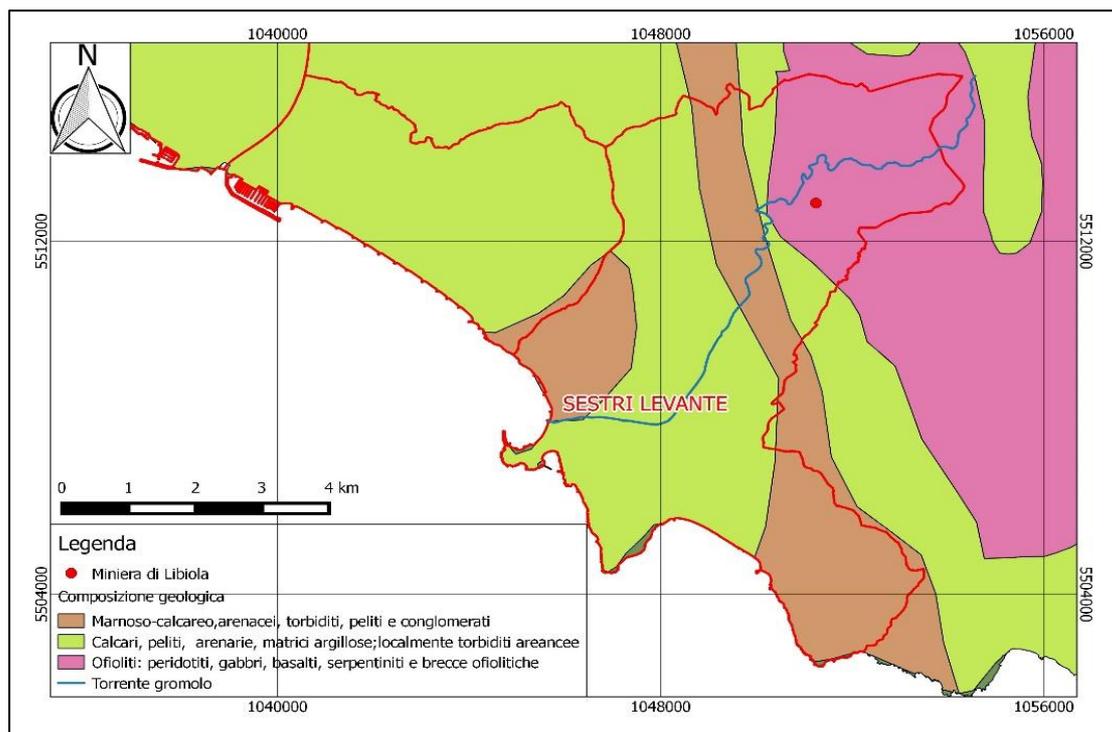


Figura 3-11 Composizione geologica dell'area di studio  
(Layer ricavato da Geoportale Nazionale <http://www.pcn.minambiente.it/GN/>  
con successiva elaborazione GIS)

### 3.3.3 L'origine dei giacimenti sulfurei

I depositi metalliferi presenti nelle ofioliti appenniniche devono la loro origine a processi idrotermali. Il processo di metallogenesi, illustrato in Figura 3-12 e discusso da Bonatti (1975), prevede l'infiltrazione dell'acqua marina nella crosta oceanica basaltica dell'era mesozoica tramite fratture prodotte per cause tettoniche. Il fluido, subendo un riscaldamento per la vicinanza del magma basaltico e per effetto di moti convettivi generati dallo stesso, risale in superficie. Nel suo passaggio all'interno della crosta per la sua temperatura l'acqua esercita un'azione di lisciviazione sulla superficie rocciosa, arricchendosi di metalli (Bonatti *et al.*, 1976). Durante la risalita del fluido idrotermale si assiste alla precipitazione graduale di diverse componenti. La sequenza di precipitazione avviene nel seguente ordine (Chester, 2000):

- Solfuri (es: sfalerite, pirite, calcopirite ecc);
- Silicati di Fe (ed: smectite, chamosite, silicati amorfi);
- Ossidi di Fe;
- Ossidi di Mn.

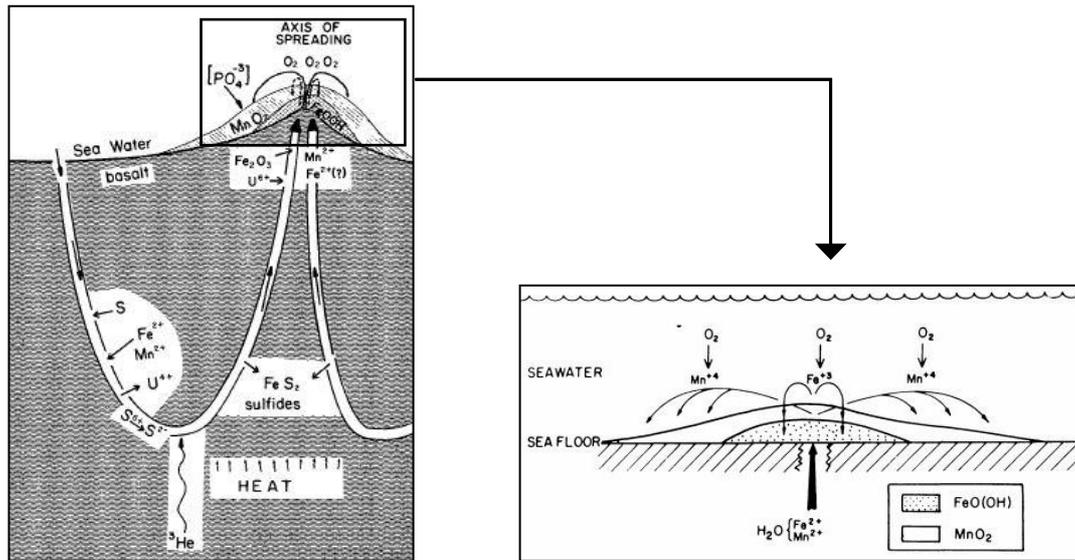


Figura 3-12 Rappresentazione schematica della circolazione idrotermale (sinistra) e della formazione dei depositi metalliferi in corrispondenza di una dorsale oceanica (destra) (Bonatti *et al.*, 1975).

Generalmente questa successione si riscontra anche nella posizione in cui si collocano tali depositi: infatti i giacimenti sulfurei si trovano principalmente nello strato basaltico, mentre depositi manganesiferi si depositano sulla superficie della crosta oceanica, oppure a distanze maggiori dal punto di emissione poiché Mn tende a rimanere in soluzione. Si rileva anche una variazione nel contenuto dei metalli, i quali precipitano nei depositi sulfurei basaltici o nei depositi in superficie, sulla base di fattori quali pH, condizioni redox e temperatura del fluido stesso (Bonatti *et al.*, 1976) (Figura 3-13) .

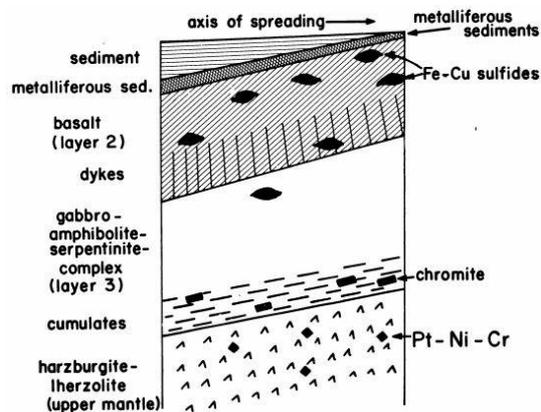


Figura 3-13 Schema semplificato della deposizione dei metalli durante processi idrotermali (Bonatti *et al.*, 1975).

### 3.4 Inquadramento naturalistico ed ambientale

I fondali marino-costieri dell'area di studio presentano, come del resto gran parte dei fondali liguri, una grande varietà di habitat e popolamenti. Lungo i promontori di Portofino, Punta di Sestri, Punta Manara, Punta Baffe e in un ampio tratto compreso tra Rapallo e Chiavari la costa è formata da alte falesie e scogliere: esse risultano tuttora in buono stato di conservazione e scarsamente antropizzate (Regione Liguria, 2011).

Alla base delle scogliere, tra la roccia o su substrati sabbiosi, si trovano piccole praterie di *Posidonia oceanica*, pianta marina endemica del Mediterraneo, che costituisce vere e proprie foreste sottomarine fondamentali per l'equilibrio dell'ecosistema marino costiero. Le praterie di *P. Oceanica*, con la loro presenza e integrità, sono un ottimo indicatore per determinare la qualità delle acque marino costiere in quanto sono molto sensibili alle perturbazioni naturali e antropiche. Inoltre contribuiscono alla produzione di ossigeno, stabilizzazione del substrato e garantiscono ospitalità e rifugio per la vita di numerosi animali e vegetali ed salvaguardia dei litorali dal momento che smorzano l'effetto del moto ondoso sulla costa (Area Marina Protetta Capo Carbonara, 2012).

Per tutte queste ragioni tale habitat è stato indicato come "*prioritario*" ai sensi dell'Allegato I della *Direttiva Habitat* ( Dir. n. 92/43/CEE ). Numerosi fattori quali la pratica della pesca a strascico abusiva, l'eccesso di sedimentazione dovuto a scariche di materiali di scavo in mare, l'erosione indotta da grandi opere marittime ed altri hanno provocato un degrado di questi ambienti e per questo motivo sono stati istituiti dei *Siti d'Interesse Comunitario* ( *SIC* ) ai sensi della direttiva precedentemente citata: in particolar modo è stato istituito un SIC nella zona di Punta di Sestri in difesa degli ambienti di *Posidonia Oceanica* a cui sono associati anche insediamenti coralligeni di particolare interesse.

Nell' estratto del documento d'istituzione del SIC (Figura 3-14) è possibile notare che esso è designato con tipologia B ad indicare una zona nella quale sono consentite, spesso regolamentate e autorizzate dall'organismo di gestione, una serie di attività che, pur concedendo una fruizione ed uso sostenibile dell'ambiente, influiscono con il minor impatto possibile.

| 1. SITE IDENTIFICATION                       |   |
|--|---|
| <b>1.1 Type</b><br>B                         | <b>1.2 Site code</b><br>IT1333372 <a href="#">o top</a> |
| <b>1.3 Site name</b><br>Fondali Punta Sestri |   |
| <b>1.4 First Compilation date</b><br>1995-06 | <b>1.5 Update date</b><br>2013-10                       |

Figura 3-14 Estratto del documento d'istituzione del SIC nell'area di Sestri Levante (Natura 2000)

In Figura 3-15 è rappresentata la composizione degli Habitat marini, in particolare modo quelli costitutivi del SIC IT 1333372:

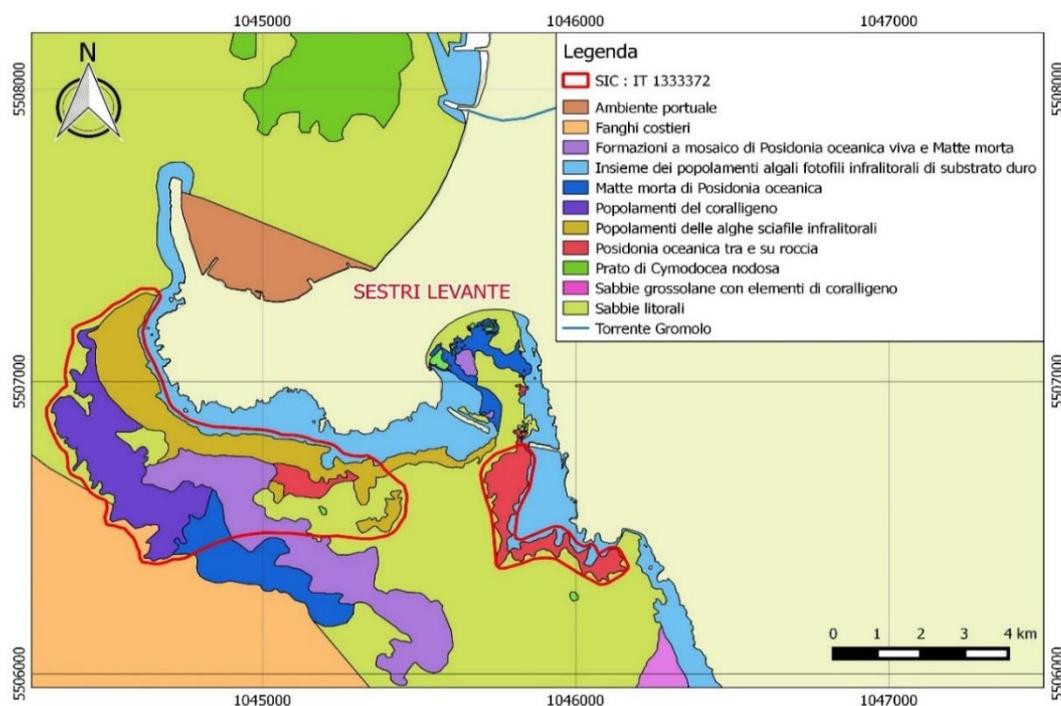


Figura 3-15 Descrizione degli habitat marini nel SIC istituito nell'area di Sestri Levante (Layer ricavato da Geoportale Nazionale: <http://www.pcn.minambiente.it/GN/>)

Il tratto di costa compreso tra l'abitato di Chiavari e quello di Sestri Levante presenta diverse caratteristiche ambientali essendo fortemente condizionato dalla dinamica

sedimentaria correlata alla presenza del torrente Entella: i fondali risultano di natura prevalentemente sabbiosa e risultano colonizzati in maniera frammentaria da prati di *Cymodocea nodosa*, pianta marina tollerante rispetto a condizioni fortemente dinamiche (Regione Liguria, 2011) (Figura 3-16). Gli ambienti costituiti da questo tipo di alghe svolgono la funzione di stabilizzazione dei fondali intrappolando i sedimenti nell'intrico dei rizomi ed incrementano la produzione biologica dei fondali sabbiosi e sabbioso-fangosi; inoltre giocano un ruolo fondamentale per la creazione di particolari ambienti dove si insediano molti organismi di fondo mobile (Delbono *et al.*, 2003).

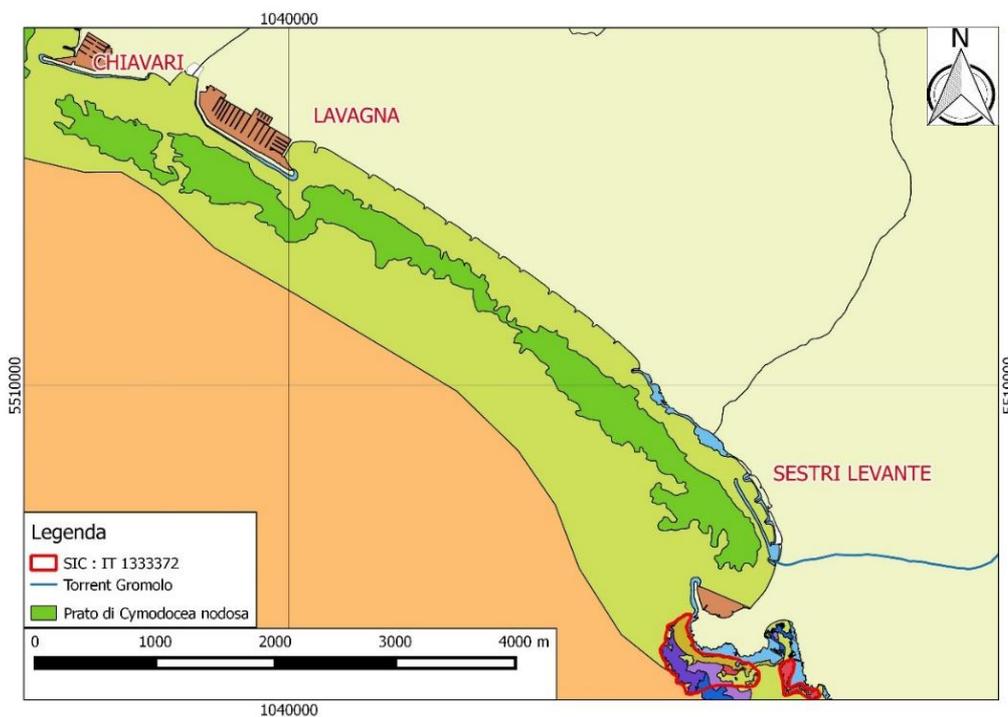


Figura 3-16 Praterie di *Cymodocea nodosa* nel litorale tra Lavagna e Sestri Levante (Layer ricavato da Geoportale Nazionale: <http://www.pcn.minambiente.it/GN/>)

### 3.5 Inquadramento demografico ed economico

Nell'area d'interesse la fascia costiera è altamente urbanizzata con un'elevata intensità di residenze anche a carattere stagionale estivo. La popolazione residente è di circa 140.000 abitanti, numero che può aumentare nel periodo estivo di massima affluenza turistica (Regione Liguria, 2011).

Valutazioni relative all'uso del suolo indicano in generale scarsa incidenza delle aree adibite ad uso industriale e alle infrastrutture. Anche la realtà agricola risulta avere scarsa incidenza in termini di superfici occupate e tipologia di produzione.

Il settore della pesca non è particolarmente sviluppato in termini assoluti ma rappresenta una importante realtà su scala regionale. La flotta più numerosa risulta essere quella di Santa Margherita Ligure con un numero di 32 pescherecci, seguita da quella di Sestri Levante con 18. La tipologia di pesca è soprattutto legata alle attività della piccola pesca costiera ed allo strascico (Regione Liguria, 2011).

E' presente un impianto off-shore di maricoltura che si colloca in posizione SE rispetto alla foce del torrente Entella, ad una distanza dalla costa di circa 1 km e con una batimetria compresa tra i 30 ed i 40 m.

Il turismo rappresenta una attività portante di tutti i comuni costieri ed è incentrata sul turismo balneare e sulla nautica da diporto. Già i dati relativi agli aspetti demografici hanno messo in evidenza il picco estivo delle presenze, legato all'utilizzo della risorsa "costa" per l'offerta turistico-ricreativa; l'attività balneare induce una forte pressione sulla costa in termini di frequentazione antropica, spazi utilizzati per le strutture balneari, attività di ripascimento, movimentazione dei sedimenti di spiaggia (Regione Liguria, 2011).

### **3.6 L'attività estrattiva ligure e la Miniera di Libiola**

I giacimenti minerari della Liguria erano già noti fin dagli antichi romani. I primi documenti scritti riguardo tali attività risalgono, tuttavia, al XV-XVI secolo. In epoca napoleonica l'attività mineraria ligure ebbe il suo maggiore sviluppo. Con la caduta della Repubblica di Genova (1797-1815) le aree montane in Liguria furono completamente trascurate e le poche miniere, fino ad allora conosciute, furono abbandonate sicché verso la metà del secolo scorso molte di queste erano quasi del tutto sconosciute (Issel, 1892).

L'industria mineraria vera e propria iniziò verso la seconda metà dell'800, anche grazie all'investimenti di capitale inglese. Purtroppo già verso la fine del secolo molti giacimenti furono abbandonati. Il vero e proprio drastico calo dell'industria mineraria si ebbe nel secondo dopoguerra a causa della concorrenza di materiale proveniente da paesi esteri. Oggigiorno le miniere più grandi sono chiuse: rimangono solo alcuni giacimenti di manganese sfruttati però solo a livello artigianale (Marescotti e Carbone, 2003).

Nello specifico la miniera di Libiola è localizzata circa 8 km a NE della città di Sestri Levante e si estende su un'area di circa 4 km<sup>2</sup>, tra una quota minima di 42 m s.l.m. ed una quota massima di 402 m s.l.m. entro il bacino del torrente Gromolo. L'area ha un'estensione di ~30 ha e comprende 18 gallerie distribuite su 21 livelli (Marescotti e Carbone, 2003).

L'area della miniera è caratterizzata dalla presenza di rocce ofiolitiche originatesi nell'era Mesozoica che ospitano la mineralizzazione. Essa è stata una tra le più importanti miniere italiane per l'estrazione di solfuri di ferro e rame.

Il giacimento era conosciuto e sfruttato già nella preistoria (3500-3100 aC) ed ha conosciuto fasi alterne di sfruttamento in diversi periodi storici. L'avvio ufficiale dello sfruttamento risale al 1864 e le attività estrattive si sono protratte fino al 1965, anno in cui la miniera venne dismessa: in nell' arco temporale di attività del sito sono state estratte 1.000.000 di tonnellate di solfuri di Fe e Cu (Marescotti *et al.*, 2003). Quel che ne rimane ora sono gli accumuli in discarica di scarti dell'attività mineraria e strutture abbandonate ed in rovina (Figura 3-17).



Figura 3-17 Discarica a cielo aperto di sterili (sinistra);  
Edificio al piede della discarica dei lavori estrattivi presso Libiola (destra)

## 4. MATERIALI E METODI

### 4.1 Campionamento in situ

Il piano di campionamento ha previsto il prelievo di sedimento in diversi punti nell'area orientale del Golfo del Tigullio. La strategia di campionamento non ha previsto un disegno sperimentale preciso: essendo la prima esperienza in questa zona si è optato per favorire la massima caratterizzazione dell'area ricavando un numero ottimale di campioni per tracciare il contributo dei sedimenti contaminati del torrente Gromolo. Ciò non ha trascurato il possibile contributo proveniente dalla foce dell'Entella (nel comune di Chiavari). Ovviamente sono anche da tenere in considerazione le condizioni meteomarine alle quali occorre adeguare l'attività. Per questo lavoro i campioni sono stati prelevati nei giorni e nelle condizioni riportate in Tabella 4.1 da parte dei collaboratori del Dipartimento DISTAV dell'Università degli studi di Genova.

Tabella 4-1 Tabella riassuntiva delle giornate di attività sul campo

| DATA           | CONDIZIONI MARE | CONDIZIONE CIELO | NOTE   |
|----------------|-----------------|------------------|--|
| 10 Giugno 2015 | Calmo           | Quasi sereno     | Brezza da mare   |
| 21 Luglio 2015 | Calmo           | Sereno           | Mattino presto brezza di terra, mattino tardi brezza di mare |

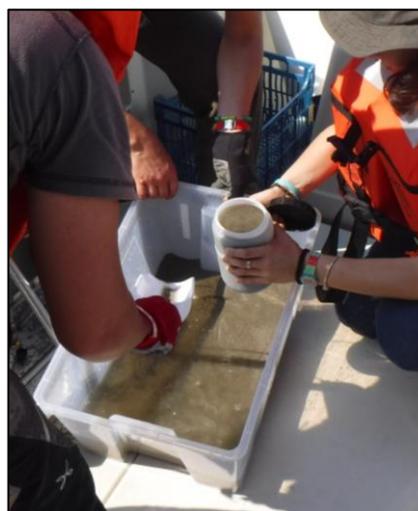


Figura 4-1 Fasi del campionamento: prelievo con Benna Van Veen (sinistra) e raccolta del sedimento prelevato in appositi contenitori (destra)

In totale sono stati prelevati 28 campioni distribuiti per tutta l'area presa in esame. I dati riassuntivi di ciascuna stazione sono raccolti nella Tabella 4-2.

Tabella 4-2 Tabella riassuntiva dei campioni prelevati

| <b>Sample</b> | <b>Lat</b> | <b>Long</b> | <b>Grain size</b> | <b>Profondità</b> |
|---------------|------------|-------------|-------------------|-------------------|
| Bianco        | 44.2647    | 9.3928      | silt-clay         | 15.00             |
| ST 01         | 44.2744    | 9.3878      | silt-clay         | 4.50              |
| ST 02         | 44.2738    | 9.3880      | silt-clay         | 6.00              |
| ST 03         | 44.2733    | 9.3915      | silt-clay         | 7.40              |
| ST 04         | 44.2763    | 9.3891      | silt-clay         | 7.10              |
| ST 05         | 44.2772    | 9.3890      | silt-clay         | 6.00              |
| ST 06         | 44.2742    | 9.3896      | silt-clay         | 14.00             |
| ST 07         | 44.2732    | 9.3845      | silt-clay         | 2.80              |
| ST 08         | 44.2762    | 9.3871      | silt-clay         | 9.00              |
| ST 10         | 44.2745    | 9.3822      | silt-clay         | 14.00             |
| ST 11         | 44.2769    | 9.3851      | silt-clay         | 10.00             |
| ST 12         | 44.2804    | 9.3858      | silt-clay         | 7.00              |
| ST 13         | 44.2819    | 9.3853      | silt-clay         | 7.00              |
| ST 14         | 44.2834    | 9.3822      | silt-clay         | 7.00              |
| ST 15         | 44.2852    | 9.3786      | silt-clay         | 7.00              |
| ST 16         | 44.2888    | 9.3701      | silt-clay         | 8.90              |
| ST 18         | 44.2768    | 9.3799      | silt-clay         | 13.90             |
| ST 20         | 44.2769    | 9.3752      | silt-clay         | 18.20             |
| ST 22         | 44.2768    | 9.3703      | silt-clay         | 26.00             |
| ST 24         | 44.2733    | 9.3742      | silt-clay         | 23.10             |
| ST 26         | 44.2702    | 9.3783      | silt-clay         | 22.00             |
| ST 30         | 44.2638    | 9.3901      | silt-clay         | 22.00             |
| ST 31         | 44.2792    | 9.3822      | silt-clay         | 10.40             |
| ST 32         | 44.2967    | 9.3559      | silt-clay         | 10.40             |
| ST 33         | 44.3018    | 9.3435      | silt-clay         | 9.10              |
| ST 34         | 44.3074    | 9.3312      | silt-clay         | 5.50              |
| ST 35         | 44.2715    | 9.3901      | silt-clay         | 3.00              |
| ST 36         | 44.2810    | 9.3769      | silt-clay         | 12.90             |

In totale sono stati prelevati 25 campioni, la loro posizione è riportata in Fig. 4-2.

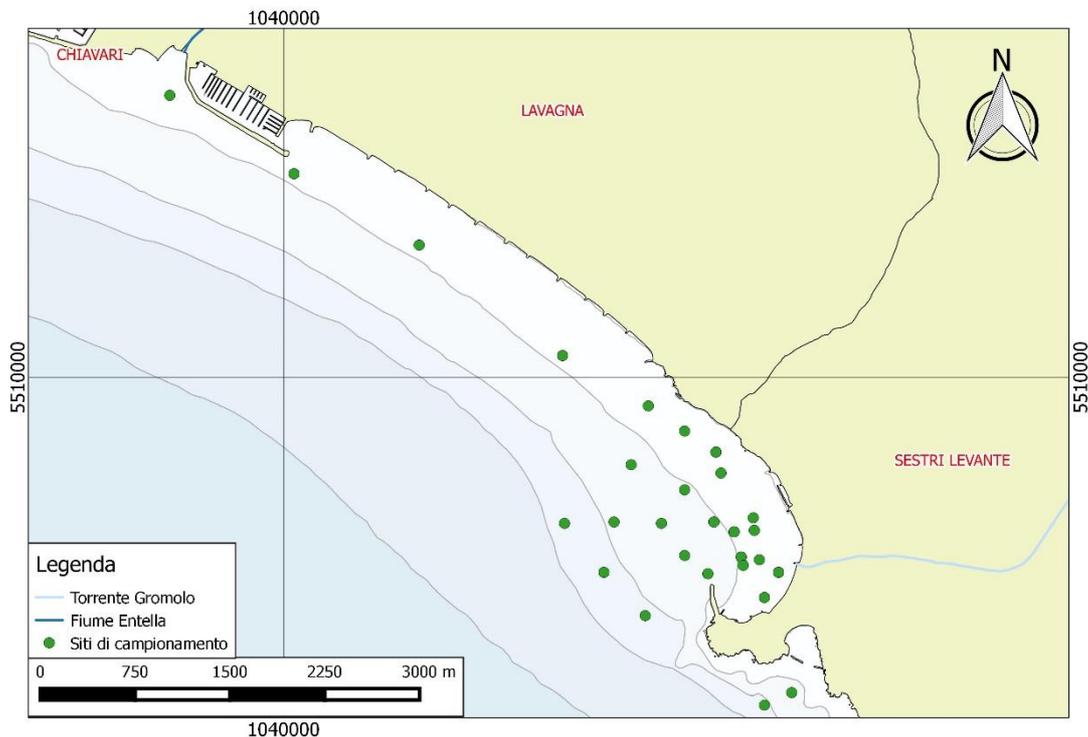


Figura 4-2 Mappa riportante i punti di campionamento

## 4.2 Preparazione dei campioni

Una volta tornati in sede i campioni sono stati sottoposti a procedure propedeutiche all'analisi vera e propria presso il *Centro Interdipartimentale per le Scienze Ambientali (CIRSA)* a Ravenna:

- Il campione è stato diviso nelle sue frazioni granulometriche, ovvero, sabbia e frazione fine ( $<63 \mu\text{m}$ ). Per fare questo ogni campione è stato sottoposto a setaccio con una maglia di  $63 \mu\text{m}$  con l'ausilio di una spatola e di una spruzzetta per rimuovere al meglio la porzione più fine (Figura 4-1).



Figura 4-1 Setaccio e spatola

La frazione sabbiosa trattenuta dal setaccio è stata raccolta in vaschette di alluminio, mentre la soluzione acquosa contenente la frazione fine è stata versata in bottiglie di plastica (appositamente siglate). Inoltre è stato raccolto parte del campione completo non frazionato (denominato "bulk") e posto anch'esso in vaschette di alluminio.

- Le vaschette di alluminio sono state poste in stufa a 60°C per poter eliminare ogni liquido residuo (Figura 4-2).



Figura 4-2 Vaschette in alluminio contenenti il sedimento poste in stufa

Le bottiglie di plastica contenenti acqua e sedimento fine sono state lasciate a riposo per qualche giorno per permettere alla frazione fine di decantare sul fondo (Fig. 4-3).



Figura 4-3 Bottiglie riempite di soluzione acquosa contenente la frazione fine (sinistra); sedimento fine sedimentato sul fondo delle bottiglie (destra)

Quando l'acqua ha assunto un aspetto più limpido, ogni bottiglia è stata tagliata sopra la base con un cutter. Ciò ha permesso di eliminare gran parte dell'acqua e di conservare i sedimenti depositati nel fondo. Infine anche le basi delle bottiglie tagliate sono state poste in stufa.

- Una volta essiccati i campioni sono stati raccolti in appositi sacchetti e successivamente portati nei laboratori BiGeA a Bologna dove sono stati polverizzati con l'utilizzo di un mulino a masse in agata (Fig. 4-4).



Figura 4-4 Mortaio in agata composto (sinistra); mortaio in agata scomposto nei suoi componenti (destra)

- Successivamente dai campioni macinati è stata prelevata un'aliquota di 3g e con essa è stata creata una pasticca, con un supporto di *Acido Borico* ( $H_3BO_3$ ) che va a costituire il rivestimento protettivo esterno dei lati e di una delle facce della pasticca (quella che solitamente viene poggiata sulle varie superfici

mentre la faccia non rivestita è quella che viene analizzata dallo strumento). Il tutto avviene con l'ausilio di una pressa manuale ad olio (Fig. 4-5). Di alcuni campioni è stata fatta una replica per poter valutare la bontà dell'analisi alla fluorescenza (si veda capitolo successivo).



Figura 4-5 Pressa ad olio (sinistra); Pastiche pronte per l'analisi dove la parte in bianco è il supporto di  $H_3BO_3$  (destra)

## 4.3 Analisi

### 4.3.1 Fluorescenza a raggi X (XRF)

Una volta realizzate le pasticche sono state sottoposte a *Fluorescenza a Raggi-X* (XRF): è una tecnica analitica che va a misurare la radiazione emessa da un atomo di uno specifico elemento quando esso è bombardato da un flusso di raggi X, prodotto da una sorgente interna allo strumento. L'energia emessa dall'elettrone (detta anche "*flusso di raggi X secondaria*") corrisponde al "salto quantico" tra i due orbitali in cui si sposta ed avrà una  $\lambda$  (lunghezza d'onda) ben specifica e tipica di ciascun elemento della matrice in esame.

E' una metodica che consente di analizzare fino ad 80 elementi, relativamente rapida, sensibile, precisa e non distruttiva, multi-elementare, ovvero, che fornisce l'informazione sul contenuto totale di elemento presente nel campione.

Questo tipo di analisi è stata condotta mediante l'utilizzo dello spettrometro a dispersione di lunghezza d'onda *Panalytical Axios 4000* dotato di sorgente al Rh ed operante in condizioni di vuoto e dotato di software per il controllo e la gestione delle condizioni analitiche.

Un campione di sedimento/roccia è costituito da moltissimi elementi chimici, ognuno dei quali, una volta colpito da raggi X primari, emette radiazioni con le proprie lunghezze d'onda caratteristiche. Per poter distinguere la radiazione emessa d'interesse gli spettrometri per fluorescenza a raggi X, quelli a dispersione di lunghezza d'onda, sfruttano un principio ben noto in mineralogia, ossia la Legge di Bragg:

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

$n$ =ordine di diffrazione (numero intero);

$d$ =distanza tra due piani reticolari in un cristallo;

$\lambda$ =lunghezza d'onda della radiazione incidente;

$\theta$ =angolo di incidenza della radiazione.

Da tale analisi sono state ricavate le concentrazioni degli elementi maggiori ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), espressi come % in peso dell'ossido, e di 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 in ppm.

### **4.3.2 Analisi XRD**

Le analisi diffrattometriche sono state effettuate al fine di determinare le fasi mineralogiche presenti nelle frazioni scelte, ossia la frazione trattenuta al setaccio 63 micron e il passante al setaccio 0.063 mm per tutti i campioni.

Le analisi mineralogiche sono state eseguite su questi campioni utilizzando il diffrattometro per polveri PW 3710 con Philips X'pert High Score come software d'interpretazione e di quantificazione delle fasi cristalline al di sopra dell'1%, appartenente al laboratorio XRD del DISTAV.

Le condizioni analitiche sono:

– Scan Axis: Gonio

- Start Position: 3,0100° 2 $\theta$
- End Position: 79,9900° 2 $\theta$
- Step Size: 0,0200° 2 $\theta$
- Scan Step Time: 1,0000 s
- Scan Type: Continuous
- Anode Material: Co
- K-Alpha1: 1,78901 Å
- K-Alpha2: 1,79290 Å

I risultati ottenuti sono stime quantitative dell'abbondanza, espresse in %, di un minerale nel campione considerato

### 4.3.3 Loss Of Ignation (LOI)

Un ulteriore parametro misurato è stato la LOI (*"perdita per calcinazione"* o perdita al fuoco in riferimento alla somma delle specie volatili liberate, quindi perse) che misura il contenuto di H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, contenuta in carbonati (CaCO<sub>3</sub>) e carbonio organico ed è calcolato in base alla perdita in peso subita da un'aliquota di 0.5 g per ciascun campione in polvere. Tale quantitativo di campione una volta pesato è stato raccolto in appositi crogioli di platino (precedentemente raffreddati in un essiccatore e pesati con il campione al loro interno) e successivamente posto in forno a 950 °C.



Figura 4-6 Crogioli contenenti il campioni e successivamente posti in forno

Il valore del LOI viene valutato calcolando la differenza tra il peso del crogiolo prima e dopo il processo di calcinazione.

Il peso perduto durante le reazioni è strettamente correlato al contenuto di sostanza organica e di carbonati contenuti. Mediante la formula che segue è stato possibile calcolare il valore della L.O.I.:

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

*p<sub>v</sub>*: peso del crogiolo inizialmente vuoto;

*p<sub>i</sub>*: il peso del crogiolo con la polvere all'interno;

*p<sub>f</sub>*: è il valore del peso del crogiolo dopo il processo.

## 4.4 Applicazione della statistica uni e multivariata

Dopo aver ricavato i valori di concentrazione degli analiti, la fase successiva prevede la loro manipolazione ed elaborazione attraverso software statistici (Microsoft Excel, R e GCDkit) e grafici (QGIS): l'applicazione di un metodo statistico multivariato permette di investigare la composizione chimica e geologica degli ambienti considerati sottolineando le eventuali analogie e differenze tra i campioni selezionati ed inoltre permettendo di comprendere la distribuzione delle concentrazioni e di individuare eventuali valori anomali. (Di Giuseppe, 2014)

### 4.4.1 Analisi univariata della distribuzione dei dati

Nel momento in cui si ha a disposizione un'ampia varietà di dati ed è necessario un confronto, un primo e semplice approccio che permetta di raffrontare tra loro le distribuzioni dei valori di ciascuna variabile considerata prevede il calcolo di indici statistici dai quali è possibile ricavare informazioni generali sulla popolazione di dati. I parametri calcolati tramite l'impiego di Microsoft Excel 2013 sono:

- Media aritmetica: valore centrale della popolazione campionaria ricavato sommando i valori e dividendo per il numero dei campioni;
- Mediana: valore centrale della popolazione campionaria, previo ordinamento crescente dei campioni, tale per cui la popolazione campionaria risulta essere divisa in due sottoinsiemi identici nel numero di valori ivi contenuti;

- Deviazione standard: indica la distribuzione dei dati rispetto al valore centrale trovato precedentemente;
- Valore massimo e minimo: come risultato si ottiene il range di valori assunti dalle variabili che, tuttavia, risente della presenza di eventuali outliers;
- 25° e 75° percentile: l'n° percentile di un insieme di valori è il numero tale per cui l'n% della popolazione campionaria è  $\leq$  del percentile considerato (es: il 25° percentile è il valore sotto al quale si trovano il 25% delle osservazioni).

Va sottolineato che ai fini del calcolo statistico, nel caso in cui in per alcuni analiti siano stati ricavati valori di concentrazione inferiori al limite di rilevabilità strumentale, è stato assegnato un valore pari al 50% del limite stesso.

#### 4.4.2 Boxplot

I box plot, detti anche *scatole a baffi*, sono dei diagrammi che riassumono gli aspetti principali di una distribuzione di valori: la base inferiore e superiore del rettangolo rappresentano rispettivamente il 25° (*Low Hinge*, LH) e il 75° (*Upper Hinge*, UH) percentile; la distanza tra questi due valori è detta *distanza interquartile* (*Hinge Width*, HW). La linea all'interno del rettangolo rappresenta la mediana (ovvero il 50° percentile). Al di fuori dell'intervallo interquartile si trovano altri due valori, rispettivamente, baffo superiore (*Upper Whisker*, UW) e baffo inferiore (*Lower Whisker*, LW) individuati nel seguente modo:

$$UW=LH+(1.5*HW)$$

$$LW=LH-(1.5*HW)$$

I valori esterni a questi limiti sono usualmente considerati come *outliers*. (APAT,2006)

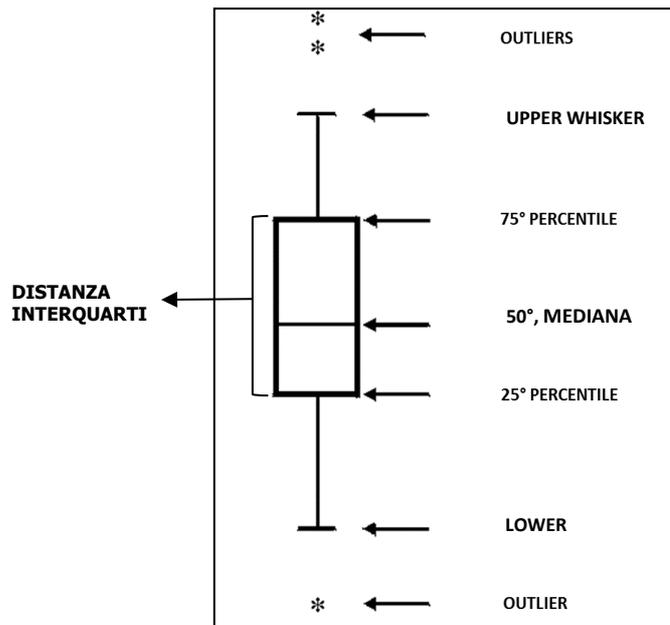


Figura 4-7 Box-plot con indicate le caratteristiche

I box-plot sono stati calcolati per ciascun elemento maggiore ed in traccia e mostrati nell'allegato 1.

#### 4.4.3 Matrice di correlazione

L'analisi della correlazione permette di stimare la relazione esistente tra le variabili, considerate a coppie. Possono essere applicati vari metodi ma il risultato finale è il medesimo, ovvero, una matrice quadrata (medesimi valori rispetto alla diagonale) di coefficienti di correlazione il cui valore varia da -1 a +1: più il valore del coefficiente è vicino a +1, più le due variabili sono correlate *positivamente* tra loro ed al variare di uno varia anche l'altra in egual modo, mentre più il valore del coefficiente si avvicina a -1, più le due variabili sono correlate *negativamente* e la variazione dell'una ha andamento opposto rispetto all'altra. Se il valore del coefficiente si aggira in un intorno di 0, allora le due variabili non sono correlate. Infine un valore di coefficiente pari a 0.5 indica la presenza di una significativa correlazione ma vincolata dal numero di osservazioni considerate.

Per il calcolo del coefficiente di correlazione è stato usato, secondo quanto riportato da Reimann (2008), il metodo di correlazione di Spearman: è una misura non parametrica (ovvero indipendente dalla distribuzione dei dati). Il metodo prevede un ordinamento preliminare dei dati e successivamente il calcolo del coefficiente. E' un

metodo robusto in quanto, rispetto ad altri coefficienti, il risultato finale non è influenzato dalla presenza di eventuali *outliers*. Inoltre sia che si disponga di risultati originali sia che questi vengano trasformati il risultato finale non varia in quanto non viene alterato l'ordinamento dei dati.

#### 4.4.4 Analisi fattoriale

Durante lo studio della geochimica di una particolare area è comune avere a disposizione un gran numero di dati ricavati dalle analisi svolte. Per una corretta e facilitata interpretazione di essi è possibile applicare l'analisi fattoriale (*Factor Analysis*, FA): è un metodo per determinare le interrelazioni esistenti tra diverse variabili in un sistema di dati apparentemente complesso, raggruppando le variabili tra loro in fattori (detti anche variabili "latenti" poiché inosservabili). E' un vantaggio riscontrabile anche al momento della creazione di mappe geochimiche dal momento che risulta più conveniente elaborarne poche ma nelle quali è contenuta gran parte delle informazioni (Reimann, 2008). Per lo svolgimento dell'analisi fattoriale è stato usato il software MATLAB R2012b.

Per valutare la fattibilità dell'analisi è inserita la funzione `test_equality` che la relazione tra le variabili e l'indipendenza degli autovalori, inserendo come input le dimensioni della matrice, la matrice di correlazione ed il livello di significatività, e restituendo in output la seguente dicitura, in caso di esito positivo:

```
****Test di indipendenza  
correlation exists  
  
****Test di sfericita  
eigenvalues differ
```

Figura 4-8 Output alla funzione *test\_equality* per la valutazione della fattibilità dell'analisi fattoriale

Una volta che la matrice di dati ha superato la fase preliminare, per poter ricavare i fattori con i quali raggruppare le variabili vengono calcolati i carichi fattoriali (o *factor loadings*) che rappresentano l'incidenza di ciascuna variabile in un fattore. Ciò può

essere svolto in molteplici modalità: in questo caso è stata applicata l'analisi delle componenti principali (PCA).

La stima dei carichi avviene attraverso il calcolo degli autovalori che esprimono la proporzione della varianza riprodotta dalla componente stessa. Il numero dei carichi da considerare per ricavare i fattori dipende dalla varianza spiegata dagli autovalori: generalmente è prassi considerare un numero di *factor loadings* tale da spiegare ~70% della varianza. Per poter discriminare al meglio il numero di fattori viene applicata una rotazione dei carichi (nel nostro caso la funzione implica una rotazione ortogonale detta *varimax*) e viene analizzato anche lo *scree plot* in output alla funzione.

Il risultato di questa fase sarà una matrice in cui le variabili non saranno quelle originali, bensì quelle derivate dalla combinazione di *factor loadings* e fattori secondo la seguente formula:

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

X= osservazioni

$\mu$ = media di X

L= *factor loading*

F= fattore

r= residuo

Il numero di fattori da considerare viene anche discriminato andando a valutare la comunaltà, ad indicare la proporzione di varianza della variabile i-esima che può essere spiegata dai punteggi nei fattori: si ottiene sommando i quadrati dei carichi fattoriali di quella variabile per ciascun fattore ed ha un punteggio variabile tra 0 e 1. Lo scopo di quest'analisi statistica multivariata è quello di ottenere informazioni circa la struttura e le relazioni tra un insieme di  $n$  variabili (numero di elementi, nel caso specifico) appartenenti ad un sistema apparentemente complesso, che sono state oggetto di  $n$  misure (De Vivo, 1981).

#### 4.4.5 Analisi grafiche

All'interno di studi di questo tipo i dati necessariamente devono essere rappresentati spazialmente. L'uso di carte prodotte con il software QGIS (come nello studio presente) ed affini permette di visualizzare la distribuzione delle concentrazioni dei campioni prelevati sulla base necessariamente della disponibilità di coordinate geografiche. Inoltre esse permettono di comprendere i processi che causano quelle particolari distribuzioni e le eventuali sorgenti da cui provengono quelle concentrazioni (depositi minerari ma soprattutto hot spot di inquinamento antropico). Dunque la prima precauzione è quella di verificare il sistema di riferimento sulla base del quale sono state indicate le coordinate: nel caso del presente studio è stato considerato il sistema di riferimento WGS84. Tali coordinate sono state. Dopo aver ricavato anche le concentrazioni degli analiti in ciascun campione si è passati alla creazione di carte della distribuzione dei dati in due diverse tipologie.

La prima consiste in una semplice rappresentazione puntuale delle concentrazioni a cui si accompagna una classificazione di queste in intervalli di valori a cui sono associati colori differenti: la diversa colorazione dei punti permette di avere una prima visualizzazione della distribuzione delle concentrazioni e di poter fare delle prime considerazioni a riguardo.

Per l'assegnazione della differente colorazione è stata applicata una classificazione delle concentrazioni in 5 intervalli con i seguenti valori estremi:

Tabella 4-1 Intervalli di classificazione delle concentrazioni analizzate

|                   |  |
|-------------------|--|
| <b>I CLASSE</b>   | $\text{Min} < x \leq 10^{\circ} \text{ percentile}$                    |
| <b>II CLASSE</b>  | $10^{\circ} \text{ percentile} < x \leq 25^{\circ} \text{ percentile}$ |
| <b>III CLASSE</b> | $25^{\circ} \text{ percentile} < x \leq 75^{\circ} \text{ percentile}$ |
| <b>IV CLASSE</b>  | $75^{\circ} \text{ percentile} < x \leq 90^{\circ} \text{ percentile}$ |
| <b>V CLASSE</b>   | $x \geq \text{Max}$  |

E' stata scelta questa divisione in classi essendo più utile per un studio più esaustivo della distribuzione dei dati: infatti il boxplot generalmente non riconosce valori estremi più bassi determinando una sovrastima di valori più alti di una determinata soglia (Reimann, 2008).

Un altro metodo per la rappresentazione spaziale delle concentrazioni è l'interpolazione spaziale dei dati, tecnica che permette di stimare il valore di una determinata variabile in un punto di cui non si hanno informazioni, utilizzando punti in cui invece è noto il valore di quella particolare incognita studiata. Due sono le tipologie di interpolazione possibili: *Triangulated Irregular Network* (TIN), e *Inverse Distance Weighing* (IDW). Generalmente il primo dei due viene applicato a dati riguardanti l'elevazione, mentre il secondo a dati di concentrazioni. E' logico dedurre che nel caso del presente studio sia stata usata la seconda tipologia di interpolazione. Essa si basa sull'assunzione che un punto non campionato può essere approssimato come media ponderata dei valori compresi in un determinato intervallo di distanza dal punto incognito. Il peso è inversamente proporzionale alla distanza: dunque ad una distanza minore corrisponde un peso maggiore che influenzerà la stima del valore incognito.

Anche in questo caso i pixel del raster creato a cui corrispondono le concentrazioni analizzate sono stati classificati secondo le medesime soglie considerate per le mappe puntuali.

## 5. PRESENTAZIONE E DISCUSSIONE DEI RISULTATI

### 5.1 Partizione granulometrica degli analiti

La conoscenza della distribuzione in mare dei sedimenti, la cui sorgente a terra sia nota, permette di prevedere l'andamento dei contaminanti di origine terrestre nell'ambiente marino essendo ormai riconosciuta l'importante ruolo dei sedimenti sia come mezzo di trasporto degli inquinanti sia come ricettacolo degli stessi (Brondi *et al.*, 1982). A tale studio consegue la possibilità di conoscere come gli elementi, ed in particolare i contaminanti, si ripartiscono nelle frazioni del sedimento per poter meglio comprendere il loro comportamento una volta immessi in ambiente (Forstner e Salomons, 1984). Avendo a disposizione informazioni riguardo il comportamento geochimico in mare dei metalli e la distribuzione granulometrica dell'area è possibile fare considerazioni significative.

Indagini svolte precedentemente (Anselmi *et al.*, 1978; Brondi *et al.*, 1979) si sono interessate dello studio della composizione granulometrica dei sedimenti sia fluviali sia costieri del territorio italiano: è stato valutato che i fattori che più influenzano i processi di sedimentazione in ambito marino sono la natura delle litologie presenti ed i caratteri morfologici della costa. Nello specifico dell'area ligure i sedimenti sono prevalentemente costituiti da sabbia grossolana (dimensione dei grani compresa tra 0.063 mm e 2 mm), da ricollegare alla prossimità a mare dei rilievi (a motivo della quale le coste liguri sono classificate come "alte" secondo Brondi *et al.*, 1978).

Si è proceduto all'analisi del contenuto granulometrico dei sedimenti campionati per il presente lavoro. Per ciascuno di essi è stato indicato il peso di:

- Quantità di sabbia residuo del lavaggio
- Quantità di frazione fine a "63  $\mu\text{m}$ " ricavata dal lavaggio della frazione sabbiosa.

Tutti i dati relativi ai pesi sono ripostati in Tabella 5-1, dove è riportata anche la percentuale di frazione fine nelle stazioni considerate.

Tabella 5-1 Dati riassuntivi dei pesi delle frazioni ricavate

| <b>ST</b>     | <b>Sabbia (g)</b> | <b>63 <math>\mu</math>m (g)</b> | <b><math>\frac{g(63 \mu m)}{g(sabbia)} \cdot 100</math></b> |
|---------------|-------------------|---------------------------------|---|
| <b>1</b>      | 64.93             | 6.59                            | 10.15%  |
| <b>2</b>      | 136.03            | 13.53                           | 9.95%   |
| <b>3</b>      | 69.80             | 19.10                           | 27.03%  |
| <b>4</b>      | 119.86            | 13.25                           | 11.05%  |
| <b>5</b>      | 94.64             | 8.82                            | 9.32%   |
| <b>6</b>      | 185.45            | 6.80                            | 3.67%   |
| <b>7</b>      | 204.69            | 7.34                            | 3.59%   |
| <b>8</b>      | 193.40            | 6.81                            | 3.52%   |
| <b>10</b>     | 37.30             | 7.96                            | 21.35%  |
| <b>11</b>     | 191.18            | 10.22                           | 5.35%   |
| <b>12</b>     | 332.56            | 9.19                            | 2.76%   |
| <b>13</b>     | 228.10            | 8.45                            | 3.70%   |
| <b>14</b>     | 215.45            | 5.23                            | 2.43%   |
| <b>15</b>     | 172.75            | 4.59                            | 2.66%   |
| <b>16</b>     | 197.21            | 6.20                            | 3.14%   |
| <b>18</b>     | 110.56            | 5.70                            | 5.16%   |
| <b>20</b>     | 85.95             | 9.40                            | 10.94%  |
| <b>22</b>     | 72.10             | 5.48                            | 7.60%   |
| <b>24</b>     | 64.68             | 9.50                            | 14.69%  |
| <b>26</b>     | 77.70             | 6.10                            | 7.85%   |
| <b>30</b>     | 448.08            | 4.01                            | 0.89%   |
| <b>31</b>     | 91.58             | 3.87                            | 4.23%   |
| <b>32</b>     | 190.94            | 4.22                            | 2.21%   |
| <b>33</b>     | 230.03            | 5.50                            | 2.39%   |
| <b>34</b>     | 105.17            | 3.40                            | 3.23%   |
| <b>35</b>     | 65.44             | 29.33                           | 44.82%  |
| <b>36</b>     | 94.62             | 4.40                            | 4.65%   |
| <b>Bianco</b> | 25.60             | 6.97                            | 2.47%   |

Osservando i dati riguardanti le due frazioni è deducibile, per l'appunto, una composizione maggiormente grossolana del sedimento. In alcune stazioni questo è maggiormente evidente: ad esempio la stazione 30 registra una composizione quasi totalmente grossolana, dato effettivamente valutato anche nel svolgimento delle fasi preliminari di laboratorio in quanto il campione è apparso visivamente rappresentato da sedimento clastico grossolano. Situazione completamente opposta è quella della stazione 35 (dove il fine rappresenta il 45 % del sedimento) e della stazione 3 (dove il contenuto di frazione fine è di 27.03 %).

Osservando complessivamente la composizione dei sedimenti è possibile sostenere, oltre al generale e preponderante contenuto di sedimenti a granulometria grossolana, la presenza di aree con diversa distribuzione del materiale fine. Dalla Figura 5-1 è facile notare che le stazioni di campionamento collocate nell'area antistante Sestri Levante presentano un arricchimento in materiale fine rispetto alle restanti stazioni, ricollegabile potenzialmente all'azione di corrente idrodinamica parallela alla costa e con direzione SE (come era stato già affermato nel paragrafo 3.2 sulla base di sui lavori di Corradi *et al.*, 2003; Di Matteo *et al.*, 2008; Regione Liguria 2011). Altri studi hanno confermato un maggior accumulo di materiale sedimentario che ha portato ad un accrescimento della spiaggia di Sestri in particolar modo a sud della foce del Gromolo, non tanto per gli apporti sedimentari di quest'ultimo quanto piuttosto per la confluenza di tali correnti marine, prodotte principalmente dall'azione di Libeccio e Scirocco (Cortemiglia, 1987; Corradi *et al.*, 2003).

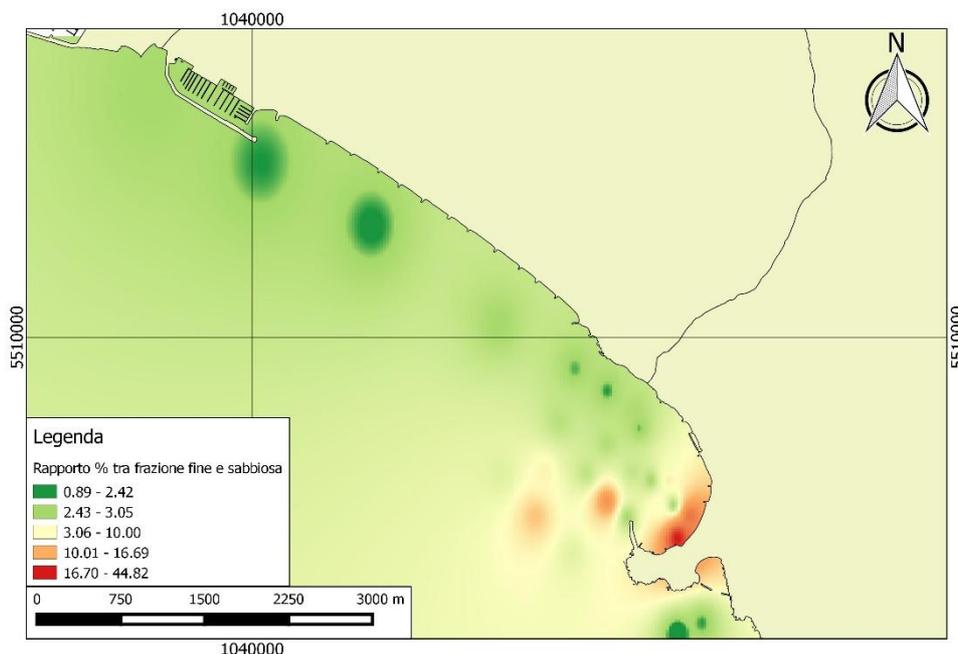


Figura 5-1 Mappa di distribuzione spaziale del rapporto % tra i pesi delle due frazioni

L'analisi delle abbondanze della frazione sabbiosa e fine nei campioni risulta essere preliminare per lo studio della ripartizione dei metalli all'interno del sedimento. Occorre precisare che, per problemi insorti durante il lavoro di tesi, si hanno a disposizione dati completi delle due frazioni solamente per i campioni prelevati nella prima uscita in campo (cfr. paragrafo 4.1): quindi le considerazioni seguenti saranno

limitati a 15 stazioni di campionamento collocate interamente a largo di Sestri. Una valutazione complessiva delle concentrazioni ripartite dei metalli è stata svolta considerando i valori medi delle concentrazioni di questi, riportati in Tabella 5-2.

Tabella 5-2 Concentrazioni medie degli analiti nelle due frazioni del campione

| <b>Elemento</b>                    | <b>Sabbia</b> | <b>63 µm</b> |
|------------------------------------|---------------|--------------|
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 59.23         | 53.96        |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 0.60          | 0.89         |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 10.57         | 10.71        |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 6.21          | 6.80         |
| <b>MnO</b>                         | 0.11          | 0.13         |
| <b>MgO</b>                         | 9.21          | 7.48         |
| <b>CaO</b>                         | 3.88          | 5.35         |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 1.16          | 2.64         |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 1.56          | 1.71         |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  | 0.06          | 0.09         |
| <b>LOI</b>                         | 7.40          | 10.24        |
| <b>As</b>                          | 17.65         | 17.61        |
| <b>Ba</b>                          | 223.77        | 280.06       |
| <b>Ce</b>                          | 32.96         | 81.76        |
| <b>Cl</b>                          | 140.60        | 7953.85      |
| <b>Co</b>                          | 29.69         | 30.52        |
| <b>Cr</b>                          | 550.50        | 1259.15      |
| <b>Cs</b>                          | 5.97          | 8.37         |
| <b>Cu</b>                          | 92.73         | 184.15       |
| <b>Ga</b>                          | 11.30         | 12.91        |
| <b>Hf</b>                          | 2.94          | 31.16        |
| <b>La</b>                          | 13.94         | 41.59        |
| <b>Mo</b>                          | 1.00          | 3.26         |
| <b>Nb</b>                          | 8.18          | 11.79        |
| <b>Nd</b>                          | 14.69         | 44.51        |
| <b>Ni</b>                          | 335.08        | 278.64       |
| <b>Pb</b>                          | 19.41         | 26.08        |
| <b>Rb</b>                          | 53.34         | 47.33        |
| <b>S</b>                           | 125.71        | 1190.00      |
| <b>Sc</b>                          | 8.12          | 9.12         |
| <b>Sn</b>                          | 3.99          | 7.13         |
| <b>Sr</b>                          | 138.92        | 164.45       |
| <b>Th</b>                          | 1.07          | 24.83        |
| <b>U</b>                           | 1.33          | 9.09         |
| <b>V</b>                           | 87.03         | 138.08       |

|           |        |        |
|-----------|--------|--------|
| <b>W</b>  | 1.70   | 4.78   |
| <b>Y</b>  | 19.29  | 50.53  |
| <b>Zn</b> | 103.33 | 204.22 |
| <b>Zr</b> | 103.48 | 897.11 |

E' possibile fare delle considerazioni iniziali e generali sul comportamento degli elementi rispetto alla granulometria:

- La maggior parte degli analiti riscontra un maggior contenuto nella frazione fine del sedimento, la quale, contraddistinta da una maggiore disponibilità di siti per lo scambio ionico, può intrappolare e concentrare possibili sostanze inquinanti (secondo quanto era stato già valutato da Forstner e Salomons, 1984; Morillo *et al.*, 2004);
- Si può evidenziare che solo pochi elementi presentano una concentrazione media maggiore nella frazione sabbiosa piuttosto che in quella fine e sono SiO<sub>2</sub>, MgO, Ni e Rb, ed è ascrivibile alla composizione mineralogica di tali sedimenti.

Per un maggior dettaglio nell'analisi della partizione degli elementi è stato calcolato il seguente indice:

| <b>Elementi maggiori</b>            | <b>Elementi in tracce</b>                                       |
|-------------------------------------|---|
| $\frac{\% (sabbia)}{\% (63 \mu m)}$ | $\frac{mg \cdot kg^{-1} (sabbia)}{mg \cdot kg^{-1} (63 \mu m)}$ |

Per ciascun analita, dopo il calcolo dell'indice, è stata ricavata la media di tali valori e, previo ordinamento decrescente di questi in base alla media, è stato costruito un grafico in scala logaritmica allo scopo di valutare l'eventuale esistenza di una distribuzione preferenziale tra classi granulometriche (Figura 5.2).

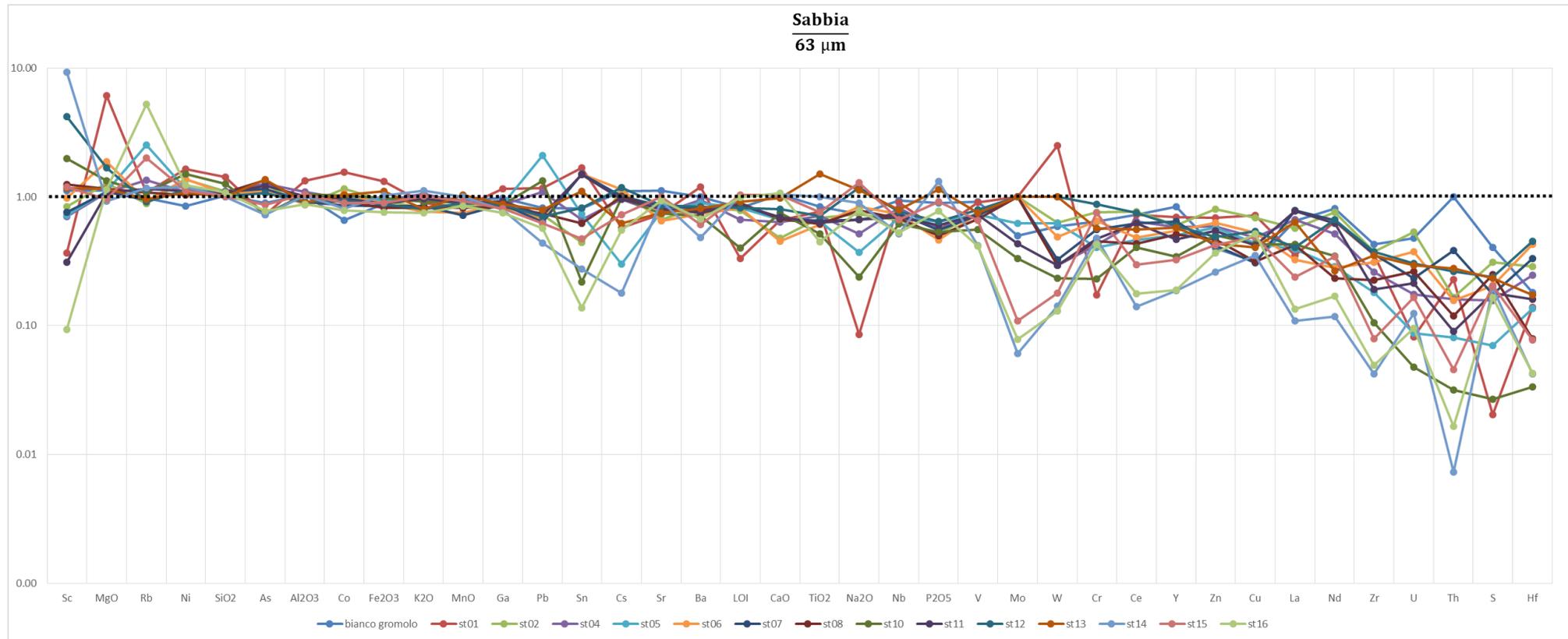


Figura 5-2 Rappresentazione grafica dell'indice  $\frac{Sabbia}{63 \mu m}$  nelle stazioni considerate

Occorre specificare che da questo grafico non si ricavano informazioni quantitative sulla concentrazione effettiva dell'elemento in un campione ed alcuni risultati possono essere fortemente condizionati dalla presenza di osservazioni al di sotto del limite di rilevabilità (es: Mo per la Stazione 14 e Th per la Stazione "bianco").

