



Delibera n. 34/2018

ILCONSIGLIO SNPA

- VISTO** che, ai sensi dell'art.13 della Legge 132/2016 ed al fine di promuovere e indirizzare lo sviluppo coordinato delle attività del Sistema nazionale, è istituito il Consiglio del Sistema Nazionale (di seguito Consiglio SNPA), presieduto dal presidente dell'ISPRA e composto dai legali rappresentanti delle agenzie e dal direttore generale dell'ISPRA;
- CONSIDERATO** che, ai sensi dell'art. 15 del DM 123/2010 ed al fine di promuovere lo sviluppo del sistema nazionale delle Agenzie e dei controlli in materia ambientale, ha operato presso ISPRA il Consiglio Federale presieduto dal Presidente dell'ISPRA e composto dal Direttore Generale dell'ISPRA e dai legali rappresentanti delle ARPA-APPA;
- CONSIDERATO** che, ai fini di cui sopra, il Consiglio Federale ha formulato e attuato programmi pluriennali delle proprie attività, articolati in piani annuali, ha adottato atti di indirizzo e raccomandazioni, sollecitato e proposto soluzioni alle criticità per un migliore funzionamento del Sistema;
- CONSIDERATO** che, all'interno del Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente, è emersa la necessità di adottare regole condivise per conseguire obiettivi di razionalizzazione, armonizzazione ed efficacia delle attività di diffusione delle informazioni ambientali;
- VISTA** l'approvazione del Piano triennale delle attività interagenziali 2014-2016 nella seduta del Consiglio Federale del 30 giugno 2014, di cui fa parte l'Area 4 "Valutazioni" coordinata da ISPRA e da ARPA Toscana comprendente l'attività "*Linee guida per la definizione di province geochimiche e standard di riferimento*", affidata al Gruppo di Lavoro n. 20 coordinato da ISPRA;
- RITENUTO** necessario nonché opportuno portare a compimento le attività del programma triennale 2014-2016 del Consiglio Federale fino a tutto il 2017, anche per congruità rispetto alla definizione del nuovo Programma Triennale da predisporre ai sensi dell'art. 10 della L. 132/16 "individuando le principali linee di intervento finalizzate ad assicurare il raggiungimento dei LEPTA nell'intero territorio nazionale";

ellp



- VISTO** il documento “*Linea Guida per la definizione delle province geochimiche a mare e dei relativi valori di fondo nei sedimenti marini*”, allegato alla presente delibera di cui fa parte integrante, sottoposto all’approvazione del Comitato Tecnico Permanente per via telematica in data 7 febbraio 2018;
- PRESO ATTO** dei pareri in quella sede espressi da parte di ARPA Veneto, ARPA Toscana, ARPA Friuli Venezia Giulia e ARPA Sardegna che, apprezzando la qualità del documento in termini di rigore scientifico, approfondimento bibliografico ed esaustività della trattazione, hanno tuttavia richiesto chiarimenti circa l’effettivo grado di “flessibilità” della metodologia proposta nella Linea Guida;
- CONSIDERATO** che il DM 56/09 e smi, riconoscendo le peculiarità delle coste italiane e le diverse caratteristiche geochimiche dei fondali italiani, ha conferito alle Autorità competenti la possibilità di individuare, per determinati elementi, valori di fondo naturali “locali” che sostituiscano gli SQA identificati dal Decreto a livello nazionale; il p.to 6 del § A.2.8 del Decreto riporta infatti quanto segue: “*Nei sedimenti ricadenti in Regioni geochimiche che presentano livelli di fondo naturali, dimostrati scientificamente, dei metalli superiori agli SQA di cui alle tabelle 2/A e 3/B, questi ultimi sono sostituiti dalle concentrazioni del fondo naturale. Le evidenze della presenza di livello di fondo naturale per determinati inquinanti inorganici sono riportate nei piani di gestione e di tutela delle acque*”;
- CONSIDERATO** che, come illustrato nel Capitolo 2 della Linea Guida, la procedura proposta dal D.M. 56/09 e smi per determinare i valori di fondo locali, si applica solo nei casi in cui, a causa delle peculiari caratteristiche geochimiche dell’area, si ritenga che i valori di fondo naturali possano superare gli SQA;
- PRESO ATTO** che, nel caso in cui l’Autorità competente intenda avvalersi di questa possibilità:
- l’impiego della strategia riportata nella Linea Guida non definisce o impone una specifica densità di campionamento, facendo riferimento unicamente alla necessità di una scala di indagine regionale;
 - la Linea Guida prevede elementi di flessibilità in quanto adotta un approccio in cui la densità di campionamento può essere individuata prioritariamente sulla base di fattori di carattere locale, inclusa l’estensione dell’area da indagare, tenendo conto anche dell’entità dei costi;
 - che la Linea Guida prevede inoltre l’integrazione con dati già

disponibili, in modo che lo sforzo operativo e economico possa essere contenuto in funzione del livello di conoscenza che ciascuna Agenzia ha del proprio territorio;

RITENUTO

di adottare il documento come proposto dal predetto Gruppo di lavoro con la seguente integrazione del testo, inserita alle pagg. 8, 89 e 94 della Linea Guida, che recepisce e meglio specifica le precisazioni sopra riportate sul grado di “flessibilità” della metodologia proposta, così rispondendo alle richieste di chiarimenti al riguardo avanzate nell’ambito della procedura di approvazione per via telematica da parte del Comitato Tecnico Permanente da ARPA Veneto, ARPA Toscana, ARPA Friuli Venezia Giulia e ARPA Sardegna:

“Si conferma pertanto che nell’applicazione della Linea Guida è quindi a discrezione di ciascuna Agenzia, sulla base delle proprie conoscenze del territorio e tenendo conto delle risorse disponibili, definire i numeri di stazioni e campioni necessari sia a circoscrivere la provincia geochimica, sia a definire il valore di fondo per tale area, fatta salva l’esigenza di assicurare la coerenza complessiva della strategia di indagine adottata con la necessità di rigore scientifico richiesta dalla norma.”

VISTO

l’art. 8 del Regolamento del Consiglio SNPA che definisce la rilevanza anche esterna delle deliberazioni del Consiglio, la loro immediata esecutività, fatta salva la possibilità di prevedere nel medesimo provvedimento una diversa efficacia temporale;

DELIBERA

1. Di approvare il documento “*Linee Guida per la definizione delle province geochimiche a mare e dei relativi valori di fondo nei sedimenti marini*”, che è parte integrante della presente delibera;
2. di ritenere il presente atto, ai sensi dell’art. 8 del predetto Regolamento di funzionamento, immediatamente esecutivo; per il territorio delle Province Autonome di Trento e Bolzano è applicato nel rispetto delle disposizioni dello statuto di autonomia speciale, delle relative norme di attuazione e della sentenza 212/2017 della Corte Costituzionale;
3. di dare mandato ad ISPRA e alle Agenzie di pubblicare il predetto atto sui relativi siti istituzionali;
4. di dare altresì mandato ad ISPRA di trasmetterlo al Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare nonché al Presidente della Conferenza delle Regioni e delle Province Autonome.

Roma, 9 maggio 2018

Il Presidente
Stefano Laporta





ISPRA
Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale



Sistema Nazionale
per la Protezione
dell'Ambiente

Linee Guida per la definizione delle province geochimiche a mare e dei relativi valori di fondo nei sedimenti marini

Coordinatore Gruppo di Lavoro:

Elena Romano (ISPRA)

Gruppo di Lavoro:

Antonella Ausili, Luisa Bergamin, Maria Grazia Finoia, Chiara Maggi (ISPRA)

Rachele Molinaro (ARPA Calabria)

Carla Rita Ferrari (ARPA Emilia Romagna)

Marco Canepa (ARPA Liguria)

Maria Luisa Fercia (ARPA Sardegna)

Vincenzo Ruvolo (ARPA Sicilia)

Stefano Menichetti (ARPA Toscana)

Giovanni Desiderio, Sergio Palermi (ARTA Abruzzo)

con la collaborazione del prof. *Ian W. Croudace* (Ocean and Earth Sciences, National Oceanography Center, University of Southampton, United Kingdom) per la predisposizione delle indicazioni metodologiche sulla determinazione dei tassi di sedimentazione nei sedimenti marini.

Hanno contribuito inoltre:

Maria Celia Magno, Giancarlo Pierfranceschi, Andrea Salmeri, Francesco Venti (ISPRA)

Graziella Calabria, Pasquale Citrigno, Luigi Dattola, Natalia Fera, Luisa Ferro, Teresa Oranges, Alessandra Spadafora (ARPA Calabria)

Stefania Magrì, Mauro Quagliati (ARPA Liguria)

Roberto Lonis (ARPA Sardegna)

Francesco Interbartolo, Valentina Pennino (ARPA Sicilia)

Referees

d.ssa Chiara Cantaluppi

CNR-ICMATE (Istituto di Chimica della Materia Condensata e di Tecnologie per l'Energia)

prof.ssa Laura Tositti

Università di Bologna, Dipartimento di Chimica

Citare questo documento come segue:

Romano E. & Gruppo di Lavoro SNPA, 2017. Definizione delle province geochemiche a mare e dei relativi valori di fondo nei sedimenti marini. ISPRA-SNPA – Manuali e Linee Guida 170/2017. Roma, xx 2017.

INDICE

1. PREMESSA	6
2. OBIETTIVO DELLE LINEE GUIDA.....	7
3. DEFINIZIONE DEGLI SQA: CRITERI E DERIVAZIONE	9
3.1 Definizione degli SQA.....	9
3.2 Caratteristiche degli SQA	9
3.3 Definizione degli SQA nei sedimenti	10
4. INQUADRAMENTO GEOLOGICO DEL TERRITORIO LUNGO LA FASCIA	
<i>COSTIERA ITALIANA</i>	12
4.1 Tirreno settentrionale	13
4.1.1 <i>Inquadramento geo-litologico e tettonico</i>	13
4.1.2 <i>Mineralizzazioni</i>	14
4.1.3 <i>Caratteristiche idrografiche e idrogeologiche</i>	16
4.1.4 <i>Morfologia e dinamica costiera</i>	17
4.1.5 <i>Caratteristiche tessiturali e mineralogiche dei sedimenti marini</i>	19
4.1.6 <i>Pressioni antropiche</i>	21
4.2 Tirreno centro-meridionale	23
4.2.1 <i>Inquadramento geo-litologico e tettonico</i>	23
4.2.2 <i>Mineralizzazioni</i>	24
4.2.3 <i>Caratteristiche idrografiche e idrogeologiche</i>	25
4.2.4 <i>Morfologia e dinamica costiera</i>	26
4.2.5 <i>Caratteristiche tessiturali e mineralogiche dei sedimenti marini</i>	26
4.2.6 <i>Pressioni antropiche</i>	28
4.3 Calabria.....	29
4.3.1 <i>Inquadramento geo-litologico e tettonico</i>	29
4.3.2 <i>Mineralizzazioni</i>	32
4.3.3 <i>Caratteristiche idrografiche e idrogeologiche</i>	33
4.3.4 <i>Morfologia e dinamica costiera</i>	34
4.3.5 <i>Caratteristiche tessiturali e mineralogiche dei sedimenti marini</i>	36
4.3.6 <i>Pressioni antropiche</i>	37
4.4 Adriatico meridionale e Mar Ionio	39
4.4.1 <i>Inquadramento geo-litologico e tettonico</i>	39
4.4.2 <i>Mineralizzazioni</i>	40
4.4.3 <i>Caratteristiche idrografiche e idrogeologiche</i>	40
4.4.4 <i>Morfologia e dinamica costiera</i>	42
4.4.5 <i>Caratteristiche tessiturali e mineralogiche dei sedimenti marini</i>	43
4.4.6 <i>Pressioni antropiche</i>	44
4.5 Adriatico centro settentrionale.....	45
4.5.1 <i>Inquadramento geo-litologico e tettonico</i>	45
4.5.2 <i>Mineralizzazioni</i>	46
4.5.3 <i>Caratteristiche idrografiche e idrogeologiche</i>	48
4.5.4 <i>Morfologia e dinamica costiera</i>	50
4.5.5 <i>Caratteristiche tessiturali e mineralogiche dei sedimenti marini</i>	51
4.5.6 <i>Pressioni antropiche</i>	54
4.6 Alto Adriatico	56
4.6.1 <i>Inquadramento geo-litologico e tettonico</i>	56
4.6.2 <i>Mineralizzazioni</i>	57
4.6.3 <i>Caratteristiche idrografiche e idrogeologiche</i>	58

4.6.4	<i>Morfologia e dinamica costiera</i>	60
4.6.5	<i>Caratteristiche tessiturali e mineralogiche dei sedimenti marini</i>	61
4.6.6	<i>Pressioni antropiche</i>	63
4.7	Sicilia	64
4.7.1	<i>Inquadramento geo-litologico e tettonico</i>	64
4.7.2	<i>Mineralizzazioni</i>	66
4.7.3	<i>Caratteristiche idrografiche e idrogeologiche</i>	67
4.7.4	<i>Morfologia e dinamica costiera</i>	68
4.7.5	<i>Caratteristiche tessiturali e mineralogiche dei sedimenti marini</i>	68
4.7.6	<i>Pressioni antropiche</i>	69
4.8	Sardegna	72
4.8.1	<i>Inquadramento geo-litologico e tettonico</i>	72
4.8.2	<i>Mineralizzazioni</i>	74
4.8.3	<i>Caratteristiche idrografiche e idrogeologiche</i>	75
4.8.4	<i>Morfologia e dinamica costiera</i>	76
4.8.5	<i>Caratteristiche tessiturali e mineralogiche dei sedimenti marini</i>	77
4.8.6	<i>Pressioni antropiche</i>	79
5.	<i>DEFINIZIONE DELLE PROVINCE GEOCHIMICHE A MARE</i>	81
5.1	Definizione del concetto di provincia geochimica.....	81
5.2	Elementi per l'individuazione delle province geochimiche a mare	81
5.2.1	<i>Ambiente emerso</i>	82
5.2.2	<i>Ambiente sommerso</i>	84
5.3	Strategia di indagine per la definizione delle province geochimiche a mare.....	87
6.	<i>DEFINIZIONE DEI VALORI DI FONDO NEI SEDIMENTI MARINI</i>	90
6.1	Definizione del concetto di valore di fondo, o <i>background</i> naturale.....	90
6.2	Definizione ed applicazione dei valori di fondo in ambito scientifico	90
6.3	Metodiche utilizzate in letteratura scientifica per la definizione dei valori di fondo.....	92
6.4	Strategia di indagine per la definizione dei valori di fondo nei sedimenti marini	94
7.	<i>PROTOCOLLI DI RIFERIMENTO PER IL CAMPIONAMENTO E L'ANALISI DEI SEDIMENTI MARINI</i>	95
7.1	Protocollo di campionamento dei sedimenti marini	95
7.1.1	<i>Criteri nella scelta della strumentazione</i>	95
7.1.2	<i>Strumentazione di campionamento</i>	96
7.1.3	<i>Procedure di subcampionamento e preparazione dei campioni</i>	98
7.2	Metodologie per le analisi sui sedimenti marini	100
7.2.1	<i>Analisi granulometriche</i>	100
7.2.2	<i>Analisi di metalli ed elementi in tracce</i>	100
7.2.3	<i>Analisi per la definizione dei tassi di sedimentazione</i>	101
8.	<i>BIBLIOGRAFIA</i>	105
	<i>ALLEGATO 1. Analisi statistica di dati pregressi relativi a sedimenti marini</i>	121
	<i>ALLEGATO 2. Definizione dei valori di fondo. Il caso studio di Orbetello</i>	132

1. PREMESSA

Il Programma Triennale 2014-2016 del Sistema Nazionale di Protezione Ambientale (SNPA) ha previsto tre macroaree che raggruppano aree tematiche funzionali alle necessità del Sistema, soprattutto in termini di priorità connesse all'evoluzione normativa.

Tra queste, la Macroarea A “*Regolamentazione e uniformazione*” prevede attività orientate a regolamentare e uniformare le modalità operative del Sistema con prodotti essenzialmente relativi a linee guida, guide tecniche e manuali, procedure tecniche e analitiche.

In particolare, l'area 4 “Valutazioni” rappresenta una delle aree più articolate, in quanto le esigenze del Sistema in questo campo sono molte e, in assenza di linee guida nazionali, le esperienze e i criteri sono stati spesso elaborati in modo autonomo dalle singole Agenzie o da ISPRA. I settori di riferimento sono diversi, ma tutti caratterizzati dalla necessità di un confronto e di una crescita comune. In particolare sono state individuate necessità prioritarie di sviluppo di prodotti che forniscano indicazioni operative in relazione a: Direttiva 2000/60/CE, inquinamento diffuso nel suolo, nelle acque sotterranee, nelle acque marine costiere, nei sedimenti e negli organismi marini, anche ai fini delle bonifiche dei siti contaminati, VIA e VAS, modelli di riferimento per la qualità dell'aria, inventari delle emissioni, campi elettromagnetici.

A tal fine è stata posta attenzione alla messa a punto di criteri condivisi per la produzione e la rappresentatività della valutazione dello stato dell'ambiente definendo standard appropriati per i diversi strumenti operativi (modellistica di riferimento, inventari, ecc.) e per la formulazione di pareri tecnici istruttori.

In questo contesto è stata data particolare attenzione alle tematiche relative al mare, sia in ottemperanza alle normative vigenti, sia a fronte della consapevolezza dell'esistenza di criticità che interessano i sedimenti di gran parte della costa italiana, per la quale è necessario implementare e colmare le lacune presenti nelle serie storiche di riferimento, come emerso dall'attuazione della direttiva sulla Strategia marina.

Questo prodotto “*Linee guida per la definizione delle province geochimiche a mare e dei relativi valori di fondo nei sedimenti marini*” è stato predisposto proprio in linea con gli obiettivi del Programma Triennale, stabilendo criteri scientificamente validi, e condivisi tra ISPRA, Agenzie e mondo scientifico, per la definizione delle province geochimiche a mare e, laddove presenti, di livelli di fondo naturale sito specifici in grado di sostituire localmente gli Standard di Qualità definiti dalla normativa.

2. OBIETTIVO DELLE LINEE GUIDA

A cura di Elena Romano

La presente Linea Guida per la *Definizione delle province geochimiche a mare e dei relativi valori di fondo nei sedimenti marini* costituisce il documento di sintesi delle attività condotte dal Gruppo di Lavoro 20 dell'Area 4 "Valutazioni" del programma triennale 2014-2016 del Sistema Nazionale di Protezione dell'Ambiente (SNPA). Il programma triennale, specificatamente per quest'area, ha previsto un'applicazione più coerente e omogenea della Direttiva 2000/60/CE poiché in quest'ambito, in assenza di linee guida nazionali, le singole Agenzie hanno spesso elaborato esperienze e criteri in modo autonomo.

L'esigenza di una Linea guida per la definizione dei valori di fondo nei sedimenti marini deriva dalla necessità di fornire una valutazione corretta della contaminazione ovvero della "compliance" rispetto alle normative di recepimento della Direttiva 2000/60/EU. Nello specifico, la valutazione dello stato chimico dei corpi idrici, secondo quanto riportato dal D.M. 56/2009 e dai successivi D.M. 260/2010 e D.Lgs. 172/2015, deve essere effettuata utilizzando i valori di Standard di Qualità Ambientale (SQA) stabiliti nella matrice acqua. In aggiunta, tali decreti, al fine della classificazione dello stato chimico, hanno individuato SQA per alcune sostanze dell'elenco di priorità europeo anche nei sedimenti marini. In merito a quest'ultimo punto, il D.M. 56/09 e seguenti, riconoscendo le peculiarità delle coste italiane e le diverse caratteristiche geochimiche dei fondali italiani, ha conferito alle Autorità competenti la possibilità di individuare, per determinati elementi, valori di fondo naturali "locali" che sostituiscano gli SQA identificati dal Decreto a livello nazionale. Nello specifico al p.to 6 del § A.2.8 del Decreto è riportato: "*Nei sedimenti ricadenti in Regioni geochimiche che presentano livelli di fondo naturali, dimostrati scientificamente, dei metalli superiori agli SQA di cui alle tabelle 2/A e 3/B, questi ultimi sono sostituiti dalle concentrazioni del fondo naturale. Le evidenze della presenza di livello di fondo naturale per determinati inquinanti inorganici sono riportate nei piani di gestione e di tutela delle acque*".

Considerato quanto sopra, l'individuazione di province geochimiche e la definizione di valori di fondo naturali è importante che sia effettuata secondo una metodologia dimostrata scientificamente valida, così da evitare disomogeneità o contraddizioni tra le diverse regioni italiane.

Lo scopo di questa Linea guida è proprio quello di stabilire dei criteri scientificamente validi e condivisi tra le Agenzie territoriali e il mondo scientifico, per permettere di stimare i livelli di fondo naturale in aree marino-costiere con particolari caratteristiche geochimiche.

La struttura della Linea guida è stata organizzata secondo un percorso logico che inizia dalla normativa di riferimento, chiarendo il significato di Standard di Qualità Ambientale (SQA) e i criteri specifici adottati per la loro derivazione nei sedimenti marini (capitolo 3).

Il passo logico successivo è quello di fornire una panoramica delle caratteristiche geologiche, idrodinamiche, morfologiche e idrografiche del territorio italiano per una definizione delle province geochimiche a terra, funzionali all'individuazione di anomalie geochimiche nelle aree marino-costiere prospicienti e, in particolare, nei sedimenti marini (capitolo 4). Per definire e circoscrivere una provincia geochimica a mare, infatti, è necessario disporre di un quadro conoscitivo completo sia del settore continentale sia di quello marino. In questo capitolo quindi è stata riportata una descrizione delle principali caratteristiche del territorio, suddiviso per macro aree, con particolare attenzione agli aspetti geo-litologici, tettonici, idrografici e idrogeologici della zona emersa, a fattori come morfologia, dinamica costiera, caratteristiche tessiturali e mineralogiche dei sedimenti marini che favoriscono migrazioni di alcuni elementi, in particolare metalli ed elementi in tracce, e alle pressioni antropiche che insistono sull'area e che devono essere considerate per discriminare gli eventuali apporti naturali dai contributi esterni.

Il capitolo 5 entra nel vivo della Linea guida delineando, attraverso un percorso metodologico che parte dal concetto di provincia geochimica e di elementi da considerare per la sua definizione, la strategia per determinarne la reale estensione. Solo dopo aver definito l'area d'influenza delle anomalie geochimiche eventualmente presenti, si potrà procedere alla definizione del valore di fondo naturale o geochimico (capitolo 6). In questo capitolo, analogamente a quanto fatto per le province geochimiche sono riportate le diverse definizioni e metodiche presenti in letteratura scientifica per la determinazione dei valori di fondo nei sedimenti marini e la relativa strategia da adottare sulla base delle informazioni ottenute.

Nel capitolo 7, infine, è descritta la metodologia da seguire nelle diverse fasi d'indagine, comprendenti le modalità di campionamento dei sedimenti marini per la definizione dei valori di fondo, i relativi criteri di conservazione dei campioni e le procedure di analisi dei parametri granulometrici, chimici (concentrazione di metalli ed elementi in tracce) e di definizione dei tassi di sedimentazione.

Nell'applicazione della LG è a discrezione di ciascuna Agenzia, sulla base delle proprie conoscenze del territorio e tenendo conto delle risorse disponibili, definire i numeri di stazioni e campioni necessari sia a circoscrivere la provincia geochemica, sia a definire il valore di fondo per tale area, fatta salva l'esigenza di assicurare la coerenza complessiva della strategia d'indagine adottata con la necessità di rigore scientifico richiesta dalla norma.

A completamento del percorso metodologico, la Linea guida inoltre contiene due appendici.

Nella prima dal titolo "*Analisi statistica di dati pregressi relativi a sedimenti marini*" è illustrata un'analisi statistica di dati derivanti da caratterizzazioni ambientali condotte da ISPRA e dalle Agenzie negli ultimi 20 anni sui sedimenti marini della quasi totale fascia costiera italiana, eseguite con diverse finalità, ma caratterizzate dal medesimo *dataset* analitico. I dati, relativi ai parametri granulometrici e chimici (As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb), sono stati successivamente elaborati per ottenere un'informazione statistica significativa. Dalla rappresentazione grafica, si evidenzia una buona copertura dell'informazione per quasi tutta la costa italiana, ad eccezione di una parte di Lazio, Sicilia, Calabria e Basilicata.

Il *dataset* utilizzato è abbastanza eterogeneo; risulta, infatti, costituito da campioni sia superficiali sia profondi provenienti da aree a diverso grado d'impatto sull'ambiente marino, in cui l'apporto di metalli ed elementi in tracce può derivare sia da un contributo geogenico sia da attività antropiche. Tuttavia tale analisi statistica permette, per alcune regioni, l'identificazione di anomalie per alcuni metalli la cui origine, naturale o antropica, va approfondita secondo il percorso metodologico riportato nella Linea guida.

Nella seconda appendice si riporta, a titolo di esempio applicativo, la definizione dei valori di fondo per i sedimenti della laguna di Orbetello, eseguito da ISPRA secondo lo stesso criterio metodologico riportato nella Linea Guida stessa con la relativa pubblicazione sulla rivista scientifica *Environmental Pollution* (Elsevier).

3. DEFINIZIONE DEGLI SQA: CRITERI E DERIVAZIONE

A cura di Antonella Ausili e Chiara Maggi

3.1 Definizione degli SQA

L'articolo 16 della Direttiva Quadro sulle Acque (2000/60/CE) definisce la strategia che l'Unione Europea ha adottato per contrastare l'inquinamento chimico dei corpi idrici superficiali, con l'obbligo di prevenire qualsiasi deterioramento e raggiungere un "Buono" stato entro il 2015. La valutazione dello stato chimico è utilizzata in parallelo alla valutazione dello stato ecologico per determinare la qualità complessiva del corpo idrico. Gli Standard di Qualità Ambientale (SQA) sono gli strumenti individuati per valutare lo stato chimico: con la Direttiva 2008/105/CE e la successiva Direttiva 2013/39/CE, l'Unione Europea (UE) ha stabilito sia il valore massimo accettabile sia la concentrazione media annua. Il Buono stato chimico è raggiunto quando il corpo idrico superficiale rispetta tutti gli standard di qualità ambientale e i requisiti riportati rispettivamente nella parte A e nella parte B dell'allegato I della Direttiva 2008/105/CE e nell'allegato II della Direttiva 2013/39/CE.

Gli SQA stabiliti a livello europeo per la colonna d'acqua si applicano a tutti gli Stati Membri; questi riguardano 33 sostanze individuate come sostanze prioritarie (PS) e sostanze pericolose-prioritarie (PHSs), più altre 12 sostanze. Per le sostanze contenute nell'Allegato VIII della Direttiva 2000/60/CE, definite "inquinanti specifici", ciascuno Stato Membro invece stabilisce gli SQA secondo quanto riportato nell'allegato V, sezione 1.2.6 della Direttiva Quadro sulle Acque. Questi inquinanti specifici sono a sostegno degli elementi di qualità biologica e contribuiscono, insieme agli altri parametri, alla classificazione dello stato ecologico. Se gli SQA per queste sostanze non sono soddisfatti, il corpo idrico non può essere classificato come "Buono" o "Elevato", anche se la qualità biologica è "Buona" o "Elevata". Gli SQA sono, pertanto, strumenti chiave per valutare e classificare lo stato chimico e possono influenzare di conseguenza la classificazione generale di un corpo idrico.

Di contro la Direttiva Quadro e la Direttiva 2008/105/CE non forniscono i dettagli necessari per derivare standard di qualità in modo univoco e scientificamente coerente. I primi approcci, utilizzati in Europa, allo scopo di fornire indicazioni per derivare gli SQA (CSTEE, 2004; Lepper, 2002; ECHA, 2008), sono stati incentrati principalmente sulla valutazione del rischio identificato come "worst-case". Tale approccio, sebbene legittimo per garantire la tutela dell'ambiente, rischia di portare alla derivazione di valori di SQA impraticabili e/o irrealisticamente bassi. Così la gestione degli standard di qualità nella colonna d'acqua è resa complicata dal raggiungimento di concentrazioni molto basse, in particolare per alcune sostanze con scarsa solubilità in acqua e/o tendenza a bioaccumulare lungo la catena alimentare, con un rischio significativo di tossicità indiretta (es. avvelenamento secondario derivante dal trasferimento lungo la catena alimentare). L'analisi di queste sostanze, infatti, è più fattibile in altre matrici ambientali quali biota e/o sedimenti, per le quali possono essere individuati Standard di Qualità in alternativa alla colonna d'acqua. Così la Direttiva 2008/105/CE (art. 3, comma 2) ha conferito la possibilità agli Stati Membri di individuare Standard di Qualità Ambientali per determinate sostanze dell'elenco di priorità europeo, in altre matrici oltre l'acqua, quali sedimento e biota, al fine della classificazione dello stato chimico. Tali Standard di Qualità devono almeno garantire lo stesso livello di protezione degli SQA individuati per la colonna d'acqua nella Direttiva stessa.

3.2 Caratteristiche degli SQA

Gli SQA dovrebbero proteggere gli ecosistemi acquatici da eventuali effetti negativi dovuti all'immissione di prodotti chimici e la salute umana dalla conseguente assunzione di acqua potabile e/o l'ingestione di alimenti provenienti da questi ambienti acquatici. Pertanto diversi tipi di recettori dovrebbero essere tenuti in considerazione (es. comunità bentoniche in acqua dolce, salmastra o salata, i predatori per l'ambiente pelagico, ecc.) in funzione della tipologia dell'ambiente acquatico e della tipologia della sostanza. Quest'ultimo aspetto è legato al destino ambientale e al comportamento chimico della sostanza: per esempio, se una sostanza non è bioaccumulabile o non ha elevata tossicità intrinseca, non vi è alcun rischio di avvelenamento secondario e così uno standard nel biota può non essere necessario. In generale, quando s'identifica un possibile rischio per una sostanza e sono valutate le risposte di più recettori, è scelto come standard di qualità ambientale quello più cautelativo, così da

comprendere tutti gli obiettivi di tutela (esposizione indiretta via acqua e sedimenti o attraverso il bioaccumulo, nonché possibile esposizione attraverso l'assunzione di acqua potabile, ecc.).

Nella linea guida adottata nel 2011 dalla Commissione Europea “*Technical Guidance for deriving Environmental Quality Standards*” (EC, 2011) sono riportati i criteri da seguire per la derivazione degli SQA. La quantità di dati disponibili per derivare uno SQA può variare: quando è disponibile un ampio insieme di dati, le incertezze sul risultato finale sono ridotte al minimo; quando, invece è disponibile solo un piccolo set di dati, le incertezze sul risultato finale possono essere di gran lunga maggiori. L'incertezza può essere minimizzata con l'uso dei fattori di sicurezza (AFS), ma, chiaramente, c'è una notevole differenza di robustezza e affidabilità rispetto agli SQA derivati da un ampio set di dati. Non è consigliabile scientificamente derivare/applicare uno SQA quando le incertezze sono rilevanti. Così, nella formulazione e impiego di norme ambientali, sebbene la decisione sia dell'amministrazione, il tecnico non può esimersi dall'evidenziare i limiti di tali derivazioni e suggerire misure pratiche per ridurre l'incertezza così da ottenere un valore nettamente più robusto.

3.3 Definizione degli SQA nei sedimenti

L'Italia, in ottemperanza all'articolo 3 della Direttiva 2008/105/CE, ha definito gli Standard di Qualità Ambientali nei sedimenti, per le acque marino-costiere e di transizione, per alcune sostanze dell'elenco europeo di priorità che, per le loro caratteristiche chimico-fisiche di persistenza e lipofilità, hanno la tendenza a ripartirsi nella matrice sedimento (Tabella 1, Tabella 2 estratte dalla Parte IV del D.Lgs. 152/06).

Al momento della pubblicazione della Direttiva suddetta, la Commissione Europea non aveva ancora individuato dei criteri specifici per la derivazione degli SQA nei sedimenti, così l'Italia ha stabilito di adottare il criterio allora maggiormente utilizzato a livello internazionale per la valutazione della qualità dei sedimenti. Gli Standard di Qualità Ambientali sono stati fissati principalmente sulla base di criteri ecotossicologici e, per alcune sostanze sono stati valutati anche elementi di tossicologia, al fine anche di garantire la protezione della salute umana in relazione al consumo di prodotti ittici. Il criterio ecotossicologico utilizzato come riferimento, concordato a suo tempo con gli Istituti Scientifici Nazionali ICRAM (ora ISPRA), IRSA-CNR e ISS, è stato il TEL (*Threshold Effect Level*), ovvero il valore soglia al di sotto del quale gli effetti avversi per gli organismi bentonici sono trascurabili. Tale criterio è ampiamente utilizzato a livello internazionale per individuare valori che definiscono un buono stato del sedimento.

Per la maggior parte delle sostanze, sono stati utilizzati dati chimici ed ecotossicologici provenienti dal “Programma Nazionale di Monitoraggio Marino Costiero” condotto lungo le coste italiane, dal 2001 al 2008, e coordinato dal Ministero dell'Ambiente. L'ampio “*dataset*”, proveniente dal Programma Nazionale, è costituito da dati relativi a stazioni di campionamento, distribuite lungo l'intero arco di costa tenendo in considerazione le caratteristiche geomorfologiche e geochimiche delle coste italiane e il diverso grado di antropizzazione. Per ciascuna sostanza i dati di concentrazione chimici sono stati correlati con i dati di tipo ecotossicologico per individuare una soglia di effetto. Lo stesso dato è stato anche correlato con i livelli di concentrazione riscontrati nei tessuti degli organismi marini al fine di valutare l'eventuale bioaccumulo.

I dati empirici, così ottenuti, sono stati confrontati, dove presenti, con i valori soglia riconosciuti a livello internazionale (TEL; Canadian ISQG): in linea di principio, per tutte le sostanze, si è preferito il valore più cautelativo; in particolare, per i metalli, sono state tenute in considerazione, dove possibile, anche le caratteristiche geochimiche delle coste italiane.

Come richiesto dalla Direttiva 105/2008/CE i valori di SQA che ciascuno Stato Membro definisce autonomamente, devono essere sottoposti ad accertamento da parte della Commissione Europea per verificare che essi garantiscano lo stesso livello di protezione degli SQA nella colonna d'acqua. Così l'Italia ha dimostrato, attraverso l'applicazione dell'equilibrio di ripartizione acqua/sedimento, che gli SQA definiti nei sedimenti sono altrettanto protettivi nei confronti dell'ecosistema marino come gli SQA individuati nella colonna d'acqua.

Una valutazione corretta della contaminazione, ovvero della “*compliance*” per quanto riguarda l'ottemperanza alle normative di recepimento della Direttiva 2000/60/EU, richiede prioritariamente la

conoscenza dei tenori di fondo degli elementi chimici presenti in una data regione, poiché tali valori possono variare notevolmente con le caratteristiche del substrato.

Tabella 1. SQA nei sedimenti secondo quanto riportato nella tabella 2/A e 3/A della Parte IV del D.Lgs. 152/06.

Metalli	(mg kg⁻¹ s.s.)
Cadmio	0,3
Mercurio	0,3
Nichel	30
Piombo	30
Organometalli	(µg kg⁻¹ s.s.)
Tributilstagno	5
Idrocarburi Policiclici Aromatici	(µg kg⁻¹ s.s.)
Benzo(a)pirene	30
Benzo(b)fluorantene	40
Benzo(k)fluorantene	20
Benzo(g,h,i)perilene	55
Indenopirene	70
Antracene	45
Fluorantene	110
Naftalene	35
Pesticidi	(µg kg⁻¹ s.s.)
Aldrin	0,2
α-esaclorocicloesano	0,2
β-esaclorocicloesano	0,2
γ-esaclorocicloesano (lindano)	0,2
DDT	1,0
DDD	0,8
DDE	1,8
Dieldrin	0,2
Esaclorobenzene	0,4
PCB e Diossine	(µg/kg⁻¹ s.s.)
T.E. PCDD, PCDF e PCB dl	2x10 ⁻³

Tabella 2. SQA nei sedimenti secondo quanto riportato nella tabella 3/B della Parte IV del D.Lgs. 152/06.

Metalli	(mg kg⁻¹ s.s.)
Arsenico	12
Cromo totale	50
Cromo VI	2
Idrocarburi Policiclici Aromatici	(µg kg⁻¹ s.s.)
IPA totali	800
PCB	(µg/kg⁻¹ s.s.)
PCB totali	8

In merito a quest'ultimo punto, il D.M. 56/2009, il D.M. 260/2010 e il più recente D.Lgs. 172/2015, riconoscendo le peculiarità delle coste italiane e le diverse caratteristiche geochemiche dei fondali italiani, hanno conferito alle Autorità competenti la possibilità di individuare province geochemiche specifiche per determinati elementi e quindi stabilire valori di fondo naturali "locali" che sostituiscano i valori identificati dai Decreti a livello nazionale.

Nello specifico in tutti i Decreti è riportato: "Nei sedimenti ricadenti in Regioni geochemiche che presentano livelli di fondo naturali, dimostrati scientificamente, dei metalli superiori agli SQA, questi ultimi sono sostituiti dalle concentrazioni del fondo naturale. Le evidenze della presenza di livello di fondo naturale per determinati inquinanti inorganici sono riportate nei piani di gestione e di tutela delle acque".

4. INQUADRAMENTO GEOLOGICO DEL TERRITORIO LUNGO LA FASCIA COSTIERA ITALIANA

A cura di Luisa Bergamin, Giancarlo Pierfranceschi, Elena Romano

Scopo del presente capitolo è fornire una panoramica delle caratteristiche geologiche, idrodinamiche, morfologiche e idrografiche del territorio italiano per una definizione delle province geochemiche a terra, funzionali all'individuazione di anomalie geochemiche nelle aree marine costiere e, in particolare, nei sedimenti marini. Le concentrazioni di metalli ed elementi in tracce che si riscontrano nei sedimenti sono in parte legate alla natura geologica, mineralogica e geochemica delle rocce madri, da cui derivano per erosione e successivo trasporto, e in parte dovute ad apporti antropici di varia natura.

