

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

**DOTTORATO DI RICERCA IN
SCIENZE DELLA TERRA**

Ciclo XXVII

**Settore Concorsuale di afferenza: 04/A1
Settore Scientifico disciplinare: GEO/08**

**L'influenza della sostanza organica nei processi di diagenesi
precoce nei sedimenti del Mar Adriatico e Ionio**

Presentata da: Gabriella Bartholini

Coordinatore Dottorato

Prof. Jo De Waele

Relatore

Prof. Bruno Capaccioni

Dott. Federico Spagnoli

Esame finale anno 2015

Indice

I. Premessa ed obiettivi della ricerca	pag. 4
II. Introduzione	
2.1 Il ruolo dei sedimenti: l'interfaccia acqua-sedimento	6
2.2. Biogeochimica dei sedimenti marini	8
2.2.1 Natura ed origine della sostanza organica	9
2.3. Diagenesi precoce	11
2.4. I parametri che influenzano l'efficienza di preservazione della materia organica nei sedimenti marini	17
2.5 Carbonati marini e diagenesi precoce	21
III. Area di studio	
3.1. Inquadramento generale del Mare Adriatico e del Mar Ionio	24
3.2 Il Mare Adriatico	25
3.3. Condizioni idrodinamiche del bacino Adriatico	28
3.4. Dinamica sedimentaria dell'Adriatico	35
3.5. Il Mar Ionio	38
3.6. Apporti sedimentari e distribuzione tessiturale regionale dei sedimenti superficiali nel Mar Ionio	41
3.7. Idrodinamica	43
IV. Materiali e metodi	
4.1 Metodi di campionamento	46
4.2. Trattamento e conservazione dei campioni	48
4.2.1 Operazioni a bordo	48
4.3 Determinazione analitiche delle acque	50
4.4 Metodologie analitiche della fase solida	51
V. Risultati e discussioni	
5.1. Condizioni ambientali durante la campionatura	52
5.2 Composizione della fase solida.	54

5.3 Distribuzione dei parametri chimici: pH e potenziale di ossido-riduzione (Eh)	62
5.4 Distribuzione dei parametri chimici nelle acque interstiziali	66
5.4.1. Accettori di elettroni: Ossigeno e Nitrati	66
5.4.2 Accettori di elettroni : Ferro e Manganese	64
5.4.3 Prodotti di degradazione della sostanza organica: NH ₄ e DIC	75
5.4.4. Prodotti di degradazione della sostanza organica: PO ₄	80
5.4.5 Alcalinità	82
5. 4.6 Altri effetti: Silice disciolta	86
5.5. Quadro diagenetico generale	88
5.6. Calcolo dei flussi all'interfaccia acqua-sedimento	90
VI. Conclusioni	101
Bibliografia	104

Capitolo I

1. Premessa ed obiettivi della ricerca

Negli ultimi decenni, l'interesse per la comprensione dei processi riguardanti cambiamenti naturali e antropici, che governano la biogeochimica dei sedimenti, è cresciuto, sia per ragioni applicative che teoriche.

E' ormai noto che l'attuale e il futuro rilascio di CO₂ in atmosfera porterà ad una diminuzione del pH e della solubilità del carbonato di Calcio negli ecosistemi marini (Denman et al., 2007; Doney et al., 2009; IPCC, 2013; Giani et al., 2012). L'attesa acidificazione degli oceani potrebbe avere ripercussioni sulle comunità di organismi che calcificano (Brewer and Hester, 2009; Doney et al., 2009; Feely et al., 2009), quindi sui flussi di carbonato ai sedimenti, influenzando la geochimica dei sedimenti. Ancora, il DIC (CO₂ + HCO₃⁻ + CO₃²⁻) è il maggiore prodotto metabolico della respirazione microbica, e la sua quantificazione nei sedimenti marini è di cruciale importanza per comprendere le attività metaboliche del comparto marino sedimentario (D'Hondt et al., 2004; D'Hondt et al., 2009; Juancho Movilla et al., 2012) e il suo ruolo nei processi di dissoluzione dei carbonati all'interfaccia acqua-sedimento (Berelson et al., 1998; Hammond et al., 1999; Jancke et al., 1994, 1997, 2004; Gehlen et al., 2007).

Alcune ipotesi sugli effetti di un aumento di DIC sul ciclo del Carbonio negli oceani sono state formulate (Caldeira and Wickett, 2003; Orr et al., 2009; Tans, 2009; Hayley et al., 2013) ma, data la molteplicità delle variabili in gioco, molte discussioni rimangono tutt'ora aperte. Diminuzione del pH, variazione nella concentrazione degli ioni carbonato e nel bilancio del carbonio organico sul fondo degli oceani (Armstrong et al., 2002; Klaas & Archer 2002; Passow, 2004; Hayley et al., 2013), apportando modifiche anche nel rapporto C/N, nonché variazioni nelle speciazioni degli elementi maggiori e minori sia nella colonna d'acqua che sul fondo degli oceani, con ovvie ripercussioni sulla componente biotica sono alcune delle potenziali implicazioni all'aumento di CO₂ in ambiente marino (Ries et al., 2006; Iglesias-Rodriguez et al., 2008; Scott et al., 2008).

Nell'ambito del Mediterraneo, aumenti di Alcalinità sono stati registrati, dal 1995 al 2011, nella colonna d'acqua (Touratier and Goyet, 2009; Louanchi et al., 2009; Geri et al., 2014). Gli *inputs* maggiori sono rappresentati dai fiumi e dal Mar Nero, mentre i principali *outputs* sono ascrivibili alla sedimentazione di Carbonato di Calcio e alle correnti provenienti dall'Oceano Atlantico (Schneider et al., 2007; Solidoro et al., 2014). Le maggiori concentrazioni di Alcalinità (>2600 μmol kg⁻¹) si hanno nel bacino orientale, dato che la Modified Atlantic Water (MAW), che caratterizza

gli strati superficiali del Mediterraneo, è caratterizzata da bassi valori di alcalinità. Un *trend* opposto si registra per il DIC (Carbonio Inorganico Disciolto), con le più alte concentrazioni registrate nel bacino Occidentale, specie nelle acque profonde, dove un aumento di CO₂ potrebbe essere una conseguenza delle attività di respirazione e di decomposizione della sostanza organica all'interfaccia acqua-sedimento (Touratier et al., 2011).

I cicli biogeochimici della sostanza organica e dei nutrienti sono fortemente influenzati dai processi che avvengono nei sedimenti, dove le componenti presenti nella fase disciolta possono diffondere verso la sovrastante colonna d'acqua. Lo studio dei processi biogeochimici che avvengono all'interfaccia acqua-sedimento, quindi, riveste grande importanza per comprendere quali fattori ambientali siano responsabili di un eventuale modifica nel bilancio del carbonio organico e di altri elementi maggiori o minori e può fornire una indicazione su quali siano le aree più sensibili a tali processi.

Nel 2006 è iniziato un progetto di ricerca CaDI per lo studio dei processi di dissoluzione e precipitazione dei carbonati nel Mediterraneo centrale. Il progetto, finanziato dal ISMAR-CNR, Sezione di Ancona, ha coinvolto numerosi partner scientifici nazionali (Università degli Studi di Bari, Università Politecnica delle Marche, Università degli Studi di Ravenna, Università degli Studi di Trieste). L'attività di ricerca si proponeva di comprendere i processi che controllano il ciclo del Carbonio all'interfaccia acqua-sedimento e di stimare le reazioni che regolano i processi di dissoluzione precipitazione del CaCO₃ in ambiente marino di piattaforma, di scarpata e di piana abissale.

All'interno del progetto CADI, alcuni degli aspetti indagati sono stati: lo studio dei processi di diagenesi precoce, la determinazione dei flussi all'interfaccia acqua-sedimento di nutrienti e di Carbonio Inorganico Disciolto (DIC), la definizione degli ambienti diagenetici che generano tali flussi bentici anche, grazie, all'applicazione di modelli matematici, e i risultati sono stati l'oggetto della presente tesi di dottorato.

In questo modo sono stati compresi i meccanismi che guidano la mineralizzazione della sostanza organica, che regolano lo stretto rapporto tra il comparto bentico e quello pelagico in differenti ambienti marini e che possono influenzare il ciclo del carbonio all'interfaccia acqua-sedimento. Infine, avvalendoci di studi pregressi, si è potuto osservare la variabilità temporale dei cicli biogeochimici nel bacino adriatico e ionico.

Capitolo II

Introduzione

2. 1. Il ruolo dei sedimenti : l' interfaccia acqua-sedimento

Ad eccezione dei sedimenti costieri influenzati, in casi particolari, dall'efflusso di acque sotterranee dolci o da eventuali sorgenti idrotermali, l'acqua che satura le porosità dei sedimenti marini proviene dalla colonna d'acqua sovrastante, intrappolata al loro interno col procedere della sedimentazione, e costituisce le cosiddette acque interstiziali (Chester, 1990). Il complesso sedimento-acque interstiziali è sede di intense attività chimiche, fisiche e biologiche, che possono portare alla formazione di fasi minerali nuove od alterate ed a cambiamenti nella composizione delle acque stesse. Tali processi determinano la presenza di elevati gradienti di concentrazione dei soluti nelle acque interstiziali, rispetto alla colonna d'acqua sovrastante, e di conseguenza, essi, fatti salvi i processi di irrigazione, immobilizzazione dovuti all'adsorbimento su o alla precipitazione con fasi solide autigeniche, possono diffondere verso la sovrastante colonna d'acqua (Berner, 1980). Per questo motivo, i cicli biogeochimici che avvengono nel sedimento influenzano il destino dei soluti all'interno dell'intero comparto acquatico, siano essi elementi maggiori o in traccia, sostanza organica o contaminanti.

L'interfaccia acqua-sedimento costituisce il limite superiore tra la colonna d'acqua e il sedimento. Associati a tale discontinuità chimico-fisica vi sono consistenti gradienti di densità, composizione delle fasi disciolta e particellata, attività delle specie chimiche, pH, potenziali redox e attività biologica. Essa rappresenta, frequentemente, il sito preferenziale per l'associazione tra i cicli geochimici di molti elementi e i sistemi biologici. Questo accoppiamento contribuisce al riciclo degli elementi momentaneamente immobilizzati nella fase solida che, di conseguenza, possono essere restituiti alla sovrastante colonna d'acqua (Chester, 1990).

Problemi ambientali sempre più pressanti, come i tassi di trasferimento di contaminanti in ambiente acquatico o la crescente concentrazione della CO₂ in atmosfera e in ambiente marino, necessitano di maggiore comprensione sia dei processi che li causano che nell'entità dei fenomeni causati. L'analisi dei processi biogeochimici diventa, quindi, una chiave importante nelle questioni di pubblico interesse.

I cicli biogeochimici descrivono il movimento di un elemento o di una specie chimica tra e all'interno degli ambienti (terrestre, marino e atmosferico) dando luogo a trasferimenti di materia e di energia. L'analisi di tali processi in ambiente marino, e in particolare, all'interfaccia acqua-sedimento permette di comprendere i cicli del carbonio, dell'azoto e altri elementi nei sedimenti e il

loro legame con la colonna d'acqua sovrastante. I sedimenti superficiali, infatti, giocano un ruolo cruciale nei processi che coinvolgono sia il comparto sedimentario che quello pelagico, dal momento che costituiscono il luogo dove il materiale algale, originariamente prodotto nella zona fotica, si accumula e si degrada a diossido di carbonio, nutrienti e altri metaboliti, che sono poi trasportati alla colonna d'acqua. Quindi, è possibile affermare che i primi centimetri di sedimento formano una "interfaccia attiva" che filtra e distorce i segnali provenienti dalla colonna d'acqua sovrastante prima che questi vengano seppelliti e preservati negli strati profondi di sedimenti. La comprensione di questa "finestra attiva" potrebbe essere di rilevante aiuto nell'interpretazione della storia dei sedimenti nell'ambito di studi paleogeochimici e climatici.

Tra le varie reazioni che rendono di cruciale importanza i primi centimetri di sedimento vi sono le interazioni tra fase solida e liquida, esse, regolando la presenza/assenza delle specie chimiche disciolte determinano la loro biodisponibilità

Vari sono i processi che permettono associazioni tra le due fasi, quali:

- adsorbimento fisico
- assorbimento chimico e/o per scambio ionico;
- interazioni idrofobiche sulla superficie delle particelle;
- coprecipitazione con rivestimenti di ossidi ed idrossidi di ferro e manganese o con altri minerali autigeni;
- flocculazione di colloidali organici ed inorganici che si formano durante il mescolamento acqua dolce-acqua salata;

L'adsorbimento fisico è causato da reazioni che si verificano tra la superficie esterna delle particelle e le specie ioniche disciolte nell'acqua attraverso l'instaurarsi di forze elettrostatiche di Van der Waals (Holtan et al., 1988). La capacità di adsorbimento di un sedimento è fortemente influenzata dalla sua composizione mineralogica.

L'assorbimento chimico è caratterizzato dalla formazione di associazioni chimiche tra ioni e molecole della soluzione e la superficie delle particelle, mentre lo scambio ionico è caratterizzato dallo scambio tra le cariche libere presenti sulla superficie del reticolo cristallino e gli ioni presenti nella soluzione acquosa. E' importante osservare che i processi di assorbimento dei metalli dipendono fortemente dalle variazioni di pH: una variazione di 1-2 unità di pH possono, infatti, far aumentare l'assorbimento da 0% a 100% (Benjamin and Lachie, 1982, Bourg, 1986). Piccole variazioni di pH, come quelle che possono verificarsi negli estuari o all'interfaccia acqua-sedimento, possono causare una marcata variazione nell'assorbimento di metalli, tenendo comunque presente che ogni metallo presenta una specifica curva di assorbimento.

Le interazioni idrofobiche si hanno in presenza di sostanze non polari cioè incapaci di reagire elettrochimicamente con altre sostanze. Queste specie chimiche hanno una bassa solubilità ed una elevata affinità per i limiti di fase, di conseguenza esse tendono a disporsi in ambiente acquatico sia all'interfaccia acqua-aria, formando una sottile pellicola che, in taluni casi, può limitare e/o ostacolare lo scambio di ossigeno, che sulla superficie del solido. La maggior parte di queste sostanze è costituita da idrocarburi alogenati (PCB, DDT, DDE: Farrington, 1980).

La precipitazione di Ferro e Manganese sotto forma di ossidi più o meno idrati è particolarmente importante nella dinamica riguardante l'associazione tra particolato e sostanze inquinanti, infatti in ambienti con bassi pH e Eh il ferro e il manganese bivalenti tendono ad essere solubilizzati mentre ad alti valori di pH ed Eh le relative specie ossidate tendono a precipitare sotto forma di ossidi più o meno idrati (De Laune et al, 1981). In queste reazioni di dissoluzione/ precipitazione possono essere coinvolti una gran quantità di sostanze inquinanti ed elementi in traccia (Murray, 1979).

Un sito preferenziale per la deposizione degli ossidi di manganese è la superficie degli minerali carbonatici dove è presente una microzona ad alto pH (Lee, 1975). Le variazioni di pH ed Eh, che possono verificarsi all'interfaccia tra colonna d'acqua ossigenata e sedimento anossico, possono provocare un ciclo continuo tra fase solubile ed insolubile (Lee, 1975).

La flocculazione consiste in una aggregazione delle particelle colloidali sospese in aggregati di dimensioni maggiori causata dalla maggiore concentrazione di elettroliti. I colloidali sono particelle, organiche o inorganiche, dotate di carica e di una elevata superficie specifica. I colloidali organici presentano una notevole affinità per i metalli e per altre sostanze inquinanti esercitando così un considerevole controllo sul loro trasporto, mobilizzazione ed accumulo (Reuter and Perdue, 1977). Tale capacità è dovuta alla loro composizione, per circa il 60-70% costituita da acidi umici, che rilasciando ioni H^+ rendono possibili le interazioni con i cationi metallici formando dei complessi organometallici per assorbimento fisico, chimico e per scambio ionico, (il 30-40% è rappresentato da polipeptidi, polisaccaridi, carboidrati e proteine tutti elementi altamente degradabili). La carica dei colloidali inorganici è invece dovuta a dei legami liberi sulla superficie del cristallo, ad imperfezioni reticolari, e sostituzioni isomorfe interne alla struttura cristallina e ad assorbimento ionico (Stumm and Morgan, 1981), essa dipende fortemente dal pH, a bassi valori corrispondono cariche positive mentre a valori elevati quelle negative, per bilanciare queste cariche le particelle positive tendono ad assorbire i cationi metallici.

2.2. Biogeochimica dei sedimenti marini

L'ecosistema marino viene genericamente suddiviso in due comparti: da un lato il dominio

pelagico, dall'altro quello bentonico. I due domini, strettamente correlati tra di loro, sono ulteriormente suddivisi in quattro comparti di natura "abiotica". Il particolato in sospensione ed il sedimento ne rappresentano la fase solida, mentre la fase disciolta, sia lungo la colonna d'acqua che nel sedimento (acque interstiziali), è operativamente rappresentata dalla frazione non trattenuta da un filtro, il cui diametro dei pori è pari a 0,45 µm. Tra le componenti associate al particolato in sospensione e quelle in fase disciolta avvengono processi di adsorbimento/desorbimento, dissoluzione e coprecipitazione, il cui risultato finale è funzione delle caratteristiche chimico-fisiche del sistema (pH, temperatura, salinità, condizioni redox). Il particolato ed i sedimenti, invece, sono strettamente interconnessi tra loro attraverso i processi di sedimentazione ed erosione.

Negli ambienti acquatici, il materiale (organico ed inorganico) sedimentato al fondo viene progressivamente seppellito dal materiale in via di sedimentazione. Tale processo avviene ad una velocità piuttosto variabile, essendo in relazione alle caratteristiche dell'ambiente sedimentario. La velocità di sedimentazione, infatti, può variare dai millimetri in migliaia d'anni osservati sui fondali oceanici, ai pochi millimetri all'anno in laghi, estuari ed ambienti marini costieri, fino ai centimetri all'anno in prossimità dei delta fluviali (Chester, 1990).

Molti degli importanti processi chimico-fisici che hanno luogo nei sedimenti marini avvengono durante la cosiddetta diagenesi precoce, ovvero l'insieme dei processi post-deposizionali che sono in varia misura associati alla degradazione della sostanza organica nei primi centimetri di sedimento.

Con il termine di "sostanza organica associata al sedimento" si indica comunemente un gruppo eterogeneo di composti che differiscono tra di loro sia per l'origine che per le caratteristiche chimico-fisiche. La presenza di idrocarburi, acidi grassi e loro derivati, aminoacidi, peptidi, basi azotate, carboidrati, idrocarburi aromatici, polimeri naturali quali cellulosa, chitina e lignina e sostanze umiche, evidenzia la complessità della composizione relativa della sostanza organica (Romankevitch et al., 1984).

2.2.1. Natura ed origine della sostanza organica

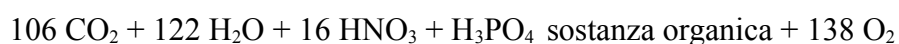
La maggior parte della sostanza organica sequestrata dai sedimenti marini deriva dalla biosintesi degli organismi presenti negli strati più superficiali della colonna d'acqua (zona epipelagica) e trasportata al fondo come sostanza organica particellata (POM, Particulate Organic Matter). Il POM è composto da una grande varietà di materiali che comprendono escreti aggregati tra di loro, organismi vivi e tessuti di organismi morti. Di notevole importanza per quanto riguarda la composizione della sostanza organica sedimentata, è il tempo di residenza del POM nella colonna d'acqua. Tempi

brevi permettono una migliore preservazione delle frazioni labili e, di conseguenza, il materiale depositatosi è altamente biodisponibile per l'attività degradativa della comunità batterica, il che si traduce in processi di diagenesi precoce più intensi (Westrich and Berner, 1984).

Le particelle organiche che affondano lungo la colonna d'acqua oceanica sono continuamente alterate dagli eterotrofi mesopelagici e batopelagici; di conseguenza, solo un'esigua quantità del materiale biogenico originatosi nella zona eufotica raggiunge il fondo marino. La composizione di questo detrito, inoltre, è alterata rispetto a quella originale: i composti labili sono stati preferenzialmente rimossi, mentre quelli refrattari sono stati, di conseguenza, concentrati. Il materiale che raggiunge il fondo viene ulteriormente trasformato dagli eterotrofi bentonici e solamente una piccola quantità del POM viene seppellita nel sedimento. Negli ambienti marini costieri, si evidenzia una maggiore complessità del sistema, dovuta essenzialmente alla sovrapposizione tra la sostanza organica naturalmente presente nei sedimenti (autoctona) e quella introdotta in seguito agli apporti terrigeni (alloctona). Tali apporti derivano essenzialmente dal trasporto solido associato alle acque continentali, al dilavamento dei terreni ed alla deposizione del particolato atmosferico.

Dal momento che il fitoplancton costituisce la fonte più abbondante di produzione primaria in ambiente marino, esso rappresenta anche la sorgente principale di sostanza organica.

Nel fitoplancton marino, il rapporto Carbonio (C) : Azoto (N) : Fosforo (P) è all'incirca pari a 106:16:1 (Redfield, 1963). Da questo rapporto atomico, detto di Redfield-Richards, la composizione della cellula fitoplanctonica può essere rappresentata mediante la seguente formula empirica: $C_{106}(H_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4$ (sostanza organica). Di conseguenza, in modo estremamente schematico, il processo fotosintetico che porta alla biosintesi di materiale organico a partire da composti inorganici può essere scritto come:



Questa reazione evidenzia come, in aggiunta ad anidride carbonica ed acqua, il fitoplancton necessita anche di azoto e fosforo inorganici disciolti per portare a termine il processo fotosintetico. Dal momento che la loro concentrazione in acqua di mare è relativamente bassa, azoto e fosforo inorganici sono in genere considerati i reagenti limitanti della fotosintesi (Boldrin et al, 2002; Vanucci et al, 2010; Chiaudan e Vichi, 1987). La loro aggiunta stimola la crescita vegetale e per questo motivo vengono definiti anche nutrienti. L'equazione precedentemente proposta per il processo fotosintetico rappresenta unicamente la stechiometria della reazione, poiché le specie chimiche effettivamente assimilate dal fitoplancton sono in realtà molto variabili e complesse. I diversi processi metabolici verranno approfonditamente descritti nei successivi capitoli.

2.3. Diagenesi precoce

Circa il 90% della materia organica esistente nella zona eufotica degli oceani è degradata nella colonna d'acqua, del rimanente 10% di sostanza organica che raggiunge il fondo solo un decimo sfugge ai processi ossidativi e viene accumulata (Chester, 1990). La degradazione della materia organica che raggiunge i sedimenti oceanici guida le reazioni che controllano la diagenesi precoce e i flussi bentici (Froelich et al., 1979, Berner, 1980). Il nome “diagenesi precoce” viene, comunemente usato per indicare tutte le trasformazioni che avvengono nei primi strati di sedimento acquatico dopo la loro deposizione dalla colonna d'acqua, Berner (1980), infatti, definì per processi di diagenesi precoce quell'insieme di reazioni che comportano delle variazioni nelle proprietà biogeochimiche e chimico-fisiche del sedimento nei suoi primi centimetri. Le trasformazioni diagenetiche includono una complessa combinazione di processi di trasporto fisico, tali come compattazione, diffusione molecolare e idrodinamica, dispersione indotta dal moto ondoso e alterazioni chimiche centrate sulla degradazione della materia organica, nonché complesse reazioni secondarie guidate dai processi di mineralizzazione e trasformazioni biologiche dovute alla attività di organismi bentonici.

Le molecole di materia organica vengono ossidate per ridurre l'energia libera del sistema. Gli ossidanti accettano elettroni dalla materia organica durante le reazioni di ossidazione (Stumm and Morgan, 1981). Gli accettori di elettroni più importanti in termini di abbondanza nel sistema ambientale sono O_2 , NO_3^- , $Mn(IV)$, $Fe(III)$, SO_4^{2-} , e la materia organica stessa durante la fermentazione (tab 2.1).

Il principale agente ossidante è l'ossigeno, ma al di sotto dei primi mm di sedimento generalmente si è in condizioni anossiche, specie in aree ad alta sedimentazione, in questo caso, specie ossidanti come NO_3 , Mn_xO_y , Fe_xO_y , SO_4 e C costituiscono gli accettori terminali di elettroni. Le reazioni di ossidazione causano il rilascio di nutrienti (NH_3 , PO_4 , CO_2) (tab. 2.1) nelle acque interstiziali e quindi nella colonna d'acqua, dando luogo a *flussi bentici* verso la colonna d'acqua, in questo caso, i sedimenti costituiscono una *source* di nutrienti, alternativamente i nutrienti possono riprecipitare, e i sedimenti si comportano come *sink* di nutrienti.

Tra gli elementi che possono dar luogo a precipitazione, grande rilevanza va data alle trasformazioni del Fe e del Mn, considerati processi chiave nella biogeochimica marina (Van Cappellen e Wang, 1996; Froelich et al., 1979; Krom e Berner, 1981).-

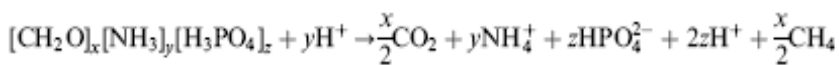
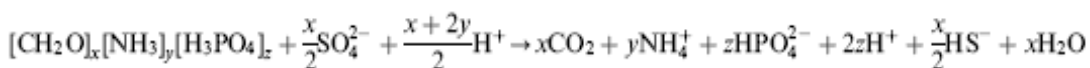
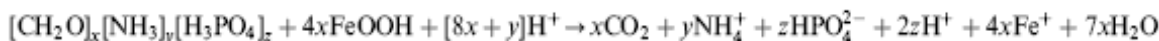
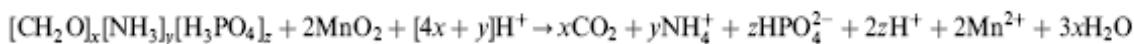
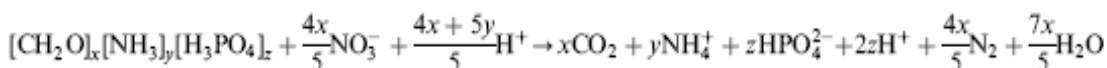
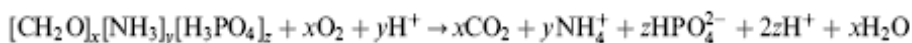
Gli ossidi e gli idrossidi di Fe e Mn vengono dissolti in ambiente anossico attraverso processi di riduzione. Fe (II) e Mn (II), prodotti in ambiente anaerobico, possono essere adsorbiti su particelle, (co)precipitare come solfuri, carbonati, e fosfati autigenici, o essere trasportati verso l'interfaccia

acqua-sedimento, attraverso processi di diffusione o irrigazione, dove la presenza di O₂ tende a farli precipitare nuovamente come ossidi-idrossidi, creando quindi le condizioni perché un nuovo ciclo di riduzione-ossidazione prenda luogo. Altre reazioni (tab 2.2) di riduzione coinvolgono il Fe e il Mn, ad esempio, il Mn può essere ridotto dagli ossidi di Fe, o ancora, Fe_xO_y e Mn_xO_y possono essere ridotti da solfuri.

Berner (1981) ha stabilito le seguenti zone diagenetiche in funzione della profondità (fig. 2.1): (i) Ambiente ossico, dove le acque interstiziali contengono misurabili concentrazioni di ossigeno, la quantità di carbonio organico preservato dipende dalla quantità di materia organica che raggiunge i fondali marini e dallo spessore dello strato ossico; (ii) Ambiente anossico, dove non si hanno misurabili concentrazioni di ossigeno e la diagenesi procede attraverso gli ossidanti secondari.

Tabella 2.1. Reazioni di mineralizzazione della sostanza organica. Da Meysman et al, 2003

Mineralization reactions of organic matter



L'ambiente anossico a sua volta può essere distinto in (a) ambiente subossico non sulfidico, dove le acque non contengono concentrazioni misurabili di solfuri, e la degradazione della sostanza organica avviene utilizzando nitrati, ossidi e idrossidi di Mn e ossidi ed idrossidi di Fe; (b) ambiente sulfidico, dove H₂S e HS⁻ sono i prodotti della riduzione batterica dei solfati, generalmente quantità apprezzabili di H₂S e HS sono presenti in corrispondenza di una discreta quantità di materia organica, in quanto la sua concentrazione è funzione della quantità di materia organica che non ha

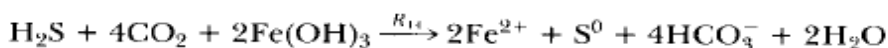
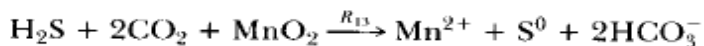
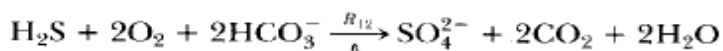
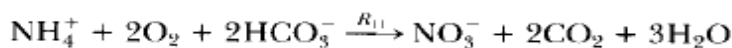
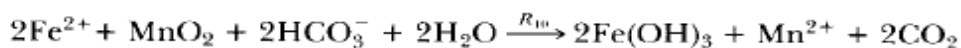
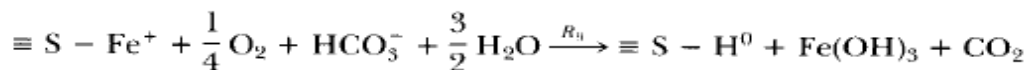
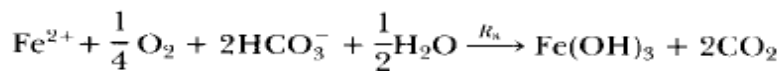
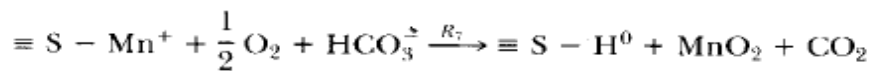
subito degradazione nello strato precedente; (c) l'ambiente metanico non sulfidico, dove le acque interstiziali contengono metano disciolto, questo ambiente si trova al di sotto dei livelli di esaurimento dei solfati per la presenza di misurabili quantità di carbonio organico ancora non ossidate.

Predizioni quantitative e spiegazioni dei processi biogeochimici nei sedimenti superficiali vengono fornite dai modelli matematici che forniscono una descrizione integrata del trasporto dei vari elementi in ambiente sedimentario (Van Cappellen e Wang, 1996, Boudreau, 1996, Berner 1981).

La successione diagenetica teorica può essere modificata in seguito a cambiamenti delle condizioni redox del sedimento, connessi alla presenza di strutture particolari quali, ad esempio, nicchie di riduzione (riscontrabili anche in superficie) oppure cavità e gallerie in grado di favorire la migrazione, anche in profondità, delle acque di fondo generalmente ricche in ossigeno.

Tabella 2.2. Reazioni secondarie di mineralizzazione della sostanza organica. Da Van Cappellen and Wang, 1996

Secondary redox reactions:



Il processo diagenetico regionalmente e temporalmente dominante, dipende essenzialmente dalla disponibilità di materia organica e dalle condizioni geochimiche all'interfaccia acqua/sedimento; non sempre l'ossigeno si dimostra essere l'ossidante dominante e ciò si verifica,

ad esempio, quando l'acqua di fondo risulta impoverita in ossigeno disciolto, con possibilità di formazione di cosiddette oxygen-minimum zones (OMZs), oppure quando i sedimenti sono permanentemente ricoperti da acqua anossica, in questi casi, la materia organica sarà, quasi esclusivamente mineralizzata da solforiduzione.

In bibliografia (Thamdrup and Dalsgaard, 2000) è riportata l'importanza dei batteri manganesiferi e della riduzione del ferro sulla mineralizzazione della materia organica in sedimenti di margine continentale; gli autori evidenziano come i contributi del ferro nell'ossidazione del carbonio organico possano variare da valori appena rilevabili, per esempio nelle OMZs dove la riduzione del ferro è per lo più associata all'ossidazione dei solfuri ridotti, a valori superiori al 50%, con una media del 17% in ambienti subossici.

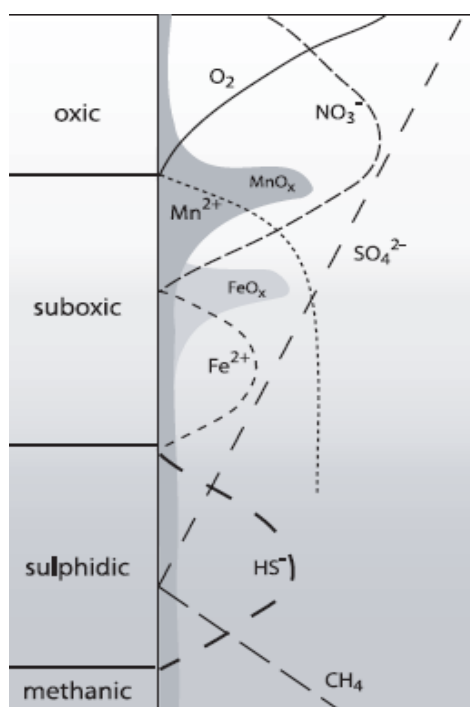


Figura 2.1. Zonazione diagenetica secondo Berner (1981) (a sinistra), includendo uno schematico profili degli ossidanti coinvolti nelle acque interstiziali (a destra).

Il ferro appare, quindi, strettamente legato ai solfuri, come dimostrato dal fatto che, in condizioni sedimentarie anossiche, i suoi ossidi-idrossidi reagiscono rapidamente con l'acido solfidrico (H₂S) che è rilasciato nella riduzione dei solfati, per formare eventualmente pirite (Berner, 1984; Canfield et al., 1993). Gli ossidi di manganese ricoprono, invece, un ruolo meno importante nella degradazione della sostanza organica e solo nel caso in cui i sedimenti siano estremamente arricchiti in tal elemento, la riduzione degli ossidi di manganese, mediata da specifici batteri, può incrementare la sua importanza nel corso della diagenesi precoce della materia organica (Thamdrup,

2000). Bisogna, inoltre, aggiungere come l'accertata influenza degli organismi (bioturbazione) sui tassi di scambio dei componenti dissolti, e di conseguenza sulle dinamiche di decomposizione, sia spesso difficile da quantificare (Haese, 2000); tale aspetto ha sviluppi più importanti di quanto si possa immaginare, dato che osservazioni recenti hanno evidenziato come l'efficienza della riduzione di ferro e manganese sia fortemente condizionata proprio dall'attività animale (Thamdrup, 2000). Vi sono, poi, dei problemi che potremmo definire di natura pratica, come il tentare di estendere dati ottenuti su una ristretta porzione di sedimento (es. misure in situ di profili di concentrazione delle acque interstiziali, al fine di notare le variazioni nel contenuto di certi elementi, in base alla profondità d'indagine) all'intero deposito di un certo ambiente oceanico. La gran complessità dei sistemi marini rende difficile, la quantificazione del contributo dei singoli accettori d'elettroni all'ossidazione del carbonio organico (Hammond, 1999, Berelson 1998). Attualmente, in ogni modo, sappiamo che nella colonna d'acqua l'ossigeno libero è sicuramente l'ossidante fondamentale, mentre nei sedimenti marini possono essercene altri di pari rilevanza (Tab.2.3). L'importanza relativa degli altri ossidanti differisce significativamente in base agli ambienti deposizionali presi in considerazione: la Tab.2.3 pone l'accento, sulla differenza che intercorre tra i sedimenti pelagici, dove è l'ossigeno l'ossidante più importante, e quelli costieri, in cui sono i solfati, invece, a rivestire un ruolo predominante.

Tabella 2.3. L'importanza degli ossidanti negli ambienti marini (Middelburg et al., 1993)

Site	O ₂	NO ₃	Mn/FeO ₂	SO ₄	CH ₄
Coastal sediments					
Danish coastal sediments	39,1	3,1		57	
Cape Lookout Bight				68	32
Saanich Inlet				76	24
Continental slope and rise					
Indiana ocean	86,6	12,5	0,3	0,6	
Hatteras Cont rise	76	8,3	1,7	13,8	
Bermuda Rise	78,2	11,7	1,4	8,7	
Savu Basin	60,9	25,4	6,5	7,2	
Deep sea					
Manop H	99,2	0,8	0,4		
Manop M	90,7	6,9	0,9	1,1	
Atteras AB Plain	96	4			

Dato che l'83% della mineralizzazione sedimentaria globale avviene nei sedimenti costieri, la mineralizzazione anaerobica costituisce un importante meccanismo nel ciclo globale del carbonio.

In un ambiente ossidante, la materia organica è decomposta attraverso una complessa comunità di microrganismi (batteri, funghi, protozoi) e da specie appartenenti alla meio- e macrofauna (Lee, 1992). Tutti gli esseri viventi aerobici possiedono l'abilità di trasformare la materia organica in CO₂: ciascuno di loro contribuisce quindi, in maniera diretta, alla mineralizzazione del carbonio organico.

Negli ambienti anossici, invece, la materia organica è mineralizzata attraverso una catena biologica anaerobica, in altre parole per mezzo di una sequenza e/o simultanee attività portate avanti da un certo numero di batteri anaerobici (fig.2.2).

Come riportato in fig.2.2, l'iniziale rottura della materia organica avviene sotto l'azione d'enzimi idrolitici, extracellulari e di membrana, prodotti da certi organismi; essi trasformano i grandi polimeri biologici o le macromolecole organiche iniziali, in prodotti solubili. Questi ultimi sono consumati dai batteri, con produzione d'elementi quali ione acetato e idrogeno; l'ultimo step in questa catena alimentare anaerobica prevede, infine, l'utilizzo di tali ioni da parte di microrganismi specifici in grado di ridurre i solfati e gli ossidi di ferro-manganese, oppure capaci di produrre metano (Nedwell, 1984).

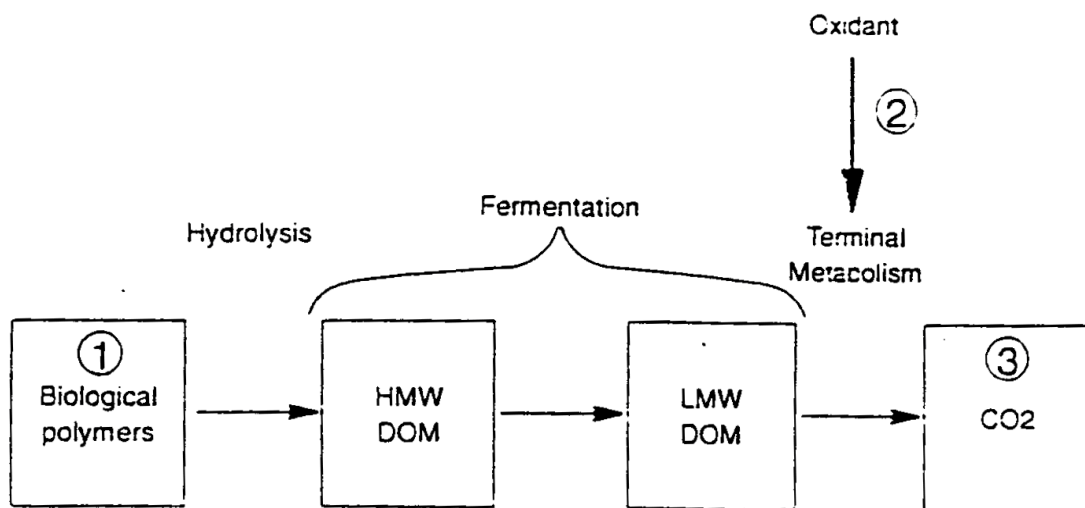


Figura 2.2. Illustrazione generale della catena alimentare anaerobica. La materia organica è idrolizzata e il DOM risultante viene fermentato: i prodotti di questa reazione sono utilizzati dai microrganismi che, usufruendo degli ossidanti, producono CO₂ e metano. Le proprietà macroscopiche che possono essere misurate o modellate, per determinare i tassi di mineralizzazione sono: (1) la diminuzione di carbonio organico, (2) il consumo d'ossidanti e (3) la produzione di metaboliti. (Middelburg et al., 1993)

2.4. I parametri che influenzano l'efficienza di preservazione della materia organica nei sedimenti marini

Il tasso d'accumulo dei sedimenti è una delle variabili ambientali più comunemente relazionate con la preservazione finale della materia organica. Un veloce processo deposizionale è in grado di isolare più rapidamente la materia organica dagli effetti delle reazioni diagenetiche, permettendo quindi una minore degradazione totale (Berner, 1980, Canfeld, 1993). Elevati tassi di sedimentazione, in particolare, preservano le particelle progressivamente accumulate, dall'azione degli agenti ossidanti (O_2 , NO_3^-) dissolti nelle acque oceaniche (Henrichs, 1992).

Il legame inverso che è stato riscontrato tra i tassi medi di consumo dell'ossigeno e di ossidazione del carbonio (Goldhaber and Kaplan, 1975; Toth and Lerman, 1977; Berner, 1978; Canfield, 1993, 1994), con i tassi medi di accumulo dei sedimenti, sono stati interpretati come ulteriori prove di una più elevata efficienza di preservazione in seguito ad un rapido seppellimento.

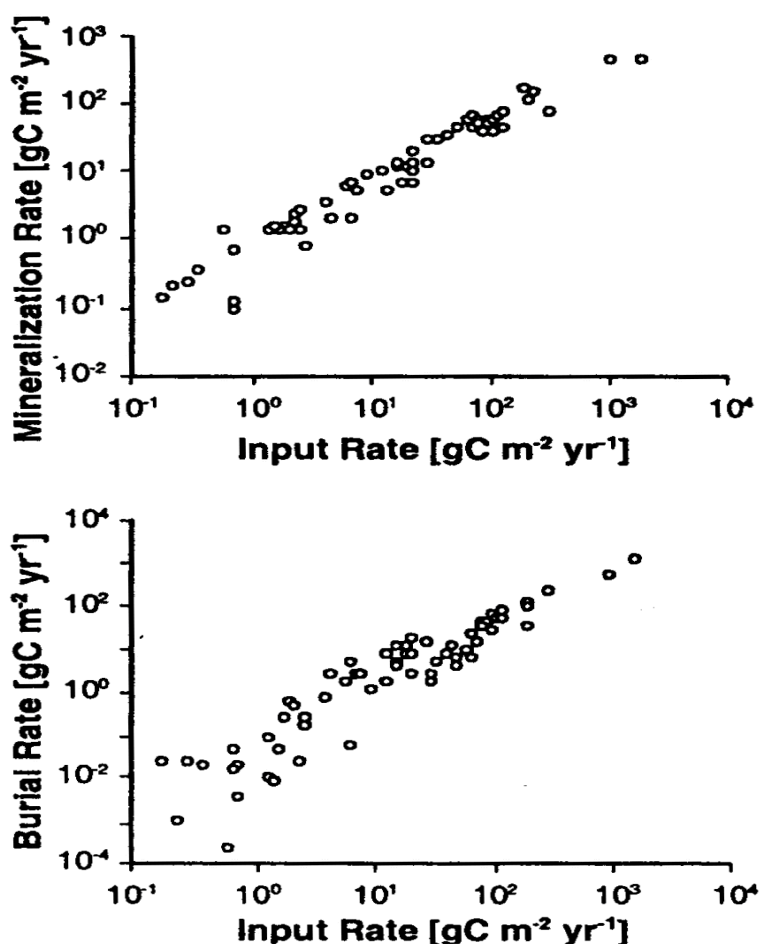


Figura 2.3. Tassi d'immissione del carbonio organico plottati contro quelli di mineralizzazione e di seppellimento (Zabel et al., 2000)

La fig. 2.3 esibisce alcuni dati provenienti da studi del 1992 (Zabel et al., 2000), dove l'input di carbonio organico è relazionato sia con il suo tasso di seppellimento sia con quello di mineralizzazione; sebbene quest'esempio mostri, in maniera evidente, come elevati input di materiale organico significhino sia alti tassi di mineralizzazione sia di seppellimento dello stesso, la forte variabilità ed eterogeneità degli ambienti marini, non permette di effettuare delle interrelazioni tra questi parametri con valenza universale. La proporzionalità diretta che si può talvolta notare tra i tassi d'accumulo di carbonio organico e il volume di sedimento (Heath et al., 1977; Muller and Suess, 1979) non è priva di vincoli, poiché il carbonio seppellito, come più volte rimarcato, è strettamente legato alla quantità di materia organica che non è stata consumata nella discesa lungo la colonna d'acqua.

