1506
UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI URBINO
CARLO BO

DIPARTIMENTO DI SCIENZE PURE E APPLICATE

Corso di Dottorato di Ricerca in

SCIENZE DI BASE E APPLICAZIONI

Curriculum Scienze della Terra

CICLO XXXIII

Caratteri sedimentologici e geochimici dei sedimenti marini in alcuni settori dei mari italiani

Settore Scientifico Disciplinare: GEO/02 Geologia stratigrafica e sedimentologica

RELATORE
Chiar.mo Prof. Mario Tramontana

DOTTORANDA
Dott.ssa Droghini Elisa

CO-TUTOR: Dott. Federico Spagnoli, IRBIM (ex ISMAR) CNR, Ancona.
CO-TUTOR: Prof. Enrico Dinelli, Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali, Università di Bologna.

ANNO ACCADEMICO 2019-2020

Caratteri sedimentologici e geochimici dei sedimenti marini in alcuni settori dei mari italiani

Indice

1. Introduzione e scopo della tesi Pag. 3

2. Materiali e metodi Pag. 5

2.1 Campioni di sedimento

2.2 Analisi eseguite

2.2.1 Analisi granulometriche

2.2.2 Fluorescenza a raggi X

2.2.3 Perdita per calcinazione (L.O.I.)

2.2.4 Determinazione della quantità di Mercurio

2.2.5 Determinazione del contenuto di Carbonio

Carbonio totale (TC)

Carbonio inorganico (IC)

Carbonio Organico totale (TOC)

2.2.6 Difrattometria XRPD

2.2.7 Utilità della geochimica per lo studio dei sedimenti

3. Elaborazioni dei dati attraverso Sistemi Informativi Geografici e analisi statistica fattoriale Pag. 32

3.1. Sistemi Informativi Geografici (GIS)

3.2 Analisi statistica Fattoriale

3.3 Analisi GIS

4. Casi studio

4.1 Mare Adriatico centro-meridionale Pag. 47

4.1.1 Inquadramento geologico-geomorfologico

4.1.2 Correnti marine

4.1.3 Sedimentazione recente

4.1.4. Principali risultati

4.1.5 Pubblicazioni

Droghini et al. (in preparazione) - Sedimentological, geochemical and biogeochemical facies and sediment provenance in Central and Southern Adriatic Sea.

Droghini et al. (2019) - Mercury Content in Central and Southern Adriatic Sea Sediments in Relation to Seafloor Geochemistry and Sedimentology. Molecules.

Fossile E. et al. (2021) - Sensitivity of foraminiferal-based indices to evaluate the ecological quality status of marine coastal benthic systems: A case study of the Gulf of Manfredonia (southern Adriatic Sea). Marine Pollution Bulletin.

4.2. Canale di Sicilia Pag. 114

4.2.1 Inquadramento geologico-geomorfologico

4.2.2 Correnti Marine

4.2.3 Sedimenti dei bacini profondi del Canale di Sicilia

4.2.4 Geochimica dei Sedimenti

4.2.5 Principali risultati

4.2.6 Pubblicazioni

Droghini et al. (in stampa) – Preliminary geochemical results from sediements of the pantelleria, Linosa and Malta basins (Sicily Channel). Springer Nature Book Advances (ASTI).

5. Considerazioni conclusive Pag. 126

Bibliografia Pag. 127

1.Introduzione e scopo della tesi

La presente tesi di dottorato è stata realizzata nell'ambito della collaborazione tra l'Università degli Studi di Urbino Carlo Bo, Dipartimento di Scienze Pure e Applicate (Prof. Mario Tramontana), l'Istituto per le Risorse Biologiche e Biotecnologie Marine (CNR-IRBIM) di Ancona (Dott. Federico Spagnoli) e l'Università degli Studi di Bologna, Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali, Sezione Scienze della Terra (Prof. Enrico Dinelli).

La ricerca riguarda l'analisi dettagliata di campioni superficiali e carote prelevate in alcune aree dei mari circostanti la penisola italiana. In particolare, l'attività è stata indirizzata allo studio di alcuni settori chiave, ritenuti particolarmente significativi in un quadro di definizione di esempi attualistici di sedimentazione in contesti geologici molto diversi tra loro, quali il settore Centro-Meridionale del Mare Adriatico e diverse aree del Canale di Sicilia (Bacino di Pantelleria, Bacino di Linosa e Bacino di Malta). Queste zone sono state oggetto nel tempo di numerosi studi di carattere geologico anche indirizzati alla caratterizzazione dei sedimenti o che, comunque, riportano informazioni utili a questo scopo (Colantoni, 1975, 1990; Winnock, 1981; Colantoni et al. 1984; Colantoni et al, 1993; Dinelli & Lucchini, 1999; Tomadin, 2000; Morelli, 2002; Anastasakis & Pe-Piper G., 2006; Spagnoli et al., 2008; Spagnoli et al., 2014*; tra gli altri*).

Per comprendere la complessità dell'ambiente di sedimentazione marino devono essere considerati diversi fattori, che agiscono contemporaneamente. Questi includono: aspetti idrodinamici, come la circolazione superficiale e profonda; granulometria, che controlla il trasporto, la dispersione e l'accumulo dei granuli; aspetti geochimici e biochimici, che controllano la composizione chimica del sedimento.

I sedimenti marini sono costituiti da granuli e particelle di varia natura e dimensione, in funzione dell'ambiente deposizionale che, nel caso di depositi terrigeni, rispecchiano sia dal punto di vista litologico sia mineralogico-petrografico, la geologia delle aree di provenienza. Per questo motivo è di fondamentale importanza nello studio della storia e della caratteristiche deposizionali di un determinato bacino riconoscere, attraverso lo studio dei sedimenti, i processi sedimentologici, biochimici e geochimici che ne hanno controllato l'evoluzione. In particolare, l'analisi delle caratteristiche e della distribuzione delle facies deposizionali può permettere di riconoscere i processi di trasporto e le aree di provenienza dei sedimenti.

Lo scopo del presente lavoro di ricerca è quello di determinare, a partire dalla composizione granulometrica, chimica e biochimica dei sedimenti, le facies deposizionali in alcuni settori dei mari italiani e identificare le aree sorgente dei sedimenti, definite in funzione sia degli apporti sia della circolazione marina. In particolare, sono stati analizzati i sedimenti del Mare Adriatico centro-meridionale e dei principali bacini del Canale di Sicilia. L'approccio utilizzato per lo studio dei sedimenti del Bacino Adriatico è diverso da quello seguito da autori precedenti (es. Colantoni et al., 1984; Frascari et al., 1984), i quali consideravano solo individualmente e separatamente i vari diversi aspetti e processi.

Nel presente lavoro viene infatti preso in considerazione un elevato numero di campioni dell'Adriatico centro-meridionale e di parametri analitici relativi alla loro composizione granulometrica, geochimica (elementi maggiori, minori e in tracce) e al contenuto in carbonio organico e il riempimento del bacino viene considerato come il risultato di una complessa interazione di processi sedimentologici, oceanografici e biogeochimici. E' opportuno precisare che una parte dei dati sono stati elaborati nella Tesi di laurea magistrale (Droghini, 2017) della scrivente e che nel presente progetto di dottorato di ricerca questi dati sono stati riesaminati e integrati con analisi di ulteriori campioni non considerati in precedenza. E' stato possibile identificare su base composizionale le facies sedimentarie che caratterizzano le diverse aree utilizzando un'elaborazione dei dati basata su un analisi statistica multivariata (analisi fattoriale multivariata di tipo Q-mode) che, mediante un approccio globale, stabilisce le relazioni tra diverse variabili (biochimiche, geochimiche e granulometriche), attraverso il calcolo matematico-statistico delle componenti principali (Fattori), in funzione delle variabili stesse (Davis,1986). Un metodo simile è stato applicato ai sedimenti del Mare Adriatico da De Lazzari et al. (2004), Spagnoli et al. (2008) e Spagnoli et al. (2014).

Gli studi realizzati in Adriatico hanno fornito un importante contributo anche per indagini svolte in contesti interdisciplinari più ampi, rivolti alla caratterizzazione della quantità di Mercurio nei sedimenti e alla valutazione dello stato di qualità ecologica dei sistemi bentonici costieri marini nel Golfo di Manfredonia (Adriatico meridionale).

Per lo studio dei sedimenti dei bacini profondi del Canale di Sicilia sono state studiate alcune carote (una prelevata dal Bacino di Pantelleria, due nel Bacino di Linosa e due nel Bacino di Malta), recuperate con carotiere a gravità pesante. Tali carote sono state scelte, tra le diverse disponibili, in funzione della loro posizione all'interno del bacino e della profondità raggiunta durante il carotaggio. Le carote sono state descritte dal punto di vista litologico e campionate (55 campioni) per la realizzazione delle analisi geochimiche e LOI. Le indagini condotte, hanno permesso di identificare le facies deposizionali in funzione dei principali processi che regolano la sedimentazione più recente e le principali sorgenti di apporto dei sedimenti.

Il presente lavoro è iniziato con una ricerca bibliografica utile ai fini della definizione delle metodologie da utilizzare e indirizzata anche a focalizzare lo stato delle conoscenze geologiche relativo alle aree da studiare. Successivamente sono state sviluppate le fasi analitiche e di elaborazione dei risultati ottenuti. Per il trattamento dei dati, le loro elaborazioni e rappresentazioni sono stati utilizzati software open source GIS (QGis) e di elaborazione statistica (Octave 4.0) che hanno rappresentato uno strumento indispensabile per lo sviluppo della ricerca.

2. Materiali e metodi

2.1 *Campioni di sedimento*

Sono stati utilizzati campioni relativi a carote di sedimento prelevate nel Mare Adriatico centro-meridionale e nel Canale di Sicilia.

I campioni in Adriatico sono stati prelevati durante la campagna oceanografica "PERTRE", acronimo che indica una delle missioni del progetto europeo "Perseus" volto ad identificare i pattern e le loro interazioni delle pressioni naturali e antropiche sul Mediterraneo, valutarne gli impatti sugli ecosistemi e disegnare un quadro scientifico di governance efficace ed innovativo, basato su evidenze scientifiche solide. Le attività di campionamento dell'area Centro-Meridionale del Bacino Adriatico sono state eseguite dall'IRBIM (ex CNR-ISMAR) di Ancona durante la crociera PERTRE 2016, a bordo della nave oceanografica "G. Dalla Porta", svolta dal 16 settembre 2016 al 4 ottobre 2016 (Capospedizione Federico Spagnoli).

I campioni sono stati raccolti nel tratto di mare compreso tra il porto di Ancona e il porto di Santa Maria di Leuca, lungo transetti perpendicolari alla costa distanziati di circa 35-40 km l'uno dall'altro in 107 punti totali di campionamento (Tabella 1).

In ogni stazione è stato eseguito il prelievo del sedimento mediante box-corer che rappresenta un carotiere per il campionamento geologico di sedimenti superficiali molli del fondo marino, di dimensioni 10 × 17 × 25 cm;) (fig. 1). Questo è stato calato nel punto di campionamento mediante un verricello. Il box corer è costituito da una scatola metallica porta campione, in lamiera sottile di acciaio inox, a sezione quadrata, che penetra nel sedimento del fondale marino, con una chiusura a lama e un'impalcatura di sostegno che, durante le operazioni di campionatura, assicura la verticalità del dispositivo. Il carotiere si abbassa verticalmente fino a quando l'impalcatura tocca il fondo e la scatola penetra nel sedimento molle, fino a una profondità di circa 30 cm, permettendo il recupero di un volume di sedimento. La penetrazione viene facilitata dalla presenza di zavorre sulla colonna che sovrasta la scatola campionatrice. Il campione recuperato è completamente chiuso dopo il campionamento grazie a una pala a rotazione che effettua la chiusura basale della scatola, riducendo così durante il recupero la perdita dei materiali più fini e permettendo il recupero di campioni caratterizzati da un basso grado di disturbo; il campionamento comprende anche il prelievo dell'acqua dell'interfaccia acqua/sedimento.

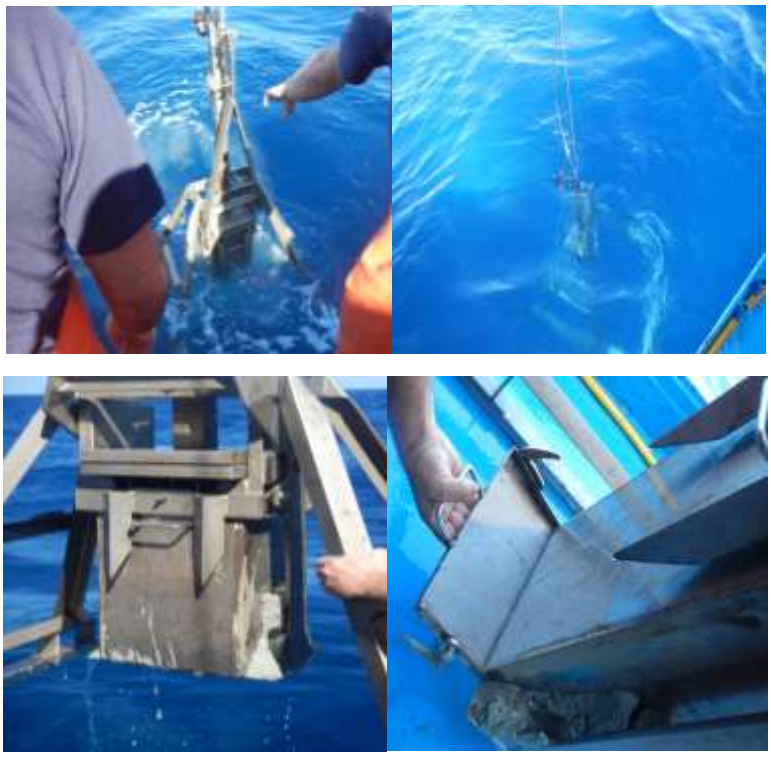


Fig. 1 *- Operazione di campionamento con box-corer: fase di messa a mare e di recupero del box-corer.*

Il box-corer è stato impiegato per eseguire il campionamento in una superficie ben definita e confinata e per mantenere intatta la stratigrafia del sedimento prelevato. Questo strumento consente sia il campionamento del livello più superficiale del sedimento (0-5 cm) sia quello dei livelli più profondi (qualche decimetro); inoltre consente una descrizione accurata del sedimento (variazioni fisiche e cromatiche, laterali e verticali, strutture sedimentarie, contenuto faunistico, ecc.) lungo l'intero spessore recuperato.

Le coordinate di ogni punto di campionamento sono state individuate mediante una tecnologia GPS differenziale (DGPS).

Per ogni stazione è stata compilata dal personale scientifico di bordo una scheda dove vengono riportati i dati inerenti al punto campionato (stazione, data, coordinate, temperatura, Eh, Ph e breve descrizione del sedimento), come illustrato in Tabella 1.

Tabella 1 *- Elenco delle stazioni di campionamento, con relative coordinate, profondità e descrizione di bordo della parte superficiale delle carote di sedimento prelevate con box-corer (BC).*

Stazione	Longitudine (WSG)	Latitudine (WSG)	Profondità (m)	Descrizione
S26	13.774550	43.386033	13	Recupero circa 5 cm, sabbia fine pelitica, velo superficiale colore ocra scuro, sotto grigio più scuro, superficie deformata dal BC, qualche bivalve (Corbula gibba), recupero 32 cm.
S24	13.893733	43.438650	29.4	Fango molto molle, superficie marroncino scuro, diversi vermi, strato superficiale (circa 2 cm) più chiaro, sotto grigio più scuro, recupero 36 cm.

S23	13.954450	43.460300	48.2	Fango, superficie irregolare, colore marrone bruno chiaro, recupero 39 cm.
S22	14.060083	43.498883	67.3	Fango, superficie irregolare, colore bruno chiaro superficiale, sotto grigio, recupero 40 cm.
S21	14.175067	43.540883	81.4	Fango molto molle, colore marrone chiaro, superficie irregolare, recupero 45 cm.
S20	14.282000	43.581983	82.7	Fango molle con sabbia fine, colore marroncino chiaro, 5Y4/4, superficie molto irregolare con 2-3 tane, recupero 22 cm.
S25	14.388033	43.622333	84.5	Fango con sabbia fine, superfice irregolare grumosa, colore marrone chiaro, 5Y4/3, recupero 18 cm.
9	14.016667	42.809050	14.1	Fango molle con debole presenza di sabbia fine, superficie molto irregolare con 2-3 burrows, superficie di colore marroncino, 5Y4/2, recupero, 12 cm.
10	14.095467	42.810017	25	Fango molto molle, colore marrone chiaro, 5Y4/3, sotto più scuro, superfice smussata irregolare, recupero 30 cm.
8	14.195017	42.825033	68.02	Fango molto idrato, superficie molto irregolare, colore marroncino, 5Y4/2, recupero 32 cm.
7	14.302783	42.834550	88.6	Fango molto molle, superficie molto irregolare e grumosa, colore marroncino chiaro, 5Y473, recupero 38 cm.
4	14.616117	42.851500	123	Fango con abbondante sabbia fine, poco idrato, superficie smussata, colore marrone chiaro, 5Y4/4, recupero 33 cm.
3	14.760850	42.864333	125	Sabbia fine pelitica mediamente idrata, superficie smussata, colore marrone chiaro, 5Y4/2, recupero 32 cm.
2	15.005417	42.949583	126	Sabbia fine pelitica idrata, superficie pianeggiante con irregolarità, colore marroncino, 5Y4/2, presenza di un bivalve e un piccolo granchio, recupero 15 cm.
1	14.782433	43.095000	123	Sabbia fine pelitica mediamente idrata, superficie pianeggiante con qualche irregolarità, grumosa, colore marroncino, 5Y4/2, recupero 13 cm.
6	14.616117	42.851500	228	Fango mediamente idrato, superficie smussata grumosa, colore marroncino, 5y4/4, recupero 32 cm.
5	14.760850	42.864333	256	Fango molto molle, superficie smussata, colore marroncino, 5y4/4, recupero 40 cm.
S47	15.005417	42.949583	180	Fango molle con sabbia fine, superficie smussata, colore marroncino chiaro, 5y5/8, recupero 12 cm.
S46	15.098483	42.831250	183	Fango molto molle, superficie smussata e grumosa, due burrows, 1 turritella, colore marrone chiaro, 5y5/4, recupero 32 cm.
S40	14.963983	42.748750	207	Fango molle, superficie pianeggiante, colore marrone chiaro, 5y4/4, recupero 40 cm.
S41	14.800000	42.694583	191	Fango molto molle, superficie debolmente irregolare, colore marroncino chiaro, 5y4/3, recupero 41 cm.
S45	14.662383	42.632583	148	Fango molto molle, superficie irregolare con qualche burrows, colore marroncino, 5y4/4, recupero 37 cm.
S42	14.567883	42.592833	121	Fango molto molle, superficie debolmente irregolare con qualche tubulo, colore marroncino chiaro, 5y4/4, recupero 37 cm, presenza di un pezzo di plastica grossolano, recupero 33 cm.
S43	14.440617	42.539717	85.1	Fango molle, superficie smussata con due solchi profondi, colore marroncino chiaro, 5y4/3, recupero 31 cm.
S44	14.346750	42.505217	43.1	Fango molto molle, superficie piatta e smussata, colore marroncino, 5y4/4 1 turritella e 1 bivalve piccolo, recupero 35 cm.

S48	14.279317	42.477900	16.2	Sabbia fine siltosa, superficie piatta e smussata, colore marroncino, 5y4/3, recupero 25 cm.
S39	14.584217	42.256833	15.2	Sabbia fine con bioclasti, colore grigio scuro, 5y4/2, campione molto disturbato, recupero 2-3 cm.
S36	14.677717	42.290883	48.6	Fango molle, superficie smussata, colore marrone chiaro, 5y4/4, 1 turritella, recupero 30 cm.
S35	14.816367	42.348417	95.4	Fango molto idrato, superfice smussata, un po' irregolare, con qualche tana, colore marrone chiaro, 5y4/2, recupero 42 cm.
S34	14.948050	42.398433	128	Fango molto idrato, superfice debolmente irregolare, grumosa, colore marroncino chiaro, 5y4/3, recupero 36 cm.
S33	15.088583	42.447683	151	Fango molto molle, superficie irregolare con solchi, colore marrone chiaro, 5y4/4, recupero 41 cm.
S37	15.238433	42.496967	154	Fango molto molle, superficie smussata con un profondo solco, colore marroncino chiaro, 5y5/4, recupero 37 cm
S38	15.309433	42.614067	141	Fango molto molle, superficie smussata, colore marroncino chiaro, 5y4/3, recupero 31 cm.
11	15.611967	42.506050	133	Fango molto molle, superficie smussata con due solchi laterali, colore marroncino chiaro, 5y4/4, recupero 42 cm.
12	15.443500	42.391752	147	Fango molto molle, superficie irregolare con diverse tane, colere marroncino chiaro, 5y4/3, recupero 42 cm.
13	15.281783	42.265283	115	Fango molto molle, superficie irregolare con un profondo solco, colore marroncino chiaro, 5y4/3, recupero 33 cm.
15	15.116267	42.145617	81	Fango molto molle, superficie smussata con qualche increspatura, colore marroncino chiaro, 5y4/3, recupero 30 cm
16	14.983283	42.111033	40.3	Fango molto molle, superficie smussata molto irregolare, una tana molto grande, colore marroncino chiaro, 5y4/3, recupero 30 cm.
17	14.862283	42.085233	14.8	Pelite sabbiosa, superficie pianeggiante e smussata, colore marroncino, 5y4/2, 1 turritella, recupero 32 cm.
S19	15.453850	41.945217	16.9	Sabbia fine leggermente pelitica, abbondanti biosomi e bioclasti, superficie smussata, colore marrone scuro, 5y4/2, campion molto disturbato, abbondanti resti di lamellibranchi, recupero 6 cm.
S17	15.528267	42.020967	52.6	Fango molle, superficie smussata e grumosa, colore marroncino, 5y4/3, recupero 31 cm.
35	16.091550	41.546350	15.4	Fango molle, superficie smussata e irregolare con diverse tane, colore marroncino chiaro, 5y4/4, recupero 32 cm.
33	16.321533	41.595633	32.5	Fango molto molle, superficie smussata e ondulata, colore marroncino, 5y4/2, recupero 35 cm.
28	16.478217	41.643750	74.4	Fango molto molle, superficie smussata e arrotondata ai lati, colore marroncino, 5y4/3, recupero 33 cm.
26	16.656850	41.691533	103	Fango molto molle, superficie smussata, 4 burrows, colore marroncino chiaro, 5y4/4, recupero 35 cm.
S16	15.681933	42.135633	92.7	Fango molto molle, superficie smussata leggermente irregolare, colore marroncino chiaro, 5y4/3, recupero 34 cm.
S13	15.863033	42.280600	116	Fango mediamente molle, superficie smussata con un solco, colore marrone chiaro, 5y4/4, recupero 33 cm.
S18	15.940750	42.412650	126	Fango molto molle, superficie smussata ma molto irregolare, con burrows e solchi di grandi dimensioni, colore marroncino chiaro, 5y5/4, recupero 35 cm.

S11	16.091783	42.212967	121	Fango molle, superficie smussata con diverse tane, un pezzo di lamellibranco, 1 turritella, 1 lamellibran con piccolo, colore marroncino, 5y5/4, recupero 30 cm.
S8	16.056083	42.156033	115	Fango molto molle, superficie irregolare, colore marroncino, 5y4/4, recupero 32 cm.
S9	16.011367	42.094550	99.5	Fango molle, superficie smussata, colore marroncino, 5y4/3, recupero 32 cm.
S10	15.976233	42.028083	59.9	Fango molle, superfice smussata, leggermente grumosa, colore marroncino, 5y4/3, recupero 22 cm.
S12	15.957850	41.968733	17.9	Fango molle, leggermente sabbioso-fine, superficie smussata, colore marroncino, 2.5y4/3, recupero 25 cm.
22	16.216233	41.881017	17.8	Fango molle debolmente siltoso, superficie smussata con qualche tana e qualche bioclasto, colore marroncino scuro 5y4/2, recupero 31 cm.
21	16.278183	41.898483	33.3	Fango molle, superficie smussata debolmente irregolare, colore marroncino, 5y4/3, recupero 32 cm.
20	16.366717	41.920183	71.7	Fango molle, superficie smussata omogenea, colore marroncino chiaro, 5y4/4, recupero 32 cm.
19	16.472717	41.975100	108	Fango molto molle, superficie arrotondata con molte tane, colore marroncino chiaro, 5y 4/3, recupero 33 cm.
18	16.562250	42.072767	138	Fango molle con sabbia fine. Superficie piatta con una tana. Colore marroncino, 5y4/2, recupero 19 cm.
S53	17.631683	40.875333	86.8	Fango molto molle, superficie piatta e smussata, leggermente irregolare, colore marroncino chiaro, 5y4/4, recupero 30 cm.
S54	17.724533	40.907000	108	Fango molle, debolmente sabbioso, superficie smussata e irregolare, colore marroncino, 5y4/4, recupero 30 cm.
51	17.813783	40.761550	76.8	Fango molto molle, superficie smussata e irregolare, colore marroncino, 5y4/3, recupero 21 cm.
51b	17.964783	40.712400	90.9	Fango molle, superficie smussata leggermene irregolare, colore marroncino chiaro, 5y4/3, recupero 35 cm.
51c	18.057867	40.738883	112	Fango molle con un po' di silt, superficie irregolare con bioclasti, colore marroncino chiaro, 5y4/4, recupero 30 cm.
52	18.153633	40.758633	127	Fango molle, superficie smussata e grumosa, colore marroncino, 5y4/4, recupero 32 cm.
81b	18.291133	40.685383	122	Fango molto molle, superficie smussata e irregolare, vari lamellibranchi leggeri, colore marroncino chiaro, 5y4/3, recupero 31 cm.
54b	18.264650	40.548233	88.5	Fango molto molto molle, superficie liscia e arrotondata, colore marroncino, 2.5y4/3, recupero 31 cm.
S79	18.346283	40.544433	102	Fango molto molle, superficie liscia e piatta, colore marroncino, 2.5y4/3, recupero 37 cm.
56	18.428400	40.530083	104	Fango molto molle, superficie molto liscia, colore marroncino, 5y4/3, recupero 30 cm.
S80	18.529050	40.534650	114	Fango molto molle con un po' di silt, superficie molto irregolare, forma mammellonare con solchi e tane, colore marroncino chiaro, 5y4/3, recupero 30 cm.
S77	18.546050	40.449450	121	Fango molle, superficie smussata ma irregolare, due tane grandi, colore marroncino chiaro, 5y4/4, recupero 21 cm.
S76b	18.463617	40.445750	102	Fango molto molle, superficie leggermente irregolare e ondulata, qualche tubulo, colore marroncino chiaro, 5y4/3, recupero 27 cm.
S78	18.389167	40.398533	94.2	Fango leggermente siltoso (sabbioso), superficie bombata leggermente irregolare,

				leggermente smussata, colore marroncino chiaro, 5y4/4, recupero 27 cm.
S69b	18.523167	39.923367	106	Fango debolmente sabbioso, superficie smussata e arrotondata, colore marroncino chiaro, 5y4/3, recupero 29 cm.
59	18.624567	39.903450	113	Fango molto molle, superficie arrotondata con qualche tana, colore marroncino, 5y4/4, recupero 33 cm.
S73	18.554517	40.067533	94	Fango mediamente molle con sabbia fine, superficie rotondeggiante grumosa, colore marroncino con puntini bruni, 5y4/4, presenza di biosomi piccolini, recupero 28 cm.
S72	18.654567	40.068333	104	Fango molle con sabbia fine, superficie smussata e arrotondata, colore marroncino, 5y4/3, recupero 26 cm.
S84	18.795917	40.115183	665	Fango molle in superficie, colore marroncino chiaro, 5y4/4, superficie piatta e grumosa, 1 clasto nero, recupero 22 cm.
S85	18.712700	40.355817	703	Fango molle in superficie, superficie piatta grumosa, colore marroncino chiaro, 5y4/3, presenza di abbondanti pteropodi, recupero 27 cm.
S86	18.614933	40.678683	669	Fango molle in superficie, superficie piatta grumosa, colore marroncino, 5y4/3, recupero 27 cm.
50	17.979117	40.823717	112	Fango molle, superficie piatta e smussata con qualche tana, colore marroncino, 5y4/3, recupero 27 cm.
S90	17.982667	40.944133	138	Fango molto molle, superficie irregolare bombata, colore marroncino chiaro, 5y4/3, recupero 29 cm.
S55	17.810383	40.934600	119	Fango molle con un po' di sabbiolina fine, superficie leggermente arrotondata e smussata, colore, marroncino, 5y4/4, recupero 32 cm.
47	17.400217	41.036000	112	Sabbia medio grossolana, abbondanti biosomi bioclasti e tubuli, superficie piatta. Colore marroncino chiaro, 5y4/4, recupero 23 cm.
48	17.288433	41.017167	75.4	Fango molto molle in superficie, superficie piatta con tre tane, colore marroncino, 5y4/4, recupero 26 cm
S67B	17.284383	41.232917	167	Sabbia siltosa, superficie ondulata e smussata, grumosa, colore marroncino, 5y4/4, recupero 23 cm.
S66	17.139483	41.176317	122	Fango molto molle con un po' di sabbiolina, superficie irregolare ai lati e arrotondata al centro, qualche tana, colore marroncino, 5y4/4, recupero 22 cm.
S68	17.007483	41.115317	47.4	Fango molto molle debolmente siltoso, superficie mammellonata, colore marroncino chiaro con venature brune, 5y4/2, recupero 28 cm.
44	16.944567	41.299783	114	Fango leggermente sabbioso, molle in superficie, diverse tane, superficie bombata e grumosa. Colore marroncino, 5y4/3, recupero 18 cm.
43	16.762467	41.305533	95.6	Fango molto molto molle, superficie irregolare e bombata ai lati, colore marroncino, 5y4/3, recupero 35 cm.
S5	16.662783	41.420050	90.9	Fango molto molle senza sabbia e silt, superficie smussata e arrotondata ai lati, 5y4/4, recupero 33 cm.
S6	16.441533	41.323017	25.7	Fango molto molle, debolmente siltoso, superficie smussata e debolmente irregolare, colore marroncino, 5y4/2, recupero 32 cm.
39	16.550967	41.377100	67.2	Fango molto molle puro, superficie arrotondata debolmente mammellonata, colore marroncino, 5y4/3, recupero 33 cm.
S4	16.779717	41.465217	109	Fango molto molto molle quasi puro, superficie debolmente irregolare con qualche tana e

				solco, colore marroncino chiaro, 5y5/6, recupero 34 cm.
S7	16.904883	41.509883	132	Fango sabbioso molle in superficie, superficie smussata con 3 tane, leggermente grumosa, colore marroncino chiaro con puntinature nerastre, 5y4/3, recupero 23 cm.
S50	17.188550	41.524733	578	Fango molto molle in superficie con un po' di silt, superficie deformata dal campionamento, comunque smussata e grumosa, colore marroncino, 5y4/4, recupero 7 cm.
25	16.774317	41.712283	131	Fango sabbioso, superficie fortemente irregolare con un profondo solco, colore marroncino chiaro, 5y4/3, recupero 12 cm.
S92	16.976933	41.766417	560	Sabbia limosa con un crostone, campione molto disturbato, colore marroncino chiaro, 5y4/4, recupero 3 cm.
S61B	17.033067	41.951683	609	Fango molto molto molle, superfice smussata pianeggiante, leggermente grumosa, colore 5y5/4, recupero 37 cm.
S2	16.746883	41.942300	171	Sabbia siltosa e fangosa, superficie irregolare con bioclasti, dilavata dalla fuoriuscita del campione, colore marroncino chiaro, 5y4/3, recupero 5 cm.
S3	16.796383	42.125000	204	Sabbia media con un po' di silt, presenza di biosomi anche grandi, superficie deformata dal campionamento, colore 5y4/3, recupero 7 cm.
14	16.621183	42.204133	176	Fango sabbioso molle in superficie, superficie piatta e arrotondata, colore marroncino con puntini neri, 5y4/4, recupero 25 cm.
S31	14.600233	43.355500	95.5	Fango leggermente sabbioso non molto molle, superficie smussata e debolmente irregolare, colore marroncino, 5y4/2, recupero, 24 cm.
S27	14.448200	43.310833	90	Fango molle in superficie debolmente siltoso, superficie arrotondata ma piena di tane, colore marroncino, 5y4/4, recupero 33 cm.
S28	14.293950	43.252650	78.4	Fango molle in superficie, con debole contenuto in silt, superficie arrotondata con qualche tana, colore marroncino con puntinature brune, 5y4/4, recupero 41 cm.
S29	14.154367	43.191583	68.9	Fango molto molle, superficie arrotondata e leggermente irregolare. Colore marroncino chiaro, 5y4/3, recupero 35 cm.
S30	14.029733	43.145683	40.5	Fango molto molle puro, superficie smussata debolmente irregolare, colore marroncino, 5y4/2, recupero 32 cm.
S32	13.914617	43.112717	15.5	Fango molle in superficie, leggermente siltoso, superficie leggermente irregolare, colore marroncino, 5y4/2, recupero 27 cm.

Il sedimento recuperato è stato sottocampionato utlizzando una spatola in plastica al fine di evitare un'eventuale contaminazione da metalli. I diversi campioni ~~e~~ sono stati riposti e conservati in appositi barattoli di polietilene, dal volume di 120 ml, etichettati e datati.

Le sotto aliquote del sedimento sono state prelevate per le diverse analisi da realizzare. Lo spessore e la profondità di ciascun sottocampione sono state definite in base alle caratteristiche macroscopiche del sedimento. In tutte le stazioni è stato campionato l'intervallo di superficie (massimo 2 cm), di colore marrone chiaro, che è stato depositato di recente e periodicamente soggetto a risospensione.

I campioni di sedimento sono stati suddivisi in due parti: una conservata a 4 ° C per le analisi granulometriche e del contenuto d'acqua e un'altra a -20 ° C per analisi geochimiche. I 107 campioni dell'Adriatico Centro-

Meridionale sono stati inoltre liofilizzati, polverizzati a mano con mortaio di ceramica e poi suddivisi nuovamente in diverse aliquote per le relative analisi chimiche.

I campioni del Canale di Sicilia sono stati prelevati su alcune carote prelevate durante le Campagne Oceanografiche BS80 e BS81 (Tabella 2) svolte in quest'area dall'Università di Urbino.

Tabella 2 *- Elenco delle stazioni di campionamento nel Canale di Sicilia, con relative coordinate (WGS), profondità di campionamento (m) e lunghezza delle carote campionate (cm).*

Sample	Longitudine (WSG)	Latitudine (WSG)	Profondità di campionamento (m)	Recupero (cm)
BS 80- 1	12.30167	36.64667	1304	560
BS 81- 12	13.2	35.765	1489	578
BS 81- 14	13.13833	35.76167	1517	475
BS 81- 57	13.48667	36.37667	1643	318
BS 81- 58	13.42	36.49333	1713	406

2.2. Analisi eseguite

Le analisi effettuate sui campioni di sedimento sono le seguenti:

1 - Determinazione della granulometria, presso il Laboratorio di Geologia Marina e Sedimentologia del Dipartimento di Scienze Pure a Applicate (DiSPeA) dell'Università degli Studi di Urbino Carlo Bo; sui campioni del mare Adriatico.

2 - Determinazione della composizione geochimica, tramite fluorescenza a Raggi X (XRF), presso la Scuola di Scienze Geologiche ed Ambientali dell'Università degli Studi di Bologna; sui campioni del mare Adriatico e del Canale di Sicilia.

3 - Determinazione della quantità di materia organica, tramite analisi L.O.I (Loss of Ignition), presso il Laboratorio di Mineralogia, del Dipartimento di Scienze Pure a Applicate (DiSPeA) dell'Università degli Studi di Urbino Carlo Bo; sui campioni del mare Adriatico e del Canale di Sicilia.

4 - Determinazione del contenuto di carbonio (TC, IC, TOC), presso il Laboratorio Biomasse di Agraria dell'Università Politecnica delle Marche; sui campioni del mare Adriatico (eseguite dal laboratorio di Chimica Analitica Ambientale del Dipartimento Disva dell'Università Politecnica delle Marche).

5 - Determinazione della quantità di Mercurio, dell'Università Politecnica delle Marche; sui campioni del mare Adriatico (eseguite dal laboratorio di Chimica Analitica Ambientale del Dipartimento Disva dell'Università Politecnica delle Marche).

6 - Determinazione della composizione mineralogica (analisi XRPD) di alcuni campioni del mare Adriatico; presso il laboratorio di mineralogia dell'Università di Urbino.

Le analisi di cui ai punti 1, 2, 3 e 6 sono state realizzate personalmente presso i laboratori indicati. Quelli relative ai punti 4 e 5 sono state invece realizzate da ricercatori dell'Ateneo di Ancona.

Per il trattamento dei dati, le diverse elaborazioni e rappresentazioni sono stati utilizzati software open source GIS (QGis) e di elaborazione statistica (Octave 4.0).

2.2.1 Analisi granulometriche

La granulometria di un campione di sedimento può essere definita come la caratterizzazione, in termini statistici delle particelle che lo costituiscono.

La determinazione delle caratteristiche granulometriche dei sedimenti marini studiati, è stata eseguita tramite setacciatura e sedigrafo a raggi X. Le analisi sono state eseguite presso il Laboratorio di Geologia Marina e Sedimentologia del Dipartimento di Scienze Pure a Applicate (DiSPeA) dell'Università di Urbino.

I singoli campioni forniti dal CNR-ISMAR di Ancona, dopo averne effettuata la quartatura, sono stati essiccati in stufa a 60°-70° per circa 48 ore; il campione secco è stato pesato (circa 60 g) e trattato con una soluzione di perossido di idrogeno (H_2O_2) al 16% (65 vol.), a temperatura ambiente per circa 48 ore, per facilitare la separazione dei granuli e la disgregazione della sostanza organica. In seguito è stata eseguita la separazione mediante lavaggio su una maglia da 62,5 μm con acqua della parte più grossolana da quella fine; le due frazioni, una di sabbia e una pelitica, così ottenute sono state essiccate in stufa a 60° - 90° per circa 48 ore.

L'analisi della frazione più grossolana è stata eseguita tramite setacciatura con una serie di setacci (fig. 2) disposti l'uno sull'altro con aperture decrescenti andando dall'alto verso il basso.

Fig. 2 *– Setacciatore e batteria di setacci utilizzati per l'analisi granulometrica.*

La serie di setacci impiegata nell'analisi, secondo l'organismo di normalizzazione statunitense American Society for Testing and Materials (A.S.T.M.), presenta le seguenti aperture in ordine decrescente:

2000 µm (ghiaie), 1000 µm (sabbie), 500 µm, 250 µm, 125 µm, 62,5 µm.

La frazione > di 62,5 µm del campione viene quindi versata nel primo setaccio posto in alto sulla pila e dopo aver sottoposto la colonna dei setacci a vibrazione per due cicli da 6 minuti, sono stati pesati i trattenuti parziali nei vari setacci ed espressi in percentuale rispetto al peso totale del campione sottoposto a vagliatura.

La frazione pelitica essiccata (< 62,5 µm) di ogni campione è stata invece analizzata mediante sedigrafo (fig. 3), strumento che permette di individuare le dimensioni delle particelle sedimentarie in funzione della loro velocità di sedimentazione. Il sedigrafo utilizza un fascio di raggi X, opportunamente collimato in una sottile banda orizzontale, che consente di calcolare la concentrazione e le dimensioni delle particelle nel mezzo liquido.

Per l'analisi della frazione pelitica, inizialmente è stata effettua una quartatura delle peliti per ottenere la massima distribuzione casuale dei granuli (vengono pesati circa 4 gr di campione per ogni analisi al sedigrafo); il campione viene trattato in soluzione di acqua distillata e esametafosfato di sodio [(NaPO3)6] al 6‰ (con azione antiflocculante) per circa 24 ore. Infine il campione è stato trattato con ultrasuoni per 5'-7' minuti, per un'ulteriore disgregazione di eventuali flocculi e, infine, analizzato utilizzando il sedigrafo a raggi X (Micromeritics Instruments Sedigraph 5000ET Corp., Norcross, GA, USA; fig.3).

Questo strumento determina la concentrazione delle particelle nella cella in cui è disperso il campione a profondità di sedimentazione via via decrescenti, in funzione del tempo, sulla base della differenza tra l'intensità iniziale (tempo=0) e istantanea (tempo = t) del raggio X trasmesso. Il dato rilevato è elaborato dallo strumento in accordo con la legge di Stokes e proposto in forma di curva cumulativa tracciata su un grafico semilogaritmico che riporta in ascissa i diametri sferici equivalenti e in ordinata percentuali cumulative in massa in termini di diametri sferici equivalenti.

Il liquido con il materiale in sospensione è fatto fluire all'interno di una cella di sedimentazione (con dimensioni interne di 34,9 x 12,7 x 5,33 mm) posta tra una sorgente di raggi-X e un rivelatore. Durante l'analisi, la cella (all'interno della quale il materiale è libero di sedimentare) è attraversata da un fascio di raggi-X, che presentano un assorbimento minore man mano che il campione sedimenta. Dal grafico elaborato mediante software si ottengono la distribuzione di frequenza e la composizione granulometrica della frazione fine. I dati ottenuti sia dalla setacciatura sia dal sedigrafo vengono registrati in apposite schede granulometriche.

Fig.3 *– Sedigrafo Micromeritics Sedigraph 5000ET.*

Per ogni campione è stata quindi realizzata una elaborazione grafica (scheda di laboratorio) che illustra la composizione granulometrica, la distribuzione di frequenza e i parametri statistici. I sedimenti sono stati classificati secondo Shepard (1954).

2.2.2 Fluorescenza a raggi X

Questo tipo di analisi è stata eseguita sui campioni sia dell'Adriatico sia del Canale di Sicilia. L'analisi in Fluorescenza a Raggi X (XRF, X - Ray Fluorescence) è una tecnica analitica, veloce e affidabile, che permette di ottenere informazioni quali-quantitative sulla composizione chimica dei sedimenti, individuando quali elementi chimici costituiscono un campione solido massivo, granulare o in polvere e in quali concentrazioni percentuali si presentano all'interno del campione stesso, indipendentemente dalla forma chimica e dallo stato di ossidazione in cui l'elemento stesso si trova all'interno della matrice. Questa analisi è di fondamentale importanza per eseguire controlli e individuare eventuali inquinanti presenti nei sedimenti. Gli elementi analizzabili sono quelli compresi fra numero atomico 11 (sodio) e numero atomico 92 (uranio) ad eccezione dei gas nobili e di alcuni altri elementi. In particolare gli elementi analizzati nell'ambito del presente lavoro sono: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, Ta, W, Hg, Tl, Pb, Bi, Th e U.

Le analisi geochimiche dei campioni sono state condotte nei laboratori del Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali dell'Università di Bologna e sono state effettuate con spettrofotometria di fluorescenza a raggi X (mediante modello AXIOS 4000 della PANalytical; fig. 4e) su pasticche di campione precedentemente polverizzato e pressato utilizzando come supporto l'Acido Borico.

L'analisi di fluorescenza a raggi X, avviene infatti su pastiglie pressate. Il campione, precedentemente essiccato, viene macinato fino a ottenere una pezzatura inferiore a 100 μm. Le pasticche sono state ottenute pesando circa 3 g di sedimento polverizzato, poi compattato con pressione manuale mediante l'uso di due cilindri concentrici e un pestello di plastica (Figura 4a). Una volta rimosso il cilindro più piccolo, vengono aggiunti al campione circa 6 g di acido borico (H_3BO_3) e poi il campione viene nuovamente compattato con una pressa idraulica (Figura 4b-c). Il rivestimento di acido borico (Figura 4d) svolge esclusivamente la funzione

di protezione per i lati esterni e per una delle due facce della pasticca, mentre la faccia libera è stata analizzata tramite spettrometro sequenziale a dispersione di lunghezza d'onda (Figura 4e).

Fig. 4 *- Fasi dell'Analisi XRF. Preparazione delle pasticche di campione (a-b-c-d) e strumentazione per analisi XRF (e).*

Il campione viene introdotto nello spettrometro XRF ed eccitato con un fascio di raggi X primari emessi da una sorgente. L'eccitazione riguarda gli elettroni più vicini al nucleo che vengono espulsi dall'atomo, se colpiti da radiazione con adeguata energia. Un atomo privo di elettroni interni è però instabile e quindi si crea una "cascata elettronica", cioè gli elettroni via via più esterni vanno a coprire gli spazi lasciati vuoti emettendo radiazioni dette secondarie in fluorescenza, che produce uno spettro in cui i picchi corrispondono a specifiche lunghezze d'onda, caratteristiche per ogni elemento. Il numero di fotoni presenti in un determinato picco sono proporzionali alla frazione in peso dell'elemento corrispondente nel volume di materiale osservato; misurando l'area del picco è dunque possibile risalire alla presenza dell'elemento a cui esso corrisponde e alla sua concentrazione. Interagendo con gli orbitali interni degli atomi, l'analisi non risente dello stato di

ossidazione e dei legami chimici dell'elemento. Per tale motivo il risultato sarà l'effettiva totalità dell'elemento stesso.

Gli elementi determinati nell'analisi sono stati SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, CaO, Na_2O, K_2O (elementi maggiori), TiO_2, MnO e P_2O_5 (elementi minori), convenzionalmente espressi in percentuale; oltre a As, Ba, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hf, La, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Sn, Sr, Th, U, V, W, Y, Zn, Zr (elementi in traccia, espressi in ppm, parti per milione).

Ogni campione è stato sottoposto a una sequenza di due analisi (una per gli elementi maggiori e minori, l'altra per quelli in traccia), per una durata complessiva di circa 50 minuti.

2.2.3 Perdita per calcinazione (L.O.I.)

La perdita per calcinazione (L.O.I., Loss On Ignition), analisi eseguita sia per i campioni dell'Adriatico, sia per quelli del canale di Sicilia, consente di valutare la quantità di sostanze volatili presenti nel campione: l'acqua di umidità, l'acqua reticolare di alcuni minerali, la sostanza organica e i carbonati.

Il procedimento consiste nel porre una piccola quantità di campione, precedentemente polverizzato in forno caldo (Muffelofen; fig. 5) a 1050°C per 2 ore. Le polveri sono state lasciate ad asciugare in stufa a 105°-110° per tutta la notte, al fine di rimuovere l'umidità residua. Tale operazione consente di rimuovere l'acqua di imbibizione che a temperature inferiori rimarrebbe intrappolata all'interno del reticolo cristallino. Durante il riscaldamento avvengono diverse reazioni successive: a circa 110°C viene persa acqua di umidità; intorno a 500°C la sostanza organica si ossida producendo anidride carbonica e, infine, a circa 850°C, si ha la decomposizione dei carbonati con conseguente liberazione di CO_2 e formazione di ossidi.

Per queste analisi è stata registrata la tara dei crogioli in ceramica mediante una bilancia di precisione a 4 cifre (n_1), ai quali è stato aggiunto lentamente 1g di polvere con la spatola (n_2). La massa totale è definita dalla somma tra il peso del crogiolo e la polvere (n_1+n_2).

Le capsule sono state disposte all'interno del forno per circa 1-2 ore a 1050°C. Successivamente sono state estratte e poste su piatti di ceramica per il loro raffreddamento. È importante precisare che queste operazioni, con livelli elevati di temperatura del forno, sono state eseguite con l'utilizzo di un guanto Nomex® per proteggere le dita e assicurare che nessun tessuto o grasso della pelle si conficchi nel crogiolo e possa alterare il risultato della pesatura (fig. 6). Dopo aver tolto i crogioli dal forno, per circa 10 minuti, il crogiolo freddo viene pesato. La temperatura ambiente viene raggiunta dopo circa 5 minuti. Se il crogiolo non venisse raffreddato completamente, all'interno della camera di pesata, si creerebbero sovrappressioni che altererebbero i risultati. Viene calcolata la massa del crogiolo assieme alla polvere disidratata (n_3). Raccolti i risultati dalla prova viene determinato il L.O.I. attraverso la formula:

$$\text{L.O.I. (weight \%)} = 100x((n_2-n_3)/(n_2-n_1))$$

Fig.5 *- Forno (Muffelofen) a 1050°C.*

Fig. 6*- Campana di vetro (a sinistra) dove sono contenuti i crogioli e le polveri per evitare che vengano a contatto con le impurità dell'ambiente esterno che porterebbero a valori; a destra la bilancia di precisione.*

2.2.4 Determinazione del mercurio (Hg)

Questa analisi è stata condotta solo sui campioni del mare Adriatico. Per la determinazione del mercurio nei sedimenti è stato utilizzato l'Analizzatore Diretto di Mercurio (Direct Mercury Analyzer; DMA-1 Milestone), (fig. 7), il quale fornisce una rapida e diretta determinazione della concentrazione di Hg totale e della sua concentrazione in un campione solido o liquido senza la necessità di mineralizzare né pre-trattare il campione per la riduzione a mercurio metallico.

Fig. 7*–Direct Mercury Analyzer (DMA-1).*

Lo strumento opera in pieno accordo con il metodo US-EPA 7473 e combina diverse tecniche: la decomposizione termica del campione in corrente d'ossigeno (750 °C per 150 s), la conversione catalitica che porta alla riduzione del Hg, il mescolamento dei vapori di Hg^0 con l'Au con formazione dell'amalgama, e la

spettrofotometria ad assorbimento atomico a 253,7 nm ± 4,5 nm che permette la determinazione quantitativa del Hg. Lo strumento lavora ad una pressione di 300-400 kPa con flusso di gas carrier 8± 1 L/h.

L'analisi avviene secondo lo schema di Figura 8.

Fig. 8 *– Schema di funzionamento dell'analizzatore elementare (metodo US-EPA 7473).*

L'analisi procede attraverso la decomposizione termica (120-750 °C) del campione mediante un flusso di ossigeno che passa attraverso un tubo in quarzo mantenuto in una spirale di riscaldamento. I gas che risultano dalla combustione sono trasferiti dal flusso di ossigeno fino alla fornace (il catalizzatore), dove vengono separati ulteriormente. I vapori di mercurio che si liberano durante questo processo sono raccolti in un amalgama d'oro e il contenuto di mercurio viene quantificato attraverso il metodo della spettrofotometria ad assorbimento atomico. Lo strumento è inoltre dotato di un accessorio consistente in un tubo di vetro contenente carbone attivo, che, grazie alla sua porosità, assorbe le sostanze inquinanti presenti nei fumi di combustione (mercurio, cloro e qualsiasi gas nocivo emesso dal campione durante la combustione). L'analisi tramite DMA-1 permette di abbassare il limite di rivelazione per il mercurio fino a 0,003 ng in valore assoluto. Il software crea un grafico assorbanza/ng (fig. 9) e restituisce una concentrazione in µg/kg o mg/kg calcolata in base al peso del campione utilizzato. La relativa concentrazione viene calcolata seguendo la legge di Lambert-Beer applicando la procedura della retta di taratura (fig. 10).

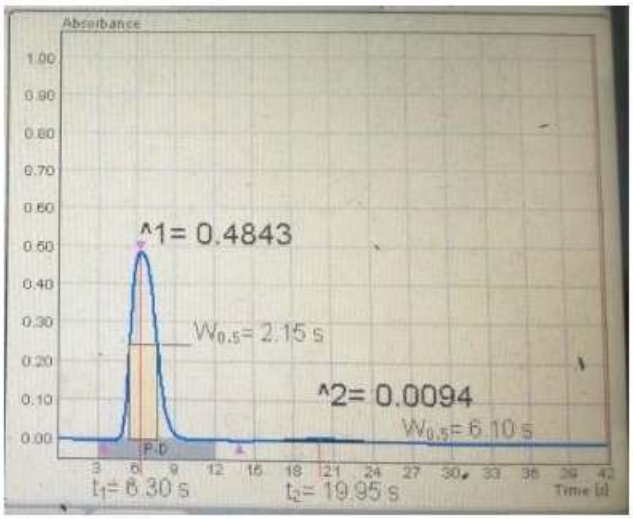


Fig. 9 *– Segnale ottenuto ed elaborazione del software del DMA-1.*

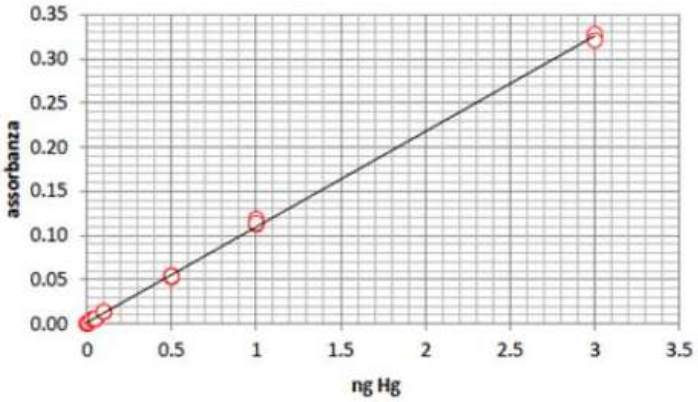


Fig. 10 *– Esempio di retta di taratura.*

La curva di calibrazione dello strumento viene costruita a partire da soluzioni standard a concentrazioni note di mercurio (fig. 11), che vengono preparate in matracci di vetro precedentemente lavati con una soluzione di acqua MilliQ acidificata con HCl (10%), e poi sciacquati tre volte con acqua MilliQ, a partire dallo standard certificato 1000 mg/L (Carlo Erba Reagents S.A.S, 2% HNO_3).

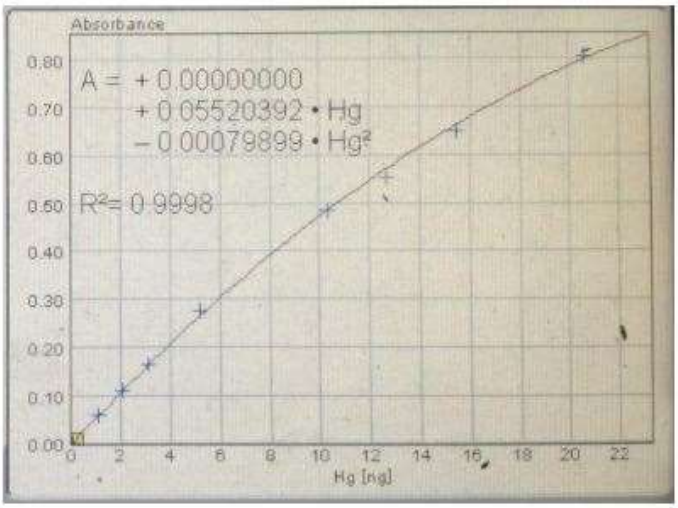


Fig. 11 *- Curva di calibrazione del DMA-1.*

Con la bilancia analitica Mettler Toledo AT 261 (fig. 12), vengono pesati, con l'ausilio di una spatola in metallo, 200 mg di sedimento, disposti all'interno di un'apposita cuvetta di quarzo-ceramica contenente un filtro di dischi in fibra micro-ceramica.

Fig.12 *–Bilancia analitica Mettler Toledo AT 261 DeltaRange e dettaglio della pesata del campione di sedimento.*

La cuvetta, attraverso apposite pinzette, viene posizionata all'interno del foro di invio del campione del DMA-1, come illustrato in figura 13.

Fig. 13 *– Cuvetta contenente il campione e dettaglio del foro di invio del campione nel DMA-1.*

Sui campioni analizzati sono state eseguite tre repliche per ogni campione. Per ogni ciclo di analisi, è stato aggiunto un campione di una soluzione standard (Hg 100µg/l, HCl superpuro al 2,5%) per verificare l'accuratezza e l'attendibilità del dato ottenuto.

2.2.5 Determinazione del contenuto di Carbonio

Questa analisi è stata eseguita per i campioni dell'Adriatico Centro Meridionale.

Carbonio totale (TC)

Il Total Carbon (TC) è stato determinato utilizzando l'Analizzatore TOC-V collegato con il SSM-5000 A, illustrato in figura 14.

***Fig. 14** - Strumentazione per l'analisi del TC composta dall'Analizzatore TOC e relativo modulo per l'analisi di campioni solidi.*

L'unità di combustione del campione solido (SSM –5000°) consiste in due fornaci, alle quali corrispondono due diverse linee di analisi: una per il Carbonio Totale (TC) a 900° C e l'altra per il Carbonio Inorganico (IC) a 200° C. Per la misura del TC i campioni, collocati nelle apposite navicelle (precedentemente decontaminate per combustione), vengono inseriti nel foro presente in prossimità dell'asta di pilotaggio dello strumento e tramite questa vengono inviati nella fornace a 900 °C. Durante la combustione, un flusso di ossigeno ad alta purezza (99.9 %), favorisce l'ossidazione dei campioni con elevato contenuto di carbonio e produce anidride carbonica (CO_2).

La CO_2 prodotta viene trasportata tramite carrier gas al rilevatore costituito da un sistema ad infrarossi non dispersivo (NDIR).

Lo schema di funzionamento del processo per la determinazione del carbonio totale è schematizzato nella figura sottostante (fig. 15).

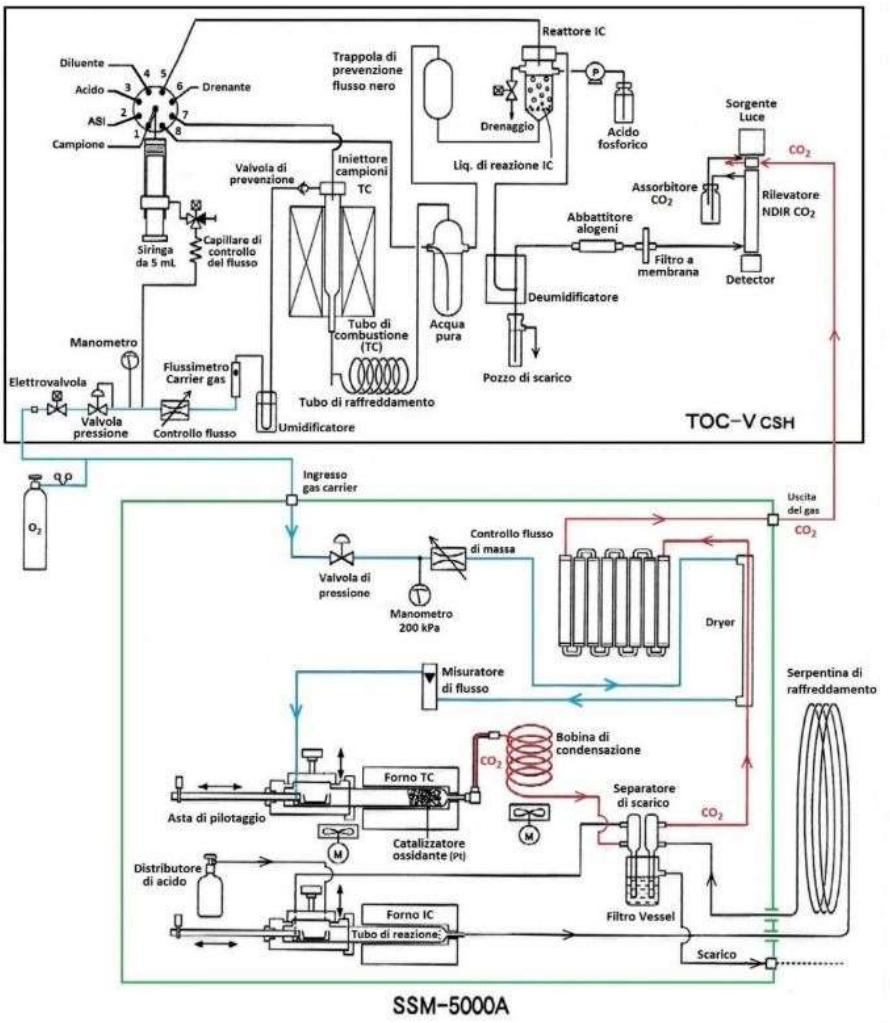


Fig.15 *– Diagramma di flusso del processo per la determinazione del carbonio totale.*

Lo spettro risultante (fig. 16) mostra un picco la cui area è proporzionale alla concentrazione di carbonio presente nel campione.

