



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA VITA E
DELL'AMBIENTE**

**Corso di Laurea Magistrale in
Rischio Ambientale e Protezione Civile**

Evoluzione del Mercurio nei sedimenti del Bacino Adriatico

Evolution of Mercury in sediments of the Adriatic Basin

Tesi di Laurea Magistrale di:

Cecilia Cerotti

Relatore:

Anna Annibaldi

Correlatore:

Federico Spagnoli

Sessione Straordinaria (Febbraio 2021)

Anno Accademico 2019/2021

Indice

Introduzione	6
---------------------------	----------

Scopo dell'atesi.....	12
------------------------------	-----------

Capitolo 1 - Antropocene

1.1 Il termine "Antropocene"	12
------------------------------------	----

1.2 Da cacciatori raccoglitori a forza geofisica mondiale	14
---	----

1.3 La grande accelerazione	16
-----------------------------------	----

1.4 Markers stratigrafici	20
---------------------------------	----

Capitolo 2 - Inquadramento territoriale: Mare Adriatico

2.1 Caratteristiche	35
---------------------------	----

2.2 Clima	40
-----------------	----

2.3 Bilancio termico	41
----------------------------	----

2.4 Circolazione	44
------------------------	----

2.5 Apporti fluviali	51
----------------------------	----

2.6 Litologia dei sedimenti	55
-----------------------------------	----

Capitolo 3 - I sedimenti

3.1 La disciplina della bonifica dei sedimenti contaminati	61
3.2 Caratteristiche	63
3.3 Vie di esposizione ai contaminanti nei sedimenti	67

Capitolo 4 - Metalli pesanti

4.1 Generalità	70
4.2 Il comportamento dei metalli nei sedimenti	72

Capitolo 5 - Il mercurio

5.1 Caratteristiche chimico – fisiche	78
5.2 Ciclo biogeochimico	81
5.3 Fonti di provenienza.....	84
5.4 Speciazione chimica	86
5.5 Tossicità	88
5.6 Quadro normativo.....	90

Capitolo 6 - Materiali e metodi

6.1 Area di studio	92
6.2 Caratterizzazione in situ dei campioni	95

6.3 Subcampionamento delle carote.....	99
6.4 Determinazione del mercurio (Hg)	104
6.5 Determinazione dell'alluminio (Al)	110
 Capitolo 7- Discussioni e risultati	
7.1 Mercurio (Hg) e alluminio (Al)	112
7.2 Metodologie XRF a confronto	126
7.3 Datazione radiometrica (^{210}Pb)	129
 Conclusioni	 136
Allegati	137
 Bibliografia e Sitografia	 141

Introduzione

L'ambiente marino e costiero è un sistema nel quale confluiscono elementi ecosistemici complessi caratterizzati da un'alta concentrazione di biodiversità, da un forte dinamismo tra gli elementi e da una esposizione all'uso intensivo per lo sviluppo di attività antropiche capaci di trarre risorse dalla dualità terra e mare. Le attività umane che esercitano pressioni sull'ambiente marino - costiero sono rappresentate dalla crescente urbanizzazione delle aree costiere, dal turismo, dall'agricoltura, dal traffico marittimo, dall'industria, dalla pesca, dalla maricoltura e dalle infrastrutture portuali e dallo sfruttamento minerario (sabbie per ripascimento, estrazione di idrocarburi).

Dagli anni '50 ad oggi, si è assistito ad un progressivo incremento delle attività artigianali ed industriali sia in zone costiere che interne, utilizzando al meglio i collegamenti di viabilità e la disponibilità di risorse naturali quali, ad esempio l'acqua (ponendosi per esempio in prossimità di corsi fluviali). Si è anche sviluppata una rete di trasporti che ha prediletto, per probabili vantaggi economici, la via del mare favorendo così la creazione di porti attrezzati per le attività di carico/scarico e trasferimento delle merci. Il mare è stato quindi interessato da fenomeni di contaminazione delle acque e dei sedimenti per effetto dei notevoli traffici marittimi e, essendo il recettore finale di tutte le acque reflue scaricate (civili e industriali), attraverso fiumi e reti fognarie, commerciali ed urbani, ne ha subito tutti gli effetti

negativi per gli inquinanti fisici, chimici e microbiologici che hanno interessato anche i sedimenti marini.

I sedimenti svolgono una funzione di "trappola", ossia rappresentano il recettore finale per quasi tutti i composti chimici organici e inorganici immessi nell'ecosistema marino attraverso i corsi d'acqua e gli scarichi a mare. All'interno dell'ambiente marino, i fondali costituiscono quindi i siti preferenziali di accumulo per molte sostanze inquinanti e spesso conservano a lungo gli effetti degli eventi di contaminazione verificatisi nel tempo. In altri termini i sedimenti marini sono i ricettori finali e accumulatori del materiale particolato sedimentabile che transita nella sovrastante colonna d'acqua e che, a sua volta, può rappresentare una potenziale fonte d'inquinamento della matrice acquosa sovrastante e dell'ecosistema stesso a vari livelli trofici, anche attraverso la catena alimentare.

I sedimenti (marini e fluviali) formano una matrice complessa e variabile nel tempo, dove i processi biogeochimici, biologici e di bioturbazione influenzano la concentrazione degli inquinanti. I primi centimetri di sedimento superficiale rappresentano la parte attiva che interagisce con la colonna d'acqua, mentre gli strati più profondi hanno interazioni limitate con l'interfaccia e forniscono una registrazione degli eventi passati.

Il rispetto di determinati parametri qualitativi delle acque marine deve ritenersi funzionale sia alla tutela dell'uso pubblico del mare che della salubrità dell'ambiente e dei cittadini. Al fine di tutelare questa risorsa la legislazione europea e italiana ha

fissato protocolli di monitoraggio e limiti predeterminati, il cui eventuale superamento si pone come presupposto sia per l'implementazione di specifici piani di intervento per la riduzione degli stress riscontrati che per l'adozione dei discendenti atti amministrativi volti ad interdire o limitare l'utilizzo delle acque marittime.

Il 17 giugno 2008 il Parlamento Europeo, insieme al Consiglio dell'Unione Europea hanno emanato la Direttiva quadro 2008/56/CE sulla strategia per l'ambiente marino, recepita in Italia con il d.lgs. n. 190 del 13 ottobre 2010. La "Marine Strategy" nasce dalla crescente consapevolezza delle sempre più elevate pressioni antropiche sugli ecosistemi marini e sulla necessità di tutelare l'ambiente marino e ripristinare il suo buono stato di salute ove necessario. L'obiettivo della direttiva è il raggiungimento del GES "Good Environmental Status" delle acque marine comunitarie entro il 2020. Per buono stato ambientale delle acque marine si intende la capacità di preservare la diversità ecologica e la produttività, mantenendo l'utilizzo dell'ambiente marino entro i livelli di sostenibilità affinché venga salvaguardato il potenziale per gli usi e le attività delle generazioni presenti e future.

A tale scopo la Marine Strategy individua 11 descrittori che definiscono il buono stato ambientale una volta raggiunto:

Descrittore 1: La biodiversità è mantenuta. La qualità e la presenza di habitat nonché la distribuzione e l'abbondanza delle specie sono in linea con le prevalenti condizioni fisiografiche, geografiche e climatiche.

Descrittore 2: Le specie non indigene introdotte dalle attività umane restano a livelli che non alterano negativamente gli ecosistemi.

Descrittore 3: Le popolazioni di tutti i pesci, molluschi e crostacei sfruttati a fini commerciali restano entro limiti biologicamente sicuri, presentando una ripartizione della popolazione per età e dimensioni indicativa della buona salute dello stock.

Descrittore 4: Tutti gli elementi della rete trofica marina, nella misura in cui siano noti, sono presenti con normale abbondanza e diversità e con livelli in grado di assicurare l'abbondanza a lungo termine delle specie e la conservazione della loro piena capacità riproduttiva.

Descrittore 5: È ridotta al minimo l'eutrofizzazione di origine umana, in particolare i suoi effetti negativi, come perdite di biodiversità, degrado dell'ecosistema, fioriture algali nocive e carenza di ossigeno nelle acque di fondo.

Descrittore 6: L'integrità del fondo marino è ad un livello tale da garantire che la struttura e le funzioni degli ecosistemi siano salvaguardate e gli ecosistemi bentonici, in particolare, non abbiano subito effetti negativi.

Descrittore 7: La modifica permanente delle condizioni idrografiche non influisce negativamente sugli ecosistemi marini.

Descrittore 8: Le concentrazioni dei contaminanti presentano livelli che non danno origine a effetti inquinanti.

Descrittore 9: I contaminanti presenti nei pesci e in altri prodotti della pesca in mare destinati al consumo umano non eccedono i livelli stabiliti dalla legislazione comunitaria o da altre norme pertinenti.

Descrittore 10: Le proprietà e le quantità di rifiuti marini non provocano danni all'ambiente costiero e marino.

Descrittore 11: L'introduzione di energia, comprese le fonti sonore sottomarine, è a livelli che non hanno effetti negativi sull'ambiente marino.

Nell'ambito degli impegni assunti dall'Italia a livello internazionale e comunitario il D.lg. 13 Ottobre 2010, n. 190 ha istituito un quadro diretto all'elaborazione di strategie per l'ambiente marino e all'adozione delle misure necessarie a conseguire e a mantenere un buono stato ambientale entro il 2020. Secondo il citato D.lg. 190/2010 il buono stato ambientale delle acque marine si consegue quando le stesse presentano la diversità ecologica e la vitalità di mari e oceani puliti, sani e produttivi nelle proprie condizioni intrinseche e quando l'utilizzo dell'ambiente marino si svolge in modo sostenibile, salvaguardandone le potenzialità per gli usi e le attività delle generazioni presenti e future; ai sensi dell'art. 9 del D.lg. 190/2010 il buono stato ambientale viene dunque definito sulla base di determinati descrittori qualitativi:

a) la struttura, la funzione ed i processi degli ecosistemi che compongono l'ambiente marino, unitamente ai fattori geografici, geologici e climatici, consentano a tali

ecosistemi di funzionare pienamente e di mantenere la loro resilienza ad un cambiamento ambientale dovuto all'attività umana;

b) le specie e gli habitat marini siano protetti in modo tale da evitare la perdita di biodiversità dovuta all'attività umana e da consentire che le diverse componenti biologiche funzionino in modo equilibrato;

c) le caratteristiche morfologiche e fisico-chimiche degli ecosistemi, incluse le modifiche alle stesse causate dalle attività umane nella zona interessata, siano compatibili con le condizioni indicate nelle lettere a) e b);

d) gli apporti di sostanze ed energia, compreso il rumore, nell'ambiente marino, dovuti ad attività umane, non causino effetti inquinanti.

Tra le cause principali di inquinamento dei sedimenti marini vi è la presenza dei metalli pesanti, come il mercurio (Hg), il cadmio (Cd), l'arsenico (As), il cromo (Cr), il tallio (Tl) ed il piombo (Pb), caratterizzati da densità relativamente alta, tossicità in presenza di basse concentrazioni, processi di persistenza e di bioaccumulo.

L'analisi quantitativa del mercurio nei sedimenti risulta di primaria importanza in quanto l'elemento è stato definito nella Direttiva Quadro Acque 2000/60/CE come una sostanza pericolosa prioritaria, a causa della riconosciuta tossicità della sua forma organica più importante, il metilmercurio, della facilità con cui tale forma interagisce con la componente biologica e, in particolare, del pericolo di bioaccumulo nella catena alimentare acquatica.

Scopo della tesi

Questo studio di tesi si prefigge di effettuare una valutazione sullo stato dei sedimenti del Mare Adriatico, prelevati durante la campagna oceanografica PERTRE, acronimo che indica la terza missione del progetto europeo “Perseus”, condotta dal 16 Settembre 2016 al 4 Ottobre 2016 dai ricercatori dell’Istituto IRBIM-CNR di Ancona, per effettuare una caratterizzazione chimica attraverso la determinazione del contenuto di mercurio nella stratigrafia degli stessi.

Capitolo 1 – Antropocene

1.1 Il termine “Antropocene”

La denominazione di una nuova era geologica, che segnerebbe la fine dell’Olocene e dei 12.000 anni di equilibrio climatico di cui ha goduto il pianeta dopo l’ultima era glaciale, è tuttora controversa. Si stanno cercando le evidenze stratigrafiche che attesterebbero la legittimità del termine Antropocene, lanciato intorno al 2000 da Paul Crutzen e Eugen Stoermer (*Subramanian 2019*). L’Antropocene Working Group (AWG), diretto da Jan Zalasiewicz, promette di trovare il “chiodo d’oro” (golden spike) entro il 2020, la decisiva traccia chimica o biologica del cambiamento globale

in atto del Sistema Terra e della conseguente transizione da una delle unità del tempo geologico (era, età, epoca) a un'altra (*Swindles et al., 2015*).

Solo così, dopo una complessa procedura, l'Antropocene potrà essere inserito nella Geological Time Scale, la sequenza temporale formalizzata dagli scienziati e corrispondente ai 4,5 bilioni di anni di storia del nostro pianeta (*Zalasiewicz, et al., 2020*).

L'Antropocene è diventato un termine ampiamente adottato sia dalla comunità scientifica che dai media. Riflette l'attuale momento della storia della Terra, quando le attività umane sono diventate una delle forze dominanti che modellano il pianeta, il che implica che potrebbe essere necessaria una nuova divisione temporale geologica (*Swindles et al., 2015*).

L'Antropocene viene anche definito come un fenomeno scientifico, culturale, politico e sociale ad alto potenziale simbolico che ha suggerito un nuovo modo di considerare il turbamento causato dagli esseri umani nella dinamica globale del sistema Terra. Ciò che sta accadendo è un passaggio di fase senza precedenti, una rottura radicale con ogni idea di evoluzione e di progresso nella storia umana e non umana, che rende obsoleta l'espressione "cambiamento climatico" e invita a parlare di "cambiamento globale" (*Hamilton 2016*).

1.2 Da cacciatori raccoglitori a forza geofisica mondiale

Per oltre il 90% della sua storia di circa 160.000 anni, l'Homo Sapiens è esistito come solo cacciatore-raccoglitore (Gowdy & Krall, 2013). Durante questo periodo i nostri antenati avevano un piccolo impatto sull'ambiente, attraverso l'agricoltura o la caccia della mega-fauna durante l'ultimo Pleistocene. Tuttavia, questi impatti umani non erano registrabili su scala globale, e il funzionamento del sistema terra ha continuato più o meno invariato. Circa 10.000 anni fa vicino al sorgere dell'Olocene, l'agricoltura si sviluppò in quattro diverse parti del mondo. Questo passo portò ad uno stile di vita più sedentario e allo sviluppo di villaggi e città, e alla creazione di civiltà complesse che erano presenti su grandi regioni. Le prime attività agricole possono aver avuto un effetto apprezzabile sul funzionamento del Sistema Terra tramite l'aumento della concentrazione di CO₂ atmosferica (Ruddiman, 2003), ma l'aumento non è stato sufficiente per aumentare la concentrazione di CO₂ al di là della sua variabilità naturale (Steffen et al., 2007). Intorno al XIX secolo l'era industriale è iniziata con un notevole incremento nell'uso dei combustibili fossili, e per questo molti ecosistemi sono stati convertiti da selvaggi ad antropici, passando la soglia del 50% all'inizio del XX secolo (Ellis et al., 2010). Tutto questo portò ad una migliore produzione alimentare, ad un miglioramento a livello sanitario sia per la salute umana sia per gli ambienti urbani e ad una conseguente e più veloce crescita della popolazione, con un aumento delle speranze di vita e di benessere. I sistemi di produzione basati sui combustibili fossili hanno migliorato la produzione di beni, e il

consumo ha cominciato a crescere con la popolazione. La rapida espansione del consumo di carburante fossile ha fatto alzare lentamente la concentrazione di CO₂ in atmosfera, e all'inizio del XX secolo la concentrazione di CO₂ era chiaramente al di sopra del limite della normale concentrazione presente durante tutto l'Olocene (Steffen et al.,2011).

Il grafico riportato in *Figura 1*, mostra l'anidride carbonica media mensile misurata al Mauna Loa Observatory, Hawaii. I dati sull'anidride carbonica sul Mauna Loa costituiscono il record più lungo di misurazioni dirette di CO₂ nell'atmosfera. Furono avviati da C. David Keeling della Scripps Institution of Oceanography nel marzo del 1958 in una struttura della National Oceanic and Atmospheric Administration (Keeling, 1976). La NOAA iniziò le proprie misurazioni di CO₂ nel maggio del 1974 e da allora sono state eseguite parallelamente a quelle effettuate da Scripps (Thoning, 1989).

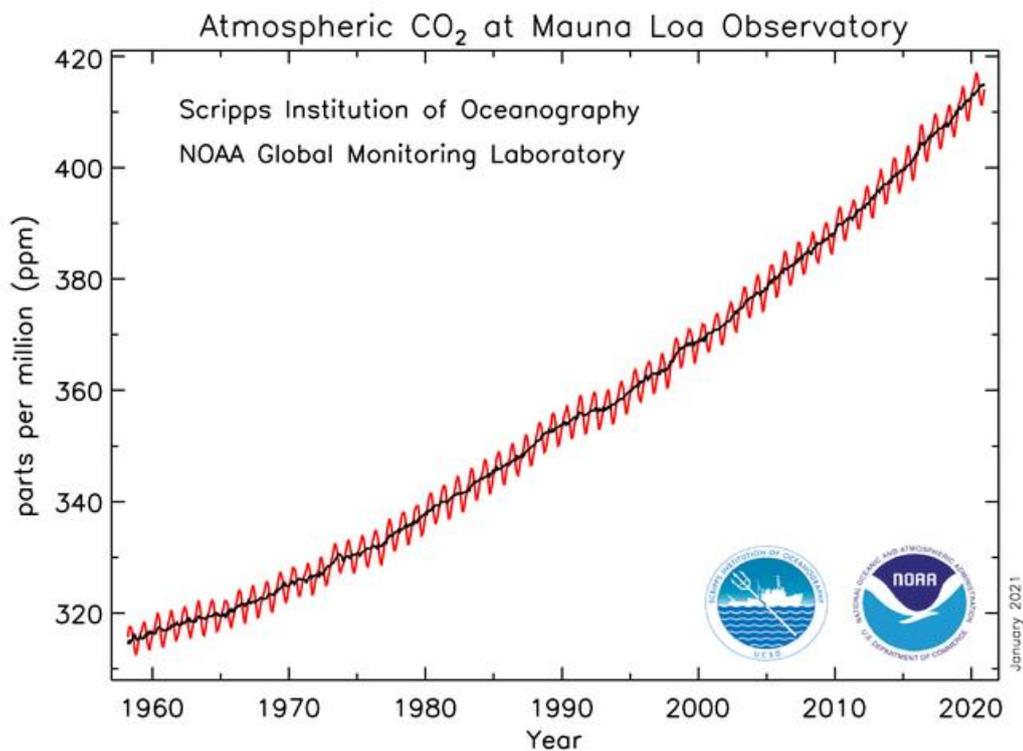


Figura 1. Concentrazioni medie mensili di CO₂ rilevate presso il Mauna Loa Observatory, Hawaii (NOAA, National Oceanic & Atmospheric Administration, 2009).

1.3 La grande accelerazione

La rimarcabile discontinuità dello sviluppo umano a metà del ventesimo secolo definisce l'inizio della seconda fase dell'Antropocene. Questo periodo è definito la Grande Accelerazione (Hibbard et al., 2006) come mostrato in Figura 2: la popolazione mondiale si è triplicata, ma l'economia globale e il consumo di materia prima sono cresciuti molto più velocemente (Steffen et al., 2011).

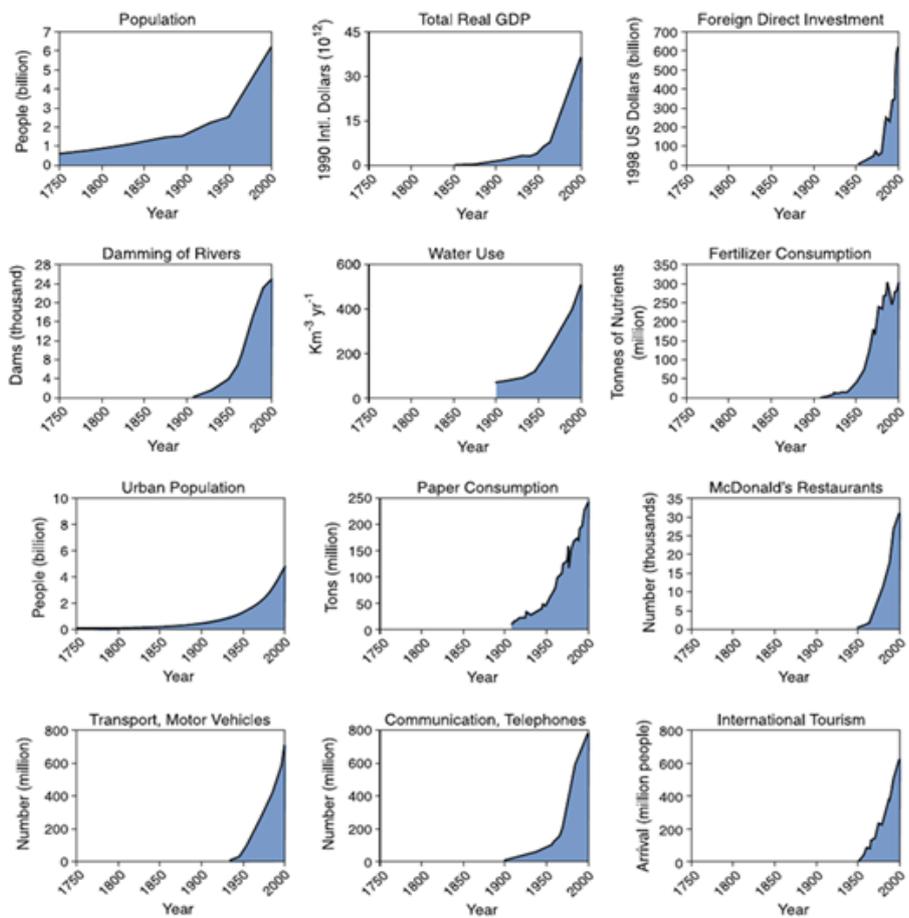


Figura 2. Tassi crescenti dell'evoluzione delle attività umane dall'inizio della rivoluzione industriale al 2000. Gli aumenti significativi nei tassi di evoluzione si verificarono intorno al 1950, e come illustrato negli ultimi 50 anni abbiamo avuto un periodo di cambiamento drammatico e senza precedenti nella storia umana (Steffen et al., 2011).

Un modo semplice per stimare l'impatto complessivo della Grande Accelerazione sull'ambiente globale è tramite il fattore IPAT, dove il risultato è l'aggregazione dei cambiamenti nella popolazione, nel benessere (indicatore del consumo) e nelle tecnologie. Il volume del contenitore di Figura 3 mostra l'impatto generale (I) dato dal prodotto dei tre drivers (P: population, A: affluence T: technology). L'enorme aumento del volume della scatola 1950-2011 rispetto al periodo 1900-1950 rappresenta la Grande Accelerazione. Molto evidente è anche il cambiamento di

importanza relativo ai fattori. Dal 1900-1950 la popolazione, il consumo e la tecnologia hanno avuto effetti più o meno uguali, mentre dal 1950 ad oggi gli aumenti dei consumi e di tecnologia sono diventati i fattori guida dominanti per quanto riguarda l'impatto ambientale (Kolbert, 2017).

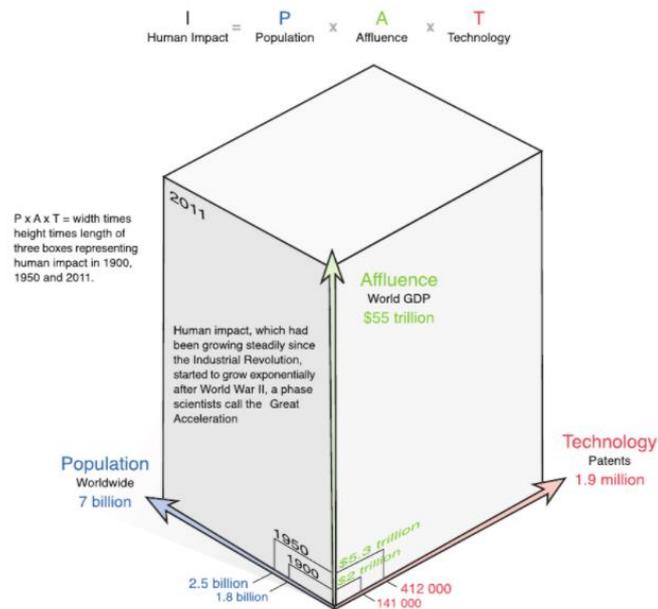


Figura 3. $I = PAT$ identifica i cambiamenti dal 1900 ad oggi. Si noti la differenza di volume tra il periodo 1900-1950 e il periodo 1950-2011, che rappresenta la Grande Accelerazione (Kolbert, 2017).

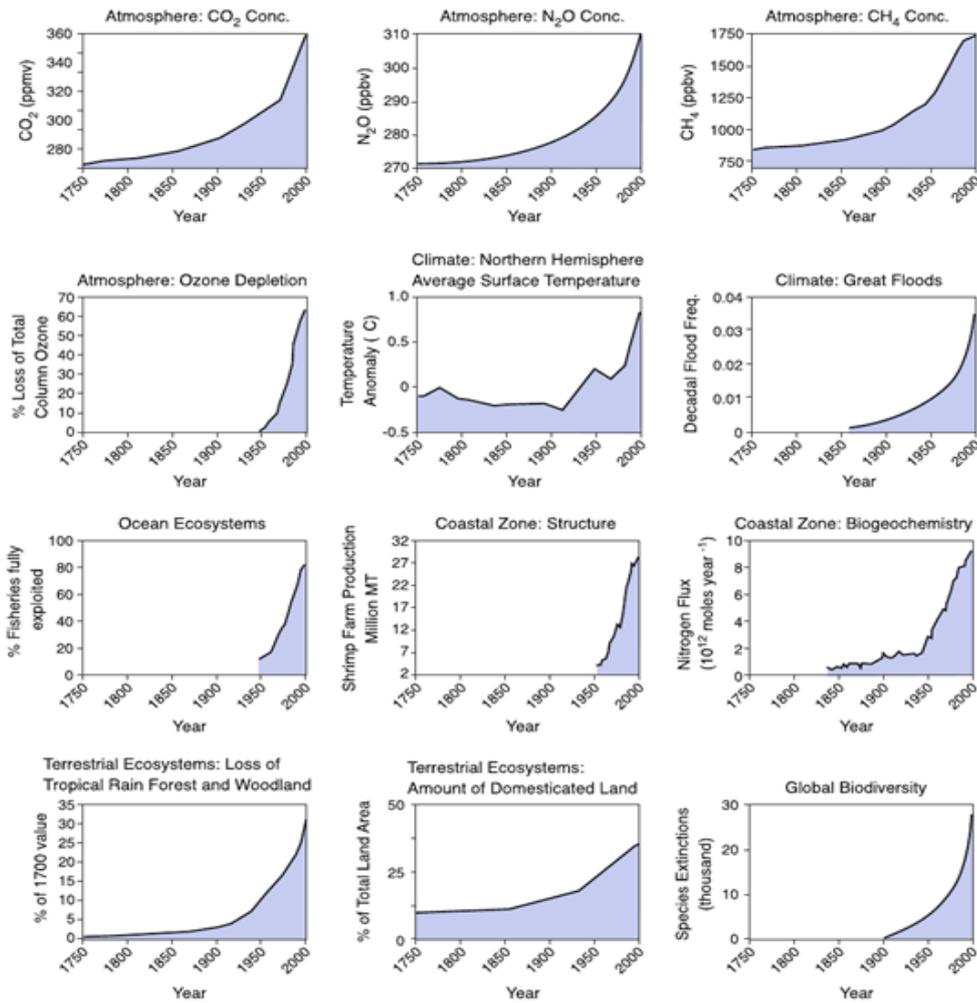


Figura 4. Vengono mostrati i cambiamenti su scala globale del Sistema Terra a causa del drammatico aumento dell'attività umana: (a) concentrazione atmosferica di CO₂, (b) concentrazione atmosferica di N₂O, (c) concentrazione atmosferica di CH₄, (d) percentuale di perdita dello strato di ozono sopra l'Antartide, (e) anomalie della temperatura superficiale dell'emisfero settentrionale, (f) catastrofi naturali dopo il 1900 con più di 10 persone morte o più di 100 feriti, (g) percentuale di sfruttamento della pesca, (h) produzione di gamberetti annuale, (i) percentuale di azoto indotto dall'uomo dal 1850 sul margine costiero, (j) perdita della foresta pluviale tropicale e dei boschi, (k) quantità di terreni convertiti al pascolo o alla coltivazione, (l) tasso di estinzione (Steffen et al., 2015).

In *Figura 4*, nello stesso periodo di tempo utilizzato in *Figura 2* vengono mostrati i corrispondenti cambiamenti nella struttura e nel funzionamento del Sistema Terra. Poiché gli esseri umani sono creature terrestri, il più delle volte ci concentriamo sui cambiamenti del territorio e dell'ambiente terrestre (ad esempio: il degrado ambientale e la deforestazione), o sull'atmosfera (ad esempio: i cambiamenti climatici), piuttosto che sulla criosfera o sull'oceano. Tuttavia, in termini di gestione planetaria, l'oceano è probabilmente più importante del territorio e dell'atmosfera nel funzionamento del Sistema Terra; esso modula la variabilità climatica, regola l'umidità e la maggior parte delle precipitazioni sulla terra e scambia più carbonio di quanto non facciano la terra e l'atmosfera insieme (*Steffen et al., 2011*).

1.4 Marker stratigrafici

L'attività umana sta lasciando una firma pervasiva e persistente sulla Terra; a tal punto che il dibattito sulle caratteristiche e le specificità di questo cambiamento ha coinvolto anche le società scientifiche dei geologi. Queste hanno esaminato i marcatori di origine antropica dei cambiamenti funzionali nel sistema Terra attraverso l'analisi stratigrafica facendo emergere la dimostrabilità di caratteristiche specifiche dell'antropocene come era geologica: la comparsa di materiali prodotti dall'uomo nei sedimenti (tra cui alluminio, plastica e cemento); i picchi globali nella ricaduta di radionuclidi e particolato da uso di combustibili fossili; le alterazioni sostanziali dei cicli del carbonio, dell'azoto e del fosforo avvenute nell'ultimo secolo;

l'estensione dei cambiamenti inflitti al sistema climatico che si associano sia a rapidi tassi di scioglimento dei ghiacci dell'Artico, che alla alterazione delle condizioni biotiche (portando ad una riduzione della biodiversità senza precedenti).

Inizialmente, l'Antropocene è stato trattato dalla comunità che studia le scienze naturali in modo informale in considerazione di diverse questioni come il cambiamento climatico globale, l'acidificazione degli oceani, la biodiversità, l'alterazione dei cicli biogeochimici di azoto e fosforo, oltre alla produzione e accumulo di nuovi materiali antropici. Tuttavia, in breve tempo la discussione è stata portata all'ambito della geologia e, nel 2009, è stato formato un gruppo di lavoro con 38 accademici, rappresentanti di diversi settori, come la geologia, la chimica, la biologia, l'archeologia e la storia, su richiesta della Sottocommissione Stratigrafia del Quaternario, della Commissione Internazionale di Stratigrafia (ICS) e della International Union Geological Sciences (IUGS), per studiare le possibili prove geologiche dell'Antropocene che potrebbero portare alla sua formalizzazione.

Esistono due modi paralleli di classificare la storia del Pianeta: da un punto di vista geocronologico, dove il tempo è suddiviso in intervalli in cui si sono verificati determinati eventi, oppure considerando un criterio cronostratigrafico basato sulle registrazioni contenute negli strati che conservano questa storia. Entrambi i criteri sono complementari e paralleli.

Dal punto di vista geologico l'Antropocene è caratterizzato da un insieme di firme litostratigrafiche, chemiostratigrafiche e biostratigrafiche, molte delle quali sparse

sulla superficie terrestre. Alcune di queste firme possono essere associate a marker stratigrafici già esistenti in geologia (come anomalie nelle relazioni isotopiche) e altre sono possibili “nuovi marker”, come radionuclidi artificiali, plastiche, minerali di origine antropica. Questi indicatori riflettono chiaramente una nuova fase nella storia del Sistema Terra che inizia con la Rivoluzione Industriale e si intensifica notevolmente durante la Grande Accelerazione con evidenti cambiamenti nei cicli di azoto, fosforo e carbonio, impatto sulla biodiversità, estinzione e introduzione delle specie nell’ambiente continentale e marino di nuovi materiali, come plastica, calcestruzzo e alluminio, fertilizzanti, inquinanti derivati dalle attività minerarie e radioisotopi derivati dalla ricaduta dei test nucleari atmosferici. Alcuni di questi eventi sono limitati a un tempo relativamente breve da un punto di vista geologico, ma sono associati a cambiamenti significativi nella storia della Terra e che possono persistere per secoli, millenni o milioni di anni, o che saranno addirittura irreversibili, persistendo dopo una possibile scomparsa della specie umana stessa.

Sono quindi in corso i lavori per proporre formalmente l'Antropocene come un nuovo intervallo di tempo geologico, che coprirà solo gli ultimi 70 anni circa della storia della Terra; questo processo richiede il riconoscimento di un unico orizzonte di riferimento, noto come Global Boundary Stratotype Section and Point (GSSP) o 'golden spike', entro il quale la base dell'Antropocene può essere riconosciuta per mezzo di un segnale geologico (o, meglio, da una serie di segnali geologici).

Questo "picco d'oro", è un periodo contrassegnato da marcatori stratigrafici chiave quasi sincroni che consentono di identificare gli strati di un'epoca antropogenica putativa (*Waters et al., 2016*). Un marker stratigrafico consiste perciò in un evento, identificabile a livello stratigrafico, che abbia un'ottimale correlazione, possibilmente a livello globale (*Waters et al., 2018*) e deve rappresentare l'inizio dell'Antropocene nei sedimenti marini, terrestri e nel ghiaccio, ed essere correlato ai tipi di impatti umani che caratterizzano l'Antropocene (*Swindles et al., 2015*).

La determinazione dei segnali dell'Antropocene si compone in diverse fasi: raccolta di campioni rappresentativi, divisione in sottocampioni per la determinazione dell'età, la datazione dei sottocampioni e le analisi chimiche. Ciascuno di questi passaggi dovrebbe includere procedure di garanzia della qualità per ottenere risultati affidabili. L'Antropocene Working Group ha presentato i potenziali marker antropici, che sono stati scelti come i più idonei e che dovranno essere studiati in dettaglio prima di fare una proposta formale per includere quest'epoca nella scala temporale geologica: plastiche, particelle carboniose, radionuclidi, CO₂, inquinanti organici persistenti, metalli inquinanti (*Gatuszka & Migaszewski, 2017*).

Plastica

La nascita della plastica è ascrivibile alla seconda metà dell'Ottocento, quando Alexander Parkes brevettò un materiale semisintetico, la Xylonite. Una scoperta che condizionerà in maniera pesante tutto il Novecento. Questo materiale duttile ed economico, insieme ai mutamenti determinati dalla rivoluzione industriale,

sarà alla base di un nuovo modo di produrre e di consumare. L'Italia ha avuto un ruolo da protagonista in questa vicenda, grazie all'invenzione del polipropilene isotattico di Giulio Natta che, insieme a Karl Ziegler, fu insignito nel 1963 del premio Nobel per la chimica. La plastica, inoltre, impresso una svolta culturale radicale al nostro stile di vita. La civiltà contadina, improntata sul "riutilizzo", lasciò presto il posto alla pratica della "sostituzione" e questo nuovo materiale diventò così la pietra angolare di quella società dei consumi. Poiché questo materiale è stato prodotto in abbondanza dalla metà del XX secolo, funge da potenziale indicatore per l'Antropocene.