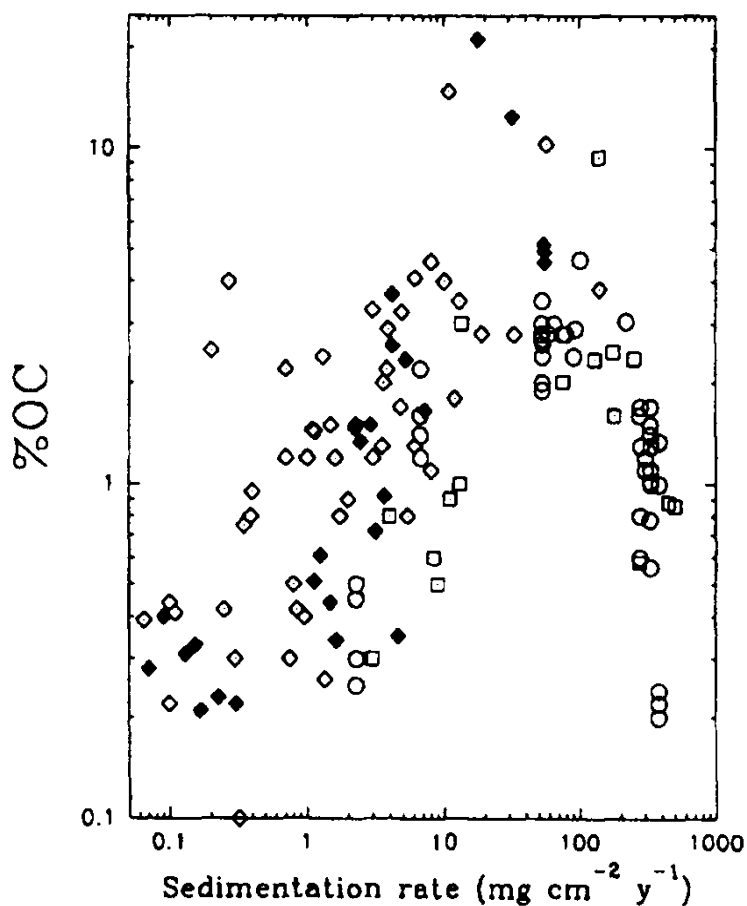


Figura 2.4. Percentuale in peso di carbonio organico (%OC) plottata contro il tasso di sedimentazione, per diversi ambienti deposizionali. I rombi pieni sono dati provenienti da Muller and Suess (1979), mentre quelli vuoti derivano da Henrichs and Reeburgh (1987); i quadrati rappresentano informazioni prese da Heath et al. (1977); i cerchi, infine, provengono dalla costa di Washington (Hedges et al., 1995)

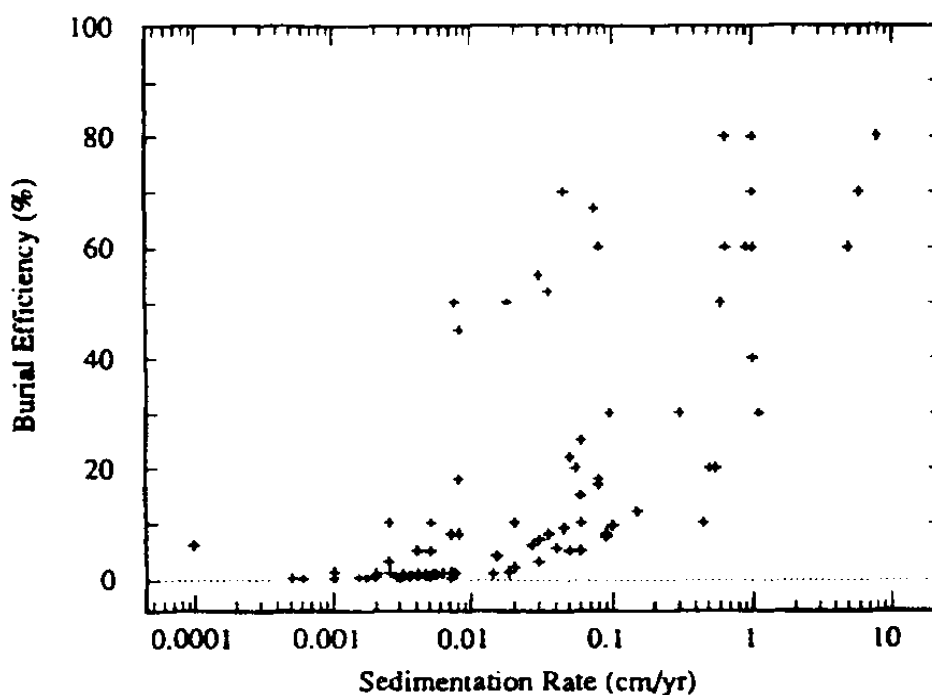
Un altro legame cui di solito si ricorre, è quello tra efficienza di seppellimento e percentuale di carbonio organico contenuta nei sedimenti (Doyle and Garrels, 1985). La corrispondenza diretta tra questi due parametri è stata osservata da Heath et al. (1977), perlopiù in ambienti di mare profondo. Muller and Suess (1979) verificarono un simile rapporto, invece, in una più ampia varietà di sedimenti, sia per zone marine ad elevata profondità sia per quelle costiere. Sempre Muller and Suess (1979) osservarono come i modelli in grado di mettere a confronto la percentuale di carbonio organico, contenuto nei sedimenti marini, con il tasso di sedimentazione, fossero soggetti a notevoli variazioni, essendo influenzati da processi molto comuni nei sedimenti, quali la diluizione e la bioturbazione. Il fatto che tra tasso di sedimentazione e quantità di carbonio organico nei sedimenti non ci fosse sempre una diretta proporzionalità, è stato messo in risalto in un grafico fornito da Heath et al. (1977) e Muller and Suess (1979) (fig.2.4), dove si prendono in esame una varietà di sedimenti costieri. Il grafico 2.3 esibisce una proporzionalità diretta per un tasso di sedimentazione compreso tra $0.1-10 \text{ mg cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$ che però non ha valore universale; oltre i $10 \text{ mg cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$, infatti, tale relazione viene meno e la concentrazione di carbonio tende ad assumere valori più bassi per sistemi deposizionali a più elevata sedimentazione, come nel caso d'ambienti deltizi (in particolare per quelli sabbiosi).

L'orientamento più moderno è quello di utilizzare la stessa efficienza di seppellimento del carbonio organico come un indicatore di preservazione (Henrichs and Reeburgh, 1987; Betts and Holland, 1991; Cowie and Hedges, 1992). L'efficienza di seppellimento della materia organica è definita come il rapporto tra il suo tasso d'accumulo sotto lo strato superficiale sedimentario sottoposto a processi di diagenesi, ed il flusso organico verso il fondale oceanico. Il flusso di carbonio organico dalla zona fotica verso le profondità oceaniche, può essere misurato direttamente con trappole di sedimento, altrimenti stimato indirettamente dal valore di produzione primaria locale, attraverso una funzione empirica che tiene conto dell'attenuazione del flusso di carbonio organico in forma particellare (POC) lungo la colonna d'acqua marina considerata (Suess, 1980), oppure, infine, dalla somma tra il carbonio organico mineralizzato al di sopra e quello preservato al di sotto, di uno specifico orizzonte di sedimento (Canfield, 1993).

L'efficienza di seppellimento, di solito, varia da meno dell'1%, in contesti di bassa sedimentazione, come per ambienti di mare aperto ($10^{-4}-10^{-3} \text{ cm year}^{-1}$), a quasi l'80%, in particolari siti deposizionali poco profondi; tale parametro, pertanto, sembrerebbe essere direttamente proporzionale al tasso d'accumulo dei sedimenti. Andando più nel dettaglio, possiamo notare come questa relazione si dimostri tipicamente lineare fino a tassi di sedimentazione di circa $15 \text{ mg cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$ (circa $0.06 \text{ cm year}^{-1}$; Betts and Holland, 1991); per valori superiori, invece, l'efficienza di seppellimento tende progressivamente a stabilizzarsi avvicinandosi al limite massimo del 100%

(Fig.2.5). Occorre, inoltre, porre l'accento sul fatto che le efficienze di seppellimento sono in grado di fornire spunti d'analisi interessanti, solo qualora il materiale organico preservato si sia sedimentato da poco tempo e per la prima volta; è risaputo, infatti, che i materiali organici "riciclati" si dimostrano, in media, più refrattari rispetto a quelli depositatisi di recente dalla zona fotica, pertanto la loro eventuale presenza tenderà ad aumentare il valore dell'efficienza di seppellimento rilevata (Hedges et al., 1988), rendendo eventuali considerazioni del tutto arbitrarie.

Tuttavia, un'esclusiva deposizione di resti planctonici recenti, è improbabile, ad esempio, in ambienti di margine continentale. I sedimenti costieri, dal canto loro, possono includere una frazione rilevante di materia organica articolata (POM) d'origine fluviale; si tratta, come già spiegato, di sostanza organica già ampiamente degradata in ambiente subaereo (Hedges et al., 1994) e che per tale motivo si dimostra, di solito, molto resistente ad ulteriori mineralizzazioni in mare. Un'ulteriore limite nel poter usufruire dell'efficienza di seppellimento come parametro in grado di definire il tasso di preservazione della materia organica, risiede nel fatto che i sedimenti risospesi, comuni nella gran parte delle aree costiere (Sternberg, 1986; Nittrouer and Demaster, 1987), possono includere un'elevata frazione di residui planctonici relativamente antichi e/o rimaneggiati, con caratteristiche tali da aumentarne, quindi, il potenziale di conservazione effettivo.



20

Figura 2.5. Efficienza di seppellimento del carbonio organico (in percentuale) plottata contro il tasso di sedimentazione, per differenti ambienti marini. L'efficienza di seppellimento è definita come il tasso d'accumulo del carbonio organico di sotto il livello superficiale diageneticamente attivo, diviso il tasso d'immissione dello stesso all'interfaccia acqua-sedimento (Hedges et al., 1995)

20

Quanto detto finora permette di comprendere come una delle più comuni difficoltà che s'incontrano nell'utilizzare la percentuale di carbonio organico, oppure l'efficienza di seppellimento, come linee guida nella valutazione degli effetti del tasso di sedimentazione sulla preservazione, è che nessuno di questi termini di valutazione riflette in maniera affidabile l'origine e/o lo stato diagenetico (*freshness*) della materia organica sedimentaria.

2.5. Carbonati marini e diagenesi precoce

Negli ultimi decenni è stato dimostrato che i processi diagenetici esercitano la loro influenza anche sulla dissoluzione di una frazione di carbonato di calcio (Janke et al., 1997, 1998, 2002, 2004, Mc Corkle et al., 1995).

Il carbonio in ambiente marino può essere sottratto dalla superficie oceanica, principalmente, attraverso la riduzione di carbonio inorganico a carbonio organico attraverso fotosintesi, o attraverso la precipitazione di carbonio inorganico sotto forma di carbonato di calcio (Mucci, 2000, Emerson et al, 1982). Inoltre, parte del carbonio organico è rapidamente convertito in CO₂ nella colonna d'acqua attraverso ossidazione batterica e solo una piccola frazione giunge al fondo (Archer and Maier-Reimer, 1994). La frazione carbonatica che sedimenta dipende dallo stato di saturazione delle acque sovrastanti.

Il flusso di carbonati che, attraverso la colonna d'acqua, raggiunge i fondali marini è costituito, essenzialmente, da gusci di organismi planctonici (foramiferi e coccolithophoridi, il cui guscio è costituito principalmente da calcite, e pteropodi, caratterizzati da un guscio aragonitico). Durante la loro caduta lungo la colonna d'acqua essi possono subire diversi processi che comportano una loro dissoluzione, in funzione della stabilità dei cristalli di calcio che li costituiscono, e della loro solubilità, direttamente legata alla concentrazione di ioni Ca⁺ e CO₃⁻. La precipitazione del carbonato di calcio è termodinamicamente favorita quando il rapporto di solubilità ($\Omega = [\text{Ca}] \cdot [\text{CO}_3] / K_{\text{sp}}$, K_{sp} = costante di solubilità) è maggiore di 1, al contrario il CaCO₃ tenderà a dissolversi quando $\Omega < 1$. La profondità alla quale $\Omega = 1$ è detta orizzonte di equilibrio di saturazione della calcite. Sebbene la calcite diventi termodinamicamente instabile al di sotto di questa profondità, la dissoluzione avviene lentamente. La profondità alla quale la dissoluzione diventa rilevante è detta lisocline. Sebbene non sia una robusta definizione chimica, il lisocline corrisponde a $\Omega = 0.8$. Al di sotto di questa profondità la dissoluzione diventa sufficientemente rapida e bilancia esattamente la

pioggia di calcite sui sedimenti.

Solo una frazione di carbonio organico ed inorganico che raggiunge il fondo può essere accumulato e preservato e solo questa frazione può contribuire all'attenuazione, a lungo termine, delle perturbazioni del ciclo del carbonio (Mucci 2000).

Esiste una stretta relazione negli oceani tra flussi di carbonio organico e inorganico e le reazioni di equilibrio pH-dipendenti del sistema carbonatico. Per esempio, se il consumo di CO₂ durante la fotosintesi è intenso, il pH aumenta modificando anche lo stato di saturazione delle acque il che potrebbe guidare ad una precipitazione di CaCO₃. Al contrario la produzione di CO₂ durante i processi di degradazione della sostanza organica comporta una diminuzione del pH e ad una dissoluzione del CaCO₃. Quest'ultimo processo è particolarmente importante nelle acque interstiziali dove i processi di trasporto dei soluti sono lenti (Milliman et al., 1999).

I processi diagenetici aerobici, che hanno luogo negli strati superficiali di sedimento, producono acidità e possono guidare alla dissoluzione dei carbonati (Froelich et al., 1979; Emerson and Bender, 1981; Archer et al., 1989; Cai et al., 1995; Jahnke et al., 1997), al contrario, processi subossici e anaerobici, producono alcalinità e possono indurre alla precipitazione di CaCO₃ (Sholkovitz, 1973; Gaillard et al., 1989; Boudreau et al., 1993).

Generalmente la dissoluzione metabolica (dissoluzione legata alla CO₂ prodotta attraverso processi di degradazione della sostanza organica) prevale al di sopra dell'orizzonte di saturazione (Janke and Janke, 2004), mentre processi di precipitazione inorganica di CaCO₃, sebbene documentati in acque sovrassature, non sono stati esaurientemente trattati (Broecker and Takahashi, 1966; Morse et al., 2003).

Quando le acque di fondo sono sottosature, il ruolo della dissoluzione inorganica e metabolica è controllato dal tasso di produzione di CO₂ metabolica, dallo scambio di soluti attraverso l'interfaccia acqua sedimento e dalla dissoluzione cinetica dei carbonati. La dissoluzione metabolica è favorita quando lo scambio di soluti è lento e /o la cinetica di dissoluzione è rapida. In queste condizioni la CO₂ prodotta metabolicamente avrà il tempo di reagire con la fase minerale dissolvendola (Archer, 1990; Hales and Emerson, 1996, 1997a; Martin and Sayles, 1996; Gehlen et al., 2005; Jahnke et al., 1997; Jahnke and Jahnke, 2000); d'altra parte se la dissoluzione è lenta e/o lo scambio di soluti con le acque sovrastanti è rapido, la CO₂ prodotta metabolicamente verrà trasportata al di fuori delle acque interstiziali o sarà neutralizzata dagli ioni CO₃²⁻ all'interno delle acque interstiziali e non avrà modo di reagire riducendo l'efficienza della dissoluzione metabolica.

E' necessaria, di conseguenza, un'accurata conoscenza e comprensione dei processi diageneteci che avvengono nei sedimenti marini e dei flussi di sostanze all'interfaccia acqua sedimento per comprendere l'importanza della dissoluzione "*diagenetica*" dei carbonati in ambienti caratterizzati da differenti gradi di saturazione dei carbonati (Sayles & Curry, 1988, Janke et al, 2004), e, in particolare, è necessario porre grande attenzione alle relazioni tra Ca^{2+} , alcalinità e CO_2 , considerando che in ambienti di scarpata continentale o piana abissale, dove la degradazione aerobica è il principale processo nella degradazione della sostanza organica (Emerson et al, 1982; Berelson et al., 2003; Berelson et al., 2002) il flusso di alcalinità è strettamente relazionato al tasso di dissoluzione dei carbonati.

Infine, considerando che la dissoluzione modula la distribuzione delle specie carbonatiche nella colonna d'acqua in funzione degli *inputs* atmosferici di CO_2 , e di conseguenza regola la concentrazione di CO_2 atmosferica, comprendere i fattori che regolano i tassi di dissoluzione di CaCO_3 è di rilevante importanza per la comprensione delle passate e future variazioni di CO_2 atmosferica.

Capitolo III

Area di studio

3.1. Inquadramento generale del Mare Adriatico e del Mar Ionio

Il Mar Mediterraneo può essere considerato un oceano in miniatura (Bensi, 2013; Bethoux et al., 1999; Malanotte-Rizzoli and Echt, 1988; Robinson et al., 2001), infatti, tutti i maggiori forzanti della circolazione termoalina sono presenti in questo bacino, tra questi, il vento, la non eguale distribuzione nel bacino delle proprietà idrografiche quali temperatura, salinità e densità, il rilevante apporto fluviale, la perdita di calore (Pinardi et al., 2010, 2006; Bentamy et al., 2007). Tutti questi fattori aiutano a spiegare la grande variabilità idrodinamica osservata (Pinardi and Masetti, 2000).

Verso la fine degli anni '80 variazioni nella struttura della circolazione termoalina del Mediterraneo orientale (Roether et al., 1996) diedero il via ad uno stato “transiente” (Roether et al., 2007). Successivamente, furono osservate ulteriori modifiche della circolazione su scala decennale (Civitarese et al. 2010). Le possibili origini e implicazioni per il clima locale e globale non sono ancora ben comprese (Roether et al., 2007). Nella complessa dinamica del bacino del Mediterraneo (Fig. 3.1), il Mare Adriatico rappresenta una regione rilevante per la formazione di acque dense che fluiscono in profondità nel bacino orientale del Mediterraneo (*Eastern Mediterranean Deep Water*, EMDW) (Canals et al., 2009). Successivamente quest'ultima fluisce in profondità attraverso lo stretto di Otranto per riempire il bacino Ionico e quello Levantino con una massa d'acqua ossigenata e densa (Löwemark et al., 2006) (Fig. 3.1). Ancora il Mar Ionio essendo un bacino di transizione che collega il Mediterraneo Orientale al bacino Levantino rappresenta il veicolo principale nei processi di diffusione dell'acqua densa che si forma nel Nord Adriatico (NADW).

La formazione di acque dense nel Nord Adriatico, il loro trasporto attraverso il canale d'Otranto, verso la piana abissale ionica e i processi di ventilazione del Mediterraneo Orientale che ne derivano sono stati oggetto di studi negli anni passati (Wüst, 1961; Hopkins, 1978, 1985; Schlitzer et al., 1991; Roether et al., 1996). Recenti studi sulla idrodinamica di queste regioni mostrano un'alta variabilità a scala stagionale e interannuale della circolazione profonda (Pinardi and Masetti, 2000, Civitarese et al., 2010) e del flusso di acque dense adriatiche nel bacino ionico e, ovviamente, dell'influenza di queste rapide variazioni sulla produzione, sul trasporto e sulla deposizione di

materiale sospeso (Civitarese and Gacic, 2001, Civitarese et al., 2010; D'Ortenzio and Ribera d'Alcalà, 2009; Roether and Schlitzer, 1991, Roether et al., 1996; Theocharis et al., 1999; Theocharis et al., 2002; Manca et al., 2003; Roether et al., 2007; Rubino and Hainbucher, 2007).

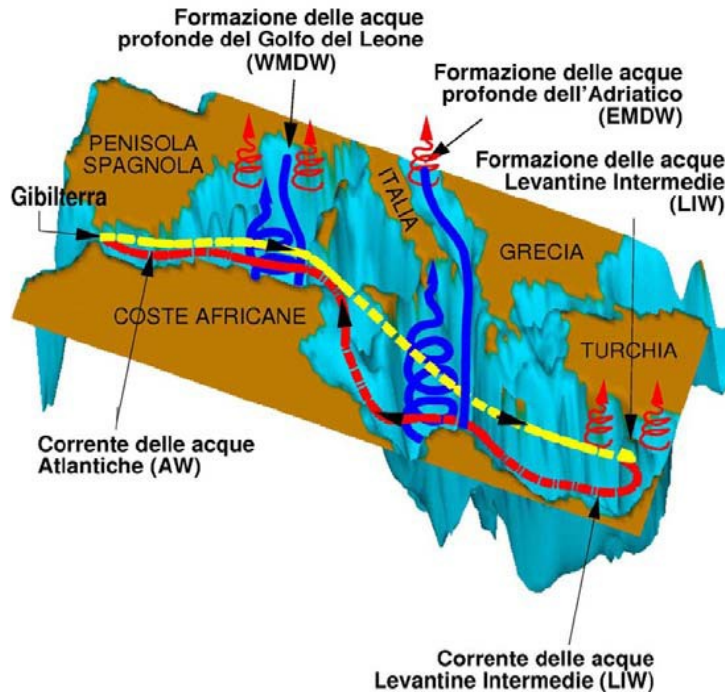


Figura 3.1. Circolazione attuale termoalina del Mar Mediterraneo (Pinardi e Masetti, 2000).

3.2. Il Mare Adriatico

Il mare Adriatico è considerato una lunga baia (>800 km), che si prolunga in direzione NW -SE nel Mediterraneo Centrale. Sulla base della morfologia costiera, il bacino può essere distinto in 3 settori (settentrionale, centrale e meridionale).

Il Nord Adriatico, che si estende per oltre 350 km dal Golfo di Venezia fino alla isobata dei 100 m, è caratterizzato da un gradiente moto basso (0.02° dip) dovuto a numerose progradazioni verso sud, legate all'Ultimo massimo glaciale (Last Glacial Maximum, LGM) (Cattaneo and Trincardi, 1999; Asioli et al., 2001; Maselli et al., 2010).

L'Adriatico centrale è limitato ad est da una costa larga circa 50 km (ca $0,2^\circ$ dip) e a sud dalla soglia Pelagosa-Galignani (Ridente and Trincardi, 2005), esso comprende la Depressione Centro Adriatica (MAD), formata da due bacini che raggiungono 250 m di profondità e che si estendono nella direzione NE-SW.

L'Adriatico meridionale, a sud della soglia di Pelagosa, è formato dal bacino più profondo con i suoi 1200 m di profondità, ed è caratterizzato da una complessa morfologia costiera e di scarpata (Ridente et al., 2007). Esso comprende un ampio bacino batiale sub-circolare (la Depressione Adriatica Meridionale-SAD) che confina con le coste Italiane e con quelle balcaniche-Albanesi attraverso zone di piattaforma di larghezza variabile (massimo 70-80 Km nell'area a sud del promontorio del Gargano, Cattaneo et al., 2003) alle quali si collega mediante una ripida scarpata.

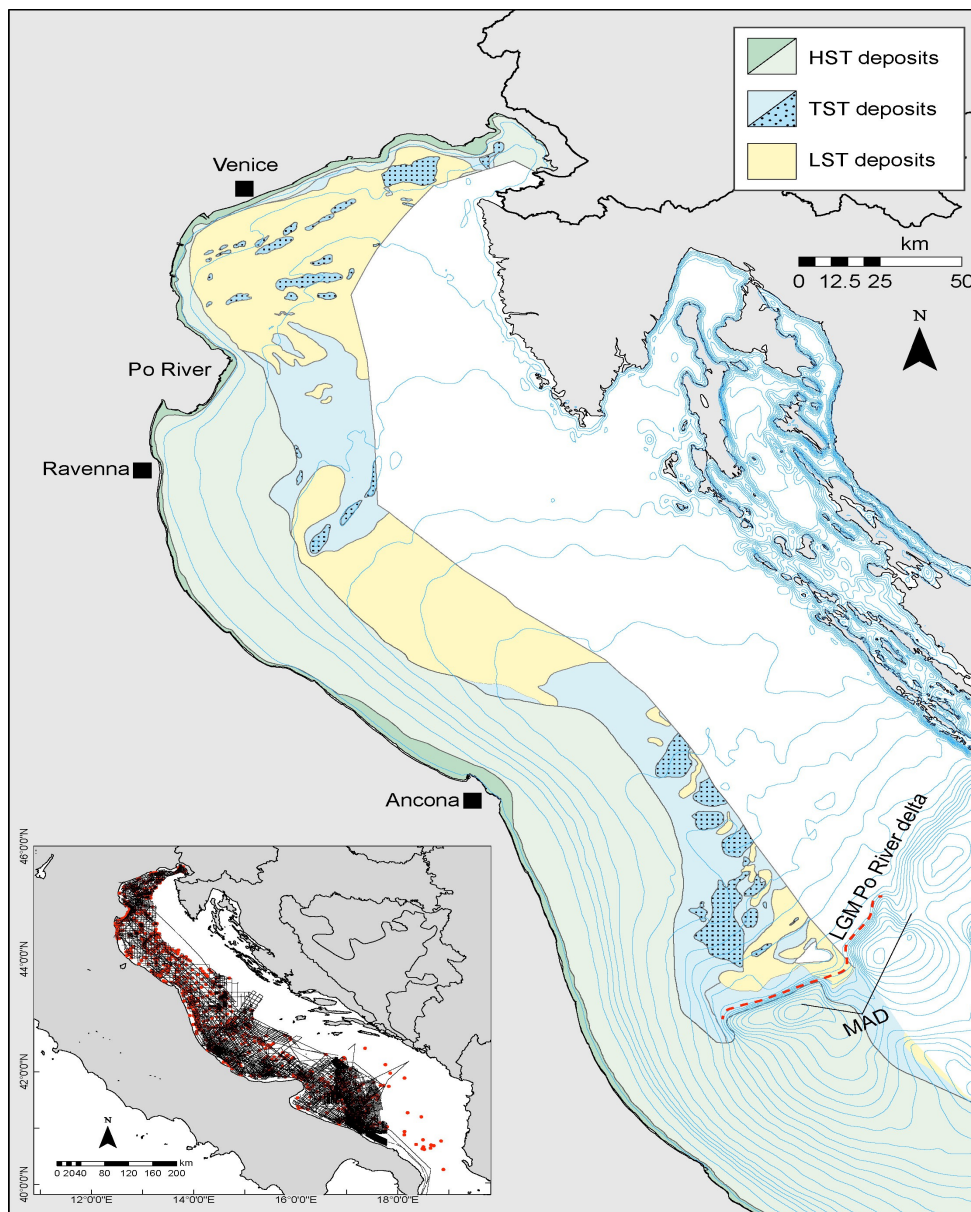


Figura. 3.2. Rappresentazione sintetica della distribuzione della geologia superficiale nella piattaforma italiana del bacino adriatico centrale e settentrionale (modificato da Trincardi and Argani, 2001; Trincardi et al., 2011). I depositi tardo-quadernari sono suddivisi, in base alle fasi principali dell'ultimo ciclo glacio-eustatico, in: a) sistemi di stazionamento alto - HST (ultimi ca.5.500 anni ca.); b) sistemi trasgressivi - TST (intervallo 18.000-5.000 anni) costituiti da peliti e peliti sabbiose di ambiente di transizione, sabbie ben cernite di spiaggia sommersa; c) sistemi di stazionamento basso - LST sistemi di caduta del livello del mare (intervallo 25.000-18.000 anni). La rappresentazione

interna mostra i profili sismici effettuati da ISMAR-CNR (Linee nere) e i carotaggi (punti rossi) utilizzati per descrivere la stratigrafia superficiale.

La stratigrafia del fondo del bacino centro-settentrionale (Fig. 3.2), esaminata attraverso carotaggi e una densa griglia di profili sismici ad alta risoluzione (Trincardi et al., 2011; Maselli, 2011), descrive i depositi tardo-quadernari in base alle fasi principali dell'ultimo ciclo glacio-eustatico e permette di distinguere due settori:

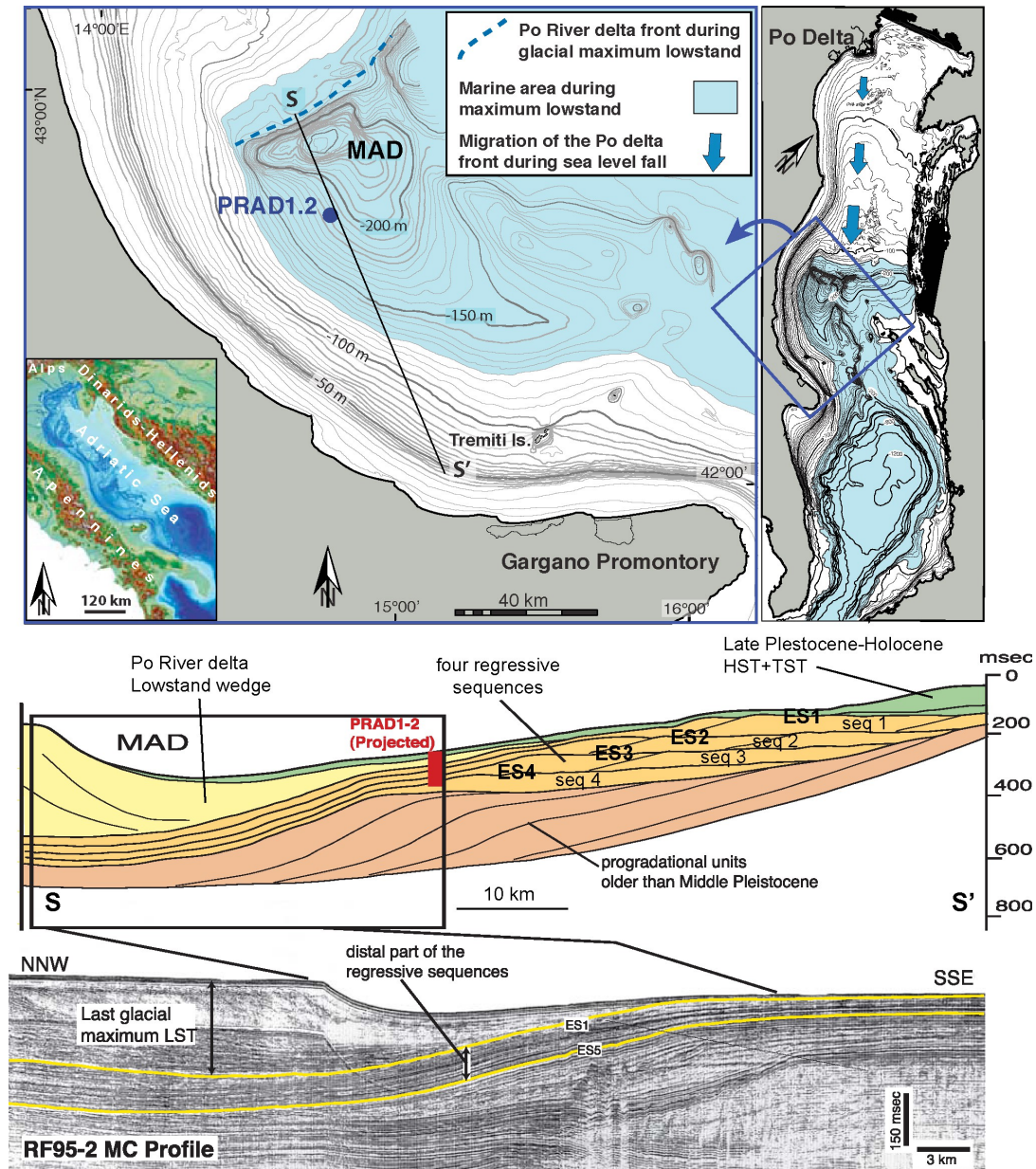


Figura 3.3. In alto: Attuale batimetria del margine Adriatico centrale e sua estensione durante la LGM (modificato da Ridente et al., 2009). In basso: Stratigrafia del margine Adriatico centrale lungo una sezione NNW-SSE (indicata dalla linea S-S' nella mappa, modificata da Maselli, 2011).

- l'area meno profonda, limitata dalla linea di costa, è caratterizzata da clinoforni progradanti dovuti a depositi tardo Olocenici formati dai sedimenti rilasciati dal fiume Po e da altri fiumi Appenninici in seguito alla massima ingressione marina, spinti verso la costa dalla circolazione marina (Cattaneo et al., 2003; Cattaneo et al., 2007; Spagnoli et al. 2014).
- l'area centrale della zona costiera settentrionale è caratterizzata da depositi di piana alluvionale coperti da depositi sabbiosi di sistemi relitti di *barrier-island* formati durante l'ultimo sollevamento del livello marino (Correggiari et al., 1996; Trincardi et al., 2011).

Profili sismici ad alta risoluzione integrati con dati sismici multicanale (fig 3.3) (Maselli, 2011; Ridente e Trincardi, 2005) rivelano, sulla zona costiera e di scarpata in Adriatico centrale, 4 sequenze deposizionali (definite Sequence 1-4 top-down), accumulate durante gli ultimi ca 450kyr, (Trincardi e Correggiari, 2000; Ridente e Trincardi, 2002). Ogni sequenza è composta da unità progradanti tra le quali depositi di regressione segnalano fasi di abbassamento del livello del mare (Ridente and Trincardi, 2005). La MAD, rappresenta un piccolo bacino in cui si registra una sedimentazione marina quasi non disturbata dal Pleistocene Medio costituita da sedimento fine (Piva et al. 2008 a, b; Ridente et al., 2008; 2009).

Il margine Sud-Adriatico mostra una morfologia complessa, rappresentando il risultato di una profonda interazione tra tettonica regionale (Argnani et al., 1993; Tramontana et al., 1995), correnti di fondo (Tinti et al., 1996), circolazione oceanica, fluttuazioni del livello del mare e apporto di sedimenti (Ridente et al., 2007). Dal punto di vista morfologico, è importante segnalare due strutture, presenti nel bacino meridionale, che promuovono un'interazione dinamica tra corrente Nord Adriatica profonda (NadW) e acque di origine levantina (LIW), attraverso variazioni di direzione, di velocità nei flussi, e *cascading* (Trincardi et al, 2007). Esse sono il Bari Canyon (BC), che rappresenta il principale condotto che divide il bacino meridionale (Ridente et al., 2007; Turchetto et al., 2007; Trincardi et al., 2007), e il Gondola slide (Minisini et al., 2006), dove avvengono importanti processi di trasporto del sedimento, correnti di densità, e processi erosivi tipici di ambienti di oceano profondo (Masson et al., 2004) o di ambienti estuarini (Werner et al., 1980; Fleming, 1984).

3.3. Condizioni idrodinamiche del bacino Adriatico

Le condizioni oceanografiche e fisiografiche del Bacino Adriatico subiscono profonde modifiche durante le oscillazioni eustatiche del tardo Quaternario, e in particolare durante l'ultimo

innalzamento del livello marino, quando l'Adriatico settentrionale fu sommerso. Durante il LGM (Last Glacial Maximum), a causa di stabili stratificazioni della colonna d'acqua solo deboli processi convettivi invernali nelle aree più profonde del bacino riuscirono a instaurarsi e l'Adriatico fu, quindi, caratterizzato solo da una debole corrente di fondo (Myers et al., 1998). Brevi ma importanti variazioni della circolazione Adriatica si verificarono anche in seguito a diminuzioni dei valori di salinità delle acque superficiali che interessarono l'intero bacino del Mediterraneo e guidarono alla deposizione di sapropels (Ariztegui et al., 2000; Piva et al., 2008). Attualmente (Fig 3.3), il mare Adriatico è caratterizzato da un regime microtidale e da una circolazione ciclonica guidata da correnti termoaline (Malanotte-Rizzoli and Bergamasco, 1983; Bondesan et al., 1995; Artegiani et al 1997 a, b). Le principali masse d'acqua presenti nel bacino sono (Paschini et al., 1993): in superficie (0-30 m), l'Adriatic Surface Water (ASW), questa massa d'acqua ricca di materiale in sospensione è caratterizzata da una bassa salinità, principalmente per il runoff del Po, fluisce lungo il lato occidentale del bacino, mentre, sul lato orientale si ha la Ionian Surface Water (ISW) più salata e più calda. Lo strato intermedio (30-130 m) è caratterizzato dalla Levantine Intermediate Water (LIW), proveniente dal Mediterraneo orientale, distinta da un'alta salinità (38.7‰) e da una temperatura intorno ai 14°C. Sul fondo (>130 m) si registra la presenza di una densa massa d'acqua, l'Adriatic Deep Water (AdDW), segnata da bassa temperatura e bassa salinità (29.2-29.9 kgm⁻³) (Manca et al, 2002; Boudillon et al., 2010).

La circolazione superficiale generale permette di distinguere due correnti costiere principali e tre *gyre* ciclonici nei sottobacini (settentrionale, centrale e meridionale; Artegiani et al, 1997). Le tre strutture cicloniche (fig 3.4) prendono rispettivamente il nome di: ciclone del nord Adriatico (North Adriatic Gyre), ciclone del medio Adriatico (Middle Adriatic Gyre) e ciclone del sud Adriatico (South Adriatic Gyre). Le due correnti costiere principali sono la Eastern Adriatic Coastal Current (EACC) e la Western Adriatic Coastal Current (WACC) (fig. 3.3). La prima convoglia acque calde e salate (<38 psu, 11 °C) nell'Adriatico ed è composta nello strato superficiale da Ionian Surface Waters (ISW) e ad un livello più profondo (fra 150-200 m) da LIW (Levantine Intermediate Water, 38.75psu, 14,5°C). La WACC è una corrente costiera, stagionalmente modulata dai venti freddi che spirano da nord-est durante l'inverno, composta prevalentemente da acque fredde e poco salate provenienti dagli apporti del Po e da altri fiumi appenninici, le quali scorrono in superficie, nei primi 20 metri della colonna d'acqua, in un flusso molto ristretto (circa 15 Km) addossato, per effetto della forza di Coriolis, alla costa italiana.

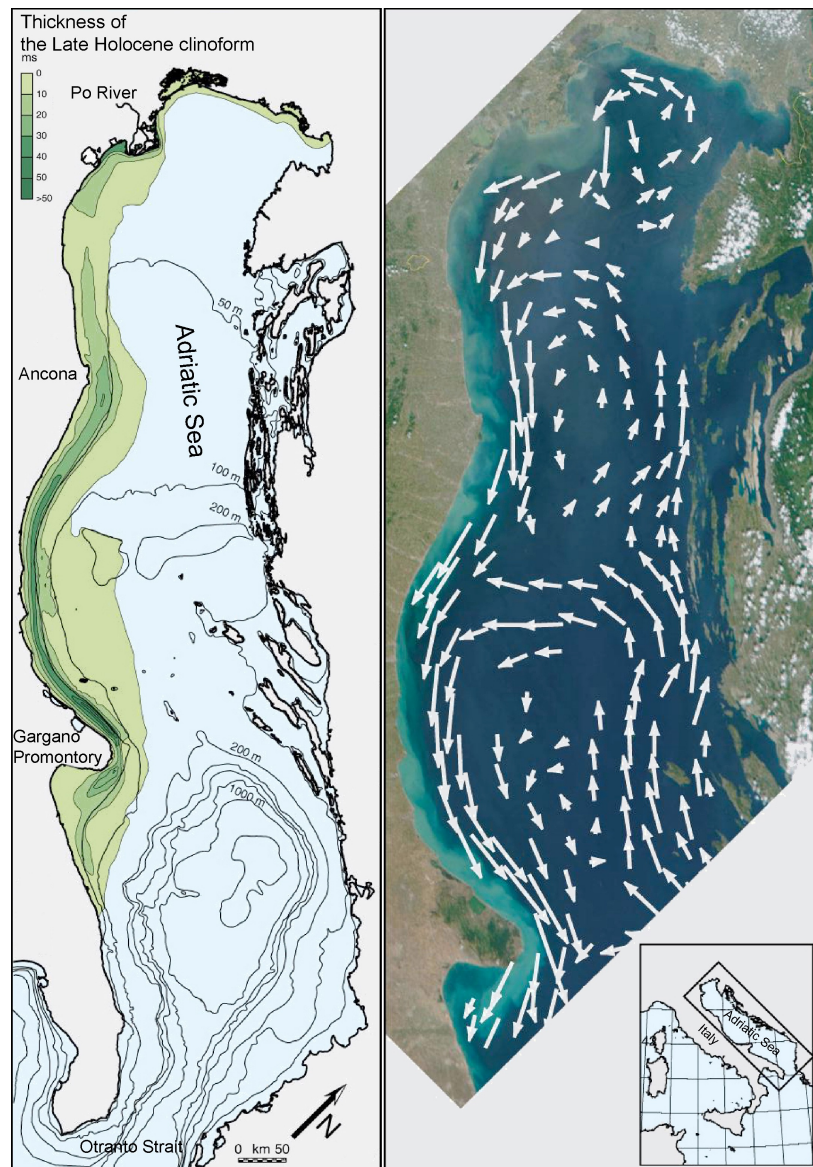


Figura 3.3 – Sinistra: Distribuzione dei depositi Olocenici (Modificata da Maselli, 2011); Destra: Schema della circolazione geostrofica in Adriatico (modificata da Poulin, 2007).

Il trasporto dei sedimenti lungo costa (fig 3.3), rinforzato durante l'inverno dai venti nord orientali (la Bora), è consistente con la distribuzione costiera della clinoforme (Cattaneo et al., 2007; Spagnoli et al 2014).

L'effetto principale della WACC è quello di trasportare le acque del sottobacino settentrionale verso sud lungo la costa italiana fin oltre lo stretto di Otranto. Questo flusso in uscita viene compensato dalla LIW per mantenere il bilancio di massa del bacino (Cushman-Roisin et al., 2001; Artegiani et al, 1997b; Gacic et al., 2010).

Le strutture di circolazione superficiale manifestano un'importante variabilità stagionale: durante l'inverno, della WACC risulta sempre rilevabile solamente il braccio nord, mentre l'evidenza di una struttura costiera continua si ha a partire dalla primavera fino all'autunno. L'estate e l'autunno sono anche le stagioni in cui si ha la maggiore evidenza dei tre gyre ciclonici presenti in mare aperto, i quali condizionano positivamente la WACC, rinforzandola. Il ciclone del SAd è quello che tende a rimanere visibile anche nella stagione invernale. In estate la EACC (Eastern Adriatic Coastal Current) tende a diminuire di intensità, per tornare evidente nella stagione autunnale, dove la maggiore continuità degli episodi di Scirocco favorisce l'ingresso di acque dallo Ionio. In autunno, questa corrente è favorita dal maggiore apporto stagionale dei fiumi albanesi (Artegiani et al., 1997).

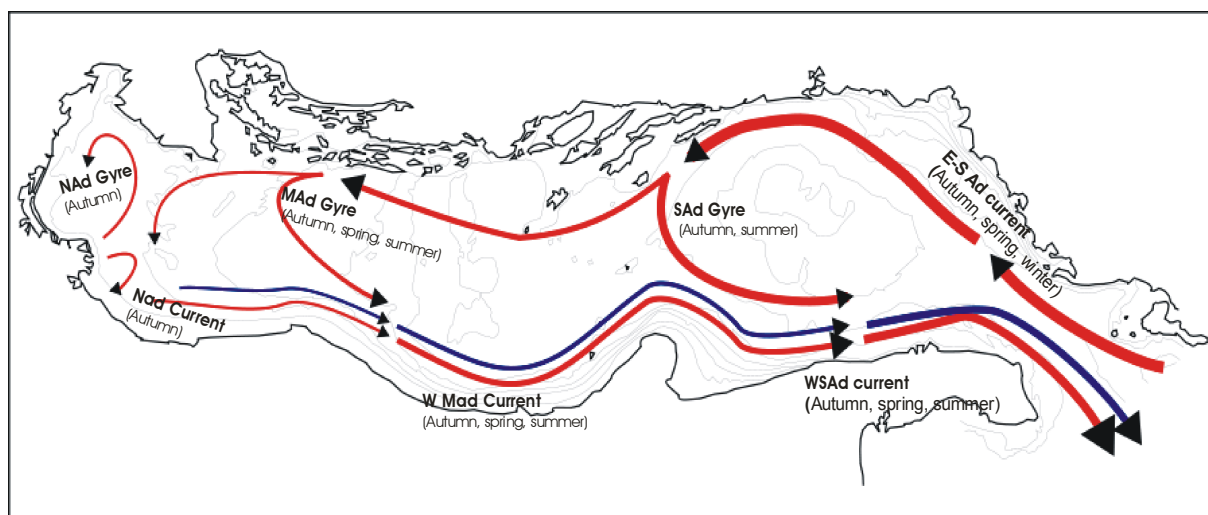


Figura 3.4 Circolazione superficiale generale del bacino Adriatico e dei suoi sottobacini (modificata Artegiani et al., 1997).

Alla circolazione termoalina superficiale appena descritta, si aggiunge una circolazione termoalina profonda (fig.3.5). La formazione delle acque dense avviene nel periodo invernale nel Nord Adriatico (Poulain, 2007, Hendershott and Malanotte, 1976; Franco et al., 1982; Vilibić, 2003; Vilibić et al. 2004; Vilibić and Orlić, 2002; Gačić et al. 2002; Manca et al. 2002; Civitarese et al., 2005). Attraverso la perdita di calore e la forte evaporazione dovuta ai venti freddi (Bora) che spirano in autunno e in inverno si ha la formazione della North Adriatic Deep Water (NadDW, (38.75 psu, 14,5°C). Nel dettaglio, le acque dense fluiscono verso sud lungo la costa occidentale (Artegiani, 1989) e dopo aver riempito la depressione del centro Adriatico e del sud Adriatico

(Artegiani et al., 1997, 1989), riducendo la loro velocità in funzione della morfologia del fondo (Rubino, 2012), giungono al promontorio del Gargano 2-4 mesi dopo la loro origine (Vilibić and Orlić, 2002, Vilibić, 2003; Vilibić and Supic, 2005) e contribuiscono, in parte, alla formazione dell'Adriatic Deep Water (AddW), principale componente dell'Estern Mediterranean Deep Water (EMDW) (The POEM group, 1992).

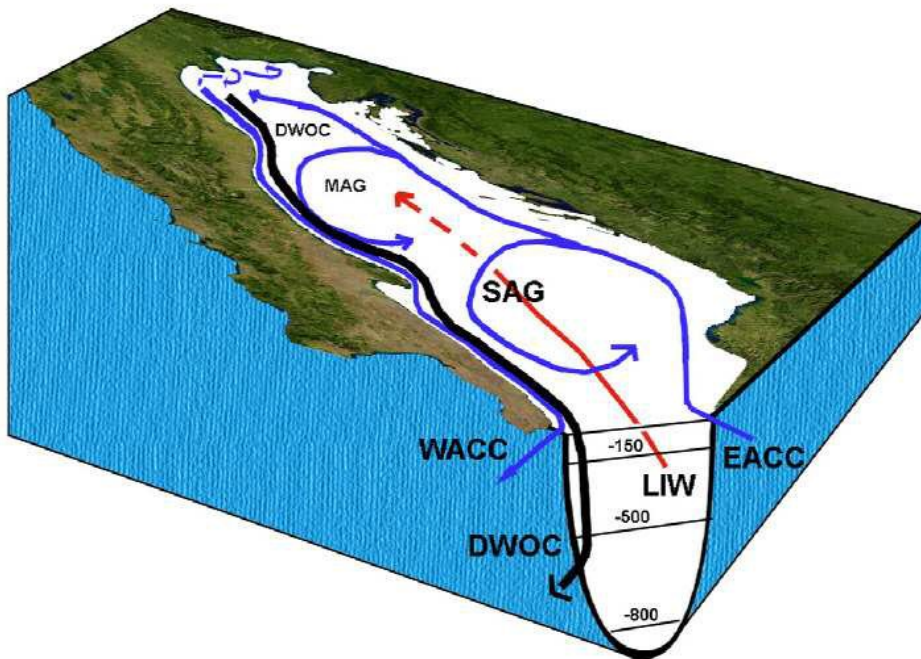


Figura 3.5. Schema generale della circolazione media dell'Adriatico (da Cushman-Roisin et al., 2001, modificato). "Deep Water Outflow Current" (DWOC).

Il contenuto organico/inorganico della NAdDW è il risultato di processi convettivi, di mixing, risospensione e omogeneizzazione orizzontale e, dal punto di vista organico, riflette la storia della materia organica accumulata nel precedente anno.

