

CARATTERIZZAZIONE GEOCHIMICA DEI SEDIMENTI DEL PORTO DI NAPOLI

E. Marsella, M. Sprovieri, A. Bellonia, B. Bianchi, P. Buonocunto, E. Canzanella, P. Capone, C. d'Isanto, A. De Rosa, M.L. Feo, L. Ferraro, R. Ferraro, S. Gherardi, L. Giordano, M. Iavarone, F. Lirer, S. Musella, S. Passaro, N. Pelosi, L. Prevedello, F. Rinaldini, S. Ruggieri, P. Rumolo, M. Vallefucio, D. Salvagio Manta, S. Sammartino, S. Tamburrino e I. Alberico

Istituto ambiente Marino Costiero – CNR, Napoli



Dicembre 2005

INDICE DEGLI ARGOMENTI

INTRODUZIONE	5
MORFOLOGIA, BATIMETRIA, GEOLOGIA, SEDIMENTOLOGIA DEL PORTO DI NAPOLI E DELLE AREE LIMITROFE	8
LA MORFOLOGIA DELLA CITTA' DI NAPOLI	8
IDROGRAFIA SUPERFICIALE DELLA CITTA' DI NAPOLI	9
LA GEOLITOLOGIA DEL SOTTOSUOLO DELLA CITTA' DI NAPOLI	11
La piana del Sebeto-Volla	11
LA BATIMETRIA DEL PORTO DI NAPOLI	12
LA GEOLOGIA DEL PORTO DI NAPOLI	14
Breve cronistoria del porto di Napoli	14
CARATTERISTICHE TECNICHE DEL PORTO DI NAPOLI	16
GEOMORFOLOGIA E GEOLOGIA DEL PORTO DI NAPOLI NEGLI ULTIMI 12.000 ANNI	16
I SITI DI CAMPIONAMENTO	24
METODICHE DI CAMPIONAMENTO ED ANALISI	27
METODOLOGIE DI CAMPIONAMENTO E TRATTAMENTO DEI CAMPIONI	27
METODICHE DI INDAGINE E COMPARABILITA' DELLE METODICHE ANALITICHE UTILIZZATE NELLE DIVERSE FASI DI LAVORO	29
METODOLOGIE GEOSTATISTICHE DI INTERPOLAZIONE	31
RISULTATI	35
LE CONDIZIONI CHIMICO-FISICHE DEI SEDIMENTI (I VALORI DI pH ED Eh)	35
LA SEDIMENTOLOGIA DEL PORTO DI NAPOLI	41
Caratterizzazione granulometrica dei sedimenti prelevati nel Porto di Napoli	41
Discussione delle mappe di distribuzione della percentuale di sabbia per i vari intervalli	41
LA MINERALOGIA DEI SEDIMENTI	46
LA DISTRIBUZIONE DELLA MATERIA ORGANICA TOTALE (TOC)	48
METALLI PESANTI	49
Il problema delle soglie	49
I valori di background	50
Descrizione dei valori di concentrazione dei metalli pesanti all'interno del Porto di Napoli	55
I Box-Wiskers plot	56
Profili di distribuzione dei metalli lungo le carote di sedimento	79

Fig. 37. Profili verticali di concentrazione (valori mediani) dei metalli pesanti analizzati nei sedimenti del Porto di Napoli. I fattori di arricchimento	80
I fattori di arricchimento	81
Metalli pesanti e sedimentologia	82
Distribuzione del Cromo esavalente	84
Bio-disponibilità dei metalli pesanti	87
COMPOSTI ORGANICI	93
Gli idrocarburi pesanti (C>12)	94
Gli idrocarburi volatili (C<12)	95
Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e composti organoclorurati (PCB e Pesticidi)	96
Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA)	97
Le coppie isomeriche degli IPA	99
I PCB totali	101
I Pesticidi	102
I Clorofenoli e i Clorobenzeni	103
I composti organostannici	103
La matrice di correlazione	105
Analisi delle componenti principali (PCA)	108
Diossine e Furani	110
Fig. 54. Mappa di distribuzione di Diossine e Furani presenti nei campioni superficiali (0-20 cm) dei sedimenti del Porto di Napoli	
LE MAPPE DI DISTRIBUZIONE DI METALLI E COMPOSTI ORGANICI	110
LE MAPPE DI DISTRIBUZIONE DI METALLI E COMPOSTI ORGANICI	111
Livello 0-20 (Tavola 1a e 1b)	111
Livello 30-50 (Tavola 2a e 2b)	112
Livello 100-120 (Tavola 3a e 3b)	112
Livello 180-200 (Tavola 4a e 4b)	113
TEST DI CESSIONE	115
ECOSISTEMA A FORAMINIFERI BENTONICI IN AREE SELEZIONATE DEL PORTO DI NAPOLI E LORO RELAZIONE CON LA DISTRIBUZIONE DEI METALLI PESANTI	116
INTRODUZIONE	116
RISULTATI	118
Metalli pesanti	118
Associazione a foraminiferi bentonici	119
Cluster analysis	121
Discussione	122
Considerazioni conclusive	124
UNA PROPOSTA PER LA DETOSSIFICAZIONE IN SITU DEI SEDIMENTI INQUINATI	126
USO DI TRATTAMENTI MECCANOCHEMICI IN CAMPO AMBIENTALE	126
DETOSSIFICAZIONE DA COMPOSTI ORGANICI TRAMITE TECNICHE CHIMICHE	127
CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE	130
RINGRAZIAMENTI	135

BIBLIOGRAFIA	136
APPENDICE	147
Metodiche analitiche	147
Carbonio Totale (TOC) e Azoto Totale	147
Cianuri liberi	147
Fosfati	148
Metalli pesanti (Cr, Cu, Ni, Pb, V, Sn, Co, Zn, Hg, Cd, As, Fe, Al)	149
Analisi di Cromo Esavalente	150
Idrocarburi C<12	152
Idrocarburi C>12	154
Idrocarburi Policiclici Aromatici	154
PCB	158
Pesticidi organoclorurati	160
Diossine e Furani	163
Clorobenzeni (tetra, penta ed esa)	165
Clorofenoli	167
ΣTBT	168
Amianto	169
Analisi granulometrica	169
Analisi microbiologiche	170

INTRODUZIONE

Dall'aprile 2001 l'Istituto CNR per l'Ambiente Marino Costiero (IAMC) di Napoli ha intrapreso, per mandato dell'Autorità Portuale, una serie di studi finalizzati alla caratterizzazione chimica, fisica e biologica dei sedimenti del Porto di Napoli, allo scopo di caratterizzarne lo stato di inquinamento. La raccolta dei campioni e l'acquisizione dei dati analitici sono state suddivise in quattro fasi temporali diverse, ognuna con obiettivi differenziati, legati alla caratterizzazione di altrettante aree della zona investigata. La caratterizzazione ambientale più recente interessata lo studio di circa 760 campioni raccolti in tutta l'area portuale di Napoli con campionamento regolare a maglia di circa 150m, come indicato dai protocolli operativi dell'ICRAM.

Il numero totale di campioni studiati nelle diverse fasi di lavoro ammonta a più di 1500, distribuiti spazialmente secondo maglie di campionamento differenti e generalmente distribuiti lungo quattro o cinque livelli di profondità. Una minima parte dei campioni studiati è relativo al solo velo superficiale di sedimento.

Su tutti i campioni sono stati determinati i valori di concentrazione di 16 Idrocarburi Policiclici Aromatici, 40 congeneri di PCB considerati particolarmente tossici per l'ambiente e 13 congeneri di pesticidi organoclorurati. Sono stati inoltre determinati i valori di concentrazione di 61 molecole di idrocarburi volatili, la concentrazione di idrocarburi pesanti ($C>12$), Clorofenoli, Clorobenzeni, materia organica totale, Cianuri liberi, Fosfati e azoto totale e, su alcuni selezionati livelli superficiali, le concentrazioni di Diossine e Furani, Amianto e composti organostannici (ΣTBT). Su tutti i campioni sono stati misurati i valori di concentrazione di 11 metalli pesanti, nonché le proprietà fisiche (Eh, pH, densità, etc.), le percentuali relative alle diverse classi granulometriche e le percentuali di abbondanza di alcune specie di microrganismi utili per la determinazione dello stato di tossicità del sedimento.

Per discriminare gli effetti di inquinamento da parte dei metalli pesanti sul sedimento dalla componente litogenica naturale, l'Istituto ha condotto uno studio su aree marine costiere dell'area centro meridionale della Campania, caratterizzate da scarso contributo antropico e in grado di fornire i valori di background per il sistema investigato, contraddistinto da proprietà petrochimiche affini a quelle dell'area del Porto di Napoli. Un ulteriore valore di background per tutti i microinquinanti studiati è rappresentato dalla campionatura, relativa all'ultima fase di acquisizione, di 16 campioni superficiali prelevati nell'area del Golfo di Napoli,

esattamente a ridosso della Diga Foranea del Porto e quindi meno soggetti a forte input antropico.

La discussione sulla distribuzione dei diversi microinquinanti prende in considerazione sia la loro distribuzione spaziale per i diversi livelli di profondità investigati, che i loro profili di variazione lungo le carote prelevate per cinque livelli.

Uno studio pilota, condotto su 25 campioni superficiali prelevati in tutta l'area portuale, ha permesso di identificare le diverse fasi mineralogiche all'interno delle quali sono contenuti i diversi metalli pesanti analizzati e di definire quindi la potenziale biodisponibilità degli stessi e il potenziale pericolo sull'ecosistema bentonico dell'area. Tali dati hanno permesso di interpretare in maniera più approfondita la pericolosità legata al superamento di soglie di concentrazione definite di rischio per i diversi elementi in tracce analizzati.

L'applicazione di concetti di statistica esplorativa e di sofisticati algoritmi di geostatistica univariata e multivariata hanno permesso di estrarre dall'ampio dataset disponibile il massimo di informazioni utili per una precisa caratterizzazione geochemica dei sedimenti del Porto di Napoli.

Per un'approfondita valutazione del dataset geochemico, vengono proposti alcuni paragrafi descrittivi della geologia e della batimetria dell'area portuale, della geologia e idrologia dell'area della città, limitrofa al Porto, nonché un'accurata descrizione della sedimentologia dell'area portuale, tutte componenti essenziali per un'accurata valutazione dei pattern geochemici mostrati dai vari microinquinanti organici ed inorganici analizzati. La distribuzione di questi composti è infatti considerata in parte strettamente legata a tali parametri e in parte più direttamente connessa a fonti di inquinamento puntuali o zonali. A tale proposito verranno discusse le possibili relazioni tra la distribuzione dei diversi microinquinanti e la presenza dei 20 scarichi (di natura diversa) che sono presenti nelle diverse Darsene del Porto di Napoli. Tale valutazione permette di stabilire il ruolo potenziale delle diverse componenti di impatto sull'inquinamento chimico dell'area portuale nella sua interezza.

Un capitolo è stato dedicato allo studio di possibili relazioni tra lo stato dell'ecosistema bentonico (associazioni a foraminiferi bentonici) nell'area investigata e la distribuzione di alcuni microinquinanti selezionati. Tale approccio ha permesso di verificare una stretta relazione tra specie diverse dell'associazione a foraminiferi bentonici e la distribuzione di determinati metalli pesanti, offrendo un interessante strumento di biomonitoraggio per aree fortemente soggette ad input antropico.

Un ultimo capitolo è infine dedicato alla proposta di una serie di metodologie di “remediation” in situ dei sedimenti da inquinamento da metalli pesanti e Idrocarburi Policiclici Aromatici. Tali metodologie sono oggetto di studio di due tesi di Dottorato di Ricerca condotte presso l’Istituto IAMC e certamente rappresentano modelli di intervento di particolare interesse per una metodica alternativa di risanamento dei sedimenti studiati.

Quello che viene presentato in questo lavoro, rappresenta un primo tentativo di sintesi del dataset chimico-fisico a disposizione per il Porto di Napoli che, a sua volta, rappresenta un interessante caso studio per l’indagine di aree fortemente sottoposte ad impatto antropico e pressione da parte di aree urbane importanti.

Alcune precisazioni prima di passare alla descrizione dei dati e alla loro interpretazione.

Questa relazione considera solo gli argomenti che direttamente o indirettamente possono contribuire ad una corretta interpretazione del dataset geochimico a disposizione.

In seguito verranno presentati e discussi solo parte dei dati geochimici che si ritiene siano più significativi per una corretta valutazione dello stato di inquinamento chimico del Porto di Napoli. Ciò non implica che una più approfondita indagine interpretativa dell’intero dataset, che tra l’altro è in corso presso il l’Istituto IAMC-CNR di Napoli, non necessiti di una integrazione completa dei dati a disposizione. Il dataset completo è disponibile in formato cartaceo e digitale (tabelle Excel), all’interno dei diversi report di lavoro consegnati all’Autorità Portuale al termine di ognuna delle fasi di caratterizzazione.

Come ultima considerazione, ricordiamo che i dati presentati in questo lavoro sono depositati in formato elettronico e come certificati di laboratorio presso gli uffici dell’Autorità Portuale di Napoli e sono disponibili a richiesta per ulteriori indagini e approfondimenti.

MORFOLOGIA, BATIMETRIA, GEOLOGIA, SEDIMENTOLOGIA DEL PORTO DI NAPOLI E DELLE AREE LIMITROFE

LA MORFOLOGIA DELLA CITTA' DI NAPOLI

Per potere verificare il ruolo del sistema territoriale limitrofo sull'inquinamento dei sedimenti del porto di Napoli, abbiamo ritenuto opportuno descrivere, seppur sommariamente, la morfologia della città di Napoli e le possibili vie morfologiche di trasporto di microinquinanti da terra a mare.

I limiti amministrativi del comune di Napoli racchiudono un'area di 117.27 kmq. In questa area la morfologia risulta alquanto articolata. La quota più elevata è rappresentata dalla collina dei Camaldoli (454 m s.l.m.) che si affaccia ad Ovest, con pareti a picco a forma di anfiteatro, sulle piane di Pianura (175 m s.l.m.) e di Soccavo (100 m s.l.m.), connesse in direzione sud-est alla più ampia piana di Fuorigrotta-Bagnoli (Fig. 1).

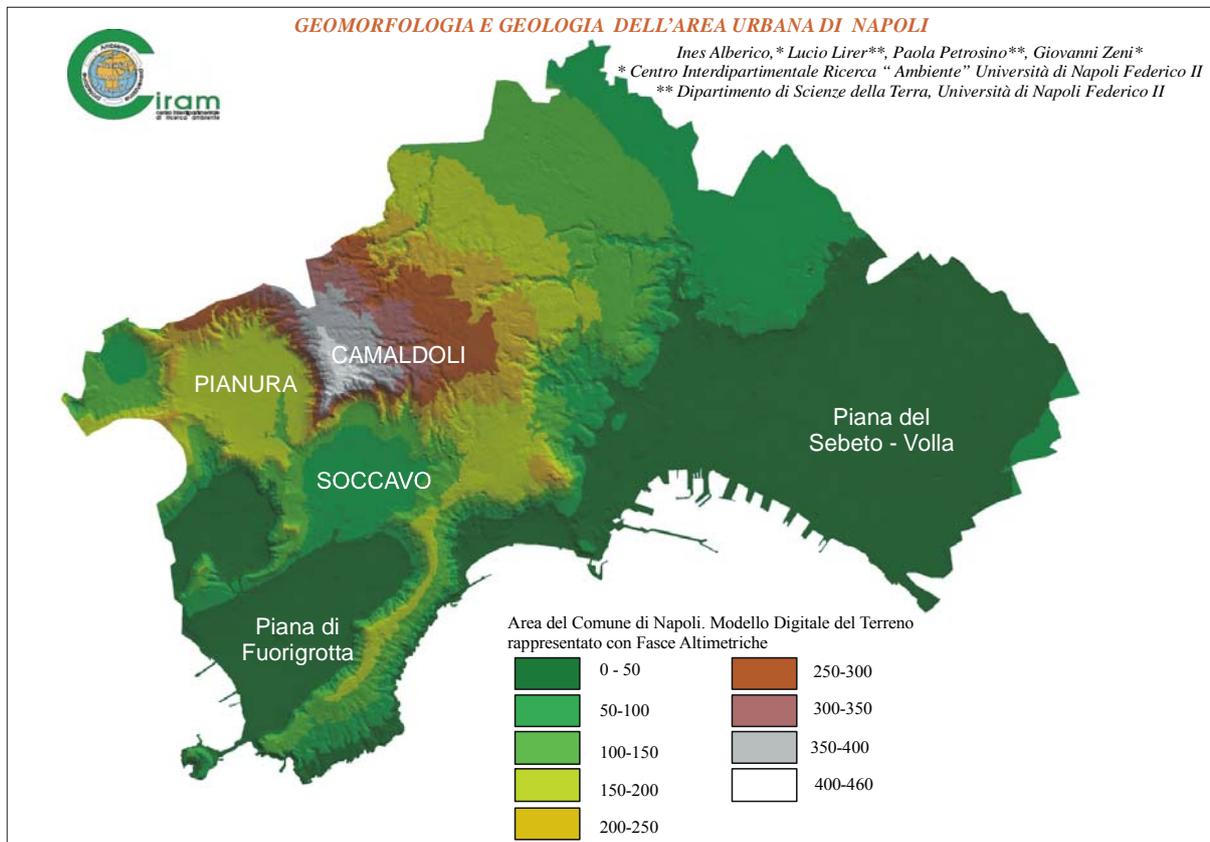


Fig. 1. Geomorfologia e Geolitologia dell'area urbana di Napoli.

Dalla collina dei Camaldoli si passa, in direzione SE, attraverso una flessura, al pianoro del Vomero che presenta una propria culminazione con la zona di S. Martino. Dal Vomero si diparte un costone stretto e continuo che costituisce la collina di Posillipo degradante, con salti morfologici, nell'ampia piana costiera di Fuorigrotta-Bagnoli (Fig. 1).

In direzione NE si registra una graduale variazione di pendenza dalla culminazione dei Camaldoli alla piana dell'aeroporto di Capodichino, che ad oriente fa transizione alla parte alta della depressione del Sebeto-Volla. Tale piana si estende, con forma triangolare, fino alla zona portuale napoletana.

Questa complessa articolazione morfologica in un'area molto ristretta è unicamente conseguenza della intensa attività vulcanica a forte carattere esplosivo che ha caratterizzato i Campi Flegrei negli ultimi 10.000 anni (Alberico et al., 2003; Alberico et al., 2004).

L'articolazione del territorio è oltremodo legata anche alle variazioni litologiche che i terreni affioranti presentano nel territorio comunale. Infatti, si osservano alternanze di termini litologici estremamente litoidi e potenti, tali da essere ampiamente utilizzati nel passato come materiale da costruzione (tufo giallo, caratterizzato da un'estrema leggerezza conseguente della sua bassa densità) o ornamentale (piperno), con terreni incoerenti (le cosiddette pozzolane) a luoghi in banchi, potenti varie decine di metri, ovvero stratificati con spessori intorno ai 15-20 metri.

IDROGRAFIA SUPERFICIALE DELLA CITTA' DI NAPOLI

Nella zona orientale della provincia di Napoli possono essere individuati i seguenti bacini idrografici: il bacino dei Regi Lagni, il bacino dell'alveo dei Camaldoli, il bacino di Lago Patria, il Bacino dei Campi Flegrei, i Bacini di Ischia e Procida, il bacino della piana di Volla (Fig. 2). I bacini sopra menzionati sono caratterizzati da aree colanti modeste e da un reticolo idrografico a regime tipicamente torrentizio. Le zone montane e pedemontane presentano pendenze medie talvolta elevate ed incisioni profonde con un elevato trasporto solido verso valle. Le zone vallive si sviluppano in aree originariamente paludose in cui la difficoltà di smaltimento delle acque zenitali è stata migliorata con interventi di bonifica.

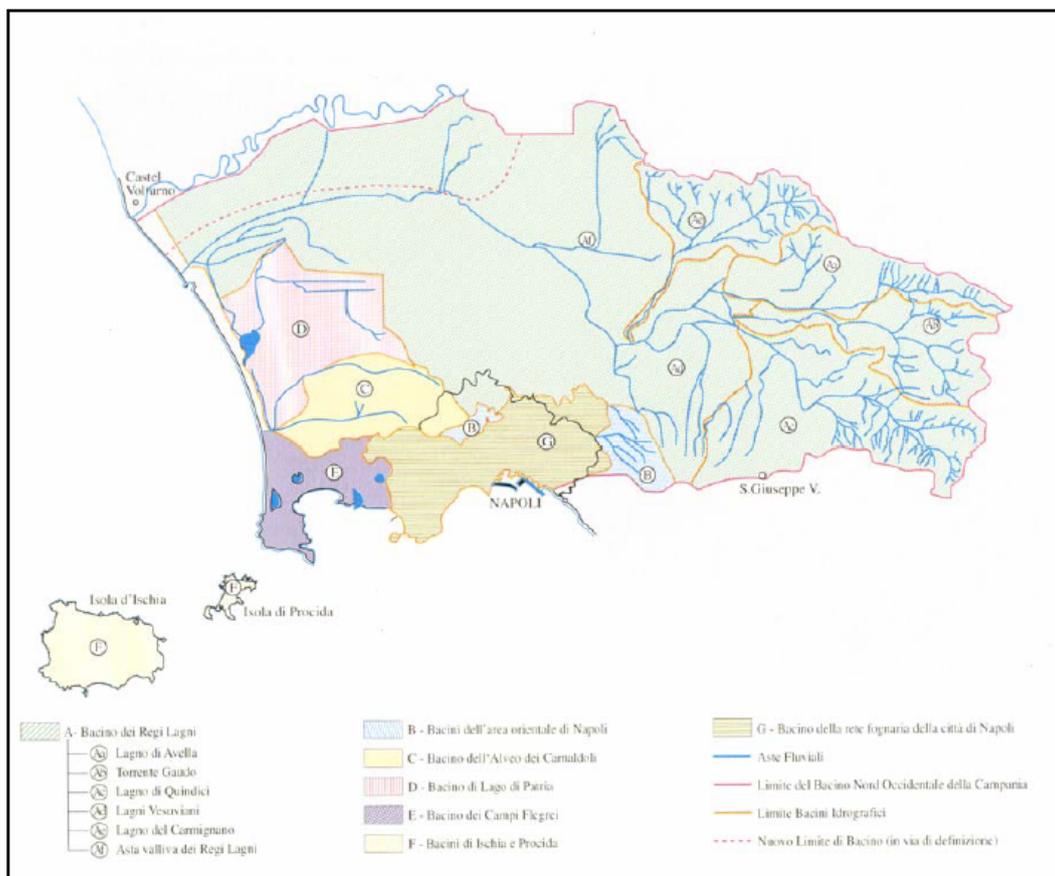


Fig. 2. Idrografia del sistema che insiste sulla zona del Porto di Napoli.

Il bacino della piana di Volla, dove è ubicata l'area portuale di Napoli, costituiva un'area originariamente paludosa e trasformata, in seguito, da interventi antropici di bonifica in zona agricola fertile.

