

Projet SEDITERRA (N°CUP : I42F17000010006)



ISPRA



PROVINCIA DI PISA



REGIONE AUTONOMA DE SARDEGNA
REGIONE AUTONOMA DELLA SARDEGNA



**ATTIVITÀ T1.3 : PRESENTAZIONE GEOLOCALIZZATA DEI DEPOSITI DI SEDIMENTI
NELL'AREA DI STUDIO**

**ACTIVITÉ T1.3 : PRÉSENTATION GÉOLOCALISÉE DES GISEMENTS DE SÉDIMENTS
DE LA ZONE D'ÉTUDE**

**DELIVERABLE T1.3.5 - DETERMINAZIONE DEL FONDO NATURALE IN METALLI
NELLA PIANURA PISANA**

**LIVRABLE T1.3.5 - ÉTUDE DES TENEURS MÉTALLIQUES DU FOND GÉOCHIMIQUE
DE LA PLAINE DE PISE.**



PROVINCIA DI PISA



UNIVERSITÀ DI PISA

ANNÉE 2019 / ANNO 2019

Nome del deliverable :	Determinazione del fondo naturale in metalli nella pianura pisana
Nom du livrable :	Etude des teneurs métalliques du fond géochimique de la plaine de Pise
Redatto da / Rédigé par :	Giovanni Sarti ; Irene Sammartino
Validato da / Validé par :	Luca Anghele (Provinci Di Pisa)
Mise en forme finale / Formattazione finale :	Erwan Tessier (INSA de Lyon)



ORGANIZZAZIONE DEL DOCUMENTO :

RIASSUNTO DEL DELIVERABLE IN ITALIANO E IN FRANCESE

SINTESI DEI RISULTATI OTTENUTI IN ITALIANO E IN FRANCESE

DELIVERABLE T1.3.5 INTEGRALE (in italiano)

DELIVERABLE T1.3.5 INTEGRALE (in francese)

ORGANISATION DU DOCUMENT :

RÉSUMÉ DU LIVRABLE EN ITALIEN ET EN FRANÇAIS

SYNTHÈSE DES RÉSULTATS OBTENUS EN ITALIEN ET EN FRANÇAIS

LIVRABLE T1.3.5 INTÉGRAL (en italien)

LIVRABLE T1.3.5 INTÉGRAL (en français)

SOMMAIRE GÉNÉRAL

I.	RIASSUNTO DEL DELIVERABLE	7
II.	RÉSUMÉ DU LIVRABLE	8
III.	SINTESI DEI RISULTATI OTTENUTI	9
IV.	SYNTHÈSE DES RÉSULTATS OBTENUS	10
V.	DELIVERABLE T1.3.5 INTEGRALE	11
5.1	Introduzione	11
5.1.1	Obiettivi	12
5.2	Materiali e Metodi	13
5.2.1	Rilevamento geologico di superficie	13
5.2.2	Campionamento dei suoli della Pianura Pisana	14
5.2.3	Campionamento di sedimenti all'interno del Canale dei Navicelli	16
5.2.4	Analisi geochimiche	17
5.3	Pianura Pisana: caratterizzazione geologica analisi delle facies deposizionali	18
5.4	Determinazione del fondo naturale in metalli nella Pianura Pisana	22
5.4.1	Confronto fra tenori di fondo e massimi valori ammessi dalla legge	30
5.5	Elaborazioni cartografiche: carte del fondo naturale in metalli della Pianura Pisana	31
5.5.1	As (arsenico)	32
5.5.2	Co (cobalto)	33
5.5.3	Cr (cromo)	35
5.5.4	Cu (rame)	37
5.5.5	Ni (nichel)	39
5.5.6	Pb (piombo)	40
5.5.7	V (vanadio)	42
5.5.8	Zn (zinco)	44
5.5.9	Elementi non influenzati dall'ambiente deposizionale (Ag, Au, Cd, Hg, Mo, Sb)	45
5.6	Stato di contaminazione del Canale dei Navicelli	51
5.6.1	Anomalie geochimiche lungo il tracciato del Canale dei Navicelli	51
5.6.2	Stato di contaminazione da argento (Ag)	52
5.6.3	Stato di contaminazione da Arsenico (As)	52
5.6.4	Stato di contaminazione da Oro (Au)	53
5.6.5	Stato di contaminazione da Cadmio (Cd)	54
5.6.6	Stato di contaminazione da Cobalto (Co)	54
5.6.7	Stato di contaminazione da Cromo (Cr)	55
5.6.8	Stato di contaminazione da Rame (Cu)	56

5.6.9	Stato di contaminazione da Mercurio (Hg)	56
5.6.10	Stato di contaminazione da Molibdeno (Mo)	57
5.6.11	Stato di contaminazione da Nichel (Ni)	57
5.6.12	Stato di contaminazione da Piombo (Pb)	58
5.6.13	Stato di contaminazione da Antimonio (Sb)	59
5.6.14	Stato di contaminazione da Vanadio (V)	59
5.6.15	Stato di contaminazione da Zinco (Zn)	60
5.7	Conclusioni	61
VI.	LIVRABLE T1.3.5 INTÉGRAL	62
6.1	Introduction	62
6.1.1	Objectifs	63
6.2	Matériels et Méthodes	64
6.2.1	Relevé géologique de surface	64
6.2.2	Échantillonnage des sols de la plaine de Pise	65
6.2.3	Échantillonnage des sédiments à l'intérieur du canal des Navicelli	67
6.2.4	Analyses géochimiques	68
6.3	La plaine de Pise : Caractérisation géologique - analyse des faciès dépositionnels	69
6.4	Détermination du fond naturel en métaux de la plaine de Pise	72
6.4.1	Comparaison entre les teneurs de fond et les valeurs maximales admises par la loi	80
6.5	Cartographie : carte du fond naturel en métaux de la plaine de Pise	82
6.5.1	As (arsenic)	83
6.5.2	Co (cobalt)	84
6.5.3	Cr (chrome)	86
6.5.4	Cu (cuivre)	88
6.5.5	Ni (nickel)	90
6.5.6	Pb (plomb)	91
6.5.7	V (vanadium)	93
6.5.8	Zn (zinc)	95
6.5.9	Éléments non influencés par le milieu de dépôt (Ag, Au, Cd, Hg, Mo, Sb)	97
6.6	État de contamination du canal Navicelli	103
6.6.1	Anomalies géochimiques le long du tracé du Canal Navicelli	103
6.6.2	État de la contamination par l'argent (Ag)	104
6.6.3	État de la contamination par l'arsenic (As)	104
6.6.4	État de la contamination par l'or (Au)	105
6.6.5	État de la contamination au cadmium (Cd)	106
6.6.6	État de la contamination au cobalt (Co)	106
6.6.7	État de la contamination au chrome (Cr)	107
6.6.8	État de contamination du cuivre (Cu)	107

6.6.9	État de la contamination au mercure (Hg)	108
6.6.10	État de la contamination au molybdène (Mo)	108
6.6.11	État de la contamination par le Nickel (Ni)	109
6.6.12	État de la contamination au plomb (Pb)	109
6.6.13	État de contamination par l'antimoine (Sb)	110
6.6.14	État de la contamination par le vanadium (V)	111
6.6.15	État de la contamination par le zinc (Zn)	111
6.7	Conclusions	112
VII	Bibliografia/Bibliographie	113
VIII	APPENDICE 1 - Scheda di campagna (campionamento con trivella)	118
IX	APPENDICE 2 - Documentazione fotografica dei siti campionati per la definizione del fondo naturale in metalli della pianura pisana	119
X	APPENDICE 3 - Documentazione fotografica campionamento Canale dei Navicelli	129
XI	APPENDICE 4 - Risultati analisi geochimiche	135

I. RIASSUNTO DEL DELIVERABLE

L'accertamento su base scientifica del livello di contaminazione delle matrici ambientali richiede una conoscenza approfondita dei tenori di fondo (valori di background) di elementi potenzialmente nocivi per la salute umana. La pianura pisana, regione per la quale è oggi disponibile una significativa mole di dati geologici di superficie e di sottosuolo, rappresenta un'area particolarmente favorevole per indagare in quale misura la composizione delle rocce affioranti nei bacini dei Fiumi Arno e Serchio e i processi di erosione, trasporto e sedimentazione operanti nel recente passato geologico abbiano influenzato la distribuzione naturale degli elementi chimici nei suoli del territorio di pianura.

Il Canale dei Navicelli, che collega Pisa con il porto di Livorno, è un canale lungo circa 17 km che venne realizzato nel corso del XVI secolo per collegare Livorno con Firenze per via fluviale. Il canale fu più volte modificato nel corso dei secoli, fino all'attuale configurazione rettilinea, a orientamento NNE-SSW. Il Canale dei Navicelli è stato recentemente posto all'attenzione della cronaca in riferimento alla possibilità di recupero, trasformazione, decontaminazione e riutilizzo di fanghi di dragaggio nei campi dell'edilizia, agronomico e ambientale. Dati questi presupposti, questo studio, utilizzando un approccio integrato sedimentologico-geochimico, si è posto come obiettivo primario la definizione del livello di contaminazione da metalli di fanghi prelevati all'interno del Canale dei Navicelli attraverso un confronto con i tenori di fondo degli stessi elementi ricostruiti per i suoli della pianura pisana.

Il progetto condotto dall'Unità di Pisa si è posto come principali obiettivi :

- (i) La revisione della geologia di superficie della pianura pisana, mediante caratterizzazione sedimentologica delle facies deposizionali, sia alluvionali che litorali, presenti nel primo sottosuolo.
- (ii) La definizione delle concentrazioni di origine naturale (*background*) di metalli potenzialmente tossici nei suoli della pianura pisana, con particolare riferimento alle aree di intersezione con il tracciato del Canale dei Navicelli. Questa parte dello studio ha condotto alla caratterizzazione geochimica di tutte le facies deposizionali presenti nella pianura pisana, ricostruendo la distribuzione naturale di ciascun metallo in funzione della geologia locale.
- (iii) L'individuazione e la quantificazione delle anomalie geochimiche legate a contaminazione antropica all'interno del Canale dei Navicelli, attraverso il confronto tra la concentrazione in metalli rilevata nei fanghi di dragaggio e i tenori di fondo degli stessi elementi chimici definiti per i suoli l'area pisana.

II. RÉSUMÉ DU LIVRABLE

L'évaluation sur une base scientifique du niveau de contamination des matrices environnementales exige une connaissance approfondie des teneurs de fond (« bruit de fond géochimique naturel ») des éléments potentiellement dangereux pour la santé humaine. La plaine de Pise, région pour laquelle nous disposons aujourd'hui d'une quantité importante de données géologiques de surface et de sous-sol, représente une zone particulièrement favorable pour étudier dans quelle mesure la composition des roches qui émergent dans les bassins des fleuves Arno et Serchio et les processus d'érosion, de transport et de sédimentation qui ont eu lieu dans un passé géologique récent ont influencé la distribution naturelle des éléments chimiques des sols.

Le Canal de Navicelli, qui relie Pise au port de Livourne, est un canal d'environ 17 km de long construit au XVI^{ème} siècle pour relier Livourne à Florence par voie fluviale. Le chenal a été modifié plusieurs fois au cours des siècles, jusqu'à sa configuration droite actuelle, orientée NNE-SSO. Le canal de Navicelli a récemment été porté à l'attention de la presse locale en ce qui concerne les possibilités de récupération, de transformation, de décontamination et de réutilisation de ses sédiments de dragage dans les domaines du bâtiment, de l'agriculture et de l'environnement. Compte tenu de ces considérations, la présente étude, fondée sur une approche sédimentologique et géochimique intégrée, a pour objectif principal de définir le niveau de contamination métallique des sédiments du canal de Navicelli par comparaison avec les teneurs naturellement présentes dans les sols de la plaine de Pise.

Le projet mené par l'Université de Pise a ainsi eu comme principaux objectifs :

- (i) La révision de la géologie de surface de la plaine de Pise par caractérisation des faciès sédimentaires de dépôt, tant alluviaux que côtiers, présents dans le premier sous-sol.
- ii) La définition des concentrations d'origine naturelle (bruit de fond) des métaux potentiellement toxiques dans les sols de la plaine de Pise, en particulier aux zones d'intersection avec le tracé du canal de Navicelli. Cette partie de l'étude a conduit à la caractérisation géochimique de tous les faciès sédimentaires présents dans la plaine de Pise, reconstruisant ainsi la distribution naturelle de chaque métal en fonction de la géologie locale.
- iii) L'identification et la quantification des anomalies géochimiques liées aux contaminations anthropiques dans le canal de Navicelli par comparaison des teneurs métalliques présentes dans les sédiments dragués avec les teneurs naturelles déterminées dans les sols de la zone du Pisan.

III. SINTESI DEI RISULTATI OTTENUTI

Questo studio ha permesso di definire lo stato di contaminazione del Canale dei Navicelli attraverso il confronto tra la concentrazione di metalli potenzialmente tossici rilevata in 17 campioni prelevati all'interno del canale e i tenori naturali degli stessi elementi registrati nei suoli della pianura pisana. La definizione dei valori di *background* degli elementi chimici è stata possibile mediante la caratterizzazione sedimentologica e l'analisi geochemica di depositi di origine fluviale e deltizio-litorale prelevati a circa un metro di profondità, lontano da possibili *input* di origine antropica. I risultati dello studio hanno evidenziato la chiara relazione fra la distribuzione spaziale di alcuni metalli (As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e V) e le caratteristiche sedimentologiche degli ambienti deposizionali, con una naturale tendenza di questi elementi ad arricchirsi nelle frazioni più fini del sedimento. Per quanto riguarda la distribuzione di Ag, Au, Cd, Hg, Mo e Sb, lo studio non ha messo invece in luce alcuna relazione con le caratteristiche degli ambienti deposizionali della pianura pisana.

I campioni prelevati lungo l'asta del Canale dei Navicelli indicano uno stato di contaminazione diffuso. Le massime concentrazioni dei metalli sono registrate nel tratto settentrionale del canale, lungo circa tre chilometri, compreso tra i campioni NC1 e NC7. I tre campioni più settentrionali (NC1 – NC3), in particolare, presentano un grado di estrema contaminazione (classe > 5 dell'indice di geoaccumulo) che riguarda soprattutto Cd, Ag e Au. E' da sottolineare, inoltre, un elevato stato di contaminazione per Pb, Mo, Zn e Sb e una contaminazione moderata per quanto riguarda mercurio, cromo, rame e zinco. Il livello di contaminazione del canale diminuisce significativamente nei tratti intermedio e meridionale del canale, ad eccezione di un campione (NC16), in cui si registra un importante stato di contaminazione da mercurio e, subordinatamente, da argento, oro e piombo.

Per quanto riguarda altri metalli di interesse ambientale (As, Ni e V), non è stata rilevata alcuna traccia di contaminazione lungo l'intero sviluppo del canale.

Il quadro generale di contaminazione del tratto settentrionale del Canale dei Navicelli evidenziato da questo studio fa emergere la necessità di approfondire rischi per l'ambiente circostante, in termini di volumi di sedimento coinvolto e di dinamiche di trasporto dei contaminanti. E' auspicabile, in particolare, la pianificazione di uno studio geochemico nel tratto settentrionale del canale, anche mediante l'analisi di carote di sedimento, finalizzato alla definizione dell'origine della contaminazione e alla stima della dispersione dei contaminanti in profondità.

IV. SYNTHÈSE DES RÉSULTATS OBTENUS

Cette étude a permis de mesurer l'état de contamination du canal Navicelli à travers la comparaison des teneurs en métaux potentiellement toxiques détectées dans 17 échantillons prélevés à l'intérieur du canal et le contenu naturellement présent enregistré dans les sols de la plaine de Pise. La détermination des valeurs de fond des éléments chimiques a été rendue possible par la caractérisation sédimentologique et l'analyse géochimique des dépôts d'origine fluviale et delta-littorale prélevés à une profondeur d'environ un mètre, loin des apports anthropiques possibles.

Les résultats de l'étude ont mis en évidence la relation claire entre la distribution spatiale de certains métaux (As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn et V) et les caractéristiques sédimentologiques des zones de dépôt, avec une tendance naturelle de ces éléments à s'enrichir dans les fractions plus fines du sédiment. A contrario, pour la répartition de Ag, Au, Cd, Hg, Mo et Sb, l'étude n'a révélé aucune relation avec les caractéristiques des milieux sédimentaires de la plaine de Pise.

Les échantillons prélevés sur la longueur du Canal Navicelli indiquent un état de contamination diffus. Les concentrations métalliques les plus élevées sont enregistrées dans la partie nord du canal, longue d'environ trois kilomètres, entre les échantillons NC1 et NC7. Les trois échantillons les plus septentrionaux (NC1 - NC3), en particulier, présentent un degré de contamination extrême (classe > 5 de l'indice de géoaccumulation) qui concerne principalement Cd, Ag et Au. Il convient également de noter qu'il existe un niveau élevé de contamination pour le Pb, le Mo, le Zn et le Sb et une contamination modérée pour le mercure, le chrome, le cuivre et le zinc. Le niveau de contamination du canal diminue ensuite de façon significative dans les sections médiane et méridionale, à l'exception d'un échantillon (NC16), où un degré important de contamination est relevé pour le mercure et, en second lieu, pour l'argent, l'or et le plomb.

En ce qui concerne les autres métaux d'intérêt environnemental (As, Ni et V), aucune trace de contamination n'a été observée tout au long du cheminement du canal.

Le profil général de contamination de la partie nord du Canal de Navicelli mis en évidence par cette étude révèle la nécessité d'étudier les risques pour le milieu environnant, en termes de volume de sédiments impliqués et de dynamique de transport des contaminants. En particulier, la planification d'une étude géochimique dans la partie nord du canal est souhaitable, via l'analyse de carottes sédimentaires visant à définir l'origine de cette contamination et à estimer la dispersion des contaminants avec la profondeur.

V. DELIVERABLE T1.3.5 - DETERMINAZIONE DEL FONDO NATURALE IN METALLI NELLA PIANURA PISANA

5.1) Introduzione

La concentrazione naturale degli elementi chimici nell'ambiente superficiale può variare anche di alcuni ordini di grandezza su base regionale, principalmente in relazione alle caratteristiche geologiche del territorio e alla composizione delle rocce affioranti nel bacino di drenaggio (Garver et al., 1996 ; Tarvainen & Kallio, 2002). Per effetto di questi fattori, il tenore di fondo in elementi potenzialmente tossici all'interno dei sedimenti e dei suoli può eccedere anche in larga misura i valori limite designati per le aree contaminate (Bianchini et al., 2002 ; Madrid et al., 2006 ; Bonifacio et al., 2010 ; Amorosi et al., 2014). Appare quindi evidente come la piena comprensione della distribuzione dei parametri geochimici all'interno dei sedimenti e il riconoscimento dei fenomeni di contaminazione ambientale non possano prescindere da uno studio geologico di dettaglio, condotto in parallelo all'indagine geochimica.

Nonostante sia oggi riconosciuto che in terreni non consolidati la distribuzione del tenore di fondo (o valore di background) di elementi potenzialmente tossici sia funzione essenzialmente della composizione del parent material, della granulometria del sedimento e del grado di alterazione superficiale del suolo (Amorosi & Sammartino, 2007), solo pochi studi hanno analizzato in maniera approfondita la relazione tra caratteristiche geologiche del territorio e composizione chimica del sedimento in aree di pianura alluvionale o di piana costiera. Un recente progetto di cartografia pedogeochimica, promosso da Regione Emilia-Romagna alla scala dell'intera pianura emiliano-romagnola, ha messo in luce che la mappatura del fondo naturale in metalli basata sulle caratteristiche sedimentologiche e pedologiche del territorio può fornire una rappresentazione della distribuzione spaziale dei parametri geochimici più affidabile della tradizionale cartografia geochimica basata unicamente su metodi di interpolazione statistica del dato (Amorosi et al., 2014). Un approccio di questo tipo, in grado di quantificare su base scientifica il contributo antropico a partire da una stima realistica del tenore di fondo di un dato elemento chimico (Plant, 2001), è riproducibile in tutte le aree per le quali si disponga di una base dati geologica accurata e può fornire uno strumento utile a fini legislativi e di protezione ambientale.

La pianura pisana, regione per la quale è disponibile una significativa mole di dati geologici (Foglio 273 - Pisa della Carta Geologica d'Italia in scala 1:50.000), geomorfologici (Carratori et al., 1994), stratigrafico-sedimentologici (Aguzzi et al., 2007 ; Amorosi et al., 2008, 2009, 2013a, b ; Rossi et al., 2011, 2012, 2017 ; Sarti et al., 2012, 2015) e geoarcheologici (Sarti et al., 2010 ; Amorosi et al., 2013a ; Bini et al., 2015, 2018), rappresenta un'area particolarmente favorevole per indagare in quale misura la composizione dei bacini di drenaggio dei Fiumi Arno e Serchio e i processi di degradazione degli ammassi rocciosi, trasporto e sedimentazione operanti nel recente passato geologico abbiano influenzato la distribuzione naturale degli elementi chimici nel territorio di pianura. In quest'area, gli studi a carattere geochimico sono stati principalmente rivolti all'analisi composizionale di acque fluviali e marine (Cortecci et al. 2002 ; 2007 ; 2009 ; Nisi et al. 2008) o di falda (Grassi and Cortecci 2005) e, in misura subordinata, all'analisi di suoli e sedimenti (Dinelli et al. 2005 ; Cortecci et al. 2008 ; Ungherese et al. 2010).

Il Canale dei Navicelli, che collega Pisa con il porto di Livorno, è un canale lungo circa 17 km che venne realizzato nel corso del XVI secolo per collegare Livorno con Firenze per via fluviale. Il canale fu più volte modificato nel corso dei secoli, fino all'attuale configurazione rettilinea, a orientamento NNE-SSW. Il Canale dei Navicelli è stato recentemente posto all'attenzione della cronaca in riferimento alla possibilità di recupero, trasformazione, decontaminazione e riutilizzo di fanghi di dragaggio nei campi dell'edilizia, agronomico e ambientale. Dati questi presupposti, si rende necessaria l'attuazione di uno studio specifico, volto in primo luogo a definire il grado di contaminazione dei fanghi presenti all'interno del canale. In questo contesto il presente studio, utilizzando un approccio integrato sedimentologico-geochimico, si focalizza sulla possibile contaminazione da metalli all'interno di fanghi dragati dal Canale dei Navicelli attraverso un confronto con i tenori di fondo degli stessi elementi calcolati nell'area della pianura pisana.

5.1.1) Obiettivi

Questo studio si inserisce nell'ambito del più ampio progetto SEDI.TERRA, "Linee guide per il trattamento dei sedimenti dragati nell'area Marittimo", coordinato dal Département du Var della regione PACA (Francia) e con un partenariato composto da ISPRA, INSA, Provincia di Pisa, Regione Autonoma Sardegna, Département de la Haute-Corse e Università di Genova. Lo studio dell'Unità di Pisa, incentrato sull'area pisana e, più in particolare, sui dintorni del canale dei Navicelli, si è posto principalmente tre obiettivi :

- i) La revisione della geologia di superficie della pianura pisana, mediante caratterizzazione sedimentologica delle facies deposizionali, verifica della cartografia geologica esistente e produzione di una carta sintetica delle principali unità deposizionali. Base di partenza e di confronto per questa parte dello studio sono state la Carta Geologica d'Italia in scala 1:50.000 (Foglio 273 - Pisa) e la carta geomorfologica di Carratori et al. (1994).

- ii) La definizione delle concentrazioni di origine naturale (background) relative a metalli potenzialmente nocivi per la salute umana, con particolare riferimento alle aree di intersezione con il tracciato del Canale dei Navicelli. Questa parte dello studio ha preso in esame le caratteristiche geochemiche delle facies deposizionali, sia alluvionali che litorali, della pianura pisana con l'obiettivo di produrre una Carta del Tenore di Fondo per ciascun metallo. Base conoscitiva del lavoro è lo studio pilota di Amorosi et al. (2013), che ha già messo in luce preliminarmente alcune caratteristiche geochemiche di sedimenti provenienti dai bacini dell'Arno e del Serchio.
- iii) L'individuazione di eventuali anomalie geochemiche legate a contaminazione antropica nell'area del Canale dei Navicelli, attraverso il confronto tra la concentrazione in metalli rilevata all'interno dei fanghi di dragaggio e i tenori di fondo ricostruiti per l'area pisana.

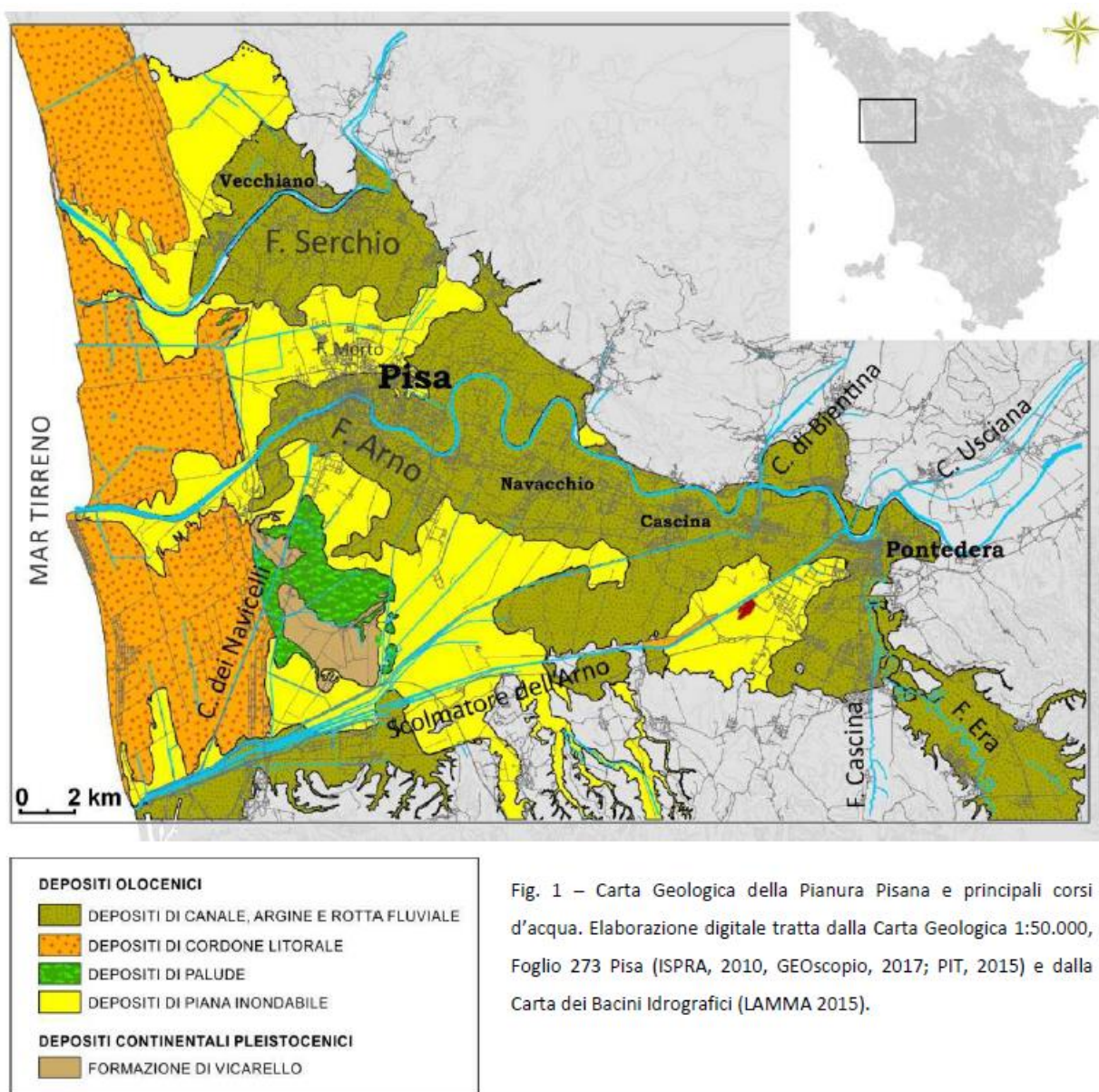
5.2) Materiali e Metodi

5.2.1) Rilevamento geologico di superficie

Il rilevamento geologico di superficie è consistito nella verifica puntuale della base geologica disponibile, attraverso indagine geomorfologica e caratterizzazione sedimentologica del primo sottosuolo mediante studio di carote prelevate con trivella manuale "Eijkelpomp" (mod. 01.11.SO, hand auger set for heterogeneous soils), dotata di un set di accessori da utilizzarsi in funzione dei diversi tipi di sedimento attraversati.

Per ogni unità della carta geologica di superficie (Fig. 1) si è proceduto all'esecuzione di trivellate spinte alla profondità di circa 1-1.5 metri, finalizzate alla caratterizzazione delle facies deposizionali. Per ogni trivellata sono stati annotati colore, litologia, caratteristiche tessiturali del sedimento, tendenze granulometriche (fining-upward o coarsening-upward), natura dei contatti stratigrafici e componenti accessori (materia organica, noduli carbonatici, frustoli vegetali, frammenti conchigliari ecc.).

Per ogni sito di campionamento è stata compilata la scheda di rilevamento (Appendice 1, pag. 14) al fine di ricollegare le osservazioni di terreno alle tipologie di suolo presenti nella carta geologica ed è stata prodotta una documentazione fotografica a corredo (Appendice 2, pag. 20). Questa fase del lavoro è stata utilizzata per apportare correzioni alla carta geologica e definire accorpamenti laddove le distinzioni operate su base geomorfologica non hanno evidenziato significative differenze dal punto di vista sedimentologico.



5.2.2 Campionamento dei suoli della Pianura Pisana

Il campionamento per la determinazione del valore di fondo naturale in metalli ha previsto il prelievo di campioni di suolo, sempre mediante trivella a mano, a profondità di 90-120 cm. Questa profondità di campionamento è generalmente considerata rappresentativa del tenore di fondo in metalli, anche in aree altamente industrializzate (Huisman et al., 1997; ISO 19258, 2005). In Pianura Padana, il confronto tra le caratteristiche geochemiche di oltre 700 campioni prelevati a circa 1 metro di profondità e la composizione di depositi profondi anche decine di metri ha evidenziato, a parità di facies deposizionale, sostanziali analogie in termini di composizione, confermando l’affidabilità di questa profondità di campionamento come riferimento per la definizione del fondo naturale in metalli (Amorosi et al., 2014).

La scelta dei siti di campionamento (Figg. 2 e 5), pur mantenendo una densità media di circa 1 campione ogni 6 km², non è stata eseguita su base statistica, mediante una griglia predefinita (Reimann, 2005; Garrett et al., 2008). Al contrario, essa è stata guidata dalla carta geologica di superficie, al fine di ottenere la caratterizzazione geochemica delle principali facies deposizionali (campionamento tipologico). Attraverso questo procedimento è stato ottenuto un numero minimo sufficientemente rappresentativo di campioni per ciascuna associazione di facies. La strategia di campionamento ha inoltre previsto l'utilizzo di un ampio dataset del territorio di pianura comprendente, tra le altre, la Carta Geologica 1:50.000 Foglio 273 Pisa (ISPRA, 2010, GEOscopio, 2017; PIT, 2015) e la Carta dei Bacini Idrografici (LAMMA 2015). A questi dati è stata affiancata la Carta dell'Uso del Suolo, al fine di riferire l'ubicazione dei siti di campionamento alle attività produttive e all'uso del territorio.

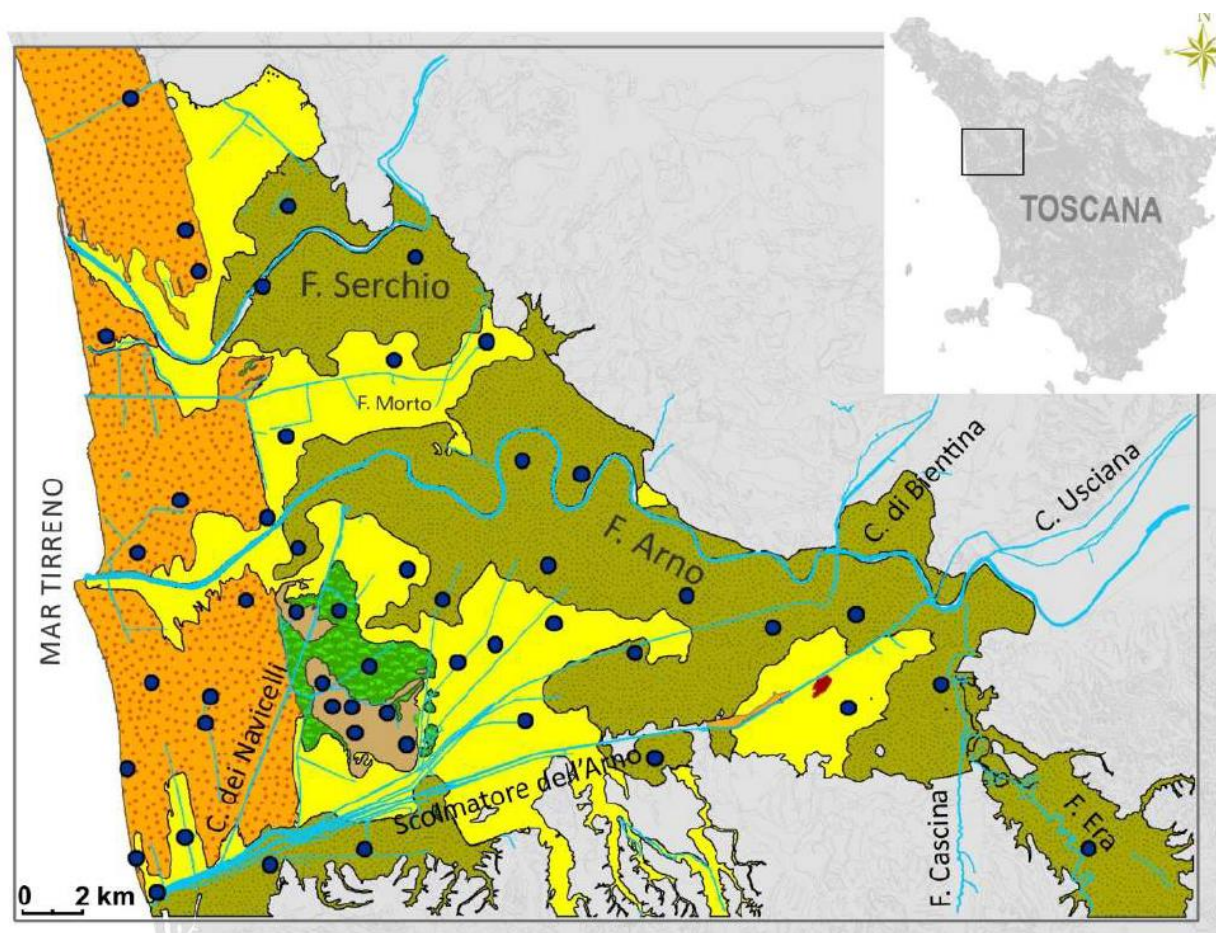


Fig. 2 – Carta Geologica della Pianura Pisana e ubicazione dei punti di campionamento per la definizione dei valori di fondo dei metalli. Per la descrizione delle unità geologiche si veda Fig. 1.

5.2.3 Campionamento di sedimenti all'interno del Canale dei Navicelli

Il campionamento del Canale dei Navicelli è avvenuto mediante dragaggio di 17 campioni prelevati lungo il tracciato del canale, con spaziatura media di 1 campione ogni 1000 metri. La densità di campionamento è stata più elevata nel tratto iniziale del canale, compreso tra NC1 ed NC10 (Fig. 3): è questa l'area più intensamente sfruttata e potenzialmente soggetta a maggiori input di contaminazione. Per il campionamento è stata utilizzata una piccola imbarcazione (vedi Fig. in appendice 3) di proprietà della Società Navicelli SpA. Il Dr. Nicola D'Andretta ha gentilmente fornito assistenza nelle operazioni di campionamento. I campioni, prelevati mediante una pala, sono stati inseriti in contenitori di plastica subito dopo l'essiccamento (Fig. 4).

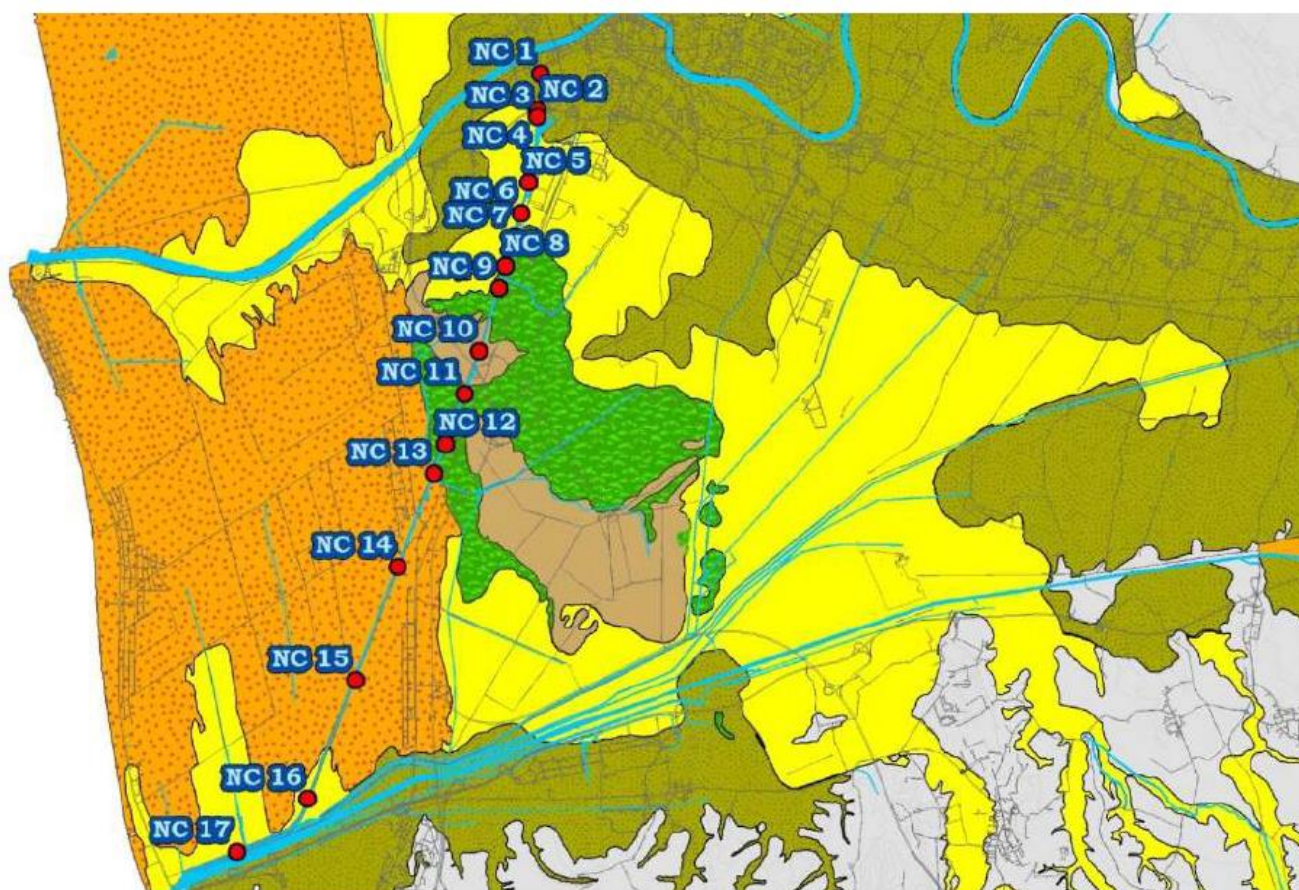


Fig. 3 – Dettaglio della Carta Geologica superficiale di Fig. 1 che mostra il Canale dei con i punti di campionamento.



Fig. 4 – Campioni di sedimento prelevati all'interno del Canale dei Navicelli e contenitori per la loro conservazione.

5.2.4 Analisi geochimiche

La determinazione della concentrazione degli elementi maggiori e in traccia sui 50 campioni di suolo e sui 17 campioni di sedimento dragati all'interno del Canale dei Navicelli è stata effettuata nel laboratorio Bureau Veritas di Vancouver (Canada). Presso tale laboratorio è stata svolta la seguente serie di analisi :

- AQ200 (estrazione in acqua regia ICP-ES/MS): è stata eseguita sui 50 campioni di suolo prelevati mediante trivella a mano e sui 17 campioni di sedimento dragati all'interno del Canale dei Navicelli. Questa analisi ha individuato per un'ampia gamma di elementi (36 in tutto) il contenuto pseudo-totale o cedibile a lungo termine. Si vedano Tabella 1, per i risultati relativi alla pianura pisana, e Tabella 3, per i risultati relativi al Canale dei Navicelli.
- Analisi XF720 (fluorescenza ai raggi-X o XRF): eseguita sugli stessi campioni su cui è stata condotta l'analisi AQ200. Ha previsto la lettura della concentrazione totale degli elementi maggiori e di alcuni elementi in traccia, per un totale di 15 elementi. Si vedano Tabella 2, per i risultati relativi alla pianura pisana, e Tabella 4, per i risultati relativi al Canale dei Navicelli.

- Su 5 campioni, selezionati tra i 17 campioni dragati all'interno del Canale dei Navicelli, è stato eseguito il trattamento LH107 (Ammonium nitrate leach), che stima la biodisponibilità dei metalli attraverso l'estrazione della frazione di metalli legata più debolmente e passibile di entrare nel ciclo biologico. La scelta dei campioni è stata effettuata successivamente all'analisi in Aqua Regia, al fine di stimare il rischio geochimico nei campioni più contaminati e potenzialmente più pericolosi. Si veda Tabella 5 per i risultati.

I risultati relativi ai differenti tipi di analisi sono mostrati in Appendice 4.

5.3) La Pianura Pisana : Caratterizzazione geologica - analisi delle facies deposizionali

La pianura pisana è una regione di forma approssimativamente triangolare, solcata da due fiumi principali (Fig. 1): l'Arno, il più lungo fiume della Toscana (241 km di lunghezza, con bacino di drenaggio di 8828 km²) e il Serchio (102 km di lunghezza, con bacino di drenaggio di 1412 km²). La pianura pisana è delimitata a nord dalla costa versiliese, a nord-est dai Monti Pisani, a sud dai Monti Livornesi, ad ovest dal Mar Tirreno e a ESE dai terrazzi e conoidi alluvionali coalescenti del Fiume Arno.

In virtù della sua forma, la pianura pisana mostra un restringimento verso est, dove confluiscono le Valli di Bientina, dell'Arno e del suo affluente di sinistra, il Fiume Era. In quest'area, distante circa 30 km dal Mar Tirreno, il piano campagna presenta quote intorno a 15 metri s.l.m., che determinano una debole pendenza (0,05%) con conseguenti ristagno e formazione di depositi fluvio-palustri tipici di piane inondabili e aree paludose (Fig 1). Tali fenomeni di difficoltoso drenaggio superficiale sono accentuati verso mare (zone della Costanza, presso il Lago di Massacciuccoli e di Castagnolo-Vicarello, a sud di Pisa e dell'Arno), a causa dello sbarramento rappresentato dal complesso sistema di cordoni litorali e dune, sopraelevati fino a 3 m s.l.m. (Fig. 1).

Le formazioni affioranti nei bacini di drenaggio dell'Arno e del Serchio, che fungono da area fonte per i sedimenti della pianura pisana, presentano marcate similitudini all'interno dei due sistemi fluviali: si tratta principalmente di rocce sedimentarie (calcari, marne e arenarie) riconducibili alle formazioni della Falda Toscana e alle unità torbiditiche del Macigno, Monte Modino e Cervarola, con un contributo subordinato di rocce metamorfiche dal piccolo sistema montuoso del Monte Pisano e dalle Alpi Apuane. Attraverso i propri affluenti, l'Arno e il Serchio drenano anche volumi ridotti di rocce ofiolitiche, mafiche ed ultramafiche appartenenti alle Unità Liguri, quali diabasi, gabbri e serpentini. In generale, le rocce carbonatiche affiorano in maggior misura nel bacino del Serchio, mentre conglomerati, gessi, sabbie e argille del Miocene-Pliocene inferiore sono più abbondanti nel bacino dell'Arno.

La pianura pisana comprende depositi riconducibili essenzialmente a due sistemi deposizionali : la pianura alluvionale propriamente detta, che affiora principalmente nel settore orientale dell'area in esame, e la piana costiera, che fa transizione alla precedente verso il Mar Tirreno.

Sulla base dello studio geomorfologico di terreno e dell'analisi sedimentologica delle carote di sedimento, all'interno di questi due sistemi deposizionali sono state distinte quattro associazioni di facies, di età tardo-olocenica, descritte di seguito (Fig. 1). A queste si aggiungono i depositi continentali pleistocenici, noti come Formazione di Vicarello, affioranti in modo discontinuo nella porzione meridionale della pianura.