Oltre la NAdDW si ha la formazione della AddW durante i periodi invernali nella depressione sud adriatica (fig. 3.6) attraverso processi convettivi dovuti a raffreddamento delle acque superficiali e successivo mixing con la sottostante Levantine Intermediate Water (LIW), proveniente dal Mar Ionio attraverso il canale di Otranto (Artegiani et al., 1997a; Artegiani et al., 1997b; Manca et al., 2002; Vilibić and Orlić 2001,2002). Diversi autori hanno cercato di chiarire il contributo della NAdBW alla produzione della AddW (Artegiani et al., 1997a, b, Manca and

Scarazzato, 2001, Vilibić and Orlić, 2002, Manca et al., 2002, Mantziafou and Lascaratos, 2004, Vilibić et al., 2004). In particolare, Mantziafou and Lascaratos (2004), usando una simulazione numerica, trovarono che la NAdBW contribuiva per circa il 18% alla AdDW. Vilibić and Orlić (2001) affermarono che il contributo fosse superiore al 20% negli anni caratterizzati da un rigido inverno (e.g. 1987), ma il contributo poteva ridursi al 2-3% nei periodi con scarsa produzione di acqua di fondo (e.g., 1975). Tali risultati furono confermati da modelli numerici eseguiti da Vilibić and Orlić (2002) e da Mantziafou and Lascaratos (2004).

Il margine meridionale del Mare Adriatico è lo stretto di Otranto, che con i suoi 800 m di profondità connette il bacino Adriatico con quello Ionico e svolge un ruolo cruciale nei processi dinamici e per i budget biogeochimici del Mediterraneo Orientale. Lo stretto è caratterizzato dal passaggio di 4 masse d'acqua: la WACC scorre superficialmente lungo il margine occidentale Adriatico fluendo dall'Adriatico verso lo Ionio; la EACC scorre lungo il margine orientale, immettendosi nel Mar Adriatico; la LIW, originatasi nel bacino orientale Mediterraneo, fluisce in Adriatico a profondità intermedie; infine, l'AdDW (38,7psu, 13.6°C) fluisce in profondità verso lo Ionio e rappresenta la massa d'acqua profonda del Mediterraneo orientale (Hopkins, 1978).

Durante le stagioni in cui si ha una stratificazione della colonna d'acqua, le due correnti superficiali non sono facilmente distinguibili, mentre la LIW e l'AdDW sono sempre ben distinte. Su scala annuale, è stato osservato un sistema a due strati nella parte centrale e più profonda dello stretto, caratterizzato da un flusso superficiale in entrata e un flusso uscente nello strato intermedio e profondo, variabile nel tempo in funzione del tasso di formazione di ADW (Manca et al., 2002; Vilibić and Orlić, 2002). Il flusso residuale è definito da una circolazione ciclonica che coinvolge tutta la colonna d'acqua (Civitarese et al., 2001).

Le acque levantine intermedie contribuiscono al mantenimento della salinità del bacino e, assieme alle ISW, ne compensano anche la perdita di calore.

L'ingresso delle acque levantine intermedie è solitamente individuato a partire dalla primavera, risulta poi intensificato durante l'estate e l'autunno quando il regime ventoso da sud favorisce gli ingressi di acque attraverso il canale di Otranto. I due regimi di vento principali del bacino sono la Bora e lo Scirocco. La Bora contribuisce alla formazione della NAdDW e ha la capacità di rinforzare la WACC, mentre lo Scirocco favorisce i flussi di marea nel NAd per effetto della sua spinta verso nord. Episodi intensi e prolungati di Scirocco sono in grado di invertire il percorso della WACC, e di indurre dei processi oscillatori nel livello dell'intero bacino (Civitarese, et al., 2010).

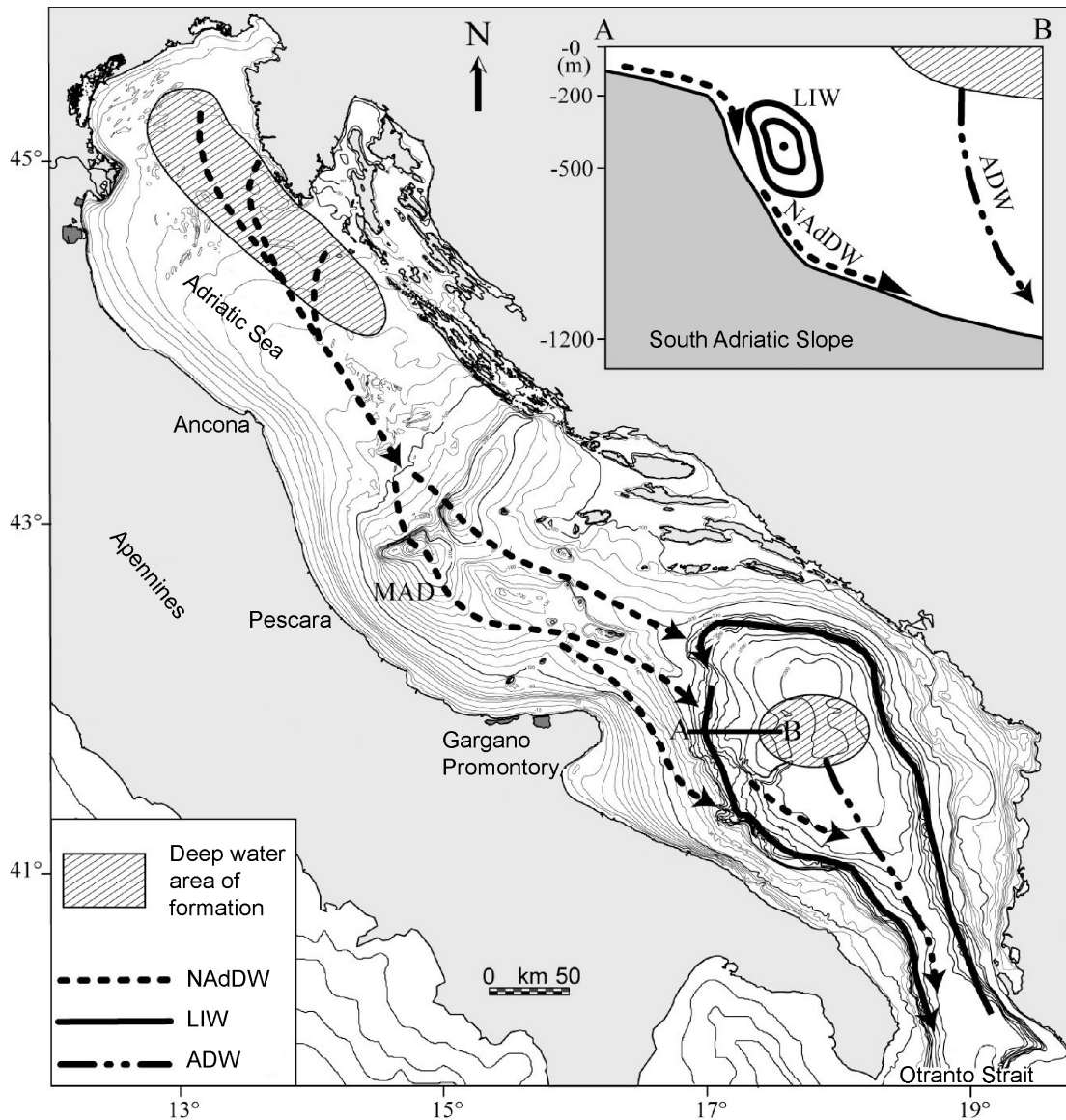


Figura 3.6. Schema della circolazione generale del bacino Adriatico (modificata da Maselli et al., 2011).

Dal punto di vista trofico, nel bacino settentrionale l'input di acque ricche di nutrienti dal Po e da altri fiumi minori influenza la circolazione e l'attività produttiva caratterizzata da variazioni spaziali e stagionali (Giordani et al., 1999). Le basse profondità del bacino settentrionale inoltre determinano una stretta connessione tra colonna d'acqua e comparto di fondo: gli alti tassi di sedimentazione che caratterizzano l'area permettono che una percentuale di materia raggiunga il fondo e dia luogo a processi di degradazione (diagenesi).

I subbacini centrale e meridionale sono, al contrario, caratterizzati da valori di produzione primaria notevolmente minori se comparati al bacino settentrionale (Giordani et al., 2002) e sono

caratterizzati da un gradiente N-S nella attività produttiva e, di conseguenza, nella relazione bentica-pelagica (Zavatarelli et al., 2000).

3.4. Dinamica sedimentaria dell'Adriatico

La sedimentazione attuale dell'Adriatico è legata principalmente agli apporti fluviali, al regime di correnti marine e al moto ondoso. Le principali sorgenti clastiche del bacino Adriatico non sono uniformemente distribuite, ma appaiono localizzate lungo la sua porzione occidentale: i principali punti d'entrata derivano dalle Alpi e dagli Appennini. Il contributo di sedimento proveniente dal margine Croato è trascurabile, poiché quest'area è caratterizzata da trappole strutturali parallele alla costa (la fascia di isole al largo) e da fiumi molto corti drenanti principalmente rocce carbonatiche, interessate da estesi fenomeni carsici (Cattaneo et al., 2003). Solamente nell'area Adriatica meridionale l'apporto orientale (e in particolare dal margine Albanese) diventa importante (Cattaneo et al, 2003).

Le due principali sorgenti di sedimento per il bacino Adriatico sono il fiume Po ($15 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$ da un singolo punto di entrata) e i fiumi Appenninici orientali a nord del promontorio del Gargano ($32,2 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$) (Frignani et al., 2006). L'area di drenaggio di quest'ultimi è meno della metà di quella del fiume Po, mentre il loro carico sedimentario è ben più grande: essi presentano anche i più alti valori regionali di produzione di sedimento (Cattaneo et al, 2003, fig 3.7).

I corsi d'acqua attuali distribuiscono sulla porzione occidentale del bacino (fino al Gargano) $\sim 51,7 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$ di carico sospeso medio prevalentemente costituito da materiali fini. L'apporto di sedimento dai fiumi Alpini orientali (escludendo il carico di sedimento del fiume Po e dei suoi tributari), è solo $3 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$ (Frignani et al., 2006). Il carico di sedimento dei fiumi a sud del promontorio del Gargano (principalmente del fiume Ofanto) è inferiore ($1,5 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$) a causa degli effetti combinati dei bassi gradienti, dei fenomeni carsici sulla successione mesozoica affiorante e delle ridotte precipitazioni (Frignani et al., 2006). Il Po, come detto precedentemente, è uno dei principali fornitori di sedimento per l'Adriatico. Durante l'anno esso presenta due momenti di massima produzione di sedimenti: in autunno, a causa di un aumento delle precipitazioni, e in primavera in coincidenza con lo scioglimento della neve sulle Alpi e sugli Appennini. Tuttavia, questo fiume sembra aver subito una significativa riduzione nel carico di sedimenti sin dalle prime fasi dell'Olocene (più di diecimila anni fa) indotta da fattori naturali (Piccola Era Glaciale) e antropici (principalmente la deforestazione). Il maggiore impatto è stato causato dalle strutture

idrauliche (dighe, argini) creati durante il secolo passato, specialmente dopo la Seconda Guerra Mondiale (Nittrouer et al., 2004).

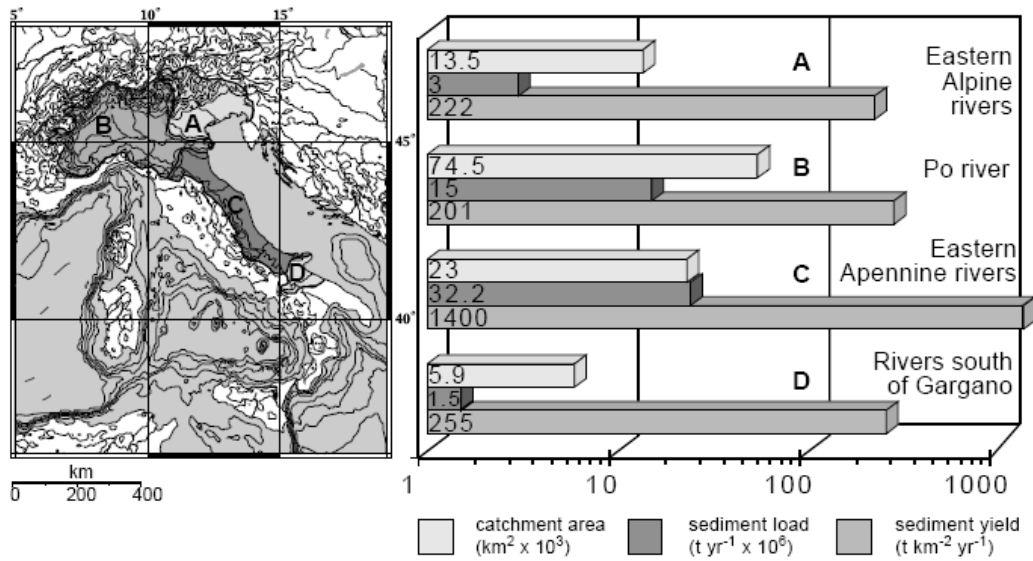


Fig. 3.7 Aree di drenaggio, carico sospeso medio e produzione di sedimento dei fiumi Italiani che alimentano l'Adriatico (da Cattaneo et al., 2003).

Anche se il carico è diminuito, esso viaggia velocemente verso il mare come dimostrano le concentrazioni elevate di radioisotopi naturali, come il ⁷Be, sull'alveo del fiume (Nittrouer et al., 2004).

La parte di sedimento sospeso, principalmente immesso dal fiume Po, è immesso nel Mare Adriatico sotto forma di "pennacchi". Per il Po il pennacchio è generalmente dell'ordine di 1/2m di spessore e le concentrazioni variano da 1 a 10 mg/l raggiungendo un massimo di circa 50 mg/l (Nittrouer et al., 2004). Le interazioni con il fondo, a causa dell'attrito, creano turbolenza che mantiene i sedimenti in sospensione e ciò spiega le elevate concentrazioni (Nittrouer et al., 2004). Immagini satellitarie (fig. 3.8) mostrano come la circolazione ciclonica dominante intrappoli il carico fluviale lungo la costa occidentale trasportandolo verso sud fino al promontorio del Gargano (Cattaneo et al, 2003).

I due principali e più recenti eventi di produzione di sedimento si sono verificati nel novembre 1994 e ottobre 2000, con picchi di oltre 8×10^3 m³/s media giornaliera di acqua (Regione Emilia-Romagna, 2001; Frascari et al., 2006; Wheatcroft et al., 2001).

La sedimentazione argillosa e la dispersione dei sedimenti nel Mare Adriatico è principalmente influenzata dalle condizioni idrodinamiche che si verificano nel bacino. Generalmente si riconoscono tre principali flussi che trasportano sedimenti argillosi (Tomadin, 2000). Il primo, denominato “*flusso Appenninico costiero*”, si forma a partire dal delta del Po e convoglia i sedimenti argillosi trasportati dai fiumi appenninici. L’altro, denominato “*flusso Padano*”, trascina verso il bacino adriatico i sedimenti portati dal fiume Po. I due flussi scorrono lungo la costa italiana mantenendo la loro propria individualità, fino ad incontrarsi nei pressi del canale di Pelagosa, dove intercettano, infine, il “*flusso Albanese*”. Quest’ultimo raccoglie i sedimenti argillosi provenienti dai fiumi albanesi, e scorre in direzione NW lungo la costa albanese e montenegrina deviando alla fine, in seguito alla morfologia costiera, verso la depressione Meso-Adriatica (Tomadin, 2000).

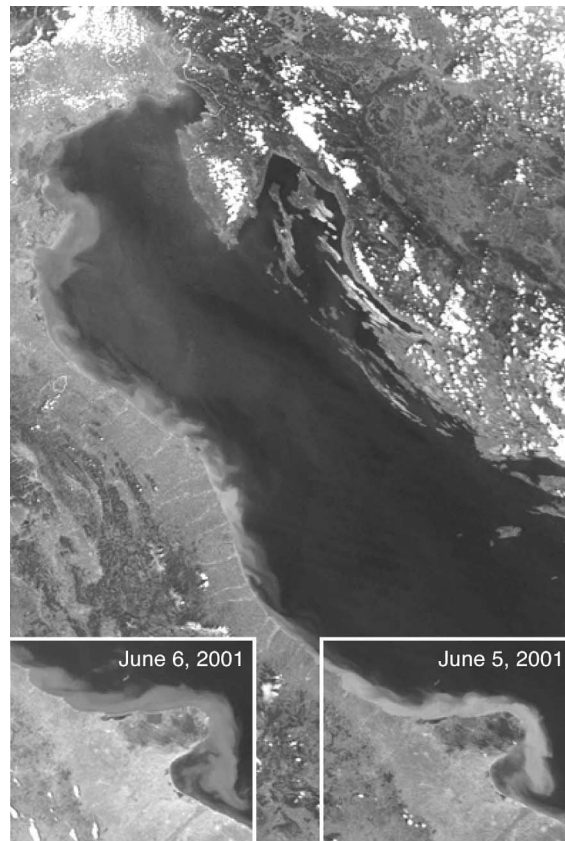


Fig 3.8 immagine del bacino Adriatico dal satellite MODIS in due giorni successivi (primavera 2001). L'evoluzione del plume evidenzia l'interazione tra la dinamica del plume e la morfologia costiera (modificata da Cattaneo et al., 2003).

Nel nord dell’Adriatico la sedimentazione è controllata dalla diffusione del grande pennacchio del fiume Po, il quale si sposta trasversalmente al bacino.

Qui le acque poco profonde favoriscono la deposizione di particelle a grana fine come quelle dell'illite (Tomadin, 1975). Il primo apporto terrigeno appenninico, cioè legato al “flusso Appenninico”, si ha solo a sud del delta del Po. Nell'Adriatico centrale, all'aumentare della profondità delle acque, prevale una dispersione longitudinale dei sedimenti argillosi, i quali sono influenzati dal flusso appenninico vicino costa e gestiti, invece, dal flusso padano, il quale scorre verso SE, al largo (Tomadin, 2000). In prossimità del promontorio del Conero, l'azione radiale dei pennacchi dei fiumi appenninici interferisce stagionalmente con il trasporto longitudinale dei sedimenti da parte delle correnti marine, di conseguenza, si originano una serie di fasce di sedimenti distribuiti in modo parallelo alla linea di costa che presentano una composizione variabile. A sud del promontorio del Conero, la presenza di acque dense favorisce un trasporto trasversale dei sedimenti argillosi, provenienti dall'Appennino e diretti verso la depressione Meso-adriatica. Tra quest'ultima e il Gargano, i minerali argillosi si presentano orientati in direzione NW-SE, formando un ampio tornante prima di assumere nuovamente l'orientazione iniziale verso SE (Tomadin, 2000). Nel sud dell'Adriatico, la sedimentazione è controllata da un altro ciclone che favorisce una dispersione longitudinale dei sedimenti provenienti sia dall'Adriatico centro-settentrionale che da quello sud-orientale. Nella parte più profonda del bacino, correnti di torbida (Van Straaten, 1967, 1970) trasportano sedimenti argillosi dalla piattaforma apula e da quella albanese-montenegrina verso la piana batiale favorendo un modello di dispersione trasversale. Questi dati sulla distribuzione dei minerali argillosi e sui flussi sedimentari in Adriatico, sono stati comparati con quelli del mar Ionio (Venkatarathnam and Ryan, 1971). Una stretta congruenza sulla composizione del sedimento e sui modelli di dispersione è stata trovata sia a N che a S dello stretto di Otranto, che testimonia la continuità dei flussi sedimentari adriatici verso sud.

3.5. Il Mar Ionio

Il Mar Ionio è una sezione del mar Mediterraneo che si estende a sud est della penisola italiana. Esso è collegato dal canale di Otranto al mare Adriatico, dal canale di Corinto al mar Egeo e dallo stretto di Messina e dal canale di Sicilia al Mar Tirreno. Le acque dello Ionio sono caratterizzate da elevate profondità, la punta massima si raggiunge nel Peloponneso dove si superano i 5000 m. Il Mar Ionio, significativamente influenzato dall'interazione tra Africa ed Europa durante il Terziario e il Quaternario, rappresenta un'area peculiare per la comprensione dell'evoluzione geodinamica del Mediterraneo (Doglioni et al., 1998; Catalano et al., 2001; Pontevivo et al., 2006). Riguardo

l'evoluzione del Mar Ionio, diverse sono le teorie avanzate. Makris (1981), De Voogd et al. (1992), Finetti et al. (1996), Stampfli et al. (1998), e Catalano et al. (2001) affermano che la piana abissale ionica sia costituita da crosta oceanica di circa 14 km di spessore, coperta da circa 8 km di sedimenti. Inoltre Catalano et al., (2001) propose di considerare il Mar Ionio come una piana abissale di natura oceanica, legata da due margini continentali passivi (la scarpata della Puglia e di Malta), e che la scomparsa del *ridge* fosse dovuta ad una fase termica di raffreddamento e all'accumulo di sedimenti nel terziario. Ancora, Weigel (1978), Papazachos e Comninakis (1978), Cloetingh et al. (1980), Farrugia e Panza (1981), Calcagnile et al. (1982), Ismail-Zadeh et al. (1998) e Bosellini (2002) proposero che la crosta del bacino Ionico sia di tipo continentale-intermedio, tesi supportata da ricostruzioni paleotettonica e paleogeografiche (Bosellini, 2002).

Nell'ambito di questa ricerca l'attenzione viene posta sul solo bacino ionico occidentale, in particolare nelle aree dell'Arco Calabro e della Piana Abissale Ionica. Per la geologia dei suoi fondali e per l'importanza della sua storia geodinamica, il bacino ionico è stato oggetto di diverse acquisizioni sismiche (Hieke, 2000; 2003 Westbrook and Reston, 2002; Reston et al., 2002; Polonia et al., 2002, 2013; Kopf et al., 2003) da cui è emerso che esso è localizzato nell'ambito di una complessa area geologica e gioca un ruolo cruciale nelle interazioni tettoniche tra i margini africani ed europei che hanno caratterizzato il Terziario e il Quaternario. L'AC, infatti rappresenta un'area chiave per analizzare i processi tettonici che caratterizzano lo stadio finale della subduzione, ancora attiva in alcune regioni del Mediterraneo Centro-occidentale, e per ricostruire le modalità con cui nuovi fronti di deformazione accomodano i processi di convergenza in un contesto di riorganizzazione generale dei limiti di placca (Polonia et al., 2007).

Processi espansivi e compressivi hanno sviluppato in tempi relativamente brevi il Mediterraneo centrale. La sequenza delle deformazioni suggerisce che dal Tortoniano al Quaternario la tettonica del Mediterraneo Centrale è dominata dall'estrusione dell'Arco Calabro verso est (Reuther et al, 1993). Secondo Decourt et al, 1986, l'estensione del bacino ionico iniziò nel Giurassico (150.130Ma), si espanse nel tardo Cretacico e cessò la sua espansione nel Paleocene.

In particolare, l'arco calabro (AC) rappresenta un dominio strutturale particolarmente complesso, sia per quanto riguarda l'architettura orogenica, essenzialmente pre-Pliocenica, sia per le deformazioni causate da processi neotettonici (Rosenbaum et al., 2002). Esso si sviluppa lungo il margine della placca Africa/Eurasia nel mar Ionio, la convergenza Africa/Eurasia in questa area procede lentamente (5 mm/y o <5 mm/y, Calais et al., 2003; Reilinger et al., 2006; Serpelloni et al., 2007; D'Agostino et al., 2008; Devoti et al., 2008). L'AC è localizzato sopra un sistema di subduzione

immergente a NW (Faccenna et al., 2004; Patacca e Scandone, 2004) ed è caratterizzato da un'intensa attività vulcanica (Isole Eolie) e dalla ben definita zona di Wadati-Benioff (Wortel e Spakman, 2000; Rosenbaum e Lister, 2004). La ricorrenza di terremoti e di lineamenti tettonici che interessano le successioni sino a profondità elevate suggeriscono deformazioni recenti e attuali nelle aree sommerse dell'AC. Un aspetto a sostegno di tale tesi è la presenza dei numerosi diapiri e vulcani di fango nel plateau (Panieri et al., 2013, Praeg et al., 2009) visibili sui profili sismici (Fasi et al., 2006; Praeg et al., 2009), nonché alla notevole attività sismo-tettonica che accompagna la presenza di fenomeni gravitativi, diffusi nelle imponenti masse di depositi terrigeni, e il forte dinamismo nei ben sviluppati canyons di impostazione strutturale (Ricci Lucchi et al., 1984; Romagnoli & Gabbianelli, 1990; Cuppari, 2003; Cuppari et al., 2004).

L'area esterna all'AC presenta un bacino di notevole profondità, superiore ai 4000 m (Piana abissale Ionica o Piana Abissale di Messina).

La Piana abissale ionica (fig. 3.9), così definita da Catalano et al., (2001) è localizzata tra la scarpata calabra, il ridge Mediterranean e il ridge Medina. La sua copertura sedimentaria può essere spessa più di 8 km, come risulta dalla sismica a riflessione e da dati di rifrazione (Finetti, 1982, Makris et al., 1986; Ferrucci et al., 1991; de Voo et al., 1992; Truffert et al., 1993) includendo sequenze dal Mesozoico al Quaternario. Tutt'ora poco è noto sulla forma ed estensione della piana, sulla sua copertura sedimentaria, sulla geologia dei suoi fondali e sulla sua storia geodinamica. Sondaggi profondi eseguiti durante il Deep Sea Drilling Project (DSDP) nella zona centrale della piana registrarono sequenze Plio-Quaternarie e formazioni evaporitiche Messiniane (Miocene Superiore). Lo spessore registrato dei depositi Quaternari e Miocenici fu di 300 m e 60-80 m (Hsu et al., 1978), da cui fu calcolato il tasso di sedimentazione medio di $14 \text{ cm } 10^{-3} \text{ years}$ e di circa $2.1 \text{ cm } 10^{-3} \text{ y}$, rispettivamente.

L'alto tasso di sedimentazione che caratterizza il Quaternario è dovuto essenzialmente alla presenza di depositi torbiditici (Muller et al., 1978; Hieke, 2000; Hieke and Werner, 2000), a volte di notevole spessore, come nel caso della "homogenite" (Kastens and Cita, 1981, Cita et al., 1984; "Aegias megaturbidite" – Hieke, 1984) una torbidite con un massimo di spessore di 12m ed una età di 3500y.

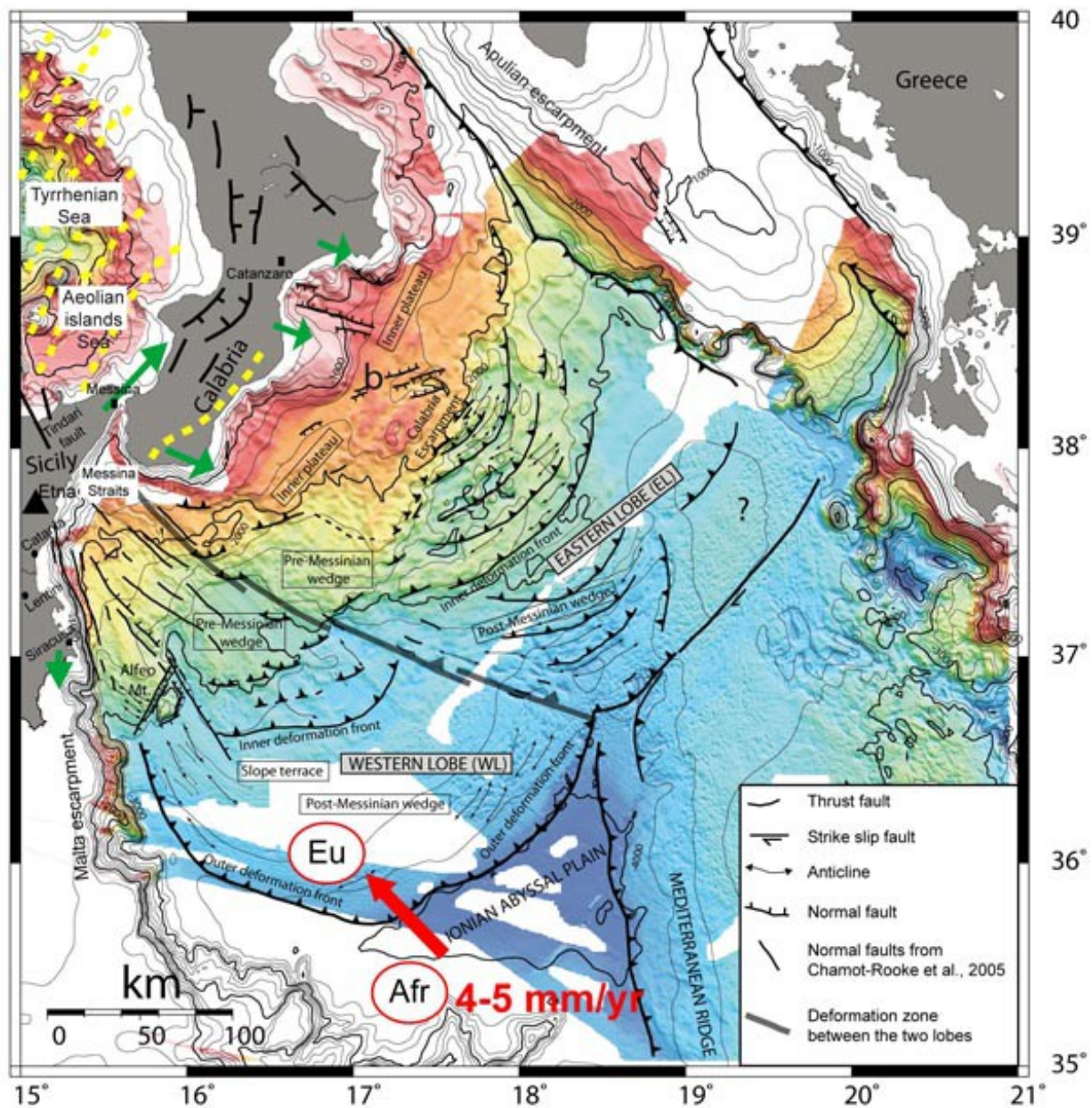


Figura 3.9. Mappa batimetrica della piana abissale ionica valutata attraverso profili di sismica a riflessione (International Bathymetric Chart of the Mediterranean, Intergovernmental Oceanographic Commission, 1981) (modificata da Hieke, 2000).

3.6. Apporti sedimentari e distribuzione tessiturale regionale dei sedimenti superficiali nel Mar Ionio

I tassi di sedimentazione medi del Mediterraneo orientale sono generalmente bassi e non eccedono i 5 cm kyr⁻¹, principalmente dovuti alle condizioni marcatamente oligotrofiche che caratterizzano il bacino (Garcia-Orellana et al., 2009). Dal punto di vista trofico, infatti, la

concentrazione di sostanza particolata è generalmente minore rispetto a quella registrata nell'Adriatico meridionale (circa TSM 0.1 mg dm^{-3} , con un massimo di 0.4 mg dm^{-3} ; Boldrin et al, 2002). Concentrazioni di Carbonio Organico Particellato (POC), Azoto Totale Particellato (TPN) e stime di produttività primaria (CHLa) mostrano valori leggermente inferiori rispetto a quelli adriatici, mentre i rapporti C/N (11–12.6) risultano essere superiori rispetto a quelli adriatici (La Ferla et al, 2005, Boldrin et al, 2002).

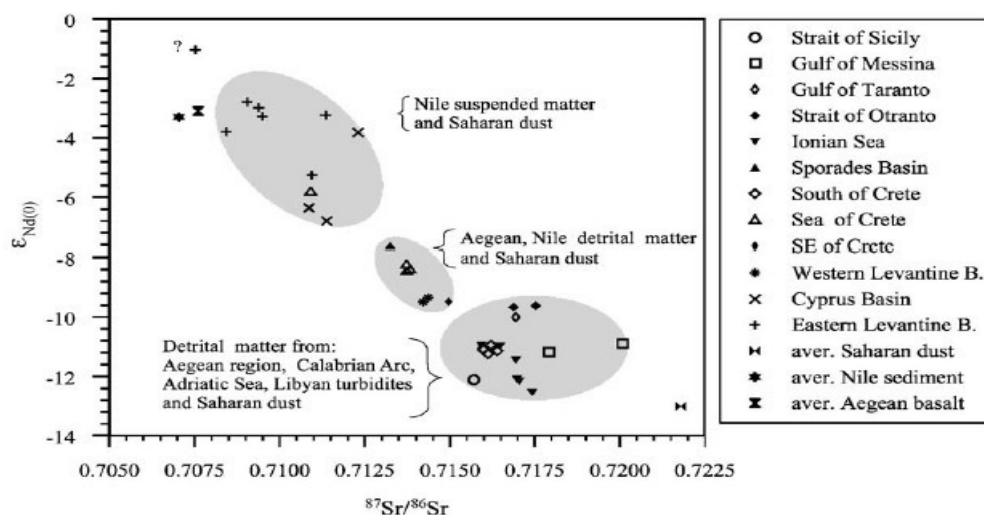


Figura 3.10. Rapporto isotopico $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs ϵ_{Nd} dei sedimenti del Mediterraneo orientale (Weldeab et al., 2002).

Il trasporto eolico, quindi, diventa di notevole importanza per l'apporto di materiale naturale e antropogenico in questa area del Mediterraneo (Parinos et al., 2013). I maggiori apporti sedimentari nel Mediterraneo orientale sono, infatti, costituiti dai depositi eolici provenienti dai deserti africani (Weldeab et al., 2002). Analisi geochimiche e mineralogiche sulle sabbie del Sahara evidenziano come l'erosione eolica e le condizioni meteorologiche rendano i deserti africani e quelli mediorientali le principali sorgenti di sedimenti per il bacino orientale del Mediterraneo (Parinos et al., 2013; Chester et al., 1977; Tomadin et al., 1984; Guerzoni et al., 1997; Rutten et al., 2000). Un'altra sorgente di sedimenti, circoscritta al bacino ionico, è costituita dagli apporti fluviali: il Po e i fiumi appenninici, grazie a correnti profonde provenienti dal bacino adriatico e dirette verso sud attraverso il canale d'Otranto (Schlitzer et al., 1991), rappresentano, infatti, un sostanziale contributo come evidenziato da analisi isotopiche eseguite su sedimenti ionici (Weldeab et al., 2002 fig. 3.10). A questi si aggiungono apporti provenienti dal Canale di Sicilia, Golfo di Taranto, Stretto di Messina, oltre a flussi torbidity (fig. 3.11) provenienti dalla scarpata calabra o dal margine

africano (Weldeab et al., 2002). Quest'ultimi apporti, tuttavia, costituiscono delle sorgenti sedimentarie circoscritte al bacino ionico occidentale per le sue caratteristiche idrogeologiche (Trincardi et al., 2007, Panieri et al., 2013).

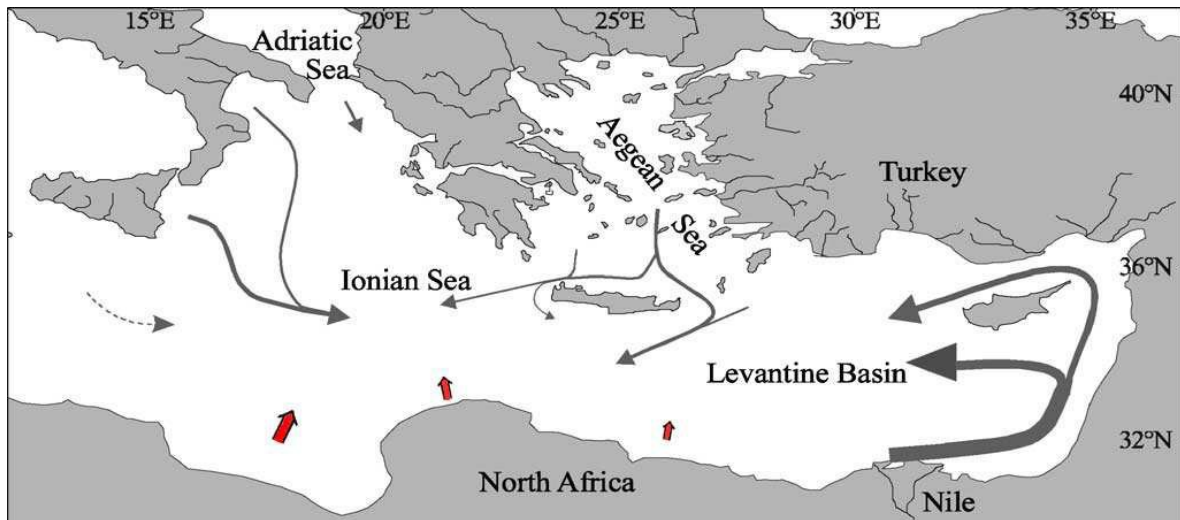


Figura 3.11. Rappresentazione schematica dei principali percorsi di trasporto della materia sospesa. Le frecce rosse indicano flussi torbiditici provenienti dal margine africano (Reeder et al., 1998).

3.7. Idrodinamica

Il Mar Ionio gioca un ruolo importante nella redistribuzione di differenti masse d'acqua nei mari adiacenti (Gacic et al. 2010). Esso è caratterizzato, nel suo bacino occidentale, da acque superficiali provenienti dall'Atlantico, acque dense e ossigenate provenienti dall'Adriatico che si distribuiscono sul fondo, mentre nello strato intermedio, si distinguono acque calde e salate provenienti dal bacino Levantino ed Egeo (Gacic et al. 2010, Buodillon et al., 2010). La massa d'acqua superficiale (Modified Atlantic Water-MAW) superando lo stretto di Sicilia ed entrando nel bacino orientale mediterraneo, grazie ad una circolazione advettiva, perde le sue caratteristiche originali, anche se si distingue dalle acque provenienti dal mare Egeo per la sua minore salinità. La MAW quindi, si propaga verso il bacino orientale, e occasionalmente, viene distribuita verso nord da un anticiclone, tuttavia questa circolazione è soggetta a variazioni interannuali e nel marzo 1998 una circolazione opposta (ciclonica) fu osservata in quest'area (Manca et al., 2002). Recentemente, è stato ipotizzato un meccanismo, denominato BIOS (Bimodal Oscillating System, Civitarese et al., 2010) che

modifica la circolazione del North Ionian Gyre (NIG) da ciclonico in anticiclonico, e viceversa, su scala decennale (Fig. 3.9). È stato osservato, infatti, negli ultimi 20 anni, una variazione nella circolazione superficiale ionica, principalmente guidata da variazioni nei processi termoalini associate con modifiche nelle proprietà chimico-fisiche (salinità e densità) della AddW (Adriatic Dense Water) che fluisce dal canale d'Otranto. Quando la NIG è anticiclonica, la MAW (Modified Atlantic Water), proveniente dal canale di Sicilia, è in parte deviata verso lo Ionio settentrionale ed entra nel SA (Southern Adriatic: Adriatico meridionale) diminuendo la salinità e la densità dell'AddW. La variazione nelle proprietà della AddW, che fluisce dal canale d'Otranto, causa un progressivo indebolimento della circolazione anticiclonica superficiale nel mar Ionio (IS); la circolazione quindi s'inverte, modificando le direzioni delle masse d'acqua. Infatti, il NIG ciclonico sopprime il ramo settentrionale della MAW e favorisce la rapida advezione della salata LIW/CIW (Levantine Intermediate Water o Cretan Intermediate Water), lungo il fianco orientale del mar Ionio, nel Sud Adriatico. Questo porta ad un aumento nella salinità e nella densità dell'AddW, che fluisce nel mar Ionio, il che gradualmente bilancia la ciclonica NIG ed eventualmente l'inverte in anticiclonica (fig. 3.9). La circolazione ciclonica provoca un downwelling del nutriclino e quindi, una diminuzione nel contenuto di nutrienti della massa d'acqua che fluisce nell'Adriatico attraverso il canale d'Otranto, il contrario avviene quando si verifica una circolazione anticiclonica (Civitarese et al., 2010).

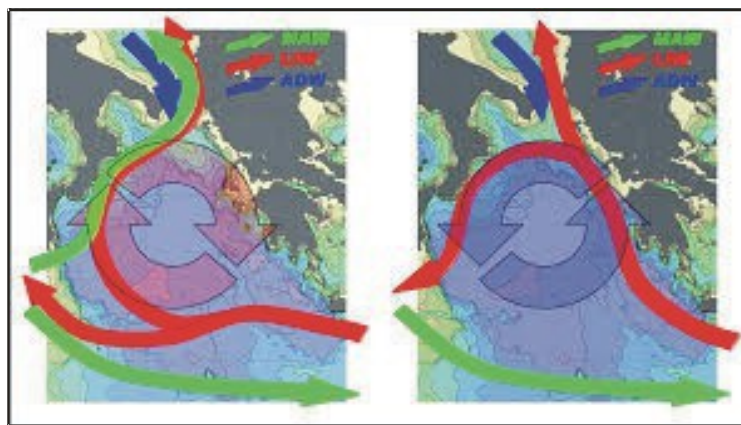


Figura 3.12. Rappresentazione delle principali caratteristiche di BIOS nel bacino Adriatico-Ionio. Le frecce centrali rosa e azzurre indicano il verso del NIG, rispettivamente, anticiclonico e ciclonico. (modificata Civitarese et al, 2010).

Tutto ciò evidenzia uno stretto legame tra il Sud Adriatico e lo Ionio e un possibile impatto della BIOS sui processi biogeochimici che caratterizzano il sistema Ionio-Adriatico.

Nel passato il mar Ionio fu considerato marcatamente oligotrofico, (Boldrin, 2002), recentemente, sulla base di osservazioni satellitari effettuate tra il 1997-2007, (SeaWiFS - D'ortenzio e Ribera d'Alcalà, 2009) hanno attribuito al NIG la classe di “intermittent blooming”. Infatti D'Ortenzio et al (2003) riportò bloom fitoplanctonici come conseguenza di un upwelling di nutrienti nello strato eufotico al centro del NIG negli anni 1998, 1999, 2000. 10 anni dopo, in corrispondenza di un NIG anticiclonico, nessun bloom fu osservato dagli stessi autori.

CAPITOLO IV

Materiali e Metodi

4.1. Metodi di campionamento

I processi diagenetici e il tasso al quale il CaCO_3 si dissolve sui fondali marini sono stati oggetto di diversi studi (Jahnke et al, 2004) e diversi metodi di campionamento e di analisi sono stati applicati per una loro corretta stima. Tali processi possono essere, infatti, analizzati attraverso l'impiego di camere bentiche *in situ* o attraverso l'analisi dei profili delle acque interstiziali. Le camere bentiche sono sofisticate strumentazioni che vengono appoggiate sul fondo marino, dove rimangono posizionate per il tempo che si ritiene utile per effettuare l'esperimento (da poche ore a qualche giorno), e, con le quali, si possono prelevare campioni d'acqua a tempi prefissati permettendo, così, di ottenere stime attendibili dei flussi bentici. Tuttavia, per comprendere se tali flussi siano il risultato di processi diffusivi o se, invece, siano legati ad irrigazione o ad una combinazione dei due processi e, per stimare il grado e la profondità alla quale la sostanza organica viene degradata, bisogna osservare i profili delle acque interstiziali. Durante la crociera oceanografica CADI 2006 (Marzo 2006), effettuata a bordo della N/O Urania, furono prelevate, esclusivamente, carote di sedimento in 7 stazioni (fig.4.2), non disponendo di camere bentiche automatiche da posizionare sul fondo marino ad elevata profondità. I punti di campionamento (tab. 4.1), localizzati tra l'Adriatico centrale e lo Ionio centrale, sono stati selezionati in aree a diversa profondità caratterizzate da differenti condizioni idrologiche, idrodinamiche e sedimentologiche.

I siti esaminati sono caratterizzati da masse d'acqua (Nord Adriatica superficiale, Levantina, Adriatica profonda, Ionica superficiale) con distinte proprietà trofiche, chimiche e chimico-fisico. Queste caratteristiche, unite con significative variazioni batimetriche (l'area interessata presenta un *range* di profondità che va dai 250 m della depressione del Pomo ai 4000 m del Mar Ionio) ha conseguenti effetti sull'idrodinamica, sugli apporti sedimentari, e sugli scambi di masse d'acqua tra i diversi sub-bacini adriatici (settentrionale, centrale e meridionale) e tra questi e il bacino ionico, nonché sui processi di degradazione della sostanza organica e sulla cinetica di dissoluzione dei carbonati. Il posizionamento a bordo fu realizzato con un sistema DGPS che permette di determinare le coordinate geografiche con una ottima approssimazione ($\pm 5\text{m}$). Prima di effettuare i prelievi delle carote di sedimento furono eseguiti profili chimico-fisici con una sonda CTDO per la

determinazione, lungo la colonna d'acqua, di parametri quali, conducibilità, temperatura, ossigeno disciolto e pressione.

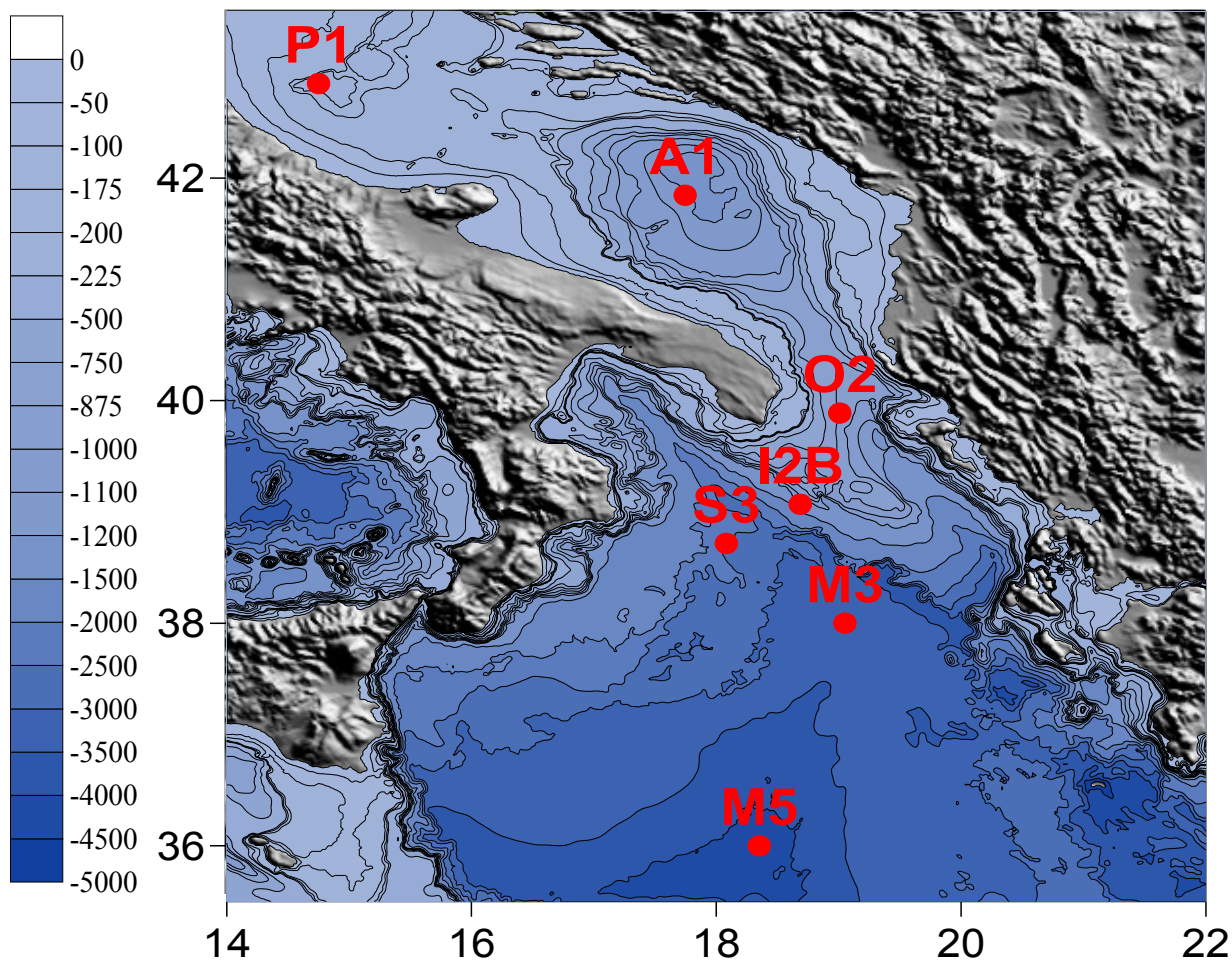


Figura. 4.2. Area di studio e localizzazione delle stazioni campionate durante la campagna oceanografica CaDI 2007.

