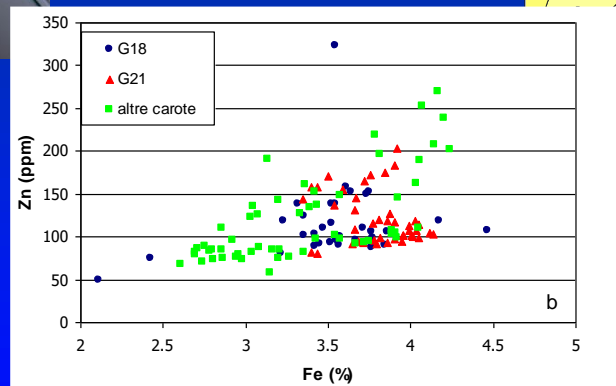
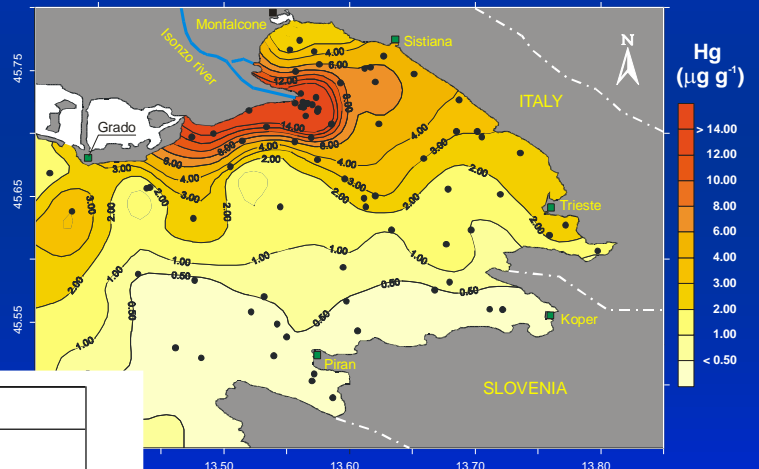


Approcci metodologici all'analisi dei metalli pesanti nei sedimenti ed alla stima del livello di contaminazione antropica



Composizione dei sedimenti costieri

1. componente inorganica
(sabbia, silt, argilla)

2. componente organica
(< 10% in peso)

- I sedimenti sabbiosi sono costituiti per la maggior parte da quarzo, carbonati e feldspati.
- Minerali argillosi, sostanza organica e particelle di quarzo, carbonati e feldspati sono le componenti rappresentate nei sedimenti siltoso-argillosi.
- Granulometria e mineralogia sono determinati dalla litologia, dai processi di degradazione meteorica (clima!), erosivi e dal trasporto.

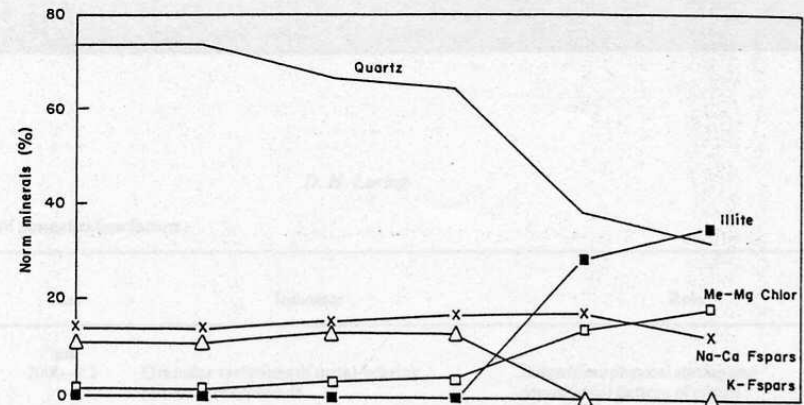


Figure 1. Changes in mineralogy with grain size for a normal sediment. Normative mineral composition calculated from chemical analysis of individual sediment size fractions from the southern Gulf of St Lawrence. Data from Loring and Nota, 1973.

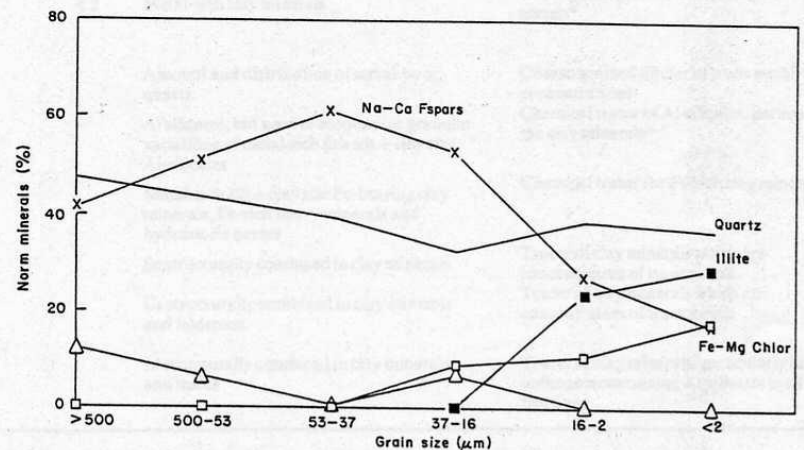


Figure 2. Changes in mineralogy with grain size in a sediment derived from the glacial erosion of igneous rocks. Normative mineral composition calculated from chemical analysis of individual sediment size fractions from the northern Gulf of St Lawrence. Data from Loring and Nota, 1973.

I metalli pesanti nei sedimenti marini: la componente litogenica

I metalli pesanti sono naturalmente presenti nei sedimenti marini come costituenti della **frazione residuale**, inglobati nella **struttura cristallina dei silicati** (componente litogenica)

Table 1. Abundance and location of metals in primary and secondary minerals.

| | Metal | | Abundance | | Predominant grain size |
|----------------------------|--------------------|------------|-----------------------|--------------------|------------------------|
| | X% | 0.X% | 0.0X% | 0.00X% or less | |
| Mineral quartz | Si | - | - | - | Sand/silt |
| Plagioclase feldspar | Na, Ca, Al, Si | - | - | V, Zn, Ni, Pb, Cu | Sand/silt/clay* |
| Potash feldspar | K, Si, Al | - | - | V, Zn, Ni, Pb, Cu | Sand/silt/clay* |
| Muscovite | K, Si, Al | Li | Cr, Mn, V, Cs | Zn, Cu, Sc | Silt/clay |
| Biotite | Si, Al, Fe, Mg | Mn | Zn, V, Cr, Li, Ni, Sc | Cu, Pb, Co | Silt/clay |
| Pyroxenes | Si, Al, Ca, Fe, Mg | K, Mn | Cr, V, Ni | Cu, Co, Zn, Li, Sc | Sand/silt/clay* |
| Amphiboles | Si, Al, Ca, Fe | K, Mn | Zn, Cr, V | Cu, Co, Pb, Sc | Sand/silt/clay* |
| Clay minerals: | | | | Co, Ni | Clay |
| Illite | K, Al, Si | Na, Fe, Mg | Zn, Cu, Pb, Cr, Li, V | | |
| Chlorite | Si, Al, Fe, Mg | Mn | Zn, V, Cr, Li, Ni | Cu, Pb, Co | Silt/clay |
| Fe Oxides | Fe | Mn | Zn, Cu, Pb | Cr, V | Sand/silt/clay |
| Sulphide** | Fe, Zn, Cu, Pb | Co, Ni | - | - | Clay |
| Inclusions in Al-silicates | | | | | |
| Chromite | Cr | - | V | - | Silt/clay |
| Magnetite | Fe, Cr | Mn, V | Zn, Cu, Ni | Co, Pb | Sand/silt |

*Abundantly present in clay-size fraction of sediments derived from glacial erosion of igneous rocks.

**Fine-grained discrete Zn, Cu, Pb sulphide particles or as inclusions can account for all the Zn, Cu, Pb concentrations in some sediments.

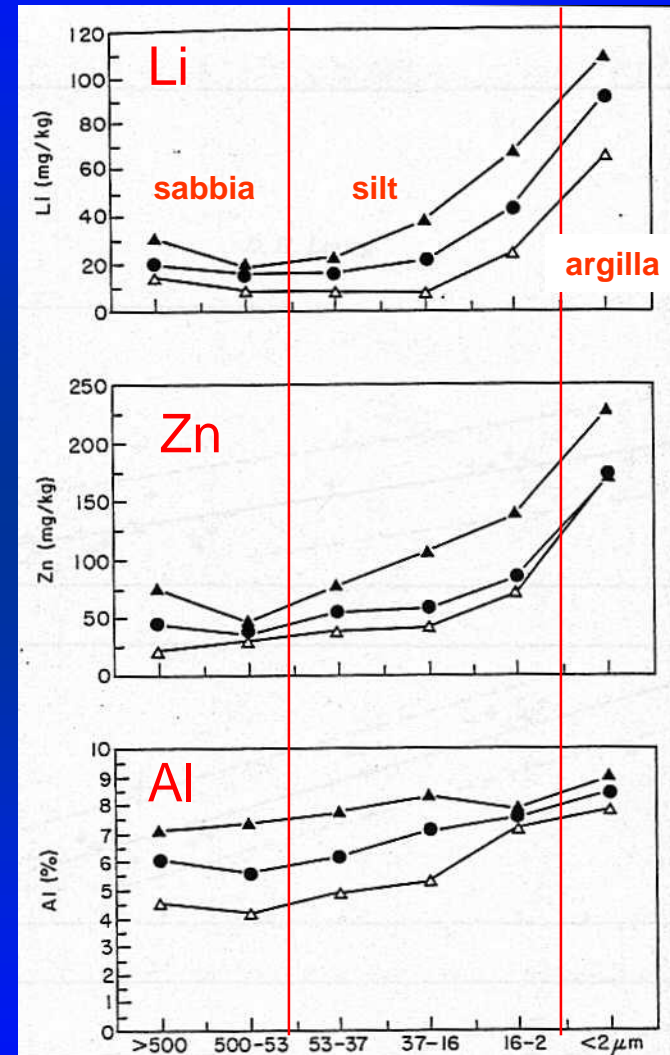
I metalli pesanti nei sedimenti marini: la componente litogenica

I metalli non sono omogeneamente distribuiti nelle diverse frazioni granulometriche.

All'interno dello spettro granulometrico, le frazioni più fini, principalmente minerali argillosi, mostrano concentrazioni relativamente elevate dei metalli.

Nelle frazioni siltose e di sabbia fine le concentrazioni dei metalli tendono a diminuire in quanto condizionate dall'effetto diluente delle componenti "povere" in metalli: quarzo, feldspati, carbonati.

Il frazionamento idraulico e mineralogico in ambiente costiero determina l'aumento della componente naturale dei metalli pesanti al diminuire della granulometria.



I metalli pesanti nei sedimenti marini

Nei sedimenti costieri che funzionano da ricettori per i metalli di provenienza antropica, anche se non in forma finale, in quanto possono diventare una sorgente secondaria per le acque sovrastanti in conseguenza del cambiamento delle condizioni ambientali, coesistono componente naturale ed antropogenica.

Metalli in tracce associati alle
particelle di sedimento

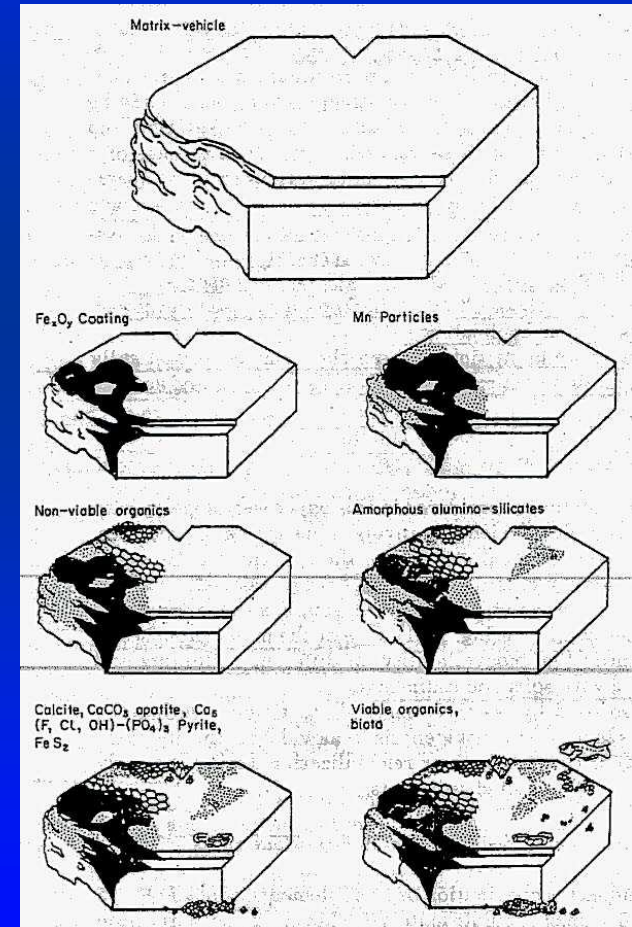


frazione residuale

- reticolo cristallino
dei minerali

frazione labile

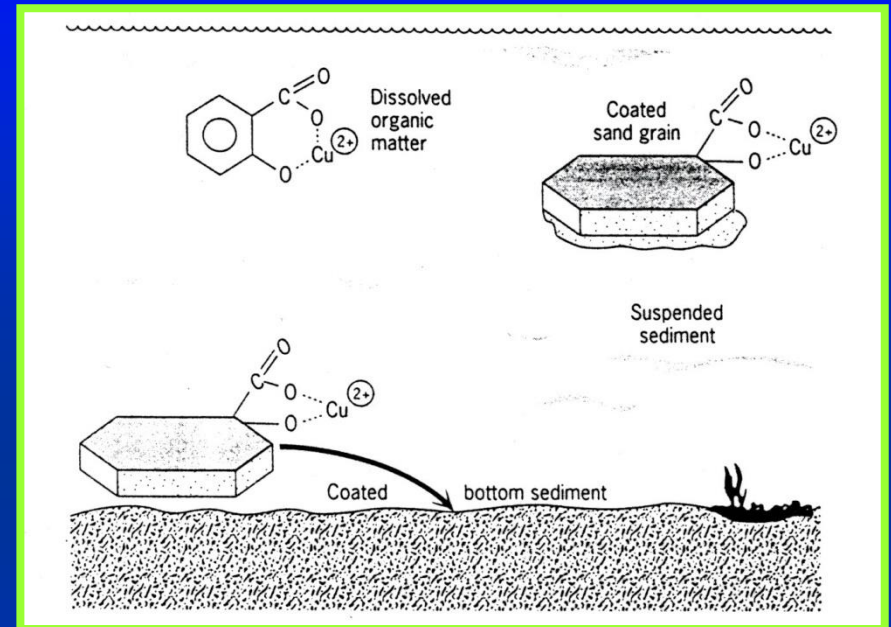
- composti instabili
termodinamicamente



I metalli pesanti nei sedimenti marini: la componente non litogenica

In quantità ridotte, i metalli pesanti sono presenti nella frazione labile cioè associati agli **ossidi** ed **idrossidi** di **Fe** e **Mn** ed alla **sostanza organica** che funge da “agente complessante”.

I **minerali argillosi** hanno un elevato potere assorbente nei confronti dei metalli in soluzione (“sistemazione reattiva”).



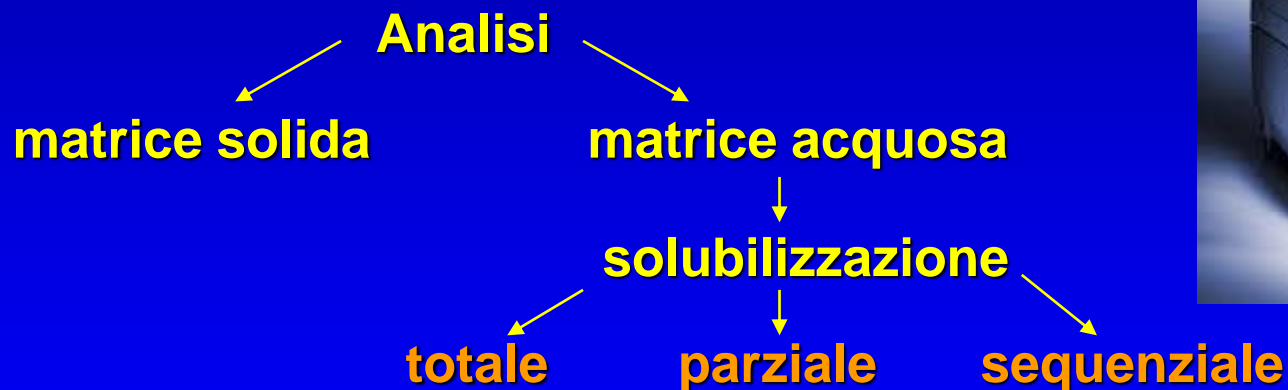
I metalli non sono fissati permanente al sedimento ma possono essere riciclati sia all'interno della sequenza sedimentaria sia di nuovo nell'acqua, spesso in conseguenza delle reazioni biogeochimiche che avvengono al lato della mineralizzazione della sostanza organica presente nel sistema acquatico

Lo scopo:

Individuare le anomalie e definire il grado di contaminazione da metalli pesanti nei sedimenti marino costieri

Le problematiche

1) Scelta dell'approccio metodologico



2) Normalizzazione del dato

3) Scelta dei “valori di fondo” (background)

4) Discriminazione tra contributi naturali ed antropogenici

Scelta delle tecniche analitiche

Tabella 10.1 – Tecniche analitiche per la determinazione di metalli potenzialmente tossici in campioni inorganici utilizzati in studi ambientali (compilata sulla base dei dati prodotti da laboratori commerciali, pubblicati nel 2000). I limiti di rilevabilità strumentale sono espressi in ppm, salvo quando diversamente specificato.

| Elemento | Tecniche analitiche | | Limiti di rilevabilità strumentale | | Stato del campione |
|----------|---------------------|-------|------------------------------------|-------|--------------------|
| | Lab A | Lab B | Lab A | Lab B | |
| As | INAA | | 0,5 | | Solido |
| | AAH | | | 0,1 | Itrato |
| Be | ICP | | 2 | 0,5 | Soluzione |
| Cd | ICP | | 0,5 | | Soluzione |
| | | AA | | 0,2 | |
| Co | INAA | | 1 | | Solido |
| | | ICP | | 1 | Soluzione |
| Cr | INAA | | 5 | | Solido |
| | | XRF | 5 | | Solido |
| Cu | ICP | | 1 | 1 | Soluzione |
| Fe | INAA | | 0,01% | | Solido |
| | | ICP | | 50 | Soluzione |
| Hg | CV-AA | | 5 ppb | 5 ppb | Vapori freddi |
| Mn | ICP | | 1 | 2 | Soluzione |
| Mo | ICP | | 2 | 1 | Soluzione |
| Ni | ICP | | 1 | 1 | Soluzione |
| Pb | ICP | | 5 | 2 | Soluzione |
| Sb | INAA | | 0,1 | | Solido |
| | | AAH | | 0,1 | Itrato |
| Sc | INAA | | 0,1 | | Solido |
| | | ICP | | 0,5 | Soluzione |
| Se | INAA | | 3 | | Solido |
| | | AAH | | 0,1 | Itrato |
| Ti | ICP | | 0,01% | | Soluzione |
| | | XRF | | 5 | Solido |
| V | INAA | | 2 | | Solido |
| | | ICP | | 2 | Soluzione |
| Zn | ICP | | 1 | 1 | Soluzione |

INAA – Analisi per Attivazione Neutronica; AAH – Assorbimento Atomico con Generazione di Idrati; ICP – Plasma Accoppiato Induttivamente, Spettrometria Atomica di Emissione (ICP-AES) = Spettrometria Ottica di Emissione (ICP-OES); AA – Assorbimento Atomico; CV-AA – Assorbimento Atomico con Vapori Freddi; XRF – Fluorescenza a Raggi X.