Come è osservabile in Figura 1, il percorso del Canale dei Navicelli si sviluppa attraverso tutte e cinque queste unità deposizionali, la qual cosa rende particolarmente importante la caratterizzazione geochimica di ognuna di esse. Lo studio geologico di terreno ha portato alla parziale modifica della cartografia geologica preesistente, come precisato di seguito.

a. Depositi di Canale, Argine Prossimale e Rotta Fluviale

Questa associazione di facies affiora nella porzione più orientale della pianura pisana e lungo l'asse dei fiumi Arno e Serchio. Comprende prevalentemente sabbie da molto fini a grossolane, localmente limose, alternate a limi, limi sabbiosi e subordinatamente limi argillosi. I corpi sabbiosi a base netta, dello spessore di alcuni decimetri, sono riconducibili a depositi di rotta fluviale, mentre le sottili alternanze di sabbia e limo sviluppate su base centimetrica sono state interpretate come depositi di argine prossimale, formati per fenomeni di overbank. Allontanandosi dai rilievi montuosi e, più in generale, verso ovest, le sabbie lasciano gradualmente il posto a limi di argine distale e di piana inondabile.

b. Depositi di Argine Distale e Piana Inondabile

Questa associazione di facies occupa la porzione centrale della pianura pisana e presenta rapporti di eteropia con i depositi di argine prossimale e rotta fluviale precedentemente descritti. E' dominata da limi e limi argillosi, variamente pedogenizzati, di colore grigio-nocciola, con rare intercalazioni di limi sabbiosi e sabbie con tipiche ossidazioni da noduli di Fe e di Mn, che conferiscono al sedimento sfumature di colore nei toni del rosso, del giallo e del grigio. I suoli sviluppati al tetto di questi depositi presentano invariabilmente un orizzonte superficiale ricco in materia organica, fortemente decarbonatato, e un orizzonte inferiore ricco invece in noduli carbonatici. La frazione argillosa non è molto abbondante. Gli spessi corpi limo-argillosi sono interpretati come depositi di piana inondabile, formati per fenomeni di overbank a notevole distanza dall'asse del canale. Le alternanze di limi e limi sabbiosi definiscono invece depositi di argine distale, che mostrano transizione laterale alle alternanze sabbia-limo di argine prossimale.

c. Depositi di Palude

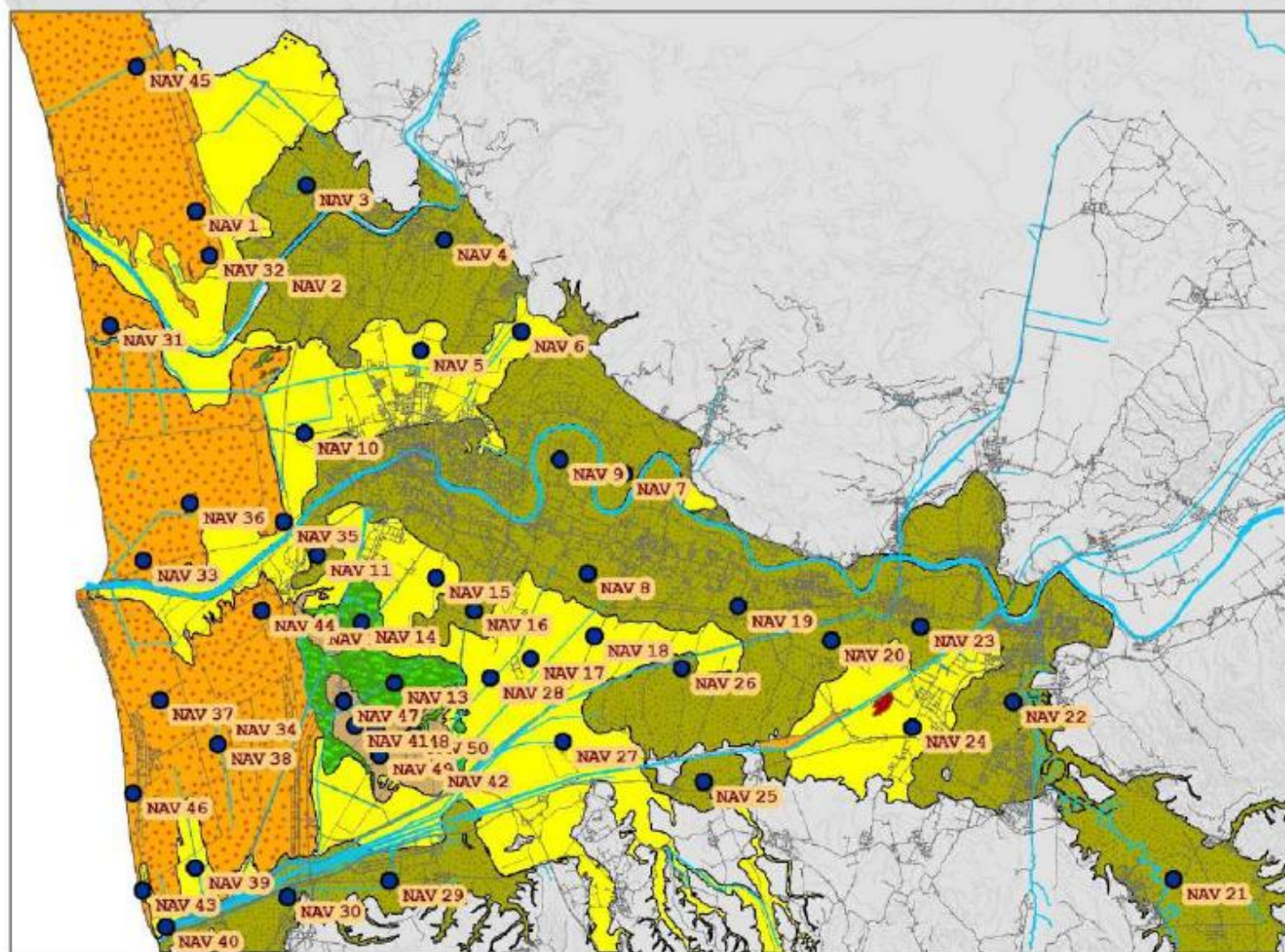
I depositi di palude sono confinati ad un'area sub-circolare di pochi chilometri quadrati, localizzata tra il Fiume Arno, il Canale dei Navicelli e lo Scolmatore dell'Arno. Il rilevamento di terreno ne ha ridimensionato l'estensione rispetto alla cartografia preesistente. Si tratta di argille grigie organiche, molto plastiche, con sottili intercalazioni di limo e presenza di radici, legni e materiale conchigliare (prevalentemente molluschi di acque dolci). Localmente sono presenti orizzonti torbosi di spessore decimetrico. Il colore è grigio uniforme, con locale tendenza al grigio scuro e al nero. L'area cartografata come deposito di palude delimita un settore all'interno del quale lo spessore delle argille palustri è superiore a 50 cm. Esternamente ad esso, è stato frequentemente rilevato sul terreno il contatto tra argille organiche di spessore poco più che decimetrico e sottostanti depositi di piana inondabile.

d. Depositi di Cordone Litorale

Le sabbie di cordone litorale riferibili al sistema costiero del Parco Regionale di Migliarino, San Rossore e Massaciuccoli formano una fascia lunga circa 25 km e larga 5-6 km, ad orientamento nord-sud, che si estende da Torre del Lago Puccini (Lucca) fino a Calambrone (Livorno). Si tratta di una serie di cordoni litorali paralleli alla linea di costa, che nell'insieme definiscono la progradazione di una piana di sabbia (o strandplain) nel corso degli ultimi 3.000 anni (Carratori et al., 1994), localmente interrotta dai sistemi fluviali dell'Arno e del Serchio. I materiali che compongono in superficie questa unità sono quasi esclusivamente rappresentati da sabbie da fini a grossolane, generalmente ben cernite, riferibili ad un sistema di dune costiere (Bertoni e Sarti, 2011). Il rilevamento di terreno ha evidenziato una certa discrepanza tra l'espressione geomorfologica del sistema, secondo cui i singoli cordoni litorali sarebbero separati da vere e proprie aree di intercordone (o interdunari) e le caratteristiche litologiche dei terreni, che presentano invece sistematicamente sabbia in superficie, anche all'interno delle presunte aree di intercordone. Data la sostanziale uniformità litologica del sistema, si è preferito accorpare le due unità all'interno di un'unica associazione di facies, conferendo così alla carta un aspetto più geologico che non geomorfologico (Fig. 1).

e. Depositi Continentali Pleistocenici (Formazione di Vicarello)

A sud del Fiume Arno, la carta geologica di superficie riporta l'affioramento, in aree di modesta estensione, di depositi terrazzati di età tardo-pleistocenica, che raggiungono la quota di 8 m al di sopra della piana circostante. Si tratta di sabbie, limi e argille, variamente pedogenizzati, attribuiti alla Formazione di Vicarello (Lazzarotto et al., 1990). Queste sabbie sono in genere facilmente riconoscibili per via di un tipico colore di alterazione rossastro. Le scarse condizioni di affioramento non consentono una adeguata analisi sedimentologica di questa unità che, con tutta probabilità, è riconducibile ad antichi depositi fluviali.



DEPOSITI OLOCENICI

- DEPOSITI DI CANALE, ARGINE E ROTTA FLUVIALE
- DEPOSITI DI CORDONE LITORALE
- DEPOSITI DI PALUDE
- DEPOSITI DI PIANA INONDABILE

DEPOSITI CONTINENTALI PLEISTOCENICI

- FORMAZIONE DI VICARELLO

Fig. 5 – Ubicazione delle trivellate e sigla dei campioni.

5.4) Determinazione del fondo naturale in metalli nella Pianura Pisana

La distribuzione spaziale del dato geochimico è stata analizzata su base statistica a partire dalla suddivisione in singole associazione di facies, al fine di identificare eventuali elementi estranei alla distribuzione (outlier) e tentare di definirne l'origine naturale o antropica. In linea con quanto indicato dagli standard internazionali stabiliti dalla normativa ISO 19258/2005 "Soil quality - Guidance on the determination of background values", è stato determinato il valore di fondo di ogni metallo all'interno di ogni tipo di deposito attraverso il calcolo del 95° percentile, dopo aver rimosso gli eventuali valori anomali. Lo step successivo riguarda la costruzione delle Carte del Tenore di Fondo Naturale in metalli e si prefigge di fornire all'utente un quadro immediato della distribuzione spaziale della concentrazione naturale dei metalli nell'area in esame, da confrontarsi con le soglie di attenzione CSC previste dalle normative vigenti.

L'analisi statistica ha consentito di esaminare l'andamento della distribuzione dei dati geochimici e di individuare la presenza di outlier (elementi estranei alla distribuzione che devono essere eliminati nel processo di calcolo del 95° percentile) all'interno di ogni associazione di facies riportata in carta (Fig. 1). L'insieme di questi passaggi è necessario per giungere alla definizione, per ogni metallo e per ogni associazione di facies, del valore di fondo naturale o geogenico. Il calcolo dei parametri è stato eseguito avvalendosi del software ProUCL 5.1 (Statistical Software for Environmental Applications ; EPA, 2013).

I risultati relativi alla statistica descrittiva di ogni metallo preso in esame (Ag, As, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn) sono riassunti nelle Tabelle 1-14. Nel caso in cui i dati mostrano una certa variabilità in funzione delle caratteristiche geologiche del sedimento (Tabelle 2, 5, 6, 7, 10, 11, 13 e 14), il calcolo dei parametri statistici (vedi il valore, in rosso, del 95° percentile) è stato effettuato tenendo conto dei valori riscontrati nelle diverse associazioni di facies. La statistica descrittiva relativa a metalli che non mostrano invece alcuna variabilità in funzione delle differenti associazioni di facies (Au, Cd, Hg, Mo e Sb) è stata calcolata sull'intero dataset (Tabelle 1, 3, 4, 8, 9 e 12). L'insieme di queste considerazioni rappresenta la base concettuale per la costruzione delle carte del fondo naturale.

	Ag
N	48
Min	0,05
Max	0,05
Sum	2,40
Mean	0,05
Std. error	0,00
Variance	0,00
Stand. dev	0,00
Median	0,05
25 prcntil	0,05
75 prcntil	0,05
95 prcntil	0,1
Skewness	-2,09
Kurtosis	0,05
Geom. mear	0,00
Coeff. var	67,4

Tabella 1 – Statistica descrittiva relativa ad Ag, calcolata sull'intero *dataset* della carta geologica di superficie (Fig. 1). In rosso vengono indicati i valori del fondo naturale (in mg/kg).

As	cordone	canale/argine	piana inondabile	F. Vicarello
N	11	20	10	6
Min	2,6	2,6	6,1	2,1
Max	5,5	8,3	8,5	7,7
Sum	42,3	107,2	72,1	34
Mean	3,8	5,4	7,2	5,7
Std. error	0,3	0,3	0,2	0,8
Variance	1,0	2,1	0,6	4,2
Stand. dev	1,0	1,4	0,8	2,0
Median	3,5	5,35	7,15	6,35
25 prcntil	3	4	7	4
75 prcntil	4,9	6	8	7
95 prcntil	5,5	8,3	8,5	7,7
Skewness	0,6	0,5	0,4	-1,2
Kurtosis	-1,0	0,2	-0,4	1,1
Geom. mear	3,7	5,2	7,2	5,2
Coeff. var	25,9	26,8	10,4	36,1

Tabella 2 – Statistica descrittiva relativa ad As, calcolata per ogni associazione di facies della carta geologica di superficie (Fig. 1). In rosso vengono indicati i valori del fondo naturale (in mg/kg).

	Au
N	43
Min	0,5
Max	5,3
Sum	84,0
Mean	2,0
Std. error	0,2
Variance	1,7
Stand. dev	1,3
Median	1,8
25 prcntil	0,8
75 prcntil	2,6
95 prcntil	5,0
Skewness	0,9
Kurtosis	0,1
Geom. mear	1,5
Coeff. var	67,4

Tabella 3 – Statistica descrittiva relativa ad Au, calcolata sull'intero *dataset* della carta geologica di superficie (Fig. 1). In rosso vengono indicati i valori del fondo naturale (in mg/kg).

	Cd
N	50
Min	0,1
Max	0,2
Sum	6,3
Mean	0,1
Std. error	0,0
Variance	0,0
Stand. dev	0,0
Median	0,1
25 prcntil	0,1
75 prcntil	0,20
95 prcntil	0,2
Skewness	1,1
Kurtosis	-0,8
Geom. mear	0,1
Coeff. var	35,2

Tabella 4 – Statistica descrittiva relativa a Cd, calcolata sull'intero *dataset* della carta geologica di superficie (Fig. 1). In rosso vengono indicati i valori del fondo naturale (in mg/kg).

Co	cordone	canale/argine	piana inondabile	F. Vicarello
N	11	18	10	6
Min	5,2	10,5	16,5	3,5
Max	9,4	17,9	22,3	19,2
Sum	81,7	253,8	195	66,6
Mean	7,43	14,10	19,50	11,10
Std. error	0,38	0,48	0,65	2,54
Variance	1,57	4,14	4,25	38,64
Stand. dev	1,25	2,03	2,06	6,22
Median	7	14	19	12
25 prcntil	7	13	18	5
75 prcntil	9	15	21	16
95 prcntil	9	18	22	19
Skewness	-0,11	0,23	-0,14	0,01
Kurtosis	-0,22	0,00	-1,08	-1,93
Geom. mear	7,3	14,0	19,4	9,4
Coeff. var	16,8	14,4	10,6	56,0

Tabella 5 – Statistica descrittiva relativa a Co, calcolata per ogni associazione di facies della carta geologica di superficie (Fig. 1). In rosso vengono indicati i valori del fondo naturale (in mg/kg).

Cr	cordone	canale/argine	piana inondabile	F. Vicarello
N	11	20	10	7
Min	29	35	82	24
Max	47	87	120	94
Sum	415	1228	968	438
Mean	37,73	61,40	96,80	62,57
Std. error	1,56	3,12	4,00	9,43
Variance	26,82	194,36	160,18	621,95
Stand. dev	5,18	13,94	12,66	24,94
Median	38	60	98	69
25 prcntil	34	53	85	41
75 prcntil	41	73	105	86
95 prcntil	47	87	120	94
Skewness	-0,03	-0,01	0,61	-0,35
Kurtosis	0,00	-0,24	-0,37	-0,90
Geom. mear	37,4	59,8	96,1	57,4
Coeff. var	13,7	22,7	13,1	39,9

Tabella 6 – Statistica descrittiva relativa a Cr, calcolata per ogni associazione di facies della carta geologica di superficie (Fig. 1). In rosso vengono indicati i valori del fondo naturale (in mg/kg).

Cu	cordone	canale/argine	piana inondabile	F. Vicarello
N	12	19	9	6
Min	5	8,7	29	12
Max	28,9	39,4	45,9	21,4
Sum	164,5	464,7	351,7	100,5
Mean	13,71	24,46	39,08	16,75
Std. error	2,30	2,03	1,98	1,56
Variance	63,33	78,48	35,41	14,53
Stand. dev	7,96	8,86	5,95	3,81
Median	10,75	21,9	41,9	16,6
25 percentil	9,1	18,2	34,15	13,275
75 prcntil	18,65	33,2	44,2	20,5
95 prcntil	29	39	46	21
Skewness	1,30	0,14	-0,47	0,02
Kurtosis	0,42	-0,80	-1,11	-2,17
Geom. mean	12,00	22,79	38,65	16,38
Coeff. var	58,1	36,2	15,2	22,8

Tabella 7 – Statistica descrittiva relativa a Cu, calcolata per ogni associazione di facies della carta geologica di superficie (Fig. 1). In rosso vengono indicati i valori del fondo naturale (in mg/kg).

	Hg
N	49
Min	0,01
Max	0,09
Sum	1,91
Mean	0,039
Std. error	0,003
Variance	0,001
Stand. dev	0,024
Median	0,03
25 prcntil	0,02
75 prcntil	0,06
95 prcntil	0,09
Skewness	0,6
Kurtosis	-0,7
Geom. mear	0,0
Coeff. var	62,7

Tabella 8 – Statistica descrittiva relativa a Hg, calcolata sull'intero *dataset* della carta geologica di superficie (Fig. 1). In rosso vengono indicati i valori del fondo naturale (in mg/kg).

	Mo
N	45
Min	0,2
Max	0,7
Sum	18,9
Mean	0,4
Std. error	0,0
Variance	0,0
Stand. dev	0,1
Median	0,4
25 prcntil	0,3
75 prcntil	0,5
95 prcntil	0,7
Skewness	0,1
Kurtosis	-0,8
Geom. mear	0,4
Coeff. var	33,5

Tabella 9 – Statistica descrittiva relativa a Mo, calcolata sull'intero *dataset* della carta geologica di superficie (Fig. 1). In rosso vengono indicati i valori del fondo naturale (in mg/kg).

Ni	cordone	canale/argine	piana inondabile	F. Vicarello
N	11	19	10	6
Min	23,6	28	84,1	11,6
Max	37,8	87,5	118,6	52,6
Sum	338,7	1153,3	989,3	214,6
Mean	30,79	60,70	98,93	35,77
Std. error	1,52	3,46	3,52	7,23
Variance	25,39	227,72	123,70	313,65
Stand. dev	5,04	15,09	11,12	17,71
Median	32,0	60,7	98,6	38,0
25 prcntil	25,1	50,9	89,8	19,4
75 prcntil	35,9	70,4	106,1	52,5
95 prcntil	37,8	87,5	118,6	52,6
Skewness	-0,2	-0,3	0,4	-0,3
Kurtosis	-1,4	0,1	-0,5	-2,2
Geom. mear	30,4	58,7	98,4	31,3
Coeff. var	16,4	24,9	11,2	49,5

Tabella 10 – Statistica descrittiva relativa a Ni, calcolata per ogni associazione di facies della carta geologica di superficie (Fig. 1). In rosso vengono indicati i valori del fondo naturale (in mg/kg).

Pb	cordone	canale/argine	piana inondabile	F. Vicarello
N	11	19	10	7
Min	5,8	6,5	19,8	9,9
Max	13,7	23,5	27,6	22,5
Sum	104,8	282,2	231,2	110,3
Mean	9,53	14,85	23,12	15,76
Std. error	0,77	1,05	0,87	1,61
Variance	6,54	20,81	7,65	18,12
Stand. dev	2,56	4,56	2,77	4,26
Median	10	14	23	17
25 prcnil	8	12	21	12
75 prcnil	11	18	25	18
95 prcnil	14	24	28	23
Skewness	0,1	0,2	0,3	0,1
Kurtosis	-0,9	-0,3	-1,5	-0,3
Geom. mear	9,2	14,1	23,0	15,2
Coeff. var	26,9	30,7	12,0	27,0

Tabella 11 – Statistica descrittiva relativa a Pb, calcolata per ogni associazione di facies della carta geologica di superficie (Fig. 1). In rosso vengono indicati i valori del fondo naturale (in mg/kg).

	Sb
N	50
Min	0,05
Max	0,30
Sum	6,65
Mean	0,13
Std. error	0,01
Variance	0,01
Stand. dev	0,07
Median	0,1
25 prcnil	0,1
75 prcnil	0,2
95 prcnil	0,3
Skewness	0,67
Kurtosis	-0,42
Geom. mear	0,11
Coeff. var	54,03

Tabella 12 – Statistica descrittiva relativa a Sb, calcolata sull'intero *dataset* della carta geologica di superficie (Fig. 1). In rosso vengono indicati i valori del fondo naturale (in mg/kg).

V	cordone	canale/argine	piana inondabile	F. Vicarello
N	11	20	10	7
Min	15	17	45	16
Max	25	47	71	75
Sum	210	670	589	308
Mean	19,09	33,50	58,90	44,00
Std. error	0,95	1,77	2,92	7,31
Variance	9,89	62,79	85,43	374,00
Stand. dev	3,14	7,92	9,24	19,34
Median	19	33	59	46
25 prcntil	16	29	49	31
75 prcntil	22	39	68	57
95 prcntil	25	47	71	75
Skewness	0,35	-0,18	-0,09	0,22
Kurtosis	-0,38	-0,08	-1,23	-0,02
Geom. mear	18,9	32,5	58,2	39,9
Coeff. var	16,5	23,7	15,7	44,0

Tabella 13 – Statistica descrittiva relativa a V, calcolata per ogni associazione di facies della carta geologica di superficie (Fig. 1). In rosso vengono indicati i valori del fondo naturale.

Zn	cordone	canale/argine	piana inondabile	F. Vicarello
N	11	20	10	7
Min	17	23	79	13
Max	37	74	122	64
Sum	295	1109	980	281
Mean	26,8	55,5	98,0	40,1
Std. error	1,8	3,2	4,4	7,1
Variance	35,0	205,0	190,7	357,5
Stand. dev	5,9	14,3	13,8	18,9
Median	26	56,5	98,5	43
25 prcntil	24	46	84	23
75 prcntil	31	68	107	55
95 prcntil	37	74	122	64
Skewness	0,0	-0,7	0,1	-0,2
Kurtosis	-0,3	0,0	-0,5	-1,6
Geom. mear	26,2	53,3	97,1	35,5
Coeff. var	22,0	25,8	14,1	47,1

Tabella 14 – Statistica descrittiva relativa a Zn, calcolata per ogni associazione di facies della carta geologica di superficie (Fig. 1). In rosso vengono indicati i valori del fondo naturale (in mg/kg).

5.4.1 Confronto fra tenori di fondo e massimi valori ammessi dalla leggei

In Tabella 15 vengono riportati i valori limite indicati dalla legge italiana (DM 152/2006) per quanto riguarda la concentrazione dei metalli nei suoli. Operando un confronto con i tenori di fondo individuati nella pianura pisana, si osserva che i valori relativi al 95° percentile si collocano in genere ben al di sotto delle concentrazioni massime consentite dalla legge, indipendentemente dalla facies deposizionale a cui si riferiscono (vedi Tabelle 1-14). L'unico elemento per cui si registra un lieve superamento del fondo naturale è Co, che nei depositi di piana inondabile registra un valore di 22 mg/kg, mentre il limite di legge indica un massimo di 20 mg/kg.

Tabella 15 - Valori di concentrazione limite accettabili nel suolo e nel sottosuolo riferiti alla specifica destinazione d'uso dei siti da bonificare.

		A	B
		Suoli ad uso Verde pubblico, privato e residenziale (mg kg ⁻¹ espressi come s.s.)	Suoli ad uso Commerciale o Industriale (mg kg ⁻¹ espressi come s.s.)
	Composti inorganici		
1	Antimonio	10	30
2	Arsenico	20	50
3	Berillio	2	10
4	Cadmio	2	15
5	Cobalto	20	250
6	Cromo totale	150	800
7	Cromo VI	2	15
8	Mercurio	1	5
9	Nichel	120	500
10	Piombo	100	1000
11	Rame	120	600
12	Selenio	3	15
13	Stagno	1	350
14	Tallio	1	10
15	Vanadio	90	250
16	Zinco	150	1500
17	Cianuri (liberi)	1	100
18	Fluoruri	100	2000

I valori di concentrazione riferiti al 95° percentile sono stati infine utilizzati per la costruzione delle carte del fondo naturale della pianura pisana e, successivamente, per la valutazione delle anomalie nei campioni prelevati all'interno del Canale dei Navicelli. Come si può osservare dalla carta geologica di superficie (Fig. 2), il canale si sviluppa in un'area che attraversa tutte le associazioni di facies della pianura pisana. Per definire correttamente la presenza di anomalie, è dunque fondamentale ottenere un quadro generale delle caratteristiche geochemiche naturali dei diversi tipi di deposito.

5.5) Elaborazioni cartografiche : carte del fondo naturale in metalli della Pianura Pisana

I dati ottenuti dall'analisi statistica (§ 4) sono stati utilizzati per costruire le carte geochemiche dei tenori di fondo relativamente ad ogni metallo. Una volta definito il fondo naturale per ogni facies deposizionale attraverso i passaggi descritti nei precedenti paragrafi, l'estensione areale del dato è avvenuta attribuendo ad ogni unità della carta geologica di superficie la classe di concentrazione individuata con l'analisi statistica, riassunta nelle Tabelle 1-14. Le elaborazioni cartografiche relative ai metalli si prefiggono, tra l'altro, di fornire all'utente della "Carta del Fondo Naturale" un confronto immediato tra la distribuzione spaziale della concentrazione naturale dei metalli nell'area in esame e i valori limite previsti dal D.lgs 152/06.

Vengono presentate di seguito le carte del fondo naturale (Figg. 6-13) relative ai metalli (As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn) che hanno mostrato una certa variabilità in funzione delle caratteristiche geologiche del territorio (Tabelle 2, 5, 6, 7, 10, 11, 13 e 14). Questi metalli mostrano, coerentemente con quanto indicato in letteratura, una tendenza a concentrarsi preferibilmente nelle unità deposizionali a granulometria più fine (limi e argille di piana inondabile).

Lo schema di legenda tiene conto del limite di legge (CSC) previsto per i siti ad uso verde pubblico e privato e residenziale, come indicato dal D.lgs.152 (2006), Tabella 15, colonna A. Ogni legenda è costituita da quattro classi di colore che si collocano al di sotto del limite (Fig. 3). Toni di colore più carichi indicano tenori in metallo progressivamente più elevati. La classe inferiore e la seconda classe di ciascuna carta sono separate da un valore di concentrazione pari a (CSC/4), mentre la seconda e la terza sono separate da un valore di concentrazione corrispondente a (CSC/2); il limite tra la terza classe e la classe superiore è pari a (CSC/4)*3. In ogni legenda, la concentrazione CSC, limite di legge per ogni metallo, viene indicata in rosso.

Per quanto concerne proprietà chimiche, comportamento nell'ambiente superficiale ed effetti sulla salute degli elementi chimici descritti nelle schede che seguono (paragrafi 5.1-5.8), questi fanno riferimento a Geobasi (2015).

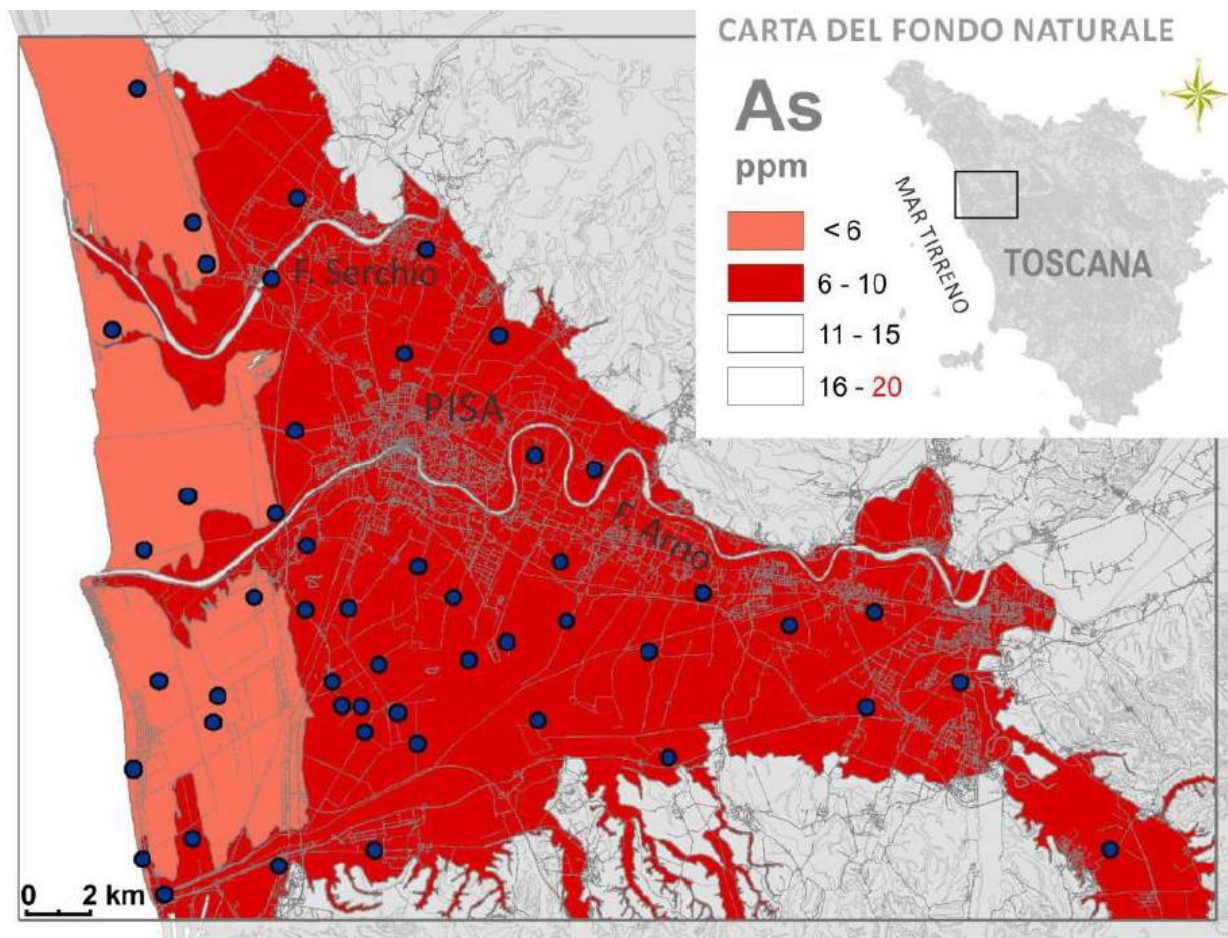
5.5.1 As (arsenico)

L'arsenico è un semimetallo che si presenta in tre forme diverse: gialla, nera e grigia. La forma stabile è un solido cristallino grigio-argento, fragile. I principali minerali di As sono solfuri : arsenopirite (FeAsS), realgar (AsS) e orpimento (As_2S_3). As è inoltre presente come vicariante in molti minerali: K-feldspato, plagioclasti, magnetite, ilmenite, pirite, galena, sfalerite, apatite. Le principali fonti di contaminazione derivano da attività mineraria (attività estrattiva, pirometallurgica e di smelting, drenaggio di discariche minerarie); impianti geotermici e per la produzione di energia per combustione di combustibili fossili (carbone); attività agricola (fertilizzanti, erbicidi, insetticidi e fungicidi); attività zootecnica; attività industriale (industria elettronica, tessile e per la produzione di leghe e vernici).

L'esposizione all'arsenico avviene attraverso cibo, acqua e aria e riguarda soprattutto le persone che lavorano minerali e/o producono materiali contenenti As, che vivono in case in cui è presente legno trattato con prodotti a base di As, nonché in zone agricole in cui in passato sono stati utilizzati pesticidi contenenti As. L'arsenico è uno degli elementi più tossici in natura. Le forme chimiche che procurano intossicazione sono l'As elementare e l'As inorganico, gli arsenicali organici e l'arsina (AsH_3). La tossicità delle specie chimiche dell'arsenico trivalente è maggiore di quelle dell' As_0 e As^{5+} . La presenza di acido borico in soluzione nelle acque ingerite altera la speciazione dell'As in favore dell' As^{3+} . La concentrazione Soglia di Contaminazione (CSC) nei suoli a uso verde pubblico, privato e residenziale (D. Lgs. 152/2006) è 20 mg/kg.

I tenori di fondo in As registrati nelle differenti facies deposizionali della pianura pisana si collocano ampiamente al di sotto di CSC e presentano una scarsa variabilità in relazione alle caratteristiche geologiche del territorio (Tabella 2). Si osserva, coerentemente con quanto riportato in letteratura, la tendenza di questo elemento a concentrarsi maggiormente nelle unità deposizionali a granulometria più fine, con minime differenze legate al tipo di facies. Il valore del 95° percentile è intorno a 8.5 mg/kg nei limi e nelle argille di piana inondabile e nelle facies di canale/argine, mentre scende a 7.7 mg/kg nei depositi pleistocenici della Formazione di Vicarello e a 5.5 mg/kg nelle sabbie di cordone litorale.

La Carta del Fondo Naturale (Fig. 6), riferita a un CSC di 20 mg/kg (Tabella 15), mostra una ripartizione del territorio pisano secondo due sole classi di concentrazione : l'area occupata dalle sabbie di cordone litorale, i cui valori naturali sono inferiori a 6 mg/kg e il resto del territorio, che prevede concentrazioni naturali fino a 10 mg/kg.



5.5.2 Co (cobalto)

Il cobalto è un metallo di colore grigio-argento con proprietà chimiche simili a quelle del ferro e del nichel. E' Insolubile in forma metallica e come carbonato, mentre è variamente solubile sotto forma di CoCl_2 , CoSO_4 e CoS . Il cobalto è utilizzato in acciai e leghe di alta temperatura con caratteristiche magnetiche e di resistenza all'abrasione. Dall'antichità è sfruttato come colorante blu e verde per vetro, ceramiche e pitture, nonché come catalizzatore nell'industria chimica e petrolchimica. Il cobalto è un elemento fondamentale della vitamina B12, molecola necessaria per la produzione dei globuli rossi.

Il cobalto forma minerali propri, come la cobaltite, tendenzialmente in associazione con As e S. Nei sedimenti entra invece come vicariante di altri elementi all'interno di minerali più comuni quali olivine, pirosseni, anfiboli, miche, granati, magnetite, pirite, pirrotina, arsenopirite e sfalerite. Nel suolo la mobilità del cobalto è in genere limitata e aumenta al diminuire del pH.

Il cobalto ha una forte affinità per gli ossidi e idrossidi di ferro e manganese ai quali è associato per coprecipitazione e assorbimento superficiale. Il cobalto può essere assorbito anche dai composti organici del suolo (per es., acidi umici) concentrandosi nell'orizzonte superficiale ricco di sostanza organica (orizzonte O). Nel suolo il cobalto è presente normalmente in concentrazioni inferiori a 40 mg/kg. Contenuti più elevati, fino a 100 mg/kg, caratterizzano i suoli ricchi di ossidi e idrossidi di ferro (lateriti).

Le principali fonti di contaminazione di cobalto sono rappresentate da : impianti per la produzione di energia per combustione di combustibili fossili (carbone) ; attività industriale (industria metallurgica, petrolchimica e per la produzione di vernici e colori) ; attività agricola (fertilizzanti) ; attività mineraria ; discariche e inceneritori di rifiuti solidi urbani.

Il cobalto è un elemento essenziale per gli organismi viventi essendo presente nella vitamina B12. Ha effetti benefici sulla salute dell'uomo e degli animali. L'esposizione al cobalto può avvenire attraverso l'aria, il cibo e l'acqua, nonché per contatto. Si stima che quotidianamente assumiamo 11 mg di Co comprensivi della vitamina B12 presente nella carne e nel latte. Tuttavia esposizioni prolungate a concentrazioni in eccesso provocano danni alla salute ed esiste un rischio potenziale non ancora dimostrato che il Co in eccesso assunto per ingestione di cibo e acqua possa causare l'insorgenza di tumori.

Le concentrazioni naturali di Co registrate nella pianura pisana sono rappresentate in Tabella 5 e mostrano una netta relazione fra caratteristiche geologiche del territorio e distribuzione di questo elemento. Si osserva, coerentemente con quanto osservato in letteratura, la tendenza di questo elemento a concentrarsi preferibilmente nei depositi caratterizzati da granulometria più fine : il valore di 22 mg/kg registrato nei limi e nelle argille di piana inondabile supera di poco il limite di legge di 20 mg/kg (Tabella 15). Per quanto riguarda gli altri tipi di deposito, i valori del 95° percentile si collocano al di sotto del limite di legge : pari a 18 mg/kg per le facies di canale/argine, 19 mg/kg per quanto riguarda la Formazione di Vicarello e a soli 9 mg/kg per le sabbie di cordone litorale.

La carta del fondo naturale di Co (Fig. 7) mostra una tripartizione del territorio pisano : le sabbie di cordone litorale ammettono concentrazioni naturali inferiori a 10 mg/kg ; i depositi di canale/argine e la Formazione di Vicarello presentano concentrazioni comprese fra 15 e 20 mg/kg, mentre il fondo naturale in Co di limi e le argille di piana inondabile può raggiungere il valore massimo di 22 mg/kg.

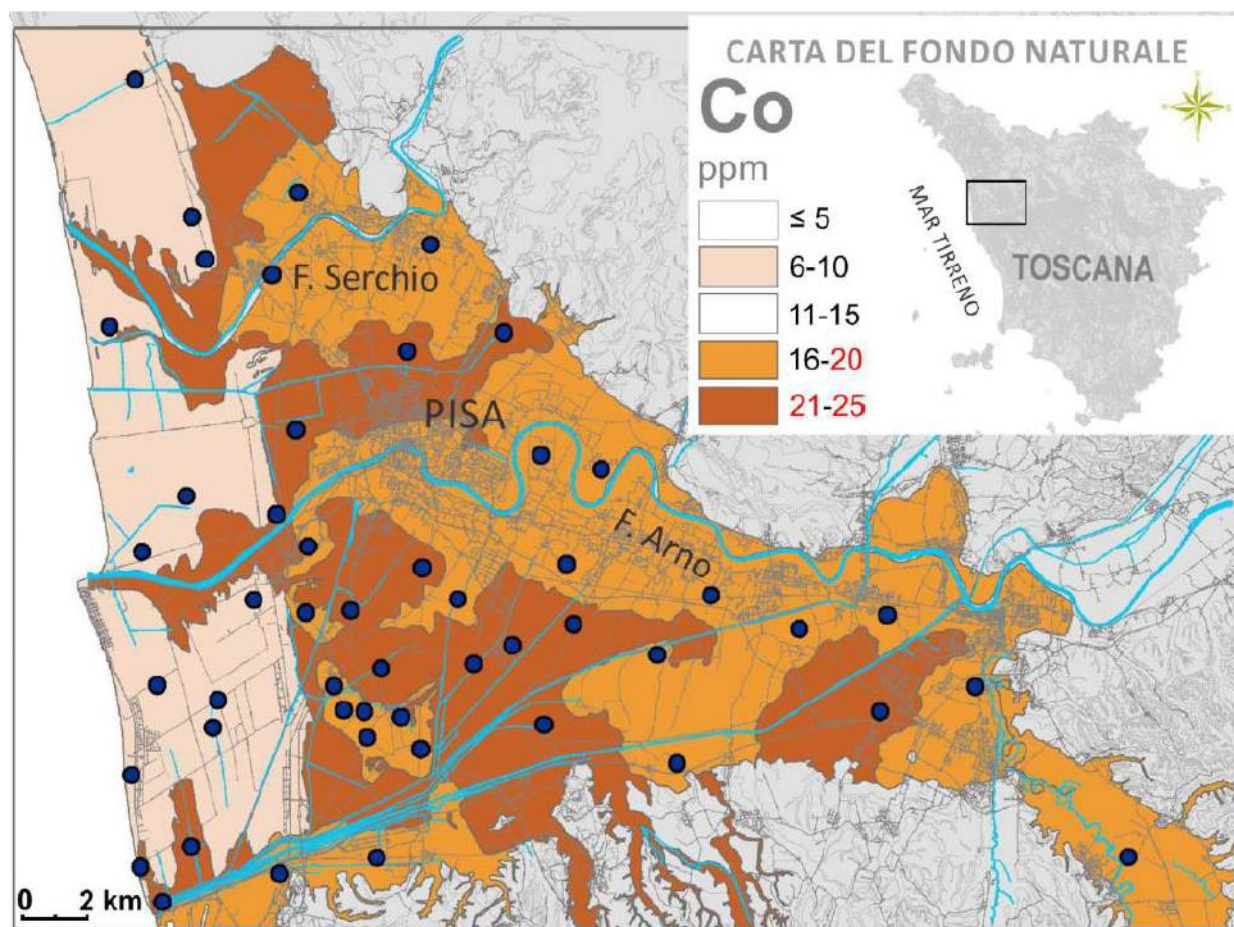


Fig. 7 – Carta del fondo naturale di Co nella pianura pisana.

5.5.3 Cr (cromo)

Il cromo è un metallo duro, lucido, di colore grigio acciaio. In natura forma fasi solide all'interno delle quali è presente nello stato di ossidazione bivalente, Cr (II), trivalente, Cr (III), ed esavalente, Cr (VI). Il Cr (III) è la specie più stabile e meno solubile in acqua, mentre il Cr (VI) ha una elevata solubilità. I composti del Cr (VI) sono molto pericolosi per la salute degli organismi viventi.

Il principale minerale di cromo è la Cromite (FeCr_2O_4), ma questo metallo può formare altri minerali propri, come crocoite (PbCrO_4) e uvarovite [$\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$]. E' presente anche come vicariante in altri minerali quali pirosseni, anfiboli, miche, granati e spinelli.

Il cromo è un elemento caratterizzato da una bassa mobilità nel suolo e nel sedimento, controllata principalmente dal pH, dalle condizioni redox, dal contenuto di sostanza organica e dalla presenza di ossidrossidi di ferro e alluminio. La scarsa mobilità del cromo trivalente è determinata dalla sua capacità di sostituire il ferro trivalente all'interno del reticolo dei minerali di neoformazione del suolo formando specie insolubili come Cr_2O_3 e $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Inoltre, può essere adsorbito sotto forma di ione all'interno delle fasi solide del suolo. La sostanza organica esercita un ruolo di controllo nella distribuzione del Cr all'interno del suolo ; all'aumentare del pH aumenta proporzionalmente la sua capacità di ridurre il Cr(VI) a Cr(III). Concentrazioni naturali di cromo nel suolo >1000 mg/kg indicano che il parent material è formato da rocce ultrafemiche (tipo serpentiniti o peridotiti).

Le principali sorgenti di contaminazione da cromo sono date da impianti per la produzione di energia per combustione di combustibili fossili (carbone, gas naturali e oli) ; attività industriale (cementifici, industria metallurgica, elettrica, chimica, farmaceutica, fotografica, pirotecnica e per la produzione di vernici, pigmenti, adesivi, batterie, laterizi e inchiostri, concerie e tintorie di pellame) ; attività agricola (fanghi di depurazione, fertilizzanti) ; inceneritori.

Il cromo trivalente, Cr(III), è un micronutriente essenziale per l'uomo e, come il cromo bivalente, ha una ridotta tossicità. Viceversa, il cromo esavalente, specie diffusa nei composti di origine industriale, è caratterizzato da elevata tossicità. Gli studi scientifici indicano che l'apparato respiratorio è il principale organo bersaglio del Cr(VI). L'esposizione a Cr(VI) per ingestione comporta un minor grado di rischio in considerazione dell'ambiente riducente che contraddistingue il tratto gastro-intestinale, che è in grado di ridurre il Cr(VI) a Cr(III). Solo circa il 3% del cromo assunto con la dieta è trattenuto nel corpo umano. L'eliminazione avviene principalmente attraverso l'urina.

I dati di cromo registrati nella pianura pisana sono rappresentati in Tabella 6 e riflettono una distribuzione fortemente influenzata dalle caratteristiche geologiche del territorio. Si osserva anche per questo elemento la tendenza, come per gli altri metalli, a concentrarsi preferibilmente nelle unità caratterizzate da sedimenti limoso-argillosi, con valori del 95° percentile anche 2,5 volte superiori a quelli osservati all'interno delle sabbie: 120 mg/kg nei limi e nelle argille di piana inondabile, 87 mg/kg nelle facies di canale/argine, 94 mg/kg per quanto riguarda la Formazione di Vicarello e 47 mg/kg nelle sabbie di cordone litorale.

La carta del fondo naturale di Cr (Fig. 8) sulla base di questi risultati e riferendosi al massimo valore di 150 mg/kg ammesso per i suoli ad uso di verde pubblico (Tabella 15) mostra una tripartizione del territorio pisano, con valori naturali che si collocano al di sotto del limite di legge : l'area occupata dalle sabbie di cordone litorale, che presenta concentrazioni naturali inferiori a 75 mg/kg ; i depositi di canale/argine e della Formazione di Vicarello, che prevedono concentrazioni comprese fra 76 e 113 mg/kg e l'area dove affiorano limi e argille di piana inondabile, che comprende valori da 114 a 150 mg/kg.

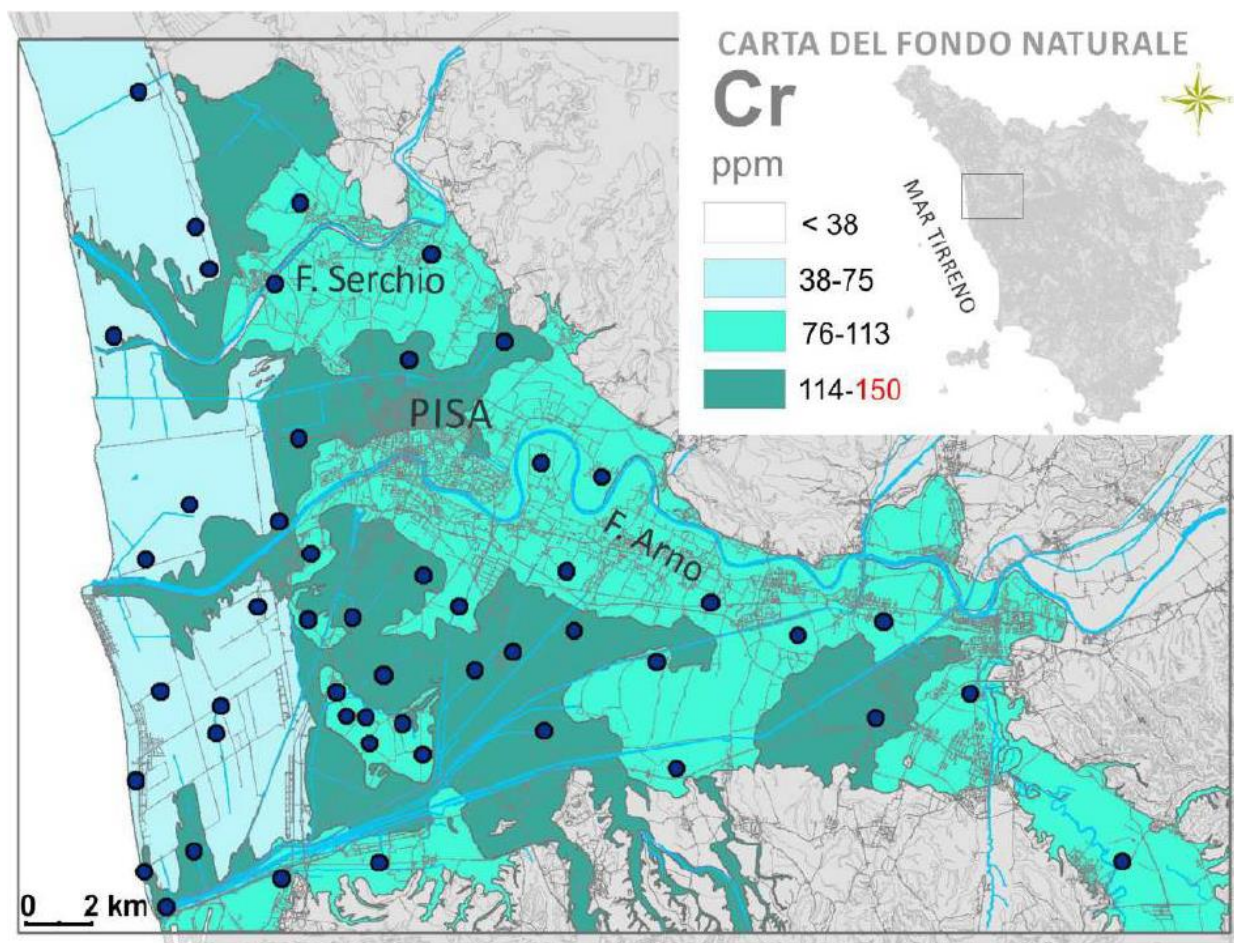


Fig. 8 – Carta del fondo naturale di Cr nella pianura pisana.

5.5.4 Cu (rame)

Il rame è un metallo di colore rosa-rosso caratterizzato da elevata conducibilità sia elettrica che termica e da forte duttilità. Si combina con altri metalli a formare numerose leghe, fra cui le più comuni sono bronzo (quando legato a stagno) e ottone (quando legato a zinco).

I minerali propri di rame sono calcopirite (CuFeS_2), bornite (Cu_5FeS_4), calcocite (Cu_2S), covellite (CuS), digenite (Cu_9S_5), tetraedrite ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), cuprite (Cu_2O), malachite [$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$], azurrite [$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$] e rame nativo. Il comportamento del rame nel suolo è fortemente controllato dal pH e dai processi di adsorbimento da parte delle componenti solide inorganiche e organiche (minerali argillosi, ossidrossidi di Fe, Al e Mn, sostanza organica). In virtù della sua forte affinità per la sostanza organica, all'interno del profilo dei suoli il rame in genere si accumula nell'orizzonte organico, formando dei complessi stabili con gli acidi umici. E' inoltre presente all'interno delle soluzioni circolanti nei pori del suolo sotto forma di ione libero Cu^{2+} e sotto forma di complessi cationici, anionici e molecolari, sia inorganici che organici.

Le principali fonti di contaminazione da rame derivano da attività mineraria ; attività industriale (industria metallurgica, elettronica, automobilistica, tessile e per la produzione di plastiche) ; attività agricola (fertilizzanti, insetticidi, fungicidi, fanghi di depurazione) ; impianti per la produzione di energia per combustione di combustibili fossili ; inceneritori ; attività domestiche (tubazioni e rubinetti per la distribuzione dell'acqua potabile, scarichi, pentole e utensili da cucina).

I tenori di fondo in Cu registrati nelle differenti facies deposizionali della pianura pisana si collocano ampiamente al di sotto di CSC (120 mg/kg – Tabella 15) e presentano una scarsa variabilità in relazione alle caratteristiche geologiche del territorio (Tabella 7). Si osserva, coerentemente con quanto riportato in letteratura, la tendenza di questo elemento a concentrarsi maggiormente nelle unità deposizionali a granulometria più fine, con piccole differenze legate all'associazione di facies. Il valore del 95° percentile è pari a 46 mg/kg nei limi e nelle argille di piana inondabile, 39 mg/kg nelle facies di canale/argine, 21 mg/kg nei depositi pleistocenici della Formazione di Vicarello e 29 mg/kg all'interno delle sabbie di cordone litorale.

La Carta del Fondo Naturale (Fig. 9) mostra una ripartizione del territorio pisano secondo due sole classi di concentrazione : l'area occupata dalle sabbie di cordone litorale e dalla Formazione di Vicarello presenta valori naturali di Cu inferiori a 30 mg/kg, mentre il resto del territorio (depositi di piana inondabile e canale/argine) prevede concentrazioni naturali fino a 60 mg/kg.

