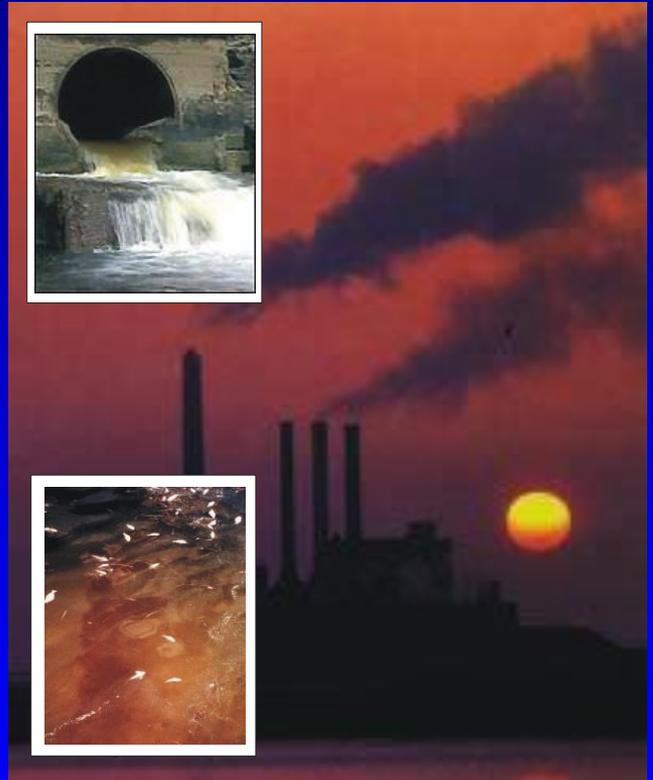


# CONTAMINAZIONE IN AMBIENTE MARINO COSTIERO

I SEDIMENTI QUALE  
MEZZO DI MONITORAGGIO  
AMBIENTALE

Parte II



# Valori di background naturale: opzioni

## 1) Materiali universalmente riconosciuti:

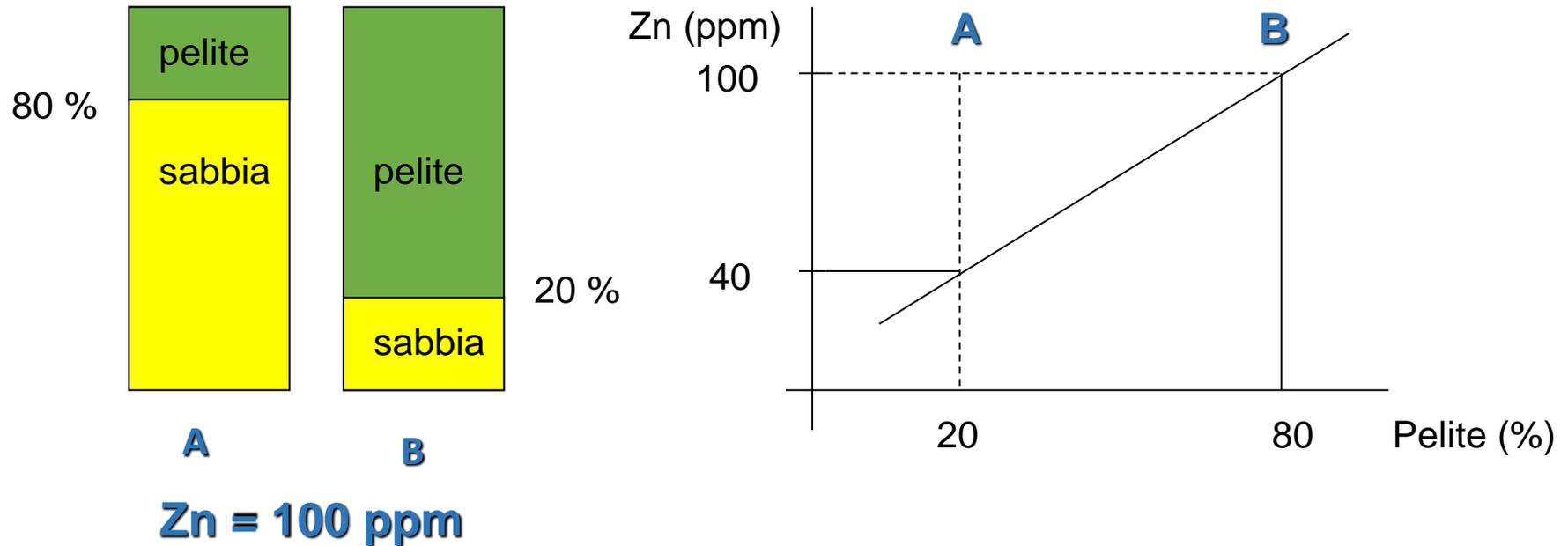
- composizione media delle argille pelagiche (“average shale values” di *Turekian & Wedepohl*, 1961);
- composizione media crostale dell’elemento chimico (“average crustal abundance” di *Taylor*, 1964).

## 2) Sedimenti di mare aperto incontaminati.

## 3) Livelli più profondi di carote di sedimento, depositi prima dell’era industriale.

## 4) Uso di *scatterplot* (*diagrammi Metallo vs Normalizzante*) descrittivi della variabilità regionale del metallo pesante riferita alla matrice fine del sedimento.

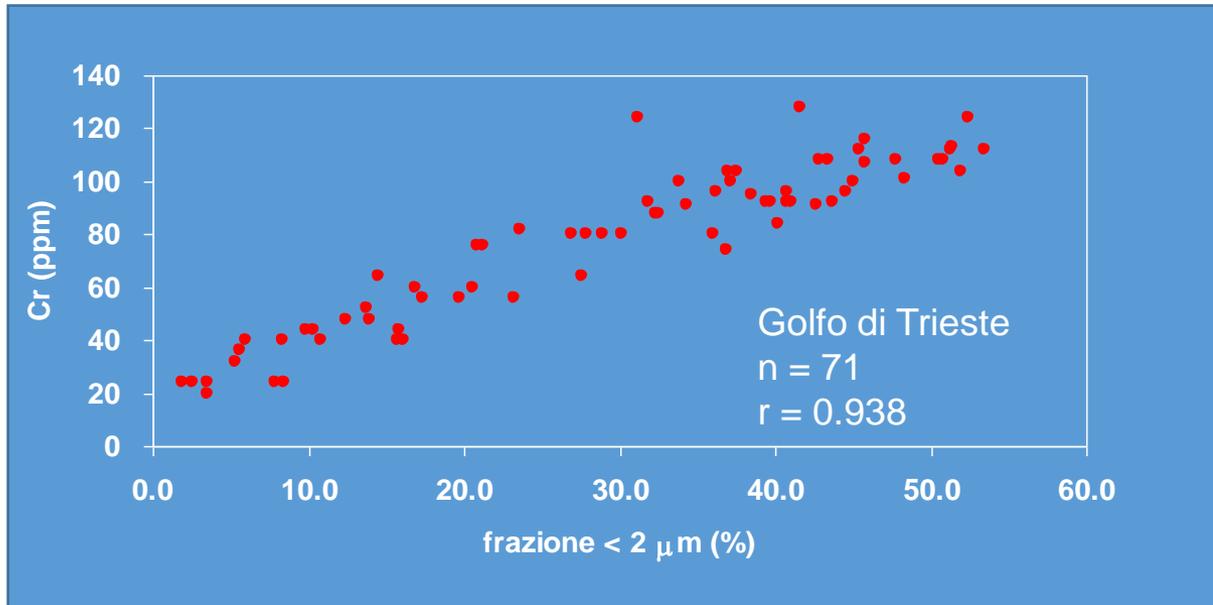
# La concentrazione: il dato numerico



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

# Normalizzazione dei dati - 1

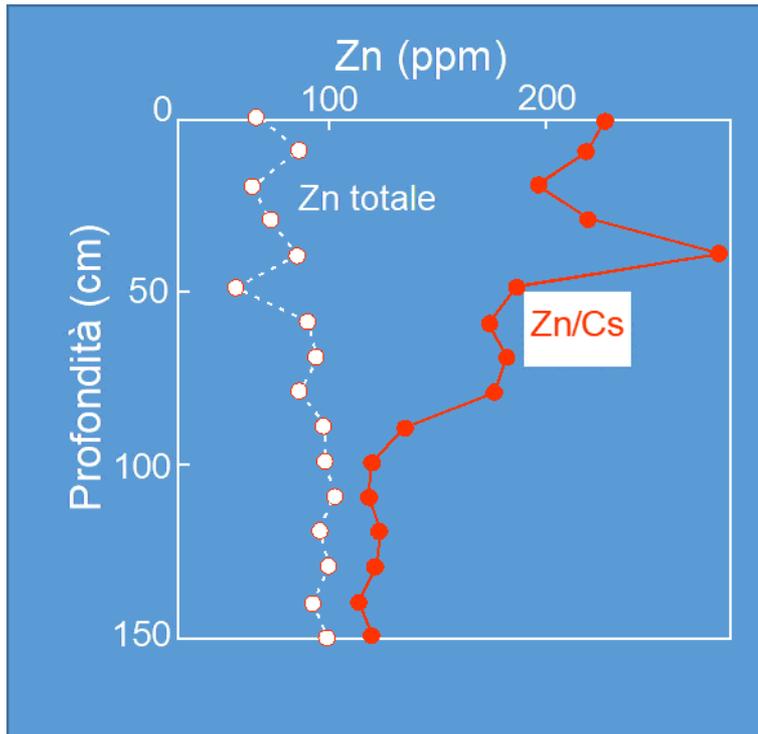
I metalli in tracce sono correlati positivamente con la componente fine del sedimento.