Tale piana era originariamente interessata da una copiosa circolazione idrica superficiale in gran parte alimentata da antiche sorgenti ormai prosciugate. L'antico Fiume Sebeto costituiva il recapito principale di tali deflussi. Gli interventi antropici degli ultimi decenni hanno determinato un grave stato di dissesto idrogeologico, cancellando di fatto la rete idrografica superficiale che risulta, oggi, praticamente irriconoscibile per le numerose deviazioni e gli interrimenti realizzati. Il bacino (esteso circa 20 kmq) è oggi attraversato ad ovest dal canale Sbauzone e, nell'area industriale orientale, dai fossi Volla, Cozzone e Reale che, parzialmente interrati e deviati, versano nell'area portuale di Napoli (l'ex area dei Granili), ove un tempo sfociava l'alveo di Pollena. La piana di Volla, attualmente priva di una rete idrografica superficiale efficiente per lo smaltimento della acque meteoriche, risulta soggetta a fenomeni di allagamento, divenuti di recente più gravosi anche a seguito del cessato emungimento e della conseguente risalita della falda freatica, in precedenza utilizzata per scopi acquedottistici.

LA GEOLITOLOGIA DEL SOTTOSUOLO DELLA CITTA' DI NAPOLI

Recentemente de Riso e Lirer (1998) per il Piano Territoriale di Coordinamento della Provincia di Napoli (PTCP) hanno distinto, per il territorio del comune di Napoli, due zone geologicamente differenti: le piane costiere ed interne e l'area dei Campi Flegrei l.s.

Le piane costiere sono rappresentate dalla depressione del Sebeto-Volla e dalla piana di Bagnoli-Fuorigrotta, mentre le piane interne sono quelle di Soccavo, Pianura, Agnano (Fig. 1).

La piana del Sebeto-Volla

La depressione del Sebeto-Volla è un bacino di sedimentazione in lenta subsidenza di ambiente marino (prima) e continentale (poi), impostato su linee tettoniche. La sua evoluzione e costituzione litologica è fortemente legata all'attività vulcanica dei Campi Flegrei e del Somma-Vesuvio.

Nel sottosuolo di quest'area pianeggiante, attraverso la interpretazione di un rilevante numero di sondaggi (de Riso e Lirer 1998), sono state riconosciute varie unità litostratigrafiche:

- terreni piroclastici a grana fine, superficiali, rimaneggiati, associati a riporti (zone di Poggioreale, Centro Direzionale e Stazione FS di Napoli) ed a paleosuoli;
- terreni piroclastici prevalentemente sabbiosi, in gran parte da erosione-accumulo alluvionale (antico Sebeto), per spessori di varie decine di metri, contenenti a varie profondità livelli discontinui di torbe;
- piroclastiti tufacee a banchi lavici del Somma-Vesuvio (a ridosso dell'apparato vulcanico del Somma-Vesuvio);
- Tufo Giallo Napoletano, in facies pozzolanica e litoide, a ridosso degli affioramenti dell'area collinare NE di Napoli (il banco tufaceo si assottiglia in direzione SE).

Gli aspetti significativi dell'area del Sebeto-Volla sono:

- l'assenza dell'Ignimbrite Campana per fenomeni di erosione (diffusa invece a N e NE) Bellucci 1994

- la presenza di orizzonti torbosi a letto e a tetto del banco di Tufo Giallo Napoletano di età rispettivamente pari a 14.000 (C¹⁴) e 6.000-4.000 (C¹⁴) B.P. Essi sono interpretati come connessi ad ambienti palustri creati da sbarramenti al deflusso delle acque, a loro volta indotti dalla deposizione improvvisa di flussi piroclastici, ovvero dalla formazione di cordoni dunari dei settori costieri.

- la discontinuità orizzontale dei banchi tufacei o lavici.
- la diffusione di terreni di riporto ed in genere dei fenomeni di rimaneggiamento indotti dall'attività antropica (opere di bonifica di età borbonica ed intensa urbanizzazione recente) che ha profondamente alterato anche l'impianto dell'antico reticolo idrografico (oggi rappresentato dal Fosso Reale).

LA BATIMETRIA DEL PORTO DI NAPOLI

La carta batimetrica ad alta risoluzione (di ordine centimetrico) dell'intera area portuale di Napoli, riportata in Fig. 3, è stata elaborata dall'IAMC-CNR, dai dati raccolti durante la campagna svolta in Aprile 2005 con ecoscandaglio multifascio. La risoluzione della restituzione cartografica è 1×1m.

La morfologia del fondo è abbastanza irregolare all'interno della Diga Foranea con profondità variabili tra pochi metri e massimi di 18-20 m, all'imbocco della Diga stessa. La morfologia di fondo all'interno delle varie Darsene risulta generalmente irregolare e rilevata nella area limitrofa alla banchina, con un generale incremento di spessore dei sedimenti in corrispondenza dello sbocco dei circa 20 canali fognari che scaricano nello specchio d'acqua del Porto (Fig. 4) e con un improvviso approfondimento nella zona centrale. La batimetria nella zona esterna al Porto risulta dolcemente degradante fino a valori medi di circa 60 m, valutati nella zona più esterna.

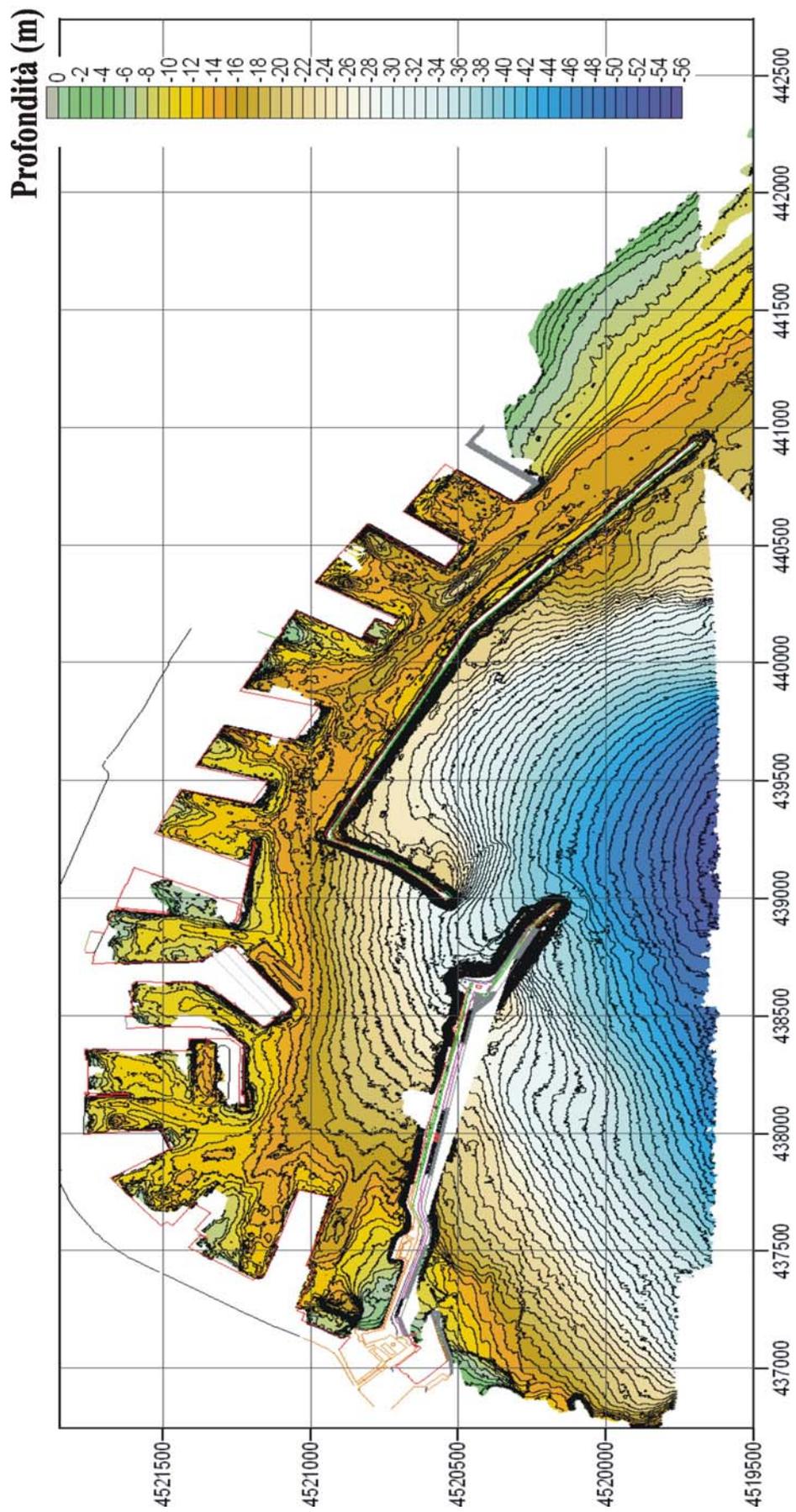


Fig. 3. Carta batimetria del Porto di Napoli.

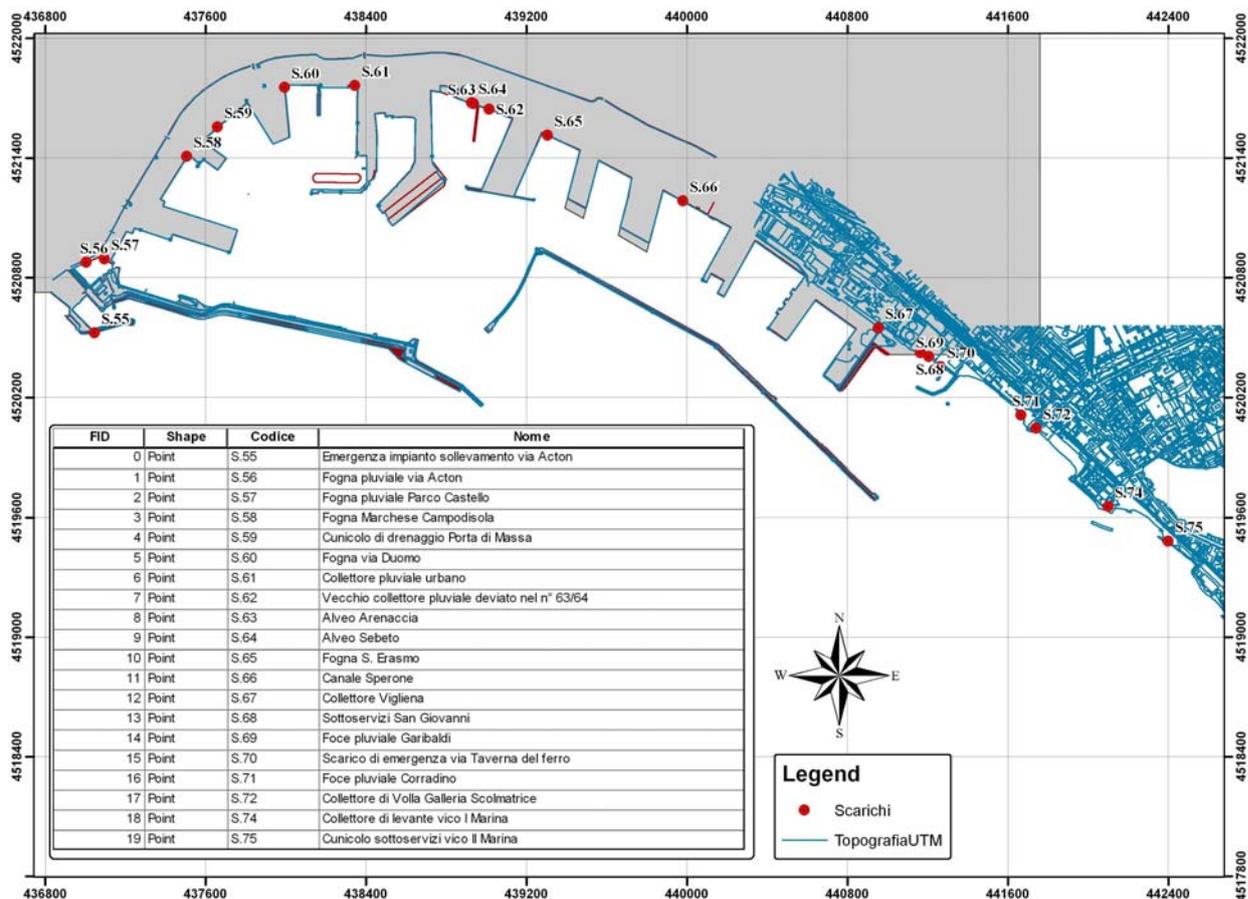


Fig. 4. Ubicazione dei 20 scarichi fognari presenti all'interno del Porto di Napoli.

LA GEOLOGIA DEL PORTO DI NAPOLI

Breve cronistoria del porto di Napoli

Da un'analisi della cartografia storica è emerso che la morfologia della linea di costa della città di Napoli è variata notevolmente nel tempo a causa principalmente dei numerosi interventi antropici. Da un'analisi temporale delle carte si è rilevato un avanzamento delle terre emerse a spese del mare e quindi un avanzamento della linea di costa.

Sulla base di testimonianze storiche e ricostruzioni effettuate da archeologi e storici (Amirante et al, 1993; Toma 1991), nel periodo in cui è sorta la città, la linea di costa era molto più arretrata rispetto a quella attuale; il mare infatti penetrava almeno fino a Santa Maria del Buoncammino, al Sedile di Porto spingendosi verso Est fin quasi alla Sellaria (l'attuale Piazza Nicola Amore). La linea di costa lungo tale tratto doveva essere caratterizzata almeno da due insenature di diversa estensione: la più ampia e più esposta ai venti doveva essere compresa tra l'attuale Rua Catalana e San Giovanni Maggiore mentre la

più piccola, ma più riparata e sicura, doveva essere ubicata tra l'altura di San Marcellino e la Chiesa di Sant'Agostino alla Zecca. Fra le due insenature s'inserivano, come un promontorio, le alture dell'università e di San Marcellino, dalle cui pendici degradavano fino al mare alvei scoscesi (pendini).

Nei secoli a venire la linea di costa della città ha subito differenti modifiche, sia ad opera di vari processi morfoevolutivi sia a causa dell'attività antropica.

Solo in seguito alle trasformazioni avvenute tra il 1800 ed il 1900 si può affermare che la città ha invaso il mare. Infatti il porto di Napoli, ubicato nella Piana del Sebeto – Volla, rappresenta una delle aree più intensamente urbanizzata della città, che nel corso degli ultimi secoli ha subito notevoli cambiamenti legati all'evoluzione urbana della città. Basti pensare che l'attuale Stazione Zoologica A. Dohrn, nata nel 1872, sorgeva su una bella e lunga spiaggia, sede oggi di una parte della Villa Comunale, e di Via Caracciolo. In particolare la Villa Comunale, precedentemente chiamata Nazionale e Reale, già esisteva agli inizi del 1800.

Le spiagge erano presenti lungo tutto la linea di costa che si estendeva fino a Portici-Bellavista. Tali spiagge venivano alimentate dal materiale eroso e trasportato dai corsi d'acqua a carattere stagionale che scorrevano lungo i canali, impostati principalmente sul Tufo Giallo Napoletano, e si immettevano direttamente in mare (Via Mezzocannone e Via Duomo).

Chiaramente la costante e progressiva evoluzione della città di Napoli ha contribuito attivamente alla trasformazione della sua fisiografia naturale, che in parte può ancora essere evidenziata attraverso una descrizione geomorfologia della città. Tra i vari esempi che mostrano come la linea di costa della città di Napoli sia cambiata nel tempo possiamo citare la spiaggia della Riviera di Chiaia nel 1860-65 prima della colmata effettuata tra il 1875-1880.

Prima di allora mare e porto sono sempre stati parte integrante della città, nonostante la presenza delle mura difensive; nel corso del tempo queste barriere che si aprivano in principio solo con alcune porte, sono state, inglobate nelle costruzioni delle case che si spingevano via via verso il litorale.

Tutta la vita della città gravitava intorno al porto, e dal fiorire dei suoi commerci dipendevano le sorti di gran parte degli abitanti dei quartieri Porto, Pendino e Mercato.

La volontà ottocentesca di ampliare sul mare una città che appariva come compressa tra l'arco collinare e le paludi orientali, determinò una serie di trasformazioni sostanziali.

Le esigenze di ampliamento e potenziamento del porto, soprattutto dopo l'Unità d'Italia, portarono alla realizzazione di una serie di colmate che, dalla fine dell'ottocento, fino alla Seconda Guerra Mondiale, si allungarono sul litorale con notevole progressione.

Davanti alla città antica si realizzarono così: darsene, bacini, banchine; inoltre la linea ferroviaria che andava dalla stazione centrale al Molo Angioino, nonché l'innalzamento della barriera doganale segnarono la definitiva separazione dal mare dell'antico nucleo centrale della città.

Il porto aveva quindi perso il suo vecchio ruolo di luogo aperto verso la città, per trasformarsi in un circoscritto luogo di lavoro.

CARATTERISTICHE TECNICHE DEL PORTO DI NAPOLI

Posizione geografica: lat. 40° 50' 19'' N. long. 14° 15' 36'' E.

Marea: l'ampiezza oscilla intorno ai 40 cm. In condizioni eccezionali si raggiungono 65cm.

Venti: predominio in tutto l'anno di quelli del III quadrante con prevalenza del libeccio.

Fondo marino: verso occidente è roccioso e scende rapidamente a grandi profondità; verso levante è sabbioso e con forte inclinazione per cui a meno di un chilometro di distanza dal lido, si raggiungono fondali oltre 40 m.

Ormeggi: n°70 con fondali dagli 11 ai 15 m.

Estensione: ambito portuale-terraferma mq. 1.336.000 circa; superficie specchio acqueo mq. 2.792.550.

Sviluppo banchine: ml. 11.550.

Difese foranee: n°3 dighe per complessivi ml. 2.360; Molo S.Vincenzo ml.1475.

GEOMORFOLOGIA E GEOLOGIA DEL PORTO DI NAPOLI NEGLI ULTIMI 12.000 ANNI

La complessa articolazione morfologica che caratterizza la città di Napoli è strettamente connessa all'intensa attività vulcanica a forte carattere esplosivo che ha caratterizzato i Campi Flegrei negli ultimi 10.000 anni. Nel quadro geologico e morfologico del territorio napoletano, il Porto di Napoli è ubicato in un'area dalla geologia molto complessa, la Piana del Sebeto-Volla, dovuta alla coesistenza sia di depositi vulcanici che sedimentari.

Tale piana era originariamente interessata da una copiosa circolazione idrica superficiale, alimentata in gran parte da antiche sorgenti ormai prosciugate, che confluiva in un unico corso d'acqua rappresentato dall'antico Fiume Sebeto. Gli interventi antropici degli ultimi decenni hanno determinato un grave stato di dissesto idrogeologico, cancellando di fatto la rete idrografica superficiale che risulta, oggi, praticamente irriconoscibile per le numerose deviazioni e gli interrimenti realizzati. Il bacino della Piana del Volla (esteso circa 20 kmq) è oggi attraversato ad ovest dal canale Sbauzone e ad est, nell'area industriale orientale, dai fossi Volla, Cozzone e Reale che, parzialmente interrati e deviati, versano nell'area portuale di Napoli (l'ex area dei Granili), ove un tempo sfociava l'alveo di Pollena.

La depressione del Sebeto-Volla (area ai cui margini meridionali insiste il Porto di Napoli) è un bacino di sedimentazione in lenta subsidenza di ambiente marino (prima) e continentale (poi), impostato su linee tettoniche (Bellucci, 1994; Alberico et al., 2005).

La sua evoluzione e costituzione litologica sono fortemente legate all'attività vulcanica dei Campi Flegrei e del Somma-Vesuvio.

Nel sottosuolo di quest'area pianeggiante, attraverso la interpretazione di un rilevante numero di sondaggi (de Riso e Lirer 1998), sono state riconosciute varie unità litostratigrafiche:

- terreni piroclastici a grana fine, superficiali, rimaneggiati, associati a riporti (zone di Poggioreale, Centro Direzionale e Stazione FS di Napoli) ed a paleosuoli;
- terreni piroclastici prevalentemente sabbiosi, in gran parte da erosione-accumulo alluvionale (antico Sebeto), per spessori di varie decine di metri, contenenti a varie profondità livelli discontinui di torbe;
- piroclastici tufacei a banchi lavici del Somma-Vesuvio (a ridosso dell'apparato vulcanico del Somma-Vesuvio);
- tufo Giallo Napoletano, in facies pozzolanica e litoide, a ridosso degli affioramenti dell'area collinare NE di Napoli (il banco tufaceo si assottiglia in direzione SE).

Gli aspetti significativi dell'area del Sebeto-Volla sono:

- l'assenza dell'Ignimbrite Campana per fenomeni di erosione (diffusa invece a N e NE) (Bellucci, 1994);
- la presenza di orizzonti torbosi a letto e a tetto del banco di Tufo Giallo Napoletano di età rispettivamente pari a 14.000 (C¹⁴) e 6.000-4.000 (C¹⁴) B.P. (Bellucci, 1994). Essi sono interpretati come connessi ad ambienti palustri creati da

sbarramenti al deflusso delle acque, a loro volta indotti dalla deposizione improvvisa di flussi piroclastici ovvero dalla formazione di cordoni dunari dei settori costieri.

- la discontinuità orizzontale dei banchi tufacei o lavici.
- la diffusione di terreni di riporto ed in genere dei fenomeni di rimaneggiamento indotti dall'attività antropica (opere di bonifica di età borbonica ed intensa urbanizzazione recente) che ha profondamente alterato anche l'impianto dell'antico reticolo idrografico (oggi rappresentato dal Fosso Reale). Questo fenomeno, ossia la presenza di grandi spessori di materiale di riporto è chiaramente visibile nei sondaggi a terra nella Nuova Darsena di Levante.

L'assetto geologico del sottosuolo, su cui si imposta l'area portuale di Napoli, può essere studiato e descritto unicamente attraverso lo studio di sondaggi, profili sismici e sezioni stratigrafiche data la assenza di affioramenti in tutta l'area.

Studi condotti attraverso l'interpretazione di pozzi perforati nell'area napoletana e attraverso i profili sismici a riflessione nell'area marina antistante la città di Napoli hanno evidenziato una complessa architettura stratigrafica. Si può assumere che il Tufo Giallo Napoletano costituisce il substrato dell'area napoletana. Bellucci (1994) prima e Alberico et al., (2005) poi, attraverso un dettagliata analisi dei pozzi nell'area della città di Napoli, hanno effettuato una completa ricostruzione delle paleomorfologie presenti alla messa in posto del Tufo Giallo Napoletano (datato 12.000 anni b.p Alessio et al. 1973, recentemente datato da Deino et al., 2004 a 15.000 anni b.p.). Gli autori mostrano come il Tufo Giallo Napoletano raggiunge spessori di circa 100-120 metri nella parte nord della città e si assottiglia rapidamente, raggiungendo spessori di 10-15 metri, nella parte orientale della città. Inoltre, Alberico et al. (2005) mostra come le due facies del Tufo Giallo Napoletano (Tufo Giallo, litoide e zeolitizzato), e tufo grigio incoerente (Scherillo e Franco, 1967, spesso chiamato "pozzolana") sono egualmente distribuite nella parte centrale della città mentre nel settore nord-est è presente solo la facies incoerente (Fig. 5).