Ciò ha permesso la caratterizzazione ambientale dei siti in esame e l'individuazione di masse d'acqua differenti. Furono inoltre effettuati profili CHIRP (sismica a riflessione) nella stazione O₂.

Lo studio dei processi di diagenesi precoce è, infatti, possibile in ambienti di accumulo ossia, lì dove materiale organico si deposita e da luogo a processi di degradazione organica, per cui anche nel caso dello Stretto di Otranto, un'area dove le correnti in entrata e in uscita danno luogo a fenomeni erosivi, si è dovuto cercare un sito caratterizzato da accumulo sedimentario e questo è stato reso possibile dalla metodologia di sismica a riflessione (CHIRP) in dotazione della N/O Urania e in concessione al gruppo di ricerca durante la campagna oceanografica CaDI 2006.

Stazione	Latitudine N	Longitudine E	Profondità (m)
P1	42.84	14.75	258
A1	41.84	17.74	1190
O2	39.88	19.00	919
I2B	39.06	18.68	1334.4
S3	38.71	18.08	2514.4
M3	38.00	19.05	3237.7
M5	35.99	18.35	4016

Tabella 4.1. Siti di campionamento

La campionatura del sedimento fu effettuata raccogliendo carote con un carotiere a gravità SW104 (Magagnoli & Mengoli, 1995) che permette di raccogliere carote di sedimento senza alterare l'interfaccia acqua-sedimento. In ogni stazione furono eseguiti 2 carotaggi, in modo da raccogliere carote da indirizzare a diversi studi:

- per lo studio della diagenesi precoce ed il calcolo dei flussi,
- per la misura del profilo di concentrazione dell'ossigeno disciolto e della resistività nei primi cm di sedimento.

Tutti i carotaggi furono effettuati con liners in plexiglass trasparenti per limitare i fenomeni di inquinamento sulle pareti, dovuti al materiale, e per osservare l'andamento delle attività di campionamento e trattamento dei campioni durante le fasi operative.

4.2. Trattamento e conservazione dei campioni

Per minimizzare alterazioni dei campioni e possibili reazioni di ossidazione, le carote prelevate durante la campagna oceanografica, per gli studi diagenetici e per la stima dei profili di ossigeno disciolto, furono trattate a bordo della N/O Urania eseguendo una prima suddivisione in aliquote dei campioni, e la successiva separazione delle acque interstiziali dalla fase solida.

4.2.1. Operazioni a bordo

I dati CTDO furono raccolti con Seabird Electronics SBE-911 plus CTD equipaggiato con un sensore di ossigeno Seabird SBE43, sensore di torbidità Seapoint, fluorimetro SCUFA. I dati a 24Hz ottenuti dal CTD furono processati in accordo con le procedure standard UNESCO (1998) e la pressione fu mediata ad intervalli di 0.5 db.

La carota per lo studio della diagenesi fu estrusa a bordo in atmosfera inerte di azoto (N_2) per evitare fenomeni di ossidazione dei campioni prima della separazione della fase solida dalla fase liquida. A tal fine, si è impiegata una camera appositamente attrezzata e sigillata, dotata di due guanti in lattice che permettono la manipolazione dei campioni dall'esterno, senza interagire direttamente con il campione stesso.

In primo luogo si è prelevata, per mezzo di una siringa, l'acqua di fondo (supernatante), cioè la porzione della colonna d'acqua a diretto contatto con il sedimento. Successivamente si è proceduto all'estrusione della carota. Lo spessore dei diversi livelli è stato deciso durante la fase di estrusione, per permettere di stimare, con buona definizione, le variazioni dei processi diagenetici.

Per ogni livello, un'aliquota di sedimento fu prelevata e conservata in frigo a $+4^{\circ}C$ per la determinazione della porosità, del contenuto d'acqua e per le analisi granulometriche. Sul campione umido di ogni livello furono misurati il pH, calibrato con NBS standard ($\pm 0,01$ pH unità), e il potenziale di ossido-riduzione (Eh), determinati utilizzando un elettrodo di vetro e un elettrodo di platino, rispettivamente. Due soluzioni a pH 4 e pH 7 furono utilizzate per la calibrazione del pH e una soluzione a $-468mV$ (Crison redox standard) fu utilizzata per la calibrazione dell'Eh.

Per ogni livello di sedimento prelevato fu eseguita una descrizione delle caratteristiche macroscopiche.

I livelli ottenuti furono centrifugati a temperatura controllata (*4237 R Refrigerated Centrifuge*) a 5000 rpm per 15 minuti e il surnatante fu filtrato, in ambiente inerte, su filtro millex monouso con membrana durapore e porosità $0.45\mu m$, per minimizzare gli eventuali rilasci o assorbimenti di materiale.

I campioni di acqua interstiziale ottenuti e l'acqua di fondo furono suddivisi, sempre in atmosfera inerte, in aliquote per l'analisi a bordo di NO_3 , NO_2 , NH_4 , PO_4 , $Si(OH)_4$, Dissolved Inorganic Carbon (DIC) ed alcalinità; ulteriori aliquote furono prelevate e conservate in frigo per le analisi successive in laboratorio di Fe, Mn. Per la determinazione degli elementi metallici (Ferro, Manganese) furono utilizzate provette precedentemente acidificate con HNO_3 suprapuro.

La matrice solida, ottenuta dalle operazioni di centrifugazione, fu conservata a $-20^{\circ}C$ e, successivamente, fu essiccata a $70^{\circ}C$ in laboratorio per effettuare misure del contenuto di carbonio totale, azoto totale, carbonio organico.

Il profilo della concentrazione di ossigeno disciolto all'interfaccia acqua-sedimento è stato misurato a bordo, mediante un microelettrodo di Clark controllato da un micromanipolatore manuale. L'elettrodo è stato tarato in acqua di mare satura al 100% di aria e in acqua degassificata

con N₂, come segnale di base (zero signal). Grazie alla ridotta dimensione della sua punta, l'elettrodo è caratterizzato da un tempo di risposta eccellente, nonché da un'insignificante suscettibilità ai movimenti improvvisi: il sensore di ossigeno rende possibile, pertanto, l'acquisizione di misurazioni affidabili e rapide, ad elevata risoluzione spaziale. Il microelettrodo restituisce una misura della %O₂ che viene convertita in concentrazione attraverso la seguente formula:

$$S = (a/22.14) \times ((7/60) \times (r \% 100/100))$$

dove:

a è il coefficiente di assorbimento e varia in funzione della Temperatura secondo le tabelle del manuale;

p è la pressione di vapore dell'acqua a T ambiente;

r% è la lettura dell' %O₂ disciolto.

4.3. Determinazione analitiche delle acque

Le concentrazioni dei diversi parametri chimici misurate nelle acque interstiziali sono state determinate utilizzando i seguenti metodi:

- Sali nutritivi (NH₃, NO₂, NO₃, PO₄ e Si(OH)₄) determinati su aliquote di campioni filtrati (GF/F Whatman 25 mm 0,7 µm con *autoanalyzer Quattro Bran + Luebbe* (campionatore *XY – 2 Sampler Bran + Luebbe*) metodi Strickland and Parson, 1968 presso i laboratori del CNR-ISMAR Sezione di Ancona;
- L'Alcalinità è stata determinata, a bordo, con il titolatore *Crison Compact Titrator* mediante titolazione potenziometrica del pH valutando il punto di equivalenza secondo la funzione di Gran (Gieskes and Rogers, 1973). La calibrazione fu verificata eseguendo analisi di acqua di mare standard (Dickson et al., 2003). Le analisi replicate dei campioni di standard registrarono una deviazione standard di ±10µeq
- Ferro e Manganese sono stati analizzati mediante ICP-AES presso i laboratori di Mineralogia dell'Università degli Studi Alma Mater di Bologna;
- Il DIC è stato analizzato a bordo mediante *Coulimeter, UIC 5013* La calibrazione fu verificata eseguendo analisi di acqua di mare standard (Dickson et al., 2003) (±0,3%).

4.4. Metodologie analitiche della fase solida

I campioni destinati alle analisi granulometriche sono stati essiccati in stufa a 70°C fino al raggiungimento del peso costante e furono inviati ai laboratori di Scienze della Terra dell'Università degli studi di Trieste per analisi granulometriche al laser (Malvern Mastersizer 2000s, 0.004 µm risoluzione), per la frazione sabbiosa, silt e argilla. I risultati furono classificati secondo il diagramma di Shepard (1954).

Per effettuare la determinazione del contenuto d'acqua e, quindi, della porosità i campioni di sedimento conservati in frigo in provette tarate furono pesati prima e dopo la loro essiccazione in stufa a 70°C in modo da ottenere una stima del peso umido e del peso secco e poter applicare la formula per la determinazione della porosità:

$$\Phi = W \times \rho_s / W \times \rho_s + (1 - W) \rho_w$$

dove:

ϕ ρ è la porosità;

W è la percentuale di acqua in peso/100 determinata dalla perdita di peso;

ρ_s è la densità media delle particelle di sedimento;

ρ_w è la densità delle acque interstiziali.

La determinazione di Carbonio Organico (TOC) e Azoto Totale (TN) fu eseguita su una porzione di campione di sedimento essiccato e finemente macinato con un pestello in agata. Per l'analisi di TOC i campioni furono acidificati in capsule d'argento (HCl 1N, Ryba and Burgess, 2002), mentre il Carbonio Totale (TC) e il TN fu analizzato su porzioni di campioni di sedimento essiccato non trattati. Tutti i campioni furono analizzati al CHNS Carlo Erba presso i laboratori del CSA di Rimini. Tre repliche furono eseguite per ogni campione. La calibrazione fu verificata analizzando campioni di sedimento marino certificato MESS-2 (National Research Council of Canada) trattato nello stesso modo dei campioni. L'errore analitico per le analisi replicate dello standard furono inferiori a $\pm 0,2$ %. La deviazione standard media (1SD), determinata da campioni replicati fu $\pm 0,07$ e $0,01\%$ per Carbonio e Azoto rispettivamente.

CAPITOLO V

Risultati e discussioni

5.1. Condizioni ambientali durante la campionatura

Il recupero delle carote è stato preceduto da un rilievo dei parametri chimico-fisici lungo la colonna d'acqua mediante l'esecuzione di profili con una sonda CTDO (Conducibility, Temperature, Depth, Oxygen) per acquisire utili informazioni sulle condizioni ambientali al momento della campionatura.

Le stazioni adriatiche (Fig. 5.1) sono caratterizzate da una salinità compresa tra 38,6 e 38,8 psu, e da una temperatura da 13,1 a 13,9°C. Tali valori sono caratteristici di una massa d'acqua proveniente dal Mediterraneo Orientale (Gacic et al., 2000, Boudillon et al., 2010), tuttavia, i valori inferiori di salinità, nelle stazioni P1 ed A1, in superficie e sul fondo (rispettivamente, 38,5- 38,7 psu), indicano un parziale mescolamento con acque nord adriatiche meno salate.

Le stazioni adriatiche sono, anche, caratterizzate da valori di temperatura maggiori nello strato superficiale (dai 20 m in P1 agli 80 m in A1 e O2) dovuto al riscaldamento primaverile. La maggiore concentrazione di ossigeno superficiale in A1 e O2, indica una fioritura algale.

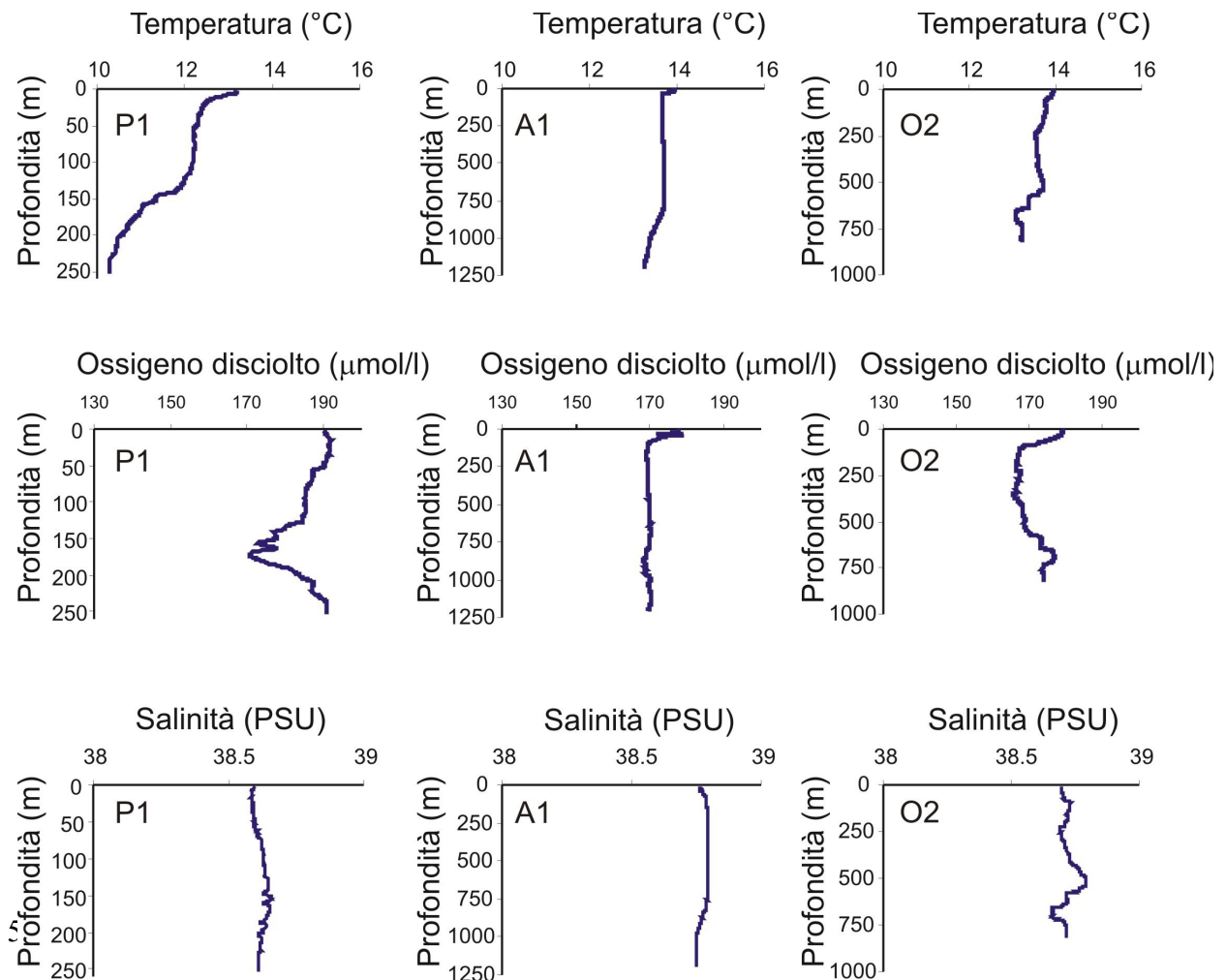
La stazione P1, differentemente dalle altre stazioni adriatiche, non evidenzia maggiori valori di ossigeno disciolto negli strati superficiali, i valori, infatti, si mantengono abbastanza costanti dalla superficie fino ai 120 m circa, quando una rapida diminuzione sia nei valori di ossigeno che di temperatura, accompagnati da un leggero aumento di salinità, suggeriscono la presenza di acque levantine di più antica formazione.

Nella stazione O2, sono state registrate acque più fredde, meno salate e più ossigenate intorno ai 700 m, dovute a un input nord adriatico (Boudillon et al., 2010), mentre le condizioni termocline intorno ai 500 m indicano un probabile afflusso di acqua levantina.

Tali stratificazioni evidenziano il processo di convezione profonda, che si verifica nel tardo inverno-inizio primavera al centro di una circolazione permanente ciclonica nel bacino adriatico: acque dense scorrono in profondità raggiungendo le fosse adriatiche e fluiscono attraverso lo stretto di Otranto costituendo la principale fonte delle acque dense del Mediterraneo orientale, mentre acque di origine levantine fluiscono verso nord a profondità intermedie (Vilibić and Orlić, 2002; Gačić et al. 2002; Manca et al. 2002; Civitarese et al., 2005, Civitarese et al., 2010).

Nelle stazioni ioniche (Fig. 5.2a-b) è possibile osservare una stratificazione caratterizzata da acque superficiali con una temperatura maggiore, 14,3°C e con una concentrazione di ossigeno disciolto maggiore, 180 µmol/l, nei primi 200 m circa, dovuto al riscaldamento primaverile e a fioriture algali superficiali e, da una minore salinità per l'influenza della Modified Atlantic Water (Boudillon, 2010). Al di sotto di questo strato, i parametri registrati mostrano un livello intermedio, in cui l'aumento di salinità e temperatura, indica la presenza di massa d'acqua di origine levantina (Gačić et al. 2002; Manca et al. 2002; Civitarese et al., 2005, Civitarese et al., 2010). Il minimo di ossigeno, registrato tra i 750 e i 1100 m, segnala processi metabolici di mineralizzazione della sostanza organica (OZMs, Deutsch et al, 2007). A profondità maggiore di 1000 m, T e S mostrano andamenti costanti, con valori medi di 13,8°C e 38,7 Psu, rispettivamente, indicando la presenza di una differente massa d'acqua. Tali stratificazioni evidenziano l'idrodinamica del bacino, in cui si distinguono acque superficiali meno salate provenienti dall'Atlantico, acque dense e ossigenate, provenienti dall'Adriatico, sul fondo e acque calde e salate nello strato intermedio provenienti dal bacino Levantino ed Egeo (Gacic et al. 2010, Buodillon et al., 2010).

Fig. 5.1. Profili di Ossigeno disciolto, Temperatura e Salinità nella colonna d'acqua delle stazioni Adriatiche



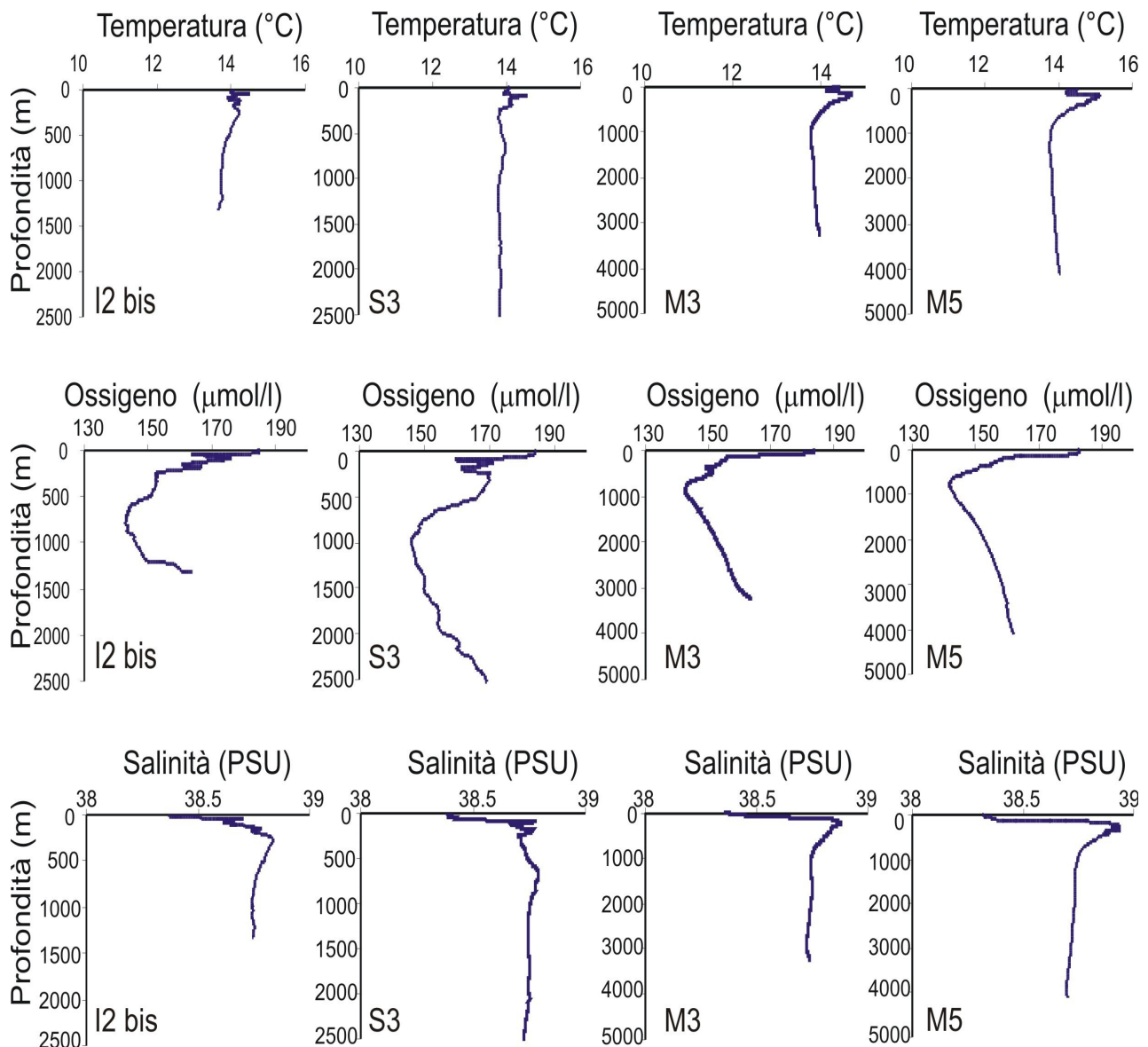


Fig. 5.2. Profili di Ossigeno disciolto, Temperatura e Salinità nelle stazioni Ioniche

5.2. Composizione della fase solida.

Le analisi granulometriche (fig. 5.3), eseguite sulle carote prelevate, mostrano che l'ambiente sedimentario è caratterizzato da sedimenti pelitici mal classati.

In particolare, le analisi granulometriche evidenziano differenze nella distribuzione tessiturale tra le stazioni adriatiche e ioniche. I sedimenti adriatici mostrano una distribuzione bimodale, con sedimenti di silt grossolano, maggiormente pronunciata negli strati superficiali mentre, nelle stazioni ioniche, la distribuzione bimodale è solo debolmente presente nel primo cm di sedimento.

In tutte le stazioni e in tutti i livelli analizzati, la componente siltosa risulta essere la più importante in termini di abbondanza. Tutti i campioni, infatti, presentano una percentuale di silt ($63-2 \mu\text{m}$) $>$ del 70% e di argilla del 10% circa, mentre piuttosto irrilevante risulta la componente sabbiosa (generalmente $<$ del 10%), specie nelle stazioni ioniche dove la componente siltosa presenta maggiori percentuali. La diminuzione della dimensione granulometrica tra strati superficiali e profondi potrebbe essere dovuta ad una differente composizione chimica organica ed/o inorganica del sedimento.

I profili delle concentrazioni di Carbonio organico (TOC) (range di 0.35-1.11%, in questo lavoro) mostrano valori comparabili a quelli riportati per il bacino orientale del Mediterraneo (0.15- 1.15% Parinos et al., 2013; 0.30–0.82 %; Gogou et al., 2000). Nelle stazioni di fossa adriatica (A1 e P1) i profili di TOC presentano gradienti minori rispetto alle stazioni ioniche (fig. 5.4), evidenziando un processo di degradazione della sostanza organica più graduale, imputabile ai maggiori tassi di accumulo che caratterizzano questi siti (Giordani et al, 2002) e che preservano la sostanza organica a maggiori profondità, inoltre, nelle stazioni A1 e P1 non si osserva una diminuzione negli strati superficiali (0-5 cm) nelle concentrazioni di TOC per un probabile processo di bioturbazione che omogeneizza il sedimento.

Nella stazione O2 e nelle stazioni ioniche, il contenuto di TOC diminuisce esponenzialmente dalla superficie fino ai 30 cm, al di sotto di questa profondità si mantiene costante fino al fondo della carota, il che suggerisce una deposizione relativamente stazionaria del sedimento.

I minimi valori superficiali di TOC sono stati registrati nella stazione I2B, evidenziando un minor apporto sedimentario dovuto alla sua posizione geografica, come si può vedere dal profilo chirp dell'area di campionamento che è situata lungo un pendio e non in un'area bacinale (fig. 5.5).

L'origine della sostanza organica influenza l'efficacia della sua rimineralizzazione ad opera dei batteri nei sedimenti marini (Aller, 1998; Aller & Blair, 2004). Il Corg di origine terrestre (ad es. cellulosa, lignina) è più refrattario alla degradazione e, di conseguenza, viene accumulato e preservato nei sedimenti più facilmente del detrito planctonico, più ricco in aminoacidi e proteine (Hedges et al., 1997).

La sostanza organica di origine terrestre, che deriva dalla decomposizione delle piante vascolari, è tipicamente impoverita in biomolecole contenenti azoto, mentre i prodotti della fotosintesi che costituiscono la biomassa fitoplanctonica sono caratterizzati da un contenuto in azoto più elevato (Goni et al., 2003).

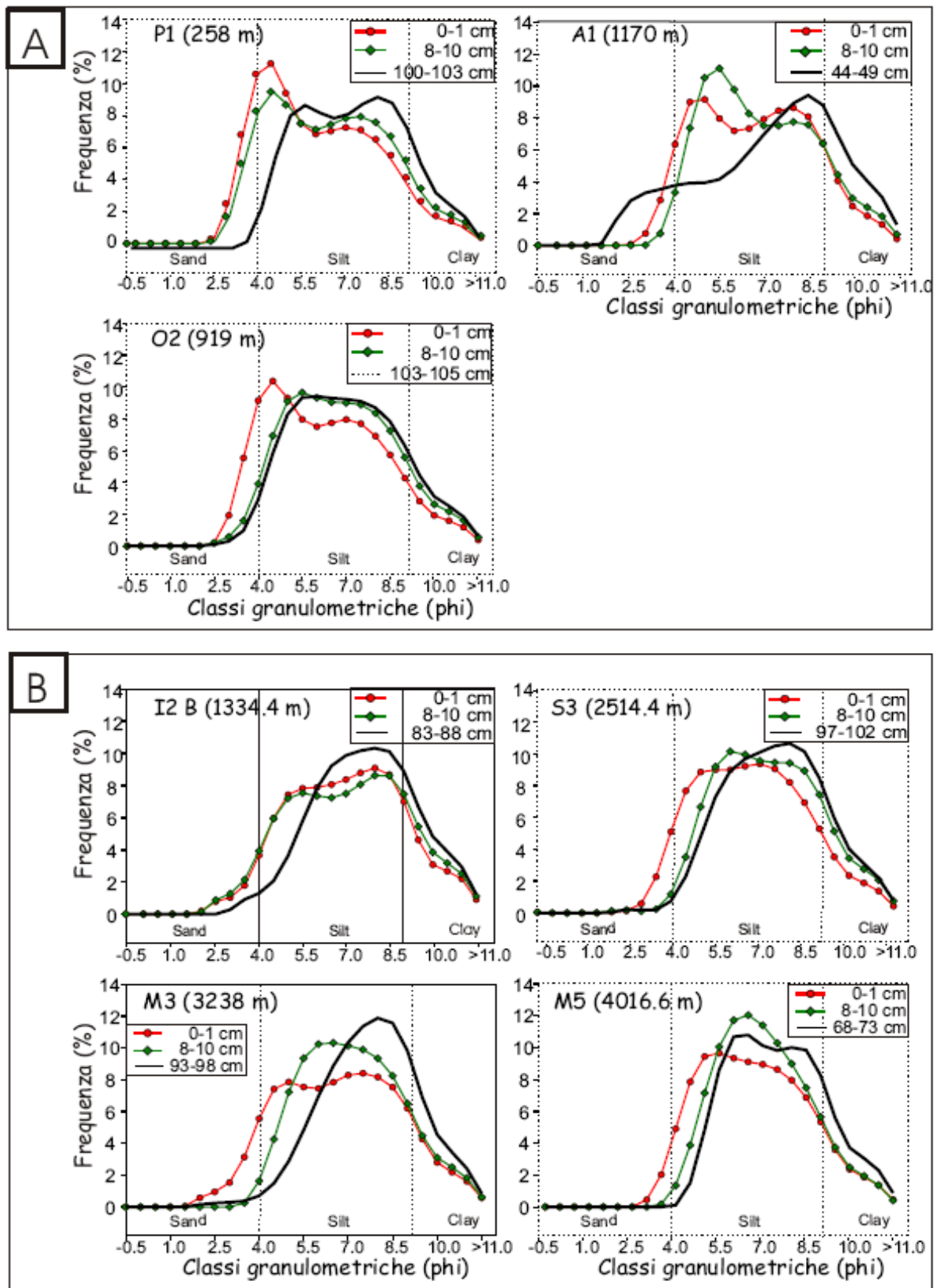


Figura 5.3 - Caratteristiche granulometriche dei sedimenti Adriatici (A) e Ionici (B).

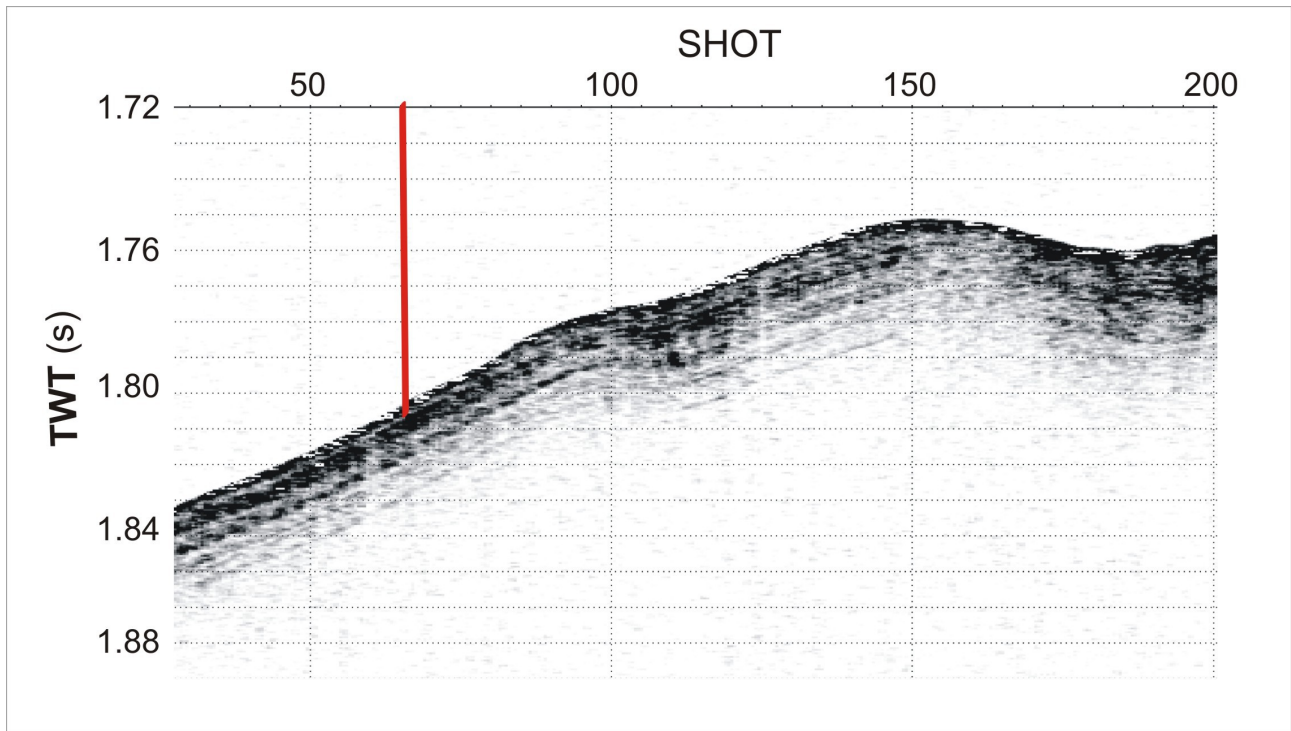


Figura 5.5. Profilo CHIRP dell'area in cui è stata prelevata la carota I2B. Il punto di prelievo della carota è indicato dalla linea rossa.

Sulla base di queste considerazioni, il rapporto molare TOC/N_{tot} può essere utilizzato per discriminare l'origine della sostanza organica tra autoctona (di origine marina) ed alloctona (di provenienza terrestre). Generalmente, rapporti maggiori di 20 (Saito et al. 1989) suggeriscono materia organica di origine prevalentemente terrestre, mentre, rapporti tra 5 e 7 indicano una prevalente origine marina. In aggiunta, Stein (1991) riportò che valori inferiori a 10 indicano componente organica di origine marina e valori superiori a 10 rappresentano una componente mista tra marina e terrestre.

Nelle stazioni indagate, il rapporto TOC/N (fig 5.6) mostra un *range* tra 7.36 e 17, indicando, perciò, una sostanza organica di origine prevalentemente marina anche se è lecito supporre che una certa frazione della sostanza organica presente nel sedimento derivi anche da apporti terrigeni di origine fluviale. Nelle stazioni di fossa adriatica A1 e P1 (Fig.5.5), i valori superficiali leggermente minori rispetto alle altre stazioni analizzate suggeriscono una componente marina maggiore rispetto alle altre stazioni.

La diminuzione esponenziale del rapporto nelle stazioni ioniche e in O2 segue la diminuzione del contenuto di carbonio organico e riflette i processi degradativi.

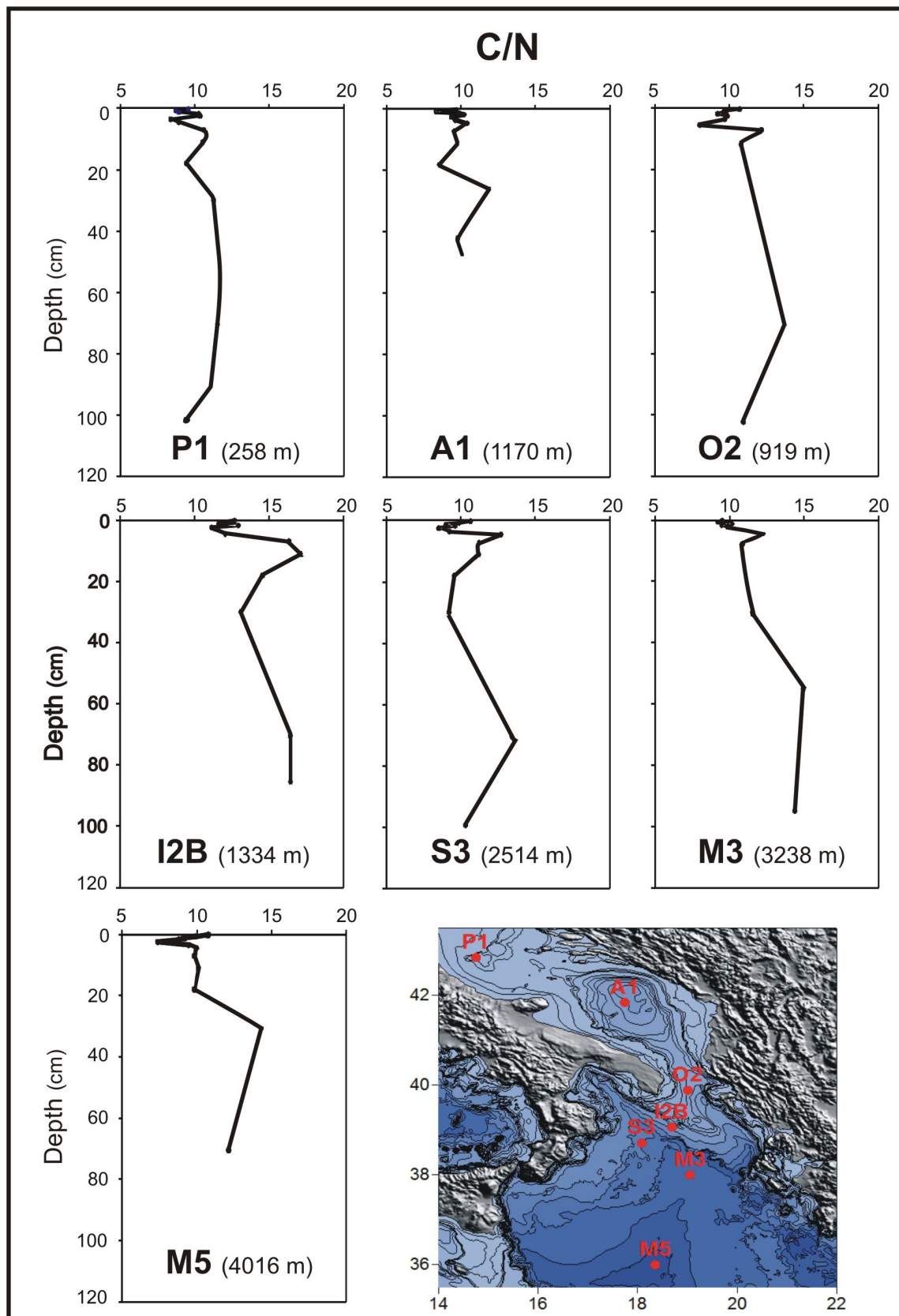


Figura. 5.6. Rapporti C/N nei sedimenti Adriatici (St P1, A1, O2) e Ionici (St. I2B, S3, M3, M5).

L'aumento del rapporto con la profondità, registrato in tutte le stazioni, è indice di un processo degradativo selettivo in cui la mineralizzazione dei composti contenenti N è più rapida rispetto a quelli contenenti C, data la loro maggiore labilità (Burdige & Martens, 1988; Wakeham, 2002).

Tuttavia, è opportuno considerare che le condizioni sedimentarie e i conseguenti apporti di sostanza organica ed inorganica possono essere variati nel corso del tempo.

I valori maggiori (max 17), nel rapporto TOC/N, sono stati registrati nella stazione I2B, evidenziando come il sito risenta di un minor contributo fluviale e terrestre il che favorisce il lento accumulo della sostanza organica e ridotti processi degradativi.

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:

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

L'andamento della porosità (fig. 5.7) permette di individuare un livello superficiale di spessore variabile (tra i 5 e i 10 cm nelle stazioni adriatiche e ≤ 5 cm nelle stazioni ioniche) caratterizzato da una costante diminuzione del contenuto d'acqua. Lo spessore dello strato maggiormente idrato diminuisce con l'aumentare della profondità della colonna d'acqua, nelle stazioni adriatiche, mentre un andamento opposto si osserva nelle stazioni ioniche. Tale diminuzione nell'idratazione del sedimento è dovuta ad un costipamento del materiale depositato e la differenza dello spessore dello strato idrato tra le stazioni adriatiche e quelle ioniche è da imputare alla differente velocità di sedimentazione. Al di sotto dello strato maggiormente idrato, nelle stazioni adriatiche, i valori di porosità si mantengono costanti oscillando intorno ad un valor medio (valore medio: 0,7) mentre, nelle stazioni ioniche presentano delle oscillazioni, imputabili a variazioni nella composizione tessiturale come suggerito anche dai profili di TOC%.

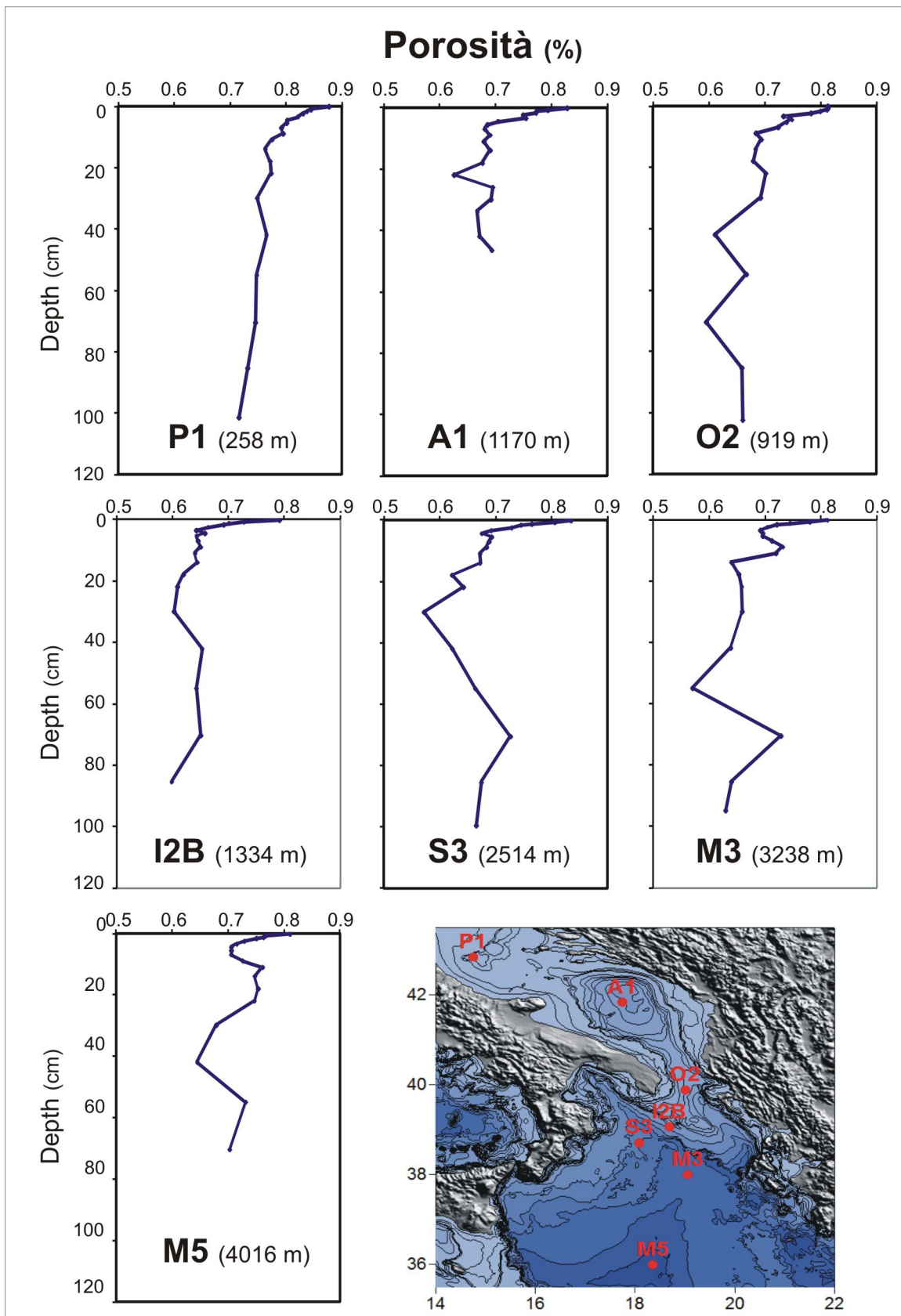


Figura. 5.7. Andamento della porosità nelle stazioni adriatiche (P1, A1, O2) e nelle stazioni ioniche (I2B, S3, M3, M5)

5.3. Distribuzione dei parametri chimici: pH e potenziale di ossido-riduzione (Eh)

Le misure di pH e Eh vengono effettuate sul campione umido di sedimento, vale a dire prima che le acque interstiziali siano state separate dalla fase solida. 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. E' noto che l'Eh esprime il potenziale elettrico delle reazioni di ossido-riduzione, quali quelle coinvolte nei processi di diagenesi precoce, e che reazioni con un valore positivo di Eh vengano chiamate "ossidanti", al contrario reazioni con un valore di Eh negativo sono dette "riducenti" (Berner, 1971). Mentre l'Eh misura la tendenza di una soluzione a trasferire o accettare elettroni, il pH misura la tendenza di una soluzione ad accettare o a trasferire elettroni nei processi acidi-base che coinvolgono il trasferimento di protoni. Nei sedimenti, sia l'Eh che il pH sono controllate dalla degradazione di materia organica e diagrammi pH vs Eh possono essere utilizzati per conoscere i campi dove le diverse specie chimiche (C, N, P, Si, H, O, Fe e Mn) e i loro composti sono predominanti su altre (Thorstenson, 1980). Di conseguenza misure di pH e Eh in un sedimento costituiscono un primo importante strumento per la caratterizzazione del sedimento stesso.

I valori di Eh e pH registrati (fig. 5.8-5.9) sono nell'ambito dei normali range riportati per altri sedimenti marini (Schulz, 2000, Caplat et al., 2005 and Hinchey and Schaffner, 2005).

In tutte le carote analizzate il pH (fig 5.8, 5.9) mostra valori leggermente superiori ad 8 nei campioni di acqua di fondo della carota, e tende a decrescere gradualmente fino ad assestarsi intorno a valori leggermente superiori a 7. La decrescita avviene in uno strato di spessore variabile direttamente correlato con la profondità e con le caratteristiche biogeochimiche delle stazioni: nelle stazioni adriatiche lo spessore è di circa 3 cm di sedimento (fig 5.8), di 5 cm nelle stazioni di scarpata ionica e di 7 cm nelle stazioni di piana abissale ionica (fig. 5.9). Tale andamento riflette l'intensità con la quale avvengono le reazioni chimiche di degradazione della sostanza organica.