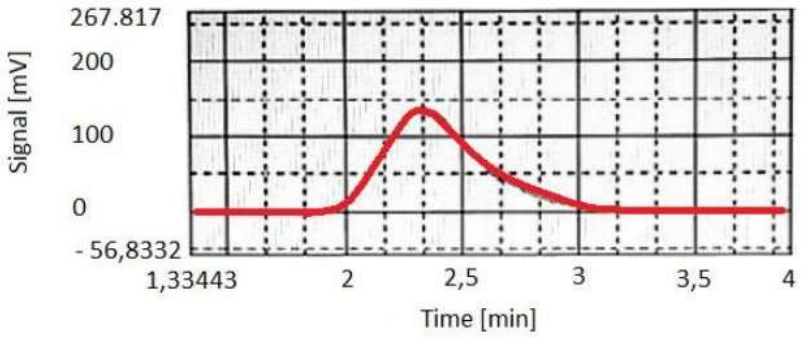


Fig. 16 *- Spettro risultante analisi TC.*

La quantificazione del contenuto di carbonio totale viene fatta con il metodo della retta di taratura utilizzando Acetanilide (C8H9NO) con una concentrazione nota di TC pari a 71,9 %. Utilizzando la bilancia analitica da

pesata (Gibertini, modello E 50S/3, fig. 17 si tara una navicella in ceramica e successivamente, con l'ausilio di una spatola, si pesano 200 mg di campione all'interno della navicella.

Fig. 17 *–Bilancia analitica Gibertini, modello E 50S/3 semi-micro-dualrange a compensazione magnetica, fornita di approvazione metrologica CE (direttiva CEE 90/384), con ripetibilità (mg) ± 0,03.*

Si dispone la navicella contenente il campione all'interno nell'apposito foro (fig. 18) presente nell'asta di pilotaggio dello strumento SSM-5000 A, utilizzando delle pinzette.

Fig. 18 *– Dettaglio del modulo per l'analisi di campioni solidi. Foro con e senza navicella contenente il campione solido.*

Utilizzando il software "TOC-CONTROL V" controllare il flusso di carriergas, la pressione e la temperatura nel TOC-V CPH e del SSM 5000 A quindi, inserire la navicella nel foro presente in prossimità dell'asta di pilotaggio ed indicare, nel software, il peso del campione. Far partire la misura del TC presente nel campione spingendo l'asta di pilotaggio su "measuring". Al termine della combustione del campione, il software indica di spostare l'asta di pilotaggio sulla posizione "cooling", per far raffreddare la navicella, ed infine sulla posizione "sample change". Annotare l'area rilevata dal software, indicativa del contenuto di carbonio totale.
Per l'analisi del TC, giornalmente è stato analizzato il PACS-2, materiale certificato con contenuto di TC pari a 3,3 g/100g, come controllo della precisione e della ripetibilità della misura.
Carbonio inorganico (IC)

Per la presente determinazione, nella prima fase della procedura si è determinata la retta di calibrazione utilizzando Carbonato di sodio (Na_2CO_3) con una concentrazione nota di IC pari a 11,332 %. Dopo aver pesato 200 mg di sedimento, i campioni, collocati sulle apposite navicelle, vengono inseriti nel foro presente in prossimità dell'asta di pilotaggio dello strumento, con l'accortezza di impiegare la linea dedicata all'analisi del Carbonio Inorganico (IC), indicata con il colore verde (Fig. 19).

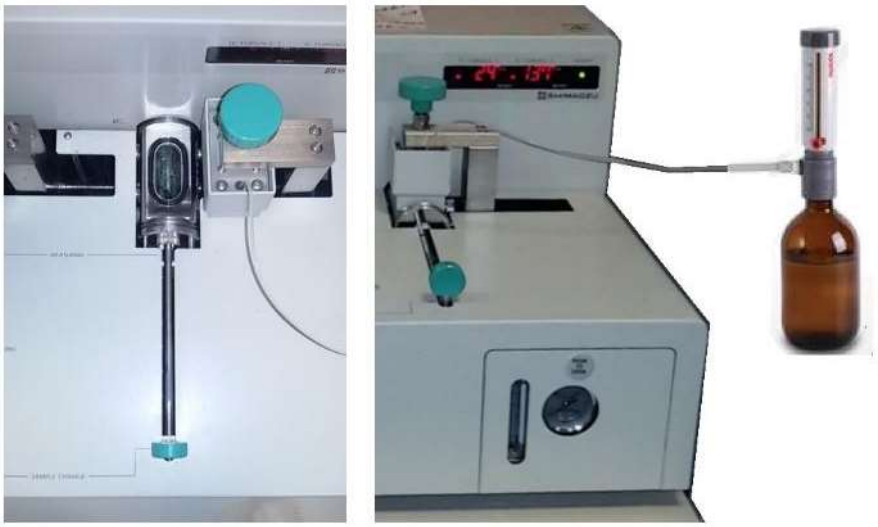


Fig. 19 *–Linea dedicata alla misura del IC nel modulo per l'analisi di campioni solidi SSM-5000A.*

In questo caso, è necessaria l'aggiunta di cinque gocce d'acqua al campione, mediante contagocce, e l'acidificazione con 5 ml di Acido Fosforico, dal pH<3, iniettato nella navicella mediante apposito tubicino. L'Acido Fosforico (H_3PO_4) 85% è stato precedentemente diluito, in proporzione 1:2, con acqua R.O. (acqua pura deionizzata). Utilizzando il software "TOC-CONTROL V" controllare il flusso di carrier gas, la pressione e la temperatura nel TOC-V CPH e del SSM 5000 A, inserire nel software il peso del campione, quindi far partire la misura del IC presente nel campione spingendo l'asta di pilotaggio su "measuring".
Per l'analisi dell'IC, giornalmente è stato analizzato il PACS-2, materiale certificato con contenuto di TC pari a 3.3 g/100g.

Carbonio Organico totale (TOC)

Il Carbonio Organico Totale è stato determinato per differenza dai valori di TC e IC:

$$TOC = TC - IC$$

Questo metodo funziona bene quando la differenza tra TC e TIC è ampia. Tuttavia, se i valori IC sono elevati, il metodo della differenza può produrre risultati molto irregolari poiché è necessario sommare tra loro il margine di errore sia per la misura TC sia per la misura IC.

2.2.6 Difrattometria XRPD

Per determinare la composizione mineralogica della frazione fine di due campioni (S 50-S 61 b) si è operato con la tecnica di diffrazione di raggi X da polveri (XRPD – *X-Ray Powder Diffraction*). La raccolta diffrattometrica consiste in una curva definita da un sistema cartesiano, dove sulle ascisse compaiono i valori del 2Θ, con Θ che rappresenta il valore dell'angolo formato tra il fascio di raggi X incidente ed il piano reticolare del cristallo, e sull'asse delle ordinate i valori di intensità dei raggi riflessi (Mirabella, 2005). Queste raccolte sono composte da una serie di picchi, tanto più alti e tanto più sottili quanto maggiore è la cristallinità dei minerali presenti all'interno del campione analizzato. In realtà, la forma di un picco non dipende soltanto dalla struttura dei cristalli, infatti i picchi di minore intensità possono essere dovuti alla bassa quantità di materiale all'interno del campione o alla sua composizione chimica, mostrandosi a volte come semplici gobbe isolate o coincidenti con altri picchi.

Ogni minerale ha una serie di riflessi caratteristici che dipendono dal suo omogeneo periodico: il più alto di essi viene chiamato picco cento (100), ed è il primo che si va ad individuare per comprovare la presenza di un minerale. Gli altri picchi vengono fissati con un numero che sta ad indicare la percentuale di altezza rispetto a tale picco principale, e vengono usati soprattutto quando all'interno del campione analizzato sono presenti minerali con picchi principali nella medesima posizione. Le raccolte diffrattometriche si ottengono grazie all'elaborazione dei dati da parte di un software di acquisizione collegato al diffrattometro a raggi X, che nel nostro caso è il programma *X Pert Quantify*.

Il diffrattometro a raggi X

I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche dotate di una lunghezza d'onda λ molto piccola (fig. 20). L'energia della radiazione è data dalla legge: $\boldsymbol{E = hv}$

dove:

h = costante di Planck

v = frequenza della radiazione

Essendo la frequenza definita dall'equazione $v = c/\lambda$, ne deriva un'alta energia di penetrazione dei raggi X.

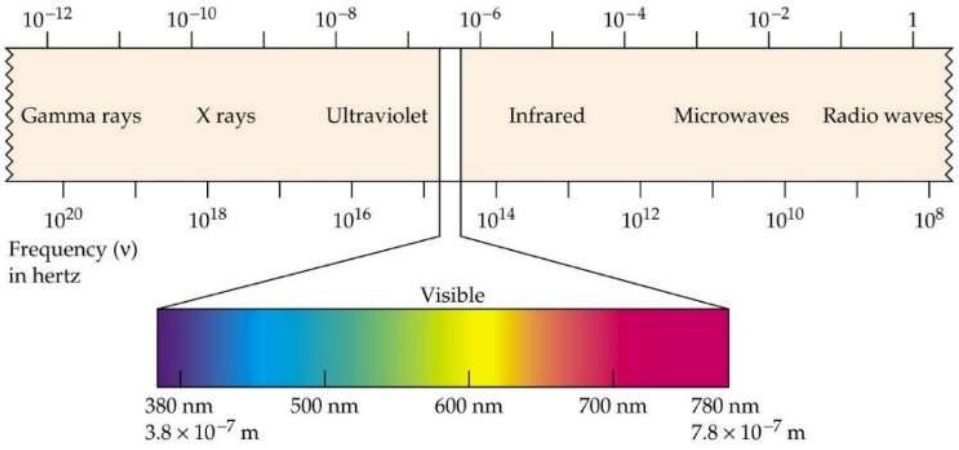


Fig. 20 *- Spettro completo della radiazione elettromagnetica. I raggi X sono caratterizzati da un elevato potere penetrante dato dalla loro bassa lunghezza d'onda e alta frequenza.*

Il diffrattometro a raggi X (fig. 21) è uno strumento che sfrutta la diffrazione subita da tali radiazioni, nel momento in cui esse vanno ad incidere il reticolo cristallino di un minerale. Il fascio di radiazioni viene generato all'interno di una o più lampade, dove si trovano un anodo in tungsteno ed un catodo metallico, solitamente in rame per le analisi dei minerali argillosi. La corrente che attraversa il filamento genera un flusso di elettroni capace di colpire il target metallico e provocare la liberazione di un fascio di fotoni con frequenza v. Alcuni diffrattometri sono progettati per analizzare le polveri; in questo caso il campione sottoposto ad analisi viene precedentemente ridotto in polvere tramite un mortaio, per poi essere depositato in un supporto, con una certa orientazione. Il campione viene poi posizionato all'interno di un goniometro che, ruotando secondo un certo intervallo angolare, permette al fascio di raggi X di colpirlo da diverse angolazioni. Incontrando piani reticolari in fase con essi, i raggi X subiscono il fenomeno della diffrazione, secondo la legge di Bragg:

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2\mathrm{sen}\theta}$$

dove:

d = distanza interplanare dell'omogeneo periodico

Θ = angolo formato tra il raggio incidente e il piano reticolare

Quando avviene l'incontro tra il fascio di raggi e il piano reticolare, gli elettroni della struttura cristallina subiscono una vibrazione tale da assorbire parte dell'energia dei raggi X, per comportarsi poi come una sorgente di raggi con medesima lunghezza d'onda. Quando i raggi X così diffusi interferiscono costruttivamente, andando quindi a sommare la loro intensità, producono dei fronti d'onda in fase, determinando la diffrazione dei raggi.

Fig. 21 *- Diffrattometro per polveri Philips PW1830, utilizzato per le analisi effettuate in questo studio, installato presso il laboratorio di diffrazione RX dell'Università degli Studi di Urbino.*

Nella figura 22 viene esposta la condizione generale affinché questo avvenga e i raggi non si annullino tra loro con un'interferenza distruttiva. La diffrazione si ha quando il cammino GE+EH è uguale ad un multiplo della lunghezza d'onda, nλ, così che l'equazione di Bragg $2dsen\theta = n\lambda$ sia soddisfatta (Klein, 2004).

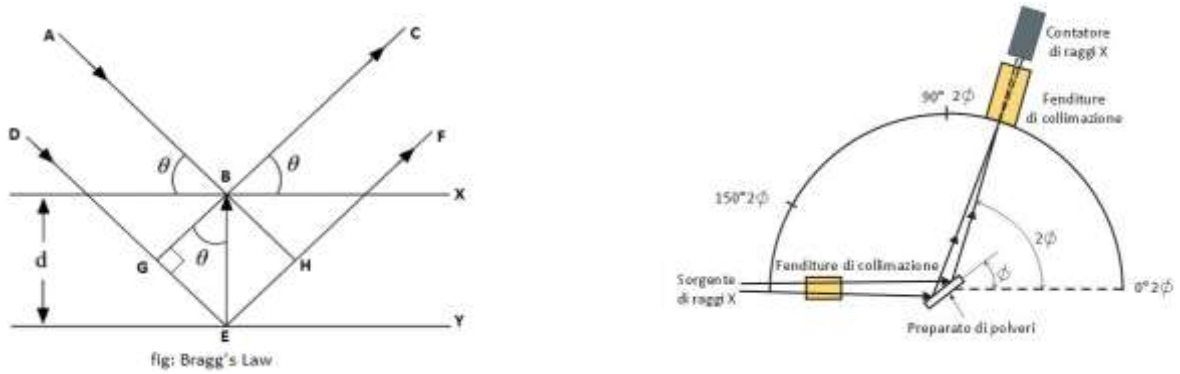


Fig. 22 *- A sinistra: schema della diffrazione dei raggi X secondo la legge di Bragg. A destra: schema riassuntivo delle componenti principali di un diffrattometro per polveri.*

Le radiazioni diffratte dal campione in esame vengono ricevute da un rivelatore, posto all'interno del diffrattometro, che ruota con una velocità doppia rispetto al goniometro, in modo da mantenere l'angolo formato tra loro uguale a quello di incidenza del fascio. Le radiazioni vengono così trasformate in impulsi, trasferiti al software di elaborazione dei dati, installato sul computer del laboratorio.

I fillosilicati, grazie alla loro struttura cristallina che si sviluppa lungo i piani basali, mostrano i loro picchi caratteristici nei primi 30° 2Θ: le raccolte effettuate a seguito della separazione della frazione argillosa e dei suoi trattamenti sono state quindi sviluppate fino a 20° o 30° 2Θ. Per le raccolte effettuate in questo studio è stato utilizzato un diffrattometro per polveri Philips PW1830 con generatore PW3710 e anticatodo di rame; le condizioni operative sono state 35 kV di tensione e 30 mA di corrente. I tempi di acquisizione usati sono stati 0.02° 2Θ e 1 sec di *scan step*. Gli intervalli di raccolta sono stati 2-65° 2Θ per le raccolte *bulk*, e 2-30° 2Θ per le raccolte AD, EG, 355° e 550°C.

2.2.7 Utilità della geochimica per lo studio dei sedimenti

La composizione chimica dei sedimenti marini è condizionata dalla combinazione di diverse componenti (Burdige, 2006):

- componente detritica
- componente biogenica
- componente autigenica

La ***componente detritica*** include la frazione di sedimento derivata dai processi di erosione e alterazione attivi sui continenti che raggiunge l'ambiente marino trasportata dai sistemi fluviali, attraverso trasporto eolico o

a seguito di eruzioni vulcaniche. Questa componente si diversifica per aspetti tessiturali (granulometria) che dipendono dalle condizioni di trasporto e di deposizione, e composizionali (mineralogia e composizione chimica) che in parte dipendono dalla tessitura ed in parte dalle caratteristiche geologiche e litologiche dell'area fonte del sedimento. Questo materiale deriva in gran parte dall'erosione fisica e chimica di rocce di crosta continentale esposte sulla superficie terrestre ed è costituito principalmente da materiale allumosilicatico che risulta avere tipicamente concentrazioni elevate di Al e Ti oltre che di altri elementi quali K, Na, Rb, come evidenziato dai dati riportati in Tabella 3.

La **componente biogenica** include componenti inorganiche minerali prodotte da organismi viventi che principalmente includono minerali carbonatici (calcite e aragonite), silice amorfa e più raramente minerali fosfatici prodotti come componente di supporto all'organismo. Minerali di origine biogenica possono includere anche altri elementi (ossidi di manganese, idrossidi di ferro trivalente, magnetite, solfuri) la cui formazione viene promossa da attività batterica. Come evidenziato in Tabella 3, i sedimenti di questo tipo possono avere composizioni estreme, per quello che riguarda Ca, Sr, Mg se il materiale ha componente carbonatica, oppure Si se la componente è di natura silicea. I dati presentati in Tabella 3 evidenziano anche come in questo caso (cfr Radiolarite) si evidenziano anche alcuni altri elementi di possibile rilevanza, come il Ba, il Cu e forse anche Zn e V.

La **componente autigenica** include minerali che si possono formare all'interno della colonna d'acqua, all'interfaccia acqua sedimento o all'interno del sedimento per precipitazione diretta o attraverso reazioni chimiche che coinvolgono minerali preesistenti. La formazione di questi composti avviene principalmente attraverso reazioni di tipo inorganico, anche se non manca un diretto coinvolgimento biologico in alcune delle reazioni. Si tratta comunque di una frazione minoritaria che include carbonati non biogenici (dolomite), croste o noduli di manganese, fosforiti, solfuri. Parte di questi prodotti sono riportati in Tabella 3 e risulta evidente come essi siano molto caratterizzati dalle relativamente alte concentrazioni di As, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, V, REE, Zn (noduli e croste di Fe-Mn), mentre le fosforiti mostrano particolari arricchimenti in REE.
Questo premesso, lo studio della geochimica di sedimenti e rocce sedimentarie consente di ricavare informazioni su molteplici aspetti della storia di quel materiale. L'aspetto più significativo che può essere evidenziato è la provenienza del sedimento che dipende in maniera significativa dal contesto tettonico in cui il sedimento si è formato. A condizionare la composizione chimica di un sedimento possono giocare un ruolo fondamentale le condizioni di alterazione, che sono state investigate attraverso lo studio del comportamento degli elementi maggiori nei sedimenti. La composizione chimica di un sedimento può essere condizionata anche da aspetti legati al trasporto e alle condizioni energetiche dell'ambiente di deposizione: è evidente la differente composizione di un sedimento grossolano rispetto ad un sedimento a granulometria più fine e, in situazioni particolarmente energetiche, il sedimento può risultare ulteriormente selezionato, arricchendosi

in minerali pesanti che spesso determinano un aumento significativo di alcuni elementi in traccia, altrimenti meno abbondanti.

Ad esplicitare meglio questi concetti si segnala come la composizione geochimica dei sedimenti sia fortemente influenzata dalla mineralogia e dalla composizione geochimica e sedimentologica delle rocce madri e dai processi di trasporto che influenzano la ridistribuzione dei principali elementi maggiori e in tracce all'interno del sedimento, al punto da poter arrivare a ricostruire le caratteristiche delle aree di origine (Di Figlia et al., 2007). L'analisi geochimica applicata ad esempio allo studio dei depositi torbiditici permette di ricostruire i cambiamenti paleoambientali che sono avvenuti durante la loro deposizione, e rappresenta quindi un enorme archivio di informazioni sedimentarie (Andò et al., 2019). Attraverso la composizione geochimica dei sedimenti è possibile studiare e ricavare informazioni sull'interazione tra i processi tettonici e i cambiamenti climatici che li hanno generati.

Confrontando tra loro i componenti silicoclastici e quelli organici dei sedimenti è possibile recuperare e ricostruire i segnali di provenienza del sedimento (Hahn et al., 2018). L'analisi geochimica può fornire approfondimenti sui processi deposizionali e post-deposizionali che avvengono durante il trasporto dalla sorgente al bacino di deposizione, che non possono essere ottenuti utilizzando esclusivamente l'analisi mineralogica (Andò et al., 2019).

Le composizioni geochimiche elementari e la dimensione dei grani sono state utilizzate con successo come strumenti per ricostruire le variazioni sedimentarie del passato (ad esempio, De Lange et al., 1999; Jilbert et al., 2010; NietoMoreno et al., 2011), nel cui ambito è stato necessario riconoscere come gli elementi geochimici, le composizioni e le dimensioni dei grani siano stati influenzati dal processo di trasporto nel passato e dai meccanismi di dispersione nel presente. I rapporti tra gli elementi vengono anche utilizzati per distinguere se si tratta di sedimenti della crosta profonda o di sedimenti riciclati.

Studi geochimici di sedimenti marini superficiali e profondi hanno avuto successo nel ricostruire la provenienza spaziale non solo nell'Adriatico (Amorosi et al., 2002; Dinelli et al., 2007; Weltje e Brommer, 2011) ma sono stati applicati in altri contesti e ambienti offshore come i sistemi dell'Amazzonia (Vital e Stattegger, 2000), Mississippi (Piper et al., 2006), Pearl River (Qi et al., 2010) e Yellow River (Yang e Liu , 2007).

Lo studio geochimico prevede l'analisi e l'interpretazione di indicatori geochimici o di indicatori geochimici autoprodotti; in geochimica è molto spesso usato il rapporto tra gli elementi che caratterizzano il sedimento, al fine di individuare potenziali sorgenti legate a processi di bacino su rocce preesistenti, come i rapporti Cr/Al o Ni/Al.

Attraverso lo studio del comportamento di alcuni elementi è stato possibile investigare caratteristiche particolari degli ambienti deposizionali quali ad esempio lo stato redox (Mo, U, V, Zn, Cd, Cu, Tl, Ni, Sb; Algeo e Maynard, 2004; Rimmer, 2004; Brumsack 2006), la paleoproduttività (il Bario ed il proxy Ba/Al, Dymond et al., 1992; Dymond e Collier, 1996; McManus et al., 1998; Gallego-Torres et al., 2007), l'evoluzione diagenetica

(Frank et al., 1999; Robinson et al., 2000; Swart, 2015; Ahm et al., 2018), e l'impatto antropico, solo per indicarne alcuni.

Tra le componenti che possono essere investigate dal punto di vista geochimico poi può essere inclusa la materia organica, la cui origine può essere studiata attraverso i rapporti C/N, eventualmente accoppiati al P e alla composizione isotopica del Carbonio (Meyers, 1994; 1996).

Quindi lo studio della composizione chimica di un sedimento o di una successione sedimentaria può contribuire ad evidenziare ed approfondire diversi segnali, importanti per le ricostruzioni geologiche, ambientali e paleoambientali che, se integrate con altre informazioni (mineralogia, tessitura, contenuto paleontologico), possono consentire di raggiungere un quadro completo nella comprensione di una data area di studio.

Tabella 3 *– Composizione stimata della crosta superiore, shale e alcuni tipi di sedimenti di ambiente marino e stima del materiale fluviale in sospensione. Le concentrazioni sono espresse in mg/kg, dove non diversamente specificato. Parte della tabella è ripresa da Li e Schoonmaker (2014). 1: Li (2000); 2: Planck e Langmuir (1998); 3 Lisitzin (1996); 4: Vries et al. (2009).*

Elemento	Crosta superiore (1)	Shale (1)	Argilla pelagica (1)	Nodulo Fe–Mn (1)	Crosta Fe–Mn (1)	Fosforite (1)	Argilla silicea (2)	Radiolarite (2)	Composizione media di carbonati di piattaforma (3)	Composizione media del sedimento sospeso fluviale globale (4)
Ag	0.06	0.07	0.11	0.09		2				
Al (%)	7.83	8.8	8.4	2.7	0.41	0.91	7.27	1.6	1.34	8.72
As	1.6	13	20	140	230	23			1	36.3
Au (µg/g)	2.3	2.5	2	2	250	1.4				
B	12	100	230	300		16			20	
Ba	570	580	2300	2300	1000	350	1854	751	120	522
Be	3.2	3	2.6	2.5		2.6				
Bi	0.054	0.43	0.53	7	29	0.06			0.013	0.85
Br	2.1	20		21						21.5
C (%)	0.023	1.2	0.45	0.1	0.12	2.1	0.16	0		
Ca (%)	3.15	1.6	1	2.3	2.2	31.4	1.15	0.19	27.82	2.59
Cd	0.1	0.3	0.42	10	3	18			0.09	1.55
Ce	58	82	101	530	900	104	69	16		73.6
Cl	150	180				300				
Co	17	19	74	2700	8400	7	38	15	2	22.5
Cr	69	90	90	35	9.1	55	52	14	11	130
Cs	3.7	5	6	1			4.8	2		6.25
Cu	39	45	250	4500	380	75	164	61	4	75.9
Dy	3.5	4.7	7.4	31		19.2	5.2	2.2		4.25
Er	2	3	4.1	18	24	23.3	3.2	1.2		2.23
Eu	1.1	1.2	1.85	9	8.1	6.5	1.3	0.6		1.29
F	700	740	1300	200		31000				
Fe (%)	4.17	4.72	6.5	12.5	12.3	0.77	3.87	2.2	2.43	5.81
Ga	18	19	20	10		4			4	18.1
Gd	3.9	5.1	8.3	32	39	12.8	5.3	2.2		5.25
Ge	1.5	1.6	1.6	0.8					0.2	1.23
Hf	4	5	4.1	8			3.3	1.2	0.3	4.04
Hg	0.08	0.18	0.1	0.15		0.06				
Ho	0.74	1.1	1.5	7	8.2	4.2				0.88
I	0.5	19	28	400		24				
In	0.05	0.1	0.08	0.25					0.009	
Ir (µg/g)	0.05	0.05	0.4	7	10					
K (%)	2.56	2.66	2.5	0.7	0.38	0.42	1.67	0.76	0.63	1.69
La	30	43	42	157	190	133	33	11		37.4
Li	23	66	57	80		5			7.5	8.5
Lu	0.32	0.42	0.55	1.8	3.9	2.7	0.45	0.17		0.35
Mg (%)	1.64	1.5	2.1	1.6	0.88	0.18	1.58	0.48	4.12	1.26
Mn (%)	0.077	0.085	0.67	18.6	20.4	0.12	0.21	0.11	0.04	1679

Mo	1.6	2.6	27	400	370	9			0.4	2.98
N	20	1000	600	200		100				
Na (%)	2.54	0.59	2.8	1.7	1.5	0.45	2.41	0.34	0.18	0.71
Nb	15	11	14	50		10	7	4	0.3	13.5
Nd	26	33	43	158	150	98	29	8.9		32.2
Ni	55	50	230	6600	3900	53	122	29	15	74.5
Os (µg/g)	0.05	0.05	0.14	2	0.8					
P	860	700	1500	2500	3900	138000	655	350	305	2010
Pb	17	20	80	900	1400	50	12	6	9	61.1
Pd (µg/g)	1	-1	6	6	1.1					
Pr	6.6	9.8	10	36	34	21				7.95
Pt (µg/g)	1	-1	5	200	350					
Rb	110	140	110	17			71	25	11	78.5
Re (µg/g)	0.4	0.4	0.3	1	8					
Rh (µg/g)			0.4	13	14					
Ru (µg/g)			0.2	8	0.005					
S	530	2400	2000	4700		7200				
Sb	0.2	1.5	1	40		7				2.19
Sc	14	13	19	10		11	15	15	1	18.2
Se	0.14	0.6	0.2	0.6		4.6				
Si (%)	30	27.5	25	7.7	2.2	5.6	28.45	40.04	4.58	25.4
Sm	4.5	6.2	8.35	35	30	20	5.9	2.4		6.12
Sn	3.3	3	4	2		3			1	4.57
Sr	350	170	180	830	1200	750	180	53	450	187
Ta	1.5	1.3	1	10		2.5	0.5	0.3		1.27
Tb	0.6	0.84	1.42	5.4	5	3.2				0.82
Te	0.003	0.07	1	10		0.07				0.54
Th	11	12	13	30		6.5	8	2	1.7	12.1
Ti	3300	4600	4600	6700	7700	640	3780	4700	1080	0.44
Tl	0.53	0.7	1.8	150						0.53
Tm	0.32	0.44	0.57	2.3	3.6	1.2				0.38
U	2.8	2.7	2.6	5		120	2.3	0.5	2.1	3.3
V	140	130	120	500	500	100	123	42	20	129
W	1.3	1.8	4	100						1.99
Y	22	26	40	150	190	260	31	10	38	21.9
Yb	2	2.8	3.82	20	24	13	3	1.1		2.11
Zn	67	95	170	1200	540	200	115	42	23	208
Zr	170	160	150	560		70	120	53	19	160

3. Elaborazioni dei dati attraverso Sistemi Informativi Geografici e analisi statistica fattoriale

Vengono di seguito riportate le elaborazioni GIS dei dati, compresi quelli relativi all'analisi statistica fattoriale realizzata sulla base dei dati analitici.

3.1. Sistemi Informativi Geografici (GIS)

Consentono la visualizzazione e l'analisi di dati che includono quelli relativi all'informazione spaziale. I dati consistono in tabelle degli attributi che contengono le informazioni relative ai punti di ubicazione di un campionamento (ad esempio geologico, geochimico, ecc.). In questo modo i GIS rendono possibile preservare, nello spazio e nel tempo, le relazioni esistenti tra i valori di molteplici parametri analitici e le stazioni di campionamento e di eseguire analisi di diverso tipo in funzione del dato considerato (Grunsky, 2007).

La grande quantità dei dati ottenuti (sedimentologici, geochimici, ecc.) nell'ambito dello studio a scala regionale condotto, relativi a molteplici punti di campionamento, necessita dell'integrazione in un GIS (Joshi & SISODIYA, 2016). I GIS consentono infatti di operare sulla distribuzione geografica dei dati e di visualizzare

gli stessi molto rapidamente (Grunsky, 2007), elaborando schemi di distribuzione utili al fine di individuare le principali caratteristiche e mettere in luce possibili anomalie (Joshi & SISODIYA, 2016).

L'obbiettivo di questo lavoro è stato quello di individuare, sulla base delle associazioni di elementi diversi, le aree di origine e i processi di deposizione dei sedimenti marini in due aree distinte, il Mare Adriatico centro-meridionale (settore compreso tra Ancona e Santa Maria di Leuca) e il Canale di Sicilia (bacini di Pantelleria, Linosa, e Malta). I dati relativi all'ubicazione delle stazioni di campionamento e ai risultati delle analisi granulometriche e biogeochimiche realizzate sono stati acquisiti in un GIS implementato mediante il software open-source QGIS (QGIS Development Team 2019).

Come accennato, il database di questo studio è costituito da due tabelle: una dei dati di posizionamento geografico delle stazioni di campionamento e una dei dati granulometrici e biogeochimici. Le due tabelle sono state acquisite nel formato di foglio elettronico (Microsoft EXCEL). Questo formato consente esclusivamente la consultazione, la ricerca e la costruzione di grafici dei dati alfanumerici.

Per la gestione in ambiente GIS dei dati geochimici e degli elementi spaziali a cui questi sono collegati, è stato necessario importare le tabelle nel software QGIS, al fine di eseguire la digitalizzazione dei punti di campionamento e associare a questi i valori dei rispettivi dati analitici. Nei software GIS è possibile eseguire rapidamente la digitalizzazione automatica di punti, mediante strumenti di importazione di comuni tabelle che contengano, in due colonne separate, i valori di longitudine e latitudine. In QGIS è stato utilizzato, a questo scopo, il plugin *Spreadsheet layer*.

Come già indicato nel Paragrafo 2.1, i campioni relativi al settore Centro-Meridionale del Mare Adriatico sono stati prelevati lungo transetti circa perpendicolari alla linea costa. Le coordinate delle stazioni di campionamento sono state ottenute dalla mappa di navigazione e dalle schede compilate durante la crociera PERTRE2016 con i dati GPS.

Per quanto riguarda il Canale di Sicilia i campioni studiati provengono dalle aree profonde dei bacini di Pantelleria, Linosa e Malta e le coordinate dei punti di campionamento sono state ottenute dalle schede di navigazione delle Crociere BS80 e BS 81, disponibili presso il Dipartimento di Scienze Pure e Applicate dell'Università di Urbino.

È stata realizzata una tabella delle stazioni di campionamento contenente una serie di colonne che memorizzano diversi tipi di dati: 1. Identificativi alfanumerici delle stazioni, univoci per tutta l'area di campionamento; 2. Un numero intero progressivo, necessario per l'analisi statistica; 3. Data di campionamento; 4. Ora di campionamento; 5) Longitudine; 6) Latitudine; 7. Temperatura di campionamento; 8. Eh; 9. Ph; 10. Profondità di campionamento (fig. 23).

La tabella dei dati sedimentologici e bio-geochimici contiene i seguenti attributi analitici: 1) dati granulometrici (-1<phi>10); 2) percentuali delle frazioni granulometriche; 3) dati geochimici (elementi maggiori e minori); 4) dati biogeochimici (LOI, IC, TOC) (fig. 24).

	Stazione	Progressivo	Data	Ora	Longitudine	Latitudine	Temperatura	Eh	pH	Profondità
1	16	38	23/09/2016	21.2	14.983263000...	42.1110329999...	16.100000000...	-200	7.3600000000...	40.299999999...
2	S90	81	28/09/2016	8.04	17.982666999...	40.944133000...	15.900000000...	-124.8	7.4600000000...	138.00000000...
3	50	60	28/09/2016	7.03	17.9791169999...	40.823717000...	16.500000000...	-126	7.4200000000...	112.000000000...
4	S92	97	29/09/2016	15.56	16.976932999...	41.766416999...	17.000000000...	168.9	7.6600000000...	560.00000000...
5	S10	52	25/09/2016	15.45	15.976233000...	42.028083000...	16.399999999...	-191.7	7.1300000000...	59.899999999...
6	51b	62	26/09/2016	11.21	17.964783000...	40.712400000...	16.500000000...	-129.2	7.3000000000...	90.900000000...
7	S40	20	22/09/2016	14.03	14.963963000...	42.748750000...	13.500000000...	171	7.7900000000...	207.00000000...
8	S12	53	25/09/2016	16.19	15.957850000...	41.968733000...	23.000000000...	-72.7	7.2100000000...	17.899999999...

***Fig. 23**- Estratto dalla tabella dei dati relativi alle stazioni di campionamento.*

	Sample	Ghiaia	Sabbia	Silt	Argilla	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3
1	S92	2.0400000000...	57.939999999...	11.449999999...	28.579999999...	32.655565919...	0.4342486713...	9.5172013746...	5.2843634592...
2	S9	0	0.44	24.590000000...	74.969999999...	40.058592206...	0.4988499499...	12.264178957...	5.4497003954...
3	S8	0.8	1.1600000000...	12.160000000...	85.879999999...	39.107444359...	0.4808872000...	12.229621539...	5.4877715774...
4	S7	0.55	44.070000000...	13.680000000...	41.700000000...	33.789421253...	0.4314350124...	10.539341019...	5.4427186191...
5	S68	0	10.859999999...	33.070000000...	56.070000000...	44.336319802...	0.5354627995...	12.865710719...	4.9554648175...
6	S67b	0.05	70.609999999...	10.150000000...	19.190000000...	30.701272985...	0.35138035616251	8.7142328328...	5.3503515565...
7	S66	0.32	27.020000000...	11.410000000...	61.250000000...	38.057686993...	0.4935165761...	11.7245897243...	5.6059941487...
8	S61b	0	1.0600000000...	19.590000000...	79.349999999...	37.054316052...	0.4898958695...	11.2764449022...	5.9902621987...
9	S6	0.07	6.7800000000...	34.840000000...	58.310000000...	42.714437659...	0.5508528572539	12.762980607...	5.0883865627...

***Fig. 24**- Estratto dalla tabella dei dati granulometrici e bio-geochimici.*

La tabella comprende anche gli identificativi delle stazioni di campionamento, che consentono di associare i dati analitici ai punti di provenienza dei campioni. La colonna degli identificativi rappresenta la chiave esterna che fa riferimento alla analoga colonna presente nella tabella delle stazioni. Tra la tabella delle stazioni e la tabella dei dati analitici sussiste una relazione di tipo uno-a-uno: cioè in ogni stazione di campionamento è stato prelevato un unico campione e su questo è stata eseguita un'unica analisi dei parametri sedimentologici e bio-geochimici.

Mediante l'importazione delle due tabelle in QGIS, sono stati ottenuti due layer, uno dei punti digitalizzati, relativi alle stazioni di campionamento, l'altro dei dati analitici. Mediante il campo chiave dell'identificativo univoco delle stazioni, è stato eseguito il *Join* (fig. 25) che ha consentito di associare in modo permanente i dati analitici ai punti di provenienza dei campioni.

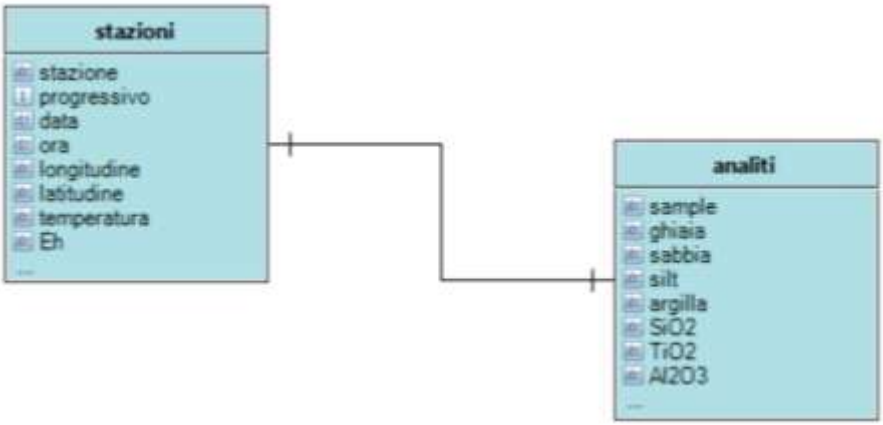


Fig. 25 - Esempio di Join.

Le coordinate delle stazioni di campionamento sono registrate nel database di origine come coordinate geografiche nel sistema di riferimento WGS 84. Nel progetto GIS realizzato per questo studio, le coordinate sono state convertite nel sistema di riferimento proiettato WGS 84 UTM 33N.

La cartografia di base scelta per visualizzare la posizione delle stazioni di campionamento e analizzare la distribuzione geografica delle concentrazioni dei parametri analizzati, è rappresentata dalla visualizzazione di tipo *shaded relief*, derivata dal modello digitale del terreno GEBCO [Gridded Bathymetry Data (*General Bathymetric Chart of the Oceans*), 2020]. Il modello GEBCO Grid fornisce la copertura globale dei dati di elevazione sulla base di una griglia di celle di 15 secondi d'arco di ampiezza. La griglia GEBCO utilizza la Versione 2 del database SRTM15+ (Tozer et al. 2019) (SRTM: Shuttle Radar Topography Mission). Quest'ultimo è il prodotto della fusione della topografia delle terre emerse con la topografia misurata e stimata del fondale marino, a cui sono stati aggiunti i dati batimetrici prodotti dai quattro Seabed 2030 Regional Centers, che confluiscono in un Global Center (fig. 26). I Regional Centers sono responsabili delle attività di mappatura, di raccolta e di compilazione delle informazioni batimetriche, mentre il Global Center della produzione e della distribuzione dei prodotti GEBCO a scala globale.

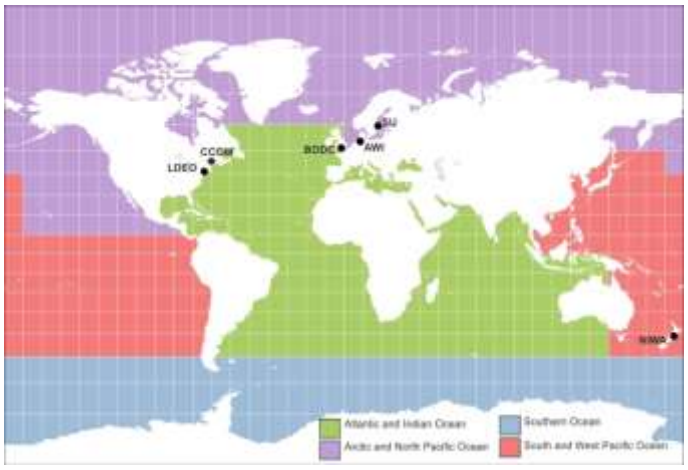


Fig. 26*- I Seabed 2030 Regional Centers: AWI - Alfred Wegener Institute, Germany; NIWA - National Institute of Water and Atmospheric Research, Nuova Zelanda; LDEO - Lamont Doherty Earth Observatory, Columbia University, USA; SU - Stockholm University, Svezia insieme al Center for Coastal and Ocean Mapping della University of New Hampshire (CCOM). Il Global Center è il BODC - British Oceanographic Data Centre, Regno Unito.*

Dal modello digitale del GEBCO sono state inoltre estratte le isobate della cartografia di base, classificate nel progetto GIS in base ad un'equidistanza di multipli di 100 metri.

3.2 - Analisi statistica Fattoriale

Le concentrazioni degli elementi nei sedimenti marini possono, come dimostrato storicamente (Goldberg and Arrhenius, 1958; Chester, 2000, 2012; Burdige, 2006; Schulz and Zabel, 2006) essere utilizzati per fornire informazioni utili e importanti sui processi geologici, tettonici e paleoceanografici.

I dati analitici sono stati elaborati mediante analisi statistica fattoriale che è stata realizzata con l'ausilio del software *opensource* Octave 4.0 e sono stati eseguiti gli script in linguaggio *Matlab* reperiti in letteratura (Pisias et al., 2013) e riadattati al caso d'interesse.

Si è scelto di effettuare un'Analisi Fattoriale del database, allo scopo di indagare le relazioni esistenti tra l'insieme delle variabili (singole classi phi, le granulometrie, gli elementi, LOI, IC, TOC e le profondità), oggetto di un certo numero di misure (i campioni), raggruppandole sotto forma di associazioni sulla base dei loro coefficienti di correlazione. L'analisi fattoriale è strettamente collegata al concetto di varianza, ossia la misura della dispersione dei valori assunti dalla variabile considerata. Matematicamente la varianza corrisponde al quadrato delle deviazione standard secondo la formula:

$$VAR^2 = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i - MEAN)^2$$

dove $VAR^2 = \sigma^2$ (varianza) e MEAN = media aritmetica di n misurazioni. Se non c'è dispersione dei dati (cioè se x_i è circa uguale al valore della media aritmetica delle misurazioni MEAN) la varianza vale zero, mentre aumenta al crescere della dispersione dei valori intorno alla media (McKillup & Darby Dyar, 2010).

Il modello per questo tipo di analisi ammette che i fattori non spieghino la varianza totale del dato, perciò i valori anomali non sono forzati nel risultato e l'analisi consente di determinare strutture comuni nel dataset, mentre esclude parte della varianza di alcune variabili a causa della loro unicità, che potrebbe disturbare l'interpretabilità del risultato (Reimann et al., 2008). Per quanto riguarda la scelta del numero di fattori da utilizzare si è fatto riferimento alla quota di varianza spiegata, considerando solo i fattori con una percentuale di varianza superiore alla minima accettabile, al di sotto della quale sono risultati poco significativi e dunque trascurabili.

In geochimica ambientale la tecnica statistica dell'analisi fattoriale viene utilizzata spesso per riconoscere strutture multivariate, indicative di particolari processi. Con la statistica multivariata, si sono esaminate le principali relazioni numeriche esistenti tra gli elementi, al fine di individuare le probabili sorgenti ed i relativi processi di trasporto che hanno generato le attuali caratteristiche geochimiche dei sedimenti nel settore d'indagine.

In questo lavoro di ricerca è stata utilizzata un'analisi fattoriale, di tipo "QMode" che utilizza le unità di campionamento e semplifica il database descrivendolo con un minor numero di componenti che, una volta identificate e mappate, possono essere usate per guardare ai processi che producono i dati osservati. Particolare attenzione viene rivolta esclusivamente all'interpretazione delle relazioni tra le variabili misurate su molti campioni (Davis, 2002). Questo metodo è utile per studiare variabili misurate in diversi punti spaziali. E' stato adottata la QMode Factor Analysis in quanto essa è notoriamente idonea per lo studio esclusivo di sedimenti marini rispetto ad altri metodi, riuscendo anche attraverso opportuni algoritmi a limitare la presenza dei valori negativi nelle matrici dei fattori. Nella composizione della matrice degli elementi sono state sperimentate varie configurazioni e si è constatato che in presenza di ridondanze esse non risultano interferire (almeno in maniera significativa) con il risultato finale. L'elevato numero di elementi e di stazioni di campionamento rendono particolarmente complesso un ulteriore approfondimento con altre analisi.

L'analisi è stata eseguita su una raccolta di dati composta da 48 variabili: le singole classi phi comprese tra phi<-1 e phi >10, 4 classi granulometriche, 34 elementi, LOI, IC e TOC. L' analisi fattoriale relazione tra loro variabili che presentano diversi ordini di grandezza e unità di misura, quindi è stato necessario una standardizzazione dei dati tra gli estremi dell'intervallo di variazione (max - min) per ciascuna variabile, al fine di rendere i risultati confrontabili.

Per semplificare l'interpretazione, il programma utilizzato ha effettuato automaticamente una rotazione ortogonale delle componenti principali (chiamata *varimax rotation*), in modo da far pesare le variabili prevalentemente su una sola componente e dunque separare meglio i fattori.

Tra i risultati in output sono state selezionate:

- la matrice dei "*Factor Loadings*" (pesi fattoriali), che rappresenta il peso, cioè l'importanza, di ogni variabile nel definire un fattore, quindi rappresentano la correlazione tra la variabile osservata e il relativo fattore, e

dalla loro analisi si può dedurre quale fattore sia maggiormente in grado di spiegare le singole variabili (Factor loadings, Tabella 4).

- la matrice dei "*Factor Scores*" (punteggi fattoriali), permette di calcolare l'incidenza delle diverse associazioni di elementi per ogni campione; i punteggi fattoriali (Factor scores, Tabella 5) descrivono la composizione fattoriale di ogni campione e permettono di rappresentare spazialmente la distribuzione di ogni fattore.

Per ogni campione la somma dei quadrati dei punteggi fattoriali ottenuti per ciascun fattore estratto è definita come comunalità, la quale esprime la proporzione (tra 0 e 1) della varianza riprodotta dai punteggi dei fattori: più la comunalità si avvicina a 1, tanto più il set di fattori scelto è in grado di spiegare la varianza per il campione considerato (McKillup, 2010). La comunalità permette dunque di realizzare quanta varianza viene persa. Gli elevati valori di comunalità, compresi tra 0.81 e 0.99, confermano la buona rappresentatività dei fattori selezionati per l'analisi dei campioni raccolti: i fattori risultanti riescono a spiegare insieme il 95,61% della varianza totale e di questi i principali responsabili della variabilità totale dei dati sono i primi due (varianza cumulata= 84,13%).

Dall'Analisi Fattoriale Q-Mode sono stati estratti 5 Fattori significativi e rappresentativi di componenti maggiori del sedimento.

Tabella 4*: Pesi fattoriali (Factor loadings) derivanti dall'analisi fattoriale, cioè il peso che ciascuna variabile assume nella composizione di ogni fattore*

Variabili	F1	F2	F3	F4	F5
phi<-1	-0.0895	-0.0174	1.2289	-0.0623	-1.71
phi0	-0.3353	-0.2231	1.8033	0.3978	-0.414
phi1	-0.3517	-0.2748	1.9078	0.3959	-0.2444
phi2	-0.4046	-0.206	2.235	0.2262	-0.1962
phi3	-0.4456	1.5825	0.3047	-1.765	0.4243
phi4	-0.7042	2.2118	-0.3449	-0.1259	-0.3092
ph5	-0.4875	1.2538	-0.1726	1.6409	-0.1699
phi6	-0.0449	0.536	-0.1205	2.8487	0.3954
phi7	0.5833	-0.0277	-0.3887	2.5329	0.4954
phi8	1.3639	-0.3418	-0.4293	1.4122	0.4037
phi9	1.7198	-0.5855	0.0261	0.1449	0.3055
phi10	0.7814	-0.319	0.2117	-0.1778	0.6339
phi>10	1.8131	-0.535	0.1257	-0.3579	0.4069

%Ghiaia	-0.0895	-0.0174	1.2289	-0.0623	-1.71
%Sabbia	-1.2137	3.1115	1.2758	-1.5589	0.0007
%Silt	0.2341	0.8188	-0.4848	3.4496	0.2825
%Argilla	1.8986	-0.6325	0.1721	-0.2812	0.6012
SiO2	0.6972	2.5362	-0.8437	-0.4458	-0.5254
TiO2	1.1902	1.5765	-0.3869	-0.1621	0.0089
Al2O3	1.5416	0.8474	-0.2729	-0.6089	-0.5573
Fe2O3	1.3291	-0.1834	1.4743	-0.2253	-0.1419
MnO	0.3531	-0.021	0.4561	-0.8427	1.8792
MgO	0.2764	0.9966	0.5822	-0.8127	3.3008
CaO	-0.6299	1.1115	1.6772	0.597	0.4957
Na2O	-0.0648	2.2458	-0.6989	-0.0429	1.5887
K2O	1.3385	0.8181	-0.2751	-0.6137	0.352
P2O5	0.596	1.6794	1.066	0.3962	-1.6756
LOI	0.0671	0.0641	1.9423	1.0806	1.3042
As	0.7741	-0.1899	1.2399	-1.0182	-0.9579
Ba	1.09	1.4266	-0.2484	0.1078	0.0034
Ce	0.9923	0.3695	0.2557	0.3199	-1.5396
Co	1.0847	-0.1121	0.922	-0.5162	1.0139
Cr	0.329	0.168	0.8119	0.2271	1.6283
Cu	1.1039	-0.2471	0.1946	0.3309	0.371
Ga	1.8557	-0.1001	-0.0074	-0.1885	-0.371
La	0.794	0.4514	0.461	0.0728	-2.2898
Nb	1.3275	0.0599	0.2584	0.1832	-1.314
Ni	0.4575	-0.1269	0.8222	-0.1443	2.1421
Pb	1.5365	-0.1411	0.3599	-1.0036	-0.1241
Rb	1.7059	0.2847	-0.0409	-0.1571	-0.0026
Sc	-0.3545	0.3967	1.7389	0.5884	-0.0172
Sn	0.3238	0.5974	-0.2511	-0.561	-0.2449
Sr	-0.3326	-0.0947	2.5327	0.2244	0.1985

Th	1.4857	0.8775	-0.5178	-0.2013	-0.1363
V	1.2803	-0.1297	1.6547	-0.1235	-0.2005
Y	1.1044	0.6572	0.4087	1.8004	0.3401
Zn	1.7601	-0.2675	0.2931	0.0648	0.1704
Zr	0.2188	1.7966	-0.5864	1.0478	-0.5334
IC	-0.4765	0.5529	1.7858	0.8834	0.2624
TOC	0.5383	0.7407	-0.1153	-0.1219	0.0467

Tabella 5*: Punteggi fattoriali (Factor scores) per ogni campione analizzato con relativi valori di comunalità, varianza spiegata e varianza cumulata.*

Sample	**Comm.**	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F5**
1	0.8659	0.3988	0.775	0.325	0.0164	0.0176
2	0.9394	0.2812	0.8706	0.2553	-0.0094	0.1927
3	0.9376	0.4616	0.7973	0.2505	0.0642	0.1482
4	0.953	0.5889	0.6614	0.3032	0.2499	0.1196
5	0.9461	0.8624	0.2761	0.2653	-0.0076	0.236
6	0.9543	0.8361	0.3611	0.2417	0.0498	0.2528
7	0.988	0.9194	0.3163	0.1818	0.08	0.0565
8	0.9797	0.9005	0.3505	0.1512	0.1433	0.0505
9	0.9213	0.3881	0.7834	0.2074	0.3376	-0.0001
10	0.9573	0.7562	0.4514	0.1299	0.3992	0.0745
11	0.9809	0.8782	0.3175	0.2897	0.0448	0.1514
12	0.9758	0.9093	0.2765	0.2452	-0.0289	0.1073
13	0.9821	0.9236	0.2948	0.1958	0.0043	0.0623
14	0.9599	0.7228	0.4013	0.4902	0.0387	0.1861
15	0.9772	0.9045	0.3352	0.1666	0.1348	0.0259
16	0.9346	0.8076	0.3975	0.1622	0.3124	0.0202
17	0.9463	0.5059	0.7712	0.192	0.214	-0.1133
18	0.9604	0.7747	0.3747	0.4681	0.0106	-0.0243
19	0.9876	0.9196	0.3133	0.1912	0.0767	0.0372

20	0.9549	0.8783	0.3532	0.1736	0.1686	0.0114
21	0.9693	0.8429	0.3939	0.136	0.29	0.0332
22	0.9282	0.6768	0.5731	0.1368	0.3345	-0.1051
25	0.9675	0.8001	0.3905	0.4176	0.0098	-0.0176
26	0.9703	0.9033	0.3168	0.2188	0.0679	0.0389
28	0.9455	0.9003	0.3174	0.1682	0.0772	-0.0069
33	0.9849	0.894	0.3489	0.1522	0.1948	-0.0521
35	0.9702	0.8135	0.4083	0.1266	0.3468	-0.0735
39	0.9776	0.9181	0.3205	0.1687	0.0574	-0.0171
43	0.9823	0.9219	0.2961	0.2029	0.0436	-0.0408
44	0.9653	0.8381	0.3499	0.3713	0.0486	-0.017
47	0.9025	0.4594	0.4421	0.6865	0.0233	-0.1551
48	0.9872	0.8882	0.3981	0.1116	0.1362	-0.0941
50	0.9902	0.9107	0.3284	0.1934	0.0852	-0.0917
51	0.9761	0.895	0.3664	0.1248	0.1113	-0.1137
52	0.9875	0.9273	0.2983	0.19	0.0354	-0.036
56	0.945	0.8611	0.3238	0.2416	0.0526	-0.1936
59	0.9805	0.9194	0.3039	0.1904	0.0344	-0.0734
51B	0.9882	0.8976	0.3704	0.1393	0.1421	-0.0764
51C	0.9735	0.8918	0.3067	0.2258	0.04	-0.1774
54B	0.9763	0.9049	0.3213	0.1799	0.1015	-0.1076
81B	0.9835	0.9233	0.3063	0.1788	0.0381	-0.0608
S02	0.9074	0.209	0.3602	0.8483	0.0275	-0.1166
S03	0.9036	-0.0024	0.2768	0.8919	0.1329	0.1177
S04	0.9845	0.9169	0.299	0.2284	0.039	0.0248
S05	0.9886	0.9241	0.2964	0.2093	0.0432	-0.0331
S06	0.9798	0.8517	0.4216	0.1318	0.2178	-0.1092
S07	0.9627	0.7285	0.4613	0.4679	0.012	0.0088
S08	0.9763	0.9199	0.2715	0.2364	-0.0075	0.0195
S09	0.9792	0.9158	0.2972	0.1938	0.116	0.0349

S10	0.9834	0.8917	0.3461	0.1697	0.1976	-0.0261
S11	0.8997	0.7566	0.2932	0.4855	0.0172	-0.0726
S12	0.9146	0.4429	0.7467	0.1535	0.3099	-0.2031
S13	0.9689	0.897	0.2824	0.2905	-0.0056	-0.0111
S16	0.9801	0.9197	0.2993	0.1995	0.0688	-0.0153
S17	0.9809	0.8732	0.3597	0.1674	0.2465	0.0128
S18	0.9402	0.8478	0.2842	0.3373	0.0477	0.1571
S19	0.8152	0.6129	0.5768	0.2999	0.0631	-0.1142
S20	0.9619	0.5487	0.7444	0.2888	0.0163	0.1518
S21	0.9645	0.8973	0.3449	0.1568	0.1023	0.0739
S22	0.9622	0.896	0.3472	0.1117	0.1521	0.057
S23	0.9532	0.8688	0.3772	0.0919	0.2153	0.0352
S24	0.9701	0.8367	0.384	0.0989	0.3283	0.0712
S25	0.9308	0.3854	0.8156	0.2902	0.0384	0.1773
S26	0.8922	0.2519	0.7599	0.2266	0.4468	-0.0194
S27	0.9372	0.6169	0.6991	0.2417	-0.078	0.059
S28	0.9765	0.903	0.3426	0.186	0.0746	0.0595
S29	0.9769	0.9098	0.3494	0.1295	0.0964	0.0299
S30	0.9587	0.8763	0.3887	0.0979	0.1554	0.077
S31	0.8918	0.4253	0.8134	0.1977	-0.0506	0.0879
S32	0.9651	0.6809	0.4866	0.1714	0.4846	0.0219
S33	0.9866	0.9179	0.2808	0.229	0.0262	0.1099
S34	0.9472	0.8971	0.3143	0.1979	0.046	0.0485
S35	0.9816	0.9028	0.3345	0.1618	0.1559	0.065
S36	0.9703	0.7656	0.4587	0.1413	0.3911	0.0304
S37	0.9033	0.8784	0.2833	0.1741	-0.0156	0.145
S38	0.952	0.83	0.3764	0.3347	0.0201	0.0947
S39	0.9003	0.0942	0.9295	0.1147	0.0293	-0.1158
S40	0.9523	0.8531	0.2279	0.3014	-0.017	0.2855
S41	0.9716	0.8735	0.2857	0.2639	0.033	0.2372

S42	0.9879	0.9158	0.3046	0.2058	0.0851	0.0821
S43	0.9823	0.9131	0.3223	0.1691	0.1096	0.0645
S44	0.9806	0.8372	0.3977	0.1695	0.3028	0.0313
S45	0.9739	0.8865	0.3293	0.2397	0.0878	0.1204
S46	0.9728	0.8686	0.3008	0.3074	0.0133	0.1825
S47	0.9499	0.6356	0.4188	0.538	0.1789	0.2215
S48	0.9001	0.2026	0.9155	0.1154	0.0794	-0.0376
S50	0.9639	0.8472	0.3968	0.2769	-0.0053	0.1094
S53	0.9651	0.8607	0.4104	0.1042	0.1913	-0.0919
S54	0.9767	0.895	0.3427	0.1955	0.0953	-0.1046
S55	0.9852	0.9015	0.3425	0.2035	0.109	-0.0441
S61b	0.9419	0.8708	0.2834	0.2612	0.0471	0.1809
S66	0.9737	0.8485	0.369	0.3404	0.0111	-0.0401
S67b	0.9008	0.4666	0.5173	0.6439	-0.0247	-0.016
S68	0.97	0.8203	0.4931	0.1008	0.1829	-0.1018
S69B	0.9761	0.8782	0.3877	0.2187	0.061	-0.0561
S72	0.9323	0.637	0.6257	0.3534	-0.0844	-0.055
S73	0.8206	0.3335	0.7954	0.1534	-0.2293	-0.0264
S76B	0.9824	0.9148	0.3267	0.1829	0.0322	-0.0666
S77	0.9763	0.8857	0.3169	0.2861	0.0148	-0.0965
S78	0.9602	0.8306	0.429	0.2716	0.0203	-0.1101
S79	0.9848	0.9182	0.3327	0.1417	0.068	-0.0791
S80	0.9789	0.9066	0.318	0.2289	-0.0074	-0.0573
S84	0.9656	0.8148	0.4692	0.1412	0.2441	0.0448
S85	0.9775	0.8669	0.4203	0.2199	-0.0106	0.0307
S86	0.973	0.8748	0.3844	0.1724	0.1641	0.0577
S90	0.9865	0.9221	0.297	0.2159	0.0204	-0.0312
S92	0.8326	0.5134	0.3587	0.6557	0.0514	0.088
Varianza spiegata (%)		63.8381	20.2898	8.0088	2.4069	1.0611
Varianza cumulata (%)		63.8381	84.1280	92.1367	94.5436	95.6047

3.3 Analisi GIS

I dati granulometrici e biogeochimici sono stati precedentemente sottoposti a una analisi fattoriale multivariata di tipo Q-mode (vedi oltre), allo scopo di indagare la struttura e le relazioni esistenti tra l'insieme delle variabili (gli elementi), oggetto di un certo numero di misure (i campioni), raggruppandole sotto forma di associazioni sulla base dei loro coefficienti di correlazione. Come risultato si è ottenuto un numero minore di fattori significativi, contenenti le variabili fortemente correlate tra loro e con caratteristiche diverse gli uni rispetto agli altri (Davis, 2002). L'analisi fattoriale è strettamente collegata al concetto di varianza, ossia la misura della dispersione dei valori assunti dalla variabile considerata.

Per quanto riguarda la scelta del numero di fattori da utilizzare si è fatto riferimento alla quota di varianza spiegata, considerando solo i fattori con una percentuale di varianza superiore alla minima accettabile (circa 5%). L'analisi fattoriale, dunque, porta sempre a una semplificazione del dataset.

In questo studio sono stati identificati cinque fattori che possono essere interpretati come rappresentativi di differenti facies sedimentologiche, geochimiche e biogeochimiche.

Per ricostruire attraverso GIS della distribuzione spaziale dei cinque fattori, con lo scopo di confrontare e relazionare tra loro i dati granulometrici e biogeochimici, è stato necessario eseguire l'interpolazione dei valori dei fattori stessi, calcolati nei singoli punti di campionamento. Tale interpolazione (*gridding*) è stata eseguita utilizzando il modulo di *SURFACE* del pacchetto software Generic Mapping Tools (GMT) (Wessel et al. 2019). GMT è un software multipiattaforma, libero e open-source, estesamente utilizzato nell'elaborazione, analisi e rappresentazione dei dati in diverse modalità, da grafici a mappe. GMT possiede più di un centinaio di strumenti e funzionalità tipiche dei sistemi GIS.

