



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE BIOLOGICHE, GEOLOGICHE E AMBIENTALI -
BIGEA

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN
Analisi e Gestione dell'Ambiente

IMPRONTA GEOCHIMICA DEI GUSCI DI VONGOLE (*Ruditapes spp.*) NELL'ALTO ADRIATICO

Tesi di laurea magistrale in Caratterizzazione Geochimica Di Materiali Contaminati

Relatore

Dott. Nicolas Greggio

Presentata da

Sara Signorelli

Correlatore

Prof. Enrico Dinelli

Sessione Unica

Anno Accademico 2024/2025

Fenicotteri
Le Vongole salate
Il carburante

Indice

1. Introduzione	4
1.1. Produzione e mercato dei bivalvi in Europa.....	4
1.1.1. L'origine della venericoltura di <i>Ruditapes philippinarum</i> in Italia.....	6
1.1.2. L'allevamento delle vongole in Italia.....	7
1.2. La classe dei bivalvi	11
1.2.1. La tassonomia dei bivalvi.....	13
1.2.2. Le vongole del genere <i>Ruditapes</i>	13
1.3. Seafood Traceability.....	18
1.3.1. DNA profiling	19
1.3.2. Fatty acid profiling	19
1.3.3. Elemental profiling.....	19
1.3.4. Stable isotope analysis	20
1.3.5. Fluorescenza a raggi X tramite Itrax	20
1.4. Environmental Fingerprint	20
2. Scopo della ricerca	23
3. Materiali e Metodi	24
3.1. Siti campionati.....	28
3.1.1. Laguna di Venezia.....	28
3.1.2. Po di Volano.....	30
3.1.3. Pialassa della Baiona.....	31
3.1.4. Lido di Dante.....	32
3.1.5. Foce di Bevano.....	34
3.2. Analisi della componente inorganica dei sedimenti tramite XRF	35
3.2.1. Calcolo della LOI.....	35
3.2.2. Preparazione del campione di sedimento	36
3.2.3. Analisi XRF.....	36
3.2.4. Analisi statistica della composizione elementare del campione di sedimento.....	38
3.3. Analisi della TEF degli esemplari di bivalvi tramite ICP	39
3.3.1. Riconoscimento della specie	39
3.3.2. Pulizia e preparazione dell'esemplare.....	40
3.3.3. Mineralizzazione	46
3.3.4. Diluizione dei campioni acquosi	48
3.3.5. Analisi ICP	49

3.3.6. Analisi statistica della TEF	52
4. Risultati e discussione	55
4.1. Composizione dei sedimenti.....	55
4.2. TEF delle Vongole.....	65
4.2.1. Area Geografica	67
4.2.2. Confronto tra la valva destra e la valva sinistra degli esemplari della PB	79
4.2.3. Confronto tra <i>R. philippinarum</i> e <i>R. decussatus</i>	84
4.2.4. Confronto tra porzioni del guscio.....	87
4.2.5. Focus sulle vongole della Pialassa della Baiona	90
5. Conclusioni.....	96
6. Riferimenti Bibliografici	99
7. Ringraziamenti	Errore. Il segnalibro non è definito.

1. Introduzione

1.1. Produzione e mercato dei bivalvi in Europa

I bivalvi sono tra i prodotti alimentari di origine marina più commercializzati al mondo e sono caratterizzati dall'essere tra le specie che raggiungono i più alti valori di mercato.

Nello specifico, le vongole appartenenti al genere *Ruditapes* prese in esame in questa tesi costituiscono il 2.9% in volume del mercato europeo ma ben il 7.2% del valore totale, raggiungendo nel 2023 le 30 mila tonnellate e i 345 milioni di euro (EUFOMA, 2025).

Il valore economico delle vongole aumenta da più di un decennio, con una crescita assoluta di 124 mln di euro (pari ad un aumento del 94%), mentre il volume fino al 2022 era in costante calo. Il 2023 ha visto un nuovo aumento della produzione del 6%, che comunque rimane ben al di sotto dei valori del decennio, ma una decrescita del valore nominale del 4%.

La posizione dell'Italia nella produzione di vongole dell'UE è dominante e rappresenta il 72% del totale. Sempre nel 2023, infatti, nel nostro paese si producevano 21 mila tonnellate di vongole, in gran parte *Ruditapes philippinarum* (A. Adams & Reeve, 1850), per un valore di 199 milioni di euro. Nella Figura 1 si può notare il lieve aumento del volume e contemporanea perdita di valore dell'industria delle vongole italiana, che si traduce in una diminuzione del prezzo da 12.00 EUR/kg (2022) a 9.21 EUR/kg (2023).

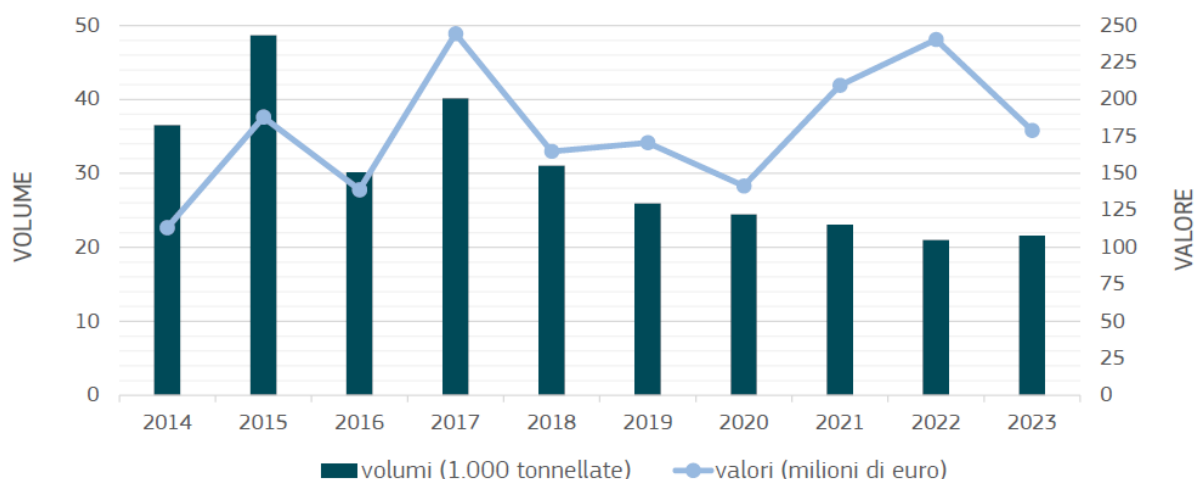


Figura 1: produzione acquicola di vongole in Italia aggiornata al 2023 (EUFOMA, 2025)

Oltre all'Italia, gli altri grandi produttori di vongole europei sono Portogallo e Francia, ma il primo alleva soprattutto *Ruditapes decussatus* (Linnaeus, 1758) e la seconda le *Cerastoderma*

edule (Linnaeus, 1758), oltre a *R. philippinarum*. In Portogallo il prezzo medio si attesta a 20.13 EUR/kg e in Francia a 6.28 EUR/kg, entrambi in crescita rispetto al 2022.

A prescindere dalla specie, i metodi di allevamento utilizzano generalmente la coltivazione di fondo, che necessita di acque salmastre, bassi movimenti di marea, presenza di fondale misto (sabbia-fango) e soprattutto di abbondante fitoplancton, tutte attributi tipici dell'ambiente costiero mediterraneo.

In Italia queste caratteristiche si concretizzano soprattutto nell'area del Delta del Po, come evidenziato Figura 2: infatti, tra Emilia-Romagna e Veneto si effettua il 65% della molluschicoltura totale (ISPRA, 2025) e il 95% della coltivazione della sola *R. Philippinarum* (Chiesa, et al., 2025).

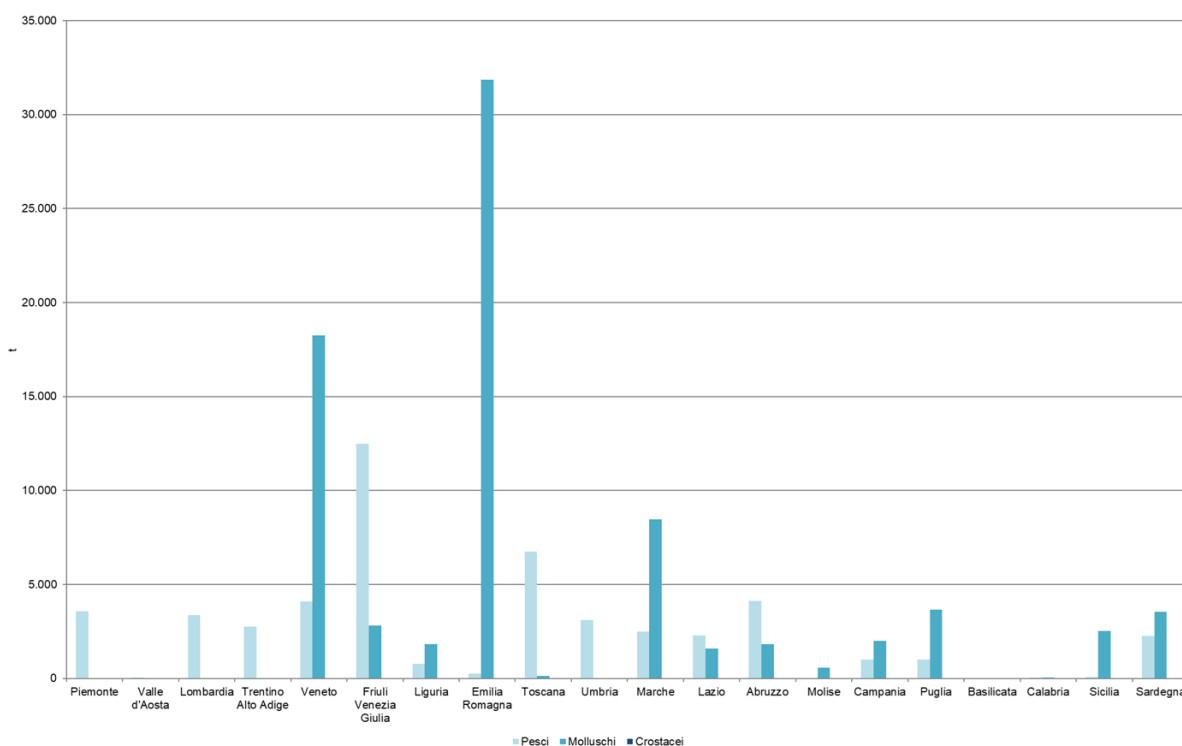


Figura 2: produzione acquicola per regione aggiornata al 2023 (ISPRA, 2025)

L'allevamento delle vongole è oggi sotto pressione a causa del cambiamento climatico, che ha causato l'arrivo nel Mediterraneo di specie aliene come il granchio blu, *Callinectes sapidus* (Rathbun, 1896). È una specie dotata di grandi capacità di adattamento alle diverse condizioni ambientali, nativa delle coste occidentali dell'Atlantico, dal Canada fino all'Argentina. Dal 2023 i suoi avvistamenti nel Mediterraneo sono in continuo aumento, sebbene la sua prima identificazione nelle nostre acque risalgia al 1948, e la sua presenza e predazione ha causato enormi danni al mercato delle vongole (Chiesa, et al., 2025).

1.1.1. L'origine della venericoltura di *Ruditapes philippinarum* in Italia

Nelle lagune del Delta del Po, le vongole veraci sono allevate dagli anni '80, a partire dall'introduzione volontaria di *R. philippinarum* nel 1983 (Turolla, 2008). Prima in Italia si allevava soprattutto la *R. decussatus*, che per il 10-40% arrivava da banchi naturali localizzati soprattutto nella Laguna di Venezia, garantendo un influsso di 1000 ton/anno di prodotto nel mercato italiano (Breber, 1996).

Lo sforzo di pesca, però, portò a un progressivo depauperamento dei popolamenti selvatici, sia della Laguna di Venezia che in quelli naturali della Sacca di Goro, che nel 1969 aveva prodotto 1200 tonnellate di vongole.

Ad oggi, *R. decussatus* viene coltivata soprattutto in Sardegna su banchi naturali protetti da restrizioni al fine di proteggere la risorsa.

Per colmare la richiesta interna, sono quindi subentrati Marocco, Tunisia, Turchia, Francia, Spagna e Grecia. Per questo motivo, si è pensato di introdurre una nuova specie, *R. philippinarum*, già allevata con successo in molte parti del mondo, facilmente reperibile e morfologicamente simile a *R. decussatus*.

L'operazione iniziò nel 1983 ad opera del Consorzio per lo Sviluppo della Pesca e dell'Acquacoltura del Veneto (Co.S.P.A.V.) che piantò con successo il primo lotto di seme di verace filippina. Si trattava di 200 mila esemplari della lunghezza di circa 3 mm seminati sui bassi fondali della Laguna di Venezia, vicino a Chioggia. L'anno seguente si ripropose il processo nella Laguna di Caleri e successivamente l'idea si diffuse in Sardegna, in altre valli Venete, nel Lago di Varano e sulle coste romagnole.

La verace filippina si dimostrò capace di adattarsi bene alle condizioni delle coste italiane, riproducendosi e diffondendosi anche tramite insediamenti naturali: il primo avvenne nella Sacca degli Scardovari nel 1990, in provincia di Rovigo, e più o meno nello stesso periodo anche nel Delta del Po emiliano. Dal 1988 venne rinvenuta anche a Cervia, Cesenatico, Cattolica e Fano.

La *R. philippinarum* dimostra una produttività elevata soprattutto nelle lagune salmastre ad elevata trofia, ed è per questo che la quasi totalità del suo allevamento avviene nelle lagune dell'Alto Adriatico.

Il fenomeno nella Laguna di Venezia

Sebbene la Laguna di Venezia fosse stata la culla di questa sperimentazione, qui la filippina si diffuse più lentamente ma in modo pressoché indisturbato: la pesca sistematica iniziò infatti solo nel 1990-91 in maniera massiva, fino a raggiungere dimensioni inaspettate, diventando leader italiana con un picco massimo nel 1999 in cui la produzione arrivò a oltre 40 mila tonnellate. Inizialmente gli organi preposti sottovalutarono il fenomeno della pesca intensiva, ad opera di pescatori professionisti e abusivi, che portò a seri danni all'ecosistema lagunare veneziano.

I banchi naturali della Laguna di Venezia riuscirono a resistere all'aggressiva pressione di raccolta per circa un decennio ma dal 2000 in poi si assistette a un declino, come evidenziato in Figura 3, e i dati effettivi di quel periodo per quanto concerne la produzione risultano incompleti.

Anno	Marano	Laguna di Venezia	Delta del Po Veneto	Delta del Po Emiliano	Totale
1986	-	4	27	-	31
1987	0	10	240	35	285
1988	3	14	320	1 600	1 937
1989	1	16	1 800	5 300	7 117
1990	9	1 300	6 100	9 300	16 709
1991	16	2 400	9 200	15 500	27 116
1992	35	3 000	9 100	14 300	26 435
1993	168	4 500	8 300	8 500	21 468
1994	292	16 000	8 000	8 500	32 792
1995	1032	38 000	8 000	9 000	56 032
1996	1 588	40 000	8 500	9 000	59 088
1997	1 218	39 000	9 646	8 500	58 364
1998	918	40 000	12 620	9 400	62 938
1999	1 126	40 000	13 600	9 300	64 026
2000	1 374	35 000	12 760	9 500	58 634
2001	1 278	24 400	11 500	9 000	46 178
2002	1 004	17 700	11 000	9 700	39 404
2003	975	?	4 018	10 370	?
2004	1 020	?	8 535	11 626	?
2005	1 210	?	10 010	14 657	?

Figura 3: produzioni annuali di veraci in Italia dal 1986 al 2005. Dati espressi in tonnellate (Turolla, 2008)

1.1.2. L'allevamento delle vongole in Italia

Le aree di allevamento sono in genere rilasciati dalle autorità competenti (Regioni, Province ecc) come concessioni demaniali o permessi esclusivi di pesca, ma esistono anche impianti

posti in proprietà private. Le cooperative, che vanno dai 3 ai 500 soci, svolgono un ruolo organizzativo (Turolla, 2008).

Un esempio è il Consorzio AL.M.E.CA. (Allevatori Pescatori Parco del Delta del Po) che si è costituito nel 1998 successivamente all'approvazione da parte del Consiglio Provinciale di Rovigo del Regolamento Pesca.

Il 70% della produzione italiana è assorbita dal mercato interno e concentrata soprattutto nel periodo estivo e a dicembre, così da colmare la richiesta turistica prima e quella delle festività natalizie dopo. Il consumo è rivolto al prodotto vivo o, in minor misura, congelato.

L'allevamento a fondale è l'unica forma utilizzata di coltivazione delle veraci filippine, in quanto l'allevamento in sospensione causa tassi di accrescimento più lenti, sopravvivenza inferiore e forme e aspetto poco apprezzati dal mercato.

L'allevamento a fondale avviene secondo le seguenti fasi (Turolla, 2008):

1. Predisposizione dell'area e dei fondali;
2. Reperimento del seme;
3. Semina del seme;
4. Monitoraggio e gestione;
5. Raccolta e selezione del prodotto.

Predisposizione dell'area e dei fondali

L'area utilizzata per l'allevamento è delimitata in maniera visibile tramite la segnalazione del perimetro con pali di castagno (economici, resistenti all'acqua salata e a basso impatto ambientale), che suddividono la zona in campi o orti, così da poter differenziare la gestione delle semine e dei raccolti.

È necessario che le forme di delimitazione scelte non ostacolino la navigazione o il normale flusso delle acque. Infatti, la buona circolazione idrica è essenziale per garantire la crescita regolare del prodotto: in sua assenza essa risulta ridotta e può presentarsi anche un aumento di mortalità.

Un problema frequente e che danneggia il ricambio dell'acqua è quello causato dalle macroalghe, come *Ulva lactuca rigida* (Linnaeus, 1753) o lattuga di mare: esse ostacolano il movimento delle acque e sono tipiche degli ambienti eutrofici lagunari, specialmente in

primavera/estate, in cui i loro tassi di crescita risultano massimi. In alcune aree del Delta del Po il problema è talmente grave che ne viene effettuata la raccolta.

Reperimento del seme

Annualmente, in Italia il fabbisogno di seme di *R. philippinarum* si aggira attorno ai 10 mld di unità. Il 95% di esse viene prelevato dall'ambiente naturale tramite tecniche di riproduzione controllata e il rimanente 5% è fornito da schiuditoi stranieri o, in minor misura, nazionali.

Semina

Viene praticata durante tutto l'anno, evitando solo i giorni più rigidi invernali, in quanto a temperature minori di 5-6°C la crescita delle veraci risulta quasi nulla. Se il seme possiede già dimensioni di 10-12mm, la semina viene effettuata direttamente a fondale. Se più piccolo (2-3 mm) significa che deriva da schiuditoi e necessita generalmente di una fase di preingrasso di 1.5 - 2 mesi.

La densità di semina dipende dalla produttività delle aree: si va da 200-300 esemplari/m² fino a raggiungere i 1000-1200 esemplari/m² in quelle più adatte.

Monitoraggio

Avviene tramite appositi censimenti nei momenti cruciali dell'allevamento, come prima della semina, dopo una campagna di raccolta o un periodo invernale. L'obiettivo è conoscere la quantità di prodotto e la distribuzione per classi di taglia e il risultato è un grafico con curve di isodensità, come mostrato in Figura 4.

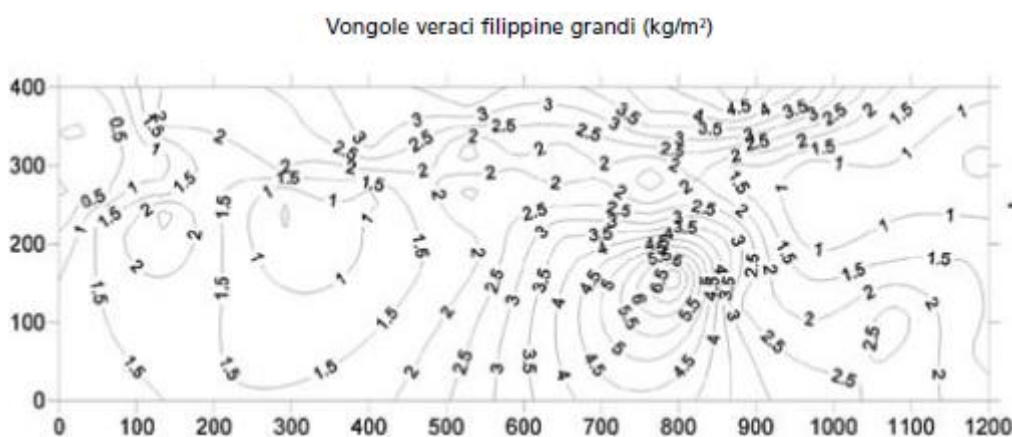


Figura 4: esempio di mappa con curve di isodensità nella Sacca di Goro in kg/m² (Fonte: Turella, 2008)

Raccolta e selezione

Come la semina, anche la raccolta si svolge lungo tutto l'arco dell'anno, sebbene si intensifichi nei periodi di maggiore domanda di agosto e dicembre, e oggi avviene tramite l'utilizzo dell'idrorasca (detta anche draga turbosoffiante o HMD). Si tratta di un attrezzo metallico trainato da una barca a bassa velocità e dotato di una pompa che emette un getto d'acqua ad alta pressione il cui scopo è smuovere il fondale e convogliare le vongole in un cestello. Nonostante consenta di raccogliere grandi quantità di bivalvi in tempi brevi, va utilizzata con attenzione per evitare danni ai sedimenti e agli altri organismi marini (Nieddittas, 2025).

Il “*Piano di gestione nazionale per l'attività di pesca con il sistema draghe idrauliche e rastrelli da natante così come identificati nella denominazione degli attrezzi di pesca in draghe meccaniche comprese le turbosoffianti (HMD) e draga meccanizzata (DRB)*” (MASEF, 2025) detta i limiti della raccolta delle vongole:

- Fissa un numero massimo di imbarcazioni, dotate obbligatoriamente di sistemi di monitoraggio e registrazione della posizione in mare;
- Massimo 400 kg/giorno di prodotto a imbarcazione;
- Massimo 4 giorni di pesca a settimana: si escludono sabato, domenica, festivi e un giorno aggiuntivo fissato dal Consorzio di gestione;
- Ulteriore vagliatura a terra delle vongole esclusivamente nei punti designati dai Consorzi di gestione;
- Vietata la pesca nelle aree di ripopolamento. Una volta che gli esemplari avranno raggiunto la taglia di raccolta consentita allora il Consorzio dovrà notificare l'Autorità Marittima competente del territorio e designare nuove aree di ripopolamento;
- Obbligatorio il monitoraggio della risorsa ad opera dei Consorzi di Gestione;
- Chiusura della pesca con draghe idrauliche per tre mesi l'anno (uno dei quali non necessariamente continuativo).

La selezione avviene successivamente tramite vagli manuali o meccanici in cui la discriminante è lo spessore, sebbene la normativa parli di lunghezza. Il “*Regolamento relativo alla conservazione delle risorse della pesca e alla protezione degli ecosistemi marini attraverso misure tecniche*” (Parlamento Europeo e Consiglio Europeo, 2019) detta la taglia di riferimento

per la conservazione delle vongole a 25 mm, misurati sulla parte più lunga della conchiglia, come mostrato in Figura 5, ma è in vigore una deroga per le acque territoriali italiane che consente di pescarle a partire da 22 mm fino al 31 dicembre 2030 (Parlamento Europeo e Consiglio Europeo, 2025).

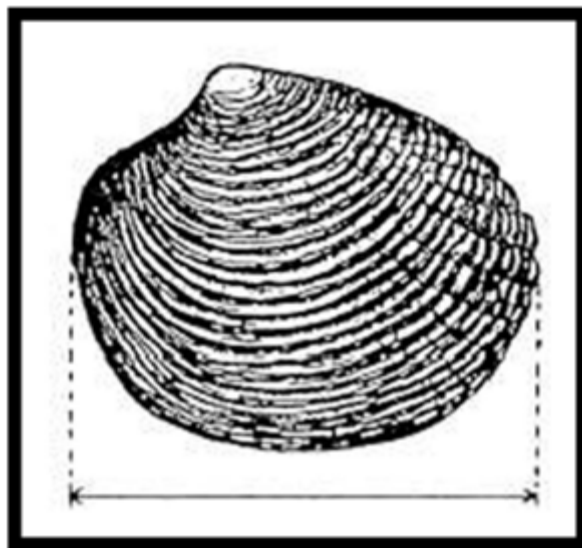


Figura 5: schema di riferimento per la misurazione della dimensione minima consentita di una vongola (Parlamento Europeo e Consiglio Europeo, 2019)

1.2. La classe dei bivalvi

In inglese, con “clam” si intendono svariate specie diverse di molluschi bivalvi e anche in italiano la parola vongola funge da termine ombrello.

In generale, i bivalvi sono una grande classe di molluschi, sia marini che d’acqua dolce, dotati di corpi molli compressi rinchiusi in esoscheletri calcificati, generalmente con funzione protettiva e costituiti da una coppia di valve distinte e collegate tra loro.

Si tratta di un gruppo grande e molto diversificato, comprendente circa 50 mila specie viventi che spaziano da adulti di 0.5 mm fino alle gigantesche *Tridacna gigas* (Linnaeus, 1758) di 1.4 m, dotate di valve di 115 kg l’una (Ponder, et al., 2020).

Sono quasi tutti filtratori sedentari e utilizzano la corrente prodotta dalle ciglia delle branchie per captare minuscole particelle alimentari (fitoplancton, batteri, detriti organici e piccoli protisti).

Caratteristica esclusiva di questo gruppo è l'assenza di radula¹ e dell'odontoforo che la supporterebbe. Inoltre, presentano scarsa cefalizzazione e le loro branchie si sono evolute in ctenidi, organi specializzati per respirazione e alimentazione.

Il guscio dei bivalvi, tipicamente simmetrico, consiste di due valve incernierate dorsalmente da dentini, che possono essere aperte e chiuse grazie al lavoro antagonista di muscoli adduttori e di un legamento a cerniera: esso le fa aprire e i muscoli, contraendosi, ne causano la chiusura. All'interno delle valve possiamo trovare delle cicatrici nei punti in cui i vari muscoli ci si sono attaccati nel corso della vita del mollusco.

Il guscio dei bivalvi è costituito da tre strati sovrapposti: un sottile layer esterno costruito su una matrice organica di conchiolina (periostraco), uno strato prismatico di mezzo e uno interno madreperlaceo.

Il periostraco, oltre a fare da protezione contro abrasioni e predatori, funge da sito di nucleazione per il CaCO_3 .

Il meccanismo di formazione del guscio non è in realtà ancora pienamente compreso ma sembra che le cellule del mantello epiteliale siano in grado di concentrare del carbonato di calcio amorfo e rilasciarlo sulle proteine della matrice, che ne vanno a influenzare la forma (Carducci, et al., 2022).

Nei bivalvi ciò avviene tramite una grande varietà di metodi, con svariati tipi di microstrutture organizzate in strati in modi e numeri diversi a seconda del taxon. Si pensa che queste differenze siano di significato filogenetico e biomeccanico adattativo (Bieler, et al., 2014).

Il carbonato di calcio delle conchiglie si presenta sotto forma di calcite, aragonite, o un mix tra le due, a seconda del taxon e delle condizioni ambientali. Ad esempio, la calcite risulta stabile a temperature inferiori all'aragonite e più capace di resistere alla dissoluzione, diventando la scelta migliore in oceani più acidi come quelli dal Giurassico al Cretaceo.

In ogni caso, la composizione elementare del guscio di un bivalve rispecchia la composizione geochimica dell'ambiente che lo circonda e dipende fortemente dalle condizioni ambientali, quali temperatura, salinità (Strasser, et al., 2008) e pH (Zhao, et al., 2020)), in cui si sviluppa. Anche l'età, la rapidità di crescita e ovviamente la specie giocano però un ruolo importante.

¹ Di grande importanza dal punto di vista tassonomico, in quanto non soggetta a decomposizione.

Al di sopra del legamento a cerniera troviamo poi l'umbone, la parte più vecchia della conchiglia (Hickman, et al., 2016), e all'interno del guscio, oltre ai muscoli adduttori, sono presenti il piede, i palpi labiali e la massa viscerale, che a sua volta contiene il cuore, l'apparato digerente, altri muscoli principali, il sistema nervoso centrale, i reni e infine le gonadi. Tutto ciò è circondato dal mantello.

1.2.1. La tassonomia dei bivalvi

La tassonomia dei bivalvi è sempre stata una materia controversa e numerose sono state le interpretazioni offerte. Ad oggi, la classificazione più accreditata è quella proposta da Bouchet & Rocroi (2010), poi adottata dal World Register of Marine Species, che si basa su analisi cladistiche che sfruttano multiple caratteristiche contemporaneamente, come più sistemi di organi, la forma del guscio e la filogenetica molecolare.

Le vongole appartengono all'ordine dei Venerida (Gray, 1854) e alla famiglia delle Veneridae (Rafinesque, 1815) e, a livello del mercato europeo, con il termine ci riferiamo di solito alle seguenti specie:

- *Ruditapes philippinarum* (A. Adams & Reeve, 1850) o vongola verace filippina;
- *Ruditapes decussatus* (Linnaeus, 1758) o vongola verace mediterranea;
- *Chamelea gallina* (Linnaeus, 1758) o vongola comune;
- *Dosinia exoleta* (Linnaeus, 1758) o lupino.

Spesso ritenute vongole ma in realtà appartenenti all'ordine delle Cardiida (Férussac, 1822), famiglia delle Cardiidae (Lamarck, 1809), sono le *Cerastoderma edule* (Linnaeus, 1758), chiamate “common cockle” e “cuore edule” in italiano, molto apprezzate nei paesi europei bagnati dall'Atlantico.

In questa tesi tratteremo le due *Ruditapes*, in quanto a questo genere appartengono gli esemplari che sono stati campionati e che oltretutto corrispondono alle specie di maggior successo commerciale nel mercato italiano.

A tal proposito, si segnala che, per la già segnalata instabilità tassonomica nella classe Bivalvia, in letteratura entrambe le specie oggetto di questa tesi vengono spesso chiamate usando gli antiquati ed errati generi di *Venus*, *Tapes* e *Venerupis* (WoRMS Editorial Board, 2026).

1.2.2. Le vongole del genere *Ruditapes*

Ruditapes philippinarum

Ruditapes philippinarum, il cui nome comune più usato è vongola verace filippina², è una specie edibile di bivalve d'acqua salata, appartenente alla famiglia delle Veneridae. È nativa degli oceani Pacifico e Indiano e nello specifico si trova comunemente sulle coste indiane, pakistane, cinesi, coreane, filippine, giapponesi fino alle Isole Curili controllate dalla Russia a Nord dell'Hokkaido.

Fofonoff, et al. (2018) riassume molto efficacemente le informazioni che possediamo su *R. philippinarum*: essa è una vongola infaunale che vive sia in aree subtropicali che temperate, nascosta in sedimenti sabbiosi, fangosi ma anche ghiaiosi.

Si può trovare in una grande quantità di habitat, tendenzialmente tra la battigia e la zona intertidale, includendo lagune con acque salmastre, estuari, praterie di piante del genere *Zostera* (Linnaeus, 1753) e anche sotto il ghiaccio.

Sono organismi filtratori che catturano le particelle in sospensione (spesso fitoplancton ma anche microalghe bentoniche) tramite i sifoni, intrappolandole nelle branchie. Prede facili a causa della bassa profondità in cui si sotterrano, diventano nutrimento di lumache della famiglia delle Naticidae, stelle marine, granchi, pesci, uccelli, lontre e anche procioni e sono ospiti di un gran numero di parassiti, tra cui batteri, protozoi, trematodi e vermi copèpodi.

Possono sopravvivere in un grande range di temperatura e salinità, sebbene siano più prolifiche in aree subtropicali (idealmente a 20-22 °C e 24-35 g/L di sale), dove iniziano a riprodursi a dimensioni inferiori che nelle acque più fredde.

I sessi sono separati e la fecondità delle femmine aumenta all'aumentare delle dimensioni. Dalle uova nascono larve trocofore che sviluppano un piccolo guscio dopo due giorni e che a 12-24 giorni di vita si attaccano prima ad una superficie dura tramite il bisso e successivamente si trasferiscono nel sedimento. Hanno un'aspettativa di vita che va dai 2 ai 13 anni, basandosi sul numero di anelli della conchiglia, e gli individui adulti raggiungono di solito dimensioni tra i 40 e i 57 mm, arrivando in rari casi a 79 mm.

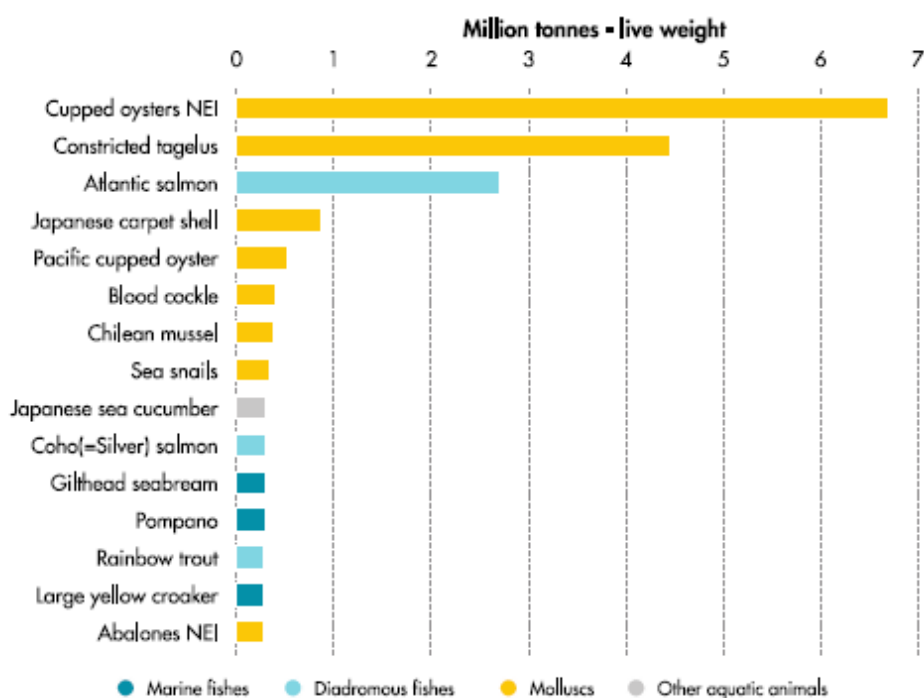
R. philippinarum possiede una conchiglia piuttosto ovale, con un umbone moderatamente sviluppato e posizionato anteriormente rispetto alla linea mediana. All'esterno la conchiglia è

² In inglese *Manila clam/ Japanese littleneck clam/ Japanese cockle/ Japanese carpet shell*

ornata da linee concentriche e coste radiali che si incontrano con angoli squadrati. Il margine interno ventrale è liscio e le due cerniere delle valve risultano molto simili tra loro, con il legamento che si trova elevato sopra il margine dorsale. Infine, la lunula è a forma di cuore e i sifoni si separano solo alle estremità.