Fatta questa premessa, osservando il grafico emerge nettamente una differenza generale nella partizione granulometrica degli elementi: alcuni mostrano un comportamento differente spostandosi nell'area mentre altri risultano essere più omogeneamente legati ad un'unica frazione.

Gli elementi che presentano un valore medio di indice maggiore 1 (dunque in media sono maggiormente concentrati nella frazione sabbiosa) sono, in ordine decrescente, Sc, MgO, Rb, Ni e SiO<sub>2</sub>: per il primo si registrano i valori più alti di indici in due stazioni (Stazione 12 e 14) essendo stata segnalata nella frazione fine una concentrazione di Sc al di sotto del limite di rilevabilità; diversamente i restanti metalli sono sistematicamente arricchiti nella frazione sabbiosa poiché i sedimenti costieri di quest'area sia sono prettamente quarzoso-feldspatici sia sono originati dagli scisti cristallini delle coperture sedimentarie (Brondi et al., 1978).

Un significativo gruppo di elementi riscontra una maggior concentrazione nella frazione fine del sedimento:

- LOI e CaO che rimandano alla componente calcarea dell'area;
- Cu e Zn che registrano un'affinità per la frazione fine omogeneamente in tutti i campioni;
- TiO<sub>2</sub>, Nb, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V, Mo, W, Cr, Ce, Y, La, Nd, Zr, U, Th, S e Hf.

In particolar modo le maggiori concentrazioni di quest'ultimo gruppo di elementi si riscontrano in stazioni dove il quantitativo della frazione <63 µm è minore (in particolar modo ST 14, 15 e 16 i cui valori % di rapporto delle due frazioni variano tra 2.43% e 3.14%). Ciò fa intuire che in quei campioni la frazione fine, seppure esigua, è più arricchita in minerali particolari, nello specifico minerali "pesanti" (peso specifico >2.9 g/cm<sup>3</sup>). Sulla base di studi pregressi sulla mineralogia delle coste italiane (Decandia e Elter, 1972; Brondi et al., 1978; Brondi et al., 1979) i minerali maggiormente distribuiti nell'area ligure sono:

barite [BaSO<sub>4</sub>] ilmenite [FeTiO<sub>3</sub>], titanite [CaTiSiO<sub>5</sub>] magnetite [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>], rutilo [TiO<sub>2</sub>], zirconio [ZrSiO<sub>4</sub>], monazite [(Ce,La)PO<sub>4</sub>], apatite [Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(F,Cl,OH)], pirosseni, come diallagio [Ca(Mg,Al)[(Al,Si)SiO<sub>6</sub>] ed iperstene [(Mg,Fe<sup>2+</sup>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] particolarmente diffusi nelle ofioliti delle Unità Liguri Interne e del complesso delle argille "scistose", termine con il quale si intende l'insieme di formazioni argillose di origine alloctona e sedimentate sui fondali marini (Silvestro, 1957). Ad integrazione di quanto descritto è stata anche valutata la composizione mineralogica tramite analisi in XRD (secondo i metodi descritti nel paragrafo 4.3.2). I dati sono riportati in Figura 5-3. Si può constatare una situazione piuttosto omogenea nelle due frazioni.

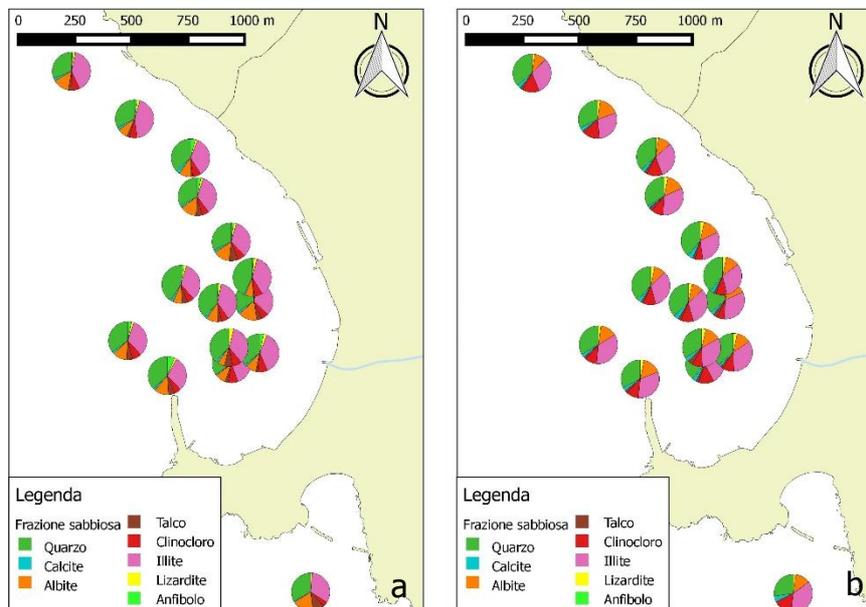


Figura 5-3 Composizione mineralogica dell'area antistante Sestri Levante nella frazione sabbiosa (a) e frazione 63 µm (b)

Complessivamente entrambe le frazioni risultano essere arricchite principalmente di quarzo ed illite [(K,H<sub>3</sub>O)(Al,Mg,Fe)<sub>2</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>((OH)<sub>2</sub>,(H<sub>2</sub>O))]. Ad essi si aggiungono altri minerali con % variabili:

- talco [Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>];
- albite [NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>];
- anfiboli [(K,Na)<sub>0-1</sub>(Ca,Na,Fe,Mg)<sub>2</sub>(Mg,Fe,Al)<sub>5</sub>(Al,Si)<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>];
- lizardite, della gruppo dei serpentini [Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>];
- cloriti [(Mg,Fe<sup>2+</sup>)<sub>5</sub>Al(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>];
- calcite.

Avendo constatato che la frazione fine del sedimento concentra molti elementi, alcuni funzionali alla identificazione di segnali geochimici caratteristici della miniera di Libiola, si è deciso di incentrare lo studio geochimico dell'area considerando i dati completi esclusivamente per la frazione <63  $\mu\text{m}$ .

## **5.2 Considerazioni generali sulla distribuzione dei dati**

Nella presente sezione sono stati presi in considerazione i valori degli indicatori statistici calcolati per la frazione di sedimento considerata (Tabella 5-3). Dall'analisi dei dati ottenuti è possibile fare alcune considerazioni preliminari sul dataset a disposizione.

Una prima osservazione può essere fatta sui valori di media e mediana: come prassi si tende a calcolare direttamente la media come parametro di centralità della distribuzione dei dati ma in campo ambientale la mediana acquista una particolare importanza poiché non risente della variabilità della popolazione. Il confronto tra i due valori può indicare simmetria o asimmetria della distribuzione dei dati, che può dipendere dalla presenza di anomalie. Qualora la media abbia un valore maggiore della mediana, la distribuzione può essere riconosciuta come "asimmetrica a destra" ad indicare che i campioni più lontani dalla media sono quelli con valore maggiore e lo scarto tra i due valori dipende dalla loro influenza sulla media (Reimann et al, 2008). La Tabella 5-4 riporta gli elementi che mostrano scarto più elevato tra media e mediana (a favore della prima).

Altra considerazione riguardo la distribuzione dei dati può essere fatta considerando i valori della deviazione standard ( $\sigma$ ): maggiore è il valore di questo parametro maggiore è l'intervallo di variabilità dei dati. La medesima informazione può essere ricavata dai valori MIN e MAX: maggiore è il range tra questi due valori maggiore sarà la distribuzione dei dati. Gli elementi che hanno valori molto alti di  $\sigma$  sono riportati in Tabella 5-5. Il motivo di questa grande dispersione dei dati è la presenza di outliers tra i risultati. Per poter fare una verifica di ciò sono stati presi in considerazione i box-plot degli elementi sopra

elencati (si veda allegato 1) per poter individuare gli outliers. Una volta eliminati, la deviazione standard è diminuita segno di una distribuzione dei dati meno dispersa intorno al valore medio (Tabella 5-6). Le stazioni con questi valori anomali sono state evidenziate in tabella e per una discussione generale si rimanda all'Allegato 2.

Tabella 5-3 Dati riassuntivi degli indicatori statistici per ciascun elemento analizzato nella frazione 63  $\mu\text{m}$

|                                | Media   | Mediana | Dev. St. | MIN     | MAX      | 25°perc | 75°perc |
|--------------------------------|---------|---------|----------|---------|----------|---------|---------|
| SiO <sub>2</sub>               | 53.68   | 54.29   | 3.81     | 44.22   | 62.08    | 52.14   | 55.59   |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.96    | 0.74    | 0.61     | 0.41    | 3.40     | 0.62    | 1.01    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10.75   | 10.70   | 1.30     | 7.81    | 14.10    | 10.01   | 11.31   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6.97    | 6.92    | 1.53     | 3.38    | 12.15    | 6.53    | 7.09    |
| MnO                            | 0.14    | 0.14    | 0.03     | 0.06    | 0.23     | 0.13    | 0.16    |
| MgO                            | 7.69    | 8.22    | 2.01     | 1.77    | 11.46    | 6.85    | 8.99    |
| CaO                            | 5.13    | 5.02    | 0.59     | 3.92    | 6.21     | 4.68    | 5.56    |
| Na <sub>2</sub> O              | 1.82    | 1.47    | 1.50     | 0.84    | 9.48     | 1.20    | 1.74    |
| K <sub>2</sub> O               | 1.74    | 1.70    | 0.35     | 1.12    | 2.70     | 1.54    | 1.84    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.10    | 0.10    | 0.02     | 0.08    | 0.14     | 0.09    | 0.11    |
| LOI                            | 11.01   | 9.07    | 4.51     | 6.96    | 23.60    | 8.31    | 11.46   |
| As                             | 18.64   | 17.10   | 5.60     | 10.90   | 34.40    | 14.18   | 22.30   |
| Ba                             | 279.61  | 263.00  | 67.01    | 171.50  | 477.00   | 247.83  | 283.75  |
| Ce                             | 87.06   | 57.90   | 90.43    | 32.30   | 463.60   | 46.98   | 67.65   |
| Co                             | 30.61   | 30.25   | 6.91     | 8.40    | 44.20    | 28.73   | 35.70   |
| Cr                             | 1206.09 | 885.60  | 895.21   | 261.60  | 4445.60  | 713.03  | 1387.13 |
| Cs                             | 8.40    | 7.45    | 4.33     | 3.80    | 25.00    | 6.30    | 8.78    |
| Cu                             | 159.60  | 109.75  | 137.22   | 35.30   | 647.10   | 80.83   | 176.75  |
| Ga                             | 13.33   | 13.15   | 1.75     | 9.20    | 18.50    | 12.48   | 13.88   |
| Hf                             | 36.62   | 13.15   | 68.39    | 1.90    | 335.60   | 7.10    | 19.53   |
| La                             | 44.78   | 28.85   | 47.08    | 12.00   | 242.40   | 24.03   | 35.65   |
| Mo                             | 3.97    | 1.70    | 6.37     | 1.00    | 31.30    | 1.00    | 2.80    |
| Nb                             | 12.26   | 11.30   | 3.79     | 7.80    | 26.10    | 10.13   | 12.85   |
| Nd                             | 47.58   | 29.55   | 56.20    | 13.80   | 283.40   | 23.48   | 36.38   |
| Ni                             | 263.69  | 257.35  | 75.87    | 70.00   | 394.90   | 225.40  | 312.93  |
| Pb                             | 23.54   | 21.85   | 12.33    | 1.00    | 56.00    | 16.13   | 26.85   |
| Rb                             | 42.28   | 46.25   | 18.09    | 7.40    | 95.80    | 28.88   | 50.98   |
| S                              | 1365.94 | 805.00  | 1300.94  | 390.00  | 5850.00  | 500.00  | 1652.50 |
| Sc                             | 9.22    | 8.70    | 5.56     | 1.00    | 21.40    | 5.08    | 12.93   |
| Sn                             | 6.34    | 5.85    | 4.12     | 1.00    | 17.80    | 3.48    | 7.63    |
| Sr                             | 156.18  | 153.40  | 37.26    | 101.10  | 343.60   | 145.20  | 159.10  |
| Th                             | 21.53   | 7.40    | 37.43    | -       | 136.00   | 3.43    | 11.88   |
| U                              | 10.10   | 6.50    | 8.79     | 1.70    | 42.30    | 3.78    | 14.15   |
| V                              | 143.31  | 111.20  | 93.80    | 58.10   | 513.60   | 99.85   | 137.05  |
| W                              | 4.83    | 3.40    | 4.92     | 1.00    | 25.60    | 1.93    | 4.98    |
| Y                              | 55.17   | 34.10   | 60.58    | 16.90   | 307.70   | 26.33   | 48.20   |
| Zn                             | 227.19  | 188.80  | 98.43    | 138.90  | 561.90   | 167.40  | 250.00  |
| Zr                             | 1029.73 | 360.00  | 1780.38  | 117.10  | 8454.90  | 225.95  | 610.08  |
| Cl                             | 7823.68 | 3810.20 | 9958.37  | 1320.00 | 51980.50 | 2025.95 | 9220.00 |

Tabella 5-4 Elementi con media maggiore della mediana

|                | Ce | Cr   | Cu  | Hf | La | Nd | V   | S    | Th | Y  | Zn  | Zr   |
|----------------|----|------|-----|----|----|----|-----|------|----|----|-----|------|
| <b>MEDIA</b>   | 87 | 1206 | 160 | 37 | 45 | 48 | 143 | 1366 | 22 | 55 | 227 | 1030 |
| <b>MEDIANA</b> | 58 | 886  | 110 | 16 | 29 | 30 | 111 | 805  | 7  | 34 | 189 | 360  |

Tabella 5-5 Elementi con un'elevata dispersione dei dati

| Elemento | $\sigma$ | MIN    | MAX     |
|----------|----------|--------|---------|
| Ba       | 67.01    | 171.50 | 477.00  |
| Ce       | 90.43    | 32.30  | 463.60  |
| Cr       | 895.21   | 261.60 | 4445.60 |
| Cu       | 137.22   | 35.30  | 647.10  |
| Hf       | 68.39    | 1.90   | 335.60  |
| La       | 47.08    | 12.00  | 242.40  |
| Nd       | 56.20    | 13.80  | 283.40  |
| S        | 1300.94  | 390.00 | 5850.00 |
| Sr       | 37.26    | 101.10 | 343.60  |
| Th       | 37.43    | 1      | 136.00  |
| V        | 93.80    | 58.10  | 513.60  |
| Y        | 60.58    | 16.90  | 307.70  |
| Zn       | 98.43    | 138.90 | 561.90  |
| Zr       | 1780.38  | 117.10 | 8454.90 |

Tabella 5-6 Confronto tra le deviazioni standard prima e dopo eliminazione degli outliers individuati per ciascun elemento secondo box-plot

| Elemento | $\sigma$ | MIN    | MAX     | $\sigma^*$ | Outliers                                   |
|----------|----------|--------|---------|------------|--|
| Ba       | 67.01    | 171.50 | 477.00  | 25.09      | ST01, ST34, ST33, ST16, Bianco, ST14, ST32 |
| Ce       | 90.43    | 32.30  | 463.60  | 11.63      | ST33, ST15, ST16, ST14, ST32               |
| Cr       | 895.21   | 261.60 | 4445.60 | 432.58     | ST16, ST01, ST14, ST32                     |
| Cu       | 137.22   | 35.30  | 647.10  | 53.65      | ST03, ST03b, ST35, ST02, ST06              |
| Hf       | 68.39    | 1.90   | 335.60  | 6.58       | ST15, ST33, ST16, ST14, ST32               |
| La       | 47.08    | 12.00  | 242.40  | 6.95       | ST33, ST15, ST16, ST14, ST32               |
| Nd       | 56.20    | 13.80  | 283.40  | 7.28       | ST33, ST15, ST16, ST14, ST32               |
| S        | 1300.94  | 390.00 | 5850.00 | 722.76     | ST10, ST30, ST01                           |
| Sr       | 37.26    | 101.10 | 343.60  | 12.18      | ST03, Bianco                               |
| Th       | 37.43    | 1      | 136.00  | 15.44      | ST10, ST33, ST15, ST16, ST32, ST14         |
| V        | 93.80    | 58.10  | 513.60  | 20.14      | ST33, ST15, ST16, ST14, ST32               |
| Y        | 60.58    | 16.90  | 307.70  | 10.25      | ST15, ST33, ST16, ST14, ST32               |
| Zn       | 98.43    | 138.90 | 561.90  | 44.23      | ST14, ST33, ST32                           |
| Zr       | 1780.38  | 117.10 | 8454.90 | 187.69     | ST15, ST33, ST16, ST14, ST32               |

\*Calcolata previa eliminazione degli outliers

### 5.3 Descrizione del contenuto degli elementi maggiori

Dalla discussione presentata nel paragrafo precedente risulta che gli elementi maggiori ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) non presentano particolari anomalie. Una generica composizione media è riportata in Figura 5-4.

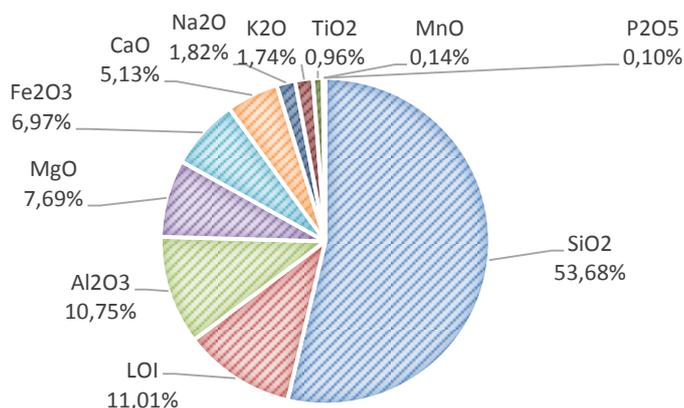


Figura 5-4 Composizione media dell'area di studio.

Ai dati riguardanti le concentrazioni si associa anche il calcolo della matrice di correlazione con riportati i coefficienti di correlazione esistenti tra gli elementi maggiori considerati. Questo permette una più completa valutazione critica della composizione litologica dell'area in quanto (come specificato nel paragrafo 4.4.3) indica le dipendenze esistenti tra le variabili considerate (Tabella 5-7):

Tabella 5-7 Matrice di correlazione tra gli elementi maggiori mediante il metodo di Spearman.

|                         | $\text{SiO}_2$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{MnO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{CaO}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{P}_2\text{O}_5$ | LOI    |
|-------------------------|----------------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------|----------------------|------------------------|--------|
| $\text{SiO}_2$          | 1.000          | -0.004         | 0.314                   | -0.064                  | -0.047       | -0.036       | 0.116        | -0.100                | 0.124                | -0.098                 | -0.695 |
| $\text{TiO}_2$          | -0.004         | 1.000          | 0.084                   | 0.735                   | 0.591        | 0.183        | -0.161       | -0.157                | -0.051               | 0.648                  | -0.391 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0.314          | 0.084          | 1.000                   | 0.129                   | 0.222        | -0.490       | -0.224       | 0.082                 | 0.858                | 0.015                  | -0.249 |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | -0.064         | 0.735          | 0.129                   | 1.000                   | 0.403        | 0.368        | -0.133       | -0.582                | -0.125               | 0.441                  | -0.379 |
| $\text{MnO}$            | -0.047         | 0.591          | 0.222                   | 0.403                   | 1.000        | -0.054       | -0.254       | 0.004                 | 0.261                | 0.336                  | -0.402 |
| $\text{MgO}$            | -0.036         | 0.183          | -0.490                  | 0.368                   | -0.054       | 1.000        | 0.187        | -0.493                | -0.773               | -0.078                 | -0.255 |
| $\text{CaO}$            | 0.116          | -0.161         | -0.224                  | -0.133                  | -0.254       | 0.187        | 1.000        | -0.005                | -0.206               | -0.254                 | 0.002  |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | -0.100         | -0.157         | 0.082                   | -0.582                  | 0.004        | -0.493       | -0.005       | 1.000                 | 0.335                | 0.132                  | 0.384  |
| $\text{K}_2\text{O}$    | 0.124          | -0.051         | 0.858                   | -0.125                  | 0.261        | -0.773       | -0.206       | 0.335                 | 1.000                | 0.062                  | -0.001 |
| $\text{P}_2\text{O}_5$  | -0.098         | 0.648          | 0.015                   | 0.441                   | 0.336        | -0.078       | -0.254       | 0.132                 | 0.062                | 1.000                  | -0.061 |
| LOI                     | -0.695         | -0.391         | -0.249                  | -0.379                  | -0.402       | -0.255       | 0.002        | 0.384                 | -0.001               | -0.061                 | 1.000  |

Risulta evidente come nell'area di studio sia fortemente diffusa la componente silicea  $\text{SiO}_2$  con un valore medio in peso pari a  $53.68 \pm 3.81\%$ . Questo è comprensibile considerando che questo elemento è il più diffuso nella crosta terrestre e maggior costituente di quasi tutte le rocce, eccetto calcari ed evaporiti (Figura 5-5).

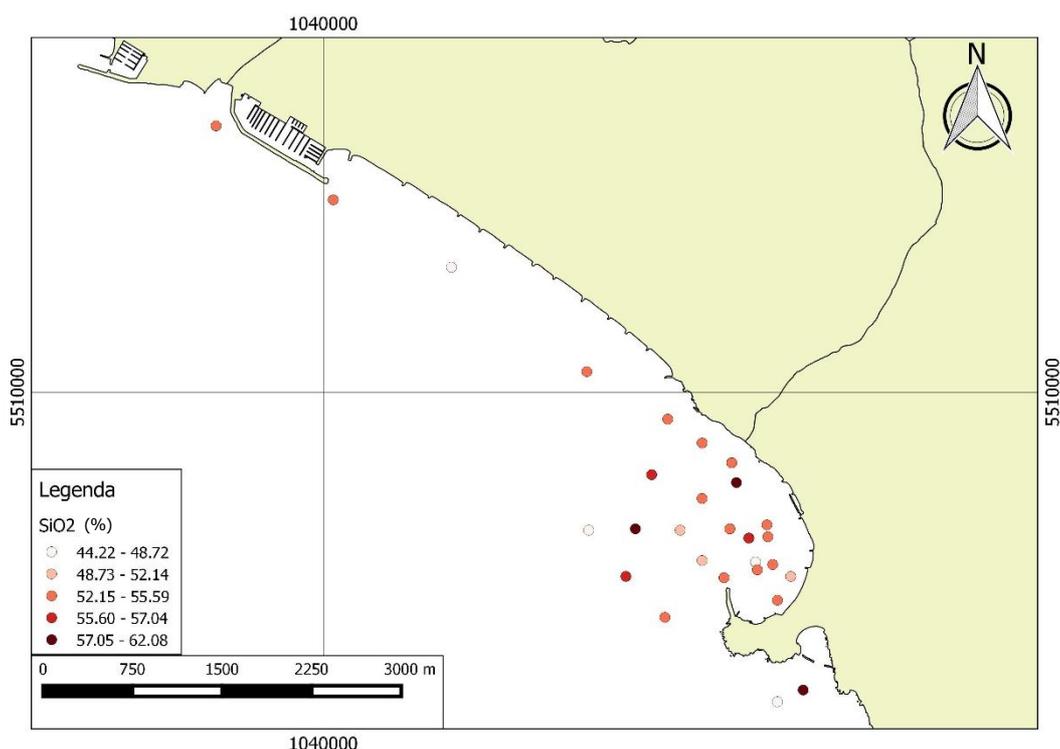


Figura 5-5 Mappa di distribuzione puntuale di  $\text{SiO}_2$ .

L'abbondanza di  $\text{SiO}_2$  è ulteriormente dimostrata dalle analisi mineralogiche in XRD svolte sulla frazione  $63 \mu\text{m}$ : dai risultati emerge come il quarzo, minerale puro di  $\text{SiO}_2$ , sia il minerale più abbondante nell'area di studio con un valore medio di 31 % circa (Figura 5-6).

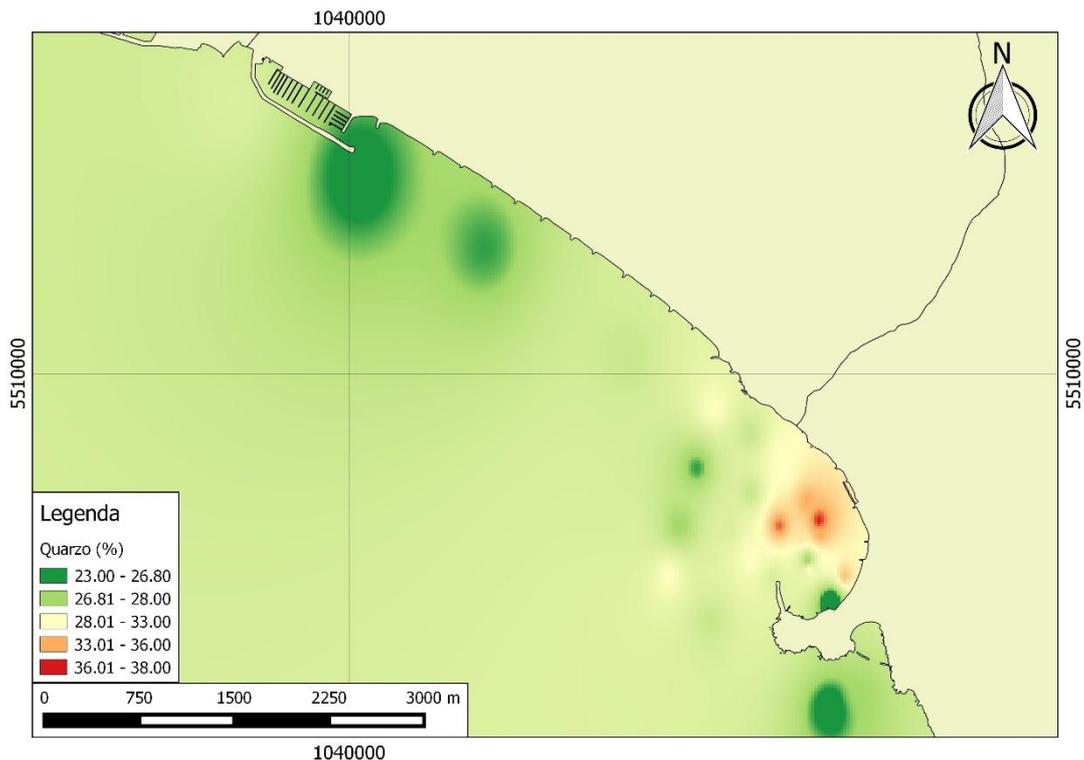


Figura 5-6 Mappa di distribuzione del quarzo.

$\text{SiO}_2$  è abbondantemente diffusa poiché il quarzo è un minerale comune in rocce sedimentarie clastiche ed è il maggior costituente dei diaspri che ricorrono nelle coperture sedimentarie delle ofioliti.  $\text{SiO}_2$  è il componente principale anche di altri minerali abbondantemente diffusi in ambiente (come feldspati, illite, minerali argillosi ed altri) ed è largamente concentrato nella "ganga", termine con cui è indicato il materiale sterile che si trova associato ai minerali utili a scopo estrattivo (Dinelli *et al.*, 2001; Marescotti e Carbone, 2003).

La silice non ha alte correlazioni con alcun elemento (Tabella 5-7) e questo suggerisce che la sua concentrazione sia legata principalmente al contenuto di quarzo e meno a quella di altri minerali.

Il secondo maggior componente dell'area, con un contenuto medio di  $11.01 \pm 4.51\%$ , è la LOI, parametro che dipende da contenuto di materia organica, di carbonati e acqua interstiziale (cfr. paragrafo 4.3.2). Le concentrazioni più elevate si individuano nell'area della Baia del silenzio a Sud del Promontorio di Sestri Levante. Nel sedimento non sono abbondanti i minerali carbonatici e quindi le alte concentrazioni molto probabilmente dipendono da una importante

presenza di materia organica. Questo potrebbe essere legato al fatto che l'area appartiene al Sito d'Interesse Comunitario (IT 1333372) istituito a protezione della popolazione di *Posidonia oceanica*. Altre concentrazioni elevate sono collocate nell'area intorno al Promontorio di Sestri. Avendo verificato nel paragrafo 5.1 la maggiore affinità della LOI per la frazione fine, questi massimi potrebbero essere ricondotti alla maggiore presenza di questa componente (Figura 5-7).

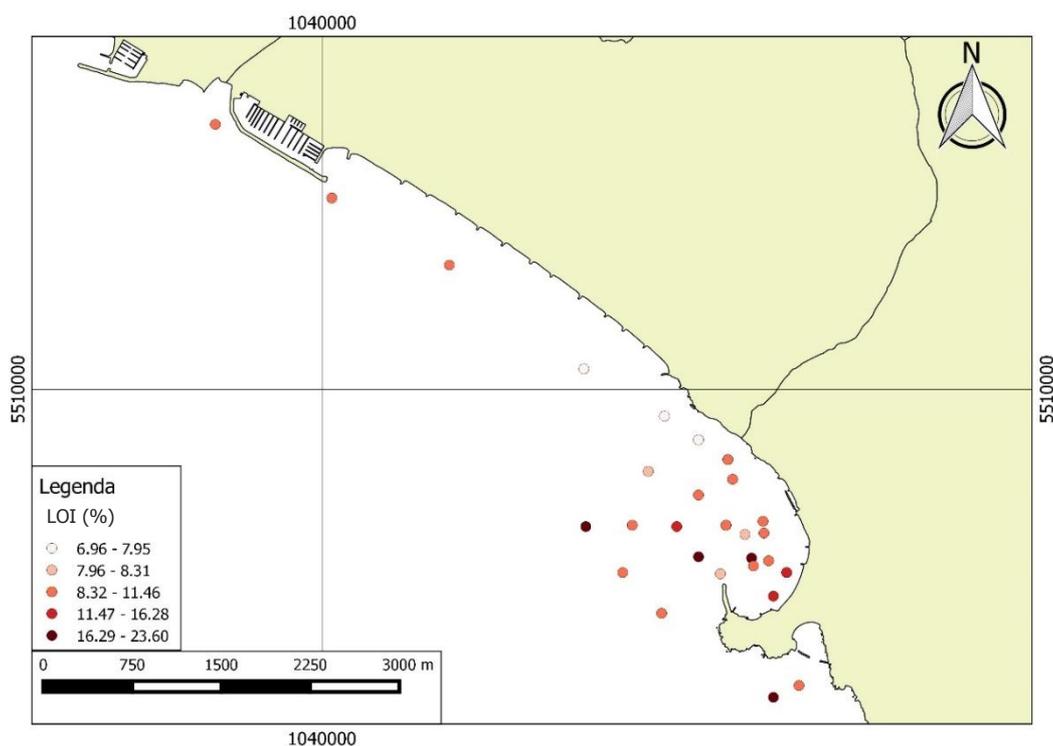


Figura 5-7 Mappa di distribuzione puntuale della LOI

Altro elemento abbondante è l'allumina ( $Al_2O_3$ ), contenuto medio in peso pari a  $10.75 \pm 1.30\%$ , con una distribuzione spaziale in Figura 5-8.

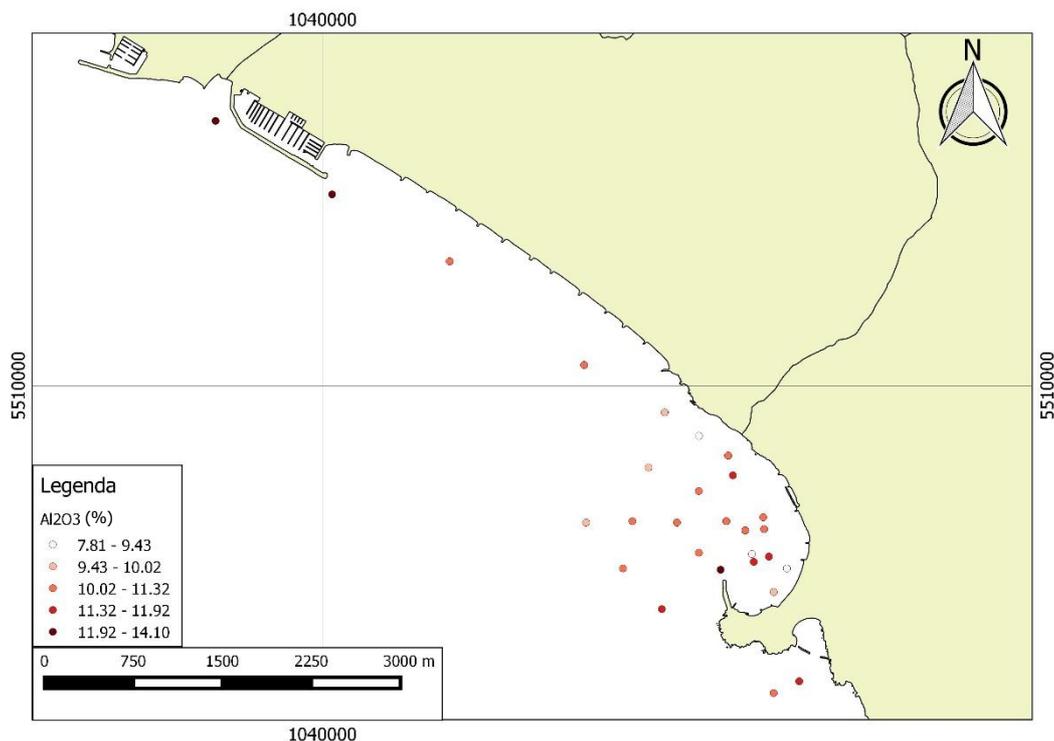


Figura 5-8 Mappa di distribuzione puntuale di  $\text{Al}_2\text{O}_3$

In prossimità della foce del fiume Entella si registrano significative quantità di materiale sedimentario (Corradi *et al.*, 2003) ed, in particolare, di Al-silicati della famiglia delle cloriti, originati dalle coperture sedimentarie della Val Graveglia (Bonatti *et al.*, 1976). Da non trascurare è certamente la distribuzione dell'allumina nell'area antistante Sestri Levante per il contributo determinato dalla copertura clastica sedimentaria (sorgente potenziale di sedimenti chimicamente ricchi di Al) nel tratto terminale del bacino del Gromolo.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  e MgO presentano una concentrazione media rispettivamente pari a  $6.97 \pm 1.53\%$  e  $7.69 \pm 2.01\%$ . Nel complesso la distribuzione spaziale di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e MgO è legata non solo all'apporto di sedimenti mineralogicamente arricchiti di questi elementi, ad esempio talco e clorite, ma anche, soprattutto per l'area antistante Sestri Levante, a potenziali prodotti del weathering atmosferico e dell'erosione idrica esercitati sugli accumuli detritici di discarica mineraria, la cui composizione chimica ha rilevato una dominanza di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MgO e  $\text{SiO}_2$  (per la presenza di ganga), come illustrato in Tabella 5-8.

Tabella 5-8 Valori (espressi in % in peso) di media e range di campioni prelevati dai cumuli detritici di discarica di Libiola secondo lavori di Dinelli *et al.* 2001(a) e Marescotti *et al.* 2010 (b)

|                                    | Media |       | Min   |       | Max   |       |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                    | a     | b     | a     | b     | a     | b     |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 32.62 | 37.12 | 23.38 | 28.94 | 36.97 | 46.12 |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 25.59 | 35.98 | 18.35 | 18.26 | 34.92 | 51.33 |
| <b>MgO</b>                         | 13.77 | 14.39 | 8.35  | 2.32  | 20.19 | 26.73 |

Nell'area antistante Sestri Levante il contributo del Gromolo alle concentrazioni di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub> e LOI, oltre a quanto indicato nelle discussioni precedenti, è collegato alla formazione di precipitati colloidali ocracei, prodotti dalla confluenza delle acque acide fuoriuscenti dalle gallerie Ida e Castagna nelle acque alcaline del torrente Gromolo (cfr. Figura 3-3):

- analisi termogravimetriche (TG), termogravimetriche derivate (DTG) e termali differenziali (DTA) su campioni di questi precipitati hanno riscontrato un'abbondanza di materia organica nei precipitati (Dinelli e Tateo, 2002; Marescotti *et al.*, 2010);
- alte concentrazioni di Al sono state rinvenute sia per la presenza di fasi amorfe di Al (basaluminite) in questi precipitati, favoriti anche dai livelli di pH, sia perché tale elemento sostituisce facilmente il Fe nei composti in questione (Dinelli *et al.*, 1998; Dinelli e Tateo, 2002; Marini *et al.*, 2003);
- dalle analisi svolte sulla composizione chimica e mineralogica sia dei sedimenti delle AMD sia quelli derivanti dalla confluenza di queste con le acque alcaline del Gromolo emerge una forte concentrazione di Fe, in particolar modo sotto forma di ossidi e ossidrossidi stabili e ben cristallizzati come goethite e jarosite (nei primi) ed altrettanti meno strutturati come schwertmannite e ferrihydrite (nei secondi) (Dinelli e Tateo, 2002; Carbone *et al.*, 2013);
- SiO<sub>2</sub> e MgO sono arricchiti in questi sedimenti ocracei per la presenza di impurità detritali (Dinelli e Tateo, 2002; Carbone *et al.*, 2013).

Una sintesi della composizione dei colloidi ocracei è osservabile in Tabella 5-9 dove i valori di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO e LOI nei precipitati delle due principali

confluenze tra acque acide di miniera (dalle Gallerie Ida e Castagna) ed acque alcaline del Torrente Gromolo, tratte da Dinelli e Tateo (2002):

Tabella 5-9 Tabella riassuntiva del contenuto di elementi maggiori (esprese in % in peso) di due tipologie di precipitati lungo il Torrente Gromolo (Dinelli e Tateo, 2002; modificata)

|                                    | Confluenza AMD della Galleria Ida e Torrente Gromolo | Confluenza AMD della Galleria Castagna e Torrente Gromolo |
|------------------------------------|--|---|
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 24.62  | 11.37   |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 10.53  | 15.33   |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 24.52  | 32.51   |
| <b>MgO</b>                         | 14.17  | 4.42  |
| <b>LOI</b>                         | 22.11  | 31.34   |

Per un maggiore approfondimento su tale questione si rimanda al paragrafo 5.5.3.

Il CaO ha un contenuto medio di  $5.13 \pm 0.56$  % in peso. Le maggiori concentrazioni si registrano in due aree: alla foce del torrente Gromolo e nella Baia del Silenzio (Figura 5-8).

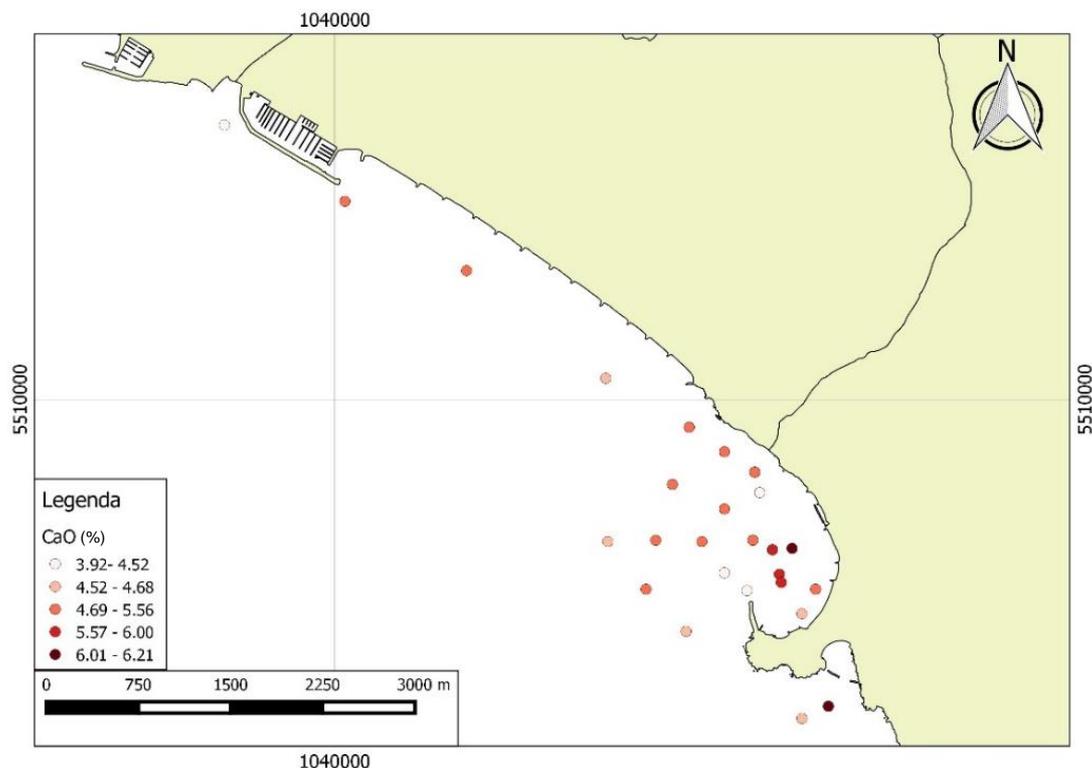


Figura 5-9 Mappa di distribuzione puntuale di CaO

Dalle analisi sono due le fasi che posso ospitare Cao, ossia calcite e plagioclasti. In Figura 5-10 è possibile vedere la distribuzione % dei due minerali nei campioni prelevati:

- Il primo ha concentrazioni medie del 3% e mostra maggiori valori nei sedimenti antistanti la foce del Gromolo risentendo di quanto proviene dalle acque del torrente il cui alveo è interessato da rocce carbonatiche (a circa 5 km dalla foce) che ricoprono il substrato ofiolitico (Dinelli *et al.*, 2001);
- I plagioclasti hanno una distribuzione più omogenea con un valore medio pari a 11%. Nel caso di questi minerali al contributo sedimentario del Gromolo, come visto per la calcite, si aggiunge quanto proveniente dal Fiume Entella.

Quindi è deducibile una maggiore dipendenza del Ca dalla componente silicatica dell'area.

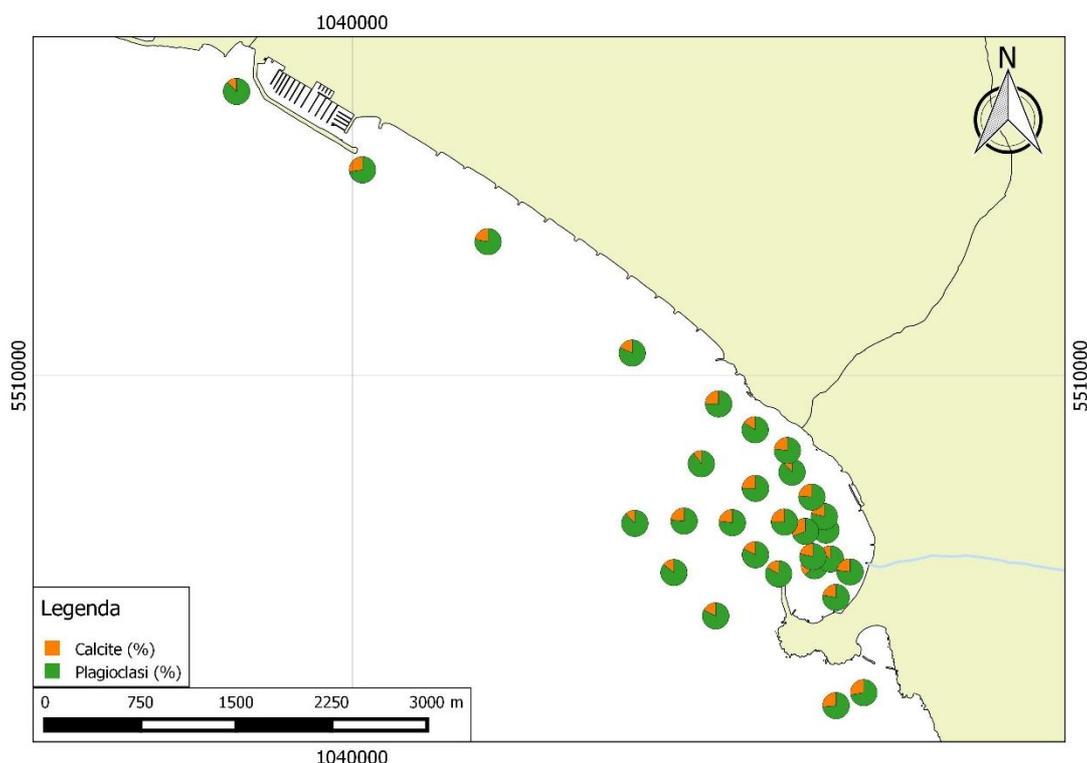


Figura 5-10 Mappa di distribuzione % di calcite e plagioclasti

Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> e MnO (mappe di distribuzione in Allegato 1) sono collegabili essenzialmente alla copertura sedimentaria delle unità geologiche presenti (cfr.

paragrafo 3.3.2) e vengono considerati insieme perché risultano essere principalmente concentrati nell'area antistante la foce del fiume Entella. Nello specifico:

1.  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  presentano una concentrazione media, rispettivamente, di 1.82% e 1,74% in peso. Il loro contenuto risente del materiale torbido, ricollegabile alla copertura sedimentaria dell'Unità del Bracco/Val Graveglia (cfr. paragrafo 3.3.2), costituita da arenarie quarzoso-feldspatiche ed argilliti. Quest'ultime sono composte da fillosilicati e la presenza di  $\text{K}_2\text{O}$  in questi minerali è dimostrata dalla relazione esistente con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Di Giuseppe *et al.*, 2013) riportata in Figura 5-11 e che rimanda alla presenza in particolar modo di illite (mica).

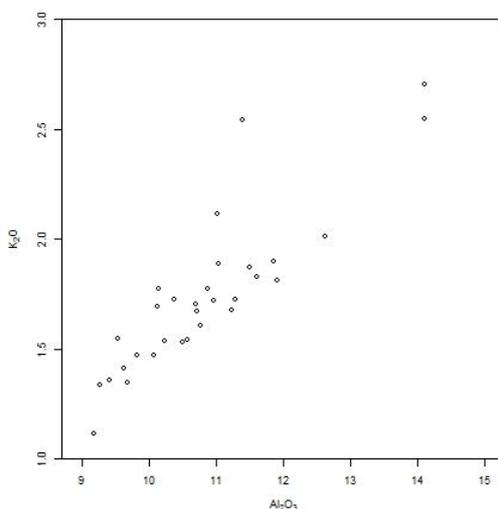


Figura 5-11 Grafico binario tra  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$ .

2. La distribuzione di  $\text{TiO}_2$  (valore medio pari a 0.96% in peso e massimo pari a 3.40%) segue particolarmente quella di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $r= 0.735$ ) poiché insieme a questo è il costituente dell'ilmenite [ $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$ ], minerale particolarmente diffuso nelle coperture sedimentarie dell'Unità del Bracco/Val Graveglia (Marescotti e Carbone, 2003) (Figura 5-12).

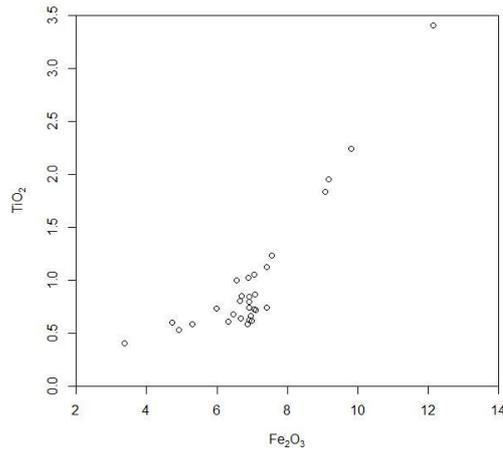


Figura 5-12 Grafico binario multiplo tra Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>.

3. Per MnO risulta una media pari a 0.14% in peso ed un valore massimo di 0.23%. La sua concentrazione alla foce del Fiume Entella e nei dintorni (si veda Allegato 1 nella scheda relativa) deriva dalla presenza di importanti giacimenti manganesiferi nella Val Graveglia, i cui sedimenti vengono drenati dagli affluenti dell'Entella e trasportati a mare.

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, oltre ad avere il minor contenuto medio pari a 0.10%, è maggiormente concentrato nell'area a NW del Promontorio di Sestri Levante (le cui distribuzioni complessive sono visibili nell' Allegato 1), dove anche Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> presentano concentrazioni complessivamente comprese tra il 75° ed il 90° percentile (come illustrato in Figura 5-13).

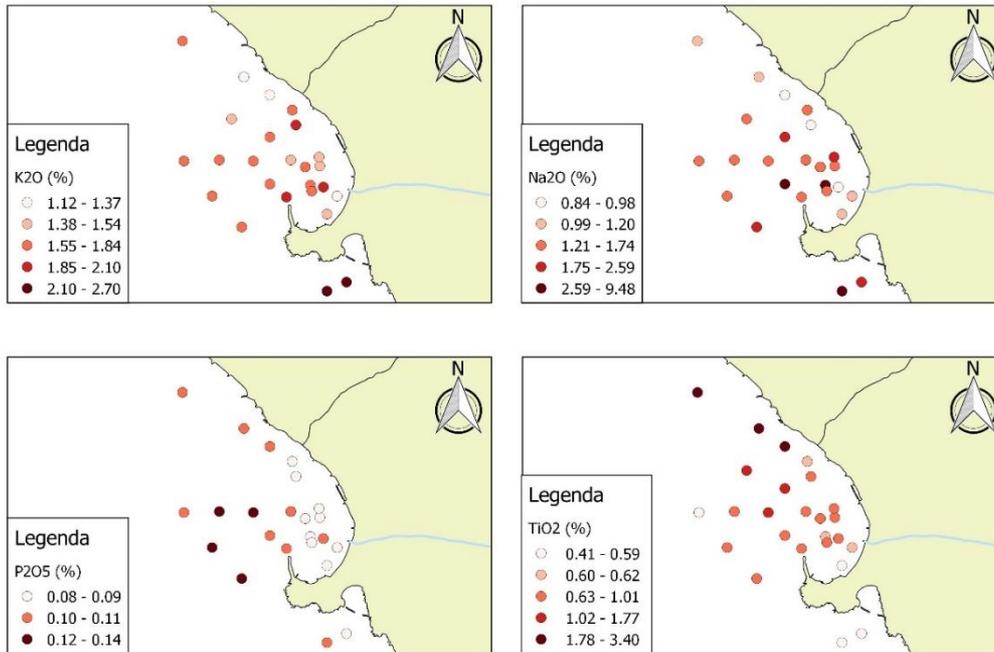


Figura 5-13 Mappa di distribuzione puntuale di K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e TiO<sub>2</sub> nell'area antistante Sestri Levante

La copresenza di questi elementi potrebbe essere legata alla variazione litologica che si osserva lungo il torrente Gromolo, con la comparsa di arenarie ed argilliti riferibili delle formazioni della Val Lavagna (Dinelli *et al.*, 2001).

## 5.4 Descrizione del contenuto totale degli elementi

Per ciò che concerne gli elementi in traccia visto il loro numero (28) si è deciso di sviluppare un commento generale attraverso l'applicazione di metodi statistici multivariati, utilizzando matrici di correlazione (paragrafo 4.4.3) e analisi fattoriale (paragrafo 4.4.4) in cui vengono inclusi anche gli elementi maggiori, essendo costituenti principali dei minerali contenenti i metalli. Questo permette di raggruppare gli elementi e di descriverli sulla base di un comune comportamento in ambiente.

### 5.4.1 Analisi della matrice di correlazione

La matrice di correlazione completa è consultabile nell'Allegato 3 al presente lavoro. Qui di seguito verrà direttamente svolta la discussione dei risultati.

E' possibile notare che  $\text{SiO}_2$  presenta una correlazione negativa, seppur non significativa, con la maggior parte degli elementi analizzati, a conferma di un suo controllo forte esercitato da quarzo, che non tende a concentrare altri elementi. Sono significative le sue correlazioni negative con LOI (-0.695) e S (-0.543) che tra loro hanno una relazione significativa positiva (0.598). Questi ultimi due elementi ben correlati tra loro potrebbero suggerire un legame con la materia organica.

Analizzando ulteriormente la matrice di correlazione è possibile raggruppare diversi elementi come  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e tra le tracce As, Ba, Ce, Cr, Cs, Ga, Hf, La, Mo, Nb, Nd, Pb, Th, U, V, W, Y, Zn e Zr, in gran parte concentrati nella frazione fine del sedimento (paragrafo 5.1). In dettaglio questi elementi, in particolar modo le Terre Rare, oltre a rimandare alla presenza di minerali pesanti che sono particolarmente arricchiti di essi (paragrafo 5.1), sono associati a minerali manganesiferi (Chester, 2000; Bonatti *et al.*, 1976; Elderfield *et al.*, 1981; Goldberg *et al.*, 1963).

Si nota una forte correlazione tra  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$  ( $r=0.858$ ), attribuibile alla presenza di minerali argillosi e k-feldspati.

CaO non presenta alcuna correlazione significativa con altri elementi, ad eccezione di una bassa correlazione con Sr ( $r=0.354$ ) con cui condivide comportamento geochimico simile.

$\text{Na}_2\text{O}$  presenta correlazioni per la maggior parte negative, le più rilevanti con Co, Ni e Pb. L'unica relazione positivamente significativa è con S ( $r=0.666$ ) suggerendo un possibile effetto di contaminazione da acqua marina intrappolata nel sedimento.

Ni è positivamente correlato con  $\text{MgO}$  (0.613), Co (0.507) e Cu (0.521). E' un gruppo di elementi che rimanda alla componente ofiolitica dell'area.

Il Rubidio, Rb, presenta correlazioni negative con la maggior parte degli elementi ed una debole correlazione positiva con sia con  $\text{SiO}_2$  ( $r=0.387$ ) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$

( $r = 0.382$ ). Questo elemento potrebbe essere legato a fillosilicati quali illite e muscovite del gruppo delle miche oppure a k-feldspati.

Informazioni aggiuntive sulla correlazione tra le variabili possono essere ricavate dall'analisi fattoriale svolta in seguito potendo creare mappe di distribuzione che permettono di evidenziare dove sono particolarmente presenti tali associazioni di elementi.

#### **5.4.2 Applicazione dell'Analisi Fattoriale**

Lo studio precedentemente fatto sulle correlazioni tra le variabili risulta essere propedeutico all'applicazione dell'Analisi Fattoriale, in quanto permette di individuare la presenza di correlazioni tra le variabili considerate. Il metodo applicato prevede il calcolo di *fattori fittizi* che meglio rappresentano le relazioni tra variabili analizzate. Ciascuna delle variabili mostrerà un determinato peso fattoriale (*factor loading*) ad indicare la sua incidenza su di esso e quindi la relazione esistente tra le variabili ed i fattori.

E' stato scelto di considerare 5 fattori poiché:

- la varianza cumulata spiegata da questi risulta essere dell'82%;
- è stato visto che i valori di comunalità per tutte le variabili sono maggiori di 0.5 e ciò vuol dire che la varianza di ciascuna variabile è ben spiegata dai fattori scelti (Tabella 5-9);

Tabella 5-9 Tabella dei Carichi fattoriali con evidenziati quali variabili sono rappresentate da quel fattore

|                            | F1     | F2     | F3     | F4     | F5     | Comunalità |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|------------|
| SiO2                       | -0.209 | -0.822 | 0.129  | -0.152 | -0.309 | 0.855      |
| TiO2                       | 0.957  | -0.039 | -0.052 | 0.218  | -0.029 | 0.968      |
| Al2O3                      | 0.023  | -0.255 | 0.931  | 0.102  | -0.014 | 0.943      |
| Fe2O3                      | 0.831  | -0.270 | -0.085 | 0.293  | 0.329  | 0.964      |
| MnO                        | 0.626  | 0.157  | 0.334  | 0.490  | 0.093  | 0.776      |
| MgO                        | 0.207  | -0.570 | -0.462 | 0.343  | 0.375  | 0.840      |
| CaO                        | -0.080 | -0.036 | -0.338 | -0.616 | -0.124 | 0.516      |
| Na2O                       | -0.180 | 0.841  | -0.097 | -0.181 | -0.212 | 0.827      |
| K2O                        | -0.064 | 0.159  | 0.904  | -0.103 | -0.334 | 0.969      |
| P2O5                       | 0.193  | 0.059  | -0.090 | 0.679  | -0.168 | 0.538      |
| LOI                        | -0.263 | 0.829  | -0.132 | -0.041 | 0.103  | 0.786      |
| As                         | 0.698  | 0.386  | -0.074 | 0.442  | -0.274 | 0.912      |
| Ba                         | 0.796  | -0.178 | 0.281  | -0.076 | -0.398 | 0.909      |
| Ce                         | 0.989  | -0.033 | 0.024  | 0.085  | -0.048 | 0.990      |
| Cl                         | 0.019  | 0.950  | -0.011 | 0.032  | -0.151 | 0.926      |
| Co                         | 0.541  | -0.305 | -0.229 | 0.209  | 0.700  | 0.972      |
| Cr                         | 0.882  | 0.283  | -0.283 | 0.085  | -0.004 | 0.946      |
| Cs                         | 0.942  | 0.001  | -0.009 | -0.014 | 0.021  | 0.888      |
| Cu                         | -0.179 | 0.027  | 0.113  | -0.366 | 0.788  | 0.800      |
| Ga                         | 0.553  | -0.253 | 0.667  | 0.295  | -0.037 | 0.903      |
| Hf                         | 0.989  | 0.012  | 0.058  | 0.047  | -0.020 | 0.984      |
| La                         | 0.987  | -0.023 | 0.022  | 0.085  | -0.063 | 0.986      |
| Mo                         | 0.980  | 0.031  | 0.097  | 0.051  | -0.039 | 0.974      |
| Nb                         | 0.936  | -0.066 | 0.176  | 0.253  | -0.046 | 0.977      |
| Nd                         | 0.988  | -0.025 | -0.006 | 0.081  | -0.044 | 0.986      |
| Ni                         | -0.239 | -0.304 | -0.422 | -0.129 | 0.781  | 0.954      |
| Pb                         | 0.804  | -0.369 | -0.046 | -0.215 | 0.190  | 0.866      |
| Rb                         | -0.432 | -0.135 | 0.294  | -0.704 | -0.066 | 0.791      |
| S                          | 0.043  | 0.955  | 0.118  | 0.154  | -0.131 | 0.969      |
| Sc                         | -0.123 | -0.132 | 0.102  | 0.254  | 0.023  | 0.108      |
| Sn                         | 0.834  | -0.086 | -0.058 | 0.000  | -0.236 | 0.762      |
| Sr                         | 0.088  | -0.041 | 0.125  | -0.488 | -0.777 | 0.866      |
| Th                         | 0.932  | -0.085 | -0.103 | 0.125  | -0.078 | 0.908      |
| U                          | 0.805  | 0.500  | 0.085  | 0.228  | -0.143 | 0.978      |
| V                          | 0.982  | -0.053 | -0.051 | 0.157  | -0.002 | 0.995      |
| W                          | 0.954  | -0.054 | 0.069  | -0.037 | 0.195  | 0.956      |
| Y                          | 0.987  | -0.015 | 0.036  | 0.112  | -0.036 | 0.990      |
| Zn                         | 0.806  | 0.106  | 0.426  | 0.100  | 0.162  | 0.878      |
| Zr                         | 0.988  | -0.002 | 0.063  | 0.068  | -0.038 | 0.986      |
| <b>% varianza spiegata</b> | 51.64  | 13.42  | 10.57  | 6.71   | 5.11   |            |
| <b>% varianza cumulata</b> | 51.64  | 65.06  | 75.64  | 82.35  | 87.45  |            |

## Fattore 1 (F1)

Il fattore F1 rappresenta il 51.64% della varianza totale. In questo fattore presentano elevato peso positivo molti elementi: TiO<sub>2</sub> (0,957), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.831), MnO (0.626), As (0.698), Ba (0.796), Ce (0.989), Cr (0.882), Cs (0.942), Hf (0.989), La (0.987), Mo (0.980), Nb (0.936), Nd (0.988), Pb (0.804), Sn (0.834), Th (0.932), U (0.805), V (0.982), W (0.954), Y (0.987), Zn (0.806), Zr (0.988). Si era già discusso di questi elementi sia nel paragrafo 5-1 (seppur limitatamente ad un ristretto numero di campioni) sia nella matrice di correlazione (cfr. paragrafo 5.4.1) che aveva segnalato un forte legame tra questi. A questo l'analisi fattoriale aggiunge una indicazione sulla loro distribuzione spaziale complessiva (Figura 5-14). Valori positivi per il Fattore 1 si registrano nell'area compresa tra Chiavari e Sestri Levante, esclusivamente nelle stazioni dove era stato identificato un contenuto esiguo di materiale fine (cfr. paragrafo 5.1). E' possibile perciò ribadire che in quest'area ci sia un accumulo di minerali particolarmente densi che difficilmente subiscono l'azione idrodinamica del *drift* litorale. Una chiara origine per questi elementi potrebbe non essere identificabile con sicurezza, ma ad esempio spinelli ricchi in Cr potrebbero essere originati da diversi litotipi della sequenza ofiolitica (Decandia e Elter, 1972, Baroni 1997-98, Bortolotti *et al.*, 2007). Oppure la particolare associazione di MnO, Th, U e delle Terre Rare potrebbe essere riferibile al contributo del torrente Graveglia che drena mineralizzazioni manganesifere presenti nei depositi di copertura della sequenza ofiolitica, come segnalato nel paragrafo 3.3.3 (Bonatti *et al.*, 1976; Elderfield, 1981; Baroni, 1997- '98; Chester, 2000).

Valori negativi del Fattore 1 caratterizzano Rb (-0.432) e, in misura minore, SiO<sub>2</sub> (-0.209). Confrontando le mappe di distribuzione puntuale dei singoli elementi (si veda Allegato 1) e dove F1 presenta valori negativi si individuano corrispondenze nell'area antistante Sestri Levante dove probabilmente si concentra un segnale derivato da "shale" ed arenarie che sono comuni nel tratto terminale del bacino del Gromolo, caratterizzato da (Dinelli *et al.*, 2001).