L'interpolazione spaziale crea delle superfici raster a partire da un set di dati puntuali regolarmente o irregolarmente spaziati, che rappresentano variabili continue (fig. 27 A). La superficie raster da modellare, viene costruita attraverso la stima dei valori che la variabile analizzata potrebbe assumere nei nodi di una griglia regolare che copra l'area di interesse (Carranza 2008) (fig. 27 B). I nodi (*grid nodes*) sono di solito disposti secondo uno schema quadrato o rettangolare e ogni area delimitata dai quattro nodi adiacenti più vicini della griglia, è una cella del raster (*grid cell*).

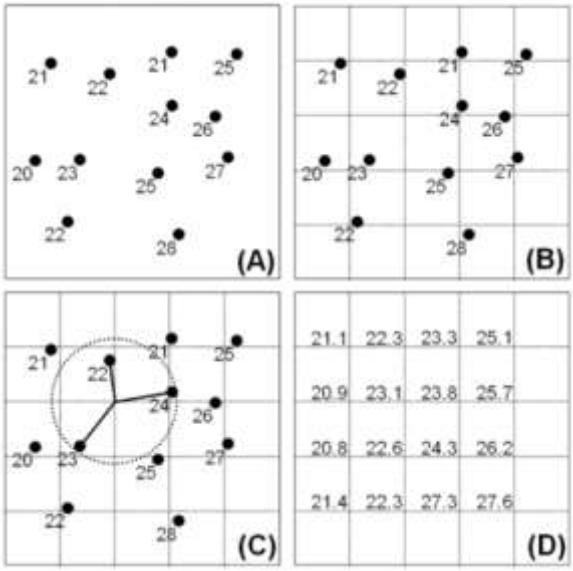


Fig. 27 *- Trasformazione di punti di campionamento in una superficie continua (da Carranza, 2008).*

Il metodo utilizzato dal modulo *surface* è comunemente definito di "curvatura minima", ed è ritenuto abbastanza flessibile da poter essere ampiamente usato in molti casi di studio nelle Scienze della Terra (Smith & Wessel, 1990). Il modulo legge dalla tabella dei dati di input, triplette di valori x, y, z, dove x e y sono le coordinate del punto e z è la variabile misurata, per generare un file raster risolvendo l'equazione differenziale:

$$(1 - t)\nabla^2(z) + t\nabla(z) = 0$$

Dove:

t è un fattore di tensione compreso tra 0 e 1, e ∇ indica l'operatore di Laplace. $t = 0$ restituisce la soluzione di curvatura minima che può causare oscillazioni e valori minimi e massimi locali indesiderati (Smith and Wessel, 1990), che possono essere evitati con $t > 0$.

Cartografia dei 5 fattori

L'interpolazione dei valori dei 5 fattori, eseguita con il modulo *surface*, ha prodotto 5 modelli raster della distribuzione spaziale continua dei fattori. In QGIS è stata realizzata una rappresentazione cartografica dei modelli di distribuzione sulla base della classificazione del range dei valori di ogni fattore in 10 classi, mediante il metodo *Equal intervals*. In figura 28 è illustrata, come esempio, la carta della Distribuzione del Fattore 5. La cartografia relativa agli altri fattori (1, 2, 3, 4) è riportata nell'articolo in preparazione nella sezione 4.1.5.

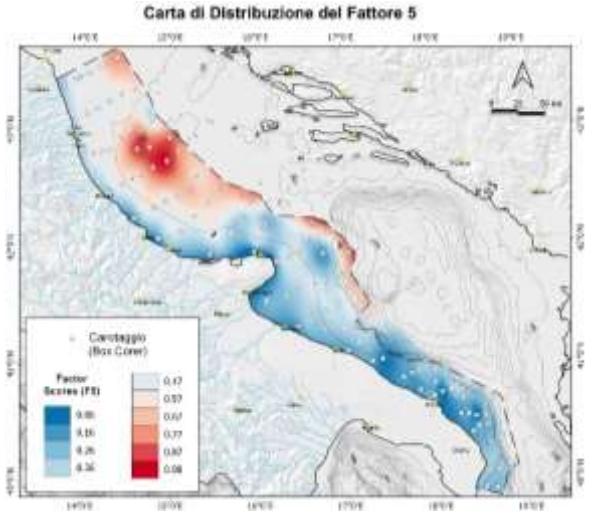


Fig. 28 *– Carta di distribuzione del Fattore 5.*

Carta della distribuzione dei sedimenti

Attraverso la sovrapposizione e l'analisi delle relazioni dei vari parametri morfologici, granulometrici, geochimici con il raster della distribuzione del fattore 5, è stato possibile realizzare una mappa di sintesi relativa alla distribuzione dei sedimenti superficiali del Mare Adriatico centro-meridionale (fig. 29).

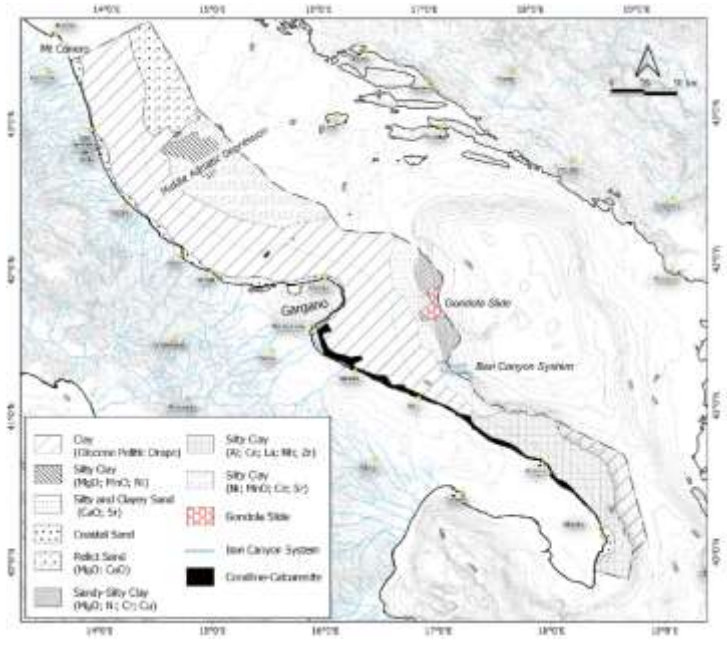


Fig. 29 *- Carta della distribuzione dei sedimenti nella parte studiata dell'Adriatico centro-meridionale.*

4. Casi studio

4.1 Mare Adriatico centro-meridionale

4.1.1 Inquadramento geologico-geomorfologico

Il Mare Adriatico (Colantoni, 1990) è un bacino relativamente poco profondo, compreso tra catene montuose (Appennini, Alpi, Dinaridi ed Ellenidi) che comunica attraverso il canale di Otranto e il bacino di Corfù con le zone profonde del Mar Ionio.

Si estende in direzione NW-SE, dal Golfo di Venezia e Trieste fino al Canale di Otranto e la sua superficie occupa poco meno di 139.000 Km^2 (Dolenec et al.,1998), ha una lunghezza di 800 Km e una larghezza media che non supera i 150 Km. Il bacino Adriatico ha una profondità massima di poco superiore ai 1200 m, nel Bacino Adriatico meridionale e di 1500 m nel Bacino di Corfù. Presenta fondali, in certi casi sabbiosi, con una morfologia bacinale piuttosto dolce e regolare, interrotta solo eccezionalmente da rilievi sottomarini.

Dal punto di vista geologico generale, l'Adriatico rappresenta l'avampaese delle suddette catene e si colloca sulla Placca Adriatica (D'Argenio et al., 1980; Morelli, 1985, Favali et al., 1990). Esso può essere suddiviso in una zona a nord, debolmente deformata con ai margini le strutture compressive appenniniche e dinariche e in una zona meridionale caratterizzata da tettonica distensiva sul margine italiano e compressiva su quello dinarico ed ellenico.

E' possibile suddividere il Bacino Adriatico in tre settori: *il settore settentrionale*, che inizia idealmente dalle coste veneto-friulane, per terminare all'altezza della direttrice Zara-Ancona*; il settore centrale*, o medio Adriatico, che dalla direttrice Zara-Ancona si spinge sino al promontorio del Gargano; infine, *il settore meridionale* che, dal promontorio del Gargano, arriva sino allo stretto di Otranto. I tre settori si differenziano, per l'ampiezza, batimetria e caratteri morfologici.

Il Mare Adriatico Centrale è caratterizzato dalla presenza della Depressione Meso-Adriatica (Cattaneo et al., 2003), che raggiunge la profondità massima di circa 280 m. La Depressione Meso-Adriatica (MAD) è orientata in direzione NE-SW, perpendicolarmente all'asse del Bacino Adriatico, con andamento opposto all'orientamento delle strutture appenniniche. Questa depressione è la caratteristica morfologica più importante di questo settore dell'Adriatico ed è anche chiamata Pomo Depression o Jabuka Pit. Essa si estende da Pescara a Sibenik e comprende tre aree di bacino minori in cui si raggiunge una profondità massima, procedendo in direzione SW-NE, di circa 260, 270 e 240 m (Van Straaten 1970).

L'origine di questa depressione è morfo-sedimentaria, essendo l'assetto dei fondali attuali legato agli ultimi eventi deposizionali che caratterizzano localmente i riempimeni delle avnfosse delle catene circostanti.

L'offshore del Gargano rappresenta un'area di acque poco profonde caratterizzata da una successione sedimentaria recente costituita da alcuni cunei deposizionali separati da superfici erosive legate alle variazioni del livello del mare (Savelli et al., 1990; Correggiari et al., 1992).

Il settore dell'Adriatico Meridionale è caratterizzato da un bacino batiale subcircolare (Bacino Adriatico Meridionale) che si estende al largo della Puglia (Artegiani et al., 1997). Questo bacino è caratterizzato da una morfologia pressoché regolare, localmente interrotta dalla presenza di rilievi sottomarini (Argnani et al., 1993, Morelli, 2002). Il versante italiano dell'area è caratterizzata da un sistema deposizionale carbonatico, caratterizzato da una paleo-scarpata mesozoica, che separa un'area di piattaforma da un'area bacinale, e disposta parallelamente all'attuale linea di costa (Colantoni et al., 1990; Morelli 2002). La piattaforma continentale è generalmente stretta e seguita da una ripida scarpata solcata da canyons sottomarini.

4.1.2 Correnti marine

L'idrodinamica del bacino Adriatico è costituita da una prevalente circolazione anticiclonica (Fig. 29 bis). L'entità della circolazione è più elevata nelle stagioni invernale e primaverile mentre nelle stagioni estiva ed autunnale la circolazione rallenta e prevalgono una serie di deboli *gyre* sia anticicloniche che cicloniche (Artegiani *et al.*, 1997).

La circolazione anticiclonica invernale è costituita da una corrente entrante nel settore orientale dello Stretto di Otranto che prosegue verso nord lungo la costa balcanica, e da una corrente diretta verso sud lungo la costa italiana, quest'ultima esce dal Mar Adriatico nel settore occidentale dello stretto di Otranto.

La Corrente orientale diretta verso nord prende il nome di *East Adriatic Current* (EAC). Essa è caratterizzata da acque più calde e saline provenienti dal Bacino Levantino del Mediterraneo orientale (le *Levantine intermediate water*: LIW) e dal Mar Ionio (le *Ionian surface water*: ISW).

La corrente occidentale, diretta verso sud, prende il nome di *Western Adriatic Current* (WAC), essa è costituita da acque meno saline e più fredde (Artegiani *et al.*, 1997; Poulain, 2001; Civitarese *et al.*, 2010; Korlevic *et al.* 2015).

Nella stagione estiva, in tutto il bacino Adriatico, la circolazione anticiclonica rallenta e le tempeste diminuiscono sia di intensità, sia di frequenza. Ciò porta a una generale e accentuata stratificazione della colonna d'acqua con strati caldi in superficie, e all'instaurarsi di una serie di deboli *gyre* in senso orario ed antiorario, generalmente divise nei bacini settentrionale centrale e meridionale (Artegiani *et al.*, 1997).

La circolazione generale dell'Adriatico è complicata dalla formazione e circolazione delle acque dense (*North Adriatic Dense Water*: NAdDW) (Artegiani *et al.*, 1997; Vilibić e Supić, 2005; Dorman *et al.*, 2006; Signell *et al.*, 2010; Mihanović *et al.*, 2013; Chiggiato *et al.*, 2016). Queste sono acque più fredde e salate, quindi più dense, che si formano nella stagione invernale ad opera del vento freddo e secco proveniente da nord-est, la Bora, che provoca elevata evaporazione e raffreddamento delle acque superficiali del Nord-Adriatico. La maggiore densità di queste acque fa sì che si raccolgano nei pressi del fondale dell'Adriatico Centro-Settentrionale. Da qui, nella stagione primaverile, generalmente in febbraio e marzo, le NAdDW fluiscono verso sud nel settore italiano dell'Adriatico centrale, in risposta alle variabili condizioni invernali, per poi

disperdersi nelle depressioni Meso-Adriatica e nel Bacino Adriatico meridionale con una serie di eventi a cascata (Rovere *et al.,* 2019). A loro volta le acque dense della Depressione Meso-Adriatica tendono a rinnovarsi con cadenza biennale o maggiore (Spagnoli et al., 2014).

Nel Mar Adriatico, le oscillazioni del livello del mare sono influenzate sia dalle maree che da fattori meteorologici (Colantoni et al., 2003). La massima altezza di marea si verifica in condizioni di bassa pressione e con venti da Levante-Scirocco che accumulano sotto costa le acque per oltre un metro di altezza, con valori crescenti risalendo da sud verso nord (Bisci et al., in stampa).

Nella zona costiera adriatica la distribuzione dei sedimenti è legata alle correnti indotte dal moto ondoso (Colantoni et al., 2003; Bisci et al., in stampa).

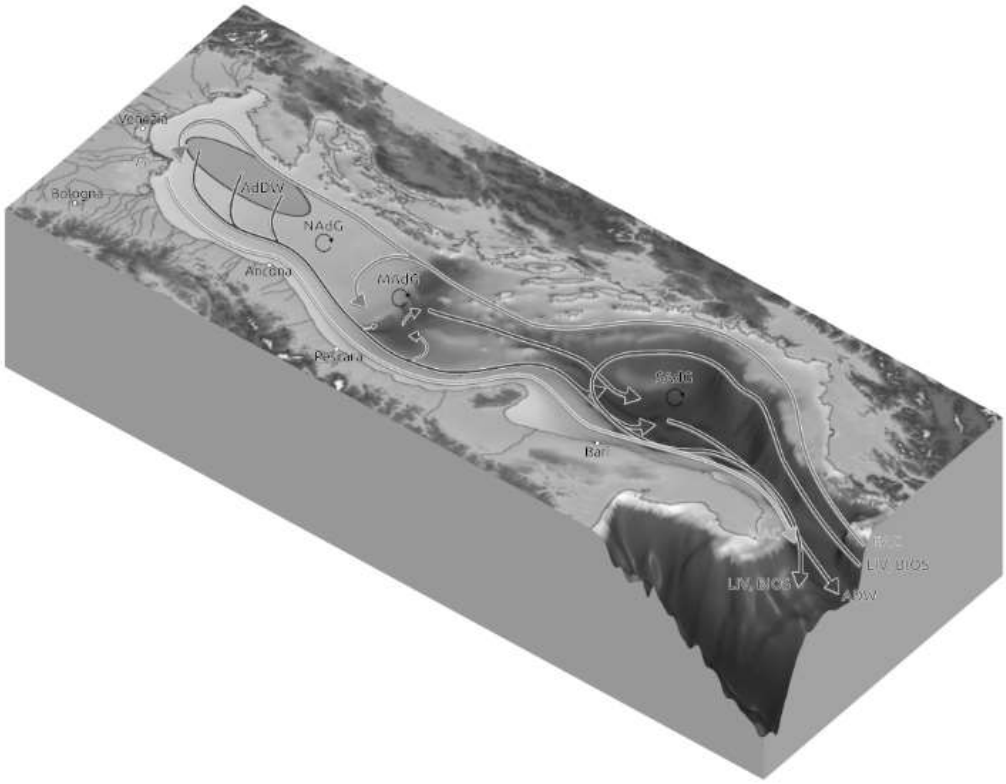


***Fig.29bis**- Andamento delle correnti nel Mare Adriatico (da Bisci et al., in stampa).*

4.1.3 Sedimentazione recente

I depositi tardo-quaternari del Bacino Adriatico riflettono le variazioni di equilibrio tra regime oceanografico e apporto sedimentario durante il recente innalzamento relativo del livello del mare (Trincardi et al., 2011). Le condizioni di stazionamento basso del livello marino (LST=Low-Stand Systems Tract), durante l'ultimo massimo glaciale, hanno determinato un aumento della capacità erosiva dei fiumi e del trasporto di sedimenti alluvionali. In prossimità del delta del fiume Po, situato al largo di Pescara, al margine settentrionale della Depressione Meso-Adriatica, si sono sviluppati ambienti palustri, con sedimenti limoso-argillosi e torba (Curzi & Tomadin, 1987).

Con lo scioglimento dei ghiacci, al termine della glaciazione, si è verificato un graduale innalzamento del livello marino, tra il Pleistocene sup. e l'Olocene (TST = Transgressive Systems Tract). Durante questa fase trasgressiva, i sistemi costieri hanno subito un annegamento e i sedimenti sabbiosi precedentemente depositati sono stati rielaborati da parte degli agenti marini dando così origine a depositi relitti (Pigorini, 1968; Curzi & Tomadin, 1987; Correggiari et al., 1996). L'attuale sistema di stazionamento alto (HST= High-Stand Systems Tract), ha avuto inizio e si è sviluppato durante l'Olocene, determinando nel Bacino Adriatico una sedimentazione controllata dagli apporti fluviali, dalle correnti marine e dal moto ondoso (Curzi & Tomadin, 1987; Correggiari et al., 2001).

Le caratteristiche sedimentologiche dei depositi dell'Adriatico sono il risultato di flussi complessi di materiali che dalle aree sorgente continentali vengono trasportati dai fiumi al mare (Tomadin, 2000) e che mantengono le loro caratteristiche composizionali originali, nonostante processi di degrado selettivo (Pigorini, 1968). Il materiale più recente è principalmente trasportato dai fiumi che scorrono sul versante occidentale del bacino, mentre il contributo dei fiumi sul versante orientale dell'Adriatico diventa importante solo nell'area meridionale, in particolare dal margine albanese (Dinelli & Lucchini, 1999). La diverse litologie delle aree sorgente affioranti nei bacini idrografici dei fiumi che sfociano in Adriatico risultano nelle associazioni di elementi che si trovano nei sedimenti del fondale marino adriatico (Pigorini, 1968).

La distribuzione dei sedimenti superficiali in Adriatico, oggetto di diversi studi (Colantoni et al., 2003*, cum bibl.*), può essere schematizzata come segue: (i) sabbie costiere, (ii) fascia limosa (drappo pelitico); (iii) sabbie di piattaforma.

L'origine delle sabbie costiere è legato all'apporto solido (carico di fondo) portato dai fiumi e ridistribuito lungo la costa dalle correnti indotte dal moto ondoso. Le sabbie costiere hanno uno spessore e un'estensione piuttosto limitati e si spingono, in genere fino alla massima profondità di circa 5 m. Lo spessore, valutabile attorno ai 15-25 m, diminuisce rapidamente verso il largo ove i sedimenti sabbiosi passano alle peliti più al largo.

Nell'Adriatico centro-settentrionale, la fascia limosa si estende al largo delle sabbie costiere, con un'ampiezza che varia da 23 a 50 km. Tale sedimentazione, costituita prevalentemente da silt argillosi, argille siltose e argille grigiastre con intercalazioni di limo sabbioso, costituisce al largo della costa italiana un cuneo di accrezione progradante verso il largo depositato al di sopra delle sabbie di piattaforma e denominato drappo pelitico Olocenico (*mud belt*" o "*mud wedge*") (van Straaten, 1970; Curzi & Tomadin, 1987; Trincardi et al., 2011). Questi sedimenti rappresentano il materiale portato in sospensione dal fiume Po e, subordinatamente, dagli altri fiumi della costa Adriatica, e distribuito dalle correnti. Come già ricordato, verso il largo ricoprono le sabbie di piattaforma a cui passano, nell'Adriatico centro-settentrionale, attraverso una zona di transizione (di estensione variabile) costituita essenzialmente da sabbie fini, silt e

argilla (loam). Le sabbie di piattaforma sono rappresentate da sabbie medio-fini con uno spessore medio, al largo di Ancona, di 30-40cm.

Le sabbie costiere e i materiali della fascia limosa sono il risultato della deposizione recente ed attuale, mentre le sabbie di piattaforma sono "relitte" e si sono depositate in condizioni ambientali diverse, durante una fase deposizionale più antica (Colantoni et al., 2003).

Nella zona centrale dell'Adriatico, al largo del Gargano, si osservano ugualmente sabbie costiere attuali, e il prisma fangoso poggia su unità progradazionali più profonde separate da evidenti superfici di erosione (Savelli et al., 1990; Correggiari et al., 1992). Sull'alto strutturale delle Isole Tremiti, si osservano depositi di sabbia-argillosa, che costituiscono una fascia orientata NO-SE che prosegue verso Sud, prolungandosi nelle sabbie che caratterizzano la parte esterna della piattaforma Pugliese (Colantoni & Gallignani, 1975; 1978; Colantoni, 1990).

A Sud del Gargano si osservano verso costa un corpo deposizionale calcarenitico ("coralligeno di piattaforma") o depositi di sabbie costiere che passano, verso il largo, a una fascia argillosa (prisma fangoso) che occupa buona parte della piattaforma pugliese (Spagnoli et al., 2008). Questa, nella zona esterna è caratterizzata dai depositi sabbiosi precedentemente ricordati (Colantoni & Gallignani, 1975; 1978). La distribuzione delle facies è simile a quella descritta per l'Adriatico centro-settentrionale ma in un'area a minore apporto di detriti.

La Depressione meso-adriatica dell'Adriatico centrale rappresenta un'area deposizionale caratterizzata dalla presenza si silt argillosi e argille siltose (Colantoni et al., 2003).

4.1.4. Principali risultati

I sedimenti raccolti nell'area considerata e analizzati nel presente studio sono rappresentativi di differenti aree del Mare Adriatico, caratterizzate da specifici caratteri deposizionali. L'elaborazione statistica dei dati ottenuti ha permesso di identificare diverse facies sedimentologiche e biogeochimiche, la loro distribuzione superficiali e sub-superficiale e di identificare le differenti aree sorgente dei sedimenti. Pertanto, il lavoro condotto ha permesso di identificare non solo le facies deposizionali ma anche le principali aree di alimentazione che controllano la tipologia dei sedimenti presenti e le loro caratteristiche sedimentarie e geochimiche.

Sono di seguito descritte le facies riconosciute.

Facies silicoclastica fine. Caratterizza la maggior parte dell'area studiata ed è costituita da depositi argillosi ricchi in Al, Fe, K, Zn, Ga, Pb, Rb, Th, V and Y. Si riscontra in un'ampia fascia di fondale, ubicata poco al largo della costa e riconoscibile in tutta l'area studiata. Questa facies è il risultato della sedimentazione durante l'Olocene di materiale fine proveniente da nord legato al contributo del fiume Po e dei fiumi appenninici, trasportato verso sud dalla Corrente Adriatica occidentale (WAC) e depositato a ridosso del litorale italiano (a costituire il prisma fangoso Olocenico) e nella Depressione Meso-adriatica.

Facies sabbiosa. Caratterizza l'area costiera (prisma costiero) ed è costituita da sedimenti sabbioso-siltosi particolarmemnte ricchi in Silice (SiO_2), CaO (tra Ancona e Il Promontorio del Gargano) e Zr (nel tratto costiero tra Pescara e Termoli). La presenza di questi depositi grossolani verso costa è correlata alle condizioni di alta energia legate al moto ondoso, la cui azione distribuisce i sedimenti dovuti all'appoito solido fluviale e rimuove il materiale fine. Sedimenti sabbiosi sono stati riconosciuti anche anche in un'area al largo, situata a NNE di San Benedetto del Tronto. Questi ultimi rappresentano sedimenti relitti, non in equilibrio con l'ambiente attuale, correlati all'ultimo innalzamento del livello marino.

Facies carbonatica grossolana. Rappresenta una componente carbonatica grossolana dei sedimenti. La facies è stata osservata in due aree, situate al largo, a est del Promontorio del Gargano e a est di Bari, e potrebbe riflettere l'accumulo di resti di gusci di organismi o la presenza di biocostruzioni in aree a bassa velocità di sedimentazione.

Facies siltosa con minerali pesanti. E' caratterizzata da depositi siltosi e Y, Sc e Zr, con alti valori verso costa particolarmente a Sud del Promontorio del Conero, in alcuni settori tra Pescara e il Gargano e nel Golfo di Manfredonia. Questa facies individua il locale apporto fluviale ed è legata alla selezione da parte del moto ondoso in zone a bassa velocità di sedimentazione nella parte centrale del bacino.

Le facies suddette sono identificate nell'analisi statistica fattoriale dai Fattori 1, 2, 3 e 4. E' stato anche definito un fattore 5 che ha permesso di identificare le aree caratterizzate da processi deposizionali diversi o alimentate da differenti aree sorgente di sedimento.

Nell'area dei sedimenti relitti situata a NNE di San Benedetto del Tronto le sabbie sono particolarmente ricche in Calcio e Magnesio, a testimoniare un'importante componente carbonatica ereditata dalla deposizione precedente alla rapida risalita postglaciale wurmiana del livello marino. Le alte concentrazioni di CaO e MgO possono essere associate con aree sorgente caratterizzate dalla presenza di rocce dolomitiche, come le Alpi orientali.

All'interno della Facies silicoclastica fine è stato possibile identificare due aree caratterizzate da depositi con composizione chimica differente rispetto alle tipiche argille che costituiscono il drappo pelitico. Queste due aree sono situate all'interno della Depressione meso-adriatica e al largo di Termoli. La prima è caratterizzata da sedimenti fini ricchi in MgO, MnO e Ni. La seconda, invece, da peliti ricche in Ni, MnO, Ce e Sr.

Nell'area del Promontorio del Gargano sono state identificate diverse facies deposizionali. In particolare, al largo, a est del promontorio, il fondale è caratterizzato da depositi più grossolani, sabbioso-argillosi e sabbioso-siltosi, ricchi in CaO and Sr. Questi depositi costituiscono una fascia sabbiosa, ubicata al margine della piattaforma pugliese, che si estende fino a Bari. Inoltre, sempre a est del Gargano, in un'area più profonda a ridosso del margine della piattaforma, sono stati identificati sedimenti argilloso-siltosi ricchi in MgO, Ni, Cr, Cu.

Al largo della Puglia, nel settore a SE di Bari, all'interno dei depositi argillosi che costituiscono il drappo pelitico olocenico è stata riconosciuta una zona caratterizzata da argille arricchite in Al, Ce, La, Nb and Zr, la

cui origine potrebbe essere associate con i sedimenti apportati dal fiume Ofanto che drena le rocce vulvaniche alkaline del Monte Vulture.
Attraverso l'interpolazione dei dati è stato possibile realizzare una carta della distribuzione dei sedimenti superficiali dell'Adriatico centro-meridionale che visualizza la tipologia dei sedimenti comprensiva dei loro caratteri geochimici.

Nell'ambito del lavoro è stata anche condotta, in collaborazione con l'Università Politecnica delle Marche un'analisi della concentrazione di mercurio nei sedimenti.
Il contenuto di mercurio nei sedimenti è stato studiato al fine di ottenere informazioni dettagliate sui processi, i fattori e le variabili che controllano la sua distribuzione. Nell'ambito di tale indagine, oltre alla granulometria, sono stati anche valutati i parametri chimico-fisici (pH, Eh) e la composizione biogeochimica (carbonio totale, carbonio inorganico, carbonio organico totale, materia organica).
L concentrazioni di mercurio nell'Adriatico centrale e meridionale variano da 0,011 a 0,12 mg / Kg (media 0,0526 mg / Kg) e risultano, quindi, ben al di sotto del limite di 0,3 mg / kg fissato dalle normative europee (WFD 2000/60). Il contenuto di mercurio nei sedimenti è influenzato dalla granulometria e dal contenuto di materia organica. Le quantità risultano essere più elevate nei sedimenti fini (silt e argilla), che hanno un contenuto di materia organica relativamente alto e minori nei sedimenti più grossolani (sabbia e sabbia limosa). Le maggiori quantità di mercurio sono state pertanto osservate in corrispondenza del prisma fangoso olocenico e nella Depressione meso-adriatica. I valori minori sono stati invece osservati nelle aree prossime alla costa e in quelle al largo caratterizzate dalla presenza di depositi sabbiosi relitti. Le concentrazioni sono pertanto distribuite secondo la distribuzione dei tipi disedimenti, controllata all'idrodinamica del bacino. I fattori antropici hanno una influenza limitata sulla presenza di mercurio nei sedimenti studiati.

I risultati ottenuti dall'analisi dei sedimenti sono stati anche utilizzati nell'ambito di uno studio per la valutazione dello status della qualità ecologica del sistema bentonico marino condotto, nell'area del Golfo di Manfredonia (Adriatico meridionale), confrontando due indici biotici, basati sui foraminiferi. A questo scopo sono state studiate dall'Università Politecnica delle Marche la distribuzione e la diversità delle associazioni a foraminiferi viventi e le variabili ambientali lungo un transetto sottomarino. Nonostante risulti una buona correlazione fra gli indici biotici utilizzati basati sui foraminiferi (Foram_AMBI e FSI) e l'arricchimento in materia organica nel sedimento, la classe di qualità che si ottiene dall'applicazione dei due indici risulta diversa. Infatti con il foram-AMBI la qualità ecologica risulta migliore rispetto a quando viene applicato l'indice FSI. Inoltre questi indici non prendono in considerazione l'aumento di metalli pesanti riscontrato nei sedimenti più profondi. Questi risultati evidenziano la necessità di analisi più approfondite.

I risultati ottenuti nell'ambito del presente lavoro di ricerca sono più ampiamente illustrati negli articoli scientifici riportati di seguito.

4.1.5 Pubblicazioni

Sulla base del lavoro svolto sono stati realizzati alcuni articoli pubblicati su riviste scientifiche internazionali. Una parte dei risultati sono oggetto di un articolo in preparazione. Vengono di seguito riportate le pubblicazioni principali.

Sedimentological, geochemical and biogeochemical facies, and sediment provenance in Central and Southern Adriatic Sea.

(Articolo in preparazione)

Elisa Droghini[a], Enrico Dinelli[b], Federico Spagnoli[c], Mario Tramontana[ad], Rocco De Marco[c] and Giulio Pappafico[a]

[a] *Department of Pure and Applied Sciences (DiSPeA), University of Urbino Carlo Bo, Campus Scientifico E. Mattei, 61029 Urbino, Italy*
[b] *Department of Biological, Geological, and Environmental Sciences, University of Bologna, Sant'Alberto, 163, 48100 Ravenna, Italy*
[c] *Institute of Biological Resources and Marine Biotechnology (IRBIM), National Research Council (CNR), Largo Fiera della Pesca, 2, 60125 Ancona, Italy*
CoNISMa – Consorzio Interuniversitario per le Scienze del Mare, Roma.

Key words: *Sedimentology, Biogeochemistry, Mayor, minor and trace elements, Factor Analysis, Facies, Adriatic Sea*

A B S T R A C T

This work discusses the sedimentological and geochemical features of surface sediments of Central and Southern Adriatic Sea. A total of 107 samples from the cruise PERTRE2016 project were analysed for grain size, major and trace elements and organic matter content. The aim of this work was to identify sedimentary facies based on geochemical and biogeochemical features and to describe their spatial distribution for the recognition of regional patterns of sediment dispersal, geochemical signals for provenance and eventually local features. A Q-mode factor analysis of grain-size, geochemical (major and trace elements) and biochemical (organic carbon) properties of surface and sub-surface sediments were used to identify the sedimentary facies. The statistical processing of sediment properties made it possible to identify five factors that can be interpreted as different sedimentological, geochemical and biogeochemical facies and to evaluate their surface distribution. The characterization and distribution of these facies allowed understanding in more detail the present hydrodynamic, sedimentological, geochemical and biogeochemical processes of the Central and Southern Adriatic Sea, and to identify the main sediment source areas.

1. Introduction

The concentrations of elements in marine sediments can be historically preserved (Goldberg and Arrhenius, 1958; Chester, 2000; Burdige, 2006; Schulz and Zabel, 2006) and used to provide useful information on geological, tectonic and paleoceanographic processes. Granulometric and geochemical characteristics of marine sediments are influenced by different factors: composition of source areas, energy of sediment transport, hydrodinamic currents, climate and redox conditions in the depositional environments (Bhatia and Cook, 1986; Fralick and Kronberg, 1997). An exhaustive general understanding of the areal distribution of the facies that characterize the Adriatic basin and source areas of the sediments must consider the riverine inputs and water exchanges. Various studies were carried out on the sedimentological, geochemical and biogeochemical processes and the properties of recent sediments in the Adriatic Sea in relation to the Western Adriatic Current (WAC) along the coasts of Italy (Dinelli & Lucchini, 1999; Amorosi et al., 2002; Dinelli et al., 2007; Spagnoli et al., 2008; Annibaldi et al., 2009; Amorosi, 2012; Goudeau et al., 2013; Romano et al., 2013; Spagnoli et al. 2014) and the coastal marine and estuarine environments along the Adriatic coast (Prohic & Kniewald, 1987; Bogner et al., 1998; Miko et al., 2007; Sondi et al., 2008; Lovrencic et al., 2013). Unlike previous studies on the Adriatic Basin a high number of samples and parameters were taken into account in this work and the basin sedimentation was considered as a complex interaction of sedimentological, oceanographical and biogeochemical processes. The present study analyzes surface sediments of the Central and Southern Adriatic Basin. The aim of this work was to identify sedimentary facies based on geochemical and biogeochemical features, to describe their spatial

distribution, geochemical signals for provenance and eventually local features. We analyzed geochemical parameters (major and trace chemical elements), grain-size distribution (sand, silt and clay fractions), organic carbon in surface sediment samples. Sedimentary facies were identified by applying a Q-mode factor analysis of sediment samples collected by the CNR of Ancona during the PERTRE2016 cruise. This method was already applied for the study to the Northen and Central Adriatic Sea sediments by Spagnoli et al. (2014).

2. Study area

The Adriatic Basin is an elongated epicontinental sea, located between the north-eastern Italian coast and the south-western coasts of the Balkan Peninsula. The Adriatic Sea is characterized mainly by shallow water areas with maximum depth slightly exceeding 1200 m in the South Adriatic Basin and 1500 m in the Corfù Basin (Argnani, 1997).

The Adriatic Sea may be divided into three parts (Cattaneo et al., 2003) (fig. 1): (A) the Northern Adriatic sector is comprised between the Trieste Gulf and the 100 m isobath; (B) the Central Adriatic sector that ideally begins with the 100 m isobath and extends up to the Gargano Promontory; and (C) the Southern Adriatic sector extending from the Gargano Promontory to Otranto. The Central Adriatic Sea (fig. 1) is characterized by the presence of the Meso-Adriatic Depression (MAD, Middle Adriatic Depression) (Cattaneo et al. al., 2003) that reaches the maximum depth of about 280 m. This depression is the most important morphological feature of this sector and is also called Pomo Depression or Jabuka Pit. It starts at the base of the slope that extends from Pescara to Sibenik, at depths of 140-150 m and includes three minor basin areas reaching a maximum depth of about 260, 270 and 240 m respectively (Van Straaten 1970). These depressions are aligned in the NE-SW direction, that is perpendicular to the axis of the Adriatic Basin, therefore, with an opposite trend to the orientation of the Apennine structures. The Gargano offshore represents a shallow water area characterized by a quaternary succession arranged into some depositional wedge separated by erosional surfcaces related to sea level variations. The Southern Adriatic sector (fig. 1) is characterized by a sub-circular bathyal basin (SAD, South Adriatic Depression or Southern Adriatic Depression) which extends towards the Strait of Otranto where, through the Otranto sill (800 m deep), the Adriatic Sea passes to the Ionian Sea (Artegiani et al., 1997). This sector of the Adriatic Basin is characterized by an almost regular morphology, locally interrupted by the presence of submarine reliefs (Argnani et al., 1993, Morelli, 2002). The morphology of the Italian side of the area, is characterized by a slope marking the occurrence of a Mesozoic paleo-escarpment separating the platform and basin realms of a carbonate depositional system, and arranged parallel to the current coastline (Colantoni et al., 1990; Morelli 2002).

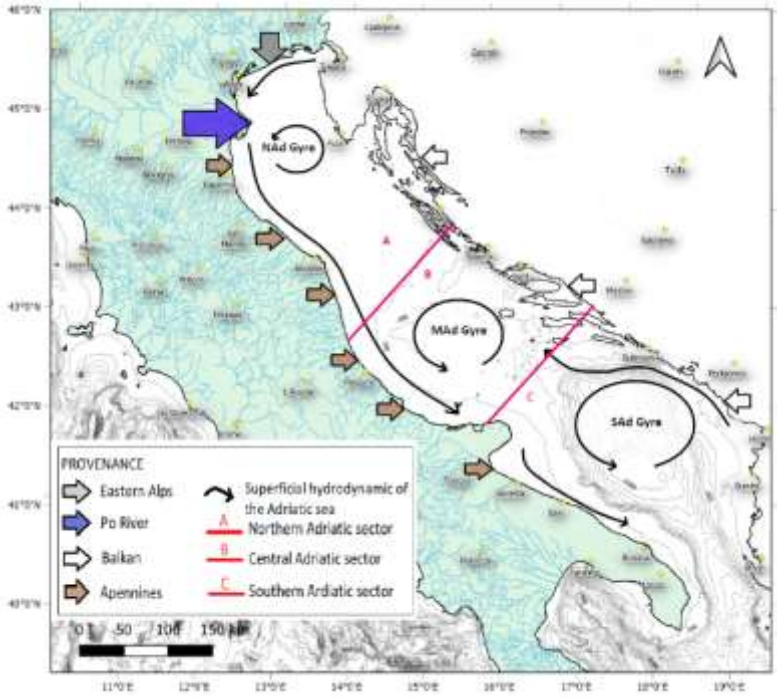


Fig. 1. *Geographic subdivision of the Adriatic Basin and surface hydrodynamic circulation A) Northern sector; B) central sector C) southern sector. Isobath in meters.*

The hydrodynamics of the Adriatic Sea (fig. 1) is dominated by a microtidal system and a cyclonic circulation driven by thermohaline currents (Orlic et al. 1992; Bondesan et al., 1995; Artegiani et al., 1997), which exhibit seasonally modulated cyclonic gyres.

The surface water circulates in an anticlockwise direction. The surface sea currents are characterized by flows parallel to the eastern coast to the north (NW direction, Eastern Adriatic Current - EAC; Giani et al., 2012), and descends towards the south near the Italian coast (Western Adriatic Current – WAC). The Global cyclonic circulation is divided into three re-circulation cells (Fig. 1) in the Northern, Central and Southern sub-basins, induced by the strong winds and being controlled by the bathymetry of the sea bottom (Zore Armanda & Gacic, 1987; Orlic et al., 1992). These cell of re-circulation show a seasonal variation, indeed in Summer the hydrodynamic current is weaker and delimits small scale eddies (Gacic et al., 1999; Artegiani et al., 1997). In Winter, two large gyres generate currents parallel to the coasts (Artegiani et al., 1997).

The Adriatic circulation has three main components: (i) fluvial component with sediment and freshwater inputs, which causes heat loss and salinity lowering; (ii) wind action on the water surface that produces exchanges between masses of water and seasonal changes in circulation; (iii) action of currents coming from the Otranto channel, which carry hot and high salinity masses of water inside the basin (Artegiani et al., 1997).

The sea level changes in the recent past and main hydrodynamic features significantly affected the present properties of the bottom sediments of the Adriatic Sea.

The sedimentological characteristics of the Adriatic Seanare the result of complex flows of materials that from continental source areas are carried by rivers to the sea (fig. 1) (Tomadin, 2000) and maintain their original compositional features despite processes of selective degradation and variation of weaving (Pigorini, 1968). The most recent material is mainly transported by the rivers that flow on the western side of the basin, while the contribution of the rivers on the eastern side of the Adriatic becomes important only in the southern area, in particular from the Albanian margin (Dinelli & Lucchini, 1999).

The various source lithologies in catchments areas of the rivers that flow in the Adriatic consist of associations of elements that are recognizable in the Adriatic seabed sediments. The particle contribution from the Northern and Western Adriatic Sea rivers is represented, primarily, by the solid load of the Po River (Frignani et al., 2005; Syvitski & Kettner, 2007) and, secondarily, by solid inputs of the Italian smaller rivers. The sediments of the rivers north of the Po River present a mainly carbonate composition. South of the Po River, the solid inputs are represented by terrigenous sediments with varying contents of carbonates (Guerzoni et al., 1984). The southern Adriatic Basin, is depositionally characterized by two sectors: (i) the platform sector, in continuity with the Apulia Platform; and (ii) the basin sector where carbonates and marls of pelagic environment sedimented (Ricchetti et al., 1988). In the south-eastern offshore of the Gargano Promontory the sediments transported by currents generate a subaqueous delta (Cattaneo et al., 2003, 2007) as a result of the complex interplay between morphological features (Gargano Promontory), hydrodynamic pattern and shore-parallel sediment dispersion. Continental inputs in the Gulf of Manfredonia and in the southern Adriatic coastal area are mainly due to the Ofanto River, the largest river flowing into the Adriatic Sea, South of the Gargano Promontory. Other minor rivers (Carapelle, Cervaro and Candelaro) display a seasonal and limited contribution to the sediment supply (Simeoni, 1992).

3. Material and methods

3.1. Sampling

The sampling activity was carried out by the IRBIM-CNR (ex ISMAR) of Ancona during the cruise PERTRE 2016 (September 16, 2016 - 4 October 4, 2016). Sediment samples were collected in the Central and Southern Adriatic Sea, from the Port of Ancona and the Port of Marina di Leuca, using a box-corer (10 × 17 × 25 cm) along transects perpendicular to the coast and spaced about 35-40 km each other (fig 2). This corer allows both the sampling of the sediment surface level (0-5 cm) and of deeper levels; it also allows an accurate description of the sediment (physical and chromatic lateral and vertical variations, sedimentary structures, faunal content, etc.) along the entire recovered thickness. From each box-corer, sub-aliquots of the superficial sediment were sampled for weight loss, grain-size and geochemical analysis. The thickness and the depth of each sub-sample were defined according to the sedimentological and macroscopic features of the sediment.

In all the sampling stations, the surface interval (maximum 2 cm) of light brown color was sampled, sediment index deposited recently and periodically subject to resuspension.
Sediment samples were subdivided into two parts: one stored at 4 °C for the grain-size and water-content analyses and another stored at −20 °C for geochemical analyses.

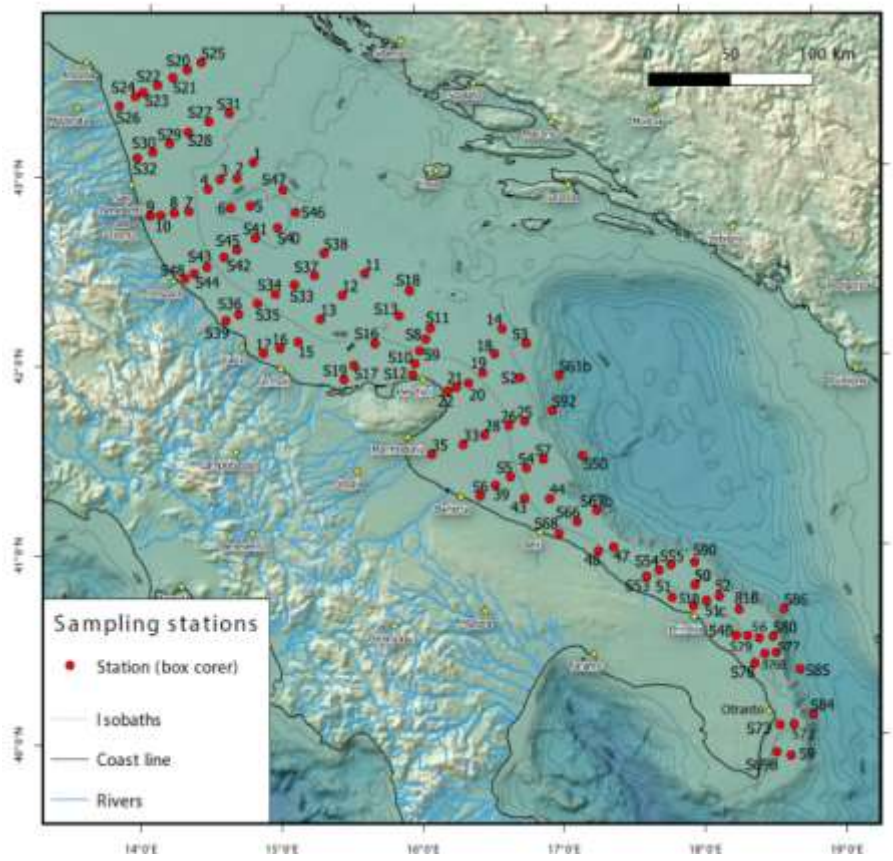


Fig. 2. *Location of sediment sampling stations of PERTRE 2016 cruise.*

3.2. Analytical methods

For the determination of the granulometric properties of the sampled marine sediments, an analysis by sieving and X-ray sedigraphy was performed.
The grain-size analyses were developed on dry sediment samples pretreated with a solution of 16% (65vol.) hydrogen peroxide to remove organic matter. For each sample the analysis of gravel-sandy fraction was performed by sieving, while the dried pelitic fraction (<62.5 µm) was analyzed by sedigraph (Micromeritics 5000ET).
To obtain qualitative and quantitative information on the chemical composition of the sediments, X-ray fluorescence analysis (XRF) was performed, identifying the major (SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, Fe_2O_3, MnO, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, P_2O_5) and trace (Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Ce, Pb, Th) elements, using a PANalytical AXSIOS 4000 spectrometer. The elements were determined on pressed powder pellets following the methods of Franzini et al. (1972), Leoni and Saitta (1976), and Leoni et al. (1982).
The amount of volatile substances of the sample was determined by LOI analysis: moisture water, reticular water of minerals, organic matter and carbonates. LOI content was determined gravimetrically after having subjected small amounts of each sample pulverized to heating at 1050 °C for two hours.
The organic carbon (TOC) was analyzed after acidification in hydrochloric acid (Froelich, 1980) while the inorganic carbon (IC) was determined from the difference between TC and OC.

3.3. Statistical elaborations

In order to identify the biogeochemical–mineralogical–sedimentary facies, major and trace element concentrations, mineral and grain-size compositions, were statistically processed using a multivariate statistical analysis.
The focus is exclusively to interpret the relationships between the variables and the objective is to simplify a large array of variables, measured on many samples (Davis, 2002). This method is useful for studying variables measured at different spatial points. The statistical technique of factor analysis is often used in environmental geochemistry to recognize multivariate structures, the index of particular processes, effectively reducing the number of variables (Spagnoli et al., 2014).
The factor analysis was carried out using the following steps (Klovan and Imbrie, 1971): 1) standardization of initial data between the minimum and the maximum value for each variable; 2) correlation of variables using the similarity coefficient cos Θ (Imbrie and Purdy, 1982); 3) choice of a number of factors for which the sum of the individual variances ranges between 90 and 95% of the total variance of the system so that not much significant information is lost; 4) final rotation of the axes-factors of the new system keeping them orthogonal.
The compositional variables of samples used in the factor analysis are: 1) grain-size : ≤1 Phi, 0 Phi,1 Phi, 2 Phi, 3 Phi, 4 Phi, 5 Phi, 6 Phi, 7 Phi, 8 Phi, 9 Phi, 10 Phi, >10 Phi. 2) geochemistry: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, TiO_2, MnO, P_2O_5, As, Ba, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, La, Nb, Ni, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr; LOI. 3) biochemistry: IC, TOC.

4. Results

The basic statistics of all grain-size, chemical composition, TOC and IC data are presented in Table 1. The statistics refer to the all population of sediment samples used for the Q-factor analysis elaboration. To better understand, the box-plots related to factor analysis variables-are presented in Fig. 3a (grain-size), 3b and 3c (geochemistry and biochemistry).

Table 1
Summary of grain-size and geochemical data of sediment samples collected in the PERTRE 2016 cruise.

	Mean	**Median**	**Standard deviation**	**Minimum**	**Maximum**
Grain-size (phi) (wt%)					
Phi <-1-0	*0.42*	*0.05*	*0.88*	0	4.57
Phi 0-1	*0.33*	*0.06*	*0.90*	0	5.76
Phi 1-2	*0.92*	*0.17*	*2.70*	0	16.86
Phi 2-3	*2.17*	*0.32*	*5*	0	28.45
Phi 3-4	*7.03*	*0.57*	*13.90*	0.02	77.71
Phi 4-5	*7.52*	*1.28*	*14.12*	0.02	67.29
Phi 5-6	*4.29*	*1.79*	*6.68*	0.20	36
Phi 6-7	*4.19*	*2.85*	*3.90*	0.10	16.08
Phi 7-8	*5.47*	*4.52*	*3.51*	0.57	16.40
Phi 8-9	*9.03*	*9.53*	*4.40*	0.64	17.40
Phi 9-10	*11.13*	*12.64*	*4.92*	0.68	18.51
Phi 10 - >10	*10.13*	*10.61*	*5.60*	0.71	35.48

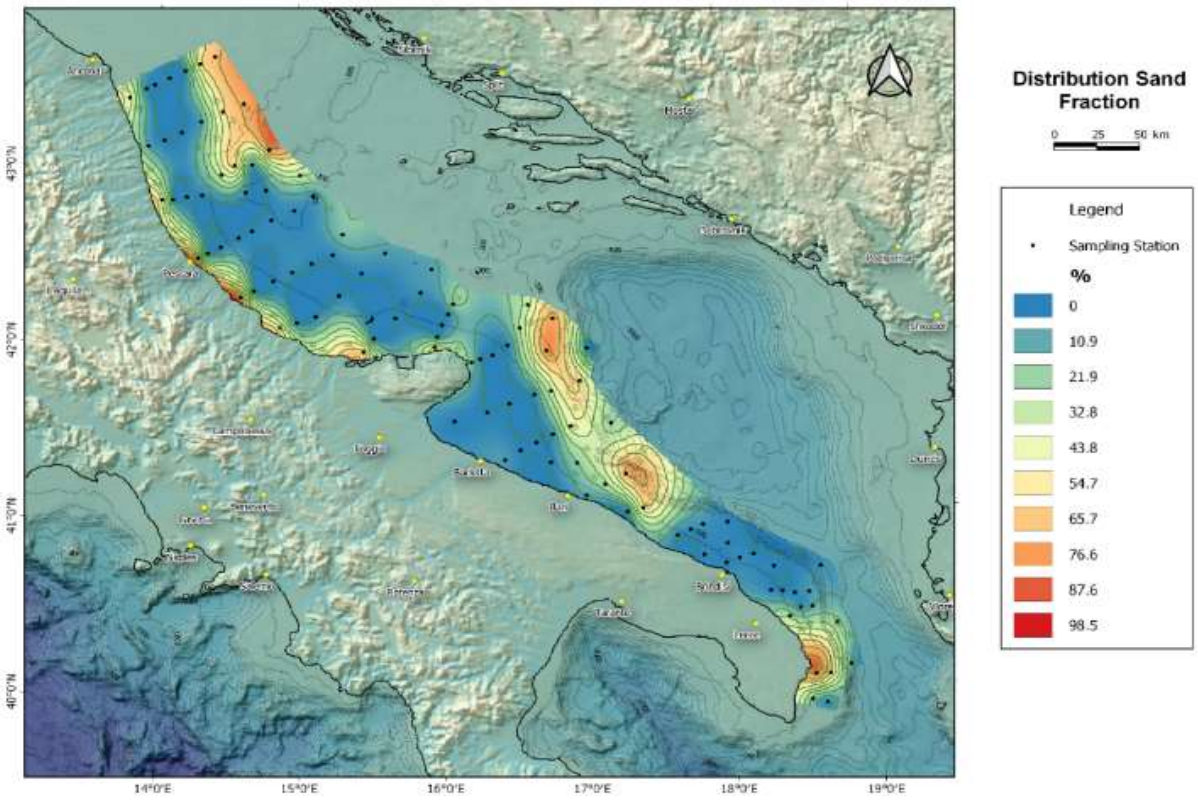
Phi >10	*37.36*	*41.24*	*15.40*	3.99	57.75
Grain-size (wt%)					
gravel	0.42	0.05	0.88	0	4.57
sand	17.98	2.85	25.44	0.07	83.59
silt	22.99	19.91	11.41	4.08	55.07
clay	58.62	68.16	24.02	5.86	87.48
Chemistry ***Major elements (wt%)***					
SiO_2	39.24	40.21	4.63	16.41	50.93
TiO_2	0.48	0.49	0.072	0.16	0.59
Al_2O_3	11.31	11.82	1.83	4.85	13.84
Fe_2O_3	4.95	5.24	0.79	2.49	6.22
MnO	0.14	0.11	0.08	0.07	0.52
MgO	3.37	3.24	0.52	2.45	4.98
CaO	12.60	11.30	3.67	8.15	29.80
Na_2O	1.40	1.36	0.44	0.59	2.87
K2O	1.87	1.93	0.23	1.05	2.34
P_2O_5	0.13	0.14	0.01	0.07	0.16
LOI	24.51	24.33	3.51	17.09	39.07
Chemistry ***Trace elements (ppm)***					
As	17.82	17.60	5.75	7	37
Ba	238.41	248.80	43.82	29	329
Ce	56.28	55.50	10.15	30	82
Co	11.53	12.10	2.76	4	19
Cr	122.83	118.90	27.94	63	274
Cu	13.77	14.70	4.93	2	29
Ga	13.76	14.90	2.92	6	17

La	26.23	25	6.53	14	41
Nb	14.13	14.30	2.28	8	19
Ni	80.43	70.50	38.75	20	246
Pb	24.58	26.30	4.73	13	33
Rb	96.55	105.40	20.12	34	120
Sc	35.03	33.60	8.75	24	87
Sn	2.68	2.20	1.94	1	10
Sr	437.63	358.90	196.67	265	1317
Th	18.34	19.60	4.65	3	25
V	167.16	173.10	25.02	85	207
Y	22.94	23.70	2.58	13	27
Zn	77.46	86.70	21.78	18	104
Zr	107.46	104	28.18	23	222
Biochemistry (wt%)					
IC	4.29	3.67	0.87	3.31	8.69
TOC	0.67	0	0.38	0.00	1.92

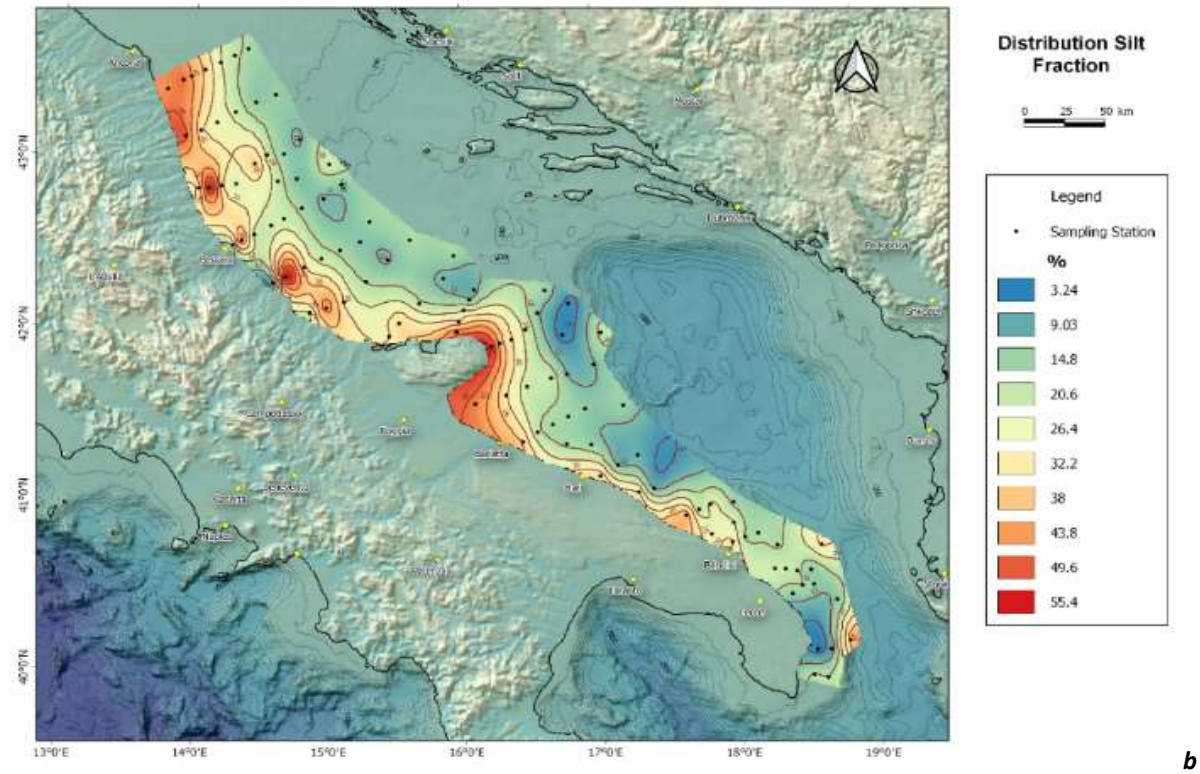
4.1. Grain-size distribution

Most of the samples considered are clay or clayey-silt. Coarser sediments (sand >30%) prevail in the following different parts of the study area (Fig. 4a): i) the zone almost parallel to the coastline between Ancona and the Gargano Promontory (coastal sands). The occurrence of coarser fraction towards the coast is linked to the greater local hydrodynamic energy (wave motion) which removes the finest material. ii) the offshore area North of Pescara, characterized by the outcropping of relict sands related to the last marine transgression. The sandy relict deposits define submerged shorelines of ancient beaches (8-11,000 years BP) formed during the shoreline migration to land and later drowned (Fischer, 1961; Penland et al., 1988; Sanders and Kumar, 1975). The conservation of these sedimentary bodies is strictly controlled by the coastal dynamics, the low gradient of the platform, the initial geometries of the sedimentary bodies involved and the sea level rise modalities (Belknap and Kraft, 1981). iii) coarse mainly sandy-silty and sandy-clayey deposits occur offshore the Gulf of Manfredonia and continue to the South along the slope of the Southern Adriatic Basin. iv) southernmost area, in the off the coast of Otranto, within the shelf. The coarse-grained fraction in some coastal samples consists of coral and/or shell fragments, as suggested by granulometric analysis and direct observations.

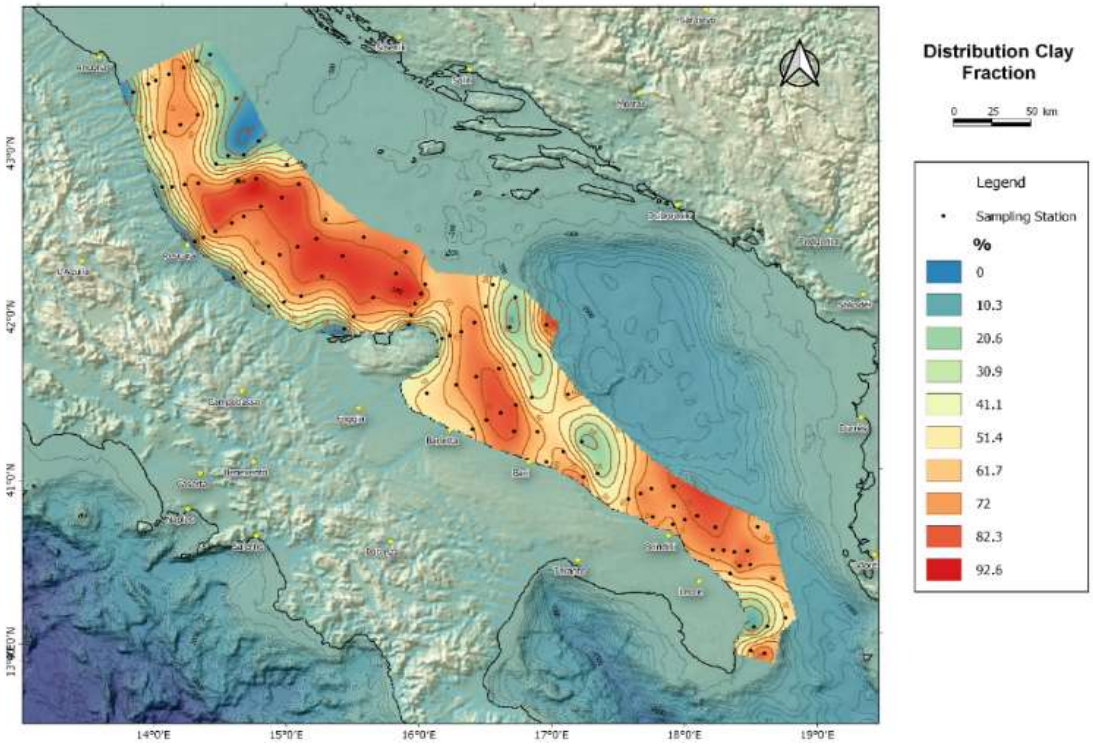
The clayey materials (Fig. 4 b-c) represent the most abundant grain-size class and characterize the other parts of the study area. Their concentration in the central sector and deep areas of the basin is related to the low energy level of these zones. The areas with the highest concentrations of clay are: i) the offshore of Pescara (92% of clayey materials); ii) the offshore of Brindisi (clay content about 80%). Relatively lower values (70%) were observed in the offshore to the Southern part of Puglia region. The sediment grain-size composition of the studied area is resumed in Fig. 5.