La colorazione della conchiglia è fortemente variabile ma risulta spesso color crema o grigia, con variegature concentriche brune e macchie spigolose. In particolare, gli esemplari provenienti da fondali anossici risultano quasi completamente neri. L'interno delle valve è frequentemente viola sui margini e perlaceo al centro. Il seno palliale presenta spesso una colorazione giallastra.

Sono la Venerida maggiormente allevata al mondo, sia nelle loro acque native che dove risultano alloctone, arrivando ad essere la terza specie per peso di bivalve del 2023, come si vede nella Figura 6.



Note: Species items do not include generic items at family or higher taxonomic level.
Source: FAO. 2025. FishStat. Global aquaculture production 1950-2023.

Figura 6: maggiori specie coltivate in acquacoltura in ambienti marini (FAO Statistics, 2023)

Hanno un grande impatto sulle comunità bentoniche delle zone in cui sono invasive, andando a soppiantare le specie native, sebbene l'impatto ambientale maggiore sia causato dal disturbo creato dalla loro raccolta nel corso delle operazioni di acquacoltura.

Ruditapes decussatus

Ruditapes decussatus, in inglese *grooved carpet shell* o *palourde clam*, appartiene come *R. philippinarum* alla famiglia delle Veneridae. È una specie presente in tutto il mondo ma di grande importanza tradizionale ed economica nel bacino del Mediterraneo e soprattutto nel Mare Adriatico.

R. decussatus è tipica di aree costiere poco profonde e occupa prevalentemente ambienti estuarini e lagunari, nelle zone intertidali. Vive come organismo infaunale in sedimenti sabbiosi o sabbiosi-siltosi, spesso ricchi di materia organica, a pochi centimetri di profondità. Tollera moderate variazioni di salinità e per questo motivo preferisce acque marine o salmastre (FAO, 2009).

Si tratta di un organismo filtratore che si nutre, come *R. philippinarum*, principalmente di fitoplancton, particolato organico e microrganismi sospesi nella colonna d'acqua. Per questo motivo svolge un ruolo importante nel riciclo di nutrienti e nel mantenimento della qualità dell'acqua ed è potenzialmente utilizzabile come biomarker.

È una specie considerata ecologicamente sensibile, vulnerabile a variazioni ambientali quali l'aumento della temperatura, l'inquinamento, l'acidificazione delle acque (Range, et al., 2011) e l'eutrofizzazione.

La conchiglia ha una forma ovale-allungata, con un profilo appiattito e un umbone piuttosto anteriore. Esternamente possiamo trovare un caratteristico reticolo inciso formato dall'intersezione di strie concentriche di accrescimento e costolature radiali ben evidenti³.

I sessi sono separati ma non è presente dimorfismo evidente e l

a riproduzione è sessuata con fecondazione esterna, tramite il rilascio di gameti nella colonna d'acqua. Il ciclo riproduttivo è stagionale e risulta fortemente influenzato da temperatura e disponibilità trofica. Dopo la fecondazione, le larve attraversano una fase planctonica, seguita dalla metamorfosi e dal reclutamento bentonico, momento critico per la sopravvivenza della specie (Ammar, et al., 2013).

Questa specie ha una crescita lenta, se paragonata a *R. philippinarum*, e la maturità sessuale viene raggiunta a uno o più anni d'età, a seconda delle condizioni ambientali.

³ Da cui deriva il nome scientifico *decussatus* (da *decusso*, "incrociare a forma di X" (Dizionario Latino Olivetti, 2025)

La colorazione va dal bianco-giallastro al beige ma presenta spesso macchie o bande brune, mentre l'interno della conchiglia si presenta come un bianco lucido. Il legamento è esterno e ben sviluppato e i sifoni piuttosto corti ma ben separati.

Differenze tra le specie

A differenza di *Ruditapes decussatus*, *Ruditapes philippinarum* non è nativa del Mediterraneo. Come già detto, è stata introdotta a scopi acquacolturali ma è originaria del Pacifico occidentale.

La vongola filippina fu preferita alla vongola nativa per i suoi tassi di crescita maggiori, la facilità di ottenimento delle sementi tramite riproduzione controllata e la maggiore tolleranza alle variazioni ambientali (come salinità, temperatura e il tipo di substrato).

La loro somiglianza ne causa anche l'errata etichettatura commerciale: entrambe vengono chiamate vongole veraci ma la *decussatus*, oltre ad essere ormai più rara, è anche superiore dal punto di vista organolettico, e di conseguenza può essere venduta a prezzi più alti (Maia, et al., 2025).

Distinguere le due specie non è facile, viste le somiglianze tra i loro gusci, ma è fattibile con più sicurezza osservando il corpo molle dell'animale e nello specifico i sifoni, come fatto da Nerlović, et al. (2016), che esprime e testa i seguenti criteri:

- Tenendo gli esemplari vivi in acqua salata e valutando i campioni da aperti, si può notare come la vongola filippina abbia i sifoni fusi per la maggior parte della sua lunghezza, separandosi solo alla fine, mentre la vongola nostrana li ha più lunghi e divisi
- fin dalla loro origine;
- Ci sono differenze nei solchi presenti sul dorso della conchiglia che risultano essere più spessi e incrociarsi in maniera più netta in *philippinarum* rispetto a *decussatus*, donandogli una superficie più ruvida al tatto;
- La forma del guscio delle vongole invasive è piuttosto ovale, mentre le autoctone tendono ad avere una regione posteriore più triangolare;
- Attorno alle cerniere (sulla "lunula") *p.* tende ad essere scura, mentre *d.* non presenta colori particolari;

- L'interno del guscio di *philippinarum* è tipicamente caratterizzato da macchie violacee dove i muscoli si collegano, mentre in *decussatus* queste zone tendono a presentarsi come biancastre o gialline, senza alcun tipo di viola.
- La profondità del seno palleale è indicativa della lunghezza dei sifoni e di conseguenza forma un'insenatura più angolata e profonda nella vongole autoctone piuttosto che in quelle filippine.

In questa tesi si è usato il primo criterio per differenziare le due *Ruditapes spp.*, grazie alle modalità di conservazione degli animali che hanno consentito di analizzarne i sifoni anche una volta che essi non erano più vitali.

Altri metodi efficaci sono l'analisi morfometrica e l'analisi del DNA nucleare e mitocondriale, quest'ultimo quello di più successo.

1.3. Seafood Traceability

La verifica dell'autenticità e dell'integrità degli alimenti d'origine marina rappresenta una tematica complessa che, negli ultimi anni, ha assunto un'importanza crescente e un sempre più forte interesse da parte dell'opinione pubblica.

Questa problematica comprende numerosi aspetti differenti, che spaziano dall'individuazione di pratiche di etichettatura errata o di rappresentazione fuorviante del prodotto, fino al riconoscimento di fenomeni di adulterazione e di contaminazione lungo la filiera alimentare. Risolvere questo problema non è semplice, anche a causa della sua diffusione: si calcola che quasi il 40% di pesci e frutti di mare venduti negli USA presentino un'etichettatura erranea, spesso indicando una specie simile, ma di minor valore, o usando nomi inaccettabili nel mercato (Ahles, et al., 2025).

Inoltre, va sottolineato come la domanda per questi prodotti sia in continua crescita (si stima un aumento dei consumi del 10% nel 2032) e il mercato è destinato ad allargarsi. Considerando inoltre la sua forte globalizzazione e il suo elevato valore⁴, è evidente la necessità di fare luce su una *supply chain* complessa, frammentata, opaca e ancora fortemente legata alla pesca clandestina, con il 20% di prodotti selvatici pescati illegalmente nel 2013.

⁴ risulta la proteina animale con il mercato di maggior valore a livello globale, per un totale di più di 150mld di dollari nel 2022 (Boissat & Boucher, 2024)

Queste pratiche fraudolente non sono solo un problema economico: possibili implicazioni sulla salute dei consumatori sono evidenti, causate ad esempio dal rimpiazzare specie di qualità con altre di minor valore e potenzialmente velenose (Giusti, et al., 2019) o vendendo frutti di mare pescati illegalmente di aree inquinate (Kusche & Hanel, 2021).

Oltre a metodi di controllo del mercato e della *supply chain* è sempre più necessario implementare rapidi metodi analitici per controllare con sicurezza la genuinità del prodotto e proteggere i consumatori. Questi si possono dividere in due macrocategorie, in base all'oggetto dell'analisi: la componente organica (DNA, proteine, lipidi, zuccheri e altri metaboliti) o quella inorganica (elementi e isotopi). In seguito, un breve confronto tra i metodi più utilizzati nel campo della *seafood traceability*, come riportato da Gopi, et al. (2019).

1.3.1. DNA profiling

Molto usato sia dai produttori che dalle autorità per identificare l'animale anche fino al livello di sottospecie. Si basa sul fatto che il comportamento delle molecole di DNA sia uguale a prescindere dal taxon analizzato e il metodo funziona anche su prodotti cotti fino a 120°C. Necessita di un database pubblico centralizzato e aggiornato.

1.3.2. Fatty acid profiling

Si utilizza la spettrografia o la cromatografia per determinare la composizione in acidi grassi del prodotto. Nel caso dei frutti di mare, questo metodo è spesso associato alla Stable Isotope Analysis (SIA). I lunghi tempi di preparazione del campione lo rendono un metodo lento ma utile per discriminare prodotti in base al metodo di produzione e alla loro origine geografica.

1.3.3. Elemental profiling

Basata sul prevalente utilizzo di strumenti per l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) e per l'ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry), che consentono di determinare le concentrazioni degli elementi in traccia dei campioni. Questo metodo può essere applicato sia alle parti calcificate inorganiche dei campioni che ai loro tessuti molli, tutti precedentemente preparati tramite mineralizzazione. In materia, ci concentreremo più nel dettaglio nel paragrafo Paragrafo 1.4. ma si dimostra efficace per determinare l'origine geografica dei campioni, anche a brevi distanze.

1.3.4. Stable isotope analysis

Questa metodologia sfrutta l'accumulo di isotopi stabili nei tessuti dei campioni man mano che ci si muove lungo la catena trofica. Tipicamente la tecnica utilizza gli isotopi del carbonio e nitrogeno, ma si può avvalere anche di ossigeno e idrogeno. Gli isotopi dei predatori sono fortemente legati alla composizione della loro dieta e ciò si riflette sul contenuto in isotopi dei loro muscoli.

Utilizzata soprattutto per distinguere tra diversi metodi di produzione (ad esempio tra cattura selvatica, allevamento tradizionale e allevamento biologico), spesso questa tecnica non è sufficiente e necessita di essere associata al fatty acid profiling o al linoleic acid profiling.

1.3.5. Fluorescenza a raggi X tramite Itrax

È un metodo che fornisce la composizione elementare dei campioni, generalmente dal punto di vista qualitativo. Usato solitamente su campioni geologici, di recente si sono sviluppati metodi per analizzare i tessuti muscolari organici. Ancora nelle fasi iniziali, non si conosce appieno la robustezza del metodo.

1.4. Environmental Fingerprint

La seguente tesi si basa sul concetto dell'Environmental Fingerprint e più nello specifico sulla Trace Element⁵ Fingerprint, o TEF, che corrisponde a una firma o impronta geochimica che l'ambiente lascia sugli organismi che ci crescono e vivono.

Il concetto nasce con la necessità di tracciare gli stadi larvali degli organismi bentonici acquatici. Sebbene essi fossero conosciuti fin dai tempi di Aristotele, avremo maggiori informazioni su questi organismi planctonici solo a partire dall'800 con J. Vaughn Thompson and Edward Forbes (Young, 2012). A partire dagli anni '80, gli ecologisti divennero sempre più interessati alla materia e uno dei metodi che si svilupparono fu l'EF.

Infatti, mentre le larve si sviluppano, vanno ad incorporare degli elementi in traccia nelle matrici carbonatiche in costruzione (gusci, otoliti, statoliti) (Becker, et al., 2005; Carson, et al., 2013). Questi elementi hanno maggiori possibilità di essere incorporati se presenti in maniera

⁵ In chimica analitica un elemento in traccia, o oligoelemento, è un elemento presente in un campione con una concentrazione media inferiore a 100ppm, corrispondente a 0.1mg/kg

maggiore nell'ambiente nel momento dello sviluppo dell'individuo (Thorrold, et al., 2002; Takesue, et al., 2008).

Questo concetto è stato sviluppato sia attraverso l'uso degli elementi in traccia che grazie agli isotopi e si è dimostrato valido sia per le larve di pesce che di invertebrati. Per poter essere in grado di differenziare l'origine di due esemplari, però, è necessario che le differenze tra gli ambienti in cui essi sono cresciuti siano sufficienti, così da generare delle "firme" inequivocabili. Di conseguenza, gli studi iniziali (Gillanders & Kingsford, 1996) si concentrarono soprattutto su ambienti costieri e di estuario, dotati di "firme" uniche, piuttosto che sul mare aperto.

Va però sottolineato che la necessità che ha guidato questi studi è stata prima ambientale e poi ecologica e che gli studi su specie bivalvi commerciali siano quindi più recenti.

Ad esempio, negli anni '80 e '90 ci si chiedeva se i bivalvi potessero essere dei buoni indicatori di metalli pesanti (Klumpp & Burdon-Jones, 1982; Bourgoïn, 1990), e successivamente (negli anni 2000) se la TEF potesse essere usata a scopi biologici ed ecologici (Putten, et al., 2000) e per studiare le variazioni spazio-temporali dell'ambiente (Lazareth, et al., 2003).

In seguito, si iniziò a trattare le specie commerciali, analizzando però solo la componente organica e gli elementi presenti in essa, con lo scopo di capire se fossero sicure per la filiera alimentare (Özden, et al., 2009).

Il primo che si è occupato della TEF sui gusci di *Ruditapes* fu il team di Fernando Ricardo, la cui attività in materia iniziò però con un'altra specie (*Cerastoderma edule*). In esso ci si chiese se il metodo fosse capace di discernere l'origine geografica di campioni presi da cinque allevamenti vicini circa 1 km, all'interno di uno stesso estuario (Rio de Aveiro in Portogallo) (Ricardo, et al., 2015).

Lo studio produsse una CAP (Canonical Analysis of Principal Coordinates) che permise di classificare correttamente il 92% dei campioni.

Lo stesso autore e il suo team pubblicarono successivamente altri articoli, avanzando lo stato dell'arte in materia:

- Nel suo lavoro del 2017, si testò l'efficacia della TEF in 8 ecosistemi diversi e su un periodo di tempo di 2 anni consecutivi. L'ecosistema fu correttamente assegnato il 90% delle volte ma si evidenzia come non sia possibile associare positivamente un bivalve (in questo caso *Cerastoderma edule*) al suo luogo d'origine se la TEF è stata fatta più

di sei mesi prima. Si consiglia quindi una periodica rivisitazione della TEF (ogni sei mesi - un anno) per mantenere la robustezza del metodo (Ricardo, et al., 2017).

- Nel 2020, ci fu il primo studio che trattò di *Ruditapes* in materia. Ci si propose di trovare modi di diminuire il costo economico ed ecologico della TEF, tramite ad esempio l'utilizzo di più piccoli pezzi di conchiglia, polverizzati tramite un mortaio, invece che gusci interi. Ciò consente soprattutto di diminuire l'uso dei solventi e anche il tempo necessario alla dissoluzione del carbonato (Ricardo, et al., 2020).
- Nel 2022, si volle verificare l'efficacia della TEF a indovinare l'origine di una *Cerastoderma edule* a scale regionale, nazionale e internazionale. Il metodo discrimina correttamente i bivalvi a tutte le scale con un'accuratezza del 97.2%-100% (Ricardo, et al., 2022).
- Nel 2022, ci fu il primo studio che testò il funzionamento della TEF sui gusci di *Ruditapes decussatus* e *R. philippinarum* a scala nazionale e regionale sulle coste del Portogallo, con una percentuale di riuscita di più del 96.3% (Mamede, et al., 2022).
- Nel 2024, si provò ad utilizzare la TEF su *R. philippinarum* per esporre delle pratiche fraudolente in merito all'origine del prodotto. Lo studio fu in grado di identificare correttamente gli esemplari non originari dell'area studiata (Mamede, et al., 2024).
- Infine, nel 2025 si è provato a vedere se fosse possibile collocare correttamente esemplari pescati in un anno o in un posto diverso da quelli usati per costruire il modello. L'efficacia è stata calcolata tra il 64% e l'85%. Il motivo risiede nel difetto della TEF di necessitare di frequenti campionamenti per mantenere efficaci ed aggiornati i modelli (Santos, et al., 2025).

Per quanto riguarda *Ruditapes spp.* si consiglia anche la lettura di Iguchi, et al. (2013), in cui si dimostrò come fosse possibile discernere vongole veraci filippine originarie da Giappone, Cina e Corea.

Per un'altra specie di grande importanza commerciale, si segnala anche Bennion, et al. (2019), che prova come si possano riconoscere, con una sicurezza del 100%, esemplari di mitilo cresciuti a soli 6 km di distanza.

2. Scopo della ricerca

Il principale scopo di questa tesi consiste nel verificare l'efficacia della Trace Element Fingerprint, o TEF, nel distinguere la provenienza di vongole del genere *Ruditapes*, raccolte in punti diversi sulle coste italiane dell'Alto Adriatico, attraverso l'analisi del solo guscio carbonatico.

Se si dimostrasse una tecnica efficace, potrebbe fornire alle autorità uno strumento di analisi in più per proteggere la salute e gli interessi dei consumatori, garantendo l'origine dichiarata del prodotto.

Oltre agli animali, si è anche reso necessario raccogliere il sedimento in cui essi hanno vissuto, alla ricerca di parallelismi tra le concentrazioni degli elementi in traccia tra i due diversi tipi di campione. L'intenzione era capire se avendo solo uno dei due sarebbe stato possibile risalire agli elementi in traccia dell'altro.

Ci si è però posti anche degli obiettivi secondari, primo dei quali è stato di indagare se la TEF fosse in grado di identificare dal punto di vista geochimico le due principali specie del genere *Ruditapes* presenti sulle nostre coste, paragonando esemplari raccolti nelle stesse zone.

Sulla stessa linea di pensiero, abbiamo posto a confronto la valva destra e la valva sinistra degli esemplari raccolti in Pialassa della Baiona per vedere se l'una o l'altra fossero distinguibili tramite i diversi rapporti degli elementi in traccia.

Sempre sulla Pialassa, è stato fatto un piccolo approfondimento per vedere se le vongole pescate lungo il gradiente Nord - Sud presentassero arricchimenti in inquinanti inorganici man mano che si procedeva verso il polo industriale.

Infine, invece che analizzare l'intera valva, si è voluta vedere la differenza nella TEF tra le parti più vecchie e più giovani del guscio dell'animale, prendendo tre diversi campioni da analizzare in tre zone diverse della conchiglia: esterno (la parte più nuova, E), zona mediana (M) e interno (la parte più datata, I). La filosofia che ha guidato questa scelta sta nel tentativo di vedere se è possibile studiare gli spostamenti che la vongola ha subito nel corso della propria vita in base alle diverse concentrazioni degli elementi nelle rispettive parti del guscio.

3. Materiali e Metodi

Questo lavoro di tesi ha raccolto campioni sia di vongole che del sedimento in cui esse si trovavano in quattro aree principali. Nella Figura 7 si possono vedere le varie località di raccolta dei campioni di vongole, situate sulla costa italiana dell'Alto Adriatico, tra la Laguna di Venezia a Nord e la foce del fiume Bevano come punto più meridionale.

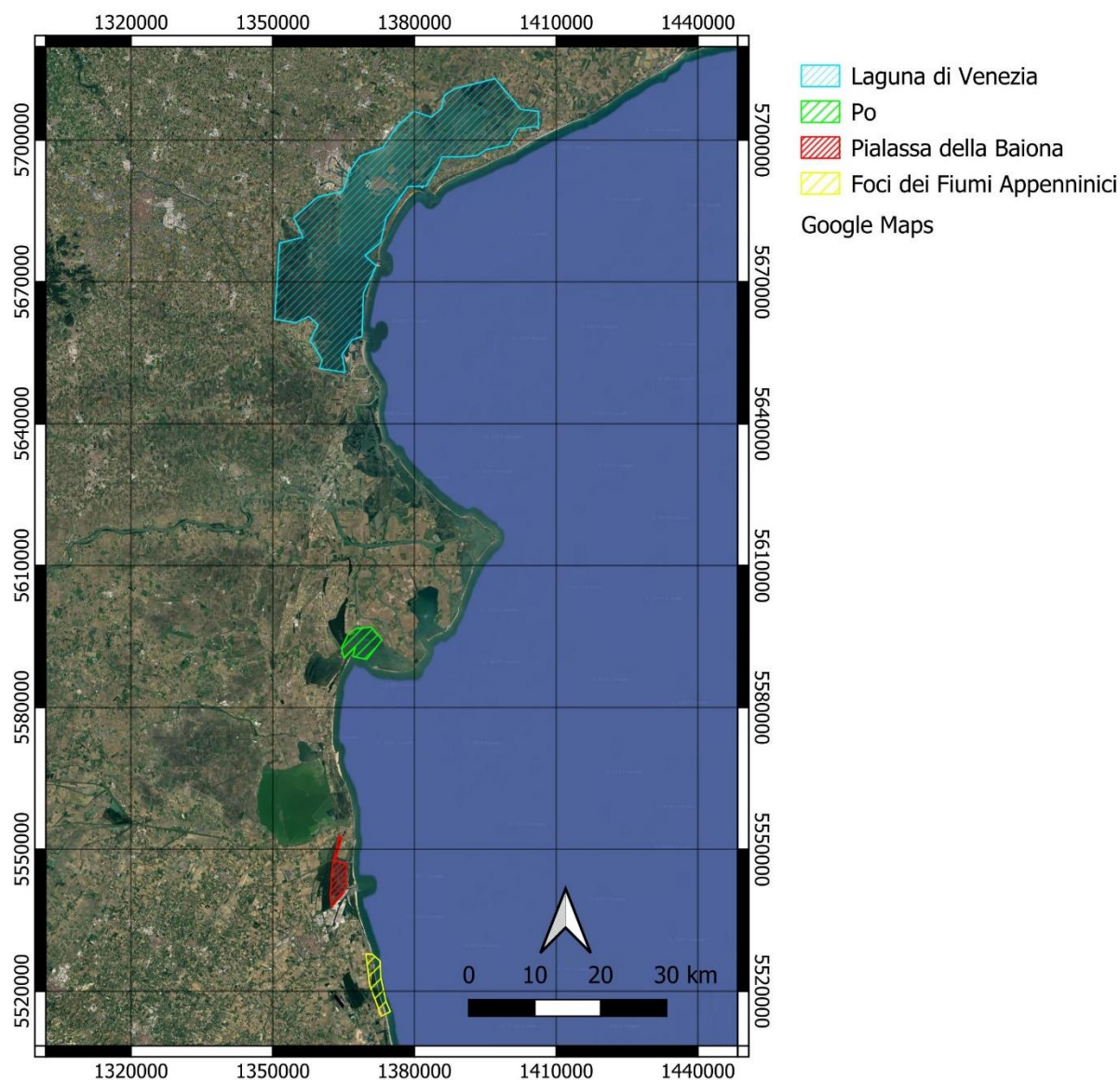


Figura 7: località di raccolta delle vongole

Un totale di quarantuno esemplari di bivalvi di diverse specie è stato raccolto nelle località e nei periodi indicati nella Tabella 1.

Tabella 1: località, specie e periodi di raccolta degli esemplari di bivalvi

Località di campionamento	Sigla della località	Numero di campioni raccolti	Numero di siti campionati	Periodo di campionamento	Specie campionate
Laguna di Venezia	LV	12	4	Maggio 2025	<i>R. philippinarum</i> <i>R. decussatus</i>
Po di Volano	PV	3	1	Aprile 2024	<i>R. philippinarum</i>
Pialassa della Baiona	PB	21	5	Aprile 2024	<i>R. philippinarum</i> <i>R. decussatus</i>
Lido di Dante	LD	2	1	Luglio 2025	<i>n.d.</i>
Foce del fiume Bevano	FB	3	1	Luglio 2025	<i>Ruditapes spp.</i>

Per motivi che si approfondiranno in seguito, delle vongole della Pialassa sono state mineralizzate e analizzate entrambe le valve. Inoltre, come accennato nel Capitolo 2, ogni valva è stata frantumata in due o tre parti (E, M, I), arrivando così a un totale di 183 campioni, suddivisi come in Tabella 2.

Tabella 2: numero totale dei campioni analizzati dopo aver suddiviso le valve prescelte nelle tre parti EMI

Località di campionamento	E Esterno	M Parte Mediana	I Interno	Totale
Laguna di Venezia	12	9	12	33
Po di Volano	3	3	3	9
Pialassa della Baiona Sx	21	21	21	63
Pialassa della Baiona Dx	21	21	21	63
Lido di Dante	2	2	2	6
Foce del fiume Bevano	3	3	3	9
Totale	62	59	62	183

In tre casi le ridotte dimensioni delle valve non hanno consentito di ottenere le tre diverse porzioni, ciascuna dal peso minimo di 2-3 g. Al fine di mantenere la coerenza del metodo analitico, si è quindi deciso di dividere le conchiglie più piccole in due piuttosto che in tre, tenendo la parte più esterna E e quella più interna I.

Inoltre, insieme agli esemplari di bivalvi è stato raccolto anche il sedimento in cui esse vivevano, per un totale di 24 campioni, 15 dei quali sono stati prelevati appositamente per

questa tesi ed elencati in Tabella 3, e i rimanenti 9 scelti tra i più vicini alle foci da Amorosi, et al. (2022), per arricchire l'area Nord Adriatica, come mostrato nella Tabella 4.

Tabella 3: campioni di sedimento raccolti contemporaneamente agli esemplari di bivalvi

Località del campionamento	Codice del campione di sedimento	Lat	Long
Laguna di Venezia	SS1 Fusina	45.410833	12.250583
Laguna di Venezia	SS2 Chioggia	45.192583	12.266222
Laguna di Venezia	SS3 Treporti	45.464944	12.434139
Foce dei Fiumi Uniti	SS4 Foce Fiumi Uniti 1	44.393780	12.315920
Foce dei Fiumi Uniti	SS5 Foce Fiumi Uniti 2	44.391580	12.317440
Foce del Bevano	SS6 Bevano	44.362220	12.323580
Foce del Po di Goro	SS7 Goro	44.838890	12.283780
Pialassa della Baiona	6-A16 DX	44.522016	12.256632
Pialassa della Baiona	9-A11 SX	44.510782	12.254980
Pialassa della Baiona	17-D02 DX	44.494570	12.265080
Pialassa della Baiona	8-C05 DX	44.493718	12.250900
Pialassa della Baiona	10-C05 SX	44.494019	12.251081
Pialassa della Baiona	7-M04 SX	44.483014	12.258648
Foce del Po di Volano	16-FOCEV BULK ii	44.816058	12.280059
Foce del Po di Volano	16-FOCEV ULK	44.816058	12.280059

Tabella 4: campioni di sedimento fluviale, scelti nelle vicinanze della foce, elaborazione da (Amorosi, et al., 2022)

Località del campionamento	Codice del campione di sedimento	Lat	Long
Adige	Adi001	45.138380	12.081218
Adige	AD	45.140698	12.070431
Adige	AD2	45.111005	12.252797
Adige	AD3	45.139830	12.092273
Brenta	BRE	45.311082	12.077775
Brenta	35C19	45.338836	12.056792
Piave	30C19	45.710878	12.451989
Piave	PI	45.625272	12.563573
Sile	N31E07F3	45.560000	12.440000

In Figura 8 sono evidenziati tutti i punti da cui sono stati raccolti i sedimenti.

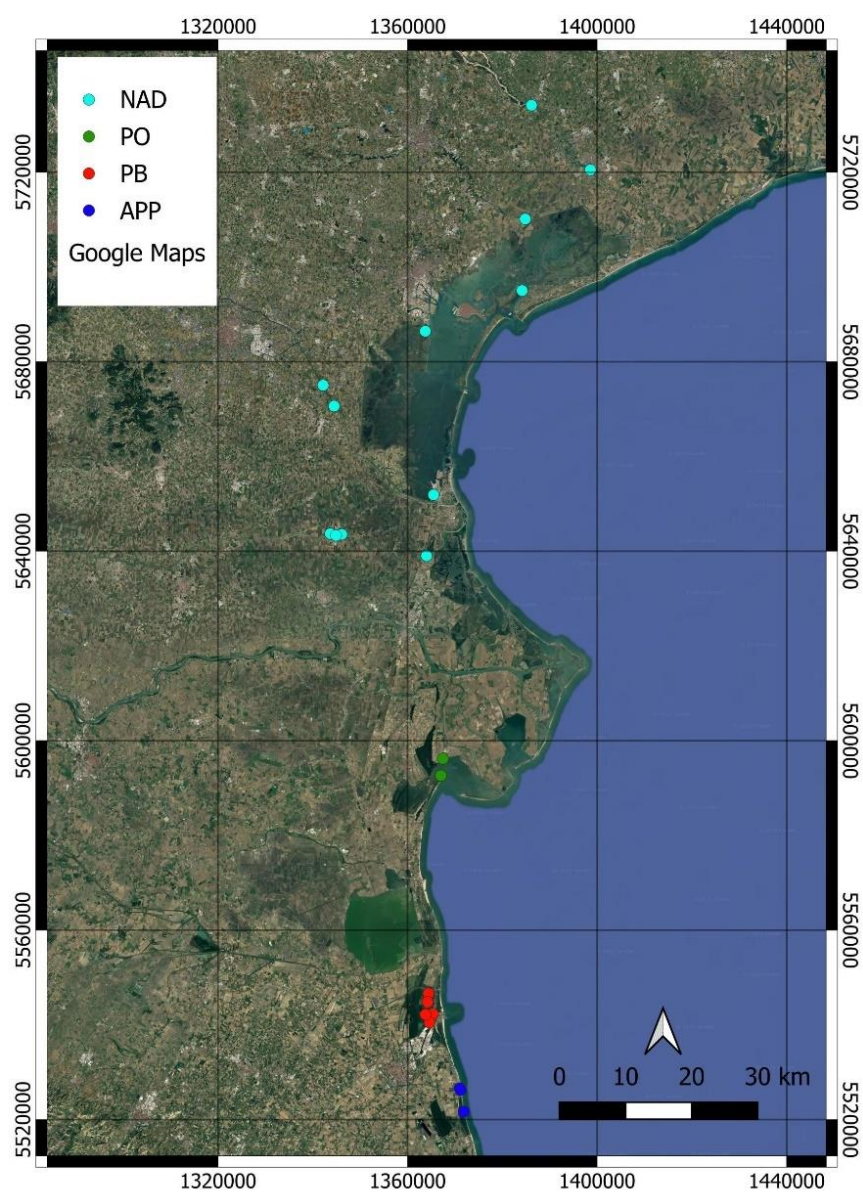


Figura 8: posizione dei siti campionati per i sedimenti

3.1. Siti campionati

La raccolta dei campioni è avvenuta nei vari siti in momenti diversi, distribuiti tra l'aprile 2024 e il luglio 2025. Una volta raccolti, gli esemplari sono state posti, nel minor tempo possibile, in congelatore, allo scopo di preservare la componente organica. Essa è stata etichettata con il codice dell'individuo e conservata, ma non è stata utilizzata ai fini di questa tesi.

I campioni derivano da quattro macroaree geografiche, differenziate per il tipo di sedimento e quindi di elementi in traccia che ci si aspettava di trovare:

- NAD (Nord Adriatico): contiene i campioni della Laguna di Venezia;
- PO: contiene i campioni raccolti presso la foce del Po;
- PB: contiene i campioni presi all'interno della Pialassa della Baiona;
- APP: contiene i campioni raccolti sulle foci dei fiumi appenninici, presso il Lido di Dante e la Foce del Bevano.

3.1.1. Laguna di Venezia

La Laguna di Venezia è la più ampia laguna costiera del Mediterraneo e si estende lungo la costa nord-occidentale del Mare Adriatico. È caratterizzata da un sistema complesso di barene, velme, canali naturali e artificiali, con profondità generalmente ridotte e un marcato gradiente salino determinato dall'interazione tra apporti fluviali e mareali. La laguna è collegata al mare attraverso tre bocche di porto principali (Lido, Malamocco e Chioggia), che regolano il ricambio idrico.

Dal punto di vista produttivo, l'area ospita importanti attività di molluschicoltura, concentrate soprattutto nei settori centro-meridionali. Tali attività rivestono un ruolo economico rilevante ma sono strettamente regolamentate per limitare l'impatto sugli equilibri ambientali lagunari.

Al fine di rappresentare in maniera esaustiva l'intero territorio della Laguna di Venezia, si è scelto di campionare le vongole e i sedimenti in siti il più possibile distanti tra loro, come si può vedere in Figura 9.