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.

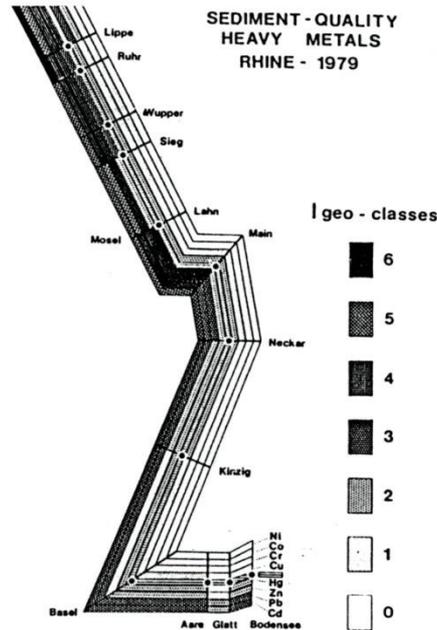
Es.: Al, Fe, Li, Rb, Cs

**Solo il rapporto Metallo/Normalizzante identifica l'anomalia!**

# Quantificazione del livello di contaminazione - 1

## “a scala locale”

Figure 46  
Index of Geoaccumulation  
in Sediments of the Rhine  
River (Müller, 1979)



**Indice di geoaccumulo**

$$I_{geo} = \log_2 C_n / 1.5 B_n \quad (\text{Müller, 1979})$$

**C<sub>n</sub>**: concentrazione metallo nel campione  
**B<sub>n</sub>**: concentrazione metallo nel background

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.

Table 46 Comparison of IAWR Water Quality Indices (Based on Biochemical Data) and Index of Geoaccumulation ( $I_{geo}$ ) of Trace Metals in Sediments of the Rhine River (after Müller, 1979)

IAWR Index	IAWR water quality (pollution intensity)	Sediment accumulation ( $I_{geo}$ )	$I_{geo}$ -class	Metal examples Upper Rhine Lower Rhine
4	very strong pollution	>5	6	Cd
3-4	strong to very strong	>4-5	5	
3	strongly polluted	>3-4	4	Pb, Zn
2-3	moderately to strongly	>2-3	3	Cd, Pb Hg
2	moderately polluted	>1-2	2	Zn, Hg Cu
1-2	unpolluted to mod.poll.	>0-1	1	Cu Cr, Co
1	practically unpolluted	<0	0	Cr, Co

# Quantificazione del livello di contaminazione - 1

## “a scala locale”

Stoffers et al.—Heavy metal pollution in Wellington Harbour

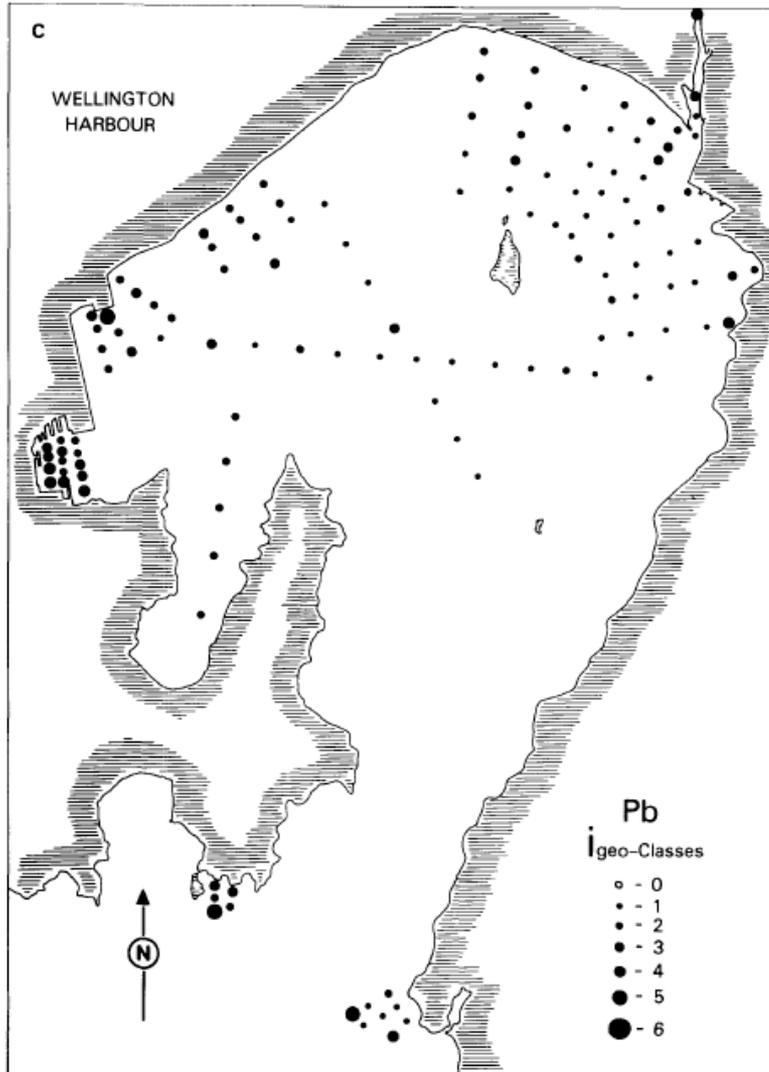


Fig. 5C Schematic map showing distribution of lead in Wellington Harbour.

## Indice di geoaccumulo

$$I_{geo} = \log_2 C_n / 1.5 B_n \quad (\text{Müller, 1979})$$

**C<sub>n</sub>**: concentrazione metallo nel campione

**B<sub>n</sub>**: concentrazione metallo nel background

I <sub>geo</sub>	I <sub>geo</sub> -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

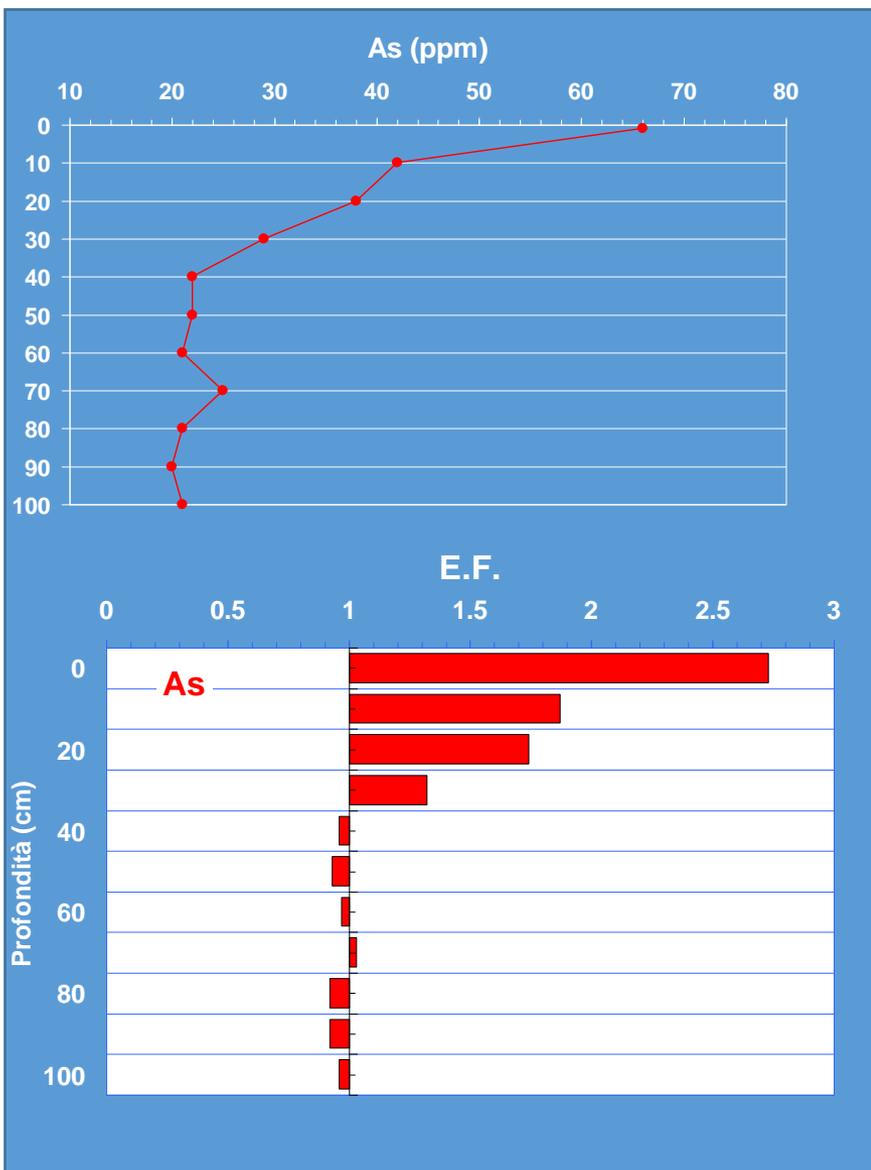
**Table 7** Heavy metal contents of the average of < 20 μm fraction of sediments from the lower sections of 5 Wellington Harbour cores and the 'average shale' value reported by Turekian and Wedepohl (1961). Cd values are in each instance taken from Turekian and Wedepohl (1961). Values are in ppm unless 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 - 2

