



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE  
DIPARTIMENTO SCIENZE DELLA VITA E DELL'AMBIENTE

**Corso di Laurea Magistrale  
BIOLOGIA MARINA**

**Segnali dell'Antropocene nei sedimenti del bacino Ionico**

**Anthropocene signals in the deep sediments of the Ionian basin**

Tesi di Laurea Magistrale  
di:

Serenella Zampatti

Relatore  
Chiar.ma Prof.ssa

Silvia Illuminati

Correlatore:

Federico Spagnoli

**Sessione autunnale (Ottobre 2022)**

**Anno Accademico 2021/2022**

# INDICE

<b>1. INTRODUZIONE</b> .....	pag. 1
1.1. Il termine “Antropocene” .....	pag. 1
1.1.1. L’uomo come forza geologica .....	pag. 2
1.1.2. I marker stratigrafici come prove dell’Antropocene .....	pag. 3
1.2. I sedimenti .....	pag. 7
1.2.1. La contaminazione dei sedimenti .....	pag. 8
1.2.2. Le vie di esposizione dei sedimenti ai contaminanti .....	pag. 10
1.3. I metalli .....	pag. 13
1.3.1. Il comportamento dei metalli nel sedimento .....	pag. 16
<b>2. SCOPO DELLA TESI</b> .....	pag. 26
<b>3. MATERIALI E METODI</b> .....	pag. 27
3.1. Area di studio .....	pag. 27
3.2. Laboratorio, reagenti e controllo della contaminazione .....	pag. 29
3.2.1. Clean room .....	pag. 29

3.2.2. Acqua e reagenti .....	pag. 30
3.2.3. Decontaminazione dei contenitori .....	pag. 32
3.3. Prelievo e caratterizzazione in situ dei campioni .....	pag. 33
3.4. Trattamento dei campioni di sedimento e ottimizzazione della procedura di digestione acida al microonde .....	pag. 35
3.4.1. Trattamento dei campioni di sedimento per l'analisi dei metalli .....	pag. 35
3.4.2. Ottimizzazione della procedura di digestione acida al microonde .....	pag. 37
3.5. Metodologia analitica .....	pag. 42
3.5.1. Spettrofotometria di assorbimento atomico .....	pag. 43
3.5.2. Analizzatore diretto per il mercurio (DMA) .....	pag. 54
3.6. Validazione della metodologia analitica .....	pag. 57
3.7. Analisi statistica e valutazione delle sorgenti dei metalli nei sedimenti .....	pag. 65
<b>4. RISULTATI E DISCUSSIONE .....</b>	<b>pag. 68</b>
4.1. Selezione della procedura di digestione .....	pag. 68
4.2. Caratteristiche dell'ambiente deposizionale del Mar Ionio .....	pag. 69

4.3. Contenuto di metalli nella carota di sedimento	
CADI M5 .....	pag. 78
4.4. Distribuzione verticale dei metalli nella carota di	
sedimento CADI M5 .....	pag. 80
4.5. Sorgenti dei metalli nei sedimenti profondi del	
Mar Ionio .....	pag. 92
4.6. Confronto con dati di letteratura e Normativa Europea .....	pag. 96
4.6.1. Confronto con dati di letteratura .....	pag. 96
4.6.2. Standard Qualità Ambientale .....	pag. 99
<b>5. CONCLUSIONI .....</b>	<b>pag. 102</b>
<b>6. BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA .....</b>	<b>pag. 104</b>



# 1. INTRODUZIONE

## *1.1. Il termine Antropocene*

Il termine “Antropocene” indica la denominazione di una nuova era geologica. Il termine è stato proposto intorno al 2000 da Paul Crutzen e Eugen Stoermer, e segnerebbe la fine dell’Olocene (Subramanian, 2019). L’Antropocene è diventato un termine ampiamente adottato sia dalla comunità scientifica che dai media e 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 pianeta 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).

### ***1.1.1. L'uomo come forza geologica***

Determinare l'esistenza dell'Antropocene e stabilirne l'inizio è importante perché, in un certo senso, crea una narrativa su chi è l'uomo, cosa stia facendo e cosa stia sbagliando, e su che tipo di azioni devono essere portate avanti per modificare eventualmente i comportamenti adottati. L'analisi iniziale ha suggerito che l'inizio dell'Antropocene potrebbe essere individuato nella rivoluzione industriale del XVIII (Zalasiewicz et al., 2008). Successivamente sono state suggerite una serie di date di inizio, che vanno dall'inizio o alla metà dell'Olocene (Smith e Zeder, 2013; Ruddiman, 2013) fino alla colonizzazione delle Americhe all'inizio del XVII secolo (Lewis e Maslin, 2015). In molti concordano con l'Anthropocene Working Group (AWG) nel localizzare la data d'inizio della nuova epoca attorno alla metà del XX secolo, non tanto per la fissione dell'atomo quanto per l'inizio della "grande accelerazione" (Hibbard et al., 2006), fase storica caratterizzata da un'esponenziale crescita demografica e dell'abnorme aumento nell'utilizzo di combustibili fossili e materie prime. Tuttavia, esiste un punto su cui tutti gli studiosi e i teorici dell'Antropocene concordano: l'uomo è diventato una forza geologica in grado di modificare i sistemi del pianeta.

L'uomo ha modificato tra il 50% e il 75% della superficie terrestre nel tentativo di far spazio ai campi agricoli e alle città, ed ha estratto metalli preziosi e combustibili fossili dal suolo.

Uno degli indicatori ambientali più adatti a evidenziare le interazioni uomo-natura è rappresentato dai sedimenti, in quanto memoria dell'attuale alterazione globale di cicli biogeochimici di vari elementi. L'Antropocene si riflette nei sedimenti marini con l'aumento di alcune specie chimiche, come ad es. metalli introdotti nell'ambiente a seguito di processi industriali; prodotti organici ed inorganici generati dall'utilizzo dei combustibili fossili come fonti di energia, isotopi radioattivi conseguenti alle esplosioni in atmosfera di ordigni nucleari o incidenti di impianti nucleari per la produzione di energia. Negli ultimi decenni, l'interesse per la comprensione dei processi che governano la biogeochimica dei sedimenti è cresciuto, per ragioni riguardanti cambiamenti naturali e antropici. I sedimenti formano una matrice complessa, dove i processi geochimici e biologici influenzano la concentrazione degli inquinanti.

### ***1.1.2. I marker stratigrafici come prove dell'Antropocene***

L'attività umana sta lasciando una firma pervasiva e persistente sulla Terra. Analizzando alcuni indicatori antropici dei cambiamenti funzionali nel pianeta Terra attraverso l'analisi stratigrafica, gli scienziati hanno evidenziato



caratteristiche specifiche dell'Antropocene come era geologica: la comparsa di materiali prodotti dall'uomo nei sedimenti (tra cui alluminio, cemento e plastica); 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 (tramite l'utilizzo massiccio di fertilizzanti); l'estensione dei cambiamenti climatici che si associano sia ai rapidi tassi di scioglimento dei ghiacci, che alle alterazioni delle condizioni biotiche (portando ad una riduzione della biodiversità senza precedenti). Inoltre, le attività minerarie, la deforestazione, l'urbanizzazione, l'erosione costiera e le attività agricole estensive stanno cambiando la geologia terrestre e di conseguenza la stratificazione dei sedimenti rocciosi.

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 (SQS), della Commissione Internazionale di Stratigrafia (ICS) e della International Union Geological Sciences (IUGS), per studiare le possibili prove geologiche sulla formazione dell'Antropocene. Alcune di queste prove possono essere associate a "marker" come radionuclidi artificiali, plastiche e minerali di origine antropica. Questi indicatori riflettono chiaramente una nuova fase del pianeta 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 di specie aliene nell’ambiente continentale e marino di nuovi materiali, come plastica, calcestruzzo e alluminio, fertilizzanti, inquinanti derivati dalle attività minerarie e radioisotopi derivati dalla ricaduta del particolato 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. Sono, quindi, in corso i lavori per proporre formalmente l’Antropocene come un nuovo intervallo di tempo geologico, 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 uno o più segnali geologici. Questo “golden spike” è un periodo contrassegnato da marcatori stratigrafici chiave quasi sincroni che consentono di identificare gli strati di una possibile epoca antropogenica (Waters et al., 2016). Un marker stratigrafico consiste 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 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 controllo della qualità per ottenere risultati affidabili. L'Anthropocene 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, forme isotopiche stabili, gas serra (come CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>), nuclidi radioattivi, inquinanti organici persistenti (POPs) e metalli pesanti. In particolare, i metalli non sono degradabili, le loro concentrazioni tendono ad aumentare e non possono essere rimossi spontaneamente dall'ambiente, ciò li rende affidabili marker stratigrafici (Galuszka e Migaszewski, 2019).

## ***1.2. I sedimenti***

Il termine “sedimenti” indica tutti i materiali solidi che derivano da processi naturali, essenzialmente prodotti da processi di degradazione ed alterazione delle rocce terrestri per opera di molteplici fattori che agiscono nell’atmosfera, nell’idrosfera e nella biosfera; il sedimento è, pertanto, il prodotto di “eventi e trasformazioni che le rocce subiscono ripetutamente nel tempo” (US EPA 1998). I sedimenti sono generalmente costituiti da una componente inorganica ovvero da depositi clastici (sabbie e argille) derivanti dall’erosione e dal trasporto delle rocce, e da una componente organica costituita da materia proveniente dalle attività metaboliche degli organismi acquatici, nonché dalla deposizione degli organismi stessi. Una frazione secondaria sia della componente inorganica che organica può, inoltre, derivare dalla deposizione di particolato (polveri e pollini) di origine atmosferica. Se ne deduce che la composizione del sedimento è strettamente legata alle caratteristiche idrodinamiche, morfologiche e chimico-fisiche dell’ambiente di deposizione oltre a dipendere dalle caratteristiche litologiche della roccia madre. I sedimenti una volta prodotti, vengono trasportati per azione della forza di gravità, delle acque, o dei ghiacci in zone dove avviene la sedimentazione e l’accumulo (bacini di sedimentazione marini e continentali) subendo, lungo il tragitto, numerosi processi, quali la variazione delle modalità di trasporto e la tessitura

del materiale. Nei bacini sedimentari, i sedimenti sono soggetti ad un processo di diagenesi, processo che implica delle modificazioni chimico-fisiche, che concorrono alla trasformazione dei sedimenti in rocce sedimentarie e che successivamente, al variare delle condizioni di temperatura e pressione, possono trasformarsi in rocce metamorfiche (ciclo litogenetico).

### ***1.2.1. La contaminazione dei sedimenti***

I sedimenti rappresentano il comparto ambientale identificabile come il punto di raccolta sia dei materiali provenienti dalle rocce nelle terre emerse, sia di quanto sversato nell'ambiente dalle attività dell'uomo. Essi costituiscono il sito preferenziale di accumulo per molte sostanze inquinanti.

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.

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 di sali;
- Una fase solida organica; costituita da particolato 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 maggior parte dei sistemi acquatici, la frazione di sedimenti in sospensione e gli strati superiori dei sedimenti depositati sono caratterizzati da concentrazioni di inquinanti superiori a quelle della colonna d'acqua sovrastante, dove essi tendono ad accumularsi anche in concentrazioni estremamente elevate (Chapman e Power, 1992).

### *1.2.2. Le vie di esposizione dei sedimenti ai contaminanti*

La contaminazione dei sedimenti in acque naturali e artificiali è il risultato non solo delle attività umane come l'urbanizzazione, l'industrializzazione, e l'agricoltura, tenendo conto dello scarico di flussi di sostanze tossiche o nocive nei corsi d'acqua e nei mari, ma anche di attività naturali come il dilavamento e l'erosione a cui questi ultimi sono soggetti, le erosioni vulcaniche, gli incendi boschivi, la biosintesi effettuata dalle piante o dai batteri, ecc. Di conseguenza si deduce che variegata possono essere le tipologie di contaminazione.

Ai sedimenti sono tipicamente associate una o più categorie di inquinanti, organici ed inorganici, quali idrocarburi policiclici aromatici (IPA) da processi di combustione (King et al., 2004; Woodhead et al., 1999), idrocarburi clorurati come bifenili policlorurati (PCB) (Edgar et al., 2003); Harrad et al., 1994), idrocarburi mono-aromatici, nutrienti, cianuri, composti organo-metallici e metalli pesanti (Lord e Morgan, 2003; Merrington e Alloway, 1994), composti organici, come 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 (Berenzen et al., 2005), prodotti farmaceutici per l'igiene personale, prodotti presenti negli effluenti da impianti di trattamento delle acque reflue, ecc. (Warren et al., 2003; Maranhão et al., 2015).

Tali sostanze possono raggrupparsi prevalentemente in:

- nutrienti: composti contenenti fosforo e azoto;
- sostanze organiche: costituite da carboidrati, proteine e acidi nucleici;
- Idrocarburi Policiclici Aromatici, 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.

Il comportamento di un dato contaminante nell'ambiente è largamente influenzato dalle sue proprietà fisico-chimiche (Schwarzenbach et al. 1993). La sua pericolosità, infatti, è associata a caratteristiche come la tossicità, la persistenza e la biodisponibilità.

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 gli organismi bentonici direttamente 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 metabolizzati dagli organismi, se 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 del legame, dalla specie dell'organismo e, in alcuni casi, dalle caratteristiche chimico-fisiche del mezzo acquoso (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, insieme ai tassi di escrezione, controllano la rete di uptake dei contaminanti dai sedimenti (Wang, 2002).

### ***1.3. I metalli***

I metalli, a differenza delle altre sostanze inquinanti, sono naturalmente presenti a livello della crosta terrestre e per tale motivo non possono essere creati né distrutti. Quando vengono rilasciati nell'ambiente possono restarvi per centinaia di anni. Alcuni fenomeni naturali come le eruzioni vulcaniche, gli incendi boschivi e le variazioni del livello del mare possono contribuire alla ciclizzazione naturale di questi elementi. Tuttavia, l'uomo gioca un ruolo altrettanto importante e talvolta maggiore degli ecosistemi naturali. Alterando i meccanismi di rilascio e trasporto dei metalli nell'ambiente e modificando il quadro dei processi biogeochimici, l'uomo è riuscito ad aumentare di alcuni ordini di grandezza sia le emissioni, sia i fattori di esposizione. La principale fonte di metalli proviene dall'estrazione mineraria, in cui si ha il rilascio di questi elementi, sottoforma di scorie, nell'ambiente fluviale, marino e nell'atmosfera, e da diverse tipologie di attività industriali, che rilasciano metalli nell'atmosfera come risultato di processi di lavorazione.

In ambiente acquatico sono presenti tutti i metalli e molti di loro sono indispensabili per le attività biologiche. Da questo punto di vista i metalli possono essere distinti qualitativamente in:

- essenziali (come Fe, Cu, Zn, Cr, Mn, Ni e Co) in quanto richiesti dagli organismi in quantità minime. 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). Questi elementi possono risultare tossici, se presenti a alte concentrazioni.

- non essenziali (Hg, Cd e Pb) che non svolgono alcuna funzione biologica riconosciuta e sono tossici anche a basse concentrazioni.

Un'importante tendenza dei metalli è quella di accumularsi progressivamente nei tessuti, in questo modo si instaura un fenomeno chiamato bioaccumulo, secondo il quale sostanze inquinanti si concentrano in quantità sempre maggiori nell'organismo più piccolo e conseguentemente in quello più grande, fino all'uomo, causando gravi danni alla salute.

Le sorgenti di metalli 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 fonti 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 deposizione atmosferica, 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 generale da tutti gli impianti di lavorazione o raffinazione di materiali contenenti metalli (Nzihou et al., 2013).

Diversi studi sono stati effettuati per valutare la distribuzione dei metalli nei sedimenti marini al fine di valutarne il grado di inquinamento. L'accumulo di metalli potenzialmente tossici nei sedimenti costieri può essere particolarmente pericoloso per la popolazione locale di questi ambienti, per le attività ricreative e di pesca. Inoltre, l'accumulo di metalli nelle carote di sedimento costituisce un'importante documentazione storica della variazione temporale del

contenuto di questi elementi in relazione alle attività antropiche. Tuttavia, ancora poco conosciuti sono i processi sedimentologici, i meccanismi di trasporto e i tassi di accumulo dei contaminanti nei sedimenti profondi del Mar Mediterraneo e, in particolare del Mar Ionio. I sedimenti del mar Ionio presentano basse velocità di sedimentazione e quindi registrano, in pochi centimetri, le variazioni antropogeniche delle ultime migliaia di anni e anche tutti i processi sedimentologici che li hanno generati come la sedimentazione pelagica e i processi torbidity.

### ***1.3.1. Il comportamento dei metalli nel sedimento***

I sistemi acquatici sono caratterizzati da continui scambi, sia di nutrienti che di sostanze contaminanti, tra la colonna d'acqua e 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 (Förstner, 2005).

All'interno del comparto sedimentario gli elementi chimici possono legarsi sia alla fase solida che rimanere in soluzione nelle acque interstiziali. 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 metallo è presente nell'ambiente ed i processi di trasformazione a cui questo potrebbe essere sottoposto. Tali aspetti ne condizionano mobilità e biodisponibilità.

È noto ormai da tempo che in ambiente acquatico i metalli pesanti sono presenti in varie forme chimico-fisiche, ognuna delle quali caratterizzata da un diverso grado di biodisponibilità, tossicità, bioaccumulo, mobilità e biodegradabilità (Florence, 1982).

Le specie metalliche presenti negli ambienti acquatici si possono così distinguere (Mota and Simões Gonçalves, 1996) (Fig. 1):

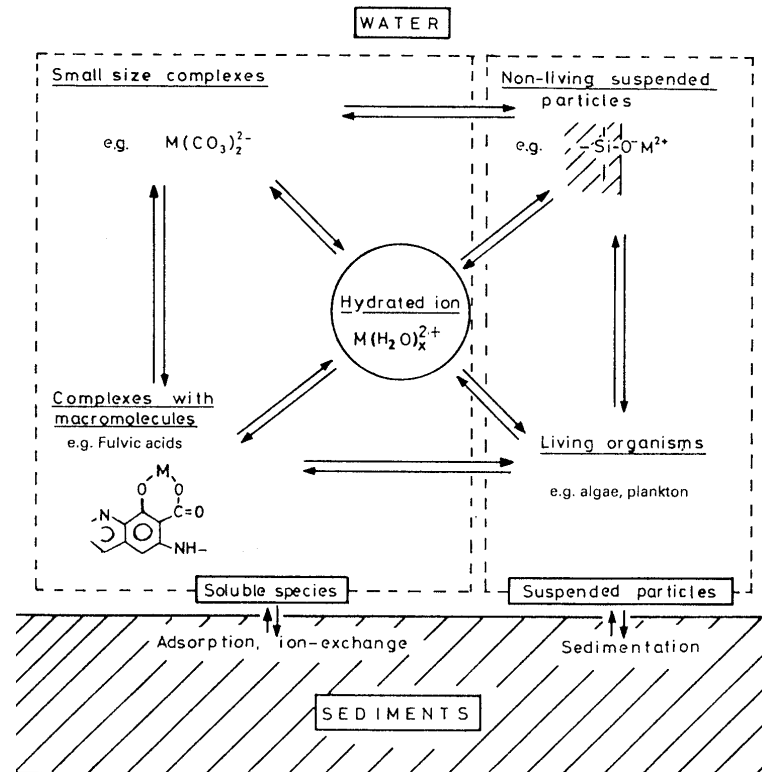


Fig. 1. Rappresentazione schematica delle interazioni dello ione metallo M con i diversi tipi di costituenti negli ambienti acquatici

- a. ione metallico libero (es.  $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}$ ,  $\text{Pb}_{\text{aq}}^{2+}$ ), che costituisce la forma più tossica per gli organismi. Lo ione libero è infatti in grado di attraversare la membrana plasmatica, sia attraverso un meccanismo di trasporto facilitato sia attraverso il trasporto attivo. È pertanto una forma estremamente biodisponibile. Ad es. gli ioni liberi  $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}$ ,  $\text{Cd}_{\text{aq}}^{2+}$  sono le specie più pericolose per le alghe uni-cellulari, in quanto formano

complessi con i leganti sulla superficie della membrana, durante la prima fase del processo di assimilazione;

- b. complessi inorganici  $(Me^{n+})_x(X^{m-1})_p$ , dove X può essere  $Ca_3^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $OH^-$  (es.  $CdCl_2$ ,  $PbCO_3$ ). Sono complessi generalmente labili, cioè facilmente dissociabili e, quindi, in grado di rilasciare il metallo ione libero in soluzione. Per questo motivo sono complessi potenzialmente biodisponibili;
- c. complessi organici a basso peso molecolare (MSR, MOOCR, complessi di Cu con gli amminoacidi, composti alchilmetallici), la cui formazione può cambiare completamente la speciazione. Ad es. l'alga *Selenastrum capricornatum* Printz, in ecosistemi contaminati da  $Cd^{2+}$  e in condizioni ottimali di luce, temperatura e nutrienti, rilascia più essudati organici che complessano il Cd, riducendone l'uptake (Mota and Simões Gonçalves, 1996). In seguito a contaminazione da Pb, invece, l'alga rilascia una notevole quantità di gruppi chelanti il Pb (Simões Gonçalves et al., 1991). Generalmente questi complessi non sono biodisponibili, in quanto non sono in grado di rilasciare facilmente lo ione metallico. I complessi alchilmetallici sono, al contrario, molto tossici, probabilmente perché, data la loro lipofilità, pur essendo inerti, riescono a passare direttamente attraverso le membrane biologiche;



- d. complessi organici con macromolecole (M-lipidi, M-polimeri di acidi umici, M-pigmenti, M-polisaccaridi) che riducono la tossicità dei metalli pesanti, in quanto non riescono ad oltrepassare le membrane biologiche;
- e. specie metalliche sottoforma di colloidali altamente dispersi di dimensioni da pochi nm a 1  $\mu\text{m}$  ((FO)OH,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ). In acque ossigenate Fe e Mn esistono principalmente sottoforma di idrossidi e ossidi, mentre in sistemi anossici Ag (I) e Cu (II) possono esistere come solfuri. Questi complessi non sono biodisponibili;
- f. specie metalliche adsorbite su colloidali, materiale particolato e sedimenti, o incorporata negli organismi di dimensioni superiori a 1  $\mu\text{m}$ .