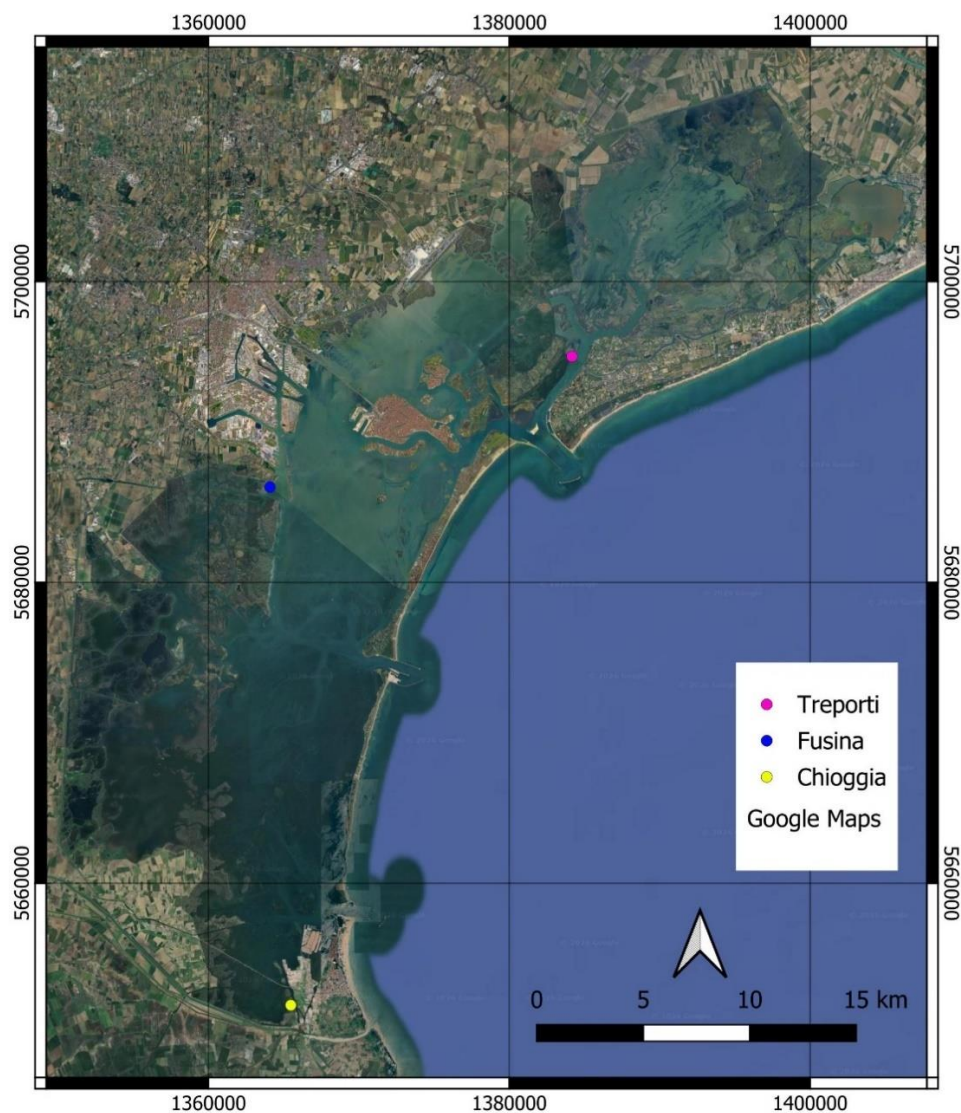


Figura 9: mappa dei siti campionati all'interno della Laguna di Venezia

Il sito di Fusina si trova su una piccola spiaggia nelle vicinanze di Porto Marghera, sulla foce del Canale Anvesa che sbocca nella laguna lungo il Canale dei Petroli.

Il sito di Chioggia si trova nelle vicinanze della località di Brondolo, su una riva limosa lungo il Canale Langhini, in uno dei punti più meridionali della Laguna in assoluto.

Infine, il sito di Treporti è stato scelto di fronte al Litorale di S. Erasmo, su una secca che si affaccia sul Canale di Treporti. Ci troviamo in una zona piuttosto vicina alla Bocca di Porto del Lido di Venezia, non distante da Burano (Comune di Venezia, 2023).

3.1.2. Po di Volano

Sita nella parte più meridionale del Parco regionale del Delta del Po, quest'area è caratterizzata da un sistema lagunare poco profondo, chiamata Sacca di Goro. Possiede fondali sabbiosi che sono caratterizzati dall'essere una delle principali zone di allevamento di molluschi europee. L'attività di coltivazione delle vongole rappresenta un elemento centrale dell'economia locale, con una lunga tradizione e un ruolo importante nell'occupazione e nella filiera produttiva regionale (Ferrara - terra e acqua, 2020).

La raccolta dei bivalvi è stata effettuata nel punto indicato in Figura 10, volutamente al di fuori delle aree allevate. Nella stessa zona sono stati campionati anche tre campioni di sedimento.

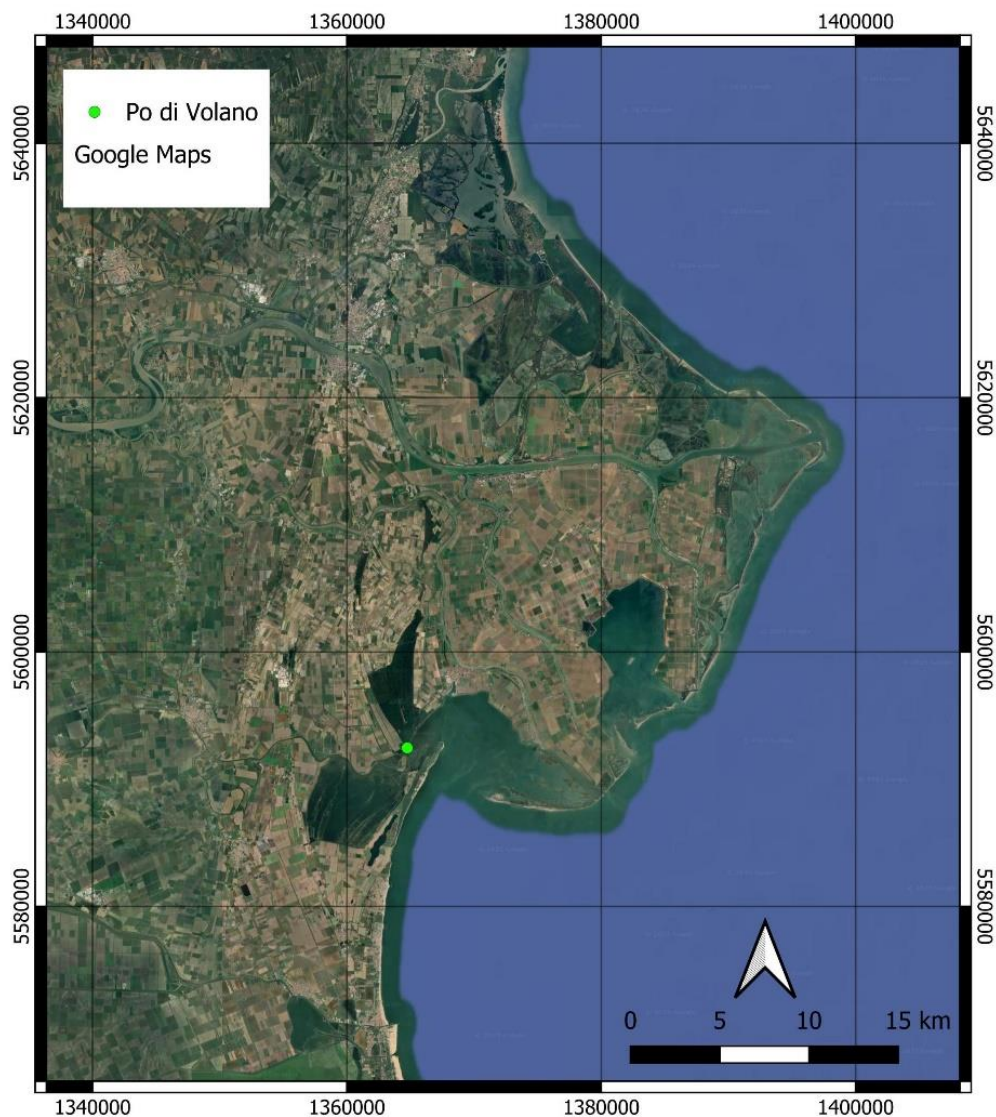


Figura 10: siti in cui è avvenuta la raccolta delle vongole presso il Delta del Po

3.1.3. Pialassa della Baiona

Il campionamento è avvenuto seguendo un gradiente Nord - Sud, come mostrato in Figura 11.

La localizzazione dei punti rispecchia parzialmente quella scelta da Greggio, et al. (2021), studio con il quale è possibile effettuare un parallelismo.

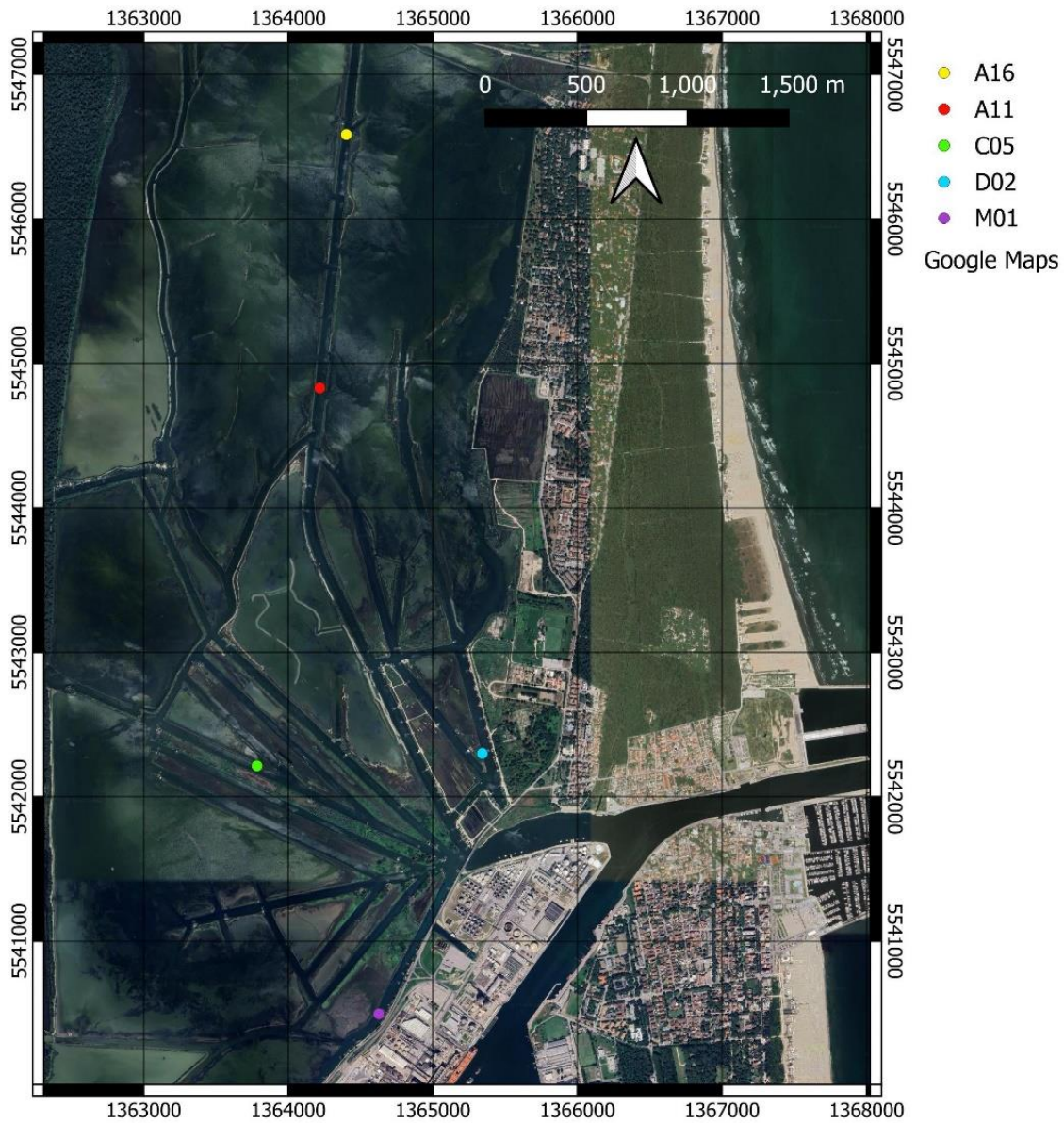


Figura 11: mappa dei siti campionati all'interno della Pialassa Baiona

I sedimenti fini qui raccolti sono ricchi in carbonato e materia organica e l'area è coperta da piccoli bacini poco profondi e da canali artificiali che consentono un continuo ricambio d'acqua con l'Adriatico.

L'acqua dolce arriva da ovest attraverso tre canali principali che drenano aree agricole e convogliano gli affluenti provenienti da impianti di trattamento industriali e municipali, localizzati nell'area più meridionale.

Queste acque sono spesso arricchite in nutrienti e metalli disciolti e indagini precedenti hanno evidenziato la presenza di elevate concentrazioni di metalli, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), policlorobifenili (PCB) e altri inquinanti nei sedimenti superficiali, subsuperficiali e sospesi, con un gradiente di incremento da Nord a Sud (Trombini, et al., 2003; Matteucci, et al., 2005; Guerra, 2012; Guerra, et al., 2014).

È un'area utilizzata principalmente per la pesca e la caccia ricreativa, con alcune attività di allevamento delle vongole poste nella porzione più settentrionale.

3.1.4. Lido di Dante

L'area è inserita all'interno dell'area protetta del Parco del Delta del Po e costituita principalmente da spiaggia libera. I punti campionati per il sedimento si trovano ai due lati della foce dei Fiumi Uniti, corso d'acqua che prende vita dalla confluenza dei fiumi Ronco e Montone.

I bivalvi di questo sito sono stati raccolti nel punto indicato in Figura 12.



Figura 12: siti campionati nella località del Lido di Dante

Si rende però necessario sottolineare come non si è stati in grado di riconoscere con sicurezza il genere di questi molluschi, che in ogni caso non è *Ruditapes* (Figura 13).



Figura 13: fotografia di uno dei bivalvi raccolti nei pressi del Lido di Dante

Allo scopo di arricchire il database dei dati con dei campioni meridionali, si è deciso comunque di procedere alla mineralizzazione.

3.1.5. Foce di Bevano

La zona, di grande importanza storica ed ecologica, si trova di fronte alla Pineta di Classe, all'interno del Parco del Delta del Po (Comune di Ravenna, 2024).

Dopo aver cercato sulla spiaggia e sulla zona retrodunale dietro ad essa, in questa località non è stato rinvenuto alcun bivalve vivo. Si è quindi deciso di campionare, nel punto indicato nella Figura 14, alcune conchiglie di *Ruditapes spp.* rinvenute nell'area, di cui però non si è stati in grado di identificare con sicurezza la specie a causa dell'assenza dei sifoni.

È inoltre necessario evidenziare come non sia possibile avere la certezza che quelle valve appartenessero davvero ad esemplari vissuti nell'area.



Figura 14: punto di raccolta delle conchiglie nel sito della Foce di Bevano

3.2. Analisi della componente inorganica dei sedimenti tramite XRF

3.2.1. Calcolo della LOI

Per interpretare correttamente i dati ottenuti dall' XRF, è necessario calcolare i valori di Loss of Ignition (LOI), ottenuti portando i campioni ad alta temperatura in una muffola ad ignizione. La LOI fornisce un'indicazione sulla perdita di peso dei campioni in seguito ad un trattamento ad alta temperatura, permettendo quindi di valutarne il contenuto in componenti volatili (nel nostro caso carbonati, acqua cristallina e soprattutto sostanza organica).

Questa porzione contiene elementi come carbonio, idrogeno e ossigeno, che non vengono rilevati dall'XRF. Per ottenere un database che rappresenti fedelmente il contenuto del sedimento, è necessario ricalcolare le percentuali degli ossidi maggiori includendo la LOI.

Il procedimento inizia pesando il sedimento, già sottoposto ad asciugatura in stufa a circa 40-50 °C per almeno 48 ore. Se ne pongono circa 5 g all'interno di crogioli (Figura 15) che hanno già subito il processo d'ignizione. Il campione verrà quindi ulteriormente essiccato a 105 °C per tutta la notte (circa 15 ore) e la successiva pesatura evidenzia un ulteriore perdita di acqua sotto forma di vapore di 0.05 g in media.



Figura 15: crogioli riempiti di sedimento posti in muffola ad ignizione al fine di calcolare la LOI

Il giorno successivo, la muffola impiega 1,5 h per portare il campione a 950 °C, temperatura a cui rimarrà per 3 ore, per poi scendere gradualmente. I campioni verranno poi lasciati raffreddare per tutta la notte a muffola chiusa e, una volta arrivati a temperatura ambiente, saranno pesati nuovamente.

La differenza in massa consente di calcolare la LOI, secondo la seguente formula:

$$\text{LOI (\%)} = 100 \times (M_{\text{secco}} - M_{\text{calcinato}}) / M_{\text{secco}}$$

Con:

- M_{secco} : massa del campione essiccato a 105 °C;
- $M_{\text{calcinato}}$: massa del campione dopo ignizione ad alta T.

3.2.2. Preparazione del campione di sedimento

Il processo di preparazione del campione prima della sua analisi in XRF inizia con l'asciugatura in stufa del sedimento, a temperature di 40-50°C per almeno 48 ore.

Segue la polverizzazione, avvenuta nei laboratori del Museo di Mineralogia di Bologna con l'ausilio di un mortaio in agata e la fissazione in pastiglie tramite una matrice di acido borico, che non viene registrato dallo strumento e non disturba quindi l'analisi.

3.2.3. Analisi XRF

L'acronimo sta per X-Ray Fluorescence Spectroscopy e si tratta di una tecnica non distruttiva utilizzata in questa tesi per analizzare i sedimenti raccolti contemporaneamente alle vongole.

È un metodo veloce e accurato che sfrutta la radiazione X emessa dagli elementi presenti nel campione quando essi vengono ionizzati ed eccitati da un fascio di raggi-X primari prodotti da una sorgente, costituita da una placca di rodio.

Il range di risposta va dal sodio al rodio, includendo quindi tutti gli elementi che hanno un numero atomico compreso tra 11 e 53. Ogni elemento emetterà una radiazione X caratteristica, associata a una specifica lunghezza d'onda, dovuta ai salti tra orbitali che faranno i suoi elettroni.

Il fascio di raggi X è policromatico e viene focalizzato su un collimatore e successivamente rilevata da un sistema a dispersione di lunghezza d'onda (WD-XRF) in cui ogni elemento è

analizzato separatamente, o tramite un sistema a dispersione di energia (ED-XRF) che consente la registrazione simultanea dell'intero spettro, come schematizzato in Figura 16.

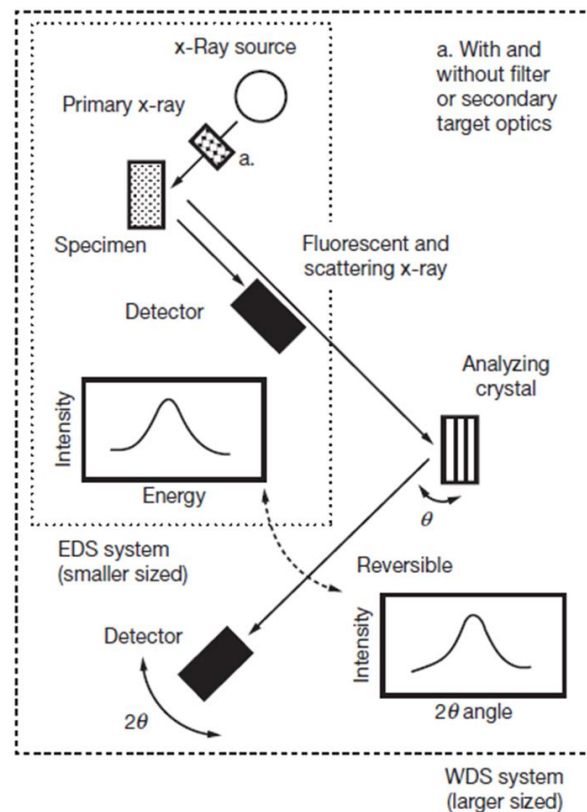


Figura 16: schema di funzionamento di un XRF (Beckhoff, et al., 2006)

L'intero processo si basa sulla legge di Bragg cioè la legge ottica di diffrazione:

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

Dove:

- θ (theta) è l'angolo che il fascio uscente forma con il piano cristallino;
- λ (lambda) è la lunghezza d'onda della radiazione;
- d è la distanza tra due piani adiacenti;
- n è un intero positivo.

In Figura 17 possiamo vederne il funzionamento.

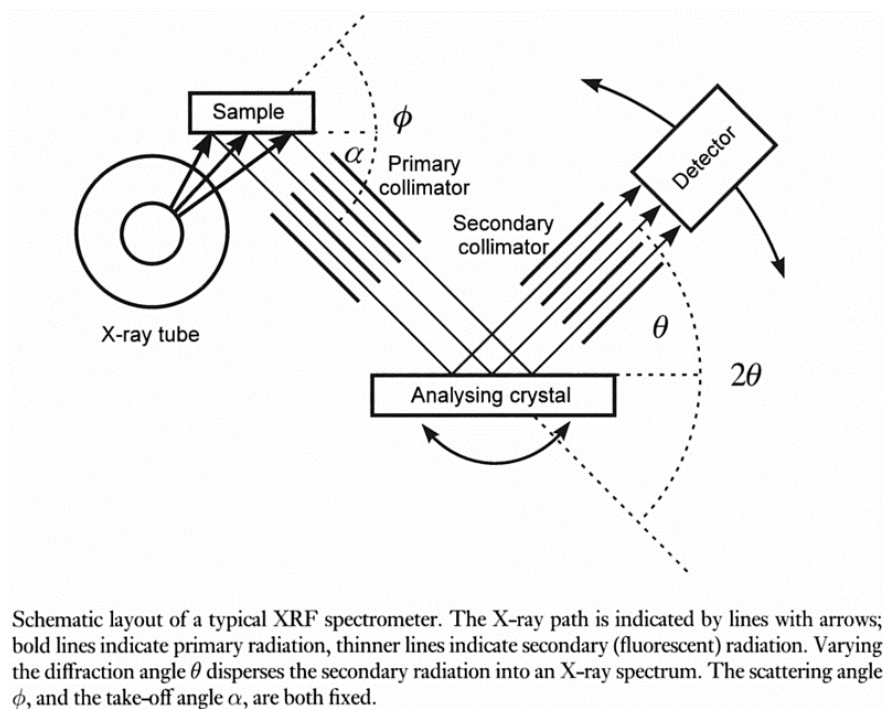


Figura 17: tipica struttura di un XRF (Beckhoff, et al., 2006)

Ai fini di questa tesi si è usato lo strumento Panalytical Axios 4000 (Malvern Panalytical, 2021), sito nei laboratori del Museo di Mineralogia, BO.

3.2.4 Analisi statistica della composizione elementare del campione di sedimento

Per l'elaborazione dei dati, si è fatto uso di Microsoft Excel (Microsoft Corporation, 2023) per la visualizzazione e l'ottenimento di una prima elaborazione grafica, successivamente completata e approfondita con GCDkit (Janoušek, et al., 2006), un'espansione di R (R Core Team, 2022). Ci si è anche avvalsi di QGIS (QGIS Association, 2026) per produrre la cartografia necessaria a indicare i luoghi di raccolta dei campioni.

I dati degli ossidi maggiori sono stati innanzitutto ricalcolati per considerare anche la LOI e sono espressi in % w/w, mentre gli elementi minori o in traccia sono in mg/kg.

Considerato che lo studio della provenienza di un sedimento può essere influenzato dalla sua granulometria, gli elementi minori in questa tesi saranno sempre normalizzati sull' Al_2O_3 (Covelli & Fontolan, 1997).

Ad ogni campione sono state poi attribuite diverse variabili, ai fini di garantirne la corretta localizzazione:

- Fiume (se preso lungo il corso o sulla foce);
- Sito di raccolta;
- Area Geografica (NAD, PO, PB, APP);
- Coordinate (latitudine e longitudine).

Sono poi stati rimossi gli elementi per i quali mancavano dei dati per quanto riguarda almeno un batch di campioni. Degli elementi rimanenti, ci siamo successivamente concentrati su quelli che permettevano di discriminare più efficacemente i nostri siti, seguendo anche le conclusioni ottenute in bibliografia sulla costa adriatica da noi campionata (Amorosi, et al., 2022; Lancianese & Dinelli, 2016).

3.3. Analisi della TEF degli esemplari di bivalvi tramite ICP

3.3.1. Riconoscimento della specie

Successivamente alla raccolta le vongole sono state congelate per evitare la degradazione della componente organica. Una volta riportate a temperatura ambiente, se ne è identificata la specie, quando possibile.

Per far ciò sono stati consultati esperti presenti nella sede del CIRSA di Ravenna, utilizzando principalmente le differenze morfologiche tra i sifoni, come evidenziato in Figura 18:

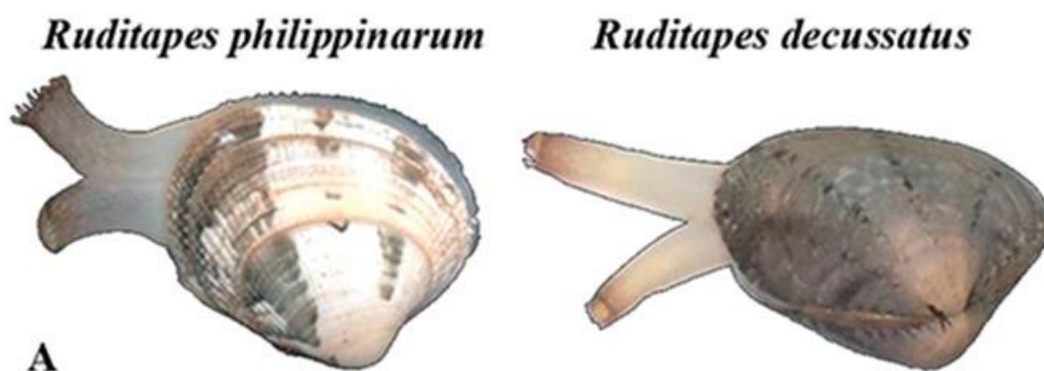


Figura 18: differenze tra i sifoni tra *R. philippinarum* e *R. decussatus* (V. Nerlovic et al., 2016)

Infatti, *R. philippinarum* possiede sifoni fusi per la maggior parte della loro lunghezza, al contrario di quanto avviene in *R. decussatus*.

3.3.2. Pulizia e preparazione dell'esemplare

Dopo il riconoscimento (Figura 19), utilizzando un cucchiaino in plastica è stato delicatamente rimosso il corpo molle delle vongole. Questo è poi stato posto in piccole falcon, etichettate con il codice dell'individuo e conservate per potenziali usi futuri.



Figura 19: vongole dopo il riconoscimento

Tramite uno spazzolino, è stato poi rimosso l'eventuale sedimento rimasto sul guscio e le valve sono state prima lavate con acqua corrente e in seguito con acqua distillata MilliQ.

Dopo averle fotografate per facilitarne il riconoscimento e averne scritto il nome all'interno con una matita (Figura 20), sono state poste in perossido di idrogeno a 30 volumi per tutta la notte (14-16 ore), allo scopo di rimuovere completamente l'eventuale componente organica rimasta (Figura 21).



Figura 20: vongole svuotate e ripulite



Figura 21: valve immerse nel perossido d'idrogeno

Il giorno successivo sono state rimosse dalla soluzione e lavate nuovamente, prima con acqua corrente e dopo con acqua distillata MilliQ. In Figura 22 si può osservare come i gusci si siano schiariti, probabilmente in seguito alla perdita dei pigmenti organici.



Figura 22: conchiglie asciutte dopo essere state sottoposte a immersione nel perossido d'idrogeno

Infine, sono state poste in stufa a 40-50 °C gradi ad asciugare per tutta la notte.

A questo punto si è scelta solo una delle due valve (tendenzialmente la sinistra) e l'altra è stata conservata per eventuali approfondimenti futuri.

Ciò è stato fatto prendendo tra le mani le due valve e facendo in modo che l'umbone puntasse verso avanti. Così facendo la conchiglia nella mano destra è la destra e quella nella mano sinistra la sinistra (Oliver, et al., 2016), come ben esplicitato dalla Figura 23.

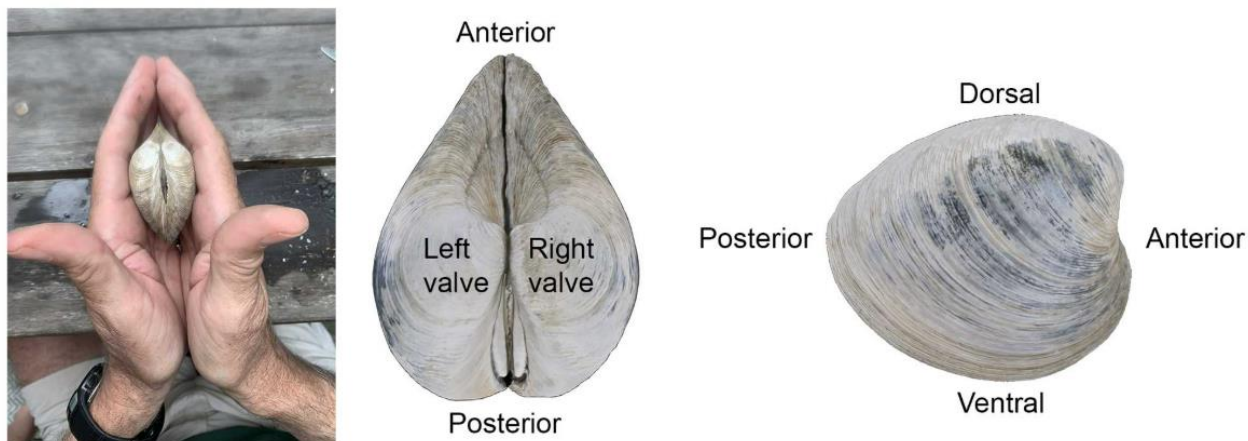


Figura 23: come distinguere la valva destra dalla sinistra (Allmon & Mikkelsen, 2020)

La valva prescelta è stata nuovamente fotografata (Figura 24) e in seguito frantumata con l'ausilio di un martello di gomma (Figura 25) così da ottenere pezzi da 2-3 g dell'interno (I), esterno (E) e parte mediana (M).

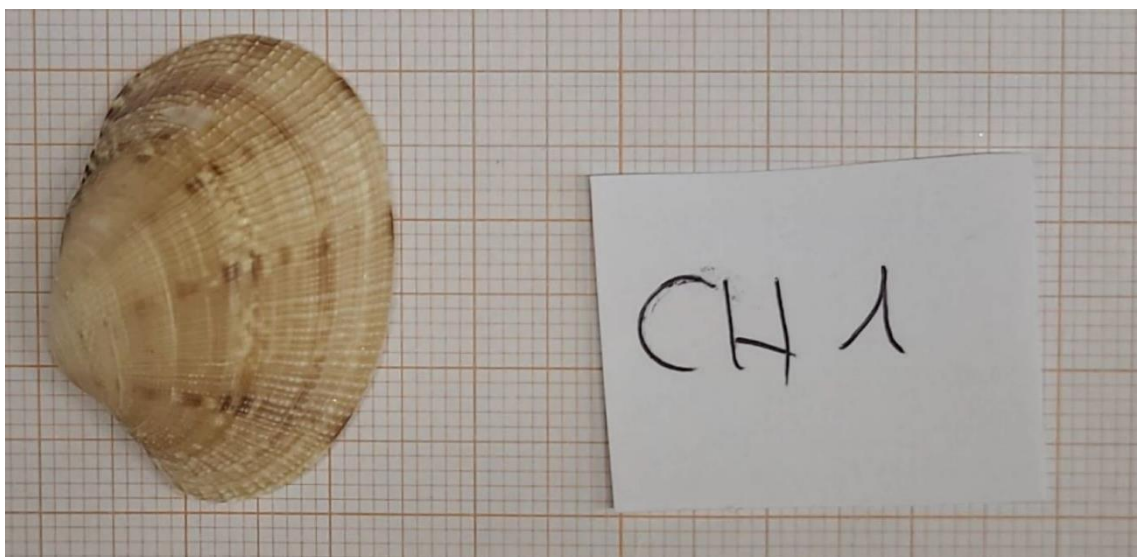


Figura 24: posizionamento della valva sinistra su carta millimetrata per registrarne le dimensioni



Figura 25: valva sinistra in seguito al frantumamento tramite martello di gomma

Il pezzo I, in prossimità dell'ombone, rappresenta la parte più vecchia della vongola, quella costruita quando era ancora giovane. Al contrario, quella E, lungo il margine della conchiglia, è la parte più recente, fatta dall'organismo ormai adulto (Figura 26).

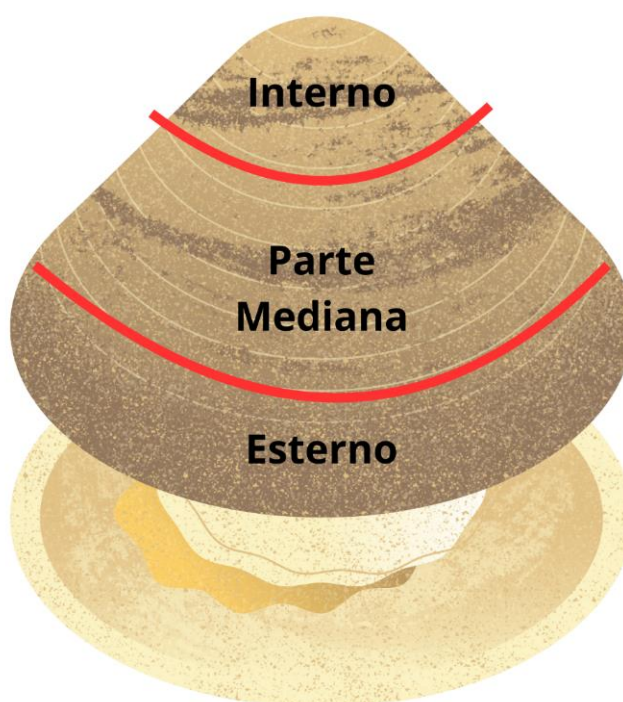


Figura 26: illustrazione che mostra come sono state selezionate le parti interne, mediane ed esterne delle valve

Ciascun pezzo è poi stato posto in una falcon separata (Figura 27).



Figura 27: falcon annotate con il codice del pezzo che contengono

3.3.3. Mineralizzazione

I pezzi sono poi stati mineralizzati (Figura 28) con 2 ml di HNO_3 al 63%, lasciandolo agire per qualche minuto fino completa dissoluzione.



Figura 28: fermo immagine del processo di mineralizzazione dei pezzi di guscio carbonatico

La soluzione ottenuta è stata diluita in falcon di diverse dimensioni con quantitativi diversi di acqua MilliQ in base al batch di campioni, secondo quanto riportato nella seguente Tabella 5:

Tabella 5: volume di soluzione totale per i diversi batch di campioni

Sessione di mineralizzazione	Aprile 2024	Giugno 2025	Luglio 2025
Località dei campioni mineralizzati	Pialassa della Baiona (valve Dx) e Po di Volano	Laguna di Venezia	Foce dei Fiumi Uniti, Pialassa della Baiona (Sx), Lido di Dante
Volume tot soluzione di $\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$ (2%)	30 ml	25 ml	15 ml

Si è in seguito passato al filtraggio con filtri di carta Whatman 542 così da rimuovere le proteine denaturate rimaste nelle valve (Figura 29 e Figura 30) e altri eventuali residui.