Le materie plastiche sono fondamentali per lo slancio della rivoluzione tecnologica dall'inizio della "Grande accelerazione", a causa della loro notevole utilità e versatilità (*Van Cauwenberghe et al., 2015*) in quanto sono leggere, flessibili e relativamente inerti, sono insolubili in acqua e resistenti al decadimento biologico e a molti attacchi chimici (*Dris et al., 2015*).

La straordinaria espansione globale di questo materiale ormai indispensabile può essere vista nel drammatico aumento della plastica prodotta, da meno di 2 milioni di tonnellate prodotte nel 1950 ai 300 milioni di tonnellate prodotte ogni anno oggi (*Figura 5*). La quantità cumulativa prodotta a partire dal 2015 è dell'ordine di 5 miliardi di tonnellate. L'importo previsto entro il 2050, sulle tendenze attuali, è di circa 40 miliardi di tonnellate (*Rochman et al., 2013*).

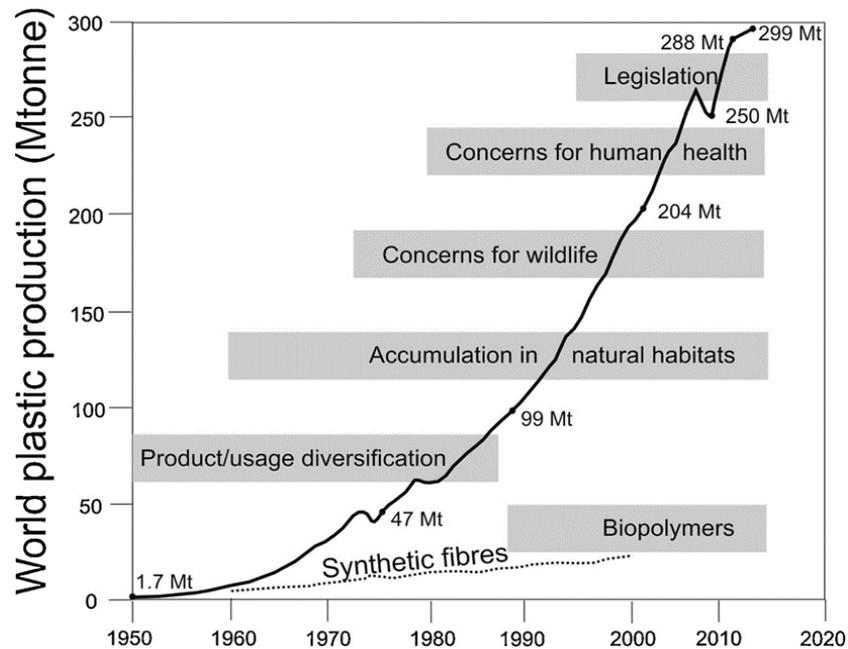


Figura 5. Crescita della produzione di plastica e la produzione di fibre sintetiche in milioni di tonnellate all'anno (Thompson et al. 2004).

La loro distribuzione sia nel regno terrestre che in quello marino suggerisce che sono un indicatore geologico chiave dell'Antropocene, in quanto componente distintiva. La plastica è più immediatamente evidente nei depositi terrestri, ma si stanno chiaramente diffondendo anche nei depositi sedimentari marini in contesti di acque sia basse che profonde (Van Cauwenberghe et al., 2015). Tuttavia, la loro distribuzione sulla terra sembra aver avuto molti meno studi rispetto a quella del mare. Ciò nonostante è stato dimostrato che la distribuzione stratigrafica della plastica sotto la superficie del suolo è fortemente correlata alla distribuzione delle discariche, dove la plastica negli ultimi decenni è arrivata a costituire circa il 10% in peso dei rifiuti interrati, infatti nelle discariche che sono state mappate e il loro

funzionamento datato, si possono delineare depositi sedimentari fino a diverse decine di metri di spessore con concentrazioni di plastica (*Thompson et al., 2009*).

Le plastiche nell'ambiente si dividono sostanzialmente in macroplastiche e microplastiche. Le macroplastiche (> 5 mm) includono tutto ciò che potremmo riconoscere come sacchetti, bottiglie di plastica, reti da pesca, giocattoli di plastica e sezioni di tubazioni di plastica, mentre le microplastiche (< 5 mm) sono comunemente invisibili ad occhio nudo, in particolare se miscelate nei sedimenti (*Van Cauwenberghe et al., 2015*). Quest' ultime possono essere analizzate nell'ambiente attraverso estrazione dall'acqua mediante filtraggio e separazione dai sedimenti tramite setacciatura o separazione della densità utilizzando centrifughe e soluzioni saline (*Nuelle et al., 2014*).

SCPs (Spheroidal Carbonaceous Particles)

Le particelle carboniose sferoidali (SCP), una forma distinta di carbonio nero prodotto dalla combustione ad alta temperatura (> 1000 ° C) di combustibili fossili (carbone e petrolio), forniscono indicatori stratigrafici inequivocabili delle attività umane che hanno cambiato rapidamente il pianeta Terra (*Figura 6*). Tuttavia, il rapido aumento degli SCP riflette l'ascesa al predominio del petrolio come principale fonte di combustibili fossili sulla Terra e si verifica principalmente a metà del XX secolo in tutto il mondo, contemporaneamente alla "Grande accelerazione" e all'

aumento della popolazione globale. Gli SCP non sono formati da alcun processo naturale e quindi, nell'ambiente, forniscono un'indicazione univoca della contaminazione depositata nell'atmosfera da fonti umane (*Rose e Rippey 2002, Rose e Monteith 2005*).

Gli SCP sono considerati indicatori cronostratigrafici chiave per l'Antropocene per i seguenti motivi:

1. sono presenti in tutto il mondo;
2. sono un indicatore inequivocabile della combustione di combustibili fossili di origine antropica che ha cambiato la composizione della nostra atmosfera e guidato i recenti cambiamenti climatici;
3. registrano impatti senza precedenti dell'attività umana sull'ambiente;
4. sono documentati in carote di ghiaccio, sedimenti marini e terrestri;
5. sono facilmente estratti e identificati dai ricercatori.

Oltre ad essere indicatori di deposizione atmosferica, gli SCP sono anche contaminanti poichè metalli in traccia e inquinanti organici vengono adsorbiti sulle loro superfici (*Swindles et al., 2015*).

È stato riscontrato che le tendenze storiche nella concentrazione di SCP dai sedimenti lacustri mostrano un buon accordo con quelle di altri inquinanti depositati nell'atmosfera tra cui il mercurio (Hg) (*Bindler et al., 2001, Yang e Rose, 2003*) e gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) (*Broman et al., 1990*).

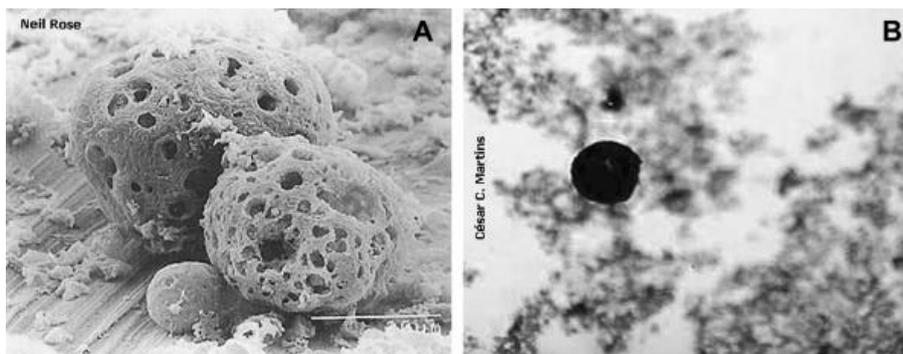


Figura 6. Particelle carboniose sferoidali (SCP) fotografate con microscopio elettronico (A) e con microscopio ottico convenzionale (400) (B).

Fonti di radiazioni antropiche

I maggiori contributi alla radiazione naturale sono i raggi cosmici ad alta energia, incidenti nell'atmosfera terrestre e i radionuclidi che si originano all'interno della crosta terrestre. Le attività umane modificano l'esposizione alle radiazioni naturali, specialmente attraverso le attività minerarie, la produzione di fertilizzanti, l'uso e la combustione del petrolio e dei suoi derivati. Tutti gli organismi viventi sono esposti a questa radiazione, o parte di essa, in una forma approssimativamente costante e uniforme, come, ad esempio, l'assunzione di potassio (isotopo ^{40}K) per il cibo. Altre forme di esposizione alle radiazioni variano a seconda della posizione geografica e delle attività professionali, essendo maggiori, ad esempio, per i lavoratori nelle miniere sotterranee o nei processi industriali minerari e metallurgici.

Per essere marcatori idonei a definire l'inizio dell'Antropocene, gli isotopi radioattivi devono soddisfare una serie di condizioni: assenza o scarsità nell'ambiente naturale, emivite lunghe per fornire un segnale sufficientemente duraturo, bassa mobilità,

bassa solubilità, alta radioattività da stazionare nei sedimenti e in quantità sufficiente per essere facilmente rilevabili e misurati.

Alcuni degli isotopi più abbondanti hanno un'emivita molto breve, come ^{137}Cs (30 anni), ^3H (12 anni), ^{90}Sr (29 anni) e ^{241}Pu (14 anni), il che limita la loro potenziale utilità come indicatori per tempi superiori a un secolo. Altri radioisotopi hanno emivite più lunghe, come ^{14}C (5.700 anni) e ^{239}Pu (24.110 anni) (*Gatuszka & Migaszewski, 2017*).

Il ^{14}C ha un'emivita abbastanza lunga ed è uno dei radionuclidi più abbondanti, mostrando un picco negli anni 1963 e 1964 nella maggior parte dei bacini, inclusi suolo, tronchi d'albero e coralli, con un segnale abbastanza chiaro da poter essere utilizzato come potenziale GSSP, ma uno dei problemi principali dell'isotopo ^{14}C è la sua elevata mobilità in molti sedimenti.

Il ^{239}Pu è stato approvato invece dall'AWG come marker stratigrafico più adatto: infatti è rintracciabile nei sedimenti per i prossimi 100.000 anni, raro in natura, mostrando una bassa solubilità e un'elevata reattività delle particelle, che facilita la loro associazione con l'argilla e la materia organica. Queste caratteristiche fanno di questo radioisotopo il segnale ideale dell'Antropocene (*Gatuszka & Migaszewski, 2017*).

Le concentrazioni di plutonio (la somma dei due isotopi) mostrano un picco tra il 1963 e il 1964 e da quella data un netto calo come conseguenza dei trattati di divieto di test nucleari in atmosfera. Attualmente, l'unica fonte sono le emissioni

atmosferiche controllate da impianti industriali nucleari, fabbriche di ritrattamento di combustibile nucleare, disintegrazione atmosferica di generatori satellitari elettrici, emissioni da fabbriche focalizzate sulla manutenzione e produzione di componenti di armi atomiche, e possibili incidenti nucleari. Negli ambienti terrestri, il plutonio è associato a specifiche frazioni geochimiche come gli ossidi di ferro e manganese e gli acidi umici e quindi tende ad essere relativamente immobile nei sedimenti (incluso il ghiaccio). Negli oceani è associato a materiale sospeso e si muove in colonne d'acqua, per cui la sua distribuzione è influenzata dalle correnti marine e dal movimento dei sedimenti (*Silva et al., 2020*).

Anidride carbonica e metano

Circa il 50% delle emissioni di CO₂, il prodotto principale della combustione di combustibili fossili, si è accumulato in atmosfera con un tempo di vita che va dai 200 ai 2000 anni. Il resto è stato assorbito, ripartito in quantità simili, dai serbatoi terrestri ed oceanici (*Waters et al., 2018*).

Lo sviluppo agricolo, intorno al medio-Olocene, ha influenzato il funzionamento del Sistema Terra in modo così fondamentale da impedire l'inizio della prossima era glaciale (*Ruddiman & Ellis, 2009*). L'abbattimento delle foreste per l'agricoltura circa 8000 anni fa e l'irrigazione del riso circa 5000 anni fa ha portato ad un aumento delle concentrazioni di anidride carbonica atmosferica (CO₂) e di metano (CH₄), invertendo le tendenze di diminuzione delle concentrazioni stabilite nel primo

Olocene. I tassi di disboscamento, tuttavia, sono stati modesti rispetto alla massiccia trasformazione del terreno avvenuta negli ultimi 300 anni.

I combustibili fossili e le tecnologie ad essi associate, come i forni a vapore, i motori a combustione interna, hanno reso possibili molte nuove attività e quelle vecchie più efficienti, rivoluzionando l'agricoltura e aumentando notevolmente la resa dei raccolti in tutto il mondo, il che, insieme alle disposizioni mediche notevolmente migliorate, hanno reso possibile l'aumento della crescita della popolazione umana (Steffen et al., 2007).

Nel 1750 la concentrazione di CO₂ nell'atmosfera era di 277 ppm ed era salita a 284 ppm nel 1825 rimanendo all'interno dei limiti di variabilità (260-285 ppm) riscontrati durante l'Olocene. Solo nel 1850 la concentrazione di CO₂ ha raggiunto le 285 ppm, il limite superiore di variabilità nell'Olocene, e nel 1900 ha raggiunto le 296 ppm (Steffen e al. 2011), con un'ulteriore forte accelerazione superando i 400 ppm intorno al 2015 (Waters et al., 2018).

Le emissioni di CH₄ antropico derivano principalmente dall'agricoltura (coltivazioni umide di riso e allevamenti di ruminanti) con una frazione minore derivante da combustione di biomassa e di combustibili fossili. Anche alcuni grandi depositi antropici terrestri, come le discariche, ne emettono notevoli quantità. A differenza della CO₂, il metano (CH₄) è chimicamente reattivo in atmosfera ed ha come serbatoio dominante l'ossidazione da parte dei radicali OH⁻. Questo processo rimuove circa il 90% di tutte le emissioni di metano ogni anno, circa il 9 % del carico

totale. Il metano ha una vita atmosferica che va dai 7 agli 11 anni. Durante il Quaternario il range di concentrazione di CH₄ variava da 400 a 800 ppb, dal 1875 c'è stata un'impennata fino ai valori correnti di 1800 ppb. Entrambi, sia la CO₂ che il CH₄, forniscono un marker stratigrafico diretto nel momento in cui vengono preservati all'interno delle bolle d'aria presenti nel ghiaccio e un record indiretto attraverso le variazioni dell'isotopo del carbonio (¹³C) (*Waters et al., 2018*).

Metalli

Molti metalli sono componenti naturali della crosta terrestre: essi risultano indispensabili nel regno animale e vegetale, dove, pur se presenti in quantità infinitesimali, esplicano processi biologici importantissimi, tanto che vengono definiti oligoelementi. Ad esempio zinco, rame, selenio, sono essenziali per il mantenimento del metabolismo del corpo umano poiché sono indispensabili nei processi di catalisi enzimatica.

I metalli sono presenti nell'ambiente sotto forme chimiche e fisiche diverse e, in alcuni casi, variabili nel tempo e nello spazio. Per il fatto di non essere degradabili, le loro concentrazioni tendono ad aumentare e non possono essere rimossi spontaneamente dall'ambiente. Essi possono essere considerati sia come contaminanti chimici naturali (o di fondo), sia come inquinanti chimici mobilizzati (o indotti).

Il termine metallo pesante si riferisce a tutti gli elementi chimici metallici che hanno una densità relativamente alta e sono tossici in basse concentrazioni. Esempi di metalli pesanti includono il mercurio (Hg), il cadmio (Cd), l'arsenico (As), il cromo (Cr), il tallio (Tl) ed il piombo (Pb). I metalli pesanti vengono diffusi per via aerea come aerosol, dissolti in acqua o trasportati come particolato acquatico. All'interno dei sedimenti i metalli sono generalmente stabilizzati essendo adsorbiti sulla superficie di minerali argillosi o su materia organica.

Le principali fonti di contaminazione ambientale sono gli impianti di fusione dello zinco, del piombo e del rame, l'incenerimento di rifiuti e l'usura di diversi accessori di mezzi di trasporto (freni, pneumatici etc.).

Essi sono considerati marker stratigrafici e gli studi scientifici hanno dimostrato che alcuni metalli, come l'alluminio elementare e molti oligoelementi, hanno registrato una marcata ripresa della produzione nella seconda metà del XX secolo; la concentrazione del piombo (Pb) nei sedimenti è aumentata per almeno due millenni prima della rivoluzione industriale (*Waters et al., 2018*) e le concentrazioni atmosferiche globali attuali di Hg sono da due a quattro volte superiori ai livelli preindustriali come risultato della raffinazione del minerale e della combustione di carbone e rifiuti (*Lindberg et al., 2007*).

POPs (Persistent Organic Pollutants)

Un'enorme varietà di nuovi composti organici è stata generata e utilizzata nei processi industriali. Gli Inquinanti organici persistenti (POP), quelli recalcitranti alla decomposizione, che facilmente adsorbono su argilla e particelle organiche e sono scarsamente solubili, forniscono potenzialmente dei segnali appropriati per essere utilizzati come markers. Esempi di POPs includono pesticidi di organocloruri (OCP) come DDT, aldrin e dieldrin e vari policloruratibifenili (PCB), insieme a ritardanti di fiamma bromurati (ad esempio eteri di difenile polibromurato, PBDE) (*Waters et al., 2018*).

La maggior parte di questi sono stati generati su scala industriale e rilasciati nell'ambiente in notevoli quantità dalla metà del XX secolo, sono particolarmente concentrati nei sedimenti dei laghi (*Muir & Rose, 2007*), estuari (*Vane et al., 2011*) e canyon sui margini della piattaforma continentale (*Paull et al., 2006*).

Capitolo 2 - Inquadramento territoriale: Il mare Adriatico

2.1 Caratteristiche

Il Mare Adriatico deve il suo nome agli antichi geografi greci, i quali lo ripresero dalla città di Adria, situata sulla bocca del fiume Po. Esso è uno dei sotto-bacini principali del Mar Mediterraneo, ed estendendosi sino alla latitudine di 45°47' Nord ne costituisce la parte più settentrionale. Il bacino Adriatico, situato fra i Balcani e la penisola italiana, è di tipo semichiuso ed ha forma stretta ed allungata in direzione nord-ovest sud-est; è lungo circa 800 km e largo circa 200 km, possiede un'area superficiale di circa 138.600 km² ed un volume di circa 35.000 km³ (Dolenec et al., 1998).

L'Adriatico è un mare temperato caldo ma presenta marcate variazioni di temperatura stagionali ed annuali. Gli estremi della temperatura superficiale coprono un vasto range, da 3°C a 29°C circa. Il termoclino si trova tra i 10 e i 30 m. I valori degli strati più profondi sono quasi sempre superiori a 10°C (12°C nella zona centrale, lontano dalla piattaforma). L'Adriatico meridionale, durante l'inverno, è 8-10°C più caldo rispetto alla parte centrale e settentrionale e, in generale, il mare aperto è più caldo rispetto alle acque costiere orientali (Gacic et al., 2001).

La salinità del mare Adriatico è relativamente alta per i processi di evaporazione e l'influenza delle acque levantine, nonostante esso sia un bacino di diluizione (*Gacic et al., 2001*). L'Adriatico è infatti fortemente influenzato dall'apporto fluviale che immette nel bacino una media totale annua di acqua dolce di $5700 \text{ m}^3/\text{s}$ (*Raicich, 1996; Sekulić & Vertačnik, 1996*). Le masse d'acqua del Sud Adriatico hanno una salinità tra i 38,4-38,9 ed i valori più alti sono quelli riscontrabili nello strato intermedio (*Gacic et al., 2001*).

Morfologicamente l'Adriatico può essere suddiviso in tre macroaree, come indicato in *Figura 7 (Artegiani et al., 1997a e Kourafalou, 1999)*: il Mar Adriatico Settentrionale, Centrale e Meridionale:

1) **Bacino Settentrionale**: si estende da Trieste alla trasversale Giulianova-Isola Incoronata. È caratterizzato da fondali relativamente bassi che degradano dolcemente da nord verso sud e dalla costa occidentale verso il centro. Ha una profondità media di circa 50 metri, mentre la sua profondità massima non supera i 100 m. Nonostante la sua modesta superficie rispetto a quella del Mediterraneo e l'ancora più modesto volume, l'Adriatico settentrionale riceve circa il 15 % di tutte le acque di apporti fluviali del Mediterraneo (*Hopkins et al., 1999b*).

L'Adriatico settentrionale, tenendo conto dei suoi fondali, delle sue masse d'acqua e della dinamica di queste, può essere a sua volta suddiviso in:

- Nord Adriatico poco profondo (NS): la sub-area NS è la zona di mare dell'Adriatico Settentrionale che va da Trieste fino all'isobata dei 50 metri, cioè la trasversale Cattolica-Pola con bassi fondali, inferiori a 50 m. È in questa sub-area che sfocia il fiume Po insieme ai principali fiumi alpini come l'Adige, il Brenta, il Tagliamento e l'Isonzo. Qui si forma, nel periodo invernale, una massa d'acqua particolarmente densa, dovuta in modo particolare alla bassa temperatura. In questa zona dell'Adriatico, sempre nel periodo invernale, per effetto della Bora si viene a formare l'acqua più densa del Mediterraneo (*Kourafalou, 1999*).
- Nord Adriatico profondo (ND): la sub-area ND è la zona dell'Adriatico settentrionale che va dall'isobata dei 50 m all'isobata dei 100 m, cioè dalla trasversale di Cattolica-Pola alla trasversale Giulianova-Isola Incoronata. Tale area è caratterizzata, da un punto di vista morfologico, dalla presenza lungo la costa occidentale del promontorio del Conero che costituisce un fattore perturbante sulla corrente costiera occidentale, provocando vortici. Da un punto di vista batimetrico, invece, è caratterizzata, lungo il settore occidentale, da una evidente depressione, che in circa 10 miglia porta il fondale da 20 m a 70-100 m. Il settore orientale è caratterizzato invece dalla presenza di una moltitudine di isole ed isolotti (*Kourafalou, 1999*).

2) Bacino Centrale: morfologicamente è caratterizzato dalla presenza della fossa mesoadriatica (MAD), detta anche fossa del Pomo. Essa si estende dalla trasversale

Giulianova-Isola Incoronata alla trasversale Vieste-Curzola. La depressione mesoadriatica è costituita da tre fosse poste lungo una trasversale Ovest-Est con una prima fossa occidentale, profonda 240 m circa, una centrale profonda circa 270 m ed una orientale che raggiunge una profondità massima di circa 238 m. Il complesso delle fosse è collegato con la parte più profonda dell'Adriatico Meridionale mediante un canale che ha una profondità minima di 163 m, la soglia di Pelagosa. Anche l'Adriatico centrale può essere suddiviso in due sottobacini: Settentrionale, dominato dal complesso delle fosse, e Meridionale, caratterizzato dalla presenza di un canale centrale, canale di Pelagosa (*Artegiani 1997b*).

- Area delle fosse mesoadriatiche: tale sub-area è dominata dalle fosse mesoadriatiche, è compresa fra la trasversale di Giulianova-Incoronata a nord e la trasversale Vasto-Lissa a Sud. Nel settore nord dell'area una ripida scarpata porta il fondale da 100 m a circa 270 m nello spazio di 3-5 miglia, si ha praticamente un muro che separa l'Adriatico centrale da quello settentrionale (*Artegiani 1997b*).
- Area della soglia di Pelagosa: tale sub-area si estende dalla trasversale di Vasto-Lissa a Nord alla trasversale Vieste-Curzola verso Sud. È costituita dall'area di piattaforma continentale che si estende a occidente e ad oriente del canale che congiunge il centro Adriatico con il sud Adriatico che presenta una soglia di 163 m di profondità (soglia di Pelagosa) (*Artegiani 1997b*).

3) Bacino meridionale: trae origine dalla linea di convergenza Vieste-Spalato ed è caratterizzato da un'ampia depressione profonda più di 1200 m. Si estende fino allo Stretto di Otranto e presenta una piattaforma continentale molto stretta (20-30 km), una scarpata continentale ripida che arriva fino a 1000 m e una piana abissale piuttosto uniforme. L'area dello Stretto di Otranto si estende dalla trasversale Brindisi-Bari fino alla trasversale Otranto-Valona. Lo stretto di Otranto è riconosciuto come un'importante regione nella quale differenti masse d'acqua che si originano dal Mare Adriatico, dal Mare Ionio e dal Mare Egeo orientale, si scambiano ed a loro volta influenzano la circolazione termohalina dei bacini adiacenti. Lo Stretto di Otranto ha un'ampiezza minima di 75 km, un asse longitudinale orientato in direzione nord-sud ed è caratterizzato da una soglia di circa 800 m di profondità che separa le acque profonde del Sud Adriatico (la depressione Sudadriatica) dal più profondo Mare Ionio (*Artegiani 1997b*).

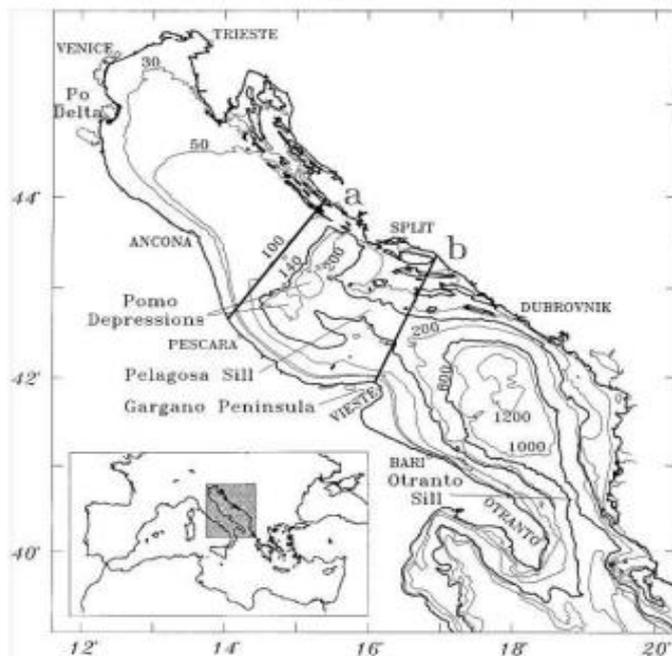


Figura 7. Suddivisione geografica del Mare Adriatico: il segmento “a” individua il confine tra la parte settentrionale e quella centrale, mentre “b” divide la parte centrale da quella meridionale. Le isobate sono in metri (Mod. da Artegiani et al., 1997b e Kourafalou, 1999).

2.2 Clima

Il Mar Adriatico, in particolare la sua regione settentrionale, è fortemente influenzato dalle condizioni meteorologiche, dall’orografia e dalla batimetria. Esso è caratterizzato da una forte variabilità stagionale (inverni freddi e piovosi ed estati calde e secche) e da variazioni climatiche sinottiche che principalmente avvengono nel periodo più freddo dell'anno in cui la cintura di venti occidentali si trova sopra l'area adriatica e mediterranea. I venti che dominano sul bacino Adriatico sono la Bora e lo Scirocco (Cushman-Roisin et al.,2012).

Il primo, vento catabatico che soffia da nord-est, è particolarmente efficace nel causare il raffreddamento della superficie marina e l'evaporazione, portando aria fredda e secca continentale a contatto con la superficie (*Grisogono & Belušic, 2009*). I venti di Bora si formano quando una massa di aria fredda ed asciutta si accumula sui Balcani, si incanala lungo le valli delle Alpi Dinariche e soffia violentemente su alcune zone adriatiche raggiungendo punte massime di 50 m/s. Episodi violenti di Bora provocano perdite di calore con picchi di 1000 W/m². Il raffreddamento superficiale durante l'inverno, insieme all'elevata salinità prodotti dalla Bora, sono i principali responsabili della formazione di acqua densa nel nord e nel sud Adriatico (*Gacic et al., 2001*).

Lo Scirocco è, invece, un vento caldo e umido proveniente da sud-est che interessa quindi particolarmente il Mar Ionio. Questo provoca tempeste sul Mediterraneo e tempo caldo e umido nel Sud Europa. Spesso lo scirocco inoltre trasporta polveri provenienti dal Nord Africa e sabbia sahariana (*Cushman-Roisin et al., 2001*).

2.3 Bilancio termico

Il bacino Adriatico è un bacino di diluizione (*Raicich, 1996*) in quanto il bilancio d'acqua $W = E - (P+R)$ (E = evaporazione, P = precipitazione, R = runoff) è negativo. Raicich (1996) ha stimato un guadagno netto annuo di acque dolci compreso tra 0.65 e 1.10 m, dovuto principalmente agli apporti fluviali, poichè evaporazione e precipitazioni si compensano su tale scala (*Ovchinnikov, 1985*). Ogni anno, in media,

il bacino riceve dai numerosi fiumi 5700 m³/s di acqua dolce (Raicich, 1996), instaurando una circolazione termoalina di tipo estuarino. Circa il 28% (1585 m³ /s) del totale proviene da un unico fiume, il Po, il cui delta si trova nel settore nord-ovest dell'Adriatico settentrionale, la parte meno profonda del bacino. Un secondo apporto fluviale significativo proviene dai fiumi Appenninici, i più importanti sono: il Reno (95 m³/s), l'Aterno-Pescara (57 m³/s), il Sangro (20 m³/s) ed infine l'Ofanto (14 m³/s). Il terzo apporto di acqua dolce risulta spazialmente distribuito piuttosto che concentrato, essendo costituito dall'insieme dei fiumi Albanesi e dalle circostanti aree di drenaggio, il cui contributo è stimato tra i 923 e i 1244 m³/s (Raicich, 1996; Demiraj et al., 1996).

Il flusso totale di calore QT (total heat flux) è dato dalla somma di quattro componenti, $QT = QS + QB + QH + QE$, dove:

- QS (incident solar radiation flux): rappresenta il flusso della radiazione solare incidente alla superficie, a lunghezze d'onda corte. Per definizione, è un termine sempre positivo, indicando così un guadagno di calore del mare.
- QB (backward long-wave radiation flux): il flusso di radiazione a onda lunga, rappresenta il flusso netto della radiazione infrarossa emesso direttamente dalla superficie marina. È un termine sempre negativo che denota una perdita di calore.

- QH (sensibile heat flux): il flusso di calore sensibile rappresenta il flusso di calore perso o guadagnato dal mare per conduzione o convezione, all'interfaccia aria-acqua. Esso può assumere valori positivi o negativi.
- QE (latent heat flux): il flusso di calore latente rappresenta il flusso di calore perso dal mare durante il processo di evaporazione, o guadagnato a seguito del processo di condensazione. Anch'esso, come QH, può avere entrambi i segni.

Il flusso di calore dipende sostanzialmente dalla radiazione solare incidente, dalla copertura nuvolosa, dalle condizioni atmosferiche e marine all'interfaccia aria-acqua, come anche dalla temperatura dell'aria e dell'acqua, dalla velocità del vento e dall'umidità. Valutazioni a lungo termine dei flussi di calore, eseguite da vari autori, presentano differenze anche significative, a causa, soprattutto, della diversa selezione di dati marini e atmosferici utilizzati nei calcoli. Stime ottenute, per esempio, dai dati di May (*May, 1986; Malanotte-Rizzoli e Bergamasco, 1991*) conducono ad un QT medio annuale di -22 W/m^2 ; mentre *Artegiani et al. (1997b)* hanno ottenuto il valore di -19 W/m^2 e *Maggiore et al. (1998)*, svolgendo un'analisi climatologica, hanno mostrato come il bilancio termico dell'intero Bacino abbia un valore di -17 W/m^2 , collocandosi nel range dei valori precedenti.

Dai risultati sopra menzionati, si deduce che il QT climatologico annuale del Mare Adriatico è negativo, quindi, mediamente il Bacino perde calore. Questo implica che,

in condizioni stazionarie, l'area adriatica importa calore dal Mediterraneo attraverso lo Stretto di Otranto.

Il bilancio termico superficiale negativo implica la formazione invernale di acque profonde a bassa temperatura; queste escono dal Bacino e vengono sostituite da Acque Superficiali Ioniche a temperatura e salinità più elevate (ISW) e dalle Acque Intermedie Levantine (LIW) mantenendo così, su scala annuale, il bilancio termico e salino del Mare Adriatico (*Malanotte-Rizzoli et al., 1999*).

Il bilancio di calore negativo induce quindi una circolazione termoalina antiestuarina, contrastando gli effetti del flusso d'acque dolci (*Artegiani et al., 1997b*).

2.3 Circolazione

L'Adriatico è un tipico bacino di piattaforma, dove il trasporto dei sedimenti è altamente influenzato dal moto ondoso e dalle correnti marine, la cui generale circolazione ciclonica favorisce lo sviluppo di flussi sedimentari con prevalente dispersione longitudinale (*Tomadin, 2000*).

Il circuito delle correnti marine dipende da molteplici componenti (*Artegiani et al., 1997b; Trincardi et al., 2014*):

- dalla forzante fluviale, che apporta acque dolci continentali, provoca una diminuzione di temperatura e salinità ed infine causa una diversa tendenza al galleggiamento delle masse d'acqua. Durante l'anno si osservano due principali

picchi nello scarico di acqua e sedimenti da parte dei fiumi: in tarda primavera, in correlazione con lo scioglimento della neve sulle Alpi e sugli Appennini e nel tardo autunno, in corrispondenza delle massime precipitazioni (*Cattaneo et al., 2003*);

- dalla forzante eolica alla superficie, in particolare con i venti di Bora e Scirocco (*Cushman-Roisin et al., 2001*);
- dalla forzante morfologica dovuta al Canale di Otranto, con una soglia a 800 m di profondità, attraverso il quale entrano nel sistema acque calde e salate che bilanciano le altre due forzanti (*Trincardi et al., 2014*);

Altri fattori che influiscono sulla circolazione in Adriatico sono legati alle maree gravitazionali dovute:

- all'effetto di risonanza con le maree del Mar Ionio;
- alle maree sesse associate a intensi venti di Scirocco accompagnati dal passaggio di perturbazioni cicloniche sulla parte settentrionale del bacino;
- all'innalzamento temporaneo del livello del mare nell'ordine di 1 m a causa degli eventi di tempesta (*Franco et al., 1982*).

