



Università degli Studi Ca' Foscari di Venezia

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE

SCIENZE AMBIENTALI

LM-75- Classe delle lauree magistrali in scienze e tecnologie per l'ambiente e il territorio

Controllo e risanamento dell'ambiente

**GEOSPECIAZIONE E VALUTAZIONE DEL
BIOACCUMULO DI ELEMENTI DELLE TERRE
RARE IN ESPERIMENTI DI ESPOSIZIONE CON
SEDIMENTI LAGUNARI**

Relatore: prof. A. Gambaro

Correlatrici: dott.ssa F. Corami, dott.ssa E. Morabito

Laureando: Sorarù Luca

Matricola: 864660

ANNO ACCADEMICO 2021/2022

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio prima di tutto i miei compagni e amici di Università, Federico, Marco, Eleonora e Viola, che hanno fatto parte della mia quotidianità in questi anni.

Ringrazio la dottoressa Fabiana Corami, per avermi seguito e condotto durante il mio tirocinio, il periodo per me più istruttivo di questi anni di Laurea Magistrale.

Ringrazio il professor Andrea Gambaro, che mi ha permesso di svolgere il tirocinio collegato a questa tesi.

Ringrazio tutte le persone, professori, ricercatori e tirocinanti che ho incontrato durante il periodo di tirocinio.

INDICE

ABSTRACT	pag 6
1 INTRODUZIONE	pag 7
1.1 LAGUNA DI VENEZIA	pag 7
1.2 CLASSIFICAZIONE DEI FANGHI DI ESCAVAZIONE	pag 9
1.3 LE TERRE RARE	pag 12
1.3.1 EFFETTI BIOLOGICI	pag 13
1.3.2 ESPOSIZIONE IATROGENICA	pag 13
1.3.3 ESPOSIZIONE OCCUPAZIONALE	pag 14
1.3.4 ESPOSIZIONE AMBIENTALE	pag 14
1.3.5 EFFETTI ASSOCIATI ALLE REE SULLA SALUTE	pag 14
1.3.6 EFFETTI CITOGNETICI INDOTTI DALLE REE	pag 16
1.3.7 DIPENDENDA DELLA TOSSICITA' DAL Ph	pag 16
1.3.8 IL CASO DEL GOLFO DI GABES	pag 17
1.4 I LANTANIDI	pag 17
1.5 ANOMALIE DELLE TERRE RARE	pag 24
1.5.1 ANOMALIE DEL CERIO	pag 25
1.5.2 ANOMALIE DEL GADOLINIO	pag 28
1.6 STUDIO DELLA GEOSPECIAZIONE E BIODISPONIBILITA	pag 29
1.7 PROCEDURE DI ESTRAZIONE SEQUENZIALI	pag 33
2 MATERIALI E METODI	pag 36
2.1 REAGENTI CHIMICI E STRUMENTAZIONE UTILIZZATI	pag 36
2.2 DESCRIZIONE DELL'AREA DI STUDIO E CAMPIONAMENTO	pag 37
2.3 SUDDIVISIONE DEL CAMPIONE	pag 38
2.4 ESTRAZIONE DEL CONTENUTO TOTALE DEI LANTANIDI	pag 41

2.5	METODO TESSIER MODIFICATO	pag 42
2.6	ESPERIMENTO DI ESPOSIZIONE	pag 45
2.7	SPETTROSCOPIA DI MASSA ATOMICA	pag 46
2.7.1	SELETTORE	pag 47
2.7.2	QUADRUPOLO	pag 47
2.7.3	INTRODUZIONE DEL CAMPIONE	pag 48
2.7.4	PLASMA	pag 49
2.7.5	INDUCTIVELY COUPLED PLASMA	pag 50
2.7.6	METODI DI CALIBRAZIONE	pag 51
2.7.7	INTERFERENZE	pag 52
2.8	CALCOLO DELL'ANOMALIA DEL CERIO	pag 53
2.9	CALCOLO DELL'ANOMALIA DEL GADOLINIO	pag 53
2.10	ANALISI STATISTICA: CORRELAZIONE DI SPEARMAN	pag 54
	3 RISULTATI E DISCUSSIONE	pag 55
3.1	SEDIMENTI DEI CANALI NAVIGABILI DELLA LAGUNA DI VENEZIA	pag 55
3.1.1	CONCENTRAZIONE TOTALE DEI LANTANIDI	pag 55
3.1.2	ANALISI DELLE ANOMALIE DELLE TERRE RARE	pag 57
3.1.3	ANALISI STATISTICA	pag 59
3.1.4	STUDIO DELLA GEOSPECIAZIONE	pag 59
3.2	ANALISI DEL SEDIMENTO PRE E POST ESPERIMENTO DI BIOACCUMULO	pag 62
3.2.1	CONCENTRAZIONE TOTALE DEI LANTANIDI NEI SEDIMENTI (T0 esp e T14 esp)	pag 62
3.2.2	GEOSPECIAZIONE	pag 67
3.2.3	CONFRONTO PRE-POST ESPOSIZIONE	pag 72
3.3	<i>BODY BURDEN</i> DELLE TERRE RARE NEGLI ESEMPLARI DI VONGOLE	pag 70

4 CONCLUSIONI	pag 74
4.1 ANALISI DEI SEDIMENTI DEI CANALI NAVIGABILI DELLA LAGUNA DI VENEZIA	pag 74
4.2 ESPERIMENTO DI ESPOSIZIONE	pag 75
5 BIBLIOGRAFIA	pag 77
6 SITOGRAFIA	pag 82

ABSTRACT

L'escavazione periodica dei canali nella Laguna di Venezia è una pratica necessaria alla sua manutenzione, per evitare problematiche dovute all'innalzamento del fondale, al restringimento della colonna d'acqua nei canali e alla loro ostruzione. I fanghi escavati vengono analizzati e classificati sulla base della concentrazione totale degli inquinanti in tracce, senza considerare la speciazione di tali inquinanti e quindi la loro effettiva bioaccessibilità. La normativa non tiene però conto dei contaminanti emergenti, tra cui le Terre Rare (REE), il cui utilizzo è aumentato di molto negli ultimi anni con l'evoluzione dei processi industriali, specialmente nella costruzione di superconduttori, magneti, catalizzatori, pigmenti, additivi per plastiche, cosmetici e fertilizzanti. Si trovano comunemente anche nei dispositivi elettronici come telefoni cellulari o computer. In letteratura non si trovano molti studi riguardo la loro pericolosità all'interno dell'ambiente, almeno se paragonata con la ormai grande quantità di articoli che si possono trovare sui metalli pesanti ed altri più conosciuti inquinanti. Le vie di esposizione per l'uomo, tuttavia, sono numerose e possono comprendere terapie sanitarie, esposizione occupazionale o esposizione ambientale. Non sono ancora chiari gli effetti che le REE possono avere sull'ambiente o sull'uomo, ma esistono numerose prove a riguardo di una loro possibile tossicità. Questo studio si propone di verificare la presenza e la concentrazione delle REE nei canali della Laguna di Venezia e soprattutto la loro speciazione, per comprendere quanto questi elementi siano mobili o meno nell'ambiente e quindi bioaccessibili. Un secondo proposito è quello di analizzare il sedimento e i tessuti di esemplari di *Ruditapes philippinarum* prima e dopo un esperimento di esposizione condotto presso l'Università di Padova, per verificare se può esserci un bioaccumulo di elementi delle terre rare negli organismi a seguito di opere di dragaggio, in cui gli equilibri chimico-fisici del sedimento vengono modificati e le specie chimiche meno mobili possono essere rese più bioaccessibili.

1 INTRODUZIONE

1.1 LAGUNA DI VENEZIA

Ad oggi la Laguna di Venezia è il più grande ambiente di transizione del Mar Mediterraneo ed è costituita dai resti di un importante sistema di lagune che ai tempi dei romani caratterizzava l'adriatico settentrionale da Ravenna a Trieste.

La Laguna si è originata approssimativamente 6-7 migliaia di anni a.C. durante la trasgressione Flandriana. Il livello del mare si innalzò inondando la pianura adriatica e portando la linea di costa in prossimità di quella che conosciamo oggi. Il bacino lagunare era influenzato da due bilanci principali: 1) l'apporto di sedimenti da parte dei fiumi Adige, Bacchiglione, Brenta, Sile e Piave all'interno della Laguna che superava la naturale subsidenza l'innalzamento eustatico del mare. 2) l'apporto di sedimenti da parte del fiume Po a sud della Laguna, che comportava l'insabbiamento delle bocche di porto.

Questi due processi, se non controllati, avrebbero comportato la naturale scomparsa della Laguna (Gatto and Carbognin, 1981). La popolazione, considerando la Laguna una fonte di sicurezza e protezione dai nemici oltre che di sostentamento, iniziò a portare avanti varie opere idrauliche per preservarla.

La diversione dei maggiori tributari dalla Laguna al mare iniziò nel XV secolo e si concluse nel XVII. In questo modo venne evitata la trasformazione della Laguna in una palude, ma si indusse anche un'inversione di quella che era la sua evoluzione naturale.

Con il tempo l'azione del mare sulla Laguna prese il sopravvento, effetto che venne rafforzato da ulteriori interventi da parte dell'uomo. Dal XIX secolo si iniziò infatti lo scavo di profondi canali e a modificare le bocche di porto, sia in numero che in posizione, per semplificare i collegamenti tra l'industria di porto e il mare. Alcune piane di marea sono state stabilmente fatte emergere per creare nuovi insediamenti industriali e urbani mentre altre aree sono state chiuse e destinate all'allevamento di pesci. Queste modificazioni hanno sconvolto l'equilibrio idrodinamico della Laguna, accelerando i processi di erosione e modificandone flora e fauna.

Negli ultimi decenni l'approvvigionamento di acqua per l'industria è avvenuto sfruttando gli acquiferi artesiani, provocando la subsidenza del terreno e inducendo un indebolimento del sistema litorale con un abbassamento del fondale marino che contribuisce all'instabilità della Laguna stessa (Carbognin et. al., 1995).

La sua superficie totale è di circa 549 Km² di cui 432 Km² sono costituiti da acque libere, escludendo le isole e le piane di marea. La Laguna è divisa in tre principali bacini idrologici (sud, centrale e nord) dagli spartiacque di Lido e Pellestrina. La Laguna è un ambiente molto variegato. La profondità media varia da 1 a 1.2 metri, ma nei canali principali arriva a 10-20 metri, con l'eccezione del canale di Malamocco dove si raggiungono i 50 metri di profondità.

Lo scambio di acqua di mare dovuto alle maree è approssimativamente di $1.46 \times 10^9 \text{ m}^3$ per ogni ciclo di marea (12h), che è più della metà dell'intero carico d'acqua. Nonostante questo, per il completo ricambio di acqua nelle zone più interne sono necessari da 10 a 20 giorni. L'afflusso medio annuo di acqua dolce dai 24 tributari è di circa $35.5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, ma in condizioni particolarmente avverse il flusso può aumentare a 344 e $273 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ su base rispettivamente oraria o giornaliera (Zuliani et al. 2005). La profondità media annua varia di $\pm 31 \text{ cm}$ (Pirazzoli 1974) ma in caso di maree particolari si può avere escursioni molto maggiori, da -80 cm a +160 cm rispetto al livello medio.

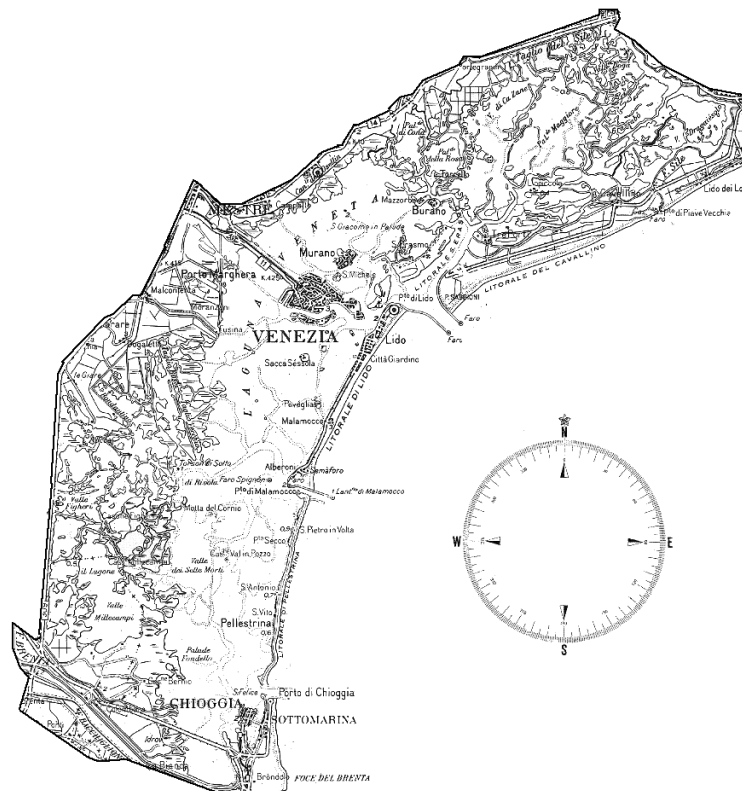


Figura 1: Mappa della Laguna di Venezia (igm (istitutoveneto.org)).

Gli ecosistemi di transizione sono ambienti molto variabili e fragili, sensibili alle variazioni climatiche e alle variazioni delle condizioni ambientali, siano queste modificazioni del regime di flusso sedimentario, variazione delle maree, erosione o subsidenza. Nel 1987 è stata dichiarata Sito Patrimonio dell'Unesco, è considerata una Zona a Protezione Speciale (ZPS) (Bird Directive, EC 2009), alcune sue aree sono Siti di Interesse Comunitario (n. 43 del 21 maggio 1992, (92/43/CEE)) e Important Bird Area IBA (IBA).

Il sito di interesse nazionale (SIN) di Porto Marghera è prospiciente la Laguna ed è un'area contaminata, poiché le attività umane hanno determinato delle alterazioni del suolo, del sottosuolo e delle acque sotterranee tanto da rappresentare un rischio per la salute umana; vari sono stati gli interventi di bonifica nel corso degli anni tanto che il sito è stato ripermetrato (D.M. 24 aprile 2013), ma il SIN rappresenta comunque un rischio per la buona qualità ambientale della Laguna. Sebbene il quadro normativo che riguarda la Laguna sia molto articolato, alcuni aggiornamenti sembrano essere necessari in virtù del progresso delle conoscenze scientifiche (Guidance no. 25, 2010).

1.2 CLASSIFICAZIONE DEI FANGHI DI ESCAVAZIONE

L'escavazione periodica dei canali è una pratica necessaria alla manutenzione della Laguna, dei suoi canali artificiali o meno e del centro storico. A causa dell'eccessiva sedimentazione, durante le basse maree possono emergere dall'acqua zone anche estese che emanano odori sgradevoli, provocando disagi alla popolazione. È possibile che avvengano restringimenti della colonna d'acqua nei canali, impedendo lo smaltimento dei reflui fognari in essi versati, portando a problematiche di natura igienico-sanitaria, fino anche all'ostruzione degli sbocchi dei collettori stradali, con rigurgiti di acque fognarie successivamente a intense precipitazioni. L'ostruzione dei canali comporta difficoltà alla navigazione, causando danni di natura economica e di sicurezza nel momento in cui il passaggio è reso impossibile ai mezzi dei vigili del fuoco e alle ambulanze.

Secondo la normativa i fanghi escavati devono essere analizzati e classificati, in modo da capirne le caratteristiche e trovarne un impiego adeguato nel settore del risanamento morfologico.

La normativa ad oggi vigente è quella relativa al Protocollo Fanghi del 1993, dei CRITERI DI SICUREZZA AMBIENTALE PER GLI INTERVENTI DI ESCAVAZIONE, TRASPORTO E REIMPIEGO DEI FANGHI ESTRATTI DAI CANALI DI VENEZIA. I limiti di legge

presenti in questa normativa si riferiscono alle concentrazioni totali degli inquinanti; ma tali valori, soprattutto per gli elementi in traccia, sono considerati dei *face values*, poiché nulla dicono riguardo la mobilità e la bioaccessibilità degli inquinanti e i potenziali effetti tossici nei confronti del biota. Bioaccessibilità, biodisponibilità, mobilità e tossicità dipendono dalla speciazione chimica dell'elemento e non dalla sua concentrazione totale. È quindi necessario utilizzare delle procedure che siano in grado di mimare possibili variazioni naturali degli equilibri chimici, così da estrarre frazioni bioaccessibili o mobili, quindi diversamente disponibili al biota, dei vari elementi e caratterizzarne la speciazione.

Nel Protocollo Fanghi sono classificati i sedimenti lagunari e sono descritte le modalità con cui vengono ubicate le stazioni di campionamento, prelevati i campioni e le successive analisi, con cui vengono caratterizzate la granulometria, le caratteristiche chimico-fisiche, la radioattività artificiale (cesio 137) e la comunità microbiologica. I fanghi vengono poi suddivisi nelle classi A, B, C, oltre C (detto anche D).

Tabella 1: Criteri di sicurezza ambientale per gli interventi di escavazione, trasporto e reimpiego dei fanghi estratti dai canali di Venezia secondo l'art. 4, comma 6, Legge 360/91.

TIPOLOGIA DI FANGO	DESTINAZIONE
A	Interventi di ripristino di morfologie lagunari (ricostruzione di barene erose e recupero di zone depresse) comportanti il contatto diretto o indiretto dei materiali di escavazione con le acque della Laguna e suscettibili di rimettere in ciclo nelle acque lagunari il materiale stesso.
B	Interventi riguardanti il recupero e il ripristino di isole lagunari, realizzati in maniera tale da garantire un confinamento permanente del materiale utilizzato così da impedire ogni rilascio di inquinanti nelle acque lagunari. Il sito deve comunque essere conterminato in maniera da evitare erosioni e sommersioni in caso di normali alte maree.

C	Per gli interventi riguardanti ampliamenti ed innalzamenti di isole permanentemente emerse o di aree interne limitrofe alla contaminazione lagunare, realizzate con un confinamento permanente costituito da strutture dotate di fondazioni profonde e continue, tali da evitare sia in corso d'opera che ad opera compiuta qualsivoglia rilascio di specie inquinanti a seguito di processi di erosione, dispersione ed infiltrazione di acque meteoriche.
D	I fanghi caratterizzati da concentrazioni superiori a quelle indicate nella colonna C, comunque non classificabili tossici e nocivi, potranno essere utilizzati per il ripristino altimetrico di aree depresse al di fuori della conterminazione lagunare. In tal caso dovranno essere assicurati il totale isolamento e impermeabilizzazione dei fanghi.

Saranno esclusi da ogni destinazione nel conterminare lagunare i fanghi classificabili tossici e nocivi in base ai criteri di cui al DPR 915/82 e Delibera C.I. 27/07/84 e sue successive integrazioni

Tabella 2: Limiti di concentrazione degli inquinanti per la Laguna di Venezia. Protocollo Fanghi 1993 (Criteri di sicurezza ambientale per gli interventi di escavazione, trasporto e reimpiego dei fanghi estratti dai canali di Venezia secondo l'art. 4, comma 6, Legge 360/91).

ELEMENTI E COMPOSTI	A (mg/kg)	B (mg/kg)	C (mg/kg)
Hg	0,5	2	10
Cd	1	5	20
Pb	45	100	500
As	15	25	50
Cr	20	100	500
Cu	40	50	400
Ni	45	50	150
Zn	200	400	3000

Idrocarburi totali	30	500	4000
Idr.polic. arom. (IPA) (totali)	1	10	20
Policlorobifenili PCB (totali)	0,01	0,2	2
Pesticidi org. clorurati (totali)	0,001	0,02	0,5
* è ammesso per un unico parametro un superamento del 10% del limite fissato in tabella.			
** concentrazioni espresse in mg/kg di sostanza secca.			

1.3 LE TERRE RARE

Gli elementi delle terre rare sono un gruppo di elementi metallici che condividono simili proprietà chimiche e fisiche. Ne fanno parte 17 elementi: Scandio (Sc; Z=21), Ittrio (Y; Z=39) e 15 Lantanoidi ovvero Lantanio (La; Z=57), Cerio (Ce; Z=58), Praseodimio (Pr; Z=59), Neodimio (Nd; Z=60), Promezio (Pm; Z=61), Samario (Sm; Z=62), Europio (Eu; Z=63), Gadolinio (Gd; Z=64), Terbio (Tb; Z=65), Disproso (Dy; Z=66), Olmio (Ho; Z=67), Erblio (Er; Z=68), Tulio (Tm; Z=69), Itterbio (Yb; Z=70) e Lutezio (Lu; Z=71). (IUPAC (2005)) Ce e Eu sono multivalenti (Ce^{3+} e Ce^{4+} , Eu^{2+} e Eu^{3+}), gli altri elementi, ad esclusione del promezio (Pm) si trovano in natura come trivalenti (Aide and Aide, 2012).

Le terre rare si dividono in due sottogruppi: terre rare leggere (LREE) e pesanti (HREE). Le terre rare leggere (La, Ce, Pr, Nd, e Sm) si trovano associate a minerali come apatite, allanite ed epidoto, mentre le terre rare pesanti si trovano associate allo zirconio (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu).

Il loro utilizzo è aumentato di molto negli ultimi anni con l'evoluzione dei processi industriali specialmente nella costruzione di superconduttori, magneti, catalizzatori, pigmenti, additivi per plastiche, medicinali, cosmetici e fertilizzanti (Guo et al., 2014). Si possono trovare comunemente nei dispositivi elettronici come telefoni cellulari o computer. Nonostante il nome, questi elementi non sono "rari", ma la maggior parte delle riserve non sono economicamente sfruttabili e la loro separazione è difficile, a causa della loro somiglianza nelle proprietà

chimiche (Reid et al., 2017; Massari e Ruberti, 2013). Al mondo esistono circa 120 milioni di tonnellate di riserve di Ossidi di Terre Rare (REOs) secondo la US Geological Survey, di cui il 37% sono localizzate in Cina, mentre al secondo posto ci sono Brasile e Vietnam con circa il 18% a testa. La Russia contiene all'interno del proprio territorio il 10% mentre l'Australia il 3% delle riserve mondiali. La totalità dei paesi restanti ne possiede l'8% (U.S. Geological Survey, 2020). Un ulteriore problema è che la produzione di REE avviene in Cina (95%), aumentando così la dipendenza degli altri paesi e generando tensioni internazionali, in particolare tra USA e Cina (Butler, 2014).

1.3.1 EFFETTI BIOLOGICI

Nonostante la rapida espansione dell'utilizzo delle REE e lo sviluppo di nuove tecnologie, ad oggi sono stati portati avanti solo pochi studi per quanto riguarda la loro pericolosità all'interno dell'ambiente. Comparando la letteratura sulla tossicologia presente in PubMed, si trovano circa 1200 citazioni per le REE, contro le oltre 10000 per ad esempio il solo cadmio. (Giovanni Pagano et al., 2015)

Gli impatti derivanti dall'esposizione alle REE dipendono dalle vie di esposizione, età dell'organismo intossicato e dalla natura e concentrazione delle REE. Gli effetti possono comprendere fitotossicità, neurotossicità, genotossicità, citotossicità e stress ossidativo. (Gwenzi et al., 2018)

Le vie di esposizione per l'uomo sono numerose e possono variare tra esposizione iatrogena, dovuta cioè a terapie sanitarie, esposizione occupazionale ed esposizione ambientale

1.3.2 ESPOSIZIONE IATROGENICA

Il gadolinio viene utilizzato comunemente come agente nei liquidi di contrasto nelle risonanze magnetiche. Vari studi hanno verificato la sicurezza del suo utilizzo, tuttavia sono stati osservati numerosi effetti negativi correlati, come la fibrosi sistemica nefrogenica (Chien et al., 2011). In altri pazienti esposti a Gd chelato come agente di contrasto sono stati trovati eccessi di Gd nella testa del femore. Questa scoperta è stata correlata all'aumento del tasso di riassorbimento osseo. L'utilizzo di Gd viene comunque gestito con un approccio cautelativo per prevenire complicazioni renali (Giovanni Pagano et al., 2015).

1.3.3 ESPOSIZIONE OCCUPAZIONALE

L'attuale database sui rischi dovuti all'esposizione occupazionale è limitato a singoli casi di studio, che evidenziano pneumoconiosi in lavoratori esposti a polveri di REE. Sono stati ritrovate ad esempio particelle di Ce e La in polmoni di un paziente esposto a REE e affetto da pneumoconiosi e ossificazione polmonare (Pagano et al., 2015).

Allo stato attuale manca una base sia di studi epidemiologici che di studi su animali per conoscere i possibili effetti a lungo termine dell'esposizione alle REE; quindi, non è dato sapere se sono possibili ulteriori complicazioni respiratorie. Una possibile prova che colleghi le terre rare alla carcinogenesi deriva dal ritrovamento di eccessi di La, Ce, Gd, e Lu in tessuti tumorali cerebrali in pazienti malati di astrocitoma. Bisogna comunque ricordare che la maggior parte degli agenti riconosciuti come cause di Pneumoconiosi e tumori respiratori provocano uno stress ossidativo negli organismi, come già detto delle REE. (Liu et al., 2013)

1.3.4 ESPOSIZIONE AMBIENTALE

Il cerio viene attualmente utilizzato come additivo nel diesel e come abrasivo, causando la presenza di nanoparticelle di CeO₂ nei fumi e nelle polveri prodotte (Ma et al., 2011; USEPA, 2012). L'inalazione di tali composti da parte di animali comporta uno squilibrio della produzione di enzimi nei macrofagi alveolari. CeO₂ può indurre la sovrapproduzione di enzimi pro-infiammatori da parte di macrofagi alveolari e linfociti (Ma et al., 2014). Queste osservazioni richiedono studi più approfonditi in materia, ad esempio per i lavoratori nei depositi di mezzi di trasporto pesanti, poiché in tali luoghi di lavoro sono state rilevate alte concentrazioni di Ce. Altri studi si sono concentrati nel rilevare la presenza di REE nei capelli in madri e figli in funzione della distanza della loro dimora da diverse cave di REE nel sud della Cina, trovando una correlazione significativa tra la concentrazione di Ce e la distanza dai siti di estrazione (Peng et al., 2003).