Differenze tra i profili adriatici e quelli ionici sono riscontrabili osservando i profili di ossido-riduzione (Eh) (fig. 5.8-5.9). In tutte le stazioni l'Eh mostra valori positivi all'interfaccia acqua-sedimento, suggerendo condizioni ossidanti. Tale condizione permane nel sedimento in uno strato di spessore variabile:

- nelle stazioni adriatiche (fig. 5.8): si osservano valori di $Eh > 0$ fino ad una profondità di circa 15 cm nelle stazioni P1 e O2, mentre in A1 condizioni ossidanti permangono fino ai 20 cm circa; al di sotto dello strato ossidante si osserva una rapida diminuzione fino a raggiungere valori costanti (< -150 mV) dai 20cm circa fino al fondo della carota.

– nelle stazioni ioniche (fig. 5.9): i valori di Eh si mantengono positivi fino ai 40 cm. Al di sotto dello strato ossidante, il profilo di Eh mostra una rapida decrescita, condizioni riducenti e valori abbastanza costanti dai 50 cm di profondità (-100 mV circa) fino al fondo della carota.

Il passaggio da valori positivi a negativi nei profili di Eh indica il passaggio da condizioni ossidanti, in cui O_2 , NO_3 , sono gli accettori di elettroni principali, a condizioni subossidanti-anossidanti in cui ossidi-idrossidi di ferro e manganese (fig. 5.10) e o una solfo-riduzione sono i processi prevalenti per la degradazione della sostanza organica (Passier, 1998). Le marcate differenze riscontrate negli andamenti dei parametri chimici tra le stazioni adriatiche e quelle ioniche suggeriscono una diversità nelle condizioni ambientali che caratterizza il comparto sedimentario dei siti analizzati: condizioni ossidanti in uno strato superficiale di minor spessore e condizioni riducenti più spinte nelle stazioni adriatiche rispetto a quelle ioniche.

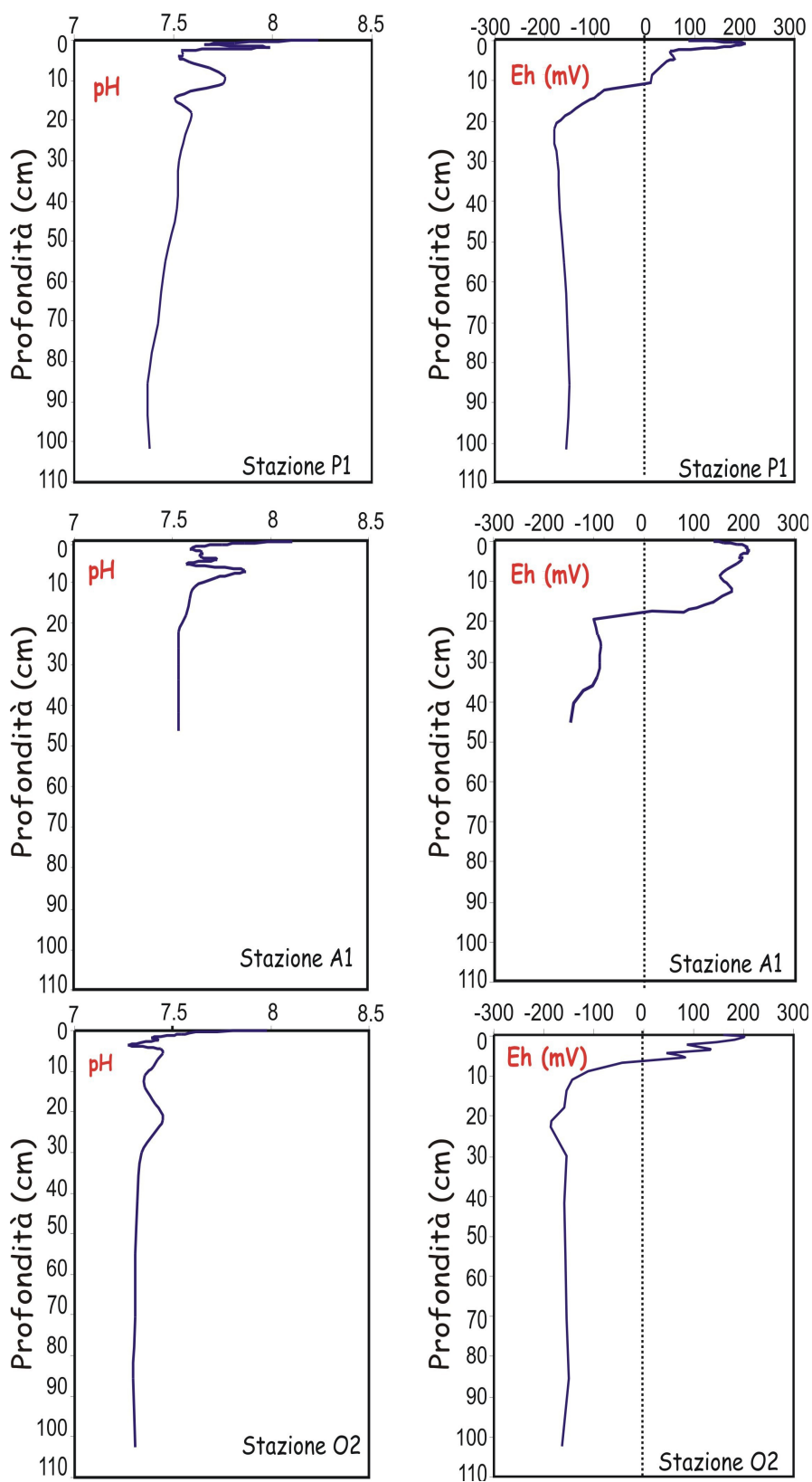


Figura 5.8. Profili di pH e di Eh nelle stazioni adriatiche

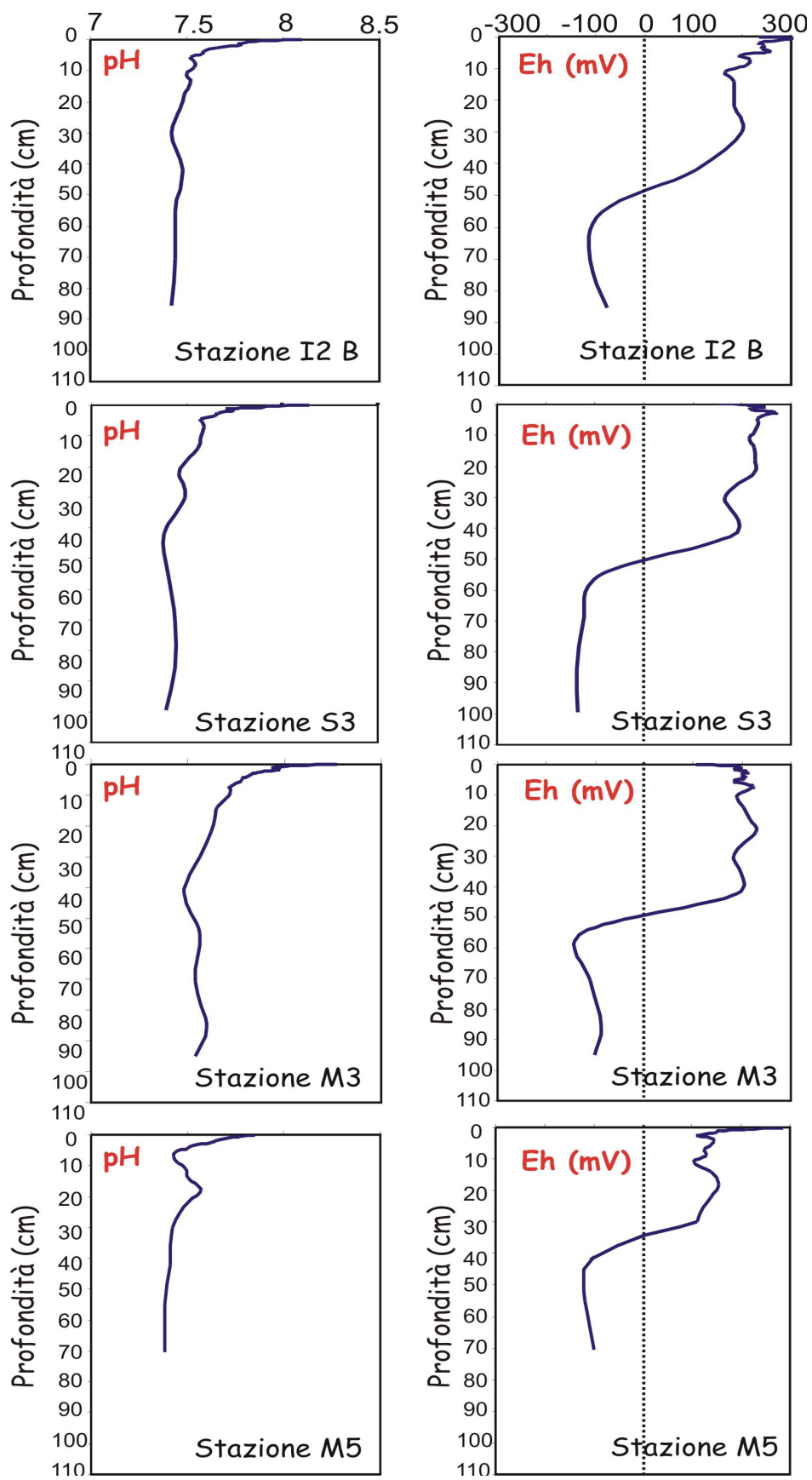


Figura. 5.9. Profili di pH e di Eh nelle stazioni ioniche

5.4. Distribuzione dei parametri chimici nelle acque interstiziali

5.4.1. Accettori di elettroni in ambiente aerobico: Ossigeno e Nitrati

Ossigeno disciolto e nitrati vengono considerati come gli accettori di elettroni termodinamicamente più favorevoli nella sequenza diagenetica della degradazione della materia organica (Froelich, et al 1979; Berner, 1980). L'ossigeno è introdotto nel sistema marino attraverso la fotosintesi e attraverso gli scambi atmosferici ed è consumato, nel corso della degradazione della sostanza organica, che avviene sia lungo la colonna d'acqua che nei sedimenti, comportando la produzione di CO₂. L'azoto può essere aggiunto ai sedimenti in 3 forme, come N₂ (azoto gassoso) come NO₃ disciolto e come azoto legato a composti organici. In presenza di materia organica, l'azoto può essere ridotto dai batteri a N₂ o NH₄, essendo utilizzato come accettore di elettroni nei processi degradativi negli ambienti dove la disponibilità di ossigeno è limitata. Tuttavia, la disponibilità dei nitrati come ossidante nei processi geochimici è limitata in quanto esso, così come i fosfati, costituisce uno dei nutrienti limitanti nella produttività primaria (Chester, 1990).

I profili di concentrazione di ossigeno disciolto (fig. 5.10), nelle stazioni esaminate, presentano un andamento esponenziale negativo nei primi livelli del sedimento in tutte le carote analizzate.

Le indagini effettuate sulle acque interstiziali evidenziano una differenza nella profondità di penetrazione dell'ossigeno nei sedimenti tra le stazioni Adriatiche e le stazioni Ioniche (fig. 5.10). Le prime mostrano all'interfaccia valori tra 200 e 250 µmol/l, una profondità di penetrazione minore di 2 cm, e un gradiente maggiore rispetto alle stazioni ioniche, il che lascia supporre un'intensa attività di degradazione aerobica nel bacino adriatico. In questi ambienti l'alta produttività, le scarse profondità della colonna d'acqua e l'elevata velocità di sedimentazione (P1: 25 mg cm⁻² y⁻¹; A1: 14 mg cm⁻² y⁻¹; O2: 0.047 mg cm⁻² y⁻¹; Giordani et al., 1992, 2002) danno luogo ad un consistente apporto di sostanza organica e inorganica al fondo e, di conseguenza, causano un rapido consumo di ossigeno. I profili "Ionici" mostrano all'interfaccia valori tra 250 e 280 µmol/l, una maggiore profondità di penetrazione (>2cm) e gradienti meno pronunciati, dovuti ad una minore velocità di sedimentazione quindi a minori apporti e ad una maggiore efficienza della degradazione aerobica (I2B/S3 3.1 mg cm⁻² y⁻¹ Giordani et al., 1992, 2002). Differenti condizioni diagenetiche caratterizzano i siti indagati a causa della forte eterogeneità dei tassi di accumulo e della qualità della sostanza organica che raggiunge i sedimenti. Tali andamenti indicano l'ossigeno come principale ossidante della materia organica e, conseguentemente, la respirazione aerobica come processo dominante la mineralizzazione della sostanza organica nei sedimenti di ambiente profondo, ossia sedimenti caratterizzati da una minore quantità di sostanza organica.

Avverse condizioni meteo-climatiche non hanno reso possibile il prelievo di una carota per la stima del profilo di ossigeno nella stazione M3 e problemi tecnici hanno limitato la misura del parametro nella stazione M5.

Anche per i nitrati (fig. 5.10a,b) si osservano differenze tra i profili delle stazioni adriatiche dove si registrano le massime concentrazioni in uno strato di spessore di circa 10 cm ($P1 < O2 < A1$), e quelli delle stazioni ioniche, dove i nitrati tendono ad esaurirsi a profondità maggiori di 20 cm.

Come esposto in precedenza, i NO_3 vengono utilizzati come accettori di elettroni nella degradazione della sostanza organica quando le concentrazioni di ossigeno tendono ad esaurirsi (Berner, 1981. Froelich et al., 1979).

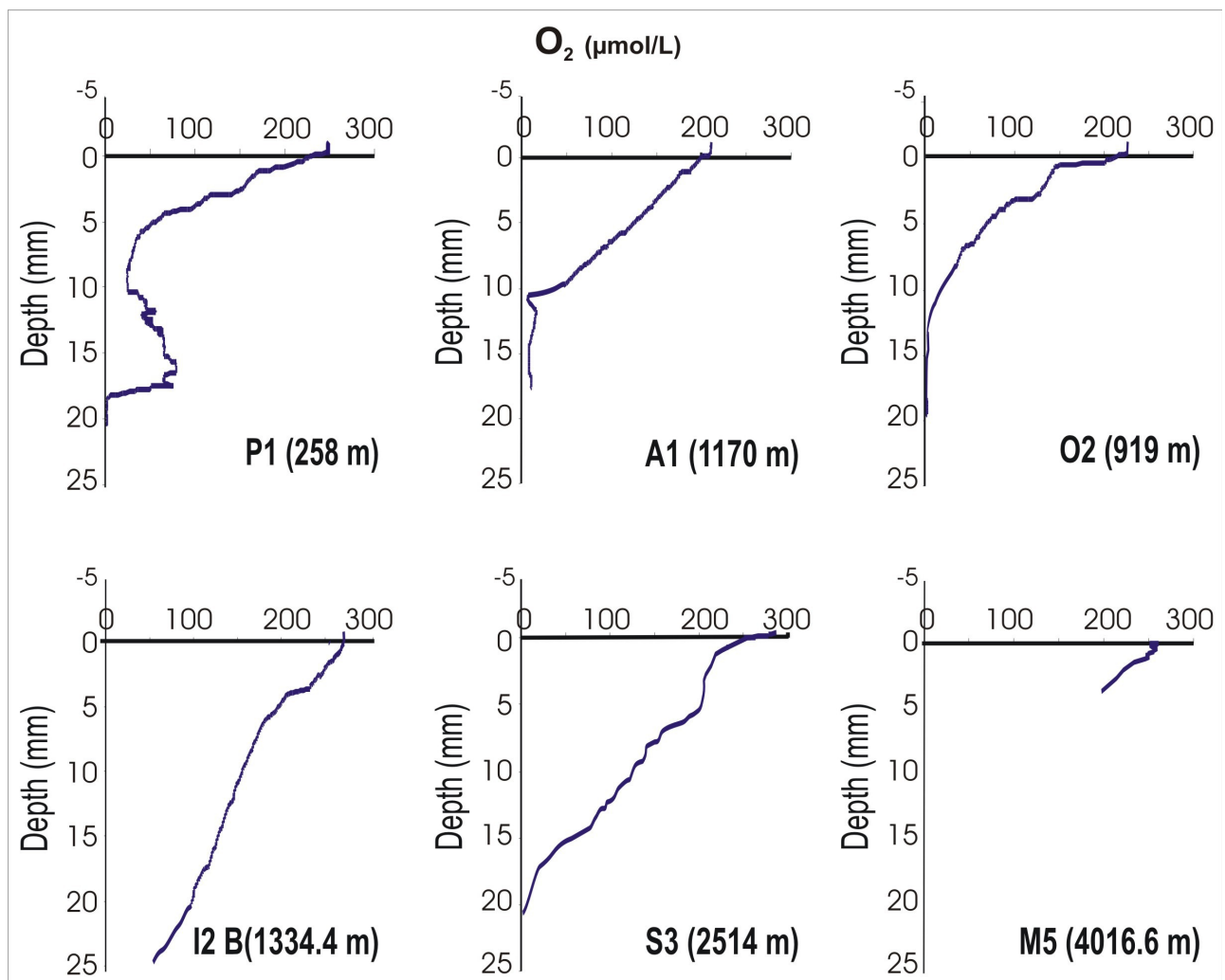


Figura 5.10. Profili di ossigeno disciolto ($\mu\text{mol/L}$) nelle acque interstiziali delle stazioni adriatiche (P1, A1, O2) e delle stazioni Ioniche (I2B, S3, M3, M5).

I profili dei nitrati, riportati in fig 5.11, suggeriscono un sedimento caratterizzato nella zona superficiale da processi di respirazione aerobica, in cui la concentrazione dei NO₃ tende ad aumentare a causa di processi di nitrificazione (produzione di NO₃: NH₄ → NO₃); una zona profonda dove sono evidenti processi di denitrificazione (consumo di NO₃: NO₃ → NH₄), in cui la concentrazione dei NO₃ tende a zero; e uno strato intermedio, in cui la concentrazione dei nitrati diminuisce linearmente con la profondità, indicando processi diffusivi verso il basso che danno luogo a denitrificazione negli strati profondi.

In particolare, nelle stazioni adriatiche i processi di nitrificazione avvengono tra i 2 e i 10 cm, mentre nelle stazioni ioniche essi si verificano tra i 15 (stazione M5) e i 55 cm (stazione I2B). In quest'ultime la variabilità nello spessore dello strato caratterizzato da condizioni aerobiche indica maggiore diffusione dei nitrati nelle stazioni di scarpata ionica, dovuta a un minore accumulo di sostanza organica e, quindi, a processi degradativi meno intensi mentre il contrario si verifica nella stazione bacinale, dove un maggiore afflusso di sostanza organica causa processi degradativi più intensi e quindi una minore diffusione verso il basso.

Ne consegue che le differenze osservate tra stazioni adriatiche e ioniche nei valori superficiali sono la conseguenza delle maggiori profondità di penetrazione dell'ossigeno nei sedimenti ionici rispetto a quelli adriatici e le difformità nell'intensità dei processi di nitrificazione indirettamente evidenziano differenti tassi di sedimentazione e di *inputs* di materia organica.

Il processo di decomposizione ossica, quindi, il consumo di ossigeno, il rilascio di nitrati dovuto alla degradazione mediata dall'ossigeno e il consumo degli stessi nitrati, è stato analizzato attraverso l'applicazione di un modello diagenetico (Shultz and Zabel 2002, Shultz and Reardon, 1983). Le reazioni di decomposizione utilizzate seguono una cinetica di reazione del primo ordine applicata alla reazione diagenetica generale (Berner, 1980), espressa da:

$$\delta c / \delta t = -(D_s (\delta^2 c / \delta z^2) - \omega (1+K) (\delta c / \delta z) + R_z + I_z = 0$$

dove:

$\delta C / \delta t$ è la variazione della specie chimica nel tempo

ω è il tasso di sedimentazione

k è la costante di reazione del primo ordine

$\delta C / \delta z$ è il gradiente di concentrazione

R_z rappresenta l'insieme delle reazioni chimiche

I_z è il tasso di irrigazione.

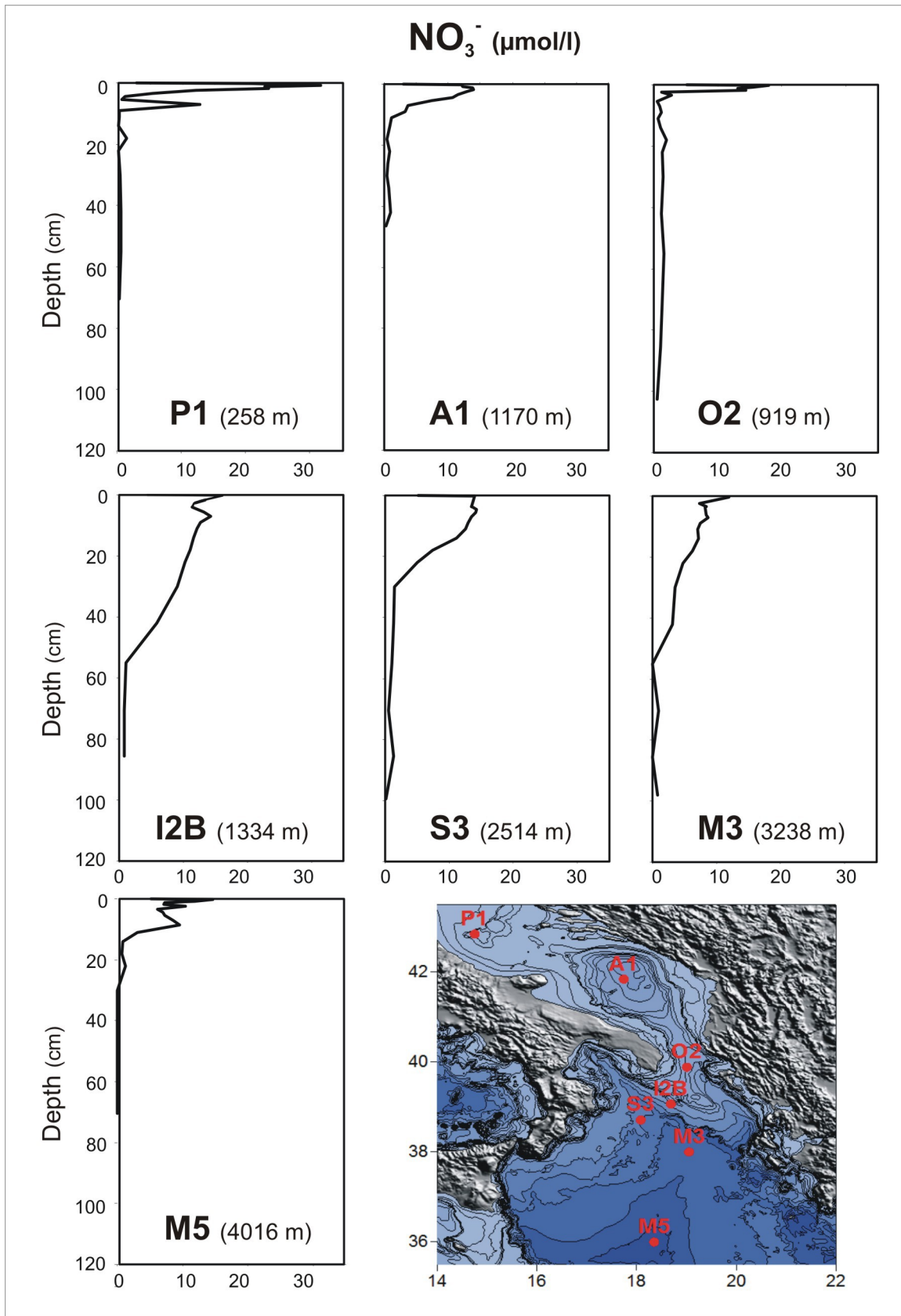


Figura. 5.11. Profili di NO₃ nelle acque interstiziali: a) stazioni adriatiche; b) stazioni ioniche.

Ponendo:

$$I_z=0$$

$$R_z=0$$

$$\delta C / \delta t = k[C]$$

$$J = \phi D_s (\delta C / \delta z)_{z=0}; \text{ (secondo la legge di Fick, in condizioni di stato stazionario)}$$

Dove:

[C] è il contenuto della specie chimica nel sedimento

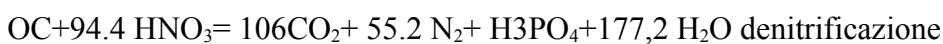
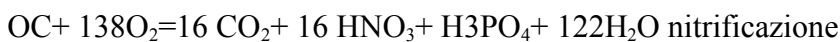
“ Φ ” è la porosità del sedimento,

“ D_s ” il coefficiente di diffusione della specie ionica considerata (dipendente dalla temperatura)

L'unità di misura del flusso “ J ” è $\text{mmol m}^{-2} \text{day}^{-1}$.

I processi di trasporto simulati in questo modello includono l'advezione di particelle verso il basso e il trasporto di soluti, descritto come diffusione molecolare nelle acque interstiziali. La diminuzione della porosità e il contenuto di carbonio organico nel sedimento sono stati inseriti nella simulazione. Il coefficiente di diffusione effettivo è stato stimato dalla relazione $D_s = \phi^2 D_m$ dove D_m è il coefficiente molecolare (Ullman and Aller, 1982). Non è stato applicato il “best fit”.

Un esempio del modello è fornito in fig 5.12 per alcune stazioni rappresentative. In tutte le simulazioni si osserva una buona concordanza tra i profili di ossigeno disciolto stimati e quelli misurati, pur osservando una profondità di penetrazione dell'ossigeno stimato leggermente minore rispetto a quella misurata. I profili dei nitrati simulati si discostano parzialmente da quelli misurati, a causa della non inclusione nel modello delle reazioni di nitrificazione e denitrificazione.



dove OC è la sostanza organica.

Altre reazioni coinvolgenti ossidi di azoto avvengono, quindi, durante il processo di denitrificazione, e rappresentano la causa della limitata corrispondenza tra i profili stimati attraverso il modello e quelli misurati. Un'altra plausibile causa potrebbe essere la differenza nel numero di dati tra i profili dei nitrati stimati e quelli simulati. Nel modello, infatti, si registra un dato ogni millimetro, mentre i valori delle concentrazioni stimate dei nitrati sono a profondità discrete e meno ravvicinate. Tuttavia, è lecito affermare che la degradazione della sostanza organica, nei primi centimetri di sedimento è guidata da reazioni degradative ossiche.

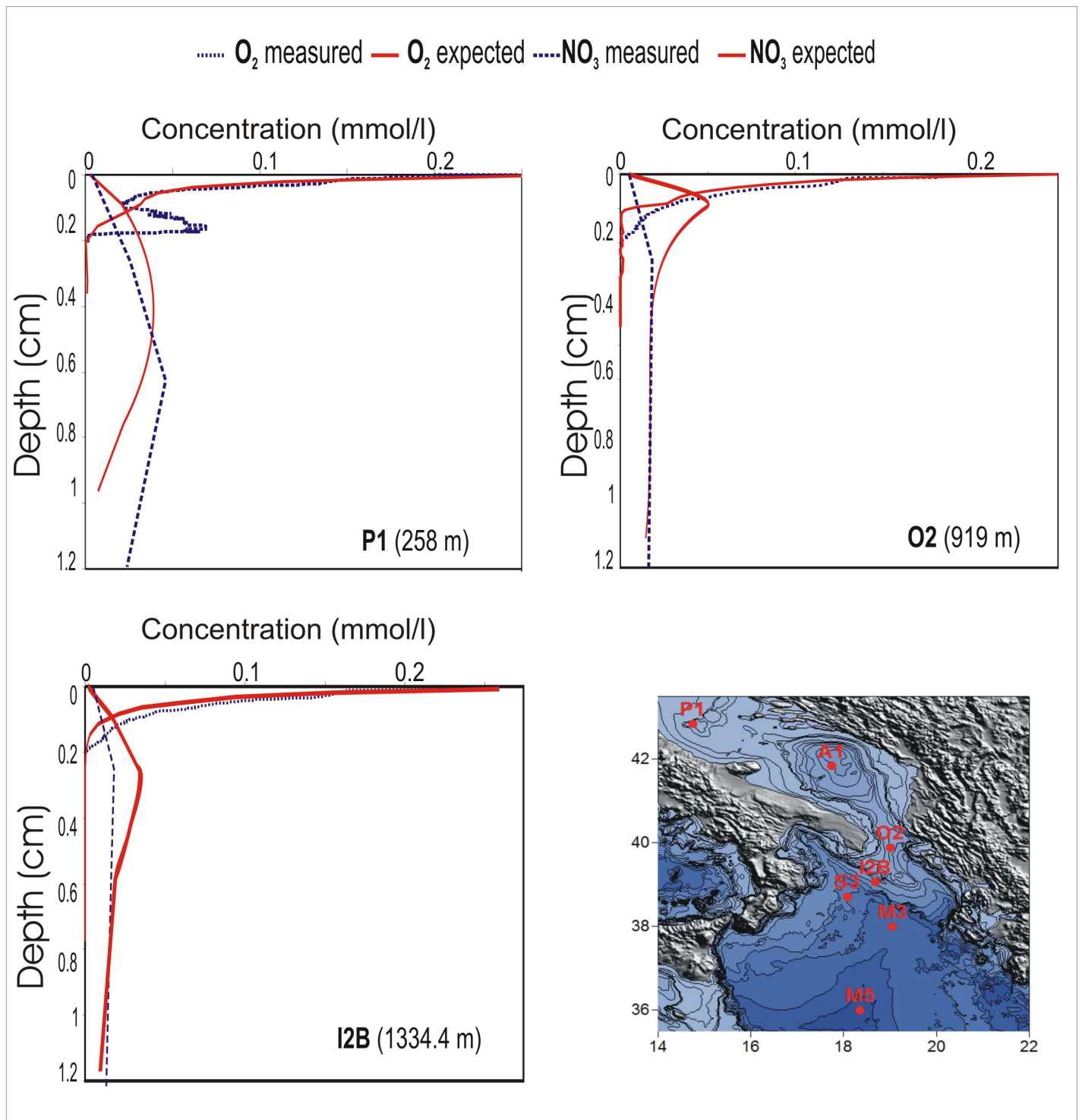


Figura. 5.12. Profili di concentrazione di O_2 disciolto e NO_3 nelle acque interstiziali misurate e ottenute con una simulazione numerica.

5.4.2 Accettori di elettroni in ambiente subossico: Ferro e Manganese

Al di sotto della zona ossica processi diagenetici subossici sono indotti in presenza di materiale organico.

Secondo la zonazione diagenetica di Froelich (1979) una volta esauriti O_2 e NO_3 , $Mn(IV)$ e $Fe(III)$ costituiscono gli accettori di elettroni energeticamente favoriti nella zona subossica (Aller et al 1989, Thamdrup, 2000). Il loro utilizzo comporta una produzione di specie ridotte disciolte, quali $Mn(II)$ $Fe(II)$ che possono essere trasportate nelle acque sovrastanti, via diffusione e advezione (Aller, 1985, 2004), e riossimate in condizioni termodinamicamente favorevoli. Queste reazioni rappresentano una via importante per il rilascio di metalli in traccia in acque biologicamente produttive (Elroad et al., 2008, Nishioka et al., 2007). Nel caso di ferro e manganese 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 anossiche, invece, il Ferro può reagire con i solfuri e portare alla formazione di pirite, processo cineticamente favorito rispetto alla precipitazione del manganese sui solfuri che, invece, tende a precipitare nella fase carbonatica e, in misura minore, per assorbimento su minerali argillosi (Shulz and Zabel, 2000). Ancora il Ferro può essere ossidato in ambienti subossici dagli ossidi di manganese (Canfield et al, 1993) con la conseguente produzione di manganese disciolto. Gli ossidi di Ferro controllano il ciclo dei fosfati nelle acque interstiziali e nella fase solida (Krom and Berner, 1980, Sundby et al, 1992, Slomp et al, 1996): il Ferro infatti può legarsi al fosforo e dar luogo a precipitazione di minerali autigeni. Infine, negli ambienti marini si può avere anche formazione di siderite ($FeCO_3$), anche se, termodinamicamente poco stabile in presenza di concentrazioni anche minime di solfuri.

Relativamente al Manganese, Burdige e Gieskes (1983) hanno descritto un modello diagenetico del manganese descrivendo 3 differenti zone diagenetiche nelle acque interstiziali, distinguibili anche nei profili del ferro disciolto:

- 1) Zona ossidata, dove il Mn^{2+} disciolto nelle acque interstiziali è zero;

- 2) zona di ossidazione dove la concentrazione di Mn^{2+} disciolto aumenta con la profondità dovuta alla diffusione del Mn^{2+} dagli strati inferiori;
- 3) zona di riduzione, dove il Mn^{2+} è rilasciato alle acque interstiziali per riduzione degli ossidi;
- 4) zona di equilibrio, dove il Mn^{2+} raggiunge il suo massimo.

In fig 5.13, 5.14 sono rappresentati i profili di manganese e Ferro nelle acque interstiziali, in essi è possibile distinguere le diverse zone diagenetiche del manganese ed è possibile osservare come le concentrazioni dei metalli aumentino quando s'instaurano condizioni di mineralizzazione anossiche. Tale aumento risulta più evidente nelle stazioni adriatiche.

In particolare, nelle stazioni Adriatiche (fig. 5.13), dove lo spessore dello strato ossico aumenta in funzione della profondità ($A1 > O2 > P1$), la zona di ossidazione, nei profili di Manganese, mostra profondità variabili dai 2 ai 10 cm circa ($A1 > P1 > O2$).

Tale variabilità, come suggerito precedentemente, è funzione degli apporti e dei tassi di sedimentazione della sostanza organica.

Al di sotto della zona di equilibrio la diminuzione delle concentrazioni di manganese indica una precipitazione del metallo come fase carbonatica.

Nelle stazioni ioniche (fig. 5.13), le concentrazioni di manganese mostrano aumenti di intensità minore, rispetto a quelli registrati in Adriatico, inoltre, la profondità dello strato ossico diminuisce dalle aree di scarpata a quelle bacinali ($I2B > S3 \geq M3 > M5$). Le minori concentrazioni di Manganese disciolto nel bacino ionico, particolarmente evidenti nelle stazioni di scarpata (I2B e S3), sono da imputare a un minore apporto di sostanza organica degradabile in questi siti, rispetto alle stazioni bacinali (M3 e M5) dove le caratteristiche morfologiche e le condizioni idrodinamiche possono favorire un accumulo di materiale.

Anche i profili di ferro disciolto (fig. 5.14) permettono di osservare differenze tra le stazioni adriatiche e ioniche. Nelle stazioni adriatiche, come per il manganese, le concentrazioni mostrano valori prossimi allo zero in uno strato di spessore variabile in funzione della profondità della stazione ($A1 > O2 > P1$), ciò indica la presenza di una zona ossidata in cui il Ferro disciolto viene ossidato e precipita. Al di sotto di questo strato, i profili sono poco regolari ed evidenziano concentrazioni maggiori rispetto a quelle registrate nelle stazioni ioniche.

Al di sotto della zona di equilibrio la diminuzione delle concentrazioni del metallo indicano una precipitazione del Ferro come solfuro.

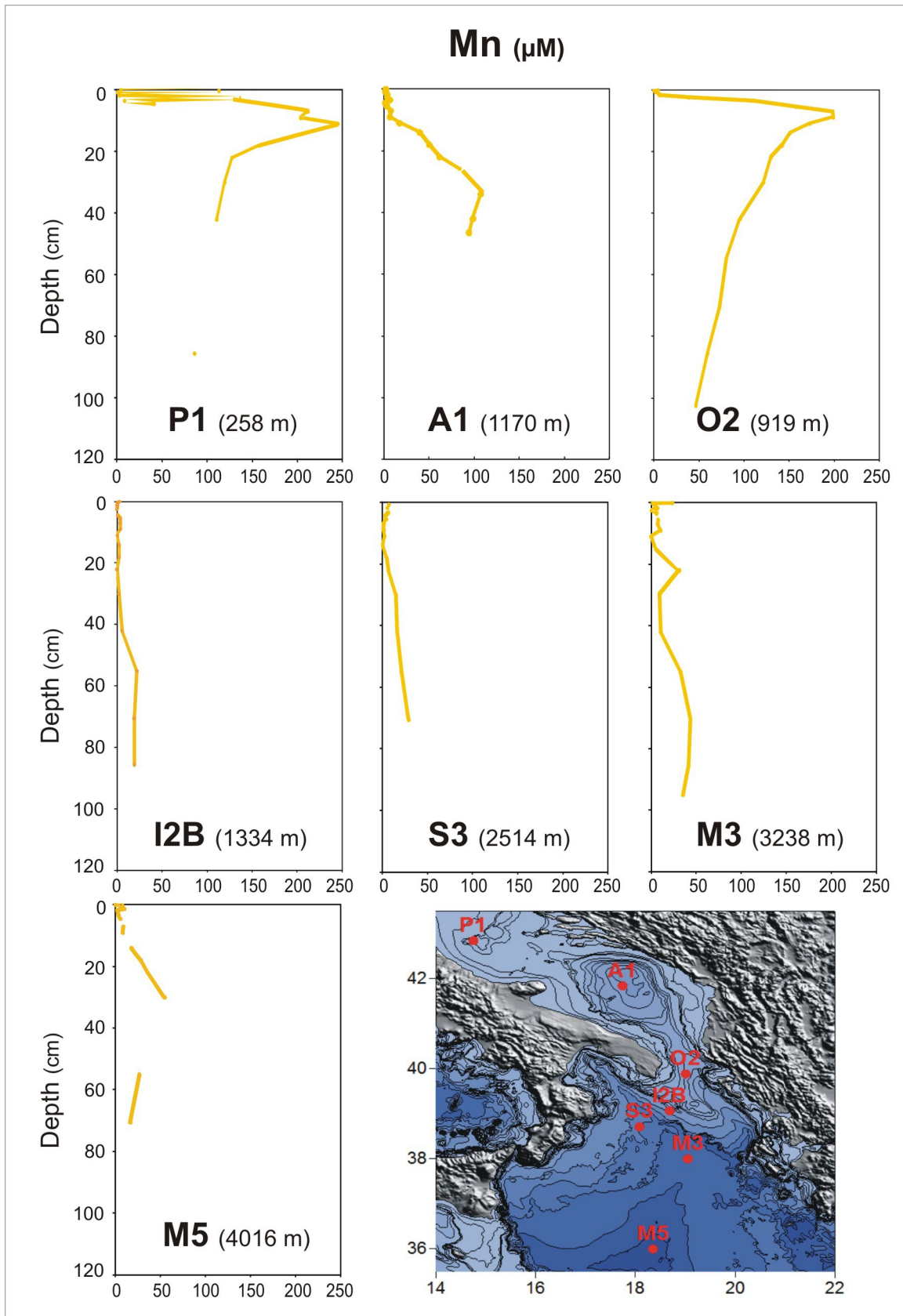


Figura. 5.13. Profili di manganese disciolto nelle acque interstiziali.

Le stazioni ioniche sono caratterizzate da una zona ossica che raggiunge maggiori profondità rispetto a quella mostrata nelle stazioni adriatiche. La zona di riduzione presenta valori molto bassi di Ferro disciolto indicando un limitato processo riduttivo. Deboli aumenti si rivelano in profondità, in particolare nelle stazioni M3 e M5 sotto i 40 cm di profondità suggerendo una maggiore presenza di sostanza organica nelle stazioni bacinali.

Decrementi in profondità, quindi, processi precipitativi con i solfuri, sono evidenti nelle stazioni adriatiche.

In accordo con la zonazione diagenetica di Berner (1980) i picchi di ferro, in tutte le stazioni, si verificano a profondità leggermente superiori rispetto ai picchi di manganese e la zona in cui si ha ossidazione dei metalli si mostra al di sotto della zona ossica in cui gli accettori di elettroni termodinamicamente favoriti sono O₂ e nitrati.

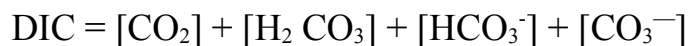
5.4.3. Prodotti di degradazione della sostanza organica: NH₄ e DIC

I processi di degradazione della sostanza organica comportano la produzione di NH₄, come prodotto di degradazione proporzionale alla quantità di azoto organico degradabile, e di CO₂ (Dissolved inorganic Carbon, DIC). Dal momento che la maggior parte dei sedimenti mostra range di pH intorno a 7-8, l'ammoniaca è presente come NH₄ (Berner, 1971).

Essendo un catione esso subisce reazioni di scambio con altri cationi associati ai sedimenti. Così, contrariamente ai solfati, il processo di adsorbimento dovrà essere considerato tra i processi che influenzano la distribuzione di NH₄ mentre, il processo di formazione dei minerali autigeni non influenza la concentrazione di NH₄. L'ammonio, inoltre, può subire processi differenti a seconda che esso venga prodotto in ambiente ossico o anossico. In ambiente anaerobico, l'NH₄ non può essere ossidato a NO₂ e NO₃ e di conseguenza la sua concentrazione nelle acque interstiziali tenderà ad aumentare, il contrario avviene in ambiente aerobico (nitrificazione).

Per quanto riguarda il DIC, esso è costituito in ambiente marino da diverse specie quali il diossido di carbonio (CO₂), acido carbonico, carbonati e bicarbonato.

Dal momento che ognuno di queste specie contiene un atomo di carbonio, la concentrazione totale di DIC sarà uguale a:



Nella maggior parte dei casi:



così che:



La remineralizzazione della sostanza organica produce CO₂, che è rapidamente idrolizzata ad acido carbonico, bicarbonato, carbonato. Dal momento che vengono prodotti ioni H⁺, la produzione di CO₂ comporta un aumento di acidità dando luogo ad una diminuzione di pH. Anche la dissoluzione dei carbonati produce CO₂: facendo aumentare la concentrazione totale di DIC.

In tutte le stazioni, le concentrazioni di NH₄ (fig. 5.15) sono esigue in uno strato superficiale, zona ossica, dove essa viene convertita in nitrati (processo di nitrificazione). Esse aumentano, in uno strato profondo, in corrispondenza della diminuzione dei nitrati. Nelle stazioni adriatiche, lo spessore dello strato ossidato, è minore rispetto alle stazioni ioniche, mentre negli strati profondi le concentrazioni sono maggiori. Ciò è imputato ai maggiori tassi di sedimentazione e ai maggiori apporti di sostanza organica degradabile nelle stazioni adriatiche. Figura.5.14 – Profili di Ammonio nelle acque interstiziali.

I processi degradativi della sostanza organica sono, ulteriormente, evidenziati dai profili di DIC che, essendo il prodotto finale della degradazione, integra i contributi dovuti alla degradazione ossica e subossica. Anche dai profili di DIC è possibile notare differenze tra le stazioni adriatiche, in cui le concentrazioni di DIC (fig. 5.16) mostrano un rapido e lineare aumento con la profondità e raggiungono valori più elevati (P1≅O2>A1), rispetto ai profili osservati nelle stazioni ioniche.

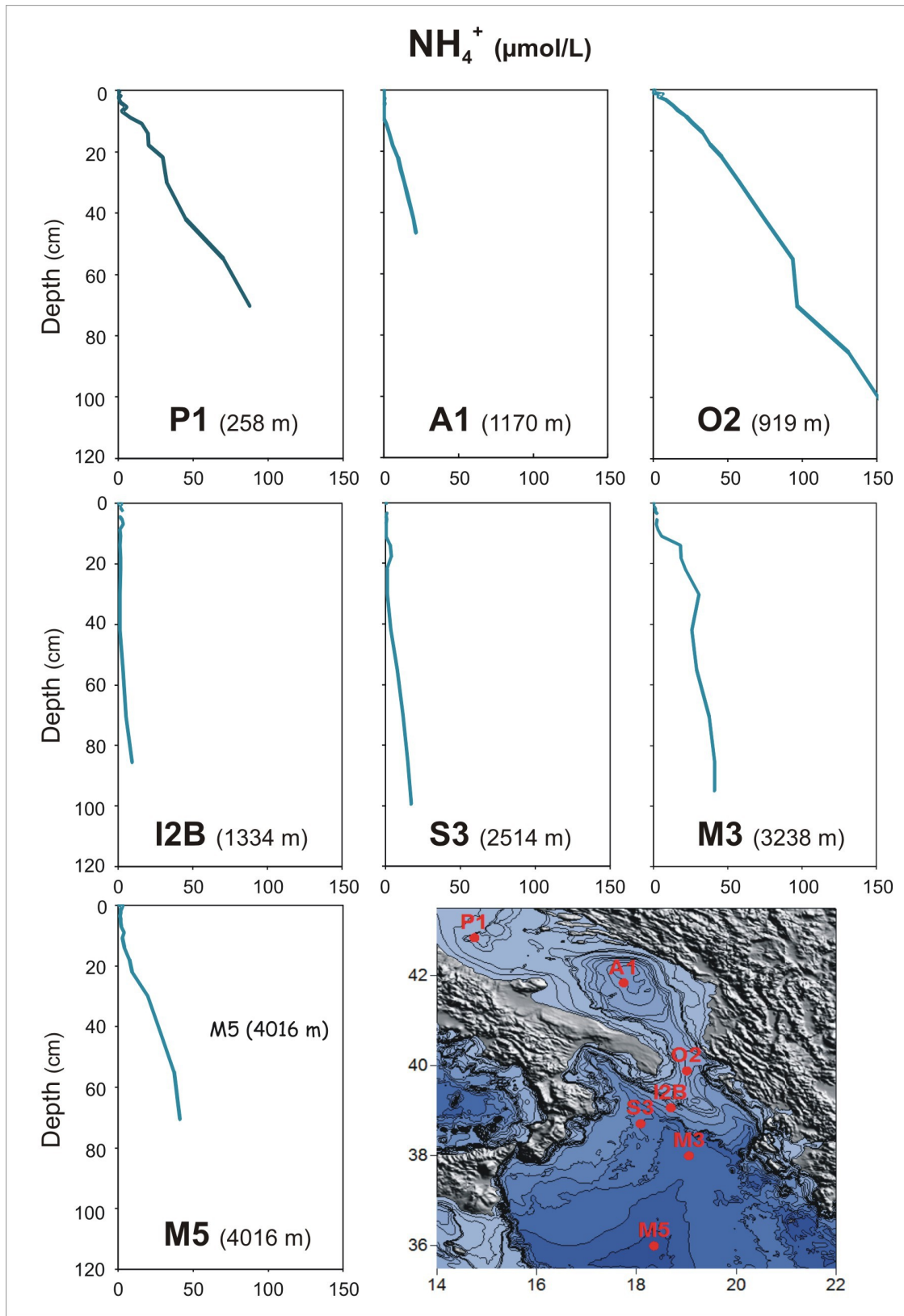


Figura.5.15 – Profili di Ammonio nelle acque interstiziali.