Distribution Sand Fraction
0 25 50 km
Legend
Sampling Station
%
0
10.9
21.9
32.8
43.8
54.7
65.7
76.6
87.6
98.5
43°0'N
42°0'N
41°0'N
40°0'N
14°0'E
15°0'E
16°0'E
17°0'E
18°0'E
19°0'E

a


Distribution Silt Fraction
0 25 50 km
Legend
Sampling Station
%
3.24
9.03
14.8
20.6
26.4
32.2
38
43.8
49.6
55.4
43°0'N
42°0'N
41°0'N
40°0'N
13°0'E
14°0'E
15°0'E
16°0'E
17°0'E
18°0'E
19°0'E

b



c

Fig. 4 *– Distribution map of Sand fraction (a), Silt fraction (b) and Clay fraction.*

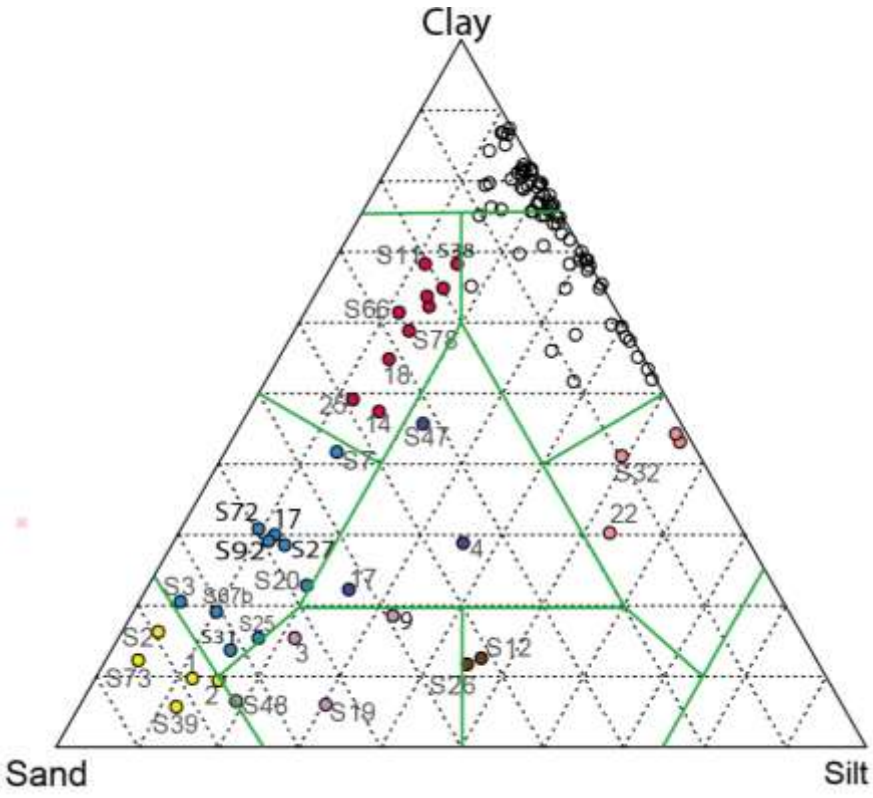


Fig. 5. *Shepard ternary diagram to resume the sediment composition of the study area.*

4.2 Statistical factors

Factor analysis allowed the identification of five factors, which explain 95.60% of the total variance of the system. Each factor represents a combination of variables that can be related to compositional, textural and reactivity properties,

and that identify a sedimentological and biogeochemical facies (Spagnoli et al. 2014). The maps of the factor scores for each factor are reported in fig. 6b, 8b, 10b, 11b, 12b. The surface areal distribution of factor scores for each factor has been plotted by using the natural neighbour method interpolation without anisotropy of the Surfer software (ver.10).

4.2.1 Factor 1

Factor 1 represents 85,04 % of the total variance, it's the quantitatively representative of the sediments component analyzed. This factor is characterized (fig. 6a) by significantly positive factor loadings of Phi classes between 7 and >10 and the clayey-silt grain-size fraction. Furthermore, all the elements that are generally linked to the clay minerals show positive values (SiO_2, TiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, K_2O, P_2O_5, As, Ba, Ce, Co, Cu, Ga, Ls, Nb, Pb , Rb, Th, V, Y and Zn, to factor 1 contribute, to a lesser extent, also MnO, MgO, Cr, Ni, Sn, Zr,) even organic matter (TOC). With regard to this factor we have negative scores between the geochemical parameters for CaO, Sr, Sc and IC; these components are generally associated with carbonates and show an association with the negative values of coarse sandy-gravel fractions and the Phi classes between <-1 and 6.

The surface areal distribution of Factor 1 (fig. 6b), shows high values distributed in most of the study area. Maximum values are located between the Conero Promontory the Gargano Promontory, with the exception of the areas located along the coast that extends from the south of Ancona to Termoli and the offshore area of San Benedetto del Tronto. While the lowest values are observed near the coast between Termoli and Peschici and in the Mafredonia Gulf. The negative values of factor loading are shown in the coastal belt area to north of Vasto, in the San Benedetto del Tronto offshore, in the Gargano Promontory offshore, and in the Southernmost sampling stations of the study area, located in the offshore of Bari and Otranto.

Overall, Factor 1 is characterized by: positive factor weights for the elements commonly associated with clay minerals and heavy metals; negative factor weights for elements related to carbonates. Therefore, Factor 1 is representative of the distribution of fine silicatic clay and silt sediments, originating from the solid contribution of the Po River and mainly the Appennine rivers, which are redistributed by the Adriatic circulation in the SE direction.

The distribution of aluminium shows a strong correlation with Potassium (fig.5bis). This suggests that the two elements are related in their mode of the deposition. The Al and K elements enter into the composition of clay minerals, which comprise 13-54% of the superficial sediments (Faganeli et al. 2003).

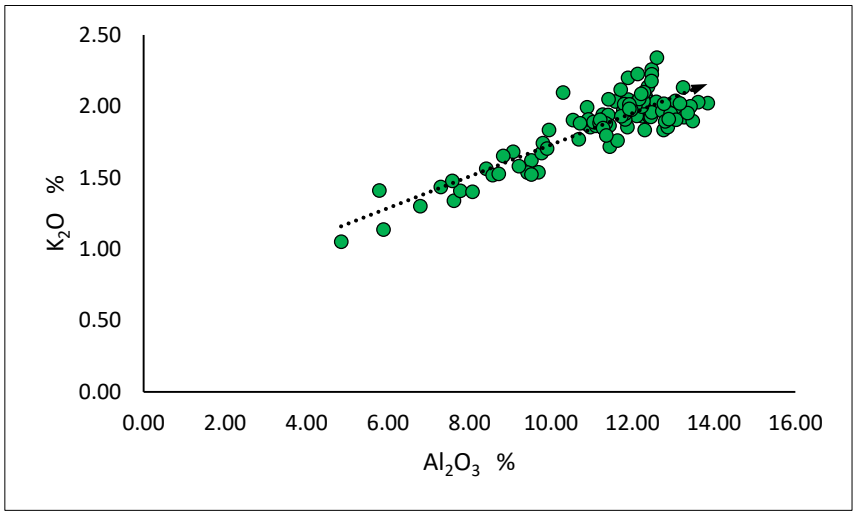
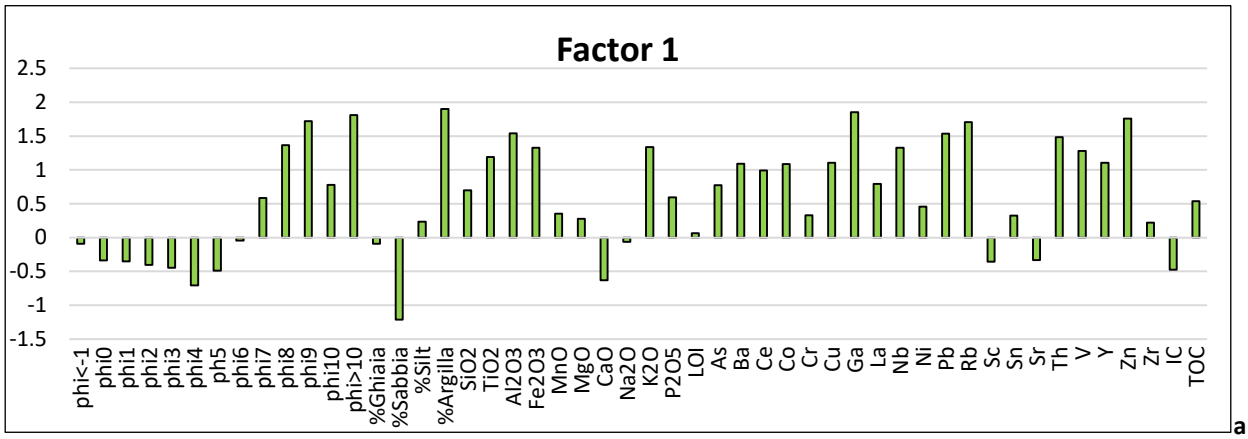


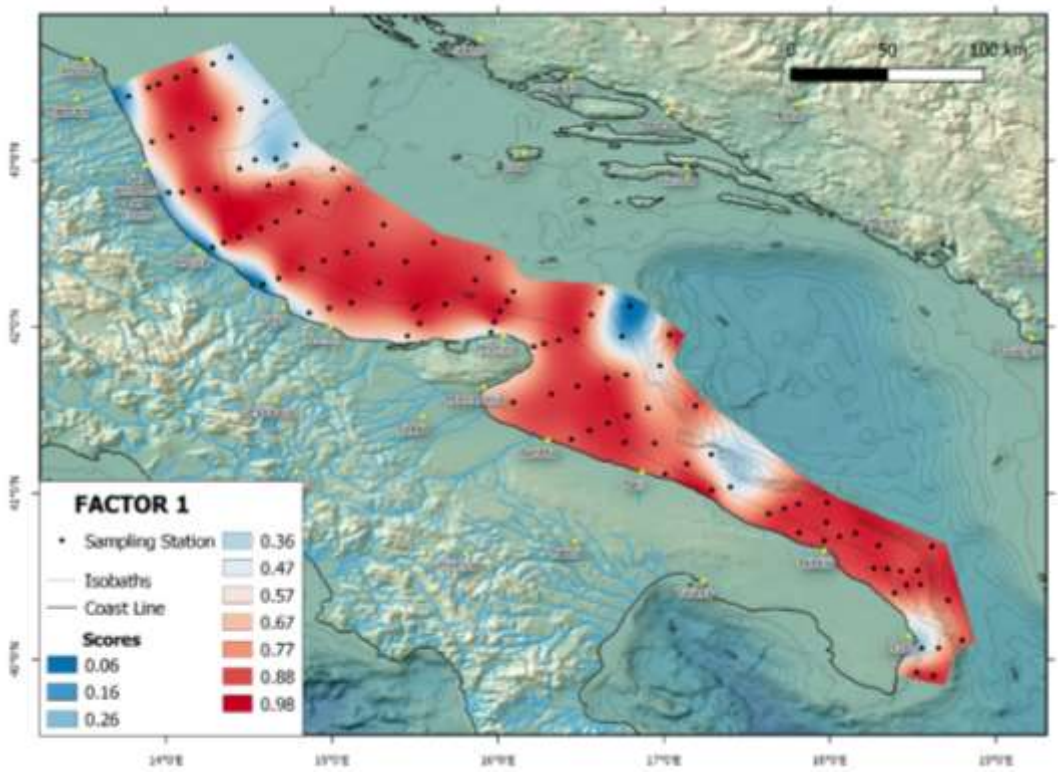
Fig. 5bis. *Correlation between Al_2O_3 and K_2O (%).*

The spatial distribution pattern of aluminium and potassium also correlates with the sediments type mostly pelitic clayey silt and silt that originated from the Po River and other Appenine Rivers carrying this suspended sediment, which is

transported by the marine current along the Italian Coast. Regarding the geochemical composition and their origin, Factor 1 identifies a Fine Siliciclastic Facies.



a



b

Fig. 6. *Loading values and areal score distribution of Factor 1. a) Loading values. b) Areal distribution of the Factor 1 scores.*

4.2.2 Factor 2

The factor 2 accounts for 5.80% of the total variance. This factor is dominated by positive factor loading (fig. 8a) for the sandy-silty fraction of the sediment and for the Phi classes between 3 and 6, and also shows positive factor scores for IC and TOC. Among the positive Factor Loadings is dominant that of SiO_2, followed by Na_2O, Zr, P_2O_5, TiO_2, and Ba. It also shows significant positive Factor Loadings for components associated with sandy and silts sediments. To these the positive scores of Al_2O_3, MgO, CaO, K_2O, Ce, La, Sc, Th, Y are added, and to a lesser extent, Rb, Cr and Nb, (fig.8a). The high values of barium, phosphor and zirconium are considered representative of the heavy sediment fraction. The P_2O_5

(varying from 0,013 – 0,016 ppm) is enriched with higher levels along the italian coast in the Southern Adriatic basin. The phosphor may be present in marine sediment as detrital inorganic phosphate minerals, phosphate ions as alumina-silicate minerals, ferric oxides and organic metter (Beltagy et al., 1983).

The main sources of heavy metal accumulation in the Adriatic Sea are inflowing currents from the Southern Adriatic and the outflowing currents along the Italian Coast, as well as the impact of agricultural, domestic and Industrial wastes discharged and bath directly and Rivers (Dolenec et al. 1998). The high Ba (29-329 ppm) and Zr (23-223 ppm) (fig. 7) concentrations are restricted along the Italian coast and decreased in offshore direction. Their distribution patterns are similar and they are generally related to the areal distribution of heavy mineral fraction linked to the sandy component of the sediment.

Ba and Zr are very concentrated in the volcanic products of Monte Vulture, which are transported from the Ofanto river to the Adriatic basin. These elements are normally contained in sandy sediments richer in heavy minerals.

The Ba and the Zr have an areal distribution similar to the South of the Gargano but the distribution is different in the areas north of the Gargano Promontory. This suggests that the concentrations of these elements are controlled by the greater or lesser quantity of accessory mineralogical phases such as barite and zircon present in the sediment.

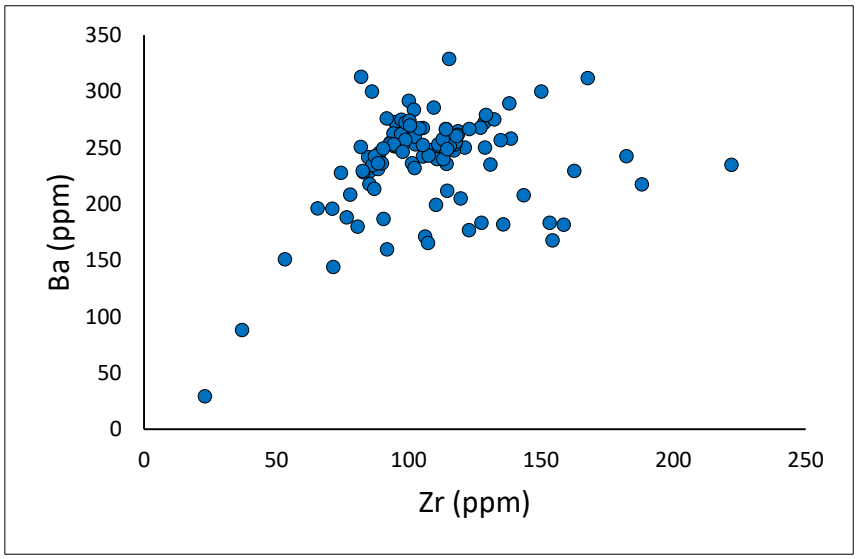
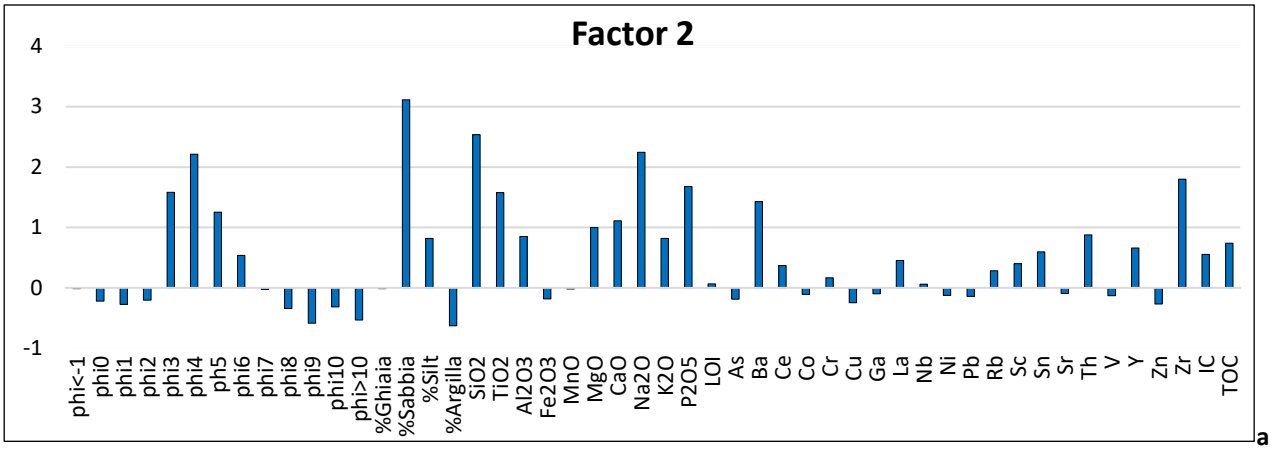


Fig. 7. *Correlation between Zr and Ba (ppm).*

The Factor Loading of Silica (SiO_2) results from minerals such as Quartz and Aluminosilicates, while TiO_2, Ba, P_2O_5 and Zr also indicate the presence of a heavy mineral fraction (Apatite, Zircon, Garnet), which is associated with the sandy component of the sediment, therefore testimony of a deposition in high energy conditions. The presence of MgO would suggest an influence of the Dolomite of alpine derivation but the negative weights of elements linked to the carbonates (LOI, Sr) disprove this assumption, in favor of the presence of silicate minerals enriched in Magnesium.

Regarding the areal distribution (fig. 8b), the maximum values of Factor 2 scores can be observed in: (i) the narrow coast between the area south of Ancona and Termoli; (ii) in the offshore of San Benedetto del Tronto; (iii) near the coast of Otranto; and (iv) to a lesser extent in the area near the coast to the north of the Gargano Promontory. The variables present in Factor 2 characterize the coarse silicate component and the heavy minerals fraction, which are more abundant near the coast by effect to the removal by the wave motion of the fine fraction of the sediment, which acts above all in the coastal areas. Moreover the coarse silicate component is abundant offshore in the area of relict sands, again due to the absence of fine materials. Overall, factor 2 is characterized by: positive factor weights for elements associated with sandy-silty sediments and heavy elements; weak or negative factor weights for elements such as Fe_2O_3, MnO, As, Co, Cu, Ga, Pb, Ni, Sr, V, Zn, phi classes between <1 and 2 and between phi 7 and phi> 10.

This factor identifies the sandy - silty fraction of the sediment and contains a significant presence of SiO_2. So we can state that Factor 2 corresponds to the “Sandy Facies".



a

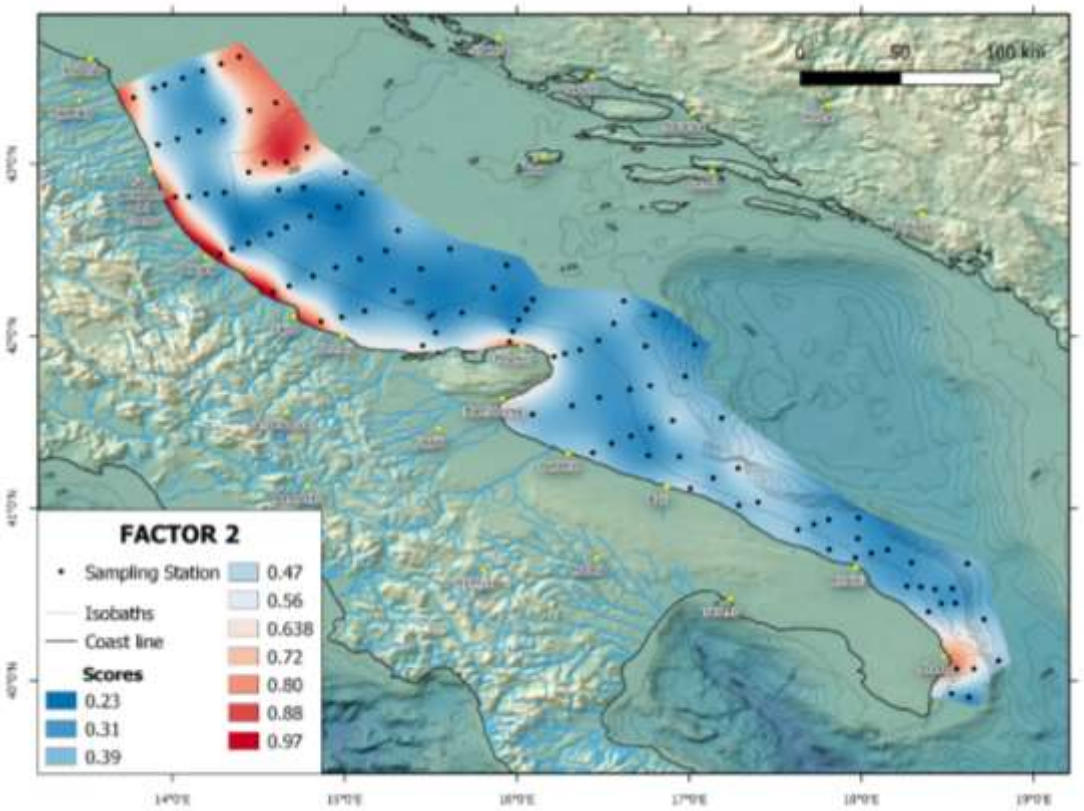


Fig. 8. *Loading values and areal score distribution of Factor 2. a) Loading values. b) Areal distribution of the Factor 2 scores.*

4.2.3 Factor 3

Factor 3 explains 2.60% of the total variance. Among the positive factor Loadings of Factor 3 (fig. 10a) is dominant that of sandy-gravel sediments, of the phi classes between <-1 and 3, Sr, LOI followed by V, Sc, IC, CaO, Fe_2O_3, As, P_2O_5 and, to a lesser extent part, Co, Cr, Ni, La, Pb, Cu, Ce, Nb, Y and Zn. The negative factor loading are SiO_2, Na_2O, TiO_2, Zr, Th, Al_2O_3 and K_2O (fig. 8a). Significant values of CaO, Sr, Fe_2O_3 and LOI denote the abundance of carbonates, of various nature.

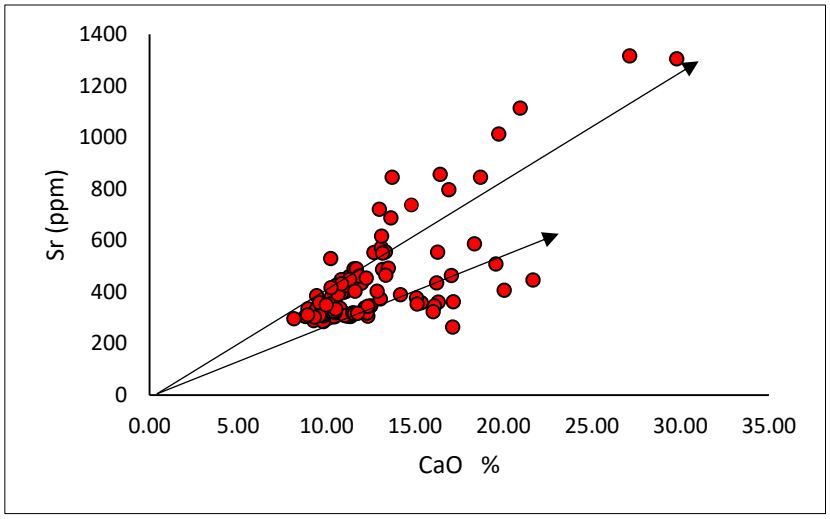


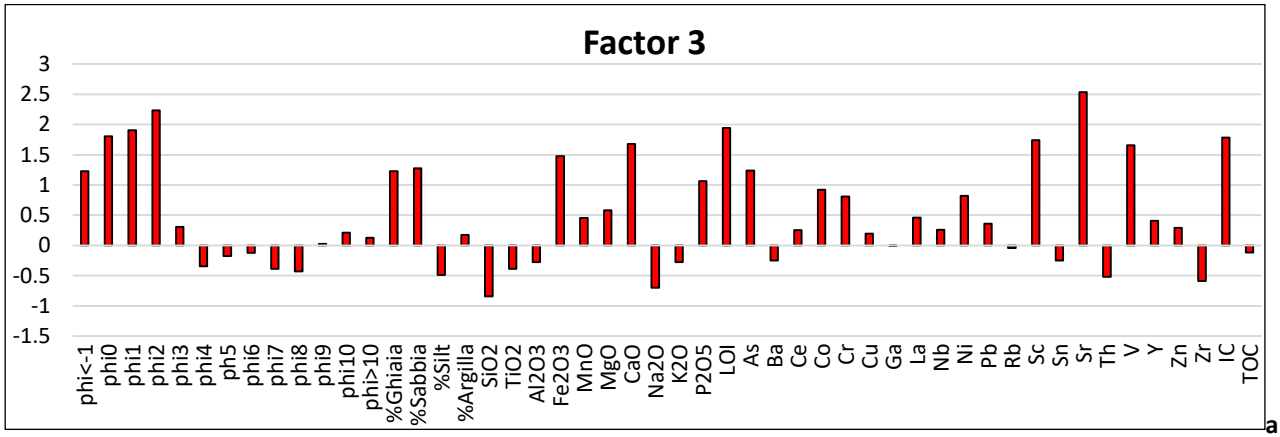
Fig. 9. *Correlation between CaO (%) and Sr (ppm).*

Strontium shows positive correlations with CaO (Fig. 9) because it is associated with the presence of sediments such as carbonates and feldspars. Moreover strontium is strongly absorbed in clay minerals, and replaces Ca^{2+} in carbonatic minerals. The Sr is easily removed and mobilized in alteration processes but it is adsorbed by clay minerals and organic matter. The feldspars are one of the main Sr transporters, so it can be used as an index of source areas characterized by calcareous rocks.

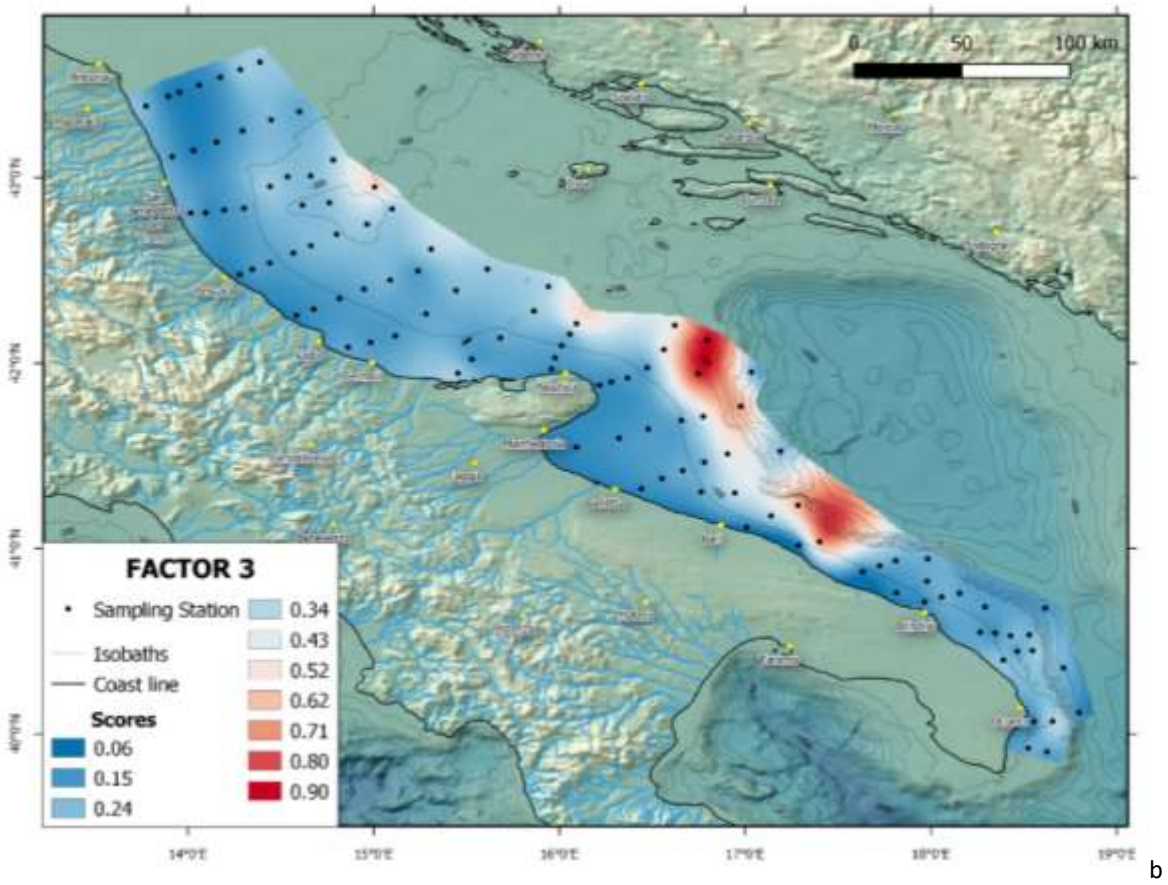
The high content of Ca (8.15 - 28.80) and Sr (265-1317 ppm), found in the samples, is related to the presence of carbonatic minerals such as calcite and dolomite. In general, the presence of Ca indicates calcareous source rocks, especially when associated with Sr and Mg.

The negative variables in Factor 3 are that characterizing the clay component (Factor 1), demonstrating the validity of the factorial analysis from a statistical and geochemical point of view.

The spatial distribution of Factor 3 (fig. 10b) shows generally lower concentrations, which rise to the sea in distinct areas, in relation with the areal distribution of Sr and CaO. The factor 3 reaches average high values in the Pescara and Peschici offshore, while the maximum values are reached in two areas of the southern sector of the basin: the first one in the Gargano offshore, the second one in the offshore of Bari. So Factor 3 is high in the outer areas of the Adriatic basin, which coincide with the depositional areas of the relict sands. In these areas the absence of fine material is linked to the fast last marine transgression that has left in place the backwaters sands. Factor 3 represents the coarse carbonatic phase of the sediment. So this factor corresponds to the sandy-gravelly fraction of the sediment called "Coarse Carbonatic Facies".



a



b

Fig. 10. *Loading values and areal score distribution of Factor 3. a) Loading values. b) Areal distribution of the Factor 3 scores.*

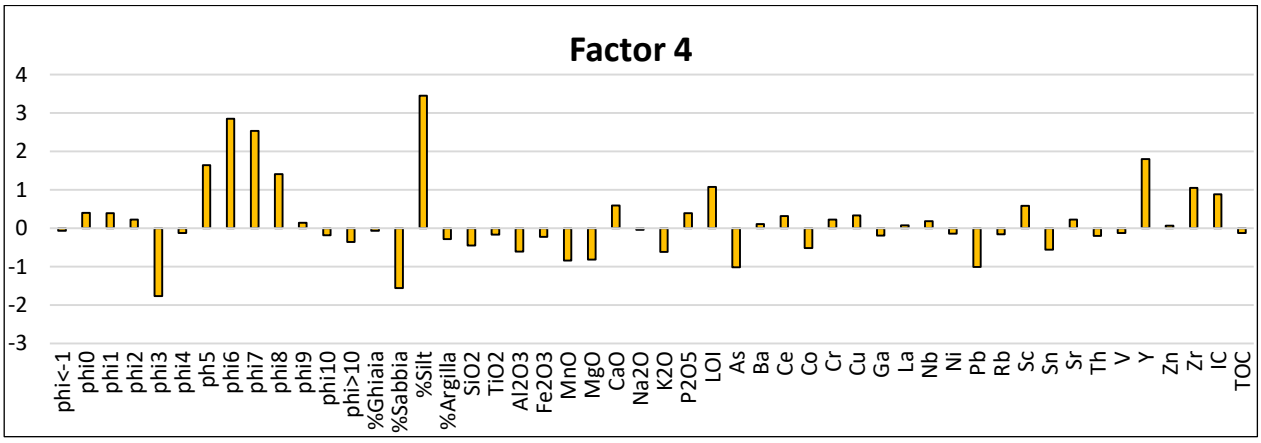
4.2.4 Factor 4

Factor 4 explains 1,19 % of the total variance. Regarding the grain size this factor is characterized (fig. 11a) by high positive factor Loadings of silty sediment and phy classes between 5 and 8. Among the geochemical Y shows a strong positive weight, which prevails over all the variables considered. Y is a lithophilic metallic element that forms several minerals such as Xenotime (YPO_4) and Yttrialite ((Y, Th) $2Si_2O_7$), but is also present as an accessory element in Biotite, Feldspar, Pyroxene, Garnet and Apatite. Yttrium comes from minerals such as garnet, apatite, titanite, monazite and zircon, in concentrations of 28 mg / kg (McLennan and Murray 1999). These behave like heavy minerals in sediments and are concentrated together with other heavy minerals such as Zircon, Rutile, Columbo-Tantalite and Cassiterite.

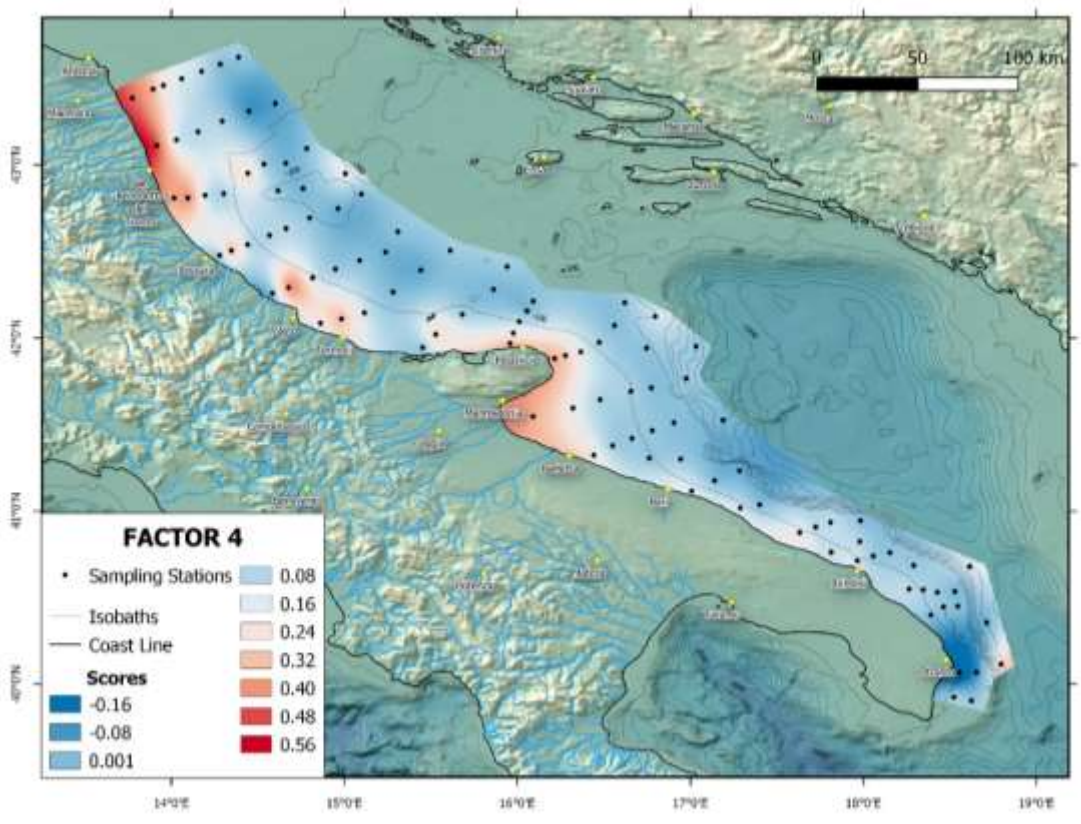
In general, sediments with high Y values (in this study with values between 13 - 27 ppm) are indicative of intrusive felsic source rocks. It can form complexes with carbonates, fluorides, sulfates, in alkaline solution (Kosterine 1959), and is mobile during metamorphic processes (O'Nions and Pankhurst 1974). In sedimentary rocks the Yttrium can also be found associated with organic compounds.

The concentration of Y in sedimentary rocks is determined by the abundance of heavy resistant minerals, such as Zircon, Xenotime and Garnet. In low-energy deposition environments, the presence of Y can also be linked to stable organic compounds and alkaline carbonate complexes. The shale (about 40 mg/kg $^{-1}$) and the greywacke (about 30 mg/ kg^{-1}) are typically enriched in Y compared to carbonate rocks (about 4 mg/ kg^{-1}) and to sandstone (about 15 mg/ kg^{-1}) (McLennanand Murray 1999). There is evidence that Y is enriched in clay and schist of marine origin. In the sediments carried by the rivers most of the present Y is contained in accessory minerals, all minerals resistant to atmospheric agents (Garnet, Apatite, Monazite and Zircon). In acidic environments, Y can be mobilized through the dissolution of Ferromagnetic Silicates, in particular Clinopyroxene, but the subsequent dispersion is typically limited by the absorption

of clay minerals. In neutral and alkaline water, the formation of insoluble carbonatic complexes further inhibits mobility and Y precipitates more or less in the same way as Aluminum.
Also other elements as LOI, Zr, Sc, IC, CaO, P_2O_5 show positive weights in this factor. To these are added the positive scores of CaO, Sc, Cu, Cr, Ce, Sr, Nb, the lesser detect phi classes between 0 and 2, phi 9, Ba, Ce, Cr, Co, Cu, La, Nb and Sr.
Factor 4 has significant negative scores (fig. 9a) for the sandy size fraction, the phi 3 class and the geochemical elements such as As, Pb, MnO, MgO, Sn, Al_2O_3 and Co. They present negative scores even if to a lesser extent phi < -1, phi 4, phi 10, phi >10, the granulometric fractions of gravel and clay and between the geochemical elements SiO_2, TiO_2, Fe_2O_3, K_2O, Ga, Ni, Rb, Th, V, TOC.
The spatial distribution of Factor 4 (fig. 11b) also in this case shows lower overall concentrations and is high in the inshore areas of the Adriatic basin. The high values of factor 4 are mainly concentrated along the coastal areas where they can be related to mainly silty-component stations.
The maximum values of this factor are mainly found in the northern sector of the study area, in the coastal stretch between the mouths of the Chienti river and the Tronto river. Moreover, this factor presents high values always in the stretch of coast between the areas north of Vasto and Termoli and along the coast of the Gargano promontory where they reach maximum scores within the Gulf of Manfredonia; these concentrations are correlated to the strong silty component of the stations that characterize this area of the basin.
The geochemical association of this factor is peculiar and several elements can be ascribed to heavy mineral fraction. Factor 4 represents a “Silty Facies with heavy minerals”.



a



b

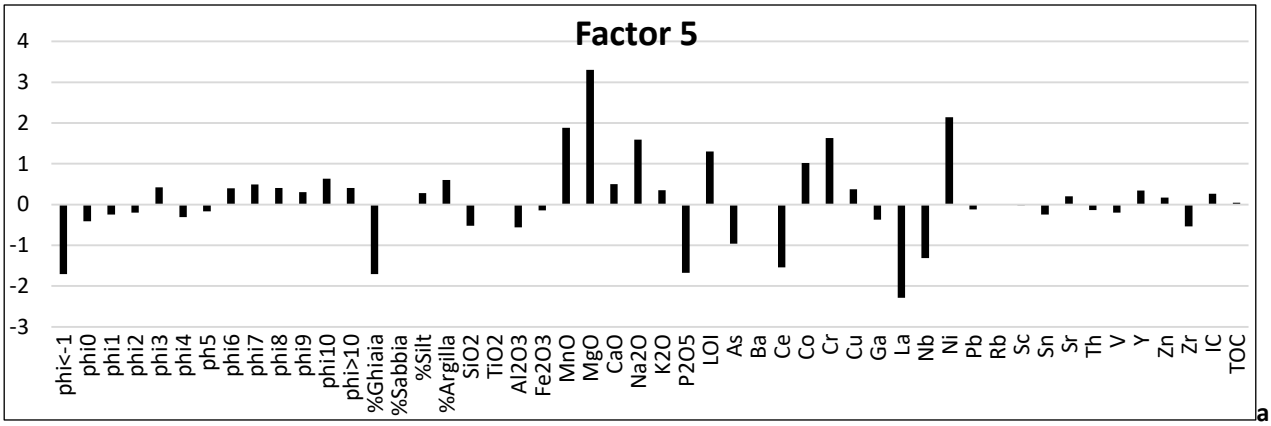
Fig. 11. *Loading values and areal score distribution of Factor 4. a) Loading values. b) Areal distribution of the Factor 4 scores.*

4.2.5 Factor 5

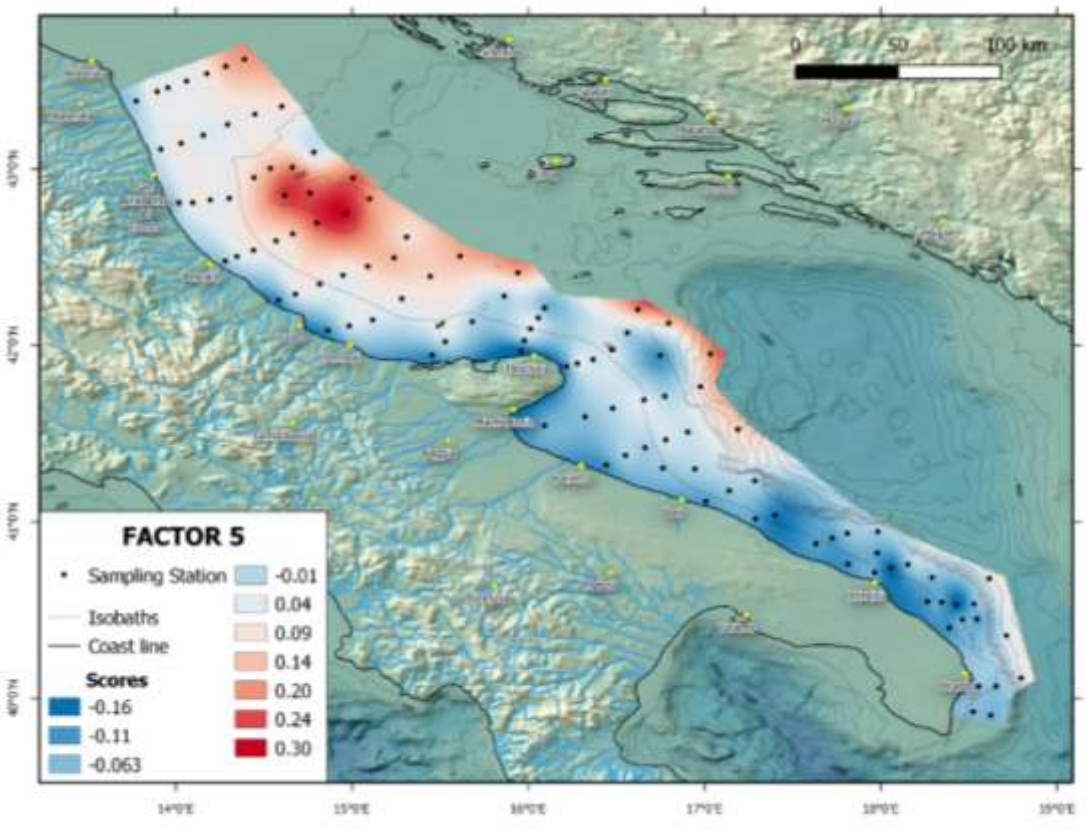
The factor 5 accounts for 0,97 % of the total variance. Regarding the geochemical components this factor is characterized by high positive factor Loadings of MgO, MnO, CaO, Na_2O, LOI, Cr, Ni, Co and to a lesser extent of Y, Sr, Zn, Cu, K_2O and IC (fig. 12a). The positive weight of MgO, CaO, LOI, Sr would suggest an influence of the Dolomite of alpine derivation, while Cr, Ni, Co, Sr, Cu and Y are variables associated with heavy minerals. The presence of these elements is mostly related to the contribution of rivers draining the Eastern Alps. This is coherent with the information available about the contributions from rivers in the area (Brondi et al., 1979; Dinelli and Lucchini, 1999) and with the known features of the Adriatic Sea (Brambati et al., 1973; Pigorini, 1968; Ravaioli et al., 2003).

To a lesser extent this factor is characterized by positive scores for the relatively coarser grains (6, 7, 8, 9, 10,> 10 Phi) of the clay and silty fractions. Among the geochemical this factor has negative scores for SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, P_2O_5, As, Ce, La, Ga, Nb, Pb, Rb, Sn, Th, V, Zr. Regarding the grain-size the factor 5 has negative factor scores for the gravel size fraction and phi classes between < -1 and 5. The sandy fraction is almost absent.

The surface areal distribution of Factor 5 (fig. 12b), shows high values distributed in different areas located to the north of the Gargano promontory. In all the study area maximum values are mainly located offshore, in three different sectors: i) the zone of relict sands. ii) the area of Meso Adriatic Depression. iii) in the Gargano Promontory offshore. The area to the South of the Gargano is characterized by negative variables linked to an enrichment along the Apulian coast of As, Ce, Nb, Zr, La. The factor 5 identifies a “component of provenance” of the study sediments samples.



a



b

Fig. 12. *Loading values and areal score distribution of Factor 5. a) Loading values. b) Areal distribution of the Factor 5 scores.*

The spatial distribution of Factor 5 (fig. 12b), reflects the areal distribution of the concentration of MnO contained in the analyzed sediments. The spatial distribution of Mn concentration (range 547-4035 ppm) shows a tendency to increase in the deepest part of the Central and Southern Adriatic Sea. The highest values of Mn were measured in the MAD (Middle Adriatic Depression, as indicated also by Dolenec et al. (1998) and in some offshore areas in the Southern Adriatic sector. These values are close to those reported by Paul et al. (1976) and Dolenec et al. (1998). Much of the Mn accumulation in the external areas in the Southern Adriatic basin can be derived from the detrital material from the Albanian hinterland (Wedepohl 1978, Dolenec et al. 1998).

It is likely that one source of Mn in the MAD is probably the submarine weathering of basaltic rocks of the islands Jabuka and Svetae (Dolenec et al. 1998). The concentration of Mn in the MAD is an indication of diagenetic redistribution (Ilijanic et al. 2014). The Mn content in marine sediment depends on the geochemistry of the source rocks and on the oxidation-reduction conditions of the deposition environment. According to Wedepohl et al. (1978) the Schists generally

have high contents of Mn (700 mg / Kg), the quartz sandstones 170 mg / Kg, the dolomite can contain 550mg / Kg of Mn.
High values of MnO that are found in the Central Adriatic sector of the basin are associated with rocks of the Western Alps, in the most lower part of the Po basin, and with the clayey deposits. The origin area of the MnO rich sediments could also be linked to the rocks rich in Micaschists that characterize the Northern Apennines.
The MnO show positive correlations with nichel and the areal distribution of the concentrations (fig. 13) of these two elements, in the study area, is very similar (almost identical).

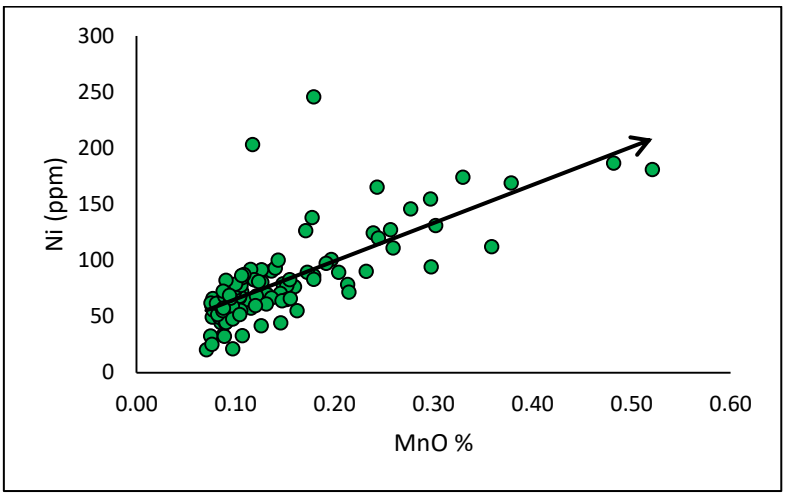


Fig. 13. *Correlation between MnO (%) and Ni (ppm).*

Nickel is abundant in Ophiolitic rocks, Basalts, Schists and Clays. While in sedimentary rocks, Ni is associated with the debris of Fe and Mg oxides and hydroxides and with clay deposits. Significant quantities are also contained in the organic matter (50 mg / kg; McLennan and Murray 1999). The possible source areas of these Ni-rich sediments are found in the Northern part of the Apennines and in the Western part of the Alps where Ophiolitic deposits are found. Ni show also a very strong positive correlation with Cr (fig. 14).

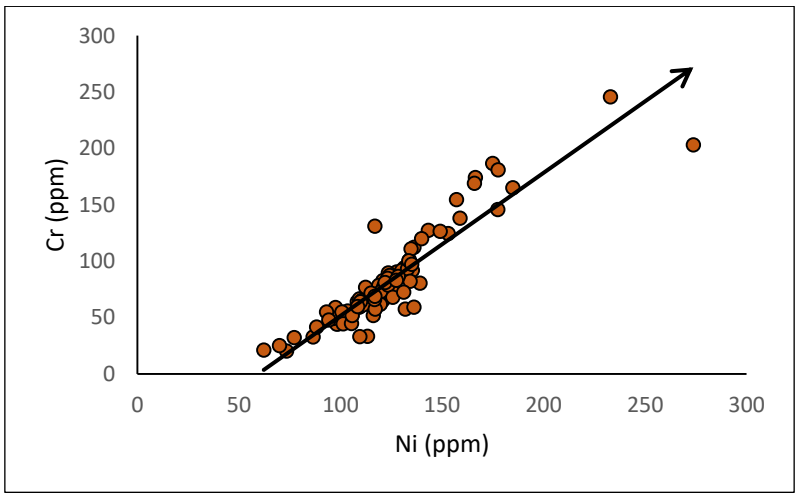


Fig. 14. *Correlation between MnO (%) and Ni (ppm).*

Cr and Ni are used by many authors to define the sediment sources of the Adriatic seabed (Amorosi et al., 2002; Lucchini et al., 2003; Dinelli et al., 2007; Weltje & Brommer, 2011; Amorosi, 2012; Goudeau et al., 2013). Most of the Cr and Ni contained in the sediments of the Adriatic Basin were supplied by the River Po (Lucchini et al. 2003). The average concentrations of Cr and Ni for the Central and Southern Adriatic given by Dolenec et al. (1998) are slightly inferior to those analyzed in this work. The concentrations of Ni and Cr in the marine sediments depend on the dilution of the

carbonate, in the content of calcite in the sediment. A contribution by Ni and Cr is also possible from the Dalmatian region in the form of soil dust carried by the strong Bora wind, especially towards the Eastern side of the MAD, or colloidal suspensions from the rivers of the Eastern Adriatic (Spagnoli et al., 2014). The soils developed on karst in Dalmatia contain high concentrations of Cr (mean 119 mg / kg) and Ni (mean 79 mg / kg) and are susceptible to wind and water erosion due to the lack of vegetation cover (Halamic et al., 2012).

Chromium is an element contained in minerals such as chromite ($FeCr_2O_4$), Crocoite ($PbCrO_4$) and is found as an accessory element of Spinels, Pyroxenes, Amphiboles and Mica. The processes of absorption and the migration of Cr are regulated by variations in pH and from the state of oxidation in the clays it is adsorbed even at very acid pH. The presence of organic matter favors the reduction of Cr from 6^+ to 3^+ (Kabata Pendias 2001). The strong relationship between Cr and Ni in the fine fraction suggests that these two elements are strongly related to the hydrology of rivers and hydrodynamics of surface sea currents that influence the granulometry distribution of sediment (Westrich, 1986). The correlation diagram of figure 14 underlines a strong positive correlation between Ni and Cr.

The enrichment in the sediments of these metals is linked to their origin from source areas where ultramafic and ophiolite complexes are present, such as the Western Alps.

In this factor we have the prevalence of the geochemical variable of the MgO. The Mg is associated with Ca and the source areas of Mg and Ca rich sediments are linked to the presence of lithologies such as calcareous rocks, dolomites and peridotites. The source areas of Mg and Ca rich sediments can be traced back to the areas of the Central Apennines linked to the presence of litho-arenitic formations, which supply debris formed by fragments of carbonates (siltstones) and fine grained sandstones, and to the areas of the Eastern Alps characterized by Dolomite rocks. Furthermore magnesium forms various minerals such as magnesite ($MgCO_3$), dolomite ($CaMg(CO_3)_2$), garnet ($Mg_2Al_2(SiO_4)_3$) and chiserite $MgSO_4H_2O$. Magnesium is a very soluble element and for this reason, it is also very mobile. In fig. 15 we can see how magnesium oxide shows a positive correlation with Ni.

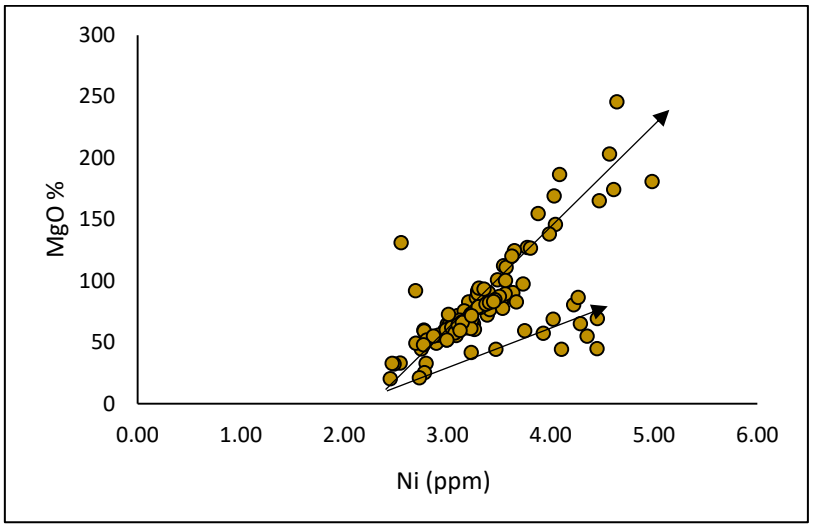


***Fig. 15**. Correlation between Ni (ppm) and MgO (%).*

6. Conclusion

The sediments collected during the 2016 PERTRE cruise in the Central-Southern Adriatic and analyzed in this study, are representative of different areas of the basin characterized by specific depositional characteristics. The statistical processing of the collected data allowed the identification of different sedimentological and biogeochemical facies, their surface and sub-surface distribution and the identification of the different source areas of sediments.

The **Fine Siliciclastic Facies** (fig. 6) is recognizable in most of the study area and characterizes a depositional wedge, which extends offshore. This facies consists of clay deposits which are rich in aluminium, iron, potassium, zincum, gallium, lead, rubidium, thorium, vanadium and yttrium, all elements that are fundamental components of the clayey fraction of sediments. This Fine Siliciclastic Facies is the result of the sedimentation of finer material coming from the

North related to the contribution of the River Po and the contribution provided by the Apennine rivers. The particulate belongings to this supply is moved southward by the Western Adriatic Current (WAC) and is deposited both in the pelitic drape located toward the Italian coast and within the MAD (Middle Adriatic Depression).

The **Sandy Facies** (fig. 8), characterizes the coastal area, and consists of coarse sandy-silty sediments, which are particularly rich in Silica (SiO2), CaO (between Ancona and the Gargano Promontory) and Zr (in the stretch of coast between Pescara and Termoli). The coarse fraction occurring towards the coast is linked to the greater local hydrodynamic energy due to the wave motion, which removes the finer material. Furthermore, an area located offshore to NNE of San Benedetto del Tronto has been identified, characterized by coarse sandy sediments, due to the presence of relict sands linked to the last rise in sea level rise.

The **Coarse Carbonate Facies**, represents a coarse-grained carbonate-rich component of the sediment and has been recognized in two areas, which are located in the Gargano offshore and off Bari (Fig. 10). This facies could reflect the accumulation of shell remnants and the presence of bioconstructions in areas with low accumulation rate.

The **Silty Facies with heavy minerals** (fig. 11), is characterized by silty deposits and by Y, Sc and Zr, has higher values in the inshore areas, particularly to the South of the Conero Promontory, in some sectors between Pescara and the Gargano Promontory, and in the Gulf of Manfredonia. This facies marks both the inputs of local rivers and the coastal wave selection near the coast and areas with low accumulation rate in the central zone of the basin.

As a main conclusion of the work, the sediment supplies from different source areas and processes characterizing different sectors of the study area were recognized.

In the area with relict deposits, at NNE of San Benedetto del Tronto, the sands are particularly rich in calcium and magnesium to witness an important carbonate component, inherited from the rapid rise of the sea level. The high concentrations of CaO and MgO can be associated with source areas characterized by the presence of dolomite rocks of the eastern Alps.

Thanks to the factor 5 (fig. 12b) it was possible to identify within the Fine Siliciclastic Facies, two areas characterized by silty-clayey deposits, with a different chemical composition with respect to those of the mud wedge. In fact MgO, MnO and Ni rich fine sediments were recognized in the MAD and Ni, MnO, Ce and Sr rich clayey deposits were evidenced in another area located in the Termoli offshore.

Several depositional facies have been identified in the area of the Gargano Promontory. In particular, in the offshore area to the east of the Gargano Promontory the seabed shows CaO and Sr rich coarser sandy-clayey and sandy-silty deposits. These deposits constitute a sandy strip located at the margin of the Puglia shelf that extends up to Bari. Moreover, on the deeper area close to the shelf edge east of the Gargano Promontory, MgO, Ni, Cr, Cu rich clayey-silty were identified.

In the southern sector of the study area, the clay deposits of the Holocene mud wedge resulted enriched in Al, Ce, La, Nb and Zr, whose origin could be associated with the sedimentary supply of the Ofanto river, which drains the volcanic alkaline rocks of the Monte Vulture.

By interpolating different parameters such as the areal distribution of factor 5, morphological, granulometric and geochemical characteristics of bottom sediments, it was possible to realize a summary map (fig. 16) showing the distribution of surface sediments of the Central-Southern Adriatic Sea, pointing out not only grain size features but also their geochemical features.