1.3.5 EFFETTI ASSOCIATI ALLE REE SULLA SALUTE

La letteratura presenta informazioni contrastanti per quanto riguarda gli effetti delle terre rare sulla salute, riportando sia effetti stimolatori e positivi, sia effetti inibitori e avversi. Come risultato sono state adottate strategie diverse e contraddittorie per il loro utilizzo, che vanno dall'utilizzo di REE all'interno dei fertilizzanti in agricoltura, specialmente in Cina, alle preoccupazioni per le minacce alla salute ambientale dovute alle terre rare. Questa differenza di vedute è dovuta all'effetto ormesi. L'ormesi è la tendenza a mostrare effetti diversi basati sulla concentrazione, solitamente in grado di migliorare il metabolismo dell'organismo a bassi

livelli per poi esibire effetti inibitori o tossici ad alte dosi. Per capire bene gli effetti di tali andamenti è necessario condurre degli studi in cui l'inquinante viene valutato per ampi range di concentrazione, così da osservarne sia gli effetti positivi che quelli negativi.

Uno studio particolarmente approfondito portato avanti da Jenkins et al. (2011) ha cercato di valutare gli effetti di 14 REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) sui cheratinociti umani, testando l'espressione di metalloproteinasi-1 nella matrice e la proliferazione cellulare. Tutte le REE hanno mostrato chiari andamenti ormetici, a diverse concentrazioni, per entrambi gli endpoint. Gli effetti sono stati positivi tra 1 e 10 μM e negativi tra 50 e 100 μM . Questa serie di effetti benefici è l'unica prova a favore di chi afferma una loro possibile utilità, ad esempio, in agricoltura; tuttavia, sono necessari degli studi appositi per verificare la presenza di possibili effetti negativi a lungo termine, dovuti all'accumulo e all'eccesso di terre rare nel terreno, dovute alla salinizzazione del suolo. È invece numerosa la serie di studi che affermano la capacità delle REE di produrre stress ossidativo sia nelle piante che negli animali. (Jenkins et al., 2011)

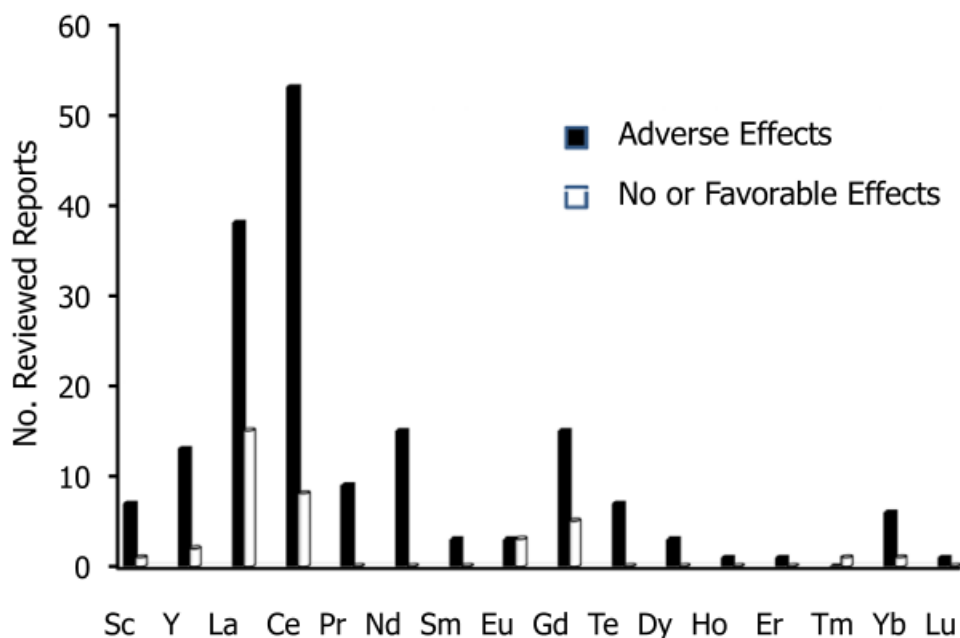


Figura 2: Articoli pubblicati che riportano effetti tossici (■) o positivi (□) (Giovanni Pagano et al. 2015).

1.3.6 EFFETTI CITOGENETICI INDOTTI DALLE REE

Uno degli effetti riscontrati è l'insorgere di cambiamenti nell'attività mitotica e anomalie citogenetiche. Dei test con Ce trivalente e tetravalente su gameti ed embrioni di ricci di mare (Oral et al., 2010) hanno mostrato l'insorgenza di aberrazioni mitotiche sia negli embrioni esposti, sia nella prole derivata dai gameti pretrattati. Non è stato osservato nessun effetto all'esposizione a La trivalente. Altri studi condotti su germogli di mais hanno mostrato un eccesso di micronuclei nelle cellule della radice apicale come conseguenza dell'esposizione a Ce (III), Er (III), Sm (III), Y(III) ed Eu (III), in concentrazioni diverse tra 1 a 10 μM . Entrambi gli studi non hanno evidenziato effetti negativi derivanti dall'esposizione con La trivalente. Gli effetti di Pr (III) e Nd (III) sono stati testati nelle cellule radicali di *V. faba* (0.1–0.5% di concentrazione) e nelle cellule del midollo osseo di topo con un range da 5 a 40 mg/100 g di massa corporea. Entrambi gli studi hanno mostrato anomalie citogenetiche, tra cui eccesso di micronuclei e aberrazioni citogenetiche. Gli stessi risultati sono stati evidenziati testando Ho (III) (Qu et al., 2004) in *V. faba*. Quest'ultimo studio però ha anche evidenziato che al di sotto di 4 mg/L la crescita della pianta è maggiore.

1.3.7 DIPENDENZA DELLA TOSSICITÀ DAL pH

Molti metalli presentano una tossicità che è modulata dal grado di acidificazione dell'ambiente, che può variare ad esempio a causa delle piogge acide. Allo stesso modo la tossicità delle REE dipende dall'acidità dell'ambiente in cui si trova. L'esposizione al La (III) (da 6 μM a 0.85 mM) combinata a variazioni di pH (da 4.5 a 3) in foglie e radici di soia e riso è risultata in una maggior inibizione della fotosintesi con alte concentrazioni e pH minore rispetto alla sola esposizione a La o all'acido (Wang et al., 2014).

Un successivo studio ha testato tre diverse REE [La (III), Ce (III) and Y(III)] in cinque diverse specie di piante (*Asclepias syriaca L.*, *Desmodium canadense L. DC*, *Panicum virgatum L.*, *Raphanus sativus L.*, and *Solanum lycopersicum L.*). Le REE sono state disciolte nel suolo a concentrazioni tra 7 e 700 mg/kg. Il Ce è stato testato sia a pH 7 che 4, evidenziando effetti maggiori in ambienti più acidi. In generale lo studio ha evidenziato una bassa tossicità delle REE, che però possono destare preoccupazioni nel caso di elevate concentrazioni (Thomas et al., 2014). Ad esempio, l'uso di terre rare nelle pratiche agricole può causarne l'accumulo nel suolo, danneggiando la salute dell'ambiente e dell'uomo. Gli impatti negativi possono coinvolgere diversi livelli trofici, dato che alte concentrazioni di REE comportano una diminuzione della diversità nella macrofauna del suolo (Li et al., 2010).

Questo aumento della tossicità in concomitanza ad un abbassamento di pH desta maggiori preoccupazioni nelle miniere dove le REE vengono estratte, dove sia la presenza di sottoprodotti degli scavi e le acque acide di miniera sono presenti.

1.3.8 CASO DEL GOLFO DI GABES

Dal 1972, nel Golfo di Gabès, sono state riversate in tutto più di 200 milioni di tonnellate di fosfato di calcio non trattato come scarto della produzione di composti a base di fosfato. Nei minerali di fosfato sono presenti in traccia terre rare. In quest'area sono stati condotti alcuni studi sul comportamento delle REE in ambiente marino ed è importante notare come non sia raro trovare animali malformati, morti o malati nelle zone adiacenti agli scarichi industriali, tra cui tartarughe marine, uccelli marini, mammiferi, pesci, crostacei, molluschi e cnidari. Anche tra la popolazione delle città vicine sono state osservate patologie riconducibili alle REE, tuttavia queste malattie sono riconducibili anche alla presenza di metalli pesanti o elementi radioattivi. L'esposizione può avvenire tramite ingestione e inalazione di polveri di fosfati o tramite il consumo di prodotti contaminati, sia di origine marina che terrestre, essendo le terre rare presenti anche nei fertilizzanti a base di fosfati (Radhouan El Zrelli et al., 2019).

1.4 I LANTANIDI

Di seguito verranno illustrate le caratteristiche chimiche e fisiche dei lantanidi analizzati in questo studio.

Scandio (Sc)

Lo Scandio è un elemento di transizione morbido ed argenteo, che presenta sfumature giallastre o rosastre se esposto all'aria. Viene prodotto in forma pura tramite il riscaldamento del fluoruro di scandio (ScF_3).

Viene utilizzato in apparecchi domestici, come televisori e lampade. È in crescita il suo utilizzo per la lucidatura del vetro e la produzione di catalizzatori. La sua applicazione principale è in leghe di alluminio-scandio per l'industria aerospaziale e per l'attrezzatura sportiva.

In natura viene ritrovato molto raramente, solitamente all'interno della Thortveitite, un silicato di scandio e ittrio diffuso in Scandinavia. La produzione annua è di circa 50 chilogrammi.

Si stima che lo scandio sia il cinquantesimo elemento più abbondante sulla terra, presente in tracce in più di 800 minerali, ma non è chiaro quanto sia potenzialmente disponibile.

Lo scandio non ha un ruolo biologico per cui soltanto poche tracce raggiungono il ciclo alimentare e viene ritrovato nei tessuti in concentrazioni molto basse. La sua maggiore

pericolosità è negli ambienti di lavoro, dove può essere inalato come polvere e causare danni ai polmoni a seguito di esposizione cronica (lenntech.it).

Ittrio (Y)

L'ittrio è un metallo ferro-grigio altamente cristallino. È abbastanza stabile in aria, perché protetto da una pellicola di ossido sulla sua superficie, ma reagisce velocemente ad alte temperature o se in forma di polvere. Viene utilizzato principalmente come ossido Y_2O_3 nelle televisioni a colori. In misura minore è utilizzato all'interno di leghe con altri metalli. Evita la formazione di grani in leghe con cromo, molibdeno, titanio e zirconio, mentre aumenta la resistenza del metallo in leghe di magnesio e alluminio. L'ossido di ittrio usato nel vetro lo rende resistente agli urti e viene applicato ad esempio negli obiettivi delle macchine fotografiche. L'ossido è adatto anche ad essere utilizzato come superconduttore.

In natura non si trova mai come elemento libero, ma è presente in tutti i minerali delle terre rare e di uranio.

I minerali delle terre rare più importanti sono xenotime, monazite e bastnasite. I primi due sono degli ortofosfati $LnPO_4$ (Ln indica in generale i lantanidi), mentre la bastnasite è un carbonato del fluoruro del metallo $LnCO_3F$. Il minerale Xenotime estratto in Malesia può contenere fino al 50% di fosfato di ittrio. La produzione annua è di circa 600 tonnellate.

L'ittrio è pericoloso soprattutto nei luoghi di lavoro dove può essere respirato come polvere sottile e causare cancro polmonare (lenntech.it).

Lantanio (La)

Il lantanio è un metallo tenero e duttile. Si trova in natura all'interno delle formazioni sedimentarie e in tracce all'interno di altri minerali delle terre rare. A contatto con l'aria si ossida rapidamente. I suoi composti di fosfato e carbonato hanno una bassissima solubilità in acqua.

Viene utilizzato in apparecchiature come televisioni e lampade. La_2O_3 viene usato per produrre lenti di vetro speciali (lenti per assorbire la luce infrarossa, o lenti di telescopi). Migliora la malleabilità e resistenza dell'acciaio. Altri usi sono all'interno degli elettrodi di carbonio e in tracce nelle zeoliti utilizzate nel processo di raffinazione del petrolio, dato che ne stabilizzano la struttura ad alte temperature.

Una volta disperso in natura il lantanio si lega a carbonati e fosfati. Se si lega con questi ultimi, forma il minerale detto Rhabdophane (lenntech.it).

Cerio (Ce)

Il cerio è un metallo malleabile e tenero, dall'aspetto simile al ferro ma poco più duro del piombo. Viene utilizzato come nucleo negli elettrodi al carbonio e in lampade ad arco. È utilizzato anche in leghe ferro-alluminio, nell'acciaio inossidabile come agente precipitante e nei magneti. Nelle marmitte catalitiche è usato come ossido di cerio e funge da riducente per gli ossidi di azoto. Il solfuro di cerio (Ce_2S_3) è diventato il sostituto del cadmio come pigmento rosso in contenitori, giocattoli e articoli per la casa, dal momento che il Cd è ora considerato tossico e dannoso per l'ambiente.

È l'elemento più abbondante tra le terre rare e compone circa lo 0,0046% del peso della crosta terrestre, principalmente nella monazite, ma anche nella perovskite, un minerale ricco di titanio. La produzione annuale è di circa 23.000 tonnellate ma in rapido aumento dato il sempre maggiore utilizzo di questo elemento. Il cerio non ha un ruolo biologico, ma si è visto che alcuni suoi sali possono stimolare il metabolismo (lenntech.it).

Praseodimio (Pr)

Il praseodimio è un metallo morbido e malleabile, argenteo-giallo. A contatto con l'aria reagisce più lentamente rispetto agli altri metalli delle terre rare, ma l'ossido verde che si forma come rivestimento non lo preserva da ulteriore ossidazione; pertanto, è necessario conservarlo sottolio o rivestito da plastica.

L'utilizzo più comune è come materiale piroforico nelle pietrine degli accendini. Utilizzi più tecnici sono negli elettrodi al carbonio per l'accensione dell'arco e nel vetro, a cui conferisce una colorazione gialla, per renderlo in grado di filtrare le radiazioni infrarosse. Questo vetro è utilizzato ad esempio nelle visiere protettive per la saldatura. I sali di Pr vengono usati per colorare vetri e smalti. Il Pr forma leghe con il magnesio per produrre metalli ad alta resistenza usati nei motori dei veicoli.

I minerali economicamente sfruttabili sono la monazite e la bastnasite, estratto principalmente in Cina, Stati Uniti, Brasile, India, Sri Lanka ed Australia. Le riserve mondiali sono circa 2 milioni di tonnellate e la produzione annua è di circa 2500 tonnellate.

La tossicità va da bassa a moderata. I suoi sali più tossici se ingeriti sono quelli più solubili, mentre in generale sono tutti irritanti per occhi e pelle (lenntech.it).

Neodimio (Nd)

Il neodimio è un metallo giallo-argenteo. È molto reattivo a contatto con l'aria e lo strato di ossido che si forma sulla superficie non lo protegge da ulteriore ossidazione; pertanto, è necessario conservarlo fuori dal contatto con l'aria. Il suo utilizzo più importante è nella lega neodimio, ferro e boro (NIB) con cui si producono magneti particolarmente potenti. Questi magneti vengono impiegati nei veicoli moderni, computer e casse audio. Al pari del praseodimio si può trovare nelle pietrine degli accendini e negli occhiali da saldatore. Nel vetro viene utilizzato per conferirgli una colorazione porpora.

Dopo il cerio, il Nd è il secondo elemento delle terre rare più abbondante in natura. Si trova principalmente nella monazite e bastnasite. Si valuta che le riserve mondiali siano di circa 8 milioni di tonnellate con una produzione annua di 7000 tonnellate (lenntech.it).

Samario (Sm)

Il samario è un metallo argenteo-bianco. È relativamente stabile a temperatura ambiente e con poca umidità. È molto utilizzato sotto forma di ioduro di samario come catalizzatore per reazioni di sintesi organica e per la disidratazione e deidrogenazione dell'etanolo. L'ossido di samario viene utilizzato per fare vetri in grado di assorbire le radiazioni infrarosse e per fare i nuclei degli elettrodi delle lampade ad arco.

Il suo composto con il cobalto è usato per creare un materiale magnetico. È il quinto elemento delle terre rare più presente in natura, dove però non si trova mai libero, ma solo legato in minerali come monazite, bastnasite e samarskite. Le riserve mondiali sono stimate essere di circa 2 milioni di tonnellate, mentre la produzione annua è di 700 tonnellate (lenntech.it).

Europio (Eu)

L'eurobio è un metallo argenteo e morbido. È il più reattivo dei lantanidi: brucia tra i 150 e i 180°C e reagisce velocemente con acqua. Il metallo è un adsorbente di neutroni, per questo viene usato in barre di regolazione nei reattori nucleari. Fosfati di europio vengono utilizzati nei televisori per dare il colore rosso. Viene aggiunto nelle lampade a vapori di mercurio per

dare un'illuminazione stradale più potente. Alcuni suoi sali vengono inseriti in vernici fosforescenti.

È tra gli elementi delle terre rare meno abbondanti e si trova legato a diversi minerali. Le zone di estrazione sono principalmente in Cina e Stati Uniti. Le riserve mondiali sono stimate attorno alle 150 mila tonnellate. L'utilizzo mondiale annuo è di circa 100 tonnellate (lenntech.it).

Gadolinio (Gd)

Il gadolinio è un metallo argenteo, morbido e lucido. È fortemente magnetico a temperatura ambiente. Viene utilizzato nelle barre di regolazione per impianti di energia nucleare. Altri usi sono nei forni a microonde e nelle TV a colori. Leghe di questo metallo sono utilizzate per fare magneti e componenti elettronici nei videoregistratori. È anche usato per realizzare compact disc e schede di memoria.

Il gadolinio è uno degli elementi delle terre rare più abbondanti ed è contenuto in molti minerali delle terre rare. Le riserve mondiali si ritiene superino il milione di tonnellate, la produzione annua si attesta invece su circa 400 tonnellate (lenntech.it).

Terbio (Tb)

Il terbio è un metallo grigio-argenteo, malleabile e duttile. È abbastanza stabile in aria e il suo processo di ossidazione è molto lento. A causa della sua rarità e quindi costo, non ha molti utilizzi commerciali. Alcuni utilizzi sono nella produzione di laser e di semiconduttori. Viene usato in dispositivi di stabilizzazione di celle a combustione che lavorano ad alta temperatura. È contenuto in basse concentrazioni nei minerali della monazite, bastnasite e cerite. La riserva mondiale è stimata di circa 300 mila tonnellate e ne vengono prodotte 10 tonnellate l'anno (lenntech.it).

Disprosio (Dy)

Il disprosio è un metallo argenteo brillante particolarmente morbido. A contatto con l'aria è stabile e si ossida molto lentamente. Può formare diversi sali e contenere impurità che ne condizionano fortemente le proprietà. Viene utilizzato in unione con materiale ceramici per formare i cermeti, presenti ad esempio nelle barre di regolazione dei reattori nucleari. Sempre

nel campo delle radiazioni il disprosio è usato come fonte di radiazione infrarossa o come dosimetro per il controllo dell'esposizione a radiazione ionizzante.

Il disprosio è uno degli elementi delle terre rare più abbondanti e si ritrova nei principali minerali delle terre rare, la monazite e la bastnasite. La produzione mondiale annua è di circa 100 tonnellate. Non ha un ruolo biologico e solo i suoi sali solubili hanno un effetto tossico, ma molto debole, tanto che è necessaria una dose superiore ai 500 grammi per mettere a rischio la vita umana (lenntech.it).

Olmio (Ho)

L'olmio è un metallo malleabile dal colore argenteo. In aria secca e a temperatura ambiente risulta stabile, poiché reagisce solo lentamente con l'ossigeno. Le leghe di questo metallo sono usate come lenti magnetiche per accentrare le linee di campo e creare campi magnetici artificiali di maggiore intensità. Il suo ossido è utilizzato come colorante giallo per i gas. In natura è molto raro ed è solo un elemento secondario in quei minerali che notoriamente contengono le terre rare, ovvero monazite e bastnasite.

La produzione mondiale è di circa 10 tonnellate ed è concentrata principalmente in Cina, Stati Uniti, Brasile, India, Sri Lanka e Australia. Le stime dicono che le riserve di olmio sono circa 400 mila tonnellate. A livello biologico non ha nessun ruolo e non costituisce una minaccia per piante e animali (lenntech.it).

Erbio (Er)

L'erbio è un metallo morbido, malleabile dal colore argenteo brillante. I suoi sali hanno invece un colore roseo e assorbono la luce nello spettro visibile, ultravioletto e infrarosso. L'erbio viene aggiunto in leghe con i metalli più duri, per renderli più lavorabili. Data la sua capacità di assorbire le radiazioni infrarosse, viene aggiunto ai vetri speciali degli occhiali di protezione per saldatori e soffiatori di vetro.

Viene utilizzato all'interno delle fibre ottiche a intervalli regolari per amplificare il segnale di passaggio. I suoi fungono da coloranti in ceramiche e vetri rosa. Le sue aree estrattive principali sono Cina e Stati Uniti. Si può trovare in tutti i minerali principali delle terre rare, ma xenotime ed euxenite sono fonti migliori. La produzione mondiale è di circa 500 tonnellate annue.

L'erbio non ha un ruolo biologico, ma è in grado di stimolare il metabolismo. All'interno del corpo umano è presente in bassissime quantità, con livelli maggiori nelle ossa e minori in reni e fegato (lenntech.it).

Tulio (Tm)

Il tulio è un metallo argenteo-grigio luminoso, abbastanza morbido da essere tagliato da una lama. È il meno abbondante delle terre rare. È il più resistente all'ossidazione e uno dei più stabili a contatto con l'aria. Essendo molto raro e costoso, ha pochi impieghi al di fuori della ricerca in campo chimico. Alcuni utilizzi sono la produzione di laser, fonte di radiazioni in dispositivi portatili per raggi X.

Potenzialmente può essere impiegato in materiali magnetici di ceramica detti ferriti, presenti negli apparecchi a microonde. Il solfato di calcio, dopato con tulio viene utilizzato nei dosimetri di radiazione personali, perché è molto sensibile anche a bassi livelli di radiazioni, a cui reagisce attraverso fluorescenza.

La produzione mondiale è di circa 50 tonnellate l'anno, concentrate in Cina, Stati Uniti, Brasile, India, Sri Lanka e Australia. Le riserve invece si attestano su circa cento mila tonnellate. I sali solubili sono leggermente tossici se assunti in grande quantità, mentre quelli insolubili non hanno alcun effetto (lenntech.it).

Itterbio (Yb)

L'itterbio è un metallo delle terre rare morbido, malleabile di colore argenteo brillante. A contatto con l'aria si forma un ossido sulla superficie del metallo che protegge gli strati interiori. È spesso aggiunto in leghe con diversi metalli per perfezionare i grani, la resistenza e le altre proprietà meccaniche dell'acciaio inossidabile. Alcune leghe dell'itterbio sono utilizzate in odontoiatria.

Alcuni suoi isotopi sono utilizzati in dispositivi portatili come sorgente di raggi X in assenza di energia elettrica. Nell'ambiente si trova in monazite, gadolinite e xenotime. Le riserve naturali sono di circa 1 milione di tonnellate. La produzione annua invece è di circa 50 tonnellate.

L'itterbio è irritante per pelle e occhi ed è ritenuto teratogeno. Per questo deve essere immagazzinato in contenitori chiusi, protetto da aria ed umidità e trattato come altamente tossico. La sua polvere metallica è pericolosa perché costituisce un rischio di esplosione e incendio (lenntech.it).

Lutezio (Lu)

Il lutezio è l'elemento delle terre rare più difficile da lavorare ed è stato isolato come metallo puro solo recentemente. Il metallo è bianco argenteo e relativamente stabile in aria. È il più duro e denso di tutti i lantanidi. È molto costoso ottenerlo in quantità utili, quindi i suoi usi commerciali sono limitati.

Dopo esposizione a neutroni, è in grado di emettere radiazioni beta pure. Si trova come componente minore in monazite, bastnasite e xenotime.

Le riserve mondiali sono di circa 200 mila tonnellate, di cui ne vengono estratte circa 10 l'anno sotto forma di ossido. I sali solubili di lutezio sono tossici in seguito a ingestione. Le sue polveri metalliche possono provocare esplosioni e incendi (lenntech.it).