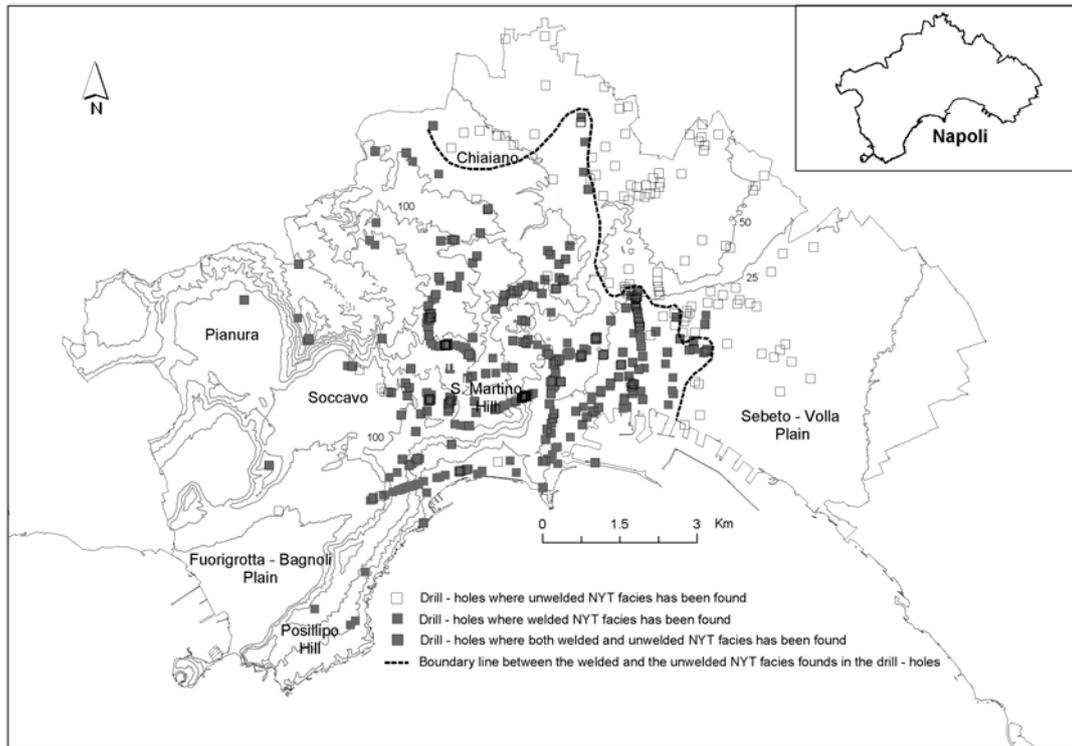


Fig. 5. Distribuzione dei sondaggi in cui si rinviene il Tufo Giallo Napoletano nelle sue facies litoide ed incoerente (Alberico et al., 2005)

Nella sezione A - A' che va da Chiaiano a Poggioreale (Fig. 6 e Fig. 7) è possibile osservare infatti la riduzione progressiva dello spessore della facies litoide del Tufo Giallo Napoletano e il concomitante ispessimento della relativa facies incoerente. In particolare, in corrispondenza della valle del Sebeto la facies incoerente del Tufo Giallo Napoletano è intercalata a depositi alluvionali contenenti livelli torbosi e a lave antiche del Somma (Alberico et al., 2001).

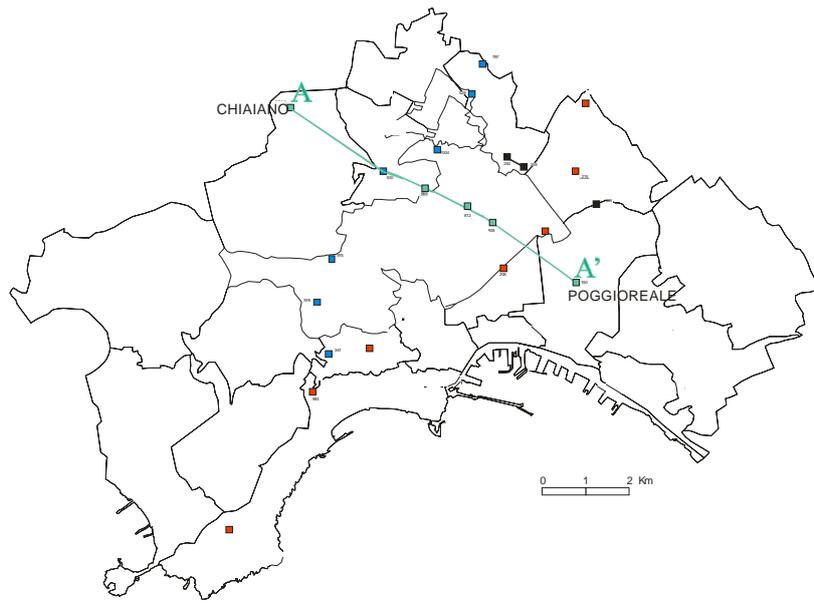


Fig. 6. Limite amministrativo del comune di Napoli e traccia della sezione (A-A1) da Alberico et al.,(2001)

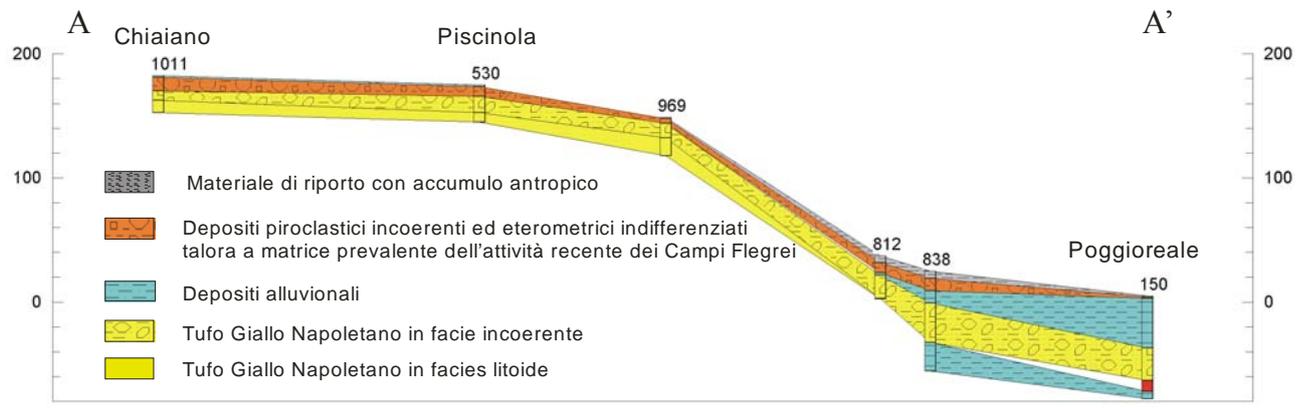


Fig. 7. Sezione geologica A-A. Variazione dello spessore delle due facies, litoide ed incoerente del Tufo Giallo Napoletano spostandosi da Chiaiano a Poggioreale (Alberico et al., 2001)

Inoltre, Alberico et al. (2005) mostrano che nel settore orientale della città di Napoli si rinvencono depositi da flussi piroclastici (Tufi Vesuviani- 8000 anni BP, Rolandi et al., 1993) più giovani del Tufo Giallo Napoletano, incontrati alla profondità media di circa 16 metri (Fig. 8).

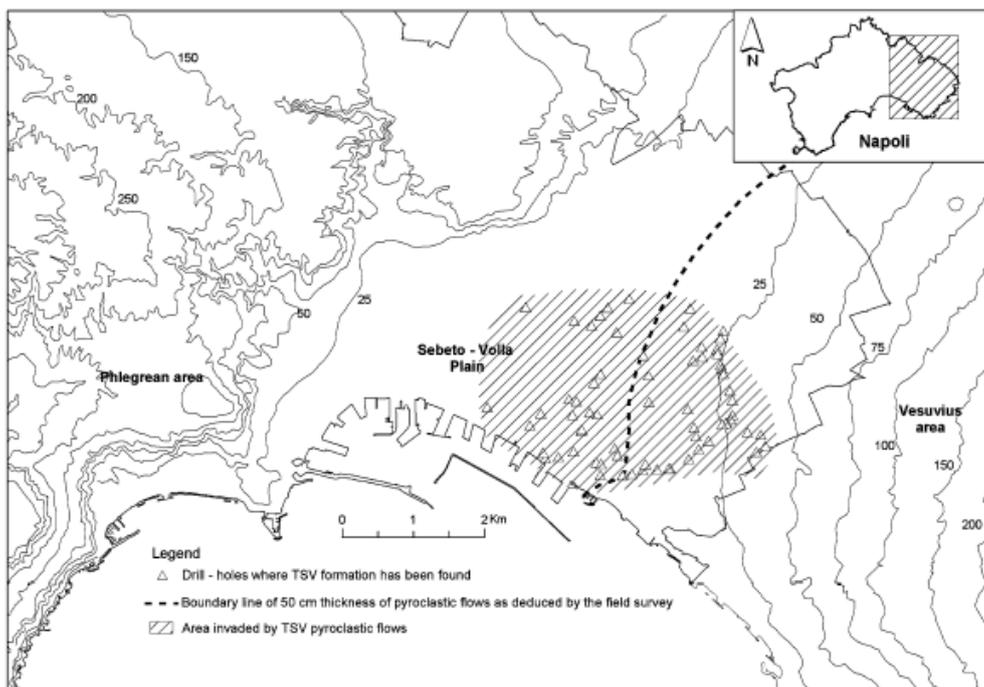


Fig. 8. Distribuzione dei sondaggi in cui si rinviene il Tufo Vesuviano (Alberico et al., 2005)

Se la ricostruzione stratigrafica della città di Napoli è stata possibile utilizzando le conoscenze in superficie prima e l'interpretazione di pozzi poi, a mare la mancanza di dati (pozzi) ha reso molto difficile l'interpretazione della geologia del porto di Napoli. Recentemente, Milia et al., (1998) attraverso l'interpretazione di una linea sismica parallela al Molo S. Vincenzo, ha evidenziato come il tetto del Tufo Giallo Napoletano sia molto articolato (ossia solcato da numerosi canali) e che tale unità vulcanica è ricoperta da depositi marini e transizionali che si ispessiscono nell'area centrale del porto (dove il Tufo Giallo Napoletano si assottiglia e termina). Lateralmente in corrispondenza della zona di S. Giovanni a Teduccio ai depositi marini e transizionali si intercalano, fino in superficie, livelli di lava e piroclastiti provenienti dalle eruzioni del vulcano Somma-Vesuvio.

Tali studi hanno dimostrato che il Porto di Napoli può essere separato in due aree, occidentale ed orientale, con caratteristiche geologiche differenti come anche confermato da quanto emerso recentemente dalla stratigrafia di diversi pozzi profondi effettuati all'interno del porto di Napoli.

L'area occidentale, compresa tra il molo S. Vincenzo ed il molo del Carmine, è caratterizzato da depositi ascrivibili al Tufo Giallo Napoletano che mostrano una facies litoide, di colore giallo, ed una incoerente di colore grigio. Al di sopra di questa unità poggiano depositi marini e livelli cineritici, il tutto ricoperto da spessori variabili di materiali di riporto antropico (Fig. 9 e Fig. 10 - Molo S. Vincenzo).

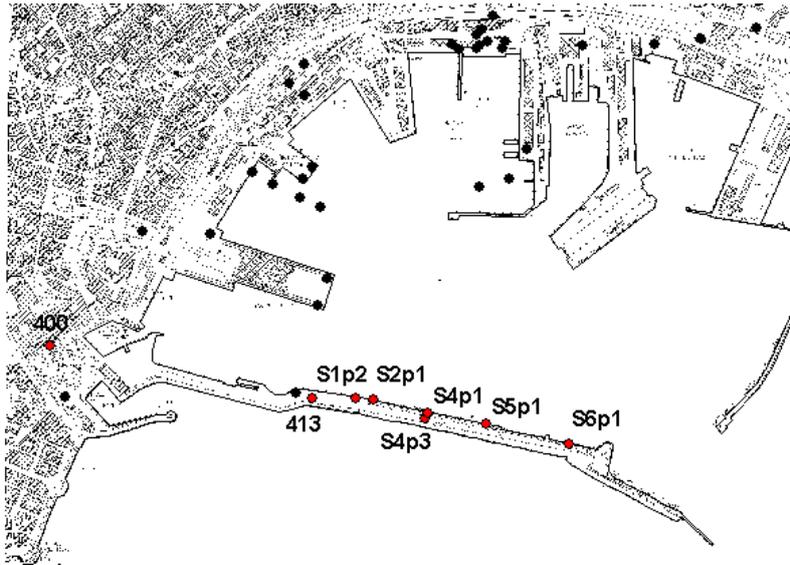


Fig. 9. Selezione di alcuni pozzi nel settore occidentale del Porto di Napoli (Molo S. Vincenzo)

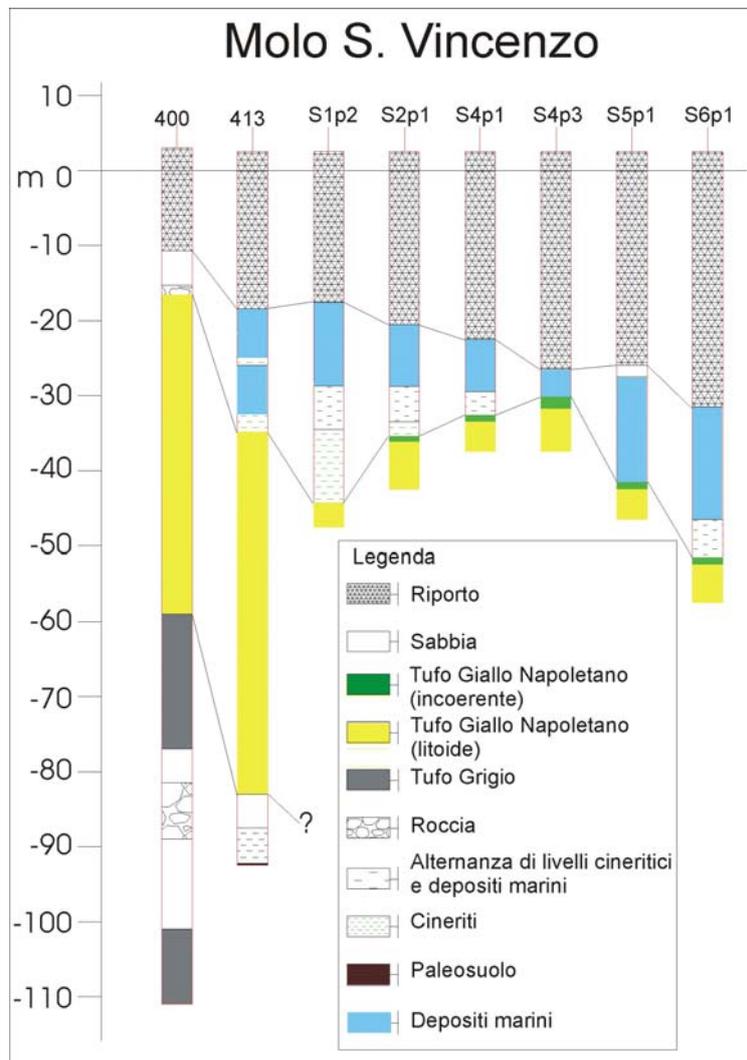


Fig. 10. Correlazione stratigrafica di alcuni pozzi perforati lungo il Molo S. Vincenzo. Settore occidentale del Porto di Napoli.

Il settore orientale (dal molo Cesareo Console alla Nuova Darsena) del porto di Napoli mostra al di sotto dei depositi di riporto antropico, prima depositi marini e poi l'unità vulcanica attribuibile ai Tufi Vesuviani (Ottaviano-8000 anni BP, Rolandi et al., 1993). Nei pozzi più profondi al di sotto dei Tufi Vesuviani si riconoscono spesse sequenze dei depositi piroclastici sciolti (Fig.11 e Fig. 12 - Nuova Darsena).

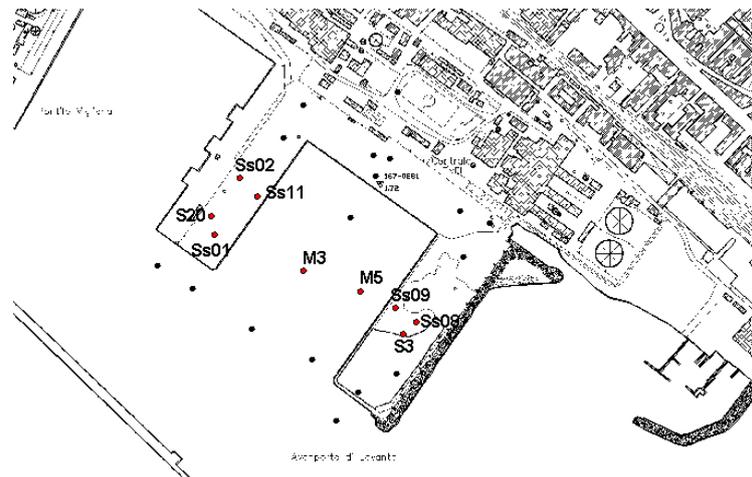


Fig. 11. Selezione di alcuni pozzi nel settore orientale del Porto di Napoli (Nuova Darsena)

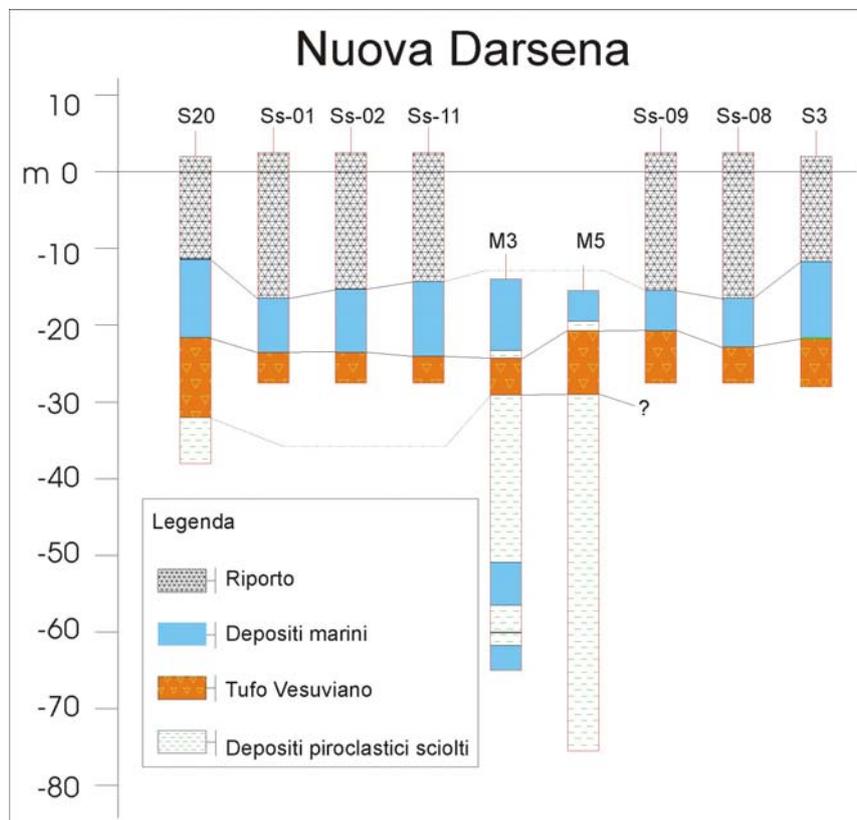


Fig. 12. Correlazione stratigrafica di alcuni pozzi perforati nella Nuova Darsena. Settore orientale del Porto di Napoli.

I SITI DI CAMPIONAMENTO

In Tab. 1 e Fig. 13 vengono riportati i diversi siti di campionamento all'interno del Porto di Napoli con le loro tipologie di perforazione e di microinquinanti analizzati. La simbologia utilizzata permette, oltre ad evidenziare la diversa tipologia di acquisizione, di ricostruire i diversi momenti di caratterizzazione che di seguito vengono sintetizzati:

- acquisizione di 25 campioni superficiali a maglia larga in tutta l'area del porto (FASE 0) – Anno 2001 (solo metalli pesanti)
- acquisizione dati geochimica di Darsena di Levante (FASE I) – Anno 2002
- acquisizione dati geochimici di Darsena Diaz, Darsena Granili, Molo Martello, calata Marinella (FASE II) - Anno 2003 (metalli pesanti, composti organici, parametri fisici e granulometrici, microbiologia ed ecotossicologia)
- acquisizione dati geochimici di Arenile di San Giovanni a Peduccio (FASE III) – Anno 2003 (metalli pesanti)
- acquisizione dati geochimici dell'area di Bagnoli (FASE IV) – Anno 2004 (metalli pesanti)
- acquisizione dati geochimici per tutta l'area del Porto di Napoli, Porto Fiorito, Diga Foranea (FASE V) – Anno 2004 (metalli pesanti, composti organici, parametri fisici e granulometrici, microbiologia ed ecotossicologia)

Le maglie di campionamento adottate per le diverse fasi di acquisizione sono in media:

- Fase 0 - 250m×250m
- Fase I - 50m×50m
- Fase II - 50m×50m con la zona di calata Marinella 30m×30m e la darsena Granili 70m×70m
- Fase III - 30m×30m
- Fase IV - 50m×50m
- Fase V – 140m×140m con l'area esterna alla Diga Foranea 800m×800m

FASE	ANNO	N. CAMPIONI	AREA	ANALITI
0	2001	30	Porto	Metalli pesanti, SEP
I	2002	204	Darsena Levante	Sedimentologia, Metalli Pesanti, IPA, PCB, C<12, C>12, Cianuri liberi, Fosfati, Azoto e Carbonio totale, Microbiologia
I	2002	5	"	Amianto, Diossine e Furani, TBT
I	2002	16	"	Clorofenoli, Clorobenzeni
II	2003	412	Darsena Diaz, Granili, Levante (terra), Molo Martello, Calata Marinella	Sedimentologia, Metalli Pesanti, IPA, PCB, C<12, C>12, Cianuri liberi, Fosfati, Azoto e Carbonio totale, Microbiologia
II	2003	50	"	Amianto, Diossine e Furani, TBT, Clorofenoli, Clorobenzeni
III	2003	200	San Giovanni a Teduccio	Metalli pesanti, Cr ^{VI} , carbonio organico totale
IV	2004	587	Bagnoli	Metalli pesanti, C<12, C>12
V	2005	735	Porto	Sedimentologia, Metalli Pesanti, IPA, PCB, C<12, C>12, Cianuri liberi, Fosfati, Azoto e Carbonio totale, Microbiologia, Cr ^{VI}
V	2005	127	"	Clorofenoli, Clorobenzeni
V	2005	30	Porto	Amianto, Diossine e Furani, TBT
V	2005	84	Diga Foranea	Sedimentologia, Metalli Pesanti, IPA, PCB, C<12, C>12, Cianuri liberi, Fosfati, Azoto e Carbonio totale, Microbiologia, Cr ^{VI}
V	2005	16	Porto Fiorito	Sedimentologia, Metalli Pesanti, IPA, PCB, C<12, C>12, Cianuri liberi, Fosfati, Azoto e Carbonio totale, Microbiologia, Cr ^{VI}

Tab. 1. Fasi di acquisizione, aree investigate e tipologie di analisi geochimiche realizzate all'interno del Porto di Napoli.