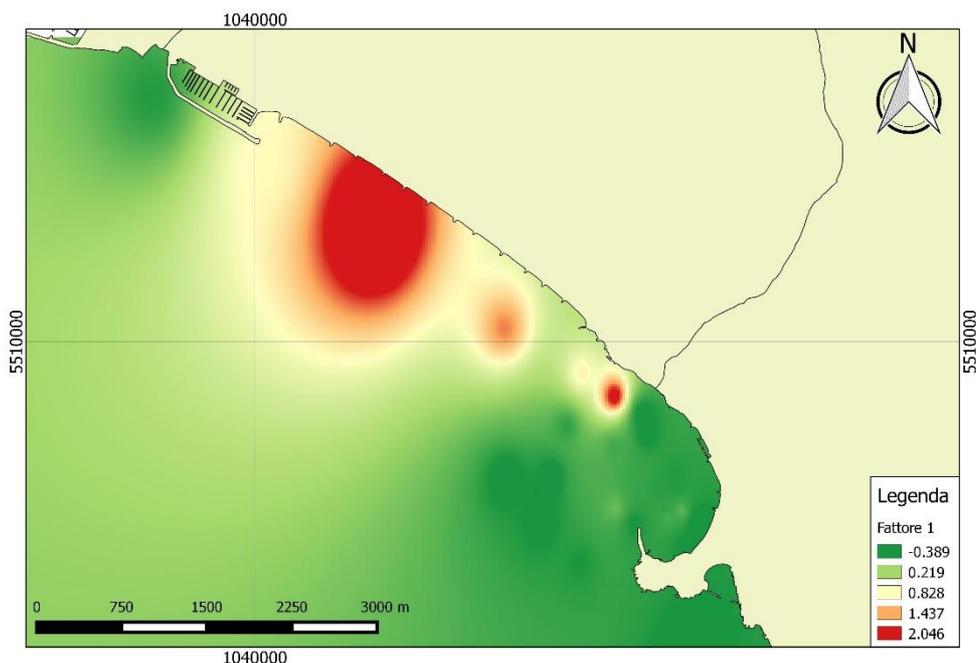


Figura 5-14 Mappa di distribuzione spaziale dei valori del Fattore 1

## Fattore 2 (F2)

Il fattore F2 rappresenta 13.42 % della varianza totale. In questo fattore presentano elevato peso positivo  $\text{Na}_2\text{O}$  (0.841), LOI (0.829), Cl (0.950) e S (0.955). La combinazione di questi elementi richiama la presenza di materia organica, essendo l'area occupata da abbondanti distese algali (cfr. paragrafo 3.4). Non si può escludere anche un segnale legato a acqua marina rimasta a seguito delle procedure di setacciatura (come indicato nel paragrafo 4.2). Dall'analisi della ripartizione granulometrica degli analiti (paragrafo 5.1).

Un valore considerevolmente negativo di carico si riscontra per  $\text{SiO}_2$  (-0.822) e per MgO (-0.570) da ricollegare alla componente silicatica ricca in talco e cloriti Gromolo (Dinelli *et al.*, 2001) (Figura 5-15).

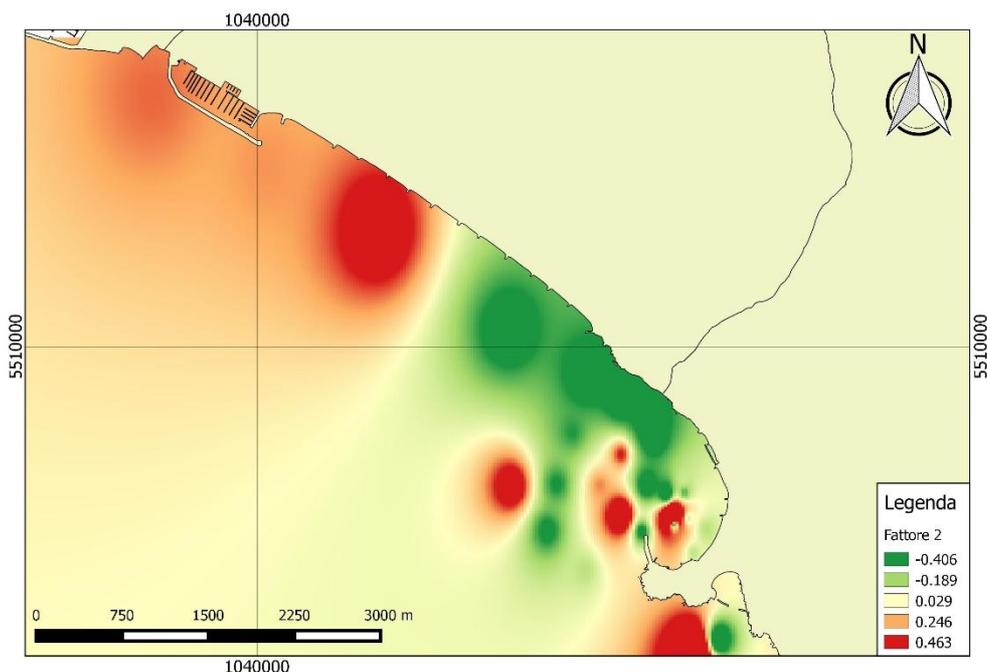


Figura 5-15 Mappa di distribuzione spaziale dei valori del Fattore 2

### Fattore 3 (F3)

Il fattore F3 rappresenta 10.57% della varianza totale. In questo fattore presentano elevato peso positivo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.931),  $\text{K}_2\text{O}$  (0.9104), Ga (0.667). Il Ga presenta un comportamento geochimico molto simile ad Al, come confermato dalla costanza del loro rapporto in gran parte delle litologie (De Vivo *et al.*, 2004). Il carico fattoriale positivo di  $\text{K}_2\text{O}$  in F3 spiega la presenza di K-feldspati (minerali silicati del potassio,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), trovando riscontro anche nel coefficiente di correlazione tra  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$  pari a 0.852. I valori positivi di F3 si rinvengono significativamente alla foce del fiume Entella, riconducendo alla presenza di alluminosilicati dei depositi sedimentari (Figura 5-16). La presenza di questa componente litologica è anche indicata dai valori leggermente positivi per Rb (0.294) e Zn (0.426) riconducibili a fillosilicati (silicati a strati) quali illite e muscovite.

MgO, Co, Cr, e Ni pesano negativamente su F3 con carichi fattoriali rispettivamente pari a -0.462, -0.229, -0.283 e -0.422 e rappresentando un segnale legato al contributo ofiolitico e di minerali come talco e clorite dove Ni e Co tendono a sostituire MgO (Dinelli *et al.*, 2001; Marescotti e Carbone, 2003).

La mappa distribuzione di F3 (Figura 5-16) mostra valori negativi nell'area antistante Sestri Levante e può essere interpretato come un accumulo in quell'area di sedimenti provenienti sia dalla Val Graveglia (quindi trasportati a mare dall'Entella, Baroni, 1997-'98) sia dal Gromolo (Dinelli et al., 2001) (Figura 5-16). Non si può escludere un contributo di quanto è trasportato del torrente Gromolo e che richiama la formazione di precipitati colloidali per miscelamento di acque chimicamente diverse, come verrà trattato nel paragrafo 5.5.3.

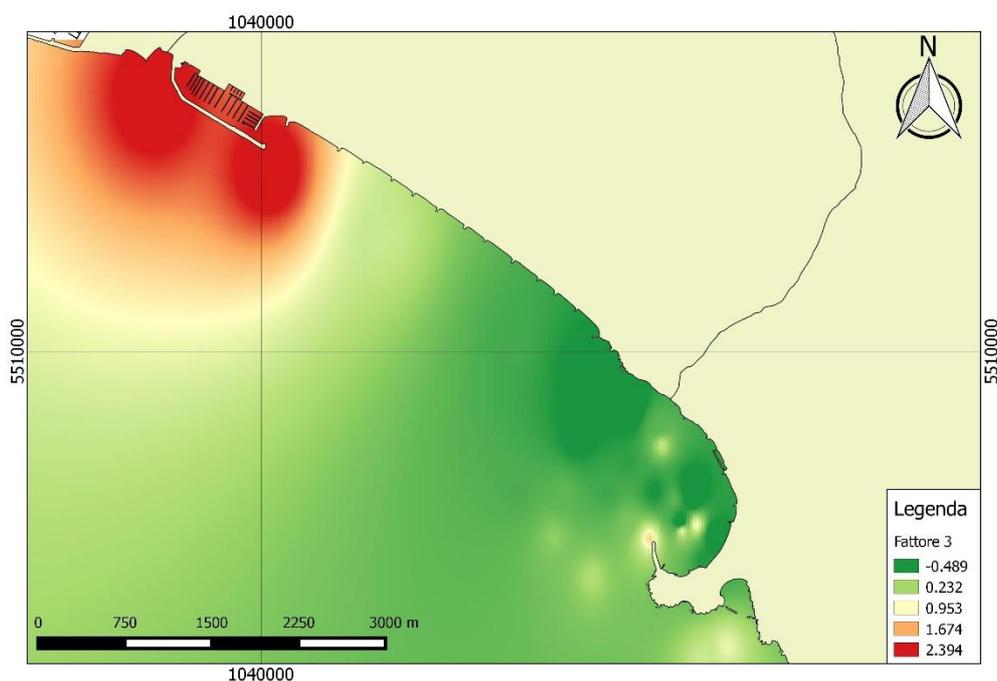


Figura 5-16 Mappa di distribuzione spaziale dei valori del Fattore 3

#### Fattore 4 (F4)

Il fattore F4 rappresenta 6.71% della varianza totale. In questo fattore presentano elevato peso negativo CaO (-0.616) e Sr (-0.488) che possono essere associati ad una componente carbonatica del sedimento, ma possibilmente anche ad una componente diversa, di natura silicatica. Infatti dove F4 mostra minimi si trovano concentrazioni importanti di SiO<sub>2</sub> (cfr. Figura 5-5, Figura 5-14 ed Allegato 1). Questo potrebbe suggerire un controllo esercitato da plagioclasti, molto abbondanti nel sedimento (paragrafo 5.3). A questa componente potrebbero aggiungersi anche feldspati, visto il peso

negativo di Rb (-0.704), cui comunemente si associa (Salminen *et al.*, 2005). I Valori più negativi sono osservati nella zona antistante Sestri Levante (Figura 5-17) e potrebbe riflettere un contributo importante dal Gromolo il cui alveo, nel tratto terminale (a 5 km dalla costa), mostra presenza di rocce sedimentarie e calcaree (Dinelli *et al.*, 2001; Marini *et al.*, 2003). Valori negativi di F4 caratterizzano anche la Baia del Silenzio.

Pesano positivamente in questo fattore  $P_2O_5$  (0.679), As (0.442) e Sc (0.254): la loro relazione può essere spiegata considerando la presenza di rocce fosfatice, che risultano ricche di As e Sc. Inoltre la forma fosfatica dello Sc è poco solubile in ambiente (cfr. 11.26).

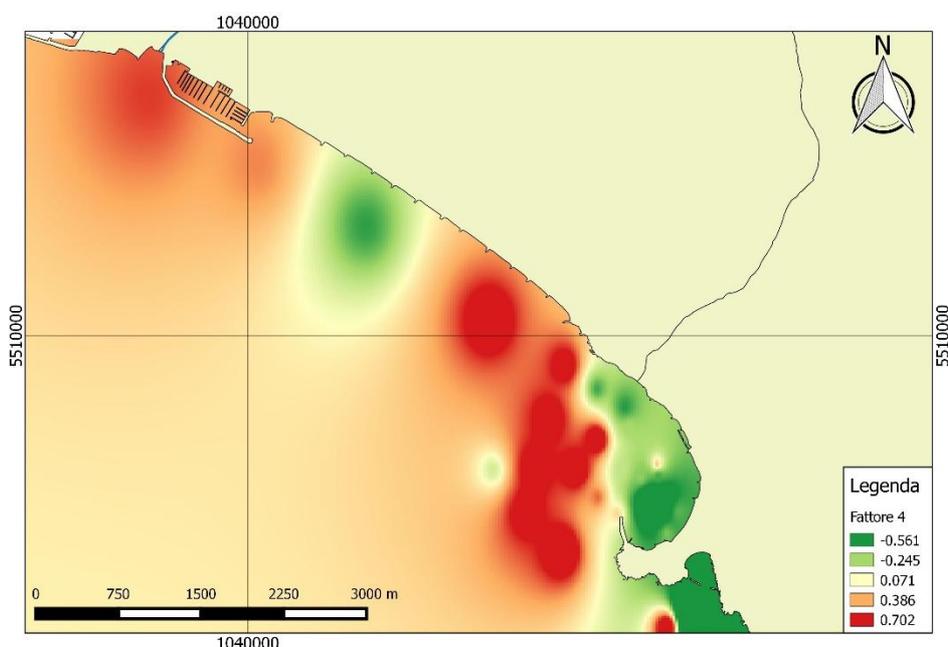


Figura 5-17 Mappa di distribuzione spaziale dei valori del Fattore 4

## Fattore 5 (F5)

Il fattore F5 rappresenta 5.11% della varianza totale. In questo fattore presentano elevato peso negativo lo Sr (-0.704) ed in misura minore  $SiO_2$ ,  $K_2O$  e Ba in F5, con rispettivi carichi fattoriali di -0.309, -0.212 e -0.398, rimanda al contenuto di K-feldspati dove lo Sr infatti può facilmente sostituire  $K^+$ .

In F5 pesano positivamente Co (0.700), Cu (0.788) e Ni (0.781) ed in misura minore anche MgO (0.375) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.329) rimandando non solo ai sedimenti provenienti dalle ofioliti ricche di serpentino (ampiamente diffusi in Liguria) ma, probabilmente al contributo dei colloidi ocracei che precipitano nel torrente, essendo Co, Cu e Ni elementi particolarmente arricchiti nelle mineralizzazioni sulfuree dell'area mineraria di Libiola, resi facilmente disponibili in ambiente per la lisciviazione esercitata dalle acque acide di miniera uscenti dalle gallerie ed inglobati nei precipitati colloidali che si formano per miscelamento di queste acque con quelle alcaline del torrente Gromolo (Webster *et al.*, 1998; Dinelli e Tateo, 2002; Marini *et al.*, 2003). Per un approfondimento ulteriore su questo fenomeno si rimanda al paragrafo 5.5.3.

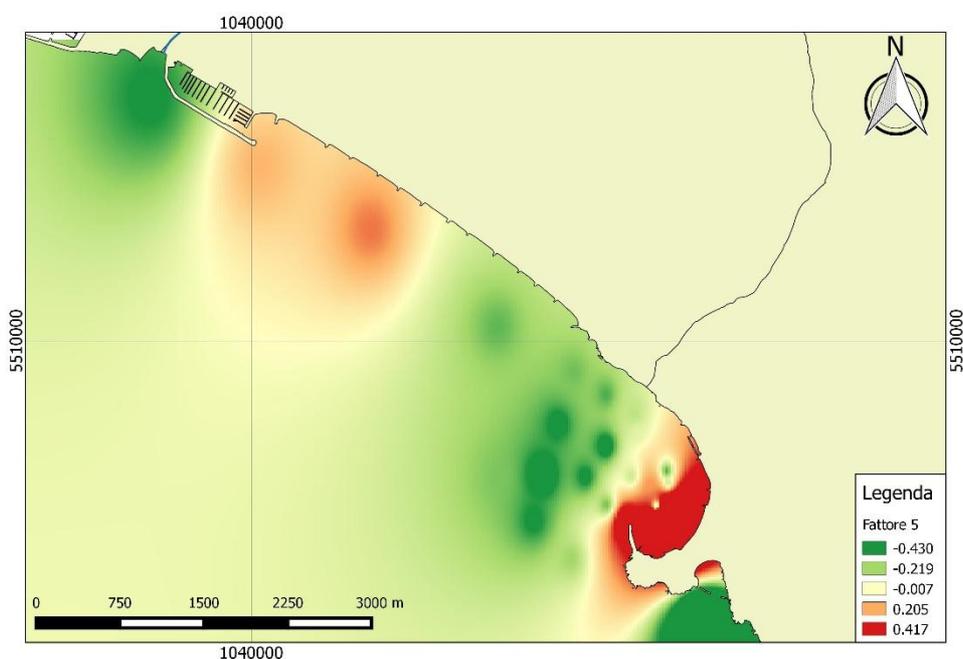


Figura 5-18 Mappa di distribuzione spaziale dei valori del Fattore 5

## 5.5 Approfondimento sulla distribuzione di alcuni elementi

In questa sezione si intende focalizzare l'attenzione su alcuni elementi particolarmente significativi.

1. Cr e Ni in quanto costituenti delle ofioliti;
2. Co, Cu e Zn in quanto arricchiti nelle mineralizzazioni presenti.

Per tali elementi è stata svolta una descrizione sito specifica dividendo l'area di studio in 3 sezioni, sulla base dei risultati dell'analisi fattoriale. Tali aree sono (Figura 5-20):

1. Dalla foce del Fiume Entella alla stazione 14 nei pressi del confine tra il territorio comunale di Lavagna e quello di Sestri Levante (Area 1);
2. Area antistante la costa del comune di Sestri Levante (Area 2);
3. Baia del Silenzio a SE del Promontorio di Sestri Levante nella quale sono state prelevate esclusivamente due stazioni una delle quali considerata come bianco di riferimento (Area 3).

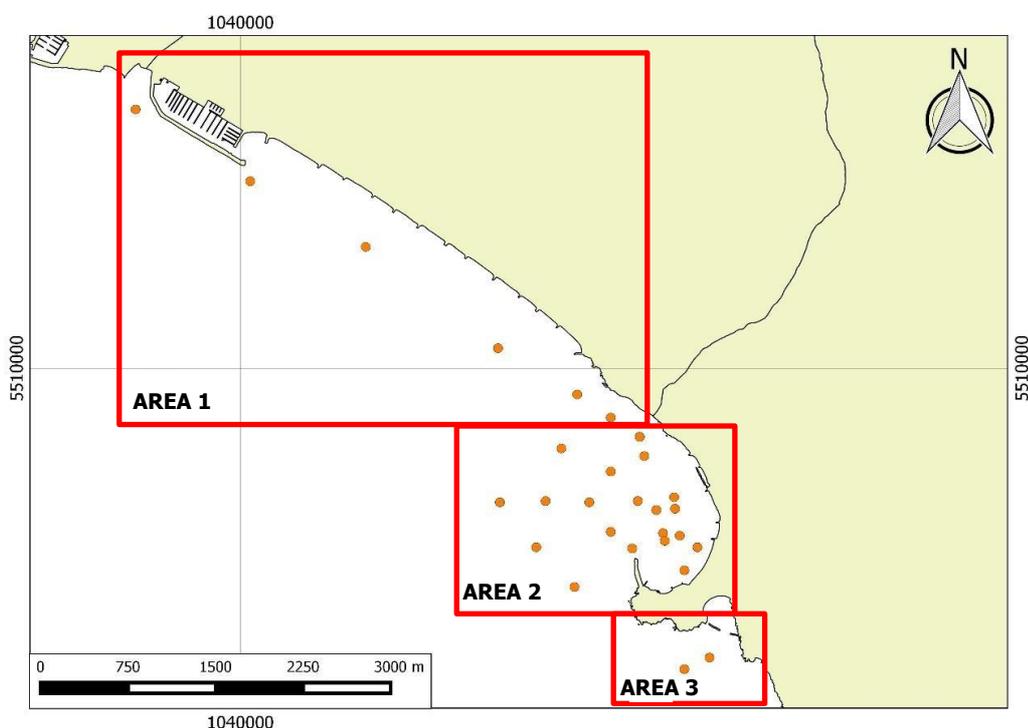


Figura 5-20 Suddivisione dell'area di studio in 3 zone

## 5.5.1 Elementi collegati alla litologia: Cr e Ni

### 5.5.1.1 Cr

Il Cr è un elemento particolarmente abbondante nell'area di studio (Figura 5-21) con una concentrazione media di 1206 mg/kg ed il valore minimo è pur

sempre elevato (262 mg/kg).

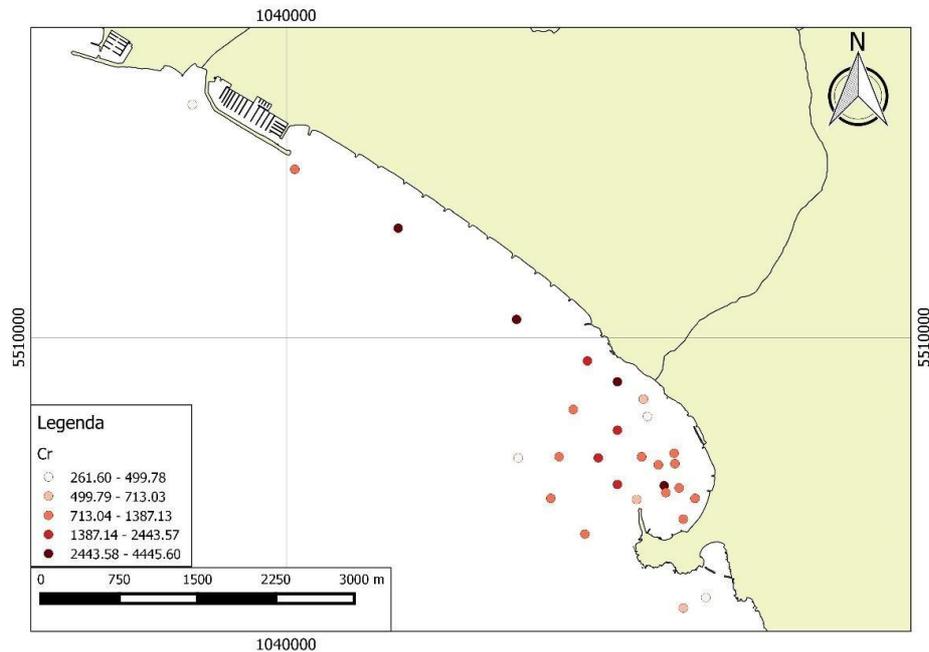


Figura 5-21 Mappa di distribuzione puntuale del Cr

Nell'Area 1 si osservano concentrazioni elevate (Figura 5-22), superiori al 90° percentile (2444 mg/kg) ed anche il massimo assoluto di 4446 mg/kg in ST 32, collocata a circa 2 Km di distanza dalla foce del fiume Entella, sito in cui si sono osservate concentrazioni un ordine di grandezza inferiore.

Nell'area antistante Sestri Levante le concentrazioni di Cr sono in gran parte comprese tra il 25° (713 mg/kg) ed il 90° percentile. Una unica stazione, localizzata nella parte centrale della Baia delle Favole, ha valori superiori al 90° percentile (2520 mg/kg). Solamente due stazioni presentano concentrazioni inferiori al 25° percentile entrambe marginali rispetto all'area considerata (Figura 5-23).

Nell'area della Baia del Silenzio la situazione è significativamente differente perché il massimo osservato è di 518 mg/kg (poco sopra il 10° percentile) nella stazione Bianco (Figura 5-24).

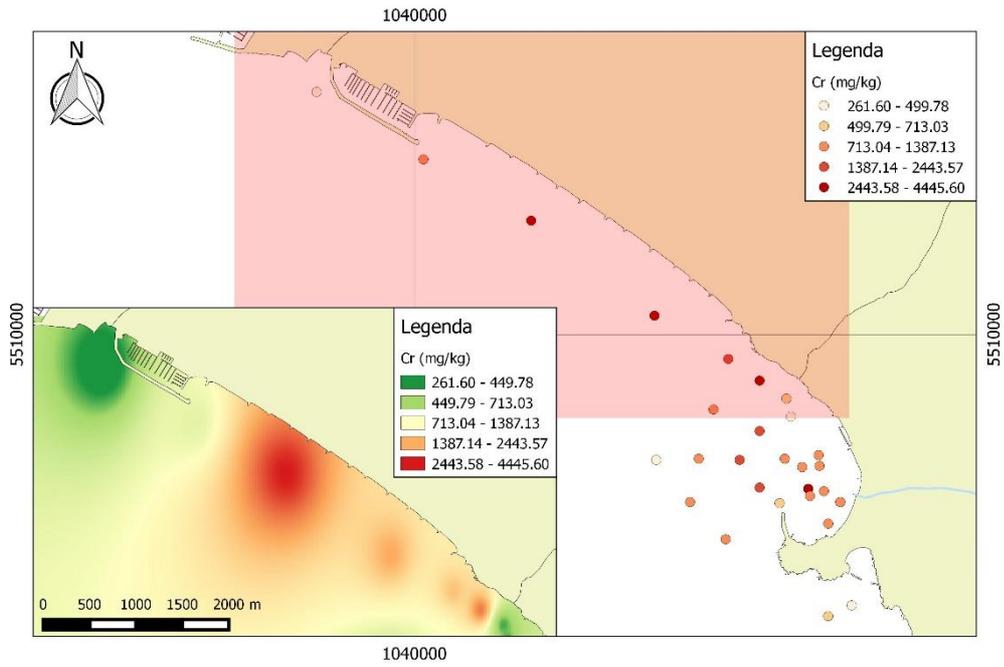


Figura 5-22 Mappa di distribuzione spaziale del Cr nell'Area 1

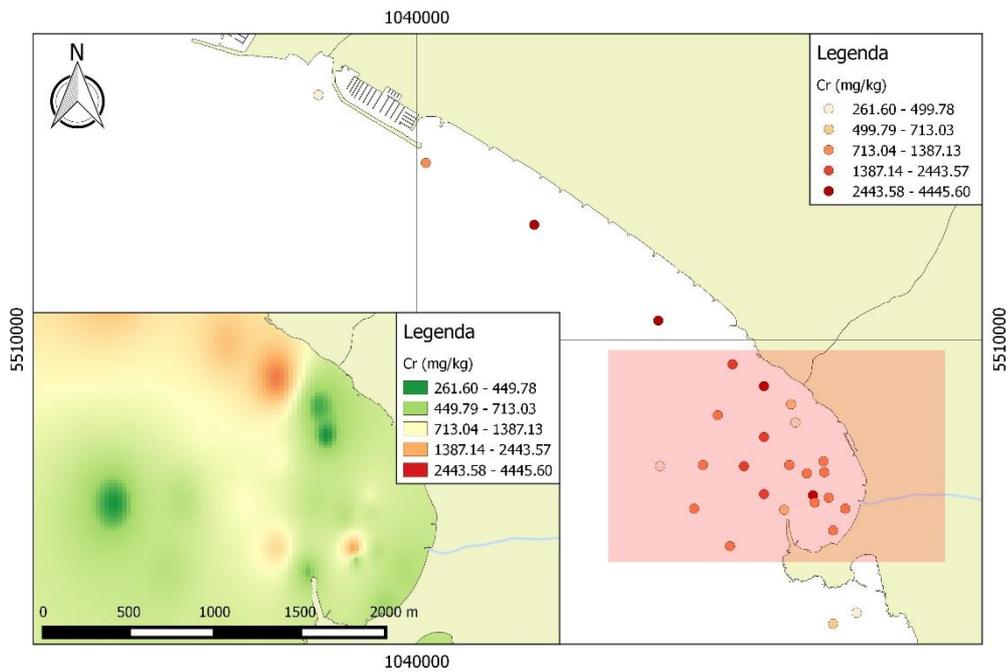


Figura 5-23 Mappa di distribuzione spaziale del Cr nell'Area 2

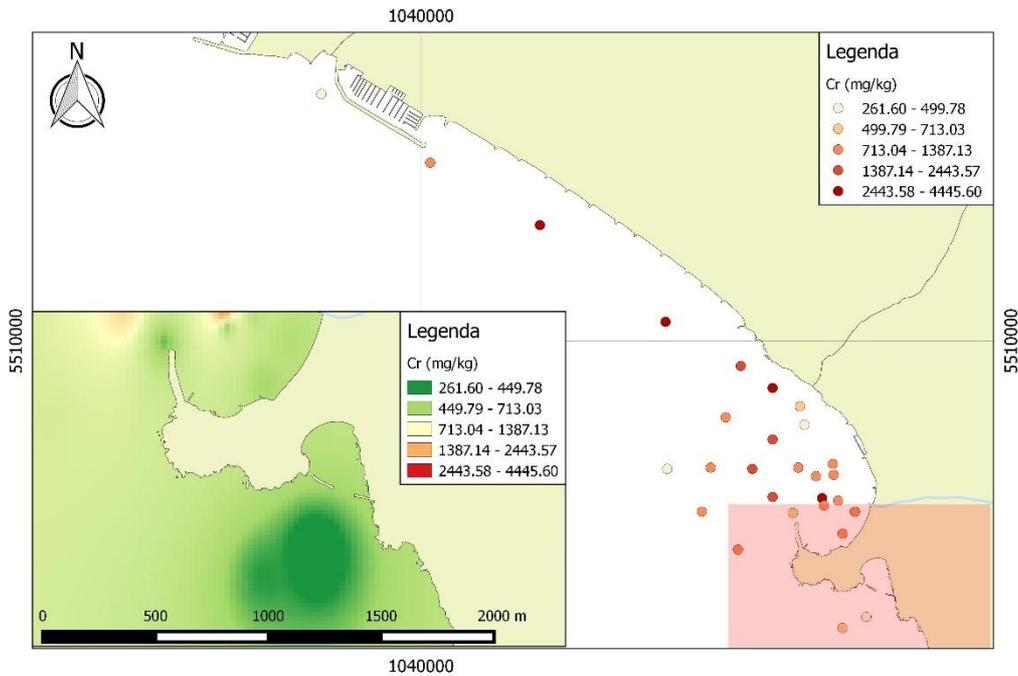


Figura 5-24 Mappa di distribuzione spaziale del Cr nell'Area 3

### 5.5.1.2 Ni

Il Ni mostra una distribuzione delle concentrazioni differente rispetto a quella del Cr, aspetto evidenziabile già ad una prima analisi della mappa di distribuzione puntuale (Figura 5-25). La concentrazione media dell'elemento è pari a 263.69 mg/kg, circa un ordine di grandezza inferiore al Cr, con una concentrazione massima pari a 395 mg/kg.

Nel tratto di mare compreso tra Chiavari ed Sestri Levante emerge un basso contenuto di Ni, rispetto alle concentrazioni dell'intera popolazione campionaria, con concentrazioni comprese tra il minimo (70 mg/kg) e il 75° percentile (313 mg/kg) (Figura 5-26).

Nell'area antistante Sestri Levante si registrano le maggiori concentrazioni di Ni (massimo di 352 mg/kg), nella zona più orientale della Baia (Figura 5-27).

Nella Baia del Silenzio si registrano concentrazioni inferiori al 10° percentile (167 mg/kg) ed un minimo nella stazione "bianco" con un contenuto di Ni (70 mg/kg) (Figura 5-28).

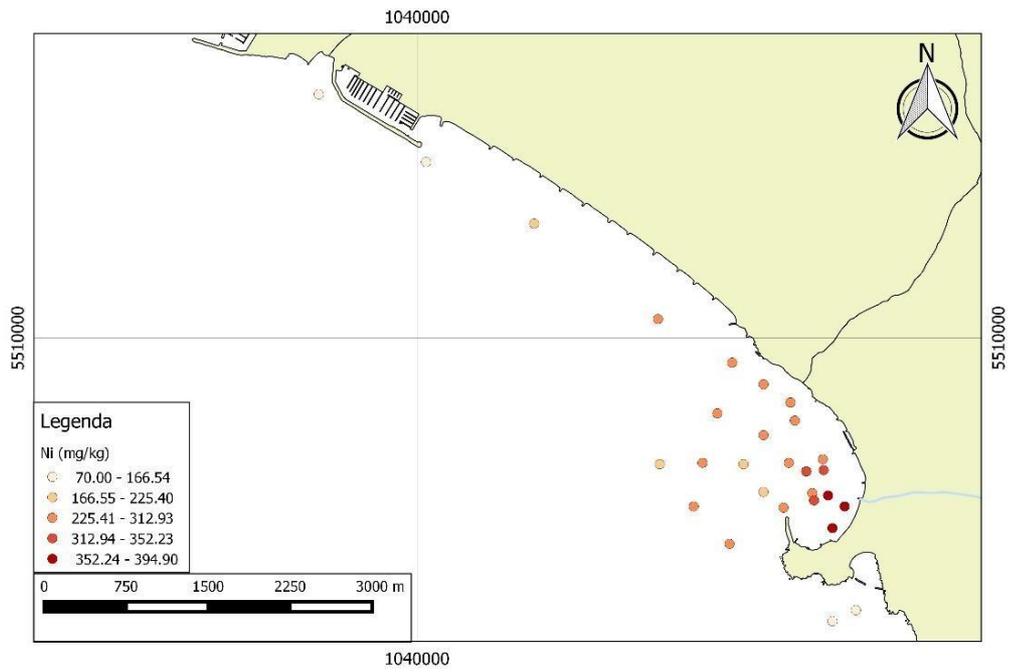


Figura 5-25 Mappa di distribuzione puntuale del Ni

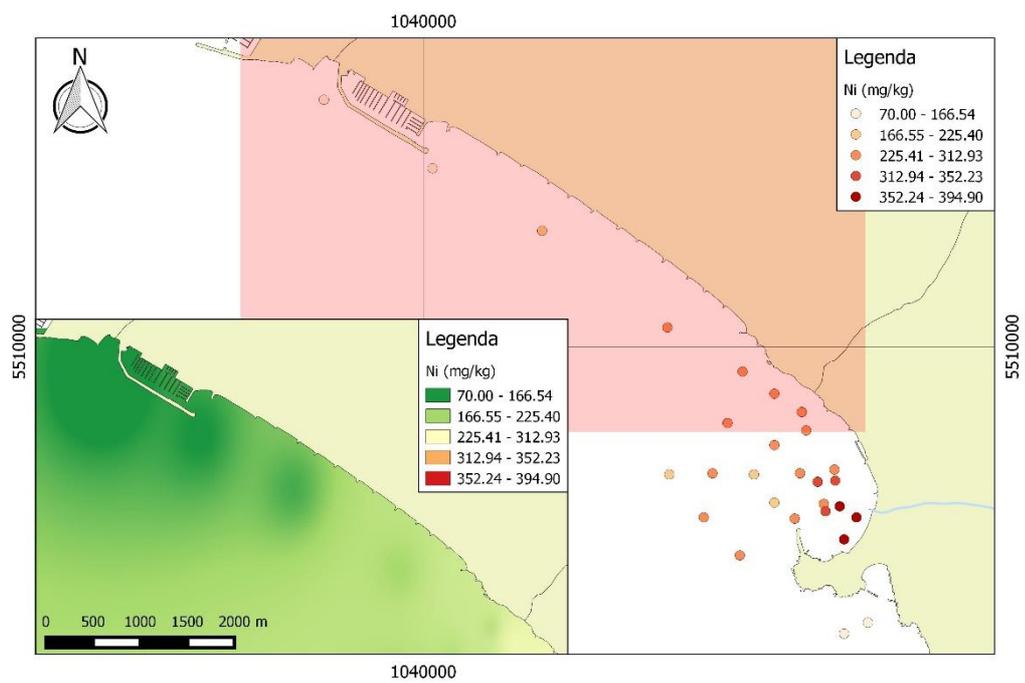


Figura 5-26 Mappa di distribuzione spaziale del Ni nell'Area 1

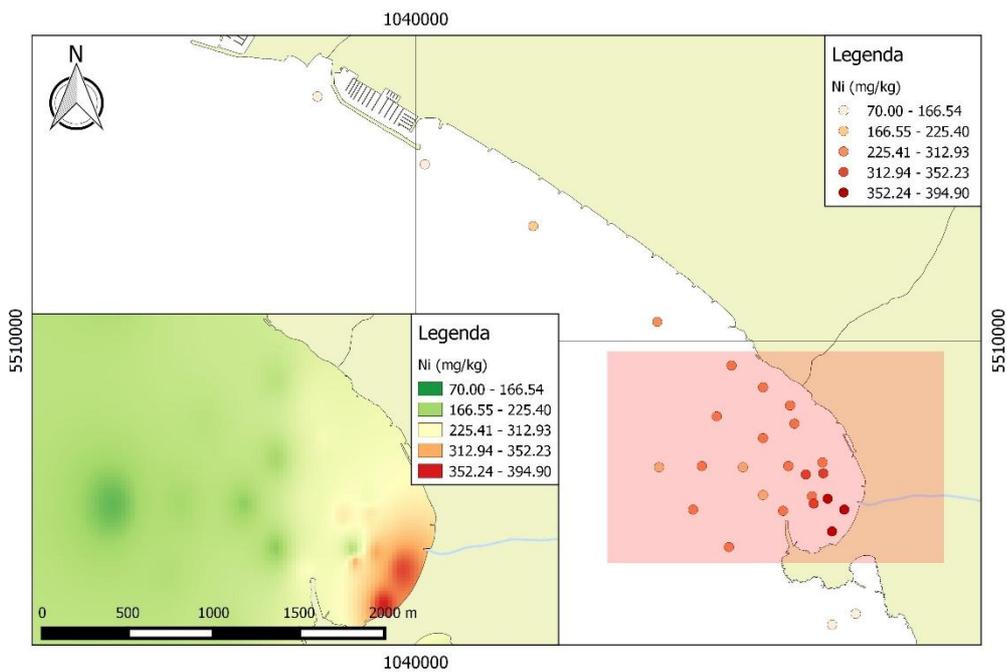


Figura 5-27 Mappa di distribuzione spaziale del Ni nell'Area 2

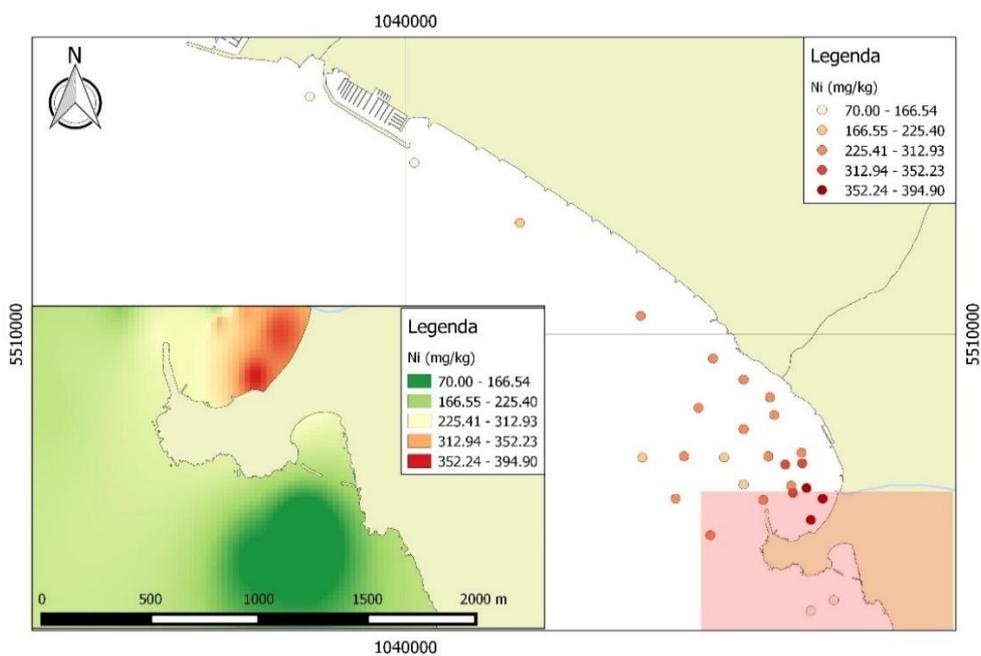


Figura 5-28 Mappa di distribuzione spaziale del Ni nell'Area 3

### 5.5.2 Elementi collegati alle mineralizzazioni: Co, Cu e Zn

Gli elementi analizzati in questa sezione, per la precisione Co, Cu e Zn, si concentrano principalmente nelle mineralizzazioni sulfuree presenti. Sono

accumunate dal manifestare un comportamento *calcofilo* per il quale presentano affinità con S e si trovano associati ad esso. Questa caratteristica trova conferma nell'area di studio dove sono, per l'appunto, i costituenti dei principali minerali sulfurei, oltre al Cu, sono (Marescotti e Carbone, 2003):

- pirite [ $\text{Fe}_2\text{S}$ ] (0-0.44% in peso di Co);
- calcopirite [ $\text{CuFeS}_2$ ] (0-0.49% in peso di Co);
- Sfalerite [(Zn, Fe) S] (0.21-0.65% in peso di Zn).

### 5.5.2.1 Co

Il Co ha una concentrazione media pari a 31 mg/kg ed un massimo di 44 mg/kg. Il box plot del presente metallo (cfr. Allegato 1) evidenzia l'assenza di outliers rispetto alla distribuzione generale e dunque fa pensare che non ci siano particolari valori anomali (Figura 5-29).

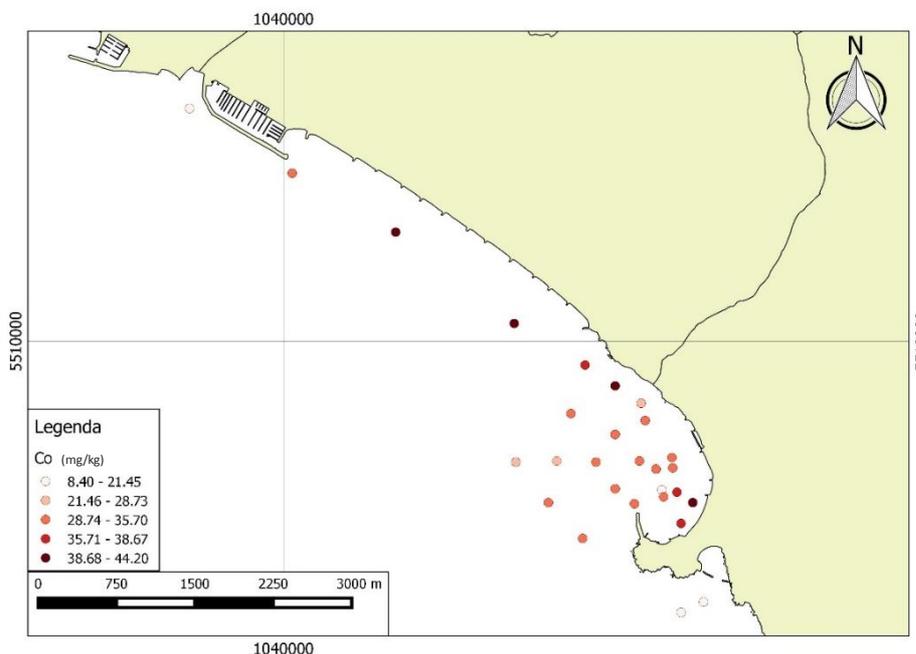


Figura 5-29 Mappa di distribuzione puntuale del Co

Nell'area compresa tra Chiavari e Sestri Levante si evidenzia la presenza di concentrazioni comprese tra il 90° percentile ed il valore massimo registrato in ST32 a circa 2 km dalla foce dell'Entella (Figura 5-30).

Nell'Area 2 posta in corrispondenza della foce del torrente Gromolo non si notano particolari concentrazioni (Figura 5-31): i valori maggiori si collocano tra il 75° percentile (35.70 mg/kg) ed il 90°. Solamente ST03 registra una concentrazione di Co pari a 36 mg/kg.

Nell'Area 3 non si registrano concentrazioni elevate di Co le quali si collocano maggiormente al di sotto del 25° percentile (21 mg/kg). Questo ribadisce ulteriormente la diversa composizione dei sedimenti presenti in quest'area (Figura 5-33).

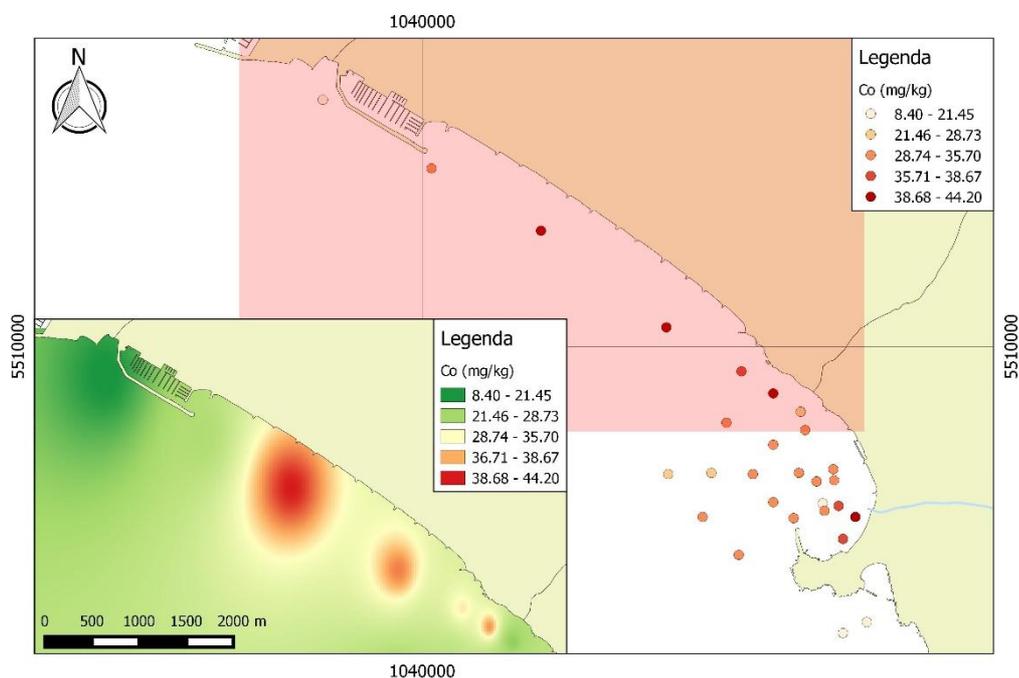


Figura 5-30 Mappa di distribuzione spaziale del Co nell'Area 1.

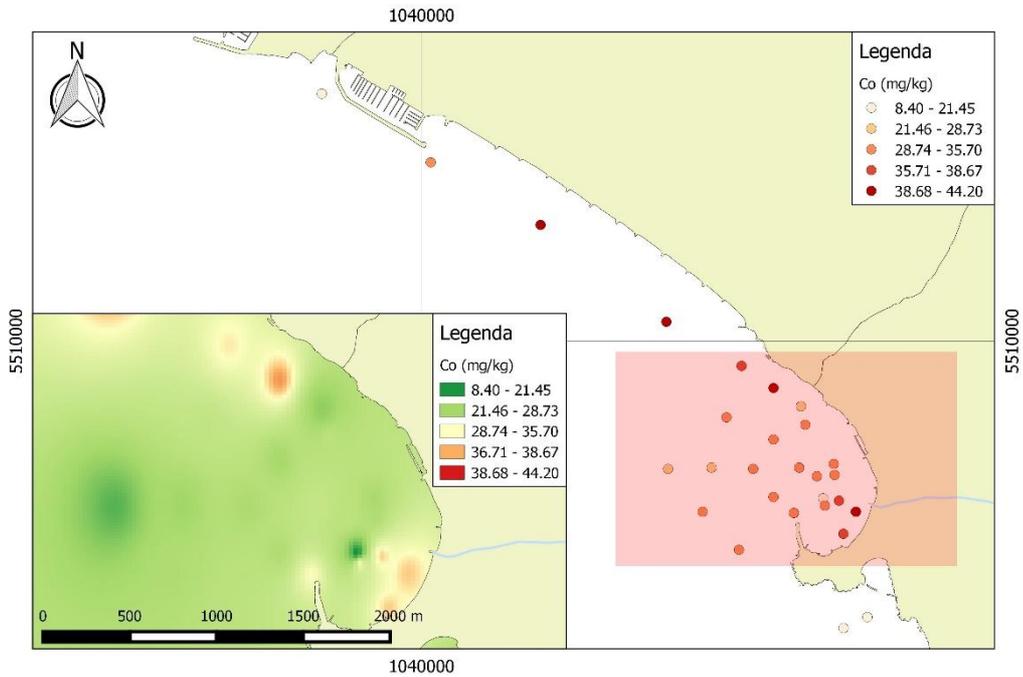


Figura 5-31 Mappa di distribuzione spaziale del Co nell'Area 2

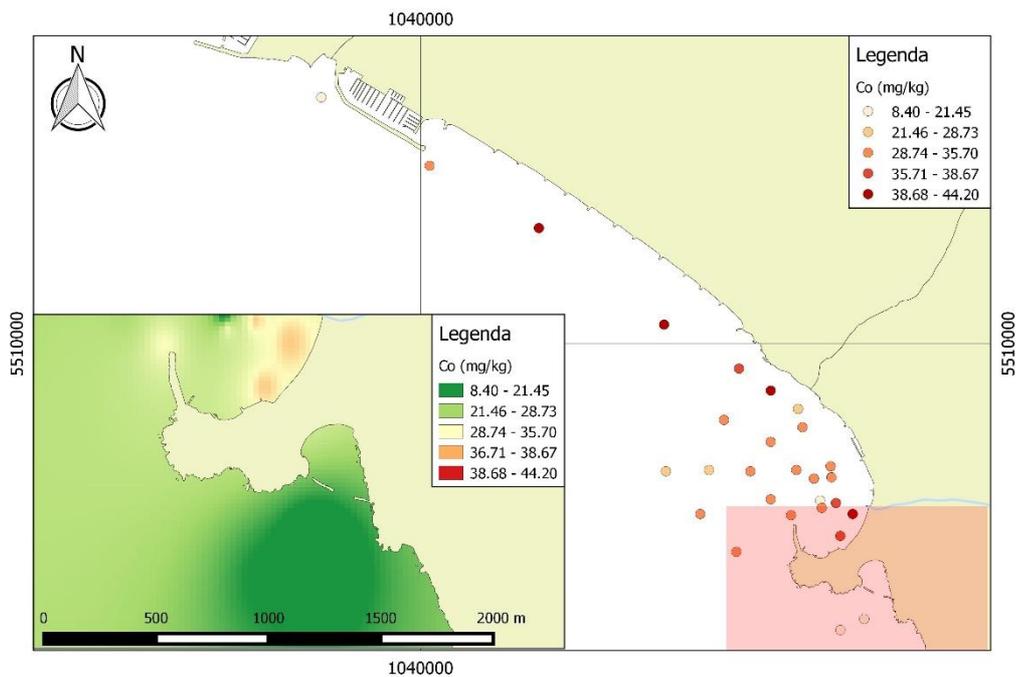


Figura 5-33 Mappa di distribuzione spaziale del Co nell'Area 3

### 5.5.2.2 Cu

Il Cu, come già segnalato (paragrafi 3.1 e 3.6), è stato molto importante per l'economia locale. La mappa della distribuzione spaziale evidenzia le maggiori concentrazioni in prossimità della foce del Gromolo. In generale il Cu presenta

una concentrazione media di 160 mg/kg ed un massimo di 647 mg/kg in ST06 collocata nell'area antistante la foce del Gromolo (Figura 5-34).

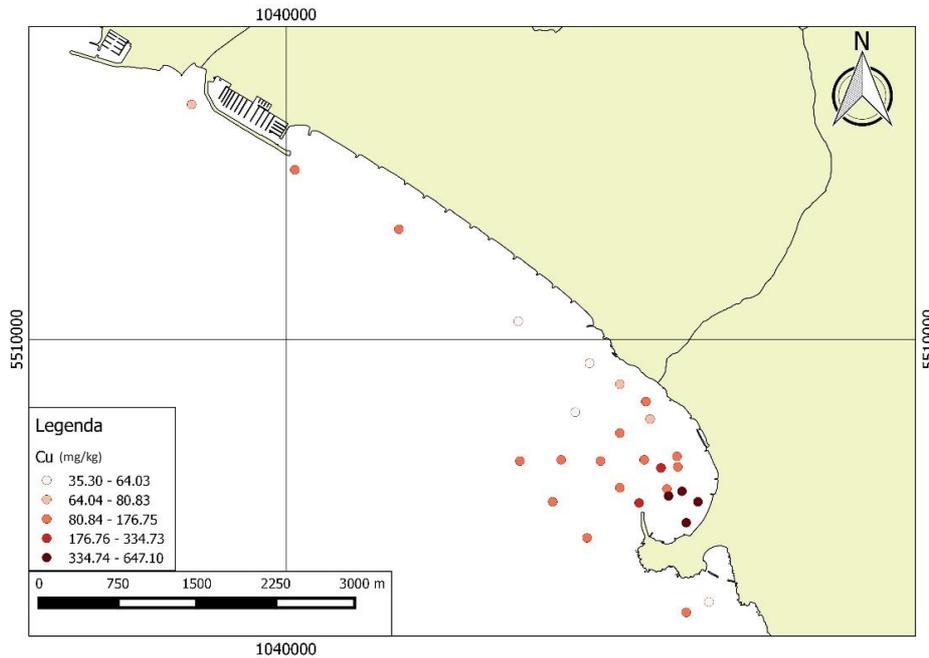


Figura 5-34 Mappa di distribuzione puntuale di Cu

Nell'area compresa tra Chiavari e Sestri Levante non si osservano valori particolarmente elevati, rimanendo al di sotto del 25° percentile (81 mg/kg) (Figura 5-35).

Nell'area della Baia delle Favole si registrano le concentrazioni maggiori di Cu, maggiori del 75°percentile (Figura 5-36).

Nell'area a SE del Promontorio di Sestri si osservano concentrazioni basse per il Cu, per la precisione con un valore inferiore al 25° percentile (Figura 5-37).

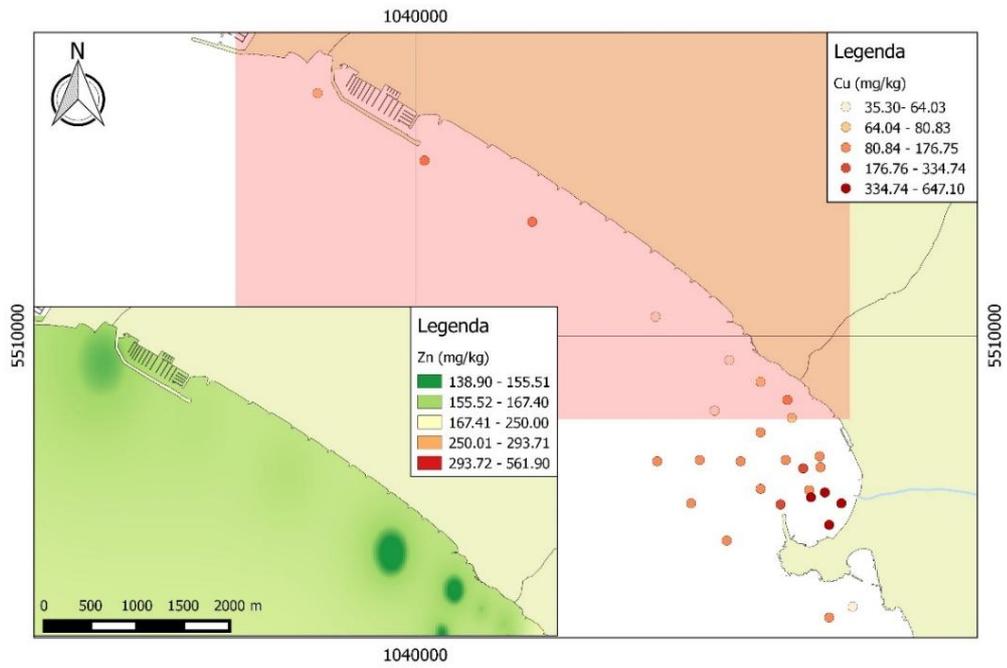


Figura 5-35 Mappa di distribuzione spaziale del Cu nell'Area 1

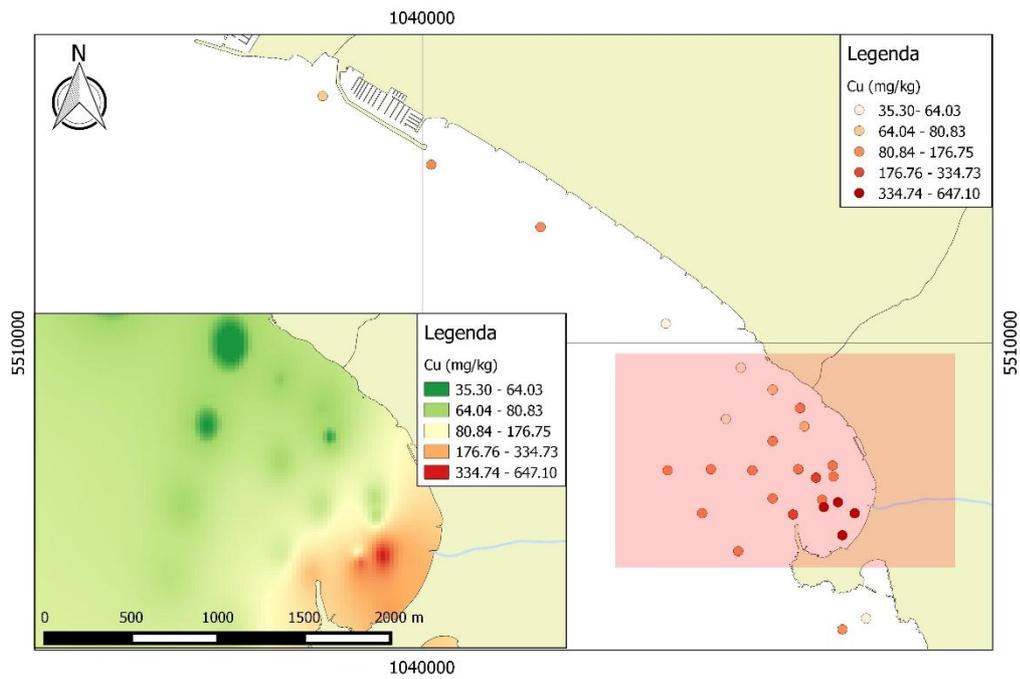


Figura 5-36 Mappa di distribuzione spaziale del Cu nell'Area 2

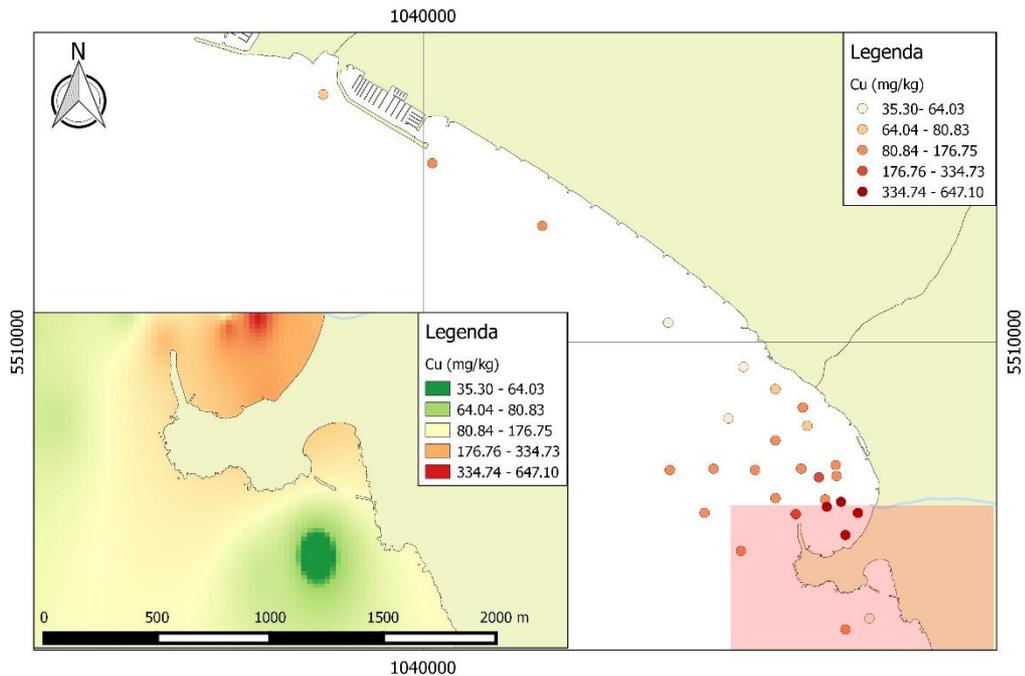


Figura 5-37 Mappa di distribuzione spaziale del Cu nell'Area 3

### 5.5.2.3 Zn

Lo Zn ha una concentrazione media di 227 mg/kg ed una massima del valore di 562 mg/kg. La mappa di distribuzione (Figura 5-38) mostra massimo nella stazione XX.

Nell'area tra Chiavari e Sestri Levante si osservano concentrazioni particolarmente elevate. In ST32 ed ST33 si sono misurate concentrazioni di Zn rispettivamente di 562 mg/kg e di 520 mg/kg (Figura 5-39).

Nell'area antistante la foce del torrente Gromolo (Figura 5-40) si segnala la concentrazione alta in ST06 (295 mg/kg).

L'area della Baia del Silenzio registra per lo Zn un valore di 276 mg/kg, che comunque rappresenta un valore piuttosto elevato (Figura 5-41).