1.5 ANOMALIE DELLE TERRE RARE

Gli elementi delle terre rare tendono ad avere caratteristiche chimiche e fisiche molto simili tra loro. In condizioni normali, lo stato di ossidazione di tutti gli elementi in questo gruppo è +3. Il cerio può essere ossidato a +4 e l'Eu può essere ridotto a +2 in particolari condizioni. Le REE sono fortemente elettropositive e i composti che formano sono per la maggior parte composti ionici. Le proprietà chimiche sono così simili che prima dell'invenzione delle resine a scambio ionico, la loro separazione in laboratorio poteva essere ottenuta solo per mezzo di complessi processi di cristallizzazione frazionata. I frazionamenti in natura probabilmente avvengono con questi processi. La difficoltà nella loro separazione in laboratorio è simile alla difficoltà con cui avviene in natura, per cui sono richieste condizioni ambientali particolari. Altri elementi, come il Gd, possono invece accumularsi nelle acque a causa dell'attività umana. Quando le concentrazioni di questi elementi all'interno dei minerali di un campione deviano da quelle riscontrabili nella crosta terrestre media, si ha un'anomalia positiva o negativa. Quando i minerali che contengono anomalie sedimentano, possono essere incorporati in rocce sedimentarie dai processi litogenetici, fornendo un proxy temporale e conservando nel tempo l'anomalia.

1.5.1 ANOMALIE DEL CERIO

Il cerio costituisce, all'interno delle terre rare, un'eccezione, a causa della sua particolare sensibilità alle condizioni ossidoriduttive. In acque ossigenate, Ce^{3+} si ossida a Ce^{4+} insolubile, che tende ad accumularsi in particelle discrete di ossidi di cerio o sulla superficie di minerali di ossidi di manganese. Quando il potenziale ossidoriduttivo si abbassa, il Ce ossidato, sia libero che legato al manganese, viene liberato in soluzione per dissoluzione riduttiva. In generale, acque ossigenate mostrano una forte anomalia negativa del Ce. Arricchimenti o mancanze di Ce, in comparazione con le altre terre rare e con rocce di riferimento, come ad esempio le condriti, sono state utilizzate per monitorare le condizioni ossidoriduttive in fiumi, laghi e oceani (Bau et al., 1997; De Baar et al., 1988).

Tre caratteristiche rendono le anomalie del cerio un proxy particolarmente utile. Prima di tutto le REE costituiscono globalmente una base di confronto robusta per calcolare arricchimenti o riduzioni di cerio, poiché al di fuori di questa caratteristica hanno tutte proprietà chimiche molto simili e dovrebbero comportarsi in un modo prevedibile e confrontabile. Questa è la principale differenza rispetto agli altri elementi sensibili alle condizioni ossidoriduttive, come U o Mo, che vengono normalizzati con ad esempio Ca o Al, che possono variare indipendentemente e quindi non costituiscono una adeguata base di confronto. In secondo luogo, Ce è sensibile alle condizioni redox regionali o locali, mentre altri elementi o isotopi utilizzati rispondono all'intera area globale del fondale oceanico anossico. Infine, il potenziale di riduzione del Ce(IV) (+1,61°V) è maggiore di Mn(IV) (+1,23°V) e la sua ossidazione spesso avviene sulla superficie dei minerali di (ossidr)ossidi di manganese. Di conseguenza il ciclo di ossidoriduzione del Ce è strettamente legato a quello del Mn ed è sensibile alle condizioni intermedie di ossidazione, che potrebbero sovrapporsi a basse concentrazioni di ossigeno. Al contrario, la maggior parte degli altri proxy delle condizioni redox rispondono in condizioni di totale anossia.

I pattern di concentrazione delle REE, incluse le anomalie del Ce, si preservano fedelmente in diversi composti chimici all'interno dei sedimenti delle rocce carbonatiche (Nothdurft et al., 2004). Le anomalie del Ce sono relativamente robuste alla diagenesi e al metamorfismo di basso grado. Spesso alcune tracce di anomalie possono essere estratte da corpi rocciosi di calcare o dolomite (Hood et al., 2018).

Conseguentemente, le anomalie del Ce sono state spesso utilizzate in studi di paleo-redox, con continue menzioni nella letteratura sin dagli anni '50 e ricevendo sempre più attenzioni fino ai primi anni 2000.

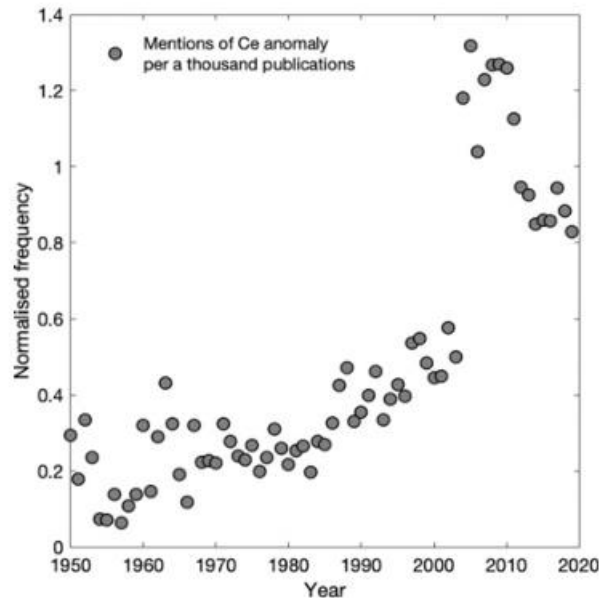


Figura 3: Numero di menzioni delle anomalie del Ce nella letteratura nell'arco degli ultimi 70 anni, normalizzato per il numero di pubblicazioni registrato in ScienceDirect.

Dato che le rocce carbonatiche si formano comunemente nella piattaforma continentale, le anomalie del Ce catturano informazioni riguardo la disponibilità di ossigeno in acque poco profonde, dove la maggior parte della biodiversità risiede. Le anomalie, quindi, sono particolarmente utili per comprendere la relazione tra la disponibilità di ossigeno e le comunità animali in tempi antichi.

Gli elementi delle terre rare sono costantemente in equilibrio tra la forma in solubile REE^{3+} complessato (principalmente con mono- e bi-carbonati, ma in misura minore anche con siderofori, silicati o solfati) e la forma idrossido $\text{REE}(\text{OH})^{2+}$ sulla superficie degli (idr)ossidi di Fe-Mn, argilliti o della materia organica. In acqua ricca di ossigeno, Ce^{3+} viene parzialmente ossidato a Ce^{4+} per via abiotica o microbica. Sebbene possano formarsi delle singole particelle di ossido di Ce, la sua formazione avviene comunemente sulla superficie di altri minerali. Ce^{4+} è insolubile e non partecipa a reazioni di scambio con Ce^{3+} disciolto, per cui tende ad accumularsi nel tempo sulle superfici solide, risultando in un'anomalia positiva negli ossidi di

metallo che formano i minerali della roccia sedimentaria ed in un'anomalia negativa nelle acque ricche di ossigeno. Gli ossidi di metallo possono venire sepolti a seguito di successiva sedimentazione, oppure vengono a contatto con acque in condizioni anossiche o sub-ossiche, andando incontro a dissoluzione riduttiva, rilasciando l'eccesso di Ce. Acque al di sotto del potenziale di ossidazione Mn(IV)/Mn(II) presentano o nessuna anomalia o un'anomalia positiva del Ce.

I sedimenti e i noduli che precipitano dall'acqua di mare presentano un'anomalia positiva del Ce ed un pattern delle REE invertito rispetto all'acqua, a causa del frazionamento delle stesse durante il loro accumulo sulla superficie (Bau et al., 2014).

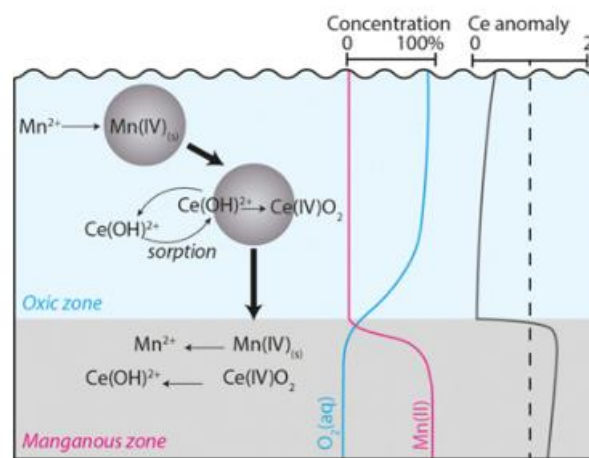


Figura 4: Differenze nelle anomalie del Ce tra la colonna d'acqua e il sedimento in un corpo idrico ben ossigenato.

Bisogna considerare tuttavia anche la presenza di una relazione tra la profondità dell'acqua e il suo potenziale ossidoriduttivo. Oltre una certa profondità, la differenza di densità dell'acqua più fredda ne limita il rimescolamento e la scarsità di luce non permette la fotosintesi, facendo mancare quindi un apporto di ossigeno non trascurabile. Il limite che separa strati d'acqua a densità diversa, ovvero una zona dove il gradiente di densità varia notevolmente nell'arco di un piccolo spessore è detto picnoclino. Se la profondità del livello del mare durante la sedimentazione è minore del picnoclino in una certa condizione climatica, allora le condizioni ossidoriduttive e di conseguenza l'anomalia del cerio variano con la profondità. Cambiamenti eustatici del livello marino, come la trasgressione, variano la profondità media del fondale marino. Un innalzamento della profondità renderebbe l'acqua sul fondale più anossica, facendo registrare un'anomalia negativa nel Ce dei minerali sedimentati. Contrariamente, durante una

regressione, si riscontra un'anomalia positiva. La variazione eustatica potrebbe essere mascherata da fenomeni tettonici di innalzamento o abbassamento della crosta terrestre o dalla variazione della velocità di sedimentazione. Tuttavia, in aree tettonicamente stabili e dove la sedimentazione è limitata, l'anomalia del Ce può essere utilizzata per interpretare le variazioni storiche del livello del mare in risposta a variazioni climatiche (P. Wilde, 1994).

1.5.2 ANOMALIE DEL GADOLINIO

Le altre REE non subiscono un frazionamento come nel caso del Ce. La presenza di anomalie nella fase disciolta o particolata dei corpi idrici può essere causata da variazioni stagionali della concentrazione o dalla presenza di fonti antropogeniche di inquinamento, dato anche il sempre maggiore utilizzo di REE nella fabbricazione di prodotti tecnologici.

Il gadolinio (Gd) viene utilizzato sin dagli anni '80 all'interno di agenti di contrasto (Gd-CA) per le risonanze magnetiche (MRI). Il Gd viene espulso dal corpo del paziente attraverso i reni entro 1.5-30 ore (Idée et al., 2008), e viene quindi immesso nel sistema fognario, attraverso il quale raggiunge gli impianti di trattamento delle acque di rifiuto (WWTP). I complessi del Gd sono molto stabili e poco reattivi e riescono a superare i WWTP senza alcuna rimozione significativa, restando negli effluenti degli impianti e raggiungendo fiumi e laghi (Lawrence et al., 2009). Questa aggiunta di gadolinio antropogenico a quello già presente per il background dovuto alla geologia produce un'anomalia positiva. Queste anomalie sono state riscontrate la prima volta nel 1996 in Germania (Bau and Dulski, 1996) per poi essere state identificate in tutto il resto del mondo (Bau et al., 2006; Lawrence, 2010). L'alta stabilità dei complessi Gd-CA, in aggiunta della loro alta solubilità in acqua e lenta cinetica di transmetallazione, spiega la persistenza del Gd antropogenico in acqua. Questo risulta non solo nell'ampia distribuzione di questi complessi nell'ambiente, ma li rende anche eccellenti traccianti per sostanze derivate dalle acque reflue e di (micro-)inquinanti antropogenici nelle acque naturali e potabili.

Dato che le sue proprietà chimico-fisiche prevengono la rimozione del Gd-CA durante la naturale o indotta infiltrazione nel terreno, gli arricchimenti del Gd antropogenico nelle falde è stato utilizzato per studiare i flussi di infiltrazione delle acque fluviali, che sono il maggior vettore di contaminazione antropogenica nell'acqua, essendo le falde la principale fonte di acqua potabile (Bichler et al., 2016; Möller et al., 2011).

L'acqua potabile nelle città può essere ricavata da molte fonti. Dove l'acqua viene prodotta da pozzi localizzati vicino a fiumi o laghi che infiltrano nella falda, allora è normale aspettarsi un'anomalia positiva di Gd nell'acqua di rubinetto. Anche se il Gd-CA non pone un reale rischio per la salute, la loro presenza nell'acqua di rubinetto e in tutte le bevande a base d'acqua rivelano la potenziale esposizione dell'uomo ad altri composti che si formano nelle acque reflue e che possono essere pericolosi, come PFAA, prodotti farmaceutici e interferenti endocrini, EDTA, idrocarburi volatili alogenati, che non vengono adeguatamente rimossi dai comuni impianti di depurazione delle acque (Katja Schmidt et al., 2019).

1.6 STUDIO DELLA GEOSPECIAZIONE E BIODISPONIBILITA'

Si definisce **bioaccessibile** la quantità di elemento in traccia disponibile nell'ambiente, che attraverso le membrane cellulari e/o altre superfici di contatto (cute, mucose, ecc.) è potenzialmente disponibile per i processi di assorbimento e adsorbimento da parte del biota. Quindi, la quantità di elemento in traccia scambiabile attraverso processi fisici, chimici e biologici e che non è sequestrata all'interno di una specifica matrice ambientale si definisce **disponibile**. La **biodisponibilità** è quindi la frazione di elemento in traccia al quale l'organismo è esposto in condizioni definite e per un preciso arco temporale, in altre parole quanto dell'elemento bioaccessibile è effettivamente in grado di essere assorbito e assimilato tramite il passaggio attraverso le membrane cellulari degli organismi (Corami et al., 2020).

Negli studi di ecotossicologia bioaccumulo e biodisponibilità sono studiati parallelamente, poiché sarebbe impensabile prenderne in considerazione uno escludendo l'altro. (W.-X. Wang, 2016) Il bioaccumulo è definito come l'assimilazione di inquinanti persistenti e anche di elementi in traccia all'interno degli organismi, ad una velocità maggiore rispetto all'eliminazione tramite catabolismo ed escrezione, in funzione del tempo. La concentrazione degli inquinanti all'interno dell'organismo o in specifici tessuti dell'organismo risulta essere in concentrazioni superiori a quelle dell'ambiente circostante.

Nel caso in cui non sia di interesse studiare quali particolari tessuti sono più o meno interessati dalla presenza di un inquinante, l'organismo può essere considerato come un singolo compartimento delimitato da una membrana semipermeabile. In questo modo il bioaccumulo è il risultato del bilanciamento tra i meccanismi con cui il contaminante può essere assimilato o

escreto dal sistema. In condizioni di equilibrio l'uptake di inquinanti da diverse matrici ambientali (acqua, cibo) si bilancia con la perdita di contaminanti dagli organismi dovuta a processi metabolici (escrezione, catabolismo cellulare, muta, riproduzione). Anche la crescita è un importante processo da tenere in considerazione perché comporta la diluizione dell'inquinante nell'organismo.

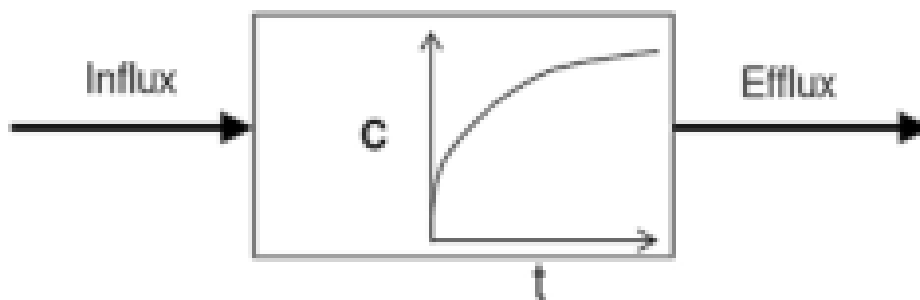


Figura 5: Schema del bilancio input-output di inquinanti in un organismo.

Se l'uptake è maggiore dell'escrezione, la concentrazione di inquinante all'interno dell'organismo aumenta con l'aumentare del tempo di esposizione. Se invece il flusso in uscita è maggiore di quello in ingresso, la concentrazione diminuisce nel tempo. In condizioni stazionarie, in cui cioè i flussi si equivalgono, la concentrazione rimane invariata.

Questo bilancio dipende dalle proprietà fisicochimiche della sostanza e dall'organismo (W.-X. Wang, 2016).

L'assorbimento è definito come l'uptake dall'ambiente in cui l'organismo vive (fase disciolta nel caso di organismi acquatici). Comprende l'adsorbimento iniziale e tutti i processi di internalizzazione; in realtà qualsiasi misura dell'assorbimento dovrebbe rimuovere dal calcolo l'adsorbimento iniziale sulla superficie dell'animale, dato che la presenza di queste specie chimiche è esterna e non interna all'organismo. Nel caso di molti metalli si può utilizzare dei chelanti come l'EDTA per lavare le specie adsorbite superficialmente. Per animali filtratori come i bivalvi, si può utilizzare l'efficienza di assorbimento per calcolare l'uptake:

$$Uptake = k_u \times C_w = \alpha \times FR \times C_w$$

Dove k_u è il rapporto di uptake dalla fase disciolta, definito come il prodotto di α e FR, cioè l'efficienza di assorbimento e il flusso di filtrato, mentre C_w è la concentrazione del contaminante nella fase disciolta.

La bioconcentrazione descrive la situazione in cui la concentrazione di un certo inquinante risulta essere superiore nei tessuti di un organismo rispetto all'ambiente in cui questo si trova (W.-X. Wang, 2016).

Diversamente dall'assorbimento, l'assimilazione si riferisce all'uptake di inquinanti dalla dieta, attraverso la rete trofica. L'aumento della concentrazione di inquinanti in un organismo dovuto alla dieta è detto biomagnificazione. Quando il cibo viene ingerito, la digestione inizia immediatamente. Ciò che non viene digerito viene espulso in forma di feci, mentre il resto viene assorbito lungo il sistema digerente. Nei vari processi metabolici, alcuni di questi contaminanti sono persi per eliminazione, respirazione o escrezione. Il rimanente viene infine incorporato nei tessuti per assimilazione

$$IR = AR + Feci$$

$$AR = AE + Escrezione + Respirazione$$

Dove IR è la quantità totale ingerita, AR è il tasso di assorbimento e AE è il tasso di assimilazione. L'efficienza di assimilazione si ottiene dividendo la quantità assimilata per il totale ingerito.

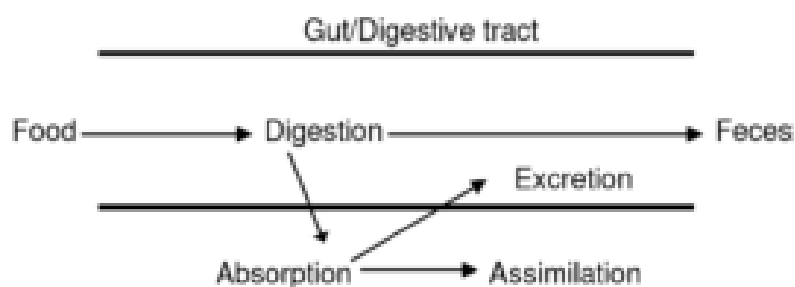


Figura 6: Flussi degli inquinanti nella biomagnificazione.

L'eliminazione solitamente segue cinetiche di primo ordine con tre diverse modalità: veloce, in cui la specie chimica viene eliminata nell'arco di poche settimane, o addirittura ore/minuti, lenta, dove sono necessari mesi; nel caso di sostanze non assimilate, il processo di eliminazione in genere dura pochi giorni.

Le specie in cima alla rete trofica hanno livelli più alti di inquinanti chimici nei propri tessuti. La concentrazione dipende anche dalle abitudini alimentari, dall'habitat, dall'attività metabolica della specie. Le sostanze bioaccumulate si trasformano all'interno dell'organismo nei propri derivati, che possono anche essere più tossici delle molecole originali. Il mercurio inorganico, ad esempio, viene trasformato nel più tossico metilmercurio, il bioaccumulo dipende dalla stabilità dei legami tra il composto chimico e i compartimenti cellulari e dall'emivita metabolica (W.-X. Wang, 2016).

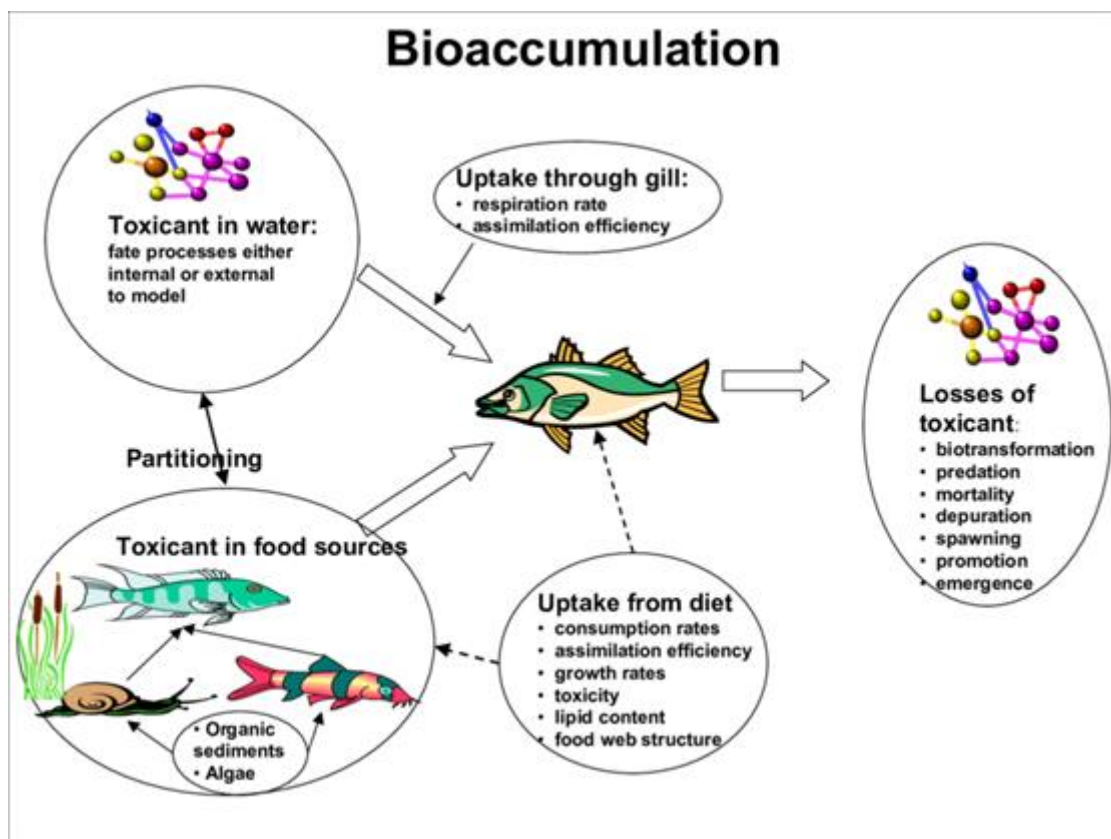


Figura 7: Flusso degli inquinanti nella rete trofica.

1.7 PROCEDURE DI ESTRAZIONE SEQUENZIALI

Lo studio della geospeciazione degli elementi in traccia nei sedimenti permette di valutare la differente bioaccessibilità e mobilità delle varie frazioni individuate tramite una procedura di estrazione sequenziale.

All'interno dei sedimenti, gli inquinanti si accumulano nel tempo come risultato di vari processi chimici e fisici. In questo modo possono raggiungere concentrazioni ancora maggiori rispetto all'acqua (Ashokkumar et al., 2009). Le sostanze organiche contenute nei sedimenti costituiscono una fonte di cibo per molte specie acquatiche e qualsiasi sostanza tossica contenuta può essere trasmessa all'interno della rete trofica fino a raggiungere l'uomo (Rosado et al., 2015). Quando un organismo ingerisce del sedimento, solo una frazione delle sostanze inquinanti contenute viene assorbita all'interno del suo corpo, ovvero la frazione biodisponibile. La maggior parte degli studi che trattano la diffusione di elementi metallici nei sistemi ambientali si focalizzano sulla concentrazione totale del metallo nel mezzo studiato. Questo implica che tutte le forme del metallo abbiano il medesimo impatto sull'ambiente, ma ciò non è possibile poiché non tutte le forme del metallo sono accessibili e disponibili per il biota.

Il ricorso a procedure di estrazione sequenziale, seppur sia una pratica che richiede una notevole quantità di tempo, fornisce informazioni dettagliate riguardo l'origine, mobilità, biodisponibilità e le specie in cui si presenta il metallo in tracce ricercato (Tessier et al., 1979). Le estrazioni sequenziali sono il metodo più utilizzato per stimare la bioaccessibilità, quindi la biodisponibilità, e mobilità dei metalli, (Corami et al., 2020; Gleyzes et al., 2002). Tra le varie tecniche sviluppate, le più utilizzate sono la BCR-701 sviluppata dalla Community Bureau of Reference (Pueyo et al., 2001), e quella sviluppata da Tessier et al. (1979). Già molti studi attestano la precisione, accuratezza e riproducibilità di entrambi i metodi, per questo vengono implementati in ambiti molto vari: le procedure sono semplici, applicabili a tutti i tipi di sedimento, poco costose e i risultati sono facilmente comparabili.

Procedura di estrazione sequenziale (SEP) secondo TESSIER (1979)

Il metodo Tessier prevedeva la successione di cinque fasi di estrazione, calibrate per l'estrazione dei metalli a partire da 1 g di peso secco del sedimento campione.

