

Caratterizzazione geochimica dei sedimenti, del particolato e delle acque del fiume Magra

CLAUDIA BENCO, REMO RUGGIERO

ENEA Centro Ricerche Energia Ambiente, S. Teresa, Pozzuolo di Lerici, C.P. 316, 19100 La Spezia

CARLO ORLANDI, SANDRO TORCINI

ENEA Laboratorio Geochimica Ambientale, S.P. Anguillarese Km. 301, 00100 Roma A.D.

RIASSUNTO. — Questo studio è frutto di una collaborazione tra la Provincia di La Spezia e l'Enea e si inserisce in un programma più ampio di studi tendenti a valutare la ricettività ambientale del bacino del fiume Magra. In particolare, questa indagine si riferisce allo studio della distribuzione degli elementi in traccia, con riferimento a quelli tossici, in acque, particolato e sedimenti della parte terminale del bacino del Magra.

Dall'esame dei risultati di Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, Cd, Ni, Cr e 137-Cs si evidenzia che i tenori degli elementi considerati corrispondono ai livelli naturali e in particolare quelli dei sedimenti potrebbero essere messi in correlazione con la litologia del bacino.

Parole chiave: fiume, sedimenti, particolato, acqua, elementi in tracce.

TRACE METALS CONTENT IN SEDIMENTS, SUSPENDED MATTER AND WATER OF MAGRA RIVER

ABSTRACT. — This study has been resulted from a collaboration between La Spezia Province and ENEA, and belongs to a program of studies supposed to evaluate the environmental receptivity of Magra River Basin.

This investigation was particularly referred to the trace elements distribution study, with reference to the toxic ones in waters, particulate matter and sediments of the ending area of Magra Basin.

The examination of Fe, Mn, Zn, Pb, As, Cu, Cd, Ni, Cr and 137-Cs results pointed out that the rates of the considered elements correspond to the natural levels. Particularly sediments ones have been correlated to the Basin lithology.

Key words: river, sediments, suspended matter, water, trace elements.

Introduzione

Questa ricerca, frutto di una collaborazione tra l'ENEA e la Provincia di La Spezia,

è nata allo scopo di valutare l'impatto ambientale nel Bacino del fiume Magra.

Per questa ragione è stato impostato uno studio multidisciplinare in cui molti dei parametri fisico-chimici e biologici più significativi sono stati presi in esame.

Questa indagine si riferisce alle analisi eseguite su campioni di acqua, materiale sospeso e sedimento per la determinazione di elementi in tracce e 137-Cs.

Campionamento e metodi di analisi

Nella Figura 1 sono indicati i punti di campionamento che sono stati scelti secondo due criteri fondamentali: il primo litologico, il secondo tenendo presente la disomogeneità nella distribuzione delle attività antropiche dei due sottobacini e nell'ambito dello stesso Magra tra il corso medio superiore ed il tratto inferiore dove gravitano attività industriali ed insediamenti urbani.

Le stesse stazioni di campionamento sono state già selezionate in un precedente lavoro (FERRETTI et al., 1982) e il confronto dei risultati permetterà di formulare un quadro completo dell'eventuale evoluzione dei fenomeni di inquinamento nel tempo.

I campioni di sedimenti nella parte media del fiume sono stati prelevati manualmente con una sessola di polietilene scegliendo le frazioni più sottili alle quali normalmente sono associati gli elementi in tracce da considerare; a questo scopo il campione è stato prelevato scremando le patine di esondazione che costituiscono la frazione trasportata in sospensione e rilasciata oltre la sponda a seguito dei

periodi di piena. I campioni di foce invece sono stati prelevati da una imbarcazione mediante benna Shipek.

Il campionamento del particolato e delle acque è stato effettuato, nella zona di foce, con

la metodica riportata da BRONDI et al., (1984).

Tutti i campioni sono stati analizzati mediante spettrofotometro per assorbimento atomico (Perkin Elmer Mod. 5000) Ni, Cr, Mn, Cu, Fe, e Zn con atomizzazione in fiamma,