Determinazione sul campione solido: tecnica della **fluorescenza a raggi X (XRF)** anche per i sedimenti così come avviene nell'analisi della composizione geochimica delle rocce o l'**attivazione neutronica (INAA)**

Solubilizzazione “per via umida” (attacco acido) e successiva analisi strumentale della soluzione con le tecniche:

ICP-OES spettrometria di emissione ottica al plasma

ICP-MS spettrometria di massa al plasma

AAS spettrofotometria di assorbimento atomico in fiamma o senza fiamma

GF-AAS spettrofotometria di assorbimento atomico accoppiata al fornetto a grafite

CV-FIMS metodo dei vapori freddi applicata all'AAS (Cold Vapour-Flow Injection Mercury System)

Standard di riferimento internazionali (CRMs) per il controllo dell'accuratezza: 400 disponibili (60 elementi cadauno).

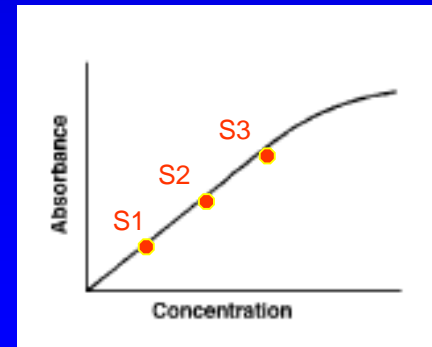
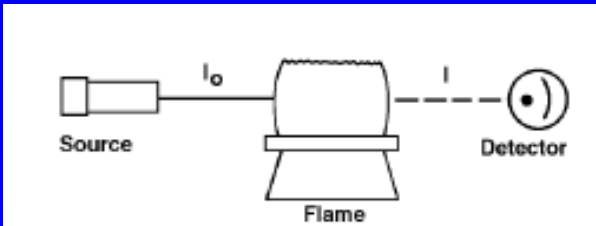
Spettrofotometria ad assorbimento atomico (AAS)



Assorbanza (A) = log (I₀/I)

A = a b c legge di Beer

- a** *coefficiente di assorbimento*
- b** *lunghezza della cella*
- c** *concentrazione*



Solubilizzazione parziale: solo la frazione dell'elemento che sarebbe più facilmente "riciclabile" (*mobile fraction*) in una fase successiva e, eventualmente, assimilabile dalla componente biologica.

Estrazione sequenziale in grado di solubilizzare gli elementi associati a ciascuna fase mineralogica.

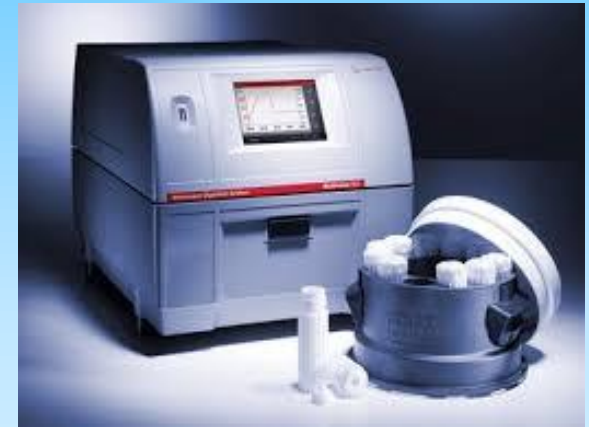
Preparazione del campione

Separazione fisica delle frazioni granulometriche più fini del sedimento (es. $<63\mu\text{m}$, $<16\mu\text{m}$, $<2\mu\text{m}$), quali maggiori accumulatrici dei contaminanti, solubilizzazione ed analisi dell'elemento ad esse associato.

Solubilizzazione completa del sedimento (concentrazioni totali).

Solubilizzazione totale

- 💣 HF e HNO₃ + HCl (es. *Loring & Rantala, 1992*)
- 💣 HF e HNO₃ + HClO₄ (es. *Agemian & Chau, 1975*)



Vantaggi:

- 👍 dissolve completamente la struttura di silicati liberando elementi come Fe, Al e Li che possono essere utilizzati come normalizzanti;
- 👍 accuratezza attraverso l'analisi di materiale standard certificato (CRMs);
- 👍 dati comparabili tra aree diverse;
- 👍 facilità nel reperimento di valori di *background* naturale;
- 👍 le normative nazionali internazionali sullo sversamento a mare dei fanghi e sul dragaggio si basano sui tenori totali.

Solubilizzazione parziale - 1

Trattamento con soluzioni acide diluite o agenti complessanti:

- **acido acetico 25%** (es. *Loring, 1977; Chester & Hughes, 1967*)
- **HCl 0.1, 0.5 e 1 N** (es. *Chester & Voutsinou, 1981*)

Consente di determinare i metalli pesanti:

- disciolti nelle acque interstiziali
- legati ai carbonati
- ossidi di Fe e Mn
- adsorbiti sulla superficie delle particelle di sedimento.

- **HNO₃ 8N a caldo** (*Carmody et al., 1973*)

In aggiunta alle frazioni precedenti elencate, porta in soluzione anche i metalli pesanti complessati dalla sostanza organica, quelli costituenti i solfuri, oltre ad "attaccare" parzialmente i granuli minerali.

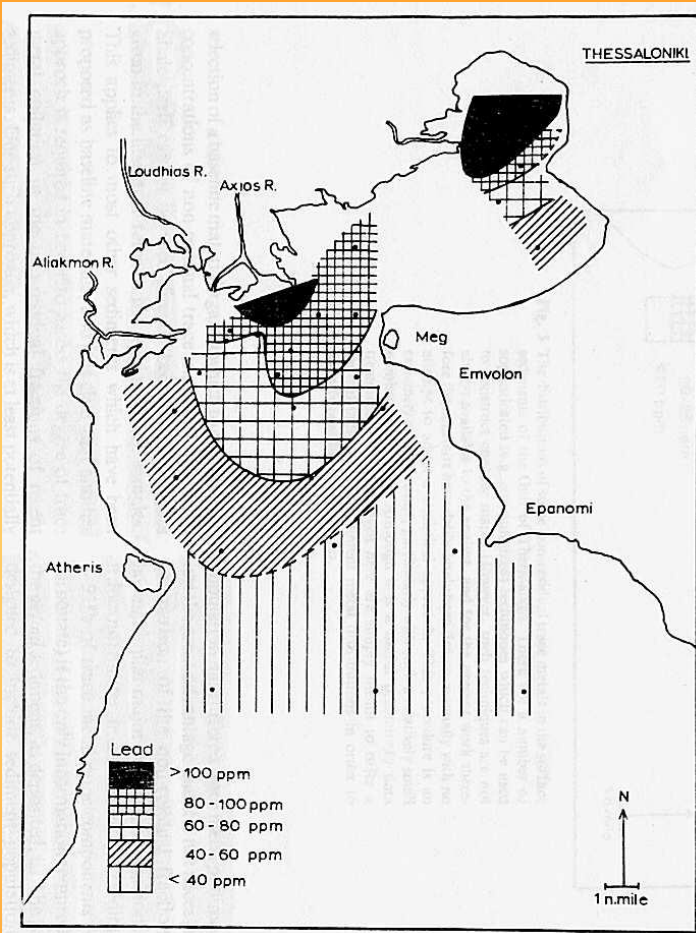
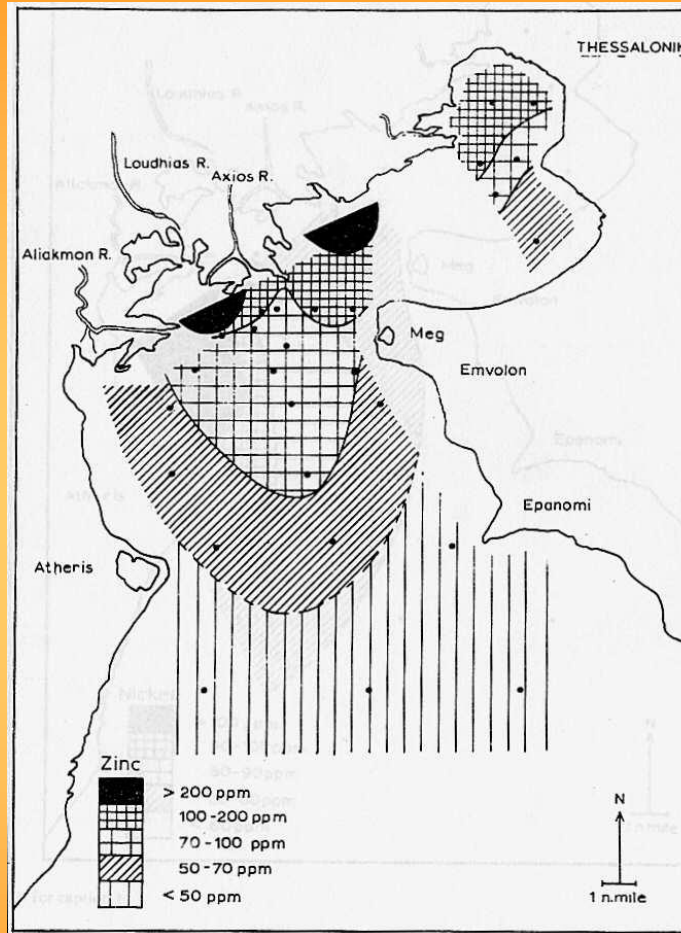
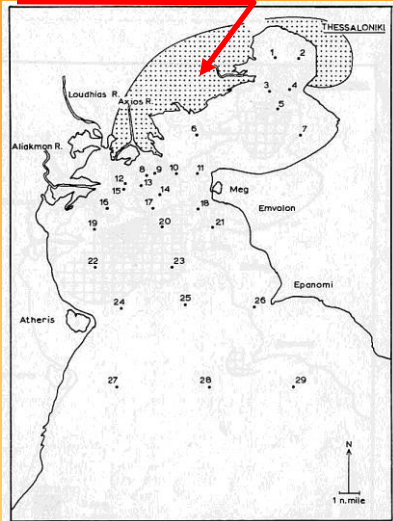
Solubilizzazione parziale - 2

Caso studio: Golfo di Salonicco

Chester & Voutsinou (1981)

Estrazione a freddo con HCl 0.5 N

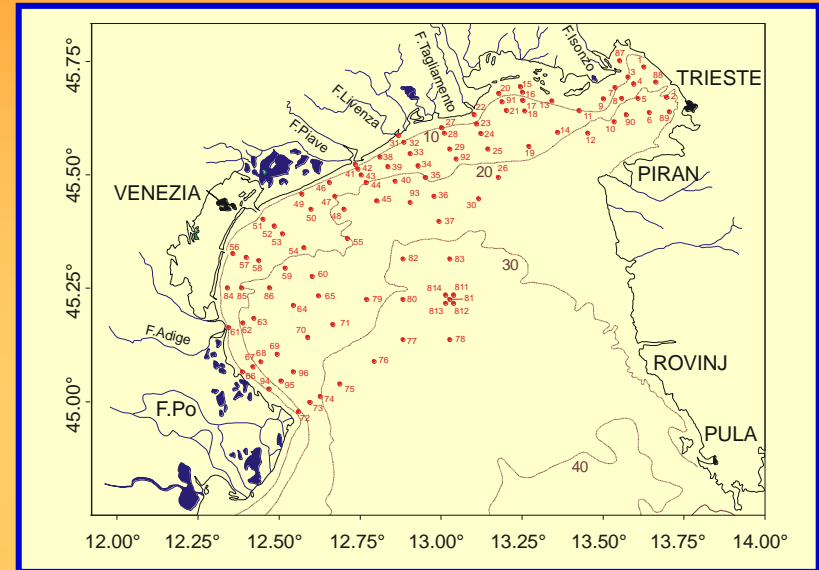
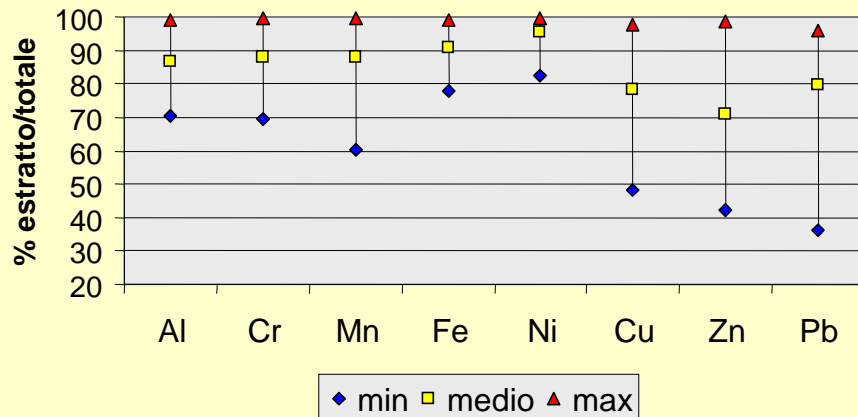
area industrializzata



- 👉 Metodo rapido e poco costoso per una valutazione preliminare del grado di contaminazione dei sedimenti marini e per definire gli input antropogenici!
- 👉 Distinzione fra frazione residuale (litogenica) e non residuale

Solubilizzazione parziale - 3

Percentuale di elemento estratto con HNO_3 sul totale nei sedimenti dell'Alto Adriatico (luglio 2001)



Svantaggi:

- 👉 lascia incompleta la solubilizzazione per silicati e ossidi;
- 👉 la porzione dei metalli portati in soluzioni dipende dalla tessitura del campione, dall'elemento e dal tipo di matrice;
- 👉 accuratezza non definibile per la mancanza di materiali di riferimento certificati (CRMs).
- 👉 difficoltà nel reperimento di un *background*

Separazione fisica delle frazioni granulometriche - 1

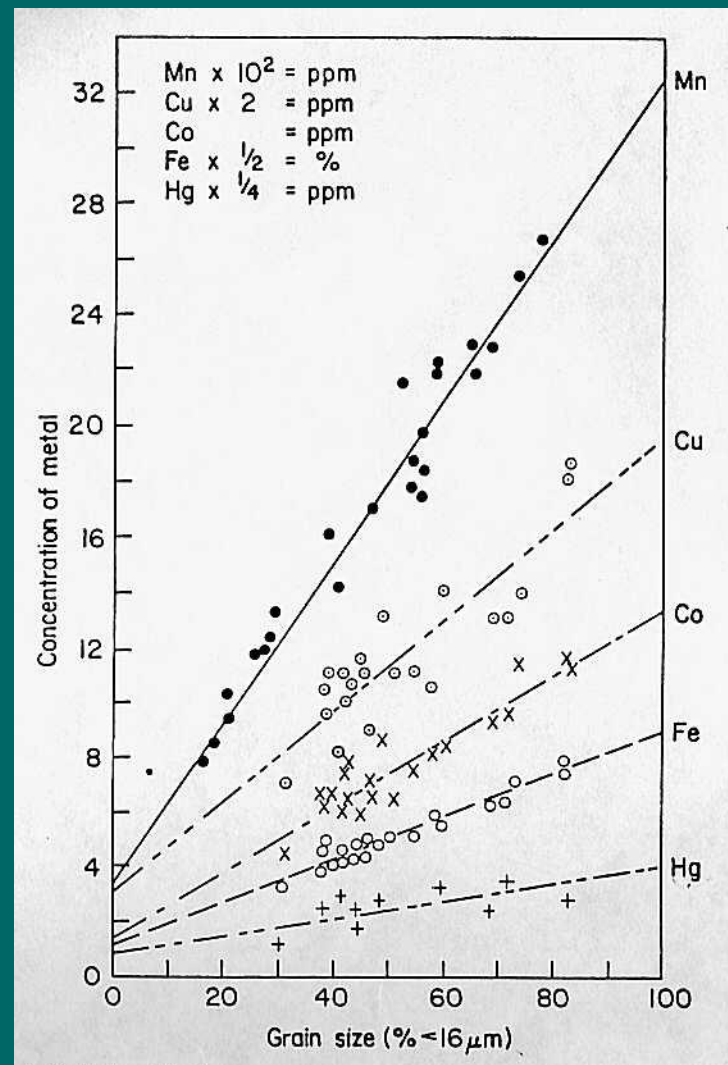
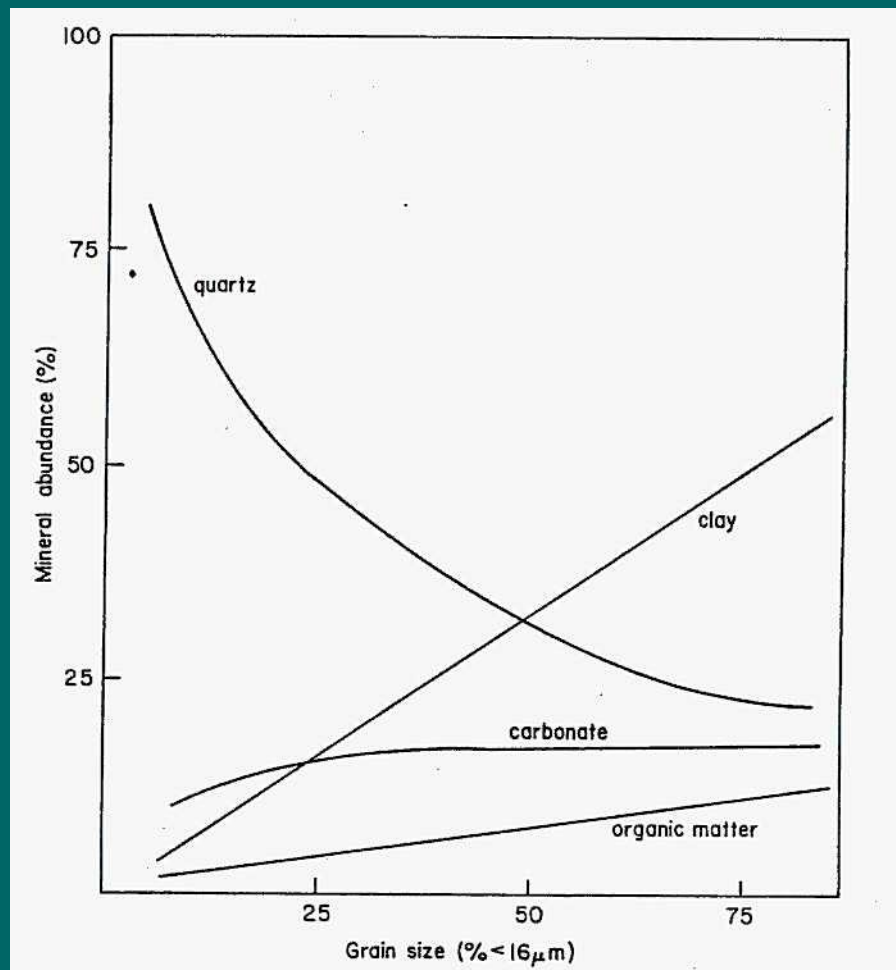
Vantaggi:

- 👍 **E' sufficiente un numero ridotto di campioni per area.**
- 👍 **E' ridotto l'effetto "diluyente" prodotto dalle frazioni più grossolane, chimicamente inerti (es. feldspati, carbonati, quarzo).**
- 👍 **La frazione $< 63 \mu\text{m}$ (silt ed argilla), trasportata in sospensione, concentra la quasi totalità dei contaminanti.**

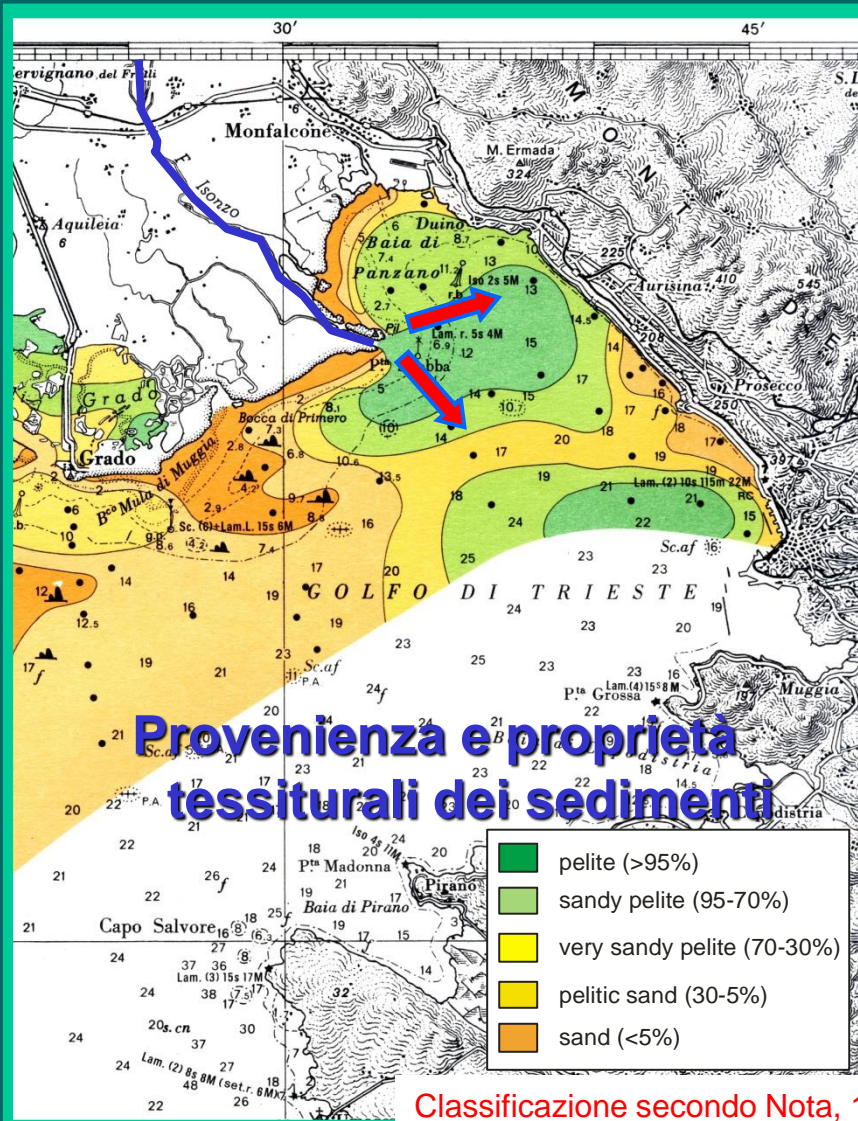
Svantaggi:

- 👎 **Tempi di lavoro.**
- 👎 **Manipolazione del campione e possibilità di "contaminazione" tra una frazione e l'altra nel caso di una non perfetta separazione.**
- 👎 **Le particelle di sedimento più grossolane possono essere ricoperte da "patine" costituite da ossidi, carbonati e sostanza organica che funzionano da substrato per i contaminanti.**

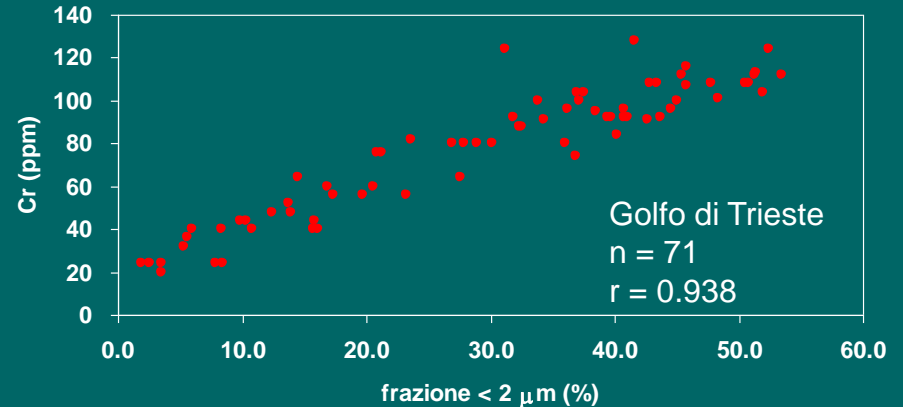
Variabilità del contenuto in metalli in tracce con la granulometria



Caso studio: il Golfo di Trieste

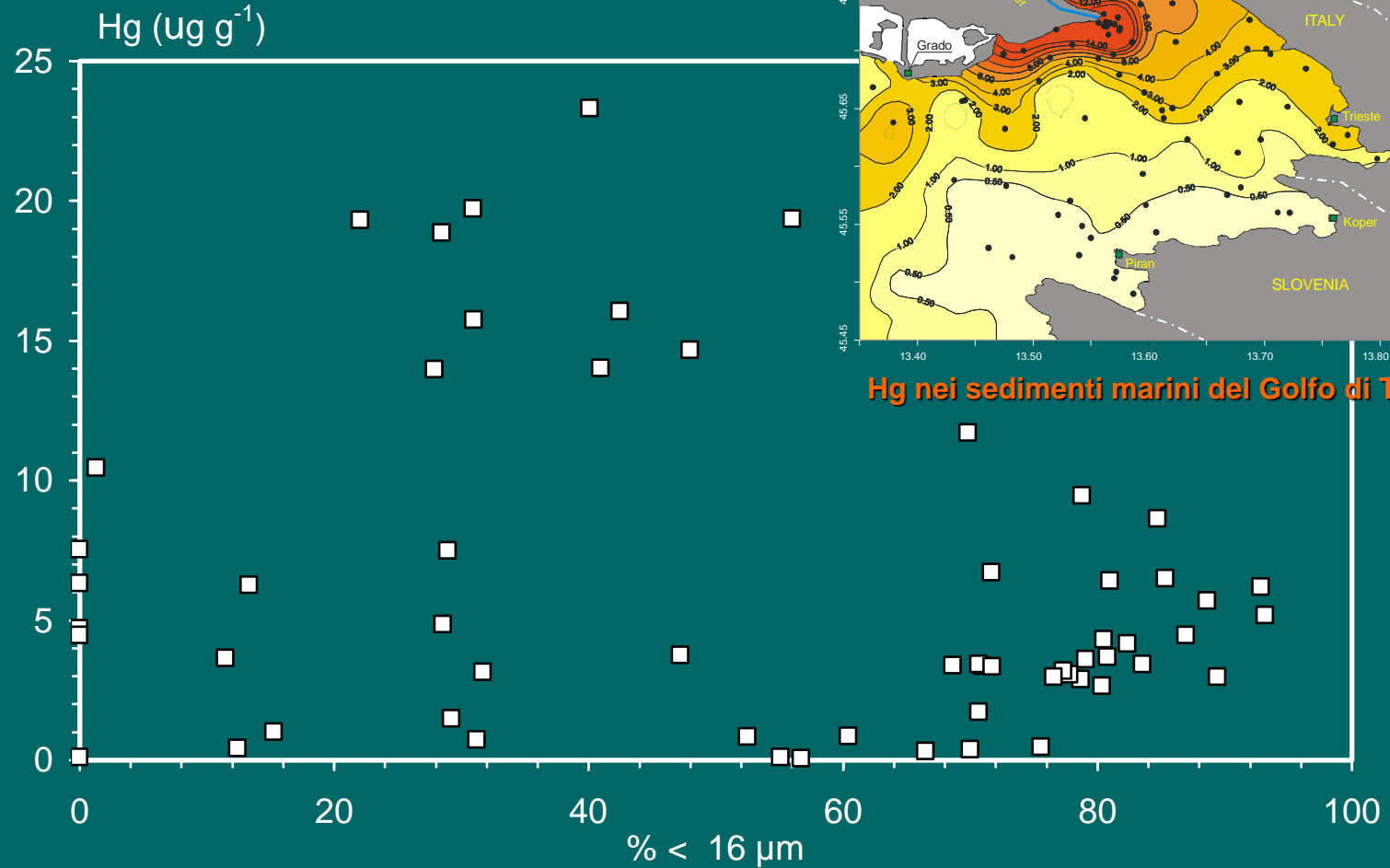


- Sabbie medie e fini and sabbie pelitiche lungo i litorali.
- I depositi tessituralmente più fini nell'area di prodelta sono in relazione all'espansione quasi simmetrica della "plume" fluviale.
- I metalli pesanti (es. Cr) presentano i tenori maggiori in corrispondenza delle aree di accumulo dei sedimenti fini



Hg tot e frazioni granulometriche del sedimento

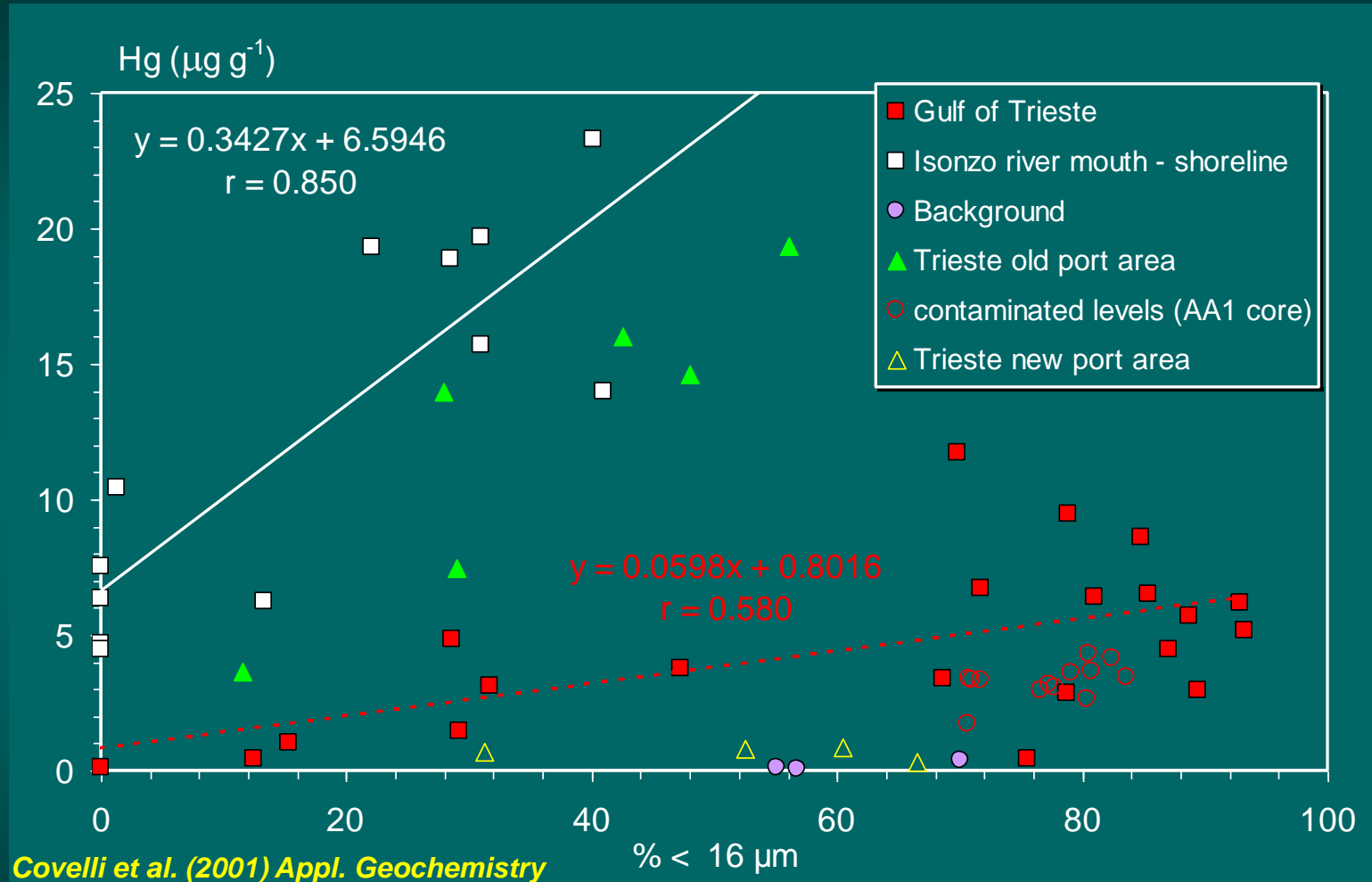
Covelli et al. (2001) Appl. Geochemistry



Hg nei sedimenti marini del Golfo di Trieste

☞ Che informazioni posso ottenere dalla relazione Hg vs 16 µm?

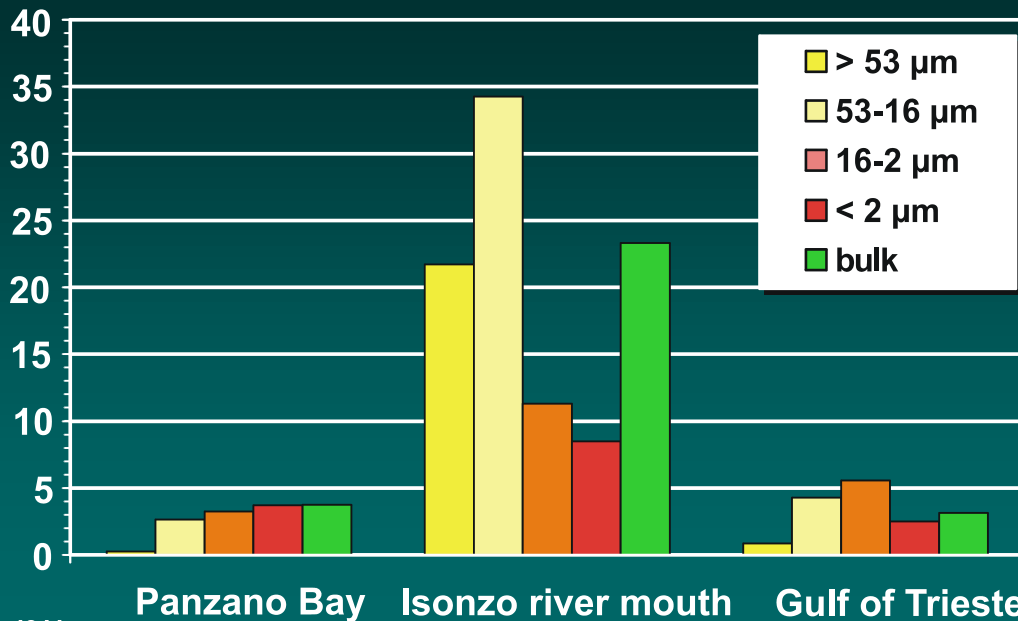
Hg tot e frazioni granulometriche del sedimento



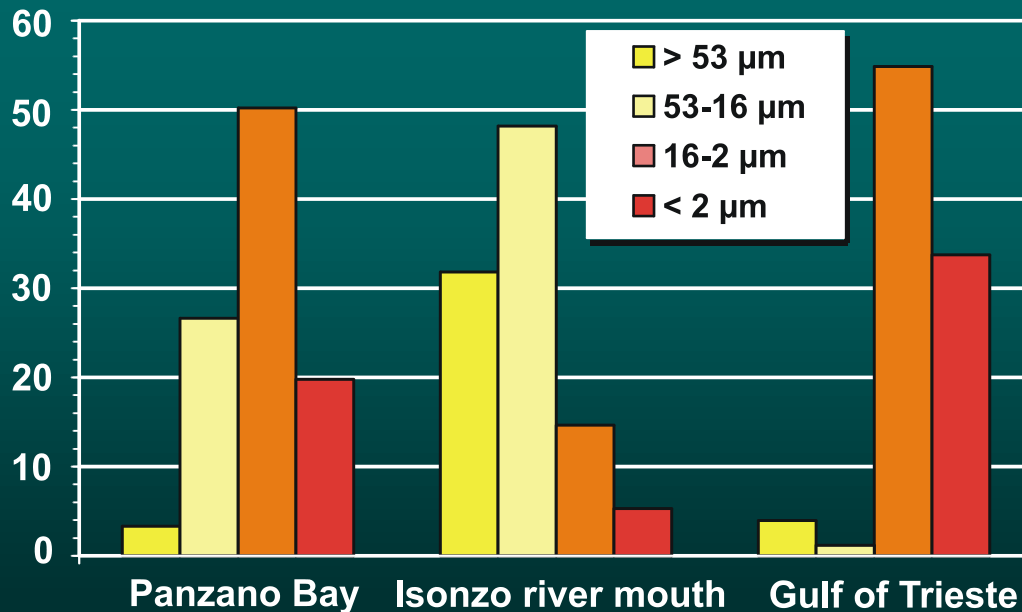
☞ Il Hg è presente in forma detritica (cinabro) nei sedimenti sabbiosi in prossimità della foce del F. Isonzo