## “a scala locale”



Calcolo del relativo fattore di arricchimento (E.F.) di ciascun metallo rispetto al valore di background locale:

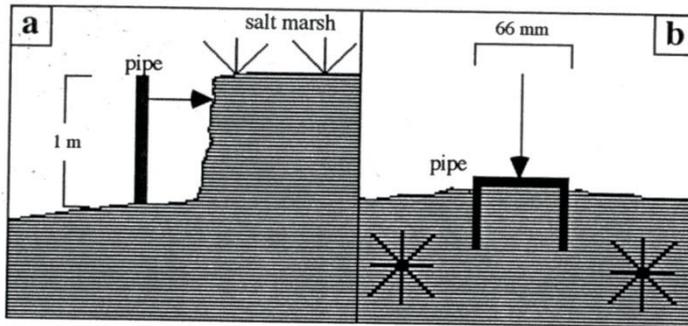
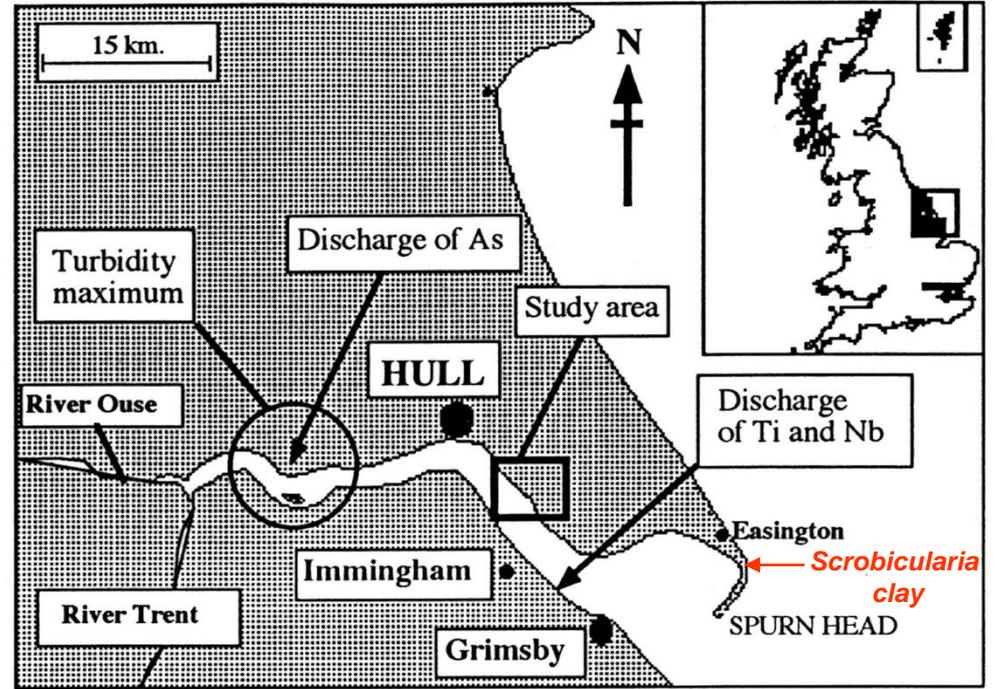
$$E.F. = \frac{(M/N) \text{ campione}}{(M/N) \text{ background}}$$

**M:** metallo

**N:** normalizzante

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

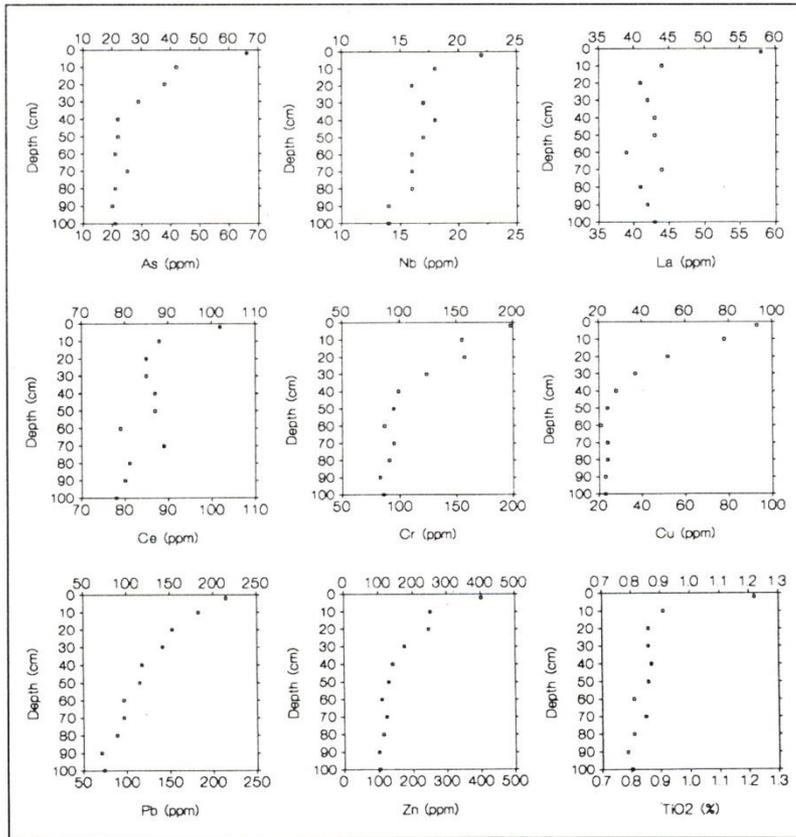
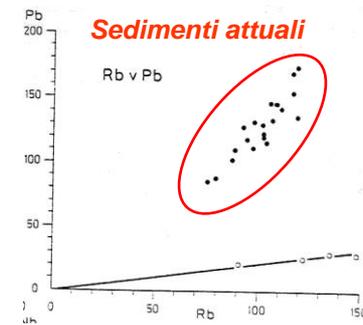
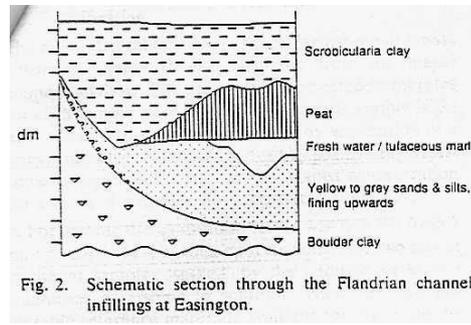
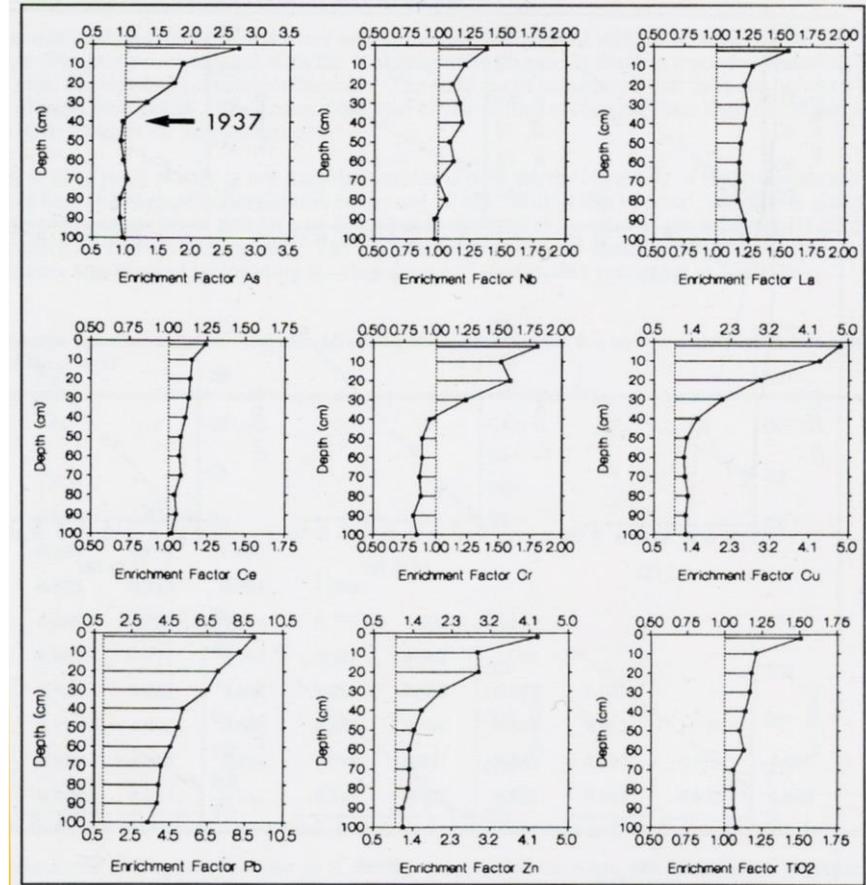


Figure 8. Content of trace elements (ppm) and TiO<sub>2</sub> (%) versus depth (cm).



