

L. LEONI (* **), F. SARTORI (*)

GRANULOMETRIA, MINERALOGIA E GEOCHIMICA DEI SEDIMENTI MARINI ATTUALI DELLA ZONA DELLE FOCI D'ARNO E DI SERCHIO (ALTO TIRRENO/MAR LIGURE)

Riassunto - In questa nota vengono riportati i risultati di uno studio granulometrico, mineralogico e geochimico condotto sui sedimenti marini attuali del settore di piattaforma costiera toscana situato immediatamente di fronte alle foci dei fiumi Arno e Serchio (Alto Tirreno / Mar Ligure). I sedimenti di questa zona sono costituiti da sabbie, prevalentemente distribuite nella fascia compresa fra la linea di costa e l'isobata dei 10 m, e da limi argillosi e argille limose, che sono nettamente dominanti oltre l'isobata dei 10 m. La composizione mineralogica è caratterizzata dalla presenza costante, tra i minerali non-filosilicatici, di quantità elevate di quarzo, di calcite e di plagioclasio, e di quantità minori di dolomite e K-feldspato. L'associazione dei minerali filossilicatici appare costituita da mica (in grande prevalenza) e da caolinite, clorite, vermiculite, smectite, «intergrades» cloritici, interstratificati disordinati illite/smectite e clorite/smectite ed interstratificati regolari clorite/smectite (presenti in quantità minori). Sia la composizione della frazione sabbiosa che il tipo di associazione di minerali argillosi indica che il contributo principale di sedimento all'area marina esaminata è attribuibile al fiume Arno, mentre il Serchio svolge un ruolo nettamente subordinato. La distribuzione areale dei minerali mostra gli effetti di forti interazioni fra le correnti fluviali ed il «drift» costiero, che fluisce prevalentemente da sud verso nord; il materiale sedimentario apportato dall'Arno si deposita fino oltre la foce del Serchio ed i suoi minerali subiscono una marcata selezione in base alla densità ed alla granulometria, con sedimentazione separata dei diversi minerali cloritici, secondo fasce parallele, progressivamente più distanti dalla costa, e formazione di zone ad elevata concentrazione di «minerali pesanti» e di carbonati.

La distribuzione degli elementi in tracce, in particolare quella dei metalli pesanti e dell'arsenico, mostra la presenza di poche anomalie, sia positive che negative. Le anomalie positive più significative riguardano il cromo e il vanadio. Le anomalie più marcate di Cr e tutte le anomalie di V sono state osservate in alcuni sedimenti fortemente sabbiosi, caratterizzati da alti contenuti di quegli elementi comunemente abbondanti nei «minerali pesanti». Esse sono state quindi interpretate come anomalie naturali, legate alla concentrazione locale di spinelli, apportati al bacino marino dai fiumi affluenti. La situazione di assenza (o quasi) di inquinamento da Cr, come pure da Pb, Zn, Cu, V, Ni, Co, nell'area marina antistante la foce d'Arno, può essere messa in relazione con una contaminazione del carico di torbida del fiume limitata alle frazioni ultra-fini, che non si depositano nella zona studiata, ma vengono trasportate

molto più al largo. Questa ipotesi è suffragata dall'esistenza di una vasta area di sedimenti molto fini, ubicata al largo rispetto alla zona studiata, dove emerge una significativa anomalia positiva di Pb, Zn, Cr e As.

Parole chiave - Sedimenti marini, granulometria, mineralogia, geochimica, metalli pesanti, Alto Tirreno/Mar Ligure, Foce d'Arno, Foce di Serchio, Toscana Settentrionale, Italia.

Abstract - Grain size, mineralogy and chemistry of recent marine sediments in the coastal area of Arno and Serchio rivers' mouths (Northern Tyrrhenian/Eastern Ligurian Seas). The grain size, mineralogical, and chemical composition of recent marine sediments from the coastal area off Arno and Serchio rivers' mouths (Northern Tyrrhenian/Eastern Ligurian Seas) is reported and discussed. Sediments of the study area are made up by sands, commonly distributed in a near-shore belt less than 10 m deep, and by clayey silts and silty clays, which dominates in the offshore zones, at depths greater than 10 m.

Non-clay minerals are mostly represented by quartz, calcite and plagioclase, to which minor amounts of dolomite and K-feldspar are always associated. Mica (chiefly composed by illite and subordinately by muscovite) dominates (~ 50 percent) the clay mineral assemblage; kaolinite, chlorite, vermiculite, smectite, chloritic intergrades, illite/smectite and chlorite/smectite mixed layers are minor components. Both non-clay fraction composition and clay mineral assemblage indicate the Arno River as the main sediment source; very subordinate is the contribution of the Serchio River. The spatial distribution of the minerals over the study area suggests strong interactions between river flows and littoral drifts, both proximal and distal, which flow consistently northward. The Arno River sediment load is transported well beyond the Serchio mouth (north of the Arno estuary) and its mineral assemblage is affected by conspicuous size- and density-sorting processes, which produce selective settling of chloritic minerals in sub-parallel belts, according to their grain size, and local concentrations of sand- and silt-sized «heavy minerals» and carbonates.

Trace elements, in particular heavy metals and arsenic, appear to be evenly distributed over most of the study area; only few, low positive and negative anomalies have been observed. Chromium and vanadium show the most significant positive anomalies. The strongest anomalies of chromium and all the vanadium anomalies occur in sandy sed-

(*) Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pisa, Via S. Maria 53, I-56126 Pisa, Italy.

(**) C.N.R. Centro per la Geologia Strutturale e Dinamica dell'Appennino, Via S. Maria 53, I-56126 Pisa, Italy.

Lavoro eseguito con finanziamenti MURTS 40% e con il Contributo C.N.R. Comitato Nazionale Scienze e Tecnologie Ambiente e Habitat.

iments, where the commonest components of «heavy minerals» (P, Ti, Mn, Ba, Zr) are also unusually high; these anomalies have been then interpreted as natural anomalies, due to the concentration of spinels delivered by tributary rivers. The absence of an important sediment contamination from Cr, as well as from Pb, Zn, Cu, V, Ni, and Co, in the marine area off Arno and Serchio rivers' mouths, is ascribed to the association of these heavy metals mostly to low-density, extremely fine-grained particles of the river sediment load. This fraction easily escapes the sedimentary trap of the estuaries, but do not settle in the high-energy coastal zone, being rather effectively transported through it, until it reaches the open sea where eventually it is deposited. The occurrence, in a vast area offshore, of fine-grained sediments distinctly enriched in As, Cr, Pb, and Zn seems to support this hypothesis.

Key words - Marine sediments, grain size, mineralogy, geochemistry, heavy metals, Northern Tyrrhenian/Eastern Ligurian seas, Arno River mouth, Serchio River mouth, Northern Tuscany, Italy.

INTRODUZIONE

Tra i materiali derivanti da attività antropiche, quelli contenenti i metalli pesanti rappresentano sostanze che possono essere fonte di grave pericolo per l'ambiente per la loro intrinseca tossicità. I metalli pesanti, contrariamente alla maggior parte degli altri inquinanti, non sono biodegradabili e subiscono un ciclo ecobiologico nel quale le acque naturali rappresentano il principale mezzo di trasporto (Nuernberg, 1984). La loro destinazione finale è il mare, ma lungo il percorso numerose sono le situazioni geologiche di accumulo (quali quelle che si realizzano nei laghi o nei sistemi fluviali), in cui vengono immagazzinati per periodi di tempo più o meno lunghi. Anche quando raggiungono il mare, i materiali di apporto fluviale sono, in larga misura, trattenuti nelle zone di estuario e nelle zone costiere (Salomons e Foestner, 1984). Si comprende quindi come lo studio della distribuzione dei metalli pesanti in tali aree costiere, in modo particolare nelle zone immediatamente prospicienti le foci dei fiumi importanti e all'interno delle foci stesse, rappresenti un momento di primaria importanza nella valutazione della qualità dell'ambiente di tutto l'ecosistema marino.

Nell'ambito di una serie di ricerche di carattere oceanografico, biologico, geochimico e sedimentologico sui bacini costieri dell'Alto Tirreno, patrocinate dalla Regione Toscana, il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pisa, in collaborazione con l'E.N.E.A (Ente Nazionale per l'Energia Atomica e per le Energie Alternative), ha condotto numerosi studi sedimentologici, geochimici e mineralogici sui sedimenti di fondo di tali bacini (Leoni *et al.*, 1991a, 1991b, 1992, 1995; Leoni e Sartori, 1996, 1997).

In una prima fase questi studi sono stati indirizzati all'individuazione delle più importanti sorgenti del materiale sedimentario e all'acquisizione della conoscenza dei principali meccanismi di distribuzione di tale materiale sulla piattaforma costiera. Queste

conoscenze hanno costituito la base per la fase successiva della ricerca, che è stata focalizzata sull'individuazione di accumuli di metalli pesanti nei sedimenti di fondo e sulle cause che li hanno determinati. In questa nota vengono riportati i risultati relativi ad uno studio, di carattere granulometrico, mineralogico e geochimico, dei sedimenti marini attuali della zona costiera immediatamente antistante le foci dei fiumi Arno e Serchio. Studi recenti (Leoni *et al.*, 1992) hanno evidenziato che gran parte della piattaforma costiera della Toscana settentrionale, compresa tra Livorno e Marina di Pietrasanta e tra la linea di costa e l'isobata dei 100 m, risulta largamente dominata proprio dalle alluvioni di questi due fiumi e che, in questa vasta area, sono presenti accumuli di metalli pesanti (Pb, Zn, Cr) e di As di probabile origine antropica (Leoni e Sartori, 1996). Lo studio dei sedimenti marini dell'area prospiciente le foci dei fiumi Arno e Serchio è stato quindi giudicato particolarmente significativo ai fini di una valutazione del contributo in metalli pesanti, al bacino marino dell'Alto Tirreno - Mar Ligure, di questi due corsi d'acqua, il primo dei quali drena zone a tassi di antropizzazione e industrializzazione particolarmente elevati.

L'area studiata

L'area marina presa in esame si estende per circa 180 Km² ed ha una forma approssimativamente rettangolare. Il lato maggiore (18 Km) si sviluppa parallelamente alla costa ed è compreso tra la foce del fiume Arno e Torre del Lago; il lato minore copre una distanza di circa 10 Km, tra la linea di costa e l'isobata dei 20 m (Fig. 1).

L'area presenta un fondo piatto, che degrada lentamente verso occidente; il litorale che la delimita ad est è caratterizzato da una linea di costa diritta e monotona, interrotta a sud soltanto dall'apice della Bocca d'Arno, che sporge leggermente verso occidente.

I materiali che si sedimentano in questo breve tratto di costa provengono da un'area continentale caratterizzata da una grande varietà di rocce, principalmente di natura sedimentaria. Tra le rocce sedimentarie sono ben rappresentate le rocce carbonatiche (appartenenti soprattutto alle formazioni che costituiscono la parte inferiore delle Unità a facies toscana e, in parte, alle formazioni delle Falde Liguri), quelle a composizione arenacea («Macigno» della Falda Toscana e torbiditi arenacee delle Falde Liguri), quelle a composizione marnosa e marnoso-argillosa (parte inferiore delle Falde Liguri) e argillosa (Serie Neoautoctona mio-pliocenica). Le rocce metamorfiche sono rappresentate da marmi, metaconglomerati, metarenarie e filladi (per lo più affioranti nei nuclei metamorfici delle Alpi Apuane e dei Monti Pisani). Tra le rocce magmatiche risultano rappresentate, in modo significativo, soltanto le ofioliti associate alle Falde Liguri. Di scarso rilievo sono le mineralizzazioni a minerali metallici.

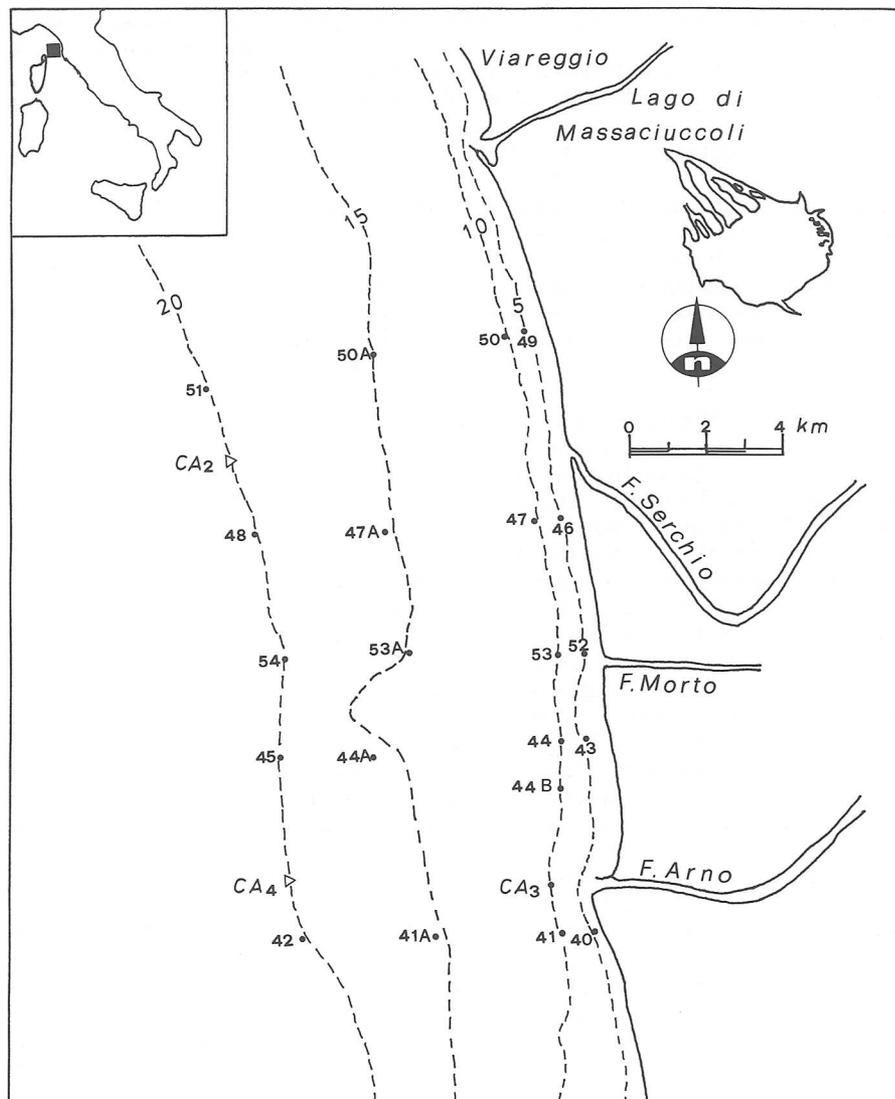


Fig. 1 - Localizzazione geografica delle stazioni di campionamento dei sedimenti studiati. I siti di prelievo dei campioni superficiali e delle carote sono indicati, rispettivamente, con punti pieni e con triangoli.

I principali corsi d'acqua che drenano l'area continentale sono l'Arno e il Serchio. Oltre a questi due corsi d'acqua, nell'area esaminata sfocia anche un corso d'acqua minore, il Fiume Morto, la cui influenza sulla composizione dei sedimenti marini è senz'altro da considerarsi trascurabile riguardo gli apporti terrigeni, ma potenzialmente significativa riguardo all'apporto di inquinanti.