Quindi, concentrazioni nei sedimenti marini oltre i limiti tabellari (individuati come descritto nel paragrafo precedente), possono, per alcuni elementi, essere associate a fattori del tutto naturali come apporto di materiale da bacini idrografici drenanti litologie con chimismo peculiare, o con terreni semplicemente più propensi al loro rilascio, da aree mineralizzate o con attività idrotermale. Pertanto per stabilire se siamo di fronte ad un reale superamento, è necessario verificare se questo non sia dovuto alla presenza di anomalie geochemiche naturali.

Ne consegue che per definire e circoscrivere una provincia geochemica a mare è prioritario certificarne la naturalità genetica, attraverso una verifica del grado parentale con zone di anomalia geochemica a terra. Verifica che può essere fatta solo se si ha un quadro conoscitivo completo sia del settore continentale sia di quello marino. Oltre agli aspetti geo-litologici, che consentono di quantificare l'aliquota naturale di eventuali elementi, anche quelli tettonici assumono rilevanza, poiché zone di discontinuità, faglie e piani di accavallamento costituiscono spesso vie preferenziali di risalita di fluidi idrotermali mineralizzanti.

Un altro elemento importante è legato ai corsi d'acqua che rappresentano il principale vettore di trasporto dei sedimenti a mare, e quindi uno studio dettagliato delle principali caratteristiche idrografiche e idrogeologiche dei bacini a monte assume carattere propedeutico in questa definizione.

La dinamica costiera, a sua volta, controlla la dispersione a mare dei sedimenti trasportati dai fiumi, secondo modalità legate in massima parte alla loro granulometria. In particolare, gli aspetti connessi al trasporto solido litoraneo consentono di rilevare possibili migrazioni di alcuni elementi lungo la costa, in aree caratterizzate da bacini idrografici privi di arricchimenti naturali.

Le caratteristiche mineralogiche e tessiturali dei sedimenti marini condizionano, inoltre, i tenori dei metalli presenti nei sedimenti. La frazione terrigena mostra, infatti, quasi sempre caratteri minero-petrografici simili ai litotipi affioranti nei bacini idrografici di provenienza, e talora è caratterizzata da elevate concentrazioni di minerali pesanti, con arricchimenti naturali dei vari elementi. La granulometria delle particelle regola poi direttamente la distribuzione dei contaminanti, avendo le argille una maggiore affinità all'adsorbimento di ioni metallici e complessi anionici.

Ultimo aspetto di cui tenere conto è quello legato alle pressioni antropiche; la localizzazione e conoscenza delle principali fonti antropiche, attuali e pregresse, in prossimità della costa permette di discriminare gli apporti naturali dai contributi esterni.

4.1 Tirreno settentrionale

A cura di Luisa Bergamin, Stefano Menichetti, Giancarlo Pierfranceschi, Elena Romano, Francesco Venti

4.1.1 Inquadramento geo-litologico e tettonico

L'area in esame è caratterizzata dalla presenza dei sistemi orografici alpini nel settore occidentale ligure, e appenninici in quello orientale ligure-toscano, separati dalla lineazione tettonica conosciuta in letteratura come "Linea Sestri-Voltaggio" (Figura 1). Le fasi principali dell'orogenesi alpina si realizzarono, nel settore delle Alpi liguri, tra i 90 e 40 milioni di anni fa, con l'avvicinamento e la successiva collisione di due paleocontinenti: Euroasia e Africa. Ciò produsse la deformazione sia dei materiali oceanici interposti, sia di quelli continentali più prossimi alla zona di collisione, che furono traslati verso l'avampaese e appilati gli uni sugli altri, formando un edificio a falde di ricoprimento. L'orogenesi appenninica invece è legata all'apertura del mar Ligure avvenuta nel Miocene inferiore (24-5 milioni di anni fa). Anche in questo caso la rotazione del blocco sardo-corso ha determinato un raccorciamento crostale e quindi l'appilamento di falde verso le regioni esterne ossia verso l'attuale Adriatico. L'origine dell'Appennino Settentrionale, deriva così dalla sovrapposizione tettonica di due grandi domini diversi per litologia, struttura e origine paleogeografica, il dominio esterno Umbro-Toscano e il dominio interno Ligure-Emiliano (Gorziglia *et al.*, 2007).

Il dominio esterno è costituito da uno zoccolo di crosta continentale appartenente alla Placca Apula (Adriatico-Padana) su cui poggiano, anche se scollate e deformate, le successioni carbonatiche mesozoiche e terrigene terziarie che ne rappresentano l'originale copertura sedimentaria. Quello interno consiste, invece, in una serie di unità tettoniche in origine deposte su crosta oceanica, o comunque sulla parte più assottigliata del margine continentale, che hanno abbandonato il loro substrato originario, scomparso in subduzione, per sovrascorrere da Ovest verso Est (vergenza appenninica) sull'avampaese del dominio esterno. I terreni dei domini interni costituiscono perciò una coltre alloctona che si caratterizza di solito per la presenza di ofioliti (rocce ignee, basiche e ultrabasiche), cioè frammenti residui della litosfera oceanica (Società Geologica Italiana, 1994).

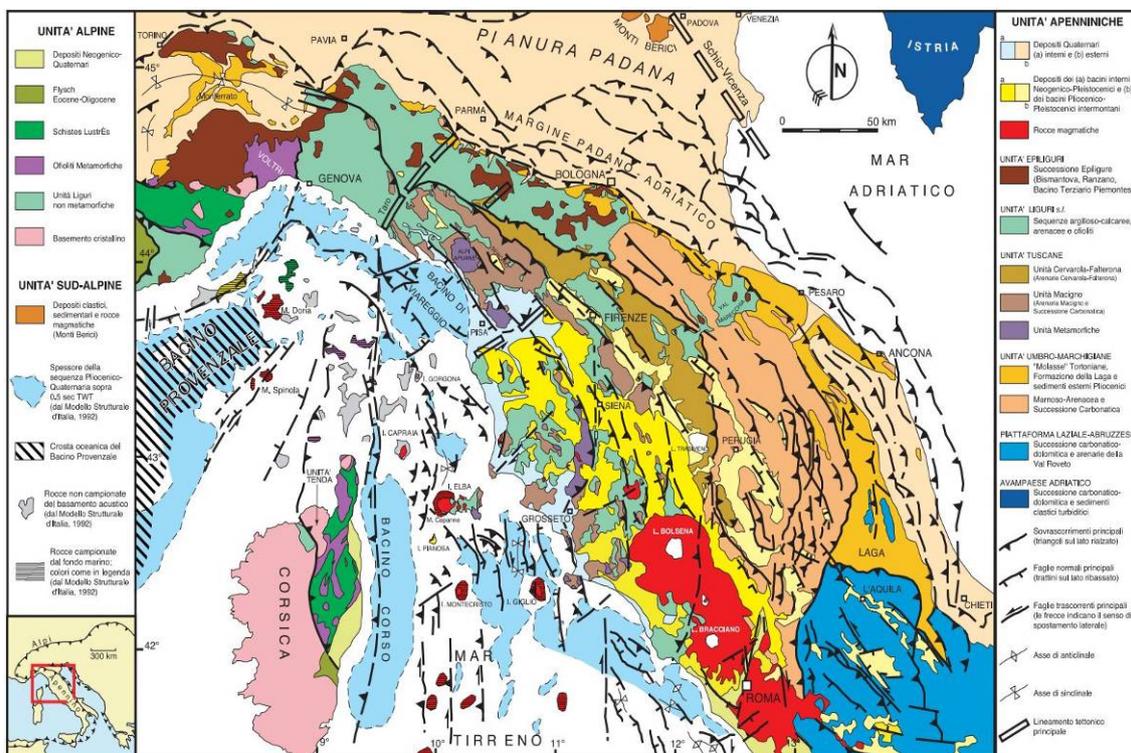


Figura 1. Carta geologico-strutturale dell'Italia centro-settentrionale (Boccaletti & Martelli, 2004).

Nel settore occidentale ligure, compreso tra Voltri e Ventimiglia, di pertinenza geologico-strutturale del dominio alpino, sono ben rappresentati nella parte basale complessi di rocce pre-mesozoiche, che costituiscono i cosiddetti massicci cristallini di cui il più importante è rappresentato dal Massiccio Argentera-Mercantour presente nel settore più occidentale della Liguria al confine italo-francese. Le

rocce più tipiche sono ortogneiss, paragneiss, micascisti e anfiboliti. Al di sopra di questo basamento si rinvengono dapprima conglomerati, arenarie e argilliti, che testimoniano i fenomeni erosivi connessi all'orogenesi ercinica, quindi rocce dolomitiche e calcaree delle piattaforme carbonatiche brianzoni. Al di sopra si ritrovano successioni flyschoidi di argilliti-arenarie e argilliti-marne e calcari marnosi. Nel settore centrale della Liguria, compreso tra Voltri e Varazze, è presente il cosiddetto gruppo di Voltri che rappresenta l'area di raccordo tra le due strutture alpina e appenninica. Le rocce più rappresentate sono serpentiniti, metavulcaniti basiche, quarzoscisti, marmi a silicati, calcescisti e micascisti. Il levante ligure, nella zona compresa tra Genova e il confine con la Toscana, rappresenta l'inizio della catena appenninica; da un punto di vista stratigrafico si riconosce una successione formata alla base da rocce prevalentemente metamorfiche che appartengono alla serie toscana (scisti policromi associati a basamento cristallino) e da ofioliti. Al di sopra si ritrovano sedimenti di copertura rappresentati da peliti, ardesie e flysch arenacei o calcareo-marnosi (Regione Liguria, 2010).

Il Dominio esterno Umbro-Toscano caratterizza gran parte dell'Appennino Tosco-Emiliano e comprende diverse successioni stratigrafiche che rappresentano la copertura sedimentaria del margine apulo, originato dall'apertura infracontinentale dell'Oceano Ligure. A un Trias trasgressivo, e spesso evaporitico, segue nel Giurassico inferiore una serie di piattaforma. Lo sprofondamento e la fratturazione di quest'ultima lascia il posto alla sedimentazione di calcari pelagici. Nel Giurassico superiore in seguito all'apertura oceanica inizia la sedimentazione di Diaspri e Calcari a Calpionelle, che dall'Oceano Ligure si estende anche al margine continentale. Segue poi nel Cretaceo-Eocene la deposizione, in facies pelagica, della Scaglia, che ricopre uniformando la morfologia del fondo marino. Infine nel Terziario la sedimentazione diviene clastica con potenti formazioni di torbiditi arenacee flyschoidi (Macigno) che compaiono prima nelle zone più occidentali per poi spostarsi progressivamente verso quelle orientali. La differenza di età e facies tra questi flysch costituisce uno dei caratteri più evidenti per la distinzione dei due grandi domini in cui si suddivide l'insieme Esterno: il Dominio Toscano, caratterizzato dalla Formazione del Macigno, e il Dominio Umbro, caratterizzato dalla Formazione Marnoso-arenacea. Dal punto di vista tettonico il Dominio Toscano comprende due unità sovrapposte (Toscanidi). Quella inferiore affiora principalmente nella Finestra tettonica delle Apuane ed è costituita da una successione metamorfica che comprende il basamento paleozoico e su questo tutta la copertura dal Trias fino al Macigno. Quella superiore è la Falda Toscana, priva di un metamorfismo paleo e costituita dall'accavallamento sulla prima di tutta la successione di copertura, a partire dalle evaporiti del Trias, fino ai potenti sedimenti torbiditici del Macigno (Società Geologica Italiana, 1994).

4.1.2 Mineralizzazioni

La maggior parte dei giacimenti metalliferi liguri è stata coltivata e in gran parte esaurita nell'800. Nel settore delle Alpi Liguri mineralizzazioni a Pb e Zn sono segnalate nel massiccio dell'Argentera-Mercantour; giacimenti a solfuri sono localizzati nella formazione degli "Scisti di Gorra"; mineralizzazioni a Pb, Zn, U e Ag sono segnalate in molte località della Val Bormida, nelle vulcaniti permiane e nelle formazioni triassiche. Nelle sequenze ofiolitiche la genesi dei principali giacimenti metalliferi è legata a concentrazioni in corrispondenza di dislocazioni tettoniche tardo e post metamorfiche, come i filoni idrotermali a pirite, marcasite, calcopirite, pirrotina, blenda e galena che riempiono fratture entro serpentiniti lherzolitiche (valli dei torrenti Gorzente e Stura), o le mineralizzazioni a calcopirite, pirite, con inclusioni di blenda e pirrotina, sfruttate nel secolo scorso non lontano da Voltaggio (Società Geologica Italiana, 1991).

Lo sfruttamento dei giacimenti metalliferi della Liguria orientale è stato particolarmente intenso nella seconda metà dell'800; gran parte dei giacimenti scoperti furono sfruttati ed esauriti già alla fine del secolo scorso. Depositi di Fe e Mn, di natura idrotermale, si estendono dall'entroterra chiavarese sino alla Val Magra, nella zona di contatto tra i Diaspri di Monte Alpe e il complesso vulcano-sedimentario, stratigraficamente sottostante. Gran parte dei corpi ofiolitici della Liguria orientale sono stati interessati da attività estrattiva di pirite cuprifera e calcopirite, come a Borzonasca, a Mezzanego, in Val Gaveglia (miniera di Reppia), presso Sestri Levante (miniera di Libiola e di Monte Loreto), a Bonassola, Monterosso (miniera del Mescio), ecc.

Le mineralizzazioni più importanti risultano dovute a circolazione di fluidi idrotermali lungo piani di faglia generalmente successivi alle maggiori fasi plicative e metamorfiche (Società Geologica Italiana, 1994). Inoltre, i complessi ofiolitici, in particolare lherzoliti, serpentiniti e oficalciti, sono caratterizzati da arricchimenti naturali di Cr, Ni, Co e V (tra Varazze e Voltri, a levante della provincia di Genova, e

nel settore antistante la foce del Magra), così come i sedimenti arenacei e conglomeratici del bacino terziario piemontese, derivanti dallo smantellamento di rocce basiche e ultrabasiche.

L'area della Toscana meridionale è nota per la presenza di numerosi giacimenti che riguardano vari elementi e minerali (Figura 2): Fe, Cu-Pb-Zn (Ag), Sb, Hg, Sn, Mn, pirite, baritina, salgemma, lignite, vapore endogeno. I giacimenti sono spesso ospitati nelle formazioni metamorfiche del nucleo autoctono, ma non mancano localizzazioni nelle unità superiori (Falda Toscana e sovrastanti Unità Liguri), come nel Neautoctono. Tra gli esempi più tipici sono la pirite a Niccioleta, Boccheggiano e Campiano; rame a Felice Capanne; antimonio a Manciano; baritina-ossidi di ferro-pirite nelle Apuane, vapore endogeno nelle Colline metallifere e all' Amiata e salgemma nel Volterrano.

I giacimenti metalliferi toscani sono generati da tre principali cicli metallogenici (Tanelli, 1983):

- Ciclo del medio Triassico: molte mineralizzazioni si trovano nel nucleo metamorfico apuano e nell'unità Massa-Punta Bianca, con corpi minerali stratiformi o *strata-bound* contenuti in uno specifico orizzonte metallifero sottostante la formazione carbonatica dei Grezzoni e caratterizzati da pirite, solfuri polimetallici, ossidi di ferro, fluorite, barite. L'orizzonte è composto di quarziti, filliti a sericite-albite o tormaliniche, scisti porfirici e lenti dolomitiche del tardo Ladinico-Carniano, che rappresentano un episodio trasgressivo sopra il basamento. Numerosi depositi sono associati alle filliti tormaliniche; le paragenesi sono galena argentifera, sfalerite, calcopirite con rame, argento bismuto abbondanti, solfosali, e talvolta pirite e fluorite. Altri depositi si trovano nel tetto dell'orizzonte metallifero sotto la Formazione dei Grezzoni e contengono pirite, barite, magnetite, ematite, minore siderite, rari solfosali e tracce di vanadio e tungsteno. La mineralizzazione stratiforme è piegata e fratturata con formazione di noduli di sfalerite, solfosali e oro nativo con quarzo, barite e fluorite.
- Ciclo del Giurassico (Ofioliti): ofioliti e scisti argillosi del tardo Giurassico-primario Cretaceo ospitano il giacimento a pirite cuprifera di Montecatini-Val di Cecina. La mineralizzazione primaria è costituita da corpi irregolari e vene di pirite, calcopirite e bornite con *pillow lavas*, gabbri serpentiniti e una ricca mineralizzazione supergenica con noduli di calcocite, bornite, e rame nativo.
- Ciclo del tardo Miocene-Pleistocene (tardo Alpino): sono depositi associati alla fase distensiva orogenetica che ha creato strutture a *graben* appenniniche permettendo la risalita di plutoni granitici (Elba) e di duomi vulcanici (Amiata). Il magmatismo ha prodotto numerose mineralizzazioni associate al fenomeno di pirometamorfismo e idrotermale.

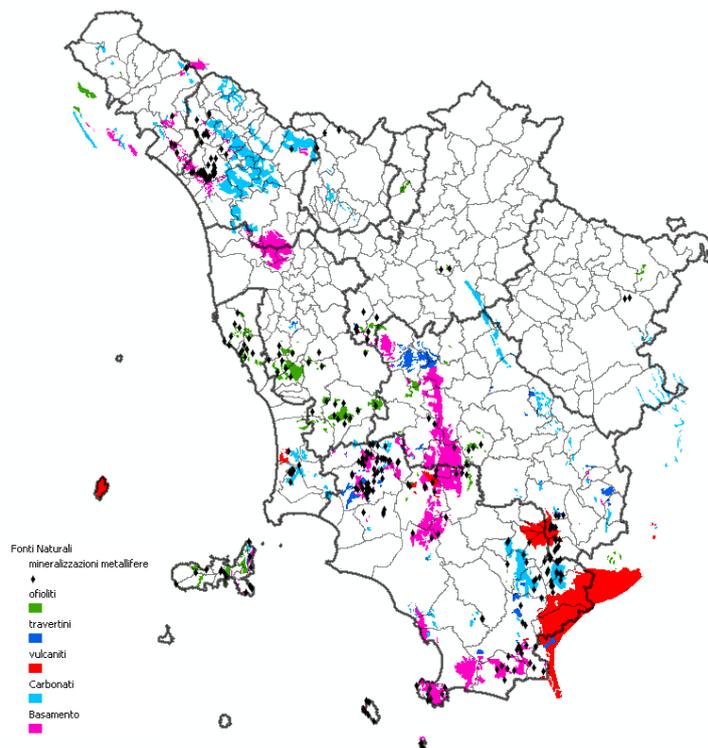


Figura 2. Mappa regionale toscana delle fonti naturali di metalli (ARPAT, 2016).

4.1.3 Caratteristiche idrografiche e idrogeologiche

Il versante tirrenico ligure, la cui pendenza è molto accentuata, presenta nel tratto di Ponente corsi d'acqua brevi e con andamento all'incirca perpendicolare alla costa, mentre nel tratto di Levante appaiono più lunghi e spesso con andamento sub parallelo alla linea di costa. Nel primo caso i torrenti sono in fase erosiva e, solo nella parte terminale, formano modeste pianure alluvionali. Al contrario, i corsi d'acqua, che non presentano un andamento perpendicolare alla costa, si sono potuti sviluppare su distanze maggiori, con un profilo più regolare, un regime moderatamente erosivo, e formando corpi sedimentari di estensione ragguardevole (Regione Liguria, 2010). Le aste fluviali di maggior entità nel versante di pertinenza tirrenica sono i torrenti Polcevera, Bisagno, Centa, Argentina e i fiumi Entella, Roja, Nervia e Magra. Sul versante interno troviamo alcuni affluenti del Po: i due rami della Bormida, il torrente Stura, lo Scrivia e il Trebbia. Le litologie affioranti, drenate dai corsi d'acqua liguri, sono estremamente diversificate e comprendono flysch arenacei e calcarei, calcari, arenarie, quarziti, ofioliti, rocce ultramafiche, gneiss, graniti, micascisti, filladi, dolomiti, calcari dolomitici (Gorziglia *et al.*, 2007).

Nel settore toscano i fiumi più importanti sono Arno, Ombrone, Serchio, Cecina, Albegna e Magra. Nel bacino dell'Arno affiorano calcari, calcari marnosi, arenarie, argilliti, rocce ignee basiche e ultrabasiche con i loro derivati metamorfici (serpentiniti, gabbri, basalti) e depositi alluvionali, lacustri e fluvio-lacustri (Autorità di bacino del fiume Arno, 2002). L'Ombrone presenta la maggior portata di sedimenti in sospensione dei fiumi toscani a causa dell'elevata erodibilità delle rocce; terreni argillosi, sabbiosi o conglomeratici caratterizzano il settore collinare del bacino mentre litotipi metamorfici e calcarei prevalgono in quello montano. Si rinvengono, inoltre, saltuariamente masse di natura ofiolitica (Regione Toscana, 2000). Il fiume Serchio drena calcari o calcari metamorfosati, arenarie, argilliti e torbiditi calcareo-marnose dei complessi Liguri, graniti, ofioliti e sedimenti fluvio-lacustri (Autorità di bacino del fiume Serchio, 2012). Nel bacino del Cecina affiorano calcari, diaspri e arenarie, ofioliti, sedimenti argillosi e depositi fluvio-lacustri (Cerrina Feroni *et al.*, 2010). L'Albegna nasce in prossimità del Monte Amiata e attraversa inizialmente litologie riferibili in prevalenza alla serie toscana, quindi terreni per lo più sabbiosi argillosi pliocenici (Servizio Geologico d'Italia, 1995). I litotipi più rappresentati nel bacino del Magra sono arenarie, argilliti, rocce calcaree e calcareo-marnose, ofioliti e depositi alluvionali recenti (Autorità di bacino interregionale del fiume Magra, 2016).

In territorio ligure, la circolazione idrica sotterranea si sviluppa principalmente in formazioni rocciose o litologie di tipo sedimentario-alluvionale. Gli acquiferi ospitati dalle formazioni rocciose possono essere affioranti in ambiente subaereo attraverso manifestazioni sorgentizie di modesta portata all'interno, ad esempio, di formazioni flyscioidi, o di origine carsica negli estesi corpi carbonatici delle Alpi Liguri, sporadicamente nel dominio ligure-piemontese e ancora meno nelle successioni triassico-liassiche calcareo-dolomitiche e nelle brecce calcaree del dominio piemontese. Anche i sedimenti alluvionali sono sede di vere e proprie falde idriche, soprattutto lungo la fascia costiera, dove i principali torrenti hanno formato pianure alluvionali di depositi recenti dotati di buona permeabilità complessiva. L'alternanza di sedimenti marini, fluviali e talvolta continentali, hanno fatto sì che le pianure alluvionali costiere presentino, nella maggior parte dei casi, dal punto di vista litostratigrafico e sedimentologico, forti eterogeneità sia in senso verticale che orizzontale, venendo quindi spesso considerate come un corpo acquifero in cui si sviluppa, dal punto di vista idrogeologico e idrochimico, un'unica falda freatica (Regione Liguria, 2010).

La Toscana è caratterizzata da un gran numero di formazioni geologiche e una considerevole varietà di litotipi che si estendono prevalentemente su piccole aree, ad eccezione degli affioramenti dei flysch arenacei terziari più estesi. Solo la sequenza carbonatica mesozoica ha caratteristiche favorevoli allo sviluppo di un buon grado di permeabilità attraverso la formazione di porosità secondaria.

Possono essere considerati buoni acquiferi sia per fratturazione sia per carsismo le unità carbonatiche mesozoiche del Calcare Cavernoso e del Calcare Massiccio. I più importanti acquiferi toscani tuttavia sono ospitati nelle sabbie e nelle ghiaie dei sedimenti fluviali attuali delle piane costiere e dei bacini intermontani (come le alluvioni recenti dell'Arno, gli apparati di conoidi del Bisenzio e del Serchio), che hanno un'alta permeabilità e sono direttamente alimentati dall'infiltrazione delle acque meteoriche (Nisi *et al.*, 2016; Figura 3). Le sabbie e i conglomerati marini pliocenici hanno un'elevata porosità, ma raramente rappresentano dei buoni acquiferi a causa delle intercalazioni limo-argillose; tali lenti limitano anche la circolazione verticale delle acque nei depositi terziari flyschoidi e nelle unità liguri alloctone (Pranzini, 1986).

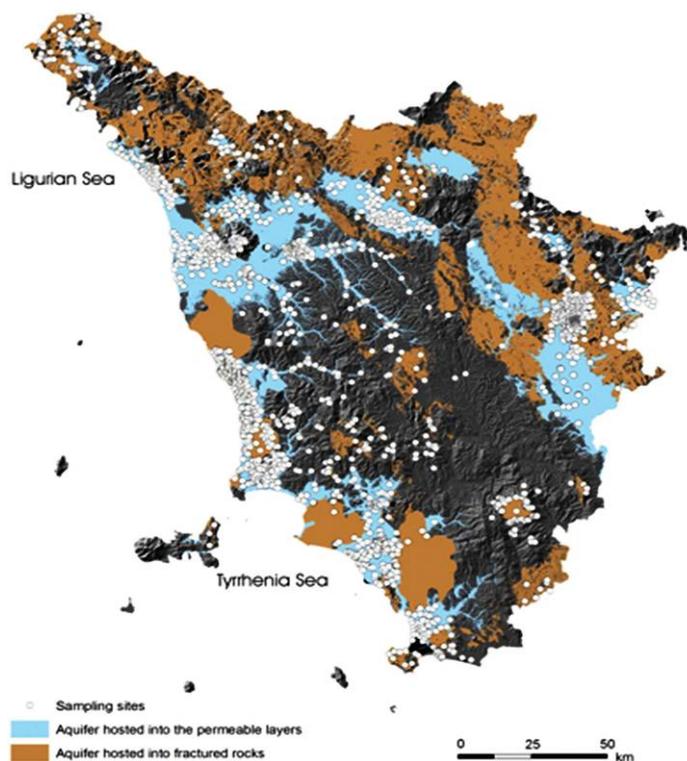


Figura 3. *Acquiferi presenti in rocce fratturate e permeabili della Toscana (Nisi et al., 2016).*

4.1.4 *Morfologia e dinamica costiera*

Le coste tirrenico-settentrionali sono caratterizzate da un'alternanza di morfologie diverse che comprende anche tratti occupati da aree portuali.

Il litorale ligure si sviluppa per circa 345 km ed è compreso fra la foce del torrente Parmignola, al confine con la Toscana, e la dorsale montuosa che chiude a Ovest la bassa valle del fiume Roja. Di questi, circa 189 km sono coste rocciose, circa 41 km spiagge e quasi 115 km sono coste di tipo armato (Ferretti *et al.*, 2003). Il litorale è rappresentato prevalentemente da falesie e coste articolate, che costituiscono rispettivamente il 37,8% e il 38,2% del suo sviluppo complessivo (Figura 4). Si hanno solo brevi tratti di costa bassa soprattutto nel settore di ponente, una piana di conoide in prossimità della foce del fiume Entella e un breve tratto di costa di litorale diritto a Sud della foce del fiume Magra fino al confine con la Toscana.

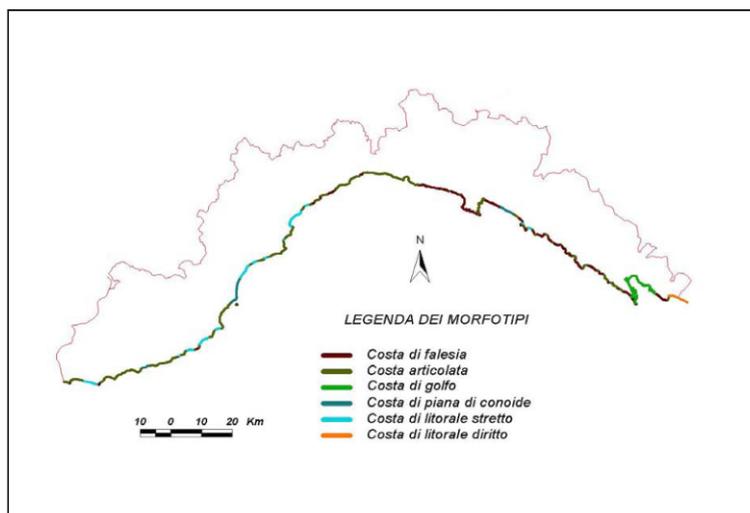


Figura 4. *Morfologia costiera della Liguria (Ferretti et al., 2003).*

La pendenza del fondale marino dalla battigia fino all'isobata dei 5 m si mantiene estremamente elevata lungo tutto il litorale e in particolar modo in corrispondenza delle coste alte del tratto di levante, raggiungendo una punta massima del 10,5% nei pressi di Voltri a Nord di Genova. Il fondale

presenta delle barre di foce fluviale nei pressi del fiume Entella mentre non si registrano barre e/o cordoni sottomarini. Il trasporto solido netto lungo riva è diretto principalmente verso NO nel tratto di Ponente, e verso SO nel tratto di Levante, mentre l'apporto solido di materiale è prevalentemente fine (Ferretti *et al.*, 2003).

In Toscana, rispetto a un'estensione totale di 442 km di litorale, 199 km sono rappresentati da coste basse e sabbiose con litorale dritto o a delta in corrispondenza delle foci dell'Arno e dell'Ombrone. Circa il 38,7% risulta in erosione con i tratti più critici localizzati nelle seguenti aree: a Nord di Marina di Massa, a Nord dell'Arno, a Sud del Cecina, nelle coste basse tra S. Vincenzo e Punta Ala, in coincidenza con le foci di Ombrone e Bruna e a Nord della foce del torrente Chiarone (De Vivo *et al.*, 2009). In corrispondenza di alcune aree costiere non antropizzate, si riscontra nel retrospiaggia la presenza di cordoni dunari (Figura 5). Le coste alte e rocciose (morfotipo a falesia) sono molto diffuse a Sud di Livorno (da Calafuria a Quercianella), nei promontori di Piombino, di Punta Ala e dell'Argentario, nel tratto tra Cala di Forno (Parco dell'Uccellina) e Talamone e nelle isole dell'Arcipelago Toscano (Capraia, Elba, Giglio, Gorgona e Montecristo).

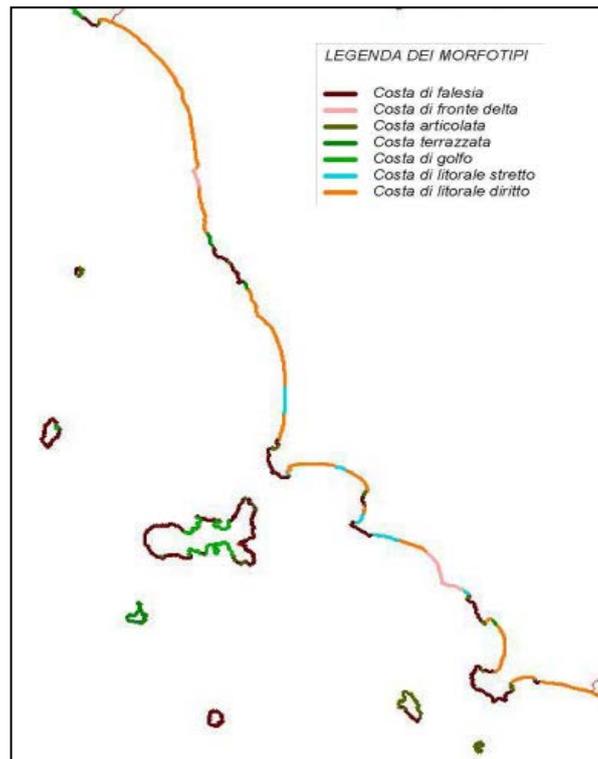


Figura 5. *Morfologia costiera della Toscana (Ferretti et al., 2003).*

La pendenza del fondale marino lungo le coste basse, nel tratto tra la battigia e l'isobata dei 5 m, è di circa l'1%, mentre in presenza di coste alte la pendenza aumenta fino al 4% (Ferretti *et al.*, 2003). Cordoni e barre sottomarine sono presenti, in particolare, nella Toscana meridionale e in corrispondenza dell'Ombrone e del Serchio sono presenti barre di foce fluviale.

Lungo la costa toscana, il trasporto solido netto lungo riva è diretto principalmente verso Sud, anche se, in alcuni tratti ha direzione inversa come ad esempio tra la foce dell'Arno e Forte dei Marmi, tra Vada e la foce del Cecina e tra Follonica e la foce dell'Ombrone. L'apporto solido è considerato grossolano per i fiumi Ombrone e Arno e fine per gli altri corsi d'acqua.

La circolazione delle acque tra il Mar Tirreno Settentrionale e il Mar Ligure è fortemente influenzata dalla diminuzione batimetrica che si riscontra in corrispondenza dell'Arcipelago Toscano, con conseguente riduzione di un efficace mescolamento delle acque a nord e a sud dell'Arcipelago medesimo. La presenza dell'Arcipelago, nella zona di transizione tra Mar Ligure e Mar Tirreno, insieme ai canali di Corsica (tra Corsica e Capraia) e dell'Elba (tra Capraia ed Elba), gioca pertanto un ruolo fondamentale nel determinare i flussi di corrente. Il flusso di corrente è quasi sempre diretto dal Mar Tirreno verso il Mar Ligure, con un'intensità variabile con le stagioni e con la profondità. La direzione del flusso è determinata dalla differenza di temperatura tra il bacino ligure (più freddo) e quello tirrenico; tale gradiente tende ad accentuarsi in inverno e perdura per tutta la primavera, stagioni durante le quali sono concentrati per la massima parte gli scambi. Al contrario, durante

l'estate e i primi mesi autunnali, il minor gradiente termico, le difficoltà di comunicazione tra i due bacini, rappresentate dalle soglie poco profonde e anguste del Canale di Corsica, e il minor apporto dei venti, indeboliscono fortemente il flusso, che talora cessa del tutto (ARPAT, 2002).

4.1.5 Caratteristiche tessiturali e mineralogiche dei sedimenti marini

Le caratteristiche tessiturali e mineralogiche dei sedimenti costieri liguri appaiono strettamente correlate alle tipologie dei litotipi affioranti sia direttamente lungo la costa, che nei bacini imbriferi prospicienti. Nel settore più occidentale della Liguria i sedimenti sono generalmente fini con elevato tenore in silt; la sabbia spesso presente in maniera subordinata, tende a diminuire con la distanza dalla costa. Dal punto di vista mineralogico in generale si osserva una marcata variabilità nei contenuti dei singoli minerali con prevalenza di quarzo, feldspati e calcite; la distribuzione di clorite e mica presentano invece una discreta regolarità e un generale progressivo aumento nei sedimenti più distali (Corradi *et al.*, 1992). Spostandosi più verso Est, i sedimenti variano da sabbie a peliti: i valori più elevati della componente sabbiosa si rinvencono lungo la fascia costiera, intorno ai 10-30m e diminuiscono progressivamente verso il largo, ad eccezione della zona antistante Savona dove i valori rimangono elevati. In corrispondenza delle foci dei corsi d'acqua troviamo, invece, sedimenti pelitici anche sotto costa; la frazione siltosa è abbondante soprattutto tra i 50 e i 100 m mentre quella argillosa è strettamente correlata all'ulteriore aumento della profondità o alla presenza di foci fluviali (Tucci *et al.*, 1989; Ferretti *et al.*, 1992).

Dal punto di vista composizionale si evidenziano aree ricche di minerali provenienti da formazioni scistose (epidoto, clorite, sillimanite, cianite, minerali micacei, pirite), aree di origine continentale a gneiss e graniti (granato, magnetite, ematite, anfibolo) presenza di formazioni ultrafemiche (Immordino, 1989). Nell'area del genovese si rinvencono sedimenti pelitici molto sabbiosi, in cui la sabbia è di natura quasi esclusivamente organogena. Al largo è presente pelite siltosa, mentre a Ovest del porto di Genova, sotto costa, vi è un'ampia zona a peliti argillose in corrispondenza della parte più interna del golfo (Fanucci *et al.*, 1974). Nel settore più orientale ligure i sedimenti passano da sabbiosi, con una diminuzione della granulometria passando alle zone più distali, a sabbiosi, sabbioso-siltosi e argillo-siltosi con elementi molto grossolani in corrispondenza della foce del Magra, elevati contenuti in quarzo e calcite nei sedimenti più meridionali e serpentino in quella centro-settentrionale (Corradi *et al.*, 1990; Immordino & Setti, 1993). Il Golfo della Spezia, con condizioni idrodinamiche particolarmente attenuate, ha sedimenti molto sottili, caratterizzati da una scarsa componente carbonatica e un'associazione di minerali pesanti (augite, granato, epidoto) e abbondanti frammenti di rocce verdi, arenarie e siltiti (Anselmi *et al.*, 1983; Ferretti *et al.*, 1993).

Lungo la fascia costiera toscana, invece, i sedimenti rispecchiano le caratteristiche morfologiche dei fondali con granulometrie grossolane ghiaioso sabbiose lungo la dorsale elbana, sedimenti sabbiosi e limo-sabbiosi lungo le aree costiere; sedimenti siltosi si ritrovano in prossimità del Monte Argentario, isola d'Elba e parte meridionale delle Secche della Meloria, mentre le aree pelagiche sono caratterizzate da sedimenti argillosi (Figura 6).

Le caratteristiche delle sabbie che compongono i sedimenti consentono di identificare diverse province petrografiche sedimentarie (Gandolfi & Paganelli, 1977; 1984): da Nord a Sud troviamo la provincia massese, quella pisano-viareggina, di Calambrone, alto maremmana, campigliese, di Follonica, di Pian D'Alma, di Castiglione, di Grosseto, d'Albegna, di Feniglia, Volsina (Tabella 3).