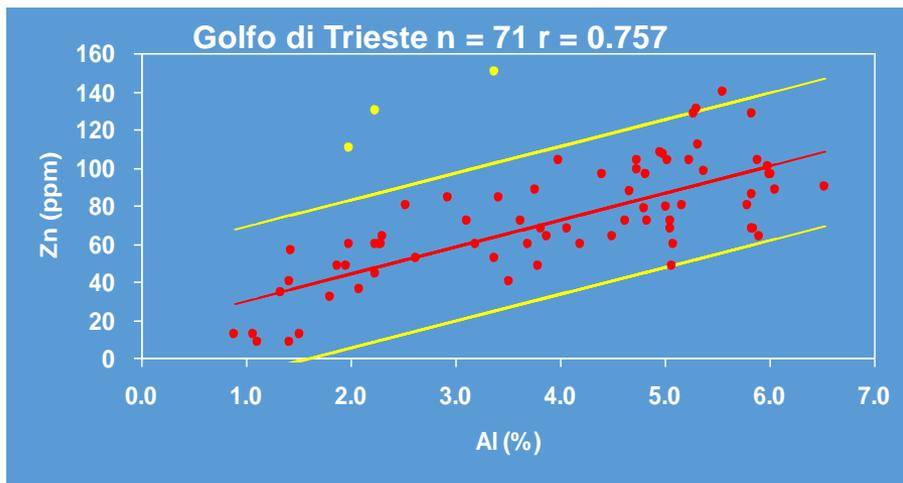
$$E.F. = \frac{(M/N) \text{ campione}}{(M/N) \text{ background}}$$

# Quantificazione del livello di contaminazione - 1

“a scala regionale”

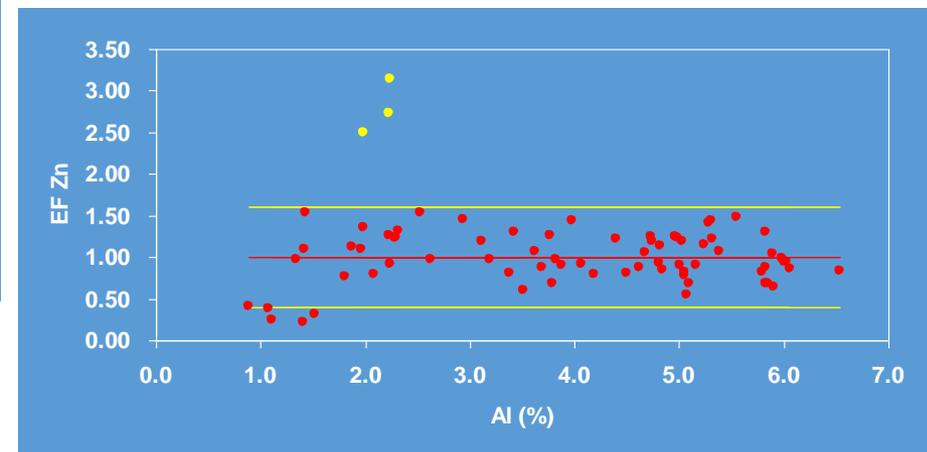
- Settore marino ampio
- Diversi input terrigeni
- Ampia variabilità dimensionale dei sedimenti

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.



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

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



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

# Quantificazione del livello di contaminazione - 2

## “a scala regionale”

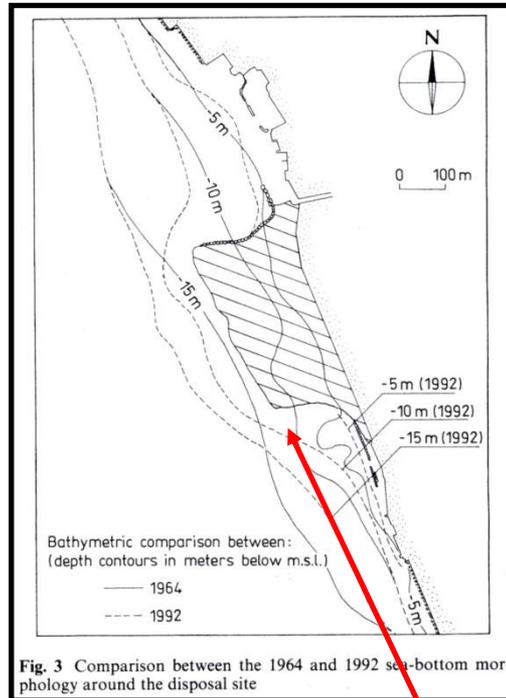
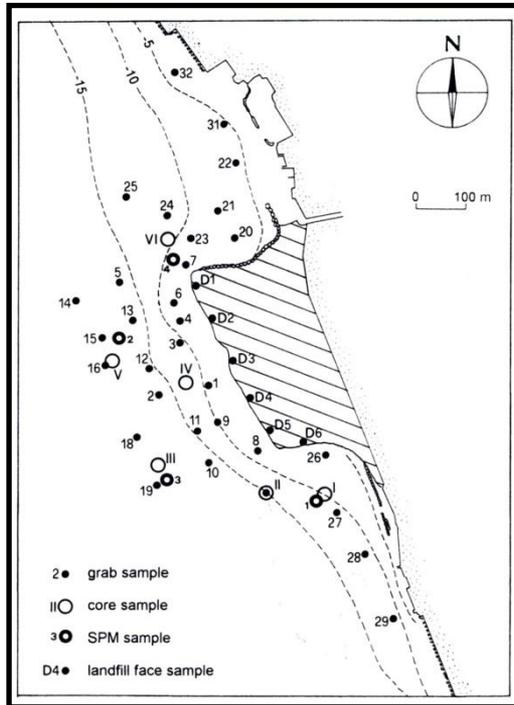
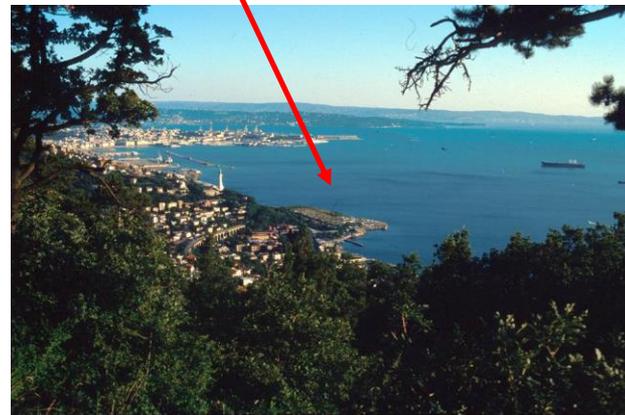
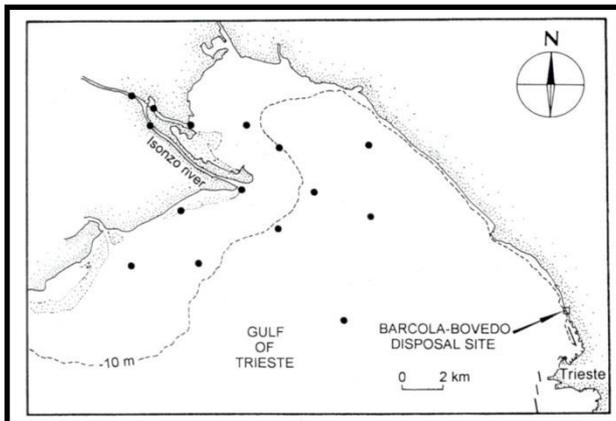
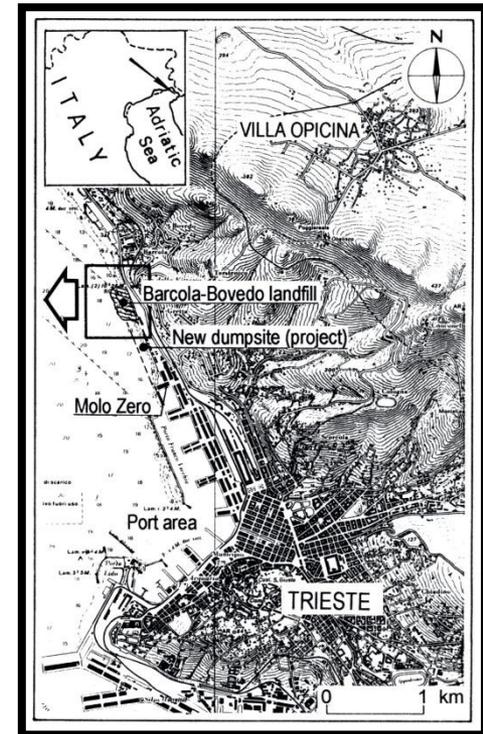


Fig. 3 Comparison between the 1964 and 1992 sea-bottom morphology around the disposal site



