



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELLA TUSCIA DI VITERBO

DIPARTIMENTO DI SCIENZE ECOLOGICHE E BIOLOGICHE

CORSO DI DOTTORATO DI RICERCA

Ecologia e Gestione delle Risorse Biologiche - XXIII Ciclo

TITOLO TESI DI DOTTORATO DI RICERCA

**Geocronologia (^{210}Pb) dei sedimenti recenti della piattaforma costiera del Lazio settentrionale:
stima del rateo di accumulo sedimentario e distribuzione spaziale e temporale delle
concentrazioni di alcuni metalli in traccia (As, Hg, Pb, Al e Zn)**

settore scientifico-disciplinare
BIO/07

Coordinatore: Prof.ssa Roberta Cimmaruta

Tutor: Prof. Marco Marcelli

Dottorando: Sergio Scanu

INDICE

INTRODUZIONE	3
1. OGGETTO E SCOPO	4
2. CARATTERIZZAZIONE DELL'AREA DI STUDIO	6
2.1 La piattaforma continentale del Lazio: generalità	6
2.2 Inquadramento geologico	8
2.2.1 Caratteristiche dei bacini afferenti	9
2.3 Sedimentologia e mineralogia	12
2.4 Analisi meteomarina e idrodinamica	17
3. MATERIALI E METODI	24
3.1 Campagna di campionamento	24
3.2 Principi generali di geocronologia	27
3.2.1 Datazione attraverso ^{210}Pb e stima del rateo di accumulo di massa	28
3.3 Analisi granulometriche	32
3.4 Analisi degli elementi metallici (Al, As, Hg, Pb, Zn)	33
3.4.1 Calcolo dei fattori di arricchimento	33
4. RISULTATI	35
4.1 Datazioni geocronologiche e rateo di accumulo di massa sedimentaria	35
4.2 Granulometria	44
4.3 Concentrazione degli elementi metallici nei sedimenti	47

4.4 Fattore di arricchimento	58
4.5 Stima dei flussi degli elementi metallici considerati	60
5. DISCUSSIONE	63
5.1 Sedimentologia dell'area di studio	63
5.2 Evoluzione temporale del rateo di accumulo di massa sedimentaria	63
5.3 Distribuzione spaziale e temporale delle concentrazioni dei metalli in traccia	69
5.4 Livelli di arricchimento dei metalli in traccia nell'area di studio	74
5.5 Flusso sedimentario nell'unità fisiografica M.Argentario – Capo Linaro	75
6. CONCLUSIONI	77
BIBLIOGRAFIA	80

INTRODUZIONE

La crescita industriale, lo sviluppo dell'urbanizzazione e dell'agricoltura intensiva nelle aree costiere emerse ha effetti a volte notevoli sull'ambiente marino. Le conseguenze delle attività antropiche sull'ambiente marino si manifestano sui comparti abiotici attraverso modificazioni di carattere chimico e fisico che si traducono in variazioni sia della qualità dei sedimenti, che possono risultare arricchiti in determinate frazioni ed elementi chimici, sia degli equilibri dinamici legati ad erosione, trasporto e deposizione.

Il recettore ultimo delle immissioni di inquinanti sono gli ambienti sedimentari, vale a dire quelle aree nelle quali prevalgono i processi di aggradazione (costruzione) rispetto a quelli di degradazione (erosione e demolizione).

I sedimenti più sottili e le sostanze organiche veicolano i metalli dal luogo di origine all'ambiente marino. La comprensione della dinamica dei sedimenti (in particolare i sedimenti pelitici) può quindi essere sfruttata per la valutazione della suscettibilità all'accumulo di elementi potenzialmente nocivi degli ambienti marini costieri e sub costieri e costituire una base di conoscenze indispensabile per indagini mirate al trasferimento alla catena alimentare. Gli ambienti sedimentari pelitici, caratterizzati da batimetrie variabili ma comunque solitamente inferiori ai 100 m, costituiscono un "archivio integratore" (Brondi et al. 2008) degli effetti di tutti i processi fisici (sedimentologici e biologici) che avvengono in colonna d'acqua. Il presente lavoro si propone di individuare le variazioni qualitative (concentrazioni di metalli e composizione del sedimento) e quantitative (velocità di sedimentazione) dei flussi sedimentari.

1. OGGETTO E SCOPO

In questa tesi si è cercato, integrando dati bibliografici e dati sperimentali relativi al settore di piattaforma marina costiera tirrenica settentrionale, di tracciare un quadro sulla dispersione areale dei sedimenti marini e degli elementi ad essi associati e sulla evoluzione temporale dei flussi sedimentari.

Sono state utilizzate tecniche sedimentologiche, geochimiche e radiocronologiche di analisi dei sedimenti per ricostruire, sia pure a grandi linee, l'evoluzione recente (degli ultimi 30 – 40 anni circa) degli apporti sedimentari e delle relative concentrazioni di alcuni metalli in un tratto di piattaforma marina costiera laziale, individuata all'interno dell'Unità Fisiografica compresa tra Capo Linaro e il Monte Argentario.

Sono stati effettuati prelievi di sedimenti in mare a largo delle foci dei tre principali corsi d'acqua (Fiora, Marta e Mignone) che apportano sedimenti al tratto di piattaforma studiato. In particolare si sono effettuati sia carotaggi, con carotiere a gravità, sia campionamenti di sedimenti superficiali, mediante benna. Le carote sono state prelevate ad una profondità di circa -50 m mentre i sedimenti superficiali sono stati campionati alle batimetriche di -10 e -20 m.

Sono state analizzate la composizione granulometrica e le concentrazioni di Al, As, Hg, Pb, Zn in 3 carote di sedimento e in 9 prelievi superficiali. Inoltre nei sedimenti di carota sono stati effettuati subcampionamenti di 1 cm di spessore sull'intera lunghezza e determinati in ciascun subcampione, oltre a granulometria e concentrazione di metalli, anche i rapporti isotopici del piombo.

L'indagine geocronologica basata su misure di attività del radioisotopo ^{210}Pb ha permesso, per la prima volta nel Tirreno laziale, di effettuare datazione dei diversi orizzonti sedimentari e di ricavare una stima dei ratei sedimentari (espressi in termini di accumulo di massa annuo) in corrispondenza dell'area marina antistante il tratto costiero ove sfociano i fiumi Fiora, Marta e Mignone.

L'analisi della dispersione spaziale attuale dei sedimenti e dei metalli ad essi associati (campioni di sedimento superficiali) integrata dall'analisi dell'evoluzione temporale (subcampioni delle tre carote) ha premesso di avanzare delle ipotesi circa gli effetti ambientali dovuti ad attività antropiche in atto nel tratto di costa considerato.

In particolare attraverso l'applicazione di indici di valutazione del livello di impatto antropico è stata eseguita una stima dell'arricchimento relativo di ciascun elemento rispetto al fondo geochimico naturale secondo metodologie proposte da diversi autori (Abraham 2008, Salomons and Forstner 1984, Muller 1969 e Hakanson 1980).

L'insieme dei dati sedimentologici e geochimici ha, infine, permesso di ricostruire i flussi sedimentari nel tratto di piattaforma, dai quali sono state calcolate le fasi di relativo arricchimento nella concentrazione dei metalli considerati.

2. CARATTERIZZAZIONE DELL'AREA DI STUDIO

L'area di studio è costituita da un settore di piattaforma (parte settentrionale del Lazio) compresa nell'Unità Fisiografica che si estende da Capo Linaro al Monte Argentario. Negli ultimi 40 anni molti sono stati i contributi di vari autori che hanno permesso di approfondire il grado di conoscenza delle caratteristiche sedimentologiche-mineralogiche e geochimiche dell'area in oggetto.

Per quanto riguarda la geomorfologia, la sedimentologia e la mineralogia molto importanti risultano gli studi eseguiti dal CNEN negli anni 70' (Brondi et al.) soprattutto le indagini eseguite per le ricerche collegate alla costruzione della centrale nucleare di Montalto di Castro, che hanno approfondito gli aspetti prettamente mineralogici riguardanti la produttività degli apporti terrigeni continentali e i processi erosivi in atto, e le successive attività di ricerca sismostratigrafiche (Chiocci, 1991, Chiocci e La Monica, 1996) eseguite agli inizi degli anni 90' che hanno fornito indicazioni sulle caratteristiche giaciture dei sedimenti di deposizione relativamente recente (ultimi 20000 anni) con conseguente individuazione di depositi relitti poi effettivamente sfruttati per attività di ripascimento (come il sito a largo di Montalto di Castro che è stato sfruttato per il ripascimento della spiaggia di Tarquinia Lido nel 2004 e per un ripascimento a Ostia nel 2005).

Dal punto di vista prettamente geochimico, molto importanti risultano le ricerche effettuate agli inizi degli anni 90' (Branca et al.) che hanno permesso di delineare un dettagliato quadro di conoscenze delle caratteristiche dei sedimenti di fondo compresi entro l'isobata dei -100 m del tratto di Mar Tirreno prospiciente la costa laziale e i lavori più recenti eseguiti dall'ICRAM per lo studio di siti per l'utilizzo di spiagge relitte per il ripascimento.

Il presente lavoro di ricerca si inserisce quindi nel medesimo ambito già tracciato dagli importanti lavori citati, nel tentativo di fornire un ulteriore contributo conoscitivo dell'area di indagine.

2.1 La piattaforma continentale del Lazio: generalità

Il tratto di piattaforma e di spiaggia sommersa esplorato si estende per circa 50 chilometri, dalla foce del fiume Mignone a Sud alla foce del fosso del Chiarone (confine regionale tra Lazio e Toscana) a Nord in prossimità della località Gratticciara. L'area di indagine è caratterizzata da una linea di costa arcuata poggiata tra i caposaldi del promontorio di Ansedonia a Nord e dai Monti della Tolfa a Sud (Brondi P., 1985). L'area di piattaforma presa in considerazione all'interno dell'Unità Fisiografica si estende dalla batimetrica dei - 10 m fino alla batimetrica dei - 50 m con una copertura areale totale pari a circa 300 Km².

Per la caratterizzazione morfologica dell'area di studio è stato fatto riferimento alla classificazione effettuata da Brondi A. (1994). La classificazione relativa alla costa laziale è visibile in Fig.1:

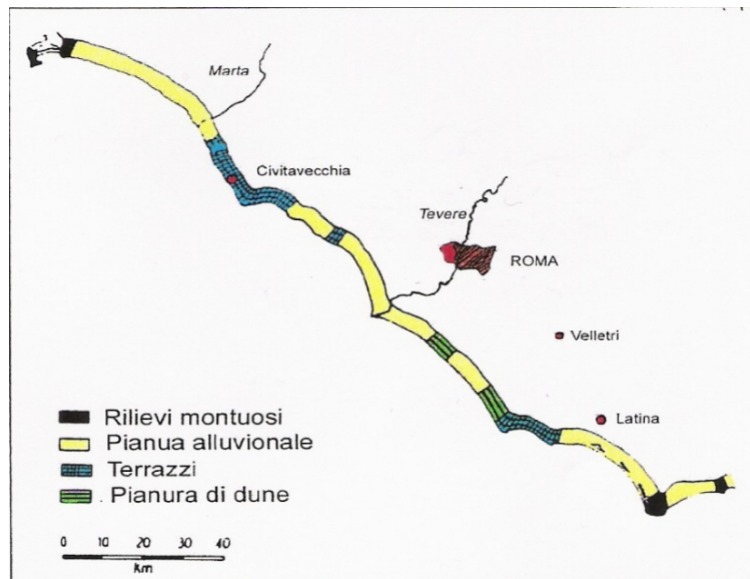


Fig. 1: Morfotipi costieri del litorale laziale

Lungo l'Unità Fisiografica sono presenti terrazzi e rilievi montuosi ai due estremi, rispettivamente dalla zona a Sud di Civitavecchia fino alla zona a Nord della foce del Mignone (terrazzi) e all'estremità Nord dell'Unità Fisiografica in corrispondenza dell'area del Monte Argentario (rilievi). Le parti rimanenti sono dominate da pianure alluvionali. Più in generale, l'intero litorale laziale viene considerato da Caputo (1991) diviso in due sezioni, una a Nord e una a Sud del delta tiberino, in quanto il tratto settentrionale viene regolato dagli apporti solidi fluviali, che producono nel tempo accumuli di corpi sedimentari, mentre nel tratto meridionale si riscontrano spiagge "fossili" il cui livello si è stabilizzato circa 6000 anni fa.

La fisionomia della fascia costiera emersa è intimamente connessa alle caratteristiche morfologiche dei fondali. Dal punto di vista topografico l'area di studio è divisibile in due settori distinti, il primo dal fosso del Chiarone sino a Punta delle Murelle (a Sud di Montalto di Castro) presenta una topografia piuttosto uniforme con isobate subparallele alla linea di costa e una graduale diminuzione delle profondità verso largo con pendenze modeste (pari per la spiaggia sommersa a circa 1.5 %). In questo settore si segnalano inoltre, entro le isobate dei - 5 m, un ordine di barre con successivo gradino morfologico nel passaggio tra le isobate dei - 5 e dei - 10 m. Nel secondo settore, da Punta delle Murelle sino a Capo Linaro le isobate presentano un andamento molto più articolato con presenza di un fondale roccioso e di rilievi. Gli affioramenti sono costituiti, per lo più, da calcareniti fossilifere cementate (panchina del Pleistocene medio-superiore) e di flysh arenaceo-marnoso (pietraforte del Cretacico superiore) presenti anche in terraferma (Chiocci e La

Monica, 1996). Il limite esterno di tali strutture rocciose arriva sino ai – 25 m con presenza di discontinuità in corrispondenza delle incisioni create dalle aste fluviali.

A Sud di S. Agostino e fino a Capo Linaro la linea di riva assume una morfologia a costa alta e i fondali aumentano repentinamente di pendenza. Tale morfologia si riflette a largo fino almeno alle isobate dei – 30 m dove avviene il passaggio progressivo a dislivelli con pendenze inferiori.

La corrispettiva parte continentale presenta uno sviluppo superficiale di circa 3000 Km² ed è costituita da modesti sistemi idrografici tra i quali si segnalano per importanza, i bacini del Fiora, dell'Arrone, del Marta e del Mignone. Questi bacini forniscono al litorale gli apporti terrigeni generati dal disfacimento degli affioramenti vulcanici plio-quadernari dei Monti Vulsini, Sabatini, Vicani e del complesso Cerite-Tolfetano oltre che degli altri complessi dei flysh argillosi-marnosi-calcarenitici (La Monica e Raffi, 1996).

2.2 Inquadramento geologico

La situazione geologica continentale insistente sul tratto di piattaforma considerato è schematizzabile in prima approssimazione attraverso l'individuazione, a partire da Sud, di quattro complessi distinti ed a diversa influenza sull'ambiente marino corrispondente (Fig.2, Brondi P., 1984, modificato):

Settore meridionale (A di Fig. 2): è costituito dalle unità alloctone dei Monti della Tolfa. Tale unità è costituita da rilievi addolciti, prevalentemente flysch calcareo marnoso e secondariamente da più ridotti affioramenti di argilloscisti. Le argilloscisti risultano alternati a calcari marnosi. All'interno del complesso è possibile individuare solo una piccola percentuale costitutiva di pietraforte, che rappresenta l'unico litotipo capace di sviluppare una certa quantità di alluvioni sabbiose. La produttività sabbiosa è inoltre riconducibile alle vulcaniti tracheitiche che alimentano parzialmente il bacino del Mignone nel versante NE dell'area di Tolfa e Allumiere. Le altre due formazioni citate producono quasi esclusivamente materiali di pezzatura grossolana. La produttività di materiale fine di questo complesso risulta essere trascurabile.

Settore centrale (B di Fig. 2): è caratterizzato dalla presenza delle vulcaniti quadernarie laziali e costituisce il settore a maggior estensione interna dell'area continentale considerata. Le vulcaniti si sovrappongono a depositi pliocenici argillosi e sabbiosi conglomeratici che affiorano nella porzione meridionale lungo la fascia prospiciente il mare. La scarpata resecante queste formazioni costituisce l'antica falesia che delimitava ad oriente il mare quadernario (Brondi P., 1985). L'area del mare quadernario è oggi occupata da depositi individuabili tra la scarpata dell'altopiano di Tarquinia-Montalto e il mare. Tale deposito è il risultato della sedimentazione recente degli attuali corsi

d'acqua. La produttività sedimentaria di questo settore è prevalentemente di tipo sabbioso e ghiaioso con frazioni argillose comunque presenti.

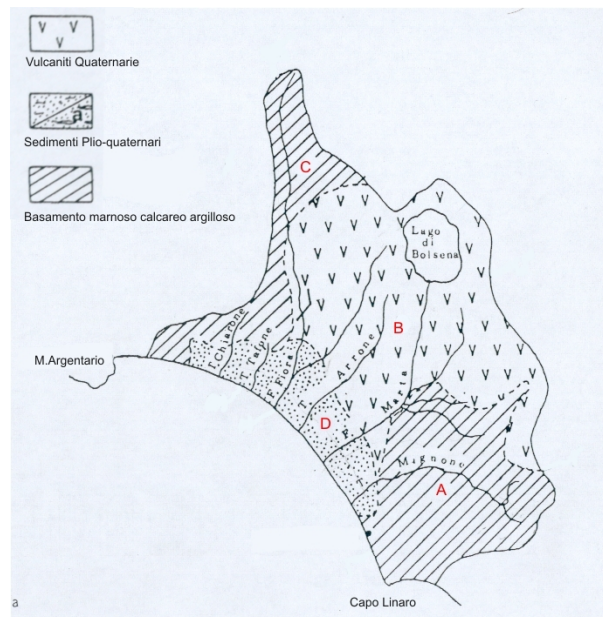


Fig. 2: Complessi geologici dei bacini idrografici influenti sulla piattaforma (Brondi P., 1985, modificato)

Settore settentrionale (C di Fig. 2): è caratterizzato da litotipi carbonatici con affioramenti di argille e pietraforte nell'area dei bacini interni. Il versante sinistro del Fiora è caratterizzato dalla presenza delle vulcaniti quaternarie, mentre verso mare sono presenti i depositi sabbiosi e conglomeratici pliocenici. In generale le formazioni dell'alloctono presentano una più elevata produttività di clasti e sabbie rispetto all'area tolfetana.

Depositi plio-quadernari (D di Fig.2): questo settore è potenzialmente quello a produttività clastica più elevata. Tuttavia l'estensione tabulare e lo sviluppo a quote basse limita parzialmente la produttività, che risulta però particolarmente elevata nelle aree a maggiore pendenza. La parte centro-meridionale del settore è costituita da depositi quaternari di tipo alluvionale mentre la parte nord-occidentale è caratterizzata da depositi di dune.

2.2.1 Caratteristiche dei bacini afferenti

L'area costiera esaminata riceve gli apporti alluvionali dei quattro bacini idrografici Fiora, Arrone, Marta e Mignone e i ridotti contributi dovuti ai bacini costieri privi di un reticolo idrografico organizzato e drenanti direttamente a mare.

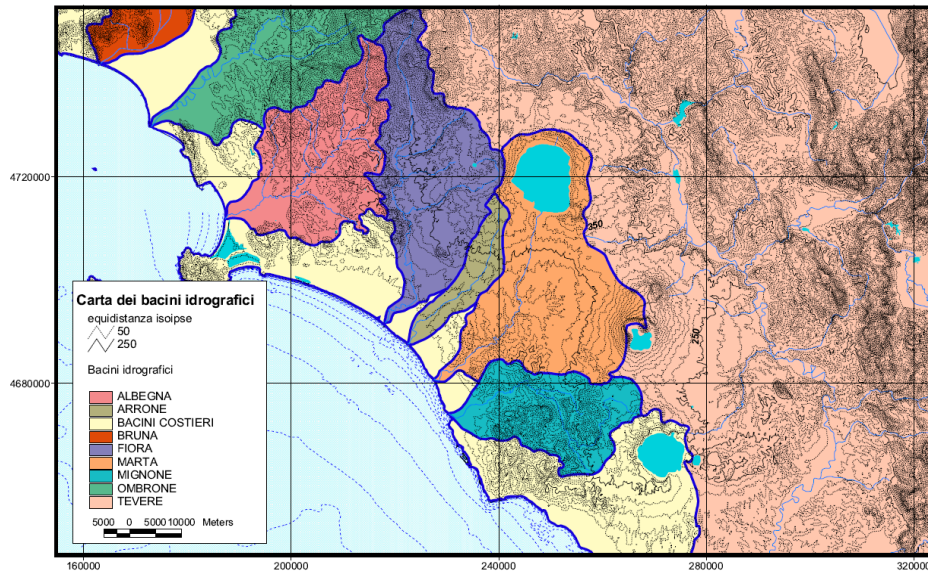


Fig. 3: Carta dei bacini idrografici del Lazio settentrionale

Le caratteristiche geomorfologiche che seguono sono state estrapolate dalla carta dei Substrati Litomorfologici redatta da Brondi, Grauso e Zarlunga e rivista da Brondi e Manfredi Frattarelli nel 2003. Il territorio nazionale è suddiviso in 35 tipi lito-morfologici, ognuno con caratteristiche geologico-composizionali e morfologiche proprie. Ai fini della definizione del ruolo e del peso svolto da ciascun tipo nei processi delle dinamiche esogene e nella liberazione nell'ambiente di elementi in traccia, anche di rilevanza sanitaria ad ogni tipo viene assegnato un valore di produttività sedimentaria ed un livello di fondo geochimico formazionale (Clarke geochimico) desunto dalla letteratura internazionale.

Da un punto di vista geomorfologico, l'area dei bacini drenanti verso la zona costiera indagata è occupata per circa il 30% da “*vulcani basici ed intermedi*”, la cui distribuzione areale corrisponde ad una fascia orientata circa NW – SE altri litotipi limorfologici affioranti nell'area (5% - 12 % della superficie dei bacini considerati) sono: “*colline inframontane, pedemontane o costiere marnose*”, “*rilievi colline e ripiani costituiti o coperti da tufi*”, “*terrazzi marini ed alluvionali antichi*” e “*Pianure costiere e delta fluviali*”.

Nell'ambito dei singoli bacini idrografici i rapporti percentuali tra i diversi tipi lito-morfologici assumono valori leggermente diversi come riportato nella breve descrizione che segue:

Bacino del Fiora: drena un vasto bacino idrografico (circa 825 Km²) in cui sono presenti 12 tipi litomorfologici. Il bacino è impostato prevalentemente (43%) su formazioni di natura vulcanica

basica-intermedia o tufi, caratterizzate rispettivamente da una produttività sedimentaria media ed elevata, prevalentemente argillosa per le formazioni basiche ed intermedie e essenzialmente sabbiosa per quelle tufacee. Il Clarke geochimico è elevato per Manganese, Ferro, Cromo e Nichel e basso per il Hg. Tuttavia Il bacino del Fiora drena un'area in cui sono presenti mineralizzazioni a solfuro di Hg (Cinabro). Tali mineralizzazioni sono state oggetto in passato di accurati studi da parte di diversi autori tra cui Locardi (1976) che individua una fascia di mineralizzazioni a Cinabro che si estende dal M.Amiata verso Sud. Riguardo agli altri tipi litomorfologici, presenti nel bacino e significativi ai fini del contributo sedimentario, assumono rilevanza rilievi e colline a composizione marnosa (24%), caratterizzati da una elevata produttività sedimentaria prevalentemente argillosa a cui è associato un Clarke geochimico generalmente basso con eccezione del Fe e del Cr che risultano elevati.

Bacino dell'Arrone: ha un'estensione minore rispetto a quelli dagli altri tre fiumi. Insiste principalmente su un basamento composto da vulcani basici o intermedi (45%) e subordinatamente (30%) su colline inframontane pedemontane o costiere in egual misura a composizione argillosa o sabbiosa-conglomeratica. Alcuni autori (Brondi et al., 2002) attribuiscono alle formazioni vulcaniche una produttività sedimentaria media prevalentemente argillosa mentre alle altre due formazioni viene attribuita una produttività molto elevata a prevalenza argillosa o sabbiosa.

Il contributo di metalli relativo ai vulcani risulta quindi elevato per quanto concerne Manganese, Ferro, Cromo e Nichel, mentre le formazioni collinari a composizione argillosa o marnosa presentano in generale scarsa affinità geochimica con tutti gli elementi in tracce ad eccezione delle colline argillose che presentano un Clarke geochimico in Fe e Cr elevato.

Bacino del Marta: prende origine dal lago di Bolsena del quale è l'emissario. Formazioni vulcaniche basiche ed intermedie coprono circa il 50 % del bacino; il rimanente 50 % è distribuito principalmente tra rilievi tufacei (17 %), bacini lacustri (10%) e colline marnose (10%). La produttività sedimentaria delle formazioni vulcaniche a composizione basica ed intermedia è media e prevalentemente argillosa mentre è elevata e prevalentemente sabbiosa per le formazioni tufacee. Le formazioni collinari marnose e lacustri hanno produttività sedimentaria rispettivamente elevata e media, ma essenzialmente argillosa per entrambi i litotipi. Il contributo di metalli relativo ai prodotti di origine vulcanica è elevato per Manganese, Ferro, Cromo e Nichel, mentre le formazioni collinari presentano in generale bassi valori per tutti gli elementi in tracce ad eccezione di Fe e Cr nelle componenti marnose.

Bacino del Mignone: per oltre metà (65%) è impostato su litomorfotipi collinari a composizione marnosa (44%) o arenacea conglomeratica (11%) o argillosa (10%). Le formazioni vulcaniche basiche ed intermedie occupano il 15% della superficie del bacino idrografico.

La produttività sedimentaria delle morfologie collinari è generalmente alta e prevalentemente sabbiosa per le formazioni a composizione conglomeratiche e argillosa per le formazioni a composizione marnosa o argillosa. A queste ultime è associato un Clarke geochimico generalmente basso in tutti i metalli ma elevato per il Fe e il Cr. Il Mignone, tuttavia, come visto per il Fiora, drena aree caratterizzate dalla presenza di mineralizzazioni a Cinabro.

2.3 Sedimentologia e mineralogia

La sedimentologia della piattaforma interna, per l'area oggetto del presente lavoro, è estensivamente trattata da La Monica e Raffi (1996) nel volume “Il Mare del Lazio”. Gli aspetti mineralogici sono invece riportati in un lavoro eseguito dal CNEN della metà degli anni 70' (Anselmi B., et al). Per quanto riguarda il trasporto costiero (fino alla batimetrica dei – 100 m.) si è fatto riferimento agli studi condotti da Brondi A., negli anni 80' sulla distribuzione del ¹³⁷Cs nei sedimenti che ha permesso l'individuazione delle “zone energiche” di trasporto costa-largo e le conseguenti considerazioni in merito alla “contaminabilità” dei sedimenti di piattaforma (Brondi et al., 2008).

Nell'Unità Fisiografica considerata i processi sedimentari sono condizionati dagli apporti terrigeni continentali derivanti dai tre bacini afferenti e dalla presenza di vaste aree ricoperte da biocostruzioni e da praterie di Posidonia Oceanica (Fig.5). Le biocostruzioni e le praterie di Posidonia risultano essere particolarmente importanti per il trasporto litoraneo in quanto generano, in determinate zone, delle aree di calma idrodinamica favorendo il deposito dei sedimenti fini. Alcuni autori (La Monica e Raffi) riconducono la presenza di copertura pelitica nell'intorno dell'area della foce del Mignone in prossimità di una batimetrica modesta (circa – 20 m) ad un ridotto idrodinamismo generato dall'effetto ombra indotto dalla presenza di praterie di Posidonia e di costruzioni organogene incrostanti. Il medesimo comportamento è riscontrabile nella parte settentrionale dell'area di studio in prossimità della foce del torrente Arrone a profondità però maggiori (circa – 30 m.).

Una interpretazione alternativa per questi depositi di sedimento fine a profondità modeste è quella che tali sedimenti possano derivare dalla grande lente argillosa (riportata in Fig.4) presente nella parte meridionale dell'Unità Fisiografica che rappresenta sicuramente la struttura sedimentaria più interessante dell'intera area (La Monica e Raffi 1991).

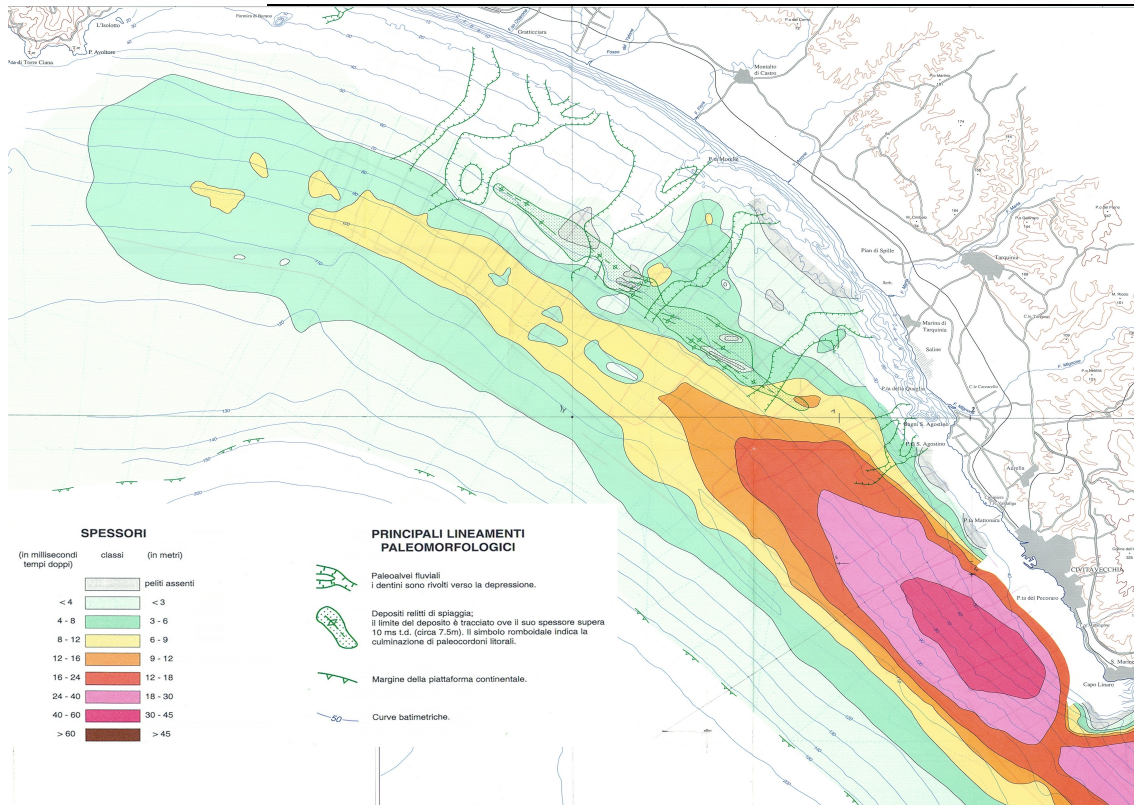


Fig. 4: Carta dei principali lineamenti paleomorfologici dello spessore delle peliti oloceniche (Chiocci e La Monica, 1990, estratto)

Un altro elemento degno di nota è rappresentato dalla presenza di peliti molto sabbiose su fondali relativamente profondi nell'intorno dell'area a largo della foce del fosso del Chiarone (Fig. 5). Alcuni autori (Tortora et al., 1989) riconducono la presenza di peliti sabbiose alla rimobilitazione di sedimenti più grossolani relitti provenienti da aree marine più a largo. Una ipotesi alternativa è che tale rimobilitazione sia stato un fenomeno solo del passato e cioè anche le peliti molto sabbiose sarebbero relitte. Le indagini geocronologiche effettuate nel presente studio su un carotaggio a largo della località Gratticiara (alla batimetrica dei - 50 m. e quindi in prossimità dell'area citata a largo del fosso del Chiarone) non hanno evidenziato tuttavia alcun segno evidente di rimescolamento e conseguente inversione delle successioni sedimentarie negli ultimi 40 anni, escludendo quindi una rimobilitazione recente. Una ulteriore parziale conferma del fatto che la copertura di pelite sabbiosa dell'area a largo del fosso del Chiarone non sia riconducibile a rimobilitazione recente è data dall'analisi della distribuzione costa-largo delle concentrazioni di ^{137}Cs (Fig.8, Brondi A., 1983) in cui viene evidenziata una parziale inversione delle concentrazioni nel settore settentrionale in corrispondenza della coltre pelitica sabbiosa citata in precedenza. Se i fenomeni di rimobilitazione fossero riconducibili ad eventi recenti si dovrebbero infatti riscontrare valori di ^{137}Cs paragonabili a quelli misurati nella zona II.