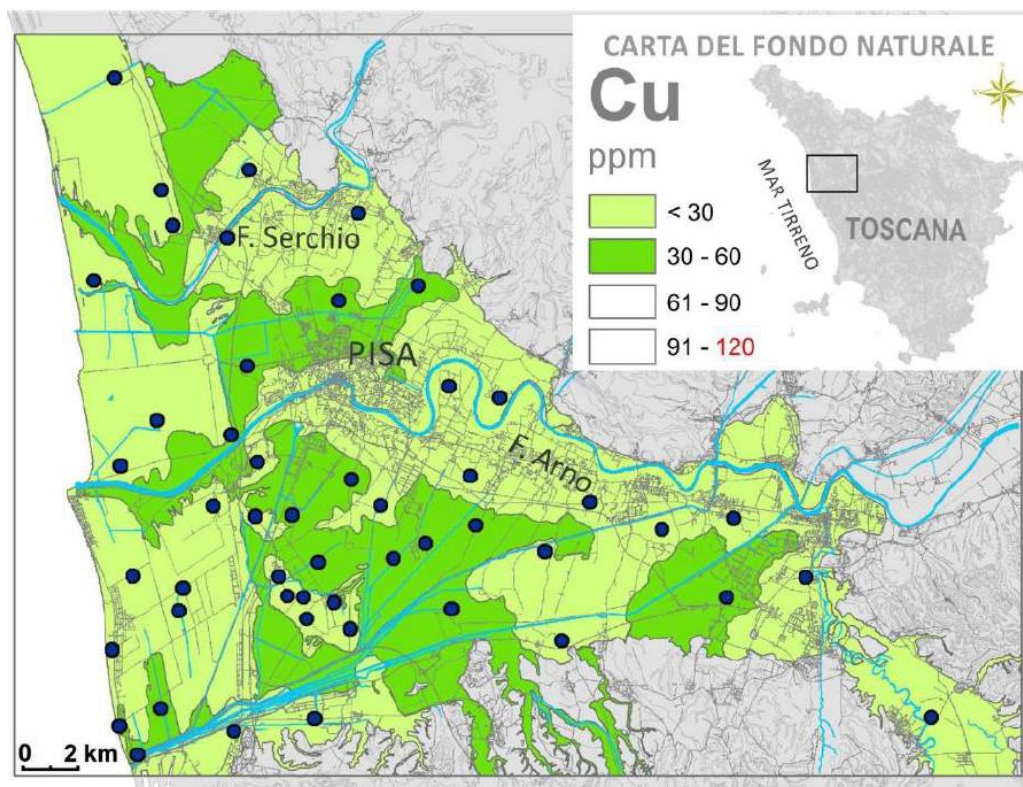


Fig. 9 – Carta del fondo naturale di Cu nella pianura pisana.

5.5.5 Ni (nichel)

Il nichel è un metallo bianco-argenteo, duro, duttile ; è un buon conduttore di calore e di elettricità. Il suo principale utilizzo è nella preparazione di leghe con altri metalli alle quali conferisce durezza, forza e resistenza alla corrosione. Molti acciai inossidabili contengono nichel: circa il 65 % del nichel consumato nel mondo occidentale è usato per produrre acciaio inossidabile. Il nichel viene anche ampiamente utilizzato per la produzione di batterie ricaricabili, catalizzatori e altri prodotti chimici, coniazione, prodotti di fonderia e placcatura. I principali minerali propri di nichel sono pentlandite $[(Fe,Ni)_9S_8]$, garnierite $[(Ni,Mg)_6Si_4O_{10}(OH)_8]$, niccolite (NiAs), gersdorffite (NiAsS), ullmannite (NiSbS). E' presente anche come vicariante all'interno di minerali più comuni, quali olivine, pirosseni, anfiboli, miche, granati, spinello, solfuri (pirite, calcopirite). Il contenuto di nichel nel suolo dipende dalla sua abbondanza nella roccia madre e dalla presenza di processi di weathering dei minerali che lo contengono, in genere come vicariante del ferro e del magnesio. Fra le rocce, le mafiche e ultramafiche rappresentano i serbatoi più importanti di nichel all'interno delle quali può raggiungere concentrazioni fino a 2000 mg/kg.

La mobilità del nichel nel suolo è limitata, poiché questo elemento chimico è assorbito sulla superficie dei minerali argillosi, degli ossidrossidi di ferro e manganese, e della sostanza organica. La distribuzione del nichel lungo il profilo del suolo è in genere abbastanza uniforme, anche se l'elemento può accumularsi nell'orizzonte organico complessato dalle sostanze humiche e non humiche.

Per quanto riguarda invece gli effetti sulla salute, l'esposizione ad alte concentrazioni di nichel può causare tumori ai polmoni e al naso, effetti non riscontrati per esposizioni al nichel metallico. Viceversa, non ci sono evidenze che il nichel favorisca il cancro nella popolazione non esposta professionalmente.

I dati di nichel registrati nella pianura pisana sono rappresentati in Tabella 10 e riflettono una distribuzione fortemente influenzata dalle caratteristiche geologiche del territorio. Si osserva anche per questo elemento la tendenza, come per gli altri metalli, a concentrarsi preferibilmente nelle unità caratterizzate da sedimenti argillosi. Come per Cr, la variazione delle concentrazioni di nichel in funzione della granulometria del sedimento è molto forte ; i dati relativi alle facies più fini registrano valori inferiori di circa due volte e mezzo quelli delle facies più grossolane : 119 mg/kg nei depositi di piana inondabile, 88 mg/kg nelle facies di canale/argine, 53 mg/kg per quanto riguarda la Formazione di Vicarello e 38 mg/kg nei depositi di cordone litorale.

La carta del fondo naturale di nichel (Fig. 10), riferita ad un valore soglia di 120 mg/kg (Tabella 15) mostra una tripartizione del territorio pisano, con valori naturali che si collocano al di sotto del limite di legge : le sabbie di cordone litorale e la Formazione di Vicarello ammettono concentrazioni inferiori a 60 mg/kg, l'area occupata dai depositi di canale/argine prevede valori compresi fra 61 e 90 mg/kg, mentre per limi e argille di piana inondabile sono previsti valori tra 91 e 120 mg/kg.

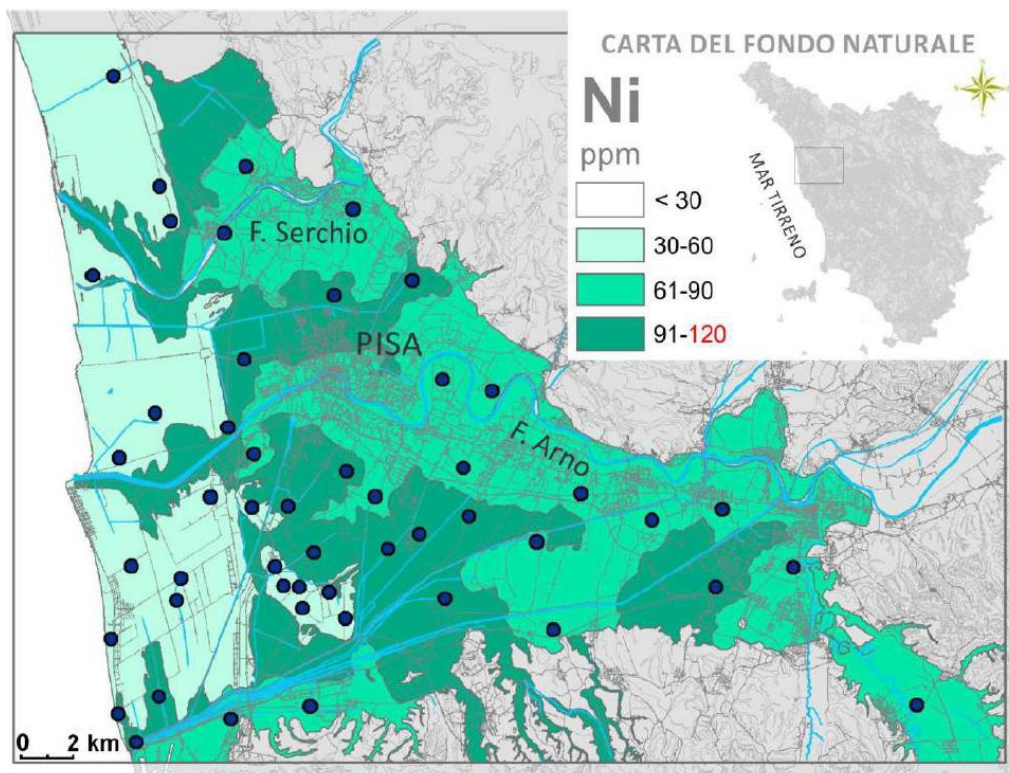


Fig. 10 – Carta del fondo naturale di Ni nella pianura pisana.

5.5.6 Pb (piombo)

Il Pb è un metallo tenero, duttile, malleabile e molto resistente alla corrosione. Il piombo naturale è una miscela di quattro isotopi stabili dell'elemento : ^{204}Pb (abbondanza : 1,4%), ^{206}Pb (24,1%), ^{207}Pb (22,1%) e ^{208}Pb (52,4%). Le varietà ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb invece, sono radiogeniche e rappresentano il prodotto finale di tre catene di decadimenti radioattivi che derivano rispettivamente da ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th . I principali minerali propri di piombo sono galena (PbS), cerussite (PbCO_3), anglesite (PbSO_4), minio (Pb_3O_4), piromorfite [$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$]. Pb è presente anche come vicariante all'interno di minerali più comuni, quali K-feldspato, plagioclasti, miche, zircone, magnetite, apatite. Nel suolo il piombo è principalmente associato ai minerali argillosi, agli ossidrossidi di ferro, alluminio e manganese, e alla sostanza organica, sulle cui superfici può essere adsorbito per scambio ionico, per assorbimento specifico o per complessazione organica. In particolare, il piombo ha una forte affinità ad essere complessato dai composti organici del suolo, con tendenza ad arricchirsi nell'orizzonte organico. In alcuni tipi di suolo il piombo può coprecipitare con carbonati, fosfati e solfati, principalmente di calcio. In condizioni redox da riducenti a moderatamente ossidanti e $\text{pH} > 6$ il piombo ha una bassa mobilità. La mobilità di piombo è maggiore nei suoli acidi e aumenta al diminuire del pH. Il contenuto naturale di piombo nel suolo dipende dalla natura della roccia madre ed è controllato dalle dimensioni delle particelle del suolo.

Le principali sorgenti di contaminazione sono numerose, rappresentate da : traffico veicolare (soprattutto precedentemente all'utilizzo della benzina verde) ; attività mineraria (attività estrattiva, pirometallurgica e di smelting, drenaggio di discariche minerarie) ; attività industriale (industria per la produzione di vetri, smalti, pigmenti, vernici, batterie, plastiche e leghe) ; impianti per la produzione di energia per combustione di combustibili fossili (carbone) ; attività agricola (fanghi di depurazione) ; inceneritori (combustione di rifiuti solidi urbani) ; tubature negli impianti di distribuzione dell'acqua. Il piombo è il secondo elemento nella lista delle sostanze pericolose indicate dall'ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) nel 1999. L'intossicazione cronica da piombo, prevalentemente professionale, è chiamata saturnismo. Sostituendosi al calcio in molti processi cellulari fondamentali, soprattutto in caso di insufficiente assunzione di questo elemento essenziale, il piombo si accumula stabilmente nelle ossa. Il piombo è in grado di danneggiare tutti i tessuti, in particolare i reni e il sistema immunitario. Studi sulla cancerogenicità di Pb proverebbero la correlazione tra l'insorgenza di neoplasie del cervello e l'esposizione professionale (verniciatori e meccanici d'auto, autisti di camion, pompieri, operai addetti alle catene di montaggio, saldatori e tipografi).

I tenori di fondo in Pb registrati nelle differenti facies deposizionali della pianura pisana si collocano ben al di sotto di CSC (100 mg/kg) e presentano una scarsa variabilità in relazione alle caratteristiche geologiche del territorio (Tabella 2). Si osserva, coerentemente con quanto riportato in letteratura, la tendenza di questo elemento a concentrarsi maggiormente nelle unità deposizionali a granulometria fine, con piccole differenze legate al tipo di facies.

Il valore del 95° percentile è pari a 28 mg/kg nei limi e nelle argille di piana inondabile, 24 mg/kg nelle facies di canale/argine, 23 mg/kg nei depositi pleistocenici della Formazione di Vicarello e 14 mg/kg all'interno delle sabbie di cordone litorale.

La Carta del Fondo Naturale (Fig. 11), riferita al valore soglia di 100 mg/kg (Tabella 15) mostra una suddivisione del territorio pisano secondo due sole classi di concentrazione : l'area occupata dalle sabbie di cordone litorale, dai depositi di canale/argine e dalla Formazione di Vicarello, i cui valori naturali sono inferiori a 25 mg/kg e il resto del territorio, che prevede concentrazioni naturali fino a 50 mg/kg.

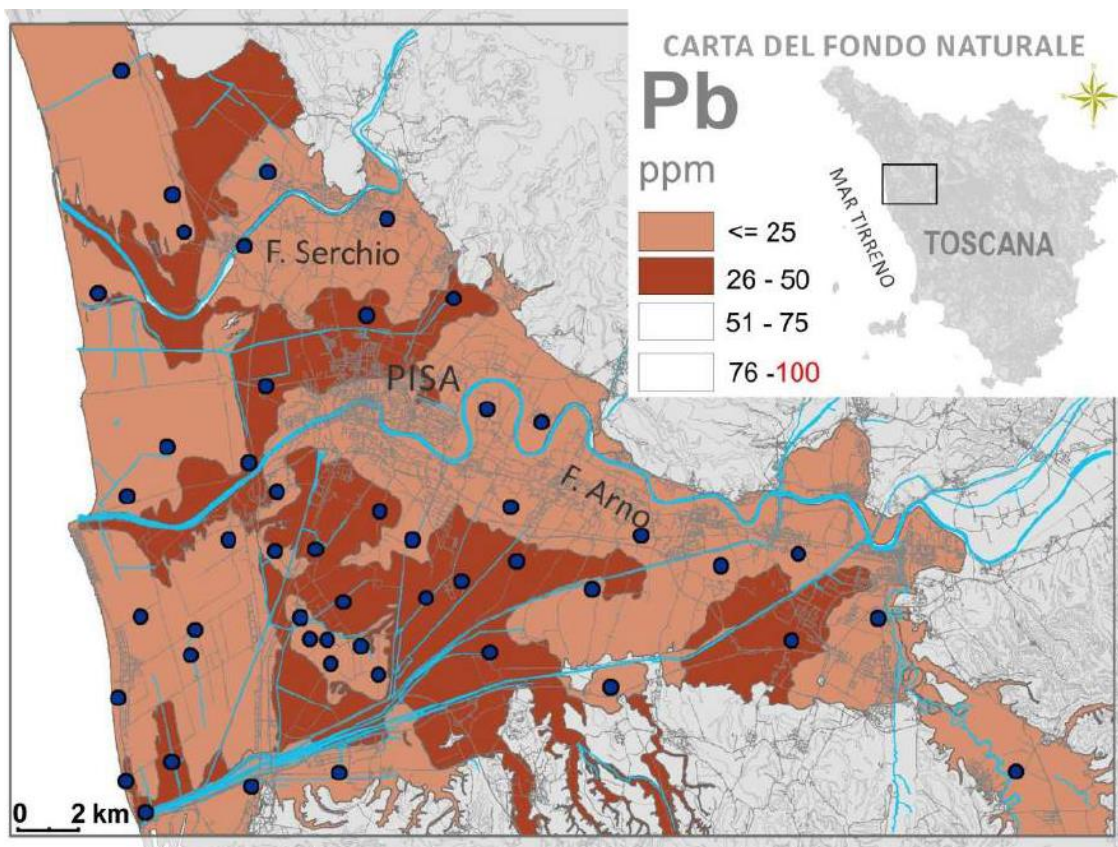


Fig. 11 – Carta del fondo naturale di Pb nella pianura pisana.

5.5.7 V (vanadio)

Il vanadio è un metallo duro e duttile, dal colore grigio-bianco lucente. Ha una buona resistenza alla corrosione ed esposto all'aria si ossida rapidamente ad alte temperature. Ha un comportamento intermedio tra metallo e non-metallo. I principali minerali propri di vanadio sono : patronite (VS_4), sulvanite (Cu_3VS_4), carnotite [$K_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 3(H_2O)$], roscoelite [$K(V,Al,Mg)_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$], vanadinite [$Pb_5(VO_4)_3Cl$], descloizite [$Pb(Zn, Cu)VO_4(OH)$]. E' presente anche come vicariante all'interno di minerali più comuni quali pirosseni, anfiboli, miche, apatite, magnetite, titanite, rutilo.

Il comportamento del vanadio nel suolo è determinato principalmente dalle condizioni redox che, insieme al pH, definiscono lo stato di ossidazione e la speciazione dell'elemento e la capacità di adsorbimento da parte degli ossidrossidi di ferro e manganese, della sostanza organica e dei minerali argillosi. Tra queste fasi solide, gli ossidrossidi di ferro svolgono il ruolo più importante nell'assorbimento e nella ritenzione del vanadio nel suolo. La sostanza organica influenza la speciazione e la mobilità del vanadio, in quanto può ridurre il V^{5+} a V^{4+} . Le principali fonti di contaminazione derivano dall'attività industriale (industria metallurgica, elettronica e tessile) ; impianti per la produzione di energia per combustione di combustibili fossili ; traffico veicolare ; inceneritori, attività agricola (fertilizzanti).

Il vanadio è un elemento essenziale per gli organismi utile alla crescita, alla riproduzione, al metabolismo dei lipidi, all'attività enzimatica ; inoltre, questo elemento riduce i livelli di colesterolo. Livelli tossici di V con avvelenamento acuto e cronico, sono stati riscontrati solo in lavoratori impiegati nella produzione industriale.

Le concentrazioni naturali di vanadio registrate nella pianura pisana sono rappresentate in Tabella 13 e riflettono una distribuzione fortemente influenzata dalle caratteristiche geologiche del territorio. Si osserva anche per questo elemento la tendenza, come per gli altri metalli, a concentrarsi preferibilmente nelle unità caratterizzate da sedimenti limoso-argillosi e nei sedimenti più antichi (Formazione di Vicarello). La variazione delle concentrazioni naturali di vanadio in funzione della geologia del territorio è molto elevata ; i dati relativi alle facies più grossolane registrano valori inferiori di circa tre volte quelli delle facies più fini e più antiche (Formazione di Vicarello): 71 mg/kg nei depositi di piana inondabile, 47 mg/kg nelle facies di canale/argine, 75 mg/kg per quanto riguarda la Formazione di Vicarello e 25 mg/kg nei depositi di cordone litorale.

La carta del fondo naturale di vanadio (Fig. 12), riferita al valore soglia di 90 mg/kg (Tabella 15), mostra una tripartizione del territorio, con valori naturali che si collocano al di sotto del limite di legge : l'area occupata da sabbie di cordone litorale, con concentrazioni inferiori a 45 mg/kg ; idepositi di canale/argine, che prevodono concentrazioni comprese fra 46 e 67 mg/kg, infine, l'area delle piane inondabili e della Formazione di Vicarello, dove i valori attesi si collocano tra 68 e 90 mg/kg.

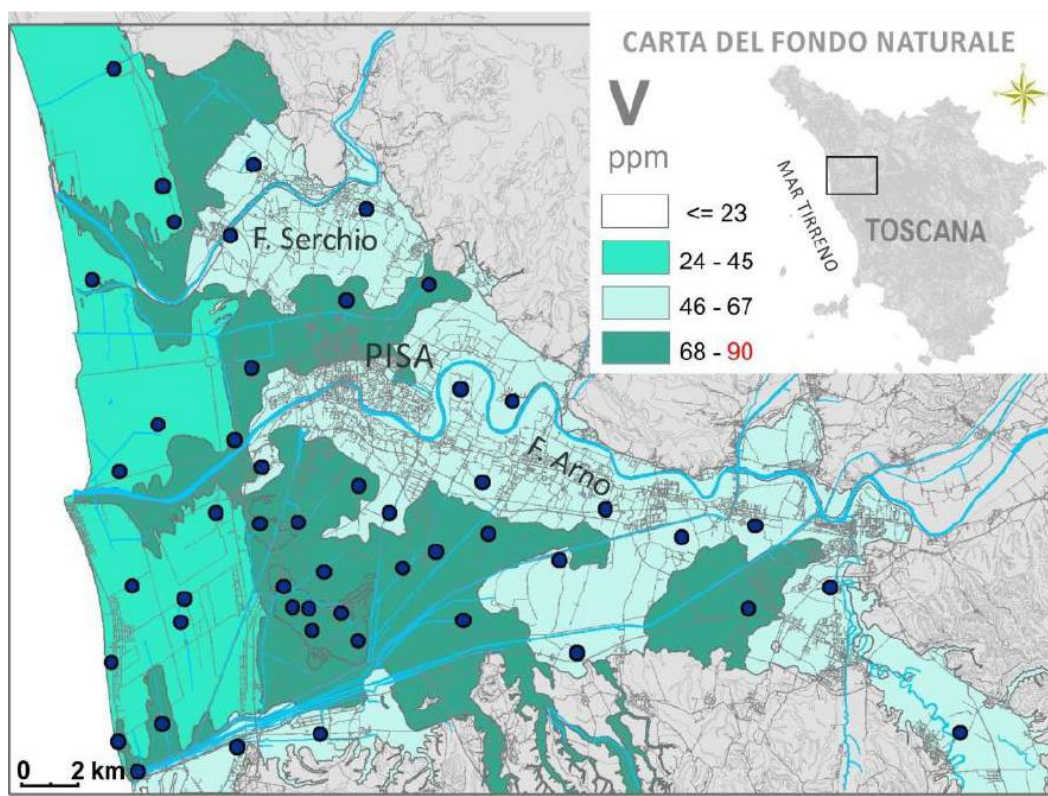


Fig. 12 – Carta del fondo naturale di V nella pianura pisana.

5.5.8 Zn (zinco)

Lo zinco è un metallo bianco-bluastrò, brillante e fragile a temperature ordinarie ; se riscaldato tra i 110 e 150°C diventa duttile e malleabile. È un metallo piuttosto reattivo, che si combina con l'ossigeno ed altri non metalli e reagisce con acidi diluiti per rilasciare idrogeno.

I principali minerali propri di zinco sono blenda o sfalerite (ZnS), wurtzite (ZnS), smithsonite (ZnCO₃), zincite (ZnO), emimorfite [Zn₄Si₂O₇(OH)₂·H₂O], franklinite (ZnFe₂O₄). Zn è presente anche come vicariante all'interno di minerali più comuni, quali pirosseni, anfiboli, miche, granati, magnetite e calcite. Il contenuto di zinco nei suoli, in genere compreso tra 10 e 300 mg/kg, dipende fondamentalmente da : natura della roccia madre, tessitura, pH, contenuto di minerali argillosi, ossidrossidi di Fe e Mn, sostanza organica. Nel suolo lo zinco è intrappolato sulla superficie dei minerali argillosi, all'interno degli ossidrossidi di Fe e Mn e nella sostanza organica. L'adsorbimento da parte di queste fasi solide del suolo aumenta all'aumentare del pH.

Le principali fonti di contaminazione derivano da attività industriale (industria siderurgica, chimica, farmaceutica e per la produzione di vernici, vetri, gomme, plastica, lubrificanti e batterie) ; attività mineraria (smelter, drenaggio delle discariche minerarie); impianti per la produzione di energia per combustione di combustibili fossili (carbone); inceneritori; attività agricola (pesticidi, fertilizzanti, fanghi di depurazione); traffico veicolare.

Lo zinco è un nutriente essenziale per gli organismi, normalmente presente nella dieta (carne, pesce, uova e latte). Riveste un ruolo fondamentale nello sviluppo cellulare, nel processo di espressione genica e nella duplicazione del DNA. Una carenza di Zn riduce le difese immunitarie, provoca disfunzioni cognitive, anoressia, bassa statura e ipogonadismo.

Le concentrazioni naturali di zinco registrate nella pianura pisana sono rappresentate in Tabella 14 e riflettono una distribuzione fortemente influenzata dalle caratteristiche geologiche del territorio. Si osserva anche per questo elemento la tendenza, come per gli altri metalli, a concentrarsi preferibilmente nei sedimenti limoso-argillosi. Come per cromo e nichel, la variazione delle concentrazioni di zinco in funzione della granulometria del sedimento è molto forte ; i dati relativi alle facies più fini registrano valori inferiori di circa due volte e mezzo quelli delle facies più grossolane : 122 mg/kg nei limi e nelle argille di piana inondabile, 74 mg/kg nelle facies di canale/argine, 64 mg/kg per quanto riguarda la Formazione di Vicarello e 37 mg/kg nelle sabbie di cordone litorale.

La carta del fondo naturale di zinco (Fig. 13), riferita al CSC di 150 mg/kg (Tabella 15), mostra una tripartizione del territorio, con valori naturali che si collocano al di sotto del limite di legge : l'area occupata dalle sabbie di cordone litorale ammette concentrazioni inferiori a 37 mg/kg ; per i depositi di canale/argine e Formazione di Vicarello sono previste concentrazioni tra 38 e 75 mg/kg, mentre nell'area occupata da limi e argille di piana inondabile i valori attesi sono compresi tra 114 e 150 mg/kg.

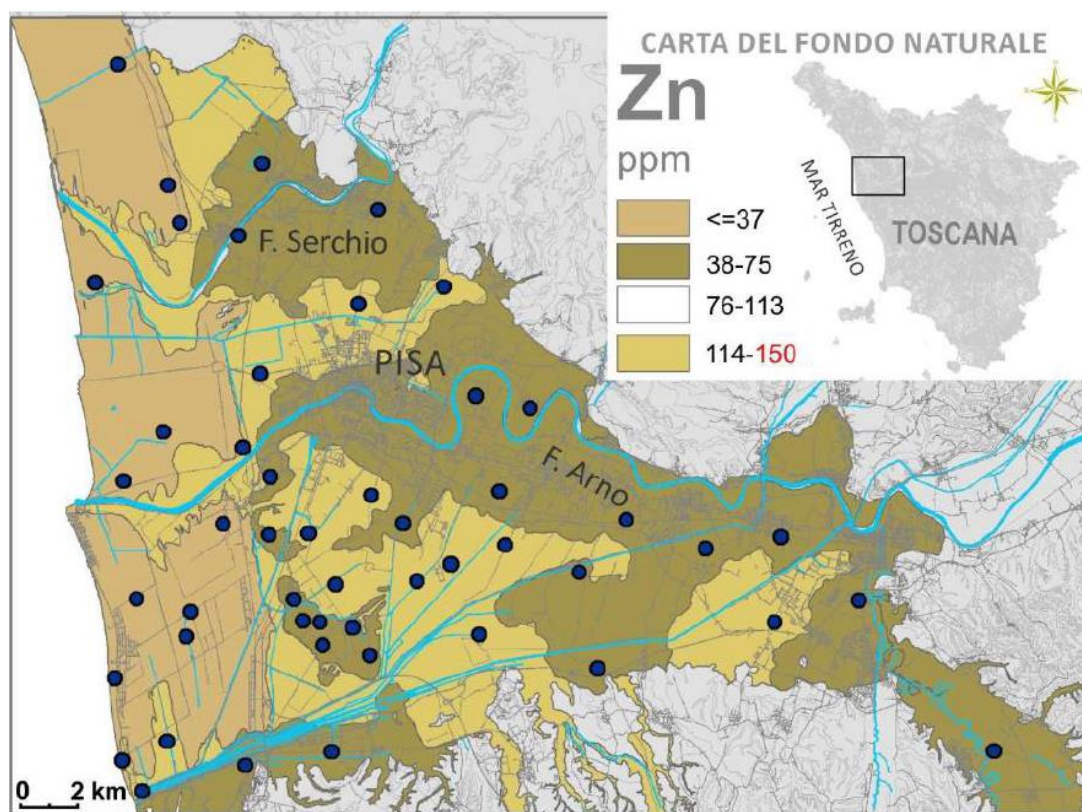


Fig. 13 – Carta del fondo naturale di Zn nella pianura pisana.

5.5.9 Elementi non influenzati dall’ambiente deposizionale : Ag ; Au ; Cd ; Hg ; Mo ; Sb.

E’ stato definito, infine, il tenore di fondo in metalli che presentano una certa rilevanza ambientale, ma che all’interno della pianura pisana non mostrano significative variazioni in funzione del tipo di ambiente deposizionale. Per questi metalli (Ag, Au, Cd, Hg, Mo e Sb) l’analisi statistica è stata eseguita sull’intero *dataset* (Tabelle 1, 3, 4, 8, 9 e 12). Si tratta di metalli caratterizzati da una variabilità estremamente limitata ; di conseguenza, le carte del fondo naturale sono rappresentate da un unico colore (Fig. 14). Per alcuni di questi elementi (Ag, Au e Mo), per i quali la legge non individua alcun CSC, la legenda è composta da una sola classe, che indica il valore del 95° percentile. Per gli altri metalli (Cd, Hg e Sb), per i quali sono disponibili valori di CSC, la legenda segue lo schema descritto in precedenza (§ 5.8). Come per gli altri metalli, di seguito vengono brevemente riassunti proprietà chimiche, comportamento nell’ambiente superficiale ed effetti sulla salute.

Ag (argento) - L'argento è un metallo quasi bianco, brillante, molto duttile e rappresenta un eccellente conduttore di calore e di elettricità. Presenta la più alta conduttività elettrica tra tutti i metalli, ma il suo costo elevato ha impedito che si diffondesse nelle applicazioni elettriche. Oltre alla forma nativa pura, l'argento forma minerali propri come argentite (Ag_2S) e arsenargentite (Ag_3As). Può essere presente come vicariante all'interno di minerali quali galena, sfalerite, tetraedrite e calcopirite. La mobilità di Ag è fortemente controllata dalle condizioni di pH ed Eh del suolo. L'impiego principale dell'argento è come metallo prezioso. I suoi sali, specialmente il nitrato di argento, sono ampiamente usati anche in fotografia. E' utilizzato principalmente, oltre che nell'industria fotografica, nell'industria elettrica ed elettronica e per la produzione di posate, gioielli e specchi. Altre applicazioni, inoltre, sono in odontoiatria e nella produzione di batterie di lunga durata. Tuttavia, l'argento di origine antropica è principalmente ottenuto come sottoprodotto nella raffinazione di altri metalli. L'argento è un elemento non essenziale per gli organismi. Ha un grande potenziale come antimicrobico ed è tossico per i pesci, meno per gli organismi superiori. Però, quando presente in alte concentrazioni, comporta effetti sulla salute che possono essere particolarmente gravi : soprattutto i sali d'argento solubili, come AgNO_3 , sono mortali se assunti in dosi massicce. La carta del fondo naturale di argento della pianura pisana (Fig. 14) non è riferita ad alcun CSC e i valori indicati dal 95° percentile nella pianura pisana corrispondono a 0,1 mg/kg (Tabella 1).

Au (oro) - È il metallo più malleabile e più duttile ; di colore giallo. Solitamente è combinato in leghe che gli conferiscono maggiore resistenza. È un buon conduttore di calore e di elettricità e non viene alterato dall'aria e dalla maggior parte dei reagenti. L'oro è utilizzato come ornamento e in gioielleria, nell'industria del vetro ed dell'elettronica. La gioielleria consuma circa il 75% di tutto l'oro prodotto. L'oro da gioielleria può avere diverse sfumature a seconda del metallo con cui il metallo è legato (bianco, rosso, blu, verde ecc.). L'oro colloidale è aggiunto al vetro per colorarlo di rosso o porpora e l'oro metallico è applicato in strati sottili sulle finestre di grandi edifici per riflettere il calore dei raggi del sole. L'elettroplaccatura con oro è usata nell'industria elettronica per proteggere le componenti di rame e migliorarne la saldabilità. L'oro non è stato valutato per la sua ecotossicità. Tuttavia, la capacità di biodegradazione dell'oro in ambiente aerobico è molto scarsa e non esistono prove che questo metallo induca problemi ecologici, una volta scaricato nell'ambiente. Dal momento che l'oro è insolubile, è ritenuto avere scarsa biodisponibilità e capacità di bioaccumulo. La pericolosità legata alla presenza di oro antropogenico deriva dalla produzione di rifiuti durante la sua lavorazione ed estrazione che prevedono, fra gli altri inquinanti, l'utilizzo di dosi consistenti di cianuro.

La carta del fondo naturale di oro della pianura pisana (Fig. 14) non è riferita ad alcun CSC e i valori indicati dal 95° percentile nella pianura pisana corrispondono a 5 mg/kg (Tabella 3).

Cd (cadmio) – E' un metallo brillante, color bianco-argento, duttile e molto malleabile. Non è abbondante in natura (circa 0,2 mg/kg in media nella crosta terrestre), dove non esiste in forma libera. Il comportamento chimico del cadmio è simile a quello dello zinco. Pertanto, si trova preferenzialmente nei minerali di zinco, soprattutto nella sfalerite, in quantità variabili tra 0,1 e 2%. I minerali propri di cadmio sono greenockite (CdS), otavite (CdCO₃) e monteponite (CdO). E' inoltre presente come vicariante di Zn in minerali quali sfalerite e smithsonite, biotite, anfiboli, carbonati e fosfati. Il cadmio ha una forte affinità per la sostanza organica e la complessazione da parte degli acidi umici è maggiore a pH alcalini. La capacità del cadmio di essere adsorbito sulle superfici dei minerali argillosi e degli ossidrossidi di ferro e manganese controlla la mobilità di questo elemento nel suolo. Le principali fonti di contaminazione, molto diffuse nell'ambiente, derivano da : attività industriale (industria metallurgica, galvanoplastica e per la produzione di cloruro di polivinile, batterie, vernici e inchiostri), attività agricola (fertilizzanti, fanghi di depurazione); attività mineraria (*smelter*, discariche minerarie), inceneritori di rifiuti solidi urbani e traffico veicolare.

Il cadmio è un elemento tossico che viene eliminato molto lentamente dall'organismo. I danni indotti da Cd sull'organismo sono irreversibili. L'*International Agency for Research on Cancer* (IARC) ha classificato il cadmio e i suoi composti tra i cancerogeni del Gruppo 1 ("agente sicuramente cancerogeno per l'uomo").

La carta del fondo naturale di cadmio (Fig. 14), in riferimento al valore CSC di 2 mg/kg (Tabella 15), mostra contenuti naturali che si collocano al di sotto del limite di legge. Il 95° percentile, calcolato senza tenere conto degli *outlier*, mostra un valore di 0,2 mg/kg, abbondantemente al di sotto (1/10) del limite di legge.

Hg (mercurio) – Il mercurio è un metallo pesante di colore bianco-argenteo, liquido a temperature ambiente. E' un buon conduttore di elettricità, mentre è uno scadente conduttore di calore (la sua conduttività termica è pari al 2% di quella del rame). Forma facilmente amalgami con oro, argento e stagno. I principali minerali propri sono cinabro (HgS), metacinabro (β -HgS), livingstonite (HgSb₄S₈), corderoite (Hg₃S₂Cl₂), coloradoite (HgTe), temagamite (Pd₃HgTe₃), schuetteite [Hg₃(SO₄)O₂], calomelano (Hg₂Cl₂) e mercurio nativo. E' presente come vicariante in minerali quali pirosseni (egirina), anfiboli, titanite e solfuri (sfalerite, tetraedrite).

Le principali fonti di contaminazione da mercurio derivano da : attività industriale (industria chimica, farmaceutica, elettronica, nucleare, militare e per la produzione di catalizzatori, lampade, vernici e batterie); impianti per la produzione di energia per combustione di combustibili fossili ; attività mineraria (*smelter*, discariche minerarie); attività agricola (pesticidi, insetticidi, fungicidi, fertilizzanti, fanghi di depurazione); cementifici e inceneritori.

Per quanto riguarda la tossicità, la forma organica, il metilmercurio (MeHg), è più tossica di quella inorganica, ed è generalmente assunta per ingestione di alimenti (per es., pesce, frutti di mare e cereali) in cui il mercurio è bioaccumulato e può causare gravi danni ai sistemi respiratorio, neurale e renale.

La carta del fondo naturale di mercurio (Fig. 14), prendendo come riferimento il valore CSC di 1 mg/kg (Tabella 15), mostra contenuti naturali che si collocano al di sotto del limite di legge. Il 95° percentile calcolato su tutti i dati del territorio esclusi gli *outlier* mostra un valore di 0,1 mg/kg, abbondantemente al di sotto (1/10) del limite di legge.

Mo (molibdeno) – E' un metallo bianco argenteo molto duro. E' un ottimo legante e viene utilizzato in particolare per indurire l'acciaio conferendogli, oltre alla durezza, anche la capacità di resistere alle alte temperature. Per le suddette capacità, questo metallo ha svariate applicazioni : è usato nell'industria nucleare ; per la costruzione di velivoli e missili ; è utile come catalizzatore nella raffinazione del petrolio ; è infine usato insieme a nichel in certe leghe che risultano fortemente resistenti alla temperatura e alla corrosione chimica.

Il molibdeno è un micronutriente essenziale per le piante. La carenza di questo elemento nel terreno rende il suolo sterile. Il comportamento di molibdeno nei suoli è differente da quello degli elementi visti finora, in quanto è meno solubile in terreni acidi e più solubile in terreni alcalini. Ne deriva un differente comportamento in termini di biodisponibilità : la capacità di adsorbimento di molibdeno da parte delle piante è molto più elevata nei terreni alcalini.

Il principali minerali di molibdeno sono la molibdenite (MoS_2), la wulfenite (PbMoO_4) e la powellite, $\text{Ca}(\text{Mo},\text{W})\text{O}_4$. E' presente come vicariante nei solfuri come pirite, galena e sfalerite. Nei suoli viene complessato fortemente dalla sostanza organica.

Le principali fonti di contaminazione da molibdeno derivano dalla lavorazione dell'acciaio, dalle saldature, dai fertilizzanti fosfatici, dai combustibili fossili, dai fanghi di depurazione e dall'utilizzo come additivo nei lubrificanti.

La carta del fondo naturale di molibdeno della pianura pisana (Fig. 14) non è riferita ad alcun CSC e i valori indicati dal 95° percentile nella pianura pisana corrispondono a 0,7 mg/kg (Tabella 9).

Sb (antimonio) – L'antimonio è un semimetallo dal colore bianco-argenteo con riflessi azzurri, dotato di scarsa conducibilità termica ed elettrica. I principali minerali propri di antimonio sono stibnite o antimonite (Sb_2S_3), kermesite ($\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$) e valentinite (Sb_2O_3). E' inoltre presente come vicariante in minerali più comuni quali ilmenite, olivine, solfuri (galena, sfalerite, pirite).

La mobilità dell'antimonio nel suolo è generalmente controllata dai processi di assorbimento sulle superfici degli ossidrossidi di Fe, Al e Mn, della sostanza organica e dei minerali argillosi.

Tra queste fasi solide gli ossidrossidi di Fe, Al e Mn svolgono in genere il ruolo più importante. Anche il pH riveste un ruolo fondamentale in questi processi : infatti, le quantità assorbite aumentano al diminuire del pH.

Le principali fonti di contaminazione da antimonio derivano da : attività industriale (industria siderurgica, chimica, farmaceutica, elettronica, automobilistica, militare e per la produzione di ignifughi, tessuti, plastica, vernici, vetri, gomma, ceramiche, batterie, proiettili) ; attività mineraria (attività estrattiva e di *smelting*, drenaggio di discariche minerarie); impianti per la produzione di energia per combustione di combustibili fossili (carbone); inceneritori e traffico veicolare.

L'antimonio può entrare nella catena alimentare attraverso piante spontanee e coltivate che crescono su suoli contaminati. La valutazione della tossicità dell'antimonio è resa difficile dal fatto che va a sovrapporsi a quella indotta da As e Pb, elementi chimici spesso presenti negli stessi processi industriali, che possono rilasciare nell'ambiente quantità significative di Sb. Non esistono prove scientifiche certe che l'antimonio da solo possa provocare il cancro negli esseri umani ; tuttavia è dimostrato che gli ossidi di antimonio trivalente possono favorire il tumore polmonare nei ratti. Per questo motivo, Sb_2O_3 e Sb_2S_3 sono classificati come "potenzialmente cancerogeni per gli essere umani" (Gruppo 2B) dall'IARC.

La carta del fondo naturale di antimonio (Fig. 14), in riferimento al valore CSC di 10 mg/kg (Tabella 15), mostra contenuti naturali che si collocano al di sotto del limite di legge. Il 95° percentile calcolato su tutti i dati del territorio esclusi gli *outlier* mostra un valore di 0,3 mg/kg, fortemente al di sotto (circa 1/33) del limite di legge.

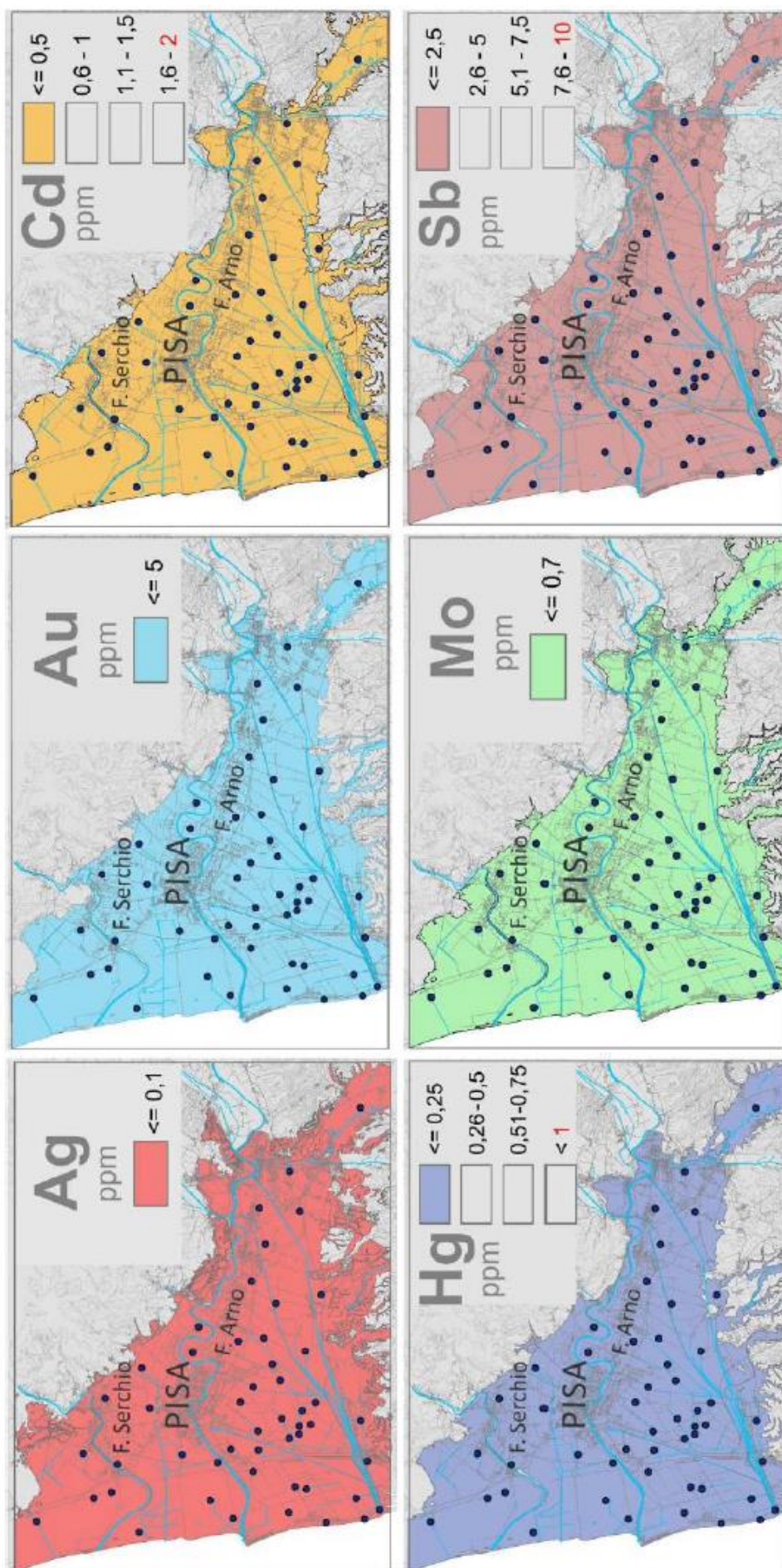


Fig. 14 – Carte del fondo naturale di Ag, Au, Cd, Hg, Mo e Sb. Le carte esprimono il 95° percentile (fondo naturale) nell'area di studio. Per alcuni elementi (Ag, Au e Mo) non è disponibile alcun riferimento in termini di CSC. Per tali elementi viene indicato come riferimento il 95° percentile della distribuzione.

5.6) Stato di contaminazione del Canale dei Navicelli

5.6.1 Anomalie geochimiche lungo il tracciato del Canale dei Navicelli

Attraverso il confronto tra il fondo naturale in metalli, definito su base geologica, e le concentrazioni in metalli rilevate all'interno dei fanghi di dragaggio del Canale dei Navicelli è stato possibile definire l'entità delle anomalie geochimiche legate a fenomeni di contaminazione antropica del canale. Per la valutazione dello stato di contaminazione di questi fanghi è stato impiegato uno degli indici più comunemente impiegati in letteratura :

L'Indice di Geoaccumulo, Igeo (Müller, 1979 ; Förstner & Müller, 1981), definito da :

$$I_{geo} = \log_2 C_n / (1,5 * B_n)$$

dove :

C_n = concentrazione dell'elemento chimico "n" all'interno dei fanghi di dragaggio del Canale dei Navicelli

B_n = tenore di fondo naturale (valore di background) dell'elemento chimico "n", riferito al 95° percentile misurato all'interno dei depositi di piana inondabile della pianura pisana. La scelta di questa facies è di tipo conservativo, in quanto è all'interno di questi depositi che sono state riscontrate le concentrazioni naturali di metalli più elevate.

Per la definizione delle anomalie geochimiche è stato utilizzato uno schema classificativo che prevede la distinzione di sei classi di contaminazione del suolo sulla base del valore dell'Indice di Geoaccumulo (Müller, 1981; Banat et al., 2005; Sainz & Ruiz, 2006).

Nel complesso, appare evidente una contaminazione diffusa, da moderata a estrema, dei fanghi prelevati all'interno del Canale dei Navicelli. Ad eccezione del solo campione NC11, che non presenta alcuna traccia di contaminazione, gli altri 16 campioni presentano un variabile grado di perturbazione antropica.

In generale, il tratto settentrionale del canale presenta un preoccupante stato di contaminazione (in particolare, i campioni NC1, NC2, NC3 e NC7), registrando una estrema contaminazione da argento e cadmio, una contaminazione elevata da oro, molibdeno, antimonio, piombo, zinco, e una moderata contaminazione da mercurio, cromo, rame e zinco. Il tratto meridionale del canale mostra, invece, valori di contaminazione abbastanza contenuti, ad eccezione del campione NC16, dove si rileva uno stato di contaminazione importante da mercurio e, subordinatamente, da argento, oro e piombo. Non è stata rilevata traccia di contaminazione da arsenico, cobalto, nichel e vanadio lungo l'intero sviluppo del canale.

I risultati dell'indagine vengono riportati di seguito, descrivendo lo stato di contaminazione per ogni metallo, in ordine alfabetico.

5.6.2 Stato di contaminazione da argento (Ag)

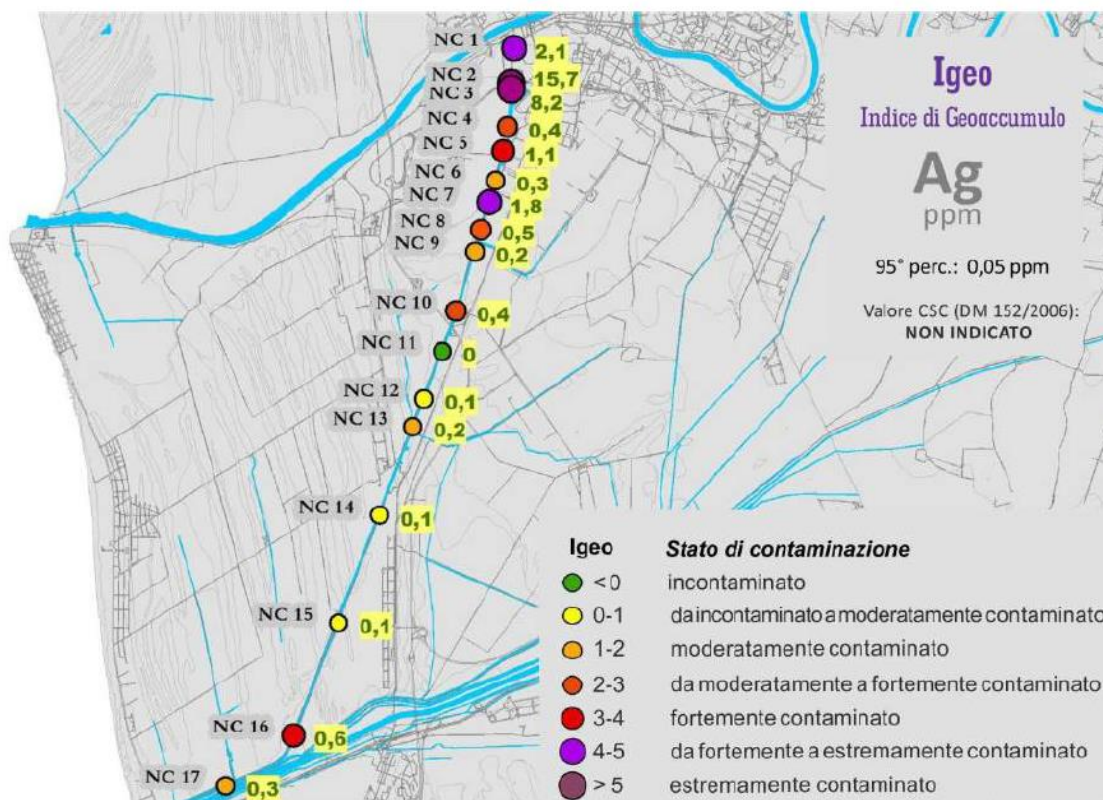


Fig. 15 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da argento dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg).