Il termine adsorbimento è comunemente usato in letteratura ad indicare il legame reversibile (generalmente dovuto a forze elettriche deboli) di un soluto con una superficie solida in acqua di mare o nei sedimenti.

I colloidali, il particolato e i sedimenti presentano il contenuto più alto di metalli pesanti. Ad es. i minerali argillosi (montmorillonite, kaolinite, illite, ecc.) possiedono superfici prevalentemente negative che possono adsorbire gli ioni metallici al pH della maggior parte degli ecosistemi naturali. In queste forme il metallo non è biodisponibile, tuttavia, i metalli adsorbiti su superfici solide possono essere ridisciolti in seguito a precipitazione acida o all'azione

di organismi filtratori come i molluschi che sono in grado di ingerire particelle solide.

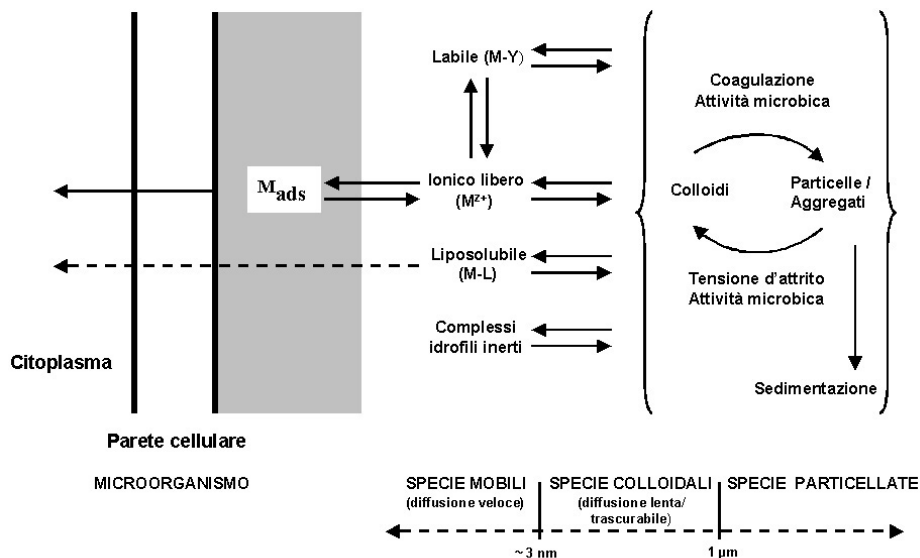


Fig. 2. Comportamento di gruppi di specie metalliche importanti da un punto di vista ambientale in funzione della loro circolazione in sistemi acquatici e delle interazioni con gli organismi

Le varie specie di metallo hanno differenti reattività e influenzano il comportamento biogeochimico complessivo del metallo stesso in modi diversi. In particolare, per quanto riguarda la mobilità/trasporto nei sistemi acquatici e le interazioni con gli organismi, i gruppi di specie metalliche più importanti dal punto di vista ambientale (Fig. 2) sono (Mota and Simões Gonçalves, 1996; Tessier e Turner, 1995; Buffle e De Vitre, 1994):

- ioni metallici liberi, per i quali è stata mostrata in molti casi una relazione fra concentrazione (attività) e captazione biologica;
- complessi labili (dissociabili alla superficie dell'organismo o del sensore) e complessi mobili (con velocità di diffusione non trascurabile rispetto al

metallo) di dimensioni inferiori a pochi nm. Queste specie sono potenzialmente disponibili per gli organismi;

- complessi lipofili che sono biodisponibili anche senza dissociazione;
- specie particellate ( $> 1 \mu\text{m}$ ) o colloidali ( $1 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$ ), che possono essere eliminate dalla colonna d'acqua attraverso sedimentazione diretta o dopo coagulazione.

La distinzione di queste diverse forme è importante non solo da un punto di vista biologico per la valutazione dell'influenza delle diverse forme chimiche sugli organismi, ma anche da un punto di vista puramente chimico per ricerche sulla tossicità e il trattamento chimico delle acque e anche da un punto di vista geochimico per valutare le possibilità di trasporto degli elementi nell'ambiente.

I metalli disciolti nelle acque interstiziali e quelli legati alla superficie del sedimento, mediante adsorbimento fisico o mediante processi di scambio cationico, sono i più mobili e i più biodisponibili (Cognetti, 1992). 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 (Förstner, 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 (Gambrell e Patrick, 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 di conseguenza 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 una mobilizzazione 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).

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 ( $\text{SiO}_2$ ), carbonati e feldspati, mentre nei sedimenti più fini (siltoso-argillosi) predominano i minerali più argillosi e la sostanza organica.

Generalmente i metalli pesanti sono inglobati nella struttura cristallina dei silicati e, per tale ragione, sono definiti come 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 un'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).

## 2. SCOPO

Lo scopo principale di questo lavoro di tesi è quello di ampliare la conoscenza dei processi sedimentologici e antropogenici nei sedimenti profondi del Mar Ionio.

In particolare, con questo studio si vuole

- Ottimizzare la metodica analitica più appropriata per la determinazione di metalli in tracce nei sedimenti marini profondi;
- Determinare il contenuto di alcuni metalli (Al, As, Cd, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb and Zn) nei sedimenti profondi del Mar Ionio;
- Valutare la distribuzione verticale degli analiti studiati all'interno delle carote di sedimento;
- Individuare l'origine torbidityca e/o pelagica dei sedimenti marini profondi del Mar Ionio;
- Ottenere maggiori informazioni sui processi di diagenesi precoce nei sedimenti profondi. Si tratta di processi biogeochimici che avvengono nei primi centimetri di sedimento ad opera principalmente della degradazione della sostanza organica;
- Valutare il grado di contaminazione e le possibili sorgenti dei metalli.

### 3. MATERIALI E METODI

#### 3.1. Area di studio

Nell'ambito del Progetto (*Carbon DIssolution*, CADI) è stata effettuata una campagna oceanografica (CADI 2006) al fine di valutare e quantificare i processi che controllano il ciclo del carbonio all'interfaccia acqua-sedimento e caratterizzare a livello geochimico e granulometrico il sedimento in ambiente marino di piattaforma, di scarpata e di piana abissale.

Il Mar Ionio è un settore del Mar Mediterraneo che si estende a sud-est della penisola italiana. È delimitato ad ovest dalla scarpata di Malta e dal canale di Sicilia, e ad est con il Mar Egeo. Le acque del Mar Ionio sono caratterizzate da elevate profondità; la punta massima si raggiunge nel Peloponneso dove si superano i 5000 metri di profondità. Le coste sono dritte ed uniformi lungo il litorale italiano mentre sono alte, rocciose e frastagliate lungo l'Albania e la Grecia. I maggiori apporti solidi del bacino Ionico sono costituiti da sedimenti provenienti dal bacino Adriatico, Stretto di Sicilia, Golfo di Taranto, Stretto di Messina, e da flussi torbidityci provenienti dalla scarpata calabra, dal margine africano e dal margine greco (Weldeab et al., 2002). Apporti minori sono costituiti da sedimenti eolici provenienti dai deserti africani. La circolazione delle correnti nel Mar Ionio segue uno schema che è stato ribattezzato BiOS



(Sistema Oscillatorio Barometrico Adriatico-Ionico) basato sulle evidenze raccolte in oltre venti anni di studi, dal 1985 al 2008. Questo sistema Adriatico-Ionio è un importante componente nella circolazione termoalina del bacino orientale mediterraneo. Il mar Ionio è una sorta di punto di incrocio per acque con caratteristiche diverse: le acque atlantiche in superficie, quelle levantine negli strati intermedi, le acque profonde provenienti dall'Adriatico. La circolazione ionica mostra reversal periodici da stato ciclonico a stato anticiclonico e viceversa. I processi alla base di questo schema sono oggetto di dibattito in campo scientifico e sembrano siano legati all'influenza della variazione delle proprietà termoaline delle acque profonde prodotte nel sud e/o a variazioni nel vortice dovuto al vento sul bacino ionico.

## 3.2. Laboratorio, reagenti e controllo della contaminazione

### 3.2.1. Clean room

La preparazione e manipolazione dei materiali da utilizzare sono state effettuate in un laboratorio chiamato “clean room”, ISO 14644-1 Classe 6, con aree ISO classe 5 sotto flusso laminare (Tab. 1).

Tab. 1. Classificazione delle Clean room secondo gli Standard Internazionali

ISO Numero classificazione	Concentrazione massima limite (particelle/m <sup>3</sup> in aria) per le particelle con dimensioni maggiori o uguali a quelle considerate qui sotto					
	≥ 0.1 μm	≥ 0.2 μm	≥ 0.3 μm	≥ 0.5 μm	≥ 1 μm	≥ 5 μm
ISO Classe 1	10	2	-	-	-	-
ISO Classe 2	100	24	10	4	-	-
ISO Classe 3	1 000	237	102	35	8	-
ISO Classe 4	10 000	2 370	1 020	352	83	-
ISO Classe 5	100 000	23 700	10 200	3 520	832	29
ISO Classe 6	1 000 000	237 000	102 000	35 200	8 320	293
ISO Classe 7	-	-	-	352 000	83 000	2 930
ISO Classe 8	-	-	-	3 520 000	832 000	29 300
ISO Classe 9	-	-	-	35 200 000	8 320 000	293 000

La temperatura del laboratorio è impostata a 20 ±1°C in inverno e a 23±1°C durante l'estate. L'umidità relativa viene mantenuta a 50±1% durante tutto l'anno. L'accesso in clean room è consentito indossando camici, calzari, guanti

e solo dopo aver conseguito con esito positivo il corso di “Formazione Generale alla Salute e Sicurezza sul lavoro” in base all’Accordo Stato-Regioni del 21 dicembre 2011 (art.37, D.Lgs 81/08).

Il funzionamento della clean room si basa sul principio del ricircolo forzato di aria super-filtrata in una stanza sigillata. Il sistema che provvede a questo è costituito da grandi ventilatori operanti a bassa velocità, che immettono nella stanza attraverso il soffitto un flusso laminare di aria precedentemente filtrata da poderosi filtri ad alta efficienza (HEPA), posizionati all’esterno della stessa, ed aspirata attraverso griglie poste sul pavimento. Tale flusso d’aria determina una pressione leggermente positiva che impedisce l’ingresso di aria contaminata dall’esterno, contenente polvere.

### ***3.2.2. Acqua e reagenti***

L’acqua che è stata utilizzata per il lavaggio dei materiali e per gli usi generali del laboratorio viene prodotta attraverso un sistema Millipore Midi con trattamento a due stadi, che produce rispettivamente acqua deionizzata nel primo stadio (sistema Elix) e acqua elettrodeionizzata Milli-Q nel secondo stadio (sistema Milli-Q) (Fig. 3).



Fig. 3. Sistema Millipore Midi con trattamento a due stadi

Per il trattamento dei campioni, per la decontaminazione dei contenitori e per tutte le procedure analitiche, sono stati utilizzati reagenti (superpuri o ultrapuri) con un contenuto di metalli pesanti estremamente basso.

Per quanto riguarda gli acidi sono stati utilizzati: HCl ultrapuro (35% UpA), HCl superpuro (34-37% SpA), HF superpuro (40% UpA), HNO<sub>3</sub> ultrapuro (70% UpA), HNO<sub>3</sub> superpuro (65% SpA), della Carlo Erba (Milano, Italia) e l'acqua ossigenata H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ultrapura (30% UpA, Romil).

### ***3.2.3. Decontaminazione dei contenitori***

Per i nuovi contenitori, la procedura di decontaminazione prevede inizialmente un lavaggio con acqua di rubinetto, per togliere la polvere ed altre impurità grossolane. Successivamente sono stati riempiti con una soluzione detergente da laboratorio (Baker, RBS-35, diluito 1:1000) per sette giorni a temperatura ambiente. Tale operazione serve per la rimozione del grasso residuo derivante dalle operazioni di manifattura. Dopo alcuni risciacqui con acqua di rubinetto e acqua Milli-Q, i contenitori sono stati riempiti con HCl superpuro diluito 1:10, chiusi in un sacchetto di polietilene e lasciati a temperatura ambiente per sette giorni. Questo passaggio è stato ripetuto una seconda volta. Infine, dopo un ulteriore risciacquo con acqua Milli-Q, i contenitori sono stati riempiti con una soluzione di HCl diluito 1:1000 e chiusi in doppio sacchetto di polietilene fino al loro utilizzo.

La procedura di decontaminazione è stata applicata a tutto il materiale plastico utilizzato nelle varie procedure analitiche (contenitori dei campioni per la digestione al microonde e provette).

I contenitori già utilizzati, sono conservati riempiti con una soluzione di HCl superpuro diluito 1:10 e chiusi in un sacchetto di polietilene. Al momento del loro utilizzo la soluzione acida viene recuperata in taniche apposite per i rifiuti

inorganici, e i contenitori risciacquati un minimo di tre volte con acqua Milli-Q e lasciati asciugare sotto cappa per evitare possibili contaminazioni.

### ***3.3. Prelievo e caratterizzazione in situ dei campioni***

Il presente lavoro di tesi si basa sulla caratterizzazione di una carota di sedimento nel Mar Ionio, prelevata durante la campagna oceanografica CADI 2006 a bordo della N/O Urania condotta dal 16 Marzo 2006 al 19 Marzo 2006 dell'ISMAR-CNR (Istituto di Scienze Marine) di Ancona. La carota di sedimento (lunga 80 cm) è stata prelevata nella stazione M5 (36°.004' N – 18°21.036' E) ad una profondità di 4017 metri, mediante carotatore *SW 104 corer* (Fig. 4)

La carota è stata estrusa a bordo, in atmosfera inerte, al fine di ottenere sub-aliquote del sedimento superficiale per uno studio sui processi di diagenesi precoce. I livelli ottenuti dall'estrusione della carota di sedimento sono stati centrifugati a temperatura controllata e filtrati per l'estrazione delle acque interstiziali.

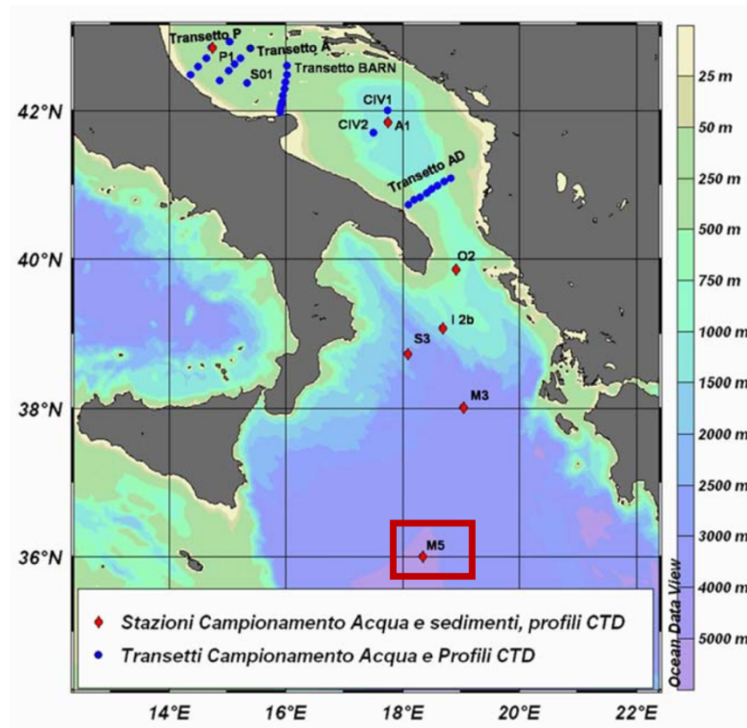


Fig. 4. Mappa dei siti di campionamento della campagna oceanografica CADI 2006 con evidenziato il sito di prelievo della carota M5 nel Mar Ionio

I campioni di acqua interstiziale sono stati suddivisi, sempre in atmosfera inerte, in aliquote, sono stati centrifugati a 5000 rpm per 15 minuti; il sopranatante è stato filtrato ( $0.45 \mu\text{m}$ ) in camera azotata e diviso in differenti aliquote per la successiva analisi del carbonio inorganico disciolto (DIC), nutrienti (ammonio, nitrati, nitriti, fosfati e silicati) e alcalinità. I campioni per la determinazione di alcalinità, DIC e nutrienti sono stati analizzati in parte a bordo ed in parte in laboratorio a terra. La matrice solida è stata suddivisa in due aliquote di cui una è stata conservata a  $-20^{\circ}\text{C}$  e, successivamente, essiccata a  $+70^{\circ}\text{C}$  in stufa per effettuare misure del contenuto di carbonio totale, azoto totale, carbonio organico e composizione geochimica; l'altra aliquota è stata

conservata a +4°C e utilizzata per l'analisi del contenuto d'acqua, la determinazione della porosità e per l'analisi della granulometria. I vari livelli in cui è stata estrusa la carota sono stati caratterizzati attraverso la misura di pH e potenziale redox, Eh. 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.

### ***3.4. Trattamento dei campioni di sedimento e ottimizzazione della procedura di digestione acida al microonde***

#### ***3.4.1. Trattamento dei campioni di sedimento per l'analisi dei metalli***

I vari sub-campioni della carota CADI M5, precedentemente essiccati in stufa a +70°C, sono stati polverizzati mediante mortaio e pestello e riposti singolarmente in doppia busta, opportunamente siglati con il nome di ogni sub-campione riferito alla profondità della carota (Fig. 5). Successivamente, circa 0.1 g di ogni sub-campione sono stati pesati mediante microbilancia analitica Mettler Toledo AT261 (Fig. 6), alla temperatura e umidità relativa costanti della clean room. Ogni aliquota da 0.1 g è stata poi sottoposta a digestione acida mediante microonde.





Fig. 5. Vari sub-campioni polverizzati della carota CADI M5, contenuti singolarmente in doppia busta siglata

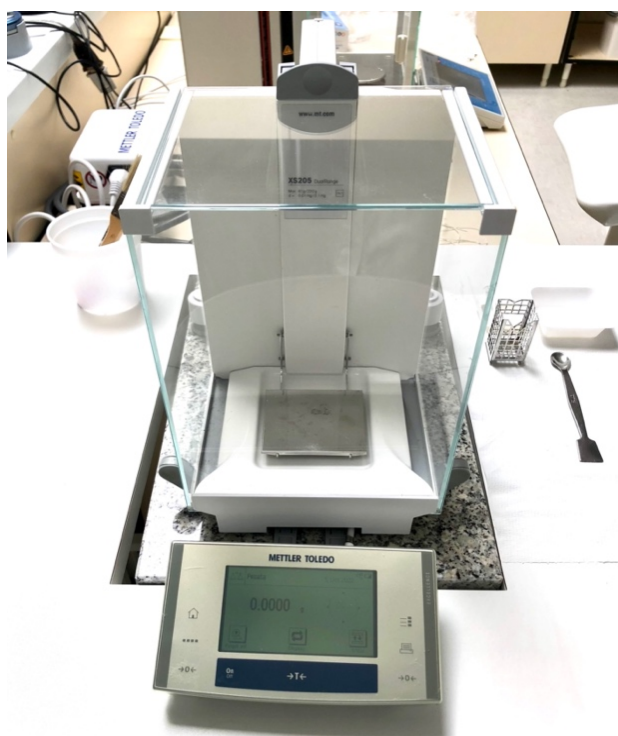


Fig. 6. Bilancia analitica Mettler Toledo AT621

### ***3.4.2. Ottimizzazione della procedura di digestione acida al microonde***

La necessità di una misura accurata e rapida della concentrazione dei metalli nei sedimenti e, più in generale, in altre matrici solide (suoli, fanghi reflui...) ha portato allo sviluppo di diverse procedure di dissoluzione dei campioni solidi a seconda del tipo di reagenti e della specifica procedura di trattamento.

La digestione assistita da microonde è applicata per la maggior parte dell'analisi ambientale degli inquinanti (Buldini et al., 2002). Il principio sul quale si basa il microonde per l'estrazione e/o la digestione dei campioni è l'utilizzo dell'energia del microonde per aumentare la velocità del processo di estrazione e/o digestione del campione. Un generatore di microonde (magnetron) è in grado di produrre onde di frequenza pari a 2540 MHz e le radiazioni sono in grado di aumentare il movimento delle molecole (e quindi la temperatura del liquido), senza cambiare la struttura molecolare.

La strumentazione usata per la digestione dei campioni consiste di un Microonde MARS 6 (CEM Corporation, North Carolina, USA) (Fig. 7).