Nelle stazioni del bacino ionico le concentrazioni mostrano una leggera diminuzione al di sotto dell'interfaccia acqua sedimento, in particolare nella stazione S3 e M3, per poi aumentare dai 5-10 cm. La diminuzione nei valori di DIC, in questo caso, può essere imputata ad un consumo del DIC per precipitazione di CaCO_3 . Quindi, l'andamento dei profili di DIC evidenzia come i sedimenti svolgano un ruolo di *sink* di CO_2 . Nelle stazioni ioniche, lo scarso aumento delle concentrazioni con la profondità indica lenti e limitati processi degradativi per la presenza di scarsa e refrattaria sostanza organica.

Processi di precipitazione, in acque interstiziali, sono stati riportati in letteratura (Hammond et al, 1999, Janke et al., 1994, 2004), sebbene siano più frequenti processi di dissoluzione (Archer et al, 1990, Hales and Emerson, 1996,1997, Berelson et al, 1998, Feely et al.,2004).

I siti analizzati si collocano in aree dove è stata rilevata sovrassaturazione rispetto a calcite e apatite nelle acque interstiziali, (Hammond, 1999, 1996; Giordani et al., 2002), per cui queste fasi possono giocare un ruolo importante nella composizione delle acque interstiziali. Quando si verifica sovrassaturazione, la dissoluzione dei carbonati è regolata dalla cinetica di dissoluzione della fase minerale, dalla produzione metabolica di DIC, dai valori di pH e dai flussi all'interfaccia acqua-sedimento. Nelle stazioni esaminate, dati i valori di pH, probabili processi di dissoluzione dei carbonati avvengono nelle acque interstiziali al di sotto dell'interfaccia acqua-sedimento.

Nei primi centimetri di sedimento, quindi, si verifica uno stato di transizione da condizioni sovrassature a condizioni sottosature, in questo stato, in condizioni di limitata efficienza metabolica, quali quelle verificatesi nelle stazioni ioniche (I2, S3, M3), i flussi di CO_2 prodotta metabolicamente, dal sedimento alla colonna d'acqua, possono indurre processi di precipitazione, all'interfaccia acqua sedimento, per le reazioni di scambio che coinvolgono i carbonati (Van Cappellen et al, 1993).

Simili processi sono stati documentati nell'Atlantico orientale (Gehlen et al., 2005; Jahnke and Jahnke, 2004) e gli autori, implementando modelli matematici con adeguati tassi di trasporto e di reazione, hanno dimostrato che processi di precipitazione all'interfaccia acqua-sedimento potevano essere considerati una causa plausibile per le osservate diminuzioni nei flussi di DIC anche se il decremento era in così basse percentuali da rendere difficile la distinzione tra fase carbonatica autogenica e fase abiotica.

5.4.4 Prodotti di degradazione della sostanza organica: PO₄

Il fosforo è un importante nutriente in ambiente marino, esso può essere un fattore limitante nella produttività primaria (Follmi, 1996; Delaney, 1998; Ruttenberg, 2002). Diversamente dall'azoto, il ciclo del fosforo non ha una componente atmosferica, di conseguenza l'accumulo nei sedimenti marini rappresenta l'unico modo per sottrarlo alla colonna d'acqua. La maggiore sorgente di P in ambiente marino è rappresentata da input fluviali di fosforo particolato e disciolto sia in forma organica che inorganica (Chester, 1990). Esso, inoltre, essendo un prodotto di degradazione della sostanza organica (tab.1) può essere ritrovato nei sedimenti in seguito a processi metabolici sia in ambiente aerobico che anaerobico (Slomp et al, 1996).

La sua rimozione nei sedimenti è legata agli ossidi ed idrossidi di ferro che mostrano una buona affinità per legare o adsorbire fosfati (Krom and Berner, 1987; Sundby et al, 1992) in funzione di fattori quali mineralogia, cristallinità e area superficiale degli ossidi. Tuttavia, nel caso di riduzione degli ossidi ed idrossidi di ferro, il fosforo legato può tornare in soluzione, rendendo quindi tale elemento particolarmente mobile.

Il fosforo, nei sedimenti marini, può trovarsi legato a minerali in diverse forme delle quali una delle più frequenti è la idrossiapatite biogenica ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), contenuta nelle ossa e nei denti dei pesci, ma anche la formazione di calcio fluoroapatite autigenica (CFA) è stata facilmente registrata in ambiente marino (Ruttenberger and Berner, 1993, Filippelli and Delaney, 1996) e, dato che l'acqua marina è generalmente sottosatura rispetto a tali minerali (Slomp et al, 1996), questi tenderanno ad essere soggetti a dissoluzione nei sedimenti, rendendo la chimica dei fosfati nelle acque interstiziali di difficile interpretazione.

Nelle carote analizzate, le basse concentrazioni osservate (fig. 5.17) nei primi centimetri potrebbero essere dovute ad una precipitazione del fosforo su ossidi di ferro e/o manganese in ambiente ossico.

Nelle stazioni adriatiche, le concentrazioni di fosforo tendono ad aumentare rapidamente al di sotto dell'interfaccia acqua-sedimento fino ad una profondità massima di 9 cm (A1>O2>P1) al di sotto della quale le concentrazioni diminuiscono bruscamente per poi aumentare nuovamente.

In A1 le concentrazioni dei fosfati, al di sotto dei 20 cm, aumentano in modo maggiormente intenso rispetto alle altre stazioni adriatiche.

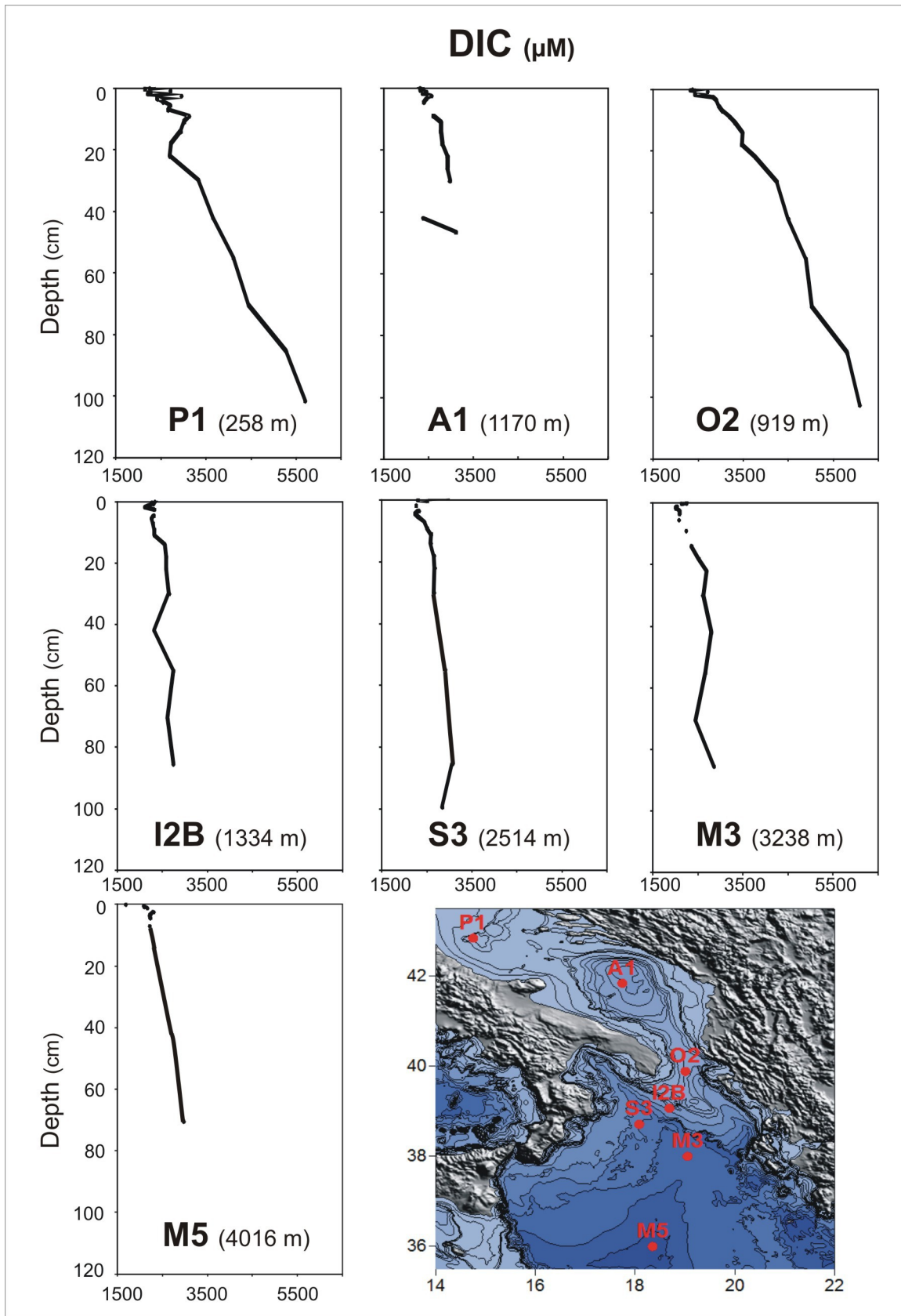


Figura. 5.16. Profili di Carbonio Inorganico disciolto (DIC) nelle acque interstiziali.

Il profilo dei fosfati nella stazione O2 risulta piuttosto irregolare fino ai 30 cm circa di profondità, a maggiori profondità le concentrazioni mostrano una leggera crescita fino agli 80 cm circa raggiungendo valori elevati (2,81 μmol/l; fig. 5.17), per poi diminuire ancora. Il ripido gradiente superficiale, rilevato nelle stazioni adriatiche, è la conseguenza degli intensi processi metabolici aerobici che avvengono in questi siti. La mineralizzazione della sostanza organica causa il rilascio, infatti, anche dei fosfati, come riportato in tab. 2.1.

La corrispondenza con il profilo di ferro disciolto (fig. 5.14) indica processi di adsorbimento dei fosfati su ossidi-idrossidi di ferro .

Le stazioni ioniche mostrano profili dei fosfati abbastanza regolari in cui le concentrazioni tendono a crescere linearmente e rapidamente con la profondità nelle stazioni di scarpata I2B ed S3, mentre nelle stazioni M3 e M5 l'aumento con la profondità appare meno regolare e meno intenso (<0,5 μmol/l sul fondo).

Le maggiori concentrazioni e la crescita lineare dei profili dei fosfati osservati nella stazione A1, I2B e S3 (fig. 5.16) sono imputate alle ridotte concentrazioni di ferro disciolto (fig.5.11) e quindi alle scarse possibilità di precipitazione del fosfato con gli ossidi ed idrossidi di Ferro. Precipitazioni di fosforo con minerali autigeni possono invece spiegare le irregolarità nei profili e le basse concentrazioni osservate nella stazioni P1, M3 ed M5.

5.4.5. Alcalinità

La capacità tamponante della acqua di mare è data dalla somma delle concentrazioni di ioni negativi capaci di contrastare l'aumento degli ioni H⁺.

La somma delle concentrazioni è detta Alcalinità totale, essa equivale a:

$$\begin{aligned}
 \text{Alcalinità Totale} = & 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] - [H^+] \\
 & + [B(OH)_3] + [H_3SiO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [NH_3] \\
 & + [\text{altre basi coniugate di acidi deboli}]
 \end{aligned}$$

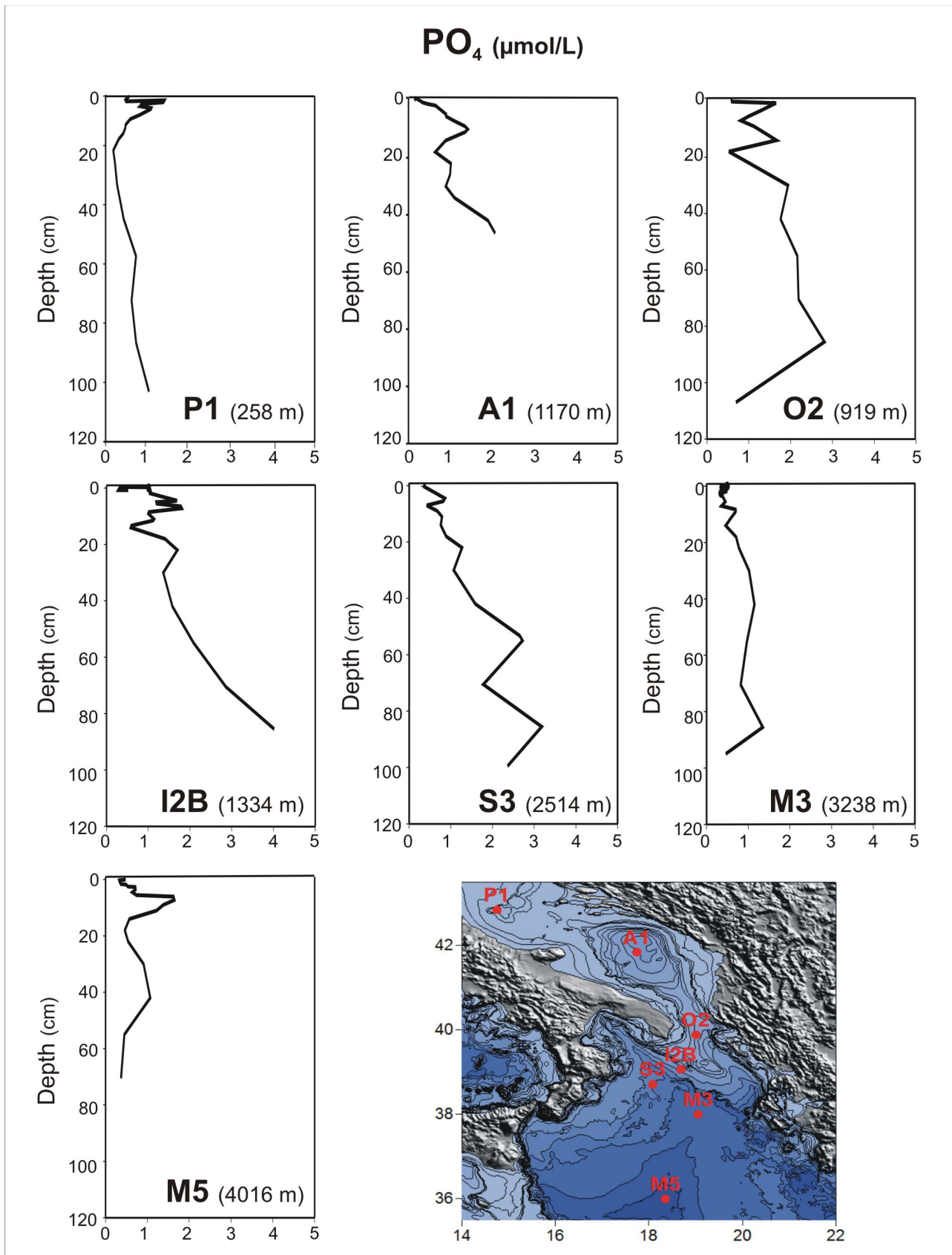


Figura 5.17. Profili di Fosfati (PO₄) nelle acque interstiziali

dove la concentrazione dei carbonati è moltiplicata per 2 perché ogni molecola ha due cariche negative. Dato che la concentrazione di carbonato e bicarbonato è circa 1000 volte superiore a quella degli altri ioni, l'alcalinità totale può essere approssimata, senza commettere gravi errori da:



La dissoluzione di carbonati, quindi, porta ad un aumento dei valori di alcalinità ma anche nei valori di DIC. Lo stesso effetto è dovuto ad un aumento del pH, in questo caso, infatti, una diminuzione di CO_3^{2-} , al di sotto dei livelli di saturazione, causa un aumento di DIC e di alcalinità per spontanea dissoluzione dei carbonati (Archer, 1996, Berelson et al., 1994, Morse and Mackenzie, 1990). L'effetto contrario è dovuto alla formazione di gusci carbonatici o alla precipitazione dei carbonati, mentre, i processi di mineralizzazione della materia organica causano un aumento di DIC ma non hanno ripercussioni sull'alcalinità (Berelson et al., 1994).

I profili di alcalinità (fig. 5.18), misurata nelle acque interstiziali delle carote, permettono una distinzione tra il comportamento di questo parametro nel bacino adriatico, dove i profili mostrano una crescita lineare e maggiori concentrazioni (intorno ai $5000 \mu\text{mol/l}$ sul fondo), rispetto al bacino ionico, dove i profili presentano concentrazioni minori e andamenti meno regolari.

In particolare, nelle stazioni adriatiche (fig. 5.18), le concentrazioni di alcalinità aumentano gradualmente dall'interfaccia acqua-sedimento fino al fondo della carota. Tali aumenti sono imputabili ad un processo di dissoluzione dei carbonati, in parte attraverso una dissoluzione inorganica e in parte attraverso processi di dissoluzione metabolica, dato il concomitante aumento dei valori di DIC (fig 5.16).

Nelle stazioni ioniche, i profili di alcalinità mostrano concentrazioni minori (intorno ai $2700 \mu\text{mol/l}$ sul fondo) rispetto alle stazioni adriatiche. Nelle stazioni I2B, S3 e M3, si evidenzia una diminuzione nei valori nei primi 10 cm di sedimento, suggerendo una precipitazione di CaCO_3 , così come supposto anche dall'osservazione dei profili di DIC (fig. 5.16).

A profondità maggiori le concentrazioni di alcalinità tendono ad aumentare in modo lineare anche se con velocità notevolmente minore rispetto a quelle adriatiche.

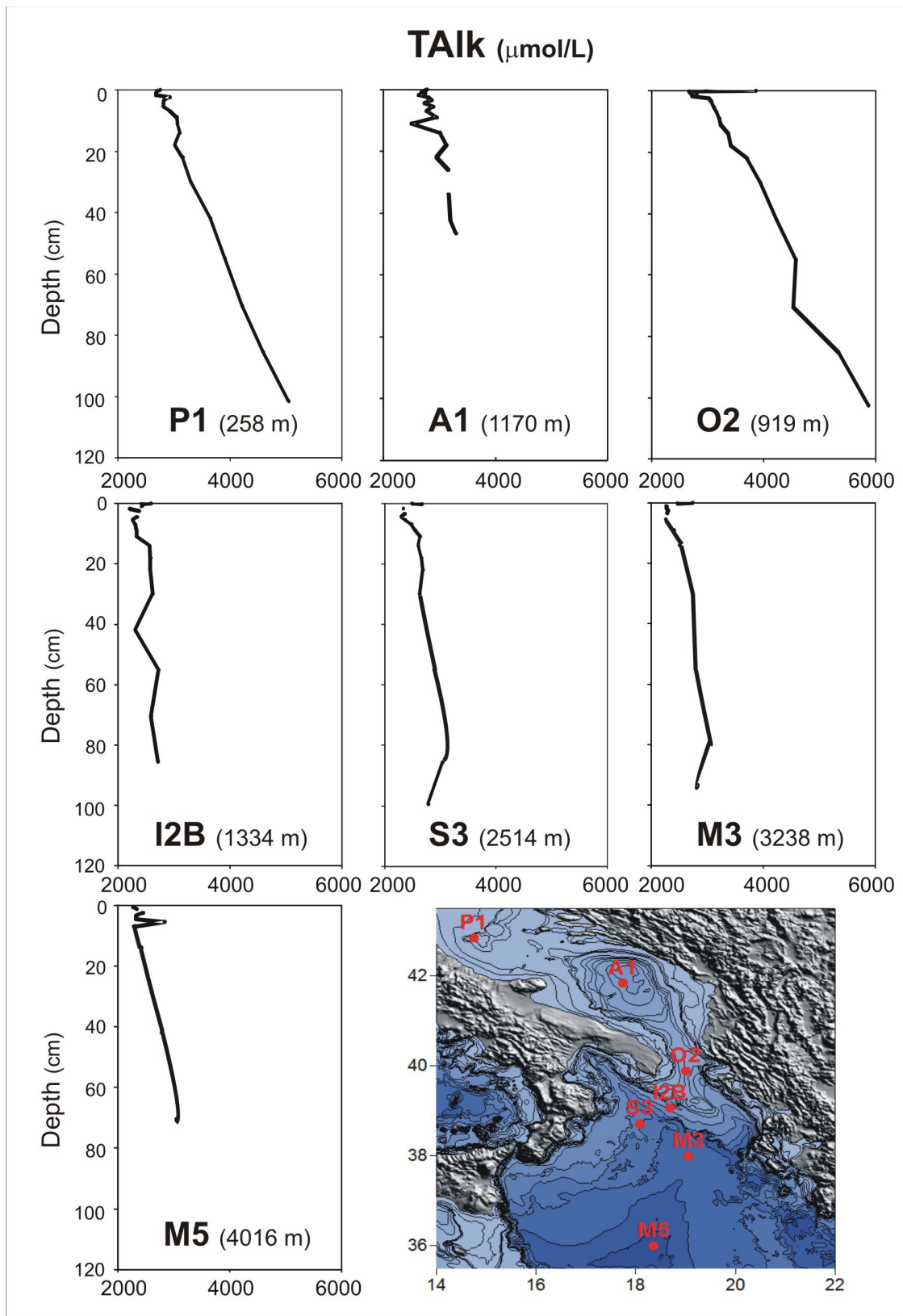


Figura. 5.18. Profili di Alcalinità (ALK) nelle acque interstiziali:stazioni adriatiche e ioniche .

La crescita lineare osservata nella stazione M5, dall'interfaccia acqua-sedimento fino al fondo della carota evidenzia che nessun processo di precipitazione avviene in questo sito e che i processi di dissoluzione inorganica di carbonati e di degradazione metabolica sono meno intensi rispetto alle stazioni adriatiche.

5.4.6. Altri effetti: Silice disciolta

Le Diatomee (alghe marine) e i Radiolari (animali planctonici) che vivono lungo la colonna d'acqua secernono scheletri di opalina (silice amorfa). Alla loro morte i gusci silicei raggiungono il fondo marino dove subiscono dissoluzione. Evidenze del processo di dissoluzione della silice amorfa sul fondo sono date dalle concentrazioni di silice disciolta nelle acque interstiziali dei sedimenti che sono generalmente maggiori rispetto a quelli registrati nella colonna d'acqua (Broecker, 1971). I profili della silice (fig. 5.19) presentano concentrazioni e andamenti simili in tutti i siti indagati, nonostante la presenza e le concentrazioni di nutrienti inorganici disciolti nella colonna d'acqua mostrino valori differenti nei siti indagati (Bianchi, et al., 1999; Turchetto et al., 2000; Socal et al., 1999; Vilicic et al., 1995). Nello strato superficiale (dall'interfaccia acqua sedimenti a 0.7 cm per le stazioni adriatiche e fino a 10 cm circa per le stazioni ioniche) si osserva un gradiente con concentrazioni che aumentano in profondità dovuto alla concomitanza di produzione di silice biogenica (per la dissoluzione di gusci silicei di organismi marini) e al relativo flusso verso la colonna d'acqua (dove la silice viene intrappolata dagli organismi marini), segue uno strato in cui i valori si mantengono praticamente costanti fino al fondo della carota, dove la silice disciolta entra in equilibrio con la fase solida (Sholkovitz, 1973) per cui non si hanno né aumenti (tamponati dalla precipitazione) né diminuzioni (integrati dalla dissoluzione). La silice rappresenta un proxy di produttività biologica e la differenza della profondità del gradiente superficiale tra stazioni adriatiche e ioniche indica differenti apporti di diatomee, processi dissolutivi e flussi più intensi in adriatico, dove il gradiente è più ripido, rispetto al bacino ionico.

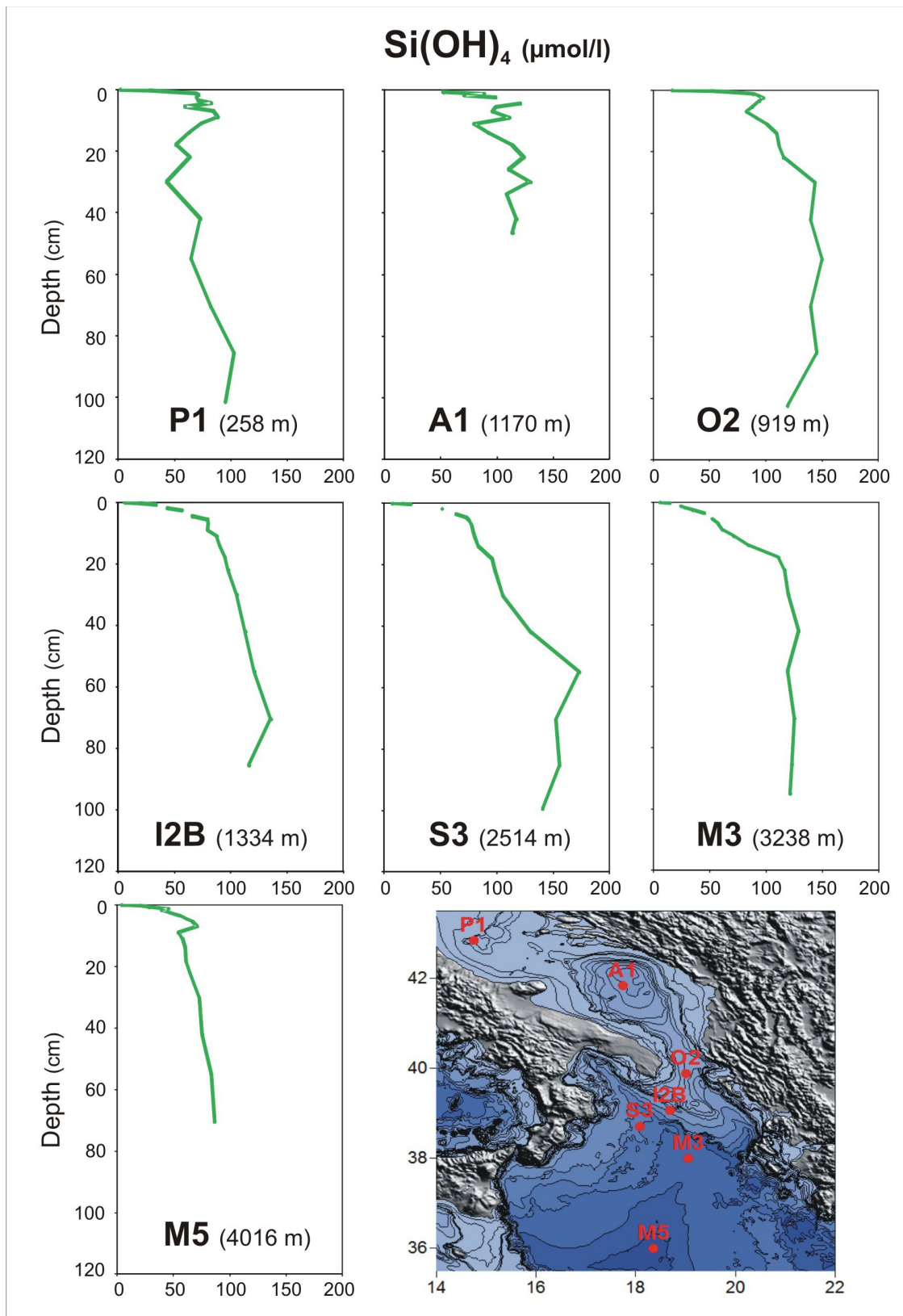


Figura 5.19. Profili di Silice disciolta nelle acque interstiziali.

5.5. Quadro diagenetico generale

Differenti condizioni chimico-fisiche caratterizzano e differenziano le stazioni ioniche da quelle adriatiche.

In particolare, nell'ambito del bacino adriatico e quindi nelle stazioni P1, A1 e O2, il maggiore accumulo e la rapida mineralizzazione di sostanza organica facilmente degradabile porta ad una rapida deplezione degli accettori di elettroni principali (ossigeno disciolto e nitrati) ed all'instaurarsi di condizioni anossiche nei primi cm di sedimento. I valori negativi del potenziale di ossidoriduzione e le alte concentrazioni dei prodotti di degradazione della sostanza organica (NH₄ e DIC) evidenziano l'intensità dei processi degradativi.

Osservando la profondità alla quale si manifestano le massime concentrazioni degli accettori di elettroni (O₂, NO₃, Mn, Fe), appare evidente, come la sequenza diagenetica di Berner venga rispettata: una volta esauritosi l'ossigeno e i nitrati, gli ossidi-idrossidi di Manganese e di Ferro costituiscono gli ossidanti energeticamente favoriti.

L'analisi dei profili, sia delle specie ossidanti che dei prodotti di mineralizzazione della sostanza organica, rende evidente come l'accumulo di sostanza organica e la sua degradazione avvenga con modalità differenti nell'ambito dei diversi siti esaminati. In particolare, tali processi risultano più intensi nella fossa di Pomo (stazione P1), mostrano una situazione intermedia nella stazione localizzata nello stretto di Otranto (stazione O2), mentre si riducono notevolmente nella fossa profonda dell'Adriatico Meridionale (stazione A1). L'intensità dei processi di mineralizzazione riflette la quantità e la qualità degli apporti di sostanza organica influenzata alle condizioni idrodinamiche del bacino adriatico: nella stazione P1 la vicinanza a grandi fiumi, quali il Po e i fiumi nord appenninici, il trasporto trasversale e la deposizione di sedimenti a grana fina nella depressione meso adriatica, nonché la minore profondità del sito, implicano un maggiore tasso di accumulo di sostanza organica di recente formazione e quindi facilmente degradabile (Tesi et al., 2013); la stazione O2 è situata in un'area all'interno dello Stretto di Otranto, caratterizzata da accumulo sedimentario, come si può osservare dal profilo CHIRP (fig. 5.20) essa è localizzata in una regione che risente, dal punto di vista idrodinamico, del contributo del flusso uscente della Adriatic Deep Water e di un flusso entrante della Ionian Current (De Lazzari et al., 1999, D'Ortenzio & Ribera D'Alcalà, 2009; Bensi et al., 2012), inoltre in quest'area la morfologia dei fondali e la bassa profondità generano un rimescolamento e un rallentamento delle correnti (Bensi et al., 2012; Boudillon et al., 2010) con una conseguente sedimentazione di materiale organico ed inorganico

responsabile dei, piuttosto marcati, processi di mineralizzazione. La stazione A1 è localizzata nella depressione sud adriatica. Essa, per il limitato apporto di sostanza organica dovuto sia alla sua distanza dalla costa, dallo scarso input fluviale e alle condizioni oligotrofiche che caratterizzano l'area (Civitarese et al.,2005; Tesi et al.,2008), si discosta dal comportamento delle altre due stazioni adriatiche, mostrando andamenti e valori delle concentrazioni dei diversi parametri analizzati, con range analoghi alle stazioni ioniche. È infatti possibile affermare che la distanza da consistenti *inputs* fluviali comportano un minore accumulo di sostanza organica fresca rendendo i processi degradativi di minore intensità.

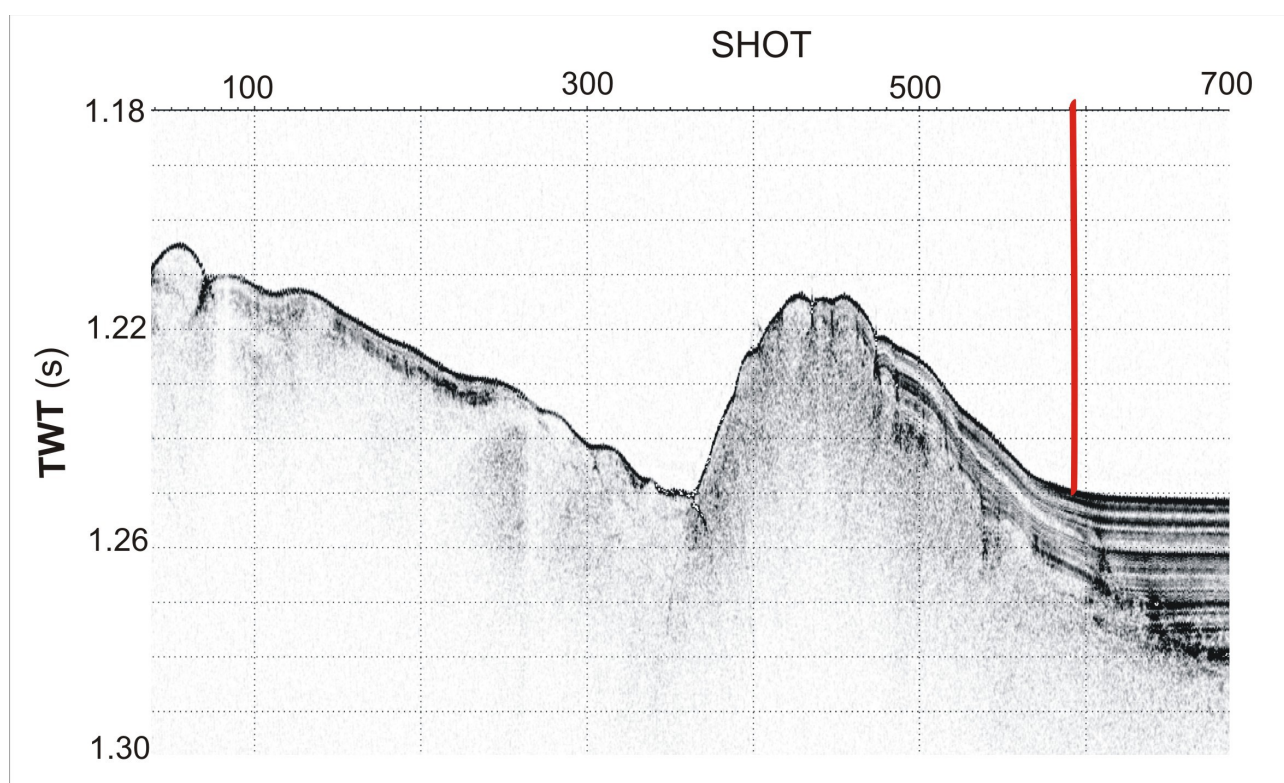


Figura 5.20. Profilo CHIRP dell'area in cui è stata prelevata la carota O2. Il punto di prelievo della carota è indicato dalla linea rossa.

Nell'ambito delle stazioni ioniche, le maggiori profondità della colonna d'acqua, i ridotti apporti fluviali e i minori tassi di accumulo di sostanza organica si riflettono in ridotti processi di mineralizzazione. In particolare, è possibile differenziare le stazioni di scarpata (S3 e I2B) da quelle di piana abissale (M3 e M5), nelle prime la lontananza da grandi fiumi e le caratteristiche morfologiche del fondo, rendono scarsi gli accumuli di sostanze organiche facilmente degradabili ed inorganiche, il che si traduce in processi di mineralizzazione principalmente in ambiente

aerobico. Le stazioni bacinali evidenziano differenti condizioni ambientali: le caratteristiche morfologiche bacinali e le condizioni idrodinamiche (NIG, Civitarese et al.,2010) fanno sì che, sebbene anche in presenza di apporti sedimentari scarsi, siano comunque possibili accumuli di materiale che favoriscono i processi diagenetici. La conseguenza di ciò consiste in maggiori consumi di accettori primari (O₂ e NO₃) e secondari (ossidi idrossidi di Manganese e Ferro) e maggiore produzione di prodotti di degradazione (DIC e NH₄).

Un'importante osservazione, relativa alle stazioni ioniche, è la diminuzione di produzione di DIC nei primi centimetri di sedimento che testimonia una precipitazione di DIC come CaCO₃, particolarmente evidente nelle stazioni S3 e M3, ipotesi che risulta confermata dai profili di Alcalinità. Sembra quindi evidente che in queste stazioni la concentrazione di DIC sia controllata da processi di precipitazione dei carbonati e che i sedimenti si comportino come *sink* di DIC.

5.6. Calcolo dei flussi all'interfaccia acqua-sedimento

La valutazione sperimentale dei flussi all'interfaccia acqua-sedimento, è stata effettuata in accordo con la prima legge di Fick, assumendo un coefficiente di diffusione dovuto alla sola diffusione molecolare. Un flusso diffusivo è direttamente proporzionale al gradiente di concentrazione sotto condizioni di stato stazionario:

$$J = \phi \cdot D_s \cdot (\delta C / \delta z)_{z=0}$$

dove :

“ Φ ” è la porosità del sedimento,

“ D_s ” il coefficiente di diffusione della specie ionica considerata (dipendente dalla temperatura)

“($\delta c / \delta z$)” il gradiente di concentrazione.

L'unità di misura del flusso “ J ” è mmol m⁻² day⁻¹.

L'assunzione della diffusione molecolare come unico processo di trasporto delle specie ioniche disciolte introduce un errore, i processi di trasporto delle specie ioniche sono infatti molteplici, quali lo *stirring* provocato dalle correnti e dal moto ondoso (Hammond et al, 1996; Vanderbroght, et al, 1977), dall'irrigazione provocata dal macrobenthos, e/o dalla formazione di bolle di gas in ambienti anossici.

Anche l'advezione legata alla velocità di sedimentazione e alla compattazione può influenzare i flussi bentici anche se in maniera minore e trascurabile. Le considerazioni elencate fanno sì che il flusso calcolato dalla legge di Fick venga considerato come flusso minimo rispetto a quelli misurati attraverso l'utilizzo di camere bentiche (Berelson et al., 1994,1998).

Basandoci su una teorica analogia tra diffusione ionica e conduttività elettrica in un mezzo poroso (Klinkenberg, 1951), il coefficiente di diffusione di una specifica molecola all'interno dei sedimenti, può essere definito da misurazioni di resistività e di porosità del deposito preso in esame, grazie alla relazione:

$$D_s = D_o / \theta^2$$

dove:

“Ds” è il coefficiente di diffusione nel sedimento; Dove:

“Do” quello nell'acqua interstiziale (alla temperatura di fondo);

θ è il fattore di tortuosità (Manheim, 1970; Manheim and Waterman, 1974; McDuff and Gieskes, 1976; McDuff and Ellis, 1980; Krom and Berner, 1980).

“Do” (cm² sec⁻¹) varia con la temperatura e la salinità in base all'equazione (Li and Gregory, 1974):

$$D = \chi \cdot T + y \cdot S \times 10^{-5}$$

dove:

χ è il coefficiente numerico per la temperatura, esso è un numero fisso per ogni parametro ;

T è la temperatura espressa in °C;

y è il coefficiente numerico per la salinità, esso è un numero fisso per ogni parametro;

S è la salinità espressa in psu.

La tortuosità dipende dalle caratteristiche chimiche e fisiche del sedimento stesso:

$$\theta_2 = \Phi F$$

dove:

F è il fattore di Formazione del sedimento definito come il rapporto tra la resistività elettrica del sedimento (Rz) e quella delle acque interstiziali (Ro). Esso e può essere empiricamente messo in legame con la porosità (Archie, 1942; Winsauer et al., 1952; Boyce 1967, 1968; Turk, 1976): in

sedimenti con porosità superiore a 0.7 $F = 1/\Phi^3$

“ Φ ” è la porosità del sedimento.

Combinando la prima legge di Fick con la penultima espressione proposta, otteniamo la formula che utilizzeremo per il calcolo dei flussi di ossigeno all'interfaccia acqua-sedimento:

$$J = -(\phi^3 D_0 (\delta c / \delta z)_{z=0})$$

Per avere delle stime più accurate dei flussi benthici è stato applicato un modello matematico (Hammond et al., 1996) secondo il quale la variazione della concentrazione nel tempo è funzione della quantità e velocità di accumulo della sostanza organica, del tasso di irrigazione e della velocità di reazione (assorbimento, precipitazione, etc.)

$$\delta c / \delta t = -(D_s (\delta^2 c / \delta^2 z) - \omega (1+K) (\delta c / \delta z) + R_z + I_z) = 0$$

I flussi di O_2 mostrano un range da -0,87 a -3.2 mmol/m² day (fig. 5.19, tab. 5.2). Il segno negativo indica un flusso di O_2 dalla colonna d'acqua al sedimento confermando l'utilizzo di ossigeno durante i processi degradativi e/o reazioni di ossidazione (NH_4-NO_3 , ossidi di Ferro, Manganese). L'intensità del flusso di O_2 è inversamente proporzionale alla profondità della colonna d'acqua che sovrasta il sedimento riflettendo indirettamente la qualità e la quantità (P1: 25 mg cm⁻²y⁻¹; A1: 14 mg cm⁻² y⁻¹; O2: 0.047 mg cm⁻² y⁻¹; S3 3.1 mg cm⁻² y⁻¹; Giordani, 2002) della sostanza organica che giunge al fondale e l'intensità dei processi metabolici nei primi centimetri di sedimento. Gli inputs fluviali di sostanza particolata e disciolta, dovuti al fiume Po e ai numerosi fiumi appenninici, costituiscono un importante contributo di sostanza organica degradabile e di sostanze nutrienti. Questa, in conseguenza della circolazione ciclonica, del movimento delle acque dense, del cascading e della morfologia adriatica tende, in parte, ad essere trasportata verso sud lungo la costa adriatica italiana e, in parte, ad accumularsi nelle zone più profonde, quali la fossa di Pomo e la fossa del Sud Adriatica. Questo assetto ambientale, spiega i maggiori consumi di ossigeno nelle stazioni adriatiche.

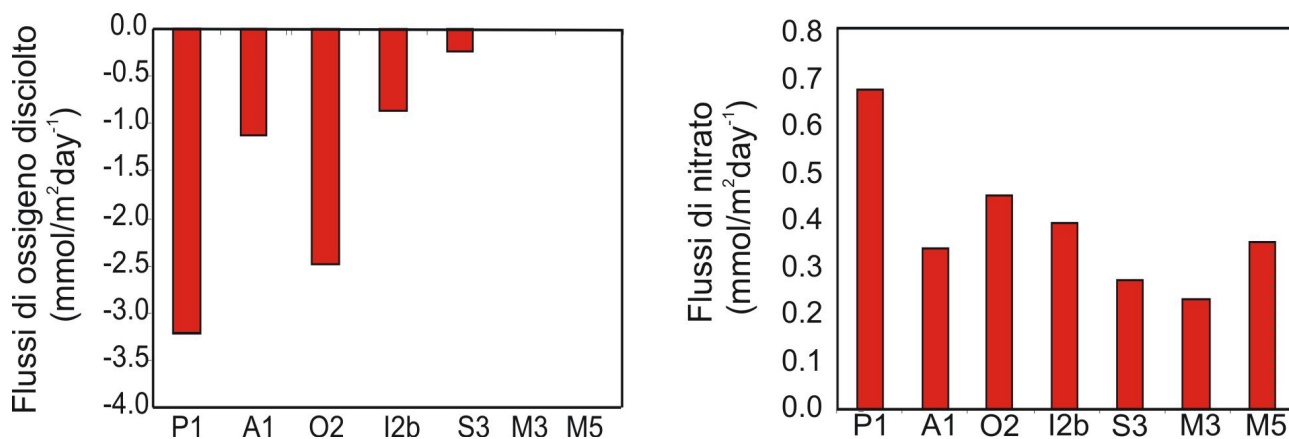


Figura. 5.21 – Flussi di Ossigeno disciolto e di NO_3 all'interfaccia acqua-sedimento

I flussi di nitrato (fig 5.21, tab. 5.2) mostrano valori positivi indicando un flusso dal sedimento verso la colonna d'acqua. Essi mostrano un range da 0,23 a 0,65 $\text{mmol/m}^2 \text{ day}$. Osservando i valori calcolati attraverso il modello matematico di Hammond, et al.,1999, si osserva un gradiente nord-sud da cui si discostano le stazioni A1 e M5. I flussi verso la colonna d'acqua riflettono processi di nitrificazione, più intensi nelle stazioni adriatiche rispetto a quelle ioniche, oltre che degradazione della sostanza organica in condizioni ossiche.

I flussi di PO_4 (fig 5.22) mostrano valori molto bassi in tutti i siti indagati riflettendo una precipitazione di fosfati con ossidi e idrossidi di Ferro in ambiente aerobico. I flussi positivi nelle stazioni adriatiche riflettono una maggiore produzione di fosfati nei sedimenti, legata alla degradazione della sostanza organica e alla loro conseguente diffusione verso la colonna d'acqua, il contrario avviene nelle stazioni ioniche dove la maggiore profondità dell'ambiente ossico e i ridotti processi di degradazione metabolica fanno sì che i fosfati prodotti siano legati agli ossidi-idrossidi di ferro e i sedimenti, quindi, si mostrino come *sink* di fosfati.

I flussi di silice mostrano un range tra 0,13 e 0,45 $\text{mmol/m}^2 \text{ day}$ (fig 5.22, tab.5.2). Essi evidenziano valori positivi in tutte le stazioni, con valori maggiori nelle stazioni adriatiche in conseguenza delle minori profondità della colonna d'acqua, della maggiore disponibilità di nutrienti e, quindi della maggiore produttività primaria che porta a maggiori input di diatomee sul fondale ed alla conseguente loro decomposizione. Gli scarsi valori di flusso di silice osservati nelle stazioni ioniche riflettono i bassi valori di produttività presenti nel bacino ionico (Boldrin et al., 2002).

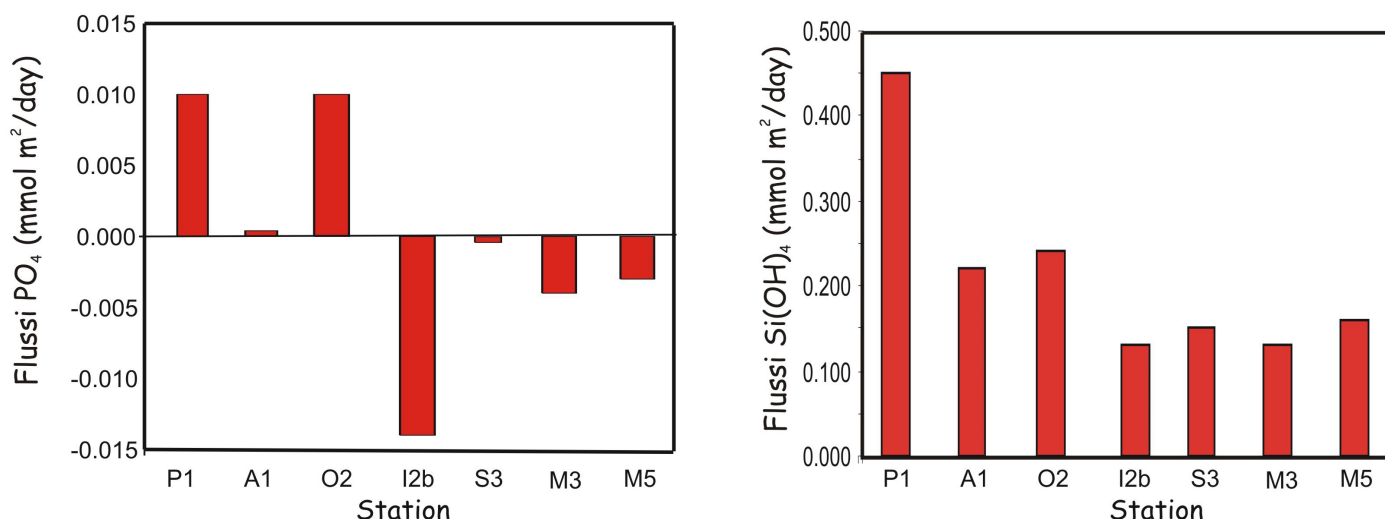


Figura. 5.22. Flussi di PO_4 e di $Si(OH)_4$ all'interfaccia acqua-sedimento

I calcoli per l'azoto ammoniacale (fig. 5.23) mostrano un flusso generalmente positivo, sebbene con valori estremamente bassi, ossia diretto verso la colonna d'acqua in tutte le stazioni osservate. Tale andamento indica una produzione di NH_4 nei sedimenti dovuta a processi di degradazione della sostanza organica e/o processi di denitrificazione. I valori mostrano un gradiente contrario a quello osservato per i nitrati (fig. 5.19), con flussi minori nelle stazioni adriatiche, confermando i marcati processi di nitrificazione, già osservati dall'analisi dei profili delle acque interstiziali (fig. 5.10). Nelle stazioni ioniche, i flussi positivi, maggiormente intensi, indicano processi diffusivi dal sedimento verso la colonna d'acqua dovuta a degradazione della sostanza organica.