- Frazione 1. Elementi Scambiabili: molti dei metalli presenti in tracce nel sedimento sono adsorbiti sulla superficie dei minerali. Variazioni della composizione ionica dell'acqua, fenomeno non raro in ambienti estuarini, può facilmente modificare i processi di adsorbimento-desorbimento causando la liberazione di questi metalli.
- Frazione 2. Legata ai carbonati: una parte non indifferente del metallo presente si trova associata ai carbonati. Questa frazione è sensibile alle variazioni di pH.
- Frazione 3. Legata agli ossidi di ferro e manganese: gli ossidi di ferro-manganese esistono come noduli, concrezioni, cementazioni tra le particelle o come rivestimenti di altre particelle. Questi ossidi sono degli importanti depositi di metalli in tracce e sono termodinamicamente instabili in condizioni anossiche.
- Frazione 4. Legata alla materia organica: tracce di metalli possono essere ritrovati in varie forme legati alla sostanza organica (organismi viventi, detriti, biofilm ecc.) a causa di fenomeni di complessamento o bioaccumulo. In condizioni aerobiche la materia organica può venire ossidata rilasciando i metalli in forma solubile.
- Frazione 5. Residuo: Dopo aver rimosso le prime quattro frazioni, il residuo solido dovrebbe contenere principalmente minerali primari e secondari, che possono avere tracce di metalli all'interno della loro struttura cristallina. Questi metalli non possono essere rilasciati in soluzione se non in tempi estremamente lunghi nelle condizioni che normalmente si trovano in natura.

Tra un'estrazione e la successiva, la separazione del surnatante dal residuo solido viene effettuata tramite centrifugazione a 10000 rpm per 30 minuti. Il surnatante viene prelevato con una pipetta e analizzato per individuare i metalli in tracce. Il residuo viene lavato con 8 mL di acqua deionizzata che viene eliminata dopo ulteriore centrifugazione.

Procedura di estrazione sequenziale (SEP) BCR e altre SEPs

Oltre al metodo Tessier per l'estrazione sequenziale, esistono altre tecniche che vengono utilizzate negli studi di geospecazione. La BCR-701, pubblicata dalla Commissione Europea

nel 2001 è una procedura largamente usata e convalidata (M. Pueyo et al. 2001). La procedura viene applicata in campioni solidi di origine ambientale o industriale, come radionuclidi, biofilm, sedimenti di lago e marini, residui di incenerimento, scarti di miniera, fanghi attivi, suoli agricoli, particolato, rifiuti urbani, scorie della metallurgia (Paramee Kumkrong et al. 2021). L'utilizzo maggiore avviene per l'analisi di Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn come prescritto nel certificato della procedura BCR, ma può essere applicato anche ad altri elementi (M. Mittermüller et al., 2016). Tale procedura è stata ed è tuttora utilizzata, ma presenta alcune criticità, come ad esempio l'utilizzo del sedimento secco (la procedura di seccare i sedimenti altera gli equilibri e quindi altera la geospeciazione), il basso recupero quando quantità inferiori a 1 g dw (dry weight o peso secco) sono utilizzate per l'analisi e il non essere efficiente ed efficace per alcuni elementi in tracce (Caraballo et al., 2018; Ciceri et al., 2008; Larios et al., 2012; Sova Barik et al., 2022).

Un diverso tipo di estrazione è quello basato sull'utilizzo della proteasi K. Questo metodo utilizza composti biologici situati nel tratto digestivo degli organismi bentonici per riprodurre in laboratorio la solubilizzazione dei metalli che avviene nel loro stomaco e intestino (Turner, 2000). Le condizioni del tratto gastrointestinale possono essere simulate utilizzando enzimi digestivi come pepsina, tripsine e proteasi K. La proteasi K è risultata particolarmente adatta ad imitare l'interazione tra i metalli e i succhi gastrici all'interno dei tratti digestivi degli organismi (Turner, 2006). Questo metodo simula i processi chimici che portano alla mobilitazione dei metalli all'interno degli organismi, ma non tiene conto di ciò che può avvenire nell'ambiente, dove cambi dell'equilibrio ossidoriduttivo del sedimento possono portare in soluzione quelle specie chimiche quantificate nelle frazioni II, III e IV del metodo Tessier e II e III del metodo BCR-701.

2 MATERIALI E METODI

2.1 REAGENTI CHIMICI E STRUMENTAZIONE UTILIZZATI

I reagenti utilizzati per l'estrazione includono:

- Perossido di idrogeno UpA 30-32% (CAS 7722-84-1, H₂O₂)
- Acido fluoridrico UpA 47-51% (CAS 7664-39-3, HF)
- Acido nitrico Suprapur 65% (CAS 7697-37-2, HNO₃)
- Acido nitrico Ultrapuro 67% NORMATOM® (CAS 7697-37-2, HNO₃)

Gli strumenti utilizzati sono stati i seguenti:

- L'acqua Ultrapura è stata ottenuta tramite i sistemi PURELAB® Ultra e PURELAB® flex 1 ELGA
- Microonde Milestone S.R.L. - ETHOS 1 - Advanced Microwave Digestion Labstation
- Liofilizzatore 5PASCAL modello LIO5P - CDL Consorzio Distribuzione Laboratorio
- Vibromulino MM 400 – RETSCH milling sieving assisting
- Spettrometro di Massa iCAP Q ICP-MS Thermofisher

2.2 DESCRIZIONE DELL'AREA DI STUDIO E CAMPIONAMENTO

Sei carote di sedimento di 1 m (SI, SII, SIII, SIV, SV E SVI) sono state campionate all'interno della Laguna di Venezia, durante l'inverno 2021, nelle stazioni mostrate in figura.



Figura 8: Posizione dei siti di campionamento all'interno della Laguna di Venezia.

I campioni da I a V sono stati raccolti lungo il tratto dove passano il canale delle Tresse, tra l'omonima isola delle Tresse e la Stazione Marittima di Venezia, e i canali Vittorio Emanuele e dei Petroli. Il campione SVI è invece stato raccolto nella Laguna nord, nella Palude di Burano ed è stato utilizzato come un campione di controllo, essendo situato in una zona meno soggetta a fonti di inquinamento.

L'isola delle Tresse è un'isola artificiale creata nel 1993 per lo stoccaggio dei sedimenti dragati dalla Laguna di Venezia, con diversi gradi di contaminazione sia di inquinanti organici che inorganici. Il canale dei Petroli e il canale Vittorio Emanuele connettono la zona industriale di Porto Marghera con il resto della Laguna; in particolare, il canale dei Petroli è frequentemente attraversato da petroliere.

Nell'area di campionamento (Teatini et al. 2017), sono presenti tre diversi acquiferi, a diverse profondità dal fondo della Laguna. Il primo e il secondo acquiferi si trovano nell'area centro-

occidentale dell'area, mentre più in profondità si trova il terzo acquifero che ha un'estensione regionale. Il limite superiore del primo acquifero è il limite dell'Olocene-Pleistocene, ed è caratterizzato da uno strato di argilla limosa estremamente compatto. Questo tipo di non conformità presente nella Laguna di Venezia assume il nome locale di Caranto. La direzione del primo acquifero va dalla zona industriale di Porto Marghera verso il centro storico dell'isola di Venezia.

I singoli campioni da 1 m ciascuno sono stati quindi omogeneizzati e quartati in box-glove sotto il flusso di azoto puro, per minimizzare qualsiasi eventuale interferenza dell'equilibrio chimico e ossidativo.

Dopo l'omogeneizzazione, ogni specifico sedimento è stato nuovamente suddiviso in sotto campioni, i quali sono stati conservati a -20°C fino al momento del pretrattamento per la procedura di estrazione sequenziale.

2.3 SUDDIVISIONE DEL CAMPIONE

I sedimenti campionati nei siti in esame sono stati omogeneizzati sotto corrente di azoto per non alterare gli equilibri presenti e sono poi stati congelati, fino al momento della procedura di estrazione sequenziale e alla digestione acida umida per l'analisi della concentrazione totale delle REEs.

Dopo lo scongelamento, ogni sotto campione è stato nuovamente omogeneizzato e dunque diviso in tre aliquote distinte. Una prima aliquota è stata prelevata per lo studio di geospeciazione ed è iniziata la procedura di estrazione sequenziale (SEP) con il metodo Tessier ottimizzato e armonizzato da Corami et al (2020). Una seconda aliquota è stata porzionata e pesata in due o tre crogioli di ceramica per la valutazione dell'umidità relativa. I crogioli con il sedimento sono stati posti in stufa a 105°C per almeno 72 ore; al termine, i crogioli, una volta a temperatura ambiente, sono stati ripesati ed è stata poi valutata la percentuale di umidità relativa. Un'ultima aliquota è stata destinata alla liofilizzazione. Terminato il processo di liofilizzazione, questa parte è stata macinata finemente e infine analizzata per il computo del contenuto totale dei metalli in tracce.

Analisi della concentrazione totale dei lantanidi tramite digestione acida umida

Prima di poter effettuare l'analisi tramite ICP-MS del campione è tuttavia necessaria la digestione di quest'ultimo. Prima di poter effettuare l'analisi strumentale del campione è tuttavia necessaria la digestione di quest'ultimo. La digestione umida viene utilizzata sia per matrici organiche che inorganiche, in sistemi chiusi, utilizzando come fonte di energia il calore e le radiazioni del microonde. Lo scopo della digestione è quello di decomporre completamente una matrice solida, evitando al contempo la perdita di campione o la contaminazione. La tecnica è molto versatile e il tipo di reagenti utilizzati, la quantità di energia e di tempo necessari possono variare a seconda della matrice analizzata e dello scopo dello studio. La maggior parte delle procedure di digestione prevede l'utilizzo di un singolo o di una combinazione di acidi e agenti ossidanti (HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄, HF, H₂O₂ etc.) (Gavriloaiei, 2007).

Rispetto alla digestione secca, la digestione acida umida richiede tempi minori ma presenta dei valori massimi di temperatura, che non devono eccedere la temperatura di ebollizione dei reagenti acidi. Per evitare rischi di contaminazione, in relazione alla matrice, si utilizzano reagenti con grado di purezza superiore al grado reagente (grado Suprapur o Trace Select, grado Ultrapuro). Una delle fonti di energia relativamente più recenti è il microonde. La tecnica con il microonde è più efficiente e veloce rispetto agli altri metodi di riscaldamento.

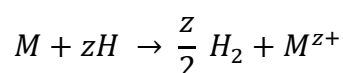
I sistemi chiusi, come quello utilizzato in questo studio presentano ulteriori vantaggi perché si evita la perdita di campione e diventa possibile operare a pressioni superiori a quella atmosferica, permettendo così di avere temperature maggiori senza arrivare all'ebollizione dei reagenti acidi. In questo modo si rende possibile la solubilizzazione di un maggior numero di composti e in generale si velocizza la procedura di estrazione (Gavriloaiei, 2008). Il metodo è appropriato per matrici solide come campioni di cibo, piante, suolo, sedimento e fango (Sandroni e Smith, 2002; Sandroni 2003). Il campione, assieme ai reagenti necessari, vengono inseriti all'interno di vessel di polimeri fluorurati (TFM o tetrafluorometoxi-PTFE). Il digestore a microonde utilizzato è un Ethos Milestone (FKV). Il rotore dove saranno poi posizionate le vessels (inserite in camicie di materiale ceramico quindi in spicchi di plastica fluorurata), utilizza la tecnologia "vent and release" (US Patent 5,270,010). In una delle vessels si introduce la sonda di temperatura, che permette di monitorare la temperatura per tutta la durata del processo di digestione.

Al termine del programma di digestione è previsto un breve periodo di 20 minuti nel quale viene ventilato l'interno del microonde per facilitare il raffreddamento delle bombe, poiché se aperte ad alte temperature e quindi ad alte pressioni interne possono portare alla perdita di campione, oltre a rappresentare un rischio per l'incolumità dell'operatore.

Gli elementi in traccia vengono estratti dalla matrice grazie all'attacco di acidi forti, che sono anche ossidanti forti. In generale un qualsiasi elemento può essere ossidato da qualsiasi sostanza abbia un potenziale di riduzione maggiore. Per convenzione si assume che:

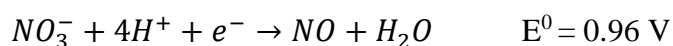
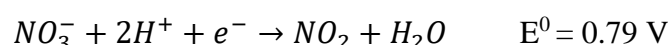
$$E_{H^+/H_2}^0 = 0$$

Ogni metallo con un potenziale di riduzione negativo può essere ossidato dallo ione idrogeno in ambiente acido secondo la reazione:

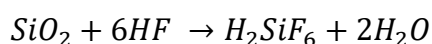


Gli unici metalli con potenziale di riduzione positivo sono denominati metalli nobili. Sono molto poco reattivi e resistenti all'ossidazione e all'attacco degli acidi inorganici. Sono inclusi i metalli del gruppo del platino (osmio, rutenio, iridio, palladio, platino e rodio) e della famiglia delle amalgame di mercurio (oro, argento e rame) secondo la classificazione nichel-stronzio (Mindat.org).

L'agente ossidante più comunemente utilizzato è l'acido nitrico, che in ambiente acido può ridursi a diossido o monossido di azoto:

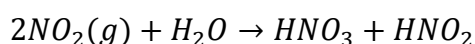
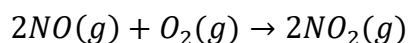
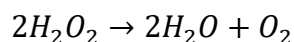


Un altro acido utilizzato per matrici come i sedimenti è l'acido fluoridrico. Relativamente agli acidi minerali è un acido debole e un debole ossidante. La sua utilità risiede nella sua capacità di dissolvere gli ossidi di silicio presenti in quantità elevata nella maggior parte dei minerali che formano la crosta terrestre, liberando così gli elementi in tracce intrappolati nella matrice minerale. La reazione è la seguente:



La dissoluzione di tutti i minerali silicati è indispensabile per ricavare il contenuto di metalli in tracce nella quarta frazione della procedura sequenziale di estrazione e nel ricavare le concentrazioni totali dei metalli nel sedimento.

Il perossido di idrogeno utilizzato come reagente in eccesso, non solo ossida le specie chimiche presenti mobilitandone i metalli contenuti, ma elimina parte dei fumi di monossido e diossido di azoto, ossidandoli nuovamente ad acido nitrico e nitroso:



In questo modo si riduce la pressione presente all'interno della bomba chiusa durante il processo di digestione (N. J. Pekney et al., 2005).

2.4 ESTRAZIONE DEL CONTENUTO TOTALE DEI LANTANIDI

Per l'analisi del contenuto totale degli elementi in tracce è stata utilizzata un'aliquota a parte del campione iniziale. Questa, come precedentemente descritto, ha subito prima la liofilizzazione e successivamente la macinazione meccanica con il vibromulino. Per l'analisi di ogni campione sono stati analizzati 0,3 grammi di sedimento liofilizzato e macinato, inseriti direttamente nel vessel con l'aggiunta di 9 ml di acido nitrico UpA, 2 ml di acido fluoridrico UpA e 2 ml di perossido di idrogeno UPA. I vessel sono poi stati inseriti nel microonde dove hanno subito il processo di digestione acido-umida. Una volta raffreddato, il campione è stato recuperato con acqua ultrapura (diluizione 1:2). L'analisi è stata effettuata in replicato.

Per il controllo dell'accuratezza e della precisione, è stato analizzato un materiale certificato che fosse affine alla matrice ambientale in analisi (CRM-SS-1, suolo contaminato, QUANTANALITICA). Questo materiale non era certificato per le concentrazioni di lantanidi, ma per gli elementi in tracce; perciò, sono state analizzate le concentrazioni di Ni, Cu, Zn, Cd e Pb per verificare l'accuratezza e la precisione della misura.

L'errore della misura è espresso come % della deviazione standard relativa (RSD%). Per i valori di concentrazione totale dei lantanidi nei sedimenti lagunari e per i valori di elementi in tracce nel materiale di riferimento certificato utilizzato, la RSD% è risultata $\leq 10\%$ (compresa tra il 5% e il 10%).

2.5 METODO TESSIER MODIFICATO

La procedura di estrazione sequenziale (SEP) utilizzata per questo studio (Corami et al., 2020) deriva dall'armonizzazione dalle procedure studiate da Tessier et al. (1979) e Argese et al. (2003). Per preservare la distribuzione e lo stato delle specie metalliche, la SEP è stata portata avanti su aliquote umide del sedimento, dopo che questo è stato omogeneizzato in glove-box sotto flusso di azoto puro, per minimizzare le possibili variazioni delle condizioni di ossidoriduzione. La procedura utilizzata prevede la suddivisione del contenuto degli analiti in quattro diverse frazioni:

- F1 è la frazione maggiormente bioaccessibile, composta dalle specie chimiche scambiabili e rapidamente scambiabili, ovvero quelle legate ai carbonati. In F1 la tendenza del sedimento a trattenere gli elementi in tracce è debole e questi possono facilmente essere perduti tramite processi di scambio ionico, oppure tramite precipitazione e co-precipitazione con i carbonati. Da questi poi possono facilmente essere persi in ambiente leggermente acido, a causa di una contaminazione che porta all'abbassamento del pH nell'ambiente o in seguito a ingestione da parte del biota. Gli elementi in tracce legati a questa frazione sono considerati di origine antropogenica e a causa della facilità con cui possono raggiungere gli organismi, sono una minaccia seria e costante per l'ambiente.
- F2 è la frazione sensibile ad attacco acido, legata agli ossidi e idrossidi di ferro/manganese. Questa frazione non è bioaccessibile in modo diretto, ma può essere facilmente mobilitata a seguito di una diminuzione del pH.
- F3 è la frazione ossidabile, legata alla materia organica e ai solfuri. Anche questa frazione non è bioaccessibile, ma rispetto a F2 è più difficile mobilitare gli elementi in tracce contenuti. Queste due frazioni sono considerabili un deposito per gli elementi in tracce. Una volta legati a composti organici o a solfuri, i metalli non sono bloccati, ma possono tornare in circolazione a seguito di variazioni delle condizioni ambientali, come sbalzi nel livello di ossigenazione, temperatura, pH o potenziale redox. Queste variazioni possono essere causate dall'attività degli organismi, dagli enzimi nel sistema digerente degli animali e da attività umane come il dragaggio dei sedimenti. Per questo non si può considerare queste frazioni come inerti, poiché c'è sempre la possibilità che gli elementi in tracce contenuti possano diventare biodisponibili e rappresentare una fonte di inquinamento per il biota e l'ambiente.

- F4 è la frazione residuale ed è l'ultima a venir estratta. Può anche essere considerata la frazione inerte, dato che la sua mobilità è nulla e non può diventare biodisponibile se non prendendo in considerazione lunghissimi lassi di tempo. Questa frazione è contenuta nella matrice cristallina dei minerali e può esserne liberata solo dai lenti processi di erosione. Il contributo di elementi in tracce a questa frazione è da considerarsi interamente naturale.

Per confrontare i risultati ottenuti dalla SEP, è stata effettuata anche l'estrazione del contenuto totale degli elementi in tracce nel sedimento.

La procedura di estrazione è stata eseguita partendo da 1.2 grammi di sedimento fresco che sono stati messi in una vial da centrifugazione da 50 ml.

Le soluzioni di estrazione sono state conservate a -20°C fino al momento della diluizione. Al momento della diluizione, le soluzioni di estrazione sono state diluite con acqua ultrapura (UW system, ELGA High Wycombe, UK). Le vial sono state conservate a -20°C fino al momento dell'analisi allo strumento.

Tabella 3: Procedura di estrazione sequenziale eseguita per lo studio di geospeciazione.

FRAZIONE ESTRATTA	SOLUZIONI DI ESTRAZIONE	CONDIZIONI DI ESTRAZIONE
Frazione 1. Elementi Scambiabili e legati ai carbonati	Aggiunta di 20 ml di soluzione di acetato di ammonio a pH 4.8	Agitazione manuale vigorosa per disperdere il campione nella soluzione di estrazione Agitazione meccanica per otto ore a temperatura ambiente
Frazione 2. Legata agli ossidi di ferro e manganese	Aggiunta di 20 ml di soluzione tampone di acido ossalico/ione ossalato a pH 3	Digestione in microonde

Frazione 3. Legata alla materia organica e ai solfuri	Aggiunta di 10 ml di H ₂ O ₂ Aggiunta di 10 ml di soluzione acquosa di acetato di ammonio e acido nitrico (pH 3)	Attendere che si esaurisca lo sviluppo di gas dalla reazione dei composti facilmente ossidabili Digestione in microonde Agitazione meccanica per una notte
Frazione 4. Residuo legato ai minerali	Aggiunta di 8 ml di acido nitrico ultrapuro e 2 ml di acido fluoridrico ultrapuro Diluizione con 10 mL di acqua	Digestione in microonde

Tra ogni fase di estrazione e la successiva, le vial sono state centrifugate a 5000 rpm per 25 minuti, così da separare efficacemente il sedimento dal surnatante contenente la frazione in esame, che è stato poi versato in vial da 50 ml e conservato a -20°C fino all'analisi. Il sedimento rimanente nella vial è stato sciacquato con 20 ml di acqua ultrapura (UW). Le vial sono state quindi nuovamente poste in centrifuga dove hanno subito un trattamento a 5000 rpm per 15 minuti per separare il sedimento dall' UW, rimuovendo così eventuali residui della soluzione precedente.

Mentre l'estrazione della I frazione è avvenuta a T ambiente con agitatore orbitale, per le altre frazioni la digestione è stata effettuata in microonde. Tra ogni utilizzo del microonde e il successivo, le vessel sono state pulite e decontaminate tramite una digestione acido-umida a vuoto, ovvero senza campione. Dopo il risciacquo con UW e l'eventuale normalizzazione con metanolo, per eliminare aloni o anelli nella superficie interna della vessel, si aggiunge acido nitrico Suprapur nella vessel (dai 22 ai 12 ml, secondo la precedente digestione).

Le analisi sono state effettuate in replicato.

Non esistono in commercio materiale certificati per la procedura di estrazione sequenziale utilizzata in questo studio. Per verificare l'accuratezza e la precisione della procedura, è stata valutata la geospeciazione del materiale certificato di riferimento utilizzato in questo studio per le concentrazioni totali. Anche nel caso della procedura di estrazione sequenziale, sono stati considerati gli elementi in tracce Ni, Cu, Zn, Cd, Pb. La resa per la procedura di estrazione sequenziale di questo materiale certificato è risultata accurata (90%). La RSD% è risultata <10% per i lantanidi e per gli elementi in tracce analizzati nel materiale certificato.

Le soluzioni di estrazione sono state conservate a -20°C fino al momento della diluizione. Al momento della diluizione, le soluzioni di estrazione sono state diluite con acqua ultrapura (UW system, ELGA High Wycombe, UK). Le vial sono state conservate a -20°C fino al momento dell'analisi allo strumento.

2.6 ESPERIMENTO DI ESPOSIZIONE

Concentrazione totale dei lantanidi, studio di geospeciazione e valutazione del *body burden* degli organismi esposti

L'esperimento di esposizione è avvenuto presso l'Università di Padova. Sono stati progettati e costruiti dei mesocosmi contenenti il sedimento derivante dal campionamento all'interno di alcuni acquari. Da questo sedimento sono stati prelevate delle quote prima dell'esperimento di esposizione per la verifica delle concentrazioni iniziali dei lantanidi. Sono successivamente stati introdotti gli organismi in esame, ovvero *Ruditapes philippinarum*.

L'esperimento di esposizione è durato 14 giorni durante i quali le vongole hanno vissuto a contatto con il sedimento. Al termine dell'esperimento gli organismi sono stati prelevati, assieme a nuove aliquote di sedimento. I campioni sono stati congelati e spediti all'Università di Venezia per l'analisi del contenuto di lantanidi nei tessuti (*body burden*) e nel sedimento. Sono stati inviati anche alcuni organismi che non sono stati sottoposti all'esperimento di esposizione come controllo.

Ogni sotto campione di vongole è stato scongelato, quindi essiccato tramite liofilizzazione. Ogni campione una volta essiccato è stato macinato a 26 vibrazioni al secondo per 5 minuti e conservato a -20°C fino al momento della digestione. La digestione in microonde è avvenuta a partire da 0.100-0.150 g di biota liofilizzato e macinato, a cui sono stati aggiunti 9 mL di HNO₃

UpA. Il contenuto dei vessel è stato recuperato con acqua ultrapura (UW system, ELGA High Wycombe, UK; diluizione 1:4). Le analisi sono state effettuate in replicato.

Per verificare l'accuratezza e la precisione della misura delle concentrazioni totali nei sedimenti, si è proceduto come descritto precedentemente per i sedimenti prelevati nei canali navigabili. Per valutare l'accuratezza e la precisione della misura del *body burden* negli organismi è stato analizzato il materiale certificato ERM-CE278k (ERM- JRC Centre, mussel tissue). Questo materiale non era certificato per le concentrazioni di lantanidi, ma per gli elementi in tracce; perciò, sono stati analizzate le concentrazioni di Ni, Cu, Zn, Cd e Pb per verificare l'accuratezza e la precisione della misura.

Per i valori di concentrazione totale dei lantanidi nei sedimenti lagunari e per i valori di elementi in tracce nel materiale di riferimento certificato utilizzato, la RSD% è risultata compresa tra il 5 e il 10%.