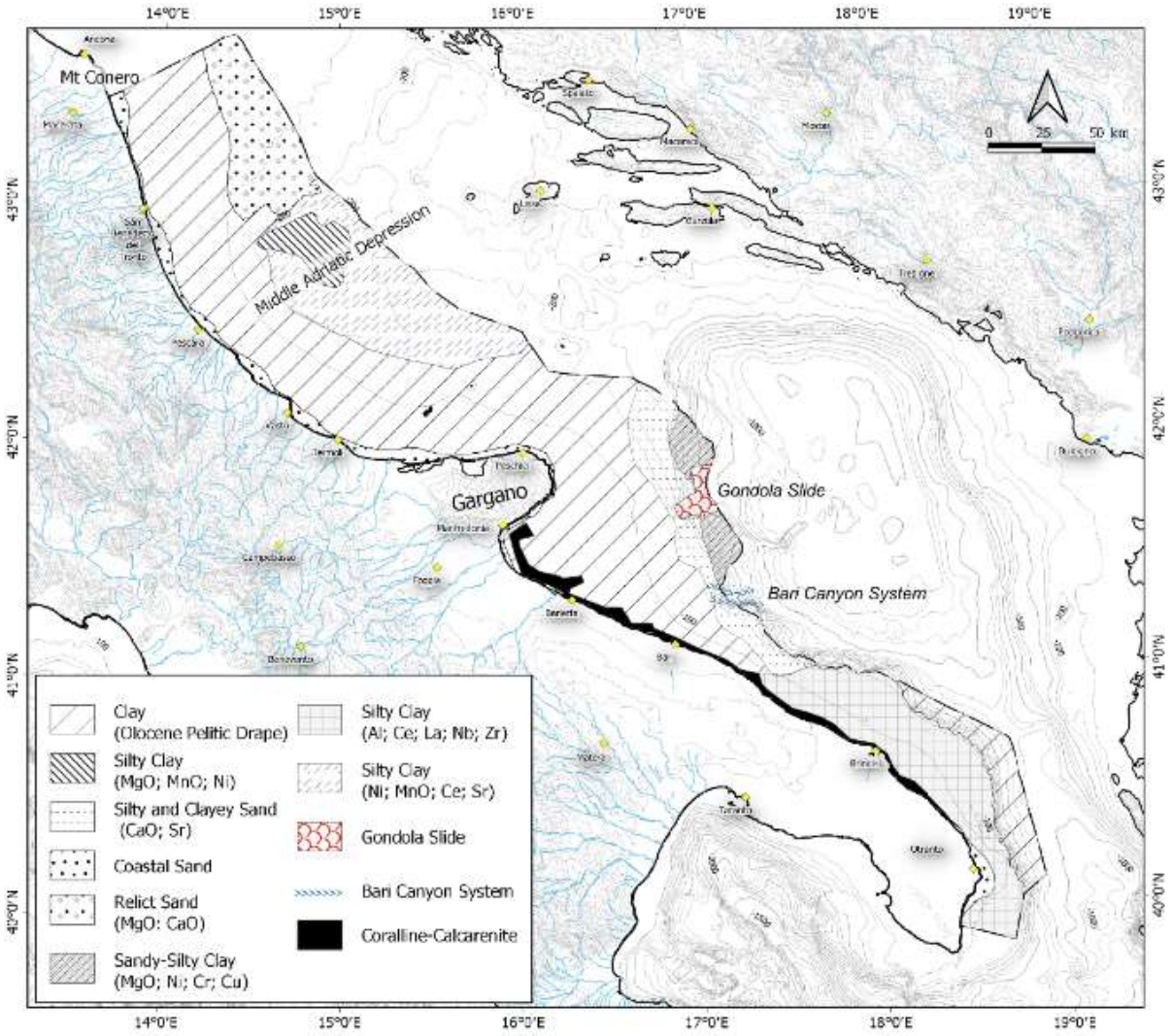


Fig. 16. *Map of the distribution of surface sediments in the Central-Southern Adriatic Sea.*

References

Amorosi A., Centineo M.C., Dinelli E., Lucchini F., Tateo F., 2002. Geochemical and mineralogical variations as indicators of provenance changes in Late Quaternary deposits of SE Po Plain. Sedimentary Geology, 151, 273–292.

Amorosi A., 2012. Chromium and nickel as indicators of source-tosink sediment transfer in a Holocene alluvial and coastal system (Po Plain, Italy). Sedimentary Geology, 280, 260–269.

Annibaldi A., Truzzi, C., Illuminati, S., Scarponi G., 2009. Recent sudden decrease of lead in Adriatic coastal seawater during the years 2000–2004 in parallel with the phasing out of leaded gasoline in Italy. Mar. Chem., 113, 238–249.

Argnani A., Favali P., Frugoni F., Gasperini M., Ligi M., Marani M., Mattietti G., Mele G., 1993. Foreland Deformational Pattern in the Southern Adriatic Sea. Ann. Geofis., 229-247.

Argnani A., Frugoni F., 1997. Foreland deformation in the Central Adriatic and its bearing on the evolution of the Northern Apennine. Ann. Geofis., 15, 771–780.

Artegiani A., Bregant D., Paschini E., Pinardi N., Raicich F., Russo A., 1997. The Adriatic Sea general circulation. Part II: baroclinic circulation structure. J. Phys. Oceanogr., 27, 1515–1532.

Belknap D.F. and Kraft, J.C., 1981. Preservation potential of transgressive coastal lithosomes on the U.S. Atlantic shelf. Mar. Geol., 42, 429-442.

Beltagy A.I., El-Sayed M.A.K., El-Saba-Routy M., Halim Y., 1983. The distribution of phosphorous, iron, and manganese in recent marine sediment off the Nile delta. Acta Adriatica, 24/1-2, 193-203.

Bhatia M.R., Cook K.A.W., 1986. Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. Contribution of Mineralogy and Petrology, 92, 181–193.

Bogner D., Juracic M., Odzak N., Baric A., 1998. Trace metals in fine grained sediments of the Kaštela bay, Adriatic Sea. Wat. Sci. Techn., 38/11, 169–175.

Bondesan M., Favero V., Viñals M.J., 1995. New evidence on the evolution of the Po-delta coastal plain during the Holocene. Quaternary International, 29–30, 105-110.

Brambati A., Bregant D., Lenardon G., Stolfa D., 1973. Transport and sedimentation in the Adriatic Sea. Museo Friulano di Studi Naturali, 20, pp. 1–60.

Brondi A., Ferretti O., Anselmi B., Falchi G., 1979. Analisi granulometriche e mineralogiche dei sedimenti fluviali e costieri del territorio italiano. Boll. Soc. Geol. Ital., 98, 239–326.

Burdige David J., 2006. Geochemistry of Marine Sediments. Princeton University Press.

Cattaneo A., Correggiari A., Langone L., Trincardi F., 2003. The Late-Holocene Gargano subaqueous delta, Adriatic shelf: sediment pathways and supply fluctuations. Mar. Geol., 193, 61–91.

Cattaneo A., Trincardi F., Asioli A., Correggiari A., 2007. The Western Adriatic shelf clinoform: energy-limited bottomset. Cont. Shelf Res., 27, 506–525.

Chester R., 2000. Marine geochemistry, Second edition. Blackwell Publ. Co., Oxford, (506 pp).

Colantoni P., Tramontana M., Tedeschi R. (1990) - Contributo alla conoscenza dell'Avampese Apulo: struttura del Golfo di Manfredonia (Adriatico Meridionale). Giorn. Geol., 52 (1-2), 19-32.

Colantoni P. (1990) - Evoluzione morfo-sedimentaria recente del Mar Adriatico. Atti del 9°Congresso A.I.O.L., pp. 17-24.

Davis J.C. (2002) - Statistical and Data Analysis in Geology 3rd edition. John Wiley & sons, 639 pp.

Dinelli E., Lucchini F. (1999) - Sediment supply to the Adriatic Sea basin from the Italian rivers; geochemical features and environmental constraints. Giorn. Geol., 61, 121–132.

Dinelli E., Tateo F., Summa V. (2007) - Geochemical and mineralogical proxies for grain size in mudstones and siltstones from the Pleistocene and Holocene of the Po River alluvial plain, Italy. In: Arribas J., Critelli S., Johnsson M.J. (Eds.), Sedimentary Provenance and Petrogenesis: Perspectives from Petrography and Geochemistry. Geological Society of America Special Paper, 420, 25–36.

Dolenec T., Faganeli J., Pirc S. (1998) - Major, minor and trace elements in surficial sediments from the open Adriatic Sea: a regional geochemical study. Geol. Croat., 51, 59–73.

Faganeli J., Horvat, M., Covelli S., Fajon V., Logar M., Lipej, L., Cermelj B. (2003) - Mercury methylmercury in the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). Sci. Tot. Env., 304, 315–326.

Fralick P.W., Kronberg B.I. (1997) - Geochemical discrimination of clastic sedimentary rock sources. Sediment. Geol., 113, 111–124.

Fischer A. G. (1961) - Stratigraphic record of transgressing seas in light of sedimentation on Atlantic coast of New Jersey. Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull., 45, 1656-1661.

Franzini M., Leoni L., Saitta M. (1972) - A simple method to evaluate the matrix effects in X-Ray fluorescence analysis. X-Ray Spectrom., 1, 151–154.

Frignani M., Langone L., Ravaioli M., Sorgente D., Alvisi F., Albertazzi S. (2005) - Finesediment mass balance in the western Adriatic continental shelf over a century time scale. Mar. Geol., 222, 113–133.

Froelich P.N. (1980) - Analysis of organic carbon in marine sediments. Limnol. Oceanogr., 25 (3), 572–576.

Gacic M., Civitarese G., Ursella L. (1999) - Spatial and seasonal variability of water and biogeochemical fluxes in the Adriatic sea. In: Malanotte-Rizzoli, P., Eremeev, V.N. (Eds.), The Eastern Mediterranean as a Laboratory Basin for the Assessment of Contrasting Ecosystems. Kluwer Academic Publishers, pp. 335–357.

Giani M., Djankovac T., Degobbis D., Cozzi S., Solidoro, C., Fonda Umani S. (2012) - Recent changes in the marine ecosystems of the northern Adriatic Sea. Est. Coast. Shelf Sci., 115, 1–13.

Goldberg E. D., Arrhenius G. (1958) - Chemistry of Pacific pelagic sediments. Geo. et Cos. Acta, 13(2-3), 153-212.

Goudeau M.L.S., Grauel A.L., Bernasconi S.M.(2013) - Provenance of surface sediments along the southeastern Adriatic coast off Italy. An overview. Est. Coast. Sh. Sci., 134, 45–56.

Guerzoni S., Frignani M., Giordani P., Frascari F. (1984) - Heavy metals in sediments from different environments of a Northern Adriatic Sea Area, Italy. Environ. Geol. Water Sci., 6 (2), 111–119.

Halamic J., Peh Z., Miko S., Galovic L., Šorsa A. (2012) - Geochemical Atlas of Croatia: Environmental Implications and Geochemical Thread. J. Geoch. Explor., 115, 36–46.

Kabata-Pendias A., Pendias H. (2001) - Trace Elements in Soils and Plants. 3rd Edition, CRC Press, Boca Raton, 403.

Klovan J.E., Imbrie J. (1971) - An algorithm and FORTRAN IV program for large scale QMODE Factor Analysis and calculation of factor scores. Math. Geol., 3 (1), 61–77.

Kosterine A.V. (1959) - The possible modelsof transportof the rare earths by hydrothermal solutions. Geochemistry, 381 – 387.

Ilijanic N., Miko S., Petrinec B., Franic Z. (2014) - Metal deposition in deep sediments from Central and South Adriatic Sea. Geol. Croatica, 67/3, 185 - 205.

Imbrie J., Purdy F. (1982) - Classification of modern Bahamian carbonate sediments. In: Classification of carbonate rocks. Am. Assoc. Pet. Geol. Mem., 7, 257–272.

Leoni L., Saitta M. (1976) - X-ray fluorescence analysis of 29 trace elements in rock and mineral standards. Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 31, 365–378.

Leoni L., Menichini M., Saitta M. (1982) - Determination of S, Cl and F in silicate rocks by X-ray fluorescence analyses. X-Ray Spectrom., 11 (4), 156–158.

Lovrencic Mikelic I., Orescanin V., Barisic D. (2013) - Distribution and origin of major, minor, and trace elements in sediments and sedimentary rocks of the Kaštela Bay (Croatia) coastal area. J. Geoch. Expl., 128, 1–13.

Lucchini F., Dinelli E., Mordenti A. (2003) - Geochemical records of paleoenvironmental changes during Late Quaternary in the Adriatic Sea sediments. GeoActa, 2, 43–62.

McLennan S.M., Murray R.W. (1999) - Geochemistry of sediments. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Eds.), Encyclopedia of Geochemistry. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany, 282-292.

Miko S., Koch G., MesiĆ S., Sparica Miko M., Sparica M., Vreca P., Dolenec T. (2007) - Influence of land use in small karst watersheds on chemical status of peloid sediments on the Eastern Adriatic Coast. J. Soils Sed., 7/5, 303–312.

Morelli D. (2002) - Evoluzione tettonico–stratigrafica del Margine Adriatico compreso tra il Promontorio Garganico e Brindisi. Mem. Soc. Geol. It., 57, 343 – 353.

O'Nions R.K., Pankhurst R.J. (1974) - Petrogenetic Significance of Isotope and Trace Element Variations in Volcanic Rocks from the Mid-Atlantic. Journal of Petrology, 15, 3, 603–634.

Orlic M., Gacic M., La Violette P.E. (1992) - The currents and circulation of the Adriatic Sea. Ocean. Acta, 15/2, 109–124.

Paul J., Meischner D. (1976) - Heavy metal analyses from sediments of the Adriatic Sea. Seckenbergiana maritima 8, 91 e 102.

Penland S., Boyd R., Suter J. R. (1988) - Transgressive depositional systems of the Mississippi Delta plain a model for barrier shoreline and shelf sand development. Journal of Sedimentary Research, 58 (6), 932-949.

Pigorini B. (1968) - Sources and dispersion of recent sedimentations of the Adriatic Sea. Mar. Geol., 6, 187–229.

Prohic E., Kniewald G. (1987) - Heavy metal distribution in recent sediments of the Krka River Estuary – an example of sequential extraction analysis. Mar. Chem., 22/2–4, 279–297.

Ravaioli M., Alvisi F., Menegazzo Vitturi L. (2003) - Dolomite as a tracer for sediment transport and deposition on the northwestern Adriatic continental shelf (Adriatic Sea, Italy). Cont. Shelf Res., 23, 1359–1377.

Ricchetti G., Ciaranfi N., Luperto Sinni E., Mongelli F., Pieri P. (1988) - Geodinamica ed evoluzione sedimentaria e tettonica dell'avampaese apulo. Mem. Soc. Geol. It, 41, 57-82.

Romano S., Langone L., Frignani M., Albertazzi S., Focaccia P., Bellucci L.G., Ravaioli M. (2013) - Historical pattern and mass balance of trace metals in sediments of the northwestern Adriatic Sea Shelf. Mar. Pollut. Bull., 76, 32–41.

Sanders E.J., Kumar N., 1975 . Evidence of Shoreface Retreat and In-Place "Drowning" During Holocene Submergence of Barriers, Shelf off Fire Island, New YorkGeological Society of America Bulletin, 86, 65-76.

Shulz H.D. & Zabel M. (2006) - Marine Geochemistry. Springer, 574.

Simeoni U. (1992) - I litorali tra Manfredonia e Barletta (Basso Adriatico): dissesti, sedimenti, problematiche ambientali. Boll. Soc. Geol. It., 111, 367–398.

Syvitski J.P.M., Kettner A. (2007) - On the flux of water and sediment into the Northern Adriatic Sea. Continental Shelf Research, 27 (3–4), 296-308.

Sondi I., Juaricic M., Prohic E. (2008) - Mechanisms of land–sea interactions the distribution of metals and sedimentary organic matter in sediments of a river-dominated Mediterranean karstic estuary. Estuar. Coast. Shelf. Sci., 80/1, 12–20.

Spagnoli, F., Bartolini, G., Dinelli, E., Giordano, P. (2008) - Geochemistry and particle size of surface sediments of Gulf of Manfredonia (Southern Adriatic Sea). Estuar. Coast Shelf Sci., 80, 21–30.

Spagnoli F., Dinelli E., Giordano P., Marcaccio M., Zaffagnini F., Frascari F. (2014) - Sedimentlogical, biogeochemical and mineralogical facies of Northern and Central Western Adriatic Sea. Journal of Marine Systems, 193, 183-203.

Tomadin L. (2000) - Sedimentary fluxes and different dispersion mechanisms of the clay sediments in the Adriatic Basin. Rend. Fis. Acc. Lincei, 9 (11), 161-174.

Van Straaten L.M.J.U. (1970) - Holocene and late Pleistocene sedimentation in the Adriatic Sea. Geol. Rundsch., 60, 106–130.

Wedepohl K.H. (1978) - Handbook of Geochemistry. Vol. 2/3. Springer Verlag., Berlin – Heidelberg, New York.

Weltje G.J., Brommer M.B. (2011) - Sediment-budget modelling of multi-sourced basin fills: application to recent deposits of the western Adriatic mud wedge (Italy). Basin Res., 23 (3), 291–308.

Westrich B. (1986) - Hydromechanic Aspects of Contaminated Sediment Transport in Fluvial Systems. Sediments and Water Interactions, pp 63-68.

Zore Armanda M., Gacic M. (1987) - Effects of the Bora on the circulation in the North Adriatic. Annal. Geoph., 5B, 93–102.

Mercury Content in Central and Southern Adriatic Sea Sediments in Relation to Seafloor Geochemistry and Sedimentology

Pubblicato sulla rivista Molecules (2019), 24 (24), 4467; https://doi.org/10.3390/molecules24244467

Di seguito vengono riportati il testo dell'articolo e la bibliografia.

Elisa Droghini [1], Anna Annibaldi [2,3,*], Emanuela Prezioso [2], Mario Tramontana [1,3], Emanuela Frapiccini [4], Rocco De Marco [4], Silvia Illuminati [2,3], Cristina Truzzi [2,3] and Federico Spagnoli [4,*]

[1] *Department of Pure and Applied Sciences (DiSPeA), University of Urbino Carlo Bo, Campus Scientifico E. Mattei, 61029 Urbino, Italy; elisadroghini84@gmail.com (E.D.); mario.tramontana@uniurb.it (M.T.)*

[2] *Department of Life and Environmental Sciences, Università Politecnica delle Marche, Via Brecce Bianche, 60131 Ancona, Italy; emanuela_prezioso@libero.it (E.P.); s.illuminati@univpm.it (S.I.); c.truzzi@univpm.it (C.T.)*

[3] *CoNISMa, Consorzio Nazionale Interuniversitario per le Scienze del Mare, Piazzale Flaminio, 9, 00196 Roma, Italy*

[4] *Institute of Biological Resources and Marine Biotechnology (IRBIM), National Research Council (CNR), Largo Fiera della Pesca, 2, 60125 Ancona, Italy; emanuela.frapiccini@cnr.it (E.F.); rocco.demarco@cnr.it (R.D.M.)*

* *Correspondence: federico.spagnoli@cnr.it (F.S.); a.annibaldi@univpm.it (A.A.)*

Keywords: *mercury; sediments; grain size; organic matter; Adriatic sea*

A B S T R A C T

Mercury contents were determined in surface sediments from the Central and Southern Adriatic Sea to gain insight into the processes, factors, and variables affecting its distribution. Mercury concentration was measured by thermal decomposition amalgamation atomic absorption spectrometry in samples collected by box-corer from Ancona to Santa Maria di Leuca during the CNR-PERTRE cruise (16/9-4/10/2016). Sediments were also evaluated for chemical-physical parameters (pH, Eh), biogeochemical composition (total carbon, inorganic carbon, total organic carbon, organic matter) and grain size. The average mercury concentration in the Adriatic Sea sediment was 0.053 mg/Kg (d.w.), range 0.011–0.12 mg/Kg (d.w.). Mercury content was mainly affected by grain size and organic matter (OM) distribution, whereas anthropic factors exerted a limited influence. Concentrations followed the distribution of sediment types (clay > silt > sand) due to Adriatic Sea hydrodynamics and were well below the regulatory limits in all samples.

1. Introduction

In marine ecosystems, the contaminant load is highest in sediment, which is the ultimate sink for the particulate material circulating in the overlying water column. The contaminants adsorbed to or incorporated in particulate material are transferred by sedimentation to the seafloor, which in turn becomes a potential source of pollution for the overlying aqueous matrix.

Pelagic and benthic aquatic ecosystems are characterised by four closely interacting compartments, the water column, suspended material, sediments, and pore waters. In particular, adsorption/desorption and co-precipitation between suspended particulate and the dissolved phase are strongly influenced by pH, salinity, and oxidation-reduction conditions. Particulate material and bottom deposits are closely interconnected through erosion and sedimentation processes [1,2].

Sediments form a complex, time-varying matrix [3,4], where biogeochemical, biological and bioturbation processes influence the concentration of pollutants. The early centimetres of surface sediment represent the active portion interacting with the water column [5], whereas the deeper layers have no interactions with the bottom interface and provide a record of past events. The deposition of marine sediments is influenced by accumulation rate, hydrological and biogeochemical processes, as well as anthropogenic inputs. In semi-enclosed environments, the low-energy, confined circulation may favour contaminant accumulation [6]. The main pollutants found in marine sediment include heavy metals such as mercury (Hg). Mercury distribution is governed by a complex biogeochemical cycle that involves the whole of nature, i.e., the atmosphere, the hydrosphere, and the geosphere, where its accumulation is a recognised health risk worldwide. The toxicity of its organic form, methylmercury (MeHg), its ability to interact with biological components, and the risk of bioaccumulation in the aquatic food chain make it a Water Framework Directive priority substance [7] in which its quantitative analysis in marine sediments is of primary importance.

Mercury is a highly toxic element that has a natural and anthropic origin. It is naturally present in the Earth's crust (about 0.08 parts per million [8–10]). In aquatic environments, it is readily transformed into organomercury compounds such as MeHg by chemical and biological (i.e., bacteria-mediated) pathways that affect its solubility, volatility,

bioavailability and toxicity. Methylmercury can be bioaccumulated along the food chain more efficiently than other trace metals; it is the most toxic mercury species and exerts numerous adverse effects, including neurotoxicity, genotoxicity, and endocrine disruption on a wide range of vertebrates, including fish, and invertebrate species [11].

Numerous and disseminated anthropogenic sources—especially mining, gold mining, processing of Sulphur minerals, paint production, woodworking, paper, sod, and chlorine production—account for two-thirds of the mercury found in the terrestrial environment. The remainder is due to pre-industrial flows of natural origin, volcanic activity, and forest fires, which compound the biological activity and gaseous flows from natural waters. The absorption of mercury to soil and marine sediments is influenced by their organic matter (OM) concentration, especially where chlorine species are scarce and hydroxide species predominate [12]. According to previous authors [13], about 85% of the mercury contained in sediments is associated with OM, which is rich in proteins containing -SH groups and humic acids formed following the microbial biodegradation of OM.

The Mediterranean Sea is characterised by large deposits of cinnabar (HgS) that account for about 65% of the world's mercury reserves, although the Mediterranean represents only about 1% of the world's oceans. In this area, the sources of mercury contamination are, therefore, both natural and anthropogenic ([14] and references therein). Data on mercury concentrations in the Adriatic Sea are limited both as regards water and sediments. Water concentrations have been investigated by Ferrara and Maserti (1992) and Faganeli et al. (2003) [15,16]. Sediments have been investigated by Fabbri et al., 2001; Covelli et al., 2001; Piani et al., 2005; Acquavita et al., 2012 [17–21]. These papers provide evidence that the highest values occur in the Northern part of the Adriatic basin and are mainly related to anthropic activities. This study was aimed to measure mercury concentrations in Central and Southern Adriatic Sea surface sediments in order to evaluate the natural (sedimentological, geochemical, and biological) and anthropic factors that influence them.

2. Study Area

The Adriatic Sea is a semi-enclosed, elongated basin extending in the NW–SE direction for about 800 km between the Italian peninsula to the west and the Balkan Peninsula to the east [22–24]. The Northern Adriatic Basin consists of a large continental shelf that represents the shallowest area of the Adriatic Sea [25]. The Central Adriatic is deeper and is characterised by the Middle Adriatic Depression (MAD; slightly >250 m deep), which extends in the NE–SW direction perpendicular to the major axis of the Adriatic basin and to the tectonic and structural orientation of the Apennines ([26] and references therein). The Southern Adriatic is characterised by a deep depression (the South Adriatic Depression; SAD), a sub-circular bathyal basin with a maximum depth of less than 1300 m. Sediment transport in the Adriatic Sea is strongly influenced by wave motion and sea currents, in which the predominant cyclonic circulation favours sediment fluxes with a mainly longitudinal dispersion [27,28] (Figure 1).

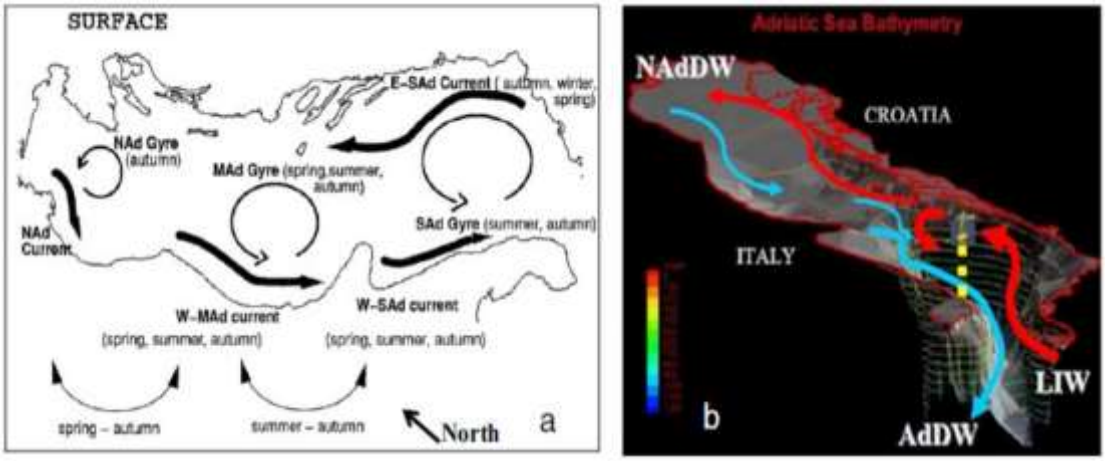


Figure 1. General circulation in the Adriatic Sea. (**a**) Main surface summer currents; (**b**) main winter and spring hydrodynamic. LIW = Levantine Intermediate Water (LIW). AdDW = Adriatic Deep Water. NAdDW = North Adriatic Deep Water [27].

Generally, on the Italian side, the coastal sediments are characterised by coarse material that becomes clayey and then sandy as one moves east towards the centre of the basin [22]. The coastal sediments consist mainly of materials carried to the sea by the rivers and reworked by the waves at shallow depths. The clayey sediments form a depositional body (Holocene mud belt) resulting mainly from the deposition of fine materials carried by the Po River and the Apennine rivers [29,30] (Figure 2).

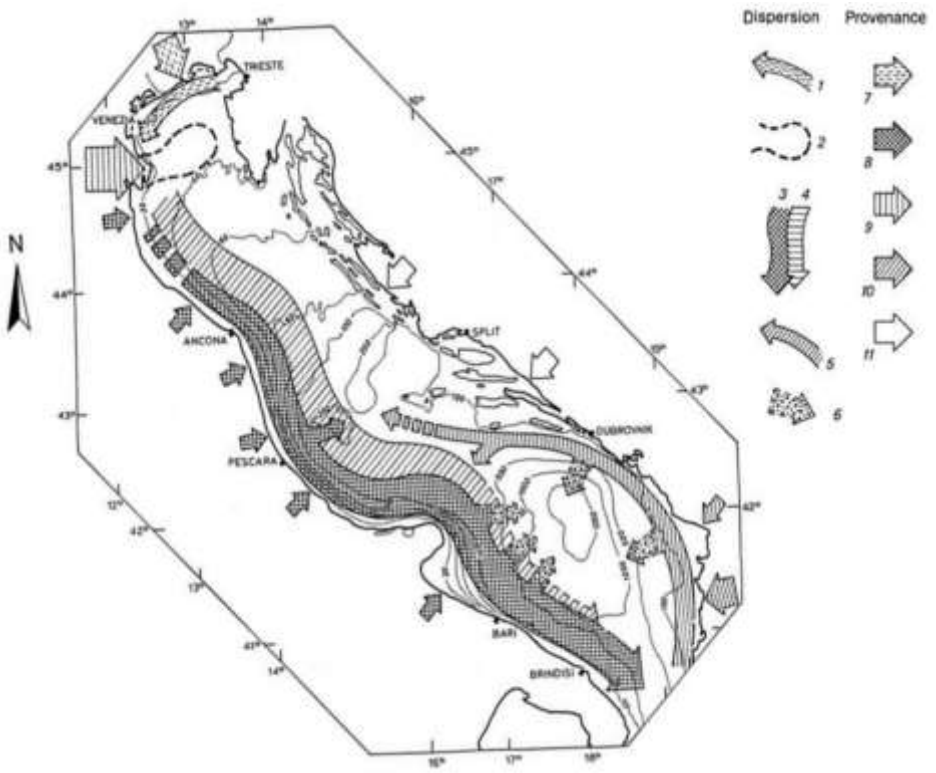


Figure 2. Origin and dispersion pattern of clayey sediments in the Adriatic basin: (1) local dispersion of sediment supply from the rivers of the Veneto province; (2) plume of the River Po; (3) Apennine flux; (4) River Po flux; (5) Albanian flux; (6) turbidite currents; (7) contributions from the rivers of the Veneto province; (8) contribution from the Apennine rivers; (9) contribution from the River Po; (10) contributions from the Albanian rivers; (11) contributions from the Dalmatian rivers [22,27].

The minerals identified in sediments reflect the lithological and compositional characteristics of their areas of origin [27,28,31,32]. Two major sediment fluxes can be recognised: (i) the "Apennine flux", near the coast, begins south of the Po delta and collects clayey-silty sediments carried by the Apennine rivers, which are mainly characterised by a high smectite content; (ii) the "Po River flux" carries sediments transported by the Po River along the basin, which are characterised by clayey-silty sediments, which are rich in illite, chlorite, and kaolinite.

The sediments found on the Northern and western side of the Adriatic Sea can generally be traced to four main regions that correspond to drainage areas represented by the eastern Alps, the Po basin, and the basins of the Apennine rivers to the north and south of the Gargano Promontory [30]. A minor sediment flux in the Southern Adriatic is associated with the rivers flowing on the eastern (non-Italian) side, especially the Albanian rivers [33].

3. Materials and Methods

Sediment samples were collected in the Central and Southern Adriatic Sea, from Ancona to Santa Maria di Leuca, during the PERTRE cruise, which was carried out by IRBIM-CNR of Ancona on board R/V G. Dallaporta 16 September to 4 October 2016. The sampling strategy consisted of transects perpendicular to the Italian coast. A total number of 107 sediment samples were collected (Figure 3) using a box corer (10 × 17 × 25 cm). The sediments were first described in terms of macroscopic characteristics, i.e., colour (by the Munsell chart), grain size, and biological features; pH and redox potential (Eh) were measured with punch-in electrodes. Core surface samples (0–5 cm) were then collected using a

plastic spatula, divided into aliquots and placed into polyethylene jars for biogeochemical and sedimentological analyses. Samples for biogeochemical, mineralogical, and biochemical determinations were stored at −20 °C and freeze-dried. Samples for grain size and water content analysis were stored at 4 °C and dried at 70 °C.

Total mercury content was determined by thermal decomposition amalgamation atomic absorption spectrometry using a Direct Mercury Analyser (DMA-1, Milestone, BG, Italy). Briefly, the samples are heated in a quartz container using compressed air (purity, 99.998%) as the oxidant gas. The mercury vapours pass through a catalyst and the products of combustion are removed and trapped in a gold amalgamator. After high-temperature (850 °C) desorption, the mercury content is determined by measuring absorption at 253.7 µm. The optimised conditions for drying and decomposition (pyrolysis) using 100 mg of sample were respectively 250 °C for 60 s and 650 °C for 180 s. Mercury was then quantified by the calibration curve technique (Hg stock solution 1000 mg/L from Carlo Erba Reagents S.A.S, 2% HNO_3). The mean of at least 3 determinations was used for subsequent analyses; the relative standard deviation was consistently <10%. Detection limit was 3 µg kg^{-1}.

The accuracy of the analytical procedure was controlled by analysing the certified reference material PACS-2 for trace metals in sediment. Hg concentration was in agreement with the reference values within experimental errors. Mercury mean value (n = 8) was 2.99 ± 0.02 mg/Kg versus certified values of 3.04 ± 0.20 mg/Kg (Δ (%) = −1.7%). The result was in good agreement with the certified value, and the standard deviation was low, proving good repeatability of the method. The blank values for Hg were found to be negligible compared to the lowest concentration to be determined.

The carbon in the sediments of the PERTRE cruise has been determined as total carbon (TC), total inorganic carbon (TIC) that is essentially the carbon linked to the carbonatic fraction of the sediment, and total organic carbon (TOC) is the carbon linked to organic compounds expressed [34]. The carbon analysis has been carried out using a Shimadzu TOC-VCPH analyser equipped with the SSM-5000A specific module for solid samples at the Marche Polytechnic University, Faculty of Agriculture (Ancona, Italy). The analysis is based on the combustion of a sediment sample that releases the carbon contained in the sample as free CO_2 gas. The combustion is carried out by a catalytically aided combustion oxidation at 900 °C or 200 °C, depending on the analytical procedure. The carrier gas is 99.9% O_2 at a flux of 500 mL/min that in this case, also functions as an oxidising gas. The total CO_2 released by the sample combustion is determined by a non-dispersive infrared system (NDIR). The analysis of each sample takes about 5 to 6 min. The analyser detects a peak whose area is proportional to the content of carbon present in the sample. The content is calculated on the basis of a calibration curve done by standard (Acetanilide and Na-carbonate). The total CO_2 measured is rated to the weight of the inserted samples so that the concentration value expressed as a percentage is determined.

The total carbon is determined by inserting about 200 mg of bulk sediment in the oven at 900 °C so that the total carbon present in the sample is determined (TC). Another aliquot of 100 mg of the same sample is added with 5 mL of concentrated phosphoric acid (pH < 3) and inserted in the second oven at 200 °C so that the concentration of the carbon linked to the inorganic matter is determined (TIC). Finally, the TOC concentration is determined by the difference between the TC and TIC. The precision of the analyses has been determined as relative standard deviation (RSD) on three replicates. The RSD for the TOC was <0.05 and <0.04 for the TIC. The accuracy has been determined only on the TC with respect to the standards MESS-2 and PACS-2 (National Research Council Canada) on six replicates. The accuracy was <6% for the MESS-2 and <4% for the PACS-2.

Grain size was determined by wet sieving and an X-ray Sedigraph (Micromeritics 5100, Norcross, GA, USA) analysis. After quartering, the samples were dried in an oven at 70–80 °C for about 48 h. Dry sediment samples were pre-treated with a 16% H_2O_2 solution to facilitate the separation of grains and remove the organic matter. Then, the separation from the coarser to finer fraction was carried out by washing with water on a sieve with a mesh of 62.5 µm; the two fractions thus obtained were dried in an oven at 60–90 °C for about 48 h. The coarse fraction (gravel and sandy fraction; >62.5 µm) was separated by sieving, using a pile of sieves (Series A.S.T.M.) arranged on each other from top to bottom with a decreasing mesh, which allowed the separation of the different grain size classes according to the scale of Wentworth [35]. The sediment was put into the first highest sieve and submitted to vibration for two cycles of 6 min; the fraction retained by each single sieve was weighed and expressed in % with respect to the total weight of the sample examined. The pelitic fraction (<62.5 µm) was analysed by a Sedigraph (Micromeritics 5000). Initially, after further quartering, a representative 4 g of sediment were taken. The sediment was treated with a solution of distilled water and sodium hexametaphosphate 6% (with anti-flocculant action) for about 24 h. Finally, the sample was subjected to

ultrasound for 5–7 min, for further disintegration of any floccules and analysed by the X-ray Sedigraph. The sedigraph measured a granulometric range between 0.1 and 300 µm with a best accuracy of 2%.

OM was determined by measuring weight loss on ignition by the difference-on-ignition (DOI) method [36]. About 2 g of sediment was weighed in a ceramic crucible are placed in a muffle at 500 °C for six hours and weighed again. OM content is determined by the difference between the weight of the sediment sample before and after the combustion.

For the weighing, a computerised Mettler AT261 electronic microbalance (readability 0.01 mg, repeatability SD = 0.015 mg) was used. Accuracy tests for the balance were obtained by two certified reference "weights" (OIML class E1) of 10 mg (certified mass 0.0100005 g, 2SD = 0.0020 mg) and 100 mg (certified mass 0.0999979 g, 2SD) 0.0020 mg), respectively. Relationships between variables were assessed using Pearson's correlation coefficient r. All statistical tests were performed with the statistical software STATGRAPHICS (STATGRAPHICS Centurion 2018, Statgraphics Technologies Inc., The Plains, VA, USA).

Figure 3. Location of the sampling stations in the PERTRE Cruise. Bathymetric data from GEBCO 2014 [37].

4. Results

4.1. Biogeochemistry and Sedimentology

4.1.1. Sediment Distribution

Sediment grain-size distribution (Figure 4) highlighted two major domains located north and south of the Gargano Promontory. The former area is characterised by a narrow coastal strip of sandy-silty sediments and by an offshore clayey-silty belt. Towards the coast, the coarser sediments (sandy fraction, 44–80%) are found in a shallow area feeling the effects of strong hydrodynamics. The finer offshore belt is due to sediments from the Po River and the Apennine river system, which are transported southward by the cyclonic Adriatic circulation [27]. In the centre of the Adriatic, sediment distribution is the result of both present hydrodynamics and the last sea level rise. To the north of the MAD (depth <120 m) the predominant type is coarser and poorly sorted sandy [22] to clayey-sandy sediments (sand, 57–78%). The coarser sediments are due to the reworking of bottom sediments during the last sea level rise. The associated fast transgression induced the formation and progressive migration of littoral systems such as lagoons, beaches and fore-beaches, whose sediments were later modified by the present finer hemipelagic sedimentation and macrobenthic bioturbation. Fine-grained sediments consisting of clay deposits (clay, 60–80%) predominate within the MAD and to

the south of this depression, with a clay content peaking in the MAD (approximately 88%). Sedimentation in the MAD consists of a continuous succession covering the entire time span embracing the different systems tracts of the last sea level change in shallow waters [38]. Between the Tremiti Islands and the Gargano Promontory, all the collected sediment samples belong to the Holocene mud wedge. To the south of the Gargano Promontory, the sedimentation has more complex characteristics. The coarser sandy sediments (where present) form a very narrow strip along the coast and are much more abundant (sand, 60–70%) at greater depths (>120 m) to the east and south-east of the Promontory. In the southernmost portion of the coarse shelf, sediments are also found in shallower areas, for instance, off Otranto (sand, 83%) (Figure 4).

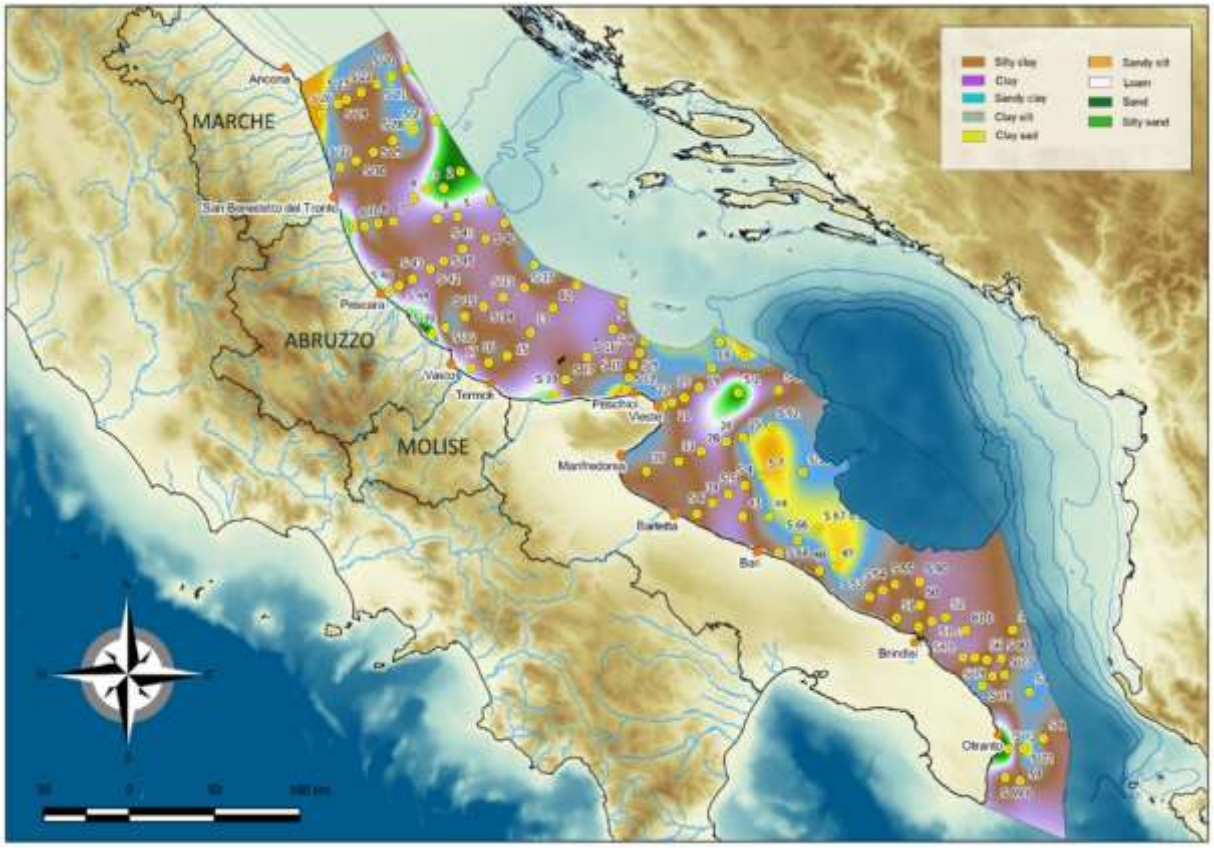


Figure 4. Shepard class size sediment distribution on the western (Italian) side of the Central and Southern Adriatic Sea.

4.1.2. pH and Eh

In all samples, pH ranged from 7.03 to 7.80, average 7.45 (Figure 5a). North of the Gargano, Promontory values were slightly lower near the coast (minimum 7.03) and tended to rise in the central areas of the basin (maximum 7.79). South of the Promontory, the pH values were low toward the coast (minimum 7.16) and increased close to the centre of the basin (maximum 7.80). The Eh values ranged from −243 to 273 mV (Figure 5b). They were more negative near the coast, indicating anoxic conditions, and higher in the central and deeper parts of the basin; the highest values found at the site on the eastern margin of the study area reflected toxic conditions.

(a)

(b)

Figure 5. Distribution of pH (**a**) and Eh (**b**) in surface sediments of the Central and Southern Western Adriatic Sea.

4.1.3. Total Organic and Inorganic Carbon

The TOC values ranged from 0.02% to 1.92% (Figure 6a), although they did not exhibit a clear trend. North of the Gargano Promontory values were highest in the MAD and in two areas close the coast (1.55% and 1.77%); they were intermediate in the Holocene mud belt, and lower in the area characterised by relict sands and in two areas closer to the coast (<LOQ and 0.17%). South of the Promontory, TOC values were lower (<LOQ) in sandy sediments and higher (1.81%) in clayey sediments.

(a)

(b)

Figure 6. Distribution of total organic carbon (TOC) (**a**) and inorganic carbon (IC) (**b)** in surface sediments of the Central and Southern Western Adriatic Sea.

North of the Gargano Promontory, the IC values were higher near the coast (5.76%) and lower towards the central and deeper areas of the basin (3.31%) (Figure 6b). Furthermore, they increased in the areas characterised by relict sands (depth, <120 m) and in the morphological highs in the central basin (Pomo Island and Gallignani sills). South of the Promontory, values were low near the coast (3.57%) and in the shelf area between Bari and Otranto (3.32%) and high in the offshore areas of the Northern sector, which is characterised by coarse sandy deposits (4.90%) (Figure 4).

4.1.4. Organic Matter

The OM content ranged from 1.49% to 14.51% (average 10.22% *w*/*w*) in all samples (Figure 7). Its areal distribution was similar to that of TOC: north of the Gargano Promontory, its concentrations were lower near the coast (<2%), higher in the MAD (13.99%), and lower (range: 3.08–6.57%) in the shallow areas of relict sands and in the central Adriatic basin. South of the Promontory, concentrations were higher in the shelf area off Trani, Brindisi and Lecce (6.34%) and low (3.36%) on the north-western border of the SAD, between the area off Gargano Promontory and Ostuni.

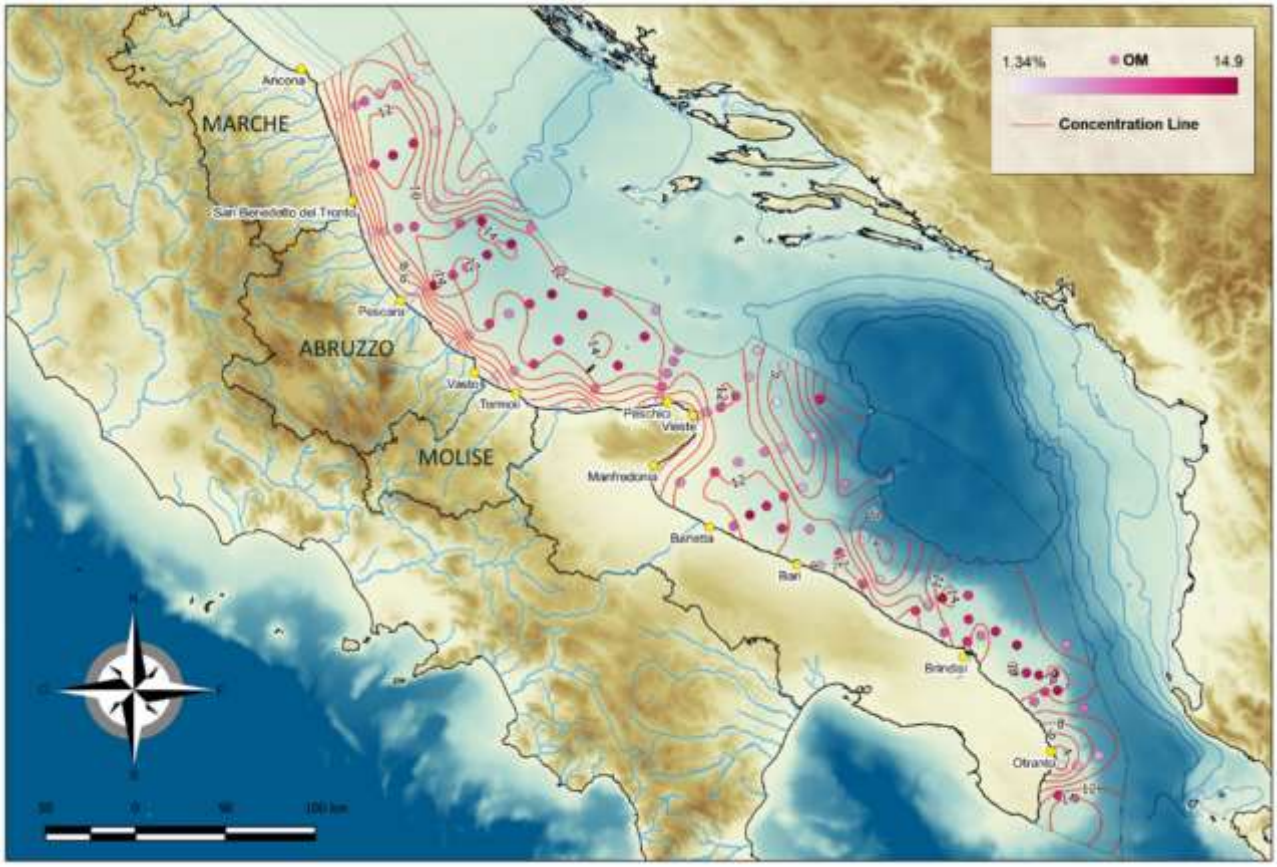


Figure 7. Distribution of OM in surface sediments of the Central and Southern Western Adriatic Sea.

4.2. Mercury

In the collected samples, mercury concentrations ranged from 0.01 to 0.12 mg/kg (average 0.05 mg/kg) (Table 1) and were well below the 0.3 mg/kg limit set by the Environmental Quality Standard Water Framework (Directive 60/2000 [7]).

Table 1. Average and range of the mercury concentrations (Hg, mg/Kg d.w.) in the different types of sediment of the Adriatic Sea and comparison with literature data (for detailed data, see Table S1 in Supplementary Materials). EQS (2000)—Environmental Quality Standard from the Water Framework Directive, 2000 [7].

Sampling Area	Gran Size	Hg [mg/Kg d.w.]		Bibliography
		Average	Range (min–max)	
Northern Adriatic Sea	n.a.	0.40	0.09–1.2	[39]
Central Adriatic Sea	n.a.	0.10	0.02–0.25	[39]
Southern Adriatic Sea	n.a.	0.10	0.07–0.42	[39]
Gulf of Trieste	n.a.	5.24	0.10–23.30	[18]
Marano and Grado Lagoon (Northern Adriatic Sea)	n.a.	4.07	0.13–6.58	[19]
Po river (Northern Adriatic Sea)	n.a.	0.05	0.07–0.23	[17]
Rijeka harbour (Croatia)	n.a.	2.50	0.1–8	[40]
Bakar Bay (Croatia)	n.a.	0.45	0.3–0.7	[41]
Rijeka Bay (Croatia)	n.a.	0.03	n.a.	[40]

Table 1. *Cont*.

Sampling Area	Gran Size	Hg [mg/Kg d.w.]		Bibliography
		Average	Range (min–max)	
Central Adriatic Sea	sand	0.02	0.01–0.04	This work
	silty sand	0.02	0.01–0.02	
	clayey sand	0.02	0.022–0.023	
	sandy silt clayey silt	0.02	0.026–0.021	
		0.05	0.03–0.06	
	clay	0.05	0.04–0.09	
	sandy clay	0.04	n.a.	
	silty clay	0.08	0.06–0.12	
	loam	0.03	0.02–0.04	
Southern Adriatic Sea	sand	0.03	0.02 -0.04	This work
	silty sand	n.a.	/	

	clayey sand	0.03	0.01–0.04	
	sandy silt clayey silt	n.a.	/	
		0.04	n.a.	
	clay	0.06	0.04–0.08	
	sandy clay	0.05	0.03–0.1	
	silty clay	0.06	0.02–0.12	
	loam	n.a.	/	
Limit value of Hg	/	0.30	/	[7]

n.a., not available.

The Hg concentration areal distribution (Figure 8) from Ancona to Vieste was characterised by three contiguous belts from the coast to the offshore, which exhibited respectively medium values (coastal area; range 0.01–0.03 mg/Kg), high values (central belt; range, 0.04–0.12 mg/Kg), and low values (easternmost area; range, 0.01–0.02 mg/Kg). In the easternmost area, values were lowest in the sector characterised by relict sands (range, 0.01–0.04 mg/Kg). In the shelf area south of Vieste, mercury concentrations declined from the coast (0.06 mg/Kg) to offshore areas (0.04 mg/Kg).

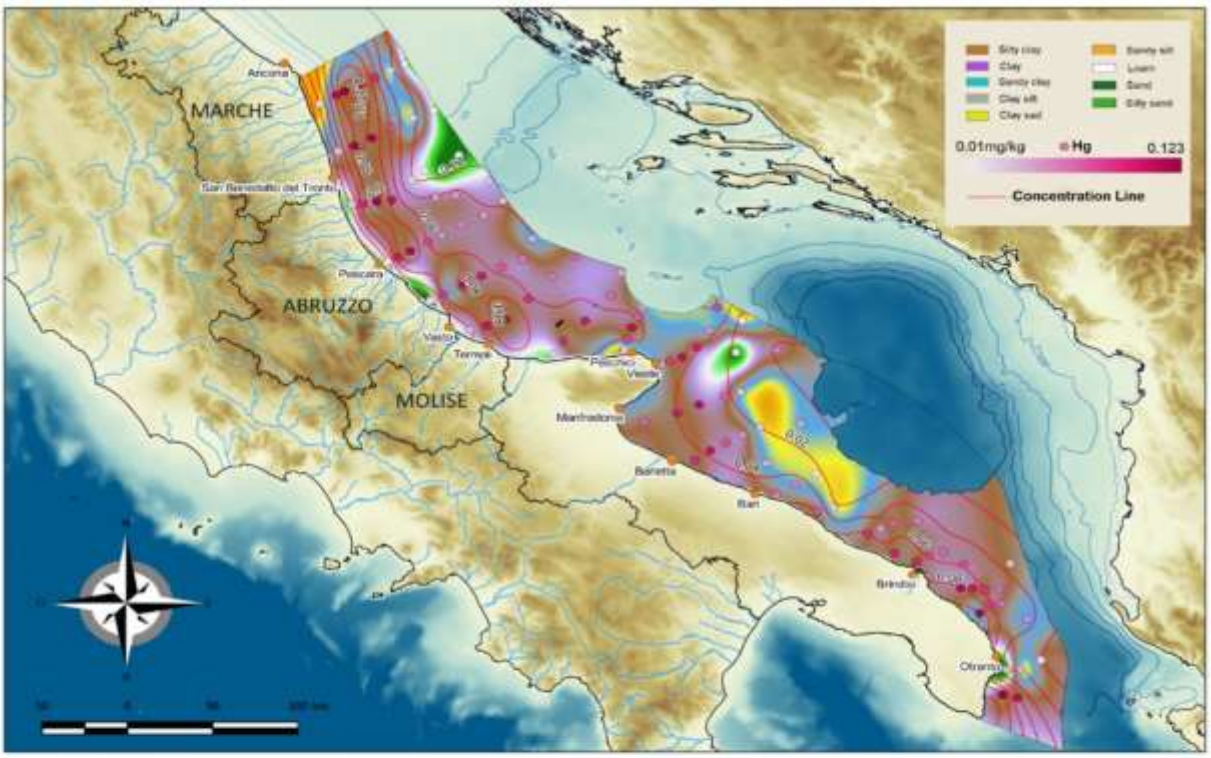
Figure 8. Mercury distribution in surface sediments of the Central and Southern Western Adriatic Sea.

The highest concentrations were recorded North of San Benedetto del Tronto (station S23, 0.10 mg/Kg), to the SE of Tortoreto (0.12 mg/Kg), and south of Otranto (0.12 mg/Kg).

5. Discussion

The mercury distribution in marine sediments depends on both the initial chemical form in the original rocks and the transportation and deposition processes controlling the sediment grain size. In particular, similar to other metals, mercury shows high affinity for finer sediments (<63 µm or <20 µm) [42–44] and OM [45,46]. Mercury is absorbed into the clay fraction through ion exchange, active sites, and organic substances [47].

The areal distribution of sediment types and mercury concentrations is shown in Figure 9, which highlights the strong correlation between finer sediments and higher mercury concentrations; this is also confirmed by Pearson values (p = 0.00001). Furthermore, the highest mercury concentrations were measured in the samples with the highest OM content (Figure 9b). According to Crecelius et al. (1975) [13], about 85% of mercury in sediments are associated with OM, due to its high content in proteins containing -SH groups and humic acids. The strong influence of sediment type on mercury distribution involves a direct role for sedimentary processes, which, in turn, are closely dependent on local hydrodynamics and determine grain size distribution and sediment accumulation rates. In particular, the strong hydrodynamics characterising the coastal areas (e.g., wave motion and rip currents) affects bottom grain size and exerts a strong selection of the sediments carried by rivers, favouring the deposition of coarser-grained materials on the shallower bottoms (e.g., submarine beaches) and the transport of the finer particles to offshore areas. Present and relict sediments were encountered in the offshore areas. The relict sediments of the Northern Adriatic shelf and of the outermost portions of the Apulian continental shelf are similarly coarse-grained deposits lying in areas, which are currently characterised by low-energy hydrodynamics and are related to ancient depositional processes due to the most recent sea level fall and successive sea level transgression. In contrast, present and recent (Holocene) deposits in the deepest areas of the Adriatic basin and in several shelf areas are constituted of pelites reworked and deposited by present currents [29,48,49].The mercury distribution, in line with the above considerations, is highest in fine Holocene sediments (Figure 9a). Therefore, high mercury concentrations were found in the fine-grained Holocene mud belt offshore Southern Marche and in the inner shelf area of the southernmost Apulian sector. The high concentrations measured in the offshore samples from Marche and north of the Gargano Promontory (Figure 9a) are due to inputs from the north since fine sediments from the Po River and the Apennine rivers are transported south by the current system flowing off the Italian coast. The high mercury contents are likely related to anthropic factors, also considering the strong industrial development that has involved the Po Valley in recent decades. In the inner shelf area of Southern Apulia, which is not influenced by the Northern Adriatic general circulation, higher mercury values are due to local factors, also including a contribution from anthropogenic sources.Comparison of the present data with earlier results from sediments with similar grain size and sampling thickness (maximum 4 cm) highlighted comparable and slightly lower mercury concentrations in our samples in the same areas [17,18] [39–41] (Table 1). In contrast, our values are much lower than those measured in highly impacted areas such as the Gulf of Trieste and Marano Lagoon [18,19] and Rijeka harbour [50]. The mercury concentrations were highest near busy harbours and highly industrialised areas, which are heavily affected by maritime traffic and other human activities, and sometimes exceeded regulatory limits force (0.3 mg/Kg, [7]). According to Dolenec et al. (1998) [39], most of the mercury in the Central Adriatic derives from the Northern Adriatic area, with a minor influence from the eastern side. Possible sources on the eastern side areas are Kaštela Bay near Split [51,52] and Valona Bay, which are found on the edge of the SAD [53]. In this work, all mercury concentrations were below the Water Framework Directive Environmental Quality Standard (2000) [7].



(a)

(b)

Figure 9. Areal distribution of mercury concentrations in relation to (**a**) sediment type and (**b**) organic matter content.

6. Conclusions

In the present study, mercury concentrations were determined in surface sediment collected in the Central and Southern Adriatic Sea to investigate their relationships with grain size and depositional processes. Mercury concentrations ranged from 0.0106 to 0.123 mg/Kg (average 0.0526 mg/Kg) and were, therefore, well below the 0.3 mg/kg limit set by European regulations (WFD 2000/60 [7]).

Concentrations were strongly influenced by sediment grain size and organic matter content (Figure 9a,b), they were higher in fine sediments with a relatively high organic matter content and lower in coarser sediments (sand and silty sand). These findings indicate that grain size is the key factor affecting mercury distribution in the Central and Southern Adriatic Sea because a finer grain type involves a larger number of specific absorption sites and favours organic matter accumulation and conservation. Accordingly, concentrations were highest in the areas characterised by pelites of the Holocene mud belt and of the MAD deposits and lower in coarser sediments near the coast and in offshore relict sands. High values found in some shelf areas in the Southern Adriatic may be due to local, probably anthropogenic sources.

In conclusion, Central and Southern Adriatic Sea sediments are not contaminated with mercury, in which low concentrations easily meet the Good Environmental Status objectives of the Marine Strategy Framework Directive (2008/56) [54]. The present study furthers our knowledge of the processes that control mercury concentrations in the sea.

Author Contributions

Conceptualization, F.S., A.A. and M.T.; Methodology, F.S. and A.A.; Software, E.P. and R.D.M.; Validation, F.S., A.A. and M.T.; Formal Analysis, F.S., E.D., E.P. and E.F.; Investigation, F.S., M.T.; Resources, F.S. and A.A.; Data Curation, F.S., A.A., R.D.M. and E.D.; Writing-Original Draft Preparation, F.S., A.A., E.D., E.P., M.T., E.F., R.D.M., S.I., C.T.; Writing-Review & Editing, F.S., A.A., M.T. and E.D.; Visualization, R.D.M. and E.P.; Supervision, F.S.; Project Administration, F.S.; Funding Acquisition, F.S.

Supplementary Materials

The following is available online, Table S1. Mercury content in the sample collected during PERTRE 2016 cruise.