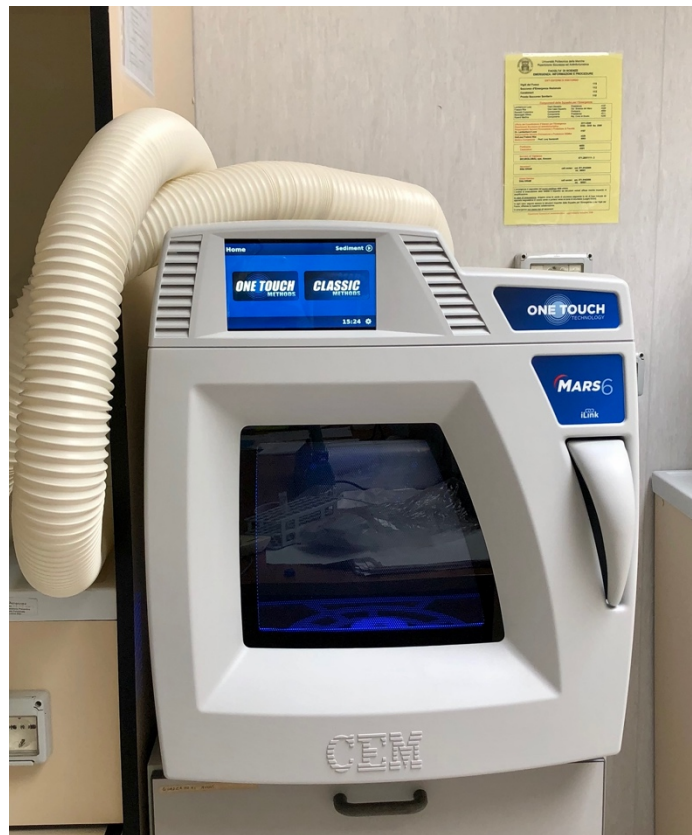


Fig. 7. Microonde MARS 6

Il MARS 6 è dotato di un carrello all'interno del quale è possibile inserire fino a 14 contenitori in teflon PFA trasparenti (*vessel*), di cui uno è il contenitore pilota (*control vessel*) dove vengono monitorati, tramite l'utilizzo di sonde, i parametri pressione e temperatura durante l'intero processo di digestione (Fig. contenitori).

Seguendo il lavoro effettuato da Guven and Akinci (2011), la prima fase di questo lavoro di tesi è stata quella di selezionare la procedura di digestione acida al microonde ottimale per la determinazione dei metalli nella carota

CADI M5. A questo scopo sono stati utilizzati due materiali di riferimento certificati per i metalli nei sedimenti, il MESS-2 e il PACS-2 del National Research Council of Canada (NRC – CNRC).

Sono state applicate due procedure di trattamento diverse: una raccomandata dall’Agenzia per la Protezione Ambientale degli Stati Uniti (EPA, Method 3050B), mentre la seconda rappresenta la procedura ottimizzata da Guven and Akinci (2011).

La Tabella 2 riporta i parametri dei due tipi di trattamento a cui sono stati sottoposti i materiali certificati.

Tab. 2. Caratteristiche e parametri delle procedure di digestione utilizzate

Tipologia digestione acida	Peso del materiale certificato, g	Reagenti
D1	0.25	65% HNO <sub>3</sub> (4.5 mL) 40 % HF (1.5 mL) 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1 mL) <i>(Volume totale reagenti: 7ml)</i>
D2	0.1	65% HNO <sub>3</sub> (3 mL) 40% HF (1 mL) 35% HCl (1 mL) <i>(Volume totale reagenti: 5ml)</i>

Ogni aliquota di materiale certificato è stata posizionata in appositi contenitori in teflon (PFA) detti *liner* (Fig. 8), a cui sono state aggiunte le due differenti miscele di acidi.



Fig. 8. Contenitori per campioni e contenitore pilota (ultimo a destra)

Successivamente i materiali certificati sono stati lasciati in predigestione per 12 h sotto cappa a flusso laminare. Trascorse le 12 h i campioni sono stati digeriti al microonde secondo una procedura che prevede l'impostazione dei seguenti parametri:

- Potenza (Watt) e percentuale di utilizzo (%);
- Pressione;
- Temperatura;
- Tempo di raggiungimento dei parametri di pressione e temperatura impostati (Rampa);
- Tempo di mantenimento dei parametri impostati (Hold-time);
- Tempo di raffreddamento.

Nella Tabella 3 sono elencati i parametri che sono stati impostati al microonde per la digestione dei campioni di sedimento.

Tab. 3. Procedura di digestione a due fasi dei campioni di sedimento

Fase	Rampa	Temperatura	Hold time
1	10 min	180 °C	40 min
2	4 min	200 °C	20 min

Successivamente la soluzione ottenuta dal processo di digestione è stata portata a un volume finale di 10 mL con acqua Milli-Q e conservata a +4° C. Per valutare l'accuratezza analitica delle procedure utilizzate, i valori sperimentali sono stati confrontati con quelli certificati per i due materiali di riferimento. Per ogni procedura e per ogni metallo analizzato sono state calcolate le percentuali di recupero, secondo l'equazione riportata di seguito:

$$\%Recupero = \frac{[Me]_{analizzato}}{[Me]_{certificato}} \times 100$$

dove

$[Me]_{analizzato}$  è la concentrazione media determinata dall'analisi del CRM espressa in  $\mu\text{g/g}$ ;  $[Me]_{certificato}$  è il valore certificato espresso in  $\mu\text{g/g}$ .

Sulla base delle percentuali di recupero, è stata scelta la metodologia più appropriata per trattare i campioni di sedimento (vedi Sezione Risultati).

La procedura di digestione acida con forno a microonde è stata applicata per tutti i metalli, fatta eccezione per il mercurio. Questo metallo è stato, infatti, determinato mediante analisi diretta, secondo una metodologia ampiamente

utilizzata nel nostro laboratorio (Droghini et al., 2019). Per la determinazione di Hg, circa 0.05 g di sedimento sono stati pesati mediante bilancia analitica e analizzati.

### ***3.5. Metodologia analitica***

Le soluzioni digerite al MARS 6 sono state analizzate mediante Spettroscopia di Assorbimento Atomico a Fornetto di Grafite (GF-AAS) per la determinazione di Al, As, Cd, Cr, Ni e Pb. Il mercurio è stato misurato mediante Analizzatore Diretto di Mercurio, il DMA-1 (TRICELL, Milestone, Italy), mentre i metalli Fe, Mn, Cu e Zn sono stati determinati mediante Spettroscopia di Assorbimento Atomico con atomizzazione in Fiamma (F-AAS).

Una volta misurata l'assorbanza, per quantificare il contenuto degli analiti è stato utilizzato il metodo della retta di taratura o delle aggiunte standard. Sono state eseguite 3 repliche nella fase di misura dell'assorbanza sia per le soluzioni standard, che per i campioni.

### 3.5.1. Spettrofotometria di assorbimento atomico

La Spettroscopia di Assorbimento Atomico (AAS, che sta per *Atomic Absorption Spectroscopy*) è una tecnica analitica utilizzata per l'analisi qualitativa, e soprattutto, quantitativa della concentrazione dei metalli presenti in un campione. Si basa sull'esame dell'assorbimento di una radiazione elettromagnetica dopo il passaggio in un mezzo in cui il campione sia presente come atomi o ioni monoatomici. Quando un atomo viene investito da radiazioni elettromagnetiche con una determinata frequenza (UV/visibile), assorbe energia e si sposta ad un livello energetico superiore. Ciò accade quando l'elettrone esterno acquista energia pari a quella necessaria per spostarsi ad un livello energetico superiore, secondo l'equazione:

$$\Delta E = (E_2 - E_1) = h\nu$$

dove  $h$  è la costante di Plank ( $6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ) e  $\nu$  è la frequenza.

Di conseguenza l'atomo, che si trovava nella sua configurazione elettronica normale (o stato energetico fondamentale) raggiunge un livello energetico più ricco di energia e quindi meno stabile (stato eccitato) (Fig. 9).



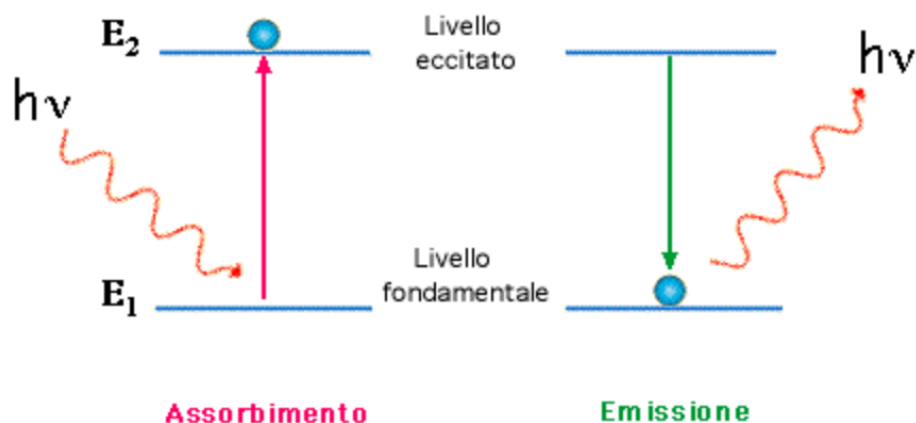


Fig. 9. Fenomeno dell'assorbimento e dell'emissione atomica

Da questo stato eccitato, l'atomo decade rapidamente, tornando allo stato fondamentale e restituendo all'ambiente l'energia appena acquistata. Questo processo di decadimento energetico, chiamato fenomeno di rilassamento (*quenching*), consiste nel ritorno dell'elettrone eccitato all'orbitale di partenza, in cui l'energia assorbita viene dispersa mediante urti con particelle che si trovano nelle vicinanze dell'elettrone eccitato.

La tecnica prevede che il campione sia riscaldato tramite un sistema di riscaldamento (fiamma o fornello in grafite), vaporizzato e atomizzato. Una radiazione di lunghezza d'onda caratteristica per ogni analita attraversa il vapore atomico e una parte della radiazione è assorbita dagli atomi dell'analita. La frazione assorbita è proporzionale alla sua concentrazione.

In questo lavoro di tesi, per le analisi di Al, As, Cd, Cr, Ni e Pb è stato usato lo spettrofotometro di assorbimento atomico 240Z AA con fornace in grafite GTA 120 Graphite Tube Atomizer equipaggiato con sistema Zeeman di correzione dell'assorbimento di fondo (Agilent Technologies) (Fig. 10).



Fig. 10. Spettrofotometro di Assorbimento Atomico 240 AA e lampade multielemento

Lo spettrofotometro di assorbimento atomico è costituito dai seguenti componenti:

- Una sorgente; nella spettroscopia di assorbimento atomico la sorgente è un dispositivo in grado di generare radiazione elettromagnetica. Le sorgenti

poste in contenitori sigillati con un gas di riempimento stazionario sono chiamate lampade. In AAS si preferiscono sorgenti che generano radiazioni non continue in grado di emettere le linee spettrali di uno o più elementi. La predilezione per le sorgenti a spettro discontinuo è essenzialmente dovuta al fatto che con sorgenti a spettro continuo si ottengono bande molto larghe rispetto alle bande di assorbimento atomico. In queste condizioni risulta difficile misurare con adeguata precisione l'entità dell'assorbimento.

- Un sistema di atomizzazione; al fine di atomizzare la matrice entro cui è contenuto l'analita, il AAS può essere dotato di un sistema di atomizzazione a fornetto di grafite o a fiamma, in cui è contenuto il campione allo stato di gas atomico.

*La Spettroscopia ad Assorbimento Atomico a Fiamma (FAAS)* (Fig. 11) è la più antica tra le tecniche AAS ed è utilizzata prevalentemente per la determinazione di metalli alcalini ed alcalino-terrosi. Il dispositivo utilizzato è un bruciatore a premiscelazione e a flusso laminare. Il processo si basa sulla nebulizzazione di una aliquota di campione (in soluzione) in una fiamma, la quale deve avere abbastanza energia per vaporizzarlo e atomizzarlo. La soluzione viene aspirata attraverso un nebulizzatore pneumatico e introdotta come spray di aerosol fine nella camera di premiscelazione, dove l'aerosol del

campione viene mescolato con una miscela combustibile–comburente. Il gas comburente (aria-acetilene 80%) serve per mantenere viva la fiamma, ma funge anche da gas di trasporto per il nebulizzatore. La miscela ottenuta viene quindi trasferita nel bruciatore vero e proprio dove avviene la volatilizzazione e l'atomizzazione.



Fig. 11. Spettroscopia ad Assorbimento Atomico a Fiamma

La *Spettroscopia ad Assorbimento Atomico a Fornetto di Grafite (GF-AAS)* consente di abbassare notevolmente (fino a 1000 volte) i limiti di rivelabilità rispetto a quello con fiamma, permettendo di lavorare con aliquote molto piccole di campione. La sorgente è costituita da una lampada, che può essere a singolo elemento, con la quale si possono effettuare analisi di singoli elementi,

o multielemento, con la quale è possibile analizzare diversi elementi in successione. Un autocampionatore introduce un volume noto di campione (da 20 a 100  $\mu\text{L}$ ) all'interno del tubo di grafite (Fig. 12). Il tubo, lungo 20-30 mm e con un diametro di 5-10 mm, è costituito da materiale ad elevata conducibilità elettrica ed è posto sul cammino ottico della radiazione emessa dalla sorgente.

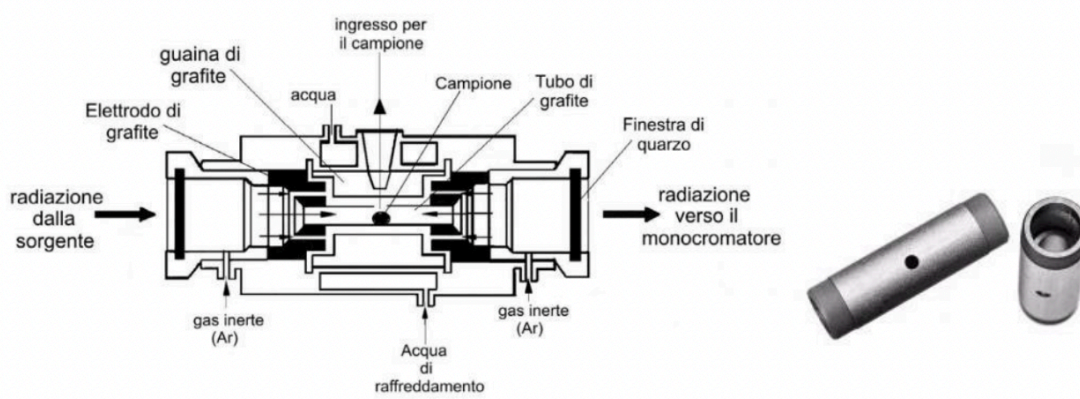


Fig. 12. Fornetti in grafite (sinistra). Sezione longitudinale di un fornello in grafite (destra)

Al fine di espellere l'aria ed evitare condizioni ossidanti, viene fatto fluire un gas inerte (argon) all'interno del tubo. Successivamente all'introduzione del campione, il tubo di grafite viene riscaldato per mezzo di una resistenza elettrica, secondo un preciso programma a più stadi che varia in base all'elemento da analizzare, al fine di garantire la combustione della componente organica, che risulta essere un interferente, e un'efficiente atomizzazione nello stadio di massima temperatura. Il procedimento prevede tre fasi di durata differente, condotte a temperature crescenti: una prima fase di

rimozione del solvente ed evaporazione del campione (120 °C), seguita dall'incenerimento del campione, o pirolisi (1400 °C) e, infine, l'atomizzazione vera e propria (> 2000 °C). I tempi di analisi sono brevi, dell'ordine dei 2 - 4 minuti. La misura di assorbimento viene fatta sui vapori atomici che si liberano nella fase finale. Il segnale che si ottiene è un picco la cui area (altezza) è direttamente proporzionale alla concentrazione.

- Un sistema di controllo delle interferenze; durante un'analisi mediante AAS possono verificarsi numerose interferenze. Queste vengono distinte in interferenze spettrali (da emissione, atomiche, molecolari, di scattering e di fondo non specifiche) e interferenze non spettrali (chimiche, fisiche e da ionizzazione). Le interferenze chimiche possono essere dovute alla formazione di composti refrattari all'atomizzazione e sono state eliminate con l'aggiunta di un modificatore chimico (Palladium matrix Modifier 7640: 10 g/L palladio in acido nitrico al 15%), un reagente che rende più volatile la matrice e meno l'analita, formato da 0,120 g di  $C_6H_8O_7$ , 200  $\mu$ L di  $HNO_3$  superpuro, 200  $\mu$ L di Pd e 600  $\mu$ L di acqua Milli-Q. Le interferenze dovute all'assorbimento di fondo (dipendenti dall'assorbimento molecolare e dallo scattering) sono state eliminate mediante il sistema Zeeman, ovvero attivando e disattivando un campo magnetico che polarizza la riga di

assorbimento in direzione perpendicolare alla riga emessa dalla lampada e facendo in modo che quest'ultima subisca solo l'assorbimento di fondo (non polarizzato).

- Un monocromatore e un sistema ottico; il monocromatore ha il compito di isolare la radiazione caratteristica dell'elemento di interesse. Nel monocromatore di Ebert (Fig. 13) la radiazione proveniente dalla lampada a catodo cavo, dopo aver attraversato il sistema di atomizzazione, entra nel monocromatore attraverso una fenditura di ingresso e raggiunge uno specchio concavo che la collima su un reticolo a dispersione ad alto potere dispersivo. La radiazione, dispersa dal reticolo, viene focalizzata tramite lo stesso specchio concavo sulla fenditura di uscita in direzione del rivelatore.

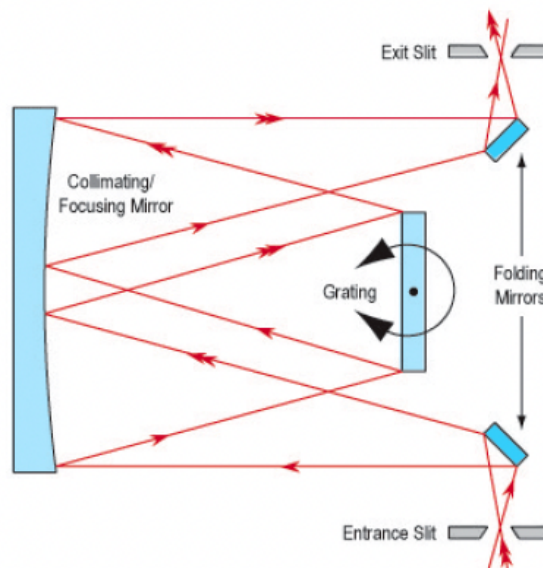


Fig. 13. Monocromatore di Ebert

- Un rivelatore e un sistema di lettura del segnale; l'intensità della radiazione trasmessa (ovvero quella non assorbita dall'analita) deve essere convertita in un segnale elettrico ad essa proporzionale. Ciò avviene per mezzo di un fotomoltiplicatore, un particolare tipo di rivelatore utile nelle applicazioni a bassa intensità, costituito da due elettrodi all'interno di un'ampolla sottovuoto, con una finestra trasparente alle radiazioni (quarzo o vetro). La radiazione che giunge al primo catodo genera un'emissione di elettroni dalla sua superficie (effetto fotoelettrico). Gli elettroni emessi vengono accelerati da un campo elettrico e acquistano energia. Quando colpiscono la seconda superficie (dinodo) liberano un numero maggiore di elettroni rispetto a quello iniziale. Generando un effetto a cascata tramite la ripetizione di queste emissioni, il segnale iniziale subisce una notevole amplificazione (il fotone iniziale dopo 9 passaggi è amplificato di un fattore di circa  $10^6$ ) (Fig. 14).



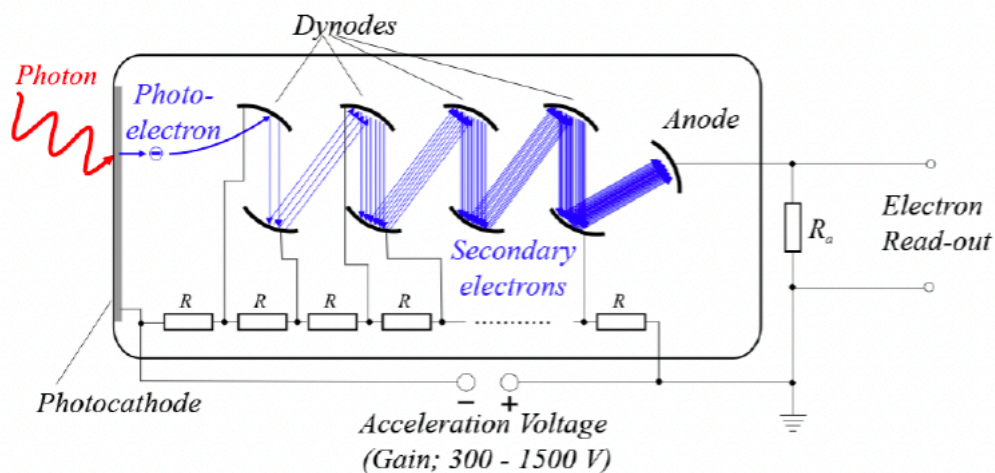


Fig. 14. Principio di funzionamento di un fotomoltiplicatore

- Un sistema di lettura del segnale e presentazione dati; il segnale in uscita dal fotomoltiplicatore è, per sua natura, fluttuante e deve essere filtrato prima di essere trasmesso al microprocessore. Al termine della compensazione delle fluttuazioni, si ottiene un picco la cui area (o altezza) è direttamente proporzionale alla massa dell'analita presente allo stato atomico nel tubo di grafite. In particolare, l'area rappresenta l'intera popolazione di atomi, mentre l'altezza dipende dalla concentrazione massima di atomi presenti nel fornello durante lo stadio di atomizzazione. A questo punto il microprocessore comunica al sistema di elaborazione del segnale la trasmittanza; in base a questa, viene calcolata l'assorbanza del campione.