Per quanto concerne la circolazione delle acque in relazione al trasporto e alla distribuzione dei sedimenti, particolare importanza assumono, per la zona studiata, soprattutto i «drifts» costieri, sia prossimali che distali. Secondo Aiello *et al.* (1975), nel tratto di costa preso in esame entrambi fluiscono prevalentemente da sud a nord, sebbene quello prossimale, che agisce nella zona compresa tra l'isobata dei 10 m e la terraferma, sia localmente soggetto a numerose inversioni stagionali ed annuali.

CAMPIONAMENTO E METODOLOGIE DI STUDIO

Il campionamento è stato eseguito con l'impiego della motonave «S. Teresa», messa a disposizione dall'E.N.E.A., nel novembre del 1994. Sono stati raccolti 22 campioni di sedimento superficiale e due carote della lunghezza di 20 cm. I campioni di sedimento superficiale sono stati prelevati utilizzando una benna Shipeck, le due carote con un carotiere «a gravità». Il campionamento è avvenuto per transetti, cioè lungo linee direttrici all'incirca perpendicolari alla linea di costa; su ciascun transetto il sedimento è stato prelevato in corrispondenza delle isobate dei 5, 10, 15 e 20 m. Le due carote, contrassegnate con le sigle C2 e C4, sono state prelevate sull'isobata dei 20 m, una in corrispondenza della foce dell'Arno, l'altra di fronte alla foce del Serchio. La posizione delle stazioni di prelievo del sedimento superficiale (pun-

ti pieni) e delle carote (triangoli) è indicata in Figura 1.

Ogni carota è stata suddivisa in otto sottocampioni, contrassegnati con la sigla della carota e con un numero che esprime la distanza media (misurata in centimetri) di prelievo del sottocampione dalla superficie della carota stessa.

I campioni, prima di essere studiati, sono stati sottoposti a dialisi per eliminare i sali solubili.

L'analisi granulometrica è stata effettuata sul campione globale (da cui non erano stati preliminarmente rimossi i bioclasti), mediante sedigrafo per la frazione inferiore a 63 μm e mediante setacciatura in acqua per la frazione superiore a 63 μm . Questo tipo d'indagine è stata eseguita soltanto sui campioni di sedimento superficiale, poiché gli otto sottocampioni in cui è stata suddivisa ogni carota non erano quantitativamente sufficienti per l'esecuzione di un'analisi granulometrica affidabile. Le analisi chimiche dei componenti maggiori e degli elementi in tracce (Rb, Sr, Ba, Zr, Ni, Co, Cu, V, Pb, Zn, Cr e As) sono state eseguite sul campione globale in fluorescenza a raggi-X, seguendo le procedure analitiche proposte da Franzini *et al.* (1975) e da Leoni e Saitta (1976). In un primo tempo i componenti volatili sono stati determinati globalmente come perdita alla calcinazione a 900 °C, sulla polvere essiccata a 110 °C. Successivamente l'anidride carbonica è stata determinata singolarmente, mediante gasometria (Leone *et al.*, 1988); attraverso la sua detrazione dal contenuto globale in componenti volatili è stato quindi ricavato il tenore in H_2O^+ .

La composizione mineralogica del campione globale e della frazione argillosa è stata determinata in diffrattometria di polvere a raggi-X. La stima quantitativa dei vari componenti mineralogici è stata ottenuta tramite una metodologia che combina i dati chimici con quelli diffrattometrici (Leoni *et al.*, 1988).

CARATTERI GRANULOMETRICI

I risultati delle analisi granulometriche effettuate sui campioni superficiali sono riportati in Tabella 1.

La Figura 2a illustra la distribuzione areale delle principali facies sedimentarie; per ogni stazione viene riportato anche il contenuto (% in peso) di argilla. L'analisi dei dati della tabella e l'esame della figura mettono chiaramente in evidenza che tra la linea di spiaggia e l'isobata dei 10 m predominano i sedimenti sabbiosi, mentre nella fascia compresa tra l'isobata dei 10 m e quella dei 20 m prevalgono i limi argillosi e le argille limose; all'interno di questa fascia i contenuti in argilla mostrano un generale, progressivo e significativo aumento verso il largo. I confini fra le varie fasce granulometriche presentano un andamento sinuoso, di modo che, in alcune zone, i sedimenti a granulometria più fine si spingono più vicino alla costa (all'incirca fino all'isobata dei 10 m) che in altre aree. Ciò avviene immediatamente a nord della foce dell'Arno e a nord della foce del Serchio, probabilmente in connessione con il verificarsi di processi di flocculazione di materiali fini nella

Tab. 1 - Composizione granulometrica dei campioni superficiali (I contenuti delle frazioni granulometriche sono espressi come % in peso).

Camp.	SA	LI	AR	Classificazione granulometrica
49	98.3	0.7	1.0	Sabbia
50	77.2	11.3	11.5	Sabbia
50A	7.2	46.4	46.4	Limo argilloso
51	3.7	43.3	53.0	Argilla limosa
46	96.3	1.7	1.9	Sabbia
47	95.1	1.8	1.1	Sabbia
47A	2.2	66.6	31.8	Limo argilloso
48	0.1	34.0	65.9	Argilla
52	93.0	4.1	2.9	Sabbia
53	96.1	2.0	1.9	Sabbia
53A	1.7	60.0	38.3	Limo argilloso
54	0.1	49.5	50.4	Argilla limosa
43	95.2	3.0	1.8	Sabbia
44	76.9	15.5	7.6	Sabbia
44A	0.0	43.0	57.0	Argilla limosa
45	4.5	46.3	49.2	Argilla limosa
44B	16.8	70.3	12.9	Limo
CA3	96.9	1.3	1.8	Sabbia
40	97.3	0.9	1.8	Sabbia
41	93.4	3.7	2.9	Sabbia
41A	0.0	63.5	36.5	Limo argilloso
42	1.9	42.7	55.4	Argilla limosa

SA = sabbia; LI = limo; AR = argilla

prima zona di mescolamento dell'acqua fluviale con quella marina. La posizione di queste zone è probabilmente conseguente al flusso diretto prevalentemente verso nord delle correnti sotto costa, che tende a spostare il pennacchio di torbida dei due fiumi più a nord rispetto alle posizioni delle loro foci.

COMPOSIZIONE MINERALOGICA

In tutti i campioni l'analisi mineralogica qualitativa ha evidenziato la presenza, tra i minerali non fillosilicatici, di quarzo, calcite, dolomite, plagioclasio e K-feldspato; tra i fillosilicati ha rilevato la presenza costante di mica bianca potassica, caolinite, clorite, vermiculite e smectite, e quella saltuaria di «intergrades» cloritici, interstratificati disordinati illite/smectite, interstratificati disordinati clorite/smectite e interstratificati regolari clorite/smectite, caratterizzati da un rapporto clorite/smectite di circa 60:40.

Nella Tabella 2 sono riportate le concentrazioni delle principali fasi mineralogiche nei campioni superficiali e nei sottocampioni delle due carote. I fillosilicati sono raggruppati in cinque sole categorie: illite, caolinite, clorite s.l., smectite e vermiculite. La metodologia utilizzata per l'analisi mineralogica quantitativa non consente infatti di stimare quantitativamente, con una buona affidabilità, né gli «intergrades» cloritici né gli interstratificati illite/smecti-

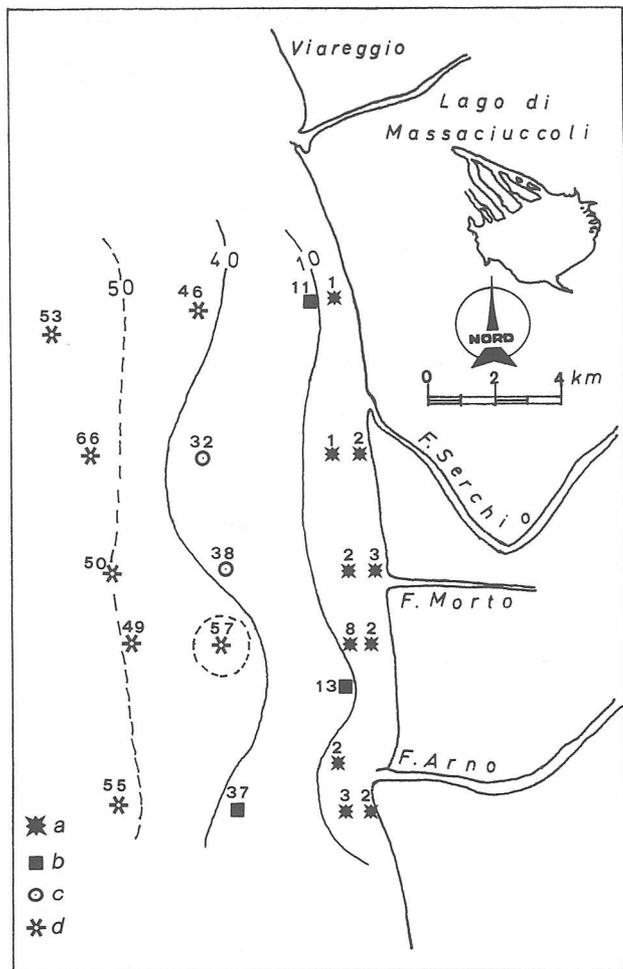


Fig. 2a - Distribuzione delle facies sedimentarie e del contenuto in argilla nei sedimenti superficiali (i numeri rappresentano i contenuti percentuali, in peso, di argilla; le linee, sia continue che tratteggiate, sono linee di isoconcentrazione dell'argilla). Simboli grafici: a = sabbia; b = limo; c = limo argilloso; d = argilla limosa.

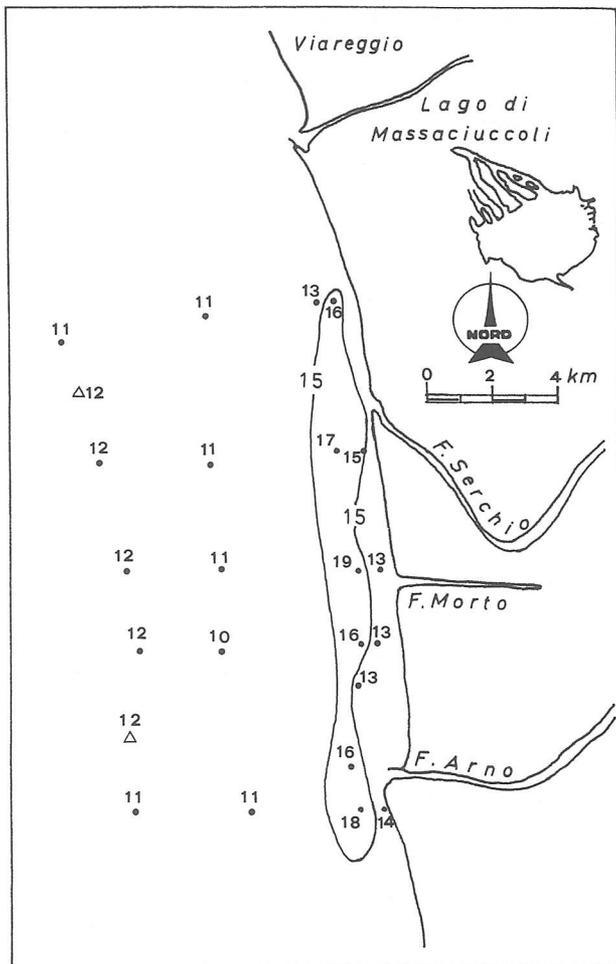


Fig. 2b - Distribuzione del contenuto in carbonati (calcite + dolomite) nei sedimenti superficiali (% in peso del campione globale).

te e clorite/smectite. Pertanto gli interstratificati clorite/smectite e gli «intergrades» cloritici risultano compresi, insieme alla clorite s.s., nella categoria «clorite s.l.», mentre gli interstratificati illite/smectite sono stati inseriti nella categoria «mica».

I sedimenti superficiali

Carbonati - I carbonati, costituiti principalmente da calcite e, subordinatamente, da dolomite, sono presenti con tenori per lo più compresi tra il 10 e il 17%. Questi contenuti sono molto vicini a quelli osservati da Gandolfi e Paganelli (1975) nelle sabbie dell'Arno (13%) e in quelle del Serchio (16%). È quindi plausibile ritenere che questi minerali, soprattutto nei sedimenti più grossolani, siano, per la maggior parte, di origine terrigena. La loro distribuzione areale appare piuttosto uniforme, fatta eccezione per una

stretta fascia sabbiosa, ad andamento parallelo alla linea di costa, posta all'incirca in corrispondenza dell'isobata dei 10 m, dove la concentrazione di questi minerali appare significativamente più elevata (15-19%) (Fig. 2b). L'arricchimento in carbonati in questa stretta fascia potrebbe essere dovuto ad un arricchimento meccanico dei carbonati terrigeni (caratterizzati da una maggiore densità rispetto a quarzo e feldspati) ad opera del «drift» costiero, particolarmente forte in questa area. Non si può tuttavia escludere che esso sia dovuto anche alla presenza, in questa zona, di una particolare frequenza di bioclasti, connessa con l'abbondanza di organismi marini, determinata dalle condizioni ambientali più favorevoli al loro sviluppo; è noto, infatti, che le zone a più alta energia ambientale, dove la sedimentazione fine è meno importante, sono, in genere, più propizie allo sviluppo di molti organismi bentonici.

Quarzo e feldspati - Questi componenti mostrano buone

Tab. 2 - Composizione mineralogica dei campioni superficiali e delle carote (I contenuti dei minerali sono espressi come % in peso).

Camp.	Qz	Cc	Do	Pg	Kf	Ka	Mi	Cl	Verm	Sm	Σ Fill
Campioni superficiali											
49	40	11	5	16	8	2	10	3	2	3	20
50	38	9	4	17	6	2	13	5	2	4	26
50A	21	7	4	6	3	5	30	10	6	8	59
51	20	8	3	6	3	6	29	9	7	9	60
46	40	10	5	17	6	2	11	4	2	3	22
47	37	12	5	16	6	2	13	3	4	3	24
47A	24	8	3	8	3	4	28	8	6	8	54
48	21	8	4	7	3	4	29	8	7	9	57
52	39	9	4	16	6	3	13	4	2	4	26
53	35	15	4	15	5	2	12	4	4	4	26
53A	23	7	4	7	3	5	29	9	5	8	56
54	22	9	3	7	3	5	28	9	5	9	56
43	38	9	4	16	5	3	15	3	3	4	28
44	37	11	5	17	5	2	13	3	3	4	25
44A	20	6	4	6	3	6	31	9	6	9	61
45	20	8	4	6	3	6	29	9	8	10	59
44B	33	9	4	13	5	4	17	4	5	6	36
CA3	33	10	6	16	4	2	15	3	4	6	30
40	39	10	4	17	6	1	14	3	2	4	24
41	35	14	4	17	5	3	12	3	3	4	25
41A	24	8	3	8	4	3	27	8	7	8	53
42	19	8	3	6	3	5	30	8	8	10	61
Campioni delle carote											
C2/0.5	22	9	3	9	2	4	27	8	7	9	55
C2/2	21	9	3	7	3	4	29	8	7	9	57
C2/5	23	9	3	9	3	4	26	8	7	8	53
C2/7	22	9	3	8	3	3	29	8	6	8	54
C2/9	20	8	3	8	2	4	32	8	7	8	59
C2/13	24	9	3	8	3	3	28	7	6	8	52
C2/15	24	9	3	9	3	3	27	7	7	8	52
C2/19	24	9	3	9	3	3	27	8	6	8	52
C4/0.5	21	9	3	8	4	4	27	8	7	9	55
C4/2	22	9	3	8	4	4	26	7	7	10	54
C4/5	18	7	4	6	2	4	33	8	7	10	62
C4/7	15	6	4	4	2	4	35	9	9	11	68
C4/9	23	9	3	8	4	3	25	7	8	10	53
C4/13	20	8	3	7	4	4	28	8	8	10	58
C4/15	19	6	3	8	2	4	34	9	7	8	62
C4/19	20	8	3	7	4	4	28	8	8	10	58

Qz = quarzo; Cc = calcite; Do = dolomite; Pg = plagioclasio; Kf = K-feldspato; Ka = caolinite; Mi = mica (illite + muscovite + interstratificati irregolari illite/smectite); Cl = clorite s.l.(clorite s.s.+ «intergrades» cloritici + interstratificati regolari e irregolari clorite/smectite); Verm = vermiculite; Sm = Smectite; Σ Fill = frazione fillosilicatica.

correlazioni positive tra loro e con le frazioni più grossolane dei sedimenti (sabbia) (Tab. 4). Le loro distribuzioni areali risultano, nelle loro linee generali, piuttosto simili l'una all'altra (Fig.3a e Fig. 3b). I contenuti di questi minerali diminuiscono progressivamente con l'aumento della distanza dalla linea di costa, parallelamente alla diminuzione di granulometria del sedimento e in maniera inversamente proporzionale all'andamento dei tenori in argilla (Fig. 2a).