References

1. Haag, I.; Kern, U.; Westrich, B. Erosion investigation and sediment quality measurements for a comprehensive risk assessment of contaminated aquatic sediments. *Sci. Total Environ.* **2001**, *266*, 249–257. [CrossRef]
2. Förstner, U. Traceability of sediment analysis. *Trends Anal. Chem.* **2004**, *23*, 217–236. [CrossRef]
3. Hakanson, L. Sediment variability. In *Sediment toxicity assessment*; Burton, G.A., Jr., Ed.; Lewis Pub.: Boca Raton, FL, USA, 1992.
4. Lau, S.S. The significance of temporal variability in sediment quality for contamination assessment in a coastal wetland. *Water Res.* **2000**, *34*, 387–394. [CrossRef]
5. Berner, R.A. *Early Diagenesis: A Theoretical Approach*; Princeton University Press: Princeton, NJ, USA, 1980.
6. Eggleton, J.; Thomas, K.V. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environ. Int.* **2004**, *30*, 973–980. [CrossRef]
7. European Parliament; Council of the European Union. Directive No 60/ 2000 of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. *Off. J. Eur. Union* **2000**, *L 327*, 1–72, 22.12.2000. Available online: http://data.europa.eu/eli/dir/2000/60/oj (accessed on 2 July 2019).
8. Ehrlich, H.L.; Newman, D.K. *Geomicrobiology*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2008; p. 265. ISBN 978-0-8493-7906-2. [CrossRef]
9. Blum, J.D.; Sherman, L.S.; Johnson, M.W. Mercury Isotopes in Earth and Environmental Sciences. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **2014**, *42*, 249–269. [CrossRef]
10. Sun, R.; Jiskra, M.; Amos, H.M.; Zhang, Y.; Sunderland, E.M.; Sonke, J.E. Modelling the mercury stable isotope distribution of Earthsurface reservoirs: Implications for global Hg cycling. *Geochim. E Cosmochim. Acta* **2019**, *246*, 156–173. [CrossRef]
11. Watras, C.J.; Back, R.C.; Halvorsen, S.; Hudson, R.J.M.; Morrison, K.A.; Wente, S.P. Bioaccumulation of mercury in pelagic freshwater food webs. *Sci. Total Environ.* **1998**, *219*, 183–208. [CrossRef]
12. Davis, A.; Bloom, N.S.; Que Hee, S. The Environmental Geochemistry and Bioaccessibility of Mercury in Soils and Sediments. *Risk Anal.* **1997**, *17*, 557–569. [CrossRef] [PubMed]
13. Crecelius, E.A.; Bothner, M.H.; Carpenter, R. Geochemistries of Arsenic; Antimony, Mercury and Related

Elements in sediments of Puget Sound. *Environ. Sci. Technol.* **1975**, *9*, 325–333. [CrossRef]
14. Annibaldi, A.; Truzzi, C.; Carnevali, O.; Pignalosa, P.; Api, M.; Scarponi, G.; Illuminati, S. Determination of Hg in Farmed and Wild Atlantic Bluefin Tuna (Thunnus thynnus L.) Muscle. *Molecules* **2019**, *24*, 1273. [CrossRef]
15. Ferrara, R.; Maserti, B.E. Mercury concentration in the water, particulate matter, plankton and sediment of the Adriatic Sea. *Mar. Chem.* **1992**, *38*, 237–249. [CrossRef]
16. Faganeli, J.; Horvat, M.; Covelli, S.; Fajon, V.; Logar, M.; Lipej, L.; Cermelj, B. Mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea). *Sci. Total Environ.* **2003**, *304*, 315–326. [CrossRef]
17. Fabbri, D.; Gabbianelli, G.; Locatelli, C.; Lubrano, D.; Trombini, C.; Vassura, I. Distribution of Mercury and other heavy metals in core sediments of the Northern Adriatic Sea. *WaterAir Soil Pollut.* **2001**, *129*, 143–153. [CrossRef]
18. Covelli, S.; Faganeli, J.; Horvat, M.; Brambati, A. Mercury contamination of coastal sediments as the result of long-term cinnabar mining activity (Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea). *Appl. Geochem.* **2001**, *16*, 541–558. [CrossRef]
19. Piani, R.; Covelli, S.; Biester, H. Mercury contamination in Marano Lagoon (Northern Adriatic Sea, Italy): Source identification by analyses of Hg phases. *Appl. Geochem.* **2005**, *20*, 1546–1559. [CrossRef]
20. Acquavita, A.; Covelli, S.; Emili, A.; Berto, D.; Faganeli, J.; Giani, M.; Horvat, M.; Koron, N.; Rampazzo, F. Mercury in the sediments of the Marano and Grado Lagoon (Northern Adriatic Sea): Sources, distribution and speciation. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **2012**, *113*, 20–31. [CrossRef]
21. Spagnoli, F.; Dell'Anno, A.; De Marco, A.; Dinelli, E.; Fabiano, M.; Gadaleta, M.V.; Ianni, C.; Loiacono, F.; Manini, E.; Marini, M.; et al. Biogeochemistry, grain size and mineralogy of the central and southern Adriatic Sea sediments: A review. *Chem. Ecol.* **2010**, *26*, 19–44. [CrossRef]
22. Colantoni, P.; Asioli, A.; Borsetti, A.M. Evoluzione morfo-sedimentaria recente del Mare Adriatico. Proceeding of the 9◦ Congresso AIOL, S. Margherita Ligure, Italy, 20–23 November 1990; pp. 17–24.
23. Argnani, A.; Frugoni, F. Foreland deformation in the Central Adriatic and its bearing on the evolution of the Northern Apennine. *Ann. Geofis.* **1997**, *11*, 771–780. [CrossRef]
24. Trincardi, F.; Asioli, A.; Cattaneo, A.; Correggiari, A.; Vigliotti, L.; Accorsi, C.A. Transgressive offshore deposits on the Central Adriatic Shelf: architecture complexity and the record of the younger Dyas short-term event. *J. Quat. Sci.* **1996**, *9*, 753–762.
25. Ferretti, M.; Moretti, E.; Savelli, D.; Stefanon, A.; Tramontana, M.; Wezel, F.C. Late Quaternary alluvial sequences in the north-western Adriatic Sea from Uniboom profiles. *Boll. di Oceanografia Teorica e Applicata* **1986**, *4*, 63–72.
26. Argnani, A. Subduction evolution of the Dinarides and the Cretaceous orogeny in the Eastern Alps: Hints from a new paleotectonic interpretation. *Tectonics* **2018**, *37*, 621–635. [CrossRef]
27. Tomadin, L. Sedimentary fluxes and different dispersion mechanisms of the clay sediments in the Adriatic Basin. *Rend. Fis. Acc. Lincei S.* **2000**, *9*, 161–174. [CrossRef]
28. Spagnoli, F.; Dinelli, E.; Giordano, P.; Marcaccio, M.; Zaffagnini, F.; Frascari, F. Sedimentological, biogeochemical and mineralogical facies of Northern and Central Western Adriatic Sea. *J. Mar. Syst.* **2014**, *139*, 183–203. [CrossRef]
29. Savelli, D.; Tramontana, M.; Wezel, F.C. Cyclic sedimentation and erosion of quaternary sedimentary wedges off Gargano Promontory (Southern Adriatic Sea). *Boll. Oceanogr. Teor. Appl.* **1990**, *8*, 163–175.
30. Cattaneo, A.; Correggiari, A.; Langone, L.; Trincardi, F. The Late Holocene Gargano subaqueous delta, Adriatic shelf: Sediment pathways and supply fluctuations. *Mar. Geol.* **2003**, *193*, 61–91. [CrossRef]
31. Pigorini, B. Sources and dispersion of recent sediments of the Adriatic Sea. *Mar. Geol.* **1968**, *6*, 187–229. [CrossRef]
32. Curzi, P.V.; Tomadin, L. Dinamica della sedimentazione pelitica attuale ed olocenica nell'Adriatico centrale. *Giornale di Geologia* **1987**, *49*, 101–111.
33. Dinelli, E.; Lucchini, F. Sediment supply to the Adriatic Sea basin from the Italian rivers: Geochemical features and environmental constraints. *Giornale di Geologia* **1999**, *61*, 121–132.
34. Froelich, P.N. Analysis of organic carbon in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* **1980**, *25*, 564–572.
35. Wentworth, C.K. A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. *J. Geol.* **1922**, 377–392. [CrossRef]
36. Luczak, C.; Janquin, M.A.; Kupka, A. Simple standard procedure for the routine determination of organic matter in marine sediment. *Hydrobiologia* **1997**, *345*, 87–94. [CrossRef]
37. GEBCO. General Bathymetric Chart of the Oceans. Available online: www.gebco.net (accessed on 2 July 2019).
38. Trincardi, F.; Cattaneo, A.; Corregiari, A.; Ridente, D. Evidence of soft sediment deformation, fluid escape, sediment failure and regional weak layers within the late Quaternary mud deposits of the Adriatic Sea. *Mar. Geol.* **2004**, *213*, 91–119. [CrossRef]
39. Dolenec, T.; Faganelli, J.; Pirc, S. Major, Minor and Trace Elements in Surficial Sediments from the Open Adriatic Sea: A Regional Geochemical Study. *Geol. Croat.* **1998**, *51*, 59–73.
40. Cukrov, N.; Franc˘iškovic'-Bilinski, S.; Hlaca, B.; Barišic´, D. A recent history of metal accumulation in the sediments of Rijeka harbor, Adriatic Sea, Croatia. *Mar. Pollut. Bull.* **2011**, *62*, 54–167. [CrossRef]

41. Cukrov, N.; Francˇ iškovic´-Bilinski, S.; Bogner, D. Metal contamination recorded in the sediment of the semi-closed Bakar Bay (Croatia). *Environ. Geochem. Health* **2013**, *36*, 195–208. [CrossRef]
42. Förstner, U.; Salomons, W. Trace metals analysis in polluted sediments. *Env. Technol. Lett.* **1980**, *1*, 494–517. [CrossRef]
43. Aston, S.R.; Fowler, S.W. Mercury in the open Mediterranean: Evidence of contamination? *Sci. Total Environ.* **1985**, *43*, 13–26. [CrossRef]
44. Barghigiani, C.; Ristori, T.; Lopez Arenas, J. Mercury in marine sediment from a contaminated area of the northern Tyrrhenian Sea: <20 µm grain-size fraction and total sample analysis. *Sci. Total Environ.* **1996**, *192*, 63–73. [CrossRef]
45. Ravichandran, M. Interactions between mercury and dissolved organic matter-a review. *Chemosphere* **2004**, *55*, 319–331. [CrossRef]
46. Gu, B.; Bian, Y.; Miller, C.E.; Dong, W.; Jiang, X.; Liang, L. Mercury reduction and complexation by natural organic matter in anoxic environments. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 1479–1483. [CrossRef]
47. Dong, A.; Zhai, S.; Louchouarn, P.; Izon, G.; Zhang, H.; Jiang, X. The distribution and accumulation of mercury and methylmercury in surface sediments beneath the East China Sea. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2019**, *26*, 4667–4679. [CrossRef]
48. Colantoni, P.; Tramontana, M.; Tedeschi, R. Contributo alla conoscenza dell'Avampaese Apulo: struttura del Golfo di Manfredonia (Adriatico Meridionale). *Giorn. Geol.* **1990**, *52*, 19–32.
49. Coccioni, R.; Bellagamba, M.; Di Leo, R.; Savelli, D.; Tramontana, M. Latest Pleistocene-Holocene paleoclimatic record and sea level changes in the central Adriatic Sea: foraminiferal evidence from core A 85-10. *Il Quaternario* **1992**, *5*, 147–162.
50. Ilijanic´, N.; Miko, S.; Petrinec, B.; Franic´, Z. Metal deposition in deep sediments from the Central and South Adriatic Sea. *Geologia Croatica* **2014**, *67*/*3*, 185–205. [CrossRef]
51. Martincˇicˇ, D.; Kwokal, Ž.; Stoeppler, M.; Branica, M. Trace metals in sediments from the Adriatic Sea. *Sci. Total Environ.* **1989**, *84*, 135–147. [CrossRef]
52. Bogner, D.; Juracic, M.; Odžak, N.; Baric, A. Trace metals in fine grained sediments of the Kaštela Bay, Adriatic Sea. *Water Sci. Technol.* **1998**, *38*, 169–175. [CrossRef]
53. Çullaj, A.; Lazo, P.; Baraj, B. Investigation of mercury contamination in Vlora Bay (Albania). *Mater. Geoenviron.* **2004**, *51*, 58–62.
54. European Parliament; Council of the European Union. Directive No 56/2008 of 17 June 2008 establishing a framework for community action in the field of marine environmental policy (Marine Strategy Framework Directive). *O*ff. *J. Eur. Union* **2008**, *L 164*, 19–40, 25.6.2008. Available online: http://data.europa.eu/eli/dir/ 2008/56/oj (accessed on 2 July 2019).

Sensitivity of foraminiferal-based indices to evaluate the ecological quality status of marine coastal benthic systems: A case study of the Gulf of Manfredonia (southern Adriatic Sea)

Pubblicato sulla rivista Marine Pollution Bullettin (2021), 163, 111933; 10.1016/j.marpolbul.2020.111933

Di seguito vengono riportati il testo dell'articolo e la bibliografia.

Eleonora Fossile[a], Anna Sabbatini[a], Federico Spagnoli[b], Francesca Caridi[a], Antonio Dell'Anno[a], Rocco De Marco[b], Enrico Dinelli[c], Elisa Droghini[d], Mario Tramontana[d], Alessandra Negri[a]

[a] *Department of Life and Environmental Science, Polytechnic University of Marche, Via Brecce Bianche, 60131 Ancona, Italy*

[b] *Institute of Biological Resources and Marine Biotechnology (IRBIM), National Research Council (CNR), Largo Fiera della Pesca, 2, 60125 Ancona, Italy*

[c] *Department of Biological, Geological, and Environmental Sciences, University of Bologna, Piazza di Porta S.Donato 1, Bologna, Italy*

[d] *Department of Pure and Applied Sciences (DiSPeA), University of Urbino Carlo Bo, Campus Scientifico E. Mattei, 61029 Urbino, Italy*

Keywords: *Foraminifera Biomonitoring Biotic indices Mediterranean Organic matter Heavy metals*

A B S T R A C T

This paper aims to compare two foraminiferal based biotic indices generally used to evaluate the ecological quality status (EcoQS): the Foram-AMBI and the Foram Stress Index (FSI). For this purpose, we report the dis- tribution and diversity of living foraminiferal assemblages and the environmental variables from a bathymetric transect in the Southern Adriatic Sea. The two indices agree well with the detected organic enrichment but indicate conflicting EcoQS as the Foram-AMBI detects good environmental conditions, whereas the FSI describes a poor-moderate quality. Many species not assigned (including soft-shelled foraminifera) are to blame for the different results. Also, both foraminiferal-based indices neglect the heavy metal increase encountered in the deepest stations. These findings suggest the need for a more in-depth analysis to improve the ecological status evaluation of marine benthic systems, including other descriptors as chemical pollutants in combination with biotic indices sensitive to organic matter enrichment.

1.Introduction

Human activities strongly influence marine coastal areas. One of the major threats is the continental runoff of industrial waste, urban sewage and farming, leading to eutrophication and deterioration of the coastal water quality (e.g., Karydis and Kitsiou, 2012; Khan and Mohammad, 2014; Powley et al., 2016). Nonetheless trace elements, from natural or anthropogenic sources may also determine the contamination of those areas. Marine sediment is a repository and sink for many natural and anthropogenic contaminants (e.g., Roussiez et al., 2006; Christophoridis et al., 2019) and can become toxic for benthic faunas, further causing ecological changes (e.g., Vilela et al., 2004; Frontalini and Coccioni, 2011). For these reasons, the monitoring and evaluation of marine environments' "ecological health" requires the integration of chemical and biological analyses (e.g., Hylland et al., 2017; Musco et al., 2017). In this context, the European Commission enacted the Water Framework Directive (WFD, 2000/60/EC) to protect and monitor coastal and transitional waters. In the WFD, and later in the Marine Strategy Framework Directive (MSFD, 2008/56/EC), was underlined the necessity to evaluate the ecological quality status (EcoQS) of those ecosystems using efficient and reliable bio-assessment tools. Bioindicators (i.e., macrofauna and meiofauna) are useful tools to evaluate the environmental quality thanks to their sensitivity to natural and anthropogenic variations. Among those, benthic foraminifera present several advantages. They are unicellular organisms part of the meiofauna, worldwide distributed in all marine and transitional environments, quickly responding to environmental changes thanks to their short life cycle (Murray, 2006). Moreover, foraminiferal fossilisation potential allows to monitor environmental changes through time (Frontalini and Coccioni, 2011): foraminifera can be used to define the present EcoQS (e.g., Barras et al., 2014; Bouchet et al., 2018; Damak et al., 2019) and to provide time series back to reference conditions (e.g., Alve et al., 2009; Dolven et al., 2013). Foraminiferal distribution and composition are influenced by several environmental factors, including temperature, salinity, organic matter inputs, oxygen, sediment grain size and composition (Murray, 2006; Celia Magno

et al., 2012). Based on such features, foraminifera are widely used to evaluate different impacts in coastal environments: aquaculture, oil spills, heavy metals and urban sewage (see Bouchet et al., 2012 and reference therein). However, it is still unclear how to distinguish between natural and anthropogenic stress (Armynot du Chatelet and Debenay, 2010ˆ). The FOraminiferal BIo-MOnitoring group (FOBIMO) established a standardised protocol for environmental monitoring studies to optimise the use of foraminifera as bioindicators (Schonfeld et al., 2012¨). After that, several foraminiferal indices have been proposed to evaluate the soft bottom EcoQS (e.g., Alve et al., 2016; Barras et al., 2014; Bouchet et al., 2012; Dimiza et al., 2016; Jorissen et al., 2018; Alve et al., 2019). However, the scientific community is not yet fully coordinated and a shared routine application to evaluate the environmental quality is missing. The present study aims to contribute this topic by investigating the living foraminiferal assemblages from the surface sediments along a bathymetric transect in the Gulf of Manfredonia (southern Adriatic Sea, Italy) to evaluate the environmental status of the area. First, we analysed foraminiferal distribution and diversity patterns related to several environmental variables measured in the surface sediment (e.g., sediment organic matter quantity and quality, grain size, temperature, pH, redox potential, and heavy metals concentrations). Then, we applied two different foraminifera-based indices to evaluate the EcoQS, the Foram-AMBI developed for the Mediterranean (Jorissen et al., 2018) and the Foram Stress Index (FSI; Dimiza et al., 2016) to evaluate their sensitivity and highlight the differences in the EcoQS obtained.

2. Material and Methods

2.1 Study Area

The present study was carried out in the Gulf of Manfredonia (South- Eastern of the Gargano promontory, SW Adriatic Sea) (Fig. 1). The western Adriatic current (W-Ad) determines the sedimentological characteristics of the western Adriatic Sea. It represents the main supplier of fine-grained sediments within the Gulf of Manfredonia (Spagnoli et al., 2008). The W-Ad current flows southward offshore the Gargano Promontory. It generates an anticyclonic cell into the central area of the Gulf (Fig. 1), responsible for the partial mixing of the Ofanto river sediments with the fine sediments coming from the north (Spagnoli et al., 2008). Also, the Ofanto river provides the main continental inputs (Cattaneo et al., 2003).

As for the reactive organic matter, porewater concentration data showed high inputs in the Gulf of Manfredonia shelf and minor inputs in the southern Adriatic Sea (Spagnoli et al., 2010). Previous studies (Spagnoli et al., 2010) observed that the basin area presents higher oxygen penetration depth and lesser organic matter degradation products (NH_4^+ and DIC) than the shelf. Also, in the Gulf of Manfredonia, organic matter degradation processes led to anoxic conditions within the first millimeters of sediments, whereas in the basin the oxic layer is thicker (Spagnoli et al., 2010). Finally, Mn and P enrichment, in the superficial sediment of the Gulf, was attributed to changes in the solid discharge from rivers into the Gulf rather than industrial contamination (Focardi et al., 2009).

2.2 Sampling strategy

Five stations located along a bathymetric transect were sampled by box-corer (20x29x49 cm) in September 2016 during the PERTRE cruise (R/V *G. Dallaporta*) organised by ISMAR (Istituto di Scienze Marine; CNR, Ancona) (Fig. 1). At each station, the surface sediment was immediately described and photographed, and measurements of physical-chemical parameters were taken by punch-in electrodes in the uppermost 2 cm (pH by Methrom 826 pH meter with Pt 1000 code n. 6.1114.010 and pH microelectrode code n. 6.0234.100; redox potential (Eh) by Crison 507 pH meter with Crison redox electrode 5260; T by Methrom 826 ph meter and Pt 100 code n. 6.1114.010; Table 1). One sediment core (3.6 cm inner diameter), dedicated to foraminiferal analyses, was collected at each station using a plexiglass liner tube and then stored at − 20 °C until further processing in the laboratory. Additionally, extra aliquots of surface sediment were collected from the box-corer with a spoon and stored at − 20 °C until processing. These aliquots were destined for grain size and total organic C analysis, biochemical composition of organic matter, and trace metals concentration.

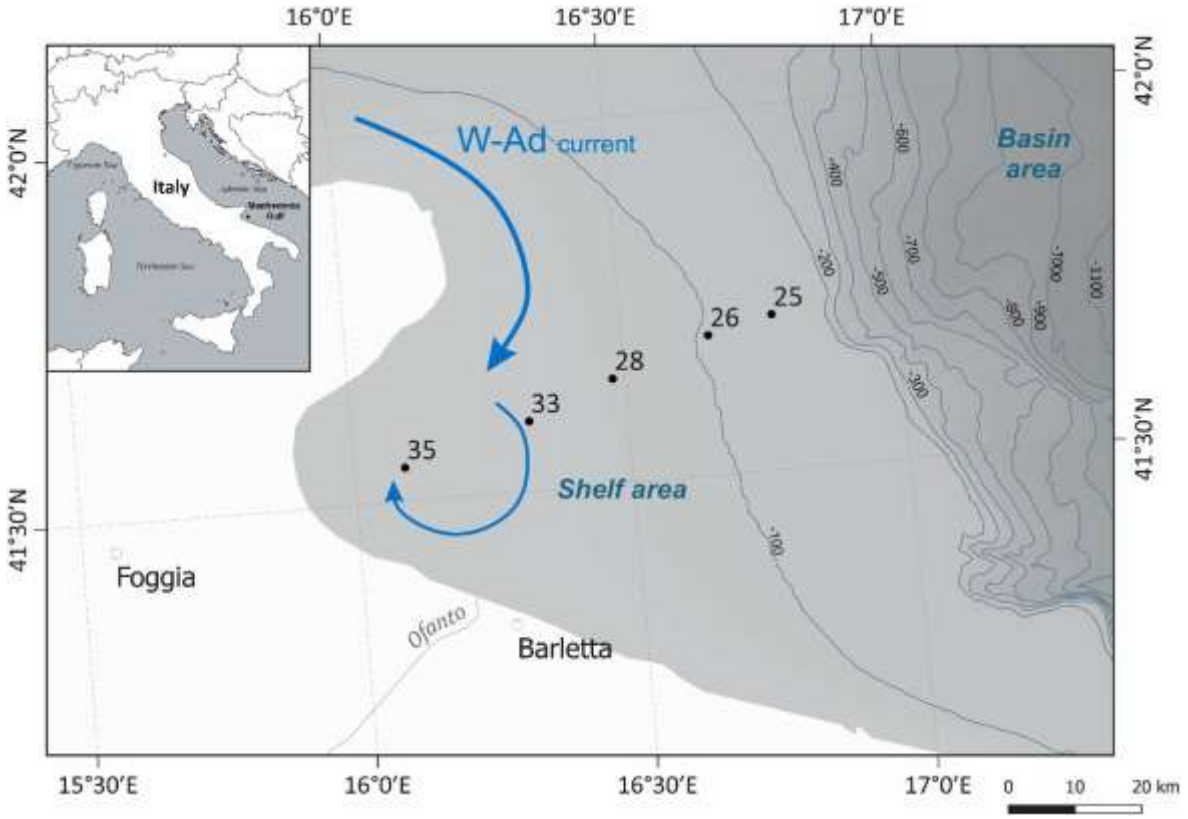


Fig. 1. *Location of the study area with sampling stations. The blue lines represent the western Adriatic current (W-Ad). Bathymetry obtained from GEBCO 2014 (www.gebco.net) and map elaborated with Qgis (made with Natural Earth). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).*

Table 1

List of sampling stations with date of sampling, coordinates, water depth and surface sediment parameters (Eh = redox potential, T = temperature).

Sampling date	Station	Longitude (°E)	Latitude (°N)	Depth (m)	pH	Eh (mV)	T(°C)
24/09/2016	35	16°05.493	41°32.781	15.4	7.33	− 228.0	23.6
24/09/2016	33	16°19.292	41°35.738	32.5	7.20	− 219.0	21.9
24/09/2016	28	16°28.693	41°38.625	74.4	7.33	− 178.5	15.4
25/09/2016	26	16°39.411	41°41.492	103	7.16	− 160.8	15.3
29/09/2016	25	16°46.459	41°42.737	131	7.61	141.0	14.6

2.3 Grain size analysis

A fraction of the surface sediment (0–2 cm) collected at each station was oven-dried at 70–80 °C for about 48 h. Dry sediment samples were pre-treated with a 16% H_2O_2 solution (65 vol.) to facilitate separation of the grain and remove organic matter. The coarser and finer fraction was then obtained by wet sieving with a mesh of 62.5 μm; the two fractions thus obtained were oven-dried at 60–90C° for about 48 h. The coarser fraction (>62.5 μm) was separated using sieves (Series A.S.T.M.) piled with a decreasing mesh, which allowed the separation of the different grain size classes (Wentworth, 1922). Two cycles of vibration, 6 min each, were sufficient for the treatment; the fraction retained by every single sieve was weighed and expressed in percentage with respect to the total weight of the sample examined. The pelitic fraction (<62.5 μm) was prepared for further analysis with a Sedigraph (Micromeritics Sedigraph 5100): 4 g of sediment were treated with a solution of distilled water and sodium hexametaphosphate 6‰ (with anti-flocculant action) for about 24 h, and then ultrasonicated for 5–7 min, for further disintegration of any floccules. The samples were then analysed by X-ray Sedigraph that measures a grain size range between 0.1 and 300 μm with 2% accuracy.

2.4 Organic matter analysis

The surface sediment (0–2 cm) collected at each station was used to assess the organic matter's quantity and biochemical composition. The quantification of all parameters (Chlorophyll-a, phaeopigments, total lipids, carbohydrates and proteins) were performed as three pseudo- replicates, with about 1 g wet sediment per sample. Chlorophyll-*a* (Chl-*a*) and phaeopigment analyses were carried out according to standard protocols (Lorenzen and Jeffrey, 1980). Pigments were extracted with 90% acetone (12 h in the dark at 4 °C). After the extraction, the pigments were fluorometrically analysed to estimate the quantity of Chl-*a* and, after acidification (20 s) with 0.1 N HCl (Plante-Cuny, 1974), to estimate the amount of phaeopigments. Chloroplastic pigment equivalents (CPE) were calculated as the sum of Chl-*a* and phaeopigments concentration. The carbon associated with CPE (C-CPE) was calculated by converting CPE contents into carbon equivalents using 40 µgC per µg of phytopigment as a conversion factor (de Jonge, 1980). Protein, carbohydrate and lipid sedimentary contents were determined spectrophotometrically (Danovaro, 2009) and concentrations reported as bovine serum albumin, glucose and tripalmitin equivalents, respectively. Protein, carbohydrate and lipid concentrations were converted into carbon equivalents by using the following conversion factors: 0.49, 0.40 and 0.75 g C g^{-1}, respectively (Fabiano et al., 1995). The sum of protein, carbohydrate, and lipid carbon was referred as Biopolymeric Carbon (BPC) and the algal fraction of the BPC was calculated as the percentage ratio of C-CPE to BPC (Pusceddu et al., 2009). To highlight variations among stations in organic matter parameters, one-way ANOVA and Tukey's HSD test were performed using the Paleontological Statistics Data Analysis (PAST) software (version 2.17c; Hammer et al., 2001).

TOC-V_{CPH} analyser was used to determine the Total Organic Carbon (TOC) sediment content doing two sequential analyses. First, a sediment aliquot was used to measure the Total Carbon (TC) through a combustion process at 900 °C. Then another aliquot of sediment was used to determine the Inorganic Carbon (IC) with a combustion process at 200 °C (after the addition of concentrated phosphoric acid). The TOC content was calculated as the difference between TC and IC content. For detailed methods refer to Droghini et al. (2019).

2.5 Trace metal analysis

The total concentration of selected elements (As, Cr, Ni, Pb) of environmental concern were obtained on bulk sediment from the same stations used for foraminiferal analyses. The analyses were carried out by means of X-ray Fluorescence spectrometry using a Panalytical Axios4000 spectrometer at the XRF-Lab of the BiGeA Department. Dried sediment was milled and homogenised in an agate mortar and prepared as pressed powder pellets. Matrix corrections followed the methods of Franzini et al. (1972, 1975), Leoni and Saitta (1976), and Leoni et al. (1982). Accuracy was tested by analysing international reference standards: differences with reference values were lower than 5%, except for trace elements with concentrations lower than 10 µg g^{-1} (10% relative difference). The Loss on Ignition was determined gravimetrically after overnight heating at 950 °C. The total mercury content was determined by thermal decomposition amalgamation atomic absorption spectrometry using a Direct Mercury Analyser (DMA-1, Milestone, BG, Italy) as explained in Droghini et al. (2019).

2.6 Foraminiferal analysis

In the laboratory, we extruded every frozen sediment core from the plexiglass liner tube, and we sliced the 0–0.5 cm and 0.5–1 cm sediment intervals. These were then fixed in a solution of 4% formalin (to preserve the foraminiferal cytoplasm) buffered with sodium borate (to prevent dissolution of foraminiferal calcareous shells) and stained with Rose Bengal (1 g L^{-1}) for 48 h to distinguish living faunas. Sediment samples were then sieved through 150 and 63 µm mesh. All the processed samples were then stored in 4% buffered formalin solution with one drop of Rose Bengal solution. The described protocol was used to allow the better preservation of soft-shelled foraminifera (Danovaro et al., 2003), which is not fully guaranteed with the use of ethanol as recommended in the FOBIMO protocol (Schonfeld et al., 2012). The residues were kept wet and hand-sorted for living stained benthic foraminifera in water in a Petri dish using the stereomicroscope (ZEISS Stemi 2000). Hard-shelled calcareous and agglutinated species were sorted in micro-paleontological slides. Instead, soft-shelled monothalamous species were placed in cavity slides in glycerol and observed under a compound microscope (Nikon Eclipse E 600 POL). For the >150 µm fraction, all living specimens were picked and counted while for the 63–150 µm fraction several splitted aliquots were analysed and picked for living

specimens in order to reach a total of at least 300 individuals; counts from each wet aliquot were then extrapolated and standardised for the total sample. Foraminiferal species were determined using commonly used taxonomic reference works (e.g., Cushman, 1950; Loeblich and Tappan, 1987). Foraminiferal counts from the two sediment intervals (0–0.5 and 0.5–1 cm) were combined and then standardised to 10 cm^3. The total density of living foraminifera (ind.10 cm^{-3} in the >63 µm) in the 0–1 cm interval was calculated as the sum of the density of the two size fractions (63–150 µm and > 150 µm). Foraminiferal biodiversity was estimated using different diversity indices: species richness, measured as the number of species; species diversity, measured by the Shannon-Wiener (H′); the equitability (J), known as Pielou's evenness. The indices were calculated using PAST (version 2.17c; Hammer et al., 2001). All the biodiversity indices were calculated considering the coarser fraction (>150 µm) and the finer fraction (63–150 µm) separated and combined together (>63 µm fraction). A heatmap was used to display foraminiferal relative abundances (for the species contributing more than 5% in at least one sample) for the coarser (>150 µm) and the finer fraction (63–150 µm). The heatmap was generated using the package ggplot2 (Wickham, 2016) in R software (version 4.0.0; R core team, 2020).

2.7 Multivariate analysis

A Canonical Correspondence Analysis (CCA) was used to visualise the relationships between the environmental parameters (water depth, sediment T, pH, Eh, grain-size, organic matter composition and heavy metal concentrations) and the faunas (>63 µm, 0–1 cm) of all stations considering the absolute densities (ind. 10 cm^{-3}) of the species which contribute with >5% to the assemblage. Values of different environmental variables and different orders of magnitude were standardised as follows: (*x-mean x*)/*sd*, in which *x* is the value of the variable in one station, *mean x* is the mean of the same variable among the stations and *sd* is the corresponding standard deviation. The densities of the foraminiferal faunas were normalised using the transformation $Log_{10}(x + 1)$ (where *x* is the density expressed in ind. 10 cm^{-3}). We performed this CCA using PAST (version 2.17c; Hammer et al., 2001).

2.8 Evaluation of environmental quality

2.8.1 Ecological quality status based on benthic foraminifera

To evaluate the environmental quality, we applied two indices using the organic enrichment as a driving factor: the Foram-AMBI developed for the Mediterranean (Jorissen et al., 2018) and the Foram Stress Index (FSI; Dimiza et al., 2016). We calculated both indices considering the foraminiferal assemblages of the larger fraction (>150 µm) and of the total >63 µm size fraction, in the top first centimetre of the sediment. For the Foram-AMBI, the list of the Mediterranean species assignment is given in Jorissen et al. (2018) and the index was calculated using the Borja et al. (2000) formula. For each station we then calculated the percentage of individuals not present in the species assignment list (Not Assigned species, NA hereinafter). According to Borja and Muxika (2005), in samples where the NA make up >20% of the assemblage, the AMBI-values should be evaluated with care and if they make up >50%, AMBI should not be used.

The FSI was calculated using the Dimiza et al. (2016) formula and the species were classified as "sensitive" (Sen) or "stress tolerant" (Str) using only the list provided by Dimiza et al. (2016). Following El Kateb et al. (2020), we added the species *Eggerelloides scaber* in the Str group. The complete list of the species recognised in the present study with foraminiferal densities (ind.10 cm^{-3}) and the correspondent Foram-AMBI and FSI classification can be found in the supplementary materials.

Both indices do not consider soft-shelled foraminifera, therefore we excluded them from the calculation, and the same we did for the H′. However, in order to explore the possible contribution of this group in the evaluation of the EcoQS of the soft bottom area, both indices were re- calculated including the two most abundant and easily recognisable genera of monothalamous soft-shelled foraminifera. The pollution ranking for each station (i.e. unpolluted, slightly polluted, meanly polluted, heavily polluted and extremely polluted) was obtained following Borja et al. (2003) and Dimiza et al. (2016) for the Foram- AMBI and FSI, respectively. The corresponding EcoQS was classified as high, good, moderate, poor or bad for both indices. Since there is no limit EcoQS performed on foraminifera yet, for the Foram-AMBI we tentatively applied the EcoQS limits defined for macrofauna (Borja et al., 2003). A recent publication on the same topic (El Kateb et al., 2020) also refers to EcoQS limits proposed by Barras and Jorissen (2011) when the foraminiferal TSI-Med index is applied. El Kateb et al. (2020) also used EcoQS classes developed for the Italian coastal environments by

Bouchet et al. (2018) based on environmental criteria and diversity (Exp(H'bc)) values. We then tested the correlation of the Foram-AMBI and FSI with TOC % and H′ index (Alve et al., 2016) as it is expected correspondence between degraded environment (high values of the Foram-AMBI), high TOC % and low diversity. Additionally, we tested the possible correlation of both indices with the biopolymeric Carbon (BPC).

2.8.2 Environmental status based on other variables

We considered several environmental parameters to evaluate the environmental status along the transect (pH, Eh, sediment grain size, the TOC %, the BPC with its composition and the concentrations of selected heavy metals As, Cr, Hg, Ni and Pb). Values of pH and Eh were used to infer the surface sediment oxygenation in comparison with the quantity of organic matter (TOC % and BPC). The proteins to carbohydrate ratio (PRT/CHO) were used as descriptors of aging and nutritional quality of the sediment organic matter (Pusceddu et al., 2000; Tselepides et al., 2000).

3. Results

3.1 Environmental variables

3.1.1 Surface sediment characteristics

The temperature at the bottom sediment interface decreases with increasing water depth, varying from 23.6 ◦C at the shallowest station (35) to 14.6 ◦C at the deepest one (25) (Table 1). Surface sediment pH varies between 7.16 (at station 26) and 7.61 (at station 25). The redox potential (Eh) increases from the coast to the open sea and it displays negative values (from − 228 mV to − 160 mV, therefore evidencing reducing conditions) at each station except for the outer station 25 (+141 mV) (Table 1). Grain size analyses (Table 2) show that sand contribution is low at all stations except for the deepest station (38.5%), note that gravel size evidenced in table, corresponds to molluscan shell fragments. The percentage of silt decreases from the coast to the open sea (from 46.1 to 12.0%, from station 35 to 25) while clay increases from station 35 to 26 (from 53.3 to 75.8%). According to the Shepard classification (1954) the sediment samples collected at the two shallowest stations (35 and 33) consist of silty clay, the stations 28 and 26 are clayey, and the deepest station 25 is sandy clay.

Table 2

Grain size characteristics (percentage of gravel, sand, silt and clay), percentages of total organic carbon (TOC) and protein to carbohydrate ratio (PRT/CHO).

Stations	Gravel (%)	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	TOC (%)	PRT/CHO
35	0.3	0.3	46.1	53.3	0.29	5.18
33	0.0	0.1	31.1	68.8	0.29	6.92
28	0.0	0.2	21.8	78.1	0.35	3.82
26	0.0	3.3	20.9	75.8	0.25	2.75
25	0.6	38.5	12.0	48.9	0.13	1.49

3.1.2 Phytopigments and organic matter composition

The complete dataset for biochemical composition of the sediment is reported in Table S1 of the supplement. The BPC varies significantly among the stations (one-way ANOVA, F = 15.45, $p < 0.001$; Fig. 2). The highest BPC content is found at station 33 (5.61 ± 0.74 mgC g^{-1}), and it shows a general decreasing trend from the coast to the open sea (from 4.44 ± 1.33 to 1.75 ± 0.20 mgC g^{-1} at station 35 and 25, respectively; Fig. 2). The carbohydrates (CHO) concentration is similar at each station (Table S1), while the protein (PRT) and lipid (LIP) concentrations show significant differences among stations (one-way ANOVA, F = 13.15, p < 0.001 for PRT, and F = 69.71, p < 0.001 for LIP). The BPC mostly consists of PRT (60–83%), followed by CHO (10 and 34%) and LIP (<11%; Fig. 2). The PRT/CHO ratio generally decreases with increasing water depth (from 6.92 to 1.49 at station 33 and 25, respectively; Table 2). The CPE concentrations vary significantly among stations (one- way ANOVA, F = 88.11, $p < 0.05$), with the highest values at station 35 (18.19 ± 4.63 μg g^{-1}). Also, the contribution of the algal fraction to the BPC (range: 6–19%) varies significantly among stations (one-way ANOVA, F = 5.14, p < 0.05) but only the station 25 significantly differs from the station 35 and 28 (Tukey's HSD, p < 0.05). Total

organic carbon percentages are very similar in the sediments of stations 35 and 33 (0.29%) and slightly increase at station 28 and decrease at the two deepest stations (Table 2).

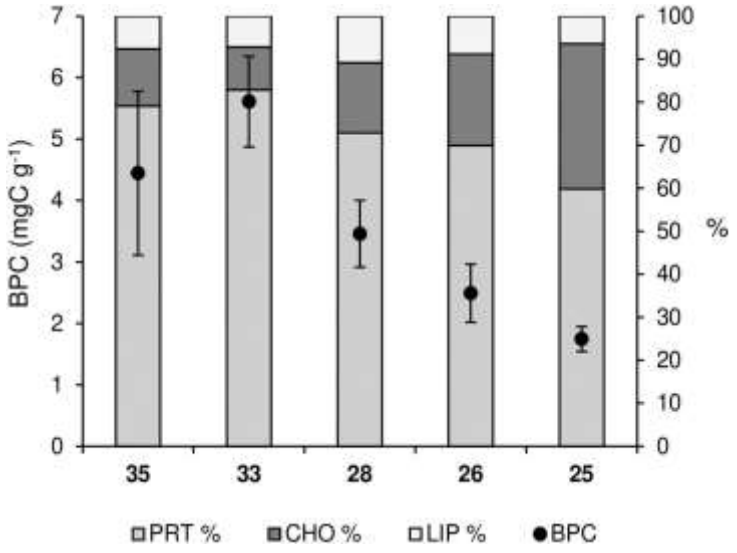


Fig. 2. *Biopolymeric carbon content (BPC, expressed in mgC g^{-1} and represented by the black dots) and its relative composition of lipids (LIP), proteins (PRT) and carbohydrates (CHO).*

3.1.3 Trace metals concentrations

The measured heavy metals concentrations across the transect show a general increase from the inner to the outer stations (Table 3). Cr shows values from 102 to 135 mg kg^{-1}. The same is observed for Ni (from 49 to 92 mg kg^{-1}). Hg concentrations are below the limit of 0.3 mg kg^{-1} (set by the Environmental Quality Standard Water Framework Directive and generally decrease from the inner to the outer stations (as detailed in Droghini et al., 2019). Pb varies from 21 to 27 mg kg^{-1}.

3.2 Living foraminiferal assemblages

3.2.1Abundance, diversity and taxonomic composition

Considering the >63 µm size fraction the station 26 presents the highest foraminiferal abundance (3182 ind. 10 cm^{-2}) and the station 33 the lowest (309 ind. 10 cm^{-3}; Fig. 3) as well as the 63–150 µm fraction. Whereas the coarser size fraction (>150 µm) records the highest abundance at station 25 (326 ind. 10 cm^{-3}). The coarser fraction (>150 µm) gives a low contribution to the total foraminiferal density at all stations (7 to 32%). In the >63 µm fraction, the highest species richness occurs at the station 25 with 88 identified species, decreasing progressively towards the shallower stations (Fig. 3a). The H' index values of the >63 µm fraction varies between 3.10 and 3.53 (Fig. 3b). If we consider the two size fractions separately, the >150 µm compared to the 63–150 fraction shows lower diversity at the station 35 and 33 and higher at station 25. The equitability is high and similar at all stations with the highest value at the station 33 (0.86) decreasing to 0.72 at station 26 and the coarser fraction always shows higher values compared with the finer fraction (65–150 µm; Fig. S1).

Hyaline species dominate the foraminiferal assemblage of the coarser fraction (>150 µm) at stations 28, 26 and 25 with relative abundance varying from 43 and 52%, followed by agglutinated species (29 to 45%) (Table S2). Agglutinated species instead dominate the two shallowest stations (35 and 33) with 39 and 57%, respectively (Table S2). Soft-shelled taxa contribute with the 30% to the assemblage of the large fraction at station 35 and with 4% at station 33 and 25. The finer size fraction is dominated by hyaline taxa (from 73 up to 77%) at all stations except station 35 where the dominance is broken down among hyaline and agglutinated species (39 and 38%, respectively). Soft- shelled foraminifera contribute with 12% at station 35 and 33 to the 63–150 µm fraction (Table S2).

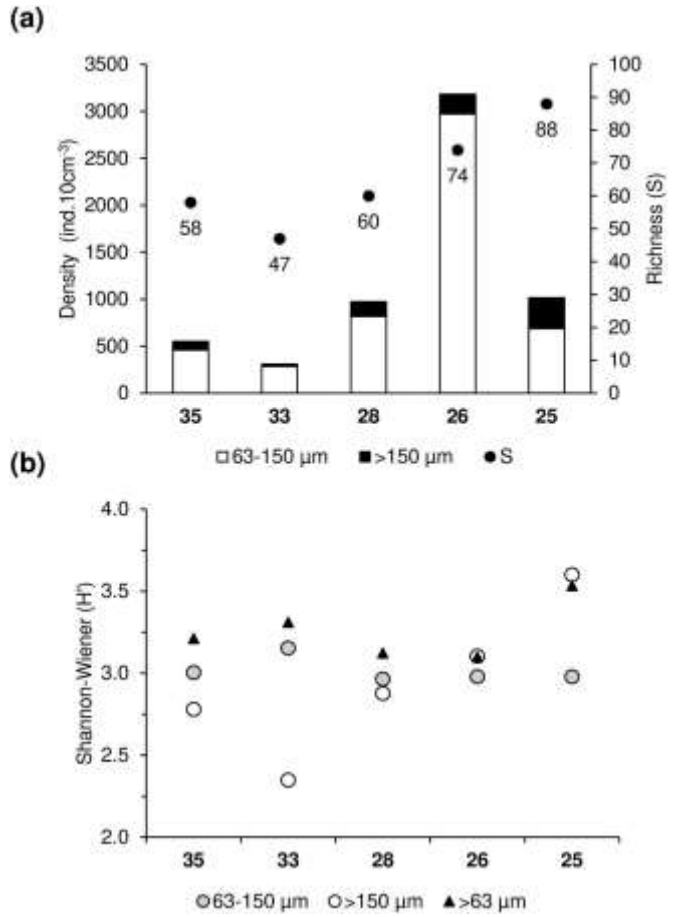


Fig. 3. *(a) Cumulative foraminiferal densities considering the two different size fractions (63–150 µm and >150 µm) and species richness (S) of the >63 µm fraction. (b) Shannon-Wiener index (H') considering the 63–150 and the >150 µm fraction separately and together (>63 µm fraction).*

3.2.2 Foraminiferal living assemblages of the 63–150 and >150 µm size fractions

The heatmap highlights similarities and differences in species composition among the stations and between the two size fractions (Fig. 4). The agglutinated *Eggerelloides scaber* dominates the shallower stations 35 and 33 in the >150 µm fraction, while the finer size fraction (63–150 µm) presents a more homogenous composition. Station 35 is also characterised by the presence of *Ammonia* spp., the agglutinated *Lepthoalysis scottii* and *Reophax* sp. and by some soft-shelled species (*Allogromiid* spp. and *Psammophaga* cf *cristallifera*) unique of this station. Whereas the soft-shelled *Micrometula* sp. was found only at station 33. The coarser size fraction (>150 µm) of the deeper stations (28, 26 and 25) is dominated by the calcareous *Uvigerina mediterranea* and the agglutinated *Textularia spp.*. These three stations share also the presence of the hyline *Bolivina seminuda* in the finer size fraction (63–150 µm). The finer size fraction (63–150 µm) of stations 26 and 25 are dominated by *Cassidulina carinata* and *Globocassidulina subglobosa*.

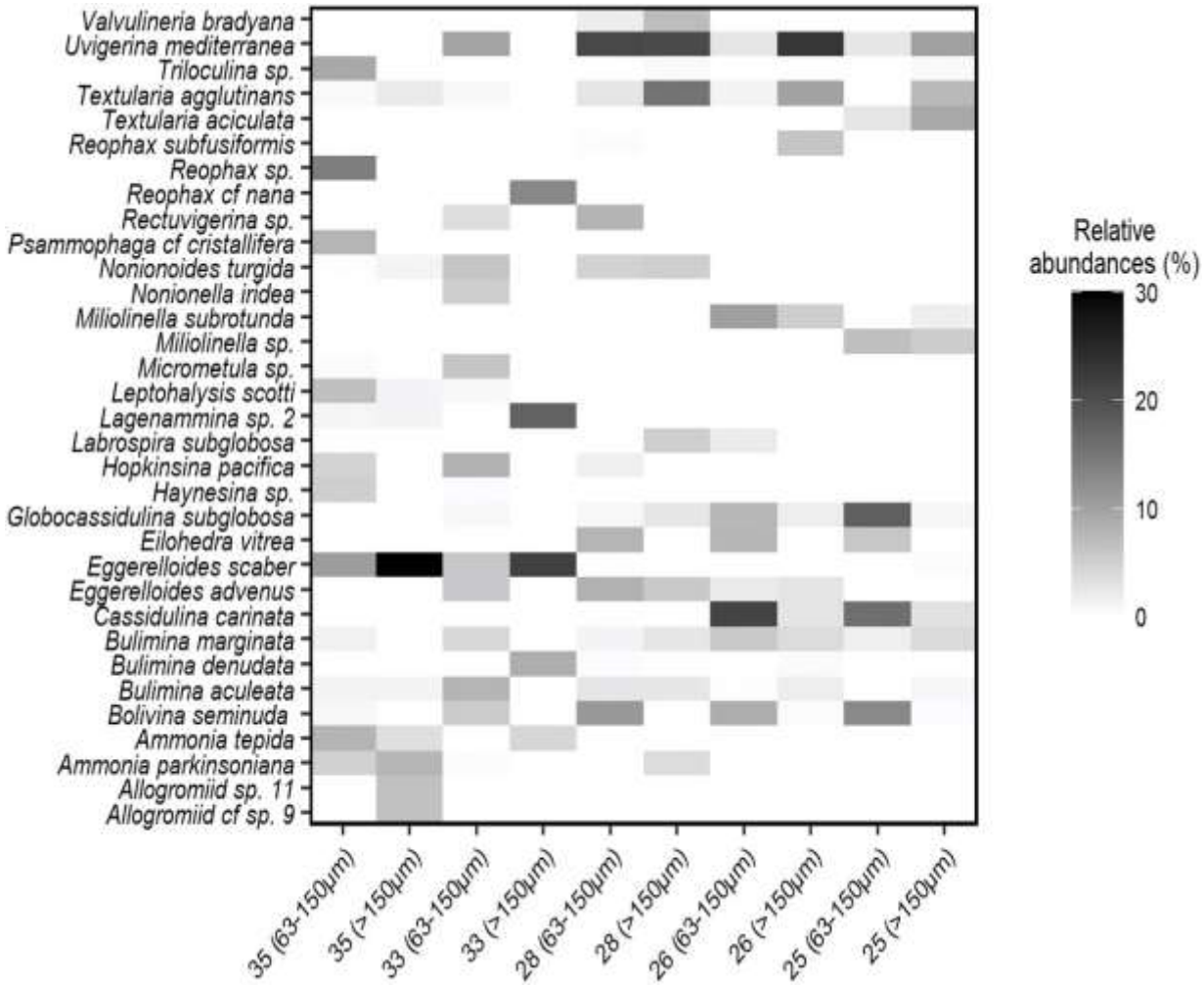


Fig. 4. *Heatmap showing the relative abundances of the species occurring with frequencies >5% considering the finer (63–150 µm) and the coarser (>150 µm) size fraction separately.*

3.2.3 Multivariate analysis

The first two axes of the CCA analysis explain around 84% of the total variance (Fig. 5). The axis 1 separates the two shallowest stations 35 and 33 from the other three stations. Both stations, especially station 33, present a positive correlation with the percentage of mud (silt + clay) and high quantities of organic matter (both in terms of TOC % and BPC content). The two deepest stations (25 and 26) positively correlate with heavy metal concentrations, percentage of sand and carbohydrate concentrations. Axis 2 separates the two central stations of the transect (28 and 33) from the other stations based on lipid percentages. Some common species characterise station 35 and 33: *A. parkinsoniana*, *A. tepida*, *E. scaber*, *L. scottii*, *Micrometula* spp. and *N. turgida.* The genus *Psammophaga* spp. and the species *Reophax* sp. occur exclusively at station 35. *Cassidulina carinata*, *Eiloedra vitrea* and *M. subrotunda* characterise the stations 28, 26 and 25. *Miliolinella* sp. characterised exclusively station 25. Some species shared among all stations are *Bolivina seminuda*, *Bolivina spathulata*, *Bulimina aculeata* and *Bulimina marginata.*

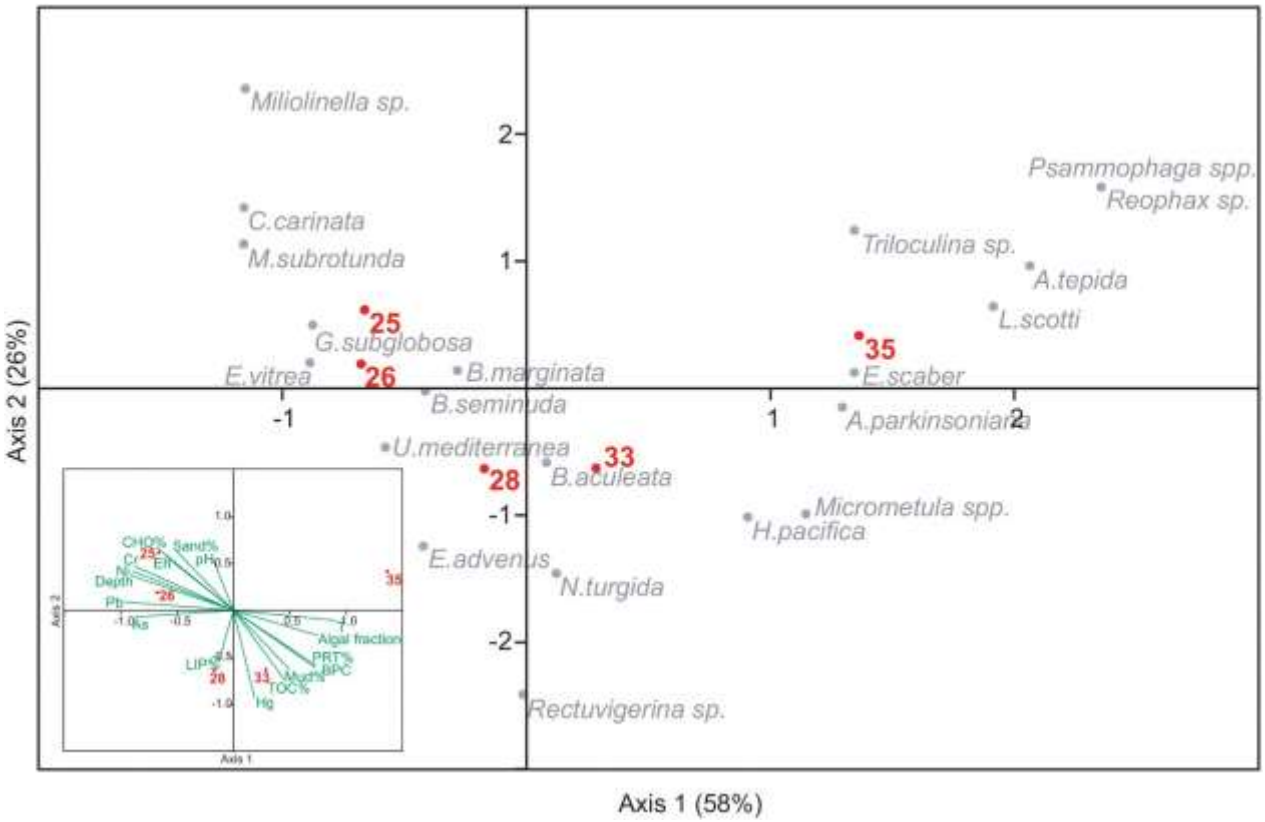


Fig. 5. *Canonical correspondence analysis based on foraminiferal densities (0–1 cm, > 63 µm, absolute densities of the species with relative abundance >5%) and 17 environmental variables.*

3.3 Evaluation of environmental quality

3.3.1 Foram-AMBI

Applying the Foram-AMBI index on the large size fraction (>150 µm), we obtained values between 1.73 and 3.00 corresponding to a good environmental status (Table 4) and a slightly polluted classification following Borja et al. (2003). However, we can observe some differences among the stations. Indeed, the two deepest stations show lower scores (1.73 and 1.83 for stations 26 and 25, respectively), meaning higher environmental quality, while the other stations record values higher than 2.50. The percentage of not assigned specimens (NA) is less than 50% of the assemblages at each station; however, NA < 20% is observed only at the stations 35 and 28. As expected, the H′ index calculated for the coarser size fraction displays the opposite trend observed for the Foram-AMBI, increasing from the coast to the open sea. The value of the Foram-AMBI increases when applied on the >63 µm size fraction at all stations except the 33, highlighting that the environmental quality generally decreases but remains in the same interval of quality (Table 4). The frequency of NA decreases for the stations 33 (20.4%), 26 (12.8%) and 25 (33.2%) while for the remaining stations it increases. Although the NA percentage is <50% at all stations, it is <20% only at station 26. The >63 µm fraction's H′ index does not show a clear trend, but we have the highest value at the offshore station 25 and the lowest at the innermost station 35 (3.5 and 2.9, respectively).

3.3.2 Foram stress index (FSI)

The application of the FSI index on the assemblage of the >150 µm size fraction results in three different pollution states (Dimiza et al., 2016) and it varies from 1.58 to 6.19 (Table 5). Station 25 classifies as slightly polluted (good EcoQS), stations 35, 33 and 26 as moderately polluted (moderate EcoQS) and station 28 as heavily polluted (poor EcoQS). The NA % is high (>40%) at all stations except for stations 35. The FSI applied on the >63 µm fraction varies between 1.28 and 3.81 and it classifies the stations into two different pollution state: stations 35, 26 and 25 are classified as moderately polluted (moderate EcoQS) and stations 33 and 28 as heavily polluted (poor EcoQS). The percentages of NA are higher than 30% at each station except for station 26 (27.5%).

3.3.3 Biotic indices correlations

A positive correlation between the Foram-AMBI and TOC % as well as between the Foram-AMBI and the BPC considering both size fractions is observed (Fig. 6a, b). However, the correlation between the Foram-AMBI and the BPC (R^2 = 0.89 and R^2 = 0.62, for the >150 µm and >63 µm size fraction, respectively) is stronger than that with TOC % (R^2 = 0.42, for both size fractions). A negative correlation is recorded between Foram-AMBI and H′ index (R^2 = 0.74 and R^2 = 0.78, for the >150 µm and >63 µm size fraction, respectively) (Fig. 6c). The same correlations were tested using the FSI scores (Fig. 6d, e, f). In this case, the FSI index shows a strong negative correlation (R^2 = 0.80) with the TOC % when applied on the coarser size fraction (>150 µm) while it decreases (R^2 = 0.57) when applied on the entire fraction (>63 µm) (Fig. 6a). We can observe a significant correlation between the FSI and BPC when considering the >63 µm fraction (R^2 = 0.57) (Fig. 6e). The FSI index as opposed to the Foram-AMBI does not show a strong correlation with Shannon-Wiener Index (R^2 = 0.44 for the >150 µm) (Fig. 6f).

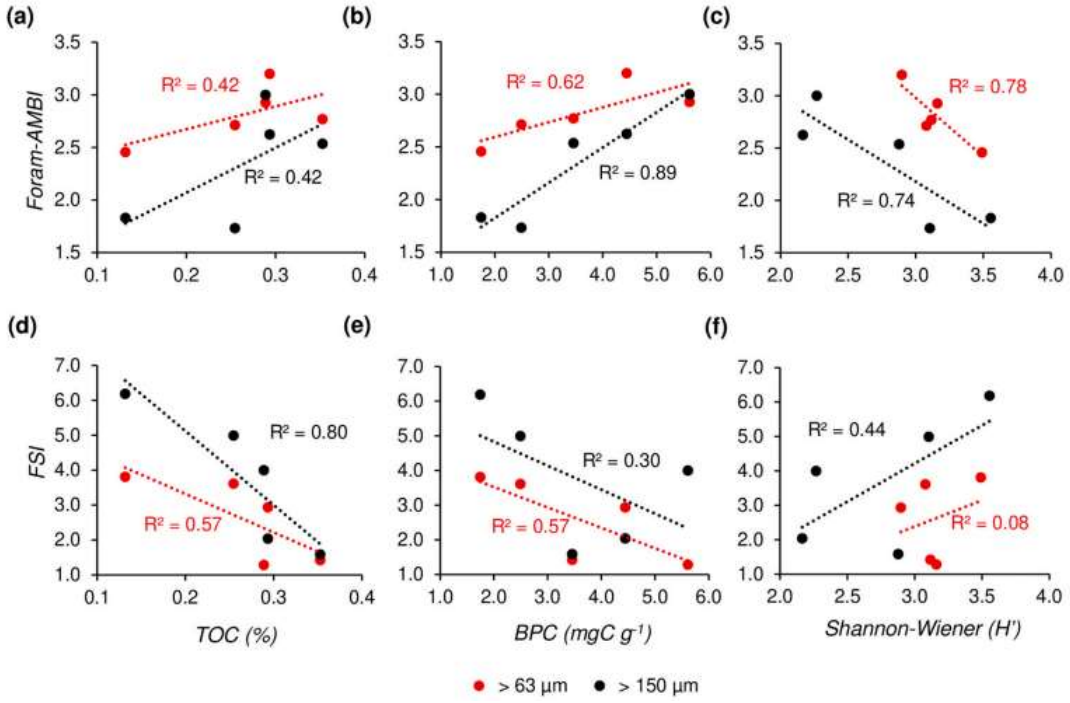


Fig. 6. *Correlation of the two biotic indices (Foram-AMBI in panels a, b, c; FSI in panels d, e, f) and the TOC % (a, d), the BPC content (b, e) and the H′ index (c, d).*

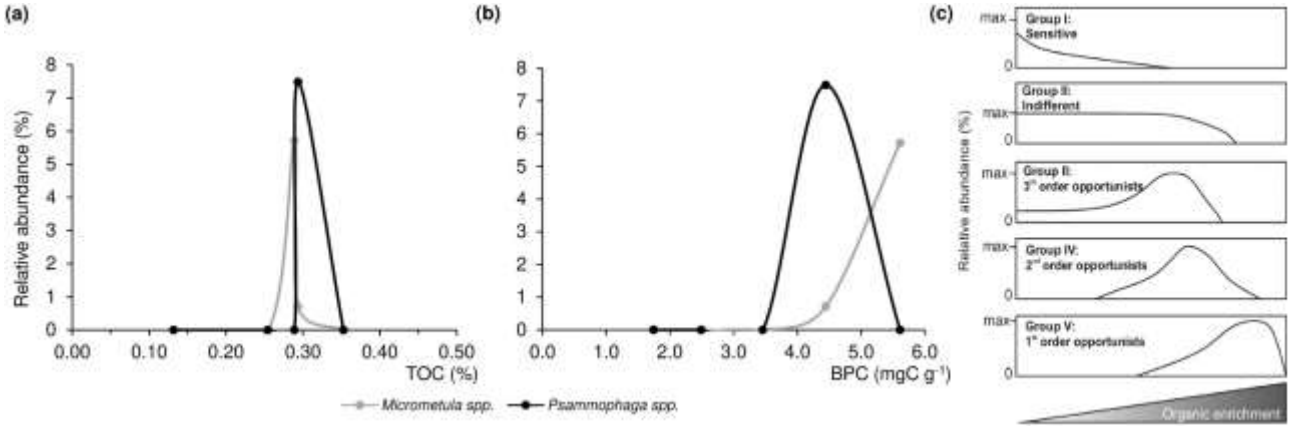


Fig. 7. *Curves indicating the maximum relative frequencies of the two genera Micrometula and Psammophaga found as a function of (a) TOC % and (b) BPC concentrations. (c) The cumulative relative abundance of all species belonging to each of the 5 ecological groups along an organic enrichment gradient (figure modified from Jorissen et al., 2018 and Alve et al., 2016). The group Micrometula spp. includes M. hyalostriata and Micrometula sp. and the group Psammophaga spp. includes P. cf cristallifera, P. cristallifera and P. cristallifera "magnetic".*

3.3.4 Possible assignments of soft-shelled foraminifera

Fig. 7 shows the trends of the two most abundant genera of soft- shelled foraminifera recorded in our samples, considering the >63 µm fraction in relation to the organic enrichment (either BPC content or TOC %). The trend based on the BPC enrichment suggests that *Psammophaga* may belong to the "Second-order opportunists" (group IV) and *Micrometula* to the "First-order opportunists" (group V). On the other hand, the relationship with TOC enrichment suggests the inclusion of both genera in group IV. Although, based on the better correlation between the Foram-AMBI and the BPC (Fig. 6b) we suggest to assign the two genera following the BPC enrichment and we decided to consider both genera as stress-tolerant taxa for the FSI. However, these two genera are relatively abundant but not dominant in the assemblage (relative abundances <8%) and the organic enrichment of our dataset does not show a gradient (i.e., all TOC values are <0.5%). This suggests that we need more data to make the correct assignment of both genera, albeit promising. Nonetheless, these genera are abundant in coastal areas and easy to identify, so their inclusion in the index would help to evaluate the EcoQS.

