

ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITA' DI BOLOGNA

FACOLTA' DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E NATURALI

Corso di laurea specialistica in SCIENZE PER L'AMBIENTE E IL
TERRITORIO

Processi diagenetici e seppellimento di carbonio organico nei sedimenti
dell'Adriatico Meridionale

Tesi di laurea in Prevenzione e controllo dell'impatto ambientale

Relatore

Presentata da

Dott. Roberta Guerra

Elena Lo Giudice Cappelli

Correlatori

Dott. Serena Righi

Dott. Leonardo Langone

(III sessione)

Anno Accademico 2008/2009

PREMESSA.....	1
INTRODUZIONE.....	3
Background.....	3
Area di studio: l' Adriatico Meridionale.....	3
Area di campionamento.....	6
Il ciclo del carbonio in mare.....	8
Flussi di carbonio organico in mare.....	11
Processi di diagenesi precoce nei sedimenti marini.....	12
Il ²¹⁰ Pb nei sedimenti marini.....	16
Gli isotopi radioattivi come traccianti.....	16
L' isotopo 210 del piombo.....	19
MATERIALI E METODI.....	21
Attività sperimentale svolta durante la campagna oceanografica.....	21
Campionamento.....	21
Microprofili di Ossigeno.....	24
Microprofili di Resistività.....	26
Flusso di ossigeno derivato dai microprofili di ossigeno e porosità.....	27
Attività sperimentale svolta in laboratorio.....	28
Preparazione e trattamento dei campioni di sedimento.....	28
Analisi granulometriche.....	29
Carbonio Organico, Carbonio Totale ed Azoto Totale.....	30
Analisi del ²¹⁰ Pb via ²¹⁰ Po mediante spettrometria alfa.....	33
Analisi del ²¹⁰ Pb mediante spettrometria gamma.....	36
Calcolo della velocità di sedimentazione e del tasso di accumulo dei sedimenti.....	40
Calcolo dei flussi di carbonio organico.....	42
Modello di calcolo della frazione marina e terrestre nei sedimenti dell' Adriatico Meridionale.....	42
RISULTATI.....	44
Granulometria.....	44
Profili di porosità.....	45
Profili del potenziale di ossidoriduzione.....	48
Microprofili di O ₂	50
Carbonio Organico e δ ¹³ C.....	51
Profili dell'attività del ²¹⁰ Pb.....	54
DISCUSSIONE.....	57
Velocità di sedimentazione e tasso di accumulo.....	57
Tasso di rimineralizzazione e flusso di seppellimento del carbonio organico..	60
Origine del carbonio organico accumulato nei sedimenti.....	62
CONCLUSIONI.....	64
BIBLIOGRAFIA.....	65

PREMESSA

Il presente lavoro si inserisce all'interno del progetto europeo HERMIONE (Hotspot Ecosystem Research and Man's Impact on European Seas) ed in particolare, in una delle sue fasi sperimentali, la campagna oceanografica IMPACT-09.

Il Progetto HERMIONE è stato costruito per studiare gli ecosistemi marini profondi lungo i margini continentali europei. Anche queste aree, infatti, sono sempre più impattate dall'azione dell'uomo, sia indirettamente a causa dei cambiamenti climatici, sia direttamente mediante lo sfruttamento delle risorse marine profonde. Con lo sviluppo di questo progetto si cerca di dare una risposta ai seguenti quesiti:

- quali saranno gli impatti dei cambiamenti climatici sugli ecosistemi di mare profondo?
- quali cambiamenti possiamo attenderci nel funzionamento degli ecosistemi profondi?
- in che modo sono connesse le specie tra comunità isolate?
- quali sono gli effetti diretti dell'impatto antropico e come possiamo mitigarli?
- come si possono sfruttare le risorse dell'oceano in modo sostenibile?

Con la campagna oceanografica IMPACT-09 si è investigata un'area di interesse per il fenomeno di *cascading* nell'Adriatico Meridionale delle acque dense di piattaforma che si formano nel Nord Adriatico, prodotte dai venti freddi invernali che potrebbero diminuire di intensità e frequenza per effetto del riscaldamento globale, determinando una riduzione della ventilazione delle acque profonde del Mediterraneo.

L'esperimento condotto durante la campagna oceanografica aveva l'obiettivo di verificare se eventi di *cascading* di acque dense del Nord Adriatico (NAdDW) sono capaci di trasferire velocemente verso il centro del bacino Adriatico Meridionale materia organica fresca e di fornire alte condizioni energetiche sufficienti a produrre le forme di fondo osservate in passato (sediment wave, scour erosive, furrow longitudinali e comet mark giganti). Inoltre, essendo la formazione di NAdDW strettamente legata a fattori climatici (frequenza, durata ed

entità di eventi di Bora), lo studio delle variazioni nel tempo della dispersione di NAdDW entro l'Adriatico Meridionale (dove fornisce O₂ e cibo per le comunità bentiche) permetterà di fare inferenze circa l'impatto delle variazioni climatiche recenti sugli ecosistemi profondi. In questo lavoro si cercano di definire lungo un transetto batimetrico (da 200 a 1000 m di profondità) i flussi di carbonio organico all'interfaccia acqua/sedimento, i relativi tassi di mineralizzazione per effetto della diagenesi primaria ed infine il seppellimento definitivo nei sedimenti.

INTRODUZIONE

Background

Area di studio: l'Adriatico Meridionale

Il Mediterraneo, nel sua totalità, è considerato un bacino oligotrofico con un gradiente trofico est – ovest (Sournia, 1973). Comunque mostra un'ampia eterogeneità con l'idrografia e le strutture dinamiche (associate alle correnti, all'upwelling e ai gyres) favorendo la disponibilità di nutrienti e i processi di produzione primaria (Estrada, 1996).

Il mare Adriatico si trova tra la catena appenninica e l'area dei Balcani e rappresenta una zona in forte compressione: il margine della placca europea scende sotto la placca adriatica (Figura 1). Strutturalmente può considerarsi una geosinclinale compresa tra i corrugamenti alpino-appenninico ad ovest e quello dinarico ad est. Questo bacino ha caratteristiche morfologiche peculiari: più di un terzo dei suoi fondali non supera la profondità di 50-60 m. Trattandosi pertanto di un mare poco profondo, la sua evoluzione è stata estremamente condizionata dalla quantità di sedimenti prodotta dall'erosione delle due catene che lo circondano: vi sono prove di queste variazioni sia nell'estensione sia nel livello delle acque dell'Adriatico. Se nel Pliocene l'Adriatico si sviluppava al posto dell'attuale pianura padana, durante alcune fasi delle espansioni glaciali pleistoceniche si è ridimensionato entro limiti assai più ridotti, anche degli odierni, in seguito all'abbassamento del livello marino. Attualmente si mostra come una piattaforma epicontinentale compreso tra l'Italia e la penisola balcanica, in comunicazione con il mar Ionio tramite il canale d'Otranto. Il Mare Adriatico si estende in direzione NW-SE per circa 800 km ed è caratterizzato da un'ampiezza media di circa 200 km, mentre la sua superficie complessiva è di circa 139000 km². Le caratteristiche oceanografiche mostrano una forte variabilità nord-sud dovuta alla differente batimetria, con elevate immissioni di acque fluviali e forte influenza antropica concentrate nel settore settentrionale. Geograficamente il mar Adriatico è divisibile in tre sub – bacini: quello settentrionale (Nord Adriatico, NA), quello centrale (Medio Adriatico, MA) e quello meridionale (Sud Adriatico, SA).

Il sub-bacino meridionale (SA), oggetto del presente studio, costituisce il Basso Adriatico ed è contraddistinto da una piana profonda in media 1000 m ed è proprio in questa area che si raggiunge la profondità massima dell'intero bacino: 1230 m a largo delle coste pugliesi. Il SA riceve acqua da due ambienti marini dalle caratteristiche fortemente diverse: uno è il poco profondo ed altamente produttivo NA, l'altro è l'oligotrofico Mar Ionio; questo sub-bacino, inoltre, appare caratterizzato da una quasi permanente circolazione ciclonica (Gacic *et al.*, 1997). Civitarese *et al.* (1998) e Gacic *et al.* (1999) studiarono gli scambi d'acqua e di componenti biogeochimiche in corrispondenza di transetti posti ai limiti tra NA, MA, SA e lungo lo stretto d'Otranto, la parte più meridionale del mar Adriatico. Dalle loro osservazioni si notò come circa il 75% dell'acqua entrante nel mar Adriatico attraverso lo stretto d'Otranto andasse ad alimentare il sistema di circolazione del SA e come il contributo del settore settentrionale, in termini d'acqua fornita al SA, costituisse solo il 5% del volume totale scambiato attraverso il canale. Da queste informazioni si può comprendere come, a dispetto delle elevate concentrazioni di nutrienti, l'influenza del NA nel determinare le proprietà biochimiche della profonda Fossa sud adriatica sia presumibilmente debole e limitata solo ad una piccola fascia della piattaforma italiana (Faganeli *et al.*, 1989). Il contributo dei fiumi in NA porta alla formazione di una corrente superficiale detta WACC (*Western Adriatic Current*), diretta verso sud lungo la costa adriatica occidentale; quello dei venti origina, in inverno, un'acqua densa che viene trasportata verso sud lungo la scarpata italiana sottoforma di una corrente profonda chiamata NAdDW (*Northern Adriatic Dense Water*). Queste due masse d'acqua generate in NA, una a livello superficiale, l'altra a livello profondo, fluiscono entrambe verso sud, lungo la costa adriatica occidentale, sottoforma di una rapida, quanto stretta, corrente in grado di indurre un forte flusso di compensazione in corrispondenza della sponda orientale (Gacic *et al.*, 1999). Le masse d'acqua identificate in SA, invece, sono entrambe superficiali: la più fredda e a bassa salinità è l'*Adriatic Surface Water* (ASW), l'altra è la *Ionian Surface Water* (ISW) caratterizzata da un'elevata salinità e proveniente dal Mediterraneo orientale. Le profondità intermedie in SA sono interessate dall'influsso della *Levantine Intermediate Water* (LIW) con salinità maggiore di

38.70‰ e con un nucleo a circa 200 metri di profondità. Il livello di fondo, infine, appare contraddistinto dalla *Adriatic Dense Water* (ADW) che mostra una diminuzione di temperatura e salinità al di sotto dei 600 metri (Malanotte-Rizzoli, 1991). In SA il *mixing*, dovuto a fenomeni di convezione verticale, avviene in inverno o all'inizio della primavera a causa del raffreddamento delle acque superficiali che, sprofondano, permettendo la risalita di acque profonde ricche in nutrienti; questo processo, ad elevata variabilità interannuale, influenza la produttività primaria, aumentando la quantità di nutrienti presenti nella zona fotica e stimolando l'insorgere di bloom algali. Successivamente la caduta dentro la colonna d'acqua dei resti delle alghe costituisce il flusso di export verso il mare profondo. Questo processo determina un nuovo impoverimento della concentrazione di nutrienti nelle acque superficiali (Manca *et al.*, 2002). La situazione estiva, al contrario, è dominata da una stratificazione termica: il livello più superficiale, impoverito di nutrienti, possiede un'estensione di circa 20-30 metri (Turchetto *et al.*, 2000). Per quanto detto finora, l'Adriatico rappresenta il principale produttore d'acqua densa nel Mediterraneo orientale (Malanotte-Rizzoli *et al.*, 1997); le aree di provenienza di tali masse acquose sono sia nel sub-bacino settentrionale, sia in quello meridionale, ma le loro evoluzioni sono completamente differenti: in NA l'acqua densa si crea da *mixing* verticali e da fenomeni di convezione in corrispondenza della piattaforma (Malanotte-Rizzoli, 1991), mentre in SA il processo è rappresentato da una tipica convezione di mare aperto (Ovchinnikov *et al.*, 1985). Le acque dense prodotte in NA, come accennato in precedenza, sono in parte raccolte nelle Fosse del medio Adriatico ed in parte continuano a spostarsi verso sud lungo la costa occidentale, andandosi a miscelare con le acque dense formatesi in SA. Il sud Adriatico rappresenta dunque il sito finale dove le acque dense dell'intero bacino tendono ad accumularsi, modificandosi prima di essere introdotte nell'ampia cella di circolazione termoalina del Mediterraneo. L'acqua densa che si forma nel Nord Adriatico (NAdDW), spostandosi verso sud lungo la piattaforma continentale italiana, sprofonda nell'Adriatico Meridionale provocando vere e proprie cascate sottomarine (*cascading events*). Tali eventi favoriscono il rimescolamento di masse d'acqua, l'ossigenazione dei fondali, il sostentamento di numerosi

ecosistemi profondi, la formazione di complesse strutture erosive e deposizionali, l'esportazione ed il sequestro di ingenti quantità di nutrienti e carbonio organico verso gli abissi. Essendo la formazione di NAdDW strettamente legata a fattori climatici, lo studio delle variazioni nel tempo della dispersione di NAdDW entro l'Adriatico Meridionale permette di valutare gli impatti delle variazioni climatiche recenti sugli ecosistemi profondi del Mediterraneo.

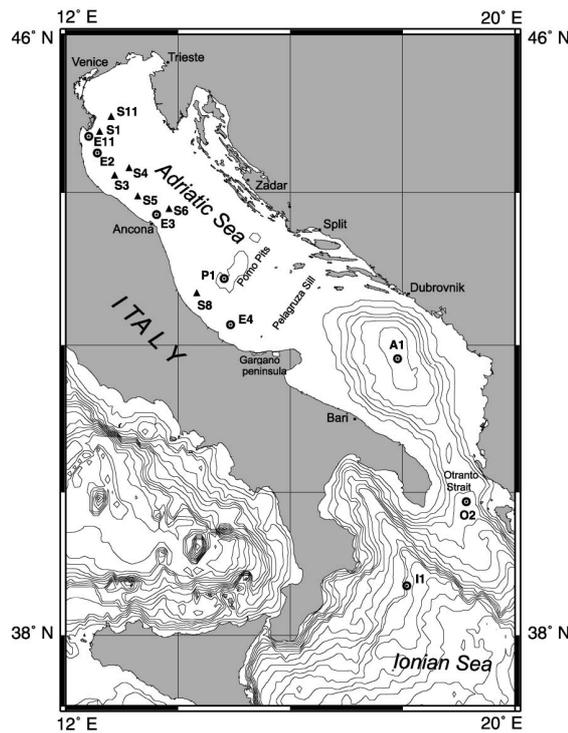


Figura 1. Mappa del Mar Adriatico.

Area di campionamento

Il Sistema del Canyon di Bari è una struttura morfologica che separa la piattaforma adriatica occidentale dal bacino meridionale. Rappresenta il condotto attraverso il quale i sedimenti provenienti dal Po raggiungono il sito più lontano di deposizione, catturando il sedimento in transito e trasportandolo nel bacino meridionale. Turchetto *et al.* (2007) hanno dimostrato che il Canyon di Bari gioca un ruolo importante nel processo di sprofondamento di acque profonde e di trasferimento di sedimenti nel bacino Adriatico profondo. Durante gli ultimi 450 kyr, sulla piattaforma e sulla scarpata superiore adriatica, si sono accumulate quattro sequenze deposizionali impilate; tali sequenze mostrano la predominanza del segnale glacio – eustatico. In questo contesto sono state frequenti frane di

scarpata sul margine meridionale, ma solo la struttura erosiva – deposizionale più a sud si è evoluta in un canyon, il Canyon di Bari. Il Canyon di Bari è come una fenditura nella piattaforma esterna, con un orientamento Est-Ovest, è ampio 10 km e si allunga attraverso il bacino per 30 km; mostra diverse testate ad una profondità di circa 200 m e due rami principali chiamati B e C. Il ramo più settentrionale (B) è un'incisione stretta, piatta e simmetrica con una leggera pendenza a 400 m di profondità che scompare a 500 – 600 m. Il ramo più meridionale (C) è invece più ampio, marcatamente asimmetrico, con un profilo ad U e con la parete meridionale molto scoscesa, quasi come una scarpata di faglia (Figura 2). Il rilievo che divide i due rami è un mound erosivo – deposizionale caratterizzato da un debole gradiente di circa 0.6° , e canali poco profondi. La formazione del canyon iniziò approssimativamente 350 – 400 kyr B.P., con la più importante erosione avvenuta nella fase di stazionamento basso relativo al MIS 6.

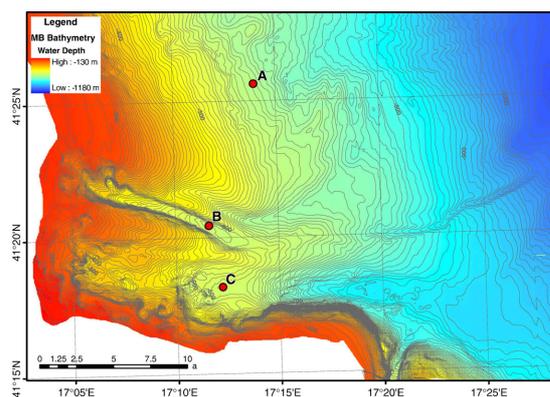


Figura 2. Batimetria del Canyon di Bari ottenuta. Isolinee ogni 10 m.

Il ciclo del carbonio in mare

Il ciclo biogeochimico è un modello che descrive il movimento di un elemento o di una specie chimica all'interno e all'interfaccia di ambienti fisicamente ben definiti (riserve) come possono essere la crosta terrestre, l'oceano e l'atmosfera. Il ciclo si definisce tale perché il movimento osservato sia all'interno di una stessa riserva, sia tra una riserva e l'altra (flusso), è continuo e conservativo. Nel momento in cui la concentrazione di un elemento rimane costante all'interno di una riserva, significa che si è in uno stato stazionario, cioè che gli input al sistema sono bilanciati dalle uscite. I cicli naturali sono generalmente in uno stato stazionario ed è quindi possibile determinare i tempi di residenza per i singoli elementi presenti, cioè il rapporto che intercorre tra la loro concentrazione e la velocità alla quale vengono aggiunti o rimossi dal sistema (O'Neill, 1993). I tempi di residenza generalmente dipendono dalla dinamicità della riserva, quindi saranno più lunghi nei sedimenti che nella colonna d'acqua.

Gli organismi viventi sono principalmente costituiti da acqua e vari composti di carbonio; quindi il ciclo del carbonio è di primaria importanza per gli esseri viventi, anche se la maggior parte del carbonio si trova nelle rocce, sia come carbonato, generalmente associato allo ione calcio, sia come carbonio organico disciolto, presente nelle rocce sedimentarie tipo shales. Le altre riserve di carbonio (atmosfera, biota, humus, combustibili fossili, composti disciolti) sommate fra loro non raggiungono l'1% del contenuto totale di carbonio (O'Neill, 1993). Semplificando si può descrivere il ciclo del carbonio in oceano dicendo che esso giunge in mare sottoforma di CO₂ grazie agli scambi che avvengono all'interfaccia atmosfera/oceano e, una volta in mare, subisce un notevole serie di trasformazioni prima di raggiungere i sedimenti. Da una parte si ha la cosiddetta *biological pump* (Ducklow *et al.*, 2001); dall'altra si ha la diffusione di CO₂ in mare che, idratandosi, forma l'acido carbonico ed i suoi prodotti dissociati ione bicarbonato e ione carbonato (O'Neill, 1993).

L'oceano è un sistema molto complesso: l'acqua è in buon assorbitore di luce ma questa è sufficiente solo per supportare la fotosintesi fino ad una profondità massima di 200 m (O'Neill, 1993). Comunque la luce non è un fattore limitante per la produzione primaria negli strati più superficiali dell'oceano. La

concentrazione di azoto, fosforo, silice ed altri elementi in tracce essenziali sono i maggiori fattori che determinano la produzione primaria. La *biological pump* ha inizio con l'attività fotosintetica operata dal fitoplancton presente nella zona eufotica (fino a 200 m) che trasforma l'energia luminosa e la CO₂ provenienti dall'atmosfera in materia organica disciolta (DOM) (Figura 3). Il fitoplancton è alla base della rete trofica perché, costituendo di per sé un alimento, richiama nella colonna d'acqua organismi erbivori ed i loro predatori, entrambe produttori di ulteriori aggregati organici (*fecal pellets*), e le comunità batteriche in grado di decomporre i composti organici prodotti. I prodotti della fotosintesi e degli organismi marini si muovono secondo gravità lungo la colonna d'acqua, dalla zona eufotica verso le maggiori profondità, trasportando il carbonio verso i sedimenti. In un certo intervallo di tempo, variabile a seconda della dinamicità del sistema, queste particelle raggiungono il fondale dove la maggior parte di esse è decomposta da batteri o consumata dallo zooplancton delle acque profonde; solo una minima percentuale giunge sul fondo e si accumula (Ducklow *et al.*, 2001). Valutando questo comportamento è evidente come sia difficile che del carbonio organico giunga sul fondo e si accumuli, ma, essendo questo un fenomeno di una certa rilevanza in mare profondo, è importante capire quali siano i meccanismi che permettono tale accumulo e quali siano le variabili in gioco. Ad esempio, effettuare stime della variazione nel tempo dei tassi di accumulo della materia organica può dare informazioni su eventuali cambiamenti nella produttività primaria delle acque superficiali e/o dei mutamenti nel contenuto di ossigeno delle acque profonde (Muller and Suess, 1979; Emerson *et al.*, 1985; Sarnthein *et al.*, 1987; Canfield, 1989; Berger *et al.*, 1989a). Inoltre la produttività primaria influenza lo scambio di anidride carbonica tra oceano ed atmosfera, quindi, dedurre le variazioni rispetto al passato, significa monitorare un importante fattore climatico: la CO₂ atmosferica (Berger and Keir, 1984; Siegenthaler and Wenk, 1984; Genthon *et al.*, 1987). Altre informazioni circa l'evoluzione climatica dei continenti possono derivare dalla concentrazione di materiale organico terrigeno presente nei sedimenti marini e da come esso si evolve nel tempo (Tissot *et al.*, 1979). Infine l'analisi qualitativa e quantitativa della sostanza organica dei sedimenti marini permette la creazione di modelli deposizionali che

possono aiutare a spiegare le cause di formazione dei sedimenti fossili ricchi in carbonio organico, importanti attualmente per l'estrazione di petrolio.