Figura 29: proteina filamentosa arancione rimasta in sospensione nella falcon in seguito alla mineralizzazione del carbonato di calcio del guscio

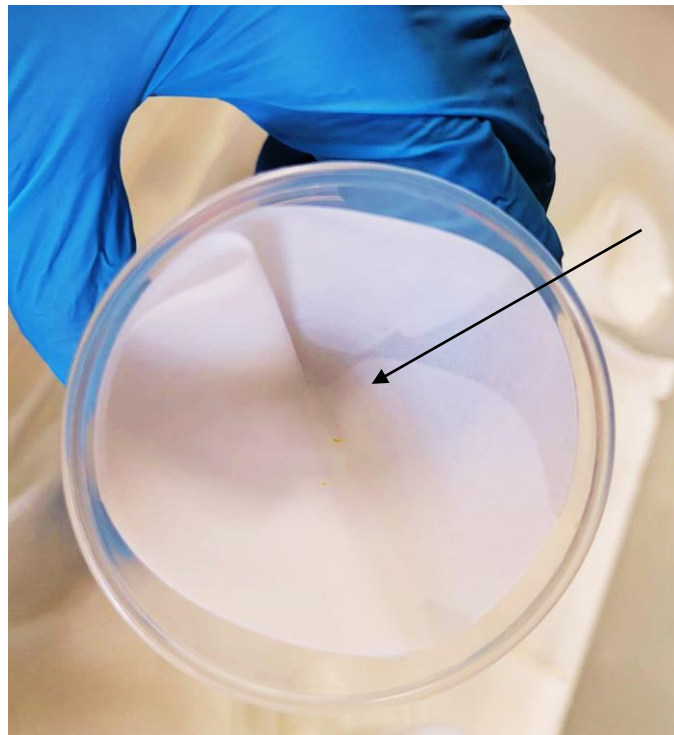


Figura 30: proteina arancione rimasta in seguito al filtraggio del campione mineralizzato e diluito

3.3.4. Diluizione dei campioni acquosi

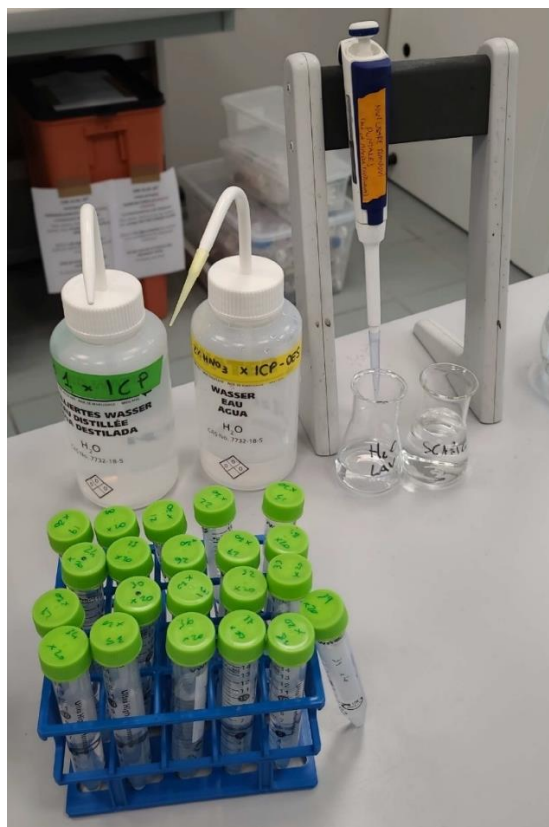


Figura 31: strumentazione utilizzata per le diverse diluizioni dei campioni, pre-analisi all'ICP-OES

I campioni ottenuti sono poi stati ulteriormente lavorati per ottenere più diluizioni (Figura 31) al fine di poter essere letti in ICP OES ai giusti intervalli di calibrazioni strumentali e anche in questo caso diverse batch di campioni hanno subito diverse diluizioni, come mostrato in Tabella 6. Con tal quale (tq) si intendono i campioni non diluiti ulteriormente in seguito alla mineralizzazione e successiva prima aggiunta di acqua MilliQ.

Tabella 6: diluizioni eseguite per le diverse batch di campioni

Sessione di diluizione	Aprile 2024	Giugno 2025	Luglio 2025
Campioni diluiti	Pialassa della Baiona (valve Dx) e Po di Volano	Laguna di Venezia	Foce dei Fiumi Uniti, Pialassa della Baiona (Sx), Lido di Dante
Diluizioni effettuate	tq, 1/25, 1/500	tq, 1/20, 1/500	tq, 1/1000

Nell'ICP-OES del laboratorio di Marina di Ravenna questo range va da 0.01 mg/L fino a 10 mg/L, coprendo quindi circa 4 ordini di grandezza.

Per elementi che nelle diluizioni tq presentano concentrazioni di $3-4 \times 10^3$ mg/L come il Ca è quindi necessario diluire 500 o 1000 volte per rientrare all'interno della curva di calibrazione

I campioni così pronti sono stati conservati poi in cella frigorifera in attesa dell'analisi ICP.

3.3.5. Analisi ICP

L'analisi degli elementi in traccia avviene tramite l'utilizzo della spettroscopia a plasma accoppiato induttivamente. Lo strumento ideale per identificare piccolissime concentrazioni di elementi in traccia è l'ICP-MS (dall'inglese inductively coupled plasma-mass spectrometry) ma in questa tesi è stato utilizzato anche l'ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectroscopy) (Figura 32), cercando anche di confrontare le due tecniche leggendo i medesimi campioni.



Figura 32: ICP-OES in dotazione al laboratorio di Marina di Ravenna

L'utilizzo del plasma a induzione come una fonte di estrazione spaziale iniziò nel 1956 ad opera di Eugen Bădăraș ma i primi strumenti commerciali iniziarono ad arrivare negli anni '70 e bisognerà aspettare fino al 1980 perché essa diventi una tecnologia utilizzata in tutto il mondo (Ohls & Bogdăin, 2016).

In generale, il meccanismo di tutte le spettroscopie comporta la nebulizzazione del campione grazie a un flusso di argon, seguita dalla sua evaporazione, atomizzazione e infine ionizzazione tramite una torcia ICP, dove raggiunge temperature di 6000-8000 °C.

L'eccitazione degli elettroni esterni produce fotoni di luce e lunghezza d'onda specifiche (emissione atomica) e caratteristiche, che saranno poi lette da un componente successivo:

- ICP-MS: è lo spettrometro di massa a rilevare i vari elementi in funzione della loro massa. È più sensibile dell'ICP-OES e permette di rilevare la concentrazione di sostanze inorganiche, metalliche e non, anche di 1 ppb ($\mu\text{g/L}$) o sue frazioni;
- ICP-OES: si fa uso di un reticolo di diffrazione che scinde la luce in spettri poi intercettati da un rilevatore ottico (fotomoltiplicatore). È meno sensibile ma più permissivo dell'ICP-MS e possiede un limite di rilevabilità di 0.01 ppm (0.01 mg/L).

In ogni caso, l'ICP è una tecnica vantaggiosa, soprattutto perché permette un'analisi multielementare simultanea, sebbene sia distruttiva per il campione. Infatti, il campione deve essere disciolto in soluzione acquosa, generalmente tramite l'utilizzo di HNO_3 o altre miscele acide.

Per questa tesi, tutti i campioni acquosi di gusci di vongole sono stati sottoposti ad analisi a ICP-OES tramite lo strumento di Marina di Ravenna (Agilent, 2020) (Figura 33) e le valve sinistre della Pialassa della Baiona anche ad analisi ICP-MS grazie allo strumento presente al laboratorio analitico di ENI Rewind con sede a Ferrara.



Figura 33: istantanea del processo di analisi con lo strumento di Marina di Ravenna

L'intero procedimento è riassunto dalla Figura 34.

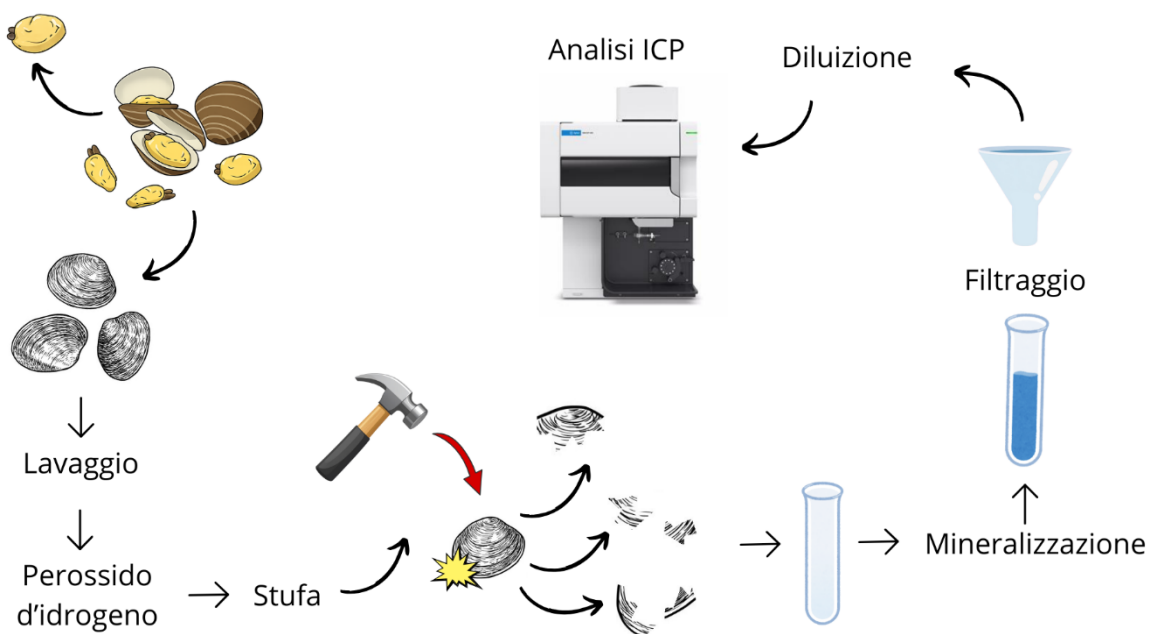


Figura 34: schema che riassume il processo sperimentale, dalla pulizia degli esemplari fino all'analisi ICP

3.3.6. Analisi statistica della TEF

L'analisi statistica si è avvalsa di più software, principalmente Microsoft Excel (Microsoft Corporation, 2023) e l'espansione per R di GCDkit. QGis si è invece sfruttato per produrre la cartografia necessaria per indicare i luoghi di raccolta delle vongole.

Excel è stato utilizzato per elaborare i dati grezzi forniti dall'ICP, innanzitutto selezionando le lunghezze d'onda più robuste ed affidabili per ogni elemento. Si è poi scelta la diluizione più adatta, utilizzando sempre la maggiore per il calcio e la tal quale per gli elementi presenti in concentrazione minore, così da provare a farli rientrare nel DL dello strumento, che va da 0.01 mg/L fino a 10 mg/L.

L'ICP ottico fornisce le sue misurazioni sia sotto forma di concentrazione (calcolando automaticamente la curva di calibrazione per ciascun elemento) che sotto forma di intensità di emissione. I dati di quest'ultima sono stati elaborati manualmente, calcolando la curva di calibrazione sugli standard, per quegli elementi troppo vicini al limite inferiore di calibrazione, costruendo una curva di calibrazione maggiormente precisa per le concentrazioni più basse e ottenendo anche una sequenza di valori continui invece che discreti.

Tutti i campioni di bivalvi sono stati sottoposti ad analisi con l'ICP-OES mentre l'ICP-MS è stato utilizzato solamente per i campioni raccolti nel 2024, quindi le valve sinistre pescate in Pialassa e sulla foce del Po. Altri campioni analizzati due volte (utilizzando l'ICP-OES) sono state infine le valve destre raccolte in PB.

I valori utilizzati nelle successive elaborazioni sono, per tutti i campioni, quelli registrati tramite l'ICP-OES.

A ciò fa eccezione il Ni delle conchiglie delle PB sinistre e del PO, per i quali si è deciso di usare i valori di dell'ICP-MS. Questa scelta è stata fatta in quanto i valori di Ni ottenuti con l'ICP OES venivano di almeno un ordine di grandezza più alti rispetto all'ICP-MS (ritenuto più sensibile) e anche rispetto ai valori in ICP-OES delle corrispondenti valve destre, come evidenziato in Tabella 7.

Tabella 7: confronto tra i valori di Ni in mg/kg delle reverse repliche, eseguite in ICP-OES o ICP-MS

	ICP-MS Ni contenuto nelle valve sx (mg/kg)	ICP-OES Ni contenuto nelle valve sx (mg/kg)	ICP-OES Ni contenuto nelle valve dx ⁶ (mg/kg)
Media	0.00048	0.00262	0.00011
Min	0.00000	0.00000	0.00000
I Quartile	0.00007	0.00132	0.00005
Mediana	0.00015	0.00275	0.00010
Terzo quartile	0.00022	0.00400	0.00015
Max	0.00891	0.01241	0.00047

Successivamente i valori di concentrazione in mg/L sono stati convertiti prima in mg/kg e poi normalizzati sulle moli di calcio (mmolEl/molCa) come indicato dai lavori precedenti di Ricardo et., al.(2015, 2017, 2020).

Quest'ultimo passaggio è stato necessario per ottenere risultati comparabili a quelli in letteratura, ma ha costretto l'esclusione dal pool di campioni delle conchiglie troppo piccole: esse, infatti, avevano in media un quantitativo di moli di calcio minore in percentuale rispetto agli esemplari più sviluppati e, di conseguenza, non permettevano un confronto significativo. Il motivo di ciò è probabilmente legato all'età dei molluschi (Loius, et al., 2022).

Il rapportare ciascun elemento sul calcio consente inoltre di rappresentare correttamente l'ambiente circostante. Infatti, gli elementi che sostituiscono Ca nel carbonato di calcio biogenico sono incorporati tramite sostituzione isovalente e di conseguenza la loro concentrazione è paragonabile alla disponibilità ambientale (Lea & Boyle, 1991; Lea & Boyle, 1993).

Si sceglie di convertire gli elementi in moli anche allo scopo di minimizzare l'effetto della massa (Ricardo, et al., 2020). Infatti, si vede come l'incorporazione degli elementi in traccia nelle strutture di carbonato di calcio biogenico sia meglio rappresentata standardizzando sul numero di ioni di calcio piuttosto che sul peso totale di queste strutture (Thorrold, et al., 1998).

In Excel, ai campioni sono state attribuite diverse variabili, ciascuna corrispondente ad un obiettivo della presente tesi:

- L'area geografica (NAD, PO, PB, APP);

⁶ Solo in quelle della Pialassa Baiona. Non è infatti stata fatta una seconda analisi per le valve destre del Po.

- Parte del guscio (E, M, I);
- Specie;
- Valva destra o sinistra.

Si è inoltre sempre tenuto traccia delle coordinate del sito specifico di raccolta. Ciò è stato importante soprattutto per gli esemplari della Pialassa Baiona, su cui è stato fatto un approfondimento sito per sito.

È stata quindi effettuata una selezione degli elementi da includere nelle analisi, che ha previsto l'esclusione, in primo luogo, di quelli non analizzati in tutti i batch di campioni, seguita dalla rimozione degli elementi non presenti in traccia e di quelli non registrati all'interno della curva di calibrazione dell'ICP OES. Infine, si sono tenuti quelli usati anche in letteratura come marker delle aree dei sedimenti da noi raccolti (Amorosi, et al., 2022; Lancianese & Dinelli, 2016).

Tra gli elementi non in traccia, si è comunque deciso di tenere Mg e Sr, che si sono rilevati utili nelle successive elaborazioni.

Si è poi proceduto a identificare visivamente ed eliminare gli outliers mediante box plot in GCDkit, e/o attraverso funzioni specifiche in Excel (ad esempio la formattazione condizionale).

4. Risultati e discussione

4.1. Composizione dei sedimenti

La principale domanda a cui si voleva rispondere è se, conoscendo la composizione chimica dei sedimenti di distretti sedimentari diversi (NAD, PO, PB, APP), potessimo usarli per discriminare la provenienza delle vongole, oppure se esiste una TEF propria di ciascun distretto sedimentario.

A questo scopo, i dati ottenuti dall'analisi XRF su un totale di 24 campioni sono stati riassunti nella Tabella 8 e nella Tabella 9.

Tabella 8: dati degli ossidi maggiori dei campioni di sedimento, presi nel loro insieme ed espressi in % w/w

Ossidi maggiori (wt. %)	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
Al ₂ O ₃	24	10.08	3.21	3.35	7.28	11.00	12.84	15.23
SiO ₂	24	44.01	10.54	20.68	36.92	47.68	52.15	56.11
TiO ₂	24	0.44	0.18	0.12	0.33	0.47	0.55	0.78
Fe ₂ O ₃	24	3.47	1.26	1.13	2.57	3.70	4.14	5.99
MnO	24	0.10	0.09	0.03	0.07	0.07	0.09	0.49
MgO	24	4.89	2.27	1.37	3.40	4.86	5.99	9.74
CaO	24	15.85	6.43	7.45	11.09	13.39	21.50	29.17
Na ₂ O	24	1.48	0.61	0.35	1.26	1.59	1.83	2.70
K ₂ O	24	2.20	0.59	0.98	1.82	2.25	2.63	3.11
P ₂ O ₅	24	0.18	0.07	0.06	0.14	0.16	0.21	0.34
LOI	24	17.31	7.19	9.55	12.33	13.90	21.01	31.79

Tabella 9: dati degli elementi minori dei campioni di sedimento, presi nel loro insieme ed espressi in mg/kg

Elementi minori (mg/kg)	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
As/Al ₂ O ₃	24	1.19	0.59	0.61	0.89	1.07	1.22	3.22
Ba/Al ₂ O ₃	24	25.18	8.12	13.62	19.59	23.46	30.20	47.15
Br/Al ₂ O ₃	24	3.64	4.67	0.00	0.00	1.72	4.86	17.10
Ce/Al ₂ O ₃	24	4.06	1.61	0.17	3.14	4.37	4.74	7.28
Cl/Al ₂ O ₃	24	270.29	300.48	0.00	0.00	237.76	396.31	1209.42
Co/Al ₂ O ₃	24	0.59	0.29	0.16	0.31	0.56	0.80	1.19
Cr/Al ₂ O ₃	24	7.90	2.54	4.05	5.78	7.29	10.06	12.52
Cs/Al ₂ O ₃	14	0.23	0.32	0.00	0.00	0.00	0.38	0.88
Cu/Al ₂ O ₃	24	2.97	1.43	0.65	1.92	2.47	3.96	5.84
Ga/Al ₂ O ₃	24	0.67	0.42	0.00	0.50	0.79	0.93	1.20
Hf/Al ₂ O ₃	21	0.26	0.33	0.00	0.00	0.15	0.32	1.13
La/Al ₂ O ₃	23	1.97	0.76	0.53	1.47	2.07	2.34	3.36
Mo/Al ₂ O ₃	20	0.16	0.18	0.00	0.00	0.12	0.20	0.62
Nb/Al ₂ O ₃	24	0.87	0.32	0.27	0.67	0.86	0.95	1.68
Nd/Al ₂ O ₃	21	0.79	0.88	0.00	0.00	0.47	1.32	2.99
Ni/Al ₂ O ₃	24	4.45	1.82	2.33	2.93	4.18	5.34	9.06
Pb/Al ₂ O ₃	24	2.46	0.79	1.60	1.92	2.13	2.94	4.31
Rb/Al ₂ O ₃	24	7.75	0.78	6.12	7.32	7.69	8.50	8.93
S/Al ₂ O ₃	24	171.34	148.60	0.00	58.19	106.28	260.60	468.84
Sc/Al ₂ O ₃	24	0.69	0.64	0.00	0.00	0.68	1.07	1.86
Sm/Al ₂ O ₃	17	0.22	0.22	0.00	0.00	0.29	0.42	0.49
Sn/Al ₂ O ₃	23	0.18	0.18	0.00	0.00	0.14	0.30	0.62
Sr/Al ₂ O ₃	24	32.97	20.90	10.81	18.47	28.07	31.87	86.28
Th/Al ₂ O ₃	24	0.84	0.32	0.28	0.59	0.87	1.01	1.60
U/Al ₂ O ₃	24	0.19	0.16	0.00	0.00	0.21	0.30	0.54
V/Al ₂ O ₃	24	6.11	1.90	2.35	4.86	6.86	7.52	8.86
Y/Al ₂ O ₃	24	1.78	0.43	1.06	1.42	1.71	2.12	2.63
Zn/Al ₂ O ₃	24	8.12	3.42	3.98	5.62	6.77	11.07	16.83
Zr/Al ₂ O ₃	24	14.86	5.79	5.95	10.50	13.23	17.50	26.12

Dopo aver rimosso gli elementi che non erano stati valutati per tutti i batch di campioni, ci siamo successivamente concentrati su quelli che permettevano di discriminare più efficacemente i nostri siti, seguendo anche le conclusioni ottenute in bibliografia sulla costa adriatica da noi campionata (Amorosi, et al., 2022; Lancianese & Dinelli, 2016).

Otteniamo quindi per gli ossidi maggiori i risultati descritti nella Tabella 10, accompagnata dai box plot di Figura 35 per una migliore visualizzazione dei dati.

Tabella 10: summary della concentrazione % w/w degli ossidi maggiori nei campioni di sedimento

Area NAD	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
Al ₂ O ₃	12	9.12	3.11	3.35	7.20	9.56	11.04	13.44
SiO ₂	12	37.95	11.43	20.68	31.16	36.22	47.68	54.20
TiO ₂	12	0.49	0.21	0.12	0.33	0.53	0.60	0.78
Fe ₂ O ₃	12	3.34	1.30	1.13	2.57	3.30	3.86	5.99
MnO	12	0.07	0.03	0.03	0.06	0.07	0.07	0.13
MgO	12	6.73	1.51	5.16	5.72	6.15	7.41	9.74
CaO	12	17.81	7.46	8.19	11.17	17.14	23.19	29.17
Na ₂ O	12	1.19	0.67	0.35	0.59	1.25	1.60	2.46
K ₂ O	12	1.94	0.60	0.98	1.38	2.06	2.28	3.02
P ₂ O ₅	12	0.17	0.07	0.06	0.14	0.16	0.20	0.30
LOI	12	21.20	8.06	11.40	13.67	21.56	27.74	31.79
Area PO	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
Al ₂ O ₃	3	12.47	2.39	11.09	11.09	11.09	13.16	15.23
SiO ₂	3	53.31	4.81	47.76	51.92	56.07	56.09	56.11
TiO ₂	3	0.43	0.09	0.38	0.38	0.38	0.46	0.54
Fe ₂ O ₃	3	4.38	0.77	3.93	3.94	3.94	4.60	5.26
MnO	3	0.24	0.21	0.12	0.12	0.12	0.31	0.49
MgO	3	3.60	0.83	3.11	3.12	3.13	3.84	4.55
CaO	3	10.02	2.22	7.45	9.36	11.26	11.30	11.34
Na ₂ O	3	2.17	0.46	1.89	1.91	1.92	2.31	2.70
K ₂ O	3	2.55	0.48	2.27	2.28	2.28	2.70	3.11
P ₂ O ₅	3	0.27	0.06	0.23	0.24	0.24	0.29	0.34
LOI	3	10.56	1.74	9.55	9.55	9.55	11.06	12.57
Area PB	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
Al ₂ O ₃	6	12.76	0.63	11.86	12.31	12.87	13.24	13.44
SiO ₂	6	46.60	2.97	43.63	44.14	46.26	48.49	50.78
TiO ₂	6	0.48	0.04	0.41	0.46	0.49	0.52	0.52
Fe ₂ O ₃	6	4.18	0.56	3.38	3.80	4.31	4.66	4.70
MnO	6	0.08	0.01	0.07	0.07	0.07	0.08	0.09
MgO	6	3.60	0.19	3.29	3.50	3.69	3.74	3.76
CaO	6	12.16	1.43	10.44	10.94	12.34	13.28	13.80
Na ₂ O	6	1.65	0.32	1.27	1.42	1.65	1.80	2.14
K ₂ O	6	2.74	0.16	2.52	2.63	2.81	2.87	2.87
P ₂ O ₅	6	0.17	0.02	0.15	0.16	0.17	0.17	0.20
LOI	6	15.58	2.98	11.58	13.63	15.47	18.18	18.85

Area APP	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
Al ₂ O ₃	3	6.19	0.25	5.90	6.10	6.30	6.34	6.37
SiO ₂	3	53.74	1.62	52.67	52.81	52.94	54.27	55.60
TiO ₂	3	0.20	0.03	0.18	0.18	0.18	0.21	0.24
Fe ₂ O ₃	3	1.69	0.15	1.60	1.61	1.61	1.74	1.87
MnO	3	0.09	0.01	0.08	0.09	0.09	0.10	0.10
MgO	3	1.42	0.05	1.37	1.40	1.42	1.44	1.46
CaO	3	21.22	1.14	20.01	20.69	21.37	21.82	22.27
Na ₂ O	3	1.58	0.19	1.37	1.51	1.64	1.69	1.74
K ₂ O	3	1.81	0.08	1.75	1.77	1.78	1.84	1.90
P ₂ O ₅	3	0.11	0.01	0.11	0.11	0.11	0.12	0.12
LOI	3	11.95	0.69	11.15	11.75	12.35	12.35	12.35

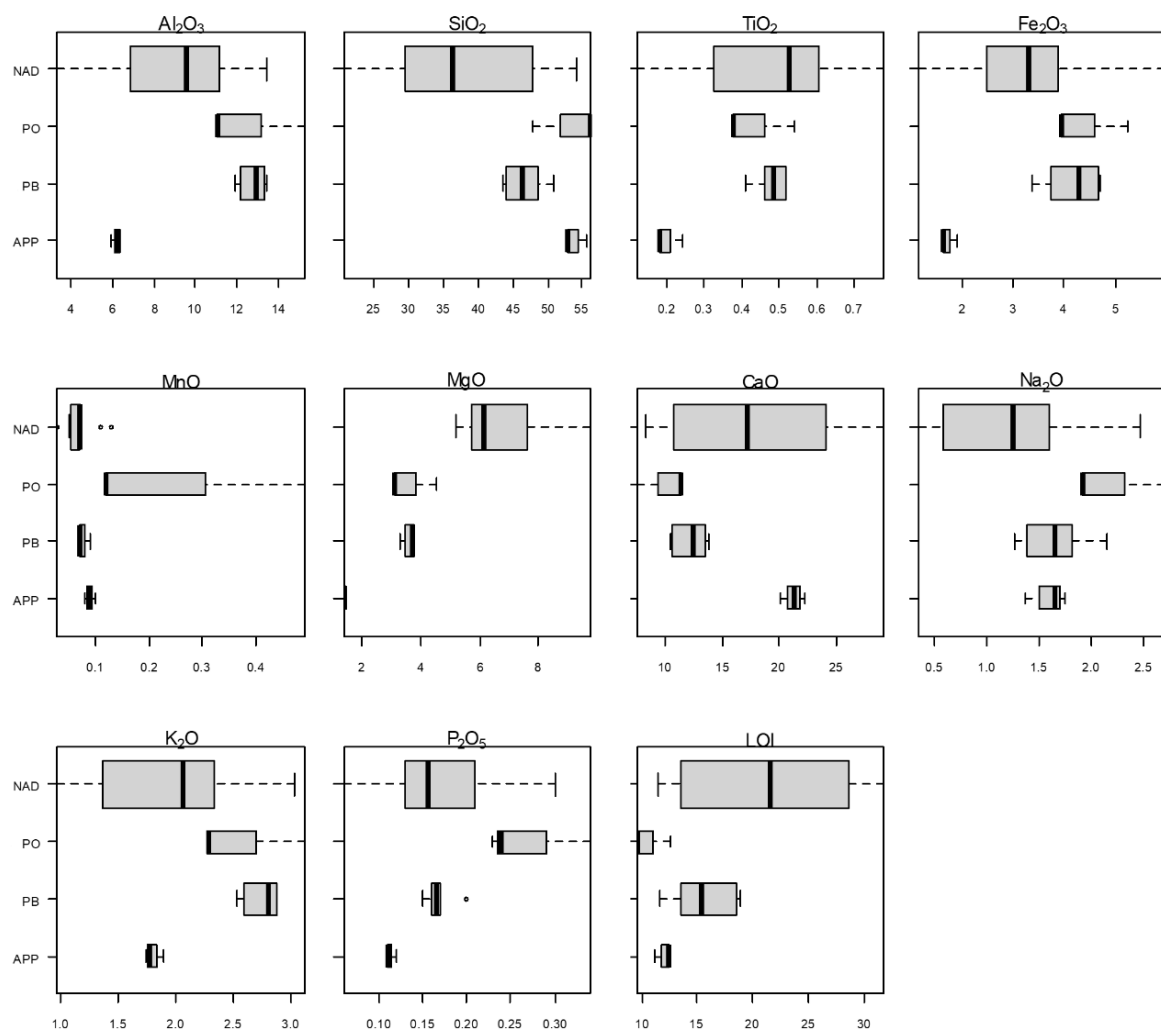


Figura 35: box plot che descrivono le concentrazioni degli ossidi maggiori nei sedimenti, espressi in % w/w

In generale, possiamo apprezzare l'alta concentrazione di SiO_2 che identifica come sabbie l'intera popolazione di campioni (in media tra il 37 e il 54%).

Come secondo ossido più presente vediamo il CaO (11-37%), che però nel caso del PO e della PB si trova all'incirca alle stesse concentrazioni dell' Al_2O_3 (11-12%).

L'origine dell'ossido di calcio in NAD è però diversa rispetto a quanto avviene in APP: infatti, nel primo deriva da rocce dolomitiche, come anche testimoniato dall'alta percentuale di MgO (6%), mentre nel secondo dalla componente calcarea di rocce marnose-arenacee (Lancianese & Dinelli, 2016).

In generale, i fiumi appenninici che sfociano nell'area da noi campionata drenano principalmente successioni sedimentarie costituite da spesse torbiditi mioceniche che poggiano su domini pelagici (Amorosi, et al., 2022).

I nostri dati sono in linea con la letteratura, che considera CaO e MgO buoni marker dell'area Nord Adriatica (NAD). I fiumi che sfociano nella Laguna di Venezia, infatti, sono di origine dolomitica-alpina, e proprio la dolomite è considerata il principale tracciante dei sedimenti derivanti dalle Alpi Orientali (Amorosi, et al., 2022).

Il Po riceve fiumi tributari che provengono dalle Alpi Centro Occidentali e dal Nord degli Appennini e di conseguenza trasporta una grande varietà di sedimenti provenienti da rocce sedimentarie, metamorfiche e magmatiche, formatesi tra il Paleozoico e il Quaternario. La composizione dei sedimenti trasportati dal Po è eterogenea e legata alla diversa origine dei suoi affluenti, che derivano dalle Alpi Centrali, Occidentali e dall'Appennino settentrionale (Amorosi, et al., 2022), e questa informazione è presente anche nei nostri dati.

I sedimenti della Pialassa Baiona hanno un comportamento intermedio tra quelli del Po e quelli trasportati dai fiumi Appenninici: in origine riceveva apporti dal Po di Primaro (oggi il fiume Reno) e dal Lamone (fiume d'origine appenninica) che ad oggi sfociano entrambi a Nord della Pialassa. Attualmente è servita dal Canale Magni, un canale artificiale che scorre nella bassa pianura ravennate ma con scarsissimo apporto sedimentario da monte. In quest'area sono stati svolti in passato diversi studi che hanno evidenziato problematiche legate a inquinanti inorganici (Guerra, et al., 2009; Covelli, et al., 2011).

Nella Tabella 11 vediamo le principali statistiche degli elementi in traccia selezionati, visualizzate poi anche nei box plot di Figura 36.