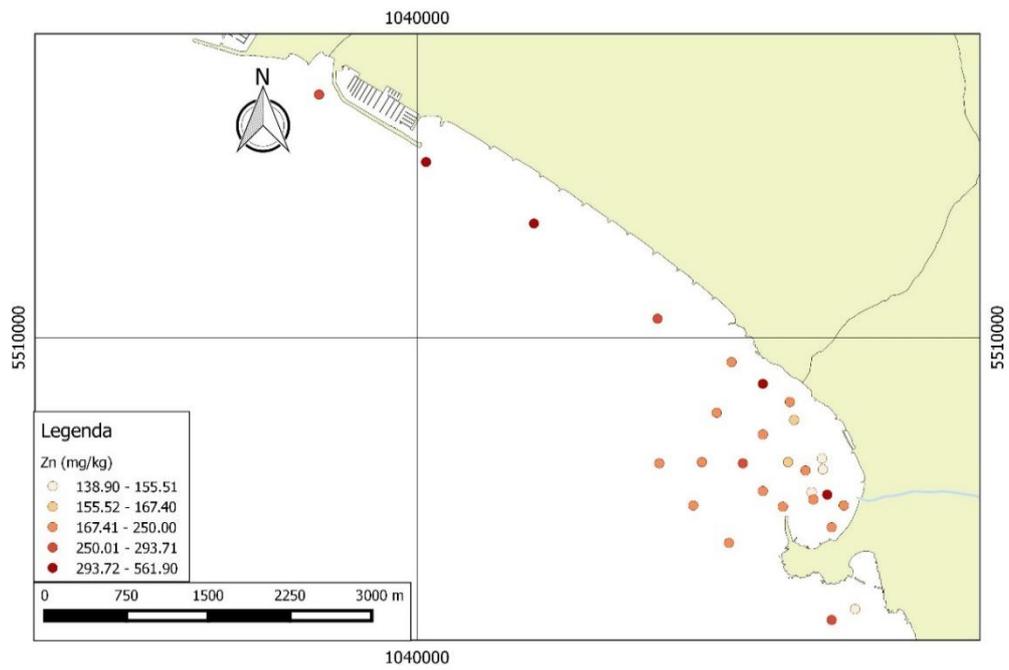


Figura 5-38 Mappa di distribuzione puntuale di Zn

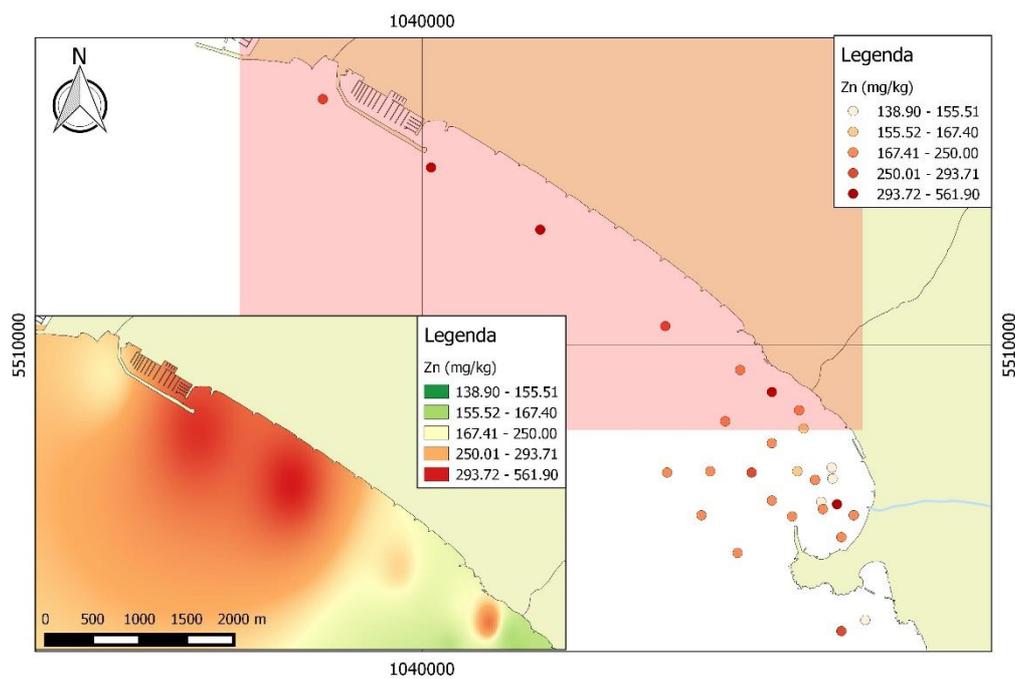


Figura 5-39 Mappa di distribuzione spaziale di Zn nell'Area 1

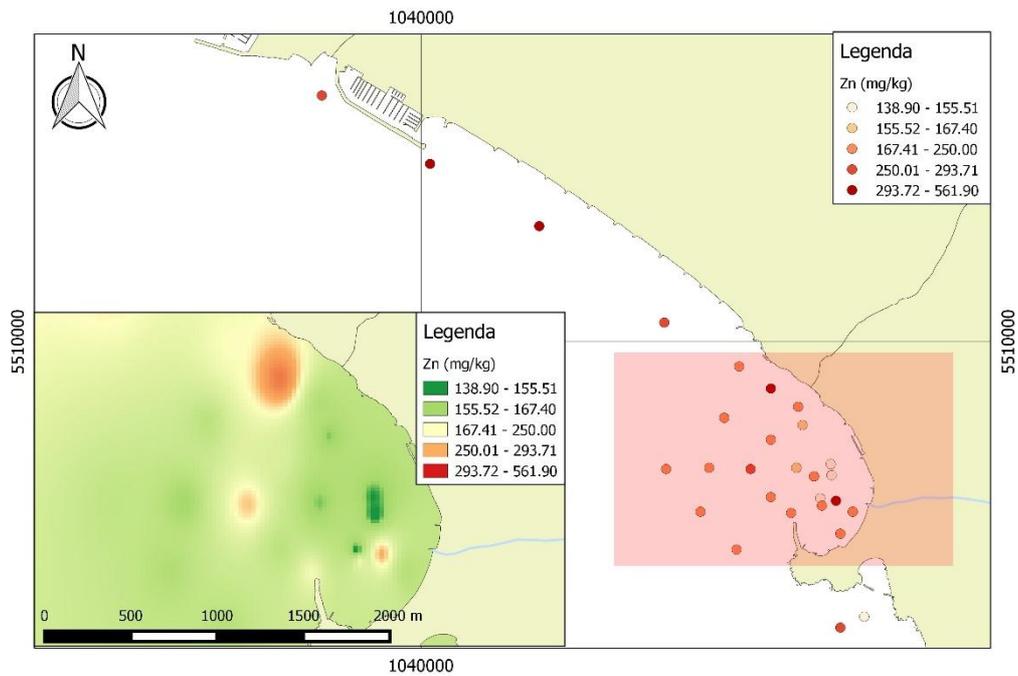


Figura 5-40 Mappa di distribuzione spaziale di Zn nell'Area 2

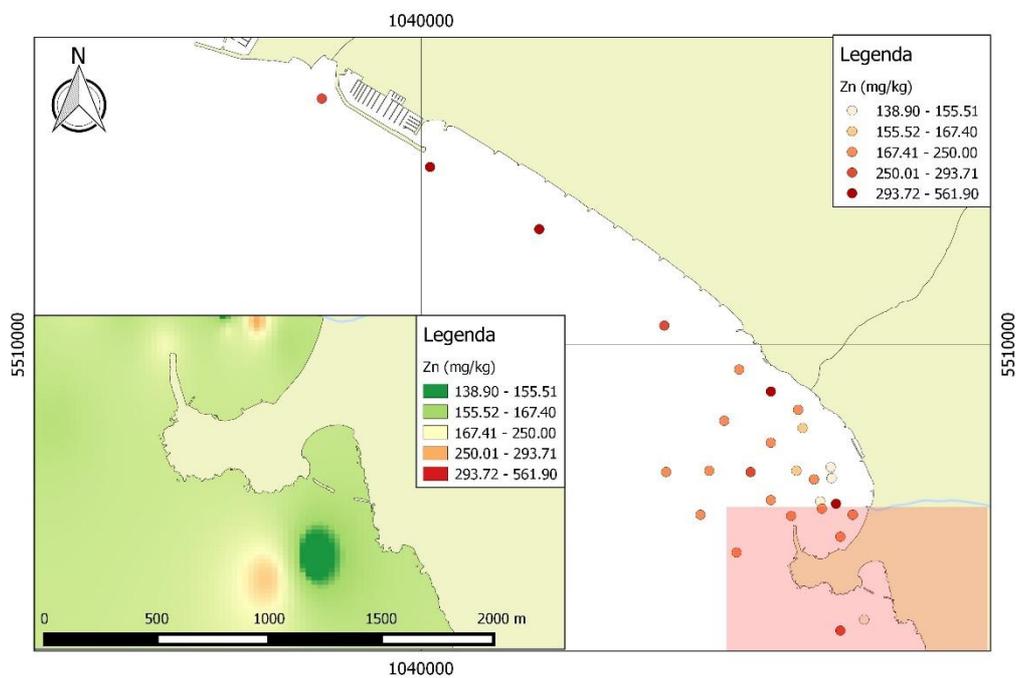


Figura 5-41 Mappa di distribuzione spaziale di Zn nell'Area 3

### 5.5.3 Considerazioni generali

L'analisi delle concentrazioni di Cr e Ni ha riscontrato valori elevati nei sedimenti da ricollegare a contributi da rocce ultrafemiche delle successioni ofiolitiche, caratterizzanti i bacini di drenaggio dei corsi d'acqua che sfociano nel Golfo di Tigullio. Tuttavia la loro distribuzione presenta sostanziali differenze come evidenziato dal grafico di confronto di Figura 5-42. Si identificano 6 stazioni (ST01, ST10, ST14, ST15, ST16 ST32) con concentrazioni di Cr particolarmente elevate localizzate tra Chiavari e Sestri Levante, eccetto ST01 e ST10 poste nella Baia delle Favole (cfr. Figura 5-21 per la mappa di distribuzione puntuale del Cr).

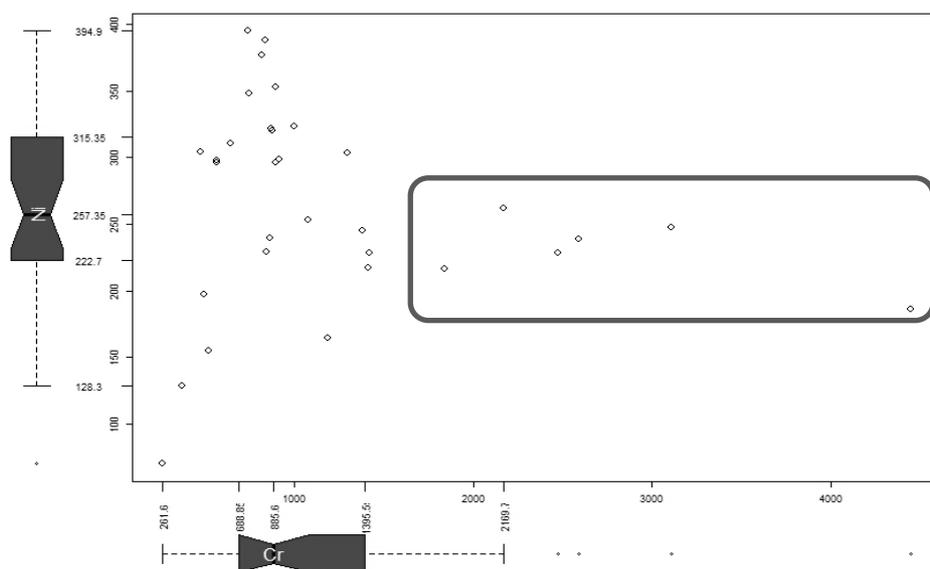


Figura 5-42 Grafico binario tra Cr e Ni con evidenziate i valori anomali di Cr

Le concentrazioni anomale di Cr tra Chiavari e Sestri Levante non trovano corrispondenza né con il Ni né con altri elementi tipicamente associati ad un componente ultramafica come MgO, Co o Cu. Le stazioni considerate sono le medesime nelle quali è stata ipotizzata una elevata presenza di minerali ad alta densità (paragrafo 5.1) tra i quali spinelli cromiferi (Cromite,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). Evidentemente questo fattore di controllo non interessa il Ni, che tende invece a seguire MgO in minerali con altro comportamento idrodinamico come talco e clorite.

Le medesime stazioni riscontrano un contenuto anche di altri minerali ad alto peso specifico quali magnetite, pirosseni ed anfiboli (Brondi *et al.*, 1979) che possono spiegare le maggiori concentrazioni di Co e Zn in quel tratto di Golfo (vedi figura 5-35 e 5-42). Inoltre il contenuto di Co e Zn in quest'area potrebbe risentire di contributi dalle mineralizzazioni manganesifere della Val Graveglia, immessi in mare dall'Entella (cfr. paragrafo 3.3.3). Quel tipo di mineralizzazione è nota per avere elevate concentrazioni di questi elementi (Bonatti *et al.*, 1976; Chester, 2000; Salminen *et al.*, 2005).

In quest'area non è da escludere un'eventuale contributo antropico, essenzialmente da parte del porto di Chiavari come centro turistico, industriale e commerciale. Gli elementi considerati possono avere diverse applicazioni: materiale di costruzione delle imbarcazioni, pitture antifouling applicate sulle superficie delle navi sia da pesca sia da trasporto, rifiuti e materiali di scarto (Salminen *et al.*, 2005).

I 5 elementi analizzati manifestano un arricchimento nell'area antistante Sestri Levante per opera del torrente Gromolo (cfr. Figura 5-23, 5-27, 5-31, 5-36, 5-0). In particolare Co, Cu, Ni presentano elevate concentrazioni in prossimità della foce del torrente ed a Sud di essa, mentre il Cr nelle stazioni più a largo della costa. Il contenuto di Co, Cr, Cu, Ni e Zn nelle acque acide di miniera (fuoriuscenti dalla Galleria Ida e Castagna) deriva non solo dall'ossidazione dei solfuri (Paragrafo 5.5.2) ma anche dall'alterazione delle rocce incassanti e della ganga (in particolare Ni e Cr) accumulati nelle discariche (Marescotti *et al.*, 2012).

Il rapido e/o non bilanciato miscelamento di acque a diverso pH determina l'allontanamento di questi elementi in soluzione ed un loro arricchimento nei precipitati colloidali la cui composizione chimica è a dominante ferrosa, come indicato nel paragrafo 5.3. L'incorporamento di questi elementi nella struttura dei composti analizzati avviene non solo per il loro elevato contenuto in soluzione (in particolare per il Cu) ma anche per l'affinità degli elementi sopracitati con i composti considerati, come Co (Adriano, 1986) ed il Cr che facilmente nella schwertmannite sostituisce il solfato (Regenspurg e Peiffer, 2005; Marescotti *et al.*, 2012). Le elevate concentrazioni di Cr e Ni nei

precipitati potrebbero essere legate a impurità detritiche. Di seguito è possibile osservare la concentrazione degli elementi nei sedimenti del Torrente (Figura 5-43) ed in particolar modo nei precipitati colloidali nei punti di confluenza (Tabella 5-10), secondo quanto emerso dal lavoro di Dinelli *et al.* (2001).

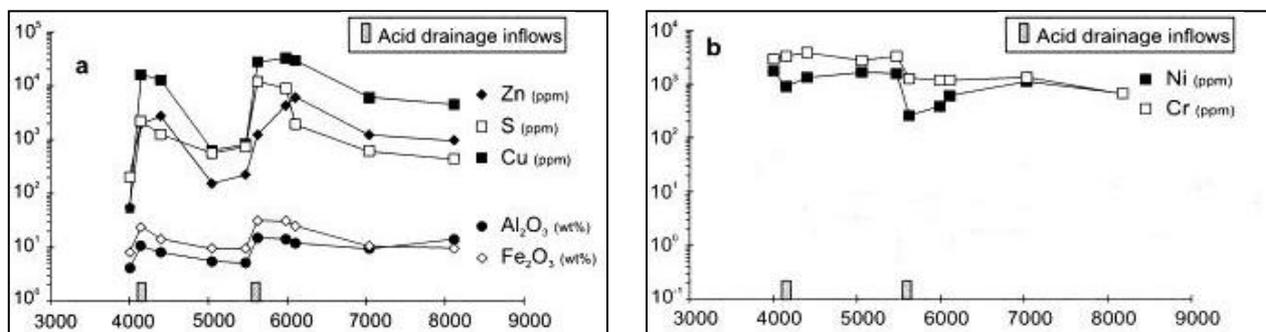


Figura 5- 43 Variazione della concentrazione degli elementi rappresentativi nei sedimenti del Torrente Gromolo (Dinelli et al., 2001)

Tabella 5-10 Concentrazione dei metalli descritti nei precipitati colloidali in corrispondenza delle due confluenze di AMD con le acque del torrente Gromolo

| Sample | Confluenza AMD della Galleria Ida e Torrente Gromolo | Confluenza AMD della Galleria Castagna e Torrente Gromolo |
|--------|--|---|
| Cu     | 12600  | 27500   |
| Cr     | 3860   | 1288  |
| Co     | 145  | 125   |
| Ni     | 889  | 260   |
| Zn     | 1984   | 1246  |

Inoltre questi composti colloidali sono ricchi di altri metalli come As, Ga, Pb, Sc, Terre Rare ed altri dimostrando una significativa capacità "scavenging" nei confronti di metalli potenzialmente tossici e rilasciati in ambiente.

Sebbene i contributi dei precipitati ocracei siano i più influenti nel carico di metalli nelle acque del Gromolo, Cu e Zn in particolar modo ma anche Co, Cr, Ni risentono della formazioni composti di colore blu (cfr. Figura 3-2) che precipitano ad un valore di pH vicino a 7 e nella cui composizione poco cristallina è stata riconosciuta, come unico componente, la "woodwardite" [Cu<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>12</sub>·2-4(H<sub>2</sub>O)], idrosolfato di Cu ed Al. Questo fenomeno si verifica sia nelle acque del Rio Boeno sia nelle acque fuoriuscenti dalla Galleria Margherita che si immettono nel Rio Cattan: in entrambi i casi le acque dei due

corsi d'acqua citati confluiscono nel Torrente Gromolo. Studi chimici svolti su questi composti hanno verificato un alto contenuto di Cu e Zn, come riassunto in Tabella 5-11:

Tabella 5-11 Composizione chimica dei precipitate colloidali blu nei tre siti in cui sono stati rivenuti, tratta e modificata da Dinelli *et al.* (2001) e Marescotti *et al.* (2012)

|           | Rio Boeno                    | Galleria Margherita          |                                 | Rio Cattan                   |
|-----------|------------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
|           | Dinelli <i>et al.</i> (2001) | Dinelli <i>et al.</i> (2001) | Marescotti <i>et al.</i> (2012) | Dinelli <i>et al.</i> (2001) |
| <b>Cu</b> | 1.37 (% in peso)             | 17.40 (% in peso)            | >10000 mg/kg                    | 0.59 (% in peso)             |
| <b>Zn</b> | 6700 mg/kg                   | 2.03 (% in peso)             | >10000 mg/kg                    | 2600 mg/kg                   |

Il problema sussiste nel momento in cui questi precipitati colloidali, così come altri composti ocracei prodotti per sovraturazione delle AMD, possono diventare una fonte secondaria di inquinamento per processi di desorbimento dei metalli sia per variazioni di parametri chimico-fisici (come pH) sia per una progressiva evoluzione mineralogica degli idrossidi di Fe (Marescotti *et al.*, 2012). Analisi svolte da Dinelli *et al.* (2001) su campioni prelevati lungo l'asta del Torrente Gromolo a varie distanze dal punto di confluenza in questione (tra Gromolo ed acque acide uscenti dalla Galleria Castagna) e dalla confluenza del Rio Cattan sino a circa 2 km dalla costa hanno evidenziato una riduzione sostanziale del contenuto di colloidali da 89% nel punto di confluenza al 16% in prossimità della foce, pur tuttavia confermando un'effettiva influenza di questi composti (e di quanto contengono) nella concentrazione di metalli nell'area antistante Sestri Levante.

Le concentrazioni di metalli nell'area del Golfo di Tigullio tra Chiavari e Sestri Levante risentono significativamente del sedimento trasportato dal Fiume Entella e dal Torrente Gromolo. Una ulteriore conferma può essere ricavata dal confronto tra due elementi potenzialmente indicatori di sorgenti importanti come MnO (rappresentativo dell'area mineraria della Val Graveglia) e Cu (rappresentativo dell'area mineraria di Libiola) (Figura 5-45).

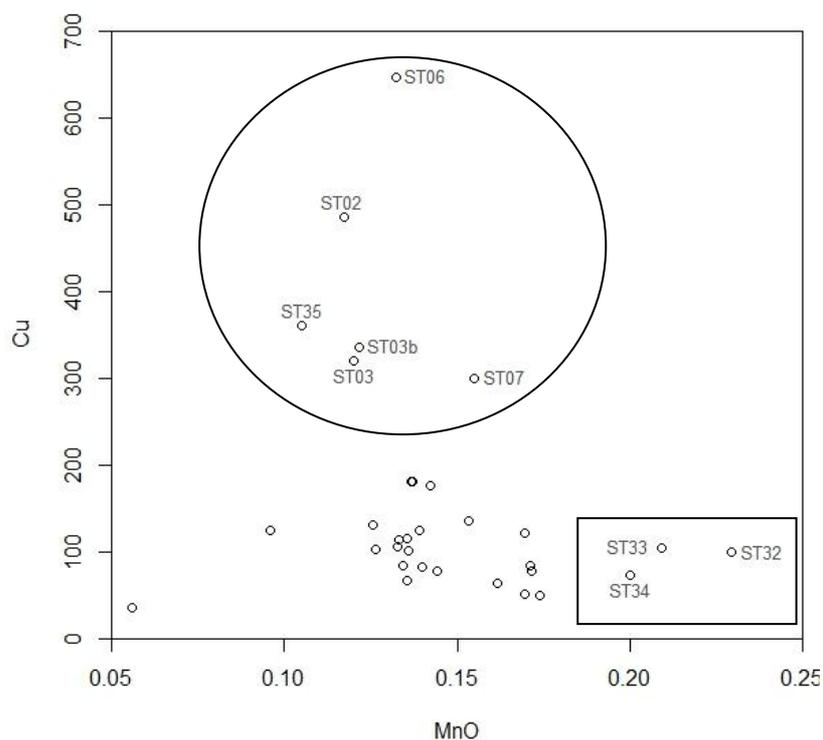


Figura 5-45 Grafico binario tra MnO e Cu

Si individuano due gruppi di campioni: quelli con alte concentrazioni di MnO e bassi valori di Cu (Figura 5-46, rettangolo) includono stazioni localizzate in prossimità della foce dell'Entella; un secondo gruppo di campioni invece ha minore MnO e alte concentrazioni di Cu (Figura 5-46, cerchio) che includono invece stazioni prossime alla foce del Torrente Gromolo.

## 6. CONCLUSIONI

Il presente lavoro svolto tramite ricerca bibliografica, analisi chimiche ed elaborazioni statistiche, ha avuto l'obiettivo di caratterizzare l'area del Golfo di Tigullio con una particolare attenzione all'area antistante Sestri Levante in quanto si è ipotizzato che i fenomeni chimico-fisici, che si verificano a causa della passata attività mineraria nell'area di Libiola, potessero in qualche modo alterare l'ambiente marino.

1. Le associazioni degli elementi risentono delle litologie dell'area studiata, rimandando a minerali caratteristici delle Unità delle Liguridi interne, contraddistinte per una specifica stratigrafia e composizione chimica. Maggiormente rilevanti sono le ofioliti che caratterizzano l'area dell'Appennino Ligure al cui interno, in particolare nelle rocce basaltiche, si collocano mineralizzazioni sulfuree ampiamente sfruttate nell'area mineraria di Libiola.
2. La distribuzione granulometrica dei campioni ha evidenziato un accumulo di materiale fine nell'area antistante Sestri Levante, a Sud della Foce del Torrente Gromolo, evidenziando l'azione di una corrente marina parallela alla costa e diretta nella Baia delle Favole (a sostegno di quanto già affermato da studi pregressi).
3. Dall'analisi della composizione chimica dei sedimenti, in particolare tramite l'analisi fattoriale, è stato possibile valutare una significativa influenza dei corsi d'acqua affluenti nel tratto di Golfo considerato: Fiume Entella e Torrente Gromolo. Dal primo provengono sedimenti arricchiti in  $Fe_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $TiO_2$  ed altri metalli associati sia ai noduli di manganese, particolarmente diffusi nell'area della Val Graveglia; il secondo risulta influente in primis per le concentrazioni di Cu ed a seguire di Co, Cr, Ni, Zn e di altri metalli pur sempre rilevanti per la qualità dell'ambiente e che facilmente vengono rilasciati per i processi di AMD come conseguenza sia dell'ossidazione dei solfuri sia dell'alterazione di minerali di scarto e materiale inerte (ganga). La

formazione di precipitati colloidali ocracei dalla confluenza di acque acide di miniera e delle acque del Torrente Gromolo e di altri composti di colore blu uscenti dalla Galleria Margherita implica una capacità di "scavenging" con arricchimento di metalli nel sedimento che, una volta raggiunto il mare, contribuisce al contenuto di metalli pesanti nella Baia delle Favole.

4. Le attività antropiche hanno influito sulla concentrazione di metalli nell'ambiente: nel caso specifico delle attività minerarie una quantità maggiore di roccia è stata resa disponibile all'azione di weathering meteorico e lisciviazione superficiale. Non è da escludere che anche attività antropiche direttamente svolte in mare, come traffico marittimo, turismo e stabilimenti industriali, possano contribuire alle concentrazioni di metalli nel Golfo di Tigullio.
  
5. Il presente lavoro risulta essere il primo approccio alla valutazione delle concentrazioni di metalli nei sedimenti marini dell'area antistante Sestri Levante, essendo stati svolti finora studi esclusivamente a quanto si verifica nell'area mineraria di Libiola: dunque questo studio si porta a completamento di una caratterizzazione relativa ad un'area particolarmente significativa dal punto di vista ambientale. Attività future possono essere utili per l'acquisizione di informazioni relative sia alle concentrazioni di metalli nel sedimento di fondo sia di carattere biologico ed eco tossicologico per valutare se le concentrazioni ottenute di elementi possano avere delle conseguenze nel comparto biotico.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- Adriano, D. C., (1986). *Trace elements in the terrestrial environment*. Springer-Verlag, New York.
- Alloway B.J., (1994). *Heavy Metals in Soil*. Ed. Springer.
- 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(2), 336-342.
- Anselmi, B., Brondi, A., Falchi, G., & Ferretti, O. (1978). *Lineamenti granulometrici e mineralogici generali dei sedimenti fluviali e costieri del territorio italiano*. *Mem. Soc. Geol. It*, 19, 307-314.
- APAT, (2006). *Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei Siti d'Interesse Nazionale*.
- Area Marina Protetta Capo Carbonara, (2013). *Dichiarazione ambientale*. 2°edizione.
- Baroni Cristina, *Dispersione degli elementi chimici in aree minerarie: studio geochimico-ambientale dei sedimenti del bacino del torrente Graveglia (Appennino Ligure-GE)*. Università degli Studi di Bologna, Scuola di Scienze MM FF NN, Corso di laurea in Scienze Geologiche A.A. 1997-1998
- Bertolotto, R. M., Tortarolo, B., Frignani, M., Bellucci, L. G., Albanese, S., Cuneo, C. & Gollo, E. (2005). *Heavy metals in surficial coastal sediments of the Ligurian Sea*. *Marine pollution bulletin*, 50(3), 348-356.
- Boillot, G. (1983). *Géologie des marges continentales*. Masson.
- Bonatti, E. (1975). *Metallogenesis at oceanic spreading centers*. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 3, 401-431.
- Bonatti, E., Zerbi, M., Kay, R., & Rydell, H. (1976). *Metalliferous deposits from the Apennine ophiolites: Mesozoic equivalents of modern deposits from oceanic spreading centers*. *Geological Society of America Bulletin*, 87(1), 83-94.
- Bortolotti V., Mannori G., Piccini L., Aiello I.W., Chiari M., Principi G. & Reale V., (2007). *Note illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50000, Foglio 232 Sestri Levante*.

- Brondi, A., Benvegna, F., Ferretti, O., & Anselmi, B. (1978). *Classificazione geomorfologica delle coste italiane come base per l'impostazione di studi sulla contaminazione marina*. Atti 3rd Conv. Assoc. Ital. Oceanol. Limnol, 265-277.
- Brondi, A., Ferretti, O., Anselmi, B., & Falchi, G. (1979). *Analisi granulometriche e mineralogiche dei sedimenti fluviali e costieri del territorio italiano*. Bollettino della Società Geologica Italiana, 98(2), 293-326.
- Buccolieri, A., Buccolieri, G., Cardellicchio, N., Dell'Atti, A., Di Leo, A., & Maci, A. (2006). *Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, southern Italy)*. Marine chemistry, 99(1), 227-235.
- Carbone, C., Dinelli, E., Marescotti, P., Gasparotto, G., & Lucchetti, G. (2013). *The role of AMD secondary minerals in controlling environmental pollution: Indications from bulk leaching tests*. Journal of Geochemical Exploration, 132, 188-200.
- Chester R., (2000). *Marine geochemistry*. Ed. Blackwell Publishing.
- Chiocci, F. L., & La Monica, G. B. (1996). *Analisi sismostratigrafica della piattaforma continentale. Il Mare del Lazio—Elementi di oceanografia fisica e chimica, biologia e geologia marina, clima meteomarinario, dinamica dei sedimenti ed apporti continentale*, 40-61.
- Cortemiglia, G. C., & Fierro, G. (1965). *Variazioni del fondo marino e della spiaggia di Chiavari*. Pagano.
- Cortemiglia, G. C. (1987). *Evoluzione della piana di Sestri Levante (Liguria Orientale) dal secolo XVIII dc alla situazione attuale*. Geografia Fisica e Dinamica del Quaternario, 10(2), 122-131.
- Corradi, N., Fanucci F., Firpo M. & Picazzo M. (1980). *L'olocene della piattaforma continentale ligure da Portofino alla Spezia (No. 148)*. Istituto Idrografico della Marina, Università degli Studi di Genova.
- Corradi, N., Delbono, I., Barsanti, M., Morgigni, M., & Ferretti, O. (2003). *Caratteri morfologici, sedimentologici ed evoluzione del litorale compreso fra Chiavari e Sestri Levante (Liguria orientale)*. Studi per la creazione di strumenti di gestione costiera, Golfo del Tigullio, 21-39.
- Corradi, N., Zaquini, M. & Ferretti, O. (2003). *Interpretazione sismostratigrafica della piattaforma costiera antistante la foce dell'Entella*.

ENEA "Il Golfo del Tigullio–Liguria orientale. Avanzamento degli Studi per la creazione di Strumenti della Gestione Costiera.

- Crouse, R. G., Pories, W. J., Bray, J. T., & Mauger, R. L. (1983). *Geochemistry and man: health and disease: 1. Essential elements*. Applied Environmental Geochemistry. Academic Press, London, 267-308.
- De Vallejuelo, S. F. O., Arana, G., de Diego, A., & Madariaga, J. M. (2010). *Risk assessment of trace elements in sediments: the case of the estuary of the Nerbioi–Ibaizabal River (Basque Country)*. Journal of Hazardous Materials, 181(1), 565-573.
- De Vivo B., Lima A., Perrone V. & Marigliano Ramaglia V., (1981). *L'uso dell'analisi fattoriale e regressiva nella prospezione geochimica: un esempio di applicazione su una campionatura di suoli del bacino del Rio Lugenda (Mozambico)*. Bollettino della Società Geologica Italiana, 100(01), 107-127.
- De Vivo B., Lima A., Siegel F.R., (2004). *Geochimica ambientale*. Ed. Liguori.
- Decandia, F. A., & Elter, P. (1972). *La "zona" ofiolitifera del Bracco nel settore compreso fra Levante e la Val Graveglia (Appennino Ligure)*. Memorie della Società Geologica Italiana 11, 503-530.
- Delbono I., Bianchi C.N., Morri, C. & Peirano, A, (2003). *Influenza della tessitura dei sedimenti e dei fenomeni erosivi nella distribuzione del prato di Cymodocea nodosa nel tratto di litorale compreso fra Chiavari e Sestri Levante. Studi per la creazione di strumenti di gestione costiera: il caso del Golfo del Tigullio*, Ed. ENEA S.Teresa Centro Ricerche Ambiente Marino, La Spezia:121-129.
- Delbono, I., Bianchi, C. N., Morri, C., & Peirano, A. (2003). *Influenza della tessitura dei sedimenti e dei fenomeni erosivi nella distribuzione del prato di Cymodocea nodosa nel tratto di litorale compreso fra Chiavari e Sestri Levante. Studi per la creazione di strumenti di gestione costiera: Golfo del Tigullio*. ENEA, Centro Ricerche Ambiente Marino, La Spezia—Ministero Ambiente e Tutela del Territorio, 121-129.
- Di Giuseppe, D., Bianchini, G., Faccini, B., & Coltorti, M. (2014). *Combination of wavelength dispersive X-ray fluorescence analysis and multivariate statistic for alluvial soils classification: a case study from the Padanian Plain (Northern Italy)*. X-Ray Spectrometry, 43(3), 165-174.

- Di Matteo, A., & Milli, M. (2008). *Morphological, bathymetric and sedimentological surveys used to assess the coastline defensive measures*. International Journal of Environmental Science & Technology, 5(3), 415-424.
- Dinelli, E., Lucchini, F., Fabbri, M., & Cortecchi, G. (2001). *Metal distribution and environmental problems related to sulfide oxidation in the Libiola copper mine area (Ligurian Apennines, Italy)*. Journal of Geochemical Exploration, 74(1), 141-152.
- Dinelli, E., & Tateo, F. (2002). *Different types of fine-grained sediments associated with acid mine drainage in the Libiola Fe–Cu mine area (Ligurian Apennines, Italy)*. Applied Geochemistry, 17(8), 1081-1092.
- Duruibe, J. O., Ogwuegbu, M. O. C., & Egwurugwu, J. N. (2007). *Heavy metal pollution and human biotoxic effects*. Int J Phys Sci, 2(5), 112-118.
- Elderfield, H., Hawkesworth, C. J., Greaves, M. J., & Calvert, S. E. (1981). *Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 45(4), 513-528.
- Elter, P. (1994). *Introduzione alla geologia dell'Appennino ligure-emiliano*. Appennino Ligure-Emiliano, 17-24.
- Facchinelli, A., Sacchi, E., & Mallen, L. (2001). *Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils*. Environmental pollution, 114(3), 313-324.
- Fanucci, F., Firpo, M., Mirabile, L., & Piccazzo, M. (1978). *Risultanze di una campagna di sismica a riflessione sul margine continentale del Mar Ligure da Genova a Livorno*. Annali Ist. Univ. Napoli, 47(48), 163-183.
- Forstner U., Salomons W., (1984). *Metals in the hydrocycle*. Ed. Springer-Verlag.
- Goldberg, E. D., Koide, M., Schmitt, R. A., & Smith, R. H. (1963). *Rare-Earth distributions in the marine environment*. Journal of Geophysical Research, 68(14), 4209-4217.
- Guerra R., Pasteris A., et al., 2009. *Impacts of maintenance channel dredging in a northern Adriatic coastal lagoon. I: Effects on sediment properties, contamination and toxicity*. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 85: 134–142.

- Issel A., 1892. *Liguria geologica e preistorica*. Donath Ed. GE, Vol.2, 371 pp.
- Luoma S.N., (1986). *Biological availability of sediment-bound trace metals*. Actes de Colloques, 4: 347-362.
- Marescotti, P., & Carbone, C. (2003). *La miniera dismessa di Libiola (Sestri Levante, Liguria Orientale): studio mineralogico sui processi di alterazione di solfuri di Fe e Cu e valutazione del loro impatto ambientale*. GEAM, 109(3), 45-53.
- Marescotti, P., Carbone, C., Comodi, P., Frondini, F., & Lucchetti, G. (2012). *Mineralogical and chemical evolution of ochreous precipitates from the Libiola Fe–Cu-sulfide mine (Eastern Liguria, Italy)*. Applied geochemistry, 27(3), 577-589.
- Marini, L., Saldi, G., Cipolli, F., Ottonello, G., & Zuccolini, M. V. (2003). *Geochemistry of water discharges from the Libiola mine, Italy*. Geochemical journal, 37(2), 199-216.
- Morillo, J., Usero, J., & Gracia, I. (2004). *Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain*. Chemosphere, 55(3), 431-442.
- Piccazzo, M. (1986). *Caratteristiche geologiche e sedimentologiche della piattaforma continentale ligure ad Est di Genova*. Quaderni dell'Istituto di Geologia dell'Università di Genova, 7(3), 91-115.
- Principi G., (1994). *Da Varese Ligure a Levante, Le unità liguri interne*. Appennino Ligure-Emiliano, Guide Geologiche Regionali 6, SGI, Be-MA Ed., MI, 37-61.
- Regenspurg, S., & Peiffer, S. (2005). *Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite*. Applied Geochemistry, 20(6), 1226-1239.
- Regione Liguria, (2011). *Piano di tutela dell'ambiente marino e costiero: relazione generale*.
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R., & Dutter, R. (2008). *Statistical data analysis explained: applied environmental statistics with R*. John Wiley & Sons.
- Salminen, R., Batista, M. J., Bidovec, M., Demetriades, A., & Vivo, D. (2005). *Foregs Geochemical Atlas of Europe. Part 1. Background Information, Methodology, and Maps*.

- Salomons, W. (1995). *Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention*. Journal of Geochemical exploration, 52(1), 5-23.
- Silvestro F., (1957). *Argille scagliose e flysch nell'Appennino*. Convegno di Geotecnica.
- Terzaghi K., Peck R.B., (1948). *Soil mechanics in engineering practice*. Wiley, London New York.
- Webster, J. G., Swedlund, P. J., & Webster, K. S. (1998). *Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron (III) oxy hydroxy sulfate*. Environmental Science & Technology, 32(10), 1361-1368.

## 8. SITOGRAFIA

- <http://www.ambienteinliguria.it/lirgw/eco3/ep/home.do>
- <http://geoportale.regione.liguria.it/geoportal/catalog/main/home.page>
- <http://www.pcn.minambiente.it/GN/>
- <http://www.arpal.gov.it/>
- <http://www.normattiva.it/>
- [http://www.cartografiarl.regione.liguria.it/SiraWebGis/IndiceCarte\\_PT.asp?idCanale=SICOAST](http://www.cartografiarl.regione.liguria.it/SiraWebGis/IndiceCarte_PT.asp?idCanale=SICOAST)
- <https://nilde.bo.cnr.it/>

## 9. SOFTWARE USATI

- Microsoft Office 2013
- Matlab
- GCDkit 3.00
- R 2.13.2
- QGIS 2.8.3
- PAST3.exe

## 10. ALLEGATO 1: descrizione degli analiti

Nelle seguenti schede sono descritti gli elementi analizzati sfruttando il portale *EuroGeoSurveys-FOREGS* (<http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php>).

Nel database, oltre a dati quantitativi raccolti sul territorio europeo, sono presenti schede informative sui principali elementi rintracciabili sulla superficie terrestre: proprio da queste sono state tratte le informazioni sotto riportate.

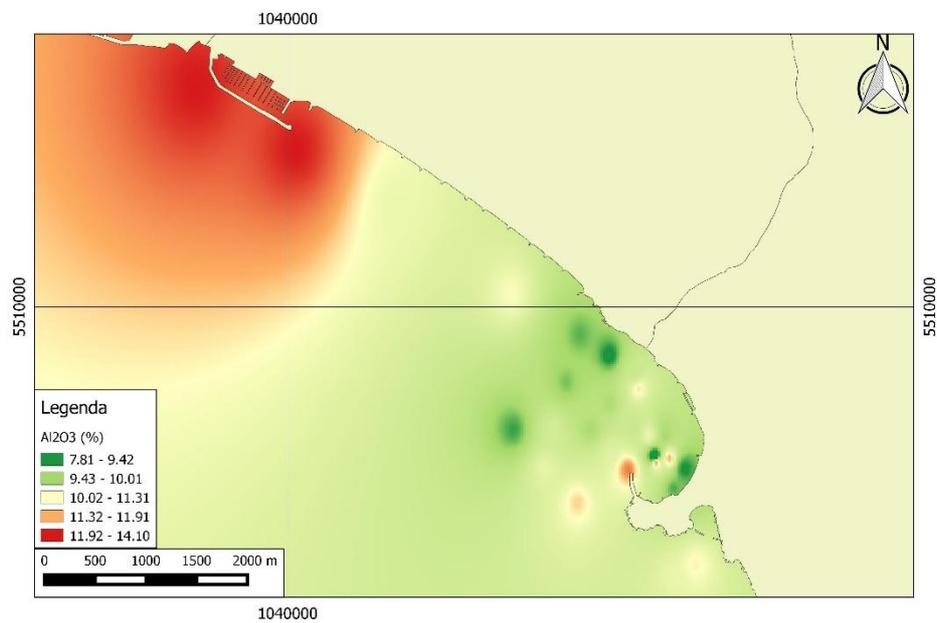
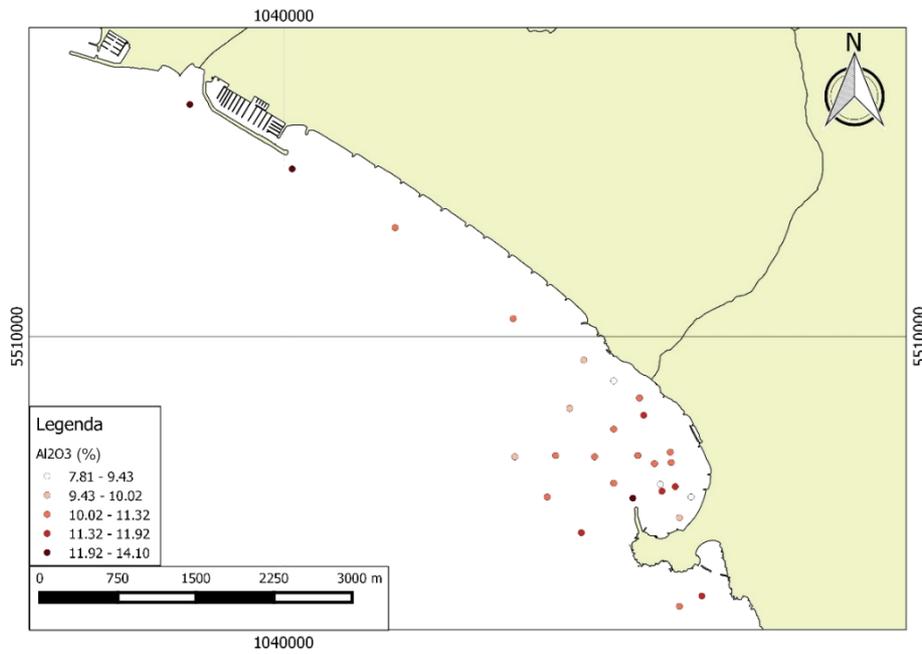
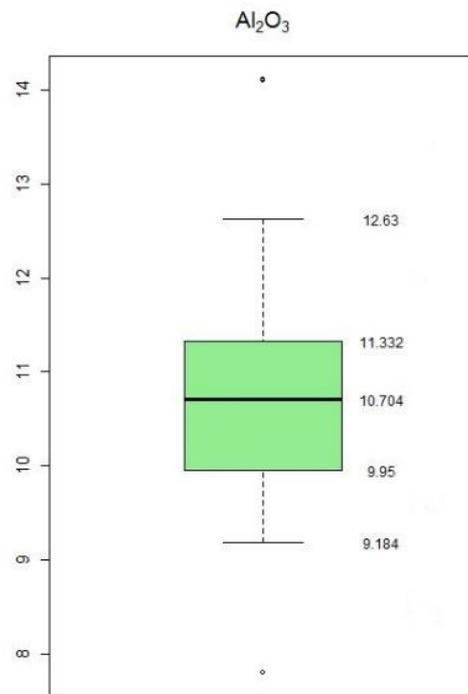
Alcune precisazioni iniziali:

1. Si parla di *elemento accessorio* quando esso è presente in piccole % rispetto al peso totale del minerale
2. Elemento *litofilo*: affinità con O<sub>2</sub> e Si
3. Elemento *calcofilo*: affinità con lo zolfo (S) e dunque presenta una tendenza a formare solfuri
4. Elemento *siderofilo*: affinità con il ferro (Fe)
5. Elemento *biofilo*: elemento che si trova soprattutto negli organismi viventi

## 10.1 Alluminio, $Al_2O_3$

|                         |  |
|-------------------------|--|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Litofilo</li> <li>- Metallo più abbondante nella crosta terrestre</li> <li>- Minerali propri: sillimanite (<math>Al_2SiO_5</math>), corindone (<math>Al_2O_3</math>);</li> <li>- Minerali secondari (post alterazione): kaolinite (<math>Al_2Si_2O_5(OH)_4</math>)</li> <li>- Maggior costituente dei minerali come feldspati, miche, anfiboli, pirosseni e granati</li> <li>- Correlazione con Fe, Cr e V</li> </ul> |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"> <li>- La concentrazione nelle rocce ignee aumenta al diminuire di Fe e Mn.</li> <li>- Le rocce sedimentarie hanno basse concentrazioni di Al ad eccezione degli scisti che contengono una maggior quantità di Al, ~ 15% in peso per la presenza di minerali argillosi</li> <li>- Altamente contenuto nelle rocce metamorfiche (12%-14% in ossido)</li> </ul>  |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Bassa mobilità nella maggior parte delle condizioni ambientali</li> <li>- A <math>pH &lt; 5.5</math> la sua mobilità aumenta ed è rilasciato dalle rocce silicatiche come <math>Al^{3+}</math></li> <li>- A <math>pH &gt; 8</math> è mobile in forma anionica</li> </ul>  |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Fonderie di alluminio</li> <li>- Cementifici</li> <li>- Acque reflue</li> </ul>   |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Non è un elemento essenziale</li> <li>- Tossico come ione disciolto per piante ed animali</li> </ul>  |

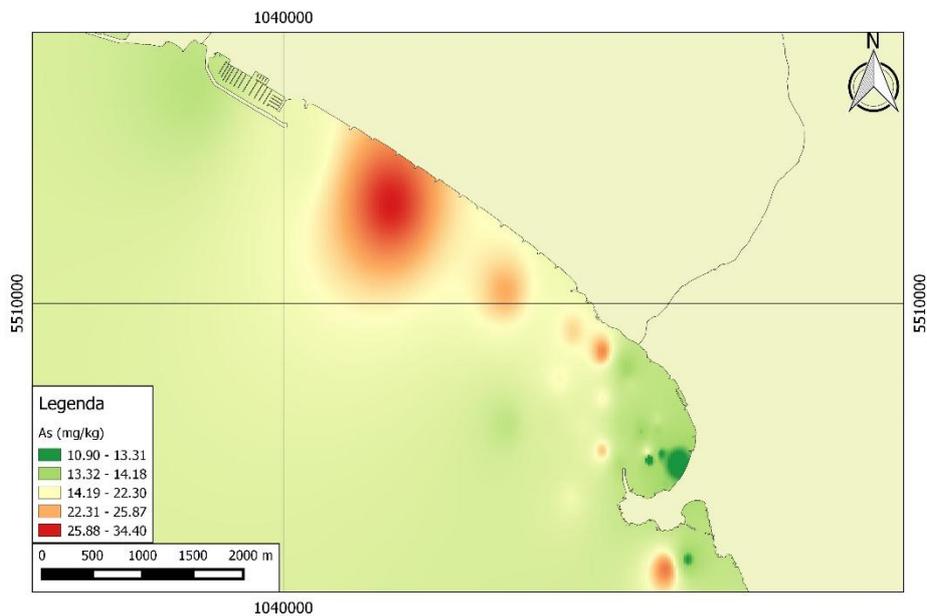
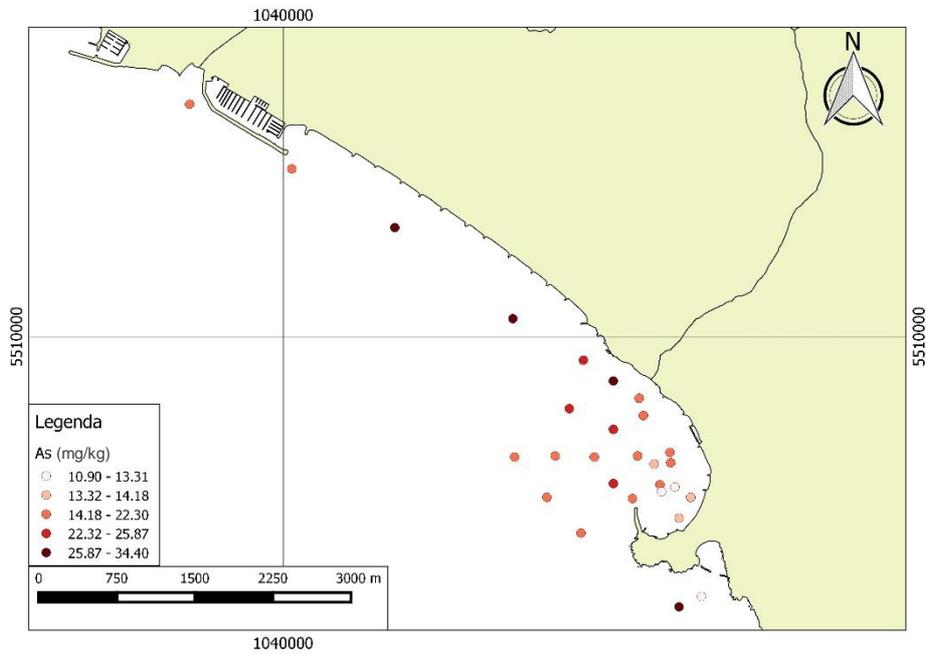
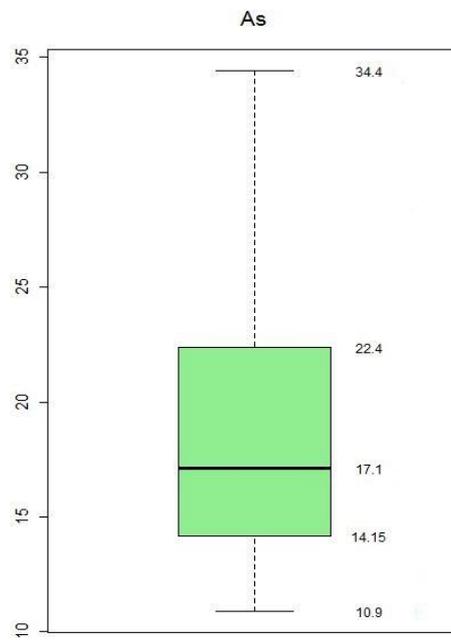
|                |       |
|----------------|-------|
| <b>Media</b>   | 10.75 |
| <b>Mediana</b> | 10.70 |
| <b>Dev.st.</b> | 1.30  |
| <b>Min</b>     | 7.81  |
| <b>Max</b>     | 14.10 |
| <b>25°perc</b> | 10.01 |
| <b>75°perc</b> | 11.31 |



## 10.2 Arsenico, As

|                         |   |
|-------------------------|---|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Calcofilo</li> <li>- Presente in solfuri e solfoarsenuri</li> <li>- Presente come elemento accessorio in galena, pirite e sfalerite</li> <li>- Alte concentrazioni nei fostati per sostituzione del <math>P^{5+}</math></li> <li>-</li> </ul>  |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Non è concentrato in rocce felsiche o ultramafiche sebbene sorgenti idrotermali comportano un suo arricchimento</li> <li>- Nelle rocce sedimentarie è concentrato in argilliti, ossidi idrati di Fe e Mn (per sostituzione di <math>Fe^{3+}</math> o <math>Al^{3+}</math> da parte di <math>As^{3+}</math>), solfati e fostati</li> <li>- Maggiori concentrazioni in scisti piuttosto che arenarie e rocce carbonatiche</li> </ul> |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- A valori bassi di pH ed Eh permane come <math>As^{3+}</math></li> <li>- In ambiente ossidato prevale la forma <math>As^{5+}</math> relativamente insolubile ed inglobata in minerali argillosi, ossidi idrati di Fe e Mn e materia organica</li> <li>- Se fissato ad ossidi di Fe ed Al può essere rilasciato in caso di dilavamento degli ossidi suddetti</li> </ul>  |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Combustione carburante</li> <li>- Centrali geotermiche</li> <li>- Fasi di attività mineraria</li> <li>- Liquami di suini e pollami</li> <li>- Fertilizzanti e pesticidi (As sostituisce il P del suolo provocando contaminazione)</li> </ul>   |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Essenziale in piccole dosi</li> <li>- Cancerogeno e velenoso ad alte concentrazioni</li> </ul>   |

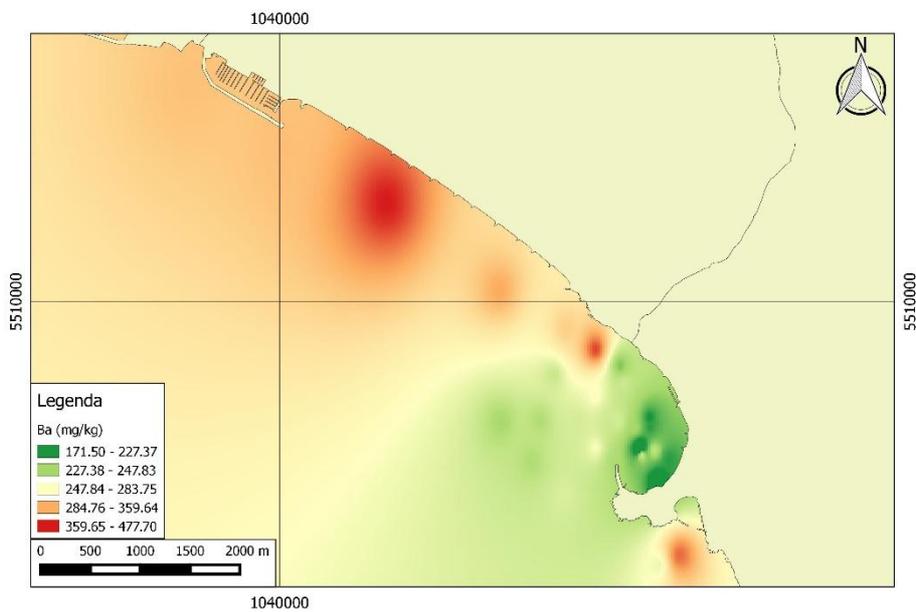
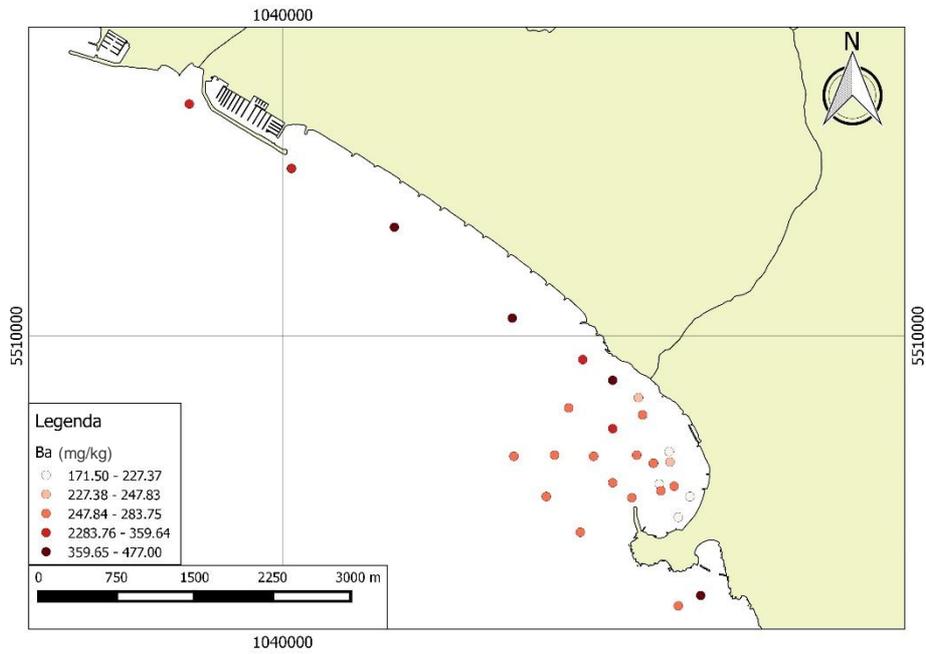
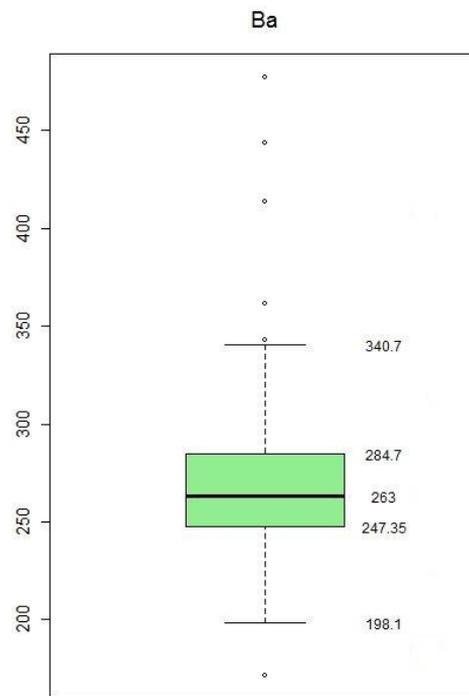
|                |       |
|----------------|-------|
| <b>Media</b>   | 18.64 |
| <b>Mediana</b> | 17.10 |
| <b>Dev.st.</b> | 5.60  |
| <b>Min</b>     | 10.90 |
| <b>Max</b>     | 34.40 |
| <b>25°perc</b> | 14.18 |
| <b>75°perc</b> | 22.30 |



### 10.3 Bario, Ba

|                         |   |
|-------------------------|---|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Litofilo</li> <li>- Presente in K-feldspati e miche per sostituzione del <math>K^+</math> (avente medesimo raggio ionico)</li> <li>- Può sostituire <math>Ca^{2+}</math> in plagioclasti, pirosseni ed anfiboli, apatite e calcite.</li> <li>- Contenuto che aumenta all'aumentare delle concentrazioni di <math>SiO_2</math></li> <li>- Il minerale principale è la barite (<math>BaSO_4</math>) associata a minerali metaliferi</li> </ul> |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Alta concentrazione nelle rocce ignee felsiche per il loro maggior contenuto di <math>SiO_2</math></li> <li>- Nelle rocce sedimentarie la concentrazione di Ba è legata alla presenza di K-feldspati, ossidi di Fe e Mn sulla cui superficie è adsorbito</li> <li>- Alte concentrazioni negli scisti, basse in arenarie e rocce carbonatiche</li> </ul>  |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Lo ione <math>Ba^{2+}</math> rilasciato non è mobile in quanto precipita facilmente come solfato o carbonato (composti insolubili) ed è facilmente adsorbito da argilla ed ossidi di Fe e Mn</li> <li>- <math>Ba^{2+}</math> sposta altri metalli alcalini dai siti di legame con <math>TiO_2</math> e <math>MnO_2</math>, mentre è spostato da Be e Sr in minerali di <math>Al_2O_3</math></li> </ul>                                       |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Processi di perforazione petrolifera</li> <li>- Fabbricazione di carta, gomma, vetro, tessuti, smalti</li> <li>- Attività mineraria</li> <li>- Veleno ed insetticida</li> </ul>  |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Essenziale in piccole dosi per alcuni organismi</li> <li>- Ad alte concentrazioni i composti solubili di Ba sono tossici</li> <li>- Danni gastrointestinali e muscolari se è presente in acqua potabile</li> </ul>   |

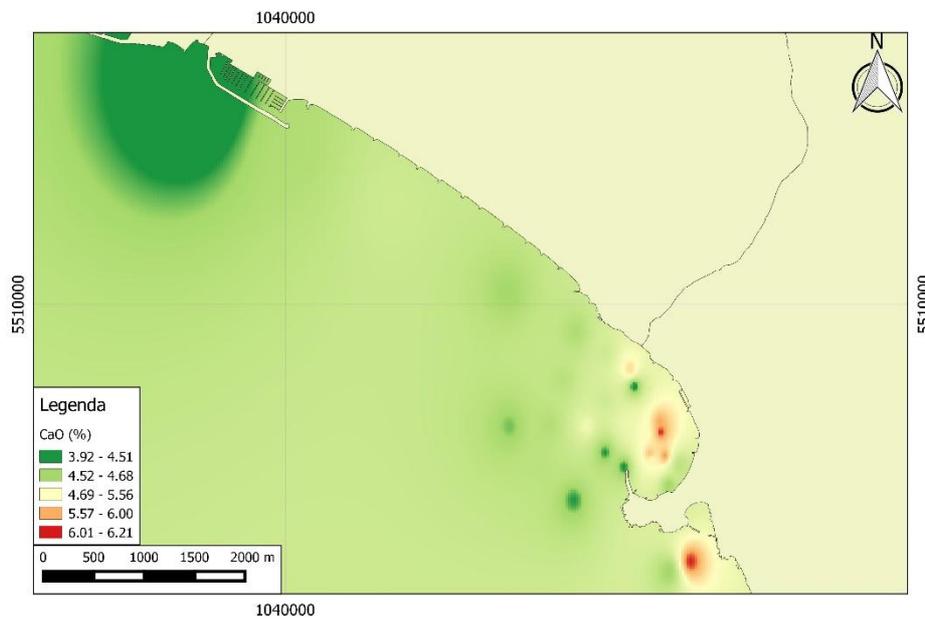
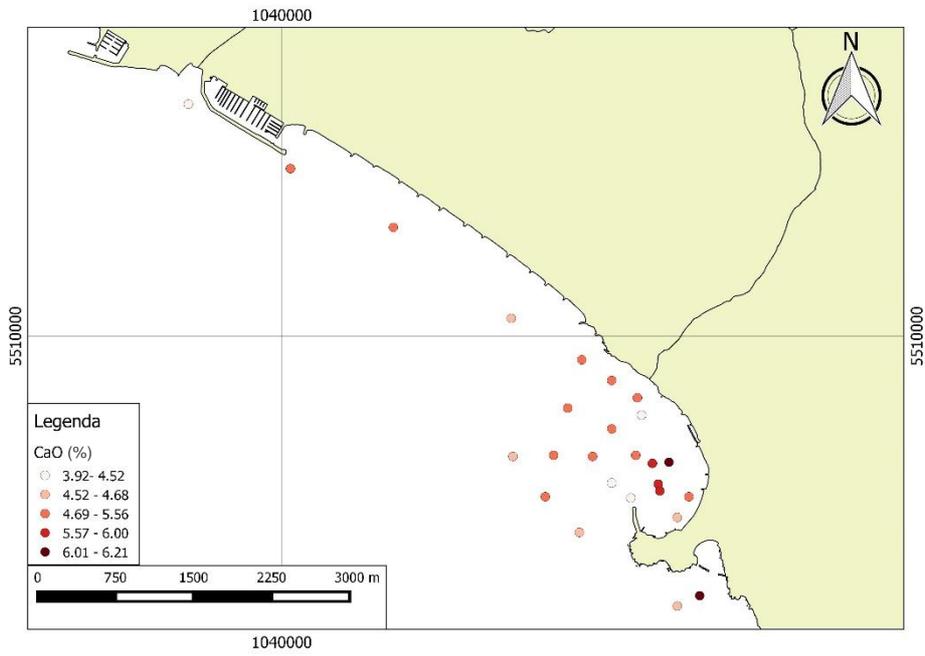
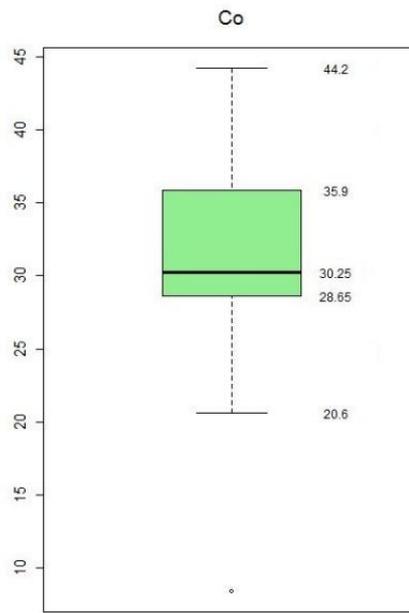
|                |        |
|----------------|--------|
| <b>Media</b>   | 279.61 |
| <b>Mediana</b> | 263.00 |
| <b>Dev.st.</b> | 67.01  |
| <b>Min</b>     | 171.50 |
| <b>Max</b>     | 477.00 |
| <b>25°perc</b> | 247.83 |
| <b>75°perc</b> | 283.75 |