Frazionamento granulometrico

Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)



(%)

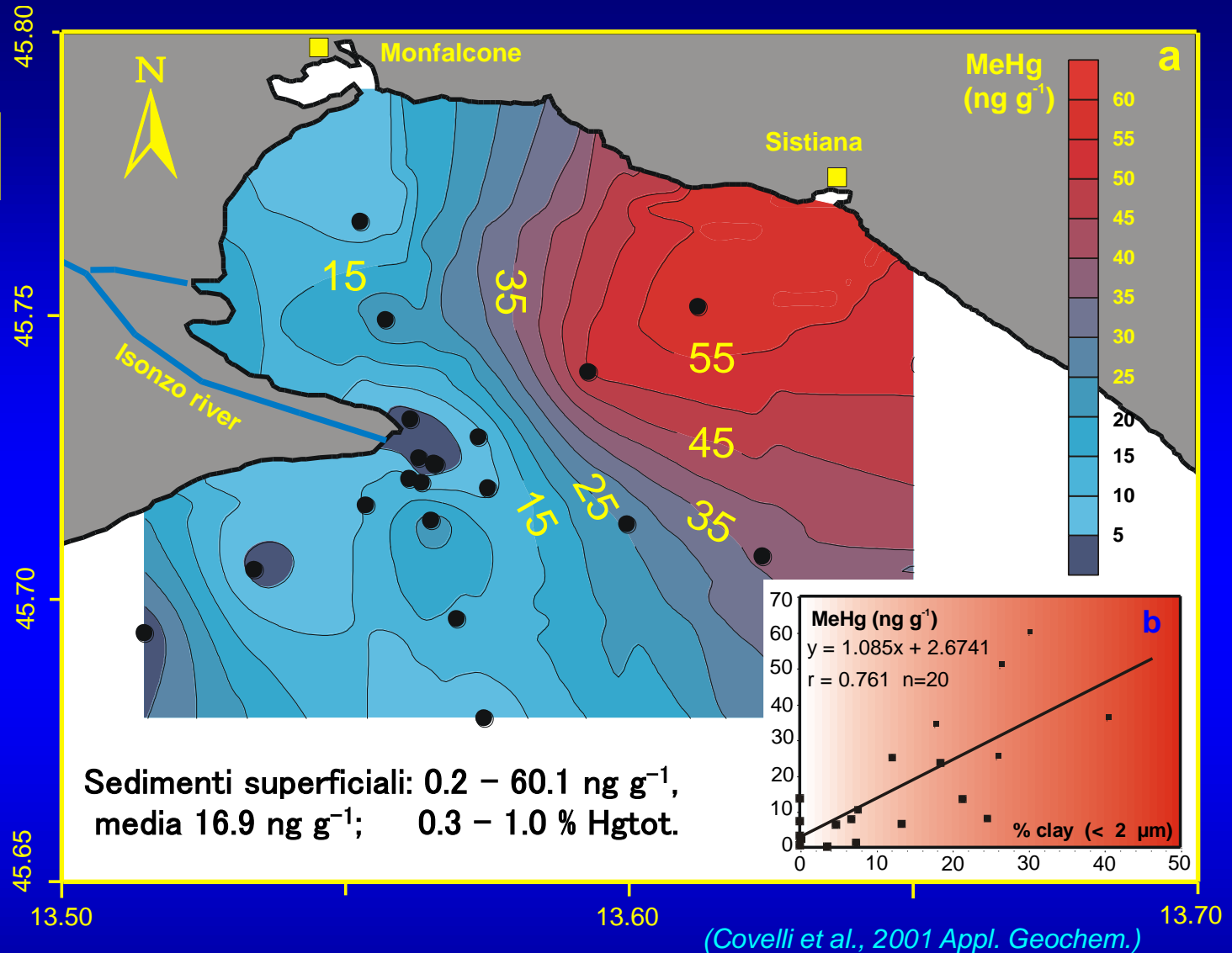


Il Hg è presente in forma detritica (cinabro) nei sedimenti sabbiosi in prossimità della foce

Nelle aree più distanti dalla foce, il Hg è preferenzialmente associato alla componente più fine del sedimento, assorbito dai minerali argillosi e/o parzialmente associato alla sostanza organica:

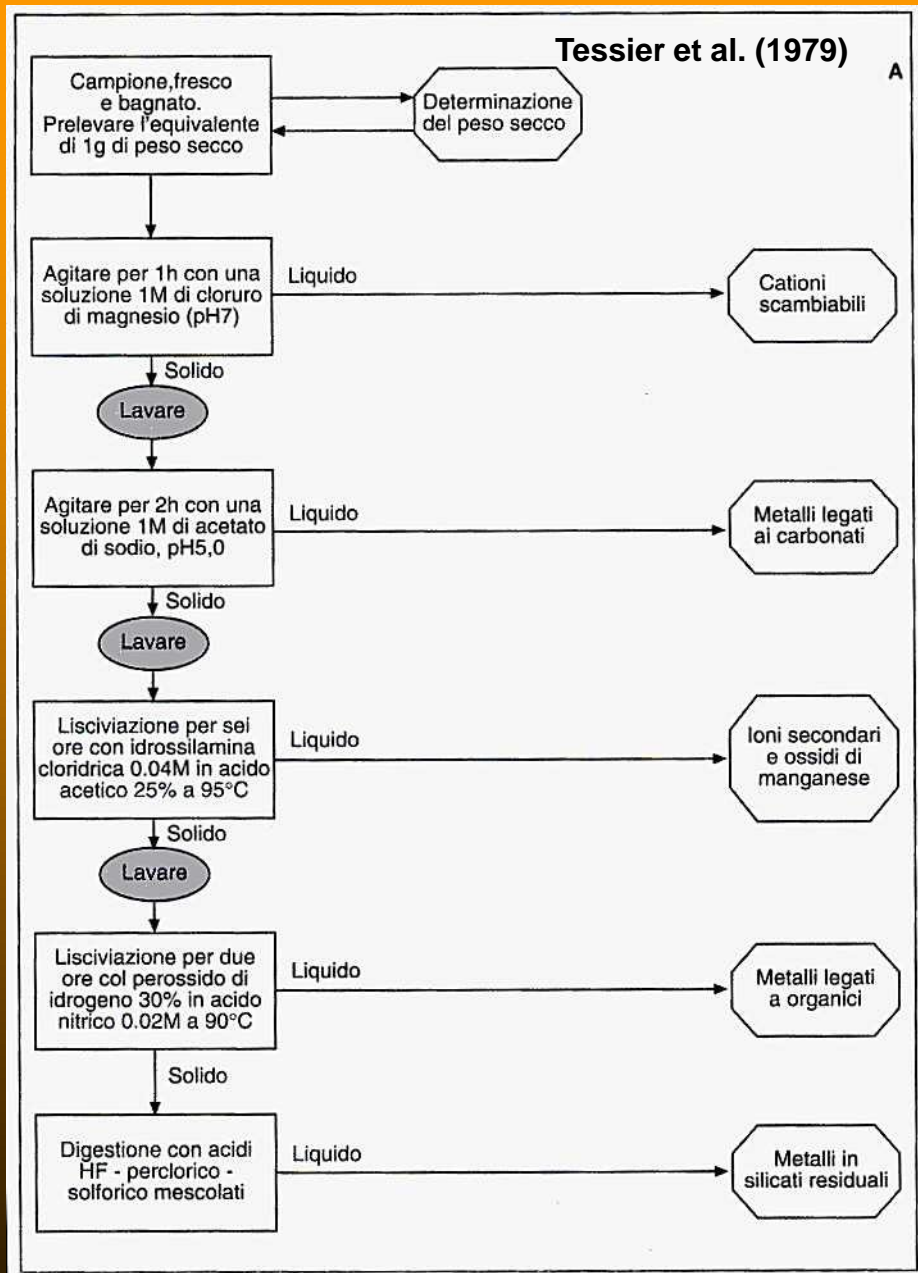
Il Hg è potenzialmente trasformabile in Metil-Hg e biodisponibile?

Metil-Hg



- Concentrazioni più elevate di Metil-Hg nei fondali più distanti dalla foce fluviale isontina, caratterizzati da sedimento fine e maggior contenuto di sostanza organica.

Estrazione sequenziale selettiva - 1



E' utilizzata per definire la percentuale del metallo nelle diverse fasi mineralogiche:

non litogenica

- scambiabile
- riducibile (ossi-idrossidi Fe e Mn)
- carbonatica
- ossidabile (solfuri e sostanza organica)

litogenica

- silicati (residuale ed insolubile)

Estrazione sequenziale - 2

Vantaggi:

- 👉 informazioni sulle componenti che “trasportano” i metalli;
- 👉 previsioni sugli effetti negativi a lungo termine (potenziale biodisponibilità dei metalli).

Svantaggi:

- 👉 reazioni influenzate dalla durata dell'esperimento e dal rapporto tra solido e volume dell'estratto;
- 👉 le fasi mobili possono essere trasformate durante la manipolazione del campione;
- 👉 tempi di lavoro.

Caso studio: Fraser River , British Columbia, Canada (Stecko & Bendell-Young, 2000)



Fig. 1. Study region and the location of the 3 sampling sites.

Scopo del lavoro:

1) Confrontare le caratteristiche geochimiche dei sedimenti di fondo (DS) con il particolato in sospensione (SPM) in ambiente estuario durante un anno.

(granulometria, sostanza organica, Pb, Zn e Cu totali ed associati alle diverse fasi mineralogiche).

2) Dove (sedimento o SPM?) e quando il sedimento o il particolato ingerito dagli organismi filtratori può costituire un rischio di esposizione ai metalli attraverso l'ingestione?

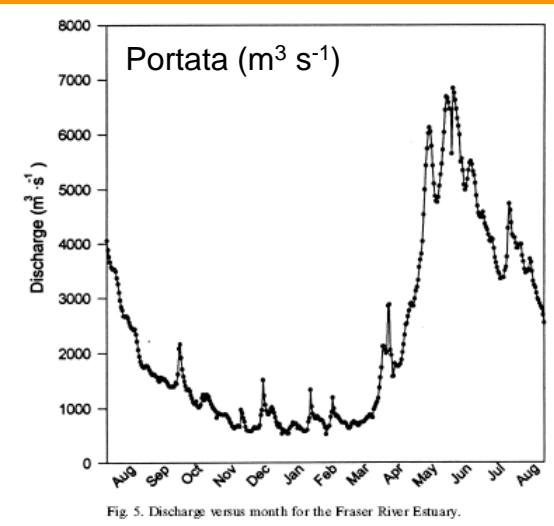


Fig. 5. Discharge versus month for the Fraser River Estuary.

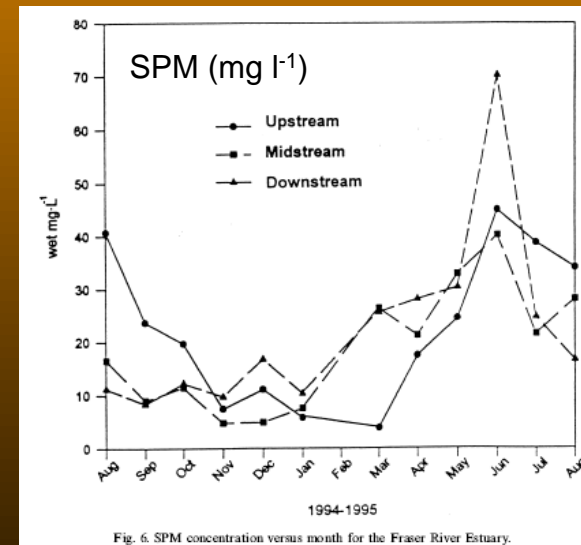


Fig. 6. SPM concentration versus month for the Fraser River Estuary.

Caso studio: Fraser River , British Columbia, Canada (Stecko & Bendell-Young, 2000)

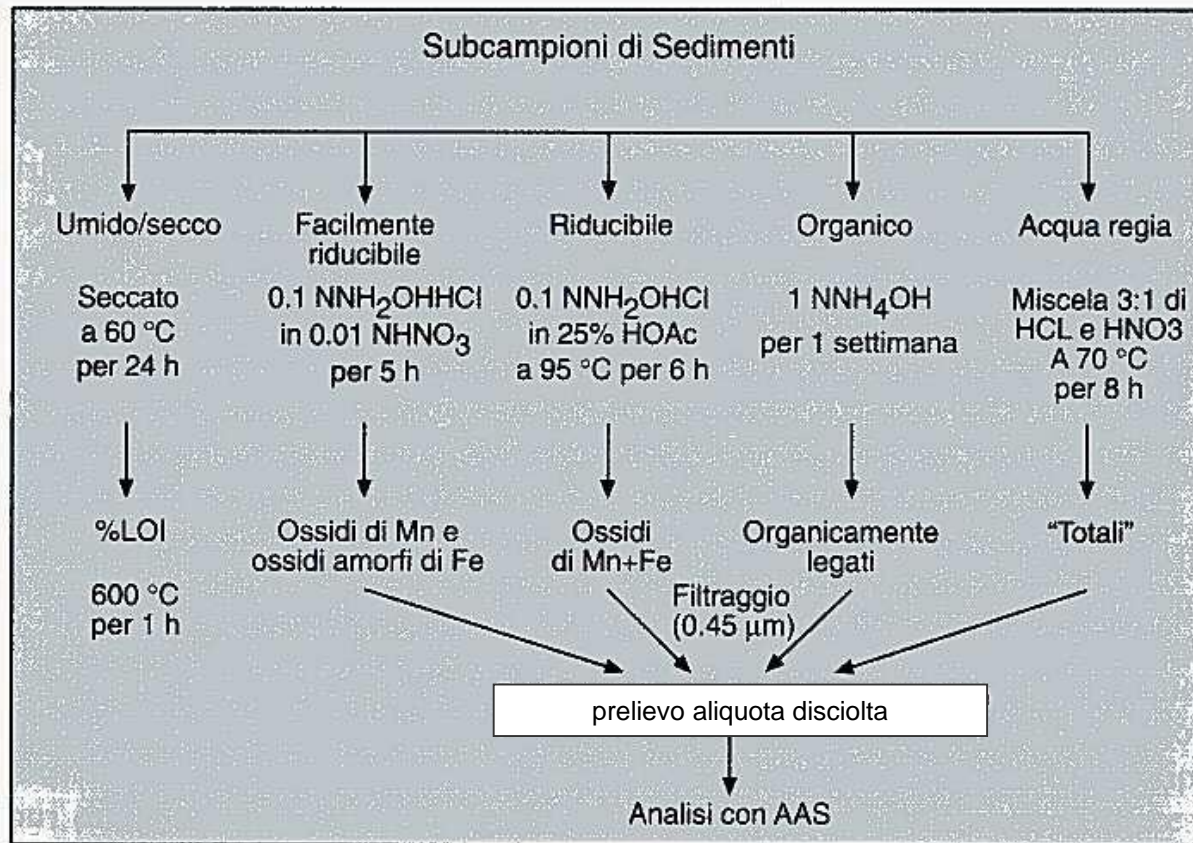
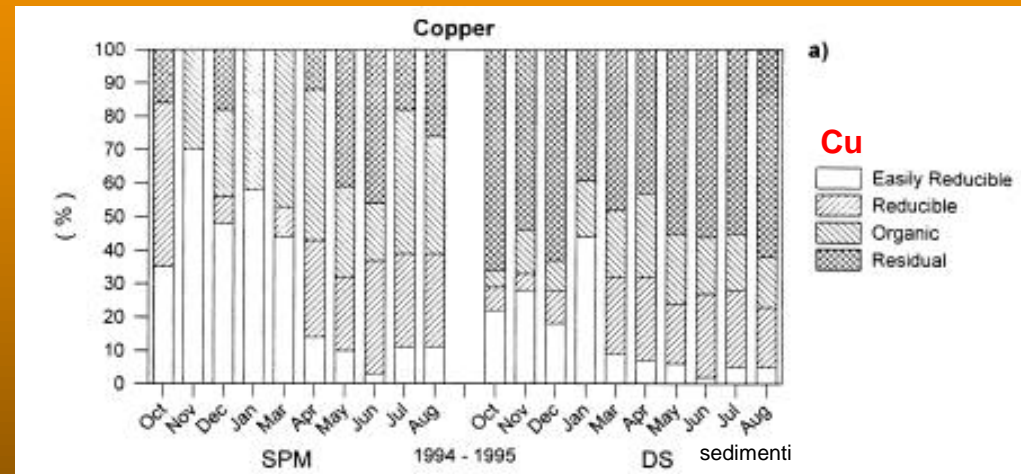
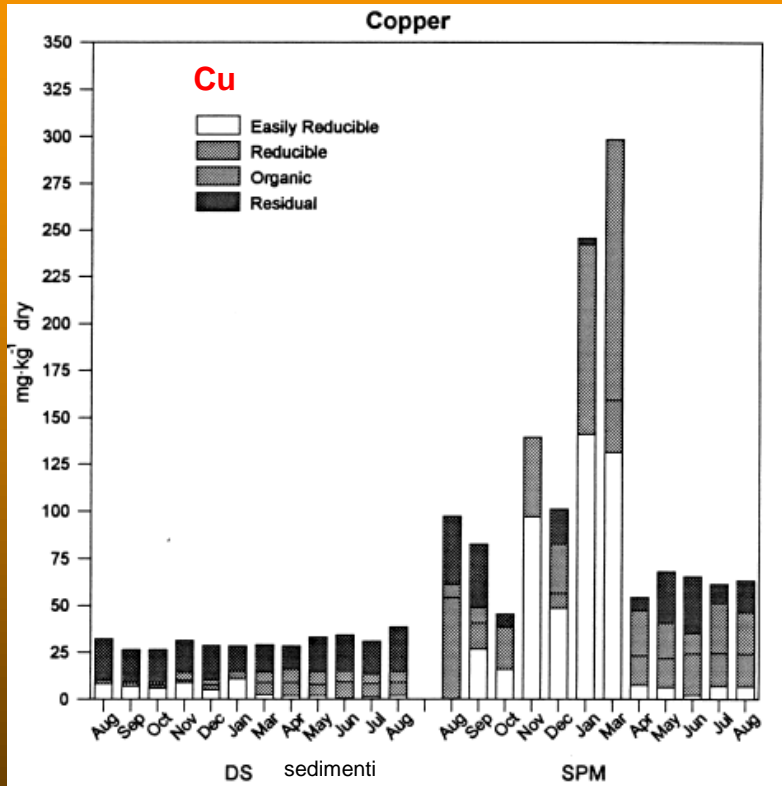


Figura 9.4. – Schema di estrazione simultanea usato per determinare la partizione dei metalli nei sedimenti in sospensione e depositati (da Bendell-Young et al., 1992).