Tabella 11: summary della concentrazione degli elementi minori in mg/kg nei campioni di sedimento

NAD	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
As	12	11.73	7.46	2.48	7.73	9.74	13.32	30.11
Ba	12	259.98	140.09	46.00	166.79	255.65	364.08	465.90
Ce	12	44.17	14.38	21.13	35.12	47.87	53.02	68.30
La	12	21.44	10.10	4.38	16.08	21.35	25.87	43.70
Nb	12	9.97	4.86	0.89	7.15	9.20	14.61	17.00
Ni	12	28.43	8.59	14.15	22.93	28.88	33.13	43.63
Rb	12	69.45	24.93	26.80	55.95	71.66	85.58	117.00
S	11	1145.45	1051.21	260.00	485.00	630.00	1635.00	3540.00
Sr	12	184.91	36.06	116.00	162.19	200.10	205.16	240.68
Y	12	18.01	6.85	8.81	13.06	16.45	21.98	32.00
Zn	12	81.30	34.46	23.07	65.68	67.86	114.38	133.90
Zr	12	159.68	76.19	62.09	105.28	142.28	189.18	333.00
PO	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
As	3	15.58	3.64	13.38	13.49	13.59	16.69	19.78
Ba	3	251.13	31.93	214.95	239.01	263.06	269.22	275.37
Ce	3	26.99	23.95	1.85	15.72	29.59	39.56	49.53
La	3	21.91	9.12	12.68	17.40	22.12	26.52	30.92
Nb	3	7.79	0.92	7.24	7.26	7.28	8.07	8.85
Ni	3	101.56	31.50	82.10	83.39	84.68	111.29	137.90
Rb	3	84.40	7.65	79.66	79.99	80.31	86.77	93.23
S	3	1586.67	1016.19	990.00	1000.00	1010.00	1885.00	2760.00
Sr	3	375.23	35.58	352.00	354.75	357.50	386.85	416.20
Y	3	15.93	0.19	15.72	15.85	15.97	16.04	16.10
Zn	3	98.76	63.77	61.79	61.94	62.09	117.24	172.39
Zr	3	107.14	14.52	90.53	102.03	113.52	115.45	117.38
PB	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
As	6	12.62	2.07	9.72	11.52	12.35	14.31	15.09
Ba	6	255.88	11.46	235.09	253.41	258.31	264.04	265.86
Ce	6	49.79	14.45	27.18	41.35	54.31	60.49	63.35
La	5	24.01	11.47	6.39	19.60	27.78	30.30	35.96
Nb	6	10.40	1.83	8.09	8.97	10.45	11.96	12.44
Ni	6	68.67	12.21	51.68	61.93	67.53	78.74	82.76
Rb	6	102.19	11.90	86.92	93.33	102.44	112.48	115.24
S	6	4075.00	1737.04	2130.00	2612.50	4165.00	5597.50	5820.00
Sr	6	359.88	13.51	338.15	352.29	365.04	369.18	372.45
Y	6	17.81	1.14	16.32	17.05	17.75	18.77	19.11
Zn	6	106.00	38.90	66.77	81.79	89.69	134.37	161.40
Zr	6	124.47	11.26	117.17	117.82	119.81	124.76	146.46

APP	n	Mean	Std. Dev,	Min	25%	50%	75%	Max
As	3	6.09	0.89	5.08	5.77	6.46	6.60	6.73
Ba	3	211.13	58.36	170.79	177.67	184.55	231.30	278.04
Ce	3	15.72	7.72	7.22	12.44	17.65	19.97	22.29
La	3	6.89	2.90	3.81	5.54	7.27	8.43	9.58
Nb	3	3.43	0.98	2.56	2.90	3.23	3.86	4.49
Ni	3	22.30	1.43	20.86	21.60	22.34	23.03	23.71
Rb	3	53.42	2.72	50.44	52.26	54.07	54.92	55.76
S	3	436.67	132.04	320.00	365.00	410.00	495.00	580.00
Sr	3	489.54	20.38	468.19	479.92	491.64	500.22	508.79
Y	3	12.87	0.47	12.37	12.67	12.96	13.13	13.29
Zn	3	25.04	0.36	24.64	24.89	25.13	25.24	25.35
Zr	3	123.12	26.80	106.08	107.67	109.26	131.64	154.01

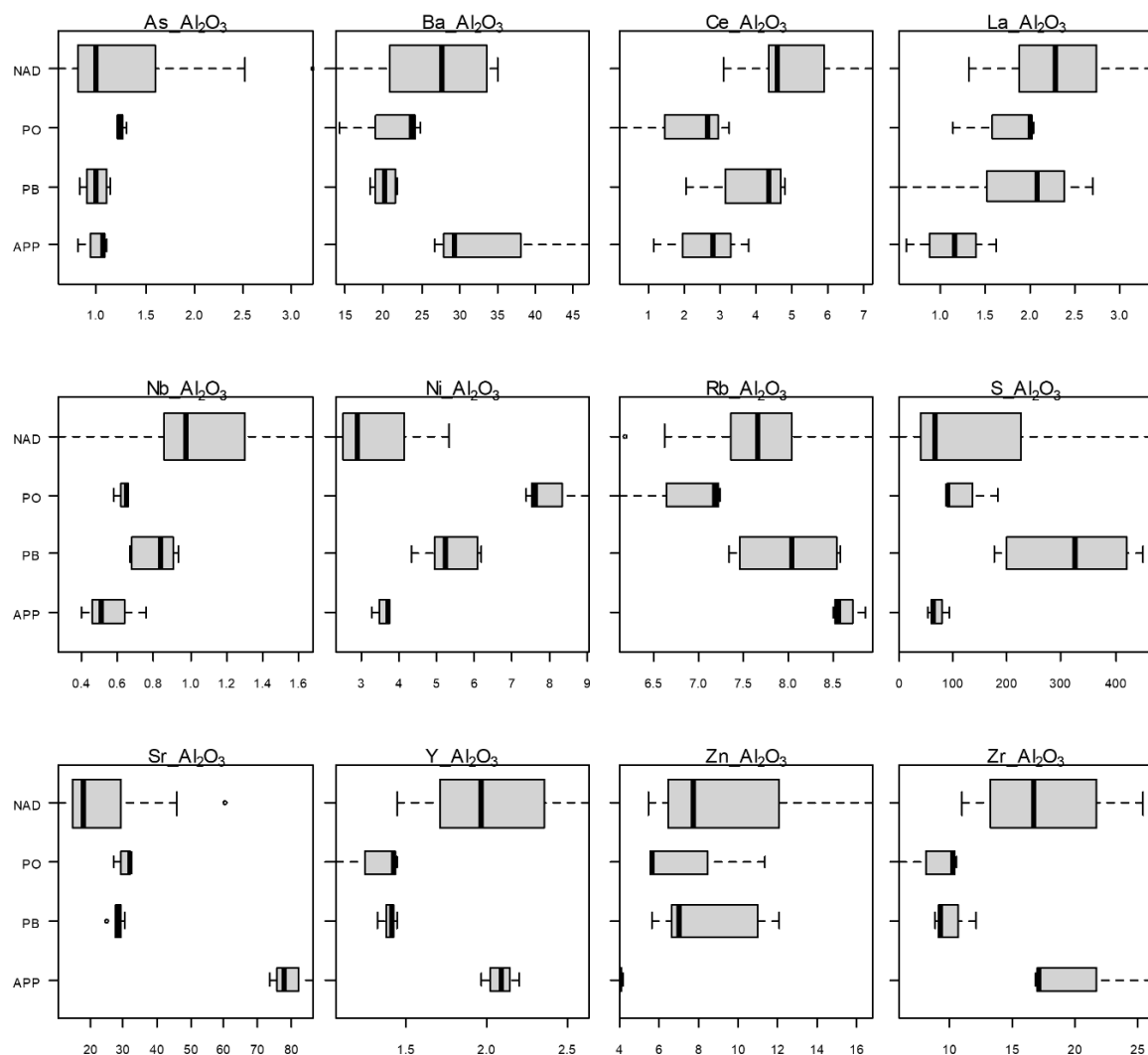


Figura 36: box plot che descrivono le concentrazioni degli elementi in traccia nei sedimenti, normalizzati su Al_2O_3

Nei box plot gli elementi in traccia sono normalizzati sull'ossido di alluminio al fine di diminuire la dipendenza dalla granulometria.

Osserviamo come il Po possieda elevati valori di $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e ciò è confermato in letteratura: nella Figura 37 (Amorosi, et al., 2022), l'ossido di magnesio in percentuale è confrontato con $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

I sedimenti derivanti dalle Alpi Orientali mostrano alti quantitativi di MgO (5-15%) rispetto agli altri fiumi italiani, come ci aspettavamo per la loro provenienza dolomitica. Il Po, invece, mostra una composizione alta sia in MgO (3-6%) che in $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (8-15), legata ai suoi sedimenti ricchi di elementi in traccia arricchiti nelle ofioliti (come la serpentinite), quali Ni, Co, Zn, V, Cr, Mg (Amorosi, et al., 2022).

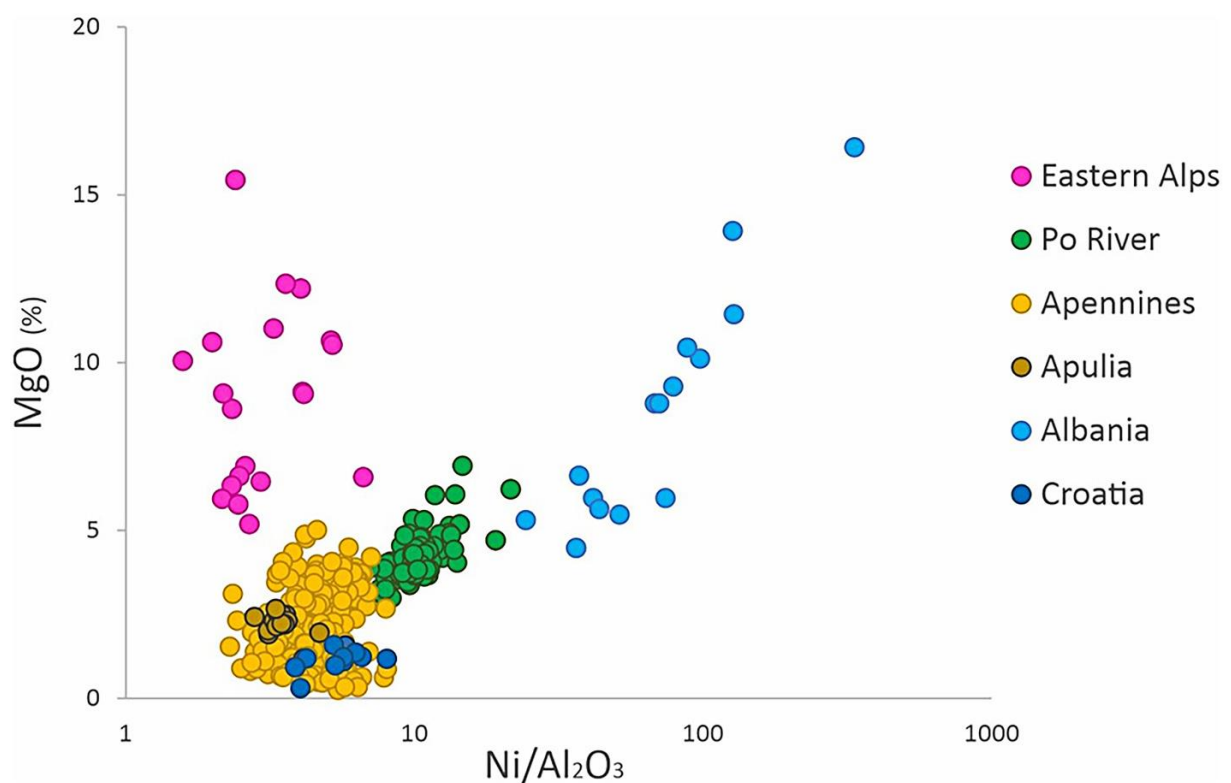


Figura 37: scatterplot MgO (% w\w) vs. $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Amorosi, et al., 2022)

Lo stesso grafico, plottato con i nostri dati in Figura 38, dà risultati simili. Si noti però come sull'asse x il rapporto $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ arrivi ad un massimo di 10 invece che 1000.

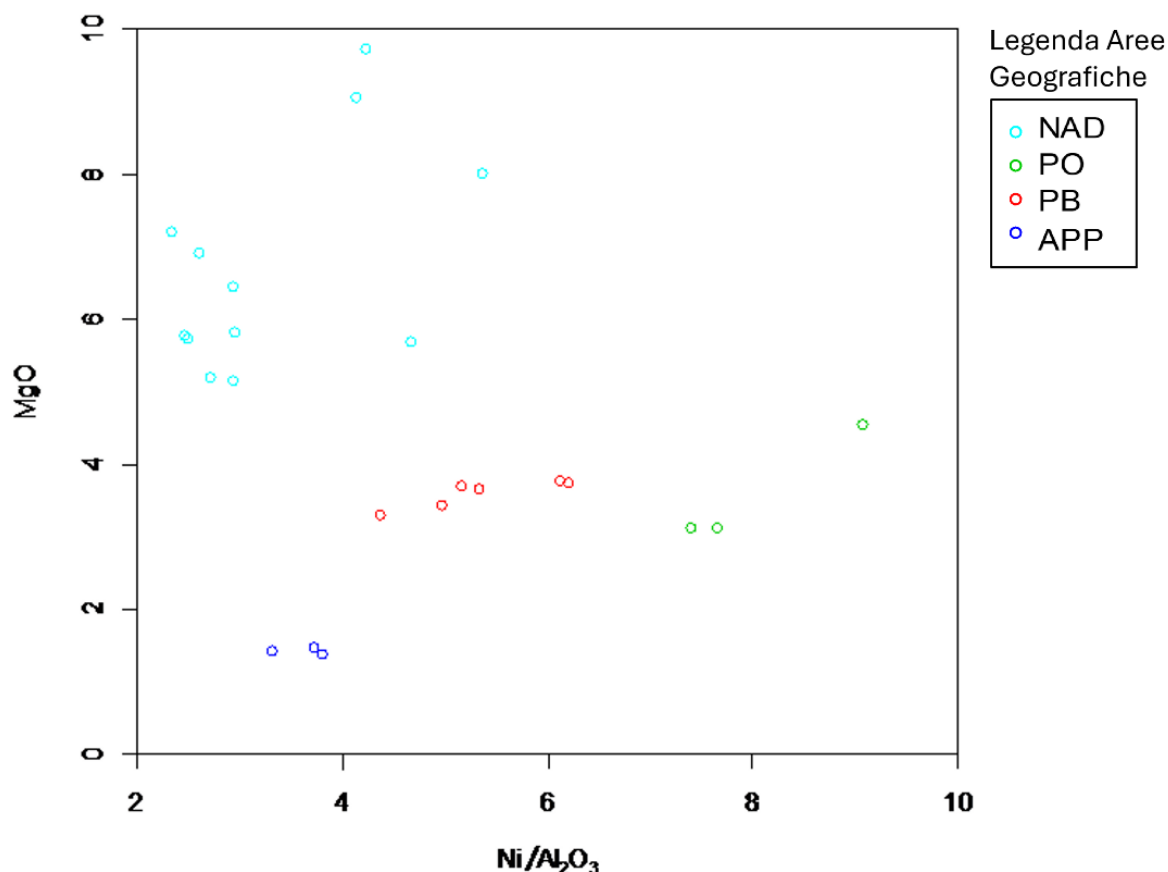


Figura 38: biplot che confronta le concentrazioni elementari delle quattro aree geografiche. Sull'asse delle x troviamo Ni/Al_2O_3 e sull'asse delle y la percentuale w/w di MgO

Sr e Ba risultano alti nell'area APP perché proporzionali al Ca nelle marnose arenacea dominanti su questi rilievi (Lancianese & Dinelli, 2016). Questo fenomeno non è invece altrettanto evidente nelle rocce dolomitiche del NAD, in cui Ca e Mg sono equamente presenti nella dolomite, da cui deriva una minor sostituzione del calcio in proporzione al minerale totale.

Altri elementi da evidenziare sono lo zolfo nella PB, probabilmente legato all'alta presenza di materia organica (Pignotti, et al., 2018), come testimoniato anche dalla $LOI > 12\%$.

Al fine di discriminare le diverse aree di provenienza per alcuni elementi caratteristici, è stato realizzato il diagramma ternario di Figura 39. In esso, sono stati utilizzati MgO%, Sr e Zn normalizzati su Al_2O_3 . MgO e Zn/Al_2O_3 sono stati moltiplicati per un fattore 10 al fine di renderli numericamente confrontabili.

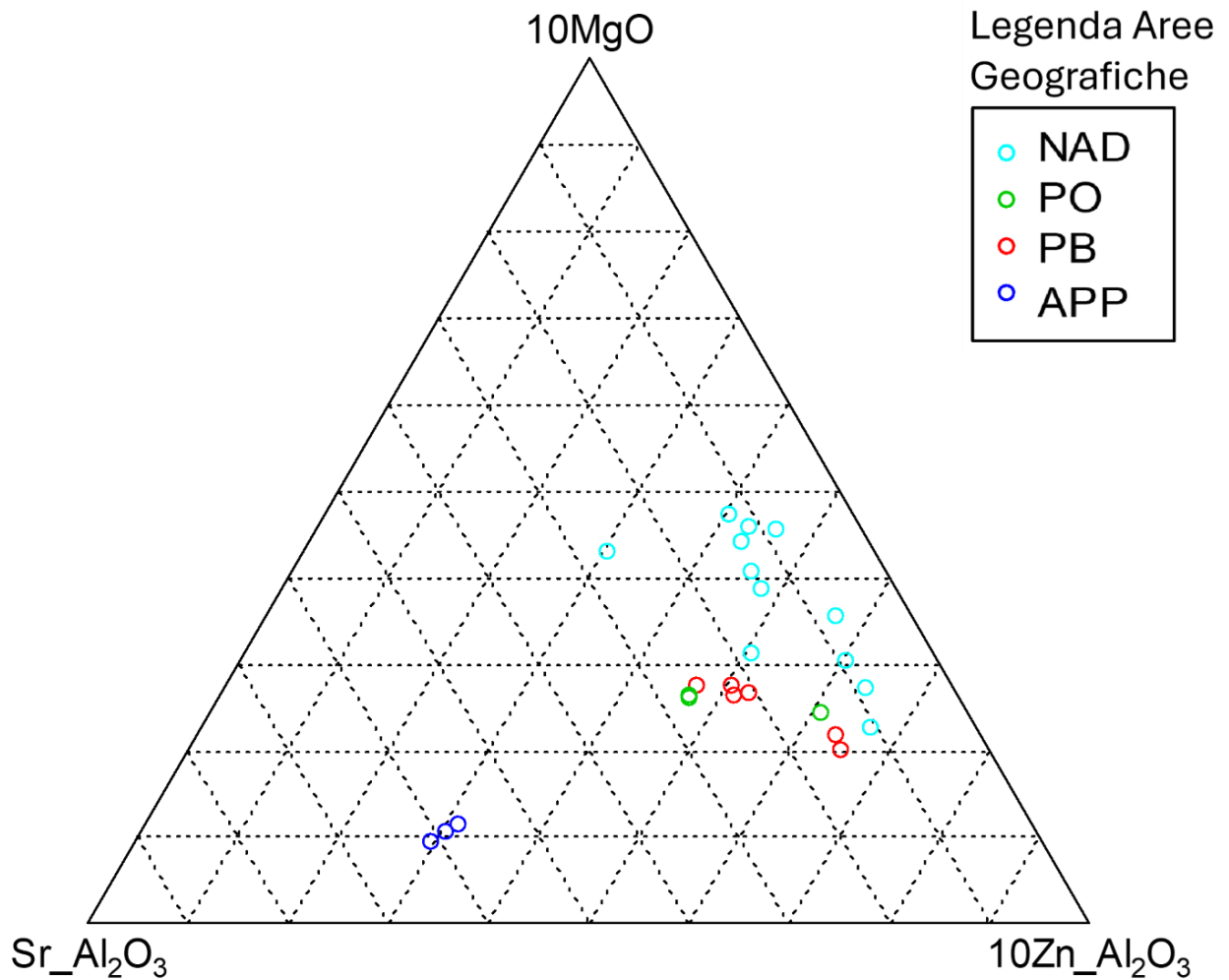
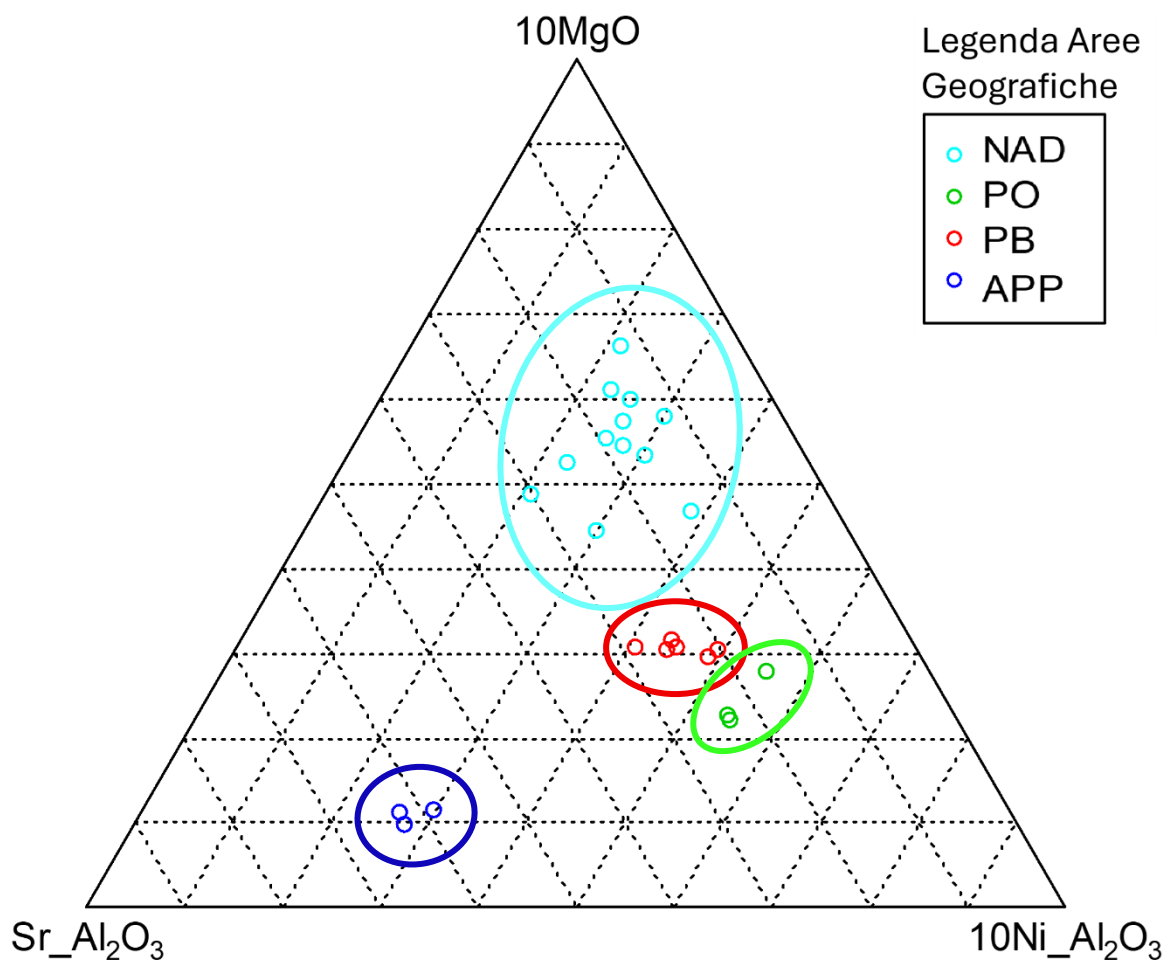


Figura 39: diagramma ternario con ai vertici $\text{Sr}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 10MgO (% w\w) e $10*\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$. I quattro diversi colori identificano le diverse aree geografiche d'origine dei sedimenti*

Un'alternativa più performante si è rivelata però quella mostrata in Figura 40, con $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ che sostituisce lo $\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ciò è coerente con quanto visto nella Figura 37, ma l'aggiunta dello stronzio consente di isolare meglio la PB.



*Figura 40: diagramma ternario con ai vertici $\text{Sr}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 10^*MgO (% w\w) e $10^*\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. I quattro diversi colori identificano le diverse aree geografiche d'origine dei sedimenti*

La Figura 40 mostra le 4 diverse aree sedimentarie di provenienza ben distinte dagli elementi selezionati. La sorgente APP è caratterizzata dalla dominanza dello Sr, l'area PO per il Ni e quella NAD per il Mg. La PB, invece, si colloca in prossimità del PO (Migani, et al., 2015).

4.2. TEF delle Vongole

Nella Tabella 12 si possono vedere le principali statistiche per elemento per tutte le mineralizzazioni svolte sui diversi campioni di gusci di vongole, prima di assegnare i gruppi:

Tabella 12: summary delle statistiche dei dati sugli elementi in traccia. Contiene l'intera popolazione di campioni ottenuti dalle vongole. Il Ca è l'unico espresso in moli, tutti gli altri sono in mmolEl/molCa

	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
Ca (mol)	183	0.002	0.000	0.000	0.002	0.002	0.003	0.004
Elementi minori (mmolEl/molCa)								
Ag	72	0.002	0.000	0.000	0.002	0.003	0.003	0.003
Al	183	0.622	0.553	0.000	0.007	0.957	1.090	2.818
As	183	0.002	0.002	0.000	0.001	0.002	0.002	0.011
B	183	0.047	0.015	0.020	0.037	0.044	0.055	0.097
Ba	183	0.004	0.004	0.000	0.002	0.003	0.003	0.029
Ce	111	0.004	0.003	0.000	0.000	0.006	0.007	0.009
Cd	111	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Co	183	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.003
Cr	183	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006
Cu	183	0.001	0.002	0.000	0.001	0.001	0.002	0.013
Er	111	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	183	0.045	0.027	0.004	0.026	0.039	0.060	0.144
Ga	111	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002
Gd	111	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
In	183	0.043	0.059	0.000	0.000	0.007	0.085	0.439
K	183	0.140	0.048	0.070	0.115	0.132	0.153	0.548
La	111	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Li	111	0.379	0.067	0.192	0.337	0.380	0.420	0.613
Mg	183	0.582	0.143	0.339	0.478	0.557	0.656	1.139
Mn	183	0.009	0.006	0.000	0.006	0.008	0.011	0.036
Mo	183	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003
Na	183	23.740	13.701	0.841	20.392	22.354	24.194	193.157
Nb	111	0.022	0.015	0.000	0.000	0.030	0.032	0.038
Nd	111	0.002	0.001	0.000	0.000	0.002	0.003	0.003
Ni	183	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.016
P	183	0.620	0.485	0.087	0.282	0.427	0.850	2.349
Pb	183	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004
Pr	111	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
S	111	1.792	0.450	0.908	1.453	1.813	2.067	3.119
Sb	111	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.004
Se	183	0.002	0.002	0.000	0.000	0.002	0.003	0.021
Si	183	0.096	0.111	0.000	0.021	0.030	0.220	0.428
Sr	183	1.460	0.283	0.837	1.266	1.400	1.544	2.328
Tl	183	0.003	0.004	0.000	0.000	0.000	0.007	0.011
V	183	0.045	0.055	0.000	0.001	0.001	0.112	0.128
Zn	183	0.011	0.015	0.002	0.003	0.005	0.014	0.108

È stata quindi effettuata una vagliatura degli elementi da includere nelle analisi, come espresso nel Paragrafo 3.3.6.

Gli elementi così selezionati sono stati: Ba, Fe, Mg, Mn, Ni, Sr e Zn.

Una parte di essi (Ba, Mg, Mg, Sr e Zn) sono stati anche utilizzati frequentemente come traccianti, sia nei bivalvi (Ricardo, et al., 2015) che in altri gasteropodi (Zacherl, 2005), ma anche il Fe si è dimostrato valido in determinate situazioni (Lima, et al., 2023).

Il Ni è risultato fondamentale in questa tesi ma il suo utilizzo è difficilmente giustificabile a livello bibliografico. Informazioni che si segnalano in quanto di potenziale interesse sono però che l'accumulo di Ni è dipendente dall'acidificazione delle acque (diminuisce al diminuire della pCO_2) e i bivalvi tendono ad accumularne meno in giovane età (parte I) rispetto a quanto avviene più avanti nella crescita (parte E) (Norrie, et al., 2018).

4.2.1. Area Geografica

Ci si è basati sulle quattro aree geografiche, NAD, PO, PB e APP, per dimostrare la provenienza delle vongole grazie alla TEF del guscio carbonatico.

Nella Tabella 13 sono riassunte le principali statistiche, calcolate sugli elementi selezionati, delle varie aree geografiche, accompagnate dai box plot di Figura 41.

Tabella 13: summary delle statistiche degli elementi in traccia. Sono considerati tutti i campioni, divisi per area geografica. Le concentrazioni sono espresse in mmolEl/molCa

Area NAD	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
Ba	33	0.003	0.002	0.001	0.002	0.003	0.003	0.015
Fe	33	0.026	0.021	0.004	0.009	0.021	0.035	0.083
Mg	33	0.629	0.166	0.370	0.481	0.598	0.786	0.983
Mn	33	0.005	0.003	0.000	0.003	0.004	0.007	0.014
Ni	33	0.003	0.001	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005
Sr	33	1.380	0.151	0.837	1.351	1.404	1.486	1.590
Zn	33	0.005	0.002	0.002	0.004	0.005	0.006	0.013
Area PO	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
Ba	9	0.008	0.005	0.005	0.005	0.007	0.008	0.017
Fe	9	0.057	0.035	0.020	0.038	0.054	0.060	0.131
Mg	9	0.593	0.105	0.438	0.522	0.585	0.634	0.808
Mn	9	0.024	0.008	0.014	0.018	0.021	0.031	0.036
Ni	9	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
Sr	9	1.489	0.206	1.220	1.364	1.465	1.582	1.925
Zn	9	0.024	0.013	0.010	0.012	0.025	0.038	0.041
Area PB	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
Ba	126	0.003	0.001	0.000	0.002	0.002	0.003	0.009
Fe	126	0.050	0.025	0.012	0.031	0.046	0.065	0.144
Mg	126	0.564	0.131	0.339	0.474	0.539	0.621	1.133
Mn	126	0.008	0.003	0.002	0.006	0.008	0.010	0.020
Ni	126	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.016
Sr	126	1.428	0.265	0.971	1.252	1.375	1.504	2.131
Zn	126	0.013	0.016	0.002	0.003	0.007	0.017	0.108
Area APP	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
Ba	15	0.009	0.008	0.002	0.004	0.007	0.011	0.029
Fe	15	0.031	0.023	0.008	0.014	0.019	0.047	0.080
Mg	15	0.634	0.179	0.447	0.516	0.592	0.676	1.139
Mn	15	0.016	0.007	0.006	0.010	0.016	0.019	0.031
Ni	15	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Sr	15	1.890	0.334	1.212	1.881	1.946	2.069	2.328
Zn	15	0.003	0.001	0.002	0.003	0.003	0.003	0.005

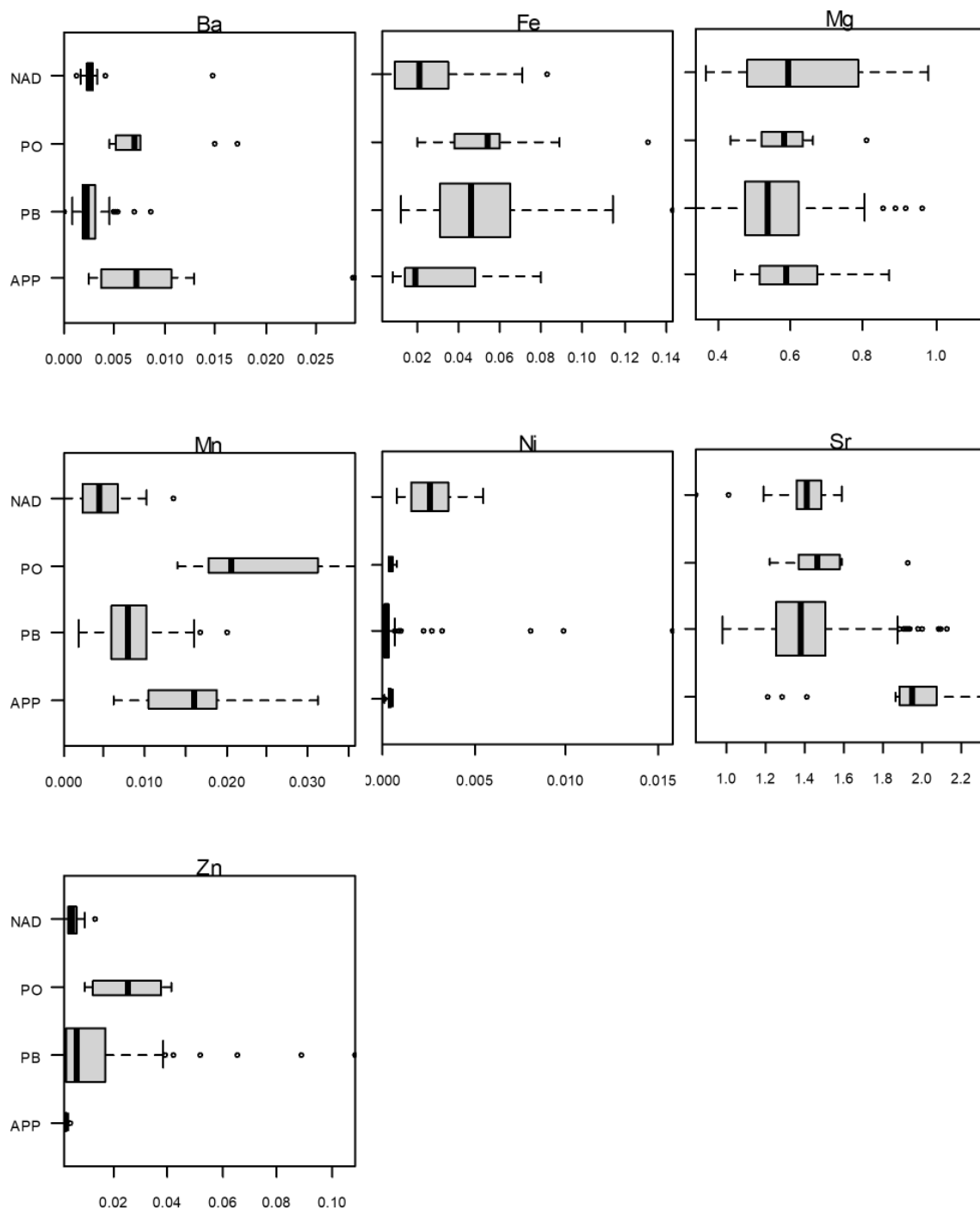


Figura 41: box plot relativi ai campioni suddivisi per area geografica, ordinate da Nord a Sud. I dati sono espressi in mmolEl/molCa

Notiamo come la maggior concentrazione di Sr rispetto a Mg confermi la composizione principalmente aragonitica dei gusci degli esemplari di *Ruditapes spp.* Ciò dipende dalla maggiore affinità cristallografica del Mg per la calcite, rispetto all'aragonite: la calcite (sistema trigonale) è in grado di incorporare Mg^{2+} in sostituzione isomorfa del Ca^{2+} all'interno del proprio reticolo cristallino, mentre l'aragonite (rombica), più rigida, lo esclude, a causa del suo

minor raggio ionico rispetto a Ca^{2+} (Piwoni-Piórewicz, et al., 2021), come del resto avviene in tutti i membri della famiglia Veneridae (Neogene Atlas of Ancient Life - Southeastern United States, 2020). Altre famiglie, quali quella delle Ostreidae, posseggono gusci quasi interamente costruiti in calcite (Neogene Atlas of Ancient Life - Southeastern United States, 2014).

In seguito, sono stati rimossi gli outliers ottenendo i dati riassunti nella Tabella 14. Ai fini di una migliore visualizzazione, sono anche riportati i box plot di Figura 42.