Fig. 13. Mappa di campionamento per le diverse fasi di caratterizzazione geochimica del Porto di Napoli.

METODICHE DI CAMPIONAMENTO ED ANALISI

METODOLOGIE DI CAMPIONAMENTO E TRATTAMENTO DEI CAMPIONI

Le metodologie di campionamento adottate per le varie fasi del lavoro di caratterizzazione geochimica del porto di Napoli sono quelle riportate nel Manuale di campionamento USEPA e sintetizzate nei vari protocolli di caratterizzazione predisposti dall'ICRAM per le varie aree di lavoro del porto stesso.

Il campionamento dei soli livelli superficiali è stato effettuato tramite benna Van Veen, mentre le carote di sedimento di lunghezza variabile per i diversi siti campionati sono state prelevate tramite un vibrocarotiere idraulico (vibro-corer) del tipo “*Geo-Core VKG 6000*” installato su pontone e manovrabile per mezzo di gru. Il prelievo di campioni tramite l'utilizzo di tale sonda vibrante ad altissima frequenza, ha garantito il minor disturbo possibile dei sedimenti da campionare (compatibilmente con la natura dei depositi di fondo marino).

I sedimenti prelevati da ogni livello sono stati omogeneizzati in-situ e suddivisi in due sub-campioni, uno dei quali è stato archiviato in appositi contenitori di vetro a temperatura compresa tra +4 °C e -18°C (a seconda dei diversi analiti da investigare) e a disposizione del committente per eventuali analisi di controllo fino al completamento dei lavori. L'altro sub-campione è stato suddiviso in aliquote per:

- ◆ analisi fisiche: il campione viene raccolto in contenitori di plastica, trasportato e conservato a temperatura compresa tra +4° C e +6° C;
- ◆ analisi chimica organica: il sedimento viene raccolto in contenitori decontaminati, trasportato e conservato a temperatura compresa tra -18°C e -25° C;
- ◆ analisi chimica inorganica: il sedimento viene raccolto in contenitori decontaminati, trasportato e conservato a temperatura compresa tra -18°C e -25° C;
- ◆ analisi microbiologia: il sedimento viene raccolto in contenitori sterili di polietilene, trasportato e conservato a temperatura compresa tra +4° C e +6° C, ed analizzato entro le 24 ore successive al prelievo;
- ◆ saggi ecotossicologici: il sedimento viene raccolto in contenitori di polietilene, trasportato e conservato a temperatura compresa tra +4° C e +6° C.

Al momento del campionamento, tramite spatola di plastica sono stati prelevati circa 2 gr. di campione da ognuno dei livelli indicati. Tale aliquota di campione è stata posta in vials

a cui sono stati aggiunti 10 ml di acqua demonizzata con standard interno per le analisi dei composti volatili C<12 in gas massa.

La tempistica per le analisi ha previsto, come riportato dalle normative internazionali di riferimento, le analisi di tutti i composti volatili entro 15 gg dal prelievo dei campioni. Le analisi del Cr^{VI} sono state effettuate anch'esse entro 15 gg dal prelievo dei campioni. Il resto delle analisi geochimiche è stato effettuato entro 6 mesi dal prelevamento del campione anche in questo caso in accordo alla normativa internazionale per l'analisi di metalli pesanti e composti organici in sedimenti marini.

METODICHE DI INDAGINE E COMPARABILITA' DELLE METODICHE ANALITICHE UTILIZZATE NELLE DIVERSE FASI DI LAVORO

In Appendice B sono state riportate le metodologie analitiche per lo studio dei vari microinquinanti analizzati nelle diverse fasi di caratterizzazione geochimica del Porto di Napoli. Esse fanno riferimento a metodiche di riferimento internazionale (EPA) e/o a metodiche di riferimento nazionali specifiche per indagini di microinquinanti in sedimenti marini (ICRAM, 2002).

La scelta delle metodiche di analisi dei diversi microinquinanti, soprattutto per quanto riguarda i metalli pesanti, possono fortemente influenzare il dato analitico e sono quindi indispensabili informazioni accurate per una sua corretta interpretazione. In effetti due diverse metodologie di estrazione sono state adottate: mineralizzazione del campione in *aqua regia* (Fase II e III) e attacco totale (Fase I, IV e V) del sedimento (vd. Appendice B per dettagli). L'importanza relativa all'utilizzo di diverse metodologie di indagine analitica sta alla base di una corretta interpretazione dei dati (soprattutto per quanto riguarda l'indagine relativa ai metalli pesanti), che è necessario tenere presente soprattutto al momento in cui i risultati relativi a campionature diverse devono essere comparati.

Per quanto riguarda le indagini relative ai composti organici, le diverse metodiche utilizzate prevedevano un'analisi dell'intera quantità dei diversi microinquinanti presenti all'interno dei campioni, per cui la comparabilità tra misure ottenute da metodiche differenti è assicurata dalla precedente comparazione dei risultati relativi a standard di riferimento internazionali.

Soltanto per quanto riguarda un numero ristretto di campioni analizzati durante la Fase 0 sono state effettuate analisi di estrazione sequenziale (SEP, Sequential Extraction Procedure) utili per definire la distribuzione dei metalli in tracce nelle diverse fasi mineralogiche costituenti i sedimenti studiati.

In Tab. 2 vengono riportati i valori di concentrazione dei diversi metalli pesanti investigati per la matrice certificata PACS-2, utilizzata presso il laboratorio dell'IAMC – CNR di Napoli ed analizzata con le due metodologie sopra descritte.

	As	Cr	Cu	Ni	V	Zn	Pb	Hg	Co	Sn	Cd	Al	Fe
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	%
<i>Aqua regia (n=10)</i>	26,2 -0,2	60,8 -33,0	288 -6,9	31,6 -20,0	109 -18,1	351 -3,5	150 -18,1	2,92 -3,9	x x	x x	x x	3,60 -45,6	-100,0
<i>Attacco totale (n=10)</i>	26,2 0,0	84,4 -7,0	290 -6,5	37 -6,3	128 -3,8	358 -1,6	170 -7,1	2,95 -3,0	11,4 -0,9	19,6 -1,0	2,05 -2,4	6,45 -2,6	4,00 -0,2
PACS-2	26,2	90,7	310	39,5	133	364	183	3,04	11,5	19,8	2,1	6,62	4,01

Tab. 2. Comparazione tra i valori di concentrazione dei diversi metalli pesanti analizzati nella matrice certificata PACS-2 con due tecniche estrattive diverse (vd. Testo per i dettagli). I valori certificati del campione PACS-2 sono relativi ad un attacco totale.

I risultati mostrano un'assoluta comparabilità nei valori di concentrazione ottenuti dalle due metodologie per As, Cu, Zn, Cd e Hg. Cromo, Ni, V, Pb, Fe, Al mostrano invece delle sostanziale differenze (nell'ordine del >20%) che sono imputabili al fatto che tali elementi costituiscono parte integrante dei minerali silicatici presenti nei sedimenti e che solo parzialmente riescono a passare in soluzione con l'attacco in *aqua regia*. Dati di letteratura suggeriscono che l'attacco in *aqua regia* è in grado di portare in soluzione gli elementi presenti nella fase organica, nella fase argillosa e nella fase degli ossidi presenti nelle rocce. Gli elementi presenti nelle fasi silicatiche (pirosseni, anfiboli, etc.) sono soltanto parzialmente attaccati da tale miscela acida.

Sulla base di tale risultati, riteniamo opportuno comparare tutti i dati analitici relativi ai metalli pesanti ottenuti dalle varie fasi di caratterizzazione ambientale del porto di Napoli tranne che Cr, Ni, V, Pb, Fe, Al e Fe che verranno discussi solo in relazione ai dati delle Fasi I, IV e V. Anche le mappe di concentrazione di Co e Sn sono relative a tali fasi di campionamento, essendo stati acquisiti solo per questo set di campioni.

Un'ultima precisazione riguarda il motivo relativo all'utilizzo della tecnica estrattiva in *aqua regia*. Questo attacco permette di ottenere informazioni più dirette sull'insieme di metalli pesanti che sono più disponibili ad eventuali cambiamenti chimico-fisici dell'ambiente in grado di portare tali elementi in soluzione. L'attacco totale del campione difficilmente riproduce situazioni ambientali reali. Cambiamenti di pH tanto forti da potere portare ad una solubilizzazione totale del campione sono irreali. La scelta di utilizzare tale metodologia di indagine è da imputare ad una maggiore comparabilità di dati ottenuti per aree diverse e da diversi laboratori.

METODOLOGIE GEOSTATISTICHE DI INTERPOLAZIONE

La geostatistica è una branca della matematica che studia l'applicazione delle metodologie di analisi spaziale al trattamento di variabili ambientali. Tali variabili sono accomunate dalla proprietà di essere riferite ad una posizione spaziale; cioè si dispone non solo dell'informazione relativa al loro valore numerico, ma anche della conoscenza della ubicazione, nel dominio spaziale di interesse, di tali valori. La geostatistica, e in particolare l'analisi variografica, che ne costituisce la parte più importante, si basa proprio sullo studio della relazione che intercorre tra i diversi valori di una variabile misurata nello spazio e le posizioni in cui essa è stata misurata. Il principio fondamentale della variografia è basato sull'assunzione di una diretta correlazione tra il valore della variabile e la sua posizione: due misure effettuate ad una certa distanza l'una dall'altra saranno tanto più vicine in valore quanto più tale distanza sarà piccola. Tale principio è alla base della teoria della variabile regionalizzata, introdotta dall'ingegnere minerario D.G. Krige e formalizzata ufficialmente dallo studioso matematico francese Matheron agli inizi degli anni '80. I processi latenti che sono alla base delle distribuzioni spaziali delle variabili ambientali, sono una miscela di componenti talmente complessa da poter essere avvicinati con più successo a processi stocastici, piuttosto che a criteri deterministici. Secondo tale approccio, la variabile viene definita come *variabile aleatoria* che si assume possa rispondere a processi stocastici che seguono specifiche leggi statistiche. La singola misura della variabile in un determinato punto viene definita come la realizzazione di una variabile aleatoria e l'insieme di variabili aleatorie, rappresentate da ognuna delle misure effettuate, è associato ad una *funzione aleatoria*. Il processo stocastico, quindi, genera una particolare funzione aleatoria che è rappresentata da una sua realizzazione (l'insieme delle variabili aleatorie), accessibile in alcuni punti dell'intero dominio spaziale di interesse. Per poter descrivere in modo completo tale fenomeno dovremmo disporre dell'intera legge spaziale della funzione appena definita, ma tale conoscenza è fortemente limitata dalla scarsità di informazioni, relative al modesto numero di campioni disponibili (rispetto alla continuità dell'intero dominio). L'approccio geostatistico propone allora di assumere che la legge spaziale sia limitata ai primi due momenti statistici (la media e la covarianza). Per poter accettare tale assunzione è necessario proporre alcune restrizioni, che riguardano la stazionarietà della funzione aleatoria. A seconda della rigosità dell'approccio, esistono diversi gradi di stazionarietà accettabili. La stazionarietà di secondo ordine è la più restrittiva, in quanto assume la stazionarietà di entrambi i primi due momenti della funzione aleatoria:

La media della funzione aleatoria è costante nello spazio, indipendentemente da come si sceglie l'incremento h

La covarianza della funzione non dipende dalla posizione della variabile ma solo dall'incremento h .

Tale tipo di stazionarietà è solitamente poco applicabile a casi reali, in quanto risulta essere spesso troppo restrittiva. L'ipotesi più largamente adottata è quella della *stazionarietà intrinseca*. Tale ipotesi assume la variazione per traslazione (non stazionarietà) della media e la mancanza della funzione covarianza. Il concetto di stazionarietà di secondo ordine è applicato, quindi, non più alla variabile stessa ma al suo incremento. Tale incremento è considerato stazionario e la sua varianza è definita *funzione variogramma*.

Il variogramma, o semivariogramma, esprime la variazione dello scarto tra le coppie di variabili, al variare della loro distanza reciproca. Esso rappresenta la legge di variabilità spaziale della funzione aleatoria a cui è associata la variabile ambientale, da cui è possibile ricavare informazioni dettagliate sul tipo di struttura e la scala di variabilità fenomeno. In particolare il variogramma fornisce informazioni sulla variabilità di piccola scala, sulla stazionarietà del fenomeno, sulla scala di dipendenza reciproca delle coppie di punti e il dominio di esistenza della struttura di variabilità.

L'approccio geostatistico prevede il calcolo del variogramma sperimentale, a partire dalle coppie dei punti originali e la sua successiva modellizzazione con un modello matematico continuo che permetta un descrizione deterministica del fenomeno.

I parametri principali del modello così ottenuto sono:

- il *nugget effect*: il valore dell'intercetta della funzione sull'asse delle ordinate, che rappresenta il valore della varianza di piccola scala, legata alla variabilità intrinseca della funzione aleatoria e ad eventuali errori di misura;
- il *sill*: il valore della varianza in corrispondenza del quale la funzione assume un comportamento asintotico, di norma corrispondente al valore della varianza del campione (definita come varianza a priori);
- il *range*: la classe spaziale alla quale si raggiunge il sill.

Dal punto di vista interpretativo, tali parametri rappresentano degli indici estremamente importanti per la corretta comprensione del tipo di fenomeno che è all'origine di una determinata distribuzione spaziale della variabile. In particolare il nugget effect restituisce informazioni quantitative sul rapporto tra la variabilità di piccola scala del fenomeno e quella

introdotta dalle procedure analitiche di laboratorio. La variabilità di piccola scala è funzione della disposizione spaziale delle sorgenti di informazione (per questo è valutata in funzione dei processi di ottimizzazione delle strategie di campionamento) e dovrebbe di norma essere confrontabile con quella relativa all'incertezza statistica introdotta in laboratorio. Il range, e l'eventuale comportamento asintotico della funzione, rappresentano indicazioni preziose per comprendere il grado di stazionarietà del fenomeno e la dimensione dell'intorno ottimale per l'implementazione della stima spaziale. In particolare per quest'ultimo aspetto, il range rappresenta una direttiva fondamentale per guidare il processo di stima con il Kriging, al fine di ottimizzare la stessa e ridurre la sua complessità computazionale. Infine il sill, oltre a darci indicazioni sulla stazionarietà della variabile, influenza direttamente il fit del modello di variogramma teorico, e conseguentemente la stima della variabile.

Non sempre i fenomeni naturali, proprio perché frutto di processi complessi di cui spesso non si conoscono appieno le origini, hanno un comportamento strettamente stazionario e la struttura di variabilità che da essi scaturisce non è sempre ben identificabile. Esistono, quindi, una serie di espedienti, che permettono di tener conto di queste caratteristiche e procedere ugualmente con la stima. L'asintoticità della funzione variogramma, non sempre è ben definita e un'eventuale ripidità eccessiva del modello, o la presenza di fenomeni oscillatori attorno alla varianza del campione, rivelano la presenza di componenti non stazionarie che influenzano la distribuzione spaziale della variabile. Il principio della *quasi stazionarietà*, ad esempio, si basa sulla limitazione dell'intorno di studio della variabile, al fine di escludere a priori eventuali incongruenze dettate da fenomeni non stazionari che agiscono a scale più ampie. Ragionando in termini di range ridotto, quindi, si può considerare la variabile come effettivamente stazionaria e procedere con l'implementazione delle metodologie stazionarie. In alcuni casi la struttura di variabilità può mancare completamente; il variogramma, allora, è riprodotto dal solo modello nugget, che assume l'indipendenza delle variabili aleatorie su tutto il campo.

Un'altra caratteristica, che si ritrova comunemente nelle variabili ambientali, è la presenza di più strutture di variabilità che coesistono ed agiscono contemporaneamente a scale diverse. E' questo il caso di fenomeni per i quali sia possibile individuare due o più componenti responsabili di una diversa strutturazione della variabilità del campo alle diverse scale. Il variogramma sperimentale presenta una variazione di pendenza ed è modellizzato da un modello definito *nidificato*. Tale modello è costituito da più componenti spaziali, chiamate appunto strutture spaziali, rappresentate da diversi variogramma, ognuno con un suo range ben definito, che cooperano alla strutturazione di una variabilità multi-scala. In questa ottica,

un variogramma che presenti un effetto nugget non è altro che un variogramma nidificato, composto da due strutture di cui una è rappresentata da un modello nugget con range infinito.

Il variogramma, oltre che rappresentare un potente strumento di indagine della struttura di variabilità del fenomeno, costituisce l'elemento indispensabile per implementare il processo di stima spaziale tramite Kriging. Tale ben noto metodo di interpolazione deve il suo nome proprio all'Ingegnere minerario D.G. Krige, che negli anni '70 lo applicò alla stima dell'estensione dei giacimenti auriferi del sud Africa. In un ambito in cui gli interessi economici rappresentano i forzanti principali, la qualità della stima e, soprattutto la possibilità di poterne quantificare l'attendibilità, erano necessità di primo ordine e il Kriging, che garantiva tali richieste, fu ampiamente sviluppato proprio in quegli ambienti.

Definito come B.L.U.E., Best Linear Unbiased Estimation, il Kriging è una combinazione lineare di informazioni note, tale da garantire un corretto bilanciamento della stima (errore a media nulla) e di minimizzare l'incertezza (varianza minima). La sua dipendenza dal variogramma teorico deriva dal fatto che i pesi della combinazione lineare dei punti noti sono calcolati proprio in funzione del modello di variogramma, che spiega così la legge di variazione della dipendenza reciproca dei punti al variare della loro distanza. È un metodo che si adatta bene alle variabili ambientali, proprio perché è basato sull'interdipendenza reciproca dei punti e sulla presenza di strutture di variabilità ben definite e quantificate dal variogramma. Una delle caratteristiche più importanti di tale metodo è sicuramente la possibilità di accedere, unitamente all'informazione relativa alla stima puntuale (ovvero al valore che la variabile assume in un punto in cui essa non è stata misurata), anche alla attendibilità di tale stima. Il Kriging, infatti, fornisce non solo il valore stimato, ma anche la varianza stimata di tale valore, parametro fondamentale per valutazioni quantitative della variabilità del sistema e dell'ottimizzazione delle strategie di campionamento.

RISULTATI

LE CONDIZIONI CHIMICO-FISICHE DEI SEDIMENTI (I VALORI DI pH ED Eh)

Dalla Fig. 14 alla Fig. 17 sono stati riportati i valori di pH ed Eh dei sedimenti investigati, mostrati anche in forma areale per i diversi livelli di profondità.

I valori di Eh dei sedimenti del Porto di Napoli, sono generalmente negativi con una media di circa -171 mV. Un gruppo di campioni, in particolare quelli prelevati nell'area esterna alla Diga Foranea, hanno valori positivi di Eh. Tale informazione suggerisce una forte componente di stagnazione al fondo del bacino portuale, a partire dall'interfaccia sedimento acqua fino alla base dei sedimenti investigati (mediamente 3.5m dal fondo del mare).

Causa di tale stagnazione del sistema sedimentario è sostanzialmente da imputare alla difficile circolazione idrodinamica all'interno dell'area e alla difficile ossigenazione del sistema di fondo. La difficile metabolizzazione della materia organica prodotta in superficie o trasportata da terra produce effetti di riduzione al fondo del bacino considerato.

I bassi valori di Eh registrati verranno considerati soprattutto in relazione alla distribuzione di Cr^{VI} nei sedimenti investigati. L'effetto riducente del sedimento rappresenta infatti un sistema di auto-riduzione di tale microinquinante a Cr^{III} più innocuo per la salute dell'ecosistema marino. D'altro canto, bassi valori di Eh nel sedimento tendono a produrre con maggiore probabilità la rimobilizzazione di alcuni metalli pesanti presenti nel sedimento stesso (in particolare, Cr, Ni, Cu, Zn, V, etc) che, nel loro stato di valenza inferiore risultano più mobili e quindi disponibili sia allo scambio con l'acqua di mare all'interfaccia sedimento-acqua sia al biota bentonico.

I valori di pH registrati mostrano un valore di distribuzione centrato attorno ad una media di ~7.44. Tale informazione suggerisce processi di metabolizzazione di materia organica in ambiente riducente con conseguente formazione di acidi organici ed inorganici. I valori superiori a 7.4 sono generalmente rilevati nei campioni superficiali, a stretto contatto con la colonna d'acqua e la cui acidità viene quindi tamponata dalla soluzione acquosa stessa.

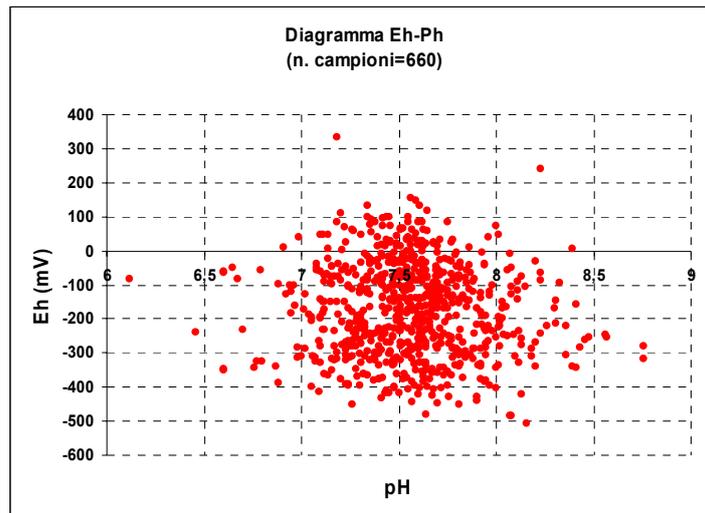


Fig. 14. Diagramma Eh-pH in cui sono stati plottati i valori degli stessi parametri per i campioni acquisiti durante la fase NO

La debole alcalinità del sistema permette di escludere potenziali processi di rimobilizzazione dei metalli per attacco acido dei sedimenti, anche se, la scarsa stabilità del sistema, fortemente soggetto a input diversi di materia organica e possibili acidificatori, rende i sedimenti stessi soggetti ad effetti di scambio con l'acqua di mare soprastante e a una biodisponibilità più marcata. Come in seguito discusso, tale effetto potrebbe essere maggiormente evidenziato per Cd, Cu e Zn, che sembrano essere debolmente legati alle varie fasi, soprattutto carbonatica e organica, presenti all'interno del sedimento.