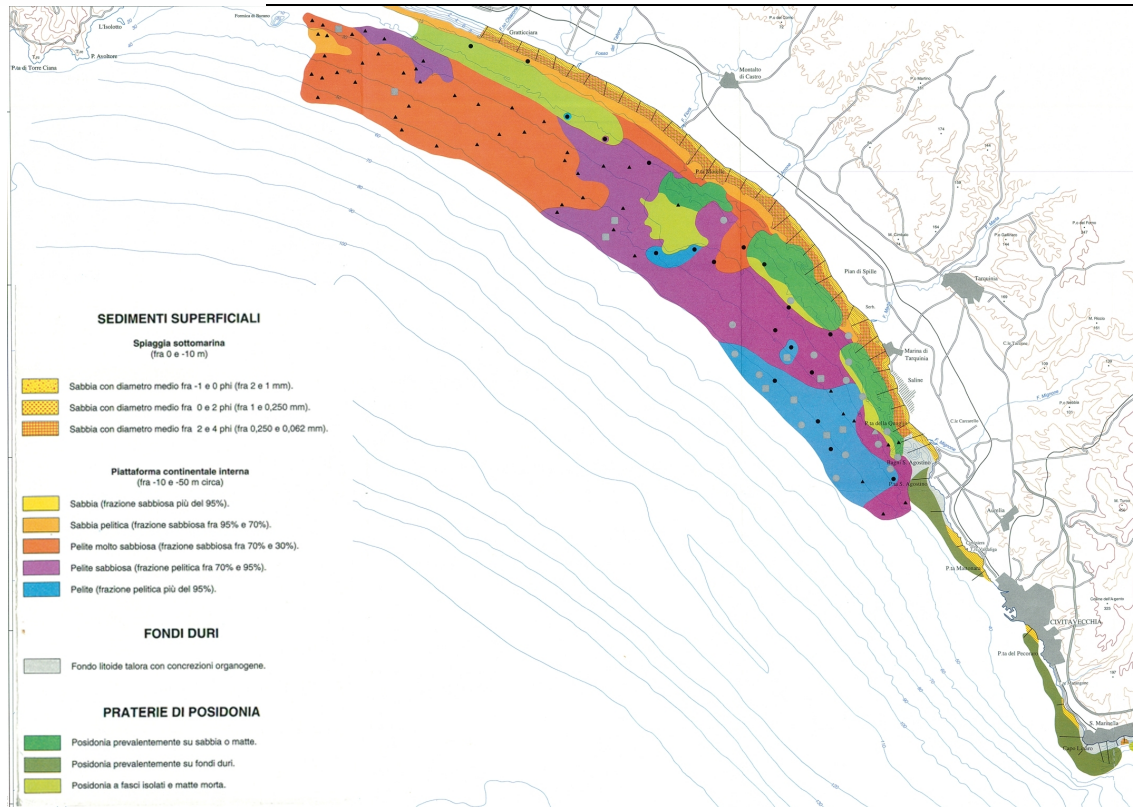


Fig. 5: Carta della distribuzione dei sedimenti e delle praterie di *Posidonia Oceanica* (Ardizzone, La Monica, Raffi, 1990, estratto)

Dal punto di vista tessiturale è rilevabile una modesta diminuzione dimensionale passando dal settore settentrionale a quello meridionale dell'Unità Fisiografica, con valori più elevati nell'area compresa tra il fosso del Chiarone e Punta delle Murelle e granulometrie inferiori da Punta delle Murelle a Punta S. Agostino in prossimità del citato traverso della foce del Mignone. Tale gradiente granulometrico è imputabile in primo luogo alla eterogeneità morfologica esistente tra il settore settentrionale e quello meridionale ed in secondo luogo al differente apporto terrigeno derivante dai bacini idrologici, avendo quello del fiume Fiora una produttività sabbiosa sicuramente maggiore.

Dal punto di vista mineralogico la distribuzione dei minerali pesanti e leggeri sembra indicare l'esistenza di una deriva dei sedimenti litoranei diretta verso NO in accordo con la direzione principale delle correnti sotto costa e dei venti di maggior intensità.

Le principali aree mineralogiche presenti (derivanti, di fatto dai tre principali apporti fluviali) sono:
Area settentrionale (Nord della foce del Fiora): caratterizzata dalla distribuzione di diallagio.

Area Centrale (tra il Fiora e l'Arrone): elevate concentrazioni di iperstone e cinabro.

Area Meridionale: massima concentrazione di zirconio e magnetite.

I minerali utilizzati da Brondi et al. come traccianti, iperstone, cinabro, magnetite e zirconio sono contenuti nelle rocce di origine vulcanica del Monte Amiata e del complesso tolfetano.

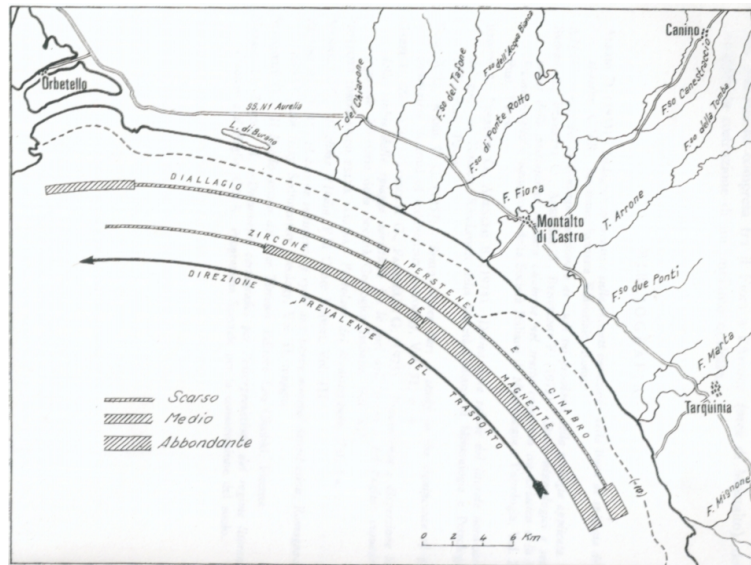


Fig. 6: Direzione del trasporto litoraneo e dispersione dei minerali più significativi (Anselmi et al. 1976)

La prevalente migrazione dei materiali verso NO è confermata anche dall'andamento delle concentrazioni di Mercurio nei sedimenti marini superficiali dell'area compresa tra la foce del Mignone e il promontorio dell'Argentario (Baldi e Bargagli, 1982). In questo caso gli autori individuano la sorgente del minerale mercurifero (Cinabro) nei materiali vulcanici del Monte Amiata apportati dal Fiora (Fig.7). Le concentrazioni massime che caratterizzano i sedimenti marini prossimi alla foce del fiume vengono rapidamente diluite nei sedimenti verso largo, soprattutto nella zona litoranea maggiormente esposta al moto ondoso. Allontanandosi dalla foce in direzione Nord, in corrispondenza di situazioni morfologiche dinamicamente meno attive e caratterizzate dalla prevalenza di granulometrie fini, il tenore di Mercurio tende ad aumentare. L'area è caratterizzata quindi da due anomalie geochimiche di Cinabro (HgS) riconducibili al complesso del M.Amiata nel settore settentrionale e agli apporti terrigeni del Mignone derivanti dal complesso tolfetano, nel settore meridionale.

Alcuni autori (Barghigiani et al., 1996) hanno evidenziato come l'anomalia mercurifera settentrionale sia stata ulteriormente potenziata nel corso del tempo da secoli di attività estrattiva del Cinabro (dall'epoca etrusca all'inizio degli anni 80' del novecento).

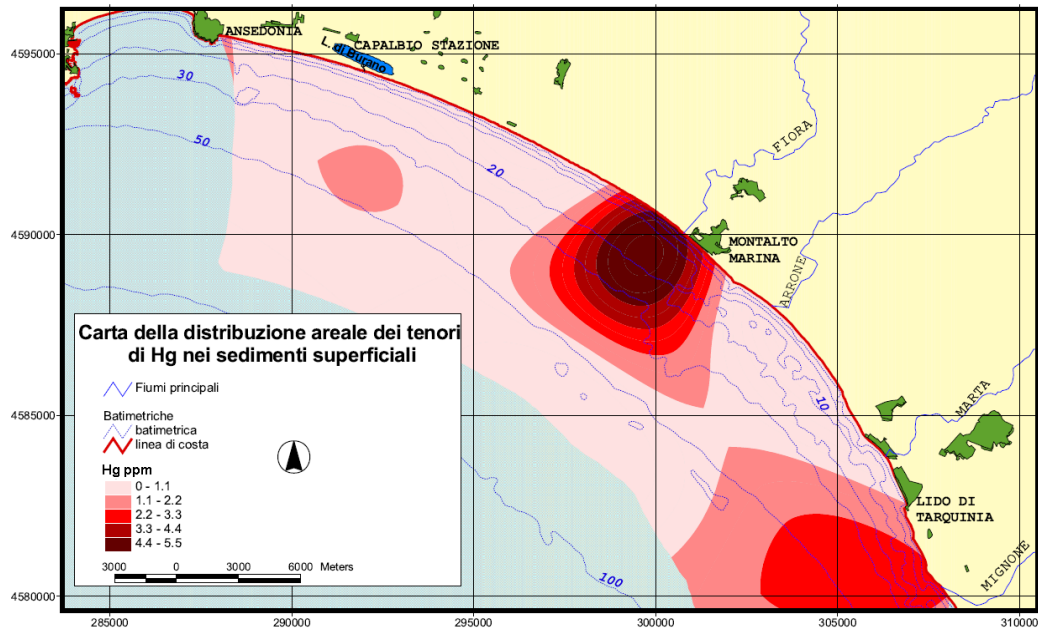


Fig. 7: Distribuzione areale di Hg nei sedimenti superficiali (Baldi e Bargagli, 1982, modificato)

Lo schema generale di funzionamento idraulico-sedimentologico degli ambienti costieri è stato dedotto e verificato sperimentalmente nelle attività di studio in ambito di radioprotezione usando come tracciante il ^{137}Cs (Brondi A., 1983, Brondi P., 1985, Brondi et al. 2008).

Tale schematizzazione è fondamentale per l'analisi della contaminabilità potenziale dei sedimenti di piattaforma ed ha fornito una base logica importante per l'impostazione del piano di campionamento del presente lavoro di ricerca.

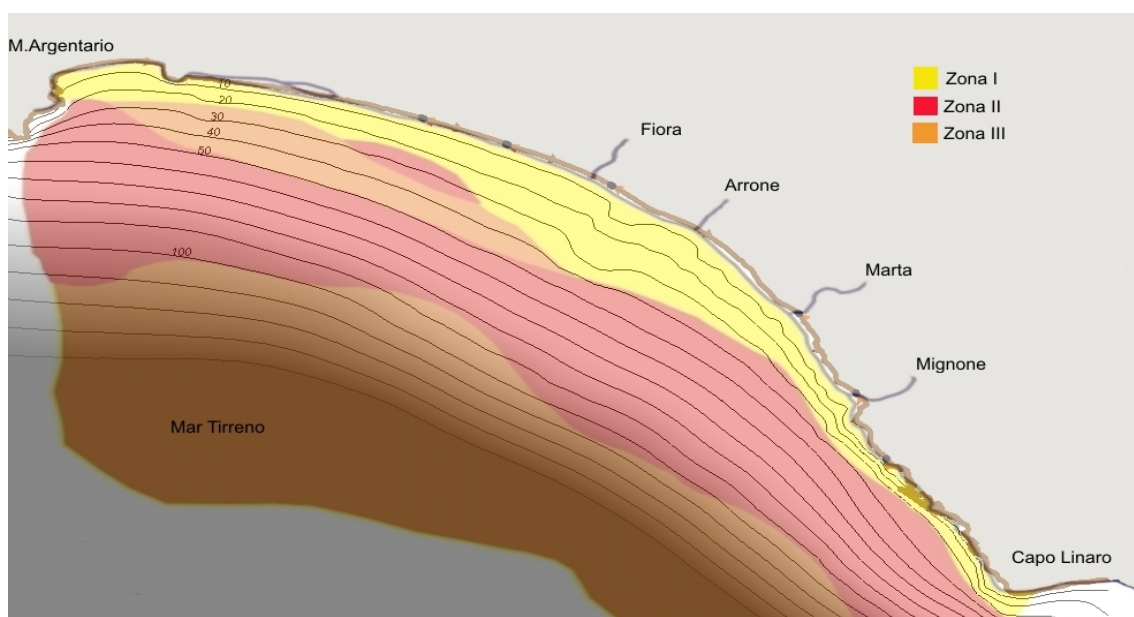


Fig. 8: Zonazione energetica derivata dalla concentrazioni di ^{137}Cs (Brondi A., 1983, modificato)

In questi lavori le concentrazioni di radiocesio nei sedimenti della piattaforma hanno evidenziato come tale elemento sia particolarmente indicato ad essere utilizzato come tracciante per lo studio dei fenomeni di trasporto e distribuzione in mare dei sedimenti e dei potenziali contaminanti ad essi associati.

Dalla carta delle distribuzioni delle concentrazioni del ^{137}Cs riportata in Fig.8 risulta una evidente zonalità con valori di 100 pCi/Kg p.s. per la fascia di Zona I, di 400 pCi/Kg p.s. per la fascia di prima deposizione dei materiali terrigeni fini (Zona II) e di 200 pCi/Kg p.s. per la fascia più esterna (Zona III), in cui i valori si approssimano presumibilmente a quelli pelagici.

La fascia di Zona I, più prossima alla linea di riva e grossomodo corrispondente all'area morfologica della spiaggia sommersa, è caratterizzata da concentrazioni di inquinanti mediamente più basse rispetto alle zone più a largo, dato che la natura mineralogica delle sabbie presenti, in genere quarzo-felspatica, e la ridotta superficie specifica dovuta alla granulometria più grossolana, comportano una minore attitudine alla cattura ionica. I sedimenti della Zona II, invece, caratterizzati da minerali limoso-argillosi, presentano una maggiore superficie specifica e quindi un'attitudine assai più elevata per i processi di cattura rispetto a quanto si verifica per i sedimenti della prima fascia. Le argille caratterizzanti la Zona III, infine, sono soggette a progressiva diluizione per il rimescolamento in colonna d'acqua di particelle di altra natura o di origine addirittura esterna all'Unità Fisiografica e risultano pertanto molto meno adatti all'analisi della contaminabilità potenziale e soprattutto all'individuazione delle sorgenti.

La fascia di Zona II viene quindi definita come la zona di prima deposizione dei materiali terrigeni fini e può essere utilizzata per la definizione spaziale del primo fronte deposizionale dei potenziali contaminanti provenienti dai bacini continentali. La carta permette inoltre di individuare le sorgenti dei potenziali contaminanti e l'areale di influenza del fronte di prima deposizione. Tale areale, approssimativamente pari a 200 Km² è stato utilizzato per il calcolo dei flussi dei vari metalli in traccia presi in esame nel presente lavoro attraverso la misurazione diretta dei valori di accumulo di massa sedimentaria eseguita in tre punti di carotaggio posti a largo delle foci dei tre principali fiumi, in prossimità della batimetrica dei - 50 m, come riportato nel capitolo 4.

2.4 Analisi meteomarina e idrodinamica

Gli studi a fini conoscitivi ed applicativi riguardanti lo stato qualitativo degli ambienti costieri devono essere impostati sulla indispensabile considerazione di tutti i fattori controllanti la dinamica sedimentaria. Per ogni ambito costiero sono quindi da mettere in conto oltre ai sedimenti anche gli

agenti dinamici (venti, ondazione, correnti litoranee, correnti di circolazione generale) e le variazioni di intensità e direzionalità di questi ultimi in rapporto all'articolazione costiera.

Analisi Anemometrica

Lo studio anemometrico dell'area di indagine è stato effettuato attraverso l'utilizzo di serie storiche e analizzando dati raccolti da centraline meteo dell'Aeronautica Militare.

Dall'analisi delle rilevazioni a Capo Linaro dal 1951 al 1981 (Fig.9) viene messo in evidenza che i venti dominanti (a cui è associata la maggiore intensità) appartengono al III e IV quadrante (Mezzogiorno, Libeccio, Ponente e Maestrale) mentre quelli regnanti (che hanno una maggiore frequenza) sono stati registrati nel II quadrante (A.Noli, 1996).

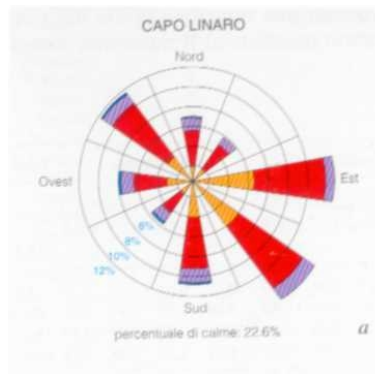


Fig. 9: Rosa dei venti registrata dalla stazione meteo dell'Aeronautica Militare a Capo Linaro nel periodo 1951-1981.

Analizzando i dati forniti dall'Aeronautica Militare per il periodo tra il 1985 e il 2008 viene confermata la tendenza del trentennio precedente anche se il sito di rilevazione passa da Capo Linaro a Civitavecchia. Dalla rosa dei venti in basso (Fig.10) si evince come i venti che hanno un'intensità maggiore di 10 m/s sono il Libeccio, il Ponente e il Maestrale mentre quelli che risultano avere una maggiore frequenza sono il Levante e lo Scirocco.

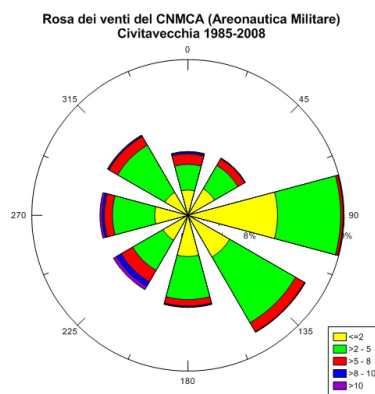


Fig. 10: Rosa dei venti misurata a Civitavecchia dal 1985 al 2008

Allo scopo di stimare la variabilità stagionale del clima anemometrico, i dati trentennali di Civitavecchia sono stati raggruppati in classi stagionali, ed in particolare: i dati acquisiti tra i mesi Ottobre-Marzo sono stati identificati con il periodo autunnale ed invernale, mentre quelli acquisiti tra Aprile-Settembre sono rappresentativi del periodo primaverile ed estivo.

Dall'analisi delle rose dei venti stagionali (Fig. 11, 12, 13, 14), si riscontrano distribuzioni simili nei periodi autunno-inverno e primavera-estate. Nel primo caso i fenomeni dominanti sono relativi ai venti di Libeccio e a quelli del IV quadrante, mentre quello più frequente corrisponde al Levante. L'unica differenza tra autunno e inverno riguarda i venti più intensi: mentre in autunno il fenomeno dominante risulta essere il Libeccio, in inverno assumono rilievo anche i venti di Maestrale e Tramontana. Nel periodo estivo-primaverile invece l'intensità dei venti è più bassa rispetto alle stagioni inverno-autunno e quindi di conseguenza aumentano le calme e i fenomeni regnanti che riguardano lo Scirocco e il Maestrale. Una considerazione a parte va fatta per il Ponente e il Levante che in corrispondenza di questo periodo hanno un'elevata frequenza probabilmente dovuta ai fenomeni di brezza che sono particolarmente intensi in questo periodo dell'anno.

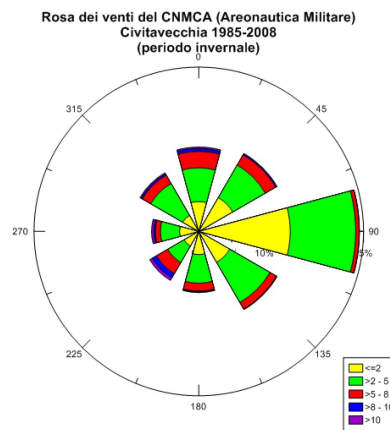


Fig. 11: Rosa dei venti misurata a Civitavecchia dal 1985 al 2008 (periodo invernale)

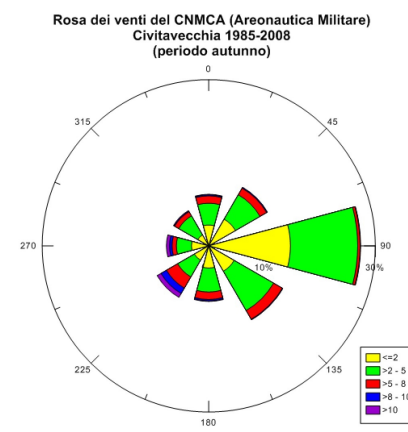


Fig. 12: Rosa dei venti misurata a Civitavecchia dal 1985 al 2008 (periodo autunnale)

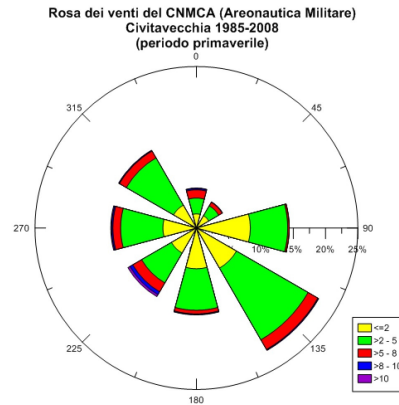


Fig. 13: Rosa dei venti misurata a Civitavecchia dal 1985 al 2008 (periodo primaverile)

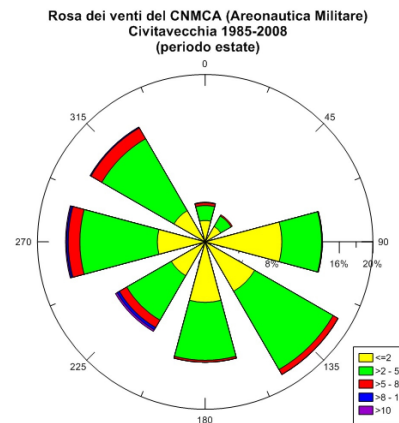


Fig. 14: Rosa dei venti misurata a Civitavecchia dal 1985 al 2008 (periodo estivo)

Analisi Ondametrica

Limitando l'analisi al moto ondoso, una prima caratterizzazione delle potenziali condizioni di esposizione alle onde di un sito costiero viene effettuata in funzione della traversia geografica individuando il settore angolare comprendente tutte le direzioni da cui possono arrivare le onde.

Per analizzare il settore di traversia, o meglio il fetch efficace, nella zona di Montalto di Castro si è fatto riferimento allo “Studio Meteomarinò della Costa Laziale” (Noli e De Girolamo, 2001) relativo alla foce del fiume Fiora, ottenuto attraverso trasposizione geografica della serie ondametrica di Civitavecchia (ondametro direzionale di Torre Valdaliga Nord gestito dall'ENEL).

L'ipotesi di base di tale metodologia consiste nel supporre che lo stesso evento climatico (perturbazione barica), che ha generato il moto ondoso registrato dall'ondametro di riferimento, ha interessato anche l'area di generazione delle mareggiate che investono il sito costiero in esame. Inoltre si suppone che le aree di generazione del moto ondoso possano essere determinate per ciascun punto utilizzando il fetch efficace. Il metodo di trasposizione consiste nel determinare la

corrispondenza tra le direzioni, le altezze e i periodi del moto ondoso relative al punto di misura e a quello di interesse.

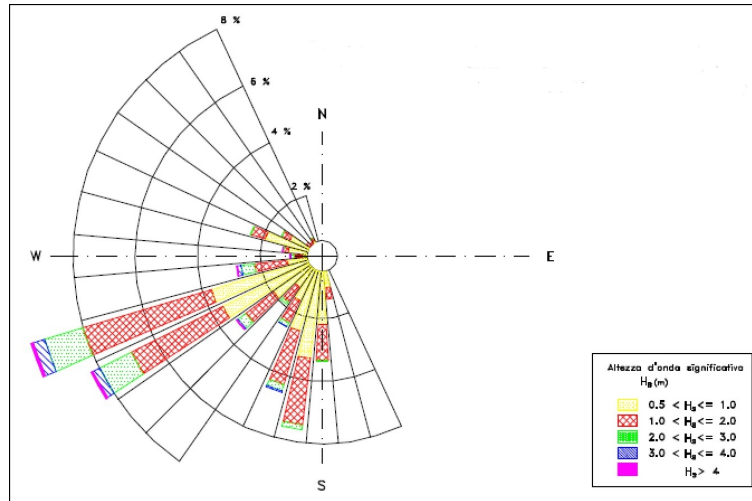


Fig.15: Ondametro direzionale virtuale a largo del fiume Fiora. Distribuzione direzionale degli eventi di moto ondoso

DIR (°N)	CLASSI DI ALTEZZA D'ONDA SIGNIFICATIVA Hs (m)															TOT.
	<25	25+0.5	0.5+1.0	1.0+1.5	1.5+2.0	2.0+2.5	2.5+3.0	3.0+3.5	3.5+4.0	4.0+4.5	4.5+5.0	5.0+5.5	5.5+6.0	6.0+6.5	≥ 6.5	
10	1	5	5													11
20																
30	4	6	5	1												16
40																
50	2	9	5													16
60	1	9	4													14
70																
80																
90	35	134	80	13	8	15	11	3	2							301
100	4	3	6	3												16
110	1	3	4	3	1	1										13
120	3	6	13	4	9	5	1									41
130	7	3	12	14	10	7	3									56
140	11	8	2	3	1											25
150	50	89	22	6												167
160	111	163	90	25	4											393
170	134	207	211	78	16	3										647
180	249	452	555	234	85	14	1									1590
190	408	595	635	303	117	34	9	3								2104
200	511	455	340	131	44	16	5	5								1507
210	457	337	268	70	31	13	1	1								1178
220	590	414	398	172	84	39	6	5								1709
230	488	576	844	382	194	62	33	7	3	2						2594
240	214	376	442	221	89	45	10	3	1							1404
250	151	104	78	42	23	7	2	1	1							406
260	211	171	38	8	5	1	1									435
270	246	246	59	2												553
280	243	287	92	4												626
290	124	133	39													296
300	54	59	28													141
310	27	65	20													112
320	25	61	23	2												111
330	14	38	22	1	1											76
340	6	24	13	1												44
350	4	13	2													19
360																
TOT.	4386	5057	4366	1721	722	262	83	28	7	2	0	0	0	0	0	16624

Tab.1: Tabella direzionale dell'altezza d'onda. Distribuzione del clima d'onda per classi di Hs e direzione di provenienza presso la foce del fiume Fiora.

Nella tabella 1 e nella figura 15, sono sintetizzati gli stati del mare ricostruiti a largo della foce del fiume Fiora. Da queste si evidenzia che:

- il 53.8 % degli eventi (corrispondente ad una durata di circa 7 mesi) ha un'altezza significativa superiore ai 0.5 m;
- gli eventi con maggiore frequenza di accadimento sono relativi al settore di Libeccio (il 28.2 % degli eventi provengono dal settore 230° - 250° N), e al settore di Scirocco (il 25 % degli eventi del settore 180° - 200° N);
- gli eventi con maggiore intensità ($H_s > 2\text{m}$) provengono prevalentemente da Libeccio (3 % -11 % giorno/anno).

Analisi Idrodinamica

La circolazione generale dell'area di studio è caratterizzata da correnti dirette verso Nord-Ovest con velocità comprese tra 0.01 e 0.05 m/s.

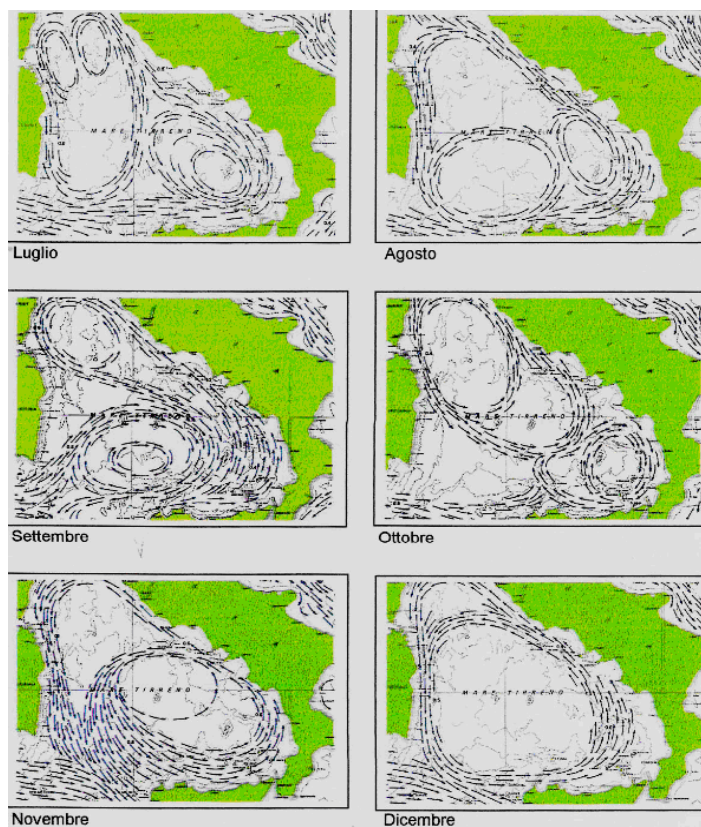


Fig. 16: Circolazione superficiale del Tirreno Centrale nei diversi mesi dell'anno (IIM,1982)



Fig. 17: Circolazione generale del Mediterraneo calcolata da un modello matematico (Pinardi et al, 2004)

I dati di circolazione generale ottenuti da misure eseguite nel Mediterraneo sono stati acquisiti dall'I.I.M e risalgono al 1982. Da tali misure sono scaturite delle carte, utilizzate a lungo per lo studio della circolazione nel Mediterraneo; negli anni 2003-2006 i dati di corrente di circolazione generale sono stati ricavati mediante modelli matematici partendo da misure idrologiche e meteorologiche e sono quelli a cui si è fatto riferimento per lo svolgimento del presente lavoro.

Si consideri comunque che c'è una evidente congruenza tra le carte rappresentate dall'I.I.M (Fig. 16) e i risultati generali di due diversi modelli di circolazione (Mediterranean Forecast System, Fig. 17), ovvero è verificata la condizione che, indipendentemente dalle stagioni, lungo lo shelf continentale laziale la corrente ha sempre la direzione Nord-Ovest.

3. MATERIALI E METODI

3.1 Campagna di campionamento

Il campionamento dei sedimenti di piattaforma è stato eseguito in periodo estivo (Giugno – Settembre 2010 e Luglio – Agosto 2011) attraverso la raccolta in 12 punti posti lungo 5 transetti perpendicolari alla linea di costa nel settore settentrionale dell'Unità Fisiografica M.Argentario – Capo Linaro. I transetti lungo i quali sono distribuiti i punti di campionamento sono stati disposti in modo da rappresentare il traverso perpendicolare delle foci dei principali bacini idrografici presenti.