Fillosilicati - Le miche (sotto questo nome sono compresi vari minerali come illiti, muscoviti e biotiti più o meno alterate) sono, tra i fillosilicati, i minerali più abbondanti. Le illiti predominano nei sedimenti più fini, mentre la muscovite è nettamente prevalente in quelli più grossolani; assai rare sono le biotiti. La quantità di mica (in particolare quella dell'illite) risulta fortemente influenzata dalla granulometria dei sedimenti; essa appare aumentare

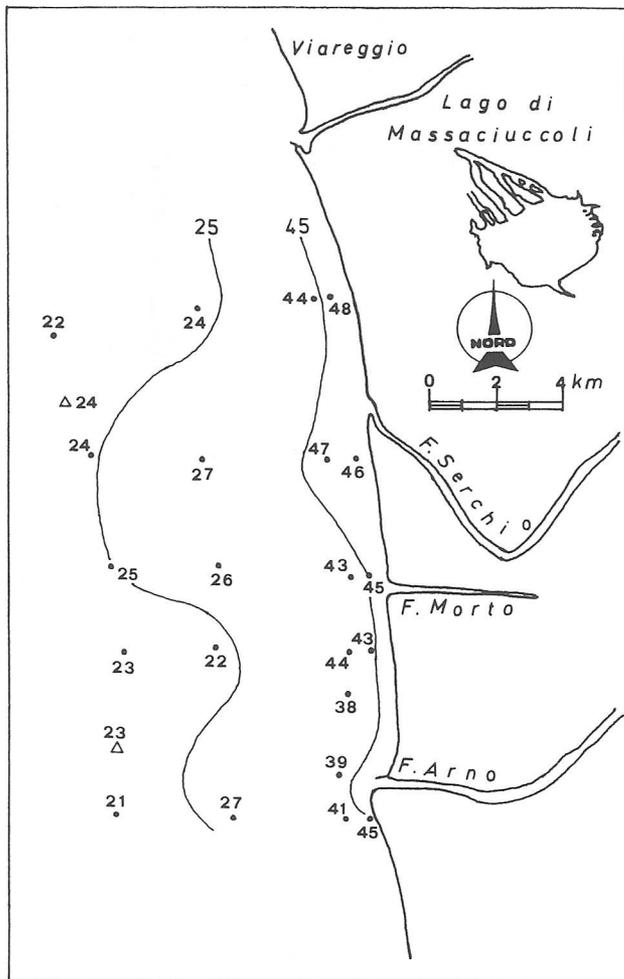


Fig. 3a - Distribuzione del contenuto in quarzo nei sedimenti superficiali (% in peso della frazione non-carbonatica).

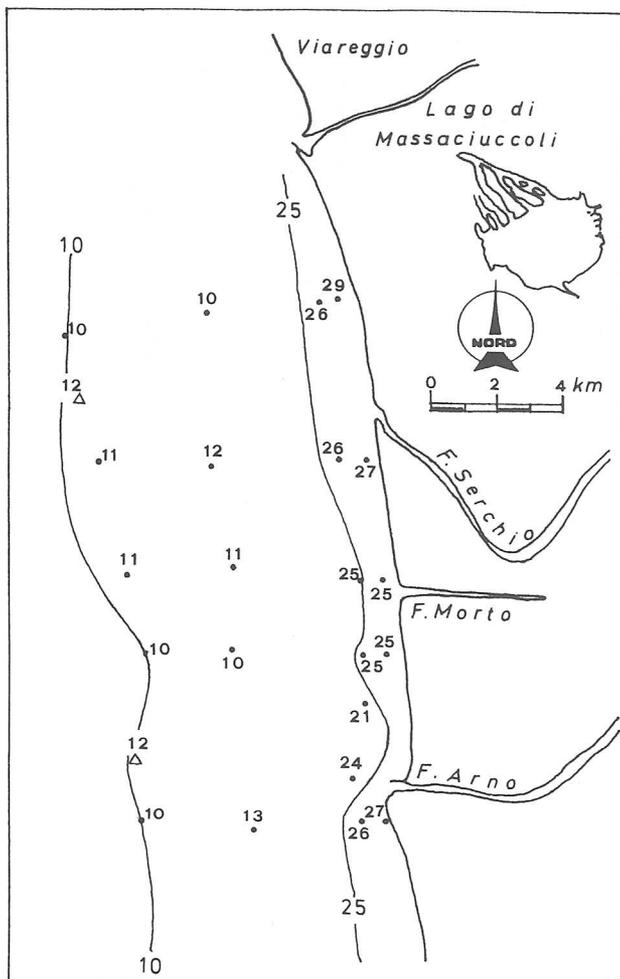


Fig. 3b - Distribuzione del contenuto in feldspati (plagioclasio + K-feldspato) nei sedimenti superficiali (% in peso della frazione non-carbonatica).

progressivamente dalla costa verso il largo (Fig. 4a), secondo un andamento che ricalca fedelmente quello della frazione argillosa del sediment, di cui l'illite è il costituente più importante.

Caolinite (Fig. 4b), clorite s.l. (Fig. 5a), vermiculite (Fig. 6a), e smectite (Fig. 6b) sono presenti in quantità subordinate rispetto alle miche. Nell'ambito di questi fillosilicati, di particolare interesse risulta la distribuzione delle fasi raggruppate nella categoria clorite s.l. Come già accennato, questa categoria comprende, oltre alle cloriti s.s., gli «intergrades» cloritici e gli interstratificati regolari e irregolari clorite/smectite. Nella Figura 5b è illustrata la distribuzione areale di queste fasi. La loro presenza e abbondanza consente di individuare, nell'area in studio, tre distinte «facies» mineralogiche. La facies A, situata nella fascia sabbiosa più vicina alla costa (entro l'isobata dei 5 m), è caratterizzata dalla assoluta dominanza della clorite s.s. e dalla costante presenza

dell'interstratificato regolare clorite/smectite. La facies B, situata nella fascia che comprende le sabbie più fini e i limi argillosi (tra l'isobata dei 5 m e quella dei 15 m), è caratterizzata dalla presenza di clorite s.s. e di «intergrades» cloritici, all'incirca nella proporzione di 1:1, e dalla comparsa, in quantità subordinate, di interstratificati disordinati clorite/smectite. Nella facies C, localizzata nella zona dove predominano le argille limose, risultano molto scarse le cloriti s.s., sono presenti in quantità minori gli interstratificati irregolari clorite/smectite, mentre abbondano gli «intergrades» cloritici. Tutti questi minerali, in particolare gli «intergrades» cloritici (Sartori *et al.*, 1979; Leoni *et al.*, 1992) e gli interstratificati regolari ed irregolari clorite/smectite (Quakernaat, 1968), sono caratteristici del carico di torbida dell'Arno. La loro distribuzione areale è interpretabile con un processo di frazionamento granulometrico, in accordo con una progressiva diminuzione delle

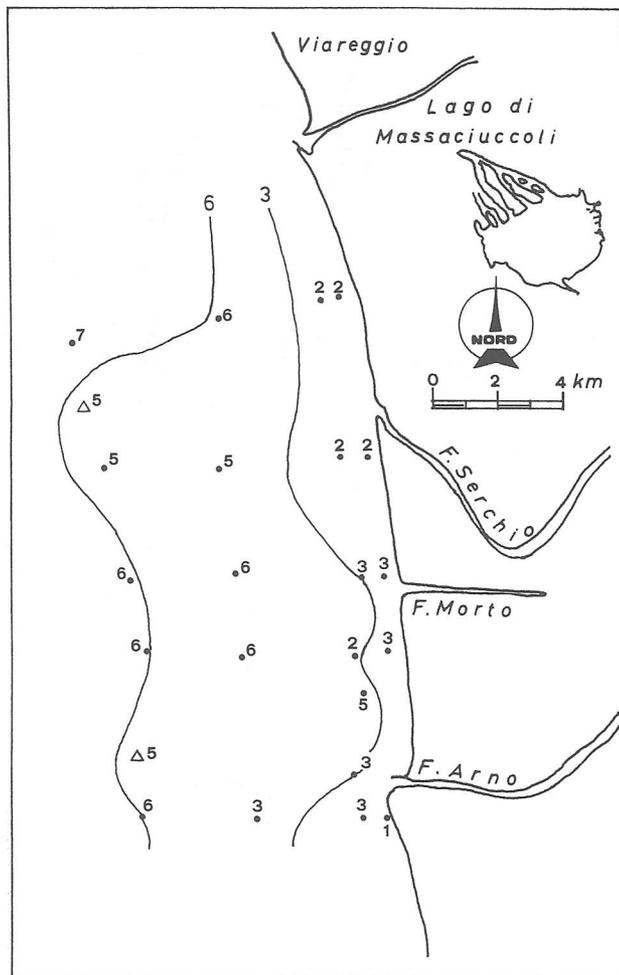
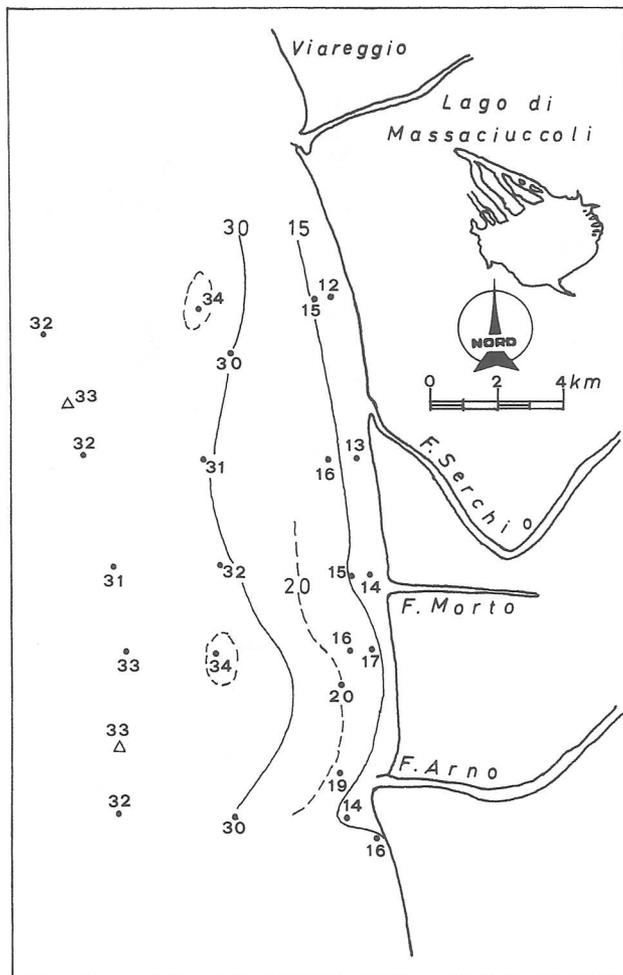


Fig. 4a - Distribuzione del contenuto in mica (illite + muscovite) nei sedimenti superficiali (% in peso della frazione non-carbonatica).

Fig. 4b - Distribuzione del contenuto in caolinite nei sedimenti superficiali (% in peso della frazione non-carbonatica).

dimensioni cristalline passando dalla clorite s.s. all'interstratificato regolare clorite/smectite, agli interstratificati irregolari clorite/smectite e, infine, agli «intergrades» cloritici. L'associazione degli «intergrades» cloritici alle frazioni più fini del carico di torbida dell'Arno determina la presenza di questi minerali in tutti quei sedimenti di fondo, situati nelle zone più al largo della piattaforma costiera, dove più importante, o addirittura esclusiva, è l'influenza delle alluvioni di questo fiume. Come evidenziato da Leoni *et al.* (1992), questi sedimenti coprono una vasta area che si estende dall'isola di Gorgona a sud, fino oltre Marina di Pietrasanta verso nord, e ben oltre l'isobata dei 200 m verso occidente.

I sedimenti delle carote

Le due carote esaminate mostrano, da un punto di vista mineralogico, una sostanziale uniformità pro-

cedendo dalla superficie alla parte più profonda (Tab. 2); esse presentano solo modeste variazioni, che riguardano essenzialmente il rapporto quantitativo tra i fillosilicati e gli altri minerali (quarzo + feldspati + carbonati) e che riflettono, presumibilmente, piccole variazioni di granulometria. Queste ultime appaiono giustificate dalla particolare posizione delle stazioni di prelievo, che in entrambi i casi è prossima ad un estuario fluviale, ambiente nel quale sono frequenti le alternanze di sedimenti fini e di sedimenti più grossolani.

CARATTERI CHIMICI

Elementi maggiori

Nella Tabella 3 sono riportati i contenuti in elementi maggiori dei campioni superficiali e dei campioni delle carote. La Tabella 4 riporta i valori dei coeffi-

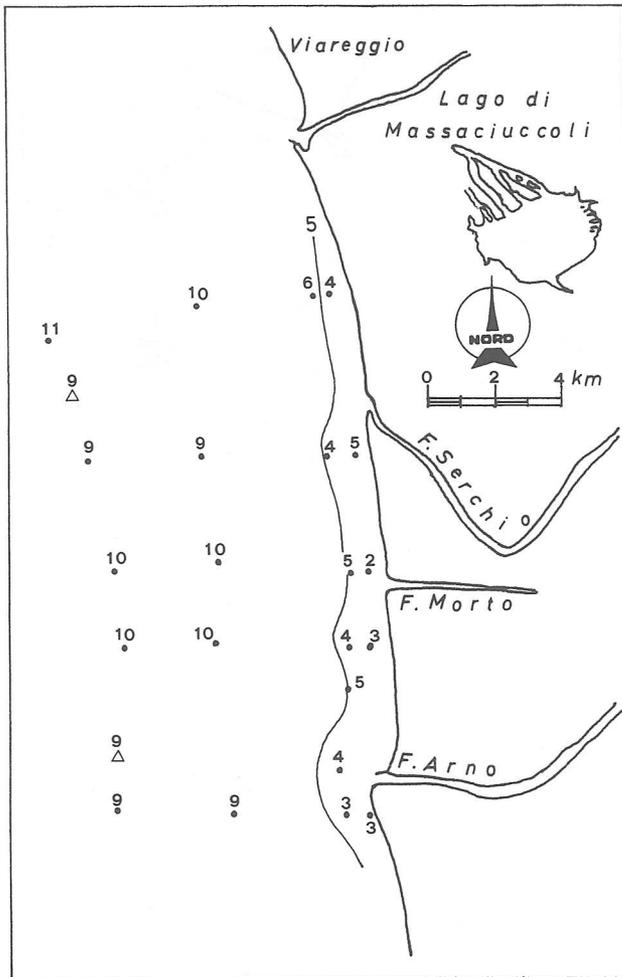


Fig. 5a - Distribuzione del contenuto in clorite s.l. (clorite s.s. + «intergrades» cloritici + interstratificati regolari e irregolari clorite/smectite) nei sedimenti superficiali (% in peso della frazione non-carbonatica).