Gli alti flussi positivi registrati nella stazione M5 suggeriscono un input di sostanza organica recente o un processo di denitrificazione ($NO_3^- - NH_4$) in atto.

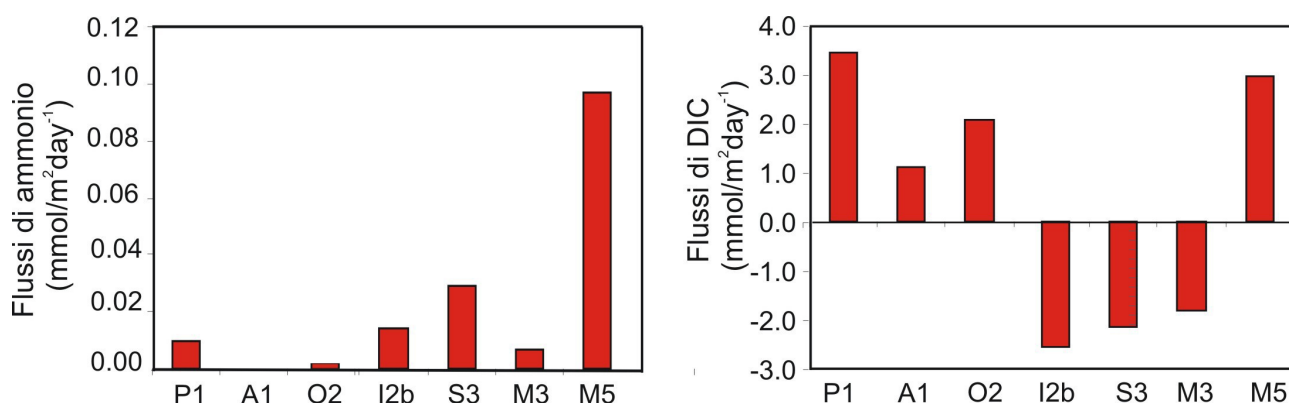


Figura. 5.23. Flussi di NH_4 e di DIC all'interfaccia acqua-sedimento

Nel caso del DIC, il modello applicato indica un flusso positivo (fig. 5.23) per le stazioni adriatiche, ciò suggerisce una produzione di CO₂ per mineralizzazione della sostanza organica e un suo rilascio verso la colonna d'acqua, per processi diffusivi, mentre si hanno dei flussi negativi nelle stazioni ioniche di scarpata, I2 e S3, e nella stazione M3, indicando un processo di accumulo nei sedimenti di CO₂. Tale processo, in accordo con la diminuzione al di sotto dell'interfaccia acqua-sedimento osservata nei profili di DIC (fig. 5.16), suggerisce una perdita di DIC, per precipitazione come CaCO₃ (Janke, 2004; Morse et al., 2003, Sun et al., 2014).

La stazione M5 si comporta diversamente dalle altre stazioni ioniche mostrando flussi positivi e conseguentemente un rilascio di DIC dai sedimenti. Tale differenza è da ascrivere alle diverse caratteristiche morfologiche e idrodinamiche che caratterizzano la stazione in questione, questa infatti, è localizzata nella piana abissale ionica, un sito in cui sono presumibilmente presenti maggiori apporti di materiale organico e inorganico in conseguenza delle sue caratteristiche idrodinamiche (variazione di direzione del NIG, Civitarese et al., 2010), rendendo il comportamento di questa stazione più simile a quello adriatico e più distante dalle altre stazioni ioniche esaminate, in queste ultime gli scarsi flussi di sostanza particolata dalla superficie al fondo, dovuta alle condizioni oligotrofiche del bacino (Boldrin et al., 2002), gli scarsi apporti fluviali e la morfologia a forte pendenza si traducono in scarsi *inputs* di sostanza organica ai sedimenti.

Nell'ambito del progetto MATER (Giordani et al., 2002) furono effettuati studi biogeochimici e stime dei flussi bentici nel bacino Adriatico e Ionico. Data la corrispondenza, per alcuni siti indagati, quali la fossa di Pomo (Staz. P1), la fossa Sud-Adriatica (Staz. A1), lo Stretto di Otranto (Staz. O2) e la scarpata ionica (Staz. I1-S3), tra il progetto MATER e quello CaDI2006, è stato eseguito un confronto tra i flussi di alcuni dei parametri analizzati.

Station	Depth (m)	Oxygen (mmol m ⁻² day ⁻¹)	Nitrate (mmol m ⁻² day ⁻¹)	Ammonia (mmol m ⁻² day ⁻¹)	Phosphate (mmol m ⁻² day ⁻¹)	Silica (mmol m ⁻² day ⁻¹)
S _{shallow} (Mar-92)	25-40	9.94 ± 7.10	0.13 ± 0.19	0.28 ± 0.29	0.01	0.68 ± 0.39
S _{shallow} (Aug-93)	25-40	20.14 ± 6.00	1.22 ± 0.55	1.14 ± 0.78	0.01	1.86 ± 1.17
P1 (Aug-93)	246	3.46	1.42	0.07	0.002	0.16
P1 (Mar-98)	246	3.67	0.354	0.243	0.005	1.04
A1 (Aug-97)	1196	1.35	0.320	0.000	0.037	0.94
A1 (Mar-98)	1196	0.89	0.217	0.178	0.023	1.18
O2 (Aug-97)	870	2.11	0.263	0.001	0.014	0.88
O2 (Mar-98)	870	1.61	0.463	0.320	0.071	0.48
I1 (Aug-97)	2360		0.131	0.048	n.d.	0.58
I1 (Mar-98)	2360	0.47	0.306	0.287	-0.007	0.07

Tabella. 5.1 Flussi di nutrienti calcolati secondo la legge di Fick nel corso del progetto Mater (Giordani et al., 2002).

Stazione	Profondità (m)	Ossigeno mmol m ⁻² d ⁻¹	Nitrati mmol m ⁻² d ⁻¹	Ammonio mmol m ⁻² d ⁻¹	Fosfati mmol m ⁻² d ⁻¹	Silica mmol m ⁻² d ⁻¹
St. M5 (Mar-06)	4016		0.350	0.097	-0.002	0.16 _ρ
St. M3 (Mar-06)	3238		0.230	0.007	-0.004	0.130 _ρ
St. S3 (Mar-06)	2514	-0,23	0.270	0.029	0.000	0.15
St. I2b (Mar-06)	1334	-0,87	0.390	0.014	-0.012	0.130
St. O2 (Mar-06)	919	-2,48	0.450	0.005	0.007	0.24
St. A1 (Mar-06)	1170	-1,12	0.340	0.000	0.001	0.220
St. P1 (Mar-06)	258	-3.20	0.670	0.010	0.007	0.45

Tabella. 5.2 Flussi di nutrienti calcolati secondo la legge di Fick nel corso del progetto CaDI2006. Le stazioni in grassetto corrispondono alle stazioni indagate nella campagna Mater (la stazione S3 corrisponde alla I1). Flussi in mmol/m²d

Da tale confronto (tab. 5.1-5.2) è facile osservare una buona concordanza tra i valori dei diversi parametri, indicando, quindi, una condizione di stato stazionario nei siti indagati, cioè, le condizioni ambientali permettono il verificarsi di processi diagenetici e flussi all'interfaccia acqua-sedimento di simile entità, suggerendo apporti quantitativi e qualitativi di sostanza organica e processi di degradazione della sostanza organica analoghi nel corso degli anni.

Le condizioni stazionarie, nei processi diagenetici, supportano l'applicazione di uno "steady state" al modello diagenetico implementato per l'analisi della degradazione aerobica (fig.5.12). Assumendo che la materia organica sia di origine prevalentemente marina, come evidenziato dai rapporti C/N precedentemente osservati (fig. 5.6) e come riportato in letteratura (Tesi et al., 2006, 2007, 2008), è possibile usare i valori dei flussi misurati e applicare i rapporti stechiometrici di Redfield (138O₂:106C:16N:1P) per comprendere quali siano i processi rilevanti durante la diagenesi della materia organica.

I rapporti C:O₂ calcolati applicando i rapporti di Redfield, espressi in tab 5.3, mostrano un range da 0,83 a 7.83. Essi, nelle stazioni adriatiche, risultano essere leggermente superiori al rapporto stechiometrico teorico (0,77 Redfield et al., 1963), suggerendo che parte dell'ossigeno viene utilizzato per altri processi (i.e.: nitrificazione NH₄→NO₃, ossidazione di Ferro e Manganese, tab 2.2) e/o che il DIC sia il risultato di processi di reazioni inorganiche (Dissoluzione di CaCO₃), oltre che di processi metabolici.

Reazioni inorganiche, coinvolgenti l'O₂, più marcate (ossidazione dei metalli, come evidenziato dai profili delle acque interstiziali-fig 5.13) si hanno nelle stazioni ioniche, dove i rapporti C:O₂ sono notevolmente superiori al rapporto teorico di Redfield e i flussi di O₂ atteso (Tab 5.3) risultano in eccesso rispetto a quelli stimati.

Attraverso i rapporti di Redfield (C/N), sono stati stimati, anche, i tassi attesi di remineralizzazione di N. Assumendo che non si verifichi alcuna perdita e una completa ossidazione a NO₃, questi dovrebbero eguagliare i flussi stimati di NO₃, le differenze dovrebbero essere attribuite a remineralizzazione di sostanza organica povera in azoto, rispetto alle teorie di Redfield, o a nitrificazione. Nelle stazioni ioniche, i flussi dei nitrati misurati mostrano valori vicini ai tassi dei NO₃ attesi (tab 5.3) , suggerendo la deposizione di sostanza organica con una composizione simile a quella teorizzata da Redfield e minime perdite di azoto per nitrificazione. La stazione M5 si discosta dalle altre stazioni ioniche mostrando valori dei flussi attesi maggiori rispetto a quelli calcolati, confermando un processo di denitrificazione, come evidenziato anche dall'osservazione dei flussi (fig.5.23). Al contrario, nelle stazioni adriatiche, i flussi attesi sono inferiori a quelli misurati, suggerendo processi di nitrificazione all'interfaccia acqua-sedimento, probabilmente più marcati in queste stazioni per le elevate concentrazioni di NH₄ prodotta, più che per la profondità dello strato ossico.

Per quanto riguarda i rapporti Si/C, essi risultano essere intorno a 0,1 nelle stazioni adriatiche, un rapporto vicino a quello riportato per 27 specie di diatomee pelagiche (0.13) (Brzezinski, 1985). Nelle stazioni ioniche i valori inferiori a 0.13 sono da ascrivere a minori apporti di diatomee.

Stazione	O ₂ atteso	DIC	N Atteso ^a	Denitrificazione	Si/C
St. M5	3.88	2.98	0.450	0,10	0.05
St. M3	2.369	-1.82	0.275	0,04	0.07
St. S3	2.343	-1,80	0,272	0.002	0,08
St. I2b	3.320	-2.55	0.385	-0,005	0.05
St. O2	2.682	2.06	0.311	-0,14	0.12
St. A1	1.445	1,11	0.168	-0,17	0.20
St. P1	4,478	3.44	0.519	-0,15	0,13

Tab. 5.3 – Flussi di nutrienti calcolati e misurati in base ai rapporti di Redfield: O₂:C:N:P: 138:106:16:1; O₂ atteso e N atteso sono stati calcolati in base al rapporto di Redfield C:O₂, C:N. Flussi in mmol/m² d

Per comprendere l'origine del flusso di DIC all'interfaccia acqua-sedimento, ossia se esso sia dovuto alla degradazione della sostanza organica (C_{ox}) o se invece sia dovuto alla dissoluzione del $CaCO_3$, i due contributi sono stati distinti. Se il flusso di DIC fosse il risultato, esclusivamente, dell'ossidazione della sostanza organica, il suo valore indicherebbe il limite superiore del flusso di Carbonio ossidato, mentre il limite inferiore può essere calcolato attraverso la seguente equazione (Hammond et al., 1996; Berelson et al., 1998; Jahnke and Jahnke, 2004):

$$J_{Cox} = (J_{DIC} - 0.5 (J_{ALK\ corr}))$$

dove:

J_{Cox} è il flusso di Carbonio attribuibile all'ossidazione della sostanza organica (***Minimum Carbon Oxidized***).

J_{DIC} è il flusso del Carbonio Inorganico Disciolto all'interfaccia acqua sedimento;

$J_{ALK\ corr}$ è il flusso di alcalinità all'interfaccia acqua sedimento corretto per il contributo dei flussi di nitrati e di ammoniaca.

Il fattore moltiplicativo "0.5" si introduce in quanto ogni mole di carbonato produce due moli di alcalinità.

Il flusso di alcalinità è principalmente prodotto da denitrificazione, rilascio di ammonio, solforiduzione e dissoluzione di $CaCO_3$, perciò per calcolare il massimo contributo della dissoluzione di $CaCO_3$ è usata la seguente formula: (Hammond et al., 1996; Berelson et al., 1998; Jahnke and Jahnke, 2004)

$$J_{ALK\ corr} = J_{ALK} + J_{NO_3} - J_{NH_4}$$

Aggiungendo il flusso di nitrati e sottraendo il flusso di ammonio dal flusso di alcalinità totale si ottiene un valore residuo dovuto a processi di solforiduzione e a processi di dissoluzione dei carbonati, tuttavia i processi solforiduttivi, nelle stazioni esaminate, risultano essere trascurabili, perciò possiamo affermare che $J_{ALK\ corr}$ sia dovuta, essenzialmente, a processi di dissoluzione di $CaCO_3$. Dato che per ogni mole di $CaCO_3$ si ottengono due moli di alcalinità, la massima dissoluzione attribuibile ai $CaCO_3$ è pari a $\frac{1}{2} ALK_{corr}$.

Station	Depth (m)	Oxygen (mmol m ⁻² day ⁻¹)	TCO ₂ (mmol m ⁻² day ⁻¹)	C _{ox} ^a (mmol m ⁻² day ⁻¹)
S _{shallow} (Mar-92)		12.7 ± 3.10		
S _{shallow} (Aug-93)		21.9 ± 1.60		
P1 (Mar-92)		2.88 ^b		
P1 (Aug-93)	246	3.84 ^b		
P1 (Mar-98)	246		4.00 ± 1.88	3.31
A1 (Aug-97)	1196		3.02 ^b	1.75
A1 (Mar-98)	1196		1.64 ± 0.61	1.32
O2 (Aug-97)	870		5.47 ± 1.25	4.41
O2 (Mar-98)	870		1.48 ± 0.31	1.44
I1 (Aug-97)	2360		0.81 ^b	0.40
I1 (Mar-98)	2360		0.98 ± 0.39	0.65

Tab. 5.4 Measured fluxes from incubations (LANDER+cores) TCO₂ (Total CO₂) comparabile con DIC (Giordani et al. 2002)

Station	JDIC mmol m ⁻² d ⁻¹	Cox Max mmol m ⁻² d ⁻¹	Cox Min mmol m ⁻² d ⁻¹	Max Dissolution CaCO ₃ mmol m ⁻² d ⁻¹
P1	3.44	3.44	2.560	0.885
A1	1.11	1.11	0.905	0.205
O2	2.06	2.06	1.30	0.76
I2	-2.55	-2.55	-1.17	-1,38
S3	-1.80	-1.80	-0,92	-0,88
M3	-1.82	-1.82	0.359	-2.17
M5	2.98	2.98	1.138	1.84

Tab. 5.5 - Flussi di dissoluzione del CaCO₃, flussi di DIC e flussi di carbonio dovuti alla degradazione della sostanza organica (Cox Min) nei siti indagati durante la campagna CaDI2006. Cox min è confrontabile con Cox della tab 5.4. Cox Max rappresenta il flusso di DIC attribuibile alla sola degradazione metabolica.

I valori dei flussi sono espressi in mmol/m² day

I flussi di DIC e di Carbonio ossidato per degradazione della materia organica (MinC_{ox}) sono stati confrontati con i valori riportati in bibliografia per la campagna MATER. Il confronto (tab 5.4-5.5) tra i flussi rivela una buona concordanza.

I tassi di dissoluzione dei carbonati sono piuttosto esigui nelle stazioni adriatiche (tab.5.5 fig 5.24), indicando uno scarso contributo dei processi di dissoluzione inorganica al flusso di DIC all'interfaccia acqua-sedimento e segnalando, al contrario, l'importanza della degradazione metabolica nella produzione di DIC nei siti in cui i maggiori tassi di sedimentazione e gli apporti di sostanza organica reattiva promuovono un' intensa degradazione ossica e subossica.

Una situazione piuttosto complessa si osserva nelle stazioni ioniche. Nelle stazioni di scarpata, i valori negativi dei flussi di carbonati disciolti, sottolineano processi di precipitazione di CaCO_3 , così come evidenziato nei profili di DIC e di Alcalinità, mentre, nelle stazioni bacinali la dissoluzione metabolica, contribuisce positivamente ai flussi di DIC, sebbene si registri nella stazione M3 sia un contributo positivo alla dissoluzione organica che un'evidente processo di precipitazione dei carbonati.

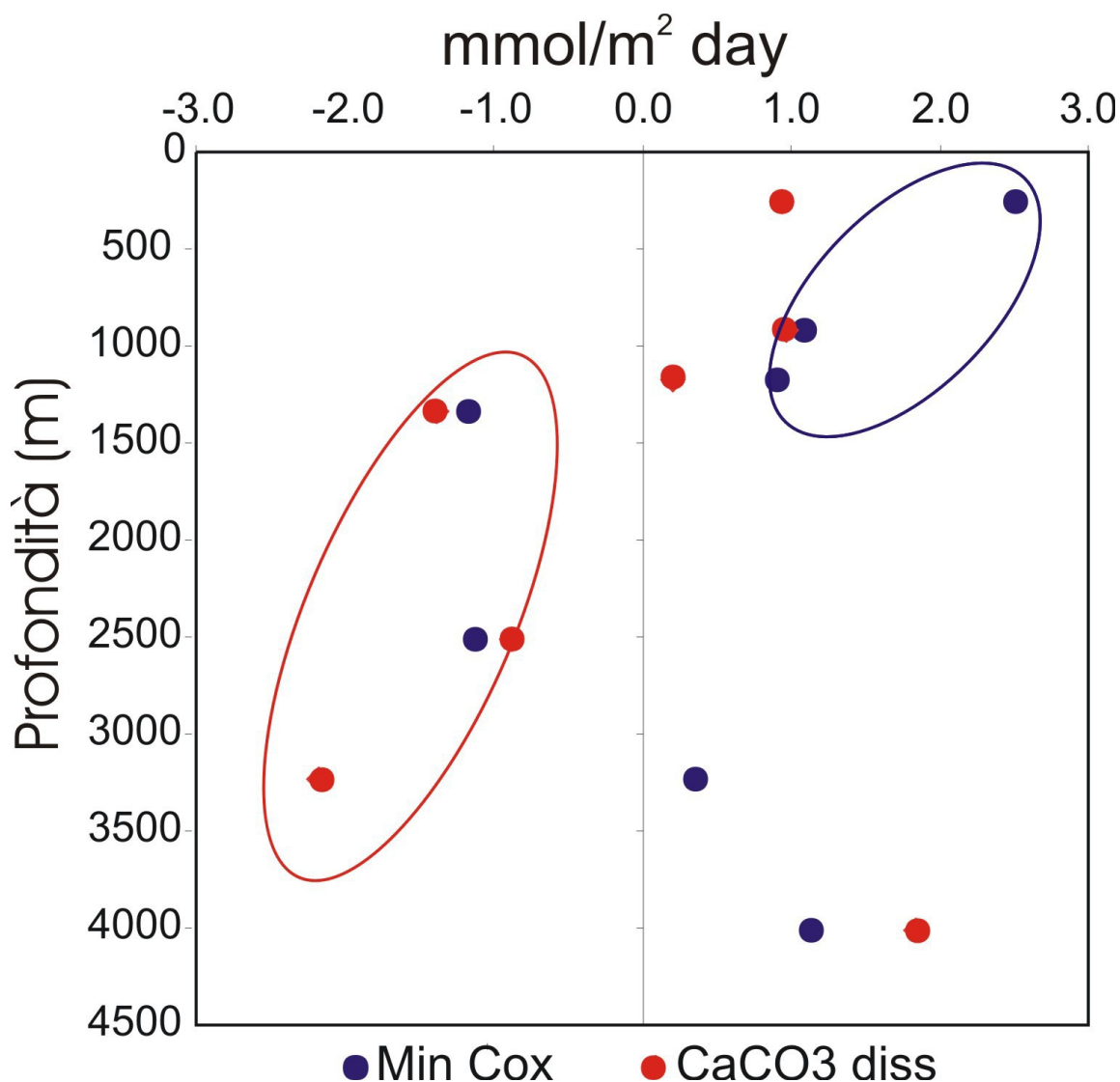


Figura. 5.24 – Flussi di Min Cox e dissoluzione CaCO_3 (tab. 5.5) vs profondità della colonna d'acque nelle stazioni esaminate. I processi di dissoluzione attivi in Adriatico, e di precipitazione registrati nello Ionio, sono evidenziati, rispettivamente, dal raggruppamento blu e rosso.

CAPITOLO VI

Conclusioni

I differenti input di sostanza organica ed inorganica sono all'origine delle diversità tra i bacini Adriatico e Ionio e tra le singole stazioni esaminate. La disponibilità di materiale organico dipende dagli apporti fluviali di sostanza organica solida, disciolta e di sali nutritivi, dalla struttura della colonna d'acqua e dalla circolazione delle masse d'acqua, tali fattori, determinano le condizioni di trasporto, i flussi di materiale particolato dalla colonna d'acqua verso il fondo e i tassi di sedimentazione, giocando un ruolo principale nel definire i livelli di degradazione della materia organica nell'ambito dei siti indagati. Tali siti sono caratterizzati da una eterogeneità nelle condizioni idrodinamiche e morfologiche.

Il Mar Ionio è caratterizzato da flussi di particelle organiche ed inorganiche molto bassi (Miquel et al., 1993, 1994), che appaiono strettamente relazionati ai cicli di produttività negli strati fotici, tuttavia, recentemente, come conseguenza della presenza di un NIG ciclonico, (Civitarese et al., 2010), sono stati registrati “intermittent blooming” (D’ortenzio e Ribera d’Alcalà, 2009). Al contrario, il bacino adriatico mostra un *trend* decrescente nella concentrazione della sostanza particolata in direzione Nord-Sud, in accordo con gli *inputs* terrestri e il *pattern* idrodinamico (Giordani et al., 2002).

Le caratteristiche biogeochimiche che contraddistinguono i bacini adriatico e ionico sono le responsabili delle differenze nei processi di diagenesi precoce analizzati nell'ambito di questa ricerca.

In particolare, nelle stazioni adriatiche la minore profondità della colonna d'acqua e una maggiore vicinanza alle sorgenti di materiale, quali il fiume Po e i fiumi Appenninici, producono elevati tassi di sedimentazione e di conseguenza, una maggiore quantità di sostanza organica reattiva raggiunge i sedimenti determinando intensi processi di degradazione della sostanza organica ossici e subossici.

In conseguenza di tali intensi processi di degradazione della sostanza organica, i sedimenti adriatici si comportano come *source* di sali azotati, quali ammonio e nitrati, di silice e di CO₂, come evidenziato dai valori positivi nei flussi bentici. La produzione nei sedimenti di NO₃, NH₄ e Si(OH)₄, e il loro flusso verso la colonna d'acqua influenza i processi trofici lungo la colonna d'acqua e può contribuire ai fenomeni di eutrofizzazione sul lungo periodo.

La stretta relazione tra comparto pelagico e sedimentario si manifesta anche prendendo in considerazione le differenze osservate, tra le singole stazioni adriatiche, sia nei flussi bentici che nei profili verticali dei singoli parametri analizzati. Tali differenze sono, infatti, dovute ai flussi di materiale organico ed inorganico proveniente dalla colonna d'acqua e alle sue condizioni di trasporto: maggiori *input* di materiale si hanno nella fossa di Pomo, e nello Stretto di Otranto ossia dove le condizioni morfologiche, la bassa profondità, e le condizioni idrodinamiche permettono un accumulo di sostanza particolata; La Depressione Sud-Adriatica, per la distanza dalla costa e per la profondità che la caratterizza, nonostante rappresenti l'area di formazione della corrente profonda Nord-Adriatica, è un luogo di limitato accumulo di sostanza organica reattiva facendo sì che, nel bacino adriatico, si abbia un trend decrescente, nei processi di degradazione, in funzione della profondità della colonna d'acqua sovrastante il sedimento e secondo un gradiente nord-sud.

Nell'ambito del bacino ionico, le condizioni oligotrofiche che caratterizzano l'intero bacino (Estarra, 1996) e la mancanza di importanti *inputs* di sostanza organica reattiva rendono i processi degradativi di scarso rilievo nei siti analizzati, ed evidenziano come la respirazione aerobica rappresenti il principale processo di mineralizzazione.

Le elevate profondità e le caratteristiche fisiografiche dei siti esaminati influenzano i tassi di sedimentazione riducendo i flussi di sostanza particola dalla colonna d'acqua ai sedimenti. Particolarmente limitati apporti sedimentari si hanno nelle stazioni di scarpata (I2 e S3) dove le caratteristiche morfologiche e la distanza da sorgenti di materiale solido non permettono un accumulo di sostanze organiche e/o inorganiche, il che si traduce in scarsi processi di mineralizzazione della sostanza organica. I flussi bentici positivi evidenziano, tuttavia, il contributo di nutrienti dai sedimenti verso la colonna d'acqua sottolineando il ruolo di *source* di sostanze nutritive dei sedimenti, sebbene di modesta entità. Diversa è la situazione nelle stazioni bacinali (M3 e M5), in esse, infatti, per le loro caratteristiche morfologiche e idrodinamiche, si hanno maggiori accumuli sedimentari, specie nella stazione localizzata all'interno della piana abissale ionica, per la quale i processi di degradazione registrati sono comparabili a quelli osservati in Adriatico.

I flussi di sostanza particolata dalla superficie al fondo rendono quindi i sedimenti *source* di nutrienti nei siti esaminati.

Nell'ambito del bacino ionico, inoltre, i sedimenti partecipano all'immagazzinamento di CO₂. Analizzando, infatti, i flussi di dissoluzione e/o precipitazione del CaCO₃ e il contributo dei processi di degradazione della sostanza organica alla produzione di CO₂ è stato osservato un flusso

bentico negativo nelle stazioni I2b, S3 e M3, il che evidenzia una precipitazione di CaCO_3 e il ruolo di *sink* di CO_2 dei sedimenti.

E' quindi possibile affermare che, l'analisi dei processi biogeochimici, nel mostrare le profonde differenze tra bacino adriatico e bacino ionico, ha evidenziato la stretta relazione tra comparto sedimentario e comparto pelagico, ha mostrato come i sedimenti costituiscano una sorgente di sostanze nutritive, ha rilevato l'importanza decrescente degli input terrestri, dal bacino adriatico a quello ionico, sottolineando il ruolo della circolazione adriatica e ionica nella redistribuzione di tali apporti, e, infine, ha rimarcato come la cinetica di dissoluzione/precipitazione dei carbonati e la degradazione della sostanza organica possano partecipare allo scambio di CO_2 tra colonna d'acqua e sedimenti, svolgendo, così, un ruolo significativo nel ciclo del carbonio in ambiente marino e, in termini più generali, nel budget generale della CO_2 atmosferica e nei cambiamenti climatici globali.

Bibliografia

- Aller, R. C., Mackin, J. E., Ullman, W., Wang, C., Tsai, S., Jin, J., Sui Y., Hong, J., 1985. Early chemical diagenesis, sediment-water solute exchange, and storage of reactive organic matter near the mouth of the Chang Jiang, East China Sea. *Cont. Shelf Res.*, 4, 227-51.
- Alvisi, F., Frignani, M., 1996. ²¹⁰Pb-derived sediment accumulation rates for the central Adriatic Sea and crater lakes Albano and Nemi (central Italy). *Memorie Istituto Italiano Idrobiologia*, 55, 303–320.
- Archer, D., 1990. Modeling pCO₂ in the Upper Ocean: a Review of Relevant Physical, Chemical, and Biological Processes.
- Archer, D.E., 1996. A data driven model of the global calcite lysocline. *Global Biogeochemical Cycles*, 10, 511-526.
- Archie, G.E., 1942. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Journal Petroleum Technology*, 5, 1-8.
- Argnani, A., Favali, P., Frugoni, F., Gasperini, M., Ligi, M., Marani, M., Mattiotti, G. and Mele, G., 1993. Foreland deformational pattern in the Southern Adriatic Sea, *Ann. Geofis* 36, 229–247.
- Armstrong, R. A., C. Lee, J. I. Hedges, S. Honjo, and S. G. Wakeham, 2002, A new, mechanistic model for organic carbon fluxes in the ocean: Based on the quantitative association of POC with ballast minerals, *Deep Sea Res., Part II*, 49, 219–236.
- Artegiani, A., Bregant, D., Paschini, E., Pinardi, N., Raicich, F. and Russo, A., 1997a. The Adriatic Sea general circulation. Part I: air–sea interactions and water mass structure. *Journal of Physical Oceanography*, 27, 1492-1514.
- Artegiani, A., D. Bregant, E. Paschini, N. Pinardi, F. Raicich, and A. Russo, 1997b. The Adriatic Sea general circulation. Part II: Baroclinic circulation structure, *Journal Physical Oceanography*, 27, 1515-1532.
- Artegiani, A., R. Azzolini, and E. Salusti, On the dense water in the Adriatic Sea, 1989. *Oceanologica Acta*, 12, 151-160.
- Ariztegui, D., Chondrogianni, C., Wolff, G., Asioli, A., Teranes, J., Bernasconi, S. and McKenzie, J.A. 1996. Paleotemperature and paleosalinity history of the Meso Adriatic Depression (MAD) during the Late Quaternary: a stable isotopes and alkenones study. In Oldfield, F. and Guilizzoni, P., editors, *Palaeoenvironmental analysis of Italian crater lake and Adriatic sediments*. *Memorie dell'Istituto Italiano di Idrobiologia* 55, 219-30.
- Asioli, A., Trincardi, F., Lowe, J.J., Ariztegui, D., Langone, L., Oldfield, F., 2001. Sub-millennial scale climatic oscillations in the central Adriatic during the late glacial: palaeoceanographic implications. *Quaternary Science Reviews* 20, 1201– 1221.
- Benjamin, M.M., Leckie J.O., 1981. Conceptual Model for Metal-Ligand-Surface Interactions during Adsorption. *Environmental Science Technology*, 15, 1050-1057.
- Bensi, M Rubino, A Cardin, V Hainbucher, D and Mancero-Mosquera, I., 2012. Structure and variability of the abyssal water masses in the Ionian Sea in the period 2003-2010 2013 *Journal Of Geophysical Research: Oceans*, 118, 1–13.
- Bentamy, A., H. L. Ayina, P. Queffeuilou, D. Croize-Fillon, and V. Kerbaol 2007. Improved near real time surface wind resolution over the Mediterranean Sea, *Ocean Sci. Discuss.*, 3, 259–271.
- Berelson, W. M., Hammond D. E., Mc Manus J., and Kilgore T.E., 1994. Dissolution kinetics of calcium carbonate in equatorial Pacific sediment. *Global Biogeochemical cycles*, 8, 219-235.
- Berelson, W. M., Hammond D.E., Eaton A., 1987. A technique for the rapid extraction of radon-222 from water samples and a case study. In: *Radon in Groundwater*, ed. B. Graves, National Water Well Association, 271-281.
- Berelson, W., Heggie D., Longmore A., Kilgore T., Nicholson G., Skyring G., 1998. Benthic nutrient recycling in Port Phillip Bay, Australia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 46, 917-934.
- Berelson, W., Johnson K., Coale K., Li H-C., 2002. Organic matter diagenesis in the sediments of the San Pedro Shelf

- along a transect affected by sewage effluent. *Continental Shelf Research*, 22, 1101-1115.
- Berelson, W., McManus J., Coale K., Johnson K., Burdige D., Kilgore T., Colodner D., Chavez F., Kudela R., Boucher J., 2003. A time-series of benthic flux measurements from Monterey Bay, CA. *Continental Shelf Research*, 23, 457-481.
- Berner, R., 1980. *Early Diagenesis: A Theoretical Approach* Princeton Series in Geochemistry, 310 pp.
- Berner, R.A., 1981. A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sedimentary Research*, 51, 359-365.
- Berner, R.A., 1978. Rate control of mineral dissolution under Earth surface conditions. *American Journal of Science*, 278, 1235-1252.
- Berner, R.A., 1984. Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 605-615.
- Berner, R.A., 1971. *Principles of chemical sedimentology*. McGraw-Hill, New York, 240 pp.
- Bethoux, J. P., Gentili, P., Morin, E., Nicolas, C., Pierre, D., Ruiz-Pino, D., 1999. The Mediterranean Sea: a miniature ocean for climatic and environmental studies and a key for the climatic functioning of the North Atlantic, *Prog. Oceanogr.*, 44, 131-146.
- Betts, J.N., Holland. H.D., 1991. The oxygen content of ocean bottom waters, the burial efficiency of organic carbon, and the regulation of atmospheric oxygen. *Global Planetary Change* 97, 5-18.
- Boldrin, A., Miserocchi, S., Rabitti, S., Turchetto, M.M., Balboni, V., Socal, G., 2002. Particulate matter in the southern Adriatic and Ionian Sea: characterisation and downward fluxes. *Journal of Marine Systems*, 33-34, 389-410.
- Bondesan, M, Favero, V., And Viñals., M.J., 1995, New Evidence On Theevolution Of The Po-Delta Coastal Plain During The Holocene: Quater-Nary International, 29, 105-110.
- Bordovskiy, O., 1965. Accumulation of organic matter in bottom sediments. *Marine Geology*, 3, 33-82.
- Bosellini, A., 2002. Dinosaurs “re-write” the geodynamics of the eastern Mediterranean and the paleogeography of the Apulia Platform. *Earth-Sci. Rev.* 59, 211-234.
- Boudreau, B.P., 1996. A method-of-lines code for carbon and nutrient diagenesis in aquatic sediments. *Computers & Geosciences*, 22, 479-496.
- Boudreau, B.P., 1997. *Diagenetic Models and Their Implementation*. 414 pp.
- Boudreau, B.P., Canfield, D.E., 1993. A comparison of closed- system and open-system models for porewater pH and calcite-saturation state. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 317-334.
- Bourg, A.C.M., 1987. Trace metal absorption modelling and particle-water interactions in estuarine environments. *Continental Shelf Research*, 7, 1319-1332.
- Boyce, R. E., 1968. Electrical resistivity of modern marine sediments from the Bering Sea, /. *Geophys. Res.*, v. 73, p. 4759.
- Boyce, R.E., 1967. Electrical resistivity of modern marine sediments from the Bering Sea. *Naval Undersea Warfare Center San Diego Calif*, 110 pp.
- Brewer, P.G., and K. Hester. 2009. Ocean acidification and the increasing transparency of the ocean to low-frequency sound. *Oceanography* 22, 86–93.
- Broecker, W.S. and Takahashi, T. 1966. Calcium carbonate precipitation on the Bahama Banks. *J. Geophys. Res.*, 71, 1575-1602.
- Broecker, W.S., 1971 A kinetic model for the chemical composition of sea water: *Quaternary Research*, 1, 188-207.
- Budillon, G., Lo Bue N., Siena G., Spezie G. 2010. Hydrographic characteristics of water masses and circulation in the Northern Ionian Sea. *Deep Sea Research II*, 308, 441-457.
- Burdige, D. & C. Martens. 1988. Biogeochemical cycling in an organic rich coastal marine basin: The role of amino

- acids in sedimentary carbon and nitrogen cycling. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 1571-1584.
- Burdige, D.J., Gieskes J.M. 1983. A pore water/solid phase diagenetic model for manganese in marine sediments. *American Journal of Sciences*, 283, 29-47.
- Calais E., C. DeMets, and J.M. Nocquet, 2003. Evidence for a post-3.16 Ma change in Nubia-Eurasia-North America plate motions? *Earth and Planetary Science Letters*, 216, 81-92.
- Calcagnile, G., D'Ingeo, F., Farrugia, P., Panza, G.F., 1982. The lithosphere in the Central-eastern Mediterranean area. *Pageoph.* 120, 389-406.
- Caldeira, K, Wickett, M E., 2003. Oceanography: Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature* 425, 365-373.
- Canals Miquel, Roberto Danovaro, Serge Heussner, Vasilis Lykousis, Pere Puig, Trincardi F., Antoni Calafat, Xavier Durrieu de Madron, Albert Palanques, Anna Sánchez-Vidal. 2009. Cascades in Mediterranean submarine grand canyons. *Oceanography* 22 (1), 26-43
- Canfield, D.E., 1993. Organic matter oxidation in marine sediments. Interactions of C, N, P, and S in Biogeochemical Cycles. NATO-ARW, 333-363.
- Canfield, D.E., 1994. Factors controlling organic carbon preservation in marine sediments. *Chemical Geology*, 114, 315-329.
- Canfield, D.E., Jergensen B.B., Fossing H., Glud R., Gundersen J., Ramsing N.B., Thamdrup B., Hansen J.W., Nielsen L.P., Hall P.O.J., 1993. Pathways of organic carbon oxidation in three coastal sediments. *Marine Geology*, 113, 22-40.
- Caplat, C., Texier, H., Barillier, D. and Lelievre, C., 2005. Heavy metals mobility in harbour-contaminated sediments: The case of Port-en-Bessin. *Marine Pollution Bulletin*, 50, 504-511.
- Carpenter, R., Peterson M.I., Bennett, J.T., 1982. 210 Pb - derived sediment accumulation and mixing rates for the Washington Continental slope. *Marine Geology*, 48, 135-164.
- Carson, B., 1971. Stratigraphy and depositional history of Quaternary sediments in Northern Cascadia Basin and Juan de Fuca Abyssal plain, northeast Pacific Ocean [Ph.D. dissert.]. Univ. Washington, Seattle.
- Catalano R., Doglioni C. and Merlini S., 2001. On the Mesozoic Ionian Basin. *Geophys. J. Int.*, 144, 49-64.
- Cattaneo, A., Correggiari A., Langone L., Trincardi F., 2003. The late-Holocene Gargano subaqueous delta, Adriatic shelf: sediment pathways and supply fluctuations. *Marine Geology*, 193, 61- 91.
- Cattaneo, A., Trincardi, F., Asioli, A., Correggiari, A., 2007. The Western Adriatic shelf clinoform: energy-limited bottomset. *Continental Shelf Research* 27, 506-525.
- Chester, R., 1990. *Marine geochemistry*. 697 pp.
- Chester, R., Baxter G.G., Behairy A K.A., Connor K., Cross D., Elderfield H., Padgham R.C., 1977. Soil-sized eolian dusts from the lower troposphere of the Eastern Mediterranean Sea. *Marine Geology*, 24, 201-217.
- Chiaudan, G. e Vichi,M., 1987. The N/P ratio and ttest with Selenastrum to predict eutrophication il lakes. *Water Research* , 8, 1063-1069.
- Ciabatti, M., Curzi P.V., Ricci Lucchi F., 1987. Quaternary sedimentation in the central AdriaticSea. *Giornale di Geologia*, 49,113-125.
- Civitarese, G., Gacic M., 2001. Had the Eastern Mediterranean transient an impact on the new production in the Southern Adriatic? *Geophysical Research Letters*, 28, 1627-1630.
- Civitarese, G., Gačić M., Cardin V., Ibello V., 2005. Winter Convection Continues in the Warming Southern Adriatic. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 86, 445-451
- Civitarese, G., Gacic M., Lipizer M., and. Eusebi Borzelli G. L., 2010. On the impact of the Bimodal Oscillating System (BiOS) on the biogeochemistry and biology of the Adriatic and Ionian Seas (Eastern Mediterranean) *Biogeosciences*, 7, 3987-3997.

- Cloetingh S., Nolet G. and Wortel R., 1980. Crustal structure of the eastern Mediterranean inferred from Rayleigh wave dispersion. *Earth and Plan. Sc. Lett.*, 51, 336-342.
- Colantoni, P., Preti M., Villani B., 1985. Ricerca di depositi sabbiosi sul fondo del Mare Adriatico da utilizzare per il ripascimento delle spiagge in erosione. *Idroser S.p.A., Parco Delta de Po*, 176 pp.
- Colantoni, P., Tramontana M., Tedeschi R., 1990. Contributo alla conoscenza dell' avampaese apulo: struttura del Golfo di Manfredonia (Adriatico Meridionale). *Giornale di Geologia*, 52, 19-32.
- Colantoni, P., Gallignani P., 1980. Ricerche sulla Piattaforma continentale dell'Alto Adriatico. Consiglio Nazionale delle Ricerche, Programma Finalizzato Oceanografia dei Fondi Marini, Quaderno 2, 32 pp.
- Correggiari, A., Roveri, M., Trincardi, F., 1996. Late Pleistocene And Holocene Evolution Of The North Adriatic Sea. *Il Quaternario* 9, 697-704.
- Cowie, G.L., Hedges J.I., 1992. Sources and Reactivities of Amino Acids in a Coastal Marine Environment. *Limnology and Oceanography*, 37, 703-724.
- Cuppari A., 2003. Contributo alla conoscenza dei canyons sottomarini del Mediterraneo occidentale: genesi evoluzione e ruolo nella dinamica ambientale. Tesi di Dottorato , Università degli Studi di Trieste.
- Cuppari A., Colizza E., Fanucci F., Morelli D., 2004. Morphology and Evolution of the Sidereo and Bovalino Canyons: Their relationship with the Tectonics of the Calabrian Arc (Calabrian Ionian Margin). *Quaternaria Nova*, VIII, 2004, 29-44.
- D'Agostino N., Avallone, A., Cheloni, E., D'Anastasio, S., Mantenuto, Selvaggi, G., 2008. Active tectonics of the Adriatic region from GPS and earthquake slip vectors, *Journal of Geophysical Research*, 113, 14-25.
- De Voggd, B., Truffert, C., Chamot-Rooke, N., Huchon, P., Lallermant, S. and Le Pichon, X., 1992. Two-ship deep seismic soundings in the basins of the Eastern Mediterranean Sea (Pasiphae cruise). *Geophys. J. Int.*, 109, 536-552.
- Devoti R., F., Riguzzi, M., Cuffaro, C., Doglioni, C., 2008. New GPS constraints on the kinematics of the Apennines subduction, *Earth and Planetary Science Letters*, 273, 163-174.
- D'Hondt, S., Rutherford S., Spivack A. J. 2009. Metabolic Activity Of Subsurface Life In Deep-Sea Sediments *Science* ,295,2067-2070.
- D'Hondt, S., Barker Jørgensen B. B., Miller D.J. Batzke A., Blake. R., Cragg B.A., Cypionka H., Dickens G., Ferdelman K.H., 2004. Distributions Of Microbial Activities In Deep Seafloor Sediments *Science* 306, 2216-2221.
- D'Hondt, S., Spivack A.J., Pockalny R., Fischer J., Kallmeyer J., Ferdelman T.G., Abrams L., Smith D.C., Graham D., Hasiuk F., Schrum H., Stancin A., 2009. Subseafloor sedimentary life in the South Pacific Gyre: Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 106, 11651-11656.
- D'Argenio, B., Horvath F., Channel J.E.T., 1980. Palaeotectonic evolution of Adria, the African promontory, in Aubouin, J, Debelmas, J, and Latreille, M. (eds.), *Geologie des chaines alpines issue de la Tethys. Mémoires B.R.G.M.* 115, 331-351.
- D'Ortenzio, F., and Ribera d'Alcalà M., 2009. On the trophic regimes of the Mediterranean Sea: a satellite analysis *Biogeosciences*, 6, 139-148,
- D'Ortenzio, F., Ragni, M., Marullo, S., and d'Alcala, M. R. 2003. Did biological activity in the Ionian Sea change after the EasternMediterranean Transient? Results from the analysis of remote sensing observations, *J. Geophys. Res.*, 108, 8113-8121.
- De Laune, R.D., Reddy C.N., Patrick W.H., 1981. Accumulation of plant nutrients and heavy metals through sedimentation processes and accretion in a Louisiana salt marsh. *Estuaries and Coasts*, 4, 328-334.
- De Lazzari, A., Boldrin A., Rabitti S., Turchetto M.M., 1999. Variability and downward fluxes of particulate matter in the Otranto Strait area. *Journal of Marine Systems* 20, 399-413.