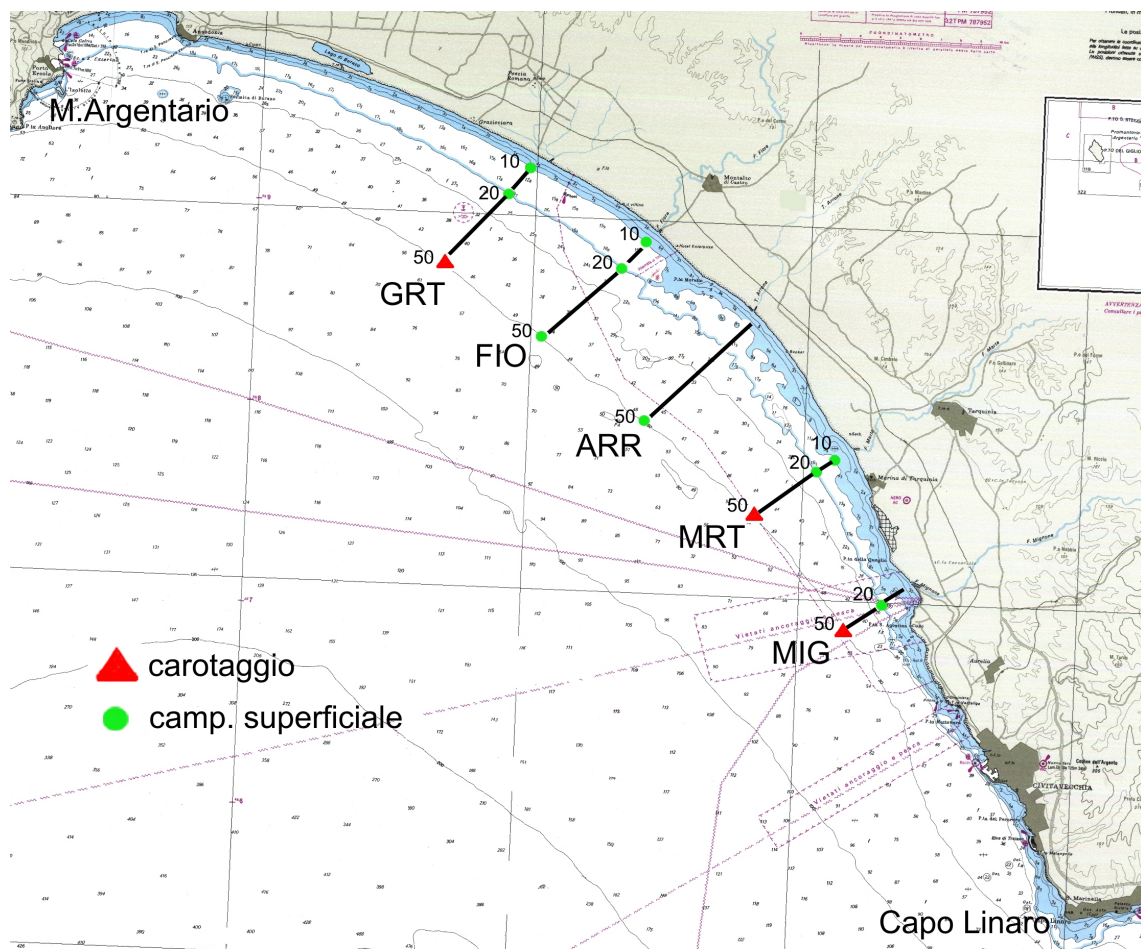


Fig. 18: Distribuzione dei transetti e dei rispettivi punti di campionamento

La strategia di campionamento è stata impostata in modo da avere ogni transetto costituito da tre punti di campionamento posti rispettivamente alla batimetria dei -50, -20 e -10 m. Fanno eccezione i punti della batimetria -20 e -10 m per il transetto perpendicolare alla foce del torrente Arrone (ARR) e il punto posto a -10 m per il transetto perpendicolare alla foce del fiume Mignone (MIG) in quanto non è stato possibile ottenere campioni di sedimento a causa presumibilmente di presenza di

fondo duro o di incrostazioni organogene bentoniche. I campioni superficiali sono stati raccolti utilizzando una mini benna Van Veen da tre litri di capienza.

In tre dei punti posti alla batimetrica dei -50 m. si è proceduto alla raccolta di tre carote di sedimento in luogo del solo campione superficiale (Fig. 18). Tutti i campioni sono stati conservati in contenitori sterili ad una temperatura di +4°C. Lo schema generale dei campionamenti eseguiti è riportato nella seguente tabella:

Transetto	Prof.(m)	Punto	Long	Lat	Tipologia
GRT	50	GRT50	11.447135572	42.311051647	carotaggio
GRT	20	GRT20	11.483064678	42.343309112	superficiale
GRT	10	GRT10	11.494500254	42.355571959	superficiale
FIO	50	FIO50	11.506627707	42.279771045	carotaggio
FIO	20	FIO20	11.552738769	42.31159083	superficiale
FIO	10	FIO10	11.5666331	42.324155397	superficiale
ARR	50	ARR50	11.569752604	42.244364516	superficiale
MRT	50	MRT50	11.63966282	42.202653024	carotaggio
MRT	20	MRT20	11.674332118	42.224376138	superficiale
MRT	10	MRT10	11.686060175	42.23041204	superficiale
MIG	50	MIG50	11.695837017	42.153140429	carotaggio
MIG	20	MIG20	11.717855078	42.165801941	superficiale

Tab.2: Coordinate in gradi decimali dei punti di campionamento e relativa tipologia di prelievo

Le tre carote di sedimento sono state ottenute utilizzando un carotiere leggero a gravità (UWITEC) con sezione di 86 mm e lunghezza pari a 60 cm e successivamente sezionate ad intervalli di 1 cm in laboratorio subito dopo il campionamento. Le caratteristiche principali delle carote sono riportate in Tab.3 e il riepilogo totale delle attività analitiche effettuate è riportato in Tab.4.

Core ID	Prof. Effettiva	Lunghezza	n° sezioni*
GRT50	48 m	20 cm	17
MRT50	46 m	22 cm	19
MIG50	45 m	24 cm	21

Tab.3: Caratteristiche delle carote prelevate. Il numero delle sezioni è riferito al numero dei subcampioni ottenuti suddividendo le carote in sezioni di 1 cm. * Gli ultimi 3 cm dal fondo di ogni carota sono stati eliminati.

Le operazioni di campionamento sono state impostate in modo da garantire procedure di prelievo rapide e agevoli, mutuando le tecniche di campionamento normalmente utilizzate negli studi limnologici applicati ai laghi nel presente contesto costiero.

A tal fine è stata costruita una gru a bandiera in acciaio inox in grado di essere utilizzata su un gommone Nadir da 5 m (opportunamente modificato con strutture in alluminio di supporto) che ha agevolato le operazioni di recupero del carotiere e della benna.

Campione	tipologia	setacciatura	sedigrafo	metalli	210Pb
GRT50 1	sezione carotaggio	X	X	X	X
GRT50 2	sezione carotaggio	X		X	X
GRT50 3	sezione carotaggio	X		X	X
GRT50 4	sezione carotaggio	X		X	X
GRT50 5	sezione carotaggio	X	X	X	X
GRT50 6	sezione carotaggio	X		X	X
GRT50 7	sezione carotaggio	X	X	X	X
GRT50 8	sezione carotaggio	X		X	X
GRT50 9	sezione carotaggio	X		X	X
GRT50 10	sezione carotaggio	X	X	X	X
GRT50 11	sezione carotaggio	X		X	X
GRT50 12	sezione carotaggio	X		X	X
GRT50 13	sezione carotaggio	X		X	X
GRT50 14	sezione carotaggio	X	X	X	X
GRT50 15	sezione carotaggio	X		X	X
GRT50 16	sezione carotaggio	X		X	X
GRT50 17	sezione carotaggio	X	X	X	X
GRT20	campione superficiale	X		X	
GRT10	campione superficiale	X		X	
FIO50	campione superficiale	X		X	
FIO20	campione superficiale	X		X	
FIO10	campione superficiale	X		X	
ARR50	campione superficiale	X		X	
MRT50 1	sezione carotaggio	X	X	X	X
MRT50 2	sezione carotaggio	X		X	X
MRT50 3	sezione carotaggio	X		X	X
MRT50 4	sezione carotaggio	X		X	X
MRT50 5	sezione carotaggio	X	X	X	X
MRT50 6	sezione carotaggio	X		X	X
MRT50 7	sezione carotaggio	X		X	X
MRT50 8	sezione carotaggio	X		X	X
MRT50 9	sezione carotaggio	X		X	X
MRT50 10	sezione carotaggio	X	X	X	X
MRT50 11	sezione carotaggio	X		X	X
MRT50 12	sezione carotaggio	X		X	X
MRT50 13	sezione carotaggio	X		X	X
MRT50 14	sezione carotaggio	X		X	X
MRT50 15	sezione carotaggio	X	X	X	X
MRT50 16	sezione carotaggio	X		X	X
MRT50 17	sezione carotaggio	X		X	X
MRT50 18	sezione carotaggio	X		X	X
MRT50 19	sezione carotaggio	X	X	X	X
MRT20	campione superficiale	X		X	
MRT10	campione superficiale	X		X	
MIG50 1	sezione carotaggio	X	X	X	X
MIG50 2	sezione carotaggio	X		X	X
MIG50 3	sezione carotaggio	X		X	X
MIG50 4	sezione carotaggio	X		X	X
MIG50 5	sezione carotaggio	X	X	X	X
MIG50 6	sezione carotaggio	X		X	X
MIG50 7	sezione carotaggio	X		X	X
MIG50 8	sezione carotaggio	X		X	X
MIG50 9	sezione carotaggio	X		X	X
MIG50 10	sezione carotaggio	X	X	X	X
MIG50 11	sezione carotaggio	X		X	X
MIG50 12	sezione carotaggio	X		X	X
MIG50 13	sezione carotaggio	X		X	X
MIG50 14	sezione carotaggio	X		X	X
MIG50 15	sezione carotaggio	X	X	X	X
MIG50 16	sezione carotaggio	X		X	X
MIG50 17	sezione carotaggio	X		X	X
MIG50 18	sezione carotaggio	X		X	X
MIG50 19	sezione carotaggio	X		X	X
MIG50 20	sezione carotaggio	X	X	X	X
MIG50 21	sezione carotaggio	X		X	X
MIG20	campione superficiale	X		X	

Tab.4: Riepilogo dei campioni ottenuti e delle analisi effettuate

L'esperienza maturata nel corso delle attività di campionamento ha dimostrato la fattibilità di una impostazione di questo tipo garantendo una rapida raccolta di campioni anche nel caso di utilizzo del carotiere a gravità a profondità di circa 50 metri.

3.2 Principi generali di geocronologia

La radioattività consiste nel decadimento spontaneo di un nucleo atomico in un altro la cui energia totale è inferiore a quella dell'elemento genitore. La transizione sprigiona energia attraverso emissione di particelle nucleari o radiazioni elettromagnetiche. L'attività di un dato radionuclide è quindi definita dalla velocità con cui queste transizioni avvengono:

$$P(t) = P_0 e^{-\lambda t} \quad (1)$$

in cui:

$P(t)$: numero di atomi al tempo t

$P(0)$: numero di atomi all'istante iniziale

λ : costante di decadimento dipendente dalla natura di ciascun radionuclide (rappresenta la probabilità di transizione di un atomo in un altro nell'unità di tempo).

Il tempo di dimezzamento (emivita) è definito come il tempo necessario affinché la metà degli atomi di un dato isotopo decadano in un altro elemento:

$$T = \ln 2 / \lambda$$

L'unità di misura dell'attività è il Becquerel (1Bq corrisponde ad una disintegrazione al secondo) oppure il DPM (decadimenti al minuto) che corrisponde a 60Bq.

I radionuclidi naturali e artificiali (definiti in generale radionuclidi ambientali) sono quei radionuclidi che si trovano largamente distribuiti nell'ambiente naturale e che risultano misurabili. I radionuclidi ambientali sono spesso utilizzati per la stima dei movimenti e degli accumuli sedimentari in sistemi considerabili chiusi o in ambienti di acque poco profonde con bassa energia cinetica come i laghi, gli estuari, le aree costiere e le pianure alluvionali.

Stime del rateo di accumulo di massa sedimentaria (MAR) e relative datazioni possono essere ottenute, in particolare, attraverso l'utilizzo di due radionuclidi ambientali, il ^{210}Pb e il ^{137}Cs .

Il ^{210}Pb è un radionuclide di origine naturale mentre il ^{137}Cs è un radionuclide antropogenico derivante dai diversi test nucleari effettuati nel dopoguerra in particolare da Francia, Usa e Urss.

Il ^{210}Pb rappresenta uno strumento per la ricostruzione geocronologica attraverso la stima dell'età e del MAR medio in depositi sedimentari con limite cronologico posto a 100 – 150 anni fa. Tale tecnica può essere ulteriormente potenziata se affiancata da datazioni effettuate con l'utilizzo del ^{137}Cs come tracciante indipendente.

3.2.1. Datazione attraverso ^{210}Pb e stima del rateo di accumulo di massa

A causa della relativamente breve emivita (22.3 anni), delle proprietà di adsorbimento del sedimento fine e del materiale organico, il ^{210}Pb rappresenta un importante strumento per la stima dell'età dei sedimenti e dell'accumulo di massa sedimentaria (MAR).

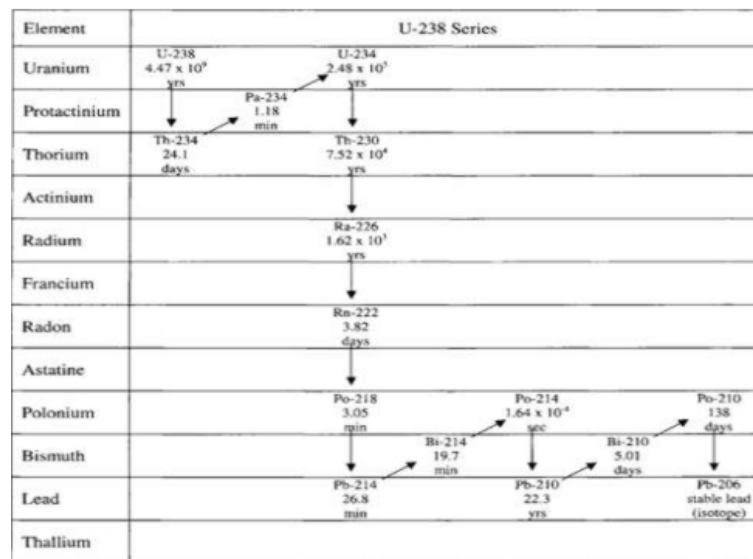


Fig. 19: Catena di decadimento dell' ^{238}U (Carroll e Lerche, 2003)

Il ^{238}U dal quale il ^{210}Pb deriva (Fig.19) ha un'emivita praticamente infinita (4.5 miliardi di anni) e può quindi essere considerato presente, nella crosta terrestre, a concentrazioni costanti rispetto al tempo. Nel tempo ^{238}U decade, lentissimamente, in ^{234}U (emivita pari a 240000 anni) che a sua volta decade in ^{230}Th (emivita pari a circa 80000 anni). Il successivo elemento figlio è il ^{226}Ra (emivita pari a circa 1600 anni). Il ^{226}Ra risulta già essere in equilibrio secolare con ^{238}U per cui è presente in concentrazioni costanti rispetto al tempo nella crosta terrestre. Quando il ^{226}Ra decade produce il gas inerte ^{222}Rn che presenta due caratteristiche interessanti: la prima è la cortissima emivita (circa 3.8 giorni) e la seconda è il fatto che, essendo un gas, tende a sfuggire dalla crosta terrestre verso l'atmosfera nelle aree di interfaccia. Tale aliquota di ^{222}Rn è la causa del contenuto in atmosfera di questo radioisotopo (1DPM/litro circa). Dopo qualche giorno il ^{222}Rn decade in ^{218}Po che è un elemento metallico. L'aliquota di ^{222}Rn sfuggita in atmosfera tende, quindi, a produrre un ulteriore

elemento per decadimento radioattivo che risulta soggetto a fallout atmosferico. A questo punto attraverso un certo numero di decadimenti radioattivi con emivite dell'ordine del minuto viene prodotto il ^{210}Pb . L'aliquota di ^{210}Pb prodotto dal decadimento della componente di ^{222}Rn sfuggita in atmosfera può quindi considerarsi come derivante dal solo apporto per fallout che, attraverso principalmente i bacini idrografici, entra nel ciclo sedimentario.

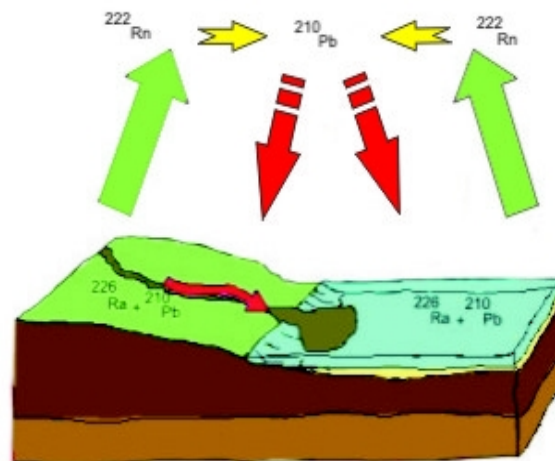


Fig. 20: Ciclo del ^{210}Pb in ambiente costiero

L'attività totale del ^{210}Pb nei sedimenti è data, quindi, dalla somma di due contributi: l'attività del ^{210}Pb detta non supportata ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$) derivante dalle aliquote di ^{210}Pb provenienti dal fallout e l'attività del ^{210}Pb di background o supportata ($^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$) derivante dall'analoga catena di decadimento che però si è completata all'interno della crosta terrestre. Attraverso il confronto tra l'inventario totale (cioè l'attività effettivamente misurata data dalla somma $^{210}\text{Pb}_{\text{sup}} + ^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ cumulata per tutte le sezioni di un carotaggio) del ^{210}Pb e il valore di background dello stesso elemento nelle sezioni di fondo è possibile estrapolare i corrispettivi valori di $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ derivanti dal solo fallout.

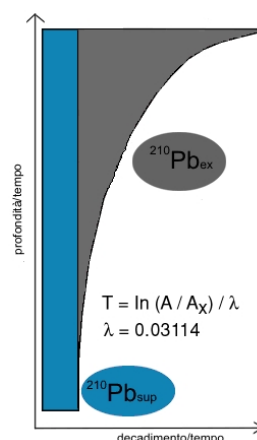


Fig. 21: Profilo ideale del ^{210}Pb in una carota. L'inventario è dato dalla sommatoria delle attività del $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ e del $^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$ nelle sezioni considerate ($A = 2$ e $A_x = 22.3$)

Come accennato in precedenza nelle catene radioattive naturali, gli elementi progenitori a lunghissima vita media raggiungono un equilibrio dell'attività con i radionuclidi figli (come per esempio, tra ^{226}Ra e ^{210}Pb o tra ^{210}Pb e ^{210}Po). Tale equilibrio è detto equilibrio secolare. Un'applicazione pratica di questa condizione è la possibilità di rapportare i valori di background di un radionuclide progenitore a lunghissima vita media con quelli di un radionuclide figlio nel caso di datazioni di carote di sedimento non sufficientemente profonde da presentare, per le sezioni di fondo, valori di attività di background del radionuclide utilizzato per la datazione.

Nell'applicare la tecnica di datazione del ^{210}Pb si assume che un determinato sedimento abbia ricevuto un'aliquota di ^{210}Pb grossomodo costante derivante da fallout. Per la relazione (1) il ^{210}Pb incorporato in un sedimento 22.3 anni fa presenterà concentrazioni pari a 1/2 rispetto alla concentrazione iniziale. Questo semplice procedimento può essere applicato per calcolare l'età del sedimento attraverso le corrispettive attività misurate nelle altre sezioni a diversa profondità di una carota.

L'attività totale del ^{210}Pb segue un decadimento esponenziale lungo la profondità del carotaggio se si assume un rateo sedimentario costante negli ultimi 100 - 150 anni. Tale assunto è considerato come condizione "ideale". A causa dei processi sedimentari in atto, infatti, il profilo di decadimento non presenterà mai tale andamento ideale ma varierà in funzione degli effetti più o meno evidenti derivanti dai processi naturali e eventualmente dalle attività antropiche.

Sono stati sviluppati, quindi, diversi modelli interpretativi per l'analisi dei profili di decadimento del ^{210}Pb nelle sezioni. La scelta di un modello interpretativo rispetto ad un altro deve essere eseguita in considerazione delle condizioni ambientali e dei processi sedimentari peculiari dell'area di studio. Siccome ogni modello è basato su determinati assunti di partenza l'attività di datazione geocronologica è da intendersi come stima dell'età del sedimento.

In generale gli assunti di base che caratterizzano i diversi modelli di datazione sono i seguenti:

- a) Il ciclo del ^{210}Pb derivante da fallout e dagli apporti diretti dei bacini idrografici è caratterizzato da una rapida rimozione verso i sedimenti.
- b) Il ^{210}Pb depositato con i sedimenti non viene più rimobilizzato.
- c) Il $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ non subisce migrazione tra gli strati della carota.
- d) Il $^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$ è in equilibrio secolare con ^{226}Ra .
- e) L'attività del $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ è indipendente rispetto alla profondità.

Nel presente lavoro sono stati applicati due modelli interpretativi (i risultati dei quali sono riportati nel capitolo 4); il modello CFCS (Costant Flux and Costant Sedimentation Rate) e il modello CRS (Costant Rate of Supply).

Modello CFCS (Constant Flux Constant Sedimentation Rate)

Il modello CFCS è applicato presupponendo che i flussi di $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ siano costanti nel tempo e che il corrispettivo rateo sedimentario sia anch'esso costante nel tempo. Il rateo sedimentario rappresenta una misura di sedimentazione che è funzione delle variazioni di densità del sedimento rispetto alla profondità dello strato dovute a fenomeni di compattazione e a cambi composizionali del sedimento; è ottenuto attraverso l'interpolazione delle attività del $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ in scala logaritmica rispetto ai pesi secchi cumulati. Il corrispettivo rateo sedimentario può quindi essere calcolato negli intervalli di pendenza costante della retta di regressione lineare dei due valori. Il calcolo del rateo sedimentario è derivato dall'equazione (1) attraverso la seguente relazione:

$$A(z) = A(0)e^{-bz} \quad (2)$$

Il rateo S (cm/anno) è dato da:

$$S = \lambda/b \quad (3)$$

in cui λ è la costante di decadimento del ^{210}Pb (0.03114), $A(z)$ è l'attività del $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ alla profondità z , $A(0)$ è l'attività dello strato superficiale, b è la pendenza della regressione dei dati e z è la profondità dello strato considerato.

Tuttavia considerando che l'attività del ^{210}Pb varia in funzione della massa secca cumulata del sedimento lungo le sezioni, l'equazione (2) diventa:

$$A(m) = A(0)e^{-\lambda m/U} \quad (4)$$

Dove $A(m)$ è l'attività del ^{210}Pb relativa al valore di massa secca cumulata m , $A(0)$ è l'attività superficiale e U è il rateo di accumulo di massa sedimentaria ($\text{g}/\text{cm}^2/\text{anno}$).

L'equazione (4) fornisce quindi il metodo di calcolo del modello CFCS della massa di accumulo sedimentario (MAR: Mass Accumulation Rate) tenendo conto della variazione di densità del sedimento lungo la profondità della carota causata da fenomeni di compattazione o da cambiamenti tessiturali e composizionali.

Modello CRS (Constant Rate of Supply)

Il modello CRS è stato proposto da Goldberg nel 1963 e successivamente modificato da altri autori (Appleby e Oldfield, 1978). Il CRS è applicato assumendo che l'accumulo di massa sedimentaria non sia costante nel tempo e che i flussi di ^{210}Pb nei sedimenti lo siano. In questo modo il profilo verticale delle attività del $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ integrato rispetto alla massa secca cumulata m è posto essere uguale al flusso costante integrato rispetto al corrispettivo intervallo di tempo, secondo la relazione:

$$A(x) = A_0 e^{-\lambda t} \quad (5)$$

Dove $A(x)$ è l'attività residua cumulata del $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ al di sotto del sedimento di profondità x e A_0 è l'attività totale del $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ nella carota. La datazione del sedimento può quindi essere desunta attraverso:

$$t = (1/\lambda)\ln [A_0/A(x)] \quad (6)$$

Dall'equazione (6) si calcola il MAR attraverso la relazione:

$$U = \lambda A(x)/P(x) \quad (7)$$

Il flusso netto di $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ nei sedimenti risulterà quindi dalla sommatoria:

$$\sum ^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}\lambda \quad (8)$$

Procedura analitica

Le misure di attività del ^{210}Pb sono state effettuate in tutte le sezioni ottenute per le tre carote considerate (GRT50, MRT50 e MIG50). Le carote sono state tagliate ad intervalli di 1 cm subito dopo il campionamento e le sezioni sono state poste in contenitori sterili e conservate a 4°C per poi essere spedite presso un laboratorio esterno per le analisi (Flett Research Ltd., Winnipeg, Canada).

Le analisi effettuate dal Laboratorio Flett sono state eseguite attraverso misurazioni dell'emissione di particelle alfa derivanti dal decadimento del ^{210}Po (che è in equilibrio secolare con il ^{210}Pb) attraverso spettrometria alfa basata sul metodo della diluizione isotopica.

3.3 Analisi granulometriche

Le analisi per la determinazione delle caratteristiche tessiturali è stata eseguita presso il centro ENEA della Casaccia nel laboratorio di sedimentologia dell'Unità UTPRA-GEOC. Lo schema analitico seguito è costituito da tre fasi.

Preparazione

Tutti i campioni superficiali e i subcampioni delle tre carote (GRT50 sezioni 1,5,7,10,14,15 e 17, MRT50 sezioni 1,5,10,15,19 e MIG50 sezioni 1,5,10,15 e 20, cfr. Tab.4) sono state trattate con perossido di idrogeno (30%) con acqua distillata in proporzione 1:4, per 48 ore a temperatura ambiente. I campioni sono stati poi lavati con acqua distillata per la rimozione dei sali presenti.

Separazione

E' stata eseguita una prima separazione umida in due frazioni granulometriche con un setaccio con vuoto di maglia da 63 μm . Le due frazioni ottenute sono state poi essiccate in stufa e pesate.

Analisi

La frazione maggiore di 63 μm è stata vagliata attraverso setacci della serie ASTM con maglie intervallate di 0,5 phi e successivamente pesata per il calcolo del peso dell'intera frazione grossolana.

Per le sezioni considerate delle rispettive carote è stata analizzata anche la frazione sottile (<63 μm) che dopo essere stata essiccata in forno a 40°C, è stata quartata e messa in sospensione in una soluzione di acqua distillata ed esametafosfato di sodio (0,05%). Successivamente i campioni sono stati analizzati tramite sedigrafo a raggi X. La distinzione delle principali classi dimensionali (ghiaia, sabbia, silt ed argilla) è stata utilizzata per la classificazione dei sedimenti secondo il diagramma triangolare di Shepard.

3.4 Analisi degli elementi metallici (Al, As, Hg, Pb, Zn)

La determinazione analitica delle abbondanze totali dei metalli in traccia è stata eseguita anche in questo caso per tutti i campioni e subcampioni disponibili (Tab.4) presso laboratorio privato esterno certificato (Lab Control s.r.l). Le informazioni sulle abbondanze totali sono da intendersi come analisi complessiva dei tenori dei metalli in traccia comprensivi quindi sia del contributo dovuto alle varie fasi minerali presenti, sia del contributo relativo ad eventuali arricchimenti successivi alla fase deposizionale. Nella tabella seguente è riportato in forma sintetica il quadro generale delle analisi eseguite, i metodi analitici e il limite di quantificazione (LOQ) relativo al metodo utilizzato:

	Al	As	Hg	Pb	Cd	Zn
metodo	EPA 3050B 1996 + EPA 7000B 2007	EPA 3050B 1996 + EPA 7010B 2007	EPA 3050B 1996 + EPA 7471B 2007	EPA 3050B 1996 + EPA 7000B 2007	EPA 3050B 1996 + EPA 7010B 2007	EPA 3050B 1996 + EPA 7000B 2007
LOQ (mg/Kg s.s.)	500	1	0.1	10	0.2	10

Tab.5: Riepilogo delle analisi degli elementi metallici considerati e dei relativi metodi

3.4.1 Calcolo dei fattori di arricchimento

La valutazione dell'effettivo contributo antropico nell'inquinamento da metalli pesanti nei sedimenti marini di ambiente costiero (o nei sedimenti marini in generale) deve essere basata in primo luogo sulla produttività mineralogica dei bacini idrografici presenti e sull'eventuale presenza di anomalie geochimiche. E' tuttavia possibile, attraverso l'applicazione di opportuni metodi di calcolo di alcuni indici (Abraham 2008, Salomons and Forstner 1984, Muller 1969 e Hakanson 1980) quantificare, almeno in prima analisi, l'effettivo arricchimento nelle concentrazioni di alcuni metalli, riconducibile al solo apporto antropico. Le varie tecniche di calcolo proposte da vari autori si basano essenzialmente su due diversi assunti di partenza:

1) metodi basati sulle concentrazioni medie di fondo della crosta terrestre (estrapolati da Turekian e Wedepohl, 1961)

2) metodi basati sulla stima di valori di riferimento ricavati da sedimenti non contaminati (bianco spaziale) o da valori di riferimento ricavati da strati di fondo di carotaggi che risalgano ad epoche pre industriali (bianco temporale).

Nel caso del presente lavoro le datazioni effettuate sui tre carotaggi non hanno permesso di risalire ad epoche preindustriali dal momento che il rateo di accumulo di massa sedimentaria è risultato molto più alto del previsto in tutti e tre i campioni. Nel calcolo dei fattori di arricchimento si è fatto riferimento quindi al metodo basato sulle concentrazioni medie di fondo della crosta terrestre attraverso l'utilizzo delle tabelle di Turekian.

Enrichment Factor

Stima l'impatto antropogenico nelle concentrazioni dei metalli in traccia dei sedimenti attraverso il calcolo di un fattore di arricchimento normalizzato rispetto ad un riferimento considerato non contaminato. Il riferimento di norma utilizzato è rappresentato dalle concentrazioni di fondo del Fe, Al o Mn. In questo calcolo il metallo di riferimento (che nel caso del presente lavoro è Al) viene considerato come un indicatore del contenuto di argilla (Tomlinson et al, 1980):

$$EF = M_x \cdot Al_b / M_b \cdot Al_x$$

dove M_x è la concentrazione di un dato metallo nel campione, Al_x è la concentrazione di Al nello stesso campione, M_b è la concentrazione di fondo del dato metallo nel campione e Al_b è la concentrazione di Al del fondo formazionale (o concentrazione di base).

L'interpretazione degli indici EF così ottenuti viene eseguita attraverso confronto con la seguente tabella:

EF Class	Livello di Arricchimento
<2	arricchimento minimo
2 – 5	arricchimento moderato
5 – 20	arricchimento significativo
20 – 40	arricchimento molto elevato
>40	arricchimento estremamente elevato

Tab.6: Tabella delle classi di arricchimento (Tomlinson et al, 1980)

4. RISULTATI

4.1 Datazioni geocronologiche e rateo di accumulo di massa sedimentaria

Vengono di seguito presentati e discussi i risultati relativi alle misure di attività di ^{210}Pb eseguite sulle sezioni dei tre carotaggi (cfr.Tab.4) da cui sono state ottenute le stime geocronologiche dei relativi profili e i valori dei ratei di accumulo di massa sedimentaria.

Carota GRT50

Il profilo dell'attività totale mostra un andamento irregolare ma grossomodo esponenzialmente decrescente rispetto alla profondità. L'attività massima riscontrata è pari a 15.49 DPM/g in corrispondenza della sezione 4 (3-4 cm). L'attività massima è circa il doppio dell'attività minima misurata in corrispondenza delle sezioni di fondo. La densità apparente secca ha andamento crescente rispetto alla profondità con valori variabili tra 0.484 e 1.057 g/cm^3 mentre il rateo di accumulo di massa presenta variazioni apparentemente cicliche con valori oscillanti tra un massimo di 0.332 $\text{g}/\text{cm}^2/\text{anno}$ e 0.5 $\text{g}/\text{cm}^2/\text{anno}$ circa.