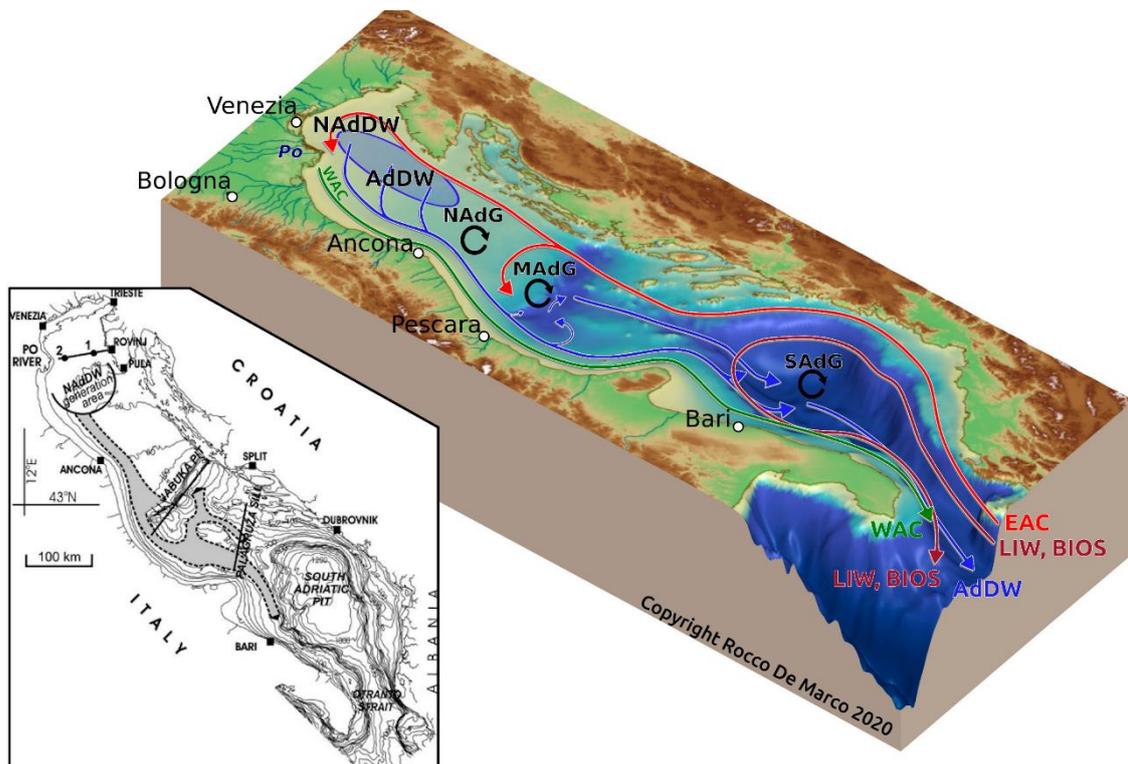


Figura 8. Carta batimetrica del mare Adriatico con i tre settori morfologici (angolo in basso a sinistra), la circolazione generale del mare Adriatico (al centro) e l'area di studio (in alto a destra). WAC: Corrente Adriatica Occidentale; EAC: Corrente Adriatica Orientale; NAdG: Giro del Nord Adriatico; MAdG: Mid Adriatic Gyre; SAdG = South Adriatic Gyre. AdDW: Adriatic Dense Water (nell'area di formazione blu del Nord Adriatico di AdW-NAdDW). LIW: acqua intermedia levantina. BIOS: sistema oscillante bimodale adriatico-ionico (Spagnoli et al., 2021).

L'Adriatico è caratterizzato da una circolazione ciclonica (Figura 8) con una corrente lungo la costa orientale diretta verso Nord-Ovest (la Eastern Adriatic Current, EAC) ed una lungo la costa occidentale diretta verso Sud-Est (Western Adriatic Current, WAC) (Burrage et al., 2009).

La EAC, che entra dal lato orientale dello Stretto d'Otranto, è composta, negli strati superficiali, dalla Ionian Surface Water (ISW) e dalla Modified Atlantic Water

(MAW), negli strati intermedi, dalla Modified Levantine Intermediate Water (MLIW) (*Artegiani et al 1997b*).

Il percorso della EAC è controllato dalla distribuzione del livello del mare. Questo consente, nella stagione invernale, la sua intrusione fino alla zona più settentrionale mentre in estate è limitata ai sottobacini centrale e meridionale. I dati satellitari di temperatura superficiale, altezza del livello del mare e presenza di pigmenti fotosintetici hanno permesso inoltre di individuare la presenza di numerose strutture di mesoscala, e vortici di diversa natura: l'EAC durante il suo percorso innesca, a causa della morfologia del fondale, strutture di ricircolo, chiamate North Adriatic Gyre (NAdG), Middle Adriatic Gyre (MAdG) e South Adriatic Gyre (SAdG). Questa circolazione è caratterizzata dalla combinazione di una circolazione termoalina positiva e di una circolazione termoalina negativa, chiamate rispettivamente circolazione Estuarina ed Anti-Estuarina (*Lipizer et al., 2014*).

La circolazione termoalina in un bacino viene determinata dalle variazioni di densità delle acque. Tali variazioni, in un mare semi-chiuso come l'Adriatico, possono derivare da un aumento della spinta idrostatica (Buoyancy) dovuto al rimescolamento, alla precipitazione e all'apporto fluviale oppure da una diminuzione della spinta idrostatica dovuta al raffreddamento e all'evaporazione (*Orlic et al., 1992*).

Artegiani et al. (1997b) utilizzando i dati di temperatura e di salinità del data set ATOS hanno calcolato le correnti dello strato superficiale con il metodo dinamico,

fornendo una descrizione dettagliata della componente baroclinica del regime delle correnti nelle quattro stagioni, sia dello strato superficiale, che in profondità (*Figura 9*).

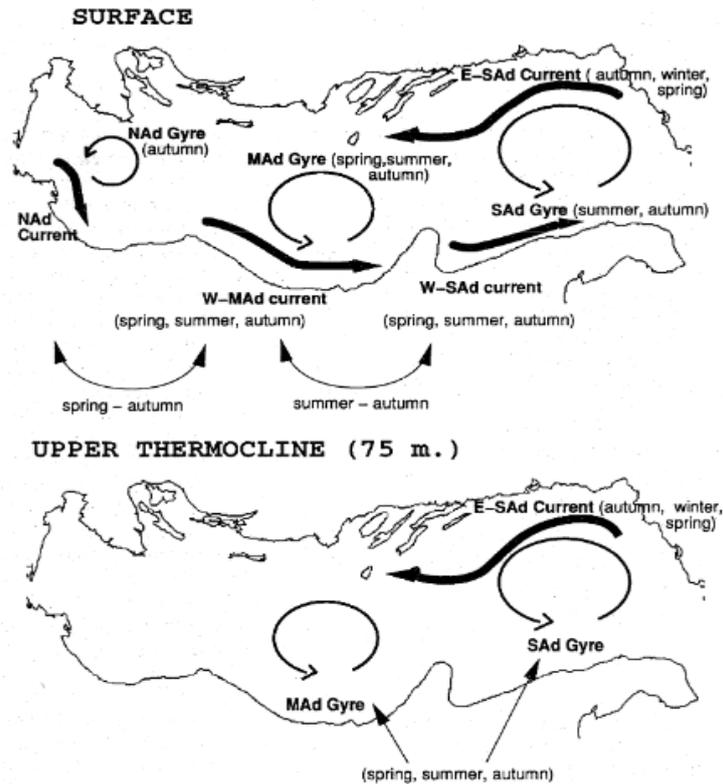


Figura 9. Schema della variabilità stagionale della circolazione del Mare Adriatico dello strato superficiale e alla quota di 75 m (Artegiani et al., 1997b).

Le strutture di circolazione superficiale manifestano un'importante variabilità stagionale: durante l'inverno, della Western Adriatic Coastal Current (WACC) risulta sempre rilevabile solamente la North Adriatic Current, che scorre attorno alla struttura deltizia del Po, mentre l'evidenza di una struttura costiera continua si ha a partire dalla primavera fino all'autunno. Estate ed autunno sono anche i mesi in cui si ha la maggiore evidenza dei tre cicloni presenti in mare aperto, i quali

condizionano positivamente la WACC, rinforzandola. Il ciclone del Sud Adriatico (South Adriatic Gyre) è quello che tende a rimanere visibile anche nella stagione invernale. In estate la Eastern Adriatic Coastal Current (EACC) tende a diminuire di intensità, per tornare evidente nella stagione autunnale, dove la maggiore continuità degli episodi di scirocco favorisce l'ingresso di acque dallo Ionio. In autunno, questa corrente è favorita anche dal maggior apporto stagionale dei fiumi albanesi (*Artegiani et al, 1997b*).

Alla circolazione termoalina superficiale appena descritta, si aggiunge una circolazione termoalina profonda, riportata in *Figura 10*. La circolazione termoalina profonda si genera dal gradiente pressorio dovuto alla formazione nel bacino di acque profonde di densità superiore a quelle che si trovano immediatamente al di fuori dello stesso. Tale gradiente produce una corrente profonda di acque dense denominata "Deep Water Outflow Current" (DWOC) che si dirige da Nord verso Sud, rimanendo in prossimità della scarpata continentale italiana fino all'altezza di Bari, scende poi nella fossa del Sud Adriatico per fuoriuscire infine dallo stretto di Otranto, oltre i 400 m di profondità (*Vilibić & Supić, 2005*).

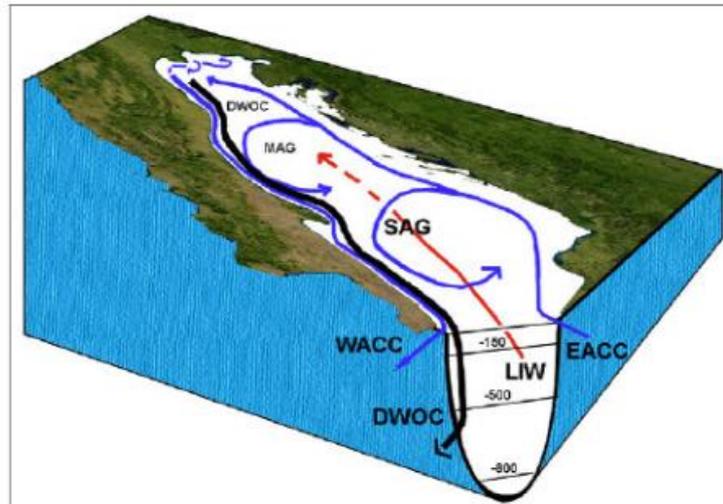


Figura 10. Schema generale della circolazione termalina profonda nel Mare Adriatico (Cushman - Roisin, 2001)

La perdita di acque dense profonde dal bacino è compensata da un flusso di acque Ioniche Ionan Surface Waters (ISW) e dalle acque levantine Levantine Intermediate Water (LIW), che occupano strati più superficiali rispetto alle DWOC (dalla superficie fino a -400 m). Questa struttura della circolazione viene definita “antiestuarina”, proprio perché a fuoriuscire sono masse d’acqua dense e poste a livelli profondi, che vengono compensate da masse d’acqua più leggere che fanno il loro ingresso a livelli più superficiali. Le acque levantine intermedie (LIW) contribuiscono al mantenimento della salinità del bacino e, assieme alle ISW, ne compensano anche la perdita di calore (Lipizer et al., 2014).

Si ha evidenza della circolazione profonda a partire dal tardo inverno, quando, le masse d’acqua dense da poco prodotte nel Nord Adriatico cominciano a muoversi verso Sud. Il processo continua durante primavera ed estate e termina solitamente

in autunno. La circolazione profonda (DWOC) è pertanto condizionata dalla produzione di acque dense nel Nord Adriatico, che presenta forte variabilità interannuale. Come già descritto in precedenza, essa è favorita da inverni rigidi e autunni secchi, mentre viene ridotta o inibita in presenza di condizioni più temperate. L'ingresso delle acque levantine intermedie è solitamente individuato a partire dalla primavera; risulta poi intensificato durante estate ed autunno, quando il regime ventoso da Sud favorisce gli ingressi di acque attraverso il Canale di Otranto (*Artegiani et al, 1997b*).

2.5 Apporti fluviali

I sedimenti argillosi del Mar Adriatico sono il risultato di flussi di materiale fine che provengono da sorgenti continentali e che arrivano in mare attraverso i fiumi. Durante il trasporto rimangono invariate le caratteristiche originarie indipendentemente dal verificarsi di possibili eventi di degradazione selettiva e cambiamento della tessitura (*Tomadin, 2000*).

Il materiale di fondo più recente non deriva dall'apporto di fiumi presenti sul lato orientale, essi contribuiscono in minima parte e soltanto nell'area dell'Adriatico Meridionale, in particolare sul lato albanese (*Dinelli & Lucchini, 1999*).

La maggior parte dei sedimenti che entrano nel bacino Adriatico derivano dal settore italiano occidentale. I due flussi principali, che trasportano i sedimenti argillosi, in direzione NW-SE (*Figura 11*) sono:

- Il “flusso appenninico” è più vicino alla costa, comincia a sud del delta del Po e raccoglie i sedimenti siltoso-argillosi trasportati dai fiumi dell’Appennino, caratterizzato principalmente da un alto contenuto di Smectite (*Curzi & Tomadin, 1987*).
- Il “flusso padano” convoglia lungo il bacino i sedimenti trasportati dal Po, contraddistinti da argille siltose ricche di Illite, Clorite e Caolinite. Le più modeste percentuali di Clorite e Caolinite hanno andamento simile tra loro e presentano le maggiori concentrazioni in una fascia che si espande verso il largo, a SÉ del Conero (*Curzi & Tomadin, 1987*). Questi flussi discendenti, riconoscibili a piccola e media scala, si mantengono separati fino alla soglia di Pelagosa, dove incontrano il “flusso albanese” che fluisce in direzione opposta SENW, raccogliendo gli apporti dei fiumi che sfociano nella costa sud-orientale (*Tomadin, 2000; Colantoni & Mencucci, 2010*).

In generale, i sedimenti apportati al Mar Adriatico dal lato settentrionale e occidentale possono essere divisi in quattro principali regioni (*Figura 11*), corrispondenti alle aree di drenaggio delle Alpi orientali (A), al bacino del Po (B) e ai bacini dei fiumi appenninici a nord (C) e a sud (D) del promontorio del Gargano (*Cattaneo et al., 2003*).

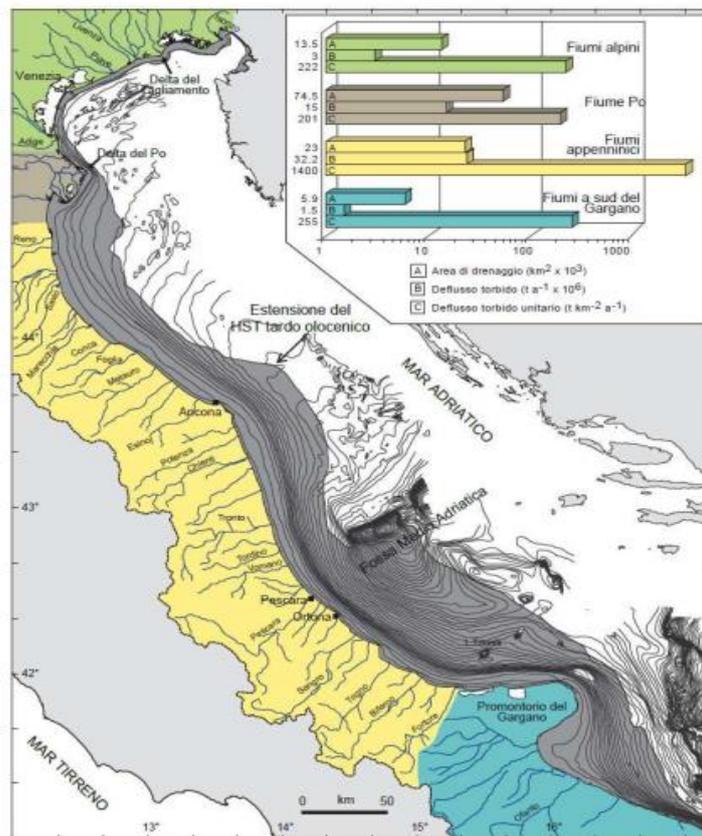


Figura 11. Aree di drenaggio dei fiumi italiani che sfociano in Adriatico: localizzazione dei quattro principali raggruppamenti in cui possono essere divisi i fiumi adriatici con indicazione del relativo bacino idrografico (A), deflusso torbido (B) e deflusso torbido unitario (C), calcolato come rapporto tra i primi due valori (Cattaneo et al. 2003; Trincardi et al., 2011)

(A) Nelle coste italiane settentrionali sfociano i corsi d'acqua che scorrono dalle Alpi Orientali: Isonzo, Tagliamento, Livenza, Piave, Brenta e Adige. Il carico di sedimenti apportati al Mar Adriatico da questo primo gruppo è pari a 3×10^6 t/yr, ma il mescolamento derivante dalla circolazione lungo costa fa sì che la composizione mineralogica dei sedimenti di piattaforma ne risenta anche nella parte più meridionale (Cattaneo et al., 2003; Trincardi et al., 1994).

(B) Il Po è il principale fiume italiano, rappresenta la seconda principale sorgente per l'Adriatico dopo i fiumi appenninici che scorrendo da Ovest verso Est per 652 km attraversa quasi interamente l'Italia settentrionale. Caratterizzato da molteplici affluenti, drena sia le Alpi sia gli Appennini (*Dinelli & Lucchini, 1999*). L'input di sedimento trasportato dal fiume Po è elevato (15×10^6 t/yr), nonostante influenzato da fattori sia naturali (Piccola Era Glaciale, XVI- XIX secolo) che antropici (deforestazione, costruzioni idrauliche) che riducono fortemente il carico (*Cattaneo et al., 2003; Trincardi et al., 1994*).

(C) A sud del Po si trovano i numerosi apporti appenninici di fiumi che scorrono perpendicolarmente alla catena (*Dinelli & Lucchini, 1999*). L'area di drenaggio dei fiumi appenninici a nord del Gargano è meno di un terzo di quella del Po, anche se il trasporto solido (32.2×10^6 t/yr) è il più alto tra le quattro regioni considerate a causa del maggior rilievo e della maggiore erodibilità dei terreni (*Cattaneo et al., 2003; Trincardi et al., 1994*).

(D) I fiumi degli Appennini meridionali a sud del Gargano, in particolare il fiume Ofanto trasferiscono in Adriatico un carico di sedimenti piuttosto basso (1.5×10^6 t/yr). Ciò è dovuto dalla combinazione tra bassi gradienti: ridotte precipitazioni e carsificazione dei calcari (*Cattaneo et al., 2003; Trincardi et al., 1994*).

2.6 Litologia dei sedimenti

Nei paragrafi seguenti è fornita una descrizione generale delle caratteristiche sedimentologiche dei fondali marino-costieri italiani, suddivisi per macroaree:

-Mar Adriatico centro-settentrionale: i sedimenti costieri dell'area nord orientale del Mar Adriatico decrescono progressivamente da peliti sabbiose, in prossimità delle foci fluviali, a peliti nel settore centrale del Golfo di Trieste e, a profondità superiori ai 6-7 m, nella Baia di Panzano (*Figura 12*); il litorale veneto è caratterizzato da sedimenti prevalentemente sabbiosi nella fascia costiera e da peliti verso il largo (*Brambati & Venzo, 1967; Brambati et al., 1982; Brambati & Catani, 1988*).

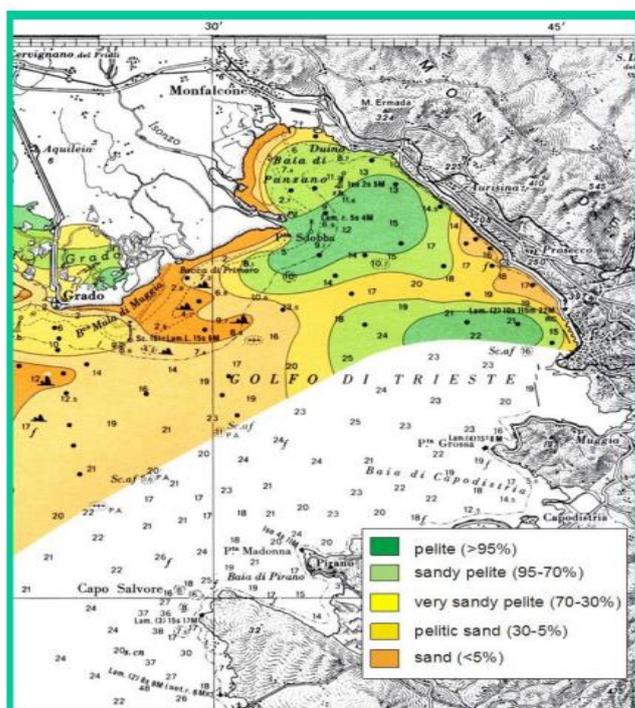


Figura 12. Distribuzione delle aree caratterizzate dalle cinque tipologie di sedimento (pelite, pelitesabbiosa, pelite molto sabbiosa, sabbia pelitica e sabbia) nel Golfo di Trieste. Trattasi di uno stralcio della Carta Sedimentologica dell'Adriatico Settentrionale in scala 1:250.000 pubblicata da Brambati et al. (1982).

Secondo diversi Autori (*Van Straaten, 1965; Gordini et al., 2004*) i sedimenti nell'Alto Adriatico si distribuiscono prevalentemente per fasce batimetriche con una successione, da costa verso largo, di sabbie costiere, materiali fini (fascia limosa), sabbie limose, limi sabbiosi e loam e, infine, sabbie e sabbie limose, conosciute con il termine di "sabbie relitte" (*Figura 13*). In quest'ultima area la sedimentazione attuale risulta quasi assente, mentre sono state spesso riscontrate concrezioni biogeniche (*Stefanon, 1984*).

Nel tratto compreso tra Trieste e Chioggia le sabbie litorali sono costituite da carbonati (dolomite e subordinata calcite), mentre da Chioggia fino al delta padano la composizione è prevalentemente quarzoso feldspatica (*Brambati et al., 1988*).

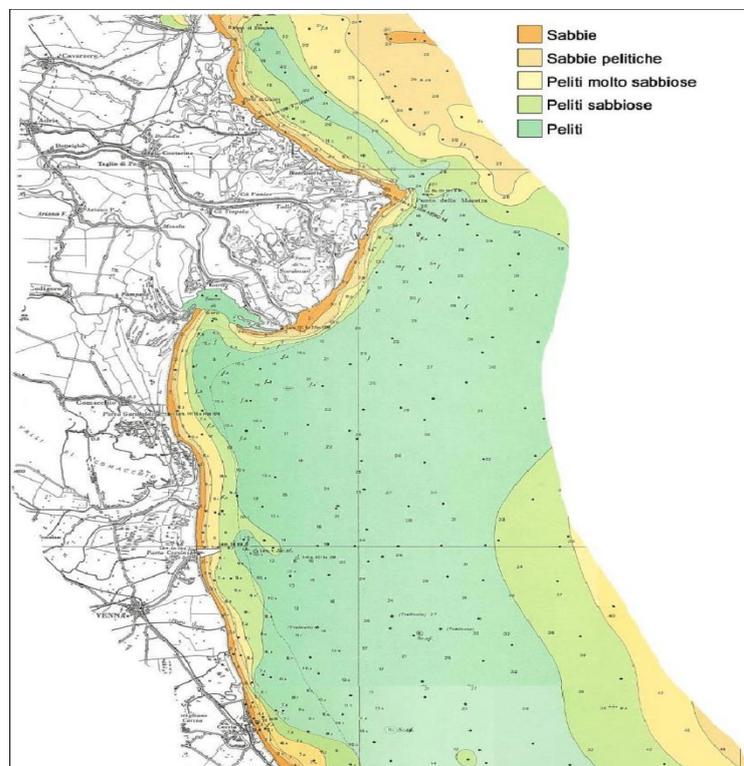


Figura 13. Stralcio della Carta sedimentologica dell'Alto Adriatico (tra la foce del Fiume Po e Cervia) (Brambati et al., 1988).

Lungo il litorale emiliano-romagnolo, tra Cesenatico e Senigallia, i fondali hanno sedimenti a granulometria variabile da sabbie medie a medio-fini (*Figura 14*). In particolare, nel tratto tra il delta padano e Porto Garibaldi le sabbie sono prevalentemente quarzoso-feldspatiche con tenori in carbonati < 40%; tra Marina di Ravenna e Pesaro prevalgono ancora quarzo e feldspati, ma aumenta la percentuale di granuli carbonatici, con netta prevalenza della calcite sulla dolomite (*Brambati et al., 1988; Gazzi et al., 1973*).

Solo lungo il litorale di Rimini, alimentato dagli apporti del Fiume Marecchia, le sabbie mostrano una composizione prevalentemente calcarea, in accordo con la natura carbonatica delle rocce alloctone liguri ed epiliguri che occupano gran parte del bacino a monte (*Gazzi et al., 1973*). Anche le sabbie di piattaforma sono essenzialmente quarzoso-feldspatiche mentre le peliti sono costituite da granuli di quarzo e minerali argillosi (*Brambati et al., 1988*).

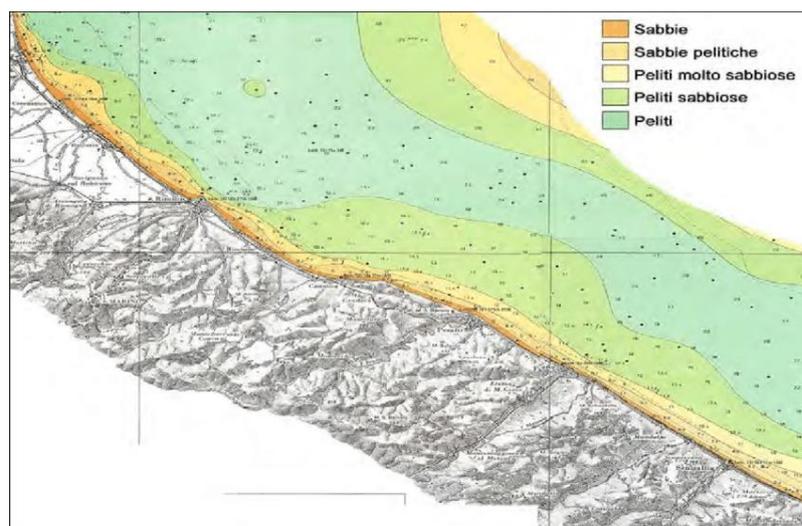


Figura 14. Stralcio della Carta sedimentologica dell'Adriatico centrale: Cesenatico - Senigallia (Brambati et al., 1988).

Anche nel settore a Sud di Ancona (*Figura 15*) la distribuzione dei sedimenti superficiali avviene per fasce parallele alla costa. Le sabbie sono presenti non solo lungo il litorale (sabbie attuali) ma affiorano anche a largo sulla piattaforma continentale a Nord della Depressione Medio Adriatica (DMA) in forma di sabbie relitte. La fascia dei sedimenti fini (limi) mette in evidenza una zona a maggiore percentuale di limo (60-70%) sottocosta, cui segue verso il largo una zona a più elevata percentuale di argilla (40-50%) (*Brambati et al., 1988*).

Il carico sedimentario trasportato dai corsi d'acqua tende a disperdersi verso NE nella zona sottocosta, e verso S non molto al largo, dove domina la corrente del circuito adriatico; in questo modo viene alimentata la stretta fascia limosa caratteristica di tutta la piattaforma adriatica (*Syvitski, 2007*).

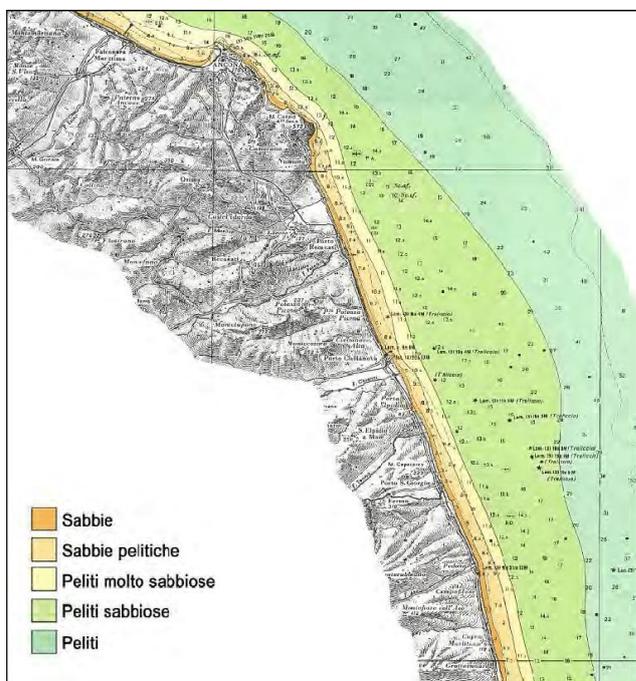
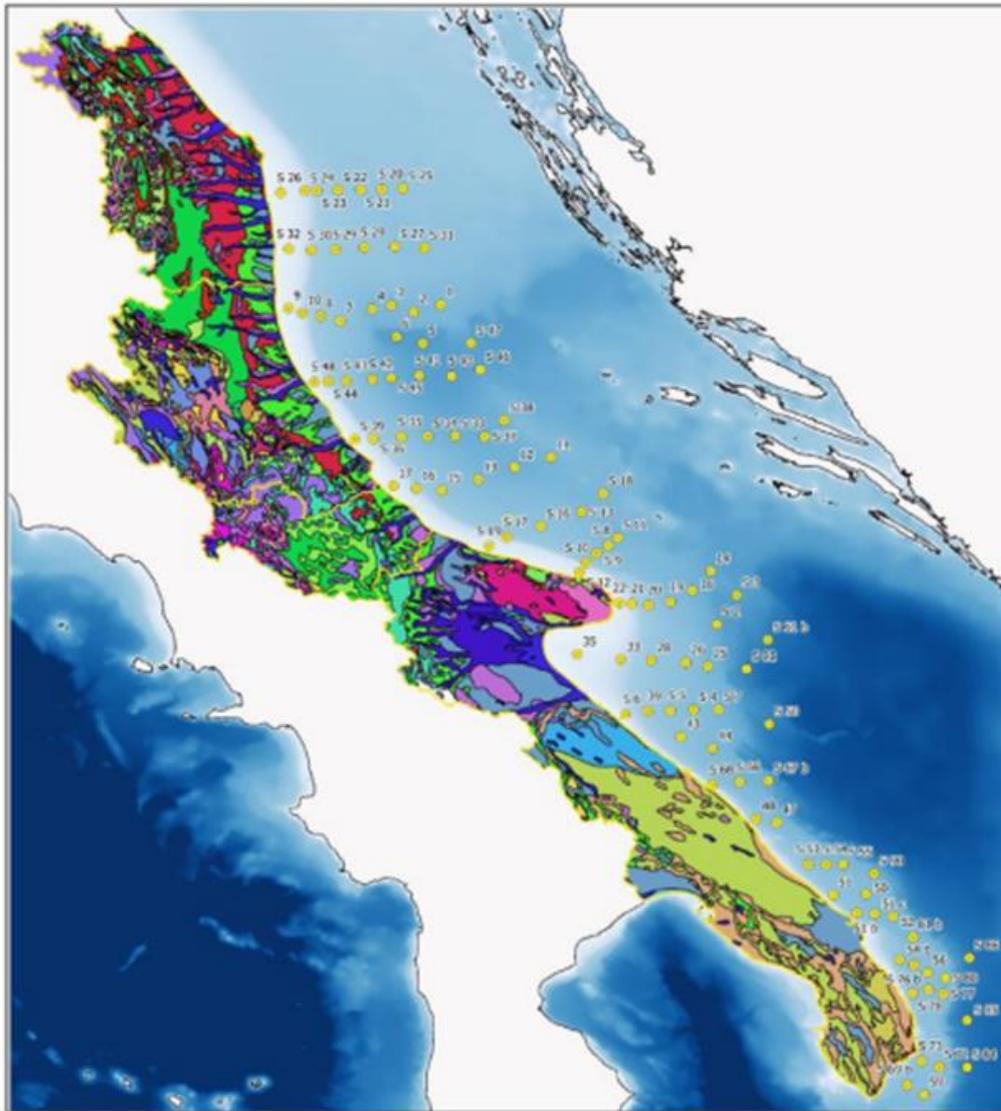


Figura 15. Stralcio della Carta sedimentologica dell'Adriatico centrale: Ancona - Grottammare (Brambati et al., 1988).

-Mar Adriatico meridionale: nel settore pugliese i sedimenti costieri sono generalmente alimentati dagli apporti dei fiumi che drenano calcari mesozoici e calcareniti plio-quadernari. Nel Golfo di Manfredonia prevalgono limi e argille, mentre sedimenti più grossolani, con tenori in sabbia > 30%, predominano lungo solo due aree della fascia costiera: tra le foci dei fiumi Ofanto e Carapelle e alla foce del Fiume Candelaro (*Spagnoli et al., 2010*).

I fondali antistanti la costa molisana, invece, risentono della sedimentazione medio-adriatica, con sedimenti disposti a bande sub-parallele alla linea di riva. Dal punto di vista tessiturale questi fondali si caratterizzano per una prevalenza di sabbie fini e medio-fini (*Roskopf et al., 2018*).

Nell'immagine sottostante (Figura 16) è rappresentata la mappa Geolitologica dell'area di interesse.



Legenda

Elementi cartografici Carta_Geolitologica

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ■ Alluvioni terrazzate ■ Arenarie e conglomerati, talora torbiditi ■ Arenarie ed argille (subordinati calcari ed evaporiti) ■ Argille ■ Argille e marne talvolta con distozooni ■ Residui alcalini (lavie, alloccidati, procladiti) ■ Basalti alcalini, trachibasalti (lavie, procladiti) ■ Calcari detritici ed organogeni tipo panchina ■ Calcari e calcareniti neritici e di piattaforma ■ Calcari e calcari biotritici neritici e di piattaforma ■ Calcari e calcari dolomitici neritici e di piattaforma ■ Calcari e calcari marnosi detritici di scarpata ■ Calcari e calcari marnosi pelagici ■ Calcari e calcari marnosi, con selce e detritici di scarpata ■ Calcari e tavolite dolomitiche neritici e di piattaforma ■ Calcari micritici e micriti argillose di piattaforma ■ Calcari micritici e micriti argillose pelagiche ■ Calcari neritici e di piattaforma ■ Calcari organogeni e biotritici neritici e di piattaforma ■ Calcari organogeni, calcareniti ■ Calcari, calcari marnosi e marne, selciferi, pelagici ■ Complessi cadiaci di varie età ■ Conglomerati e arenarie, anche litorali, calcari lagunari | <ul style="list-style-type: none"> ■ Conglomerati, arenarie ed argille prevalentemente lacustri ■ Depositi eolici ■ Depositi glaciali ■ Depositi lacustri e fluvio-lacustri ■ Detriti, alluvioni terrazzate, fluvio-lacustri e fluvio-glaciali ■ Detriti, depositi alluvionali e fluvio-lacustri, spiagge attuali ■ Dolomie cristalline neritiche e di piattaforma ■ Dolomie neritiche e di piattaforma ■ Foidi, tefriti (lavie, procladiti e igimbriti) ■ Formazione Gessoso soffiata ■ Laghi e ghiacciai ■ Lavie, trachiti, foiditi (lavie, igimbriti, procladiti) ■ Marne e marne calcaree detritiche di facies di scarpata ■ Marne e marne calcaree di facies pelagica ■ Marne talora con selce, detritica, di facies di scarpata ■ Marne talora con selce, di facies pelagica ■ Sabbie e conglomerati ■ Travertini ■ Unità arenacee e arenaceo-marnose ■ Unità argillose (torbidiche) ■ Unità argillose ed argillose-calcaree (torbidiche) ■ Unità calcareo-marnose (torbidiche) ■ Unità calcareo-marnose (torbidiche) |
|--|--|

Figura 16. Estratto della mappa Geolitologica dell'area di interesse.

Capitolo 3 - I sedimenti

3.1 La disciplina della bonifica dei sedimenti contaminati

La disciplina della bonifica dei sedimenti contaminati ha acquisito negli ultimi anni un'importanza sempre crescente, dal punto di vista tecnico, ambientale e socio-economico. L'intenso proliferare di attività industriali, se da un lato ha generato ricchezza e sviluppo per la nostra società, dall'altro è stato la causa di non pochi problemi nei confronti dell'ambiente in cui viviamo. Le attività di dragaggio sono necessarie per la manutenzione dei canali di navigazione esistenti e la costruzione di nuove strutture portuali. Questo produce grandi volumi di materiale ogni anno, con centinaia di milioni di tonnellate all'anno di sedimenti dragati in tutto il mondo. I sedimenti marini dragati diventano spesso un prodotto tossico non adatto ad altri usi a causa del loro contenuto di composti pericolosi (*Pazos et al. 2013*). In Italia vengono dragati circa 6 milioni di metri cubi di sedimenti all'anno e, di questi circa il 10-20% risulta contaminato (*Careghini et al. 2010*). Il Ministero dell'ambiente ha censito 57 siti di interesse nazionale ridotti a 39 con il DM 11 gennaio 2013, con la scorporazione di 18 siti divenuti di interesse regionale; molti di questi, a prescindere dalla competenza, riguardano la fascia costiera e richiedono interventi di contenimento o il trattamento su vaste aree. L'importanza che riveste lo studio e la ricerca di possibili soluzioni al problema della contaminazione, è connessa principalmente alle difficoltà che caratterizzano sia le fasi di pianificazione e

progettuali che quelle di attuazione e monitoraggio degli interventi di bonifica. A causa degli ingenti volumi interessati, della natura e dei livelli di contaminazione presenti, è infatti necessario individuare soluzioni specifiche basate su protocolli appositamente elaborati. Le caratteristiche chimico-fisiche che questo tipo di matrice generalmente presenta (elevata percentuale di frazione fine, elevata umidità, elevata sostanza organica, contaminazioni eterogenee) rendono infatti spesso poco efficace e costosa l'applicazione dei sistemi di decontaminazione convenzionali generalmente usati per i terreni.