- De Voogd, B., Truffert C., Chamot-Rooke N., Huchon P., Lallemand S., Le Pichon, X., 1992. Two-ship deep seismic soundings in the basins of the Eastern Mediterranean Sea (Pasiphae cruise), *Geophys. J. Int.* 109, 536–552.
- Delaney, M.L., 1998. Phosphorus accumulation in marine sediments and the oceanic phosphorus cycle. *Global Biogeochem. Cycles* 12, 563-672.
- Delaune, R. D., Reddy, W.C.N., Patrick, W. H., 1981. Accumulation Of Plant Nutrients And Heavy Metals Through Sedimentation Processes And Accretion In A Louisiana Salt Marsh. *Estuaries* 4, 328-334.
- Denman, K.L., Brasseur, G., Chidthaisong, A., Ciais, P., Cox, P.M., Dickinson, R.E., Hauglustaine, D., Heinze, C., Holland, E., Jacob, D., Lohmann, U., Ramachandran, S., da Silva Dias, P.L., Wofsy, S.C. and Zhang, X., 2007. Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry. In: *Climate Change* 270pp.
- Dercourt, J., Zonenshain L.P., Ricou L.-E., Kazmin V.G., Le Pichon X., Knipper A.L., Grandjacquet C., Sbertshikov I.M., Geyssant J., Lepvrier C., Pechersky D.H., Boulin J., Sibuet J.-C., Savostin L.A., Sorokhtin O., Westphal M., Bazhenov M.L., Lauer J.P., Biju-Duval B., 1986. Geological evolution of the tethys belt from the atlantic to the pamirs since the Lias. *Tectonophysics*, 123, 241-315.
- Deutsch, C., Sarmiento J.L., Sigman D.M, Gruber N., Dunne J.P, 2007. Spatial coupling of nitrogen inputs and losses in the ocean. *Nature*, 445, 163-167.
- Dickson, A. G., J. D. Afghan, and G. C. Anderson. 2003. Reference materials for oceanic CO₂ analysis: a method for the certification of total alkalinity. *Mar. Chem.* 80, 185-197.
- Dogliani, C., Mongelli, F., Pialli, G.P., 1998. Boudinage of the Alpine belt in the Apenninic back-arc. *Mem. Soc. Geol. Ital.* 52, 457-468.
- Dondi, L., Mostardini F., Rizzini A., 1985. Evoluzione sedimentaria e paleogeografica nella pianura padana. Guida alla Geologia del margine appenninico-padano. Guida Geol. Reg., S.G.I., 205-236.
- Doney, S.C., V.J. Fabry, R.A. Feely, and J.A. Kleypas. 2009. Ocean acidification: The other CO₂ problem. *Annual Review of Marine Science* 1, 169–192.
- Doyle, L.J., Garrels., R.M., 1985, What does percent organic carbon in sediments measure?. *Geo-Marine Letters*, 5, 51-53.
- Elrod, V. A., Johnson K. S., Fitzwater S. E. and Plant J. N., 2008. A long-term, high-resolution record of surface water iron concentrations in the upwelling-driven central California region. *J. Geophys. Res.* 113, 11-21.
- Emerson, S., Grundmanis V., Graham D.W., 1982. Carbonate chemistry in marine pore waters: MANOP sites C and S. *Earth Planetary Sciences Letters*, 61, 139-162.
- Estarra, M., 1996. Primary production in the northwestern Mediterranean. *Sci. Mar.* 60, 55– 64.
- Faccenna C., Piromallo, C., Crespo-Blanc, L., Jolivet, C., Rossetti, F., 2004. Lateral slab deformation and the origin of the western Mediterranean arcs, *Tectonics*, 23, 1010-1029.
- Faganeli, J., Gacic M., Malej A., Smolaka N., 1989. Pelagic organic matter in the Adriatic Sea in relation to winter hydrographic conditions, *Journal Plankton Research*, 11, 1129-1141.
- Farrington, J.W. 1980. An overview of petroleum hydrocarbons in the marine environment. In: *Petroleum in the Marine Environment*. Advances in Chemistry 185, L. Petrakis and F. Weiss, eds. 63pp.
- Farrugia, P., and Panza, G.F., 1981. Continental character of the lithosphere beneath the Ionian Sea. In: *The solution of the inverse problem in geophysical interpretation*. Cassinis R. Ed., Plenum Pub. Corp., 327-334.
- Feeley, R.A., S.C. Doney, and S.R. Cooley. 2009. Ocean acidification: Present conditions and future changes in a high-CO₂ world. *Oceanography* 22, 36–47.
- Feely, R., Sabine, C., Berelson, W., J. Kleypas, Fabry, V., Millero, F., 2004. Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans. *Science*, 305, 362-366.
- Ferrucci, F., Gaudiosi G., Hirn A., Nicolich R., 1991. Ionian Basin and Calabrian Arc; Some new elements from DSS data, *Tectonophysics* 195, 411–419.

- Filippelli, G.M., Delaney M.L., 1996. Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1479-1495.
- Finetti, I., 1982, Structure, stratigraphy and evolution of Central Mediterranean, *Boll. Geofis. Teor. Appl.* 24, 247–312.
- Finetti, I., Lentini, F., Carbone, S., Catalano, R., Del Ben, A., 1996. Il sistema Appennino Meridionale-Arco Calabro-Sicilia nel Mediterraneo Centrale: studio geologico-geofisico. *Boll. Soc. Geol. Ital.* 115, 529–559.
- Fleming, B. 1984. Giant comet marks, *Mar. Geol.*, 4, 113–115.
- Follmi, K.B., 1995. The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. *Earth Science Review*, 40, 55-124.
- Fonda Umani, S., Franco P., Ghirardelli E., Malej A., 1992. Outline of oceanography and plankton of the Adriatic Sea. *Marine Eutrophication Population Dynamics*, 347-365.
- Franco, P., Jeftic L., Malanotte Rizzoli P., Michelato A., Orlic M., 1982. Descriptive model of the Northern Adriatic. *Oceanologica Acta*, 5, 379-389.
- Friedman, G.M., Sanders J.E., 1978. *Principles of sedimentology*. New York, John Wiley & Sons, 792 pp.
- Frignani, M., Langone L., Ravaioli M., Sorgente D., Alvisi F., Albertazzi S., 2005. Fine-sediment mass balance in the western Adriatic continental shelf over a century time scale. *Marine Geology*, 222, 113-133.
- Froelich, P. N., Klinkhammer G. P., Bender M. L., Luedtke N. A., Heath G. R., Cullen D., Dauphin P., Hammond D., Hartman B., and Maynard V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1075-1090.
- Gacic, M., Borzelli, G. L. E., Civitarese, G., Cardin, V., and Yari, S., 2010 Can internal processes sustain reversals of the ocean upper circulation? The Ionian Sea example, *Geophys. Res. Lett.*, 37, 1029-1036.
- Gacic, M., Civitarese G., Ursella L., 1999. Spatial and seasonal variability of water and biogeochemical fluxes in the Adriatic Sea. The Eastern Mediterranean as a laboratory basin for the assessment of contrasting ecosystems, 335-357.
- Gacic, M., G. Civitarese, S. Miserocchi, V. Cardina, A. Crise and E. Mauri. 2002. The open-ocean convection in the Southern Adriatic: a controlling mechanism of the spring phytoplankton bloom. *Continental Shelf Research*, 22, 1897-1908.
- Gehlen, M., Bassinot, F. C., Chou, L. and McCorkle, D., 2005. Reassessing the dissolution of marine carbonates: I. Solubility. *Deep Sea Research I*, 52, 1445–1460.
- Gerth, J., Bruemmer, G.W. Herms. 1984. Heavy metal species, mobility and availability in soils *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 149, 82-398.
- Gerth, J., Brummer, G., 1983. Adsorption and immobilization of nickel, zinc and cadmium by goethite (ct-FeOOH). *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 316, 616-620.
- Giani, M., Djakovac, T., Degobbis, D., Cozzi, S., Solidoro C., Fonda Umani, S., 2012. Recent changes in the marine ecosystems of the northern Adriatic Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 115, 1-13.
- Gieskes, J.M., Rogers W.C., 1973. Alkalinity determination in interstitial waters of marine sediments. *Journal of sedimentary research*, 43, 272-277.
- Giordani, P., Helder W., Koning E., Miserocchi S., Danovaro R., Malaguti A., 2002. Gradients of benthic-pelagic coupling and carbon budgets in the Adriatic and Northern Ionian Sea. *Journal of Marine Systems*, 33-34, 365-387.
- Giordani, P., Hammond D.E, Balboni V., Miserocchi S., Malaguti A., Poletti R., 1999. Benthic–pelagic coupling in the Adriatic Sea: studies of carbon and nutrient cycling in the EUROMARGE-AS Project. In: Hopkins, T.S., Artegiani, A., Cauwet, G., Degobbis, D., Malej, A. (Eds.), *Ecosystems Research Report N. 32, The Adriatic Sea. Proceedings of the workshop “Physical and Biogeochemical Processes in the Adriatic Sea”*. European Commission, pp. 555– 568.

- Giordani, P., Hammond D.E., Berelson W.M., Montanari G., Poletti R., Milandri A., Frignani M., Langone L., Ravaioli M., Rovatti G., Rabbi E., 1992. Benthic fluxes and nutrient budgets for sediments in the Northern Adriatic Sea: burial and recycling efficiencies. *Sci. Total Environ.*, 302, 251–275.
- Goldhaber, M.B., Kaplan I.R., 1975. Controls and consequences of sulfate reduction rates in recent marine sediments. *Soil Science*, 119, 42-55.
- Goni, M. A., Aceves, R. C., Thunell, E., Tappa, D., Black, Y., Astor, R., Varela, F., Muller-Karger M., 2003. Biogenic fluxes in the Cariaco Basin: A combined study of sinking particulates and underlying sediments, *Deep Sea Res.*, I, 50, 781–807.
- Guerzoni, S., Chester R., Dulac F., Herut B., Loye-Pilot M.-D., Measures C., Migon C., Molinaroli E., Moulin C., Rossini P., Saydam C., Soudine A., Ziveri P., 1999. The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea. *Prog. Oceanogr.* 44, 147–190.
- Haese, R.R., 2000, The reactivity of iron, in Schultz H.D., Zabel M. (eds) *Marine Geochemistry*: Berlin, Springer-Verlag, p. 233-261.
- Hales, B., and S. R. Emerson, 1996 Calcite dissolution in sediments of the Ontong-Java Plateau: In situ measurements of pore water O₂ and pH, *Global Biogeochem. Cycles*, 10, 527–541.
- Hales, B., and S. R. Emerson, 1997a. Calcite dissolution in sediments of the Ceara Rise: In situ measurements of pore water O₂, pH, and CO₂aq, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 501–514,
- Haley. N. J., Van de Motter A., Carver, S., Henderson, D., Davenport, K., Prion-Seeding Activity in Cerebrospinal Fluid of Deer with Chronic Wasting Disease 2013. *Plos one*, 8, 1-11.
- Hammond, D.E., Giordani P., Berelson W.M., Poletti R. 1999. Diagenesis of carbon and nutrients and benthic exchange in sediments of the Northern Adriatic Sea *Marine Chemistry*, 66, 53-79.
- Hammond, D.E., Giordani, P., Montanari, G., Rinaldi, A., Poletti, R., Rovatti, G., Astorri, M., Ravaioli, M., 1984. Benthic flux measurements in N–W Adriatic coastal waters. *Mem. Soc. Geol. It.* 27, 461–467.
- Hammond, D.E., McManus J., Berelson W., Kilgore T., Pope R., 1996. Early diagenesis of organic carbon in the equatorial Pacific: rates and kinetics. *Deep Sea Research* 43, 1365–1412.
- Heath, G.R., Moore TC. Jr., 1977. Sea-floor sampling techniques. In: Riley, J. P., Chester, R. *Chemical oceanography*, 75-126pp.
- Hedges, J.I., Clark W.A., Cowie G.L., 1988. Fluxes and Reactivities of Organic Matter in a Coastal Marine Bay. *Limnology and Oceanography*, 33, 1137-1152.
- Hedges, J.I., Cowie G.L., Richey J.E., Quay P.D., Benner R., Strom M., Forsberg B.R., 1994. Origins and Processing of Organic Matter in the Amazon River as Indicated by Carbohydrates and Amino Acids. *Limnology and Oceanography*, 39, 743-761.
- Hedges, J.I., Hatcher P.G., Ertel J.R., Meyers-Schulte K.J., 1992. A comparison of dissolved humic substances from seawater with Amazon River counterparts by ¹³C-NMR spectrometry. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 56, 1753-1757.
- Hedges, J.I., Parker P.L., 1976. Land-Derived Organic Matter In Surface Sediments From The Gulf Of Mexico. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 40, 1019-1029.
- Helios-Rybicka, E., Förstner U., 1986. Effect of Oxyhydrate Coatings on the Binding Energy of Metals by Clay Minerals. *Sediments and water interaction* 321pp..
- Henrichs, S.M., 1992. Early diagenesis of organic matter in marine sediments: progress and perplexity. *Marine chemistry*, 39, 119-149.
- Henrichs, S.M., Reeburgh W.S., 1987. Anaerobic mineralization of marine sediment organic matter: rates and the role of anaerobic processes in the oceanic carbon economy. *Journal of Geomicrobiology*, 5, 191-236.
- Hieke, W., 2000. Transparent layers in seismic reflection records from the central Ionian Sea (Mediterranean)—evidence for repeated catastrophic turbidite sedimentation during the Quaternary. *Sedimentary Geology* 135, 89–

- Hieke, W., Hirschleber H.B., Dehghani G.A., 2003. The Ionian Abyssal Plain (central Mediterranean Sea): Morphology, subbottom structures and geodynamic history – an inventory. *Marine Geophysical Researches*, 24, 279-310.
- Hinchey, E.K. and L. C. Schaffner. 2005. An evaluation of electrode insertion techniques for measurement of sediment redox potential in estuarine sediments. *Chemosphere*, 59, 703-710.
- Holtan, H., Kamp-Nielsen L., Stuanes A.O., 1988. Phosphorus in soil, water and sediment: an overview. *Hydrobiologia*, 170, 19-34.
- Hopkins, T. S., 1985. *Physics of the sea. Western Mediterranean*, Pergamon Press, Oxford, 116–117pp.
- Hopkins, T. S., 1978. *Physical processes in the mediterranean basins. Estuarine Transport Processes*, University of South Carolina Press, Columbia, 285–286pp.
- Iglesias-Rodríguez MD, Halloran PR, Rickaby REM, Hall IR, Colmenero-Hidalgo E, et al. 2008. Phytoplankton calcification in a high CO₂ world. *Science* 320:336–39
- IOC – Intergovernmental Oceanographic Commission, 1981, IBCM International Bathymetric Chart of the Mediterranean, 1 : 1,000,000
- Ismail-Zadeh, A.T., Nicolich, R. and Cernobori, L., 1998. Modelling of geodynamic evolution of the Ionian Sea basin. *Computational Seismology and Geodynamnics*, 30, 32-50.
- Jahnke, R. A., Craven D. B., and Gaillard J.-F. 1994. The influence of organic matter diagenesis on CaCO₃ dissolution at the deep-sea floor. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 2799–2809.
- Jahnke, R. A., Craven D. B., McCorkle D. C., and Reimers C. E., 1997. CaCO₃ dissolution in California continental margin sediments: The influence of organic matter remineralization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 3587–3604.
- Jahnke, R. A., 1998. Geochemical impacts of waste disposal on the abyssal seafloor. *J. Mar. Sys.* 14, 355–375.
- Jahnke, R.A., Jahnke D.B., 2004. Calcium carbonate dissolution in deep sea sediments: Reconciling microelectrode, pore water and benthic flux chamber results *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 47–59.
- Juancho M., Calvo, E., Pelejero C., 2012. Calcification reduction and recovery in native and non-native Mediterranean corals in response to ocean acidification, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 44-153.
- Keil, U., Montlucon D.B., Prahl F.G., Hedges J.I., 1994. Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Nature*, 370, 549-552.
- Klaas, C., and D. Archer, 2002. Association of sinking organic matter with various types of mineral ballast in the deep sea: Implications for the rain ratio, *Global Biogeochem. Cycles*, 16, 1116-1129.
- Klinkenberg, L.J., 1951. Analogy between diffusion and electrical conductivity in porous rocks. *Geol Soc Am Bull* 1950 62: 559-563.
- Kopf, A., Mascle J., Klaeshen D., 2003. The Mediterranean Ridge: A mass balance across the fastest growing accretionary complex on earth. *J.G.R.*, 108, 2372-2394.
- Krom, M.D., Berner R.A., 1980. Adsorption of phosphate in anoxic marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 25, 797–806.
- Krom, M.D., Berner R.A., 1981. The diagenesis of phosphorus in a nearshore marine sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 207-216.
- Krsinic, F., 1998. Vertical distribution of protozoan and microcopepod communities in the South Adriatic Pit. *Journal Plankton Research*, 20, 1033-1060.
- Lee C., 1992. Controls on organic carbon preservation: The use of stratified water bodies to compare intrinsic rates of decomposition in oxic and anoxic systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 3323-3335.
- Lee, KL, Buckley H., R, Campbell C.C., 1975. An amino acid liquid synthetic medium for the development of mycelial and yeast forms of *Candida Albicans*. *Sabouraudia*. 13, 148-53.

- Li Y.H., Gregory S., 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38, 703-714.
- Louanchi F., Boudjakdji M. and Nacef L. 2009.- Decadal changes in surface carbon dioxide and related variables in the Mediterranean Sea as inferred from a coupled data-diagnostic model approach *ICES Journal of Marine Science*, 66, 1538-1546.
- Löwemark, L., Schönfeld, J., Schäfer, P., 2006. Deformation of pyritized burrows: A 941 novel technique for the detection and quantification of core shortening in 942 gravity cores. *Marine Geology* 233, 37–48.
- Magagnoli, A., Mengoli M., 1995. - Carotiere a gravità: SW-104 per carote di sedimento e acqua di fondo di grande diametro e minimo disturbo. Istituto per la Geologia Marina del C.N.R. – Bologna R. T. n. 27.
- Makris, J., 1981. Deep structure of the Eastern Mediterranean deduced from refraction seismic data. In: *Sedimentary basins of Mediterranean margins*. Wezel, 63-64.
- Makris, J., Nicolich, R. and Weigel, W., 1986. A seismic study in the western Ionian Sea, *Annales Geophysicae* 4, 665–678.
- Malanotte-Rizzoli, P., Hecht, A., 1988. Large-scale properties of the eastern Mediterranean: A review, *Oceanol. Acta*, 11, 323–335.
- Malanotte-Rizzoli P., And Bergamasco, A., 1983, The Dynamics Of Thecoastal Region Of The Northern Adriatic Sea: *Journal Of Physical Ocean-Ography*, V. 13, P. 1105–1130.
- Manca, B., Budillon, G., Scarazzato, P., Ursella, L., 2003, Evolution of dynamics in the eastern Mediterranean affecting water mass structures and properties in the Ionian and Adriatic Seas, *J. Geophys. Res.*, 108, 8102-8121.
- Manca, B.B., Scarazzato, P. 2001. The two regimes of the intermediate/deep circulation in the Ionian-Adriatic Seas *Archo Oceanograf. Limnol.*, 22,15-26.
- Manca, B.N., Kovacevic V., Gacic M., Viezzoli D., 2002. Dense water formation in the Southern Adriatic Sea and spreading into the Ionian Sea in the period 1997–1999. *Journal of Marine Systems*, 33, 133-154.
- Manheim, F.T., 1970. The diffusion of ions in unconsolidated sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 9, 307-309
- Manheim, F.T., Waterman L.S., 1974. Diffusimetry (diffusion constant estimation) on sediment cores by resistivity probe. *Init. Repts.* 22, 663-670.
- Mantziafou, A., Lascaratos A., 2004. An eddy resolving numerical study of the general circulation and deep-water formation in the Adriatic Sea. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 51, 921-952.
- Martin, W. R., and F. L. Sayles, CaCO₃ dissolution in sediments of the Ceara Rise, western equatorial Atlantic, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 243– 264, 1996.
- Maselli, V., 2011, Ricostruzione Delle Fluttuazioni Eustatiche Quaternarie Con Particolare Riferimento All'ultima Deglaciazione (Terminazione I) Nel Bacino Adriatico (Mar Mediterraneo). Dissertazione di tesi PhD.
- Masson, D. G., Wynn, R. B., Bett, B. J., 2004. Sedimentary environment of the Faroe-Shetland and Faroe Bank Channels, North-east Atlantic, and the use of bedforms as indicators of bottom current velocity in the deep ocean, *Sediment*, 51, 1207–1241.
- Mayer, L.M., .2002. Mineral associations and nutritional quality of organic matter in shelf and upper slope sediments off Cape Hatteras, USA: a case of unusually high loadings. *Deep-Sea Research II*, 49, 4587–4597.
- Mayer, L.M., 1994, Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments. *Chemical Geology*, 114, 347-363.
- Mayer, L.M., Rahaim P. T., Guerin W., Macko S. A., Watling L., Anderson F. E., 1985. Biological and granulometric controls on sedimentary organic matter of an intertidal mudflat. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 20, 491-503.

- McDuff, R. E., Ellis R. A., 1980. Determining diffusion coefficients in marine sediments; a laboratory study of the validity of resistivity techniques *Am J Sci*, 279, 666-675;
- McDuff, R.E., Gieskes J.M., 1976. Calcium and magnesium profiles in DSDP interstitial waters: Diffusion or reaction? *Earth and Planetary Science Letters*, 33, 1-10.
- Meysman, F.J.R., Middelburg J.J., Herman P.M.J., Heip C.H.R., 2003. Reactive transport in surface sediments. I. Model complexity and software quality. *Computers and Geosciences*, 29, 291–300.
- Middelburg, J.J., Vlug T., Van der Nat F.J.W.A., 1993. Organic matter mineralization in marine system. *Global Planetary Change*, 8, 47-58.
- Minisini, D., Trincardi, F., Asioli, A., 2006. Evidences of slope instability in the Southwestern Adriatic Margin, *Nat. Hazards Earth Syst. Sci.*, 6, 1–20.
- Miquel, J.C., Fowler S.W., La Rosa J., 1993. Vertical particle fluxes in the Ligurian Sea. *Annals Institute Oceanography*, 69, 107–110.
- Miquel, J.C., Fowler S.W., La Rosa J., Buat-Menard P., 1994. Dynamics of the downward flux of particles and carbon in the open northwestern Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research*, 41, 243-261.
- Morelli, C., 1985. Il Progetto Strategico “Crosta Profonda”. 4° Convegno Annuale Gruppo Nazionale Geofisica Terra Solida, CNR, 29-31 ott. 1985.
- Morse, J. W., D. K., Gledhill and Millero F. J., 2003. CaCO₃ precipitation kinetics in waters from the Great Bahama Bank: Implications for the relationship between Bank hydrochemistry and whittings. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 67, 2819-2826.
- Morse, J.W., and Mackenzie T.E., 1990. *Geochemistry of sedimentary carbonates*. 707 pp.
- Mucci, A. Sundby B. Gehlen M., Arakaki T., Zhong. S., Silverberg S., 2000. The fate of carbon in continental shelf sediments of eastern Canada: a case study *Deep-Sea Research II* 47, 733-760
- Müller, P.J., Suess E., 1979. Productivity, sedimentation rate, and sedimentary organic matter in the oceans, I. Organic carbon preservation. *Deep-Sea Research*, 26, 1347-1362.
- Murray, J. W., Dillard, J. G., 1979. The oxidation of cobalt (II) adsorbed on manganese dioxide: *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 781-787.
- Nedwell, D.B., 1984. The input and mineralization of organic carbon in anaerobic aquatic sediments. *Advances in microbiology and ecology*, 7, 93-131.
- Nishioka, J., Ono T., Saito H., Nakatsuka T., Takeda S., Yoshimura T., Suzuki K., Kuma K., Nakabayashi S., Tsumune D., Mitsudera H., Johnson W. K. and Tsuda A., 2007. Iron supply to the western subarctic Pacific: importance of iron export from the Sea of Okhotsk. *J. Geophys. Res.* 112, 201-206.
- Nittrouer, C.A., DeMaster D.J., 1987. *Sedimentary Processes on the Amazon Continental Shelf*, 379 pp.
- Nittrouer, C.A., Miserocchi S., Trincardi F., 2004. The Pasta Project: Investigation of Po and Apennine Sediment Transport and Accumulation. *Oceanography* 17, No 4 .
- Orr, J.C., K. Caldeira, V. Fabry, J.-P. Gattuso, P. Haugan, P. Lehodey, S. Pantoja, H.-O. Portner, U. Riebesell, T. Trull, and others. 2009. Research priorities for understanding ocean acidification: Summary from the Second Symposium on the Ocean in a High-CO₂ World. *Oceanography*, 22, 182–189.
- Panieri, G., Polonia, A. Lucchi, R.G., Zironi, S., Capotondi, L., Negri, A., Torelli L., 2013. Mud volcanoes along the inner deformation front of the Calabrian Arc accretionary wedge (Ionian Sea) *Marine Geology* 336. 84-98.
- Papazachos, B.C., and Cominakis, P.E., 1978. Deep structure and tectonics of the Eastern Mediterranean. *Tectonophysics*, 46, 285-296.
- Passier, H.F., De Lange, G.J., 1998. Sedimentary sulfur and iron chemistry in relation to the formation of eastern Mediterranean sapropels. *Proc. ODP Sci. Res.* 160, 249-259.
- Paschini, E., Artegiani, A., And Pinardi, N., 1993, The mesoscale eddy field of the middle Adriatic during fall 1988:

- Deep-Sea Research I, 40, 1365-1377.
- Passow, U., 2004. Switching perspectives: Do mineral fluxes determine particulate organic carbon fluxes or vice versa?, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 5, 1029-1039.
- Patacca E., Scandone, P., 2004. The Plio-Pleistocene thrust belt-foredeep system in the southern Apennines and Sicily (Italy), In Crescenti et al. (eds), Special Volume of the Italian Geological Society for the IGC 32 Florence 2004, Società Geologica Italiana, Roma, 93-129.
- Pigorini, B., 1968. Sources and dispersion of recent sediments of the Adriatic Sea. *Marine Geology*, 6, 187-229.
- Pinardi, N., Masetti E., 2000. Variability of the large scale general circulation of the Mediterranean Sea from observations and modelling a review. *Paleoceanography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 158, 153-173.
- Piva, A., Asioli, A., Trincardi, F., Schneider, R., Vigliotti, L., 2008. Late-Holocene climate variability in the Adriatic Sea (Central Mediterranean) *The Holocene* 18, 153-177.
- Polonia A. Torelli L., Brancolini G. and Loreto M.F., 2002. Accretion, structural style and syn-contractional sedimentation in the Eastern Mediterranean Sea. *Marine Geology*, 186, 127-144.
- Polonia A., Torelli L., Brancolini G. and Loreto M.F., 2007. Tectonic erosion versus accretion along the southern Chile trench: oblique subduction at a continental corner. *Tectonics*, 26, 301-313.
- Polonia A., Torelli L., Capozzi R., Riminucci F., Artoni A. and the CALARC group, , 2013 African/Eurasian Plate Boundary in the Ionian Sea: Shortening and Strike Slip Deformation in the Outer Accretionary Wedge, *G3*, 14, 25-39.
- Pontevivo A. and Panza G.F., 2006. The lithosphere-asthenosphere system in the Calabrian Arc and surrounding seas - southern Italy. *Pure Appl. Geophys.*, 163, 1617-1659.
- Poulain, P.-M., Zambianchi. E., 2007. Surface circulation in the central Mediterranean Sea as deduced from Lagrangian drifters in the 1990s. *Continental Shelf Research*, 27, 981-1001.
- Praeg D., Ceramicola, S., Barbieri, R., Unnithan, V., Wardell, N., 2009. Tectonically-driven mud volcanism since the late Pliocene on the Calabrian accretionary prism, Central Mediterranean Sea, *Marine and Petroleum Geology*, 26, 1849-1865.
- Premuzic, E.T., Benkovitz C.M., Gaffney J.S., Walsh J.J., 1982. The nature and distribution of organic matter in the surface sediments of the world oceans and seas. *Organic Chemistry*, 4, 63-77.
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H., Richards. F.A., 1963. The influence of organisms on the composition of sea-water. 554pp.
- Reeder, M., Rothwell G., Stow, Dorrik A. V., Kahler, Gisela, Kenyon, Neil H., 1998. Turbidite flux, architecture and chemostratigraphy of the Herodotus Basin, Levantine Sea, SE Mediterranean Geological Society, London, 129, 19-41.
- Regione Emilia-Romagna, 2001. Eutrofizzazione delle acque costiere dell'Emilia-Romagna-Rapporto annuale 2000, 230 pp.
- Reilinger R., S. McClusky, P. Vernant, et al., 2006. GPS constraints on continental deformation in the Africa-Arabia-Eurasia continental collision zone and implications for the dynamics of plate interactions, *Journal of Geophysical Research*, 111,
- Reston T.J. et al., 2002. Frontal accretion along the western Mediterranean Ridge: the effect of the Messinian evaporites on wedge mechanics and structural style. *Marine Geology*, 186, 59-82.
- Reuter, J.H., Perdue E. M., 1977. Importance of heavy metal-organic matter interactions in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, 325-334.
- Reuther, C.D., Ben-Avraham Z., Grasso M., 1993. Origin and role of major strike-slip transfers during plate collision in the central Mediterranean. *Terra Nova*, 5, 249-257.

- Ricci Lucchi, Franco, Colella, Albina; Gabbianelli, Gianni; Rossi, Sergio; Normark, William R.. 1984. The Crati Submarine Fan, Ionian Sea. *Geo-Marine Letters*, 3, 71-77.
- Ridente, D., Fogliani, F. Minisini, D. Trincardi, F. Verdicchio, G., 2007. Shelf-edge erosion, sediment failure and inception of Bari Canyon, on the South-Western Adriatic Margin (Central Mediterranean), *Mar. Geol.*, 246, 193-207.
- Ridente, D., Trincardi, F., 2005. Pleistocene "muddy" forced-regression deposits on the Adriatic shelf: A comparison with prodelta deposits of the late Holocene highstand mud wedge. *Marine Geology*, 222, 213-233.
- Ridente, D. and F. Trincardi, 2002, Eustatic and tectonic control on deposition and lateral variability of Quaternary regressive sequences in the Adriatic Basin (Italy): *Marine Geology*, 184, 273-293.
- Ries JB, Cohen AL, McCorkle DC. 2008. Marine biocalcifiers exhibit mixed responses to CO₂-induced ocean acidification. 11th Int. Coral Reef Symp.,
- Robinson, A. R., Leslie, W. G., Theoharis, A., Lascaratos, A., 2001. Mediterranean Sea Circulation *Encyclopedia of Ocean Sciences*, Academic Press, 1689-1706.
- Roether, W., and R. Schlitzer (1991), Eastern Mediterranean deep water renewal on the basis of chlorofluoromethane and tritium data, *Dynam. Atmos. Oceans*, 15, 333-354.
- Roether, W., B. B. Manca, B., Bregant, D., Georgopoulos, D. V., Beitzel, V. Kovacević, and Luchetta A., 1996. Recent changes in Eastern Mediterranean deep waters, *Science*, 271, 333-335.
- Roether, W., B. Klein, B. B. Manca, A. Theoharis, and S. Kioroglou (2007), Transient Eastern Mediterranean deep waters in response to the massive dense-water output of the Aegean Sea in the 1990s, *Progr. Oceanogr.*, 74, 540-571.
- Romagnoli C., Gabbianelli G., 1990. Late Quaternary sedimentation and soft-sediment deformation features in the Corigliano Basin, north Ionian Sea (Mediterranean). *Gior. Geologia*, 52, 33-53.
- Romankevich, E. A. 1984. *Geochemistry Of Organic Matter The Ocean*. 236 pp.
- Rubino, A., D. Hainbucher, D., 2007. A large abrupt change in the abyssal water masses of the eastern Mediterranean, *Geophys. Res. Lett.*, 34, 21-26.
- Rubino, A., Romanenkov, D., Zanchettin, V., Cardin, D., Hainbucher, M., Bensi, A., Boldrin, Langone, L., Miserocchi, S., Turchetto, M., 2012. On the descent of dense water on a complex canyon system in the southern Adriatic basin, *Continental Shelf Res.*, 44, 20-29.
- Rutten, A., de Lange G.J., Ziveri P., Thomson J., Van Santvoort P.J.M., Colley S., Corselli C., 2000. Recent terrestrial and carbonate fluxes in the pelagic eastern Mediterranean; a comparison between sediment trap and surface sediment. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 158, 197-213
- Ruttenberg, K. C. 2002 The global phosphorus cycle. *The Encyclopedia of Global Change* 241-245 pp.
- Ruttenberg, K.C., Berner R.A., 1993. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling continental margins. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 991-1007.
- Ryba, S.A., Burgess, R.M., 2002. Effects of sample preparation on the measurement of organic carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur and oxygen concentrations in marine sediments. *Chemosphere* 48, 139-147.
- Saito, Y, Nishimura A And Matsumoto E. 1989. Transgressive Sand Sheet Covering The Shelf And Upper Slope Off Sendai, Northeast Japan. *Marine Geology* 89, 245-258.
- Savini, A, Corselli C., 2010. High-resolution bathymetry and acoustic geophysical data from Santa Maria di Leuca Cold Water Coral province (Northern Ionian Sea-Apulian continental slope). *Deep-Sea Research. II. Topical Studies In Oceanography*, 57, 326-344.
- Sayles, F.L., Curry W.B., 1988. ¹³C, TCO₂, and the metabolism of organic carbon in deep sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 2963-2978.

- Schlitzer, R., Roether W., Oster H., Junghans H.-G., Hausmann M.; Johannesen H., Michelato A., 1991. Chlorofluoromethane and oxygen in the Eastern Mediterranean. Deep-sea research. I Oceanographic research papers, 38, 1531-1551.
- Schneider, S.H. et al. 2007. Assessing key vulnerabilities and the risk from climate change. 779–810pp.
- Schulz, H D and E.J. Reardon, 1983. A combined mixing cell/analytical model to describe two dimensional reactive solute transport for unidirectional groundwater flow. Water Resour. Res.. 19, 493-501.
- Schulz, H D and Zabel M 2002. Marine Geochemistry, 455pp.
- Schulz, H. D., 2000. Redox measurements in marine sediments. In J. Schuring, H. D. Schulz, W. R. Fischer, J. Bottcher, & W. H. M. Redox: Fundamentals, processes and applications. 236pp.
- Scott C., Victoria J. Fabry, J., Feely, R., Kleypas, J., 2009 Ocean acidification .Annu. Rev. Mar. Sci.. 1, 169–192.
- Serpelloni E., G. Vannucci, S. Pondrelli, A. Argnani, G. Casula, M., Anzidei, P., Baldi, Gasperini, P. 2007. Kinematics of the Western Africa-Eurasia plate boundary from focal mechanisms and GPS data, Geophysical Journal International, 169, 1180-1200.
- Shepard, F.P., 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios: J. Sediment Petrol., 24, 151pp.
- Sholkovitz, E.R., 1973. Interstitial water chemistry of the Santa Barbara Basin sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 37, 2043-2073.
- Showers, W.J., Angle D.G., 1986. Stable isotopic characterization of organic carbon accumulation on the Amazon continental shelf. Continental Shelf Research, 6, 227-244.
- Slomp, C. P., Van der Gaast S. J., Van Raaphorst W., 1996b. Phosphorus binding by poorly crystalline iron oxides in North Sea sediments. Mar. Chem. 52, 55-73.
- Socal, G., Boldrin A., Bianchi F., Civitarese G., De Lazzari A., Rabitti S., Totti C., Turchetto M.M., 1999. Nutrients, particulate matter and phytoplankton variability in the photic layer of the Otranto Strait. Journal of Marine Systems, 20, 381-398.
- Solidoro, C., Querin, S., Bensi, M., Cardin, V., Giaiotti, D., Bacer, S., Malacic, V. 2014. Is The Southern Adriatic Pit Characterized By A Cyclic Alternation Of Slow Mixing And Abrupt Renewal Of Bottom Water? 40th CIESM congress, Marseille, 1-10.
- Spagnoli, F., Dell'Anno, A. De Marco, A., Dinelli, E, Fabiano, M., Gadaleta, M., Ianni, C., Loiacono, F., Manini, E., Marini, M., Mongelli, G., Rampazzo, G., Rivaro, P., Vezzulli, L., 2014. Biogeochemistry, grain size and mineralogy of the Central and Southern Adriatic Sea sediments: a review. Chemistry & Ecology. 14, 16-26.
- Stampfli, G.M., Mosar, J., Marquer, D., Marchant, R., Baudin, T., and Borel, G., 1998. Subduction and obduction processes in the Swiss Alps. Tectonophysics, 296, 159-204.
- Stein, R. 1991. Accumulation of organic carbon in marine sediments. Results from the Deep Sea Drilling Project/Ocean Drilling Program. Lecture. 34.217pp.
- Sternberg, R. W., 1986. Transport and accumulation of river-derived sediment on the Washington continental shelf, USA Journal of the Geological Society, 143, 945-956.
- Strickland, J.D.H., Parsons, T.R., 1968. A Practical Manual of Sea Water Analysis. Fish. Res. Board. Queen's Printer, Ottawa, Canada. 465pp.
- Stumm, W., Morgan J.J., 1981. Aquatic Chemistry. John Wiley & Sons, New York, 325pp.
- Suess, E., 1973. Nutrients near the depositional interface. In: McCave (ed.) The benthic-boundary layer Plenum Press, New York, 57-79pp.
- Suess, E., 1980. Particulate organic carbon flux in the ocean-surface productivity and oxygen utilization. Nature 288, 260-263.
- Sun, X., Turchyn A.V. 2014. Significant contribution of authigenic carbonate to marine carbon burial. Nature letters

- Sundby, B., C. Gobeil, N. Silverberg, And A. Mucci. 1992. The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 37: 1129-1145.
- Tanoue, E., Handa N., 1979. Distribution of particulate organic carbon and nitrogen in the Bering Sea and northern North Pacific Ocean. *Journal of Oceanography*, 35, 47-62.
- Tans, P. 2009. An accounting of the observed increase in oceanic and atmospheric CO₂ and an outlook for the future. *Oceanography* 22, 26–35.
- Tesi, T., Langone, L., Goni, M.A., Turchetto, M., Miserocchi, S., Boldrin, A., 2008b. Source and composition of organic matter in the Bari canyon (Italy): dense water cascading versus particulate export from the upper ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 55, 813–831.
- Thamdrup, B., 2000. Bacterial manganese and iron reduction in aquatic sediments. *Adv. Microbiol. Ecol.* 16, 41–84.
- Thamdrup, B., Dalsgaard T., 2000. The fate of ammonium in manganese oxide-rich sediment. *Geoch. and Cosmoch. Acta*, 64, 236-244.
- Tinti, S. and Piatanesi, A., 1996, Numerical simulations of the tsunami induced by the 1627 earthquake affecting Gargano, Southern Italy, *J. Geodyn.*, 21, 141-160.
- The POEM group (Physical Oceanography of the Eastern Mediterranean), 1992. General circulation of the Eastern Mediterranean. *Earth-Science Reviews*, 32, 285-309.
- Theocharis, A., B. Klein, K. Nittis, and W. Roether (2002), Evolution and status of the Eastern Mediterranean transient (1997–1999), *J. Mar. Syst.*, 91, 33–34.
- Theocharis, A., Nittis, H., Kontoyiannis, E., Papageorgiou, E., Balopoulos, E., 1999. Climatic changes in the Aegean Sea influence the Eastern Mediterranean thermohaline circulation (1986–1997), *Geophys. Res. Lett.*, 26, 1617.
- Tomadin L., 1975. Clay minerals in the Northern Adriatic Sea: dispersal by drift currents. *Rapp. CIESMM*, 23, 283-285.
- Tomadin, L., Lenaz, R., Landuzzi, V., Mazzucotelli, A., Vannucci, R., 1984. Wind-blown dusts over the central Mediterranean. *Oceanologica Acta* 7, 13–23.
- Tomadin, L., 2000. Sedimentary fluxes and different dispersion mechanisms of the clay sediments in the Adriatic Basin. *Rendiconti Fisica Accademia dei Lincei* 11, 161-174.
- Toth, D.J., Lerman A., 1977. Organic matter reactivity and sedimentation rates in the ocean. *American Journal of Science*, 277, 465-485.
- Touratier, F., Goyet C., 2011. Impact Of The Eastern Mediterranean Transient On The Distribution Of Anthropogenic CO₂ And First Estimate Of Acidification For The Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res. I*, 58, 1-15.
- Tramontana, M., Morelli, D. and Colantoni, P., 1995, Tettonica plio-quadernaria del sistema sud-garganico (settore orientale) nel quadro evolutivo dell'Adriatico centro-meridionale, *Stud. geol. Camerti* 1995, 467-473.
- Touratier, F., Goyet, C., 2009. Decadal evolution of anthropogenic CO₂ in the north western Mediterranean Sea at the Dyfamed site from the mid-1990's to the mid-2000's. *Deep Sea Research Part I*, 56, 1708–1716.
- Trincardi, F., A. Argnani and A. Correggiari, 2011. Note illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:250000 – Foglio NL33-7 “Venezia”, ISPRA – Servizio Geologico d'Italia.
- Trincardi, F., Fogliani, G., Verdicchio, G., Asioli, A., Correggiari, A., Minisini, D., Piva, A., Remia, D., Ridente, D., Taviani, M., 2007. The Bari Canyon System: Interaction between mass-transport and along-slope processes on the SW-Adriatic Margin (Central Mediterranean), *Mar. Geol.* 246, 208-230.
- Trincardi, F., Verdicchio, G., and Miserocchi S., 2007. Seafloor evidence for the interaction between cascading and along-slope bottom water masses *Journal Of Geophysical Research*, 112, 1029-1038.
- Trincardi, F., Correggiari, A., 2000. Quaternary forced regression deposits in the Adriatic basin and the record of

- composite sea-level cycles. In: Hunt, D., Gawthorpe, R.L. (Eds.), *Sedimentary Response to Forced Regressions*. Geological Society, London, Special Publication, vol. 172, pp. 245–269.
- Truffert, N., Chamot-Rooke N., Lallemand S., De Voogd S., Huchon P., Le Pichon X. 1993. The Crust of the Western Mediterranean Ridge From Deep Seismic Data and Gravity Modelling *Geophysical Journal International*. 114, 360–372.
- Turchetto, M. M., F. Bianchi, A. Boldrin, A. Malaguti, S. Rabitti, G. Socal, and L. Strada, 2000. Nutrients, phytoplankton and primary production processes in oligotrophic areas (southern Adriatic and northern Ionian Seas). *Congresso dell'Associazione Italiana di Oceanologia e Limnologia (AIOL)*, 13, 269-278 pp.
- Turchetto, M., Boldrin, A., Langone, L., Miserocchi, S., Tesi, T., Foglini, F., 2007. Water dynamics and sediment transport associated with the Bari canyon in the southern Adriatic Sea, *Mar. Geol.* 246, 231-247.
- Tyson, R.V., Pearson T.H., 1991. Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. *Ecological Society*, 58, 1-24.
- Ullman, W. J., Aller, R. C., 1982. Diffusion coefficients in nearshore marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 27, 552-6.
- Van Cappellen, P., Charlet L., Stumm W., and Wersin P., 1993. A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 3505–3518.
- Van Cappellen, P., Wang Y., 1996. Cycling of iron and manganese in surface sediments; a general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron, and manganese. *American Journal of Science*, 296, 197-243.
- Van Straaten, L.M.J.U., 1970. Holocene and late Pleistocene sedimentation in the Adriatic Sea. *Geol. Rundschau*, 60, 106-131.
- Van Straaten, LMJU. 1965. Sedimentation in the north-western part of the Adriatic Sea. A symposium. *Colston Res Soc* 17, 142–162.
- Vanderborght, J. P., Wollast R, Billen G., 1977. Kinetic models of diagenesis in disturbed sediments Part I Mass transfer properties and silica diagenesis *Limnol Oceanogr* 22, 787-793.
- Vanucci, S., Guerrini F., Milandri A., Pistocchi R., 2010. Effects of different levels of N- and P-deficiency on cell yield, okadaic acid, DTX-1, protein and carbohydrate dynamics in the benthic dinoflagellate *Prorocentrum lima*. *Harmful Algae* 9, 590–599.
- Venkatarathnam, K. and Ryan, W. B. F., 1971. Dispersal patterns of clay minerals in the sediments of the eastern Mediterranean. *Marine Geol.* 11, 261-270.
- Vilibic, I., 2003. An analysis of dense water production on the North Adriatic shelf. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 56, 697-707.
- Vilibic, I., Grbec B., Supić N., 2004. Dense water generation in the north Adriatic in 1999 and its recirculation along the Jabuka Pit. *Deep-Sea Research I*, 51, 1457-1474.
- Vilibić, I., Orlić M., 2002. Adriatic water masses, their rates of formation and transport through the Otranto Strait. *Deep-Sea Research I*, 49, 1321–1340.
- Vilicic, D., Krsinic F., Bicanic Z., 1994. The diatom *Nitzschia sicula* (Castr.) Hust. and naupliar faecal minipellets in the Adriatic Sea. *Marine Ecology*, 15, 27-39.
- Vilicic, D., Leder N., Grzetic Z., Jasprica N., 1995. Microphytoplankton in the strait of Otranto (eastern Mediterranean). *Marine Biology* 123, 619-630.
- Vilicic, D., Vucar Z., Skrivanic A., Grezetic Z., 1989. Phytoplankton blooms in the oligotrophic open south Adriatic waters. *Marine Chemistry* 28, 89-107.
- Wakeham, S. 2002. Diagenesis of organic matter at the water-sediment interface. *Chemistry of marine water and sediments*. Springer. Berlin, 146-164 pp.
- Weiler, R.R., Mills A.A., 1965. Surface properties and pore structure of marine sediments. *Deep Sea Research*. 26, 11-

- 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. *Chemical Geology*, 186, 139-149.
- Werner, F., G., Unsold, B., Koopmann, A., Stefanon, A., 1980. Field observation and flume experiments on the nature of comet marks, *Sediment. Geol.*, 26, 233–262.
- Westrich, J.T., and Berner R., 1984. The G model tested *Limnol. Oceanogr.*, 29, 236-249.
- Westbrook G.K., Reston T.J., 2002. The accretionary complex of the Mediterranean Ridge: tectonics, fluid flow and the formation of brines lakes- an introduction to special issue of *Marine Geology*. *Marine Geology*, 186, 1-8.
- Wheatcroft, R.A., Nittrouer, C.A., Miserocchi, S., Trincardi, F., 2001. A comparison of recent floods and flood deposits of the Eel and Po rivers. In: *American Geophysical Union* 321pp.
- Winsauer, W. O., Shearin, H. M., Jr., Masson, P. H., and Williams, M., 1952. Resistivity of brine-saturated sands in relations to pore geometry, *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 36, 253pp.
- Wortel M.J.R., and W. Spakman, 2000. Subduction and Slab Detachment in the Mediterranean-Carpathian Region, *Science*, 290, 1910-1917.
- Wüst, G., 1961. On the vertical circulation of the Mediterranean Sea, *J. Geophys. Res.*, 66, 3261-3271.
- Zabel, M., Schulz H.D., 2000. Importance of submarine landslide for non steady conditions in pore water system- lower Zaire (Congo) deep sea fan. *Marine geology*, 126, 87-99.
- Zavattarelli, M., Baretta W., Baretta-Bekker J.G., N. Pinardi, 2000. The dynamics of the Adriatic Sea ecosystem. An idealized model study. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 47, 937-970.