Per le analisi dei metalli sono state usate lampade a catodo cavo multielemento, fatta eccezione per As che, invece, è una lampada monoelemento. Nel caso delle multielemento, il catodo per ciascuna lampada è ricoperto da più elementi compatibili in lega, rispettivamente: Fe/Co/Ni/Mn/Cu/Cr, Ag/Cd/Pb/Zn, Al/Mg/Ca (Fig. 15).

Una volta misurata l'assorbanza, per quantificare il contenuto degli analiti è stato utilizzato il metodo della retta di taratura (*calibration curve*) e delle aggiunte standard (*standard addition*), a seconda dell'analita da determinare.



Fig. 15. Lampade multielemento a catodo cavo (Agilent Technologies)

### 3.5.2. *Analizzatore diretto per il mercurio (DMA)*

Per l'analisi del mercurio è stato utilizzato l'Analizzatore Diretto di Mercurio o DMA (Direct Mercury Analyzer, DMA-1, Milestone S.r.l) (Fig. 16) che utilizza una metodologia basata sulla spettroscopia di assorbimento atomico.

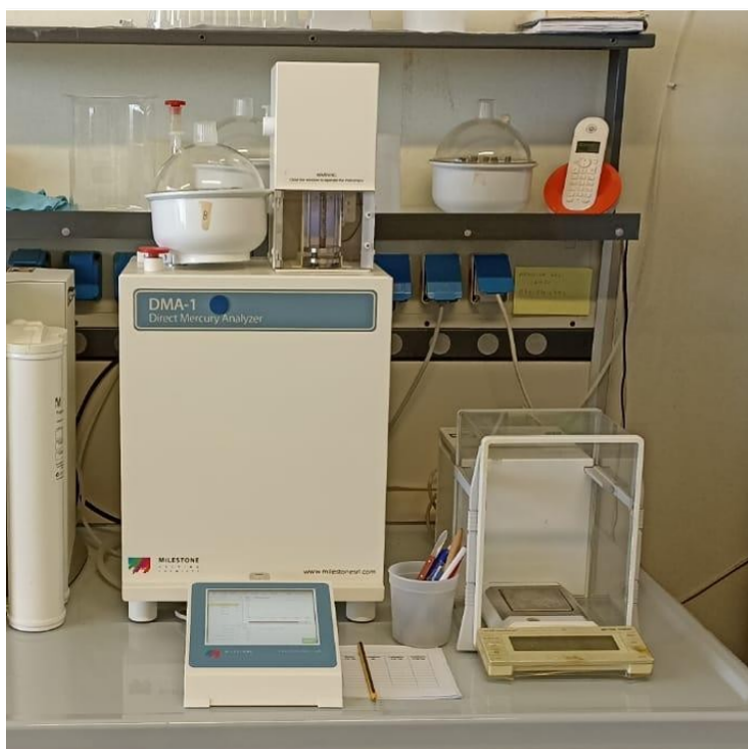


Fig. 16. Analizzatore Diretto di Mercurio (DMA)

Questo strumento fornisce una rapida e diretta determinazione della concentrazione di Hg totale in un campione solido o liquido, senza la necessità di pretrattare il campione. Il DMA-1 consente di ottenere risultati attendibili e convalidati in accordo alla normativa (US EPA method 7473). 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 prodotti dalla combustione sono trasferiti fino alla fornica (catalizzatore), dove vengono separati ulteriormente. I vapori di mercurio ( $\text{Hg}^0$ ) 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. Il tempo di analisi richiede circa 6 minuti per campione. L'uso di questa tecnica consente di abbassare il limite di rivelabilità per il mercurio fino a 0.003 ng in valore assoluto.

Prima di effettuare la misura del mercurio presente nei campioni, le cuvette di quarzo-ceramica, contenenti un filtro di dischi in fibra di micro-ceramica, utilizzate per l'analisi sono state sottoposte a vari cicli di atomizzazione: sono state inserite vuote nello strumento e sottoposte a decontaminazione termica fino ad ottenere concentrazioni nel bianco nulle. Successivamente, è stato pesato circa 0.05 g di ogni sub-campione di sedimento tramite bilancia analitica ed è stato posto all'interno di una cuvetta. La cuvetta è stata posizionata all'interno del foro di invio del campione del DMA.

Il software crea un grafico assorbanza/ng (Fig. 17) e restituisce una concentrazione in  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  o  $\text{mg}/\text{Kg}$  calcolata in base al peso del campione analizzato interpolando la retta di taratura (Fig. 18) del metodo impostato.

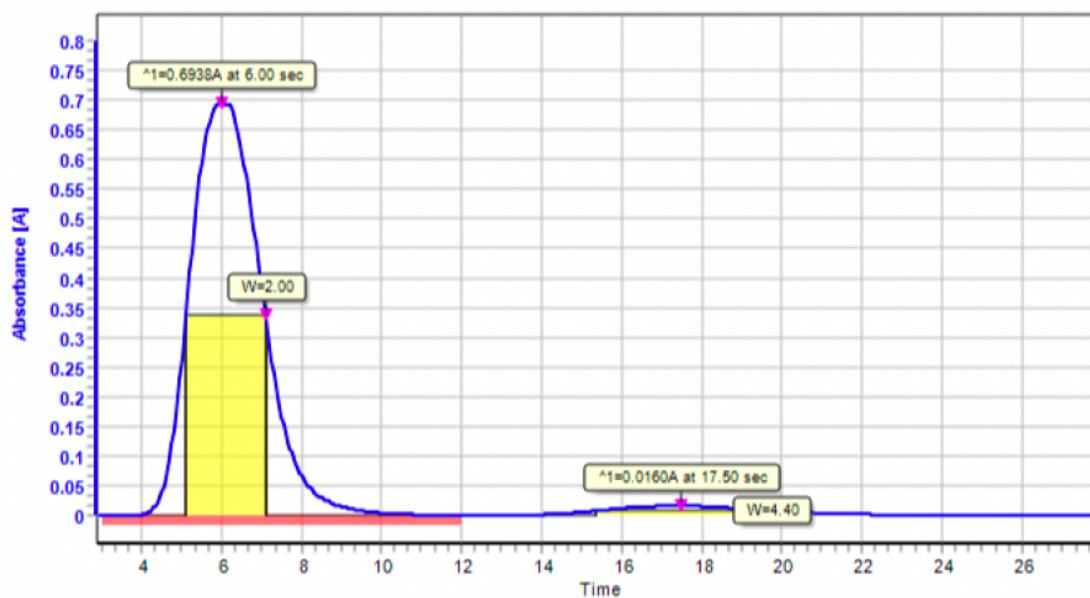


Fig. 17. Esempio di picco di assorbanza

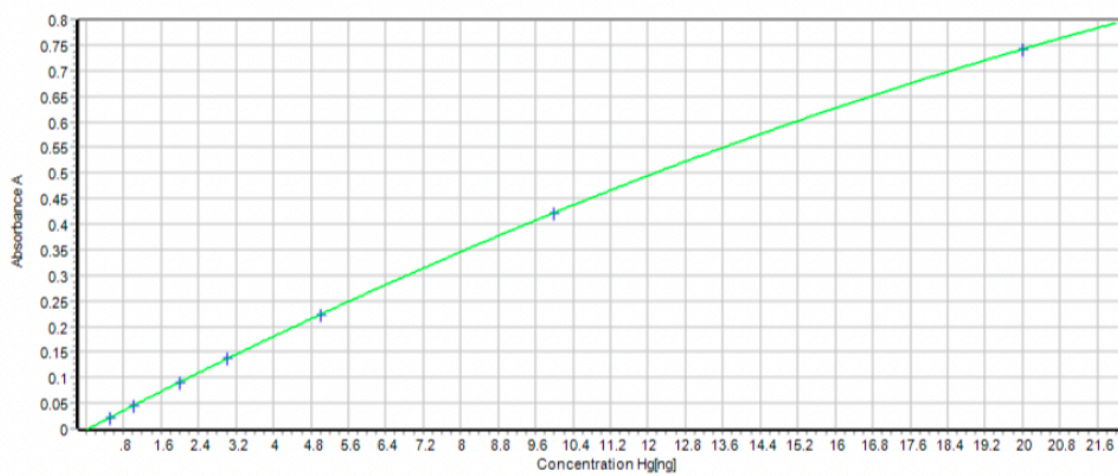


Fig. 18. Retta di taratura Hg

### ***3.6. Validazione della metodologia analitica***

La validazione della metodologia analitica è stata effettuata valutando diversi parametri, riportati di seguito

*Bianco procedurale e 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 le misure al GF-AAS e al F-AAS il bianco è costituito dalla miscela di acidi utilizzata per il campione digerito al microonde e successivamente portata a 10 mL con acqua Milli-Q. La Tabella 4 riporta i valori dei metalli rilevati nel bianco procedurale.

Tab. 4. Valori dei metalli rilevati nel bianco procedurale

Metallo	Bianco procedurale (µg/L)
Al	144.1 ± 0.5
As	< 3.9
Cd	0.4 ± 0.02
Cr	< 6.3
Hg	-
Ni	8.8 ± 0.6
Pb	0.014 ± 0.002
Fe	< 0.3
Mn	0.05 ± 0.001
Zn	< 0.03

I risultati ottenuti mostrano come le concentrazioni nel bianco procedurale non siano trascurabili (superiori al Limite di Rilevabilità, vedi sotto), di conseguenza questi valori vengono sottratti alle misure effettuate nei campioni. Per la determinazione del mercurio il campione non viene digerito; quindi, il bianco è rappresentato dal cosiddetto “bianco strumentale”, che si ottiene eseguendo un’analisi con cuvetta vuota in cui viene poi inserito il campione.

*Limite di rilevabilità e limite di quantificazione.* Il limite di rivelabilità, o minima quantità rivelabile, (LOD, Limit Of Detection), è la concentrazione più bassa di analita che produce un segnale significativamente diverso da quello del bianco, ovvero la concentrazione corrispondente al minimo segnale

significativo,  $S_s$ . Quest'ultimo è un segnale vicino a quello del bianco (soluzione in cui l'analita è virtualmente assente), ma da esso significativamente differente e quindi assegnabile all'analita sulla base di un criterio specifico. Il LOD, espresso in unità di concentrazione, si ricava dal valore medio ottenuto dall'analisi di un bianco cui si somma la deviazione standard moltiplicata per un fattore pari a 3 (Fig. 19).

Quando un segnale è maggiore del limite di rilevabilità possiamo dire che l'analita è presente nel campione, ma per stabilire il limite oltre il quale è possibile eseguire misure quantitative con una certa precisione è necessario definire il limite di quantificazione (LOQ, Limit Of Quantification). Infatti, un analita può essere determinato quantitativamente con un determinato grado di precisione solo se il segnale è maggiore di 10 o, secondo alcuni autori, 20 volte la deviazione standard del bianco (Fig. 19).

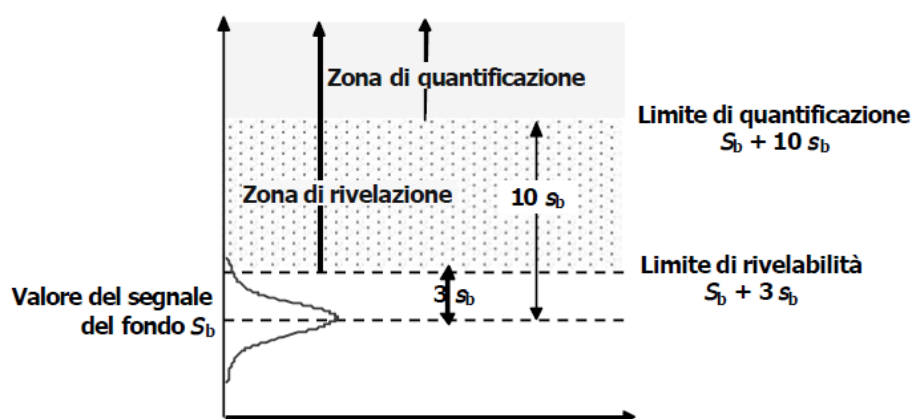


Fig. 19. Rappresentazione grafica del limite di rivelabilità e del limite di quantificazione



Il LOD e il LOQ possono venire calcolati anche attraverso le curve di calibrazione. In questo lavoro di tesi sono stati calcolati in accordo con la metodica descritta in ICH Q2B (ICH, 2005), usando le seguenti equazioni:

$$\text{LOD} = 3.3 \frac{S_a}{b}$$

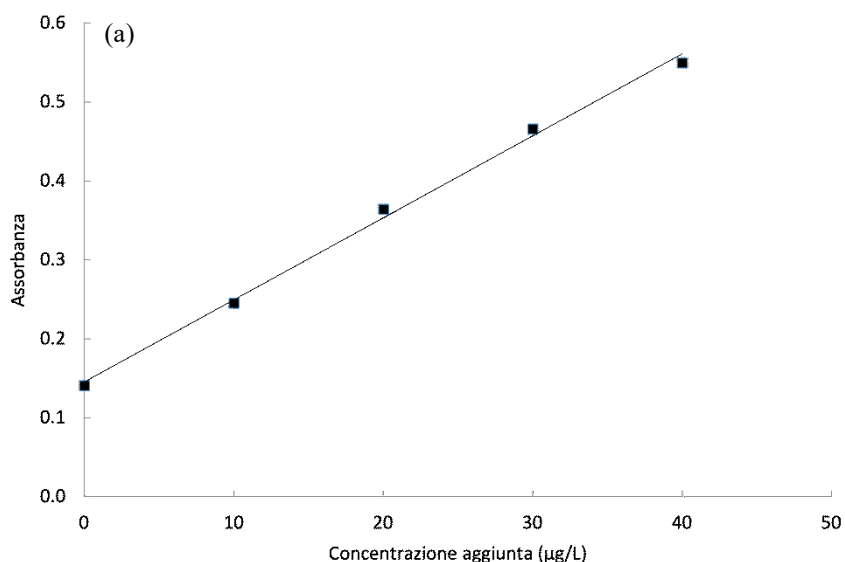
$$\text{LOQ} = 10 \frac{S_a}{b}$$

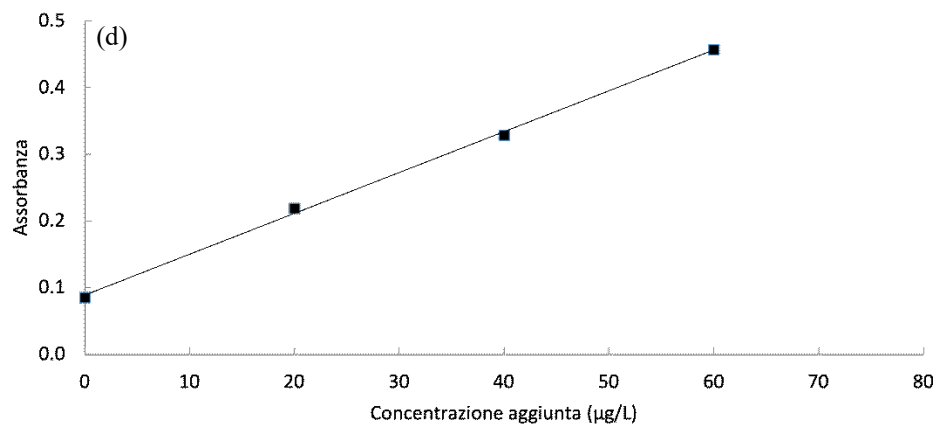
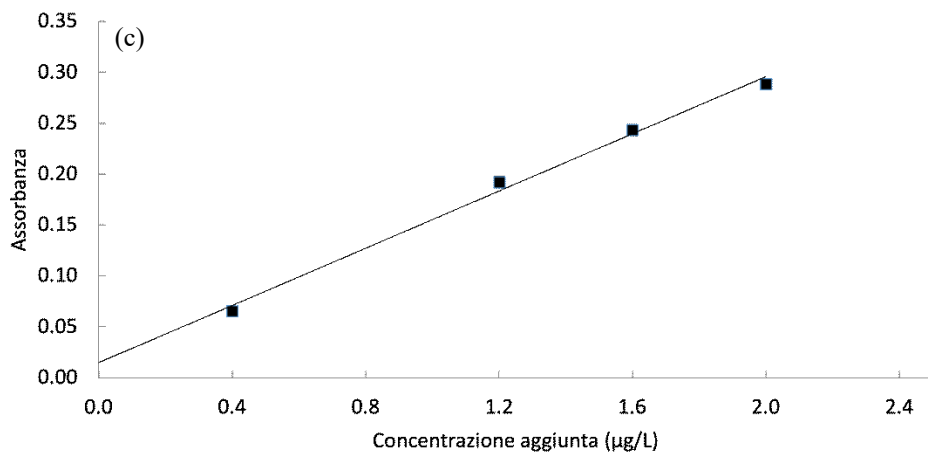
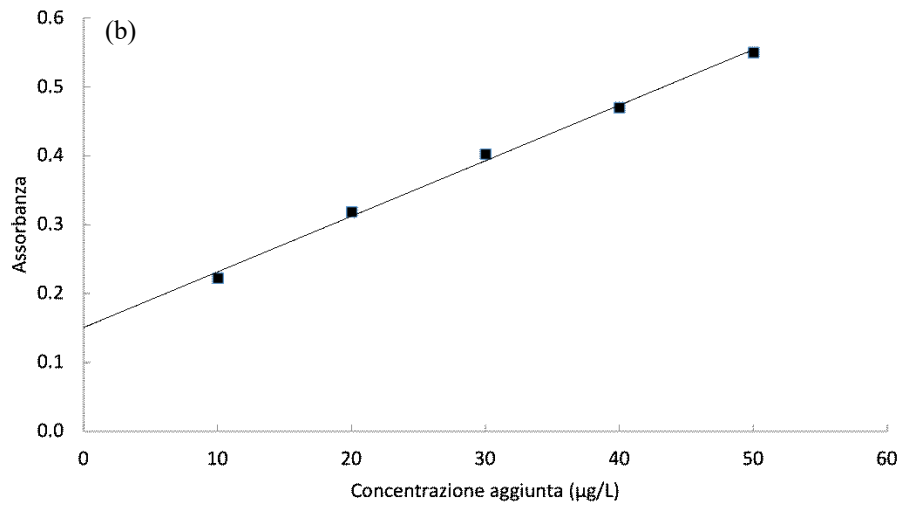
dove:

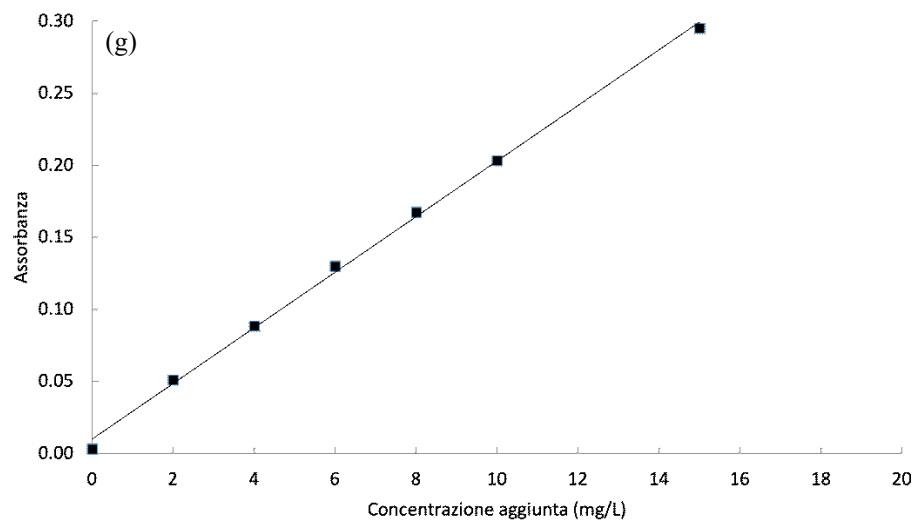
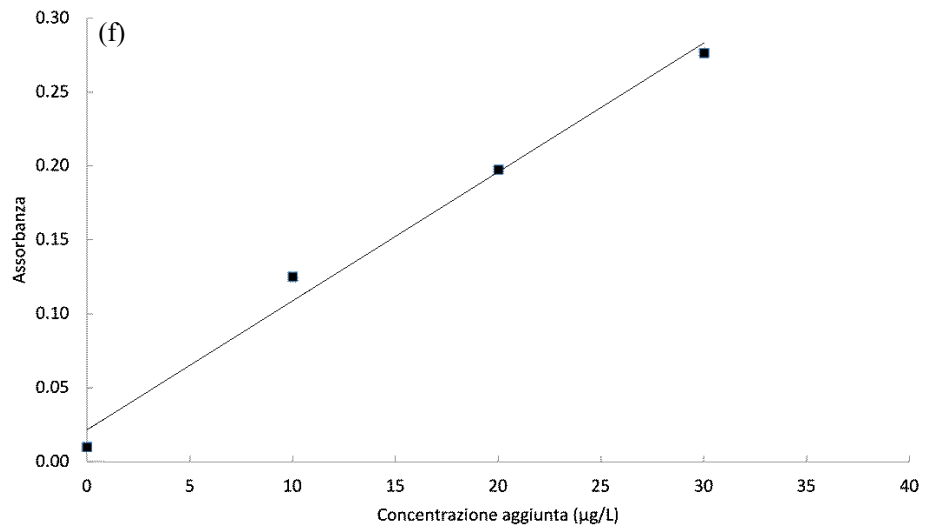
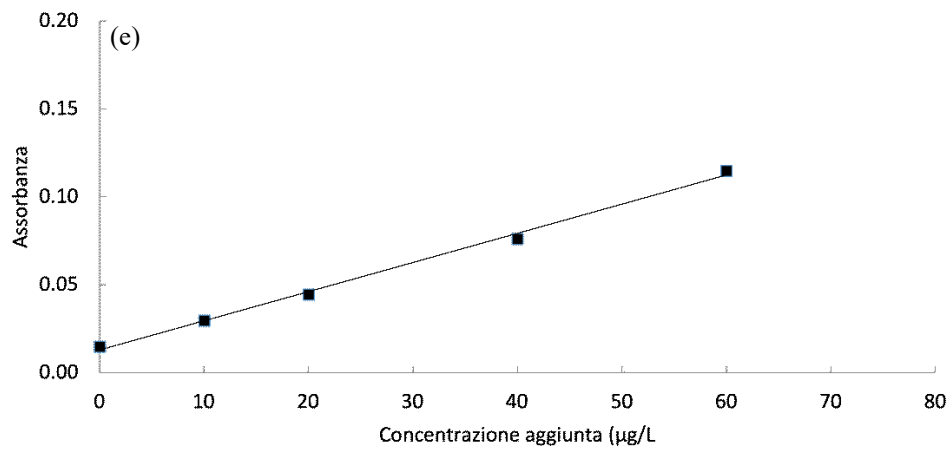
$S_a$  = deviazione standard dell'intercetta della curva di calibrazione;

$b$  = pendenza della curva di calibrazione.