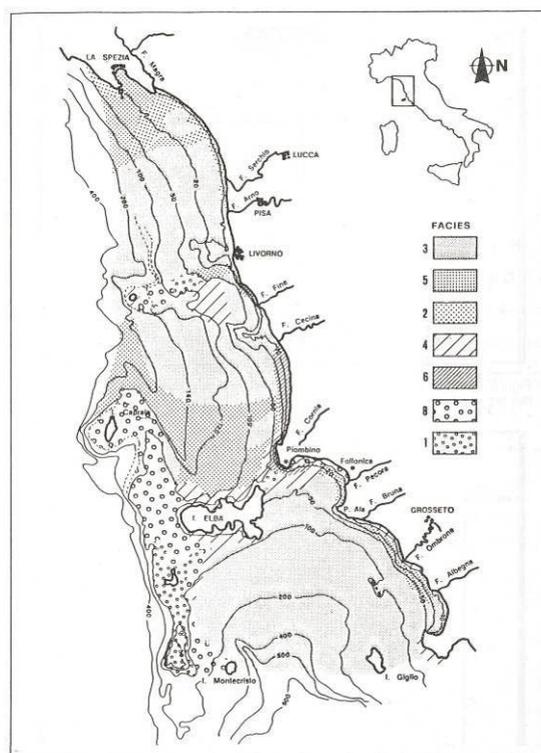


Figura 6. Distribuzione areale delle facies granulometriche dell'area toscana (De Simone et al., 1993).
 Legenda: 1) ghiaia e sabbia grossolana; 2) sabbia pelitica; 3) argilla; 4) limo; 5) limo sabbioso; 6) sabbia medio-fine; 7) sabbia medio-grossolana; 8) sabbia grossolana.

Tabella 3. Descrizione province petrografiche.

Nome	Descrizione
Provincia Massese	sabbie di discreta maturità scarsa componente carbonatica associazione di minerali pesanti, frammenti abbondanti di ofioliti, arenarie e siltiti
Provincia Pisano-viareggina	sabbie di elevata maturità con associazione di minerali pesanti, abbondanti frammenti di rocce plutoniche e metamorfiche
Provincia di Calambrone	sabbie di maturità bassa, associazione di minerali pesanti e abbondanti frammenti di vulcaniti acide
Provincia alto maremmana	scarsa maturità elevata componente carbonatica, associazione di minerali pesanti e abbondanti frammenti di ofioliti
Provincia Campigliese	sabbie di discreta maturità scarsa componente carbonatica associazione di minerali pesanti e abbondanti frammenti di vulcaniti acide e ofioliti
Provincia di Follonica	sabbie molto mature a scarsa componente carbonatica minerali pesanti e vulcaniti acide
Provincia di Pian D'Alma	sabbie poco mature componente carbonatica abbondante associazione di minerali pesanti con frammenti di arenarie e siltiti
Provincia di Castiglione	sabbie a elevata componente carbonatica, minerali pesanti e frammenti di arenarie e siltiti
Provincia di Grosseto	sabbie a elevata componente carbonatica, minerali pesanti e frammenti di ofioliti
Provincia d'Albegna	bassi contenuti in carbonati e maggiori in feldspati
Provincia di Feniglia	bassi contenuti in carbonati e maggiori di K-feldspato, marcate differenze qualitative e quantitative tra i minerali pesanti
Provincia di Tarquinia	composizione in accordo con quella dei sedimenti del F. Fiora

4.1.6 Pressioni antropiche

Lungo la costa ligure diverse sono le aree in cui le attività antropiche hanno determinato un impatto sull'area marina prospiciente. Queste sono legate prevalentemente ad alcuni Siti di Interesse Nazionale, quali Pitelli e Cogoleto, ma anche a diverse realtà portuali importanti, come ad esempio il porto di Genova o quelli di Savona, Imperia, Spezia, ecc.

Il SIN Pitelli, che di fatto comprende l'intera rada della Spezia, ha al suo interno diverse realtà produttive, come un porto commerciale e diversi porti turistici, un Arsenale Militare, diverse aree destinate alla cantieristica navale e impianti di mitilicoltura (in prossimità della diga foranea, all'interno e all'esterno di essa) che ne hanno alterato negli anni il suo stato di qualità ambientale. L'area marina è stata soggetta a numerose caratterizzazioni ambientali che confermano concentrazioni elevate nei sedimenti in misura maggiore di metalli, elementi in tracce e composti organostannici, e secondariamente di idrocarburi policiclici aromatici, idrocarburi pesanti e policlorobifenili; questi si trovano localizzati principalmente lungo la fascia costiera e il canale di accesso e per lo più concentrati nello strato più superficiale (ICRAM, 2005a).

L'area marina antistante Cogoleto, anch'essa inclusa tra i SIN, è stata soggetta per molto tempo agli impatti derivanti dall'attività di produzione di acido cromico e salcromo dello stabilimento Stoppiani. Queste attività hanno determinato un forte impatto sull'area marina antistante con produzione di veri e propri crostoni ricchi in cromo e una diffusa e pesante contaminazione di questo elemento nei sedimenti marini (ARPAL, 2005).

Tutti i fondali interni al porto di Genova sono risultati contaminati da Idrocarburi, Idrocarburi Policiclici Aromatici, Policlorobifenili, metalli pesanti (Hg, Pb, Zn) e organostannici, chiaramente riconducibili alle attività antropiche che si svolgono nell'area. I livelli di contaminazione più elevati sono stati riscontrati nel bacino di evoluzione e nelle darsene del porto antico, anche in livelli profondi (ICRAM, 2007).

Lungo la fascia costiera ligure, in particolare nelle province di Savona e Vado Ligure, dove è maggiore lo sviluppo industriale e l'urbanizzazione, ci sono evidenze di impatto antropico nei sedimenti marini con concentrazioni significative e diffuse di IPA, metalli (Cd, Hg), PCB, diossine e pesticidi (ARPAL, 2010; Bertolotto *et al.*, 2003, 2005; Palladino *et al.*, 2015). Si rinvenivano in particolare contaminazioni nei sedimenti di Finale Ligure per IPA (Bertolotto *et al.*, 2003), nell'area di Imperia per pesticidi e PCB (ARPAL, 2010), presso Punta Mesco per naftalene (ARPAL, 2010) e nei porti di Alassio di Sanremo rispettivamente per PCB, DDT e IPA (Vezzulli, 2003); inoltre, valori elevati di cromo sono stati misurati anche nei sedimenti di Riva Trigoso e Devia Marina (Bertolotto *et al.*, 2005).

Nell'area toscana diverse sono le attività produttive che, direttamente o indirettamente, hanno influenzato la qualità dell'ambiente marino costiero, primi tra tutti quattro Siti di Interesse Nazionale (SIN): Massa e Carrara, Piombino, Livorno e Orbetello.

Il primo include sia aree storicamente legate ad attività industriali potenzialmente inquinanti, sia aree limitrofe potenzialmente esposte, nonché l'area portuale e alcune aree industriali marmifere (ravaneti). Le caratterizzazioni ambientali eseguite sui sedimenti dei fondali sia dell'area portuale nel 2005 che nell'area marina tra l'area portuale e la foce del fiume Frigido a Sud nel 2007, non ha evidenziato particolari impatti relativamente a metalli ed elementi in tracce ad eccezione di alcuni superamenti prevalentemente di Hg, e secondariamente di Pb, As e Cu, all'interno dell'area portuale e in corrispondenza della sua imboccatura (ISPRA, 2008; 2009).

Il sito di Piombino, comprendente oltre alla zona industriale propriamente detta anche l'area portuale, è caratterizzato da numerose attività antropiche quali impianti siderurgici e metalmeccanici, centrali termoelettriche, una discarica industriale di rifiuti e l'area portuale. Le numerose indagini ambientali eseguite, dalla fine degli anni '90 a oggi, sui sedimenti delle aree portuali hanno evidenziato soprattutto nelle aree più interne, relativamente a metalli ed elementi in tracce, elevate concentrazioni di As, Zn, Pb, Cd e Hg e in secondo ordine Cu, Cr e Ni sull'intero spessore indagato.

Mentre, per quanto riguarda la fascia costiera prospiciente l'area portuale, le indagini eseguite hanno evidenziato concentrazioni significative di As, Pb e Zn prevalentemente nell'area di Poggio Batteria e sull'intero spessore indagato, in misura minore, di Cd, Cu e Hg (ISPRA, 2014).

Il sito di Livorno, caratterizzato anch'esso da un'area portuale e una fascia costiera prospiciente, risulta fortemente antropizzato. Al suo interno insistono, infatti, oltre ad attività di tipo commerciale

legate al trasporto marittimo, insediamenti produttivi, di deposito e stoccaggio di rinfuse liquide, di prodotti chimici, solventi e oli minerali. Sono, inoltre, presenti aree dedicate al traffico di rame e materiali non ferrosi e aree specializzate nel trattamento di rifiuti tossici. La caratterizzazione ambientale eseguita sui sedimenti marini all'interno di questo sito, ha evidenziato una contaminazione circoscritta ad alcune darsene interne all'area portuale e per quanto riguarda la fascia costiera nelle zone a ridosso delle dighe foranee e in prossimità dell'imboccatura. La contaminazione è dovuta principalmente a metalli pesanti quali Cd, Hg, Pb, Cu e Zn (ICRAM, 2006).

Il sito di Orbetello è limitato all'area ex S.I.T.O.CO, dove si producevano fertilizzanti granulari mediante utilizzo di acido solforico attraverso l'uso di pirite, che a sua volta generava come prodotti di scarto, ceneri di pirite ricche di impurità (As, Pb e Cd), e al settore di laguna a esso prospiciente.

È da menzionare, inoltre, il polo industriale di Rosignano Solvay per la produzione di soda e soda caustica, che fino al 2006 ha lavorato utilizzando la tecnologia delle celle al mercurio, e successivamente è stato convertito e ampliato con produzione di carbonato di sodio, bicarbonato di sodio anche per uso farmaceutico, cloruro di calcio, cloro, acido cloridrico, clorometani, materie plastiche e perossido di idrogeno. Da un monitoraggio degli effetti degli scarichi Solvay in mare, si stima che oltre 400 tonnellate di mercurio (tra forma disciolta e particellato) nel corso degli ultimi 65 anni siano stati sversati in mare, con una diminuzione degli apporti dopo l'entrata in funzione di idonei sistemi di abbattimento (ARPAT, 2008). Questo si è concentrato nei sedimenti marini e, a causa della circolazione generale e locale (vortice ciclonico all'altezza del promontorio di Calafuria), che influenza il trasporto solido di tutto questo tratto di mare, si è accumulato nel settore a NW di Rosignano Solvay (tra Quercianella e Castiglioncello).

4.2 Tirreno centro-meridionale

A cura di Luisa Bergamin, Giancarlo Pierfranceschi, Elena Romano, Francesco Venti

4.2.1 Inquadramento geo-litologico e tettonico

L'assetto geologico-strutturale del settore tirrenico centro-meridionale è strettamente correlato alle dinamiche che hanno interessato l'orogenesi della catena appenninica. In tale area questa risulta costituita da falde di ricoprimento con vergenza NE sviluppatesi dal Miocene (Bonardi *et al.*, 1988; Patacca *et al.*, 1990) al Pleistocene inferiore-medio (Amore *et al.*, 1988; Patacca *et al.*, 1990; Patacca & Scandone, 2001) in seguito alla deformazione del margine Adriatico in subduzione (Cello *et al.*, 1982; Cello & Mazzoli, 1999). La deformazione ha interessato unità stratigrafiche di bacino oceanico e successioni di margine continentale, riferite a piattaforme carbonatiche e bacini pelagici (Parotto & Pratulon, 1975; Patacca *et al.*, 1990). Le diverse unità tettoniche sono coperte da successioni terrigeno-silicoclastiche.

Contemporaneamente alle fasi di accrescimento della catena, a partire dal Tortoniano superiore, per dinamiche di tettonica estensionale si è formato il bacino di retro-arco tirrenico (Patacca *et al.*, 1990; Sartori, 2003 e relativa bibliografia). Nel tardo Miocene questa dinamica ha causato anche ripetuti sprofondamenti di porzioni di catena portando, a partire dal Pleistocene inferiore, alla formazione di vaste depressioni colmate da estesi bacini lacustri. La valle del Tevere è stata parzialmente invasa da un vasto braccio di mare, mentre nelle piane del Garigliano, Campana e del Sele si sono formati *graben* costieri (bacini peritirrenici).

A partire dal Pleistocene, all'interno di alcuni di questi *graben*, in una fascia parallela alla costa tirrenica, si sono sviluppati vari distretti vulcanici che, procedendo da N verso S, identificano oggi la provincia vulcanica tosco-laziale (Amiata, Vulsino, Cimino-Vicano, Tolfetano, Cerite-Manzianite, Sabatino e Albano) e quella campana (Roccamonfina, distretto Flegreo, Somma-Vesuvio) (Imbriale, 2014). I distretti vulcanici di Tolfa-Ceriti-Manziana e dei Cimini sono caratterizzati dalla presenza di rocce a chimismo da intermedio ad acido, ed hanno età più antica (tra 2 e 1 Ma) rispetto a tutti gli altri, che invece mostrano prodotti a chimismo alcalino-potassico e un'età compresa tra 0,8 Ma e l'attuale.

L'evoluzione geo-tettonica ha determinato l'attuale assetto morfologico del settore tirrenico centro-meridionale in cui si possono individuare tre principali unità morfo-strutturali (Figura 7, Figura 8):

- apparati vulcanici;
- ampie depressioni strutturali su cui si sono impostate estese piane alluvionali (Bacino del Tevere, Pianura Pontina, Piana campana e Piana del Sele);
- dorsale appenninica, costituita da rilievi prevalentemente carbonatici.

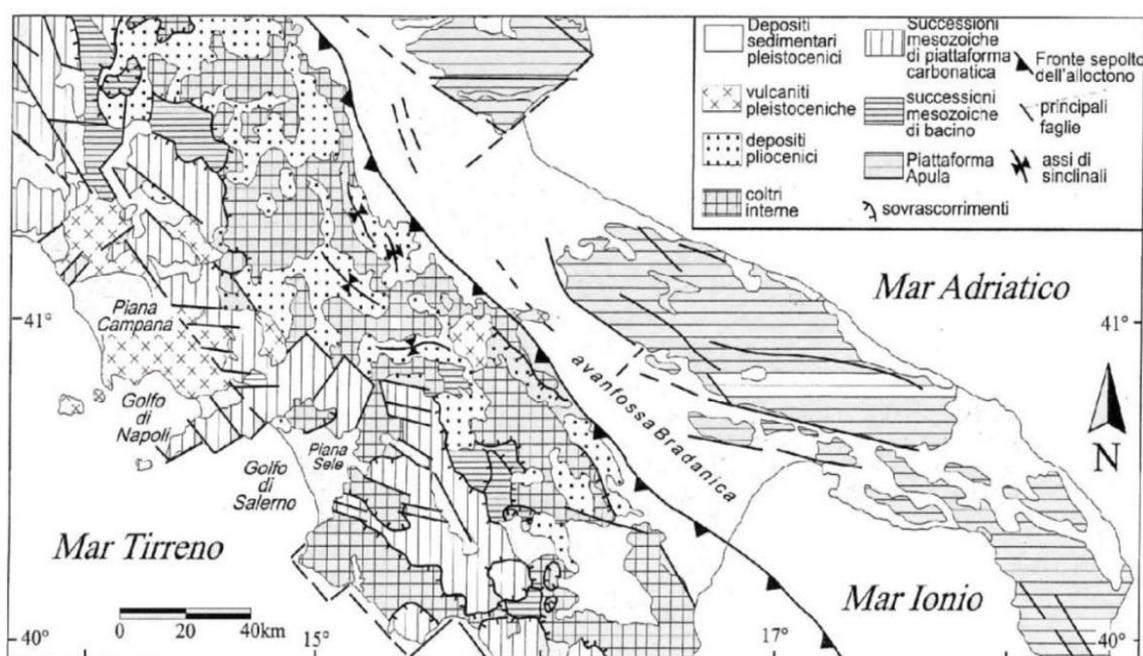


Figura 7. Schema strutturale dell'Appennino Meridionale (Ruello, 2008).

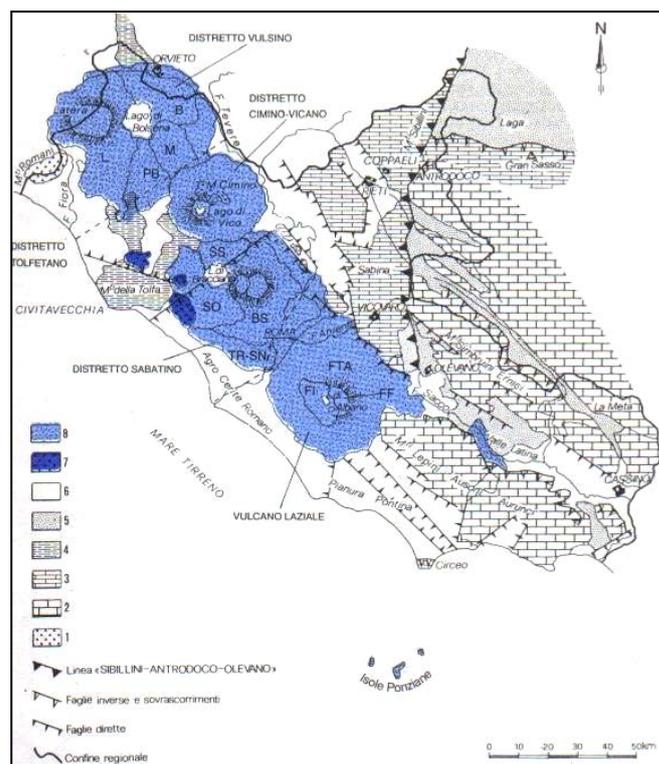


Figura 8. Distribuzione dei principali distretti e complessi vulcanici del Lazio (Società Geologica Italiana, 1993). *Legenda:* 1) rocce del basamento metamorfosato; 2) sedimenti della piattaforma laziale-abruzzese; 3) sedimenti del bacino pelagico umbro-marchigiano; 4) sedimenti alloctoni del Complesso ligure e subligure; 5) sedimenti alloctoni flyschoidi; 6) sedimenti sabbioso-argilloso-ghiaiosi neoautoctoni; 7) distretti vulcanici a chimismo da acido a intermedio; 8) distretti vulcanici a carattere da potassico ad altamente potassico; PB) complesso vulcanico del Paleobolsena; B) complesso vulcanico di Bolsena; M) complesso vulcanico di Montefiascone; L) complesso vulcanico di Latera; MO) complesso vulcanico di Morlupo-Castelnuovo di Porto; SB) complesso di Sacrofano-Baccano; SO) attività del settore occidentale; SS) attività del settore settentrionale; TRSN) colata piroclastica del Tufo rosso a scorie nere; FTA) fase Tuscolano-Artemisia; FF) fase delle Faete (o dei Campi di Annibale); FI) Fase idromagmatica finale.

4.2.2 Mineralizzazioni

L'Italia centro-meridionale è caratterizzata da diverse mineralizzazioni correlate con le sequenze vulcaniche e sedimentarie triassico-quadernarie; i principali depositi sono dovuti alla presenza di bauxite e zolfo, vene polimetalliche, e uranio, leucite, argilla, carbone e bitume. In particolare, numerose mineralizzazioni a solfuri polimetallici e uranio, barite e fluorite, sono connesse con il magmatismo della catena costiera tra la Toscana meridionale e la regione del Vulture. Il magmatismo calcalkalino toscano-laziale e quello alcalino-potassico del Lazio sono particolarmente produttivi dal punto di vista metallogenico. Le vulcaniti dell'alto Lazio sono caratterizzate da sorgenti termominerali ricche in fluoro e da solfuri polimetallici associati a fluorite, stibnite, cinabro e pirolusite. Mineralizzazioni quadernarie di natura idrotermale (marcassite, pirite e zolfo di solfatara) sono comuni nei complessi vulcanici dei Cimini, Vulsini, Vico e nei Colli Albani. Lenti e sottili strati di ossidi di Fe e Mn (prevalentemente pirolusite), usualmente alternate con piroclastiti argillose e depositi di travertino, sono particolarmente frequenti a Sud e a Est del Lago di Bolsena e a Ovest del Lago di Bracciano. Vene di Fe, Pb, Zn, Ag, Sb e Hg sono, inoltre, frequenti nell'area dei Monti della Tolfa e dei Cimini. Anomalie geochemiche di U sono evidenti all'interno delle vulcaniti dei complessi dei Vulsini, Cimini e Vico, con concentrazioni superiori a 800 mg kg^{-1} di U in sedimenti lacustri e nei pressi delle sorgenti idrotermali e di emissione di gas. La presenza di tali mineralizzazioni si riflette lungo la fascia costiera laziale nei sedimenti sabbiosi, con arricchimenti di minerali pesanti quali, principalmente: magnetite, ilmenite, ematite, pirosseni, anfiboli, zirconio, rutilo e thorite tra Tarquinia e Ladispoli; magnetite, ilmenite, ematite, rutilo, zirconio, monazite, thorite, uranotorite, oro, granati, corindone, cromite, cassiterite, anfiboli e pirosseni tra Nettuno e Torre Astura; magnetite, ilmenite, ematite, anfibolo, pirosseno, granato, olivina, staurolite e tormalina tra Torre del Fico e Torre S. Limato, vicino alla foce del Garigliano (De Vivo *et al.*, 2009).

Nel settore campano, invece, le mineralizzazioni metallifere rilevanti risultano piuttosto scarse e localizzate; le anomalie geochemiche naturali saltuariamente riscontrabili (As, Ba, Co, Fe, Mn, Sb, V)

sono da ricondursi unicamente alle vulcaniti degli apparati vulcanici di Roccamonfina, dei Campi Flegrei e del Somma-Vesuvio, e alle attività idrotermali a essi correlate. In particolare, le elevate concentrazioni di As nelle acque rilevate nell'area del basso Cilento, dei Campi Flegrei e del Vesuvio, possono essere attribuite a un'origine naturale dell'elemento, correlabile all'idrochimica dei complessi vulcanici e alla risalita di fluidi profondi (ARPAC, 2007).

4.2.3 *Caratteristiche idrografiche e idrogeologiche*

La parte settentrionale del settore in esame è in gran parte drenata a Nord, dal basso bacino del fiume Tevere e a Sud dal bacino del Liri-Garigliano; aree di minore estensione sono drenate dai bacini dei fiumi Fiora, Marta, Mignone e Aniene. In particolare, il bacino del Fiora drena i Monti Romani e l'apparato cinabrifero del monte Amiata, mentre i fiumi Marta e Mignone drenano il settore di Tolfa-Allumiere e i distretti vulcanici Vulsini, Cimini e Sabatini.

Il fiume Tevere riceve in destra orografica una serie di affluenti la cui fitta rete idrografica solca i versanti orientali e meridionali dei distretti vulcanici Vulsini, Cimini, Vico e Sabatini. In sinistra idrografica riceve, invece, i suoi principali affluenti appenninici: il fiume Nera e il fiume Aniene. Il primo presenta un bacino estremamente ampio che ricade, solo parzialmente, in territorio regionale e verso il quale drenano i fiumi Velino, Salto e Turano, le cui reti idrografiche sono spesso alimentate da imponenti sorgenti carsiche provenienti dall'area dei monti Reatini, dei monti Sabini orientali e del Cicolano. Il fiume Aniene, invece, che confluisce nel Tevere in prossimità dell'abitato di Roma drena l'intera area dei monti Simbruini, la parte settentrionale dei monti Prenestini e dei Colli Albani e quella meridionale dei monti Sabini. In sinistra e in destra idrografica del Tevere, con l'eccezione dei Colli Albani, la struttura della rete idrografica assume aspetti completamente diversi: i corsi d'acqua che drenano i complessi vulcanici presentano, a grandi linee, un andamento centrifugo rispetto ai principali centri eruttivi, con densità di drenaggio sempre abbastanza elevata; i reticoli idrografici degli affluenti appenninici, invece, sono meno densi e fortemente controllati dalla struttura geologica (Società Geologica Italiana, 1993).

Il sistema idrografico del Liri-Garigliano drena gran parte del Lazio meridionale: il fiume Sacco, principale affluente di destra del Liri, scorre nella Valle Latina con andamento NW-SE; dalla confluenza con il fiume Sacco, anche il Liri inizia a scorrere secondo questa direzione strutturalmente controllata, fino alla confluenza con il fiume Gari arrivando fino al Golfo di Gaeta (Mar Tirreno) e segnando parte del confine regionale tra Lazio e Campania (Società Geologica Italiana, 1993).

I corsi d'acqua maggiormente rappresentativi nell'area campana sono i fiumi Volturno, Sele, Sarno e Regi Lagni. In particolare, il Volturno drena rocce prevalentemente carbonatiche, con apporto di numerosi affluenti tra i quali Calore Irpino, che drena principalmente litotipi argillosi, e i torrenti Torano e Titerno. Il Sele nasce dai versanti meridionali dei Monti Picentini, riceve le acque del Tanagro, che ne incrementano notevolmente la portata, e nella Piana del Sele, riceve l'ultimo affluente, il Calore Lucano, per poi sfociare nel Golfo di Salerno. Il fiume Sarno, che nasce alla base del massiccio calcareo omonimo situato tra i monti Picentini, i monti Lattari e il gruppo del Partenio, raccoglie le acque di un bacino imbrifero di circa 440 km² nelle province di Avellino, Napoli e Salerno. La rete idrografica del fiume si completa con i suoi affluenti principali: i torrenti Solofrana (quasi interamente canalizzato e alimentato dagli scarichi delle concerie di Solofra) e Cavaiola (in gran parte alimentato da scarichi urbani e industriali), confluenti nell'alveo comune Nocerino (ARPAC, 2007). Infine, il bacino dei Regi Lagni sottende un'area molto vasta compresa tra il bacino del Volturno, i Campi Flegrei, il versante settentrionale del Vesuvio e i monti di Avella, attraversando nel suo settore settentrionale un'area montana e pedemontana prima di giungere nella piana con il Canale dei Regi Lagni che sfocia nel Mar Tirreno, poco più a Sud della foce del Volturno. Lungo il percorso raccoglie le acque di diversi lagni e canali che drenano le acque scolanti dai versanti circostanti.

La rete idrografica nell'area campana risulta fortemente influenzata, soprattutto in ambito montano, dall'andamento dei principali lineamenti tettonici che hanno indotto in molti casi la formazione di corsi d'acqua susseguenti e portato all'incisione di rilievi carbonatici, con brusche deviazioni del *talweg*. Nella gran parte dei casi, i reticoli idrografici sono scarsamente gerarchizzati e caratterizzati da bassi tempi di corruzione. Il regime dei corsi d'acqua è tipicamente torrentizio, mentre nelle aree dei rilievi carbonatici gli alvei presentano pendenze elevate, con profonde incisioni e conseguente elevato trasporto solido. Per quanto riguarda le aree vulcaniche, queste sono caratterizzate da un fitto reticolo idrografico, attivo in concomitanza di precipitazioni meteoriche intense e/o prolungate. Nelle aree meridionali, invece, viste le caratteristiche di scarsa permeabilità di gran parte dei litotipi affioranti, il

reticolo è caratterizzato da un maggiore sviluppo e un maggior grado di gerarchizzazione, generalmente con forma dendritica, anche se non mancano forti condizionamenti strutturali alla direzione di alcuni corsi d'acqua (ARPAC, 2007).

Le principali idrostrutture dell'area in esame si identificano nelle maggiori dorsali appenniniche, negli edifici vulcanici peritirrenici e nelle piane alluvionali. Le dorsali appenniniche, costituite da litologie calcaree e dolomitiche, costituiscono gli acquiferi più estesi e produttivi, caratterizzati da un'elevata infiltrazione efficace che contribuisce alla formazione di cospicue falde di base. Le aree vulcaniche, concentrate nel settore peritirrenico, presentano una discreta permeabilità primaria nelle sequenze piroclastiche più o meno coerenti, e secondaria nelle colate laviche e nelle coltri ignimbratiche litoidi. Nelle piane, invece, la permeabilità è medio-alta per porosità e varia prevalentemente in funzione della granulometria. Generalmente gli acquiferi di pianura sono ricaricati per infiltrazione diretta e da cospicui travasi dagli adiacenti massicci carbonatici. In relazione alla stratigrafia locale sono presenti falde superficiali di esiguo spessore (ARPAC, 2007).

4.2.4 Morfologia e dinamica costiera

Nel settore più settentrionale dell'area di studio la costa è prevalentemente bassa e sabbiosa con la presenza delle foci dei fiumi Fiora e Marta e di altri corsi d'acqua di minore importanza. Dalla foce del fiume Marta fino a Ladispoli, si avvicendano tratti di costa bassa in erosione, talora privi di sabbia con affiorante substrato argilloso di natura fluvio-lacustre e tratti di costa alta con *pocket beach*. Proseguendo verso Anzio, invece, incontriamo il delta del fiume Tevere che determina una morfologia costiera caratterizzata da una successione di cordoni sabbiosi che marcano gli stadi di costruzione del delta tiberino in epoca storica. All'interno sono presenti tre aree palustri bonificate e una piana costiera che si estende da Castel Porziano fino al Monte Circeo. Immediatamente a Sud della foce del Tevere, fra Capo d'Anzio e il Circeo, la continuità del litorale è interrotta dal piccolo promontorio di Torre Astura oltre il quale sono presenti cordoni dunari che si frappongono tra il mare e i laghi costieri, (Lago di Fogliano, Lago dei Monaci, Lago di Caprolace e Lago di Sabaudia). A Sud di Gaeta il litorale è caratterizzato, invece, da una costa alluvionale bassa che si estende fino alla foce del Garigliano (ICRAM, 2002). Dal Garigliano fino a Torregàveta la costa è bassa con litorale diritto e interrotto solo in corrispondenza della foce del fiume Volturno; nel retrospiaggia sono presenti, invece, cordoni dunari antropizzati (ARPAC, 2007). Il Golfo di Napoli e quello di Salerno sono caratterizzati da scogliere alte e rocciose alle estremità e litorali pianeggianti nella parte centrale. A Sud di Punta Licosa, estremità meridionale del Golfo di Salerno, si trova l'Altopiano del Cilento, con una costa alta, rocciosa e frastagliata, che mantiene le stesse caratteristiche anche nel tratto più meridionale, ad eccezione del Golfo di Policastro, dove sono presenti anche tratti di arenili sabbiosoghiaiosi.

4.2.5 Caratteristiche tessiturali e mineralogiche dei sedimenti marini

Nel settore laziale la piattaforma si presenta morfologicamente più stretta e acclive rispetto alla media delle piattaforme italiane (Savelli & Wezel, 1980), sebbene sia una delle piattaforme maggiormente sviluppate dell'intero margine tirrenico (Marani *et al.*, 1986). L'ampiezza è variabile: più limitata nel settore centrale, tra Capo Linaro e Capo Circeo (20 km), più estesa (30-40 km) nei settori settentrionale (tra l'Argentario e Capo Linaro) e meridionale (tra Capo Circeo e Gaeta). La pendenza del fondale marino, dalla battigia fino all'isobata dei 5 m, assume valori intorno all'1% in corrispondenza delle coste basse con barre e/o cordoni sottomarini, sia singoli sia in serie, e barre di foce fluviale nei pressi del fiume Tevere e del fiume Astura. La pendenza aumenta in corrispondenza delle coste alte, raggiungendo valori massimi del 3,5% in un tratto a Sud di Torre Astura (Ferretti *et al.*, 2003). Il trasporto solido netto lungo riva è diretto principalmente verso Sud, ad eccezione di alcuni brevi tratti a Nord di Capo Linaro in cui il verso del trasporto è invertito. L'apporto solido di materiale è prevalentemente fine, ad eccezione dei torrenti e dei fiumi a Nord di Capo Linaro e di alcuni torrenti a Nord di Gaeta, dove l'apporto solido è prevalentemente grossolano.

Nel settore campano la pendenza del fondale marino, dalla battigia fino all'isobata dei 5 m, raggiunge valori dell'1,5% in corrispondenza di coste basse. Qui si ha la presenza di barre e/o cordoni sottomarini, sia singoli sia in serie, e di barre di foce fluviale nei pressi della foce del fiume Volturno. La pendenza del fondale aumenta invece nei pressi delle coste alte con inclinazione superiore al 2% (Ferretti *et al.*, 2003). L'apporto detritico avviene, prevalentemente, ad opera dei corsi d'acqua principali (Garigliano, Volturno, Sele) e secondari (Alento, Mingardo, Bussento), secondo una deriva

regionale con andamento NW-SE (Cocco *et al.*, 1993). Il trasporto solido netto lungo riva è diretto principalmente verso Sud ed è costituito da materiale prevalentemente fine, ad eccezione del contributo più grossolano di alcuni torrenti nel golfo di Policastro.

Lungo il litorale laziale, e fino alla profondità di 10 m, le classi granulometriche prevalenti sono quelle delle sabbie medie e fini. In questo ambito è comunque possibile rilevare delle differenze tra i litorali a Nord e a Sud del fiume Tevere. Si rinvencono, infatti, lungo i settori settentrionali sabbie da molto grossolane a finissime, mentre sui bassi fondali meridionali, sabbie medie e fini, con le seconde nettamente prevalenti sulle prime (La Monica & Raffi, 1993). Nelle zone più prossime alla foce, invece, la granulometria è assai variabile, sia longitudinalmente sia trasversalmente alla linea di riva, senza evidenziare specifici trend. Tale situazione è legata all'interazione tra l'apporto solido del corso d'acqua e l'azione del moto ondoso che lo ridistribuisce sui bassi fondali (Bellotti *et al.*, 1993).

Nel tratto campano si riscontra una certa variabilità lungo la costa. Nel settore più settentrionale, nel tratto domizio-flegreo, sono prevalenti sedimenti sabbiosi (fino a 10-20 m) con percentuali variabili tra il 70 e il 90%; a profondità maggiori (tra 30 e 80 m) prevale, invece, silt con percentuali superiori al 70% (Damiani *et al.*, 1983). I sedimenti presenti nel Golfo di Pozzuoli sono generalmente sabbiosi, a grana grossolana, mentre nel settore centrale del golfo diventano siltosi e siltoso-argillosi (Pennetta *et al.*, 1984). Spostandosi verso Sud, lungo il litorale vesuviano, si trovano sabbie medie e grossolane sotto costa che, verso il largo, passano a sabbie fini o molto fini; la penisola sorrentina è invece caratterizzata dalla presenza di sedimenti estremamente eterogenei, con ghiaie, sabbie molto grossolane, sabbie medie e fini e un trend dimensionale non sempre rispettato. Il litorale del Golfo di Salerno è costituito esclusivamente da sabbie medie che, con l'aumentare della profondità, diventano fini e molto fini. Infine, nell'area della foce del fiume Sele sono presenti sabbie molto grossolane (Pennetta *et al.*, 2011).

La composizione mineralogica delle sabbie risulta prevalentemente di tipo quarzoso-feldspatico, cui localmente si associa una componente carbonatica; in prossimità dei distretti vulcanici si rinvencono, invece, frequenti arricchimenti naturali di minerali pesanti (Figura 9). In particolare, *placers* prevalentemente ferriferi, derivanti dall'erosione delle piroclastiti laziali, si rinvencono lungo ampi tratti costieri: nella zona tra la foce del Fiume (Montalto di Castro) e la laguna di Burano; tra la foce del Marta (Tarquinia) e Ladispoli, con magnetite, ilmenite, ematite, pirosseni, anfiboli, zircone; tra Nettuno e Torre Astura, con magnetite, ilmenite, ematite, rutilo, zircone, monazite, granato, corindone, cromite, cassiterite, anfiboli, pirosseni; e tra Capo Circeo e la foce del Garigliano, con magnetite, ilmenite, ematite, anfiboli, pirosseni, granato, olivina, staurolite, tormalina.

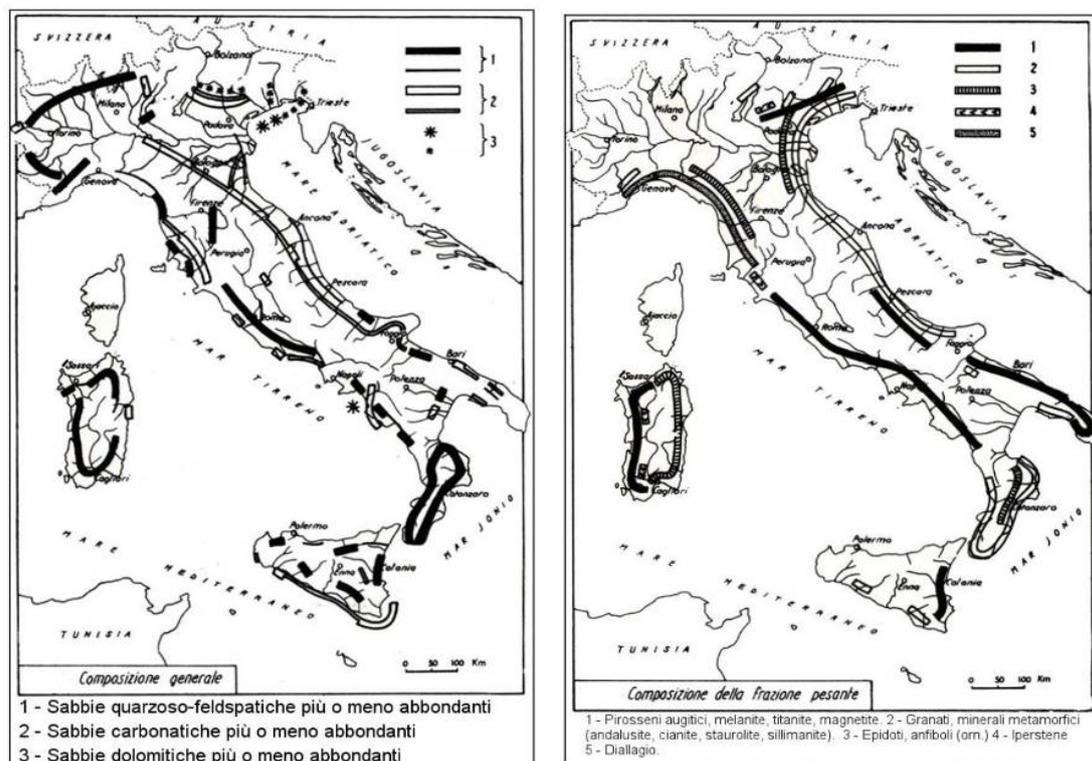


Figura 9. Composizione mineralogica delle sabbie e della frazione pesante (Anselmi *et al.*, 1978b).