Risulta quindi fondamentale l'individuazione di soluzioni efficaci al fine di poter eseguire tali interventi di risanamento in un quadro sinergico di sostenibilità tecnica, economica ed ambientale, anche in presenza di uno specifico quadro normativo non sempre univoco e chiaro.

In ambito nazionale, il destino dei sedimenti dragati è regolamentato dall'applicazione del D.Lgs. 152/2006 per ciò che concerne i criteri di caratterizzazione e miscelazione e soprattutto i valori di concentrazioni limite a cui riferirsi (*Tab. 1, All. 5, Tit. V del D.Lgs. 152/2006*).

Ancora più complesso diventa il problema in presenza di stati di contaminazione complessa, determinata da più tipologie di contaminanti sia organici che inorganici. Tra le combinazioni più comunemente riscontrate vi sono quelle che vedono la co-presenza di metalli pesanti ed idrocarburi persistenti come gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) (*Pazos et al. 2010*).

3.2 Caratteristiche

Il sedimento è un sistema complesso costituito da materiale alloctono e autoctono, minerale (argille, frammenti di roccia, minerali formati in acqua) e organico (detrito organico alloctono e autoctono) che si deposita sul fondo dei corpi idrici. La sua composizione e la velocità con cui si accumula esprimono l'attività del corpo idrico come recettore del bacino idrografico e come centro di attività biologica. Riflette pertanto le vicissitudini del corpo idrico e può essere considerato come una sorta di sua memoria (*Forstner, 1989*).

Il monitoraggio della presenza di contaminanti nei sedimenti dovrebbe costituire parte integrante di ogni piano di gestione della qualità delle acque e, la corretta valutazione del grado di contaminazione e della distribuzione degli inquinanti nella matrice, dovrebbe rappresentare la necessaria premessa di ogni serio intervento di risanamento e ripristino di qualsiasi ambiente acquatico contaminato (*Davoren et al., 2005*).

La valutazione della tossicità dei sedimenti è complessa per via della natura della matrice da analizzare e delle molteplici vie di contaminazione con cui le sostanze raggiungono la comunità biotica dall'ecosistema. Per lungo tempo l'approccio seguito è stato quello della valutazione chimica, che ha il limite di non consentire di valutare la frazione biodisponibile delle sostanze potenzialmente tossiche e considerare gli effetti additivi, sinergici e antagonisti esercitati da una miscela

complessa di sostanze chimiche nei confronti di organismi viventi (*Power and Chapman, 1992*).

La matrice è costituita da tre componenti principali (*Salomons et al., 1987; Tessier e Campbell, 1988; Chapman, 1987*):

- una fase liquida, ovvero l'acqua interstiziale, in una frazione variabile dal 20 al 30% nei sedimenti profondi e al 90% del volume totale negli strati superficiali non consolidati;
- una fase inorganica, costituita da granuli minerali derivanti dall'erosione del bacino imbrifero e dalla precipitazione/coprecipitazione di sali;
- una fase solida organica, costituita da particellato organico autoctono e alloctono.

A livello dell'interfaccia acqua/sedimento si creano equilibri dinamici che giocano un ruolo determinante negli scambi tra i vari comparti, nella messa in gioco di concentrazioni piuttosto elevate, nella capacità più o meno marcata di fungere da sink per un certo composto quando le caratteristiche chimico-fisiche sono compatibili, così pure, nel caso opposto, di fungere da comparto di minimo ma continuativo passaggio (*Lee et al., 1989*).

I delicati equilibri che si instaurano tra sostanze aventi un coefficiente di ripartizione favorevole all'adsorbimento nel sedimento (e che quindi difficilmente in linea teorica vengono rilasciate ad una soluzione acquosa) possono essere continuamente spostati anche nella direzione meno probabile per continuo

ricambio della colonna d'acqua, per movimenti improvvisi e alteranti la matrice del sedimento o per la semplice bioturbazione ad opera di animali detritivori o fossori o scavatori (*Malueg et al., 1983*). La particolare dinamica delle maree facilita infatti la sedimentazione e la mineralizzazione della materia organica ad opera dei batteri e crea situazioni di rimescolamento delle acque che facilitano un veloce scambio e smaltimento dei residui del metabolismo (*Schwarzenbach et al. 2006*).

A livello dell'interfaccia con il comparto acqua, il sedimento si trova sotto forma di uno strato composto soprattutto da acqua (per circa il 95%) e particelle molto ricche in materia organica, condizione che permette un'intensa attività animale con relativa forte bioturbazione. Lo strato che si definisce più attivo di un sedimento, dove cioè avviene la maggior parte dei fenomeni degradativi, interessa sempre i primi 5 cm. I nutrienti e altri elementi indispensabili per la vita e allo stesso modo eventuali sostanze inquinanti, vengono trattenuti con facilità per motivi fisici, ad esempio a causa della facilità di sedimentazione, e biologici, come la presenza di moltissimi animali filtratori (*Gray, 1981*).

Come già riferito sopra, un sedimento che si trovi al di sotto di un corpo d'acqua è, nei primissimi strati, saturo d'acqua. La saturazione identifica due tipi di acqua di interesse nelle cinetiche ambientali: la cosiddetta pore water e l'acqua superficiale. La prima è fortemente legata ai granuli di sedimento, la seconda è blandamente legata e adesa alla superficie del granulo mediante meccanismi di legame analoghi a quelli dell'acqua interstiziale, ma molto più deboli. L'acqua interstiziale è quindi

poco disponibile e ottenibile solo dopo elevate centrifugazioni del sedimento o con elevate pressioni. La differenza in forza di legame implica anche una differenza significativa nel chimismo delle due acque, essendo quella interstiziale ben più concentrata di quella superficiale. L'acqua che entra realmente in gioco ai fini ecotossicologici è solo quella di superficie, a parte il caso dell'ingestione dei granuli di sedimento da parte di un organismo (*Nebeker et al., 1983*).

Il sedimento tende poi a comprimersi a mano a mano che si scende in profondità, con una riduzione nel contenuto di acqua che può arrivare al 50% entro poche decine di centimetri, in funzione della granulometria e del tipo di litologia della matrice, oltre che del contenuto in materia organica (acidi umici, acidi fulvici ed umina) (*U.S. EPA, 1998a*). Fenomeno importante dal punto di vista ecotossicologico perché tanto più il sedimento risulta compattato e meno ricco in umidità, tanto più lenta sarà la mobilità delle sostanze in esso contenute e tanto più lento e difficile sarà il rilascio alla colonna d'acqua (*Hudson-Edwards et al., 1997*).

Negli areali marino-costieri gli ambienti di transizione sono ecosistemi posti al confine tra il mare aperto e le terre emerse, caratterizzati da peculiarità che concorrono fra loro a formare un elevato grado di complessità. In particolare, la relativa scarsa profondità (talvolta inferiore a 1 metro) e la presenza di una complessa morfologia (cordoni litoranei, canali, barene) generano particolari idrodinamismi e confinamenti, ovvero zone dove la circolazione e il ricambio delle masse d'acqua e del materiale solido in forma di particellato sospeso sono piuttosto

scarsi. La conseguenza è che in associazione alle importanti variazioni stagionali della temperatura e dell'irraggiamento solare si creano fenomeni di alta produttività primaria e distrofia del sistema (ipossie e anossie) più spinti rispetto a quelli che avvengono nei sistemi aperti. Per questo motivo, tenendo anche in considerazione l'elevata qualità della componente biologica in termini di biodiversità e la vulnerabilità dovuta alle pressioni naturali e antropiche a carico del sistema, vi è la necessità di un monitoraggio continuo al fine di gestire e preservare la qualità di questi delicati ecosistemi (*Durán et al., 2012*).

3.3 Vie di esposizione ai contaminanti nei sedimenti

Ai sedimenti sono tipicamente associate una o più categorie di inquinanti, organici e inorganici, quali idrocarburi policiclici aromatici (IPA) da processi di combustione (*Woodhead et al., 1999*), idrocarburi clorurati come bifenili policlorurati (PCB) (*Harrad et al., 1994*), idrocarburi mono-aromatici, nutrienti, cianuri, composti organo-metallici e metalli pesanti (*Lord and Morgan, 2003; Merrington and Alloway, 1994*), composti organici, per esempio fosforo dai detersivi e fertilizzanti (*Pretty et al., 2003*). È in aumento anche la preoccupazione per la contaminazione delle acque e dei sedimenti da contaminanti micro organici (MOCs), come ad esempio, i pesticidi dai terreni agricoli (*Berezen et al., 2005*), prodotti farmaceutici per la cura personale, prodotti presenti negli effluenti da impianti di trattamento delle acque reflue, ecc.

(Ciszmas *et al.*, 2015; Maranhão *et al.*, 2015). Tali sostanze possono raggrupparsi prevalentemente in:

- nutrienti: composti contenenti fosforo e azoto;
- sostanze organiche;
- IPA: composti organici aromatici che si accumulano generalmente in forma solida nei bacini fluviali;
- composti organici persistenti: PCB e DDT;
- metalli: soprattutto ferro, manganese, piombo, cadmio, zinco e mercurio.

Gli inquinanti organici e inorganici, una volta adsorbiti o incorporati al materiale particellato sospeso (biotico e/o abiotico) ne seguono il destino e vengono trasferiti per sedimentazione sul fondo, dove si stabilisce un equilibrio dinamico solido/liquido che, generalmente, comporta un arricchimento in elementi e composti tossici nell'acqua interstiziale (Schwarzenbach *et al.* 2006).

Gli organismi risultano esposti a sostanze tossiche in soluzione, sostanze tossiche adsorbite sulle particelle e sostanze tossiche incorporate in tali particelle.

L'esposizione può avvenire per contatto o per ingestione, il che significa che il percorso metabolico di un inquinante e il suo effetto possono variare in funzione della ripartizione dell'inquinante nelle diverse fasi del sedimento, della biodisponibilità e dei fenomeni di sinergia o antagonismo con altri composti eventualmente presenti.

La contaminazione può interessare direttamente gli organismi bentonici o indirettamente, attraverso la catena alimentare o per fenomeni di risospensione e rilascio che rendono nuovamente biodisponibili gli inquinanti.

Non è del tutto chiaro in che misura gli inquinanti possano essere assunti dagli organismi direttamente nella loro forma adsorbita, o se sia necessario che le molecole vengano trasferite al mezzo acquoso perché diventino disponibili. L'assunzione diretta di un composto inquinante adsorbito è certamente influenzata dalla natura del composto, dal tipo di superficie alla quale è legato, dalla forza di legame, dalla specie dell'organismo e, almeno in alcuni casi, dalle caratteristiche dell'acqua ambiente (temperatura, pH, contenuto di ossigeno). Disponibilità e tipologia di cibo, tassi di alimentazione, efficienza di assimilazione sono tra i fattori in grado di influenzare i tassi di input che, assieme ai tassi di escrezione, controllano la rete di uptake dei contaminanti dai sedimenti (*Wang, 2002*).

Capitolo 4 - Metalli pesanti

4.1 Generalità

Tra le specie più rilevanti dal punto di vista ecotossicologico negli ambienti acquatici vi sono i metalli pesanti, il cui trasferimento alla catena trofica rappresenta un rischio particolarmente significativo per l'ecosistema e la salute umana, soprattutto negli ambienti lagunari, dove sono ampiamente diffuse le attività di pesca, vallicoltura e molluschicoltura. Particolarmente tossico per il biota (*Dietz et al., 2013*) risulta essere il mercurio (Hg), metallo pesante caratterizzato da un complesso ciclo biogeochimico (*Mason et al., 1999; Ullrich et al., 2001*).

I metalli pesanti sono elementi naturalmente presenti nella crosta terrestre e si caratterizzano per avere una densità maggiore di 5 g/cm^3 , diversi stati di ossidazione in funzione del pH e per avere un comportamento cationico (*Callender, 2005*).

Essi si trovano generalmente in concentrazioni inferiori allo 0,1% (elementi in traccia) e si contraddistinguono dai maggiori costituenti delle rocce e dei minerali come silicio, alluminio, ferro, calcio, sodio, potassio e magnesio. Tra i metalli pesanti sono inclusi l'argento (Ag), il bario (Ba), il cadmio (Cd), il cobalto (Co), il cromo (Cr), il manganese (Mn), il mercurio (Hg), il molibdeno (Mo), il nickel (Ni), il piombo (Pb), il rame (Cu), lo stagno (Sn), lo zinco (Zn) e alcuni metalloidi, con proprietà simili a quelle dei metalli pesanti come l'arsenico (As), l'antimonio (Sb), il bismuto (Bi), il selenio (Se) e il vanadio (V) (*Stephens et al., 2001*).

Tra questi, gli elementi più significativi dal punto di vista ambientale, a livello ecotossicologico, sono: As, Hg, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn e Se (Förstner,1987).

Vi sono diversi metalli pesanti che sono richiesti nei cicli fisiologici e biochimici degli organismi viventi e per tale motivo sono definiti micro-nutrienti essenziali. Alcuni metalli in traccia essenziali, sono importanti per via della loro associazione con vari enzimi; molte proteine, infatti, per essere attivate ed esplicare la loro funzione, richiedono l'attacco o di una molecola organica contenente uno o più atomi di metallo, o solo di un metallo (cofattore) (Tchounwou et al., 2012).

Per il funzionamento degli organi e per i processi biochimici, i metalli/metalloidi essenziali che sono necessari sono richiesti in micro quantità. Quando nella dieta vi è un eccesso oppure un deficit di uno o più di questi elementi, per un certo periodo, un organismo può andare incontro alla manifestazione di alcuni disturbi, o nella peggiore delle ipotesi, alla morte (Bruins et al., 2000).

Le forme di contaminazione in grado di impattare le diverse matrici ambientali quali suoli, sedimenti ed acque sotterranee, possono essere sia di origine naturale che antropica. Le prime si riferiscono alla presenza di metalli, principalmente nei suoli, determinata da attività di origine naturale, quale ad esempio le eruzioni vulcaniche, oppure originariamente presente in particolari tipi di rocce. Queste sono sicuramente forme di contaminazione non in grado di determinare danni ambientali rilevanti o comunque generalmente ristrette a limitate porzioni di territorio, a

differenza dei fenomeni di inquinamento determinati da attività antropiche sia industriali che civili (Nzihou et al., 2013). Numerosi sono infatti i processi di tipo industriale in grado di generare sorgenti di contaminazione, sia dirette quali l'emissione di fumi dai camini, lo sversamento incontrollato delle acque di scarico o la presenza di fenomeni di "fall-out" atmosferico, sia indirette ovvero tramite la produzione di prodotti quali solventi, vernici o combustibili in grado di impattare significativamente l'ambiente nel caso di un loro improprio stoccaggio e/o smaltimento (Margesin et al., 2011).

Tra le principali forme di contaminazione da metalli si riportano: lo smaltimento incontrollato di fanghi di depurazione di acque reflue e di sottoprodotti di lavorazione provenienti da fonderie, industrie galvaniche, impianti di combustione, di sinterizzazione di minerali metallici ed in genere da tutti gli impianti di lavorazione o raffinazione di materiali contenenti metalli (Nzihou et al. 2013).

4.2 Il comportamento dei metalli nei sedimenti

I sistemi acquatici sono caratterizzati da continui scambi, sia di nutrienti che di sostanze contaminanti, tra la colonna d' acqua ed il sedimento. Gli inquinanti, ed in particolare i metalli, non sono necessariamente legati in modo permanente al sedimento ma, una volta adsorbiti, possono essere mobilizzati da agenti chimici o biologici, sia nel sedimento stesso, ovvero riciclati all'interno dello strato

sedimentario, sia verso l'esterno, ritornando così nella colonna d' acqua (*Forstner, 2005*).

Le elevate concentrazioni di metalli che si possono riscontrare nei sedimenti potrebbero di per sé non costituire necessariamente un problema ambientale. Infatti per valutare correttamente il rischio associato alla presenza di metalli è necessario tenere in considerazione, oltre alla concentrazione, anche la forma chimica in cui il particolare metallo si presenta nell'ambiente ed i processi di trasformazione a cui questo potrebbe essere sottoposto. Tali aspetti ne condizionano infatti mobilità e biodisponibilità. In genere la mobilità di un elemento in ambiente acquatico e terrestre dipende dal rapporto tra la frazione disciolta e la frazione solida; tale rapporto è influenzato dai rispettivi contributi e, successivamente, dalle interazioni che avvengono all' interno dei vari comparti ambientali come, ad esempio, i sedimenti. Per biodisponibilità si intende, invece, la frazione di metallo, rapportata alla quantità totale presente nel sistema esaminato, che entra nella catena alimentare degli organismi (*Forstner 2004*).

Nei sedimenti i metalli possono trovarsi in diverse forme chimiche che differiscono sia per mobilità sia per biodisponibilità:

1. metalli solubili in acqua (ioni liberi, complessi inorganici o organici)
2. metalli scambiabili
3. metalli precipitati in composti inorganici
4. metalli complessati con materiali umici ad elevato peso molecolare

5. metalli assorbiti o inclusi in ossidi idrati precipitati di Fe e Mn
6. metalli precipitati come solfuri insolubili
7. metalli legati alla struttura cristallina dei minerali primari del sedimento.

I metalli disciolti nelle acque interstiziali e quelli legati alla superficie del sedimento mediante adsorbimento fisico o mediante processi di scambio cationico, ovvero debolmente legati al substrato sedimentario, sono i più mobili e i più biodisponibili. All'estremo opposto vi sono i metalli presenti come impurità nella struttura cristallina dei minerali, a seguito di una sostituzione isomorfa di alcuni cationi primari che costituiscono il minerale originale. La maggior parte di questi metalli è immobilizzata nel sedimento e può passare in soluzione solo a seguito di processi di alterazione dei minerali che richiedono lunghi periodi di *tempo* (Zhang et al., 2014).

Tra questi estremi esistono varie forme chimiche in cui i metalli sono potenzialmente disponibili. Ad esempio, tra i metalli precipitati come composti inorganici vi sono principalmente ossidi, idrossidi e carbonati metallici. La stabilità di questi composti inorganici è legata principalmente al pH del sistema. Con livelli di pH neutro o alcalino questi metalli tendono a restare immobilizzati nel sedimento. Tuttavia, già con un livello di pH moderatamente acido, che può verificarsi a seguito di processi di ossidazione, i metalli legati a precipitati inorganici possono venire rilasciati nelle forme più mobili (Forstner, 2005).

I metalli possono inoltre presentarsi in forma complessata con molecole organiche ad alto peso molecolare, principalmente composti umici. In questo caso tendono effettivamente ad essere immobilizzati nel sedimento, specialmente in condizioni anossiche o riducenti, ma quando il sedimento viene portato in superficie i legami tra i metalli e la materia organica tendono a divenire più deboli, rendendo quindi i metalli più facilmente rilasciabili (*Bourg, 1988*).

Riguardo agli ossidi di Fe e Mn, è ben dimostrato come questi adsorbano e intrappolino efficacemente molti cationi metallici in tracce. Tuttavia tali ossidi tendono a divenire instabili sotto condizioni riducenti. Negli ambienti di transizione, come le zone umide costiere, gli ossidi di Fe e Mn possono formarsi e dissolversi in funzione dei cambiamenti idrologici, e conseguentemente costituire una trappola o una sorgente per molti metalli pericolosi (*Lee, 1989*).

Infine, i metalli possono precipitare come solfuri insolubili. Anche in questo caso il passaggio da condizioni molto riducenti ad ossidanti comporta un rimobilizzazione dei metalli (*Eggleton e Thomas, 2004*).

Riassumendo, la maggior parte dei metalli nei sedimenti si ripartisce tra i minerali argillosi, gli ossidi/idrossidi di Fe e Mn, carbonati, sostanza organica e materiale biologico (come alghe e batteri). Eggleton e Thomas (2004) hanno dimostrato come gli ossidi/idrossidi di Fe e Mn insieme alla sostanza organica rappresentino i principali siti di legame degli elementi in traccia nei sedimenti ossigenati, mentre la

formazione di solfuri metallici è prevalente nei sedimenti anossici (*Eggleton e Thomas, 2004*).

Una delle caratteristiche più importanti nel determinare la distribuzione dei metalli pesanti a livello dei sedimenti è rappresentata dalla granulometria. Dal punto di vista mineralogico, i sedimenti più grossolani (sabbiosi) sono composti per la maggior parte da quarzo (SiO_2), carbonati (X_yCO_3) e feldspati, mentre nei sedimenti più fini (siltoso-argillosi) predominano i minerali argillosi ($\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$) e la sostanza organica. Generalmente i metalli pesanti sono costituenti della frazione residuale, inglobati cioè nella struttura cristallina dei silicati e, proprio per tale ragione, sono definiti componente litogenica. Tuttavia, la distribuzione dei metalli tra le diverse frazioni granulometriche non è omogenea. Infatti, sono le frazioni più fini del sedimento che tendono ad accumulare i metalli pesanti di origine antropica, sia per la presenza dei minerali argillosi che hanno una elevata capacità di assorbimento nei confronti dei metalli in soluzione, sia per la sostanza organica che rappresenta un ottimo agente complessante per i metalli. Al contrario, nelle frazioni siltose e di sabbia fine, invece, le concentrazioni di questi metalli sono minori, poiché condizionate dall'effetto diluente delle componenti litogeniche povere in metalli, come il quarzo, i feldspati ed i carbonati (*Morel et al., 1998*).

Se, da un lato, il sedimento rappresenta il serbatoio finale dei contaminanti svolgendo il ruolo di accumulatore per molti composti tossici, d'altro canto può

rivelarsi un importante punto di rilascio degli stessi a causa di fenomeni perturbativi (Zoumis et al., 2001).

Durante gli eventi di risospensione, il destino delle sostanze contenute nel sedimento e nelle acque interstiziali segue un percorso particolarmente complesso (Bloesch, 1995; Fig.17).

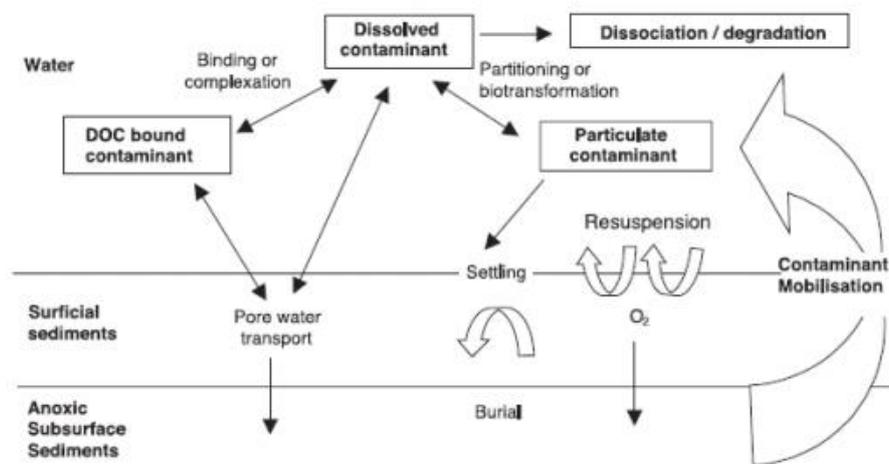


Figura 17. Rappresentazione schematica dei processi che avvengono tra il sedimento, le acque interstiziali e la sovrastante colonna d'acqua durante un evento di risospensione (tratta da Luoma,1983).

La rimobilizzazione del sedimento può avvenire sia in condizioni naturali sia in seguito ad attività antropiche. Ad esempio, le correnti di marea, i venti forti e gli eventi meteorologici rilevanti possono periodicamente rimobilizzare il sedimento esponendo spessori di sedimento presenti naturalmente in condizioni anossiche a condizioni ossiche (Calmano et al., 1993). Analogamente la bioturbazione dovuta all'attività della comunità bentonica introduce ossigeno anche in profondità fino alla zona tipicamente anossica (Simpson et al., 1998). Infine, il mantenimento della

profondità dei canali attraverso opere di dragaggio, lo spostamento di sedimenti contaminati nelle attività di bonifica e le attività di pesca e ricreative costituiscono le attività antropiche che, solitamente, recano maggior disturbo agli equilibri della matrice sedimento (*Calmano et al., 1993*).

Capitolo 5 - Il Mercurio

5.1 - Caratteristiche chimico - fisiche

Mercurio (Hg) deriva dalla parola latina “hydrargyrus” che significa “argento liquido” o “argento veloce”. È l'unico elemento noto, presente in natura, che a temperatura ambiente si trova quasi esclusivamente in fase liquida. Allo stesso tempo, anche la sua fase gassosa (Hg^0) riveste una enorme importanza dal punto di vista del ciclo geochimico. Ciò è dovuto essenzialmente alla elevata tensione di vapore sia dell'Hg (0) stesso che delle diverse forme in cui esso è speciato (ad esempio: MeHg , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, EtHg^+ , $\text{Hg}(\text{OH})^+$, HgCl_2 , HgSO) (*Clarkson 1997*).

Il mercurio è un elemento chimico con numero atomico 80 e peso atomico 200,59; è un metallo avente colore argenteo che occupa il gruppo IIB dei metalli di transizione nella Tavola Periodica degli Elementi (*Falco, 2016*).

A temperatura ambiente (25°), si trova nell'aria con un tasso di volatilizzazione pari a $0.007 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Caratterizzato da un'alta tensione superficiale, da un'alta conduttività termica e da una bassa resistività elettrica (*Falco, 2016*).

Può presentarsi in tre stadi di ossidazione: elementare (Hg^0), mercurioso (Hg^+) e mercurico (Hg^{++}), e può essere parte di composti sia organici che inorganici (*Siciliano et al., 2012*).

Difficilmente si trova in ambiente allo stato liquido puro; al contrario è molto presente sottoforma di composti inorganici che risultano dall'unione del mercurio con elementi non metallici come il cloro, lo zolfo o l'ossigeno, o con composti organici, particolarmente importanti a causa della loro presenza nell'ambiente e della loro alta tossicità. Il mercurio, inoltre, è altamente reattivo con l'ozono, alogeni, perossidi e idrogeni, acido nitrico e acido solforico concentrato (*Andren and Nriagu, 1979*).

La tendenza del mercurio è quella di formare legami covalenti piuttosto che legami ionici. Andren and Nriagu (1979) affermano che il mercurio e alcuni suoi composti mostrano capacità catalitiche tra cui la proprietà di ridurre il perossido di idrogeno e convertire l'acetilene ad acetaldeide attraverso la catalisi del solfato di mercurio (*Andren and Nriagu, 1979*)

La chimica biologica del mercurio è caratterizzata dall'elevata affinità dei composti mercuriali per i gruppi tiolici, dall'alta stabilità del suo legame con il carbonio e dall'elevata solubilità dei composti organici, nell'acqua e nei solventi organici rispetto ad altri metalli (*Siciliano et al., 2012*).

Il rilevante interesse suscitato dal mercurio (Hg) nel campo degli studi dell'impatto dei contaminanti sull'ambiente acquatico deriva dal fatto che l'attività microbatterica legata ai processi di diagenesi precoce all'interfaccia acqua-sedimento sarebbero tra i maggiori responsabili della trasformazione del metallo nelle sue forme organiche tossiche, solubili in acqua e facilmente assimilabili dai tessuti organici, con il rischio di trasferimento all'uomo attraverso il consumo alimentare dei prodotti ittici (*Wiener et al., 2003*).

Esso infatti è particolarmente tossico per il biota (*Krupp et al., 2009*), in quanto negli ambienti acquatici, il Hg può venire trasformato, a causa dei batteri presenti nel sedimento, nella sua forma organica, più mobile e facilmente bioaccumulabile: il metilmercurio (MeHg) (*Compeau and Bartha, 1985*).

Il mercurio e i suoi composti non posseggono alcuna funzione biologica o metabolica. La loro presenza nelle cellule degli organismi viventi rappresenta sempre una contaminazione che deve essere considerata come non desiderabile e potenzialmente pericolosa (*Wiener et al., 2003*).

L'uso del mercurio da parte dell'uomo deve essere ridotto, poiché la differenza fra i livelli basali tollerabili e i livelli con effetti ambientali pericolosi è estremamente piccola (*Krupp et al., 2009*).

5.2 Ciclo biogeochimico

La diffusione del mercurio è governata da un complesso ciclo biogeochimico che coinvolge tutti i comparti naturali, ovvero l'atmosfera, l'idrosfera e la geosfera, come illustrato in figura 18 (Zahir et al., 2005).

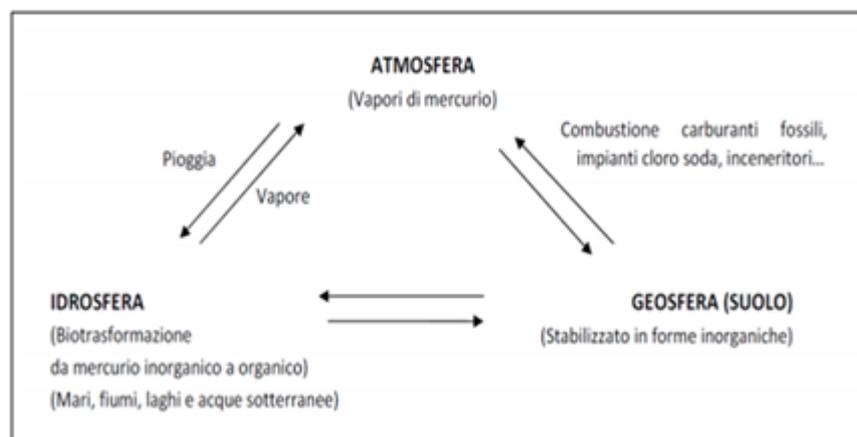


Figura 18. Schema del ciclo del mercurio nell'ambiente (Zahir et al., 2005).

Il mercurio è naturalmente mobilitato dai serbatoi profondi nella terra all'atmosfera attraverso l'attività vulcanica e geologica. Il ciclo biogeochimico naturale del mercurio coinvolge il trasporto atmosferico, la deposizione sulla terra e sull'oceano, la rivolatilizzazione e il seppellimento nei sedimenti delle profondità oceaniche, che avviene molto lentamente (Kim e Fitzgerald, 1986).

Il comportamento del mercurio trattenuto nei sedimenti è inizialmente governato da processi chimico-fisici che provocano la diffusione del metallo nel comparto. In seguito, il metallo reagisce con altri elementi per formare nuovi composti e parte di esso si discioglie in soluzione. Durante il ciclo del mercurio si susseguono fenomeni

di assorbimento, rilascio, complessazione e reazioni ossido-riduttive influenzati da: fattori fisici (temperatura, idrodinamismo), biologici (attività microbatterica, bioturbazione) e chimici (pH, condizioni red-ox). Lo studio di questi risulta fondamentale per comprendere appieno il ciclo biogeochimico del mercurio in un ambiente dagli equilibri così mutevoli come è quello acquatico e marino in particolare (*Renneberg & Dudas, 2002*).

Nell'atmosfera, dove il 95% del mercurio totale è presente come Hg (0), esiste un equilibrio dovuto all'ossidazione della forma elementare ad Hg (II). Questa ossidazione può avere luogo sia in fasi eterogenee, ad esempio all'interfaccia solido-liquido delle particelle di nebbie e nuvole, sia in fasi omogenee gassose. Nel primo caso agiscono alcuni ossidanti primari di cui il principale è probabilmente l'ozono (O_3); altri ossidanti, di minore importanza sono $HClO$, HSO_3^- ed OH^- (*Munthe and McElroy, 1992*).

L'ossidazione in fase gassosa, invece, viene mediata da O_3 , Cl_2 ed H_2O_2 (*Seigneur et al., 1994*). Una parte del Hg (II) così formatosi viene nuovamente ridotto attraverso meccanismi di fotoriduzione dell'Hg (OH)₂, oppure mediante meccanismi che vedono l' SO_3 come riducente (*Munthe et al., 1992*).

Dal comparto atmosferico, l'Hg (II) si rideposita al suolo e nella matrice acquosa mediante la precipitazione umida oppure in seguito all'adsorbimento su aerosol. Quest'ultimo processo è particolarmente importante a livello dei suoli. Vale però la pena ricordare come la maggior parte del Hg (II) venga ridepositato nel comparto

marino, dove si verificano numerosi e complessi equilibri chimici. In tale comparto, l'elemento viene sottoposto ad una serie di trasformazioni, sia chimiche che mediate dal biota (Krupp *at.*, 2009). La complessità di questi equilibri viene evidenziata nello schema di *Figura 19*.

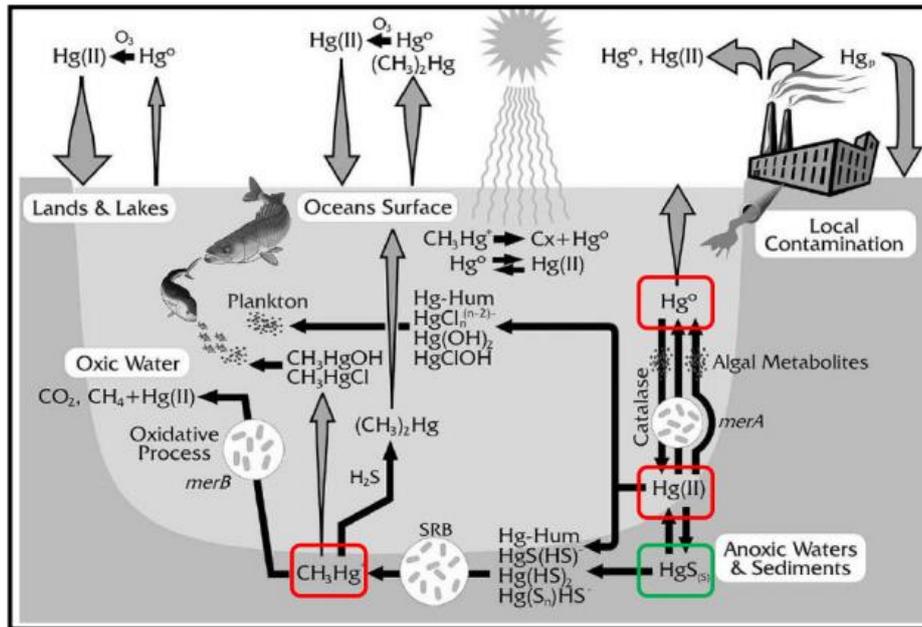


Figura 19. Il ciclo biogeochimico del mercurio (da Barkay et al., 2003).

Negli ultimi 300 anni, attraverso le deposizioni e il trasporto globale di mercurio di origine antropogenica, le concentrazioni dell'inquinante sono aumentate anche in zone distanti dalle fonti di emissione, sia naturali che antropogeniche, alterando il ciclo biogeochimico del mercurio (Morel *et al.*, 1998).