Per i valori di *body burden* e per i valori di elementi in tracce nell'ERM-CE278k è risultato del 10%. La resa del materiale certificato è risultata accurata (94%).

Le soluzioni di estrazione sono state conservate a -20°C fino al momento della diluizione. Al momento della diluizione, le soluzioni di estrazione sono state diluite con acqua ultrapura (UW system, ELGA High Wycombe, UK). Le vial sono state conservate a -20°C fino al momento dell'analisi allo strumento.

2.7 SPETTROSCOPIA DI MASSA ATOMICA

La spettrometria di massa è una tecnica analitica potente e versatile che consente di ottenere informazioni sull'identità di un composto sconosciuto, la sua massa molecolare, composizione elementale e struttura chimica. Con la spettrometria di massa atomica si può determinare la quasi totalità degli elementi nella tavola periodica e i limiti rilevabilità sono spesso di alcuni ordini di grandezza inferiori rispetto alle tecniche ottiche. È possibile ricavare informazioni sulla struttura di molecole inorganiche, organiche e biologiche, oltre alla composizione qualitativa e quantitativa di matrici complesse. Nella spettrometria di massa, le specie chimiche sono convertite in ioni fornendogli l'energia necessaria attraverso una sorgente. Gli ioni che si formano sono separati sulla base del loro rapporto massa su carica (m/z) e diretti ad un trasduttore che converte il numero (abbondanza) di ioni in un segnale elettrico.

Gli ioni con un diverso rapporto m/z sono diretti al trasduttore sequenzialmente o fatti arrivare contemporaneamente a un trasduttore multicanale. L'abbondanza di ioni messa in grafico

contro il rapporto massa/carica è detto spettro di massa. Molto spesso la tecnica viene condotta producendo solo ioni di carica singola all'interno dello ionizzatore, è quindi possibile sostituire nel grafico la sola massa al rapporto m/z . (D. A. Skoog, 2014).

Durante questo studio è stata utilizzata la spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (inductively coupled plasma-mass spectrometry, da cui ICP-MS), in cui la sorgente di energia per gli ioni è una torcia al plasma (paragrafi 2.7.4 e 2.7.5).

2.7.1 SELETTORE

Idealmente il selettore deve essere in grado di distinguere piccole differenze di massa e contemporaneamente permettere il passaggio di un numero sufficiente di ioni tale da produrre una corrente sufficientemente alta da essere letta. La capacità di distinguere tra diverse masse è detta risoluzione (R) definita come:

$$R = m/\Delta m$$

dove Δm è la differenza di massa tra due picchi adiacenti e separati, mentre m è la massa del primo picco o la media delle masse dei due picchi. La risoluzione richiesta dipende dal tipo di analisi che si vuole effettuare, ad esempio per determinare differenze tra specie chimiche con la stessa massa nominale, ma che differiscono per pochi centesimi di Da, è necessaria una risoluzione di alcune migliaia, mentre per molecole di massa minore che differiscono per un'unità di massa o più è sufficiente una risoluzione anche inferiore a 50. (D. A. Skoog, 2014).

2.7.2 QUADRUPOLO

L'analizzatore di massa a quadrupolo consiste in quattro barre cilindriche parallele tra loro e disposte simmetricamente rispetto ad un asse centrale. Ogni barra è collegata a quella disposta dal lato opposto, così che ad esse viene applicato un voltaggio della stessa intensità, ma di segno opposto rispetto all'altra coppia di barre. Quando uno ione passa nello spazio delimitato dalle quattro barre viene attirato dal campo elettrico generato dalle barre con carica opposta allo ione e contemporaneamente respinto dalle barre con segno concorde. Invertendo il segno della carica delle due coppie di barre a intervalli brevi e regolari, gli ioni vengono spinti alternativamente in direzione delle due diverse coppie di barre, assumendo così un moto dalla traiettoria elicoidale. La forza che gli ioni subiscono dipende dalla loro massa, da cui dipende l'intensità della forza centrifuga dovuta al moto elicoidale, e dalla loro carica, da cui dipende la forza subita a causa del campo elettrico. Solo gli ioni con un rapporto m/z adeguato riescono a percorrere una traiettoria che gli consente di attraversare il quadrupolo. Variando la frequenza

di inversione delle cariche e/o il voltaggio applicato è possibile selezionare in momenti diversi ioni di differente rapporto m/z . questo tipo di analizzatore permette di avere un elevato flusso di ioni, ma con risoluzione relativamente bassa, solitamente di 1 Da. Questa risoluzione è sufficiente nella maggior parte delle analisi elementali o quando la spettrometria di massa è abbinata a una tecnica di separazione come la cromatografia (D. A. Skoog, 2014).

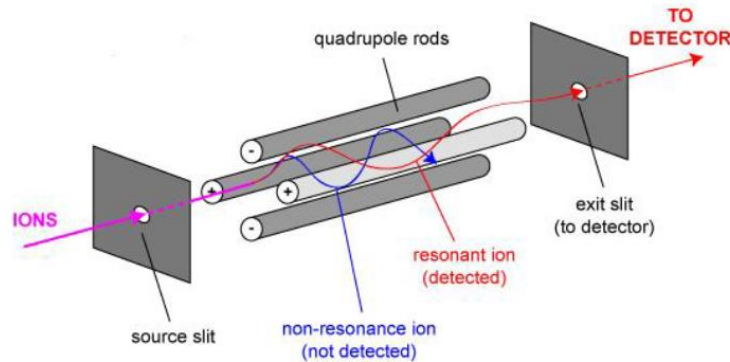


Figura 9: Schema di funzionamento di un quadrupolo per la separazione delle specie chimiche all'interno dello spettrometro di massa (quimicasuprema.com).

2.7.3 INTRODUZIONE DEL CAMPIONE

Il campione viene introdotto nello strumento accompagnato da un flusso di argon come carrier. Il campione può essere in forma di aerosol, vapore generato termicamente o polvere molto fine. Il più comune nebulizzatore è il nebulizzatore a tubi concentrici, che sfrutta l'effetto Bernoulli. Per matrici solide, come il sedimento, vengono utilizzati il Miromist o il V groove. Il campione scorre all'interno di un capillare, attorno al quale si trova un secondo tubo dal diametro leggermente maggiore. Internamente a questo tubo e fuori dal capillare scorre a velocità elevata un flusso di argon. La velocità del flusso di gas comporta la formazione di una zona di depressione in uscita dal nebulizzatore, che causa l'aspirazione del campione dal capillare, facendolo quindi scorrere. La velocità del gas e la rapida variazione di pressione in uscita dal nebulizzatore sono in grado di dividere in goccioline molto piccole il campione. (D. A. Skoog, 2014).

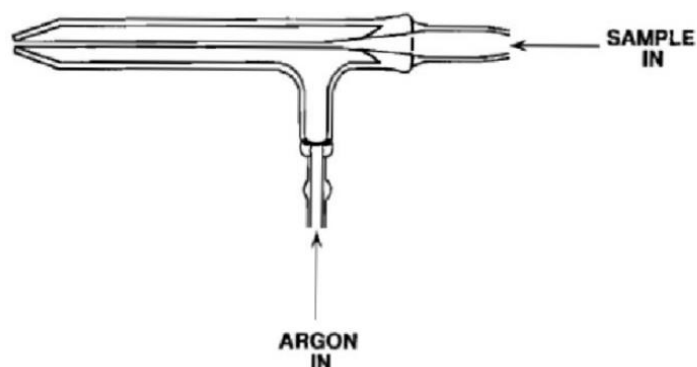


Figura 10: Nebulizzatore a tubi concentrici per l'introduzione del campione nello spettrometro di massa.

2.7.4 PLASMA

Per definizione, il plasma è una miscela gassosa e conduttrice, che contiene una quantità significativa di ioni ed elettroni. Nel plasma utilizzato per la spettroscopia di massa, gli ioni sono costituiti principalmente da argon, a cui si aggiungono le specie chimiche provenienti dal campione. Una volta formato il plasma di ioni di argon, questi assorbono energia da una fonte esterna per mantenere la temperatura ad un livello tale da consentire la ionizzazione di altri atomi di argon, sostenendo in modo continuo la formazione di plasma. In questo modo la temperatura può raggiungere i 10.000 °K.

Le fonti di energia utilizzate possono essere principalmente tre: un arco di corrente discontinua che mantiene una corrente di alcuni ampere tra due elettrodi, attraverso i quali fluisce il plasma di argon. Le altre due sono dei generatori di radio-frequenze e frequenze-microonde, che attraversano il flusso di gas. Il generatore di radiofrequenze (ICP) offre le migliori performance in termini di sensibilità e libertà dalle interferenze. La fonte di plasma ad arco dc (DCP) ha alcuni usi commerciali grazie alla sua semplicità ed economicità. (D. A. Skoog, 2014).

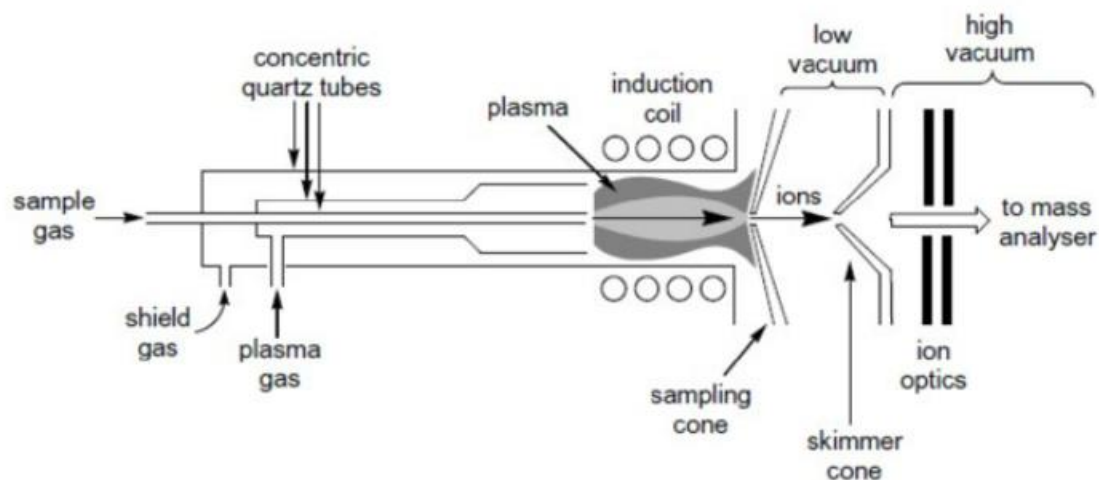


Figura 11: Schema di funzionamento di una torcia al plasma per l'atomizzazione dei composti nello spettrometro di massa.

2.7.5 INDUCTIVELY COUPLED PLASMA (ICP)

La torcia al plasma consiste in tre tubi concentrici di quarzo, attraverso i quali scorre un flusso di argon. Il tubo esterno ha solitamente un diametro di circa 2.5 cm. In testa a questo tubo si trova una bobina collegata ad un generatore di radiofrequenze, che fornisce da 0.5 a 2 kW di potenza. L'inizio della ionizzazione è dato da una scintilla generata da una bobina di tesla. Gli ioni e gli elettroni prodotti vengono accelerati dal campo magnetico prodotto dalla bobina collegata al generatore, assumendo una traiettoria elicoidale. La resistenza di ioni ed elettroni a questo moto forzato e la collisione delle particelle producono un riscaldamento ohmico nel plasma. Le temperature sono così elevate da rendere necessario l'isolamento del plasma dalle pareti del tubo di quarzo. Il danneggiamento dei tubi è evitato grazie a due flussi di argon. Il primo scorre nel tubo più esterno e serve al raffreddamento delle pareti di quarzo, il secondo scorre lungo le pareti nel tubo intermedio e serve a contenere il plasma e a separarlo dal tubo di quarzo e dall'iniettore. Nella spettroscopia di massa atomica, la torcia al plasma serve sia da atomizzatore che da ionizzatore. Gli ioni formati nel plasma sono poi convogliati nell'analizzatore di massa. Estrarre gli ioni dal plasma presenta tuttavia alcune difficoltà tecniche nell'ICPMS. Mentre l'ICP opera a pressione atmosferica, l'analizzatore di massa opera

in regime di quasi vuoto, con pressioni inferiori a 10^{-6} torr. L'interfaccia tra l'ICP e lo spettrometro di massa è importante per garantire che una quantità sufficiente di ioni venga trasportata all'interno dell'analizzatore ed è costituita da due coni metallici, il sampler e lo skimmer. Ogni cono ha un piccolo orifizio dal diametro di circa 1 mm, che consente il passaggio degli ioni attraverso delle lenti ioniche che li direziona verso l'analizzatore di massa. La composizione ionica del fascio di ioni che arriva all'analizzatore non varia durante questi passaggi rispetto alla composizione della regione del plasma da cui si è generato. (D. A. Skoog, 2014).

2.7.6 METODI DI CALIBRAZIONE

Nella calibrazione con standard esterni, una serie di soluzioni viene preparata separatamente dal campione. Gli standard vengono utilizzati per stabilire la funzione di calibrazione dello strumento, che viene ottenuta analizzando la risposta dello strumento in funzione delle concentrazioni note degli analiti nello standard. Il grafico viene costruito inserendo in un sistema cartesiano le risposte dello strumento contro le concentrazioni note dell'analita. La curva di calibrazione, o curva di lavoro, si ottiene interpolando i punti ottenuti matematicamente o graficamente (metodo dei minimi quadrati).

È necessario che questa curva sia lineare nell'intervallo di concentrazioni attese dell'analita. La relazione lineare viene utilizzata per calcolare le concentrazioni sconosciute degli analiti. Una volta scoperta la relazione che lega le concentrazioni note alla risposta strumentale, è possibile operare nella direzione opposta, ovvero calcolare la concentrazione del campione partendo dalla risposta strumentale. I campioni che presentano analiti in concentrazioni superiori al limite di linearità della curva devono essere diluiti ed analizzati in modo che la risposta dello strumento ricada all'interno della curva di lavoro. La concentrazione originale del campione viene calcolata tramite la retta di calibrazione, il valore risultante viene opportunamente corretto con i fattori di diluizione.

Quando vengono utilizzati degli standard esterni si presume che se nello standard e nel campione l'analita è presente nella stessa concentrazione, la risposta dello strumento sia la stessa. La risposta dello strumento da sola non è sufficiente a quantificare l'analita, ma è necessario correggere tale valore sottraendo la risposta di un bianco. Idealmente il bianco è uguale al campione, ma senza l'analita al suo interno. Questa assunzione diventa impossibile nel caso di matrici complesse. In questi casi per preparare il bianco vengono utilizzati i reagenti

e solventi in cui il campione viene disciolto durante la sua preparazione. La lettura del bianco ci dà la risposta dello strumento all'assenza dell'analita. Nella teoria questa dovrebbe essere zero, ma spesso non è così a causa di rumori di fondo nella lettura o della presenza di contaminazioni nei solventi. Anche con l'utilizzo del bianco, altri fattori possono causare errori nella costruzione della retta di calibrazione. Gli effetti matrice, dovuti alla presenza di specie estranee nel campione che non sono presenti negli standard e nei bianchi, possono causare risposte diverse da parte dello strumento a concentrazioni uguali dell'analita (D. A. Skoog, 2014).

Nella retta di calibrazione esterna e nelle analisi di tutti i campioni, è utilizzato uno standard interno, che permette di valutare puntualmente la stabilità strumentale e di avere indicazioni precise riguardo ad eventuali interferenze e derive di segnale, le quali possono essere dovute all'effetto matrice e/o dalla nebulizzazione dei campioni e dal loro passaggio nelle varie fasi dell'analisi. Lo standard interno è un elemento non presente o presente a livelli trascurabili nel campione da analizzare, che manifesta un comportamento simile a quello degli analiti di interesse e deve essere presente con un unico isotopo. In questo lavoro di tesi, lo standard interno usato per l'ICP-MS è il rodio, con un rapporto m/z intermedio (^{103}Rh), presente nei campioni a livelli trascurabili.

2.7.7 INTERFERENZE

Le interferenze che si riscontrano nella spettrometria di massa atomica si possono suddividere in due categorie principali: interferenze spettroscopiche e interferenze di matrice. Le interferenze spettroscopiche avvengono quando all'interno del plasma sono presenti delle specie chimiche con lo stesso rapporto m/z dello ione analita. La maggior parte di queste interferenze è dovuta a ioni poliatomici, isotopi di altri elementi aventi la stessa massa nominale dell'analita, ioni con cariche multiple e ioni di ossidi refrattari. Le interferenze di matrice diventano evidenti quando la concentrazione di specie all'interno della matrice supera i 500 mg/L. L'effetto è di solito un abbassamento del segnale dell'analita. Questi effetti possono essere minimizzati diluendo il campione, modificando la procedura di iniezione del campione o separando preventivamente le specie interferenti (D. A. Skoog, 2014).

2.8 CALCOLO DELL'ANOMALIA DEL CERIO

La concentrazione naturale delle terre rare, quando messa in grafico contro il loro numero atomico, forma un pattern a zig-zag con arricchimenti negli elementi di numero pari. Le

concentrazioni delle REE vengono quindi normalizzate contro la roccia sedimentaria media attuale (Post-Archean average shale PAAS) (Pourmand et al., 2012), che ha una composizione simile alla crosta continentale, la principale fonte di REE dell'acqua oceanica. Le anomalie del Ce (Ce/Ce^*) vengono calcolate basandosi sugli arricchimenti relativi con il Ce normalizzato ($[Ce]_{SN}$) e comparato con le circostanti REY non sensibili alle condizioni redox. (Lawrence and Kamber, 2006). Storicamente le anomalie sono state calcolate basandosi sulle concentrazioni di La e Pr:

$$Ce(I) = \frac{3Ce^*}{2La^* + Pr^*} \text{ (Taylor Mc Lennan, 1985)}$$

Anche La può mostrare anomalie nell'acqua di mare, quindi è stata proposta una nuova formula che evita la comparazione con il lantanio (Lawrence et al., 2006):

$$Anomalia\ Ce(II) = \frac{Ce}{Ce^*} = \frac{[Ce]_{SN}}{[Pr]_{SN}^2/[Nd]_{SN}}$$

Un terzo metodo per il calcolo delle anomalie del Ce può essere:

$$Anomalia\ Ce(III) = \frac{3Ce^*}{2La^* + Nd^*} \text{ (Pat Wilde, 1996)}$$

Il valore di cut-off utilizzato per definire un'anomalia del Ce è arbitrario, ma molti studi utilizzano un range conservativo di <0.8 per anomalie negative e >1.2 per anomalie positive.

2.9 CALCOLO DELL'ANOMALIA DEL GADOLINIO

La presenza di Gd antropogenico può essere determinata solo quando è conosciuto anche il background naturale; quindi, è necessario determinare le concentrazioni di tutte le REE per ricostruire il pattern delle REE shale-normalized (shale in questo caso è la roccia sedimentaria europea, EUS. Il tipo di roccia sedimentaria scelta per la normalizzazione non influisce sul risultato, dato che nessuna presenta alcuna anomalia del Gd). Per quantificare il Gd antropogenico, il suo background (Gd^*) viene calcolato in base alle concentrazioni normalizzate di Eu e Nd. (Katja Schmidt et al., 2019):

$$\log Gd_{SN}^* = (4 \log Eu_{SN} - \log Nd_{SN})/3$$

$$[Gd]^* = Gd_{SN}^* \times [Gd]^{shale}$$

Dove $[Gd]^{shale}$ è la concentrazione del Gd nella roccia di riferimento. La concentrazione del gadolinio antropogenico viene calcolato come la differenza tra la concentrazione misurata e la concentrazione del background misurata:

$$[Gd]_{antro} = [Gd]_{misurato} - [Gd]^*$$

2.10 ANALISI STATISTICA: CORRELAZIONE DI SPEARMAN

È stata effettuata l'analisi di correlazione per ranghi di Spearman sulle concentrazioni totali dei campioni dei canali navigabili, per verificare se le quantità presenti degli elementi fossero o meno correlate tra loro ricercando una possibile relazione monotona tra le concentrazioni delle coppie di elementi nei diversi siti.

La correlazione per ranghi di Spearman viene utilizzata per valutare la relazione tra due variabili quantitative o qualitative ordinali. Questo coefficiente di correlazione misura la forza e la direzione della relazione tra i ranghi di due variabili.

La formula utilizzata per il suo calcolo è :

$$\rho_s = 1 - \frac{6 \sum_i D_i^2}{N(N^2 - 1)}$$

Dove:

$$D_i = r_i - s_i$$

D_i è la differenza dei ranghi, essendo r_i e s_i rispettivamente il rango della prima variabile e della seconda variabile della i -esima osservazione. N è invece il numero di osservazioni.

Come risultato si ottiene un numero compreso tra +1 e -1, che indicano rispettivamente la perfetta relazione positiva o negativa tra i ranghi. Se il valore dell'indice è vicino allo zero, la relazione è debole. Per determinare se il valore di correlazione è significativamente diverso da zero, è necessario confrontare il valore calcolato con dei valori critici della variabile casuale di Spearman, consultando le apposite tavole pubblicate per differenti percentuali di significatività. Nel caso di 16 osservazioni, il valore per una significatività $\alpha = 0,01$ è di 0,635.

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 SEDIMENTI DEI CANALI NAVIGABILI DELLA LAGUNA DI VENEZIA

3.1.1 CONCENTRAZIONE TOTALE DEI LANTANIDI

I campioni di sedimenti di canali navigabili, raccolti in sei siti diversi in Laguna, rappresentano una fotografia delle concentrazioni totali e degli equilibri in essi presenti prima di eventuali operazioni di escavo. I valori di concentrazione totale dei lantanidi hanno una RSD% $\leq 10\%$. Le analisi del CRM SS-1 sono risultate accurate, con una resa media del 98%. Tutti i valori degli elementi in tracce considerati nel materiale certificato sono risultati accurati ed erano in accordo con il valore certificato con una RSD% pari a 8%.

Le analisi delle concentrazioni totali delle REEs hanno mostrato concentrazioni più elevate nei siti 3 e 4, dove le sommatorie raggiungono quasi i 30 mg/kg. I siti 1 e 2, più vicini al centro storico di Venezia, presentano valori minori, con rispettivamente 15 e 8 mg/kg di REEs. Il sito 6 invece, molto distante dagli altri, ha le concentrazioni minime (sommatoria di 1,8 mg/kg). Gli elementi maggiormente presenti sono Ce, seguito da La, Nd, Sc e Y in ordine. Meno concentrati ma comunque presenti in quantità significativa Pr, Sm, Gd, Dy, Yb, Er. Gli altri elementi sono presenti in concentrazioni molto basse. L'elemento più presente, il Ce, è utilizzato come ossido per ridurre i composti di azoto nelle marmitte catalitiche dei mezzi a motori, tra cui le barche che navigano tra i canali della laguna.

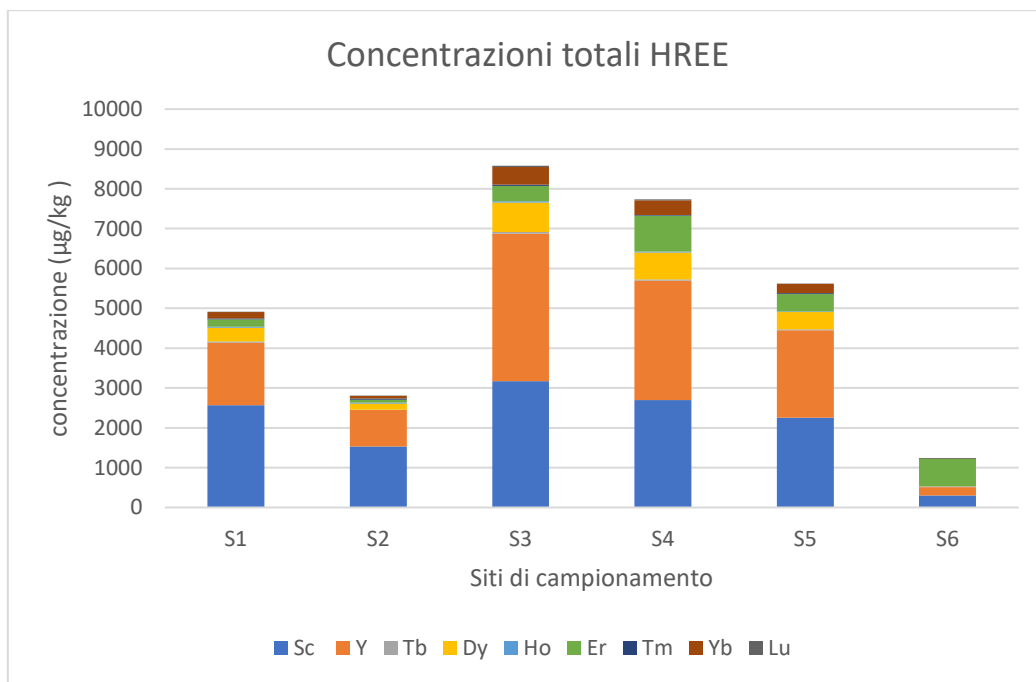
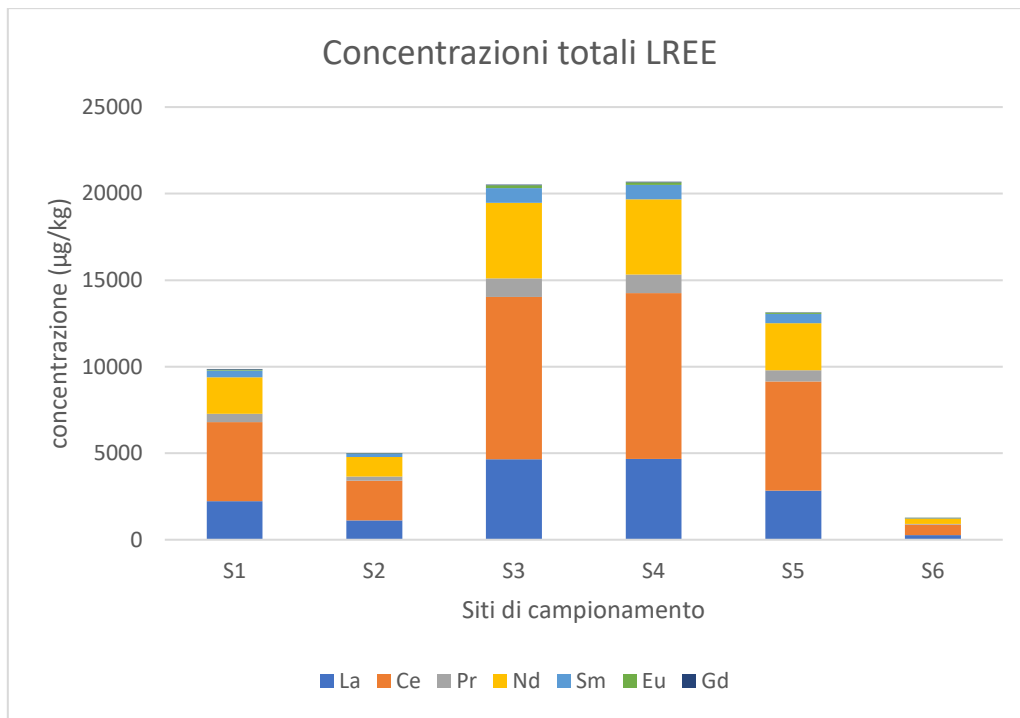


Figura 12: Sommatoria delle concentrazioni delle REE, divise tra leggere (LREE) e pesanti (HREE) nei diversi siti dei canali navigabili.