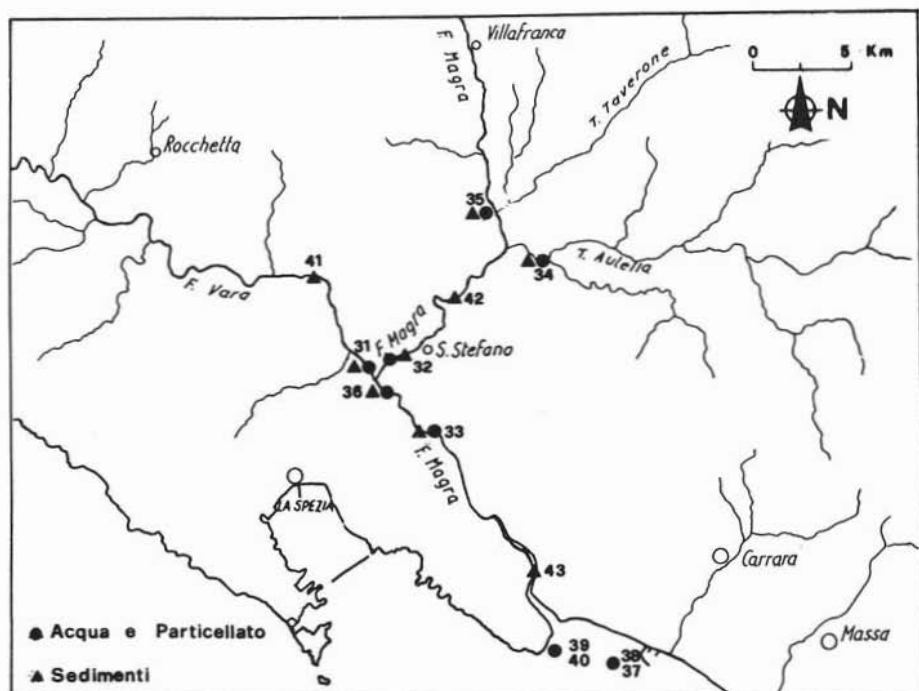


Fig. 1. — Punti di campionamento. — Sampling Map.

bottiglie NISKIN modificate e teflonate e manualmente mediante un'asta telescopica sostenente una bottiglia di politene nelle zone a monte; i campioni di acqua sono stati immediatamente filtrati sotto pressione con apparecchiature Millipore su filtri pre-pesati di acetato di cellulosa da $0.45 \mu\text{m}$.

I campioni di sedimento sono stati setacciati ed è stata analizzata solo la frazione inferiore a 0.250 mm ; tale frazione è stata essiccata, inquartata e macinata con mulino a palle di agata fino a renderla omogenea.

I filtri sostenenti il particolato sono stati essiccati in forno ventilato e pesati per risalire alla quantità di particolato presente.

I campioni di sedimento e particolato sono stati disciolti mediante attacco totale in dissolvente di teflon con refrigerante a ricadere con acido nitrico, fluoridrico e perclorico con

Pb, Cd, Co e As con atomizzazione in forno di grafite e correzione ad effetto Zeeman.

Per quanto riguarda il sedimento la accuratezza e la precisione del metodo utilizzato è stata valutata procedendo con la stessa metodica analitica su di uno standard certificato (Lake sediment, SL-1, IAEA) e replicando la misura più volte.

Il confronto tra i valori certificati e quelli misurati sperimentalmente sono presentati nella Tabella III e confermano una buona precisione del metodo.

Per l'analisi delle acque, alcune operazioni quali l'estrazione e la preconcentrazione mediante complessanti organici (APDC e diti-zone) sono state effettuate direttamente sul punto di prelievo per evitare rischi di contaminazione. L'estrazione e la concentrazione,

con i complessanti organici permette anche di evitare l'interferenza delle matrici nelle successive analisi in fornello di grafite; per le procedure analitiche complete si rimanda a BRONDI et al., (1986b).

Discussione

Nelle Tabelle (I-II-IV) sono riportate le distribuzioni degli elementi nei sedimenti, nel materiale sospeso e nelle acque. Il comportamento degli elementi in generale è simile nei

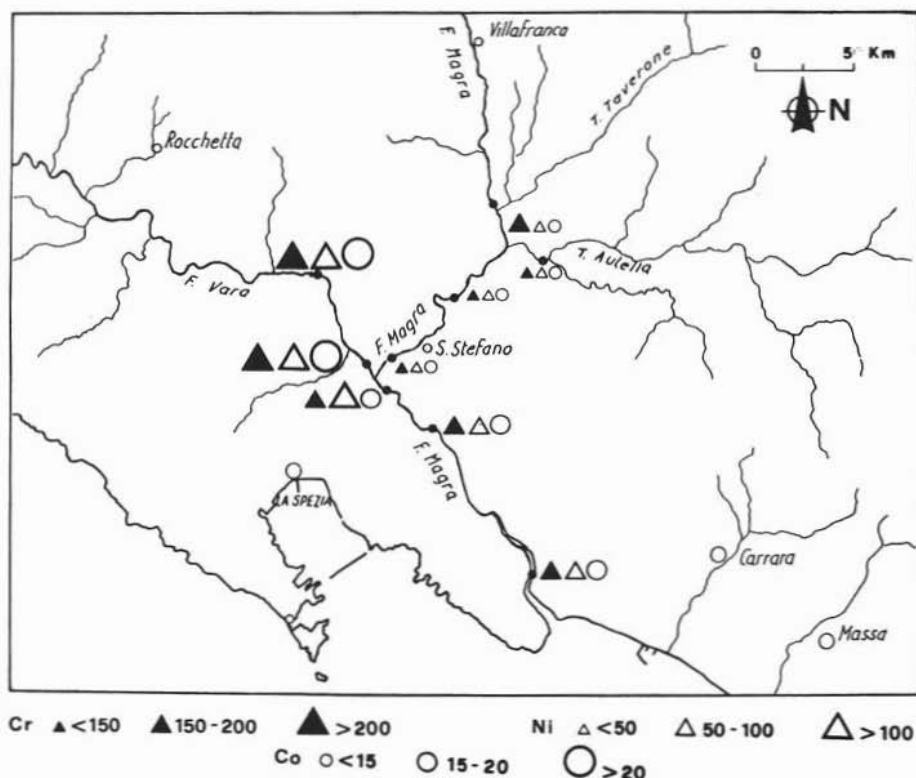


Fig. 2. — Distribuzione di Cr, Ni Co nel sedimento. — Distribution of Cr, Ni and Co in sediments.