Dei 17 campioni presi in esame, ben 16 mostrano evidenti indizi di contaminazione da argento. Sulla base dell'Indice di geoaccumulo, in particolare, i campioni NC2 e NC3 risultano estremamente contaminati; i campioni NC1 e NC7 appaiono da fortemente a estremamente contaminati, mentre i campioni NC5, NC10 e NC16 risultano fortemente contaminati. Per questo elemento, la legislazione non prevede valori soglia di contaminazione per cui sia possibile operare un confronto con le concentrazioni rilevate.

5.6.3 Stato di contaminazione da Arsenico (As)

Nessuno dei 17 campioni presi in esame mostra indizi di contaminazione da arsenico. Tutti i valori di concentrazione rilevati si collocano al di sotto del valore soglia previsto dalla legislazione.

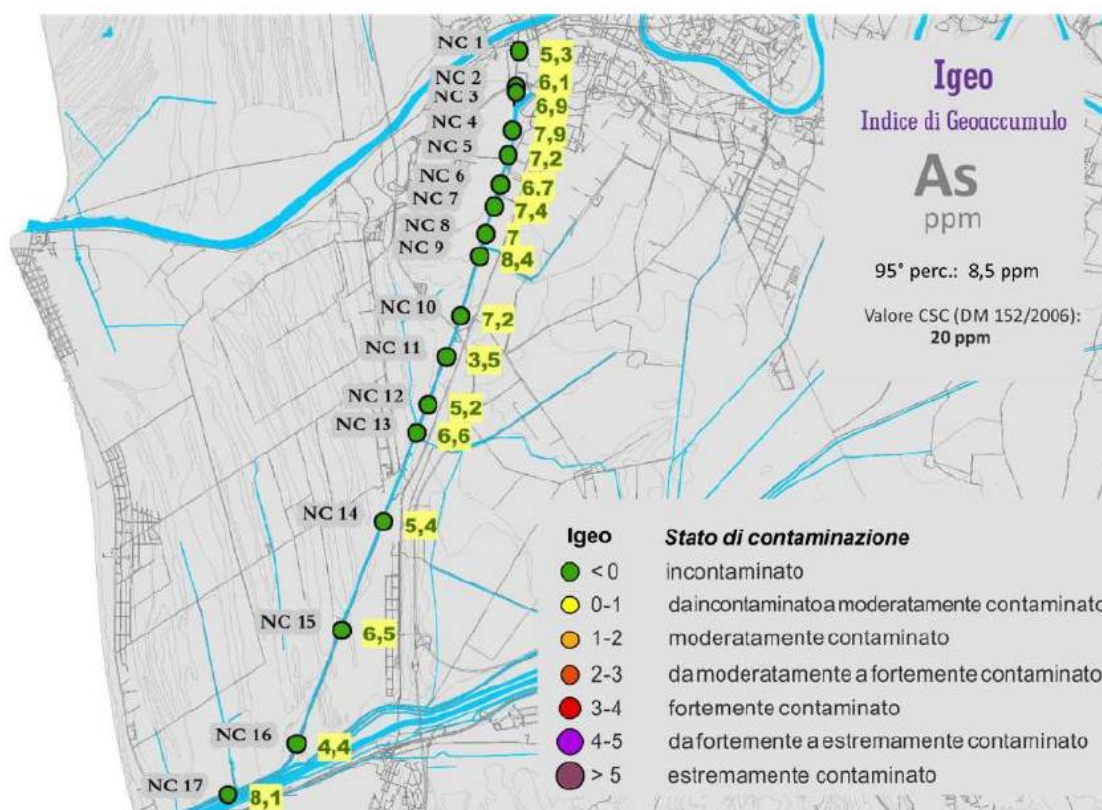


Fig. 16 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da arsenico dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg).

5.6.4 Stato di contaminazione da Oro (Au)

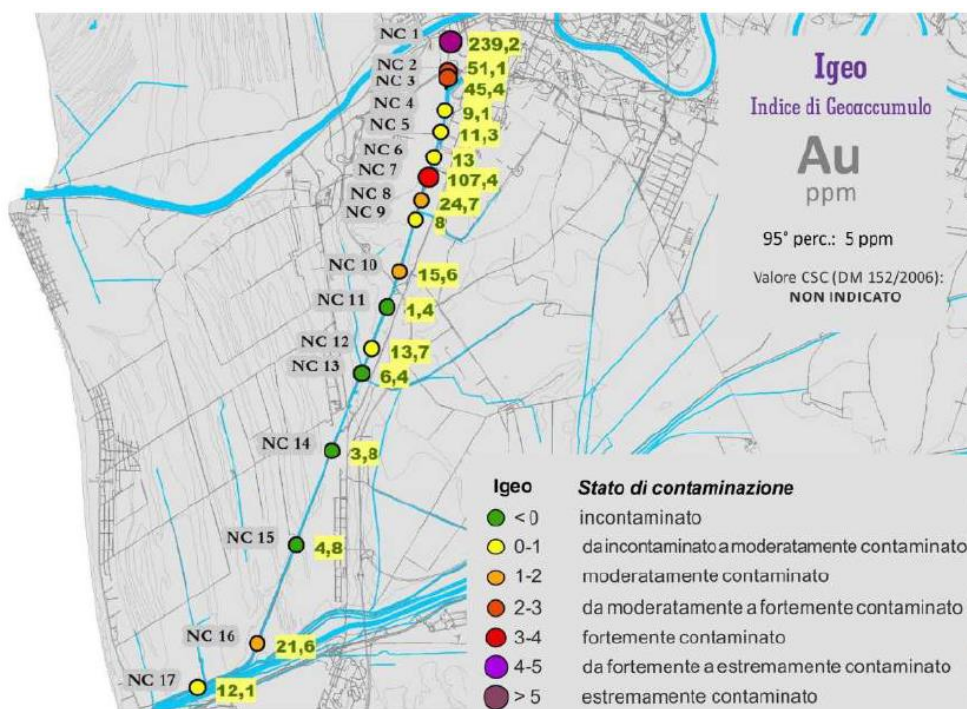


Fig. 17 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da oro dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg).

Dei 17 campioni presi in esame, 13 mostrano evidenti indizi di contaminazione da oro. Sulla base dell'Indice di geoaccumulo, in particolare, il campione NC1 risulta da fortemente a estremamente contaminato, mentre il campione NC7 appare fortemente contaminato. Per questo elemento, la legislazione non prevede valori soglia di contaminazione per cui sia possibile operare un confronto con le concentrazioni rilevate.

5.6.5 Stato di contaminazione da Cadmio (Cd)

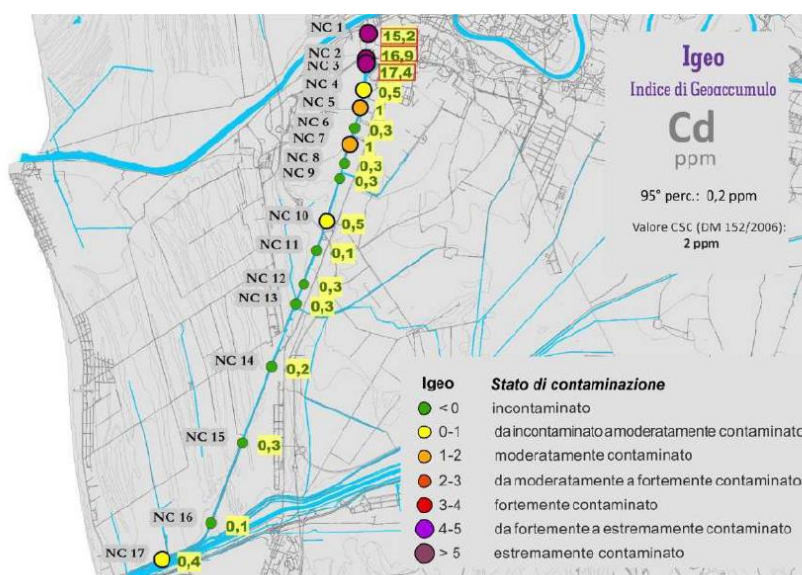


Fig. 18 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da cadmio dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg). Il riquadro rosso evidenzia i valori che superano il limite di legge.

Dei 17 campioni presi in esame, 8 mostrano evidenti indizi di contaminazione da cadmio. Sulla base dell'Indice di geoaccumulo, in particolare, i campioni NC1, NC2 e NC3 risultano da fortemente a estremamente contaminati. Per gli stessi tre campioni (NC1, NC2 e NC3) le concentrazioni rilevate superano il valore soglia previsto dalla legislazione.

5.6.6 Stato di contaminazione da Cobalto (Co)

Nessuno dei 17 campioni presi in esame mostra indizi di contaminazione da cobalto. Tutti i valori di concentrazione rilevati si collocano al di sotto del valore soglia previsto dalla legislazione.

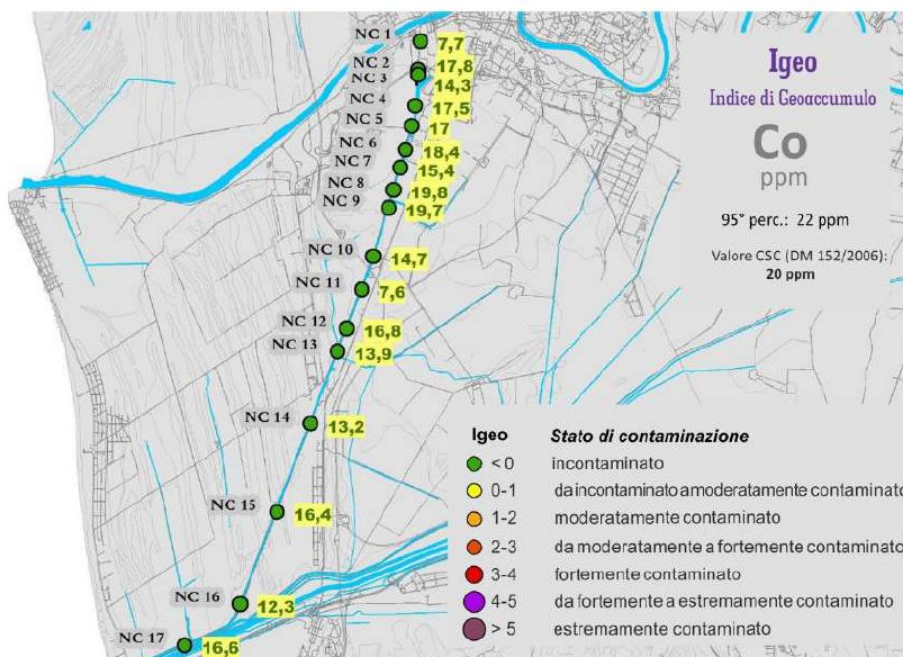


Fig. 19 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da cobalto dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg).

5.6.7 Stato di contaminazione da Cromo (Cr)

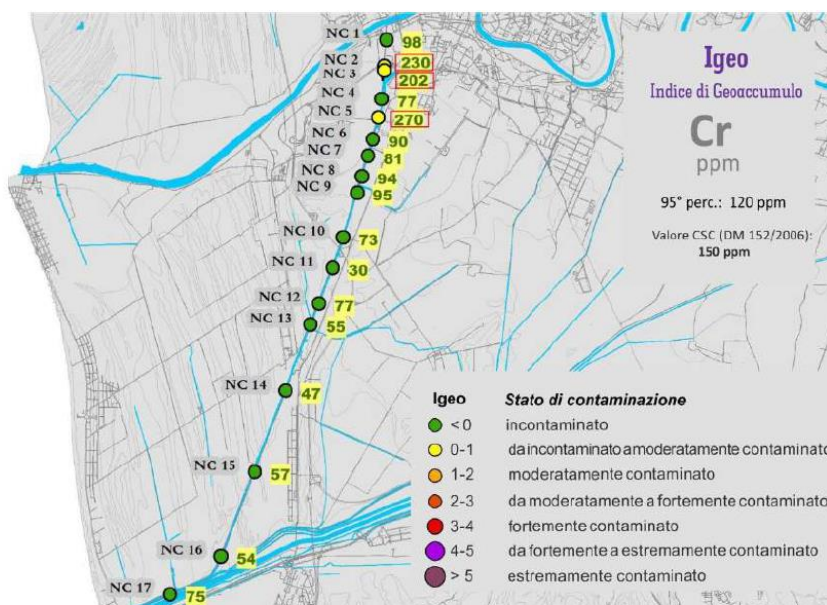


Fig. 20 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da cromo dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg). Il riquadro rosso evidenzia i valori che superano il limite di legge.

Dei 17 campioni presi in esame, 3 mostrano indizi di moderata contaminazione da cromo. Per tre campioni (NC2, NC3 e NC5) le concentrazioni rilevate superano il valore soglia previsto dalla legislazione.

5.6.8 Stato di contaminazione da Rame (Cu)

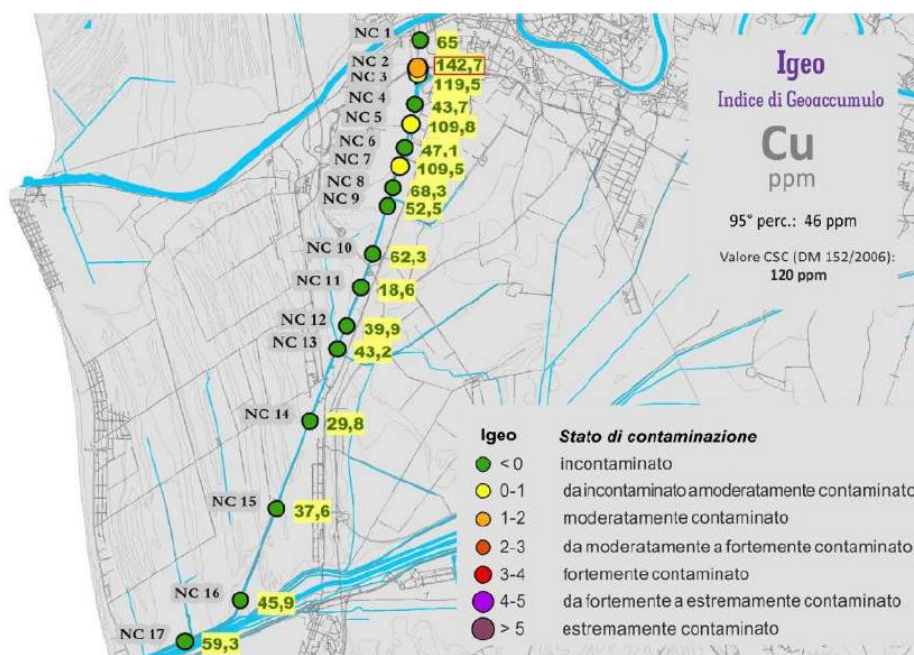


Fig. 21 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da rame dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg). Il riquadro rosso evidenzia i valori che superano il limite di legge.

Dei 17 campioni presi in esame, 4 mostrano indizi di moderata contaminazione da rame. Per un campione (NC2) la concentrazione rilevata supera il valore soglia previsto dalla legislazione.

5.6.9 Stato di contaminazione da Mercurio (Hg)

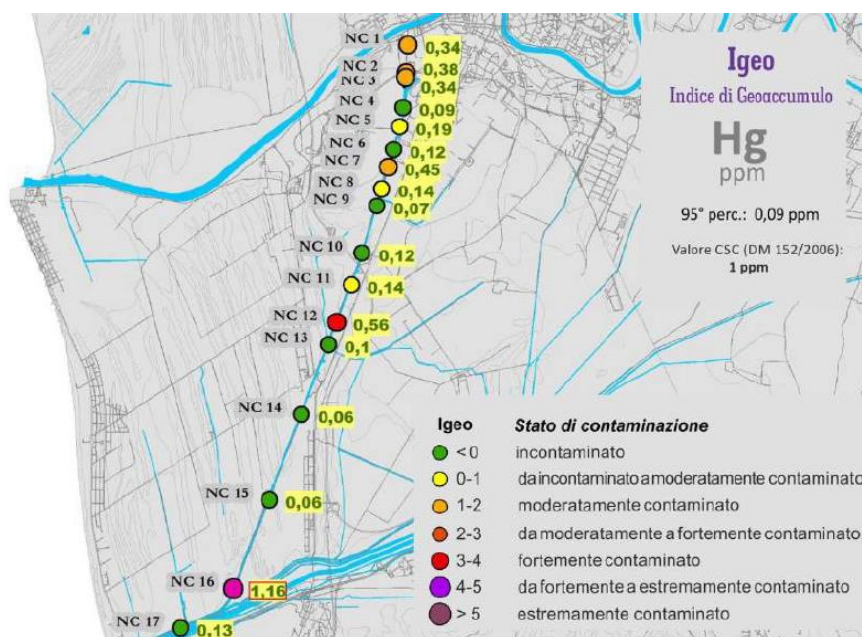


Fig. 22 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da mercurio dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg). Il riquadro rosso evidenzia i valori che superano il limite di legge.

Dei 17 campioni presi in esame, 9 mostrano evidenti indizi di contaminazione da mercurio. Sulla base dell'Indice di geoaccumulo, in particolare, il campione NC16 risulta da fortemente a estremamente contaminato, mentre il campione NC12 appare fortemente contaminato. Per un campione (NC16) la concentrazione rilevata supera il valore soglia previsto dalla legislazione.

5.6.10 Stato di contaminazione da Molibdeno (Mo)

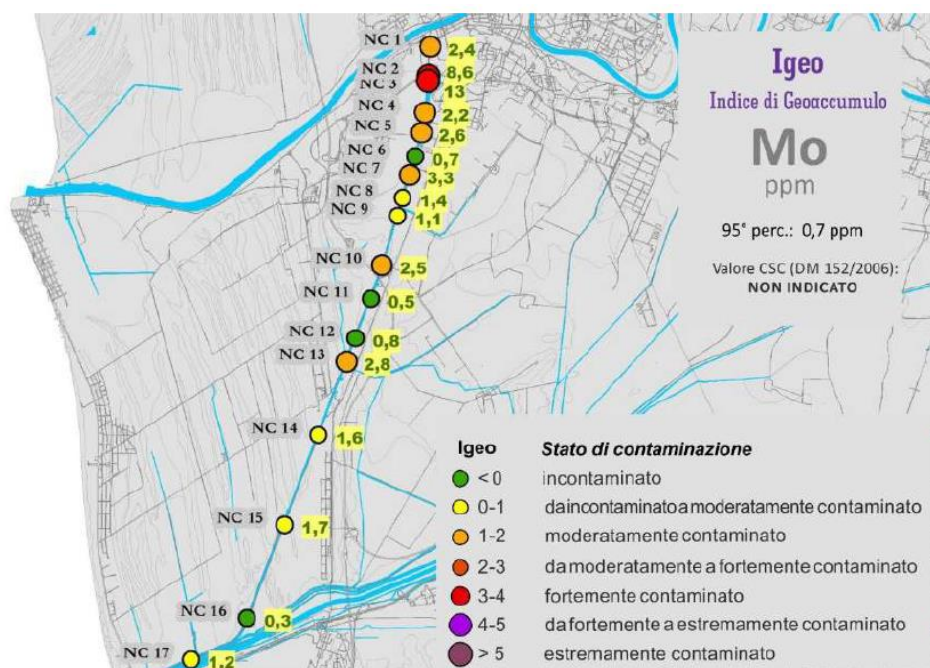


Fig. 23 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da molibdeno dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg).

Dei 17 campioni presi in esame, 13 mostrano evidenti indizi di contaminazione da molibdeno. Sulla base dell'Indice di geoaccumulo, in particolare, i campioni NC2 e NC3 risultano fortemente contaminati. Per questo elemento, la legislazione non prevede valori soglia di contaminazione per cui sia possibile operare un confronto con le concentrazioni rilevate.

5.6.11 Stato di contaminazione da Nichel (Ni)

Nessuno dei 17 campioni presi in esame mostra indizi di contaminazione da nichel. Tutti i valori di concentrazione rilevati si collocano al di sotto del valore soglia previsto dalla legislazione.

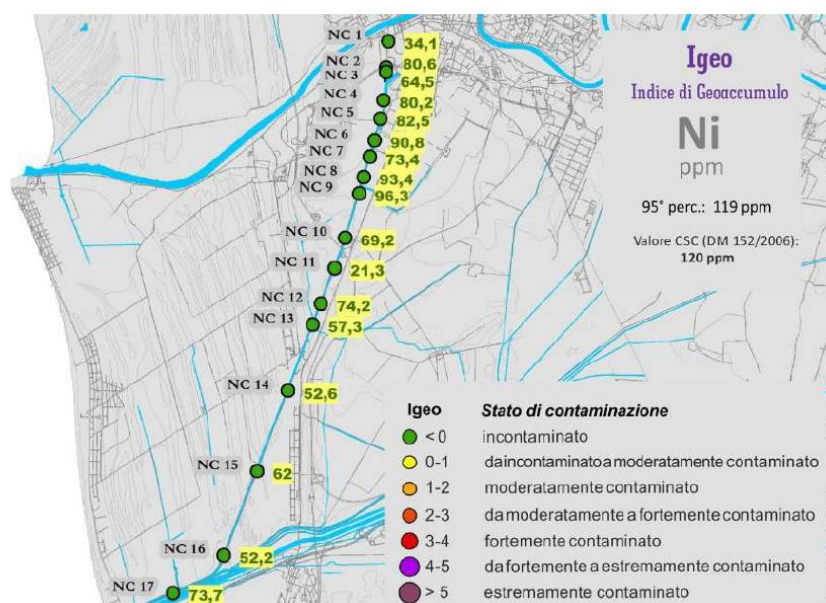


Fig. 24 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da nichel dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg).

5.6.12 Stato di contaminazione da Piombo (Pb)

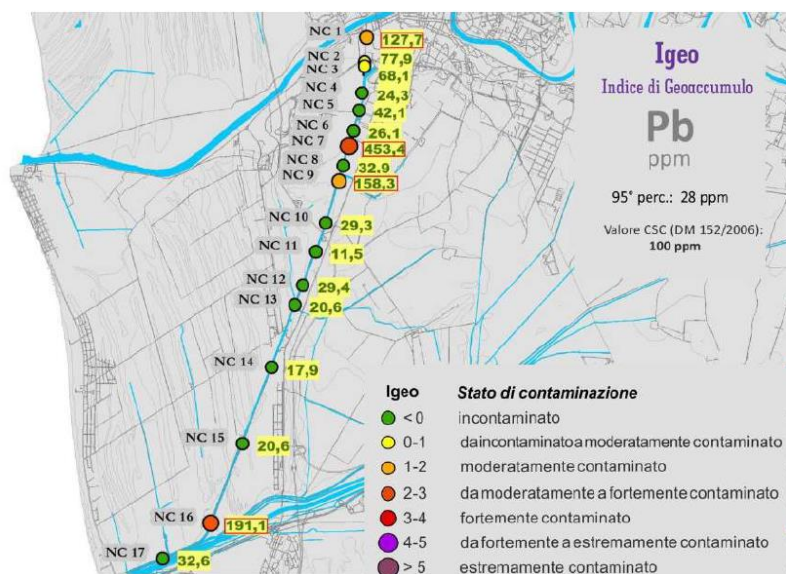


Fig. 25 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da piombo dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg). Il riquadro rosso evidenzia i valori che superano il limite di legge.

Dei 17 campioni presi in esame, 6 mostrano evidenti indizi di contaminazione da piombo. Sulla base dell'Indice di geoaccumulo, in particolare, il campione NC7 risulta fortemente contaminato. Per quattro campioni (NC1, NC7, NC9 e NC16) le concentrazioni rilevate superano il valore soglia previsto dalla legislazione e nel campione NC7 in particolare, la soglia CSC viene superata di oltre 4 volte.

5.6.13 Stato di contaminazione da Antimonio (Sb)

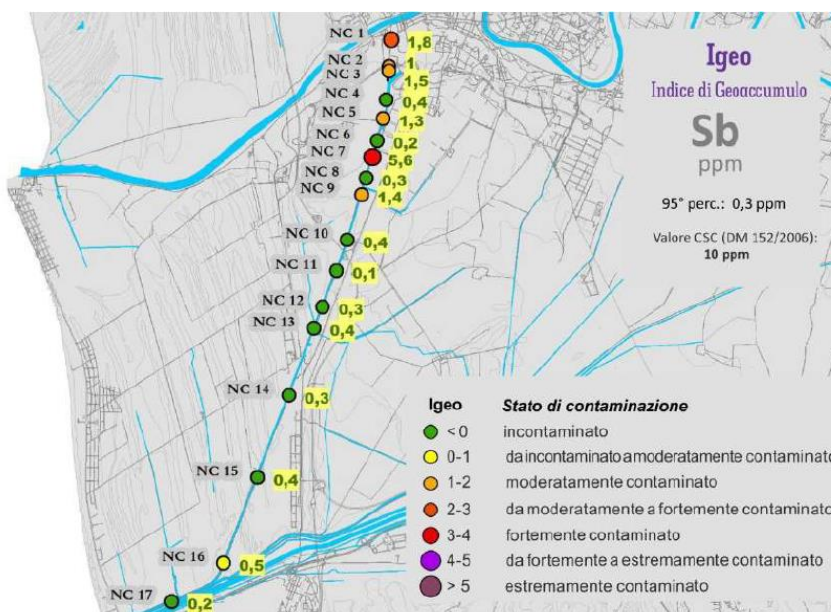


Fig. 26 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da antimonio dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg).

Dei 17 campioni presi in esame, 7 mostrano evidenti indizi di contaminazione da antimonio. Sulla base dell'Indice di geoaccumulo, in particolare, il campione NC7 risulta fortemente contaminato. Tutti i valori di concentrazione rilevati si collocano, tuttavia, al di sotto del valore soglia previsto dalla legislazione.

5.6.14 Stato di contaminazione da Vanadio (V)

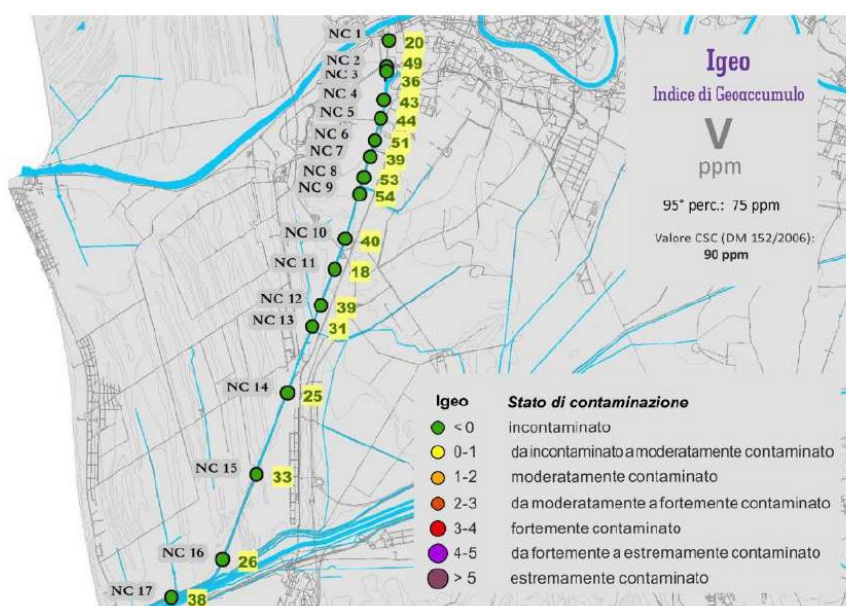


Fig. 27 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da vanadio dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg).

Nessuno dei 17 campioni presi in esame mostra indizi di contaminazione da vanadio. Tutti i valori di concentrazione rilevati si collocano al di sotto dei valori soglia previsti dalla legislazione.

5.6.15 Stato di contaminazione da Zinco (Zn)

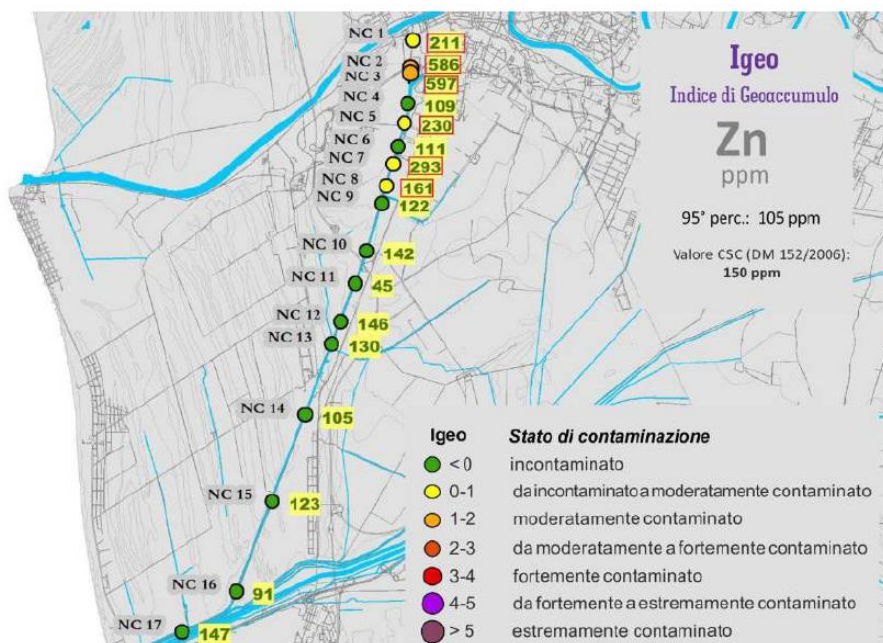


Fig. 28 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da zinco dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg). Il riquadro rosso evidenzia i valori che superano il limite di legge.

Dei 17 campioni presi in esame, 6 mostrano indizi di moderata contaminazione da zinco. Per sei campioni (NC1, NC2, NC3, NC5, NC7 e NC8) le concentrazioni rilevate superano abbondantemente il valore soglia previsto dalla legislazione.

5.7) Conclusioni

Questo studio ha definito lo stato di contaminazione dei sedimenti prelevati nel Canale dei Navicelli attraverso il confronto tra la concentrazione di metalli rilevata all'interno di questi sedimenti e i tenori naturali degli stessi elementi registrati all'interno dei suoli della pianura pisana. La definizione dei tenori naturali (valori di *background*) è stata possibile mediante la caratterizzazione geochimica di differenti tipi di sedimento prelevati ad un metro circa di profondità lontano da possibili *input* antropici. I risultati dell'analisi hanno mostrato una forte relazione fra la distribuzione di alcuni metalli (As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e V) e le caratteristiche sedimentologiche/granulometriche degli ambienti deposizionali con una naturale tendenza di questi elementi ad arricchirsi nelle frazioni più fini del sedimento. Per quanto riguarda invece la distribuzione di Ag, Au, Cd, Hg, Mo e Sb, non è stata evidenziata alcuna relazione con le caratteristiche degli ambienti deposizionali della pianura pisana.

I 17 campioni prelevati lungo l'asta del Canale dei Navicelli registrano uno stato di contaminazione diffuso, principalmente concentrato nel tratto settentrionale del canale (entro i primi tre chilometri), a partire dal campione NC1 fino al campione NC7. In particolare i tre campioni più settentrionali (NC1 – NC3) sono caratterizzati da un grado di estrema contaminazione (classe > 5 dell'indice di geoaccumulo) che riguarda soprattutto Cd, Ag e Au. E' da sottolineare, inoltre, uno stato di contaminazione elevato per Pb, Mo, Zn e Sb e una contaminazione moderata per quanto riguarda mercurio, cromo, rame e zinco. Il livello di contaminazione del canale diminuisce drasticamente nel tratto intermedio e meridionale, ad eccezione del campione NC16, in cui si registra nuovamente uno stato di contaminazione importante, in questo caso da mercurio e, subordinatamente, da argento, oro e piombo.

Per quanto riguarda altri metalli di interesse ambientale (As, Ni e V) non è stata rilevata alcuna traccia di contaminazione lungo l'intero sviluppo del canale.

Il quadro generale di contaminazione del tratto settentrionale del Canale dei Navicelli evidenziato da questo studio fa emergere la necessità di approfondirne l'entità in termini di volumi di sedimento e dinamiche di trasporto. Sviluppi futuri dello studio dovrebbero prevedere, in primo luogo, un approfondimento dello studio geochimico in questo segmento del canale, mediante l'analisi di carote di sedimento, al fine di stimare l'estensione della contaminazione in profondità e i conseguenti rischi per l'ambiente circostante.

VI. LIVRABLE T1.3.5 - ÉTUDE DES TENEURS MÉTALLIQUES DU FOND GÉOCHIMIQUE DE LA PLAINE DE PISE

6.1) Introduction

La concentration naturelle des éléments chimiques dans l'environnement peut varier de plusieurs ordres de grandeur sur une base régionale, principalement en fonction des caractéristiques géologiques du territoire et de la composition des roches émergeant dans le bassin versant (Garver et al., 1996 ; Tarvainen & Kallio, 2002). En raison de ces facteurs, la teneur de fond en éléments potentiellement toxiques dans les sédiments et le sol peut également dépasser largement les valeurs limites désignées pour les zones contaminées (Bianchini et al., 2002 ; Madrid et al., 2006 ; Bonifacio et al., 2010 ; Amorosi et al., 2014). Il est donc évident que la compréhension complète de la distribution des paramètres géochimiques dans les sédiments et la détermination des phénomènes de contamination de l'environnement ne peuvent être séparées d'une étude géologique détaillée, menée parallèlement à l'étude géochimique.

Bien qu'il soit maintenant reconnu que dans les sols non consolidés, la répartition de la teneur de fond (ou valeur de fond) des éléments potentiellement toxiques est essentiellement fonction de la composition du matériau parental, de la granulométrie des sédiments et du degré d'altération de la surface du sol (Amorosi & Sammartino, 2007), seules quelques études ont analysé de manière approfondie la relation entre les caractéristiques géologiques du territoire et la composition chimique des sédiments dans les zones de plaine alluviale ou de plaine côtière. Un récent projet de cartographie pédogéochimique promu par la Région Émilie-Romagne pour toute la plaine de la région a mis en évidence que la cartographie du fond métallique naturel basée sur les caractéristiques sédimentologiques et pédologiques du territoire peut fournir une représentation plus fiable de la distribution spatiale des paramètres géochimiques que la cartographie géochimique traditionnelle basée uniquement sur des méthodes d'interpolation de données statistiques (Amorosi et al., 2014). Une approche de ce type, permettant de quantifier sur une base scientifique la contribution anthropique à partir d'une estimation réaliste de la teneur de fond d'un certain élément chimique (Plant, 2001), peut être appliquée dans toutes les zones pour lesquelles une base de données géologiques précise est disponible et peut fournir un outil utile à des fins juridiques et de protection de l'environnement.

La plaine de Pise, région pour laquelle on dispose d'une quantité importante de données géologiques (Feuille 273 – Pise de la Carte géologique d'Italie à l'échelle 1:50.000), géomorphologiques (Carratori et al., 1994), stratigraphiques-sédimentologiques (Aguzzi et al., 2007 ; Amorosi et al., 2008, 2009, 2013a, b ; Rossi et al., 2011, 2012, 2017 ; Sarti et al., 2012, 2015), représente une zone particulièrement favorable pour étudier dans quelle mesure la composition des bassins versants des fleuves Arno et Serchio et les processus de dégradation, de transport et de sédimentation des masses rocheuses sur un passé géologique récent ont influencé la distribution naturelle des éléments chimiques dans le territoire de la plaine.

Dans cette zone, les études à caractère géochimique ont été principalement consacrées à l'analyse de la composition des eaux fluviales et marines (Cortecci et al. 2002 ; 2007 ; 2009 ; Nisi et al. 2008) ou des nappes phréatiques (Grassi and Cortecci 2005) et, dans une moindre mesure, aux analyses des sols et des sédiments (Dinelli et al. 2005 ; Cortecci et al. 2008 ; Ungherese et al. 2010).

Le canal de Navicelli, qui relie Pise au port de Livourne, est un canal d'environ 17 km de long construit au XVI^e siècle pour relier Livourne à Florence par voie fluviale. Le canal a été modifié plusieurs fois pendant les siècles jusqu'à son actuelle configuration en ligne droite avec orientation N/NE – S/SO. Le canal de Navicelli a fait récemment l'objet de plusieurs articles dans la presse concernant la possibilité de récupération, transformation, décontamination et réutilisation des boues de dragage dans les domaines du bâtiment, de l'agronomie et de l'environnement.

Compte tenu de ce qui a été énoncé précédemment, il est nécessaire de mener une étude spécifique visant tout d'abord à définir le degré de contamination des boues à l'intérieur du canal. Dans ce contexte cette étude se concentre à déterminer, par une approche intégrant sédimentologie et géochimie, la part de la contamination anthropique des sédiments du canal par comparaison avec les teneurs de fond calculées dans la plaine de Pise.

6.1.1 Objectifs

La présente étude s'inscrit dans le cadre du projet SEDITERRA : « Lignes directives pour le traitement durable des sédiments de dragage de l'aire MARITTIMO », coordonné par le Département du Var de la région PACA (France) et donnant lieu à un partenariat entre l'ISPRA, l'INSA, la Province de Pise, la Région Autonome de Sardaigne, la collectivité de Corse et l'Université de Gènes. L'étude menée par l'Université de Pise, centrée sur la zone de Pise et plus particulièrement sur les environs du canal Navicelli, s'est fixé trois objectifs principaux :

i) L'étude de la géologie de surface de la plaine de Pise par une caractérisation sédimentologique des faciès dépositionnels, par la vérification de la cartographie géologique existante et la production d'une carte synthétique des principales unités de dépôt identifiées. La base de départ et de comparaison pour cette partie de l'étude est constituée par la Carte géographique d'Italie à l'échelle 1:50.000 (Feuille 273 - Pise) et la carte géomorphologique de Carratori et al. (1994).

ii) La définition de concentrations d'origine naturelle (background) relatives à des métaux potentiellement nocifs pour la santé humaine, en faisant spécifiquement référence aux zones d'intersection avec le tracé du canal Navicelli. Cette partie de l'étude a examiné les caractéristiques géochimiques des faciès dépositionnels de la plaine de Pise, aussi bien alluvionnaires que côtières, en vue de la production de la carte de la teneur de fond de chaque métal. La base de connaissances de ce travail est constituée par l'étude pilote d'Amorosi et al. (2013) qui a déjà fait ressortir certaines caractéristiques géochimiques de sédiments provenant des bassins de l'Arno et du Serchio.

iii) L'identification de certaines anomalies géochimiques liées à une contamination anthropique dans la zone du canal Navicelli par comparaison entre la concentration en métal détectée dans les boues de dragage et les teneurs de fond reconstituées dans la plaine de Pise.

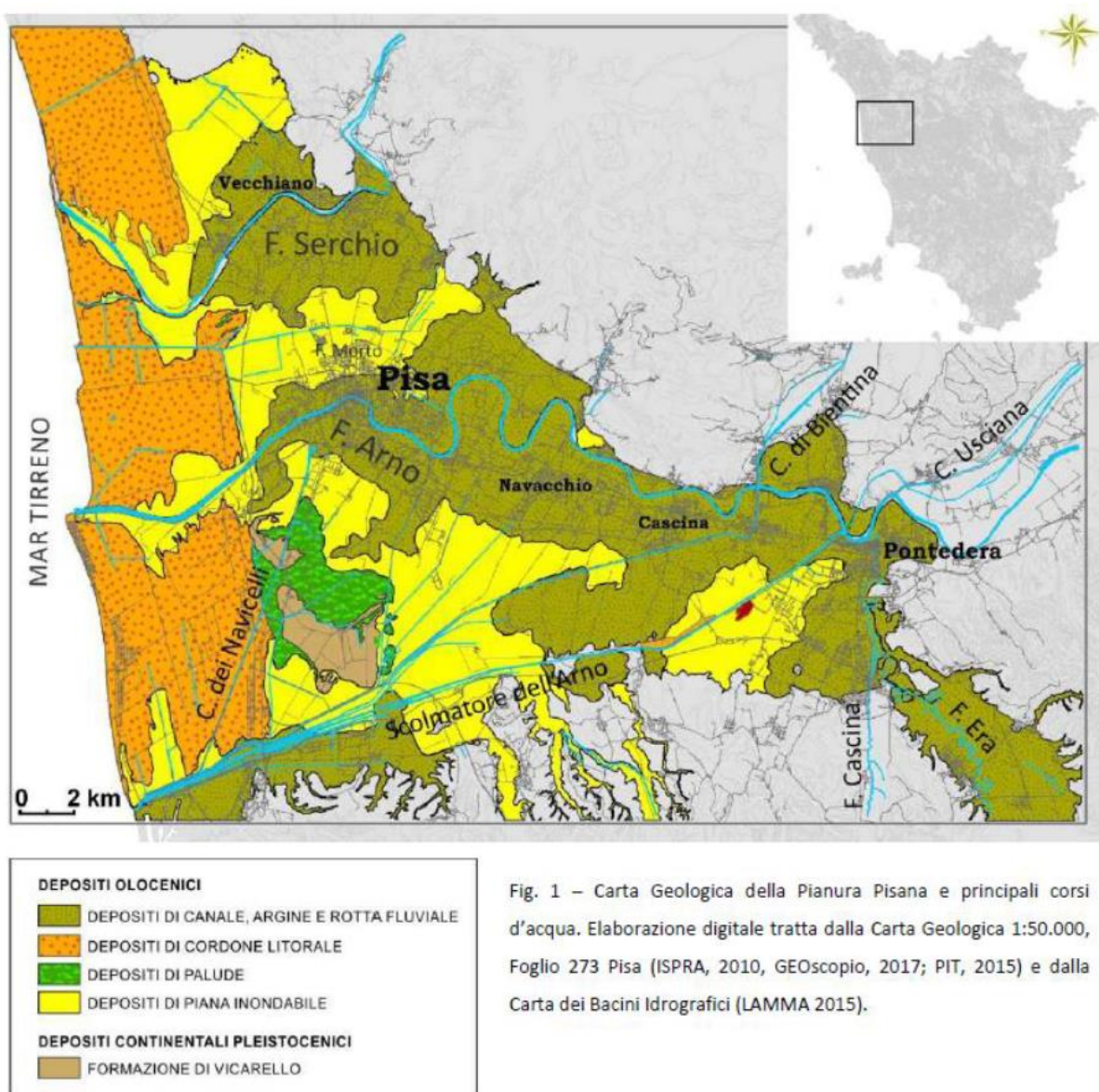
6.2 Matériels et Méthodes

6.2.1 Relevé géologique de surface

L'étude géologique de surface a consisté dans la vérification précise de la base géologique disponible, à travers l'investigation géomorphologique et la caractérisation sédimentologique du premier sous-sol par l'étude des carottes prélevées avec la foreuse manuelle "Eijkelpamp" (mod. 01.11.SO, jeu de tarières manuelles pour sols hétérogènes), équipée d'un jeu d'accessoires à utiliser selon les différents types de sédiments traversés.

Pour chaque unité de la carte géologique de surface (Fig. 1) des forages ont été effectués jusqu'à une profondeur de 1 - 1,5 mètres environ, en vue de la caractérisation des faciès dépositionnels. Pour chaque forage, il a été relevé : la couleur, la lithologie, la texture du sédiment, les tendances granulométriques (fin ou grossier vers le haut), la nature des contacts stratigraphiques et les composantes accessoires (matière organique, nodules carbonatés, débris végétaux, fragments de coquillages, etc.).

Pour chaque site d'échantillonnage, une fiche de relevé a été remplie (Annexe 1- fin du document) afin de relier les observations de terrain aux types de sol présents sur la carte géologique et une documentation photographique a été produite en complément (Annexe 2, idem). Cette phase de travail a été utilisée pour apporter des corrections à la carte géologique existante et définir des regroupements là où les distinctions opérées sur une base géomorphologique n'ont fait ressortir aucune différence significative du point de vue des sédiments.



6.2.2 Échantillonnage des sols de la plaine de Pise

L'échantillonnage pour la détermination de la valeur de fond naturelle des métaux a consisté à prélever des échantillons de sol, toujours à l'aide d'une foreuse manuelle, à une profondeur de 90 à 120 cm. Cette profondeur d'échantillonnage est généralement considérée comme représentative de la teneur de fond en métal, même dans les zones fortement industrialisées (Huisman et al., 1997 ; ISO 19258, 2005). Dans la plaine du Pô, la comparaison entre les caractéristiques géochimiques de plus de 700 échantillons prélevés à environ 1 mètre de profondeur et la composition de dépôts d'une profondeur de quelques dizaines de mètres a fait ressortir, avec le même faciès dépositionnel, des analogies importantes en termes de composition, en confirmant, ainsi, la fiabilité de cette profondeur d'échantillonnage en tant que référence pour la définition du fond naturel en métaux (Amorosi et al., 2014).

Le choix des sites d'échantillonnage (Figures 2 et 5), bien qu'en maintenant une densité moyenne d'environ 1 échantillon tous les 6 km², n'a pas été effectué sur une base statistique par une grille préalablement définie (Reimann, 2005 ; Garrett et al., 2008). En revanche, il a été guidé par la carte géologique de surface afin d'obtenir la caractérisation géochimique des principaux faciès dépositionnels (échantillonnage typologique). Cette façon de procéder nous a permis d'obtenir un nombre minimum suffisamment représentatif d'échantillons pour chaque association de faciès. La stratégie d'échantillonnage a prévu, en outre, l'utilisation d'une vaste série de données relatives au territoire de la plaine comprenant, entre autres, la Carte géologique 1:50.000 Feuille 273 Pise (ISPRA, 2010, GEOscopio, 2017 ; PIT, 2015) et la Carte des bassins hydrographiques (LAMMA 2015). Ces données ont été complétées par la Carte de l'utilisation des sols afin de rapporter la localisation des sites d'échantillonnage aux activités de production et à l'utilisation du territoire.

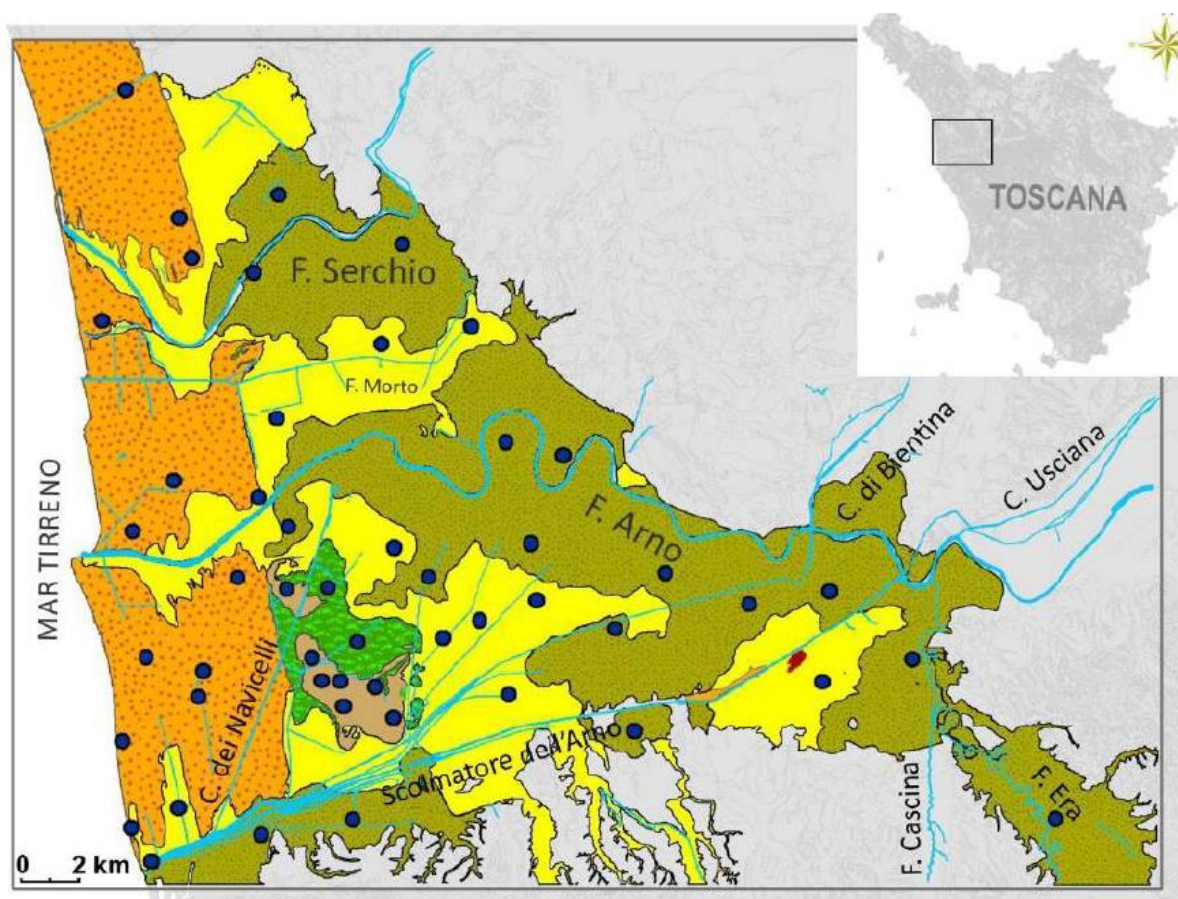


Fig. 2 – Carta Geologica della Pianura Pisana e ubicazione dei punti di campionamento per la definizione dei valori di fondo dei metalli. Per la descrizione delle unità geologiche si veda Fig. 1.