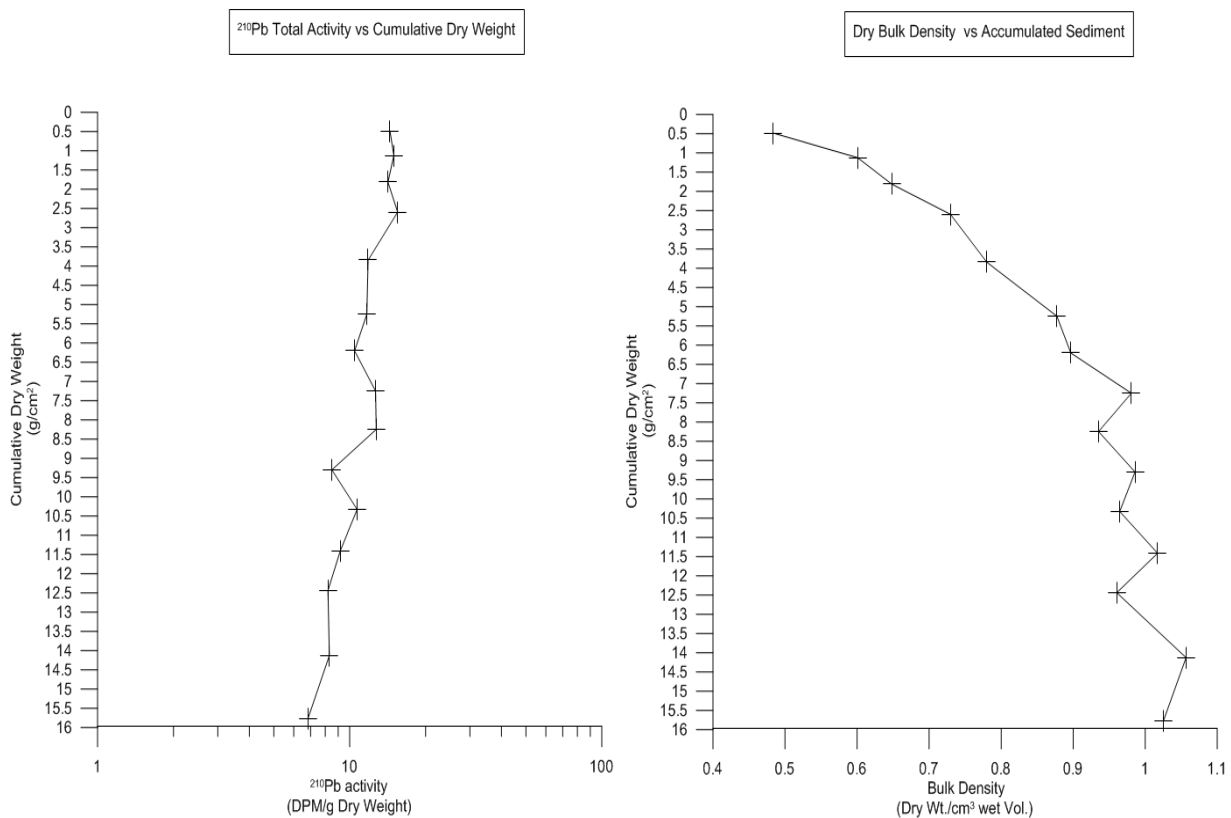


Fig. 22: Profilo dell' accumulo sedimentario (valori cumulati di peso secco) rispetto all'attività totale del ^{210}Pb in ogni sezione (sinistra) e rispetto alla densità apparente (destra) in ogni sezione per la carota GRT50

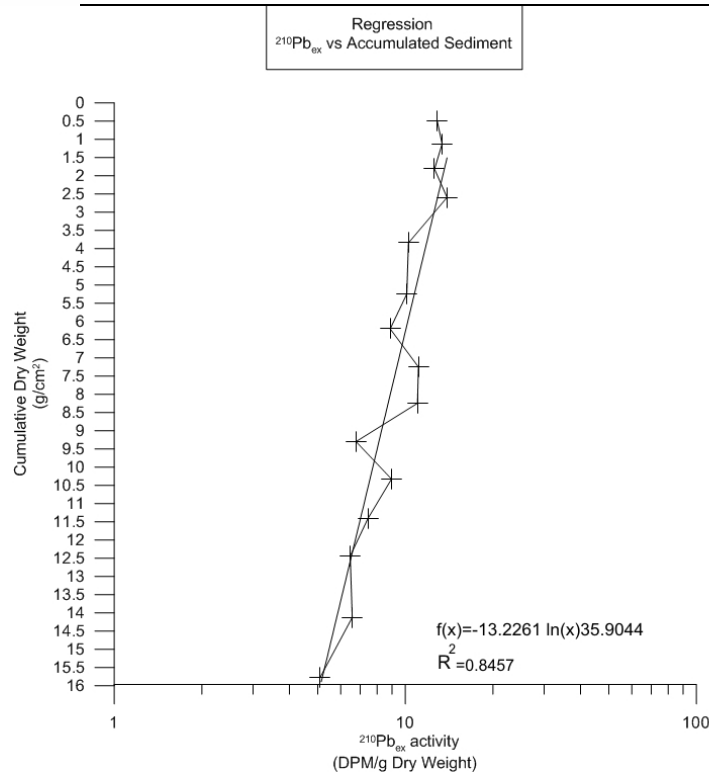


Fig. 23: Regressione tra l'attività del $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ e l'accumulo sedimentario espresso come pesi secchi cumulati in ogni sezione

Per la carota GRT50 sono stati applicati i due modelli interpretativi CFCS e CRS.

La carota GRT50 non è sufficientemente lunga da garantire nelle sezioni più profonde valori di fondo dell'attività del ^{210}Pb . Per questo motivo il rateo medio di accumulo di massa sedimentaria è stato calcolato attraverso l'applicazione del modello CFCS ed è stato successivamente utilizzato per la calibrazione del modello CRS. Per la datazione sono state dunque necessarie due misurazioni aggiuntive dell'attività dell'isotopo ^{226}Ra . Posto che ^{226}Ra sia in equilibrio secolare con ^{210}Pb , i valori di attività di $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ possono essere ottenuti dalla differenza per ogni sezione tra i valori di attività totale di ^{210}Pb e i valori misurati di ^{226}Ra in assenza di misurazioni dirette dell'attività di fondo del ^{210}Pb .

Il modello CFCS stima (con $R^2 = 0.8457$) un rateo medio di accumulo di massa sedimentaria pari a circa $0.41 \text{ g/cm}^2/\text{anno}$

L'età dello strato inferiore di ogni sezione viene stimata dal CFCS dividendo i pesi secchi cumulati per il MAR ottenuto.

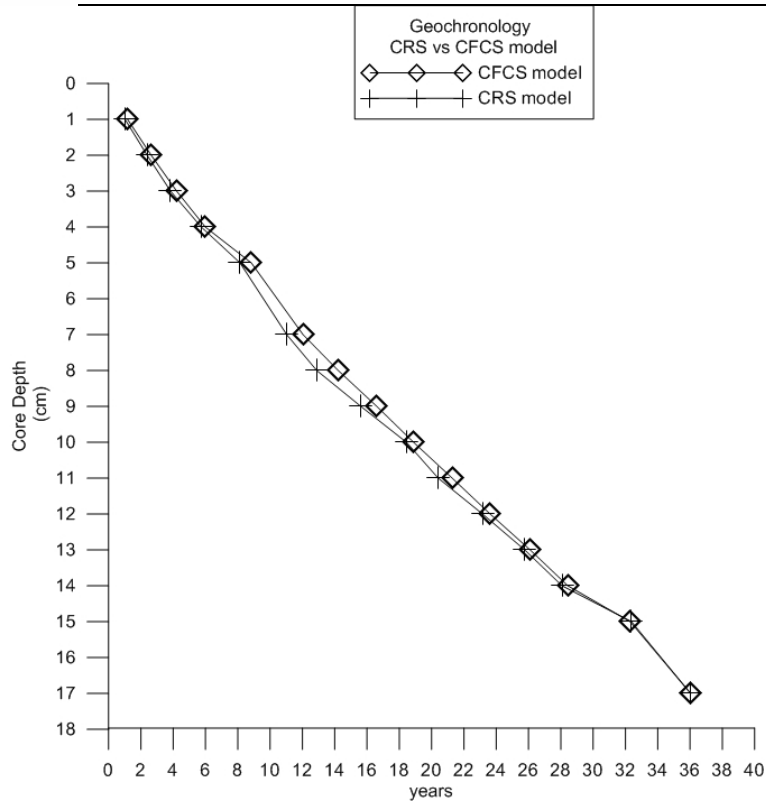


Fig. 24: Confronto tra la datazione risultante dall'applicazione del modello CFCS (linea quadrata) e del modello CRS (linea croce)

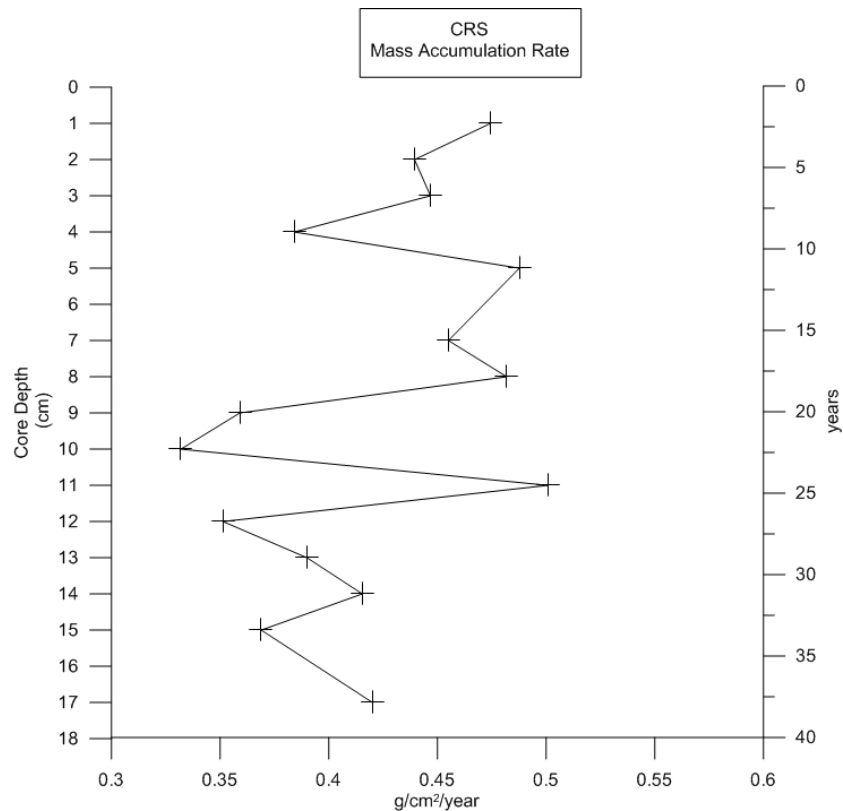


Fig. 25: Profilo del rateo di accumulo di massa sedimentaria (MAR, in $\text{g}/\text{cm}^2/\text{anno}$) rispetto alla profondità della carota e rispetto al tempo (dalla stima geocronologica ottenuto attraverso il modello CRS).

Per l'intera lunghezza della carota (17 cm) il MAR medio stimato dal modello CRS è stato fatto coincidere con il valore ottenuto dall'applicazione del modello CFCS. Sebbene i risultati del modello CRS risultino in tal modo completamente dipendenti dai risultati del modello CFCS, il primo è considerato più attendibile dal momento che fornisce una datazione più accurata in presenza di ratei di accumulo variabili.

Carota MRT50

Il profilo dell'attività del ^{210}Pb in questa carota mostra un andamento irregolare ma esponenzialmente decrescente in funzione della profondità. Il massimo di attività (13.54 DPM/g) corrisponde alla sezione 4-5 cm e risulta essere circa il triplo dell'attività minima misurata nelle sezioni più profonde (sezione 15-17 cm, 4.37 DPM/g). La densità apparente secca mostra un andamento crescente in funzione della profondità variando tra un minimo di 0.395 g/cm^3 e un massimo di 0.853 g/cm^3 .

Il MAR è caratterizzato da una certa variabilità (con valori compresi tra 0.34 e $0.43 \text{ g/cm}^2/\text{anno}$) con trend crescente verso le sezioni superficiali.

Anche in questo caso sono state necessarie misurazioni dell'attività del ^{226}Ra , eseguite nella sezione 5-6cm (1.82 DPM/g) e nella sezione di fondo (1.62 DPM/g) in modo da ottenere per sottrazione le attività nette del $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$, dal momento che la carota non è sufficientemente profonda da presentare nelle sezioni di fondo valori di background del ^{210}Pb .

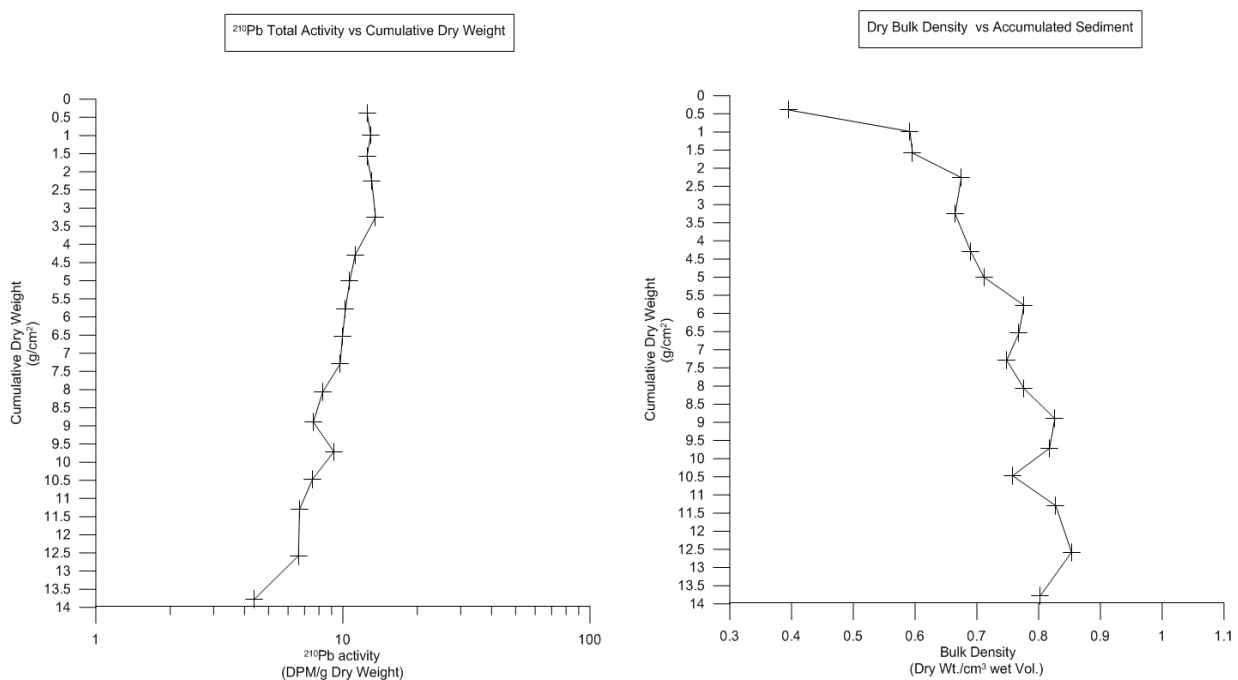


Fig. 26: Profilo dell' accumulo sedimentario (valori cumulati di peso secco) rispetto all'attività totale del ^{210}Pb in ogni sezione (sinistra) e rispetto alla densità apparente (destra) in ogni sezione per la carota MRT50.

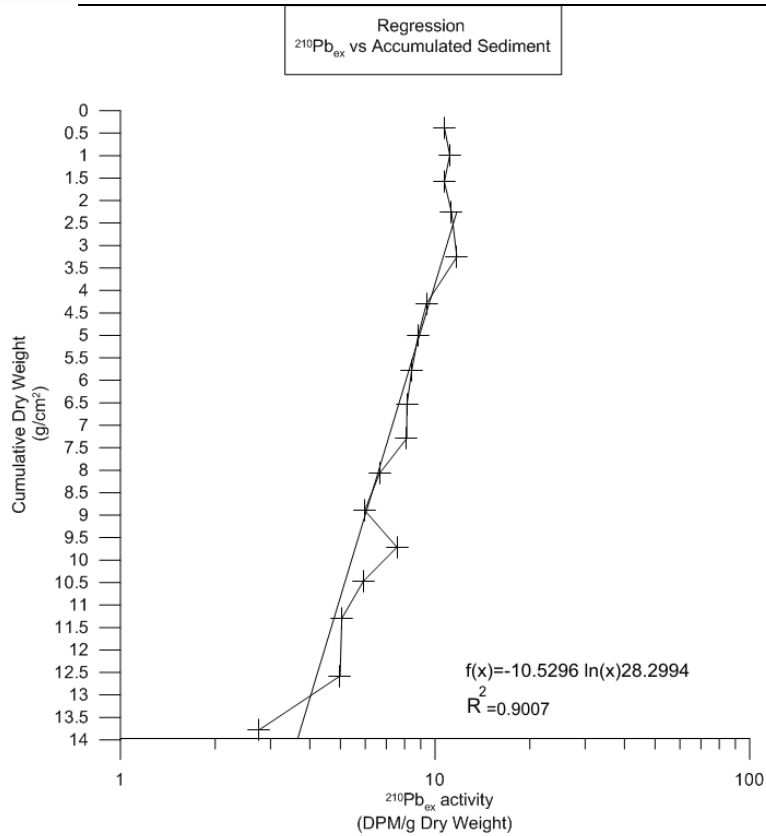


Fig. 27: Regressione tra l'attività del $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ e l'accumulo sedimentario espresso come pesi secchi cumulati in ogni sezione

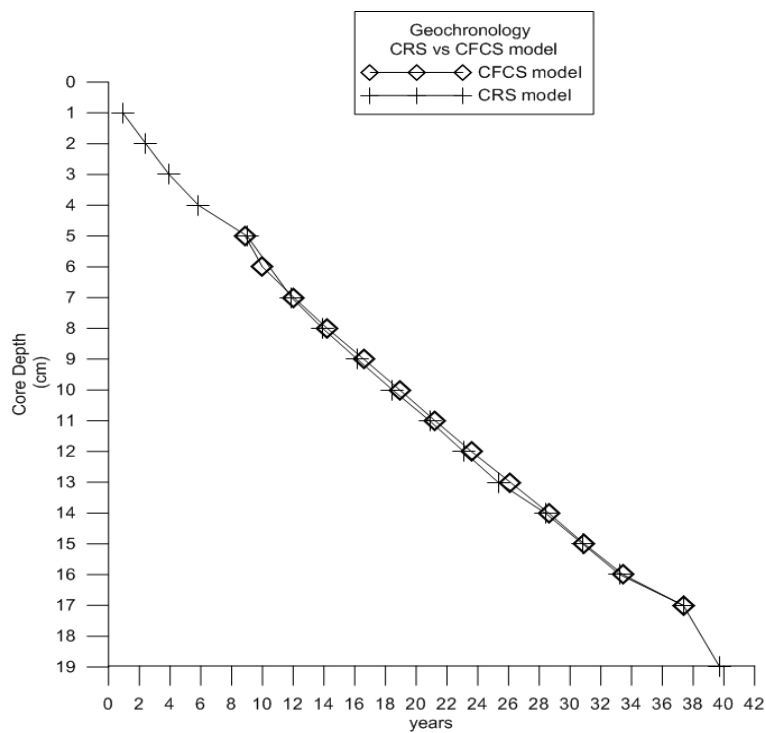


Fig. 28: Confronto tra la datazione risultante dall'applicazione del modello CFCS (linea quadrata) e del modello CRS (linea croce)

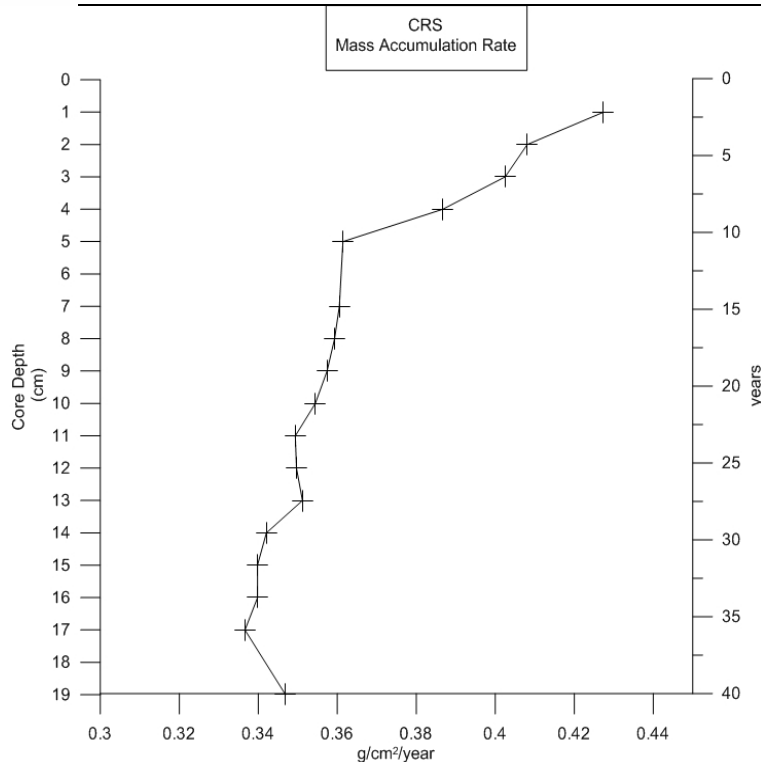


Fig. 29: Profilo del rateo di accumulo di massa sedimentaria (MAR, in g/cm²/anno) rispetto alla profondità della carota e rispetto al tempo (dalla stima geocronologica ottenuto attraverso il modello CRS)

Anche in questo caso sono stati applicati i due modelli interpretativi CFCS e CRS.

L'applicazione del modello CFCS prevede che sia l'input di ²¹⁰Pb sia il MAR possano essere considerati costanti rispetto al tempo. Tuttavia nel caso della carota MRT50 i due assunti di partenza non risultano completamente soddisfatti dal momento che risulta evidente (Fig.29) la presenza di un trend nettamente crescente nei valori di MAR negli ultimi 10 anni rispetto all'andamento approssimativamente costante presente nelle sezioni sottostanti fino ad un'epoca corrispondente a circa 40 anni fa. Il modello CFCS è stato dunque applicato solo per le sezioni sottostanti i 4 cm di profondità della carota (sezioni da 4 a 17 cm) con conseguente calcolo del MAR medio per questo intervallo. Tale valore è stato utilizzato, come nel caso precedente, per la calibrazione del modello CRS.

Il risultato della regressione per il modello CFCS è riportato in Fig.27. Il modello stima (con R² pari a 0.9) un MAR medio per l'intervallo circa trentennale che va dall'inizio degli anni 2000 all'inizio degli anni '70 pari a circa 0.33 g/cm²/anno. Anche nel caso di questa carota l'attività del ²¹⁰Pb_{ex} è stata calcolata sottraendo le misure di attività dell'isotopo genitore ²²⁶Ra ad ogni valore di attività totale del ²¹⁰Pb. Nell'intervallo corrispondente alle sezioni 4 – 17 cm l'età di ogni sezione è stata quindi calcolata dividendo il peso secco cumulato per il valore del MAR.

L'età calcolata con il CFCS è stata poi aggiustata sommando la rimanente parte (sezioni da 1 a 4 cm) ottenuta attraverso l'applicazione del modello di datazione CRS dato che in questo intervallo, come accennato in precedenza, non è possibile applicare il modello CFCS a causa dell'aumento dei valori di MAR. Il modello CRS restituisce un valore pari a circa 5.8 anni per le sezioni 1-4 cm che è stato sommato all'età calcolata dal CFCS in ogni sezione attraverso la divisione del peso secco cumulato per il MAR.

Anche in questo caso, sebbene il modello CRS sia stato calibrato attraverso il modello CFCS in modo tale che l'inventario totale dell'attività del ^{210}Pb lungo la carota (pari a 149.47 DPM/g per le sezioni da 4 cm a 17 cm) coincida esattamente con il MAR medio pari a $0.33 \text{ g/cm}^2/\text{anno}$, il modello CRS è da considerarsi più attendibile dal momento che è in grado di fornire predizioni più accurate in presenza di valori non costanti di MAR.

Carota MIG50

Il profilo dell'attività del ^{210}Pb nella carota MIG50 mostra un andamento esponenzialmente decrescente in funzione della profondità con presenza comunque di irregolarità. Il massimo di attività (12.64 DPM/g) si osserva nella sezione 4-5 cm e risulta essere circa il doppio dell'attività minima riscontrata nella sezione di fondo (sezione 20-21 cm, 6.50 DPM/g). La densità secca apparente mostra un trend crescente in funzione della profondità con valori che oscillano tra un minimo di 0.37 e 0.85 g/cm^3 . Il MAR mostra una spiccata variabilità con valori compresi tra un massimo di $0.76 \text{ g/cm}^2/\text{anno}$ e un minimo di $0.43 \text{ g/cm}^2/\text{anno}$.

Anche nel caso della carota MIG50 è stato necessario eseguire due misurazioni supplementari dell'isotopo genitore ^{226}Ra (nella sezione 7-8 cm pari a 1.47 DPM/g e nella sezione 19-20 cm pari a 1.35 DPM/g) in quanto le sezioni di fondo non mostrano attività di background del ^{210}Pb . L'attività del $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ netto è stata quindi ancora calcolata sottraendo l'attività dell'isotopo genitore ^{226}Ra ad ogni valore dell'attività totale del ^{210}Pb .

Anche in questo caso l'interpretazione dei risultati è stata ottenuta attraverso l'applicazione dei due modelli CFCS e CRS. Come per l'interpretazione della carota MRT50, i due assunti di partenza necessari all'applicazione del modello CFCS non sono soddisfatti; l'andamento del MAR per le prime tre sezioni della carota (approssimativamente corrispondenti ad un'età di 5 anni) presenta un evidente trend crescente. Il modello CFCS è stato applicato quindi per le sezioni sottostanti (dalla sezione 3 cm alla sezione di fondo) ottenendo una stima del MAR medio per questo intervallo. Anche in questo caso il MAR medio ottenuto dal CFCS è stato utilizzato per la calibrazione del modello CRS.

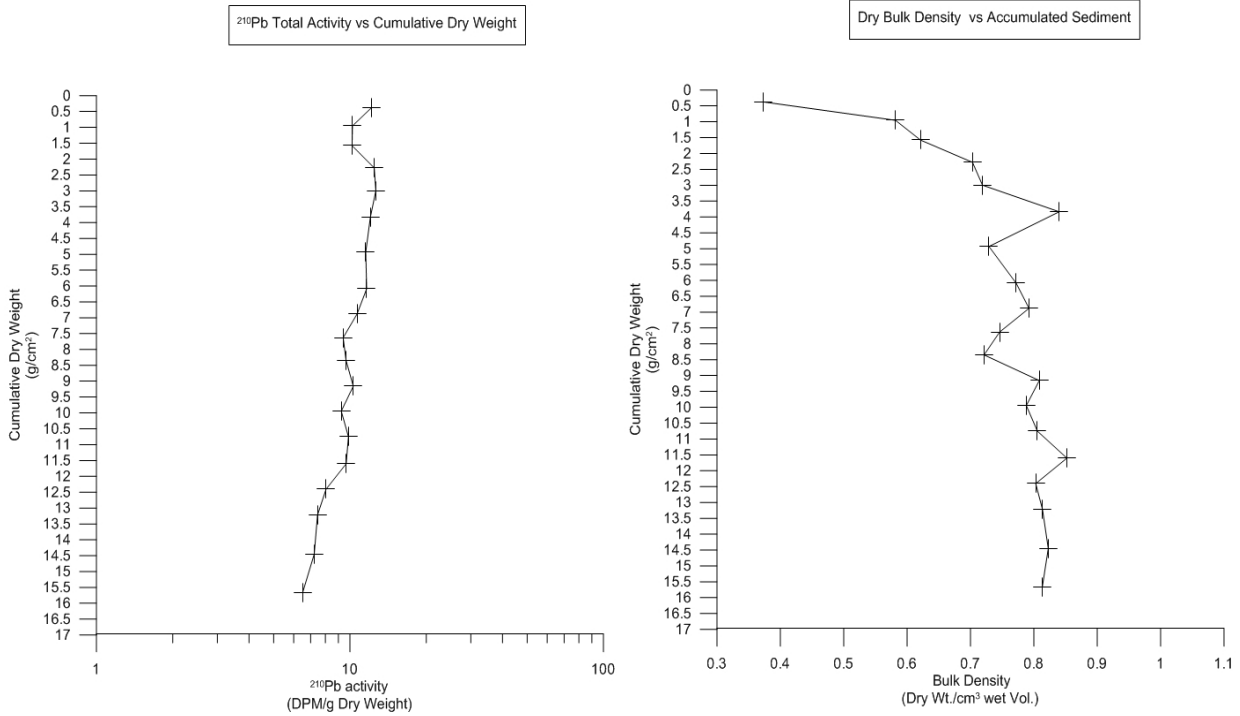


Fig. 30: Profilo dell' accumulo sedimentario (valori cumulati di peso secco) rispetto all'attività totale del ^{210}Pb in ogni sezione (sinistra) e rispetto alla densità apparente (destra) in ogni sezione per la carota MIG50.

I risultati della regressione utilizzata per il calcolo del modello CFCS sono riportati in Fig.31.

Il modello CFCS stima un MAR medio per le sezioni 3-21 cm pari a circa $0.51 \text{ g/cm}^2/\text{anno}$ (con $R^2=0.88$).

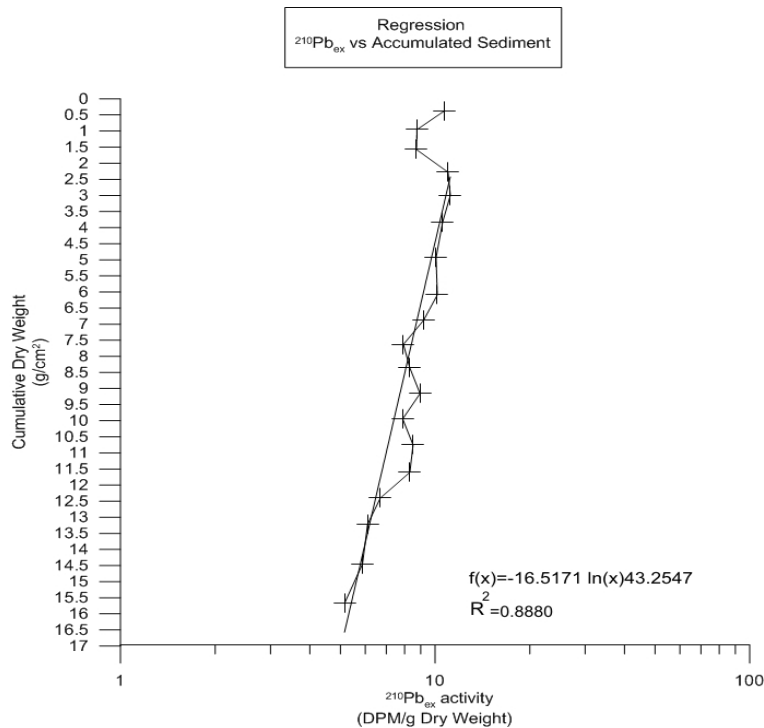


Fig. 31: Regressione tra l'attività del $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ e l'accumulo sedimentario espresso come pesi secchi cumulati in ogni sezione

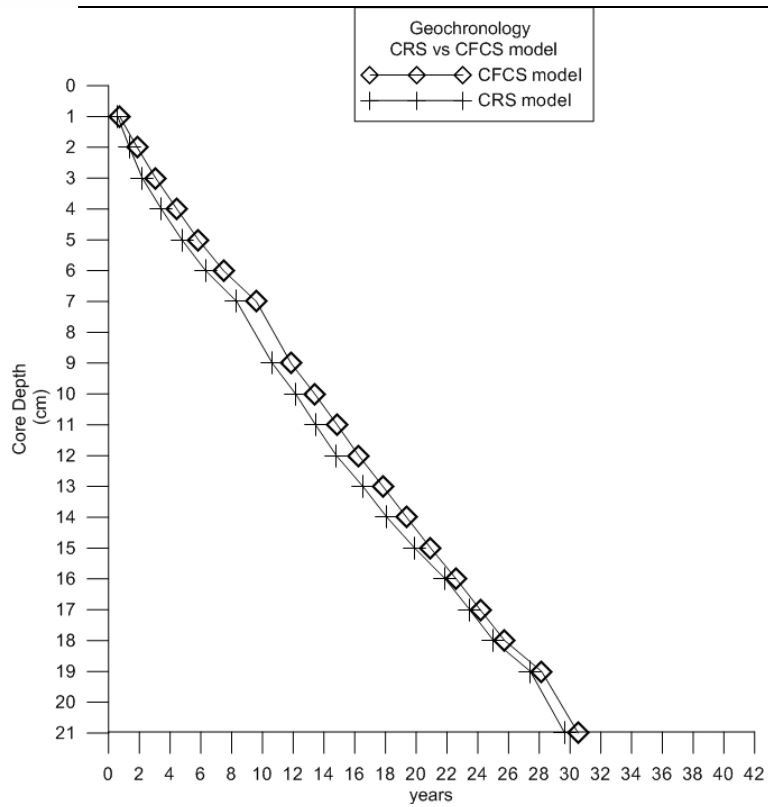


Fig. 32: Confronto tra la datazione risultante dall'applicazione del modello CFCS (linea quadrata) e del modello CRS (linea croce)

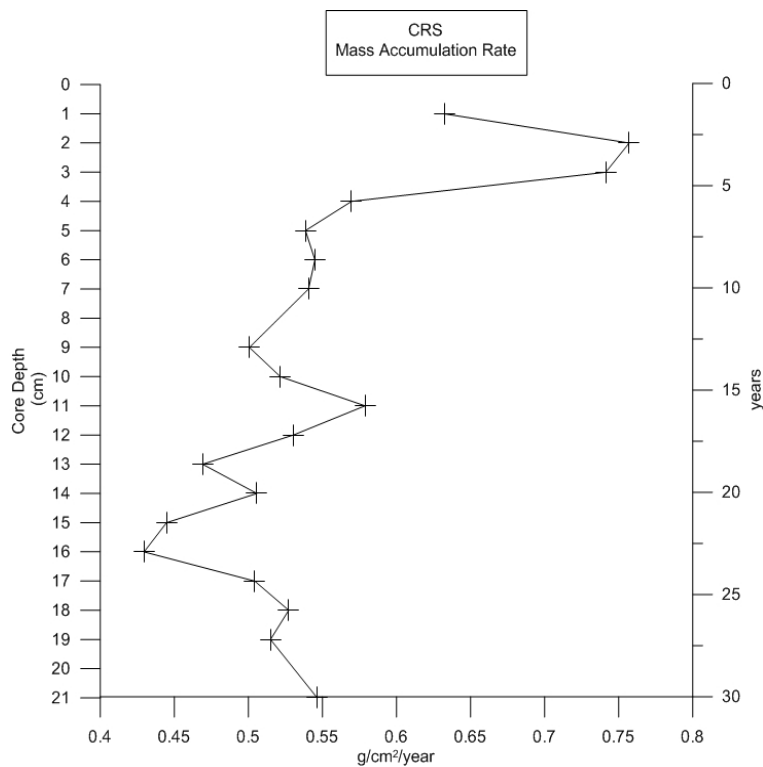


Fig. 33: Profilo del rateo di accumulo di massa sedimentaria (MAR, in g/cm²/anno) rispetto alla profondità della carota e rispetto al tempo (dalla stima geocronologica ottenuto attraverso il modello CRS).