Caso studio: Fraser River estuary

(Stecko & Bendell-Young, 2000)



Variazioni stagionali per il SPM con più marcate fluttuazioni e biodisponibilità per i metalli indagati in periodo di basse portate.

Possibile assorbimento di metalli da parte di organismi della catena alimentare nell'estuario; i campioni di sedimento presentano invece una scarsa variazione stagionale.

Caso studio: Fraser River estuary

(Stecko & Bendell-Young, 2000)

Estrazione sequenziale - 6

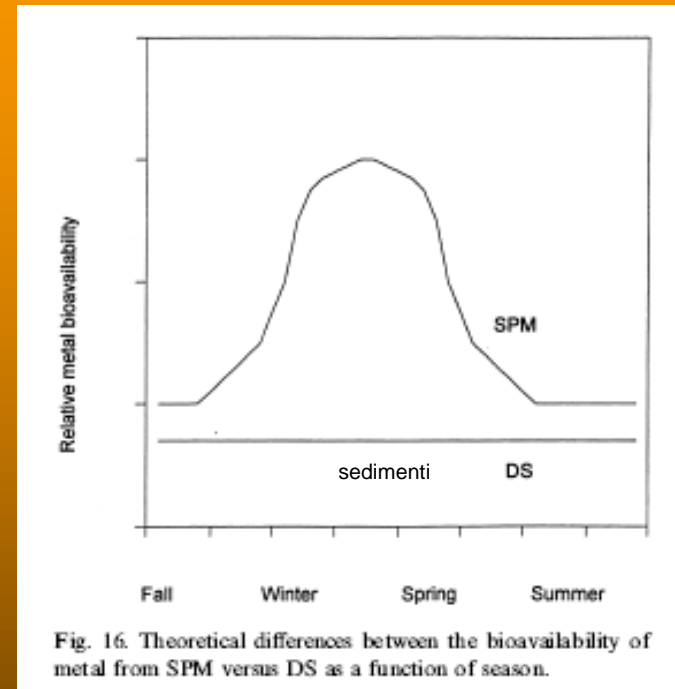
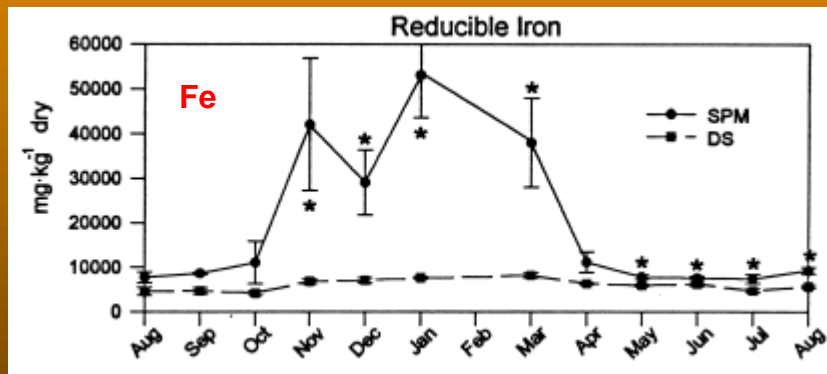
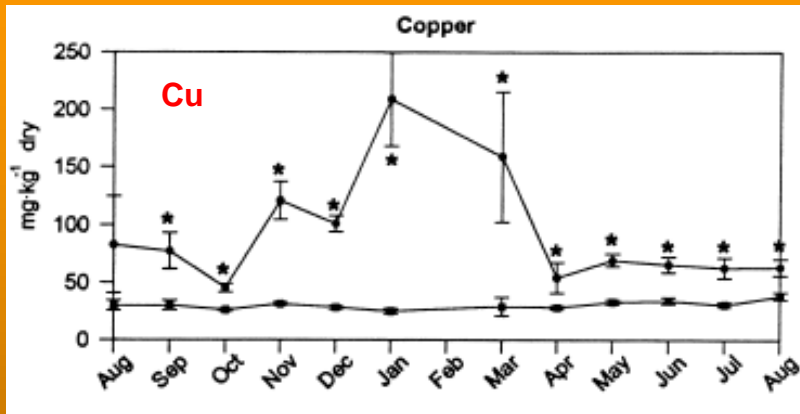


Fig. 16. Theoretical differences between the bioavailability of metal from SPM versus DS as a function of season.

Organismi che sfruttano entrambe le sorgenti come nutrimento tendono piuttosto a nutrirsi del SPM filtrato durante il periodo di portate basse (invernale).

E' possibile che gli organismi filtratori che consumano SPM durante questo periodo dell'anno tendano ad assumere concentrazioni di metalli proporzionalmente più ricche della componente labile.

Un esempio di protocollo

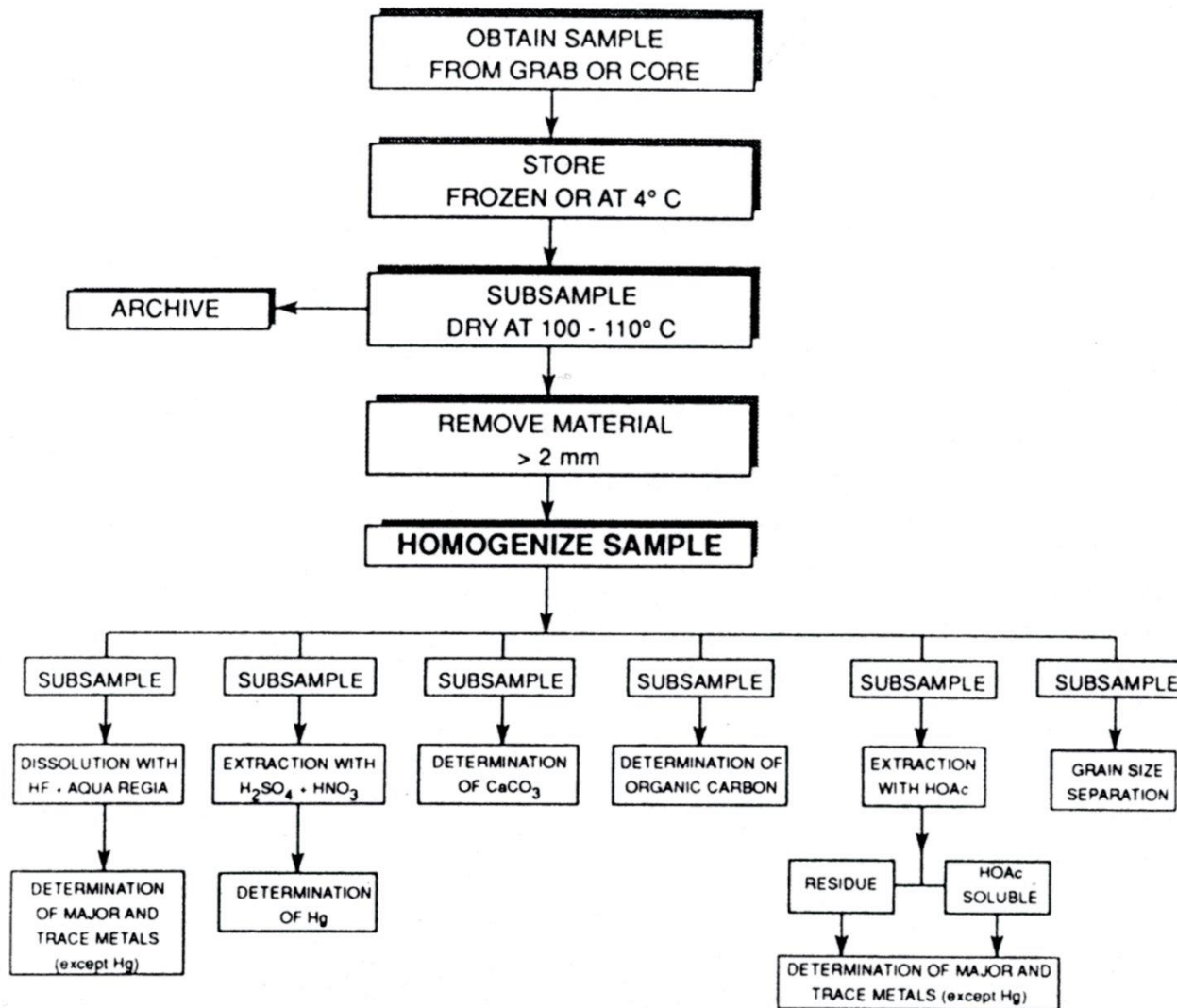
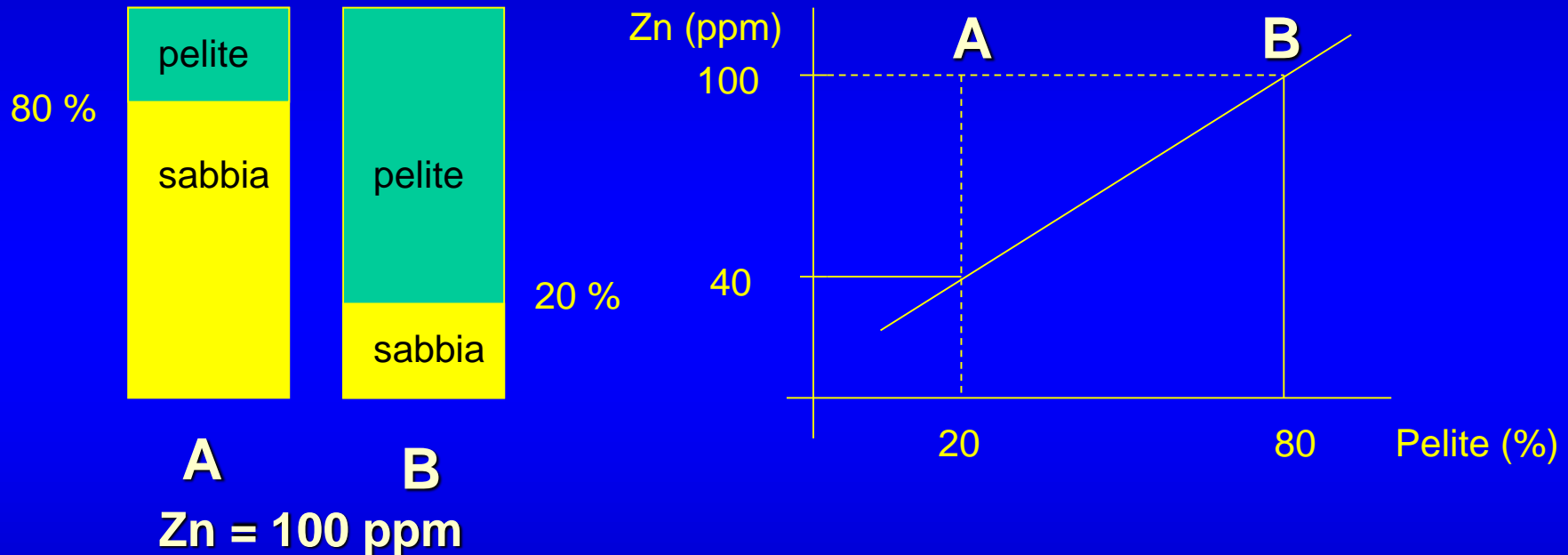


Fig. 14. Sample preparation and analytical sequence for determinations of physical and chemical parameters in marine sediments.

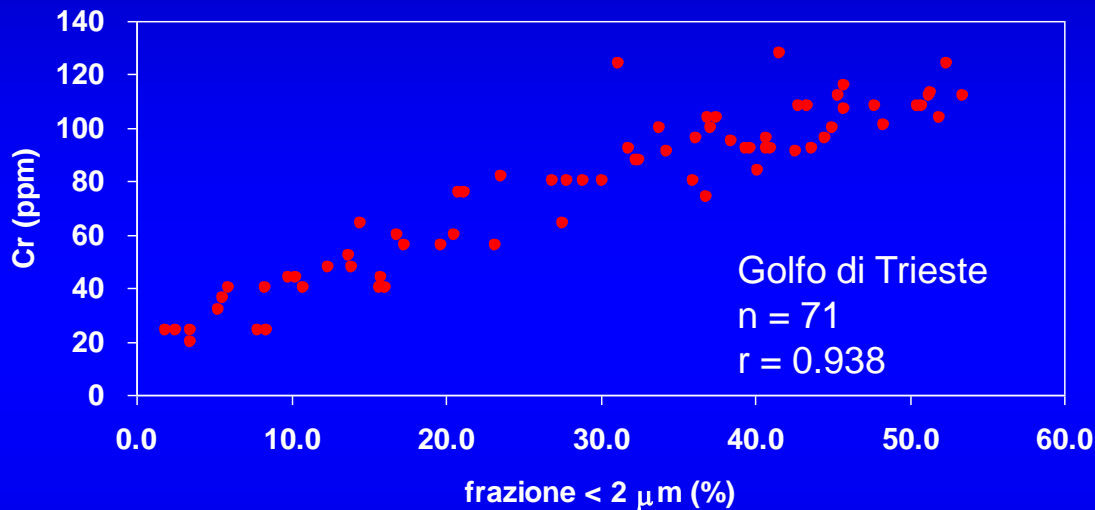
La concentrazione: il dato numerico



Non ha senso confrontare due campioni di sedimento granulometricamente diversi sulla base del semplice dato numerico di concentrazione

Normalizzazione dei dati - 1

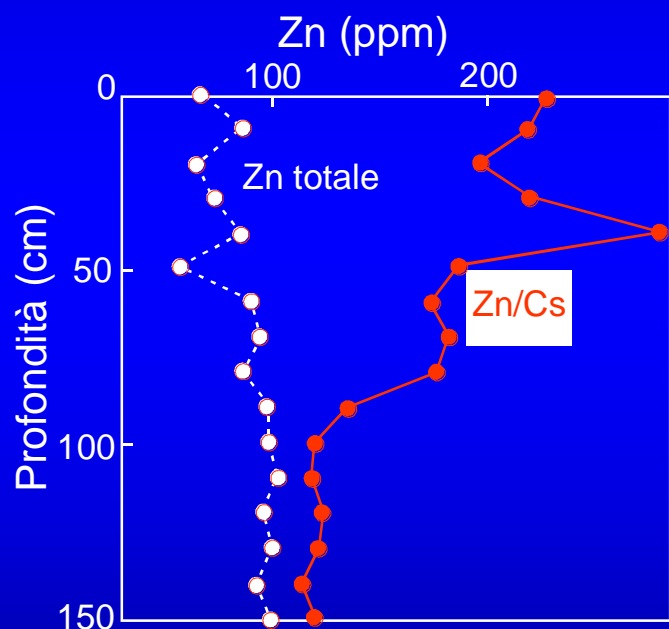
I metalli in tracce sono correlati positivamente con la componente fine del sedimento.



Per "compensare" l'effetto della granulometria e della mineralogia sulle concentrazioni dei metalli in tracce ed identificare i contributi anomali, indipendentemente dal dato numerico, è opportuno normalizzare i tenori dei possibili contaminanti ad un elemento conservativo (normalizzante).

Normalizzazione dei dati - 2

L'elemento normalizzante deve risultare un costituente importante dei minerali a cui sono associati i metalli in tracce e riflettere la variabilità granulometrica (Loring, 1990).



La scelta del *normalizzante* ("grain size proxy") non è univoca, ma dipende dall'area investigata e dalla tipologia degli effluenti antropogenici.

Es.: Al, Fe, Li, Rb, Cs, Sc, Ti

Sono elementi conservativi, con concentrazioni abbondanti nella crosta oppure inerti nei cicli biogeochemici.

Solo il rapporto Metallo/Normalizzante identifica l'anomalia!

Concetto di background geochimico - 1

1) Nelle prospezioni geochimiche: il background geochimico ha lo scopo di individuare le anomalie geochimiche importanti per la ricerca di depositi minerali.

2) Nel contesto ambientale: il punto chiave è individuare l'influenza antropogenica sull'ambiente data dalla presenza di anomalie di origine antropica e differenziare apporti naturali da quelli che non lo sono.

Il problema più importante nel caso dei contaminanti organici è che sono bio- e foto-degradabili quindi le loro concentrazioni in campioni ambientali sono maggiormente variabili rispetto agli elementi in tracce.

Concetto di background geochimico - 2

La prima definizione di *background geochimico* era incentrata sulla differenziazione tra concentrazioni normali e anomale di una sostanza nell'ambiente.

L'obiettivo principale era, in generale, la ricerca di anomalie positive.

Def. di *background geochimico*: "la normale concentrazione di un dato elemento in un materiale oggetto di studio, come ad esempio rocce, suolo, piante e acqua" (*Bates & Jackson, 1984*).

Def. di *background geochimico ambientale*: misura relativa per distinguere, in campioni naturali, le concentrazioni naturali di elementi e composti da quelle concentrazioni influenzate dalle attività antropiche (*Matschullat et al., 2000*).

Scelta del background naturale: le opzioni

1) Materiali universalmente riconosciuti:

- composizione media crostale dell'elemento chimico (“**average crustal abundance**” di *Taylor*, 1964).
- composizione media delle argille pelagiche (“**average shale values**” di *Turekian & Wedepohl*, 1961);

2) Sedimenti di mare aperto incontaminati.

3) Livelli più profondi di carote di sedimento, depositi prima dell'era industriale, da ambienti affini.

4) Metodo «grafico-matematico»: uso di *scatterplot* descrittivi della variabilità regionale del metallo pesante riferita alla matrice fine del sedimento o al normalizzante.