Tabella 14: summary delle principali statistiche degli elementi in traccia. I campioni, esclusi gli outliers, sono divisi per area geografica e le concentrazioni sono espresse in mmolEl/molCa

Area APP	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
Ba	30	0.003	0.000	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003
Fe	32	0.024	0.019	0.004	0.009	0.021	0.034	0.071
Mg	33	0.629	0.166	0.370	0.481	0.598	0.786	0.983
Mn	32	0.005	0.003	0.000	0.003	0.004	0.006	0.010
Ni	33	0.003	0.001	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005
Sr	31	1.409	0.095	1.190	1.358	1.405	1.489	1.590
Zn	32	0.005	0.002	0.002	0.004	0.005	0.006	0.010
Area PO	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
Ba	7	0.006	0.001	0.005	0.005	0.006	0.007	0.008
Fe	8	0.048	0.022	0.020	0.035	0.047	0.056	0.089
Mg	8	0.566	0.072	0.438	0.522	0.570	0.615	0.661
Mn	9	0.025	0.008	0.014	0.018	0.021	0.031	0.036
Ni	8	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Sr	8	1.435	0.135	1.220	1.351	1.431	1.554	1.592
Zn	9	0.025	0.013	0.009	0.013	0.026	0.038	0.041
Area PB	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
Ba	116	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002	0.003	0.005
Fe	125	0.050	0.023	0.012	0.031	0.046	0.065	0.115
Mg	121	0.548	0.105	0.339	0.471	0.526	0.609	0.805
Mn	124	0.008	0.003	0.002	0.006	0.008	0.010	0.016
Ni	114	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Sr	113	1.364	0.194	0.971	1.237	1.335	1.455	1.877
Zn	114	0.009	0.009	0.002	0.003	0.005	0.015	0.034

Area APP	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
Ba	13	0.006	0.004	0.002	0.003	0.007	0.008	0.013
Fe	15	0.031	0.023	0.008	0.015	0.019	0.048	0.080
Mg	14	0.597	0.115	0.447	0.504	0.589	0.653	0.871
Mn	15	0.016	0.007	0.006	0.011	0.016	0.019	0.031
Ni	15	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Sr	12	2.038	0.147	1.864	1.921	2.018	2.126	2.328
Zn	14	0.003	0.001	0.002	0.003	0.003	0.003	0.004

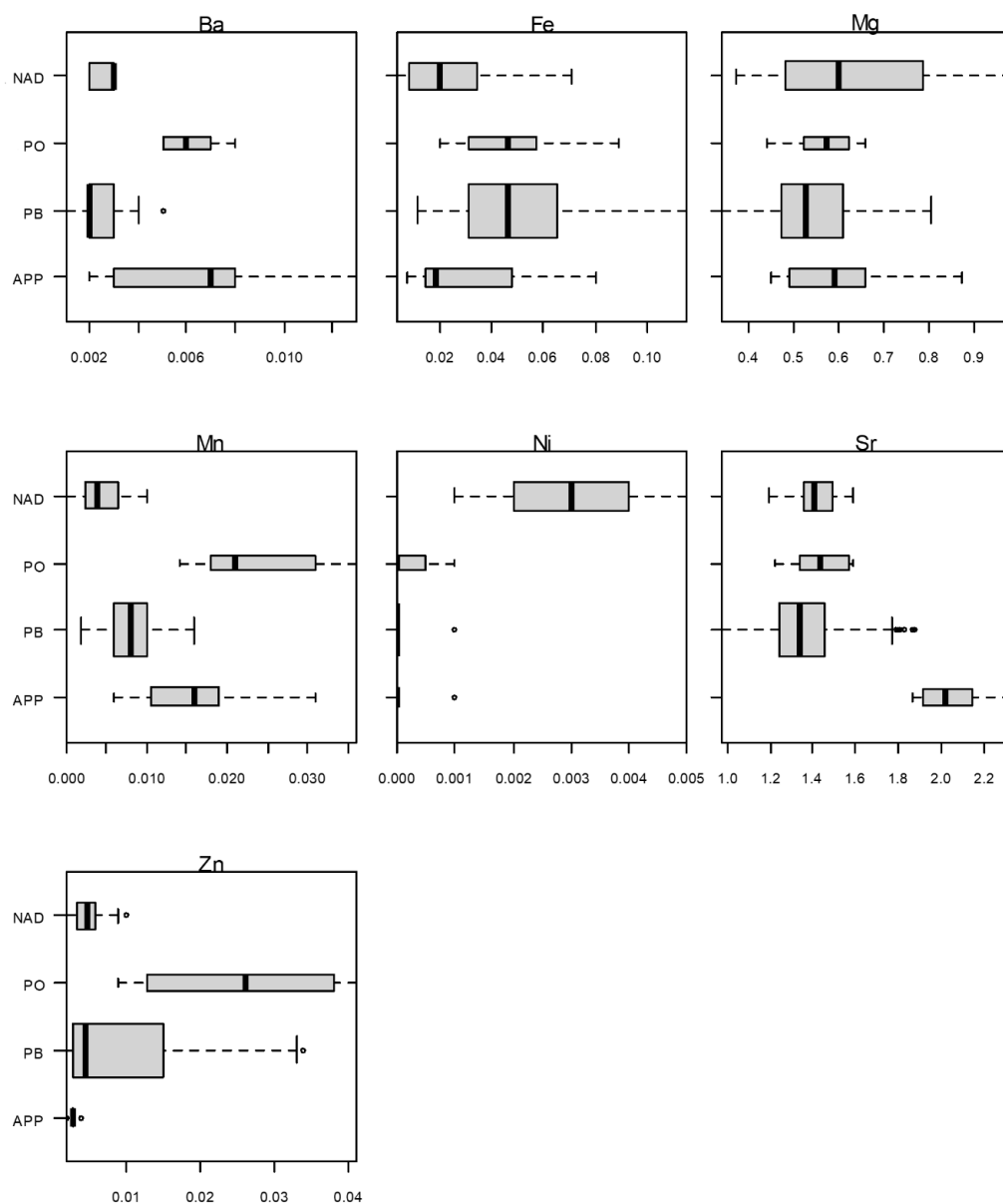


Figura 42: box plot relativi ai campioni, esclusi gli outliers, suddivisi per area geografica ordinate da Nord a Sud. I dati sono espressi in mmolEl/molCa

Notiamo innanzitutto come la Pialassa Baiona sia l'area con maggiore variabilità, con un comportamento, come ci aspettavamo, spesso intermedio tra PO e APP.

Gli alti valori del Ni nelle vongole provenienti dal NAD non sono in linea con quanto ricavato dai sedimenti, infatti, come riportato anche da studi precedenti, a livello sedimentario il Ni è spesso associato ad una provenienza PO (Amorosi, et al., 2022). Inoltre, nelle vongole raccolte in PB e APP, il Ni è presente in concentrazioni talmente basse da non essere rilevabile.

Lo Sr, invece, si conferma come tracciante del carbonato biogenico delle vongole, oltre che come tracciante sedimentologico, infatti, la sua massima concentrazione si ritrova nei bivalvi raccolti in area APP. Il Mg perde la capacità di discriminare efficacemente gli esemplari del NAD dal resto. Visto che Mg sembra cambiare notevolmente con l'età, il tasso di crescita (Barrat, et al., 2023) (Barrat, et al., 2023) se considerato il suo ruolo nella componente a calcite della conchiglia.

Il Fe si conferma inferiore per l'area NAD e APP rispetto a PO e PB, esattamente come avviene nei sedimenti, mentre Zn nei sedimenti sembrava evidenziare NAD e APP, all'esatto opposto di quanto avviene nei gusci. La quantità di Zn nella conchiglia, però, non dipende solo dalle concentrazioni ambientali: il suo uptake nel guscio dipende da processi fisiologici, oltre che dai valori di pH delle acque. Infatti, in acque più acide, elementi quali Zn, Cu, Ba e Pb sono maggiormente presenti come ioni liberi (Zhao, et al., 2020).

Sembra, infine, che i bivalvi siano in grado di discriminare Zn e Cu quando li assorbono dall'ambiente per porli nei siti di calcificazione e che sappiano regolarne l'apporto in base alle loro necessità metaboliche (Zhao, et al., 2020).

L'esecuzione di una PCA sulla matrice di correlazione dei nostri dati ha permesso di evidenziare ulteriormente quali elementi contribuissero maggiormente a distinguere un'area da un'altra. Nella Tabella 15 si può vedere il riassunto degli eigenvalue e della varianza spiegata in percentuale, nella Tabella 16 invece i valori di loadings e nella Figura 43 lo scatter plot della PCA (le ellissi contengono il 95% della distribuzione attesa dei punti del gruppo).

Tabella 15: eigenvalue e percentuale della varianza spiegata da ciascuna componente ottenute dall'analisi della PCA delle concentrazioni degli elementi in traccia nei gusci delle vongole

PC	Eigenvalue	% variance
1	1.993	28.469
2	1.494	21.347
3	1.005	14.356
4	0.846	12.090
5	0.732	10.460
6	0.474	6.769
7	0.456	6.509

Tabella 16: valori di loadings delle componenti principali ottenute dall'analisi della PCA delle concentrazioni degli elementi in traccia nei gusci delle vongole

	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5	PC 6	PC 7
Ba	0.504	0.361	0.092	-0.130	0.118	0.419	-0.633
Fe	0.305	-0.418	-0.191	0.436	0.673	0.187	0.137
Mg	-0.140	0.335	0.608	0.705	-0.018	0.003	0.022
Mn	0.580	0.000	0.165	-0.022	0.026	-0.796	-0.031
Ni	-0.319	0.405	0.169	-0.386	0.720	-0.167	0.105
Sr	0.390	0.518	-0.226	0.001	-0.117	0.207	0.687
Zn	0.207	-0.388	0.692	-0.382	-0.035	0.292	0.309

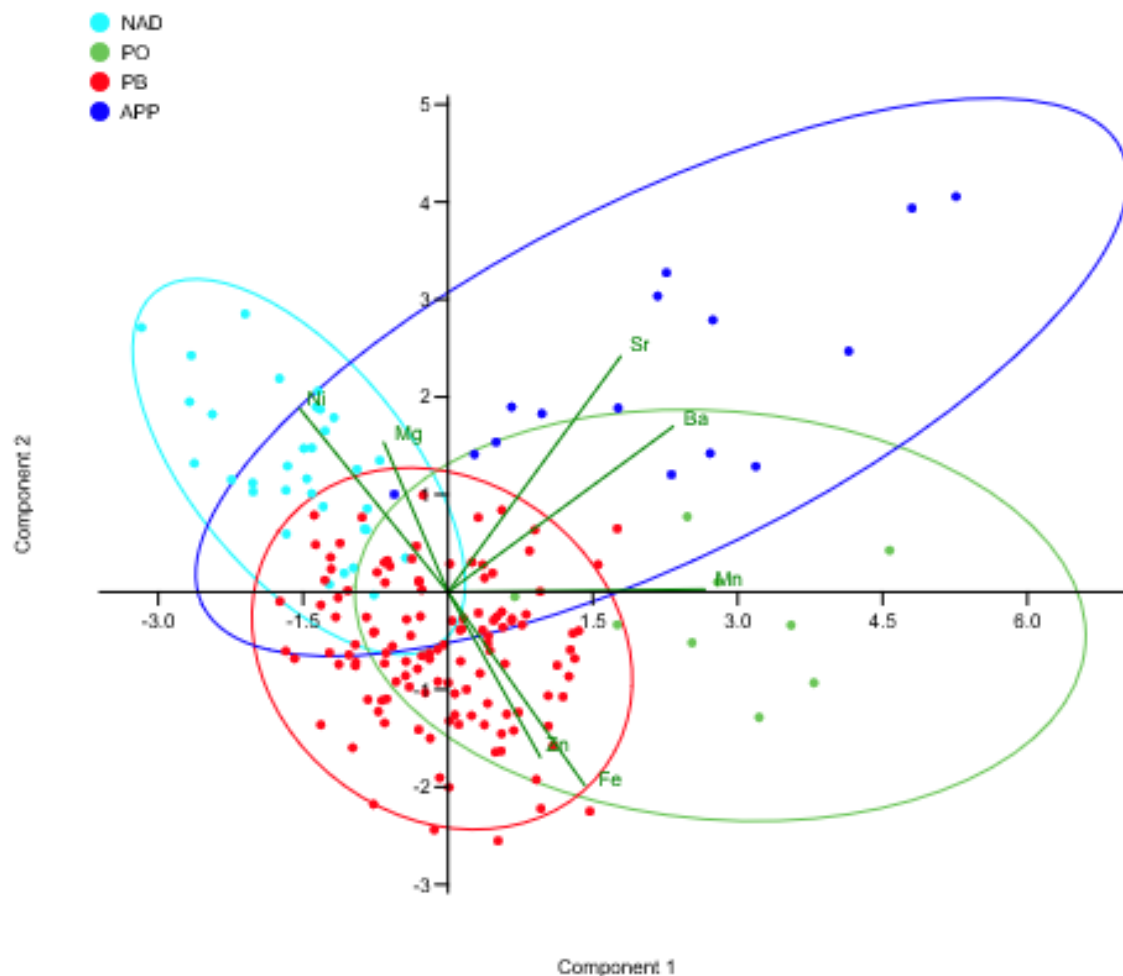


Figura 43: scatterplot dell'analisi delle componenti principali. Le ellissi spiegano il 95% della varianza per ciascuna area geografica

Per quanto sia presente sovrapposizione, possiamo apprezzare le differenze tra le nuvole rappresentative delle diverse aree e da quali loading vectors degli elementi esse siano contraddistinte. A causa dell'elevata variabilità, le prime componenti principali spiegano però basse percentuali di varianza, con 28.5% per la prima e 21.35% per la seconda.

La prima componente principale risulta fortemente associata ai valori dei vettori di Mn e Ba e lungo la sezione positiva di questo asse troviamo disposti i campioni provenienti dall'area PO.

La seconda componente principale è invece legata a Sr per i valori positivi e a Fe per quelli negativi. Nei valori di PC2 troviamo disposta anche la nuvola dei campioni degli APP.

Le vongole del NAD sono allineate lungo i loading vectors di Ni e Mg, mentre gli esemplari della PB mostrano una variabilità elevata, e sono centrati sull'origine degli assi, quindi meno allineati alle componenti principali rispetto alle altre aree.

Le differenze tra NAD, PO e APP sono ancora più visibili se si prova a rimuovere i valori della PB dalla matrice, come si vede nella Figura 44 e nella Tabella 17 e Tabella 18. Quest'operazione ci permette anche di aumentare la percentuale di varianza spiegata dalle prime due componenti principali.

Tabella 17: eigenvalue e percentuale della varianza spiegata da ciascuna componente ottenute dall'analisi della PCA delle concentrazioni degli elementi in traccia nei gusci delle vongole, escludendo il gruppo della PB

PC	Eigenvalue	% variance
1	2.856	40.802
2	1.352	19.312
3	1.005	14.359
4	0.760	10.862
5	0.411	5.875
6	0.354	5.062
7	0.261	3.727

Tabella 18: valori di loadings delle componenti principali ottenute dall'analisi della PCA delle concentrazioni degli elementi in traccia nei gusci delle vongole, escludendo il gruppo della PB

	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5	PC 6	PC 7
Ba	0.469	-0.235	-0.063	0.231	0.582	-0.544	-0.183
Fe	0.331	0.344	-0.055	0.783	-0.327	0.054	0.215
Mg	-0.084	0.134	0.962	0.133	0.146	0.004	-0.101
Mn	0.503	0.207	-0.029	-0.168	-0.036	0.465	-0.676
Ni	-0.455	0.135	-0.219	0.377	0.618	0.435	-0.116
Sr	0.368	-0.562	0.134	-0.002	0.146	0.544	0.463
Zn	0.260	0.657	-0.021	-0.381	0.359	0.005	0.475

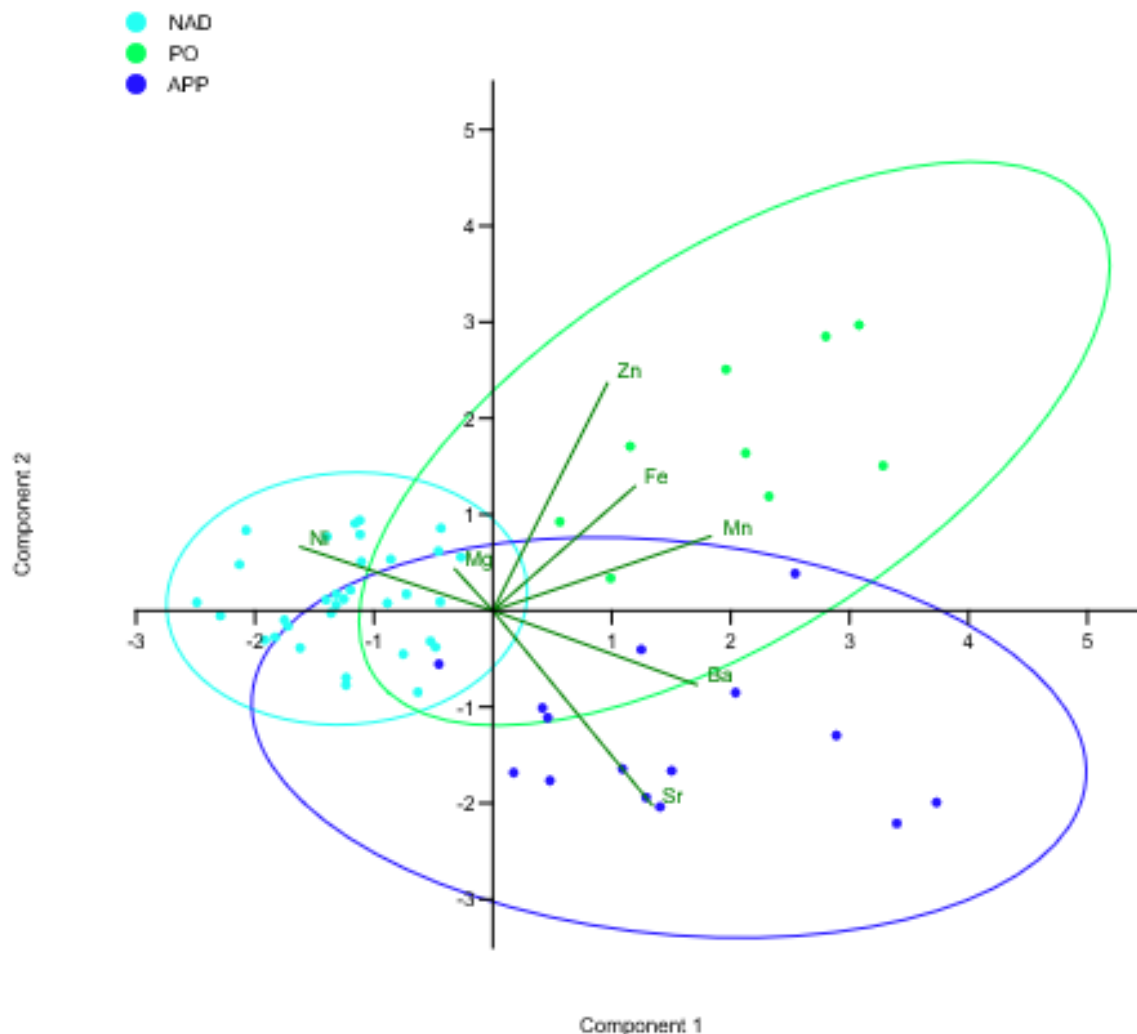


Figura 44: scatterplot dell'analisi delle componenti principali. Le ellissi spiegano il 95% della varianza per ciascuna area geografica, escluso quello della PB

Nel biplot di Figura 44 la PC1 (che spiega il 40.8% della varianza) è associata soprattutto ai loading positivi di Mn e Ba e lungo essa si dispongono i valori delle vongole dell'area APP, influenzate molto anche dal vettore di Sr, mentre la PC2 (che spiega il 19.3% della varianza) dipende soprattutto dallo Zn.

Anche i campioni della nuvola PO sono legati principalmente dallo Zn, ma anche ai vettori del Fe del Mn, mentre quelli dell'area NAD si dispongono anche qui su valori negativi della PC1, associati nuovamente a Ni e Mg.

La disposizione dei campioni rispetto ai vettori di loading suggerisce che le differenze osservate tra le aree geografiche siano effettivamente controllate da variazioni sistematiche nelle concentrazioni dei diversi elementi in traccia.

Si è quindi provato a ottenere un diagramma che ben descrivesse le differenze tra gli elementi in traccia dei vari gruppi. Il prodotto finale è il diagramma ternario in Figura 45, composto da Sr, Ni e Zn, tutti normalizzati sulle moli di calcio (mmolEl/molCa), ciascuno moltiplicato rispettivamente per 1, 1000 e 100 (così da ottenere delle concentrazioni paragonabili).

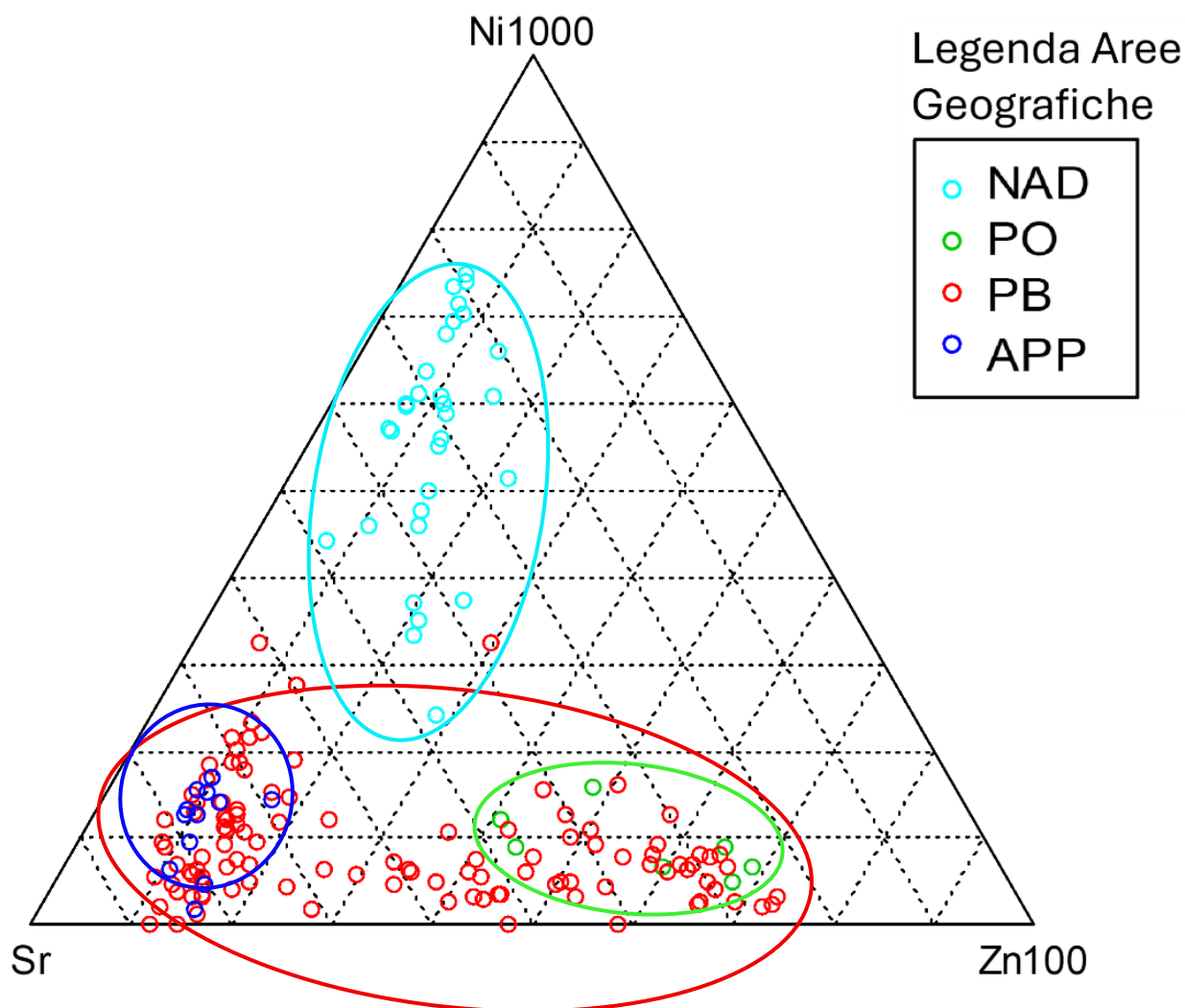
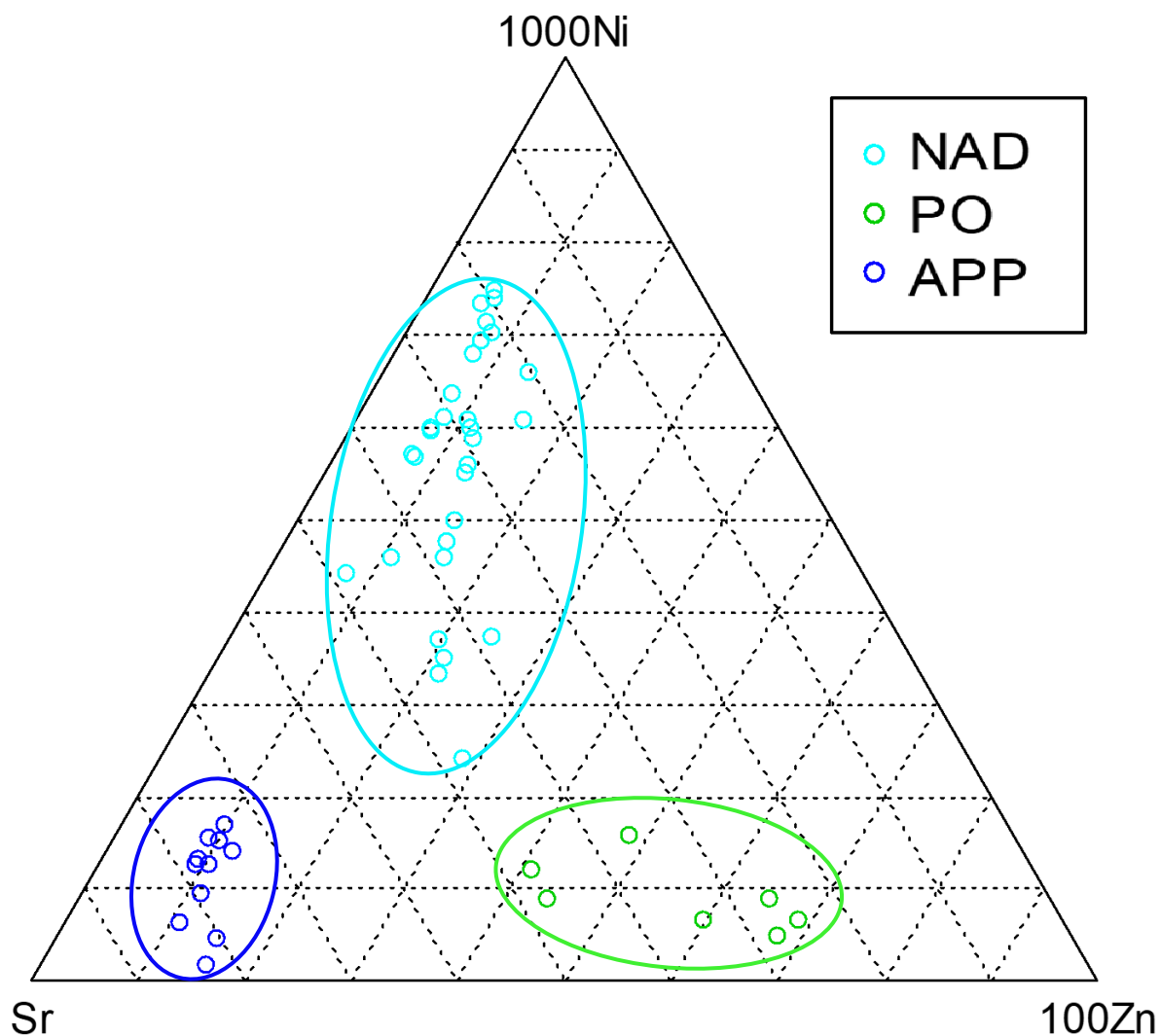


Figura 45: diagramma ternario con ai vertici mmolSr/molCa , $1000 \cdot \text{mmolNi/molCa}$ e $100 \cdot \text{mmolZn/molCa}$. I quattro diversi colori identificano le diverse aree geografiche

Si noti come NAD, PO e APP occupino delle aree distinte e caratteristiche, con l'area Nord Adriatica (NAD) caratterizzata da maggiori concentrazioni di Ni, l'area dei fiumi appenninici (APP) di Sr e l'area della foce del Po (PO) di Zn. La Pialassa PB, in rosso, si comporta come una via di mezzo tra APP e PO, come del resto ci si poteva aspettare vista la sua localizzazione geografica a metà tra i due.

Notiamo inoltre come la PB sembri apparentemente divisa in due diverse aree, una a maggior contenuto di Sr e una a maggior contenuto di Zn. Il motivo risiede nel modo diverso che hanno le due valve di accumulare questi elementi, come approfondiremo nel Paragrafo 4.2.2.

Senza la PB, il risultato è però ancora più chiaro, come si può vedere in Figura 46.



*Figura 46: diagramma ternario con ai vertici mmolSr/molCa, 1000*mmolNi/molCa e 100*mmolZn/molCa. I quattro diversi colori identificano le diverse aree geografiche, esclusa la PB*

In questo diagramma, si è riusciti a descrivere efficacemente i campioni di vongole provenienti dalle aree NAD, PO e APP utilizzando le concentrazioni in mmol di soli tre elementi normalizzati sulle moli di Ca.

Il risultato è significativo, soprattutto considerando la distanza tra le aree geografiche e la loro importanza per il mercato delle vongole italiano. Il punto inferiore della Laguna di Venezia,

infatti, dista solo 42km dalla Sacca di Goro, che a sua volta si trova a 50 km dalla Foce dei Fiumi Uniti, la quale costituisce il nostro punto più meridionale.

Inoltre, due vertici su tre combaciano con i diagrammi relativi ai soli sedimenti di Figura 39 e Figura 40.

In questo diagramma, il Ni, che sostituisce MgO nei sedimenti, agisce da marker per le *Ruditapes* dell'area NAD della Laguna di Venezia, isolandole completamente da PO e APP che ne presentano, in media, valori inferiori rispettivamente del 522.1% e del 725.7%. Lo Zn funge invece da tracciante per le vongole dell'area PO, che ne contengono più di 8 volte (+722.2%) rispetto agli esemplari dell'APP e quasi 5 volte (+384.2%) quelli della NAD. Infine, i bivalvi dell'APP bioaccumulano Sr per il 44.6% e il 42% in più di NAD e PO, un valore inferiore ma comunque nell'insieme efficace.

Questo risultato conferma che ciò che è stato fatto da (Ricardo, et al., 2017) in Portogallo è attuabile anche nel nostro territorio e potrebbe distinguere non solo tra loro vongole di aree italiane diverse, ma anche esemplari italiani da esemplari esteri.

Questo consentirebbe una maggiore *seafood traceability*, utile sia agli allevatori che necessitano di certificare la qualità del loro prodotto tramite la garanzia dell'origine, che ad autorità e consumatori.

4.2.2. Confronto tra la valva destra e la valva sinistra degli esemplari della PB

L'unica area per la quale sono state analizzate entrambe le valve è la PB, di conseguenza i dati di questa sezione appartengono solo ad essa. Le sinistre sono state analizzate sia all'ICP-OES che all'ICP-MS, mentre per le valve destre si è ripetuta due volte l'analisi allo spettrometro ottico.

Come per l'area geografica, il primo passaggio è stato plottare i dati in dei box-plot così da poterli confrontare agevolmente, rimuovendo successivamente gli outliers e ottenendo la Tabella 19 e il box plot in Figura 47.

Tabella 19: summary delle principali statistiche degli elementi in traccia. I campioni appartengono tutti alla PB e, esclusi gli outliers, sono divisi per valva destra e sinistra. Le concentrazioni sono espresse in mmolEl/molCa

Destra	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
Ba	59	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002	0.003	0.004
Fe	62	0.048	0.024	0.012	0.031	0.040	0.065	0.109
Mg	60	0.553	0.110	0.339	0.478	0.521	0.612	0.805
Mn	61	0.008	0.003	0.002	0.006	0.008	0.010	0.014
Sr	63	1.560	0.286	1.127	1.321	1.471	1.845	2.131
Zn	57	0.003	0.001	0.002	0.002	0.003	0.003	0.004
Sinistra	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
Ba	62	0.003	0.001	0.001	0.002	0.003	0.003	0.009
Fe	61	0.049	0.021	0.014	0.031	0.047	0.060	0.105
Mg	61	0.542	0.099	0.356	0.461	0.541	0.607	0.781
Mn	61	0.008	0.003	0.003	0.007	0.008	0.010	0.015
Sr	62	1.287	0.142	0.971	1.184	1.281	1.390	1.614
Zn	60	0.019	0.011	0.005	0.011	0.016	0.027	0.052

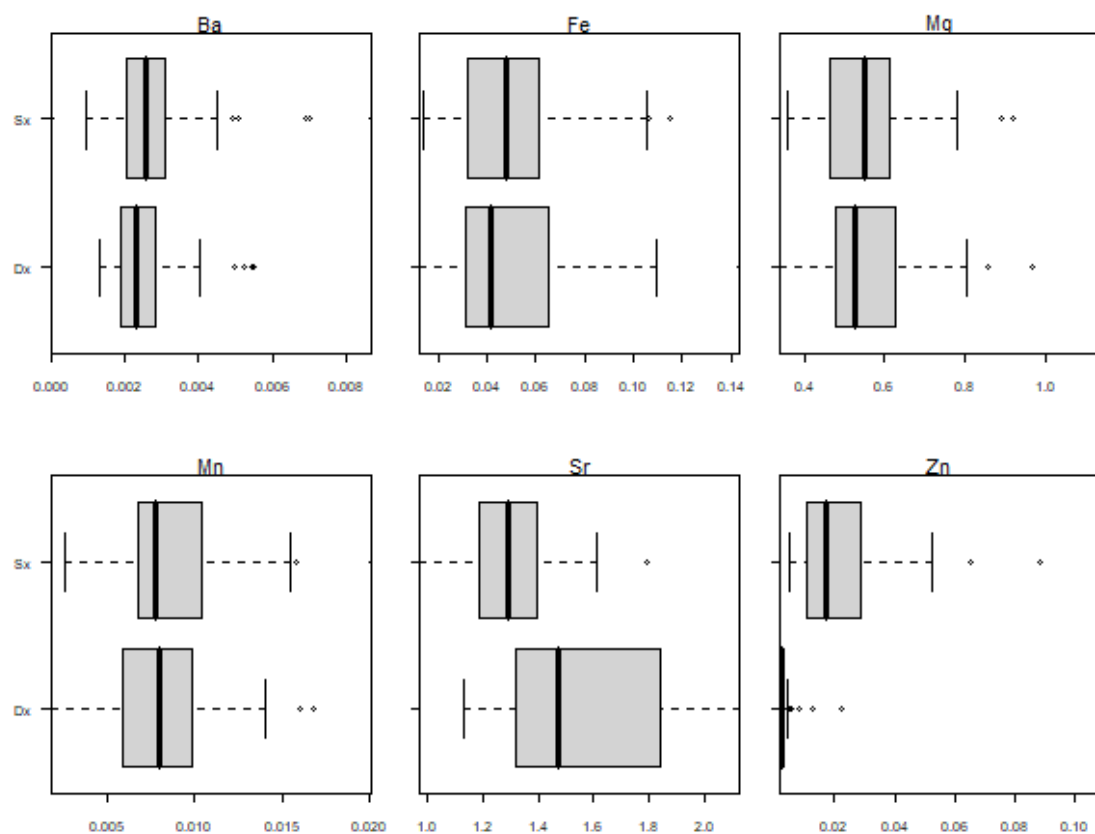


Figura 47: box plot relativi ai campioni della PB, esclusi gli outliers, suddivisi per valva destra e sinistra. I dati sono espressi in mmolEl/molCa

Guardando i box plot della Figura 47 notiamo come la valva sinistra possieda concentrazioni maggiori di Ba, Fe e Zn rispetto alla destra, che invece ha concentrazioni superiori di Sr.

Mn e Mg sono invece estremamente simili, con una differenza percentuale tra le due mediane rispettivamente del 3.2% e del 3.8%.

Sr e Zn sono quelli che comunque mostrano maggiore differenza, come illustrato nella Tabella 20 e Tabella 21.

Tabella 20: confronto tra le principali statistiche dei valori di Zn delle valve destre e sinistre, espressi prima in mg/kg e poi in mmolZn/molCa

	Zn mg/kg SX	Zn mg/kg DX	Zn mmol/molCa SX	Zn mmol/molCa DX
Media	0.01	0.00	0.02	0.00
Dev. st.	0.01	0.00	0.01	0.00
Min	0.00	0.00	0.00	0.00
I Quartile	0.01	0.00	0.01	0.00
Mediana	0.01	0.00	0.02	0.00
III Quartile	0.02	0.00	0.03	0.00
Max	0.06	0.01	0.04	0.01

La differenza percentuale tra le due mediane espresse in mg/kg risulta del 121.43%.