6.2.3 Échantillonnage des sédiments à l'intérieur du canal Navicelli

L'échantillonnage du canal Navicelli a eu lieu par le prélèvement de 17 échantillons le long du tracé du canal, à des intervalles moyens de 1 échantillon tous les 1000 mètres. La densité d'échantillonnage a été plus élevée dans la partie initiale du canal comprise entre NC1 et NC10 (Fig. 3) : c'est la zone la plus intensivement exploitée et potentiellement sujette à des apports accrus de contamination. Une petite embarcation de la société Navicelli SpA a été utilisée pour l'échantillonnage (cf. Fig. en annexe 3). M. Nicola D'Andretta a gentiment fourni son assistance pour les opérations d'échantillonnage. Les échantillons prélevés à la pelle ont été introduits dans des récipients en plastique juste après le séchage (Fig. 4).

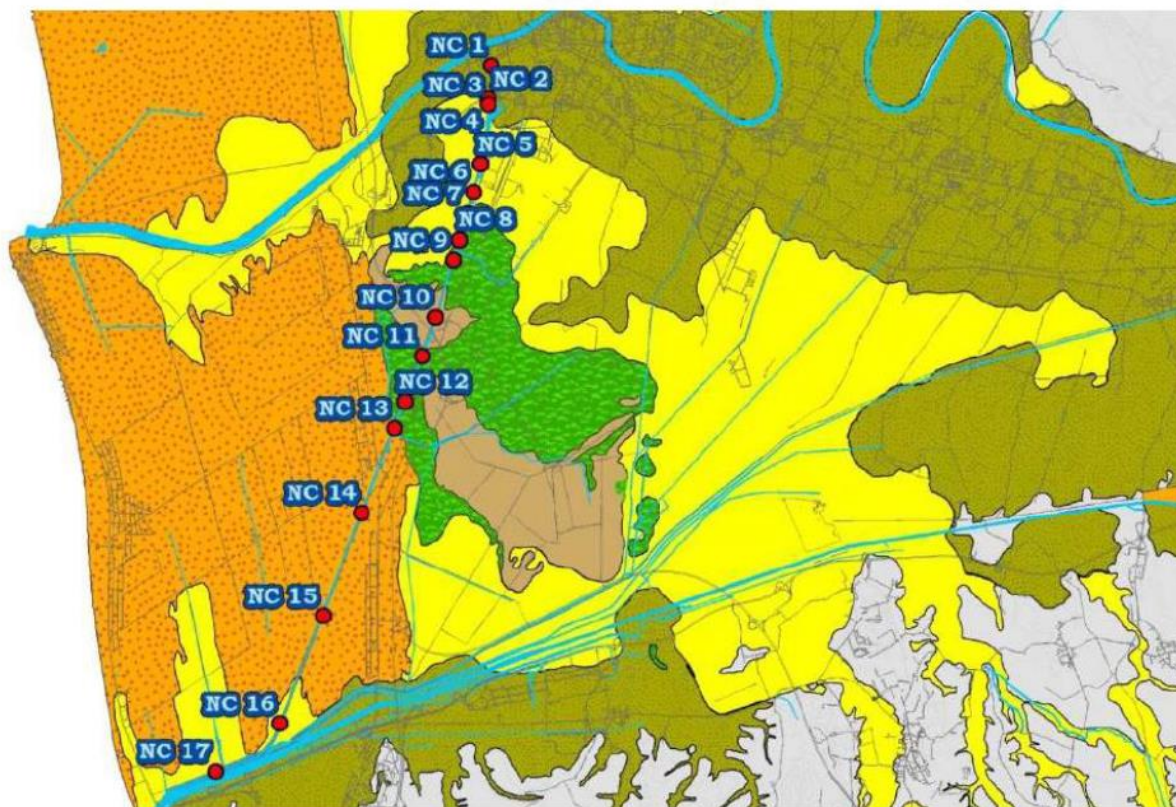


Fig. 3 – Dettaglio della Carta Geologica superficiale di Fig. 1 che mostra il Canale dei con i punti di campionamento.



Fig. 4 – Campioni di sedimento prelevati all'interno del Canale dei Navicelli e contenitori per la loro conservazione.

6.2.4 Analyses géochimiques

La détermination de la concentration des éléments majeurs et des éléments traces sur les 50 échantillons de sol et les 17 échantillons de sédiments dragués dans le chenal Navicelli a été réalisée au laboratoire de Bureau Veritas à Vancouver (Canada). La série d'analyses suivantes a été effectuée dans ce laboratoire :

- AQ200 (extraction par eau régale ICP-ES/MS) : exécutée sur 50 échantillons de sol prélevés par une tarière manuelle et sur 17 échantillons de sédiment prélevés à l'intérieur du canal Navicelli. Cette analyse a permis d'identifier, pour une vaste gamme d'éléments (36 en tout) le contenu pseudo-total ou cessible à long terme. Cf. Tableau 1 pour les résultats relatifs à la plaine de Pise, et le Tableau 3 pour les résultats relatifs au canal Navicelli.

- Analyse XF720 (fluorescence des rayons X ou XRF) : exécutée sur les mêmes échantillons sur lesquels a été effectuée l'analyse AQ200. A comporté la lecture de la concentration totale des principaux éléments et de certains éléments trace pour un total de 15 éléments. Cf. Tableau 1 pour les résultats relatifs à la plaine de Pise, et le Tableau 4 pour les résultats relatifs au canal Navicelli.

- sur 5 échantillons sélectionnés parmi les 17 échantillons prélevés à l'intérieur du canal Navicelli, le traitement LH107 (Ammonium nitrate leach) a été réalisé ; il permet d'évaluer la biodisponibilité des métaux par l'extraction de la fraction de métaux dotée d'un lien plus faible et susceptible d'entrer dans le cycle biologique. Le choix des échantillons a été effectué après l'analyse à l'eau régale afin d'évaluer le risque géochimique présent dans les échantillons les plus contaminés et potentiellement les plus dangereux. Cf. Tableau 5 pour les résultats.

Les résultats des différents types d'analyses figurent en Appendice 4.

6.3 La plaine de Pise : Caractérisation géologique - analyse des faciès dépositionnels

La plaine de Pise est une région de forme approximativement triangulaire, traversée par deux fleuves principaux (Fig. 1) : l'Arno, le plus long fleuve de la Toscane (241 km de long avec un bassin de drainage de 8828 km²) et le Serchio (102 km de long, avec un bassin de drainage de 1412 km²). La plaine de Pise est délimitée au nord par la côte de la Versilia, au nord-est par les Monts Pisani, au sud par les Monts Livornesi, à l'ouest par la mer Tyrrhénienne et à l'E.-S.-E. par les terrasses et les cônes alluviaux coalescents du fleuve Arno.

De par sa forme, la plaine pisane présente un rétrécissement vers l'est, où se rejoignent les vallées de la Bientina, de l'Arno et de son affluent gauche, le fleuve Era. Dans cette zone, à environ 30 km de la mer Tyrrhénienne, la plaine du pays a des altitudes d'environ 15 mètres au-dessus du niveau de la mer, qui déterminent une légère pente (0,05%) avec une stagnation conséquente et la formation de dépôts fluvio-palustres typiques des plaines inondables et des zones marécageuses (Fig 1). Ces phénomènes caractérisés par un drainage superficiel difficile sont plus accentués vers la mer (zone de Costanza, près du Lac de Massaciuccoli et de Castagnolo-Vicarelo, au sud de Pise et de l'Arno), à cause du barrage représenté par un système complexe de cordons littoraux et de dunes, surélevés jusqu'à une hauteur de 3 mètres au-dessus du niveau de la mer. (Fig.1).

Les formations affleurantes dans les bassins de drainage de l'Arno et du Serchio, qui servent de zone source pour les sédiments de la plaine de Pise, présentent des similitudes importantes à l'intérieur des deux systèmes fluviaux : il s'agit principalement de roches sédimentaires (calcaires, marnes et grès) qui peuvent être reliées aux formations de la Falda Toscana et aux unités turbiditiques du Macigno, de Monte Modino et de Cervarola, avec un moindre apport de roches métamorphiques provenant du massif du Monte Pisano et des Alpes Apuanes. À travers leurs propres affluents, l'Arno et le Serchio drainent également des volumes réduits de roches ophiolitiques, mafiques et ultra-mafiques appartenant aux Unités Ligures, telles que des diabases, des gabbros et des serpentins. En général, les roches carbonatées affleurent plus souvent dans le bassin du Serchio, tandis que des conglomérats, des craies, des sables et des argiles du Miocène-Pliocène inférieur sont plus abondants dans le bassin de l'Arno.

La plaine de Pise comprend des dépôts qui relèvent essentiellement de deux systèmes dépositionnels : La plaine inondable proprement dite qui affleure principalement dans le secteur oriental de la zone concernée, et la plaine côtière qui sépare la plaine précédente de la mer Tyrrhénienne.

Conformément à l'étude géomorphologique de terrain et à l'analyse sédimentologique des carottes de sédiments, quatre combinaisons de faciès ont été identifiées à l'intérieur de ces deux systèmes dépositionnels. Elles remontent à l'Holocène tardif et sont décrites ci-dessous (Fig. 1). S'ajoutent à celles-ci les dépôts continentaux du Pléistocène, connus sous le nom de Formazione di Vicarello, affleurant de manière occasionnelle dans la partie sud de la plaine.

Comme le montre la Figure 1, le parcours du canal Navicelli se déroule à l'intérieur de ces cinq unités dépositionnelles, ce qui rend particulièrement importante la caractérisation géochimique de chacune d'entre elles. L'étude géologique de terrain a mené à une modification partielle de la cartographie géologique préexistante, comme précisé ci-dessous.

a. Dépôts sur les canaux, près des quais et sur les routes fluviales

Cette combinaison de faciès affleure dans l'extrémité est de la plaine de Pise et le long de l'axe des fleuves Arno e Serchio. Elle comprend principalement des sables très fins à grossiers, limoneux par endroits, ainsi que des limons, des limons sablonneux et, en moindre mesure, des limons argileux. Les corps sablonneux à base nette, d'une épaisseur de quelques décimètres, peuvent résulter de dépôts de voie fluviale, tandis que la succession de sable et de limon sur quelques centimètres a été interprétée comme le résultat de dépôts de digue proximale suite à des phénomènes d'overbank. Lorsque l'on s'éloigne des hauteurs et des zones montagneuses, et, plus généralement, vers l'ouest, les sables laissent progressivement la place à des limons de digue distale et de plaine inondable.

b. Dépôts sur les berges distales et les plaines inondables

Cette combinaison de faciès occupe la partie centrale de la plaine de Pise et présente des relations d'hétérotypie avec les dépôts de digue proximale et de voie fluviale précédemment décrits. Les limons et les limons argileux, de couleur gris/noisette, diversement pédogénésés, sont prédominants dans ces faciès, avec de rares intercalations de limons sablonneux et de sables et des oxydations typiques créées par des nodules de Fe et Mn, qui confèrent au sédiment différentes nuances de rouge, jaune et gris. Les sols développés au-dessus de ces dépôts présentent invariablement un horizon superficiel riche en matière organique, fortement décarbonaté, et un horizon inférieur riche, en revanche, en nodules carbonatés. La fraction argileuse n'est pas très abondante. Les corps épais, de type limoneux-argileux, sont considérés comme des dépôts de plaine inondable, qui se sont formés suite à des phénomènes d'overbank, à une distance considérable de l'axe du canal. L'alternance de limon et limon sablonneux semble indiquer, en revanche, des dépôts de digue distale, qui montrent une transition latérale par rapport aux alternances sable-limon des digues proximales.

c. Dépôts marécageux

Les dépôts marécageux sont confinés dans une zone sous-circulaire de quelques kilomètres carrés, entre le fleuve Arno, le canal des Navicelli et le déversoir de l'Arno. Leur extension a été redimensionnée par rapport à la cartographie préexistante, suite au levé de terrain. Il s'agit d'argiles grises organique, très plastiques, avec des intercalations de limon, et la présence de racines, bois et fragments de coquillages (surtout de mollusques d'eau douce). Des horizons tourbeux, d'une épaisseur de quelques décimètres, sont présents par endroits. La couleur est grise uniforme, tendant, par endroits, au gris foncé et au noir. La zone cartographiée en tant que dépôt marécageux délimite un secteur à l'intérieur duquel l'épaisseur des argiles marécageuses dépasse les 50 cm. À l'extérieur de ce secteur, l'on a fréquemment identifié sur le terrain le contact entre des argiles organiques de quelques décimètres d'épaisseur et des dépôts sous-jacents de plaine inondable.

d. Dépôts de cordon littoral

Les sables du cordon littoral se rapportant au système côtier du parc régional de Migliarino, San Rossore et Massaciuccoli forment une bande d'une longueur approximative de 25 km et d'une largeur de 5-6 km, orientée dans le sens nord-sud, allant de Torre del Lago Puccini (Lucques) jusqu'à Calambrone (Livourne). Il s'agit d'une série de cordons littoraux parallèles à la côte, qui définissent, dans leur ensemble, la progradation d'une plaine de sable (dite aussi strandplain) au cours des 3000 années (Carratori et al., 1994), interrompue, par endroits, par les systèmes fluviaux de l'Arno et du Serchio. Les matériaux qui composent la surface de cette unité sont presque exclusivement constitués de sables fins à grossiers, généralement bien définis, qui se rapportent à un système de dunes côtières (Bertoni et Sarti, 2011). Le relevé géologique a fait apparaître une certaine différence entre l'expression géomorphologique du système, selon laquelle chaque cordon littoral serait séparé par de véritables zones « inter-cordon » (ou intradunales), et les caractéristiques lithologiques des terrains, qui présentent, en revanche, systématiquement du sable en surface, y compris à l'intérieur des zones qui sont censées séparer les différents cordons. Étant donné l'uniformité lithologique substantielle du système, nous avons préféré regrouper les deux unités à l'intérieur d'une combinaison de faciès, en conférant, ainsi, à la carte un aspect plus géologique que géomorphologique (Fig. 1).

e. Dépôts continentaux du Pléistocène (Formazione di Vicarello)

Au sud de l'Arno, la carte géographique de surface montre l'affleurement, sur des zones peu étendues, de dépôts en terrasses remontant au Pléistocène tardif, qui peuvent atteindre une hauteur de 8 mètres au-dessus de la plaine environnante. Il s'agit de sables, limons, argiles, diversement pédogénésés, attribués à la Formazione di Vicarello (Lazzarotto et al., 1990). Ces sables sont facilement identifiables, en règle générale, à cause de leur typique couleur d'altération rougeâtre. Le modeste affleurement de ces dépôts ne permet pas de mener une analyse sédimentologique adéquate de cette unité, probablement liée à d'anciens dépôts fluviaux.

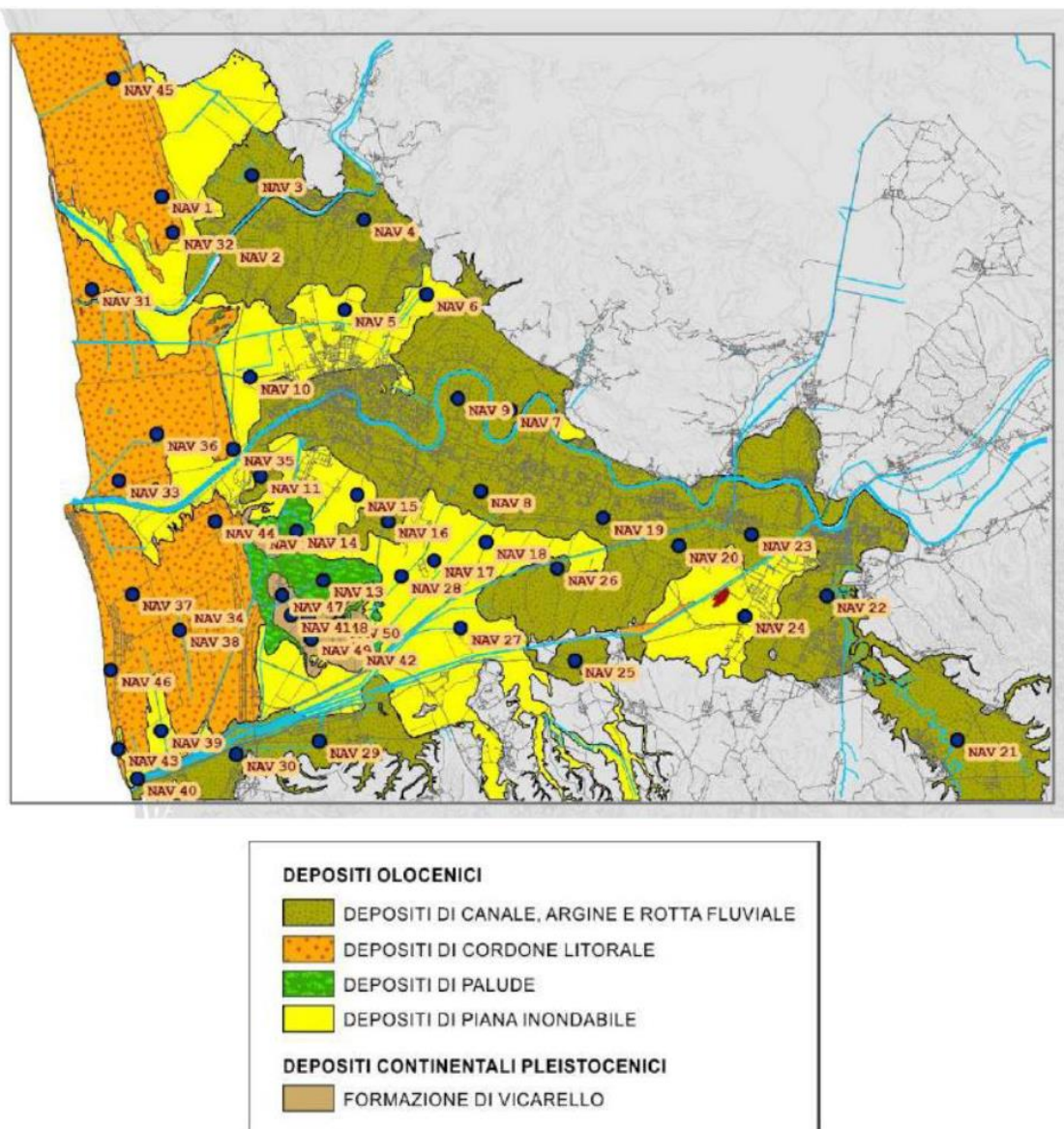


Fig. 5 – Ubicazione delle trivellate e sigla dei campioni.

6.4 Détermination du fond naturel en métaux de la plaine de Pise

La répartition spatiale des données géochimiques a été analysée sur une base statistique à partir de la répartition en petites combinaisons de faciès, afin d'identifier d'éventuels éléments étrangers à la distribution (outlier) et de tenter d'en définir l'origine naturelle ou anthropique. Conformément aux normes internationales ISO 19258/2005 « Soil quality - Guidance on the determination of background values » (« Qualité du sol – Guide pour la détermination des valeurs de bruit de fond »), la valeur de fond de chaque métal à l'intérieur de chaque type de dépôt a été établie par le calcul du 95ème percentile, après l'élimination des éventuelles valeurs anormales. L'étape suivante, qui concerne la construction des Cartes de la teneur en métaux du fond naturel, a pour but de fournir à l'utilisateur un tableau immédiat de la répartition spatiale de la concentration naturelle des métaux dans la zone concernée, à comparer avec les seuils CSC (concentrations de seuil de contamination) prévus par les normes en vigueur.

L'analyse statistique a permis d'examiner l'évolution de la répartition des données géochimiques et d'identifier la présence d'outliers (éléments étrangers à la répartition qui doivent être éliminés dans le processus de calcul du 95ème percentile) à l'intérieur de toute combinaison de faciès figurant sur la carte (Fig. 1). L'ensemble de ces opérations est nécessaire pour parvenir à la définition, pour chaque métal et chaque combinaison de faciès, de la valeur de fond naturel ou géogénique. Le calcul des paramètres a été réalisé par le logiciel ProUCL 5.1 (Statistical Software for Environmental Applications ; EPA, 2013).

Les résultats relatifs aux statistiques descriptives de chaque métal examiné (Ag, As, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, V et Zn) figurent aux Tableaux 1-14. Lorsque les données montrent un certain degré de variabilité en fonction des caractéristiques géologiques du sédiment (Tableaux 2, 5, 6, 7, 10, 11, 13 et 14), le calcul des paramètres statistiques (cf. valeur, en rouge, du 95ème percentile) a été effectué en tenant compte des valeurs identifiées dans les différentes combinaisons de faciès. Les statistiques descriptives relatives à des métaux qui ne montrent aucune variabilité en fonction des différentes combinaisons de faciès (Au, Cd, Hg, Mo et Sb) ont été réalisées sur la totalité de la série de données (Tableaux 1, 3, 4, 8, 9 et 12). L'ensemble de ces considérations représente la base conceptuelle pour la construction des cartes du fond naturel.

	Ag
N	48
Min	0,05
Max	0,05
Sum	2,40
Mean	0,05
Std. error	0,00
Variance	0,00
Stand. dev	0,00
Median	0,05
25 prntil	0,05
75 prntil	0,05
95 prntil	0,1
Skewness	-2,09
Kurtosis	0,05
Geom. mear	0,00
Coeff. var	67,4

Tableau 1 – Statistique descriptive relative à Ag, calculée sur l'ensemble de la série de données de la carte géologique de surface (Fig. 1). Les valeurs du fond naturel sont indiquées en rouge (en mg/kg).

As	cordone	canale/argine	piana inondabile	F. Vicarello
N	11	20	10	6
Min	2,6	2,6	6,1	2,1
Max	5,5	8,3	8,5	7,7
Sum	42,3	107,2	72,1	34
Mean	3,8	5,4	7,2	5,7
Std. error	0,3	0,3	0,2	0,8
Variance	1,0	2,1	0,6	4,2
Stand. dev	1,0	1,4	0,8	2,0
Median	3,5	5,35	7,15	6,35
25 prcntil	3	4	7	4
75 prcntil	4,9	6	8	7
95 prcntil	5,5	8,3	8,5	7,7
Skewness	0,6	0,5	0,4	-1,2
Kurtosis	-1,0	0,2	-0,4	1,1
Geom. mear	3,7	5,2	7,2	5,2
Coeff. var	25,9	26,8	10,4	36,1

Tableau 2 – Statistique descriptive relative à As, calculée pour chaque combinaison de faciès de la carte géologique de surface (Fig. 1). Les valeurs du fond naturel sont indiquées en rouge (en mg/kg).

	Au
N	43
Min	0,5
Max	5,3
Sum	84,0
Mean	2,0
Std. error	0,2
Variance	1,7
Stand. dev	1,3
Median	1,8
25 prcntil	0,8
75 prcntil	2,6
95 prcntil	5,0
Skewness	0,9
Kurtosis	0,1
Geom. mear	1,5
Coeff. var	67,4

Tableau 3 – Statistique descriptive relative à Au, calculée sur l'ensemble de la série de données de la carte géologique de surface (Fig. 1). Les valeurs du fond naturel sont indiquées en rouge (en mg/kg).

	Cd
N	50
Min	0,1
Max	0,2
Sum	6,3
Mean	0,1
Std. error	0,0
Variance	0,0
Stand. dev	0,0
Median	0,1
25 prcnil	0,1
75 prcnil	0,20
95 prcnil	0,2
Skewness	1,1
Kurtosis	-0,8
Geom. mear	0,1
Coeff. var	35,2

Tableau 4 – Statistique descriptive relative à Cd, calculée sur l'ensemble de la série de données de la carte géologique de surface (Fig. 1). Les valeurs du fond naturel sont indiquées en rouge (en mg/kg).

Co	cordone	canale/argine	piana inondabile	F. Vicarello
N	11	18	10	6
Min	5,2	10,5	16,5	3,5
Max	9,4	17,9	22,3	19,2
Sum	81,7	253,8	195	66,6
Mean	7,43	14,10	19,50	11,10
Std. error	0,38	0,48	0,65	2,54
Variance	1,57	4,14	4,25	38,64
Stand. dev	1,25	2,03	2,06	6,22
Median	7	14	19	12
25 prcnil	7	13	18	5
75 prcnil	9	15	21	16
95 prcnil	9	18	22	19
Skewness	-0,11	0,23	-0,14	0,01
Kurtosis	-0,22	0,00	-1,08	-1,93
Geom. mear	7,3	14,0	19,4	9,4
Coeff. var	16,8	14,4	10,6	56,0

Tableau 5 – Statistique descriptive relative à Co, calculée pour chaque combinaison de faciès de la carte géologique de surface (Fig. 1). Les valeurs du fond naturel sont indiquées en rouge (en mg/kg).

Cr	cordone	canale/argine	piana inondabile	F. Vicarello
N	11	20	10	7
Min	29	35	82	24
Max	47	87	120	94
Sum	415	1228	968	438
Mean	37,73	61,40	96,80	62,57
Std. error	1,56	3,12	4,00	9,43
Variance	26,82	194,36	160,18	621,95
Stand. dev	5,18	13,94	12,66	24,94
Median	38	60	98	69
25 prcnil	34	53	85	41
75 prcnil	41	73	105	86
95 prcnil	47	87	120	94
Skewness	-0,03	-0,01	0,61	-0,35
Kurtosis	0,00	-0,24	-0,37	-0,90
Geom. mear	37,4	59,8	96,1	57,4
Coeff. var	13,7	22,7	13,1	39,9

Tableau 6 – Statistique descriptive relative à Cr, calculée pour chaque combinaison de faciès de la carte géologique de surface (Fig. 1). Les valeurs du fond naturel sont indiquées en rouge (en mg/kg).

Cu	cordone	canale/argine	piana inondabile	F. Vicarello
N	12	19	9	6
Min	5	8,7	29	12
Max	28,9	39,4	45,9	21,4
Sum	164,5	464,7	351,7	100,5
Mean	13,71	24,46	39,08	16,75
Std. error	2,30	2,03	1,98	1,56
Variance	63,33	78,48	35,41	14,53
Stand. dev	7,96	8,86	5,95	3,81
Median	10,75	21,9	41,9	16,6
25 percentil	9,1	18,2	34,15	13,275
75 prcnil	18,65	33,2	44,2	20,5
95 prcnil	29	39	46	21
Skewness	1,30	0,14	-0,47	0,02
Kurtosis	0,42	-0,80	-1,11	-2,17
Geom. mean	12,00	22,79	38,65	16,38
Coeff. var	58,1	36,2	15,2	22,8

Tableau 7 – Statistique descriptive relative à Cu, calculée pour chaque combinaison de faciès de la carte géologique de surface (Fig. 1). Les valeurs du fond naturel sont indiquées en rouge (en mg/kg).

	Hg
N	49
Min	0,01
Max	0,09
Sum	1,91
Mean	0,039
Std. error	0,003
Variance	0,001
Stand. dev	0,024
Median	0,03
25 prcnil	0,02
75 prcnil	0,06
95 prcnil	0,09
Skewness	0,6
Kurtosis	-0,7
Geom. mear	0,0
Coeff. var	62,7

Tableau 8 – Statistique descriptive relative à Hg, calculée sur l'ensemble de la série de données de la carte géologique de surface (Fig. 1). Les valeurs du fond naturel sont indiquées en rouge (en mg/kg).

	Mo
N	45
Min	0,2
Max	0,7
Sum	18,9
Mean	0,4
Std. error	0,0
Variance	0,0
Stand. dev	0,1
Median	0,4
25 prcnil	0,3
75 prcnil	0,5
95 prcnil	0,7
Skewness	0,1
Kurtosis	-0,8
Geom. mear	0,4
Coeff. var	33,5

Tableau 9 – Statistique descriptive relative à Mo, calculée sur l'ensemble de la série de données de la carte géologique de surface (Fig. 1). Les valeurs du fond naturel sont indiquées en rouge (en mg/kg).

Ni	cordone	canale/argine	piana inondabile	F. Vicarello
N	11	19	10	6
Min	23,6	28	84,1	11,6
Max	37,8	87,5	118,6	52,6
Sum	338,7	1153,3	989,3	214,6
Mean	30,79	60,70	98,93	35,77
Std. error	1,52	3,46	3,52	7,23
Variance	25,39	227,72	123,70	313,65
Stand. dev	5,04	15,09	11,12	17,71
Median	32,0	60,7	98,6	38,0
25 prcnil	25,1	50,9	89,8	19,4
75 prcnil	35,9	70,4	106,1	52,5
95 prcnil	37,8	87,5	118,6	52,6
Skewness	-0,2	-0,3	0,4	-0,3
Kurtosis	-1,4	0,1	-0,5	-2,2
Geom. mear	30,4	58,7	98,4	31,3
Coeff. var	16,4	24,9	11,2	49,5

Tableau 10 – Statistique descriptive relative à Ni, calculée pour chaque combinaison de faciès de la carte géologique de surface (Fig. 1). Les valeurs du fond naturel sont indiquées en rouge (en mg/kg).

Pb	cordone	canale/argine	piana inondabile	F. Vicarello
N	11	19	10	7
Min	5,8	6,5	19,8	9,9
Max	13,7	23,5	27,6	22,5
Sum	104,8	282,2	231,2	110,3
Mean	9,53	14,85	23,12	15,76
Std. error	0,77	1,05	0,87	1,61
Variance	6,54	20,81	7,65	18,12
Stand. dev	2,56	4,56	2,77	4,26
Median	10	14	23	17
25 prcnil	8	12	21	12
75 prcnil	11	18	25	18
95 prcnil	14	24	28	23
Skewness	0,1	0,2	0,3	0,1
Kurtosis	-0,9	-0,3	-1,5	-0,3
Geom. mear	9,2	14,1	23,0	15,2
Coeff. var	26,9	30,7	12,0	27,0

Tableau 11 – Statistique descriptive relative à Pb, calculée pour chaque combinaison de faciès de la carte géologique de surface (Fig. 1). Les valeurs du fond naturel sont indiquées en rouge (en mg/kg).

	Sb
N	50
Min	0,05
Max	0,30
Sum	6,65
Mean	0,13
Std. error	0,01
Variance	0,01
Stand. dev	0,07
Median	0,1
25 prcntil	0,1
75 prcntil	0,2
95 prcntil	0,3
Skewness	0,67
Kurtosis	-0,42
Geom. mear	0,11
Coeff. var	54,03

Tableau 12 – Statistique descriptive relative à Sb, calculée sur l'ensemble de la série de données de la carte géologique de surface (Fig. 1). Les valeurs du fond naturel sont indiquées en rouge (en mg/kg).

V	cordone	canale/argine	piana inondabile	F. Vicarello
N	11	20	10	7
Min	15	17	45	16
Max	25	47	71	75
Sum	210	670	589	308
Mean	19,09	33,50	58,90	44,00
Std. error	0,95	1,77	2,92	7,31
Variance	9,89	62,79	85,43	374,00
Stand. dev	3,14	7,92	9,24	19,34
Median	19	33	59	46
25 prcntil	16	29	49	31
75 prcntil	22	39	68	57
95 prcntil	25	47	71	75
Skewness	0,35	-0,18	-0,09	0,22
Kurtosis	-0,38	-0,08	-1,23	-0,02
Geom. mear	18,9	32,5	58,2	39,9
Coeff. var	16,5	23,7	15,7	44,0

Tableau 13 – Statistique descriptive relative à V, calculée pour chaque combinaison de faciès de la carte géologique de surface (Fig. 1). Les valeurs du fond naturel sont indiquées en rouge (en mg/kg).

Zn	cordone	canale/argine	piana inondabile	F. Vicarello
N	11	20	10	7
Min	17	23	79	13
Max	37	74	122	64
Sum	295	1109	980	281
Mean	26,8	55,5	98,0	40,1
Std. error	1,8	3,2	4,4	7,1
Variance	35,0	205,0	190,7	357,5
Stand. dev	5,9	14,3	13,8	18,9
Median	26	56,5	98,5	43
25 prcntil	24	46	84	23
75 prcntil	31	68	107	55
95 prcntil	37	74	122	64
Skewness	0,0	-0,7	0,1	-0,2
Kurtosis	-0,3	0,0	-0,5	-1,6
Geom. mear	26,2	53,3	97,1	35,5
Coeff. var	22,0	25,8	14,1	47,1

Tableau 14 – Statistique descriptive relative à Zn, calculée pour chaque combinaison de faciès de la carte géologique de surface (Fig. 1). Les valeurs du fond naturel sont indiquées en rouge (en mg/kg).

6.4.1 Comparaison entre les teneurs de fond et les valeurs maximales admises par la loi

Le Tableau 15 mentionne les seuils imposés par la loi italienne (A. min. 152/2006) en ce qui concerne la concentration des métaux dans les sols. Par rapport aux teneurs de fond constatés dans la plaine de Pise, les valeurs relatives au 95ème percentile se situent, en général, bien en dessous des concentrations maximales autorisées par la loi, indépendamment du faciès auquel elles se rapportent (cf. Tableau 1-14). Le seul élément pour lequel l'on enregistre un léger dépassement du fond naturel est le Co, qui fait enregistrer, dans les dépôts de plaine inondable, une valeur de 22 mg/kg, alors que le seuil légal est de 20 mg/kg.

Tableau 15 – Seuils de concentration acceptables dans le sol et dans le sous-sol se rapportant à la destination d'usage des sites à dépolluer

Tabella 15 - Valori di concentrazione limite accettabili nel suolo e nel sottosuolo riferiti alla specifica destinazione d'uso dei siti da bonificare.

		A	B
		Suoli ad uso Verde pubblico, privato e residenziale (mg kg ⁻¹ espressi come s.s.)	Suoli ad uso Commerciale o Industriale (mg kg ⁻¹ espressi come s.s.)
	Composti inorganici		
1	Antimonio	10	30
2	Arsenico	20	50
3	Berillio	2	10
4	Cadmio	2	15
5	Cobalto	20	250
6	Cromo totale	150	800
7	Cromo VI	2	15
8	Mercurio	1	5
9	Nichel	120	500
10	Piombo	100	1000
11	Rame	120	600
12	Selenio	3	15
13	Stagno	1	350
14	Tallio	1	10
15	Vanadio	90	250
16	Zinco	150	1500
17	Cianuri (liberi)	1	100
18	Fluoruri	100	2000

Les concentrations se rapportant au 95ème percentile ont été utilisées pour la création des cartes du fond naturel de la plaine de Pise et, par la suite, pour l'évaluation des anomalies dans les échantillons prélevés à l'intérieur du canal Navicelli. Comme le montre la carte géologique de surface (Fig. 2), le canal se développe sur une zone qui traverse toutes les combinaisons de faciès de la plaine de Pise. Pour définir correctement l'éventuelle présence d'anomalies, il est donc essentiel d'obtenir une image générale des caractéristiques géochimiques naturelles des différents types de gisements de dépôts.

6.5 Cartographie : carte du fond naturel en métaux de la plaine de Pise

Les données obtenues par l'analyse statistique (§ 4) ont été utilisées pour la création des cartes géochimiques des teneurs de fond pour chaque métal. Une fois défini le fond naturel pour chaque faciès dépositionnel par les opérations décrites aux précédents paragraphes, l'extension des données à la zone de répartition a eu lieu par l'attribution, à chaque unité de la carte géologique de surface, de la classe de concentration identifiée par l'analyse statistique figurant au Tableau 1-14. La cartographie des métaux a pour but, entre autres, de fournir à l'utilisateur de la « Carte de fond naturel », une comparaison immédiate entre la répartition spatiale de la concentration naturelle des métaux dans la zone concernée et les seuils fixés par le D.-L. 152/06.

Nous présentons ci-dessous les cartes du fond naturel (Figures 6-13) relatives aux métaux (As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn) qui ont présenté une certaine variabilité en termes de caractéristiques géologiques du territoire (Tableaux 2, 5, 6, 7, 10, 11, 13 et 14). Ces métaux montrent, conformément au contenu de la documentation applicable, une tendance à la concentration dans les unités dépositionnelles dotées d'une granulométrie plus fine (limons et argiles de plaine inondable).

Le schéma présenté dans la légende tient compte du seuil légal (CSC) prévu pour les sites destinés aux espaces verts publics, privés et résidentiels, comme indiqué par le D.-L.152 (2006), Tableau 15, colonne A. Chaque légende comprend quatre classes de couleurs situées en-dessous de la limite (Fig. 3). Des couleurs plus marquées indiquent des teneurs en métaux progressivement plus élevées. La classe inférieure et la deuxième classe de chaque carte sont séparées par une valeur de concentration de $(CSC/4)$, tandis que la deuxième et la troisième sont séparées par une valeur de concentration correspondant à $(CSC/2)$; la limite entre la troisième classe et la classe supérieure est de $(CSC/4)*3$. Dans chaque légende, la concentration CSC, correspondant au seuil légal pour chaque métal, est indiquée en rouge.

En ce qui concerne les propriétés chimiques le comportement dans l'environnement de surface et les effets sur la santé des éléments chimiques décrits dans les fiches suivantes (paragraphes 5.1-5.8), celles-ci se réfèrent à Geobasi (2015).

6.5.1 As (arsenic)

L'arsenic est un semi-métal qui se présente sous trois formes différentes : jaune, noire et grise. La forme stable est un solide cristallin gris-argent, fragile. Les principaux minéraux d'As sont des sulfures : arsénopyrite (FeAsS), réalgar (AsS) et orpiment (As_2S_3). As est également présent en tant que vicariant dans de nombreux minéraux : K-feldspath, plagioclase, magnétite, ilménite, pyrite, galène, sphalérite, apatite. Les principales sources de contamination résultent de l'activité minière (extraction, pyrometallurgie et smelting, drainage de déchets miniers) ; des installations géothermiques et de production d'énergie pour la combustion de combustibles fossiles (charbon) ; de l'agriculture (fertilisants, désherbants, insecticides et fongicides) ; de la zootechnie ; des activités industrielles (industrie électronique, textile et production d'alliages et de vernis).

L'exposition à l'arsenic a lieu par le biais de la nourriture, de l'eau et de l'air et concerne surtout les personnes affectées à la transformation des minéraux et/ou à la production de matériaux contenant de l'As, dont les habitations contiennent du bois traité avec des produits à base d'As, ou vivant dans des régions agricoles dans lesquelles des pesticides contenant de l'As ont été employés. L'arsenic est l'un des éléments les plus toxiques présents dans la nature. Les formes chimiques qui procurent une intoxication sont l'As élémentaire et l'As inorganique, les arsenicaux organiques et l'arsine (AsH_3). La toxicité des espèces chimiques de l'arsenic trivalent est plus élevée que celle des espèces chimiques de l'As 0 et de l'As $^{5+}$. La présence d'acide borique en solution dans les eaux ingérées altère la spéciation de l'As en faveur de l'As $^{3+}$. La concentration Seuil de Contamination (CSC) présente dans les sols destinés aux espaces verts publics, privés et résidentiels (D.-L. 152/2006) est égale à 20 mg/kg.

Les teneurs de fond en As enregistrées dans les différents faciès dépositionnels de la plaine de Pise sont largement inférieures aux CSC et présentent une faible variabilité par rapport aux caractéristiques géologiques du territoire (Tableau 2). L'on observe, conformément à la documentation existante, que cet élément tend à se concentrer davantage dans les unités dépositionnelles dotées d'une granulométrie plus fine, avec des différences minimales liées au type de faciès. La valeur du 95^{ème} percentile se situe autour de 8,5 mg/kg dans les limons et les argiles de la plaine inondable et les faciès de canal/de digue, tandis qu'elle descend à 7,7 mg/kg dans les dépôts de la Formazione di Vicarello qui remontent au Pléistocène et à 5,5 mg/kg dans les sables du cordon littoral.

La Carte du fond naturel (Fig. 6), rapportée à des CSC de 20 mg/kg (Tableau 15), montre une répartition du territoire pisan selon deux seules classes de concentration : la zone occupée par les sables du littoral, dont les valeurs naturelles sont inférieures à 6 mg/kg, et le reste du territoire qui prévoit des concentrations naturelles pouvant aller jusqu'à 10 mg/kg.

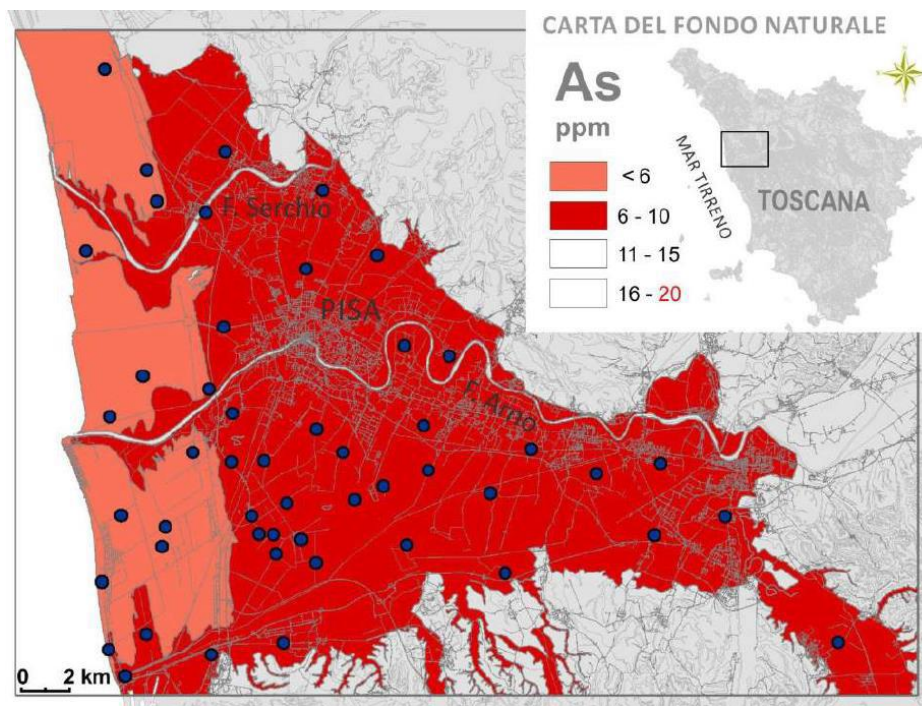


Fig. 6 – Carta del fondo naturale di As nella pianura pisana.

6.5.2 Co (cobalt)

Le cobalt est un métal de couleur gris argent doté de propriétés chimiques similaires à celles du fer et du nickel. Il est insoluble sous sa forme métallique et en tant que carbonate, tandis qu'il est diversement soluble sous la forme de CoCl_2 , CoSO_4 et CoS . Le cobalt est employé dans des aciers et des alliages haute température, avec des caractéristiques magnétiques et de résistance à l'abrasion. Il est employé, depuis l'antiquité, en tant que colorant bleu et vert pour le verre, les céramiques et les peintures, ainsi que comme catalyseur dans l'industrie chimique et pétrochimique. Le cobalt est un composant essentiel de la vitamine B12, une molécule nécessaire pour la production de globules rouges.

Le cobalt forme ses propres minéraux, tels que la cobaltite, généralement associés à As et S. En revanche, dans les sédiments, le cobalt existe sous la forme de vicariant d'autres éléments, à l'intérieur de minéraux plus courants, tels que les olivines, les pyroxènes, les amphiboles, les micas, les grenats, la magnétite, la pyrite, la pyrrhotine, l'arsénopyrite et la sphalérite. Dans le sol, la mobilité du cobalt est généralement limitée et augmente au fur et à mesure que le pH diminue.

Le cobalt présente une forte affinité avec les oxydes et les hydroxydes de fer et de manganèse auxquels il est associé par co-précipitation et absorption superficielle. Le cobalt peut être absorbé également par les composés organiques du sol (par ex. les acides humiques), en se concentrant dans l'horizon superficiel riche en substance organique (horizon O).

Dans le sol, le cobalt est normalement présent dans des concentrations inférieures à 40 mg/kg. Des teneurs plus élevées, jusqu'à 100 mg/kg, caractérisent les sols riches en oxydes et en hydroxydes de fer (latérites).

Les principales sources de contamination de cobalt sont représentées par : les installations de production d'énergie par combustion de combustibles fossiles(charbon) ; l'activité industrielle (industrie métallurgique, pétrochimique et production de vernis et de peintures) ; les activités agricoles (fertilisants) ; l'activité minière ; les décharges et les installations d'incinération de déchets solides urbains.

Le cobalt est un élément essentiel pour les organismes vivants, et il est présent dans la vitamine B12. Il a des effets bénéfiques sur la santé de l'homme et des animaux. L'exposition au cobalt peut avoir lieu à travers l'air, les aliments, l'eau, ainsi que par contact. L'on estime que nous absorbons, quotidiennement, 11 mg de Co, y compris la vitamine B12 présente dans la viande et dans le lait. Toutefois, une exposition prolongée à des concentrations plus élevées est nocive pour la santé et comporte un risque, non encore démontré, que la quantité excédentaire de Co absorbée par l'ingestion de nourriture ou d'eau puisse causer des tumeurs.

Les concentrations naturelles de Co enregistrées dans la plaine de Pise, qui figurent au Tableau 5, montrent une relation claire entre les caractéristiques géologiques du territoire et la répartition de cet élément. L'on observe, conformément à la documentation scientifique existante, que cet élément tend à se concentrer de préférence dans des dépôts caractérisés par une granulométrie plus fine : la valeur de 22 mg/kg enregistrée dans les limons et dans les argiles de la plaine inondable dépasse à peine le seuil légal de 20 mg/kg (Tableau 15). En ce qui concerne les autres types de dépôts, les valeurs du 95ème percentile se situent en-dessous du seuil légal, qui est de 18 mg/kg pour les faciès de canal/digue, 19 mg/kg pour la Formazione di Vicarello et seulement 9 mg/kg pour les sables du cordon littoral.

La Carte du fond naturel du Co (Fig. 7) montre une tripartition du territoire pisan : les sables du cordon littoral autorisent des concentrations naturelles inférieures à 10 mg/kg ; les dépôts de canal/digue et la Formazione di Vicarello présentent des concentrations comprises entre 15 et 20 mg/kg, tandis que le fond naturel en Co des limons et des argiles de la plaine inondable peut atteindre une valeur maximale de 22 mg/kg.

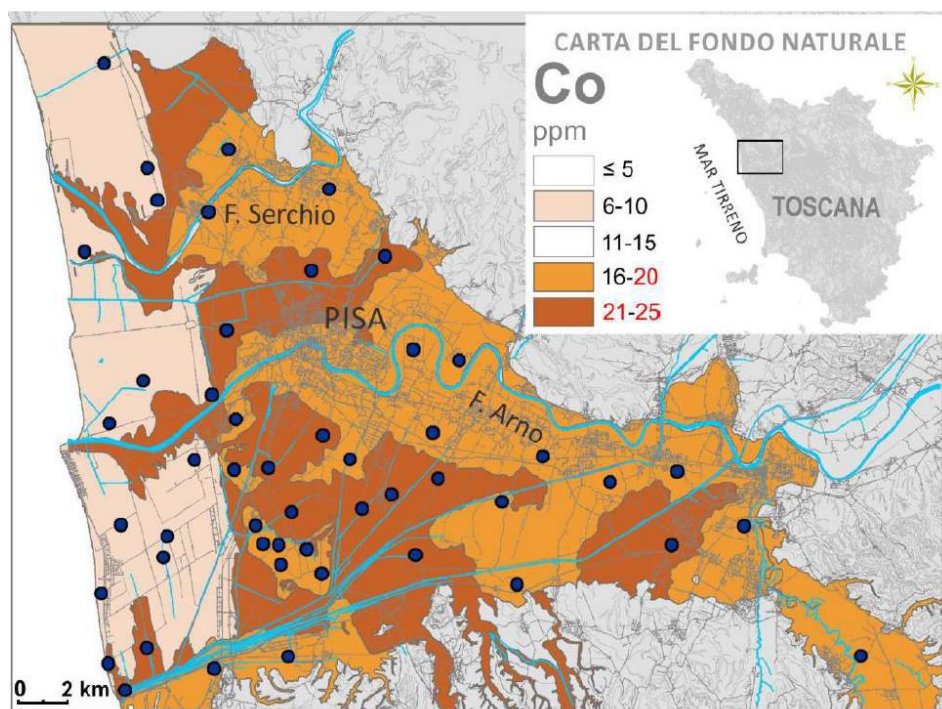


Fig. 7 – Carta del fondo naturale di Co nella pianura pisana.