Quantificazione del livello di contaminazione - 1

“a scala locale”

Stoffers et al.—Heavy metal pollution in Wellington Harbour

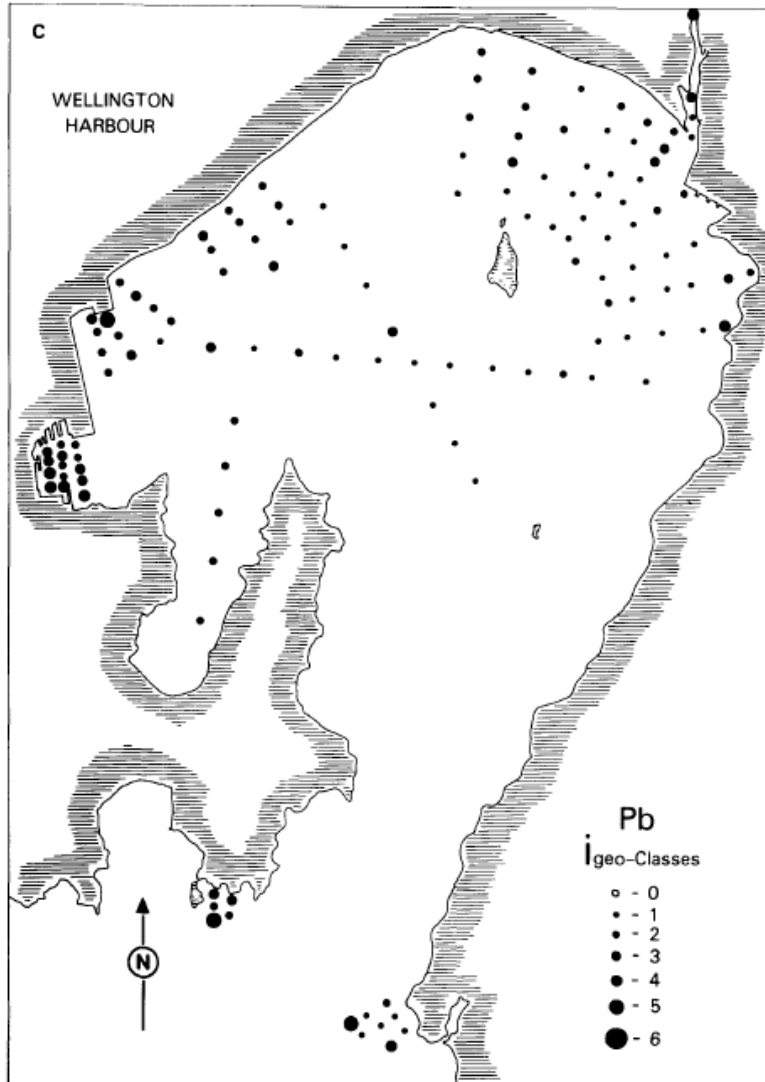


Fig. 5C Schematic map showing distribution of lead in Wellington Harbour.

Geoaccumulation Index

$$I_{geo} = \log_2 (C_n / 1.5 B_n) \quad (\text{Müller, 1969})$$

C_n: concentrazione metallo nel campione

B_n: concentrazione metallo nel background

| I_{geo} | I_{geo} -class | Designation of sediment quality |
|-----------|------------------|--|
| > 5 | 6 | Extremely contaminated |
| 4-5 | 5 | Strongly/extremely contaminated |
| 3-4 | 4 | Strongly contaminated |
| 2-3 | 3 | Moderately/strongly contaminated |
| 1-2 | 2 | Moderately contaminated |
| 0-1 | 1 | Uncontaminated/moderately contaminated |
| 0 | 0 | Uncontaminated |

Table 7 Heavy metal contents of the average of < 20 μm fraction of sediments from the lower sections of 5 Wellington Harbour cores and the 'average shale' value reported by Turekian and Wedepohl (1961). Cd values are in each instance taken from Turekian and Wedepohl (1961). Values are in ppm unless otherwise stated.

| | Fe (%) | Mn | P | Zn | Cu | Cr | Ni | Cd | Hg |
|--------------------------|--------|-----|----|----|----|----|----|-----|-------|
| Wellington Harbour cores | 3.20 | 347 | 20 | 86 | 13 | 80 | 21 | 0.3 | 0.165 |
| Average shale | 4.72 | 850 | 20 | 95 | 45 | 90 | 68 | 0.3 | 0.4 |

7 sono i gradi di inquinamento: da “non inquinato”, per $I_{geo} < 0$, a “fortemente inquinato”, per $I_{geo} > 5$, corrispondente ad arricchimenti 100 volte superiori al valore del background.

Quantificazione del livello di contaminazione – 1

“a scala locale”

Contamination Factor (CF)

$$CF = \frac{C_i}{C_n} \quad (\text{Håkanson, 1980})$$

C_i : concentrazione media metallo in 5 siti
 C_n : concentrazione metallo pre-industriale



Contamination Degree (C_{deg})

La somma dei CF dei singoli elementi rappresenta il grado di contaminazione nell'ambiente (Håkanson, 1980).

La concentrazione pre-industriale è solitamente il valore medio nella crosta terrestre («Clarke value»).

$CF < 1$: low contamination

$1 \leq CF < 3$: moderate contamination

$3 \leq CF < 6$: considerable contamination

$CF > 6$: very high contamination

$C_{deg} < 8$

$8 \leq C_{deg} < 16$

$16 \leq C_{deg} < 32$

$32 \leq C_{deg}$

low degree of contamination

moderate degree of contamination

considerable degree of contamination

very high degree of contamination

Quantificazione del livello di contaminazione – 1

“a scala locale”

Pollution Load Index PLI

$$PLI = \sqrt[n]{ConcF_1 \cdot ConcF_2 \cdot \dots \cdot ConcF_n}$$

(Tomlinson et al., 1980)

Il $ConcF_n$ è un quoziente della concentrazione dell'elemento nel campione e nel background.

La concentrazione del background è intesa come la composizione media delle argille pelagiche (*average shale*) o la composizione media della crosta terrestre («Clarke value»)





Cu, Pb, Zn, Cd, As ed altri



Aznalcollar, 25 aprile 1998

elCorreo DE ANDALUCÍA
 Fundado en 1899
 Director de la prensa sevillana
www.elcorreoweek.es
 Miércoles
 25 de abril de 2018
 AÑO 110 / Nº 43.367
 Precio 1,20€

Aznalcóllar El 25 de abril de 1998 la rotura de la balsa minera de Bolides vertió lodos tóxicos a lo largo de 62 kilómetros, afectando a nueve municipios sevillanos. El mayor desastre medioambiental hasta entonces logró controlarse a las puertas de Bolina > 24

20 años después

El Sevilla mantiene a Montella y destituye a Óscar Arias // 44-45

Luz verde a más de 1.200 viviendas en Palmas Altas // 12-13

Las pulgas se suman al amianto en el colegio de Gerena // 26

Este domingo, estás con El Correo, desde las 7 de la mañana

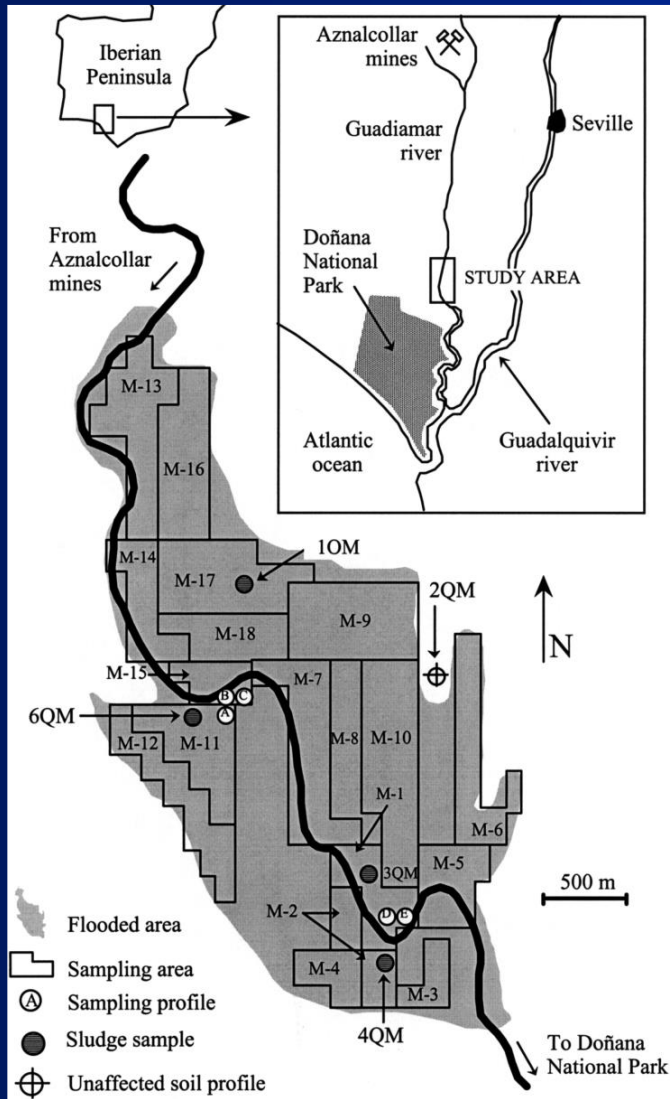
Si necesita un **AVAL**, piense en **CMIC**
Garantías
 A través de un Seguro de Caución lo ayudamos en su proyecto empresarial
www.cmicsefipon.com 900 300 331



2.000.000 m³ fanghi a pirite
 4.000.000 m³ acque acide

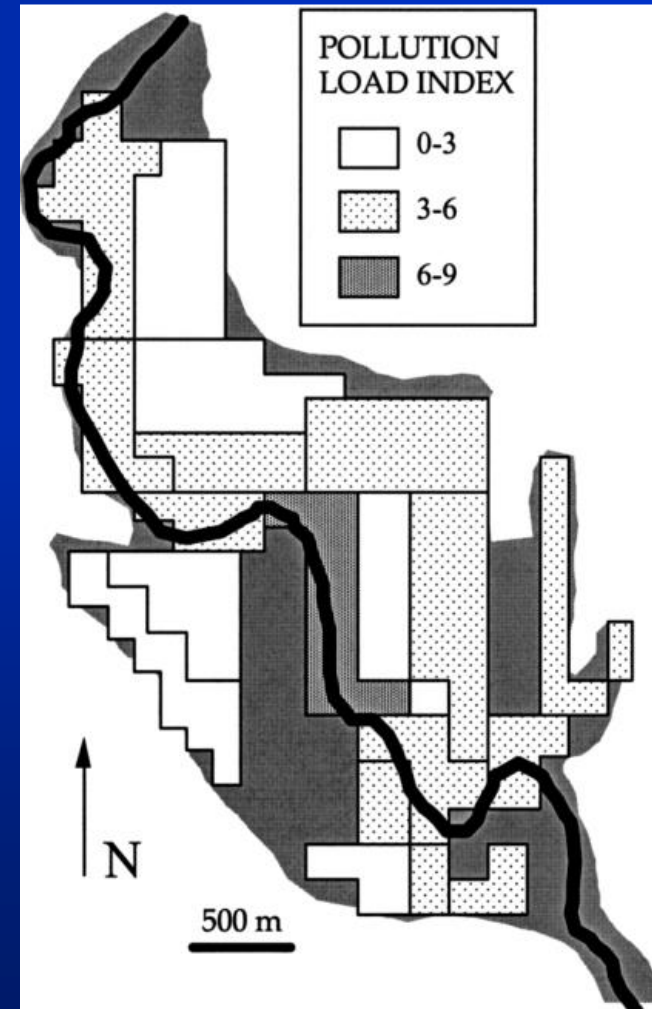
Quantificazione del livello di contaminazione – 1

“a scala locale”



As Pb
Hg Sb

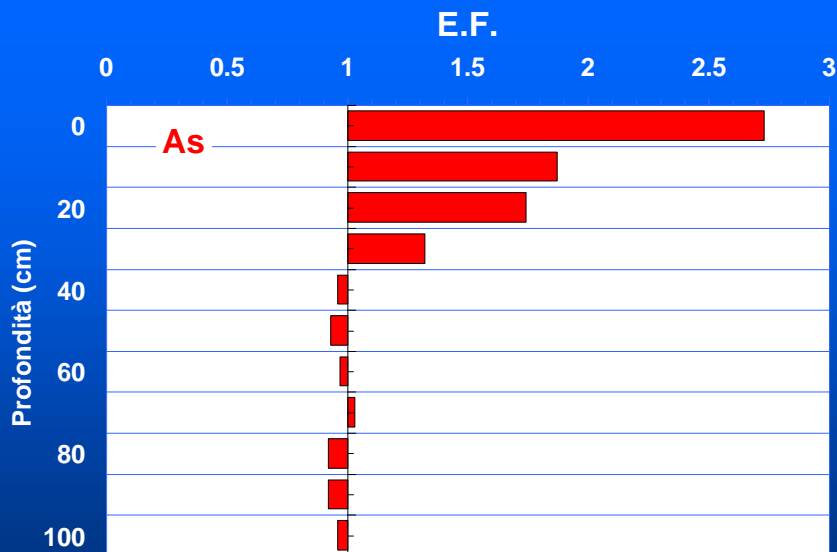
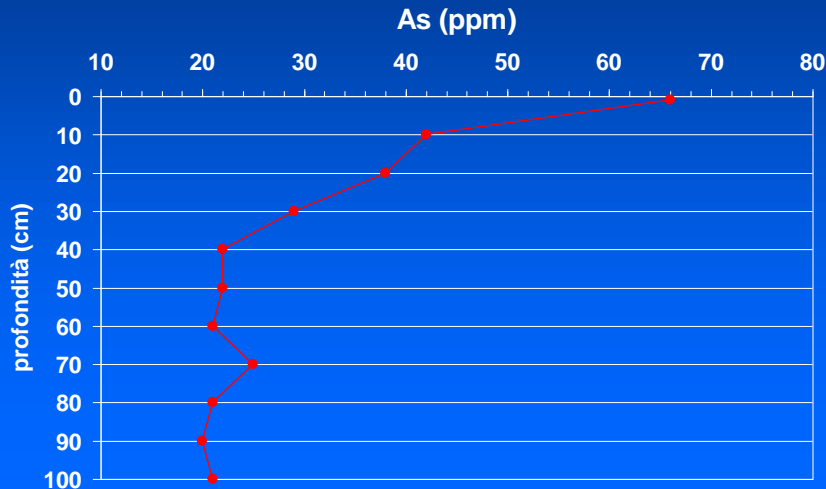
Cu Zn
Cd



Contaminazione residua elevata post-rimozione dei fanghi nei suoli superficiali e profondi (50 cm)

Quantificazione del livello di contaminazione - 2

“a scala locale”



Fattore di arricchimento (E.F.) di ciascun metallo rispetto al valore di background locale:

$$E.F. = \frac{(M/N) \text{ campione}}{(M/N) \text{ background}}$$

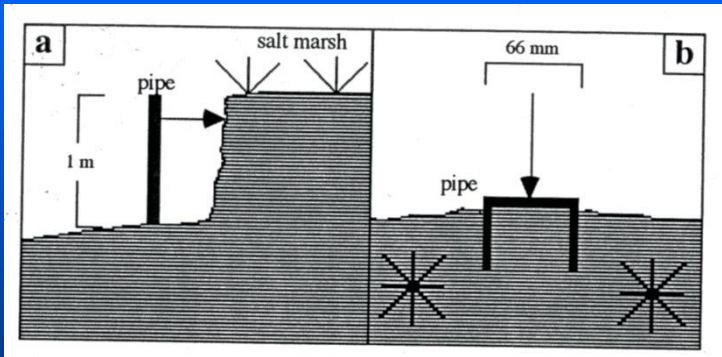
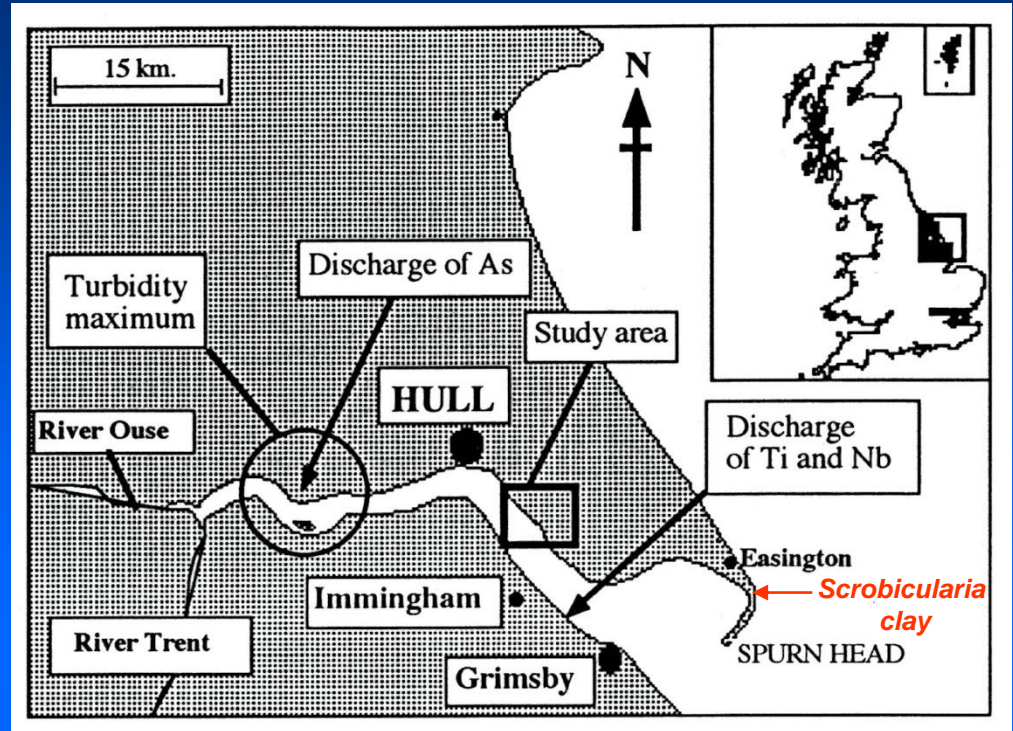
M: metallo, N: normalizzante

Five contamination categories are recognized on the basis of the enrichment factor (Sutherland, 2000):

| | |
|------------|----------------------------------|
| EF < 2 | deficiency to minimal enrichment |
| EF = 2–5 | moderate enrichment |
| EF = 5–20 | significant enrichment |
| EF = 20–40 | very high enrichment |
| EF > 40 | extremely high enrichment |

Consente un rapido confronto del grado di anomalia per ciascun campione.