## 10.4 Calcio, CaO

|                         |  |
|-------------------------|--|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Il Ca è il 5° elemento più abbondante nella crosta terrestre</li><li>- Litofilo</li><li>- Forma minerali propri come calcite (<math>\text{CaCO}_3</math>), gesso (<math>\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>), dolomite (<math>\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2</math>), anidrite (<math>\text{CaSO}_4</math>) e fluorite (<math>\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2</math>)</li><li>- Presente anche in minerali come plagioclasti, anfiboli e pirosseni</li><li>- Associato a minerali argillosi quali illite, clorite e Ca-montmorillonite</li></ul> |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- Nelle rocce ignee il Ca è ricco nelle anortisiti (rocce magmatiche composte principalmente di feldspati ricchi in Ca) e nelle rocce mafiche</li><li>- Le rocce sedimentarie più ricche di Ca sono calcari e dolomie che contengono come minerali, rispettivamente, calcite e dolomite</li><li>- I graniti e arenarie hanno basso contenuto di Ca</li></ul>   |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- <math>\text{Ca}^{2+}</math> è altamente mobile, tranne che in condizioni alcaline</li><li>- Calcite e dolomite in presenza di soluzioni acide (<math>\text{H}_2\text{CO}_3</math>) rilasciano, rispettivamente, <math>\text{Ca}^{2+}</math> e <math>\text{Ca}^{2+}</math> e <math>\text{Mg}^{2+}</math></li><li>- <math>\text{Ca}^{2+}</math> è correlato allo ione <math>\text{Al}^{3+}</math></li></ul>  |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Pratiche agricole per la correzione dell'acidità del suolo</li><li>- Cementifici</li><li>- Fertilizzanti</li></ul>   |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Essenziale per animali, piante ed uomini per lo sviluppo di ossa, cellule e sistema nervoso</li></ul>  |

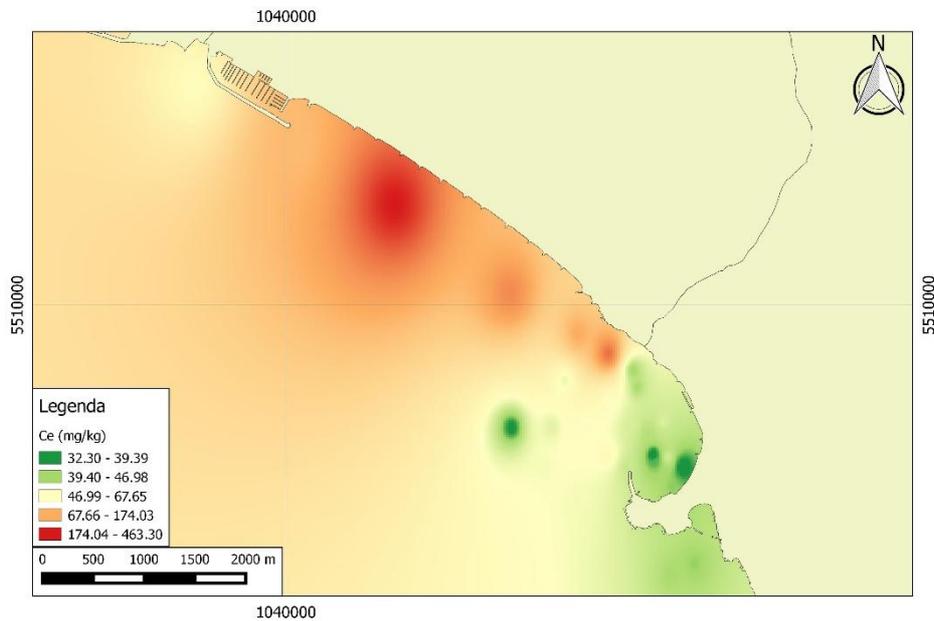
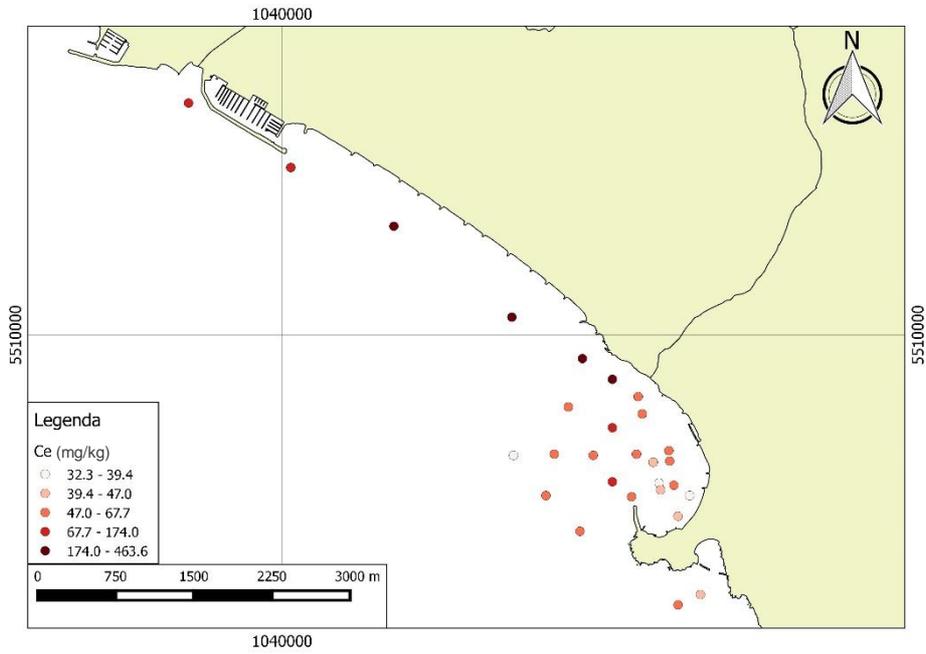
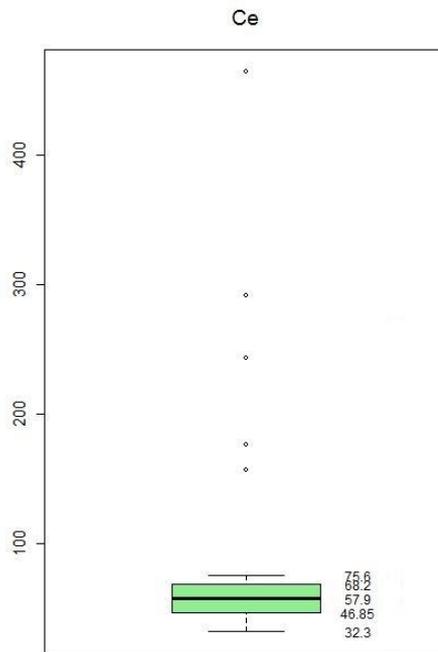
|                |      |
|----------------|------|
| <b>Media</b>   | 5.13 |
| <b>Mediana</b> | 5.02 |
| <b>Dev.st.</b> | 0.59 |
| <b>Min</b>     | 3.92 |
| <b>Max</b>     | 6.21 |
| <b>25°perc</b> | 4.68 |
| <b>75°perc</b> | 5.56 |



## 10.5 Cerio, Ce

|                         |   |
|-------------------------|---|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Appartiene al gruppo delle terre rare (REE)</li><li>- Litofilo</li><li>- Forma numerosi minerali come monazite, xenotime, bastnesite, cerite</li><li>- Presente in minerali accessori come allanite, apatite, zircone, titanite</li></ul>   |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- E' molto presente nelle rocce ignee intrusive, specialmente felsiche</li><li>- Arenarie ed altre rocce sedimentarie hanno elevate concentrazioni di Ce per la presenza dei minerali zircone e titanite</li></ul>  |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- Bassa mobilità dovuta alla bassa solubilità ed alta stabilità di <math>CePO_4</math> e <math>CeO_2</math></li><li>- <math>Ce^{3+}</math> come altre terre rare pesanti (HREE) in soluzione per dilavamento è adsorbito da ossidi di Fe in combinazione con fosfati</li><li>- Più abbondante in suoli alcalini piuttosto che acidi</li><li>- Suoli derivanti da rocce calcaree presentano un arricchimento in Ce</li></ul> |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Polveri di vetro e ceramica</li><li>- Acciaierie</li><li>- Processi di combustione e di produzione di energia nucleare</li><li>- Raffinerie petrolifere</li></ul>   |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Non è biologicamente essenziale</li><li>- Pochi dati sulla tossicità del Ce</li><li>- Può rimpiazzare il Ca nelle ossa</li></ul>  |

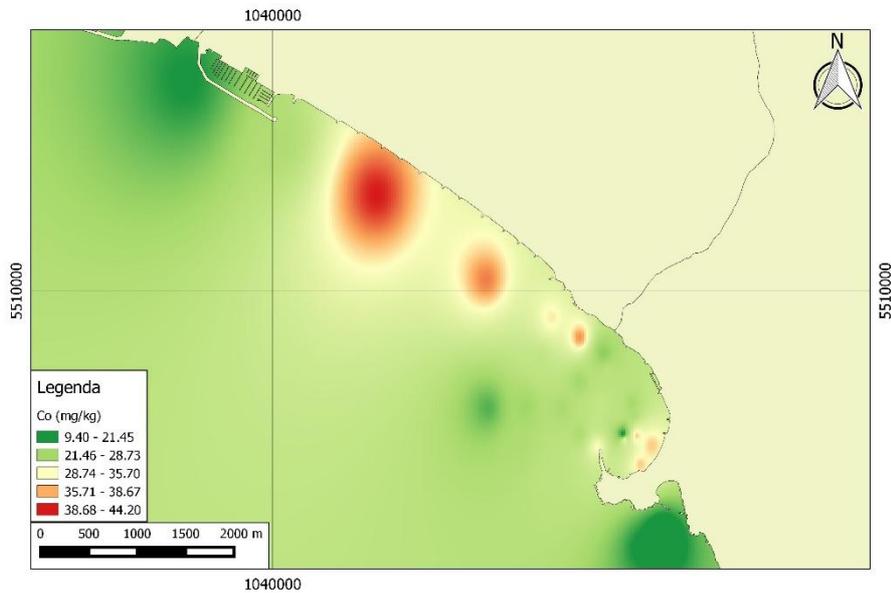
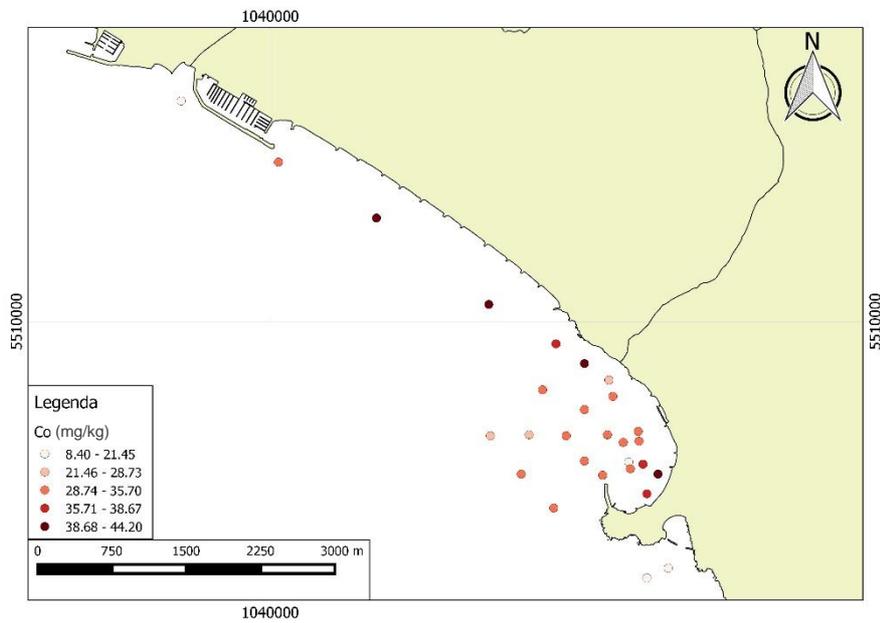
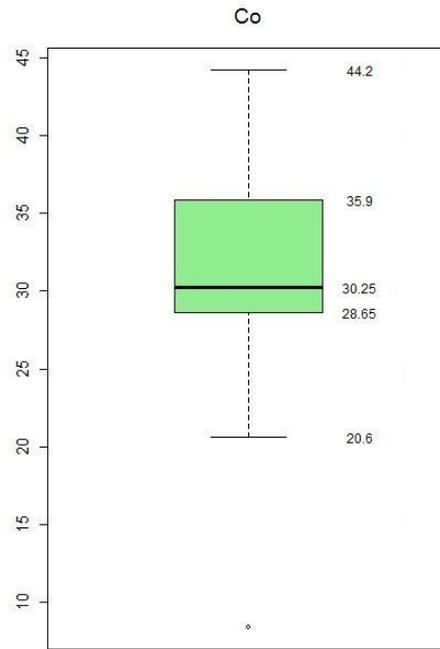
|                |        |
|----------------|--------|
| <b>Media</b>   | 87.06  |
| <b>Mediana</b> | 57.90  |
| <b>Dev.st.</b> | 90.43  |
| <b>Min</b>     | 32.30  |
| <b>Max</b>     | 463.60 |
| <b>25°perc</b> | 46.98  |
| <b>75°perc</b> | 67.65  |



## 10.6 Cobalto, Co

|                         |   |
|-------------------------|---|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Calcofilo e siderofilo</li> <li>- Si ripartisce in diversi fasi di solfuri e solfoarsenuri</li> <li>- Forma minerali propri piuttosto rari come smaltite ((Co,Ni)As<sub>2-2.5</sub>), cobaltite ((Co,Fe)AsS) e linneite ((Co,Ni)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>)</li> <li>- Presente come elemento accessorio in olivina, pirosseni, anfiboli, miche, granati e sfaleriti.</li> <li>- Associato a solfuri di Fe</li> </ul> |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Nelle rocce magmatiche si possono trovare alte concentrazioni di Co poiché può sostituire Fe<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup></li> <li>- Co insieme a Cr e Ni è indicativo della presenza di rocce mafiche</li> <li>- Basse concentrazioni di Co nelle arenarie e nelle rocce carbonatiche</li> <li>- Nelle rocce sedimentarie si associano alla frazione fine variando in funzione di Fe e Mn</li> </ul>              |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Molto mobile in ambienti acidi e riducenti</li> <li>- E' velocemente rimosso dalla soluzione per coprecipitazione ed adsorbimento in ambienti fluviali ossidati, vicini alla neutralità</li> <li>- E' bioaccessibile quando è legato alla materia organica</li> </ul>  |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Combustione carburante</li> <li>- Lavorazione di acciai particolari</li> <li>- Fertilizzanti</li> <li>- Processi minerari di Fe ed Ag</li> </ul>   |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"> <li>- E' essenziale in quanto è presente nella vitamina B<sub>12</sub></li> <li>- Tossicità legata ad elevate concentrazioni</li> </ul>  |

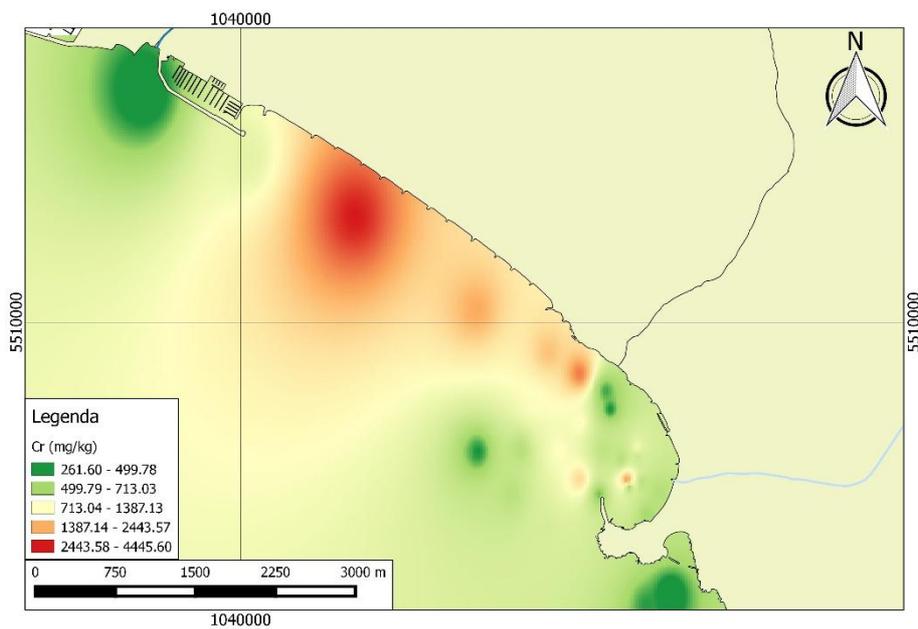
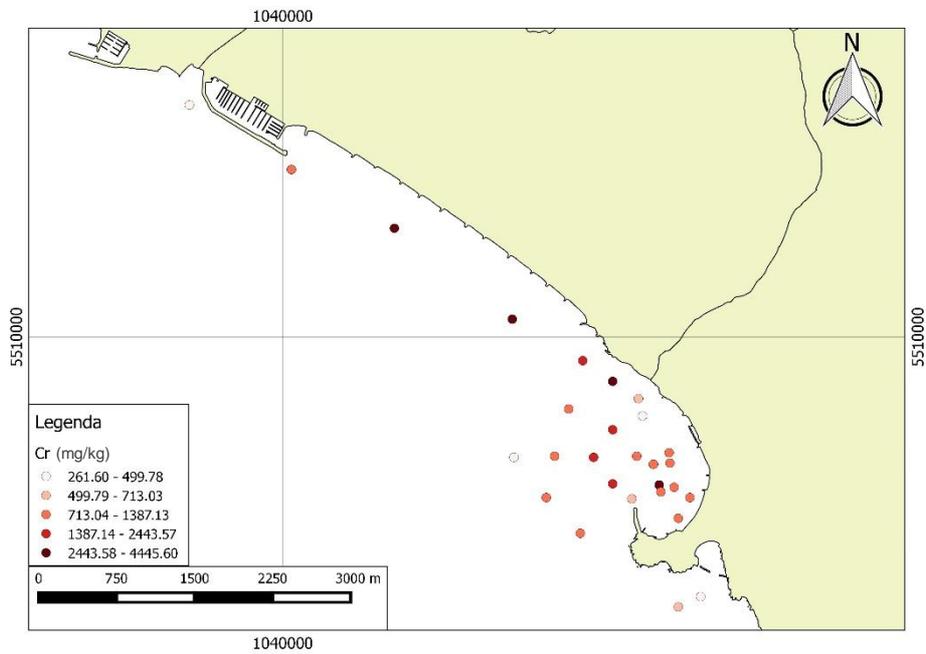
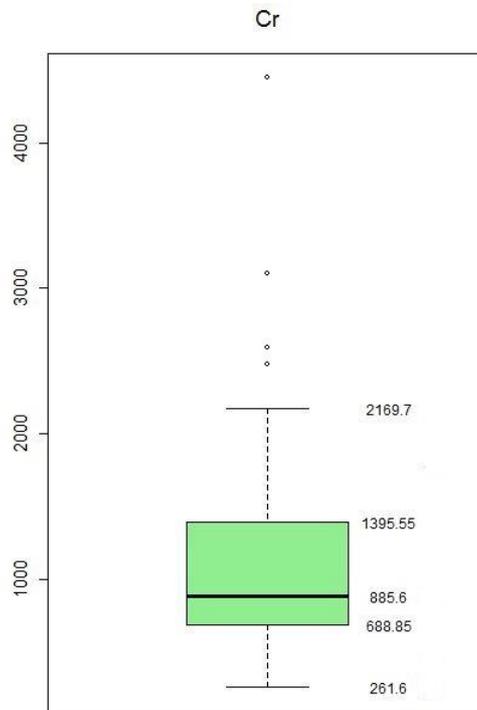
|                |       |
|----------------|-------|
| <b>Media</b>   | 30.61 |
| <b>Mediana</b> | 30.25 |
| <b>Dev.st.</b> | 6.91  |
| <b>Min</b>     | 8.40  |
| <b>Max</b>     | 44.20 |
| <b>25°perc</b> | 28.73 |
| <b>75°perc</b> | 35.70 |



## 10.7 Cromo, Cr

|                         |   |
|-------------------------|---|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Litofilo</li> <li>- Forma minerali come cromite (<math>\text{FeCr}_2\text{O}_4</math>) e crocoite (<math>\text{PbCrO}_4</math>)</li> <li>- Poco presente nelle olivine; alte concentrazioni di Cr in pirosseni, anfiboli e miche</li> <li>- <math>\text{Cr}^{3+}</math> si comporta come <math>\text{Fe}^{3+}</math> ed <math>\text{Al}^{3+}</math></li> </ul>   |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Alte concentrazioni di Cr nelle rocce ignee mafiche poiché sostituisce Fe e Mg</li> <li>- Basse concentrazioni di Cr legate ad alte concentrazioni di K, Th, U e REE indicano la presenza di rocce felsiche</li> <li>- Arenarie e rocce carbonatiche presentano basse concentrazioni di Cr</li> </ul>  |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Bassa mobilità specialmente sotto condizioni moderatamente ossidanti e riducenti ed in condizioni di pH neutro</li> <li>- Stretta dipendenza dal pH: al crescere del pH decresce l'adsorbimento di <math>\text{Cr}^{6+}</math> da parte dell'argilla mentre cresce quello di <math>\text{Cr}^{3+}</math></li> <li>- La presenza di materia organica stimola la riduzione di <math>\text{Cr}^{6+}</math> in <math>\text{Cr}^{3+}</math></li> <li>- In ambienti ossidanti ed alcalini Cr può presentarsi come ione cromato <math>\text{CrO}_4^{2-}</math></li> </ul> |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Presente nelle leghe di acciaio e nelle coperture</li> <li>- Effluenti industriali</li> </ul>  |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>\text{Cr}^{6+}</math> è conosciuto come la forma chimica più tossica del Cr</li> <li>- <math>\text{Cr}^{3+}</math> E' essenziale nell'uomo a piccolissime quantità per l'attivazione dell'insulina e del metabolismo di proteine</li> </ul>  |

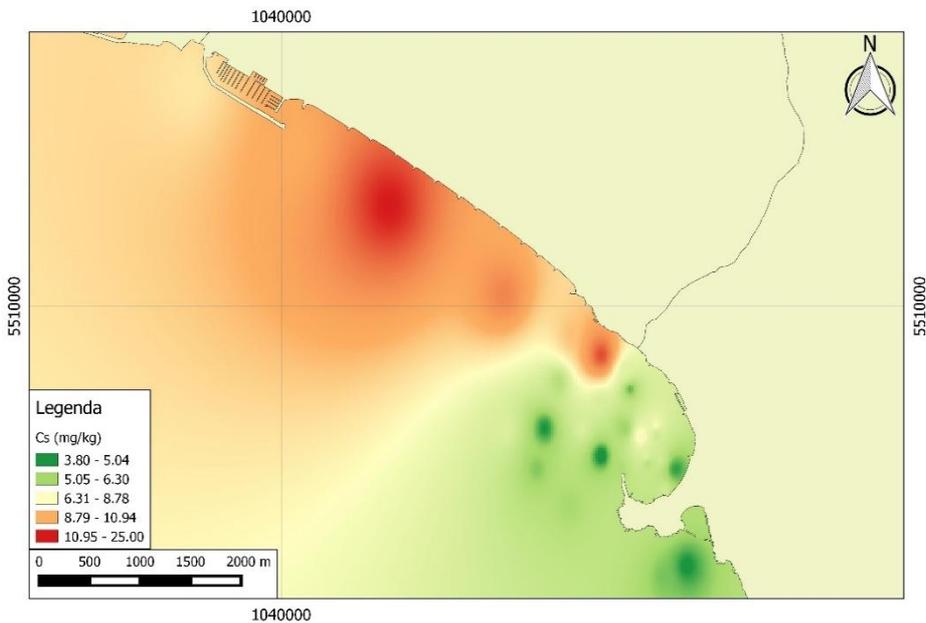
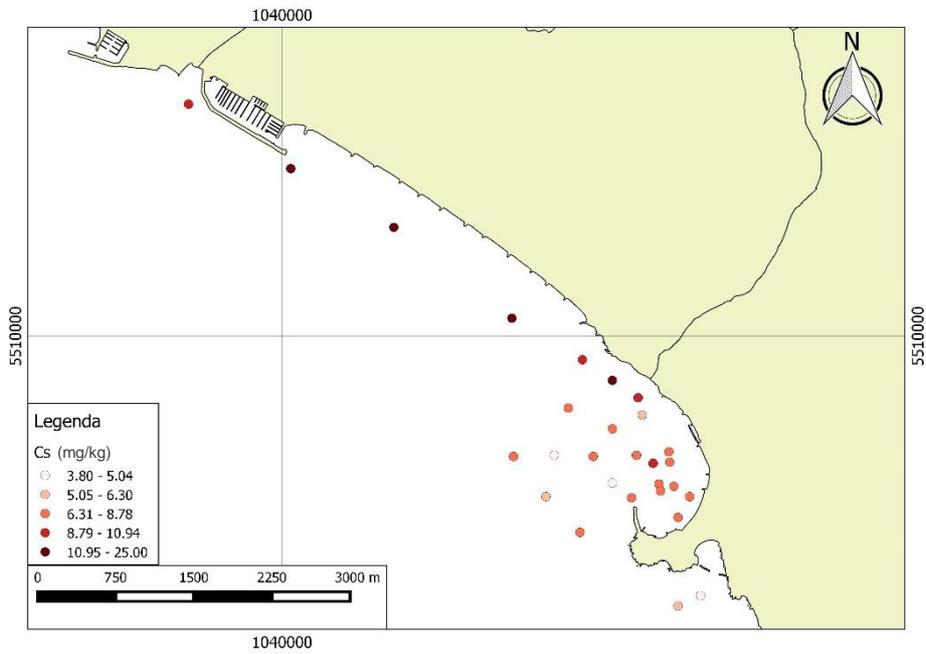
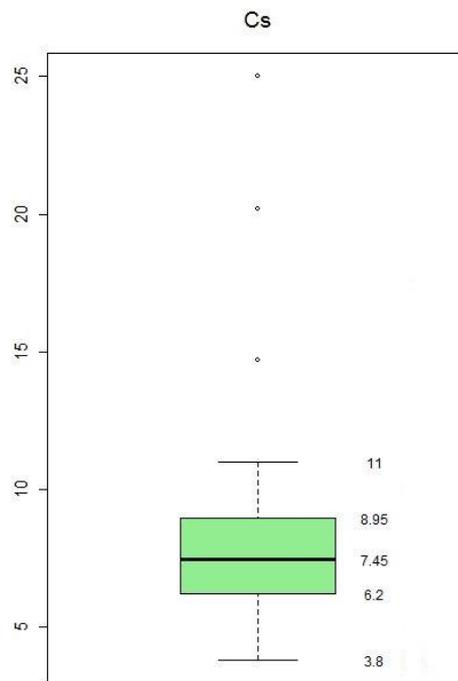
|                |         |
|----------------|---------|
| <b>Media</b>   | 1206.09 |
| <b>Mediana</b> | 885.60  |
| <b>Dev.st.</b> | 895.21  |
| <b>Min</b>     | 261.60  |
| <b>Max</b>     | 4445.60 |
| <b>25°perc</b> | 713.03  |
| <b>75°perc</b> | 1387.13 |



## 10.8 Cesio, Cs

|                         |   |
|-------------------------|---|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Relativamente poco presente</li><li>- Può sostituire K nelle miche e nei K-feldspati</li></ul>  |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- La quantità di Cs nelle rocce magmatiche dipende dal grado di differenziamento</li><li>- Si lega facilmente alla frazione fine per la presenza di un maggior numero di siti di scambio ionico</li><li>- Basse concentrazioni nelle sabbie</li><li>- Le rocce evaporitiche sono probabilmente più abbondanti in Cs</li><li>- In associazione con REE, U, Th, Bi e Mo è indicatore della presenza di rocce intrusive felsiche</li></ul> |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- Il Cs rilasciato per dilavamento è rapidamente e fortemente assorbito dalla frazione argillosa e tende a non essere presente in ambiente acquatico</li></ul>  |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Poche applicazioni</li><li>- Il disastro di Chernobyl ha determinato un forte rilascio di Cs</li></ul>  |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Non ha un ruolo biologico</li><li>- Può sostituire K e produrre danni tossici</li></ul>   |

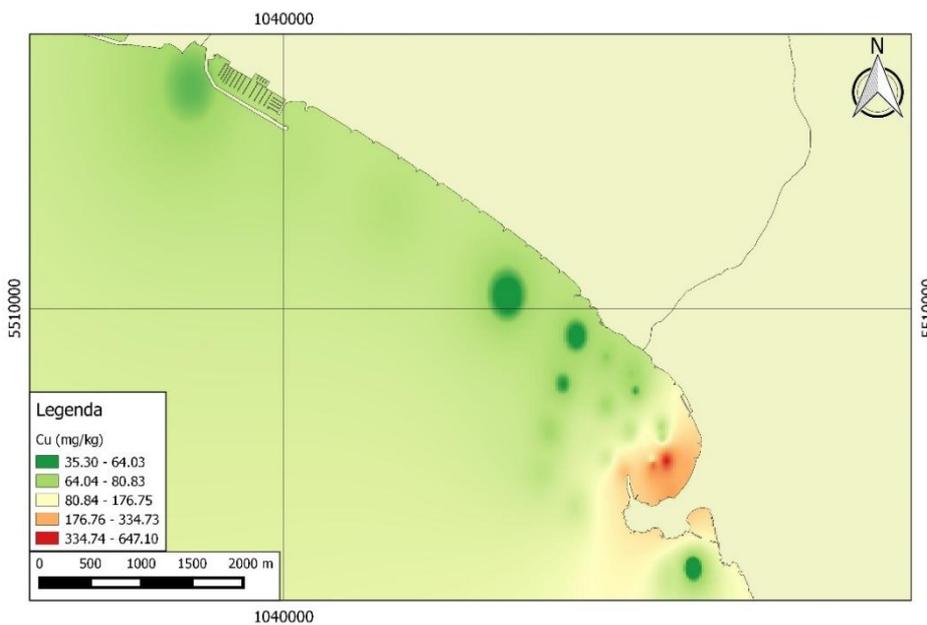
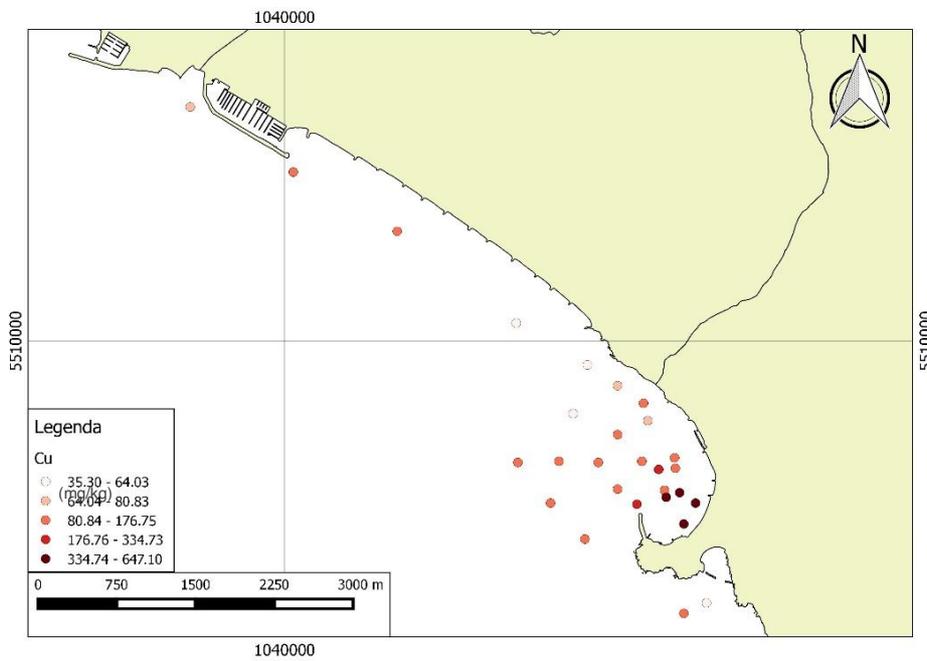
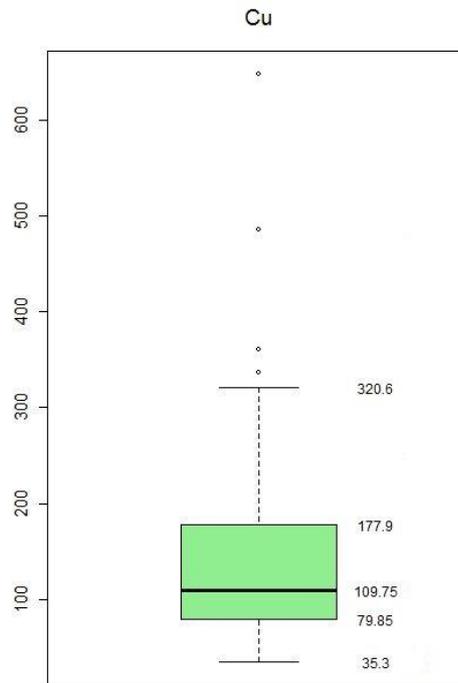
|                |       |
|----------------|-------|
| <b>Media</b>   | 8.40  |
| <b>Mediana</b> | 7.45  |
| <b>Dev.st.</b> | 4.33  |
| <b>Min</b>     | 3.80  |
| <b>Max</b>     | 25.00 |
| <b>25°perc</b> | 6.30  |
| <b>75°perc</b> | 8.78  |



## 10.9 Rame, Cu

|                         |   |
|-------------------------|---|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Calcofilo</li> <li>- Forma minerali propri come calcopirite (<math>\text{CuFeS}_2</math>), covellite (<math>\text{CuS}</math>) e malachite (<math>\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2</math>)</li> <li>- Molto diffuso come elemento in traccia in miche (in particolare biotite), pirosseni ed anfiboli</li> <li>- Elevate concentrazioni di Cu permettono di discriminare le anomalie del Ni</li> </ul>  |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Tra le rocce ignee il cu ha alta affinità con le rocce mafiche e presenta alte concentrazioni in basalti gabbri e rocce ultrabasiche</li> <li>- Rocce clastiche a grana fine (come scisti neri) presentano alti livelli di Cu soprattutto argille a differenza di sedimenti quarzoso-feldspatici e carbonatici</li> </ul>  |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- E' ossidante in ambiente acidi e con pH compreso tra 5.5 e 6.0</li> <li>- E' presente in soluzione come <math>\text{Cu}^{2+}</math></li> <li>- Alta affinità con la materia organica che ne condiziona la mobilità</li> <li>- Cu insieme ad Ag e Pb è legato alla frazione grossolana del sedimento ma essendo più solubile è facilmente trasportato</li> <li>- In presenza di ossidi idrati di Fe avviene la coprecipitazione di Cu e Zr</li> </ul> |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Attività estrattive di Cu</li> <li>- Industrie elettriche</li> <li>- Agricoltura</li> <li>- Liquami animali</li> </ul>   |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Essenziale come elemento in traccia</li> <li>- Danni renali in caso di assunzione di alte concentrazioni</li> </ul>  |

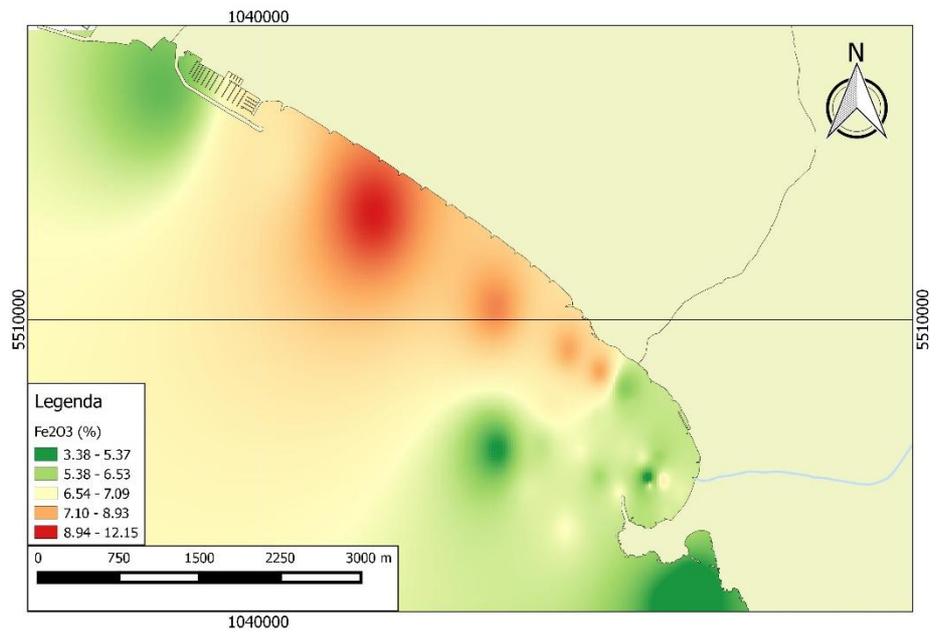
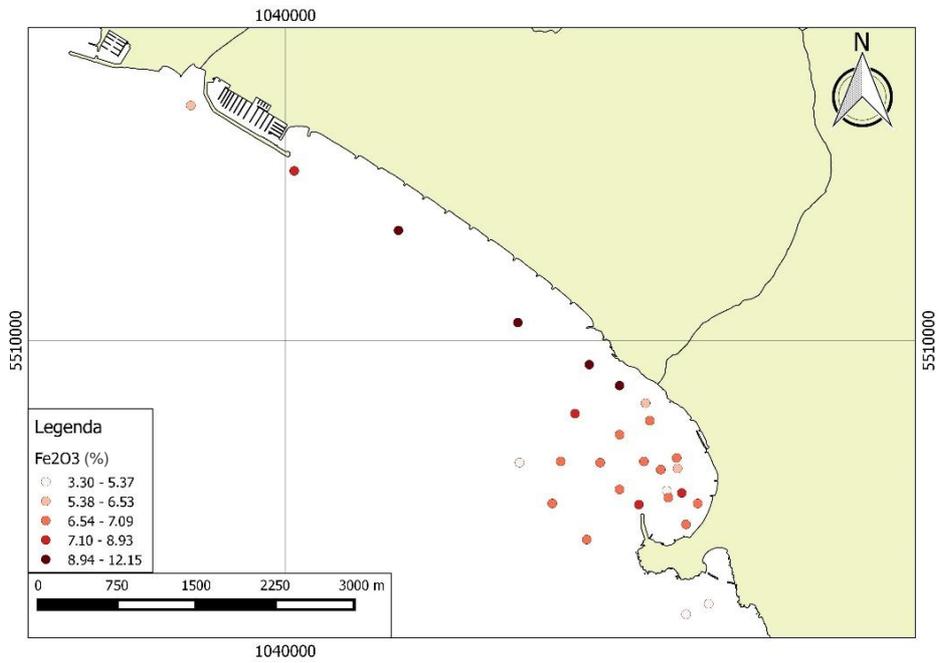
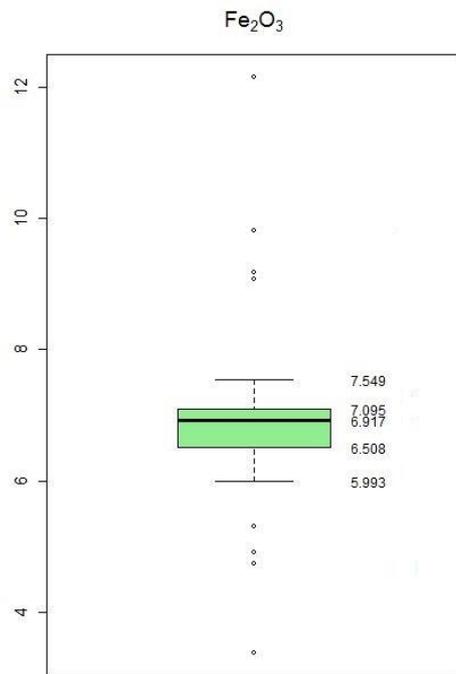
|                |        |
|----------------|--------|
| <b>Media</b>   | 159.60 |
| <b>Mediana</b> | 109.75 |
| <b>Dev.st.</b> | 137.22 |
| <b>Min</b>     | 35.30  |
| <b>Max</b>     | 647.10 |
| <b>25°perc</b> | 80.83  |
| <b>75°perc</b> | 176.75 |



## 10.10 Ferro, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

|                         |   |
|-------------------------|---|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"> <li>- 4° elemento più diffuso ed abbondante della crosta terrestre</li> <li>- Calcofilo e litofilo</li> <li>- Forma numerosi metalli propri come pirite (FeS<sub>2</sub>), magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), ematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e siderite (FeCO<sub>3</sub>)</li> <li>- Presente anche in altri minerali come miche, granati ed anfiboli</li> </ul>   |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"> <li>- E' riccamente concentrato nelle rocce mafiche piuttosto che felsiche</li> <li>- Nelle rocce sedimentarie l'abbondanza di Fe dipende dalla provenienza del sedimento, da Eh e pH, dalla dimensione dei grana</li> <li>- Le rocce sedimentarie in cui sono concentrati minerali come siderite, ankerite ed ossidi di Fe contengono più del 30% in peso di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> </ul>   |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Presente soprattutto come Fe<sup>2+</sup> nei silicati ferro-magnesi e come Fe<sup>3+</sup> in ossidi ed idrossidi</li> <li>- Le reazioni di dilavamento dipendono da pH ed Eh e dallo stato di ossidazione del Fe</li> <li>- Condizioni ossidanti ed alcaline favoriscono la precipitazione di Fe, mentre condizioni acide e riducenti favoriscono la soluzione dei composti di Fe</li> <li>- In presenza di ambiente acquitrinosi Fe<sup>3+</sup> è ridotto a Fe<sup>2+</sup> determinando un aumento della solubilità del Fe</li> <li>- La precipitazione di ossidi idrati di Fe<sup>3+</sup> forma rivestimenti su altri minerali provocando la coprecipitazione di altri metalli come Mn, Ti, V, Sc, Cu e Co</li> </ul> |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Industrie del ferro e dell'acciaio</li> <li>- Liquami</li> <li>- Polveri da miniera</li> </ul>   |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Elemento essenziale nell'uomo come costituente dell'emoglobina</li> <li>- Alte concentrazioni di Co, Zn, Cu, Mn e Cd interferiscono con l'assorbimento di Fe provocando anemia</li> </ul>  |

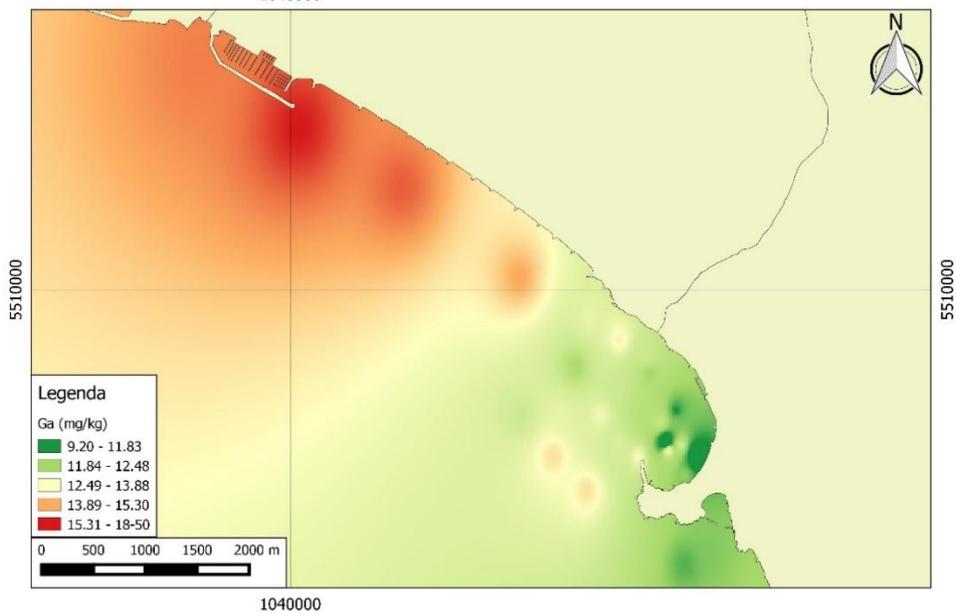
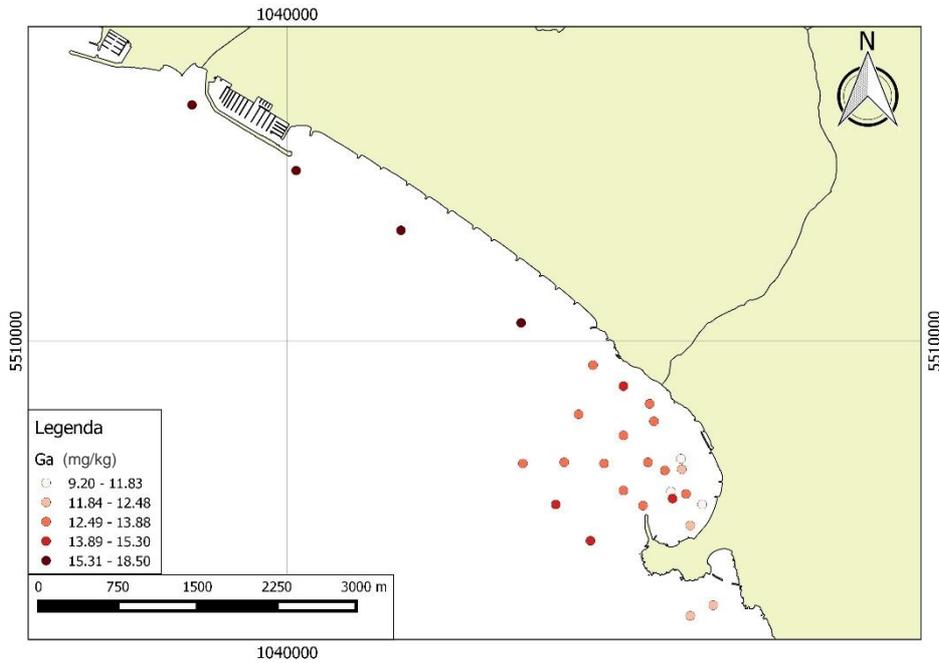
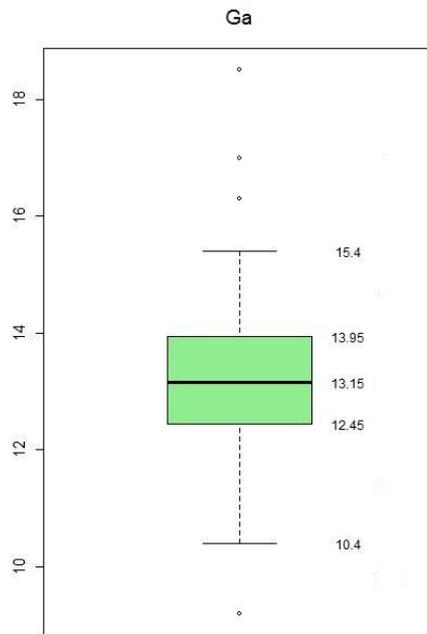
|                |       |
|----------------|-------|
| <b>Media</b>   | 6.97  |
| <b>Mediana</b> | 6.92  |
| <b>Dev.st.</b> | 1.53  |
| <b>Min</b>     | 3.38  |
| <b>Max</b>     | 12.15 |
| <b>25°perc</b> | 6.53  |
| <b>75°perc</b> | 7.09  |



## 10.11 Gallio, Ga

|                         |  |
|-------------------------|--|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Comportamento simile allo Zn</li><li>- Può rimpiazzare Al e Fe in anfiboli, miche e minerali argillosi</li><li>-</li></ul>   |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- Nelle rocce ignee e metamorfiche è soprattutto contenuto in minerali quali feldspati e miche</li><li>- Nelle rocce sedimentarie il Ga si concentra nelle argilliti alluminifere, grovacche ed arenarie feldspatiche; sono meno presenti in quarziti e rocce carbonatiche</li></ul>   |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- E' relativamente immobile per la bassa solubilità del suo idrossido dominante <math>Ga(OH)_3</math></li><li>- E' mobile in condizioni acide ed è stato trovato in alte concentrazioni in acqua acide di miniera</li><li>- E' in genere presente come anione in ambiente altamente alcalini (<math>pH &gt; 9.5</math>)</li><li>- Nelle acque fluviali è associato a detriti feldspatici, argille, ossidi di Fe e Mn</li></ul> |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Processi di fusione di cu, bauzite, Zn</li><li>- Industria chimica</li><li>- Combustione di carburante</li><li>- Incenerimento dei rifiuti</li><li>- Industria elettronica</li></ul>   |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Non è essenziale</li></ul>   |

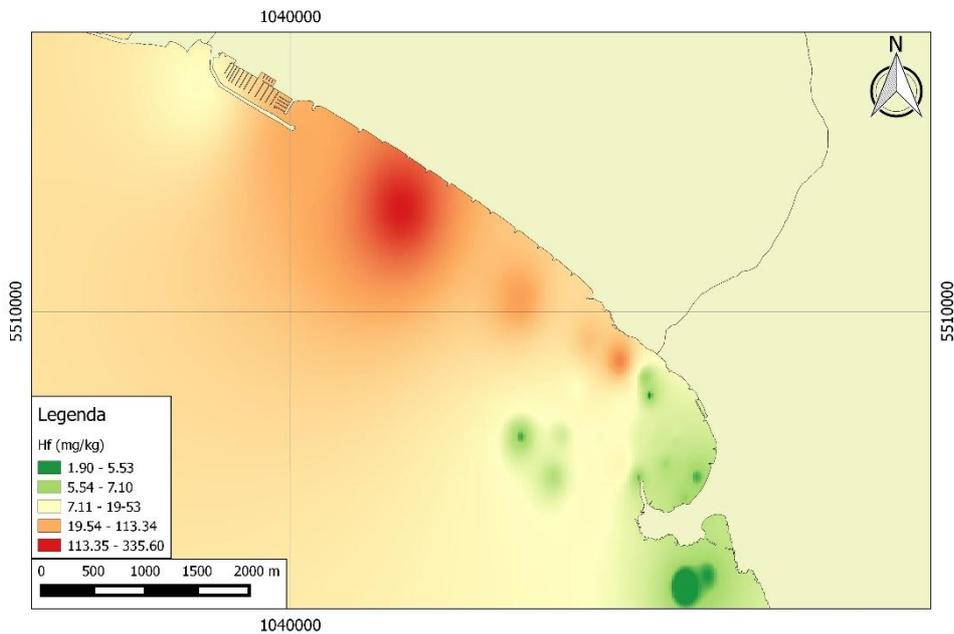
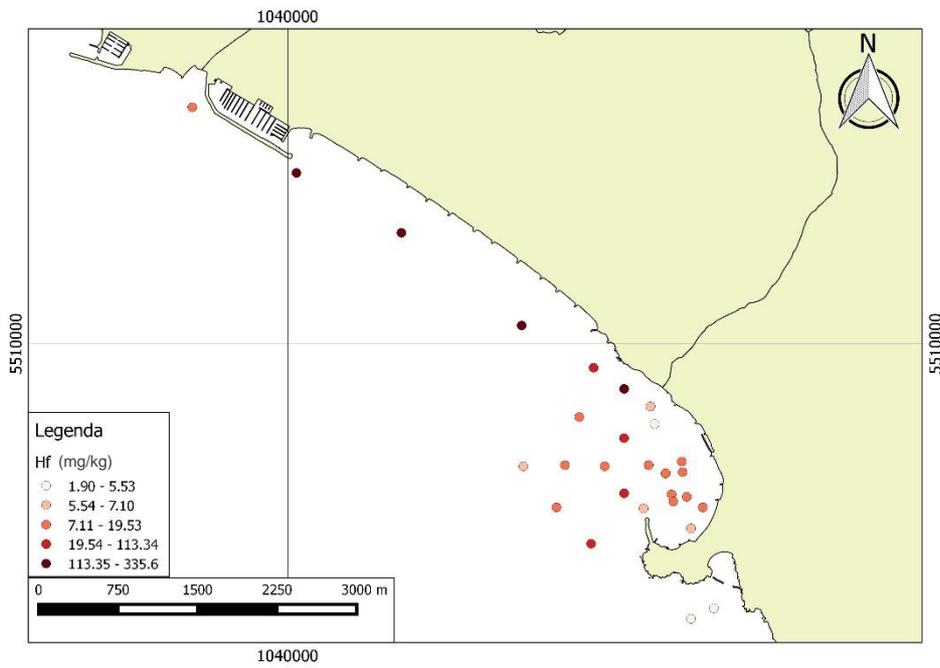
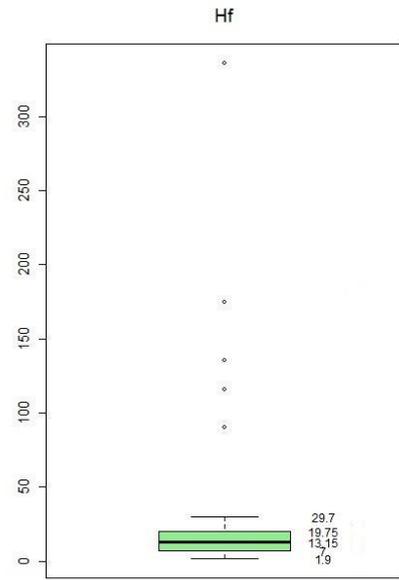
|                |       |
|----------------|-------|
| <b>Media</b>   | 13.33 |
| <b>Mediana</b> | 13.15 |
| <b>Dev.st.</b> | 1.75  |
| <b>Min</b>     | 9.20  |
| <b>Max</b>     | 18.50 |
| <b>25°perc</b> | 12.48 |
| <b>75°perc</b> | 13.88 |



## 10.12 Afnio, Hf

|                         |   |
|-------------------------|---|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Litofilo</li><li>- Proprietà simili allo Zr</li><li>- Tutti i minerali di Zr contengono Hf</li><li>- Sono sconosciuti i minerali propri di Hf</li><li>- Zirconio e baddeleyite sono le più importanti sorgenti di Hf</li></ul>  |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- Le rocce ignee e metamorfiche presentano basse concentrazioni di Hf</li><li>- Le rocce ultramafiche ne contengono &lt;1mg/kg</li><li>- Carbonatiti, kimberliti e rocce granitiche sono ricche di Hf</li><li>- Non sono stati registrati particolari accumuli di Hf nelle rocce sedimentarie</li></ul>         |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- Poca presenza di Hf nelle acque per la resistenza dei suoi minerali</li><li>- Hf è presente in soluzione a pH molto bassi (pH&lt;1.00)</li><li>- Complessi con solfati, fluoriti e cloriti possono ridurre la solubilità, mentre la materia organica ne può aumentare le concentrazioni in ambiente</li></ul> |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Liguami</li><li>- Produzione di filamenti elettrici per lampadine, di tubi catodici a raggi X</li><li>- Leghe di Ti, Nb, Fe</li></ul>   |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Non è essenziale</li><li>- Poche informazioni sulla tossicità</li></ul>   |

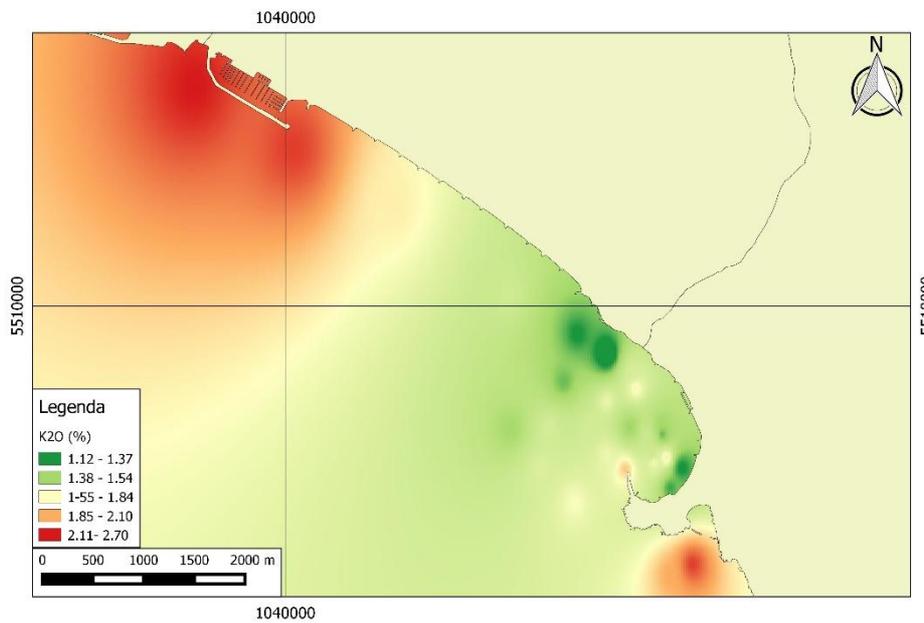
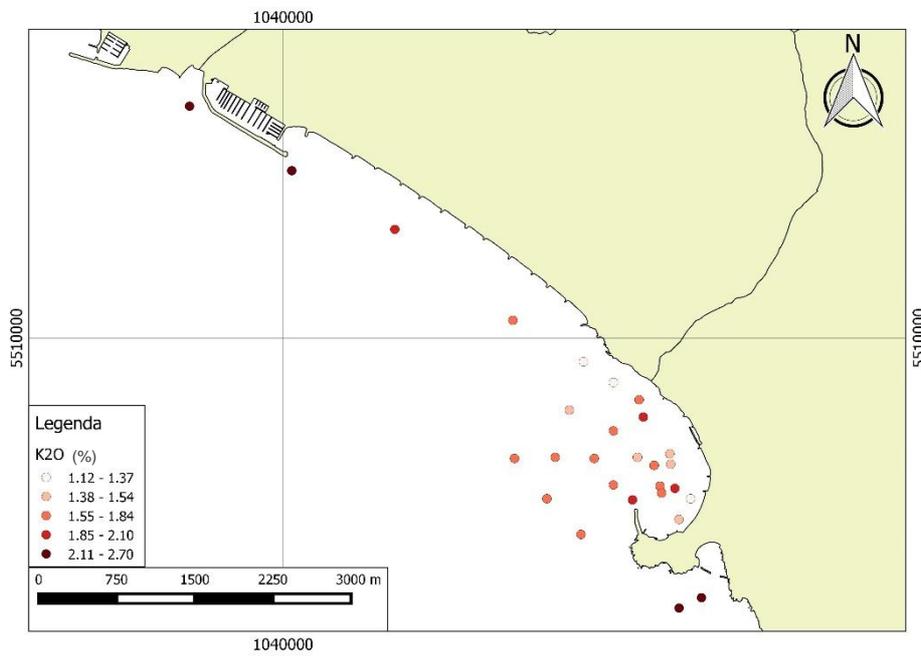
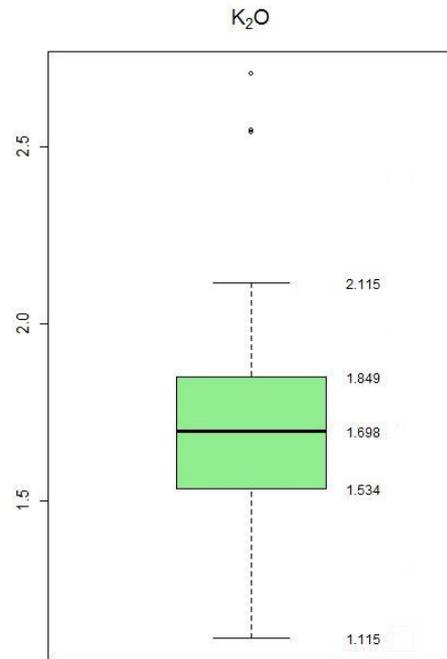
|                |        |
|----------------|--------|
| <b>Media</b>   | 36.62  |
| <b>Mediana</b> | 13.15  |
| <b>Dev.st.</b> | 68.39  |
| <b>Min</b>     | 1.90   |
| <b>Max</b>     | 335.60 |
| <b>25°perc</b> | 7.10   |
| <b>75°perc</b> | 19.53  |



## 10.13 Potassio, K<sub>2</sub>O

|                         |   |
|-------------------------|---|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- 8° elemento più abbondante della crosta terrestre</li><li>- Litofilo e biofilo</li><li>- Importante costituente di minerali silicatici (feldspati, biotite e muscovite)</li><li>- Forma minerali propri come KCl e carnallite (KMgCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) che si presentano nelle depositi evaporitici</li></ul>  |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- E' il maggior costituente delle rocce ignee, la cui classificazione è basata anche sulla concentrazione di K</li><li>- La concentrazione di K nelle rocce sedimentarie dipende in primis dal contenuto di minerali argillosi come l'illite negli scisti</li><li>- Rocce carbonatiche impure tendono ad avere concentrazioni di K maggiori del 6% in peso</li><li>- Arenarie e sedimenti silicei non detritici hanno un contenuto di K &lt; 1%</li></ul> |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- KCl è altamente solubile e può determinare alte concentrazioni di K in ambiente</li><li>- Sebbene K sia un importante elemento, la sua mobilità è ridotta dal forte legame con la materia organica, dall'adsorbimento sull'argilla e dall'uptake da parte delle piante</li></ul>  |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Fertilizzanti</li><li>- Applicazioni mediche e cliniche di Sali di K</li></ul>  |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Essenziale per tutti gli organismi</li><li>- Ruolo importante nell'uomo come elettrolita per la regolazione della pressione sanguigna</li></ul>   |