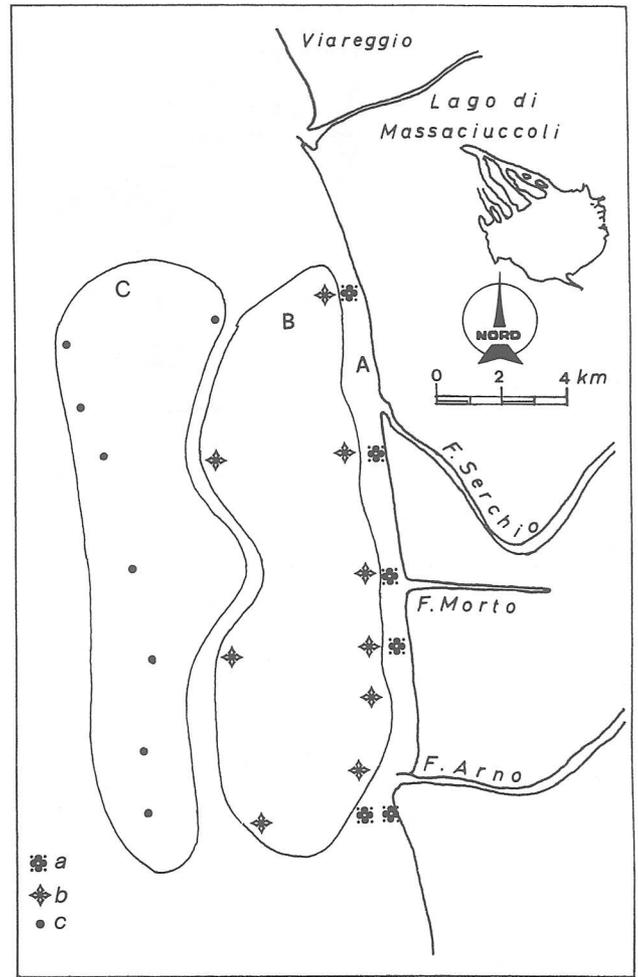


Fig. 5b - Distribuzione dei minerali cloritici nelle tre facies A, B e C. Simboli grafici: a = clorite s.s. (dominante) + interstratificato regolare clorite/smectite (subordinato); b = clorite s.s. + «intergrades» cloritici (in rapporto quantitativo all'incirca 1 : 1) + interstratificati irregolari clorite/smectite (molto subordinati); c = «intergrades» cloritici (dominanti) + interstratificati irregolari clorite/smectite (subordinati).

cienti di correlazione lineare tra elementi maggiori, componenti mineralogici e classi granulometriche, relativi ai soli sedimenti superficiali.

I sedimenti superficiali

La distribuzione degli elementi maggiori appare, in larga misura, condizionata dalla composizione mineralogica e granulometrica dei sedimenti. Alcuni di questi elementi, come Al, Fe, Mg e K, risultano legati prevalentemente alla frazione fillosilicatica ed alle classi granulometriche più fini (soprattutto all'argilla, ma, in parte, anche al limo). Il sodio e il calcio mostrano invece coefficienti di correlazione positivi elevati con la frazione granulometrica più

grossolana, cioè la sabbia, (rispettivamente $r = 0.96$ e $r = 0.83$) e con i costituenti mineralogici più abbondanti in essa contenuti. Al contrario il magnesio appare controllato essenzialmente dalle frazioni a granulometria più fine (frazioni argillosa e limosa); questo elemento mostra quindi correlazioni positive molto marcate con la frazione fillosilicatica ($r = 0.98$) e con tutti i suoi principali componenti.

Il fosforo ed il manganese risultano reciprocamente correlati ($r = 0.75$); entrambi presentano correlazioni positive significative con il titanio (P-Ti, $r = 0.87$; Mn-Ti, $r = 0.84$) e con alcuni elementi in tracce, come Zr, Cr, Ba (vedi Tab. 7). Da queste correlazioni appare chiaro che P, Mn e Ti sono legati soprattutto alla frazione pesante delle sabbie, costituita, di solito, da minerali quali apatite, rutilo, zircono, epidoti, spinelli, barite ecc..

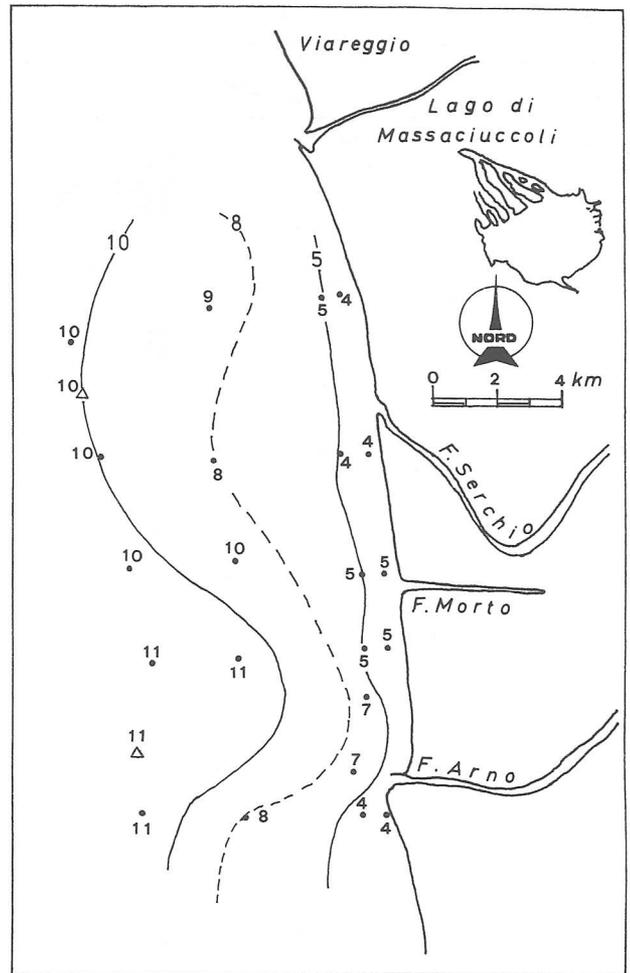
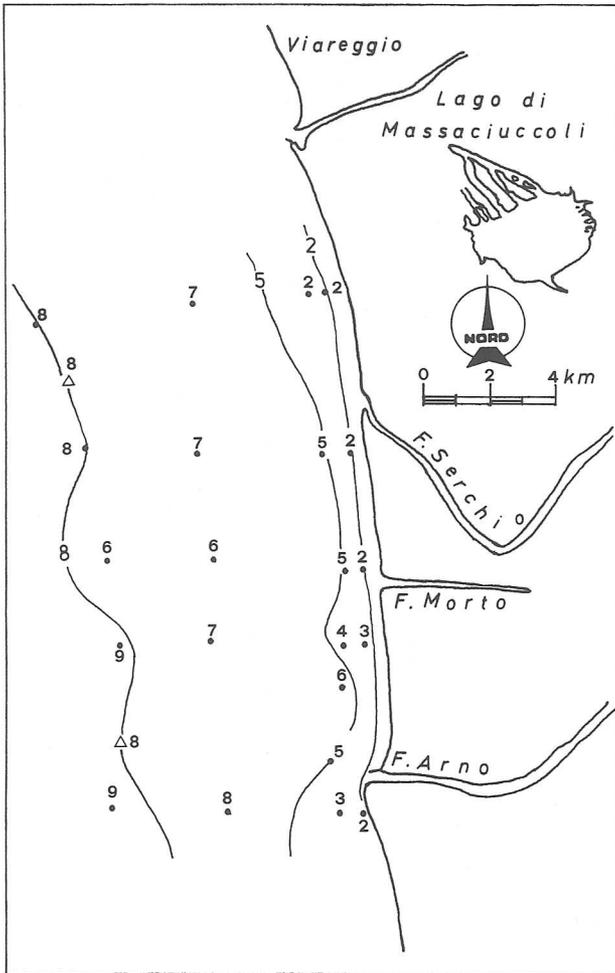


Fig. 6a - Distribuzione del contenuto in vermiculite nei sedimenti superficiali (% in peso della frazione non-carbonatica).

Fig. 6b - Distribuzione del contenuto in smectite nei sedimenti superficiali (% in peso della frazione non-carbonatica).

I sedimenti delle carote

La composizione chimica dei sedimenti si mantiene piuttosto uniforme lungo tutto il profilo di ciascuna carota (Tab. 3). Le modeste differenze che si osservano interessano soprattutto i tenori di CaO, Al₂O₃, SiO₂ e Fe₂O₃ e sono da mettersi in relazione, essenzialmente, con piccole variazioni della composizione granulometrica e mineralogica dei sedimenti.

Elementi in tracce

Le concentrazioni degli elementi in tracce presi in considerazione sono riportate nella Tabella 5. L'analisi della loro distribuzione si è basata sia sulle correlazioni che questi elementi presentano tra di loro e con le varie fasi mineralogiche e frazioni granulometriche (Tab. 6 e Tab. 7) sia sulle mappe (Figg. 8a, 8b, 9a, 9b) che evidenziano le zone dove sono pre-

senti concentrazioni «anomale» rispetto al contenuto medio naturale («background» naturale).

Tra gli elementi in traccia considerati, Sr, Rb, Ba e Zr non sono comunemente considerati elementi inquinanti; l'analisi della loro distribuzione è stata effettuata soprattutto ai fini di discriminare meglio il carattere antropogenico o naturale degli eventuali arricchimenti in metalli pesanti (Ni, Co, Cu, V, Pb, Zn, Cr) e As.

Rb, Sr, Ba e Zr

Nei sedimenti superficiali il rubidio risulta correlato con le frazioni a granulometria più fine, argilla (r = 0.97) e limo (r = 0.78). Esso presenta quindi ottime correlazioni positive con tutti i minerali argillosi. Molte di queste correlazioni sono evidentemente correlazioni indirette, in quanto, per ragioni cristallografiche, questo elemento è in effetti contenuto prevalen-

Tab. 3 - Composizione chimica dei campioni superficiali e dei campioni delle carote
 (I componenti maggiori sono espressi come % in peso).

Camp.	H ₂ O*	CO ₂	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
Campioni superficiali												
49	0.48	7.10	1.92	2.43	9.36	64.85	0.09	2.18	8.05	0.36	0.09	3.09
50	1.71	5.83	2.03	2.56	10.92	65.06	0.12	1.84	6.02	0.42	0.09	3.38
50A	5.13	5.32	0.79	3.83	16.78	52.54	0.13	2.60	5.38	0.76	0.11	6.62
51	6.33	4.20	0.76	3.84	17.05	51.96	0.14	2.64	5.32	0.78	0.12	6.85
46	0.38	6.40	2.01	2.52	10.00	65.00	0.17	1.84	7.64	0.60	0.10	3.34
47	0.65	7.20	1.94	2.59	10.02	62.50	0.28	1.81	8.13	0.94	0.11	3.83
47A	4.09	5.25	0.98	3.60	16.03	54.98	0.13	2.46	5.43	0.76	0.11	6.19
48	4.90	5.76	0.84	3.62	16.20	52.80	0.13	2.50	5.88	0.76	0.11	6.49
52	0.52	5.53	1.98	2.64	11.01	65.49	0.10	2.00	7.04	0.41	0.09	3.19
53	0.15	8.21	1.73	2.60	9.77	59.11	0.44	1.66	10.00	1.58	0.17	4.58
53A	4.47	4.88	0.86	3.65	16.61	54.09	0.12	2.59	5.23	0.76	0.10	6.65
54	3.90	5.61	0.84	3.69	16.38	53.37	0.13	2.56	5.85	0.79	0.12	6.76
43	0.58	5.68	1.94	2.83	11.41	64.40	0.10	2.07	6.99	0.43	0.10	3.47
44	0.20	7.14	2.02	2.58	10.41	63.00	0.15	1.88	8.06	0.58	0.10	3.88
44A	6.77	3.86	0.76	3.83	17.32	52.54	0.13	2.69	4.46	0.79	0.12	7.08
45	5.78	5.62	0.78	3.67	16.48	51.85	0.14	2.53	5.53	0.76	0.13	6.73
44B	1.20	6.45	1.53	2.88	13.00	61.29	0.17	2.04	6.45	0.63	0.10	4.26
CA3	4.54	7.09	1.89	2.58	10.50	60.52	0.17	1.74	6.94	0.57	0.10	3.57
40	0.40	6.09	2.04	2.57	10.17	65.64	0.10	1.94	7.21	0.43	0.10	3.31
41	0.19	7.89	2.00	2.64	10.29	61.38	0.19	1.77	9.06	0.60	0.12	3.87
41A	4.67	5.17	0.94	3.65	16.08	54.58	0.15	2.44	5.39	0.75	0.10	6.17
42	5.46	5.32	0.73	3.77	17.12	51.82	0.14	2.63	5.33	0.78	0.10	6.80
Campioni delle carote												
C2/0.5	4.14	5.40	1.08	3.43	16.22	54.63	0.14	2.31	5.87	0.75	0.10	5.94
C2/2	4.34	5.26	0.83	3.64	16.31	53.81	0.13	2.54	5.80	0.77	0.11	6.46
C2/5	4.21	5.13	1.13	3.37	15.86	55.16	0.13	2.27	6.10	0.73	0.10	5.80
C2/7	5.12	5.07	0.88	3.62	16.16	53.75	0.14	2.49	5.54	0.75	0.10	6.39
C2/9	4.94	4.96	0.76	3.74	16.98	52.67	0.13	2.68	5.29	0.80	0.11	6.93
C2/13	4.27	5.01	1.03	3.61	15.77	54.95	0.13	2.44	5.71	0.72	0.10	6.27
C2/15	5.17	5.06	1.07	3.40	15.22	54.98	0.13	2.35	5.81	0.75	0.10	5.95
C2/19	4.46	4.98	1.05	3.52	15.44	54.58	0.13	2.41	6.15	0.73	0.12	6.23
C4/0.5	4.76	5.41	1.04	3.37	16.04	54.13	0.14	2.31	6.08	0.74	0.10	5.88
C4/2	5.22	5.27	0.99	3.46	15.51	54.29	0.14	2.35	5.91	0.74	0.10	6.01
C4/5	6.59	5.06	0.69	3.78	17.20	50.74	0.14	2.67	5.26	0.77	0.11	6.98
C4/7	8.50	4.12	0.50	3.87	18.32	49.01	0.15	2.84	4.27	0.81	0.11	7.50
C4/9	5.72	5.35	0.95	3.39	15.35	54.05	0.14	2.33	5.96	0.76	0.10	5.89
C4/13	5.39	5.06	0.73	3.82	17.10	52.29	0.12	2.70	5.15	0.75	0.09	6.79
C4/15	5.16	4.93	0.76	4.01	17.67	52.38	0.12	2.76	4.27	0.80	0.08	7.05
C4/19	4.75	4.89	0.72	3.75	17.06	52.80	0.12	2.70	5.66	0.78	0.09	6.66

temente nelle miche, rappresentate principalmente dall'illite.