Di seguito (Fig. 20) sono riportate le rette di taratura dei vari metalli per la determinazione del LOD e del LOQ.







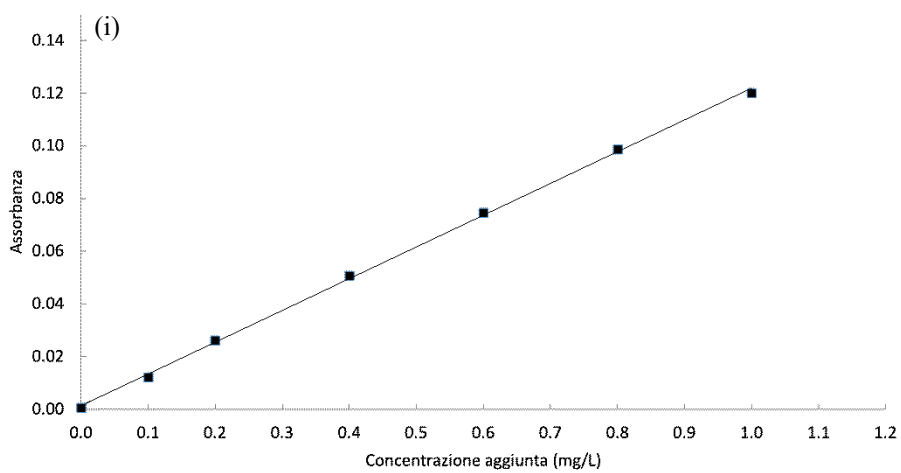
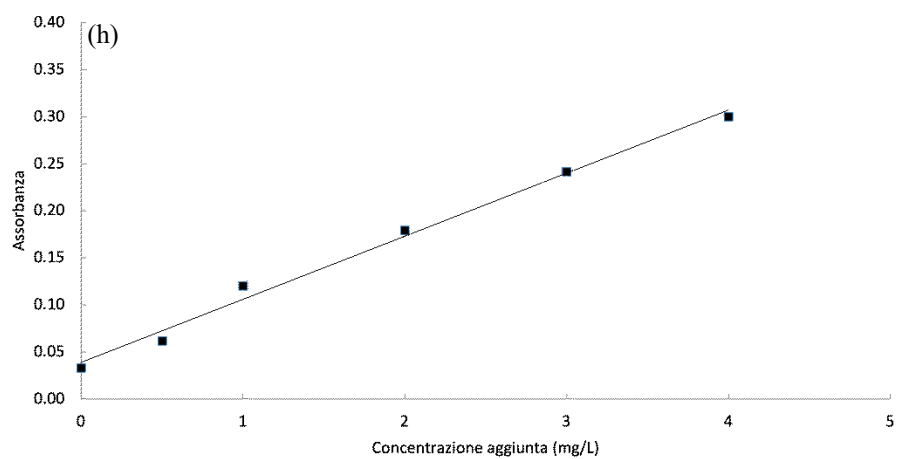


Fig. 20. Retta di taratura di Al (a), As (b), Cd (c), Cr (d), Ni (e), Pb (f), Fe (g), Mn (h) e Zn (i) per la determinazione del LOD e del LOQ

La Tabella 5 riporta i limiti di rivelabilità e quantificazione calcolati per ogni metallo.

Tab.5. LOD e LOQ e parametri relativi alle curve di calibrazione

Metallo	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ ( $\mu\text{g/L}$ )
Al	1.8	5.5
As	3.9	11.8
Cd	0.30	0.9
Cr	6.3	19
Ni	8.6	26
Pb	1.8	5.5
Fe*	0.30	0.9
Mn*	0.049	0.15
Zn*	0.030	0.09

\*LOD e LOQ riportati in mg/L

*Accuratezza.* L'accuratezza della procedura analitica viene valutata attraverso l'analisi dei due Materiali di Riferimento Certificati (CRMs), il MESS-2 e il PACS-2 del National Research Council of Canada (NRC – CNRC) (Vedi risultati in Tab. 6 - 8 Paragrafo 4.1).

*Precisione.* Per quanto riguarda la precisione delle misure, si osserva che questa, espressa come deviazione standard percentuale, è dell'ordine di 3-11%. Questi valori possono essere considerati buoni considerando gli ordini di grandezza delle concentrazioni dei metalli nel campione analizzato.

### ***3.7. Analisi statistica e valutazione delle sorgenti dei metalli nei sedimenti.***

In questo lavoro di tesi, è stata effettuata una valutazione statistica di base per l'analisi dei dati, per cui i risultati sono presentati in termini di media, deviazione standard, concentrazioni minime e massime. È stata anche effettuata un'analisi di correlazione con misura dell'indice di correlazione lineare di Pearson. Tutta le valutazioni statistiche sono state effettuate mediante software Statgraphics e le differenze sono state considerate statisticamente significative per  $p < 0.05$ .

Le possibili sorgenti dei metalli nella carota CADI M5 e l'eventuale grado di contaminazione sono stati valutati attraverso la misura dei seguenti parametri: EF,  $I_{geo}$ , e PLI.

I fattori di arricchimento (Enrichment Factors, EFs) sono un indice dell'arricchimento di ogni elemento rispetto alla sua naturale concentrazione media presente nella crosta terrestre superficiale o nell'acqua di mare.

L'origine naturale o antropica di un metallo nel sedimento può essere stimata utilizzando l'equazione:

$$EF = \frac{(C_m / C_{ind})_{sedimento}}{(C_m / C_{ind})_{background}}$$

dove:

$(C_m/C_{ind})_{sedimento}$  = rapporto tra la concentrazione dell'elemento m e la concentrazione dell'elemento indicatore, ind, nella carota di sedimento;

$(C_m/C_{ind})_{background}$  = rapporto tra la concentrazione di fondo o naturale dell'elemento m e la concentrazione di fondo o naturale (background) dell'elemento indicatore, ind,

Per valutare se un campione di aerosol ha origine crostale si utilizza l'alluminio come elemento indicatore; il fattore di arricchimento viene, quindi, calcolato rispetto a questo elemento.

Il valore di fondo o naturale è cruciale nel valutare il livello di contaminazione di un determinato ambiente da parte dei metalli. In genere sono tre gli approcci che vengono usati per stabilire il valore di fondo: (1) i valori degli elementi ricavati dalla composizione elementare media della crosta terrestre superficiale, secondo Wedepohl (1995); (2) le concentrazioni medie dei metalli al fondo della carota (Adamo et al., 2005); (3) attraverso l'applicazione della procedura messa a punto da Albanese et al., (2007).

Per questo lavoro di tesi, è stato utilizzato il secondo approccio per stabilire il valore di background; le concentrazioni dei metalli degli ultimi centimetri della carota sono stati, quindi, utilizzati come valori di fondo per stabilire la possibile sorgente naturale o antropica dei metalli nella carota.

L'indice di geo-accumulo ( $I_{geo}$ ) viene utilizzato per valutare il livello di contaminazione dei metalli in traccia.  $I_{geo}$  è stato sviluppato da Müller (1979) per la misura quantitativa di inquinamento da metalli nei sedimenti acquatici (Ridgway e Shimmiel, 2002), con la seguente equazione di calcolo:

$$I_{geo} = \log_2 \left( \frac{C_m}{1.5 B_m} \right)$$

dove

$C_m$  è la concentrazione di metalli pesanti nel sedimento;

$B_m$  è la concentrazione di metalli pesanti nel fondo della carota;

e 1.5 è il valore del coefficiente di correzione della matrice di fondo finalizzato principalmente alla regolazione delle influenze litogenetiche.



## 4. RISULTATI E DISCUSSIONE

### 4.1. Selezione della procedura di digestione

I risultati delle misure sistematiche, eseguite sui materiali certificati durante l'intero periodo di tesi sono mostrati nelle Tabelle 6 - 8.

Tab. 6. Valori misurati e certificati del MESS-2 ( $n = 3$ ) trattato con le due diverse procedure acide

Metallo	Valore certificato $\mu\text{g/g}$	D1 $\mu\text{g/g}$	Recupero D1 %	D2 $\mu\text{g/g}$	Recupero D2 %
Al	$85698 \pm 2600$	$8897 \pm 318$	10	$76862 \pm 852$	90
As	$20.7 \pm 0.8$	$15 \pm 1$	72	$19 \pm 2$	90
Cd	$0.24 \pm 0.01$	$0.26 \pm 0.09$	108	$0.24 \pm 0.5$	100
Cr	$106 \pm 8$	$115 \pm 5$	109	$103 \pm 13$	97
Fe	$43504 \pm 2266$	$22058 \pm 967$	51	$39946 \pm 6781$	92
Mn	$365 \pm 21$	$242 \pm 11$	66	$307 \pm 14$	84
Ni	$49.3 \pm 1.8$	$60 \pm 1$	121	$51 \pm 18$	103
Pb	$21.9 \pm 1.2$	$25 \pm 8$	116	$23 \pm 6$	104

Tab. 7. Valori misurati e certificati del PACS-2 ( $n = 3$ ) trattato con le due diverse procedure acide

Metallo	Valore certificato $\mu\text{g/g}$	D1 $\mu\text{g/g}$	Recupero D1, %	D2 $\mu\text{g/g}$	Recupero D2 %
Al	$66125 \pm 3250$	$7825 \pm 44$	12	$55735 \pm 72$	84
As	$26.2 \pm 1.5$	$19.6 \pm 0.3$	75	$25 \pm 3$	97
Cd	$2.11 \pm 0.15$	$2.9 \pm 0.4$	138	$2.9 \pm 0.2$	137
Cr	$90.7 \pm 4.6$	$98 \pm 2$	108	$74 \pm 25$	83
Fe	$43738 \pm 585$	$23258 \pm 2032$	53	$37829 \pm 4909$	86
Mn	$440 \pm 19$	$319 \pm 9$	73	$404 \pm 14$	92
Ni	$39.5 \pm 2.3$	$43 \pm 1$	109	$44 \pm 4$	110
Pb	$183 \pm 8$	$299 \pm 76$	163	$199 \pm 52$	109

Tab. 8. Valori misurati e certificati di Hg per MESS-2 ( $n = 3$ ) e PACS-2

Materiale Certificato	Valore certificato $\mu\text{g/g}$	Valore misurato, $\mu\text{g/g}$	Recupero %
MESS-2	$0.092 \pm 0.009$	$0.094 \pm 0.005$	102
PACS-2	$3.0 \pm 0.2$	$2.6 \pm 0.3$	84

Dal confronto con i valori certificati di entrambi i materiali di riferimento si può notare come le percentuali di recupero siano considerevolmente più basse (50-70%) per As, Fe e Mn quando viene applicata la procedura D1. Mentre per gli altri metalli le percentuali di recupero sono sempre intorno al 100%, nei limiti dell'errore sperimentale. Date le rese maggiori, si è deciso di utilizzare la procedura di digestione D2 per tutti i campioni di sedimento. Per quanto riguarda il mercurio si può osservare come concentrazioni medie rilevate nei due materiali di riferimento certificato rientrino nell'intervallo di tolleranza del valore certificato.

#### ***4.2. Caratteristiche dell'ambiente deposizionale del Mar Ionio***

Durante la campagna oceanografica CADI 2006 sono stati rilevati i principali parametri chimico-fisici (pH, Eh, salinità, temperatura) per caratterizzare la colonna d'acqua e i sedimenti, su questi ultimi sono stati determinati anche porosità, granulometria e contenuto di carbonio totale. Attraverso le misure di questi parametri è possibile fornire una prima

interpretazione delle caratteristiche deposizionali nel Mar Ionio. I risultati sono riportati nelle Figure 21- 25.

*Porosità.* La porosità è un parametro direttamente associato con la quantità di componente solida e fluida all'interno di un sedimento marino. Essa caratterizza la quantità di spazi vuoti all'interno di un campione ed è definita dal rapporto:

$$\varphi = \text{volume di spazi vuoti/volume totale del campione} * 100$$

Nella carota M5 la porosità è stata analizzata fino a 30 cm di profondità. La porosità diminuisce gradualmente nei primi 5 centimetri, per una compattazione del sedimento superficiale; mentre più in profondità (30 cm) le variazioni di porosità sono da attribuire a variazioni granulometriche o a differenti apporti sedimentari (Fig. 21).

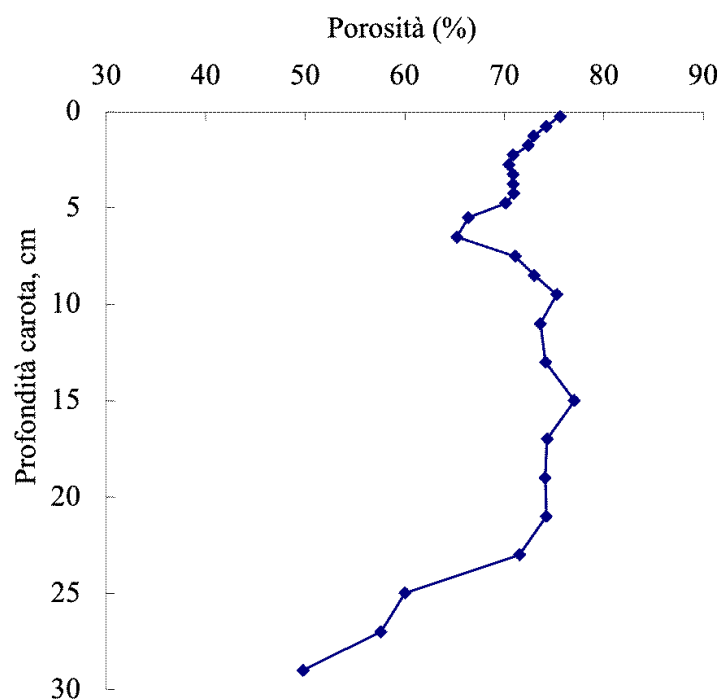


Fig. 21. Profilo della porosità nella carota M5

*pH*. Il pH misura la tendenza di una soluzione ad accettare o a trasferire elettroni nei processi acidi-base che coinvolgono il trasferimento di protoni. La misura del pH, come quella dell'Eh, viene effettuata sul campione umido di sedimento, vale a dire prima che le acque interstiziali siano state separate dalla fase solida, mediante introduzione di elettrodi appositi. Tali misure danno informazioni sul sedimento nel suo complesso, quali condizioni ossidanti o riducenti, stato ossico o anossico, informazioni sulle possibili speciazioni di metalli in traccia e sulla mobilità di un gran numero di elementi. Il valore del pH è inferiore al valore tipico delle acque marine di 8.2. Nel sedimento della carota M5 sono

presenti valori inferiori ad 8; con oscillazioni tra 7.85 nella parte più superficiale e 7.38 nella parte più profonda (Fig. 22). Questi valori leggermente inferiori sono imputabili dovuti alla produzione di anidride carbonica in seguito alla degradazione della sostanza organica. La CO<sub>2</sub>, prodotta dalla remineralizzazione della sostanza organica, viene rapidamente idrolizzata ad acido carbonico, bicarbonato, carbonato. Dal momento che vengono prodotti ioni H<sup>+</sup>, la produzione di CO<sub>2</sub> comporta un aumento di acidità dando luogo ad una diminuzione di pH, secondo le equazioni:

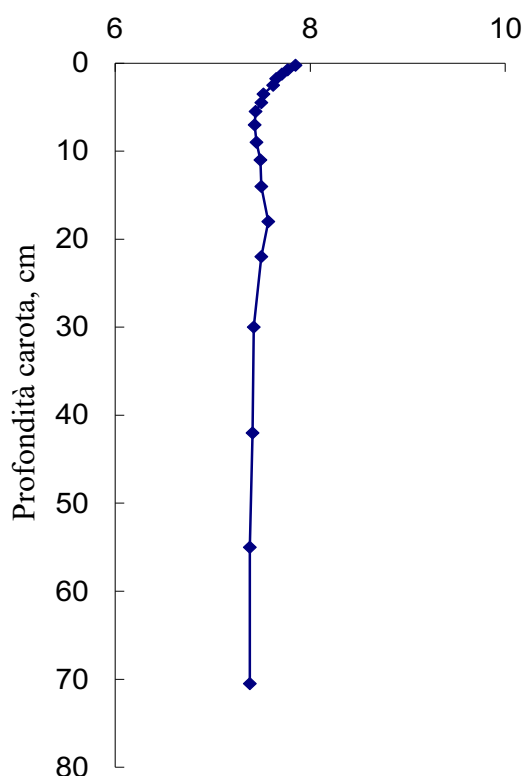
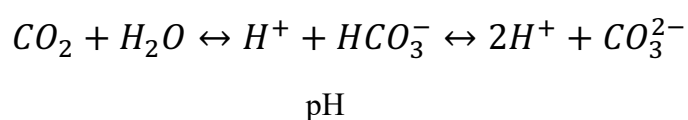


Fig. 22. Profilo del pH nella carota M5

*Eh*. L'*Eh* esprime il potenziale elettrico delle reazioni di ossido-riduzione, tra cui quelle coinvolte nei processi di diagenesi precoce. L'*Eh* misura la tendenza di una soluzione a trasferire o accettare elettroni. Reazioni con un valore positivo di *Eh* vengono chiamate "ossidanti", al contrario reazioni con un valore di *Eh* negativo sono dette "riducenti" (Berner, 1971). Il valore *Eh* tende a diminuire progressivamente nei primi 5 cm della carota, per poi aumentare e diminuire leggermente fino al punto più profondo (Fig. 23). In tutta la carota l'*Eh* mostra valori positivi superiori a 100 suggerendo condizioni ossidanti.

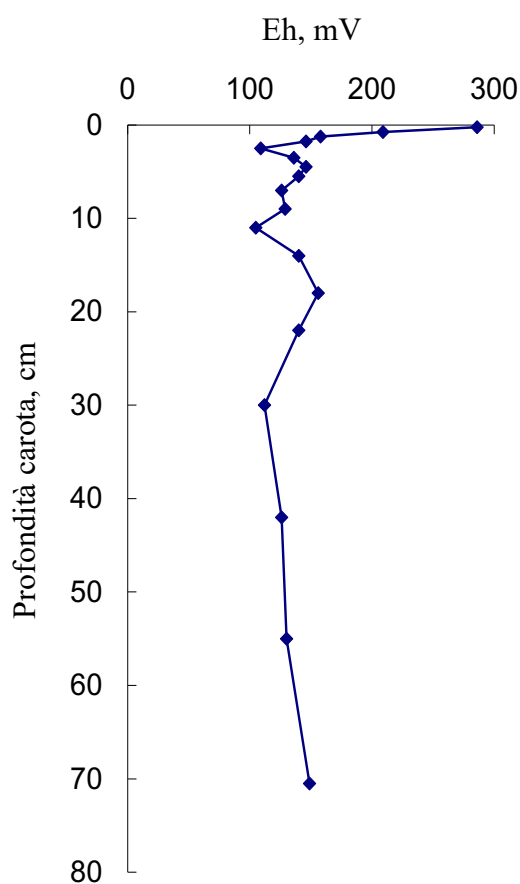


Fig. 23. Profilo dell'*Eh* nella carota M5

*Carbonio totale e TOC.* In Tab. 9 e Fig.24 sono riportati i dati relativi al contenuto totale di carbonio (TC) e di carbonio organico totale (TOC) misurati nella carota CADI M5.