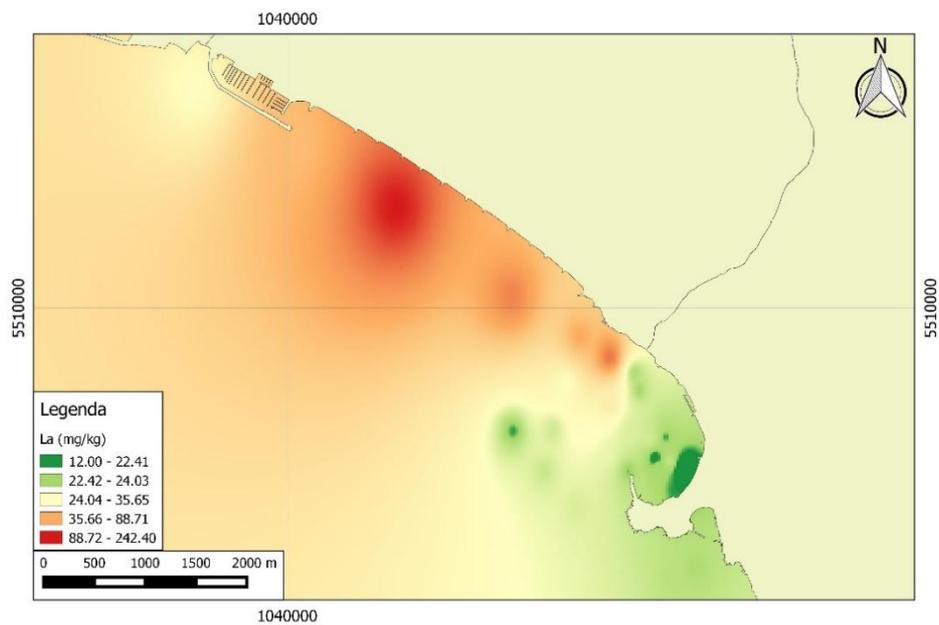
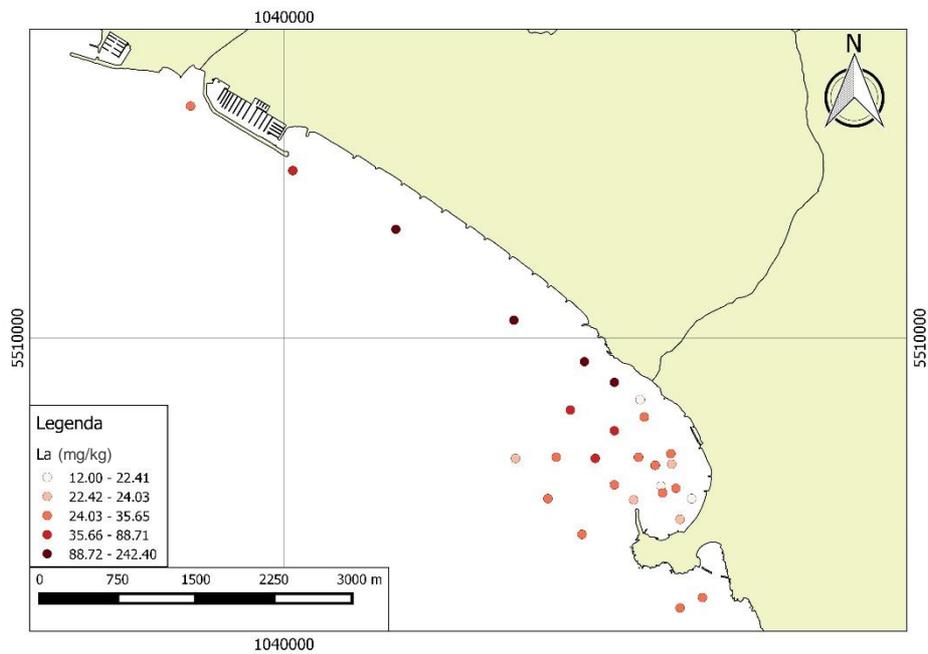
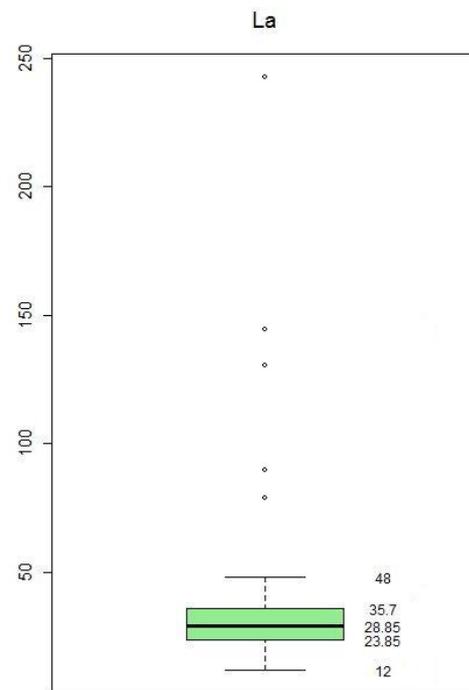
|                |      |
|----------------|------|
| <b>Media</b>   | 1.74 |
| <b>Mediana</b> | 1.70 |
| <b>Dev.st.</b> | 0.35 |
| <b>Min</b>     | 1.12 |
| <b>Max</b>     | 2.70 |
| <b>25°perc</b> | 1.54 |
| <b>75°perc</b> | 1.84 |



## 10.14 Lantanio, La

|                         |   |
|-------------------------|---|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Fa parte della famiglia delle REE</li><li>- Litofilo</li><li>- Contenuto in minerali come monazite e cerite</li><li>- Presente in tracce anche in biotite, apatite, pirosseni</li></ul>   |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- Tra le rocce ignee La ha alta affinità con le rocce felsiche e bassa con le rocce ultramafiche</li><li>- Nelle rocce sedimentarie è contenuto in minerali resistenti all'alterazione come la monazite e feldspati</li><li>- Arenarie quarzitiche sono più ricche di La a differenza di argilliti e grovacche</li><li>- Durante fasi metamorfiche di parziale fusione si verifica un arricchimento di La</li></ul> |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- Elemento è poco mobile per la bassa solubilità del fosfato (<math>\text{LaPO}_4</math>)</li><li>- E' maggiormente concentrato in suoli basici piuttosto che acidi</li></ul>   |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Estrazione mineraria di rocce alcaline</li><li>- Industria petrolifera</li><li>- Dispositivi elettronici</li><li>- <math>\text{La}_2\text{O}_3</math> è usato per aumentare la resistenza del vetro</li></ul>   |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Biologicamente inattivo e non essenziale</li><li>- Danni se inalato o ingerito</li></ul>  |

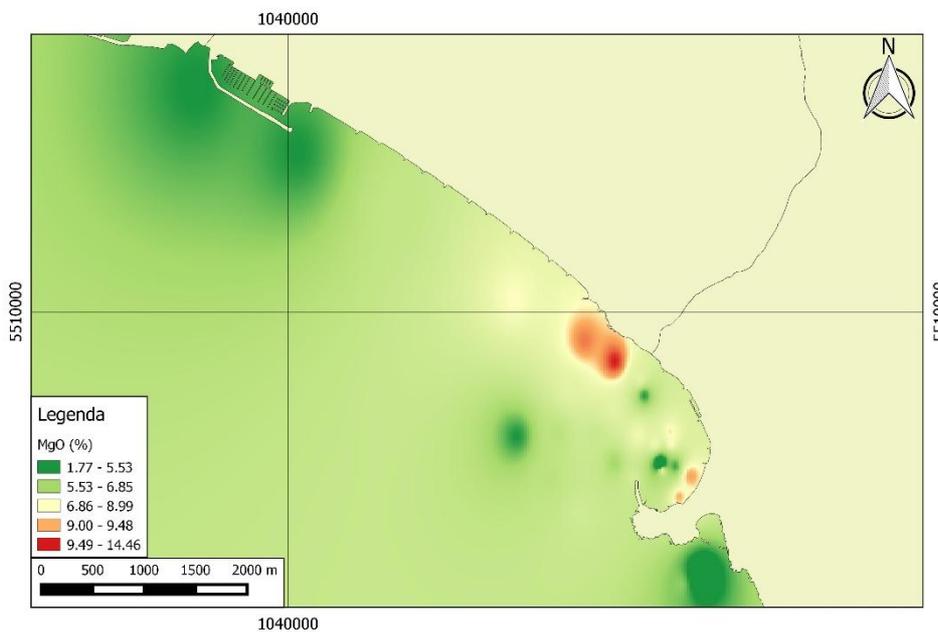
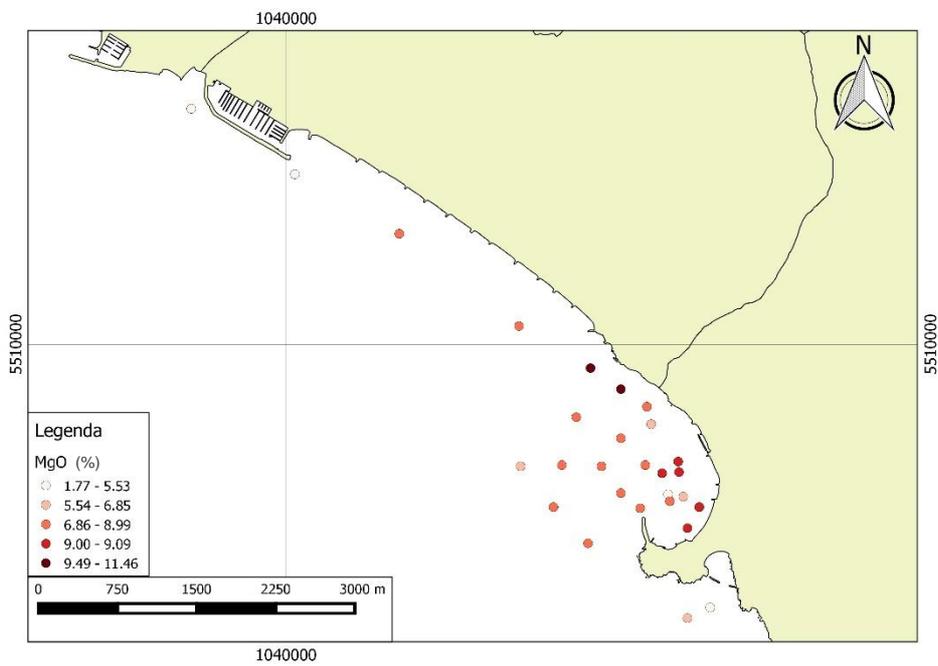
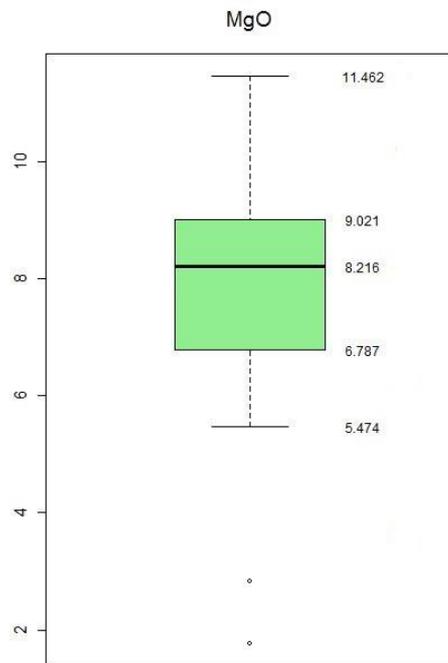
|                |        |
|----------------|--------|
| <b>Media</b>   | 44.78  |
| <b>Mediana</b> | 28.85  |
| <b>Dev.st.</b> | 47.08  |
| <b>Min</b>     | 12.00  |
| <b>Max</b>     | 242.40 |
| <b>25°perc</b> | 24.03  |
| <b>75°perc</b> | 35.65  |



## 10.15 Magnesio, MgO

|                         |  |
|-------------------------|--|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Litofilo</li> <li>- Maggior costituente di molti minerali tra cui silicati, carbonati, solfati, fosfati</li> <li>- Come minerali propri forma magnesite (<math>MgCO_3</math>), dolomite (<math>CaMg(CO_3)_2</math>)</li> <li>- Presente in minerali come olivina, pirosseni, anfiboli, biotite</li> <li>- E' un importante componente dei minerali fillosilicati come chlorite, montmorillonite e glauconite</li> </ul> |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"> <li>- E' il maggior componente delle rocce mafiche</li> <li>- Abbondante nella frazione fine delle rocce sedimentarie: argilliti e scisti hanno maggiori concentrazioni di Mg rispetto alle arenarie</li> </ul>   |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Essendo i componenti di Mg molto solubili, esso è largamente presente e mobile in ambiente</li> <li>- <math>Mg^{2+}</math> è la forma più dominante ed è più presente in soluzione acide poiché <math>MgSO_4</math> è più solubile di <math>CaSO_4</math></li> <li>- Essendo i calcari maggiormente ricchi di Mg, le acque fluviali che ivi scorrono sono più ricche dello ione magnesio</li> </ul>                     |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Fertilizzanti ed opere di calcinazione</li> <li>- Industria edilizia</li> <li>- Applicazioni mediche</li> <li>- Industria pirotecnica</li> </ul>  |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Essenziale negli organismi</li> <li>- Sono più comuni i fenomeni di tossicità per un deficit di Mg</li> </ul>   |

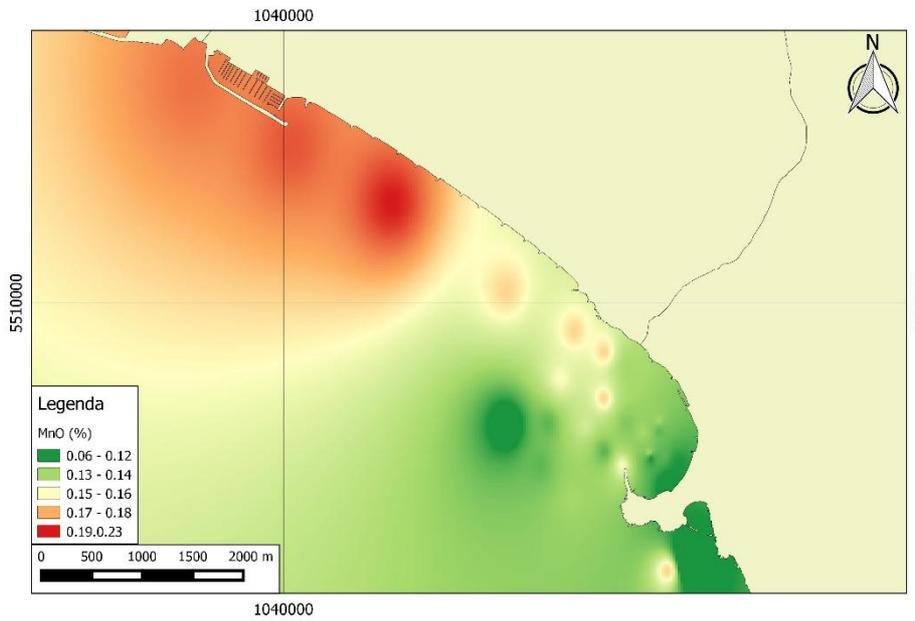
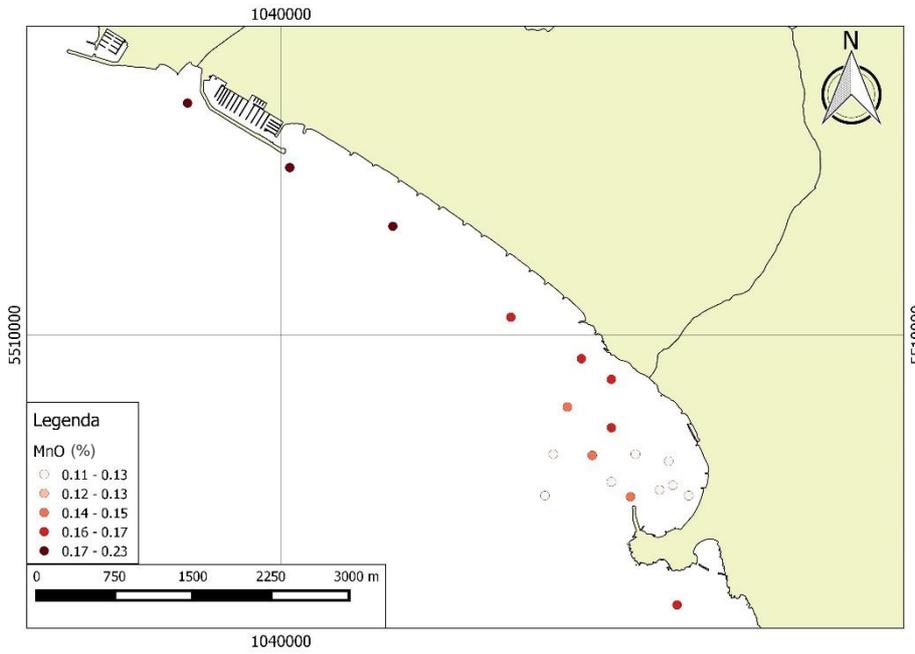
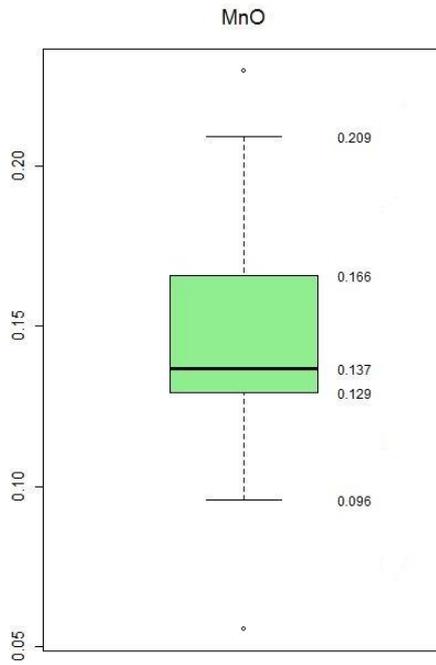
|                |       |
|----------------|-------|
| <b>Media</b>   | 7.69  |
| <b>Mediana</b> | 8.22  |
| <b>Dev.st.</b> | 2.01  |
| <b>Min</b>     | 1.77  |
| <b>Max</b>     | 11.46 |
| <b>25°perc</b> | 6.85  |
| <b>75°perc</b> | 8.99  |



## 10.16 Manganese, MnO

|                         |  |
|-------------------------|--|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Relativamente abbondante con una concentrazione media superficiale di 600 mg/kg</li><li>- Litofilo</li><li>- Forma minerali quali pyrolusite (<math>MnO_2</math>), rodocrosite (<math>MnCO_3</math>) e manganite (<math>MnO(OH)</math>)</li><li>- Presente come elemento accessorio in granati, olivine, pirosseni ed anfiboli, in cui lo ione <math>Mn^{2+}</math> può sostituire <math>Fe^{2+}</math> e <math>Mg^{2+}</math></li></ul> |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- E' abbondante nelle rocce ignee basiche ed ultrabasiche mostrando una correlazione con il Fe</li><li>- Nelle rocce sedimentarie tende ad associarsi alla frazione fine, dunque ad argilliti e grovacche</li><li>- Alte concentrazioni anche in rocce carbonatiche</li></ul>  |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- Sebbene <math>Mn^{2+}</math> è solubile, è poco mobile in condizioni ossidanti poiché <math>Mn^{3+}</math> e <math>Mn^{4+}</math> formano composti stabili</li><li>- <math>Mn^{2+}</math> è immobilizzato in condizioni anossiche</li><li>- Presenta una bassa affinità con i composti organici</li></ul>  |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Industria siderurgica</li><li>- Attività mineraria</li><li>- Traffico</li><li>- Agricoltura</li><li>- Industrie manifatturiere di vario genere</li></ul>   |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Essenziale nelle piante e nella nutrizione degli animali</li><li>- Contenuto in molti alimenti destinati all'uomo</li><li>- Tossicità legata alle vie respiratorie ed al cervello</li></ul>  |

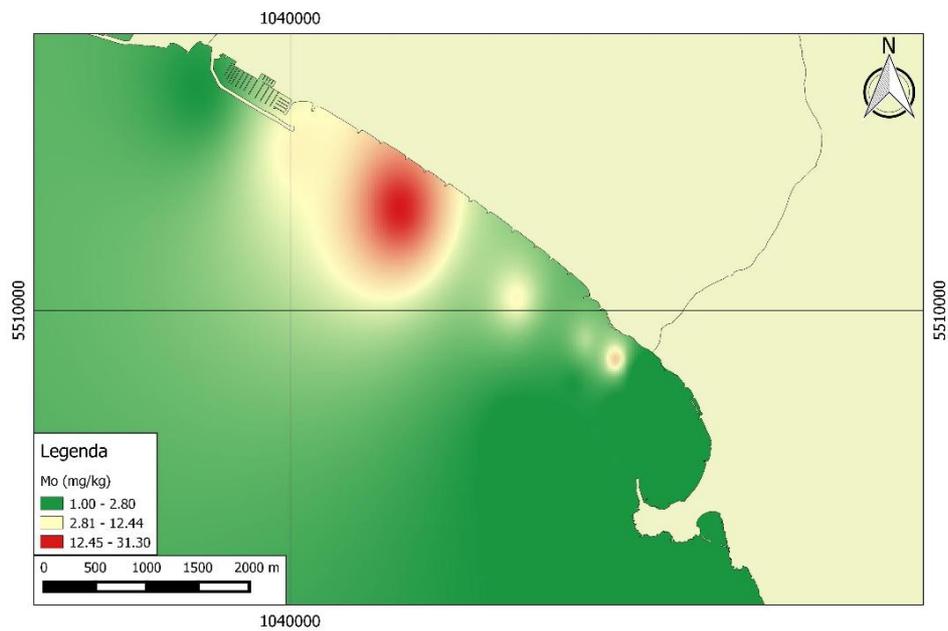
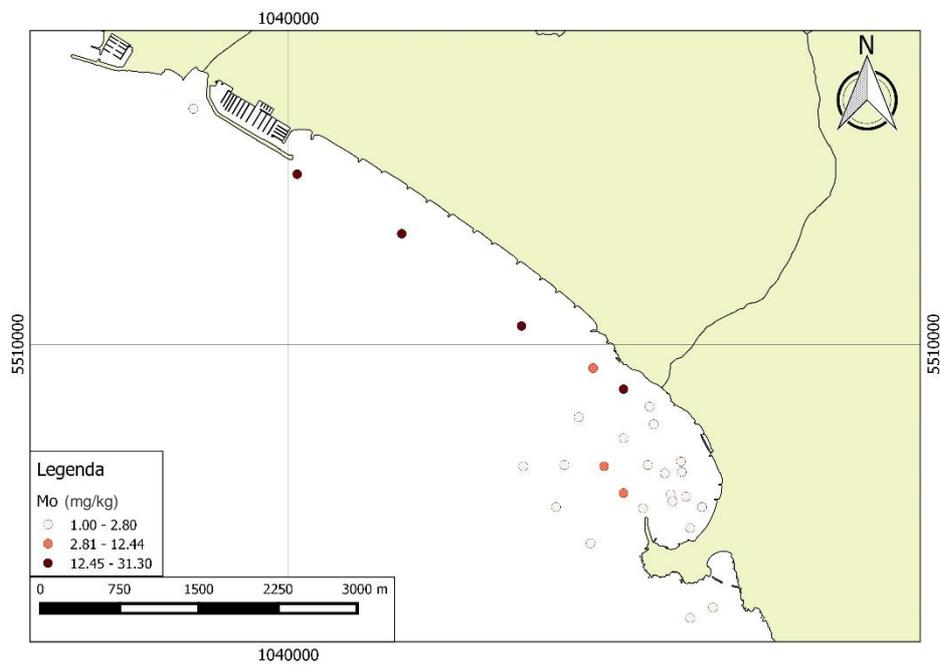
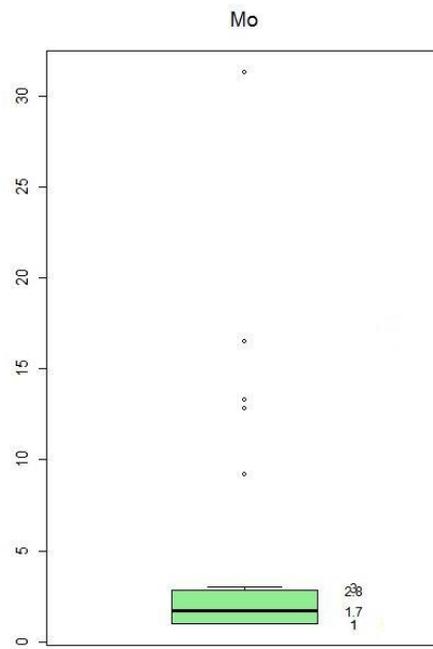
|                |      |
|----------------|------|
| <b>Media</b>   | 0.14 |
| <b>Mediana</b> | 0.14 |
| <b>Dev.st.</b> | 0.03 |
| <b>Min</b>     | 0.06 |
| <b>Max</b>     | 0.23 |
| <b>25°perc</b> | 0.13 |
| <b>75°perc</b> | 0.16 |



## 10.17 Molibdeno, Mo

|                         |  |
|-------------------------|--|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Calcofilo e siderofilo</li><li>- Forma minerali come molibdenite (<math>\text{MoS}_2</math>), wulferite (<math>\text{PbMoO}_4</math>) e powellite (<math>\text{Ca}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4</math>)</li><li>- E' maggiormente presente come elemento accessorio in associazione con materia organica e solfuri</li><li>- Incorporato in galena, pirite e sfalerite</li></ul> |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- E' poco associato a rocce ignee</li><li>- E' arricchito nei noduli di ferro e manganese</li><li>- Nei sedimenti segue il comportamento del Cu ed è ugualmente complessato alla materia organica</li></ul>  |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- A differenza di altri metalli è mobile in condizione alcaline ed ossidanti essendo la molibdenite stabile a pH bassi</li></ul>   |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Acciaierie</li><li>- Additivo di lubrificanti</li><li>- Produzione di ceramica</li><li>- Combustione di carburante</li></ul>   |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- E' essenziale per la vita di piante ed animali</li><li>- Determina effetti tossici ad alte concentrazioni provocando un deficit di Cu</li></ul>  |

|                |       |
|----------------|-------|
| <b>Media</b>   | 3.97  |
| <b>Mediana</b> | 1.70  |
| <b>Dev.st.</b> | 6.37  |
| <b>Min</b>     | 1.00  |
| <b>Max</b>     | 31.30 |
| <b>25°perc</b> | 1.0   |
| <b>75°perc</b> | 2.80  |

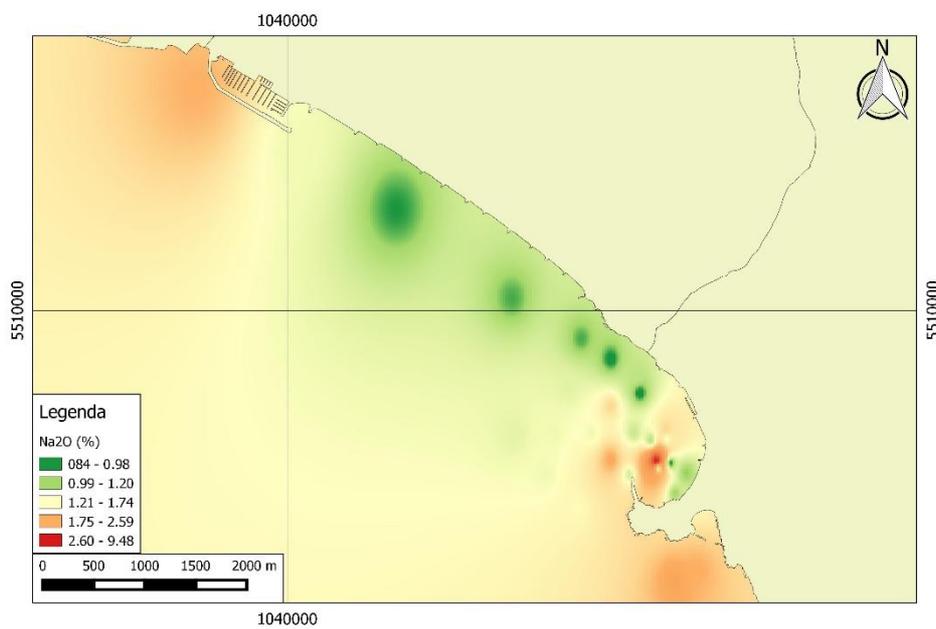
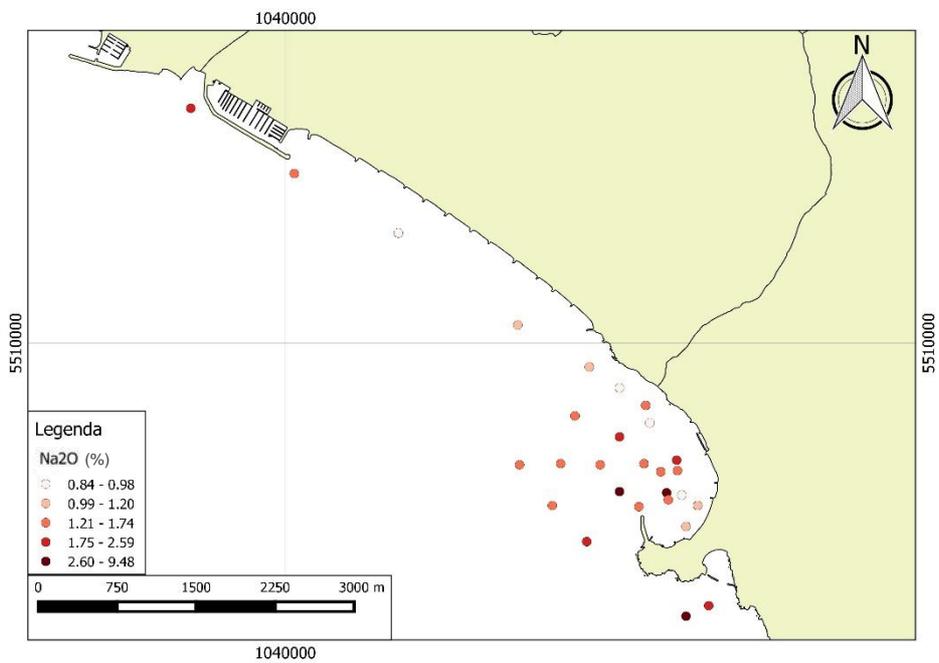
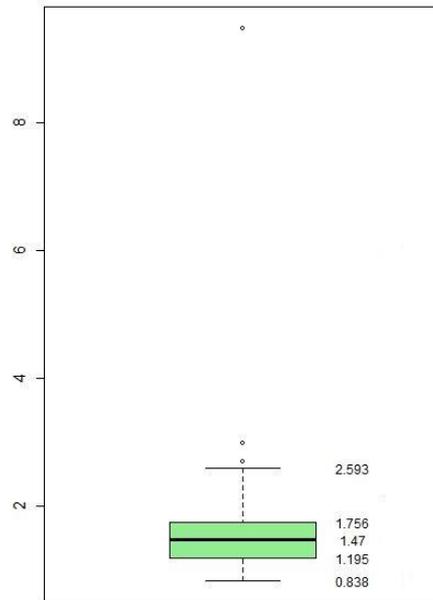


## 10.18 Sodio, Na<sub>2</sub>O

|                         |   |
|-------------------------|---|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Litofilo</li><li>- Affinità con O<sub>2</sub> ed alogenuri</li><li>- Tutti i composti di Na contengono Cl, F ed O</li><li>- Na è contenuto nei seguenti minerali: silicati (feldspati) e miche</li></ul>  |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- E' il maggior costituente delle rocce ignee eccetto le rocce ultramafiche</li><li>- Tra le rocce sedimentarie calcari e dolomiti hanno le più alte concentrazione di Na</li><li>- La più importante fonte di Na nelle rocce sedimentarie sono i detriti dei feldspati ed i minerali argillosi</li></ul> |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- Non esistono sali di Na poco solubili: una volta che arriva in soluzione il composto tende a mantenersi in fase disciolta sebbene la sua mobilità sia legata al fenomeno di adsorbimento su minerali argillosi</li></ul>  |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Produzione di carta, vetro, sapone</li><li>- Industria petrolifera, chimica e metallurgica</li></ul>  |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Essenziale nella vita</li><li>- Costituisce importanti parti del plasma ed è usato a livello nervoso per controllare la contrazione muscolare</li></ul>   |

|                |      |
|----------------|------|
| <b>Media</b>   | 1.82 |
| <b>Mediana</b> | 1.47 |
| <b>Dev.st.</b> | 1.50 |
| <b>Min</b>     | 0.84 |
| <b>Max</b>     | 9.48 |
| <b>25°perc</b> | 1.20 |
| <b>75°perc</b> | 1.74 |

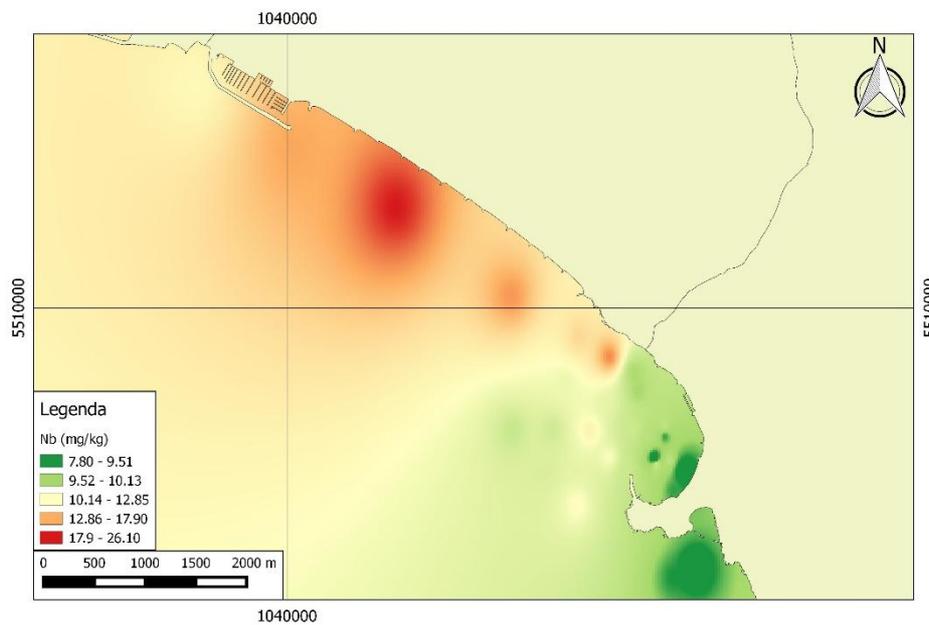
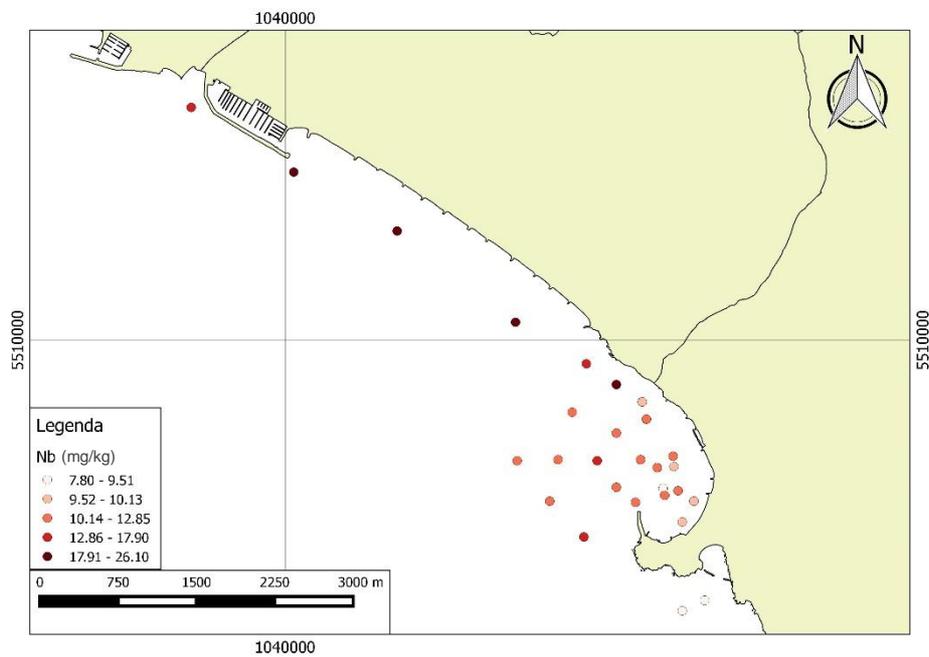
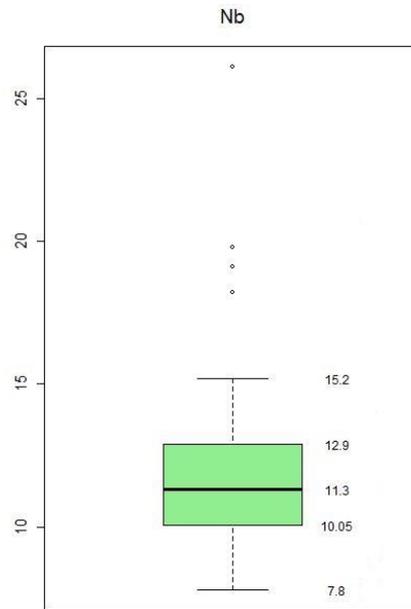
Na<sub>2</sub>O corr



## 10.19 Niobio, Nb

|                         |   |
|-------------------------|---|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Litofilo</li><li>- Forma minerali rari ma importanti economicamente</li><li>- E' molto più diffuso come elemento in traccia in biotite, rutilo e cassiterite e zircono</li><li>- Può sostituire lo Zr</li></ul>   |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- Alte concentrazioni di Nb nelle rocce ignee, soprattutto rocce felsiche</li><li>- <math>Nb^{5+}</math> può sostituire <math>Ti^{4+}</math> e per questo può essere presente anche nelle rocce mafiche</li><li>- Poche informazioni sulle concentrazioni di Nb nelle rocce sedimentarie e metamorfiche</li></ul> |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- Bassa mobilità di Nb sotto tutte le condizioni ambientali dovuta all'alta stabilità e bassa solubilità del suo ossido, <math>Nb_2O_5</math></li></ul>   |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Centrali nucleari</li><li>- Saldatura e produzione di acciaio</li></ul>   |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Non è essenziale ma se presente nell'organismo può arrecare danno</li></ul>   |

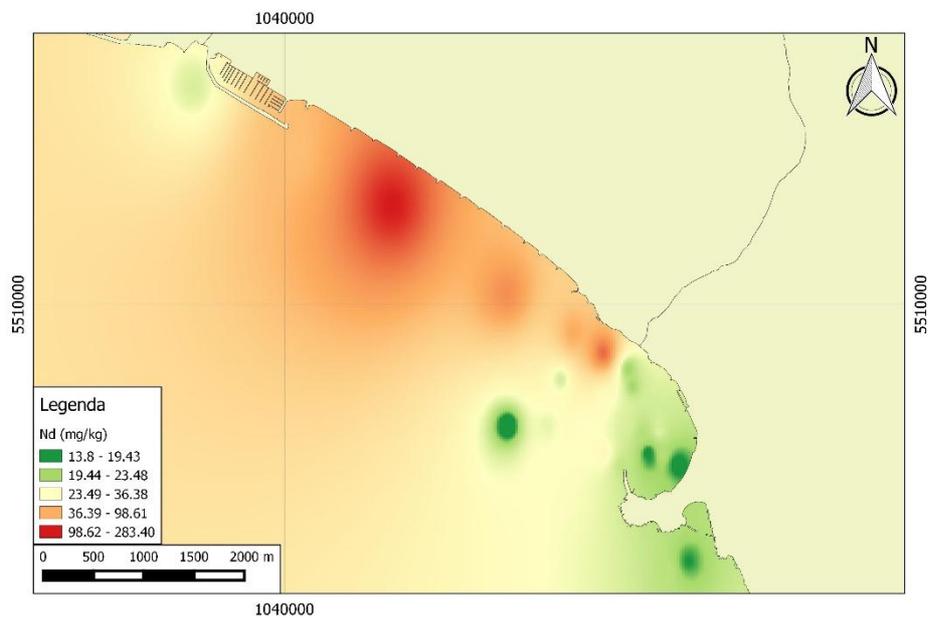
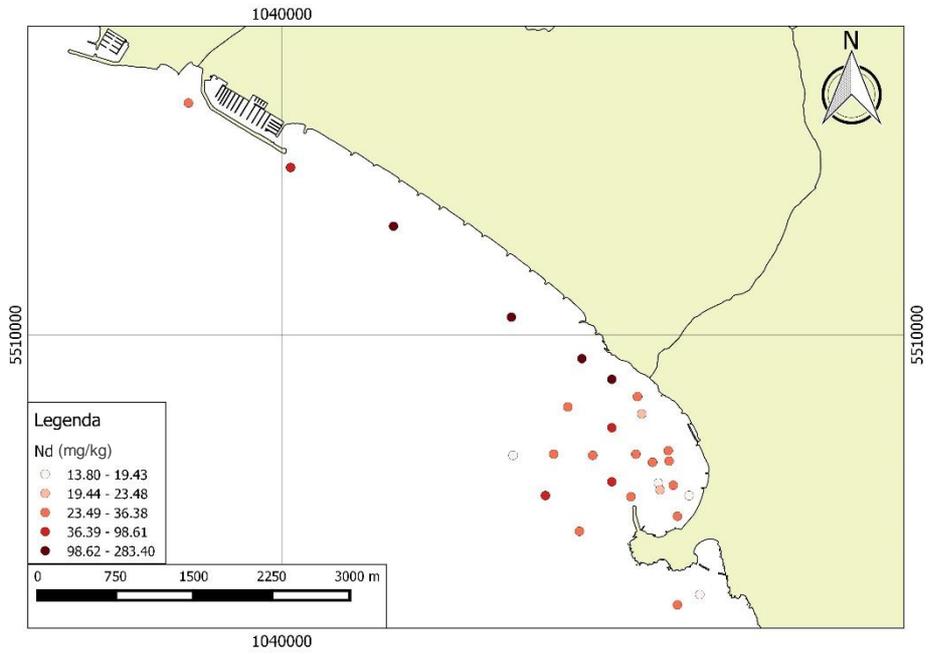
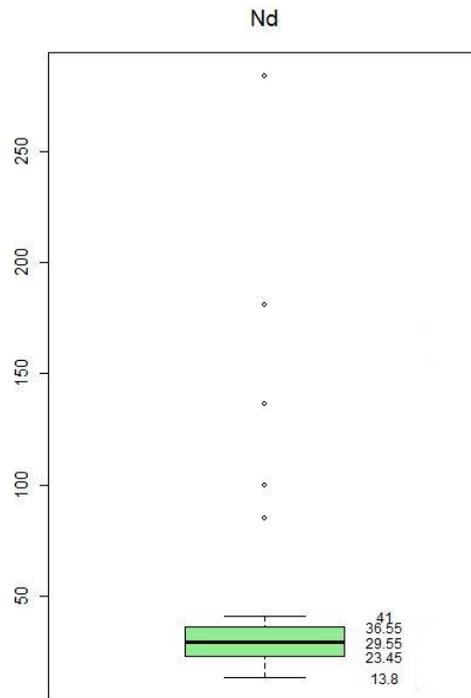
|                |       |
|----------------|-------|
| <b>Media</b>   | 12.26 |
| <b>Mediana</b> | 11.30 |
| <b>Dev.st.</b> | 3.79  |
| <b>Min</b>     | 7.80  |
| <b>Max</b>     | 26.10 |
| <b>25°perc</b> | 10.13 |
| <b>75°perc</b> | 12.85 |



## 10.20 Neodimio, Nd

|                         |   |
|-------------------------|---|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Elemento del gruppo delle Terre Rare</li><li>- Contenuto in minerali quali monazite e bastnaesite</li></ul>             |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- Segue l'andamento delle altre Terre Rare</li></ul>  |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- Secondo elemento più abbondante in natura appartenente alle terre rare</li><li>- E' mobile in forma disciolta</li></ul> |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Colorante</li><li>- I suoi Sali sono usati negli smalti</li><li>- Industria elettronica</li></ul>                       |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Tossicità medio bassa</li></ul>   |

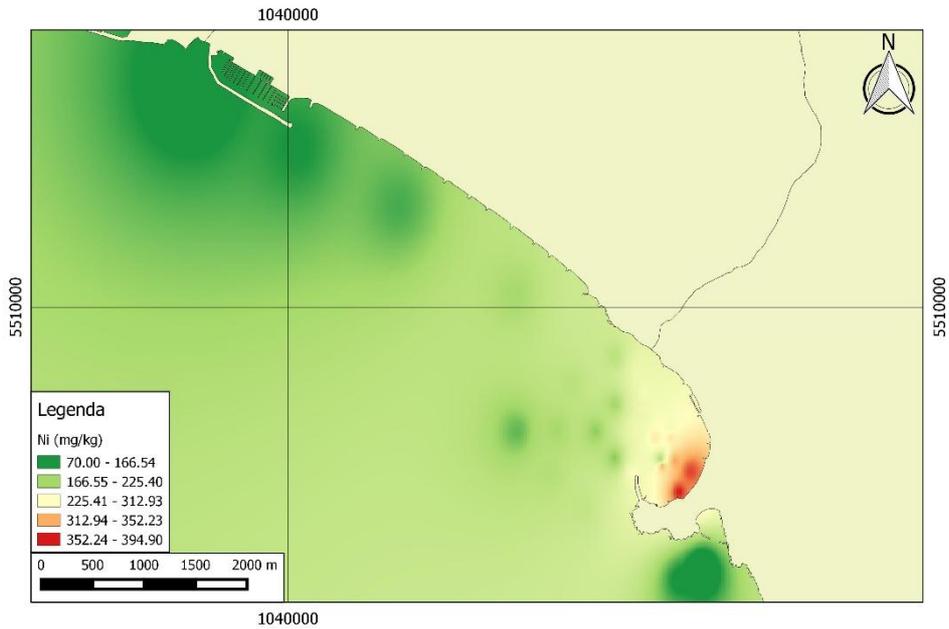
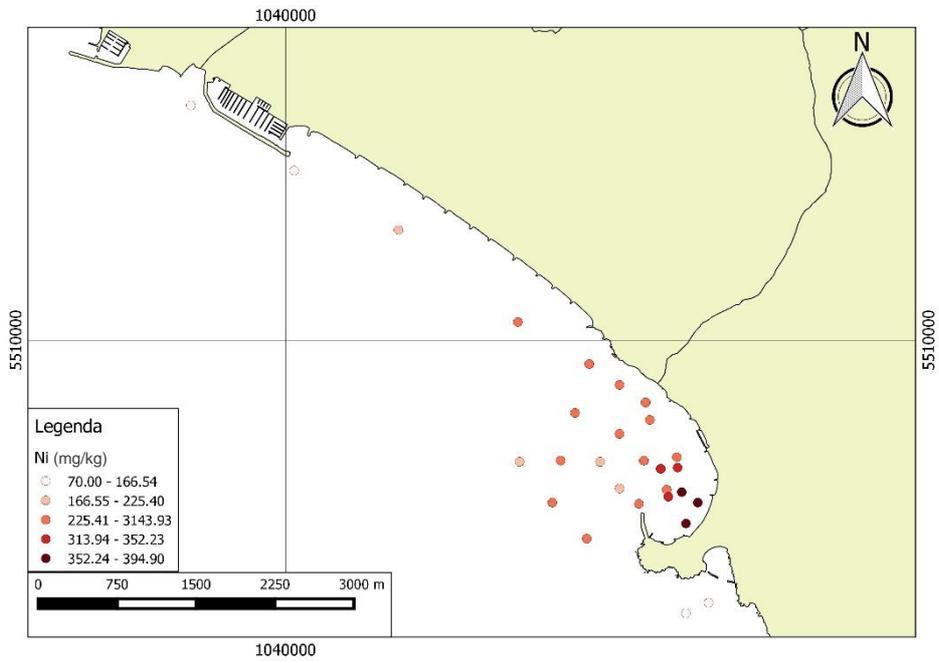
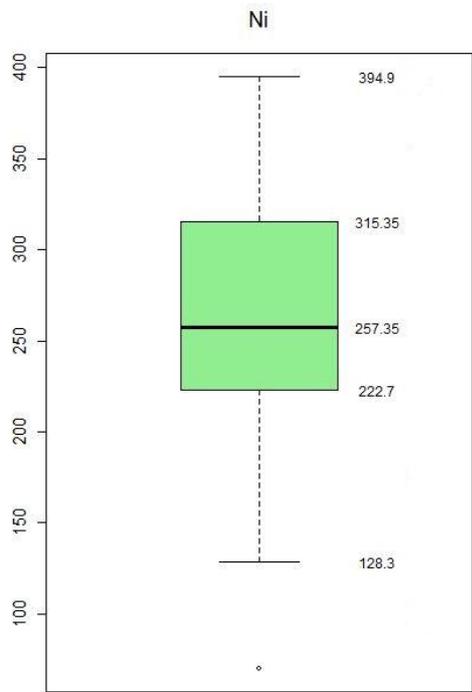
|                |        |
|----------------|--------|
| <b>Media</b>   | 47.58  |
| <b>Mediana</b> | 29.55  |
| <b>Dev.st.</b> | 56.20  |
| <b>Min</b>     | 13.80  |
| <b>Max</b>     | 283.40 |
| <b>25°perc</b> | 23.48  |
| <b>75°perc</b> | 36.38  |



## 10.21 Nichel, Ni

|                         |  |
|-------------------------|--|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Siderofilo con affinità calcofile e litofile</li><li>- Forma minerali propri ma è soprattutto presente in tracce in minerali ferromagnesiaci come olivina, ortopirosseni e spinelli poiché può sostituire <math>Mg^{2+}</math> e <math>Fe^{2+}</math></li><li>- E' presente in solfuri come pirite e calcopirite</li></ul>   |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- E' molto presente nelle rocce ignee mafiche ed ultramafiche e la sua abbondanza è correlata a Mg, Cr e Co</li><li>- Nelle rocce sedimentarie è molto conservato in silicati ferromagnesiaci, ossidi idrati di Fe e Mn e nell'argilla</li><li>- Più abbondante in argilliti piuttosto che grovacche e calcari</li></ul>   |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- Fortemente mobile in ambiente acido ed ossidante</li><li>- In acqua può presentarsi con 3 stati di ossidazione ma <math>Ni^{2+}</math> è il più diffuso</li><li>- La sua mobilità è limitata dall'assorbimento da parte di minerali argillosi, ossidi di Fe e Mn</li><li>- Alte concentrazioni di <math>PO_4^{3-}</math> possono abbattere il contenuto di Ni nelle acque fluviali</li><li>- Forma complessi con la materia organica</li></ul> |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Fertilizzanti</li><li>- Acciaierie</li><li>- Placcatura metalli</li><li>- Combustione carburanti</li><li>- Detergenti</li></ul>  |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Essenziale per i microrganismi e per l'uomo</li><li>- La maggior parte dei composti di Ni non è tossica ma alcuni composti possono provocare danni</li></ul>   |

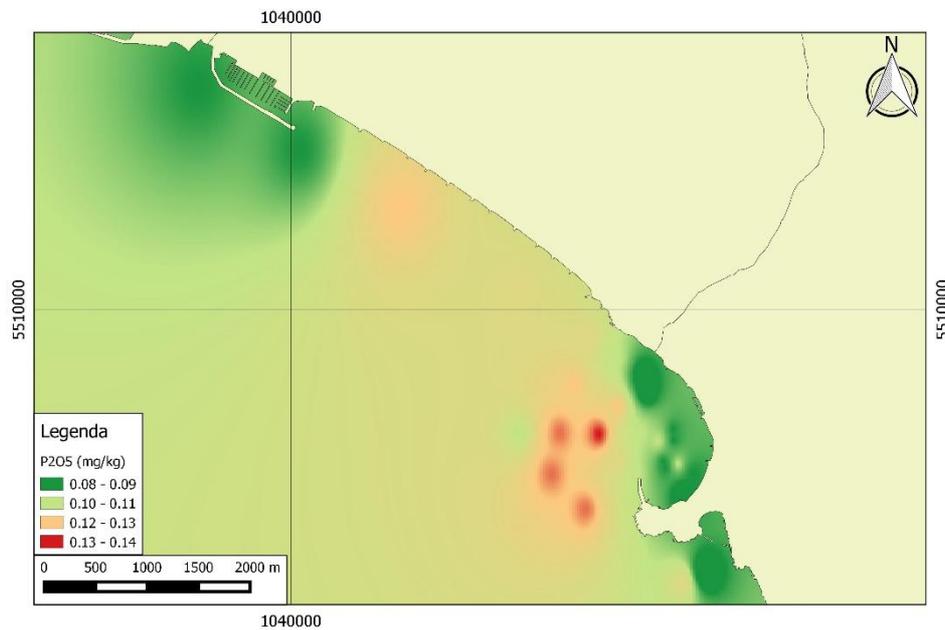
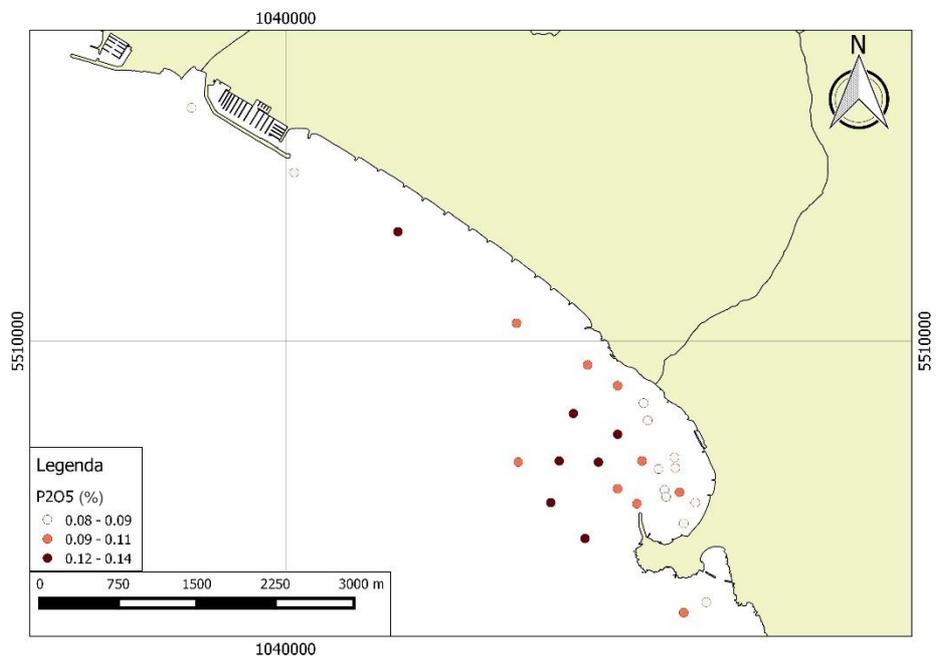
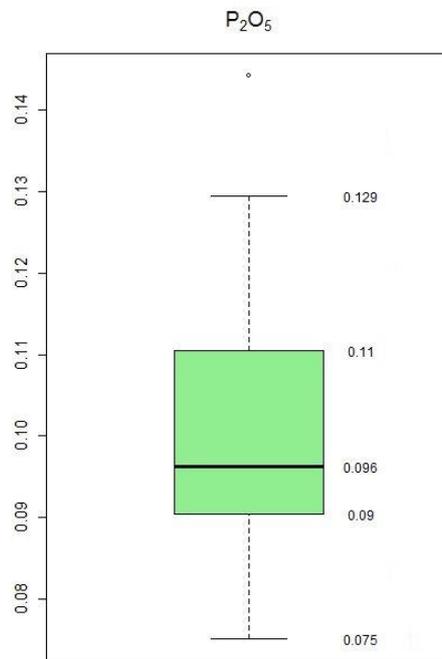
|                |        |
|----------------|--------|
| <b>Media</b>   | 263.69 |
| <b>Mediana</b> | 257.35 |
| <b>Dev.st.</b> | 75.87  |
| <b>Min</b>     | 70.00  |
| <b>Max</b>     | 394.90 |
| <b>25°perc</b> | 225.40 |
| <b>75°perc</b> | 312.93 |



## 10.22 Fosforo, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

|                         |  |
|-------------------------|--|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- 7° elemento più abbondante sulla crosta terrestre</li><li>- Abbondante elemento non metallico con proprietà litofile, siderofile e biofile a seconda della circostanza</li><li>- Si presenta soprattutto sotto forma di ortofosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) principalmente in apatite ma anche in monazite e xenotime</li><li>- Diffuso in tracce in olivina, pirosseni, miche, anfiboli</li></ul> |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- Componente volatile del magma e dunque fortemente presente nelle rocce ignee: alti livelli di P indicano la presenza di rocce mafiche</li><li>- Nelle rocce sedimentarie la sua concentrazione aumenta al diminuire della dimensione dei grana</li><li>- Rari dati sulle concentrazioni di P nelle rocce metamorfiche</li></ul>  |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- Alti livelli di fosforo in presenza della materia organica</li><li>- La solubilità di apatite e fosfati e l'adsorbimento su minerali argillosi sono i fattori che regolano la mobilità del P</li><li>- Altamente solubile in condizioni acide eccetto a pH &lt; 3 dove i fosfati risultano essere insolubili</li><li>- In condizioni neutre ed alcaline il calcio ortofosfato è insolubile</li></ul>     |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Fertilizzanti</li><li>- Detergenti</li><li>- Acque di scarico</li><li>- Reflui industriali e domestici</li></ul>   |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Importante costituente di organismi vegetali ed animali</li><li>- Ad alte concentrazioni può provocare danni ambientali come fenomeni di eutrofizzazione</li></ul>   |

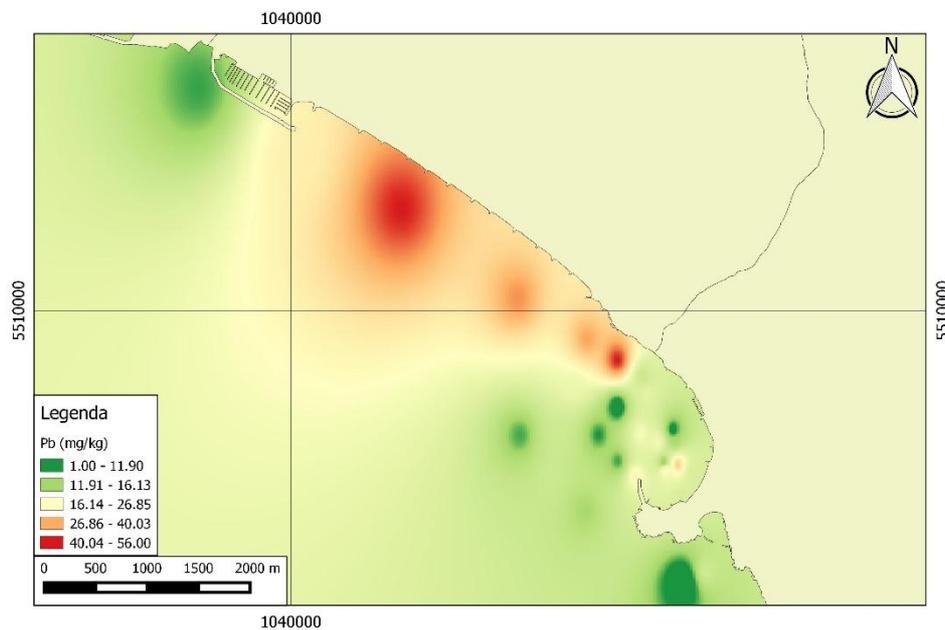
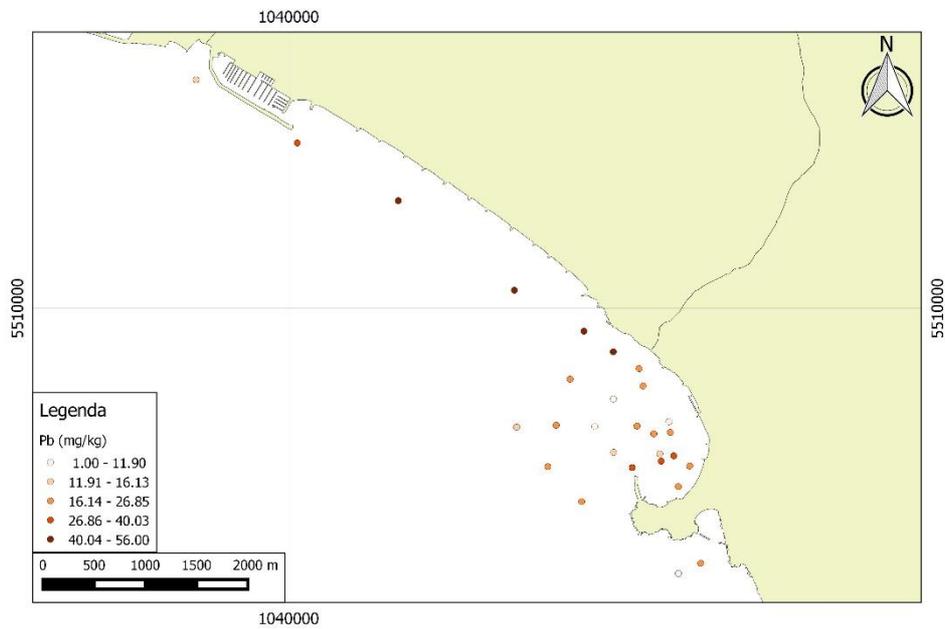
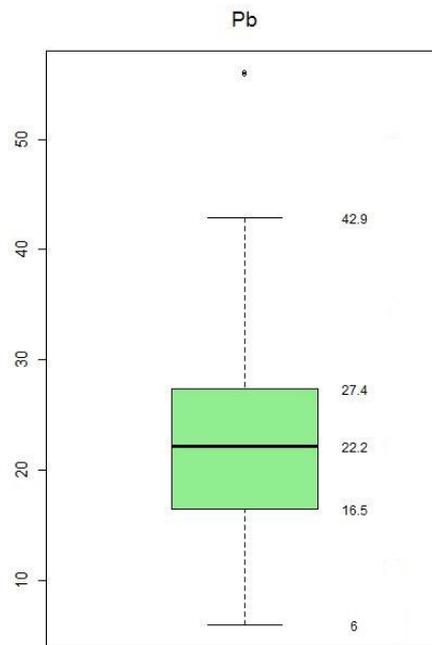
|                |      |
|----------------|------|
| <b>Media</b>   | 0.10 |
| <b>Mediana</b> | 0.10 |
| <b>Dev.st.</b> | 0.02 |
| <b>Min</b>     | 0.08 |
| <b>Max</b>     | 0.14 |
| <b>25°perc</b> | 0.09 |
| <b>75°perc</b> | 0.11 |



## 10.23 Piombo, Pb

|                         |   |
|-------------------------|---|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Calcofilo</li><li>- E' presente in natura in numerosi minerali come galena(PbS), anglesite (PbSO<sub>4</sub>), cerrusite (PbCO<sub>3</sub>)</li><li>- Largamente diffuso in traccia in k-feldspati e miche (in entrambi i casi si sostituisce a K<sup>+</sup> e Ca<sup>2+</sup>), plagioclasì e zircone</li></ul> |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- E' presente nelle rocce ignee felsiche piuttosto che mafiche</li><li>- Nelle rocce sedimentarie il contenuto maggiore di Pb si riscontra negli scisti neri, riflettendo la grande affinità con la materia organica</li></ul>  |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- In condizione acide è mobilizzato come Pb<sup>2+</sup>, anche se può precipitare come solfuro, solfato o carbonato</li><li>- La sua mobilità è ridotta dalla presenza di argilla, ossidi di Fe, idrossidi di Fe ed Al</li></ul>   |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Carburante per veicoli</li><li>- Miniere di Fe</li><li>- Detriti</li><li>- Pitture</li><li>- Corrosione di tubature</li></ul>   |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Non ha ruoli biologici in piante ed animali</li><li>- E' pur sempre tossico</li></ul>   |