Per la determinazione del ^{137}Cs nel sedimento i campioni sono stati essiccati per 24 ore a 95° , omogeneizzati e misurati mediante spettrometria gamma con rivelatori coassiali HPGe da 120 cm cubi, con efficienza del 30% e risoluzione di 1.8 KeV. I campioni, misurati in media per 24 ore, sono stati spettrati con sistema Camberra a 4096 canali, analizzando un intervallo di energia compresa fra i 50 ed i 1900 KeV.

Dopo l'acquisizione, lo spettro è elaborato automaticamente per la ricerca dei picchi significativi ed il riconoscimento del nuclide associato. Per i radionuclidi riconosciuti sono state espresse le concentrazioni e gli errori associati.

sedimenti e nel materiale sospeso (BONIFORTI et al. 1980; FERRETTI et al., 1982).

L'andamento nel particolato appare comunque più variabile rispetto a quello nel sedimento e potrebbe essere messo in relazione oltre che alla litologia anche a: (i) la tendenza di alcuni elementi, dotati di bassa mobilità geochimica, di flocculare o di essere adsorbiti sulle particelle più sottili, (ii) la variabilità nella composizione stessa del particolato sospeso con diverso contenuto di argilla e di sostanza organica (BONIFORTI et al., 1986a).

Cr, Ni, Co e Mn, elementi legati alle rocce basiche, sembrano avere lo stesso tipo di distribuzione che appare influenzata dagli apporti del fiume Vara e quindi dalla situazione

TABELLA 1

Distribuzione degli elementi in tracce nei sedimenti — Distribution of trace elements in sediments

CAMP.	FE %	MN (PPM)	CR (PPM)	NI (PPM)	CO (PPM)	CU (PPM)	ZU (PPM)	PB (PPM)	AS (PPM)	CD (PPB)	Cs 137 (P.CI/KG)	S %	L %	A %
31	3.1	692	230	115	18	29	93	27	31.2	250	64	70	24	6
32	2.4	522	136	50	9.8	20	70	30	6	593	23	94	5	1
33	2.6	565	145	71	16	31	92	38	14	427	150	40	48	12
34*	1.6	322	93	47	5.4	25	86	18	N.D.	180	N.D.	47	45	8
35*	2.7	581	152	77	11	35	106	21	N.D.	150	N.D.	86	10	4
36	2.8	708	242	104	14.7	36	95	32	9.2	320	32	98	1.8	0.2
41	3.2	760	250	102	22	43	102	55	6.9	240	48	92	6	2
42	2.3	509	115	49	11	19	64	27	5.8	560		64	30	6
43	3	800	160	82	16.6	37	104	33	19.7	320	48	75	20	5

* (FERRETTI 1982)

S= SABBIA L= LIMO A= ARGILLA

N.D. = NON DETERMINATO

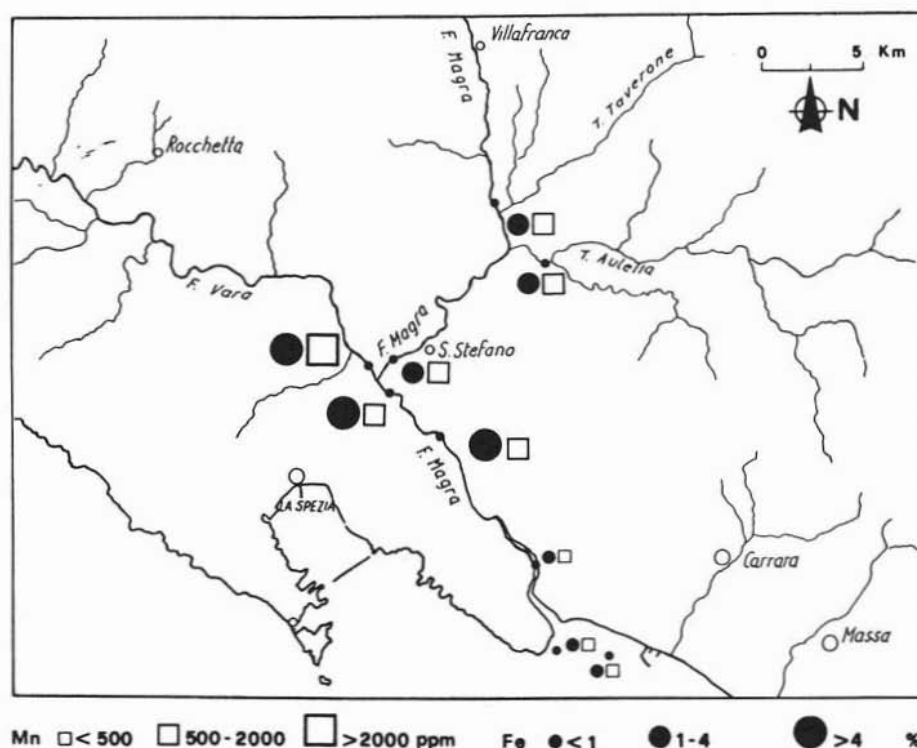


Fig. 3. — Distribuzione di Fe e Mn nel sedimento. — Distribution of Fe and Mn in sediments.