Il contenuto di TOC varia da ~0.5% a 0.7% (Tab. 9). Il profilo verticale del TOC mostra un massimo dai 20 ai 30 cm lungo la carota, al di sotto del quale presenta valori simili a quelli superficiali, con un andamento uniforme fino al fondo. Le concentrazioni di TOC misurate durante la campagna CADI 2006 sono in accordo con i risultati ottenuti da Emelyanov and Shimku (1986) per i sedimenti marini del Mar Mediterraneo (circa 0.62%) e con quelli misurati da Di Leonardo et al. (2008) al largo del Mediterraneo centrale (Sicilia).

Il carbonio totale presenta valori che variano da ~1.8% a ~7.0%, con una media del 3.6%. Il carbonio totale è costituito principalmente da carbonio inorganico con una percentuale variabile tra il 60% e il 90% rispetto al totale, mentre il carbonio organico si aggira intorno al 20% del totale. Il profilo verticale del Carbonio totale mostra un drastico aumento con la profondità della carota, raggiungendo valori tre volte più elevati sul fondo.

La variazione verticale nettamente contrapposta tra TOC e TC evidenzia un cambiamento nella composizione del sedimento, tra lo strato più superficiale, caratterizzato da un incremento della componente organica e lo strato più profondo con un importante aumento della componente carbonatica.

Tab. 9. Valori del contenuto di carbonio

Campione (profondità, cm)	Carbonio totale (TC)	Carbonio organico totale (TOC)	Carbonio inorganico (IC)	Rapporto C/N
	%	%	%	%
4 – 5	1.8	0.6	1.2	8.6
6 – 8	2.3	0.7	1.6	8.4
10 – 12	1.8	0.6	1.2	8.4
16 – 20	6.6	0.5	6.1	12.4
28 – 32	2.2	0.7	1.5	8.6
68 – 73	6.8	0.5	6.2	10.4

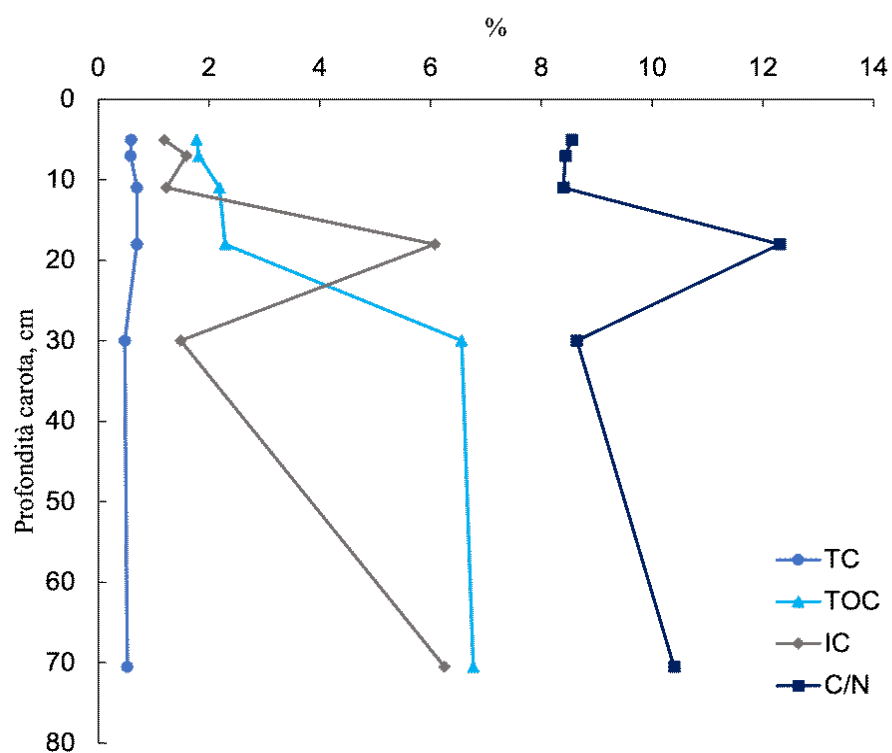


Fig. 24. Profilo verticale del carbonio totale (TC), del carbonio organico totale (TOC), del carbonio inorganico (IC) e del rapporto carbonio/azoto (C/N)



In Figura 24 viene presentato il profilo verticale del rapporto C/N per la carota di sedimento CADI M5. Il rapporto tra il C organico e il contenuto totale di azoto (C/N) consente di distinguere i vari tipi di sedimento in base all'origine della materia organica sedimentaria (Prahl et al., 1994; Meyers et al., 1996; Ujiié et al., 2001). Generalmente, un rapporto C/N tra 5 e 8 è indice di una materia organica autoctona (principalmente originatesi dalla decomposizione di alghe verdi); mentre un rapporto  $C/N > 20$  indica una sorgente alloctona, ad es. le piante terrestri vascolari (Meyers, 1994). Il rapporto C/N misurato durante la campagna CADI 2006 mostra valori inferiori a 10 (tra 6 e 8) negli strati più superficiali della carota (0-20 cm), suggerendo un'origine prevalentemente marina della materia organica ivi contenuta. Al di sotto dei 25-30 cm il rapporto C/N aumenta leggermente (10-12) sottolineando un possibile cambiamento nella natura della materia organica, più di origine terrestre. Tuttavia, i dati di C/N disponibili per gli strati più profondi della carota sono piuttosto scarsi; di conseguenza, non è possibile stabilire con certezza l'origine della materia organica a questi livelli.

*Granulometria.* Per definire le caratteristiche granulometriche di un sedimento vengono comunemente usate le scale in frequenza o in classi dimensionali distinguendo all'interno del sedimento stesso la componente grossolana (sabbia) e quelle fini (silt e peliti). L'analisi granulometrica della carota M5 è stata effettuata solo su 3 subcampioni prelevati da 3 strati differenti della carota: superficiale, intermedio e profondo. Questa analisi preliminare ha consentito di individuare una componente superficiale leggermente più grossolana e una componente intermedia leggermente più fine. La frazione più profonda presenta, invece, una distribuzione bimodale caratterizzata dalla presenza di due picchi (o mode): un picco più grossolano corrispondente alla frazione intermedia e un picco che rientra nelle classi granulometriche più fini (Fig. 25). La presenza di una frazione granulometrica più fina nei campioni più profondi suggerisce la presenza di un sedimento di origine carbonatica.

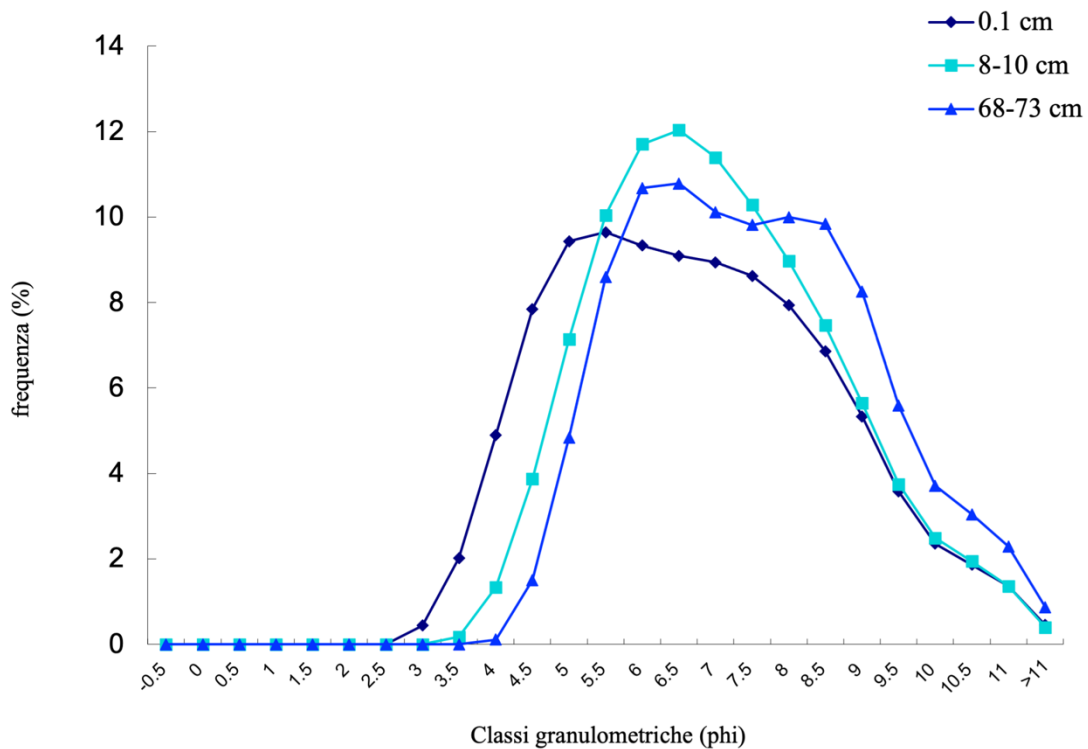


Fig. 25. Distribuzione granulometrica misurata per un campione superficiale (0.1 cm), intermedio (8-10 cm) e profondo (68-73 cm) della carota M5

#### 4.3. *Contenuto di metalli nella carota di sedimento CADI M5*

La carota di sedimento CADI M5 presenta le seguenti concentrazioni di metalli, riportati come media  $\pm$  SD: Al  $428 \pm 347$   $\mu\text{mol/g}$ ; As  $0.22 \pm 0.09$   $\mu\text{mol/g}$ ; Cd  $2.4 \pm 0.3$   $\text{nmol/g}$ ; Cr  $1.22 \pm 0.61$   $\mu\text{mol/g}$ , Fe  $521 \pm 239$   $\mu\text{mol/g}$ , Hg  $0.15 \pm 0.07$   $\text{nmol/g}$ ; Mn  $24 \pm 17$   $\mu\text{mol/g}$ ; Ni  $0.8 \pm 0.14$   $\mu\text{mol/g}$ ; Pb  $0.04 \pm 0.01$   $\mu\text{mol/g}$ ; Zn  $1.1 \pm 0.5$   $\mu\text{mol/g}$ .

In Tabella 10 sono riportati oltre alla media, anche i range di concentrazione dei metalli studiati.

Da notare l'elevata variabilità della concentrazione di Al (~80%), dovuta a una distribuzione verticale (vedi sotto) non omogenea, probabilmente legata a un cambio della composizione del sedimento nella carota analizzata.

Sulla base delle concentrazioni medie misurate, i metalli nella carota CADI M5 sembrano seguire il seguente ordine: Al  $\approx$  Fe > Mn > Zn  $\approx$  Cr  $\approx$  Ni > Pb > Cd > Hg.

Tab. 10. Media e range di concentrazione dei metalli

Metallo	Media $\mu\text{mol/g}$	Min $\mu\text{mol/g}$	Max $\mu\text{mol/g}$
Al	428 $\pm$ 347	41.1	1037.4
As	0.22 $\pm$ 0.09	0.1	0.4
Cd *	2.4 $\pm$ 0.3	1.9	2.8
Cr	1.2 $\pm$ 0.6	0.3	2.1
Hg *	0.15 $\pm$ 0.07	0.04	0.3
Ni	0.8 $\pm$ 0.1	0.6	1
Pb	0.04 $\pm$ 0.01	0.03	0.05
Fe	521 $\pm$ 239	211.2	805.6
Mn	24 $\pm$ 17	10.1	71.7
Zn	1.1 $\pm$ 0.5	0.5	2

\* Cd e Hg riportati in nmol/g

#### ***4.4. Distribuzione verticale dei metalli nella carota CADI M5***

I profili verticali dei metalli nella carota di sedimento sono mostrati nelle Fig. 26 - 30. Dai grafici, si può notare come la maggior parte dei metalli (Al, Fe, Zn, Cr) presenta concentrazioni più alte negli strati superficiali della carota rispetto agli strati più profondi. Fanno eccezione il manganese, l'arsenico e il cadmio. In generale, si possono distinguere 3 tipi di distribuzione dei metalli con la profondità della carota

*Profilo di tipo 1 (arricchimento superficiale e andamento uniforme in profondità):* Al, Cr, Fe, Hg, Ni, Pb e Zn aumentano dai 20-30 cm fino alla superficie della carota, mentre al di sotto dei 35 cm le concentrazioni di questi metalli tendono a rimanere costanti raggiungendo i valori di fondo (Fig. 26, 27). I primissimi centimetri (0-10 cm) della carota sono caratterizzati da basse concentrazioni, che aumentano fino ad avere un massimo in corrispondenza dello strato intermedio. La variabilità di concentrazione nel passaggio dallo strato intermedio a quello superficiale della carota risulta essere metallo-specifica con Al, Fe, Zn e Hg che presentano la percentuale più alta (70-50%) rispetto a Cr, Ni e Pb (~30%). In particolare, il Ni mostra un andamento che si discosta leggermente dallo schema degli altri metalli. Infatti, esso presenta due massimi di concentrazione, uno dai 30 cm verso la superficie (~26% in linea

con Pb e Cr) e uno verso il fondo della carota, dove raggiunge valori prossimi a quelli superficiali ( $\sim 0.80 \mu\text{mol/g}$ ). La prima parte del profilo verticale del Ni segue quello del Fe, mentre la seconda parte quello del Mn (vedi sotto Fig. 29). Infatti, il Ni si accumula nei noduli polimetallici, costituiti principalmente da Mn; questo suggerisce che è presente il processo di formazione dei noduli polimetallici tipico dei fondali oceanici (Hein, 2016).

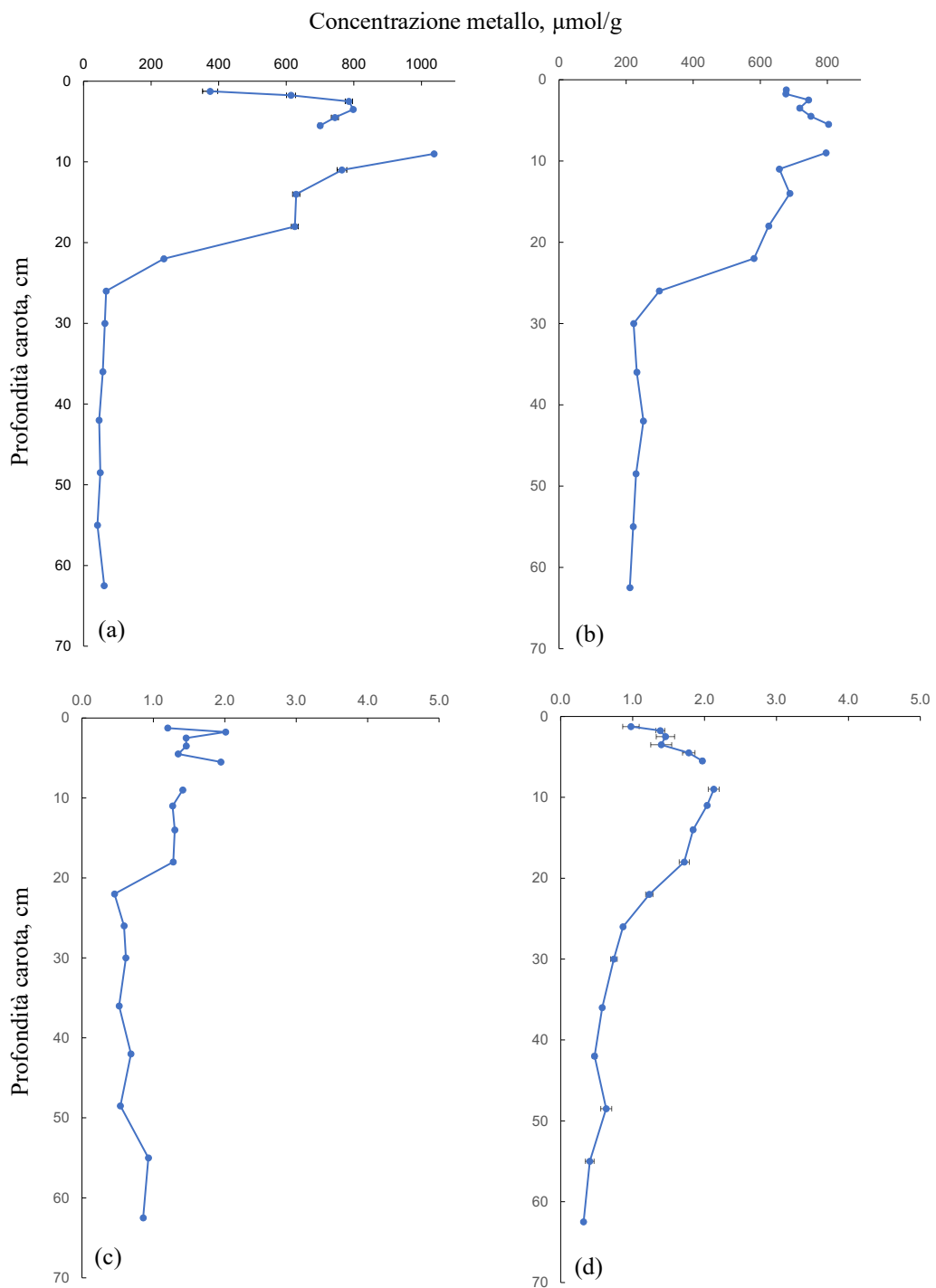


Fig. 26. Profili verticali di Al (a), Fe (b), Zn (c) e Cr (d) nella carota CADI M5

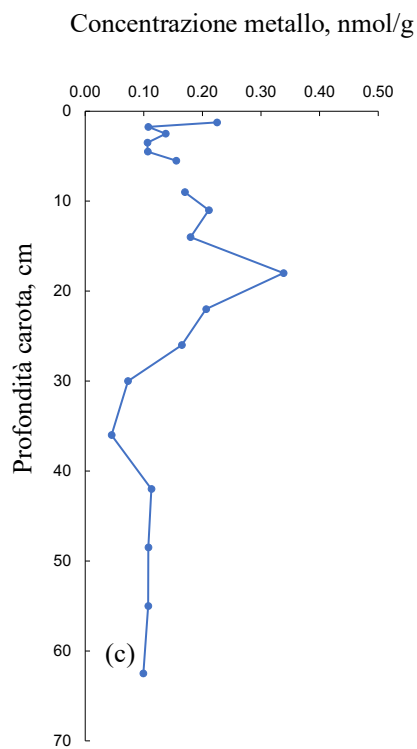
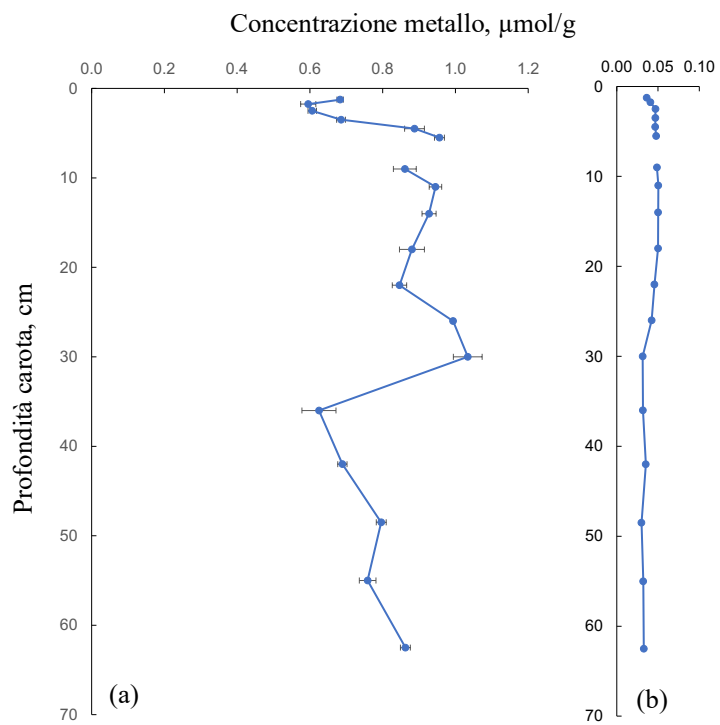


Fig. 27. Profili verticali di Ni (a), Pb (b) e Hg (c) nella carota CADI M5. Da notare che le concentrazioni di Hg sono riportate in nmol/g



*Profilo di tipo 2 (andamento a campana con un massimo a profondità intermedia):* As e Mn presentano bassi valori di concentrazione sia in superficie che sul fondo della carota, e un massimo in corrispondenza nello strato intermedio, tra i 25 e i 40 cm (Fig. 28, 29). Le concentrazioni di As sono alte nei primi 5 centimetri della carota ( $\sim 0.30 \mu\text{mol/g}$ ) per poi diminuire con l'aumentare della profondità. In corrispondenza dello strato intermedio (tra i 30 e i 45 cm) si osservano dei picchi, la cui origine potrebbe essere dovuta al passaggio da strato ossico a subossico con conseguente accumulo di As poiché tende a precipitare insieme agli idrossidi di Mn. L'origine dell'aumento di As necessita di ulteriori approfondimenti.