Tabella 4: Concentrazioni totali ($\mu\text{g}/\text{kg}$) delle REE, divise tra leggere (LREE) e pesanti (HREE) nei diversi siti dei canali navigabili.

Sito	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd				ΣLREE
S1	2229	4563	485	2116	389	54	36				9872
S2	1122	2287	243	1134	196	8	9				4999
S3	4660	9375	1062	4375	856	162	41				20531
S4	4672	9585	1071	4346	838	137	30				20679
S5	2840	6304	650	2725	529	76	21				13145
S6	274	604	40	301	22	0	19				1261
Sito	Sc	Y	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣHREE	
S1	2569	1564	36	346	18	187	24	161	10	4915	
S2	1533	913	9	154	20	76	28	71	6	2809	
S3	3167	3709	41	735	38	379	33	441	37	8580	
S4	2694	3000	30	680	22	899	20	365	26	7735	
S5	2253	2198	21	433	16	437	25	227	7	5617	
S6	305	205	19	4	2	698	2	1	4	1240	

3.1.2 ANALISI DELLE ANOMALIE DELLE TERRE RARE

Anomalia del cerio

Le analisi delle anomalie del Ce condotte sul sedimento dei siti durante l'inverno 2021 mostrano valori vicini a 1 o leggermente più elevati. Esistono diverse formule per il calcolo delle anomalie del Ce, la scelta su quale sia la migliore dipende dal tipo dalle caratteristiche del sedimento analizzato. Tra i siti 1 e 5 non ci sono differenze sostanziali nel risultato del calcolo delle anomalie utilizzando le tre differenti formule. Nel sito 6 invece risulta un valore dell'anomalia molto superiore utilizzando la formula Ce(II), ovvero quella che evita la comparazione con il lantanio. Questa differenza indica un probabile arricchimento proprio di questo elemento nel sito 6, che determina un abbassamento nei valori delle anomalie utilizzando le diverse formule che lo vedono al denominatore.

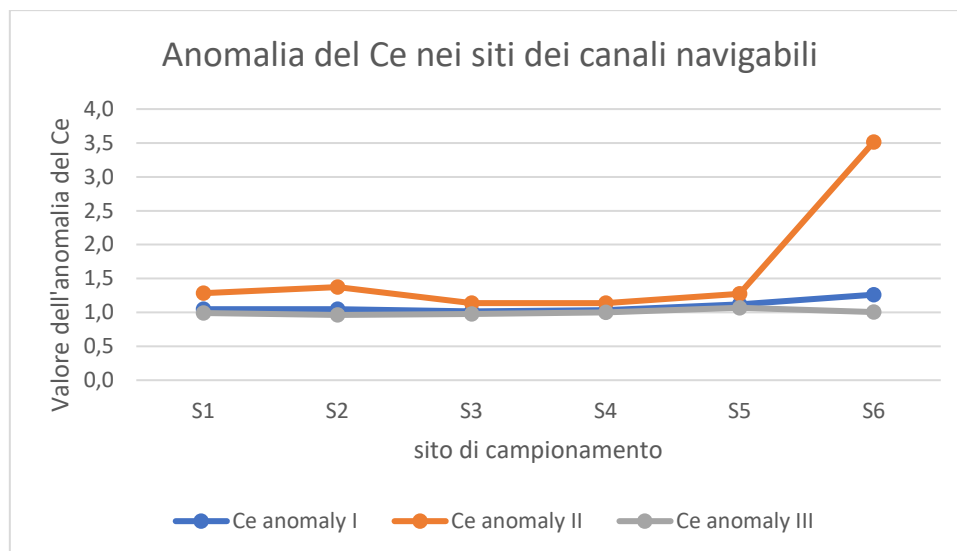


Figura 13: Valori di anomalia del Ce nei diversi siti dei canali navigabili.

Anomalia del gadolinio

L'analisi delle anomalie del gadolinio è utile per tracciare e quantificare i flussi di inquinanti che derivano dalle acque di scarico delle attività umane, data la poca efficacia degli impianti di depurazione nell'eliminazione dei composti chelati di questo elemento, utilizzati in ambito medico come agente di contrasto nelle risonanze magnetiche. I siti 1, 2 e 5 sono quelli con le concentrazioni maggiori di Gd di natura antropica. Ciò è probabilmente dovuto alla vicinanza dei siti 1 e 2 al centro storico di Venezia e alla sua area portuale, mentre per il sito 5 può essere dovuto alla vicinanza all'isola delle Tresse e alle foci dei canali provenienti da Marghera. I siti 3 e 4 invece presentano concentrazioni molto basse di Gd antropogenico, trovandosi infatti al centro del Canale dei Petroli, distante da entrambe le coste. Il sedimento del sito 6 contiene basse concentrazioni di Gd antropogenico, ma confrontando questa concentrazione con il totale del Gd contenuto nel sedimento, si nota che ne è la quasi totalità.

Tabella 5: Concentrazioni ($\mu\text{g}/\text{kg}$) di Gd totale, geogenico e antropogenico nei diversi siti dei canali navigabili.

Sito	[Gd] misurato	[Gd] geogenico	[Gd] antropogenico	% antropogenico
S1	407,40	247,56	159,84	39,23
S2	197,61	24,51	173,10	87,60
S3	808,98	841,16	-	-
S4	693,65	675,31	18,35	2,65
S5	508,65	360,52	148,13	29,12
S6	25,62	0,24	25,38	99,07

3.1.3 ANALISI STATISTICA

Dal calcolo del fattore di correlazione di Spearman possiamo vedere che in generale tutti gli elementi delle REE hanno un alto grado di correlazione tra loro. Questo non vale per il Er e Tm, il cui grado di correlazione con gli altri elementi è sempre inferiore a 0,635. Il grado di correlazione tra Er e gli altri elementi in particolare è quasi sempre inferiore a 0,2. In generale tutte le combinazioni di elementi hanno fattori di correlazione maggiori di 0,8. Oltre agli elementi già citati, anche Gd, Tb e Ho tendono ad avere fattori di correlazione invece inferiori a 0,8 con gli altri elementi. Il fattore di correlazione tra Er e Tm è inferiore a -0,635, indicando una correlazione negativa.

Tabella 6: Fattori di correlazione di Spearman tra i diversi elementi.

ELEMENTI	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Y	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Sc	0,89	0,89	0,89	0,94	0,94	0,94	0,89	0,94	0,89	0,94	0,83	0,09	0,43	0,94	1,00
La		1,00	1,00	0,94	0,94	0,94	0,66	0,94	0,66	0,94	0,71	0,37	0,26	0,94	0,89
Ce			1,00	0,94	0,94	0,94	0,66	0,94	0,66	0,94	0,71	0,37	0,26	0,94	0,89
Pr				0,94	0,94	0,94	0,66	0,94	0,66	0,94	0,71	0,37	0,26	0,94	0,89
Nd					1,00	1,00	0,77	1,00	0,77	1,00	0,77	0,20	0,49	1,00	0,94
Sm						1,00	0,77	1,00	0,77	1,00	0,77	0,20	0,49	1,00	0,94
Eu							0,77	1,00	0,77	1,00	0,77	0,20	0,49	1,00	0,94
Gd								0,77	1,00	0,77	0,54	0,09	0,26	0,77	0,89
Y									0,77	1,00	0,77	0,20	0,49	1,00	0,94
Tb										0,77	0,54	0,09	0,26	0,77	0,89
Dy											0,77	0,20	0,49	1,00	0,94
Ho												-0,14	0,60	0,77	0,83
Er													-0,66	0,20	0,09
Tm														0,49	0,43
Yb															0,94

3.1.4 STUDIO DELLA GEOSPECIAZIONE

La procedura di estrazione sequenziale del materiale certificato impiegato è risultata accurata e ripetibile (resa del 90%.) La RSD% è $\leq 10\%$.

La frazione F1 mostra le concentrazioni più elevate nel sito 1. La concentrazione di questa frazione scende nel sito 2, per poi stabilizzarsi a valori intermedi nei siti 3, 4 e 5. Nel sito 6, come anche per i totali, le concentrazioni sono comunque le più basse, anche se la differenza in questo caso è meno marcata. Questo si nota anche nel modo in cui i diversi elementi si distribuiscono nelle diverse frazioni: nel sito 1, la prima frazione contiene la maggior parte della massa dei vari elementi, mentre negli altri siti questo non accade se non per pochi elementi.

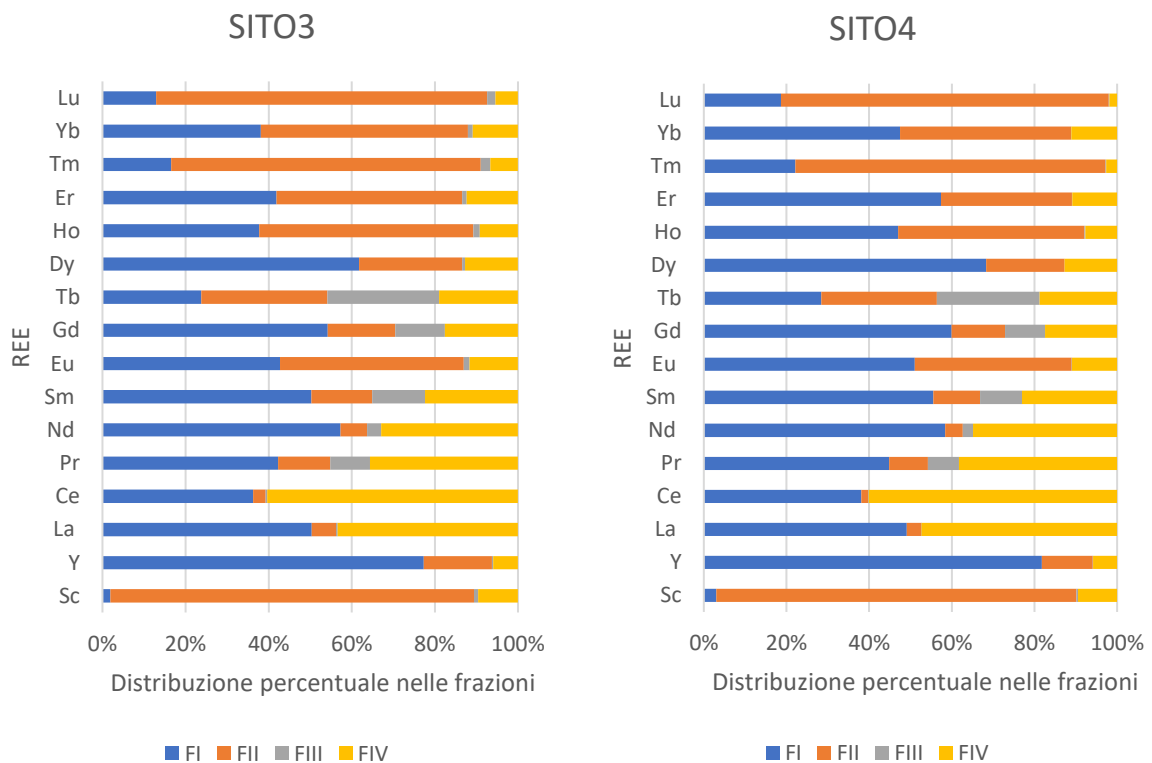
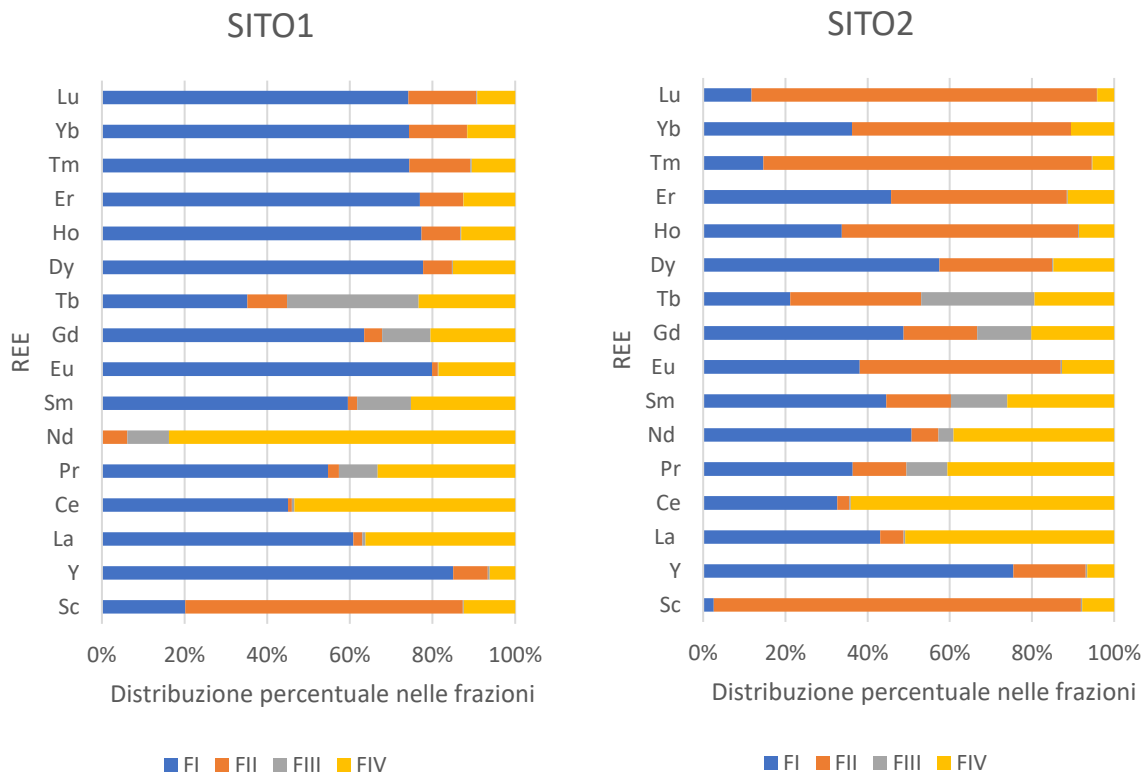
La seconda frazione F2 presenta un andamento delle concentrazioni contrapposto alla prima. I siti dal 2 al 6 hanno concentrazioni degli elementi simili tra loro nella maggior parte dei casi, e molto superiori al sito 1, dove la seconda frazione, infatti, contiene solo una piccola percentuale dell'intera massa dei vari elementi. Si può notare però in tutti i siti che gli elementi più pesanti della serie dei lantanidi tendono a concentrarsi maggiormente in questa frazione rispetto ai più leggeri: nei siti dal 2 al 6 il Lu, l'ultimo elemento della serie dei lantanidi, si concentra in questa frazione per l'80-90% della propria massa, mentre il La, il primo, solamente tra il 2 e il 6%.

La terza frazione F3 è presente in concentrazioni molto basse e non si nota un particolare andamento tra i diversi siti. Pr, Nd, Sm, Gd e Tb sono quelli più concentrati (tra 0,08 e 0,1 mg/kg) e sono presenti in concentrazioni simili in tutti i siti. Tutti gli altri sono praticamente assenti, se non per qualche aumento di concentrazione in un singolo sito, dove comunque non superano i 50 µg/kg (ad eccezione di Y nel sito 6 dove arriva a 0,14 mg/kg). La frazione 3 infatti vede i soli elementi prima citati rappresentare una parte significativa della massa totale degli elementi, con il Tb che addirittura è presente per circa un terzo in questa frazione. Tutti gli altri elementi sono rappresentati in piccolissime percentuali.

La quarta frazione F4 vede tutti i siti da 1 a 5, quelli lungo il transetto di campionamento tra Marghera e Venezia, presentare concentrazioni simili tra loro per ogni elemento. nel sito 6 invece le concentrazioni di questa frazione è inferiore. Al contrario della seconda frazione, in questo caso sono le LREE a concentrarsi maggiormente in questa frazione, con il Ce che in tutti i siti si ritrova in questa frazione per circa il 60% della propria massa totale. Gli elementi appartenenti alle HREE invece si concentrano in questa frazione per meno del 20% della propria massa.

In F4 la percentuale maggiore è degli elementi leggeri della serie dei lantanidi, con il Ce che è mediamente il più presente essendo distribuito per circa il 60% della sua massa in questa

frazione. Gli elementi con peso atomico maggiore sono presenti mediamente in percentuali inferiori a 10%. Il S6 fa eccezione, in quanto all'interno di F4 quasi non si riscontra la presenza di elementi delle terre rare, se non per Pr, Sm, Gd e Tb in cui si supera il 10%.



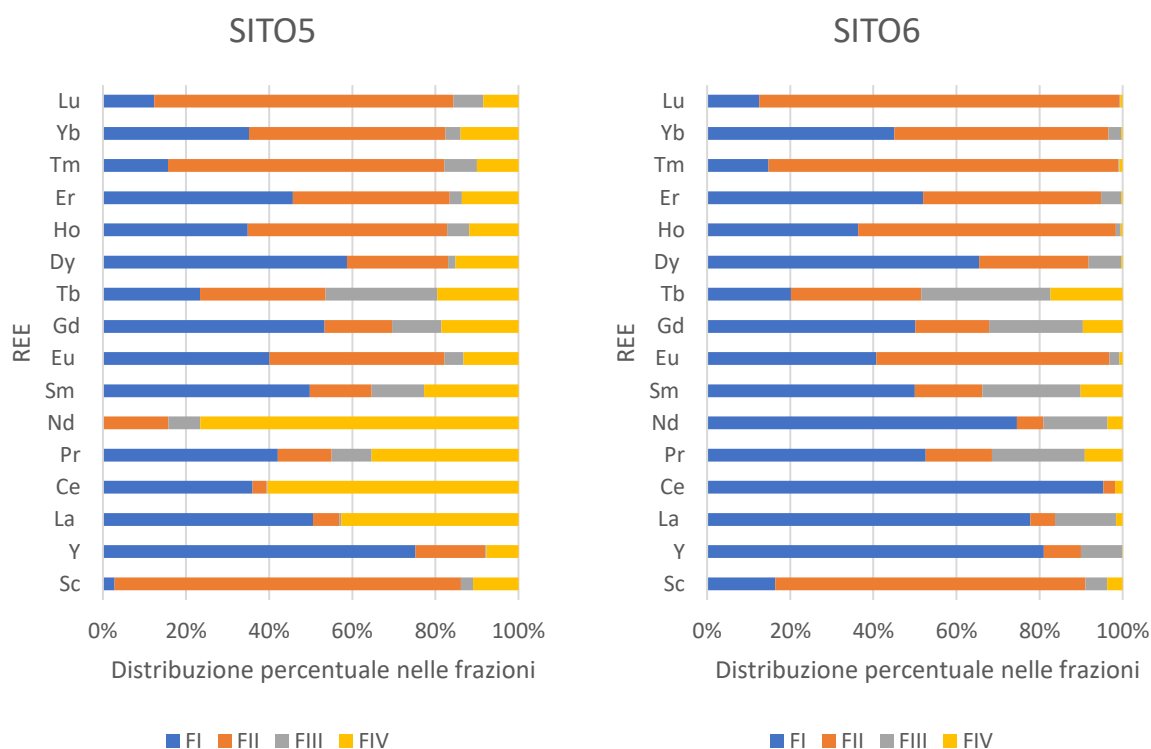


Figura 14: Distribuzione percentuale dei singoli elementi all'interno delle quattro frazioni estratte, divisi per sito di campionamento nei canali navigabili.

3.2 ANALISI DEL SEDIMENTO PRE E POST ESPERIMENTO DI BIOACCUMULO

I sedimenti per l'esperimento di esposizione, che ha avuto una durata di 14 giorni, sono stati raccolti presso gli stessi siti dei canali di Venezia. L'intento era quello di simulare il processo di dragaggio, in cui il sedimento fino alla profondità di un metro viene escavato ed omogeneizzato in maniera grossolana ed è portato al di sopra del pelo dell'acqua; questa operazione può influenzare gli equilibri tra le differenti frazioni identificate dalla procedura di estrazione sequenziale.

3.2.1 CONCENTRAZIONE TOTALE DEI LANTANIDI NEI SEDIMENTI (T0 esp e T14 esp)

I valori di concentrazione totale dei lantanidi sono accurati e ripetibili e hanno una RSD% \leq 10%.

Per quanto riguarda la concentrazione totale, essa può variare poco in relazione ad eventuali dragaggi; nei sedimenti dei siti in esame le sommatorie delle concentrazioni variano di molto poco tra le analisi dei campioni dei sei siti nei canali navigabili in Laguna e i campioni degli

stessi sedimenti utilizzati nel TO di esposizione, tranne che per la sommatoria delle HREE nel sito 6. Le concentrazioni maggiori si hanno nei siti 3 e 4 con circa 30 mg/kg REE, seguono i siti 5 e 1 le cui concentrazioni sono 19 e 17 mg/kg REE, mentre le concentrazioni più basse si trovano nei siti 2 e 6, rispettivamente con 8,7 e 3,9 mg/kg. Gli elementi maggiormente presenti sono Ce, La e Nd per le LREE, e Sc e Y per le HREE.

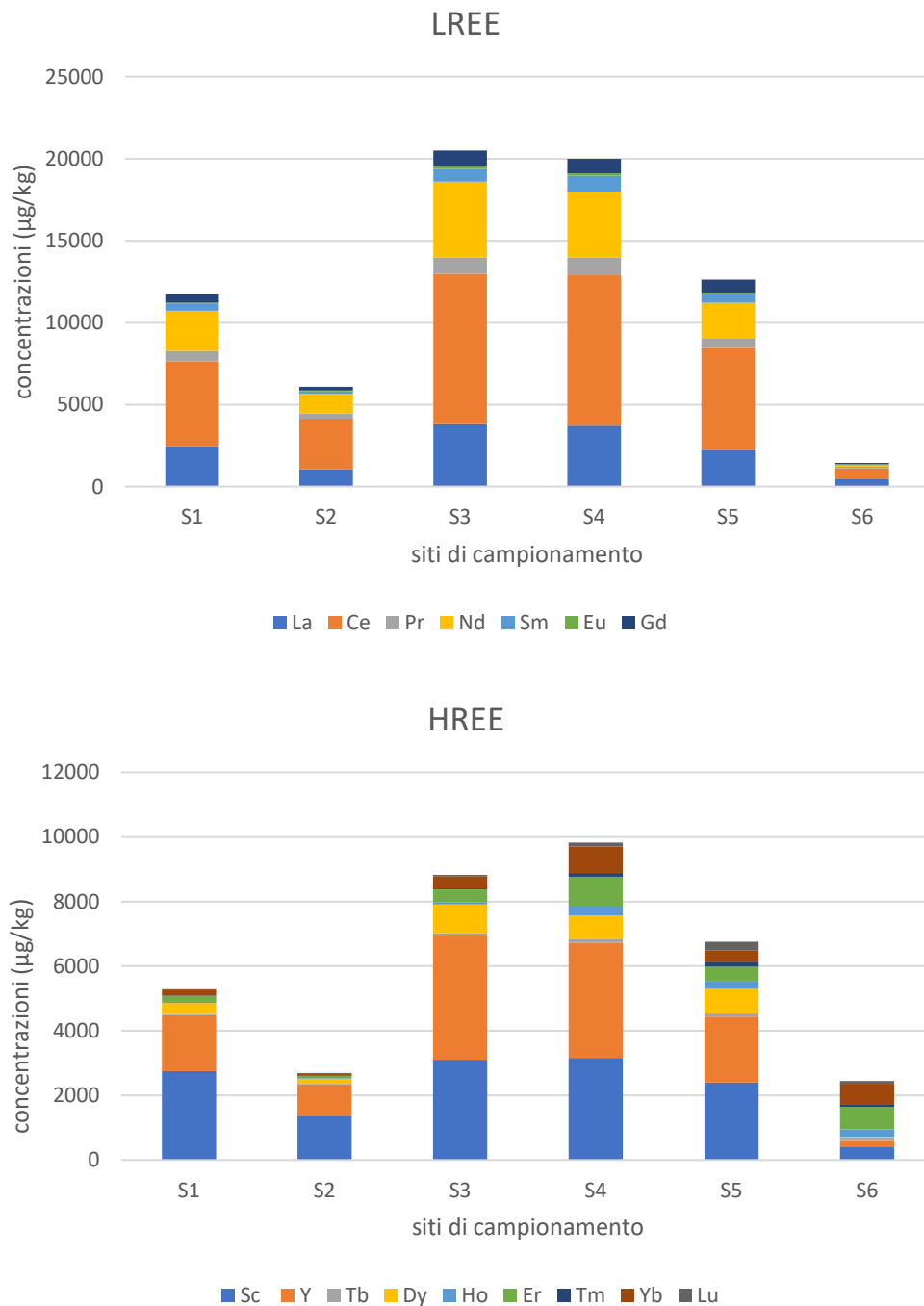


Figura 15: Sommatoria delle concentrazioni delle REE, divise tra leggere (LREE) e pesanti (HREE) nei diversi siti nel TO di esposizione.