TABELLA 2

Distribuzione degli elementi in tracce nel particellato — Distribution of trace elements in suspended matter

CAMP.	FE %	CU (PPM)	MN (PPM)	CR (PPM)	NI (PPM)	CO (PPM)	AS (PPM)
31	5.8	220	2650	3980	2400	76	10
32	3	131	928	1500	730	32	10
33	5	171	1700	1385	810	39,5	9,5
34	2,3	64	629	20	8	14	10,5
35	3,5	55	1000	160	65	18	6,5
36	4,4	114	1545	2160	900	34	9
37	0,5	15	120	130	61	2	3
38	0,7	26	100	395	204	4	2
39	0,5	28	106	300	165	3	3
40	0,3	58	56	250	95	2,5	1

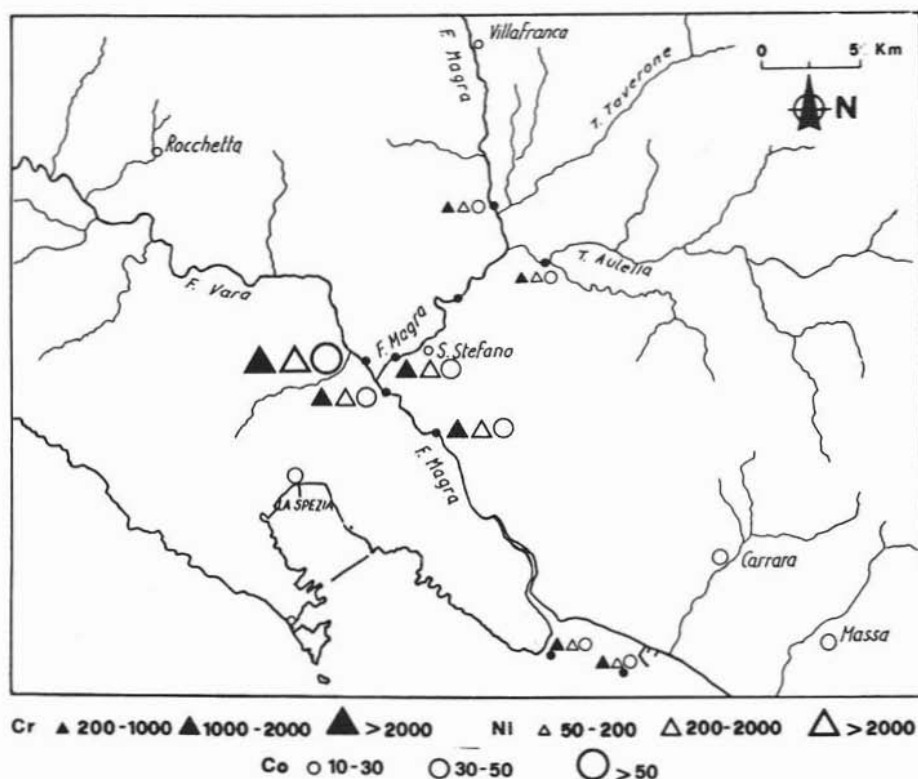


Fig. 4. — Distribuzione di Cr, Ni e Co nel particellato. — Distribution of Cr, Ni and Co in suspended matter.

TABELLA 3

Accuratezza nella determinazione degli elementi studiati — Accuracy of the determination of studied elements

	Fe %	Zn UG/G	Co UG/G	Cu UG/G	Ni UG/G	Mn UG/G	Pb UG/G	Cr UG/G
VALORE MISURATO	6.52 $\pm$ 0.4	220 $\pm$ 9.8	19.5 $\pm$ 0.5	30.2 $\pm$ 1.0	45 $\pm$ 4.5	3.5 $\pm$ 0.3	35.6 $\pm$ 2.9	90.5 $\pm$ 2
STANDARD SL - 1	6.74 $\pm$ 0.17	223 $\pm$ 10.0	19.8 $\pm$ 1.5	30 $\pm$ 5.0	44.9 $\pm$ 8.0	3.4 $\pm$ 0.16	37.7 $\pm$ 7.4	104 $\pm$ 9

ne litologica del suo bacino (FEDERICI e RAGGI, 1975); tenori generalmente meno elevati caratterizzano il bacino del Magra a nord della confluenza; nel tratto terminale i valori sia del sedimento che del particolato possono essere considerati la media dei tenori a monte dei due bacini.

In particolare il Ni e il Cr mettono in risalto la differenza di apporti dei due bacini mentre risultano meno significative le differenze di concentrazione del Co nei due corsi

d'acqua (Fig. 2-4).