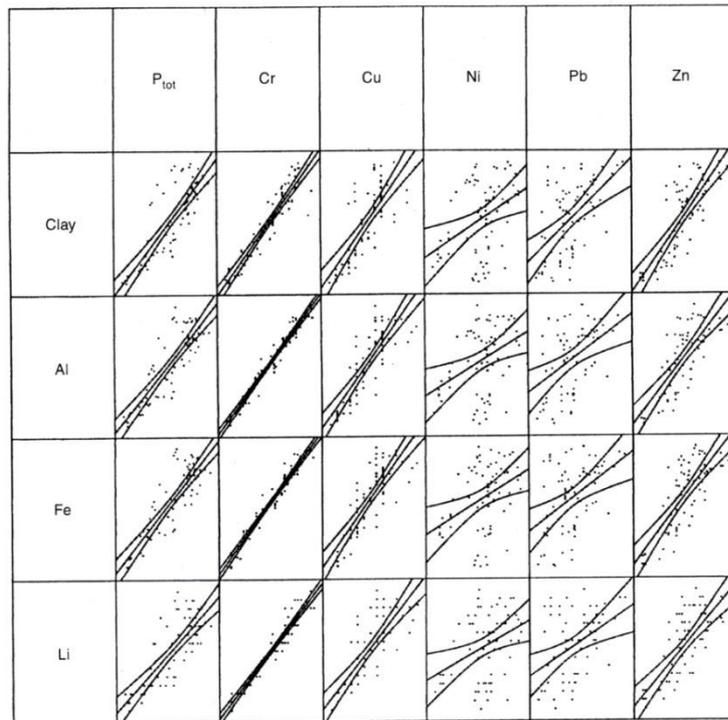
**Table 2**

Correlation matrix of grain-size and geochemical data

	Sand	Silt	Clay	C <sub>tot</sub>	C <sub>org</sub>	H	N	P <sub>tot</sub>	Ca	Mg	Al	Fe	Li	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb	
Sand	1.000																		
Silt	-0.864	1.000																	
Clay	-0.876	0.513	1.000																
C <sub>tot</sub>	0.845	-0.590	-0.873	1.000															
C <sub>org</sub>	-0.548	0.681	0.282	-0.312	1.000														
H	-0.936	0.697	0.927	-0.863	0.583	1.000													
N	-0.733	0.642	0.634	-0.548	0.740	0.798	1.000												
P <sub>tot</sub>	-0.928	0.779	0.834	-0.716	0.549	0.906	0.794	1.000											
Ca	0.836	-0.727	-0.726	0.906	-0.605	-0.852	-0.666	-0.729	1.000										
Mg	0.778	-0.436	-0.908	0.848	-0.190	-0.828	-0.545	-0.702	0.627	1.000									
Al	-0.934	0.674	0.944	-0.947	0.407	0.948	0.650	0.854	-0.863	-0.886	1.000								
Fe	-0.939	0.690	0.938	-0.938	0.450	0.959	0.664	0.863	-0.867	-0.881	0.990	1.000							
Li	-0.884	0.589	0.942	-0.948	0.405	0.940	0.623	0.790	-0.860	-0.890	0.978	0.977	1.000						
Cr	-0.923	0.661	0.938	-0.944	0.404	0.942	0.647	0.842	-0.852	-0.893	0.978	0.977	0.968	1.000					
Ni	-0.356	0.218	0.398	-0.377	0.052	0.401	0.179	0.354	-0.322	-0.344	0.397	0.397	0.380	0.406	1.000				
Cu	-0.840	0.676	0.783	-0.740	0.450	0.836	0.722	0.867	-0.726	-0.704	0.830	0.827	0.779	0.840	0.349	1.000			
Zn	-0.793	0.586	0.790	-0.627	0.441	0.837	0.773	0.853	-0.594	-0.688	0.757	0.764	0.719	0.758	0.278	0.811	1.000		
Pb	-0.454	0.225	0.557	-0.361	0.121	0.533	0.486	0.543	-0.265	-0.515	0.454	0.455	0.424	0.455	0.193	0.519	0.690	1.000	

r > 0.370 corresponds to P < 0.001

## Caso studio: la discarica di Barcola- Bovedo



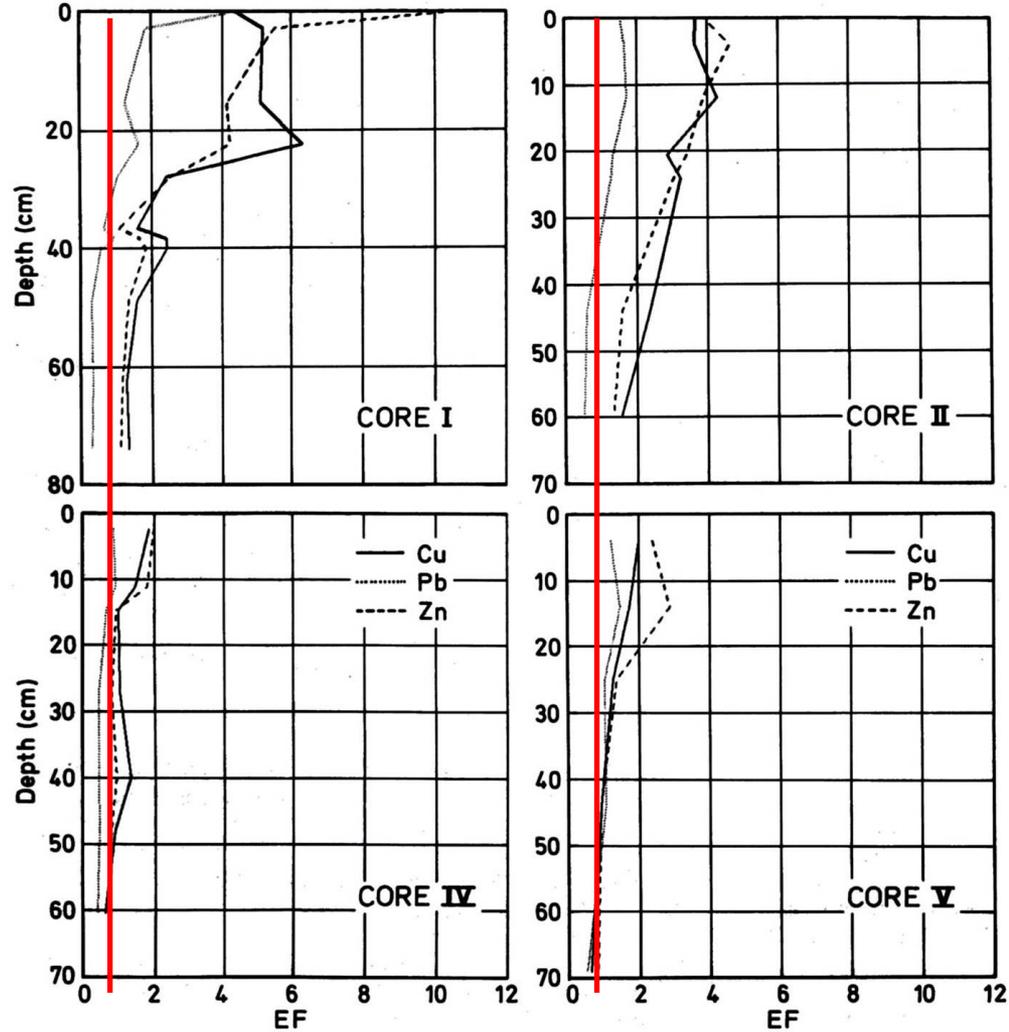
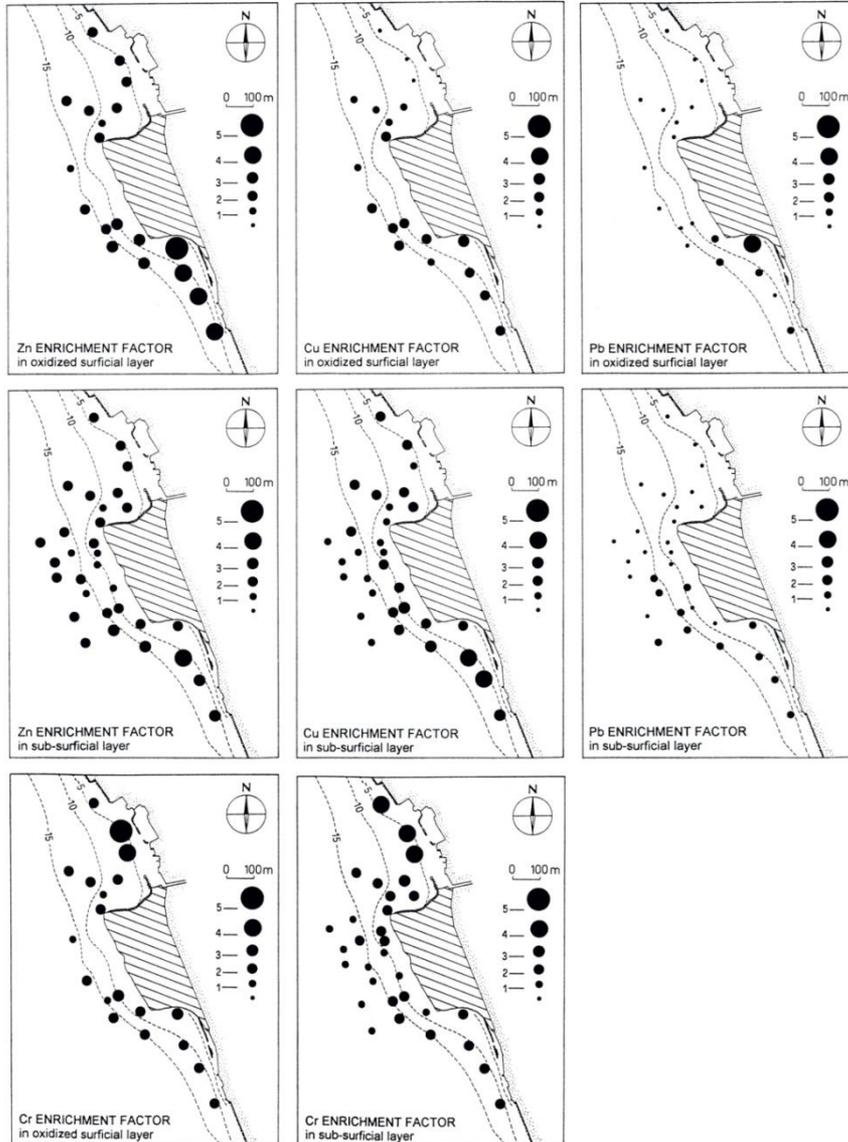
**Fig. 2**  
Scatterplot matrix between clay content, grain-proxy elements and trace elements. The regression line and 95% confidence band are reported as computed by Systat smooth procedure