Contributi delle aree mineralizzate a solfuri polimetallici del Lazio settentrionale (Calderoni *et al.*, 1981; Branca *et al.*, 1996) determinano per As, Fe, Pb e Zn, concentrazioni anomale naturali nei sedimenti marini. Arricchimenti di Hg si riscontrano nella medesima area per l'apporto terrigeno dei corsi d'acqua (Ombrone, Albegna e Fiora) che drenano l'apparato cinabifero del monte Amiata; in questo settore i sedimenti possono presentare alte concentrazioni in Hg legate sia al fondo geochimico formazionale sia all'incidenza dell'attività mineraria dell'Amiata (Romano *et al.*, 2015). Analogamente, si rinvengono minerali pesanti, quali magnetite, ilmenite, ematite, anfiboli, pirosseni, granato, olivina, staurolite, tormalina, a ridosso della foce del Garigliano e nell'area dei Campi Flegrei-Vesuvio.

4.2.6 Pressioni antropiche

Le attività industriali che hanno caratterizzato e caratterizzano l'area in esame hanno prodotto diverse criticità ambientali lungo la costa.

Nell'area laziale diverse sono le attività produttive che direttamente o indirettamente hanno influenzato la qualità dell'ambiente marino costiero: dal polo energetico di Montalto di Castro e Civitavecchia alla Valle del fiume Sacco (quest'ultima inserita tra i siti di Interesse Nazionale) passando per diversi poli industriali dislocati nell'*hinterland* di Roma. In particolare, la valle del Sacco ha visto lo sviluppo di numerose attività industriali a significativa valenza economica, quali un'industria chimica, impianti di produzione di esplosivi e riparazione di carrozze ferroviarie. La produzione di sostanze chimiche è stata accompagnata da ingenti quantità di residui di lavorazione il cui smaltimento ha rappresentato, e rappresenta tutt'oggi, un elemento di impatto ambientale. In quest'area, d'interesse per lo studio dei valori di fondo, si riscontra la presenza di diversi metalli (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn) e loro composti (Pirastu *et al.*, 2011).

Lungo la costa campana si identificano diverse aree che hanno determinato impatti significativi sulla fascia costiera e che per questo sono stati inclusi sia tra i Siti di Interesse Nazionale (Bagnoli-Coroglio, Napoli Orientale) che tra quelli di Interesse Regionale (Litorale Domitio Flegreo, Aree del Litorale Vesuviano, Pianura e Bacino Idrografico del fiume Sarno), interessando quasi tutta la fascia costiera di questa regione.

Tra i primi ricordiamo sicuramente il SIN Bagnoli-Coroglio con l'ex polo industriale (Ilva, Eternit, Cementir, Italsider) che ha determinato nei suoli una contaminazione significativa ad opera prevalentemente dei residui di lavorazione siderurgica (in gran parte loppe d'alto forno e scorie di acciaieria) e dell'amianto derivante dalle lavorazioni degli stabilimenti Eternit (Regione Campania, 2012). I sedimenti marini risultano, nel settore più prossimo all'area industriale, contaminati prevalentemente da IPA e diversi metalli, quali Cd, Cu, Hg, Pb e Zn, risultati strettamente correlati all'attività siderurgica svolta a terra (Romano *et al.*, 2004; ICRAM & Stazione Zoologica Anton Dorn, 2005; Romano *et al.*, 2008; 2009).

Il SIN di Napoli Orientale occupa un territorio di circa 830 ha e comprende, oltre a tutta l'area portuale, anche il polo petrolifero e i grandi insediamenti dismessi di San Giovanni (Regione Campania, 2012). I dati chimico-fisici evidenziano nei sedimenti marini sia interni sia esterni l'area portuale, una contaminazione principalmente dovuta a IPA, Idrocarburi pesanti, metalli (Cu, Hg, Pb, Zn). Le concentrazioni elevate di As sono da ricondurre alle caratteristiche geochimiche dell'area (ICRAM & Stazione Zoologica Anton Dorn, 2009). Uno studio di dettaglio sugli arenili in prossimità del porto di Napoli (San Giovanni a Teduccio) evidenzia uno stato di contaminazione diffuso dovuto a elevate concentrazioni di metalli pesanti (Cu, Pb e Zn) e IPA (ICRAM & Stazione Zoologica Anton Dorn, 2004).

4.3 Calabria

A cura di Graziella Calabria, Pasquale Citrigno, Luigi Dattola, Natalia Fera, Luisa Ferro, Teresa Oranges, Giancarlo Pierfranceschi, Alessandra Spadafora

4.3.1 Inquadramento geo-litologico e tettonico

L'Arco Calabro (o Arco Calabro Peloritano) rappresenta una delle zone di massima distorsione dell'orogene che circonda il Mediterraneo, costituendo il raccordo tra le direttrici tettoniche NO-SE dell'Appennino meridionale e quelle E-O delle Maghrebidi siciliane (Figura 10). Esso costituisce un dominio tettonico-stratigrafico distinto, caratterizzato da un edificio *multilayer* con rocce plutoniche e metamorfiche pre-alpine associate a metamorfiti di derivazione continentale e oceanica (Complesso Ofiolitico Auct.) e tettonicamente sovrapposte a rocce carbonatiche e flysch mesozoici (Ogniben, 1973; Amodio-Morelli *et al.*, 1976; Dietrich, 1988).

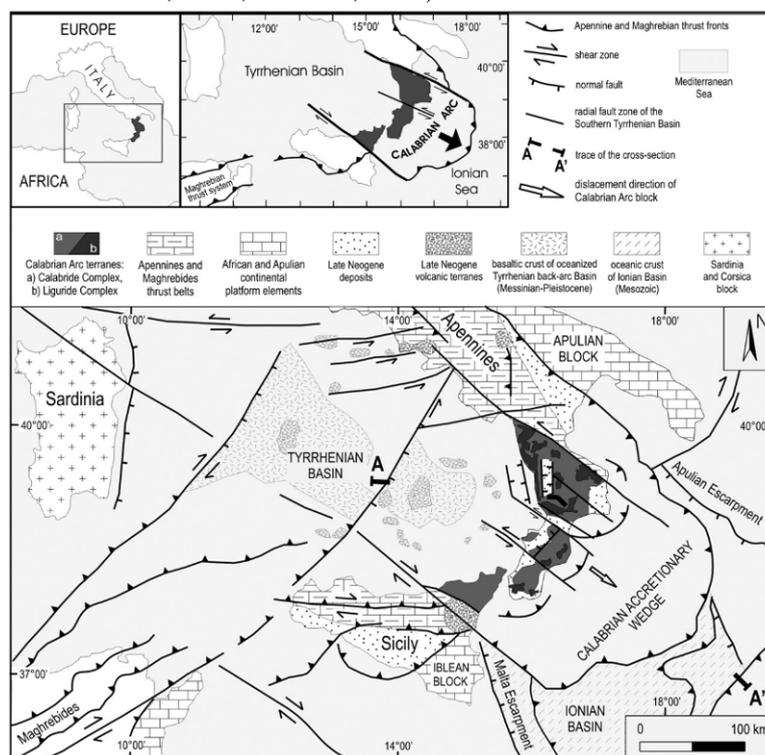


Figura 10. Mappa geologica schematica dell'area del Mediterraneo centrale (Tansi *et al.*, 2007).

In letteratura sono presenti numerosi modelli, a volte contrastanti, che delineano l'evoluzione geodinamica dell'Arco Calabro e il significato di questo elemento in rapporto ai domini della catena appenninica e siculo-maghrebide. Secondo alcuni, rappresenta un frammento del margine continentale africano deformatosi durante il Cretaceo-Paleogene a formare, con le falde ofiolitiche, una catena Eo-Alpina Europa-vergente, sovrascorsa sulla Catena Appenninica nel Miocene Inferiore (Haccard *et al.*, 1972; Alvarez, 1976; Grandjacquet & Mascle, 1978; Amodio-Morelli *et al.*, 1976; Scandone, 1979, 1982; Bonardi *et al.*, 1993); secondo altri rappresenta un frammento del margine continentale europeo strutturatosi nel Paleogene con le falde di derivazione oceanica a formare una catena a vergenza africana, sovrascorsa nel Miocene sul margine continentale africano (Ogniben, 1969, 1973; Bouillin, 1984; Bouillin *et al.*, 1986; Dietrich, 1988; Dewey *et al.*, 1989; Thomson, 1998). Altri ancora ipotizzano l'esistenza di un microcontinente localizzato tra le due placche europea e africana (Guerrera *et al.*, 1993; Bonardi *et al.*, 1996; Cello *et al.*, 1996; Critelli & Le Pera, 1998).

Tuttavia, gli Autori sono concordi nel ritenere che la genesi dell'Arco Calabro Peloritano, che ha caratterizzato l'evoluzione del Mediterraneo centrale durante le fasi pre-oligoceniche, sia legata a un movimento di tipo compressivo verso SE che, durante l'Oligocene-Miocene Inferiore, ha determinato il sovrascorrimento delle unità cristalline calabridi sulle unità sedimentarie d'avampae della zolla africana e del suo promontorio apulo (Haccard *et al.*, 1972; Alvarez, 1976; Amodio-Morelli *et al.*, 1976; Tortorici, 1982; Bonardi *et al.*, 2001). A partire dal Miocene Medio, l'evoluzione geodinamica dell'orogene calabrese è governata da una tettonica di tipo trascorrente, legata alla progressiva migrazione dell'Arco Calabro verso SE, lungo sistemi di faglia a carattere regionale NO-SE e ONO-

ESE caratterizzati da movimenti a trascorrenza sinistra e destra, rispettivamente, nel suo settore settentrionale e meridionale (Ghisetti & Vezzani, 1981; Knott & Turco, 1991; Monaco & Tansi, 1992; Catalano *et al.*, 1993; Critelli, 1999; Tansi *et al.*, 2007). Durante il Neogene-Quaternario, infatti, l'individuazione di zone di taglio crostali, con aree in transtensione e in transpressione, determina la dislocazione della catena a falde dell'Arco Calabro e condiziona l'architettura e l'evoluzione dei bacini neogenici peritirrenici, tra cui il Bacino del Crati, determinando l'estrusione tettonica delle sue unità profonde (Tansi *et al.*, 2007). Sistemi trascorrenti trasversali sono descritti da Turco *et al.* (1990) in tutto l'Appennino meridionale, mentre Van Dijk *et al.* (2000), sulla base di studi strutturali unitamente a dati sismici e di pozzo, definiscono in maniera più approfondita la geometria e cronologia delle zone di taglio, rispettivamente, nel settore settentrionale e centrale dell'Arco Calabro.

A partire dal Pleistocene Medio movimenti estensionali sono responsabili di un generale sollevamento della catena (Cello *et al.*, 1982; Tansi *et al.*, 2007), probabilmente legato al riequilibrio isostatico prodotto dall'arretramento dello *slab* ionico (Tortorici *et al.*, 1995; Monaco *et al.*, 1996).

Seguendo la distinzione introdotta da Bonardi *et al.* (1980) e di seguito ripresa da Tortorici (1982) e Boccaletti *et al.* (1984), l'Arco Calabro Peloritano viene suddiviso in due settori, uno settentrionale e l'altro meridionale, sulla base di un differente assetto delle unità tettono-stratigrafiche che li caratterizzano (Figura 11). I due settori, separati da un lineamento tettonico ubicato in corrispondenza della stretta di Catanzaro, sono caratterizzati da una storia evolutiva differente che si traduce per il settore meridionale, rispetto a quello settentrionale, nell'assenza di un'unità ofiolitica e di un metamorfismo alpino nelle unità cristalline, nella mancanza delle unità carbonatiche appenniniche sottostanti le unità cristalline e, infine, nella vergenza meridionale delle falde.

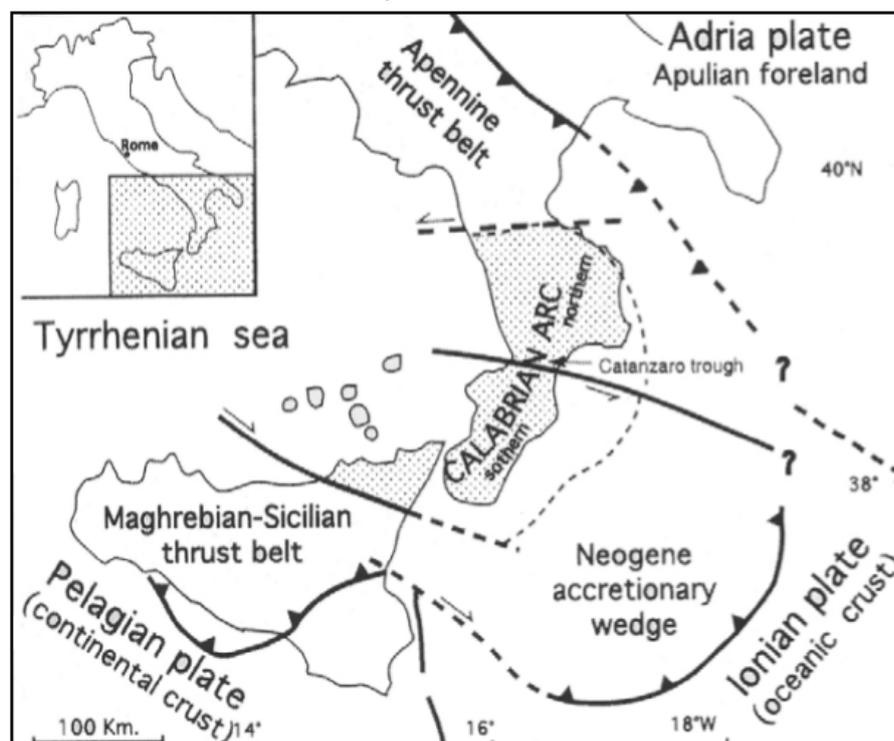


Figura 11. Arco Calabro Peloritano (Tortorici, 1982).

Il settore settentrionale, che si estende a Nord dell'allineamento Capo Vaticano-Valle del Mesima-Soverato (Bonardi *et al.*, 1980), è caratterizzato dalla presenza di due catene montuose principali, la Sila e la Catena Costiera, separate dalla Valle del Fiume Crati; mentre il settore meridionale è caratterizzato dalla presenza del massiccio delle Serre, dell'Aspromonte e dei Monti Peloritani nell'estremità nord-orientale della Sicilia.

Le falde che compongono l'ossatura delle catene montuose del settore settentrionale dell'Arco Calabro vengono solitamente attribuite a tre complessi principali (Ogniben, 1969; Tabella 4): il complesso delle falde calabridi occupa la posizione geometricamente più elevata ed è costituito da rocce di basamento continentale di età pre-mesozoica e da una copertura sedimentaria meso-cenozoica; la posizione geometricamente intermedia è occupata dalle falde ofiolitiche del Complesso Ligure; mentre le unità carbonatiche appenniniche occupano la posizione inferiore nella coltre di falde.

Cinque sono le unità riconosciute e che di seguito vengono sinteticamente descritte nei loro caratteri essenziali (Tabella 4). L'unità più profonda è l'Unità del Frido; questa unità affiora un po' su tutto il settore ed è costituita da metasedimenti cui sono associate ofioliti costituite prevalentemente da metabasalti e serpentiniti. Segue l'Unità di Malvito costituita da lave a *pillow* su cui poggia una copertura costituita da argilliti silicee, radiolariti, calcari marnosi e quarzoareniti. Si ha poi l'Unità di Bagni costituita da un basamento prevalentemente filladico, con intercalazioni di micascisti, metareniti e porfiroidi, e una copertura costituita da dolomie, calcari torbiditici e radiolari; l'unità affiora in Sila Piccola e nell'alta Valle del Crati. Segue al di sopra l'Unità di Castagna; questa, che affiora in Sila Piccola, sul bordo orientale della Valle del Crati e nelle Serre settentrionali, è rappresentata essenzialmente da micascisti a granato, paragneiss biotitici e gneiss occhiadini.

L'unità cristallina tettonicamente più elevata è l'Unità di Polia-Copanello che affiora nel Massiccio Silano; è costituita prevalentemente da gneiss kinzigitici con intercalate masse di anfiboliti e metaperidotiti. Nella porzione orientale del Massiccio Silano tali unità ricoprono l'Unità di Longobucco la quale è costituita da un basamento di filladi e da una copertura terrigena e carbonatica. Trasgressivi su tutto l'edificio a falde poggiano i terreni sedimentari marini e continentali del Tortoniano inferiore-Pliocene inferiore (con intercalati livelli costituiti da sedimenti appartenenti alle Unità Sicilidi) e del Pliocene medio superiore-Pleistocene.

Tabella 4. Confronto tra le suddivisioni tettoniche esistenti in letteratura per i tre complessi che costituiscono l'edificio a falde del settore settentrionale dell'Arco Calabro Peloritano.

Ogniben, 1969	Dietrich & Scandone, 1972	Amodio-Morelli <i>et al.</i> , 1976	Spadea, 1994	
COMPLESSO CALABRIDE	Formazione dioritica-kinzigitica	Unità di Stilo	Unità della Sila (Messina <i>et al.</i> , 1994)	
		Unità di Longobucco		
		Unità di M. Gariglione		
		Unità di Polia - Copanello		
		Unità di Castagna		
Unità di Bagni	Unità di Bagni			
COMPLESSO LIGURIDE	Unità ofiolitica superiore	Unità di Malvito	Unità ofiolitica superiore	
	Unità ofiolitica inferiore	Unità di Gimignano – Monte Reventino	Unità ofiolitica inferiore	Unità di Gimigliano
	Unità di Frido	Unità di Frido		
COMPLESSO PANORMIDE	Unità di Verbicaro	Unità di Verbicaro		
	Unità di Campotenese - Pollino	Unità di San Donato		

Il Settore meridionale è rappresentato da diverse unità tettoniche alpine, costituite da un basamento cristallino e da resti di coperture sedimentarie. Dall'Oligocene superiore al Pliocene-Pleistocene, tali domini sono stati coinvolti nella tettonogenesi lungo il fronte Maghrebide, impilandosi, con vergenza meridionale, sull'avampaese di "tipo africano" (Bonardi *et al.*, 1984; Tortorici, 1982).

L'elemento geometricamente più profondo del settore meridionale è costituito dall'Unità Longi-Taormina, rappresentata da una serie di scaglie o sub-unità costituite da un basamento di prevalenti semiscisti serciticici e cloritici con intercalazioni di quarziti, metareniti e metacalcari contenenti faune devoniane con associati livelli di metavulcaniti e metabasiti (Atzori & Vezzani, 1974). Tettonicamente sovrapposta si trova l'Unità di Mandanici, che affiora estesamente in Aspromonte; è costituita prevalentemente da metamorfiti (essenzialmente metapeliti) di basso grado, con frequenti intercalazioni di quarziti, marmi, calcescisti e subordinate metabasiti (Atzori *et al.*, 1974). In posizione ancora più elevata, l'Unità dell'Aspromonte affiora estesamente in tutta la parte settentrionale dei Peloritani (Ogniben, 1960) e in Aspromonte. I litotipi prevalenti sono rappresentati da paragneiss biotitici e micascisti granatiferi. In posizione apicale si ritrova l'Unità di Stilo, che risulta caratterizzata da un basamento cristallino (filladi e micascisti), con intercalazioni di metareniti e intrusioni granitoidi.

I contatti tettonici tra le diverse unità sono localmente suturati da sequenze sedimentarie Oligo-mioceniche costituite da depositi *flyschoidi* silico-clastici della “Formazione Stilo-Capo d’Orlando” (Aquitano-Langhiano) e da risedimentazioni argillose (“Argille Varicolori” di età compresa tra Cretacico e Oligocene). Trasgressive su tutto l’edificio a falde giacciono le successioni del Tortoniano, costituite da alternanze arenaceo-argillose, del Pliocene inferiore, in facies di Trubi, e del Pliocene superiore-Pleistocene.

4.3.2 Mineralizzazioni

La mineralogia della Calabria ha avuto il maggiore impulso conoscitivo tra l’inizio dell’Ottocento e il 1930-40 e, successivamente, attorno agli anni ’70, grazie alle ricerche mineralogiche condotte dalla RIMIN (Ricerche Minerarie). Di seguito si riportano informazioni generali su aree che sono state oggetto di sfruttamento minerario, ma anche di zone con mineralizzazioni documentate (Tabella 5).

– Cosenza

Le aree interessate in passato da sfruttamento minerario sono: Mormanno (ossidi di manganese), Lungro (salgemma), Longobucco (galena), San Donato di Ninea (cinabro), Luzzi/Acri (mica, muscovite). Quelle con mineralizzazioni prive di interesse economico sono individuabili in diversi settori del territorio. Predominano i solfuri come pirite, calcopirite, arsenopirite, sfalerite e galena presenti in nuclei sparsi lungo la Catena Costiera e lungo i versanti della Sila. A questi, talvolta, si trovano associate le relative alterazioni (azzurrite, malachite, ecc.). Concentrazioni significative di minerali radioattivi sono state rinvenute in Sila (loc. La Fossata), in prossimità del Lago di Cecita; altri arricchimenti di minerali uraniferi sono segnalati nel comune di San Giovanni in Fiore.

– Catanzaro

Le aree interessate in passato da sfruttamento minerario sono: Gimigliano (pirite), Marcellinara (gesso), Catanzaro (barite), Olivadi (grafite). Anche qui è possibile individuare mineralizzazioni sparse a solfuri come lungo il Torrente Fiumarella dove, in associazione alla barite, si osserva pirite, calcopirite, galena, fluorite e diversi minerali di alterazione dei solfuri (azzurrite, malachite, anglesite, cerussite).

– Crotone

La Provincia di Crotone ha rivestito, a fasi alterne, fin dall’epoca romana e fino all’inizio degli anni ’70, particolare interesse per lo sfruttamento dei giacimenti di zolfo. Queste mineralizzazioni, tutte rinvenibili in rocce sedimentarie appartenenti alla Formazione Gessoso-solfifera di età miopliocenica, si osservano in un’ampia fascia di territorio posta a Nord di Crotone e tra Strongoli e il massiccio della Sila, ricomprendendo più comuni (Melissa, Pallagorio, S. Nicola dell’Alto, Zinga, Casabona, Belvedere di Spinello, Petilia Policastro, Cotronei, Caccuri, Cerenzia, Castelsilano e Verzino). Associati allo zolfo o, comunque, nell’ambito della medesima formazione, si osservano anche: calcite, gesso, celestina, quarzo, epsomite. Il salgemma è altresì abbondante nei pressi di Zinga e nel territorio comunale di Belvedere di Spinello.

Un’altra area del crotonese interessata da sfruttamento minerario ricade in prossimità del comune di Cerenzia e, in particolare lungo il corso del Fiume Lese e dei suoi affluenti, dove sono stati attivi piccoli sfruttamenti di fluorite, pirite, calcopirite e galena.

– Vibo Valentia

Quest’area non ha avuto sfruttamenti minerari significativi anche se si osservano alcune mineralizzazioni a grafite in prossimità di Nicastrello.

– Reggio Calabria

Le aree interessate da sfruttamento minerario in questa zona sono: Pazzano (pirite, ossidi di ferro), Bivongi (molibdenite), Agnana (lignite), Mammola (pirite). Le mineralizzazioni maggiormente significative, dal punto di vista economico, sono quelle di Pazzano e Bivongi. Le prime hanno avuto la maggiore fase produttiva in epoca borbonica fornendo il ferro per la costruzione degli armamenti dell’esercito; le seconde per la produzione di molibdeno sfruttato come indurente dell’acciaio.

Anche in questa provincia è possibile individuare mineralizzazioni sparse a solfuri come in un’ampia fascia di territorio, che da San Luca prosegue oltre il confine provinciale verso Catanzaro, dove si riscontrano arricchimenti di pirite, arsenopirite, galena, calcopirite, ematite. Significative sono anche le mineralizzazioni a calcopirite, e relativi prodotti di alterazione,

rinvenute nella parte alta della Fiumara di Valanidi, poco a Sud di Reggio Calabria; quelle a solfuri e/ossidi di ferro (pirite e magnetite) nel territorio comunale di Bagaladi e a magnetite e sfalerite nel territorio comunale di San Roberto d'Aspromonte. In aggiunta, in Loc. Montalto e Delianuova si riscontra la presenza di due specie mineralogiche radioattive, rispettivamente uraninite e torbernite.

Tabella 5. *Quadro riassuntivo delle mineralizzazioni in Calabria.*

Province interessate da sfruttamento minerario					
Cosenza	Mormanno ossidi manganese	Lungro: salgemma	Longobucco galena	San Donato di Ninea cinabro	Luzzi/Acri Mica, muscovite
Catanzaro	Gimigliano pirite	Marcellinara gesso	Catanzaro barite	Olivadi grafite	
Crotone ¹	Melissa, Pallagorio, S. Nicola dell'Alto, Zinga, Casabona, Belvedere di Spinello, Petilia Policastro, Cotronei, Caccuri, Cerenzia, Castelsilano, Verzino zolfo, calcite, gesso, celestina, quarzo, epsomite				
	Zinga, Belvedere di Spinello salgemma				
	Cerenzia fluorite, pirite, calcopirite e galena				
Vibo Valentia ¹	Nicastrello grafite				
Reggio Calabria	Pazzano pirite, ossidi di ferro	Bivongi molibdenite	Agnana lignite	Mammola pirite	
	San Luca¹ pirite, arsenopirite, galena, calcopirite, ematite				
	Loc. Montalto¹ uraninite				
	Delianuova¹ torbernite				
	Bagaladi¹ Pirite e Magnetite				
	San Roberto d'Aspromonte¹ magnetite e sfalerite				

4.3.3 Caratteristiche idrografiche e idrogeologiche

La geologia della Calabria è estremamente complessa e contribuisce non poco a conferire alla regione una rilevante variabilità paesaggistica e ambientale. Il sollevamento regionale recente, la tettonica attiva e i processi morfogenetici connessi, hanno dato origine a un fitto reticolo idrografico, con oltre 1.000 corsi d'acqua. A causa dell'orografia molto articolata, con una successione continua di rilievi caratterizzati da forti gap altimetrici rapidamente digradanti verso mare, i bacini imbriferi dei corsi d'acqua sono stretti e allungati verso mare. Questo tipo di bacino, detto "fiumara", copre circa il 32% del territorio regionale.

Le fiumare calabresi (circa 220) presentano bacini imbriferi di modesta superficie, con elevati gradienti nei tratti montani e breve tratto a debole pendenza nella piana costiera. Il regime idraulico è pulsante e intermittente, ed è caratterizzato da lunghi periodi di siccità interrotti da improvvise e impetuose piene che trasportano grandi quantitativi di materiale solido nel fondovalle. In pianura, le acque rese veloci dalle pendenze e cariche di detriti, colmano i letti di piena, frequentemente sovralluvionati e pensili, che si mostrano come pietraie biancheggianti, ghiaiose e ciottolose.

Nell'area sono presenti numerosi corsi d'acqua, tra cui i più lunghi sono il fiume Crati, il Neto, il Tacina, l'Amato e il Savuto, con una pendenza media longitudinale molto elevata. La superficie della maggior parte dei bacini imbriferi è di modesta estensione, ad eccezione del Crati (2.447,70 km²), Neto (1.073,29 km²), Mesima (815,26 km²), e Lao (595,93 km²). Si tratta quasi sempre di corsi d'acqua a carattere torrentizio, fatta eccezione per pochi che presentano un regime perenne, seppur con

¹ (solo presenza di mineralizzazioni senza sfruttamento)

forti variazioni stagionali. Solo alcuni dei principali corsi d'acqua, per la maggior parte provenienti dal massiccio silano, hanno un regime più costante.

La Calabria è sprovvista di laghi naturali, fatta eccezione per i piccoli laghi dei Due Uomini, posti alle falde del M. Caloria, sulla Catena Costiera, i piccoli laghi costieri di Gizzeria e per il Lago Costantino. Al contrario, è una delle regioni italiane più ricche di invasi artificiali con un'estensione complessiva pari a circa 25 km². Questi invasi, la cui funzione è prevalentemente quella di produzione di energia elettrica, sono ubicati per la maggior parte sull'altopiano della Sila dove il loro impianto è stato favorito dalla superficie dolcemente ondulata e profondamente incisa ai bordi da corsi d'acqua in erosione regressiva. Il più grande è il Lago Cecita (7,4 km²), posto nell'alto bacino del Fiume Mucone, affluente di destra del Crati. Presentano dimensioni notevoli anche i laghi di Ariamacina, Torre Garga, Arvo e Ampollino, tutti all'interno del bacino idrografico del Fiume Neto.

La complessità e l'intensità delle vicende tettoniche che hanno interessato il territorio regionale hanno avuto diversi effetti anche sulla circolazione delle acque sotterranee. L'intensa fratturazione ha permesso la rapida e profonda alterazione delle rocce affioranti, trasformando le rocce madri, cristalline o metamorfiche, poco o affatto permeabili, in rocce se non in terreni residuali dalle caratteristiche idrogeologiche tali da animare acquiferi superficiali. Tali acquiferi, numerosi, poco estesi e poco potenti, sono caratterizzati da una circolazione idrica sotterranea condizionata dalla morfologia superficiale che dà vita a migliaia di piccole sorgenti.

Da un punto di vista idrogeologico, schematicamente si possono distinguere, in ordine decrescente di permeabilità 9 complessi (calcari, dolomie, sabbie e conglomerati, alluvioni, graniti, scisti, evaporiti, arenarie e peliti), che definiscono tre tipologie di strutture idrogeologiche (Polemio *et al.*, 2013):

- La prima per importanza include gli acquiferi rocciosi permeabili per fratturazione e carsismo, come nel caso dell'acquifero calcareo-dolomitico del Pollino, a cui si devono le più importanti sorgenti regionali.
- La seconda include gli acquiferi permeabili per porosità delle pianure, soprattutto pianure costiere alluvionali, e secondariamente delle più ampie valli fluviali. Sono acquiferi costituiti dai livelli a prevalente frazione grossolana, dalla permeabilità da media a medio-alta e comunque estremamente variabile per le frequenti eteropie laterali. In genere si presentano frazionati in più acquiferi sovrapposti, a diverso grado di interconnessione. Sono alimentati dalla ricarica propriamente detta (infiltrazione di acque meteoriche) in modo modesto, dalle perdite dal reticolo idrografico, dal ruscellamento non incanalato proveniente dalle pendici che le delimitano e dalle perdite sotterranee provenienti dai massicci montuosi, oltre agli eccessi irrigui e ad altri tributi di origine antropica (Polemio & Luise, 2007). Costituiscono la più importante riserva idrica calabrese, sia per entità delle risorse sia per la posizione delle stesse, di fatto coincidenti con le principali aree di sviluppo socio-economico regionale. Sotto la porzione superficiale, in cui la circolazione idrica sotterranea avviene in condizioni freatiche, questi acquiferi sono confinati se non artesiani. Questa tipologia di acquifero non dà vita in genere a sorgenti subaeree ed è sfruttato mediante un sempre crescente numero di pozzi.
- La terza si deve alla fratturazione e alterazione delle rocce cristalline e metamorfiche. Trattasi di numerosi acquiferi, in genere secondari perché poco potenti, poco estesi e caratterizzati da permeabilità relativa da media a bassa, quindi al più di rilievo ai fini di talune utilizzazioni locali. Sono caratterizzati da una circolazione idrica sotterranea freatica la cui superficie piezometrica assume andamenti che sembrano assecondare la morfologia superficiale e che si raccorda a migliaia di sorgenti, in genere con portate molto piccole, < 1 L sec⁻¹ (Apollaro *et al.*, 2006; Apollaro *et al.*, 2009a; Apollaro *et al.*, 2009b). Nel complesso è stato stimato che l'efflusso sorgivo medio annuo sia pari a 340.000.000 m³ (Regione Calabria, 2009).

4.3.4 Morfologia e dinamica costiera

La Calabria è una regione geologicamente giovane, con un'attività neo-tettonica importante, con velocità di sollevamento che raggiungono anche valori di 0,8-0,9 mm/anno. Dal punto di vista morfologico, il territorio ha un'estensione areale di circa 15.000 km² con una netta prevalenza di morfologie collinari (49,2%) e montane (41,8%) rispetto a quelle pianeggianti (solo il 9%); inoltre, presenta uno sviluppo costiero di circa 740 km e una fisiografia del litorale variabile, con le spiagge (615 km circa) che prevalgono sulla costa alta (125 km circa).

L'ambiente costiero è un sistema altamente dinamico dove i fenomeni di erosione, e quindi di arretramento e/o avanzamento della linea di costa, sono controllati da numerosi fattori meteo-climatici, geomorfologici, biologici e antropici. In Calabria, in particolare, le dinamiche costiere sono state favorevoli nel lungo termine, all'incirca fino alla metà del XX secolo, alla fase di deposito e accrescimento della costa emersa. Negli ultimi decenni, invece, gran parte dei litorali ha subito preoccupanti fenomeni di arretramento della linea di riva a causa delle pressioni antropiche e degli impatti dovuti all'erosione, al trasporto e al deposito dei sedimenti cui si associano significativi sollevamenti e/o abbassamenti dei singoli tratti costieri. Tali fenomeni tettonici, sebbene favoriscano la produzione di detriti che potrebbero costituire ampie pianure, non sono sufficienti a compensare gli effetti dell'erosione marina anche a causa dell'elevata pendenza delle aste terminali dei corsi d'acqua che depositano il loro carico solido sui fondali. Ciò determina la mancanza di una piattaforma continentale stabile; pertanto, in alcuni tratti di costa, il raggiungimento dell'equilibrio risulta problematico essendo i materiali, prodotti dall'erosione o trasportati dai torrenti, soggetti a trasporto e non a deposito.

Un ulteriore agente modificatore della morfologia costiera è rappresentato dal clima e dalle sue variazioni. Questo, infatti, è caratterizzato nell'area da valori alti delle precipitazioni annuali che localmente superano i 2.000 mm e la cui distribuzione è controllata dall'assetto orografico del territorio. È caratterizzato da forti contrasti stagionali e dalla notevole incidenza di eventi meteorici estremi, al punto da dover derivare un modello specifico per la previsione della ricorrenza degli eventi maggiori (Versace *et al.*, 1989). Tali caratteristiche sono più accentuate lungo la maggior parte del versante ionico della regione essendo per prima esposto alle perturbazioni frontali provenienti da S o SO, molto calde e ricche d'acqua. Ciò si traduce in una maggiore frequenza e più intensa attività di fenomeni franosi ed erosivi, favoriti dalla presenza di formazioni geologiche poco resistenti (argille varicolori, flysch, depositi messiniani), che hanno subito elevate deformazioni e conferiscono alle litologie affioranti una maggiore propensione al dissesto.

La diffusa presenza di fenomeni erosivi, produce un notevole apporto detritico che i corsi d'acqua trasportano solo durante i poco frequenti eventi di piena. Tale situazione ha dato origine alle caratteristiche fiumare (Sorriso-Valvo, 2004; Sorriso-Valvo & Terranova, 2006; Iovine *et al.*, 2006) che sorgono negli ambiti montani (Sila, Serre e Aspromonte), attraversano con letti ampi e acclivi le fasce pedemontane, e si espandono in ampie conoidi alluvionali quali pianure costiere, sfociando in delta poco pronunciati. Fanno eccezione i fiumi Trionto, Nicà e Neto, che formano ampi delta bialari. Le conoidi, presenti in numero relativamente alto nella regione, sono in prevalenza di tipo alluvionale sulla costa ionica, nella quale è attiva una subsidenza che vanifica in parte gli effetti della progradazione ciclica causata dagli eventi di piena, e nelle valli dei Fiumi Crati e Mesima; sulla costa tirrenica e nelle valli dei fiumi minori, prevalgono invece accumuli costruiti in prevalenza da fenomeni di movimento in massa (colate detritiche) e flussi iper-concentrati.

Sul versante tirrenico sono ubicate le grandi spiagge sabbiose della Piana di Gioia Tauro, di S. Eufemia e di Scalea che trovano sviluppo in corrispondenza della parte terminale rispettivamente dei fiumi Mesima, Petrace, Amato e Lao, mentre lungo il litorale ionico le spiagge con ciottoli sono presenti in prevalenza lungo la porzione che si affaccia sul golfo di Taranto. I litorali con costa alta sono per lo più concentrati lungo il versante tirrenico (Promontorio di Capo Vaticano e nel tratto tra Palmi e Scilla), e sul versante ionico, nel tratto compreso tra il Santuario Hera Lacinia e Le Castella a Sud di Crotone, e nei pressi di Staletti.

La costa calabrese risulta suddivisa in unità costiere di base, individuate sulla base di criteri come l'omogeneità di esposizione della costa e della morfologia costiera (costa alta o bassa), la presenza di elementi morfologici caratteristici (punte, capi, foci di fiumi), di strutture influenti sulla dinamica litoranea (porti, opere di difesa) e infine, sulla lunghezza media del tratto costiero di ~10 km (Regione Calabria, 2003). I tratti costieri così definiti sono 74 e coprono l'intero litorale regionale, numerati in senso orario a partire dall'alto Ionio (Foce del Sinni) fino al Golfo di Policastro (Castrocucco) evidenziando come, oltre il 50% del territorio litoraneo, presenti situazioni di criticità dal punto di vista dell'erosione e/o della vulnerabilità di abitazioni e infrastrutture.

Analizzando nello specifico i tratti di costa della Regione, si osservano notevoli variazioni nell'assetto geomorfologico dei litorali. Il fenomeno dell'erosione costiera (Figura 12) risulta particolarmente esteso sul litorale tirrenico cosentino; infatti, negli ultimi 50 anni, in 15 Comuni costieri della costa tirrenica su 21, è stato registrato un arretramento più o meno importante della linea di riva. In pratica, dal promontorio di Cirella (comune di Diamante) fino ad Amantea, tranne qualche tratto di lunghezza

limitata, la spiaggia emersa è stata in continuo arretramento; questo ha reso necessaria la realizzazione di opere di difesa prevalentemente a carattere puntuale (scogliere emerse).