6.5.3 Cr (chrome)

Le chrome est un métal dur, brillant, de couleur gris acier. À l'état naturel, il crée des phases solides à l'intérieur desquelles il est présent à l'état d'oxydation bivalente, Cr(II), trivalente Cr(III) et hexavalente Cr(VI). Cr(III) est l'espèce la plus stable et la moins soluble dans l'eau, tandis que Cr(VI) est très soluble. Les composés de Cr(VI) sont très dangereux pour la santé des organismes vivants.

Le principal minéral dérivé du chrome est la Chromite (FeCr_2O_4), qui peut former à son tour ses propres minéraux, tels que la crocoïte (PbCrO_4) et l'uvarovite [$\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$]. Il est également présent en tant que vicariant dans d'autres minéraux tels que les pyroxènes, les amphiboles, les micas, les grenats et les spinelles.

Le chrome est caractérisé par une faible mobilité dans le sol et dans le sédiment, principalement contrôlée par le pH, par les conditions redox, par la teneur en substance organique et par la présence d'hydroxydes de fer et d'aluminium. La faible mobilité du chrome trivalent est déterminée par sa capacité à remplacer le fer trivalent à l'intérieur du réseau des minéraux de néoformation du sol, en formant des espèces insolubles telles que Cr_2O_3 et $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Par ailleurs, il ne peut être adsorbé que sous la forme d'ions à l'intérieur des phases solides du sol. La matière organique exerce un rôle de contrôle dans la répartition du Cr à l'intérieur du sol ; l'augmentation du pH est directement proportionnelle à sa capacité de réduction du Cr(VI) en Cr(III). Concentrations naturelles du chrome dans le sol > 1000 mg/kg indiquent que le matériau parental est formé par des roches ultraphéniques (du type serpentinite ou périclote).

Les principales sources de contamination par le chrome proviennent d'installations de production d'énergie par combustion de combustibles fossiles (charbon, gaz naturels et huiles) ; d'activités industrielles (usines de production de ciment, industries métallurgiques, électriques, chimiques, pharmaceutiques, photographiques, pyrotechniques et de fabrication de vernis, pigments, adhésifs, batteries, briques et encres, tanneries et teintureries de peaux) ; d'activités agricoles (boues d'épuration, fertilisants) ; d'incinérateurs.

Le chrome trivalent, Cr(III), est un micronutriment essentiel pour l'homme et il est doté, tout comme le chrome bivalent, d'une faible toxicité. En revanche, le chrome hexavalent, très présent dans les composés d'origine industrielle, est caractérisé par une toxicité élevée. Selon les études scientifiques disponibles, les voies respiratoires seraient la principale cible du Cr(VI). L'exposition au Cr(VI) par ingestion comporte un moindre niveau de risque, compte tenu du milieu réducteur qui caractérise l'appareil gastro-intestinal, qui est en mesure de réduire le Cr(VI) en Cr(III). Seul un pourcentage d'environ 3 % du chrome ingéré à travers les aliments est retenu par le corps humain. L'élimination a lieu principalement à travers les urines.

Les données relatives au chrome enregistrées dans la plaine de Pise figurent au Tableau 6 et reflètent une répartition fortement influencée par les caractéristiques géologiques du territoire. L'on observe également pour cet élément, comme pour les autres métaux, une tendance à la concentration, de préférence, dans les unités caractérisées par des sédiments limoneux-argileux, avec des valeurs du 95ème percentile jusqu'à 2,5 fois supérieures à celles observées à l'intérieur des sables : 120 mg/kg dans les limons et les argiles de la plaine inondable, 87 mg/kg dans les faciès de canal/de digue, 94 mg/kg dans les dépôts de la Formazione di Vicarello et 47 mg/kg dans les sables du cordon littoral.

La Carte du fond naturel du Cr (Fig. 8) sur la base de ces résultats et en faisant référence à une valeur maximale de 150 mg/kg autorisée pour les sols destinés aux espaces verts publics (Tableau 15) montre une tripartition du territoire pisan, avec des valeurs à l'état naturel inférieures aux seuils légaux : la zone occupée par les sables du cordon littoral présente des concentrations à l'état naturel inférieures à 75 mg/kg ; les dépôts de canal/digue et de la Formazione di Vicarello prévoient des concentrations comprises entre 76 et 113 mg/kg ; et la zone d'affleurement de limons et argiles de plaine inondable entregistre des valeurs comprises entre 114 et 150 mg/kg.

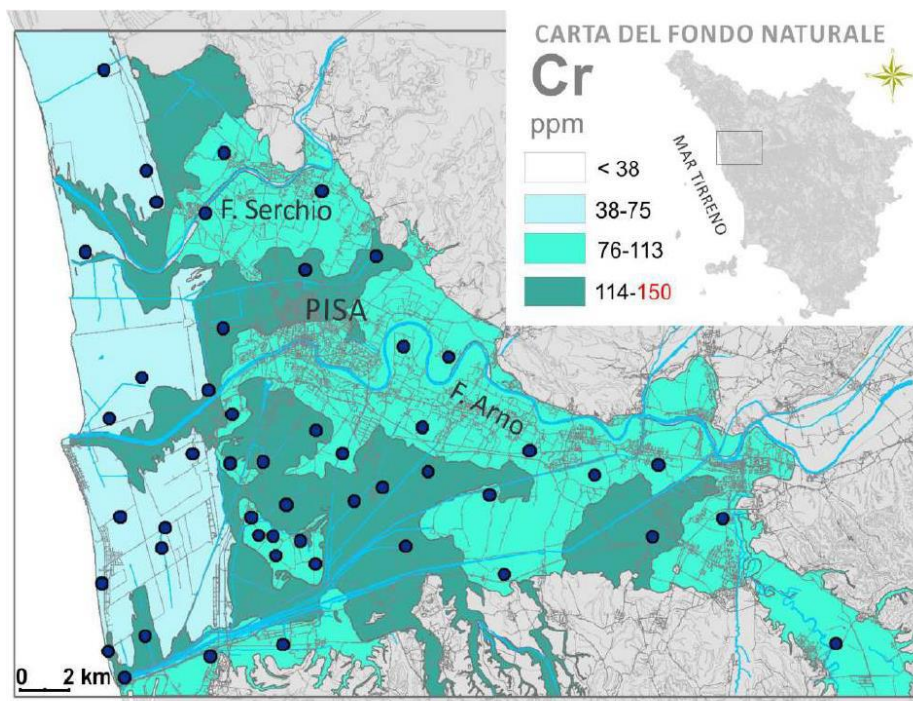


Fig. 8 – Carta del fondo naturale di Cr nella pianura pisana.

6.5.4 Cu (cuivre)

Le cuivre est un métal de couleur rose-rouge caractérisé par une forte conductivité électrique et thermique et une ductilité élevée. Il s'allie à d'autres métaux pour former de nombreux alliages, dont les plus courants sont le bronze (lorsqu'il est allié à l'étain) et le laiton (lorsqu'il est allié au zinc).

Les minéraux propres dérivés du cuivre sont la chalcopryrite (CuFeS_2), la bornite (Cu_5FeS_4), la chalcocite (Cu_2S), la covellite (CuS), la digénite (Cu_9S_5), la tetraédrite ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), la cuprite (Cu_2O), la malachite [$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$], l'azurite [$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$] et le cuivre natif. Le comportement du cuivre dans le sol dépend en grande partie du pH et des processus d'adsorption par les composantes solides organiques et inorganiques (minéraux argileux, oxyhydroxydes de Fe, Al et Mn, matière organique). En vertu de sa forte affinité avec la matière organique, à l'intérieur du profil des sols, le cuivre s'accumule généralement dans l'horizon organique, en formant des complexes stables avec les acides humiques. Il est présent, en outre, dans des solutions circulant dans les pores du sol sous la forme d'ion libre Cu^{2+} et sous la forme de complexes cationiques, anioniques et moléculaires inorganiques et organiques.

Les principales sources de contamination par le cuivre résultent des activités minières ; des activités industrielles (industrie métallurgique, électronique, automobile, textile et plasturgie) ; des activités agricoles (fertilisants, insecticides, fongicides, boues d'épuration) ; des installations de production d'énergie par combustion de combustibles fossiles ; des incinérateurs ; des activités domestiques (conduites et robinets pour la distribution de l'eau potable, évacuations, casseroles et ustensiles de cuisine).

Les teneurs de fond en Cu enregistrées dans les différents faciès dépositionnels de la plaine de Pise sont largement inférieures aux CSC (120 mg/kg - Tableau 15) et présentent une forte variabilité en ce qui concerne les caractéristiques géologiques du territoire (Tableau 7). L'on observe, conformément à la documentation scientifique existante, que cet élément tend à se concentrer de préférence dans des dépôts caractérisés par une granulométrie plus fine, avec de légères différences liées aux combinaisons de faciès. La valeur du 95ème percentile se situe autour de 46 mg/kg dans les limons et les argiles de la plaine inondable, 39mg/kg dans les faciès de canal/de digue, 21 mg/kg dans les dépôts de la Formazione di Vicarello qui remontent au Pléistocène et 29 mg/kg dans les sables du cordon littoral.

La Carte du fond naturel (Fig. 9) montre une répartition du territoire pisan selon deux seules classes de concentration : la zone occupée par les sables du cordon littoral et par la Formazione di Vicarello présente des valeurs naturelles de Cu inférieures à 30 mg/kg, tandis que le reste du territoire (dépôts de plaine inondable et canal/digue) comporte des concentrations à l'état naturel pouvant aller jusqu'à 60 mg/kg.

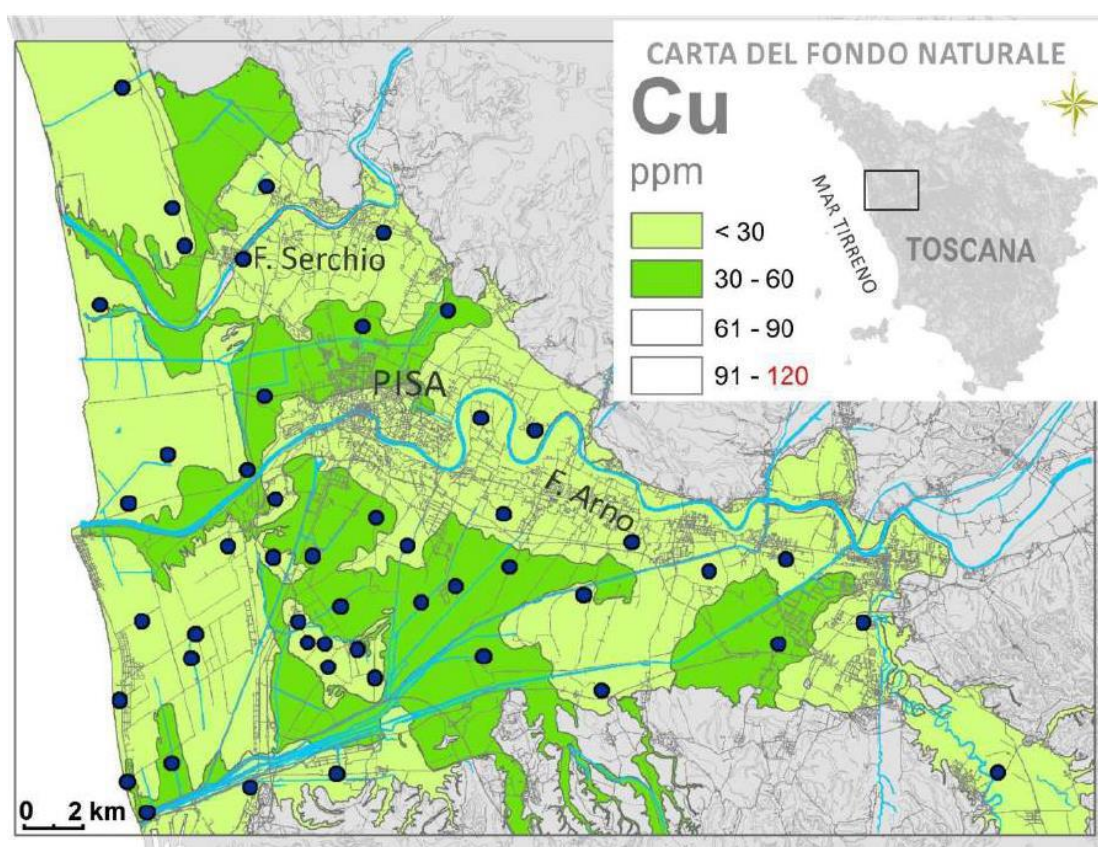


Fig. 9 – Carta del fondo naturale di Cu nella pianura pisana.

6.5.5 Ni (nickel)

Le nickel est un métal blanc-argenté, dur, malléable ; c'est un bon conducteur de chaleur et d'électricité. Il est principalement utilisé dans la préparation d'alliages avec d'autres métaux auxquels il confère de la dureté, de la force et de la résistance à la corrosion. De nombreux aciers inoxydables contiennent du nickel : environ 65 % du nickel consommé dans le monde occidental est employé dans la production de l'acier inox. Le nickel est également largement employé dans la production de batteries rechargeables, de catalyseurs et d'autres produits chimiques, pour l'étampage, les produits de fonderie et le plaquage. Les principaux minéraux dérivés du nickel sont la pentlandite $[(Fe,Ni)_9S_8]$, la garniérine $[(Ni,Mg)_6Si_4O_{10}(OH)_8]$, la nicolaïte (NiAs), la gersdorffite (NiAsS) et l'ullmannite (NiSbS). Il est également présent sous la forme de vicariant à l'intérieur de minéraux plus courants, comme les olivines, les pyroxènes, les amphiboles, les micas, les spinelles, les sulfures (pyrite, chalcopryrite). La teneur de nickel dans le sol dépend de son abondance dans la roche mère et de la présence de processus de météorisation (weathering) des minéraux qui le contiennent, généralement en tant que vicariant du fer et du magnésium. Parmi les roches, les mafiques et les ultramafiques représentent les principaux réservoirs de nickel à l'intérieur desquels celui-ci peut atteindre des concentrations de 2000 mg/kg.

La mobilité du nickel dans le sol est limitée, car cet élément chimique est absorbé sur la surface par des minéraux argileux, des oxyhydroxydes de fer et de manganèse et de la matière organique. En règle générale, la répartition du nickel le long du profil du sol est relativement uniforme, même si cet élément peut s'accumuler dans l'horizon organique complexé par les substances humiques et non-humiques.

En ce qui concerne, en revanche, les effets sur la santé, l'exposition à de fortes concentrations de nickel peut causer des tumeurs aux poumons et au nez, ces effets n'étant pas constatés pour l'exposition au nickel métallique. En revanche, certaines données semblent montrer que le nickel favoriserait le cancer chez des personnes qui y sont exposées en dehors d'un environnement professionnel.

Les données relatives au nickel enregistrées dans la plaine de Pise figurent au Tableau 10 et reflètent une répartition fortement influencée par les caractéristiques géologiques du territoire. L'on observe également pour cet élément, comme pour les autres métaux, une tendance à la concentration, de préférence dans les unités caractérisées par des sédiments argileux. Tout comme pour le Cr, les variations des concentrations de nickel en fonction de la granulométrie du sédiment sont très marquées ; les données relatives aux faciès plus fins font état de valeurs environ deux fois et demi inférieures à celles des faciès les plus grossiers : 119 mg/kg dans les dépôts de la plaine inondable, 88 mg/kg dans les faciès de canal/de digue, 53 mg/kg dans les dépôts de la Formazione di Vicarello et 38 mg/kg dans les sables du cordon littoral.

La Carte du fond naturel du nickel (Fig. 10) se rapportant à un seuil de 120 mg/kg (Tableau 15) montre une répartition en trois parties du territoire pisan, avec des valeurs à l'état naturel inférieures au seuil légal : les sables du cordon littoral et la Formazione di Vicarello autorisent des concentrations inférieures à 60 mg/kg, la zone occupée par des dépôts de canal/digue prévoit des valeurs comprises entre 61 et 90 mg/kg, tandis que des valeurs comprises entre 91 et 120 mg/kg sont prévues pour les limons et les argiles de la plaine inondable.

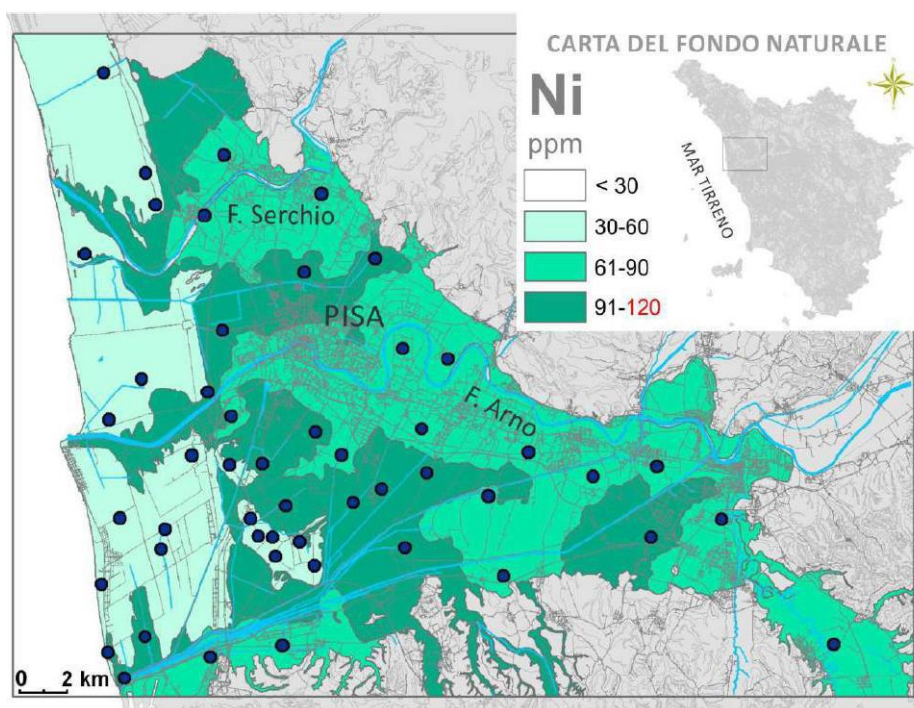


Fig. 10 – Carta del fondo naturale di Ni nella pianura pisana.

6.5.6 Pb (plomb)

Le Pb est un métal ductile, malléable et très résistant à la corrosion. Le plomb à l'état naturel est un mélange de quatre isotopes stables de l'élément : ^{204}Pb (en abondance : 1,4 %), ^{206}Pb (24,1%), ^{207}Pb (22,1%) et ^{208}Pb (52,4%). Les variétés ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb , en revanche, sont radiogéniques et représentent le produit final de trois chaînes de désintégration radioactive résultant, respectivement, de ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th . Les principaux minéraux propres dérivés du plomb sont la galène (PbS), la cérusite (PbCO_3), l'anglésite (PbSO_4), le minium (Pb_3O_4), la pyromorphite [$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$]. Pb est également présent sous la forme de vicariant dans des minéraux plus courants tels que le K-feldspath, les plagioclases, le mica, le zirconium, la magnétite, l'apatite.

Dans le sol, le plomb est principalement associé aux minéraux argileux, aux oxyhydroxydes de fer, à l'aluminium et au manganèse et à la matière organique sur la surface desquelles il peut être adsorbé par échange ionique, par absorption spécifique ou par complexation organique. En particulier, le plomb présente une forte affinité en vue de sa complexation avec les composés organiques présents dans le sol, et tend à s'enrichir dans l'horizon organique. Dans certains types de sol, le plomb peut coprécipiter avec les carbonates, les phosphates et les sulfates, principalement de calcium. Dans des conditions de redox allant de réductrices à modérément oxydantes avec $\text{pH} > 6$ le plomb présente une faible mobilité. La mobilité du plomb est plus élevée dans des sols acides et augmente au fur et à mesure que le pH diminue. La teneur naturelle en plomb du sol dépend de la nature de la roche mère et est régie par les dimensions des particules présentes dans le sol.

Les principales sources de contamination sont nombreuses. Parmi celles-ci : la circulation automobile (surtout avant l'utilisation des essences vertes) ; l'activité minière(extraction, pyrométallurgie et smelting, drainage de décharges minières) ; l'activité industrielle (production de verre, émaux, pigments, vernis, batteries, matières plastiques et alliages) ; les installations de production de l'énergie par combustion de combustibles fossiles (charbon) ; les activités agricoles (boues d'épuration) ; les incinérateurs(combustion de déchets solides urbains) ; les conduites de distribution de l'eau. Le plomb est le deuxième élément mentionné dans la liste des matières dangereuses de l'ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry – Agence pour le Registre des Substances toxiques et Maladies) en 1999. L'intoxication chronique au plomb, qui se produit principalement en milieu professionnel, s'appelle saturnisme. En se substituant au calcium dans de nombreux processus cellulaires fondamentaux, surtout dans le cas d'absorption insuffisante de cet élément essentiel, le plomb finit par s'accumuler de manière stable à l'intérieur des os. Le plomb peut endommager tous les tissus, notamment les reins et le système immunitaire. Des études sur les propriétés cancérigènes du Pb semblent prouver la corrélation entre des tumeurs du cerveau et l'exposition au plomb en milieu professionnel (peintres et mécaniciens dans l'industrie automobile, chauffeurs de camion, pompiers, ouvriers travaillant sur des chaînes de montage, soudeurs et imprimeurs).

Les teneurs de fond en Pb enregistrées dans les différents faciès dépositionnels de la plaine de Pise sont largement inférieures aux CSC et présentent une faible variabilité par rapport aux caractéristiques géologiques du territoire (Tableau 2). L'on observe, conformément à la documentation scientifique existante, que cet élément tend à se concentrer de préférence dans des dépôts caractérisés par une granulométrie plus fine, avec de légères différences liées aux combinaisons de faciès.

La valeur du 95ème percentile se situe autour de 28 mg/kg dans les limons et les argiles de la plaine inondable, 24 mg/kg dans les faciès de canal/de digue, 23 mg/kg dans les dépôts de la Formazione di Vicarello qui remontent au Pléistocène et 14 mg/kg dans les sables du cordon littoral.

La Carte du fond naturel (Fig. 11), rapportée à un seuil de 100 mg/kg (Tableau 15), montre une répartition du territoire pisan selon deux seules classes de concentration : la zone occupée par les sables du littoral, par les dépôts de canal/digue et par la Formazione di Vicarello dont les valeurs naturelles sont inférieures à 25 mg/kg, et le reste du territoire qui prévoit des concentrations naturelles pouvant aller jusqu'à 50 mg/kg.

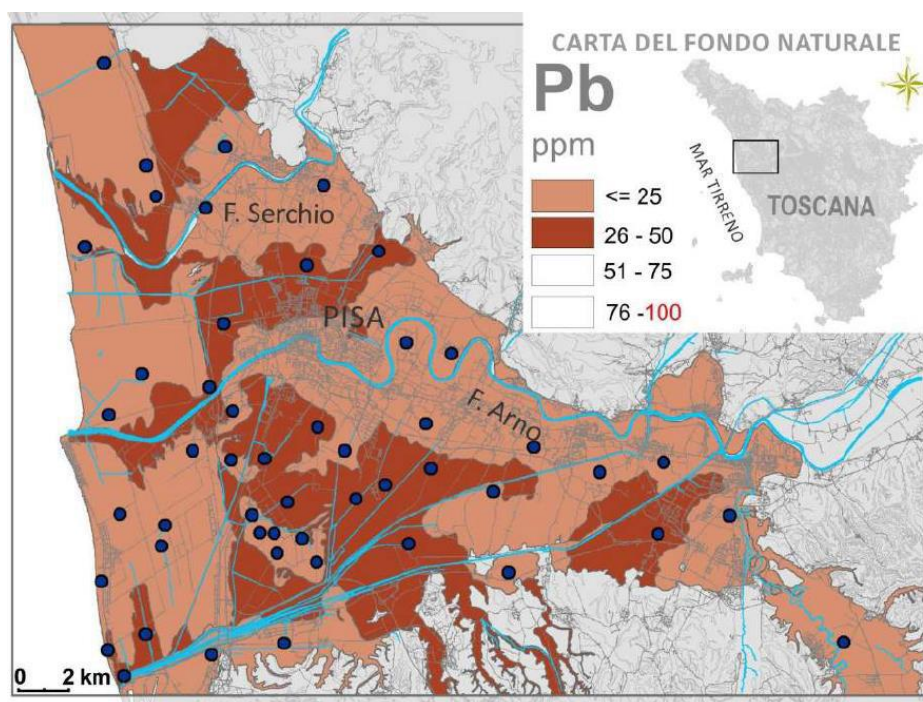


Fig. 11 – Carta del fondo naturale di Pb nella pianura pisana.

6.5.7 V (vanadium)

Le vanadium est un métal dur et ductile, de couleur brillante gris-blanc. Il présente une bonne résistance à la corrosion et s'oxyde rapidement lorsqu'il est exposé à l'air, à de hautes températures. Il présente un comportement intermédiaire entre métal et non-métal. Les principaux minéraux propres dérivés du vanadium sont : la patronite (VS₄), la sulvanite (Cu₃VS₄), la carnotite [K₂(UO₂)₂V₂O₈·3(H₂O)], la roscoélite [K(V,Al,Mg)₂AlSi₃O₁₀(OH)₂], la vanadinite [Pb₅(VO₄)₃Cl], la descloizite [Pb(Zn, Cu)VO₄(OH)]. Il est également présent sous la forme de vicariant à l'intérieur de minéraux plus courants, comme les pyroxènes, les amphiboles, les micas, l'apatite, la magnétite, la titanite et le rutile.

Le comportement du vanadium dans le sol est déterminé principalement par les conditions redox qui, avec le pH, définissent l'état d'oxydation et la spéciation de l'élément ainsi que la capacité d'adsorption, par les oxyhydroxydes de fer et de manganèse, de la matière organique et des minéraux argileux. Parmi ces phases solides, ce sont les oxyhydroxydes de fer qui jouent le rôle principal dans l'absorption et la rétention du vanadium dans le sol. La matière organique a une influence sur la spéciation et la mobilité du vanadium, car elle peut réduire le V⁵⁺ en V⁴⁺. Les principales sources de contamination résultent des activités industrielles (industrie métallurgique, électronique et textile) ; des installations de production d'énergie par combustion de combustibles fossiles ; du trafic automobile ; des incinérateurs ; des activités agricoles (fertilisants).

Le vanadium est un élément essentiel pour les organismes ; il est utile à la croissance, à la reproduction, au métabolisme des lipides, à l'activité enzymatique ; il réduit également le niveau de cholestérol. Des niveaux toxiques de V avec intoxication aigüe et chronique ont été constatés uniquement chez les personnes qui travaillent en milieu industriel.

Les concentrations à l'état naturel de vanadium enregistrées dans la plaine de Pise figurent au Tableau 13 et reflètent une répartition fortement influencée par les caractéristiques géologiques du territoire. L'on observe également pour cet élément, tout comme pour les autres métaux, une tendance à se concentrer de préférence dans les unités caractérisées par des sédiments argileux (Formazione di Vicarello). La variation des concentrations naturelles de vanadium en fonction de la géologie du territoire est très élevée ; les données relatives aux faciès les plus grossiers font enregistrer des valeurs d'environ trois fois inférieures à celles des faciès les plus fins et les plus anciens (Formazione di Vicarello) : 71 mg/kg dans les dépôts de la plaine inondable, 47 mg/kg dans les faciès de canal/de digue, 75 mg/kg dans les dépôts de la Formazione di Vicarello et 25 mg/kg dans les sables du cordon littoral.

La Carte du fond naturel du vanadium (Fig. 12), se rapportant au seuil de 90 mg/kg (Tableau 15), fait ressortir une tripartition du territoire, avec des valeurs naturelles inférieures aux seuils légaux : la zone occupée par des sables du cordon littoral, avec des concentrations inférieures à 45 mg/kg ; les dépôts de canal/digue qui prévoient des concentrations comprises entre 46 et 67 mg/kg, enfin la zone des plaines inondables et de la Formazione di Vicarello où les valeurs escomptées se situent entre 68 et 90 mg/kg.

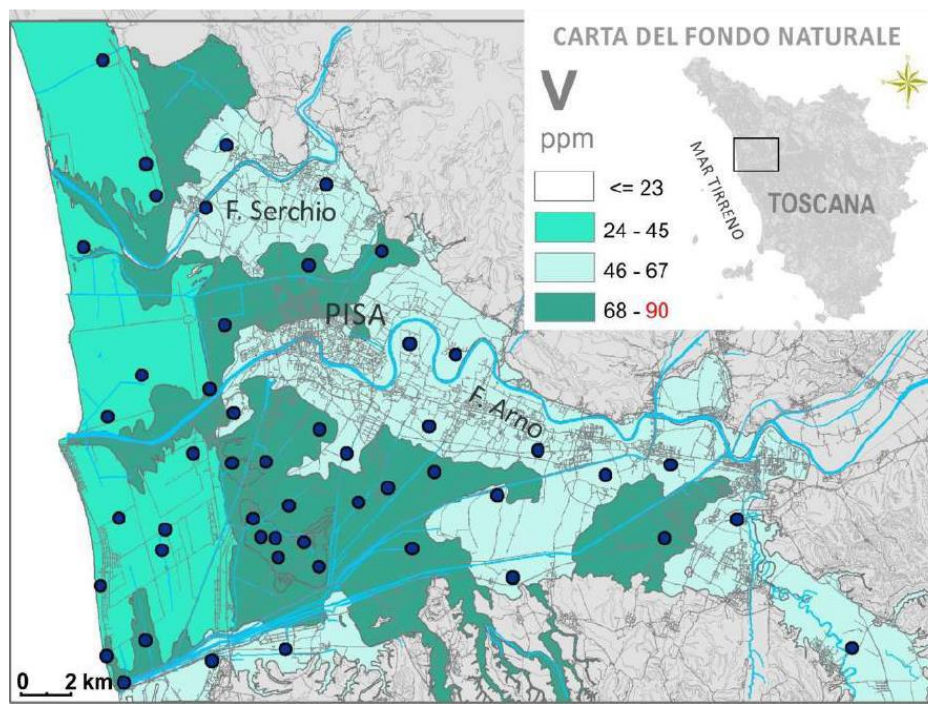


Fig. 12 – Carta del fondo naturale di V nella pianura pisana.

6.5.8 Zn (zinc)

Le zinc est un métal blanc-bleuâtre, brillant et fragile à des températures ordinaires ; s'il est chauffé entre 110 et 150 °C, il devient ductile et malléable. C'est un métal plutôt réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux et qui réagit avec des acides dilués pour délivrer de l'hydrogène.

Les principaux minéraux propres dérivés du zinc sont la sphalérite ou zinc sulfuré (ZnS), la wurtzite (ZnS), la smithsonite (ZnCO₃), la zincite (ZnO), la calamine [Zn₄Si₂O₇(OH)₂·H₂O], la franklinite (ZnFe₂O₄). Il est également présent sous la forme de vicariant à l'intérieur de minéraux plus courants, tels que les pyroxènes, les amphiboles, les micas, les grenats, la magnétite et la calcite. La teneur en zinc des sols, généralement comprise entre 10 et 300 mg/kg, dépend essentiellement de : la nature de la roche mère, la texture, le pH, la teneur en matières argileuses, en oxyhydroxydes de Fe et Mn, et en matières organiques. Dans le sol, le zinc est piégé sur la surface des minéraux argileux, à l'intérieur des oxyhydroxydes de Fe et de Mn et dans la matière organique. L'adsorption par ces phases solides du sol augmente au fur et à mesure de l'augmentation du pH.

Les principales sources de contamination résultent des activités industrielles (sidérurgie, chimie, industrie pharmaceutique et production de vernis, verre, caoutchouc, plastique, lubrifiants et batteries) ; de l'activité minière (smelter, drainage des décharges minières) ; des installations de production d'énergie par combustion de combustibles fossiles (charbon) ; des incinérateurs ; des activités agricoles (pesticides, fertilisants, boues d'épuration) ; du trafic automobile.

Le zinc est un nutriment essentiel pour les organismes, qui est généralement présent dans le régime alimentaire (viande, poisson, oeufs et lait). Il joue un rôle fondamental dans le développement cellulaire, dans le processus d'expression génique et dans la duplication de l'ADN. Une carence en zinc réduit les défenses immunitaires, provoque des dysfonctionnements cognitifs, l'anorexie, des problèmes de croissance et l'hypogonadisme.

Les concentrations à l'état naturel de zinc enregistrées dans la plaine de Pise figurent au Tableau 14 et reflètent une répartition fortement influencée par les caractéristiques géologiques du territoire. L'on observe également pour cet élément, comme pour les autres métaux, une tendance à se concentrer, de préférence, dans les unités caractérisées par des sédiments limoneux-argileux. Tout comme pour le chrome et le nickel, les variations des concentrations de zinc en fonction de la granulométrie du sédiment sont très marquées ; les données relatives aux faciès plus fins font état de valeurs environ deux fois et demi inférieures à celles des faciès les plus grossiers : 122 mg/kg dans les limons et les argiles de la plaine inondable, 74 mg/kg dans les faciès de canal/de digue, 64 mg/kg dans les dépôts de la Formazione di Vicarello et 37 mg/kg dans les sables du cordon littoral.

La Carte du fond naturel du zinc (Fig. 13), se rapportant au seuil de 150 mg/kg (Tableau 15), fait ressortir une tripartition du territoire, avec des valeurs naturelles inférieures aux seuils légaux : la zone occupée par des sables du cordon littoral, prévoit des concentrations inférieures à 37 mg/kg ; les dépôts de canal/digue et de la Formazione di Vicarello prévoient des concentrations comprises entre 38 et 75 mg/kg, tandis que dans la zone occupée par des limons et des argiles de plaine inondable les valeurs escomptées se situent entre 114 et 150 mg/kg.

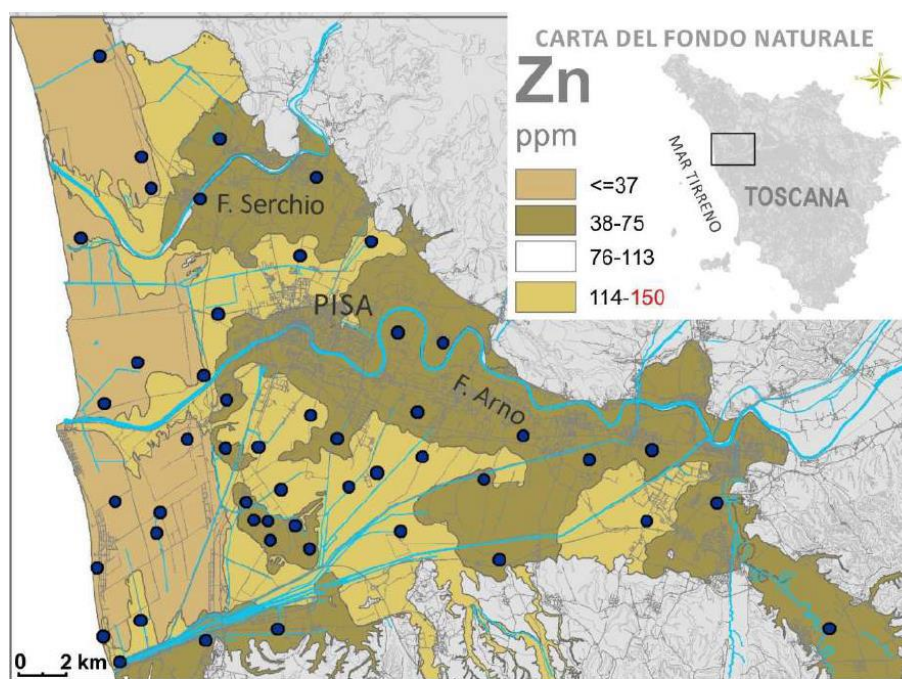


Fig. 13 – Carta del fondo naturale di Zn nella pianura pisana.

6.5.9 Éléments non influencés par le milieu dépositionnel : Ag ; Au ; Cd ; Hg ; Mo ; Sb.

La teneur de fond a été déterminée, enfin, dans des métaux qui ont une certaine importance du point de vue environnemental, tout en montrant pas, dans la plaine de Pise, des variations significatives en fonction du type de milieu dépositionnel. Pour ces métaux (Ag, Au, Cd, Hg, Mo et Sb), l'analyse statistique a été réalisée sur la totalité de la série de données (Tableaux 1, 3, 4, 8, 9 et 12). Ces métaux sont caractérisés par une variabilité extrêmement limitée ; par conséquent, les cartes du fond naturel sont représentées par une seule couleur (Fig. 14). Pour certains de ces éléments (Ag, Au et Mo), pour lesquels la loi n'a identifié aucune CSC, la légende comprend une seule classe, indiquant la valeur du 95ème percentile. Pour les autres métaux (Cd, Hg et Sb), pour lesquels des valeurs CSC sont disponibles, la légende suit le schéma précédemment décrit (§ 5.8). Nous allons résumer brièvement ci-dessous, tout comme pour les autres métaux, les propriétés chimiques, le comportement dans l'environnement superficiel et les effets sur la santé.

Ag (argent) - L'argent est un métal presque blanc, brillant, très ductile, qui représente un excellent conducteur de chaleur et d'électricité. Bien qu'il présente le plus haut niveau de conductivité électrique parmi tous les métaux, son coût élevé a empêché sa diffusion dans les applications électriques. Outre sa forme native pure, l'argent forme des minéraux propres tels que l'argentite (Ag_2S) et l'arsénargentite (Ag_3As). Il peut être présent sous la forme de vicariant à l'intérieur de minéraux tels que la galène, la sphalérite, la tetraédrite et la chalcopryrite. La mobilité de l'Ag dépend en grande partie des conditions du sol en termes de pH et d'Eh. L'argent est principalement employé comme métal précieux. Ses sels, et en premier lieu, le nitrate d'argent sont largement employés dans la photographie. Il est principalement utilisé, outre que dans le domaine de la photographie, dans l'industrie électrique et électronique et dans la production de couverts, bijoux et miroirs également. Parmi les autres applications, la dentisterie et la production de batteries de longue durée. Toutefois, l'argent d'origine anthropique est principalement obtenu comme sous-produit du raffinage d'autres métaux. L'argent n'est pas un élément essentiel pour l'organisme humain. Il possède un potentiel antimicrobien significatif et est toxique pour les poissons et moins toxique pour les organismes supérieurs. Toutefois, à de fortes concentrations, il comporte des effets qui peuvent être particulièrement graves pour la santé : en particulier, l'ingestion de fortes doses de sels solubles, comme AgNO_3 , peut être létale. La Carte du fond naturel de l'argent de la plaine de Pise (Fig. 14) ne se rapporte à aucune CSC et les valeurs indiquées par le 95ème percentile dans la plaine de Pise correspondent à 0,1 mg/kg (Tableau 1).

Au (or) - C'est le métal le plus malléable et le plus ductile, de couleur jaune. Il est souvent présent dans des alliages qui lui confèrent une plus grande résistance. C'est un bon conducteur de chaleur et d'électricité et il n'est pas modifié par l'air et par la plupart des réactifs. L'or est employé pour la fabrication d'ornements en joaillerie, dans la production du verre et dans l'électronique. La joaillerie consomme environ 75 % de la production totale d'or. L'or destiné à la joaillerie peut avoir différentes nuances, selon l'alliage (blanc, rouge, bleu, vert, etc.). L'or colloïdal est ajouté au verre pour le teinter de rouge ou de pourpre et l'or métallique est appliqué par couches fines sur les fenêtres des grands bâtiments pour refléter la chaleur des rayons du soleil. La galvanoplastie à l'or est utilisée dans l'industrie électronique pour protéger les composants en cuivre et en améliorer la soudabilité. L'écotoxicité de l'or n'a pas été évaluée. Toutefois, la biodégradabilité de l'or en milieu aérobie est très faible et rien ne prouve que ce métal cause des problèmes pour l'environnement, s'il est déchargé dans celui-ci. Lorsqu'il est insoluble, l'or est censé posséder une faible biodisponibilité et capacité de bioaccumulation. Le risque résultant de la présence d'or anthropogénique résulte de la production de déchets pendant sa transformation et son extraction qui prévoient l'emploi de différents produits contaminants, et notamment de fortes doses de cyanure.

La Carte du fond naturel de l'or de la plaine de Pise (Fig. 14) ne se rapporte à aucune CSC et les valeurs indiquées par le 95ème percentile dans la plaine de Pise correspondent à 5 mg/kg (Tableau 3).

Cd (cadmium) – C'est un métal brillant, de couleur blanc-argent, ductile et très malléable. Il est assez rare à l'état naturel (environ 0,2 mg/kg en moyenne sur la croûte terrestre), et n'existe pas sous forme libre dans la nature. Le comportement chimique du cadmium est similaire à celui du zinc. Il est présent, de préférence, dans les minéraux dérivés du zinc, surtout dans la sphalérite, dans des quantités variables entre 0,1 et 2 %. Les minéraux propres du cadmium sont la greenockite (CdS), l'otavite (CdCO₃) et la montéponite (CdO). Il est également présent comme vicariant du Zn dans des minéraux tels que la sphalérite et la smithsonite, la biotite, les amphiboles, les carbonates et les phosphates. Le cadmium présente une forte affinité avec la matière organique et la complexation par les acides humiques est supérieure avec pH alcalin. La mobilité de cet élément dans le sol dépend de la capacité du cadmium à être adsorbé sur les surfaces des minéraux argileux et des oxyhydroxydes de fer et de manganèse. Les principales sources de contamination, très présentes dans l'environnement, résultent des activités industrielles (industrie métallurgique, galvanoplastie et production de chlorure de polyvinyle, batteries, vernis et encres) ; des activités agricoles (fertilisants, boues d'épuration) ; des activités minières (smelter, décharges minières) ; des incinérateurs de déchets solides urbains ; et du trafic automobile.

Le cadmium est un élément toxique que l'organisme élimine très lentement. Les dommages causés par le Cd à l'organisme sont irréversibles. L'International Agency for Research on Cancer (IARC) (Centre international de recherche sur le Cancer) a classé le cadmium et ses composés parmi les produits cancérigènes de Groupe 1 (« agent sûrement cancérigène pour l'homme »).

La Carte du fond naturel du cadmium (Fig. 14), par rapport à la valeur CSC de 2 mg/kg (Tableau 15), montre des teneurs naturelles qui se situent en dessous du seuil légal. Le 95ème percentile, calculé sans tenir compte des outliers, indique une valeur de 0,2 mg/kg, largement inférieure (1/10) au seuil légal.

Hg (mercure) – Le mercure est un métal de couleur blanc-argenté, liquide à température ambiante. C'est un bon conducteur d'électricité, mais un mauvais conducteur de chaleur (sa conductivité thermique ne représente que 2 % de celle du cuivre). Le mercure forme facilement des amalgames avec l'or, l'argent et l'étain. Les principaux minéraux propres sont le cinabre (HgS), le métacinabre (β -HgS), la livingstonite (HgSb₄S₈), la cordiérite (Hg₃S₂Cl₂), la coloradoïte (HgTe), la témagamite (Pd₃HgTe₃), la schuettéite [Hg₃(SO₄)O₂], le calomel (Hg₂Cl₂) et le mercure natif. Il est présent sous la forme de vicariant dans des minéraux tels que les pyroxènes (aegirine), les amphiboles, la titanite et les sulfures (sphalérite, tétraédrite)

Les principales sources de contamination par le mercure sont : les activités industrielles (industrie chimique, pharmaceutique, électronique, nucléaire, militaire et production de catalyseurs, lampes, vernis et batteries) ; les installations de production de l'énergie par combustion de combustibles fossiles ; l'activité minière (smelter, décharges minières) ; les activités agricoles (pesticides, insecticides, fongicides, fertilisants, boues d'épuration) ; les cimenteries et incinérateurs.

En ce qui concerne la toxicité, la forme organique, à savoir le méthylmercure (MeHg), est plus toxique que la forme inorganique ; elle est généralement ingérée par l'ingestion d'aliments (entre autres, poisson, fruits de mer et céréales) dans lesquels le mercure est bioaccumulé et peut causer de graves dommages au système respiratoire, neurologique et rénal.

La Carte du fond naturel du mercure (Fig. 14), par rapport à la valeur CSC de 1 mg/kg (Tableau 15), montre des teneurs naturelles qui se situent en dessous du seuil légal. Le 95ème percentile, calculé sans tenir compte des outliers, indique une valeur de 0,1 mg/kg, largement inférieure (1/10) au seuil légal.

Mo (molybdène) – Il s'agit d'un métal blanc argent très dur. C'est un excellent liant, qui est utilisé, notamment, pour durcir l'acier en le rendant également résistant aux hautes températures. Grâce aux propriétés décrites ci-dessus, ce métal a différentes applications, à savoir : dans l'industrie nucléaire, pour la construction d'avions et de missiles ; en tant que catalyseur dans la production de pétrole ; il est également employé avec le nickel, dans certains alliages très résistants à la température et à la corrosion chimique.

Le molybdène est un micronutriment essentiel pour les plantes. La carence de cet élément rend le sol stérile. Le comportement du molybdène dans le sol diffère de celui des éléments analysés plus haut, car il est moins soluble dans des terrains acides et plus soluble dans des terrains alcalins. Le comportement est, donc, différent également en termes de biodisponibilité : la capacité d'adsorption du molybdène par les plantes est beaucoup plus élevée dans les terrains alcalins.

Les principaux minéraux dérivés du molybdène sont la molybdénite (MoS_2), la wulfénite (PbMoO_4) et la powellite, $\text{Ca}(\text{Mo},\text{W})\text{O}_4$. Il est présent en tant que vicariant dans des sulfures comme la pyrite, la galène et la sphalérite. Dans les sols, il est fortement complexé par la matière organique.

Les principales sources de contamination par le molybdène sont la transformation de l'acier, le soudage, les fertilisants phosphatiques, les combustibles fossiles, les boues d'épuration et les lubrifiants dans lesquels il est employé comme additif.

La Carte du fond naturel du molybdène de la plaine de Pise (Fig. 14) ne se rapporte à aucune CSC et les valeurs indiquées par le 95ème percentile dans la plaine de Pise correspondent à 0,7 mg/kg (Tableau 9).

Sb (antimoine) – L'antimoine est un semi-métal blanc-argenté aux reflets bleu clair, doté d'une faible conductivité thermique et électrique. Les principaux minéraux dérivés de l'antimoine sont la stibine ou antimonite (Sb_2S_3), la kermésite ($\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$) et la valentinite (Sb_2O_3). Il est également présent en tant que vicariant dans des minéraux plus courants comme l'ilménite, les olivines, les sulfures (galène, sphalérite, pyrite).

La mobilité de l'antimoine dans le sol dépend, généralement, des processus d'absorption sur les surfaces des oxyhydroxydes de Fe, Al et Mn, de la matière organique et des minéraux argileux.

Parmi ces phases solides, les oxyhydroxydes de Fe, Al et Mn jouent, en général, le rôle le plus important. Le pH joue également un rôle primordial dans ces processus : en effet, les quantités absorbées augmentent au fur et à mesure que le pH diminue.

Les principales sources de contamination par l'antimoine résultent : de l'activité industrielle (sidérurgie, chimie, industrie pharmaceutique, électronique, automobile, militaire et production de matériaux ignifugés, de tissus, plastique, verre, vernis, caoutchouc, céramiques, batteries, projectiles) ; de l'activité minière (extraction et smelting, drainage de décharges minières) ; des installations de production d'énergie par combustion de combustibles fossiles (charbon); des incinérateurs et du trafic automobile.

L'antimoine peut également s'introduire dans la chaîne alimentaire par des plantes spontanées et cultivées, qui poussent sur des sols contaminés. Il est difficile d'évaluer la toxicité de l'antimoine, car elle se superpose à celle de l'As et du Pb, deux éléments chimiques qui sont souvent présents dans les mêmes procédés industriels et qui peuvent libérer dans l'environnement des quantités significatives de Sb. Rien ne prouve scientifiquement, de manière certaine, que l'antimoine puisse provoquer, seul, le cancer chez les êtres humains ; il a été démontré, toutefois, que les oxydes d'antimoine trivalent peuvent favoriser les tumeurs pulmonaires chez les rats. C'est la raison pour laquelle, Sb_2O_3 et Sb_2S_3 sont classés par l'IARC comme étant « potentiellement cancérigènes pour les êtres humains » (Groupe 2B).

La Carte du fond naturel de l'antimoine (Fig. 14), par rapport à la valeur CSC de 10 mg/kg (Tableau 15), montre des teneurs naturelles qui se situent en dessous du seuil légal. Le 95ème percentile, calculé sur toutes les données provenant du territoire à l'exception des outliers, indique une valeur de 0,3 mg/kg, largement inférieure (1/33) au seuil légal.