I tenori di Mn nel sedimento sono decisamente più alti nel Vara che nel Magra e sono relativamente omogenei nel resto dell'area in esame; per quanto riguarda i valori nel particolato questi si distribuiscono in modo meno uniforme a valle della confluenza evidenziando nuovamente l'apporto del Vara con una diminuzione delle concentrazioni fino alla foce (Fig. 3-5).

Il Cd è un elemento che non risulta legato

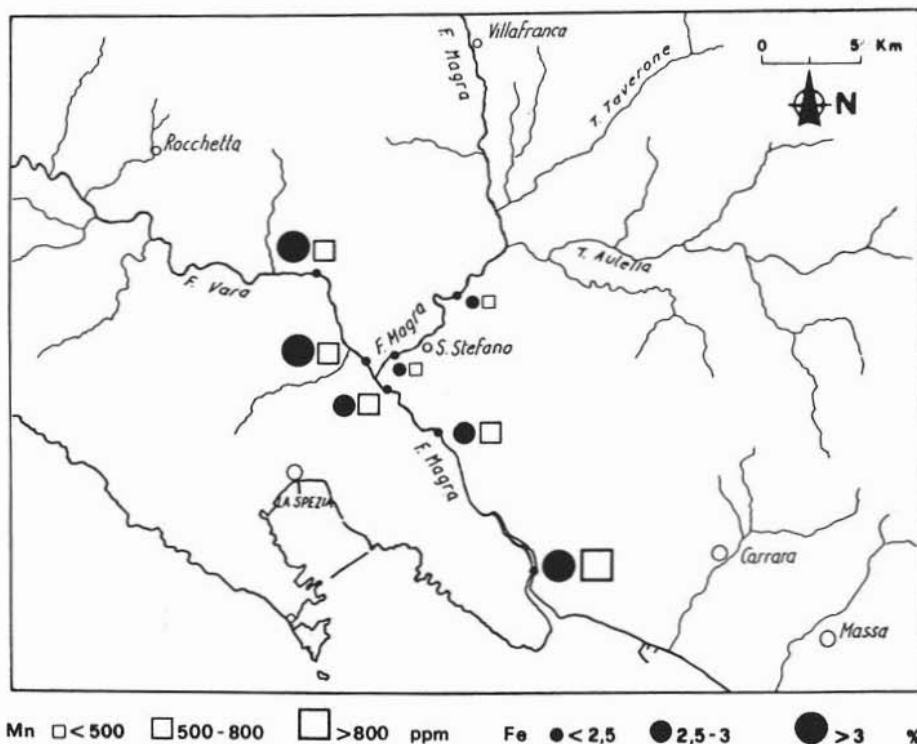


Fig. 5. — Distribuzione di Fe e Mn nel particolato. — Distribution of Fe and Mn in suspended matter.

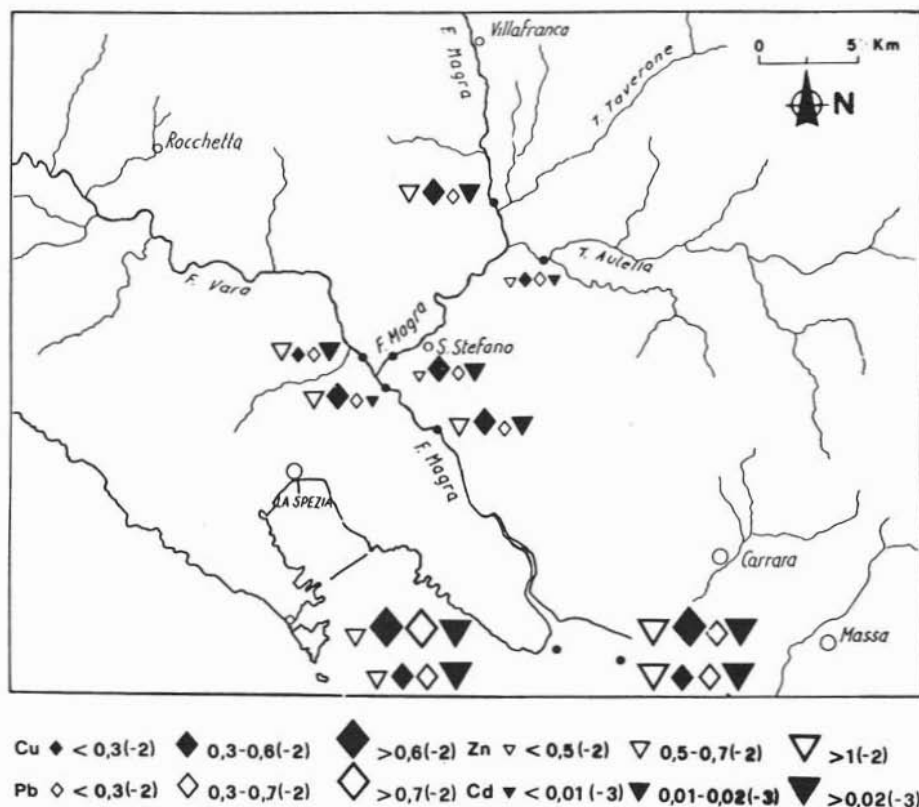


Fig. 6. — Distribuzione di Cu, Pb, Zn e Cd nell'acqua. — Distribution of Cu, Pb, Zn and Cd in water.

alle rocce basiche e ha un comportamento inverso a quello degli elementi finora considerati: le concentrazioni nel sedimento sono particolarmente elevate nei campioni del bacino del Magra pur non avendo apparenti giustificazioni dal punto di vista litologico; tuttavia visto l'esiguo numero di campioni prelevati e il tipo di metodologie analitiche utilizzate non è possibile determinarne un'eventuale origine antropica.