Oltre alla *biological pump* appena illustrata, esiste un altro processo che gioca un ruolo sugli equilibri esistenti tra i composti inorganici del carbonio. È la diffusione della CO₂ in mare che crea un sistema tampone che mette in relazione le concentrazioni di anidride carbonica, ione bicarbonato e ione carbonato secondo le costanti che caratterizzano le relative reazioni di dissociazione. La specie più abbondante è lo ione bicarbonato la cui concentrazione, bilanciata dal sistema tampone, opera un'azione di controllo sul pH dell'acqua di mare rendendolo pressoché costante intorno a valori di 8.2. Lo ione carbonato, secondo per concentrazione, invece, tende ad interagire con lo ione calcio, naturalmente presente in mare, dando come risultato carbonato di calcio (CaCO₃) che in parte è inglobato dal plancton ed in parte precipita verso il fondo. Nelle acque più profonde c'è una netta produzione di CO₂ dovuta alla respirazione ed ai processi di ossidazione della materia organica. Sotto queste condizioni, perché l'equilibrio tra le concentrazioni di anidride carbonica, bicarbonato e carbonato persista, si ha un incremento della concentrazione di bicarbonato. I cambiamenti nelle concentrazioni di questi composti influenzano la solubilità del carbonato di calcio. Infatti le acque superficiali contengono concentrazioni più alte di ione carbonato che forma carbonato di calcio in eccesso e che quindi non si discioglie. Appena la profondità aumenta, la concentrazione dello ione carbonato diminuisce ed il carbonato di calcio diventa solubile. La presenza di varie specie inorganiche di carbonio gioca una parte davvero importante nel controllo del pH delle acque naturali (O'Neill, 1993). È necessario, però, considerare che l'aumento di CO₂ atmosferica che si sta verificando attualmente implica un aumento della CO₂ nelle acque superficiali, con conseguente eccesso di ioni bicarbonato che possono provocare un abbassamento del pH, non più tamponato, con conseguenze dannose per gli ecosistemi marini.

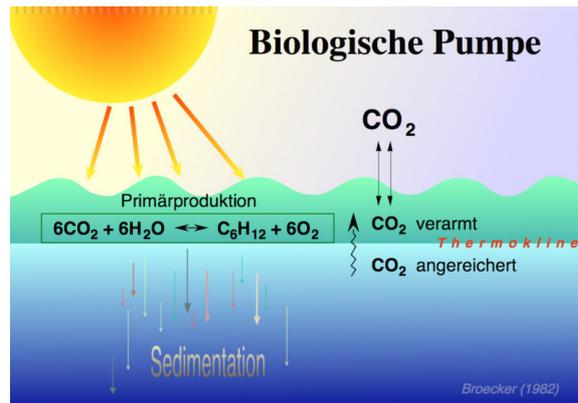


Figura 3. *Biological pump.*

Flussi di carbonio organico in mare

Negli ambienti di mare aperto la produttività può essere stimata dalla quantità di materia organica che precipita dalla zona fotica verso il fondale (Berger *et al.*, 1989b). I flussi di fondo, misurati da trappole di sedimento, rappresentano un buon strumento per avere continue informazioni sui processi di produzione primaria che avvengono nello strato fotico. I flussi verticali possono essere relazionati a nuovi processi di produzione (Eppley and Peterson, 1979), nonostante alcune volte altri processi, come l'avvezione laterale e la risospensione di sedimenti del fondo, possano fornire materiale organico ai livelli di fondo (Figura 5). Nell'Adriatico Meridionale, il mescolamento verticale si verifica in inverno o all'inizio della primavera a causa del raffreddamento delle acque superficiali. Questo processo, caratterizzato da un'ampia variabilità interannuale, condiziona fortemente la produzione primaria, facendo risalire i nutrienti dalle zone più profonde a quella fotica incentivando così l'attività fotosintetica (Manca *et al.*, 2002). In estate la situazione è dominata dalla stratificazione termica: lo strato superficiale mescolato, spesso circa 20 – 30 m, è caratterizzato dalla presenza di nutrienti organici che riattivano i processi di produzione primaria, mentre è privo di quelli inorganici che si sono esauriti perché ampiamente sfruttati nel periodo invernale/primaverile (Turchetto *et al.*, 2000).

Basandosi sull'analisi dei costituenti organici ed inorganici è apparso che la materia organica “fresca”, appena prodotta nello strato superficiale, si inabissa rapidamente nella colonna d'acqua e che ci sono intense variazioni stagionali nella sua costituente biogenica (Miserocchi *et al.*, 1999). Durante la primavera

prevalgono gli input di materia organica fresca dovuti ai *blooms* di fitoplancton siliceo, mentre in tarda estate ed in inverno la materia organica è caratterizzata da materiale più rimaneggiato originato dal fitoplancton calcareo; quindi la differente disponibilità di nutrienti lungo la colonna d'acqua determina la presenza di diversi assemblaggi verticali di fitoplancton (Boldrin et al., 2002). E' stato anche calcolato il budget verticale del carbonio organico: solo il 2.7% della produzione primaria annuale media raggiunge i 500 m di profondità, suggerendo che la rimineralizzazione ha luogo principalmente nella parte più superficiale della colonna d'acqua. Stime del flusso globale di carbonio organico variano da 4 a 20 Gt C l'anno (Sundquist, 1985; Emerson and Hedges, 1988), questo significa che solo una piccola parte di questa produzione netta raggiunge il fondo dell'oceano e solo lo 0.126 Gt C l'anno è seppellito, se si considera che la quantità di carbonio organico prodotto annualmente dal fitoplancton varia da 20 a 150 Gt C e quella della materia organica terrestre immessa negli oceani è di 0.2 Gt C (Berner, 1980a). Questi valori numerici confermano quanto fin'ora sostenuto: la materia organica (circa il 90%) tende ad essere facilmente mineralizzata sia durante il trasporto lungo la colonna d'acqua sia una volta giunta sul fondo (Figura 4).

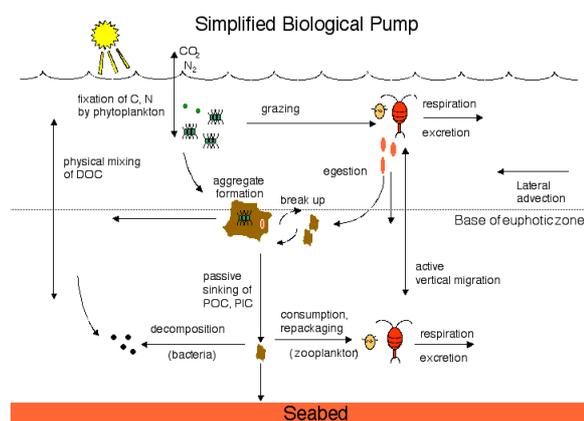


Figura 4. Flussi di carbonio organico in mare.

Processi di diagenesi precoce nei sedimenti marini

La diagenesi precoce si riferisce alla combinazione di processi biologici, chimici e fisici che avvengono durante il seppellimento nel primo centinaio di metri dei sedimenti marini (Berner 1980a). Questo lavoro è ristretto ai processi di diagenesi precoce che si verificano nei primi decimetri dei sedimenti, perché generalmente

hanno un ruolo importante nelle interazioni tra fondo e colonna d'acqua (Figura 5). La mineralizzazione superficiale della materia organica è la forza che guida la maggior parte delle reazioni di diagenesi precoce. Nelle zone costiere una parte sostanziosa della materia organica prodotta nella colonna d'acqua è depositata sul fondale dove è disponibile per le comunità bentoniche. Queste comunità decompongono la materia organica attraverso un complesso di reazioni comprendenti l'idrolisi, la fermentazione e l'ossidazione in composti inorganici. I nutrienti risultanti dalla mineralizzazione possono diffondersi nella colonna d'acqua, dove possono essere utilizzati per la produzione primaria. Di conseguenza la mineralizzazione è un fattore chiave nelle interazioni fondo – colonna d'acqua negli ecosistemi marini (Graf, 1992). La materia organica è composta da frazioni con diversa granulometria e degradabilità. A causa della scomparsa della materia organica con la profondità e della degradazione preferenziale dei composti più labili, il tasso di mineralizzazione normalmente decresce rapidamente con la profondità della colonna sedimentaria, per questo la maggior parte delle attività biologiche è limitata ai primi decimetri dei sedimenti. La macrofauna bentonica gioca un importante ruolo nella diagenesi precoce: gli organismi filtratori possono filtrare selettivamente particelle di cibo dalla colonna d'acqua e quindi aumentare il flusso di materiale organico nei sedimenti (Heip *et al.*, 1995). Inoltre anche la bioturbazione operata dalla macrofauna può aumentare i processi di trasporto all'interno dei sedimenti; viceversa, l'accumulo di carbonio e gli effetti della mineralizzazione, come la produzione di sostanze ridotte ed il sequestro di ossigeno, possono influenzare l'attività e la composizione delle comunità bentoniche (Pearson and Rosenberg, 1978). E' generalmente accettato che il tasso di degradazione del materiale di fondo è determinato, in prima analisi, dal flusso di materia organica verso i sedimenti. La frazione della produzione primaria annuale che arriva sul fondo dipende dal tempo di residenza della materia organica nella colonna d'acqua che, a sua volta, è relazionata alla profondità della stessa (Hargrave, 1973): per tempi di residenza elevati, la maggior parte della materia organica è degradata nella colonna d'acqua prima che raggiunga il fondo. Inoltre anche il contenuto di ossigeno nelle acque di fondo è determinante nella preservazione del carbonio organico negli ambienti marini.

Infatti il consumo di ossigeno da parte della comunità bentonica è una misura, integrata con la profondità, della degradazione del carbonio organico e diminuisce con l'aumentare della profondità (Pamatmat, 1971). Generalmente gli ambienti poveri in ossigeno mostrano depositi con elevati contenuti di materia organica (Demaison and Moore, 1980). Tale condizione di assenza di ossigeno si può verificare per due motivi: il primo quando la domanda di ossigeno da parte delle comunità che popolano la colonna d'acqua supera la quantità disponibile; il secondo quando si è in presenza di una circolazione verticale estremamente ridotta che impedisce la ventilazione dei livelli più profondi. Data la diversa natura dell'instaurarsi delle condizioni anossiche, non sembra esistere una relazione diretta tra il tasso di sedimentazione ed il contenuto in sostanza organica (Heath *et al.*, 1977; Muller and Suess, 1979; Ibach, 1982, Stein, 1990); pertanto i cambiamenti nella concentrazione di carbonio organico nei sedimenti anossici sono da riferirsi alle oscillazioni nella quantità di materia organica in gioco. Per quanto concerne gli ambienti ossici la quantità di carbonio organico nei sedimenti deve essere valutata in funzione del tempo di esposizione dei sedimenti all'azione ossidante dell'ossigeno; infatti esiste una relazione inversa tra l'efficienza di seppellimento del carbonio organico ed il tempo d'esposizione all'ossigeno (Hartnett *et al.*, 1998). Altre evidenze sperimentali mostrano come il carbonio organico sia di solito abbondante nei sedimenti a granulometria fine (Bordovskiy, 1965; Premuzic *et al.*, 1982; Ergin *et al.*, 1993) dato che l'elevata superficie specifica dei minerali di tali depositi favorisce l'adsorbimento della materia organica ed il suo conseguente accumulo sottoforma di "rivestimenti-strati" (Weiler and Mills, 1965; Tanoue and Handa, 1979). Uno studio su sedimenti di calcite in acque superficiali (Suess, 1973) ha messo in evidenza una correlazione diretta tra superficie specifica dei minerali e contenuto di particelle organiche marine rivelando un processo d'adsorbimento. La covariazione della percentuale di carbonio organico e della superficie specifica dei sedimenti è stata riscontrata anche per i sedimenti "diageneticamente stabilizzati" di molti ambienti di margine continentale, zone intertidali (Mayer *et al.*, 1985), estuari, aree di piattaforma (Mayer *et al.*, 1988; Mayer, 1994a) e di scarpata continentale (Mayer, 1994b; Keil *et al.*, 1994). Prove empiriche hanno anche mostrato che il grado di adsorbimento

di uno ione è direttamente proporzionale alla sua concentrazione in soluzione e che il fenomeno di de-adsorbimento nasce dalla necessità di ristabilire un nuovo stato d'equilibrio in seguito ad una diminuzione di concentrazione di tale elemento in soluzione. Questi processi, però, possono essere influenzati anche da eventi fisici e biologici, come risospensione e bioturbazione, e non dipendere esclusivamente da fattori legati alla concentrazione degli ioni presenti in soluzione. Anche pH ed Eh condizionano la preservazione del carbonio organico nei sedimenti agendo sull'adsorbimento del materiale organico: condizioni acide e riducenti favoriscono il rilascio di elementi (nutrienti, ferro, manganese) dal sedimento all'acqua (De Laune *et al.*, 1980). Considerando sia la granulometria dei sedimenti, sia la loro esposizione all'ossigeno, si osserva che al diminuire della granulometria diminuisce il tasso di accumulo nei sedimenti: da valori di 0.3 cm/y sulla piattaforma continentale, a 0.03 cm/y nelle aree di scarpata, fino a 0.01 cm/y sulla piana abissale (Carson, 1971; Carpenter *et al.*, 1981, 1982); e che, essendo la profondità di penetrazione dell'ossigeno di 0.3 cm sopra i 100 – 600 m (Archer, 1990) e di 1 – 3 cm oltre i 2000 m, il tempo di esposizione all'ossigeno aumenta con la profondità: è di un anno per i sedimenti di piattaforma, di 30 anni per quelli di scarpata e di oltre 300 anni per i sedimenti della piana abissale (Keil *et al.*, 1994). Tali valori possono spiegare il contenuto decrescente di carbonio organico che si riscontra nei sedimenti passando da zone costiere a zone di mare profondo. Per le acque costiere Heip *et al.* (1995) hanno messo in relazione il legame tra il flusso di carbonio verso i sedimenti e la produzione primaria con la profondità della colonna d'acqua, basandosi sui dati relativi alla respirazione nei sedimenti ottenuti da Kemp *et al.* (1992), Dollar *et al.* (1991) e Soetaert e Herman (1995). Poiché questa relazione è basata su dati relativi ad acque superficiali (< 60 m) non può essere applicata negli ambienti più profondi senza un approccio critico. Viceversa varie relazioni empiriche sono state usate per descrivere il flusso di carbonio nei sedimenti come funzione della profondità dell'acqua sia per la scarpata continentale sia per gli ambienti di mare profondo (Suess, 1980; Betzer *et al.*, 1984; Berger *et al.*, 1987; Martin *et al.*, 1987; Najjar *et al.*, 1999; Christensen, 2000). Anche queste relazioni non possono essere usate al di fuori dell'area stabilita e per tanto non sono applicabili ai mari costieri. Avvalendosi di

relazioni empiriche, Middelburg *et al.* (1997) hanno calcolato che i sedimenti di piattaforma (0 – 200 m), che occupano il 7% dell'area totale, sono responsabili del 52% della mineralizzazione della materia organica globale nei sedimenti marini; i sedimenti di scarpata (200 – 2000 m; 9% della superficie) del 30% del totale, lasciando solo il 18% ai sedimenti profondi che occupano l'84% della superficie totale.

Bilancio verticale del Carbonio Organico
(g C m⁻² a⁻¹)

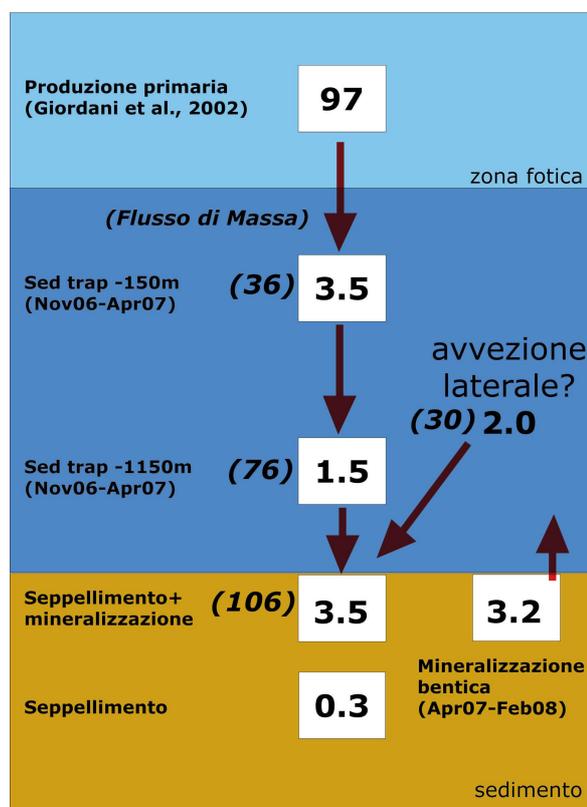


Figura 5. Bilancio verticale del carbonio organico

Il ²¹⁰Pb nei sedimenti marini

Gli isotopi radioattivi come traccianti

Lo studio quantitativo della sedimentazione negli ambienti marini si basa sulla determinazione dei tassi di accumulo su scale di tempo commensurate alla durata dei processi in gioco (Frignani *et al.*, 1991). Trovano attualmente applicazioni in questo campo alcuni isotopi radioattivi sia naturali che antropogenici. Il loro impiego si basa sull'interpretazione del profilo di attività nella colonna

sedimentaria che è determinato da questi tre processi: decadimento radioattivo, sedimentazione o mescolamento. Se il profilo è prevalentemente determinato dall'accumulo di sedimenti e dal decadimento radioattivo, ed è quindi funzione del tempo, (Davis *et al.*, 1984; Wan *et al.*, 1987) esso permette di calcolare i tassi di accumulo ($\text{g/cm}^2\text{anno}$ e cm/anno) e l'età assoluta dei livelli sedimentari. Se i sedimenti superficiali sono mescolati per processi fisici e biologici, le distribuzioni dei radionuclidi con breve tempo di dimezzamento consentono di determinare la velocità di tali processi. Un radionuclide, per essere un buon candidato per lo studio della sedimentazione, deve soddisfare alcuni requisiti (Holmes, 1998):

- La chimica dell'isotopo deve essere nota,
- Il tempo di dimezzamento deve essere noto,
- La quantità iniziale di isotopo per unità di substrato deve essere nota o accuratamente stimata,
- Il cambiamento nella concentrazione dell'isotopo deve essere esclusivamente dovuto al decadimento radioattivo,
- Deve essere facilmente misurabile per essere utile allo scopo.

Negli ambienti marini i numerosi radionuclidi presenti possono essere classificati in tre categorie basate sulla loro produzione ed origine: quelli derivanti dall'erosione delle terre emerse, i radionuclidi *primordiali*; quelli formati dalle radiazioni cosmiche, i radionuclidi *cosmogenici*; e quelli introdotti artificialmente in natura, i radionuclidi *antropogenici*. I radionuclidi primordiali sono stati incorporati durante la formazione del nucleo della Terra ed hanno un tempo di dimezzamento abbastanza lungo da produrre molti figli a vita breve, inclusi gli isotopi di radio, radon, polonio, bismuto e piombo (Figura 6). La serie di decadimento dell' ^{238}U include alcuni di questi importanti isotopi, iniziando, appunto, con l' ^{238}U ($t_{1/2} = 4.46 \cdot 10^9$ anni), e terminando con l'isotopo stabile ^{206}Pb (Figura 7), dopo l'emissione di otto radiazioni alfa e sei beta (Swarzenski *et al.*, 2000).

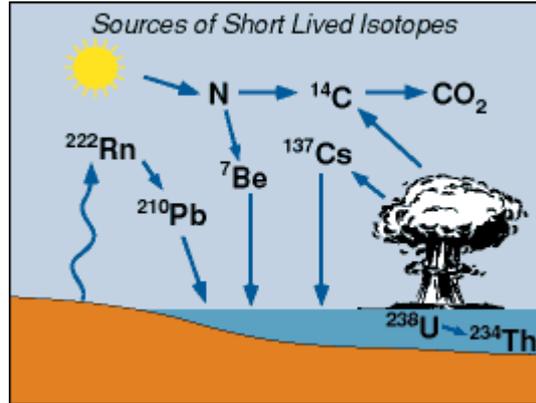


Figura 6. Origine dei principali radionuclidi

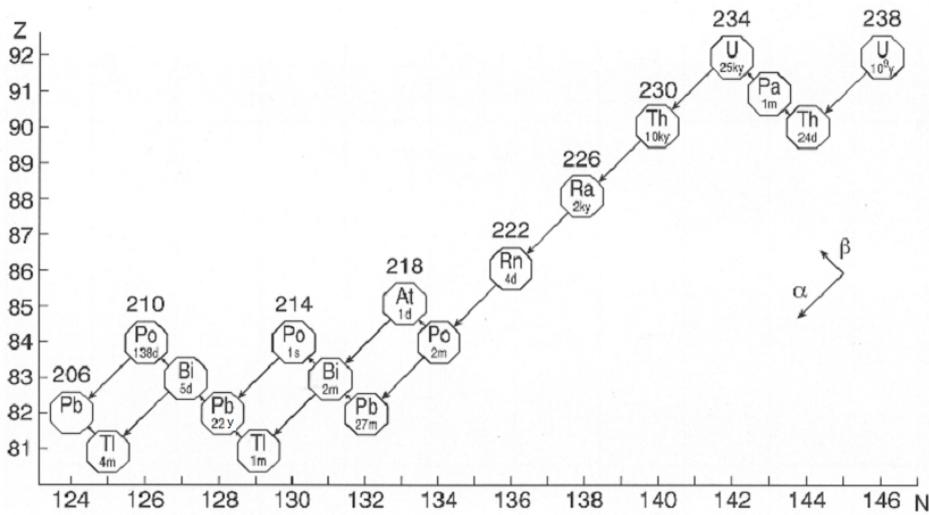


Figura 7. Serie di decadimento dell'²³⁸U

Il decadimento radioattivo può essere espresso come numero di atomi (N) di un genitore instabile che rimangono ad un certo tempo (t) rispetto ad un numero iniziale di atomi (N₀):

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

La costante di decadimento λ definisce la probabilità che ha un atomo di decadere in un dato tempo:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

Il tempo di dimezzamento ($t_{1/2}$) descrive un intervallo di tempo dopo il quale

$$N = \frac{N_0}{2}$$

quindi l'attività di un radionuclide è:

$$A = \lambda N.$$

Il decadimento esponenziale di un genitore instabile (N atomi) in un figlio stabile (D atomi) è rappresentato dalla seguente espressione:

$$D = N_0 - N = N_0(1 - e^{-\lambda t}).$$

Quando il tasso di decadimento di un figlio è uguale a quello del padre allora si dice che il sistema è in equilibrio secolare ($\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \lambda_3 N_3 = \text{etc.}$); quando invece avviene una separazione tra radionuclide padre e figlio, a causa di differenze nelle proprietà chimiche e fisiche, il sistema è definito in disequilibrio ed il figlio, separato dal genitore, decade ad un tasso esclusivamente determinato dalla sua costante di decadimento (Swarzenski *et al.*, 2000).