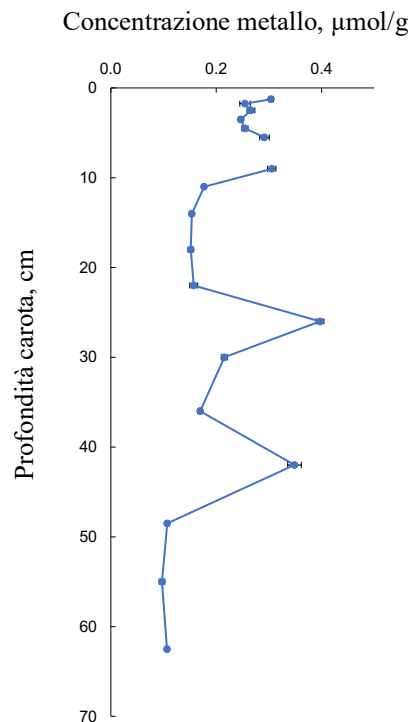


Fig. 28. Profilo verticale di As nella carota M5

Da notare come il massimo di concentrazione del Mn si verifichi in corrispondenza della drastica diminuzione del Fe (Fig. 29). Questa separazione tra i profili verticali di Fe e Mn nella parte centrale della carota potrebbe indicare la presenza di una zonazione del sedimento. Inoltre, i profili verticali di Fe e Mn potrebbero essere legati a processi di diagenesi precoce. In questo caso il picco di Mn sarebbe dovuto al passaggio da ossico a subossico che porta alla precipitazione, in ambiente più ossidante, dove sono presenti i nitrati che forniscono l'ossigeno necessario, come ossido-idrossido, del Mn che si è dissolto nelle condizioni anossiche sottostanti (vedi sotto).

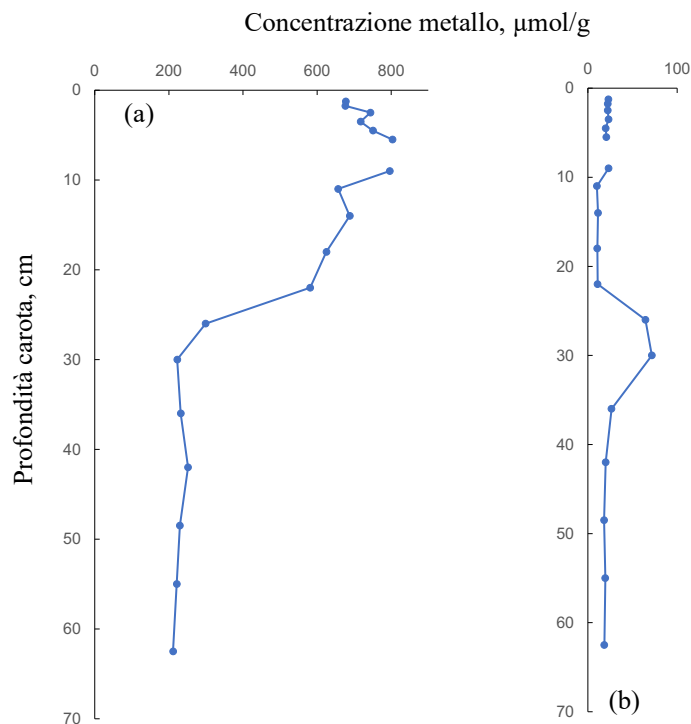


Fig. 29. Profilo verticale di Fe (a) e Mn (b) nella carota M5

Secondo la zonazione diagenetica di Froelich (1979) una volta esauriti  $O_2$  e  $NO_3$ ,  $Fe_2O_3$  e  $MnO_2$  costituiscono gli accettori di elettroni energeticamente favoriti nella zona subossica. Oltre al loro consumo, il loro utilizzo comporta una produzione di specie ridotte che possono essere riossimate in condizioni termodinamicamente favorevoli. Nel caso di Fe e Mn è importante notare che una molteplicità di reazioni biotiche e abiotiche possono comportare la loro riossidazione. Questi metalli vengono comunemente trattati insieme sia perché sequenziali nella zonazione diagenetica sia per la similitudine dei loro

comportamenti e delle reazioni che possono subire. Entrambi danno luogo a precipitazione se ossidati, processo che si verifica comunemente all'interfaccia acqua-sedimento dove le condizioni ossiche e una diffusione verso l'alto della specie disciolta porta questa a precipitare come ossido più o meno idrato. In condizioni anoossiche, invece, il ferro può reagire con i solfuri e portare alla formazione di pirite, processo cineticamente favorito rispetto alla precipitazione del Mn sui solfuri che, invece, tende a precipitare nella fase carbonatica e, in misura minore, per assorbimento su minerali argillosi.

Numerosi studi (Krom e Berner, 1980; Sundby et al., 1992; Slomp et al., 1996) hanno dimostrato che gli ossidi di Fe controllano il ciclo dei fosfati nelle acque interstiziali e nella fase solida: il Fe, infatti, può legarsi al fosforo e dar luogo a precipitazione di minerali autigeni. Nella prima parte della carota il Fe è condizionato da una diversa composizione del sedimento, più in basso, al di sotto del pico del Mn, a circa 40 cm di profondità, il debole picco di Fe suggerisce che a questo livello si verifica lo stesso processo del Mn vale a dire una precipitazione come ossido idrossido del Fe ridotto proveniente dal basso. In questo caso l'ossigeno è fornito dagli stessi idrossidi di Mn e dai nitrati residui. Nella parte più profonda una certa quantità di Fe continua ad essere presente sotto forma di composti cristallini, più resistenti, che hanno più difficoltà a sciogliersi a causa della loro struttura cristallina più uniforme. In

questo caso, il poco Fe che si dissolve, poiché l'ambiente è anossico, precipita come solfuro. Il Mn subisce lo stesso processo ma ad una profondità inferiore perché è sensibile ad un potenziale redox diverso. Quando arriva in condizioni anossiche si scioglie e ri-precipita sottoforma di ossidi e idrossidi, per cui c'è accumulo in quella zona.

Questa ipotesi sulla zonazione del sedimento è sostenuta dalla tesi "Processi di dissoluzione/precipitazione dei carbonati all'interfaccia acqua-sedimento" di G. Bartholini (2006); questo lavoro ha identificato un aumento dei nitrati nei primi 30 cm della carota M5. I profili verticali di Fe e Mn nelle acque interstiziali hanno un andamento diverso che conferma quanto scritto: il Mn è abbondante nei processi del picco del solido, per poi diminuire con la profondità, il Fe, nella prima parte ha una concentrazione minore, per poi aumentare nella parte più profonda della carota, poiché va in soluzione pur precipitando debolmente come idrossido.

*Profilo di tipo 3 (andamento uniforme con la profondità):* il Cd ha un profilo verticale abbastanza uniforme, con un leggero decremento a livello dei centimetri 5-10 e 15-20. Si può osservare un leggero incremento (~17%), in prossimità del fondo della carota (Fig. 30).

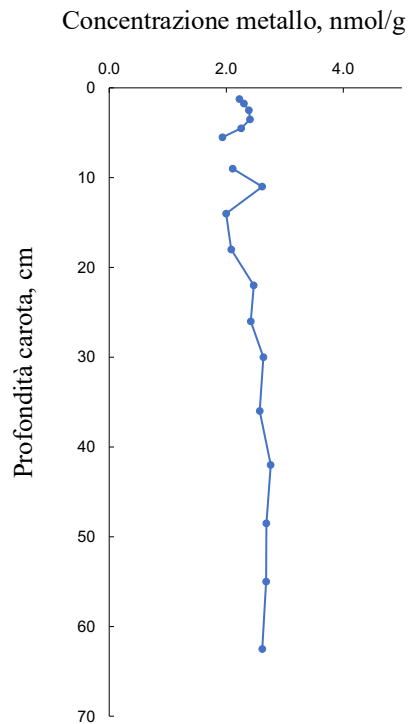


Fig. 30. Profilo verticale di Cd nella carota M5

Per comprendere l'influenza delle caratteristiche del sedimento sui profili verticali dei metalli studiati, è stata effettuata una matrice di correlazione con indice non parametrico Spearman tra le concentrazioni dei metalli e le concentrazioni di TOC e Carbonio Totale, TC. I risultati dell'analisi statistica sono riportati in Tabella 11 e vengono considerati statisticamente significativi i coefficienti di correlazione Spearman con  $p < 0.05$  (valori contrassegnati con asterisco).

I dati mostrano come Al, Cr, Fe, Pb e Zn siano fortemente in contrasto con il contenuto di carbonio totale (statisticamente significativo solo per Fe vs. TC,

per gli altri metalli di  $r \geq 0.8$ ), ad indicare come la distribuzione verticale di questi metalli sia legata a una variazione della composizione superficiale del sedimento che risulta più arricchito in materia organica. Tuttavia, gli unici elementi correlati positivamente con il TOC risultano essere il Pb e il Hg ( $r = 0.87$  per entrambi), mentre Cr, Fe, Pb e Zn sono tutti positivamente correlati tra di loro e con l'Al.

Tab. 11. Matrice di correlazione non parametrica Spearman tra concentrazioni di metalli, TOC e TC ( $n = 6$ ) della carota di sedimento CADI M5. In asterisco i valori statisticamente significativi ( $p < 0.05$ )

TOC												
TC	-0.46											
Al	0.49	-0.83										
As	-0.12	-0.77	0.71									
Cd	-0.39	0.52	-0.49	-0.40								
Cr	0.49	-0.83	*1.00	0.71	-0.49							
Fe	0.41	*-0.94	0.94	0.83	-0.62	*0.94						
Hg	*0.93	-0.37	0.54	-0.09	-0.59	0.54	0.43					
Ni	0.00	-0.03	-0.06	0.12	0.49	-0.06	-0.12	-0.20				
Mn	-0.81	-0.03	-0.09	0.60	-0.06	-0.09	0.09	-0.71	0.09			
Pb	*0.94	-0.41	0.61	-0.06	-0.49	0.61	0.46	*0.99	-0.15	-0.75		
Zn	0.59	-0.76	*0.88	0.52	-0.75	*0.88	*0.88	0.70	-0.46	-0.21	0.71	
	TOC	TC	Al	As	Cd	Cr	Fe	Hg	Ni	Mn	Pb	Zn

Queste associazioni, innanzitutto, sembrano confermare come la carota CADI M5 sia caratterizzata dalla presenza di due strati principali, uno strato superficiale che presenta una maggiore concentrazione della materia organica

e di materiale argilloso (indicato dagli alti valori di Al) e uno strato più profondo di natura più carbonatica. Cr, Fe e Zn sembrano mostrare un'elevata affinità per la componente più argillosa dello strato superficiale. Il Pb presenta affinità sia per la componente argillosa che per quella organica. L'elevata correlazione positiva del Hg con il TOC è in accordo con diversi dati di letteratura (Di Leonardo et al., 2008; Sanei and Goodarzi, 2006) e sembrerebbe essere legata alla porzione termicamente labile della materia organica, rilasciata durante la pirolisi a 300°C. Si tratta di composti derivanti dai lipidi facilmente degradabili e da vari pigmenti prodotti dalle alghe. Essi vanno a costituire la cosiddetta Materia Organica Solubile (SOM). La SOM conservata nei sedimenti è in genere, intrappolata all'interno delle pareti cellulari del fitoplancton e appare come una sorta di rivestimento superficiale delle particelle di sedimento. L'elevata affinità di Hg per la SOM è dovuta non solo alla sua reattività chimica, ma anche alle caratteristiche fisiche di questi composti labili. Infatti, la SOM presenta un'estesa area superficiale che funge da "accumulatore" del Hg o di altri elementi associati al materiale organico.

I restanti metalli (As, Cd, Mn e Ni) non mostrano alcuna correlazione significativa con il TOC e il Carbonio Totale, o con altri metalli. Sono, quindi, necessarie ulteriori misure (es. contenuto della materia organica, analisi



granulometriche estese all'intera carota, analisi mineralogiche) al fine di poter fornire informazioni più dettagliate sull'origine di questi elementi.

#### ***4.5. Sorgenti dei metalli nei sedimenti profondi del Mar Ionio***

Diversi sono gli indici utilizzati per quantificare il grado di contaminazione di un sedimento. In questo lavoro di tesi sono stati applicati tre indici (EF, Igeo, PLI) per valutare il grado di contaminazione della carota CADI M5. I Fattori di arricchimento, EF, vengono in genere utilizzati per stimare le possibili sorgenti di metalli nei sedimenti. Un EF maggiore o minore di 1 indica che i metalli nel sedimento possono avere, rispettivamente un'origine antropica ( $EF > 1$ ) o naturale ( $EF < 1$ ) (Reddy et al., 2004; Adamo et al., 2005). Inoltre, i valori EF possono essere suddivisi in ulteriori 7 classi (Birth 2003): Classe 1: nessun arricchimento ( $EF \leq 1$ ); Classe 2: basso arricchimento ( $EF 1-3$ ); Classe 3: moderato arricchimento ( $EF 3-5$ ), Classe 4: da moderato a elevato arricchimento ( $EF 5-10$ ), Classe 5: elevato arricchimento ( $EF 10-25$ ), Classe 6: arricchimento molto elevato ( $EF 25-50$ ), Classe 7: arricchimento estremamente elevato ( $EF \geq 50$ ).

La Figura 31 mostra i grafici Box and Whisker dei fattori di arricchimento calcolati per ogni metallo all'interno della carota CADI M5.

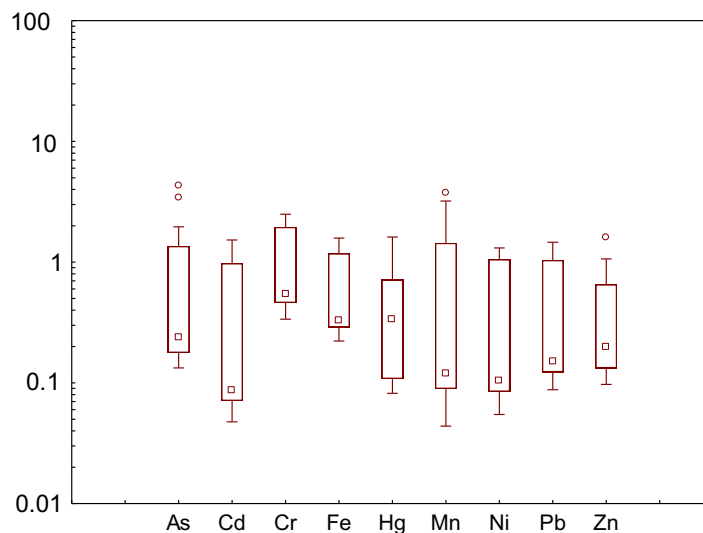


Fig. 31. Box-and-whisker plots dei fattori di arricchimento (valori riportati in scala logaritmica) calcolati per ogni metallo nella carota di sedimento CADI M5. Il quadratino centrale rappresenta la mediana dei risultati, mentre la base e la parte alta di ogni box sono, rispettivamente, il 25° e il 75° percentile. Le barre orizzontali superiore e inferiore rappresentano, il 5° e il 95° percentile dei dati

Dalla Figura 31 si può notare come in media EF dei metalli nella carota CADI M5 siano generalmente  $\leq 1$ , evidenziando un contributo principalmente naturale. Valori leggermente superiori a 1, rientranti in Classe 2 (EF 1–3) con minore arricchimento, sono stati osservati per As, Cr e Mn in corrispondenza del fondo della carota (Fig. 31). Visti i risultati preliminari, al momento non siamo in grado di dare una spiegazione esauriente degli EF misurati per As, Cr e Mn.

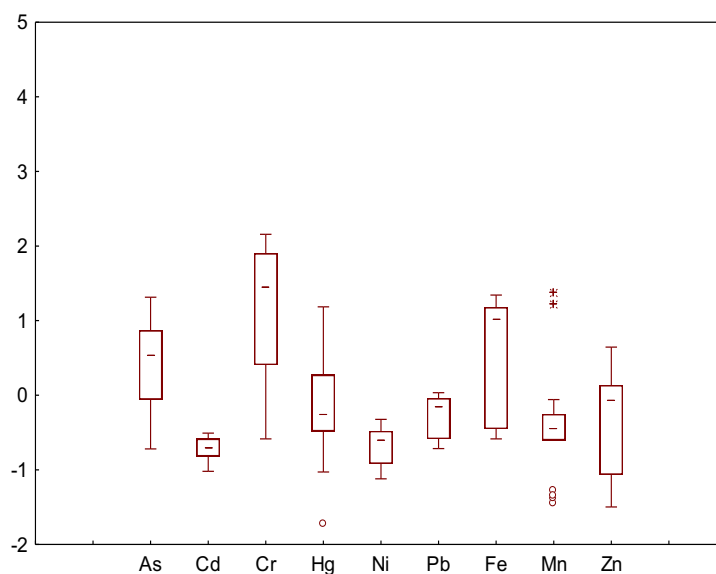


Fig. 32. Box-and-whisker plots degli indici calcolati per ogni metallo nella carota di sedimento CADI M5. Il quadratino centrale rappresenta la mediana dei risultati, mentre la base e la parte alta di ogni box sono, rispettivamente, il 25° e il 75° percentile. Le barre orizzontali superiore e inferiore rappresentano, il 5° e il 95° percentile dei dati

In Figura 32 sono riportati gli indici  $I_{geo}$  per As, Cd, Cr, Hg, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn calcolati per la carota CADI M5. Secondo quanto riportato da Muller (1979) il grado di contaminazione di un dato sedimento può essere suddiviso in sette classi sulla base dei valori di  $I_{geo}$  calcolati:  $I_{geo}$  Class 0:  $I_{geo} \leq 0$  (incontaminato);  $I_{geo}$  Class 1:  $I_{geo}$  0–1 (da incontaminato a moderatamente contaminato);  $I_{geo}$  Class 2:  $I_{geo}$  1–2 (moderatamente contaminato); Class 3:  $I_{geo}$  2–3 (da moderatamente a fortemente contaminato); Class 4:  $I_{geo}$  3–4 (fortemente contaminato); Class 5:  $I_{geo}$  4–5 (da fortemente a estremamente contaminato); Class 6:  $I_{geo}$  5–6 (estremamente contaminato).

Tutti i metalli considerati presentano valori medi di  $I_{geo}$  estremamente bassi, che rientrano nelle Classi 0 e 1. Fa eccezione il Cr: sebbene il valore di  $I_{geo}$  sia di  $\sim 1$  e rientri, quindi, nella Classe 1 (da incontaminato a moderatamente contaminato), l' $I_{geo}$  calcolato per le concentrazioni di Cr rilevate nello strato superficiale della carota (3-15 cm) risulta essere più alto, intorno a 2. Quindi, il sedimento passa da incontaminato a moderatamente contaminato per il Cr.

Sebbene l'equazione utilizzata per il calcolo dell' $I_{geo}$  differisca da quella dell'EF, i risultati di  $I_{geo}$  per i vari metalli sono confrontabili con quelli di EF. Entrambi gli indici,  $I_{geo}$  e EF, confermano un arricchimento del Cr lungo la carota CADI M5. L'arricchimento di questo metallo potrebbe essere ricollegato agli input antropici; la presenza di Cr nella biosfera è significativamente aumentata per l'impiego di fertilizzanti e di produzioni chimiche e metallurgiche.

## ***4.6. Confronto con dati di letteratura e Normativa Europea***

### ***4.6.1. Confronto con dati di letteratura***

I risultati ottenuti sono stati confrontati con dati di letteratura. Nella Tabella 12 si riporta il confronto della concentrazione di metalli analizzati a livello del Golfo di Taranto (Buccolieri et al., 2006), nella parte orientale del Mar Mediterraneo, a livello delle coste dell'Egitto (Khaled et al., 2009), nell'area industriale di Augusta in Sicilia (Di Leonardo et al., 2008), nell'isola di Cipro (zona Nord-Est del Mediterraneo) (Duman et al., 2012), nella baia di Izmir in Turchia (Aközcan e Görgün, 2013) e nel Golfo di Tunis, in Tunisia (Amor et al., 2019). I valori trovati nel Golfo di Taranto si riferiscono ad una profondità maggiore (circa 180 m) rispetto alla profondità della carota CADI M5. La concentrazione di Al è maggiore rispetto alla concentrazione media misurata in CADI M5 (Al  $428 \pm 347 \mu\text{mol/g}$ ). Tuttavia, data la variabilità con valori di Al che raggiungono i  $1037.3 \mu\text{mol/g}$  alla profondità di 8-10 cm possiamo dire che i dati raccolti in questo lavoro di tesi sono in accordo con quelli misurati nel Golfo di Taranto.

Le concentrazioni di Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn sono in linea con le concentrazioni trovate nella carota CADI M5.

Il confronto con i sedimenti nella parte orientale del Mar Mediterraneo si riferiscono ad una profondità compresa tra i 50-85 m. Le concentrazioni di Cr,

Ni, Pb e Zn sono simili a quelle trovate in CADI M5. La concentrazione di Cd è maggiore rispetto ai sedimenti del bacino Ionico; il motivo potrebbe essere dovuto al sito di campionamento, vicino alle coste egiziane, che risentono di una maggiore influenza e contaminazione antropica. Le concentrazioni di Fe e Mn sono inferiori rispetto a quelle della carota CADI M5, ciò potrebbe essere dovuto ad un sedimento di origine diversa rispetto a quello del Mar Ionio.

Di Leonardo et al., (2008), nell'area industriale di Augusta, nella costa est della Sicilia, hanno determinato il mercurio nei sedimenti in relazione alle caratteristiche del sedimento (TOC, materia organica, granulometria). Le concentrazioni di Hg rilevate da Di Leonardo et al., (2008) sono ampiamente superiori rispetto a quelle trovate in CADI M5. Questa differenza potrebbe essere legata alla presenza dell'area industriale della zona di Augusta.