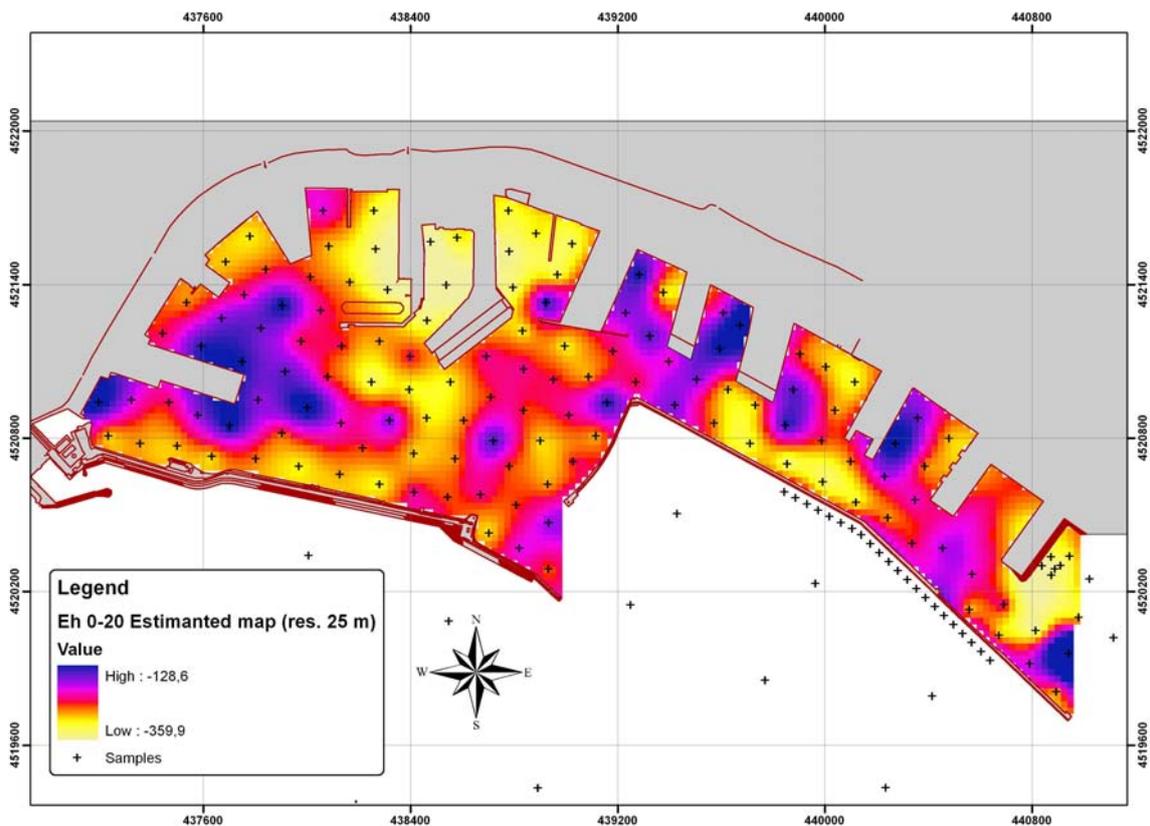


Fig. 15. Valori del potenziale redox misurato nei campioni superficiali NO.

I valori di Eh più bassi, nello strato superficiale di sedimento sono stati individuati nell'area del molo Martello, Darsena Diaz, a ridosso della Diga Foranea e del molo San Vincenzo. In tali aree, la circolazione idrodinamica probabilmente non favorisce l'ossigenazione della parte bassa della colonna d'acqua favorendo la diminuzione dei valori di potenziale nell'acqua interstiziale del sedimento.

Tale interpretazione sembra suffragata dai dati relativi ai valori di pH registrati che mostrano maggiore acidità in corrispondenza proprio delle aree con valori di Eh minori. Effetti di mineralizzazione di materia organica in aree con difficile ossigenazione del fondo potrebbero portare ad effetti di diminuzioni di pH.

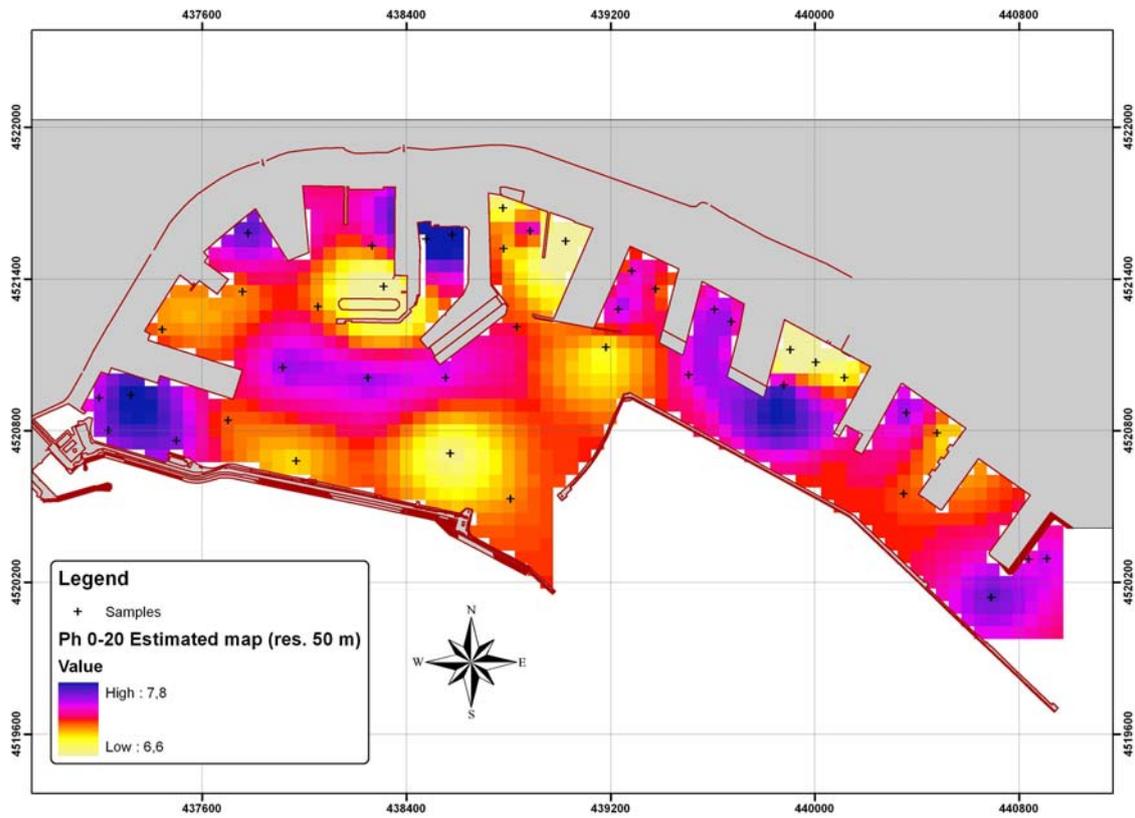


Fig. 16. Valori del pH misurato nei campioni superficiali NO.

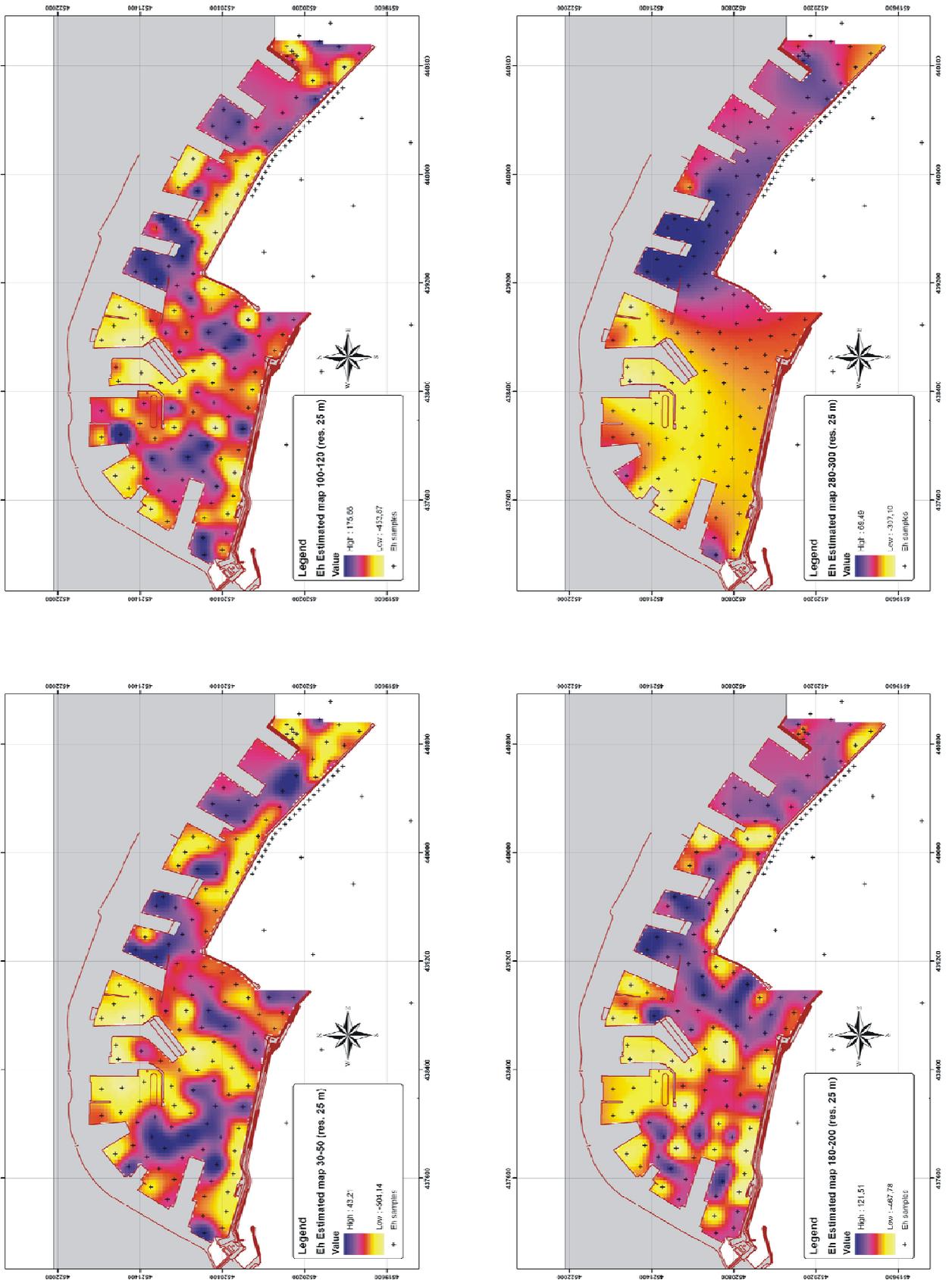


Fig. 17. Valori del potenziale redox misurato nei campioni NO per i diversi intervalli stratigrafici investigati.

La distribuzione dei valori di Eh si mantiene pressoché immutata per tutti i livelli di profondità tranne che per lo strato 280-300 cm dove sono stati registrati valori di Eh negativi in tutti i campioni dell'area occidentale del Porto, mentre nella zona compresa tra la Drasena Diaz e la Drasena di Levante, i valori di Eh sono generalmente positivi. Riteniamo che, più che rappresentare uno stato delle reali condizioni chimico-fisiche del sedimento al momento della sua deposizione, tali valori di Eh nella parte più profonda delle carote investigate siano da imputare ad un effetto di "impermeabilizzazione" di possibili scambi con la parte ossigenata del sedimento ad opera di una coltre argillosa presente a tutte le profondità proprio nell'area occidentale del Porto (vd. Capitolo successivo). Questi sedimenti più fini potrebbero avere impedito il trasferimento in profondità di ossigeno, come verificato per la parte orientale dell'area investigata, contribuendo ad un effetto di "riduzione" del potenziale Redox nel sedimento stesso.

LA SEDIMENTOLOGIA DEL PORTO DI NAPOLI

Caratterizzazione granulometrica dei sedimenti prelevati nel Porto di Napoli

Le analisi granulometriche dei sedimenti prelevati nel Porto di Napoli hanno un ruolo importante nella caratterizzazione ambientale, ai fini della bonifica delle aree marine costiere incluse nelle sperimentazioni di siti di interesse nazionale, tra cui il Porto di Napoli per l'area Napoli Orientale. Queste analisi hanno permesso di costruire mappe di distribuzione spaziale della percentuale di sabbia e/o materiali più fini presenti nel Porto.

Poiché la distribuzione dei livelli campionati non è uniforme per tutto il Porto Napoli, al fine di ottenere una distribuzione spaziale realistica delle variazioni granulometriche in tutto il territorio esaminato vengono qui riportate le distribuzioni delle classe granulometrica – sabbia ($2 \text{ mm} > x > 0,063 \text{ mm}$) nei primi 2 metri di sedimenti. Ossia per i seguenti livelli: 0-20cm; 30-50cm; 100-120cm; 180-200cm.

Discussione delle mappe di distribuzione della percentuale di sabbia per i vari intervalli

Intervallo 0-20 cm

La distribuzione della percentuale di sabbia (intervallo $0,063 < \phi < 2 \text{ mm}$) presente nel Porto di Napoli, nell'intervallo 0-20 cm, mostra andando da Ovest (S. Giovanni a Teduccio) verso Est (Molo Siglio), nell'area esterna la Diga Foranea, una progressiva diminuzione della percentuale dal $>80\%$ al 15% (Fig. 18). Al contrario, l'area interna del Porto di Napoli, limitata dalla Diga Foranea e dal Molo S. Vincenzo, presenta una distribuzione della percentuale delle sabbie molto articolata, caratterizzata da due aree con percentuale di sabbie molto elevate: Darsena Granili con prolungamento verso mare e l'area compresa tra la Calata Beverello, Calata Porta di Massa e parte della Calata Villa del Popolo (Fig. 18); e da due settori: Darsena Armando Diaz e suo prolungamento verso mare e Porto Fiorito-S. Giovanni a Teduccio, dove la percentuale delle sabbie diminuisce drasticamente.

Nel contesto generale, il Porto di Napoli mostra una vasta area, caratterizzata da basse percentuali di sabbia che si attesta nella Darsena Diaz e si allarga al di fuori del Molo S. Vincenzo e della Diga Foranea e due aree dominate da alte percentuali di sabbia localizzate al di fuori della Diga Foranea e a monte del Molo S. Vincenzo (Fig. 18). Inoltre le fasce di

variazione percentuale di sabbia hanno mediamente una direzione preferenziale NE-SW (questo è ben evidente nell'area compresa tra la Calata Beverello e la Darsena Petroli).

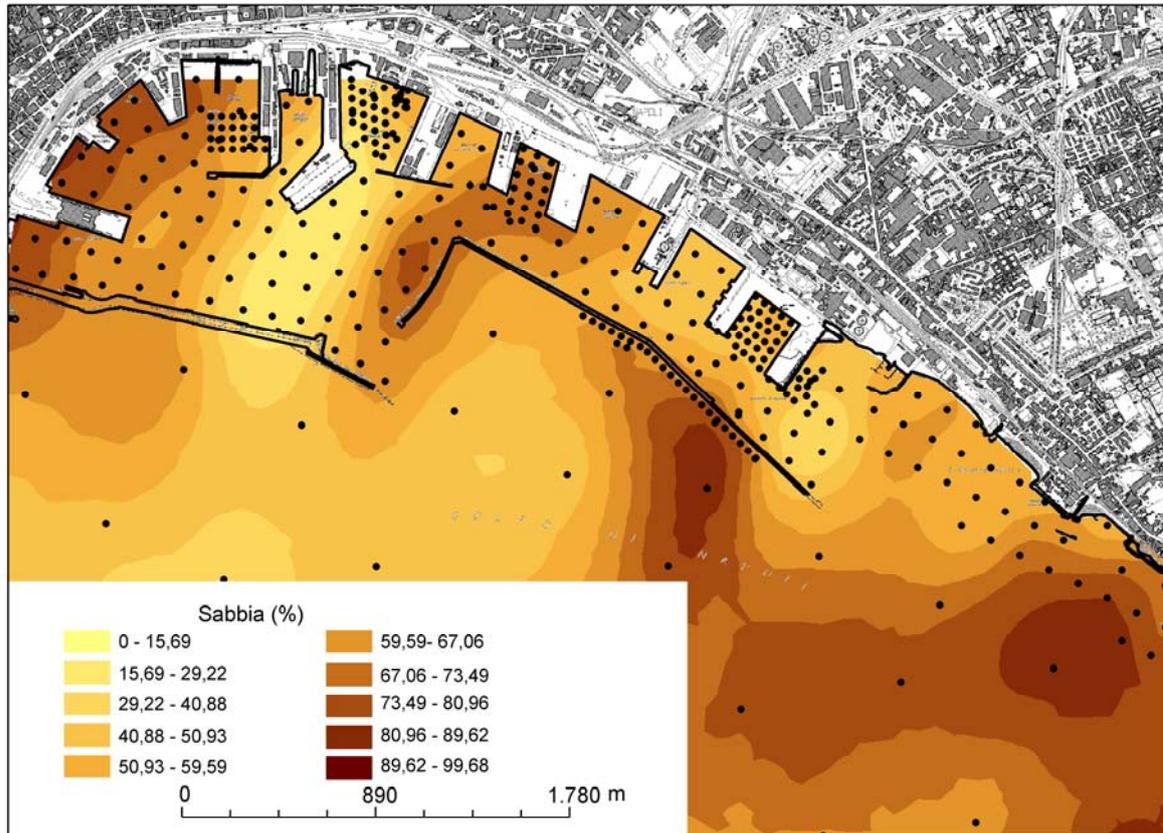


Fig. 18. Distribuzione granulometrica per tutti campioni studiati all'interno del Porto di Napoli (strato 0-20 cm).

Intervallo 30-50 cm

La distribuzione della percentuale di sabbia presente nel Porto di Napoli, nell'intervallo 30-50 cm, mostra, da Ovest (S. Giovanni a Teduccio) verso Est (Molo Siglio), la presenza di due distinte aree, quella di Porto Fiorito e quella di S. Giovanni a Teduccio, caratterizzate da basse percentuali di sabbia, e separate da un cordone con valori molto alti (>70%) di sabbia (Fig. 19). Inoltre la stessa zona di S. Giovanni a Teduccio è limitata verso sud da un cordone con valori molto alti (>70%) di sabbia. Proseguendo verso l'entrata del Porto di Napoli possiamo notare la presenza di un cuneo, caratterizzato da percentuale di sabbia (50-60%), che partendo dalla Darsena Petroli, si estende verso mare. Questo cuneo separa due aree dominate da alti valori di sabbia (>70%), una esterna alla Diga Foranea e l'altra che parte

dalla Darsena Granili e si estende verso l'imboccatura del Porto. Da ricordare, che il settore del Porto di Napoli, che nell'intervallo 0-20 cm (Fig. 19), era caratterizzato da percentuale di sabbia del 15 %, è sempre presente (area che si attesta nella Darsena Diaz e si allarga al di fuori del Molo S. Vincenzo). Inoltre, l'area compresa, nell'intervallo 0-20 cm, tra la Calata Beverello, Calata Porta di Massa e parte della Calata Villa del Popolo è sempre caratterizzata da percentuale di sabbie >70%, ma si estende anche al di fuori del Molo S. Vincenzo.

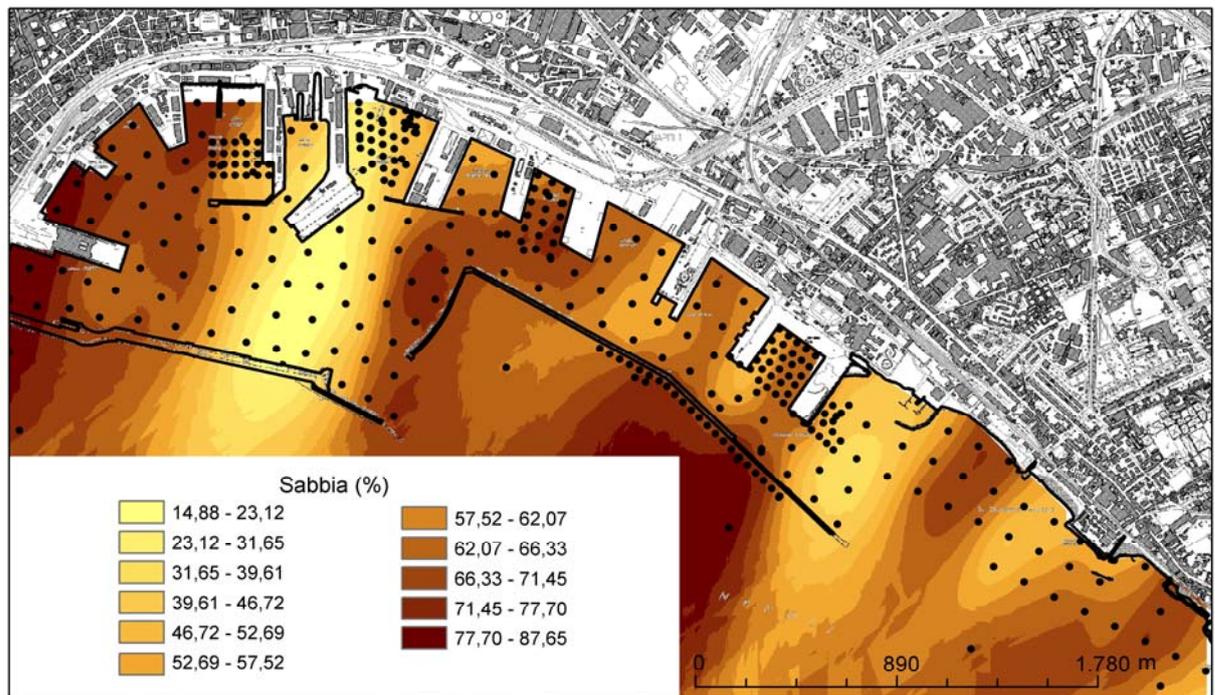


Fig. 19. Distribuzione granulometrica per tutti campioni studiati all'interno del Porto di Napoli (strato 30-50 cm).

Intervallo 100-120 cm

La distribuzione della percentuale di sabbia presente nel Porto di Napoli, nell'intervallo 100-120 cm, mostra andando da Ovest (S. Giovanni a Teduccio) verso Est (Molo Siglio), e a sud di S. Giovanni a Teduccio, una alternanza di cordoni con alte e basse percentuali di sabbia, .

Da rimarcare è la stabilità della posizione dei cordoni caratterizzati da percentuali di sabbia elevata i) al di fuori della Diga Foranea, ii) nella zona che parte dalla Darsena Granili si estende verso l'imboccatura del Porto (Fig. 20), iii) dalla Darsena Diaz al di fuori del Molo S. Vincenzo. Questo cuneo caratterizzato da percentuali di sabbia molto basse tende ad

estendersi verso il Molo Angioino, caratteristica già presente (anche se non così evidente) fin dall'intervallo 0-20 cm (Fig. 18; Fig. 19). Inoltre, l'area compresa, nell'intervallo 0-20 cm, tra la Calata Beverello, Calata Porta di Massa e parte della Calata Villa del Popolo è sempre caratterizzata da percentuale di sabbie >70% ma si estende anche al di fuori del Molo S. Vincenzo (Fig. 20).