L'isotopo 210 del piombo

Il ^{210}Pb ($t_{1/2} = 22.26$ anni, $\lambda = 0.0311 \text{ y}^{-1}$) è un isotopo radioattivo naturale appartenente alla serie di decadimento dell' ^{238}U e deriva dal ^{226}Ra , presente nei sedimenti, attraverso la formazione intermedia di ^{222}Rn , gassoso. Il radon è prodotto direttamente dal ^{226}Ra tramite decadimento alfa ed ha un tempo di dimezzamento di 3.85 giorni. Con un tempo di dimezzamento così breve il ^{222}Rn si trova tipicamente all'equilibrio con il suo genitore se lontano dall'interfaccia aria/acqua e sedimento/acqua, ma, se vicino a queste interfaccia, il disequilibrio tra radon e radio prevale velocemente. Esistono due sorgenti principali di ^{222}Rn in oceano: il decadimento del ^{226}Ra legato ai sedimenti ed il decadimento del ^{226}Ra disciolto nella colonna d'acqua. Siccome il radon è chimicamente inerte, esso diffonde facilmente dai sedimenti di fondo alla colonna d'acqua e questo processo dà origine al disequilibrio osservato nelle acque di fondo, perché il radon è anche continuamente prodotto dal decadimento del ^{226}Ra presente in acqua (Swarzenski *et al.*, 2000). La differenza di stato fisico e di comportamento geochimico di questi radioelementi si traduce in un arricchimento di ^{210}Pb nei sedimenti marini (Frignani *et al.*, 1993). Il ciclo del ^{210}Pb in mare (Figura 8) è caratterizzato dal rilascio e dalla produzione di ^{210}Pb disciolto che è sequestrato dal particolato e quindi rimosso dalla colonna d'acqua. Il ^{210}Pb è rilasciato nella colonna d'acqua attraverso tre fonti: *fallout* atmosferico dovuto al decadimento del ^{222}Rn (gassoso), decadimento *in situ* del ^{226}Ra e del ^{222}Rn presente nella colonna d'acqua, e direttamente dall'erosione di rocce e suoli a causa degli agenti atmosferici

(Gascoyne, 1982). Come conseguenza di questi processi e del comportamento che ha il ^{210}Pb disciolto di adsorbirsi sul particolato sospeso e quindi di accumularsi sui fondali, la concentrazione del ^{210}Pb nei sedimenti superficiali risulta superiore (^{210}Pb “in eccesso”) al valore di equilibrio derivante dal decadimento *in situ* del ^{226}Ra (^{210}Pb “supportato”) (Frignani *et al.*, 1993). La distribuzione dell’attività in eccesso in funzione della profondità nella colonna sedimentaria permette di calcolare, se si verificano le opportune condizioni, la velocità di sedimentazione e l’età dei livelli sedimentari. Il suo impiego risulta particolarmente utile alla studio di ambienti deposizionali attuali (Oldfield e Appleby, 1984). In accordo con il suo tempo di dimezzamento il ^{210}Pb si può usare per la datazione di depositi con età fino a circa 100 anni e, nei casi migliori, si può arrivare a 150 anni. Perché la datazione tramite ^{210}Pb sia corretta, occorre validare la misura geocronologica utilizzando almeno un tracciante indipendente che individualmente dia una misura non ambigua dell’orizzonte cronostratigrafico; uno dei *marker* più utilizzati è il ^{137}Cs derivante dal *fallout* dovuto ad incidenti nucleari o a test atomici (Smith, 2001).

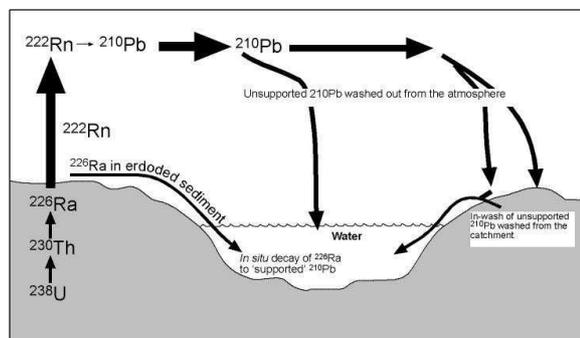


Figura 8. Ciclo del ^{210}Pb in mare.

MATERIALI E METODI

Attività sperimentale svolta durante la campagna oceanografica

I campioni analizzati nel presente lavoro sono stati prelevati nel corso della campagna oceanografica IMPACT09 della N/O *Urania* del CNR effettuata nel periodo 17 – 26 marzo 2009. La campagna IMPACT09 aveva l'obiettivo di studiare l'impatto sugli ecosistemi profondi dell'Adriatico Meridionale di eventi episodici di cascading delle acque dense che si formano nel Nord Adriatico (NAdDW). L'attività sperimentale prevista si è sviluppata in due direzioni: da una parte sono stati campionati una serie siti lungo un transetto batimetrico dallo shelf break al centro del bacino, in alcuni casi ricampionando stazioni studiate in progetti precedenti (HERMES, VECTOR), al fine di mettere in luce eventuali variazioni sulla biodiversità e funzionamento degli ecosistemi marini profondi; dall'altra sono state studiate le condizioni al contorno dei parametri fisici, idrologici, biogeochimici che possono avere un impatto sugli ecosistemi profondi.

Campionamento

I campioni di sedimento sono stati raccolti utilizzando un box - corer cilindrico dotato di speciali valvole per conservare l'acqua di fondo originaria e minimizzare il disturbo dell'interfaccia acqua – sedimento (Figura 9). In totale sono stati prelevati sedimenti superficiali in undici stazioni lungo un transetto batimetrico da 200 a 1200 m di profondità; in ogni stazione sono state effettuate 3–5 calate di box – corer. Il transetto non è rettilineo (Figura 10) perché non sono state ottenute le autorizzazioni richieste a causa della presenza di ordigni inesplosi, quindi si è scelto di seguire un percorso a *zig – zag* che fosse il più simile possibile a quello iniziale senza incorrere in pericoli. I box core (Figura 11) sono stati immediatamente subcampionati a bordo con tubi di Plexiglass o PVC di diverso diametro: le carote di sedimento di diametro inferiore ($\varnothing = 6$ cm) sono state utilizzate per misurare i microprofili di O₂ e di resistività, e per la misura di temperatura, porosità, pH e potenziale redox, operazioni realizzate tutte a bordo. Le carote di sedimento di diametro pari a 10.4 cm sono state sezionate ad

intervalli da 0.5 a 2 cm di spessore e conservate in frigorifero a 5°C o in freezer a -20°C per le successive determinazioni del contenuto d'acqua, porosità, contenuto di carbonio organico e azoto totale e relativi isotopi stabili (Figura 12). Sugli stessi strati di sedimento è stata determinata l'attività del ^{210}Pb attraverso la misura del suo prodotto di decadimento, il ^{210}Po , al fine di stimare i tassi di mescolamento nelle aree oggetto di studio. Un'ulteriore carota di sedimento è stata conservata per la radiografia a raggi X e per le misure di suscettività magnetica. Nel corso della campagna, sono stati acquisiti anche 320 miglia nautiche di linee Multibeam e profili CHIRP sonar per la costruzione di mosaici morfo – batimetrici. Inoltre sono stati anche registrati 28 profili idrologici CTD seguendo il percorso delle acque dense mentre affondano nell'Adriatico Meridionale lungo la Frana di Gondola e il Canyon di Bari. Su un numero limitato di stazioni è stato eseguito anche un prelievo di acqua per l'analisi del particolato sospeso. La parte sperimentale della campagna oceanografica comprendeva anche la messa a mare di un ancoraggio oceanografico, munito di una trappola di sedimentazione automatica, due correntometri, un torbidimetro e un registratore di temperatura e conducibilità. L'ancoraggio è stato posizionato a sud – est del canyon di Bari su un fondale di circa 860 m di profondità caratterizzato dalla presenza di un campo di sediment waves (antidune) allo scopo di comprendere se queste forme di fondo sono strutture in equilibrio con l'idrodinamica attuale, formate per l'impatto delle acque dense nord-adriatiche che, mediante un meccanismo di cascading, sprofondano nell'Adriatico Meridionale attraverso il Canyon di Bari. I risultati di questo esperimento non verranno discussi in questa tesi in quanto l'acquisizione dei dati si protrarrà per circa 2 anni.



Figura 9. Box - corer.

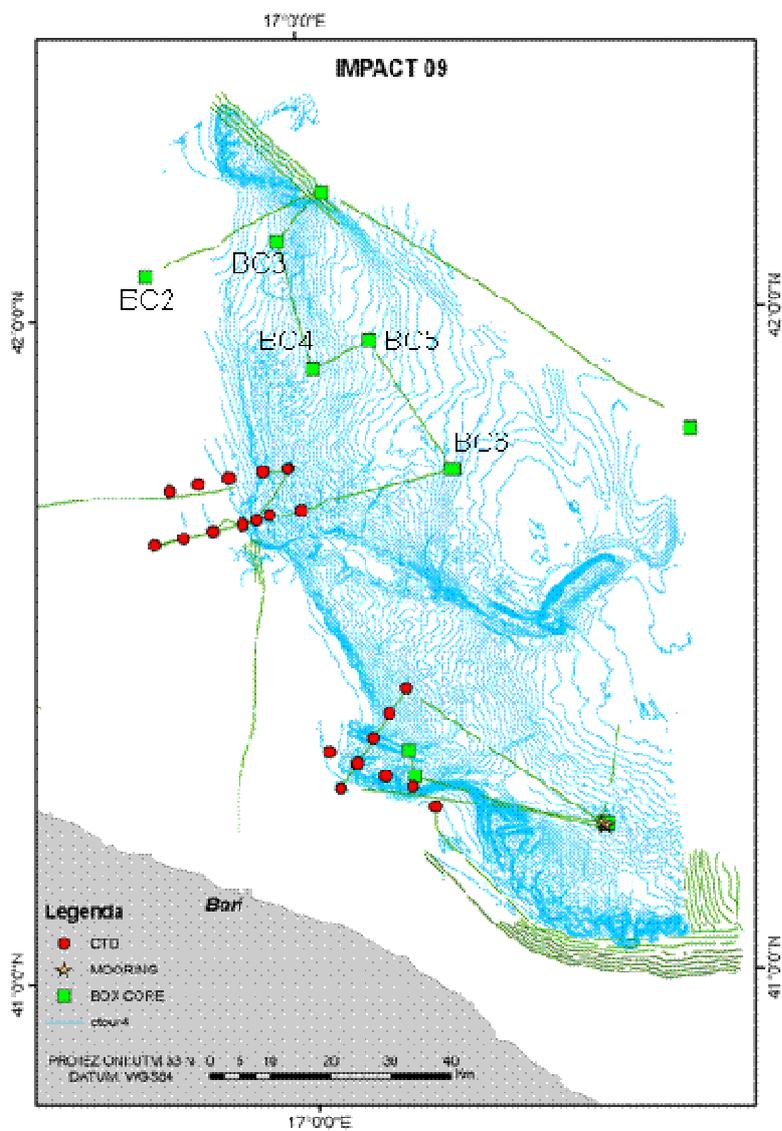


Figura 10. Mappa delle stazioni.



Figura 11. Box - cores.



Figura 12. Sub - campionamento carota.

Microprofili di Ossigeno

Immediatamente dopo il loro prelievo le carote di diametro inferiore sono state trasferite in un laboratorio-container, situato a bordo della nave oceanografica, e sistemate all'interno di un bagno termostatico mantenuto alla temperatura dell'acqua di fondo (12-13°C). I microprofili di ossigeno sono stati misurati tramite microelettrodo di *Clark* (con catodo di guardia) controllato da un micromanipolatore motorizzato (Unisense®) (Revsbech,1989) (Figura 13). Gli elettrodi sono caratterizzati da una punta con diametro di 30 μ m e da una sensibilità all'agitazione < 2.5%. Gli elettrodi consumano ossigeno durante la misura, quindi dovrebbero essere agitati per ottenere dati corretti. I microelettrodi utilizzati sono così piccoli che il consumo di ossigeno è trascurabile e forniscono dati validi anche in condizioni stagnanti, come quelle che si verificano nel sedimento. Un valore basso di sensibilità all'agitazione è indice di un sensore di

buona qualità. Prima e durante l'acquisizione del profilo, l'acqua supernatante è stata saturata in O_2 tramite flusso di aria. Una calibrazione lineare a due punti del microelettrodo è stata effettuata tenendo conto della solubilità dell' O_2 sia nell'acqua satura in ossigeno sia in quella di fondo priva di ossigeno: il primo punto è stato ottenuto tramite tabelle che relazionano la solubilità dell'ossigeno alla temperatura e alla salinità dell'acqua di mare (Garcia e Gordon, 1992); il secondo assumendo come zero il valore al quale il profilo di ossigeno diventa costante o si azzera. Questo tipo di calibrazione permette di passare da un dato in volt, essendo lo strumento un elettrodo, ad uno in micromoli (μM) di ossigeno disciolto mettendo in relazione la media dei volt misurati nell'acqua satura in ossigeno con il contenuto di ossigeno nella stessa espresso in micromoli. I microprofili sono stati ripetuti almeno due volte per ogni carota ed acquisiti con una risoluzione di 100-250 micron, dopo 5 secondi di stabilizzazione ad ogni profondità. Misure nell'acqua di fondo supernatante, prima e dopo ogni microprofilo, sono state usate per ottimizzare la stabilità dei sensori (Figura 14). La posizione dell'interfaccia acqua sedimento è stata determinata dai profili di O_2 assegnando all'interfaccia la posizione alla quale si ha un punto di rottura nel gradiente di concentrazione dell'ossigeno, teoricamente dovuto alla diminuzione del coefficiente di diffusione nel sedimento rispetto al *diffusive boundary layer* (Jørgensen and Revsbech, 1985).



Figura 13. Microelettrodo di Clark

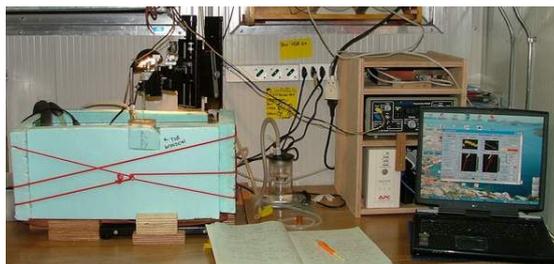


Figura 14. Sistema per misurare i microprofili di ossigeno

Microprofili di Resistività

Sulle carote di sedimento di diametro pari a 6 cm sono stati misurati i profili di resistività, dai quali sono stati ricavati i valori di porosità del sedimento. La strumentazione necessaria prevede un sistema miniaturizzato composto di quattro elettrodi (Andrews and Bennett, 1981). La sonda di resistività è costituita da una sottile striscia di plastica nella quale sono stati fissati longitudinalmente quattro fili d'acciaio ad una distanza reciproca di 4 mm e la cui terminazione è appuntita per facilitare la penetrazione nel sedimento. Tale sonda è montata su un micromanipolatore manuale in modo da poter acquisire i dati in spessori di sedimento pari o inferiori a 1 mm (Figura 15). Una certa intensità di corrente è fatta passare lungo i due elettrodi più esterni, mentre le differenze di potenziale sono misurate in corrispondenza della coppia più interna; conoscendo questi due parametri lo strumento fornisce la resistività del sedimento alla profondità data. Le misure di resistività sono quindi convertite nel fattore di formazione tramite la formula di Berner (1980b):

$$F = \frac{R_z}{R_{bw}},$$

dove F è il fattore di formazione, R_z è la resistività media ad una data profondità z e R_{bw} è la resistività media nell'acqua di fondo. Poi i profili del fattore di formazione vengono trasformati in valori di porosità usando la relazione empirica di Archie (1942):

$$F = \frac{1}{\phi^m},$$

dove ϕ è la porosità ed m è un fattore che varia da 1.3 a 2 per i sedimenti sabbiosi e da 2.5 a 5.4 per quelli argillosi (Ullman and Aller, 1982). I profili di porosità sono fittati ad un'equazione esponenziale per ottenere un valore di porosità che

può essere usato come input per il calcolo del flusso di ossigeno (Epping *et al.*, 2002).

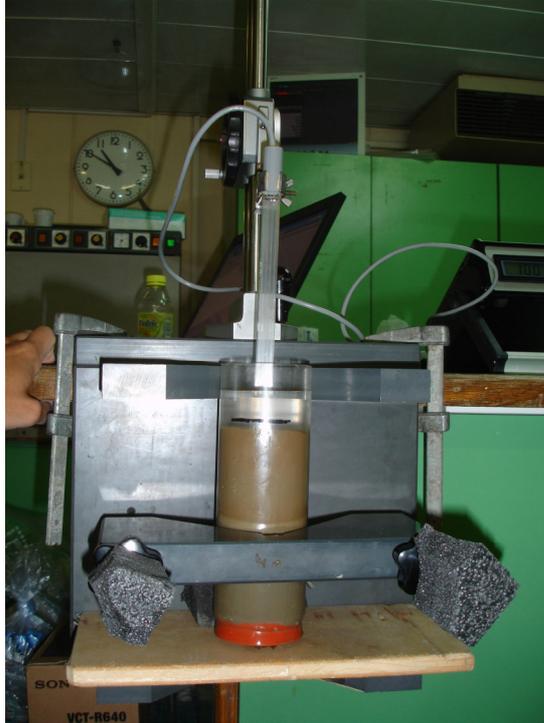


Figura 15. Sonda di resistività

Flusso di ossigeno derivato dai microprofili di ossigeno e porosità

I flussi di ossigeno sono stati determinati dai profili di ossigeno usando il software PROFILE (Berg *et al.*, 1998). Questo software calcola il tasso di consumo di ossigeno con la profondità, sovrapponendo il profilo calcolato a quello osservato avvalendosi di una matrice contenente dati di profondità, porosità (determinata dalla resistività) e concentrazione di ossigeno a quella profondità. PROFILE è usato anche per calcolare la posizione delle zone di produzione e consumo di ossigeno, la loro estensione ed i flussi risultanti tra acqua e sedimento. I coefficienti di irrigazione e bioturbazione non sono stati presi in considerazione durante questi procedimenti perché non si hanno informazioni su questi parametri. Inoltre si è considerato che sia l'ossigeno l'unico responsabile di tutta la degradazione/rimineralizzazione dalla materia organica, senza tener conto della riduzione dei nitrati, ossidi/idrossi di Mn e Fe, o solfati. Tale approccio

semplificato è stato considerato accettabile dal momento che si lavora su sedimenti ossigenati di mare profondo ed oligotrofico (Reimers *et al.*, 1986). In ogni caso l'assunzione è stata verificata mediante la misura dei profili del potenziale di redox nei sedimenti (Eh, mV).

Il flusso di ossigeno consumato è stato convertito in quantità di carbonio organico rimineralizzato sulla base del rapporto di Redfield (P/N/Corg = 1/16/106) (Redfield *et al.*, 1963). Il rapporto O₂/C pari a 138/106 è stato dedotto dall'assunzione che la composizione della materia organica segua la stechiometria di Redfield (CH₂O)₁₀₆(NH₃)₁₆H₃PO₄ e dal bilanciamento dell'equazione che rappresenta l'utilizzo dei nutrienti da parte degli organismi marini durante la sintesi e durante la seguente rimineralizzazione della materia organica (Anderson e Sarmiento, 1994).

Attività sperimentale svolta in laboratorio

Preparazione e trattamento dei campioni di sedimento

I campioni ottenuti dal sezionamento delle carote di sedimento, sono stati prima pesati e poi essiccati ad una temperatura di 60°C fino a peso costante, al fine di determinare la percentuale di umidità e calcolare successivamente la porosità (ϕ) del sedimento tramite la formula di Berner (1971):

$$\phi = \frac{V_A}{V_{tot}}$$

dove V_A è il volume dell'acqua interstiziale e V_{tot} il volume totale del campione. Indicando la porosità in questo modo però si va incontro a delle difficoltà di ordine pratico nelle misurazioni di V_A e V_{tot} . Questo problema può essere risolto ponendo:

w = frazione di acqua sul peso totale (%)

d_w = densità dell'acqua interstiziale (g cm⁻³)

ρ = densità del sedimento (approssimativamente 2.6 g cm⁻³)

Allora:

$$V_A = \frac{w}{d_w}$$

$$V_{tot} = V_a + V_s = \frac{w}{d_w} + \frac{1-w}{\rho},$$

quindi la porosità può essere così ridefinita:

$$\varphi = \frac{V_A}{V_{tot}} = \frac{w \cdot \rho}{w \cdot \rho + (1-w) \cdot d_w}.$$

Il dato così conseguito ha una diversa risoluzione verticale da quello ottenuto tramite le analisi di resistività eseguite a bordo, dando un'ulteriore informazione sui sedimenti oggetto di studio. I campioni asciugati in stufa sono stati successivamente macinati avvalendosi di un mortaio in ceramica al fine di disgregarli. Dopo questa prima macinazione grossolana sono stati prelevati all'incirca 3,5 g di ogni campione di sedimento per le analisi granulometriche e 1 g per quelle di carbonio ed azoto. La restante parte del campione è stata utilizzata per le analisi del ^{210}Po e ^{210}Pb tramite alfa e gamma spettrometria. I campioni da un grammo sono stati sottoposti ad una ulteriore macinazione tramite mortaio di agata per ottenere una polvere impalpabile adatta alle misure di carbonio ed azoto tramite gascromatografia e spettrometria di massa.