È noto, infatti, che persino regioni prive di fonti mercurifere sono caratterizzate dalla presenza del metallo e da evidenze di bioaccumulo nella catena trofica, fino ad interessare la stessa popolazione (Asmund and Nielsen, 2000).

5.3 Fonti di provenienza

Il mercurio è un metallo che si presenta naturalmente negli ecosistemi in quanto è presente nell'ambiente come risultato della naturale rottura dei minerali in rocce e del terreno attraverso esposizione a vento e ad acqua. Il rilascio di mercurio da sorgenti naturali è rimasto più o meno lo stesso nel corso dei secoli: nelle rocce e nei minerali, come ad esempio granito o feldspati, i livelli di mercurio totale si situano generalmente sotto i 10 ng/g mentre, nei sedimenti, in aree non direttamente soggette ad impatti antropogenici o emissioni vulcaniche, oscillano tra i 50 e i 200 ng/g, con un incremento in prossimità delle aree urbanizzate (*Randall & Chattopadhyay, 2013*).

Dato che una quota delle emissioni di mercurio in ambiente è di origine naturale, l'elemento presenta un livello di background in ambiente indipendente dalle emissioni provocate dall'uomo, ma negli ultimi 300 anni, le concentrazioni di mercurio stanno superando di molto i valori di fondo a causa delle attività antropogeniche. Si stima infatti che i due terzi del mercurio presente in ambiente sia stato prodotto durante il ventesimo secolo, e che il carico immesso attualmente sia aumentato di circa 3 volte rispetto agli inizi del 1900 (*Asmund and Nielsen, 2000*).

Le emissioni naturali di mercurio sono provocate dall'attività vulcanica e dai cosiddetti "flussi pre-industriali", quali gli incendi di foreste, l'attività biologica, le zone mineralizzate ed i flussi gassosi dalle acque naturali (*Marel et al., 1998*).

È riconosciuto invece, che le attività antropiche hanno contribuito e contribuiscono tutt'ora ad un significativo incremento nel computo totale delle emissioni di Hg nell'ambiente, infatti sono responsabili per circa il 75% del Hg presente nel ciclo globale (*Nriagu, 1979*) (*Fitzgerald & Clarkson, 1991; Pacyna et al, 2010*):

- Estrazione, arrostitimento dei minerali mercuriferi e distillazione del metallo.
- Industria mineraria e metallurgica: estrazione dell'oro e dell'argento (amalgami), prodotto della lavorazione dei minerali di Cu, Zn e Pb, emesso come polvere dalle miniere a cielo aperto.
- Utilizzato come catalizzatore nell'industria chimica in generale.
- Utilizzato come catodo nei processi elettrolitici.
- Produzione di vernici, pitture, colle e amalgama dentali.
- Produzione ed utilizzo di sostanze ad uso agricolo (fungicidi ed antiparassitari)
- Rilascio in atmosfera dagli impianti industriali attraverso la combustione di carbone fossile ed oli minerali.
- Produzione della carta.
- Produzione di lampade incandescenti, di tubi luminescenti e fluorescenti, di tubi e bulbi trasmettitori e ricevitori di apparecchi radio e TV ed emettitori a raggi X.
- Produzione, manutenzione e riparazione di termometri.
- Doratura, argentatura, stagnatura eseguite con mercurio e composti.

- Lavorazione su feltro; lavorazione e conservazione delle pellicce animali.
- Lavori di laboratorio fotografico e per analisi chimico-cliniche ed istologiche.
- Produzione ed utilizzo di detonatori (fulminato di mercurio)

La valutazione del rapporto tra le emissioni di mercurio naturali ed antropiche è abbastanza controversa, ma si può assumere che il valore sia di 1:2. Il calcolo è particolarmente complesso poiché, il mercurio che deriva dalle attività umane una volta depositato nell'ambiente (acqua, sedimenti, terreno, ecc.), può comunque in un secondo momento essere reimpresso nell'atmosfera, e sembrare così appartenente alle quote emesse naturalmente (*Nriagu, 1979*).

L'emivita dei vapori di mercurio nell'atmosfera è relativamente breve (circa 11 giorni), mentre le sue forme di deposito presentano un'emivita di circa 1000 anni (*Pacyna et al, 2010*).

5.4 Speciazione chimica

Conoscere le forme chimiche e le reazioni di trasformazione dei composti mercuriali è fondamentale se si vogliono ottenere informazioni sull'accumulo, la mobilità, gli equilibri tra fase solida, liquida e gassosa nei diversi comparti ambientali, in modo da valutare il rischio reale o potenziale che il mercurio possa essere assimilato dagli organismi animali e vegetali (*Langford & Ferner, 1999*).

Le forme di mercurio più diffuse nel suolo e nei sedimenti si possono classificare in base alla mobilità e in base alla loro natura, inorganica o organica (*Bidstrup, 1964*), nel modo seguente:

- Composti alchilmercuriali: i cationi organometallici CH_3Hg (metilmercurio) o $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}$ (etilmercurio) si combinano con vari donatori di elettroni per formare composti particolarmente tossici e dall'elevata mobilità, quali ad esempio: dimetilmercurio $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, clorometilmercurio CH_3HgCl , idrossimetilmercurio CH_3HgOH , acetato mercurico $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$;
- Mercurio inorganico solubile: si tratta di sali perlopiù mercurici, come ad esempio HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})_2$, HgSO_4 , HgO (adsorbito) e Hg^{2+} associato ad acidi organici del suolo;
- Mercurio "semi-mobile": comprende composti organometallici, mercurici o mercuriosi, con gli atomi di mercurio uniti da legami covalenti. Si tratta principalmente di complessi di Hg^{2+} legati ad atomi di S in sostanze umiche, oppure mercurio in forma elementare Hg^0 o in forma Hg-M (ossia amalgama di mercurio metallico);
- Mercurio "non-mobile": comprende le specie non reattive, quali HgS e HgSe . Una volta diffuso nei sedimenti, l'elemento va incontro a processi di trasformazione in prossimità della superficie, dove il suolo è costituito da una mistura di rocce, terra, acqua, aria e microrganismi. I processi interessano la

forma atomica dell'elemento e perciò vanno ad influire sulla sua solubilità, mobilità, biodisponibilità e tossicità.

L'equilibrio finale delle forme di mercurio dipende complessivamente dalla quantità e qualità di materia organica, dalla granulometria e dalla mineralogia, dalla chimica e dalla reattività del sedimento stesso, dalle sostanze disciolte in soluzione e dalla presenza dell'orpimento e del realgar (*Renneberg & Dudas, 2002*).

5.5 Tossicità

La tossicità e la tossicocinetica del mercurio negli animali e nell'uomo dipendono dalla sua forma chimica. Le specie chimiche più tossiche del mercurio per le forme viventi sono costituite da mercurio elementare e dal metilmercurio, che viene assimilato con la dieta (*Schweinsberg, 1994*).

Il mercurio elementare e inorganico rilasciati nell'aria, si depositano nel suolo, nelle acque e da qui nei sedimenti dove si trasformano in metil-mercurio. Lungo la catena alimentare il metil-mercurio è soggetto al bio-accumulo e alla bio-magnificazione, in particolare nella rete trofica acquatica. In ambiente marino, infatti, alcuni microrganismi sono in grado di operare la trasformazione del mercurio in composti organici, come mono e dimetilmercurio. Per la metilazione di cationi di metalli pesanti sono indispensabili donatori di gruppi metile che abbiano la funzione di coenzimi. I composti organo-mercuriali sono in grado di attraversare le membrane cellulari determinando un accumulo all'interno degli organismi, in concentrazioni

crescenti man mano che si sale di livello trofico nella catena alimentare. Il metilmercurio passa da un livello al successivo della catena alimentare marina: dal plancton agli invertebrati, ai pesci e poi ai grandi predatori, nei quali tale accumulo raggiunge concentrazioni molto elevate che ne rendono difficile l'eliminazione. Ciò è dovuto al fatto che le molecole di mercurio metilato, per le loro piccole dimensioni, riescono a superare senza difficoltà le membrane biologiche e penetrare all'interno delle cellule, dove possono legarsi ai gruppi sulfidrilici delle proteine, per i quali hanno un'alta affinità. Se questo avviene, si può avere denaturazione della proteina, con perdita della funzionalità (*Schweinsberg, 1994*).

Per la sua lipofilità attraversa facilmente anche la placenta con conseguenze tossiche che possono portare ad alterazioni dello sviluppo del cervelletto nel feto (*Renneberg & Dudas, 2002*). Il metilmercurio può anche inattivare le basi uracile e timina degli acidi nucleici con conseguenze negative per l'organismo (*Bidstrup, 1964*).

Il mercurio elementare è volatile e viene assorbito nel tratto respiratorio per inalazione tramite le vie aeree, mentre è trascurabile l'assorbimento nel tratto gastro-intestinale. L'assorbimento gastro-intestinale del mercurio inorganico è compreso nell'intervallo del 10-30%. Una volta assorbito, il mercurio inorganico si distribuisce principalmente nei reni e, in minor misura, nel fegato. La principale conseguenza tossicologica del mercurio inorganico è costituita da un danno a carico dei reni (*Pacyna et al, 2010*).

Il principale apporto di Hg è fornito dagli alimenti, in particolare quelli ittici; questo perché le specie ittiche eliminano molto lentamente il mercurio assorbito. L'accumulo nei pesci è maggiore nel tessuto muscolare rispetto a quello adiposo e circa il 90% del mercurio presente nei pesci si trova sotto forma di metilmercurio (*Guandalini and Mantovani, 1988*).

L'estrema tossicità del MeHg è diventata ben nota con il caso di avvelenamento di massa avvenuto in Minamata, Giappone nel 1953. Il metilmercurio proveniva da una fabbrica che produceva acetaldeide e composti vinilici. Quando nel 1951 si sostituì il biossido di manganese con solfuro di ferro come catalizzatore si ebbe un aumento della quantità di metilmercurio scaricato nella baia (*Villarejo, 2004*). In questo caso l'avvelenamento con MeHg era la conseguenza del consumo di pesce dalla popolazione locale. Mentre i corpi umani sono stati devastati dagli effetti dell'ingestione di mercurio (ad esempio: danni neurologici nel feto durante lo sviluppo embrionale), i felini sono stati colpiti dalla malattia del "gatto danzante" dovuta alla tossicità del mercurio sul sistema nervoso centrale (*Harris et al., 2003*).

5.6 Quadro normativo

Considerando che "l'ambiente marino costituisce un patrimonio prezioso che deve essere protetto, salvaguardato e, ove possibile, ripristinato al fine ultimo di mantenere la biodiversità e preservare la diversità e la vitalità di mari ed oceani che

siano puliti, sani e produttivi”, all’interno del programma di “Marine Strategy” e “Blue Growth”, la normativa italiana stabilisce una serie di valori limite di concentrazioni di mercurio nei vari comparti ambientali. Il riferimento più importante in Italia per la valutazione delle concentrazioni di inquinanti presenti in ambiente è il D.Lgs 152/06, ovvero il "Testo unico in materia ambientale", con le ulteriori disposizioni correttive e integrative del D.Lgs 4/08.

A livello comunitario, l'attuale strategia europea sulla protezione del suolo è basata sulla "Proposta di direttiva quadro del Parlamento Europeo e del Consiglio per la protezione del suolo, emendamento alla Direttiva 2004/35/EC" (COM (2006) 232-2006/0086(COD)).

La Concentrazione Soglia di Contaminante (CSC) e i valori limite (VL) nel suolo e nelle acque sotterranee per ciascun inquinante, sono contenuti nell'Allegato 5 del Titolo V del Decreto. Il decreto vieta lo scarico di mercurio nel suolo e nel sottosuolo in qualsiasi modalità. Lo standard di qualità ambientale per i sedimenti marini presenta un valore di mercurio pari a 0,3 mg/kg.

La legislazione italiana, in attuazione di una direttiva comunitaria (Gazzetta Ufficiale della Comunità Europea, 1991), fissa un livello massimo di 0,5 mg Kg⁻¹ nelle parti commestibili dei prodotti della pesca. Il Comitato congiunto FAO-WHO ha stabilito un limite provvisorio tollerabile di assunzione settimanale per il mercurio totale (0,3 mg per un adulto di 60 Kg) e per il metilmercurio (0,2 mg per un adulto di 60 Kg).

Capitolo 6 - Materiali e Metodi

6.1 - Area di studio

I campioni di sedimento sono stati prelevati durante la campagna oceanografica “PERTRE”, acronimo che indica la terza missione del progetto europeo “Perseus” volto ad identificare i pattern e le loro interazioni delle pressioni naturali e antropiche sul Mediterraneo e sul Mar Nero, valutarne gli impatti sugli ecosistemi e, disegnare un quadro scientifico di governance efficace ed innovativo, basato su evidenze scientifiche solide.

La campagna oceanografica è stata condotta dal 16 settembre 2016 al 4 ottobre 2016, a bordo della nave oceanografica “G. Dalla-porta”, dai ricercatori dell’IRBIM-CNR di Ancona.

L’area campionata comprende una vasta zona che va dalle acque antistanti le cittadine di Potenza Picena e a quelle a largo di Santa Maria di Leuca, con 107 punti totali di campionamento, suddivisi nel grigliato mostrato in *Figura 20-21*.

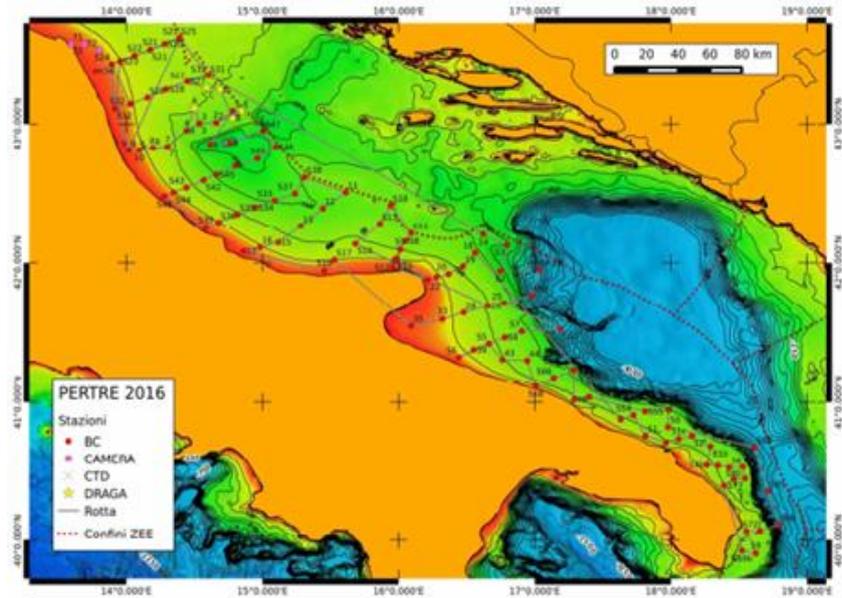


Figura 20. Mappa delle stazioni di campionamento e traccia della navigazione.



Figura 21. Rappresentazione dei punti di campionamento (i punti cerchiati in rosso rappresentano le stazioni sulle quali si è svolto lavoro di tesi)

Mediante una tecnologia GPS differenziale (DGPS) vengono individuate le coordinate del punto di campionamento.

In ogni stazione è stato eseguito il prelievo del sedimento mediante box-corer (Figura 22-23).



Figura 22. Operazioni di messa a mare del box-corer



Figura 23. Operazioni di recupero del box corer

Il box-corer è stato impiegato per eseguire il campionamento in una superficie ben delimitata e per mantenere intatta la successione stratigrafica del sedimento. Il box

corer è costituito da una scatola metallica porta campione, in lamiera sottile di acciaio inox, a sezione rettangolare, che penetra nel sedimento del fondale marino, con una chiusura a lama e un'impalcatura di sostegno che durante le operazioni di campionatura assicura la verticalità del dispositivo. Il carotiere si abbassa verticalmente fino a quando l'impalcatura tocca il fondo e la scatola penetra nel sedimento molle, fino ad una profondità di circa 30 cm permettendo il recupero di un volume di sedimento. La penetrazione viene facilitata dalla presenza di zavorre sulla colonna che sovrasta la scatola campionatrice. Il campione recuperato è chiuso nella parte inferiore dopo il campionamento grazie a una pala a rotazione che effettua la chiusura basale della scatola, riducendo così durante il recupero la perdita dei materiali più fini e permettendo il recupero di campioni caratterizzati da un basso grado di disturbo delle strutture sedimentarie.

6.2 Caratterizzazione in situ dei campioni

A bordo, per ogni stazione, è stata compilata dal personale scientifico una scheda dove vengono riportati i dati inerenti al punto campionato (nome stazione, data, ora coordinate). I sedimenti campionati sono stati fotografati e descritti in apposite schede di campionamento in cui sono riportati il numero identificativo del campione e le sue caratteristiche (*Tabella 1; Figura 24*).

Successivamente sono state campionate sub-aliquote del sedimento superficiale (0-5 cm) per la misura in situ di pH e del potenziale redox (Eh), parametri importanti

per la caratterizzazione chimico-fisica degli stessi. Per tali misure è stata utilizzata la sonda multi-parametrica Crison 570.

Tra le operazioni condotte a bordo è stata misurata anche la temperatura di ciascuna aliquota, indicativa delle condizioni di campionamento ma non delle condizioni in situ.

Nella *figura 25-26* sono riportate le mappe di distribuzione superficiale di Eh e pH misurati nei sedimenti superficiali campionati con box-corer ed elaborate a bordo. La temperatura non è stata graficata in quanto solo indicativa delle condizioni di campionamento e non delle condizioni in situ.

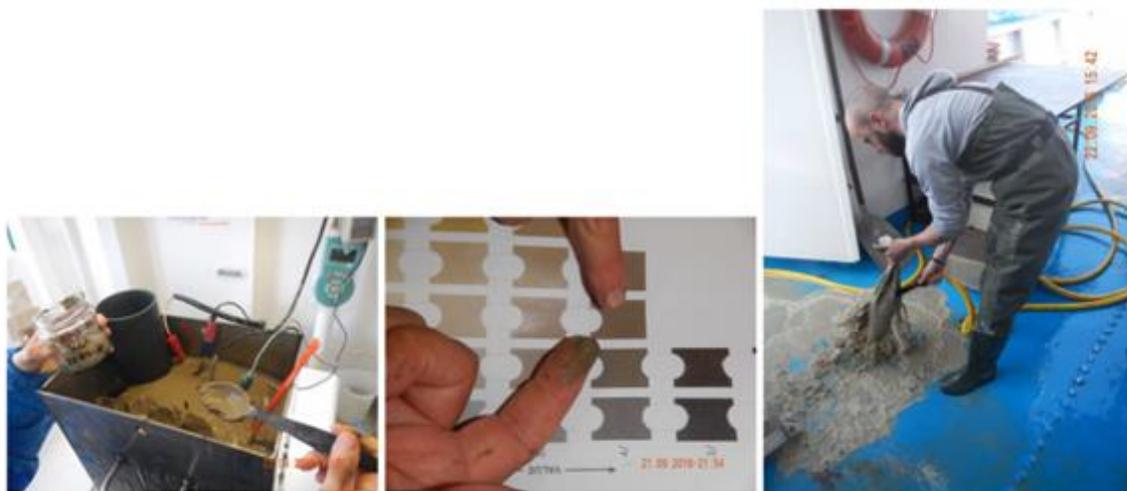


Figura 24. Operazioni di caratterizzazione

Data	Stazione	Ora	Longitud.	Latitud.	Prof	pH	Eh	Temp	Descrizione
20/09/2016	St23	20.30	13°57.267	43°27.618	48.2	7.33	-173.8	15.9	Fango, superficie irregolare, colore marrone bruno chiaro, recupero 39 cm
22/09/2016	St40	14.03	14°57.839	42°44.925	207	7.79	171	13.5	Fango molle, superficie pianeggiante, colore marrone chiaro, 5y4/4, recupero 40 cm
22/09/2016	St42	17.28	14°34.073	42°35.570	121	7.47	95.1	15.3	Fango molto molle, superficie debolmente irregolare con qualche tubulo, colore marroncino chiaro, 5y4/4, recupero 37 cm, presenza di un pezzo di plastica grossolano
24/09/2016	St28	23.26	16°28.693	41°38.625	74.4	7.33	-178.5	15.4	Fango molto molle, superficie smussata e arrotondata ai lati, colore marroncino, 5y4/3, recupero 33 cm

Tabella 1. Coordinate delle stazioni in cui sono stati effettuati i campionamenti del sedimento con box-corer e valori di pH, Eh e temperatura registrati prima del sub-campionamento e descrizione superficiale del BC; (si fa riferimento alle quattro stazioni sulle quali si è svolto il lavoro di tesi).

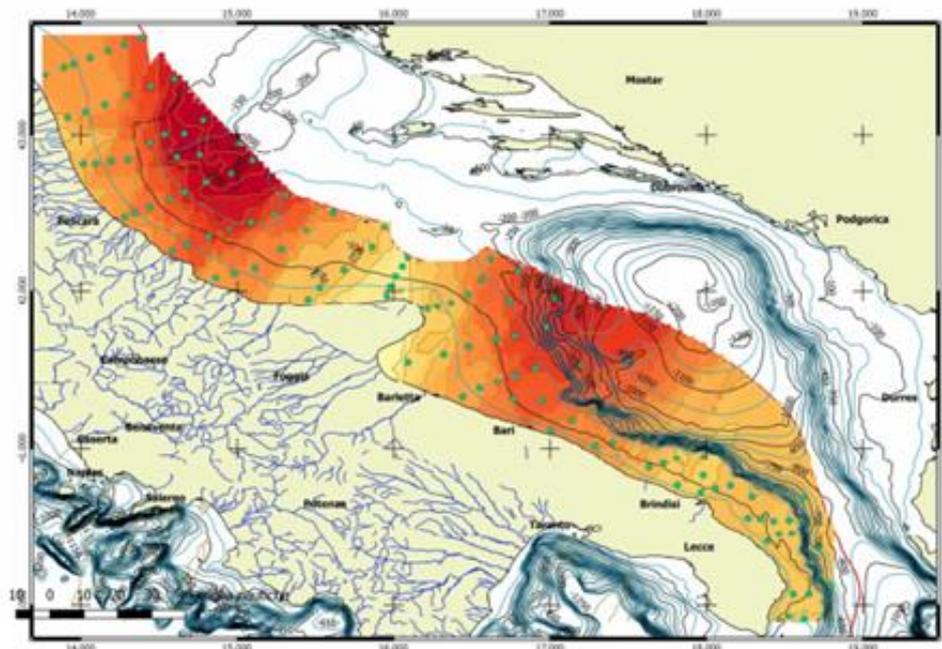


Figura 25. Distribuzione del Eh superficiale misurato nel sedimento campionato con box-corer.

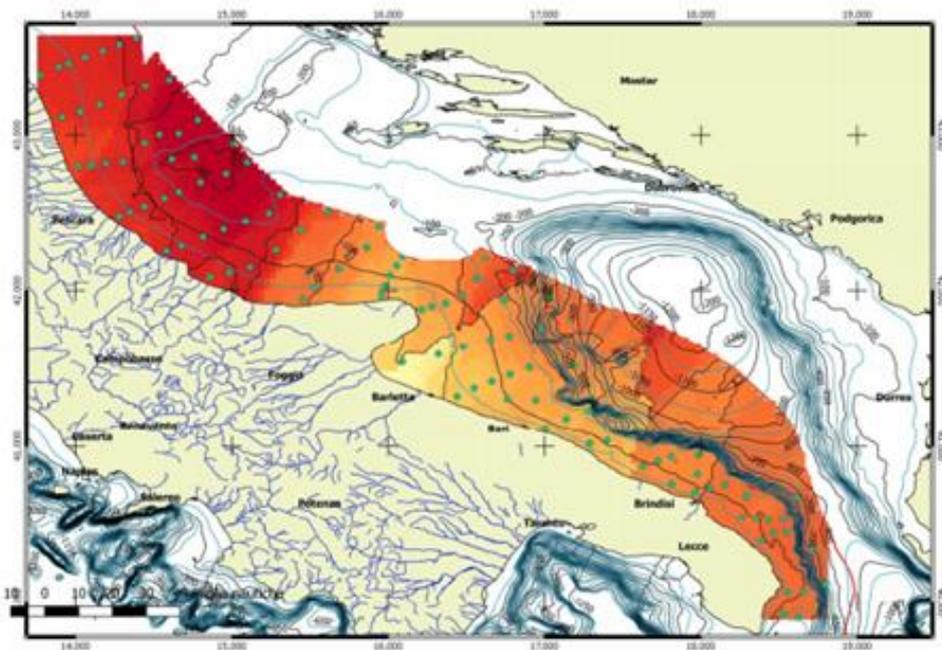


Figura 26. Distribuzione del pH superficiale misurato nel sedimento campionato

6.3 Subcampionamento delle carote

Una volta sbarcate, le carote sono state trasportate all' Istituto IRBIM-CNR di Ancona.

Il lavoro di tesi è stato condotto su quattro carote di sedimento (*St23 - St40 - St42 - St28*) e il subcampionamento è stato eseguito all'interno del magazzino dell'Istituto dal Prof. Spagnoli, la Prof.ssa Negri e dalla sottoscritta.

Le carote sono state sottoposte alla seguente procedura:

- Scongelamento;
- Posizionamento della carota su supporto orizzontale posto su apposito tavolo (*Figura 27*);
- Apertura longitudinale della carota mediante tagliatrice (*Figura 28*);
- Taglio longitudinale della carota di sedimento attraverso l'ausilio di un filo in nylon (*Figura 29*) e separazione delle due mezze-carote di campione con l'inserimento di una lastra in materiale plastico. (Al fine di ridurre ogni possibile rischio di contaminazione, è stata utilizzata una lastra diversa per ogni carota e il filo in nylon è stato opportunamente decontaminato prima di ogni riutilizzo);
- Misurazione del recupero con una fettuccia metrica;

- Fotografia della carota (in ogni foto dovrà comparire una targa identificativa del campione, comprendente il codice della stazione e il metro disposto lungo tutta la carota per mostrare la lunghezza di prelievo; *Figura 30-31-32-33*);
- Descrizione stratigrafica della carota e di eventuali anomalie morfologiche (*Figura 30-31-32-33*);
- Subcampionamento delle carote, partendo dal top (*Figura 34*): il sezionamento si è svolto con l'ausilio di un metro per identificare il punto in cui deve essere effettuato il taglio; si utilizza una spatola che raccoglie le sezioni di sedimento seguendo gli intervalli sotto indicati:
 - 0-4 cm: intervalli di 0.5 cm;
 - 4-11 cm: intervalli di 1 cm;
 - 11 cm-base della carota: intervalli di 2 cm.

Le prime sezioni hanno consentito di ricavare informazioni dettagliate sulla contaminazione più recente e le ultime di fornire, presumibilmente, i valori di fondo dell'area in esame.

- raccogliere i vari strati di campione nell'appropriato contenitore e sigillarlo con il sottotappo e tappo (*Figura 35*);
- identificare il contenitore del campione con un pennarello indelebile e scrivere in maniera leggibile: la data del campionamento, sigla identificativa della carota e l'intervallo subcampionato;

Infine, i campioni sono stati trasferiti presso il laboratorio di Produzioni Animali del Dipartimento di Scienze Mediche Veterinarie dell'Università di Bologna (Ozzano) per la liofilizzazione.



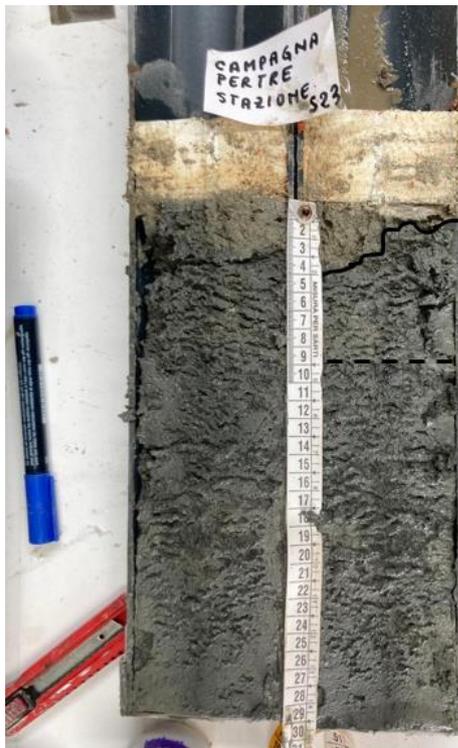
Figura 27. Posizionamento della carota in liner di polietilene su supporto orizzontale.



Figura 28. Apertura longitudinale del liner mediante tagliatrice.



Figura 29. Taglio longitudinale della carota con filo in nylon.



Core S23

Recupero: 29 cm

fango argilloso marrone grigiastro
10YR/5/2 _____ 4 cm

fango argilloso grigio
scuro
GLEY 2/4/10BG _____ 9 cm

fango argilloso grigio scuro
più compatto
GLEY 2/4/10BG

Figura 30. Sezione longitudinale Core23.



Core S42

Recupero: 28cm

Strato superficiale liquefatto
marrone chiaro 2,5y/4/2 _____ 2 cm

Fango argilloso grigio con
bande marroni
2,5y/5/1

Figura 31. Sezione longitudinale Core42.

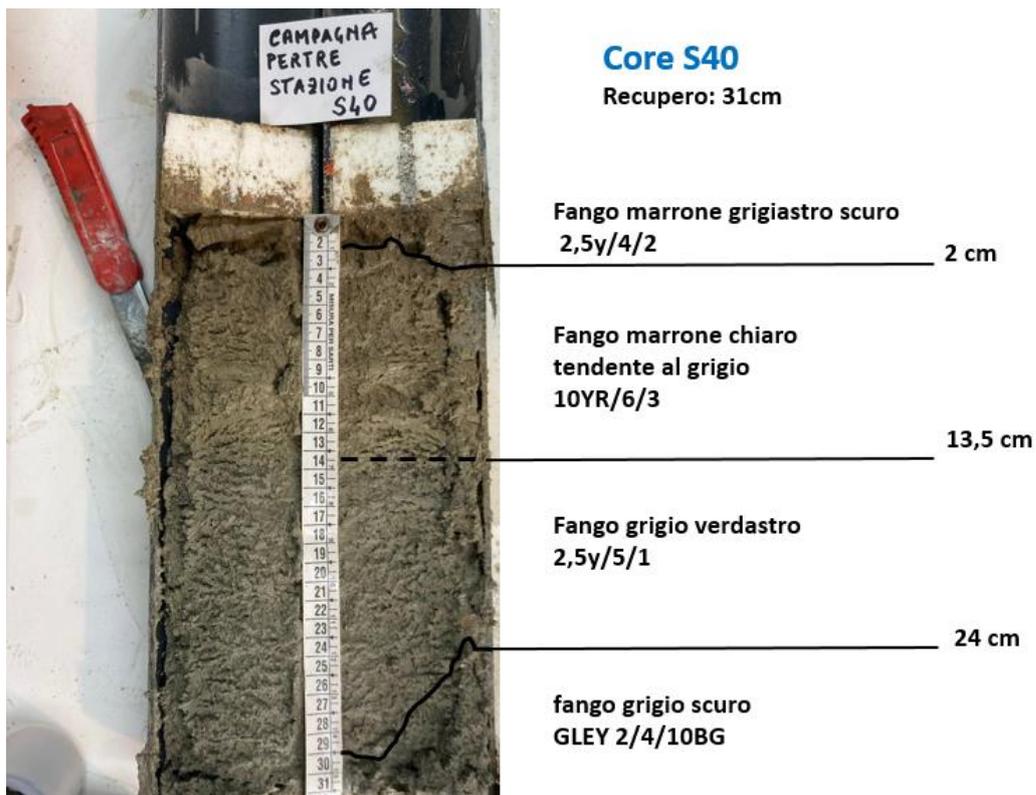


Figura 32. Sezione longitudinale Core 40.

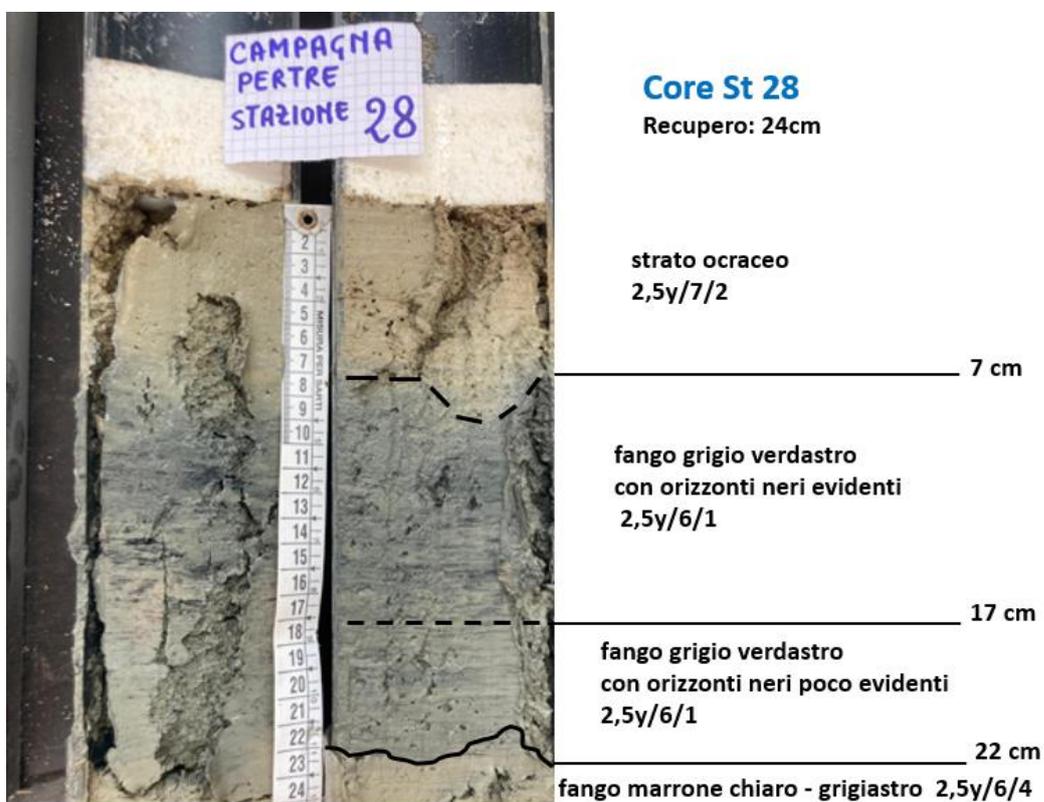


Figura 33. Sezione longitudinale Core St28.



Figura 34. Subcampionamento delle carote con spatola



Figura 35. Inserimento degli strati di campione nell'appropriato contenitore

6.4 Determinazione del mercurio (Hg)

La determinazione del mercurio nei campioni è stata effettuata tramite l'analizzatore Diretto di Mercurio, il DMA-1 (TRICELL, DMA-1, Milestone S.r.L.) (Figura. 36), impiegando una metodologia basata sulla spettroscopia di assorbimento atomico.



Figura 36. Analizzatore Diretto di Mercurio.

L'Analizzatore Diretto di Mercurio fornisce una rapida e diretta determinazione della concentrazione di Hg totale e della sua concentrazione in un campione solido o liquido senza la necessità di mineralizzare né pretrattare il campione per la riduzione a mercurio metallico.

Il suo funzionamento combina diverse tecniche: la decomposizione termica del campione in corrente d'ossigeno (750 °C per 150 s), la conversione catalitica che porta alla riduzione del Hg, il mescolamento dei vapori di Hg⁰ con l'Au con formazione dell'amalgama, e la spettrofotometria ad assorbimento atomico a 253,7 nm ± 4,5 nm che permette la determinazione quantitativa del Hg. Lo strumento lavora ad una pressione di 300-400 kPa con flusso di gas carrier (aria compressa con purezza di 99.998%) di 8 ± 1 L/h.