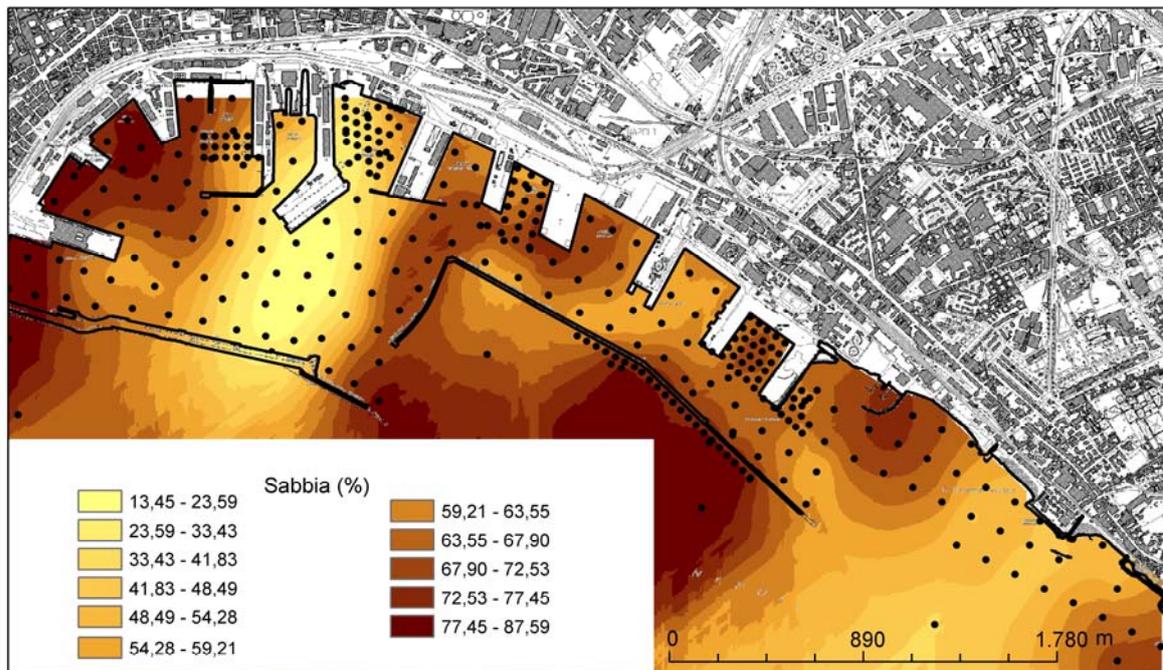


Fig. 20. Distribuzione granulometrica per tutti campioni studiati all'interno del Porto di Napoli (strato 100-120 cm).

Intervallo 180-200 cm

La distribuzione della percentuale di sabbia presente nel Porto di Napoli, nell'intervallo 180-200 cm, andando da Ovest (S. Giovanni a Teduccio) verso Est (Molo Siglio), mostra la presenza di un cordone caratterizzato da percentuali di sabbia elevata che si estendono da Porto Fiorito verso la parte esterna della Diga Foranea (Fig. 21). Questo cordone si unisce, come già evidenziato nell'intervallo 100-120 cm (Fig. 20), con quello presente nella Darsena Granili verso l'imboccatura del Porto (Fig. 20). All'interno è presente una chiara e distinta area caratterizzata da percentuali di sabbia di circa il 20-30%, che si estende dalla Darsena Petroli fino alla Diga Foranea (Fig. 21). Inoltre, come per gli intervalli precedenti, sono

sempre presenti sia la vasta area dominata da percentuali di sabbia molto bassa (la struttura della Darsena Diaz che si apre al di fuori del Molo S. Vincenzo) che il settore dominato da percentuale di sabbia $>70\%$, che si estende dalla Calata Beverello, Calata Porta di Massa e parte della Calata Villa del Popolo, ma si estende anche al di fuori del Molo S. Vincenzo.

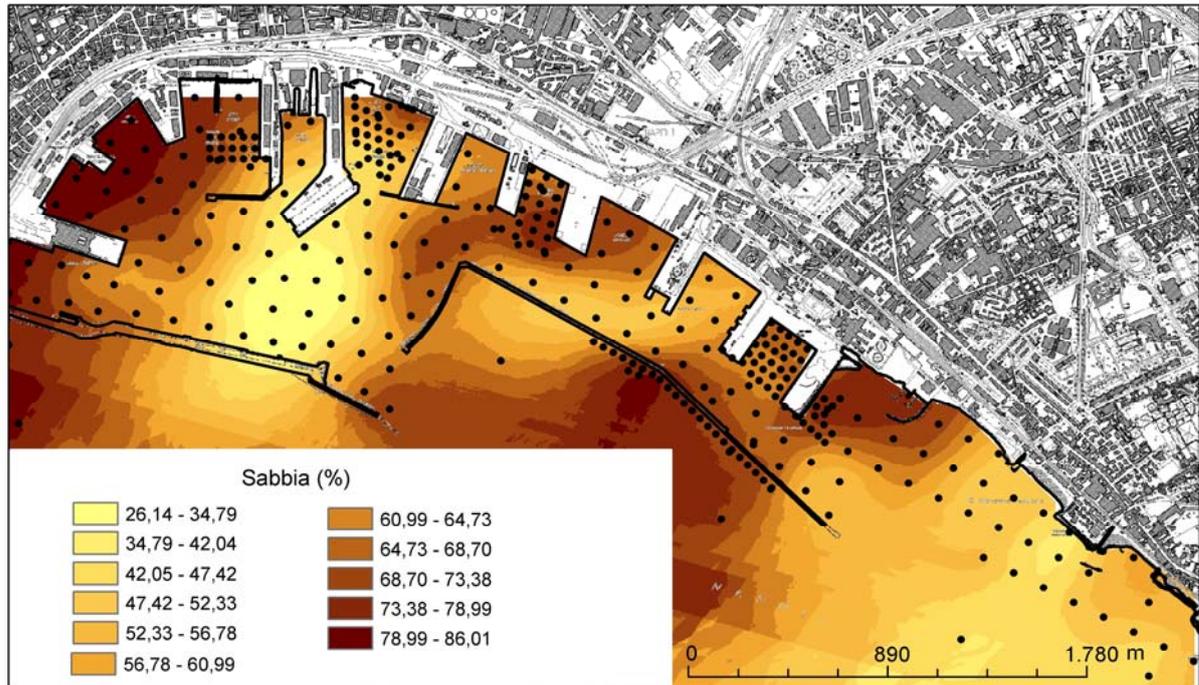


Fig. 21. Distribuzione granulometrica per tutti campioni studiati all'interno del Porto di Napoli (strato 180-200 cm).

LA MINERALOGIA DEI SEDIMENTI

Una corretta interpretazione del dataset geochimico necessita, oltre che di un'attenta valutazione delle classi granulometriche costituenti i campioni analizzati, anche di un accurato studio mineralogico dei sedimenti investigati. Tale studio permette infatti di approfondire le problematiche relative al contributo naturale delle rocce originarie, al budget dei diversi elementi considerati.

In Tab. 3 vengono riportati i valori di concentrazione ottenuti in diffrazione Rx delle fasi mineralogiche presenti nei sedimenti delle varie aree del porto di Napoli.

La mineralogia dei sedimenti ben riflette la geologia dell'area napoletana fortemente influenzata dalla presenza di rocce vulcaniche della serie vesuviana (trachiti e nefriti). In particolare sono presenti percentuali medie di circa il 10-20% di K-feldspato, in particolare (Sanidino) e Anfiboli. Il pirosseno (generalmente Augite) è presente con percentuali variabili tra il 15 e il 30%. Plagioclasti e Calcite (generalmente di origine biogenica) sono entrambe fasi mineralogiche presenti con percentuali variabili tra il 5 e il 20%. Tracce di vetro, Leucite e magnetite sono presenti in pochi campioni sparsi in varie aree del Porto.

Campione	Pirosseno	Analcime	Calcite	K-feldspato	Fillosilicati	Plagioclasio	Magnetite	Halite	Augite	Quarzo	Vetro	Leucite	Dolomite
1201 B (CC)			1	2	45	18				34			
1226 B (CC)			5		42	15		2		34			2
1302 B (CC)			5		49	9		3		31			3
1291 B (CC)			4		49	9		2		34			2
34 G (CC)			8		44	10		2		33			3
C9 180/200 DL		19	7	14	11	20			26	3			
C18 100/120 DL		8	2	21	6	30			33				
C35 30/50 DL		7	3	15	9	28		10	28				
C41 100/120 DL		16	4	15	12	24			24	5			
C4 0/10 SGT		4	1	15	4	32			37	2		5	
C14 0/10 SGT		2	4	28	5	11			45			6	
C1 DG	29	14	10	18	13	14	2						
C3 DG	21	27	3	10	12	18	6	3					
C8 DG		19	6	12	9				29				
C16 DG	25	26	5	12	14	18							
C2 DG		19	29	35				13		4	x		
C4 DD		10	14	22	28			15		11	x		
C18 DD		20	10	22	16	25	2			10	x		
C20 DD		5	9	30	12			4	37	3	x		
C27 DD	31	11	16	32						10	x		
C29 DD	27	9	18	20	15					11	x		
C31 DD	26	9	17	20	14					14	x		
C35 DD	33	2	3	26	10	20		2		4			
C3 CM	47	3	9	26	12					4			

Tab. 3. Composizione mineralogica (in percentuale su sedimento secco) di selezionati campioni prelevati in aree diverse del Porto di Napoli

L'Amianto è risultato assente in tutti i campioni analizzati.

Una serie di indagini relativi alla frazione <2µm condotte su 5 campioni della Darsena di Levante mostrano che, quando presenti, i minerali argillosi sono costituiti sostanzialmente

da Montmorillonite, la cui percentuale di abbondanza assoluta all'interno dei campioni può variare dallo 0 al 40%.

LA DISTRIBUZIONE DELLA MATERIA ORGANICA TOTALE (TOC)

Per tutti i campioni analizzati è stato valutato il contenuto di materia organica totale (definito come TOC, Total Organic Matter) espresso in percentuale e utile per valutare il possibile effetto di adsorbimento di microinquinanti (Fig. 22). Il TOC rappresenta un'informazione non specifica delle molecole presenti nei sedimenti ed è sostanzialmente costituito dai cosiddetti acidi umici e fulvici che a loro volta sono frutto di una riorganizzazione molecolare di prodotti organici e dei loro processi di metabolizzazione nella colonna d'acqua. La materia organica è un'importante componente di adsorbimento di metalli pesanti ed è generalmente correlata in qualche maniera alla concentrazione di microinquinanti organici, a meno che il meccanismo di trasporto degli stessi non sia di origine eolica e quindi potenzialmente estraneo alla diretta formazione della materia organica sopra indicata.

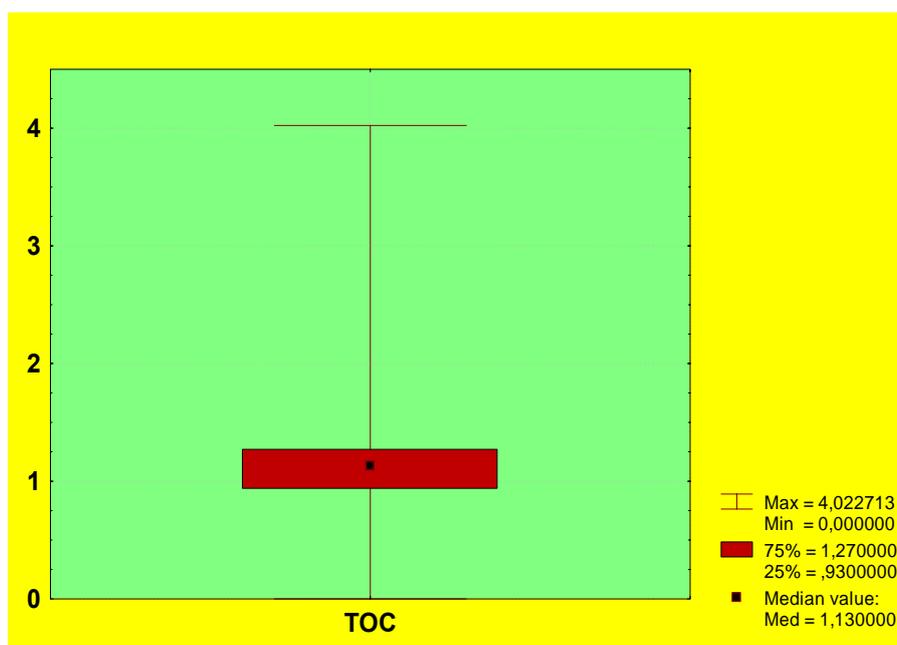


Fig. 22. Valori di concentrazione (espressi in %) di Total Organic Carbon (TOC) all'interno dei sedimenti del Porto di Napoli.

I valori di concentrazione medi di TOC sono di $\sim 1.3 \pm 0.2\%$. Tali valori suggeriscono una forte omogeneità nella distribuzione di tale parametro sia in senso orizzontale che lungo i profili di profondità. Non sono riscontrabili diretti effetti di contributo antropico sulla distribuzione di questo parametro nelle diverse aree investigate.

METALLI PESANTI

Il problema delle soglie

Quali valori di concentrazione di un microinquinante rappresentano un reale problema per l'ecosistema marino e per l'uomo? Questa domanda rappresenta il problema relativo alla definizione delle "soglie di riferimento".

I valori di concentrazione per le diverse soglie di riferimento sono in continua evoluzione. Fino a pochi anni fa, il Ministero dell'Ambiente aveva esteso l'utilizzo dei valori di concentrazione riportati nelle Tab. A e B del D.M. 471/99, originariamente definiti per la matrice Suolo, anche ai sedimenti marini. Recenti studi, che tengono in conto le problematiche del background naturale di alcuni elementi in tracce così come una serie di risultati relativi a test tossicologici eseguiti su matrici ambientali differenti, hanno permesso di rivedere i valori di concentrazione limite per una serie di microinquinanti organici ed inorganici.

In Tab. 4 sono stati sintetizzati alcuni valori soglia generalmente considerati per i sedimenti marini e per i più importanti microinquinanti organici ed inorganici generalmente analizzati.

I valori di ER-L ed ER-M (Long and Morgan, 1991) fanno riferimento al I e III interquartile di un ampio dataset disponibile e sono considerati dal US EPA utili indicatori di tossicità del sedimento: ERL come limite superiore di non tossicità ed ERM come limite inferiore di un alto grado di tossicità del sedimento.

Sono riportati in Tabella anche le concentrazioni delle Tab. A (per aree verdi residenziali) e Tab. B (per zone industriali) del D.M. 471/99, originariamente definite per la matrice Suolo, e successivamente estese anche all'ambito dei sedimenti marini.

Con il codice ICRAM, vengono riportati i valori soglia recentemente definiti dall'ICRAM per le aree fortemente antropizzate, con particolare riferimento ai siti di bonifica di interesse nazionale della regione Campania (all'interno dei quali rientra il Porto di Napoli). In questo lavoro di sintesi ci riferiremo proprio a questi valori di riferimento. In assenza di una definizione di valori di concentrazione per selezionati analiti da parte dell'ICRAM, ci riferiremo ai valori di concentrazione limite riportati in Tab. B del D.M. 471/99, perché riferiti ad aree industriali, soggette a forti componenti di inquinamento antropico.

Riteniamo comunque utile considerare l'insieme dei risultati ottenuti per la serie di metalli pesanti presentati in questo lavoro di ricerca e relativi alle analisi sequenziale

effettuate sui 25 campioni distribuiti in tutta l'area portuale e ai test di cessione effettuati su circa 20 campioni di sedimento che permettono di attribuire un peso diverso ai valori di concentrazione dei singoli analiti, in relazione alla capacità di scambio e di rilascio dal sedimento alla colonna d'acqua.

	Cd mg kg ⁻¹	As mg kg ⁻²	Cr mg kg ⁻³	Cu mg kg ⁻⁴	Ni mg kg ⁻⁵	Pb mg kg ⁻⁶	V mg kg ⁻⁷	Zn mg kg ⁻⁸	Hg mg kg ⁻⁹
USEPA ER-L	1,20	8,20	81,00	34,00	20,90	46,70		150,00	0,15
USEPA ER-M	9,60	70,00	370,00	270,00	51,60	218,00		410,00	0,71
TAB A (DM 471/99)	2	20	150	120	120	100	90	150	1
TAB B (DM 471/99)	15	50	800	600	500	1000	250	1500	5
ICRAM	1	50	160	65	60	160		300	0,7
Media CARG	0,13	20,34	41,63	19,89	24,33	18,28	65,67	70,31	0,06
Shale medi	0,11	1,5	100	50	80	14	160	75	0,05
De Vivo et al.2004	0,35	7,6	27,2	72	48	32	40,18	83,4	0,05

	TBT mg kg ⁻⁷	IPA più Tossici mg kg ⁻⁸	IPA Tot. mg kg ⁻⁸	Benzo(a)pirene mg kg ⁻⁹	Beenzo(a)antracene mg kg ⁻¹⁰	Acenaftene mg kg ⁻¹¹	Acenaftilene mg kg ⁻¹²	Antracene mg kg ⁻¹³	Pirene mg kg ⁻¹⁴
USEPA ER-L		1,7	4	0,43	0,26				
USEPA ER-M		9,6	45	1,6	1,6				
TAB A (DM 471/99)									
TAB B (DM 471/99)									
ICRAM	0,07		4	0,76					
Media CARG									
Shale medi									
De Vivo et al.2004									

	Fluorantene	Fluorene mg kg ⁻¹⁴	Fenantrene mg kg ⁻¹⁵	Dibenzo(a,h)Antracene mg kg ⁻⁵	Crisene mg kg ⁻⁴	Antr. mg kg ⁻³	Fluorant. mg kg ⁻²	Naftal. mg kg ⁻¹	PCB mg kg ⁻⁹
USEPA ER-L									
USEPA ER-M									
TAB A (DM 471/99)									0,001
TAB B (DM 471/99)									5
ICRAM						0,245	1,5	0,39	0,19
Media CARG									
Shale medi									
De Vivo et al.2004									

Tab. 4. Valori di concentrazione per diversi microinquinanti relativi a soglie proposte da diversi organi di riferimento come comparazione per la definizione dello stato di tossicità dei sedimenti.

I valori di background

La serie di campioni indicizzati con le lettere BC e prelevati nella zona esterna all'area portuale sono intesi rappresentare i valori di background per il sistema del Porto di Napoli. I valori di concentrazione dei diversi microinquinanti analizzati per questo gruppo di campioni sono stati confrontati con quelli analizzati in circa 100 campioni di superficie (campioni in seguito indicati con le lettere BG) prelevati nella parte centro-meridionale della costa campana (Fig. 23) dove è noto uno scarso contributo antropico da terra.

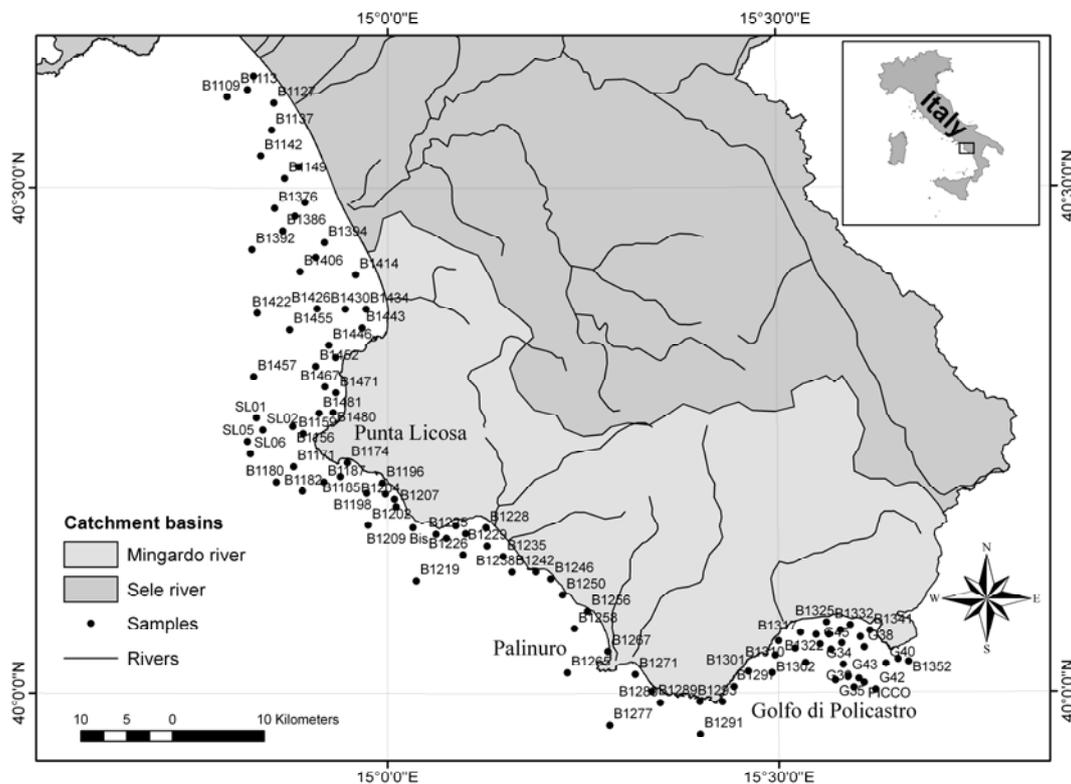


Fig. 23. Punti di campionamento nella zona meridionale della costa campana misurati per la definizione dei valori di background naturale dei diversi metalli pesanti studiati all'interno dell'area portuale napoletana.

Per questo ultimo set di campioni sono stati calcolati i fattori di arricchimento (Fig.24) (rispetto a valori di concentrazione media mondiale e rispetto ai valori di concentrazione misurati nell'area continentale limitrofa da De Vivo et al., 2003) per discriminare gli effetti antropici dal livello naturale di concentrazione dei diversi analiti. I risultati mostrano che, tranne per l'As, gli altri elementi generalmente riflettono condizioni di sedimento naturale e possono quindi essere utilizzati come riferimento (background) per sedimenti più fortemente soggetti ad impatto antropico.