Analisi granulometriche

L'analisi granulometrica consiste in una prima separazione tra sabbie e peliti, ottenuta mettendo il campione di sedimento disaggregato in beaker e coprendolo con H_2O_2 al 30% al fine di ossidare la materia organica. Dopo quattro giorni i campioni sono pronti per il setacciamento che consiste nel filtrare il contenuto dei beaker con filtri con porosità di 63 μm , raccogliendo il filtrato in beaker come quelli usati nella fase iniziale dell'analisi, e mettendo la componente sabbiosa, rimasta intrappolata nel filtro, in contenitori ceramici. Terminato questo passaggio il materiale grossolano viene asciugato in stufa, mentre il filtrato viene fatto decantare per qualche giorno, al fine di far depositare i sedimenti sul fondo dei beaker per poi prelevarli eliminando il soprannatante. Una volta ottenute le due frazioni, si pesano per individuare le rispettive percentuali; per ognuna di queste che supera il 5% del peso totale del campione si prosegue con un'ulteriore analisi:

tramite sedigrafo per la frazione inferiore o con i setacci per la frazione superiore a 63 µm per determinarne con più precisione la granulometria.

Carbonio Organico, Carbonio Totale ed Azoto Totale

Il metodo di analisi degli isotopi stabili di C ed N in campioni solidi si basa sull'ossidazione ad alta temperatura dei composti organici ed azotati, sulla riduzione degli ossidi di azoto ad N₂, sulla separazione di CO₂ e N₂ mediante gascromatografia e la successiva determinazione dei rapporti isotopici con uno spettrometro di massa per rapporti isotopici. Recentemente, l'interfacciamento di un gascromatografo o di un Analizzatore Elementale CHN ad uno spettrometro di massa ha permesso la separazione dei prodotti molecolari di combustione e la determinazione dei rapporti isotopici direttamente on-line. Questa tecnica, detta a flusso continuo (*continuous flow*), permette la determinazione simultanea su un singolo campione di materia organica combustibile dai rapporti isotopici ¹⁵N/¹⁴N, ¹³C/¹²C così ottenuti:

$$\delta^{15}\text{N} = \frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{campione}}}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{riferimento}}}$$

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{campione}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{riferimento}}}$$

Usando uno spettrometro di massa a flusso continuo, la preparazione del campione e la successiva analisi avvengono in un flusso continuo di gas inerte (He). L'attrezzatura necessaria per l'analisi di sedimenti consiste in:

- capsule (Ø 5 mm, h 9 mm) di stagno (Sn) o argento (Ag)
- stufa per asciugare i sedimenti.
- microbilancia con sensibilità 1 µg.

Il sistema di misura a flusso continuo degli isotopi stabili di C e N è essenzialmente costituito da:

- Elemental Analyzer CHN FISON NA2000 dotato di autocampionatore,

- Spettrometro di massa a settore magnetico Finnigan MAT DELTA^{plus},
- Interfaccia CONFLO tra EA-CHN e Spettrometro di massa,
- Personal computer con software dedicato per configurazione, calibrazione, analisi, acquisizione e processing dei dati.

Prima di procedere con l'analisi vera e propria dei sedimenti i campioni vengono pesati con una microbilancia direttamente dentro alle capsule di stagno o argento utilizzate per l'analisi, vengono poi richiusi e compressi. In genere si pesa una quantità di circa 10 mg in relazione ai contenuti di C attesi. Per misurare l'abbondanza isotopica del ¹⁵N nella componente organica, non è necessario alcun trattamento preliminare, in quanto comunemente in ambiente marino non vi sono minerali di azoto che possano interferire con l'analisi (Karl *et al.*, 1991).

Per misurare i contenuti di C organico e l'abbondanza isotopica del ¹³C è necessario eliminare prima dell'analisi ogni traccia di carbonio inorganico, in quanto i carbonati sono arricchiti in ¹³C anche del 30‰ rispetto alla sostanza organica ed anche un piccolo residuo porta, pertanto, ad un grosso errore sulla misura.

In letteratura vengono riportati numerosi metodi per la decarbonatazione: tutti prevedono un trattamento con acido forte (H₃PO₄, HCl, H₂SO₂) che varia nel tipo usato, nella concentrazione, nella modalità di esposizione del campione, ed una successiva fase di eliminazione dell'acido in eccesso. Ad oggi non c'è un generale consenso su una singola metodica; in questo caso si è pesato il sedimento in una capsula di argento (Ag), si è aggiunta goccia a goccia sul campione una piccola aliquota di HCl 1,5 M e lasciato asciugare in stufa a 60°C. Si è ripetuto il trattamento più volte, fino a completa scomparsa dell'effervescenza; si è quindi fatto asciugare il campione in stufa a 60°C per eliminare tutto l'acido in eccesso per evaporazione (Nieuwenhuize *et al.*, 1994; Kennedy *et al.*, 2005).

Al momento dell'analisi, il campione viene introdotto in un reattore di ossidazione, dove avviene la combustione ad alta temperatura (1000-1050°C) in presenza di ossigeno e catalizzatori (in genere ossidi di cromo Cr₂O₃) ed in condizioni tali da ottenere una completa conversione dei composti azotati in ossidi di azoto e del carbonio in CO₂. La reazione esotermica della combustione, anche per effetto dell'ossidazione del metallo delle capsule in cui è contenuto il

campione, causa una combustione a flash portando la temperatura fino a 1600-1800°C. Segue poi il passaggio attraverso la colonna di riduzione (rame ridotto mantenuto alla temperatura di 600-650°C) che ha il duplice scopo di ridurre la miscela di ossidi ad azoto molecolare e di assorbire l'ossigeno in eccesso, e attraverso la trappola per l'eliminazione dell'acqua (magnesio perclorato – anidrone) ed eventualmente della CO₂ (calce sodata). I gas arrivano poi nella colonna gascromatografica (Porapak, 4 m) mantenuta a 40°C per separare i picchi di CO₂ e N₂. I due gas vengono quindi rilevati dallo spettrometro di massa che è in grado di determinare sia la quantità totale di azoto e carbonio presenti nel campione che il loro arricchimento isotopico. Un'analisi tipica degli isotopi di C e N inizia con il *peak center* dello spettrometro sulle masse 28, 29 e 30, per la misura del $\delta^{15}\text{N}$. Il CONFLO permette quindi una triplice iniezione di N₂ precedentemente misurato e riferito allo standard internazionale air-N₂. Viene poi attivato lo start dell'Elemental Analyzer ed un campione viene introdotto nella colonna di combustione. Dopo un certo tempo (tempo di ritenzione) il picco relativo all'azoto arriva al detector. L'acquisizione dei dati si interrompe, lo spettrometro ora si posiziona sulle masse 44, 45 e 46 e fa ripartire una nuova analisi. Non essendoci abbastanza tempo per effettuare il *peak center*, la macchina userà una coppia di valori fissi di corrente del magnete e di tensione della sorgente basandosi su una procedura di calibrazione detta *fast jumping* che dovrà essere aggiornata con frequenza giornaliera. Poiché nella sostanza organica il C è più concentrato dell'N di circa un fattore 10, verrà abilitata una diluizione del segnale della CO₂ mediante un'ulteriore iniezione di He dal CONFLO. Dopo l'arrivo del picco della CO₂ del campione, l'analisi si conclude con una triplice iniezione di CO₂ usata come gas di riferimento, anch'essa precedentemente misurata e riferita allo standard internazionale V-PDB. I dati così ottenuti vengono corretti per quella porzione di segnale isotopico non proprio del campione analizzato ma dovuto alla capsula di stagno e/o all'analisi in sé: impurità nell'elio, effetto memoria, ecc (bianchi strumentali). Iniezioni ripetute dei gas di riferimento sono uno strumento utile per monitorare la risposta strumentale dello spettrometro di massa ma non danno alcuna informazione sul funzionamento e sulla resa del processo preparativo di combustione e purificazione. Diventa quindi necessario

introdurre campioni di riferimento da laboratorio, da analizzare assieme ai campioni, che possano monitorare tutta l'analisi strumentale (Werner e Brand, 2001). Questi standard da laboratorio vanno calibrati rispetto ad uno standard certificato di riferimento, devono essere simili al materiale da analizzare come composizione chimica ed arricchimento isotopico, stabili ed isotopicamente omogenei; per campioni marini vengono usati, ad esempio, l'acetanilide, la caffeina, il peptone o un campione di sedimento, in questo caso si sono usati un composto farmaceutico (atropina, %C=70,56 - %N=4,84), un sedimento misto dell'Adriatico (IGM, %C=3,99 - %N=0,114) e una miscela di argilla e foglie di ciliegio preparata presso il Laboratorio di Isotopi Stabili della Stanford University (NIST, %C=45,43 - %N=2,81).

Analisi del ^{210}Pb via ^{210}Po mediante spettrometria alfa

Il polonio (Po) ha 25 isotopi radioattivi conosciuti, con numero di massa compreso tra 192 – 218, tra questi l'isotopo 210 ha una grande importanza nello studio dei processi ambientali in qualità di tracciante, essendo una misura indiretta del suo genitore l'isotopo 210 del piombo (^{210}Pb) (Matthews *et al.*, 2007).

La determinazione del ^{210}Pb nei sedimenti attraverso l'analisi di ^{210}Po si basa sul presupposto che i due radionuclidi si trovino in equilibrio secolare, cioè che le loro attività siano uguali, e sulla caratteristica del polonio di depositarsi spontaneamente sull'argento da soluzioni acide. Questo comportamento fa in modo che gli isotopi del polonio vengano separati selettivamente dagli altri alfa emettitori presenti in soluzione, senza che siano necessarie lunghe e complesse procedure cromatografiche.

Il metodo utilizzato (Frignani *et al.*, 1993) è una modifica di quello proposto da Flynn (1968) e consiste nella separazione del ^{210}Po dal sedimento mediante attacco acido e successiva deposizione su dischetti d'argento. L'efficienza di estrazione e deposizione viene valutata tramite l'aggiunta di uno standard interno (^{209}Po) in quantità nota.

Il procedimento seguito si può schematizzare in questi punti:

- aggiungere a circa 3 g di sedimento, precedentemente seccato a 60°C e disaggregato, un volume di HNO_3 8N, corrispondente a circa 8 volte il peso del

campione, in tubi da centrifuga di vetro Pyrex® da 100 ml; fare attenzione che la reazione sia lenta perché la schiuma prodotta dalla decomposizione dei carbonati non trabocchi;

- aggiungere circa 0,5 ml di HNO₃ 3N contenente lo standard interno ²⁰⁹Po ad attività nota, equivalente a circa 0,6 Bq;
- scaldare ad una temperatura di circa 110°C per un'ora avvalendosi di una piastra forata riscaldante;
- far raffreddare ed aggiungere 5 ml di H₂O₂ al 30% e 5 ml di acqua distillata allo scopo di completare l'ossidazione della materia organica. Scaldare di nuovo per 30', quindi raffreddare e centrifugare per 10' a 2500 rpm;
- versare il soprannatante in un beaker alto da 250 ml e far evaporare a 85°C;
- procedere con una seconda estrazione trattando nuovamente il sedimento con HNO₃ 8N; scaldare per un'ora, raffreddare e centrifugare;
- aggiungere il soprannatante nel beaker di raccolta degli estratti, gettare il residuo di sedimento e lavare i provettoni;
- portare quasi a secco le soluzioni ed aggiungere a più riprese piccole quantità di HCl concentrato per residuo eliminare l'HNO₃, continuando fino alla definitiva scomparsa dei fumi rossi;
- aggiungere 60 ml di HCl 1,5 N per sciogliere il residuo;
- porre il beaker sulla piastra riscaldante ed aggiungere acido ascorbico in piccole quantità fino a che la soluzione, inizialmente gialla, non diventi incolore per la riduzione del ferro;
- deporre sul fondo del beaker un dischetto d'argento di circa 2 cm di diametro precedentemente numerato, coprire con parafilm e prestare attenzione che la faccia numerata del dischetto sia rivolta verso il basso;
- lasciare a temperatura ambiente in un oscillatore per una notte;
- estrarre i dischetti e sciacquarli in acqua distillata.

A questo punto le sorgenti sono pronte per essere contate. Tutto il procedimento, eccetto le due serie di centrifugazioni, durante le quali i provettoni vengono chiusi con tappi di plastica a pressione, viene eseguito sotto una cappa aspirante.

La misura delle emissioni alfa del ²¹⁰Po e ²⁰⁹Po depositati sui dischetti d'argento viene eseguita tramite rivelatori al silicio a barriera superficiale Silena con

spessore sensibile 100 μm , area sensibile 450 mm^2 , risoluzione a 5.846 MeV (FWHM) da 21.0 a 23.1 keV e tensione operativa da 50 a 94 V. I rivelatori sono alloggiati in camere a vuoto Silena Mod. 7937 e collegati ad un analizzatore multicanale Silena Nim 79. La necessità di operare sottovuoto deriva dal fatto che le particelle alfa hanno una scarsa capacità di penetrazione e di conseguenza anche poche molecole d'aria possono causare un'alterazione dello spettro. Lo spettro risultante dall'analisi mostra due picchi: uno, generalmente più alto, associato allo standard interno, il ^{209}Po ; l'altro al ^{210}Po . Per minimizzare gli errori di lettura, i dischetti dovrebbero essere sottoposti a conteggio per un tempo sufficiente alla registrazione di almeno 1000 conteggi. Attualmente si utilizza una durata standard di conteggio di 48 ore. I dati di partenza per il calcolo delle attività sono il numero di conteggi registrati dall'analizzatore multicanale nei picchi del ^{209}Po e del ^{210}Po . L'analizzatore converte ogni impulso proveniente dal rivelatore in un numero proporzionale alla sua ampiezza e lo memorizza nel canale corrispondente. Il ^{209}Po e il ^{210}Po presentano rispettivamente un picco a 5114 KeV e a 5305 KeV. L'analizzatore fornisce l'integrale di ogni picco, cioè il numero totale di conteggi presenti nei canali da esso occupati, e la loro area, cioè l'integrale meno il livello di fondo prodotto dal sistema elettronico. Gli integrali divisi per il tempo di conteggio danno i cpm, cioè i conteggi per minuto relativi ai due picchi:

$$\text{cpm (picco)} = \text{integrale/tempo} \pm \sqrt{\text{integrale/tempo}},$$

dove il secondo termine a destra rappresenta l'errore statistico di conteggio.

L'attività del ^{210}Po in dpm/g (decadimenti per minuto), nota quella dello standard interno, è calcolata tramite la formula:

$$\text{cpm} (^{210}\text{Po}) : \text{cpm} (^{209}\text{Po}) = \text{dpm} (^{210}\text{Po}) : \text{dpm} (^{209}\text{Po})$$

$$\text{dpm/g} (^{210}\text{Po}) = \text{cpm} (^{210}\text{Po}) * \text{dpm} (^{209}\text{Po}) / (\text{g} * \text{cpm} (^{209}\text{Po})),$$

dove g sono i grammi di sedimento usati per l'analisi. La conversione in Bq kg^{-1} comporta una moltiplicazione per 1000/60 del risultato in dpm/g. Dato che la data di inizio conteggio può seguire anche di parecchi giorni quella di estrazione, è necessario correggere per il decadimento i valori in cpm sia del ^{209}Po sia del ^{210}Po .

Analisi del ^{210}Pb mediante spettrometria gamma

I processi di decadimento alfa e beta in alcuni casi generano nuclei che si trovano in uno stato eccitato, la successiva transizione al livello energetico fondamentale avviene tramite emissione di radiazioni elettromagnetiche denominate *radiazioni gamma*. Queste radiazioni hanno energia variabile da 5.90 keV a 7117 keV (Debertin *et al.*, 1999). Alcuni radioisotopi possono emettere radiazioni gamma con più di una energia caratteristica: si definisce “*branching ratio*” la percentuale di atomi del radioisotopo che decade emettendo una particolare energia (Knoll, 1979). Le radiazioni gamma interagiscono con la materia producendo elettroni veloci secondo tre principali processi (Knoll, 1979): l'effetto fotoelettrico, l'effetto Compton e la creazione di coppie.

Nell'*effetto fotoelettrico* il fotone incidente su un atomo estrae un elettrone e questo acquisisce tutta l'energia del fotone meno quella richiesta per l'estrazione.

Nell'*effetto Compton* il fotone incidente trasferisce solo una parte della sua energia all'elettrone estratto e quindi prosegue, con un'energia ridotta, lungo una direzione che forma un angolo θ con quella di incidenza. In seguito il fotone può dare altre collisioni Compton oppure effetto fotoelettrico. Queste ulteriori interazioni generano, in uno spettro gamma, una particolare distribuzione definita “*spalla Compton*” che si manifesta con un innalzamento del fondo nella regione a sinistra dei picchi.

Nella *creazione di coppie* l'energia del fotone è completamente utilizzata per la formazione di un elettrone e di un positrone, quest'ultimo si annichila con un elettrone vagante creando un nuovo fotone.

Per ogni materiale la probabilità che si verifichino questi tre effetti dipende dall'energia della radiazione gamma. Nei materiali con numero atomico elevato le collisioni fotoelettriche avvengono prevalentemente alle basse energie, mentre la creazione di coppie è importante alle alte energie; le collisioni Compton predominano nel campo intermedio (Ivanovich e Harmon, 1982).

La rivelazione delle radiazioni gamma avviene misurando le ionizzazioni indotte nel mezzo rivelatore dal raggio incidente e dagli elettroni da esso direttamente liberati (ionizzazioni primarie e secondarie) (Debertin *et al.*, 1999).

Nei rivelatori a semiconduttori un cristallo di germanio è sottoposto ad una differenza di potenziale. Le cariche prodotte nel cristallo delle radiazioni gamma vengono trasferite dal campo elettrico verso l'elettrodo di segno opposto e generano un impulso di corrente di ampiezza proporzionale all'energia del fotone. Per eseguire misure di spettrometria gamma il sistema elettronico di conteggio deve comprendere un *analizzatore multicanale* (MCA), cioè uno strumento in grado di classificare gli impulsi forniti dal rivelatore sotto la forma di uno spettro. Ogni impulso viene quindi convertito in un numero proporzionale alla sua ampiezza dal *convertitore analogico digitale* (ADC) e indirizzato alla memoria dati che è suddivisa per canali: all'ampiezza dell'impulso è abbinato un preciso canale (Frignani *et al.*, 1991). I requisiti di un rivelatore sono espressi in termini di risoluzione ed efficienza. La *risoluzione* in energia è la capacità di un rivelatore di distinguere righe spettrali e si misura come ampiezza del picco a metà ampiezza (Full Width at Half Maximum, FWHM). In teoria i picchi dovrebbero avere una larghezza a metà altezza di 5 o 6 canali per energie superiori ad 1 MeV e di circa 3 canali a 100 keV. L'*efficienza* di un rivelatore è data dalla percentuale delle radiazioni che esso è in grado di contare rispetto a quelle effettivamente emesse dalla sorgente. I raggi gamma, essendo radiazioni prive di carica, vengono rivelati solo quando producono interazioni significative nel detector (Knoll, 1979). La probabilità che una interazione avvenga dipende dalle caratteristiche del mezzo rivelatore e dall'energia dei raggi gamma. L'efficienza diminuisce con l'aumentare dell'energia dei raggi gamma perché alle alte energie la radiazioni gamma sono in grado di percorrere distanze più lunghe senza dare interazioni significative. Tramite la calibrazione in energia dello strumento si ottiene uno spettro tale che ad ogni canale corrisponde un'energia di emissione. Nella memoria dell'analizzatore l'asse x rappresenta i canali, l'asse y il numero di conteggi; perché si possano identificare i vari picchi dello spettro è necessario poter passare dalla visione dello spettro in canali a quella in energia. La calibrazione viene eseguita a tal fine misurando una sorgente standard di radiazioni gamma ad energia nota (Debertin *et al.*, 1999).

Le misure di attività del ^{210}Pb ($E_\gamma = 46,5 \text{ keV}$; $t_{1/2} = 22,3 \text{ anni}$), del ^{137}Cs ($E_\gamma = 661,7 \text{ keV}$; $t_{1/2} = 30,7 \text{ anni}$) sono state eseguite mediante uno spettrometro gamma

dotato di rivelatore al germanio intrinseco (HPGe) collegato ad un analizzatore multicanale (Figura 16). Il ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1600$ anni) è stato misurato attraverso un suo prodotto di decadimento a breve vita, il ^{214}Pb ($E_{\gamma} = 295.2$ e 351.9 keV; $t_{1/2} = 26,8$ min). Il rivelatore, di tipo-n con configurazione coassiale, ha le seguenti dimensioni : diametro 54 mm, altezza 48,5 mm e volume 109 cm^3 . La risoluzione in energia del sistema (FWHM) è di 1,9 keV a 1,33 MeV (Co-60) con un'efficienza del 22,6 %. Il rivelatore è posto in un pozzetto rivestito da uno strato di 10 cm di piombo e ricoperto nella parte interna da una superficie di cadmio e rame. Il sistema è connesso ad un software (Silena Gamma Plus) dedicato all'acquisizione e all'analisi dei dati (Figura 16).



Figura 16. Spettrometro gamma HPGe: dewar per l'azoto liquido, pozzetto di schermaggio dal fondo esterno di radiazione. All'interno del pozzetto è presente l'end-cap del rivelatore.

Le analisi prevedono che i campioni vengano preparati in maniera piuttosto semplice: seccati a 60°C , disaggregati e sigillati, per almeno tre settimane, in geometria standard (capsule Petri da 50 ml) per ristabilire l'equilibrio secolare tra il ^{226}Ra e i suoi prodotti di decadimento a breve vita (^{214}Bi e ^{214}Pb). Solitamente ogni campione viene contato per 2-3 giorni in modo da minimizzare l'errore sulla misura. I vantaggi di questo tipo di analisi sono di poter analizzare più radionuclidi simultaneamente, di non essere distruttiva e di non dover trattare i campioni prima dell'analisi, ma alle basse energie di emissione come quella del Pb-210, la probabilità di auto assorbimento è molto alta.

Per la calibrazione in energia dello strumento ci si è avvalsi di 3 sorgenti puntiformi utilizzando come riferimento i 3 picchi dell' ^{152}Eu (con energie a 121.784 keV, 344.282 keV e 1408.010 keV), e i picchi del ^{137}Cs e dell' ^{241}Am rispettivamente a 661.660 keV e 59.537 keV, al fine di discriminare tutte le energie del range di lavoro.

Il sistema è stato calibrato in efficienza con un materiale della International Atomic Energy Agency (IAEA) (Reference Material for gamma-ray spectrometric analysis of geological materials, IAEA/ RGU-1), con attività certificate per gli isotopi appartenenti alla catena di decadimento dell' ^{238}U , che si trovano in equilibrio secolare (Figura 17).