Tabella 21: confronto tra le principali statistiche dei valori di Sr delle valve destre e sinistre, espressi prima in mg/kg e poi in mmolSr/molCa

	Sr mg/kg SX	Sr mg/kg DX	Sr mmol/molCa SX	Sr mmol/molCa DX
Media	1.14	0.95	1.30	1.56
Dev. st.	0.22	0.11	0.16	0.29
Min	0.15	0.77	0.97	1.13
I Quartile	1.05	0.87	1.19	1.32
Mediana	1.16	0.93	1.29	1.47
III Quartile	1.24	1.04	1.40	1.84
Max	1.84	1.19	1.79	2.13

Per quanto riguarda lo Sr, invece, la differenza tra le due valve è inferiore, sebbene presente. In mg/kg, infatti, la concentrazione dello Sr nella valva sinistra è maggiore del 25% rispetto al suo valore nella destra.

Anche guardando la PCA in Figura 48 si può apprezzare la differenza tra le due, mediata proprio da Zn e Sr. Nella Tabella 22 e Tabella 23 sono riportati i dati delle componenti principali e dei

valori di loading, con la PC1 e la PC2 che spiegano rispettivamente il 27,9% e il 21,3% della varianza totale, per un contributo cumulativo pari al 49,2%.

Tabella 22: eigenvalue e percentuale della varianza spiegata da ciascuna componente ottenute dall'analisi della PCA delle concentrazioni degli elementi in traccia nei gusci delle vongole al fine di confrontare le valve destre e sinistre delle vongole della PB

PC	Eigenvalue	% variance
1	1.672	27.873
2	1.279	21.322
3	0.952	15.868
4	0.917	15.288
5	0.603	10.043
6	0.576	9.605

Tabella 23: valori di loadings delle componenti principali ottenute dall'analisi della PCA delle concentrazioni degli elementi in traccia nei gusci delle vongole, al fine di confrontare le valve destre e sinistre delle vongole della PB

	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5	PC 6
Ba	0.405	0.253	0.108	0.756	0.062	-0.431
Fe	0.537	0.083	0.298	-0.414	-0.639	-0.191
Mg	-0.253	-0.199	0.929	0.041	0.176	-0.026
Mn	0.576	0.018	0.039	-0.362	0.731	0.032
Sr	0.389	-0.554	0.018	0.347	-0.149	0.631
Zn	0.011	0.763	0.186	0.065	-0.031	0.615

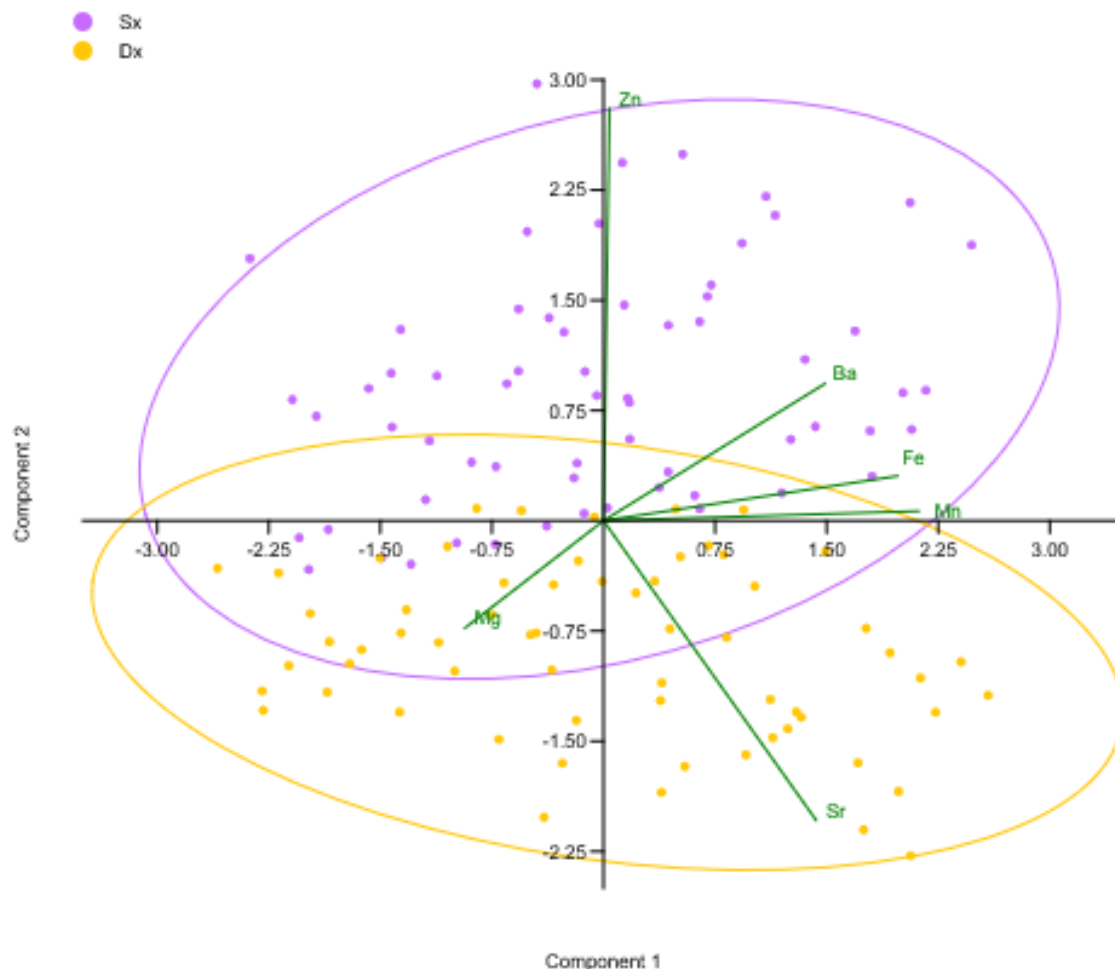


Figura 48: scatterplot dell'analisi delle componenti principali al fine di confrontare i valori degli elementi in traccia delle valve destre e sinistre. Le ellissi spiegano il 95% della varianza

La prima componente principale è soprattutto associata ai loading positivi di Fe e Mn, e i campioni della valva sinistra si dispongono fortemente lungo PC1, mostrando tuttavia una significativa influenza del vettore Sr.

La seconda componente principale è controllata dal vettore di loading dello Zn, che si dispone lungo la sua porzione positiva. Il suo contributo si riflette nella distribuzione dei campioni della valva sinistra, che risultano infatti prevalentemente collocati nella porzione positiva della PC2.

I motivi che spingono i due elementi a differenziarsi così nelle due valve sono al di là degli scopi di questa tesi. Si fa però presente che tra l'analisi delle valve destre e le sinistre è passato un periodo di un anno e che per entrambe sono stati effettuati, al fine di ridurre un eventuale errore sperimentale, due diverse misurazioni.

Scavando in letteratura, si può inoltre evincere come Zn tenda ad accumularsi maggiormente in una valva piuttosto che nell'altra (Carriker, et al., 1991) e come lo Sr invece sia dipendente non

solo dal chimismo delle acque ma anche dalla temperatura e dal tasso di crescita. Non è quindi da escludere che l'aggiunta di Sr nelle due valve possa avvenire in maniera disomogenea (Zhao, et al., 2017).

4.2.3. Confronto tra *R. philippinarum* e *R. decussatus*

Per confrontare se l'accumulo di elementi in traccia sia differente tra le due specie, e di conseguenza capire se sia possibile distinguere *R. philippinarum* e *R. decussatus* tramite la TEF, abbiamo utilizzato le valve sinistre di PB e di NAD, unici luoghi in cui erano presenti entrambe le specie. La scelta di utilizzare una sola valva, invece, serve ad evitare di incorrere nelle possibili differenze elementali tra destra e sinistra che abbiamo evidenziato nel Paragrafo 4.2.2.

Il numero degli esemplari rimane comunque significativo, con un totale di 96 pezzi di valve, appartenenti a 33 vongole, 21 della PB e 12 del NAD. Nella PB abbiamo 15 vongole di *R. philippinarum* (da qui in poi designate P) e 6 *R. decussatus* (D) e in NAD 9 P e 3 D.

In totale, quindi, i pezzi di conchiglia mineralizzata sono 24 di D e 72 di P.

Riassumendo le principali statistiche (Tabella 24) e visualizzando i dati nei box plot di Figura 49, vediamo come le due specie si comportino in maniera molto simile nell'accumulo degli elementi in traccia selezionati.

Tabella 24: summary delle principali statistiche degli elementi in traccia. I campioni, esclusi gli outliers, sono divisi per specie e le concentrazioni sono espresse in mmolEl/molCa

<i>R. decussatus</i>	n	Mean	Std. Dev	Min	25%	50%	75%	Max
Ba	22	0.0029	0.0006	0.0019	0.0026	0.0030	0.0031	0.0045
Fe	24	0.0458	0.0182	0.0139	0.0330	0.0432	0.0559	0.0856
Mg	23	0.6289	0.1258	0.4600	0.5599	0.6032	0.6567	0.9826
Mn	24	0.0069	0.0029	0.0025	0.0049	0.0069	0.0084	0.0135
Ni	24	0.0009	0.0013	0.0001	0.0002	0.0003	0.0006	0.0048
Sr	24	1.4172	0.1222	1.1383	1.3365	1.4483	1.4987	1.6136
Zn	24	0.0190	0.0108	0.0053	0.0088	0.0184	0.0272	0.0418
<i>R. philippinarum</i>	n	Mean	Std. Dev	Min	25%	50%	75%	Max
Ba	65	0.0025	0.0006	0.0010	0.0021	0.0023	0.0029	0.0043
Fe	69	0.0388	0.0249	0.0035	0.0210	0.0338	0.0535	0.1053
Mg	71	0.5539	0.1303	0.3564	0.4596	0.5037	0.6470	0.8609
Mn	69	0.0072	0.0036	0.0000	0.0049	0.0072	0.0092	0.0155
Ni	63	0.0013	0.0015	0.0001	0.0002	0.0004	0.0023	0.0054
Sr	69	1.2970	0.1336	0.9709	1.1931	1.3152	1.3991	1.5900
Zn	69	0.0138	0.0141	0.0023	0.0054	0.0090	0.0156	0.0884

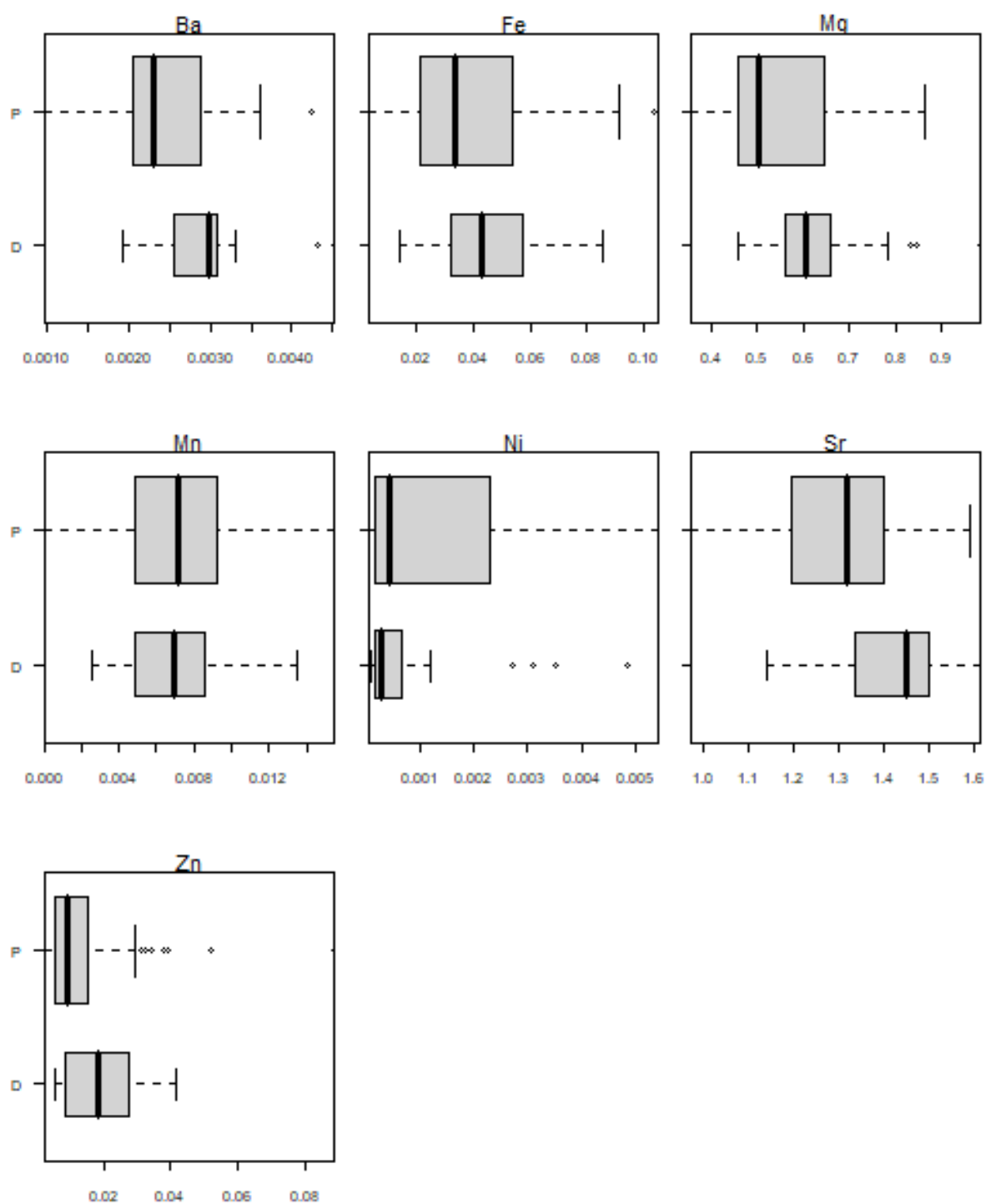


Figura 49: box plot relativi ai campioni della PB e del NAD, esclusi gli outliers, suddivisi in base alla specie. I dati sono espressi in mmolEl/molCa

Le vongole “P” appaiono avere concentrazioni di Ba, Fe, Mg, Sr e Zn inferiori agli esemplari D, ma si rimane comunque all’interno dello stesso ordine di grandezza. Mn e Ni sono invece estremamente simili nelle due specie.

Va però evidenziato come le vongole D fossero tendenzialmente più piccole, e quindi più giovani, delle congeneriche e potrebbero quindi applicarsi i meccanismi che verranno approfonditi nel Paragrafo 4.2.4.

Procedendo con la PCA di Figura 50 e le relative Tabella 25 e Tabella 26, vediamo come i singoli campioni di D e di P si comportino in maniera estremamente simile.

Tabella 25: eigenvalue e percentuale della varianza spiegata da ciascuna componente ottenute dall'analisi della PCA delle concentrazioni degli elementi in traccia nei gusci delle vongole, al fine di confrontare le valve delle due specie da noi campionate

PC	Eigenvalue	% variance
1	2.498	35.681
2	1.469	20.986
3	0.920	13.150
4	0.643	9.184
5	0.624	8.910
6	0.491	7.013
7	0.355	5.077

Tabella 26: valori di loadings delle componenti principali ottenute dall'analisi della PCA delle concentrazioni degli elementi in traccia nei gusci delle vongole, al fine di confrontare le valve delle due specie da noi campionate

	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5	PC 6	PC 7
Ba	0.082	0.695	-0.213	-0.204	-0.395	0.311	0.413
Fe	0.485	0.180	0.138	0.472	-0.129	0.426	-0.540
Mg	-0.266	0.248	0.826	0.219	-0.254	-0.246	0.112
Mn	0.469	0.160	-0.227	0.450	0.064	-0.643	0.288
Ni	-0.462	0.065	-0.157	0.632	0.376	0.352	0.306
Sr	-0.255	0.622	-0.109	-0.146	0.440	-0.274	-0.497
Zn	0.435	0.080	0.407	-0.255	0.651	0.222	0.318

Le PC1 e PC2 spiegano rispettivamente il 35.7% e il 21% della varianza totale, con la prima che risulta equamente costituita dai vettori di loading di Fe, Mn e Zn per la componente positiva e Ni per quella negativa, mentre PC2 dipende quasi esclusivamente da Ba e Sr.

Le nuvole dei campioni delle due specie sono moderatamente centrate sull'origine degli assi e in gran parte sovrapposte, con l'ellissi delle *decussatus* che appare leggermente più spostata lungo il tratto positivo di PC2, al contrario di *philippinarum*, che si dispone allineata a PC1.

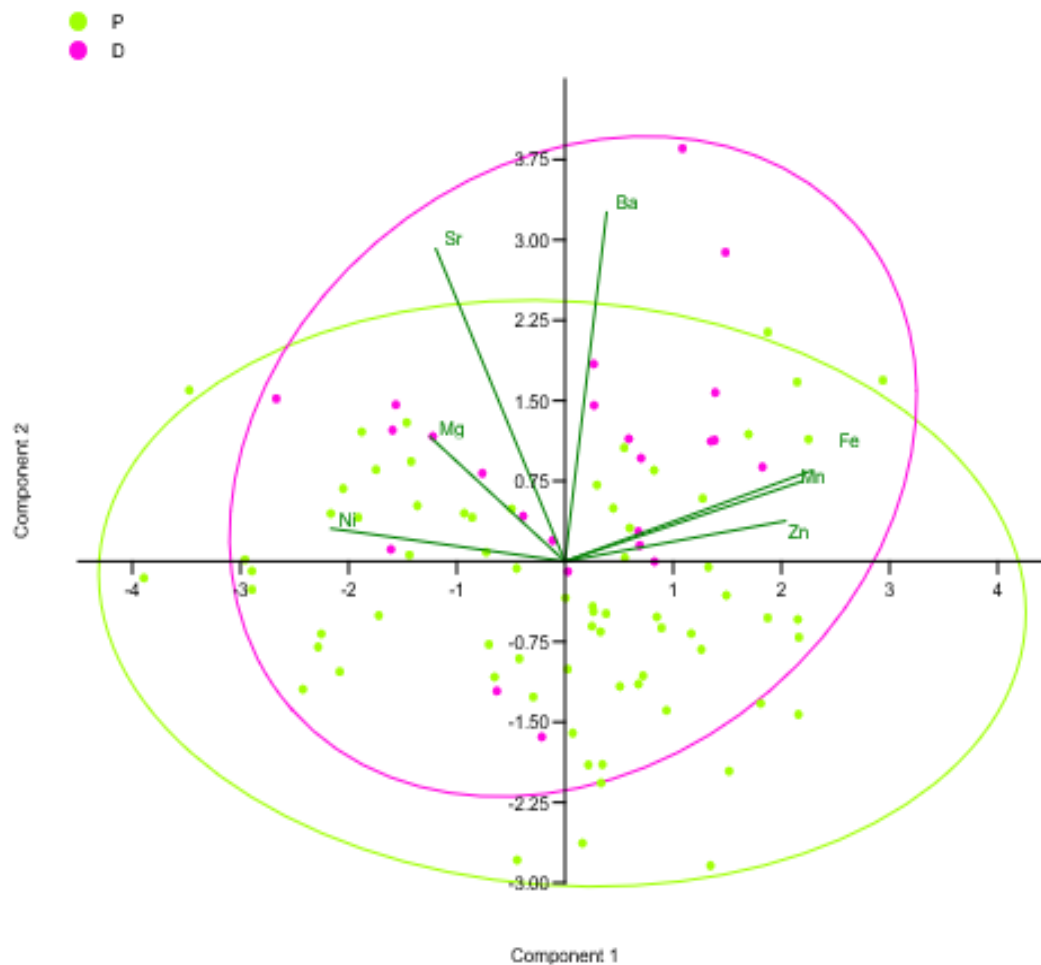


Figura 50: scatterplot dell'analisi delle componenti principali. Le ellissi spiegano il 95% della varianza per quanto riguarda le due specie

Si può di conseguenza affermare che *R. philippinarum* e *R. decussatus* non siano distinguibili tramite la TEF in quanto accumulano elementi in traccia in concentrazioni molto simili.

Le autorità e i consumatori dovranno quindi continuare ad affidarsi ad altri metodi per distinguere le due, come quelli morfologici espressi nel Paragrafo 1.2.2. e quelli analitici del Paragrafo 1.3.

4.2.4. Confronto tra porzioni del guscio

Nei campioni scelti per studiare come varia la concentrazione di elementi in traccia tra interno (I), zona mediana (M) ed esterno (E) di una vongola si è deciso, al fine di rimuovere il bias visto nel Paragrafo 4.2.2., di tenere solo le valve sinistre, escludendo quindi le destre analizzate solo per la Pialassa Baiona.

In totale si sono quindi usati 120 campioni:

- 41 campioni E;
- 38 campioni M;
- 41 campioni I.

Si ricorda che tre vongole del NAD sono risultate troppo piccole per riuscire a pesare un quantitativo sufficiente (circa 3 g) di parte mediana e di conseguenza se ne è preso solo l'interno e l'esterno.

Una volta rimossi gli outliers, le principali statistiche per ciascuna delle tre parti sono espresse nella Tabella 27 e nei box plot di Figura 51.

Si ricorda che l'interno della conchiglia I è la parte più vecchia, che il bivalve ha costruito quando era giovane e che di conseguenza la parte più esterna E è quella più recente e che è stata aggiunta da poco.

Tabella 27: summary delle principali statistiche degli elementi in traccia. I campioni, esclusi gli outliers, sono divisi per Interno, parte Mediana e Esterno e le concentrazioni sono espresse in mmolEl/molCa

Interno	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
Ba	34	0.003	0.001	0.002	0.002	0.003	0.003	0.004
Fe	39	0.043	0.022	0.006	0.028	0.045	0.056	0.092
Mg	40	0.475	0.065	0.356	0.444	0.469	0.519	0.615
Mn	36	0.008	0.003	0.002	0.006	0.008	0.009	0.015
Ni	29	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Sr	40	1.394	0.218	0.971	1.225	1.391	1.463	1.946
Zn	33	0.009	0.006	0.002	0.004	0.006	0.011	0.026
Medio	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
Ba	31	0.003	0.001	0.000	0.002	0.003	0.004	0.007
Fe	38	0.045	0.028	0.004	0.022	0.044	0.059	0.107
Mg	37	0.560	0.079	0.438	0.488	0.578	0.603	0.734
Mn	34	0.010	0.005	0.002	0.007	0.010	0.014	0.021
Ni	27	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Sr	38	1.494	0.284	1.094	1.331	1.408	1.555	2.328
Zn	34	0.014	0.011	0.002	0.004	0.012	0.020	0.039
Esterno	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
Ba	35	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002	0.003	0.005
Fe	39	0.032	0.019	0.004	0.014	0.030	0.045	0.076
Mg	40	0.702	0.123	0.459	0.615	0.688	0.797	0.983
Mn	36	0.006	0.003	0.000	0.004	0.005	0.008	0.013
Ni	31	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Sr	37	1.280	0.144	1.023	1.182	1.263	1.356	1.590
Zn	34	0.008	0.005	0.002	0.005	0.007	0.010	0.021

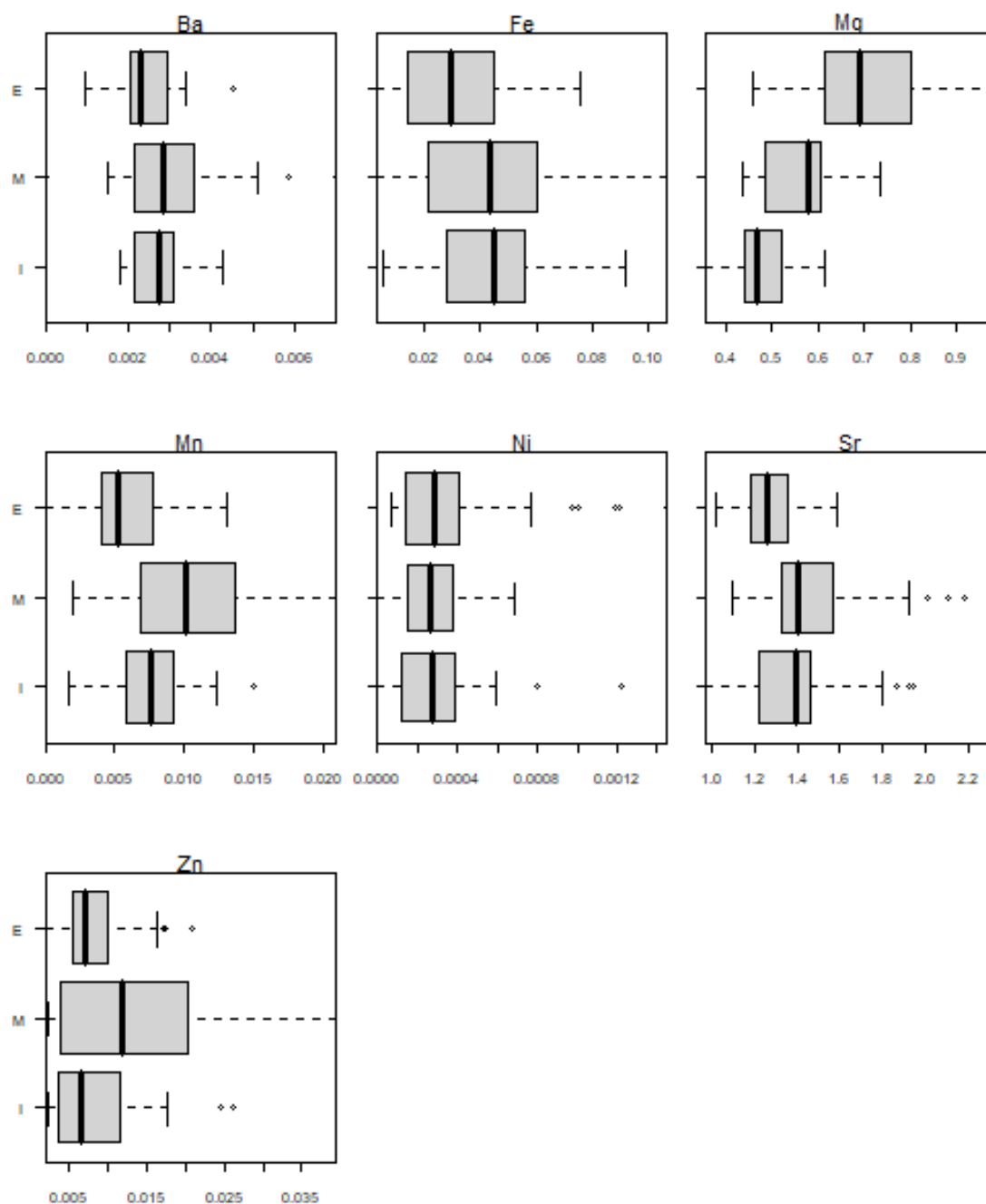


Figura 51: box plot relativi ai campioni, esclusi gli outliers, suddivisi per parte Esterna, Mediana e Interna. I dati sono espressi in mmolEl/molCa

Si può innanzitutto osservare come per Ni e Ba gli elementi si concentrino in media in maniera simile per tutte e tre le parti del guscio carbonatico.

Guardando la parte interna I, attorno all'umbone, troviamo il Fe, che si presenta in concentrazioni mediane del 34.9% più alte rispetto ad E e che di conseguenza è accumulato dall'animale soprattutto in giovane età.

La parte mediana è caratterizzata dalle alte concentrazioni di Zn (+69.1% rispetto a E e + 82.3% rispetto a I) e Mn (+78.9% rispetto a E e +28.9% rispetto a I).

Sr si trova a concentrazioni simili all'interno e nella regione mediana, con una differenza tra M e E dell'11.6%, mentre, al contrario, Mg è accumulato di più in maggior età, con una differenza percentuale tra E e I del 30.8%.

Come in questo caso, il quantitativo di Mg/Ca accumulato in *Arctica islandica*, specie sempre appartenente all'ordine delle Venerida, aumenta con l'età (Schöne, et al., 2011), e risulta inoltre legato alla temperatura marina, della quale ne è stato proposto come proxy insieme a Sr/Ca (Elderfield & Ganssen, 2000), che comunque sembra essere presente in concentrazioni inferiori nei gusci più grandi (Dodd, 1965) (Schöne, et al., 2011).

Anche (Barrat, et al., 2023) nota come il magnesio nel margine esterno di esemplari di *Placopecten magellanicus* aumenti in concentrazione in maniera direttamente proporzionale all'età.

Mn sembra invece dipendere principalmente dalla concentrazione di Mn^{2+} disciolto nell'acqua (Franklin & Morse, 1983). Soldati, et al. (2016) nota come Mn tenda ad accumularsi nel carbonato inorganico dello strato più interno (la “madre perla”).

Per quanto riguarda il Fe, sembra che l'intake dei metalli sia più veloce negli esemplari più piccoli (Piwoni-Piòrexicz, et al., 2017) e questo conferma i nostri risultati, che lo vedono più concentrato nella parte I della conchiglia, cioè la parte più vecchia e che conserva da quando era giovane.

4.2.5. Focus sulle vongole della Pialassa della Baiona

Al fine di ridurre l'impatto delle differenze elementari tra destra e sinistra, per questo obiettivo si è deciso di utilizzare solo le valve sinistre della PB, analizzate sia all'ICP-OES che all'ICP-MS.

I dati di Ca, Ba, Fe, Mg, Mn, Sr e Zn sono presi dall'ICP-OES, mentre i rimanenti Cr, Cu, Hg, Ni e Pb sono presi dall'ICP-MS, in quanto le loro concentrazioni sono inferiori al DL dell'ottico. Nella Tabella 28 troviamo le principali statistiche per ciascun sito, ordinati secondo un gradiente N-S come visibile in Figura 11, e nella Figura 52 le stesse informazioni sono riassunte in dei box-plot.

Tabella 28: summary delle principali statistiche degli elementi in traccia. I campioni, esclusi gli outliers, sono divisi per sito e le concentrazioni sono espresse in mmolEl/molCa

A11	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
Ba	9	0.0021	0.0005	0.0015	0.0020	0.0021	0.0021	0.0031
Cr	9	0.0004	0.0002	0.0000	0.0003	0.0004	0.0004	0.0008
Cu	9	0.0020	0.0011	0.0004	0.0012	0.0019	0.0026	0.0040
Fe	9	0.0565	0.0183	0.0273	0.0409	0.0573	0.0707	0.0785
Hg	9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	9	0.5365	0.1144	0.4053	0.4497	0.4955	0.5657	0.7629
Mn	9	0.0105	0.0036	0.0050	0.0077	0.0112	0.0133	0.0154
Ni	9	0.0019	0.0032	0.0000	0.0001	0.0003	0.0026	0.0098
Pb	9	0.0001	0.0001	0.0000	0.0001	0.0001	0.0002	0.0003
Sr	9	1.2063	0.0879	1.0229	1.1804	1.1907	1.2751	1.3205
Zn	9	0.0176	0.0118	0.0087	0.0107	0.0112	0.0173	0.0381
A16	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
Ba	18	0.0035	0.0019	0.0018	0.0022	0.0030	0.0041	0.0087
Cr	18	0.0004	0.0001	0.0002	0.0004	0.0004	0.0005	0.0007
Cu	18	0.0014	0.0007	0.0001	0.0011	0.0014	0.0018	0.0029
Fe	18	0.0414	0.0121	0.0250	0.0311	0.0399	0.0510	0.0630
Hg	18	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	18	0.5504	0.1066	0.3797	0.4660	0.5529	0.6118	0.7808
Mn	18	0.0083	0.0033	0.0026	0.0056	0.0079	0.0098	0.0155
Ni	18	0.0004	0.0005	0.0001	0.0002	0.0002	0.0003	0.0022
Pb	18	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0004
Sr	18	1.3519	0.1652	1.0465	1.2318	1.3977	1.4446	1.6136
Zn	18	0.0168	0.0091	0.0049	0.0106	0.0166	0.0200	0.0344
C05	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
Ba	18	0.0031	0.0012	0.0018	0.0024	0.0030	0.0032	0.0070
Cr	18	0.0004	0.0002	0.0000	0.0003	0.0004	0.0005	0.0008
Cu	18	0.0016	0.0005	0.0007	0.0012	0.0017	0.0020	0.0023
Fe	18	0.0508	0.0202	0.0139	0.0358	0.0494	0.0648	0.0856
Hg	18	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	18	0.5806	0.1331	0.4326	0.4899	0.5524	0.6059	0.9168
Mn	18	0.0074	0.0024	0.0049	0.0051	0.0075	0.0083	0.0136
Ni	18	0.0002	0.0002	0.0000	0.0001	0.0002	0.0003	0.0006
Pb	18	0.0001	0.0000	0.0000	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002
Sr	18	1.3785	0.1333	1.2070	1.3207	1.3486	1.4416	1.7939
Zn	18	0.0284	0.0233	0.0068	0.0140	0.0265	0.0309	0.1083

D02	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
Ba	9	0.0022	0.0013	0.0000	0.0014	0.0021	0.0031	0.0043
Cr	9	0.0005	0.0003	0.0000	0.0003	0.0005	0.0007	0.0011
Cu	9	0.0037	0.0037	0.0000	0.0022	0.0022	0.0040	0.0118
Fe	9	0.0510	0.0284	0.0253	0.0301	0.0466	0.0522	0.1036
Hg	9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	9	0.5314	0.1185	0.3564	0.4565	0.5605	0.6072	0.7072
Mn	9	0.0101	0.0033	0.0071	0.0072	0.0102	0.0106	0.0158
Ni	9	0.0027	0.0056	0.0000	0.0001	0.0001	0.0003	0.0158
Pb	9	0.0001	0.0001	0.0000	0.0001	0.0001	0.0002	0.0003
Sr	9	1.1486	0.1067	0.9709	1.0940	1.1664	1.1931	1.3293
Zn	9	0.0215	0.0257	0.0079	0.0088	0.0142	0.0156	0.0884
M01	n	Mean	Std. Dev.	Min	25%	50%	75%	Max
Ba	9	0.0021	0.0002	0.0019	0.0019	0.0020	0.0021	0.0027
Cr	9	0.0003	0.0001	0.0001	0.0003	0.0003	0.0004	0.0005
Cu	9	0.0013	0.0007	0.0004	0.0008	0.0015	0.0018	0.0024
Fe	9	0.0665	0.0377	0.0142	0.0448	0.0474	0.1053	0.1149
Hg	9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	9	0.5428	0.1189	0.3628	0.4606	0.5061	0.6429	0.7079
Mn	9	0.0087	0.0046	0.0048	0.0072	0.0075	0.0080	0.0201
Ni	9	0.0003	0.0001	0.0001	0.0002	0.0003	0.0004	0.0005
Pb	9	0.0001	0.0000	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Sr	9	1.2526	0.1158	1.0863	1.1356	1.2665	1.3152	1.4159
Zn	9	0.0277	0.0176	0.0068	0.0146	0.0282	0.0322	0.0652

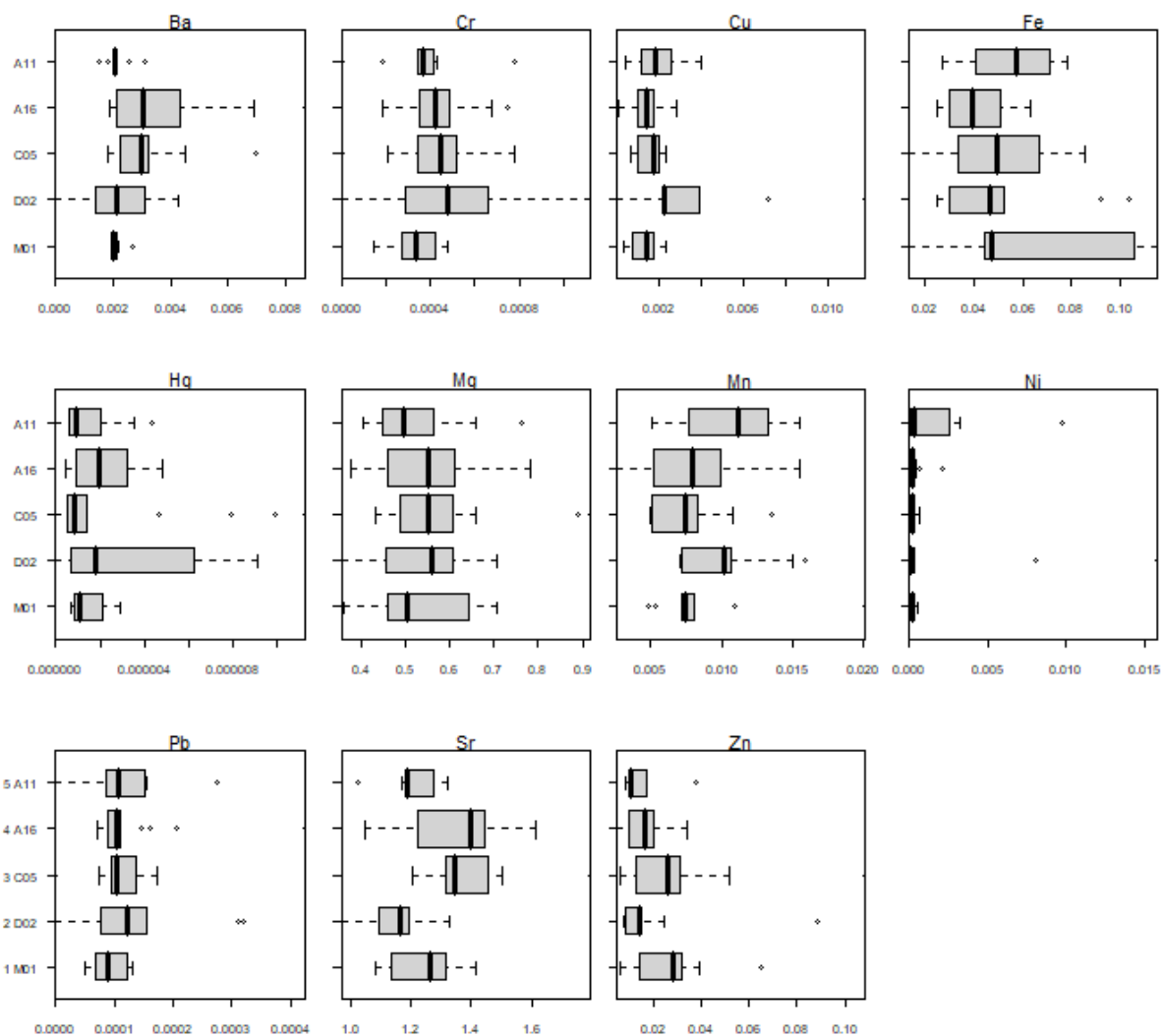


Figura 52: box plot relativi ai campioni, esclusi gli outliers, suddivisi per sito, orientati N-S. I dati sono espressi in mmolEl/molCa

Nei nostri dati il sito con un accumulo maggiore di inquinanti inorganici è D02 invece che M01, sebbene esso si trova più a Sud. Entrambi sono comunque nelle vicinanze dei siti che sono stati individuati come più impattati su *Mytilus galloprovincialis* (Greggio, et al., 2021).