Caso studio: l'estuario dell'Humber (UK), una "trappola" per i contaminanti



Caso studio: l'estuario dell'Humber (UK), una "trappola" per i contaminanti

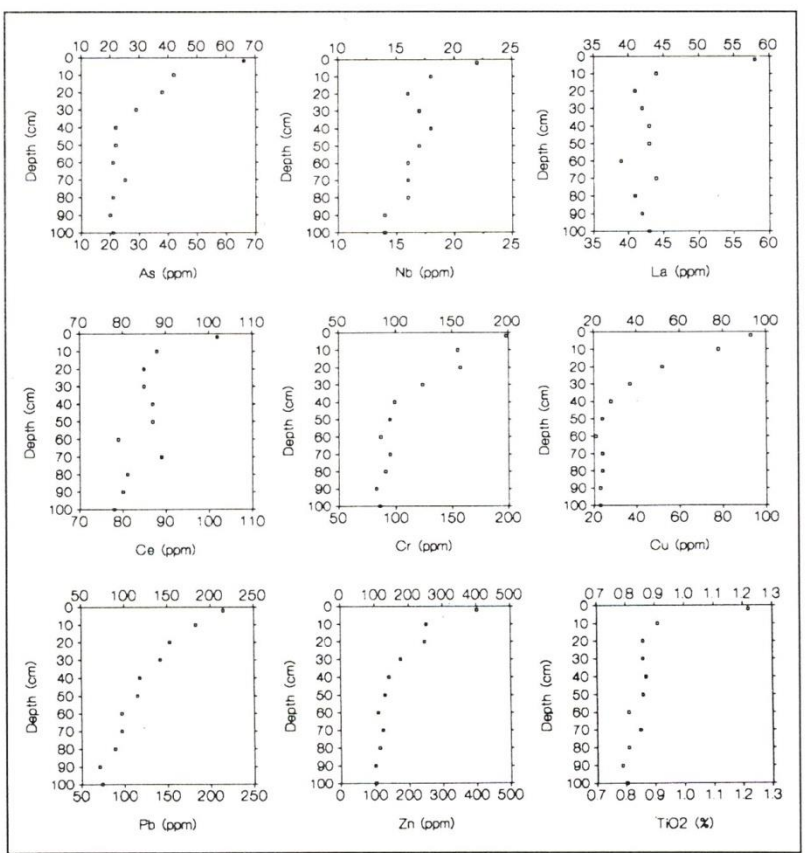


Figure 8. Content of trace elements (ppm) and TiO₂ (%) versus depth (cm).

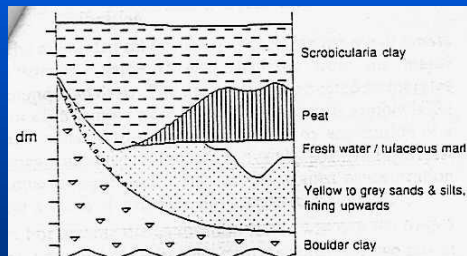
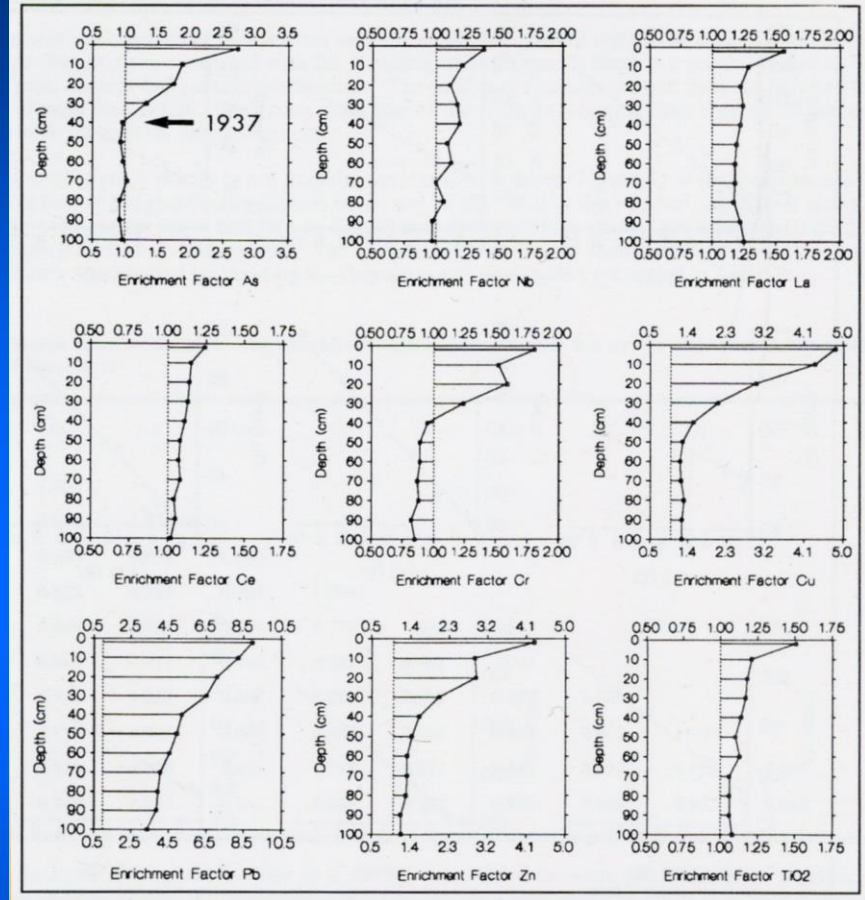
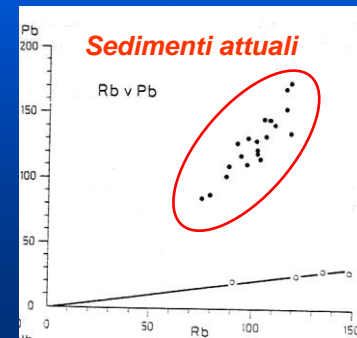


Fig. 2. Schematic section through the Flandrian channel infillings at Easington.



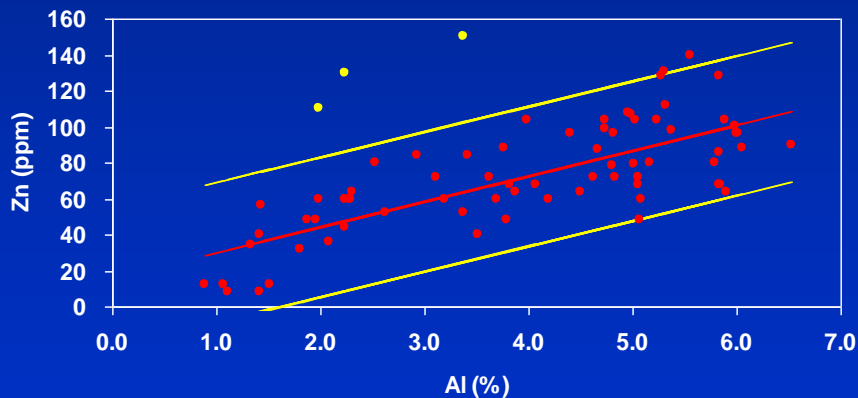
Quantificazione del livello di contaminazione - 3

“a scala regionale”

- Settore marino ampio
- Diversi input terrigeni
- Ampia variabilità dimensionale dei sedimenti

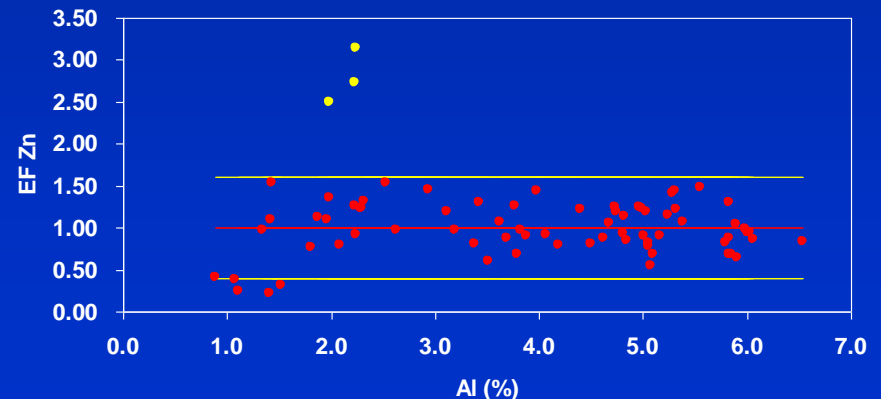
Le relazioni lineari tra metallo e normalizzante ($y = ax + b$), permettono di risalire alla concentrazione teorica (y), o naturale, per ogni metallo corrispondente al tenore di normalizzante (x) ottenuto per via analitica.

Golfo di Trieste n = 71 r = 0.757

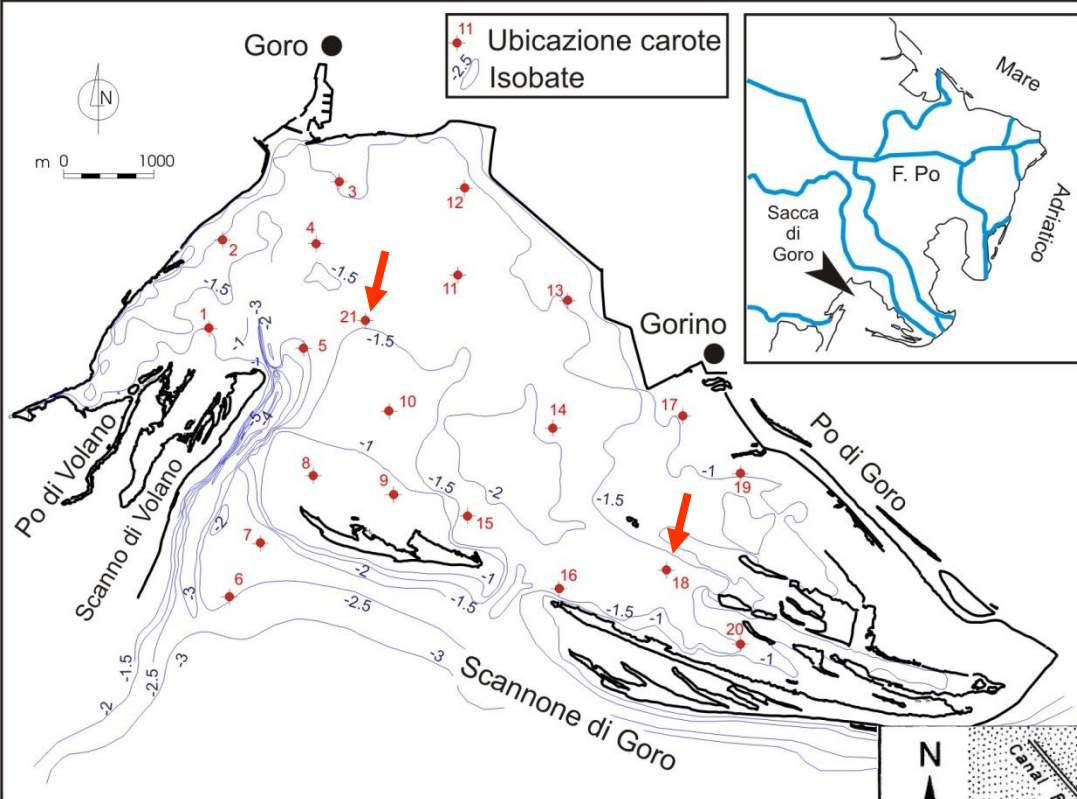


$$\text{Zn teorico} = 14.091 \text{ Al} + 16.244$$

$$\text{E.F.} = \frac{\text{Zn misurato}}{\text{Zn teorico}}$$



Il semplice rapporto tra concentrazione teorica e naturale, rappresenta una misura del grado di anomalia presente nel singolo campione.



Caso studio: la Sacca di Goro, delta del Po

Obiettivi

Analisi delle caratteristiche geochimiche dei sedimenti attraverso un'elaborazione statistica congiunta dei parametri per una valutazione del grado di alterazione antropogenico dell'ambiente para-lagunare

Individuazione di eventuali aree di accumulo preferenziale di metalli pesanti potenzialmente tossici.

Covelli et al. (2000) Studi Costieri

Campionamento

19 carote: subcampioni da 20 cm nella porzione superficiale, intermedia e basale (D.M. 24/01/1996)
2 carote "di taratura" subcampionate in dettaglio (spessore livelli: 1 cm)

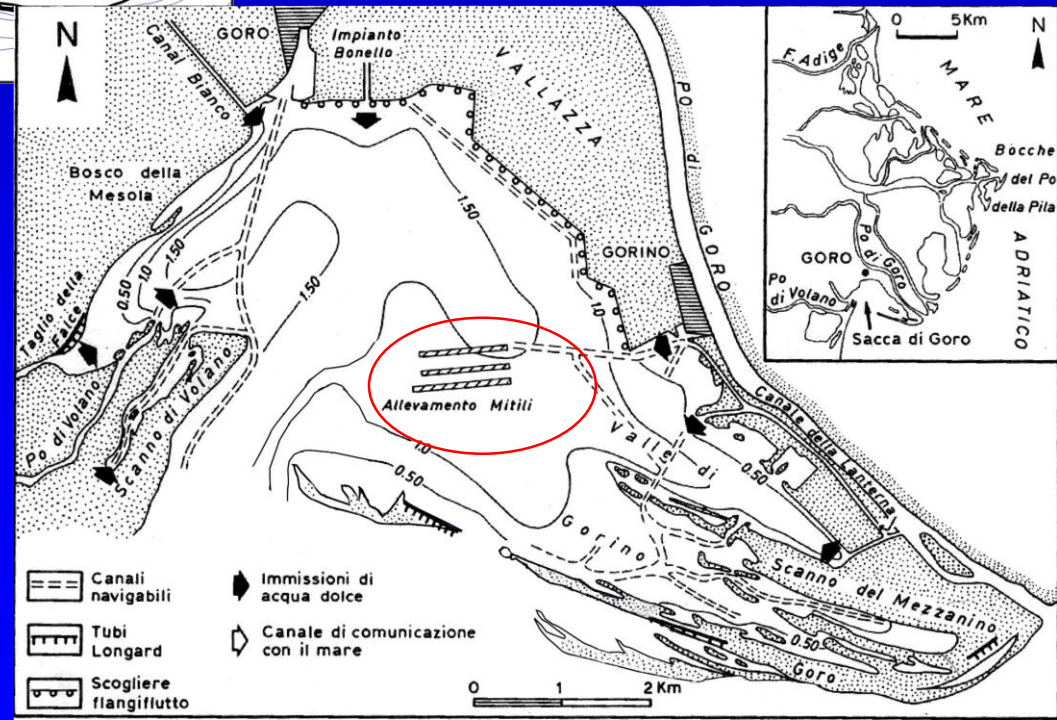
Totale: 131 campioni di sedimento

Analisi

Granulometria: sabbia, silt, argilla

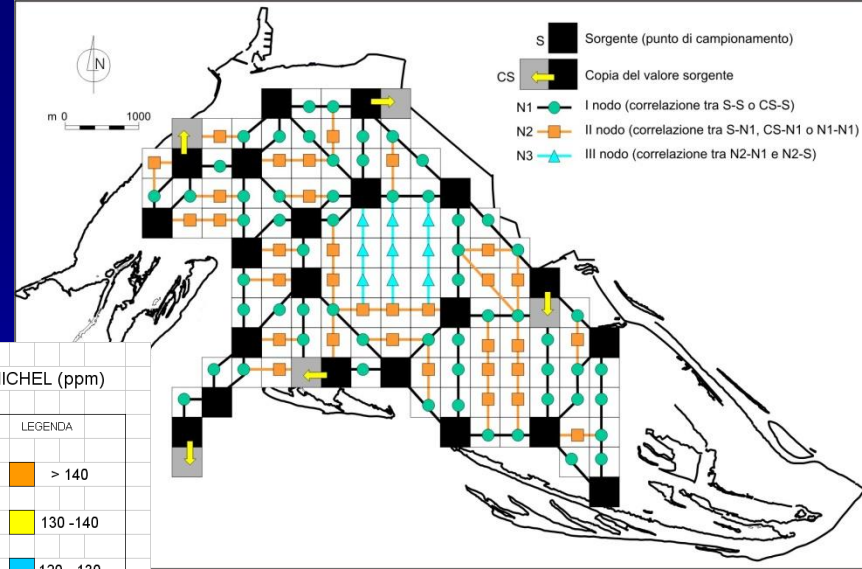
Geochimica:

elementi maggiori (Al, Fe, Ti),
elementi in tracce (Li, Mn, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd e Hg)
P ed N totale, C organico, olii minerali.