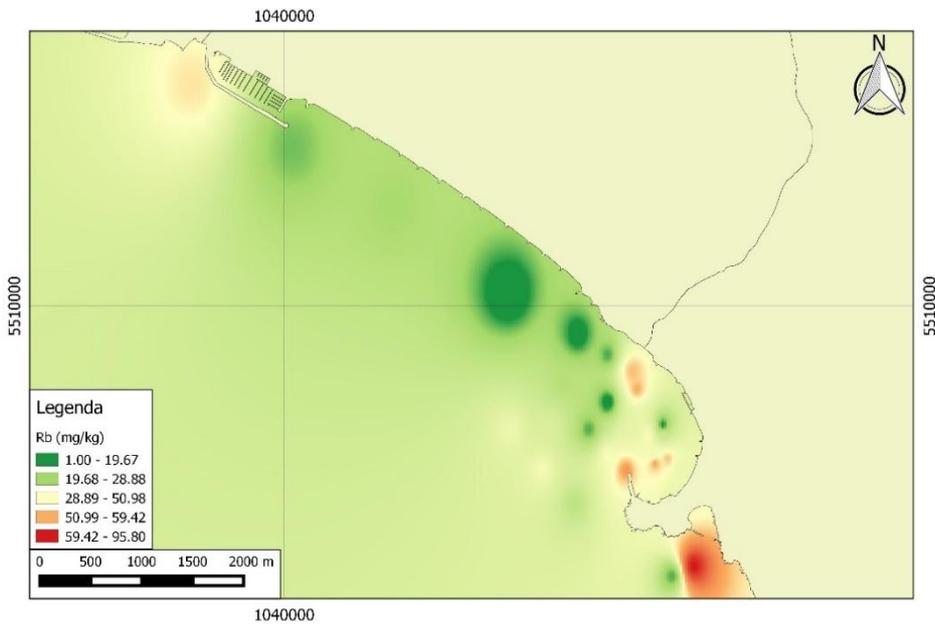
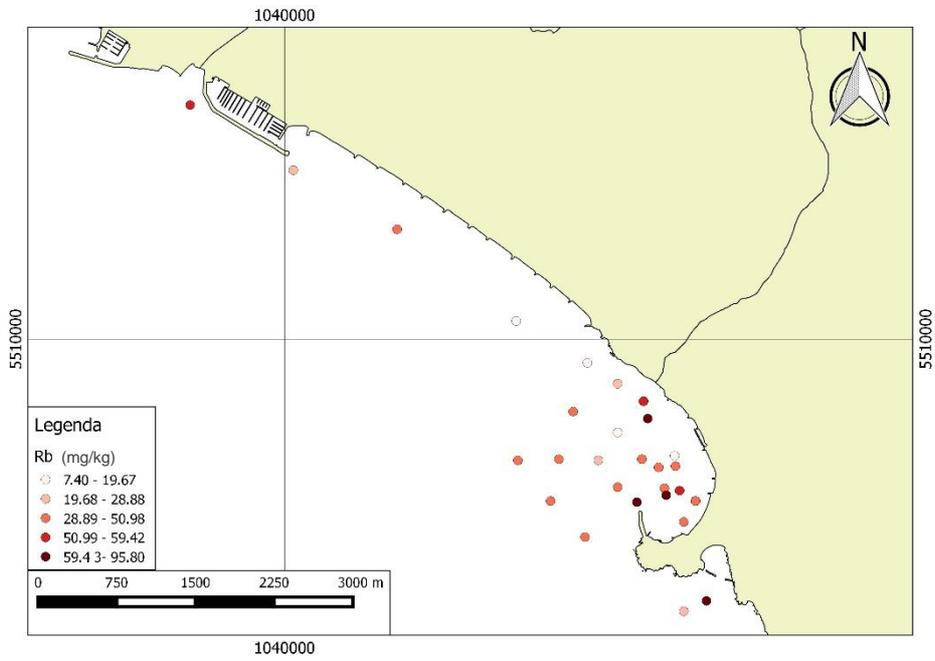
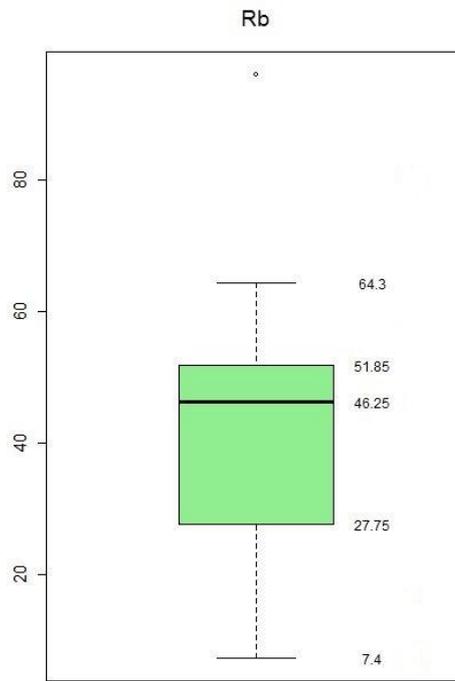
|                |       |
|----------------|-------|
| <b>Media</b>   | 23.54 |
| <b>Mediana</b> | 21.85 |
| <b>Dev.st.</b> | 12.33 |
| <b>Min</b>     | 1.00  |
| <b>Max</b>     | 56.00 |
| <b>25°perc</b> | 16.13 |
| <b>75°perc</b> | 26.85 |



## 10.24 Rubidio, Rb

|                         |   |
|-------------------------|---|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Litofilo</li><li>- Presente come elemento in traccia in molti minerali sostituendo il K (muscovite, ortoclasio e lepidotite)</li><li>-</li></ul>  |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- Largamente presente in rocce felsiche per la forte associazione con k</li><li>- Nelle rocce sedimentarie è legato a k-feldspati, miche ed argille</li><li>- Nelle rocce metamorfiche il contenuto di Rb dipende dalla stabilità dei fillosilicati</li></ul> |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- Scarsa mobilità a causa del adsorbimento su minerali argillosi e materia organica</li><li>- In ambiente superficiale forma composti stabili con anioni e radicali</li><li>- In ambiente alcalino Rb si lega alla materia organica</li></ul>                 |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Polveri di vetro</li></ul>  |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Biologicamente non essenziale</li></ul>   |

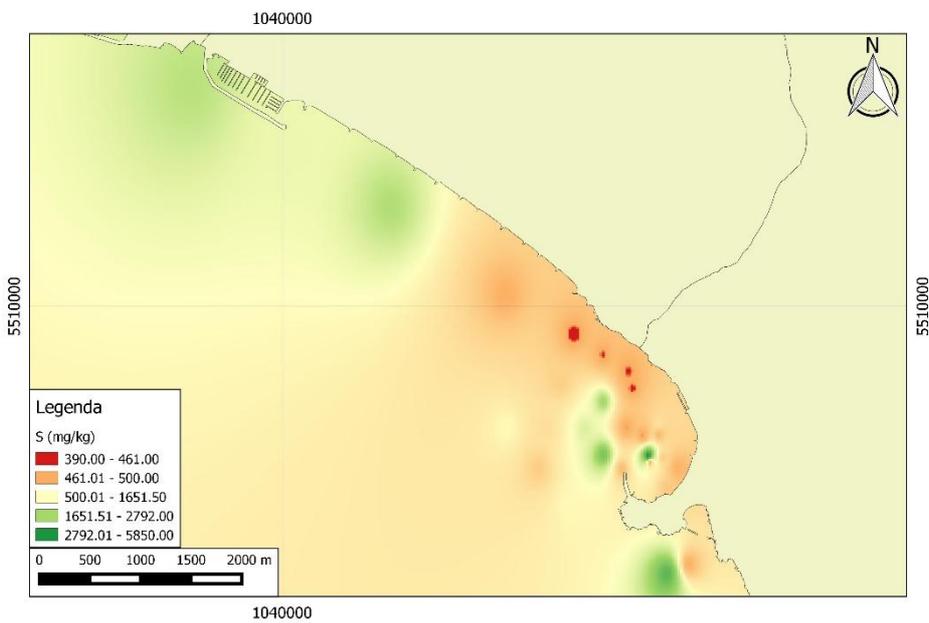
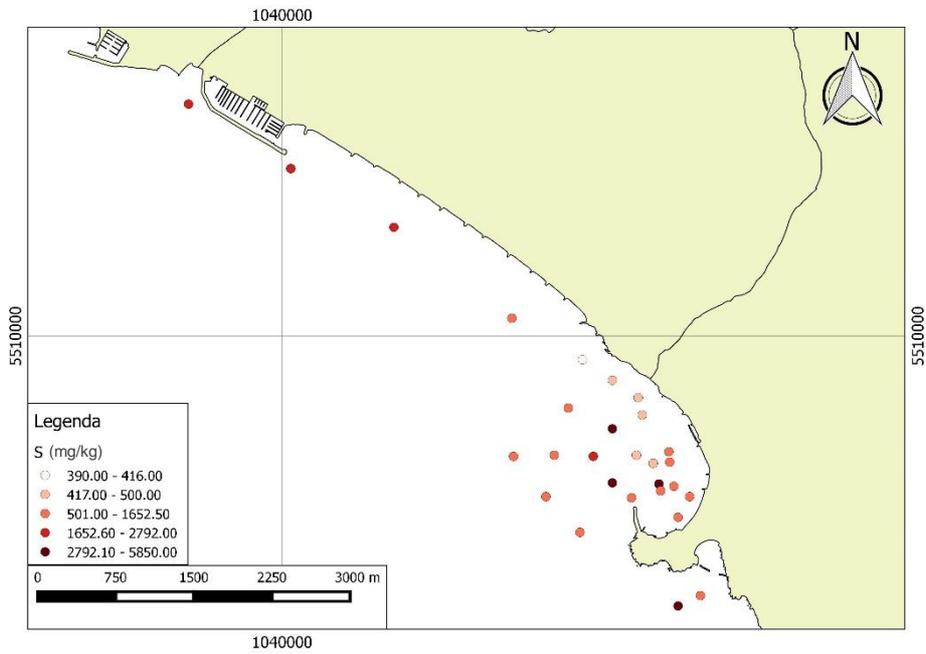
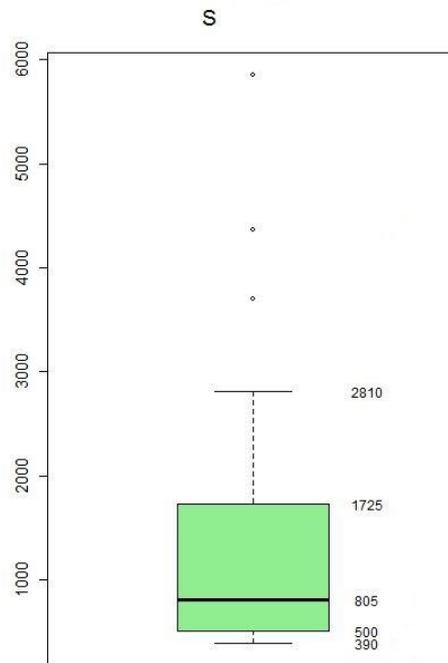
|                |       |
|----------------|-------|
| <b>Media</b>   | 42.48 |
| <b>Mediana</b> | 46.25 |
| <b>Dev.st.</b> | 18.09 |
| <b>Min</b>     | 7.40  |
| <b>Max</b>     | 95.80 |
| <b>25°perc</b> | 28.88 |
| <b>75°perc</b> | 50.98 |



## 10.25 Zolfo, S

|                         |   |
|-------------------------|---|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Elemento molto abbondante in ambiente</li><li>- Presente con 4 stati di ossidazione (-2, 0, +4, +6) da cui dipende il tipo di minerale formato</li><li>- Responsabile del comportamento calcofilo di molti metalli</li><li>- Importante costituente dei minerali evaporitici (barite, gesso, anidrite)</li></ul>  |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- Nelle rocce ignee (mafiche ed ultramafiche) forma importanti solfuri come pirite, galena e sfalerite</li><li>- Nelle rocce sedimentarie ricche di materia organica (scisti neri) c'è un alto contenuto di solfuri</li></ul>   |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- Negli ambiente acquatici è presente soprattutto come ione <math>SO_4^{2-}</math></li><li>- La mobilità di <math>SO_4^{2-}</math> è legata a processi di adsorbimento e riduzione</li><li>- In ambienti poco drenati ed in condizioni riducenti portano alla precipitazione di S come solfuri</li><li>- I microrganismi influenzano lo stato di ossidazione dello S da cui dipende la mobilità</li></ul> |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Scarichi industriali in mare</li><li>- Attività mineraria</li><li>- Cartiere</li><li>- Fabbriche tessili e concerie</li><li>- Pesticidi e fertilizzanti</li></ul>   |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Essenziale nella vita</li><li>- Svolge alcune funzioni nell'organismo umano (protezione cellule, funzione del fegato)</li><li>- Può provocare danni tossici</li></ul>   |

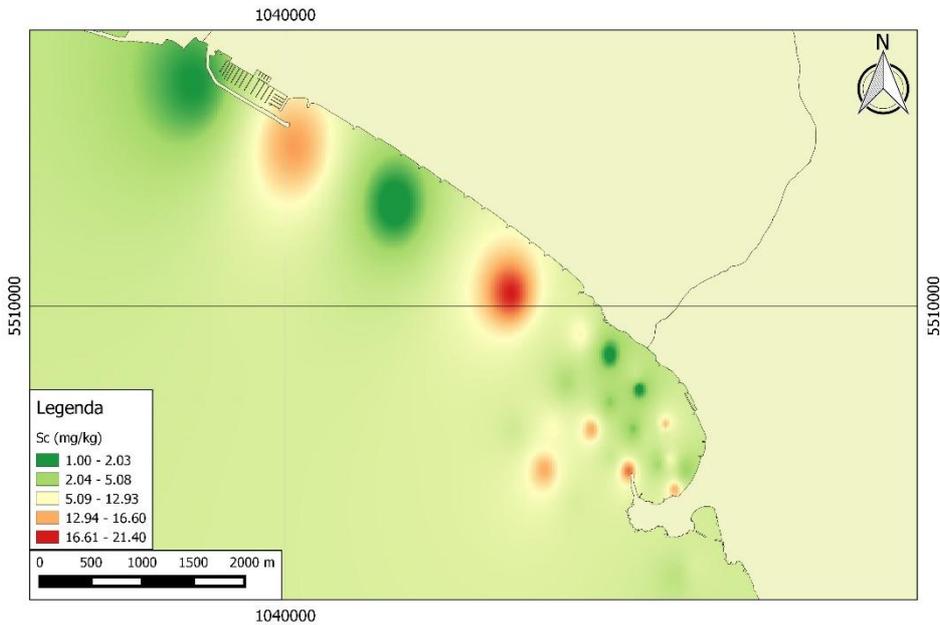
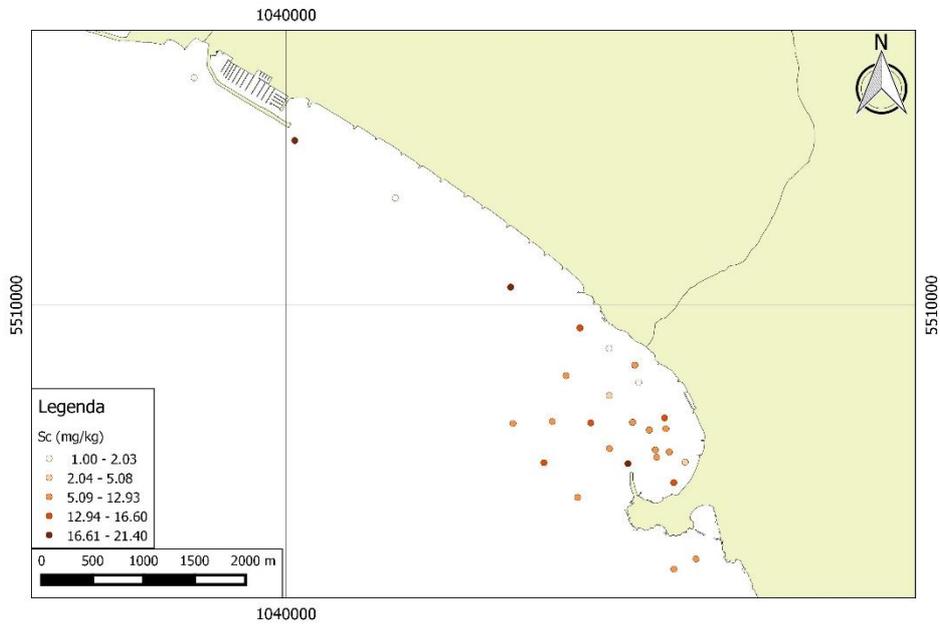
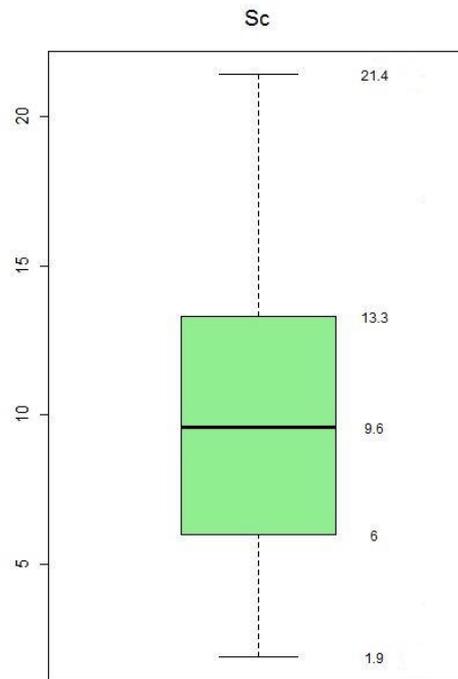
|                |         |
|----------------|---------|
| <b>Media</b>   | 1365.94 |
| <b>Mediana</b> | 805.00  |
| <b>Dev.st.</b> | 1300.94 |
| <b>Min</b>     | 390.00  |
| <b>Max</b>     | 5850.00 |
| <b>25°perc</b> | 500.00  |
| <b>75°perc</b> | 1652.50 |



## 10.26 Scandio, Sc

|                         |  |
|-------------------------|--|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Litofilo</li><li>- Raramente forma minerali propri</li><li>- Tende a sostituire Al e Fe nei minerali ferromagnesiaci</li><li>- Basse concentrazioni di Sc nelle olivina dove non sostituisce il Fe</li></ul>   |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- Nelle rocce ignee il contenuto di Sc è inversamente proporzionale alla concentrazione di SiO<sub>2</sub></li><li>- I granati pegmatiti sono ricchi di Sc</li><li>- Le carboniti (rocce ignee con i 50% di carbonati) contengono REE ed anche Sc</li><li>- Le rocce fosfatice sono ricche di Sc per la poca solubilità del suo fosfato (ScPO<sub>4</sub>)</li></ul> |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- La solubilità è legata alla presenza di minerali argillosi e materia organica</li></ul>  |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Produzione e ricerca di nuove leghe</li><li>- Catalizzatori</li><li>- Pulizia del vetro</li></ul>  |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Non è riconosciuto come essenziale</li><li>- Danni alle membrane cellulari degli organismi marini</li></ul>  |

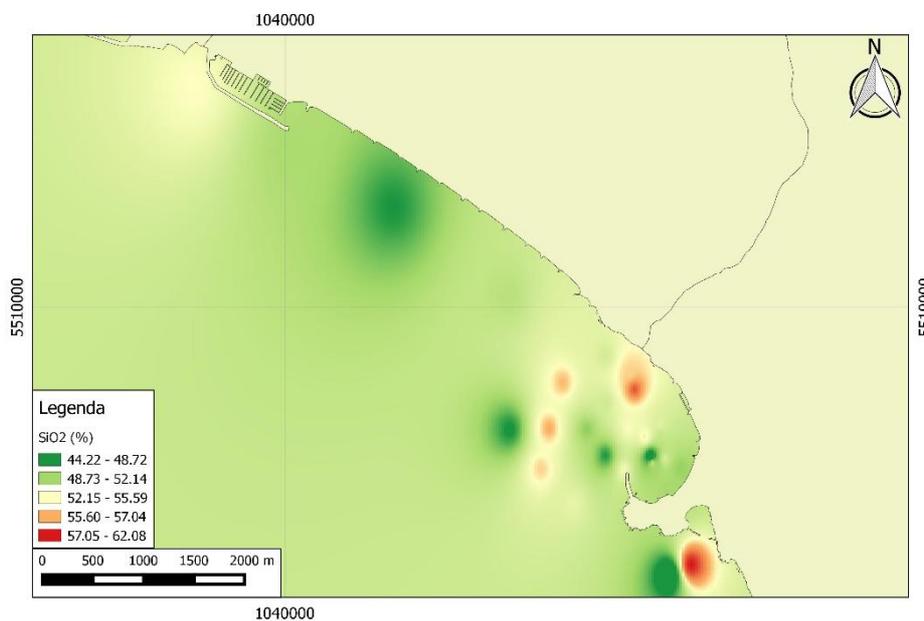
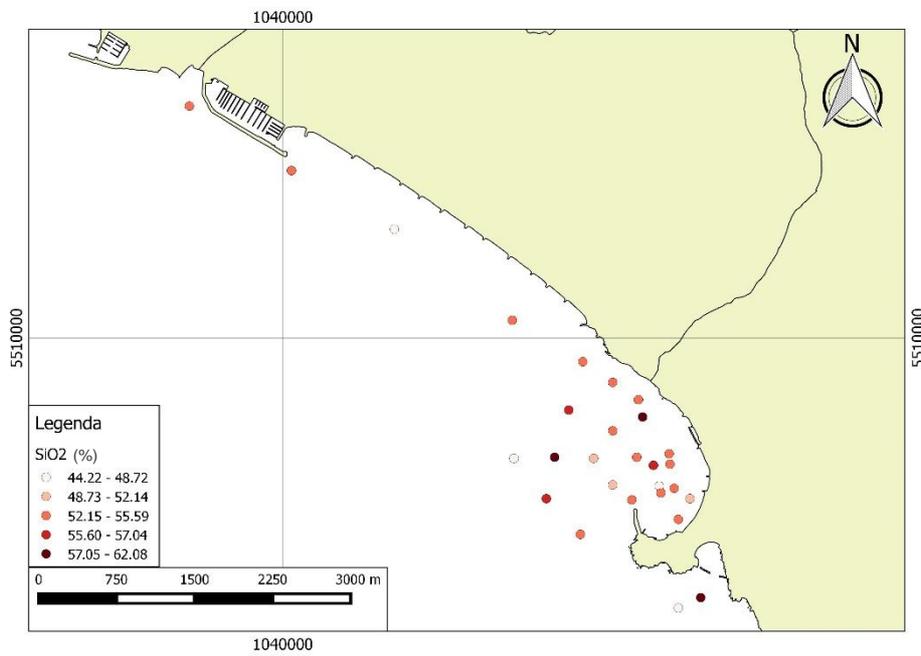
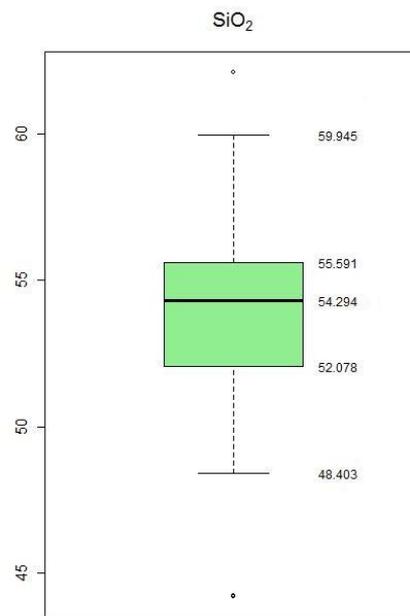
|                |       |
|----------------|-------|
| <b>Media</b>   | 9.22  |
| <b>Mediana</b> | 8.70  |
| <b>Dev.st.</b> | 5.56  |
| <b>Min</b>     | 1.00  |
| <b>Max</b>     | 21.40 |
| <b>25°perc</b> | 5.08  |
| <b>75°perc</b> | 12.93 |



## 10.27 Silicio, SiO<sub>2</sub>

|                         |   |
|-------------------------|---|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- 2° elemento più abbondante della crosta terrestre</li><li>- Si trova soprattutto sotto forma di SiO<sub>2</sub> ed SiO<sub>4</sub></li><li>- Maggior costituente delle rocce eccetto calcari ed evaporiti</li><li>- Il minerale più semplice di SiO<sub>4</sub> è il quarzo</li><li>- Sulla base di alcune proprietà del tetraedo di SiO<sub>2</sub> i silicati si dividono in vari gruppi</li></ul>                                    |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- Nelle rocce ignee si trova in miche, anfiboli, pirosseni ed olivine</li><li>- Dalle rocce felsiche a quelle ultramafiche si verifica un decremento del contenuto di SiO<sub>2</sub></li><li>- Nelle rocce sedimentarie si trova in minerali silicatici, feldspati ed argille</li><li>- Nelle rocce metamorfiche lo si trova nelle gneiss e nelle anfiboliti</li></ul>   |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- Il quarzo è un minerale resistente: essendo poco solubile in acqua è considerato non reattivo</li><li>- In suoli acidi gli ioni silicati formano composti insolubili che fissano altri cationi</li><li>- Il dilavamento dei materiali è la più importante sorgente di Si nelle acque</li><li>- In acqua può formare acido silicico che rimane indissociato</li><li>- Si può trovare in ambiente anche sotto forma di colloide</li></ul> |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Largamente usato dall'uomo</li><li>- Usato come sabbia in cementi e mattoni</li><li>- Principale componente del vetro</li><li>- Leghe</li></ul>   |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Importante per lo sviluppo dei vertebrati</li><li>- Non si conosce l'essenzialità biologica</li></ul>   |

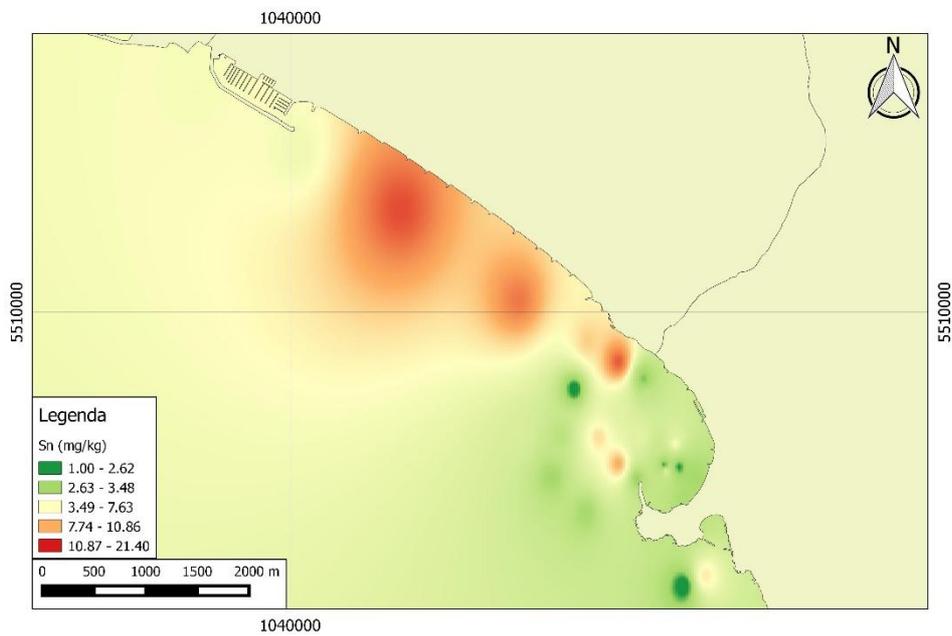
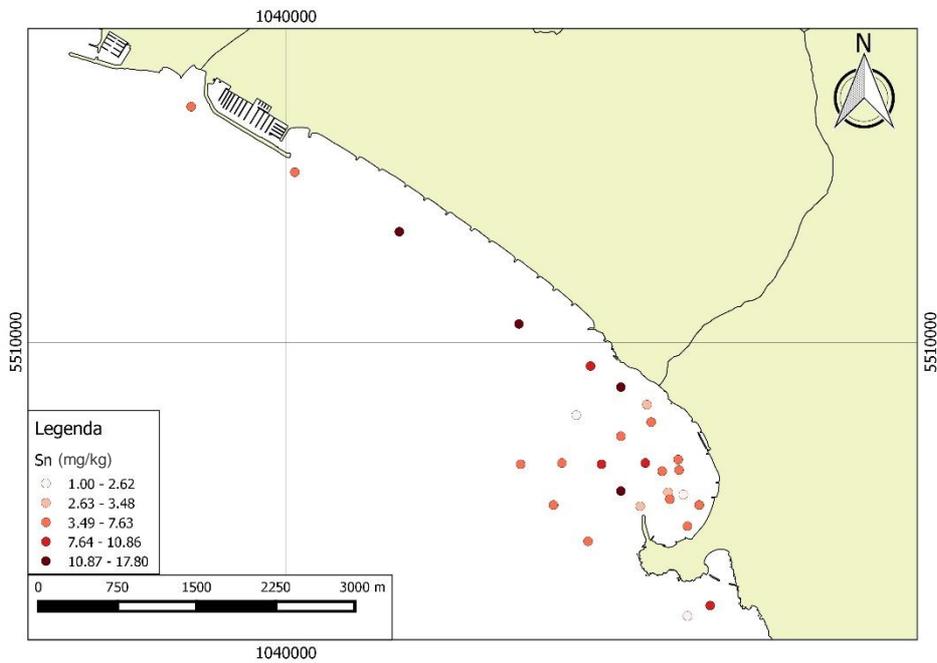
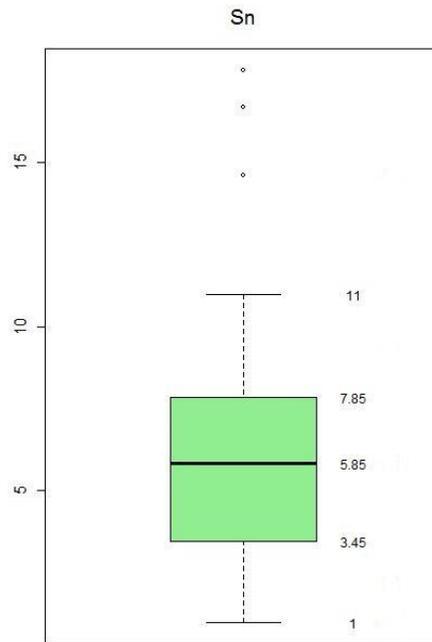
|                |       |
|----------------|-------|
| <b>Media</b>   | 53.68 |
| <b>Mediana</b> | 54.29 |
| <b>Dev.st.</b> | 3.81  |
| <b>Min</b>     | 44.22 |
| <b>Max</b>     | 62.08 |
| <b>25°perc</b> | 52.14 |
| <b>75°perc</b> | 55.59 |



## 10.28 Stagno, Sn

|                         |   |
|-------------------------|---|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Siderofilo</li><li>- Metallo relativamente raro che forma minerali propri come cassiterite (<math>\text{SnO}_2</math>)</li><li>- Presente come elemento accessorio in biotite, muscovite, anfiboli, sfene e rutilo</li></ul>  |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- Durante i processi magmatici <math>\text{Sn}^{4+}</math> può sostituire <math>\text{Ti}^{4+}</math> e <math>\text{Fe}^{3+}</math> nelle rocce felsiche</li><li>- Nelle rocce sedimentarie la concentrazione di Sn è determinata dalla presenza di minerali resistenti al dilavamento</li><li>- Sedimenti argillosi e calcarei hanno alti livelli di Sn, mentre le arenarie ne sono povere</li></ul> |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- La mobilità di Sn dipende dal pH</li><li>- <math>\text{Sn}^{2+}</math> è mobile in ambienti acidi e riducenti</li><li>- Sn solubile segue il comportamento di Al e Fe</li></ul>   |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Combustione di carburante e legna</li><li>- Incenerimento di rifiuti</li><li>- Leghe</li><li>- Pesticidi e fertilizzanti</li></ul>  |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Come elemento in traccia è importante in alcuni organismi</li><li>- Complessi organo-stannici sono persistenti e poco biodegradabili e posso causare danni</li></ul>  |

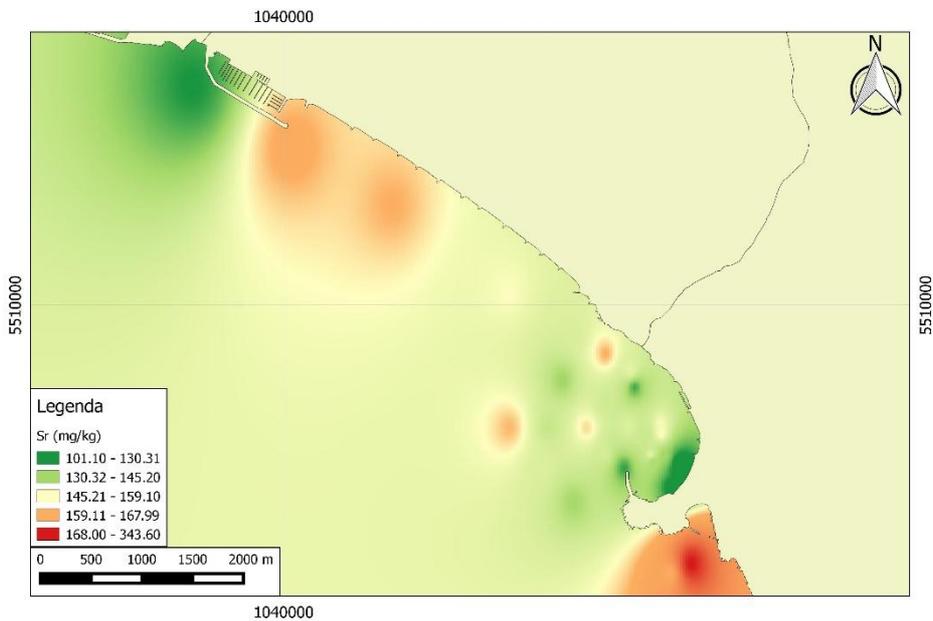
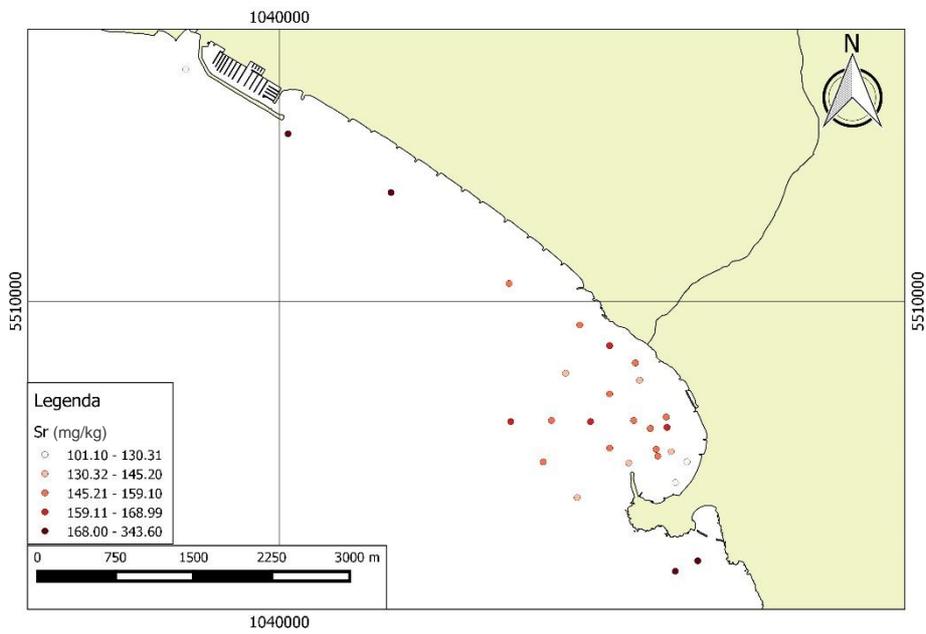
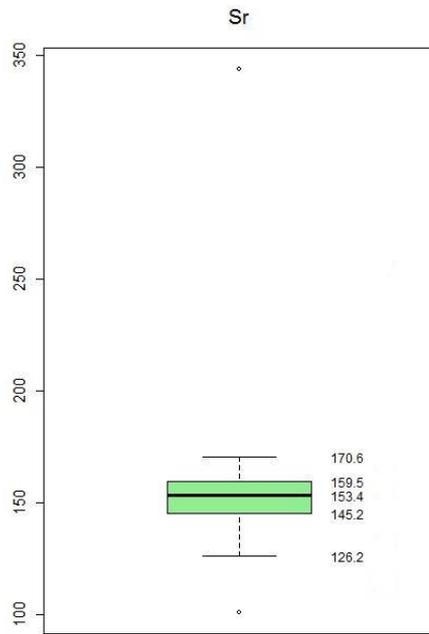
|                |       |
|----------------|-------|
| <b>Media</b>   | 6.34  |
| <b>Mediana</b> | 5.85  |
| <b>Dev.st.</b> | 4.12  |
| <b>Min</b>     | 1.00  |
| <b>Max</b>     | 21.40 |
| <b>25°perc</b> | 5.08  |
| <b>75°perc</b> | 12.93 |



## 10.29 Stronzio, Sr

|                         |  |
|-------------------------|--|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Litofilo</li><li>- Per le sue caratteristiche ioniche può sostituire Ca e K nella formazione di plagioclasì, K-feldspati, gesso, aragonite e dolomite</li><li>- Le miche sono povere di Sr</li></ul>   |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- Durante il magmatismo si associa alle rocce delle fasi intermedie</li><li>- In rapporto con Rb, Ca e Ba dà importanti informazioni petrogeniche sulla roccia</li><li>- Nei processi sedimentari la deposizione di Sr è influenzata dalla forte affinità con minerali argillosi e detriti di feldspati</li><li>- Si trova in solfati e carbonati in sostituzione di <math>Ca^{2+}</math> e <math>Ba^{2+}</math></li><li>- Durante il metamorfismo è immobile e si concentra nelle granuliti</li></ul> |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- La forma mobile è <math>Sr^{2+}</math></li><li>- Facilmente mobilizzato durante processi di weathering specialmente in ambiente acido ossidante</li><li>- Incorporato sulla superficie di minerali argillosi e materia organica</li></ul>  |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Rifiuti industriali (raffinerie)</li><li>- Ceneri da carbone</li><li>- Test nucleari</li></ul>   |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Non essenziale</li><li>- E' dannoso soprattutto perché può sostituire il Ca</li></ul>  |

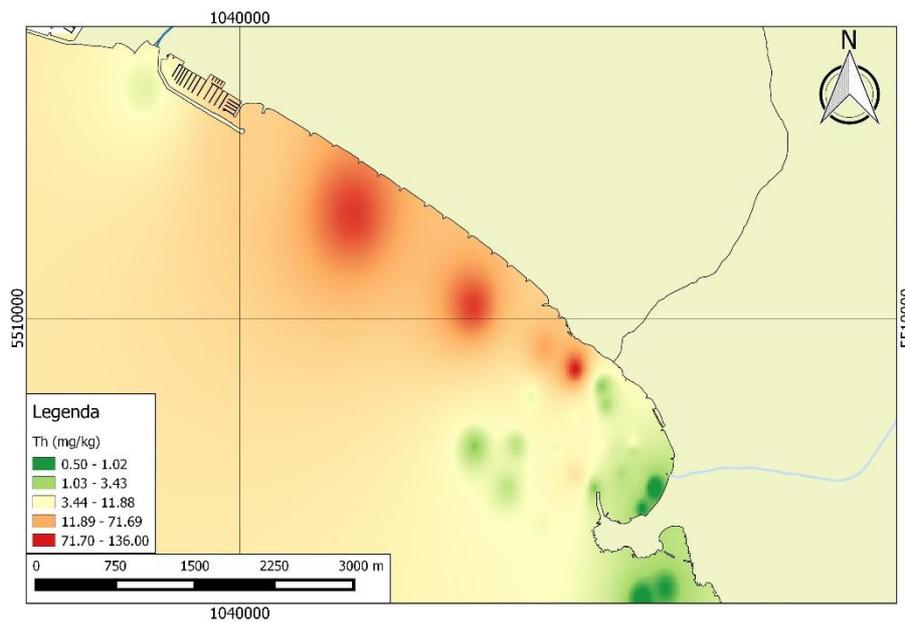
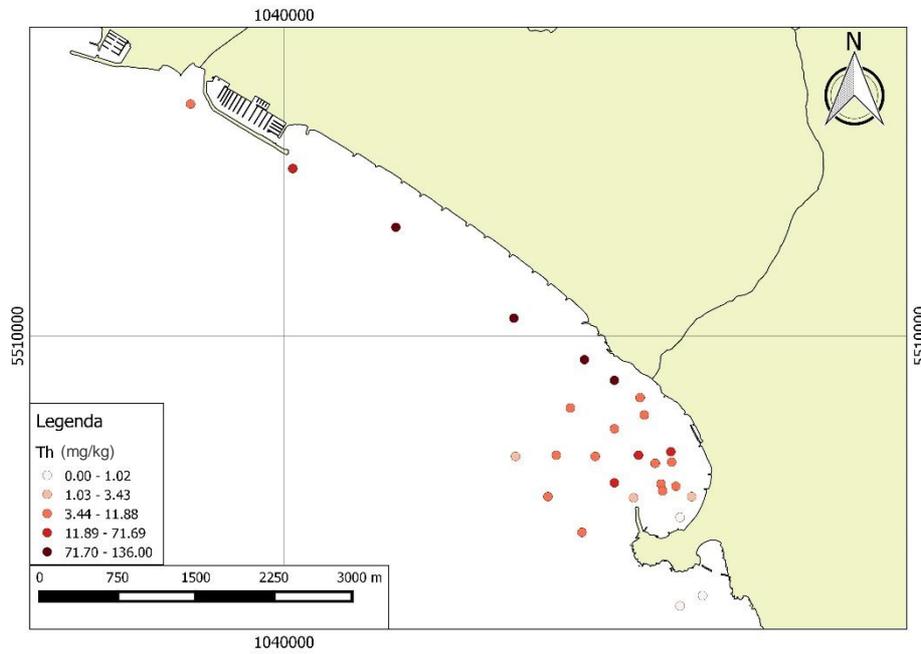
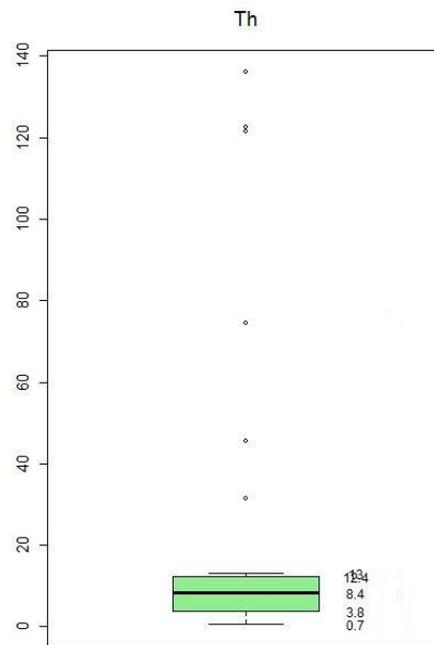
|                |        |
|----------------|--------|
| <b>Media</b>   | 156.18 |
| <b>Mediana</b> | 153.40 |
| <b>Dev.st.</b> | 37.26  |
| <b>Min</b>     | 101.10 |
| <b>Max</b>     | 343.60 |
| <b>25°perc</b> | 145.20 |
| <b>75°perc</b> | 159.10 |



### 10.30 Torio, Th

|                         |  |
|-------------------------|--|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Litofilo</li><li>- Elemento più abbondante tra i metalli pesanti</li><li>- Si trova soprattutto come elemento accessorio in zircono, epidoto, uranite, allanite ed apatite</li><li>- Elemento di transizione che si trova soprattutto come <math>\text{Th}^{4+}</math> ed ha affinità con U, Ce e Zr</li></ul>   |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- Nelle rocce ignee è più presente nei graniti piuttosto che nelle rocce mafiche</li><li>- Nelle rocce sedimentarie è essenzialmente resistente ad alterazioni di vario genere ed è legato alla frazione argillosa</li><li>- I calcari sono poveri di Th perché esso non forma carbonati stabili</li><li>- Alte concentrazioni di Th negli scisti neri</li></ul> |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- Bassa mobilità dovuta alla stabilità del suo ossido</li><li>- Il <math>\text{Th}^{4+}</math> è rilasciato in ambienti acidi</li><li>- La sua mobilità può essere ridotta dalla precipitazione di ossidi e fosfati e dall'adsorbimento da parte di minerali argillosi e materia organica</li></ul>  |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Fertilizzanti</li><li>- Attività minerarie</li><li>- Combustione carburante</li></ul>  |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Non ha una funzione biologica</li><li>- Cancerogeno</li><li>- Si comporta come il Ce sostituendo il Ca nelle ossa</li></ul>  |

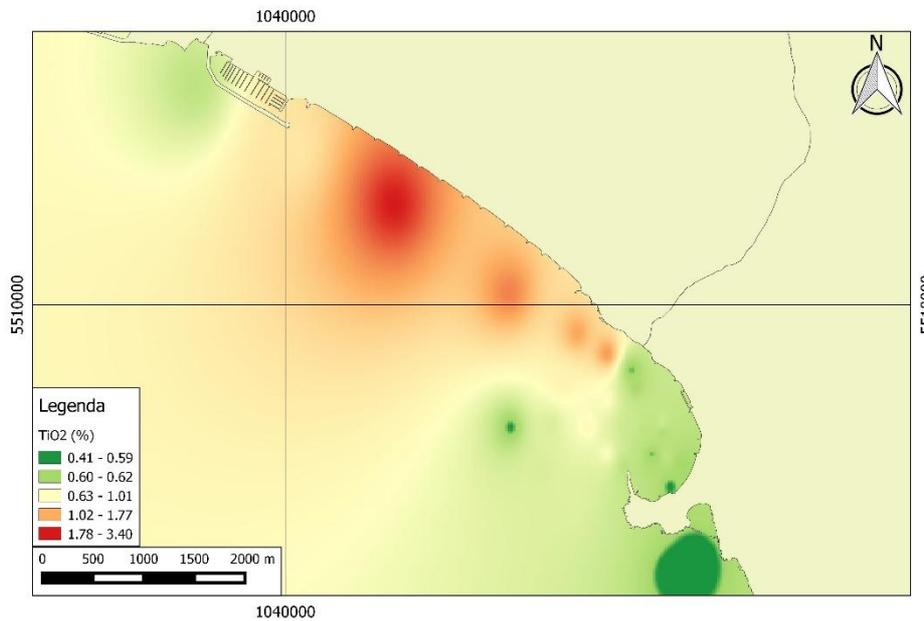
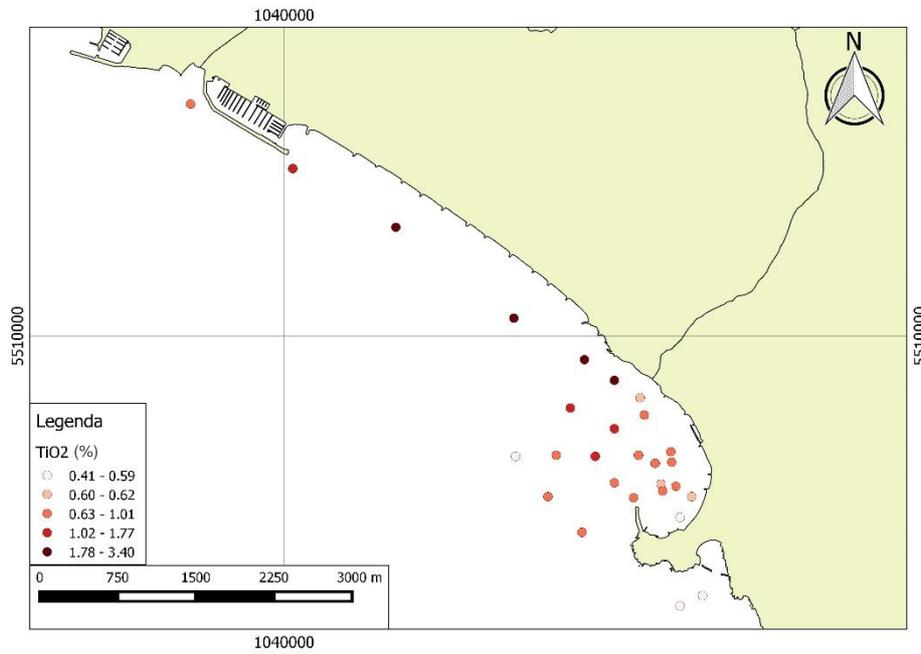
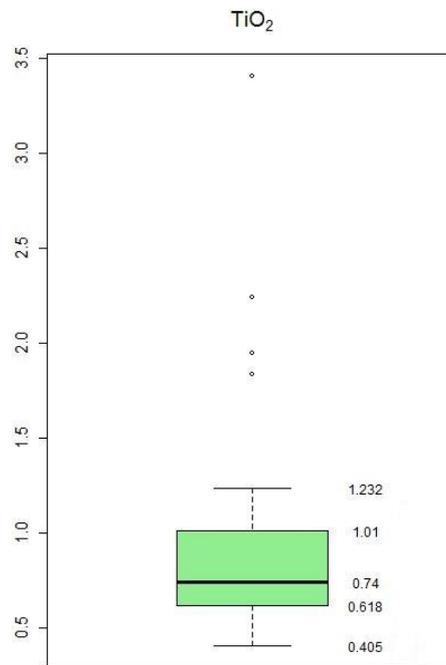
|                |        |
|----------------|--------|
| <b>Media</b>   | 21.53  |
| <b>Mediana</b> | 7.40   |
| <b>Dev.st.</b> | 37.43  |
| <b>Min</b>     | 1.00   |
| <b>Max</b>     | 136.00 |
| <b>25°perc</b> | 3.43   |
| <b>75°perc</b> | 11.88  |



### 10.31 Titanio, TiO<sub>2</sub>

|                         |  |
|-------------------------|--|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Litofilo</li><li>- Forma diversi minerali come ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>), rutilo e brookite</li><li>- E' presente come elemento accessorio in pirosseni, anfiboli, miche e granati</li><li>- Nei minerali silicatici può sostituire Mg<sup>2+</sup> e Fe<sup>2+</sup></li></ul>   |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- Durante i processi magmatici Ti segue il Fe nella cristallizzazione</li><li>- E' più abbondante nelle rocce mafiche ed ultramafiche</li><li>- Nelle rocce sedimentarie la sua concentrazione dipende dal contenuto di ossidi e silicati presenti nei minerali argillosi</li><li>- E' immobile durante processi metamorfici</li></ul> |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- E' in genere poco mobile in ambiente per la stabilità dei suoi composti, eccetto in ambienti molto acidi (pH&lt;4.5)</li><li>- Può essere rimosso dall'acqua tramite flocculazione colloidale materiale, adsorbimento e scavenging per precipitazione di ossidi Mn e Fe</li></ul>  |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Pitture</li><li>- Leghe</li></ul>  |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Poco tossico poiché ha si riscontrano basso adsorbimento e ritenzione nel corpo umano</li></ul>  |

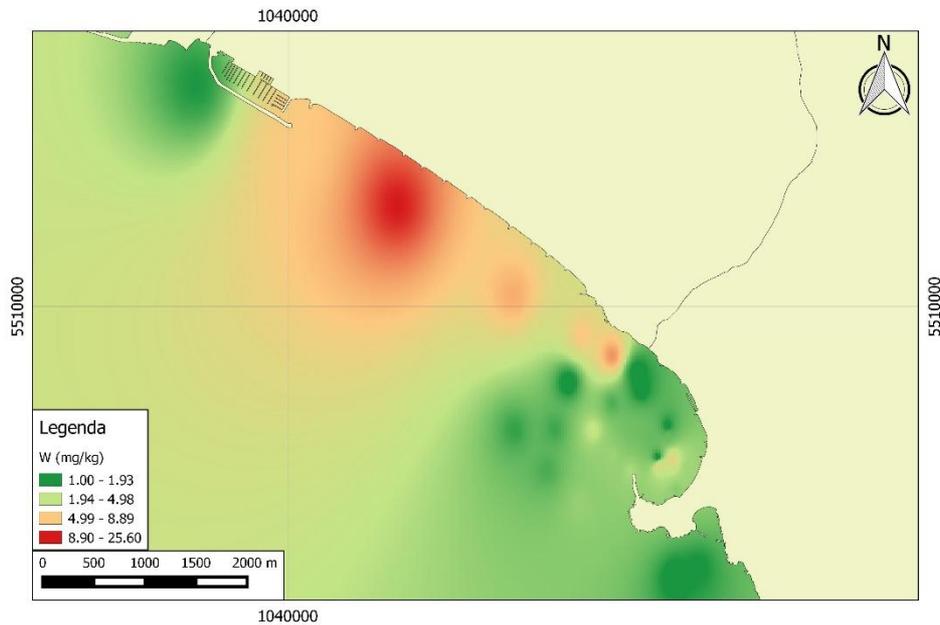
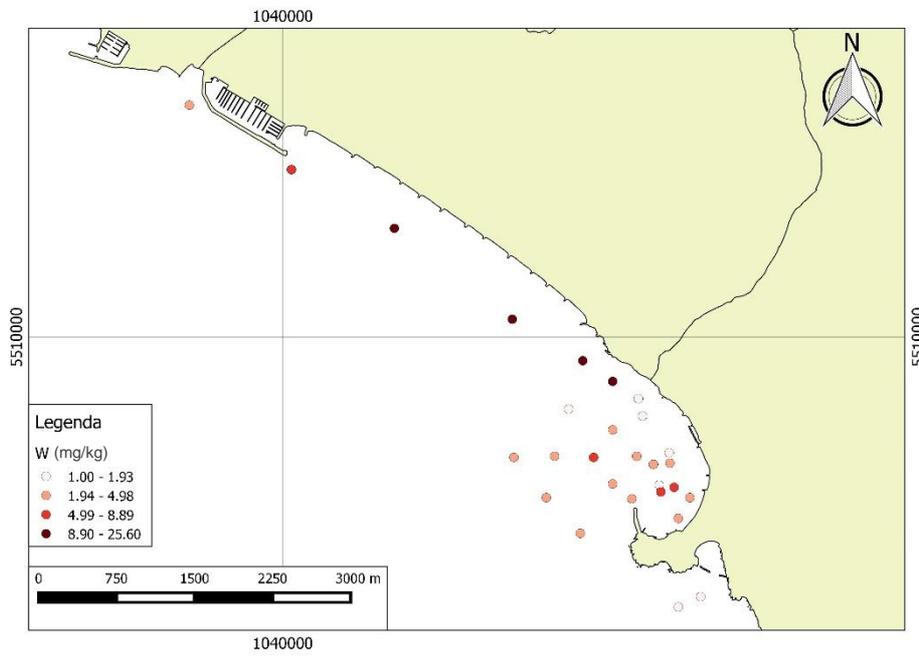
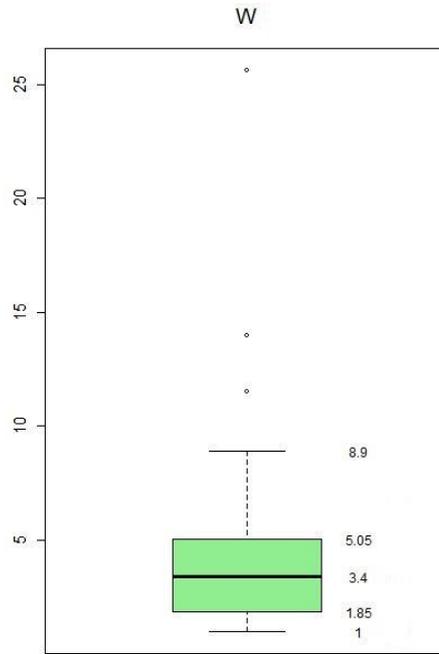
|                |      |
|----------------|------|
| <b>Media</b>   | 0.96 |
| <b>Mediana</b> | 0.74 |
| <b>Dev.st.</b> | 0.61 |
| <b>Min</b>     | 0.41 |
| <b>Max</b>     | 3.40 |
| <b>25°perc</b> | 0.62 |
| <b>75°perc</b> | 1.01 |



## 10.32 Tungsteno, W

|                         |   |
|-------------------------|---|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Litofilo</li><li>- E' essenzialmente anionico, eccetto nei solfuri dove presente la forma <math>W^{4+}</math></li><li>- Simile al Mo</li><li>- Forma minerali propri ma si presenta in traccia come nelle miche</li><li>- Economicamente importante</li></ul> |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- Nelle rocce ignee presenta alti livelli soprattutto nei graniti piuttosto che nelle rocce mafiche ed ultramafiche</li><li>- Nelle rocce sedimentarie clastiche presenta concentrazioni simili a quelle nelle rocce ignee</li></ul>                            |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- <math>WO_4^{2-}</math> è stabile e solubile a valori di <math>pH &gt; 3</math> in assenza di metalli pesanti ioni <math>M^{2+}</math> e in condizioni ossidanti</li></ul>   |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Produzione di filamenti per lampadine, televisori</li><li>- Produzione di speciali leghe</li></ul>  |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Non è riconosciuta una funzione biologica</li><li>- Pur sempre tossico ad alte concentrazioni</li></ul>   |

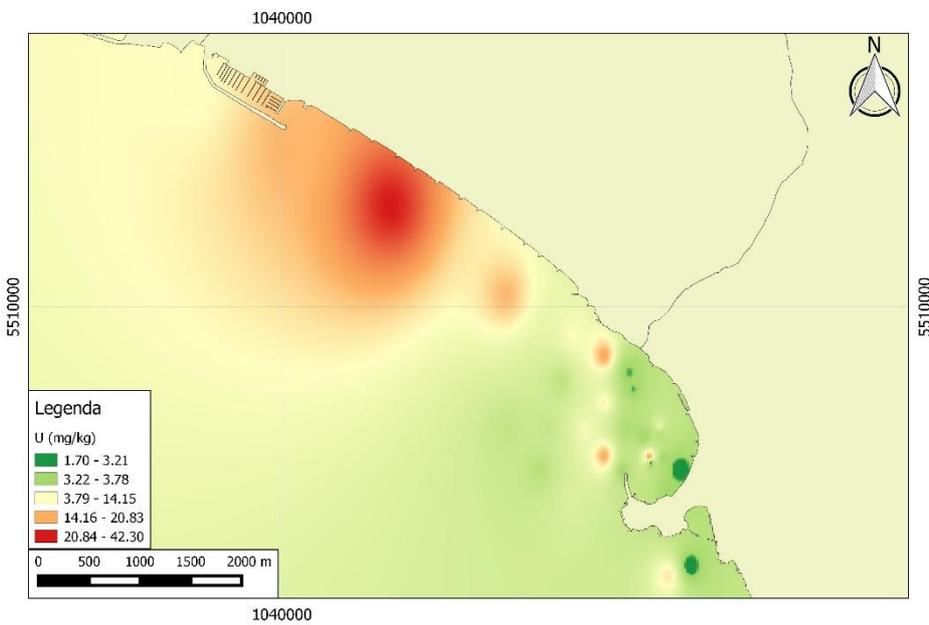
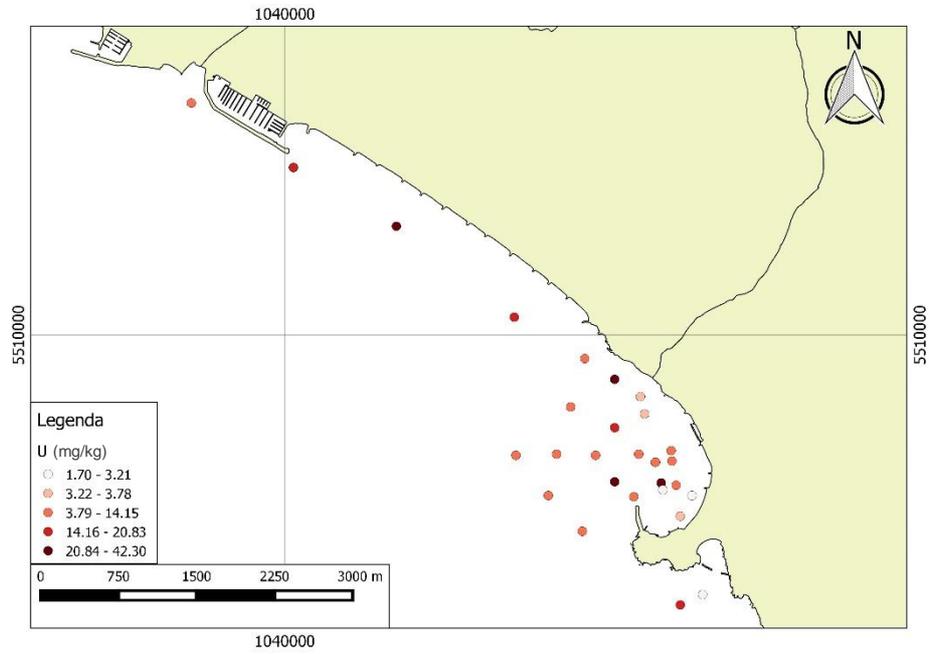
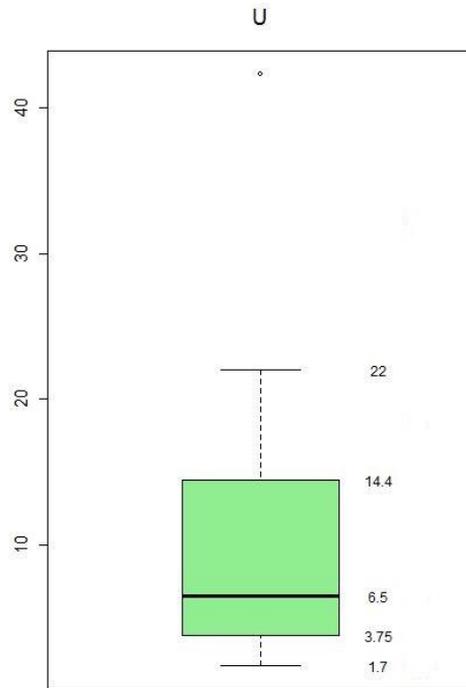
|                |       |
|----------------|-------|
| <b>Media</b>   | 4.83  |
| <b>Mediana</b> | 3.40  |
| <b>Dev.st.</b> | 4.92  |
| <b>Min</b>     | 1.00  |
| <b>Max</b>     | 25.60 |
| <b>25°perc</b> | 1.93  |
| <b>75°perc</b> | 4.98  |



### 10.33 Uranio, U

|                         |   |
|-------------------------|---|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Litofilo</li><li>- Forma minerali propri come uranite (<math>UO_2</math>), brannerite e carnotite</li><li>- Presente come elemento accessorio in zircone e sfene</li></ul>  |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- Graniti e pegmatiti hanno maggior un maggior contenuto di U piuttosto che rocce mafiche</li><li>- Nelle rocce sedimentarie U è poco contenuto nelle arenarie</li><li>- Livelli più alti si riscontrano nelle argilli nere ricche di materia organica e di sedimenti fosfatici</li><li>- Accumulato nei sedimenti lacustri</li></ul>     |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- Solubile in condizioni acide e riducenti associate ad acque acide di origine mineraria</li><li>- U disciolto ha forte affinità con materia organica, ossidi di Fe e fosfati</li><li>- La solubilità di U è ridotta dalla presenza di V disciolto per complessamento con vanadite a formare carnotite (minerale poco solubile)</li></ul> |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Estrazione e lavorazione di U</li><li>- Effluenti nucleari</li></ul>  |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Non è essenziale</li><li>- Cancerogeno</li></ul>  |