3.3.5 Assessment of indices by including soft-shelled foraminifera

The inclusion of the two genera of soft-shelled foraminifera (*Micrometula* and *Psammophaga*) determines changes in the scores of the Foram-AMBI and FSI only at the two shallowest stations (35 and 33) where these species are present. At station 35, the Foram-AMBI score increases from 2.62 (Table 4) up to 2.76 (Table 6) for the coarser fraction, and from 3.20 (Table 4) up to 3.38 (Table 6) in the >63 µm fraction. For this last fraction, this determines a change in the EcoQS of the station 35, passing from good to moderate and consequently the switch from slightly to meanly polluted classification. Similar behaviour in the Foram-AMBI score can be observed for the station 33 when considering the >63 µm fraction: the value passes from 2.93 (Table 4) to 3.16 (Table 6) although in this case the quality range and the pollution classification does not change. The FSI value calculated for the station 35 decreases from 2.04 (Table 5) to 1.96 (Table 6) considering the coarser size fraction and from 2.93 (Table 5) to 2.66 (Table 6) for the >63 µm fraction, evidencing a slight decrease in the environmental quality but not changing the EcoQS (moderate). Again, the same is observed for station 33 considering the >63 µm, passing from 1.28 (Table 5) to 1.26 (Table 6).

4. Discussion

4.1 Environmental drivers of foraminiferal distribution

From the inner to the outer part of the Gulf of Manfredonia, different environmental conditions characterise the benthic systems investigated in the present study. In particular, the two shallower stations (station 35 and 33) are characterised by high concentrations of BPC (i.e., >5 mgC^{-1}), high PRT/CHO ratio (i.e., the estimate of organic material aging; Fabiano et al., 1995), extremely negative Eh value (i.e., low oxygen available; Søndergaard, 2009) and silty clay sediment as shown also in the CCA analyses (Fig. 5). Usually, negative redox potential occurs at the sediment-water interface because of the consumption of oxygen and other electron acceptors when organic material undergoes decomposition and the supply of oxygen from the water column is limited.

Our data suggest that the inner part of the Gulf of Manfredonia experienced an accumulation of biopolymeric carbon which could be, in turn, an additional co-factor potentially responsible for hypoxic or anoxic events. In fact, the organic matter mineralisation rate is proportional to oxygen consumption. Instead, the accumulation of organic carbon depends on its reactivity with the available oxygen (Dauwe et al., 2001). The fine grain size of our sediment samples, with an affinity for organic matter (Kennedy et al., 2002), may further reduce the oxygen penetration at these stations. Oxygenation and trophic availability are the two major factors influencing foraminiferal distribution (e.g., Murray, 2006), those, in turn, is also related to sediment grain size (Celia Magno et al., 2012). The potential stressful environmental conditions at both stations 35 and 33 (i.e., low oxygen and high BPC) may explain the low benthic foraminiferal abundances and diversity encountered at these stations. Here, a dominant opportunistic species is *Eggerelloides scaber*, a species generally restricted to shallow water (<30 m) and nutrient-rich systems (Donnici and Serandrei Barbero, 2002; Mendes et al., 2004; Murray, 2006; Martins et al., 2015). This species can penetrate deeper into the sediment and is able to exploit sub-surface food resources (e.g., Cesbron et al., 2016). Another species occurring at these stations with lower relative abundances is *Ammonia parkinsoniana*. This species, typical of shallow environments was previously reported as sensitive to heavy metal and organic matter (Damak et al., 2019) and usually

restricted to clean to modestly polluted environments (Frontalini and Coccioni, 2011). *Psammophaga* spp. and *Leptoalysis scottii* characterise the finer (63–150 µm) size fraction at station 35. Sabbatini et al. (2012) previously recognised that both species show an opportunistic behaviour in response to organic matter inputs of high nutrition quality and our analysis supports this finding.

Farther from the coast (stations 28, 26 and 25), benthic foraminiferal abundance and diversity (H' index) increase, whereas the BPC in the sediment decreases, as well as the PRT/CHO ratio as stated previously. This, combined with Eh values higher than in the previous stations, suggests a relatively higher availability of oxygen at the surface sediment but it contrasts with the finer grain size (clay) observed at stations 28 and 26. The high foraminiferal abundance observed in the first centimetre of sediment might also reflect the possible reduction of other stressful environmental conditions (i.e., sediment resuspension due to the increased water depth and slower sedimentation). In this regard, the coarser size assemblages (>150 µm) of these stations are characterised by the agglutinated species *Textularia agglutinans*, previously observed in nutrient-poor area, less influenced by rivers inputs (e.g., Donnici and Serandrei Barbero, 2002). Another dominant species in these stations is the calcareous *Uvigerina mediterranea.* This species has been classified as an "indifferent species" to organic enrichment in the Foram-AMBI list (Jorissen et al., 2018) and it is a species usually found at deeper water depth (Murray, 2006). Therefore, the presence of *U. mediterranea* in the outer part of the Gulf is probably more related to the water depth instead of organic matter decrease or maybe both.

4.2 Foram-AMBI sensitivity

This study is one of the first attempts to apply the recently developed Foram-AMBI index (Jorissen et al., 2018) adapted to the Mediterranean faunas to evaluate the Ecological Quality Status (EcoQS) of coastal marine environments. This index is based on species sensitivity or tolerance to environmentally stressful conditions, primarily determined by organic enrichment. All the Foram-AMBI values obtained, fall within the interval 1.73–3.38 (Tables 3, 6) indicative of "slightly polluted" or "meanly polluted" environment (Borja et al., 2003) and corresponding to good or moderate EcoQS, respectively. The scores of the index either considering the different size fractions or including soft-shelled foraminifera do not change. The only shift from good to moderate EcoQS is observed for station 35 when soft-shelled foraminifera are included. The limited variation of TOC content along the transect may explain the relatively small range of index scores. The correlation found in this study between TOC content and the index is consistent with the results obtained by Alve et al. (2016), further confirming the validity of the species assignments based on organic enrichment. However, a stronger relationship was found between the index value and BPC concentration. This observation, and the fact that the BPC is considered more representative of the benthic trophic status than the TOC (Pusceddu et al., 2009), suggests that this variable better explains the benthic foraminiferal distribution. The benthic trophic status can be evaluated in terms of TOC supply rate to the sea bottom (as $gC\ m^{-2}\ yr^{-1}$; Nixon, 1995). However, this is difficult to assess since the magnitude of the organic carbon fluxes is not always directly linked to the primary production in the water column, and the assessment of all of the possible inputs of organic carbon is difficult to achieve on large spatial and temporal scales (Lee et al., 1988). BPC is significantly related to TOC. However, while the biopolymeric fraction undergoes rapid changes in quantity and composition during early diagenesis, TOC generally exhibits a more conservative nature (Fabiano et al., 1995). This fact suggests that changes in the BPC quantity might respond to changes and/or differences in the systems' productivity more promptly than TOC. TOC content was selected as a proxy for the stress level on benthic communities because it is one of the most used environmental variables in foraminiferal studies (Alve et al., 2016). Nevertheless, our data suggest that the foraminiferal species assignment into the ecological groups can be improved using the BPC as a more sensitive proxy for benthic trophic status in further studies (Pusceddu et al., 2009).

The major issue in applying the Foram-AMBI is the high number of Not Assigned specimens (NA). Indeed, Jorissen et al. (2018) assigned only 199 common Mediterranean benthic foraminiferal taxa to the five ecological categories considered. Our analysis highlights that 13 to 44% of the total assemblage is not assigned to a definite ecological category. We observed high percentages of NA in most of the stations: the values exceed 20% in three stations for the >150 µm size fraction, and in four stations when the total fraction >63 µm is considered. In the present work, the majority of the Foram-AMBI values should be evaluated with care as recommended by Borja and Muxika (2005). Therefore, the need to assign more species to their respective ecological groups to reduce the NA percentage is mandatory. Furthermore, the station showing the lowest number of NA species is that with the highest density, and this is mainly due to the contribution of the finer size fraction. This highlights the relevant contribution of the 63–150

µm fraction in both ecological and biomonitoring studies, even if the analysis of the finer fraction is often overlooked because it is time- consuming (Schonfeld et al., 2012¨). As reported in this survey, and by previous studies (e.g., Diz, 2004; Nardelli et al., 2018), the finest fraction (63–150 µm) includes the highest proportion of living foraminifera. Some ecologically significant species may exclusively occur in the 63–150 µm size fraction and, consequently, studies based only on the coarser size fraction may lack important information (Lo Giudice Cappelli and Austin, 2019). Moreover, the 63–150 µm fauna often consists of juveniles and small opportunistic taxa that quickly respond to eutrophication (e.g., Mojtahid et al., 2006).

Consequently, the opportunistic behaviour or sensitivity of small- size species to increased organic matter accumulation can only be observed considering this fraction. Once again, analyses conducted only on the coarser fraction may cause under-representation or even absence of indicative species (Duchemin et al., 2007). The finer fraction better represents soft-shelled taxa, but these taxa are frequently excluded from biomonitoring programs (Schonfeld et al., 2012¨) and the evaluation of EcoQS using Foram-AMBI and FSI indices. We suggest a reassessment considering that some soft-shelled opportunistic species (e.g., *Psammophaga* spp.; Sabbatini et al., 2012) can provide a precise evaluation of the environmental quality concerning the organic enrichment.

Although we encountered some critical issues in the Foram-AMBI application, especially the high NA percentage (from 13 to 44%) and the use of only the coarser size fraction, our results suggest the sensitivity of this index to represent the organic matter distribution. In particular, referring to the observed correlation between the reduction of sediment organic matter values together with the slightly decreasing trend of Foram-AMBI scores along the studied transect (Fig. 3 and Table 4). However, in the present study, it seems that the Foram-AMBI score does not fully reflect the potential environmental stress caused by the organic enrichment; in fact, our stations result all in a good EcoQS beside the high organic matter values of biopolymeric carbon recorded in the transect. In marine sediment, our BPC values (4–6 mgC g^{-1}) are associated at highly productive systems (such as estuaries, ponds, and fish farm sediments) in coastal eutrophic environments (Pusceddu et al., 2009). El Kateb et al. (2020) already highlighted that the Foram-AMBI just reflects the organic matter sedimentary distribution (considering the TOC), further confirming our findings and they underlined that this index underestimates the ecological conditions along the Tunisian coast affected by intense anthropogenic pollution. Besides, they confirm also that the application of the Foram-AMBI is presently not appropriate to assess the EcoQS since a large percentage of the present species are not assigned to ecological groups. Finally, our results confirm also that the Foram-AMBI does not effectively reflect EcoQS as the AMBI of Borja et al. (2000) does for macrofauna. Moreover, Bouchet et al. (2018) compared EcoQS obtained with benthic foraminifera to previous studies that assessed EcoQS in the same areas using indices based on benthic macrofauna (Borja et al., 2000). By comparing EcoQS assessment obtained using the foraminiferal method with those calculated with macrofaunal methods, they demonstrated that benthic foraminifera might be more appropriate than benthic macrofauna to evaluate the health of Italian transition waters accurately. So, foraminifera are candidates, better than macrofauna, to be very promising bioindicators but there is not a clear discrepancy between EcoQS limits defined by macrofauna and foraminifera.

Table 3 *Sediment heavy metal concentrations (expressed in mg kg^{-1}) for each station.*

Stations	*Heavy metals concentrations (mg kg^{-1})*				
	35	33	28	26	25
As	14	16	24	23	22
Cr	102	109	112	126	135
Hg	0.05	0.07	0.08	0.05	0.03
Ni	49	59	65	79	92
Pb	21	23	26	27	27

Table 4 *From left to right: the five ecological quality status (EcoQS) classes, the correspondent Foram-AMBI intervals and the pollution classification following Borja et al. (2003). The percentages of not assigned specimens (NA), Foram-AMBI values, Shannon-Wiener index (H′) calculated excluding soft-shelled foraminifera for the larger size fraction (>150 µm) and for the small plus large size fraction (>63 µm). Dot colour corresponds to the EcoQS code.*

EcoQS	Foram-AMBI score	Pollution classification	Stations	NA (%)	> 150 µm Foram-AMBI	H'	NA (%)	> 63 µm Foram-AMBI	H'
High	x ≤ 1.2	Unpolluted	**35**	17.6	2.62	2.2	43.6	3.20	2.9
Good	1.2 < x ≤ 3.3	Slightly polluted	**33 28**	36.4	3.00	2.3	20.4	2.93	3.2
	3.3 < x ≤ 4.3	Meanly polluted	**26 25**	13.5	2.54	2.9	20.7	2.77	3.1
Moderate	4.3 < x ≤ 5.5	Heavily polluted		21.3	1.73	3.1	12.8	2.71	3.1
	5.5 < x ≤ 6.0	Extremely polluted		44.3	1.83	3.6	33.2	2.46	3.5
Poor									
Bad									

Table 5 *The five ecological quality status (EcoQS) classes, the correspondent FSI intervals and the pollution classification following Dimiza et al. (2016). The percentages of not assigned individuals (NA), FSI values, for the larger size fraction (>150 µm) and for the small plus large size fraction (>63 µm). Dot colour corresponds to the EcoQS code.*

EcoQS	FSI score	Pollution classification	Stations	> 150 µm		> 63 µm	
				NA (%)	FSI	NA (%)	FSI
High	9.0 ≤ x ≤ 10.0	Normal/Pristine	**35**	17.5	2.04	40.7	2.93
Good	5.5 ≤ x < 9.0	Slightly polluted	**33 28**	45.5	4.00	31.8	1.28
	2.0 ≤ x < 5.5	Moderately polluted	**26**	51.0	1.58	52.7	1.42
Moderate	1.0 ≤ x < 2.0	Heavily polluted		45.8	4.99	27.5	3.61
Poor				44.3	6.19	35.3	3.81
Bad	x < 1.0	Azoic	**25**				

4.3 Foram stress index (FSI) sensitivity

The biotic index called Foram Stress Index (FSI) is based on the assignment of foraminiferal species to two ecological groups based on their tolerance or sensitivity to organic enrichment (Dimiza et al., 2016). The values we obtained from the application of the FSI index falls between 1.26 and 6.19 (Tables 5, 6). The EcoQS obtained using the coarser size fraction of the assemblage, results good at station 25, moderate at station 35, 33 and 26 and poor at station 28 highlighting a variable score for the FSI along the transect. A different result is obtained when we consider the total assemblage (>63 µm): the EcoQS results moderate at station 35, 26 and 25, while it becomes poor at stations 33 and 28 in the inner part of the Gulf of Manfredonia. The inclusion in the FSI index of the 63–150 µm assemblage, lower all the scores (except for station 35) and the consequent classification in a worse EcoQS class at station 33. However, this apparent impoverishment of the environmental quality obtained for the >63 µm size fraction should be evaluated with care. In fact, the abundance of the species considered to calculate the FSI index at each station is lower than 53% of the total assemblage both considering the total >63 µm or only the coarser size fraction. Nevertheless, the scores obtained depend on the fact that we calculated the index using only the species or genera included by Dimiza et al. (2016) (with the addition of *E. scaber* following El Kateb et al., 2020) whose assignments to the sensitive or stress-tolerant group are based on the literature. This fact determines the low relative abundances of the assemblage used to calculate the FSI index. Furthermore, when the two soft-shelled foraminifera genera are included as a stress-tolerant group in the FSI index, we observe a slight decrease in the index score for station 35 and 33. However, the inclusion of these two taxa does not change the EcoQS of these two stations. As for the Foram-AMBI, the FSI index reflects the organic enrichment: a negative correlation is observed between the FSI scores and the TOC content (Fig. 6d). The correlation is weaker between the FSI and the BPC (Fig. 6e). Moreover, the obtained FSI scores show a correlation with the H′ index only when

the coarser fraction is used. Summarising the findings, if we consider the percentage of species assignments, it is evident that also in this case there is a methodological limitation due to the species included in the list of Dimiza et al. (2016).

Stations	Foram-AMBI		FSI	
	> 150 µm	> 63 µm	> 150 µm	> 63 µm
35	**2.76**	**3.38**	**1.96**	**2.66**
33	3.00	**3.16**	4.00	**1.26**
28	2.54	2.77	1.58	1.42
26	1.73	2.71	4.99	3.61
25	1.83	2.46	6.19	3.81

Table 6 *Comparison between Foram-AMBI and FSI scores considering soft-shelled foraminifera for both >150 µm and >63 µm size fractions. Values affected by the inclusion of soft-shelled foraminifera in the indices are marked in bold. Dot colours correspond to the EcoQS code.*

4.4 Indices comparison and heavy metals concentrations

The Foram-AMBI and the FSI indices are based on two different species classification in ecological groups and two different formula, but both species assignments are based on their sensitivity to organic enrichment (Alve et al., 2016; Dimiza et al., 2016; Jorissen et al., 2018). Thus, from the application of these two indices, similar EcoQS are expected. On the contrary, we observe an impoverishment of the environmental quality when we apply the FSI index. In this study, we used two different variables to assess organic enrichment: TOC and BPC concentrations. As shown in Fig. 6, both variables show a correlation with the Foram-AMBI and the FSI scores. This correlation is stronger between the Foram-AMBI and the BPC and between the FSI and the TOC content. The difference between the two indices may depend on the different species assignments, the percentage of the assemblage considered in the calculation or the different formula used. As mentioned earlier, the major issue in applying both indices is the high percentages of foraminifera not included in the evaluation of the EcoQS. Our results suggest that both the Foram-AMBI and the FSI are good tools to evaluate the EcoQS in the Mediterranean Sea because they seem to reflect the organic enrichment. However, there is the need to extend the list of the species assigned to both indices and it may be necessary to adapt the coefficients in the Foram-AMBI formula as previously suggested by El Kateb et al. (2020).

The heavy metal concentration slightly increases from the coast to the open sea, but it seems to not influence the foraminiferal distribution along the transect. Foraminiferal responses to heavy metal pollution are still unclear. Experimental studies have shown ultrastructural changes and intracellular modification in foraminifera exposed to heavy metals (e.g., Frontalini et al., 2016, 2018a), while others have shown effects at the ecological level (e.g., Frontalini et al., 2018b). Miliolids, for instance, have shown contradictory responses to heavy metal pollution (Nardelli et al., 2016 and reference therein). Frontalini and Coccioni (2008) underlined a possible control of heavy metals on benthic foraminiferal assemblages and test malformation development. Our study did not observe test malformations and foraminiferal diversity seems to increase in the outer part of the transect even if heavy metals concentrations progressively increase. These observations highlight that a thorough environmental quality evaluation needs to be assessed using biological elements supported by abiotic variables. Furthermore, the use of multiple bioindicators at different trophic levels (e.g., foraminifera and macrofauna) can give a complete evaluation of the EcoQS.

5. Conclusions

The application of two foraminifera-based indices, the Foram-AMBI (Jorissen et al., 2018) and the FSI (Dimiza et al., 2016) to evaluate the EcoQS in the Gulf of Manfredonia (Southern Adriatic Sea, Italy), led to different outcomes. The study area results in good EcoQS when the Foram-AMBI is applied, while a general impoverishment of the EcoQS (moderate or poor) is obtained from the application of the FSI. Both indices correlate well with the organic matter distribution but the percentages of Not Assigned specimens is still too high to allow a correct interpretation of the

EcoQS. Thus, an improvement of the species assignments for both indices is critical to guarantee an effective evaluation of the EcoQS in biomonitoring surveys. Additionally, the observed concentrations of heavy metals seem to not affect the foraminiferal assemblages, especially in the most external stations. Consequently, for a complete overview of the area's environmental status, we suggest the application of biotic indices together with the evaluation of environmental parameters, including organic matter composition (i.e. BPC) and heavy metals.

Credit authorship contribution statement

***Eleonora Fossile**: Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing - Original Draft. **Anna Sabbatini**: Conceptualization, Methodology, Validation, Investigation, Resources, Writing - Review & Editing, Supervision. **Federico Spagnoli**: reference person for geochemistry and sedimentology. Methodoloy, Investigation, Resource, Writing - Review & Editing. **Francesca Caridi**: Methodology, Interpretation Analysis. **Antonio Dell'Anno**: Methodology, Writing- Review & Editing. **Rocco De Marco**: Methodology. **Enrico Dinelli**: Methodology. **Elisa Droghini**: Methodology. **Mario Tramontana**: Methodology. **Alessandra Negri**: Conceptualization, Writing - Review & Editing, Supervision.*

Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at doi: https:// doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111933.

References

Alve, E., Lepland, A., Magnusson, J., Backer-Owe, K., 2009. Monitoring strategies for re- establishment of ecological reference conditions: possibilities and limitations. Mar. Pollut. Bull. 59, 297–310. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.08.011.

Alve, E., Korsun, S., Schonfeld, J., Dijkstra, N., Golikova, E., Hess, S., Husum, K., ¨ Panieri, G., 2016. Foram-AMBI: a sensitivity index based on benthic foraminiferal faunas from North-East Atlantic and Arctic fjords, continental shelves and slopes. Mar. Micropaleontol. 122, 1–12. https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2015.11.001.

Alve, E., Hess, S., Bouchet, V.M.P., Dolven, J.K., Rygg, B., 2019. Intercalibration of benthic foraminiferal and macrofaunal biotic indices: an example from the Norwegian Skagerrak coast (NE North Sea). Ecol. Indic. 96, 107–115. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2018.08.037.

Armynot du Chatelet, ˆ E., Debenay, J.P., 2010. The anthropogenic impact on the western ´ French coasts as revealed by foraminifera: a review. Rev. Micropaleontol. 53, 129–137. https://doi.org/10.1016/j.revmic.2009.11.002.

Barras, C., Jorissen, F.J., 2011. Etude des faunes de foramini´f`eres benthiques de la coteˆ m´editerran´eenne française : mise en place d'un nouvel indice biotique dans le cadre de 41 Directive Cadre Eau - Campagne DCE 2009. In: Laboratoire des Bio-Indicateurs Actuels et Fossiles (BIAF) Universit´e d'Angers, Angers, France.

Barras, C., Jorissen, F.J., Labrune, C., Andral, B., Boissery, P., 2014. Live benthic foraminiferal faunas from the French Mediterranean coast: towards a new biotic index of environmental quality. Ecol. Indic. 36, 719–743. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2013.09.028.

Borja, A., Muxika, I., 2005. Guidelines for the use of AMBI (AZTI's marine biotic index) in the assessment of the benthic ecological quality. Mar. Pollut. Bull. 50, 787–789. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.04.040.

Borja, A., Franco, J., P´erez, V., 2000. A marine biotic index to establish the ecological quality of soft-bottom benthos within European estuarine and coastal environments. Mar. Pollut. Bull. 40, 1100–1114. https://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00061- 8.

Borja, A., Muxika, I., Franco, J., 2003. The application of a marine biotic index to different impact sources affecting soft-bottom benthic communities along European coasts. Mar. Pollut. Bull. 46, 835–845. https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03) 00090-0.

Bouchet, V.M.P., Alve, E., Rygg, B., Telford, R.J., 2012. Benthic foraminifera provide a promising tool for ecological quality assessment of marine waters. Ecol. Indic. 23, 66–75. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2012.03.011.

Bouchet, V.M.P., Goberville, E., Frontalini, F., 2018. Benthic foraminifera to assess ecological quality statuses in Italian transitional waters. Ecol. Indic. 84, 130–139. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2017.07.055.

Cattaneo, A., Correggiari, A., Langone, L., Trincardi, F., 2003. The late-Holocene Gargano subaqueous delta, Adriatic shelf: sediment pathways and supply fluctuations. Mar. Geol. 193, 61–91. https://doi.org/10.1016/S0025-3227(02) 00614-X.

Celia Magno, M., Bergamin, L., Finoia, M.G., Pierfranceschi, G., Venti, F., Romano, E., 2012. Correlation between textural characteristics of marine sediments and benthic foraminifera in highly anthropogenically-altered coastal areas. Mar. Geol. 315–318, 143–161. https://doi.org/10.1016/j.margeo.2012.04.002.

Cesbron, F., Geslin, E., Jorissen, F.J., Delgard, M.L., Charrieau, L., Deflandre, B., J´ez´equel, D., Anschutz, P., Metzger, E., 2016. Vertical distribution and respiration rates of benthic foraminifera: contribution to aerobic remineralisation in intertidal mudflats covered by Zostera noltei meadows. Estuar. Coast. Shelf Sci. 179, 23–38. https://doi.org/10.1016/j.ecss.2015.12.005.

Christophoridis, C., Bourliva, A., Evgenakis, E., Papadopoulou, L., Fytianos, K., 2019. Effects of anthropogenic activities on the levels of heavy metals in marine surface sediments of the Thessaloniki Bay, northern Greece: spatial distribution, sources and contamination assessment. Microchem. J. 149, 104001. https://doi.org/10.1016/j. microc.2019.104001.

Cushman, J.A., 1950. Foraminifera. Their Classification and Economic Use. Harvard University Press, Cambridge, MA (605 pp).

Damak, M., Frontalini, F., Elleuch, B., Kallel, M., 2019. Benthic foraminiferal assemblages as pollution proxies along the coastal fringe of the Monastir Bay (Tunisia). J. African Earth Sci. 150, 379–388. https://doi.org/10.1016/j. jafrearsci.2018.11.013.

Danovaro, R., 2009. Methods for the Study of Deep-Sea Sediments, Their Functioning and Biodiversity. CRC Press, Boca Raton.

Danovaro, R., Gambi, C., Mirto, S., Sandulli, R., Ceccherelli, V.U., 2003. Meiofauna. In: Manuale di Metodologie di campionamento e studio del benthos marino mediterraneo. Eds. Gambi M.C., Dappiano M. Biol. Mar. Mediterr. 10, 61–108.

Dauwe, B., Middelburg, J.J., Herman, P.M.J., 2001. Effect of oxygen on the degradability of organic matter in subtidal and intertidal sediments of the North Sea area. Mar. Ecol. Prog. Ser. 215, 13–22. https://doi.org/10.3354/meps215013.

De Jonge, V.N., 1980. Fluctuations in the organic carbon to chlorophyll a ratios for estuarine benthic diatom populations. Mar. Ecol. Prog. Ser. 2, 345–353. https://doi. org/10.3354/meps002345.

Dimiza, M.D., Triantaphyllou, M.V., Koukousioura, O., Hallock, P., Simboura, N., Karageorgis, A.P., Papathanasiou, E., 2016. The Foram Stress Index: a new tool for environmental assessment of soft-bottom environments using benthic foraminifera. A case study from the Saronikos Gulf, Greece, Eastern Mediterranean. Ecol. Indic. 60, 611–621. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.07.030.

Diz, P., 2004. Distribution of benthic foraminifera in coarse sediments, Ria De Vigo, Nw Iberian margin. J. Foraminifer. Res. 34, 258–275. https://doi.org/10.2113/ 34.4.258.

Dolven, J.K., Alve, E., Rygg, B., Magnusson, J., 2013. Defining past ecological status and in situ reference conditions using benthic foraminifera: a case study from the Oslofjord, Norway. Ecol. Indic. 29 (2013), 219–233. https://doi.org/10.1016/j. ecolind.2012.12.031.

Donnici, S., Serandrei Barbero, R., 2002. The benthic foraminiferal communities of the northern Adriatic continental shelf. Mar. Micropaleontol. 44, 93–123. https://doi. org/10.1016/S0377-8398(01)00043-3.

Droghini, E., Annibaldi, A., Prezioso, E., Tramontana, M., Frapiccini, E., De Marco, R., Illuminati, S., Truzzi, C., Spagnoli, F., 2019. Mercury content in central and southern Adriatic Sea sediments in relation to seafloor geochemistry and sedimentology. Molecules 24, 1–16. https://doi.org/10.3390/molecules24244467.

Duchemin, G., Fontanier, C., Jorissen, F.J., Barras, C., Griveaud, C., 2007. Living small- sized (63–150 µm) foraminifera from mid-shelf to mid-slope environments in the Bay of Biscay. J. Foraminifer. Res. 37 (1), 12–32. https://doi.org/10.2113/gsjfr.37.1.12.

El Kateb, A., Stalder, C., Martínez-Colon, M., Mateu-Vicens, G., Francescangeli, F., Coletti, G., Stainbank, S., Spezzaferri, S., 2020. Foraminiferal-based biotic indices to assess the ecological quality status of the Gulf of Gabes (Tunisia): present limitations and future perspectives. Ecol. Indic. 111, 105962. https://doi.org/10.1016/j. ecolind.2019.105962.

Fabiano, M., Danovaro, R., Fraschetti, S., 1995. A three-year time series of elemental and biochemical composition of organic matter in subtidal sandy sediments of the Ligurian Sea (northwestern Mediterranean). Cont. Shelf Res. 15, 1453–1469. https://doi.org/10.1016/0278-4343(94)00088-5.

Focardi, S., Specchiulli, A., Spagnoli, F., Fiesoletti, F., Rossi, C., 2009. A combinated approach to investigate the biochemistry and hydrography of a shallow bay in the South Adriatic Sea: The Gulf of Manfredonia (Italy). Environmental Monitoring and Assessment 153, 209–220. https://doi.org/10.1007/s10661-008-0350-2.

Franzini, M., Leoni, L., Saitta, M., 1972. A simple method to evaluate the matrix effects in X-ray fluorescence analysis. X-Ray Spectrom. 1, 151–154. https://doi.org/10.1002/ xrs.1300010406.

Franzini, M., Leoni, L., Saitta, M., 1975. Revisione di una metodologia analitica per fluorescenza-X, basata sulla correzione completa degli effetti di matrice. Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol. 31 (365–378), 1975.

Frontalini, F., Coccioni, R., 2008. Benthic foraminifera for heavy metal pollution monitoring: a case study from the Central Adriatic Sea coast of Italy. Estuar. Coast. Shelf Sci. 76, 404–417. https://doi.org/10.1016/j.ecss.2007.07.024.

Frontalini, F., Coccioni, R., 2011. Benthic foraminifera as bioindicators of pollution: a review of Italian research over the last three decades. Rev. Micropaleontol. 54, 115–127. https://doi.org/10.1016/j.revmic.2011.03.001.

Frontalini, F., Curzi, D., Cesarini, E., Canonico, B., Giordano, F.M., De Matteis, R., Bernhard, J.M., Pieretti, N., Gu, B., Eskelsen, J.R., Jubb, A.M., Zhao, L., Pierce, E.M., Gobbi, P., Papa, S., Coccioni, R., 2016. Mercury-pollution induction of intracellular lipid accumulation and lysosomal compartment amplification in the benthicoraminifer ammonia parkinsoniana. PLoS ONE 11. https://doi.org/10.1371/ journal.pone.0162401.

Frontalini, F., Nardelli, M.P., Curzi, D., Sabbatini, A., Negri, A., Losada, M.T., Gobbi, P., Coccioni, R., Bernhard, J.M., 2018a. Benthic foraminiferal ultrastructural alteration induced by heavy metals. Mar. Micropaleontol. 138, 83–89. https://doi.org/ 10.1016/j.marmicro.2017.10.009.

Frontalini, F., Semprucci, F., Bella, D., Caruso, A., Cosentino, C., Maccotta, A., Coccioni, R., 2018b. The response of cultured Meiofaunal and benthic Foraminiferal communities to Lead exposure : results from Mesocosm experiments. Environ. Toxicol. Chemestry 37, 2439–2447. https://doi.org/10.1002/etc.4207.

Hammer, Ø., Harper, D., Ryan, P.D., 2001. PAST: palaeontologi- cal statistics software package for education and data analysis. Palaeontol. Electron. 4, 1–9.

Hylland, K., Robinson, C.D., Burgeot, T., Martínez-Gomez, C., Lang, T., Svavarsson, J., ´ Thain, J.E., Vethaak, A.D., Gubbins, M.J., 2017. Integrated chemical and biological assessment of contaminant impacts in selected European coastal and offshore marine areas. Mar. Environ. Res. 124, 130–138. https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.05.014.

Jorissen, F., Nardelli, M.P., Almogi-Labin, A., Barras, C., Bergamin, L., Bicchi, E., El Kateb, A., Ferraro, L., McGann, M., Morigi, C., Romano, E., Sabbatini, A., Schweizer, M., Spezzaferri, S., 2018. Developing Foram-AMBI for biomonitoring in the Mediterranean: species assignments to ecological categories. Mar. Micropaleontol. 140, 33–45. https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2017.12.006.

Karydis, M., Kitsiou, D., 2012. Eutrophication and environmental policy in the Mediterranean Sea: a review. Environ. Monit. Assess. 184, 4931–4984. https://doi. org/10.1007/s10661-011-2313-2.

Kennedy, M.J., Pevear, D.R., Hill, J.R., 2002. Mineral surface control of organic carbon in black shale. Science 295, 657–660. https://doi.org/10.1126/science.1066611.

Khan, M., Mohammad, F., 2014. Eutrophication: challenges and solutions. In: Ansari, A., Gill, S. (Eds.), Eutrophication: Causes, Consequences and Control. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7814-6_1.

Lee, C., Wakeham, S.G., Hedges, J., 1988. The measurement of oceanic particle flux - are "swimmers" a problem? Oceanography 1 (2), 34–36. https://doi.org/10.5670/ oceanog.1988.06.

Leoni, L., Saitta, M., 1976. X-ray fluorescence analysis of 29 trace elements in rock and mineral standard. Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol. 32, 497–510.

Leoni, L., Menichini, M., Saitta, M., 1982. Determination of S, Cl and F in silicate rocks by X-ray fluorescence analyses. X-Ray Spectrom. 11, 156–158. https://doi.org/ 10.1002/xrs.1300110404.

Lo Giudice Cappelli, E., Austin, W.E.N., 2019. Size matters: analyses of benthic foraminiferal assemblages across differing size fractions. Front. Mar. Sci. 6 (December), 1–8. https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00752.

Loeblich, A.R., Tappan, H., 1987. Foraminiferal geNera and Their Classification, 2. Van Nostrand Reinhold Co., New York (970 pp. (v. 1) + 847 pls (v. 2)).

Lorenzen, C.J., Jeffrey, S.W., 1980. Determination of chlorophyll in seawater. UNESCO Tech. Pap. Mar. Sci. 35, 1–20.

Martins, M.V.A., Silva, F., Laut, L.L.M., Frontalini, F., Clemente, I.M.M.M., Miranda, P., Figueira, R., Sousa, S.H.M., Dias, J.M.A., 2015. Response of benthic foraminifera to organic matter quantity and quality and bioavailable concentrations of metals in Aveiro Lagoon (Portugal). PLoS One 10, 1–23. https://doi.org/10.1371/journal. pone.0118077.

Mendes, I., Gonzalez, R., Dias, J.M.A., Lobo, F., Martins, V., 2004. Factors influencing recent benthic foraminifera distribution on the Guadiana shelf (Southwestern Iberia). Mar. Micropaleontol. 51, 171–192. https://doi.org/10.1016/j. marmicro.2003.11.001.

Mojtahid, M., Jorissen, F., Durrieu, J., Galgani, F., Howa, H., Redois, F., Camps, R., 2006. Benthic foraminifera as bio-indicators of drill cutting disposal in tropical East Atlantic outer shelf environments. Mar. Micropaleontol. 61, 58–75. https://doi.org/ 10.1016/j.marmicro.2006.05.004.

Murray, J.W., 2006. Ecology and Application of Benthic Foraminifera. Cambridge University Press, Cambridge, New York. https://doi.org/10.1017/ CBO9780511535529.

Musco, M., Cuttitta, A., Bicchi, E., Quinci, E.M., Sprovieri, M., Tranchida, G., Giaramita, L., Traina, A., Salvagio Manta, D., Gherardi, S., Mercurio, P., Siragusa, A., Mazzola, S., 2017. Benthic foraminifera as bio-indicators of anthropogenic impacts in coastal environments: Acqua dei Corsari area case study (Palermo, Italy). Mar. Pollut. Bull. 117, 75–87. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.032.

Nardelli, M.P., Malferrari, D., Ferretti, A., Bartolini, A., Sabbatini, A., Negri, A., 2016. Zinc incorporation in the miliolid foraminifer Pseudotriloculina rotunda under laboratory conditions. Mar. Micropaleontol. 126, 42–49. https://doi.org/10.1016/j. marmicro.2016.06.001.

Nardelli, M.P., Sabbatini, A., Bonnot, E., Mea, M., Pusceddu, A., Danovaro, R., Durrieu de Madron, X., Negri, A., Bicchi, E., 2018. Benthic foraminiferal assemblages in the Cap de Creus canyon and adjacent open slope: Potential influence of dense shelf water cascading and open-ocean convection. Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap. 136, 31–43. https://doi.org/10.1016/j.dsr.2018.04.010.

Nixon, S.W., 1995. Coastal marine eutrophication: a definition, social causes, and future concerns. Ophelia 41, 199–219.

Plante-Cuny, M.R., 1974. Evaluation par spectrophotometrie des teneurs en chlorophylle´ "a" fonctionnelle et en ph´eopigments des substrats meubles marins, Doc. Sci. la Mission l'O.R.S.T.O.M. a Nosy-` B´e, 45, p. 76.

Powley, H.R., Dürr, H.H., Lima, A.T., Krom, M.D., Van Cappellen, P., 2016. Direct discharges of domestic wastewater are a major source of phosphorus and nitrogen to the Mediterranean Sea. Environ. Sci. Technol. 50 (16), 8722–8730. https://doi.org/ 10.1021/acs.est.6b01742.

Pusceddu, A., Dell'Anno, A., Fabiano, M., 2000. Organic matter composition in coastal sediments at Terra Nova Bay (Ross Sea) during summer 1995. Polar Biol. 23, 288–293. https://doi.org/10.1007/s003000050446.

Pusceddu, A., Dell'Anno, A., Fabiano, M., Danovaro, R., 2009. Quantity and bioavailability of sediment organic matter as signatures of benthic trophic status. Mar. Ecol. Prog. Ser. 375, 41–52. https://doi.org/10.3354/meps07735.

R Core Team, 2020. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. https://www.R-project.org/.

Roussiez, V., Ludwig, W., Monaco, A., Probst, J.L., Bouloubassi, I., Buscail, R., Saragoni, G., 2006. Sources and sinks of sediment-bound contaminants in the Gulf of lions (NW Mediterranean Sea): a multi-tracer approach. Cont. Shelf Res. 26 (16), 1843–1857. https://doi.org/10.1016/j.csr.2006.04.010.

Sabbatini, A., Bonatto, S., Bianchelli, S., Pusceddu, A., Danovaro, R., Negri, A., 2012. Foraminiferal assemblages and trophic state in coastal sediments of the Adriatic Sea. J. Mar. Syst. 105, 163–174. https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2012.07.009.

Schonfeld, J., Alve, E., Geslin, E., Jorissen, F., Korsun, S., Spezzaferri, S., Abramovich, S., ¨ Almogi-Labin, A., du Chatelet, E.A., Barras, C., Bergamin, L., Bicchi, E., Bouchet, V., Cearreta, A., Di Bella, L., Dijkstra, N., Disaro, S.T., Ferraro, L., Frontalini, F.,Gennari, G., Golikova, E., Haynert, K., Hess, S., Husum, K., Martins, V., McGann, M., Oron, S., Romano, E., Sousa, S.M., Tsujimoto, A., 2012. The FOBIMO (FOraminiferal BIo-MOnitoring) initiative-Towards a standardised protocol for soft-bottom benthic foraminiferal monitoring studies. Mar. Micropaleontol. 94–95, 1–13. https://doi. org/10.1016/j.marmicro.2012.06.001.

Søndergaard, M., 2009. Redox potential. In: Likens, Gene E. (Ed.), Encyclopedia of Inland Waters. Academic Press, pp. 852–859. https://doi.org/10.1016/B978-012370626- 3.00115-0.

Spagnoli, F., Bartholini, G., Dinelli, E., Giordano, P., 2008. Geochemistry and particle size of surface sediments of gulf of Manfredonia (southern Adriatic Sea). Estuar. Coast. Shelf Sci. 80, 21–30. https://doi.org/10.1016/j.ecss.2008.07.008.

Spagnoli, F., Dell'Anno, A., de Marco, A., Dinelli, E., Fabiano, M., Gadaleta, M.V., Ianni, C., Loiacono, F., Manini, E., Marini, M., Mongelli, G., Rampazzo, G., Rivaro, P., Vezzulli, L., 2010. Biogeochemistry, grain size and mineralogy of the central and southern Adriatic sea sediments: a review. Chem. Ecol. 26, 19–44. https://doi.org/10.1080/02757541003689829.

Tselepides, A., Polychronaki, T., Marrale, D., Akoumianaki, I., Dell'Anno, A., Pusceddu, A., Danovaro, R., 2000. Organic matter composition of the continental shelf and bathyal sediments of the Cretan Sea (NE Mediterranean). Prog. Oceanogr. 46 (2–4), 311–344. https://doi.org/10.1016/S0079-6611(00)00024-0.

Vilela, C.G., Batista, D.S., Baptista-Neto, J.A., Crapez, M., McAllister, J.J., 2004. Benthic foraminifera distribution in high polluted sediments from Niteroi Harbor ´ (Guanabara Bay), Rio de Janeiro, Brazil. An. Acad. Bras. Cienc. 76 (1), 161–171. https://doi.org/10.1590/S0001-37652004000100014.

Wentworth, C.K., 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. J. Geol. 30, 377–392. https://doi.org/10.1086/622910.

Wickham, H., 2016. ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis. Springer-Verlag New York (ISBN 978-3-319-24277-4). https://ggplot2.tidyverse.org

4.2. Canale di Sicilia

4.2.1 Inquadramento geologico-geomorfologico

Il Canale di Sicilia è una zona del Mar Mediterraneo caratterizzata dalla più grande piattaforma continentale, denominata Banco Avventura, costituita da depositi terziari e mesozoici (fig.30). Il Canale di Sicilia collega il Mediterraneo occidentale con quello orientale ed è caratterizzato da una batimetria complessa con ampie piattaforme, canali e aree bacinali profonde. La complessa morfologia e batimetria dell'area è il risultato di processi tettonico-magmatici, che caratterizzano la continuazione offshore del prisma di accrezione della Sicilia (Corti et al., 2006), dove un sistema estensionale, con andamento NW, interseca la fascia Appennino-Maghrebide. Il Canale di Sicilia è, quindi, un'area relativamente poco profonda con una complessa morfologia del fondale, solcata trasversalmente da bacini profondi (fig.30). Alcuni autori considerano tali bacini come grandi depressioni separate che coinvolgono livelli crostali profondi, sviluppati in relazione a una zona di deformazione destrale (Finetti 1984; Jongsma et al.1985; Reuther e Eisbacher 1985; Ben-Avraham et al. 1987; Boccaletti et al. 1987; Catalano et al. 2009). Altri sostengono che la zona si sia formata attraverso stiramento crostale e lo sviluppo successivo di una zona di rifting a faglie normali, legate allo *slab-pull* della placca africana subdotta sotto il Bacino tirrenico (Argnani 2009).

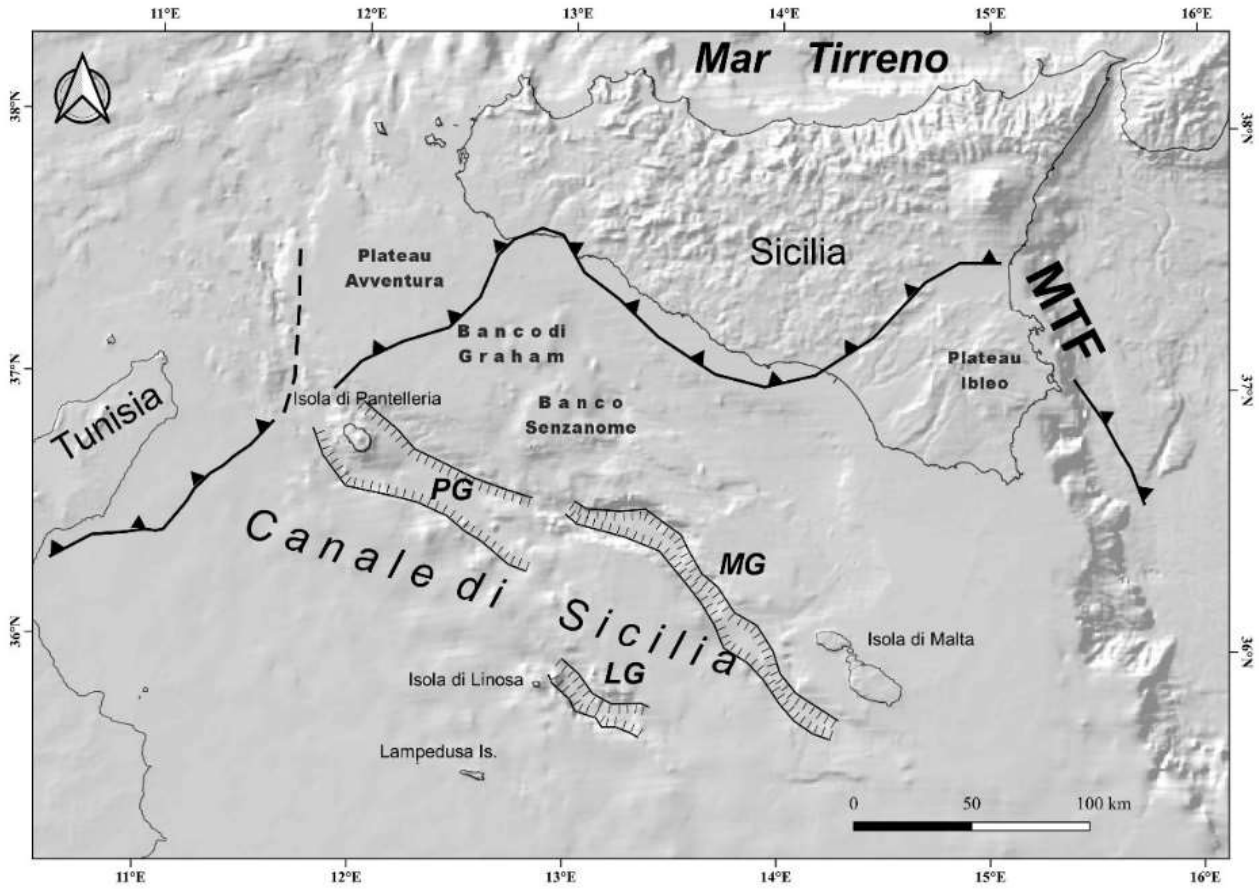


***Fig.30**- Carta morfologica del Canale di Sicilia e regioni limitrofe. Sono evidenziati i "graben" di Pantelleria (PG), Malta (MG) e Linosa (LG) che rappresentano le principali depressioni tettoniche del Canale di Sicilia. Il fronte di deformazione esterno dell'Appennino Maghrebide-Meridionale (MTF) riportato in figura è stato ripreso da Argnani (2009).*

Le tre principali depressioni profonde hanno una profondità di −1300 m nel Bacino di Pantelleria, −1500 m in quello di Linosa e -1700 m nel bacino di Malta (Morelli et al., 1975).

La morfologia delle scarpate che caratterizzano i Bacini del Canale di Sicilia è estremamente irregolare, risultano incise da molti canyon e, per questo, i sedimenti si accumulano nei bacini. Queste depressioni sono riempite da sedimenti, prevalentemente torbiditici, del Pliocene inferiore-Pleistocene caratterizzate da uno spessore di circa 1000 m, 2000 m e 1500 m, rispettivamente nei bacini di Pantelleria, Linosa e Malta, mentre sulla piattaforma continentale i sedimenti del Pleistocene sono costituiti da depositi neritici che non superano lo spessore di 500 m (Colantoni, 1975; Maldonado e Stanley, 1977; Winnock, 1981; Calanchi et al., 1989; Colantoni et al., 1993).

Le tre depressioni sono separate tra loro da fasce orientate NW-SE. Verso Est, le depressioni termianno nella piattaforma iblea-maltese che è, a sua volta, delimitata a est dalla scarpata di Malta. I profili sismici a riflessione disponibili mostrano che dal punto di vista tettonico i Bacini sono delimitati da un sistema di faglie normali sub-verticali, alcune associate a collasso tettonico e ad arretramento (Finetti 1984; Torelli et al., 1995; Civile 2010).

Il Canale di Sicilia appartiene alla placca africana e rappresenta l'avampaese del settore siciliano della fascia orogenica neogenica appenninico-magrebide che corre lungo il Nord Africa e l'Italia. La tettonica del Canale di Sicilia, risulta dai movimenti del sistema di retroarco calabro che si sposta verso sud-est e dalla placca africana che si sposta verso nord. Il Canale di Sicilia è caratterizzato da una zona di rift attiva sismicamente e vulcanicamente, che si estende per oltre 600 km di lunghezza dal sud della Sardegna a sud-est di Malta.

L'attività sismica del Canale di Sicilia è caratterizzata da eventi poco profondi, con profondità generalmente inferiore a 25 km e bassa magnitudo (di solito da 2 a 4; database sismico INGV). L'attività vulcanica del Canale di Sicilia mostra un'affinità alcalina (Carapezza et al., 1979; Beccaluva et al., 1981; Calanchi et al., 1989; Rossi et al., 1996; Rotolo et al., 2006) ed è localizzata principalmente sulle isole di Pantelleria e Linosa e su diversi edifici vulcanici sottomarini. Il vulcanismo si è verificato prevalentemente durante il Pliocene-Pleistocene.

4.2.2 Correnti Marine

Il Mar Mediterraneo nell'area del Canale di Sicilia presenta una complessa dinamica della circolazione dell'acqua marina (circolazione anti-estuario). Il Canale di Sicilia svolge un ruolo cruciale nel passaggio delle masse d'acqua superficiali e intermedie in transito tra il sottobacino del Mediterraneo orientale e quello occidentale e impedisce anche il mescolamento diretto del masse d'acqua degli strati profondi e inferiori dei due sottobacini. È un'area in cui l'acqua in movimento interagisce fortemente con il fondo, quindi sia la topografia sia la batimetria influenzano il flusso dell'acqua e hanno implicazioni dirette sulla distribuzione dei sedimenti recenti sul fondale marino.

Le correnti scorrono principalmente in direzione Ovest-Sud, il loro contenuto salino aumenta gradualmente per la forte evaporazione (38,2-38,9% nel bacino orientale).

Nel Canale di Sicilia, Morel (1971) ha stimato che il deflusso della corrente Atlantica (MAW) in transito in quest'area passa dal 37,0 al 37,3% di salinità. Ulteriori elaborazioni recenti (Tziperman et al., 1991) hanno suggerito che il percorso della corrente Atlantica (MAW) nel canale di Sicilia forma un meandro in tutte le stagioni tranne che in inverno. Una rappresentazione schematica dei flussi d'acqua può essere osservata nella Figura 31.

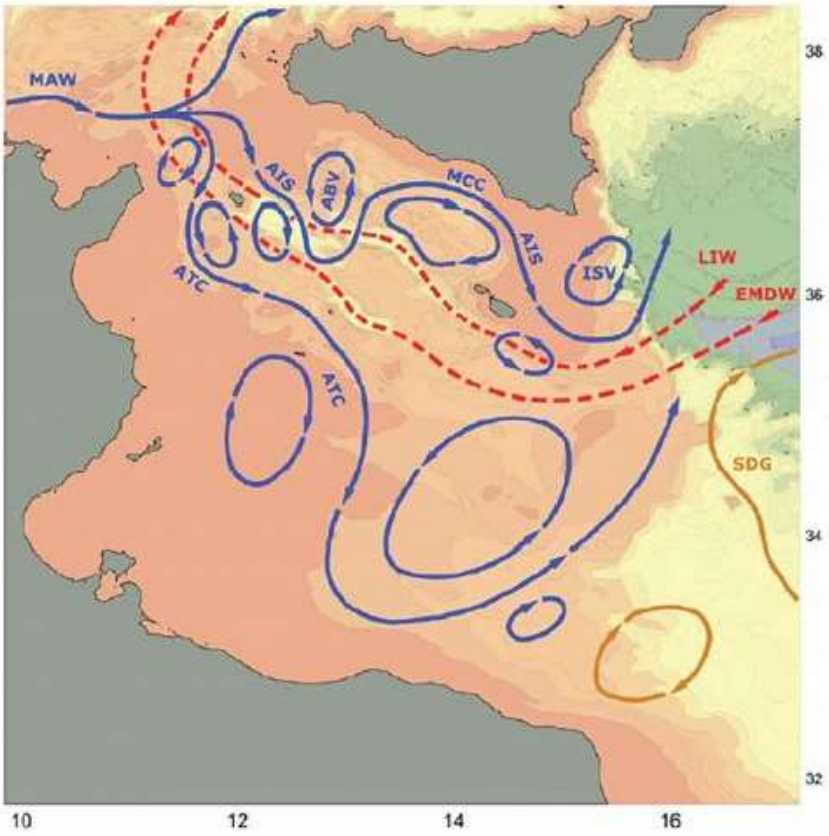


***Fig. 31**- Schema dei flussi che attraversano il Canale di Sicilia. I percorsi sono stati tracciati secondo la mappa SSH da dati medi myOcean per il periodo 2010-2013. MAW, acqua atlantica modificata; AIS, Corrente ionica- atlantica; ATC, Corrente Atlantico-tunisina; ABV, Adventure Bank Vortex; MCC, Maltese Channel Crest; ISV, Ionian shelf Break Vortex; SDG, Sidra Gyre; LIW, corrente intermedia levantina; EMDW, acque profonde del Mediterraneo orientale (UNEP / MAP RAC / SPA, Tunisi, 2015).*

Nel Canale di Sicilia, l'influenza della corrente levantina è maggiore alle profondità comprese tra 150-200 m e 1000-1200 m (o meno, 200-600 m, secondo Bombace e Sarà, 1972). La corrente levantina è più salina (38,5-38,8%) della MAW (38,0%), e le masse dei due flussi d'acqua si sovrappongono. Questi flussi si muovono in direzioni opposte. La circolazione profonda (EMDW) sembra essere ben distinita da quella più superficiale, con livello di discriminazione a circa 400 m di profondità. La corrente levantina, dopo aver lasciato il Canale di Sicilia, scorre prevalentemente verso nord attraversando le acque antistanti la Sardegna, la Francia, Spagna e Isole Baleari. La corrente atlantica nel Canale di Sicilia estende la sua influenza fino a 150-200 m (e oltre,

fino a 250-300, m secondo Bombace e Sarà, 1972), dove si incontra e si mescola parzialmente con quella levantina. La sua temperatura superficiale varia a seconda della stagione (da circa 15°C a più di 22°C, rispettivamente in inverno e in estate) e la sua salinità è di circa il 37,5%. Scorrendo verso il bacino orientale le acque diventano sempre più fredde. La corrente levantina quando raggiunge il canale di Sicilia presenta una temperatura della massa d'acqua di circa 14,2°C e il 38,7% di salinità; la sua influenza si estende fino a 600–800 m di profondità.

4.2.3 Sedimenti dei bacini profondi del Canale di Sicilia

Nelle principali depressioni del canale di Sicilia prevalgono sedimenti torbiditici prevalentemente fangosi (Burollet et al., 1979; Winnock, 1981; Colantoni et al., 1993). I sedimenti più grossolani sono rappresentati da sabbie e silt. Le sabbie, sono gradate, e mostrano laminazione piano parallela e obliqua (ripples), oppure incrociata. I letti siltosi sono caratterizzati da laminazione piano parallela e lamine oblique a basso angolo. Queste strutture sedimentarie riflettono la natura torbiditica dei depositi. La sabbia è costituita da cenere vulcanica e, in alcuni casi, è di natura bioclastica. I sedimenti fangosi sono di natura torbiditica o emipelagica. Localmente si osservano depositi di sapropel e melme organiche. Nei bacini profondi si riscontrano anche tephra vulcanici. Alla base delle scarpate che bordano i bacini sono piuttosto diffusi i depositi di frana sottomarina. Nel presente lavoro di ricerca sono stati studiati i depositi più superficiali della successione Quaternaria che caratterizza i Bacini di Pantelleria, Linosa e Malta. Sono state definite le caratteristiche sedimentarie e geochimiche dei sedimenti di alcune carote ubicate nella parte più profonda dei tre bacini, al fine di riconoscere, oltre ai processi deposizionali, anche le possibili aree sorgente dei sedimenti. Sono state studiate 5 carote, la cui ubicazione è illustrata in figura 32, prelevate dall'Università di Urbino durante le Campagne Oceanografica BS-80 e BS-81 con carotiere a gravità pesante 1.2 t, strumento di elevata praticità d'impiego, idoneo all'esecuzione di carotaggi su fondali marini caratterizzati da sedimenti di differente granulometria e a debole cementazione.

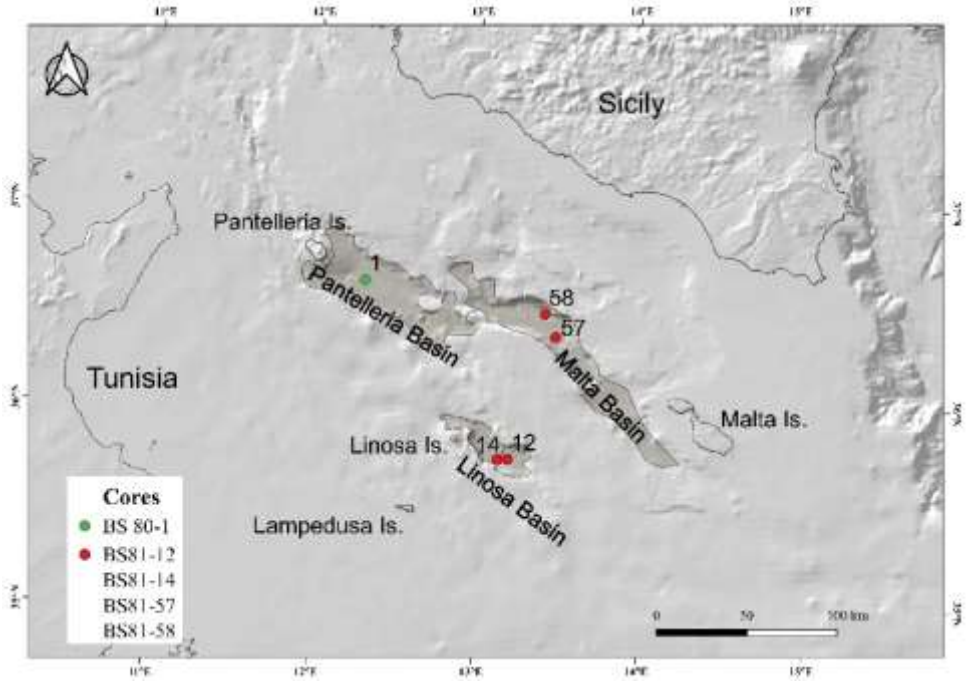


Fig. 32 *– Ubicazione delle carote studiate.*

Le carote considerate (tabella 2) sono principalmente costituite da fango (fig. 33). Si tratta di argille e argille-siltose in cui si intercalano sottili livelli di sabbia alternati a livelli siltosi. Si osservano diverse strutture sedimentarie riferibili a sedimentazione torbiditica e alcuni orizzonti deformati per fenomeni gravitativi (slump). In particolare, le carote dei Bacini di Pantelleria (BS80-1) e Linosa (BS81-12 e BS81-14) presentano frequenti intercalazioni di materiale più grossolano sabbioso-siltoso, a dimostrare una maggiore disponibilità relativa di materiale grossolano, durante la sedimentazione in queste aree, rispetto alla zona esaminata del Bacino di Malta. Infatti le due carote prelevate in quest'area (BS-57 e BS-58) sono interamente argillose. Il materiale più grossolano è costituito da depositi di natura vulcanica e/o biogena, in sottili livelli di spessore massimo pari a circa 15-20 cm. Spesso i sedimenti presentano una diffusa bioturbazione, prevalentemente localizzata nella parte alta delle torbiditi o nei depositi emipelagici.