Le concentrazioni di Cr, Ni, Pb e Mn trovate a Nord-est di Cipro, nella baia di Izmir e nel Golfo di Tunis da Duman et al., (2012), Aközcan e Görgün (2013), Amor et al., (2019) sono simili e confrontabili con le concentrazioni della carota M5. La stessa similarità si ritrova per la concentrazione di Zn, ad eccezione del Golfo di Tunis, in cui la concentrazione è leggermente superiore alla media trovata nei sedimenti del bacino Ionico.

Tab. 12. Confronto media e (SD) concentrazioni metalli (espressi come  $\mu\text{mol/g}$ )

	Al	As	Cd *	Cr	Hg *	Ni	Pb	Fe	Mn	Zn
CADI M5	428 (347)	0.22 (0.09)	2.4 (0.3)	1.2 (0.6)	0.15 (0.07)	0.8 (0.1)	0.04 (0.01)	521 (239)	24 (17)	1.1 (0.5)
Golfo di Taranto (Italia)	1437.9	-	-	1.59	0.9	0.9	0.3	494.5	12.34	1.5
Egitto	-	-	6.4	0.5	-	0.7	0.1	20.1	1.1	0.9
Augusta (Sicilia)	-	-	-	-	4.2	-	-	-	-	-
Cipro NE	-	-	-	0.6	-	1	0.02	-	12.6	0.6
Baia di Izmir (Turchia)	-	-	-	0.7	-	0.3	0.04	-	5.6	0.8
Golfo di Tunis (Tunisia)	-	-	-	0.7	-	0.6	0.3	-	-	3.6

\* Cd e Hg riportati in nmol/g

#### ***4.6.2. Standard di Qualità Ambientale***

La Direttiva Europea 2008/105/CE relativa a standard di qualità ambientale nel settore della politica delle acque, recepita in Italia con il Decreto Legislativo n. 219 del 10 Dicembre 2010 fissa Standard di Qualità Ambientale (SQA) in relazione a inquinanti prioritari e altri otto inquinanti. Tali sostanze comprendono i metalli (quali il cadmio, il piombo, il mercurio ed il nichel e i loro composti), il benzene, gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) nonché diversi pesticidi. Talune di queste sostanze prioritarie sono classificate come prioritarie pericolose (benzene, benzo(a) pirene, mercurio, cadmio, piombo).

Gli SQA della direttiva 2008/105/CE indicano i limiti per la concentrazione degli inquinanti riportati nell'acqua (o nel biota), cioè i valori soglia che non devono essere superati per raggiungere un BUONO STATO CHIMICO.

Gli Stati membri dell'UE devono garantire la conformità con gli SQA. Essi devono prendere misure per garantire che la concentrazione delle sostanze che tendono ad accumularsi nei sedimenti e/o nel biota non aumentino in maniera significativa.

La valutazione della qualità ambientale avviene mediante il confronto degli elementi chimici inquinanti con Standard di Qualità Ambientale (SQA) e/o le linee guida sulla qualità dei sedimenti definite dall'Agenzia per la Protezione Ambientale degli Stati Uniti (US EPA). I SQA per i sedimenti sono definiti



all'interno della normativa D.Lgs 172/2015 e selezionati in base all'analisi delle pressioni e degli impatti nelle acque, nei sedimenti e nel biota. Gli Standard di Qualità Ambientale sono espressi come valore medio annuo (SQA-MA). In considerazione della complessità della matrice sedimento è ammesso, ai fini della classificazione del buono stato chimico uno scostamento pari al 20% del valore riportato in tabella.

Nella Tabella 13 sono riportati i valori delle concentrazioni dei metalli trovate nella carota CADI M5 espressi in  $\mu\text{g/g}$ , in rapporto ai valori SQA e gli standard di qualità stabiliti dall'Agenzia per la Protezione Ambientale degli Stati Uniti (US EPA).

Dal confronto si può notare come le concentrazioni di Cd, Hg e Pb siano inferiori ai valori degli standard di qualità ambientale, indicando un'assenza di inquinamento da questi metalli nel bacino Ionico. Le concentrazioni di As e Ni sono leggermente superiori a quelle espresse in SQA e US EPA, indicando un sito moderatamente inquinato da questi metalli. L'elevata concentrazione di questi metalli potrebbe essere ricollegata alla diagenesi del sedimento poiché As e Ni tendono a precipitare insieme agli idrossidi di Mn. Il Cr presenta una concentrazione maggiore lungo la carota M5, questo è in linea con gli indici,  $I_{\text{geo}}$  e EF.

Tab. 13. Confronto concentrazione metalli CADIM5 con SQA e US EPA

Metallo	SQA ( $\mu\text{g/g}$ )	US EPA ( $\mu\text{g/g}$ )			CADIM5 ( $\mu\text{g/g}$ )
		Non inquinato	Moderatamente inquinato	Fortemente inquinato	
As	12	-	-	-	16.7
Cd	0.3	-	-	> 6	0.3
Cr	50	< 25	25 - 75	> 75	63.3
Hg	0.3	-	-	-	0.03
Ni	30	< 20	20 - 50	> 50	47.7
Pb	30	< 40	40 - 60	> 60	8.6

## 5. CONCLUSIONI

Gli elementi analizzati hanno permesso di individuare due particolari strati lungo il profilo verticale della carota CADI M5. Come si nota dai grafici, è presente un arricchimento superficiale; questo è dovuto alla presenza di maggiori quantità di minerali argillosi nello strato più superficiale.

In linea generale lo strato superficiale presenta una minore componente carbonatica, a favore della presenza di una maggiore componente organica e argillosa; questo andamento si riflette anche nei metalli. Questo è evidente soprattutto nei seguenti metalli: Al, Cr, Hg, Pb, Fe e Ni. Con i dati ottenuti si nota che la parte superiore presenta una composizione prevalentemente argillosa (abbondante Al) con una maggiore presenza di sostanza organica (abbondante TOC) mentre la parte profonda presenta una composizione prevalentemente carbonatica (abbondante carbonio inorganico). A questo si aggiunge un incremento a livello dell'interfaccia acqua-sedimento di Hg, Ni e As il cui accumulo potrebbe essere dovuto ad un processo di arricchimento superficiale conseguente a processi di diagenesi precoce oppure a un arricchimento di origine antropica che riguarda solo il primo cm di sedimento per la bassa velocità di sedimentazione dell'area del bacino Ionico profondo. Il Mn e il Ni presentano un arricchimento al limite tra i due strati e poco sotto

(Fe) dovuto alla diagenesi precoce, che porta un ricircolo degli elementi metallici all'interfaccia ossico-anossico.

L'analisi dei fattori di arricchimento, EF, e gli indici  $I_{geo}$  evidenziano valori bassi riguardo il contributo e la contaminazione dei metalli presenti nella carota CADI M5, e quindi ricollegabili ad un'origine naturale. Valori leggermente superiori sono stati osservati per Cr, indicando un sedimento moderatamente contaminato.

La valutazione della qualità ambientale indica un'assenza di inquinamento di Cd, Hg e Pb. Le concentrazioni di As, Cr e Ni sono superiori indicando un sito moderatamente inquinato da questi metalli. L'elevata concentrazione di As, Cr e Ni potrebbe essere ricollegata alla diagenesi del sedimento oppure a input antropici. Visti i risultati preliminari, al momento non siamo in grado di dare una spiegazione esauriente. Al momento non si registrano significativi apporti di origine antropica nel bacino Ionico.

## 6. BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

- Adamo, P., Arienzo, M., Imperato, M., Naimo, D., Nardi, G., Stanzione, D. (2005). Distribution and partition of heavy metals in surface and sub-surface sediments of Naples city port. *Chemosphere* 61, 800-809.
- Aközcan, S., & Uğur Görgün, A. (2013). Trace metal and radionuclide pollution in marine sediments of the Aegean Sea (Izmir Bay and Didim). *Environmental Earth Sciences*, 69(7), 2351–2355.
- Albanese, S., De Vivo, B., Lima, A., & Cicchella, D. (2007). Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 93(1), 21-34.
- Amor, R. ben, Yahyaoui, A., Abidi, M., Chouba, L., & Gueddari, M. (2019). Bioavailability and Assessment of Metal Contamination in Surface Sediments of Rades-Hamam Lif Coast, around Meliane River (Gulf of Tunis, Tunisia, Mediterranean Sea). *Journal of Chemistry*, 2019.
- 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.
- Berner, R. A. (1971). Principles of chemical sedimentology. McGraw-Hill Book Company. New York.
- Birth, G. (2003). A scheme for assessing human impacts on coastal aquatic environments using sediments. In: Woodcoffe, C. D., Furness, R. A. (Eds) Coastal GIS 2003. Wollongong University Papers in Center for Maritime Policy.
- Buccolieri, A., Buccolieri, G., Cardellicchio, N., Dell'Atti, A., di Leo, A., & Maci, A. (2006). Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Marine Chemistry*, 99(1–4), 227–235.

- Buffle J., De Vitre R. R. In: *Chemical and biological regulation of aquatic systems*. Lewis Publisher, London, 1994
- Buldini, P. L., Ricci, L., & Sharma, J. L. (2002). Recent applications of sample preparation techniques in food analysis. In *Journal of Chromatography A* (Vol. 975).
- 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. 313-340.
- Chen, C. F., Ju, Y. R., Chen, C. W., Dong, C. D. (2016). Vertical profile, contamination assessment, and source apportionment of heavy metals in sediment cores of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Chemosphere* 165, 67-79.
- Cognetti, G. (1992). Inquinamento e protezione del mare. *Com. Bioch. Phys.* 86, 267-272.
- Davoren, M., Ní Shúilleabháin, S., O'Halloran, J., Hartl, M. G. J., Sheehan, D., O'Brien, N. M., van Pelt, F. N. A. M., & Mothersill, C. (2005). A test battery approach for the ecotoxicological evaluation of estuarine sediments. *Ecotoxicology*, 14(7), 741–755.
- Di Leonardo, R., Bellanca, A., Angelone, M., Leonardi, M., & Neri, R. (2008). Impact of human activities on the central Mediterranean offshore: Evidence from Hg distribution in box-core sediments from the Ionian Sea. *Applied Geochemistry*, 23(12), 3756–3766.
- 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.

- Duman, M., Kucuksezgin, F., Atalar, M., & Akcali, B. (2012). Geochemistry of the Northern Cyprus (NE Mediterranean) shelf sediments: Implications for anthropogenic and lithogenic impact. *Marine Pollution Bulletin*, 64(10), 2245–2250.
- Edgar, P. J., Hursthouse, A. S., Matthews, J. E., & Davies, I. M. (2003). *An investigation of geochemical factors controlling the distribution of PCBs in intertidal sediments at a contamination hot spot, the Clyde Estuary*.
- Eggleton, J., & Thomas, K. v. (2004). A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. In *Environment International* (Vol. 30, Issue 7, pp. 973–980). Elsevier Ltd.
- Emelyanov, E. M., Shimkus, J. M. (1986). Geochemistry and sedimentology of the Mediterranean Sea. *Sedimentology and Petroleum Geology*. Imperial College, D. Reidel. Publishing Company, London.
- Florence, T. M., The Speciation of Trace Element in Waters. *Talanta*, 29 (1982) 345.
- Förstner, U., Westrich, B. (2005). Sediment dynamics and pollutant mobility in rivers. *J. Soils and Sediments* 5, 197-200.
- Froelich, P. N., Klinkhammer, G. P., Bender, M. L., Luedtke, N. A., Heath, G. R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., Maynard, V. (1979). Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 43, 1075-1090.
- Galuszka, A., Migaszewski, Z. M. (2019). Which metals and organic pollutants are the best signals of the Anthropocene? *Geophysical Research*. Vol. 21, 1-1.
- Gambrell, R. P., & William, H. P. (1988). The influence of redox potential on the environmental chemistry of contaminants in soils and sediments. *The Ecology and Management of Wetlands*. 319-333.

- Guven, D. E., Akinci, G. (2011). Comparison of acid digestion techniques to determine heavy metals in sediments and soil samples. *Gazi University Journal of Science*. 24(1), 29-34.
- 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, 131-146.
- Hein, J. R. (2016). *Marine Microfossils Plate Tectonics MANGANESE NODULES*.
- 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.
- ICH (2005). Harmonized tripartite guideline validation on analytical procedure: text and methodology . International Conference on harmonization Q2(R1) Genova, November 2005, 8-13.
- Illuminati, S., Annibaldi, A., Truzzi, C., Scarponi, G., 2016. Heavy metal distribution in organic and siliceous marine sponge tissues measured by square wave anodic stripping voltammetry. *Mar. Pollut. Bull.* 111.
- Khaled, A., & Ahdy, H. H. H. (2009). Heavy Metals Contamination in Sediments of the Western Part of Egyptian Mediterranean Sea. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 3(4), 3330–3336.
- King, A. J., Readman, J. W., & Zhou, J. L. (2004). Dynamic behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons in Brighton marina, UK. *Marine Pollution Bulletin*, 48(3–4), 229–239.
- Krom, M. D., Berner, R. A. (1980). Adsorption of phosphate in anoxic marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 25(5), 797-806.



- Lee, H. J., & Chough, S. K. (1989). Sediment distribution, dispersal and budget in the Yellow Sea. *Marine Geology*, 87(2-4), 195-205.
- Lewis, S. L., & Maslin, M. A. (2015). Defining the Anthropocene. In *Nature* (Vol. 519, Issue 7542, pp. 171–180). Nature Publishing Group.
- Lord, R. A., & Morgan, P. A. (2003). Metal contamination of active stream sediments in upper Weardale, Northern Pennine Orefield, UK.
- Maranho, LA, Garrido-Peréz, MC, DelValls, TA e Martí-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.
- Merrington, G., Alloway, B. J. (1994). The transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from two historic metalliferous mine sites in the U.K. *Applied Geochemistry*. 9, 677-687.
- Meyers, P. A. (1994). Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem. Geol.* 144, 289-302.
- Meyers, P. A., Silliman, J. E., Shaw, T. J. (1996). Effects of turbidity flows on organic matter accumulation, sulphate reduction, and methane generation in deep sea sediments on the Iberia Abyssal Plain. *Org. Geochem.* Vol. 25, 69-78.
- 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.
- Mota A. M., Simões Gonçalves M. L. *In element speciation in bioinorganic chemistry*. Caroli S.(ed), Wiley, New York, 1996, Vol. 135, Chap. 2, p.21.
- Muller, G. (1979). Schwermetalle in den sediments des Rheins-Veran-derngen seitt 1971. *Umschan* 79, 778-783.

- Muratli, J. M., McManus, J., Miz, A., Chase, Z. (2012). Dissolution of fluoride complexes following microwave-assisted hydrofluoric acid digestion of marine sediments. *Talanta* 89, 195-200.
- Nzihou, A., & Stanmore, B. (2013). The fate of heavy metals during combustion and gasification of contaminated biomass-A brief review. In *Journal of Hazardous Materials* (Vols. 256–257, pp. 56–66).
- Prahl, F. G., Ertel, J. R., Goñi, M. A., Sparrow, M. A., Eversmeyer, B. (1994). Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 58, 3048-3055.
- Pretty, J. N., Mason, C. F., Nedwell, D. B., Hine, R. E., Leaf, S., & Dils, R. (2003). Environmental costs of freshwater eutrophication in England and Wales. *Environmental Science and Technology*, 37(2), 201–208.
- Reddy, M. S., Basha, S., Sravan Kumar, V. G., Joshi, H. V., Ramachandraiah, G. (2004). Distribution, enrichment and accumulation of heavy metals on coastal sediments of Alang-Sosiya ship scrapping yard, India. *Mar. Pollut. Bull.* 48, 1055-1059.
- Ruddiman, W. F. (2013). The Anthropocene. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 41(1), 45-68.
- Salomons, W., deRooy, N. M., Kerdijk, H., & Bril, J. (1987). Sediments as a source for contaminants? *Hydrobiologia*, 149(1), 13-30.
- Sanei, H., Goodarzi, F. (2006). Relationship between organic matter and mercury in recent lake sediment: The physical-geochemical aspects. *Applied Geochemistry*. Vol. 21, 1900-1912.
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., Imboden, D. M. (1993) Diffusion limitation for Atrazine Biodegradation in soil. *Environmental Organic Chemistry*.
- 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. *Scienze*, 313(5790), 1072-1077.

- Simões Gonçalves M. L., Vilhena M. F., Sallis J. M. F., Romero J. M. C., Sampayo M. A. Uptake of lead and its influence in the alga *Selenastrum capricornutum printz*. *Talanta*, 38 (1991) 1111-8.
- Slomp, C. P., Epping, E. H., Helder, W., Raaphorst, W. V. (1996). A key role for iron-bound phosphorus in authigenic apatite formation in North Atlantic continental platform sediments. *Journal of Marine Research*. Vol. 54, 1179-1205.
- Smith, B. D., & Zeder, M. A. (2013). The onset of the Anthropocene. *Anthropocene*, 4, 8–13.
- Subramian, M. (2019). Humans versus Earth: the quest to define the Anthropocene *Nature*, 572(7768), 168-171.
- Sundbay, B., Gobeil, C., Norman, S., Mucci, A. (1992). The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnology and Oceanography*. Vol. 37, 1129-1145.
- Swindles, G. T., Watson, E., Turner, T. E., Galloway, J. M., Hadlari, T., Wheeler, J., & Bacon, K. L. (2015a). Spheroidal carbonaceous particles are a defining stratigraphic marker for the Anthropocene. *Scientific Reports*, 5.
- Swindles, G. T., Watson, E., Turner, T. E., Galloway, J. M., Hadlari, T., Wheeler, J., & Bacon, K. L. (2015b). Spheroidal carbonaceous particles are a defining stratigraphic marker for the Anthropocene. *Scientific Reports*, 5.
- Tchounwou, PB, Yedjou, CG, Patlotta, AK e Sutton, DJ (2012). Tossicità da metallic pesante e ambiente. *Tossicologia molecolare, clinica e ambientale*, 133-164.
- Tessier A., Turner D. R. In: *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*. Wiley, New York, 1995.
- Tessier e Campbell. (1988). *Comments on the Testing of the Accuracy of an Extraction Procedure for Determining the Partitioning of Trace Metals in Sediments* (Vol. 60). UTC.

- Ujiié, H. Hatakeyama, Y., Gu, X. X., Yamamoto, S., Ishiwatari, R., Maeda, L. (2001). Upward decrease of organic C/N ratios in the Okinawa Trough cores: proxy for tracing the post-glacial retreat of the continental shore line. *Palaeogeog. Palaeoclimatol. Palaeocol.* 165, 129-140.
- US Environmental Protection Agency (US EPA). (1998). EPA's contaminated sediment management strategy.
- 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.
- Warren, N., Allan, I. J., Carter, J. E., House, W. A., Parker, A. (2003). Pesticides and other micro-organic contaminants in freshwater sedimentary environments. *Applied Geochemistry* 18, 159-194.
- Waters, C. N., Fairchild, I. J., Mccarthy, F. M. G., Turney, C. S. M., Zalasiewicz, J., & Williams, M. (2018). How to date natural archives of the Anthropocene. In *Geology Today* (Vol. 34, Issue 5).
- Waters, C. N., Zalasiewicz, J., Summerhayes, C., Barnosky, A. D., Poirier, C., Gałuszka, A., Cearreta, A., Edgeworth, M., Ellis, E. C., Ellis, M., Jeandel, C., Leinfelder, R., McNeill, J. R., Richter, D. D. B., Steffen, W., Syvitski, J., Vidas, D., Wagnreich, M., Williams, M., ... Wolfe, A. P. (2016). The Anthropocene is functionally and stratigraphically distinct from the Holocene. In *Science* (Vol. 351, Issue 6269). American Association for the Advancement of Science.
- Wedepohl, K. H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol.59 n.7, 1217-1232.
- Weldeab, S., Emeis, K.-C., Hemleben, C., & Siebel, W. (2002). *Provenance of lithogenic surface sediments and pathways of riverine suspended matter in the Eastern Mediterranean Sea: evidence from  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios.*
- Woodhead, R. J., Lawà, R. J., & Matthiessenà, P. (1999). *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments Around England and Wales, and Their Possible Biological Significance.*

Zalasiewicz, J., Williams, M., Smith, A., Barry, T. L., Coe, A. L., Bown, P. R., Brenchley, P., Cantrill, D., Gale, A., Gibbard, P., Gregory, F. J., ... Stone, P. (2008). Are now living in the Anthropocene? *The Geological Society of America*. Vol. 18.

Zhang, C., Yu, Z. Gang, Zeng, G. Ming, Jiang, M., Yang, Z. Zhu, Cui, F., Zhu, M. Ying, Shen, L. Qing, & Hu, L. (2014). Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. In *Environment International* (Vol. 73, pp. 270–281). Elsevier Ltd.

European Commission, Marine Strategy Framework directive  
<http://ec.europa.eu/environment/marine/eu-coast-and-marine-policy/marinestrategy-framework-directive/>

Gazzetta Ufficiale, Direttiva Europea 2008/105/CE (SQA)  
<https://www.gazzettaufficiale.it/>

ISMAR-CNR, Istituto di Scienze Marine  
<http://www.ismar.cnr.it>

ISPRA Ambiente, Standard di qualità dei sedimenti  
<https://www.isprambiente.gov.it/it>

US EPA, Environmental Quality Standards  
<https://www.epa.gov>