Studi specifici, effettuati sul litorale tirrenico, tra il comune di Cetraro (CS) e quello di Intavolata (CS), hanno evidenziato una costa caratterizzata da lunghi tratti rettilinei e pianeggianti, intervallati da accentuati promontori pre-quadernari che trattengono nel tempo i sedimenti trasportati dalle correnti dominanti provenienti da Nord e dirette verso Sud; sono, inoltre, presenti falesie, soprattutto nel tratto settentrionale, e coste basse nella parte meridionale (Oppido & Ortolani, 2010).

Sul litorale ionico, l'unica pianura costiera con estensione significativa (diverse centinaia di km²) è quella del fiume Crati, caratterizzata da un ordinamento a terrazzi e da un'ampia valle che si fonde con le pianure terminali delle fiumare che provengono dal Pollino (Raganello) e dell'alto Ionio (Satanasso). Verso Sud, la pianura costiera si riduce proseguendo fino a Cirò Marina ed è assente nella prosecuzione della spiaggia tra Crotona e Le Castella, ad eccezione del tratto in prossimità di Capo Piccolo dove forma un ampio sistema di terrazzi delimitati da falesie alte oltre i 10 m, formate da terreni argillo-marnosi e sabbiosi, che circondano il promontorio di Capo Colonna (Capo Rizzuto). Sul versante ionico sono presenti, inoltre, sottili cordoni dunari attuali.

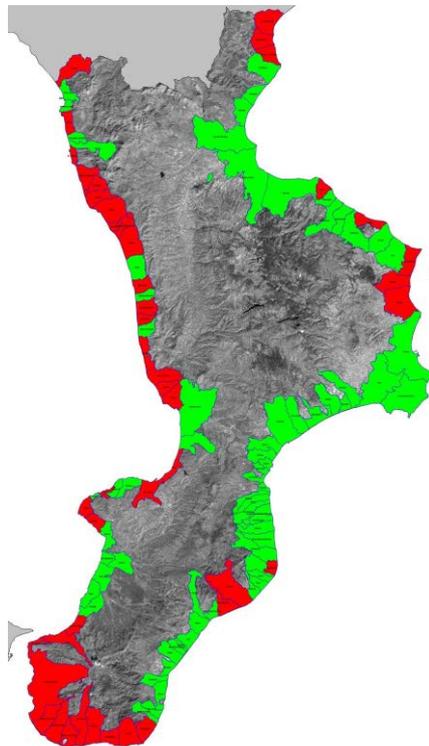


Figura 12. Carte di Sintesi del Rischio di Erosione Costiera scala 1:250.000. In rosso i Comuni maggiormente interessati (Autorità di bacino della Regione Calabria, 2016).

La pendenza del fondale marino dalla battigia fino all'isobata dei 5 m è generalmente più bassa sul lato di levante rispetto a quello di ponente dove si raggiungono valori massimi superiori al 15% in corrispondenza di Amantea. Nei pressi delle coste basse si hanno barre e/o cordoni sottomarini sia singoli che in serie e barre di foce fluviale, presenti a fronte delle foci dei fiumi Crati, Nica e di alcuni torrenti sfocianti nello stretto di Messina.

L'apporto solido di materiale è prevalentemente grossolano sul lato occidentale della Regione, mentre può essere considerato prevalentemente fine su quello orientale soprattutto nel tratto Nord Est.

4.3.5 Caratteristiche tessiturali e mineralogiche dei sedimenti marini

Il litorale della Regione Calabria si sviluppa per circa 712 km tra il Tirreno e lo Ionio. La pendenza del fondale marino dalla battigia fino all'isobata dei 5 m è generalmente più bassa sul lato di levante rispetto a quello di ponente dove si raggiungono valori massimi superiori al 15% in corrispondenza di Amantea. Il trasporto solido netto lungo riva è diretto verso Nord lungo il lato di levante ad eccezione di un tratto fra Capo Trionto e Punta Alice dove è invertito. Sul lato di ponente è diretto invece verso Sud. L'apporto solido di materiale è prevalentemente grossolano sul lato occidentale della Regione,

mentre può essere considerato prevalentemente fine su quello orientale, soprattutto nel tratto nord-orientale (Ferretti *et al.*, 2003).

Nel settore ionico si rinvencono in genere ghiaie e sabbie grossolane fino alla batimetrica di 2m, sabbie medie tra 2 e 4 m e infine sabbie fini a profondità maggiori. Nel versante tirrenico, lungo il litorale prospiciente la piana di Gioia Tauro, sono presenti sabbie e ghiaie fino a profondità variabili da 5 a 8m, quindi sabbie medio-grossolane fino alla batimetrica dei 30m. Sabbie e ghiaie caratterizzano anche i tratti costieri più a Nord, dominati dal sistema montuoso della Catena Costiera Calabria, con una generale riduzione della granulometria con la profondità.

Da un punto di vista compositivo (Ibbeken & Schleyer, 1991; Critelli & Le Pera, 2002; Le Pera *et al.*, 2001) i sedimenti del settore ionico sono principalmente quarzoso-carbonatici o quarzoso-feldspatici, con prevalente alimentazione da litotipi metamorfici e granitoidi (quarzo, k-feldspato, plagioclasio, biotite, muscovite, orneblenda, pirosseno, clorite). *Placers* a minerali pesanti si rinvencono tra Soverato e Squillace (magnetite, ilmenite e granato) e nel golfo di Taranto, a ridosso delle foci del Sinni e del Crati (pirosseni, granati, epidoti, magnetite, monazite).

Lungo il margine tirrenico sono state riconosciute tre distinte province petrografiche (Le Pera & Critelli, 1997). Procedendo da N verso S si individua una provincia a prevalente carattere carbonatico (con subordinati quarzo e feldspati), quindi una quarzifica-metamorfica (scisti e filladi) e ofiolitica, infine nel golfo di Sant'Eufemia una provincia quarzoso-feldspatica, caratterizzata da apporti di natura metamorfica (gneiss, scisti e filladi). Nel settore meridionale di tale golfo sono presenti *placers* a minerali pesanti, con associazione di magnetite, ilmenite, granati, sillimanite, rutilo, epidoto, zirconio e monazite.

Nell'area dello stretto di Messina i sedimenti del litorale reggino mostrano una prevalente composizione quarzoso-feldspatica, con granuli di natura metamorfica (gneiss, filladi, scisti) e subordinatamente plutonica (graniti, dioriti); comuni le lamelle di biotite, muscovite e clorite, mentre sporadici risultano i carbonati e i frammenti ofiolitici.

4.3.6 Pressioni antropiche

Tra le principali pressioni che insistono sull'ambiente marino e sulla fascia costiera calabrese ci sono senza dubbio le numerose aree portuali presenti lungo i 740 km di costa, di dimensioni e funzioni diverse: Gioia Tauro, il più importante HUB di traffico container nel bacino del Mediterraneo; Villa San Giovanni, principale nodo di collegamento tra il continente e la Sicilia; Crotona, Corigliano, Vibo Valentia e Reggio Calabria.

Caratterizzazioni ambientali eseguite sui fondali del porto di Crotona hanno evidenziato concentrazioni significative di metalli ed elementi in tracce (As, Cd, Hg, Pb e Zn), riconducibili alla presenza dell'area industriale inclusa nel SIN Crotona-Cassano-Cerchiara, definito con D.M. 468/01 e comprendente 1.452 ha di area marina, inclusa l'area portuale (Tabella 6). I tratti prospicienti il porto e l'area del Consorzio di Sviluppo Industriale sono permanentemente interdetti alla balneazione per motivi cautelari a causa delle forti pressioni ambientali cui sono stati esposti.

Tabella 6. Aree industriali del crotonese.

Settore	Aziende titolari	Principali criticità
Chimico	Ex Agricoltura (Syndial)	Materie prime: ammoniaca, fosforite, cloruro di potassio, calcare, pirite e additivi. Acque di falda e suoli contaminati.
Chimico	Fosfotec srl	Materie prime: fosforite e quarzite, fosforo e acido fosforico, sono state utilizzate fosforiti con concentrazioni di radioisotopi naturali variabili da partita a partita. Acque di falda e suoli contaminati.
Metallurgico	Ex Pertusola (Syndial)	Primo impianto in Italia della metallurgia dello zinco. Acque di falda e suoli contaminati.
Industriale	Privati	Contaminazione da metalli pesanti: zinco, cadmio, piombo, rame, arsenico, dovuti principalmente all'attività svolta nello stabilimento ex Pertusola Sud (ora Syndial).

La caratterizzazione dell'area costiera di fronte Pertusola, dove è stato attivo per più di sessanta anni un impianto metallurgico, ha evidenziato una situazione di contaminazione diffusa, principalmente nei livelli superficiali (fino a 50 cm di profondità) del settore meridionale dell'area indagata, in prossimità della linea di costa, imputabile principalmente a Zn, Cd, Cu e Pb, e in secondo luogo a Hg, As e DDT.

L'evoluzione morfologica delle spiagge ha avuto in più occasioni e in molte località gravi conseguenze, determinando perdita di arenili, danni a strutture portuali e interrimenti degli approdi, danneggiamenti di opere di difesa e del lungomare di diversi centri abitati.

La presenza di piattaforme metanifere a largo della costa crotonese costituisce un ulteriore impatto per l'ambiente marino, così come la forte pressione delle attività di pesca che hanno inciso e incidono tuttora negativamente sulla fauna ittica.

4.4 Adriatico meridionale e Mar Ionio

A cura di Luisa Bergamin, Giancarlo Pierfranceschi, Elena Romano, Francesco Venti

4.4.1 Inquadramento geo-litologico e tettonico

Il settore meridionale della costa adriatica è costituito prevalentemente dal substrato carbonatico pugliese. Per il suo assetto morfo-strutturale, può essere suddiviso in 3 settori, allungati in senso appenninico (NW-SE), ciascuno appartenente a una ben precisa unità stratigrafico-morfologico-strutturale. Procedendo dalla linea di costa verso l'interno, si riconoscono geologicamente tre diversi settori: avampaese, avanfossa e catena (Figura 13).

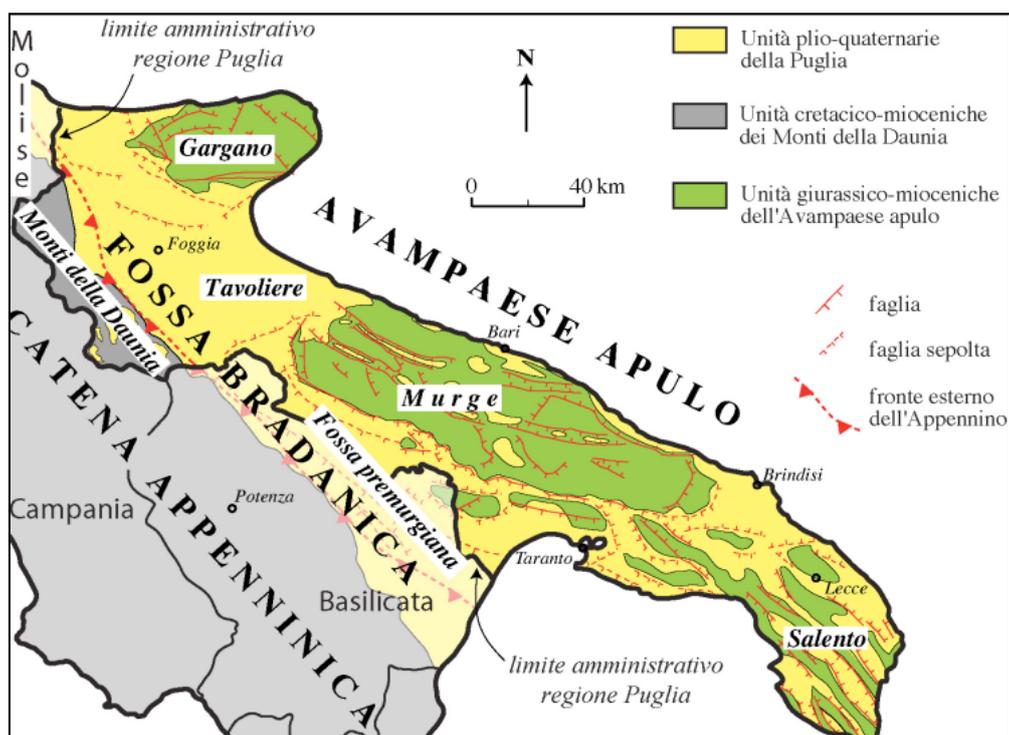


Figura 13. Carta geologica schematica (Pieri et al., 1997 modificata in Tropeano et al., 2009).

L'unità carbonatica apulo-garganica mesozoica, affiorante in corrispondenza dei rilievi del Gargano, delle Murge e del Salento, costituisce il settore di avampaese mentre il settore di avanfossa ospita il Tavoliere delle Puglie e la Fossa Bradanica, che fa anche parte dell'avanfossa Sud appenninica che si estende dal Golfo di Taranto al litorale di Termoli. Questo settore è costituito da una vasta depressione interposta tra la dorsale appenninica e i rilievi dell'avampaese, dove affiorano rocce clastiche plio-pleistoceniche senza soluzione di continuità e di potenza apprezzabile. I rilievi dell'Appennino Dauno rappresentano infine il settore di catena. Si tratta di una stretta fascia che si sviluppa in senso appenninico nell'estrema parte nord-occidentale della Puglia, in cui affiorano essenzialmente formazioni cenozoiche terrigene *flyschoidi*, ricoperte limitatamente da depositi clastici plio-pleistocenici. Essi rappresentano un tratto dell'area orientale della catena sud-appenninica, corrugata e traslata verso NE.

La storia geologica e l'evoluzione tettonica e paleogeografica hanno diversificato quest'area in varie unità con caratteri geologici, morfologico-strutturali, idrografici e idrogeologici alquanto differenti fra loro, e così suddivise:

- Gargano: formato prevalentemente da un basamento calcareo-dolomitico di età essenzialmente giurassico-cretacea e da una copertura di sedimenti terziari e quaternari in facies detritico-organogena;
- Monti della Daunia: caratterizzati da una zona più orientale con successione di sedimenti marini di età plio-pleistocenica, e una occidentale costituita da sedimenti *flyschoidi* che hanno subito una tettonica traslativa;
- Tavoliere: è la naturale continuazione della Fossa Bradanica che si congiunge con la Fossa padano-appenninica in corrispondenza del fiume Fortore;

-
- Murge: formate da rocce carbonatiche interessate dalla medesima evoluzione tettonico-sedimentaria;
 - Conca di Taranto: caratterizzata da una monotona successione calcarea mesozoica che si estende verso Ovest, oltre le Murge e Taranto, a formare il substrato della fossa pliocenica della valle del Bradano.
 - Salento: caratterizzato da una forma allungata in direzione appenninica e costituito da una successione carbonatica del Cretaceo e, subordinatamente, da sedimenti eocenico-oligocenici sui quali si adagiano lembi, più o meno isolati, di formazioni calcareo-arenacee e argillo-sabbiose del Neogene e del Pleistocene (Regione Puglia, 2002).

4.4.2 Mineralizzazioni

I terreni affioranti nella regione sono costituiti per quasi l'80% da rocce calcaree e dolomitiche, prive di mineralizzazioni particolari. Eventuali anomalie geochimiche non possono dunque essere ricollegate, nei sedimenti, ad apporti di tipo naturale, tranne limitati casi alla foce dell'Ofanto, dove la composizione dei sedimenti risente del disfacimento delle litologie vulcaniche del monte Vulture.

4.4.3 Caratteristiche idrografiche e idrogeologiche

L'area in esame risulta estremamente povera di risorse idriche superficiali, ma al contempo dotata di risorse idriche sotterranee considerevoli. In corrispondenza degli affioramenti calcarei, infatti, l'idrografia superficiale è assente o discontinua. I corsi d'acqua di un certo rilievo hanno origine prevalentemente nella zona nord-occidentale della Puglia, ai confini con il Molise e la Campania, laddove l'orografia risulta più accentuata (sub-Appennino Dauno) e si sviluppano prevalentemente nel Tavoliere, sfociando poi nel mare Adriatico.

Il fiume più importante è l'Ofanto che nasce dalle pendici del Vulture e, attraverso un percorso meandriforme, sfocia in Adriatico. Altri corsi d'acqua di rilievo sono: Candelaro, Salsola, Cervaro, Carapelle, Celone, Fortore nel settore settentrionale; il Lato e il Galeso nel tarantino, il Canale Reale presso Brindisi e il canale Asso nel Salento, con portate medie esigue e un regime fortemente irregolare e torrentizio, caratterizzato da magre estive e piene in autunno e inverno.

I calcari cretacei della piattaforma Apula rappresentano un unico corpo che si estende dal Gargano al Salento. L'intensa attività tettonica cui è stata sottoposta ha determinato un grado di fessurazione e conseguente carsismo, con la formazione di un acquifero di notevole capacità ed estensione, sostenuto alla base dalle acque marine (Autorità di Bacino della Puglia, 2004).

In particolare, il Tavoliere è caratterizzato da una struttura calcarea e calcareo-dolomitica dislocata da faglie che producono una morfologia a *horst* e *graben*. I sedimenti plio-pleistocenici dei bacini di riempimento (ciclo Bradanico) sono costituiti essenzialmente da argille, con intercalazioni di sottile lenti di sabbia e sabbia limosa, passanti a sabbia, ghiaia sabbiosa e ghiaia nella parte superiore della sequenza. La sequenza regressiva è, invece, ricoperta da depositi quaternari corrispondenti a diversi cicli sedimentari marini e fasi alluvionali continentali (Caldara & Pennetta, 1993). Un tale assetto geologico favorisce una circolazione delle acque sotterranee a diversi livelli. Acquiferi si rinvengono nei depositi alluvionali e marini quaternari, con spessori che aumentano in direzione della costa, nelle sottili lenti di sabbia intercalati con le argille e nei carbonati (Figura 14; Masciale *et al.*, 2011).

I vari livelli acquiferi sono collegati idraulicamente e formano un ampio sistema di acque sotterranee. In generale, gli strati più permeabili si trovano nella parte più elevata della pianura vicino all'Appennino (zone di ricarica), dove le acque sotterranee scorrono in condizioni freatiche. La conduttività idraulica tende a diminuire nella parte inferiore della piana, dove l'acquifero, seppure localmente, si trova in condizioni di confinamento (Cotecchia, 1956).

Anche il Salento, che rappresenta la parte meridionale della piattaforma carbonatica pugliese, è caratterizzato da una struttura a *horst* e *graben*. Le zone rialzate sono formate da rocce del Cretaceo, mentre le depressioni strutturali sono in parte occupate da depositi del Pliocene e Pleistocene. A causa della prevalenza di rocce carbonatiche, il paesaggio è caratterizzato principalmente da forme carsiche ed è quasi privo di corsi d'acqua superficiali.

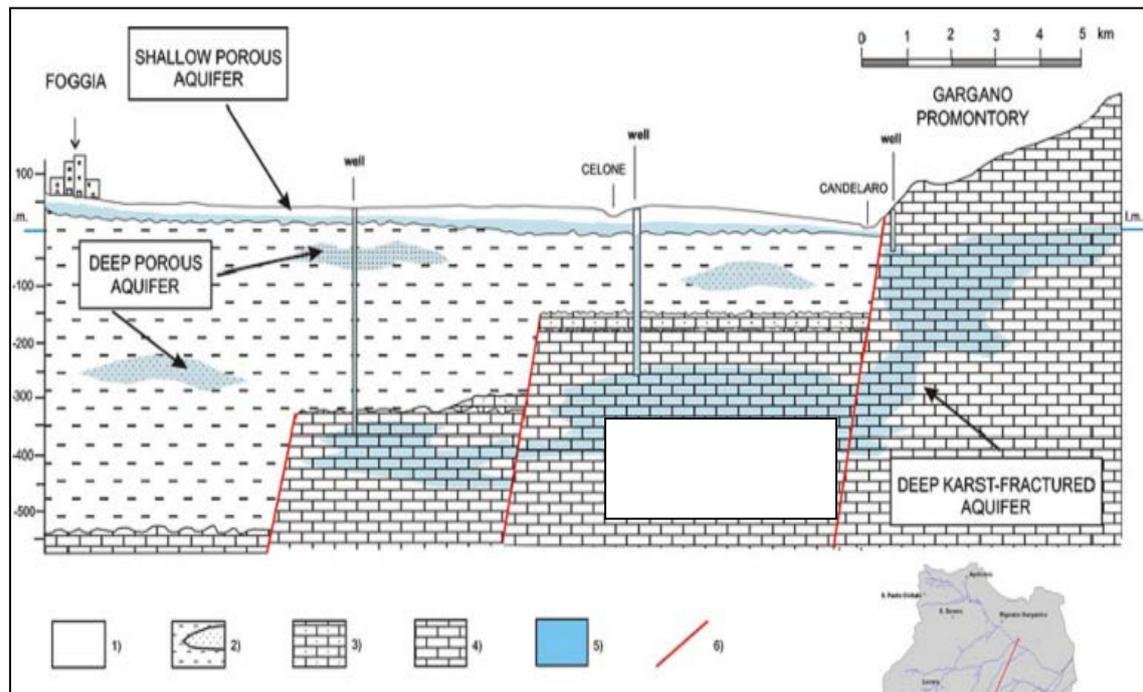


Figura 14. Tavoliere delle Puglie, sezione idrogeologica (Masciale *et al.*, 2011). Legenda: 1) depositi di piana alluvionale; 2) argille grigio-azzurre intercalate con lenti sabbiose; 3) depositi calcarenitici; 4) calcari; 5) acqua di falda; 6) faglia.

L'area, per contro, dispone di importanti riserve idriche sotterranee, contenute in un acquifero carbonatico profondo, costituito da depositi di età cretacea diffusamente carsificati, alimentato da acquiferi superficiali formati da depositi plio-quadernari. L'acquifero di base è soggetto a processi di salsificazione per effetto del miscelamento delle acque di falda con acque di intrusione marina (Figura 15; Delle Rose, 2007).

Nel complesso gli acquiferi profondi e superficiali costituiscono l'Unità Idrogeologica del Salento, separata da quella delle Murge da un limite convenzionalmente tracciato nel modello di gestione delle risorse idriche sotterranee elaborato dalla Regione.

L'assetto idrogeologico dei depositi del Pliocene-Pleistocene è controllata dalle loro caratteristiche litostratigrafiche. Le sabbie argillose e le marne della formazione dei Trubi (base della serie pliocenica del Salento) e i livelli marnosi dei sedimenti misti carbonatico-silicoclastici (Pleistocene medio-inferiore) costituiscono le principali barriere di permeabilità. La zona di ricarica dei principali acquiferi superficiali è rappresentata dai depositi pliocenici, mentre falde acquifere minori si trovano nei depositi del Pleistocene che sovrastano sedimenti marini del Mio-Pliocene o depositi di argilla (limiti impermeabili). Essi possono anche rifornire la falda acquifera carbonatica profonda attraverso faglie che dislocano la struttura (Tadolini *et al.*, 1985; Bruno & Tadolini, 1989). Il flusso delle acque sotterranee è diretto principalmente verso le zone costiere (Calò *et al.*, 1990).

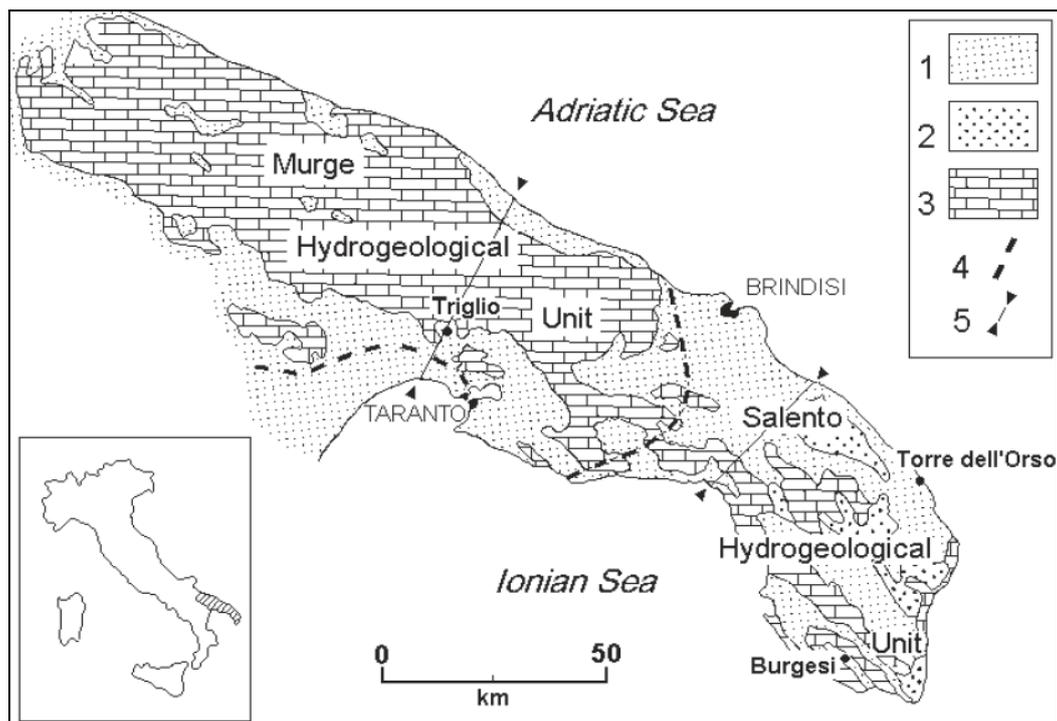


Figura 15. Assetto geologico della Puglia centro meridionale e principali unità idrogeologiche (Delle Rose, 2007). *Legenda:* 1) unità carbonatiche, marnose e argillose del Pliocene e del Pleistocene; 2) unità prevalentemente carbonatiche dell'Oligocene e del Miocene; 3) calcari e calcari dolomitici del Cretaceo e dell'Eocene; 4) limite delle unità idrogeologiche del modello di gestione della Regione Puglia; 5) limiti bacini idrogeologici.

4.4.4 Morfologia e dinamica costiera

Le coste pugliesi si sviluppano per circa 985 km e risultano caratterizzate per il 29% da spiagge sabbiose, per il 31% da coste rocciose digradanti (piane e convesse), per il 22% da alte falesie e per il 9% da tratti antropizzati (Autorità di Bacino della Puglia, 2004).

Le coste a falesia caratterizzano i tratti costieri modellati su rocce facilmente erodibili. Falesie in rapido arretramento sono modellate in calcari fratturati nel tratto costiero tra Barletta e Bisceglie, mentre quelle intagliate su calcareniti caratterizzano parecchi tratti tra Bisceglie e Monopoli, dove rappresentano l'evoluzione erosiva di coste rocciose digradanti. Ancora più a Sud si riconoscono le falesie intagliate nelle calcareniti pleistoceniche del litorale a Nord di Brindisi e nel settore compreso tra Roca e Otranto. Il paesaggio costiero risulta molto articolato per la presenza di strette insenature, grotte marine, archi costieri e faraglioni. Falesie intagliate su sabbie argillose sono riconoscibili vicino Taranto (Fiore *et al.*, 2010).

Le coste rocciose digradanti piane sono le più diffuse con morfotipi costituiti generalmente da piattaforme poco rilevate e debolmente inclinate verso mare, intagliate in calcareniti plio-pleistoceniche o su calcari mesozoici, che digradano verso mare senza sensibili variazioni altimetriche. Quelle digradanti convesse sono, invece, diffuse principalmente lungo il litorale tra Otranto e Leuca e caratterizzate da un ripido versante che si estende da circa 120 m di quota fino a 50 m al di sotto del livello del mare. Recenti studi considerano questo ripido versante una forma relitta di età pre-quadernaria, corrispondente grossomodo al margine della Piattaforma Apula che si venne ad individuare nel Cretaceo superiore, in cui la successiva stabilità tettonica ha permesso lo sviluppo di numerose grotte costiere (Fiore *et al.*, 2010).

Le piane costiere si estendono fra il Promontorio del Gargano e il Fiume Saccione, e a ovest di Taranto sino alla foce del fiume Bradano. La prima è formata dall'accumulo dei sedimenti recapitati in mare dai fiumi del versante orientale dell'Appennino; la seconda è invece rappresentata dalla grande piana costiera che si chiude ad arco alle pendici degli Appennini, ormai in Calabria, oltre Nova Siri.

Spiagge molto estese caratterizzano l'area della foce del Fortore, il litorale tra Manfredonia e Barletta e quello dell'area di Metaponto. Nella prima, il Fiume Fortore in passato alimentava un delta cuspidato e le barriere costiere adiacenti, responsabili della formazione in tempi storici dei laghi di Lesina e Varano. Negli ultimi decenni, queste spiagge hanno subito un arretramento di diversi metri e

sono state sostituite da piccole falesie intagliate nei depositi dunari e retrodunari. Le spiagge presenti tra Manfredonia e Barletta costituiscono una unità fisiografica estesa circa 60 km che riceve gli apporti sedimentari del fiume Ofanto e di altri corsi d'acqua minori. Queste spiagge provengono in molti casi dalla frammentazione di più estese unità fisiografiche a causa dell'intensa erosione costiera che in diversi punti del litorale ha messo in evidenza piccoli promontori rocciosi (Figura 16). Le spiagge poste nei dintorni di Metaponto appartengono a una ampia unità fisiografica, allungata per 90 km lungo il Golfo di Taranto, che riceve i sedimenti trasportati dai fiumi Bradano, Basento, Sinni e Agri. Attualmente le spiagge si presentano poco ampie e bordate da verso l'interno da piccole falesie intagliate nelle dune o nei depositi di retroduna (Fiore *et al.*, 2010).

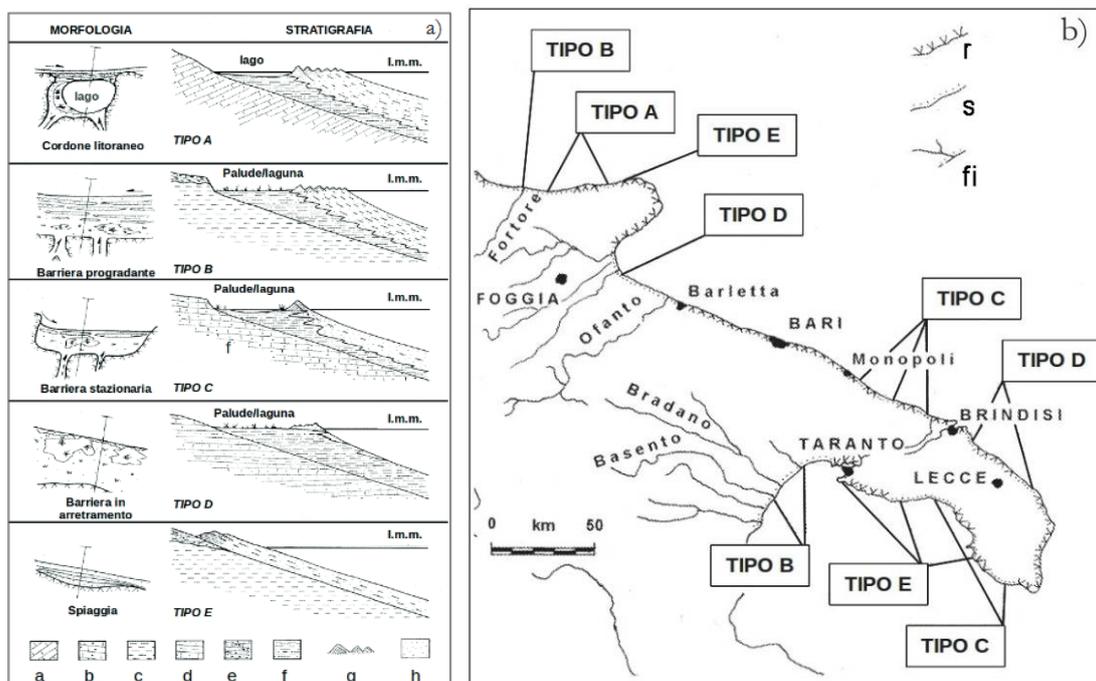


Figura 16. Tipi di costa sedimentaria presenti lungo la costa pugliese (Mastronuzzi & Sansò, 2013). *Legenda 9a:* a) calcari; b) calcareniti; c) argille; d) sabbie in alternanza con argille e arenarie; e) depositi di spiaggia sollevati; f) depositi retrodunari; g) cordone dunare medio-olocenico; h) cordone dunare di età greco-romana; i) sedimenti di spiaggia. *Legenda 9b:* r) coste rocciose; s) spiagge; f) corsi d'acqua principali.

La deriva dei sedimenti lungo la costa adriatica ha direzione prevalente NW-SE; fa eccezione il tratto tra Margherita di Savoia e Barletta, caratterizzato da una deriva inversa (SE-NW) evidenziata dalla distribuzione dei minerali pesanti provenienti dal Monte Vulture ed immessi in mare dal fiume Ofanto. Nel lato ionico, a Sud di Taranto, i venti dominanti provengono dalle stesse direzioni; l'orientamento della costa e l'interazione con i fondali determinano, lungo l'arco settentrionale del Golfo di Taranto, un moto ondoso e una deriva dei sedimenti da SW a NE (Donnalioia *et al.*, 2003).

4.4.5 Caratteristiche tessiturali e mineralogiche dei sedimenti marini

La piattaforma continentale mostra una ampiezza molto variabile, da 18 km in prossimità di Otranto fino a 60 km, in corrispondenza del Golfo di Manfredonia; al contrario, sul lato ionico questa risulta generalmente molto stretta con un'ampiezza massima di circa 5 km davanti alla foce del fiume Bradano. Esclusivamente in corrispondenza del tratto compreso tra Porto Cesareo e Santa Maria di Leuca aumenta notevolmente sino a raggiungere i 20 km di estensione. Il ciglio della piattaforma, interessato da numerose testate di *canyons* sottomarini, si individua a circa 100-110 m di profondità lungo il lato ionico e a 160-220 m su quello adriatico (Fiore *et al.*, 2010).

I fondali marini sono caratterizzati, nel settore più costiero da sedimenti sabbiosi che, a maggiori profondità, diventano pelitici. Per quanto riguarda la composizione mineralogica dei sedimenti, questa è caratterizzata, sul lato adriatico, dalla presenza di minerali pesanti provenienti dal Monte Vulture, un vulcano pleistocenico drenato dal Fiume Ofanto (Figura 17), e lungo il lato ionico, in particolare a Sud di Taranto, da materiale bioclastico, con locali arricchimenti in minerali pesanti dovuti agli apporti ofiolitiferi del bacino del Sinni e vulcanici del Bradano (Fiore *et al.*, 2010).



Figura 17. I sedimenti di spiaggia emersa presenti lungo la costa della Puglia meridionale sono caratterizzati dalla presenza di minerali vulcanici provenienti dal Monte Vulture (Mastronuzzi & Sansò, 2013).

4.4.6 Pressioni antropiche

La costa pugliese è caratterizzata dalla presenza di importanti attività industriali e portuali (Bari, Brindisi, Manfredonia, Taranto, di cui gli ultimi tre individuati come Siti di Interesse nazionale) che hanno determinato un impatto sull'ambiente circostante, e sull'area marino-costiera antistante, con un apporto di numerosi contaminanti organici e inorganici.

Le caratterizzazioni ambientali dei SIN hanno permesso di definire il tipo e grado di contaminazione di ciascun sito, in particolare, nell'area di Brindisi registrano sono state determinate concentrazioni significative di metalli e elementi in tracce (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni e Pb), principalmente legati alle attività del petrolchimico, mentre a Manfredonia, le matrici ambientali hanno risentito della contaminazione da metalli (As, Pb, Zn) e composti organici (benzene, toluene, xilene, IPA) dovuti alla presenza del polo chimico; a Taranto, le attività siderurgiche, petrolifere e cementiere hanno prodotto una diffusa contaminazione di metalli (As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) e composti organici (IPA e PCB) nei suoli, acque sotterranee e sedimenti marini (ICRAM, 2003, 2005b; Bertolotto *et al.*, 2006).

4.5 Adriatico centro settentrionale

A cura di Antonella Ausili, Luisa Bergamin, Giovanni Desiderio, Giancarlo Pierfranceschi, Elena Romano, Francesco Venti

4.5.1 Inquadramento geo-litologico e tettonico

Il settore adriatico centro settentrionale comprende la catena appenninica centro-settentrionale e la pianura Padana emiliano romagnola.

La storia evolutiva della pianura Padana emiliano-romagnola è strettamente correlata con le dinamiche che hanno interessato il settore esterno degli Appennini settentrionali. I sedimenti quaternari ricoprono infatti il vero fronte della catena sovrascorso circa all'altezza del Po. La gran parte dei sedimenti che affiorano sono recenti e derivano dalla complessa relazione fra il fiume Po, i fiumi appenninici e il Mare Adriatico. Si rinvengono, infatti, depositi comprendenti: le conoidi e le piane alluvionali dei fiumi appenninici, la piana a meandri del Po, la piana costiera, le fronti deltizie.

L'Appennino settentrionale è formato da una pila di unità tettoniche riferibili a due principali domini: il dominio Ligure, i cui sedimenti si sono depositi originariamente su crosta oceanica (Liguridi s.l., Aucct.) e il dominio Tosco-Umbro-Marchigiano, rappresentato da successioni del margine continentale dell'Adria la cui età inizia a partire dal Triassico (Figura 18). Dall'Oligocene superiore al Pliocene inferiore si ha una fase collisionale che sviluppa un sistema di avanfossa migrante verso est, costituito dalle unità Macigno, Cervarola, Marnoso-Arenacea, Laga, con alimentazione principalmente di tipo alpino. A partire dal Pliocene medio in poi, viene coinvolto il settore esterno della catena, con un *jumping* del fronte compressivo al quale si accompagna anche un cambiamento nella tipologia dei sedimenti che caratterizzano le avanfosse, si hanno infatti sedimenti di tipo molassico, con apporto prevalentemente appenninico (Boccaletti & Martelli, 2004).