L'analisi procede attraverso la decomposizione termica (120-750 °C) del campione mediante un flusso di ossigeno che passa attraverso un tubo in quarzo mantenuto

in una spirale di riscaldamento. I gas che risultano dalla combustione sono trasferiti dal flusso di ossigeno fino alla fornace (il catalizzatore), dove vengono separati ulteriormente. I vapori di mercurio che si liberano durante questo processo sono raccolti in un'amalgama d'oro e il contenuto di mercurio viene quantificato attraverso il metodo della spettrofotometria ad assorbimento atomico. Lo strumento è inoltre dotato di un accessorio consistente in un tubo di vetro contenente carbone attivo, che, grazie alla sua porosità, assorbe le sostanze inquinanti presenti nei fumi di combustione (mercurio, cloro e qualsiasi gas nocivo emesso dal campione durante la combustione) (Figura 37).



Figura 37. Schema di funzionamento dell'analizzatore elementare (metodo US-EPA 7473).

L'analisi tramite DMA-1 permette di abbassare il limite di rivelazione per il mercurio fino a 0,003 ng in valore assoluto. Il software crea un grafico assorbanza/ng e restituisce una concentrazione in $\mu\text{g}/\text{kg}$ o mg/kg calcolata in base al peso del campione utilizzato. La relativa concentrazione viene calcolata seguendo la legge di Lambert-Beer applicando la procedura della retta di taratura (Figura 38).

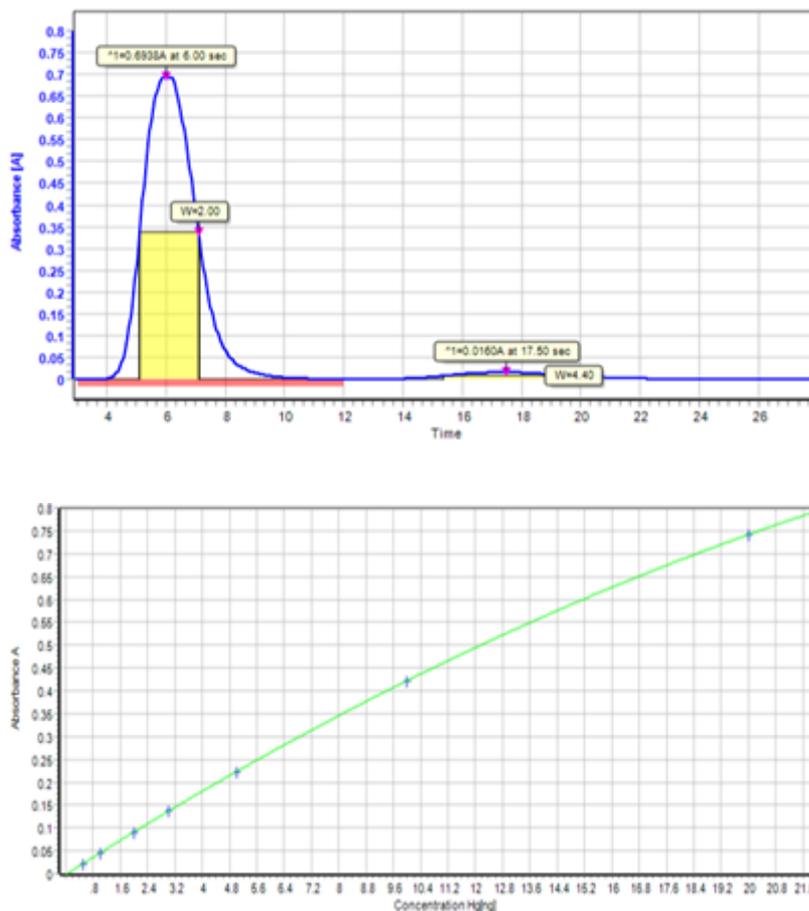


Figura 38. Esempi di picco di assorbanza (in alto) e retta di taratura (in basso).

Con la bilancia analitica Mettler Toledo AT 261 (Figura 39), vengono pesati, con l'ausilio di una spatola in metallo, circa 0.05 g di sedimento, disposti all'interno di un'apposita cuvetta di quarzo-ceramica contenente un filtro di dischi in fibra micro-ceramica.



Figura 39. Bilancia analitica Mettler Toledo AT 261 DeltaRange e dettaglio della pesata del campione di sedimento.

La cuvetta, attraverso apposite pinzette, viene posizionata all'interno del foro di invio del campione del DMA-1, come illustrato in *Figura 40*.

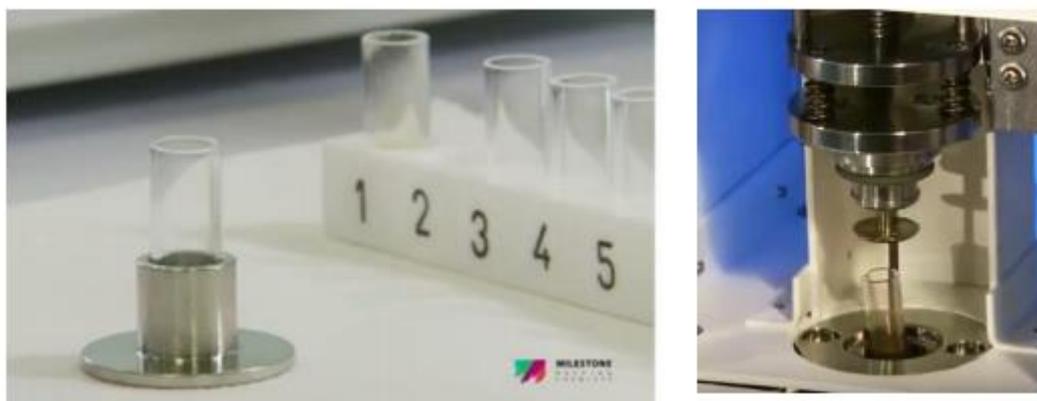


Figura 40. Cuvetta contenente il campione e dettaglio del foro di invio del campione nel DMA-1.

Bianco strumentale: prima di effettuare l'analisi dei campioni è stato necessario analizzare il "bianco", ossia una soluzione composta da una matrice simile al campione, contenente tutti i suoi componenti ad eccezione dell'analita di interesse. In questo modo è possibile ottenere il segnale relativo alla "concentrazione zero" di

analita. Per la determinazione del mercurio, il bianco si limita alla sola pulizia dello strumento, eseguendo un'analisi con cuvetta vuota in cui viene poi inserito il campione.

Sui campioni analizzati sono state eseguite tre repliche per ogni campione.

Accuratezza della metodologia analitica: per la determinazione del mercurio, al termine di ogni ciclo di analisi è stata usata una soluzione a concentrazione nota di mercurio, per valutare se lo strumento fosse ogni volta correttamente calibrato. È stata usata una soluzione standard 100 µg/l acidificata al 2.5% con HNO₃ grado reagente. La normale assorbanza registrata per questa soluzione standard e la concentrazione di Hg rilevata dipendono dal peso della soluzione al momento della preparazione.

Per verificare l'accuratezza dei dati ottenuti dalle analisi strumentali effettuate con il DMA-1 è stato determinato il mercurio nel materiale certificato MESS-2: materiale geologico naturale del National Research Council of Canada (NRC - CNRC).

Il risultato delle misure ($\Delta\%$), eseguite sul materiale certificato durante l'intero periodo di tesi riporta un valore di 0.099 ± 0.007 mg/Kg, che viene poi confrontato con il valore certificato di 0.092 ± 0.009 (mg/Kg).

6.5 Determinazione dell'Alluminio (Al)

L' alluminio (Al) è stato determinato attraverso una tecnica di analisi chiamata Spettrofotometria XRF (X-ray fluorescence spectroscopy). L'analisi in Fluorescenza a Raggi X è una tecnica analitica, veloce e affidabile, che permette di ottenere informazioni quali-quantitative sulla composizione chimica dei sedimenti, individuando quali elementi chimici costituiscono un campione solido massivo, granulare o in polvere e in quali concentrazioni percentuali si presentano all'interno del campione stesso, indipendentemente dalla forma chimica e dallo stato di ossidazione in cui l'elemento stesso si trova all'interno della matrice. Questa analisi è di fondamentale importanza per eseguire controlli e individuare eventuali inquinanti presenti nei sedimenti. Gli elementi analizzabili sono quelli compresi fra numero atomico 11 (sodio) e numero atomico 92 (uranio) ad eccezione dei gas nobili e di alcuni altri elementi. In particolare gli elementi analizzati sono: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, Ta, W, Hg, Tl, Pb, Bi, Th e U. Le analisi geochemiche e la preparazione delle pasticche dei campioni sono state condotte nei laboratori del Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali dell'Università di Bologna e sono state effettuate con spettrofotometria di fluorescenza a raggi X (mediante modello AXIOS 4000 della PANalytical) su pasticche di campione precedentemente polverizzato e pressato utilizzando come supporto l'Acido Borico. L'analisi di fluorescenza a raggi X, avviene su pastiglie pressate; il campione

precedentemente essiccato viene macinato fino ad ottenere una pezzatura inferiore a 100 μm , le pasticche sono state ottenute pesando circa 3 g di sedimento polverizzato, poi compattato con pressione manuale mediante l'uso di due cilindri concentrici e un pestello di plastica. Una volta rimosso il cilindro più piccolo, vengono aggiunti al campione circa 6 g di acido borico (H_3BO_3) e poi questo viene nuovamente compattato con una pressa idraulica. Il rivestimento di acido borico svolge esclusivamente la funzione di protezione per i lati esterni e per una delle due facce della pasticca, mentre la faccia libera è stata analizzata tramite spettrometro sequenziale a dispersione di lunghezza d'onda. Il campione viene introdotto nello spettrometro XRF ed eccitato con un fascio di raggi X primari emessi da una sorgente. L'eccitazione riguarda gli elettroni più vicini al nucleo che vengono espulsi dall'atomo, se colpiti da radiazione con adeguata energia. Un atomo privo di elettroni interni è però instabile e quindi si crea una "cascata elettronica", cioè gli elettroni via via più esterni vanno a coprire gli spazi lasciati vuoti emettendo radiazioni dette secondarie in fluorescenza, che produce uno spettro in cui i picchi corrispondono a specifiche lunghezze d'onda, caratteristiche per ogni elemento. Il numero di fotoni presenti in un determinato picco sono proporzionali alla frazione in peso dell'elemento corrispondente nel volume di materiale osservato; misurando l'area del picco è dunque possibile risalire alla presenza dell'elemento a cui esso corrisponde e alla sua concentrazione. Interagendo con gli orbitali interni degli atomi, l'analisi non risente dello stato di ossidazione e dei legami chimici dell'elemento. Per tale motivo il risultato sarà l'effettiva totalità dell'elemento

stesso. Gli elementi determinati nell'analisi sono stati SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O (elementi maggiori), TiO₂, MnO e P₂O₅ (elementi minori), convenzionalmente espressi in percentuale; oltre a As, Ba, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hf, La, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Sn, Sr, Th, U, V, W, Y, Zn, Zr (elementi in traccia, espressi in ppm, parti per milione). Ogni campione è stato sottoposto a una sequenza di due analisi (una per gli elementi maggiori e minori, l'altra per quelli in traccia), per una durata complessiva di circa 50 minuti.

Capitolo 7 - Risultati e discussione

7.1 Mercurio (Hg) e Alluminio (Al)

In tutti i campioni di sedimento analizzati il contenuto di mercurio è compreso in un range tra 0.0219 e 0.1360 mg/kg, con un valore medio pari a 0.0736 mg/kg. I singoli risultati ottenuti per tutte le carote (repliche media, deviazione standard) sono riportati nelle Tabelle 2-3-4-5 in Allegato. La *figura 41* mostra la concentrazione (media \pm SD) di mercurio determinata nelle quattro carote analizzate, da nord (St 23) a sud (St 28). Le concentrazioni rilevate sono:

- St23: 0.1205 \pm 0.0157 mg/Kg;
- St42: 0.0542 \pm 0.0090 mg/Kg;
- St 40: 0.0387 \pm 0.0104 mg/Kg.
- St28: 0.0823 \pm 0.0129 mg/Kg;

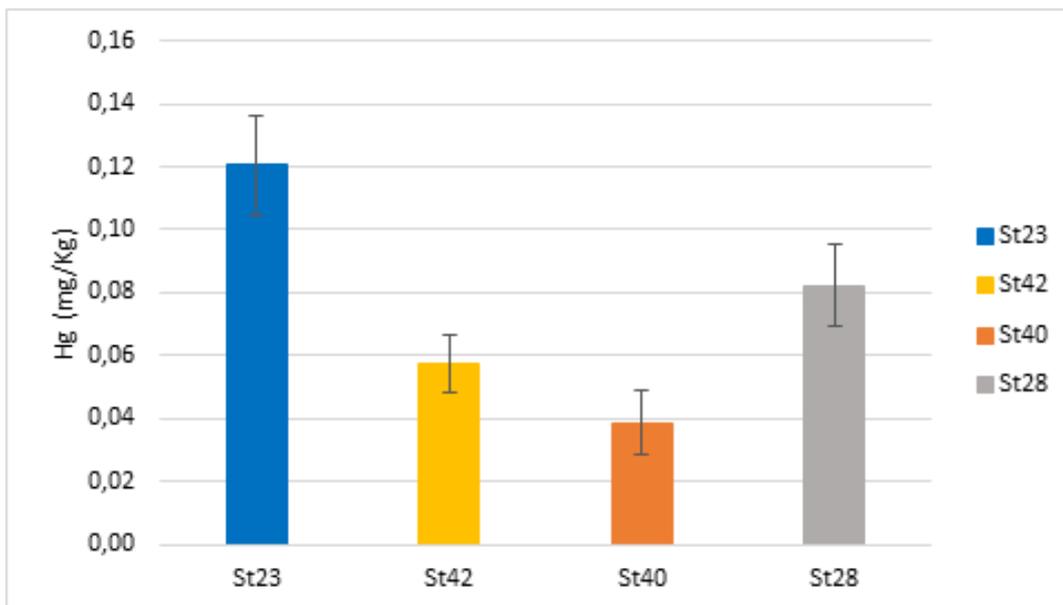


Figura 41. Concentrazioni medie delle rispettive carote.

Si nota come la carota St23 campionata a sud del Monte Conero mostri una concentrazione media di mercurio più elevata rispetto alle carote prelevate a largo di Pescara (Core St40 – 42) e di Manfredonia (Core St28).

La *Figura 42* mostra i profili verticali di mercurio, ovvero, la sua concentrazione in relazione alla profondità nelle rispettive quattro carote di sedimento.

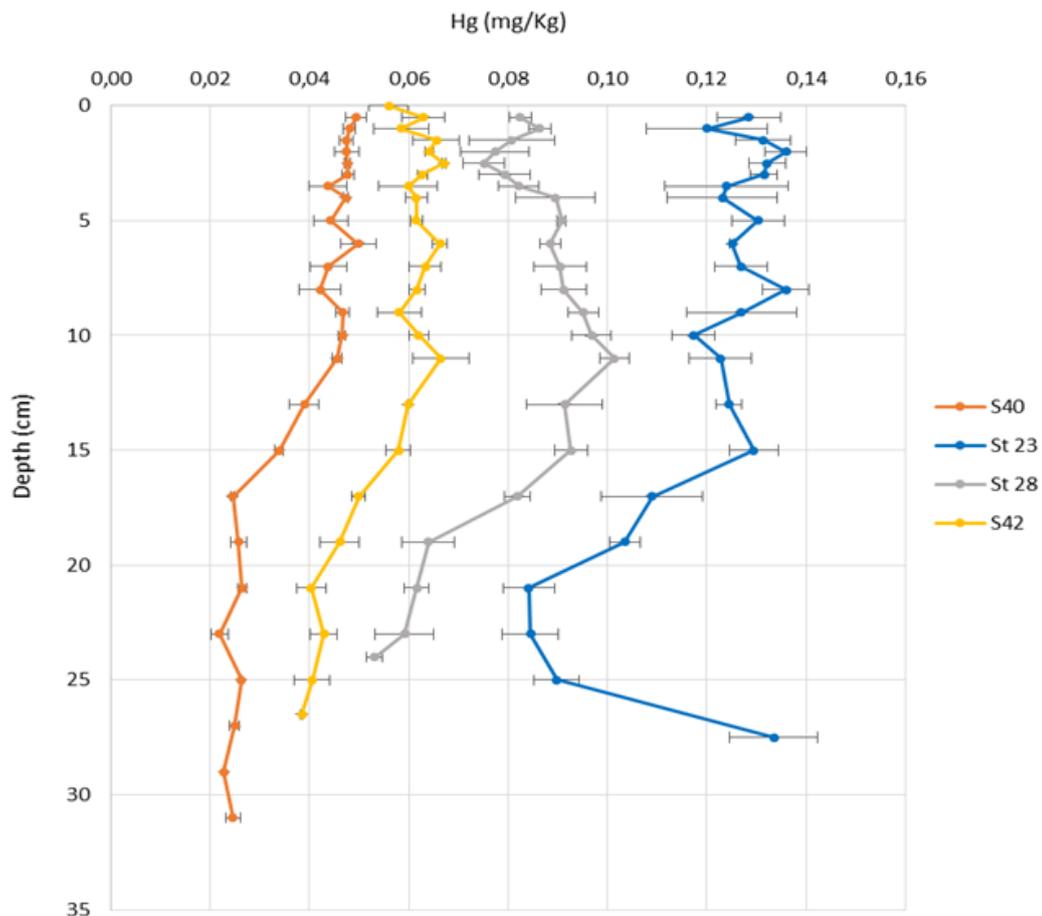


Figura 42. Profili di concentrazione del Hg determinati nelle carote St23; St42; St40; St28 (RSD<10%).

Dal grafico possiamo notare che le quattro carote di sedimento hanno un andamento simile, in quanto le concentrazioni diminuiscono passando dalla superficie (0 – 5 cm) al fondo della carota (15 – 30 cm).

In Figura 43 vengono riportati i box plot delle carote analizzate e relative differenze significative: le carote mostrano tutte una differenza statisticamente significativa fra di loro. Le lettere diverse stanno a indicare una differenza statisticamente

significativa nel mercurio tra i gruppi ($p < 0.0001$, ANOVA test) dopo aver testato l'omogeneità della varianza tra i gruppi (Levene's test).

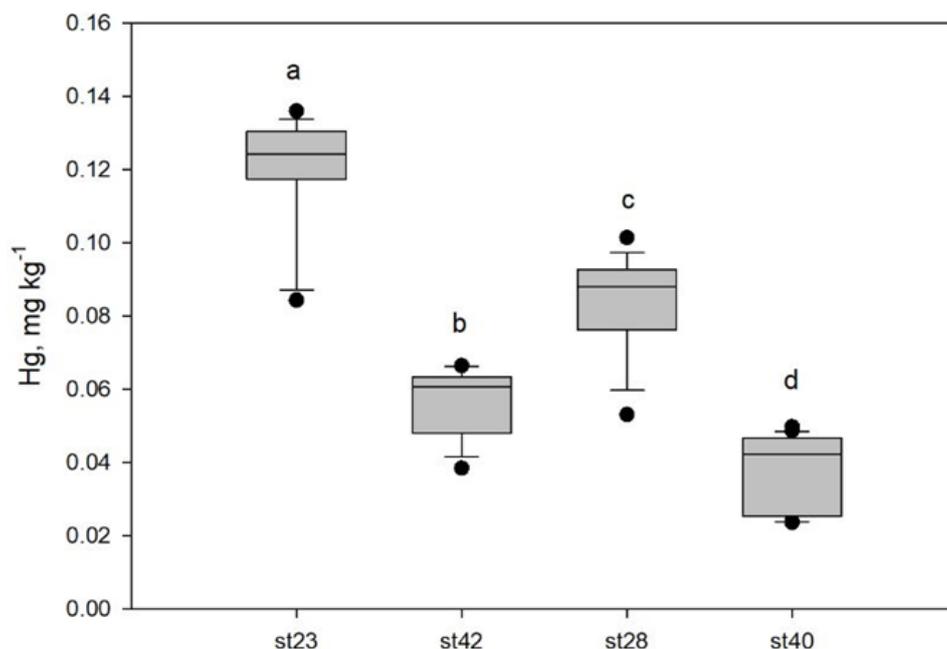


Figura 43. Box plot della concentrazione di mercurio nelle carote di sedimento analizzate

Una possibile interpretazione dell'andamento del mercurio va ricercata nella diversa granulometria e nella composizione biogeochimica delle carote.

La sostanza organica è un fattore che può contribuire al tenore di contaminanti nei sedimenti e determinare la loro biodisponibilità (Droghini et al., 2019). Diversi contaminanti, ed in particolare alcuni metalli pesanti, grazie alla loro particolare configurazione elettronica, presentano una maggiore affinità a legarsi con la materia organica presente nel sedimento. Le granulometrie fini favoriscono l'accumulo e la conservazione della materia organica, motivo per cui questa mostra percentuali maggiori nei sedimenti di natura argillosa.

Per la determinazione della sostanza organica nei sedimenti marini, una stima approssimativa viene ottenuta misurando la perdita di peso durante l'incenerimento (Difference-On-Ignitionmethod: D.O.I.). Questo metodo presenta una grande variabilità a causa del peso del campione, della temperatura e del tempo di incenerimento. Inoltre, a causa della mancanza di standard, risulta complicato effettuare dei confronti tra i risultati. Dai dati forniti dalla tesi di Emanuela Prezioso (Determinazione del mercurio nei sedimenti del Mare Adriatico in relazione alla loro caratterizzazione geochemica e sedimentologica), si evince che le percentuali di materia organica (in superficie) variano da un minimo di 10.63% ad un massimo di 13.99%, con un valore medio pari a 12.31%. Si evidenzia infatti una variabilità ridotta delle concentrazioni nelle diverse stazioni: il contenuto più elevato si è determinato nella St40, stazione più lontana dalla costa, campionata nella fossa meso-adriatica; seguono poi le stazioni St42 e St23 campionate rispettivamente lungo il transetto di Pescara (nella fossa meso-adriatica) e sottocosta a sud di Ancona, con valori superficiali di sostanza organica simili: 11.98% e 11.52%. Il valore più basso, invece, è stato riscontrato nella stazione St28, a sud del Gargano con 10.63 %.

Sotto la denominazione "argille", si comprendono le rocce sedimentarie, costituite da minerali argillosi, dotate di plasticità, caratterizzate da un sedimento estremamente fine in quanto le dimensioni dei suoi granuli sono inferiori a 2 μm di diametro.

L'argilla è costituita principalmente da alluminosilicati idrati appartenenti alla classe dei fillosilicati. I minerali che compongono l'argilla sono tutti appartenenti alla sottoclasse dei fillosilicati e definiti collettivamente minerali argillosi. I fillosilicati (dal greco phyllon, foglia) sono silicati caratterizzati da una struttura a strati a simmetria tetraedrica in cui ogni tetraedro tende a legarsi con altri tre tramite ponti a ossigeno. I membri di questa famiglia, generalmente, possiedono un aspetto lamellare o scaglioso, con sfaldature ben definite. Sono basati su catene di tetraedri SiO_4 estese indefinitamente affiancate, unite fra loro, sullo stesso piano, a formare una maglia ad anelli, generalmente di simmetria pseudoesagonale. In tre dimensioni, la struttura cristallografica di un fillosilicato è costituita da piani bidimensionali di tetraedri a maglia ciclica (strati T) sovrapposti a strati ottaedrici (strati O) costituiti da cationi bivalenti e trivalenti, prevalentemente magnesio (Mg), calcio (Ca), sodio (Na), potassio (K), ferro (Fe) e alluminio (Al).

L'alluminio è un elemento litofilo tra i più abbondanti della crosta terrestre, si presenta soprattutto nei minerali silicatici e non come ossido puro di allumina (Al_2O_3), in questo studio funge da indicatore, in quanto fornisce la corrispondenza con l'argilla più fine.

Riepilogando, i sedimenti con una composizione granulometrica caratterizzata da argilla e limi e quelli con un alto contenuto di materia organica hanno una elevata capacità di adsorbimento e una forte abilità a legare gli elementi metallici, infatti il mercurio tende a concentrarsi nella frazione argillosa, dove viene assorbito

mediante scambio ionico o su siti attivi delle particelle che compongono l'argilla e nella sostanza organica come metilato.

I dati forniti dalla tesi sopra citata, in merito alla granulometria e alla sostanza organica nelle carote di sedimento campionate durante la campagna oceanografica PERTRE, forniscono informazioni indicative, di una possibile correlazione con il mercurio.

L'analisi granulometrica è fondamentale nell'ambito della sedimentologia, in quanto permette di definire le dimensioni delle particelle che compongono il sedimento in analisi e di classificarle mediante il diagramma ternario di Shepard. Dai dati forniti dalla tesi in oggetto, risulta che la parte superficiale delle carote di sedimento campionate nelle stazioni St42; St40; St28 sono argille, mentre per la carota St23 è un'argilla siltosa.

Core St23: La concentrazione media di mercurio piuttosto elevata (rispetto alle altre carote), può essere indicativa di come ci sia un input di Hg da nord, derivante da rocce originarie (protoliti) di composizione sialica, ovvero ricche di quarzo e feldspati e povere di silicati ferro-magnesiaci. Le rocce originarie si formano a grande profondità, per effetto delle mutate condizioni di pressione e temperatura, nelle zone di convergenza di due placche, durante la fase di subduzione e in quella successiva di collisione continentale, che danno origine alle catene montuose. Un'altra ipotesi che può essere attribuita ad una concentrazione più alta nella carota St23

rispetto alle altre è riconducibile all' area industriale sviluppatasi a metà degli anni '50 a Ravenna, lungo le sponde del canale Candiano. Sinergico allo sviluppo di tali aree è stato il potenziamento del porto di Ravenna con banchine, strutture di carico, scarico e movimentazione merci, piazzali e magazzini per lo stoccaggio e depositi costieri per ogni tipo di materiale, comprese aree con attività di servizi.

I grafici riportati in *Figura 44* si riferiscono alla Carota St23 e riguardano l'andamento del mercurio e dell'alluminio. Le concentrazioni di mercurio sono comprese in un range tra 0.0842 e 0.1360 mg/Kg. In superficie (0 - 8 cm) il mercurio oscilla tra 0.1200 e 0.1360 mg/Kg, per diminuire notevolmente dal centimetro 8 al centimetro 21 (0.0842 mg/Kg), ed incrementare progressivamente all'aumentare della profondità fino a 0.1335 mg/Kg. I trend simili dei due elementi nella stessa carota attestano l'affinità del mercurio per le argille, caratterizzate dalla presenza di alluminio.

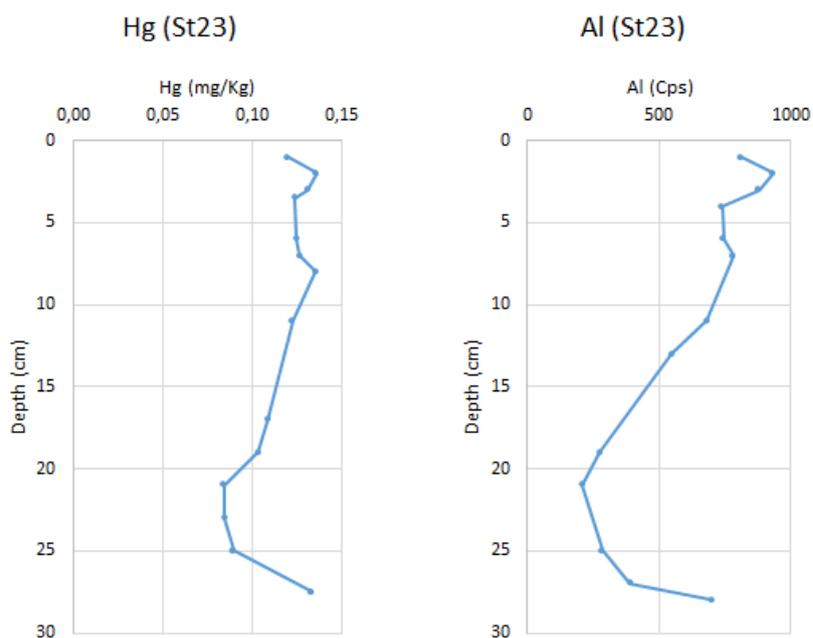


Figura 44. Rappresentazione grafica dell'andamento dell'alluminio e del mercurio in relazione alla profondità nella carota St23.

Core St42 e St40: Le concentrazioni medie di Hg presenti nelle carote St42 e St40, campionate entrambe nel transetto di Pescara, nella fossa meso - adriatica hanno valori inferiori rispetto alle altre, in quanto si ipotizza che gli apporti di Hg derivanti dalle ipotesi precedentemente espresse abbiano subito una diluizione a causa della maggior distanza dei campioni dalle possibili fonti.

I grafici riportati in *Figura 45* si riferiscono alla Carota St42 e riportano l'andamento del mercurio e dell'alluminio. Le concentrazioni di mercurio sono comprese in un range tra 0.0385 e 0.0670 mg/Kg. Si nota che il contenuto di Hg oscilla tra 0.0560 a

0.0670 mg/Kg nell' intervallo 0 - 8 cm, con una diminuzione progressiva di Hg all'aumentare della profondità.

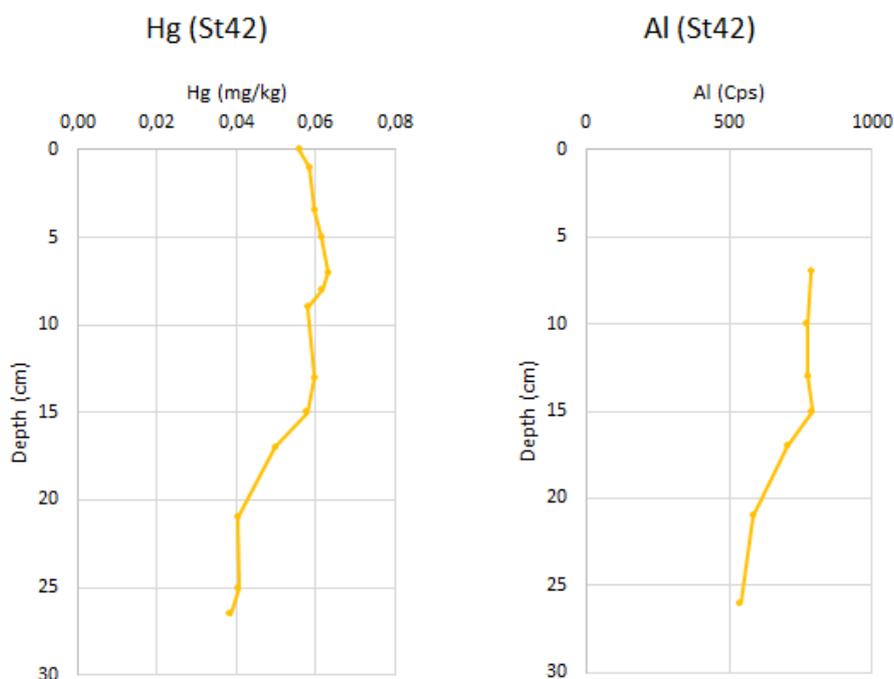


Figura 45. Rappresentazione grafica dell'andamento dell'alluminio e del mercurio in relazione alla profondità nella carota St42.

I grafici riportati in *Figura 46* si riferiscono alla *Carota St40* e riportano l'andamento del mercurio e dell'alluminio. Le concentrazioni di mercurio sono comprese in un range tra 0.0219 e 0.0494 mg/Kg. Si evince che il contenuto di Hg oscilla tra 0.0421 a 0.0498 mg/Kg nell' intervallo 0-11 cm, diminuisce progressivamente fino al centimetro 17 (0.0245 mg/Kg) e rimane pressoché costante negli strati successivi. Anche in questo casi (St40; St42) i due elementi mostrano andamenti simili.

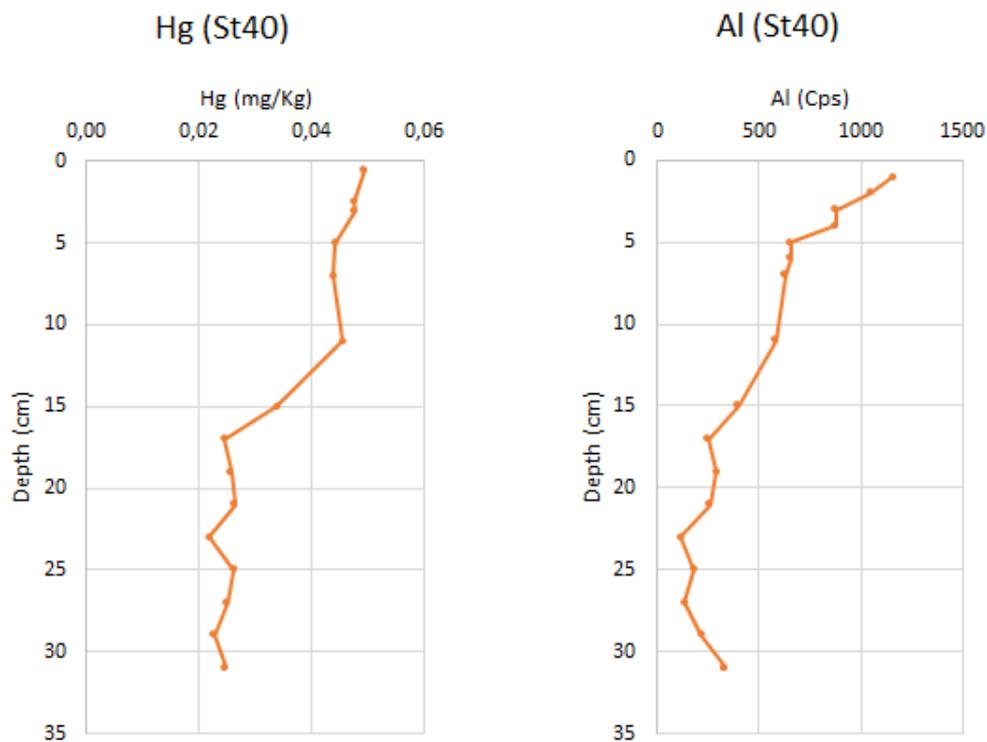


Figura 46. Rappresentazione grafica dell'andamento dell'alluminio e del mercurio in relazione alla profondità nella carota St40.

Core St28: La concentrazione media di Hg aumenta nuovamente nella carota St28.

L'area di interesse è caratterizzata da una scarsità negli apporti fluviali, per cui è difficile imputare i fiumi locali come veicolo di sostanze inquinanti. Anche l'ipotesi legata all'inquinamento antropico proveniente dalla penisola decade in quanto lungo la costa, dal Gargano fino a Brindisi, non ci sono stabilimenti, che invece sono presenti nella costa orientale.

Si presume quindi, che l'aumento di mercurio registrato è da attribuire con molta probabilità alle industrie nella costa albanese che nel corso degli anni hanno rilasciato in mare elevate quantità di mercurio come scarto di lavorazione.

Per suffragare questa tesi si fa riferimento alla circolazione ciclonica, caratteristica dell'Adriatico, in quanto la corrente lungo la costa orientale diretta verso Nord-Ovest (Eastern Adriatic Current, EAC), innesca una struttura di ricircolo chiamata South Adriatic Gyre (SAdG) che percorre la costa Albanese, ruota in senso antiorario al di sotto del Gargano, in corrispondenza dell'area di campionamento della carota St28 e procede verso sud (*Figura 7*). Per questo motivo gli sversamenti provenienti dai siti industriali si diffondono e contaminano i sedimenti dell'area di interesse.