L'attività del $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ netto è stata calcolata sottraendo le misure di attività dell'isotopo genitore ^{226}Ra per ogni valore di attività totale (supportato e non supportato) del ^{210}Pb . L'età di ogni sezione è stata ottenuta dividendo il peso secco cumulato per il rateo di accumulo sedimentario.

La calibrazione del modello CRS è stata ottenuta, anche in questo caso, ponendo il valore di attività totale dell'inventario di ^{210}Pb lungo le sezioni 3-21 cm della carota (219.84 DPM/g) in modo tale che il MAR medio calcolato con il modello CRS coincida con il MAR medio calcolato attraverso il modello CFCS (0.51 g/cm²/anno). Il valore di MAR relativo ad ogni singola sezione è stato quindi ottenuto attraverso il CRS dividendo la massa secca cumulata per l'età relativa della data sezione.

4.2 Granulometria

Dal punto di vista granulometrico, la distribuzione attuale dei sedimenti superficiali per i transetti considerati (Tab.7 e Fig.34-35) conferma la presenza di granulometrie mediamente più grossolane nel settore Nord dell'area studiata (transetto GRT e FIO) rispetto alle granulometrie riscontrate nei transetti a Sud di Punta delle Murelle.

campione	2000 μm	1000 μm	800 μm	500 μm	315 μm	250 μm	200 μm	125 μm	100 μm	63 μm	% Tot >63
GRT50 1	0.1	0.1	0.1	0.6	1.7	1.2	0.8	1.5	0.2	0.9	7.20
GRT20	3.1	5.5	1.9	4.5	6.8	7.4	7.5	20.8	3.6	2.2	63.20
GRT10	0.3	0.2	0.3	0.6	0.7	1.3	2.3	38.7	28.0	19.5	91.80
FIO50	0.4	0.7	0.6	1.9	2.7	1.3	1.1	4.0	0.7	0.7	14
FIO20	2.6	0.4	0.0	0.5	0.4	0.2	0.2	0.7	0.5	7.9	13.5
FIO10	0.3	0.2	0.1	0.4	0.5	0.9	1.4	54.0	15.4	18.0	91.1
ARR50	0.9	0.3	0.2	1.0	2.7	2.5	2.8	5.2	0.5	0.6	16.66
MRT50 1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9	0.7	1.1	2.90
MRT20	0.8	0.6	0.2	0.4	0.4	0.2	0.2	2.8	5.9	26.8	38.20
MRT10	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.4	11.4	20.5	46.1	79.25
MIG20	0.6	0.5	0.2	0.8	1.4	2.3	4.5	31.6	14.9	17.1	74.2

Tab.7: Percentuali in peso del trattenuto per i campioni superficiali considerati

Il transetto GRT in particolare ricade in prossimità dell'area in cui sono presenti peliti molto sabbiose (come riportato in Fig. 5) anche su fondali profondi a largo della foce del fosso del Chiarone. La percentuale in peso della frazione sabbiosa (> 63 μm) per il campione GRT10 (91.80%) risulta peraltro paragonabile a quella del campione FIO10 (91.1%), suggerendo una certa influenza degli apporti sabbiosi del fiume Fiora (almeno in maniera indiretta, ovvero attraverso rimovimentazioni successive) fino alla batimetrica dei - 50 m. I transetti a Sud di Punta delle Murelle presentano invece dei valori percentuali della frazione sabbiosa molto più bassi, con la parziale eccezione del campione ARR50 (16.6%) che probabilmente rappresenta un punto di transizione tra le differenze tessiturali delle due zone. In particolare il transetto MRT presenta una percentuale sabbiosa in peso variabile tra un massimo di circa il 79% per il campione

rappresentativo della batimetrica dei -10 m. (MRT10) e un minimo pari a circa il 2.9% in corrispondenza della batimetrica dei - 50 m. (MRT50). Il transetto MIG presenta di fatto la stessa distribuzione, con valori della frazione sabbiosa ancora più bassi rispetto al transetto MRT per il campione MIG50 e per il campione MIG20 (74.2%).

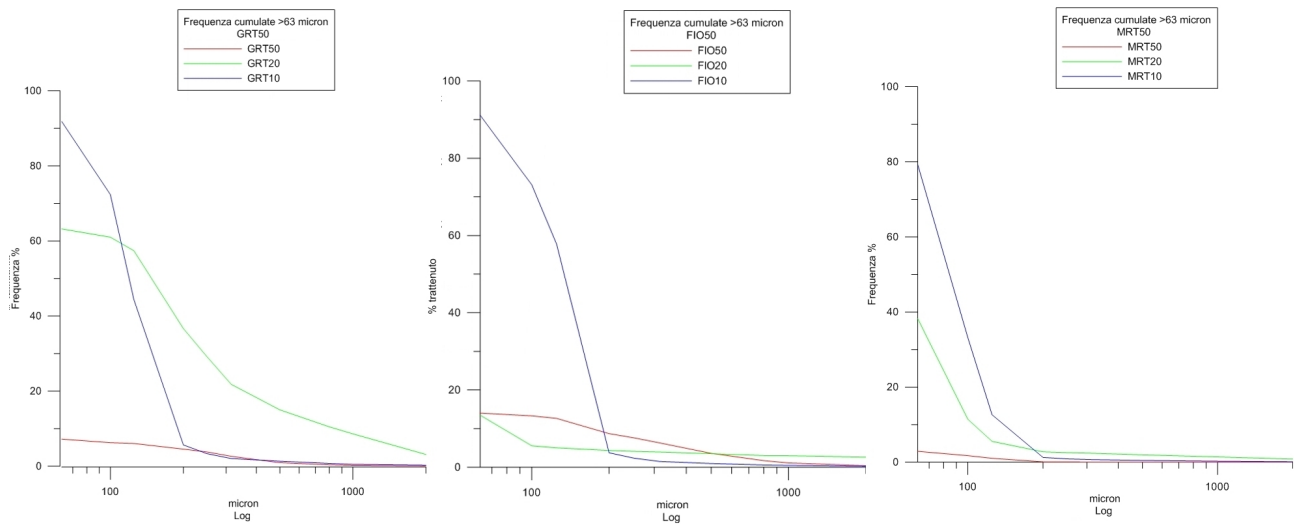


Fig. 34: Frequenza cumulate della frazione maggiore di 63 μ m dei transetti GRT, FIO e MRT.

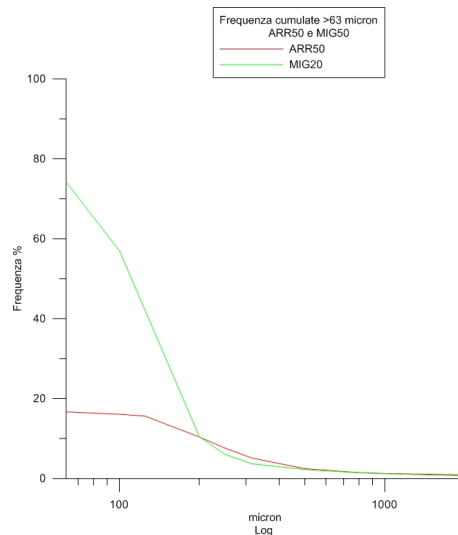


Fig. 35: Frequenza cumulate della frazione maggiore di 63 μ m dei campioni ARR50 e MIG20

CLASSIFICAZIONE SECONDO SHEPARD				
Campione	SABBIA > 63 μ	SILT	ARGILLA < 4 μ	Classi tessiturali
GRT50_1	7	39	54	Argilla siltosa
GRT50_5	11	38	52	Argilla siltosa
GRT50_7	17	36	47	Argilla siltosa
GRT50_10	15	34	51	Argilla siltosa
GRT50_14	21	31	48	loam
GRT50_15	24	29	47	loam
GRT50_17	31	26	43	loam
MRT50_1	3	38	59	Argilla siltosa
MRT50_5	1	41	58	Argilla siltosa
MRT50_10	1	40	60	Argilla siltosa
MRT50_15	1	37	62	Argilla siltosa
MRT50_19	1	33	66	Argilla siltosa
MIG50_1	0	41	59	Argilla siltosa
MIG50_5	0	42	58	Argilla siltosa
MIG50_10	0	43	57	Argilla siltosa
MIG50_15	0	39	61	Argilla siltosa
MIG50_20	0	38	62	Argilla siltosa

Tab.8: Riepilogo delle classi tessiturali ottenute per le sezioni considerate attraverso sedigrafia a raggi X

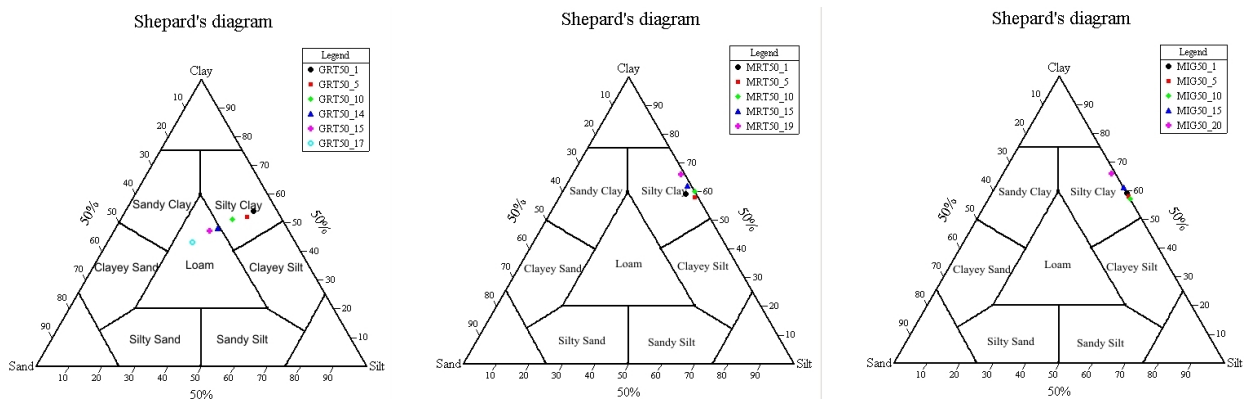


Fig. 36: Evoluzione temporale della tessitura per le carote GRT50, MRT50 e MIG50.

E' stato possibile studiare le variazioni tessiturali anche dal punto di vista temporale attraverso le analisi granulometriche e sedigrafiche eseguite sulle tre carote GRT50, MRT50 e MIG50. L'individuazione delle classi tessiturali è riportata in Tab.8 e in Fig.36. Nel computo sono state escluse le granulometrie superiori a 1000 μ m.

Anche in questo caso si osserva una netta distinzione tra l'evoluzione nel tempo della distribuzione delle classi tessiturali per la carota GRT50 che è rappresentativa dell'area a Nord di Punta delle Murelle e l'evoluzione temporale delle classi tessiturali delle carote MRT50 e MIG50.

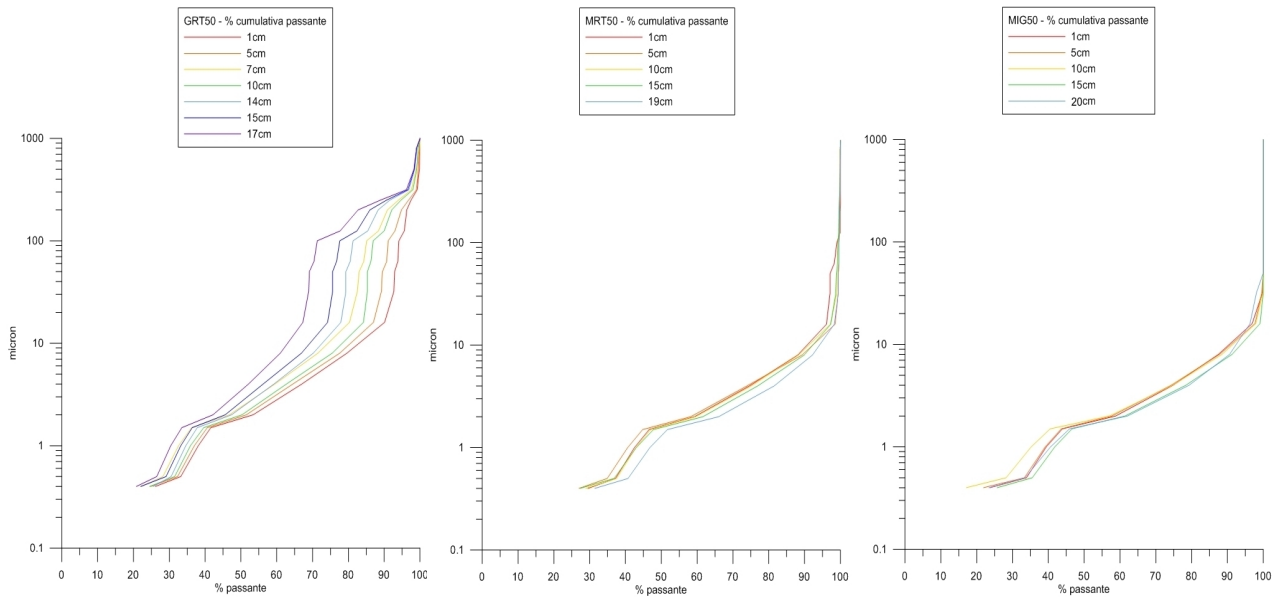


Fig. 37: Evoluzione temporale della percentuale cumulata passante, carote GRT50, MRT50 e MIG50.

GRT50 presenta, nel corso degli ultimi 36 anni, una diminuzione della percentuale della frazione sabbiosa nelle sezioni della carota, con conseguente cambiamento di classe tessiturale da loam ad argilla siltosa (Fig.36). La sezione rappresentativa della distribuzione attuale (GRT50_1) presenta una frazione sabbiosa pari al 7% che risulta essere meno di 1/4 della frazione presente nella sezione di fondo GRT50_17 (che risale a circa 36 anni fa). Il trend temporale è opposto per la frazione siltosa e per quella argillosa; La prima passa dal 26% di 36 anni fa al 39% attuale mentre la seconda dal 43% al 54% attuale. In entrambi i casi non c'è variazione di classe tessiturale. MRT50 e MIG50 non presentano invece cambiamenti di classe tessiturale nel corso degli ultimi 40 e 30 anni rispettivamente. Tuttavia la frazione sabbiosa di MRT50 è aumentata dall'1% al 3% nel corso degli ultimi 7-8 anni. MIG50 pur non manifestando variazioni della frazione sabbiosa mostra una progressiva modesta diminuzione della frazione argillosa (dal 62% dei primi anni 80' al 59% attuale) con conseguente progressivo modesto aumento della frazione siltosa ad eccezione della sezione corrispondente a circa 7-8 anni fa.

4.3 Concentrazione degli elementi metallici nei sedimenti

Vengono di seguito riportati i risultati delle analisi delle concentrazioni di alcuni elementi metallici (Al, As, Hg, Pb e Zn) nei campioni di sedimento. Analogamente a quanto fatto per i risultati granulometrici (paragrafo 4.2), si è proceduto ad una rappresentazione distinta tra i risultati analitici dei sedimenti superficiali attuali (Tab.9) e i risultati dell'analisi temporale ottenuta dai carotaggi (Tab.10).

Tutti i risultati rappresentano le concentrazioni dei metalli in traccia ottenute per dissoluzione totale dei campioni secondo i protocolli analitici EPA riportati in Tab.5.

La distribuzione superficiale attuale è stata elaborata attraverso tecnica geostatistica di interpolazione dei dati (Kriging) al fine di ottenere delle mappe di distribuzione spaziale delle concentrazioni (Fig.38,39 e 40).

Distribuzione spaziale attuale

La distribuzione delle concentrazioni di Alluminio nei sedimenti superficiali è caratterizzata da un massimo in corrispondenza del campione FIO20 (64600 mg/Kg) e un minimo in corrispondenza del campione GRT50 (3200 mg/Kg) con un valore medio per l'intera area pari a 39500 mg/Kg. Il valore particolarmente basso di Al nel campione GRT50 è probabilmente dipendente dal maggior tenore di carbonati presenti nel sedimento in quanto, ad esame macroscopico preliminare, è risultato particolarmente ricco di bioclasti.

campione	As	Hg	Pb	Al	Zn
GRT50 1	21	0.63	33	3200	81
GRT20	23	0.59	17.3	33900	52
GRT10	19.5	0.9	35	49800	84
FIO50	23	0.79	33	48300	83
FIO20	15.6	1.69	30	64600	80
FIO10	21	1.44	-	28400	55
ARR50	20	0.44	30	50000	83
MRT50 1	18.4	0.61	32	48600	85
MRT20	19	0.31	27	48500	64
MRT10	18	0.75	18.3	36100	49
MIG50 1	20	0.65	31	45400	97
MIG20	42	2.2	14	18000	49

Tab.9: Concentrazioni dei metalli nei campioni superficiali (mg/Kg)

In generale è confermato un valore mediamente più basso delle concentrazioni di Al in corrispondenza dei campioni rappresentativi delle batimetrie più modeste (-10m e -20m) con l'eccezione costituita dal massimo del campione FIO20. Ciò è probabilmente da mettere in relazione alla maggior produttività sedimentaria del fiume Fiora, rispetto al Marta e al Mignone oltre che alla diversa ridistribuzione costa-largo della frazione sabbiosa. L'Alluminio, che è utilizzabile come indicatore del trasporto sedimentario, presenta un massimo di apporto distribuito tra la batimetrica dei -20 m e la batimetrica dei -50m con variazioni di concentrazione da SE a NO che sembrano ricalcare le variazioni morfologiche tra il settore a Nord di Punta delle Murelle e quello a Sud.

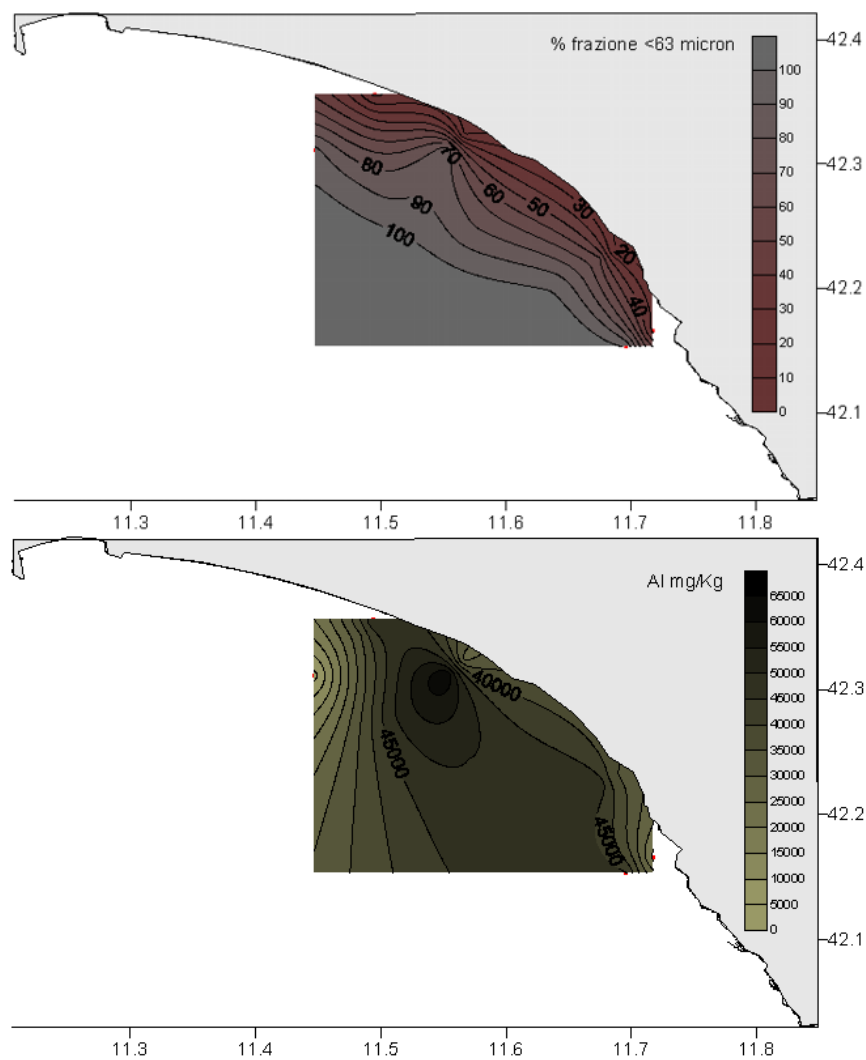


Fig. 38: Distribuzione superficiale della frazione percentuale <63 micron e delle concentrazioni di Al ottenuta attraverso interpolazione geostatistica (kriging)

La distribuzione superficiale dell'Arsenico è caratterizzata da un massimo in corrispondenza del campione MIG20 (42 mg/Kg) e un minimo in corrispondenza del campione FIO20 (15.6 mg/Kg) con un valore medio pari a circa 21.7 mg/Kg. La distribuzione spaziale evidenziata in Fig.39 conferma l'esistenza di due importanti anomalie di concentrazione di As ubicate in prossimità della foce del fiume Mignone e a largo della foce del Fiora. Le concentrazioni di As diminuiscono rapidamente verso largo nel settore meridionale mentre sembrano soggette a minor diluizione nel settore settentrionale. Questo comportamento ricalca le differenze redistributive dei sedimenti nel profilo costa-largo già evidenziate nel caso dell'Alluminio.

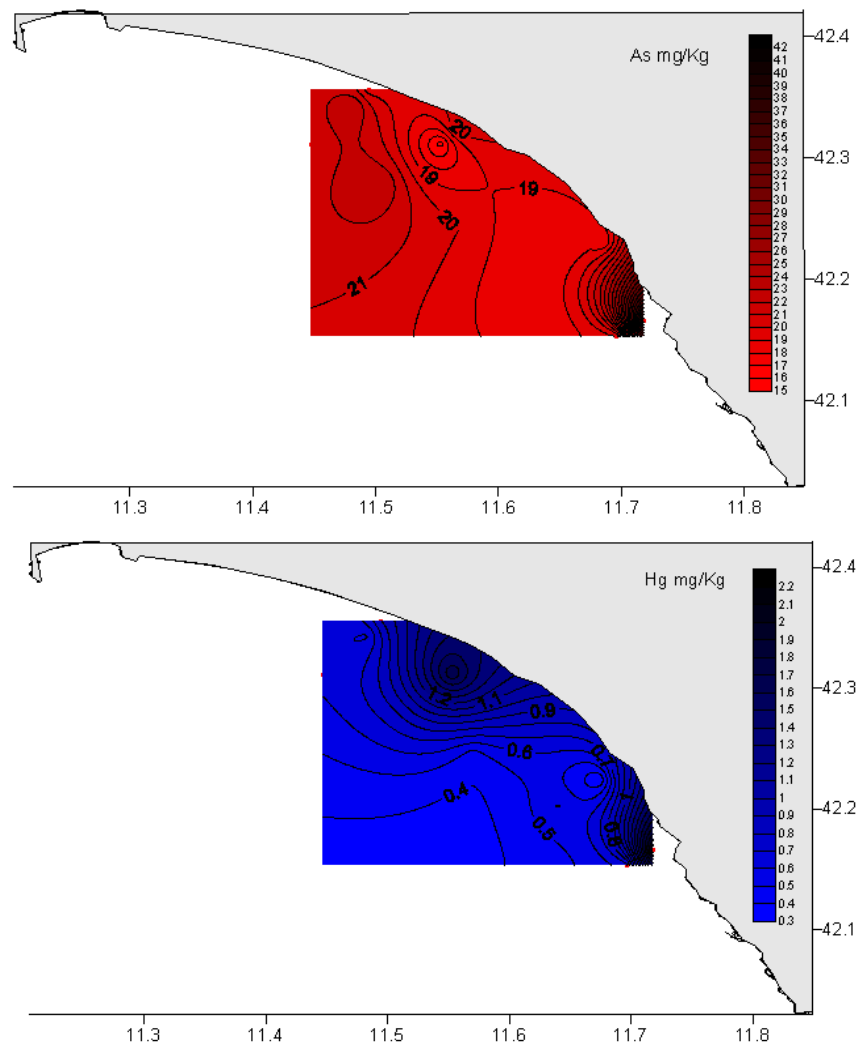


Fig. 39: Distribuzione superficiale delle concentrazioni di As e Hg ottenuta attraverso interpolazione geostatistica (kriging)

Le concentrazioni superficiali di Hg rivelano la presenza di due anomalie geochemiche spazialmente distribuite in maniera analoga al caso dell'As. Il massimo di concentrazione di Hg è rilevato in corrispondenza del campione MIG20 (2.2 mg/Kg) mentre il valore minimo corrisponde al campione MRT20 (0.31 mg/Kg). L'anomalia geochemica del settore settentrionale presenta un'estensione costa-largo molto maggiore rispetto all'anomalia meridionale secondo uno schema simile a quello già evidenziato nel caso dell'As.

Le distribuzioni superficiali delle concentrazioni di Pb e Zn (Fig.40) sono caratterizzate da un aumento verso largo, probabilmente riconducibile ad una correlazione positiva con le granulometrie

fini. La capacità di captazione della frazione argillosa nei confronti del Pb e del Zn si traduce in aumento del fattore di diluizione granulometrico per i sedimenti più grossolani, come confermato dai valori di concentrazione più bassi ottenuti in prossimità della costa.

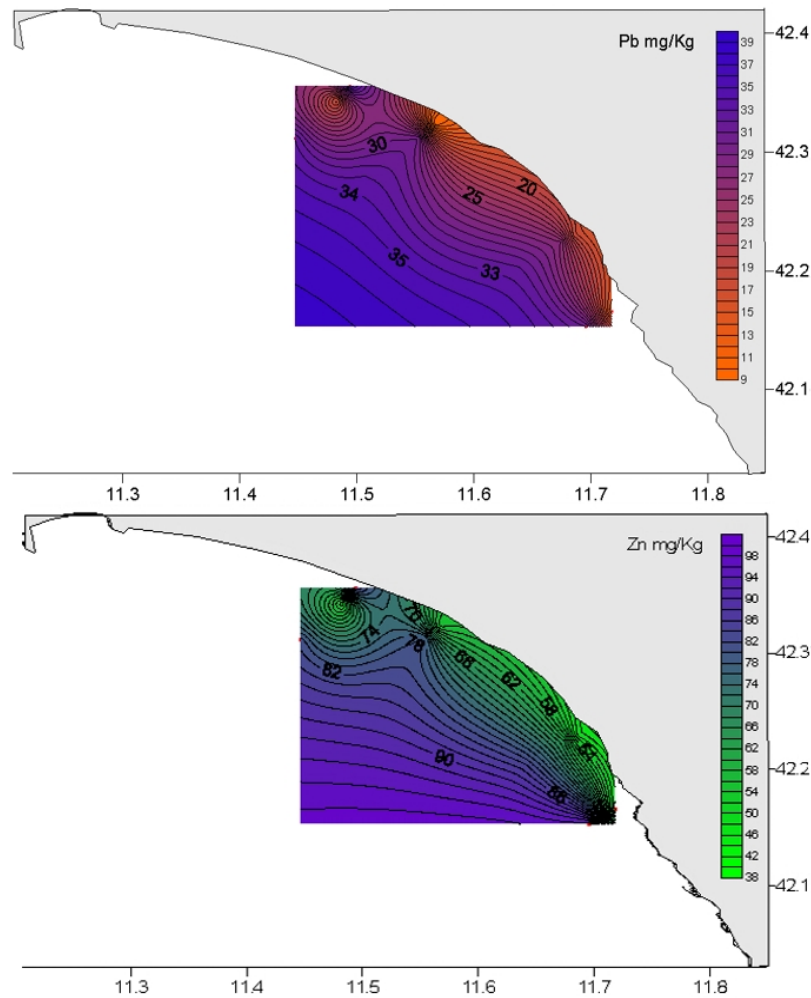


Fig. 40: Distribuzione superficiale delle concentrazioni di Pb e Zn ottenuta attraverso interpolazione geostatistica (kriging)

Il valore medio delle concentrazioni di Pb (27.3 mg/Kg) risulta essere di poco maggiore del valore medio degli scisti riportato da Turekian (20 mg/Kg). Il valore medio dello Zn risulta essere addirittura inferiore al riferimento medio della crosta terrestre (95 mg/Kg rispetto al valore medio misurato pari a 71.8 mg/Kg). A differenza dell'As e dell'Hg, Pb e Zn non presentano anomalie di concentrazione.

Distribuzione degli orizzonti temporali

La distribuzione delle concentrazioni dei metalli nelle sezioni delle carote (Tab.10 e Tab.11) ha permesso, attraverso confronto con i risultati ottenuti tramite geocronologia del ^{210}Pb , di analizzare i profili temporali. E' stata quindi ricostruita la successione delle concentrazioni degli ultimi 36 anni per la carota GRT50, gli ultimi 40 anni per la carota MRT50 e gli ultimi 30 anni per la carota MIG50. Alla distribuzione temporale delle concentrazioni dei metalli è stata affiancata la successione delle percentuali della frazione maggiore di $16\mu\text{m}$ ottenuta dall'analisi sedigrafica delle sezioni selezionate per ogni carota. Il confronto con le frazioni granulometriche è indispensabile per la valutazione dell'effettivo fattore di diluizione nelle concentrazioni dei metalli. Questi, infatti, presentano concentrazioni maggiori in corrispondenza di tessiture inferiori a $16\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$, a causa dell'aumento della superficie efficace del sedimento che si traduce in una maggiore cattura ionica. In questo senso la percentuale a granulometria più grossolana presente nel sedimento può essere considerata un fattore di diluizione che in alcuni casi può mascherare variazioni del trend temporale delle concentrazioni (Horowitz, 1985).

Il fattore di diluizione è stato utilizzato per la normalizzazione delle concentrazioni misurate secondo la seguente relazione:

$$FD = \frac{100}{100 - \text{percentuale} > 16\mu}$$

Moltiplicando le concentrazioni misurate nelle sezioni per il fattore di diluizione FD si ottiene il valore normalizzato.