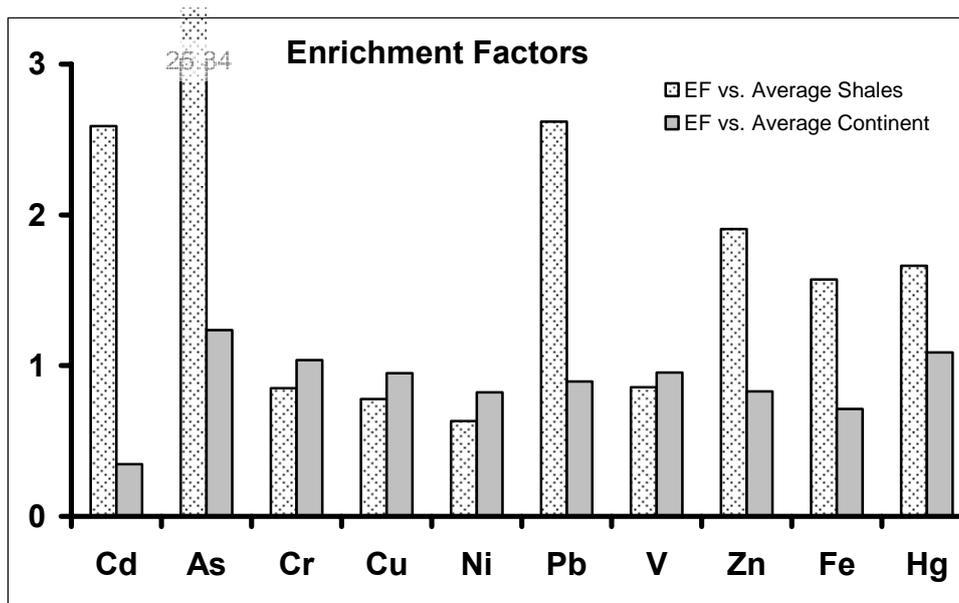


Fig. 24. Fattori di arricchimento calcolati tra i campioni prelevati nella zona meridionale della costa campana e proposto come background naturale per i campioni del Porto di Napoli. I fattori di arricchimento sono calcolati contro gli shales medie e contro i valori di concentrazione per l'area campana emersa e riportati da De Vivo et al., 2003.

La matrice di correlazione calcolata per i vari elementi e la frazione granulometrica (Tab. 5), mostra il naturale comportamento imputabile agli effetti di adsorbimento di metalli pesanti sulle frazioni più fini del sedimento e una naturale assenza di correlazione con il carbonio organico presente nel sedimento stesso.

	Al	Fe	Cr	Cu	Ni	V	Zn	Pb	Hg	Cd	As	OC	Grain size
Al	1	0,95	0,95	0,92	0,92	0,92	0,92	0,81	0,36	0,23	0,17	0,07	-0,70
Fe	0,95	1	0,90	0,89	0,92	0,86	0,91	0,76	0,36	0,25	0,15	0,08	-0,71
Cr	0,95	0,90	1	0,96	0,96	0,96	0,95	0,85	0,37	0,21	0,18	0,07	-0,73
Cu	0,92	0,89	0,96	1	0,97	0,92	0,96	0,89	0,45	0,18	0,20	0,06	-0,72
Ni	0,92	0,92	0,96	0,97	1	0,90	0,97	0,81	0,40	0,18	0,12	0,07	-0,74
V	0,92	0,86	0,96	0,92	0,90	1	0,92	0,89	0,31	0,28	0,32	0,09	-0,68
Zn	0,92	0,91	0,95	0,96	0,97	0,92	1,00	0,84	0,39	0,22	0,13	0,06	-0,77
Pb	0,81	0,76	0,85	0,89	0,81	0,89	0,84	1	0,31	0,33	0,43	0,08	-0,60
Hg	0,36	0,36	0,37	0,45	0,40	0,31	0,39	0,31	1	0,05	0,08	0,02	-0,38
Cd	0,23	0,25	0,21	0,18	0,18	0,28	0,22	0,33	0,05	1	0,06	0,03	-0,14
As	0,17	0,15	0,18	0,20	0,12	0,32	0,13	0,43	0,08	0,06	1	0,10	0,07
TOC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-0,09
Grain size	0,70	0,71	0,73	0,72	0,74	0,68	0,77	0,60	0,38	0,14	0,07	0,09	1

Tab. 5 Matrice di correlazione calcolata tra i metalli pesanti e le frazioni granulometriche per i campioni di background della costa campana meridionale.

Infine, nella Fig. 25 sono stati riportati i parametri statistici più importanti calcolati per i diversi metalli pesanti e utili per la definizione dei valori di background del sistema campano. Noi utilizzeremo il valore della mediana come riferimento per la definizione del background del sistema.

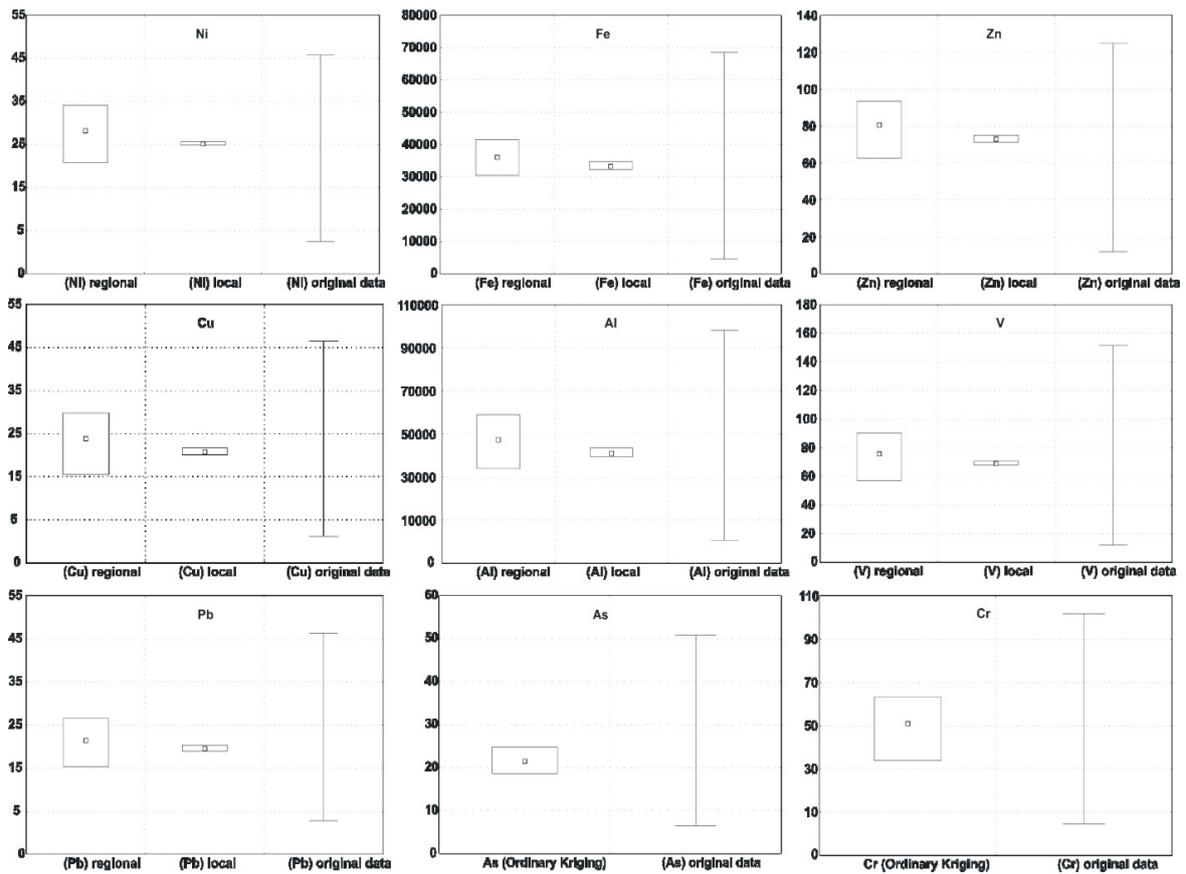


Fig. 25. Valori di concentrazione riportati come background naturale per i sedimenti marini campani

Descrizione dei valori di concentrazione dei metalli pesanti all'interno del Porto di Napoli

La strategia utilizzata per la descrizione dei valori di concentrazione dei metalli pesanti analizzati nei sedimenti del Porto di Napoli prevede: i) un'analisi delle statistiche di base per le concentrazioni dei singoli elementi nelle diverse aree investigate, attraverso la restituzione dei Box Whiskers plot e una rapida ipotesi sulle possibili sorgenti di impatto antropico, ii) uno studio dei fattori di arricchimento calcolati per i diversi metalli pesanti investigati, iii) uno studio delle variazioni verticali (e quindi nel tempo) dei diversi microinquinanti inorganici nel sistema sedimentario considerato, iv) una descrizione delle variazioni areali dei metalli pesanti per i diversi livelli stratigrafici investigati

I Box-Wiskers plot

La scelta dei grafici Box-Wiskers è legata al fatto che essi permettono di sintetizzare contemporaneamente i più importanti parametri statistici relativi agli elementi in tracce analizzati.

Sono stati riportati, ove disponibili, i dati geochimici relativi a tutte le fasi di lavoro precedentemente definite. In particolare i codici riportati sull'asse delle ascisse si riferiscono a: Costa centro meridionale della Campania considerata come background di riferimento (BG), Darsena di Levante (DL), darsena Granili (DG), Darsena Diaz (DD), Calata Marinella (CM), Molo Martello (MM), dati geochimici della Fase 0 di caratterizzazione (GEO2001), campioni di caratterizzazione ambientale relativi alla fase IV (NO), campioni prelevati nella zona di San Giovanni a Teduccio (SGT).

Lo schema interpretativo dei Box plot presentati prevede una diretta comparazione con i valori soglia proposti dall'ICRAM 2005, una comparazione dei campioni NO con i campioni BC e BG, una rapida analisi sulle variazioni della concentrazione degli elementi nei vari lievi stratigrafici investigati. Infine, ove possibile, un rapido sguardo alle darsene più inquinate del porto stesso.

Cromo

Generalmente tutti i campioni analizzati all'interno dell'area portuale di Napoli mostrano valori di concentrazione di Cr inferiori alla soglia proposta da ICRAM 2005 di 160 mg/kg (Fig. 26). I campioni NO mostrano una decrescente concentrazione dal livello superficiale (mediana=94 mg/kg) al livello più profondo investigato (mediana 40 mg/kg). I campioni del livello superficiale mostrano la stessa distribuzione di valori dei campioni BC, ma valori superiori a quelli dei campioni BG (mediana=70 mg/kg). La Darsena Granili, il Molo Martello, l'area della Darsena Diaz e quella di San Giovanni a Teduccio risultano in assoluto le aree meno inquinate da questo metallo pesante per tutti i livelli stratigrafici investigati. Al contrario, la Darsena di Levante (per tutti i livelli sedimentari investigati) mostra valori di concentrazione che in diversi casi superano quelli presenti nelle altre aree del porto

Confrontati con i valori di background, i valori di concentrazione di Cr all'interno del Porto di Napoli mostrano in media un limitato effetto di inquinamento antropico.

Possibili fonti di Cr nei sedimenti del Porto di Napoli sono legate: i) alla combustione di carburanti fossili che portano ad un ingente immissione di quantità di questo elemento nell'aria, ii) processi di lavorazione di pigmenti, concia di pelli, preparazione di mordenti, iii) processi legati alla conservazione del legno, v) materiali utilizzati come anticorrosivi di acciai.

Cromo (mg/kg)

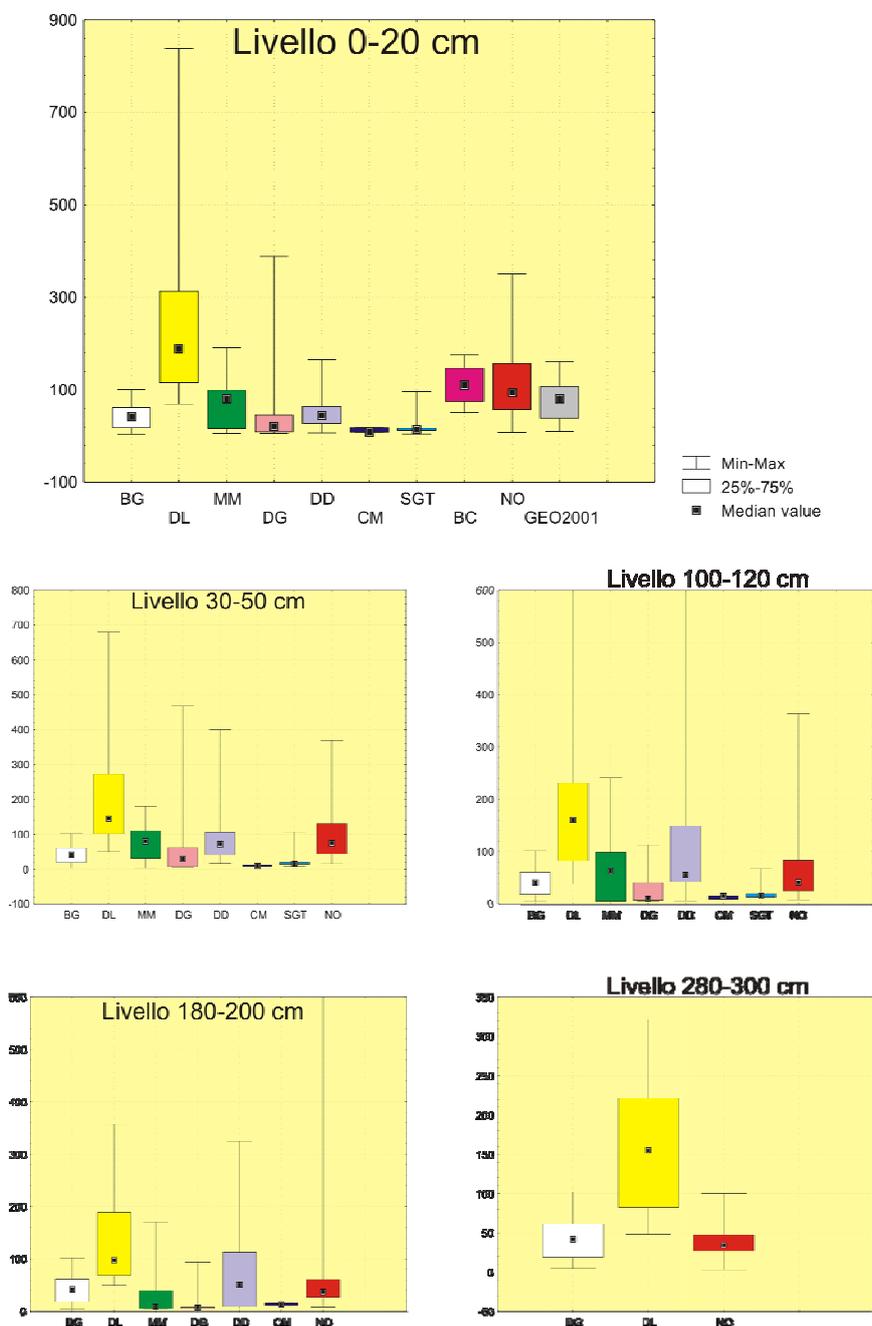


Fig. 26. Box-Wiskers plot per i valori di concentrazione del Cr misurato in tutti i campioni prelevati all'interno del Porto di Napoli. (BG= campioni background, DL=Darsena di Levante, MM=Molo Martello, DG=Darsena Granili, DD=Darsena Diaz, CM=Calata Marinella, SGT=San Giovanni a Peduccio, BC=box cores esterni all'area portuale, NO=fase di caratterizzazione 2005, GEO2001=dati relativi alla fase di acquisizione del 2001).

Nichel

Generalmente tutti i campioni analizzati all'interno dell'area portuale di Napoli mostrano valori di concentrazione di Ni inferiori alla soglia proposta da ICRAM 2005 di 60 mg/kg (Fig. 27). I campioni NO mostrano la stessa distribuzione di concentrazione per il livello superficiale mostrata dai campioni BC e dai campioni BG. Non è generalmente individuabile una sistematica variazione nei livelli di concentrazione del Ni con la profondità, in termini di valori mediani e di distribuzione attorno ad essi. La darsena Granili e la zona della Calata Marinella risultano le aree meno inquinate da questo metallo pesante.

Come per il Cr, i valori di distribuzione media di questo metallo all'interno del Porto di Napoli sono comparabili a quelli misurati in aree non antropizzate, indicando un impatto antropico relativamente limitato in relazione a questo metallo pesante.

Nichel (mg/kg)

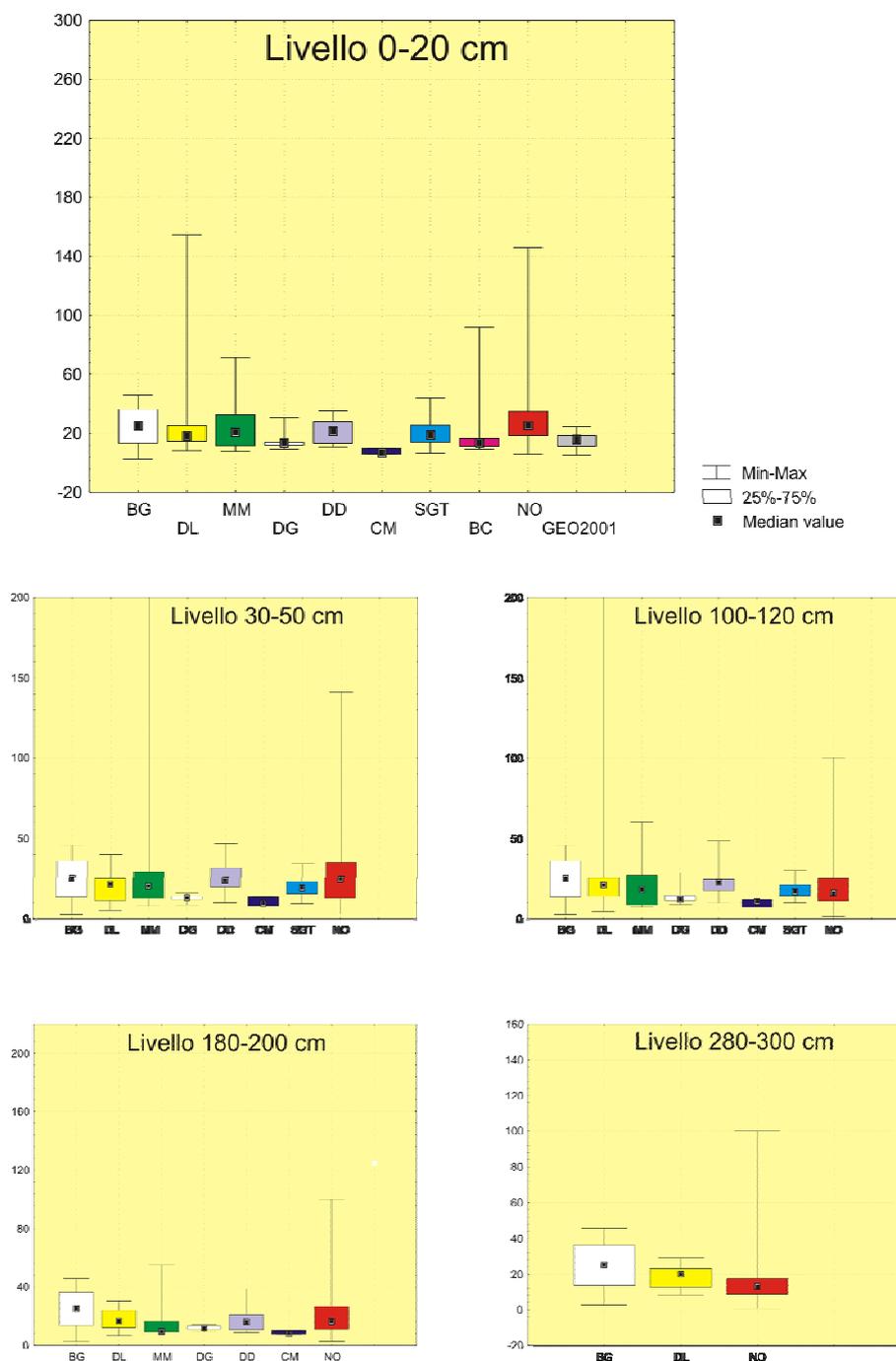


Fig. 27. Box-Wiskers plot per i valori di concentrazione del Ni misurato in tutti i campioni prelevati all'interno del Porto di Napoli. Per le sigle vedi Fig. 26.

Cobalto

Generalmente tutti i campioni analizzati all'interno dell'area portuale di Napoli mostrano valori di concentrazione di Co inferiori a 40 mg/kg (Fig. 28). Non è disponibile per questo elemento in tracce un valore soglia proposta dall'ICRAM 2005. Il valore registrato è di gran lunga inferiore alla soglia di 250 mg/kg proposta in Tab. B del D.M 471/99. I campioni NO mostrano la stessa distribuzione di concentrazione per il livello superficiale mostrata dai campioni BC. Non è generalmente individuabile una sistematica variazione nei livelli di concentrazione del Co con la profondità, in termini di valori mediani e di distribuzione attorno ad essi. In genere, i campioni del Porto di Napoli mostrano valori di concentrazione due volte superiori a quelli misurati a Bagnoli.

Il Co è spesso utilizzato nelle leghe ad alte temperature, nell'ingegneria aeronautica e nei magneti permanenti. I sali di Co trovano invece un largo impiego per l'essiccamento di vernici, come catalizzatori, e nella produzione di un largo numero di pigmenti. Queste stesse potrebbero essere possibili fonti di inquinamento nell'area del Porto di Napoli.