I grafici riportati in *Figura 47* si riferiscono alla *Carota St28* e riportamento l'andamento del mercurio e dell'alluminio. Le concentrazioni di mercurio sono comprese in un range tra 0.0531 e 0.1014 mg/Kg. Si osserva come il contenuto di Hg rimane pressoché costante nei primi 7 centimetri, incrementa leggermente fino al centimetro 11 (0.1014 mg/Kg), per diminuire progressivamente all'aumentare della profondità. Anche in questo caso i due elementi (Hg; Al) mostrano andamenti simili

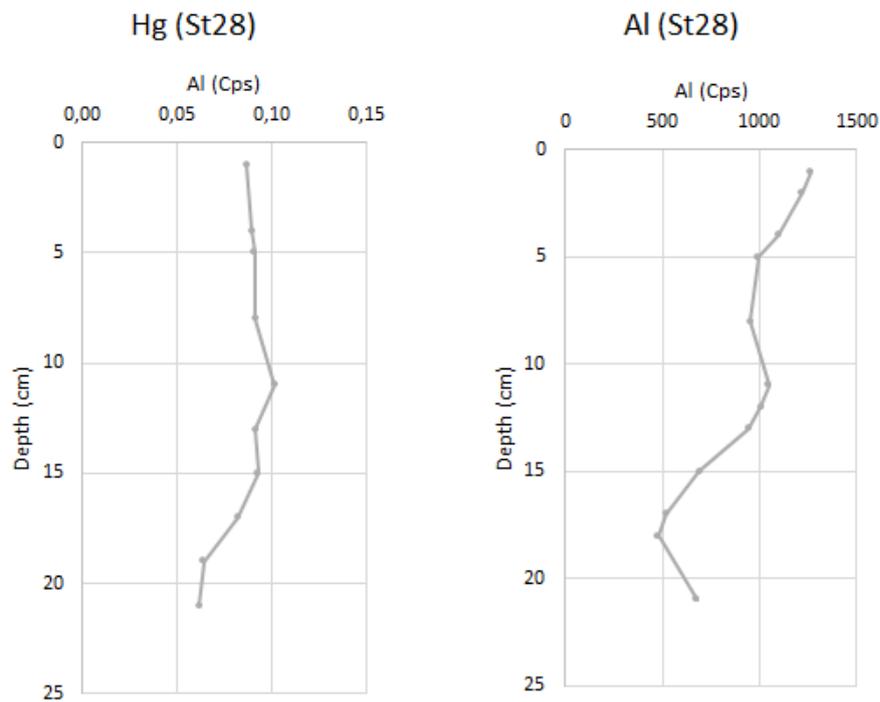


Figura 47. Rappresentazione grafica dell'andamento dell'alluminio e del mercurio in relazione alla profondità nella carota St28.

L'alluminio e il mercurio sono stati analizzati su due metà diverse della stessa carota, per questo motivo i risultati ottenuti possono avere delle leggere discrepanze. Perciò adattando il profilo dell'alluminio a quello del mercurio, nelle quattro carote (Figura 44-45-46-47), si osserva come i due andamenti sono simili tra loro nelle quattro carote, a dimostrazione che esiste una inconfutabile correlazione del mercurio con l'argilla.

In seguito a test statistici effettuati sulle singole carote si è valutata la correlazione tra mercurio e alluminio:

St23 → $p=0.0070$ (ANOVA test)

St42 → $p > 0.05$ (ANOVA test)

St28 → $p > 0.05$ (ANOVA test)

St40 → $p < 0.0001$ (ANOVA test)

Confronto dei risultati con i limiti di Legge: nella Water Framework Directive (WFD)

viene fissato uno Standard di Qualità Ambientale (SQA) per la concentrazione di mercurio nei sedimenti marini, pari a 0.3 mg/kg (d.w). I risultati ottenuti in questo lavoro di tesi sono nettamente inferiori rispetto al valore limite, come illustrato nel grafico sottostante. Questo attesta una buona qualità ambientale dei sedimenti in relazione al parametro in oggetto, risultando i valori ottenuti inferiori anche di un ordine di grandezza rispetto ai limiti di legge (Figura 48).

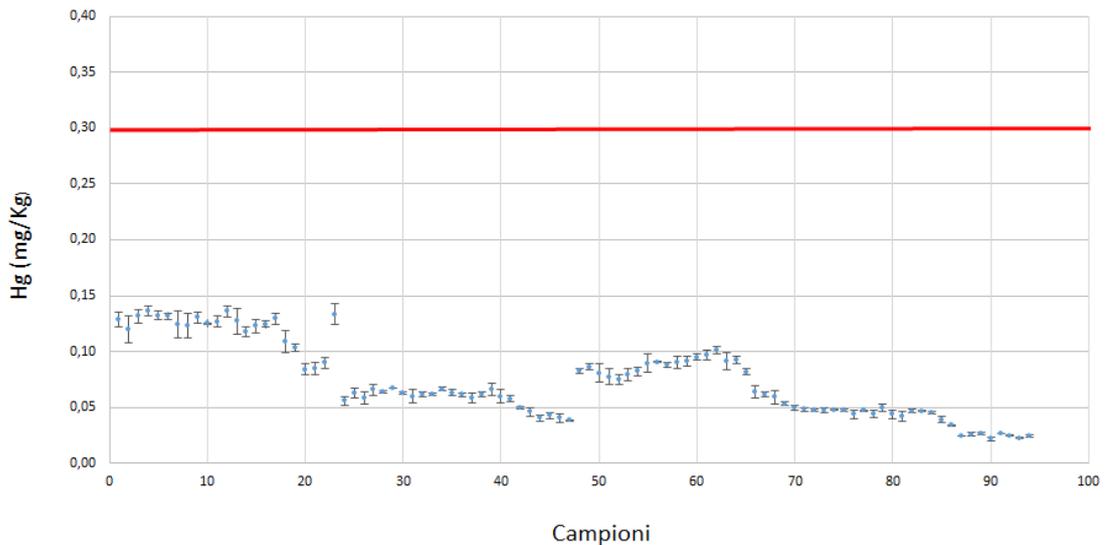


Figura 48. Confronto dei risultati ottenuti con il valore limite di legge (linea rossa).

7.2 Metodologie XRF a confronto

Per la prima volta in questo lavoro sono state applicate delle metodologie XRF nuove, per questo motivo i risultati sono ancora in via di validazione.

Sono stati utilizzati per ogni carota due approcci differenti in quanto le superfici analizzate sono diverse:

1. la prima analisi XRF è stata effettuata solo nella parte superficiale della carota (0-3.3 cm) e sono stati contati i colpi per secondo, per ogni elemento, ad intervalli regolari di 3 mm.
2. la seconda analisi XRF è stata effettuata lungo tutta la carota e sono stati contati i colpi per secondo, di ogni elemento, ad intervalli di 1 cm.

Per dimostrare la differenza dei due approcci, nei grafici sottostanti (*Figura 49-50*) è riportato l'andamento dell'alluminio in relazione alla profondità, utilizzando le due serie: una nera che corrisponde alla prima tecnica e una rossa che si riferisce alla seconda.

Per confermare la validità delle due metodologie, nei grafici (*Figura 49-50*), sono rappresentati i rapporti alluminio/titanio. Si può notare che le due serie si sovrappongono, il che significa che la differenza dei colpi per secondo tra le due analisi, è dovuta alla differenza dell'area misurata. Per questo motivo si può affermare che i due sistemi sono validi, ma devono essere interpretati da questo punto di vista.

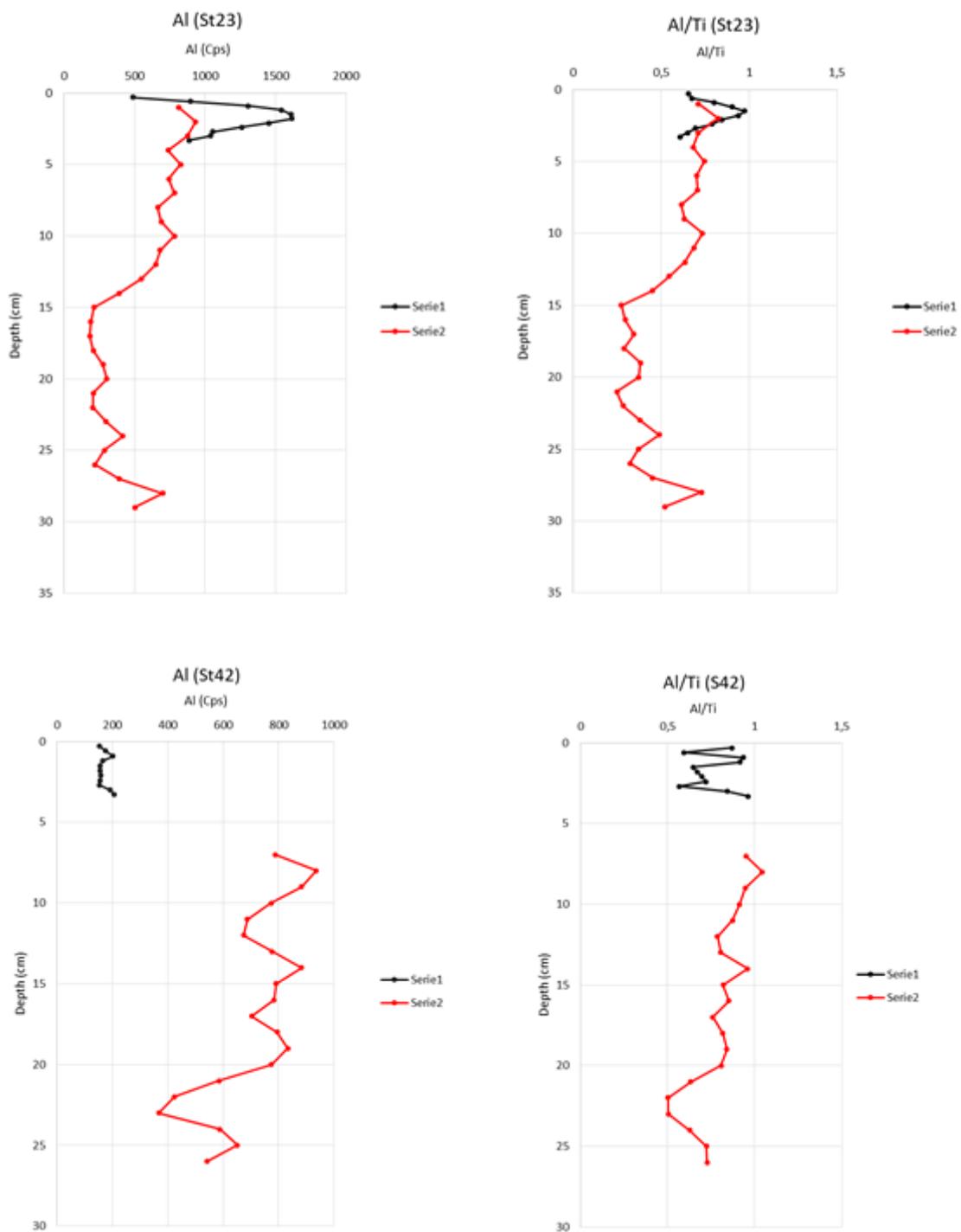


Figura 49. Andamento alluminio e rapporto Al/Ti nelle due tecniche XRF (1: serie nera; 2: serie rossa) nelle carote St23; St42

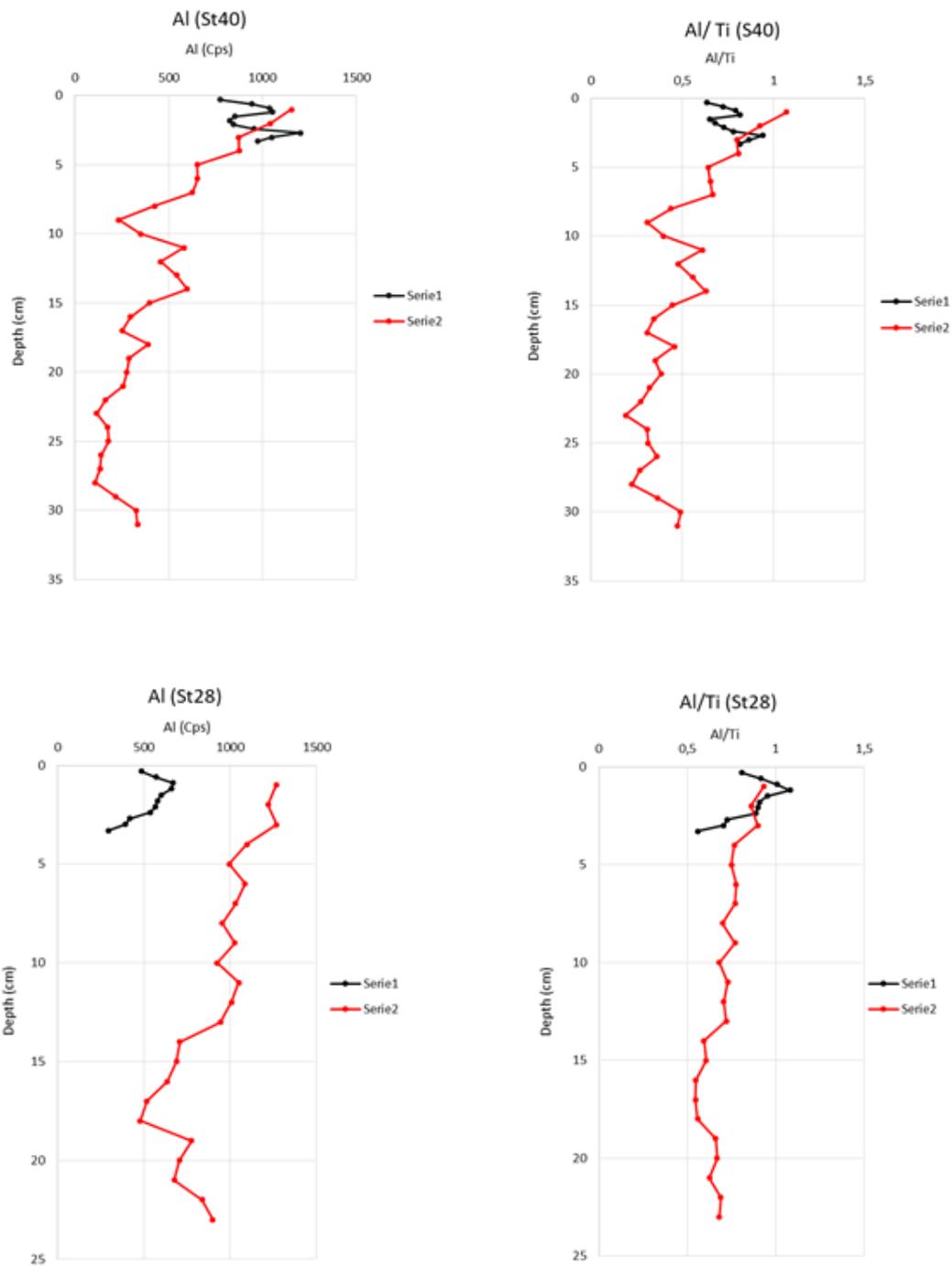


Figura 50. Andamento alluminio e rapporto Al/Ti nelle due tecniche XRF (1: serie nera; 2: serie rossa) nelle carote St40; St28

7.3 Datazione radiometrica (^{210}Pb)

Nella zona costiera, la maggior parte della materia sospesa è fornita dai fiumi e viene dispersa dalle correnti prevalenti prima di accumularsi sul fondo. Nel mare Adriatico, la dispersione dei materiali fluviali è guidata dal sistema ciclonico generale di circolazione e dalle condizioni oceanografiche, in conseguenza di ciò i sedimenti fini si accumulano in una cintura parallela alla costa italiana (*Frignani et al., 2005*).

Dati quantitativi accurati sui tassi di accumulo di massa (MAR) sono di fondamentale importanza per i nuovi sviluppi della sedimentologia e forniscono uno strumento fondamentale per lo studio dei modelli e del destino delle sostanze chimiche antropiche (*Nittrouer, 1999*).

Gli studi sulla distribuzione dei traccianti geochimici nei sedimenti hanno dato un contributo significativo alla comprensione dei processi sedimentari. Essi includono: carbonati (*Ravaioli et al., 2003*), minerali argillosi (*Tomadin, 2000*), radionuclidi (*Frignani e Langone, 1991, Hamilton et al., 1999*), nutrienti e contaminanti (*Price et al., 1994*).

Tra i radioisotopi più studiati per ricostruire le cronologie dei sedimenti c'è il ^{210}Pb . Il suo tempo di dimezzamento è di 22,3 anni e fornisce un metodo capace di risoluzioni temporali in un arco di tempo di circa 100 -150 anni in sedimenti di ambienti lacustri e marini. Il ^{210}Pb insieme ad altri marker può essere usato per ricostruire le cronologie delle attività umane nell'ambiente (*Salbu et al., 2004*).

Il ^{210}Pb ($t_{1/2}=22,2$ yr) é un radionuclide naturale appartenente alla serie di decadimento del ^{238}U ($t_{1/2}= 4,47\times 10^9$ yr) che termina con il ^{206}Pb che è un elemento stabile. La presenza del piombo nei sedimenti ha due origini (*Salbu et al., 2004*):

- il decadimento in situ del ^{226}Ra ($t_{1/2}=1600$ yr);
- il fallout atmosferico dal decadimento del ^{222}Rn ($t_{1/2}= 3,8$ d) emanato in atmosfera e depositato nei sedimenti.

Il radionuclide naturale ^{210}Pb , che mostra una buona affinità per le particelle ed è efficacemente rimosso dalla colonna d'acqua, può essere utilizzato per dedurre i tassi di accumulo dei sedimenti (SAR) e i tassi di accumulo di massa (MAR). Ciò richiede alcune precauzioni, in quanto le distribuzioni traccianti-profondità nei sedimenti non sono solo una funzione del tempo ma dipendono dal meccanismo e dalla velocità di rilascio, dalla bioturbazione e dal mescolamento fisico. Pertanto, sono necessarie evidenze indipendenti per confermare i tassi derivati di ^{210}Pb (*Frignani et al., 2005*).

Il nuclide artificiale ^{137}Cs può essere utilizzato in combinazione con ^{210}Pb , anche se la sua minore affinità per le particelle e la conseguente maggiore mobilità lungo il gradiente di concentrazione nelle acque interstiziali dovrebbe essere considerata come fonte di incertezza (*Frignani et al., 2004*).

Nell' articolo di Frignani et al., 2005 "Fine-sediment mass balance in the western Adriatic continental shelf over a century time scale" i SAR e i MAR sono stati calcolati sulla base di profili di attività-profondità di eccesso di ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$) misurati su più di cento carote di sedimenti (*Figura 51*) raccolti negli ultimi 20 anni da molte ricerche dell'Istituto di Geologia Marina (ora ISMAR-CNR, Sezione di Geologia Marina). Per determinare le attività di ^{210}Pb , la misurazione del suo nuclide figlia ^{210}Po è stata effettuata mediante spettrometria alfa secondo Frignani e Langone (1991).

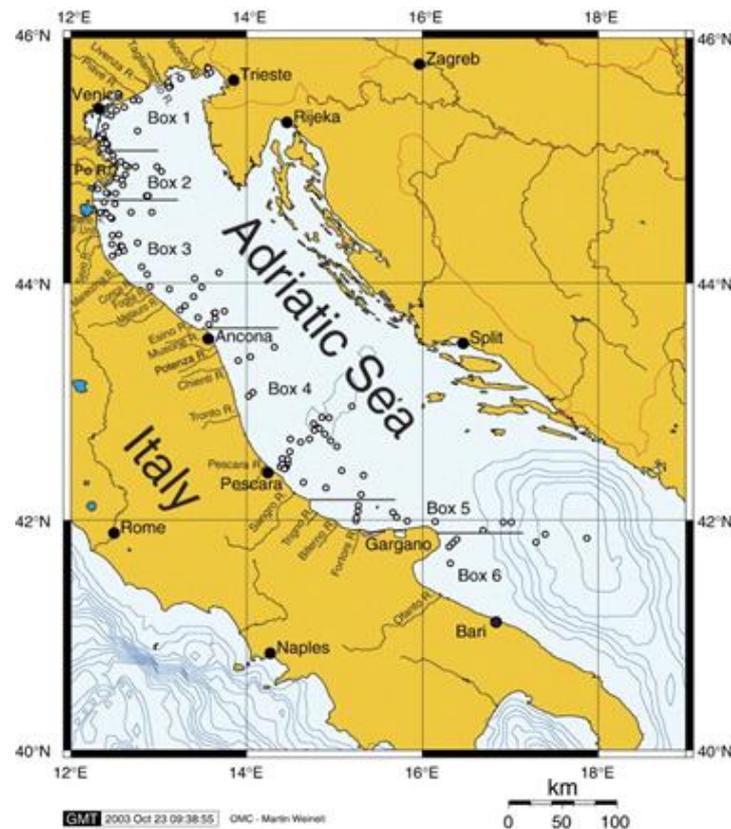


Figura 51. Area di studio (i cerchietti bianchi in nel Mar Adriatico rappresentano i punti di campionamento) (Frignani et al., 2005).

Confrontando le coordinate delle carote di sedimento campionate durante la campagna oceanografica PERTRE con quelle delle carote indicate in *Figura 51*, si può

notare che vi è una corrispondenza areale, per questo motivo si può utilizzare il set di dati di SAR e MAR disponibili per il Mare Adriatico riportati nell' articolo di Frignani et., 2005 per determinare l'età dei sedimenti delle carote esaminate.

Campagna PERTRE	Prof.	Latitudine	Longitudine
St23	48.2	43°27.618	13°57.267
St40	207	42°44.925	14°57.839
St42	121	42°35.570	14°34.073
St28	74.4	41°38.625	16°28.693

Frignani et al.,2005	Prof.	Latitudine	Longitudine	SAR (cm y ⁻¹)	MAR (g cm ⁻² y ⁻¹)
86-6 d.C.	63	43°38.55	14°04.63	0.205	0.17
MAX 90-31	206	42°67.88	14°96.00	0.08	0.06
86-35 d.C.	128	42°69.32	14°49.98	0.08	0.054
AMC99-8	65	41°83.85	16°39.28	0.33	0.29

Correlazioni:

St23 → 86-6 d.C. (SAR: 0.205 cm y⁻¹)

St40 → MAX 90-31 (SAR: 0.08 cm y⁻¹)

St42 → 86-35 d.C. (SAR: 0.08 cm y⁻¹)

St28 → AMC99-8 (SAR: 0.33 cm y⁻¹)

Associando i tassi di sedimentazione (SAR) dei campioni riportati nell'articolo di Frignani et al., 2005 alle carote St23; St40; St42; St28 possiamo datare i campioni di sedimento di questo lavoro di tesi (*Figura 52-53-54-55*), correlando ogni sezione della carota al periodo corrispondente.

Ciò ci permette di fare un ragionamento in merito all'evoluzione del mercurio nei sedimenti marini negli ultimi 400 anni: per le carote più vicine alla costa (St23; St28) caratterizzate da una elevata velocità di sedimentazione si è riusciti a ricostruire all'incirca l'ultimo secolo, mentre per le carote prelevate nella zona profonda dell'Adriatico (St40; St42), con bassi tassi di sedimentazione, è stato possibile risalire fino al 1600.

Core St23: Nel grafico riportato in *Figura 52* si evidenzia un incremento di mercurio a partire da centimetro 21 fino al 15 che corrispondono rispettivamente al 1915 e al 1945. Ciò è probabilmente ipotizzabile ad input industriali. Dal 1945 fino ad oggi le concentrazioni di mercurio non hanno subito variazioni significative.

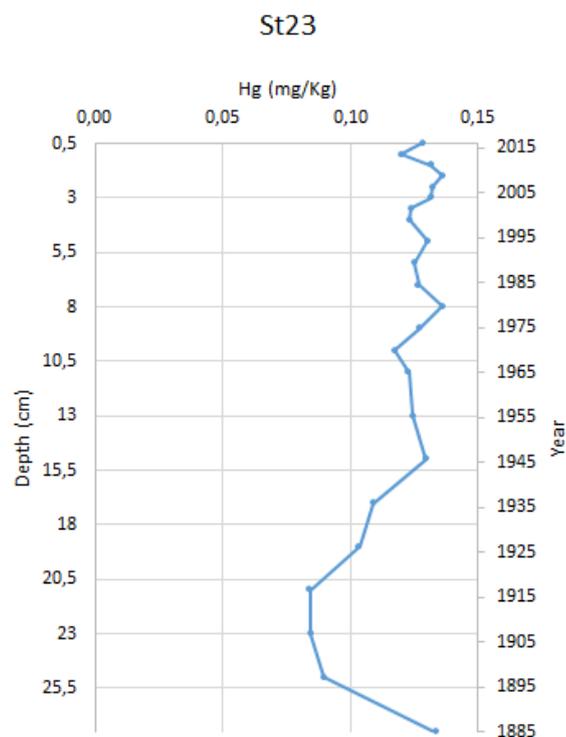


Figura 52. Datazione della carota St23.

Core St40 e St42: I grafici riportati in *Figura 53* mostrano un aumento generalizzato di mercurio dalla seconda metà del '700 e ai primi dell'800, questo è presumibilmente ricollegabile alla Rivoluzione Industriale, che seppur successiva a quella storica inglese, in quel periodo stava già prendendo piede nelle aree settentrionali italiane. Ciò potrebbe aver causato delle ripercussioni sia nelle emissioni di mercurio in atmosfera, che negli apporti di mercurio nel fiume Po, influenzando così i sedimenti medio adriatici.

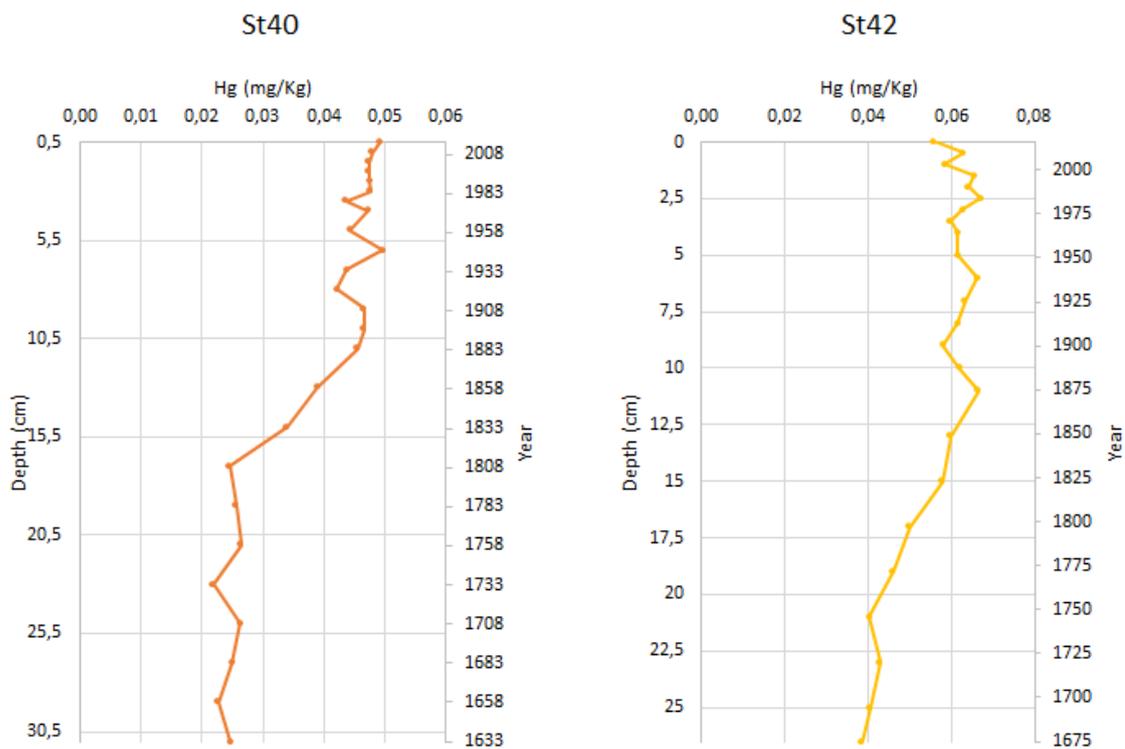


Figura 53. Datazione delle carote St40; St42

Core St28: Il grafico riportato in *Figura 54*, mostra come la concentrazione di mercurio nei sedimenti aumenta a partire dal centimetro 18 circa, che corrisponde all'anno 1950. Questo incremento potrebbe essere correlato al periodo della "Grande Accelerazione".

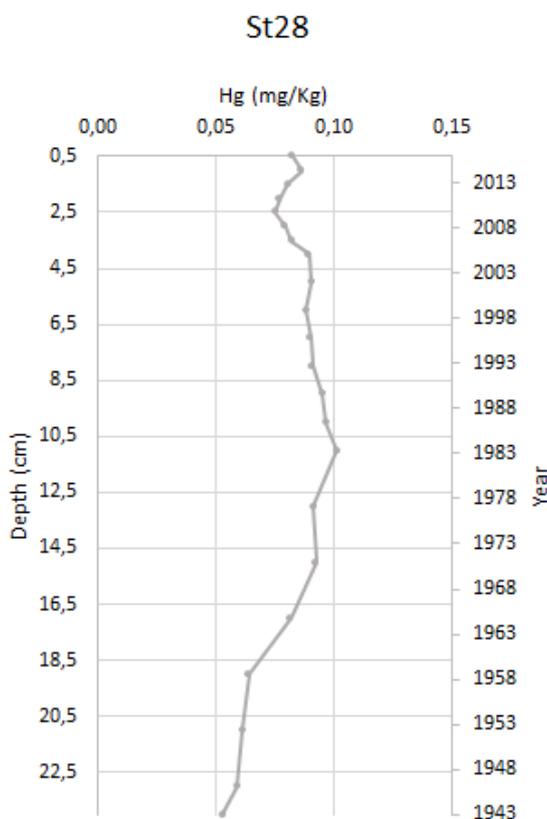


Figura 54. Datazione della carota S28.

Le spiegazioni che abbiamo attribuito ad ogni andamento devono essere supportate da ulteriori approfondimenti e dati scientifici. Ulteriori analisi saranno necessarie in futuro per accertare e validare queste ipotesi.

Conclusioni

In tutti i campioni di sedimento analizzati in questa tesi (n=95), il contenuto di mercurio è compreso in un range tra 0.0219 e 0.1360 mg/kg, con un valore medio pari a 0.0736 mg/kg, ben al di sotto del valore limite consentito dalla legislazione europea (Direttiva 2000/60/EC), pari a 0.3 mg/kg.

È evidente come la granulometria dei sedimenti rappresenta un fattore chiave nei processi di adsorbimento e desorbimento del mercurio: infatti i risultati dimostrano che l'elemento si accumula principalmente nella frazione argillosa dei sedimenti, dove viene assorbito mediante scambio ionico o su siti attivi delle particelle che compongono l'argilla.

Inoltre, datando i sedimenti, si sono potute fare delle ipotesi riguardo l'evoluzione del mercurio nel corso degli anni: da tali interpretazioni si può ipotizzare in alcuni casi un aumento di mercurio in relazione a periodi storici di crescita industriale (come la grande accelerazione).

In conclusione, i campioni di sedimento analizzati del Mare Adriatico Centro-Meridionale non presentano contaminazioni preoccupanti da mercurio e rientrano tutti negli obiettivi di buono stato ambientale, "Good Environmental Status" (GSE), imposti dalla Direttiva Quadro 2008/56/CE sulla strategia per l'ambiente marino, successivamente recepita in Italia con il D.Lgs. n. 190 del 13 ottobre 2010.

Ulteriori analisi granulometriche e chimiche saranno fondamentali per confermare le ipotesi fatte in questo lavoro di tesi.

Allegati

7 - Materiali e metodi

Tabella 2. Contenuto di Mercurio Hg, deviazione standard (σ) e la deviazione standard relativa percentuale ($\sigma^*\%$) (Stazione 23).

STAZIONE 23						
Depth	R1	R2	R3	Hg	σ	$\sigma^*\%$
0,5	0,1252	0,1244	0,1358	0,1285	0,006	4,93
1,0	0,1064	0,1300	0,1237	0,1200	0,012	10,18
1,5	0,1260	0,1311	0,1371	0,1314	0,006	4,24
2,0	0,1405	0,1321	0,1354	0,1360	0,004	3,09
2,5	0,1360	0,1285	0,1321	0,1322	0,004	2,82
3,0	0,1298	0,1346	0,1302	0,1315	0,003	2,02
3,5	0,1125	0,1224	0,1370	0,1240	0,012	9,95
4,0	0,1106	0,1313	0,1277	0,1232	0,011	8,99
5	0,1249	0,1353	0,1308	0,1303	0,005	4,01
6	0,1247	0,1257	0,1249	0,1251	0,001	0,43
7	0,1208	0,1293	0,1305	0,1269	0,005	4,18
8	0,1414	0,1337	0,1329	0,1360	0,005	3,44
9	0,1193	0,1398	0,1221	0,1271	0,011	8,74
10	0,1203	0,1193	0,1124	0,1173	0,004	3,65
11	0,1158	0,1248	0,1279	0,1228	0,006	5,09
13	0,1227	0,1275	0,1235	0,1245	0,003	2,06
15	0,1252	0,1349	0,1284	0,1295	0,005	3,82
17	0,0974	0,1164	0,1134	0,1091	0,010	9,37
19	0,1000	0,1051	0,1055	0,1035	0,003	2,95
21	0,0807	0,0819	0,0900	0,0842	0,005	6,02
23	0,0831	0,0907	0,0796	0,0845	0,006	6,69
25	0,0951	0,0870	0,0873	0,0898	0,005	5,10
27,50	0,1292	0,1276	0,1438	0,1335	0,009	6,67

Tabella 3. Contenuto di Mercurio Hg, deviazione standard (σ) e la deviazione standard relativa percentuale (σ^* %) (Stazione 40).

STAZIONE 40						
Depht	R1	R2	R3	Hg	σ	σ^* %
0,5	0,0473	0,0493	0,0516	0,0494	0,0022	4,38
1,0	0,0466	0,0484	0,0490	0,0480	0,0013	2,60
1,5	0,0467	0,0491	0,0467	0,0475	0,0014	2,88
2,0	0,0452	0,0500	0,0473	0,0475	0,0024	5,09
2,5	0,0469	0,0482	0,0476	0,0476	0,0007	1,39
3,0	0,0493	0,0473	0,0467	0,0478	0,0013	2,79
3,5	0,0392	0,0463	0,0457	0,0437	0,0039	8,95
4,0	0,0476	0,0477	0,0466	0,0473	0,0006	1,19
5	0,0405	0,0456	0,0468	0,0443	0,0034	7,64
6	0,0538	0,0485	0,0470	0,0498	0,0036	7,21
7	0,0395	0,0458	0,0462	0,0438	0,0038	8,63
8	0,0373	0,0447	0,0443	0,0421	0,0042	9,87
9	0,0462	0,0455	0,0483	0,0467	0,0014	3,08
10	0,0475	0,0462	0,0462	0,0466	0,0007	1,55
11	0,0444	0,0462	0,0462	0,0456	0,0010	2,25
13	0,0356	0,0406	0,0406	0,0389	0,0029	7,47
15	0,0330	0,0347	0,0341	0,0339	0,0008	2,46
17	0,0248	0,0245	0,0242	0,0245	0,0003	1,10
19	0,0272	0,0258	0,0240	0,0257	0,0016	6,22
21	0,0267	0,0255	0,0271	0,0264	0,0008	3,19
23	0,0204	0,0217	0,0236	0,0219	0,0016	7,47
25	0,0262	0,0264	0,0261	0,0262	0,0002	0,59
27	0,0255	0,0256	0,0239	0,0250	0,0010	3,87
29	0,0226	0,0229	0,0227	0,0227	0,0001	0,66
31	0,0263	0,0240	0,0236	0,0246	0,0014	5,88

Tabella 4. Contenuto di Mercurio Hg, deviazione standard (σ) e la deviazione standard relativa percentuale (σ^* %) (Stazione 42).