L'applicazione del fattore di diluizione nelle concentrazioni misurate rappresenta un metodo alternativo all'analisi chimica su frazioni granulometriche separate e può essere applicata per il contenuto totale, come nel presente caso.

sezione	As	Hg	Pb	Al	Zn	Età (anni)
GRT50 1	21	0.63	33	-	81	1.0
GRT50 2	19.8	0.78	32	56700	84	2.4
GRT50 3	17.8	0.96	34	55500	86	3.8
GRT50 4	20	0.88	33	58000	82	5.7
GRT50 5	19.9	0.79	34	56300	82	8.1
GRT50 6	18.7	0.85	34	53400	85	
GRT50 7	17.6	0.85	35	54100	87	11.0
GRT50 8	19.1	0.93	35	54600	86	12.9
GRT50 9	21	0.83	35	56900	87	15.6
GRT50 10	22	0.65	-	23900	65	18.4
GRT50 11	17.6	0.92	34	58200	90	20.4
GRT50 12	18.5	0.84	34	57200	89	23.2
GRT50 13	22	0.98	37	55700	91	25.8
GRT50 14	19.6	0.94	35	54200	91	28.1
GRT50 15	20	1.13	37	51200	95	32.4
GRT50 16	17.9	1.27	34	46000	93	
GRT50 17	21	1.1	33	53600	93	36.0
MRT50 1	18.4	0.61	32	48600	85	0.9
MRT50 2	18.5	0.83	34	54400	91	2.4
MRT50 3	19.5	0.72	32	54200	87	3.9
MRT50 4	16.9	0.62	32	55600	85	5.8
MRT50 5	17.5	0.66	34	55900	86	9.0
MRT50 6	18.9	0.62	33	53800	80	
MRT50 7	17.6	0.72	35	53600	84	11.9
MRT50 8	16.6	0.63	36	49800	82	13.9
MRT50 9	17.9	0.67	37	50300	84	16.2
MRT50 10	16.2	1.18	39	59900	86	18.5
MRT50 11	18.8	1.02	39	48100	91	20.9
MRT50 12	17.9	1.04	36	49000	88	23.1
MRT50 13	17.8	1.06	39	56000	94	25.3
MRT50 14	19.9	1.16	40	54000	94	28.4
MRT50 15	22	1.15	39	54000	93	30.8
MRT50 16	20	1.29	39	49800	90	33.3
MRT50 17	23	1.17	39	62600	90	37.4
MRT50 18	22	1.29	39	61800	101	
MRT50 19	21	1.28	39	58600	90	39.7
MIG50 1	20	0.65	31	45400	97	0.6
MIG50 2	20	0.58	32	51100	96	1.4
MIG50 3	17.5	0.7	31	47900	89	2.2
MIG50 4	19.3	0.75	36	48300	93	3.4
MIG50 5	15.7	0.71	35	45400	89	4.8
MIG50 6	15.6	0.71	33	42700	87	6.3
MIG50 7	15.1	0.88	35	44500	85	8.3
MIG50 8	16.8	0.87	35	42700	85	
MIG50 9	17.2	0.94	35	43500	86	10.6
MIG50 10	16.6	0.93	35	44600	87	12.2
MIG50 11	14.9	0.89	35	44700	87	13.5
MIG50 12	17.2	0.93	37	51000	90	14.8
MIG50 13	17.5	1.02	38	48000	91	16.5
MIG50 14	18.2	1.09	37	45400	90	18.1
MIG50 15	17.7	1.14	38	48100	91	19.9
MIG50 16	16.8	-	39	47000	92	21.9
MIG50 17	17.8	1.06	40	46000	91	23.5
MIG50 18	17.5	1.2	41	48900	92	25.0
MIG50 19	17.9	1.13	41	47400	91	27.4
MIG50 20	18.2	1.04	45	45800	99	
MIG50 21	18.1	1.14	44	49900	92	29.7

Tab.10: Concentrazioni dei metalli nelle sezioni delle carote (mg/Kg) e datazione.

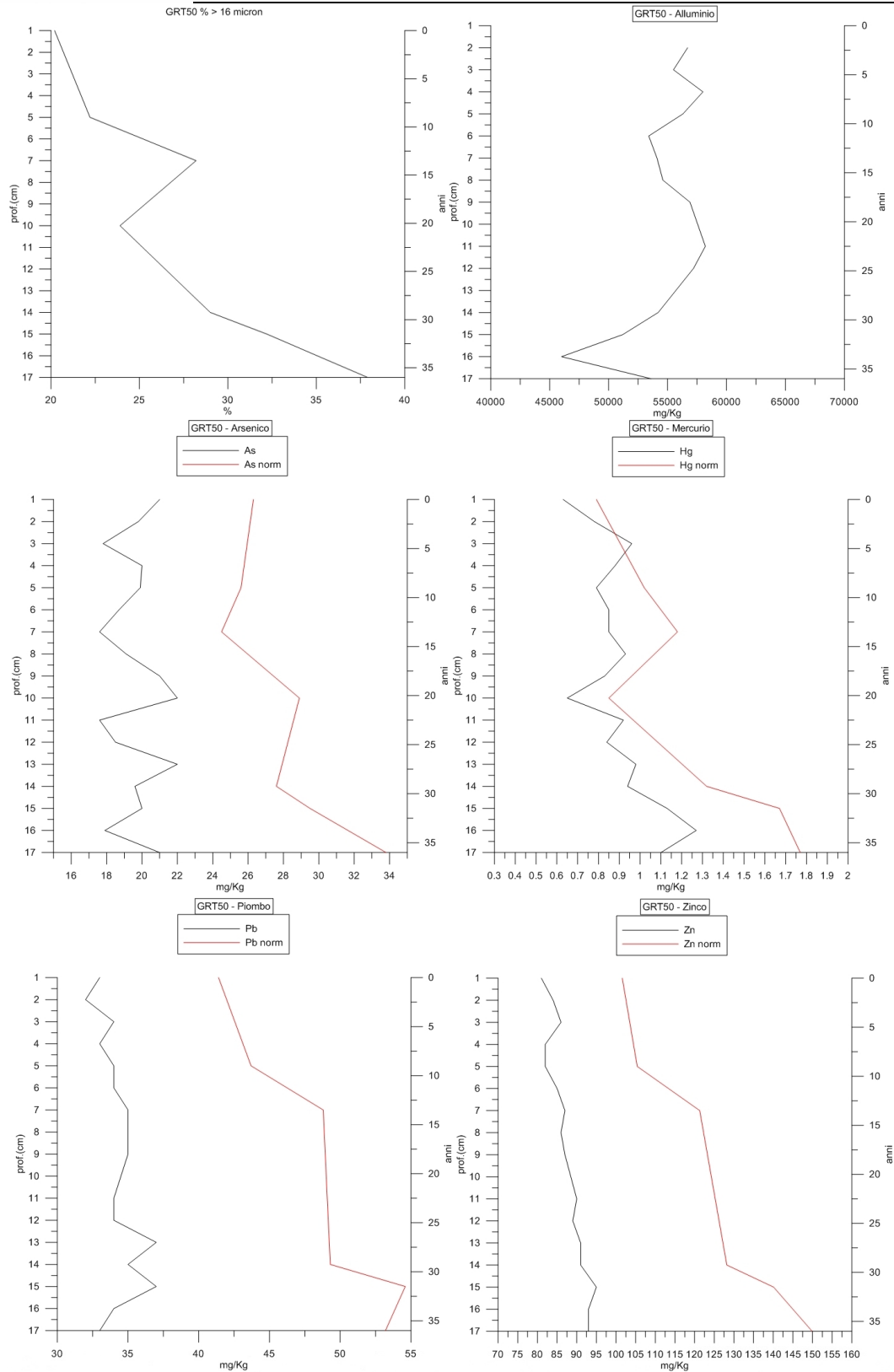


Fig. 41: Profili temporali delle concentrazioni di Al, As, Hg, Pb, Zn e valore normalizzato (per la frazione maggiore di 16µm, in alto a sinistra) della carota GRT50 (linea rossa)

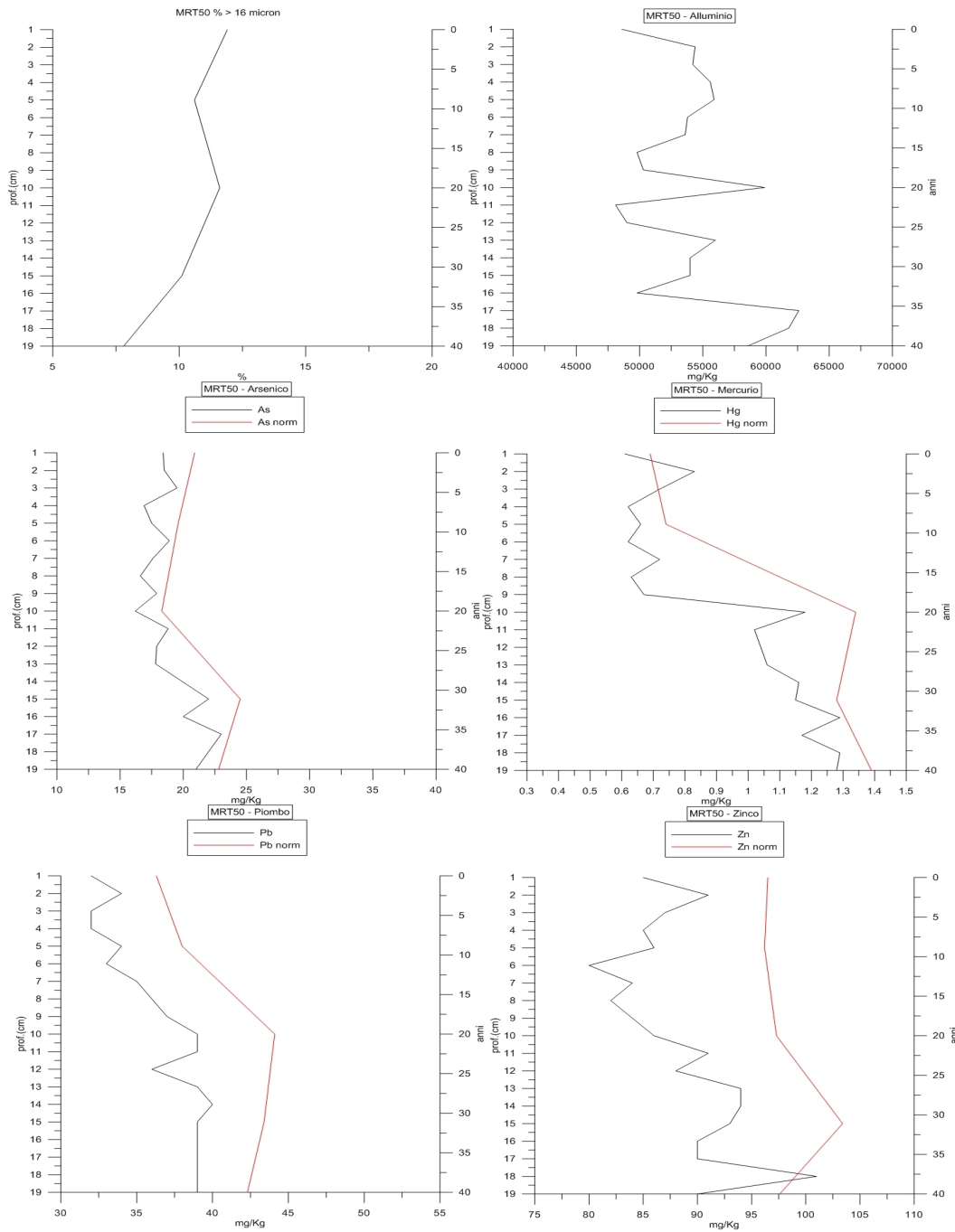


Fig. 42: Profili temporali delle concentrazioni di Al, As, Hg, Pb, Zn e valore normalizzato (per la frazione maggiore di 16 μ m, in alto a sinistra) della carota MRT50 (linea rossa)

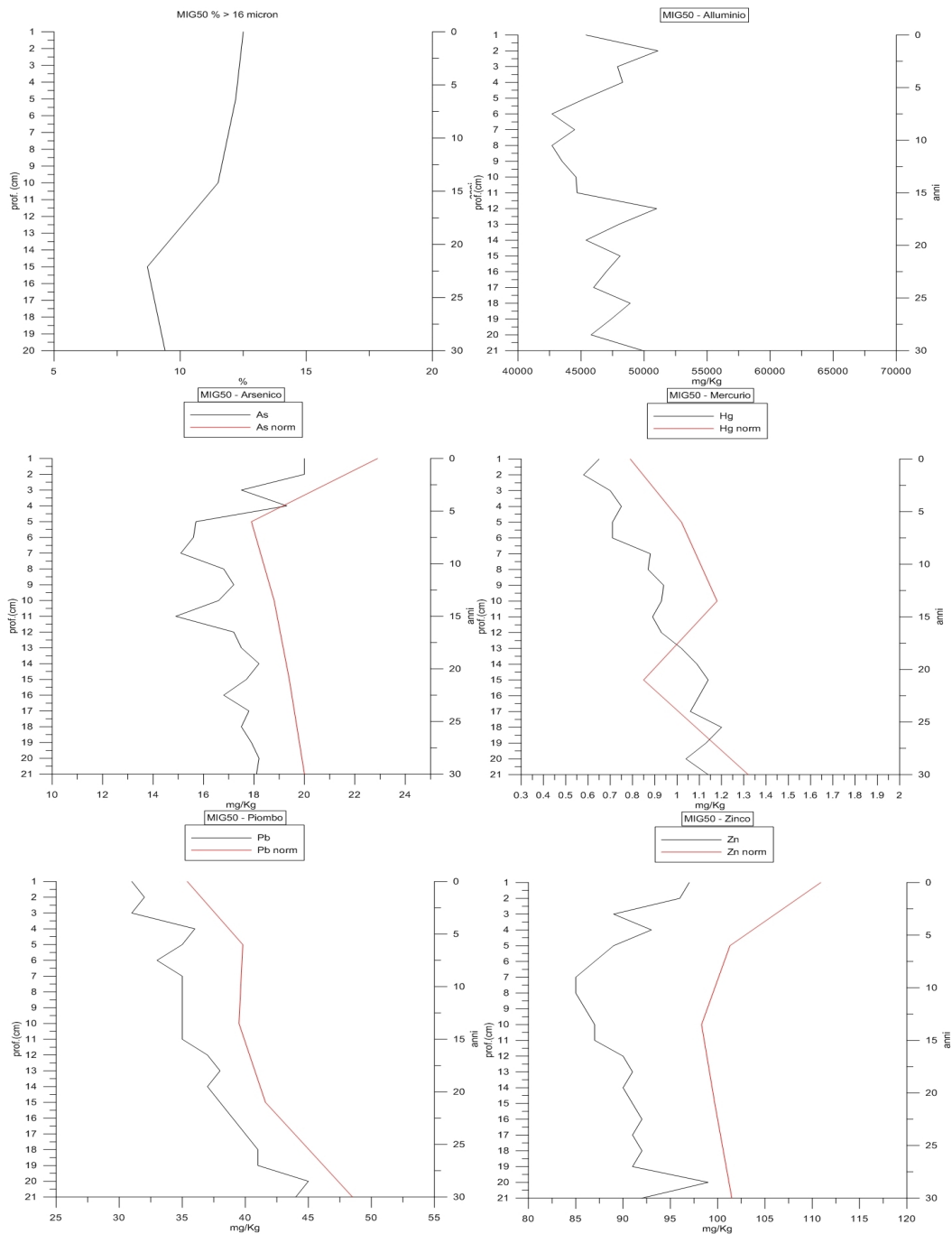


Fig. 43: Profili temporali delle concentrazioni di Al, As, Hg, Pb, Zn e valore normalizzato (per la frazione maggiore di 16 μ m, in alto a sinistra) della carota MIG50 (linea rossa)

Il fattore di diluizione risulta molto influente nei profili della carota GRT50 rispetto alle carote MRT50 e MIG50 (Fig.41,42 e 43) in termini di concentrazioni assolute, dal momento che la variazione negli orizzonti temporali della percentuale della frazione maggiore di 16 μ m è compresa

tra circa il 37% (36 anni fa) a circa il 20% attuale con trend quindi fortemente decrescente. Le variazioni della percentuale della frazione maggiore di $16\mu\text{m}$ per le carote MRT50 e MIG50 ha trend debolmente crescente con variazioni di pochi punti percentuali compresi tra il 7-9% e 11-12% rispettivamente. Nella tabella seguente viene riportato uno schema riassuntivo dei principali indici statistici descrittivi ricavati dalle concentrazioni misurate:

Carota GRT50									
	Valid N	Mean	Median	Min	Max	lower Qrt.le	upper Qrt.le	Qrt.le Range	Std.Dev.
As	17	19.6	19.8	17.6	22.0	18.2	21.0	2.8	1.46
Al	16	52843	55050	23900	58200	53450	56850	3400.0	8276
Hg	17	0.90	0.88	0.63	1.27	0.81	0.97	0.16	0.16
Pb	16	34.3	34	32	37	33.3	35.0	1.7	1.35
Zn	16	87.6	87	81	95	84.3	91.0	6.7	4.29

Carota MRT50									
	Valid N	Mean	Median	Min	Max	lower Qrt.le	upper Qrt.le	Qrt.le Range	Std.Dev.
As	19	19.0	18.5	16.2	23.0	17.6	20.0	2.4	1.93
Al	19	54210	54000	48100	62600	49800	56000	6200.0	4336
Hg	19	0.93	1.02	0.61	1.29	0.66	1.17	0.51	0.26
Pb	19	36.5	37.0	32.0	40.0	34.0	39.0	5.00	2.9
Zn	19	88.5	88	80	101	85.0	91.0	6.00	5

Carota MIG50									
	Valid N	Mean	Median	Min	Max	lower Qrt.le	upper Qrt.le	Qrt.le Range	Std.Dev.
As	21	17.4	17.5	14.9	20.0	16.7	18.2	1.45	1.38
Al	21	46586	46000	42700	51100	44650	48200	3550	2477
Hg	20	0.92	0.93	0.6	1.2	0.72	1.08	0.36	0.19
Pb	21	36.8	36.0	31	45	35	39.5	4.5	3.9
Zn	21	90.5	91	85	99	87	92	5.0	3.8

Tab.11:Descrizione statistica dei valori di concentrazione dei metalli nei profili delle carote.

I valori relativi alla carota GRT50 devono quindi essere corretti considerando l'influenza del fattore di diluizione sulle concentrazioni assolute dei metalli, in particolare per il caso di As e Hg.

Vengono di seguito discusse in maniera separata le variazioni delle concentrazioni degli elementi metallici considerati rispetto ai vari orizzonti temporali ottenuti.

Arsenico

L'Arsenico mostra un trend decrescente in quasi tutti i profili considerati. GRT50 presenta il decremento più accentuato nelle sezioni più antiche mentre nelle sezioni più recenti del profilo di MIG50 As diminuisce dapprima debolmente (fino alla prima metà degli anni 2000) e poi mostra un'inversione di tendenza fino allo strato attuale che costituisce un'eccezione al trend generale. Tale evoluzione temporale è con ogni probabilità collegata alla variazione del rateo di accumulo di massa discussa nel paragrafo 5.2. Le concentrazioni di As nei profili di MRT50 sono comparabili in media con quelle riscontrate per MIG50 e presentano valori quasi costanti negli ultimi 20 anni con

una diminuzione più accentuata a partire dai profili corrispondenti a circa 30 anni fa. Il relativo decremento del tenore di As normalizzato nei profili di GRT50 invece manifesta un decremento continuo a partire dagli orizzonti corrispondenti a 36 anni fa fino alle sezioni risalenti a 10-15 anni fa per poi assestarsi su valori pressoché costanti.

Mercurio

Il Mercurio presenta lo stesso trend temporale dell'Arsenico con diminuzioni delle concentrazioni rispetto al tempo ancora più accentuate. La diminuzione maggiore è costituita dal profilo di concentrazione normalizzato di Hg nella carota GRT50 in cui, se si eccettua un parziale inversione di tendenza corrispondente alla sezione relativa a 15 anni fa (coincidente con il relativo momentaneo aumento della percentuale granulometrica maggiore di 16 μ m) si osserva una diminuzione delle concentrazioni pari a circa il 50% rispetto al valore massimo rilevato. Le concentrazioni di Hg nei profili di MRT50 e MIG50 confermano il trend decrescente con un decremento più accentuato a partire dall'orizzonte corrispondente a circa 20 anni fa per MRT50 e un decremento più progressivo nell'arco di 30 anni per MIG50. In entrambi i casi i valori di concentrazione di Hg degli strati di fondo sono mediamente superiori a quelli attuali di circa il 40%.

Piombo e Zinco

Anche le concentrazioni di Pb manifestano un trend decrescente in tutti e tre i profili considerati. In tutte le carote la massima diminuzione del tenore di Pb coincide con l'orizzonte sedimentario relativo a 30 anni fa.

Per quanto riguarda le concentrazioni di Zinco, i profili temporali mostrano un costante decremento delle concentrazioni normalizzate in GRT50 e un'analoga diminuzione in MRT50 e MIG50 che tuttavia, in questi due ultimi casi, si arresta in corrispondenza dell'orizzonte temporale compreso tra 15 e 10 anni fa. Da questo orizzonte fino allo strato attuale il tenore di Zn ricomincia ad aumentare in MIG50 e rimane costante in MRT50.

4.4 Fattore di arricchimento

I risultati del calcolo del fattore di arricchimento (paragrafo 3.4.1) per le concentrazioni degli elementi metallici nei sedimenti superficiali sono sintetizzati nella seguente tabella:

Campione	As EF	Hg EF	Pb EF	Zn EF
GRT50 2*	2.1	2.8	2.3	1.2
GRT20	4.2	3.5	2.0	1.3
GRT10	2.4	3.6	2.8	1.4
FIO50	2.9	3.3	2.7	1.4
FIO20	1.5	5.2	1.9	1.0
FIO10	4.6	10.1	1.4	1.6
ARR50	2.5	1.8	2.4	1.4
MRT50	2.3	2.5	2.6	1.5
MRT20	2.4	1.3	2.2	1.1
MRT10	3.1	4.2	2.0	1.1
MIG50 1	2.7	2.9	2.7	1.8
MIG20	14.4	24.4	3.1	2.3

Tab.12: Fattore di arricchimento di As, Hg, Pb e Zn superficiali (*sono stati utilizzati le concentrazioni della sezione GRT50_2 in luogo delle concentrazioni della sezione GRT50_1 a causa dell'influenza su quest'ultima della presenza di bioclasti)

I risultati sono stati interpolati attraverso la tecnica geostatistica del Kriging in modo da ottenere delle mappe superficiali.

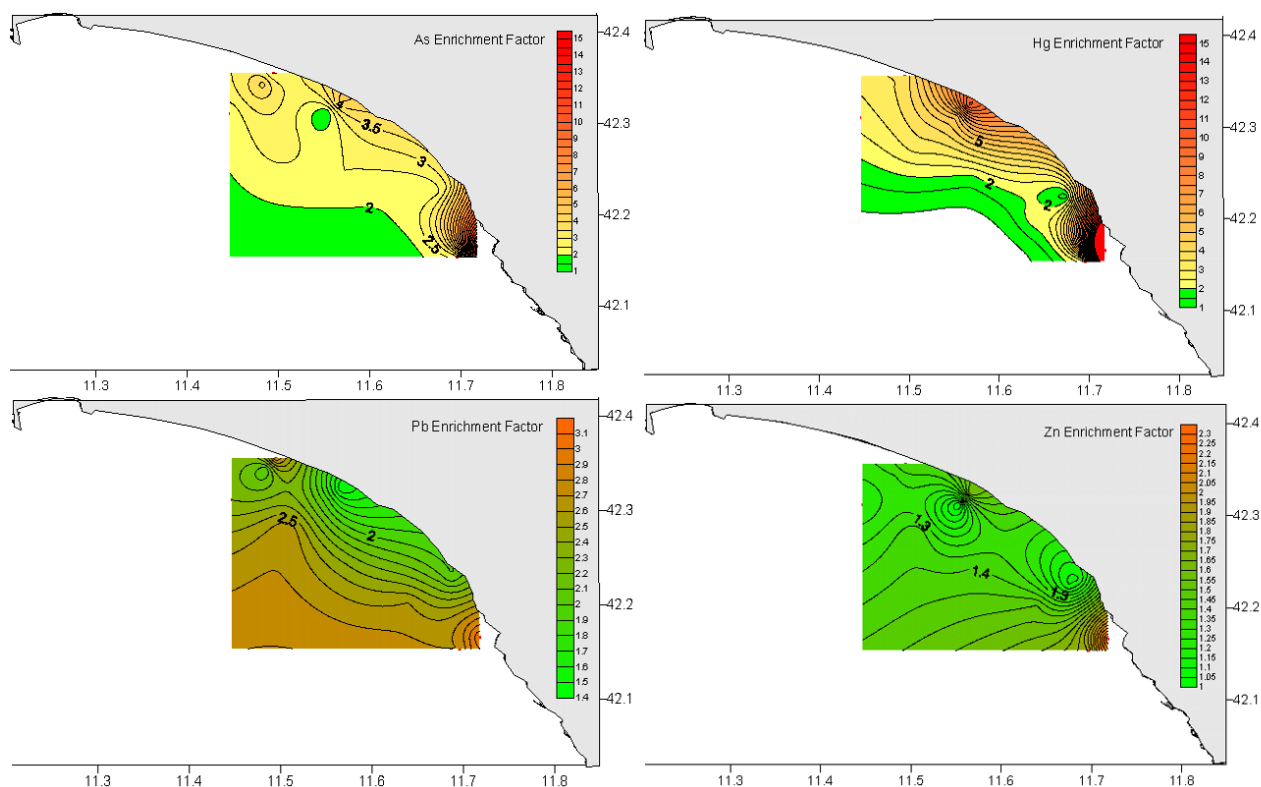


Fig. 44: Distribuzione spaziale del fattore di arricchimento per As, Hg, Pb e Zn

La valutazione del fattore di arricchimento è stata eseguita attraverso confronto con la tabella 6.

Dai valori ottenuti risulta che l'area di studio è caratterizzata da arricchimento moderato per il Piombo e lo Zinco. I livelli di arricchimento dello Zinco, sebbene all'interno della classe di arricchimento moderato (EF compreso tra 2 e 5) presentano valori mediamente più alti rispetto a

quelli del Pb. I livelli massimi di arricchimento di entrambi gli elementi corrispondono al campione superficiale MIG20, tuttavia l'arricchimento di Zn diminuisce verso Nord mentre il fattore relativo al Piombo tende ad aumentare a Nord della foce del Fiora.

I livelli di arricchimento più elevati sono stati riscontrati per l'Arsenico e il Mercurio. In tutti i campioni superficiali considerati, ad eccezione di FIO20 per l'As e ARR50 e MRT20 per l'Hg, i valori di EF risultano maggiori di 2 con massimi in corrispondenza del campione superficiale MIG20 (EF = 14.4 per l'Arsenico e 24.4 per il Mercurio). In generale i valori di arricchimento dei due elementi risulta maggiore di 2 nella fascia di piattaforma marina compresa tra la batimetrica dei -20m e dei -50m.

4.5 Stima dei flussi degli elementi metallici considerati

Utilizzando i dati relativi all'accumulo di massa sedimentaria ottenuti attraverso l'applicazione della geocronologia del ^{210}Pb e i dati di distribuzione superficiale delle concentrazioni dei metalli considerati (Al, As, Hg, Pb, Zn) si è proceduto al calcolo dei flussi effettivi di tali metalli all'interno dell'area di studio. A tal fine è stata quantificata l'area totale di accumulo dei sedimenti pelitici fini (primo fronte di contaminabilità) individuando come limite a largo quello coincidente con la zona II della carta della distribuzione del ^{137}Cs (Fig.8) e come limite verso costa la batimetrica dei - 20 m. Il limite verso costa è stato scelto considerando il fatto che i campionamenti sono stati eseguiti in periodo estivo, ovvero in condizioni idrodinamiche di calma, che favoriscono il provvisorio accumulo delle mineralizzazioni nei sedimenti prossimi al limite della spiaggia sommersa, con accumuli particolarmente accentuati in prossimità dei delta fluviali. In altri termini i limiti della zonazione delle concentrazioni del ^{137}Cs possono essere considerati in equilibrio dinamico nell'intorno di valori medi di concentrazione che dipendono dalle condizioni meteomarine in atto. I limiti delle aree individuate subiscono quindi delle pulsazioni stagionali che ne variano l'ampiezza costa-largo in dipendenza della ridistribuzione dei materiali trasportati in mare, con massimi di ridistribuzione verso largo nei periodi invernali e minimi di ridistribuzione verso largo in estate. I limiti posti per il calcolo dell'area tengono conto della stima di tali fluttuazioni per cui il limite della zona II risulta spostato verso riva rispetto all'andamento medio rappresentato dalla carta di distribuzione del ^{137}Cs . Gli estremi a NO e a SE dell'area sono stati posti in coincidenza dei due transetti campionati (GRT e MIG). Tale limite non tiene conto dell'effettiva estensione dell'Unità Fisiografica di riferimento (M.Argentario – Capo Linaro) a causa della mancanza di informazione circa l'effettivo valore di accumulo di massa sedimentaria per l'area a largo della Feniglia e per Capo Linaro.

L'area totale risultante ha estensione pari a circa 200 Km². Il rateo di accumulo di massa caratteristico per tale area è stato posto pari alla media del MAR stimato nei tre carotaggi considerati (0.43 g/cm²/anno).

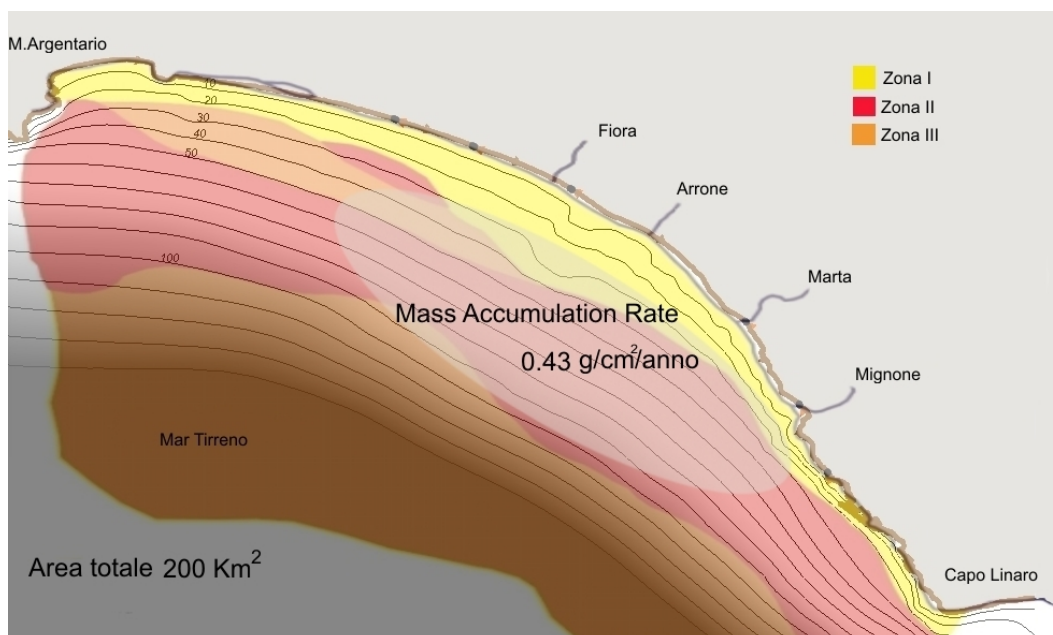


Fig. 45: Area del primo fronte deposizionale contaminabile individuata per il calcolo dei flussi dei metalli

Paolucci P. e Siniscalchi C.		
Fiume	Area Bacino (Kmq)	Trasporto in sospensione(10e3 t/anno)
Fiora	825	281
Bacini tra Fiora e Marta	246	54
Marta	1090	262
Bacini tra Marta e Mignone	38	9
Mignone	500	160
Totale	2699	765
Presente lavoro		
Area (Kmq)	MAR medio	Flusso sedimentario (10e3 t/anno)
200	0.43	860

Tab.13: Confronto tra il valore del flusso sedimentario totale calcolato e il valore desunto da dati bibliografici

Il valore di 0.43 g/cm²/anno è ottenuto tenendo conto della media del rateo calcolato attraverso il modello CFCS escludendo perciò le sezioni 1- 4 cm della carota MRT50 e le sezioni 1 – 3 cm della carota MIG50, che presentano un aumento di rateo consistente ma non correlato ad analogo aumento del tenore delle concentrazioni dei metalli nelle medesime sezioni.

L'effettiva estensione dell'area di pertinenza è confermata dalla corrispondenza dei valori dei flussi sedimentari totali così ottenuti con i valori di flusso sedimentario ricavati dalle stime del trasporto di torbida dei principali bacini idrografici riportate in letteratura (Paolucci P., Siniscalchi C.) (Tab.13), ovvero l'apporto pelitico derivante dai tre bacini considerati è rappresentativo del flusso totale sedimentario che caratterizza l'intera Unità Fisiografica.

Seguendo questo approccio, risulta un flusso sedimentario medio per unità di superficie pari a circa 4300 ton/Km²/anno, che permette di calcolare, per tutta l'area considerata (Fig. 45), i seguenti flussi parziali:

Area (Kmq)	MAR medio	Flusso sedimentario (10e3 t/anno)	Al (10e3 t/anno)	As (t/anno)	Hg (t/anno)	Pb (t/anno)	Zn (t/anno)
200	0.43	860	38.4	19.3	0.76	23.6	64.4

Tab.14: Flussi di Al, As, Hg, Pb e Zn all'interno dell'area totale considerata (200 Km²).

5. DISCUSSIONE

5.1 Sedimentologia dell'area di studio

La differenza tessiturale tra la parte Nord e la parte Sud dell'area di studio è sicuramente da mettere in relazione al passaggio morfologico presente in corrispondenza di punta delle Murelle oltre che alla maggiore influenza esercitata dalla produzione sabbiosa del fiume Fiora. A Nord di tale zona la pendenza del fondo è molto inferiore rispetto alla pendenza media riscontrabile a Sud, con apporti terrigeni continentali che vengono selettivamente distribuiti in direzione costa-largo in maniera diversa. La batimetrica dei -50 m. dei transetti GRT e FIO non è rappresentativa del solo apporto pelitico fine, ovvero, la frazione sabbiosa derivante da rimobilizzazione dei materiali provenienti dalle aree di spiaggia sommersa influisce almeno parzialmente sulla tessitura dei sedimenti presenti più a largo.