Tutte le carote mostrano la presenza di strutture sedimentarie riconducibili a eventi torbiditici. Le sequenze verticali regolari, comunemente sono associate con una gradazione positiva e strutture sedimentarie che indicano una deposizione rapida. Le sequenze possono essere riferite al "silt and mud turbidite facies model" (Stow e Piper, 1984).

Nelle carote considerate in questo studio, è difficile distinguere le torbiditi fangose dai fanghi emipelagici e, pertanto, i limiti delle sequenze torbiditiche non sono ben evidenti. Infatti, i fanghi torbiditici spesso risultano essere costituiti da argille omogenee senza resti fossili oltre al nannoplancton calcareo risedimentato (Colantoni et al., 1993). Questi depositi argilloso-limosi risedimentati, pressoché omogenei, sono il prodotto finale di processi gravitazionali che si creano da crolli lungo le scarpate dei bacini e che danno origine a un flusso torbiditico iniziale, con conseguente formazione di nuvole di particolato fine che si depositano nella parte più profonda dei bacini.

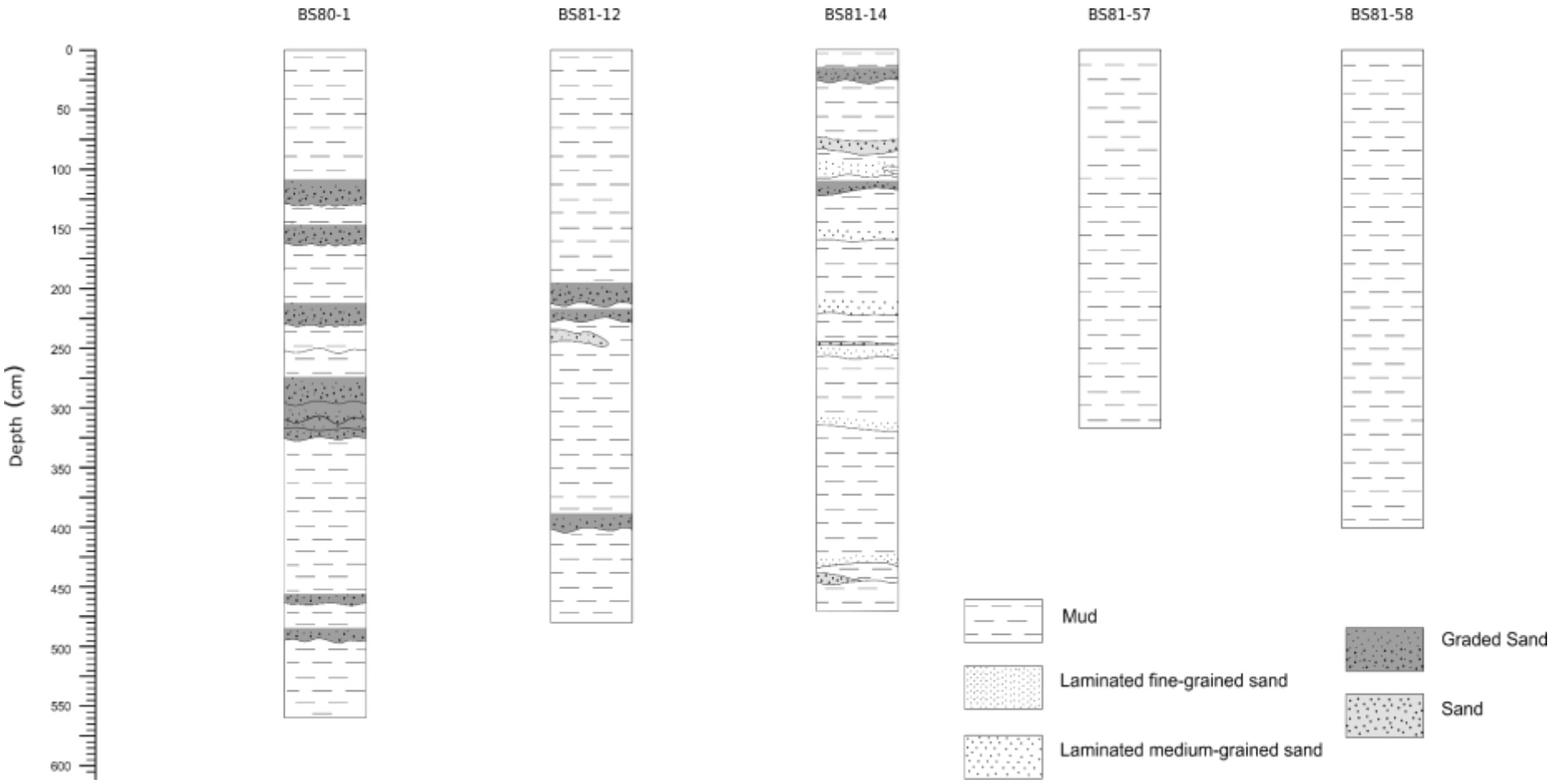


Fig. 33– *Caratteri litostratigrafici delle carote studiate del Canale di Sicilia. Ubicazione: Carota BS80-1 Bacino di Pantelleria; Carote BS81-12 e 14 bacino di Linosa; Carote BS81-57 e 58 Bacino di Malta.*

4.2.4 Geochimica dei Sedimenti

Dal punto di vista geochimico la composizione delle carote (fig.34) è, in generale, omogenea e caratterizzata da una miscela di materiale silicatico e carbonatico, per la presenza di elementi legati a minerali carbonati o silicati. Sono stati riscontrati nei diversi bacini livelli con elevate quantità di Ti, Ba e Sr o Ca e Mg, elementi utili per la ricostruzione delle possibili aree di provenienza.

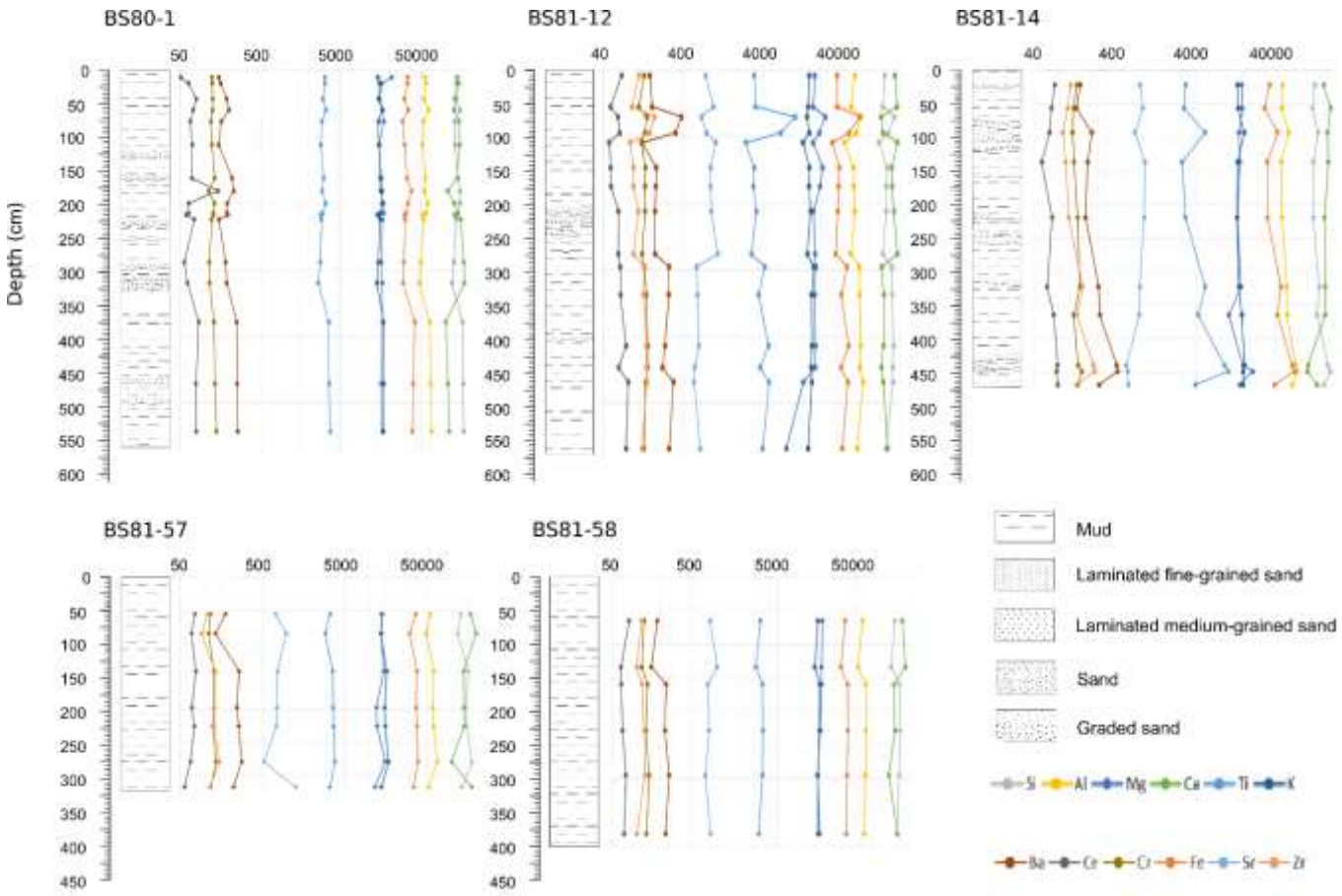


Fig.34 *- Rappresentazione schematica delle carote studiate e grafici composizionali (Si, Ti, Al, Mg, Ca, K, Fe, Ba, Ce, Cr, Sr and Zr). Ubicazione: Carota BS80-1 Bacino di Pantelleria; Carote BS81-12 e 14 bacino di Linosa; Carote BS81-57 e 58 Bacino di Malta.*

Un profilo più complesso si osserva nelle carote del Bacino di Linosa (carote BS81-12 e BS81-14; fig.35).

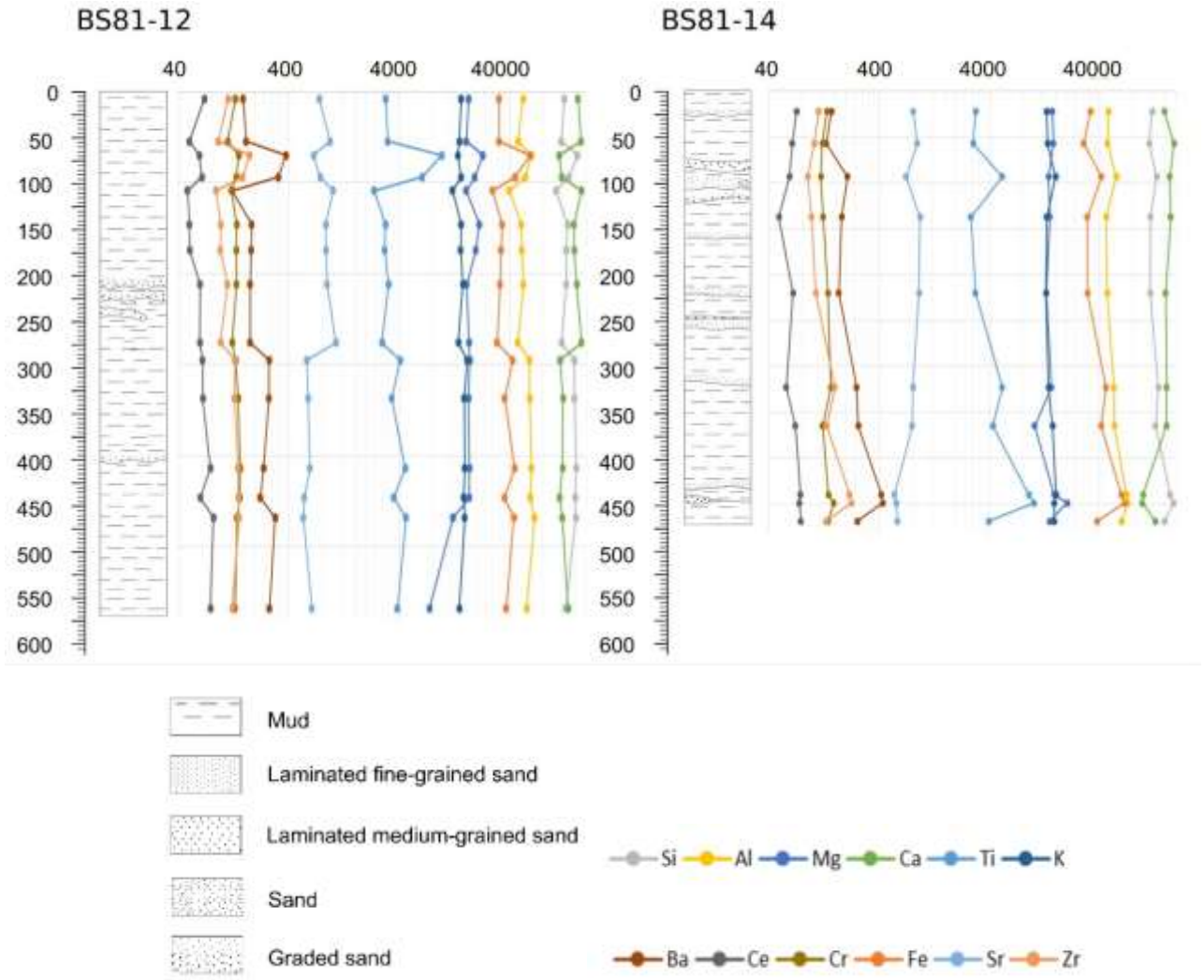


Fig.35 *– Rappresentazione schematica delle carote BS81-12 e BS81-14 (Bacino di Linosa) e grafici composizionali. Legenda in Fig. 34.*

Nella carota BS81-12 si osserva una variazione nella composizione del sedimento alla profondità di circa -270 cm, dove si verifica uno spostamento dalla composizione dominata dai silicati a quella carbonatica. Lo stesso profilo indica anche un particolare strato, compreso tra -60 e -100 cm, caratterizzato da un aumento delle concentrazioni di Si, Al, Fe, Ti, Ba, Zr che, per alcuni di essi, comprende il valore massimo misurato all'interno della carota. Più o meno gli stessi elementi riportano picchi sparsi nella carota BS81-14, a circa -100 cm e a -450 cm, quest'ultimo in connessione con uno strato grossolano.

I sedimenti a profondità inferiori a -270cm presentano valori di Ca e Sr elevati, i quali sono indice di una composizione del sedimento decisamente più carbonatica. Dalla letteratura è noto che quando i sedimenti hanno un notevole incremento di Sr questo arricchimento è legato all'innalzamento del livello marino successivo all'ultimo massimo glaciale. Un'altra potenziale causa del cambiamento composizionale da un ambiente silicatico a un ambiente carbonatico, potrebbe essere dovuto alle condizioni oceanografiche.

Nella carota si osserva anche un particolare livello compreso tra -60 e -100 cm, caratterizzato da un aumento delle concentrazioni di Si, Al, Fe, Ti, Ba, Zr, indice di un potenziale evento anomalo. Gli stessi elementi hanno picchi simili nella carota 14, a circa -100 cm e a -300 cm di profondità, entrambi legati anche a un cambiamento tessiturale e non solo composizionale. I livelli caratterizzati da materiale più grossolano nella carota 14 presentano anche una variazione nella composizione chimica del sedimento. Lo studio dei sedimenti dei bacini profondi del Canale di Sicilia presenta numerosi aspetti ancora da affrontare. I risultati ottenuti nell'ambito della presente tesi di dottorato riguardano soprattutto le relazioni tra i sedimenti dei bacini profondi e le aree di apporto e sono illustrati nella pubblicazione di seguito riportata.

4.2.5 Principali risultati

I dati preliminari ottenuti dallo studio delle carote di sedimenti raccolti nei bacini di Pantelleria, Linosa e Malta evidenziano l'importanza delle indagini geochimiche per risalire alle diverse regioni di origine dei sedimenti che alimentano i bacini e le zone di deposizione. Indagini future più dettagliate consentiranno di identificare meglio l'importanza relativa di diverse aree sorgente e processi sedimentologici che controllano la deposizione nei Bacini di Pantelleria, Linosa e Malta. Allo stato attuale delle ricerche sono stati riconosciuti attraverso le analisi geochimiche i principali elementi che caratterizzano i sedimenti campionati. I valori normalizzati di Ti e K hanno permesso di evidenziare alcuni cambiamenti nella composizione dei sedimenti recenti e le potenziali aree sorgente. Le diverse aree sorgente identificate, intese come fattori di controllo della composizione dei sedimenti, hanno avuto un ruolo e una influenza diversi nei differenti settori dell'area considerata.

4.2.6 Pubblicazioni

Preliminary Geochemical Results from Sediments of the Pantelleria, Linosa and Malta Basins (Sicily Channel)

Articolo accettato per la stampa sul volume The Springer Nature Book Advances in Sciences, Technology & Innovation (ASTI)

Elisa Droghini[1], Enrico Dinelli[2], Federico Spagnoli[3], Mario Tramontana[1,4], Giuseppe Baldelli[1] and Giulio Pappafico[1]

[1]Department of Pure and Applied Sciences (DiSPeA), University of Urbino Carlo Bo, Campus Scientifico E. Mattei, 61029 Urbino, Italy
[2]Department of Biological, Geological, and Environmental Sciences, University of Bologna, Sant'Alberto, 163, 48100, Ravenna, Italy
[3]Institute of Biological Resources and Marine Biotechnology (IRBIM), National Research Council (CNR), Largo Fiera della Pesca, 2, 60125 Ancona, Italy
[4]CoNISMa, Consorzio Nazionale Interuniversitario per le Scienze del Mare, Piazzale Flaminio, 9, 00196 Roma, Italy
corresponding-author- e.droghini@campus.uniurb.it

Keywords: Sediments, Geochemistry, Marine basins, Sicily Channel.

A B S T R A C T

The Sicily Channel is a NW-SE trending area characterized by three main tectonic depressions (i.e., the Pantelleria, Linosa and Malta basins). Five gravity cores collected in these basins were studied. By means of geochemical analyses the main

elements characterizing the sampled sediments were recognized. The normalized values of Ti and K allowed identifying some changes in sediment composition and potential source areas controlling the more recent sedimentation. These source areas were identified as the Pantelleria soil and rocks, Linosa rocks, Sicily stream sediments, Libyan soil and Saharan dust, that differently occur as control factors of the sedimentation in different sectors.

Introduction

The Sicily Channel is a NW-SE trending area (see Fig. 1), characterized by three main tectonic depressions (the Pantelleria, Linosa and Malta Basins; [1][2]) containing a more than 1000m thick Pliocene-Quaternary succession mainly consisting of turbidite deposits. The Sicily Channel belongs to the African Plate and represents the foreland of the Sicilian Sector of the Appenine-Maghrebian fold-thrust belt. The Pantelleria, Linosa and Malta basins represent deep basins [3] where fine-grained deposits prevail. Sediments are mainly composed of mud (clay and silty-clay) with thin sand and silt beds. The coarser fractions are represented by sediments of volcanic and/or biogenic origin. Frequent failures on slope deposits acted as the main source for turbidite deposition [4]. The aim of this paper is to present preliminary data on geochemical features of upper Pleistocene *p.p*.-Holocene sediments collected in Pantelleria, Linosa and Malta basins in order to identify the different sedimentary source areas.

Materials and Methods

Fifthy-five samples from gravity cores (see Fig. 1) collected during the BS 80 and BS 81 cruises, carried out by the Urbino University in Sicily Channel were studied. To obtain qualitative and quantitative information on sediment chemical composition X-ray fluorescence analysis (XRF) was performed, identifying the major and trace elements. Major and trace element analyses were performed by X-ray fluorescence (XRF)
spectrometry using a Philips PW1480 spectrometer. Major elements were determined on fused glass disks. Trace elements were determined on pressed powder pellets [5].

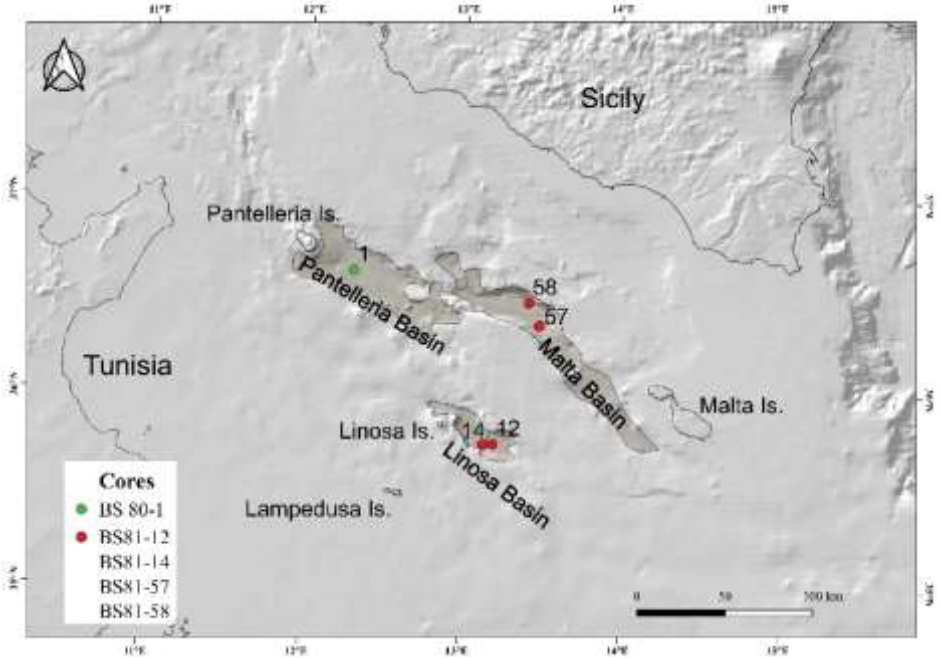


Fig. 1. Map of the Sicily Channel showing the location of studied sediment cores.

Results

The cores are composed of muds with subordinate thin sandy and silty beds. The relatively highest sandy content was found in the two cores collected in the Linosa Basin. The collected sediments display a variety of sedimentary structures related to turbidite episodes. In some cases, dm-thick horizons of slump deposits were recognized. The geochemistry shows a general homogeneous composition with the presence of localized mutual proportions of elements linked to carbonate or silicate minerals. Levels with high amounts of Ti, Ba and Sr or Ca and Mg were recognized in the different basins.

Discussion

The use of Ti/Al and K/Al is common in geochemical studies in the Mediterranean area as they could be representative of differences in source areas. Furthemore, some authors [6][7] identified possible source areas in the studied sector. The application of the Ti/Al and K/Al ratios to our cores (see Fig. 2) points out some differences related to different types of sediments and their possible origin areas. At present, no data about ratio distribution between turbidite and non turbidite facies are available, but some differences in turbidites can be certainly related to their provenance from the different margins of the basins. The core BS80-1 (Pantelleria Basin) shows a tendency toward higher K/Al and lower Ti/Al comparable to the mean values of Sicily stream sediments (see Fig.2) and Pantelleria soils suggestin their origin from these areas.

The cores BS81-57 and 58 (Malta Basin) are characterized by a different geochemical composition (see Fig. 2). In fact, the core BS 81-57 shows a tendency toward lower values of Ti/Al and higher values of K/Al. Instead the core BS 81-58 shows low values of K/Al and higher values of Ti/Al. This difference is ascribed to diversified sediment source areas. The sediments of the core BS81-57 are supplied mainly by Pantelleria soil, Libian soil and Sicily stream sediments, while the sediments of the core BS81-58 are related only to Sicily stream sediments.

The K/AL and Ti/Al relationship for cores BS81-12 and 14 (Linosa Basin) show an evident influence of the Linosa rocks. This is more marked for the coarser beds. Instead, the sediments of the core BS81-12 are also from Saharian dust and Linosa rocks other than another source that has not still identified. Finally the sediments of the core BS81-14 are show values very close to the Linosa rocks.

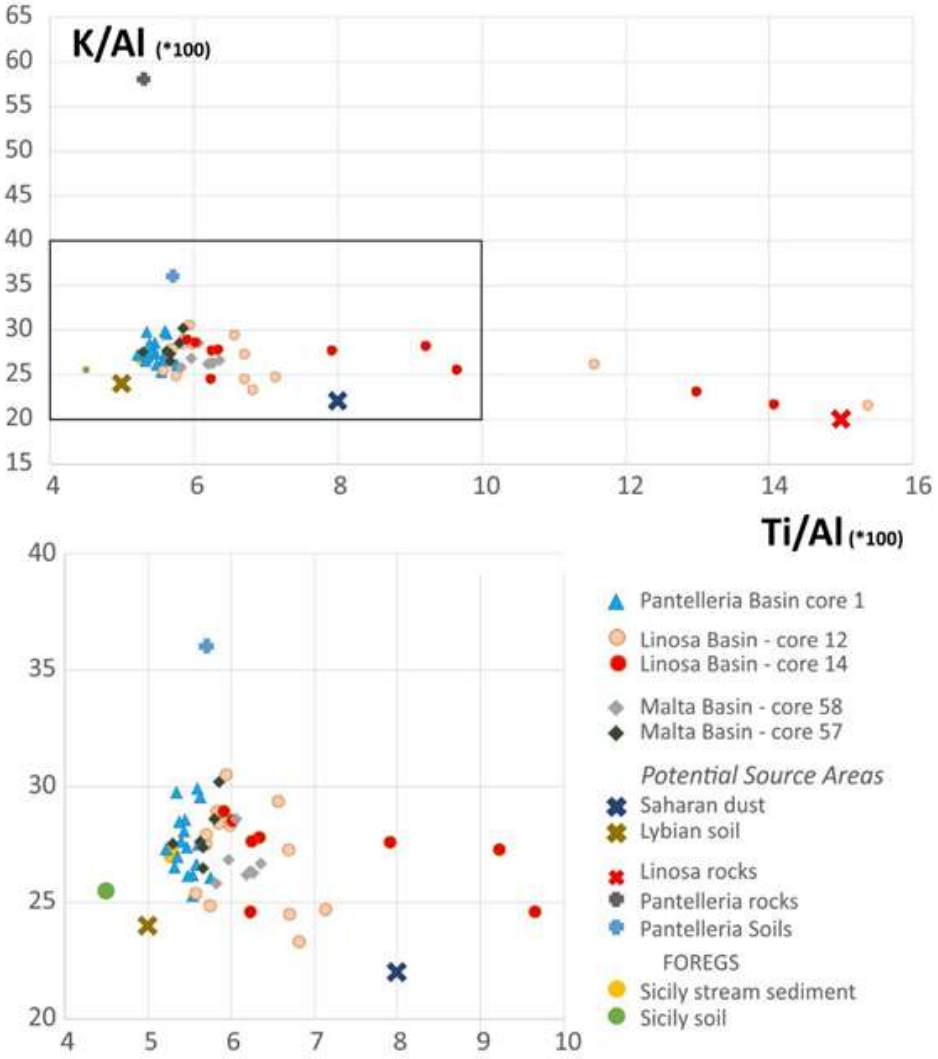


Fig. 2. Plot of Ti/Al vs K/Al. Potential source areas are shown, with Libyan Soil data deduced from the paper [6]; Pantelleria rocks and soils from [7]; Linosa rocks data from [8]; Foregs data from [9] and Data of Saharan dust from [10].

Conclusions

The preliminary data obtained from the sediment cores collected in the Pantelleria, Linosa and Malta basins highlight the importance of geochemical investigations to infer different sediment source regions that feed separate basins and depositional zones. Future more detailed investigations will allow identifying better the relative importance of different source areas and sedimentological processes controlling the deposition in the Pantelleria, Linosa and Malta Basins.

References

1. *Argnani, A.: The Strait of Sicily rift-zone, foreland deformation related to the evolution of a back-arc basin. In: Danobeitia, J.J., Pinet B. (eds.), Geophysics of the Mediterranean Basin. Journal of Geodynamics, vol. 12, pp. 311-331 (1990).*
2. *Winnock, E.: Structure du bloc palagien. In: Wezel F.C. (ed.), Sedimentary basins of Mediterranean Margins. C.N.R. Project of Oceanography, Bologna, pp. 445-464 (1981).*
3. *Boccaletti, M., Cello, G., Tortorici, L.: Transtensional tectonics in the Sicily Channel. J. Struct. Geol. 9, 869-876 (1987).*
4. *Colantoni, P., Tramontana, M., Alberini, C.: Some notes on recent turbiditic sedimentation in the Pantelleria Basin (Sicily Channel). Unesco reports in marine science, vol. 58, pp. 147-152 (1993).*
5. *Spagnoli, F., Dinelli, E., Giordano, P., Marcaccio, M., Zaffagnini, F., Frascari, F.: Sedimentological, biogeochemical and mineralogical facies of Northern and Central Western Adriatic Sea. Journal of Marine Systems 139, 183–203 DOI: 10.1016/j.jmarsys.2014.05.021 (2014).*
6. *Wu, J., Böning, P., Pahnke, K., Tachikawa, K., de Lange, G.J.: Unraveling north-African riverine and aeolian contributions to central Mediterranean sediments during Holocene sapropel S1 formation. Quat. Sci. Rev. 152, 31–48 (2016).*
7. *Di Figlia, M.G., Bellanca, A., Neri, R., Stefansson, A.: Chemical weathering of volcanic rocks at the island of Pantelleria, Italy: Information from soil profile and soil solution investigations. Chemical Geology 246 (1-2), 1-18 (2007).*
8. *Peccerillo, A.: Plio-Quaternary Volcanism in Italy. Petrology, Geochemistry, Geodynamics (2005).*
9. *http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/ForegsData.php*
10. *Krom, M.D., Cliff, R.A., Eijsink, L.M., Herut, B., Chester, R.: The characterisation of Saharan dusts and Nile particulate matter in surface sediments from the Levantine basin using Sr isotopes. Mar. Geol. 155, 319-330 (1999).*

5. Considerazioni conclusive

Il lavoro condotto ha permesso di studiare i caratteri sedimentologici e geochimici di sedimenti provenienti da diverse aree marine attraverso l'utilizzo di una metodologia d'indagine integrata, sviluppata impiegando diversi tipi di analisi. I risultati di tali analisi sono stati elaborati utilizzando approcci di vario tipo, alcuni principalmente di tipo geochimico, altri più complessi, applicando metodi di analisi dati come l'analisi statistica fattoriale multivariata di tipo Q-Mode, integrando cosi i risultati ottenuti in ambito GIS per una migliore interpretazione dei risultati.

Le analisi granulometriche e lo studio della composizione geochimica di un sedimento, o di una successione sedimentaria, possono contribuire a evidenziare e approfondire segnali di diversa natura, che possono essere importanti per ricostruzioni geologiche, ambientali e paleoambientali che, se integrate con altre informazioni (mineralogia, contenuto paleontologico, ecc.), possono consentire di raggiungere un quadro completo nella comprensione delle dinamiche ambientali di una data area di studio.

In quest'ottica, l'approccio utilizzato si è dimostrato particolarmente efficace, fornendo risultati molto significativi riguardo la definizione della distribuzione areale dei sedimenti e il riconoscimento delle loro aree sorgente, nell'ottica di individuare i principali processi sedimentologici che hanno controllato la deposizione e l'evoluzione sedimentaria più recente delle aree considerate. I risultati ottenuti includono come elemento significativo e originale una carta rappresentativa della distribuzione dei sedimenti del Mare Adriatico centro-meridionale, comprensiva dei caratteri tessiturali e composizionali. In aggiunta, i risultati hanno permesso di definire le sorgenti di apporto di sedimento sia per l'Adriatico sia per il Canale di Sicilia, elemento importante ottenibile dagli studi geochimici sul sedimento. Questi risultati, discussi nei capitoli precedenti, rappresentano solo alcuni di quelli ottenuti da questo studio, che presenta ancora ampi margini di sviluppo, possibilmente offerti da collaborazioni interdisciplinari e da ulteriori analisi eventualmente sviluppabili per una migliore comprensione degli scenari evolutivi.

Inoltre, l'approccio di indagine seguito è suscettibile di ulteriori approfondimenti anche in relazione al fatto che l'evoluzione delle aree studiate può rappresentare un esempio attualistico chiave, utile in termini di confronti per lo studio di successioni sedimentarie recenti e successioni fossili più antiche di altre aree.

I risultati analitici ottenuti sono particolarmente significativi anche nel contesto di indagini a carattere più spiccatamente ambientale, come dimostrato dallo studio sulla distribuzione di mercurio nei sedimenti dell'Adriatico centro meridionale e nella definizione dello stato ecologico marino del Golfo di Manfredonia.

In particolare, il contenuto di mercurio nei sedimenti ha fornito informazioni sui processi, i fattori e le variabili che controllano la sua distribuzione. E' emerso che Il contenuto di mercurio, risultato sempre al di sotto dei limiti di legge, è principalmente legato alla granulometria e alla materia organica, mentre i fattori antropici hanno una influenza limitata. Le concentrazioni sono pertanto legate con la distribuzione dei tipi di sedimenti, che è controllata dall'idrodinamica del bacino.

Nell'ambito dello studio per la valutazione dello status della qualità ecologica del sistema bentonico marino, condotto nell'area del Golfo di Manfredonia, gli indici biotici utilizzati hanno fornito risultati contrastanti, che suggeriscono la necessità di ulteriori indagini.

In generale, un approccio integrato nello studio dei sedimenti e delle successioni sedimentarie è sicuramente raccomandabile. Il dato geochimico fornisce interessanti spunti di interpretazione e chiavi di lettura secondo diverse prospettive (evoluzione di bacino, dinamiche sedimentarie, origine del sedimento, evoluzione post deposizionale, impatto antropico) che possono essere adattate allo specifico contesto di studio. E' raccomandabile inoltre un'integrazione con altre informazioni per ottenere un quadro il più possibile completo; diventa fondamentale poter disporre di strumenti di elaborazione dell'informazione sofisticati e appropriati a gestire l'ampia mole di informazioni generate. Il tutto con l'obiettivo di arrivare a contribuire ad una ricostruzione esaustiva degli scenari evolutivi, come dimostrato nel presente lavoro.

Bibliografia

Ahm A.S.C., Bjerrum C.J., Blättler C.L., Swart P.K. & Higgins, J.A. (2018) - Quantifying early marine diagenesis in shallow water carbonate sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 236, 140-159.

Algeo T.J. & Maynard J.B. (2004) - Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas type cyclothems. Chemical Geology, 206, 289-318.

Anastasakis G. & Pe-Piper G. (2006) - An 18 m thick volcaniclastic interval in Pantelleria Trough, Sicily Channel, deposited from a large gravitative flow during the Green Tuff eruption. Marine Geology, 231(1), 201-219.

Andò S., Aharonovich S., Hahn A., George S.C., Clift P.D. & Garzanti E. (2019) - Integrating heavy-mineral, geochemical and biomarker analyses of Plio-Pleistocene sandy and silty turbidites: A novel approach for provenance studies (Indus Fan, IODP Expedition 355). Geological Magazine, 157, Special Issue, 6: Climate-tectonic interactions in the eastern Arabian Sea, June 2020, pp. 929-938.

Amorosi A., Centineo M.C., Dinelli E., Lucchini F. & Tateo F. (2002) - Geochemical and mineralogical variations as indicators of provenance changes in Late Quaternary deposits of SE Po Plain. Sedimentary Geology, 151, 273–292.

Argnani A. (2009) - Evolution of the southern Tyrrhenian slab tear and active tectonics along the western edge of the Tyrrhenian subducted slab.Geological Society, London, Special Publications, 311 (1), 193-212.

Argnani A., Favali P., Frugoni F., Gasperini M., Ligi M., Marani M., Mattietti G & Mele G. (1993) - Foreland Deformational Pattern in the Southern Adriatic Sea. Annali di Geofisica, Ann. Geofis., 36, 229-247.

Artegiani A., Bregant D., Paschini E., Pinardi N., Raicich F. & Russo A. (1997a) - The Adriatic Sea General Circulation. Part I: Air–Sea Interactions and Water Mass Structure. Journal of Physical Oceanography, 27, 1492-1514.

Artegiani A., Bregant D., Paschini E., Pinardi N., Raicich F.& Russo A. (1997b) - The Adriatic Sea General Circulation. Part II: Baroclinic Circulations Structure. Journal of Physical Oceanography, 27, 1515-1532.

Beccaluva L., Rossi P.L. & Serri G. (1981) – Neogene to recent volcanism of the southern Tyrrheniean-Sicilian area: implication for a geodynamics evolution of the Calabrian Arc. Earth Evol. Sci., 3, 222-238.

Ben-Avraham Z., Nur A. & Cello G. (1987) - Active transcurrent fault system along the north African passive margin. Tectonophysics, 141, 249-260.

Bisci C., Cantalamessa G., De Marco R., Spagnoli F., Tramontana M. (in stampa) - Caratteri oceanografici dell'Adriatico centro-settentrionale e della costa Marchigiana. Studi Costieri.

Boccaletti M., Cello G. & Tortorici L. (1987) – Transtensional tectocins in the Sicily Channel. Journal of Structural Geology, Vol. 9, 7, 869-876.

Bombace G. & Sarà R. (1972) - La pesca a strascico sui fondali da -500 a -700 metri nel settore a Sud-Est di Pantelleria. Mem. Minist. Mar. Merc., pp. 33-77.

Brumsack H.J. (2006) - The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: implications for Cretaceous black shale formation. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 232, 344-361.

Burdige D.J. (2006) - Geochemistry of Marine Sediments. Princeton University Press.

Burollet P.F., Clairefond P. & Winnock E. et al. (1979) – La Mer Pélagienne. Géol. Médit., 6(1).

Calanchi N., Colantoni P., Rossi P.L., Saitta M. &Serri G. (1989) - The Strait of Sicily continental rift systems: physiography and petrochemistry of the submarine volcanic centres. Mar. Geol., 87, 55-83.

Carapezza M., Ferla P., Nuccio P.M. & Valenza M. (1979) - Caratteri petrologici e geochimici delle vulcaniti dell'Isola "Ferdinandea". Rendiconti Società Italiana Mineralogia e Petrologia, 35, 377–388.

Carranza E.M.J. (2008) - Geochemical Anomaly and Mineral Prospectivity Mapping in GIS. Handbook of Exploration and Environmental Geochemistry, Vol. 11, Ed. M Hale.

Catalano S., De Guidi G., Lanzafame G., Monaco C. & Tortorici L. (2009) - Late Quaternary deformation on the island on Pantelleria: New constraints for the recent tectonic evolution of the Sicily Channel Rift (southern Italy). Journal of Geodynamics, 48 (2), 75-82.

Cattaneo A., Correggiari A., Langone L. & Trincardi F. (2003) - The Late Holocene Gargano subaqueous delta, Adriatic shelf: Sediment pathways and supply fluctuations. Marine Geology, 193(1-2), 61-91.

Chester F. M. &. Chester J. S. (2000) - Stress and deformation along wavy frictional faults. Papers on Geodesy and Gravity Tectonophysics, 105, Issue B10, 23421–23430.

Chester R. & Jickells T. (2012) - Marine Geochemistry - 3rd edition. Wiley & sons, 420.

Chiggiato J., Bergamasco A., Borghini M., Falcieri F.M., Falco P., Langone L., Miserocchi S., Russo A., Schroeder K. (2016) - Dense-water bottom currents in the Southern Adriatic Sea in spring 2012. Mar. Geol., 375, 134–145.

Civile D., Lodolo E., Accettella D., Geletti R., Ben-Avraham Z., Deponte M., Facchin L., Ramella R. & Romeo R. (2010) -The Pantelleria graben (Sicily Channel, Central Mediterranean): An example of intraplate 'passive' rift. Tectonophysics, 490 (3–4), 173-183.

Civitarese G., Gačić M., Lipizer M. Eusebi Borzelli G.L. (2010) - On the impact of the Bimodal Oscillating System (BiOS) on the biogeochemistry and biology of the Adriatic and Ionian Seas (Eastern Mediterranean). Biogeosciences, 7(12), 3987-3997.

Colantoni P. (1975) - Note di geologia marina sul Canale di Sicilia. Giorn. Geol., 40, 181-207.

Colantoni P. (1990) - Evoluzione morfo-sedimentaria recente del Mar Adriatico. Atti del 9°Congresso A.I.O.L., pp. 17-24.

Colantoni P. & Gallignani P. (1975) - Sea floor types and recent sedimentation on the continental shelf between Manfredonia and Trani (Southern Adriatic Sea). Underwater Association 8th Symposium Polytechnic of North London, 1974: 115-132.

Colantoni P. & Gallignani P. (1978) – Quaternary evolution of the continental shelf off the coast of B (South Adriatic Sea): Shallow seismic, sedimentological and faunal evidences. Géologie Méditerranéenne, 5-3, 327-338.

Colantoni P., Tramontana M. & Tedeschi R. (1990) - Contributo alla conoscenza dell'Avampese Apulo: struttura del Golfo di Manfredonia (Adriatico Meridionale). Giorn. Geol., 52(1-2), 19-32.

Colantoni P., Tramontana M. & Alberini C. (1993) - Some notes on recent turbiditic sedimentation in the Pantelleria Basin (Sicily Channel). Unesco Reports in Marine Science, 58, 147-152.

Colantoni P., Mencucci D. & Baldelli G. (2003) – Idrologia e idraulica costiere. Processi litorali attuali e deposizione dei sedimenti. Quaderni del Centro di Geobiologia, Università degli Studi di Urbino, 1, 15-39.

Colantoni P., Fabbri A., Rossi S. & Sartori R. (1984) - Introduzione della Geologia dei Mari Italiani. Consiglio Nazionale delle Ricerche. Istituto di Geologia Marina, Bologna. Pubblicazioni I.G.M., suppl al vol. 11.

Correggiari A., Roveri M. & Trincardi F. (1992) - Regressioni "forzate", regressioni "deposizionali" e fenomeni di instabiltà in unità progradazionali tardo-quaternarie (Adriatico centrale). Giorn. Geol., 54, 19-36.

Correggiari A., Roveri M. & Trincardi F. (1996) - Late Pleistocene and Holocene evolution of the North Adriatic sea. Il Quaternario (Italian Journal of Quaternary Sciences), 9(2), 697-704.

Correggiari A., Trincardi F., Langone L. & Roveri M. (2001) - Styles of failure in late Holocene highstand prodelta wedges on the Adriatic shelf. Journal of Sedimentary Research, 71(2), 218-236.

Corti G., Cuffaro M., Doglioni C., Innocenti F. & Manetti P. (2006) - Coexisting geodynamic processes in the Sicily Channel. Geological Society of America, 409, 83-96.

Curzi P.V. & Tomadin L. (1987) - Dinamica della sedimentazione pelitica attuale ed olocenica nell'Adriatico centrale. Giornale di Geologia, 49(1), 101-111.

D'Argenio B., Horvath F. & Channell J.E.T. (1980) – paleotectonic evolution of Adria, the African Promontory. In: Geologie des chaines alpines issues de la Téthys. Memoire du B.R.G.M., 115, 331-351.

Davis J.C. (1986) - Statistics and Data Analysis in Geology, II ed. Wiley, NY, 550 pp.

Davis J.C. (2002) - Statistical and Data Analysis in Geology 3rd edition. John Wiley & sons, 639 pp.

Di Figlia M.G., Bellanca A., Neri R. & Stefansson A. (2007) - Chemical weathering of volcanic rocks at the island of Pantelleria, Italy: Information from soil profile and soil solution investigations. Chemical Geology, 246, 1-18.

Dinelli E. & Lucchini F. (1999) - Sediment supply to the Adriatic Sea basin from the Italian rivers: geochemical features and environmental constraints. Giornale di Geologia, 61, 121-132.

Dinelli E., Tateo F. & Summa V. (2007) - Geochemical and mineralogical proxies for grain size in mudstones and siltstones from the Pleistocene and Holocene of the Po River alluvial plain, Italy. In: Arribas J., Critelli S.,

Johnsson M.J. (Eds.), Sedimentary Provenance and Petrogenesis: Perspectives from Petrography and Geochemistry. Geological Society of America Special Paper, 420, pp. 25–36.

Dinelli E., Lucchini F., Mordenti A. & Paganelli L. (1999) - Geochemistry of Oligocene-Miocene sandstones of Northern Apennines (Italy) and evolution of chemical features in relation to provenance changes. Sediment. Geol., 127(3–4), 193–207.

De Lange G.J., Thomson J., Mercone D. & Van Santvoort P.J.M. (1999) - Review of recent advances in the interpretation of eastern Mediterranean sapropel S1 from geochemical evidence. Marine Geology, 153, 77-89.

De Lazzari A., Rampazzo G. & Pavoni B. (2004) - Geochemistry of sediments in the Northern and Central Adriatic Sea. Estuar. Coast. Shelf Sci., 59, 429–440.

Dolenec T., Faganelli J. & Pirc S. (1998) - Major, Minor and Trace Elements in Surficial Sediments from the Open Adriatic Sea: A Regional Geochemical Study. Geologia Croatica, 51(1), 59-73.

Dorman C.E., Carniel S., Cavaleri L., Sclavo M., Chiggiato J., Doyle J. & Janeković I. (2006) - February 2003 marine atmospheric conditions and the bora over the northern Adriatic. Journal Geophys. Res.: oceans, 111(C3).

Droghini E. (2017) - Caratteri Sedimentologici e Geochimici dei sedimenti dell'Adriatico Centro-Meridionale. Tesi di laurea magistrale, Università degli Studi di Urbino.

Dymond J. & Collier R. (1996) - Particulate barium fluxes and their relationships to biological productivity. Deep-Sea Research Part II. Topical Studies in Oceanography, 43(4-6), 1283-1308.

Dymond J., Suess E. & Lyle M. (1992) - Barium in Deep-Sea Sediment: A Geochemical Proxy for Paleoproductivity. Paleoceanography, 7(2), 163-181.

Favali, P., Mele, G. & Mattietti, G. (1990) - Contribution to the study of vthe Apulian microplate geodynamics. Mem. Soc. Geol. It., 44, 71 – 80.

Finetti I. (1984) – Geophysical study of the Sicily Channel rift zone. Boll. Geofis. Teor. Appl., 3(28), 101-102.

Frank T.D., Arthur M.A. & Dean W.E. (1999) - Diagenesis of lower Cretaceous pelagic carbonates, North Atlantic: Paleoceanographic signals obscured. Journal of Foraminiferal Research, 29(4), 340-351.

Frascari F., Frignani M., Giordani P., Guerzoni S. & Ravaioli M. (1984) - Sedimentological and geochemical behaviour of heavy metals in the area near the Po river delta. Mem. Soc. Geol. It. 27, 469–481.

Gacic M., Civitarese G. & Ursella L. (1999) - Spatial and seasonal variability of water and biogeochemical fluxes in the Adriatic Sea. In: Malanotte-Rizzoli P., Eremeev V.N. (Eds.), The Eastern Mediterranean as a Laboratory Basin for the Assessment of Contrasting Ecosystems. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 335–357.

Gallego Torres D., Martínez Ruiz F., Paytan A., Jiménez Espejo F.J. & Ortega Huertas M. (2007) - Pliocene-Holocene evolution of depositional conditions in the eastern Mediterranean: Role of anoxia vs. productivity at time of sapropel deposition. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 246(2-4), 424-439.

GEBCO. Gridded bathymetry data (General Bathymetric Chart of the Oceans). Available online: https://www.gebco.net/data_and_products/gridded_bathymetry_data/ (accessed on Jul 9, 2020).

Goldberg E. D. & Arrhenius G. (1958) - Chemistry of Pacific pelagic sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 13(2-3), 153-212.

Grunsky E.C. (2016) - The Interpretation of Regional Geochemical Survey Data. Advances in Regional-Scale Geochemical Methods. In: Proceedings of the Exploration 07: Fifth Decennial International Conference on Mineral Exploration (Milkereit B. Ed.), 2007, pp. 139–182.

Hahn A., Volgel H., Andò S., Garzanti E., Kuhn G., Lantzsch H., Schuurman J., Vogt C. & Zabel M. (2018) - Using Fourier transform infrared spectroscopy to determine mineral phases in sediments. Sedimentary Geology, 375, 27-35.

Jilbert T., Reichart G.J., Aeschlimann B., Günther D., Boer W. & de Lange G. (2010) - Climate-controlled multidecadal variability in North African dust transport to the Mediterranean. Geology, 38, 19–22.

Jongsma D., Van Hinte J.E. & Woodside J.M. (1985) – Geologic structure and neotectonics of the north African continental margin south of Sicily. Marine and Petroleum Geology, 2, 156-179.

Joshi A. & SISODIYA D.S. (2016) - Representation of Geochemical Data in Geospatial Domain. International Journal of Advanced Remote Sensing and GIS, 2016, 1872–1885.

Klein C. (2004) - Mineralogia. Ed. Zanichelli, Volume Unico.

Korlević M., Zucko J., Dragić M.N., Blažina M., Pustijan, E., Zeljko T.V. & Long P. F. (2015) - Bacterial diversity of polluted surface sediments in the northern Adriatic Sea. Systematic and applied microbiology, 38(3), 189-197.

Kourafalou Vassiliki H. (1999) - Process studies on the Po River plume, North Adriatic Sea. Volume 104, Issue C12, 29963–29985.

Li Y.H. (2000) - A Compendium of Geochemistry: From Solar Nebula to the Human Brain. Princeton University Press.

Li Y.H. & Schoonmaker J.E. (2014) - Chemical Composition and Mineralogy of Marine Sediments. In: Treatise on Geochemistry, Volume 9, 1-32.

Lisitzin A.P. (1996) - Oceanic sedimentation. Lithology and geochemistry. American Geophysical Union, 400 pp.

Maldonado A. & Stanley D.L. (1977) – Lithfacies as a function of depth in the Strait of Sicily. Geology 2, 111-117.

McKillup S. & Darby Dyar M. (2010) - Geostatistics explained. Cambridge University Press, 396 pp.

McManus J., Berelson W.M., Klinkhammer G.P., Johnson K.S., Coale K.H., Anderson R.F., Kumar N., Burdige D.J., Hammond D.E., Brumsack H.J., McCorkle D.C. & Rushdi A. (1998) - Geochemistry of barium in marine sediments: Implications for its use as a paleoproxy. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(21-22), 3453-3473.

Meyers P.A. (1994) - Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. Chemical Geology, 114 (3-4), 289-302.

Meyers P.A. (1996) - Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. Organic Geochemistry, 27 (5-6), 213-250.

Mihanović H., Vilibić I., Carniel S., Tudor M., Russo A., Bergamasco A., Bubić N., Ljubešić Z., Viličić D., Boldrin A., Malačič V., Celio M., Comici C. & Raicich F. (2013) - Exceptional dense water formation on the Adriatic shelf in the winter of 2012. Ocean Sci., 9, 561–572. https://doi.org/10.5194/os-9-561-2013

Mirabella A., Bonifacio E. & Colombo C.M. (2005) - Diffrattometria a raggi X, analisi mineralogica qualitativa. In: Metodi di analisi mineralogica del suolo. Collana di metodi analitici per l'agricoltura, MiPAF, ed. Franco Angeli, VII, 1-35.

Morel A. (1971) - Charactères hydrologiques des eaux échangées entre le bassin oriental et le bassin occidental de le Méditerranée. Cah. Ocean. 1971:23(4):329-342.

Morelli C. (1985) – Promontorio Africano o Microplacca Adriatica? Boll. Ocean. Teor. Appl., 11(2), 151-168.

Morelli C., Pisani M. & Gantar C. (1975) – Geophysical anomalies and tectonics in the Western Mediterranean. Boll. Geofis. Teor. Appl., 17, 39-58.

Morelli D. (2002) - Evoluzione tettonico stratigrafica del Margine Adriatico compreso tra il Promontorio Garganico e Brindisi. Mem. Soc. Geol. It., 57, 343–353.

Nieto-Moreno V., Martínez-Ruiz F., Giralt S., Jiménez-Espejo F., Gallego-Torres D., Rodrigo-Gámiz M., García-Orellana J., Ortega-Huertas M. & de Lange G. J (2011) - Tracking climate variability in the western Mediterranean during the Late Holocene: a multiproxy approach. Climate of the Past, 7, 1395–1414.

Pigorini B. (1968) - Sources and dispersion of reent sediments of the Adriatic sea. Marine Geology, 6, 187-229.

Piper D.Z., Ludington S., Duval J.S. & Taylor H.E. (2006) - Geochemistry of bed and suspended sediment in the Mississippi river system: Provenance versus weathering and winnowing. Science of the Total Environment 362, 179-204.

Pisias N.G., Murray R.W. & Scudder R.P. (2013) - Multivariate statistical analysis and partitioning of sedimentary geochemical data sets: General principles and specific MATLAB scripts. Geochemistry Geophysics Geosystems, 14, 4015-4020.

Plank T. & Langmuir C.H. (1998) - The geochemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. Chemical Geology, 145, 325-394.

Poulain P.M. (2001) - Adriatic Sea surface circulation as derived from drifter data between 1990 and 1999. Journal of Marine Systems, 29(1-4), 3-32.

QGIS Development Team (QGIS Geographic Information System); Open Source Geospatial Foundation, 2019.

Qi S., Leipe T., Rueckert P., Di Z. & Harff J. (2010) - Geochemical sources, deposition and enrichment of heavy metals in short sediment cores from the Pearl River Estuary, Southern China. Journal of Marine Systems, 82, S28-S42.

Reimann C., Filzmoser P., Garrett R. & Dutter R. (2008) - Statistical Data Analysis Explained: Applied Environmental Statistics with R. John Wiley & Sons, 343 pp.

Reuther C.D. & Eisbacher G.H. (1985) – Pantelleria rift: crustal extension in a convergent intraplate setting. Geol. Rundsch., 74, 585-597.

Rimmer S.M. (2004) - Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA). Chemical Geology, 206(3-4), 373-391.

Robinson S.G., Sahota J.T.S. & Oldfield F. (2000) - Early diagenesis in North Atlantic abyssal plain sediments characterized by rock-magnetic and geochemical indices. Marine Geology, 163(1-4), 77-107.

Rossi P.L., Tranne C.A., Calanchi N. & LantI E. (1996) - Geology, stratigraphy and volcanological evolution of the island of Linosa (Sicily Channel). Acta Vulcanologica, 8, 73–90.

Rotolo S.G., Castorina F., Cellura D. & Pompilio M. (2006) - Petrology and Geochemistry of Submarine Volcanism in the Sicily Channel Rift. The Journal of Geology, 114, 3, 355-365.

Rovere M., Pellegrini C., Chiggiato J., Campiani E., Trincardi F. (2019) – Impact of dense bottom water on a continental shelf: an example from the SW Adriatic margin. Marine Geology, 408, 123-143.

Savelli D., Tramontana M. & Wezel F.C. (1990) - Cyclic sedimentation and erosion of quaternary sedimentary wedges off Gargano Promontory (Southern Adriatic Sea). Boll. Ocean. Teor. Appl., 8, 163- 175.

Shepard F.P. (1954) – Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. Journal of Sedimentary Petrology, 24, 151-158.

Signell R.P., Chiggiato J., Horstmann J., Doyle J.D., Pullen J. & Askari F. (2010) - High-resolution mapping of Bora winds in the northern Adriatic Sea using synthetic aperture radar. Journal Geoph. Res.: Oceans, 115(C4).

Shulz H.D. & Zabel M. (2006) - Marine Geochemistry. Springer, 574 pp.

Smith W.H.F. & Wessel P. (1990) - Gridding with continuous curvature splines in tension. Geophysics, 55, Issue 3, 266-379.

Spagnoli F., Bartolini G., Dinelli E. & Giordano P. (2008) - Geochemistry and grain size of surface sediments of the Gulf of Manfredonia (Southern Adriatic Sea). Atti Convegno Associazione Italiana Oceanologia Limnologia, 19, pp. 49-53.

Spagnoli F., Dinelli E., Giordano P., Marcaccio M., Zaffagnini F. & Frascari F. (2014) - Sedimentological, biogeochemical and mineralogical facies of Northern and Central Western Adriatic Sea. Journal of Marine Systems, 193, 183-203.

Stow D.A.V. & Piper D.J.W. (1984) – Deepwater fine-grained sediments: facies model. In: Stow and Piper (Eds.), Fine-grained sediments: deepwater processes and Facies. Geol. Soc. Spec. publ., 15, pp.611-646.

Swart P.K. (2015) - The geochemistry of carbonate diagenesis: The past, present and future. Sedimentology, 62(5), 1233-1304.

Tomadin L. (2000) - Sedimentary fluxes and different dispersion mechanisms of the clay sediments in the Adriatic Basin. Rend. Fis. Acc. Lincei, 9 (11), 161-174.

Torelli L., Grasso M., Mazzoldi G., Peis D. & Gori D. (1995) – Cretaceous to Neogene structural evolution of the Lampedusa shelf (Pelagian Sea, Central Mediterranean). Terra Nova, 7, 200–212.

Tozer B., Sandwell D.T., Smith W.H.F., Olson C., Beale J.R. & Wessel P. (2019) - Global Bathymetry and Topography at 15 Arc Sec: SRTM15+. Earth and Space Science, 6, 1847–1864.

Trincardi F., Argnani A. & Correggiari A. (2011) - Note illustrative della Carta Geologica dei mari italiani alla scala 1:250.000, Foglio NK 33 – 1/2, "Ancona". ISPRA, Servizio Geologico d'Italia, Progetto CARG.

Tziperman E, Malanotte-Rizzoli P. (1991) - The climatological seasonal circulation of the Mediterranean Sea. Journal of Marine Research, 49(3), 411-434.

UNEP / MAP RAC / SPA, Tunisi, 2015: United Nations Environment Programme / Mediterranean Action Plan (UNEP/MAP) Regional Activity Centre for Specially Protected Areas (RAC/SPA). Tunisia 2015.

Van Straaten L.M.J.U. (1970) - Holocene and late-Pleistocene sedimentation in the Adriatic Sea. Geol. Rundschau, 60, 106-131.

Vilibić I. & Supić N. (2005) - Dense water generation on a shelf: the case of the Adriatic Sea. Ocean Dynamics, 55(5-6), 403-415.

Vital H. & Stattegger K. (2000) - Major and trace elements of stream sediments from the lowermost Amazon River. Chemical Geology, 168, 151-168.

Vries J., Dupré B. & Gaillardet J. (2009) - Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. Science of The Total Environment, 407, 853-868.

Weltje G.J. & Brommer M.B. (2011) - Sediment-budget modeling of multi-sourced basin fills: application to recent deposits of the western Adriatic mud wedge (Italy). Basin Research, 23, 291-308.

Wessel P., Luis, J.F., Uieda L. Scharroo R., Wobbe F., Smith W.H.F. & Tian D (2019) - The Generic Mapping Tools Version 6. Geochemistry, Geophysics, Geosystem, 20, 5556–5564.

Winnock E. (1979) – Les fosses du chenal de Sicile. In: P.F. Burollet, P. Clairefond et E. Winnock (Ed.), La Mer Pélagienne. Géol. Médit., VI, 1, 41-49.

Winnock E. (1981) – Structure du bloc palagien. In: Wezel F.C. (Ed.), Sedimentary basins of Mediterranean margins. C.N.R. Project of Oceanography, Tecnoprint, Bologna, 445-464.

Yang Z.S. & Liu J.P. (2007) - A unique Yellow River-derived distal subaqueous delta in the Yellow Sea. Marine Geology, 240, 169-176.