**Table 3**  
Linear relationship between metals and Al

Equation	SEE	r, P
Fe = 0.558 Al + 0.030	0.129	0.990, < 0.001
Li = 9.400 Al + 0.190	3.180	0.978, < 0.001
Cr = 18.482 Al + 3.955	6.297	0.978, < 0.001
Cu = 6.285 Al + 3.431	6.733	0.830, < 0.001
Ni = 7.804 Al + 78.753	28.800	0.397, < 0.001
Zn = 14.091 Al + 16.244	19.435	0.757, < 0.001
Pb = 7.484 Al + 60.853	23.416	0.454, < 0.001

<sup>1</sup> SEE indicates the standard error of Y estimation, whereas r and P refer to Tab. 2

## Caso studio: la discarica di Barcola-Bovedo



## 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* (*Met vs Norm*) per la variabilità geochemica a scala regionale;**
- ✓ **Calcolo delle rette di regressione lineare per l'andamento teorico dei metalli in funzione del Normalizzante (o frazione fine);**
- ✓ **Determinazione del livello di contaminazione (concentrazione reale / concentrazione teorica).**



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI TRIESTE**  
**FACOLTA' DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI**  
**Corso di Laurea in Scienze Ambientali**

**Tesi di Laurea Magistrale**  
**in Monitoraggio delle Acque e dei Sedimenti**

**Valutazione della qualità dei sedimenti e del  
particellato in sospensione nell'area marina  
antistante un sito costiero contaminato**

**Laureanda:**  
**Serena POPAZZI**

**Relatore:**  
**Prof. Stefano COVELLI**  
**Correlatore:**  
**Dott.ssa Raffaella PIANI**

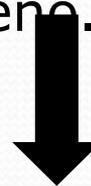
**Anno accademico 2009-2010**

# Scopo della tesi

Valutare la qualità dei sedimenti e del particolato in sospensione nella colonna d'acqua in un'area marino-costiera del **Golfo di Trieste** fortemente impattata e modificata dalla presenza di un terrapieno di colmata denominato "**Acquario**"



Per verificare una possibile interazione fra il materiale del terrapieno e l'ambiente fisico marino circostante si sono indagati i metalli in tracce nel particolato in sospensione e nei sedimenti prospicienti il terrapieno.



Particolato: Matrice importante, forte affinità, situazione istantanea



Sedimenti: potenziali siti di accumulo, capacità di registrare le variazioni temporali degli apporti dei contaminanti

# Introduzione

**“Sito contaminato”**: area geograficamente definita e delimitata che presenta, in seguito ad attività umane, un'alterazione delle caratteristiche qualitative dei terreni, delle acque superficiali e sotterranee ([www.ispra.it](http://www.ispra.it))

- Sito contaminato a contatto con il mare



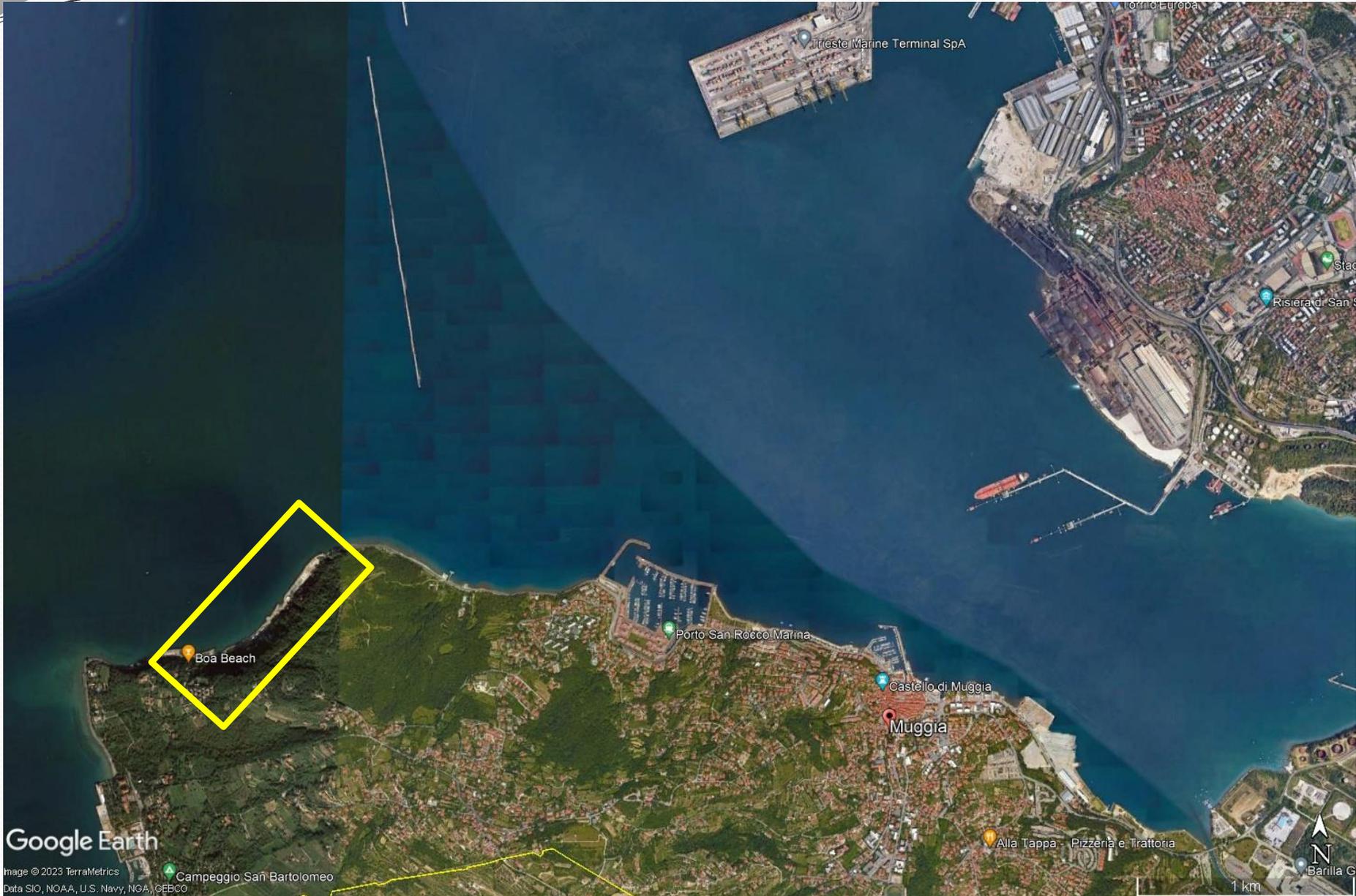
acqua marina ruolo importante nella mobilità dei contaminanti



ripartiti fra colonna d'acqua (fase disciolta & particellato in sospensione) e sedimento di fondo (fase solida)

- **Acqua**: mezzo non conservativo, concentrazioni molto basse (ppb)
- **Particellato in sospensione** & **sedimento di fondo**: capacità di adsorbimento e/o assorbimento, concentrazioni maggiori rispetto fase disciolta (ppm)

# L'area di studio



# L'area di studio

Sito "Acquario" Agosto 2005

Legend



Google Earth

Image © 2023 Maxar Technologies

200 m

# Il sito

- È ubicato lungo la fascia costiera nel territorio del Comune di Muggia (Ts), tra Punta Sottile e Punta Olmi
- È sottoposto a vincolo paesaggistico (D.Lgs. n. 156 e D.Lgs. n. 157 del 2006)

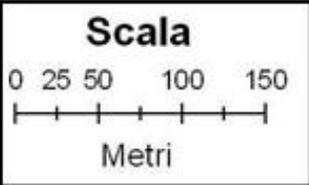
## Ricostruzione storica:

- Anni '80 : "realizzazione di un terrapieno e relative opere di difesa a mare" per la costruzione di un centro turistico in località Punta Ronco
- 1996: la Società Acquario è autorizzata ad attivare una discarica a mare di materiali terrosi e simili
- 1998: la stessa Società ottiene in concessione uno specchio d'acqua per costruire uno stabilimento balneare (previo imbonimento del terrapieno)
- 2003: NOE (Ud) denuncia inquinamento ambientale. Area sequestrata. Attivata la procedura di messa in sicurezza d'emergenza, bonifica e ripristino ambientale (D.M. 471/99)

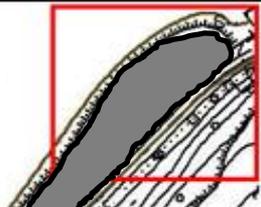
- 2004: Piano di Caratterizzazione (S.G.M.), acque di falda e sedimenti sono risultati contaminati (D.M. 471/99)
- 2008: Approvazione di un nuovo Piano di Caratterizzazione del CIGRA UNITS (D.Lgs. 152/2006)
  - sopralluogo per valutare lo stato del fronte mare
- 2009-10: Esecuzione del PdC da parte di CIGRA UNITS