La variazione della composizione tessiturale per la carota GRT50 indica una variazione temporale degli apporti sabbiosi a largo della foce del Fiora che, a causa della direzione del trasporto solido netto (NO) è rilevabile anche nell'area a largo di Gratticciara. Tale variazione è con tutta probabilità imputabile ad una diminuzione della produttività sabbiosa del Fiora (a causa di opere di sistemazione degli alvei e della foce ed eventualmente a variazioni della portata liquida nel corso del tempo) come confermato anche dall'erosione in atto per i litorali a Nord di Punta delle Murelle.

Le carote MRT50 e MIG50 non presentano variazioni temporali tali da comportare cambiamenti di classe tessiturale. Tuttavia in entrambi i casi (ed in particolare per MRT50) è rilevabile un modesto aumento della percentuale di silt con conseguente diminuzione della percentuale argillosa. MRT50 presenta inoltre un aumento della percentuale della frazione sabbiosa nella sezione superficiale. Tale aumento, come specificato nel successivo paragrafo, è con tutta probabilità da mettere in relazione al recente ripascimento operato nel litorale di Tarquinia Lido (2004)

5.2 Evoluzione temporale del rateo di accumulo di massa sedimentaria

Al fine di valutare l'evoluzione temporale del rateo di accumulo di massa sedimentaria ottenuto tramite l'analisi dei profili di attività del ^{210}Pb nelle sezioni delle carote, è stato eseguito un confronto comparato tra le variazioni tessiturali che si sono succedute negli ultimi 30-40 anni e il valore di MAR riscontrato per ogni sezione. In particolare sono state prese in considerazione le granulometrie inferiori a 63 μm per le carote GRT50 e MRT50 e le granulometrie inferiori a 16 μm per la carota MIG50 che presenta percentuali di frazione sabbiosa talmente bassi da non risultare indicativi.

sezione	% <63	MAR (g/cmq/anno)	Coefficiente Correlazione
GRT50_1	92.8	0.47	0.33
GRT50_2	92.4	0.44	
GRT50_3	92.8	0.45	
GRT50_4	90.8	0.38	
GRT50_5	89.5	0.49	
GRT50_7	82.0	0.46	
GRT50_8	86.1	0.48	
GRT50_9	86.3	0.36	
GRT50_10	84.3	0.33	
GRT50_11	85.3	0.50	
GRT50_12	80.6	0.35	
GRT50_13	80.9	0.39	
GRT50_14	79.4	0.42	
GRT50_15	74.6	0.37	
GRT50_17	67.5	0.42	
sezione	% <63	MAR (g/cmq/anno)	Coefficiente Correlazione
Mrt50_1	97.1	0.43	-0.77
Mrt50_2	97.8	0.41	
Mrt50_3	98.3	0.40	
Mrt50_4	98.8	0.39	
Mrt50_5	99.4	0.36	
Mrt50_7	99.5	0.36	
Mrt50_8	99.2	0.36	
Mrt50_9	99.4	0.36	
Mrt50_10	99.2	0.35	
Mrt50_11	99.3	0.35	
Mrt50_12	99.1	0.35	
Mrt50_13	99.5	0.35	
Mrt50_14	99.2	0.34	
Mrt50_15	98.7	0.34	
Mrt50_16	98.3	0.34	
Mrt50_17	99.2	0.34	
Mrt50_19	99.4	0.35	
sezione	% <16	MAR (g/cmq/anno)	Coefficiente Correlazione
MIG50_1	87.5	0.63	-0.73
MIG50_5	87.8	0.54	
MIG50_10	88.5	0.52	
MIG50_15	91.3	0.44	
MIG50_20	90.6	0.55	

Tab.15: Confronto tra i valori di MAR e le variazioni granulometriche nelle sezioni e il relativo coefficiente di correlazione

Il rateo di accumulo di massa sedimentaria presenta un trend temporale molto diverso per la carota GRT50 rispetto alle due carote MRT50 e MIG50. Il MAR di GRT50 presenta un massimo di accumulo pari a circa 0.5 g/cm²/anno in corrispondenza della sezione 11 e un minimo pari a circa 0.33 g/cm²/anno in corrispondenza della sezione 10 con una deviazione standard pari a 0.05. Come si evince dal grafico in Fig.46, il rateo di accumulo di massa di GRT50 evolve nel tempo con un andamento variabile se confrontato con l'andamento del MAR per MRT50 nelle sezioni da 5 cm a 19 cm e per MIG50 nelle sezioni da 5 cm a 21 cm (Fig.47 e 48). L'oscillazione del rateo di accumulo di GRT50 è probabilmente da collegare alla distribuzione costa-largo della frazione sabbiosa, che, come specificato in precedenza, caratterizza l'area posta alla batimetrica dei - 50m per tutta la zona a Nord di Punta delle Murelle. Il trend del rateo di accumulo di GRT50 in altre parole fornisce una ulteriore conferma circa l'influenza delle tessiture sabbiose provenienti principalmente dal bacino del Fiora nella dinamica deposizionale del settore settentrionale; la frazione sabbiosa contribuisce in

maniera molto più marcata rispetto al settore meridionale alla variabilità del rateo di accumulo rispetto al tempo, dal momento che il trasporto e la ridistribuzione della frazione sabbiosa manifesta un carattere ciclico stagionale che è strettamente dipendente dagli eventi di piena e dalle mareggiate.

Il rateo della carota MRT50, invece, presenta un andamento pressoché costante dalla sezione di fondo fino alla sezione 5 cm (per un arco temporale racchiuso tra il 1974 e i primi anni del 2000 circa). Analogo comportamento (con un'oscillazione leggermente più marcata) è riscontrabile nelle sezioni comprese tra 5 cm e 21 cm della carota MIG50 (per un arco temporale racchiuso tra il 1980 e il 2004-2005).

Il fatto che il rateo di accumulo si mantenga più costante in queste sezioni delle due carote è indicativo del fatto che la batimetrica dei - 50m è rappresentativa del fronte deposizionale pelitico fine e non subisce influenze rilevabili dalle tessiture sabbiose; in altre parole i profili del rateo di accumulo non manifestano alcun andamento ciclico riconducibile alla più elevata variabilità stagionale degli apporti sabbiosi.

Sia MRT50 che MIG50, tuttavia, presentano un evidente picco del rateo di accumulo di massa sedimentaria per le sezioni più superficiali (sezioni comprese tra 1-5 cm circa). Il massimo di accumulo sedimentario di MRT50 è riscontrabile nella sezione 1 cm ($0.43 \text{ g/cm}^2/\text{anno}$) mentre il massimo di accumulo di MIG50 coincide con la sezione 2 cm ($0.76 \text{ g/cm}^2/\text{anno}$).

Molti sono i processi in grado di influenzare il rateo di accumulo di massa sedimentaria in un ambiente costiero. L'antropizzazione delle aree costiere e il conseguente cambio d'uso del suolo sono riportati in letteratura come i fattori che più influiscono sul rateo di accumulo di massa sedimentaria, con aumenti consistenti di accumulo evidenziati negli ultimi 25-50 anni. L'aumento riscontrato nelle sezioni superficiali di MRT50 e MIG50, tuttavia, è compreso in un arco di tempo di meno di 10 anni. Dal momento che in questo arco di tempo non c'è stata alcuna variazione significativa nell'uso del suolo o nel livello di antropizzazione della costa (che sono fenomeni tipici rilevabili a partire dagli anni 60'-70' del secolo scorso) la ragione di un tale aumento del rateo di accumulo deve essere ricercata in un'altra direzione.

Tra gli eventi che hanno caratterizzato la storia sedimentaria dell'area di studio negli ultimi 10 anni, l'unico in grado di comportare un aumento di MAR così consistente è rappresentato dall'attività di ripascimento eseguita nel litorale di Tarquinia Lido nel 2004 che ha comportato l'immissione di circa 480000 m^3 di sabbie provenienti da un sito di dragaggio individuato a largo della località Gratticiara, in prossimità del confine regionale con la Toscana.

La comparazione dell'evoluzione temporale della frazione sabbiosa nelle sezioni delle carote con il corrispettivo trend evolutivo dell'accumulo di massa sedimentaria sembra indicare che l'aumento di MAR rilevato nelle carote MRT50 e MIG50 possa essere riconducibile al ripascimento citato.

Nel dettaglio la percentuale cumulata passante per la frazione inferiore a 63 μm presenta un andamento crescente per la carota GRT50 (negli ultimi 40 anni) e andamento decrescente per la carota MRT50 (negli ultimi 36 anni).

La frazione inferiore a 63 μm di GRT50 risulta debolmente correlata (0.33) con l'andamento dei valori di accumulo di massa sedimentaria. Per la carota MRT50 il rateo di accumulo di massa è anticorrelato (-0.77) con l'andamento della frazione inferiore a 63 μm . La carota MIG50, che presenta valori percentuali di trattenuto prossime a zero fino a dimensioni dell'ordine dei 32 μm , presenta comunque una marcata anticorrelazione (-0.73) tra l'andamento della frazione percentuale cumulata passante inferiore a 16 μm (Tab.15).

I coefficienti di correlazione sembrano quindi suggerire che il rateo di accumulo di massa sedimentaria nel caso di GRT50 sia almeno parzialmente dipendente dalla progressiva diminuzione delle granulometrie sabbiose nelle sezioni considerate. Ciò probabilmente anche in dipendenza del fatto che il punto di prelievo manifesta una attuale, seppur debole rispetto al passato, sedimentazione sabbiosa apprezzabile. La progressiva diminuzione della frazione sabbiosa percentuale in GRT50 nel tempo è, come già accennato e come qui ulteriormente confermato, da collegare ad una progressiva diminuzione della produttività sabbiosa del fiume Fiora.

MRT50 e MIG50 al contrario, presentando una forte anticorrelazione, manifestano una chiara dipendenza delle variazioni del rateo di accumulo di massa sedimentaria rispetto al progressivo (seppure modesto) aumento della percentuale di sabbia e silt. L'andamento fortemente crescente del rateo di accumulo in MRT50 (negli ultimi 7-8 anni) e in MIG50 (negli ultimi 5 anni) potrebbe quindi dipendere dall'aliquota di sedimento a prevalente granulometria sabbiosa che è stato immesso nel sistema durante il ripascimento eseguito presso la spiaggia di Tarquinia Lido nel 2004.

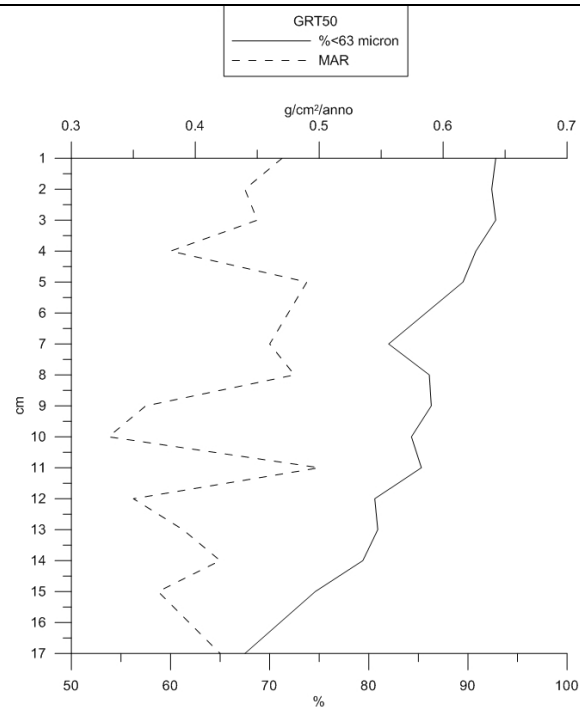


Fig. 46: Confronto del profilo di MAR e della % inferiore a 63 μ m per la carota GRT50

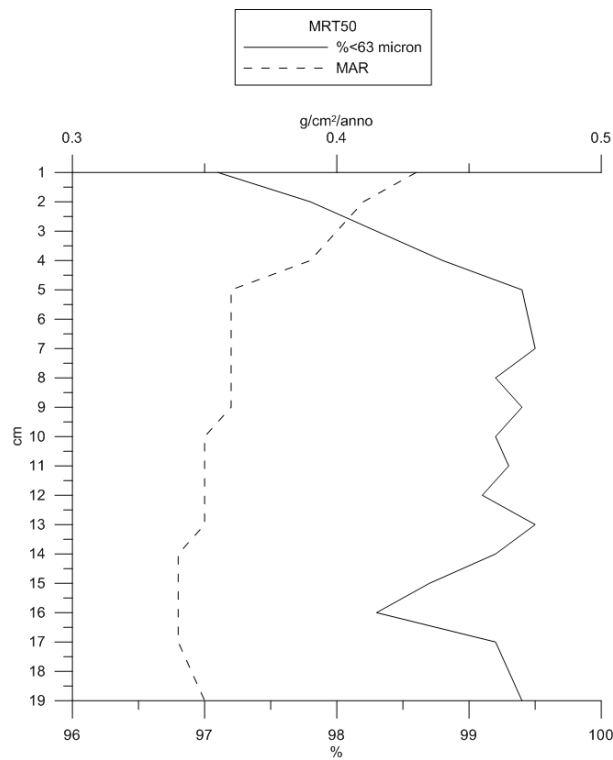


Fig. 47: Confronto del profilo di MAR e della % inferiore a 63 μ m per la carota MRT50

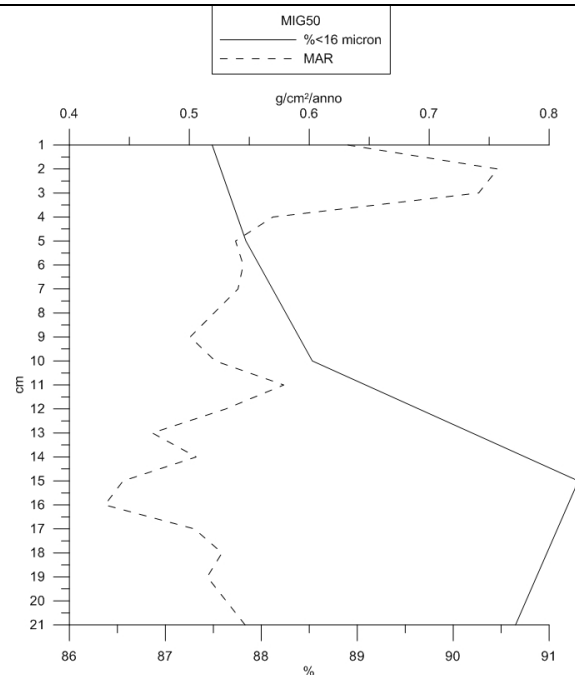


Fig. 48: Confronto del profilo di MAR e della % inferiore a 16 μ m per la carota MIG50

L'input di materiale sabbioso può aver innescato una progressiva redistribuzione verso largo della frazione più fine presente nelle sabbie di ripascimento ad opera dell'ondazione. Tale redistribuzione può aver comportato gli aumenti nel rateo di accumulo di massa sedimentaria osservati, in particolare nella carota MRT50, in cui c'è anche corrispondenza tra l'inizio del trend crescente del MAR e l'anno di esecuzione del ripascimento (primi anni del 2000).

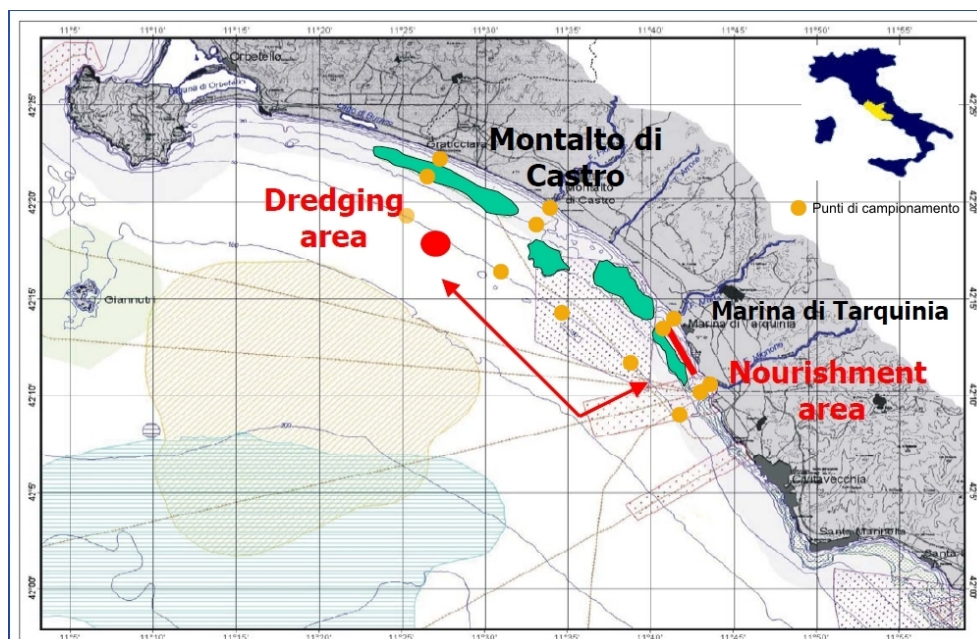


Fig. 49: Ubicazione del sito di prelievo delle sabbie relitte a largo di Gratticciara

Il picco del rateo di accumulo di massa della carota MIG50 inizia con leggero ritardo rispetto all'analogo picco per la carota MRT50. Questo fenomeno potrebbe essere dovuto alla più lenta ridistribuzione del silt e dell'argilla in direzione SE e cioè dal litorale di Tarquinia Lido verso Punta S.Agostino; dal momento che il trasporto netto nell'area compresa tra la foce del Marta e del Mignone è diretto verso NO, il trasporto in direzione contraria, quantitativamente molto inferiore, è fortemente legato alla presenza di particolari condizioni meteomarine e idrodinamiche.

5.3 Distribuzione spaziale e temporale delle concentrazioni dei metalli in traccia

Distribuzione superficiale attuale

Arsenico

Lo studio delle concentrazioni di As nell'area indagata è in accordo con i risultati presenti in letteratura, con particolare riferimento allo studio di Baldi e Bargagli del 1982 (Fig.7), allo studio di Maggi et al. del 2009, in cui si fa riferimento ai risultati analitici raccolti per l'individuazione del sito di dragaggio a largo di Montalto di Castro per il prelievo di materiale per il ripascimento delle spiagge (Tab.16), e allo studio mineralogico di Anselmi et al. del 1976 (Fig.6) sulla distribuzione delle mineralogie presenti nei sedimenti nell'area compresa tra Ansedonia e Capo Linaro.

Maggi et al. (2009)									
	Valid N	Mean	Median	Min	Max	lower Qrt.le	upper Qrt.le	Qrt.le Range	Std.Dev.
As	35	30.0	29.2	22.0	40.4	26.8	31.6	4.8	4.6
Hg	35	0.9	0.8	0.5	3.4	0.7	0.9	0.2	0.5
Pb	35	46.0	48.6	10.8	67.2	38.0	58.1	20.1	15.5
Zn	35	85.5	86.7	51.3	126.3	77.4	97.1	19.6	16.5
presente studio									
	Valid N	Mean	Median	Min	Max	lower Qrt.le	upper Qrt.le	Qrt.le Range	Std.Dev.
As	12	21.7	20.0	15.6	42.0	18.6	22.5	4.0	6.7
Hg	12	0.9	0.7	0.3	2.2	0.6	1.3	0.7	0.6
Pb	11	27.3	30.0	14.0	35.0	18.3	33.0	14.7	7.3
Zn	12	71.8	80.5	49	97	52.8	83.8	31	4.87

Tab.16: Confronto statistico descrittivo tra i valori di concentrazione dei metalli in traccia riportati in Maggi et al. (2009) e quelli risultanti dal presente studio

Dal punto di vista quantitativo, le concentrazioni di As riscontrate risultano mediamente più basse, in termini di concentrazioni assolute, rispetto a quelle ottenute dall'analisi dell'ISPRA del 2001 e riportate in Maggi et al. (2009). La ragione di tale differenza è probabilmente dovuta alla diversa copertura spaziale della campagna di campionamento ISPRA che ha considerato anche sedimenti superficiali posti oltre la batimetrica dei -50m. ed ha escluso invece un transetto costa-largo in

corrispondenza della foce del Mignone. Tale considerazione, in riferimento ai valori riportati in Tab.16 rimane valida anche per gli altri elementi di confronto (in particolare Zn e Pb).

Mercurio

Dalla carta della distribuzione superficiale di Hg (Fig. 39) è evidente l'esistenza, anche in questo caso, di due anomalie di concentrazione in corrispondenza del tratto di piattaforma marina influenzato dal bacino del Fiora e del tratto influenzato dal bacino del Mignone.

Il risultato ottenuto è una conferma di quanto già riportato da Baldi e Bargagli e Maggi et al. con una corrispondenza quantitativa delle concentrazioni rispetto a quest'ultimo lavoro. Le concentrazioni superficiali riportate da Baldi e Bargagli, infatti, risultano mediamente superiori rispetto a i risultati qui presentati e rispetto alla successiva campagna ISPRA. La ragione di tale differenza quantitativa è da ricercare, oltre che nel differente protocollo analitico utilizzato, anche nell'influenza esercitata dalle miniere di Cinabro presenti nella Toscana meridionale, le attività delle quali sono cessate nel 1980. L'influenza dell'attività mineraria probabilmente spiega anche la diminuzione delle concentrazioni di Hg nel profilo della carota GRT50 negli ultimi 30 anni.

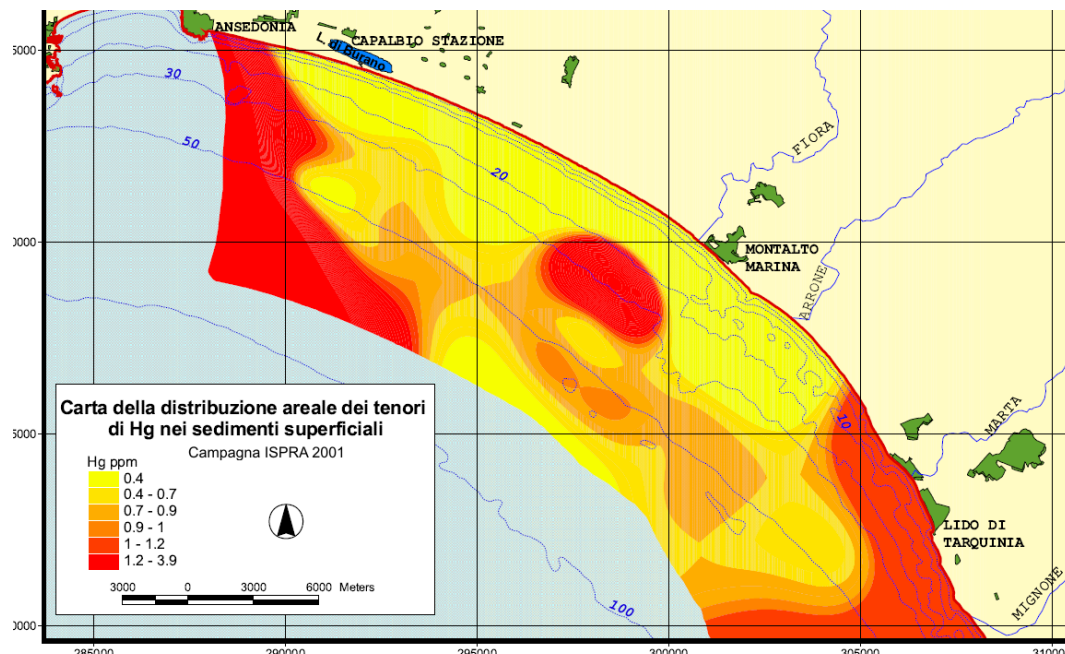


Fig. 50: Rielaborazione cartografica delle concentrazioni superficiali di Hg riportate in Maggi et al (2009).

Piombo e Zinco

Le concentrazioni superficiali di questi elementi non evidenziano presenza di anomalie geochimiche in prossimità delle foci dei principali corsi d'acqua. La distribuzione superficiale del Pb e dello Zn mostra un gradiente crescente verso largo, probabilmente correlato alla maggiore

affinità di questi elementi nei confronti delle granulometrie più sottili e alla provenienza essenzialmente atmosferica degli eventuali arricchimenti (seppure modesti) di origine antropica. Il pattern di distribuzione delle concentrazioni superficiali appare fortemente influenzato dalla distribuzione granulometrica.

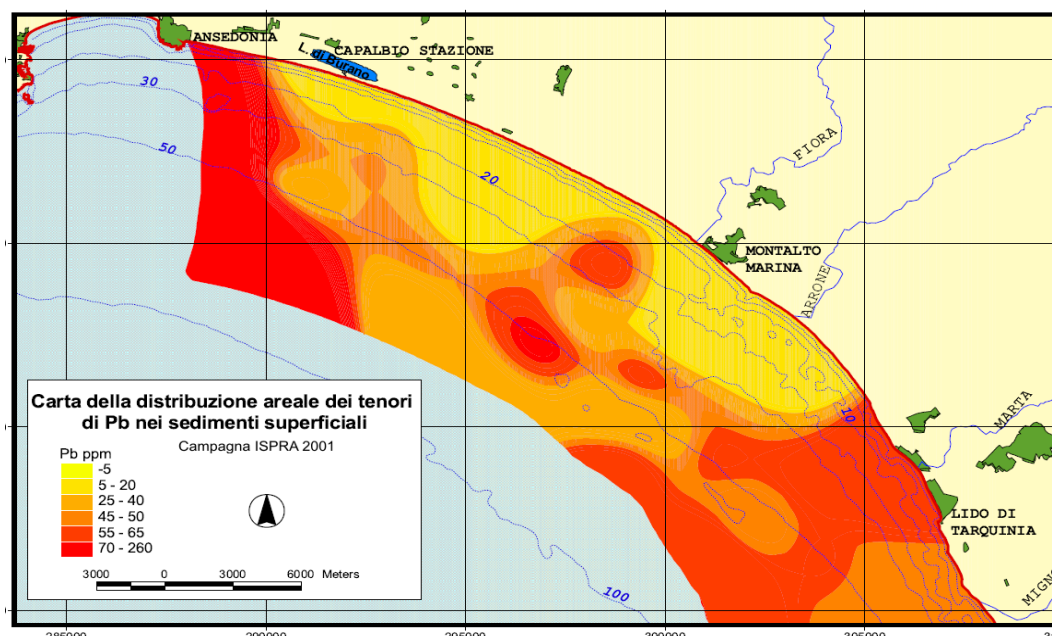


Fig. 51: Rielaborazione cartografica delle concentrazioni superficiali di Pb riportate in Maggi et al (2009).

Analisi degli orizzonti temporali

Arsenico

La distribuzione di As negli orizzonti temporali delle carote mostra un decremento delle concentrazioni di questo elemento negli ultimi 30-40 anni. Il decremento quantitativamente più consistente è avvenuto nel settore settentrionale dell'area di studio ed è probabilmente correlato con la variazione qualitativa del trasporto solido del fiume Fiora, già evidenziato nell'analisi sedimentologica. L'eccezione costituita dal profilo temporale delle concentrazioni di As nella carota MIG50 (trend debolmente decrescente fino alla prima metà degli anni 2000 e poi trend crescente fino allo strato attuale) sembrerebbe suggerire una possibile influenza delle sabbie di ripascimento utilizzate a Tarquinia Lido (come evidenziato anche dalla variazione del rateo di accumulo di massa sedimentaria discussa nel paragrafo 5.2) sulle concentrazioni di As a largo del Mignone nell'ultimo decennio circa. Tuttavia non essendo disponibili i dati geochimici relativi alle sabbie di ripascimento utilizzate (che comunque provengono dai fondali a largo di Gratticciara, ovvero da una zona in cui è attualmente presente un'anomalia geochimica di As), non è stato possibile confrontare i valori di concentrazioni di As con quelli rilevati nel presente studio. Anche

ipotizzando l'influenza del ripascimento sui tenori di As in MIG50 rimarrebbe comunque di difficile interpretazione l'assenza di arricchimento a largo dell'area del Marta, in corrispondenza cioè della zona in cui il ripascimento è stato effettuato, a meno di ipotizzare una progressiva diluizione delle concentrazioni operata dal trasporto netto costiero diretto verso NO. Il trasporto litoraneo potrebbe aver redistribuito i sedimenti di ripascimento (in particolare quelli pelitici) verso l'area settentrionale dell'Unità Fisiografica caratterizzata dall'anomalia geochimica di As derivante dal complesso dell'Amiata. L'anomalia geochimica settentrionale, in questo modo, può aver mascherato l'effettivo aumento delle concentrazioni di As dell'area del Marta. Il fatto che l'aumento delle concentrazioni di As sia rilevabile solo in corrispondenza dell'area del Mignone potrebbe al contrario essere dovuta al più basso idrodinamismo che caratterizza i fondali nell'area antistante la foce di questo fiume.

Mercurio

La distribuzione di Hg negli orizzonti temporali delle carote mostra il decremento più consistente tra tutti gli elementi considerati con decrementi particolarmente accentuati nel settore settentrionale dell'area di studio. Tale variazione temporale è sicuramente correlata all'attività mineraria per l'estrazione di Cinabro nell'area dell'Amiata, interrotta definitivamente nel 1980.

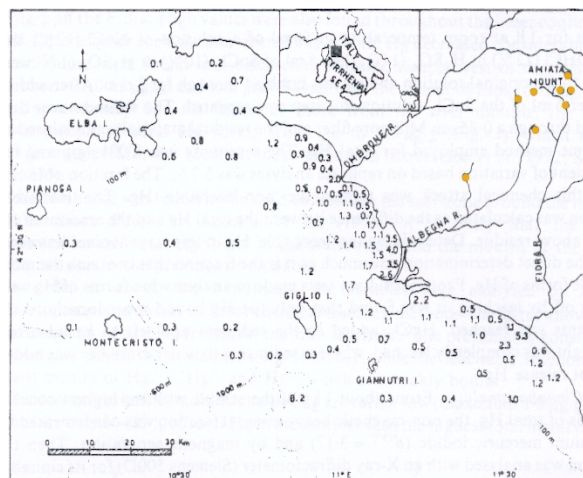


Fig. 52: Miniere di cinabro nel complesso dell'Amiata (Baldi e Bargagli, 1982, modificato)

L'area è stata per secoli oggetto di estrazione di Cinabro per la produzione di Mercurio. Il distretto minerario del Monte Amiata, costituito da 12 siti minerari e decine di zone di ricerca, rappresentava infatti il primo produttore mondiale di Mercurio. La cessazione dell'attività estrattiva ha comportato una progressiva diminuzione delle concentrazioni di Hg nei sedimenti trasportati dal bacino del Fiora con conseguente diminuzione dei minerali di Cinabro e dei vari sottoprodotti presi in carico dal ruscellamento.

La diminuzione delle concentrazioni di Hg riscontrate nel settore meridionale sono probabilmente da attribuire al minore apporto delle mineralizzazioni a Cinabro del complesso tolfetano,

riconducibile a variazioni qualitative e quantitative del trasporto solido del fiume Mignone. Di difficile valutazione rimane, per questo settore, l'effettivo peso nei decrementi riscontrati, dell'arricchimento di origine antropica (eventualmente derivante dalle attività agricole e dall'utilizzo di combustibili fossili).

Piombo e Zinco

La distribuzione del Pb negli orizzonti temporali delle carote analizzate sembrerebbe confermare l'effettiva influenza del fallout atmosferico nelle concentrazioni dal momento che il decremento coincide con la diminuzione delle emissioni in atmosfera conseguente alla messa al bando della benzina rossa, come evidenziato dalle stime presenti in letteratura circa le emissioni degli stati membri dell'Unione Europea (von Storch et al., 2003).