Caso studio: la Sacca di Goro, delta del Po

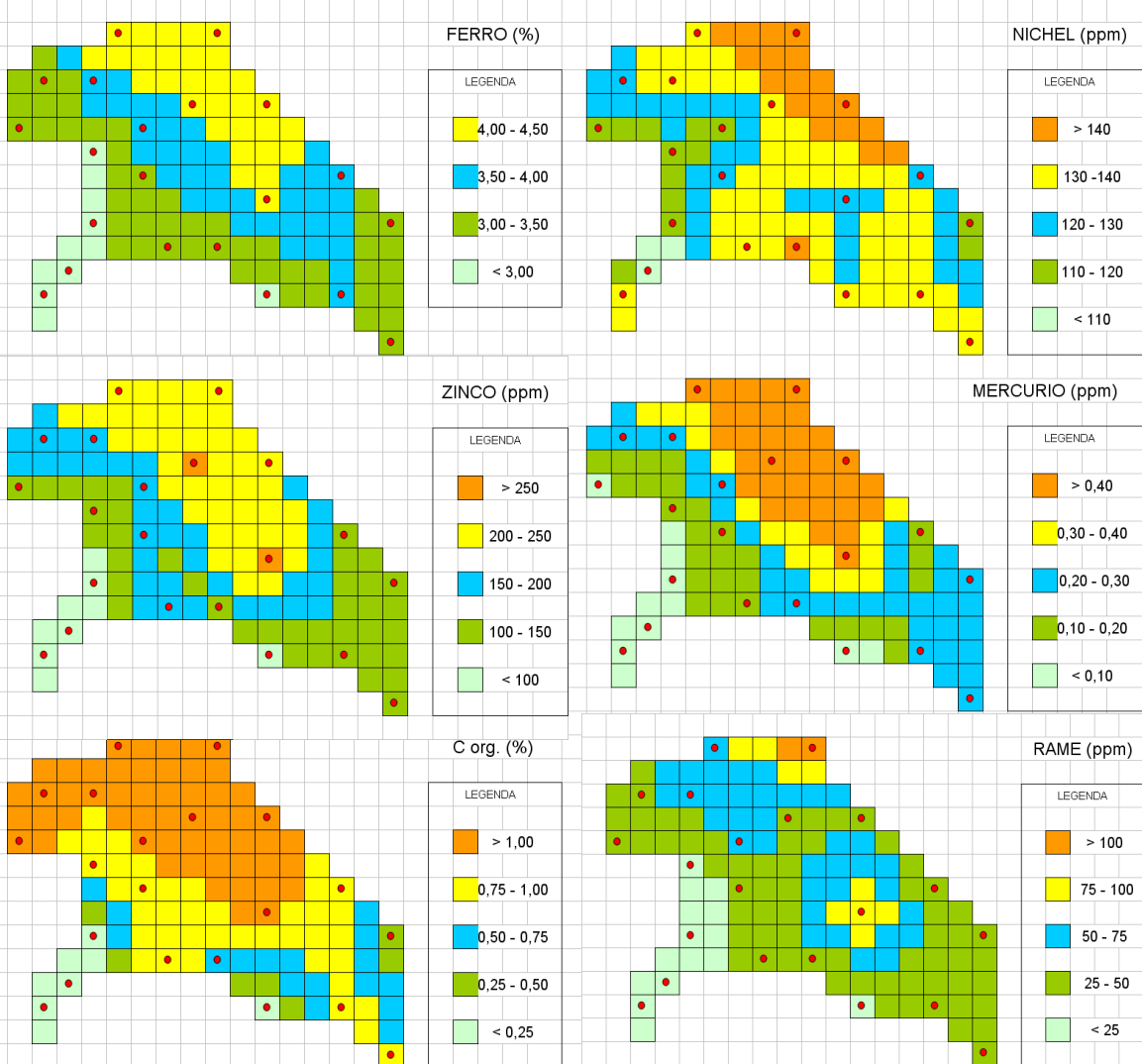
Covelli et al. (2000) Studi Costieri

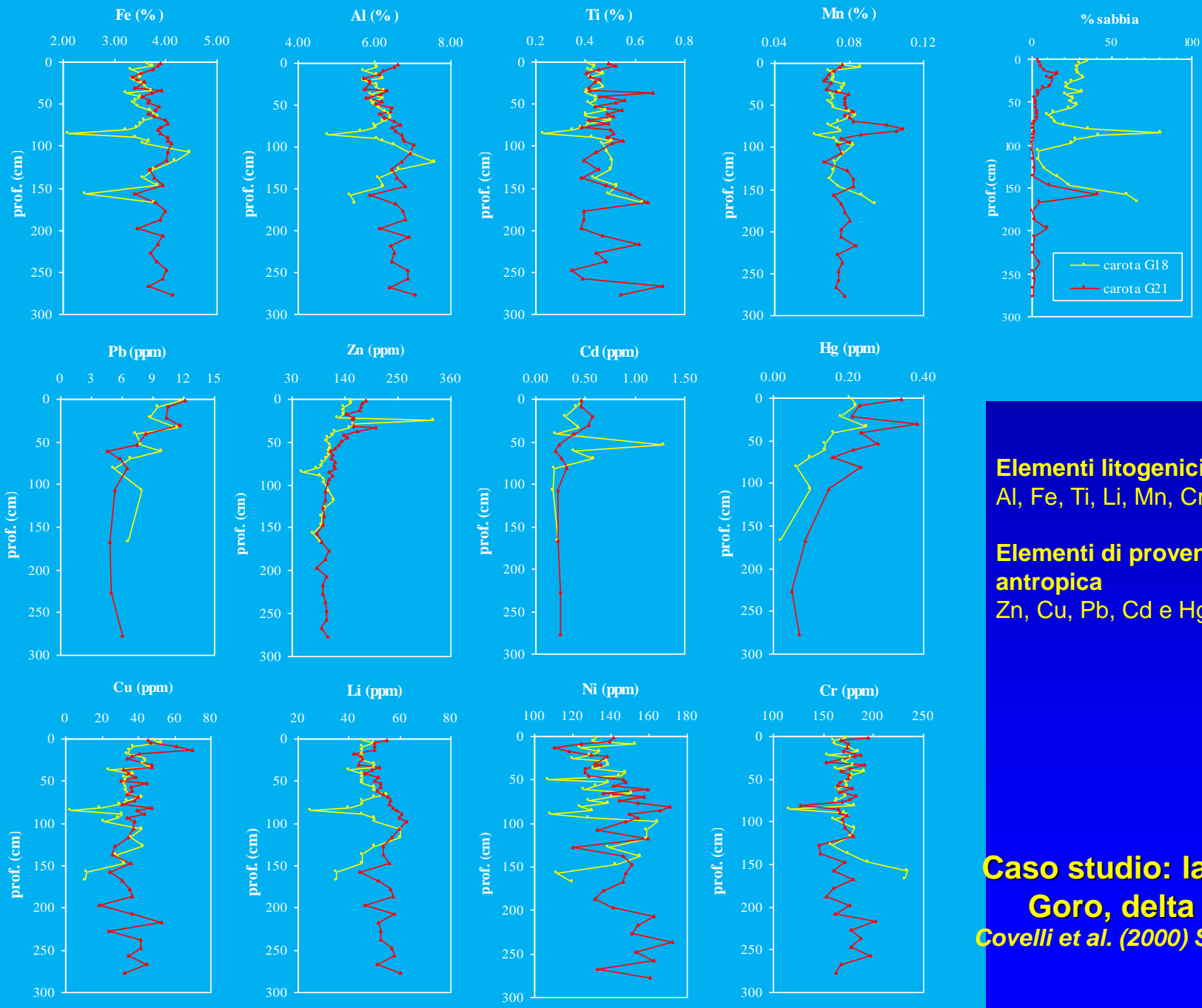


126 celle (400 m x 400 m)

Metalli pesanti

Presentano i tenori più elevati nella zona della sacca dove predominano i sedimenti più fini, cioè quella centro-settentrionale





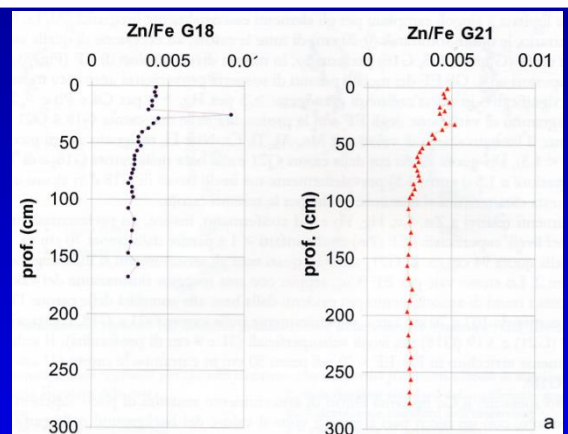
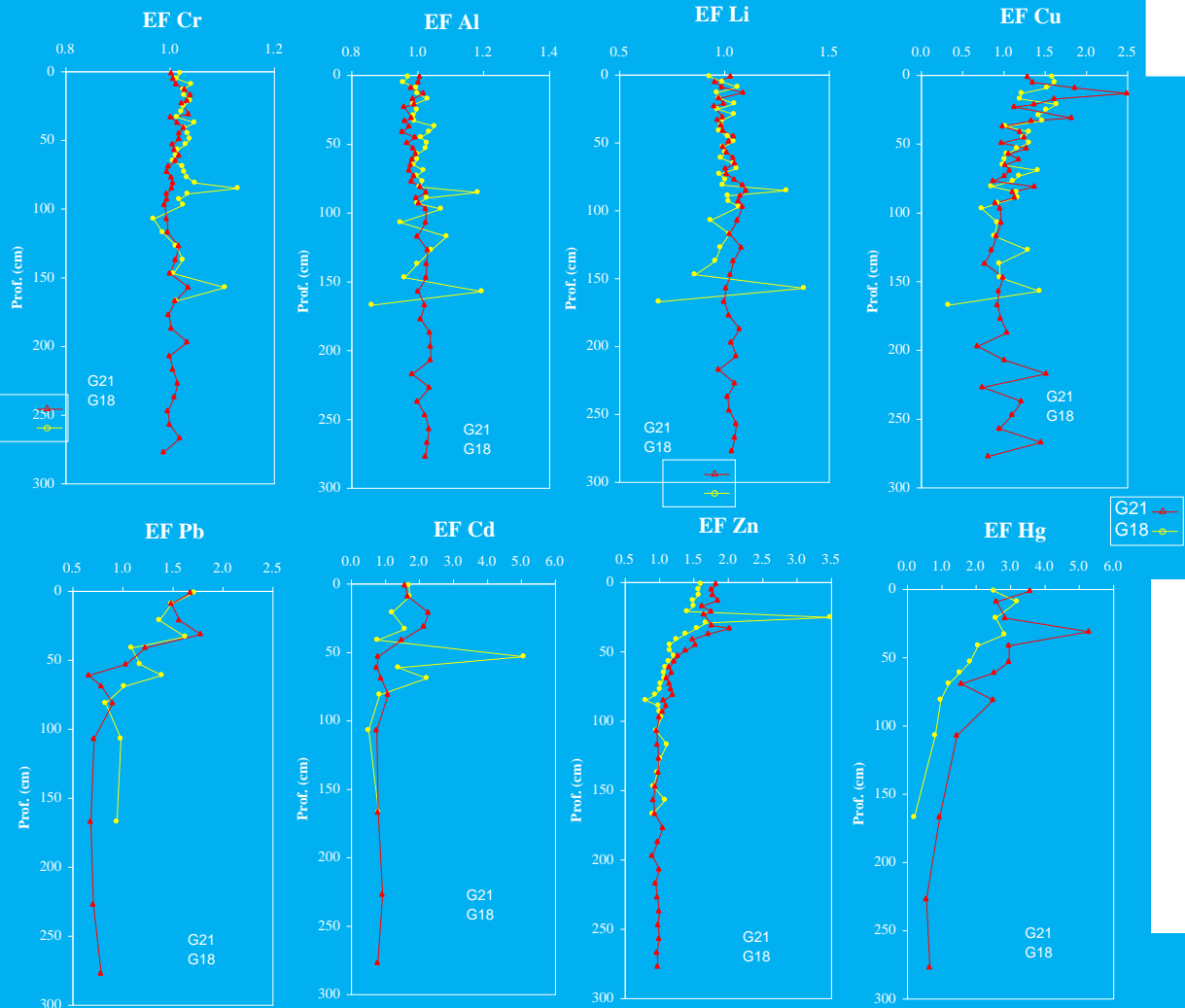
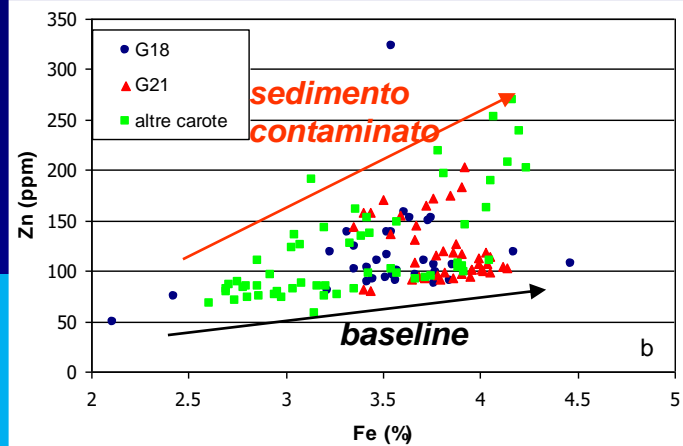
Elementi litogenici
Al, Fe, Ti, Li, Mn, Cr, Li

Elementi di provenienza antropica
Zn, Cu, Pb, Cd e Hg

Caso studio: la Sacca di Goro, delta del Po
Covelli et al. (2000) Studi Costieri

Caso studio: la Sacca di Goro, delta del Po

Covelli et al. (2000) Studi Costieri



| Elemento | $a (\pm\sigma_a) \text{ Fe} + b (\pm\sigma_b)$ | r | n | p |
|----------|---|-------|----|-------------|
| Mn = | $0.007 (\pm 0.001) \text{ Fe} + 0.050 (\pm 0.003)$ | 0.665 | 68 | $p < 0.001$ |
| Al = | $1.408 (\pm 0.058) \text{ Fe} + 1.075 (\pm 0.206)$ | 0.950 | 66 | $p < 0.001$ |
| Ti = | $0.110 (\pm 0.010) \text{ Fe} + 0.030 (\pm 0.035)$ | 0.811 | 66 | $p < 0.001$ |
| Ni = | $18.430 (\pm 2.799) \text{ Fe} + 74.996 (\pm 9.911)$ | 0.639 | 65 | $p < 0.001$ |
| Li = | $19.020 (\pm 0.671) \text{ Fe} - 20.779 (\pm 2.383)$ | 0.960 | 71 | $p < 0.001$ |
| Cu = | $18.535 (\pm 1.300) \text{ Fe} - 36.843 (\pm 4.590)$ | 0.862 | 72 | $p < 0.001$ |
| Zn = | $21.641 (\pm 1.730) \text{ Fe} + 16.147 (\pm 6.110)$ | 0.842 | 66 | $p < 0.001$ |
| Cd = | $0.0897 (\pm 0.031) \text{ Fe} - 0.0565 (\pm 0.106)$ | 0.457 | 34 | $p < 0.007$ |
| Pb = | $1.4627 (\pm 0.681) \text{ Fe} + 1.5434 (\pm 2.373)$ | 0.321 | 42 | $p < 0.038$ |
| Cr = | $10.795 (\pm 3.434) \text{ Fe} + 129.48 (\pm 12.288)$ | 0.366 | 66 | $p < 0.003$ |
| Hg = | $0.0459 (\pm 0.012) \text{ Fe} + 0.0459 (\pm 0.041)$ | 0.539 | 37 | $p < 0.001$ |

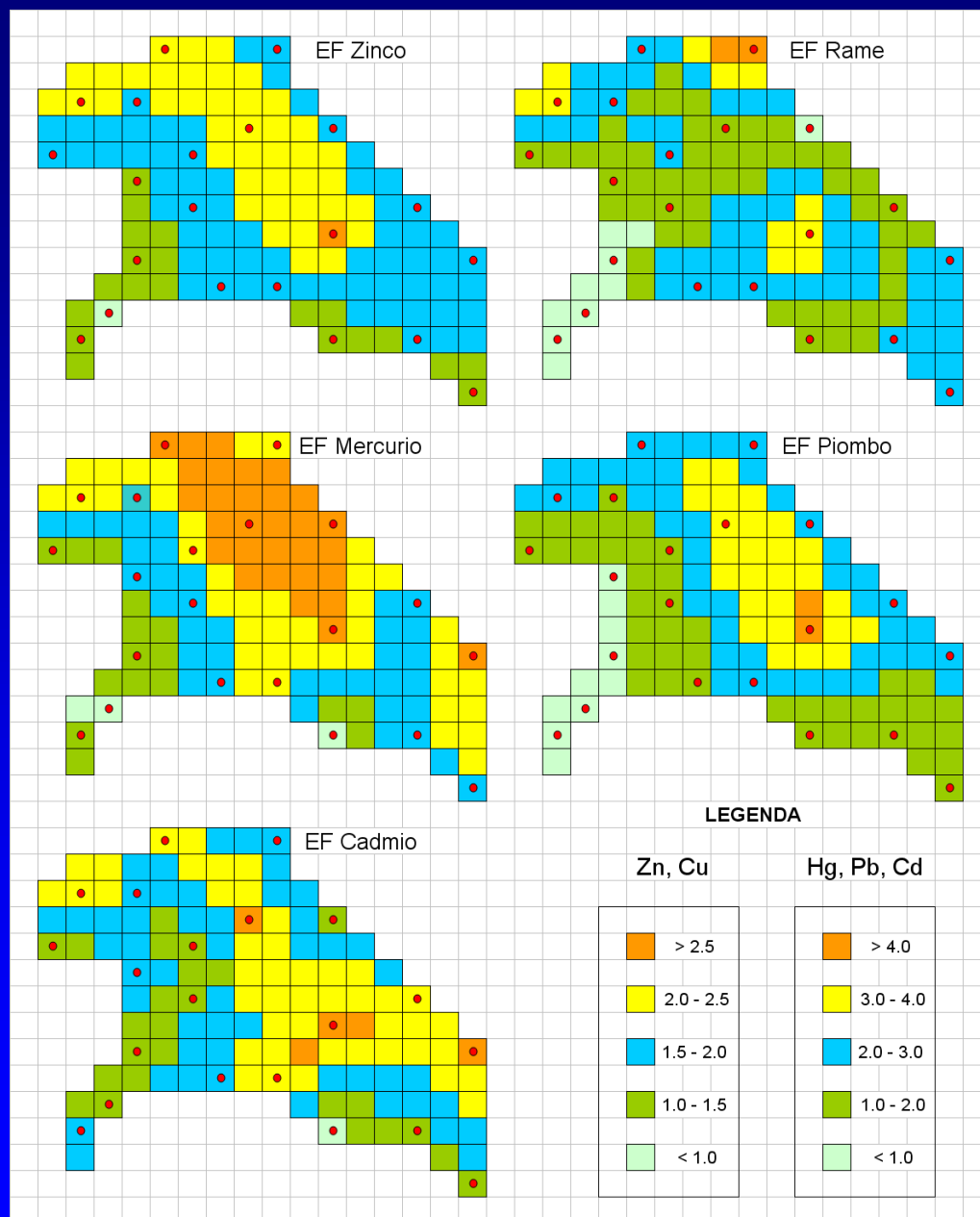
Caso studio: la Sacca di Goro, delta del Po

Covelli et al. (2000) Studi Costieri

Analizzando la distribuzione di superficie dei valori di EF limitatamente agli elementi più significativi si ha già una prima valutazione sullo "stato di qualità dei fondali".

L'entità degli arricchimenti, rispetto al valore di fondo, per i sedimenti della Sacca di Goro risulta quasi assente negli elementi supposti litogenici (Al, Li, Mn, Cr, Ni, Ti) mentre è rilevante per i metalli pesanti di sospetta provenienza antropica: >5 Hg; >4 Cd, Pb; >2 Zn, Cu.

In particolare l'arricchimento di Zn, Pb e Hg si sviluppa secondo una direttrice NO-SE con massimi nel settore centro-settentrionale della Sacca.



Sedimenti e monitoraggio: l'approccio consigliato

- 💣 **Attacco chimico univoco (è preferibile la solubilizzazione totale);**
- 💻 **Normalizzazione del dato alla componente fine o ad un elemento conservativo (Al, Fe, ecc.);**
- 💻 **Utilizzo di *scatterplot* per la variabilità geochemica a scala regionale;**
- 💻 **Calcolo delle rette di regressione lineare per l'andamento teorico dei metalli in funzione della tessitura;**
- 💻 **Determinazione del livello di contaminazione (concentrazione reale / concentrazione teorica*).**

*geochemical background: “a theoretical natural concentration range of a substance in a specific environmental sample (or medium), considering its spatial and temporal variability” (Galuszka, 2006)