Zone maggiormente danneggiate: orientale e occidentale;  
quella centrale risultava ancora in condizioni accettabili

**Coastal disposal site: it received contaminated and inert materials**



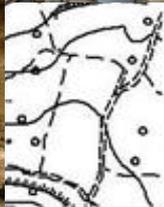
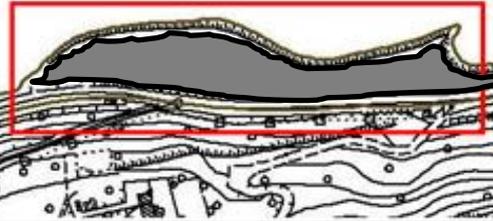
**Eastern sector**



**Gulf of Trieste**



**Western sector**



## Sedimenti marini: operazioni a mare

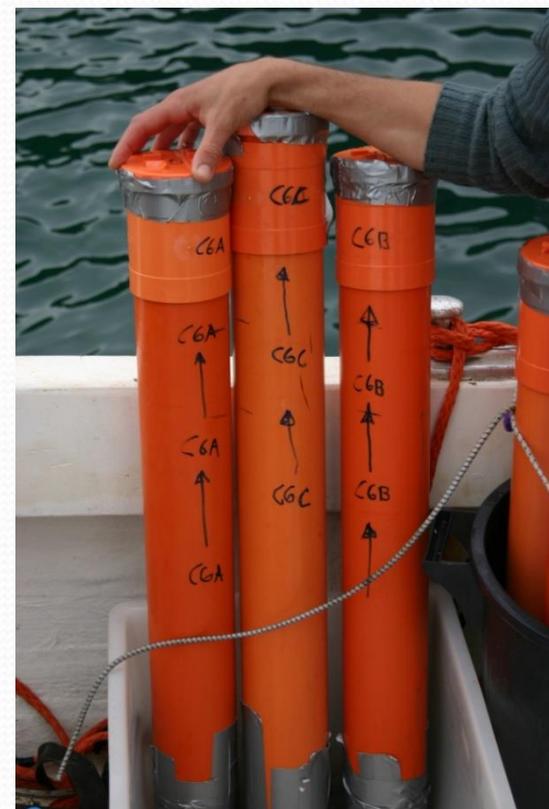


### Prelievo con operatore subacqueo

- Stazioni di campionamento in numero di 2 per ognuno dei 5 transetti ortogonali alla linea di costa

Per ogni sito, raccolte 3 carote di lunghezza variabile da 50-70 cm

**Obiettivo:** Valutazione dello stato di qualità dei sedimenti superficiali in relazione ai livelli di background naturale locale ed ai SQA della normativa di riferimento (D.M. 56/09)



**3 carote per sito**

# Attività di laboratorio: subcampionamento carote sedimento



- Taglio longitudinale del liner
- “CORE LOG”: foto e descrizione macroscopica (omogeneità, idratazione, tessitura, strutture sedimentarie, attività biologica, sostanza organica, ecc.)
- Subcampionamento: livelli 0-5 cm; 5-10 cm e basale, ovvero 55- core bottom)
- Omogenizzazione
- Suddivisione in aliquote per singole analisi (granulometria, chimica metalli, organici)
- Conservazione e trattamento secondo prescrizione per tipologia di analisi

CORE LOG	Unità Operativa DISGAM UNITS	Esecutori descrizione: Burla, Covelli, Emili e Piani		Foglio 1 di 1 fogli 1
Progetto: "Acquario"		Diametro carota (mm): 100	Lunghezza carota (cm): 67	
Sigla carota: <b>C3</b>		N° spezzoni carota e lunghezza: 3 carote per sito C3-A 66 cm C3-B 61.5 cm C3-C 67 cm		
Ubicazione (coordinate e/o Stazione): Lat. 45°36' 585 Long. 13°43' 923 Località Muggia		N° livelli subcampionati e profondità: 3 livelli campionati L1 0-5 cm L2 5-10 cm L3 55-fine carota		
Data di prelievo: 25.05.2009		Data compilazione: 27.05.2009		
Tipo di campionatore: carotiere a mano		N° immagini fotografiche: 2 per carota		
PROF.	STRATIGRAFIA	CAMPIONI No.	DESCRIZIONE	FOTO
0-5 cm			<b>0-12 cm:</b> Sabbia pelitica, idrata di colore 2.5Y 5/3. Ossidazione a tasche di colore 2.5Y 5/2. Rari frammenti conchigliari. La frazione sabbiosa è più grossolana di quella presente al bottom della carota.	
5-10 cm			<b>12-16 cm:</b> Intervallo di passaggio costituito da sabbia grossolana a sabbia fine anche con una piccola percentuale di argilla. Detrito conchigliare nei primi 25 cm.	
16-67 cm			<b>16-67 cm:</b> Pelite molto sabbiosa, molto idrata e di colore 2.5Y 4/1. Scarsi frammenti conchigliari. Verso il bottom il sedimento è costituito da pelite argillosa debolmente sabbiosa (sabbia molto fine) di colore 2.5Y 3/1	
55-66 cm			<b>Note</b> Profondità di campionamento = 3.80 m T sup. = 25.8 °C T fondo = 24.8 °C S sup. = 33.8 % S fondo = 33.8 % Eh = -196	
60-80 cm				

## Attività di laboratorio: subcampionamento carote sedimento



1. Restituzione di emicilindri specularmente uguali



2. Pulizia degli emicilindri con eliminazione residui PVC



4. Subcampionamento dei livelli da ciascun emicilindro



3. Foto della carota in spezzoni consecutivi

## Attività di laboratorio: subcampionamento carote sedimento



5. Omogeneizzazione del materiale prelevato da ciascun emicilindro



6. Prelievo del materiale omogeneizzato e suddivisione in aliquote predefinite



7. Aliquote di campione predisposte per le analisi CIGRA e per la conservazione (ARPA ed eventuale contraddittorio)

# Fattori di arricchimento - EF

sforamenti nei campioni prelevati lungo la scogliera del terrapieno

valori di EF moderatamente arricchiti

valori di EF significativamente arricchiti

EF (Sutherland, 2000)

<2 deficiency to low enrichment

2-5 moderate enrichment

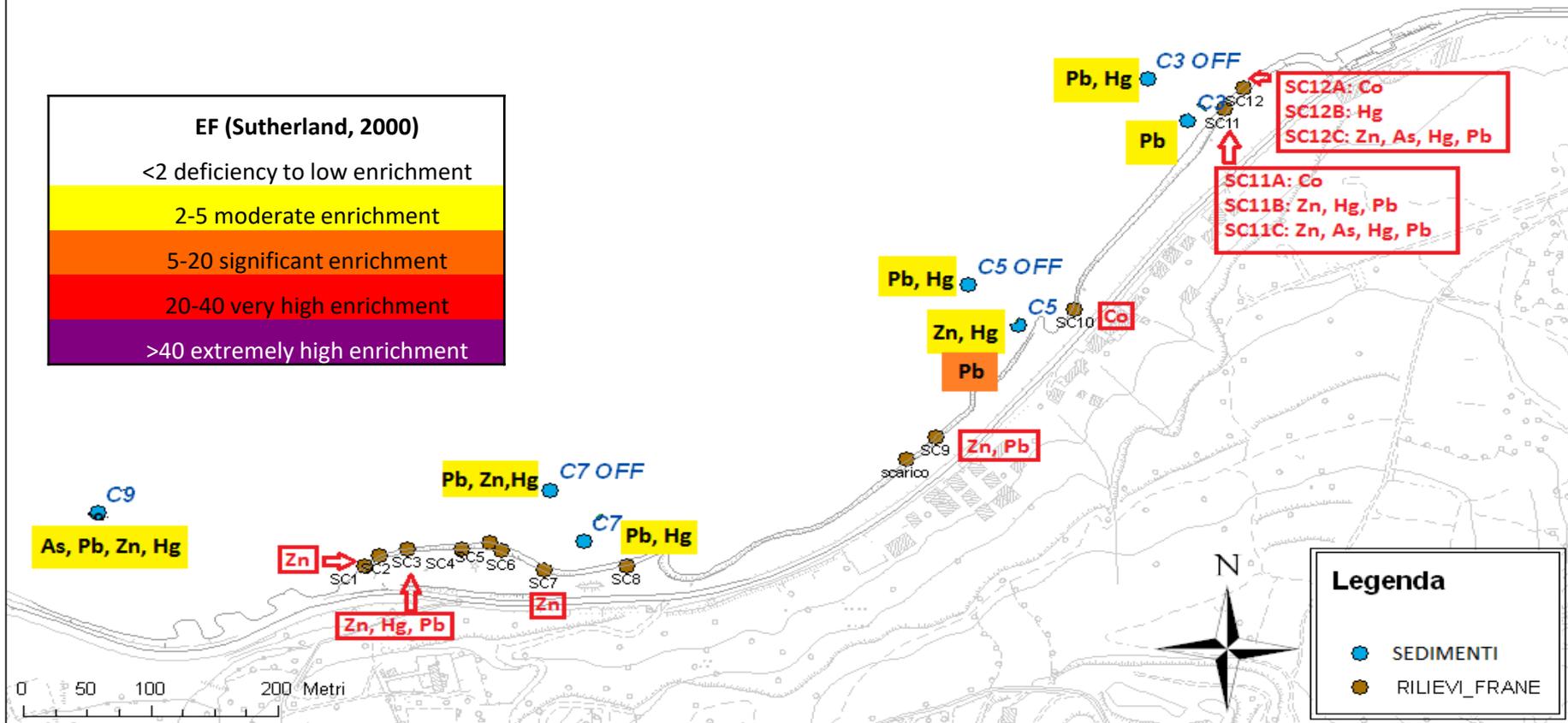
5-20 significant enrichment

20-40 very high enrichment

>40 extremely high enrichment

BENNATE (0-1cm)