Per ottenere il fattore di correzione per l'autoassorbimento è stata quindi confrontata l'attività di una sorgente standard di Pb-210 posta sopra ciascun campione e sul materiale RGU-1, con quella misurata sopra un bianco (Cutshall *et al.*, 1983).

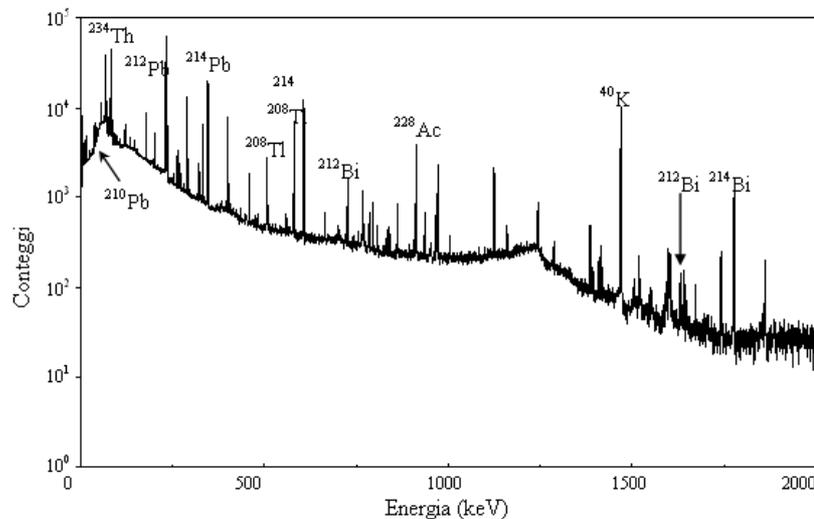


Figura 17. Spettro di emissione gamma dei radionuclidi appartenenti alle serie naturali dell' ^{238}U e del ^{232}Th .

Il controllo di qualità della metodica di analisi è stato effettuato con un materiale di riferimento del Canada Centre for Mineral and Energy Technology (Reference Uranium-Thorium Ore, DL-1A) (

Tabella 1).

Tabella 1. Attività certificate e misurate nel materiale di riferimento DL-1A.

Radionuclide	U.M.	$t_{1/2}$	Energia (keV)	Attività certificata	Attività misurata
Pb-210	Bq/kg	22,3 a	46.5	1400 ± 20	1300 ± 30
Ra-226	Bq/kg	1600 a	295 (^{214}Pb) 351 (^{214}Pb)	1400 ± 40	1300 ± 20

Calcolo della velocità di sedimentazione e del tasso di accumulo dei sedimenti

Lo studio quantitativo della sedimentazione di un ambiente marino si basa sull'utilizzo di modelli matematici che ricorrono a delle assunzioni per ridurre il numero di variabili ambientali in gioco. Queste condizioni sono:

- L'accumulo del materiale deve essere ordinato nel tempo (Robbins, 1978): i sedimenti non devono variare la loro posizione nella colonna sedimentaria rispetto all'originale ordine di deposizione a causa di risospensione, mescolamento, bioturbazione etc.,
- Assenza di mobilità post – deposizionale del radionuclide ad opera di diffusione molecolare, *mixing*, etc: la colonna sedimentaria deve essere considerata un sistema chiuso rispetto ai sedimenti stessi e al tracciante associato.

Tre modelli di calcolo si basano su queste assunzioni: CF – CS Constan Fux – Constant Sedimentation, CRS Constant Rate of Supply, CIC Costant Initial Concentration.

Il modello utilizzato in questo lavoro è il CF – CS che rappresenta l'approccio più semplice per l'interpretazione dei profili di attività del ^{210}Pb . Si sviluppa sull'ipotesi che sia il flusso di ^{210}Pb in eccesso sia il tasso di accumulo delle particelle (M.A.R.) siano costanti nel tempo e di conseguenza anche il rapporto tra i due flussi rimanga costante nel tempo. Inoltre si avvale di altre due assunzioni:

- Il tasso di accumulo dei sedimenti è costante lungo tutta la carota,

- Il coefficiente di mescolamento è trascurabile al di sotto dello strato mescolato superficiale di sedimenti (SML -Superficial Mixed Layer) quando presente.

Quindi, conoscendo l'attività all'interfaccia acqua/sedimento (A_0), è possibile determinare l'età (t_z) di qualsiasi livello sedimentario z del quale si conosca l'attività (A_z) applicando la legge del decadimento radioattivo:

$$A_z = A_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

da cui si ricava:

$$t_z = -\frac{\ln(A_z/A_0)}{\lambda}$$

dove λ è la costante di decadimento.

I processi dominanti che influenzano la distribuzione verticale del piombo nei sedimenti sono: l'accumulo dei sedimenti, il mescolamento fisico o biologico del sedimento ed il decadimento radioattivo del piombo in eccesso. Questi processi sono rappresentati dall'equazione di Goldberg e Koide (1962):

$$\frac{\delta A}{\delta t} = D_b \cdot \frac{\delta^2 A}{\delta z^2} - \omega \cdot \frac{\delta A}{\delta z} - \lambda A$$

dove A è l'attività del ^{210}Pb in eccesso (Bq kg^{-1}), t è il tempo (anni), D_b è il coefficiente di bioturbazione ($\text{cm}^2 \text{y}^{-1}$), z è la profondità dei sedimenti (cm), ω è la velocità di sedimentazione (cm y^{-1}). Generalmente si considera lo stato stazionario ($\delta A/\delta t = 0$) e quindi si pone uguale a zero la precedente equazione:

$$D_b \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} - \omega \frac{\partial A}{\partial z} - \lambda A = 0$$

Assumendo che il mescolamento sia trascurabile, la formula ha come risultato:

$$D_b = 0 \rightarrow A = A_0 e^{-\frac{\lambda}{\omega} z}$$

e risolvendo per ω :

$$\omega = -\frac{\lambda}{\frac{\ln \frac{A_0}{A}}{z}} \quad \text{dove} \quad \frac{\ln \frac{A_0}{A}}{z} = m_1$$

con m_1 che rappresenta la pendenza della retta del best fitting:

$$\omega = -\frac{\lambda}{m_1}.$$

Nota la costante di decadimento del ^{210}Pb ($\lambda=0.0311 \text{ y}^{-1}$) e calcolando il coefficiente angolare (m_2) della retta di regressione lineare che si ottiene plottando il logaritmo naturale dell'attività del ^{210}Pb in eccesso in funzione della profondità, espressa in g cm^{-2} , è possibile determinare il tasso di accumulo nei sedimenti (M.A.R. – Mass Accumulation Rate – , $\text{g m}^{-2} \text{ y}^{-1}$) tramite la formula:

$$MAR = -\frac{\lambda}{m_2}$$

Per esprimere la profondità di massa ($z = \text{g cm}^{-2}$) si calcola la sommatoria dello spessore di ogni fetta (s) moltiplicato per la sua densità apparente (*dry bulk density*) ρ_a :

$$Z_n = S_1 \rho_{a1} + S_2 \rho_{a2} + \dots S_n \rho_{an}$$

Calcolo dei flussi di carbonio organico

Determinate la velocità di sedimentazione ed il tasso di accumulo è possibile calcolare i flussi di carbonio organico nei sedimenti. Il flusso di seppellimento del carbonio organico, cioè la quantità di carbonio organico che sopravvive alla mineralizzazione ossica e si accumula nei sedimenti, è dato dalla relazione:

$$F_{\text{sepp}} = \text{M.A.R.} * \% C_{\text{org_bottom core}}$$

dove il contenuto di carbonio organico è quello misurato alla profondità in cui esso raggiunge un valore pressoché costante, cioè laddove tutto il materiale labile è stato degradato ed è rimasta solo la componente più refrattaria del C organico.

Il flusso all'interfaccia acqua/sedimento è stato poi calcolato sommando il flusso di seppellimento F_{sepp} al flusso di mineralizzazione F_{min} , calcolato dal consumo dell' O_2 :

$$F_{\text{interfaccia}} = F_{\text{sepp}} + F_{\text{min}}$$

Modello di calcolo della frazione marina e terrestre nei sedimenti dell'Adriatico Meridionale

Tesi *et al.* (2007) hanno elaborato un modello di mescolamento a 4 componenti in grado di discriminare l'origine della sostanza organica nei sedimenti dell'Adriatico centro-settentrionale basato sul contenuto di lignina, il rapporto C/N e il valore $\delta^{13}\text{C}$. Due sorgenti di carbonio organico erano alloctone, di origine

terrestre (OC derivata da suoli o frammenti di piante vascolari), e 2 autoctone, da fitoplacton marino o estuarino.

Avendo prelevato i campioni in un'area di scarpata continentale si è semplificato il modello riducendolo a due membri: frazione marina e frazione derivata da suoli, supponendo cioè che gli apporti di materia organica abbiano unicamente origine marina o terrestre. Il modello di mescolamento a 2 componenti è basato su un sistema di equazioni lineari del tipo:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{campione}} = (f_{\text{T}} \times \delta^{13}\text{C}_{\text{T}}) + (f_{\text{M}} \times \delta^{13}\text{C}_{\text{M}})$$

$$1 = f_{\text{T}} + f_{\text{M}}$$

Dove il valore di $\delta^{13}\text{C}$ del campione ($\delta^{13}\text{C}_{\text{campione}}$) si ottiene sommando la frazione di OC di origine terrestre (f_{T}) per il valore di $\delta^{13}\text{C}$ dell'*end-member* terrestre ($\delta^{13}\text{C}_{\text{T}}$) e la frazione di OC di origine marina (f_{M}) per il valore di $\delta^{13}\text{C}$ dell'*end-member* marino ($\delta^{13}\text{C}_{\text{M}}$). Per i nostri calcoli sono stati utilizzati i valori di riferimento di -25.83‰ per il $\delta^{13}\text{C}_{\text{T}}$ e di -20.4‰ per il $\delta^{13}\text{C}_{\text{M}}$, come suggerito da Tesi *et al.* (2007).

RISULTATI

I sedimenti, prelevati tramite box – corer lungo un transetto batimetrico da 200 a 1000 m, sono generalmente composti da fango di colore beige con striature grigiastre in alcuni campioni (foto box – core). Le stazioni sono state contrassegnate dalle sigle BC 2, BC 3, BC 4, BC 5 e BC 6, dove la prima corrisponde alla profondità di 200 m, la seconda a quella di 400 m, la terza a 600 m, la quarta a 800 m e la quinta a 1000 m.

Granulometria

I dati di granulometria mostrano i contenuti, in termini percentuali, di sabbia e pelite nei sedimenti delle diverse stazioni (Figura 18). Nella carota BC 2, quella prelevata nella stazione più superficiale, è evidente un maggior contenuto in materiale grossolano: in media l'82%. In particolare nella fetta 0 – 1 cm si ha l'87.98% di sabbia e in quella 3.5 – 4 cm il 74.18% e in quella 8 – 10 il 70%. Nelle stazioni successive si ha una progressiva diminuzione del contenuto di sabbia, la stazione BC 3 mostra un contenuto medio del 23% in sabbia, la BC 4 un 4% e la BC 5 l'1%. Nella BC 6 si riscontra un aumento nel contenuto di sabbia in superficie e sul fondo della carota con valori che arrivano fino al 40% circa, mentre nella parte centrale la granulometria è più fine.

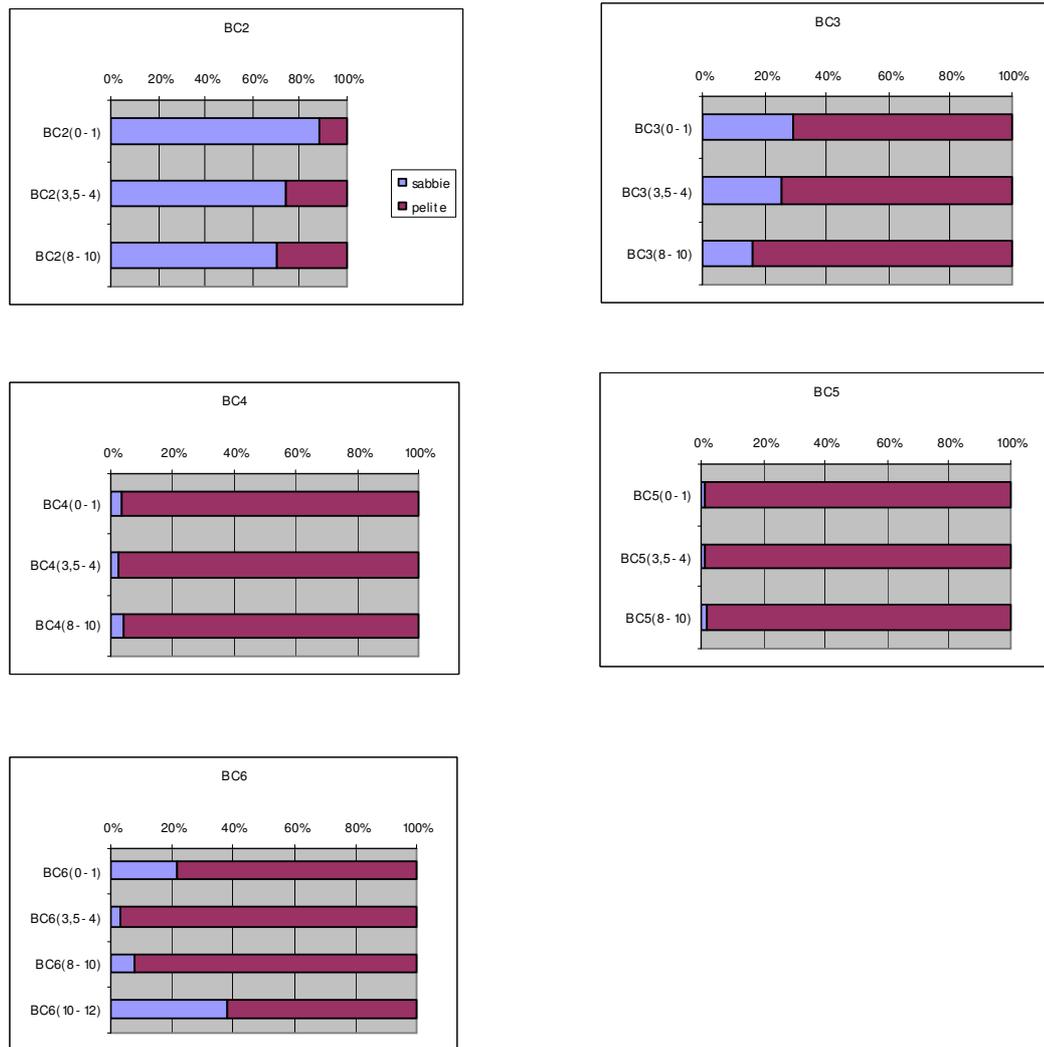


Figura 18. Granulometria

Profili di porosità

I profili di porosità, ottenuti come funzione del contenuto in acqua, hanno andamenti simili nelle cinque stazioni: valori maggiori in superficie e più bassi in profondità nelle carote, compresi tra 0.50 e 0.85 (Figura 19). I valori medi sono simili per quattro stazioni: 0.70, 0.72, 0.73 e 0.71 rispettivamente per le carote BC 3, BC 4, BC 5 e BC 6; mentre la carota BC 2 e la parte bassa della carota BC 6 mostrano un valore medio più basso imputabile, come dimostrato dalle analisi granulometriche, al contenuto più elevato in materiale sabbioso del sedimento.

I profili derivati dalle misure di resistività sono simili ai precedenti (Figura 20), ma forniscono una risoluzione maggiore vicino all'interfaccia, mostrando valori compresi tra 0.44 e 0.94; anche i valori medi sono situati all'interno di un range

piuttosto ristretto assumendo valori di 0.76, 0.81, 0.80, 0.73 osservati rispettivamente nelle carote BC 3, BC 4, BC 5 e BC 6. La stazione BC 2 mostra, invece, un valore medio basso (0.51), dando un'ulteriore conferma di quanto detto in precedenza. Infatti, nella formula che permette di calcolare la porosità a partire dal fattore di formazione ($F = 1/\varphi^m$), si è posto $m = 2$ e non 3 proprio a causa del maggior contenuto in sabbia di questo campione.

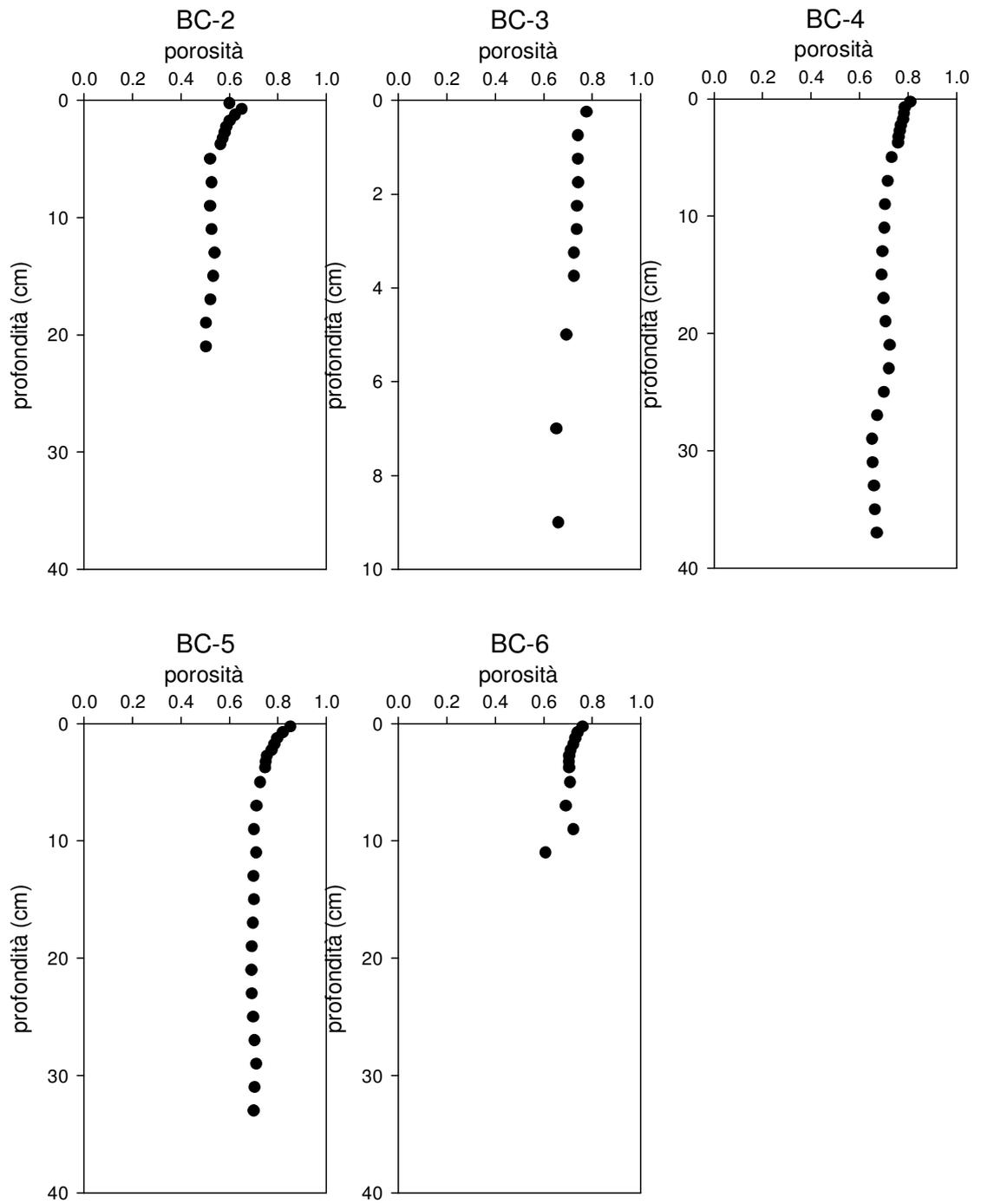


Figura 19. Profili di porosità

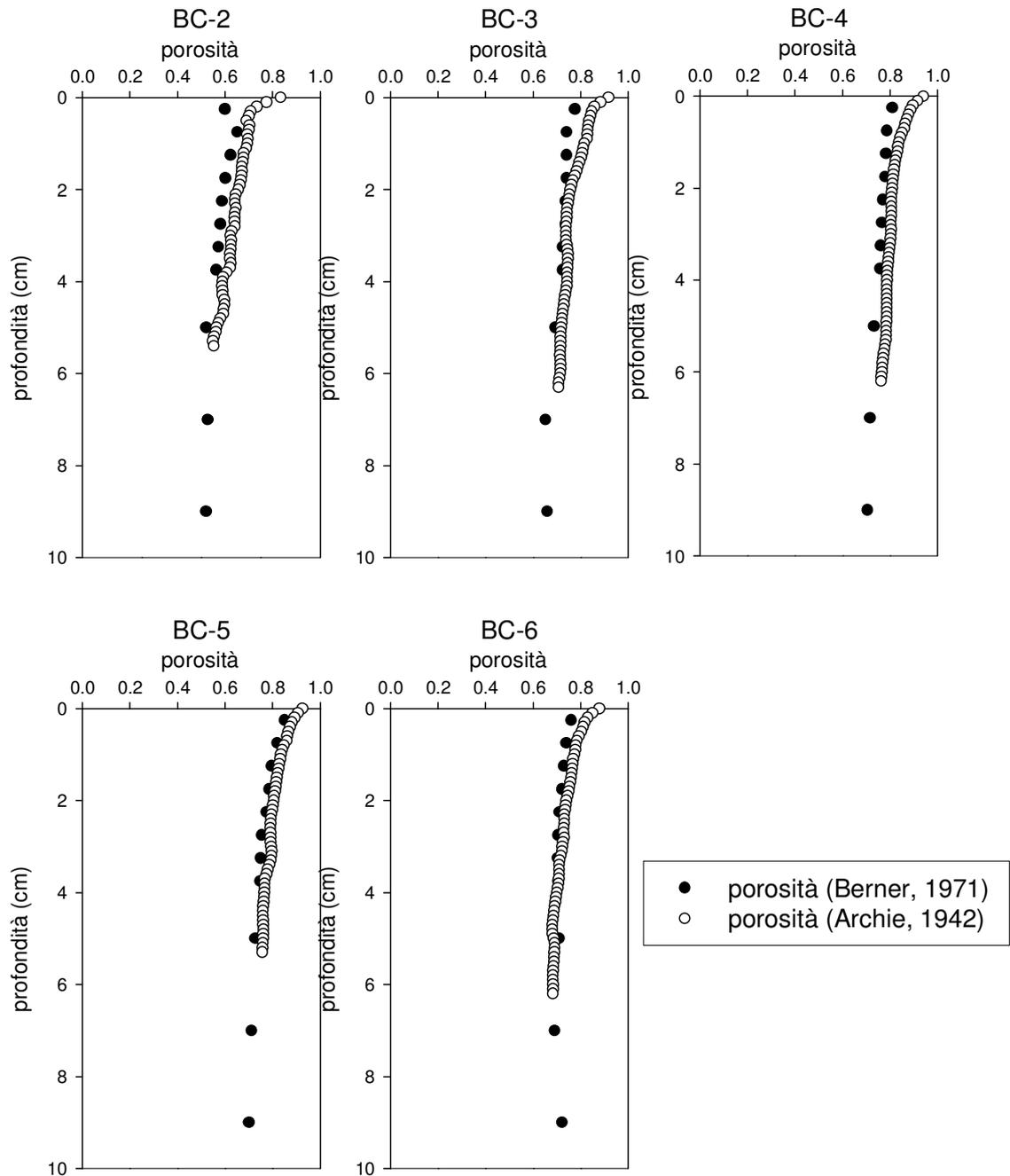


Figura 20. Confronto tra le diverse misure di porosità

Profili del potenziale di ossidoriduzione

Si possono definire tre range di interesse in cui il potenziale di ossidoriduzione (Eh) assume dei valori raggruppati indicato di seguito. Ad ogni range corrisponde un particolare stato dei sedimenti dipendente dalla quantità di ossigeno in essi presente, sia esso presente come O₂ che come ossido:

- stato anossico, sedimenti privi di ossigeno con $Eh < 0$;
- stato sub – ossico, sedimenti poveri in ossigeno con $0 < Eh < 100$, anche in questo caso non vi è disponibilità di O_2 , ed il valore di Eh è determinato dalla presenza di nitrati, ossidi e idrossidi di Mn e Fe e solfati;
- stato ossico, sedimenti ricchi in ossigeno con $Eh > 100$ mV.