La distribuzione del Fe nei due bacini è molto omogenea sia nel particellato che nel sedimento; si nota un leggero aumento nelle concentrazioni di Fe e Mn nei campioni di foce che può essere ricollegato a particolari condizioni sedimentarie locali ed a variazioni dell'alveo dovute a cause antropiche (dragaggi ed escavazioni).

Per quanto riguarda As e Cu, che sono presenti nelle rocce principalmente come solfuri, questi non hanno valori elevati a monte del-

la confluenza con il Vara mentre si nota un lieve incremento nella zona terminale del Magra.

Il contenuto di Cu nel particellato differenzia nuovamente i due apporti del Magra e del Vara con tenori più elevati nel Vara e tenori medi nel tratto terminale del Magra (Tab. II).

La Figura 7 confronta l'andamento delle concentrazioni degli elementi nei sedimenti e nel particellato.

I tenori degli elementi in traccia nelle acque del bacino del Magra sono piuttosto bassi a ulteriore conferma del basso grado di inquinamento da metalli nell'area esaminata (Fig. 6 e Tab. IV).

La scarsa variabilità riscontrata nel contenuto degli elementi in traccia nelle diverse stazioni di campionamento conferma che gli apporti da parte dei diversi insediamenti urbani o industriali presenti nel bacino, sono tali da non perturbare in maniera marcata i livel-

TABELLA 4

Distribuzione degli elementi in tracce nell'acqua — Distribution of trace elements in water

CAMP.	Zn	Cu	Pb	Cd	Co	Ni	Cr	V	Mo	Hg
	UG/L									
31	50-2	28-2	15-2	90-4	15-3	67-2	32-2	70-3	12-2	<10-4*
32	46-2	30-2	20-2	10-3	14-3	67-2	15-2	16-2	25-2	<10-4
33	61-2	30-2	14-2	10-3	18-3	42-2	24-2	10-2	24-2	<10-4
34	46-2	26-2	14-2	83-4	21-3	42-2	85-3	90-3	47-2	<10-4
35	75-2	41-2	16-2	14-3	80-4	30-2	16-2	15-2	16-2	<10-4
36	73-2	31-2	20-2	94-4	11-3	39-2	21-2	13-2	25-2	<10-4
37	75-2	47-2	36-2	26-3	31-3	56-2	73-3	95-2	77-1	<10-4
38	16-1	65-2	56-2	25-3	26-3	52-2	82-3	12-1	89-1	<10-4
39	16-1	60-2	77-2	35-3	36-3	48-2	90-3	10-1	76-1	<10-4
40	92-2	31-2	40-2	21-3	27-3	60-2	82-3	12-1	10-0	<10-4

* ESPONENTI NEGATIVI IN BASE 10

li naturali degli elementi esaminati. Queste affermazioni sono confermate dalla similitudine riscontrata nei tenori di Pb e Cd rispetto a quelli ottenuti da BREDER et al., (1982) nel novembre del 1979.

Tenori significativamente più elevati in Mo (0.47 $\mu\text{g/l}$), rispetto agli altri campioni esaminati, sono stati riscontrati nelle acque del torrente Aulella. Dall'esame della Figura 8, che riporta il diagramma di correlazione Cl-Mo,

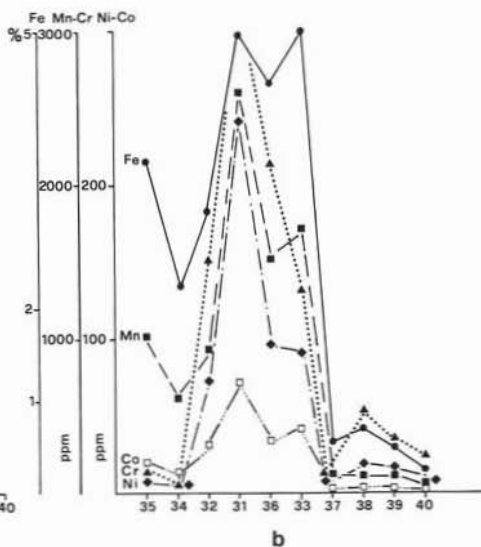
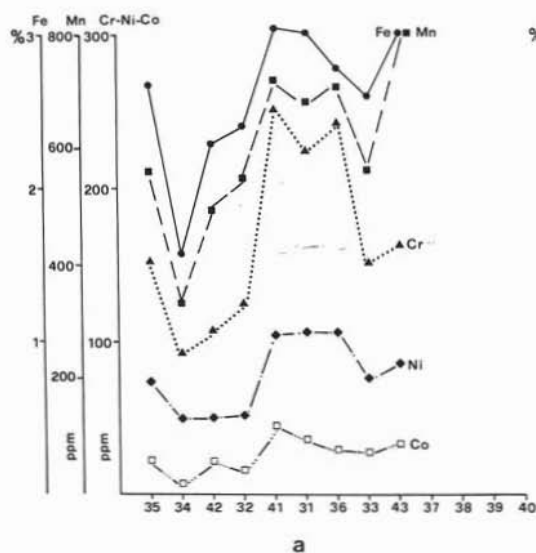