Lo stronzio mostra una buona correlazione con la calcite, che è un componente importante delle sabbie; in misura minore esso è quindi correlato anche con gli altri principali minerali delle sabbie. Tale correlazione è, in parte, di natura primaria (nel caso dei feldspati lo Sr può essere contenuto in quantità significative nel reticolo di questi minerali), mentre è certamente indiretta quella con il quarzo. Indirette appaiono anche le

significative correlazioni positive che l'elemento presenta con altri elementi, quali P, Ba e Zr; tali correlazioni sono dovute al fatto che i più alti tenori in carbonati (cui lo Sr è prevalentemente legato) sono associati alle sabbie più ricche in minerali pesanti, nei quali P, Ba e Zr sono normalmente contenuti. Una concentrazione più elevata di carbonati e minerali pesanti si osserva soprattutto nei sedimenti sabbiosi situati in corrispondenza dell'isobata dei 10 m, dove, per effetto dell'azione del «drift» costiero distale, si ha un

Tab. 4 - Coefficienti di correlazione lineare tra componenti maggiori, minerali e frazioni granulometriche nei campioni superficiali (n = 22).

	CO ₂	H ₂ O ⁺	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Qz	Cc	Do	Pg	Kf	Ka	Mi	Cl	Sm	∑ Fill	SA	LI	
H ₂ O ⁺	-.74																								
Na ₂ O	.71	-.90																							
MgO	-.78	.89	-.97																						
Al ₂ O ₃	-.80	.90	-.98	.99																					
SiO ₂	.58	-.90	.97	-.84	-.93																				
P ₂ O ₅	.59	-.27	.18	-.26	-.31	.04																			
K ₂ O	-.83	.84	-.93	.94	.95	-.85	-.46																		
CaO	.92	-.85	.78	-.83	-.87	.68	.61	-.85																	
TiO ₂	.15	.20	-.36	.28	.23	-.47	.84	.08	.16																
MnO	.22	.12	-.25	.19	.13	-.39	.75	.01	.27	.87															
Fe ₂ O ₃	-.67	.87	-.98	.97	.96	-.98	-.10	.90	-.73	.44	.34														
Qz	.67	-.93	.98	-.96	-.97	.99	.16	-.90	.77	-.36	-.27	-.98													
Cc	.92	-.75	.69	-.73	-.78	.55	.69	-.30	.96	.28	.38	-.62	.65												
Do	.57	-.41	.64	-.69	-.67	.57	.15	-.63	.50	-.22	-.20	-.65	.59	.38											
Pg	.73	-.90	1.00	-.98	-.98	.97	.21	-.95	.80	-.33	-.23	-.98	.98	.71	.64										
Kf	.60	-.85	.87	-.89	-.89	.91	.09	-.73	.70	-.37	-.28	-.89	.92	.59	.57	.87									
Ka	-.70	.80	-.85	.86	.86	-.83	-.24	.83	-.71	.20	.22	.84	-.85	-.66	-.49	-.86	-.70								
Mi	-.76	.91	-.98	.98	.99	-.94	-.28	.93	-.85	.26	.24	.96	-.97	-.75	-.65	-.98	-.92	.80							
Cl	-.71	.92	-.99	.97	.98	-.97	-.17	.91	-.80	.36	.28	.98	.99	-.69	-.63	-.99	-.89	.86	.97						
Sm	-.73	.94	-.96	.94	.96	-.95	-.26	.89	-.82	.26	.21	.94	-.97	-.71	-.57	-.96	-.88	.88	.94	.96					
∑ Fill	-.76	.93	.99	.98	.99	-.96	-.25	.93	-.84	.29	.19	.98	-.99	-.74	-.64	-.99	-.91	.86	.99	.99	.97				
SA	.72	-.84	.96	-.94	-.97	.90	.27	-.90	.83	-.24	-.11	-.94	.94	.74	.95	.95	.85	-.81	-.95	-.95	-.92	-.96			
LI	-.62	.68	-.83	.83	.85	-.75	-.24	.77	-.75	.20	.04	.80	-.79	-.66	-.82	-.82	-.76	.68	.83	.81	.78	.83	-.94		
AR	-.73	.89	-.95	.92	.95	-.93	-.27	.92	-.80	.25	.18	.95	-.96	-.71	-.95	-.95	-.83	.83	.94	.96	.94	.96	-.92	.73	

Fe₂O₃ = ferro totale espresso come Fe₂O₃

Qz = quarzo; Cc = calcite; Do = dolomite; Pg = plagioclasio; Kf = K-feldspato; Ka = caolinite; Mi = mica; Cl = clorite s.l. + vermiculite; Sm = smectite; ∑ Fill = frazione fillosilicatica; SA

= sabbia; LI = limo; AR = argilla

n = numero di campioni.

Tab. 5 - Contenuti degli elementi in tracce nei campioni superficiali e nei campioni delle carote (ppm).

Camp.	Rb	Sr	Ba	Zr	Cr	V	Ni	Co	Cu	Zn	Pb	As
Campioni superficiali												
49	84	218	311	142	94	41	45	9	11	28	16	5
50	78	188	295	155	110	57	57	11	11	47	15	6
50A	145	181	320	158	195	148	103	23	30	102	24	10
51	149	179	329	145	207	157	107	25	33	109	26	12
46	72	213	308	221	165	55	49	10	12	35	14	7
47	68	250	440	695	239	66	50	11	12	41	16	7
47A	131	179	323	163	175	129	94	20	24	88	20	8
48	143	188	323	150	192	143	101	22	32	100	24	12
52	78	199	300	158	98	50	52	10	12	38	14	6
53	66	297	732	1665	559	87	54	12	13	39	18	7
53A	141	173	332	141	188	144	103	21	28	97	19	10
54	141	184	336	149	190	146	103	21	32	107	26	12
43	84	199	301	98	92	54	55	11	12	36	14	6
44	76	235	314	396	116	57	52	11	13	42	15	6
44A	153	160	335	127	209	159	112	25	38	115	26	13
45	141	184	317	142	197	149	102	23	34	109	25	13
44B	84	199	342	852	178	80	64	13	24	67	19	8
CA3	70	199	310	531	120	55	53	10	12	41	15	8
40	78	211	297	127	112	52	53	11	12	36	14	7
41	70	276	353	755	156	66	53	12	12	40	17	9
41A	131	179	341	185	181	133	97	21	32	99	22	10
42	147	183	329	161	207	155	107	25	39	113	26	12
Campioni delle carote												
C2/0.5	125	181	310	158	171	124	95	20	26	101	20	10
C2/2	139	184	323	147	188	143	101	22	29	101	24	10
C2/5	117	184	306	169	165	119	92	19	26	85	18	10
C2/7	133	175	323	142	185	140	98	21	28	98	20	11
C2/9	151	117	325	144	204	157	107	24	33	109	23	11
C2/13	133	181	325	149	178	132	95	22	24	93	21	10
C2/15	161	162	313	142	171	125	90	20	22	87	18	10
C2/19	131	188	314	147	178	129	94	21	24	93	22	10
C4/0.5	123	184	313	164	171	122	94	19	29	94	18	11
C4/2	127	183	320	164	179	128	96	20	29	96	25	10
C4/5	155	181	330	127	215	164	110	24	42	119	29	11
C4/7	172	173	321	114	230	185	121	27	52	135	32	11
C4/9	127	186	316	181	180	127	92	20	30	94	22	10
C4/13	170	198	340	141	212	153	109	24	31	101	21	10
C4/15	161	162	332	142	207	157	114	25	33	104	21	11
C4/19	151	188	332	138	193	151	108	23	30	100	20	9

arricchimento selettivo dei minerali aventi una densità superiore a quella di quarzo e feldspati.

Le distribuzioni di bario e zirconio sono molto simili fra loro. I valori dei coefficienti di correlazione lineare riportati nelle Tabelle 6 e 7 suggeriscono che i tenori di questi elementi siano controllati, principalmente, dalla maggiore o minore quantità di fasi mineralogiche accessorie, quali barite e zirconio, presenti nel sedimento. Poiché questi minerali si concentrano soprattutto nella frazione pesante delle sabbie, l'abbondanza di tale frazione determina anche le quantità di Ba e Zr nel sedimento globale. Lo stretto legame tra questi elementi e la frazione

pesante della sabbia spiega anche gli elevati coefficienti di correlazione tra Ba e Zr e gli altri elementi contenuti nella stessa frazione, quali P (legato alle apatiti), Ti (legato al rutilo e all'ilmenite), Mn (contenuto negli spinelli, negli epidoti, ecc.) e Cr (contenuto prevalentemente negli spinelli).

Nelle due carote le variazioni dei tenori di Rb, Sr, Ba e Zr sono piuttosto modeste; tali variazioni sono riconducibili essenzialmente a piccole variazioni di concentrazione delle fasi mineralogiche nelle quali questi elementi sono principalmente contenuti.

Ni, Co, Cu, V, Pb, Zn, Cr e As

Tab. 6 - Coefficienti di correlazione lineare tra elementi in tracce, minerali e frazioni granulometriche nei campioni superficiali (n = 22) (Tra parentesi i coefficienti di correlazione calcolati escludendo i sedimenti sabbiosi; n = 11).

	Qz	Cc	Do	Pg	Kf	Ka	Mi	Cl	Sm	Σ Fill	SA	LI	AR	Rb	Sr	Ba	Zr	Cr	V	Ni	Co	Cu	Zn	Pb	
Rb	-96 (-88)	-77 (-47)	-64 (36)	-98 (-89)	-83 (56)	.85 (84)	.97 (94)	.97 (69)	.94 (78)	.98 (91)	-93 (17)	.78 (-79)	.97 (74)												
Sr	.61 (.04)	.98 (.81)	.37 (-24)	.66 (-14)	.54 (.01)	-58 (-34)	-71 (.02)	-64 (.04)	-68 (-16)	-69 (-28)	.69 (.20)	-63 (-17)	-66 (.12)	-73 (-36)											
Ba	.09 (.30)	.62 (-01)	-01 (-42)	.11 (-57)	.06 (-26)	-17 (.24)	-19 (.24)	-09 (-47)	-18 (-21)	-16 (-15)	.19 (-70)	-18 (.32)	-19 (-15)	-24 (-06)	.67 (-42)										
Zr	.31 (.59)	.77 (.45)	.22 (-57)	.36 (.61)	.22 (-73)	-31 (-76)	-43 (.56)	-33 (-47)	-37 (-78)	-39 (-54)	.36 (-06)	-25 (.50)	-43 (-49)	.80 (.46)		.86 (.19)									
Cr	-21 (-94)	.38 (-34)	-18 (.20)	-20 (-91)	-21 (.41)	.11 (.86)	.10 (.72)	.22 (.79)	.12 (.82)	.14 (.98)	-10 (.19)	.07 (-77)	.12 (.72)	.06 (.94)	.46 (-27)	.94 (-04)	.74 (-58)								
V	-98 (-92)	-63 (-35)	-65 (.25)	-98 (-93)	-89 (.48)	.85 (.89)	.96 (.62)	.99 (.78)	.95 (.83)	.98 (.95)	.98 (.22)	.79 (-74)	.95 (.68)	.96 (.96)	.57 (-30)	.01 (-02)	-.27 (-67)	.30 (.98)							
Ni	-98 (-83)	-75 (-48)	-65 (.27)	-99 (-83)	-88 (.41)	.85 (.82)	.99 (.83)	.98 (.62)	.96 (.76)	.99 (.89)	-95 (.03)	.81 (-66)	.97 (.64)	.99 (.96)	.70 (-50)	-.19 (.17)	-.44 (-69)	.12 (.94)	.98 (.96)						
Co	-98 (-89)	-68 (-37)	-66 (.11)	-98 (-87)	-88 (.30)	.87 (.80)	.97 (.74)	.98 (.78)	.95 (.72)	.99 (.98)	-93 (.26)	.77 (-70)	.97 (.63)	.97 (.87)	.62 (-28)	-.11 (-08)	-.37 (-43)	.20 (.97)	.99 (.91)	.99 (.86)					
Cu	-96 (-77)	-70 (-17)	-63 (.06)	-97 (-66)	-85 (.02)	.87 (.56)	.95 (.85)	.96 (.65)	.95 (.62)	.97 (.76)	-95 (-15)	.82 (-65)	.96 (.68)	.95 (.69)	.65 (-18)	-.14 (.22)	-.35 (-27)	.17 (.83)	.96 (.77)	.97 (.81)	.97 (.81)				
Zn	-98 (-80)	-72 (-20)	-65 (.02)	-98 (-74)	-88 (.16)	.86 (.66)	.97 (.71)	.98 (.70)	.96 (.70)	.99 (.82)	-96 (-06)	.83 (-61)	.97 (.62)	.97 (.77)	.68 (-28)	-.16 (.22)	-.38 (-39)	.15 (.89)	.98 (.86)	.99 (.86)	.99 (.84)	.99 (.97)			
Pb	-94 (-73)	-54 (.12)	-63 (-08)	-94 (-70)	-79 (.24)	.84 (.53)	.89 (.62)	.94 (.79)	.91 (.60)	.92 (.69)	-89 (.07)	.72 (-77)	.94 (.75)	.91 (.69)	.50 (.08)	-.01 (-01)	-.22 (-31)	.29 (.78)	.95 (.76)	.92 (.67)	.95 (.74)	.95 (.80)	.95 (.83)		
As	-93 (-78)	-53 (.10)	-54 (.15)	-89 (-67)	-84 (.25)	.83 (.61)	.87 (.01)	-90 (.67)	.92 (.75)	.90 (.67)	-84 (-12)	.65 (-83)	.92 (.86)	.86 (.71)	.49 (.08)	-.09 (.07)	-.25 (-49)	.21 (.78)	.92 (.78)	.90 (.72)	.92 (.66)	.92 (.82)	.92 (.80)	.93 (.84)	

Qz = quarzo; Cc = calcite; Do = dolomite; Pg = plagioclasio; Kf = K-feldspato; Ka = caolinite; Mi = mica; Cl = clorite s.l. + vermiculite; Sm = smectite; Σ Fill = frazione fillosilicatica; SA = sabbia; LI = limo; AR = argilla
n = numero di campioni.

L'analisi dei dati

L'analisi della distribuzione dei metalli pesanti Ni, Co, Cu, V, Pb, Zn, Cr e dell'arsenico, potenziali elementi inquinanti, è stata soprattutto finalizzata ad evidenziarne eventuali accumuli.

Il procedimento seguito per tale analisi si è basato sui criteri già applicati in studi analoghi, condotti sui sedimenti della piattaforma costiera toscana da Leoni *et al.* (1991b, 1995) e Leoni e Sartori (1996, 1997). Tali criteri comportano:

a) la «normalizzazione» del contenuto dell'elemento considerato, in modo da minimizzare l'influenza della composizione granulometrica e di quella mineralogica.

b) la determinazione della «linea di base», cioè del contenuto naturale medio dell'elemento nella zona considerata, rispetto al quale stabilire arricchimenti (o impoverimenti).

I dati riportati in Tab. 6 mostrano, in modo molto evidente, che l'arsenico e tutti i metalli pesanti presi in esame, con la sola eccezione del Cr, presentano correlazioni positive molto elevate con le frazioni più fini del sedimento e con i minerali fillosilicatici in esse contenuti; ciò significa che questi elementi sono prevalentemente associati a tali minerali come componenti essenziali (o accessori) della loro struttura o come ioni adsorbiti. Per analogia con la procedura seguita negli studi precedenti sui sedimenti della piattaforma costiera toscana (Leoni *et al.*, 1992, 1995; Leoni e Sartori, 1996, 1997), la normalizzazione dei contenuti di questi elementi è stata pertanto effettuata rispetto alla somma delle concentrazioni dei minerali fillosilicatici.