Cobalto (mg/kg)

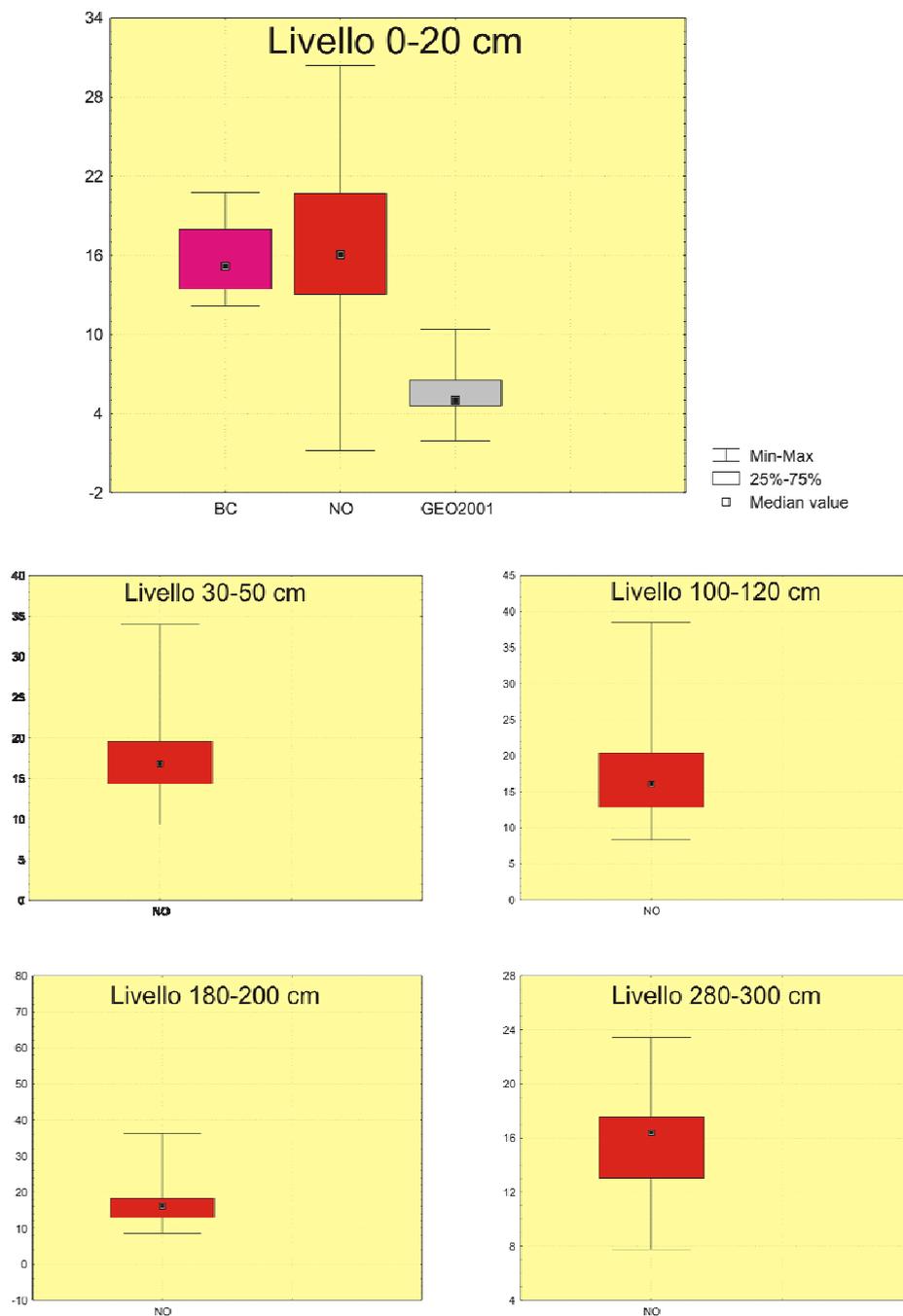


Fig. 28. Box-Wiskers plot per i valori di concentrazione del Co misurato in tutti i campioni prelevati all'interno del Porto di Napoli. Per le sigle vedi Fig. 26.

Rame

Generalmente tutti i campioni analizzati all'interno dell'area portuale di Napoli mostrano valori di concentrazione di Cu nell'intervallo di concentrazione della soglia di 65 mg/kg (Fig. 29), proposta da ICRAM 2005. In genere i valori di concentrazione dei primi tre strati sedimentari investigati risultano più inquinati. Per gli ultimi due livelli i valori di concentrazione risultano inferiori al valore soglia di riferimento. I campioni NO mostrano la stessa distribuzione di concentrazione per il livello superficiale mostrata dai campioni BC e dai campioni BG. La zona della Darsena di Levante, del Molo Martello e della Darsena Diaz risultano sempre le più inquinate, mentre la Darsena Granili e la zona della calata Marinella mostrano valori di concentrazione ridotti e sempre sotto la soglia di riferimento. Comparati ai valori di background, le medie di concentrazione di questo metallo risultano generalmente superiori nei sedimenti analizzati dell'area portuale di Napoli, indicando un probabile impatto antropico.

Rame (mg/kg)

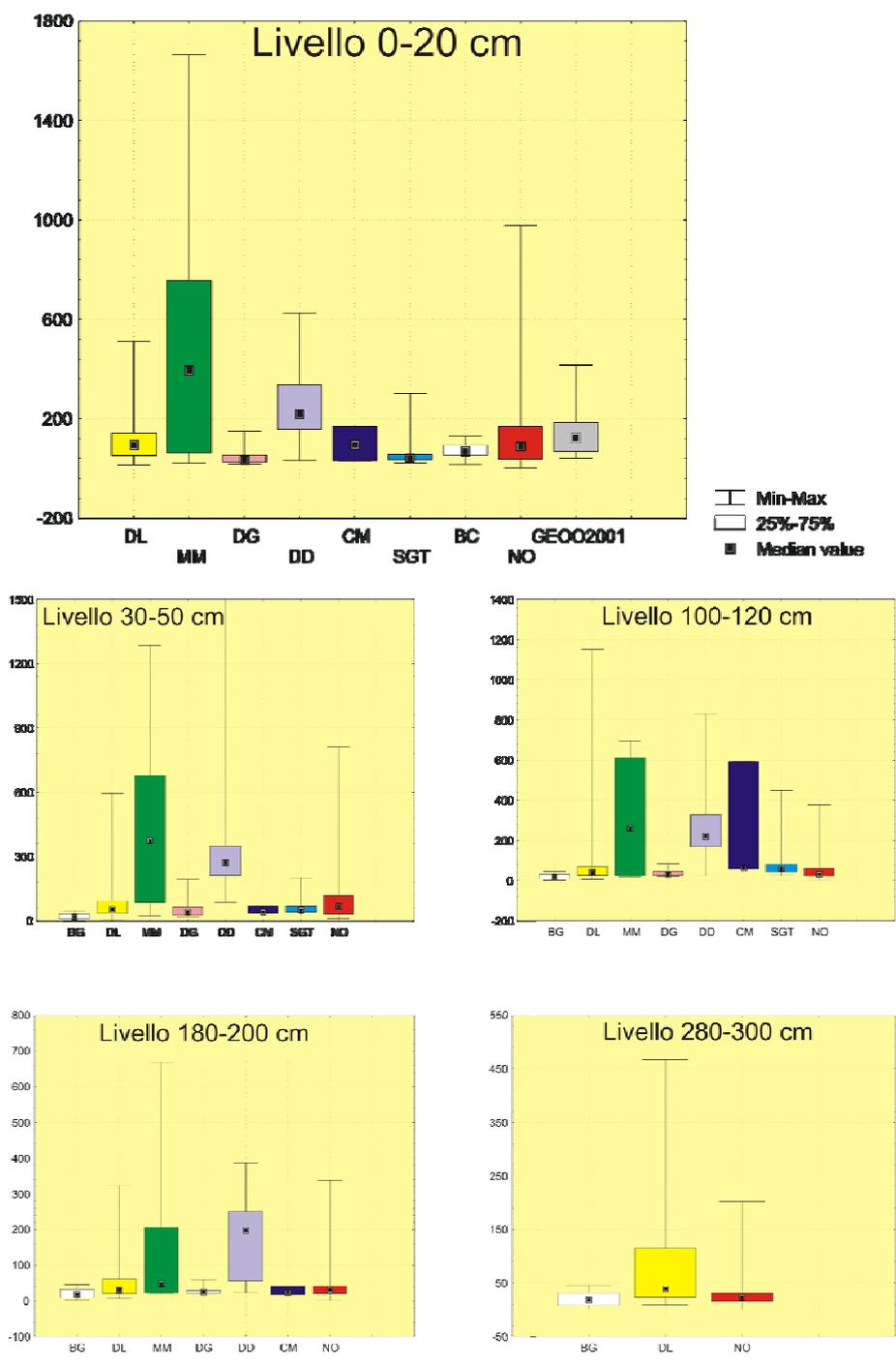


Fig. 29. Box-Wiskers plot per i valori di concentrazione del Cu misurato in tutti i campioni prelevati all'interno del Porto di Napoli. Per le sigle vedi Fig. 26.

Piombo

Generalmente tutti i campioni analizzati all'interno dell'area portuale di Napoli mostrano valori di concentrazione vicini al valore soglia di 160 mg/kg (Fig. 30) proposta da ICRAM 2005. I valori di concentrazione misurati per i campioni NO sono sempre più alti delle concentrazioni misurate per i campioni BG, mentre i valori dei campioni BC sono paragonabili ai valori dei campioni NO, non rappresentando quindi, per i dataset a disposizione, un valore affidabile di bianco. I valori di concentrazione misurati in superficie sono più alti di tutti quelli misurati negli altri tre livelli che fra loro risultano comparabili.

I valori di concentrazione di Pb misurati nel Molo Martello e nella Darsena Diaz sono i più elevati e generalmente superiori al valore soglia. La darsena Granili è la zona meno inquinata da Pb.

I valori generalmente più elevati di Pb, misurati nei sedimenti più superficiali del Porto di Napoli paragonati ai valori di background, testimoniano una forte componente di impatto antropico sulla distribuzione di questo metallo nell'area investigata.

Il Pb trova diverse applicazioni in campo industriale; in passato erano commercialmente disponibili vernici per abitazioni a base di Pb e l'acqua potabile attraversava normalmente tubature in Pb. Le bevande e i cibi acidi (succo di pomodoro, sottaceti, ecc.) possono rendere solubile il Pb se confezionati in contenitori inadeguatamente smaltati e causare così intossicazioni anche letali all'uomo. Ma le manifestazioni conclamate della tossicità da Pb sono da attribuire per lo più a sorgenti legate all'attività industriale.

Piombo (mg/kg)

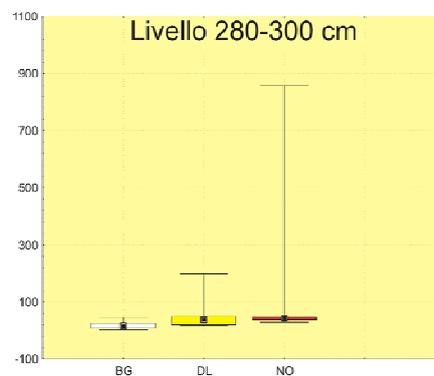
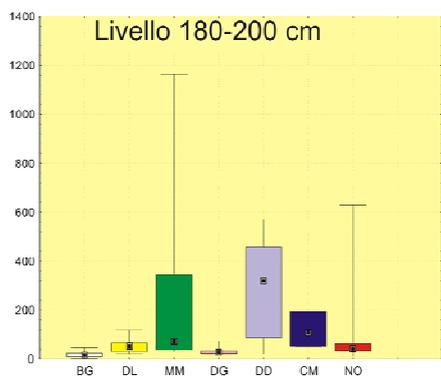
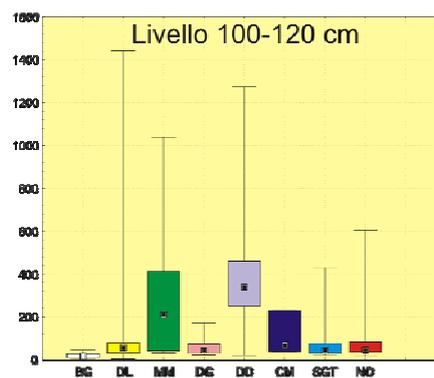
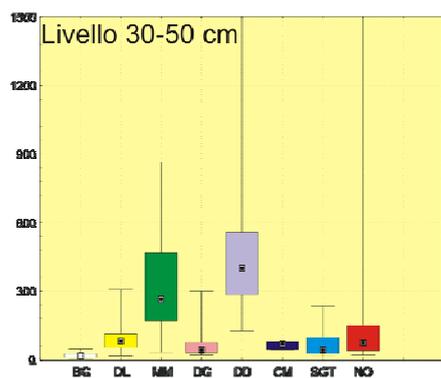
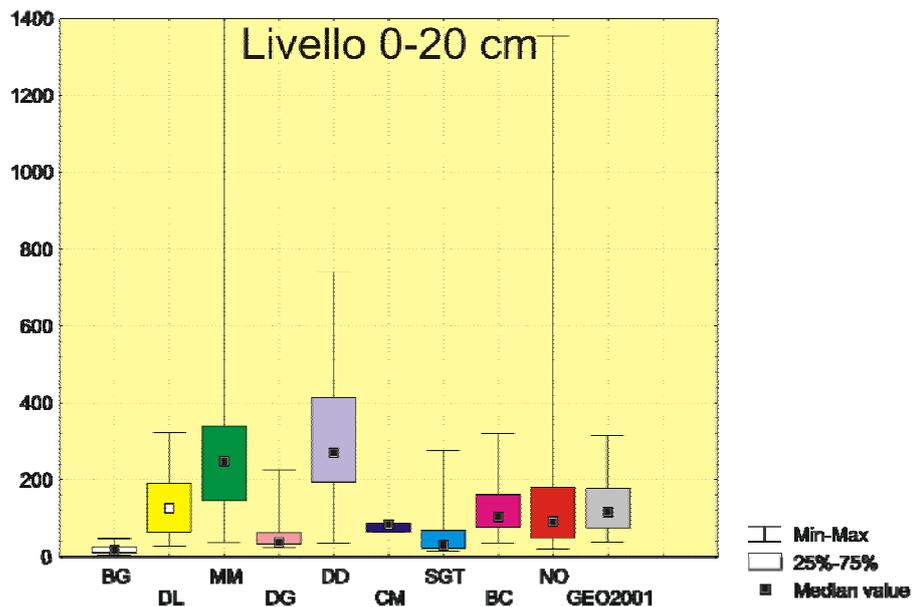


Fig. 30. Box-Wiskers plot per i valori di concentrazione del Pb misurato in tutti i campioni prelevati all'interno del Porto di Napoli. Per le sigle vedi Fig. 26.

Arsenico

Generalmente tutti i campioni analizzati all'interno dell'area portuale di Napoli mostrano valori di concentrazione inferiori alle concentrazioni soglia di 50 mg/kg proposta da ICRAM 2005 (Fig. 31). I valori di concentrazione misurati per i campioni NO sono paragonabili a quelli misurati per i campioni BG e BC. Non è evidente una variazione significativa dei valori di concentrazione attorno alla mediana in tutti e quattro i livelli stratigrafici analizzati. I valori mediani di As misurati all'interno del Porto di Napoli sono generalmente due volte più elevati rispetto a quelli misurati a Bagnoli.

La zona della Calata Marinella risulta in assoluto la meno inquinata.

L'As è contenuto in alcuni pesticidi ed erbicidi (questo dato è confermato dalla buona correlazione che la distribuzione di questo elemento mostra con i valori di concentrazione dei Pesticidi) ed è talora addizionato ai mangimi per pollame e per altri tipi di bestiame allo scopo di favorirne la crescita. E' anche impiegato nella produzione della maggior parte dei microprocessori dei computer.

Riteniamo che le elevate concentrazioni di questo elemento all'interno del Porto di Napoli e spesso in tutto il territorio campano siano comunque da imputare ad una forte componente naturale legata alla risalita di flussi idrotermali ricchi di solfuri (che hanno particolare affinità per l'As) nelle diverse aree investigate.

Arsenico (mg/kg)

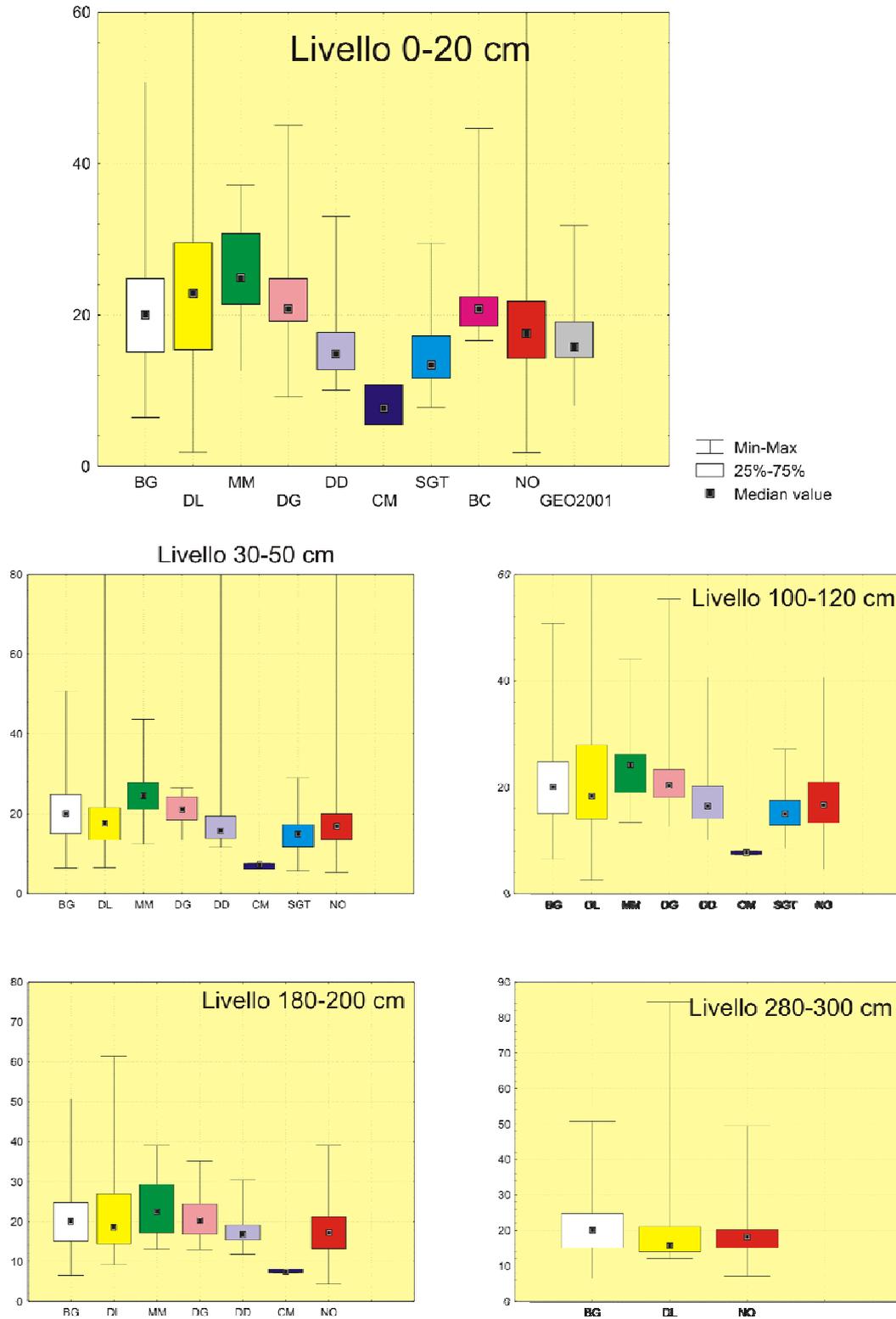


Fig. 31. Box-Wiskers plot per i valori di concentrazione del As misurato in tutti i campioni prelevati all'interno del Porto di Napoli. Per le sigle vedi Fig. 26.

Stagno

Generalmente tutti i campioni analizzati all'interno dell'area portuale di Napoli mostrano valori di concentrazione al di sotto di 40 mg/kg (Fig. 32). Non sono riportati valori soglia per questo elemento da ICRAM 2005, e i valori misurati sono ben al di sotto dei 350 mg/kg dei valori della Tab. B del D.M. 471/99. I valori di concentrazione misurati per i campioni superficiali NO sono comparabili ai valori dei campioni BC. Dalla profondità di 100-120 cm in poi, i valori di concentrazione dello Sn sono mediamente la metà di quelli registrati nei due livelli superficiali, suggerendo un possibile incremento di inquinamento da Sn nei sedimenti più superficiali del Porto di Napoli.

Non sono stati misurati valori di concentrazione di questo metallo pesante nelle precedenti fasi di caratterizzazione del Porto di Napoli e non risulta quindi possibile individuare diversificazioni nella distribuzione di questo elemento in aree diverse del Porto.

Stagno (mg/kg)

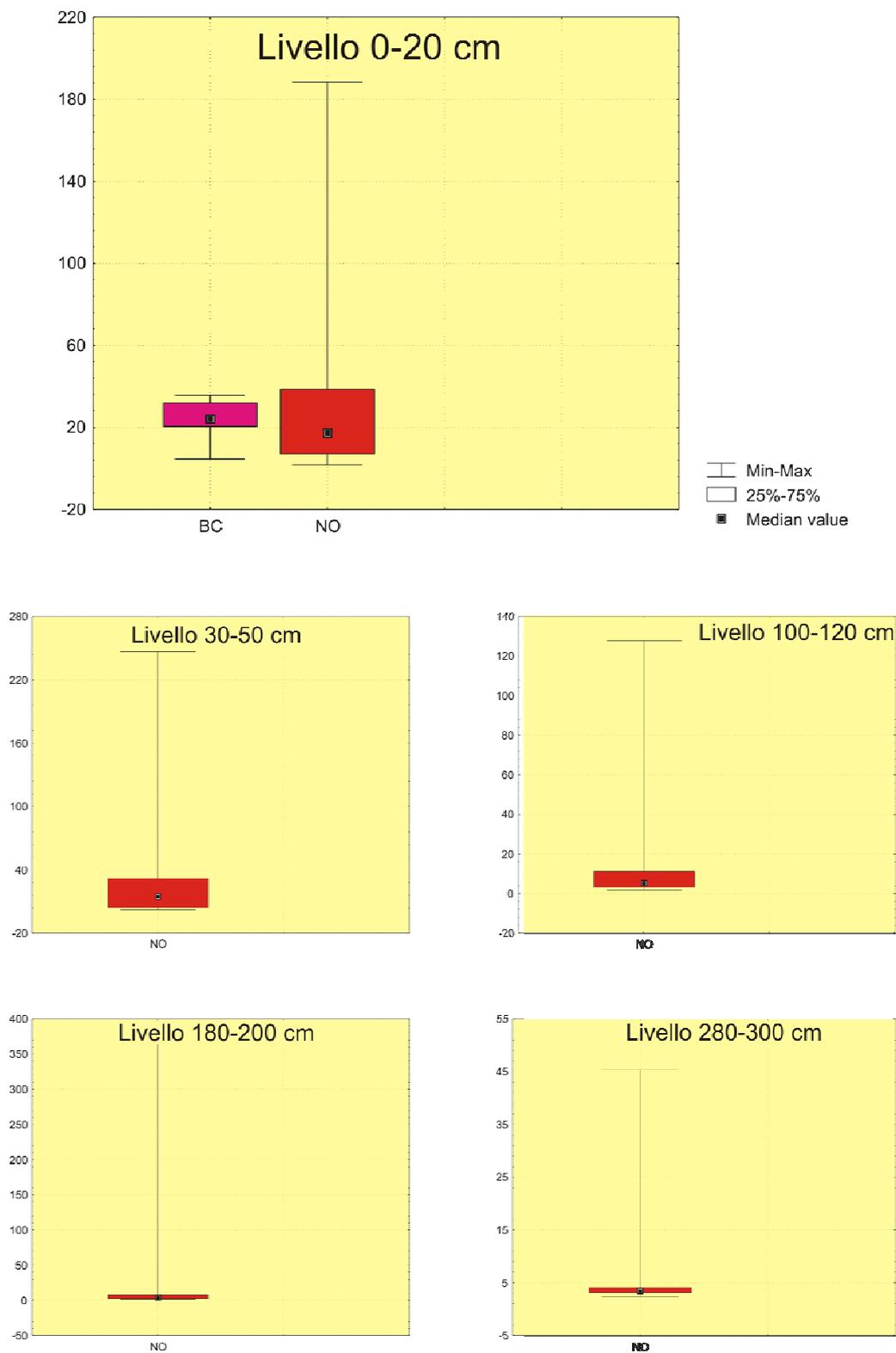


Fig. 32. Box-Wiskers plot per i valori di concentrazione del Sn misurato in tutti i campioni prelevati all'interno del Porto di Napoli. Per le sigle vedi Fig. 26.