Il profilo del potenziale redox mostra un andamento decrescente in tutte le carote, con valori elevati nei sedimenti superficiali ricchi in ossigeno, e valori più bassi con la profondità, arrivando in alcuni casi in situazioni anossiche con valori negativi di Eh (Figura 21).

La carota BC 2 mostra un profilo decrescente: i valori più elevati di Eh si riscontrano nei primi centimetri del campione, a circa 10 cm si raggiungono condizioni sub – ossiche fino a toccare valori leggermente negativi a 13 cm e a 14 cm per poi aumentare e tornare a valori superiori a 100 mV.

Le carote BC 3, BC 4 e BC 5 presentano valori costanti intorno al rispettivo valore medio 191 mV, 215 mV, 213 mV e tutte si trovano in condizioni ossiche. Nella BC 3 il valore più basso è di 128 mV ad 11 cm, nella BC 4 è di 191 mV a 15 cm e nella BC 5 è di 153 mV a 8 cm.

La carota BC 6 presenta un profilo anomalo leggermente crescente con la profondità, raggiungendo il valore massimo di 270 mV a 7 cm di profondità.

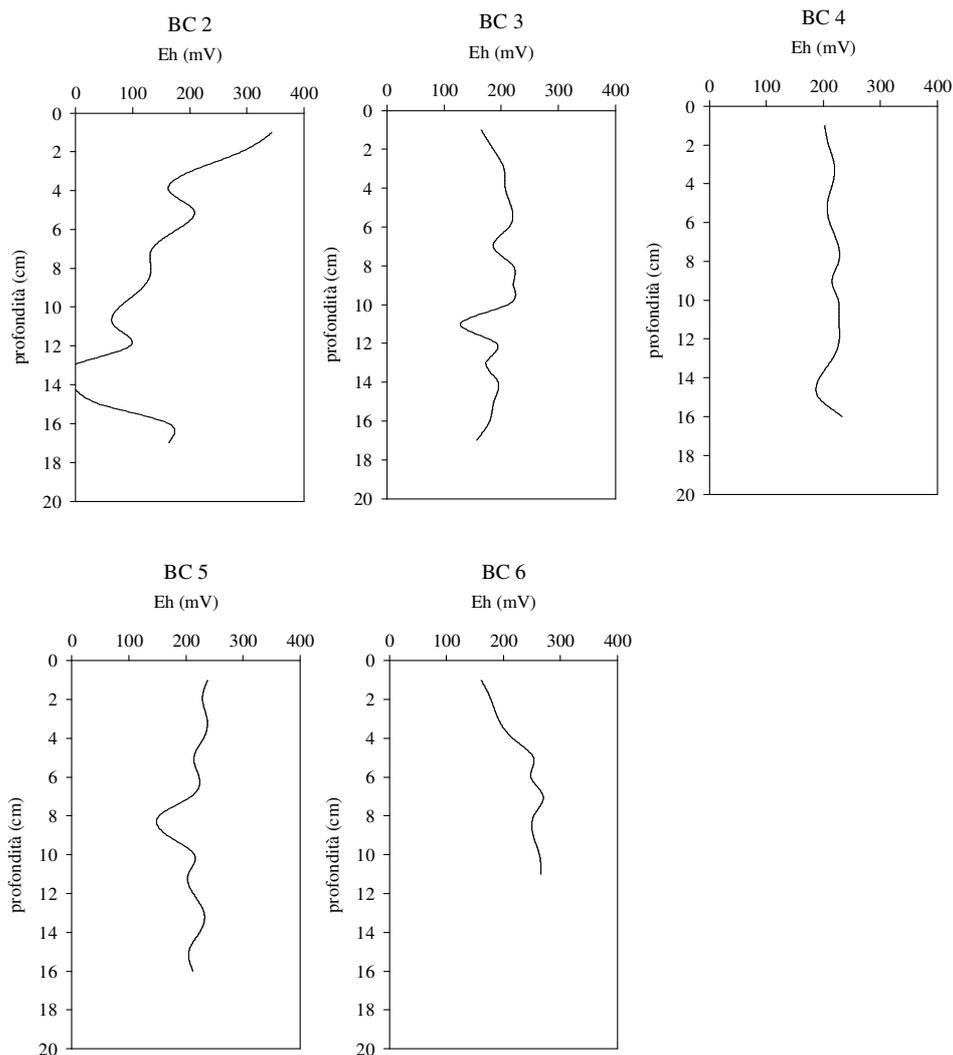


Figura 21. Profili del potenziale di ossidoriduzione

Microprofili di O₂

I microprofili di ossigeno, riportati in Figura 22, sono il risultato di più repliche (fino a 7) effettuate per ogni stazione. In generale la penetrazione dell'ossigeno nei sedimenti aumenta con la profondità: da 2 cm nella stazione più costiera a > 4 cm nelle stazioni più al largo. La presenza di ossigeno oltre i 4 cm di profondità conferma la bontà del modello utilizzato per il calcolo dei tassi di mineralizzazione della sostanza organica e cioè che, in questa area, la degradazione della sostanza organica è fondamentalmente governata dalla mineralizzazione ossica.

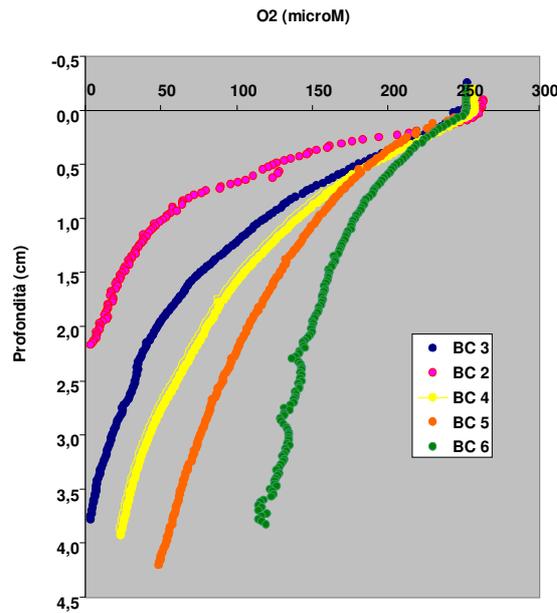


Figura 22. Microprofili di ossigeno nelle cinque stazioni.

Carbonio Organico e $\delta^{13}\text{C}$

Il contenuto di carbonio organico è piuttosto basso e varia da 0.20% a 0.64%. I valori medi sono abbastanza simili tra le quattro stazioni evidenziate in precedenza: 0.35%, 0.40%, 0.43%, 0.33%; mentre è più basso per la stazione BC 2 dove il valore medio è di 0.26%, sempre dovuto al maggiore contenuto in materiale grossolano del sedimento di questa stazione.

In genere, il contenuto di carbonio organico tende a diminuire con l'aumentare della profondità anche se sono presenti alcune deviazioni a questo andamento generale (Figura 23). Nella carota BC 2 il valore superficiale è piuttosto basso, a 13 cm di profondità, si osserva un picco relativo del contenuto in carbonio organico, pari a 0.36%.

La carota BC 3 mostra valori maggiori e piuttosto costanti (valore medio, 0.44%) nella parte più superficiale (0-4 cm). Sotto questo livello i contenuti di carbonio organico progressivamente diminuiscono fino ad un valore di circa 0.24% raggiunto a circa 8 cm di profondità.

La carota BC 4 presenta analogie con la BC 3, con un livello superficiale di circa 5 cm di spessore caratterizzato da contenuti di carbonio organico maggiori (in media, 0.51%), seguiti da una rapida diminuzione verso il basso fino ad un valore

abbastanza costante di 0.33% raggiunto a 7 cm di profondità. In questo caso, però, lo strato più superficiale può essere ulteriormente suddiviso in un livello da 0 a 1.5 cm con un valore medio di 0.48%, ed un livello 1.5-4 cm caratterizzato da valori di carbonio organico leggermente superiori (0.53%). La carota BC 5 mostra complessivamente un andamento ideale con valori elevati in superficie e che diminuiscono progressivamente con la profondità; costituiscono un'eccezione i due picchi a 4 e 17 cm che rivelano un contenuto percentuale di carbonio organico maggiore di quello dei livelli precedenti, precisamente di 0.55% e di 0.37%.

Nella carota BC 6, il valore più elevato (0.46%) è stato misurato nel livello 1.5-2 cm. I contenuti di carbonio organico diminuiscono poi fino ad un valore medio di 0.23% nei sedimenti più profondi di 3.5 cm.

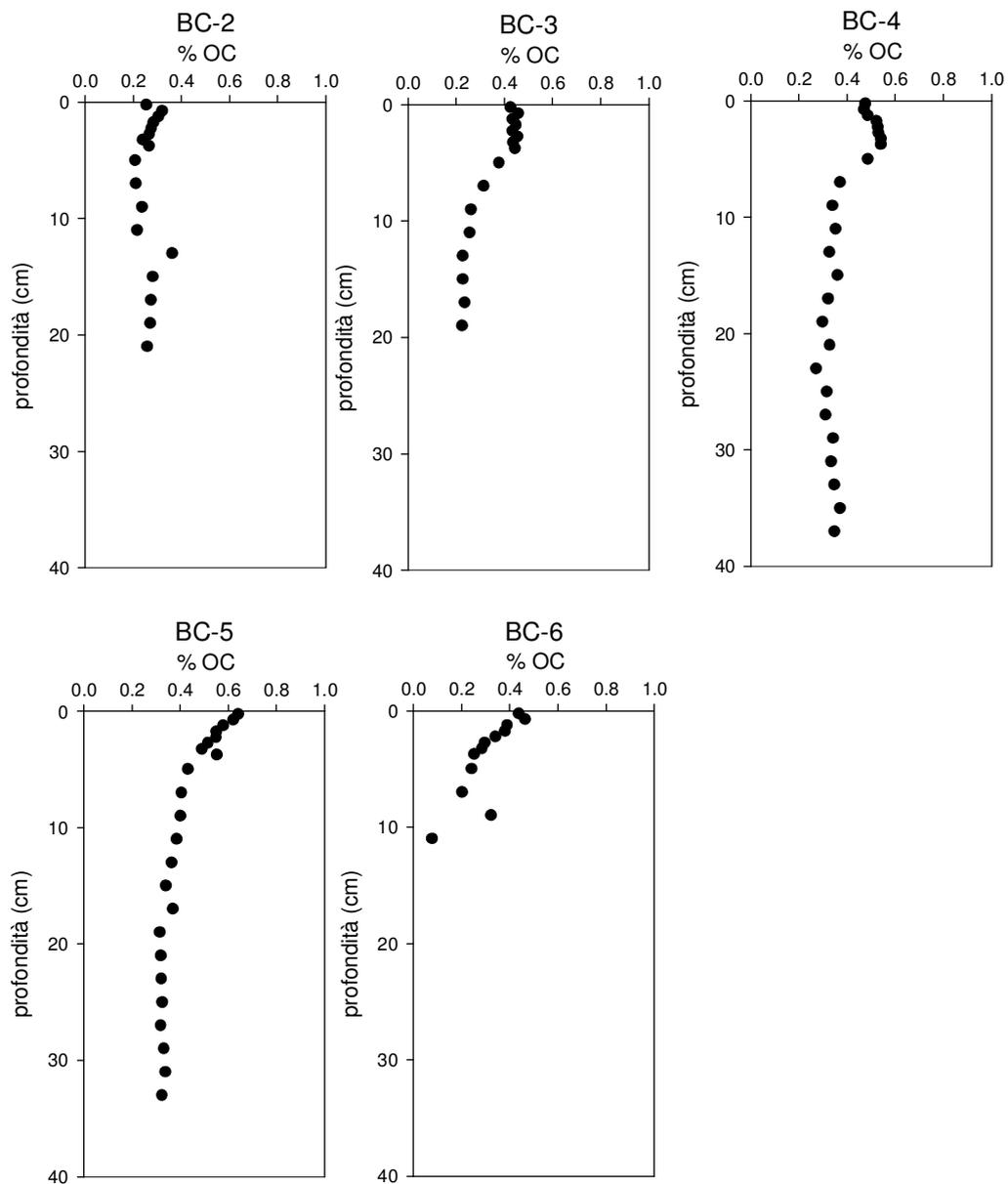


Figura 23. Distribuzione verticale del Carbonio organico

I valori di $\delta^{13}\text{C}$ si situano all'interno di un range relativamente ristretto che va da -23.29‰ a -21.02‰: il valore minimo è raggiunto nella carota BC 6, quello massimo nella BC 2. Anche i valori medi di ogni singola carota si dispongono in un range abbastanza limitato, che dal campione più costiero a quello più al largo valgono -21.87‰, -22.07‰, -21.76‰, -21.65‰, -22.38‰. Non vi sono evidenti variazioni con la profondità, ad eccezione delle carote BC4 e BC6, dove i valori di $\delta^{13}\text{C}$ diminuiscono leggermente con la profondità (Figura 24).

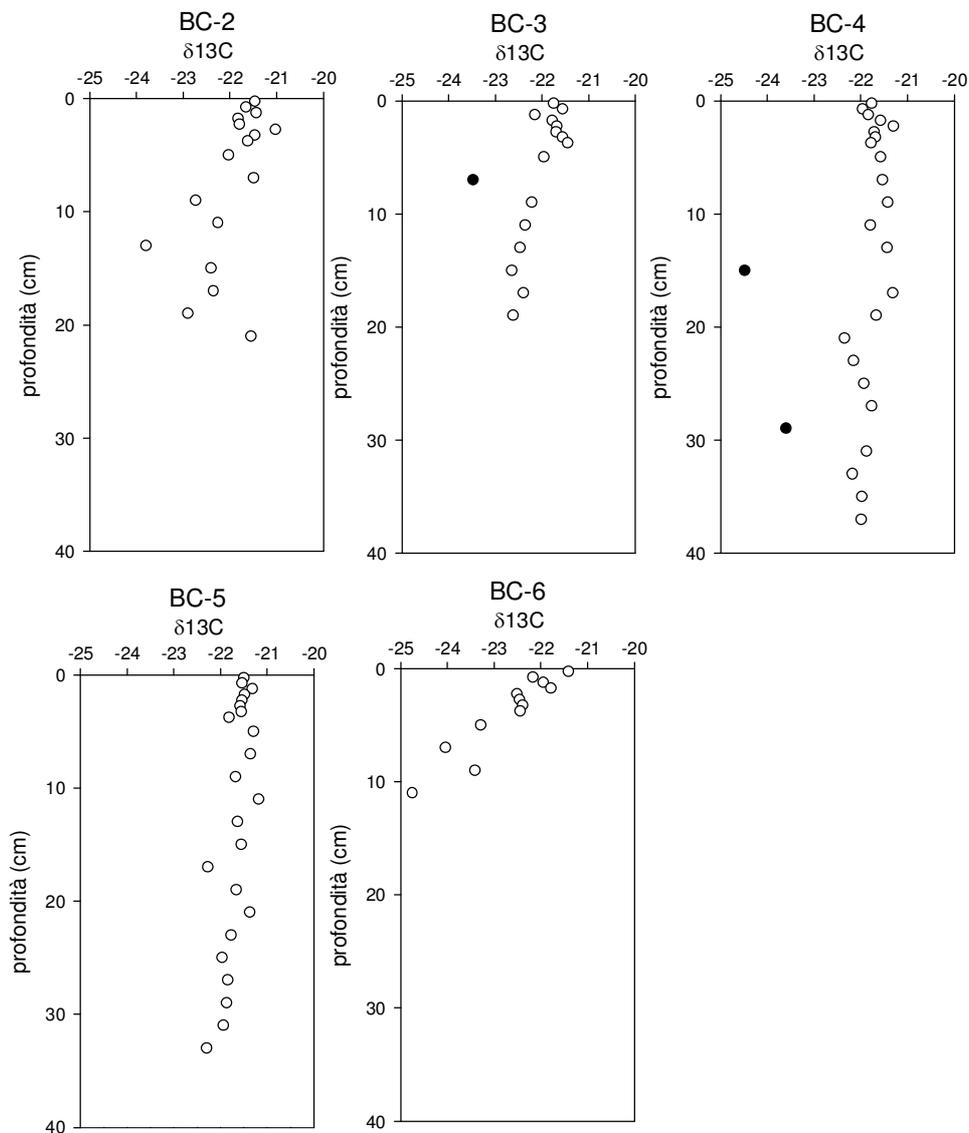


Figura 24. Profili $\delta^{13}\text{C}$. I punti indicati in colore nero rappresentano outliers che avrebbero bisogno di ulteriori indagini.

Profili dell'attività del ^{210}Pb

Nelle condizioni ottimali, l'attività del ^{210}Pb totale dovrebbe presentare un profilo esponenziale negativo, con valori maggiori in superficie e tendenti ad un valore costante (valore di background, linea tratteggiata nei grafici) in profondità (Figura 25). La carota BC 5 segue questo andamento ed è proprio in questa stazione che l'attività del ^{210}Pb totale raggiunge il valore più alto di 331.0 Bq kg^{-1} a 0.25 cm e quello più basso di 17.7 Bq kg^{-1} a 17 cm. Anche le carote BC 2, BC 3 e BC 4

mostrano profili esponenziali negativi, ma con alcune irregolarità, come già si era notato dai profili di porosità. Nella stazione BC2 il valore massimo di attività del ^{210}Pb totale è di 203 Bq kg^{-1} a 0.25 cm, mentre a 9 cm l'attività tende ad assestarsi intorno al valore di 43 Bq kg^{-1} con l'eccezione di un lieve picco (53.4 Bq kg^{-1}) a 17 cm. Nella carota BC 3 il valore maggiore di attività dell'isotopo 210 del piombo è di $207.81 \text{ Bq kg}^{-1}$ a 1.25 cm mentre a 13 cm il profilo inizia ad assumere il valore di background. Nella carota BC 4 l'attività ha il suo picco massimo di 183.5 Bq kg^{-1} a 0.25 cm, mentre a 13 cm assume un minimo per poi aumentare nei centimetri seguenti e quindi riassestarsi intorno al valore di background a 33 cm. La carota BC 6 mostra un andamento esponenziale negativo nei primi 9 cm di profondità. L'attività superficiale dell'isotopo 210 del piombo varia molto da stazione a stazione: ha un massimo nella carota BC 5 (331 Bq kg^{-1}) ed un minimo nella carota BC 4 (183.5 Bq kg^{-1}), mentre il valore di background è simile nelle quattro stazioni ($28.9 - 19.4 \text{ Bq kg}^{-1}$). Da notare la presenza di uno strato superficiale di sedimenti rimescolato (SML -Sediment Mixed Layer-) nelle carote BC 3 e BC 4 rispettivamente di 1 cm e 2 cm, rappresentato graficamente dall'area grigia sottostante il profilo di decadimento del ^{210}Pb .

Misure di ^{137}Cs sono state effettuate solo sulla carota BC 2, ma non hanno mostrato nessun picco di attività riconducibile ai fallout dei test nucleari del 1963 o dell'incidente di Chernobyl del 1986.