Fig. 7. — Confronto nell'andamento degli elementi nel sedimento e nel particolato. — Correlation between elements content in sediments and suspended matter.

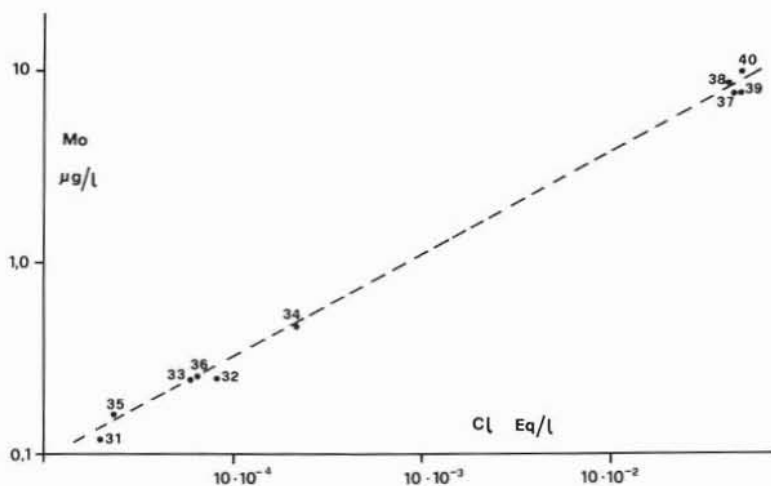
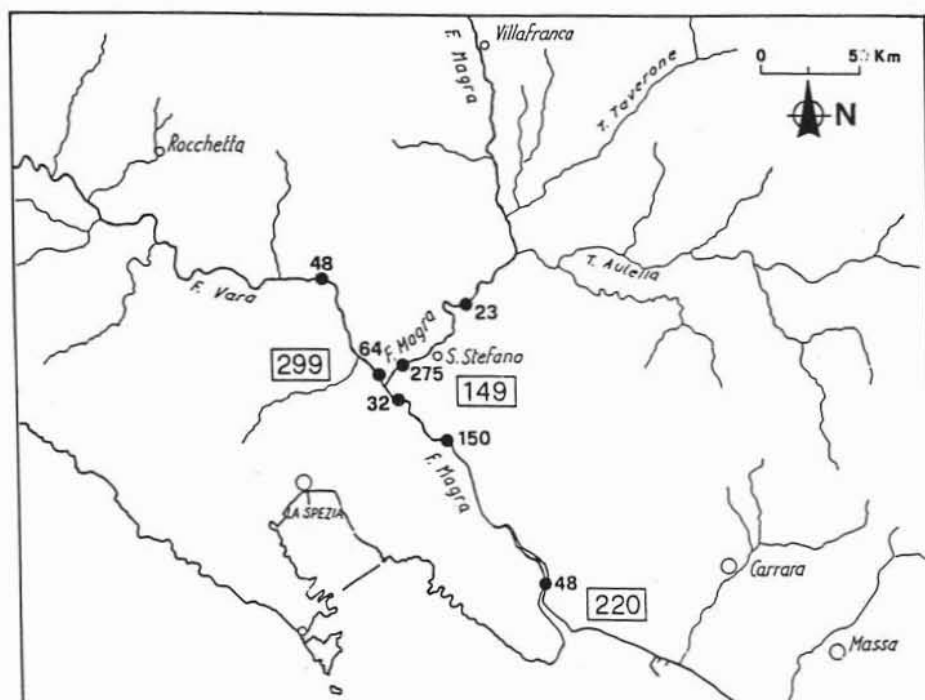


Fig. 8. — Diagramma di correlazione Cl-Mo. — Correlation Cl-Mo.

si osserva come al crescere del tenore di Cl, che può essere considerato indice della maturità delle acque, aumenti il tenore in Mo. Ciò è coerente con le caratteristiche geochi-

miche del Mo che per la sua discreta mobilità geochimica tende ad arricchirsi nelle acque.

Per quanto riguarda il contenuto di elementi in traccia nelle aree di mare prospicienti la foce



¹³⁷Cs (Ferretti 1982)

Fig. 9. — Distribuzione del ¹³⁷Cs nel sedimento. — Distribution of ¹³⁷Cs in sediments.

del Magra, i tenori di Zn, Cd, Co, Ni, Cr (VI), V e Mo sono simili a quelli ritrovati in alcune aree costiere italiane. I tenori di Pb sono circa il doppio di quelli riportati nel già citato lavoro di Breder (BREDER et al., 1982).