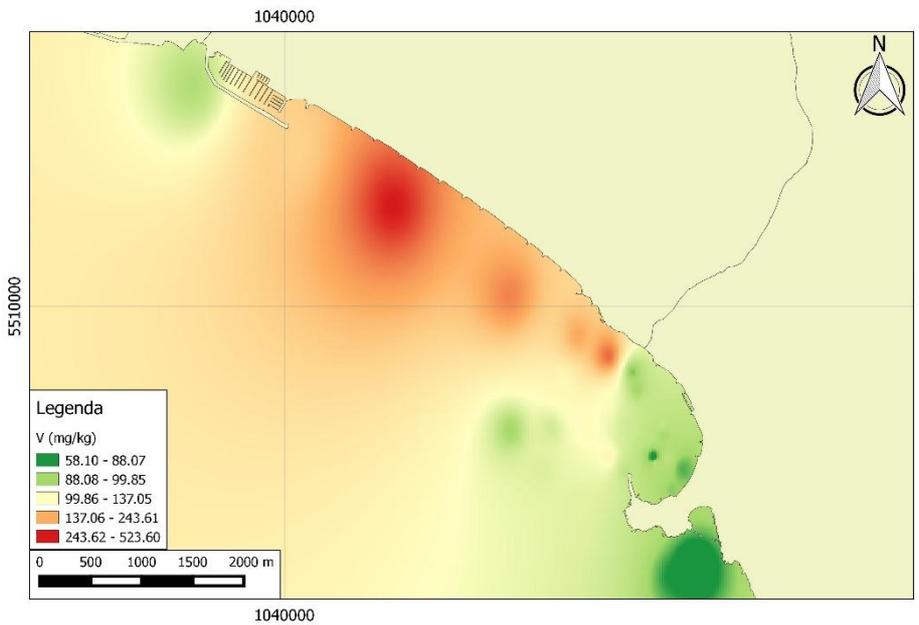
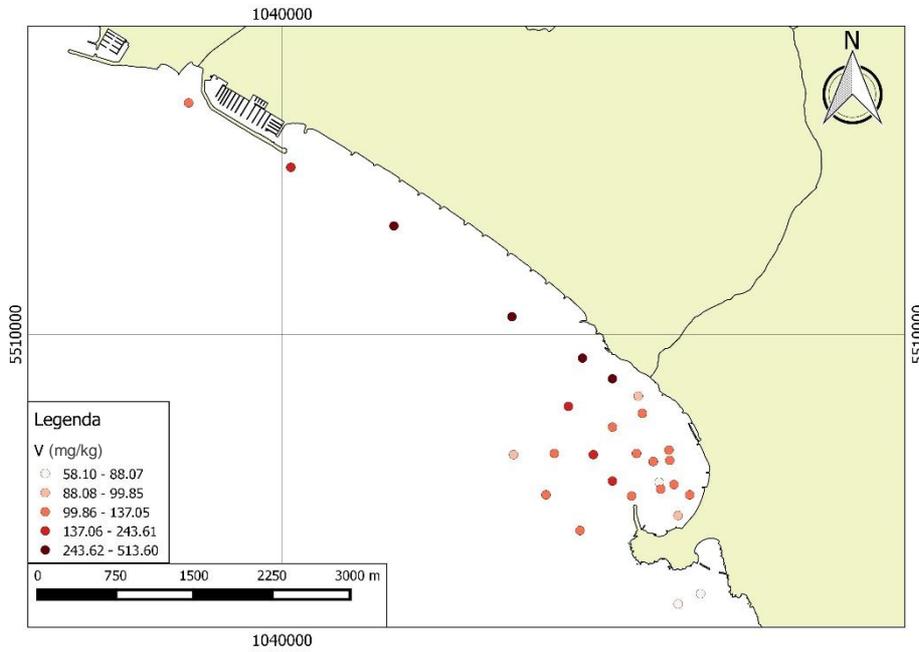
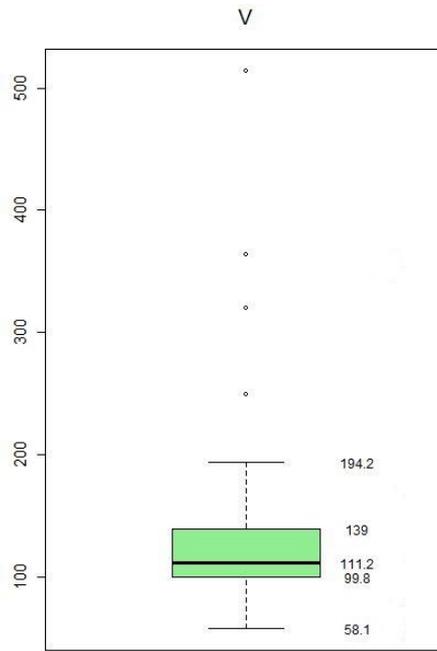
|                |       |
|----------------|-------|
| <b>Media</b>   | 10.10 |
| <b>Mediana</b> | 6.50  |
| <b>Dev.st.</b> | 8.79  |
| <b>Min</b>     | 1.70  |
| <b>Max</b>     | 42.30 |
| <b>25°perc</b> | 3.78  |
| <b>75°perc</b> | 14.15 |



### 10.34 Vanadio, V

|                         |   |
|-------------------------|---|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Litofilo con caratteri siderofilo ad alte P</li><li>- Incompatibile con la maggior parte dei minerali silicati</li><li>- Presente in traccia in miche, apatite e pirosseni</li><li>- Raggio ionico simile al <math>Fe^{3+}</math>: è frequente la sostituzione nella magnetite e nei minerali ferromagnesiaci</li></ul> |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- Nelle rocce mafiche ed ultramafiche è molto concentrato</li><li>- Nelle rocce sedimentarie i suoi livelli dipendono da minerali argillosi, ossidi di Fe e Mn e materia organica</li><li>- E' immobile durante il metamorfismo</li><li>- Alti valori di V nelle argilliti e nelle grovacche</li></ul>                    |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- Mobile nella maggior parte delle condizioni ossidanti anche se può precipitare a formare ossidi in associazione con Fe</li><li>- In ambiente riducente <math>V^{3+}</math> è immobile</li></ul>   |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Combustione di olio e carburante</li><li>- Traffico veicolare</li><li>- Metallurgia</li></ul>   |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Biologicamente attivo</li><li>- Essenziale per alcuni organismi</li></ul>   |

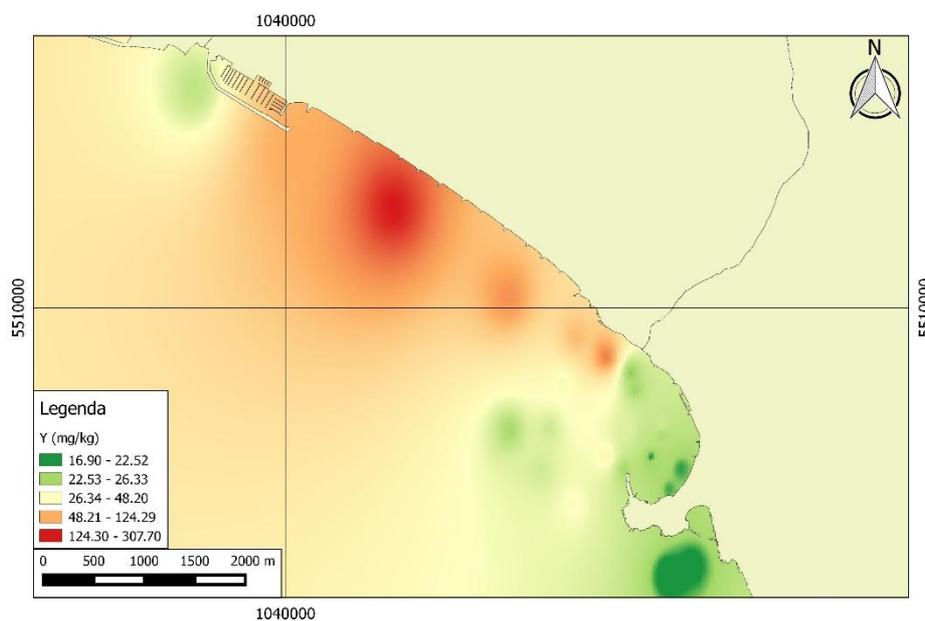
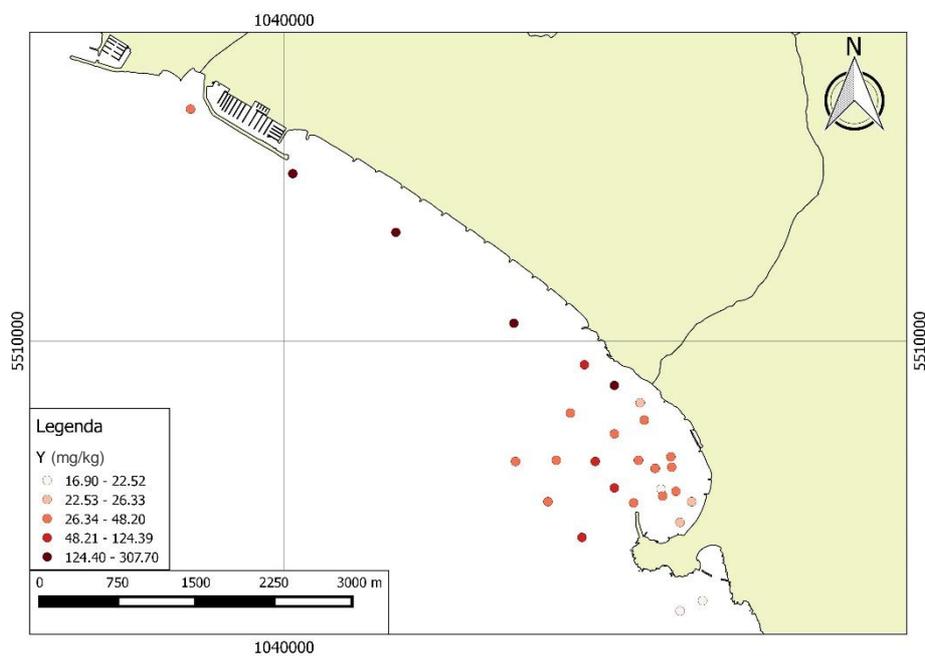
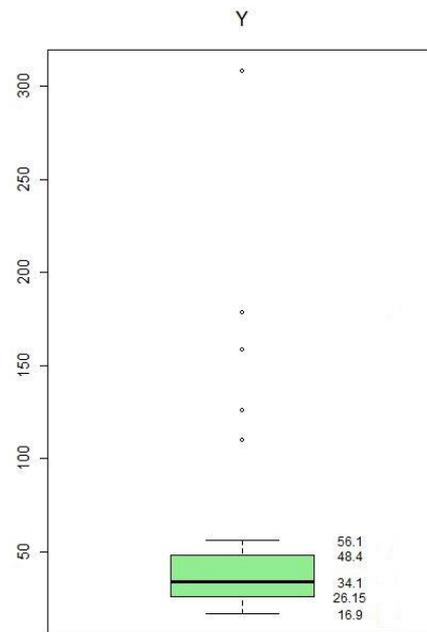
|                |        |
|----------------|--------|
| <b>Media</b>   | 143.31 |
| <b>Mediana</b> | 111.20 |
| <b>Dev.st.</b> | 93.80  |
| <b>Min</b>     | 58.10  |
| <b>Max</b>     | 513.60 |
| <b>25°perc</b> | 99.85  |
| <b>75°perc</b> | 137.05 |



### 10.35 Yttrio, Y

|                         |  |
|-------------------------|--|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Litofilo</li><li>- Gruppo delle Terre Rare pesanti con formazione di carbonati, anioni fluoridrici o sulfidrici</li><li>- Forma numerosi minerali come xenotime, yttrialite</li><li>- Presente anche come elemento accessorio in biotite, feldspati, pirosseni</li></ul> |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- In magmi calcarei ed alcalini si riscontrano basse concentrazioni di Y</li><li>- Le rocce felsiche intrusive sono ricche di Y e, in generale, di Terre Rare</li><li>- Le argilliti e grovacche sono in genere arricchite in Y</li></ul>                                  |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- In ambiente acido è mobilizzato per dissoluzione di minerali ferromagnesiaci (pirosseni)</li><li>- Nelle restanti condizioni ambientali è poco mobile per la resistenza dei suoi minerali</li></ul>  |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Polveri minerarie e di ceramica</li><li>- TV a colori</li><li>- Lampade a fluorescenza</li></ul>   |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Non è essenziale</li><li>- Tossico già a basse concentrazioni</li></ul>  |

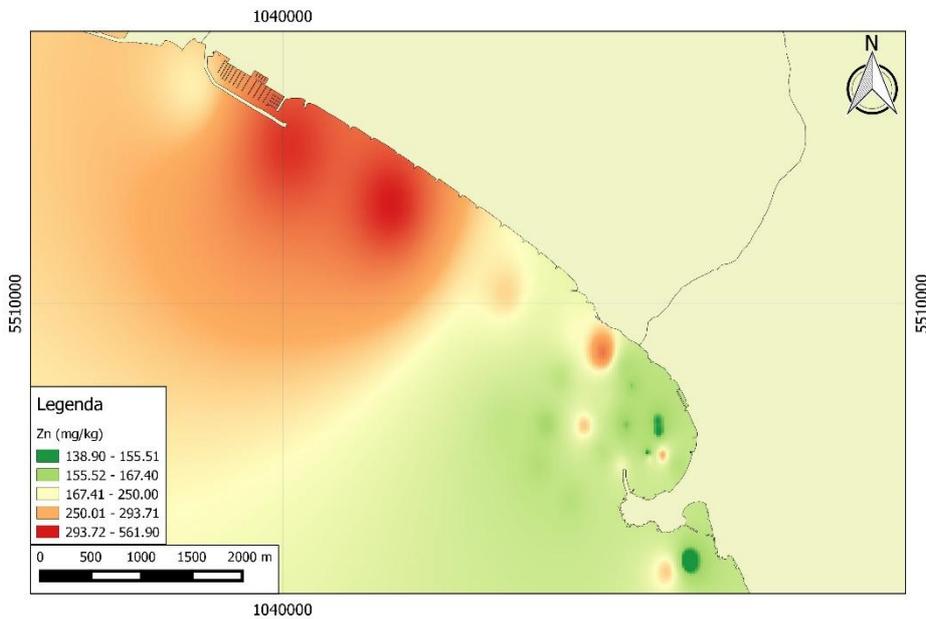
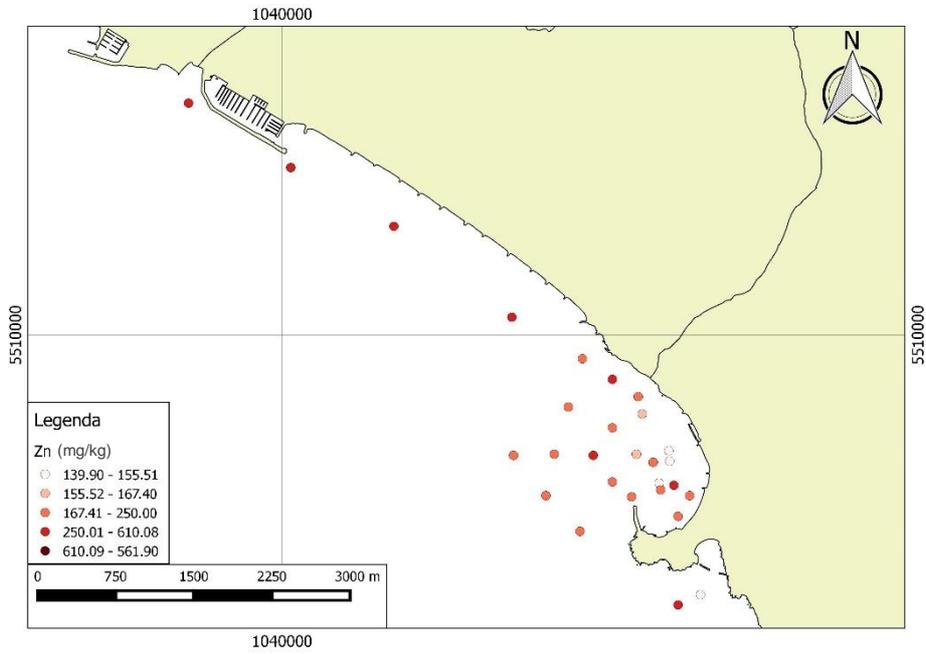
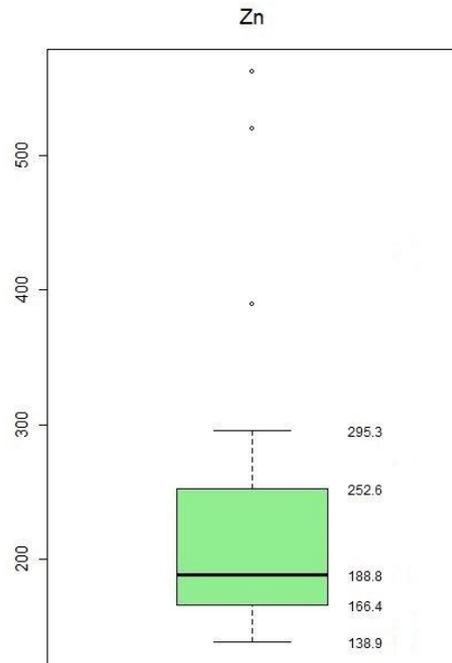
|                |        |
|----------------|--------|
| <b>Media</b>   | 55.17  |
| <b>Mediana</b> | 34.10  |
| <b>Dev.st.</b> | 60.58  |
| <b>Min</b>     | 16.90  |
| <b>Max</b>     | 307.70 |
| <b>25°perc</b> | 26.33  |
| <b>75°perc</b> | 48.20  |



## 10.36 Zinco, Zn

|                         |  |
|-------------------------|--|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Calcofilo</li><li>- Forma minerali come sfalerite (ZnS) in depositi idrotermali, smithsonite (ZnCO<sub>3</sub>) e zincite (ZnO)</li><li>- Presente in traccia anche in altri minerali come pirosseni, anfiboli e miche</li></ul>   |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- E' arricchito principalmente nelle rocce magmatiche basiche</li><li>- Nelle rocce mafiche è soprattutto contenuto nella magnetite mentre nella biotite per i granati</li><li>- Un arricchimento di spinelli contenenti Cr indica un'abbondanza di Zn</li><li>- Nelle rocce sedimentarie la distribuzione di Zn è controllata dalla presenza di minerali ferromagnesiaci, ossidi e minerali argillosi</li><li>- Rocce carbonatiche e sabbie quarzoso-feldspatiche sono povere di Zn</li></ul> |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- Mobile in condizioni acide ed ossidanti</li><li>- La sua mobilità in soluzione è legata principalmente a fenomeni di adsorbimento</li><li>- A pH elevati forma composti insolubili</li></ul>   |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Attività industriali</li><li>- Combustione rifiuti</li><li>- Lavorazione dell'acciaio</li><li>- Pitture anticorrosive</li><li>- Componente dell'ottone</li></ul>   |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Essenziale in traccia per uomo, animali ed altre piante</li><li>- Metallo che subisce bioaccumulo negli organismi marini</li></ul>   |

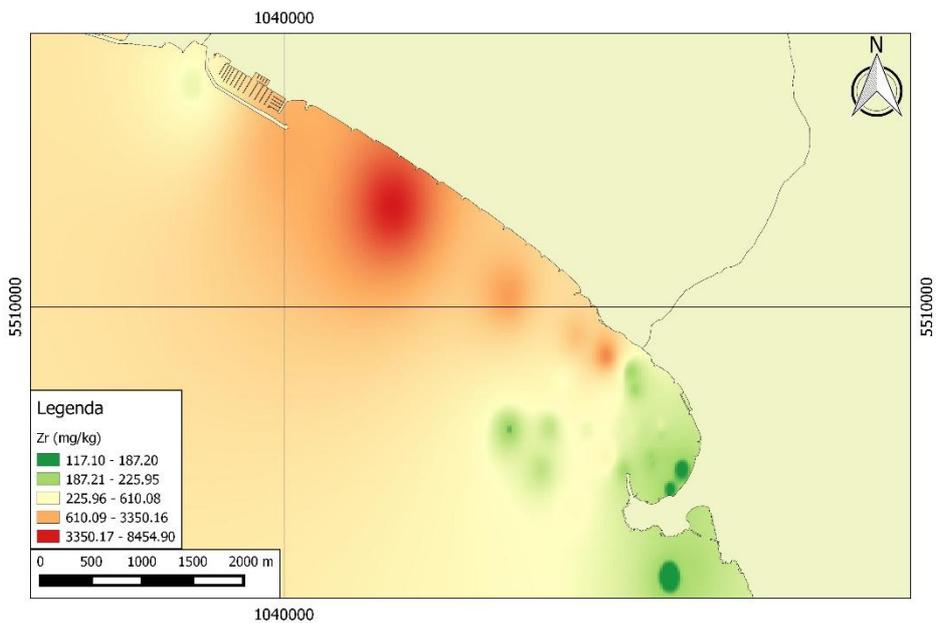
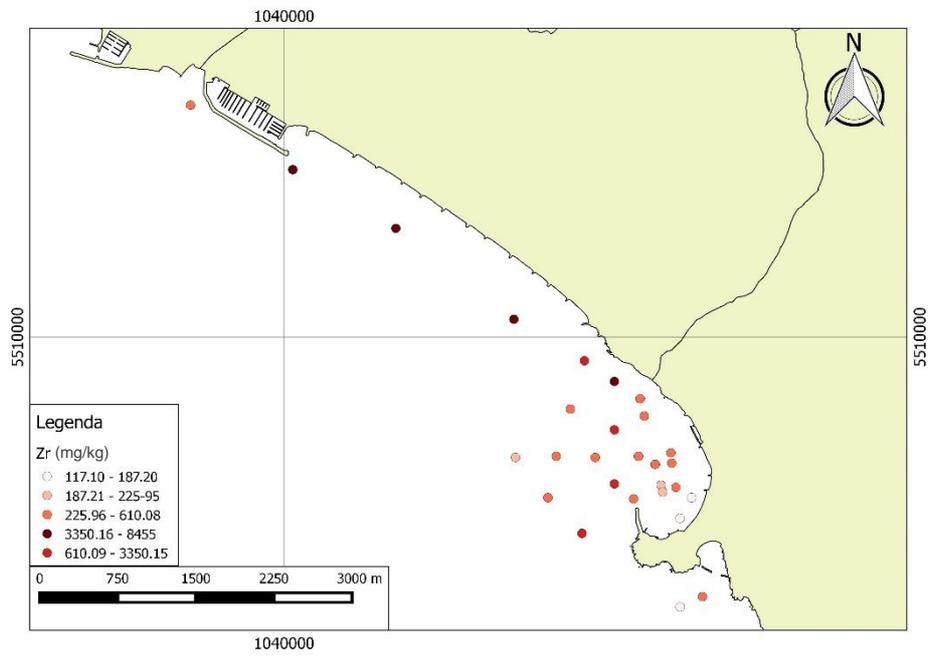
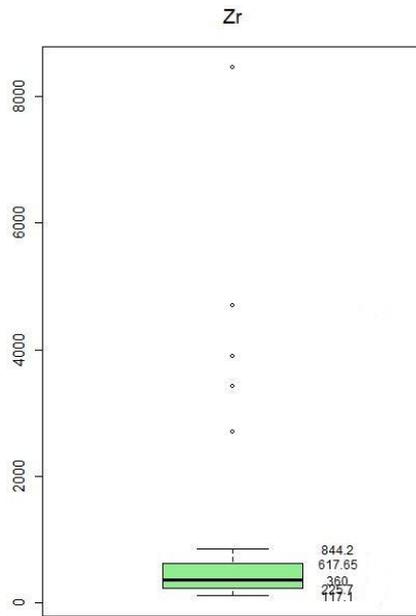
|                |        |
|----------------|--------|
| <b>Media</b>   | 227.19 |
| <b>Mediana</b> | 188.80 |
| <b>Dev.st.</b> | 98.43  |
| <b>Min</b>     | 138.90 |
| <b>Max</b>     | 561.90 |
| <b>25°perc</b> | 167.40 |
| <b>75°perc</b> | 250.00 |



### 10.37 Zirconio, Zr

|                         |  |
|-------------------------|--|
| ELEMENTO                | <ul style="list-style-type: none"><li>- Litofilo</li><li>- Conosciuto minerale proprio, zircone (<math>ZrSiO_4</math>)</li><li>- Può sostituire il Ti e si colloca in diversi minerali</li><li>- Presente come elemento in tracce in clinopirosseni, anfiboli, miche e granati</li><li>- Simile nel comportamento chimico a <math>Hf^{4+}</math></li></ul> |
| PRESENZA NELLE ROCCE    | <ul style="list-style-type: none"><li>- Le rocce felsiche sono generalmente ricche in Zr rispetto a quelle mafiche</li><li>- Tra le rocce sedimentarie è particolarmente concentrato nelle grovacche</li><li>- Nei carbonati presenta concentrazioni basse</li></ul>   |
| MOBILITA' IN AMBIENTE   | <ul style="list-style-type: none"><li>- Leggermente mobile in suoli acidi</li><li>- Il contenuto in ambiente di Zr dipende dal materiale parentale</li><li>- Poco mobile per la stabilità del minerale</li></ul>   |
| SORGENTI ANTROPICHE     | <ul style="list-style-type: none"><li>- Polveri di ceramiche</li><li>- Attività nucleare</li><li>- Apparecchiature chirurgiche</li></ul>   |
| ESSENZIALITA' BIOLOGICA | <ul style="list-style-type: none"><li>- Non è essenziale</li><li>- Non si conosce un ruolo biologico</li></ul>   |

|                |         |
|----------------|---------|
| <b>Media</b>   | 1029.73 |
| <b>Mediana</b> | 360.00  |
| <b>Dev.st.</b> | 1780.38 |
| <b>Min</b>     | 117.10  |
| <b>Max</b>     | 8454.90 |
| <b>25°perc</b> | 225.95  |
| <b>75°perc</b> | 610.08  |



## 11. ALLEGATO 2: dati completi delle concentrazioni degli analiti

### 11.1 Dati completi degli elementi maggiori (% in peso)

| Sample  | lat   | long | grain size | SiO2  | TiO2 | Al2O3 | Fe2O3 | MnO  | MgO   | CaO  | Na2O | K2O  | P2O5 | LOI   |
|---------|-------|------|------------|-------|------|-------|-------|------|-------|------|------|------|------|-------|
| bianco  | 44.26 | 9.39 | silt-clay  | 62.08 | 0.41 | 11.39 | 3.38  | 0.06 | 2.83  | 6.20 | 2.59 | 2.54 | 0.08 | 8.45  |
| ST 01   | 44.27 | 9.39 | silt-clay  | 44.23 | 0.60 | 7.81  | 4.73  | 0.14 | 1.77  | 5.88 | 9.48 | 1.67 | 0.09 | 23.60 |
| ST 02   | 44.27 | 9.39 | silt-clay  | 53.23 | 0.66 | 11.91 | 6.95  | 0.12 | 8.49  | 5.58 | 1.33 | 1.81 | 0.09 | 9.82  |
| ST 03   | 44.27 | 9.39 | silt-clay  | 51.67 | 0.62 | 9.41  | 6.92  | 0.12 | 9.69  | 4.89 | 1.19 | 1.36 | 0.09 | 14.04 |
| ST 03b  | 44.27 | 9.39 | silt-clay  | 51.95 | 0.62 | 9.27  | 6.99  | 0.12 | 9.47  | 4.96 | 1.15 | 1.34 | 0.09 | 14.04 |
| ST 04   | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 53.38 | 0.68 | 10.07 | 6.47  | 0.13 | 9.08  | 6.21 | 1.73 | 1.47 | 0.09 | 10.69 |
| ST 05   | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 54.48 | 0.80 | 10.23 | 6.64  | 0.14 | 9.13  | 6.01 | 2.13 | 1.54 | 0.09 | 8.83  |
| ST 06   | 44.27 | 9.39 | silt-clay  | 54.11 | 0.74 | 11.85 | 7.41  | 0.13 | 5.91  | 6.02 | 0.97 | 1.90 | 0.10 | 10.86 |
| ST 07   | 44.27 | 9.38 | silt-clay  | 55.19 | 0.72 | 12.63 | 7.10  | 0.16 | 7.99  | 4.48 | 1.50 | 2.01 | 0.10 | 8.13  |
| ST 08   | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 56.14 | 0.72 | 11.28 | 7.06  | 0.14 | 8.12  | 5.35 | 1.34 | 1.73 | 0.11 | 8.02  |
| ST 08 b | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 55.60 | 0.74 | 10.77 | 6.92  | 0.14 | 9.09  | 5.70 | 1.33 | 1.61 | 0.09 | 8.02  |
| ST 10   | 44.27 | 9.38 | silt-clay  | 48.90 | 1.00 | 10.88 | 6.55  | 0.13 | 6.92  | 4.51 | 2.70 | 1.78 | 0.11 | 16.53 |
| ST 11   | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 55.48 | 0.79 | 10.50 | 6.92  | 0.13 | 8.67  | 5.40 | 1.41 | 1.53 | 0.10 | 9.07  |
| ST 11   | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 55.40 | 0.79 | 10.57 | 6.90  | 0.14 | 8.68  | 5.37 | 1.44 | 1.54 | 0.10 | 9.07  |
| ST 12   | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 59.95 | 0.64 | 11.49 | 6.67  | 0.14 | 5.63  | 4.38 | 0.84 | 1.87 | 0.08 | 8.33  |
| ST 13   | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 57.22 | 0.61 | 10.38 | 6.31  | 0.14 | 8.31  | 5.92 | 1.33 | 1.73 | 0.09 | 7.95  |
| ST 13   | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 55.56 | 0.60 | 10.71 | 6.32  | 0.14 | 8.38  | 5.55 | 1.39 | 1.67 | 0.08 | 9.60  |
| ST 14   | 44.28 | 9.38 | silt-clay  | 53.90 | 1.95 | 9.18  | 9.17  | 0.17 | 11.46 | 5.09 | 0.90 | 1.12 | 0.10 | 6.96  |
| ST 15   | 44.29 | 9.38 | silt-clay  | 54.54 | 1.83 | 9.68  | 9.08  | 0.17 | 10.15 | 4.78 | 1.05 | 1.35 | 0.11 | 7.27  |
| ST 16   | 44.29 | 9.37 | silt-clay  | 52.88 | 2.24 | 11.24 | 9.81  | 0.17 | 8.96  | 4.68 | 1.05 | 1.68 | 0.11 | 7.17  |

|       |       |      |           |       |      |       |       |      |      |      |      |      |      |       |
|-------|-------|------|-----------|-------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|
| ST 18 | 44.28 | 9.38 | silt-clay | 51.68 | 1.05 | 10.12 | 7.06  | 0.15 | 7.71 | 5.43 | 1.66 | 1.69 | 0.14 | 13.29 |
| ST 20 | 44.28 | 9.38 | silt-clay | 57.06 | 0.85 | 10.70 | 6.70  | 0.13 | 7.39 | 4.81 | 1.66 | 1.70 | 0.13 | 8.85  |
| ST 22 | 44.28 | 9.37 | silt-clay | 48.40 | 0.59 | 9.54  | 5.30  | 0.10 | 5.57 | 4.62 | 1.58 | 1.55 | 0.10 | 22.66 |
| ST 24 | 44.27 | 9.37 | silt-clay | 56.36 | 0.84 | 10.97 | 6.92  | 0.13 | 7.39 | 4.88 | 1.66 | 1.72 | 0.13 | 9.01  |
| ST 26 | 44.27 | 9.38 | silt-clay | 54.70 | 0.87 | 11.61 | 7.09  | 0.14 | 7.88 | 4.52 | 1.78 | 1.83 | 0.13 | 9.45  |
| ST 30 | 44.26 | 9.39 | silt-clay | 44.22 | 0.53 | 11.01 | 4.91  | 0.17 | 6.65 | 4.68 | 2.98 | 2.11 | 0.11 | 22.63 |
| ST 31 | 44.28 | 9.38 | silt-clay | 53.78 | 1.02 | 10.15 | 6.90  | 0.17 | 8.37 | 5.08 | 2.13 | 1.77 | 0.12 | 10.51 |
| ST 32 | 44.30 | 9.36 | silt-clay | 48.70 | 3.40 | 11.04 | 12.15 | 0.23 | 7.55 | 5.08 | 0.98 | 1.89 | 0.12 | 8.87  |
| ST 33 | 44.30 | 9.34 | silt-clay | 52.38 | 1.23 | 14.10 | 7.55  | 0.21 | 5.52 | 4.79 | 1.67 | 2.55 | 0.09 | 9.91  |
| ST 34 | 44.31 | 9.33 | silt-clay | 55.58 | 0.73 | 14.10 | 5.99  | 0.20 | 5.47 | 3.92 | 2.55 | 2.70 | 0.09 | 8.65  |
| ST 35 | 44.27 | 9.39 | silt-clay | 52.20 | 0.58 | 9.63  | 6.86  | 0.10 | 9.48 | 4.68 | 1.20 | 1.41 | 0.08 | 13.77 |
| ST 36 | 44.28 | 9.38 | silt-clay | 56.82 | 1.12 | 9.83  | 7.41  | 0.16 | 8.34 | 4.88 | 1.57 | 1.47 | 0.12 | 8.27  |

## 11.2 Dati completi degli elementi in traccia, As – Nd (mg/kg)

| Sample  | lat   | long | grain size | As    | Ba     | Ce     | Cl       | Co    | Cr      | Cs    | Cu     | Ga    | Hf     | La     | Mo    | Nb    | Nd     |
|---------|-------|------|------------|-------|--------|--------|----------|-------|---------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|
| bianco  | 44.26 | 9.39 | silt-clay  | 13.30 | 413.50 | 46.20  | 3520.10  | 8.40  | 261.60  | 4.90  | 35.30  | 12.30 | 5.50   | 25.40  | 2.00  | 8.60  | 19.40  |
| ST 01   | 44.27 | 9.39 | silt-clay  | 22.20 | 171.50 | 32.30  | 51980.50 | 20.60 | 2591.90 | 8.00  | 175.60 | 9.20  | 7.20   | 18.90  | 1.00  | 8.30  | 16.10  |
| ST 02   | 44.27 | 9.39 | silt-clay  | 11.00 | 266.90 | 42.90  | 1941.60  | 34.20 | 745.90  | 6.90  | 485.50 | 14.30 | 9.70   | 24.70  | 1.00  | 11.30 | 19.70  |
| ST 03   | 44.27 | 9.39 | silt-clay  | 10.90 | 231.80 | 39.00  | 1410.00  | 36.30 | 817.10  | 3.80  | 320.60 | 10.40 | 4.90   | 18.80  | 1.70  | 7.80  | 19.80  |
| ST 03b  | 44.27 | 9.39 | silt-clay  | 13.40 | 227.10 | 33.20  | 1670.00  | 38.80 | 837.00  | 6.70  | 336.30 | 11.80 | 7.20   | 12.00  | 1.50  | 9.80  | 13.80  |
| ST 04   | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 14.60 | 229.80 | 54.80  | 5050.30  | 29.50 | 1001.50 | 7.40  | 101.90 | 12.30 | 11.70  | 22.60  | 1.00  | 9.60  | 32.20  |
| ST 05   | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 17.70 | 225.70 | 60.40  | 10176.20 | 29.00 | 1293.90 | 8.60  | 100.50 | 11.80 | 14.70  | 26.30  | 1.60  | 11.00 | 30.70  |
| ST 06   | 44.27 | 9.39 | silt-clay  | 13.20 | 259.00 | 57.70  | 3630.40  | 37.30 | 893.60  | 7.60  | 647.10 | 13.20 | 9.80   | 28.50  | 1.00  | 10.90 | 26.30  |
| ST 07   | 44.27 | 9.38 | silt-clay  | 15.40 | 251.40 | 55.40  | 3082.60  | 35.50 | 640.50  | 6.60  | 300.50 | 13.80 | 6.30   | 23.50  | 1.00  | 11.30 | 27.60  |
| ST 08   | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 14.20 | 248.30 | 54.90  | 1515.10  | 30.10 | 877.60  | 8.00  | 180.20 | 12.80 | 12.60  | 28.90  | 1.00  | 10.90 | 26.10  |
| ST 08 b | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 13.80 | 248.70 | 46.60  | 1544.10  | 31.00 | 872.40  | 10.00 | 181.10 | 13.20 | 14.00  | 31.30  | 1.70  | 10.50 | 25.80  |
| ST 10   | 44.27 | 9.38 | silt-clay  | 24.70 | 282.80 | 75.60  | 24779.70 | 29.50 | 1841.00 | 4.50  | 131.50 | 13.30 | 29.70  | 33.00  | 3.00  | 12.80 | 41.00  |
| ST 11   | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 16.20 | 268.50 | 58.10  | 2593.70  | 31.40 | 915.50  | 5.40  | 113.70 | 12.60 | 14.90  | 28.10  | 2.30  | 11.30 | 28.60  |
| ST 11   | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 16.30 | 265.60 | 59.20  | 2726.90  | 30.90 | 896.70  | 7.10  | 114.40 | 12.90 | 16.10  | 33.50  | 2.00  | 11.30 | 33.70  |
| ST 12   | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 17.70 | 263.80 | 48.40  | 2296.50  | 30.40 | 477.50  | 5.70  | 67.00  | 12.50 | 5.30   | 24.20  | 1.00  | 10.20 | 23.40  |
| ST 13   | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 14.10 | 246.40 | 47.10  | 1320.00  | 27.50 | 566.00  | 6.60  | 77.30  | 13.40 | 7.90   | 28.90  | 1.00  | 10.80 | 23.10  |
| ST 13   | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 14.50 | 238.60 | 48.50  | 2031.90  | 27.90 | 563.70  | 9.30  | 81.80  | 12.80 | 5.80   | 22.40  | 1.00  | 9.90  | 24.00  |
| ST 14   | 44.28 | 9.38 | silt-clay  | 27.90 | 443.90 | 291.10 | 1723.80  | 39.60 | 3103.70 | 20.20 | 77.90  | 14.10 | 174.40 | 144.50 | 16.50 | 19.80 | 180.80 |
| ST 15   | 44.29 | 9.38 | silt-clay  | 24.00 | 328.70 | 176.00 | 2008.10  | 36.40 | 2169.70 | 10.40 | 51.30  | 13.50 | 90.30  | 89.80  | 9.20  | 15.20 | 100.10 |
| ST 16   | 44.29 | 9.37 | silt-clay  | 26.00 | 361.50 | 242.80 | 2746.20  | 40.40 | 2474.00 | 14.70 | 50.00  | 15.40 | 135.50 | 130.50 | 12.80 | 19.10 | 136.30 |
| ST 18   | 44.28 | 9.38 | silt-clay  | 20.60 | 266.50 | 67.10  | 9050.00  | 29.20 | 1412.40 | 7.80  | 135.30 | 13.70 | 18.40  | 35.90  | 2.90  | 13.60 | 36.20  |
| ST 20   | 44.28 | 9.38 | silt-clay  | 19.00 | 252.50 | 61.30  | 6280.00  | 28.50 | 846.10  | 5.00  | 83.80  | 13.50 | 13.70  | 29.50  | 1.00  | 11.40 | 33.30  |
| ST 22   | 44.28 | 9.37 | silt-clay  | 16.50 | 249.30 | 38.00  | 8140.00  | 24.60 | 497.80  | 7.80  | 123.90 | 13.10 | 5.90   | 22.60  | 1.00  | 11.20 | 14.40  |

|       |       |      |           |       |        |        |          |       |         |       |        |       |        |        |       |       |        |
|-------|-------|------|-----------|-------|--------|--------|----------|-------|---------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|
| ST 24 | 44.27 | 9.37 | silt-clay | 18.90 | 252.20 | 65.80  | 6180.00  | 29.40 | 864.50  | 6.00  | 105.80 | 14.40 | 9.40   | 28.80  | 1.00  | 11.70 | 36.90  |
| ST 26 | 44.27 | 9.38 | silt-clay | 21.00 | 269.40 | 65.50  | 9030.00  | 30.50 | 1076.10 | 6.40  | 124.10 | 14.40 | 22.50  | 30.80  | 2.00  | 13.00 | 35.70  |
| ST 30 | 44.26 | 9.39 | silt-clay | 28.80 | 276.70 | 48.30  | 19990.00 | 20.60 | 517.60  | 5.90  | 121.30 | 12.10 | 1.90   | 26.50  | 2.50  | 9.50  | 26.80  |
| ST 31 | 44.28 | 9.38 | silt-clay | 22.60 | 286.60 | 69.30  | 15190.00 | 28.80 | 1421.30 | 7.70  | 84.30  | 13.10 | 20.20  | 48.00  | 2.10  | 12.10 | 37.20  |
| ST 32 | 44.30 | 9.36 | silt-clay | 34.40 | 477.00 | 463.60 | 14480.00 | 44.20 | 4445.60 | 25.00 | 99.20  | 17.00 | 335.60 | 242.40 | 31.30 | 26.10 | 283.40 |
| ST 33 | 44.30 | 9.34 | silt-clay | 20.70 | 342.90 | 156.30 | 9730.00  | 29.50 | 1187.10 | 11.00 | 104.10 | 18.50 | 115.90 | 78.90  | 13.30 | 18.20 | 85.20  |
| ST 34 | 44.31 | 9.33 | silt-clay | 16.10 | 340.70 | 70.90  | 14190.00 | 21.10 | 369.60  | 9.40  | 72.20  | 16.30 | 18.80  | 35.60  | 2.80  | 13.20 | 31.00  |
| ST 35 | 44.27 | 9.39 | silt-clay | 14.10 | 198.10 | 45.70  | 3990.00  | 37.50 | 737.20  | 7.50  | 360.10 | 12.40 | 6.80   | 22.50  | 1.00  | 9.60  | 23.50  |
| ST 36 | 44.28 | 9.38 | silt-clay | 22.60 | 262.20 | 63.80  | 6360.00  | 30.80 | 1378.70 | 6.80  | 63.70  | 12.60 | 19.30  | 35.80  | 2.80  | 12.30 | 30.50  |

### 11.3 Dati completi degli elementi in traccia, Ni – Zr (mg/kg)

| Sample  | lat   | long | grain size | Ni     | Pb    | Rb    | S       | Sc    | Sn    | Sr     | Th     | U     | V      | W     | Y      | Zn     | Zr      |
|---------|-------|------|------------|--------|-------|-------|---------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|---------|
| bianco  | 44.26 | 9.39 | silt-clay  | 70.00  | 21.50 | 95.80 | 570.00  | 9.70  | 8.30  | 343.60 | 1.00   | 2.10  | 58.10  | 1.70  | 19.50  | 138.90 | 265.60  |
| ST 01   | 44.27 | 9.39 | silt-clay  | 238.80 | 15.00 | 47.00 | 5850.00 | 6.80  | 2.80  | 155.50 | 4.40   | 22.00 | 80.60  | 1.00  | 22.40  | 150.60 | 219.00  |
| ST 02   | 44.27 | 9.39 | silt-clay  | 348.00 | 28.50 | 60.50 | 640.00  | 5.10  | 5.90  | 146.40 | 6.00   | 3.20  | 109.80 | 7.30  | 27.30  | 233.20 | 220.40  |
| ST 03   | 44.27 | 9.39 | silt-clay  | 376.90 | 19.30 | 46.30 | 520.00  | 5.00  | 1.00  | 101.10 | 1.00   | 1.70  | 83.80  | 3.80  | 20.50  | 164.00 | 145.90  |
| ST 03b  | 44.27 | 9.39 | silt-clay  | 387.60 | 25.00 | 46.60 | 640.00  | 4.90  | 6.10  | 127.10 | 1.20   | 2.60  | 102.10 | 4.90  | 25.80  | 204.30 | 185.40  |
| ST 04   | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 323.30 | 16.50 | 38.70 | 700.00  | 10.10 | 7.40  | 160.30 | 6.20   | 5.70  | 102.10 | 3.40  | 28.70  | 146.00 | 318.50  |
| ST 05   | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 303.00 | 8.70  | 19.30 | 1280.00 | 15.80 | 6.00  | 158.40 | 12.40  | 11.40 | 112.00 | 1.60  | 37.00  | 154.60 | 494.40  |
| ST 06   | 44.27 | 9.39 | silt-clay  | 352.70 | 34.00 | 56.60 | 980.00  | 12.30 | 2.60  | 145.20 | 6.40   | 4.00  | 110.10 | 7.60  | 29.10  | 295.30 | 266.10  |
| ST 07   | 44.27 | 9.38 | silt-clay  | 310.50 | 28.50 | 64.30 | 740.00  | 18.80 | 3.40  | 133.10 | 2.60   | 4.30  | 111.20 | 4.60  | 27.00  | 239.50 | 227.20  |
| ST 08   | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 320.20 | 24.50 | 50.10 | 480.00  | 7.90  | 3.70  | 149.20 | 8.40   | 3.80  | 111.20 | 3.40  | 34.10  | 179.30 | 389.30  |
| ST 08 b | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 321.80 | 26.30 | 48.40 | 500.00  | 9.80  | 6.90  | 153.30 | 8.40   | 4.30  | 110.90 | 3.30  | 34.10  | 183.70 | 379.00  |
| ST 10   | 44.27 | 9.38 | silt-clay  | 216.30 | 13.00 | 50.00 | 3700.00 | 8.50  | 11.00 | 152.70 | 31.40  | 20.90 | 148.50 | 4.30  | 56.10  | 188.80 | 844.20  |
| ST 11   | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 298.30 | 25.90 | 45.40 | 500.00  | 3.20  | 3.10  | 153.70 | 11.00  | 4.70  | 115.80 | 3.40  | 39.90  | 163.70 | 494.00  |
| ST 11   | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 296.50 | 25.80 | 43.90 | 490.00  | 5.40  | 9.60  | 153.70 | 13.00  | 5.20  | 117.50 | 3.60  | 39.80  | 164.10 | 516.40  |
| ST 12   | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 304.30 | 24.10 | 59.60 | 420.00  | 1.00  | 5.00  | 135.00 | 3.80   | 3.30  | 99.90  | 1.00  | 26.50  | 164.40 | 226.20  |
| ST 13   | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 298.00 | 20.40 | 57.80 | 440.00  | 6.60  | 3.50  | 154.40 | 2.20   | 3.30  | 95.90  | 1.60  | 25.20  | 176.60 | 225.20  |
| ST 13   | 44.28 | 9.39 | silt-clay  | 296.60 | 21.30 | 57.40 | 470.00  | 9.90  | 3.00  | 155.80 | 3.60   | 3.40  | 98.10  | 1.00  | 25.70  | 183.10 | 228.40  |
| ST 14   | 44.28 | 9.38 | silt-clay  | 247.80 | 56.00 | 23.00 | 460.00  | 1.00  | 16.70 | 167.90 | 136.00 | 21.60 | 363.60 | 14.00 | 178.20 | 389.20 | 4703.90 |
| ST 15   | 44.29 | 9.38 | silt-clay  | 261.60 | 40.70 | 13.10 | 390.00  | 13.30 | 9.50  | 153.10 | 74.60  | 13.90 | 249.10 | 8.90  | 109.90 | 247.40 | 2692.70 |
| ST 16   | 44.29 | 9.37 | silt-clay  | 228.10 | 42.90 | 7.40  | 540.00  | 21.40 | 14.60 | 158.70 | 121.40 | 19.90 | 319.90 | 11.50 | 158.20 | 272.00 | 3892.40 |
| ST 18   | 44.28 | 9.38 | silt-clay  | 217.30 | 11.80 | 23.50 | 2070.00 | 16.60 | 8.90  | 162.80 | 10.50  | 13.10 | 142.90 | 5.20  | 48.80  | 279.40 | 538.90  |

|       |       |      |           |        |       |       |         |       |       |        |        |       |        |       |        |        |         |
|-------|-------|------|-----------|--------|-------|-------|---------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|---------|
| ST 20 | 44.28 | 9.38 | silt-clay | 228.80 | 21.10 | 42.00 | 1180.00 | 12.80 | 4.50  | 150.40 | 6.00   | 7.70  | 118.30 | 2.60  | 36.40  | 168.40 | 341.00  |
| ST 22 | 44.28 | 9.37 | silt-clay | 197.50 | 13.20 | 46.70 | 1580.00 | 8.90  | 5.80  | 166.70 | 2.90   | 7.30  | 99.70  | 2.40  | 27.60  | 192.60 | 203.40  |
| ST 24 | 44.27 | 9.37 | silt-clay | 239.20 | 20.80 | 48.70 | 950.00  | 16.60 | 3.50  | 153.50 | 6.10   | 6.10  | 122.30 | 2.80  | 36.70  | 179.80 | 332.60  |
| ST 26 | 44.27 | 9.38 | silt-clay | 253.10 | 16.50 | 35.10 | 1580.00 | 9.60  | 3.60  | 145.20 | 11.00  | 10.00 | 124.50 | 4.20  | 49.80  | 184.20 | 671.90  |
| ST 30 | 44.26 | 9.39 | silt-clay | 155.20 | 1.00  | 23.60 | 4360.00 | 7.10  | 2.10  | 169.70 | 0.00   | 15.80 | 87.20  | 1.00  | 16.90  | 276.30 | 117.10  |
| ST 31 | 44.28 | 9.38 | silt-clay | 228.20 | 6.00  | 14.00 | 2810.00 | 4.50  | 6.30  | 151.70 | 11.70  | 14.90 | 135.10 | 2.90  | 48.00  | 216.50 | 632.80  |
| ST 32 | 44.30 | 9.36 | silt-clay | 185.80 | 55.90 | 30.00 | 2630.00 | 1.00  | 17.80 | 168.00 | 122.50 | 42.30 | 513.60 | 25.60 | 307.70 | 561.90 | 8454.90 |
| ST 33 | 44.30 | 9.34 | silt-clay | 164.40 | 29.30 | 25.50 | 1870.00 | 17.10 | 7.00  | 170.60 | 45.50  | 20.20 | 194.20 | 8.80  | 126.00 | 520.10 | 3423.20 |
| ST 34 | 44.31 | 9.33 | silt-clay | 128.30 | 12.80 | 53.60 | 2530.00 | 1.90  | 7.30  | 130.00 | 9.50   | 13.90 | 105.20 | 2.00  | 33.10  | 257.80 | 531.60  |
| ST 35 | 44.27 | 9.39 | silt-clay | 394.90 | 22.20 | 46.20 | 870.00  | 16.40 | 3.80  | 126.20 | 0.70   | 3.70  | 97.50  | 4.00  | 23.60  | 205.60 | 167.20  |
| ST 36 | 44.28 | 9.38 | silt-clay | 245.20 | 24.70 | 32.90 | 970.00  | 6.00  | 2.20  | 144.70 | 9.90   | 6.90  | 145.10 | 1.00  | 45.90  | 188.80 | 602.50  |

## 12. ALLEGATO 3: matrice di correlazione dei dati

Per una miglior interpretazione dei valori dei coefficienti di correlazione questi sono stati classificati nel seguente modo:

|   |            |          |             |
|---|------------|----------|-------------|
| x | $r > 0.5$  | <b>x</b> | $r > 0.75$  |
| x | $r < -0.5$ | <b>x</b> | $r < -0.75$ |

|                                | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO    | MgO    | CaO    | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | LOI    | As     | Ba     | Ce     | Co     | Cr     | Cs     | Cu     | Ga     | Hf     | La     | Mo     | Nb     | Nd     | Ni     | Pb     | Rb     | S      | Sc     | Sn    | Sr    | Th    | U | V | W | Y | Zn | Zr |  |  |  |
|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|--------|--------|-------------------|------------------|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|---|---|---|---|----|----|--|--|--|
| SiO <sub>2</sub>               |                  |                  |                                |                                |        |        |        |                   |                  |                               |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| TiO <sub>2</sub>               | -0.004           |                  |                                |                                |        |        |        |                   |                  |                               |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.314            | 0.084            |                                |                                |        |        |        |                   |                  |                               |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -0.064           | 0.735            | 0.129                          |                                |        |        |        |                   |                  |                               |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| MnO                            | -0.047           | 0.591            | 0.222                          | 0.403                          |        |        |        |                   |                  |                               |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| MgO                            | -0.036           | 0.183            | -0.490                         | 0.368                          | -0.054 |        |        |                   |                  |                               |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| CaO                            | 0.116            | -0.161           | -0.224                         | -0.133                         | -0.254 | 0.187  |        |                   |                  |                               |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| Na <sub>2</sub> O              | -0.100           | -0.157           | 0.081                          | -0.582                         | 0.004  | -0.493 | -0.005 |                   |                  |                               |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| K <sub>2</sub> O               | 0.124            | -0.051           | 0.858                          | -0.125                         | 0.261  | -0.773 | -0.206 | 0.334             |                  |                               |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | -0.098           | 0.648            | 0.015                          | 0.441                          | 0.336  | -0.078 | -0.254 | 0.132             | 0.062            |                               |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| LOI                            | -0.695           | -0.391           | -0.249                         | -0.379                         | -0.402 | -0.255 | 0.002  | 0.384             | -0.001           | -0.061                        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| As                             | -0.287           | 0.626            | -0.090                         | 0.242                          | 0.664  | -0.141 | -0.395 | 0.205             | 0.053            | 0.608                         | -0.087 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| Ba                             | 0.005            | 0.563            | 0.427                          | 0.362                          | 0.517  | -0.222 | -0.286 | -0.005            | 0.430            | 0.369                         | -0.308 | 0.530  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| Ce                             | 0.054            | 0.902            | 0.242                          | 0.553                          | 0.684  | 0.022  | -0.277 | -0.019            | 0.156            | 0.590                         | -0.409 | 0.685  | 0.697  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| Co                             | -0.163           | 0.420            | -0.054                         | 0.804                          | 0.062  | 0.609  | -0.110 | -0.780            | -0.364           | 0.091                         | -0.242 | -0.019 | 0.124  | 0.229  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| Cr                             | -0.346           | 0.782            | -0.291                         | 0.561                          | 0.438  | 0.263  | 0.140  | -0.047            | -0.295           | 0.505                         | -0.080 | 0.631  | 0.268  | 0.612  | 0.380  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| Cs                             | -0.212           | 0.402            | -0.044                         | 0.384                          | 0.589  | 0.176  | 0.119  | -0.243            | -0.108           | -0.012                        | -0.278 | 0.282  | 0.179  | 0.389  | 0.220  | 0.447  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| Cu                             | -0.453           | -0.305           | -0.034                         | 0.070                          | -0.429 | 0.083  | 0.087  | -0.047            | -0.052           | -0.046                        | 0.574  | -0.441 | -0.473 | -0.474 | 0.250  | -0.082 | -0.169 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| Ga                             | 0.085            | 0.630            | 0.524                          | 0.528                          | 0.476  | -0.164 | -0.332 | -0.146            | 0.412            | 0.436                         | -0.380 | 0.320  | 0.613  | 0.685  | 0.219  | 0.228  | 0.373  | -0.178 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| Hf                             | -0.063           | 0.916            | 0.069                          | 0.607                          | 0.582  | 0.173  | -0.095 | -0.053            | -0.043           | 0.515                         | -0.349 | 0.587  | 0.591  | 0.857  | 0.348  | 0.784  | 0.520  | -0.301 | 0.621  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| La                             | 0.093            | 0.855            | 0.209                          | 0.546                          | 0.708  | 0.009  | -0.161 | -0.076            | 0.168            | 0.588                         | -0.490 | 0.630  | 0.754  | 0.876  | 0.200  | 0.587  | 0.456  | -0.454 | 0.691  | 0.875  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| Mo                             | -0.255           | 0.674            | 0.019                          | 0.435                          | 0.619  | 0.096  | -0.225 | 0.029             | 0.024            | 0.359                         | -0.187 | 0.629  | 0.769  | 0.709  | 0.239  | 0.552  | 0.332  | -0.382 | 0.372  | 0.725  | 0.759  |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| Nb                             | -0.014           | 0.892            | 0.233                          | 0.639                          | 0.609  | 0.003  | -0.356 | -0.104            | 0.134            | 0.620                         | -0.383 | 0.622  | 0.697  | 0.897  | 0.298  | 0.565  | 0.434  | -0.339 | 0.835  | 0.873  | 0.862  | 0.661  |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| Nd                             | -0.060           | 0.889            | 0.151                          | 0.539                          | 0.644  | 0.119  | -0.233 | 0.018             | 0.065            | 0.621                         | -0.314 | 0.717  | 0.627  | 0.959  | 0.261  | 0.680  | 0.365  | -0.379 | 0.629  | 0.838  | 0.836  | 0.682  | 0.831  |        |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| Ni                             | 0.114            | -0.276           | -0.203                         | 0.169                          | -0.446 | 0.613  | 0.275  | -0.532            | -0.467           | -0.370                        | -0.011 | -0.642 | -0.655 | -0.473 | 0.507  | -0.137 | -0.139 | 0.531  | -0.372 | -0.326 | -0.513 | -0.556 | -0.455 | -0.415 |        |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| Pb                             | 0.153            | 0.361            | 0.188                          | 0.725                          | 0.161  | 0.303  | 0.048  | -0.738            | -0.118           | -0.054                        | -0.505 | -0.047 | 0.298  | 0.229  | 0.761  | 0.238  | 0.347  | -0.034 | 0.372  | 0.317  | 0.294  | 0.195  | 0.324  | 0.201  | 0.261  |        |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| Rb                             | 0.387            | -0.628           | 0.382                          | -0.396                         | -0.492 | -0.380 | 0.089  | -0.034            | 0.373            | -0.492                        | 0.016  | -0.675 | -0.289 | -0.553 | -0.216 | -0.685 | -0.400 | 0.258  | -0.104 | -0.606 | -0.539 | -0.628 | -0.476 | -0.651 | 0.259  | 0.011  |        |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| S                              | -0.543           | 0.102            | 0.092                          | -0.180                         | 0.162  | -0.543 | -0.197 | 0.666             | 0.410            | 0.355                         | 0.598  | 0.399  | 0.118  | 0.152  | -0.359 | 0.209  | 0.002  | 0.215  | 0.095  | 0.150  | 0.090  | 0.191  | 0.157  | 0.176  | -0.523 | -0.518 | -0.226 |        |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| Sc                             | -0.004           | 0.091            | 0.159                          | 0.120                          | -0.055 | -0.018 | -0.004 | 0.174             | 0.056            | 0.120                         | -0.025 | -0.019 | -0.184 | 0.107  | -0.058 | 0.045  | 0.114  | 0.091  | 0.183  | -0.010 | -0.012 | -0.154 | 0.057  | 0.174  | -0.008 | 0.011  | -0.118 | 0.088  |        |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| Sn                             | -0.118           | 0.504            | 0.031                          | 0.234                          | 0.273  | 0.147  | -0.022 | -0.092            | -0.028           | 0.093                         | -0.271 | 0.323  | 0.542  | 0.533  | 0.219  | 0.401  | 0.450  | -0.331 | 0.425  | 0.625  | 0.580  | 0.555  | 0.549  | 0.550  | -0.338 | 0.244  | -0.335 | -0.031 | -0.011 |       |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| Sr                             | -0.208           | 0.131            | -0.038                         | -0.120                         | 0.254  | -0.208 | 0.354  | 0.258             | 0.110            | 0.073                         | -0.013 | 0.408  | 0.351  | 0.225  | -0.326 | 0.251  | 0.342  | -0.373 | 0.115  | 0.190  | 0.290  | 0.348  | 0.162  | 0.284  | -0.587 | -0.016 | -0.329 | 0.139  | 0.163  | 0.380 |       |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| Th                             | -0.047           | 0.899            | 0.095                          | 0.566                          | 0.586  | 0.157  | -0.037 | -0.075            | -0.048           | 0.460                         | -0.359 | 0.610  | 0.582  | 0.853  | 0.323  | 0.793  | 0.549  | -0.327 | 0.543  | 0.946  | 0.831  | 0.687  | 0.829  | 0.839  | -0.310 | 0.330  | -0.587 | 0.072  | -0.013 | 0.631 | 0.289 |       |   |   |   |   |    |    |  |  |  |
| U                              | -0.435           | 0.622            | -0.051                         | 0.193                          | 0.664  | -0.208 | -0.260 | 0.331             | 0.115            | 0.518                         | 0.033  | 0.888  | 0.482  | 0.681  | -0.073 | 0.689  | 0.478  | -0.268 | 0.400  | 0.675  | 0.635  | 0.624  | 0.634  | 0.718  | -0.658 | -0.085 | -0.648 | 0.581  | 0.054  | 0.403 | 0.454 | 0.679 |   |   |   |   |    |    |  |  |  |

|    |        |              |       |              |       |        |        |        |        |       |        |       |       |              |              |              |       |        |       |              |              |       |              |              |        |       |        |        |       |       |       |              |       |              |       |              |       |  |  |  |  |
|----|--------|--------------|-------|--------------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|--------------|--------------|--------------|-------|--------|-------|--------------|--------------|-------|--------------|--------------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|--------------|-------|--------------|-------|--------------|-------|--|--|--|--|
| V  | -0.030 | <b>0.973</b> | 0.108 | 0.745        | 0.554 | 0.186  | -0.232 | -0.161 | -0.046 | 0.675 | -0.373 | 0.646 | 0.582 | <b>0.893</b> | 0.443        | 0.742        | 0.391 | -0.256 | 0.659 | <b>0.900</b> | <b>0.839</b> | 0.654 | <b>0.917</b> | <b>0.887</b> | -0.282 | 0.396 | -0.596 | 0.091  | 0.117 | 0.536 | 0.152 | <b>0.890</b> | 0.613 |              |       |              |       |  |  |  |  |
| W  | -0.375 | 0.559        | 0.103 | <b>0.779</b> | 0.163 | 0.340  | -0.088 | -0.470 | -0.078 | 0.271 | -0.087 | 0.112 | 0.409 | 0.453        | <b>0.759</b> | 0.492        | 0.338 | 0.261  | 0.544 | 0.556        | 0.424        | 0.431 | 0.554        | 0.495        | 0.121  | 0.616 | -0.306 | -0.063 | 0.152 | 0.519 | 0.005 | 0.499        | 0.215 | 0.598        |       |              |       |  |  |  |  |
| Y  | -0.047 | <b>0.961</b> | 0.082 | 0.672        | 0.535 | 0.161  | -0.173 | -0.119 | -0.063 | 0.616 | -0.342 | 0.633 | 0.589 | <b>0.887</b> | 0.381        | <b>0.765</b> | 0.452 | -0.289 | 0.641 | <b>0.946</b> | <b>0.850</b> | 0.681 | <b>0.911</b> | <b>0.876</b> | -0.320 | 0.338 | -0.618 | 0.101  | 0.067 | 0.591 | 0.226 | <b>0.949</b> | 0.647 | <b>0.972</b> | 0.569 |              |       |  |  |  |  |
| Zn | -0.401 | 0.448        | 0.245 | 0.583        | 0.558 | -0.037 | -0.372 | -0.279 | 0.263  | 0.338 | -0.028 | 0.379 | 0.530 | 0.498        | 0.384        | 0.245        | 0.501 | 0.075  | 0.632 | 0.436        | 0.534        | 0.499 | 0.613        | 0.451        | -0.265 | 0.347 | -0.314 | 0.272  | 0.077 | 0.279 | 0.076 | 0.352        | 0.444 | 0.500        | 0.606 | 0.433        |       |  |  |  |  |
| Zr | 0.086  | <b>0.917</b> | 0.177 | 0.572        | 0.626 | 0.078  | -0.110 | -0.018 | 0.059  | 0.509 | -0.454 | 0.616 | 0.670 | <b>0.921</b> | 0.255        | 0.718        | 0.480 | -0.455 | 0.617 | <b>0.949</b> | <b>0.893</b> | 0.741 | <b>0.869</b> | <b>0.879</b> | -0.426 | 0.302 | -0.545 | 0.082  | 0.038 | 0.633 | 0.275 | <b>0.948</b> | 0.646 | <b>0.903</b> | 0.463 | <b>0.945</b> | 0.368 |  |  |  |  |