Il Cr, che non mostra alcuna correlazione con le varie frazioni mineralogiche e/o granulometriche, presenta tuttavia coefficienti di correlazione positivi significativi con alcuni elementi in tracce, quali Zr e Ba, che, come abbiamo già discusso precedentemente, appaiono sostanzialmente legati alla frazione pesante dei sedimenti sabbiosi. Ciò indica che, in quest'ultimo tipo di sedimenti, il Cr è associato prevalentemente a tale frazione, presumibilmente come cromo-

te, e che la sua distribuzione globale è fortemente influenzata dagli elevati tenori che esso raggiunge nei campioni dove questa frazione è più abbondante. Se si escludono tali campioni e i coefficienti di correlazione lineare vengono calcolati solo sui sedimenti a granulometria più fine, quali le argille limose e i limi argillosi (valori riportati tra parentesi, in Tab. 6), anche per il Cr si osservano correlazioni positive elevate con la frazione argillosa ($r = 0.72$) e con la frazione fillosilicatica ($r = 0.98$). Pertanto anche per questo metallo pesante è ammissibile la normalizzazione dei contenuti rispetto ai tenori in frazione fillosilicatica, quando si operi sui sedimenti fini.

Poiché la relazione metallo/frazione fillosilicatica è, con buona approssimazione, lineare, per ogni elemento è possibile calcolare l'equazione della retta di regressione elemento-frazione fillosilicatica e da essa ricavare la concentrazione di ciascun elemento nella frazione fillosilicatica media presente nell'area campionata. I campioni, il cui contenuto in un determinato elemento (normalizzato alla frazione fillosilicatica) si discosta dal contenuto medio per più di 2σ , vengono considerati campioni «anomali» per quel certo elemento, cioè campioni arricchiti (o impoveriti) in quell'elemento rispetto alla concentrazione di riferimento.

La scelta dei campioni sui quali calcolare la retta di regressione metallo-frazione fillosilicatica e dai quali ricavare quindi il «background» naturale rappresenta un problema delicato quando si operi in aree suscettibili di essere state interessate da processi di contaminazione antropica. Nei casi in cui si disponga di carote e lungo il profilo di queste si osservi un aumento significativo delle concentrazioni degli elementi investigati procedendo dalle porzioni più profonde a quelle più superficiali della colonna (senza che tale incremento sia accompagnato da variazioni mineralogiche e/o granulometriche di rilievo), la popolazione dei campioni da prendere in considerazione è rappresentata dai sedimenti delle parti più profonde, presumibilmente non inquinate, delle carote. Nell'area esaminata nel presente studio le due carote disponibili presentano, lungo l'intero profilo,

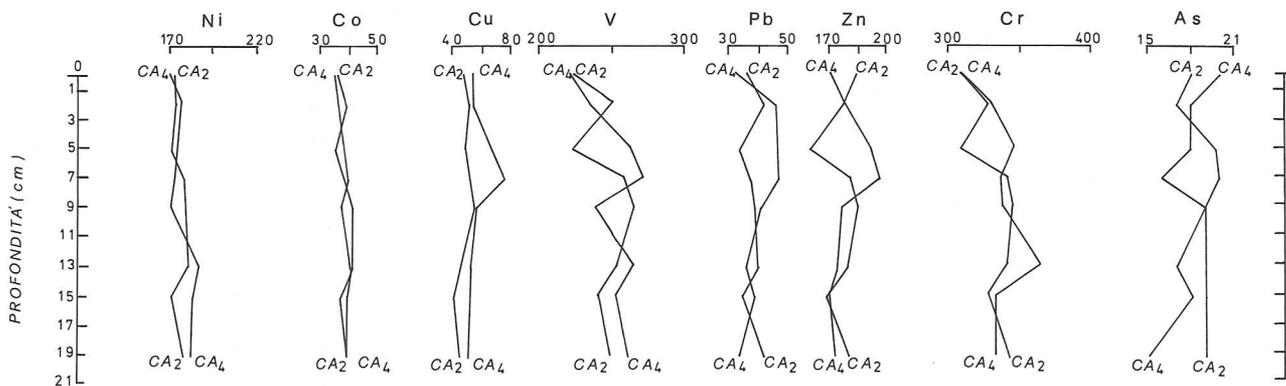


Fig. 7 - Distribuzione delle concentrazioni di Ni, Co, Cu, V, Pb, Zn, Cr, As, esprese in ppm, nelle carote CA2 e CA4. I valori delle concentrazioni sono normalizzati ad un contenuto del 100% di frazione fillosilicatica.

una distribuzione piuttosto uniforme sia dei metalli pesanti che dell'arsenico. Le modeste variazioni dei contenuti assoluti di questi elementi appaiono legate essenzialmente a piccole variazioni nella composizione mineralogica e/o granulometrica del sedimento; esse risultano ancora più contenute (e comunque sempre comprese entro 2σ) nel caso in cui si considerino i valori di concentrazione normalizzati rispetto alla frazione fillosilicatica (Fig. 7). Tale andamento distributivo rende inutilizzabili queste carote ai fini della definizione del «background» naturale; infatti le loro caratteristiche potrebbero essere imputabili alle seguenti tre situazioni: a) la velocità di sedimentazione nella zona è troppo alta, perché una carota lunga 20 cm possa raggiungere livelli corrispondenti a tempi precedenti l'inizio del processo di industrializzazione «spinta» del bacino-versante (50-60 anni); quindi la colonna di sedimenti è tutta altamente contaminata; b) la colonna delle carote rappresenta un sedimentazione uniformemente «rimescolato», composto da materiali contaminati e da materiali non contaminati, per effetto dei processi dinamici che hanno luogo negli ambienti prossimi agli estuari fluviali, caratterizzati da forti interferenze, fra correnti fluviali e movimenti del mare, e da scarsa profondità; quindi la colonna di sedimenti è tutta leggermente contaminata; c) alle foci dei fiumi Arno e Serchio non vi è deposizione di materiali contaminati da attività antropiche e quindi le colonne di sedimenti delle carote rappresentano materiali uniformemente non inquinati. Quale delle tre situazioni ipotizzate sia la più probabile non è verificabile, se non dopo la definizione di un «background» sicuramente naturale, determinato per altra via. Il problema è stato perciò risolto utilizzando la «linea di base» stabilita da Leoni e Sartori (1996) con i dati raccolti sui sedimenti dell'intero bacino costiero compreso tra Livorno e La Spezia, di cui l'area in studio costituisce una porzione. Sebbene le carote esaminate nel corso di quella ricerca fossero solo di poco più lunghe (circa 30 cm) di quelle raccolte nel presente studio, esse erano state prelevate in stazioni situate molto più al largo (all'incirca

all'altezza di Viareggio, tra le isobate dei 100 e dei 300 m), dove la velocità di sedimentazione è molto bassa e comunque tale che uno spessore di circa 30 cm di sedimento possa essere considerato, con una certa sicurezza, rappresentativo di un intervallo di tempo non inferiore a 70-100 anni.

Alcune di queste carote mostravano arricchimenti superficiali significativi di Pb, Zn e Cr e di arsenico, che sono stati interpretati da Leoni e Sartori (1996) come indicativi dell'esistenza, nel bacino, di processi di contaminazione antropica. Per tali elementi è stato quindi ritenuto opportuno fare riferimento, anche nel presente studio, alle rette di regressione metallo-fillosilicati calcolate da Leoni e Sartori (1996) sui sedimenti più profondi delle carote prelevate al largo di Viareggio. Questa scelta è giustificata anche dal fatto che i sedimenti di tale zona sono costituiti prevalentemente dai materiali più fini del carico di torbida del fiume Arno (Leoni *et al.*, 1992).

Anche per Ni, Co, Cu e V è stato fatto riferimento alle rette di regressione calcolate nella precedente ricerca per l'intero bacino Livorno-La Spezia (Leoni e Sartori, 1996); per questi elementi, che risultano uniformemente distribuiti anche nelle carote prelevate al largo di Viareggio, le rette di regressione sono state calcolate sulla base di tutti i campioni superficiali del bacino, ad esclusione di alcuni che, già ad un primo esame, apparivano «anomali».

Nella Tabella 8 sono riportate tutte le equazioni delle rette di regressione elemento/frazione fillosilicatica desunte dalla precedente ricerca (Leoni e Sartori, 1996) e adottate nel presente studio. Sulla base di tali equazioni è stato calcolato, per ogni campione, il contenuto teorico di ogni elemento, normalizzato al 100% di frazione fillosilicatica; anche il contenuto sperimentale dell'elemento è stato normalizzato rispetto alla frazione fillosilicatica. La differenza fra i due valori, quando risulta uguale o superiore a 2σ , è stata considerata come indicativa di un'anomalia composizionale. Tale valore, riportato in corrispondenza della stazione di prelievo del sedimento, ha consentito di tracciare mappe in cui si evidenziano

Tab. 7 - Coefficienti di correlazione lineare tra elementi in tracce e componenti maggiori nei campioni superficiali (n = 22).

	CO ₂	H ₂ O ⁺	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
Rb	-.80	.90	-.97	.97	.98	-.92	-.36	.98	-.85	.19	.11	.96
Sr	.90	-.73	.64	-.68	-.73	.50	.74	-.77	.96	.36	.44	-.55
Ba	.48	-.23	.08	-.16	-.22	-.03	.95	-.32	.55	.87	.81	-.01
Zr	.72	-.43	.33	-.41	-.44	.19	.92	-.59	.70	.66	.64	-.27
Cr	.24	.06	-.22	.13	.08	-.33	.88	-.05	.28	.97	.88	.29
V	-.69	.89	-.99	.97	.97	-.98	-.10	.90	-.74	.43	.34	1.00
Ni	-.78	.92	-.98	.98	.99	-.95	-.29	.95	-.85	.26	.17	.98
Co	-.74	.91	-.98	.98	.98	-.96	-.20	.93	-.79	.33	.25	.98
Cu	-.72	.88	-.97	.95	.96	-.93	-.22	.91	-.80	.29	.19	.95
Zn	-.75	.91	-.98	.97	.98	-.95	-.23	.92	-.83	.29	.19	.97
Pb	-.59	.85	-.94	.91	.90	-.94	-.09	.86	-.67	.40	.36	.94
As	-.58	.86	-.89	.86	.88	-.92	-.12	.79	-.66	.33	.32	.90

Fe₂O₃ = ferro totale espresso come Fe₂O₃

n = numero di campioni.

Tab. 8 - Correlazioni fra i contenuti in Ni, Co, Cu, V, Pb, Zn, Cr e As (Y) e frazione fillosilicatica (mica + clorite s.l. + vermiculite + caolinite + smectite) (X) nei sedimenti del bacino dell'Alto Tirreno/Mar Ligure (Leoni e Sartori, 1996). Equazioni della retta di regressione, deviazioni standard (σ), coefficienti di correlazione lineare (r), numero dei campioni (n). (Y e σ sono espressi in ppm, X è espresso come % in peso).

Ni*	$Y = 1.40 X + 24.0$	$\sigma = 15.5$	$r = 0.93$	$n = 42$
Co*	$Y = 0.36 X + 1.5$	$\sigma = 2.5$	$r = 0.96$	$n = 42$
Cu*	$Y = 0.35 X + 7.5$	$\sigma = 9.5$	$r = 0.66$	$n = 42$
V*	$Y = 2.58 X - 16.0$	$\sigma = 20.0$	$r = 0.95$	$n = 42$
Pb**	$Y = 0.47 X - 0.5$	$\sigma = 14.0$	$r = 0.70$	$n = 30$
Zn**	$Y = 1.60 X + 1.0$	$\sigma = 15.0$	$r = 0.82$	$n = 30$
Cr**	$Y = 2.85 X + 4.0$	$\sigma = 20.0$	$r = 0.90$	$n = 30$
As**	$Y = 0.28 X + 1.0$	$\sigma = 1.0$	$r = 0.79$	$n = 30$

*L'equazione della retta di regressione è stata calcolata sulla base dei contenuti di tutti i campioni superficiali.

**L'equazione della retta di regressione è stata calcolata sulla base dei contenuti dei sottocampioni più profondi delle carote prelevate al largo di Viareggio, tra l'isobata dei 100 m e quella dei 300 m.

arricchimenti o impoverimenti del contenuto di un certo elemento nella frazione fillosilicatica di una certa zona rispetto al contenuto della frazione fillosilicatica media del bacino.

Le mappe di distribuzione areale delle «anomalie» di concentrazione

Nichel, cobalto e rame - Nell'area esaminata non sono presenti anomalie positive significative di questi elementi; fa eccezione solo la stazione 41, situata immediatamente a sud di Bocca d'Arno, dove appare una lieve anomalia positiva di Co. Sono inoltre presenti poche anomalie negative, tutte localizzate in corrispondenza di stazioni prossime alla costa, dove il sedimento è fortemente sabbioso (Fig. 8a). Queste anomalie, sia positive che negative, sono però sempre al limite della significatività. Si può quindi affermare che non esistono arricchimenti (né impoverimenti) importanti di Ni, Co e Cu nella zona antistante le foci d'Arno e di Serchio; questa situazione si accorda bene con il quadro generale del bacino Livorno- La Spezia, che, secondo Leoni e Sartori (1996), presenta arricchimenti limitati di Ni, Co e Cu solo in prossimità del litorale apuano-versiliese (connessi con processi di concentrazione locale di materiali naturali e/o derivanti da contaminazione antropica) e significativi, estesi arricchimenti di Cu nella zona al largo di Livorno, questi ultimi sicuramente legati a processi di inquinamento industriale. *Vanadio* - I contenuti di questo elemento appaiono fortemente correlati con quelli delle frazioni fini del sedimento e quindi con i minerali fillosilicatici che ne sono i principali componenti. Essi presentano valori che, nella maggior parte dei casi, non si discostano significativamente da quello del «background» naturale. Ciò comporta che il vanadio, prevalentemente associato alle argille, non sia né arricchito né

impoverito nella maggior parte dei sedimenti della zona. Fanno eccezione solo i sedimenti di quattro stazioni (41, 46, 47 e 53), che presentano importanti anomalie positive di vanadio (Fig. 8b). Tali sedimenti, a granulometria preponderantemente sabbiosa (sabbia 93 - 96 %), sono caratterizzati da elevati contenuti di «minerali pesanti», come è indicato dagli alti contenuti assoluti di fosforo, titanio, cromo, zirconio e bario, (Tab. 3 e Tab. 5). È dunque plausibile attribuire queste anomalie di vanadio a concentrazioni locali di «minerali pesanti» che normalmente contengono quantità elevate dell'elemento, come le magnetiti.

Piombo e zinco - Queste elementi, prevalentemente associati alle frazioni più fini del sedimento, non presentano, nell'area investigata, alcuna anomalia significativa, né positiva né negativa. Le anomalie positive evidenziate da Leoni e Sartori (1996), in corrispondenza delle Secche della Meloria e nelle zone più al largo del bacino Livorno-La Spezia, sono verosimilmente connesse con un contributo di questi metalli da parte del polo industriale di Livorno, che si sovrappone forse, nella zona centro-settentrionale, alla sedimentazione di particellato contaminato ultra-fine proveniente dall'Arno.

Cromo - Come già discusso nel paragrafo dedicato all'analisi dei dati, si può affermare che, dal punto di vista della distribuzione del cromo, nell'area studiata esistono due popolazioni di campioni, nelle quali i contenuti dell'elemento sono controllati da fasi mineralogiche completamente diverse; nelle sabbie i tenori in cromo dipendono essenzialmente dai contenuti di «minerali pesanti» (in particolare, dai contenuti di spinelli), mentre nelle argille i tenori in Cr dipendono essenzialmente dalle quantità dell'elemento associato ai fillosilicati. Il cromo della prima popolazione è esclusivamente di origine naturale, mentre il cromo della seconda può essere in buona parte di origine antropica.