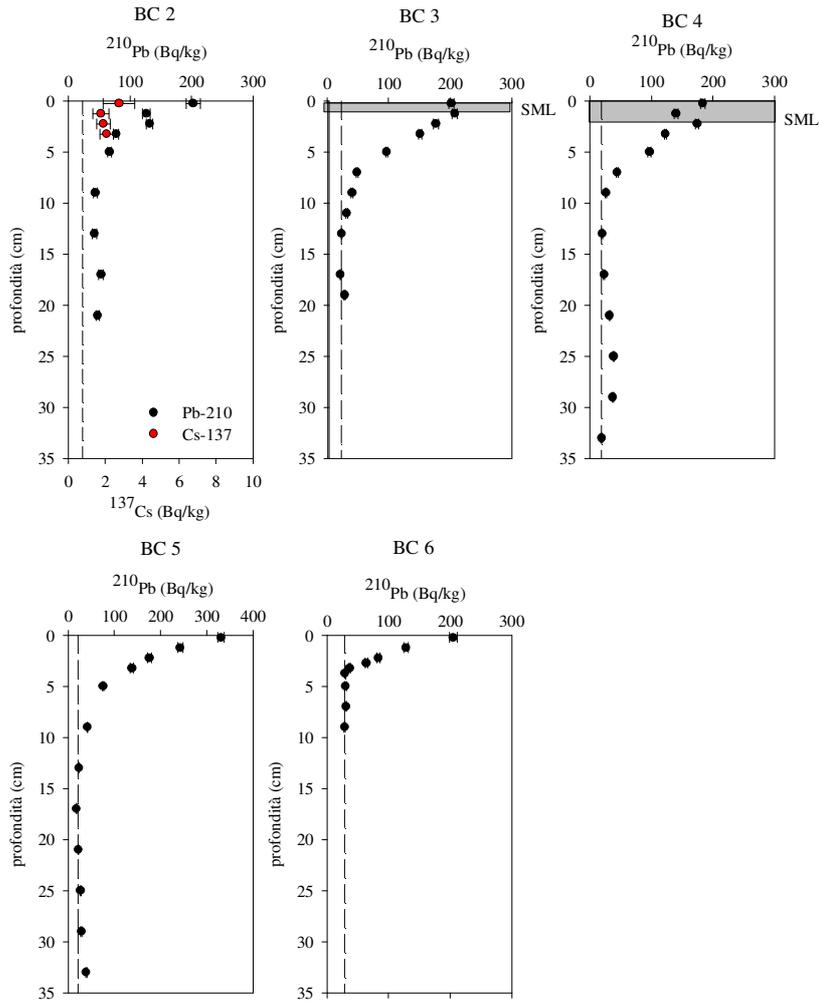


Figura 25. Profili verticali del ^{210}Pb totale (^{210}Pb). La linea tratteggiata indica l'attività del piombo supportato nei sedimenti ($^{210}\text{Pb} = ^{226}\text{Ra}$). Le attività sono espresse in Bq/kg. L'area grigia indica lo strato superficiale mescolato.

DISCUSSIONE

Velocità di sedimentazione e tasso di accumulo

Le velocità di sedimentazione e i tassi di accumulo dei sedimenti (Tabella 2) sono stati calcolati sulla base del modello CF – CS applicato ai profili di $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Figura 26 e Figura 27). I valori di ω e M.A.R. sono bassi (ω : 0.049 – 0.099 cm y^{-1} ; M.A.R.: 0.036 – 0.110 $\text{g cm}^{-2} \text{y}^{-1}$), tipici di ambienti di mare profondo. La stazione BC 6 mostra i valori più bassi di tutto il transetto. Si nota inoltre un andamento decrescente del tasso di accumulo del sedimento con la distanza da costa (Figura 28) probabilmente dovuto alla progressiva diminuzione degli apporti sedimentari.

Tabella 2. Velocità di sedimentazione e tasso di accumulo dei sedimenti.

STAZIONE	ω (cm y^{-1})	M.A.R. ($\text{g cm}^{-2} \text{y}^{-1}$)
BC 2	0.084	0.110
BC 3	0.096	0.088
BC 4	0.070	0.057
BC 5	0.099	0.077
BC 6	0.049	0.036

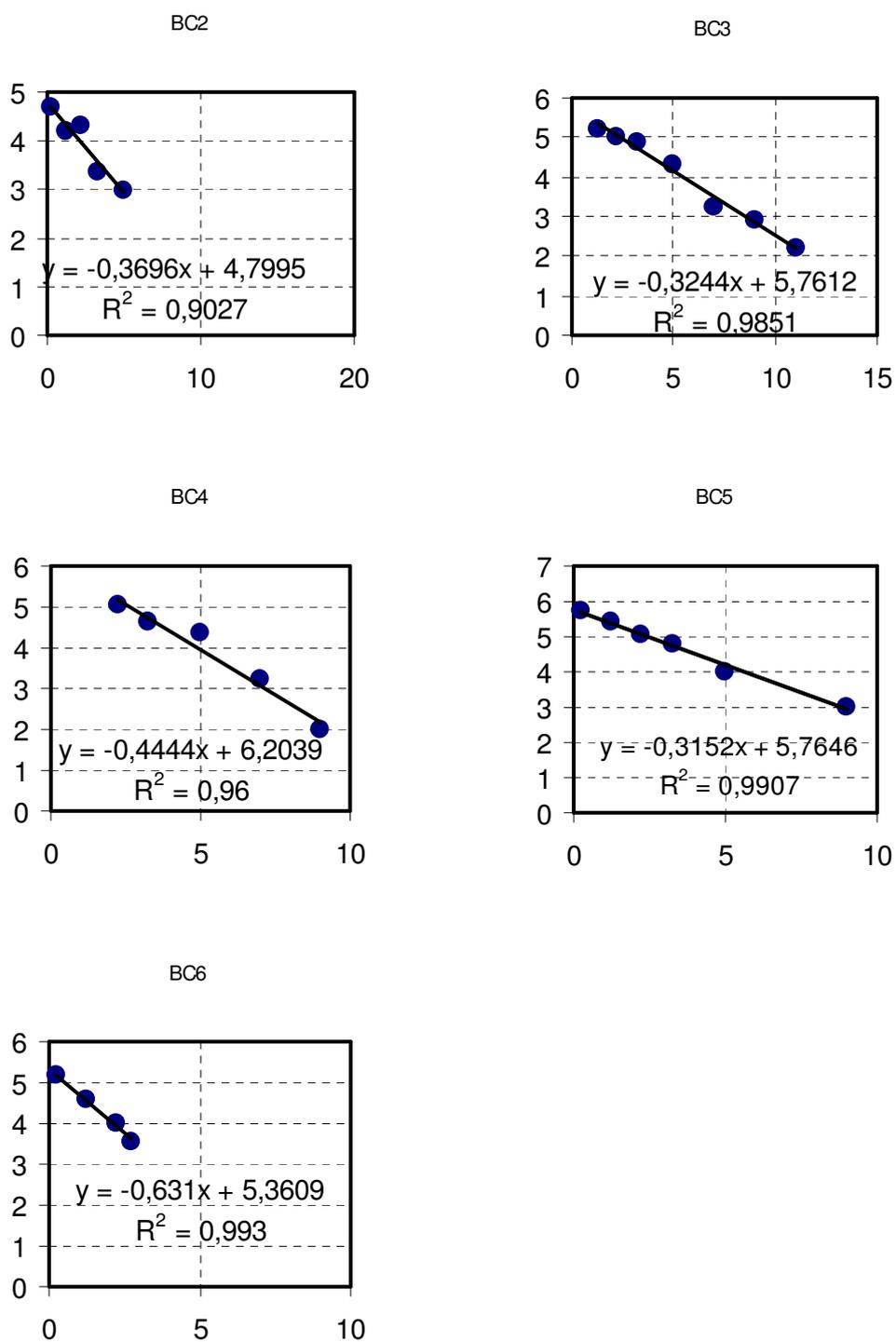


Figura 26. Rette di regressione lineare Ln(210Pbxs) vs profondità (cm).

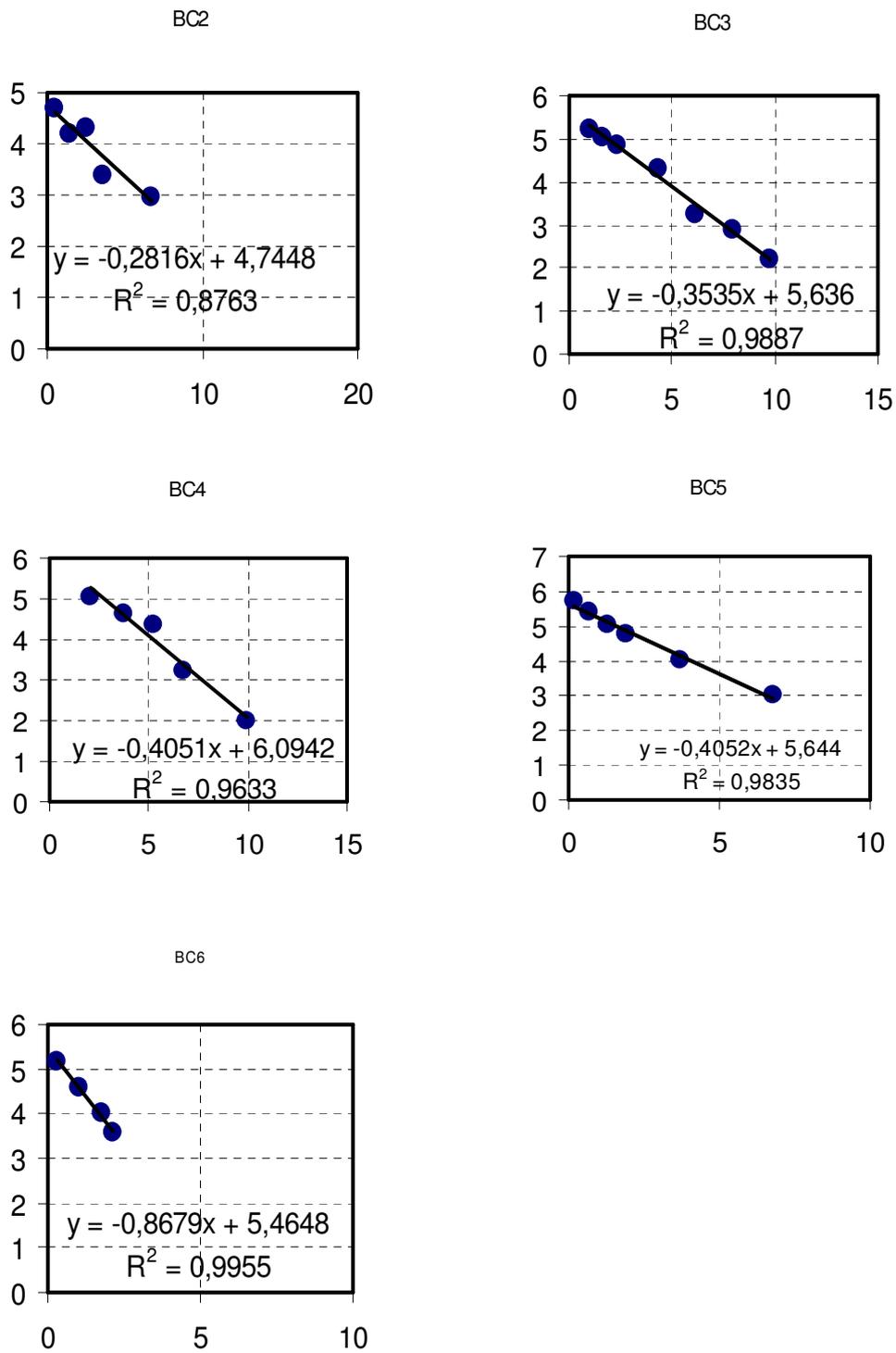


Figura 27. Rette di regressione lineare $\text{Ln}(210\text{Pbxs})$ vs profondità (g cm^{-2}).

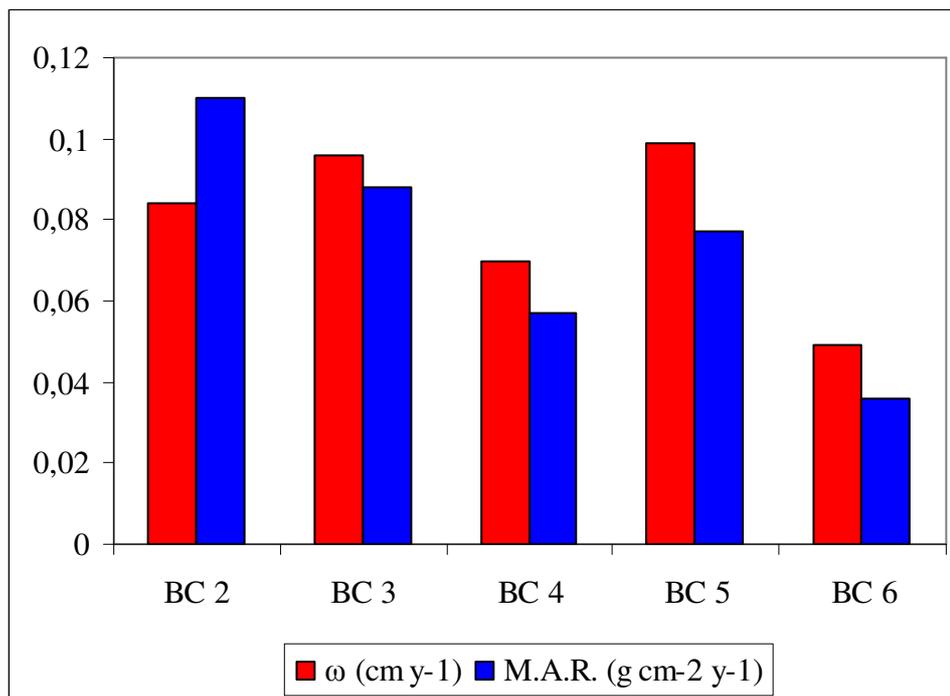


Figura 28. Velocità di accumulo (ω) e tassi di accumulo dei sedimenti (M.A.R.)

Tasso di rimineralizzazione e flusso di seppellimento del carbonio organico

Il flusso di seppellimento mostra valori piuttosto costanti ($2 - 3 \text{ g C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$) tra le varie stazioni ad eccezione della BC 6 caratterizzata da un valore nettamente inferiore: $0,93 \text{ g C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$. Il tasso di rimineralizzazione ha valori compresi tra $3 - 6 \text{ g C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ con un massimo nella stazione BC 4 a 600 m (Tabella 3). Questi risultati sono confrontabili con quelli ottenuti misurando i microprofili di ossigeno sia con lo stesso approccio sia tramite misure effettuate *in situ* con *landers* (Giordani *et al.* 2002). Dall'osservazione della Figura 29 si può notare che la frazione mineralizzata è sistematicamente maggiore di quella seppellita, esclusa la stazione BC 2 dove i due valori sono praticamente equivalenti. In questo caso probabilmente il tasso di mineralizzazione può essere stato limitato dalla disponibilità di ossigeno (come mostrato in Figura 22), dai valori più bassi del potenziale redox (Figura 21) e/o dal maggior tasso di accumulo dei sedimenti. Di conseguenza l'efficienza di seppellimento per questa stazione è massima (48%), mentre per le altre stazioni varia dal 24% a 34%, valori confrontabili con quello calcolato da Giordani *et al.* (2002), pari al 29%, nel punto più profondo del bacino a 1200 m.

La fascia delle stazioni comprese tra i 400 – 800 m è caratterizzata da una maggiore efficienza della mineralizzazione della sostanza organica probabilmente dovuta all'effetto dello sprofondamento della NAddW più ossigenata (Figura 30).

Tabella 3. Budget del carbonio organico lungo il transetto di stazioni dell'Adriatico Meridionale.

Stazione	Profondità Colonna H ₂ O (m)	Flusso seppellimento gC m ⁻² y ⁻¹	Tasso rimineralizzazione gC m ⁻² y ⁻¹	Flusso interfaccia gC m ⁻² y ⁻¹	Efficienza di seppellimento %
IM09-BC2	200	2,98	3,23	6,21	48
IM09-BC3	400	2,02	5,21	7,23	28
IM09-BC4	600	2,61	5,84	8,45	31
IM09-BC5	800	2,53	4,85	7,38	34
IM09-BC6	1000	0,93	2,93	3,86	24

Il flusso all'interfaccia è dato dalla somma del flusso di seppellimento e del tasso di rimineralizzazione del carbonio organico. L'efficienza di seppellimento del carbonio organico è la percentuale del carbonio seppellito sul flusso di carbonio all'interfaccia.

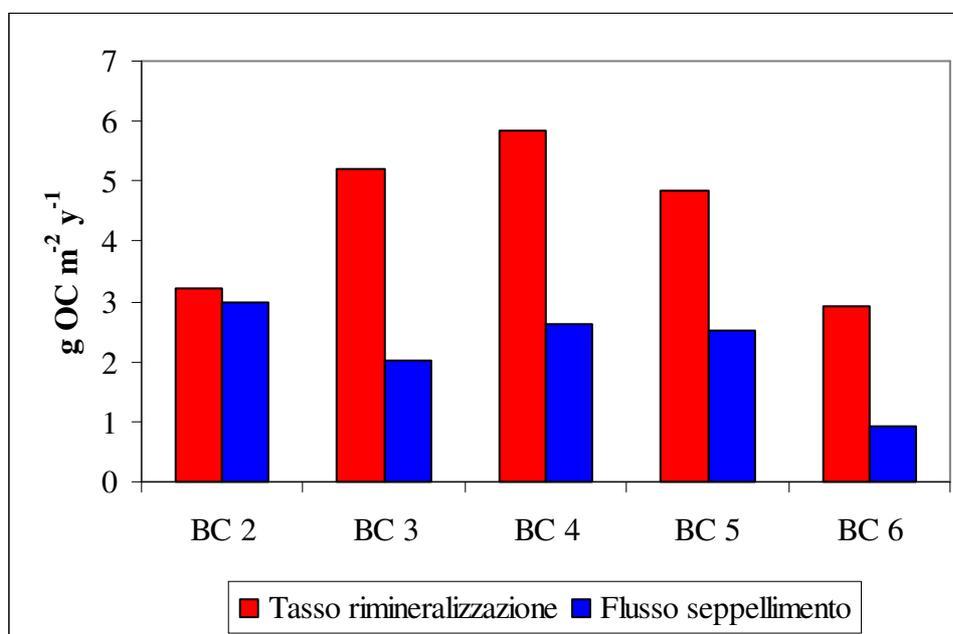


Figura 29. Tasso di rimineralizzazione e flusso di seppellimento del carbonio organico.

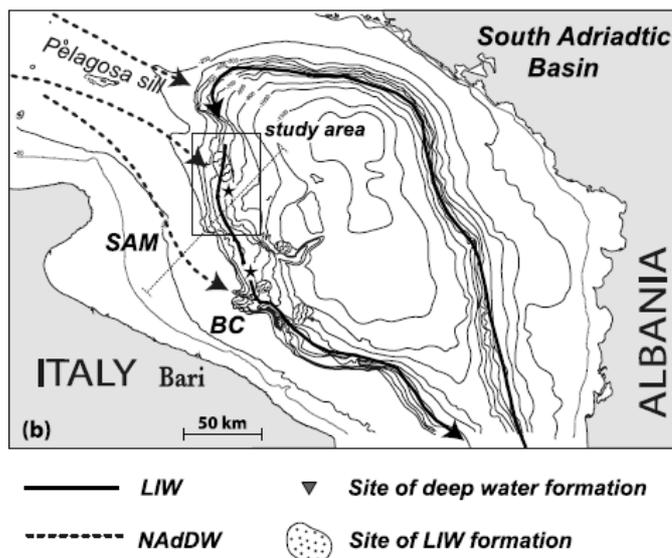


Figura 30. Batimetria del bacino meridionale dell'Adriatico con l'indicazione del percorso della NAdDW (Trincardi et al., 2007).

Origine del carbonio organico accumulato nei sedimenti

Una volta definiti i flussi di carbonio organico si è indagato sulla loro provenienza, cioè si è stabilita l'origine marina o terrestre del carbonio organico accumulato nei sedimenti tramite i dati ottenuti dall'analisi del $\delta^{13}\text{C}$ (Figura 31). Il grafico riporta le percentuali di carbonio organico terrestre e marino per ogni stazione, misurate come media degli strati più recenti di sedimento, pari alla massima penetrazione del piombo in eccesso nei sedimenti (Figura 25). Quello che si è ottenuto ha rispecchiato le ipotesi iniziali, ovvero che il carbonio organico fosse per la maggior parte di origine marina (mediamente il 75%) dato che l'area di studio si estende in una zona di scarpata dove gli apporti terrestri sono scarsi. Considerato che la frazione organica di origine marina è generalmente più labile e più facilmente mineralizzabile, la sua importanza dovrebbe essere ancora maggiore nel flusso all'interfaccia.

I valori relativamente più elevati della componente organica di provenienza terrestre sono stati registrati nella stazione BC 6 che, se valutati insieme alla maggiore granulometria e al minore tasso di accumulo del sedimento, fanno pensare che quest'area sia impattata da correnti di fondo come i campi di sediment waves, come mark giganti o furrow studiati da Verdicchio e Trincardi (2006).

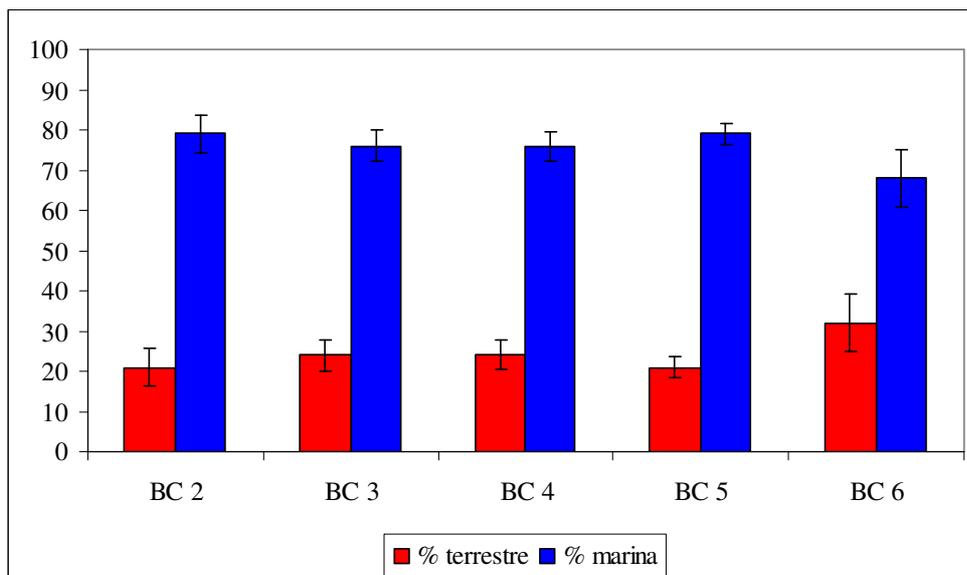


Figura 31. Origine del carbonio organico accumulato nei sedimenti

CONCLUSIONI

Durante questo studio si sono analizzati campioni prelevati in 5 stazioni, posizionate lungo un transetto batimetrico da 200 a 1000 m di profondità nella scarpata occidentale dell'Adriatico Meridionale, area interessata dal fenomeno di *cascading* della NAdDW. Le indagini hanno riguardato principalmente lo studio dei flussi di carbonio organico, la loro origine ed i processi di diagenesi primaria ad essi correlati. I risultati ottenuti possono essere così riassunti:

- Le velocità di sedimentazione ed i tassi di accumulo dei sedimenti, calcolati sulla base del modello CF – CS applicato ai profili di $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$, mostrano valori bassi, compresi tra 0.049 e 0.094 cm y^{-1} (0.036-0.110 $\text{g cm}^{-2} \text{y}^{-1}$). Tali valori non sono inaspettati in un ambiente di scarpata continentale; inoltre, il tasso di accumulo evidenzia un andamento decrescente con la distanza da costa.
- Il flusso di seppellimento del C organico mostra valori costanti compresi tra 2 – 3 $\text{g C m}^{-2} \text{y}^{-1}$ ed un'efficienza di seppellimento relativamente bassa in tutte le stazioni (24 – 34%), ad eccezione della stazione più costiera dove raggiunge il 48%.
- Il tasso di rimineralizzazione del C organico ha valori compresi tra 3 – 6 $\text{g C m}^{-2} \text{y}^{-1}$. La fascia delle stazioni comprese tra i 400 – 800 m è caratterizzata da una maggiore efficienza di mineralizzazione della sostanza organica, probabilmente dovuta all'effetto dello sprofondamento della più ossigenata NAdDW.
- L'origine del carbonio organico è per la maggior parte marina (mediamente il 75%). I valori relativamente più elevati della componente organica di provenienza terrestre sono stati registrati nella stazione più al largo caratterizzata anche da sedimenti più grossolani e da un tasso di accumulo minore, e fanno pensare che quest'area sia impattata da correnti di fondo come altre aree dell'Adriatico Meridionale già conosciute in letteratura.