STAZIONE 42						
Depht	R1	R2	R3	Hg	σ	σ^* %
0	0,0542	0,0531	0,0605	0,0560	0,004	7,13
0,5	0,0585	0,0633	0,0671	0,0630	0,004	6,87
1	0,0519	0,0616	0,0619	0,0585	0,006	9,66
1,5	0,0624	0,0709	0,0634	0,0656	0,005	7,10
2	0,0634	0,0652	0,0638	0,0641	0,001	1,49
2,5	0,0667	0,0674	0,0670	0,0670	0,000	0,48
3	0,0626	0,0617	0,0638	0,0627	0,001	1,63
3,5	0,0533	0,0617	0,0646	0,0599	0,006	9,79
4	0,0635	0,0619	0,0591	0,0615	0,002	3,62
5	0,0603	0,0617	0,0627	0,0616	0,001	1,94
6	0,0647	0,0678	0,0663	0,0662	0,002	2,30
7	0,0663	0,0638	0,0599	0,0633	0,003	5,02
8	0,0626	0,0626	0,0598	0,0617	0,002	2,62
9	0,0529	0,0604	0,0610	0,0581	0,005	7,80
10	0,0599	0,0625	0,0636	0,0620	0,002	3,11
11	0,0730	0,0633	0,0631	0,0665	0,006	8,48
13	0,0600	0,0598	0,0598	0,0599	0,000	0,14
15	0,0583	0,0552	0,0601	0,0579	0,003	4,34
17	0,0500	0,0485	0,0511	0,0499	0,001	2,65
19	0,0492	0,0472	0,0418	0,0460	0,004	8,36
21	0,0371	0,0416	0,0424	0,0404	0,003	7,14
23	0,0437	0,0397	0,0451	0,0429	0,003	6,49
25	0,0447	0,0382	0,0388	0,0406	0,004	8,94
26.5	0,0388	0,0382	0,0383	0,0385	0,000	0,83

Tabella 5. Contenuto di Mercurio Hg, deviazione standard (σ) e la deviazione standard relativa percentuale (σ^* %) (Stazione 28).

STAZIONE 28						
Depht	R1	R2	R3	Hg	σ	σ^* %
0	0,0800	0,0840	0,0834	0,0824	0,002	2,63
0,5	0,0890	0,0855	0,0848	0,0864	0,002	2,61
1	0,0709	0,0866	0,0848	0,0808	0,009	10,65
1,5	0,0853	0,0733	0,0734	0,0773	0,007	8,93
2	0,0764	0,0704	0,0787	0,0751	0,004	5,68
2,5	0,0741	0,0794	0,0845	0,0794	0,005	6,57
3	0,0774	0,0849	0,0840	0,0821	0,004	4,99
3,5	0,0987	0,0836	0,0865	0,0896	0,008	8,92
4	0,0898	0,0910	0,0914	0,0907	0,001	0,96
5	0,0892	0,0862	0,0902	0,0885	0,002	2,38
6	0,0934	0,0845	0,0935	0,0905	0,005	5,74
7	0,0948	0,0861	0,0927	0,0912	0,005	4,95
8	0,0922	0,0982	0,0950	0,0951	0,003	3,15
9	0,0931	0,1011	0,0961	0,0968	0,004	4,15
10	0,1040	0,1021	0,0981	0,1014	0,003	2,93
11	0,0825	0,0967	0,0949	0,0914	0,008	8,43
13	0,0894	0,0962	0,0925	0,0927	0,003	3,64
15	0,0825	0,0790	0,0840	0,0819	0,003	3,11
17	0,0583	0,0651	0,0686	0,0640	0,005	8,25
19	0,0594	0,0641	0,0613	0,0616	0,002	3,89
21	0,0659	0,0565	0,0551	0,0592	0,006	9,92
23	0,0513	0,0543	0,0537	0,0531	0,002	3,02
24	0,0447	0,0382	0,0388	0,0406	0,004	8,94

Bibliografia e Sitografia

- Andren, A. W., & Nriagu, J. O. (1979). Biogeochemistry of Mercury in the Environment.
- Artegiani, A., Paschini, E., Russo, A., Bregant, D., Raicich, F., & Pinardi, N. (1997b). The Adriatic Sea general circulation. Part I: Air–sea interactions and water mass structure. *Journal of physical oceanography*, 27(8).
- Asmund, G., & Nielsen, S. P. (2000). Mercury in dated Greenland marine sediments. *Science of the Total Environment*, 245(1-3), 61-72.
- Barkay, T., Miller, S. M., & Summers, A. O. (2003). Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems. *FEMS microbiology reviews*, 27(2-3), 355-384.
- Gabriella B. (2015). Titolo tesi di laurea: “L'influenza della sostanza organica nei processi di diagenesi precoce nei sedimenti del Mar Adriatico e Ionio”, Università di Bologna.
- Berenzen, N., Kumke, T., Schulz, HK e Schulz, R. (2005). Struttura della comunità dei macroinvertebrati nei flussi agricoli: impatto della contaminazione da pesticidi correlata al deflusso. *Ecotossicologia e sicurezza ambientale*, 60 (1), 37-46.
- Bidstrup, P. L. (1964). Toxicity of Mercury and its Compounds. *Toxicity of Mercury and its Compounds*.

- Bindler, R., Olofsson, C., Renberg, I., & Frech, W. (2001). Temporal trends in mercury accumulation in lake sediments in Sweden. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 1(3), 343-355.
- Bloesch, J. (1995). Mechanisms, measurement and importance of sediment resuspension in lakes. *Marine and Freshwater Research*, 46(1), 295-304.
- Bortone I. (2012). Tesi di Dottorato: "Trattamento dei sedimenti contaminati nelle aree costiere mediante tecniche di capping", Università degli studi di Napoli "Federico II".
- Bourg, A. C. M. (1988). Metals in aquatic and terrestrial systems: Sorption, speciation, and mobilization. In *Chemistry and biology of solid waste* (pp. 3-32). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Brambati, A., & Catani, G. (1988). The coasts and seabed of the Gulf of Trieste from the Isonzo to Punta Sottile: geological, geomorphological, sedimentological and geotechnical aspects. *Hydrores information*, 5(6), 13-28.
- Brambati, A., & Venzo, G. A. (1967). Recent sedimentation in the northern Adriatic Sea between Venice and Trieste. Università degli studi.
- Brambati, A., Catani, G., & Marocco, R. (1982). The sandy coast of Friuli-Venezia Giulia: transport, dispersion and deposit of the sediments of the underwater beach. *Bulletin of the Adriatic Society of Sciences*, 65, 1-32.

- Broman, D., Näf, C., Wik, M., & Renberg, I. (1990). The importance of spheroidal carbonaceous particles (SCPs) for the distribution of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an estuarine-like urban coastal water area. *Chemosphere*, 21(1-2).
- Bruins, M. R., Kapil, S., & Oehme, F. W. (2000). *Microbial resistance to metals in the environment. Ecotoxicology and environmental safety*, 45(3), 198-207.
- Burrage, DM, Book, JW e Martin, PJ (2009). Vortici e filamenti della Corrente dell'Adriatico Occidentale nei pressi di Capo Gargano: analisi e previsione. *Journal of Marine Systems*, 78, S205-S226.
- Callender, E. (2005). Metalli pesanti in. *Geochimica ambientale*, 9, 67.
- Calmano, W., Hong, J., & Förstner, U. (1993). Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water science and technology*, 28(8-9), 223-235.
- Careghini, A., Dastoli, S., Ferrari, G., Saponaro, S., Bonomo, L., De Propriis, L., & Gabellini, M. (2010). Sequential solidification/stabilization and thermal process under vacuum for the treatment of mercury in sediments. *Journal of Soils and Sediments*, 10(8), 1646-1656.
- Cattaneo, A., Correggiari, A., Langone, L., & Trincardi, F. (2003). The late-Holocene Gargano subaqueous delta, Adriatic shelf: sediment pathways and supply fluctuations. *Marine Geology*, 193(1-2), 61-91.

- Chapman, P. M., Dexter, R. N., & Long, U. E. (1987). Synoptic measures of sediment contamination, toxicity and infaunal community composition (the Sediment Quality Triad) in San Francisco Bay. *Marine Ecology Progress Series*, 75-96.
- Chapman, P. M., Power, E. A., & Burton, G. A. (1992). Integrative assessments in aquatic ecosystems. *IN: Sediment Toxicity Assessment. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida. 1992. p 313-340. 5 fig, 4 tab, 84 ref.*
- Cizmas, L., Sharma, VK, Gray, CM e McDonald, TJ (2015). Prodotti farmaceutici e prodotti per la cura personale nelle acque: presenza, tossicità e rischio. *Lettere di chimica ambientale*, 13 (4), 381-394.
- Clarkson, TW (1997). La tossicologia del mercurio. *Revisioni critiche nelle scienze cliniche di laboratorio*, 34 (4), 369-403.
- Colantoni, P., Menichetti, M., Mencucci, D., & Nesci, O. (2010). Geology of the Adriatic sea.
- Compeau, G. C., & Bartha, R. (1985). Sulfate-reducing bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment. *Applied and environmental microbiology*, 50(2), 498-502.
- Curzi, P. V., & Tomadin, L. (1987). Dynamics of present-day and Holocene pelitic sedimentation in the central Adriatic. *Journal of Geology*, 49(1), 101-111.

- Cushman-Roisin, B., Malačić, V., & Gačić, M. (2001). Tides, seiches and low-frequency oscillations. In *Physical Oceanography of the Adriatic Sea* (pp. 217-240). Springer, Dordrecht.
- Davoren, M., Shúilleabháin, S. N., O'Halloran, J., Hartl, M. G. J., Sheehan, D., O'Brien, N. M., ... & Mothersill, C. (2005). A test battery approach for the ecotoxicological evaluation of estuarine sediments. *Ecotoxicology*, *14*(7), 741-755.
- Demiraj, E., Bicja, M., Gjika, E., Gjikhuri, L., Gjoka Mucaj, L., Hoxha, F., ... & Mullaj, A. (1996). Implications of climate change for the Albanian Coast. MAP technical reports series.
- Dietz, R., Sonne, C., Basu, N., Braune, B., O'Hara, T., Letcher, RJ, ... e Aars, J. (2013). Quali sono gli effetti tossicologici del mercurio nel biota artico. *Science of the Total Environment*, *443*, 775-790.
- Dinelli, E., Lucchini, F., Mordenti, A., & Paganelli, L. (1999). Geochemistry of Oligocene–Miocene sandstones of the northern Apennines (Italy) and evolution of chemical features in relation to provenance changes. *Sedimentary Geology*, *127*(3-4), 193-207.
- Dolenc, T., Faganeli, J., & Pirc, S. (1998). Major, minor and trace elements in surficial sediments from the open Adriatic Sea: a regional geochemical study. *Geologia Croatica*, *51*(1), 59-73.

- Dris, R., Gasperi, J., Rocher, V., Saad, M., Renault, N., & Tassin, B. (2015). Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris. *Environmental Chemistry*, 12(5), 592-599.
- Droghini, E., Annibaldi, A., Prezioso, E., Tramontana, M., Frapiccini, E., De Marco, R., Spagnoli, F. (2019). Mercury Content in Central and Southern Adriatic Sea Sediments in Relation to Seafloor Geochemistry and Sedimentology. *Molecules*, 24(24), 4467.
- Durán, I., Sánchez-Marín, P. e Beiras, R. (2012). Dipendenza della rimobilizzazione di Cu, Pb e Zn dalle proprietà fisico-chimiche dei sedimenti marini. *Ricerca sull'ambiente marino* 77, 43-49.
- Eggleton, J., & Thomas, K. V. (2004). A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment international*, 30(7), 973-980.
- Ellis, E. C., Klein Goldewijk, K., Siebert, S., Lightman, D., & Ramankutty, N. (2010). Anthropogenic transformation of the biomes, 1700 to 2000. *Global ecology and biogeography*, 19(5), 589-606.
- Falco, F., Salvagio Manta, D., Bonsignore, M., & Mazzola, S. (2016). Determinazione di mercurio mediante DMA-80.
- Fitzgerald, W. F., & Clarkson, T. W. (1991). Mercury and monomethylmercury: present and future concerns. *Environmental health perspectives*, 96, 159-166.

- Förstner, U. (1987). Contaminanti associati ai sedimenti: una panoramica delle basi scientifiche per lo sviluppo di opzioni correttive. *Hydrobiologia* , 149 (1), 221-246.
- Förstner, U. (1995). Rilascio non lineare di metalli dai sedimenti acquatici. In *Biogeodinamica degli inquinanti nei suoli e nei sedimenti* (pp. 247-307). Springer, Berlino, Heidelberg.
- Förstner, U., Ahlf, W., & Calmano, W. (1989). Studies on the transfer of heavy metals between sedimentary phases with a multi-chamber device: combined effects of salinity and redox variation. *Marine Chemistry*, 28(1-3), 145-158.
- Förstner, U., Heise, S., Schwartz, R., Westrich, B., & Ahlf, W. (2004). Sedimenti e suoli contaminati storici a scala di bacino idrografico. *Journal of Soils and Sediments* , 4 (4), 247-260.
- Franco, P., Jeftic, L., Rizzoli, P. M., Michelato, A., & Orlic, M. (1982). Descriptive model of the Northern Adriatic. *Oceanologica Acta*, 5(3), 379-389.
- Frignani, M., & Langone, L. (1991). Accumulation rates and ¹³⁷Cs distribution in sediments off the Po River delta and the Emilia-Romagna coast (northwestern Adriatic Sea, Italy). *Continental Shelf Research*, 11(6), 525-542.
- Frignani, M., Langone, L., Ravaioli, M., Sorgente, D., Alvisi, F., & Albertazzi, S. (2005). Fine-sediment mass balance in the western Adriatic continental shelf over a century time scale. *Marine Geology*, 222, 113-133.

- Frignani, M., Sorgente, D., Langone, L., Albertazzi, S., & Ravaioli, M. (2004). Behavior of Chernobyl radiocesium in sediments of the Adriatic Sea off the Po River delta and the Emilia-Romagna coast. *Journal of environmental radioactivity*, 71(3), 299-312.
- Gačić, M., Lascaratos, A., Manca, B. B., & Mantziafou, A. (2001). Adriatic deep water and interaction with the Eastern Mediterranean Sea. In *Physical oceanography of the Adriatic Sea* (pp. 111-142). Springer, Dordrecht.
- Gałuszka, A., Migaszewski, Z. M., & Namieśnik, J. (2017). The role of analytical chemistry in the study of the Anthropocene. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 97, 146-152.
- Gazzi, P., Zuffa, G. G., Gandolfi, G., & Paganelli, L. (1973). Provenance and dispersal of the sands of the Adriatic beaches between the Isonzo and Foglia mouths: regional setting. *Memorie della Società Geologica Italiana*, 12, 1-37.
- Gowdy, J., & Krall, L. (2013). The ultrasocial origin of the Anthropocene. *Ecological Economics*, 95, 137-147.
- Gray, JS (1981). *L'ecologia dei sedimenti marini* (Vol. 2). Archivio CUP.
- Grisogono, B., & Belušić, D. (2009). Una rassegna dei recenti progressi nella comprensione delle proprietà meso e microscala del forte vento di Bora. *Tellus A: Dynamic Meteorology and Oceanography*, 61 (1).
- Guandalini, E., Ioppolo, A., Mantovani, A., Stacchini, P., & Giovannini, C. (1998). 4-hexylresorcinol as inhibitor of shrimp melanosis: Efficacy and

residues studies; evaluation of possible toxic effect in a human intestinal in vitro model (caco-2); preliminary safety assessment. *Food Additives & Contaminants*, 15(2), 171-180.

- Hamilton, C. (2016). The Anthropocene as rupture. *The Anthropocene Review*, 3(2), 93-106.
- Harrad, S. J., Sewart, A. P., Alcock, R., Boumphrey, R., Burnett, V., Duarte-Davidson, R., ... & Jones, K. C. (1994). Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the British environment: sinks, sources and temporal trends. *Environmental Pollution*, 85(2), 131-146.
- Harris, H. H., Pickering, I. J., & George, G. N. (2003). The chemical form of mercury in fish. *Science*, 301(5637), 1203-1203.
- Hibbard, K. A., Crutzen, P. J., Lambin, E. F., Liverman, D. M., Mantua, N. J., McNeill, J. R., ... & Steffen, W. (2006). Group report: decadal-scale interactions of humans and the environment. In *Sustainability or Collapse? An Integrated History and Future of People on Earth*. MIT Press.
- Hopkins, T. S., Artegiani, A., Kinder, C., & Pariente, R. (1999). A discussion of the northern Adriatic circulation and flushing as determined from the ELNA hydrography. *The Adriatic Sea*, 32, 85-106.
- Hudson-Edwards, K., Macklin, M. e Taylor, M. (1997). Storici input minerari di metalli nei sedimenti del fiume Tees. *Science of the total Environment*, 194, 437-445.

- Keeling, C. D., Bacastow, R. B., Bainbridge, A. E., Ekdahl Jr, C. A., Guenther, P. R., Waterman, L. S., & Chin, J. F. (1976). Atmospheric carbon dioxide variations at Mauna Loa observatory, Hawaii. *Tellus*, 28(6), 538-551.
- Kim, J. P., & Fitzgerald, W. F. (1986). Sea-air partitioning of mercury in the equatorial Pacific Ocean. *Science*, 231(4742), 1131-1133.
- Kolbert, E., Wilson, E. O., & Lovejoy, T. E. (2017). *Living in the Anthropocene: Earth in the Age of Humans*. Smithsonian Institution.
- Kourafalou, V. H. (1999). Process studies on the Po River plume, north Adriatic Sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 104(C12).
- Krupp, EM, Mestrot, A., Wielgus, J., Meharg, AA e Feldmann, J. (2009). La forma molecolare del mercurio nel biota: identificazione di nuovi complessi peptidici di mercurio nelle piante. *Comunicazioni chimiche*, (28), 4257-4259.
- Langford, N. J., & Ferner, R. E. (1999). Toxicity of mercury. *Journal of human hypertension*, 13(10), 651-656.
- Lee, H. J., & Chough, S. K. (1989). Sediment distribution, dispersal and budget in the Yellow Sea. *Marine Geology*, 87(2-4), 195-205.
- Lindberg, S., Bullock, R., Ebinghaus, R., Engstrom, D., Feng, X., Fitzgerald, W., ... & Seigneur, C. (2007). A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. *Ambio*, 19-32.

- Lipizer, M., Partescano, E., Rabitti, A., Giorgetti, A., & Crise, A. (2014). Qualified temperature, salinity and dissolved oxygen climatologies in a changing Adriatic Sea. *Ocean Science*, 10(5), 771-797.
- Lord, R. A., & Morgan, P. A. (2003). Metal contamination of active stream sediments in Upper Weardale, Northern Pennine Orefield, UK. *Environmental geochemistry and health*, 25(1), 95-104.
- Macklin, M. G., Hudson-Edwards, K. A., & Dawson, E. J. (1997). The significance of pollution from historic metal mining in the Pennine orefields on river sediment contaminant fluxes to the North Sea. *Science of the total Environment*, 194, 391-397.
- Maggiore, A., Zavatarelli, M., Angelucci, M. G., & Pinardi, N. (1998). Surface heat and water fluxes in the Adriatic Sea: Seasonal and interannual variability. *Physics and Chemistry of the Earth*, 23(5-6), 561-567.
- Malanotte-Rizzoli, P., & Bergamasco, A. (1991). The wind and thermally driven circulation of the eastern Mediterranean Sea. Part II: The baroclinic case. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 15(3-5), 355-419.
- Malanotte-Rizzoli, P., Manca, B. B., d'Alcala, M. R., Theocharis, A., Brenner, S., Budillon, G., & Ozsoy, E. (1999). The Eastern Mediterranean in the 80s and in the 90s: the big transition in the intermediate and deep circulations. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 29(2-4), 365-395.

- Malueg, K. W., Schuytema, G. S., Gakstatter, J. H., & Krawczyk, U. D. (1983). Effect of Hexagenia on Daphnia response in sediment toxicity tests. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 2(1), 73-82.
- Maranhão, LA, Garrido-Pérez, MC, DelValls, TA e Martín-Díaz, ML (2015). Idoneità dei test di tossicità acuta standardizzati per la valutazione dei sedimenti marini: contaminazione farmaceutica. *Acqua, aria e inquinamento del suolo*, 226 (3), 1-14.
- Margesin, R., Płaza, G. A., & Kasenbacher, S. (2011). Characterization of bacterial communities at heavy-metal-contaminated sites. *Chemosphere*, 82(11), 1583-1588.
- Mason, RA e Sullivan, KA (1999). La distribuzione e la speciazione del mercurio nell'Atlantico meridionale ed equatoriale. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 46 (5), 937-956.
- May, P. W. (1986). A brief explanation of Mediterranean heat and momentum flux calculations. *NORDA code*, 322(1).
- Merrington, G., & Alloway, B. J. (1994). The transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from two historic metalliferous mine sites in the UK. *Applied Geochemistry*, 9(6), 677-687.

- Morel, F. M., Kraepiel, A. M., & Amyot, M. (1998). The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual review of ecology and systematics*, 29(1), 543-566.
- Muir, D. C., & Rose, N. L. (2007). Persistent organic pollutants in the sediments of Lochnagar. In *Lochnagar: The natural history of a mountain lake* (pp. 375-402). Springer, Dordrecht.
- Munthe, J., & McElroy, W. J. (1992). Some aqueous reactions of potential importance in the atmospheric chemistry of mercury. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26(4), 553-557.
- Nebeker, A. V., McAuliffe, C. K., Mshar, R., & Stevens, D. G. (1983). Toxicity of silver to steelhead and rainbow trout, fathead minnows and *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 2(1), 95-104.
- Nittrouer, CA (1999). STRATAFORM: panoramica del suo design e sintesi dei suoi risultati. *Marine Geology* , 154 (1-4), 3-12.
- NOAA, U. S. (2009). National oceanic and atmospheric administration. Boulder, CO.
- Nriagu, J. O. (1979). Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, 279(5712), 409-411.

- Nuelle, M. T., Dekiff, J. H., Remy, D., & Fries, E. (2014). A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. *Environmental Pollution*, 184, 161-169.
- Nzihou, A., & Stanmore, B. (2013). The fate of heavy metals during combustion and gasification of contaminated biomass—a brief review. *Journal of hazardous materials*, 256, 56-66.
- Orlic, M., Gacic, M., & Laviolette, P. E. (1992). The currents and circulation of the Adriatic Sea. *Oceanologica acta*, 15(2), 109-124.
- Ovchinnikov, I. M., Zats, V. I., Krivosheya, V. G., & Udodov, A. I. (1985). Formation of deep Eastern Mediterranean waters in the Adriatic Sea. *Oceanology*, 25(6), 704-707.
- Pacyna, E. G., Pacyna, J. M., Sundseth, K., Munthe, J., Kindbom, K., Wilson, S., ... & Maxson, P. (2010). Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. *Atmospheric environment*, 44(20), 2487-2499.
- Paull, C. K., Ussler III, W., Mitts, P. J., Caress, D. W., & West, G. J. (2006). Discordant ¹⁴C-stratigraphies in upper Monterey Canyon: A signal of anthropogenic disturbance. *Marine Geology*, 233(1-4).
- Pazos, M., Iglesias, O., Gómez, J., Rosales, E., & Sanromán, M. A. (2013). Remediation of contaminated marine sediment using electrokinetic–Fenton technology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(3), 932-937.

- Pazos, M., Rosales, E., Alcántara, T., Gómez, J., & Sanromán, M. A. (2010). Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: a review. *Journal of hazardous materials*, 177(1-3), 1-11.
- Pretty, J. N., Morison, J. I., & Hine, R. E. (2003). Reducing food poverty by increasing agricultural sustainability in developing countries. *Agriculture, ecosystems & environment*, 95(1), 217-234.
- Prezioso E. (2018). Tesi di laurea dal titolo: “Determinazione del mercurio nei sedimenti del Mare Adriatico in relazione alla loro caratterizzazione geochimica e sedimentologia”, Università Politecnica delle Marche.
- Price, C., & Rind, D. (1994). Possible implications of global climate change on global lightning distributions and frequencies. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 99(D5), 10823-10831.
- Raicich, F. (1996). On the fresh balance of the Adriatic Sea. *Journal of Marine Systems*, 9(3-4).
- Randall, P. M., & Chattopadhyay, S. (2013). Mercury contaminated sediment sites—An evaluation of remedial options. *Environmental research*, 125, 131-149.
- Ravaioli, M., Alvisi, F., & Vitturi, L. M. (2003). Dolomite as a tracer for sediment transport and deposition on the northwestern Adriatic continental shelf (Adriatic Sea, Italy). *Continental Shelf Research*, 23(14-15), 1359-1377.

- Renneberg, A. J., & Dudas, M. J. (2002). Calcium hypochlorite removal of mercury and petroleum hydrocarbons from co-contaminated soils. *Waste management & research*, 20(5), 468-475.
- Rochman, C. M., Hoh, E., Kurobe, T., & Teh, S. J. (2013). Ingested plastic transfers hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress. *Scientific reports*, 3(1), 1-7.
- Rose, N. L., & Monteith, D. T. (2005). Temporal trends in spheroidal carbonaceous particle deposition derived from annual sediment traps and lake sediment cores and their relationship with non-marine sulphate. *Environmental Pollution*, 137(1), 151-163.
- Rose, N. L., & Rippey, B. (2002). The historical record of PAH, PCB, trace metal and fly-ash particle deposition at a remote lake in north-west Scotland. *Environmental pollution*, 117(1), 121-132.
- Roskopf, C. M., Di Paola, G., Atkinson, D. E., Rodríguez, G., & Walker, I. J. (2018). Recent shoreline evolution and beach erosion along the central Adriatic coast of Italy: the case of Molise region. *Journal of Coastal Conservation*, 22(5), 879-895.
- Ruddiman, W. F. (2003). The anthropogenic greenhouse era began thousands of years ago. *Climatic change*, 61(3), 261-293.

- Ruddiman, WF e Ellis, EC (2009). Effetto dei cambiamenti pro capite nell'uso del suolo sulla rimozione delle foreste dell'Olocene e sulle emissioni di CO₂. *Quaternary Science Reviews*, 28 (27-28), 3011-3015.
- Salomons, W., De Rooij, N. M., Kerdijk, H., & Bril, J. (1987). Sediments as a source for contaminants? *Hydrobiologia*, 149(1), 13-30.
- Salbu, B., Lind, OC e Skipperud, L. (2004). Speciazione dei radionuclidi e sua rilevanza nelle valutazioni di impatto ambientale. *Journal of Environmental Radioactivity*, 74 (1-3), 233-242.
- Sarretta A. (2008). Tesi di laurea dal titolo: "Integrazione di dati granulometrici e informazioni ambientali nella laguna di Venezia per lo studio degli habitat di fondo, Università Ca' Foscari Venezia.
- Schwarzenbach, R. P., Escher, B. I., Fenner, K., Hofstetter, T. B., Johnson, C. A., Von Gunten, U., & Wehrli, B. (2006). The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science*, 313(5790), 1072-1077.
- Schweinsberg, F. (1994). Risk estimation of mercury intake from different sources. *Toxicology letters*, 72(1-3), 345-351.
- Sekulić, B., & Vertačnik, A. Procjena godišnjeg unosa slatkih voda u Jadran. *Physical Oceanography of the Adriatic Sea Past, Present and Future*, 1-320.
- Siciliano, S. D., O'Driscoll, N. J., & Lean, D. R. S. (2002). Microbial reduction and oxidation of mercury in freshwater lakes. *Environmental science & technology*, 36(14), 3064-3068.

- Silva, C. M., Arbilla, G., Machado, W., & Soares, R. (2020). Radionuclides as markers of a new time: The Anthropocene. *Química Nova*, 43(4), 506-514.
- Simpson, S. L., Apte, S. C., & Batley, G. E. (1998). Effect of short-term resuspension events on trace metal speciation in polluted anoxic sediments. *Environmental Science & Technology*, 32(5), 620-625.
- Spagnoli, F., Dell'Anno, A., De Marco, A., Dinelli, E., Fabiano, M., Gadaleta, M. V., ... & Vezzulli, L. (2010). Biogeochemistry, grain size and mineralogy of the central and southern Adriatic Sea sediments: a review. *Chemistry and Ecology*, 26(S1), 19-44.
- Spagnoli, F., De Marco, R., Dinelli, E., Frapiccini, E., Frontalini, F., & Giordano, P. (2021). Sources and Metal Pollution of Sediments from a Coastal Area of the Central Western Adriatic Sea (Southern Marche Region, Italy). *Applied Sciences*, 11(3), 1118.
- Stefanon, A. (1984). Sedimentology of the Adriatic Sea: relationships between erosion and Holocene sedimentation. *Bulletin of Theoretical and Applied Oceanology*, 2(4), 281-324.
- Steffen, W., Broadgate, W., Deutsch, L., Gaffney, O., & Ludwig, C. (2015). The trajectory of the Anthropocene: the great acceleration. *The Anthropocene Review*, 2(1), 81-98.

- Steffen, W., Crutzen, P. J., & McNeill, J. R. (2007). The Anthropocene: are humans now overwhelming the great forces of nature. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 36(8), 614-621.
- Steffen, W., Persson, Å., Deutsch, L., Zalasiewicz, J., Williams, M., Richardson, K., ... & Svedin, U. (2011). The Anthropocene: From global change to planetary stewardship. *Ambio*, 40(7), 739-761.
- Stephens, SR, Alloway, BJ, Carter, JE e Parker, A. (2001). Verso la caratterizzazione dei metalli pesanti nei sedimenti dei canali dragati e un apprezzamento della "disponibilità": due esempi dal Regno Unito. *Inquinamento ambientale*, 113 (3), 395-401.
- Subramanian, M. (2019). Humans versus Earth: the quest to define the Anthropocene. *Nature*, 572(7768), 168-171.
- Swindles, G. T., Watson, E., Turner, T. E., Galloway, J. M., Hadlari, T., Wheeler, J., & Bacon, K. L. (2015). Spheroidal carbonaceous particles are a defining stratigraphic marker for the Anthropocene. *Scientific Reports*, 5(1), 1-6.
- Syvitski, J. P., & Kettner, A. J. (2007). On the flux of water and sediment into the Northern Adriatic Sea. *Continental Shelf Research*, 27(3-4), 296-308.
- Tchounwou, PB, Yedjou, CG, Patlolla, AK e Sutton, DJ (2012). Tossicità da metalli pesanti e ambiente. *Tossicologia molecolare, clinica e ambientale*, 133-164.

- Tessier, A., & Campbell, P. G. (1988). Comments on the testing of the accuracy of an extraction procedure for determining the partitioning of trace metals in sediments. *Analytical chemistry*, 60(14), 1475-1476.
- Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W., ... & Russell, A. E. (2004). Lost at sea: where is all the plastic? *Science (Washington)*, 304(5672), 838.
- Thompson, R. C., Swan, S. H., Moore, C. J., & Vom Saal, F. S. (2009). Our plastic age.
- Thoning, K. W., Tans, P. P., & Komhyr, W. D. (1989). Atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa Observatory: 2. Analysis of the NOAA GMCC data, 1974–1985. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 94(D6), 8549-8565.
- Tomadin, L. (2000). Sedimentary fluxes and different dispersion mechanisms of the clay sediments in the Adriatic Basin. *Rendiconti Lincei*, 11(3), 161-174.
- Trincardi, F., Campiani, E., Correggiari, A., Foglini, F., Maselli, V., & Remia, A. (2014). Bathymetry of the Adriatic Sea: The legacy of the last eustatic cycle and the impact of modern sediment dispersal. *Journal of Maps*, 10(1), 151-158.
- Trincardi, F., Correggiari, A., & Roveri, M. (1994). Late Quaternary transgressive erosion and deposition in a modern epicontinental shelf: the Adriatic semienclosed basin. *Geo-marine letters*, 14(1), 41-51.

- Ullrich, S. M., Tanton, T. W., & Abdrashitova, S. A. (2001). Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation. *Critical reviews in environmental science and technology*, 31(3), 241-293.
- Van Cauwenberghe, L., Devriese, L., Galgani, F., Robbins, J., & Janssen, C. R. (2015). Microplastics in sediments: a review of techniques, occurrence and effects. *Marine environmental research*, 111, 5-17.
- Vane, C. H., Chenery, S. R., Harrison, I., Kim, A. W., Moss-Hayes, V., & Jones, D. G. (2011). Chemical signatures of the Anthropocene in the Clyde estuary, UK: sediment-hosted Pb, 207/206Pb, total petroleum hydrocarbon, polyaromatic hydrocarbon and polychlorinated biphenyl pollution records. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 369(1938), 1085-1111.
- Vilibić, I., & Supić, N. (2005). Dense water generation on a shelf: the case of the Adriatic Sea. *Ocean Dynamics*, 55(5-6), 403-415.
- Villarejo, A. L. D. (2004). Ecotoxicología y acción toxicológica del mercurio. In *Anales de la Real Academia Nacional de Farmacia* (Vol. 70, No. 4).
- Wang, XH e Pinardi, N. (2002). Modellazione delle dinamiche di trasporto e risospensione dei sedimenti nell'Adriatico settentrionale. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 107 (C12), 18-1.

- Waters, C. N., Fairchild, I. J., McCarthy, F. M., Turney, C. S., Zalasiewicz, J., & Williams, M. (2018). How to date natural archives of the Anthropocene. *Geology Today*, 34(5), 182-187.
- Waters, C. N., Zalasiewicz, J., Summerhayes, C., Barnosky, A. D., Poirier, C., Gałuszka, A., ... & Wolfe, A. P. (2016). The Anthropocene is functionally and stratigraphically distinct from the Holocene. *Science*, 351(6269).
- Wiener, J. G., Krabbenhoft, D. P., Heinz, G. H., & Scheuhammer, A. M. (2003). Ecotoxicology of mercury. *Handbook of ecotoxicology*, 2, 409-463.
- Woodhead, R. J., Law, R. J., & Matthiessen, P. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments around England and Wales, and their possible biological significance. *Marine Pollution Bulletin*, 38(9), 773-790.
- Yang, H., & Rose, N. L. (2003). Distribution of mercury in six lake sediment cores across the UK. *Science of the Total Environment*, 304(1-3), 391-404.
- Zahir, F., Rizwi, S. J., Haq, S. K., & Khan, R. H. (2005). Low dose mercury toxicity and human health. *Environmental toxicology and pharmacology*, 20(2), 351-360.
- Zalasiewicz, J., Waters, C., & Williams, M. (2020). The anthropocene. In *Geologic Time Scale 2020* (pp. 1257-1280). Elsevier.
- Zhang, C., Yu, Z. G., Zeng, G. M., Jiang, M., Yang, Z. Z., Cui, F., ... & Hu, L. (2014). Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment international*, 73, 270-281.

- Zoumis, T., Schmidt, A., Grigorova, L., & Calmano, W. (2001). Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *Science of the total environment*, 266(1-3), 195-202.
- European Commission, Water Framework Directive, in <http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/>
- European Commission, Marine Strategy Framework Directive, in <http://ec.europa.eu/environment/marine/eu-coast-and-marine-policy/marinestrategy-framework-directive/>
- ISPRA Ambiente, Testo Unico Ambientale D.Lgs 152/06, in http://www.isprambiente.gov.it/it/garante_aia_ilva/normativa/normativaambientale/Dlgs_152_06_TestoUnicoAmbientale.pdf
- ISPRA Ambiente, Standard di qualità dei sedimenti, in <http://www.isprambiente.gov.it/>