La distribuzione areale delle anomalie di Cr è illustrata in Fig. 9a. Essa mostra l'esistenza di elevate anomalie positive lungo quella fascia costiera di sedimenti sabbiosi, che corrisponde approssimativamente all'isobata dei 10 metri, dove più cospicui sono i contenuti in «minerali pesanti» e dove frequentemente sono più alti anche i tenori in carbonati (vedi Fig. 2b). Questa fascia di marcata anomalia positiva è inserita in una zona di più modesta e diffusa anomalia (sempre positiva, ma molto prossima al limite di significatività), che occupa quasi tutta l'area investigata, interessando anche i sedimenti a granulometria più fine. Questo andamento distributivo è spiegabile con una evidente anomalia naturale, legata alla concentrazione locale di «minerali pesanti» di apporto fluviale, sovrapposta ad una debole anomalia positiva, probabilmente derivante dall'accumulo di particellato fine contaminato da attività antropiche. Le possibili fonti di tale particellato fine verranno discusse nel paragrafo dedicato alle conclusioni; è opportuno riesaminare qui, alla luce dei dati raccolti nel presente studio, le marcate anomalie positive di Cr segnalate nella zona Bocca d'Arno-Bocca di Serchio nella ricerca precedente (Leoni e Sartori, 1996).

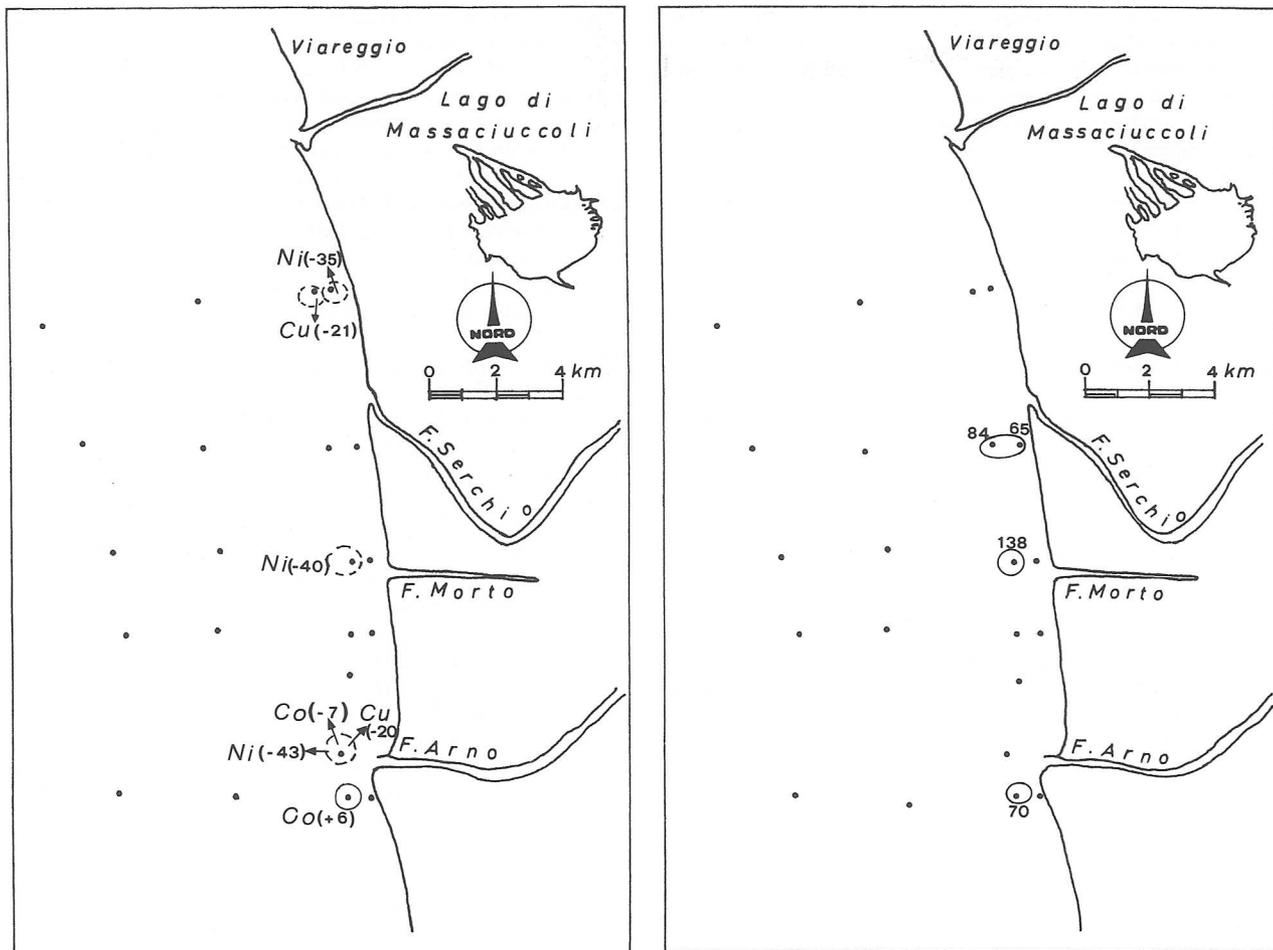


Fig. 8a - Distribuzione delle anomalie di concentrazione di Ni, Co, Cu nei sedimenti superficiali. I valori riportati sono le differenze fra concentrazioni osservate e «background» naturale, entrambi normalizzati rispetto ad un contenuto del 100% di frazione fillosilicatica, che risultano superiori a 2σ (vedi testo). (Le linee continue e quelle tratteggiate racchiudono, rispettivamente, zone ad anomalia positiva e zone ad anomalia negativa).

Fig. 8b - Distribuzione delle anomalie di concentrazione di V nei sedimenti superficiali. I valori riportati sono le differenze fra concentrazioni osservate e «background» naturale, entrambi normalizzati rispetto ad un contenuto del 100% di frazione fillosilicatica, che risultano superiori a 2σ (vedi testo). (Le linee continue delimitano zone ad anomalia positiva).

Sono anomalie ubicate sempre in corrispondenza di sedimenti fortemente sabbiosi (sabbia 81-87%: Leoni e Sartori, 1996), nei quali appare costantemente un'elevata correlazione positiva tra il cromo e quegli elementi che sono comunemente abbondanti nella frazione «minerali pesanti» delle sabbie. L'ipotesi che queste anomalie siano da attribuirsi alla concentrazione locale (per flocculazione) di argille o limi altamente contaminati da Cr, associati ad una frazione sabbiosa dominante, priva o povera di Cr (Leoni e Sartori, 1996), appare ora molto poco probabile. Queste anomalie marcate devono essere piuttosto reinterpretate come accumuli naturali di minerali cromiferi (presumibilmente spinelli).

Arsenico - L'arsenico mostra, nell'area studiata, un'estesa anomalia negativa, che però è assai modesta nei suoi valori assoluti, quasi sempre prossimi al

limite di significatività (Fig. 9b). Tale distribuzione è in perfetto accordo con quella generale osservata nel bacino Livorno- La Spezia nel corso della precedente ricerca (Leoni e Sartori, 1996). In quello studio erano state infatti messe in evidenza sia un'estesa anomalia negativa, situata proprio in prossimità della costa, nel tratto compreso tra Tirrenia e Cinquale, sia una forte anomalia positiva, che ha il suo massimo nella zona Secche della Meloria - Isola di Gorgona e che da tale zona si estende per una vasta area verso nord/nord-ovest, attenuandosi progressivamente verso il largo. I dati raccolti nel presente studio confermano dunque la situazione già delineata nella ricerca precedente; in corrispondenza delle foci d'Arno e di Serchio l'anomalia positiva di As, presente al largo, è separata dalla costa da un'estesa anomalia negativa. Appare quindi poco plausibi-

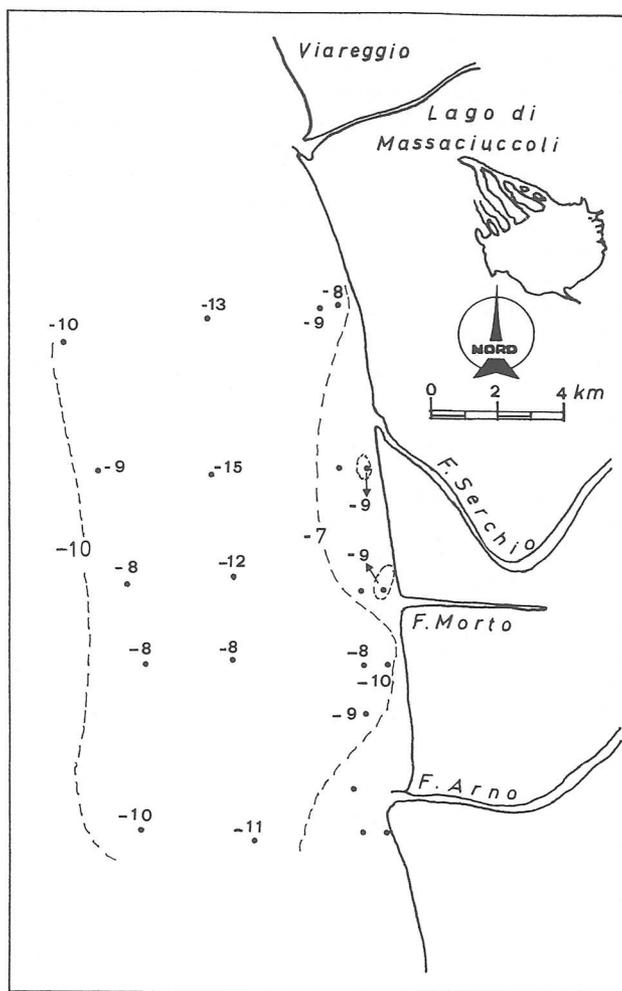
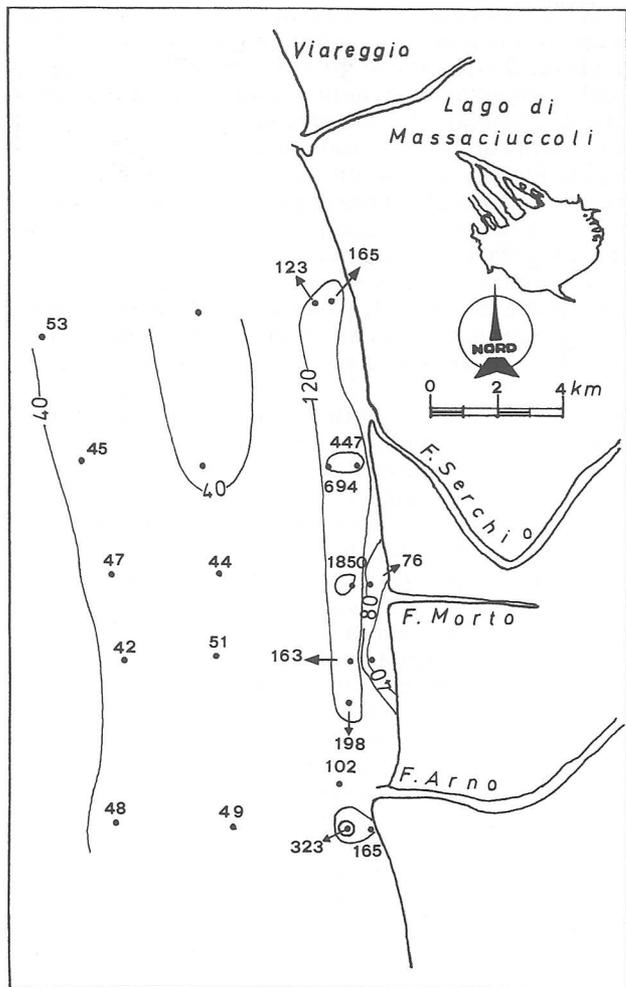


Fig. 9a - Distribuzione delle anomalie di concentrazione di Cr nei sedimenti superficiali. I valori riportati sono le differenze fra concentrazioni osservate e «background» naturale, entrambi normalizzati rispetto ad un contenuto del 100% di frazione fillosilicatica, che risultano superiori a 2σ (vedi testo). (Quando è graficamente possibile, le linee di isoanomalia positiva [linee continue] sono intervallate di un valore pari a $2\sigma = 40$ ppm).

Fig. 9b - Distribuzione delle anomalie di concentrazione di As nei sedimenti superficiali. I valori riportati sono le differenze fra concentrazioni osservate e «background» naturale, entrambi normalizzati rispetto ad un contenuto del 100% di frazione fillosilicatica, che risultano superiori a 2σ (vedi testo). (Le linee tratteggiate rappresentano linee di isoanomalia negativa).

le attribuire l'origine dell'anomalia positiva alla concentrazione di materiale ricco in As, apportato al bacino dai fiumi Arno e Serchio, mentre viene avvalorata l'ipotesi che essa sia connessa con lo scarico diretto, da parte del polo industriale di Livorno, di materiale contaminato da As (Leoni e Sartori, 1996). Tale apporto è forse sovrapposto ad un contributo generale di As a tutta la piattaforma costiera toscana da parte di alcuni impianti industriali che trattano borati. È noto infatti che tali impianti, ubicati nella Toscana Meridionale, per anni hanno purificato i borati dalle significative quantità di solfuri di arsenico ad essi associate attraverso processi di arrostimento, che hanno liberato nell'atmosfera imponenti quantità dell'elemento (Leoni e Sartori, 1997).

CONCLUSIONI

I dati raccolti hanno messo in evidenza che i sedimenti attuali della piattaforma costiera toscana, nella zona immediatamente antistante le foci dei fiumi Arno e Serchio, sono rappresentati da sabbie, limi argillosi e argille limose. Le sabbie sono presenti tra la linea di costa e l'isobata dei 10 m, mentre i limi argillosi e le argille limose prevalgono oltre l'isobata dei 10 m; in generale, i contenuti di argilla mostrano un graduale aumento con l'aumento della distanza dalla costa e con l'aumento della profondità. In alcune zone, situate subito a nord della foce dell'Arno e di quella del Serchio, le argille e i limi si avvicinano alla linea di costa più che altrove. Que-

sto andamento è presumibilmente in relazione con il verificarsi di processi di flocculazione di materiali fini nella prima zona di mescolamento dell'acqua fluviale con quella marina e con le interazioni fra i «drifts» costieri e le correnti fluviali. I primi, diretti prevalentemente verso nord, tendono evidentemente a spostare i pennacchi di torbida dei due fiumi più a nord rispetto alle posizioni delle loro foci.

La composizione mineralogica dei sedimenti ha mostrato la presenza costante, tra i minerali non-fillosilicatici, di quantità elevate di quarzo, di calcite e di plagioclasio, e di quantità minori di dolomite e K-feldspato. L'associazione dei minerali fillosilicatici è risultata costituita, in grande prevalenza, da miche bianche potassiche (illite + muscovite) e, in quantità subordinate, da caolinite, clorite, vermiculite, smectite, «intergrades» cloritici, interstratificati disordinati illite/smectite e clorite/smectite ed interstratificati regolari clorite/smectite.