Tabella 7: Concentrazioni totali ($\mu\text{g}/\text{kg}$) delle REE, divise tra leggere (LREE) e pesanti (HREE) nei diversi siti prima dell'esperimento di esposizione (T0 esp).

Sito	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd				ΣLREE
S1	2469	5158	649	2451	405	83	510				11725
S2	1065	3090	307	1217	117	57	224				6076
S3	3806	9167	1011	4608	783	190	930				20495
S4	3712	9176	1098	4017	946	158	890				19996
S5	2216	6229	580	2183	556	74	787				12625
S6	480	640	90	87	38	34	77				1446
Sito	Sc	Y	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣHREE	
S1	2755	1729	35	339	35	174	20	187	16	5291	
S2	1355	989	17	150	21	79	0	71	7	2689	
S3	3108	3842	66	894	64	400	35	381	35	8824	
S4	3162	3561	113	731	303	899	118	817	119	9822	
S5	2396	2040	101	762	245	437	135	360	275	6752	
S6	398	189	101	30	230	698	87	627	85	2446	

Successivamente sono state effettuate delle nuove analisi sul sedimento, dopo che questo è stato per 14 giorni all'interno degli acquari con gli organismi. Si notano delle variazioni nelle concentrazioni dei totali. Le concentrazioni nei vari siti tendono a diventare più simili tra loro. I siti 2 e 6, che inizialmente contenevano le quantità minori di REE, vedono aumentare le proprie concentrazioni rispettivamente a 14 e 10 mg/kg REE, mentre le concentrazioni in tutti gli altri siti diminuiscono. Le differenze osservate al T0 tra i vari siti sembrano essere diminuite.

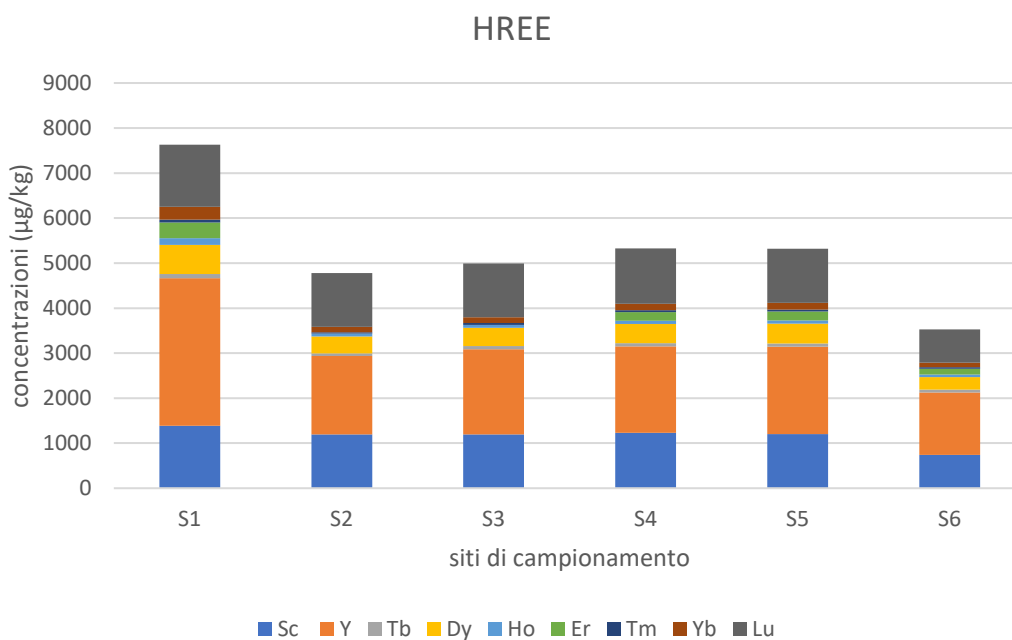
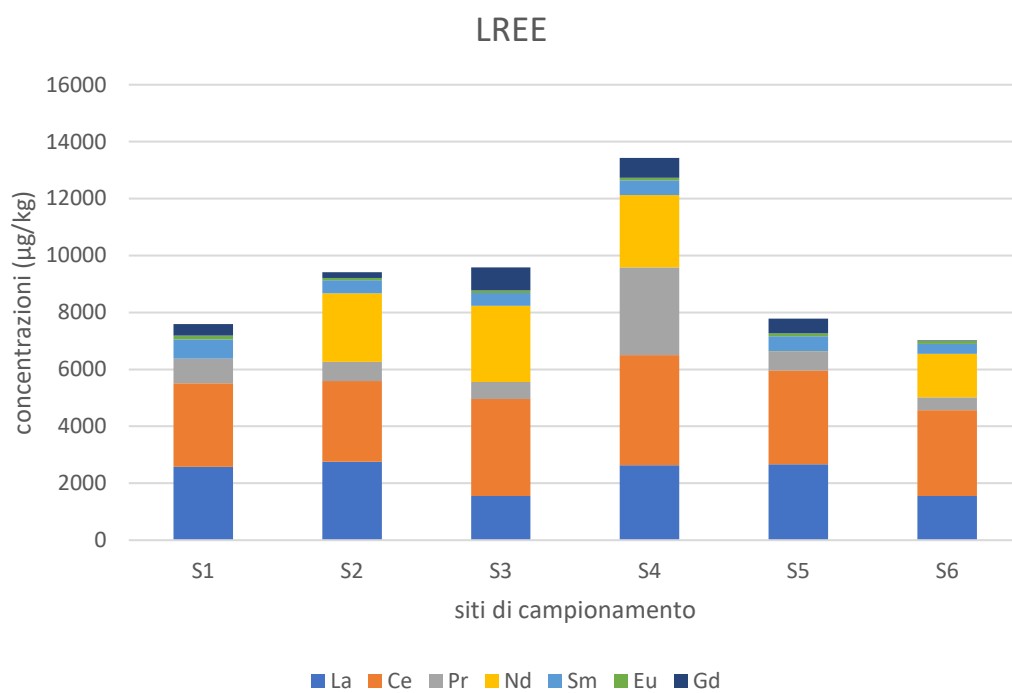


Figura 16: Sommatoria delle concentrazioni delle REE, divise tra leggere (LREE) e pesanti (HREE) nei diversi siti nel T14 di esposizione.

Tabella 8: Concentrazioni totali ($\mu\text{g}/\text{kg}$) delle REE, divise tra leggere (LREE) e pesanti (HREE) nei diversi siti dopo l'esperimento di esposizione (T14 esp).

Sito	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd			ΣLREE
S1	947	2	268	955	204	104	192			2672
S2	536	2	166	555	117	57	107			1540
S3	1251	2	355	1381	319	116	323			3748
S4	10318	22082	2414	9492	1927	386	1856			48477
S5	52	84	9	53	5	0	42			244
S6	7345	15853	1708	6829	1423	284	1441			34885
Sito	Sc	Y	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣHREE
S1	1017	1049	29	177	35	99	16	93	16	1418
S2	540	318	17	103	21	54	8	50	7	525
S3	2478	1271	59	314	64	180	35	158	34	1923
S4	7101	7534	317	1578	303	899	103	801	119	10812
S5	31	1	54	1	245	437	135	360	275	799
S6	6090	5442	256	1231	230	698	70	611	85	7981

In grafico e in tabella si può vedere il confronto tra le sommatorie delle concentrazioni precedenti e successive all'esperimento di esposizione:

Tabella 9: Confronto tra le sommatorie delle concentrazioni $\mu\text{g}/\text{kg}$ di tutte le REE prima e dopo l'esperimento di esposizione.

Sito	T0 ΣREE $\mu\text{g}/\text{kg}$	T14 ΣREE $\mu\text{g}/\text{kg}$
S1	17015,96	15224,65
S2	8765,589	14192,04
S3	29319,84	14571,27
S4	29818,55	18753,72
S5	19376,41	13100,97
S6	3892,077	10547,96

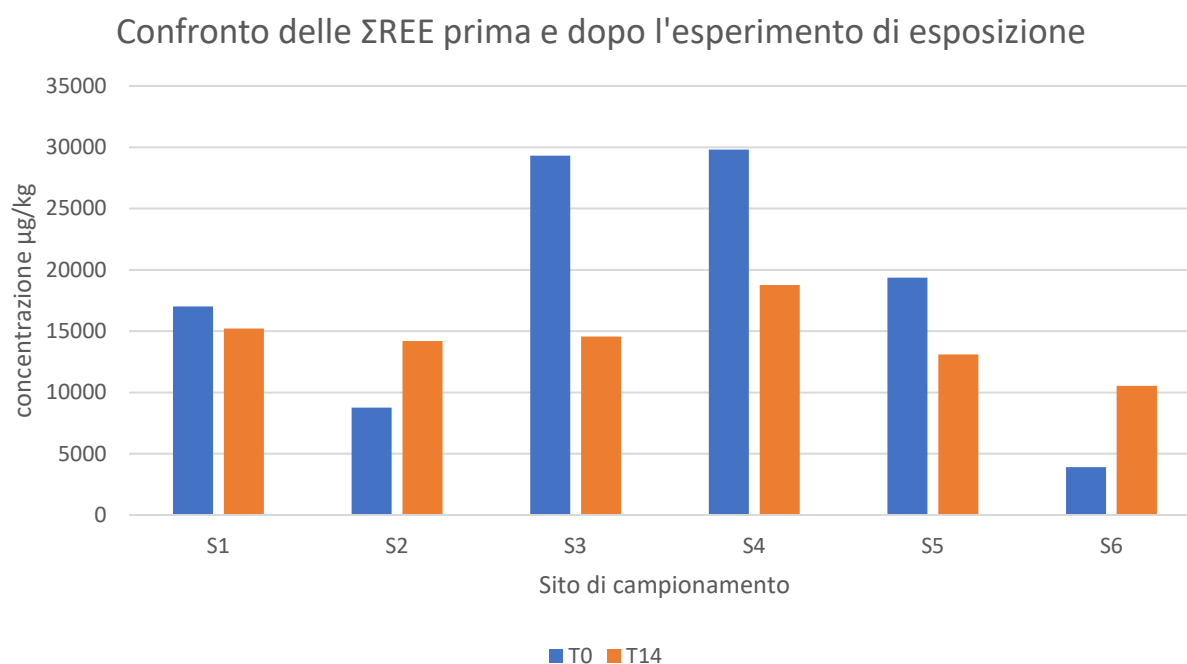


Figura 17: Confronto tra le sommatorie delle concentrazioni di tutte le REE prima e dopo l'esperimento di esposizione (dati in tabella 9).

3.2.2 GEOSPECIAZIONE

Oltre alla concentrazione totale, è stata studiata la geospeciazione al t_0 e al t_{14} dell'esperimento.

Geospeciazione al T_0

Per quanto riguarda l'accuratezza e la riproducibilità si rimanda a quanto detto nel sottocapitolo 2.5.

La frazione F1 ovvero la frazione debolmente adsorbita sulla superficie dei minerali o legata ai carbonati, è quella che mostra le concentrazioni più elevate. Questa è la frazione più facilmente mobilitata nell'ambiente e assimilata dagli organismi. Nel sito 6, il quale dovrebbe rappresentare il sito meno contaminato sito di controllo, ogni elemento è distribuito tra l'85% e il 97% in questa frazione. Fanno eccezione lo Sc che è poco presente o assente in ogni sito e Tm e Lu che sono quasi assenti in F1 nei siti 2 e 3. Gli elementi presenti in F1 con le percentuali maggiori sono quelli intermedi della serie dei lantanidi.

Le concentrazioni della F2 sono più basse di F1, ma più elevate rispetto alle altre frazioni. La percentuale aumenta per gli elementi più "pesanti" della serie dei lantanidi, Lo Sc è

maggiormente distribuito in questa frazione, che contiene tra il 60% e l'87% della massa di scandio nei diversi siti. Un'altra eccezione sono il Lu e il Tm, presenti circa per il 60% della loro massa nella seconda frazione nei siti 2 e 3.

In generale si nota la quasi totale assenza della F3 in tutti i siti, tranne che nel sito 6.

Nella frazione F4 gli elementi più pesanti sono presenti in % minori rispetto a F1 e F2 (20-30%), mentre aumenta per gli elementi più leggeri, (40% e il 60%). Fa eccezione il sito 6, dove la F4 è minima.

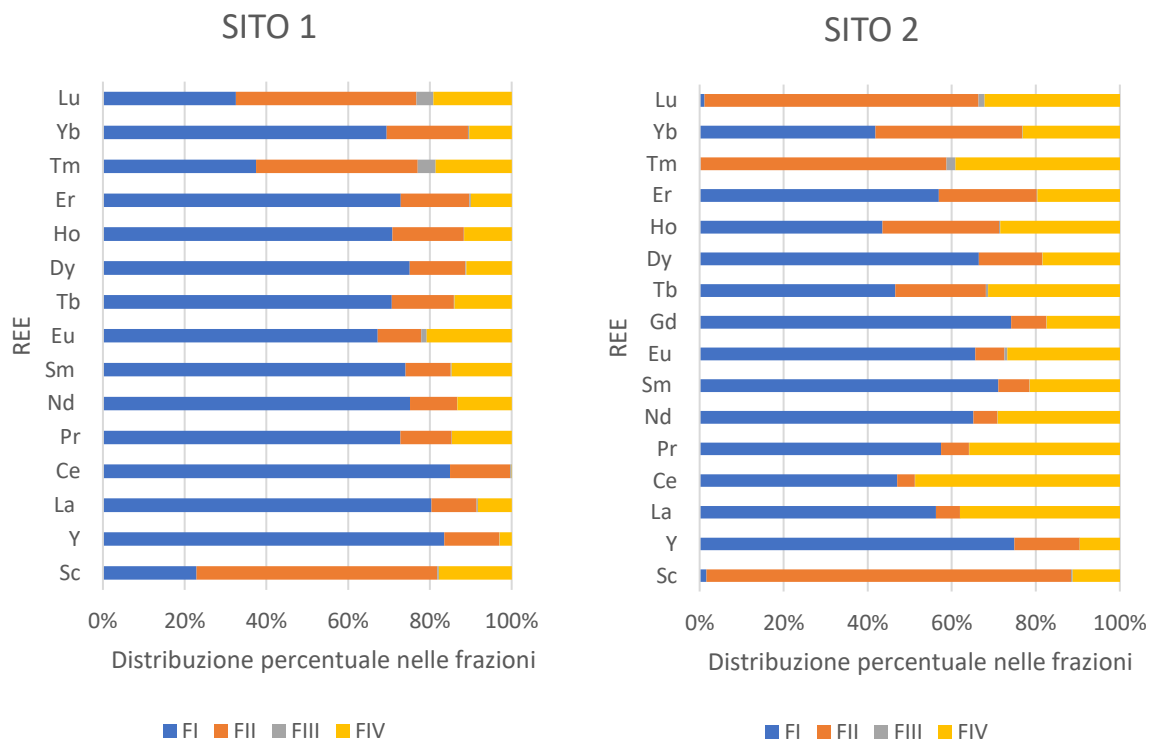




Figura 18: Distribuzione percentuale dei singoli elementi all'interno delle quattro frazioni estratte, divisi per sito di campionamento, nel T0 di esposizione.

Geospecazione al T14

Per quanto riguarda l'accuratezza e la riproducibilità si rimanda a quanto detto nel sottocapitolo 2.5.

Al termine dell'esperimento di esposizione sono state prese delle nuove aliquote di sedimento, per verificare eventuali variazioni nelle concentrazioni delle REE. I risultati variano da sito a sito, probabilmente a causa della tipologia differente di sedimento. Le due frazioni predominanti sono F1 e F4, che assieme costituiscono anche oltre il 90% della somma delle masse delle frazioni.

La frazione F2 varia tra il 5% e il 20%, tranne che per lo Sc nei siti 1-5.

F3 è rappresentata in percentuali molto basse, quasi sempre inferiori al 2% per tutti gli elementi nei siti da 1 a 5. Nel sito 6 invece costituisce mediamente tra il 10 e il 16% della massa totale dei diversi elementi.

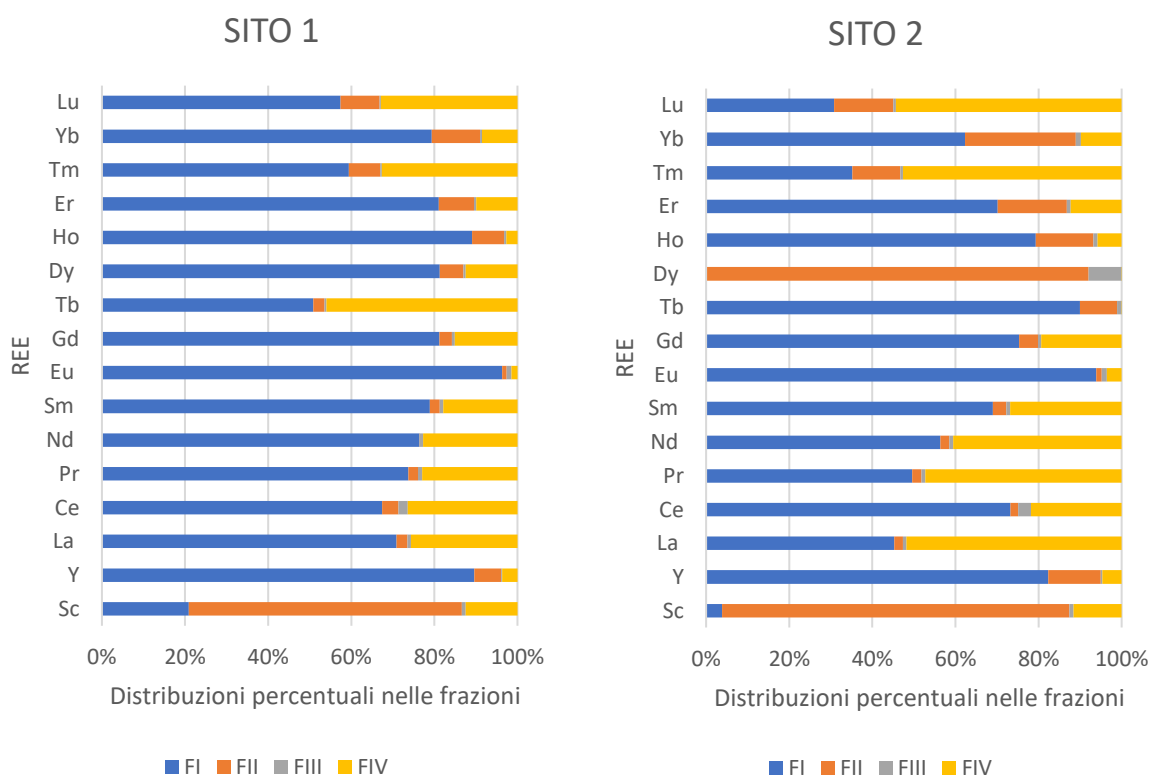




Figura 19: Distribuzione percentuale dei singoli elementi all'interno delle quattro frazioni estratte, divisi per sito di campionamento nel T14 di esposizione.

3.2.3 CONFRONTO PRE-POST ESPOSIZIONE

F1 aumenta in modo più o meno significativo per tutti gli elementi in tutti i siti esaminati alla fine dell'esperimento di esposizione (T14). Nel sito 1 F1 mostra i valori più elevati, mentre i valori minimi si osservano nel sito 6. L'unica eccezione a questa tendenza per F1 è il Ce e il Dy, che mostravano concentrazioni più elevate all'inizio dell'esposizione (T0).

La tendenza osservata per la frazione F1 si osserva anche per F2, con concentrazioni che restano invariate tra l'inizio alla fine dell'esperimento di esposizione.

A differenza di F2, alla fine dell'esperimento di esposizione si osservano variazioni nelle concentrazioni di F3 nei vari siti. Questa frazione rappresenta la frazione degli elementi legati sia ai solfuri sia alla materia organica. Con la procedura di estrazione sequenziale non è possibile discriminare tra il metallo legato ai solfuri e quello legato alla materia organica. Le variazioni del potenziale redox e dell'ossigeno possono influenzare la precipitazione o la solubilizzazione dei sali, che potrebbero poi passare nell'acqua.

Tra l'inizio e la fine dell'esperimento di esposizione non si osservano variazioni nella frazione F4.

Il dragaggio e la movimentazione dei sedimenti, quindi, agiscono sulle frazioni mobili e sulla frazione bioaccessibile, influenzando quindi la biodisponibilità degli elementi.

3.3 BODY BURDEN DELLE TERRE RARE NEGLI ESEMPLARI DI VONGOLE

Il *body burden* degli esemplari di *Ruditapes philippinarum* è stato valutato all'inizio e alla fine dell'esperimento di esposizione. Per quanto riguarda accuratezza e precisione della misura si rimanda al sottocapitolo 2.6.

I valori delle REEs alla fine dell'esperimento di esposizione risultano più bassi rispetto a quelli osservati all'inizio dell'esperimento. L'eccezione è rappresentata dagli esemplari esposti al sedimento del sito 2, dove si osserva un aumento delle REEs sia leggere sia pesanti, sebbene le REEs leggere (come La, Ce, Nd, ecc.) presentino concentrazioni più elevate.

Nonostante siano stati osservati cambiamenti nella bioaccessibilità e mobilità degli elementi in traccia, il tempo di esposizione di questo esperimento potrebbe non essere stato sufficientemente lungo da poter evidenziare eventuali fenomeni di bioaccumulo. Le diminuzioni, come gli incrementi di concentrazione, osservate tra l'inizio e la fine dell'esperimento nelle vongole esposte ai sedimenti nei vari siti potrebbero essere in realtà legate alla eventuale presenza di sedimenti all'interno del tratto gastrointestinale degli esemplari. Però la diminuzione o l'incremento potrebbero avere un andamento più casuale rispetto a quanto osservato, cioè aumento solo negli organismi esposti ai sedimenti del sito 2 e diminuzione in tutti gli altri.

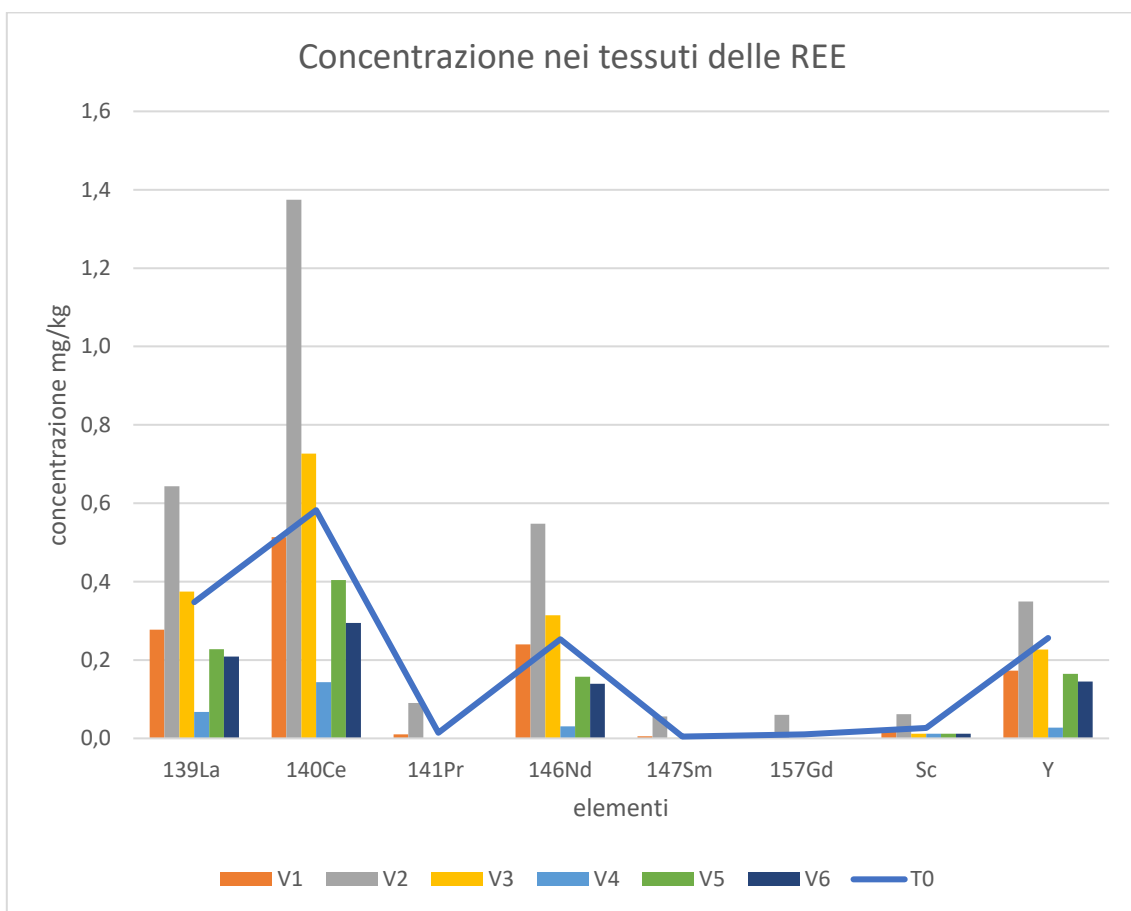


Figura 20: concentrazione di REE all'interno dei tessuti di *Ruditapes philippinarum*. Sono stati inseriti in grafico solo gli elementi presenti al di sopra del limite di rilevabilità.