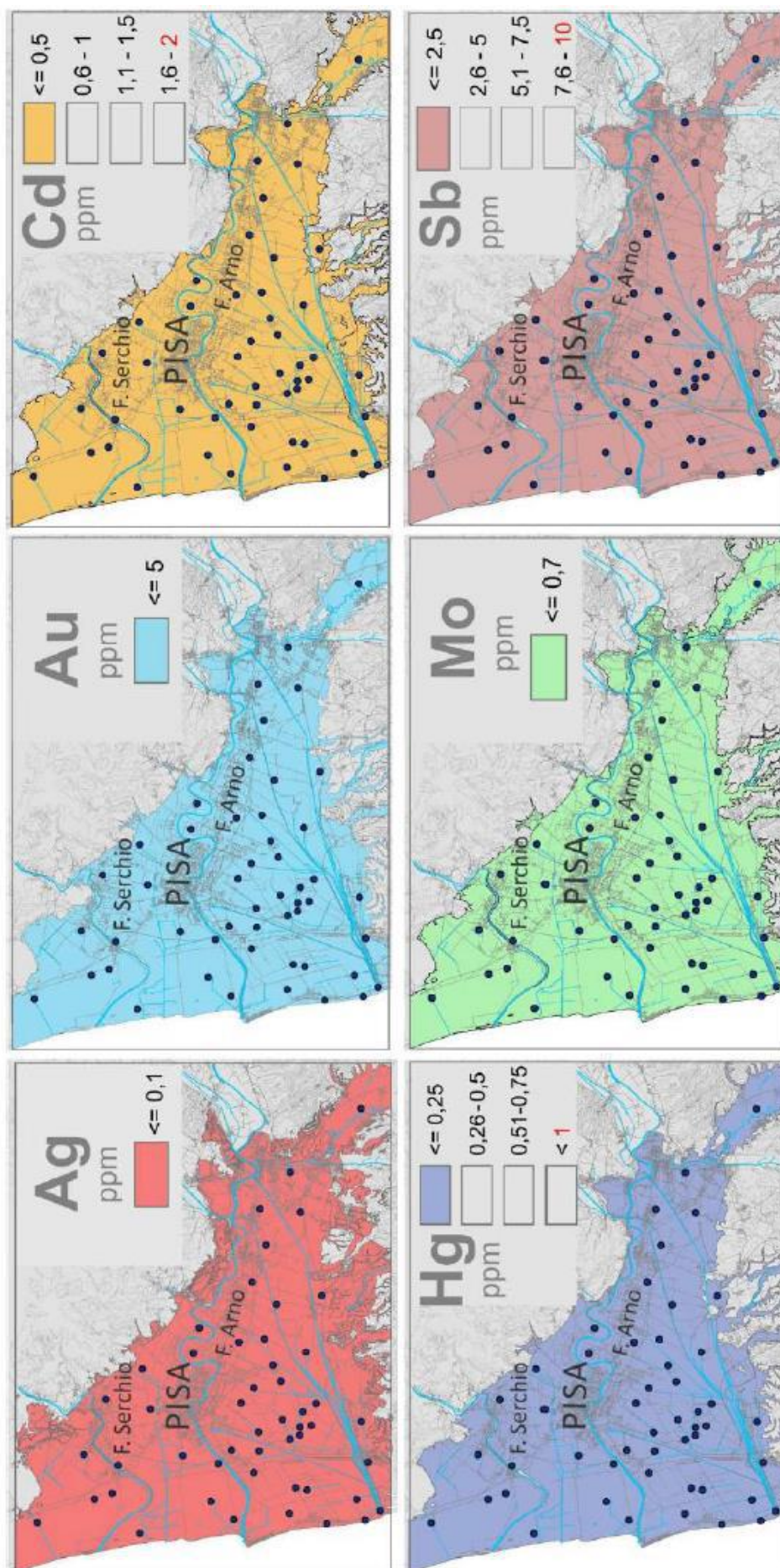


Fig. 14 – Carte del fondo naturale di Ag, Au, Cd, Hg, Mo e Sb. Le carte esprimono il 95° percentile (fondo naturale) nell'area di studio. Per alcuni elementi (Ag, Au e Mo) non è disponibile alcun riferimento in termini di CSC. Per tali elementi viene indicato come riferimento il 95° percentile della distribuzione.

6.6) État de contamination du canal Navicelli

6.6.1 Anomalies géochimiques constatées le long du canal Navicelli

Nous avons été en mesure de définir en comparant les teneurs métalliques naturelles de fond déterminées sur une base géologique et les concentrations de métaux constatées dans les sédiments du canal Navicelli, l'importance des anomalies géochimiques liées à des phénomènes de contamination anthropique du canal. Nous avons employé, pour l'évaluation de l'état de contamination de ces boues, l'un des indices les plus couramment utilisés dans la documentation scientifique : l'Indice Igeo de Géoaccumulation (Müller, 1979 ; Förstner & Müller 1981), défini par :

$$I_{geo} = \log_2 C_n / (1,5 * B_n)$$

Où :

C_n = concentration de l'élément chimique « n » dans les boues de dragage du canal Navicelli

B_n = teneur de fond naturel (valeur de background) de l'élément chimique « n », rapporté au 95ème percentile mesuré à l'intérieur des dépôts de plaine inondable de la plaine de Pise. Le choix de ce faciès est de type conservatoire car c'est à l'intérieur de ces dépôts que les concentrations naturelles de métaux les plus élevées ont été constatées.

Pour la définition des anomalies géochimiques, nous avons utilisé un schéma de classification qui prévoit six catégories de contamination du sol selon la valeur de l'indice de Géoaccumulation (Müller, 1981 ; Banat et al., 2005 ; Sainz & Ruiz, 2006).

Une contamination diffuse des boues prélevées dans le canal Navicelli est constatée allant de modérée à extrême. À l'exception de l'échantillon NC11 qui ne présente aucune trace de contamination, les 16 autres échantillons présentent un degré variable de perturbation anthropique.

Plus généralement, le tronçon nord du canal présente un état de contamination alarmant (notamment, les échantillons NC1, NC2, NC3 et NC7) avec une contamination extrême par l'argent et le cadmium, une contamination élevée par l'or, le molybdène, l'antimoine, le plomb, le zinc, et une contamination modérée par le mercure, le chrome, le cuivre et le zinc. En revanche, la partie sud du canal montre des valeurs de contamination relativement réduites, sauf en ce qui concerne l'échantillon NC16, où l'on constate un état de contamination important par le mercure et, dans une moindre mesure, par l'argent, l'or et le plomb.

Aucune trace de contamination par l'arsenic, le cobalt, le nickel et le vanadium n'a été constatée, en revanche, sur toute la longueur du canal.

Les résultats de l'étude figurent ci-dessous avec une description de l'état de contamination pour chaque métal classé par ordre alphabétique.

6.6.2 État de contamination par l'argent (Ag)

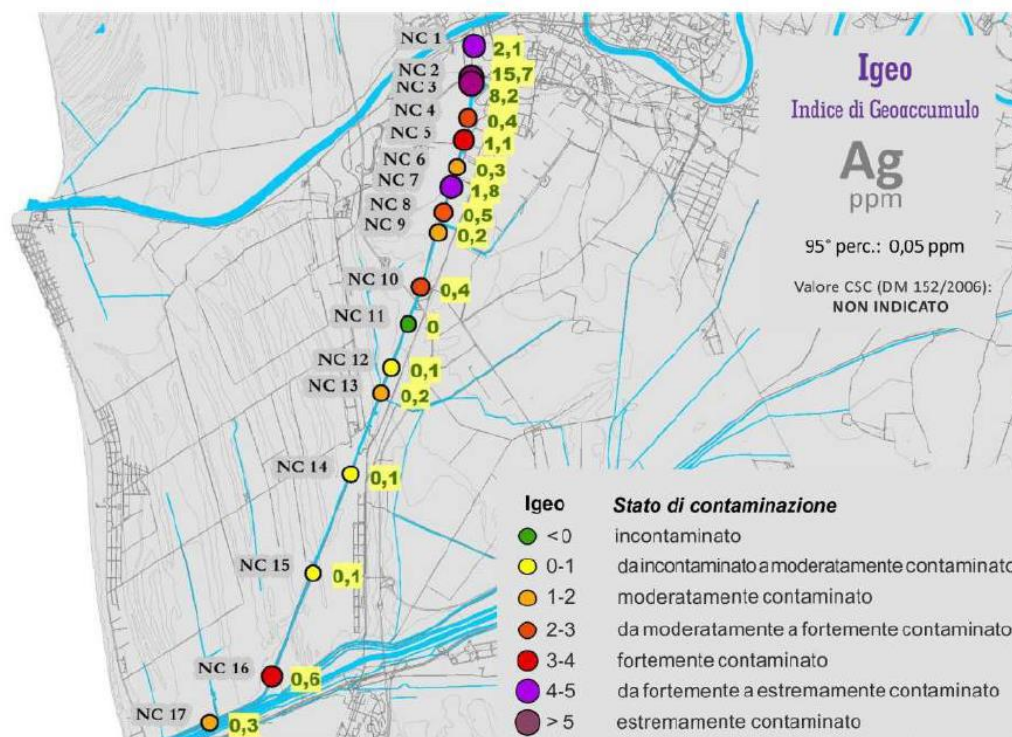


Fig. 15 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da argento dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg).

Sur les 17 échantillons examinés, 16 montrent des traces évidentes de contamination par l'argent.

Notamment, selon l'Indice de Géocaccumulation, les échantillons NC2 et NC3 semblent fortement contaminés ; les échantillons NC1 et NC7 sont fortement ou extrêmement contaminés ; tandis que les échantillons NC5, NC10 et NC16 sont fortement contaminés. Pour cet élément la législation italienne ne prévoit aucun seuil de contamination permettant d'établir une comparaison avec les concentrations mesurées.

6.6.3 État de contamination par l'arsenic (As)

Sur les 17 échantillons examinés, aucune trace de contamination par l'arsenic n'a été constatée. Toutes les valeurs de concentration mesurées sont inférieures au seuil légal.

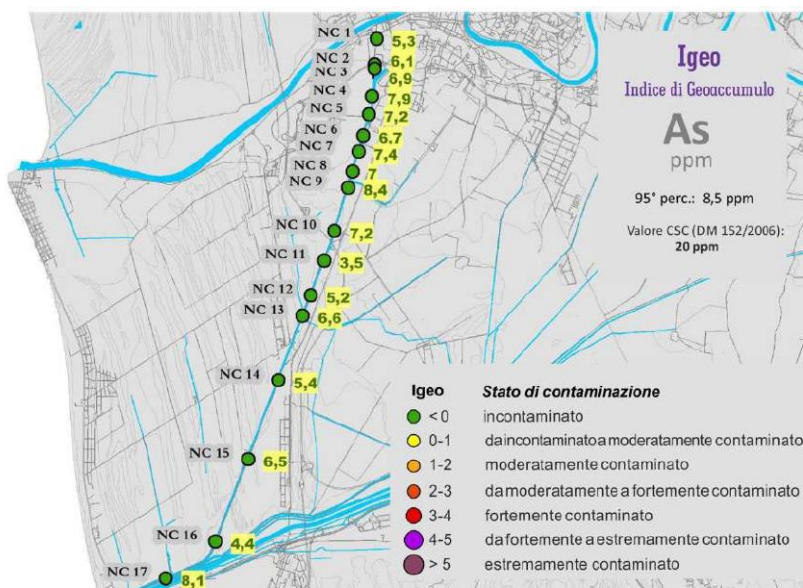


Fig. 16 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da arsenico dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg).

6.6.4 État de contamination par l'or (Au)

Sur les 17 échantillons examinés, 13 montrent des traces évidentes de contamination par l'argent. Selon l'indice de géoaccumulation, l'échantillon NC1 présente des traces de contamination allant de forte à extrême, tandis que l'échantillon NC7 apparait fortement contaminé. Pour cet élément la législation italienne ne prévoit aucun seuil de contamination permettant d'établir une comparaison avec les concentrations mesurées.

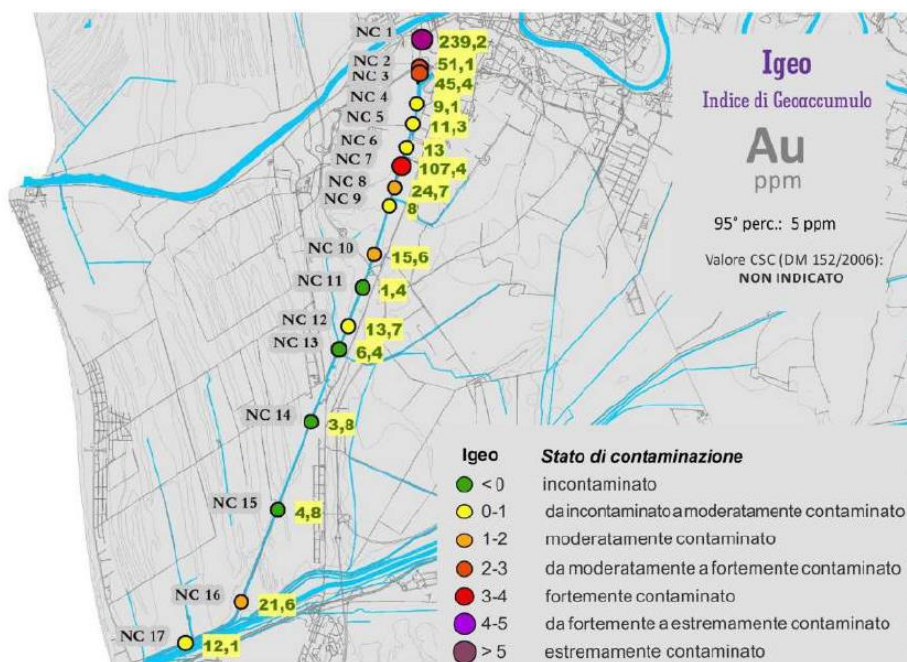


Fig. 17 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da oro dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg).

6.6.5 État de contamination par le Cadmium (Cd)

Sur les 17 échantillons examinés, 8 montrent des traces évidentes de contamination par le cadmium. Selon l'indice de géoaccumulation, les échantillons NC1, NC2 et NC3 sont fortement à extrêmement contaminés. Pour ces trois mêmes échantillons, les concentrations mesurées dépassent le seuil légal italien.

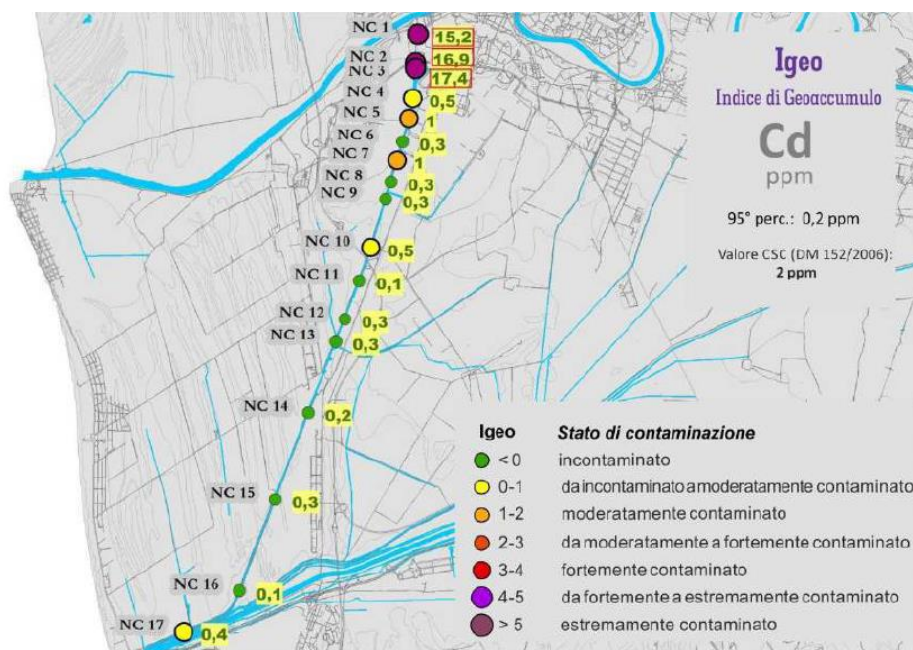


Fig. 18 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da cadmio dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg). Il riquadro rosso evidenzia i valori che superano il limite di legge.

6.6.6 État de contamination par le cobalt (Co)

Sur les 17 échantillons examinés, aucun échantillon ne montre des traces de contamination par le cobalt. Toutes les valeurs de concentration mesurées sont inférieures au seuil légal.

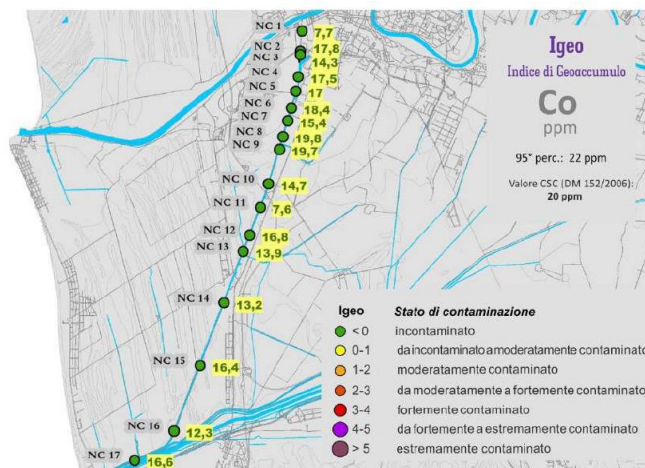


Fig. 19 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da cobalto dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg).

6.6.7 État de contamination par le chrome (Cr)

Sur les 17 échantillons examinés, 3 montrent des traces de contamination par le chrome. Pour ces trois échantillons (NC2, NC3 et NC5), les concentrations mesurées dépassent le seuil légal.

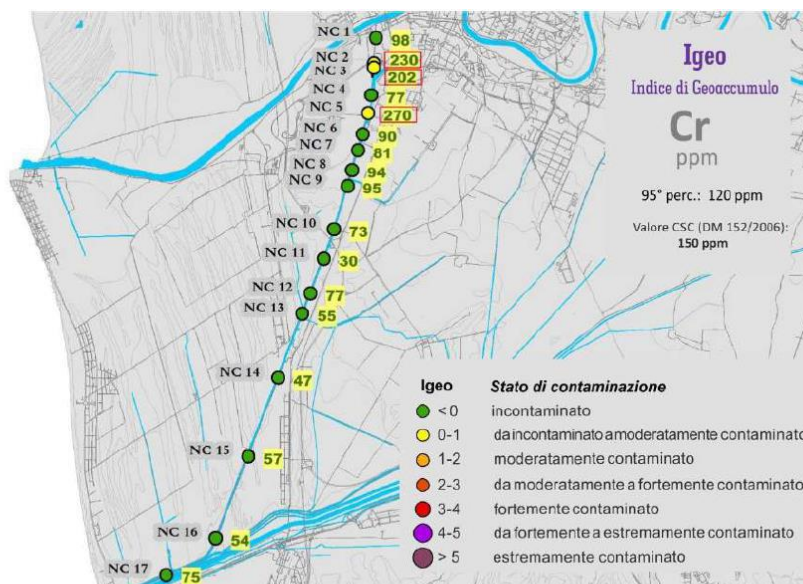


Fig. 20 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da cromo dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg). Il riquadro rosso evidenzia i valori che superano il limite di legge.

6.6.8 État de contamination par le cuivre (Cu)

Sur les 17 échantillons examinés, 4 montrent des traces de contamination par le cuivre. Pour un échantillon (NC2), la concentration mesurée dépasse le seuil légal.

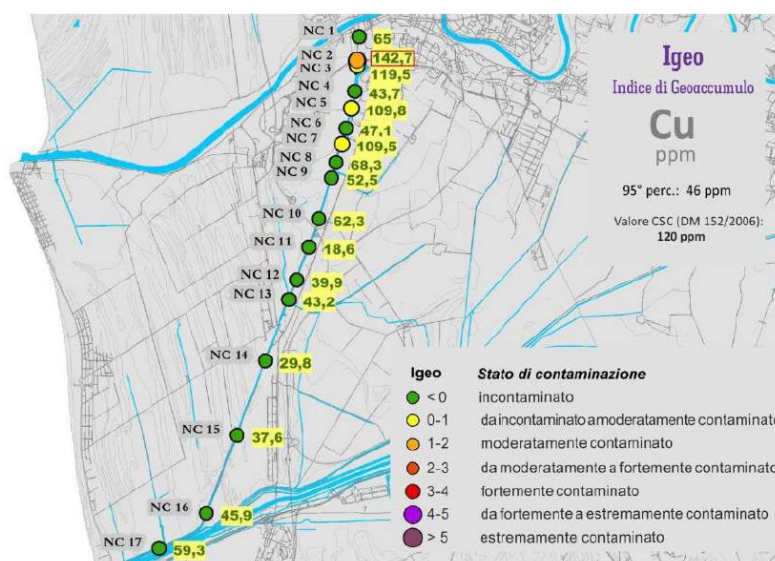


Fig. 21 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da rame dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg). Il riquadro rosso evidenzia i valori che superano il limite di legge.

6.6.9 État de contamination par le mercure (Hg)

Sur les 17 échantillons examinés, 9 montrent des traces évidentes de contamination par le mercure. Selon l'indice de géoaccumulation, en particulier, l'échantillon NC16 présente des traces de contamination allant de forte à extrême, tandis que l'échantillon NC12 est fortement contaminé. Pour l'échantillon NC16, la concentration mesurée dépasse le seuil légal.

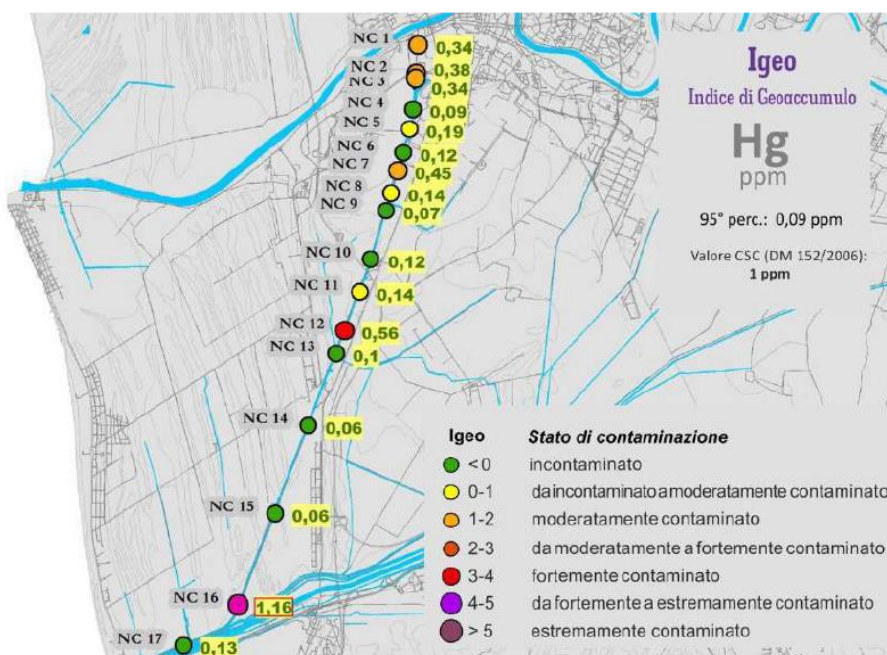


Fig. 22 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da mercurio dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg). Il riquadro rosso evidenzia i valori che superano il limite di legge.

6.6.10 État de contamination par le molybdène (Mo)

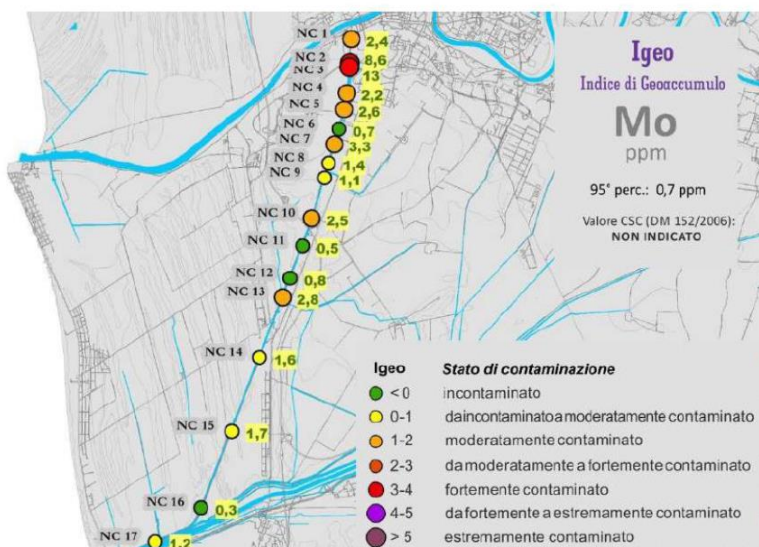


Fig. 23 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da molibdeno dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg).

Sur les 17 échantillons examinés, 13 montrent des traces évidentes de contamination par le molybdène. Selon l'indice de géoaccumulation, les échantillons NC2 et NC3 sont fortement contaminés. Pour cet élément la législation italienne ne prévoit aucun seuil de contamination permettant d'établir une comparaison avec les concentrations mesurées.

6.6.11 État de contamination par le nickel (Ni)

Sur les 17 échantillons examinés, aucun ne montre des traces évidentes de contamination par le molybdène. Toutes les valeurs de concentration mesurées sont inférieures au seuil légal.

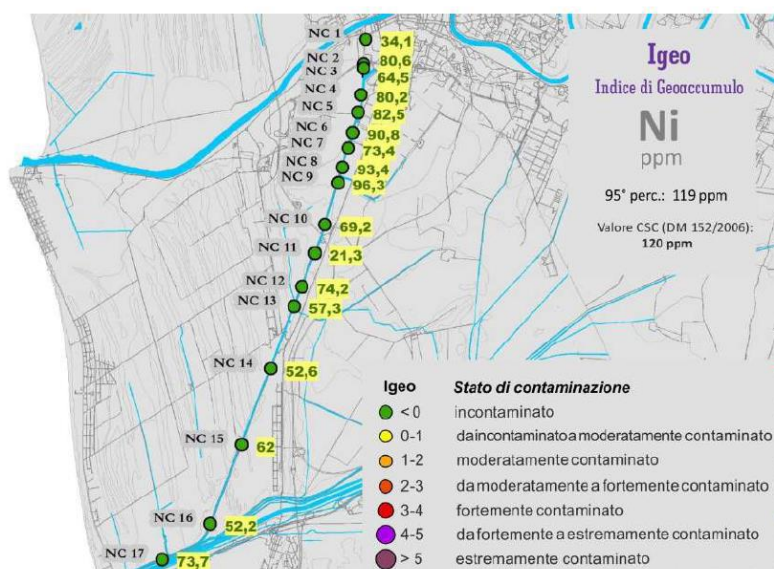


Fig. 24 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da nichel dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg).

6.6.12 État de contamination par le plomb (Pb)

Sur les 17 échantillons examinés, 6 montrent des traces évidentes de contamination par le plomb. Selon l'indice de géoaccumulation, en particulier, l'échantillon NC7 est fortement contaminé. Pour quatre échantillons (NC1, NC7, NC9 et NC16), les concentrations mesurées dépassent le seuil légal et, pour l'échantillon NC7, la valeur mesurée est supérieure de plus de 4 fois au seuil CSC.

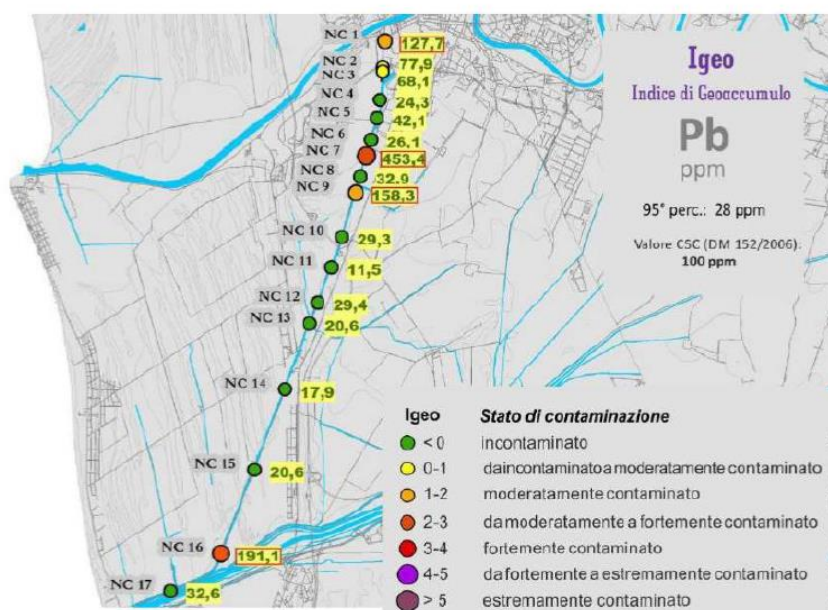


Fig. 25 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da piombo dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg). Il riquadro rosso evidenzia i valori che superano il limite di legge.

6.6.13 État de contamination par l'antimoine (Sb)

Sur les 17 échantillons examinés, 7 montrent des traces évidentes de contamination par l'antimoine. Selon l'indice de géoaccumulation, en particulier, l'échantillon NC7 est fortement contaminé. Toutefois, toutes les valeurs de concentration mesurées sont inférieures au seuil légal.

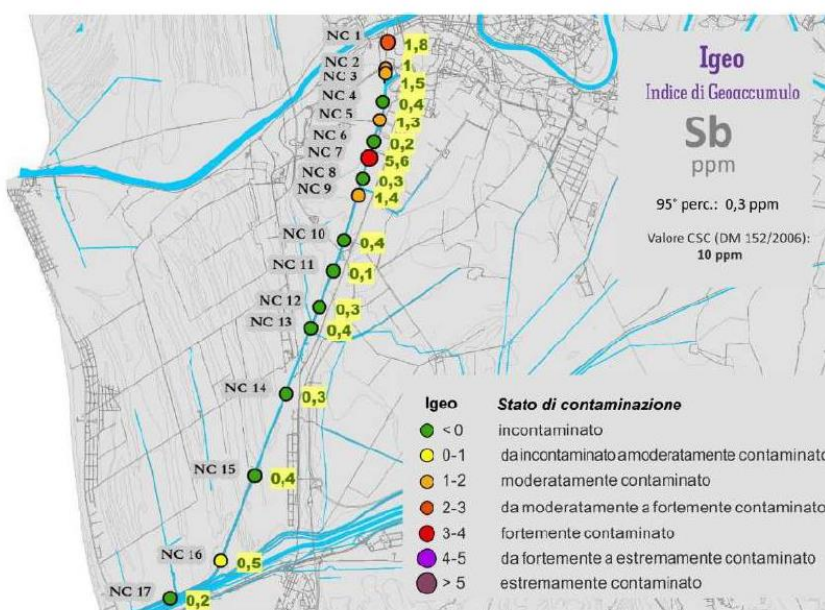


Fig. 26 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da antimonio dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg).

6.6.14 État de contamination par le vanadium (V)

Sur les 17 échantillons examinés, aucun ne montre des traces évidentes de contamination par le vanadium. Toutes les valeurs de concentration mesurées sont inférieures au seuil légal.

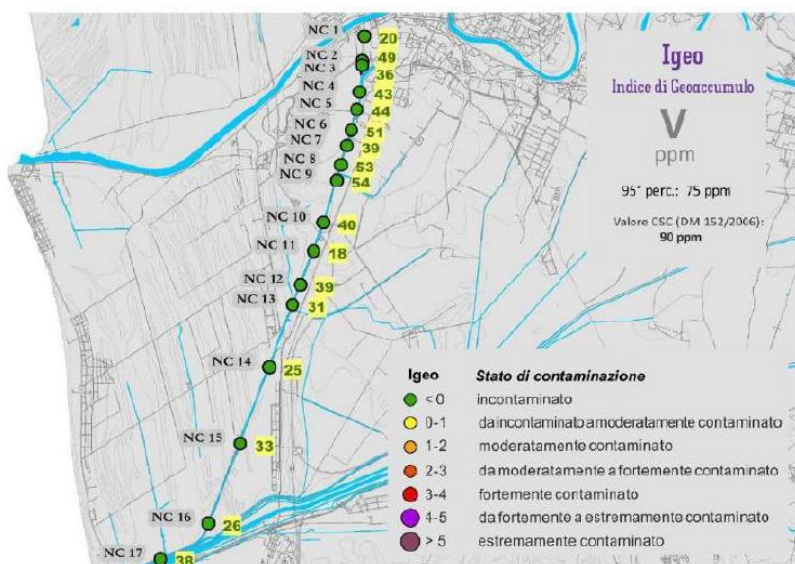


Fig. 27 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da vanadio dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg).

6.6.15 État de contamination par le zinc (Zn)

Sur les 17 échantillons examinés, 6 montrent des traces de contamination modérée par le zinc. Pour six échantillons (NC1, NC2, NC3, NC5, NC7 et NC8), les concentrations mesurées dépassent le seuil légal.

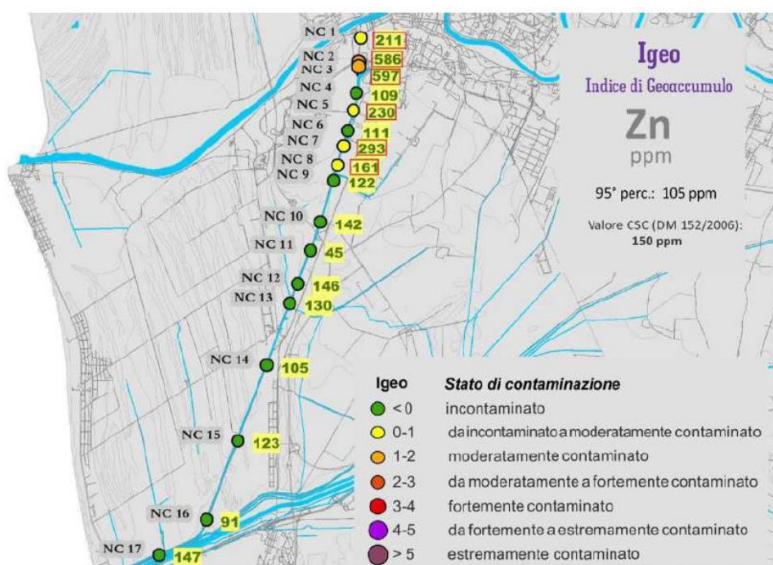


Fig. 28 – Carta che esprime lo stato di contaminazione da zinco dei fanghi nel Canale dei Navicelli. I numeri a sfondo giallo indicano il valore di concentrazione in ppm (mg/kg). Il riquadro rosso evidenzia i valori che superano il limite di legge.

6.7 Conclusions

L'étude présentée ici a permis de définir l'état de contamination des sédiments prélevés dans le canal Navicelli par une comparaison des concentrations métalliques mesurées dans ces sédiments et les teneurs naturelles de ces éléments, enregistrées à l'intérieur des sols de la plaine de Pise.

La définition des teneurs naturelles (valeurs de background) a été possible grâce à la caractérisation géochimique de différents types de sédiments prélevés à une profondeur d'environ 1 mètre, loin de possibles apports anthropiques. Les résultats des analyses ont fait ressortir une forte corrélation entre la répartition de certains métaux (As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn et V) et les caractéristiques sédimentologiques/granulométriques des milieux dépositionnels. Ces éléments présentent une tendance naturelle à l'enrichissement dans les couches plus fines du sédiment. En revanche, en ce qui concerne la répartition d'Ag, Au, Cd, Hg, Mo et Sb, aucune corrélation n'a été détectée avec les caractéristiques des milieux dépositionnels de la plaine de Pise.

Les 17 échantillons prélevés le long du canal Navicelli font ressortir un état de contamination diffus, principalement concentré dans la partie nord du canal (sur les trois premiers kilomètres), entre l'échantillon NC1 et l'échantillon NC7. En particulier, les trois échantillons prélevés le plus au nord (NC1 – NC3) sont caractérisés par une contamination extrême (classe > 5 de l'indice de géoaccumulation) concernant, en particulier, Cd, Ag et Au. Il convient de souligner par ailleurs un état de contamination élevé pour Pb, Mo, Zn et Sb et une contamination modérée pour le mercure, le chrome, le cuivre et le zinc. Le niveau de contamination diminue drastiquement dans la partie intermédiaire et méridionale du canal, sauf en ce qui concerne l'échantillon NC16, où l'on constate un état de contamination important par le mercure et, dans une moindre mesure, par l'argent, l'or et le plomb.

En ce qui concerne d'autres métaux ayant un impact sur l'environnement (As, Ni et V), aucune trace de contamination n'a été détectée sur toute la longueur du canal.

Le tableau général de la contamination de la partie nord du canal Navicelli mis en évidence par cette étude montre la nécessité d'étudier son étendue en termes de volumes de sédiments contaminés et de dynamique de transport. Les perspectives de cette étude seront un approfondissement de l'étude géochimique dans ce segment du canal par l'analyse de carottes de sédiments en vue de l'estimation de l'extension de la contamination en profondeur et des risques qui en résultent pour l'environnement immédiat.

VII. BIBLIOGRAFIA / BIBLIOGRAPHIE

Aguzzi, M., Amorosi, A., Colalongo, M.L., Ricci Lucchi, M., Rossi, V., Sarti, G., Vaiani, S.C., 2007. Late Quaternary climatic evolution of the Arno coastal plain (Western Tuscany, Italy) from subsurface data. *Sedimentary Geology*, 202, 211-229.

Amorosi, A., Sammartino, I., 2007. Influence of sediment provenance on background values of potentially toxic metals from near-surface sediments of Po coastal plain (Italy). *International Journal of Earth Sciences*, 96, 389-396.

Amorosi, A., Sarti, G., Rossi, V., Fontana, V., 2008. Anatomy and sequence stratigraphy of the late Quaternary Arno valley fill (Tuscany, Italy). In: A. Amorosi, B.U. Haq and L. Sabato (eds.) *Advances in Application of Sequence Stratigraphy in Italy*. *GeoActa Special Publication* 1, 55-66.

Amorosi, A., Ricci Lucchi, M., Rossi, V., Sarti, G., 2009. Climate change signature of small-scale parasequences from Lateglacial-Holocene transgressive deposits of the Arno valley fill. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 273, 142-152.

Amorosi, A., Rossi, V., Sarti, G., Mattei, R., 2011. Post-LGM valley fills from the northern coast of Tuscany: depositional facies and stratigraphic architecture. *Il Quaternario - Italian Journal of Quaternary Sciences*, 24, 8-10.

Amorosi, A., Rossi, V., Sarti, G., Mattei R., 2013. Coalescent valley fills from the Late Quaternary record of Tuscany (Italy). *Quaternary International*, 288, 129-138.

Amorosi, A., Bini, M., Giacomelli, S., Pappalardo, M., Ribecai, C., Rossi, V., Sammartino, I., Sarti, G., 2013. Middle to late Holocene environmental evolution of the Pisa coastal plain (Tuscany, Italy) and early human settlements. *Quaternary International*, 303, 93-106.

Amorosi, A., Sammartino, I., Sarti, G., 2013. Background levels of potentially toxic metals from soils of the Pisa coastal plain (Tuscany, Italy) as identified from sedimentological criteria. *Environmental Earth Sciences*, 69, 1661-1671.

Amorosi, A., Guermandi, M., Marchi, N., Sammartino, I., 2014. Fingerprinting sedimentary and soil units by their natural metal contents : A new approach to assess metal contamination. *Science of the Total Environment*, 500-501, 361-372.

Banat, K.M., Howari, F.M., Al-Hamad, A.A., 2005. Heavy metals in urban soils of central Jordan : Should we worry about their environmental risks?. *Environmental Research*, 97, 258-273.

Bertoni, D., Sarti, G., 2011. Grain size characterization of modern and ancient dunes within a dune field along the Pisan coast (Tuscany, Italy). *Atti della Società Toscana di Scienze Naturali, Mem., Serie A*, 116, 11-16.

Bianchini G, Laviano R, Lovo S, Vaccaro C. Chemical mineralogical characterisation of clay sediments around Ferrara (Italy): a tool for environmental analysis. *Appl Clay Sci* 2002 ; 21:165–76.

Bini, M., Rossi, V., Amorosi, A., Pappalardo, M., Sarti, G., Noti, V., Capitani, M., Fabiani, F., Gualandi, M.L., 2015. Palaeoenvironments and palaeotopography of a multilayered city during the Etruscan and Roman periods : Early interaction of fluvial processes and urban growth at Pisa (Tuscany, Italy). *Journal of Archaeological Science*, 59, 197-210.

Bini, M., Pappalardo, M., Rossi, V., Noti, V., Amorosi, A., Sarti G., 2018. Deciphering the effects of human activity on urban areas through morphostratigraphic analysis : the case of Pisa, Northwest Italy. *Geoarchaeology*, 33, 43-51.

Bonifacio, E., Falsone, G., Piazza, S., 2010. Linking Ni and Cr concentrations to soil mineralogy : does it help to assess metal contamination when the natural background is high ? *J. Soil Sediments* 10, 1475-1486.

Carratori, L., Ceccarelli Lemut, M.L., Frattarelli Fischer, L. et al., 1994. Carta degli elementi naturalistici e storici della Pianura di Pisa e dei rilievi contermini, scala 1:50.000. In : Mazzanti, R. (a cura di), *La pianura di Pisa e i rilievi contermini la natura e la storia*. *Mem Soc Geogr It*, 50, 491 pp.

Cortecci, G., Dinelli, E., Bencini, A., Adorni-Braccesi, A., La Ruffa, G., 2002. Natural and anthropogenic SO₄ sources in the Arno river catchment, northern Tuscany, Italy : a chemical and isotopic reconnaissance. *Applied Geochemistry*, 17, 79-92.

Cortecci, G., Dinelli, E., Boschetti, T., 2007. The River Arno catchment, northern Tuscany : chemistry of waters and sediments from the River Elsa and River Era sub-basins, and sulphur and oxygen isotopes in aqueous sulphate. *Hydrol. Process*, 21, 1–20.

Cortecci, G., Dinelli, E., Boschetti, T. et al., 2008. The Serchio River catchment, northern Tuscany: geochemistry of stream waters and sediments, and isotopic composition of dissolved sulfate. *Applied Geochemistry*, 17, 79-92.

Cortecci, G., Dinelli, E., Boschetti, T. et al., 2009. Geochemistry of trace elements in surface waters of the Arno River Basin, northern Tuscany, Italy. *Applied Geochemistry*, 24, 1005–1022.

DIN ISO 19730, 2008. Soil quality - Extraction of trace elements from soil using ammonium nitrate solution (ISO 19730:2008). Technical Committee ISO/TC 190, Soil quality, Subcommittee SC 3, Chemical methods and soil characteristics. Bodenbeschaffenheit – Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung. Beuth Verlag, Berlin

Dinelli, E., Cortecchi, G., Lucchini, F., Zantedeschi, E., 2005. Sources of major and trace elements in the stream sediments of the Arno river catchment (northern Tuscany, Italy). *Geochem. Journal*, 39, 531-545.

ERSAF, 2007. Analisi del contenuto in rame ed altri metalli nei suoli agricoli lombardi RAMET “Realizzazione di analisi del contenuto di metalli pesanti nei suoli agricoli lombardi”. Quaderni della ricerca n. 61, febbraio 2007. Regione Lombardia.

Federal Ministry for the environment, nature conservation and nuclear safety (1998) Federal Soil Protection Act: Act on protection against harmful changes to soil and on rehabilitation of contaminated sites Bundesgesetzblatt, Part I, No. 16, 24 March 1998, pp. 502-510.

Förstner, U., Müller, G., 1981. Concentrations of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments: geochemical background, man's influence and environmental impact *Geojournal*, 5, 417-432.

Garrett, R.G., Reimann, C., Smith, D.B., Xie, X., 2008. From geochemical prospecting to international geochemical mapping: a historical overview. *Geochem. Explor. Env. An.*, 8, 205-217.

Garver, J.I., Royce, P.R., Smick, T.A., 1996. Chromium and nickel in shale of the Taconic foreland : a case study for the provenance of fine-grained sediments with an ultramafic source. *Journal of Sedimentary Research* 66, 100–106.

Geobasi, 2015. Database Geochimico Regionale (DGR), Regione Toscana : <http://www506.regione.toscana.it/geobasi/index.html>

GEOscopio, 2017. SITA (Sistema Informativo Territoriale ed Ambientale), Regione Toscana, Sistema WebGIS di Informazione Geografica in formato digitale, <http://www502.regione.toscana.it/geoscopio/cartoteca.html#>.

Grassi, S., Cortecchi, G., 2005. Hydrogeology and geochemistry of the multilayered confined aquifer of the Pisa plain (Tuscany – central Italy). *Applied Geochemistry*, 20, 41-54.

ISO 19258, 2005. Soil quality – Guidance on the determination of background values.

ISPRA, 2010. Carta Geologica 1:50.000, Foglio 273 (Pisa), A cura di: Montomoli, C. Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Servizio Geologico d'Italia.

LAMMA, 2012. Modifiche al reticolo idrografico e di gestione di cui alla LR79/2012 (Formato digitale); Consorzio Lamma (Laboratorio di monitoraggio e modellistica ambientale), Regione Toscana, CNR-IBIMET Area della Ricerca di Firenze, Via Madonna del Piano, 10, 50019 Sesto Fiorentino FI- http://geoportale.lamma.rete.toscana.it/reticolo_enti_gestori/index.html.

Madrid, L., Diaz-Barrientos, E., Ruiz-Cortés, E., Reinoso, R., Biasioli, M., Davidson, C.M., Duarte, A.C., Grcman, H., Hossack, I., Hursthouse, A.S., Kralj, T., Ljung, K., Otabbong, E., Rodrigues, S., Urquhart, G.J., Ajmone-Marsan, F., 2006. Variability in concentrations of potentially toxic elements in urban parks from six European cities. *J. Environ. Monit* 8, 1158-1165.

Müller, G., 1979. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971. *Umscham*, 79, 778–783.

Nisi, B., Buccianti, A., Vaselli, O., Perini, G., Tasi, F., Minissale, A., Montegrossi, G. 2008. Hydrogeochemistry and strontium isotopes in the Arno River Basin (Tuscany, Italy): Constraints on natural controls by statistical modelling. *Journal of Hydrology*, 360, 166-183.

PIT, 2015. Piano di Indirizzo Territoriale con valenza di piano paesaggistico 08 (piana Livorno-Pisa-Pontedera), Regione Toscana, MIBACT (Ministero dei beni, delle attività culturali e del turismo).

Plant, J., Smith, D., Smith, B., Williams, L., 2001. Environmental geochemistry at the global scale. *Applied Geochemistry*, 16, 1291-1308.

Reimann, C., 2005. Geochemical mapping : technique or art?. *Geochem. Explor. Env. An.*, 5, 359-370.

Rossi, V., Amorosi, A., Sarti, G. & Potenza, M., 2011. Influence of inherited topography on the Holocene sedimentary evolution of coastal systems : An example from Arno coastal plain (Tuscany, Italy). *Geomorphology*, 135, 117-128.

Rossi, V., Amorosi, A., Sarti, G., Romagnoli, R., 2012. New stratigraphic evidence for the mid-late Holocene fluvial evolution of the Arno coastal plain (Tuscany, Italy). *Géomorphologie: relief, processus, environnement*, 2, 201-214.

Rossi, V., Amorosi, A., Sarti, G., Mariotti, S., 2017. Late Quaternary multiple incised-valley systems : an unusually well-preserved stratigraphic record of two interglacial valley-fill successions from the Arno plain (N Tuscany, Italy). *Sedimentology*, 64, 1901-1928.

Rubio, B., Nombela, M.A., Vilas, F., 2000. Geochemistry of major and trace elements in geochemistry of de Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Marine Pollution Bulletin*, 40, 968–980.

Sainz, A., Ruiz, F., 2006. Influence of the very polluted inputs of the Tinto-Odiel system on the adjacent littoral sediments of southwestern Spain : A statistical approach. *Chemosphere*, 62, 1612–1622.

Sarti, G., Bini, M., Giacomelli, S., 2010. The growth and the decline of Pisa (Tuscany, Italy) up to the Middle age : correlations with landscape and geology. In: Sarti, G., Martini, I.P., (Eds), *Geological setting and urban development of selected Italian towns up to the Middle Ages and legacies of ancient problems throughout the ages. Il Quaternario - Italian Journal of Quaternary Sciences*, 23, 311-322.

Sarti, G., Rossi, V., Amorosi, A., 2012. Influence of Holocene stratigraphic architecture on ground surface settlements : A case study from the City of Pisa (Tuscany, Italy). *Sedimentary Geology*, 281,75-87.

Sarti, G., Rossi, V., Amorosi, A., Bini, M., Giacomelli, S., Pappalardo, M., Ribecai, C., Ribolini, A., Sammartino, I., 2015. Climatic signature of two mid–late Holocene fluvial incisions formed under sea-level highstand conditions (Pisa coastal plain, NW Tuscany, Italy). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 424, 183–195.