La fascia appenninica centro-adriatica, seppur così vasta e articolata, presenta un quadro geologico relativamente omogeneo. Essa è, infatti, il risultato della deformazione e del successivo sollevamento di pochi domini paleogeografici mesozoici marini. Questi si sono sviluppati lungo il margine settentrionale africano e in seguito modificati nel corso del processo di costruzione del settore centrale della catena appenninica, avvenuto prevalentemente tra il Miocene medio e il Pliocene inferiore.

L'assetto geologico dell'area appenninica centro-adriatica deriva dall'evoluzione di un sistema orogenico catena-avanfossa-avampaese in cui si possono ricostruire fasi di migrazione degli sforzi compressivi dai settori occidentali verso quelli orientali, fasi compressive accompagnate e poi seguite, a partire almeno dal Miocene superiore, da una tettonica distensiva anch'essa in migrazione da W verso E, non ancora ultimata. Ha così avuto luogo la strutturazione, prima in ambiente sottomarino e poi subaereo, delle principali dorsali appenniniche e delle relative depressioni.

Nell'Appennino centrale, procedendo dai settori più interni e più deformati, che formano oggi il cuore della catena in direzione di quello che è oggi l'avampaese adriatico, si individuano le seguenti unità:

- Piattaforma carbonatica laziale-abruzzese-campana (facies di piattaforma carbonatica, facies di rampa carbonatica e facies marginali);
- Bacini esterni adiacenti, con facies calcareo-silicoclastiche-marnose pelagiche (dominio toscano e bacino umbro-sabino a W, bacino umbro-marchigiano a N, bacino molisano ad E);
- Piattaforma carbonatica esterna, interposta quindi tra la Piattaforma laziale-abruzzese e la Piattaforma apula deformata, collegata all'attuale avampaese apulo indeformato.

Il Dominio umbro-marchigiano è accavallato su quello laziale-abruzzese lungo il sistema di sovrascorrimenti Olevano-Antrodoco-Monti Sibillini. L'Appennino umbro-marchigiano è una tipica catena a falde e pieghe, derivata dalla deformazione dei bacini sedimentari sopra descritti (Lavecchia *et al.*, 2003). I sovrascorrimenti sono sempre associati a pieghe antiformali e sinformi e le formazioni mesozoiche, sino al Calcere Massiccio, affiorano al nucleo di anticlinali smantellate dall'erosione.

Tale dominio paleogeografico nasce dalla dissezione e dal susseguente parziale annegamento dell'estesa piattaforma carbonatica, avvenuto nel Lias medio in seguito ad un'intensa attività tettonica distensiva (Castellarin *et al.*, 1978). Dopo questo evento si ha la differenziazione in aree a sedimentazione carbonatica sia di acque sottili prettamente sia di ambiente pelagico, queste ultime soggette a una forte subsidenza (Bernoulli, 1967; Colacicchi *et al.*, 1970). Inoltre, il verificarsi di fasi distensive minori provoca lo sviluppo di una subsidenza differenziale che rende molto disarticolato il

fondale, dando luogo ad una discontinuità nella sedimentazione (Centamore & Nisio, 2003). È in tale contesto che si sedimentano i depositi pelagici formando la successione Umbro-Marchigiana.

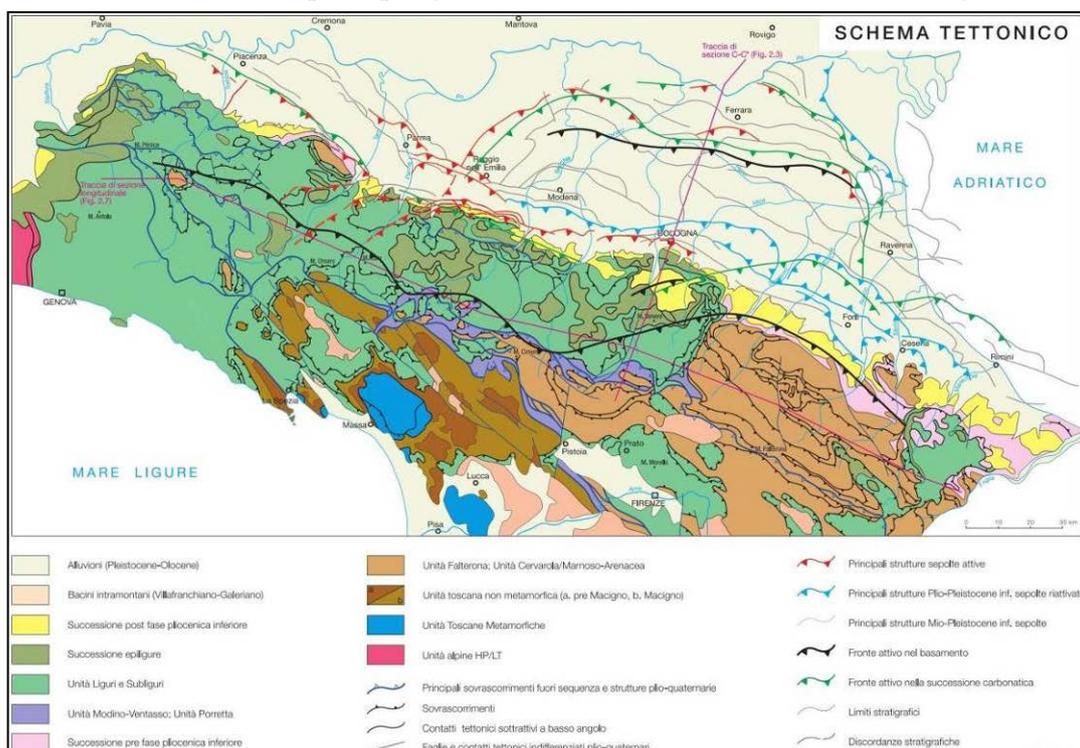


Figura 18. Schema tettonico dell'Appennino settentrionale e Pianura Padana (Boccaletti & Martelli, 2004).

Il settore laziale-abruzzese dell'Appennino centrale rappresenta la zona di giunzione tra l'arco dell'Appennino settentrionale e quello dell'Appennino meridionale ed è delimitato a W e ad E da due importanti elementi tettonici noti come "linea Olevano-Antrdoco-Monti Sibillini" e "linea Sangro-Volturno". Dal punto di vista litologico il settore laziale abruzzese è costituito da depositi da facies di piattaforma carbonatica di tipo bahamiano (Trias superiore - Cretaceo superiore) e facies di rampa carbonatica fino al Miocene medio, con le relative facies marginali.

Anche il territorio molisano è attraversato da alcune importanti linee di dislocazione, ad andamento appenninico (NW-SE), corrispondenti a fronti di sovrascorrimento che hanno prodotto, durante l'orogenesi della catena, la sovrapposizione dei sedimenti calcareo-dolomitici della Piattaforma abruzzese-campana sulle successioni calcareo-marnoso-selciose a loro volta sovrapposte ai terreni *flyschoidi* del Bacino molisano.

Le unità sopra descritte nell'area appenninica centro-adriatica, costituite da spessori rilevanti (migliaia di metri) di sedimenti carbonatici o calcareo-silico-marnosi deposti nel corso di una ininterrotta storia deposizionale marina, sono state raggiunte e ricoperte, tra il Miocene superiore (unità più interne) e il Pliocene inferiore (margine adriatico), da abbondanti apporti silicoclastici torbiditici. L'avanfossa adriatica rappresenta una delle ultime avanfosse appenniniche, sia in senso temporale sia spaziale, secondo una tipica migrazione orientale del fronte orogenico appenninico che porta a un ringiovanimento dei depositi stessi, permettendo di individuare diversi bacini collettori in successione da W verso E. L'emersione graduale della catena in formazione ha creato, infine, nel Plio-Pleistocene le condizioni per una importante fase di smantellamento subaereo, accompagnata dalla deposizione di una potente coltre di depositi detritici alluvionali e anche lacustri che colmano le aree depresse e ricoprono a mantello gran parte della fascia periadriatica.

4.5.2 Mineralizzazioni

Nel settore emiliano-romagnolo sono assenti mineralizzazioni significative, ad eccezione di quelle a zolfo della formazione Gessoso Solfifera. Mineralizzazioni polimetalliche si rinvencono comunque lungo l'arco alpino, principale bacino di alimentazione del Po, e quindi non possono escludersi arricchimenti naturali nei sedimenti marini di origine francamente padana. Nei bacini imbriferi del Po e di alcuni fiumi e torrenti emiliani affiorano inoltre complessi ultramafici magmatici e metamorfici, localizzati essenzialmente nelle Alpi occidentali e nell'Appennino settentrionale, che forniscono un

importante contributo in metalli. Le ofioliti appenniniche si rinvencono in modo più o meno continuo lungo il tratto emiliano della catena, drenato dagli affluenti del Po, mentre nell'Appennino romagnolo le litologie affioranti sono in gran parte riconducibili al complesso torbiditico della Marnoso-Arenacea, il cui apporto in termini di metalli è alquanto ridotto.

Si possono avere dunque nei sedimenti marini, soprattutto quelli gravitanti attorno alla foce del Po, arricchimenti naturali di Cr e Ni dovuti alla presenza di ofioliti nel settore appenninico (Figura 19). Al contrario, nei settori costieri alimentati dai bacini appenninici centro-orientali si riscontrano basse concentrazioni per questi elementi (Amorosi *et al.*, 2002).

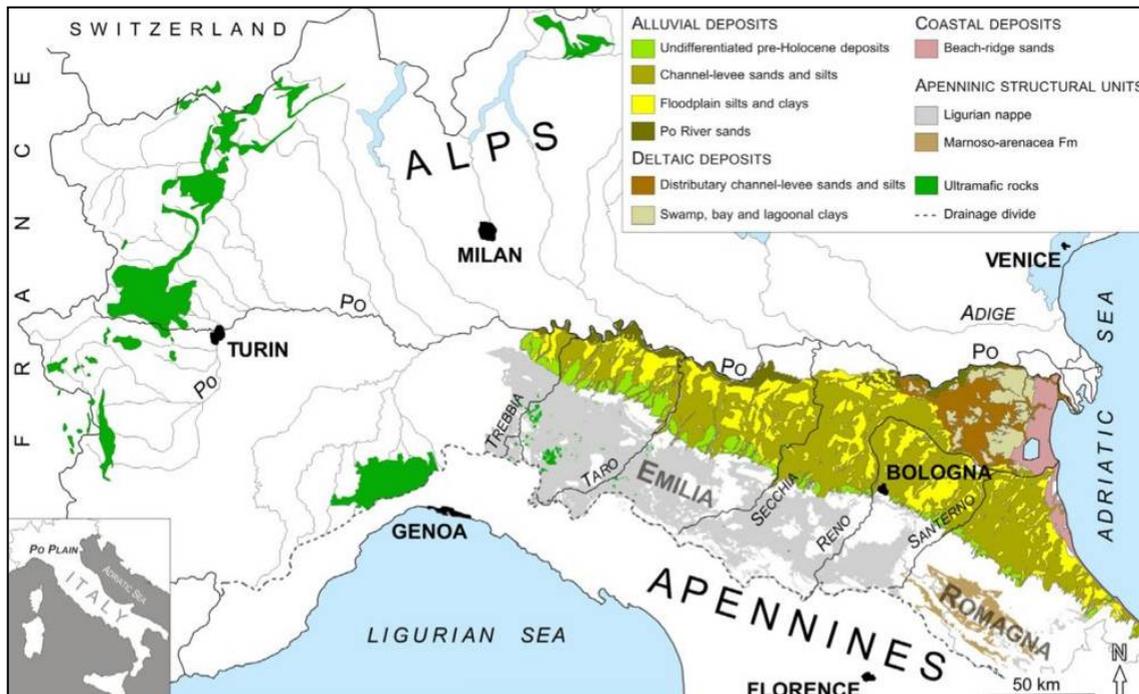


Figura 19. Schema geologico semplificato della pianura emiliano-romagnola e delle aree limitrofe (Amorosi *et al.*, 2014).

Nell'area centro-adriatica le principali mineralizzazioni sono legate a giacimenti di bauxite, zolfo, depositi bituminosi, carbone fossile, travertini e bentonite (Regione Abruzzo, 2006; De Vivo *et al.*, 2009):

– Bauxite

Nei depositi di piattaforma calcarea dell'Appennino abruzzese si rinvencono numerosi depositi di bauxite. Le miniere di bauxite furono coltivate, dall'inizio del XX secolo, nei comuni di Lecce nei Marsi, Villavallelonga, Collelongo, Rocca di Mezzo, Ovindoli, Rocca di Cambio e Lucoli tutte in provincia di L'Aquila. I giacimenti di bauxite si sono originati su paleosuperfici carsiche durante l'emersione delle piattaforme calcaree.

– Depositi di zolfo

Sono legati alla presenza dell'intervallo sedimentario costituito dalla Formazione Gessoso-Solfifera (Miocene superiore). Importanti affioramenti sono rinvenuti nelle Marche (Cabernardi). In Val Cesano sono presenti alternanze di corpi calcarei e gessosi in strati o lenti. Numerose cave sono presenti in corrispondenza della porzione settentrionale della Majella nel territorio della provincia di Pescara e nel basso Chietino, in corrispondenza di affioramenti gessoso-solfiferi inglobati nella colata gravitativa dell'Aventino-Sangro.

– Depositi bituminosi

I depositi bituminosi riempiono i depositi calcareo-marnosi intensamente fratturati del Triassico-Miocene nella zona di Civitella Roveto (AQ), mentre i più importanti giacimenti di rocce asfaltiche bituminose del Miocene sono stati rinvenuti nei calcari marnosi della Maiella settentrionale, in provincia di Pescara.

– Carbone fossile

I giacimenti lignitiferi sono presenti in Abruzzo e risalgono al Quaternario. Il bacino aquilano fu largamente interessato dalle manifestazioni lacustri quaternarie: fra i materiali sedimentari che andarono colmando tali depressioni sono, di conseguenza, frequentemente intercalati giacimenti di lignite. Per quanto concerne le torbiere, si ricordano quelle di Campotosto, Pescocostanzo, Rivisondoli e Castel di Sangro-Scontrone, sempre in provincia di L'Aquila. Le manifestazioni lignitifere sono diffuse anche al di fuori del Bacino Aquilano, in particolare nella provincia di Teramo.

– Travertini

Presenti importanti affioramenti nella zona di Acquasanta Terme (AP), Civitella del Tronto (TE), Gole di Popoli (PE) e Roccamontepiano (CH). Questi travertini si sono formati in ambiente continentale, per effetto della precipitazione del carbonato di calcio per saturazione di acque sorgive.

– Bentonite

Depositi stratiformi di bentonite e smectite sono presenti all'interno della Formazione della Daunia in Puglia e Molise.

4.5.3 *Caratteristiche idrografiche e idrogeologiche*

Il settore emiliano-romagnolo è attraversato da numerosi fiumi che sfociano in Adriatico, i più importanti dei quali sono il Po e i fiumi appenninici Reno, Lamone, Fiumi Uniti (Montone e Ronco), Savio, Marecchia e Conca.

Il Po, alimentato da ben 141 affluenti ha un bacino di circa 70.700 km², un regime di deflusso influenzato dalle condizioni idrologiche, dalle opere di difesa e di sistemazione realizzate sull'asta fluviale, e una elevata variabilità delle litologie attraversate. I principali affluenti in territorio emiliano (Tebbia, Taro, Secchia, Panaro) drenano litotipi prevalentemente scistoso-argillosi, carbonatici, arenacei e localmente ofiolitici (Autorità di bacino del fiume Po, 1999; 2006).

Il Reno sottende un bacino di 5.040 km² drenando, nell'Alto Appennino, successioni sedimentarie torbiditiche arenaceo-pelitiche, flyschoidi nel settore centro occidentale e marnoso-arenacee nel settore più orientale; terreni alluvionali recenti e depositi terrazzati sono drenati nel settore più a valle (Autorità di Bacino del fiume Arno, 2010).

I fiumi Lamone, Fiumi Uniti (Montone e Ronco) e Savio drenano essenzialmente la formazione Marnoso-Arenacea, mentre nel bacino del fiume Marecchia affiorano terreni alloctoni liguri ed epiliguri della coltre della Val Marecchia ricoprenti quelli autoctoni della serie Umbro-Marchigiana-Romagnola. Tale coltre contraddistingue la fascia appenninica compresa tra i fiumi Savio e Conca, quest'ultimo in particolare incide principalmente la formazione Marnoso-Arenacea miocenica, ma anche arenarie messiniane e plioceniche, nonché ridotte porzioni di terreni alloctoni liguri ed epiliguri (Gazzi *et al.*, 1973).

I principali fiumi nei settori marchigiani, abruzzesi e molisani, prevalentemente a carattere torrentizio e paralleli tra loro, sfociano tutti direttamente nel Mare Adriatico; questo particolare andamento conferisce alle valli una struttura chiamata "a pettine" (Figura 20). Nell'area marchigiana solo l'alta valle del fiume Nera, affluente del Tevere appartiene al versante tirrenico, mentre più numerosi sono i fiumi abruzzesi e molisani (Liri, Imele, Turano, Volturno) che rientrano nei bacini tirrenici del Garigliano, Tevere e Volturno. I principali fiumi adriatici che attraversano la regione sono il Metauro, l'Esino, il Potenza, il Chienti, il Tronto, il Vomano, il Pescara, il Sangro, il Trigno, il Biferno e il Fortore.

Per quanto riguarda i laghi, tutti di piccole dimensioni, si segnalano quelli abruzzesi artificiali di Campotosto sul fiume Vomano, di Barrea e di Bomba sul fiume Sangro, di Casoli sul fiume Aventino e di Penne sul fiume Tavo, e quello naturale di Scanno in provincia di L'Aquila.

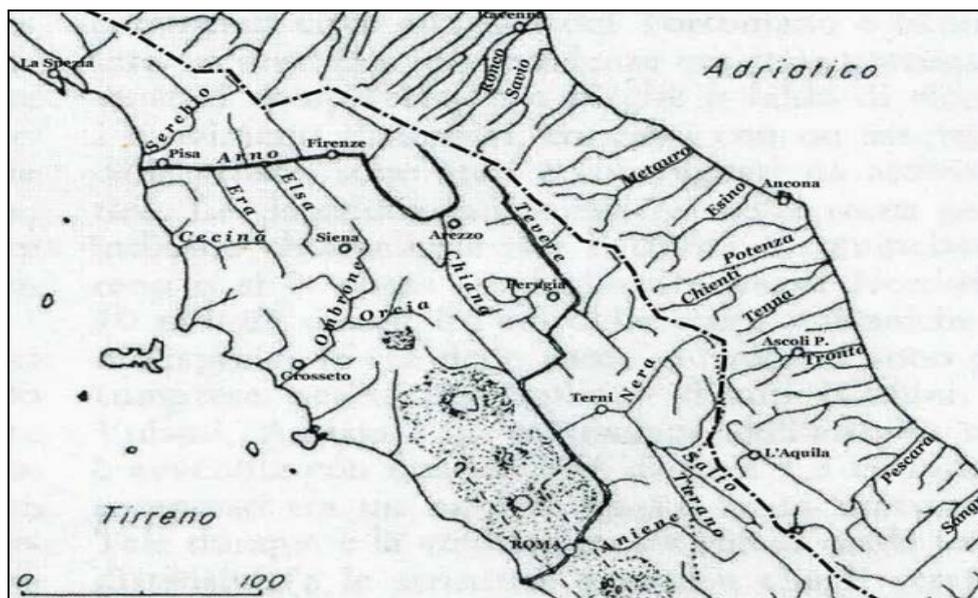


Figura 20. Reticolo idrografico dell'Italia centrale (modificata da Mazzanti & Trevisan, 1978). Il tratto a punto e linea indica lo spartiacque Tirreno-Adriatico.

Da un punto di vista idrogeologico gli acquiferi della pianura emiliano-romagnola sono costituiti principalmente dai depositi di origine alluvionale presenti nella porzione più superficiale della pianura, per uno spessore di circa 400-500 m e, in minima parte, da depositi marini marginali. A grande scala si possono individuare tre complessi idrogeologici, appartenenti a distinti sistemi deposizionali che, procedendo dal margine appenninico verso Nord, corrispondono alle conoidi alluvionali appenniniche, alla pianura alluvionale appenninica e alla pianura alluvionale e deltizia padana (Chahoud *et al.*, 2013; Figura 21). Le conoidi alluvionali appenniniche sono formate prevalentemente da ghiaie grossolane e rappresentano i principali acquiferi. La pianura alluvionale appenninica è caratterizzata da alternanze di limi più o meno argillosi, argille e sabbie limose e costituiscono degli acquiferi di scarso interesse. La pianura alluvionale e deltizia del fiume Po, costituita dall'alternanza di corpi sabbiosi molto estesi e sedimenti fini (limi più o meno argillosi, argille, sabbie limose) che costituiscono degli acquiferi confinati molto permeabili e molto estesi e dunque molto importanti.

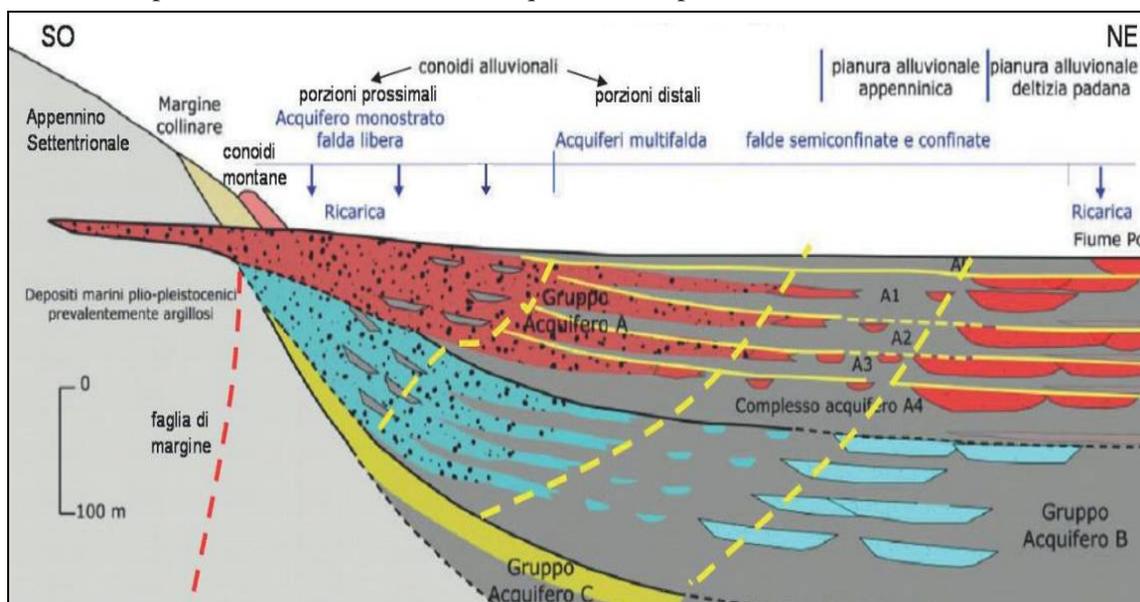


Figura 21. Sezione idrostratigrafica schematica degli acquiferi della pianura emiliano-romagnola ed identificazione dei complessi idrogeologici (Chahoud *et al.*, 2013).

Nell'area abruzzese le acque sotterranee si concentrano, con modalità differenti, in quattro diversi ambienti geologici, in funzione delle diverse caratteristiche di permeabilità dei depositi sedimentari presenti: le dorsali carbonatiche, i fondovalle fluviali, le conche intramontane e le aree terrigene, che comprendono sia i Monti della Laga sia la fascia collinare periadriatica. Le dorsali carbonatiche rappresentano il principale serbatoio di acque sotterranee e possono essere individuate diverse

idrostrutture che costituiscono sistemi idrogeologici ben definiti: il sistema idrogeologico del Gran Sasso-Sirente, la struttura Morrone-Roccatagliata, la struttura della Majella, la dorsale Genzana-Greco, quella del Pizzalto-Porrara, la Montagna Grande, i Monti Marsicani e la Struttura del Velino-Giano-Nuria.

In questi acquiferi le precipitazioni alimentano soprattutto l'infiltrazione verso il sottosuolo, attraverso la rete di fratture e forme carsiche ipogee, i diversi acquiferi vengono drenati alla base, al contatto con le formazioni meno permeabili che costituiscono gli *aquiclude*. Le principali sorgenti sono concentrate nelle zone periferiche e bordiere dei grandi sistemi prima descritti (Celico, 1983; Boni *et al.*, 1986, Desiderio *et al.*, 2006).

Gli acquiferi alluvionali delle valli adriatiche sono invece caratterizzati dalla permeabilità dei sedimenti che li costituiscono e dal loro spessore. Nella parte montana delle valli l'entità delle acque sotterranee è di solito modesta mentre nei tratti terminali delle valli risulta notevole. Nella parte alta delle pianure lo spessore alluvionale non supera i 20 m e predominano corpi ghiaiosi. Le lenti di materiale fine, poco spesse e discontinue, non impediscono il contatto idraulico fra i vari corpi ghiaiosi e gli acquiferi assumono spesso caratteristiche di *monostrato*. Nella porzione inferiore delle pianure alluvionali si hanno situazioni differenziate: nelle pianure maggiori (Valle del Pescara, Valle del Sangro, Valle del Trigno), la presenza di estesi e potenti corpi di depositi a granulometria fine determina l'isolamento dei corpi ghiaiosi e ghiaioso-sabbiosi conferendo agli acquiferi le caratteristiche di *multistrato*; nelle pianure alluvionali dei fiumi minori (Valle del Vomano, Valle del T. Vibrata; Valle del Fiume Tordino; Valle del Fiume Saline; Valle del Fiume Alento; Valle del Fiume Foro; Valle del Fiume Osento), sussistono condizioni di *monostrato* anche se lenti di materiali fini separano verticalmente i corpi ghiaiosi, individuando talvolta falde sospese. Tutti gli acquiferi sono in genere sostenuti da *aquiclude* costituiti da depositi terrigeni del Pliocene superiore-Pleistocene inferiore (Desiderio *et al.*, 2007).

Le conche intramontane presentano caratteri idrogeologici peculiari e sono, in genere, sede di significative risorse idriche sotterranee. Le maggiori strutture individuabili in Abruzzo sono la Piana di L'Aquila, la Piana del Fucino e la Piana di Sulmona, altre strutture minori di origine fluvio-lacustre sono diffuse in gran parte del territorio abruzzese (Piana di Carsoli-Oricola; Piana di Castel di Sangro e Piana del Tirino). Questi bacini sono generalmente colmati da sequenze fluvio-lacustri, con abbondanti apporti detritici lungo i versanti bordieri (conoidi alluvionali, falde di detrito, brecce di versante). L'acquifero presenta alternanze di depositi permeabili e poco permeabili, che possono essere assimilati a un acquifero multistrato (Desiderio *et al.*, 2003; Petitta, 2009). Le risorse idriche avrebbero potenzialità limitate se non avvenisse in molti casi un ingente fenomeno di travaso da parte dei circostanti acquiferi carbonatici; sono frequenti di conseguenza le sorgenti ubicate al margine delle piane, in corrispondenza del contatto dei depositi fluvio-lacustri con le unità detritiche e carbonatiche.

4.5.4 *Morfologia e dinamica costiera*

La fascia costiera emiliana-romagnola, compresa tra la foce del torrente Tavollo a Sud e la foce del Po di Goro a Nord è prevalentemente diritta e caratterizzata da spiagge sabbiose estese, con pendenza del profilo sottomarino molto bassa e barre e/o cordoni sottomarini, sia singoli sia in serie. Nel retrospiaggia, si hanno cordoni dunari allo stato naturale, anche se limitati ad alcune zone.

Il litorale centro-adriatico ha un andamento generalmente rettilineo, con lunghe spiagge sabbiose o ghiaiose. La costa bassa è interrotta dal promontorio del Conero che dà origine ad alte falesie calcaree e rappresenta il punto più alto dell'intero litorale del medio adriatico, con rupi alte più di 500 m a picco sul mare. Altri tratti di costa alta sono presenti nei pressi di Pesaro, Grottammare, per un lungo tratto tra Ortona e Vasto e in corrispondenza del promontorio di Termoli.

Il Mar Adriatico centro-settentrionale è caratterizzato da fondali medio-bassi, regolari e gradualmente pendenti verso Sud-Est fino all'isobata dei 200 m, dove si trova la Fossa di Pomo. La circolazione marina è prevalentemente di tipo ciclonico (Zore-Armanda, 1956; Buljan & Zore-Armanda, 1976, Franco *et al.*, 1982, Orlić *et al.*, 1992, Artegiani *et al.*, 1997, Poulain & Cushman-Roisin, 2001) con una corrente entrante diretta verso NW, che fluisce al largo del margine orientale, bilanciata da una corrente uscente che, invece, scorre a ridosso della costa italiana. La prima introduce nel bacino acque relativamente calde e con elevata salinità, mentre la seconda trasporta acque più diluite e cariche di sedimenti a granulometria fine verso le regioni più meridionali del bacino. In seguito all'inversione termica primaverile, l'aumento di temperatura nella colonna d'acqua, unito all'aumentato carico fluviale, determina una stratificazione dell'acqua che limita gli scambi fra strati superficiali e masse

d'acqua di fondo, ricche di sostanza organica in decomposizione. In questo contesto, un ruolo importante è giocato anche dal sedimento di fondo, sia come recettore sia destinatario finale delle sostanze prodotte localmente o trasportate dalla dinamica sedimentaria del bacino, che come reattore e scambiatore di sostanze con le acque sovrastanti.

4.5.5 *Caratteristiche tessiturali e mineralogiche dei sedimenti marini*

Secondo diversi Autori (Van Straaten, 1965; Brambati *et al.*, 1988) i sedimenti nell'Alto Adriatico si distribuiscono per fasce batimetriche con la seguente successione, da costa verso largo: sabbie, quale prosecuzione della spiaggia emersa (sabbie costiere); materiali fini (fascia limosa); zona di transizione con sabbia limosa, limo sabbioso e *loam* (da Figura 22 a Figura 24); e infine un'ampia fascia di sedimenti sabbioso e sabbioso-limosi (sabbie di piattaforma), conosciuti con il termine di "sabbie relitte" in cui la sedimentazione attuale è quasi assente (Stefanon, 1984). Inoltre, nell'area di studio risulta presente anche l'affioramento di diverse concrezioni biogeniche (AA.VV., 1979).

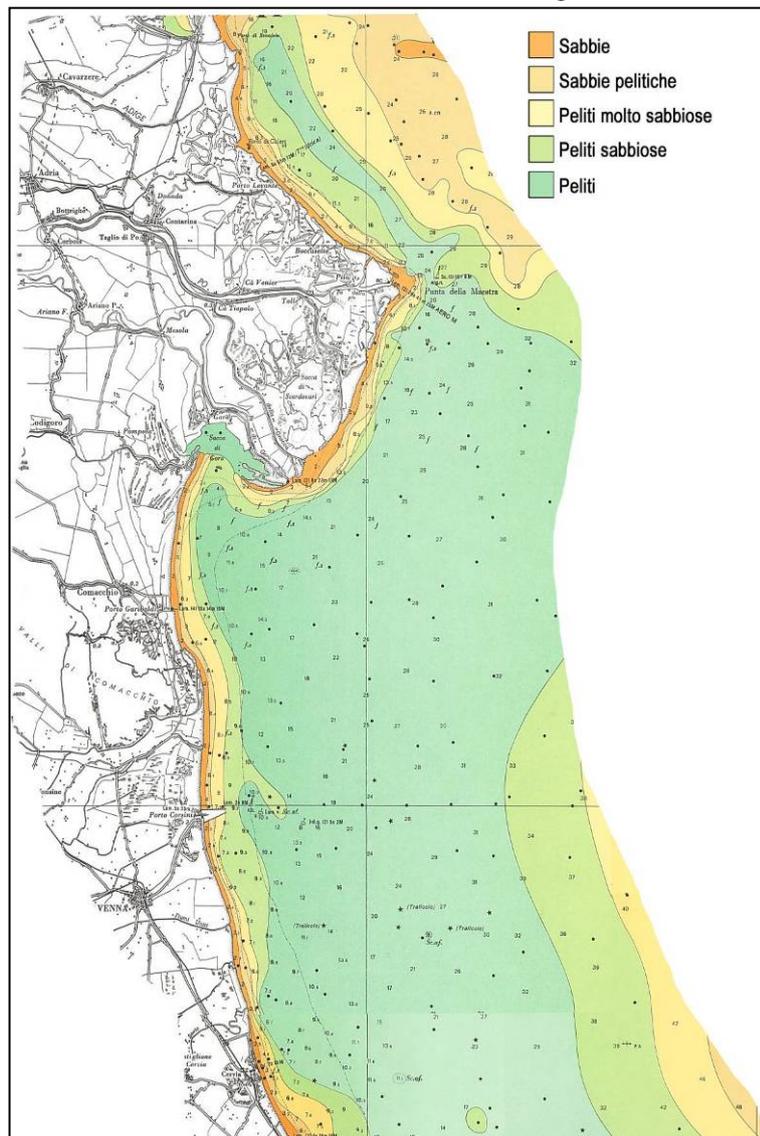


Figura 22. Stralcio della Carta sedimentologica dell'Alto Adriatico (Brambati *et al.*, 1988).

Le sabbie mostrano grana variabile da media e medio-fine (sabbie litorali) a media (sabbie di piattaforma). La composizione delle sabbie litorali nel tratto tra il delta padano e Porto Garibaldi è prevalentemente quarzoso-feldspatica con tenori in carbonati < 40%; tra Marina di Ravenna e Pesaro prevalgono ancora quarzo e feldspati, ma aumentano i granuli carbonatici, con netta prevalenza della calcite sulla dolomite (Brambati *et al.*, 1988; Gazi *et al.*, 1973; Boldrin *et al.*, 1988).

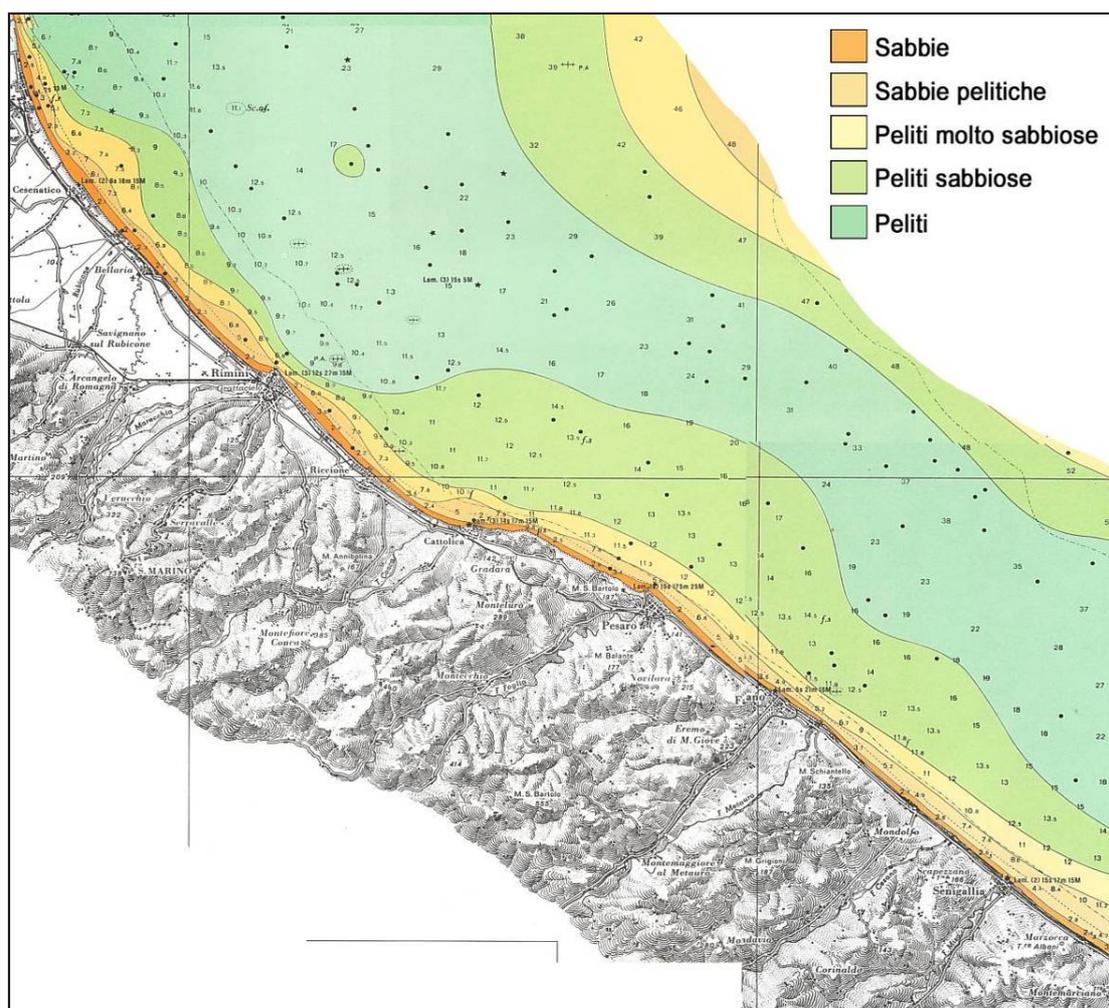


Figura 23. Stralcio della Carta sedimentologica dell'Adriatico - settore centrale (Brambati *et al.*, 1988).

Solo lungo il litorale di Rimini, alimentato dagli apporti del fiume Marecchia, le sabbie mostrano una composizione prevalentemente calcarea, in accordo con la natura carbonatica dei terreni alloctoni liguri ed epiliguri che occupano gran parte del bacino a monte (Gazzi *et al.*, 1973). Anche le sabbie di piattaforma sono essenzialmente quarzoso-feldspatiche mentre le peliti sono costituite da granuli di quarzo e minerali argillosi (Brambati *et al.*, 1988).