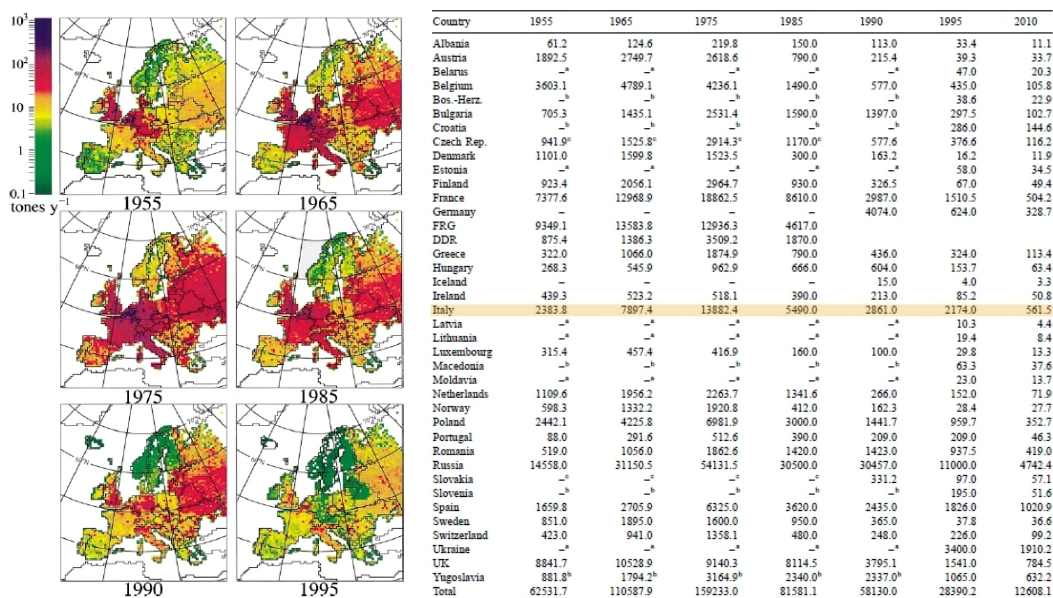


Fig. 53: Stima dell'evoluzione delle emissioni atmosferiche di Piombo nell'area europea (a sinistra) e contributo dei singoli stati (a destra) (von Storch et al., 2003, modificato)

Le emissioni di Pb in atmosfera nel caso dell'Italia sono diminuite di quasi il 300% nel decennio 1975-1985 (Fig.53) per cui la diminuzione delle concentrazioni rilevata dai risultati analitici dei carotaggi sembrerebbe confermare l'influenza delle emissioni in atmosfera nell'area studiata.

La distribuzione dello Zn negli orizzonti temporali presenta un analogo decremento con l'eccezione della carota MIG50, dallo strato relativo a 15 anni fa fino allo strato attuale, in cui le concentrazioni tendono ad aumentare. La ragione di questo aumento (che è comunque in termini di concentrazioni assolute abbastanza modesto) potrebbe essere ricondotto al maggior impatto delle attività antropiche presenti nel settore meridionale dell'area di studio (con particolare riferimento allo

sviluppo del Porto di Civitavecchia coincidente con gli orizzonti temporali citati e all'aumento conseguente del traffico su gomma). Alcuni autori (Vaalgamaa, 2004) hanno dimostrato la dipendenza delle concentrazioni di Zn nei sedimenti marini rispetto all'aumento del traffico stradale. Gli pneumatici contengono infatti grandi quantità di ZnO per effetto del processo di vulcanizzazione. Un aumento consistente del traffico su gomma comporta un corrispettivo aumento di Zn riconducibile alla consunzione degli pneumatici. Lo Zn viene quindi trasportato verso mare dall'azione del ruscellamento (Yousef et al. in Vaalgamaa, 2004). Considerando che le concentrazioni di Zn dipendono anche dalle emissioni in atmosfera causate dall'utilizzo di combustibili fossili (in particolare il carbone), l'effettiva influenza delle emissioni atmosferiche e del traffico stradale sui tenori di Zn nell'area considerata dovrà essere confermata da ulteriori studi, anche in considerazione della concomitante presenza di una centrale elettrica recentemente convertita all'utilizzo del carbone (Torrevaldaliga Nord).

5.4 Livelli di arricchimento dei metalli in traccia nell'area di studio

I fattori di arricchimento calcolati, relativi ai sedimenti attuali, hanno evidenziato la presenza di influenza antropica nelle concentrazioni di As e Hg. Tuttavia, dal momento che l'area in esame è caratterizzata dalla presenza di due province geochimiche naturali per questi elementi, valgono le seguenti considerazioni:

- I valori calcolati sono basati sui livelli di background ricavati dalle tabelle di Turekian (Turekian e Wedepohl, 1961). L'area investigata è caratterizzata da due anomalie geochimiche naturali di As e Hg per cui i valori di background presumibilmente devono essere più alti della media della crosta terrestre riportata da Turekian. Ciò porta a valori di EF sicuramente sovrastimati.

Turekian e Wedepohl	
ppm	elemento
80000	Al
13	As
0.4	Hg
20	Pb
95	Zn

Tab.17: Concentrazioni medie per le rocce sedimentarie (scisti) utilizzati per il calcolo del fattore di arricchimento (Turekian e Wedepohl, 1961)

- I campionamenti sono stati eseguiti nella stagione estiva per cui i valori delle concentrazioni, in particolare del settore meridionale prossimo alla foce del Marta e del Mignone, risentono di una minore redistribuzione verso largo delle mineralizzazioni eventualmente presenti. Ciò in parte spiega i valori di EF molto alti in corrispondenza del campione MIG20.

In base a queste considerazioni la valutazione dei fattori di arricchimento rilevati per As e Hg dovrà essere ulteriormente perfezionata utilizzando, in luogo dei valori di background estrapolati dalle tabelle di Turekian e Wedepohl, dei valori riferibili ad un bianco temporale, ovvero a concentrazioni misurate in orizzonti temporali di epoche pre-industriali.

Considerando che non sono note influenze significative di mineralizzazioni correlate al Pb e allo Zn, i fattori di arricchimento di origine antropica relativi a questi due elementi risultano attendibili. L'arricchimento massimo dello Zn riscontrato nel settore meridionale può essere ricondotto all'influenza esercitata dalla più intensa antropizzazione dell'area costiera della zona di Civitavecchia, mentre i valori più alti di arricchimento del Pb nelle zone più a largo della piattaforma marina sembrano confermare una prevalente influenza degli apporti atmosferici dovuti alle emissioni dei combustibili fossili.

5.5 Flusso sedimentario nell'unità fisiografica M.Argentario – Capo Linaro

La metodologia proposta per la valutazione quantitativa dei flussi sedimentari totali all'interno dell'Unità Fisiografica M.Argentario – Capo Linaro restituisce valori in accordo con i dati presenti in letteratura (Paolocci P., Siniscalchi C.).

La valutazione dei flussi è comunque soggetta alle seguenti considerazioni:

- L'area individuata non è “sedimentologicamente” chiusa, ovvero i limiti a NO e SE non coincidono con i limiti dell'Unità Fisiografica di riferimento. Ciò di fatto porta probabilmente ad una sovrastima dei valori dei flussi riconducibile al fatto che il trasporto sedimentario netto, che è diretto verso NO, induce una diluizione progressiva dei sedimenti del settore settentrionale (derivanti dal Fiora) verso la Feniglia e l'Argentario; in altri termini una percentuale dei flussi calcolati sfugge al di fuori dell'area considerata. Per lo stesso fenomeno i sedimenti provenienti dal Mignone, seguendo il trasporto netto, si sovrappongono ai flussi derivanti dal bacino del Marta rendendo molto difficile eseguire una stima dei flussi parziali relativi ai singoli bacini. Non essendo disponibili delle misure del rateo di accumulo di massa sedimentaria per l'area a largo di Capo Linaro e per l'area a largo della Feniglia, si ritiene che i valori qui rappresentati forniscano con buona approssimazione il quadro generale dell'influenza degli elementi considerati nell'area di

studio. Tali valori potranno essere ulteriormente calibrati previa analisi dei ratei di accumulo di massa ai confini dell'Unità Fisiografica di riferimento.

- I limiti batimetrici che racchiudono l'area considerata, ricavati dalla sovrapposizione della carta di distribuzione del ^{137}Cs , forniscono una buona approssimazione dell'effettiva estensione del primo fronte contaminabile dei sedimenti costieri. Tuttavia, come specificato in precedenza, tale fronte è soggetto a pulsazioni cicliche stagionali. L'area totale considerata rappresenta, in questo senso, una stima precauzionale che include anche sedimenti depositati a batimetrie prossime ai -20m che appartengono alla zona deposizionale I della carta di distribuzione del ^{137}Cs .

Dal punto di vista ecologico, la stima dei flussi dei metalli in traccia ottenuta con la metodologia qui proposta (con particolare riferimento ai flussi di As, Hg e Pb per gli effetti potenziali che questi elementi possono avere sul comparto biotico una volta che sono entrati nella catena trofica) può rappresentare un valido strumento per la valutazione delle concentrazioni effettivamente rilevate nei tessuti organici di pesci e molluschi, soprattutto nell'ottica della valutazione dei complessi fenomeni chimici che ne favoriscono l'assimilazione (come ad esempio la metilazione).

6. CONCLUSIONI

La comprensione dei meccanismi di distribuzione dei sedimenti e delle concentrazioni degli elementi potenzialmente nocivi, di origine sia naturale che antropica, costituisce la naturale premessa per lo studio degli effetti sulla componente biologica. Ciò è particolarmente vero negli ambienti costieri in quanto essi “costituiscono la prima linea del fronte investito dagli inquinanti terrigeni di origine sia naturale che artificiale” (Brondi A.,1979).

La capacità delle peliti di “registrare” le variazioni distributive dei sedimenti e di concentrazione di inquinanti nel tempo può essere utilizzata per confrontare diverse grandezze (granulometrie, rapporti tessiturali, accumuli di massa e tenori di determinati elementi) allo scopo di individuare eventuali influenze riconducibili ad attività antropiche. Il riconoscimento dell'influenza antropica da quella di origine naturale riveste, dal punto di vista ecologico, un'importanza fondamentale nell'ottica della valutazione dello stato delle comunità presenti.

Il settore di piattaforma costiera studiato nel presente lavoro è caratterizzato, in questo senso, da una complessa sovrapposizione tra processi naturali (come l'esistenza di due province geochimiche di As e Hg a largo del Fiora e del Mignone) e una successione più o meno costante di stressori di tipo antropico (come l'attività di estrazione del Cinabro nel complesso dell'Amiata, l'intensificazione delle attività agricole e industriali, la cementificazione delle aree costiere e degli alvei e il più recente sviluppo del Porto di Civitavecchia).

Dal punto di vista sedimentologico, l'influenza dell'attività umana sull'area ha comportato la progressiva diminuzione della produttività sabbiosa del Fiora e le conseguenti modificazioni qualitative della portata solida, come confermato anche dallo stato di erosione del relativo litorale. Riconducibili all'intervento umano sono, poi, l'evoluzione temporale dei ratei di sedimentazione e la redistribuzione dei rapporti tessiturali nel settore meridionale, in quanto correlati all'intervento di ripascimento eseguito nel 2004 presso la spiaggia di Tarquinia Lido.

Dal punto di vista geochimico la distribuzione attuale dei tenori di As e Hg ha evidenziato l'esistenza di due anomalie di concentrazione ubicate in prossimità della foce del fiume Mignone a Sud e a largo della foce del Fiora a Nord, correlate alla situazione geochimica e geomorfologica dei bacini afferenti, come riportato anche da Anselmi et al. (1976), Baldi e Bargagli (1982) e Maggi et al. (2009). Alle anomalie di concentrazione di origine naturale, tuttavia, si sovrappongono (in maniera molto evidente per il Mercurio) contributi riconducibili ad attività antropica (nel caso specifico, l'attività estrattiva del Cinabro) come confermato dal trend temporale in decremento per questo elemento nel settore settentrionale. Di più difficile lettura appare il modesto aumento delle

concentrazioni di As nell'area antistante la foce del Mignone, anche se temporalmente coincidente con l'esecuzione del ripascimento.

La distribuzione attuale delle concentrazioni di Pb e Zn non ha evidenziato presenza di anomalie di concentrazione. Tuttavia nel caso del Pb, l'analisi degli orizzonti temporali ha mostrato una generale diminuzione delle concentrazioni in tutti i carotaggi con inizio del decremento individuato dall'orizzonte sedimentario che corrisponde ai primi anni 80', periodo nel quale le emissioni atmosferiche di Piombo degli stati membri dell'Unione Europea subiscono una drastica riduzione (von Storch et al., 2003). Anche i profili temporali dello Zinco mostrano un progressivo decremento delle concentrazioni per il settore settentrionale e un'analoga diminuzione nel settore meridionale che tuttavia si arresta in corrispondenza della seconda metà degli anni 90', per aumentare leggermente fino allo stato attuale. Questo aumento (comunque modesto) potrebbe essere dovuto allo sviluppo dell'area portuale di Civitavecchia. Sia le concentrazioni di Pb che di Zn, quindi, sembrano risentire in maniera evidente degli eventuali apporti derivanti dalle attività industriali presenti soprattutto nel settore meridionale dell'area di studio.

I fattori di arricchimento utilizzati per la stima dell'impatto antropico sulle concentrazioni degli elementi considerati indicano arricchimento moderato per il Piombo e lo Zinco e arricchimento significativo per l'Arsenico e il Mercurio. Dal momento che i valori calcolati sono basati sui livelli di background ricavati dalle tabelle di Turekian (Turekian e Wedepohl, 1961) e considerando che, dal punto di vista mineralogico e geochimico, l'area è caratterizzata da due anomalie naturali di As e Hg, i valori del fattore di arricchimento, per questi due metalli, potrebbero essere sovrastimati. La valutazione dei fattori di arricchimento di As e Hg dovrà pertanto essere ulteriormente calibrata attraverso l'utilizzo di valori di riferimento ricavati da concentrazioni rappresentative di un "bianco temporale", ovvero da sezioni di carotaggi corrispondenti ad orizzonti temporali pre-industriali. I valori di arricchimento calcolati per il Piombo e lo Zinco risultano invece più attendibili.

Infine è stato stimato il flusso sedimentario totale rappresentativo del primo fronte di contaminabilità riferito alle peliti fini (pari a circa 860000 t/anno) che è risultato in accordo con i valori dei flussi sedimentari totali calcolati dal trasporto di torbida dei principali bacini idrografici (Paolucci P., Siniscalchi C.). I flussi parziali degli elementi considerati, calcolati dai valori medi ottenuti dalla distribuzione attuale superficiale, hanno permesso di quantificare gli apporti annui dei singoli elementi nell'Unità Fisiografica considerata. Dal punto di vista ecologico il valore aggiunto ottenuto tramite tale metodologia è stato quello di fornire un valore di flusso dipendente dal totale degli apporti sedimentari pelitici. Il metodo basato sulle concentrazioni di ^{137}Cs oltre ad essere applicabile in qualsiasi altro contesto costiero, può fornire un valido strumento di confronto per le

indagini sulle componenti biotiche (concentrazioni di metalli nei tessuti dei pesci e dei molluschi) e per la valutazione quantitativa dell'effettivo apporto di determinati elementi all'interno delle catene trofiche (come ad esempio la stima di flussi derivanti dai processi di metilazione).

BIBLIOGRAFIA

AA.VV. (1986). Assessment of the present state of pollution by Cadmium, Copper, Zinc and Lead in the Mediterranean Sea. UNEP/WG.144/11

Abraham G.M.S., Parker R.J. (2008). Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental monitoring and assessment* 136 pp. 227-238

Aicik G.A., Cetaku D., Erten H.N., Salihoglu I. (2004). Dating of Black Sea sediments from Romanian coast using natural ²¹⁰Pb and fallout ¹³⁷Cs. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol.259, No.1, pp. 177-180

Alloway B.J. (1994). *Heavy metals in soils* (2nd Ed.). Blackie Academic & Professional

Aloupi M., Angelidis M.O. (2001). Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of Lesbos, Aegean Sea. *Environment Pollution* 113 pp. 211-219

Angulo E. (1996). The Tomlinson Pollution Load Index applied to heavy metal, "Mussel-Watch" data: a useful index to assess coastal pollution. *The science of the total environment* 187 pp. 19-56

Anselmi B., Brondi A., Ferretti O., Rabottino L. (1976). Studio mineralogico e sedimentologico della costa compresa fra Ansedonia e la foce del fiume Mignone. *Rendiconti*, vol. XXXII (1), pp. 311-348.

Anselmi B., Benvegnù F., Brondi A., Ferretti O. (1979). Studi sui parametri geologici rilevanti ai fini della determinazione della contaminazione ambientale del territorio nazionale. Comitato Nazionale Energia Nucleare, RT/PROT(79)14, pp.1-9.

Appleby P.G. (1997). Sediment records of fallout radionuclides and their application to studies of sediment-water interactions. *Water, Air and Soil Pollution* 99, pp. 573-586

Baldi F., Bargagli R. (1984). Mercury pollution in marine sediments near a chlor-alkali plant: distribution and availability of the metal. *The science of the total environment* 39 pp.15-26

Baldi F., D'Amato M.L. (1986). Mercury pollution in marine sediment cores near cinnabar deposits and a chlor.alkali plant. *The science of the total environment* 57 pp. 111-120

Barghigiani C., Ristori T., Lopez Arenas J. (1996). Mercury in marine sediment from a contaminated area of the northern Tyrrhenian sea: < 20 µm grain size fraction and total sample analysis. *The science of the total environment* 192 pp.63-73

Bartholini G., Girolimetti G., Tangherlini M. (2003). Analisi granulometriche, composizionali e distribuzioni di 210-Pb nei sedimenti di due carote indisturbate della piattaforma costiera antistante la foce dell'Entella. In: *Studi per la creazione di strumenti di gestione costiera. Golfo del Tigullio*, edizione ENEA S.Teresa Centro Ricerche Ambiente Marino, La Spezia pp. 99-110.

Bersanti M., Delbono I., Ferretti O., Zaquini M., Setti M. (2003). Caratterizzazione della piattaforma costiera antistante la foce dell'Entella tramite parametri mineralogici e granulometrici. In: *Studi per la creazione di strumenti di gestione costiera. Golfo del Tigullio*, edizione ENEA S.Teresa Centro Ricerche Ambiente Marino, La Spezia pp. 84-99.

Bertolotto R.M., Tortarolo B., Frignani M., Bellucci L.G., Albanese S., Cuneo C., Alvarado-Aguilar D., Picca M.R., Gollo E. (2005). Heavy metals in superficial coastal sediments of the Ligurian Sea. *Marine pollution bulletin* 50 pp.344-359

Bignami F., Manzella G.M.R, Salusti E., Sparnocchia S. (1996). Circolazione delle acque. In: *Il Mare del Lazio. Elementi di oceanografia fisica e chimica, biologia e geologia marina, clima meteomarinario, dinamica dei sedimenti ed apporti continentali*. Università degli Studi di Roma “La Sapienza” – Regione Lazio, Assessorato Opere e Reti di Servizi e Mobilità, pp. 1-22.

Bintal A., Ahmad I., Aziz A., Chee Kong Y., Mohd Salleh K. (2009). Anthropogenic impacts on heavy metal concentrations in the coastal sediments of Dumai, Indonesia. (2009). *Environmental monitoring and assessment* 148 pp.291-305

Branca, M.E., Calderoni G., Petrone, V. (1996). Geochimica dei sedimenti. In: *Il Mare del Lazio*, Università degli Studi di Roma “La Sapienza” – Regione Lazio, Assessorato Opere e Reti di Servizi e Mobilità, pp.109-135.

Brandl H.B. (2005). Heavy metals in the environment. Interface Science and Technology Vol.6. Elsevier Academic Press.

Brondi A., Di Maio A., Marcelli M. (2008). Principi logici per il monitoraggio dell'ambiente costiero. *Geologia dell'Ambiente* 2 pp.19-35

Brondi P. (1984). Aspetti geochimici dei processi sedimentari: distribuzione del Cs-137 nei sedimenti fluviali e marini costieri del Lazio settentrionale (Civitavecchia-Montalto-Argentario). Tesi di Laurea Sperimentale in Geochimica Applicata, Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Roma “La Sapienza” A.A. 1984-1985.

Carrol J., Lerche I. (2003). Sedimentary Processes: quantification using radionuclides. *Radioactivity in the Environment* Vol.5. M.S. Baxter editor. Elsevier

Cavazza S. (1985). Studio della dinamica fluviale e sul trasporto solido di fondo del Fiume Tevere. Rapporto finale, Ministero LL.PP. Servizio Idrografico e Mareografico Nazionale – Ufficio di Roma

Chakravarty M., Patgiri A.D. (2009). Metal pollution assessment in sediments of the Dikrong River, N.E. India. *Journal of human ecology* 27 pp.63-67

Che Y., He Q., Lin W.Q. (2003). The distribution of particulate heavy metals and its indication to the transfer of sediments in the Changjiang Estuary and Hangzhou Bay, China. *Marine Pollution Bulletin* 46, pp. 123-131.

Chiocci F.L., La Monica G.B. (1996) - Analisi sismostratigrafica della piattaforma continentale. In: *Il Mare del Lazio: Elementi di oceanografia fisica e chimica, biologia e geologia marina, clima meteomarinario, dinamica dei sedimenti ed apporti continentali*. Università degli Studi di Roma “La Sapienza” – Regione Lazio, Assessorato Opere e Reti di Servizi e Mobilità, pp. 40-61.

Chung Y., Chang H.C., Hung G.W. (2004). Particulate flux and ²¹⁰Pb determined on the sediment trap and core samples from the Northern South China Sea. *Continental Shelf Research* 24, pp. 673-691

Covelli S., Faganeli J., Horvat M., Brambati A. (2001). Mercury contamination of coastal sediments as the result of long term cinnabar mining activity (Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). *Applied geochemistry* 16 pp. 541-558

Dall'Aglio M., Ferretti O., Manfredi Fattarelli F., Niccolai I. (1996). Distribution of Arsenic in marine sediments from Piombino Channel as depicted by new geochemical maps. *Plinius* 16, pp. 91-92.

Dall'Aglio M., Ferretti O., Manfredi Fattarelli F., Niccolai I. (2001). The link between continental and marine geochemistry as shown by Mercury and Arsenic anomalies in sediments from Southern Tuscany and Tyrrhenian Sea. *Mediterranean Ecosystem: Structures and Processes*, chap. 55.

Dassenakis M., Andrianos H., Depiazi G., Konstantas A., Karabela M., Sakellari A., Scoullou M. (2003). The use of various methods for the study of metal pollution in marine sediments, the case of Euvoikos Gulf, Greece. *Applied Geochemistry* 18, pp. 781-794

de Brouwer J.F.C., Bjelic S., de Deckere E.M.G.T., Stal L.J. (2000). Interplay between biology and sedimentology in a mudflat (Biezelingse Ham, Westerschelde, The Netherlands). *Continental Shelf Research* 20 pp. 1159-1177

Desideri D., Giuliani S., Meli M.A., Testa C., Triulzi C., Vaghi M. (2003). Presence of ^{137}Cs , Pu isotopes and ^{241}Am in ligurian and Tyrrhenian Seas sediments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 260, No. 1 pp. 9-12

Di Leonardo R., Tranchida G., Bellanca A., Neri R., Angelone M., Mazzola S. (2006). Mercury levels in sediments of central Mediterranean Sea: A 150+ year record from box-cores recovered in the Strait of Sicily. *Chemosphere* 65 pp.2366-2376

Diaz-Asencio M., Alonso-Hernandez C.M., Bolanos-Alvarez Y., Gomez-Batista M., Pinto V., Morabito R., Hernandez-Albernas J.I., Eriksson M., Sanchez-Cabeza J.A. (2009). One century sedimentary record of Hg and Pb pollution in the Sagua estuary (Cuba) derived from ^{210}Pb and Cs 137 chronology. *Marine Pollution Bulletin* 59 pp. 108-115

- Forstner U. (2004). Traceability of sediment analysis. Trends in Analytical Chemistry Vol .23 No. 3 pp. 217-236
- Goldberg E.D. (1963). Geochronology with 210-Pb. Radioactive dating, pp.121-131. Vienna: IAEA
- Green-Ruiz C., Paez-Osuna F. (2001). Heavy metal anomalies in lagoon sediments related to intensive agriculture in Altada-Ensenada del Pabellon coastal system (SE Gulf of California). Environment International 26 pp. 265-273
- Grimaldi S., Magnaldi S. (1998). La riduzione del trasporto solido del fiume Tevere: influenza della laminazione delle piene nel bacino. XXVI Convegno di Idraulica e Costruzioni Idrauliche, Catania
- Horowitz A.J. (1985). A primer on trace metal-sediment chemistry. United States Geological Survey water-supply paper 2277.
- Icart M.P., Villanueva Tagle M.E., Hernandez C.A., Hernandez J. R., Behar M., Pomares Alfonso M.S. (2011). Comparative study of digestion methods EPA 3050B (HNO₃eH₂O₂eHCl) and ISO 11466.3 (aqua regia) for Cu, Ni and Pb contamination assessment in marine Sediments. Marine Environmental Research 72, pp. 60-66
- Idanza C., Napolitano F. (2006). Sediment transport time series in the Tiber River. Physics and Chemistry of the Earth 31 pp. 1212-1227
- Jimenez J.A., Madsen O.S. (2003). A simple formula to estimate settling velocity of natural sediments. Journal of Waterway, Port, Coastal and Ocean Engineering, pp. 70-78
- Johansson C., Norman M., Burman L. (2009). Road traffic emission factors for heavy metals. Atmospheric Environment 43 pp. 4681-4688
- Kamman N.C., Engstrom D.R. (2002). Historical and present fluxes of mercury to Vermont and New Hampshire lakes inferred from 210-Pb dated sediment cores. Atmospheric Environment 36 pp. 1599-1609

Kato Y., Kitizato H., Shimanaga M., Nakatsuka T., Shirayama Y., Masuzawa T. (2003). 210-Pb and 137-Cs in sediments from Sagami Bay, Japan: sedimentation rates and inventories. *Progress in Oceanography* 57, pp. 77-95

Koide M., Soutar A., Goldberg D. (1972). Marine geochronology with 210-Pb. *Earth and planetary science letters* 14 pp. 442-446

La Monica G. B., Raffi R. (1996). Morfologia e sedimentologia della spiaggia e della piattaforma continentale interna. In: *Il Mare del Lazio*. Università degli Studi di Roma "La Sapienza", Regione Lazio Assessorato Opere e Reti di Servizi e Mobilità pp. 62-105.

Leoni L., Sartori F. (1997). Heavy metal and Arsenic distributions in sediments of the Elba-Argentario basin, southern Tuscany, Italy. *Environmental Geology* 32 pp. 83-91

Leoni L., Sartori F. (1996). Heavy metals and Arsenic in sediments from the continental shelf of the Northern Tyrrhenian/eastern Ligurian seas. *Marine Environmental Research* Vol. 41 No.1 pp. 73-98

Leorri E., Cearreta A., Corbett R., Blake W., Fatela F., Gehrels R., Irabien M. J. (2010). Identification of suitable areas for high-resolution sea-level studies in SW Europe using commonly applied 210-Pb models. *Geogaceta* 48 pp. 35-38

Loppi S. (2001). Environmental distribution of mercury and other trace elements in the geothermal area of Bagnore (Mt. Amiata, Italy). *Chemosphere* 45 pp. 991-995

Lu X., Matsumoto E. (2005). How to cut a sediment core for 210-Pb geochronology. *Environ. Geol.* 47, pp. 804-810

Maggi C., Nonnis O., Paganelli D., Tersigni S., Gabellini M. (2009). Heavy metal distribution in the relict sand deposits of the Latium continental shelf (Tyrrhenian Sea, Italy). *Journal of Coastal Research* 56, pp. 1237-1241

Masqué P., Sanchez-Cabeza J.A., Bruach J.M., Palacios E., Canals M. (2002). Balance and residence time of 210-Pb and 210-Po in surface waters of the Northwestern Mediterranean Sea. *Continental Shelf Research* 22, pp. 2127-2146

McKee B.A., Aller R.C., Allison M.A., Bianchi T.S., Kineke G.C. (2004). Transport and transformation of dissolved and particulate materials on continental margins influenced by major rivers: benthic boundary layer and seabed processes. *Continental Shelf Research* 24, pp. 899-926

Mihai S.A., Mather J.D. (2002). Role of mineralogical structure of sediments in accumulation of radionuclides and trace elements. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 256, No. 3 pp. 425-430

Natesan U., Ranga Rama Seshan B. (2010). Vertical profile of heavy metal concentration in core sediments of Buckingham canal, Ennore. *Indian journal of geo sciences* 40 pp.83-97

Niccolai I., Ferretti O., Manfredi Frattarelli F.M. (1993). Distribuzione degli elementi traccia nei sedimenti superficiali tra l'Isola d'Elba e l'Argentario. In: Arcipelago Toscano. Studio oceanografico, sedimentologico, geochimico e biologico. Enea Area Energia ambiente e Salute, S.Teresa (La Spezia), pp. 185-195

Noli A., De Girololamo P., Sammarco P.(1996). Parametri meteomarini e dinamica costiera. In: Il Mare del Lazio. Università degli Studi di Roma "La Sapienza", Regione Lazio Assessorato Opere e Reti di Servizi e Mobilità , pp 285-315.

Paolucci P., Siniscalchi C. (1996). Valutazione del trasporto solido di fondo alla foce dei corsi d'acqua. In: Il Mare del Lazio. Elementi di oceanografia fisica e chimica, biologia e geologia marina, clima meteomarino, dinamica dei sedimenti ed apporti continentali. Università degli Studi di Roma "La Sapienza" – Regione Lazio, Assessorato Opere e Reti di Servizi e Mobilità, pp. 262-279.

Piliposian G.T., Appleby P.G. (2003). A simple model of the origin and transport of ²²²Rn and ²¹⁰Pb in the atmosphere. *Continuum Mech.. Thermodyn.* 15, pp. 503-518

Poulos S.E., Dounas C.G., Alexandrakis G., Koulouri P., Drakopoulos P. (2009). Trace metal distribution in sediments of northern continental shelf of Crete Island, Eastern Mediterranean. *Environ. Geol.* 58, pp. 843-857

Rizzo S., Basile S., Caruso A., Cosentino C., Tranchina L., Brai M. (2009). Dating of sediment core by 210-Pbex method and Pb pollution cronology in the Palermo Gulf (Italy). *Water Air Soil Pollut.* pp. 109-120

Saito R.T., Figueira R.C.L., Tessler M.G., Cunha I.I.L. (2001). 210-Pb and 137-Cs geochronologies in the Cananea-Iguape Estuary (Sao Paulo, Brazil). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 249, No.1, pp. 257-261

Sanchez-Cabeza J.A., Masqué P., Ani-Ragolta I., Merino J., Frignani M., Alvisi F., Palanques A., Puig P. (1999). Sediment accumulation rates in the southern Barcelona continental margin (NW Mediterranean Sea) derived from 210-Pb and 137-Cs chronology. *Progress in Oceanography* 44, pp. 313-332

Schwartz R.K., Birkemeier W.A.. (2004). Sedimentology and morphodynamics of a barrier island shoreface related to engineering concerns, Outer Banks, NC, USA. *Marine Geology* 211 pp. 215-255

Sekabira K., Oryem Origa H., Basamba T.A., Mutumba G., Kakudidi E. (2010). Assessment of heavy metal pollution in the urban stream sediments and its tributaries. *International journal of environmental science and Technology* 7 pp.435-446

Shumilin E., Kalmykov St., Sapozhnikov D., Nava-Sánchez E.,Gorsline D.,Godinez-Orta L., Sapozhnikov Y., Holguin Quiñones O., Rodriguez Castaneda1 A. (2000). Major and trace element accumulation in coastal sediments along southeastern Baja California studied by instrumental neutron activation analysis and 210-Pb age dating. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 246, No. 3, pp.533-541

Sorabi T., Ismail A., Nabavi M.B. (2010). Distribution and normalization of some metals in surface sediments from South Caspian Sea. . *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 85 pp. 502-508

Sugai S.F. (1990). Transport and sediment accumulation of 210-Pb and 137-Cs in two Southeast Alaskan Fjords. *Estuaries* Vol. 13, No. 4, pp. 380-392

Tien-Hsi Fang, Jou-Yun Li, Hui-Min Feng, Hung-Yu Chen (2009). Distribution and contamination of trace metals in surface sediments of the East China Sea. *Marine Environmental Research* 68 pp.178-187

Turekian K.K., Wedepohl D.H.(1961). Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bulletin Geological Society of America* 72 pp.175-192

Vaalgamaa S. (2004). The effect of urbanisation on Laajalathi Bay, Helsinki City, as reflected by sediment geochemistry. *Marine pollution Bulletin* 48 pp. 650-662

Vane C.H., Jones D.G., Lister T.R. (2009). Mercury contamination in surface sediments and sediment cores of the Mersey Estuary, UK. *Marine pollution bulletin* 58 pp. 928-946

von Storch H., Costa-Cabral M., Hagner C., Feser F., Pacyna J., Pacyna E., Kolb S. (2003). Four decades of gasoline lead emissions and control policies in Europe: a retrospective assessment. *The Science of Total Environment* 311, pp. 151-176

Xu Z., Salem A., Chen Z., Zhang W., Chen J., Wang Z., Sun Q., Yin D. (2008). Pb-210 and Cs-137 distribution in Burullus Lagoon sediments of Nile river delta, Egypt: sedimentation rate after Aswan High Dam. *Front. Earth Sci. China*, pp. 434-438