Tarvainen, T., Kallio, E., 2002. Baselines of certain bioavailable and total heavy metal concentrations in Finland: *Applied Geochemistry*, 17, 975-980.

Ungherese, G., Baroni, D., Focardi, S., Ugolini, A., 2010. Trace metal contamination of Tuscan and eastern Corsican coastal supralittoral zones: The sandhopper *Talitrus saltator* (Montagu) as a biomonitor. *Ecotoxicol Environ Safety*, 73, 1919-1924.

VIII. APPENDICE 1- Scheda di campagna (Campionamento con trivella)

n	SIGLA	FACIES	LOCALITA'	DATA	N° FOTO	NOTE
1	NAV 1	CORDONE	Case il Troncolo	06/03/18	1	
2	NAV 2	CANALE/ARG. (Serchio)	Migliarino Pisano	06/03/18	2	
3	NAV 3	CANALE/ARG. (Serchio)	Nòdica	06/03/18	3	
4	NAV 4	CANALE/ARG. (Serchio)	S. Martino a Ulmiano	06/03/18	4	
5	NAV 5	PIANA	Le Maggiola Ovest	06/03/18	5	
6	NAV 6	PIANA	Palazzetto	06/03/18	6	
7	NAV 7	CANALE/ARG. (Arno)	Campo	06/03/18	7	
8	NAV 8	CANALE/ARG. (Arno)	Titignano	06/03/18	8	argine distale?
9	NAV 9	CANALE/ARG. (Arno)	Ripoli	06/03/18	9	
10	NAV 10	PIANA	Ippodromo di Pisa	12/03/18	10	
11	NAV 11	CANALE/ARG. (Arno)	Vettola	12/03/18	11	
12	NAV 12	F. VICARELLO	Castagnolo	12/03/18	12	sabbia
13	NAV 13	PALUDE	Via dei Cappellani 2	12/03/18	13	Argilla di colore nero
14	NAV 14	PIANA/PALUDE	Via Aviazione (zona aeroporto)	12/03/18	14	Bordo palude: sotto 50 cm è piana
12	NAV 15	PIANA	Ospedaletto	12/03/18	15	
16	NAV 16	CANALE/ARG. (Arno)	Case Guidotti	12/03/18	16	
17	NAV 17	PIANA	SR206 Montacchiello	12/03/18	17	
18	NAV 18	PIANA	Arnaccio	12/03/18	18	
19	NAV 19	CANALE/ARG. (Arno)	Marcianella	12/03/18	19	argine distale?
20	NAV 20	CANALE/ARG. (Arno)	Latignano	12/03/18	20	
21	NAV 21	CANALE/ARG. (Era)	Capannoli	19/03/18	21	
22	NAV 22	CANALE/ARG. (Era)	La Borra	19/03/18	22	
23	NAV 23	CANALE/ARG. (Arno)	Contrada Martinelli	19/03/18	23	argine distale?
24	NAV 24	PIANA	Lavalano	19/03/18	24	
25	NAV 25	CANALE/ARG. (Scolmat. Arno)	Valtriano	19/03/18	25	Per la morfologia potrebbe essere piana, ma il camp è sabbioso
26	NAV 26	CANALE/ARG. (Arno)	Chiesanuova	19/03/18	26	argine distale?
27	NAV 27	PIANA	Punta degli Alessandrini	19/03/18	27	
28	NAV 28	PIANA	Montacchiello	19/03/18	28	
29	NAV 29	CANALE/ARG. (Scolmat. Arno)	Interporto A. Vespucci	19/03/18	29	argine distale?
30	NAV 30	CANALE/ARG. (Scolmat. Arno)	Via dello Scolmatore (Li)	19/03/18	30	Sabbia matura
31	NAV 31	CORDONE	Via del Mare, sopra Fiume Morto	05/04/18	31	
32	NAV 32	CORDONE	La Torretta	05/04/18	32	
33	NAV 33	CANALE/ARG. (Scolmat. Arno)	Marina di Pisa	05/04/18		
34	NAV 34	CORDONE	Tirrenia	05/04/18		
35	NAV 35	CORDONE	Cascine Vecchie	05/04/18	35	
36	NAV 36	CORDONE	Cascine Nuove	05/04/18	36	DEP ALLUVIONALE ATTUALE?
37	NAV 37	CORDONE	Via della Bigattiera, Tirrenia	05/04/18	37	
38	NAV 38	CORDONE	Pineta di Tirrenia	05/04/18	38	
39	NAV 39	CANALE/ARG. (Scolmat. Arno)	Azienda agricola Tirrenia	05/04/18	39	
40	NAV 40	CANALE/ARG. (Scolmat. Arno)	Ponte del Calambrone	05/04/18	40	
41	NAV 41	F. VICARELLO	Palazzi	19/04/18		
42	NAV 42	F. VICARELLO	Ponte Biscottino	19/04/18		
43	NAV 43	CORDONE	Calambrone	19/04/18		
44	NAV 44	CORDONE	S. Piero a Grado	19/04/18		
45	NAV 45	CORDONE	Casa delle Guardie	19/04/18		
46	NAV 46	CORDONE	Tirrenia	19/04/18		
47	NAV 47	F. VICARELLO		25/04/18	47	
48	NAV 48	F. VICARELLO		25/04/18	48	
49	NAV 49	F. VICARELLO		25/04/18	49	
50	NAV 50	F. VICARELLO		25/04/18	50	

Facies:

Canale/Argine 20

Cordone 12

Piana inondabile 10

F. Vicarello 7

Palude 1

IX. APPENDICE 2 - Documentazione fotografica dei siti campionati per la definizione del fondo naturale in metalli della pianura Pisana

NAV 1 (CORDONE)	NAV 2 (CANALE/ARG. Serchio)
 	 
NAV 3 (CANALE/ARG. Serchio)	NAV 4 (CANALE/ARG. Serchio)
 	 

NAV 5 (PIANA)	NAV 6 (PIANA)
 	 
NAV 7 (CANALE/ARG. Arno)	NAV 8 (CANALE/ARG. Arno)
 	 

NAV 9 (CANALE/ARG. Arno)	NAV 10 (PIANA)
	
	
NAV 11 (CANALE/ARG. Arno)	NAV 12 (F. VICARELLO)
	
	

NAV 13 (PALUDE)	NAV 14 (PIANA/PALUDE)
 	 
NAV 15 (PIANA)	NAV 16 (CANALE/ARG. Arno)
 	 

NAV 17 (PIANA)	NAV 18 (PIANA)
 	 
NAV 19 (CANALE/ARG. Arno)	NAV 20 (CANALE/ARG. Arno)
 	 

NAV 21 (CANALE/ARG. Era)	NAV 22 (CANALE/ARG. Era)
 	 
NAV 23 (CANALE/ARG. Arno)	NAV 24 (PIANA)
 	 

NAV 25 (CANALE/ARG. Scolmat. Arno)	NAV 26 (CANALE/ARG. Arno)
 	 
NAV 27 (PIANA)	NAV 28 (PIANA)
 	 

NAV 29 (CANALE/ARG. Scolmat. Arno)	NAV 30 (CANALE/ARG. Scolmat. Arno)
	
	
NAV 31 (CORDONE)	NAV 32 (CORDONE)
	
	

NAV 35 (CORDONE)	NAV 36 (CORDONE)
 	 
NAV 39 (CORDONE)	NAV 40 (CANALE/ARG. Scolmatore)
 	 

NAV 47 (F. VICARELLO)	NAV 48 (F. VICARELLO)
 	 
NAV 49 (F. VICARELLO)	NAV 50 (F. VICARELLO)
 	 

X. APPENDICE 3 - Documentazione fotografica campionamento canale dei Navicelli

(si veda Fig. 3 per l'ubicazione in carta dei campioni)

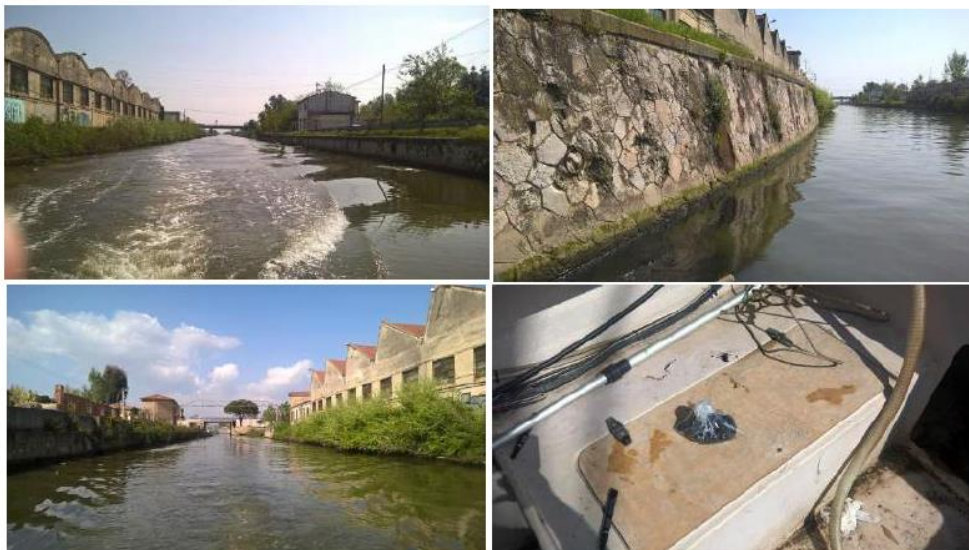


Foto area di prelievo campione NC 1



Foto area di prelievo campione NC 2



Foto area di prelievo campione NC 3



Foto area di prelievo campione NC4



Foto area di prelievo campione NC5

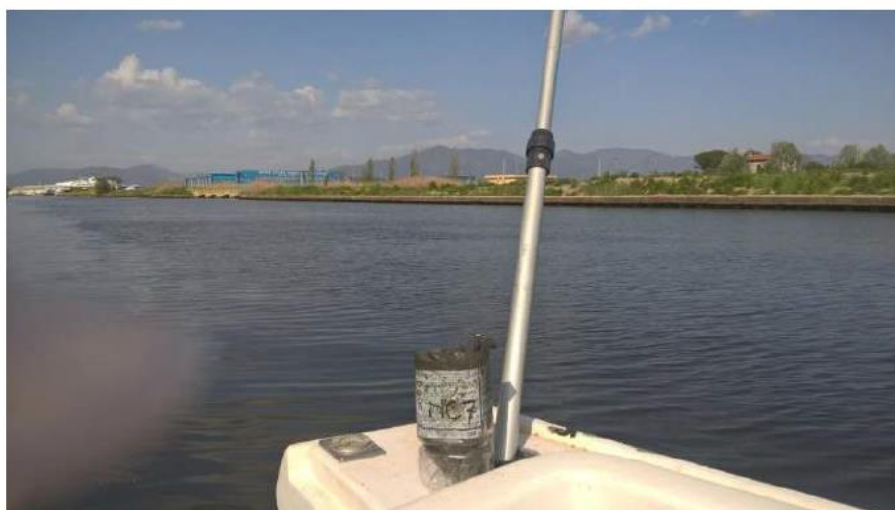


Foto area di prelievo campione NC7



Foto area di prelievo campione NC9



Foto area di prelievo campione NC10



Foto area di prelievo campione NC11



Foto area di prelievo campione NC12



Foto area di prelievo campione NC13



Foto area di prelievo campione NC14



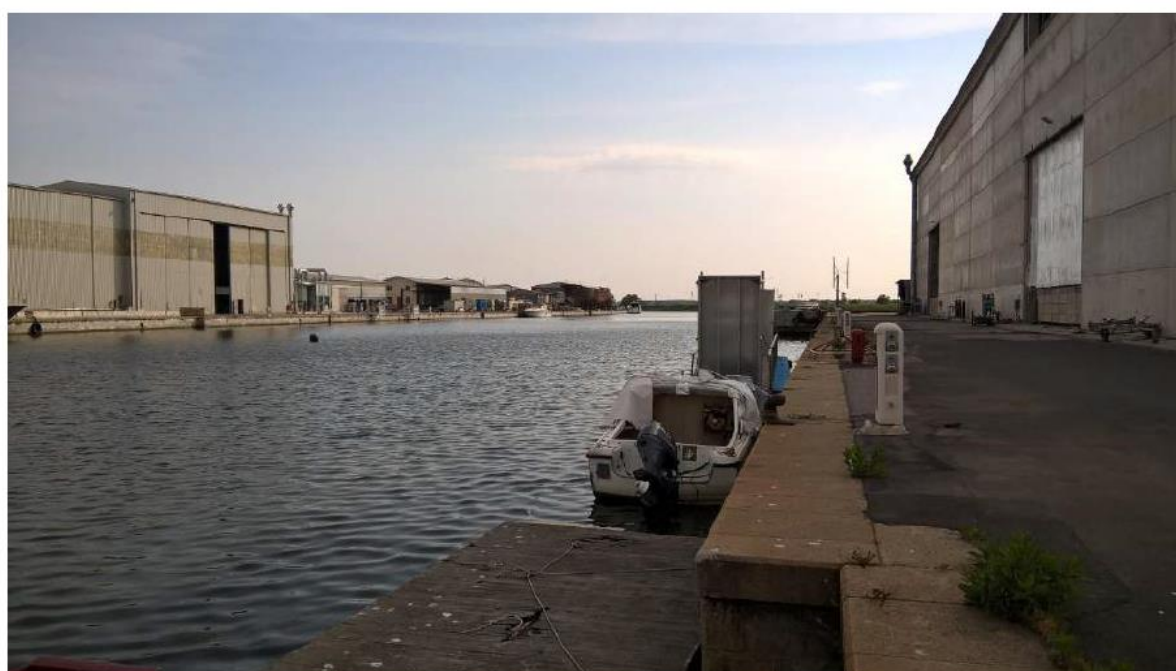
Foto area di prelievo campione NC15



Foto area di prelievo campione NC16



Foto area di prelievo campione NC17



Imbarcazione usata per il campionamento

XI. APPENDICE 4 - Risultati analisi geochimiche

Tabella 1 – Analisi in acqua regia ICP-ES/MS relative ai campioni prelevati nella pianura pisana.

	Acqua Regia (AQ 200)																																					
	Ag	Al	As	Au	B	Ba	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Hg	K	La	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Sc	Se	Sr	Te	Th	Ti	Tl	V	W	Zn		
	PPM	%	PPM	PPB	PPM	PPM	PPM	%	PPM	PPM	PPM	PPM	%	PPM	PPM	%	PPM	%	PPM	PPM	%	PPM	%	PPM	%	PPM	PPM	PPM	PPM	%	PPM	PPM	%	PPM	PPM	PPM	PPM	
MDL	0,1	0,01	0,5	0,5	20	1	0,1	0,01	0,1	0,1	1	0,1	0,01	1	0,01	0,01	1	0,01	1	0,1	0	0,1	0	0,1	0	0,1	0,05	0,1	0,1	0,5	1	0,2	0,1	0	0,1	2	0,1	1
NAV 1	<0,1	0,73	4,2	1,1	<20	27	0,1	0,33	<0,1	7	38	20,9	1,35	2	0,03	0,09	9	0,4	431	0,5	0,02	27,9	0,03	13,7	<0,05	0,2	2,4	<0,5	16	<0,2	2,1	0,03	<0,1	20	<0,1	37		
NAV 2	<0,1	1,75	4,6	1,5	<20	100	0,3	2,67	<0,1	13,3	75	24	2,61	6	0,02	0,17	13	1,31	767	0,3	0,02	72,3	0,05	13,1	<0,05	0,2	5,1	<0,5	64	<0,2	5,8	0,08	0,1	40	0,1	58		
NAV 3	<0,1	2,23	5,6	2	<20	110	0,3	1,94	0,2	17,9	82	34,3	3,08	7	0,03	0,2	16	1,44	1154	0,3	0,03	84,2	0,06	19,9	<0,05	0,2	6,2	<0,5	60	<0,2	5,2	0,07	0,2	47	<0,1	73		
NAV 4	<0,1	2,09	5,1	1,9	<20	92	0,3	0,41	<0,1	15	79	33,2	2,99	7	0,03	0,16	14	1,23	918	0,2	0,02	76,8	0,05	16,1	<0,05	0,2	6,5	<0,5	19	<0,2	5,7	0,06	0,2	47	<0,1	66		
NAV 5	<0,1	3,16	8,2	3,8	<20	187	0,6	2,44	0,2	22,1	102	45,6	4,37	10	0,05	0,28	18	1,44	1154	0,4	0,09	104	0,05	25,2	<0,05	0,1	9,5	0,7	117	<0,2	7,6	0,01	0,2	67	<0,1	104		
NAV 6	<0,1	2,91	7,5	4	<20	199	0,5	2,29	0,2	19,3	89	42,8	3,77	9	0,13	0,29	15	1,17	676	0,5	0,03	92,7	0,04	26,2	<0,05	0,2	8,4	0,5	128	<0,2	7	0,01	0,2	57	<0,1	98		
NAV 7	<0,1	1,75	5,3	2	<20	132	0,3	3,38	<0,1	14,9	64	25,8	2,79	5	0,03	0,18	13	0,92	814	0,4	0,01	66,6	0,05	15,8	<0,05	0,2	5,3	<0,5	105	<0,2	5,6	0,02	0,2	39	<0,1	62		
NAV 8	<0,1	1,36	4,2	3,5	<20	93	0,2	3,28	<0,1	10,9	50	21,9	2,15	4	0,05	0,21	11	0,65	595	0,4	0,02	48,3	0,11	11,7	<0,05	0,1	4,1	<0,5	95	<0,2	4,3	0,01	0,1	29	<0,1	50		
NAV 9	<0,1	1,58	4,6	0,9	<20	114	0,3	3,66	<0,1	13,7	59	21,2	2,45	5	0,03	0,14	12	0,81	749	0,3	0,02	60,7	0,04	13,9	<0,05	0,1	4,7	<0,5	97	<0,2	5,1	0,02	0,1	33	<0,1	51		
NAV 10	<0,1	2,45	6,4	6,6	<20	176	0,5	3,61	0,1	16,5	83	35,9	3,53	7	0,07	0,23	16	1,06	867	0,4	0,02	84,1	0,04	20,3	<0,05	<0,1	7,1	<0,5	122	<0,2	7,5	0,01	0,2	49	<0,1	85		
NAV 11	<0,1	1,11	3,9	<0,5	<20	76	0,2	3,16	<0,1	10,5	47	15,4	1,89	4	0,02	0,13	9	0,62	545	0,3	0,01	46,7	0,03	10,5	<0,05	<0,1	3,7	<0,5	106	<0,2	3,9	0,02	<0,1	24	<0,1	40		
NAV 12	<0,1	0,77	2,1	<0,5	<20	30	<0,1	0,1	<0,1	3,5	24	12	1	2	0,03	0,08	9	0,11	157	0,3	0,02	11,6	0,01	9,9	<0,05	<0,1	1,7	<0,5	6	<0,2	3,1	0,01	<0,1	16	<0,1	13		
NAV 13	<0,1	1,13	14,7	4,4	<20	78	0,5	0,66	0,2	24	60	52,4	6,18	5	0,09	0,33	5	0,32	395	12,6	0,23	69,4	0,03	15,3	5,93	0,2	5,7	1,3	81	<0,2	5,5	0	0,3	30	<0,1	24		
NAV 14	<0,1	3,84	6,1	5,8	<20	208	0,6	0,94	0,2	19,5	120	58,8	4,05	11	0,08	0,39	18	1,34	461	0,4	0,12	119	0,06	27,6	<0,05	0,1	10,6	0,8	64	<0,2	7,3	0	0,3	71	<0,1	122		
NAV 15	<0,1	2,28	6,8	2,4	<20	174	0,4	4,23	0,2	18,6	82	35,1	3,51	7	0,04	0,23	15	1,13	1058	0,4	0,04	85,6	0,05	19,8	0,07	0,1	7	<0,5	121	<0,2	6,6	0,01	0,2	49	<0,1	80		
NAV 16	<0,1	1,48	4,7	1,5	<20	131	0,2	3,79	<0,1	13,2	58	21	2,37	5	0,01	0,17	12	0,81	644	0,2	0,02	56,7	0,05	13,2	0,05	0,1	4,5	<0,5	91	<0,2	4,8	0,02	0,1	33	<0,1	53		
NAV 17	<0,1	3,04	7,5	1,8	<20	184	0,6	2,8	0,2	21	98	42,3	4,24	9	0,04	0,32	17	1,31	951	0,5	0,18	99,6	0,04	21,3	<0,05	<0,1	8,7	0,6	115	<0,2	7,4	0,01	0,3	61	<0,1	99		
NAV 18	<0,1	3,01	7	5,3	<20	195	0,5	2,62	0,2	20,8	98	41,9	4,17	9	0,06	0,35	17	1,26	1058	0,5	0,08	97,6	0,05	24,6	<0,05	<0,1	8,8	0,6	108	<0,2	6,9	0,01	0,3	62	<0,1	105		
NAV 19	<0,1	1,84	5,4	2,8	<20	138	0,3	1,66	0,1	16,2	65	30	2,87	6	0,03	0,22	14	0,83	920	0,4	0,03	67,8	0,06	17,1	<0,05	0,1	5,1	<0,5	56	<0,2	4,2	0,01	0,2	43	<0,1	71		
NAV 20	<0,1	1,27	4	0,7	<20	128	0,2	4,18	<0,1	12,3	53	18,2	2,19	4	0,05	0,13	11	0,75	708	0,3	0,04	50,9	0,04	12,6	<0,05	0,1	4	<0,5	114	<0,2	4,6	0,02	0,1	30	<0,1	45		
NAV 21	<0,1	1,8	5,7	2	<20	78	0,3	6,47	<0,1	17,9	87	35,3	3,21	5	0,07	0,19	8	1,17	987	0,6	0,02	109	0,05	16,3	0,06	0,1	6,3	<0,5	177	<0,2	3,9	0,01	0,1	33	<0,1	72		
NAV 22	<0,1	1,15	5,4	1,8	<20	51	0,2	5,33	<0,1	12,9	64	17,6	2,27	4	0,04	0,14	9	0,88	710	0,6	0,02	70,4	0,04	12,1	<0,05	0,1	4,2	<0,5	137	<0,2	3,5	0,02	<0,1	26	<0,1	45		
NAV 23	<0,1	1,48	3,9	2,8	<20	114	0,3	3,66	0,1	14,3	57	30,7	2,5	5	0,06	0,24	13	0,57	984	0,2	0,02	57,6	0,03	12,3	<0,05	<0,1	4,5	<0,5	24	<0,2	5,1	0,01	0,1	33	<0,1	57		
NAV 24	<0,1	2,66	7,3	3,4	<20	86	0,4	2,39	0,2	18,3	98	33,2	3,97	8	0,05	0,29	11	1,05	873	0,5	0,03	104	0,04	20,6	<0,05	<0,1	7,7	<0,5	94	<0,2	5,1	0,01	0,2	57	<0,1	96		
NAV 25	<0,1	1,72	7,3	2	<20	63	0,3	3,64	0,1	14,3	61	38,5	2,81	5	0,07	0,2	11	0,72	803	0,7	0,02	61,5	0,05	22,3	<0,05	0,2	5,2	<0,5	103	<0,2	4,4	0,01	0,2	37	<0,1	66		
NAV 26	<0,1	1,7	5,8	2,6	<20	109	0,3	4,48	0,2	15,3	65	39,4	2,82	6	0,08	0,23	12	0,94	748	0,5	0,02	69,5	0,05	19,9	<0,05	0,2	4,9	<0,5	112	<0,2	4,1	0,01	0,2	38	<0,1	68		
NAV 27	<0,1	2,18	6,8	2,4	<20	88	0,3	4,11	0,1	16,6	85	29	3,41	7	0,05	0,28	12	1,04	887	0,6	0,07	91,2	0,04	21,4	<0,05	0,2	6,6	<0,5	102	<0,2	4,9	0,01	0,2	45	<0,1	79		
NAV 28	<0,1	3,42	8,5	4,3	<20	217	0,6	2,25	0,2	22,3	113	45,9	4,59	10	0,05	0,35	18	1,34	1012	0,5	0,11	112	0,05	24,2	<0,05	0,1	10,2	<0,5	98	<0,2	7,8	0,01	0,3	71	<0,1	112		
NAV 29	<0,1	1,87	6,1	2,2	<20	56	0,3	9,4	0,2	15,2	78	28,5	3,13	5	0,09	0,25	8	1,19	852	1,1	0,12	87,5	0,04	23,5	0,09	0,1	5,8	0,5	290	<0,2	4	0,01	0,1	37	<0,1	74		
NAV 30	<0,1	0,81	8,3	1,4	<20	22	<0,1	0,17	<0,1	7,9	37	11,5	1,43	3	0,01	0,1	8	0,5	557	0,3	0,02	36,9	0,01	6,5	<0,05	<0,1	2,6	<0,5	9	<0,2	2,7	0,03	<0,1	21	<0,1	29		
NAV 31	<0,1	0,94	3,4	0,8	<20	35	0,1	2,18	<0,1	9	47	11,7	1,68	3	0,02	0,09	15	0,7	506	0,2	0,02	37,8	0,03	9,5	<0,05	0,1	3,6	<0,5	67	<0,2	7,5	0,07	<0,1	25	<0,1	31		
NAV 32	<0,1	0,52	2,6	0,8	<20	17	<0,1	0,1	<0,1	5,2	31	28,9	1,01	2	0,02	0,06	8	0,3	271	0,5	0,02	23,6	0,01	6,2	<0,05	<0,1	2	<0,5										

Tabella 2 – Analisi in XRF relative ai campioni prelevati nella pianura pisana.

XRF (XF720)															
	Al2O3	CaO	Co	Cr2O3	Cu	Fe2O3	K2O	LOI	MgO	MnO	Ni	P2O5	SiO2	TiO2	Zn
Unit	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
MDL	0,01	0,01	0,001	0,005	0,002	0,01	0,005	-5,1	0,01	0,002	0,002	0,001	0,01	0,01	0,001
NAV 1	8,13	0,73	<0,001	0,019	<0,002	2,23	1.870	2,6	0,77	0,061	0,003	0,082	80,7	0,31	0,004
NAV 2	13,2	4,39	0,001	0,022	<0,002	4,45	2.390	5,9	2,79	0,106	0,009	0,129	63,3	0,57	0,006
NAV 3	14,9	3,27	0,001	0,023	0,002	5,36	2.520	6,3	3,12	0,16	0,01	0,151	61	0,66	0,007
NAV 4	14,1	0,9	0,001	0,021	<0,002	4,86	2.380	3,6	2,52	0,12	0,009	0,118	68	0,63	0,016
NAV 5	18,4	3,75	0,002	0,029	0,003	7,48	2.630	9,6	3,38	0,148	0,01	0,133	52	0,84	0,011
NAV 6	18,8	3,42	0,001	0,028	0,002	6,88	2.850	10,3	3,01	0,09	0,01	0,126	52,7	0,82	0,01
NAV 7	13,2	5,43	0,001	0,021	<0,002	4,84	2.080	7,5	2,13	0,112	0,006	0,122	61,7	0,61	0,006
NAV 8	11,1	5,06	<0,001	0,02	0,006	3,62	1.890	6,1	1,44	0,083	0,005	0,267	67,5	0,52	0,005
NAV 9	12	5,56	<0,001	0,019	<0,002	4,11	1.920	7,1	1,78	0,1	0,005	0,111	64,1	0,55	0,005
NAV 10	16	5,61	<0,001	0,025	0,004	6,28	2.390	9,5	2,67	0,119	0,008	0,122	54,1	0,74	0,009
NAV 11	10,2	5,02	<0,001	0,017	0,002	3,19	1.920	5,9	1,35	0,076	0,003	0,082	68,5	0,41	0,003
NAV 12	7,91	0,29	<0,001	0,02	<0,002	1,69	1.830	2	0,3	0,024	0,002	0,035	83,2	0,4	<0,001
NAV 13	12,2	1,09	0,001	0,019	0,003	10,4	2.390	35,1	1,23	0,054	0,005	0,104	35,4	0,52	0,002
NAV 14	21,4	1,31	0,002	0,032	0,005	6,97	3.120	11,2	3,29	0,058	0,013	0,159	51,6	0,79	0,012
NAV 15	14,9	5,97	0,001	0,023	0,002	5,82	2.260	9,3	2,56	0,132	0,008	0,118	56,6	0,7	0,008
NAV 16	11,9	5,57	<0,001	0,017	<0,002	3,97	1.950	7,1	1,79	0,087	0,005	0,112	64,3	0,56	0,005
NAV 17	17,9	4,26	0,001	0,027	0,003	7,23	2.630	9,9	3,12	0,125	0,009	0,138	52,6	0,82	0,01
NAV 18	17,8	3,99	0,002	0,028	0,003	7,27	2.660	9,9	3,06	0,141	0,01	0,157	53,6	0,82	0,011
NAV 19	13,6	2,67	0,001	0,019	0,004	4,8	2.100	6,2	1,98	0,122	0,006	0,155	65,8	0,69	0,006
NAV 20	10,9	6,45	<0,001	0,017	<0,002	3,64	1.800	7,5	1,65	0,096	0,005	0,105	65,1	0,49	0,004
NAV 21	12,2	8,98	<0,001	0,024	<0,002	5,17	1.930	12,2	2,5	0,121	0,009	0,126	53,5	0,62	0,006
NAV 22	9,88	7,63	<0,001	0,022	<0,002	3,56	1.710	8,5	1,78	0,092	0,006	0,1	64,1	0,49	0,005
NAV 23	12,8	0,93	0,001	0,018	<0,002	4,34	2.280	3,8	1,44	0,135	0,005	0,084	71,5	0,58	0,006
NAV 24	17,5	3,76	0,001	0,027	0,003	6,76	2.640	9,6	2,64	0,113	0,011	0,126	55,6	0,84	0,01
NAV 25	13,6	5,84	0,001	0,021	0,004	4,96	2.250	9,3	1,81	0,11	0,007	0,14	60,5	0,63	0,007
NAV 26	12,8	6,93	0,001	0,019	0,006	4,91	2.120	9,9	2,2	0,103	0,007	0,143	58,9	0,63	0,006
NAV 27	15,4	6,48	0,001	0,027	0,002	6,81	2.530	11	2,55	0,12	0,012	0,131	54,1	0,69	0,008
NAV 28	19,8	3,4	0,002	0,03	0,006	8,09	2.850	10,8	3,36	0,134	0,012	0,139	51	0,83	0,012
NAV 29	13,2	13,1	<0,001	0,023	0,002	5,25	2.230	16	2,68	0,109	0,009	0,121	46,4	0,62	0,008
NAV 30	9,81	0,42	<0,001	0,009	<0,002	2,25	2.260	1,6	1,04	0,072	0,002	0,04	79,5	0,24	0,002
NAV 31	9,76	4,18	<0,001	0,028	<0,002	3,39	1.940	4,4	1,57	0,094	0,003	0,074	72,1	0,68	0,003
NAV 32	7,43	0,39	<0,001	0,016	<0,002	1,69	1.800	1,5	0,59	0,042	<0,002	0,036	82,9	0,27	<0,001
NAV 33	7,88	4,2	<0,001	0,017	<0,002	2,14	1.810	4,5	0,83	0,055	0,002	0,052	76,5	0,33	0,002
NAV 34	8,58	3,22	<0,001	0,014	<0,002	2,21	1.970	4	1,01	0,052	0,003	0,055	76,5	0,32	0,002
NAV 35	8,32	0,84	0,001	0,026	<0,002	2,58	1.710	2	0,86	0,048	0,003	0,072	80,9	0,46	0,002
NAV 36	12,3	7,62	0,001	0,023	0,002	4,63	2.060	10,4	1,94	0,102	0,007	0,136	57,8	0,6	0,007
NAV 37	8,61	4,24	0,001	0,015	<0,002	2,4	2.000	4,4	0,98	0,074	0,004	0,063	74	0,29	0,003
NAV 38	8,93	3,49	<0,001	0,014	<0,002	2,3	1.950	3,4	1,03	0,052	0,003	0,057	75,4	0,31	0,002
NAV 39	11,6	4,49	0,001	0,018	<0,002	4	2.110	6	1,84	0,083	0,005	0,107	66,2	0,47	0,006
NAV 40	10,1	6,71	<0,001	0,017	0,004	3,73	1.860	7,6	1,6	0,079	0,003	0,085	64,6	0,41	0,006
NAV 41	8,83	0,4	<0,001	0,018	<0,002	2,5	1.720	2,1	0,58	0,024	<0,002	0,029	81,1	0,51	0,002
NAV 42	12,3	0,65	<0,001	0,02	<0,002	4,2	1.940	3,5	1,13	0,09	0,003	0,08	72,1	0,64	0,005
NAV 43	8,64	4,57	<0,001	0,01	<0,002	2,02	2.000	4,3	1,05	0,069	0,002	0,046	74,1	0,22	0,003
NAV 44	7,75	2,9	<0,001	0,011	<0,002	1,78	1.820	2,8	0,79	0,062	<0,002	0,043	77,7	0,26	<0,001
NAV 45	8,42	0,74	<0,001	0,022	<0,002	2,39	1.850	1,2	0,98	0,087	<0,002	0,066	80,2	0,47	0,002
NAV 46	8,28	4,71	<0,001	0,014	<0,002	2,27	1.930	4,8	1	0,049	<0,002	0,053	73,5	0,26	0,002
NAV 47	10,9	0,85	<0,001	0,022	<0,002	3,74	1.800	3,2	0,78	0,04	<0,002	0,051	75,6	0,58	0,003
NAV 48	15,9	0,54	0,001	0,026	0,002	5,85	2.010	4,7	1,92	0,118	0,009	0,027	65,3	0,73	0,007
NAV 49	13,8	0,58	<0,001	0,021	0,003	5	1.980	3,8	1,17	0,093	0,004	0,078	69,8	0,74	0,006
NAV 50	15,6	1,1	0,004	0,027	<0,002	8,22	1.750	6	1,17	0,235	0,005	0,04	62,9	0,72	0,006

Tabella 3 – Analisi in acqua regia ICP-ES/MS relative ai campioni prelevati lungo il Canale dei Navicelli.

Acqua Regia (AQ 200)																																					
	Ag	Al	As	Au	B	Ba	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Hg	K	La	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Se	Si	Sr	Te	Th	Ti	Tl	V	W	Zn	
Unit	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM
MDL	0,1	0,01	0,5	0,5	20	1	0,1	0,01	0,1	0,1	1	0,1	0,01	1	0,01	0,01	1	0,01	1	0,1	0,001	0,1	0	0,1	0,05	0,1	0,1	0,5	1	0,2	0,1	0	0,1	2	0,1	1	
NC1	2,1	0,85	5,3	239	<20	149	3,3	14	15,2	7,7	98	65	1,76	2,0	34	0,15	10	0,8	536	2,4	0,485	34,1	0,06	128	1,09	1,8	2,6	0,5	185	<0,2	3,3	0,01	0,1	20	0,2	211	
NC2	15,7	2,11	6,1	51,1	<20	137	1,8	5,63	16,9	17,8	230	143	3,23	7	0,38	0,37	16	1,22	540	8,6	0,45	80,6	0,12	77,9	1,19	1	5,6	1,4	290	<0,2	4,3	0,01	0,3	49	0,1	586	
NC3	8,2	1,46	6,9	45,4	<20	110	1,6	11	17,4	14,3	202	120	2,71	4	0,34	0,24	13	1,49	582	13	0,457	64,5	0,14	68,1	1,35	1,5	3,9	1,1	727	<0,2	2,8	0,01	0,3	36	0,2	597	
NC4	0,4	2,02	7,9	9,1	<20	105	0,5	3,75	0,5	17,5	77	43,7	3,28	7	0,09	0,31	13	1,14	828	2,2	0,171	80,2	0,06	24,3	1,04	0,4	6,2	<0,5	163	<0,2	5,8	0,01	0,2	43	<0,1	109	
NC5	1,1	2,06	7,2	11,3	<20	121	1,2	5,49	1	17	270	110	3,6	7	0,19	0,33	13	1,24	511	2,6	0,317	82,5	0,13	42,1	0,89	1,3	6,2	0,6	236	<0,2	5,1	0,01	0,2	44	0,1	230	
NC6	0,3	2,31	6,7	13	<20	162	0,6	3,05	0,3	18,4	90	47,1	3,82	7	0,12	0,36	15	1,21	507	0,7	0,18	90,8	0,08	26,1	0,1	0,2	7,1	<0,5	115	<0,2	6	0,01	0,2	51	<0,1	111	
NC7	1,8	1,8	7,4	107	<20	99	1,5	4,7	1	15,4	81	110	2,88	6	0,45	0,29	11	1,06	404	3,3	0,346	73,4	0,12	45,3	1,02	5,6	5,1	1	128	<0,2	4,1	0,01	0,2	39	<0,1	293	
NC8	0,5	2,42	7	24,7	<20	76	0,7	3,75	0,3	19,8	94	68,3	3,98	8	0,14	0,34	15	1,23	651	1,4	0,21	93,4	0,1	32,9	0,43	0,3	7,9	0,6	111	<0,2	6,7	0,01	0,2	53	<0,1	161	
NC9	0,2	2,6	8,4	8	<20	141	0,5	3,1	0,3	19,7	95	52,5	4,25	8	0,07	0,36	15	1,26	720	1,1	0,196	96,3	0,08	158	0,5	1,4	8	0,7	117	<0,2	7,2	0,01	0,2	54	<0,1	122	
NC10	0,4	1,91	7,2	15,6	<20	93	0,5	3,64	0,5	14,7	73	62,3	3,12	6	0,12	0,28	12	0,95	394	2,5	0,307	69,2	0,08	29,3	1	0,4	5,6	0,8	180	<0,2	4,7	0,01	0,2	40	<0,1	142	
NC11	<0,1	0,79	3,5	1,4	<20	76	0,1	1,74	0,1	7,6	30	18,6	1,52	3	0,14	0,13	10	0,34	222	0,5	0,349	21,3	0,05	11,5	0,15	0,1	2,5	<0,5	95	<0,2	3,6	0,01	<0,1	18	<0,1	45	
NC12	0,1	1,83	5,2	13,7	<20	94	0,4	6,35	0,3	16,8	77	39,9	3,23	6	0,56	0,32	13	1,04	694	0,8	0,467	74,2	0,09	29,4	0,28	0,3	5,5	0,6	126	<0,2	4,4	0,01	0,2	39	<0,1	146	
NC13	0,2	1,52	6,6	6,4	<20	30	0,3	2,59	0,3	13,9	55	43,2	2,73	4	0,1	0,23	17	0,72	283	2,8	0,562	57,3	0,11	20,6	1,1	0,4	4	0,6	121	<0,2	4,3	0,01	0,1	31	<0,1	130	
NC14	0,1	1,25	5,4	3,8	<20	30	0,2	4,9	0,2	13,2	47	29,8	2,44	4	0,06	0,21	10	0,78	312	1,6	0,701	52,6	0,1	17,9	0,61	0,3	3,4	0,8	189	<0,2	3	0,01	0,1	25	<0,1	105	
NC15	0,1	1,51	6,5	4,8	<20	33	0,3	5,57	0,3	16,4	57	37,6	2,84	5	0,06	0,26	12	0,93	390	1,7	0,863	62,0	0,11	20,6	0,65	0,4	4,1	<0,5	243	<0,2	3,5	0,01	0,2	33	<0,1	123	
NC16	0,6	1,16	4,4	21,6	<20	66	0,3	3,77	0,1	12,3	54	45,9	2,96	4	1,16	0,26	10	0,73	510	0,3	0,237	52,2	0,25	191	0,05	0,5	3,6	<0,5	147	<0,2	3,4	0,01	0,1	26	1,3	91	
NC17	0,3	1,86	8,1	12,1	20	56	0,5	5,88	0,4	16,6	75	50,3	3,34	6	0,13	0,32	12	1,3	610	1,2	1,085	73,7	0,13	32,6	0,43	0,2	5,4	0,5	378	<0,2	4,7	0,01	0,2	38	<0,1	147	

Tabella 4 – Analisi in XRF relative ai campioni prelevati lungo il Canale dei Navicelli.

XRF (XF720)															
	Al2O3	CaO	Co	Cr2O3	Cu	Fe2O3	K2O	LOI	MgO	MnO	Ni	P2O5	SiO2	TiO2	Zn
Unit	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
MDL	0,01	0,01	<0,001	0,005	0,002	0,01	0,005	-5,1	0,01	0,002	0,002	0,001	0,01	0,01	0,001
NC1	6,73	20,9	<0,001	0,052	0,005	2,94	1.210	20,3	1,8	0,072	0,002	0,151	41,4	0,26	0,026
NC2	13,6	8,93	<0,001	0,053	0,014	6,06	2.220	19,8	2,99	0,08	0,008	0,337	43,1	0,6	0,069
NC3	10,4	17,3	<0,001	0,045	0,01	4,9	1.730	24,4	3,4	0,082	0,006	0,379	33,4	0,47	0,071
NC4	15,5	6,12	<0,001	0,025	0,005	6,16	2.590	9,7	2,96	0,119	0,008	0,168	52,5	0,7	0,017
NC5	14,3	8,18	<0,001	0,145	0,011	6,25	2.400	14,3	2,94	0,069	0,008	0,34	47,1	0,64	0,027
NC6	16,5	4,6	<0,001	0,026	0,003	6,64	2.780	10	3	0,071	0,009	0,22	53,4	0,74	0,012
NC7	13,3	7,11	<0,001	0,024	0,009	5,1	2.270	13,4	2,52	0,058	0,006	0,311	51,4	0,57	0,031
NC8	16,3	5,49	<0,001	0,028	0,006	6,89	2.680	11	2,99	0,088	0,009	0,273	51,4	0,72	0,018
NC9	18,4	4,63	<0,001	0,03	0,004	7,48	3.050	10,5	3,21	0,097	0,01	0,235	49,9	0,76	0,014
NC10	13,7	5,65	<0,001	0,025	0,005	5,46	2.350	12	2,32	0,055	0,006	0,212	54,8	0,55	0,016
NC11	8,57	2,79	<0,001	0,016	0,002	2,46	1.810	4,9	0,73	0,032	0,002	0,118	75	0,34	0,004
NC12	12,8	8,92	<0,001	0,024	0,003	5,4	2.230	12,2	2,42	0,09	0,005	0,228	50,9	0,61	0,016
NC13	11,1	4,27	<0,001	0,006	0,003	5,08	1.890	9,2	1,76	0,063	0,005	0,28	61,6	0,7	0,014
NC14	10,5	7,55	<0,001	0,016	<0,002	4,11	2.090	12	1,79	0,043	0,004	0,239	58	0,34	0,011
NC15	11,8	8,37	<0,001	0,019	<0,002	4,95	2.140	14,6	2,17	0,053	0,005	0,284	51,7	0,42	0,014
NC16	10,4	5,76	<0,001	0,019	0,006	4,88	2.100	7,2	1,66	0,073	0,005	0,63	64,3	0,42	0,01
NC17	13,9	8,96	<0,001	0,024	0,003	5,91	2.410	16,3	3,08	0,084	0,006	0,339	45	0,55	0,016

Tabella 5 – Dati relativi alle estrazioni con nitrato d'ammonio eseguite sui campioni prelevati nel Canale dei Navicelli.

Nitrato d'Ammonio (LH107)																			
	Unit	MDL	NC1	NC2	NC3	NC4	NC5	NC6	NC7	NC8	NC9	NC10	NC11	NC12	NC13	NC14	NC15	NC16	NC17
Ag	PPB	3	13	117	74	N.A.	N.A.	N.A.	<3	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<3	N.A.
Al	PPM	1	2	9	10	N.A.	N.A.	N.A.	7	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	2	N.A.
As	PPB	25	<25	55	47	N.A.	N.A.	N.A.	41	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	36	N.A.
Au	PPB	1	5	7	5	N.A.	N.A.	N.A.	2	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	2	N.A.
Ba	PPB	50	4097	10343	6047	N.A.	N.A.	N.A.	7374	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	5276	N.A.
Be	PPB	5	<5	<5	<5	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.
Bi	PPB	5	<5	8	<5	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.
Ca	PPM	5	2778	3084	3320	N.A.	N.A.	N.A.	2541	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1274	N.A.
Cd	PPB	5	246	203	193	N.A.	N.A.	N.A.	19	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.
Ce	PPB	5	<5	31	25	N.A.	N.A.	N.A.	11	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.
Co	PPB	5	15	52	69	N.A.	N.A.	N.A.	52	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	15	N.A.
Cs	PPB	5	38	96	45	N.A.	N.A.	N.A.	52	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	45	N.A.
Cu	PPB	10	445	1284	1371	N.A.	N.A.	N.A.	1325	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	543	N.A.
Dy	PPB	5	<5	<5	<5	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.
Er	PPB	5	<5	<5	<5	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.
Eu	PPB	5	<5	<5	<5	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.
Fe	PPM	5	<5	12	12	N.A.	N.A.	N.A.	6	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.
Ga	PPB	20	<20	<20	<20	N.A.	N.A.	N.A.	<20	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<20	N.A.
Gd	PPB	5	<5	<5	<5	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.
Ge	PPB	50	<50	<50	<50	N.A.	N.A.	N.A.	<50	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<50	N.A.
Hf	PPB	20	<20	<20	<20	N.A.	N.A.	N.A.	<20	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<20	N.A.
Hg	PPB	5	5	<5	<5	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.
Ho	PPB	20	<20	<20	<20	N.A.	N.A.	N.A.	<20	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<20	N.A.
In	PPB	10	<10	<10	<10	N.A.	N.A.	N.A.	<10	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<10	N.A.
K	PPM	5	690	1102	808	N.A.	N.A.	N.A.	715	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	648	N.A.
La	PPB	5	<5	13	11	N.A.	N.A.	N.A.	5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.
Li	PPB	20	359	582	405	N.A.	N.A.	N.A.	515	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	382	N.A.
Lu	PPB	5	<5	<5	<5	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.
Mg	PPM	1	824	1111	1124	N.A.	N.A.	N.A.	1074	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	485	N.A.
Mn	PPB	50	2714	3642	3470	N.A.	N.A.	N.A.	4707	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	3504	N.A.
Mo	PPB	10	203	1769	3356	N.A.	N.A.	N.A.	1146	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	66	N.A.
Nb	PPB	10	<10	<10	<10	N.A.	N.A.	N.A.	<10	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<10	N.A.
Nd	PPB	5	<5	7	12	N.A.	N.A.	N.A.	7	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.
Ni	PPB	25	63	207	199	N.A.	N.A.	N.A.	153	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<25	N.A.
P	PPM	5	<5	10	11	N.A.	N.A.	N.A.	7	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	8	N.A.
Pb	PPB	20	52	46	53	N.A.	N.A.	N.A.	153	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	51	N.A.
Pr	PPB	5	<5	<5	<5	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.
Rb	PPB	5	897	2490	1365	N.A.	N.A.	N.A.	1367	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1251	N.A.
Re	PPB	2	<2	<2	<2	N.A.	N.A.	N.A.	<2	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<2	N.A.
Sb	PPB	5	24	51	68	N.A.	N.A.	N.A.	207	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	17	N.A.
Sc	PPB	100	<100	<100	<100	N.A.	N.A.	N.A.	<100	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<100	N.A.
Se	PPB	50	56	81	67	N.A.	N.A.	N.A.	56	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<50	N.A.
Sm	PPB	5	<5	<5	<5	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.
Sn	PPB	5	<5	26	19	N.A.	N.A.	N.A.	5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.
Sr	PPB	20	19508	33080	33334	N.A.	N.A.	N.A.	22457	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	14769	N.A.
Ta	PPB	20	<20	<20	<20	N.A.	N.A.	N.A.	<20	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<20	N.A.
Tb	PPB	5	<5	<5	<5	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.
Te	PPB	20	<20	<20	<20	N.A.	N.A.	N.A.	<20	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<20	N.A.
Th	PPB	20	<20	30	<20	N.A.	N.A.	N.A.	<20	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<20	N.A.
Ti	PPM	1	<1	<1	<1	N.A.	N.A.	N.A.	<1	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<1	N.A.
Tl	PPB	1	1	10	5	N.A.	N.A.	N.A.	7	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	6	N.A.
Tm	PPB	5	<5	<5	<5	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.
U	PPB	5	50	133	171	N.A.	N.A.	N.A.	59	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	18	N.A.
V	PPB	50	<50	56	53	N.A.	N.A.	N.A.	74	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<50	N.A.
W	PPB	10	<10	<10	<10	N.A.	N.A.	N.A.	<10	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<10	N.A.
Y	PPB	5	<5	11	11	N.A.	N.A.	N.A.	6	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.
Yb	PPB	5	<5	<5	<5	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<5	N.A.
Zn	PPB	25	1059	2652	2963	N.A.	N.A.	N.A.	1039	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	56	N.A.
Zr	PPB	20	<20	<20	<20	N.A.	N.A.	N.A.	<20	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	<20	N.A.