I tenori di Pb, Cu e Zn sono più elevati nelle acque di superficie, che risentono di un maggior apporto di acque continentali, rispetto a quelle più profonde. In riferimento ai tenori di Pb e Cu rinvenuti nelle acque del Golfo di Taranto, quelli della foce del Magra sono sensibilmente più elevati (BRONDI et al., 1984). Queste considerazioni sui tenori di Pb e Cu tendono ad indicare la presenza di apporti antropici da aree più lontane rispetto al bacino in esame.

È importante rilevare che i risultati ottenuti sono in accordo con quanto riportato in passato dalla bibliografia (BONIFORTI et al., 1980; BRONDI et al., 1981; FERRETTI et al., 1982).

Distribuzione del 137-Cs

Nella Tabella I e nella Figura 9 sono riportati i dati di distribuzione del 137-Cs.

I tenori più elevati si trovano nel campione di Sarzana che ha il contenuto più elevato nelle frazioni di limo e argilla. Tenori elevati si incontrano nel sedimento del Vara e in quelli del Magra prima della confluenza, valori medi nel tratto terminale del fiume Magra.

Questi risultati confermano quanto trovato precedentemente (FERRETTI et al., 1982) nelle stesse situazioni di campionamento.

Conclusioni

Il confronto con i dati precedenti di sedimenti del fiume Magra (FERRETTI et al., 1982) mostra che i tenori degli elementi in tracce non sono sensibilmente variati. I tenori degli elementi considerati corrispondono a livelli naturali e potrebbero ragionevolmente essere collegati alla composizione litologica del bacino. Questo indica che non esistono nell'area gravi alterazioni di origine antropica tali da mo-

dificare le modalità di circolazione di questi elementi in natura.

Ringraziamenti. — Si ringrazia la dott.ssa I. Niccolai per l'assistenza durante la fase sperimentale.

BIBLIOGRAFIA

- BREDER R., FLUCHT R., NURNBERG H.W. (1982) - *A comparative study on the toxic trace metal situation in the Tyrrhenian estuaries*. *Thalassic Jugoslavica* 18(1-4): 135-171.
- BONIFORTI R., RUGGIERO R., BO F., TOISSAINT J.C. (1980) - *Analisi chimica e mineralogica di sedimenti marini, fluviali e lacustri nell'area compresa tra il Lago di Massaciuccoli e le Cinque Terre*, Atti IV Congresso AIOL, 57: 1-10.
- BRONDI M., DALL'AGLIO M., DE CASSAN P., GHIARA E., MIGNUZZI C., ORLANDI C., PAGANIN G. (1981) - *Distribuzione di Pb, Zn, Cu, Cd, Cr, As, Se, Fe, Mn, V, Mo, U e Ra nelle acque dei più importanti fiumi italiani*. *Rendiconti SIMP*, 37(2): 967-978.
- BRONDI M., GRAGNANI R., MIGNUZZI C., ORLANDI C. (1984) - *Distribuzione degli elementi in traccia nel Golfo di Taranto. Zn, Cu, Pb, Cd, Cr, V, Mo, Ni, Co, Hg, Mn, Fe, U, 226-Ra e 210-Po, nelle acque e nel particolato dell'ambiente marino costiero e dei fiumi principali*. Atti VI Congresso AIOL: 131-146.
- BRONDI M., FERRETTI O., GRAGNANI R., MICHETTI I., PAGANIN G., PERONI C. (1986a) - *Distribuzione e modalità di circolazione degli elementi in traccia e dei radionuclidi naturali nelle acque, nel particolato e nel sedimento*. In: «La radioattività nell'ambiente: i controlli, la sorveglianza attorno alla Centrale di Caorso, le ricerche radioecologiche nell'area padana». ENEA, Serie Simposi: 203-219.
- BRONDI M., DALL'AGLIO M., GHIARA E., GRAGNANI R. (1986b) - *Analysis of Trace Elements in Natural Waters, Chemistry in Ecology*, 2: 289-299.
- FEDERICI P.R., RAGGI G. (1975) - *Una nuova interpretazione della tettonica dei Monti della Spezia*. *Boll. Soc. Geol. It.*, 94: 945-960.
- FERRETTI O., GRAGNANI R., PAPUCCI C. (1982) - *Distribuzione di Zn, Pb, Cu, Cd, Hg, Ni, Co, V, Cr, U e 137-Cs e caratterizzazione mineralogica e granulometrica dei sedimenti del Fiume Magra*. *Rendiconti SIMP*, 38(1): 435-448.
- FERRETTI O., GHIARA E., GRAGNANI R., MIGNUZZI C. (1984) - *Distribuzione degli elementi in traccia nel bacino del fiume Ofanto (Italia Meridionale) e caratterizzazione mineralogica e granulometrica dei sedimenti*. *Rendiconti SIMP*, 39: 439-448.