As, Pb, Zn, Hg C1



# Fattori di arricchimento - EF

sforamenti nei campioni prelevati lungo la scogliera del terrapieno

valori di EF moderatamente arricchiti

valori di EF significativamente arricchiti

valori di EF molto arricchiti

EF (Sutherland, 2000)

<2 deficiency to low enrichment

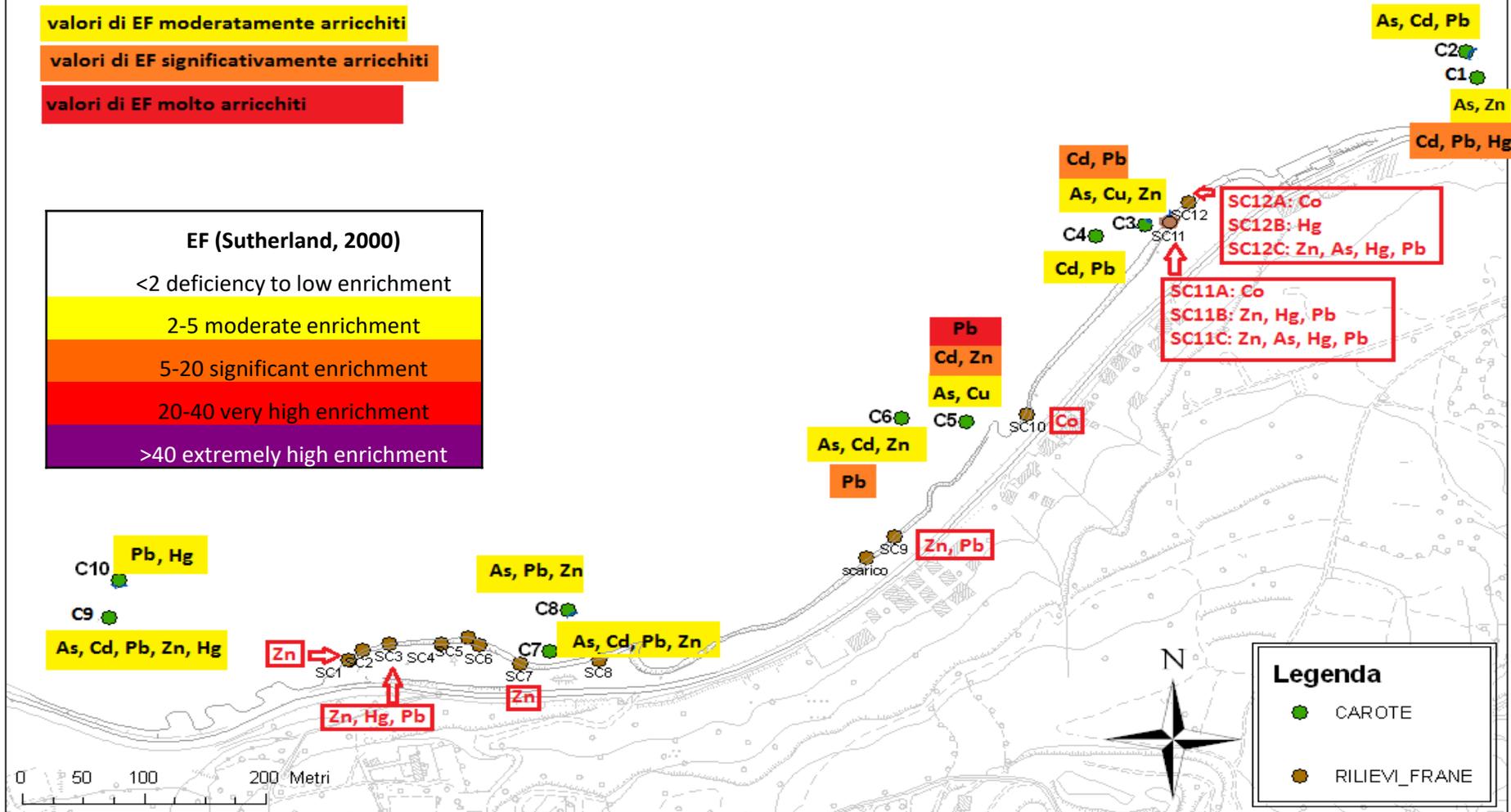
2-5 moderate enrichment

5-20 significant enrichment

20-40 very high enrichment

>40 extremely high enrichment

LIVELLO SUPERFICIALE 0-5cm  
DELLE CAROTE



# Fattori di arricchimento - EF

sforamenti nei campioni prelevati lungo la scogliera del terrapieno

valori di EF moderatamente arricchiti

valori di EF significativamente arricchiti

valori di EF molto arricchiti

valori di EF estremamente arricchiti

EF (Sutherland, 2000)

<2 deficiency to low enrichment

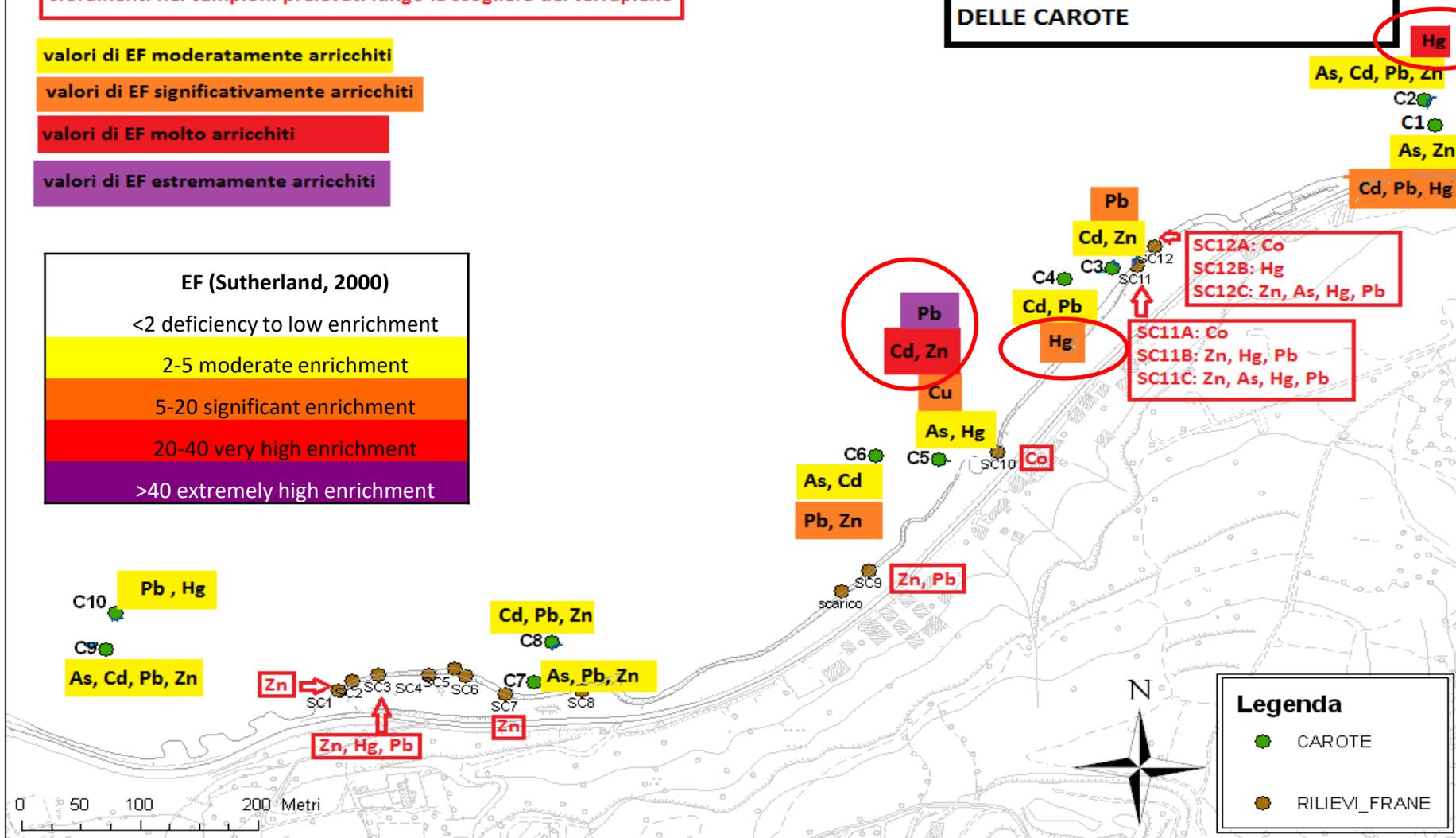
2-5 moderate enrichment

5-20 significant enrichment

20-40 very high enrichment

>40 extremely high enrichment

LIVELLO SUBSUPERFICIALE 5-10 cm  
DELLE CAROTE



**Legenda**

- CAROTE
- RILIEVI\_FRAME