Sia la composizione della frazione sabbiosa che il tipo di associazione di minerali argillosi indica che il contributo principale di sedimento all'area marina esaminata è attribuibile ai fiumi Arno e Serchio, il primo dei quali svolge un ruolo assolutamente dominante. La distribuzione areale dei minerali nei sedimenti di fondo della zona non mostra, in generale, particolarità significative, in quanto segue l'andamento normale che comporta una progressiva diminuzione dei componenti della frazione sabbiosa (quarzo, feldspati, carbonati) e un aumento dei principali componenti della frazione argillosa con l'aumentare della distanza dalla linea di costa e con l'aumentare della profondità. Tra i minerali non-fillosilicatici, i carbonati mostrano una zona di maggior concentrazione in corrispondenza di una stretta fascia sabbiosa, parallela alla linea di costa, all'incirca coincidente con l'isobata dei 10 m. Tale arricchimento è stato interpretato come risultato di una concentrazione meccanica passiva di carbonati terrigeni, causata dal «drift» costiero, particolarmente forte in questa zona, e connessa con la maggiore densità di questi componenti rispetto a quarzo e feldspati. Questi sedimenti, in molti casi, coincidono infatti con quelli dove sono stati evidenziate elevate concentrazioni di elementi chimici (quali P, Ti, Mn, Ba, Zr, Cr e V) legati a minerali ad alta densità.

Tra i minerali fillosilicatici, di particolare interesse è la distribuzione areale della clorite s.s., degli «intergrades» cloritici e degli interstratificati clorite/smectite. Questi minerali, tipici del carico di torbida dell'Arno, con la loro presenza anche in stazioni situate a nord della foce del Serchio, pongono in evidenza l'esistenza di un forte «drift» costiero, con direzione di trasporto prevalente da sud verso nord. Inoltre la loro distribuzione, fortemente differenziata secondo fasce parallele alla linea di costa, testimonia il verificarsi di processi di selezione granulometrica anche a carico della frazione fillosilicatica; nelle zone più prossime alla costa (entro l'isobata dei 5 m), i sedimenti sabbiosi contengono, in assoluta prevalenza, clorite s.s., cui sono associate quantità minori di un interstratificato regolare clorite/smectite; nella fascia che comprende sia le sabbie più fini che i limi argil-

losi, tra l'isobata dei 5 m e quella dei 15 m, i sedimenti contengono, in quantità all'incirca equivalenti, sia la clorite s.s. che gli «intergrades» cloritici, ai quali sono associati quantità subordinate di interstratificati irregolari clorite/smectite; infine, nella fascia più esterna della zona studiata, dove predominano le argille limose, sono molto scarse le cloriti s.s., mentre abbondano gli «intergrades» cloritici, cui sono associati, sempre in quantità minori, gli interstratificati irregolari clorite/smectite.

La distribuzione degli elementi in tracce, in particolare quella dei metalli pesanti e dell'arsenico, mostra la presenza di poche anomalie, sia positive che negative. Le anomalie positive più significative riguardano il cromo ed il vanadio. Le anomalie più marcate del primo e tutte le anomalie del secondo sono state osservate in alcuni sedimenti fortemente sabbiosi, caratterizzati da alti contenuti di quegli elementi comunemente abbondanti nei «minerali pesanti». Esse sono state interpretate quindi come anomalie naturali, legate alla concentrazione locale di «minerali pesanti» apportati al bacino marino soprattutto dall'Arno e, in parte, dal Serchio. La modesta e diffusa anomalia di Cr che occupa quasi tutta l'area investigata, interessando anche i sedimenti più fini, è stata invece attribuita alla sedimentazione di particellato fine contaminato da attività antropiche; essa appare comunque molto bassa, prossima al limite di significatività. Questa situazione di assenza (o quasi) di inquinamento da Cr nell'area marina antistante la foce dell'Arno, che caratterizza anche i sedimenti attualmente sepolti ad una certa profondità (vedi carote), contrasta con la ben nota presenza, nel bacino del fiume, di industrie che utilizzano grandi quantità di sali di cromo per la concia delle pelli o per la cromatura dei metalli e che per anni hanno scaricato nei corsi d'acqua i rifiuti delle loro lavorazioni (fino alla messa in opera, in data relativamente recente, di efficaci sistemi di depurazione e stoccaggio). Le considerazioni sviluppate per il cromo possono essere estese anche ad altri metalli pesanti, considerati fra i più comuni materiali inquinanti, quali Pb, Zn e Cu, che sicuramente sono abbondantemente dispersi nell'ambiente dalle attività dell'uomo, in una zona altamente industrializzata come il bacino dell'Arno. Sarebbe logico aspettarsi di rilevare oggi accumuli di questi elementi sia lungo il corso del fiume sia nell'area marina prospiciente la sua foce. I dati del presente studio escludono invece una contaminazione significativa da Pb, Zn e Cu dei sedimenti marini della zona Bocca d'Arno - Bocca di Serchio, inclusi quelli granulometricamente più fini.

I dati disponibili in letteratura sono scarsi e difficilmente confrontabili con quelli raccolti nel presente studio, o in indagini analoghe, eseguite su zone limitrofe, dallo stesso gruppo di ricerca (Leoni *et al.*, 1991b, 1995; Leoni e Sartori, 1996, 1997); infatti, in certi casi, essi sono costituiti da contenuti globali, ottenuti senza alcuna correzione per gli effetti granulometrici (Cosma *et al.*, 1980), in altri casi essi rappresentano contenuti parziali, ottenuti con particolari tecniche di estrazione chimica (Bargagli e D'Amato, 1987). Tuttavia in nessun lavoro vengono

segnalate situazioni di evidente contaminazione antropica nella zona marina qui considerata; Cosma *et al.* (1980) osservano solo due stazioni caratterizzate da alti contenuti di Cr in prossimità della foce d'Arno, ma esse sono identificabili con zone a sedimentazione sabbiosa e quindi sono probabilmente connesse con anomalie naturali dovute all'accumulo di «minerali pesanti». Bargagli e D'Amato (1987) affermano esplicitamente che i sedimenti marini della zona antistante la tenuta di S. Rossore risultano praticamente non inquinati. Gli stessi autori hanno analizzato anche campioni di sedimento fluviale prelevato nel tratto finale dell'Arno (compreso fra Pisa e la foce), del Fiume Morto e del Serchio; essi hanno rilevato un inquinamento significativo dei sedimenti di tutti questi corsi d'acqua, che appare particolarmente elevato nel caso del Fiume Morto e molto basso in quello del Serchio. Le concentrazioni dei metalli appaiono decrescere dalla stazione più a monte verso la foce; secondo Bargagli e D'Amato (1987) questa distribuzione potrebbe essere spiegata con processi di rimobilizzazione dei metalli pesanti, particolarmente frequenti nella zona di rimescolamento dell'acqua dolce con l'acqua salata, che porterebbero in soluzione parte della frazione adsorbita dal particellato, o anche a processi di mescolamento e diluizione del sedimento fluviale, più inquinato, con sedimento marino, meno contaminato. Una ricerca recentissima, tuttora in fase di completamento, si è occupata dello «stato di salute» dell'Arno analizzando campioni di acqua e di sedimento lungo tutto il corso del fiume, dalla zona della sorgente fino a Pisa (Cortecci *et al.*, 1998). Essa ha dimostrato che il fiume è affetto da gravi problemi di inquinamento da Cu, Zn, Pb e Cr, che, nel caso delle acque, interessa l'intero tratto Firenze-Pisa, mentre nel caso dei sedimenti riguarda principalmente il tratto che decorre da Firenze (o poco prima) fino a circa 30 km a valle della città, cioè la zona nella quale l'Arno riceve il contributo degli affluenti più gravemente inquinati (Ombrone e Bisenzio). Cortecci *et al.* (1998) hanno constatato che oltre questa zona la situazione del sedimento migliora a tal punto da poter affermare che non sono identificabili altre zone critiche, ad eccezione di una stazione appena a monte di Pisa (S. Giovanni alla Vena), dove hanno osservato l'anomalia più marcata di Cr di tutto il bacino. In realtà i sedimenti di questa stazione contengono tenori molto alti di Zr e degli altri elementi tipici della frazione «minerali pesanti» (Cortecci: comunicazione personale) e quindi costituiscono, molto probabilmente, una anomalia naturale generata dalla concentrazione locale di spinelli, associati a zircone e ad altre fasi ad elevata densità. Nel complesso i dati relativi ai sedimenti del tratto finale del corso dell'Arno, in particolare quelli concernenti la zona compresa tra Pisa e la foce, non sono quantitativamente sufficienti a consentire di delineare un quadro chiaro ed univoco dello stato di contaminazione del materiale sedimentario apportato dal fiume al bacino marino; secondo Cortecci *et al.* (1998) una significativa contaminazione antropica del sedi-

mento fluviale sarebbe praticamente limitata alle sole zone immediatamente a valle delle confluenze con gli affluenti più inquinati, secondo Bargagli e D'Amato (1987) e Cosma *et al.* (1980) il fenomeno sarebbe esteso fino ad interessare anche il tratto fra Pisa e la foce. Lo stato dei sedimenti marini della zona immediatamente antistante la foce sembrerebbe tuttavia indicare che il particellato che entra in mare non sia contaminato in maniera significativa, o piuttosto che questa contaminazione sia limitata soltanto alle frazioni ultra-fini, che non si depositano nella zona studiata, ma vengono trasportate molto più al largo. Quest'ultima ipotesi si accorda con il modello di ciclo degli elementi in tracce negli estuari fluviali proposto da Turekian (1977) e ripreso da Salomons e Fostner (1984). Secondo questi autori il ciclo sarebbe virtualmente chiuso, cioè il rilascio e la deposizione degli elementi in tracce avverrebbe quasi interamente nell'ambito dell'estuario; solo l'associazione con particelle ultra-fini (< 5 µm), a bassa densità, che possono raggiungere le zone più esterne della piattaforma costiera o, addirittura, il mare aperto, consentirebbe la «fuga» di una frazione degli elementi in tracce, allo stato di particellato, dalla «trappola» sedimentaria dell'estuario (oltre, naturalmente, alla «fuga» della frazione in soluzione). L'esistenza di una vasta area di sedimenti molto fini, caratterizzati da una significativa anomalia positiva di Pb, Zn, Cr (e As), ubicata nella zona più al largo dell'Alto Tirreno - Mar Ligure, avvalorerebbe l'ipotesi della effettiva attivazione di questo meccanismo di dispersione, che si verrebbe comunque ad affiancare alla dispersione diretta di materiale inquinato da parte del polo industriale e del porto di Livorno (Leoni e Sartori, 1996).

BIBLIOGRAFIA

- Aiello, E., Bartolini, C., Caputo, C., D'Alessandro, L., Fanucci, F., Fierro, G., Gnaccolini, M., La Monica, G.B., Palmieri, E.L., Picazzo, M. e Pranzini, E., 1975. Il trasporto litoraneo lungo la costa toscana tra la foce del fiume Magra ed i Monti dell'Uccellina. *Boll. Soc. geol. ital.*, 94: 1519-1571.
- Bargagli, R. e D'Amato, M.L., 1987. Trace metal contamination in marine and riverine sediments around San Rossore Park (Italy). *Centro, Int. J. environ. Stud. in Mediterranean*, 1: 15-23.
- Cortecci, G., Dinelli, E., Lucchini, F., Fanfani, L., La Ruffa, G., Podda, F., Bencini, A., Gimenez Forcada, E. e Adorni Braccisi, A., 1998. Geochemistry of the Arno River, Italy: natural and anthropogenic contributions. *Proceed. 9th intern. Symp. Water-Rock Interaction (WRI-9) (Taupo, New Zealand, 30 March - 3 April 1998)*. In stampa.
- Cosma, B., Drago, M., Picazzo, M. e Tucci, S., 1980. Heavy metals in High Tyrrhenian Sea sediments: distribution of Cr, Cu, Ni and Mn in superficial sediments. *Atti Soc. tosc. sci. nat., Mem., Ser. A*, 87: 145-161.
- Franzini, M., Leoni, L. e Saitta, M., 1975. Revisione di una metodologia analitica per fluorescenza-X, basata sulla correzione completa degli effetti di matrice. *Rend. Soc. ital. Mineral. Petrol.*, 31: 365-378.
- Gandolfi, G. e Paganelli, L., 1975. Il litorale Pisano-Versiliese (area campione Alto Tirreno). Composizione, provenienza e dispersione delle sabbie. *Boll. Soc. geol. ital.*, 94: 1273-1295.
- Leone, G., Leoni, L. e Sartori, F., 1988. Revisione di un metodo gasometrico per la determinazione di calcite e dolomite. *Atti Soc. tosc. sci. nat., Mem., Ser. A*, 98: 7-20.

- Leoni, L. e Saitta, M., 1976: X-Ray fluorescence analysis of 29 trace elements in rock and mineral standards. *Rend. Soc. ital. Mineral. Petrol.*, 32: 497-510.
- Leoni, L., Saitta, M. e Sartori, F., 1988. Analisi mineralogica quantitativa di rocce e sedimenti pelitici mediante combinazione di dati diffrattometrici e dati chimici. *Rend. Soc. ital. Mineral. Petrol.*, 43: 743-756.
- Leoni, L., Sartori, F., Saitta, M., Damiani, V., Ferretti, O. e Viel, M., 1991a. Mineralogy, chemistry, and grain size composition of recent sediments in the northern Tyrrhenian Sea: contribution to the study of sediment transport and distribution. *Environ. Geol. Water Sci.*, 17: 23-46.
- Leoni, L., Sartori, F., Damiani, V., Ferretti, O. e Viel, M., 1991b. Trace element distributions in surficial sediments of the northern Tyrrhenian sea: contribution to heavy-metal pollution assessment. *Environ. Geol. Water Sci.*, 17: 103-116.
- Leoni, L., Sartori, F., Batistoni, A. e Cortopassi, P., 1992. Contributo allo studio del trasporto e della distribuzione dei sedimenti recenti nell'Alto Tirreno-Mar Ligure (bacino compreso tra La Spezia e Livorno): dati granulometrici, mineralogici e chimici. *Atti Soc. tosc. sci. nat., Mem., Ser. A*, 99: 109-151.
- Leoni, L., Sartori, F. e Nicolai, I., 1995. I metalli pesanti nei sedimenti attuali della piattaforma costiera toscana. *Atti Soc. tosc. sci. nat., Mem., Ser. A*, 102 (Suppl.), «Atti Convegno Lo Stato Degli Ecosistemi Marini Del Tirreno Toscano», 24-60.
- Leoni, L. e Sartori, F., 1996. Heavy metals and arsenic in sediments from the continental shelf of the northern Tyrrhenian/eastern Ligurian seas. *Marine environ. Res.*, 41: 73-98.
- Leoni, L. e Sartori, F., 1997. Heavy metal and arsenic distributions in sediments of the Elba-Argentario basin, Southern Tuscany, Italy. *Environ. Geol.*, 32: 83-92.
- Nuernberg, H.W., 1984. The voltammetric approach in trace metal chemistry of natural waters and atmospheric precipitations. *Analyt. chim. Acta*, 164: 1-21.
- Quakernaat, J., 1968. X-ray analyses of clay minerals in some recent fluvial sediments along the coast of Central Italy. Master's thesis, 105 pp., University of Amsterdam, The Netherlands.
- Salomons, W. e Foerstner, U., 1984. *Metals in the hydrocycle*. 349 pp., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Germany.
- Sartori, F., Riffaldi, R. e Levi-Minzi, R., 1979. Occurrence of chloritic intergrades in the recent sediments of the Arno river (Italy). *Clay Miner.*, 14: 47-65.
- Turekian, K.K., 1977: The fate of metals in the ocean. *Geochim. cosmochim. Acta*, 41: 1139-1144.

(ms. pres. il 4 marzo 1998; ult. bozze l'11 settembre 1998)