Utilizziamo la Figura 53 al fine di creare un parallelismo tra gli elementi in traccia nelle nostre vongole e lo studio di Greggio, et al. (2021), come riassunto nella Tabella 29.

Tabella 29: corrispondenze tra i siti di Greggio, et al. (2021) e quelli campionati per questa tesi

Codice Sito nella tesi	Sito (Greggio, et al., 2021)
A11	S6 e S7
A16	S5 e S4
C05	S2
D02	S3
M01	S1

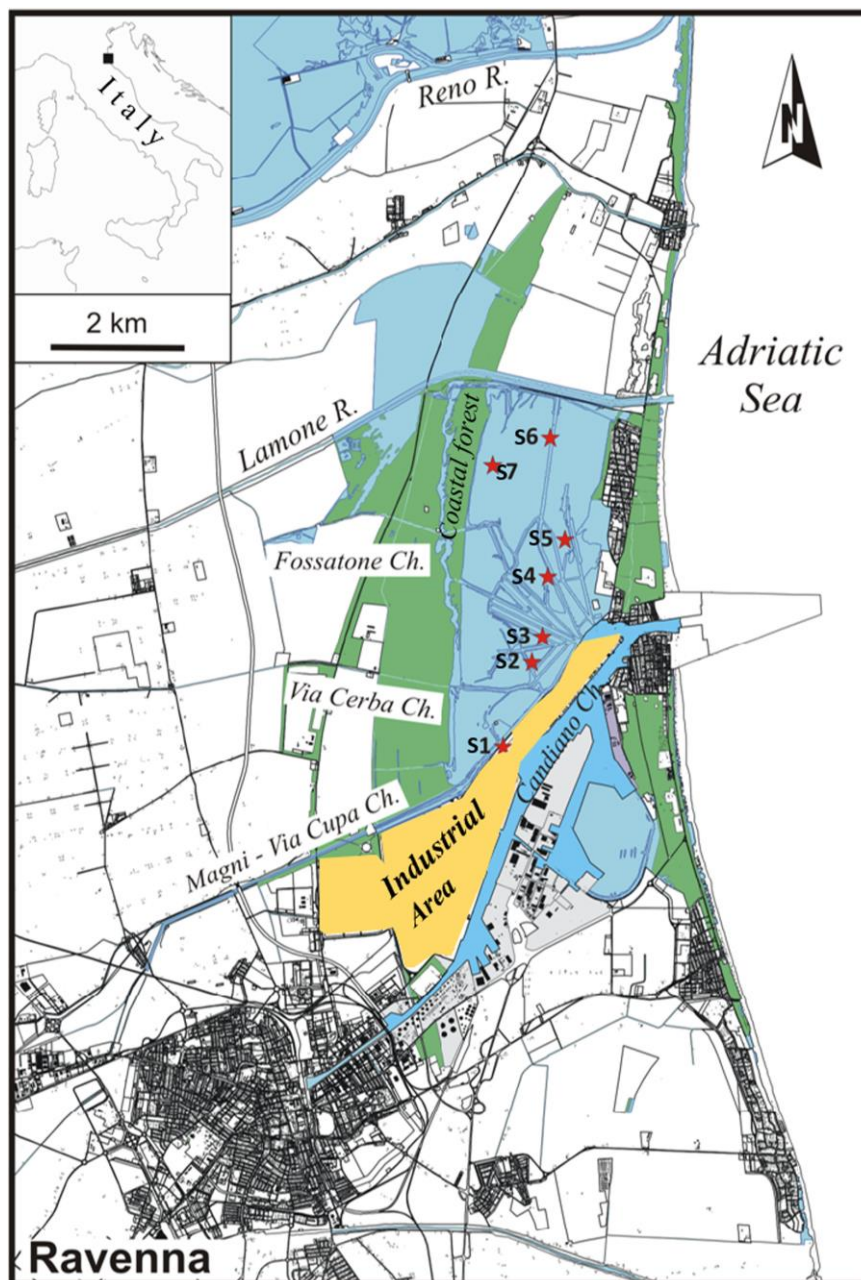


Figura 53: mappa dei siti campionati da Greggio, et al. (2021)

S7 viene considerato un sito non inquinato, al contrario di S1 è quello che si differenzia di più rispetto a tutti gli altri per gli altri livelli di inquinanti inorganici nei sedimenti e negli impatti sui mitili utilizzati come organismi sentinella (Greggio, et al., 2021).

A differenza dei sedimenti di S1, le vongole di M01 e D02 non presentano alti valori di Hg ma in generale si nota una decrescita della concentrazione dei metalli man mano che ci si allontana dalla zona industriale situata a Sud (Greggio, et al., 2021).

Questo fenomeno è visibile anche nei nostri dati, con D02 che presenta, rispetto agli esemplari di A11, un aumento del 28.8% per Cr, 19.3% per Cu e 136.7% per lo Zn.

5. Conclusioni

Il principale scopo di questa tesi è quello di identificare una Trace Elements Fingerprints per le vongole dell'Alto Adriatico, in modo da legare la composizione geochimica dei gusci carbonatici con quella dei sedimenti presenti nelle seguenti aree geografiche: NAD (Laguna di Venezia), PO (Delta del Po), PB (Pialassa Baiona) e APP (foci di fiumi appenninici).

L'utilizzo di diagrammi triangolari ha permesso di individuare combinazioni di elementi, sia in traccia sia maggiori, in grado di discriminare efficacemente sia i sedimenti sia i gusci carbonatici provenienti dalle diverse aree geografiche.

Per quanto riguarda i gusci carbonatici, gli elementi che hanno mostrato il maggiore potere discriminante sono stati Sr, Ni e Zn, espressi in mmol e normalizzati sulle moli di Ca, rispettivamente per gusci provenienti da aree APP, NAD e PO.

Nei sedimenti, invece, le combinazioni più efficaci risultano essere Sr/Al₂O₃, MgO (% w/w) e Ni/Al₂O₃, evidenziando quindi una corrispondenza di due vertici su tre tra i due tipi di campioni, rispettivamente per i campioni provenienti da APP, NAD e PO.

Sono poi state riscontrate differenze significative tra la valva destra e la valva sinistra, in particolare per le concentrazioni di zinco (Zn) e stronzio (Sr). Di conseguenza, risulta opportuno dichiarare quale delle due si sta utilizzando nelle analisi di Tracciamento degli Elementi in Traccia (TEF) su *Ruditapes*, al fine di ridurre potenziali bias.

Si sono poi osservate differenze tra le tre diverse porzioni del guscio: l'interno (I) contiene alte concentrazioni di Fe e basse di Sr, la parte mediana (M) presenta le maggiori quantità di Mn, Sr e Zn, mentre l'esterno (E) ha più Mg e meno Fe rispetto alle altre.

Ba e Ni, infine, si comportano in maniera piuttosto simile tra le tre parti, non mostrando quindi evidenti differenze nel tasso di bioaccumulo durante la crescita dell'animale.

Per questo motivo, ai fini di una TEF effettuata allo scopo di identificare l'area di provenienza di una vongola, si consiglia la mineralizzazione completa di entrambe le valve o l'utilizzo di un campione ottenuto dalla polverizzazione e miscelazione delle stesse o la scelta, espressamente indicata, di sempre la stessa porzione. Infatti, sia scegliendo solo una valva che prendendo parti diverse dei gusci, potremmo andare incontro ai bias legati alla diversa concentrazione a cui i bivalvi aggiungono *trace elements* nei loro gusci.

Queste differenze nelle concentrazioni tra le parti più vecchi e più giovani, inoltre, rendono più difficile studiare gli spostamenti subiti dalla vongola nel corso della sua crescita attraverso la TEF. Infatti, i segnali geochimici che ci fornisce una porzione specifica potrebbero combinarsi e sovrapporsi a quelli legati all'area geografica.

Il piccolo approfondimento sulla Pialassa della Baiona ha confermato come l'arricchimento in inquinanti inorganici sia visibile nelle vongole del genere *Ruditapes* negli stessi siti trattati da altri studi che hanno analizzato i sedimenti e la bioaccumulazione in esemplari di *Mytilus galloprovincialis*.

Per quanto riguarda la nostra capacità di distinguere una specie dall'altra usando solo le informazioni ricavate dagli elementi in traccia, si è visto che nel caso di *R. philippinarum* e *R. decussatus* ciò non è possibile. Di conseguenza il mercato dei bivalvi dovrà continuare ad appoggiarsi ad altri test per limitare il rischio di frode che avviene spacciando una *philippinarum* con la sua congenerica ma qualitativamente superiore *decussatus*.

Al fine di ottenere risultati generalmente più accurati, si suggerisce anche di pescare i campioni in periodi simili tra loro, così da ottenere esemplari di dimensioni equivalenti, cresciuti alle stesse temperature. In letteratura è infatti frequentemente evidenziata l'importanza della temperatura (e del pH) delle acque nell'incorporazione nei gusci carbonatici dei *trace elements*.

Anche il momento dell'analisi all'ICP potrebbe influire e si raccomanda quindi di preparare e mineralizzare tutti i campioni nello stesso momento o comunque evitando lunghi periodi tra un batch e l'altro.

Inoltre, risultati più accurati si sarebbero potuti ottenere analizzando tutti i campioni e tutti gli elementi, escluso il Ca, all'ICP-MS, che presenta un limite di rilevabilità inferiore e avrebbe consentito di includere nell'analisi elementi qui scartati per la loro concentrazione esterna alla curva di calibrazione dell'ICP-OES.

Viene naturale, infine, suggerire un nuovo studio che, come si è qui fatto con i sedimenti, confronti le quantità degli elementi chimici disciolti in acqua con la concentrazione degli stessi all'interno dei gusci dei *Ruditapes*. Ciò consentirebbe di chiarire quale matrice risulti più rilevante per definire i rapporti tra elementi e Ca nel carbonato.

Questo studio è un primo passo nell'utilizzo della Trace Elements Fingerprint come strumento per la tracciabilità alimentare di specie di grande importanza economica e culturale nel nostro paese come *Ruditapes philippinarum* e *Ruditapes decussatus*.

L'utilizzo della TEF consentirebbe alle autorità competenti l'inclusione di uno strumento in più per verificare l'origine del prodotto e al consumatore di avere la certezza dell'origine locale del bivalve che arriva sulla sua tavola.

Infatti, a differenza di altri metodi che si basano sul campione organico, la TEF del guscio è una metodologia semplice ed economica, che permette di lavorare anche su campioni non accuratamente conservati.

Una continuazione naturale di questa tesi consisterebbe nel provare a identificare il luogo d'origine di un ignoto esemplare di *Ruditapes* solo analizzandone gli elementi in traccia del guscio.

6. Riferimenti Bibliografici

Agilent, 2020. *5800 ICP-OES*. [Online]

Available at: https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-optical-emission-spectroscopy-icp-oes/icp-oes-instruments/5800-icp-oes?srsId=AfmBOoqNnK3AKHX-42hv5w85n176dxDbOpxE50rzVy8-PZYrkG_SawHT

Ahles, S., Mireles DeWitt, C. A. & Hellberg, R. S., 2025. A meta-analysis of seafood species mislabeling in the United States. *Food Control*, Maggio. Volume 171.

AL.M.E.CA., s.d. *Consorzio AL.M.E.CA.*. [Online]

Available at: <https://www.moceniga.it/consorzio-almeca/>

Allmon, W. D. & Mikkelsen, P. M., 2020. *Class Bivalvia*. [Online]

Available at:

https://www.digitalatlasofancientlife.org/learn/mollusca/bivalvia/?utm_source=chatgpt.com
[Consultato il giorno 2025].

Ammar, I. A., Darwich, F. & Tayar, H., 2013. A Biological and Ecological Study of *Ruditapes decussatus* (Bivalvia, Veneridae) in Lattakia City Coast. *Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies*, 35(9), pp. 201-220.

Amorosi, A. et al., 2022. Provenance and sediment dispersal in the Po-Adriatic source-to-sink system unraveled by bulk-sediment geochemistry and its linkage to catchment geology. *Earth-Science Reviews*, Novembre. Volume 234.

Barrat, J. A. et al., 2023. Trace elements in bivalve shells: How “vital effects” can bias environmental studies. *Chemical Geology*, Volume 638.

Becker, B. J., Fodrie, F. J., McMillan, P. A. & Levin, L. A., 2005. Spatial and temporal variation in trace elemental fingerprints of mytilid mussel shells: a precursor to invertebrate larval tracking. *Limnology and Oceanography*, Volume 50(1), pp. 48-61.

Beckhoff, B. et al., 2006. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Germany: Springer.

Bennion, M. et al., 2019. Trace element fingerprinting of blue mussel (*Mytilus edulis*) shells and soft tissues successfully reveals harvesting locations. *Science of The Total Environment*, Volume 685, pp. 50-58.

Bieler, R. et al., 2014. Investigating the Bivalve Tree of Life – an exemplar-based approach combining molecular and novel morphological characters. *Invertebrate Systematics*, Volume 28, pp. 32-115.

Boissat, L. & Boucher, M., 2024. *Tracing Risk and Opportunity: The Critical Need for Traceability in Today's Seafood Supply Chains*, s.l.: FAIRR, a Collier Initiative.

Bouchet, P. & Rocroi, J. P., 2010. *Nomenclator of Bivalve Families with a Classification of Bivalve Families*. U.S.A.: Institute of Malacology.

Bourgoin, B., 1990. *Mytilus edulis* shell as a bioindicator of lead pollution: Considerations on bioavailability and variability. *Marine Ecology Progress Series*, Volume 61, pp. 253-262.

- Breber, P., 1996. *L'allevamento della vongola verace in Italia*, Padova: Cleup.
- 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), pp. 293-326.
- Carducci, F. et al., 2022. The Mantle Transcriptome of *Chamelea gallina* (Mollusca: Bivalvia) and Shell Biomineralization. *Animals*, Volume 12(9), p. 1196.
- Carriker, M. R., Swann, C. P., Prezant, R. S. & Counts, C. L., 1991. Chemical elements in the aragonite and calcitic microstructural groups of shell of the oyster *Crassostrea virginica*: a proton probe study. *Marine Biology*, Volume 109, pp. 287-297.
- Carson, H. S. et al., 2013. Temporal, spatial, and interspecific variation in geochemical signatures within fish otoliths, bivalve larval shells, and crustacean larvae. *Marine Ecology Progress Series*, pp. 133-148.
- Chiesa, S. et al., 2025. *Impacts of the blue crab invasion on Manila clam aquaculture in Po Delta*, s.l.: Estuarine, Coastal and Shelf Science, Vol 312.
- Chiesa, S. et al., 2025. Impacts of the blue crab invasion on Manila clam aquaculture in Po Delta coastal lagoons (Northern Adriatic Sea, Italy). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Volume 312.
- Comune di Ravenna, 2024. *Foce del Torrente Bevano*. [Online]
Available at: <https://www.turismo.ra.it/mare-natura/zone-naturali/foce-torrente-bevano/>
- Comune di Venezia, 2023. *Cartografia e Viabilità*. [Online]
Available at: <https://www.comune.venezia.it/it/content/cartografia-e-viabilita>
- Covelli, S. et al., 2011. Benthic biogeochemical cycling of mercury in two contaminated northern Adriatic coastal lagoons. *Continental Shelf Research*, 31(16), pp. 1777-1789.
- Covelli, S. & Fontolan, G., 1997. Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines. *Environmental Geology*, Volume 30, pp. 34-45.
- Dizionario Latino Olivetti, 2025. *Decusso - Dizionario Latino*. [Online]
Available at: <https://www.dizionario-latino.com/dizionario-latino-italiano.php?parola=decusso>
- Dodd, J. R., 1965. Environmental control of strontium and magnesium in *Mytilus*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 29(5), pp. 385-398.
- Elderfield, H. & Ganssen, G., 2000. Past temperature and $\delta^{18}\text{O}$ of surface ocean waters inferred from foraminiferal Mg/Ca ratios. *Nature*, Volume 405, pp. 442-445.
- EUFOMA, 2025. *Il Mercato Ittico dell'UE*, s.l.: Commissione Europea.
- FAO Statistics, 2023. *Fishery and aquaculture statistics - Yearbook 2023*, s.l.: s.n.
- FAO, 2009. *Ruditapes decussatus (Linnaeus, 1758)*. [Online]
Available at:
https://www.fao.org/fishery/docs/CDrom/aquaculture/I1129m/file/en/en_groovedcarpetshell.htm

- Ferrara - terra e acqua, 2020. *Sacca di Goro*. [Online]
Available at: https://www.ferraterreaacqua.it/it/goro/scopri-il-territorio/ambiente-e-natura/luoghi-di-interesse-naturalistico/sacca-di-goro?utm_source=chatgpt.com
- Fofonoff, P. et al., 2018. *National Exotic Marine and Estuarine Species Information System*. [Online]
Available at: https://invasions.si.edu/nemesis/species_summary/81477
[Consultato il giorno 02 01 2025].
- Franklin, M. L. & Morse, J. W., 1983. The interaction of manganese(II) with the surface of calcite in dilute solutions and seawater. *Marine Chemistry*, 12(4).
- Gillanders, B. M. & Kingsford, M. J., 1996. Elements in otoliths may elucidate the contribution of estuarine recruitment to sustaining coastal reef populations of a temperate reef fish. *Marine Ecology Progress Series*, Volume 141, pp. 13-20.
- Giusti, A. et al., 2019. Emerging risks in the European seafood chain: Molecular identification of toxic *Lagocephalus* spp. in fresh and processed products. *Food Control*, Volume 91, pp. 311-320.
- Gopi, K., Mazumder, D., Sammut, J. & Saintilan, N., 2019. Determining the provenance and authenticity of seafood: A review of current methodologies. *Trends in Food Science & Technology*, Volume 91, pp. 294-304.
- Greggio, N. et al., 2021. Integration of physical, geochemical and biological analyses as a strategy for coastal lagoon biomonitoring. *Marine Pollution Bulletin*, Volume 164.
- Guerra, R., 2012. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Biphenyls and Trace Metals in Sediments from a Coastal Lagoon (Northern Adriatic, Italy). *Water Air Soil Pollution*, Volume 223, pp. 85-98.
- Guerra, R. et al., 2014. Spatial patterns of metals, PCDDs/Fs, PCBs, PBDEs and chemical status of sediments from a coastal lagoon (Pialassa Baiona, NW Adriatic, Italy). *Marine Pollution Bulletin*, 89(1-2), pp. 407-416.
- Guerra, R., Pasteris, A. & Ponti, M., 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(1), pp. 134-142.
- Hammer, Ø., Harper, D. A. T. & Ryan, P. D., 2001. PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis. *Palaeontologia Electronica*, Volume 4, p. 9.
- Hickman, et al., 2016. *Diversità Animale*. Sedicesima a cura di Milano: The McGraw-Hill Companies S.r.l..
- Iguchi, J. et al., 2013. Origin identification method by multiple trace elemental analysis of short-neck clams produced in Japan, China and the Republic of Korea. *Fisheries Science*, 79(6).
- Ispra, 2025. *Ambiente in Italia, uno sguardo d'insieme*, s.l.: s.n.

ISPRA, 2025. *Aziende in acquacoltura e produzioni*. [Online]
Available at: <https://indicatoriambientali.isprambiente.it/it/acquacoltura/aziende-acquacoltura-e-produzioni>

Janoušek, V., Farrow, C. & Erban, V., 2006. Interpretation of whole-rock geochemical data in igneous geochemistry: introducing Geochemical Data Toolkit (GCDkit). *Journal of Petrology*, 47(6), pp. 1255-1259.

Klumpp, D. & Burdon-Jones, C., 1982. Investigations of the potential of bivalve molluscs as indicators of heavy metal levels in tropical marine waters. *Marine and Freshwater Research*, Volume 33, pp. 285-300.

Kusche, H. & Hanel, R., 2021. Consumers of mislabeled tropical fish exhibit increased risks of ciguatera intoxication: A report on substitution patterns in fish imported at Frankfurt Airport, German. *Food Control*, Volume 121.

Lancianese, V. & Dinelli, E., 2016. Geochemical mapping based on geological units: A case study from the Marnoso-arenacea formation (Northern Apennines, Italy). *Geochemistry*, 76(2), pp. 197-201.

Lazareth, C. E., Putten, E. V., André, L. & Dehairs, F., 2003. High-resolution trace element profiles in shells of the mangrove bivalve *Isognomon ehippium*: a record of environmental spatio-temporal variations?. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Volume 57, pp. 1103-1114.

Lea, D. W. & Boyle, E. A., 1991. Barium in planktonic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica*, Volume 55, pp. 3321-3331.

Lea, D. W. & Boyle, E. A., 1993. Reply to the comment by N.E. Pingitore Jr. on "on 'Barium in planktonic foraminifera". *Geochimica et Cosmochimica*, Issue 57, pp. 471-473.

Lima, D. F., Boschowski, T. S., Pestana, I. & Di Benedetto, A. P., 2023. Elemental Concentrations in the Shells of the Mussel *Perna perna*: Discrimination of Origin. *Biological Trace Element Research*, 202(3), pp. 1-9.

Loius, V., Besseau, V. & Lartaud, F., 2022. Step in Time: Biomineralisation of Bivalve's Shell. *Frontiers in Marine Science*, Volume 9.

Maia, F., Gaspar, M. B. & Barroso, C. M., 2025. Comparative study of *Ruditapes philippinarum* and *Ruditapes decussatus* in Ria de Aveiro, Portugal: Invasive species management and marine resource conservation. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Volume 314.

Malvern Panalytical, 2021. [Online]
Available at: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/zetium>

Mamede, R. et al., 2022. Elemental fingerprints of bivalve shells (*Ruditapes decussatus* and *R. philippinarum*) as natural tags to confirm their geographic origin and expose fraudulent trade practices. *Food Control*, Volume 135.

Mamede, R. et al., 2024. New evidence of fraudulent mislabeling and illegal harvesting of Manila clams (*Ruditapes philippinarum*) through elemental fingerprints of their shells and chemometric analyses. *Food Control*, Volume 163.

MASEF, 2025. *Piano di gestione nazionale per le attività di pesca con il sistema draghe idrauliche e rastrelli da natante così come identificati nella denominazione degli attrezzi di pesca in draghe meccaniche comprese le turbosoffianti (HMD) e draga meccanizzata (DRB).* s.l.:s.n.

Matteucci, G. et al., 2005. Recent evolution of sedimentary heavy metals in a coastal. *Hydrobiologia*, Volume 550, pp. 167-173.

Migani, F., Borghesi, F. & Dinelli E., 2015. Geochemical characterization of surface sediments from the northern Adriatic wetlands around the Po river delta. Part I: Bulk composition and relation to local background. *Journal of Geochemical Exploration*, Volume 156, pp. 72-88.

Neogene Atlas of Ancient Life - Southeastern United States, 2014. *Ostreidae*. [Online]
Available at: <https://neogeneatlas.net/families/Ostreidae/>

Neogene Atlas of Ancient Life - Southeastern United States, 2020. *Veneridae*. [Online]
Available at: <https://neogeneatlas.net/families/veneridae/>

Nerlović, V., Korlević, M. & Mravinac, B., 2016. Morphological and Molecular Differences between the Invasive bivalve *Ruditapes philippinarum* (Adams & Reeve, 1850) and the native species *Ruditapes decussatus* (Linnaeus, 1758) from the Northeastern Adriatic Sea. *Journal of Shellfish Research*, 35(1), pp. 1-9.

Nieddittas, 2025. *Come si pescano le vongole?*. [Online]
Available at: <https://www.nieddittas.it/2025/07/come-si-pescano-le-vongole/>

Norrie, C. R., Dunphy, B. J., Ragg, N. L. & Lundquist, C. J., 2018. Ocean acidification can interact with ontogeny to determine the trace element composition of bivalve shell. *Limnology and Oceanography Letters*, 3(5), pp. 393-400.

Ohls, K. & Bogdain, B., 2016. History of inductively coupled plasma atomic emission spectral analysis: from the beginning up to its coupling with mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Volume 31, pp. 22-31.

Oliver, P. G., Holmes, A. M., Killeen, I. J. & Turner, J. A., 2016. *Marine Bivalve Shells of the British Isles. Amgueddfa Cymru - National Museum Wales*. [Online]
Available at: <https://naturalhistory.museumwales.ac.uk/britishbivalves>
[Consultato il giorno 07 01 2026].

Özden, Ö., Erkan, N. & Cengiz Deval, M., 2009. Trace mineral profiles of the bivalve species *Chamelea gallina* and *Donax trunculus*. *Food Chemistry*, Volume 113, pp. 222-226.

Parlamento Europeo e Consiglio Europeo, 2019. *Regolamento relativo alla conservazione delle risorse della pesca e alla protezione degli ecosistemi marini attraverso misure tecniche.* s.l.:s.n.

Parlamento Europeo e Consiglio Europeo, 2025. *Regolamento delegato che modifica il regolamento UE 2019/1241 per quanto riguarda la deroga alla taglia minima di riferimento per la conservazione delle vongole (Venus spp.) in alcune acque territoriali italiane.* s.l.:s.n.

- Pignotti, E. et al., 2018. Sediment quality assessment in a coastal lagoon (Ravenna, NE Italy) based on SEM-AVS and sequential extraction procedure. *Science of The Total Environment*, Volume 635, pp. 216-227.
- Piwoni-Piórewicz, A., Strekopytov, S., Humphreys-Williams, E. & Kuklinski, P., 2021. The patterns of elemental concentration (Ca, Na, Sr, Mg, Mn, Ba, Cu, Pb, V, Y, U and Cd) in shells of invertebrates representing different CaCO₃ polymorphs: a case study from the brackish Gulf of Gdansk (the Baltic Sea). *Biogeosciences*, Volume 18, pp. 707-728.
- Piwoni-Piórewicz, A. et al., 2017. Size effect on the mineralogy and chemistry of *Mytilus trossulus* shells from the southern Baltic Sea: implications for environmental monitoring. *Environ Monit Assess.*, 189(197).
- Ponder, W. F., Lindberg, D. R. & Ponder, J. M., 2020. *Biology and Evolution of the Mollusca*. 1 a cura di s.l.:CRC Press / Chapman and Hall; Taylor & Francis Group, LLC.
- Putten, E. V., Dehairs, F., Keppens, E. & Baeyens, W., 2000. High resolution distribution of trace elements in the calcite shell layer of modern *Mytilus edulis*: environmental and biological controls. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 64, pp. 997-1011.
- QGIS Association, 2026. *QGIS Geographic Information System*, s.l.: s.n.
- R Core Team, 2022. *R: A language and environment for statistical computing.*, Vienna: s.n.
- Range, A., Chicharo, M. R. & Ben-Hamadou, 2011. Growth and mortality of juvenile clams *Ruditapes decussatus* under increased pCO₂ and reduced PH. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, Volume 396, pp. 177-184.
- Ricardo, F., Génio, L., Costa Leal, M. & Albuquerque, R., 2015. Trace element fingerprinting of cockle (*Cerastoderma edule*) shells can reveal harvesting location in adjacent areas. *Nature, Scientific Reports*, Sci. Rep.(5).
- Ricardo, F. et al., 2020. Cost-efficiency improvement of bivalves shells preparation when tracing their geographic origin through ICP-MS analysis of elemental fingerprints. *Food Control*, Volume 118.
- Ricardo, F. et al., 2022. Assessing the elemental fingerprints of cockle shells (*Cerastoderma edule*) to confirm their geographic origin from regional to international spatial scales. *Science of The Total Environment*, Volume 814.
- Ricardo, F., Pimentel, T., Génio, L. & Calado, R., 2017. Spatio-temporal variability of trace elements fingerprints in cockle (*cerastoderma edule*) shells and its relevance for tracing geographic origin. *Nature, Scientific Reports*, 7(3475).
- Santos, A. et al., 2025. Spatio-temporal variation of elemental fingerprints of *Ruditapes philippinarum* shells and its influence on the confirmation of harvesting location and time. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, Volume 324.
- Schöne, B. R. et al., 2011. Sr/Ca and Mg/Ca ratios of ontogenetically old, long-lived bivalve shells (Arctica). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, Volume 302, pp. 52-64.

- Soldati, A. L. et al., 2016. Element substitution by living organisms: the case of manganese in mollusc shell aragonite. *Scientific Reports*, 6(22514).
- Strasser, C. A., Mullineacux, L. S. & Thorrold, S. R., 2008. Temperature and salinity effects on elemental uptake in the shells of larval and juvenile softshell clams *Mya arenaria*. *Marine Ecology Progress Series*, Volume 370, pp. 155-169.
- Strasser, C. A., Mullineacux, L. S. & Walther, B. D., 2008. Growth rate and age effects on *Mya arenaria* shell chemistry: Implications for biogeochemical studies. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, Volume 355, pp. 153-163.
- Takesue, R. K., Bacon, C. R. & Thompson, J. K., 2008. Influences of organic matter and calcification rate on trace elements in aragonitic estuarine bivalve shells. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, pp. 5431-5445.
- Thorrold, S. R., Jones, C. M., Swart, P. K. & Targett, E. T., 1998. Accurate Classification of Juvenile Weakfish *Cynoscion regalis* to Estuarine Nursery Areas Based on Chemical Signatures in Otoliths. *Marine Ecology Progress Series*, 11, Volume 173, pp. 253-265.
- Thorrold, S. R. et al., 2002. Quantifying larval retention and connectivity in marine populations with artificial and natural markers. *Bulletin of Marine Science*, Volume 70(1), pp. 291-308.
- Trombini, C., Fabbri, D., Lombardo, M. & Vassura, I., 2003. Mercury and methylmercury contamination in surficial sediments and clams of a coastal lagoon (Pialassa Baiona, Ravenna, Italy). *Continental Shelf Research*, Volume 23, pp. 1821-1832.
- Turolla, E., 2008. *La venericoltura in Italia*, s.l.: s.n.
- World Register of Marine Species, 2023. *Macra Linnaeus, 1767*. [Online]
Available at: <https://www.marinespecies.org/aphia.php?p=taxdetails&id=138158>
- WoRMS Editorial Board, 2026. *World Register of Marine Species*. [Online]
Available at: <https://www.marinespecies.org/index.php>
- Young, C., 2012. Larval ecology of marine invertebrates: A sesquicentennial history. *Ophelia*, 20 Febbraio, 32(1-2), pp. 1-48.
- Zacherl, D. C., 2005. Spatial and temporal variation in statolith and protoconch trace elements as natural tags to track larval dispersal. *Marine Ecology Progress Series*, Volume 290, pp. 145-163.
- Zhao, L. et al., 2020. Trace elemental alterations of bivalve shells following transgenerational exposure to ocean acidification: Implications for geographical traceability and environmental reconstruction. *Science of The Total Environment*, Volume 705.
- Zhao, L., Schöne, B. R. & Mertz-Kraus, R., 2017. Controls on strontium and barium incorporation into freshwater bivalve shells (*Corbicula fluminea*). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, Volume 465, pp. 386-394.