Secondo Colantoni *et al.* (1978), solo le prime due tipologie più costiere di sedimenti sono dovute all'attuale dinamica sedimentaria e, quindi, condizionate dagli apporti fluviali attuali (Figura 25). In particolare, le sabbie costiere hanno estensione e potenza molto limitata, spingendosi mediamente da costa fino a una profondità massima di 5-7 m con uno spessore, in media di 2-3 m sulla battigia, che diminuisce verso largo (AA.VV., 1979).

I fondali marini antistanti le Marche, che costituiscono parte della piattaforma continentale adriatica, diventano più profondi non solo da costa verso il largo, ma anche procedendo da nord verso sud e riflettono quelli che erano gli antichi versanti e l'antica pianura alluvionale del fiume Po. Al traverso della foce del fiume Tronto è situato il ciglio della piattaforma continentale a circa 140 m di profondità. Oltre questo giace la Depressione Mesoadriatica (DMA), che non ha un'origine strutturale ma piuttosto morfologica-sedimentaria, in quanto legata alla crescita di un corpo deltizio di progradazione.

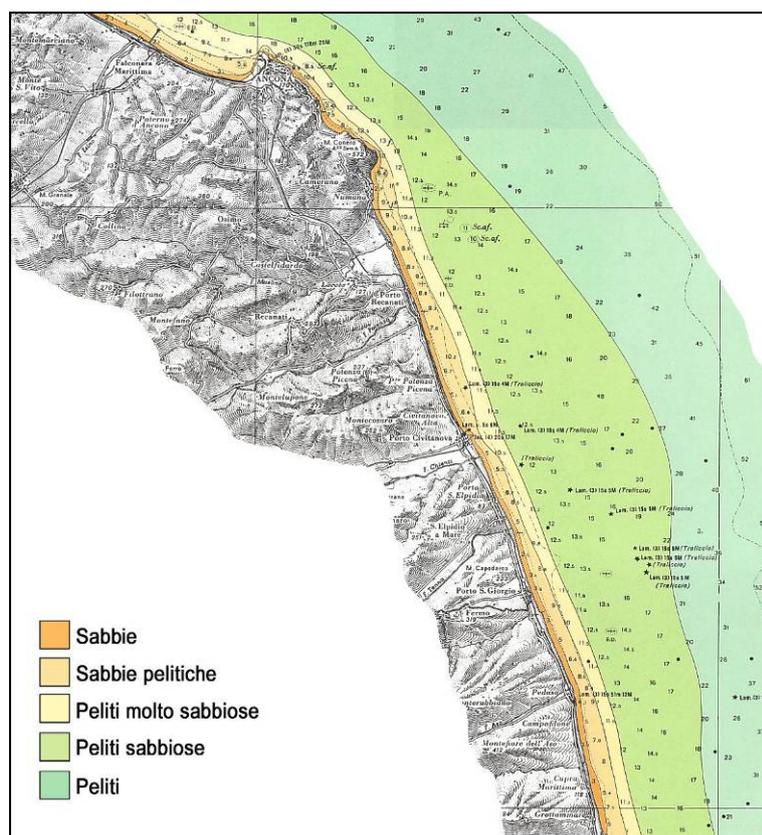


Figura 24. Stralcio della Carta sedimentologica dell'Adriatico - settore centrale (Brambati et al., 1988).

Dal punto di vista morfologico i fondali superiori a -20 m si possono suddividere da nord verso sud in tre zone, e precisamente:

- fino al promontorio del Conero i fondali più acclivi (circa 3 m/km) si estendono fino a 10 miglia dalla costa, seguiti per un breve tratto da fondali con una pendenza di 0,25 m/km e quindi da fondali pianeggianti;
- fino a Porto S. Giorgio i fondali a pendenza accentuata si mantengono ancora fino a circa 10 miglia dalla costa, seguono poi fondali a debole pendenza (1,3 m/km);
- a Sud di Porto S. Giorgio i fondali a pendenza ancora più accentuata (valore massimo: 7 m/km) giungono fino alla DMA.

La distribuzione dei sedimenti superficiali nell'area marchigiana avviene per fasce parallele alla costa. Le sabbie sono presenti non solo lungo il litorale (sabbie attuali) ma affiorano anche a largo sulla piattaforma continentale a nord della DMA (sabbie relitte). La fascia dei sedimenti fini (limi) mette in evidenza una zona a più alta percentuale di limo (60-70 %) situata più sottocosta, cui fa seguito verso il largo una zona a più elevata percentuale di argilla (40-50 %).

Le analisi batimetriche lungo la fascia abruzzese, compresa tra 500 e 3.000 m di distanza dalla costa, mostrano una morfologia del margine continentale ampia e scarsamente articolata. Il gradiente di pendenza evidenzia una variabilità da 1,50 m a 4,50 m di profondità per km, spostandosi da nord verso sud (ARTA Abruzzo, 2014). L'andamento batimetrico dell'area posta tra Ortona e San Salvo risulta lievemente più articolato a causa della tipologia di costa a falesia che ha originato nel tempo depositi franosi ai piedi della falesia stessa e nel tratto di mare antistante, inducendo una morfologia del fondale differente rispetto alla parte nord dell'Abruzzo che è regolare e sabbiosa.

La granulometria dei sedimenti evidenzia che l'area di piattaforma continentale posta tra 500 m e 3.000 m di distanza dalla costa ha una predominanza della frazione sabbiosa con valori > 80 %. Tra i 6.000 m e 10.000 m di distanza dalla costa vi è un aumento della frazione pelitica, con percentuali > 40%. La frazione più grossolana (> 2 mm) è assente o mostra una percentuale molto bassa (0,2 %). Tale distribuzione è legata sia alla capacità di trasporto dei sedimenti terrigeni da parte delle aste fluviali presenti sul territorio regionale, sia all'azione del moto ondoso che distribuisce i sedimenti in funzione delle loro caratteristiche tessiturali, permettendo la gradazione dei depositi superficiali in relazione alla crescente intensità dei processi idrodinamici verso il largo.

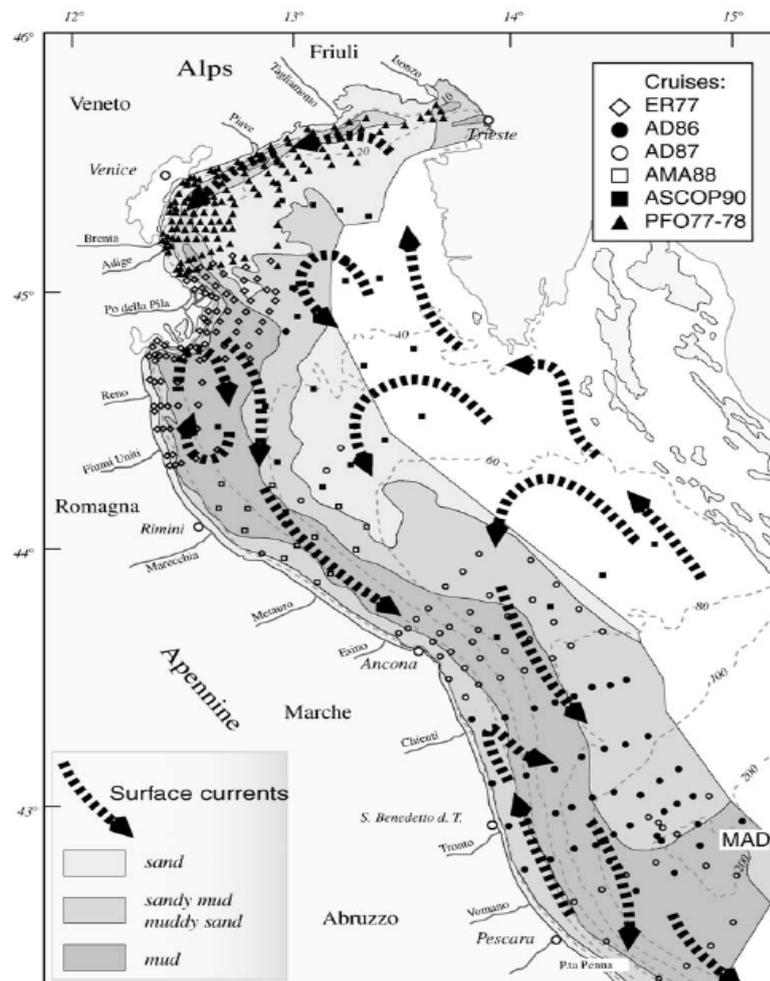


Figura 25. Schema semplificato della composizione granulometrica dei sedimenti superficiali e delle principali correnti superficiali dell'Alto e Medio Adriatico (Ravaioli et al., 2003).

4.5.6 Pressioni antropiche

Le pressioni antropiche sul settore costiero emiliano-romagnolo sono legate in gran parte all'uso intensivo del territorio, in termini di urbanizzazione e realizzazione di opere costiere (moli, barriere e pennelli) e aree portuali, e all'apporto in mare di contaminanti da parte dei principali corsi d'acqua, in primo luogo il fiume Po. Buona parte del tratto costiero settentrionale ha subito profonde modificazioni morfologiche, legate prevalentemente allo sviluppo turistico e urbanistico, come lo spianamento dei cordoni dunari e la cementificazione di lunghi tratti di spiaggia. Anche nel settore meridionale si riconoscono diversi processi naturali e antropici, sia a scala di bacino sia locale, che hanno influito profondamente sulla fascia costiera.

Tra gli elementi di maggiore impatto sulla fascia costiera è sicuramente da ricordare l'area industriale e portuale di Ravenna, caratterizzata da un importante polo chimico/petrochimico, da centrali termoelettriche, aziende del settore metallurgico, agro-alimentare e cantieristico navale; e dalle numerose piattaforme *off-shore* per l'estrazione principalmente di idrocarburi gassosi (Figura 26). Tale attività comporta la produzione di reflui, tra cui la tipologia più rilevante sono le acque di produzione per il livello di contaminanti potenzialmente presenti, che se non opportunamente trattati possono produrre conseguenze nell'ambiente marino. Le acque di produzione derivanti da piattaforme situate nell'Adriatico, sono caratterizzate dalla presenza di metalli pesanti (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Hg, Mn, Pb, Zn) con valori di concentrazione che risultano sensibilmente superiori (da tre a cinque ordini di grandezza) rispetto ai livelli di background caratteristici della colonna d'acqua. In particolare tra i metalli presenti i più abbondanti sono Fe, Ba e Zn (ISPRA, 2012) la cui presenza si ritrova anche nei sedimenti circostanti le piattaforme. Tra i composti organici caratteristici delle acque di produzione derivanti da giacimenti a gas predominano benzene, toluene, etilbenzene, xileni (BTEX), idrocarburi policiclici aromatici a basso peso molecolare e alcuni composti fenolici, tutti prevalentemente disciolti in acqua e altamente volatili.



Figura 26. Carta delle concessioni, delle piattaforme marine e di altre strutture installate nell'offshore italiano (sitoweb Ministero dello sviluppo economico- DGS-UNMIG). Legenda: aree bordeaux (concessioni di coltivazione); linea verde (limite delle 12 miglia nautiche dalla linea di costa).

Nella regione Marche, le principali attività industriali sono diffuse nella regione Marche sull'intero territorio, con nuclei in corrispondenza delle vallate, mentre in Abruzzo e Molise sono concentrate nelle valli intermontane e lungo la costa, nonché intorno alle principali città.

Le principali attività sono riconducibili, nelle Marche e in Abruzzo, a lavorazione del legno, del tessile, delle pelli e del cuoio; in Abruzzo, inoltre, sono presenti industrie vetrarie, automobilistiche, alimentari, elettroniche, di telecomunicazioni e chimiche; in Molise le principali attività produttive afferiscono al comparto alimentare, dell'abbigliamento, della carta e del legno, dell'edilizia e del metalmeccanico. Sono presenti, inoltre, circa 50 aziende a rischio di incidente rilevante (Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, 2015) nell'ambito chimico, petrolchimico e della raffinazione di petrolio (Marche), della distillazione (Abruzzo), del deposito di gas liquefatto, oli minerali e fitofarmaci (Marche), della produzione e/o deposito di esplosivi (Marche e Abruzzo), dell'industria galvanotecnica (Marche), della produzione di gas tecnici (Marche) e dello stoccaggio sotterraneo (Abruzzo).

Nell'area di studio si ritrovano anche i Siti di Interesse Nazionale di Falconara, con presenza di raffinerie e industrie chimiche e Bussi, nella vallata del fiume Pescara, caratterizzato da discariche di rifiuti pericolosi e non e industrie chimiche; nonché di Siti di Interesse Regionale come quello del Basso bacino del fiume Chienti e dei fiumi Saline e Alento, entrambi con un'area marino-costiera inclusa nella perimetrazione, di Chieti scalo e Guglionesi, caratterizzati da discariche di rifiuti e varie attività industriali, all'interno dei quali sono spesso presenti distributori di carburanti.

In mare, ma anche sulla terraferma, l'area è interessata da numerosi impianti di estrazione di idrocarburi (petrolio e gas).

4.6 Alto Adriatico

A cura di Luisa Bergamin, Giancarlo Pierfranceschi, Elena Romano, Francesco Venti

4.6.1 Inquadramento geo-litologico e tettonico

L'attuale assetto geologico dell'area in esame è stato determinato dai processi legati all'orogenesi alpina e, in particolare, all'evoluzione geo-tettonica del settore Veneto Friulano, costituito dalle Alpi Meridionali e dalla connessa pianura veneto-friulana (Figura 27).

Le Alpi Meridionali, o Sudalpino, si estendono dalla zona del Lago Maggiore a Ovest, al bacino Pannonico a Est. Dal punto di vista litologico, sono costituite da nuclei ercinici, metamorfici e non, e da una pila di sedimenti permo-mesozoico-terziari, prevalentemente carbonatici, piegati in più fasi tra l'Eocene e il Plio-Quaternario. Sono separate dal resto delle Alpi da un sistema di faglie (linea Insubrica) e, verso Sud, ricoperte in discordanza dai sedimenti plio-quaternari della Pianura Padana, al di sotto dei quali il sovrascorrimento frontale si avvicina sensibilmente al fronte sepolto dell'Appennino settentrionale (Pieri & Groppi, 1981; Castellarin & Vai, 1986). Risultano formate da tre blocchi principali, costituiti da due strutture arcuate, sudvergenti e caratterizzate da differenti tassi di accorciamento strutturale: il blocco Lombardo, il blocco Veneto-Friulano e quello Trentino-Lesineo (Castellarin & Vai, 1986; Castellarin *et al.*, 1992; Doglioni & Bosellini, 1987; Finetti *et al.*, 1987; Società Geologica Italiana, 1982). Quest'ultimo rappresenta un'area poco deformata, una sorta di avampase inserito nel Sudalpino, alto strutturale per la maggior parte del Mesozoico (Balocchi, 2012).

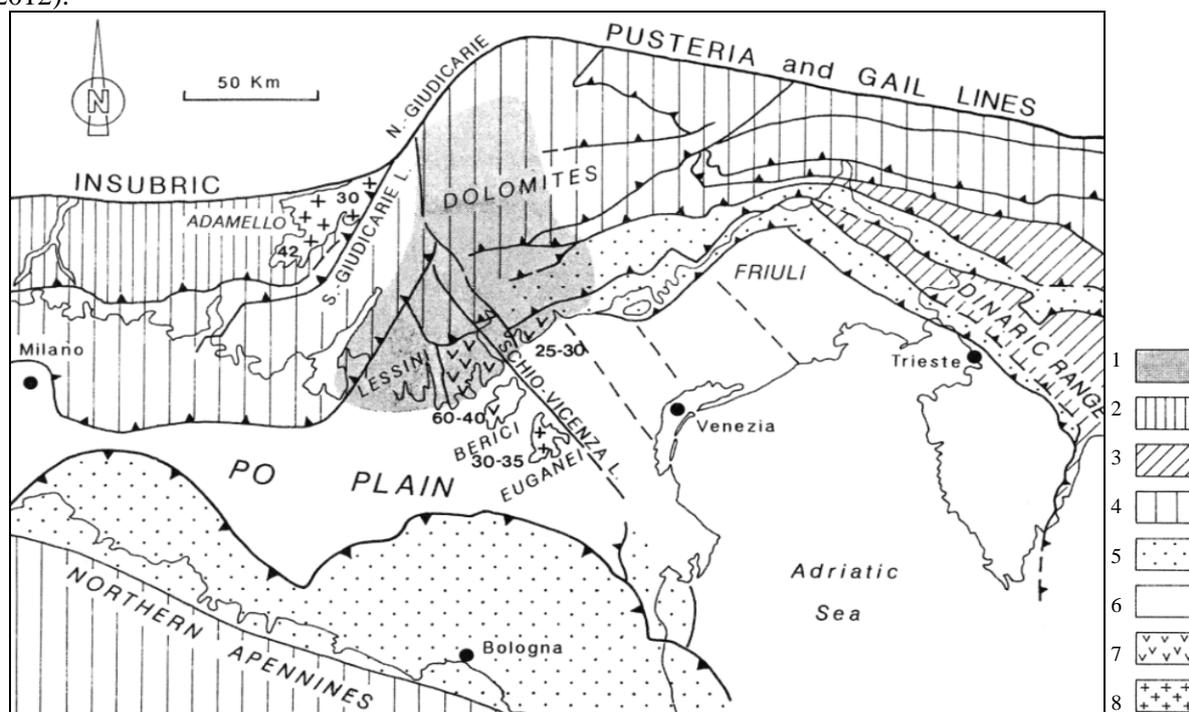


Figura 27. Schema strutturale delle Alpi Meridionali centro-orientali e degli adiacenti Appennini (modificato da Castellarin *et al.*, 1992). Legenda: 1) piattaforma trentina; 2) fascia Eoalpina (Cretaceo superiore) "pre-Adamello"; 3) fascia eocenica della catena Dinarica; 4) fascia di sovrascorrimento miocenica; 5) fasce di sovrascorrimento messiniane e plio-pleistoceniche prevalentemente sepolte; 6) avampase padano-adriatico; 7) rocce effusive da ultramafiche a mafiche (numeri = età in Ma); 8) rocce intrusive da intermedie a acide (numeri = età in Ma).

L'assetto geologico strutturale del Sudalpino centro-orientale è il risultato di tre sistemi tettonici principali che hanno agito, a partire dal tardo Permiano, in fasi differenti: il sistema Valsugana con orientamento ENE-WSW, il sistema Giudicarie con orientamento NNE-SSW e il sistema Schio-Vicenza orientato in direzione NW-SE (Doglioni & Bosellini, 1987; Schönborn, 1992; Bertotti *et al.*, 1993; Castellarin & Cantelli, 2000; Galadini *et al.*, 2001).

I movimenti tettonici del Mesozoico hanno prodotto faglie estensionali N-S che hanno provocato il distacco del bacino lombardo verso Ovest e la piattaforma veneta verso Est. Tali movimenti hanno determinato successivamente, nel Triassico medio-tardo Cretaceo, la deposizione di coperture sedimentarie di spessori variabili (Viganò *et al.*, 2013). A partire dal tardo Cretaceo-Eocene si è

manifestata una fase tettonica compressiva cui sono seguite altre due fasi compressive (medio-tardo Miocene, tardo Miocene-Pliocene), che hanno contribuito alla definizione tettonica del Sudalpino centro-orientale (Castellarin & Cantelli, 2000).

Il settore veneto-friuliano è caratterizzato da strutture tettoniche con direzione preferenziale NE-SW nella porzione più occidentale, e W-E e NW-SE nel resto dell'area (Doglioni & Bosellini, 1987; Castellarin *et al.*, 1992; Ponton & Venturini, 2000) con le massime deformazioni in corrispondenza della zona friulana centrale. L'assetto strutturale della pianura veneta, che rappresenta l'avampaese di due catene montuose perimetrali, è dovuto all'interferenza tra le strutture del Sudalpino a Nord e il fronte della catena Dinarica a Est.

Durante il Quaternario recente i fiumi della pianura veneto-friulana hanno formato sistemi deposizionali che si estendono con continuità dallo sbocco vallivo prealpino fino alla costa adriatica, formando una serie di conoidi alluvionali, o megafan, di estensione regionale (Fontana *et al.*, 2004) in cui, le prime decine di chilometri, a partire dallo sbocco vallivo fino alla fascia delle risorgive, sono a carattere ghiaioso con pendenze comprese fra il 7 e il 3‰. Allontanandosi dalla zona prealpina, la diminuzione di pendenza determina una diminuzione di capacità di trasporto da parte dei corsi d'acqua, con depositi di materiale più fine (Figura 28).

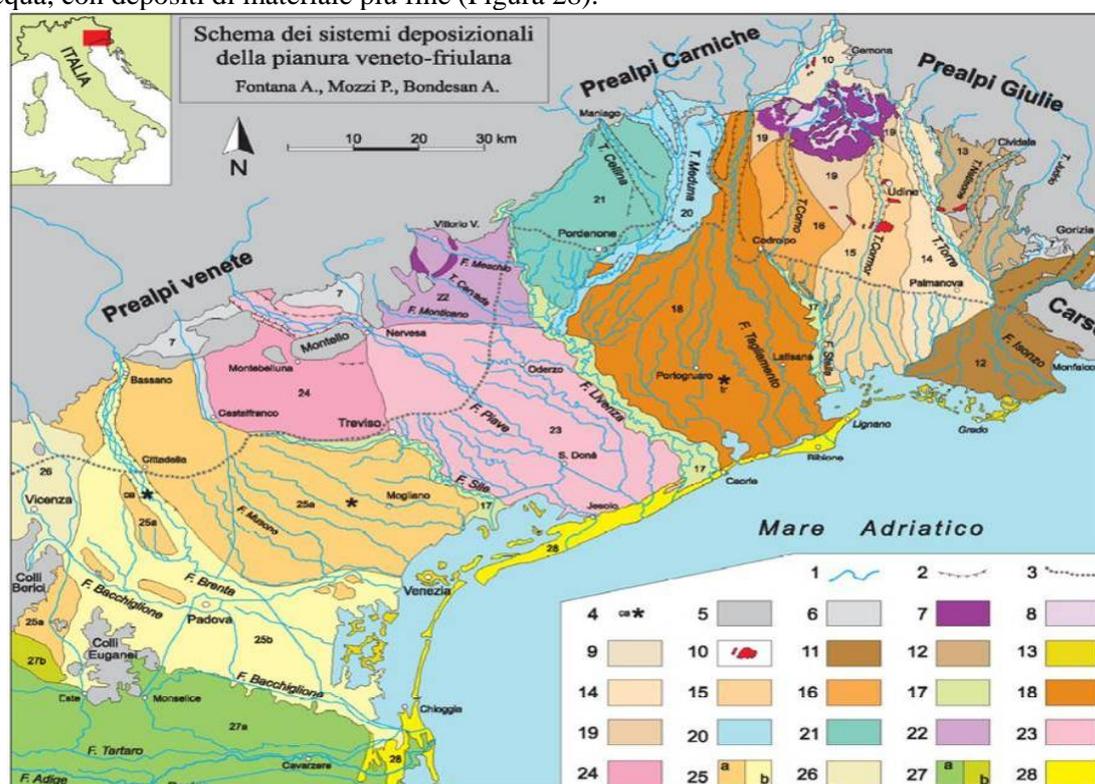


Figura 28. Schema dei sistemi deposizionali della pianura veneto-friulana (Fontana *et al.*, 2004). *Legenda:* 1) idrografia; 2) orlo delle principali scarpate fluviali; 3) limite superiore delle risorgive; 4) ubicazione delle sezioni stratigrafiche; 5) Prealpi, Colli Euganei e Berici; 6) aree alluvionali di corsi d'acqua prealpini; 7) cordoni morenici degli anfiteatri di Piave e Tagliamento; 8) depressioni intermoreniche; 9) piana di Osoppo; 10) terrazzi tettonici dell'alta pianura friulana; 11) megafan dell'Isonzo-Torre; 12) conoide del Natisone-Judrio; 13) isole lagunari; 14) megafan del Torre; 15) megafan del Cormor; 16) megafan del Corno di San Daniele; 17) sistemi dei principali fiumi di risorgiva (Stella, Livenza e Sile), localmente incisi; 18) megafan del Tagliamento; 19) aree interposte tra megafan, appartenenti al sandur del Tagliamento; 20) megafan del Meduna; 21) conoide del Cellina; 22) conoidi dei fiumi Monticano, Cervada e Meschio e degli scaricatori glaciali di Vittorio Veneto; 23) megafan del Piave di Nervesa; 24) megafan del Piave di Montebelluna; 25) sistema del Brenta: a) settore pleistocenico (megafan di Bassano), b) pianura olocenica del Brenta con apporti del Bacchiglione; 26) conoide dell'Astico; 27) sistema dell'Adige: a) pianura olocenica con apporti del Po; b) pianura pleistocenica; 28) sistemi costieri e deltizi.

4.6.2 Mineralizzazioni

Le Alpi e Prealpi Carniche e Giulie, costituite per la quasi totalità da calcari e calcari dolomitici, mostrano anomalie geochimiche di diversi elementi (Ba, Cu, Fe, Pb, Sb, Zn) determinate da mineralizzazioni metallifere di una certa importanza, che hanno interessato essenzialmente le formazioni sedimentarie silurico-triassiche. Nel Paleozoico si localizzano due orizzonti metalliferi:

quello siluriano (mineralizzazioni a Fe-Mn del Monte Cocco) e quello del devoniano-carbonifero (mineralizzazioni a solfuri con tetraedrite, blenda, pirite, calcopirite, galena, barite). Nel Triassico si sono verificate condizioni favorevoli alla metallogenesi solo nelle Alpi Giulie, con importanti mineralizzazioni piombo-zincifere, quali ad esempio Raibl o cave del Predil, nel Tarvisiano (Zucchini, 1998).

Nelle dolomiti bellunesi sono presenti alcune mineralizzazioni nelle formazioni triassiche (alto bacino del Piave) in passato sottoposte ad intensa coltivazione: Val Imperina (importanti depositi di pirite cuprifera), Vallalta (Hg), Garés e Pont (Cu-Fe), Fursil (Fe) e Salafossa (Pb-Zn).

Plutoniti e vulcaniti con mineralizzazioni a solfuri si rinvergono inoltre nel Trentino Alto Adige, giacimenti con arsenopirite in alta Valsugana, attività idrotermale nella zona di Levico Terme e di Abano Terme.

4.6.3 Caratteristiche idrografiche e idrogeologiche

I principali fiumi che interessano l'area di studio, e che sfociano nel mare Adriatico sono, procedendo da E verso W: Isonzo, Tagliamento, Livenza, Piave, Brenta e Adige (Figura 29).

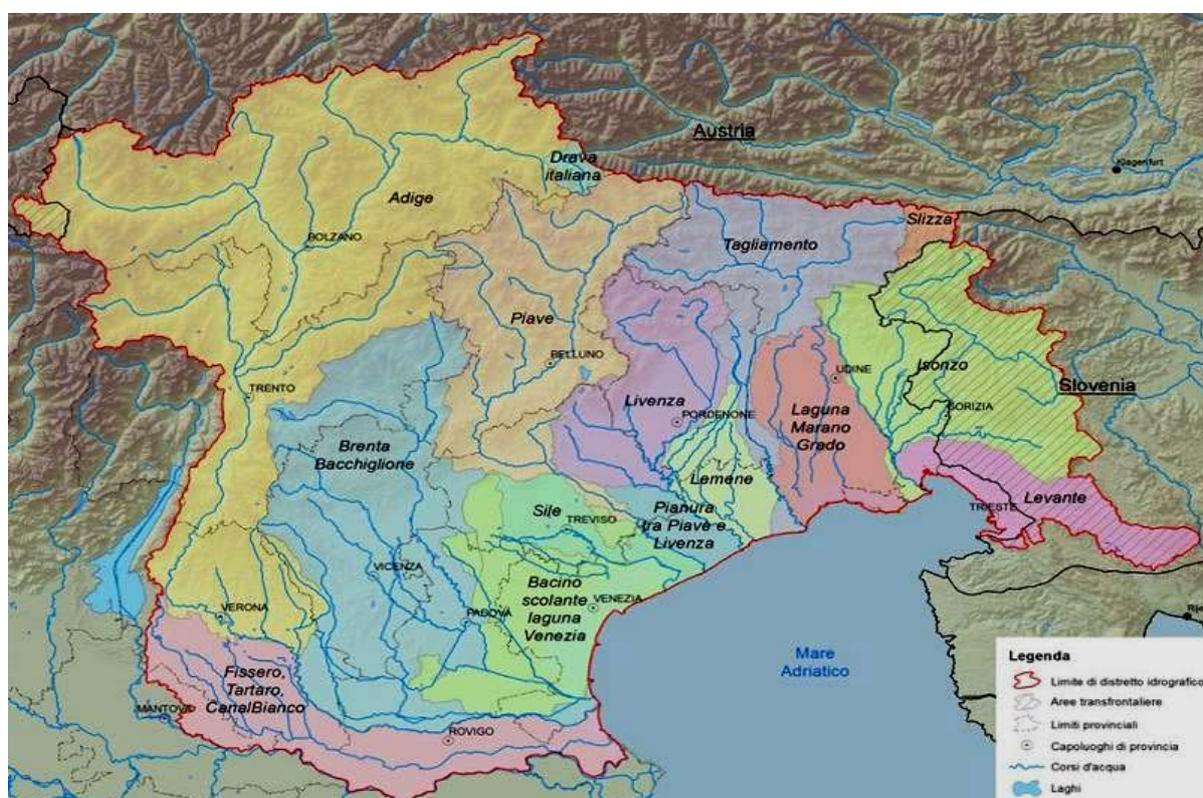


Figura 29. Idrografia della Pianura veneto-friulana (Autorità di Bacino delle Alpi orientali, sito web).

Il fiume Isonzo, con un bacino imbrifero di circa 3.400 km², nasce in Val di Trenta e sfocia nel mare Adriatico presso Monfalcone. A carattere prettamente torrentizio, il fiume raccoglie e scarica le acque del versante meridionale delle Alpi Giulie, che separano questo bacino da quello della Sava. La parte settentrionale del bacino è costituita prevalentemente da calcari e dolomie che vengono sostituite, nei dintorni di Gorizia, da rocce marnoso-arenacee, a permeabilità molto bassa. La fascia di pianura è, invece, costituita da sedimenti fini, argille di origine colluviale e alluvioni del Quaternario, prevalentemente calcaree. In prossimità della foce si riscontrano invece alluvioni sabbiose ed argillose di origine recente, che continuano fino al mare (Autorità di Bacino del fiume Adige e Autorità di Bacino dell'Alto Adriatico, 2010).

Il fiume Tagliamento ha un bacino imbrifero di circa 2.950 km². Nel bacino montano, che comprende le Prealpi Friulane e le Alpi Carniche, affiorano quasi tutti i tipi di rocce sedimentarie e metamorfiche con età comprese tra il Paleozoico e il Quaternario, con sedimenti mesozoici calcarei, Flysch eocenici e depositi conglomeratici miocenici nella sua parte terminale. Nella parte bassa del bacino, invece, le

alluvioni di origine glaciale, cedono il posto a sedimenti più fini e molto meno permeabili (Autorità di bacino dei fiumi Isonzo, Tagliamento, Livenza, Piave, Brenta-Bacchiglione, 1998).

Il fiume Livenza, con bacino imbrifero di circa 2.222 km², si origina da sorgenti di tipo carsico che traggono alimentazione principalmente dall'Altopiano del Cansiglio. Nella parte alta del bacino affiorano prevalentemente dolomie, calcari e calcari marnosi, associati ad alluvioni, detriti di falda e coni di deiezione, sempre di natura dolomitica o dolomitico-calcareo. L'alta pianura è caratterizzata, invece, da alluvioni grossolane sciolte o terrazzate, mentre la bassa pianura presenta alluvioni postglaciali più fini, prevalentemente sabbioso-limose, ed è collegata alla linea di riva da una estesa fascia di terreni lagunari, in gran parte bonificati (Autorità di Bacino dei fiumi Isonzo, Tagliamento, Livenza, Piave, Brenta-Bacchiglione, 2006).

Il fiume Piave, le cui sorgenti sono poste alle pendici del Monte Peralba, a una quota di 2.037 m, ha un bacino imbrifero di circa 4.013 km², dove affiorano differenti litologie prevalentemente carbonatiche con rocce scistose filladiche presenti all'estremità orientale del bacino e nell'Agordino (Autorità di Bacino dei fiumi Isonzo, Tagliamento, Livenza, Piave, Brenta-Bacchiglione, 2012). Allo sbocco in pianura, il Piave attraversa un'imponente coltre di sedimenti permeabili (Regione Veneto & ARPAV, 2010).

Il bacino del fiume Brenta, di circa 5.840 km² di estensione, è caratterizzato da affioramenti di metamorfiti sudalpine, prevalentemente filladi e porfiroidi, e da litotipi calcareo-dolomiti triassico-giurassici, caratterizzati da estesi fenomeni di carsismo. Da Bassano del Grappa in poi il fiume attraversa l'ampia pianura alluvionale che si estende a Nord di Vicenza fino alle pendici meridionali dell'Altopiano di Asiago e del massiccio del Grappa (Autorità di Bacino dei fiumi Isonzo, Tagliamento, Livenza, Piave, Brenta-Bacchiglione, 2008).

L'Adige, nasce in Alta Val Venosta a quota 1.550 m, con un bacino imbrifero di circa 12.100 km² geologicamente rappresentato da tre zone strutturali ben distinte: zona Pennidica, zona dell'Austroalpino e zona delle Alpi Meridionali. Nella prima si riconoscono associazioni di metasedimenti, metavulcaniti e serpentiniti (gneiss granitici, micascisti granatiferi, calcescisti con ofioliti); la seconda caratterizzata da un basamento scistoso cristallino (paragneiss, micascisti, filladi con rocce verdi, quarziti, ortogneiss) e una copertura mesozoica, con successioni di filladi, vulcaniti e magmatiti, conglomerati, quarziti, dolomie; nell'ultima sono compresi i gruppi dolomiti delle valli Gardena, Badia, Fassa e Non, la catena dell'Agorai e i gruppi montuosi calcareo-dolomiti della Val d'Adige e quelli vulcanico-sedimentari dei Monti Lessini (Autorità di Bacino del fiume Adige e Autorità di Bacino dell'Alto Adriatico, 2010).

Il sistema idrogeologico dell'area in esame costituisce un modello strutturale complesso con situazioni ben distinte che, procedendo da Nord verso Sud (Figura 30), possono essere identificate in:

- un'area di alta pianura formata da una serie di conoidi alluvionali ghiaiose sovrapposte e intersecate fra loro, che si sono depositate in corrispondenza dello sbocco in valle dei grossi corsi d'acqua. Tale serbatoio, dotato di elevata permeabilità, costituisce l'Acquifero Indifferenziato o "acquifero monofalda", in cui circola una falda freatica che inizia a monte e che rappresenta l'area di ricarica dell'intero sistema idrogeologico;
- un'area di media pianura caratterizzata da depositi ghiaiosi e sabbiosi con digitazioni limose e argillose sempre più frequenti da monte a valle, in cui sono presenti falde sovrapposte strettamente collegate, verso monte, ad un'unica falda freatica. La zona di passaggio dal sistema indifferenziato a quello multifalde, è denominata "fascia delle risorgive" a causa dell'avvicinamento progressivo della falda alla superficie, originando fiumi di risorgiva.
- un'area di bassa pianura dove i depositi alluvionali ghiaiosi profondi si assottigliano sempre più fino ad esaurirsi. Qui il sottosuolo è costituito da un'alternanza di materiali a granulometria fine (limi, argille) con sedimenti che variano da sabbie limose a limi sabbiosi. Gli acquiferi artesiani derivanti da questa struttura geologica sono caratterizzati da bassa permeabilità, e contengono falde con bassa potenzialità e ridotta estensione (ARPAV, 2008).

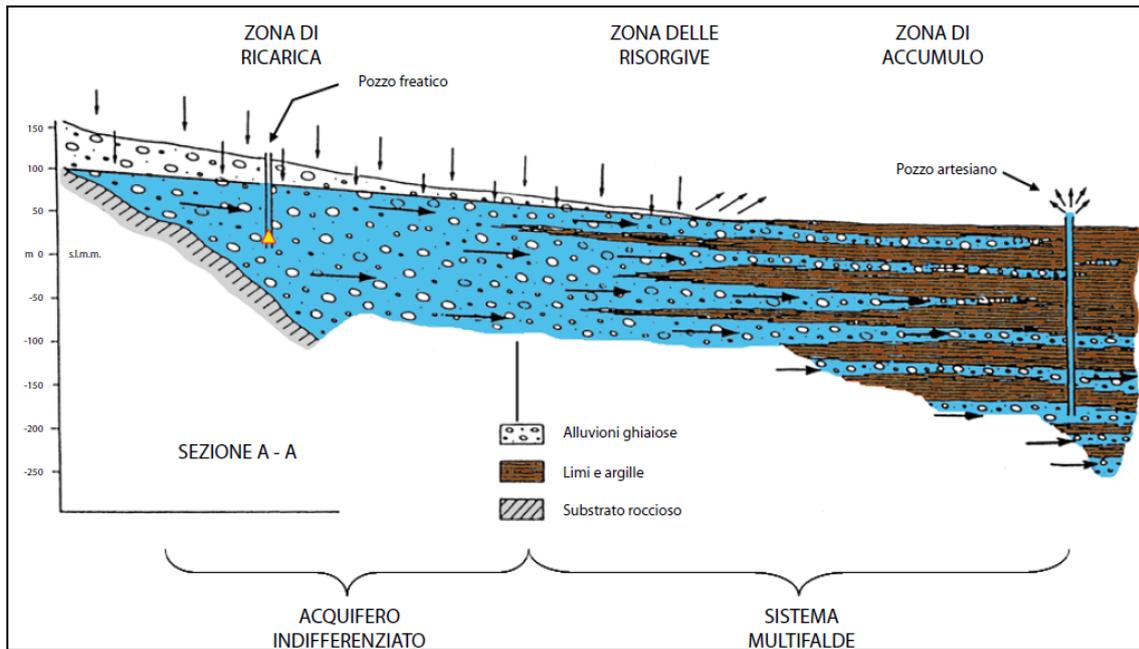


Figura 30. Schema idrogeologico dell'alta e media pianura veneta (Dal Prà, 1971).