BIBLIOGRAFIA

- Anderson L.A., Sarmiento J.L. (1994). Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data analysis. *Global Biogeochemical Cycles* 8. 65–80.
- Andrews D. and Bennett A. (1981). Measurements of diffusivity near the sediment-water interface with a finescale resistivity probe. *Geochim. cosmochim. Acta* 45: 2169-2175.
- Archie G. E. (1942). The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* 146: 54-62.
- Archer D.S. (1990). The dissolution of calcite in deep sea sediments. an in situ microelectrode study. Ph.D. dissertation. Univ. Washington. Seattle. WA.
- Berg P., Risgaard-Petersen N., Rysgaard S. (1998). Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. *Limnology and Oceanography* 43. 1500-1510.
- Berger W.H. and Keir R.S. (1984). Glacial-Holocene changes in atmospheric CO₂ and the deep-sea record. In: Hansen. J.H. and Takahashi. T. (Editors). *Climate Processes and Climate Sensitivity*. *Geophys. Monog.* 29: 337-351.
- Berger W.H., Fisher K., Lai C. and Wu G. (1987). *Ocean Productivity and Organic Carbon Flux: Part I. Overview and Maps of Primary Production and Export Production*. La Jolla. Calif.. Scripps Institute of Oceanography. 67 p.
- Berger W.H., Smetacek V. and Wefer G. (1989a). Productivity of the Ocean: Past and Present. *Life Sci. Res. Rep.* 44: 1 - 471.
- Berger W.H., Smetacek V.S., Wefer G. (1989b). Ocean productivity and paleoproductivity - an overview. In: Berger. W.H., Smetacek. V.S., Wefer. G.

(Eds.). Productivity of the Ocean: Present and Past. Dalhem Workshop Reports. Wiley. Chichester. pp. 1 – 34.

Berner R.A.. Principles of chemical sedimentology. edited by McGraw – Hill. New York 1971. pp. 240.

Berner R.A. (1980a). Early Diagenesis - A Theoretical Approach. Princeton. Princeton University Press. pp. 241.

Berner R.A. (1980b). A rate model for organic matter decomposition during bacterial sulfate reduction in marine sediments. In: Biogeochemistry of Organic Matter at the Sediment–Water Interface. CNRS International Colloquium. pp. 35–44.

Betzer P.R.. Showers W.J.. Laws E.A.. Winn C.D.. DiTullio G.R. and Kroopnick P.M. (1984). Primary productivity and particulate fluxes on a transect of the equator at 153° W in the Pacific Ocean. Deep-Sea Research I 31: 1-11.

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.

Bordovskiy O.K. (1965). Accumulation and transformation of organic substances in marine sediments. Part I and II. Mar. Geol.. 3: 3-34.

Canfield D.E. (1989). Sulfate reduction and oxic respiration in marine sediments: implications for organic carbon preservation in euxinic environments. Deep-Sea Res.. 36: 121-138.

Carpenter R.C.. Bennett J.T. and Peterson M.L. (1981). ²¹⁰Pb activities in and fluxes to the sediments of the Washington continental slope and shelf. Geochim. Cosmochim. Acta. 45: 1155-1172.

- Carpenter R.C., Peterson M.L. and Bennett J.T. (1982). ^{210}Pb derived sediment accumulation and mixing rates for the Washington continental slope. *Mar. Geol.* 48: 135-164.
- Carson B. (1971). Stratigraphy and depositional history of Quaternary sediments in northern Cascadia Basin and Juan de Fuca abyssal plain. Northern Pacific Ocean. Ph.D. dissertation. Univ. Washington. Seattle. WA.
- Christensen J.P. (2000). A relationship between deep-sea benthic oxygen demand and oceanic primary productivity. *Oceanologica Acta* 23: 65-82.
- Civitaresse G., Gacic M., Vetrano A., Boldrin A., Bregant D., Rabitti S., Souvermezoglou E. (1998). Biogeochemical fluxes through the Otranto Strait (Eastern Mediterranean). *Cont. Shelf Res.* 18: 773-789.
- Cutshall N.H., Laesen I.L. e Olsen C.R. (1983). Direct analysis of ^{210}Pb in sediment samples: self – absorption corrections. *Nuclear Instruments and Methods*, 206: 309 – 312.
- Davis R. B., Hess C. T., Norton S. A., Hanson D. W., Hoagland K. D. e Anderson D. S. (1984). ^{137}Cs and ^{210}Pb dating of sediments from soft water lakes in New England (U.S.A.) and Scandinavia. a failure of ^{137}Cs dating. *Chem. Geol.* 44: 151 – 185.
- Debortin K., Helmer R.G. (1999) Gamma and x-ray spectrometry with semiconductor detectors, in: Elsevier Science B.V., pp. 29-39.
- De Laune R.D., Hambrick G.A. III and Patrick W.H. Jr. (1980). Degradation of hydrocarbons in oxidized and reduced sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 11: 103-106.
- Demaison G.J. and Moore G.T. (1980). Anoxic environments and oil source bed genesis. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 64: 1179-1209.

- Dollar S.J., Smith S.V., Vink S.M., Obrebski S. and Hollibaugh J.T. (1991). Annual cycle of benthic nutrient fluxes in Tomales Bay, California, and contribution of the benthos to total ecosystem metabolism. *Marine Ecology Progress Series* 79: 115-125.
- Ducklow H.W., Steinberg D.K., Buesseler K.O. (2001). Upper ocean carbon export and the Biological Pump. *Oceanography*, 14: 1-4.
- Emerson S. (1985). Organic carbon preservation in marine sediments. In: E.T. Sundquist and W.S. Broecker (Editors). *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations Archean to Present*. Am. Geophys. Union, Washington, DC. *Geophys. Monogr. Ser.*, 32: 78-89.
- Emerson S. and Hedges J.I. (1988). Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments. *Paleoceanogr.*, 3: 621-634.
- Epping E., Van der Zee C., Soetaert K., Helder W. (2002). On the oxidation and burial of organic carbon in sediments of the Iberian margin and Nazaré Canyon (NE Atlantic). *Progress in Oceanography* 52 (2002) 399-431.
- Eppley R.W., Peterson B.J. (1979). Particulate organic matter flux and planktonic new production in the deep ocean. *Nature* 282. 677– 680.
- Ergin M., Bodur M.N., Ediger D., Ediger V. and Yilmaz A.(1993). Organic carbon distribution in the surface sediments of the Sea of Marmara and its control by the inflows from adjacent water masses. *Mar. Chem.*, 41: 311-326.
- Estarda M. (1996). Primary production in the northwestern Mediterranean. *Sci. Mar.* 60 (Suppl. 2), 55– 64.

- Faganeli J., Gacic M., Malej A., Smodlaka N. (1989). Pelagic organic matter in the Adriatic Sea in relation to winter hydrographic condition. *J. Plankton Res.*, 11: 1129-1141.
- Frignani M., Langone L., Ravaioli M. e Sticchi A. (1991). – Cronologia di sedimenti marini – Analisi di radionuclide naturali ed artificiali mediante spettrometria gamma. CNR. Istituto per la Geologia Marina. Rapporto Tecnico n. 24. pp. 32.
- Frignani M., Langone L., Albertazzi S. e Ravaioli M. (1993). – Cronologia dei sedimenti marini – Analisi di ^{210}Pb via ^{210}Po per spettrometria alfa. CNR. Istituto per la Geologia Marina. Rapporto Tecnico n. 28. pp. 24.
- Flynn W. W. (1968). The determination of low levels of polonium 210 in environmental materials. *Analytica Chimica Acta*. 43: 221 – 227.
- Gacic M., Marullo S., Santoleri R., Bergamasco A. (1997). Analysis of the seasonal and interannual variabilità of the sea surface temperature in the Adriatic Sea from AVHRR data. *J. Geophys. Res.*, 102: 22937-22946.
- Gacic M., Civitarese G., Ursella L. (1999). Spatial and seasonal variabilità of water and biogeochemical fluxes in the Adriatic Sea. In: *The Eastern Mediterranean as a laboratory basin for the assessment of contrasting ecosystems*. edited by P. Malanotte-Rizzoli and V.N.
- Gascoyne M. In: *Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems*. ed. M. Ivanovich and R. S. Harmon. Clarendon Press. Oxford. 1982. pp. 32 – 55.
- Garcia H. E. e Gordon L. I. (1992). Oxygen solubility in seawater: Better fitting equations. *Limnology Oceanography* 37: 1307–1312.

- Genthon C., Barnola J.M., Raynaud D., Lorius C., Jouzel J., Barkov N.I., Korotkevich Y.S. and Kotlyakov V.M. (1987). Vostok ice core: climatic response to CO₂ and orbital forcing changes over the last climatic cycle. *Nature*. 329: 414-418.
- 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.
- Goldberg E.D. e Koide M. (1962). Geochronological studies of deep sea sediments by the ionium/thorium method. *Geochim. Cosmochim. Acta* 26: 417–450.
- Graf G. (1992) Benthic-pelagic coupling: A benthic view. *Oceanography and Marine Biology: an Annual Review* 30: 149-190.
- Hargrave B.T. (1973) Coupling carbon flow through some pelagic and benthic communities. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* 30: 1317-1326.
- Hartnett H.E., Keil R.G., Hedges J.I. and Devol A.H. (1998). Influence of oxygen exposure time on organic carbon preservation in continental margin sediments. *Nature*. 391: 572 - 574.
- Heath G.R., Moore T.C. Jr. and Dauphin J.P. (1977). Organic carbon in deep-sea sediments. In: N.R. Andersen and A. Malahoff (Editors). *The Fate of Fossil Fuel CO₂ in the Oceans*. Plenum. New York. NY: 605-625.
- Heip C.H.R., Goossen N.K., Herman P.M.J., Kromkamp J., Middelburg J.J. and Soetaert K. (1995). Production and consumption of biological particles in

- temperate tidal estuaries. *Oceanography and Marine Biology: an Annual Review* 33: 1-149.
- Holmes C.W. (1998). Short – Lived Isotopic Chronometers – A means of Measuring Decadal Sedimentary Dynamics. U.S. Geological Survey. Department of the Interior. Fact Sheet FS-073-98.
- Ibach L.E. (1982). Relationships between sedimentation rate and total organic carbon content in ancient marine sediments. *AAPG Bull.* 66: 170-188.
- Ivanovich M. e Harmon R.S. (1982). Uranium series disequilibrium. Applications to environmental problems. Clarendon Press. Oxford.
- Jørgensen B.B., Revsbech N.P. (1985). Diffusive boundary layers and the oxygen uptake of sediments and detritus. *Limnology and Oceanography* 30. 111–122.
- Karl D.M., Tilbrook B.D., e Tien G. (1991). Seasonal coupling of organic matter production and particle flux in the western Bransfield Strait. *Antarctica. Deep-Sea Research. part A.* 38. 1097-1126.
- Keil R.G., Tsamakis E., Fuh C.B., Giddins C. and Hedges J.I. (1994). Mineralogical and textural controls on organic composition of coastal marine sediments: Hydrodynamic separation using SPLITT fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 57: 879-893.
- Kemp W.M., Sampou P.A., Garber J., Tuttle J. e Boynton W.R. (1992) Seasonal depletion of oxygen from bottom waters of Chesapeake Bay: Roles of benthic and planktonic respiration and physical exchange processes. *Marine Ecology Progress Series* 85: 137-152.
- Kennedy P., Kennedy H., e Papadimitriou S. (2005). The effect of acidification on the determination of organic carbon, total nitrogen and their stable isotopic

composition in algae and marine sediment. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 19. 1063-1068.

Knoll G.F. (1979). *Radiation detection and measurement*. John Wiley and Sons. Inc.. New York.

Malanotte-Rizzoli P. (1991). The Northern Adriatic as a prototype of convection and water mass formation on the continental shelf. In: *Deep Convection and Deep Water Formation in the Oceans*. Chu. P.C. and Gascard. J.C. (Editors). Elsevier Oceanogr. Series. 57: 229-239.

Malanotte-Rizzoli P., Manca B., Ribera d'Alcala M., Theocharis A., Bergamasco A., Bregant D., Budillon G., Civitarese G., Georgopoulos D., Michelato A., Sansone E., Scarazzato P., Souvermezoglou E. (1997). A synthesis of the Ionian Sea hydrography, circulation and water mass pathways during POEMPhase I. *Prog. Oceanogr.* 39. 153–204.

Manca B.B., Kovacevic V., Gacic M., Viezzoli D. (2002). Dense water formation in the Southern Adriatic Sea and interaction with the Ionian Sea in the period 1997-1999. *J. Mar. Syst.* 33-34. 133-154.

Martin J.H., Knauer G.A., Karl D.M. and Broenkow W.H. (1987). VERTEX: carbon cycling in the northeast Pacific. *Deep-Sea Research* 34: 267-285.

Mayer L.M., Rahaim P.T., Guerin W., Macko S.A., Watling L. and Anderson F.E. (1985). Biological and granulometric controls on sedimentary organic matter of an intertidal mudflat. *Estuarine Coastal Shelf Sci.* 20: 491-503.

Mayer L.M., Macko S.A. and Cammen L. (1988). Provenance, concentrations and nature of sedimentary organic nitrogen in the Gulf of Maine. *Mar. Chem.* 25: 291-304.

Mayer L.M. (1994a). Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 58: 1271-1284.

Mayer L.M. (1994b). Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments. *Chem. Geol.* 114: 347-363.

Matthews K.M., Kim C., Martin P. (2007). Determination of ^{210}Po in environmental materials: A review of analytical methodology. *Applied Radiation and Isotopes* 65: 267 – 279.

Middelburg J.J., Soetaert K. and Herman P.M.J. (1997). Empirical relationships for use in global diagenetic models. *Deep-Sea Research* 44: 327-344.

Miserocchi S., Faganeli J., Balboni V., Heussner S., Monaco A., Kerherve P. (1999). Characteristics and sources of the settling particulate matter in the South Adriatic basin. *Org. Geochem.* 30. 411– 421.

Muller P.J. and Suess E. (1979). Productivity, sedimentation rate, and sedimentary organic matter in the oceans. I Organic carbon preservation. *Deep-Sea Res.* 26: 1347-1362.

Najjar R.G., Sarmiento J.L. and Toggweiler J.R. (1999). Downward transport and fate of organic matter in the ocean: simulations with a general circulation model. *Global Biogeochemical Cycles* 6: 45-76.

Nieuwenhuize J., Maas Y.E.M., e Middelburg J.J. (1994). Rapid analysis of organic carbon and nitrogen in particulate materials. *Marine Chemistry.* 45. 217-224.

Oldfield F. e Appleby P. G. (1984). Empirical testing of ^{210}Pb – dating models for lake sediments. In E. Y. Hayworth and J. W. G. Lund (eds.). *Lake sediments and environmental history.* University of Minnesota. USA. pp. 93 – 124.

O'Neill P.. *Environmental Chemistry*. London. edited by Chapman e Hall. 1993.
pp.

Ovchinnikov I.M.. Zats V.I.. Krivosheya V.G.. Udodov I. (1985). A forming of deep eastern Mediterranean water in the Adriatic Sea. *Okeanologia* 25: 911-917 (in Russian).

Pamatmat M.M. (1971). Oxygen consumption by the seabed. IV. Shipboard and laboratory experiments. *Limnology and Oceanography* 16: 536-550.

Pearson T.H. and Rosenberg R. (1978). Macrobenthic succession in relation to organic enrichment and pollution of the marine environment. *Oceanography and Marine Biology: an Annual Review* 16: 229-311.

Premuzic E.T.. Benkovitz C.M.. Gaffney J.S. and Walsh J.J. (1982). The nature and distribution of organic matter in the surface sediments of world oceans and seas. *Org. Geochem.* 4: 63-77.

Redfield A. C.; Ketchum B. H. e Richards F.A. (1963). The influence of organisms on the composition of sea water. In: Hill. M.N. (ed.) *The Sea*. New York: Interscience. v. 2:26-77.

Reimers C.E.. Fischer K.M.. Merewether R.. Smith Jr. K.L.. Jahnke R.A. (1986). Oxygen microprofiles measured in situ in deep ocean sediments. *Nature* 320. 741-744.

Revsbech N.P. (1989). An oxygen microelectrode with a guard cathode. *Limnology and Oceanography* 34:474-478.

- Robbins J.A. (1978). Geochemical and geophysical applications of radioactive lead. In: J.O. Nriagu. Editor. *The Biogeochemistry of Lead in the Environment*. Elsevier. Amsterdam (1978). pp. 285–337.
- Sarnthein M., Winn K. and Zahn R. (1987). Paleoproductivity of oceanic upwelling and the effect on atmospheric CO₂ and climatic change during deglaciation times. In: Berger. W.H. and Labeyrie. L. (Editors). *Abrupt Climatic Change*. Riedel Publ., Dordrecht. 311-337.
- Siegenthaler U. and Wenk T. (1984). Rapid atmospheric CO₂ variations and ocean circulation. *Nature*. 308: 624-626.
- Smith J.N. (2001). Why should we believe ²¹⁰Pb sediment geochronologies? *Journal of Environmental Radioactivity* 55: 121 – 123.
- Soetaert K. and Herman P.M.J. (1995). Carbon flows in the Westerschelde estuary (The Netherlands) evaluated by means of an ecosystem model (MOSES). *Hydrobiologia* 311: 247-266.
- Sournia A. (1973). La production primaire planctonique en Me'diterranée. *Newsl. Coop. Invest. Mediterr. Spec. Issue 5*. 128 pp.
- Stein R. (1990). Organic carbon content/sedimentation rate relationship and its paleoenvironmental significance for marine sediments. *Geo-Mar. Lett.* 10: 37-44.
- Suess E. (1973). Interaction of organic compounds with calcium carbonate – II. Organo-carbonate association in Recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 37: 2435-2447.
- Suess E. (1980). Particulate organic carbon flux in the oceans - surface productivity and oxygen utilization. *Nature* 288: 260-263.

Sundquist E.T. (1985). Geological perspectives on carbon dioxide and the carbon cycle. In: Sundquist E.T. and Broecker W.S. (Editors). *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations Archean to Present* (Geophys. Monogr. 32). AGU. Washington. DC: 5 - 60.

Swarzenski P.W., Reide Corbett D., Smoak J.M. and McKee B.A. (2000). The Use of U-Th Series Radionuclides and Transient Tracers in Oceanography: an overview. In: *Environmental Science and Technology 13. Chemistry in the Marine Environment*. The Royal Society of Chemistry. 2000: 33 – 53.

Tanoue E. and Handa N. (1979). Differential sorption of organic matter by various sized sediment particles in recent sediment from the Bering Sea. *J. Oceanogr. Soc. Jpn.* 35: 199 - 208.

Tesi T., Miserocchi S., Goñi MA., Langone L., Boldrin A., Turchetto M. (2007). Organic matter origin and distribution in suspended particulate materials and surficial sediments from the western Adriatic Sea (Italy). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 73 (2007) 431 – 446.

Tissot B., Deroo G. and Herbin J.P. (1979). Organic matter in Cretaceous sediments of the North Atlantic: Contribution to sedimentology and paleoceanography. In: Talwani, M. *et al.* (Editors). *Deep Drilling Results in the Atlantic Ocean: Continental Margin and Paleoenvironment*. Amer. Geophys. Union. 3: 362-374.

Trincardi F., Verdicchio G. e Miserocchi S. (2007). Seafloor evidence for the interaction between cascading and along-slope bottom water masses. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 112, F03011.

Turchetto M.M., Bianchi F., Boldrin A., Malaguti A., Rabitti S., Socal G., Strada L. (2000). Nutrients, phytoplankton and primary production processes in

oligotrophic areas (southern Adriatic and northern Ionian seas). Proc. XIII Congr. Assoc. Ital. Oceanol. Limnol. – AIOL. Portonovo. Italy. 269-278.

Turchetto M., Boldrin A., Langone L., Miserocchi S., Tesi T., Fogliani F. (2007). Particle transport in the Bari Canyon (southern Adriatic Sea). *Marine Geology* 246: 231-247.

Ullman W.J., Aller R.C. (1982). Diffusion coefficients in nearshore marine sediments. *Limnology and Oceanography* 27. 552–556.

Verdicchio G., Trincardi F. (2006). Short - distance variability in slope bed-forms along the Southwestern Adriatic Margin (Central Mediterranean). *Marine Geology* 234, 271 – 292.

Wan G. S., Santschi P. H., Sturm M., Farrenkoten K., Lueck A., Werth E. e Shuler C. (1987). Natural (^{210}Pb , ^7Be) and fallout (^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{90}Sr) radionuclides as geochemical tracers of sedimentation in Greifensee Switzerland. *Chem. Geol.* 63: 181 - 196.

Weiler R.R. and Mills A.A. (1965). Surface properties and pore structure of marine sediments. *Deep-Sea Res.* 12: 511 - 529.

Werner R.W. e Brand W.A. (2001). Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 15. 501-519.