4 CONCLUSIONI

4.1 ANALISI DEI SEDIMENTI DEI CANALI NAVIGABILI DELLA LAGUNA DI VENEZIA

Per quanto riguarda i sedimenti dei canali navigabili, quelli dei siti 3 e 4 mostrano i più elevati valori delle concentrazioni totali. Nel sito 6 si osservano minimi di concentrazione totale per tutti i lantanidi analizzati. Studiando la geospeciazione, si osserva che proprio il sito 6, e, mostra elevate concentrazioni della F1 bioaccessibile e delle frazioni F2 e F3 a diversa mobilità. La F1, la frazione bioaccessibile, può essere più legata alle attività antropiche rispetto alle frazioni più mobili. Poiché, concentrazioni totali più elevate di REEs potrebbero non corrispondere ad un rischio elevato per gli organismi, studiare la geospeciazione permette una valutazione più realistica del potenziale rischio per il biota, come dimostra quanto osservato nel sito 6. Questo viene confermato anche dallo studio delle anomalie del gadolinio. Infatti, nel sito 6, nonostante le concentrazioni totali di Gd siano inferiori a qualsiasi altro sito, la concentrazione di questo elemento è quasi totalmente di origine antropogenica, contrariamente ai siti 3 e 4, in cui il Gd di origine antropica è una minima percentuale del Gd totale analizzato.

Comunque, in tutti i siti si osservano elevate concentrazioni delle frazioni bioaccessibili e mobili; inoltre, le HREEs sono maggiormente presenti nelle frazioni bioaccessibili e mobili, rispetto alle LREEs.

L'analisi statistica utilizzando l'indice di correlazione di Spearman mostra che dove un dato elemento ha concentrazioni maggiori, anche gli altri elementi tenderanno ad essere presenti con concentrazioni elevate. Il fattore di correlazione di Spearman riguarda però i ranghi, non le concentrazioni reali; quindi, ci dice che la relazione tra i diversi elementi è monotona, ma ciò non implica che esista una vera e propria proporzionalità diretta tra le loro concentrazioni. Questo potrebbe significare che le fonti di input nell'ambiente sono simili per tutte le REE. Tm ed Er non appaiono invece correlati agli altri elementi, è quindi possibile che la loro fonte sia diversa. Esiste però una correlazione significativa negativa tra le loro concentrazioni, ciò significa che dove uno dei due è maggiormente concentrato, l'altro sarà poco presente.

Le REE, come gli altri inquinanti emergenti, non sono considerate nei criteri per la classificazione dei fanghi, tuttavia, le considerazioni che sono state fatte per esse valgono anche

per tutti gli altri elementi in tracce. È evidente come le concentrazioni totali non siano un indice sufficientemente accurato per determinare la tossicità di un sedimento. Il sedimento del sito 6 ad esempio contiene solo una piccola quantità di elementi delle terre rare, ma queste sono concentrate quasi esclusivamente nelle frazioni mobili, quindi più bioaccessibili e potenzialmente tossiche. Lo studio della geospeciazione degli elementi risulta necessario per approfondire la conoscenza del sedimento in esame e per la sua corretta classificazione. Questo permetterebbe di evitare che quei sedimenti in cui, seppure contenenti grandi quantità totali di certi elementi in traccia, le specie chimiche sono concentrate principalmente nelle frazioni meno mobili vengano smaltiti in discarica o inceneriti, attività che prevedono dei costi elevati. Parallelamente si eviterebbe che quei fanghi con basse concentrazioni totali ma elevata mobilità degli inquinanti contenuti possano essere riutilizzati all'interno della laguna, comportando una minaccia per l'ecosistema.

4.2 ESPERIMENTO DI ESPOSIZIONE

Gli organismi, che sono stati esposti ai sedimenti provenienti dai sei siti in esame, non hanno mostrato un aumento del *body burden* al termine dell'esperimento di esposizione, tranne che quelli esposti ai sedimenti del sito 2.

L'esperimento di esposizione aveva come obiettivo la valutazione dell'attivazione di meccanismi di stress (transcrittomica e genomica), che non sono obiettivo di studio di questo lavoro di tesi. Le variazioni osservate nel *body burden* potrebbero essere in relazione con la presenza di sedimento all'interno del tratto gastrointestinale; l'ingestione e l'escrezione delle particelle di sedimento da parte degli organismi potrebbe essere variabile, nonostante gli organismi siano della stessa classe di taglia. Sembra probabile che nella durata dell'esperimento l'acclimatazione degli organismi di *Ruditapes philippinarum* abbia influenzato la presenza (ingestione attiva o passiva) o l'assenza di particolato e/o sedimenti (escrezione) e quindi di REEs legate a queste componenti. Va però detto anche che la durata di questo esperimento di esposizione non permette di poter valutare il bioaccumulo in maniera significativa.

Per quanto riguarda i sedimenti, le concentrazioni totali all'inizio dell'esperimento (T0 esposizione) sono simili a quelle osservate nei sedimenti dei canali navigabili. Al termine dell'esperimento di esposizione, i valori delle concentrazioni totali mostrano delle variazioni. Poiché non è stata raccolta l'acqua contenuta nelle vasche degli esperimenti di esposizione, non

è possibile fare delle considerazioni approfondite sull'eventuale risospensione dei sedimenti e degli inquinanti in essi presenti.

Per lo studio di geospeciazione, si osservano variazioni nella F1, quella bioaccessibile; si possono anche osservare piccole variazioni per le altre frazioni mobili (F2 e F3). I processi digestivi che avvengono nel loro tratto digerente potrebbero aver modificato la mobilità delle frazioni, magari rendendoli bioaccessibili e rilasciandole nelle acque delle vasche. Le variazioni osservate potrebbero però dipendere anche dalle modalità di prelievo dei sedimenti dalle vasche utilizzate per i mesocosmi. Studi più approfonditi e su una scala temporale più lunga sono necessari per comprendere meglio questi processi. Le modalità con cui è stato condotto questo esperimento di esposizione non permettono di trarre delle conclusioni dai risultati delle analisi del sedimento e dei tessuti. Sono necessari studi più approfonditi e su scala temporale più lunga per comprendere meglio in che modo gli interventi di dragaggio vadano a modificare gli equilibri chimico-fisici, e quindi la geospeciazione, degli elementi all'interno dei sedimenti e per valutare se queste modifiche possano o meno aumentare la biodisponibilità e quindi la capacità delle REE di bioaccumularsi nei tessuti.

5 BIBLIOGRAFIA

- AA. VV 2010. Guidance document No. 25 ON CHEMICAL MONITORING OF SEDIMENT AND BIOTA UNDER THE WATER FRAMEWORK DIRECTIVE, COMMON IMPLEMENTATION STRATEGY FOR THE WATER FRAMEWORK DIRECTIVE (2000/60/EC)
- Aide, M.T., Aide, C., 2012. Rare earth elements: their importance in understanding soil genesis. *ISRN Soil Sci.* 2012. <https://doi.org/10.5402/2012/783876>
- Argese E, Bettiol C, Cedolin A, Bertini S, Delaney E (2003) Speciation of heavy metals in sediments of the
- Ashokkumar, S., Mayavu, P., Sampathkumar, P., Manivasagam, P., Rajaram, G., Marinebiology, C.A.S., Nadu, T., 2009. Seasonal distribution of heavy metals in the Mullipallam creek of Muthupettai mangroves (southeast coast of India). *Am. J. Sci. Res.* 4, 308–312.
- Bau, M., Dulski, P., 1996. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.* 143, 245–255.
- Bau, M., Möller, P., Dulski, P., 1997. Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling. *Mar. Chem.* 56, 123–31.
- Bau, M., Schmidt, K., Koschinsky, A., Hein, J., Kuhn, T., Usui, A., 2014. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium. *Chem. Geol.* 381, 1–9.
- Bau, M., Knappe, A., Dulski, P., 2006. Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States. *Chemie der Erde - Geochemistry* 66, 143–152.
- Bichler, A., Muellegger, C., Brünjes, R., Hofmann, T., 2016. Quantification of river water infiltration in shallow aquifers using acesulfame and anthropogenic gadolinium. *Hydrol. Process.* 30, 1742–1756.
- Butler, C., 2014. Rare earth elements: China's monopoly and implications for U.S. National Security. *Fletcher For. World Aff.* 38, 23–39.
- Caraballo, M.A.; Serna, A.; Macías, F.; Pérez-López, R.; Ruiz-Cánovas, C.; Richter, P.; Becerra-Herrera, M. Uncertainty in the measurement of toxic metals mobility in mining/mineral wastes by standardized BCR® SEP. *J. Hazard. Mater.* 2018, 360, 587–593.
- Carbognin, L., Marabini F., and Tosi, L., 1995, Land subsidence and degradation of the Venice littoral zone, Italy, in *Land Subsidence*, Barends, J.F., Brouwer, F.J.J. and Schroeder, F.H., eds, IAHS Publ. no. 234, pp. 391-402.
- Chen, Z., Mayer, L.M., 1998. Mechanisms of Cu solubilization during eposit eding. *Environ.Sci.Technol.* 32, 770–775.
- Chen, M.-H., Chen, C.-Y., 1999. Bioaccumulation of sediment-bound heavy metals in gremullet, *Liza macrolepis*. *Mar. Pollut. Bull.* 39, 239–244.
- Chen, J., Summons, R.E., 2001. Complex patterns of steroidal biomarkers in tertiary lacustrine sediments of the Biyang basin, China. *Org. Geochem.* 32, 115–126.
- Chien, C.C., Wang, H.Y., Wang, J.J., Kan, W.C., Chien, T.W., Lin, C.Y., Su, S.B., 2011. Risk of acute kidney injury after exposure to gadolinium-based contrast in patients with renal impairment. *Ren. Fail.* 33, 758–764.

- Council of the European Union (1992) Council Directive 92/43/EEC of 21 May 1992 on the conservation of natural habitats and of wild fauna and flora, Official Journal L 206 of 22/07/1992
- Daniel Rosado, José Usero, José Morillo, 2016. Ability of 3 extraction methods (BCR, Tessier and protease K) to estimate bioavailable metals in sediments from Huelva estuary (Southwestern Spain). *Marine Pollution Bulletin* 102 (2016) 65–71
- De Baar, H. J. W., German, C. R., Elderfield, H., Van Gaans, P., 1988. Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1203–19.
- D.M. 24 aprile 2013. Ridefinizione del perimetro del sito di bonifica di interesse nazionale di «Venezia (Porto Marghera)».
- Ebeling, W., Henrich, N., Klockow, M., Metz, H., Orth, H.D., Lang, H., 1974. Proteinase K from *Tritirachium album* Limber. *Eur. J. Biochem.* 47, 91–97.
- EC (2009) Directive 2009/147/EC of the European Parliament and of the Council of 30 November 2009 on the conservation of wild birds. Official Journal of the European Union L 20/7 of 26/01/2010
- Elena Ciceri, Barbara Giussani, Andrea Pozzi, Carlo Dossi, Sandro Recchia. Problems in the application of the three-step BCR sequential extraction to low amounts of sediments: An alternative validated route, *Talanta*, Volume 76, Issue 3, 2008, Pages 621-626.
- Ellis, J.I., Schneider, D.C., 1997. Evaluation of a gradient sampling design for environmental impact assessment. *Environ. Monit. Assess.* 48, 157–172.
- Fabiana Corami, Elisa Morabito, Andrea Gambaro, Paolo Cescon, Giovanni Libralato, Marco Picone, Anna Volpi Ghirardini, Carlo Barbante, 2020. Geospeciation, toxicological evaluation, and hazard assessment of trace elements in superficial and deep sediments. *Environmental Science and Pollution Research* (2020) 27:15565–15583
- Flora and Vegetation of the Italian Transitional Water System. THE LAGOON OF VENICE. Adriano Sfriso, Daniele Curiel, Andrea Rismondo. CORILA 2009
- Fundamentals of Analytical Chemistry. Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch. Nona edizione, CENGAGE 2014. Capitolo 29 pag 802-811.
- Gatto, P. and Carbognin, L., 1981, The Lagoon of Venice: Natural environmental trend and man-induced modification. *Hydrological Sciences Bulletin*, 26/4/12, pp. 379-391.
- Gavriiloaiei T, 2007. *Analiza chimica a rocilor*, Ed. Sedcom Libris, Iasi Harris D. C., 1998. *Quantitative Chemical Analysis*, 5th ed., W. H. Freeman and Co., New York, 265-368, 795-843.
- Gavriiloaiei T, 2008. Considerations on microwave-assisted digestion: towards a conceptual model. University Al. I. Cuza Iași, Faculty of Geography Geology, Department of Geology, Bd. Carol I, no 20A, 700505 Iași, Romani
- Giovanni Pagano, Marco Guida, Franca Tommasi, Rahime Oral, 2015. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements—Knowledge gaps and research prospects. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 115 (2015) 40–48.
- Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M., 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC Trends Anal. Chem.* 21, 451–467. [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00603-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00603-9).
- Guo, F., Yao, J., Wang, W.-X., 2013. Bioavailability of purified subcellular metals to a marine fish. *Environ. Toxicol. Chem.* 32, 2109e2116.

- Gwenzi, W., Mangori, L., Danha, C., Chaukura, N., Dunjana, N., Sanganyado, E., 2018. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. *Sci. Total Environ.* 636, 299–313. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.235>
- Hood, A. vS., Planavsky, N. J., Wallace, M. W., Wang, X., 2018. The effects of diagenesis on geochemical paleoredox proxies in sedimentary carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 232, 265–87. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.04.022>
- Hui Zhang, Ia Feng, Weifang Zhu, Congqiang Liu, Suqin Xu Pingping Shao, Dongsen Wu, Wenjiao Yang, Jianghong Gu, 1999. Chronic Toxicity of Rare-Earth Elements on Human Beings Implications of Blood Biochemical Indices in REE-high Regions, South Jiangxi. *Biological Trace Element Research*, Vol. 73, 2000.
- Idée, J.-M., Port, M., Medina, C., Lancelot, E., Fayoux, E., Ballet, S., Corot, C., 2008. Possible involvement of gadolinium chelates in the pathophysiology of nephrogenic systemic fibrosis: a critical review. *Toxicology* 248, 77–88.
- K Chojnacka, Wroclaw University of Technology, Wroclaw, Poland M Mikulewicz, Medical University of Wroclaw, Wroclaw, Poland
- Katja Schmidt, Michael Bau, Gila Merschel, Nathalie Tepe. Anthropogenic gadolinium in tap water and in tap water-based beverages from fast-food franchises in six major cities in Germany. *Science of the Total Environment* 687 (2019) 1401–1408.
- Larios, R., Fernández-Martínez, R. & Rucandio, I. Comparison of three sequential extraction procedures for fractionation of arsenic from highly polluted mining sediments. *Anal Bioanal Chem* 402, 2909–2921 (2012). <https://doi.org/10.1007/s00216-012-5730-3>
- Lawrence, M.G., Ort, C., Keller, J., 2009. Detection of anthropogenic gadolinium in treated wastewater in South East Queensland, Australia. *Water Res.* 43, 3534–3540.
- Lawrence, M. G., Kamber, B. S., 2006. The behaviour of the rare earth elements during estuarine mixing – revisited. *Mar. Chem.* 100, 147–61.
- Lawrence, M.G., 2010. Detection of anthropogenic gadolinium in the Brisbane River plume in Moreton Bay, Queensland, Australia. *Mar. Pollut. Bull.* 60, 1113–1116.
- Li, N., Wang, S., Liu, J., Ma, L., Duan, Y., Hong, F., 2010. The oxidative damage in lung of mice caused by lanthanoide. *Biol. Trace Elem. Res.* 134, 68–78.
- Liu, G., Cheresch, P., Kamp, D.W., 2013. Molecular basis of asbestos-induced lung disease. *Annu. Rev. Pathol.* 8, 161–187.
- Legge 7 aprile 1993 n. 360/91. Criteri di sicurezza ambientale per gli interventi di escavazione, trasporto e reimpiego dei fanghi estratti dai canali di Venezia. Ministero dell'Ambiente.
- Long, Y.-Y., Hu, L.-F., Fang, C.-R., Wu, Y.-Y., Shen, D.-S., 2009. An evaluation of the modified BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility of copper and zinc in MSW. *Microchem. J.* 91, 1–5. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2008.05.006>.
- Ma, J.Y., Zhao, H., Mercer, R.R., Barger, M., Rao, M., Meighan, T., Schwegler-Berry, D., Castranova, V., Ma, J.K., 2011. Cerium oxide nanoparticle-induced pulmonary inflammation and alveolar macrophage functional change in rats. *Nanotoxicology* 5, 312–325.

- Ma, J.Y., Young, S.H., Mercer, R.R., Barger, M., Schwegler-Berry, D., Ma, J.K., Castranova, V., 2014. Interactive effects of cerium oxide and diesel exhaust nanoparticles on inducing pulmonary fibrosis. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 278, 135–147.
- Massari, S., Ruberti, M., 2013. Rare earth elements as critical raw materials: focus on international markets and future strategies. *Resour. Pol.* 38 (1), 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2012.07.001>.
- M. Mittermüller, J. Saatz, B. Daus, A sequential extraction procedure to evaluate the mobilization behavior of rare earth elements in soils and tailings materials, *Chemosphere* 147 (2016) 155–162.
- Mayer, L.M., Schick, L.L., Self, R.F.L., Jumars, P.A., Findlay, R.H., Chen, Z., Sampson, S., 1997. Digestive environments of benthic macroinvertebrate guts: enzymes, surfactants and dissolved organic matter. *J. Mar. Res.* 55, 785–812.
- Möller, P., Knappe, A., Dulski, P., Pekdeger, A., 2011. Behavior of Gd-DTPA in simulated bank filtration. *Appl. Geochem.* 26, 140–149.
- N. J. Pekney, C. I. Davidson. Determination of trace elements in ambient aerosol samples. *Analytica Chimica Acta* 540, 269–277 (2005).
- Nothdurft, L. D., Webb, G. E., Kamber, B. S., 2004. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: Confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 263–83.
- Oral, R., Bustamante, P., Warnau, M., D'Ambra, A., Guida, M., Pagano, G., 2010. Cytogenetic and developmental toxicity of cerium and lanthanum to sea urchin embryos. *Chemosphere* 81, 194–198.
- Paramee Kumkrong, Patrick H.J. Mercier, Indu Pihilligawa Gedara, Ovi Mihai, Daniel D. Tyo, Jiang Cindy, David M. Kingston, Zolt'an Mester 2021. Determination of 27 metals in HISS-1, MESS-4 and PACS-3 marine sediment certified reference materials by the BCR sequential extraction. *Talanta* volume 221.
- Peng, R.L., Pan, X.C., Xie, Q., 2003. Relationship of the hair content of rare earth elements in young children
- Pirazzoli, P. 1974. Dati storici sul medio mare a Venezia. *Atti Acc. Sci. Istituto Bologna* 13(1): 125-148.
- Pourmand, A., Dauphas, N., Ireland, T. J., 2012. A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances. *Chem. Geol.* 291, 38–54.
- Pueyo, M., Rauret, G., Lück, D., Yli-Halla, M., Muntau, H., Quevauviller, P., López-Sánchez, J.F., 2001. Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimised three-step sequential extraction procedure. *J. Environ. Monit.* 3, 243–250.
- Qu, A., Wang, C.R., Bo, J., 2004. Research on the cytotoxic and genotoxic effects of rare-earth element holmium to *Vicia faba*. *Yi Chuan* 26, 195–201.
- Radhouan El Zrelli, Jean Yves Baliteau, Lamia Yacoubi, Sylvie Castet, Michel Grégoire, Sébastien Fabre, Vivien Sarazin, Louis Daconceicao, Pierre Courjault-Radé, Lotfi Rabaoui, 2021. Rare earth elements characterization associated to the phosphate fertilizer plants of Gabes (Tunisia, Central Mediterranean Sea): Geochemical properties and behavior, related economic losses, and potential hazards. *Science of the Total Environment* 791 (2021)

- Reid, S., Tam, J., Yang, M., Azimi, G., 2017. Technospheric mining of rare earth elements from bauxite residue (red mud): process optimization, kinetic investigation, and microwave pretreatment. *Sci. Rep.* 7 (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15457-8>.
- Rosado, D., Usero, J., Morillo, J., 2015. *Mar. Pollut. Bull.* 98, 106–114. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.008>.
- Sandroni, V., Smith, C.M.M., 2002. Microwave digestion of sludge, soil and sediment samples for metal analysis by inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 468 (2), 335–344.
- Sandroni, V., 2003. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis. *Talanta* 60 (4), 715–723.
- Smith, F.E., Arsenault, E.A., 1996. Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry. *Talanta* 43 (8), 1207–1268.
- S. Sova Barik, Raj K. Singh, Subhasish Tripathy, S.H. Farooq, Pintu Prusty. 2022. Bioavailability of metals in coastal lagoon sediments and their influence on benthic foraminifera, *Science of The Total Environment*, Volume 825, 2022, 153986.
- Taylor S. R. & McLennan S. M. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. xvi 312 pp. Oxford, London, Edinburgh, Boston, Palo Alto, Melbourne: Blackwell Scientific.
- Teatini, P. et al. Hydrogeological effects of dredging navigable canals through lagoon shallows. A case study in Venice. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 21, 5627–5646 (2017).
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851. <http://dx.doi.org/10.1021/ac50043a017>.
- The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2005. *Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations*. The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge CB4 0WF, UK.
- Thomas, P.J., Carpenter, D., Boutin, C., Allison, J.E., 2014. Rare earth elements (REEs): effects on germination and growth of selected crop and native plant species. *Chemosphere* 96, 57–66.
- Turner, A., 2000. Chemical versus enzymatic digestion of contaminated estuarine sediment: relative importance of iron and manganese oxides in controlling trace metal bioavailability. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 51, 717–728.
- Turner, A., 2006. Enzymatic mobilisation of trace metals from estuarine sediment. *Mar. Chem.* 98, 140–147.
- US Environmental Protection Agency, 2012. *Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues*. EPA 600/R-12/572. (www.epa.gov/ord).
- U.S. Geological Survey, 2020. *Mineral Commodity Summaries 2020*. <https://doi.org/10.3133/mcs2020>.
- Wang, C., Luo, X., Tian, Y., Xie, Y., Wang, S., Li, Y., Tian, L., Wang, X., 2012. Biphasic effects of lanthanum on *Vicia faba* L. seedlings under cadmium stress, implicating finite antioxidation and potential ecological risk. *Chemosphere* 86, 530–537.
- Wang, L., Wang, W.-X., 2014. Depuration of metals by the green-colored oysters (*Crassostrea sikamea*). *Environ. Toxicol. Chem.* 33, 2379e2385.

- W.-X. Wang, Julián Blasco, Peter M. Chapman, Olivia Campana, Miriam Hampel. Marine Ecotoxicology. Academic Press 2016. Pag 99-119
- Wilde et al., 1994 The whole-rock cerium anomaly: a potential indicator of eustatic sea-level changes in shales of the anoxic facies
- Wilde, Mary S. Quinby-Hunt Bernd-Dieter Erdtmann, 1996. The whole-rock cerium anomaly: A potential indicator of eustatic sea-level changes in shales of the anoxic facies. Sedimentary Geology 101(1-2):43-53.
- William Jenkins, Patricia Perone, Kyle Walker, Narasimharao Bhagavathula, Nadeem Aslam, Marissa DaSilva, Michael K. Dame, James Varani, 2011. Fibroblast Response to Lanthanoid Metal Ion Stimulation: Potential Contribution to Fibrotic Tissue Injury. Biol Trace Elem Res (2011) 144:621–635
- Zuliani, A., L. Zaggia, F. Collavini and R. Zonta 2005. Freshwater discharge from the drainage basin to the Venice Lagoon (Italy). Environ. Int. 31: 929-938.

6 SITOGRAFIA

- Espectrometria de Massas - Química Suprema (quimicasuprema.com)
- igm (istitutoveneto.org)
- www.lenntech.it/periodica/tavola-periodica.htm
- <https://www.mindat.org/>