4.6.4 Morfologia e dinamica costiera

Il mare Adriatico è il bacino semichiuso più largo del Mediterraneo con una piattaforma molto estesa e un basso gradiente nella parte settentrionale. La sua attuale morfologia deriva dalla combinazione di eventi tettonici e sedimentazione intervenuti nel corso della sua formazione. Circa il 75 % delle sue coste sono alte e caratterizzate principalmente da affioramenti calcarei mesozoici e, subordinatamente, da facies sabbiose legate ad alluvioni oloceniche (Brambati, 1990).

Il tratto di litorale friulano si estende dalla foce del fiume Tagliamento a Punta Sottile (Muggia) con protendimenti verso mare dovuti ai principali sbocchi fluviali presenti (Tagliamento, Isonzo) e presenza sia di coste basse e sabbiose che rocciose. Le prime sono costituite da coste di fronte delta e sacca, baia e bocca deltizia, in corrispondenza della foce del Tagliamento e dell'Isonzo, di costa di isola-barriera in corrispondenza della laguna di Marano. A Ovest di Monfalcone prevalgono invece coste a falesia, articolata e di golfo, oltre che un breve tratto di costa a litorale stretto in prossimità di Trieste (Figura 31).

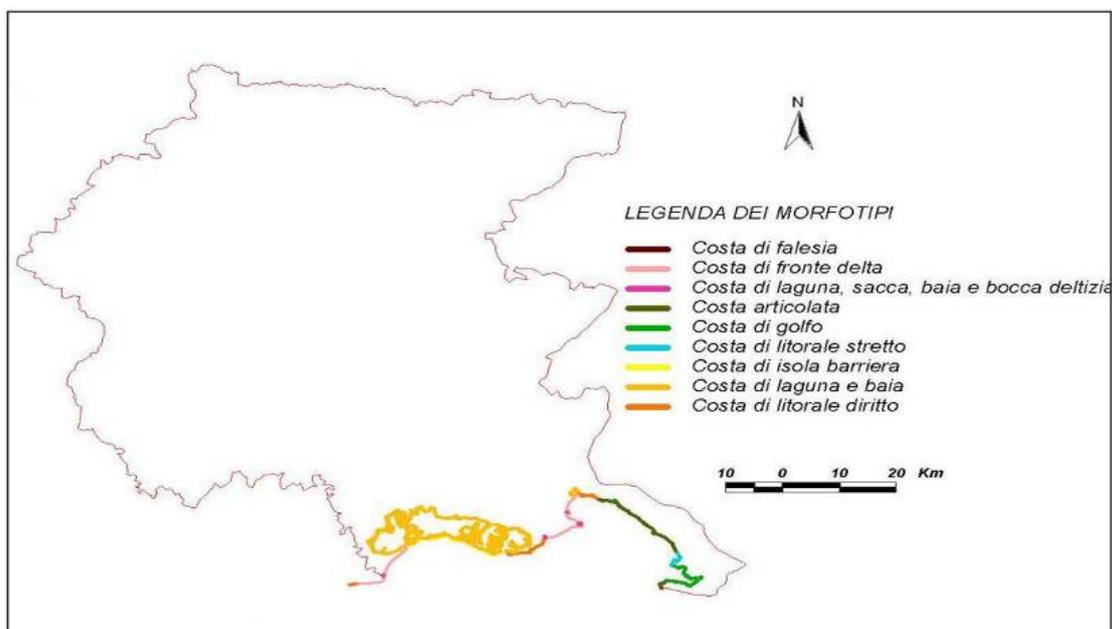


Figura 31. Morfotipi presenti in Friuli Venezia Giulia (Ferretti et al., 2003).

Il litorale veneto, invece, si sviluppa per quasi 156 km dalla foce del fiume Tagliamento fino alla foce del fiume Po ed è caratterizzato, dal punto di vista morfologico, prevalentemente da litorali sabbiosi (Figura 32). In diversi tratti sono presenti aree di retrospiaggia con cordoni dunari, sia antropizzati sia allo stato naturale, spesso soggetti a fenomeni erosivi (Regione Veneto & ARPAV, 2010).

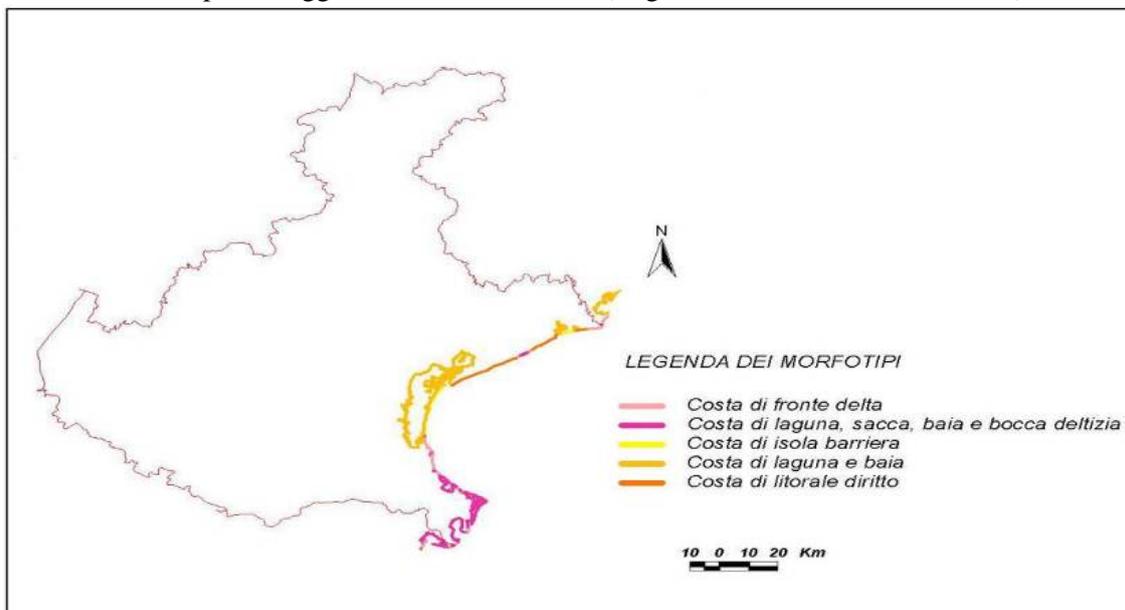


Figura 32. Morfotipi presenti nel Veneto (Ferretti *et al.*, 2003).

Per quanto riguarda la morfologia dei fondali, questi risultano costituiti da piattaforme generalmente poco inclinate in prossimità delle coste basse con barre e/o cordoni sottomarini, singoli e in serie, e barre di foce fluviale in corrispondenza delle foci del Tagliamento e dell'Isonzo; la pendenza tende ad aumentare notevolmente in corrispondenza delle coste alte e rocciose. Solo in un breve tratto, nei pressi del litorale di Pellestrina, si riscontrano inclinazioni maggiori (fino al 2,3 %) a causa della costruzione di barriere longitudinali che hanno determinato un approfondimento del fondale con relativo aumento della pendenza.

La circolazione che influenza il trasporto dei sedimenti è prevalentemente di tipo litoranea, con andamento orario, e del largo (*drift current*) con andamento antiorario. Questo determina quindi un trasporto di sedimenti prevalentemente sabbiosi, tra la costa e i 10 m di profondità, verso Nord-Ovest e di sedimenti più fini verso Sud-Est (ISPRA, 2012). In particolare, nel settore friulano il trasporto solido netto, a carattere prevalentemente fine, presenta due direzioni preferenziali rispetto alla foce del fiume Isonzo: verso Est nel settore orientale e verso W in quello occidentale. Il trasporto solido netto al largo è invece diretto verso Ovest a Nord della foce del Tagliamento e verso Est a Sud della foce dell'Isonzo. Lungo la costa veneta questo è, invece, prevalentemente diretto, tranne brevi tratti, verso Sud (Ferretti *et al.*, 2003).

4.6.5 Caratteristiche tessiturali e mineralogiche dei sedimenti marini

L'Adriatico settentrionale è generalmente caratterizzato da bassi fondali e sedimenti medio fini; essendo frequentemente interessato da intensi venti di bora, i sedimenti possono venire facilmente rimobilizzati determinando una loro successiva deposizione, risospensione e selezione tessiturale. In quest'area è stato stimato che, rispetto al sedimento accumulato per il contributo fluviale, circa un 10 % si disperde verso l'Adriatico meridionale e il Mediterraneo, attraverso un trasporto litoraneo molto efficiente (Frignani *et al.*, 2005).

Le caratteristiche tessiturali dei sedimenti riflettono l'evoluzione della sedimentazione fluviale dell'area. Sulle sabbie trasgressive dell'Adriatico settentrionale, già individuate da Brambati & Venzo (1967), e in discordanza con esse, si ha tuttora una deposizione deltizia relativamente grossolana in corrispondenza delle principali foci fluviali, e una deposizione di peliti lungo la costa con spessore via via decrescente verso il mare aperto. Lungo i litorali, invece, si ha deposizione di sabbie per rimaneggiamento dei depositi alluvionali costieri o di attuale derivazione fluviale.

I sedimenti costieri del settore friulano, dipendono in larga misura dai fenomeni di dispersione, trasporto e accumulo operati dai fiumi Tagliamento e Isonzo (Figura 33).

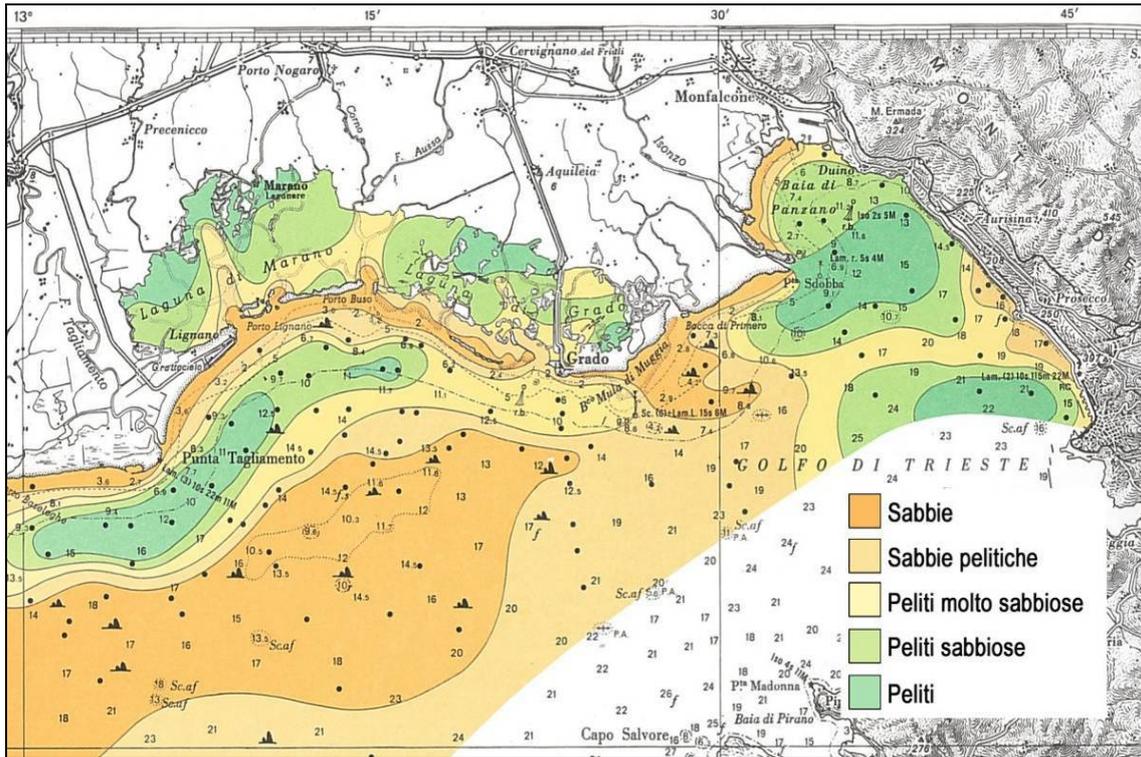


Figura 33. Carta sedimentologica dell'Alto Adriatico (Brambati et al., 1988).

La variabilità tessiturale può essere messa in relazione agli apporti terrigeni fluviali, alla morfologia sottomarina, alle correnti e al moto ondoso (Brambati, 1970). La granulometria dei sedimenti costieri decresce progressivamente passando da peliti sabbiose, nell'area prossima alle foci, a peliti nel settore centrale del Golfo di Trieste. Procedendo verso Sud-Ovest, in corrispondenza del litorale veneto, i sedimenti risultano prevalentemente sabbiosi nella fascia più costiera per poi diventare pelitici più al largo (Figura 34).

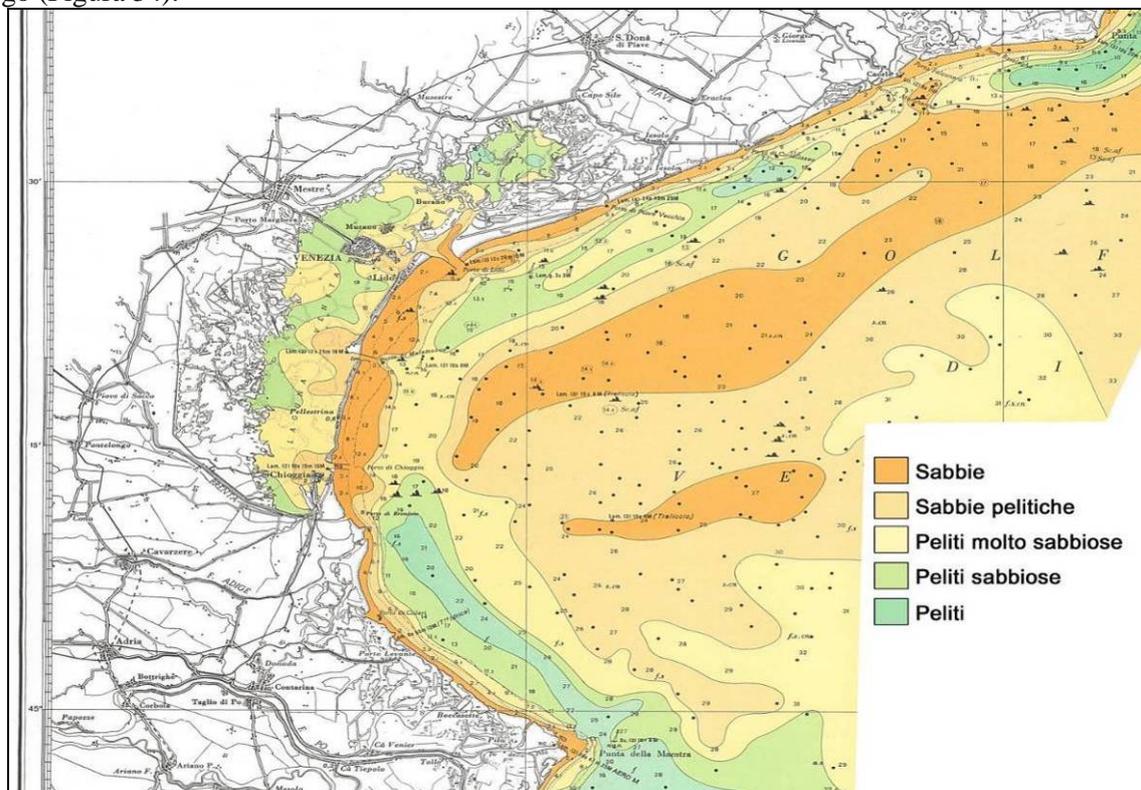


Figura 34. Carta sedimentologica dell'Alto Adriatico (Brambati et al., 1988).

Da un punto di vista composizionale le sabbie litorali risultano costituite, nel tratto da Trieste a Chioggia, per la quasi totalità da carbonati (> 80%), con costante prevalenza della dolomite sulla calcite; da Chioggia fino al delta padano la frazione terrigena è costituita prevalentemente da quarzo e feldspati, con tenori in carbonati < 40%, associati a frammenti litici. L'associazione dei minerali pesanti è dominata da picotite, zircone, tormalina, rutilo e granato fino al Porto di Livenza. Da Caorle a Pellestrina aumenta progressivamente il contenuto in augite, per poi diminuire nel delta padano a favore di epidoto e orneblenda.

Le sabbie di piattaforma sono essenzialmente carbonatiche e caratterizzate dall'associazione di augite, granato e orneblenda; le peliti sabbiose come anche le peliti sono caratterizzate da un'abbondante frazione organogena mentre la componente terrigena è costituita da granuli carbonatici, quarzosi e minerali argillosi in diverse proporzioni (Brambati *et al.*, 1988).

4.6.6 Pressioni antropiche

La costa nord adriatica è influenzata da diverse attività antropiche, legate prevalentemente a traffico marittimo (Monfalcone, Trieste, ecc.), cantieristica navale e insediamenti industriali siderurgici e per la raffinazione e stoccaggio di prodotti petroliferi. In particolare nell'area triestina si riscontrano nei suoli concentrazioni significative di idrocarburi, IPA e metalli (Cr, Hg, Ni, Pb), e solo localmente, diossine e furani, PCB, amianto, fitofarmaci e fenoli.

Nei sedimenti marini del golfo di Trieste, inoltre, sono state riconosciute da diversi autori concentrazioni importanti di Hg derivanti dagli apporti del fiume Isonzo che drena i depositi ricchi in cinabro del distretto minerario di Idrija (Slovenia), attivo per quasi 500 anni (Covelli *et al.*, 2001; 2006).

4.7 Sicilia

A cura di Antonella Ausili, Luisa Bergamin, Francesco Interbartolo, Valentina Pennino, Giancarlo Pierfranceschi, Elena Romano

4.7.1 Inquadramento geo-litologico e tettonico

La Sicilia occupa un settore chiave del Mediterraneo centro-occidentale costituendo una porzione di megasutura che si sviluppa lungo il limite tra la placca africana e quella europea. Il segmento siciliano di catena raccorda le Maghrebidi africane con la Calabria e gli Appennini (Figura 35).

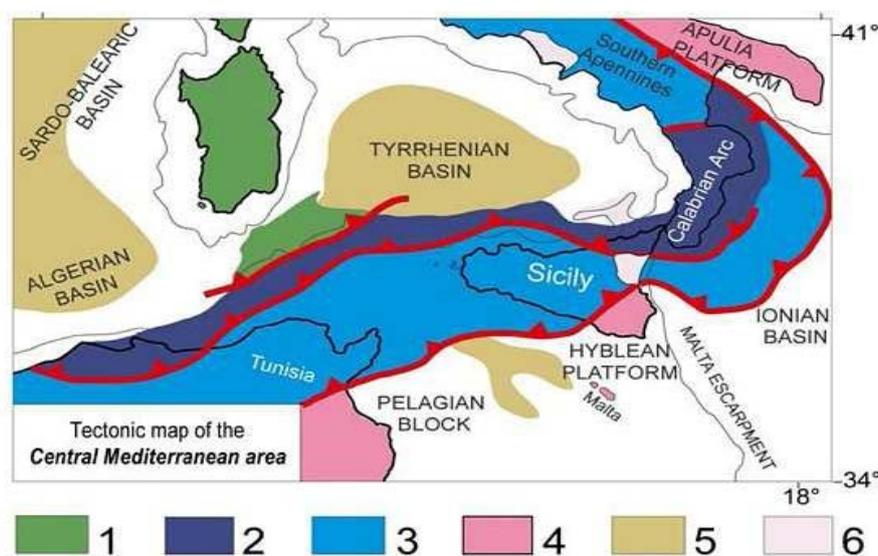


Figura 35. Schema tettonico del Mediterraneo Centrale (da Catalano et al., 2000). 1) Blocco Sardo-Corso; 2) Arco Kabilo-Peloritano-Calabro; 3) Unità Appenninico-Maghrebidi e dell'avampaese deformato; 4) avampaese e avampaese poco deformato; 5) aree in estensione; 6) vulcaniti plio-quadernarie.

Dopo la fase orogenica alpina paleogenica, i movimenti compressivi più importanti di questo settore del Mediterraneo sono legati alla rotazione antioraria oligo-miocenica del blocco sardo-corso, che è considerata come la causa primaria per la gran parte della deformazione compressiva nella catena sud appenninica siciliana (Bellon et al., 1977; Catalano et al., 1996 cum bibl.; Channell et al., 1979; Dercourt et al., 1986). Tre elementi costituiscono il complesso collisionale:

- la zona di avampaese, rappresentata dal *plateau* ibleo che, insieme alle aree sommerse, fa parte del blocco pelagiano e costituisce nel complesso una zona stabile estesa dalla scarpata ibleo-maltese sino alla Tunisia. Questa risulta formata da una potente successione meso-cenozoica, prevalentemente carbonatica, con ripetute intercalazioni di vulcaniti basiche (Catalano & D'Argenio, 1982);
- la zona di avanfossa recente, localizzata nell'*offshore* meridionale della Sicilia e nel *plateau* degli Iblei, lungo il margine settentrionale dell'avampaese. Essa è parzialmente sepolta dal fronte della catena nella Sicilia meridionale e nel bacino di Gela. Nella deformazione sono stati coinvolti progressivamente anche i terreni clastici dell'avanfossa mio-pliocenica e i depositi del Pleistocene inferiore (falda di Gela);
- la zona di catena, con vergenza E e SE, a luoghi con spessori di più di 15 km, costituita da tre elementi: un elemento interno, composto da terreni cristallini e coperture sedimentarie clastiche Oligo-mioceniche, che rappresenta le unità dell'Arco calabro-peloritano; un elemento intermedio risultante dalla sovrapposizione di corpi carbonatici e terrigeno-carbonatici di età paleozoico-neogenica, derivanti dalla deformazione dei paleo-domini Panormide, Imerese, Trapanese, Sicano e Saccense, che originariamente costituivano un tratto del margine continentale africano; un elemento esterno, che rappresenta l'attuale fronte della catena: la Falda di Gela (Catalano & D'Argenio, 1982; Bello et al., 2000; Catalano et al., 2000; Granath & Casero, 2006).

In particolare la catena siciliana, ad esclusione dell'elemento calabro-peloritano, è caratterizzata -da W verso E- dalla sovrapposizione di corpi pellicolari derivanti dalla deformazione di originari domini di mare profondo meso-cenozoici (Sicilide, Imerese e Sicano) e delle loro coperture neogeniche; queste poggiano su un prisma spesso 8-9 km di unità tettoniche derivanti dalla deformazione dell'originario

dominio di piattaforma carbonatica (designato localmente come Trapanese, Saccense, Panormide e Prepanormide). Il cuneo tettonico si trova, a sua volta, sull'avampaese non deformato che affiora nel *plateau* ibleo e continua in mare nel Canale di Sicilia sino alle Pelagie (avampaese ibleo-pelagiano), proseguendo sino alle isole maltesi (*Hyblean-Malta Plateau* cfr. Grasso *et al.*, 1986; Gardiner *et al.*, 1995).

La strutturazione della catena si esplica in due fasi deformative principali:

- la prima denominata “*shallow-seated*” (Miocene inferiore-medio), nella quale avviene lo scollamento e la messa in posto verso Sud delle Unità Sicilidi e di quelle derivanti dalla deformazione dell'avanfossa numidica. Successivamente, la deformazione coinvolge le successioni carbonatiche di mare profondo (Imeresi e Sicane) e le relative coperture, che vengono sovrapposte sull'avampaese indeformato (Catalano *et al.*, 1996; Catalano *et al.*, 2000; Avellone *et al.*, 2010);
- la seconda “*deep-seated*” (Miocene superiore-Pliocene inferiore), nella quale la deformazione raggiunge livelli strutturalmente più bassi, coinvolgendo le successioni di piattaforma carbonatica attraverso sistemi di *thrust* ad alto angolo e inducendo passivamente la ri-deformazione delle unità di mare profondo deformate durante il primo evento (Catalano *et al.*, 1996; Catalano *et al.*, 2000; Avellone *et al.*, 2010; Albanese & Sulli, 2012).

I principali lineamenti tettonici presenti in Sicilia possono essere sintetizzati nel seguente modo:

- il settore occidentale, principalmente caratterizzato da *thrust* orientati ENE-WSW con vergenza sud-orientale e *back-thrust* orientati ENE-WSW con vergenza nord-occidentale;
- il settore centro-settentrionale, interessato da faglie inverse orientate WNW-ESE e *thrust* con vergenza meridionale (Avellone *et al.*, 2010). Inoltre, sono presenti sistemi di faglie transpressive destre orientate NW-SE ed E-W e transpressive sinistre orientate ENE-WSW (es. Monte Kumeta e Rocca Busambra) (Martire & Bertok, 2002; Basilone, 2009);
- il settore centro - meridionale, caratterizzato da *thrust* con vergenza meridionale, orientati ENE-WSW e E-W e NW-SE nelle aree costiere tra Gela e Sciacca;
- il settore sud-orientale, caratterizzato principalmente da faglie dirette orientate NE-SW e WNW-ESE;
- il settore nord-orientale, caratterizzato da *thrust* con vergenza meridionale orientati WNW-ESE e da sistemi di faglie trascorrenti destre orientate NNW-SSE come la “Vulcano-Tindari” (Billi *et al.*, 2006; Lanzafame & Bousquet, 1997).

Inoltre, il settore settentrionale della Sicilia e il suo *offshore* sono principalmente interessati da 2 sistemi di faglie dirette orientate NW-SE e NE-SW (Figura 36).

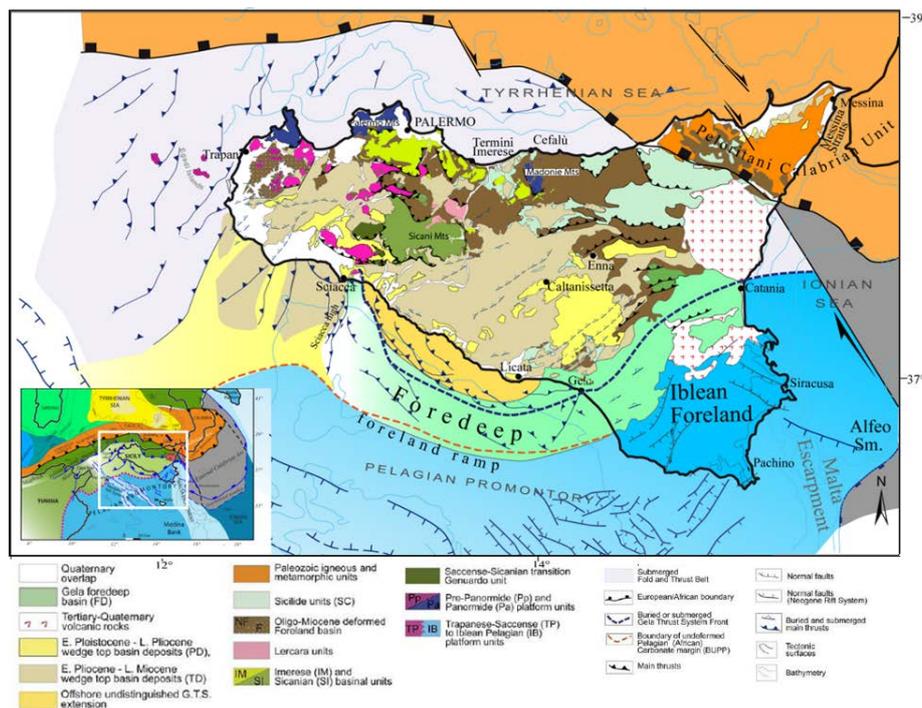


Figura 36. Carta geologico-strutturale della Sicilia e dei mari adiacenti (Catalano *et al.*, 2013).

La regione è interessata da sismicità sia profonda che superficiale, a causa dei processi di collisione continentale tra placca Africana e Europea, subduzione della litosfera ionica sotto l'Arco Calabro e *rifting* del Canale di Sicilia con terremoti superficiali che si manifestano in tutta la regione e terremoti più profondi che si concentrano lungo fasce orientate NNE-SSW con meccanismi focali trascorrenti.

4.7.2 Mineralizzazioni

I depositi metalliferi presenti in Sicilia si trovano prevalentemente nelle rocce metamorfiche peloritane, nella Formazione Gessoso - Solfifera messiniana, ampiamente affiorante nella zona centro meridionale della Sicilia, e nelle Formazioni Ragusa e Tellaro nell'altopiano ibleo.

Di seguito le principali mineralizzazioni all'interno delle rocce metamorfiche:

- la successione paleozoica, affiorante nei Peloritani, costituisce la zona più interna della catena siciliana e presenta zone mineralizzate di piccola entità a pirite con associati Cu, Zn e Pb, all'interno degli scisti neri del Siluriano-Devoniano e poche vene a solfuri di Pb, Sb, Cu e Ag;
- l'unità Mandanici comprende: 1) filladi ricche di lenti e noduli di quarzo con livelli di metareniti, intercalati a filladi e filliti quarzo-carbonatiche, con alternanze di metabasalti tholeitici, rare lenti di metabasiti (scisti verdi) ad anfibolo, clorite, epidoti ed opachi e livelli di marmo; 2) livelli a pirrotite-magnetite con solfuri di Cu e Zn associati a orizzonti fillitico-cloritici; 3) corpi irregolari e vene riempite da solfuri e solfosali di Fe, Cu, As, Zn, Pb, Sb all'interno dei quali si ha Ag e Au nativi, associati a quarzo, clorite e calcite che rappresentano i minerali di ganga (Fiumedinisi, Nizza di Sicilia Alì, Pomia Valle Carbone e Tripi). Le zone a filliti sono altamente metallifere (Omenetto *et al.*, 1988), con zone a livelli di scheelite-tormalina verde, associati a livelli con sericite, clorite, quarzite e quarzo. I minerali accessori sono costituiti da apatite, pirite, arsenopirite, sphalerite, stibnite, fluorite, rutilo, ecc.
- l'unità dell'Aspromonte è caratterizzata da una spessa sequenza di paragneiss, metaultramafiti, livelli di marmi e fels Ca-silicatici.

La Serie gessoso-solfifera occupa gran parte dei bacini della Sicilia centro meridionale e si è deposta durante la crisi di salinità del Messiniano, in discordanza sulle successioni silico-clastiche del Tortoniano superiore-Messiniano inf. È costituita da calcari sottilmente laminati, gessi selenitici, nodulari e detritici massivi (Formazioni di Cattolica); gessareniti e gessopeliti, marne argillose, localmente siltose e sabbiose alternati a livelli gessosi selenitici massivi (Formazione di Pasquasia). Al top della serie si trova un'arenaria di colore giallo-brunastro con granuli di glauconite, feldspati e miche (Arenazzolo). Le principali mineralizzazioni riscontrate sono:

- livelli di sali con intercalazioni di anidriti seguiti verso l'alto da polialite, sali di Mg e K e livelli argillosi al top; i depositi più potenti e ampi si trovano a Petralia (Miniera Italkali), Coffari-Muti, Ranieri, Realmonte, Racalmuto-Montedoro;
- sali di K-Mg (kainite, carnallite e silvite) caratterizzano i depositi di Pasquasia, S. Cataldo, Racalmuto-Montedoro, Corvillo, S. Caterina;
- mineralizzazioni a solfuri sono frequenti sotto gli orizzonti gessosi, specialmente nelle strutture sinclinaliche e anticlinaliche; le più importanti si trovano a Zimbali-Giangagliano, Gessolungo-Juncio, Trabonella, Giummentaro, Floristella, Cozzodisi, Stretto Cuvello, Gibellini, La Grasta, Ciavolotta.

La Formazione Ragusa (Oligocene superiore-Langhiano inferiore) è costituita da biocalcareniti cui si alternano calcareniti marnose e calcareniti grigiastre che passano verso l'alto a marne siltose friabili, marne e calcari marnosi con intercalate vulcaniti. La Formazione Tellaro (Langhiano inferiore-Messiniano) è costituita, invece, da marne con sporadiche intercalazioni di livelli calcarenitico-marnosi; nella parte alta compaiono marne calcaree e grosse lenti di vulcanoclastiti e lave basiche.

Molti depositi di entrambe le formazioni sono impregnati di prodotti asfaltiferi e bituminosi che rappresentano i prodotti residuali di risalite di idrocarburi da giacimenti profondi lungo sistemi di faglie che interessano i corpi rocciosi porosi. Le zone più interessate da risalite di bitume sono quelle di Streppenosa-Castelluccio, Tabuna, Vizzini e Licodia Eubea (De Vivo *et al.*, 2009).

In Sicilia i litotipi più estesi sono di natura argillosa e sono utilizzati come argille ceramiche (Termini Imerese); sono presenti, inoltre, depositi di bentonite (Racalbuto) e caolinite (Lipari). Nella provincia di Trapani venivano estratti minerali di Mn e nelle zone tra Termini Imerese e Caccamo vi sono

mineralizzazioni idrotermali a baritina, quarzo e fluorite. Nella zone di Sclafani Bagni, Cefalà Diana, Sciacca, Alcamo, Montevago vi sono manifestazioni idrotermali (Caracausi *et al.*, 2005).

4.7.3 Caratteristiche idrografiche e idrogeologiche

La rete idrografica sull'isola non è molto sviluppata a causa delle caratteristiche morfologiche e del regime pluviometrico. I corsi d'acqua sul versante tirrenico sono di breve lunghezza e a regime torrentizio; i principali sono il Fiume Torto, che ha origine nei Monti di Lercara e sfocia nelle vicinanze di Termini Imerese e il Fiume Imera settentrionale che ha origine nelle Madonie e sfocia a Buonfornello, il Fiume San Leonardo nasce dal Monte Barracù e sfocia nel Golfo di Termini Imerese.

I fiumi che sfociano nel Canale di Sicilia sono, invece, di gran lunga più importanti perché possiedono bacini idrografici più estesi ed hanno regime perenne anche se talvolta con scarse portate. Da Ovest verso Est, i principali sono il Fiume Belice, costituito da due rami dei quali il principale si origina nei Monti di Corleone, il Platani che sfocia presso Eraclea Minoa e il Salso o Imera Meridionale che dalle Madonie scende fino al Canale di Sicilia.

Nel versante orientale, e procedendo verso Nord, si incontrano alcuni corsi d'acqua con discrete portate come il Tellaro e l'Anapo, che sfocia presso Siracusa. Si passa quindi al più importante sistema idrografico dell'isola costituito dal Gornalunga, dal Dittaino, che scende dai Monti di Leonforte, e dal Simeto che nasce dalle pendici meridionali dei Nebrodi e raccoglie le acque dei versanti occidentale e meridionale dell'Etna. A Nord dell'Etna scorre l'Alcantara che incide le pendici settentrionali del vulcano con le note gole.

Gli acquiferi principali si impostano su rocce prevalentemente carbonatiche o carbonatico-silicoclastiche, a permeabilità elevata e in successioni sedimentarie costituite da orizzonti a diverso grado di permeabilità che danno origine ad acquiferi spesso multifalda. Il complesso assetto tettonico e la presenza di carsismo influenzano la circolazione idrica all'interno delle strutture idrogeologiche. Acquiferi con analoga struttura sono impostati nell'apparato vulcanico etneo, legati alla presenza di corpi lavici e di orizzonti piroclastici ad elevato contrasto di permeabilità. Si riconoscono i principali complessi idrogeologici (Civita, 2008):

- complesso calcareo-dolomitico: costituito da calcilutiti a liste e noduli di selce (Formazione Scillato ed equivalenti) e le sovrastanti dolomie e/o calcari dolomitici (Formazione Fanusi ed equivalenti) dei domini Imerese e Sicano. L'elevata permeabilità è legata al grado di fratturazione e al carsismo. Tale complesso, è localmente sede di circolazione idrotermale controllata dai sistemi di faglie e zone di frattura associate (ad es. nella Rocca del Castello di Termini Imerese, Sclafani Bagni, Bagni di Cefalà Diana, ecc.).
- complesso prevalentemente carbonatico: comprende le rocce calcaree e calcareo-dolomitiche di piattaforma carbonatica (Triassico superiore - Liassico inferiore) dei domini Panormide, Trapanese, Saccense e Ibleo. La permeabilità, da medio ad elevata, è legata soprattutto al grado di fratturazione che si sviluppa in più sistemi, e, secondariamente, al carsismo epigeo e ipogeo che determina una permeabilità secondaria molto elevata. Gli affioramenti di questo complesso, costituiscono importanti aree di ricarica degli acquiferi profondi.
- complesso calcarenitico affioranti sia lungo la costa sia nell'entroterra in calcareniti, sabbie e conglomerati lungo le piane costiere di Bagheria, Palermo, Carini, Marsala e Gela, la cui permeabilità è condizionata in maniera dominante dalla porosità primaria e, subordinatamente, dal grado di fratturazione.
- complesso conglomeratico-arenaceo-argilloso costituito prevalentemente da conglomerati, sabbie ed argille la cui permeabilità generalmente è da media a bassa nei conglomerati, e più elevata nei corpi arenacei;
- complesso evaporitico costituito dalla successione evaporitica messiniana alla cui base si trovano le diatomiti. Il complesso ha un grado di permeabilità basso per porosità e per la presenza di livelli pelitici che passa a medio-alto, laddove la fessurazione e il carsismo soprattutto dei calcari e/o dei gessi, sono più accentuati.
- marne e calcari marnosi bianchi a globigerinidi (Trubi), laddove presenti, isolano totalmente o parzialmente gli acquiferi sottostanti.
- complesso vulcanico si sviluppa principalmente nell'area etnea e nella parte settentrionale dell'area iblea. La caratteristica principale di questo complesso è quella di ospitare acquiferi multifalda, ubicati in corrispondenza delle colate di lava e separati da materiali piroclastici fini a permeabilità

bassa o nulla. La permeabilità è condizionata dalla porosità primaria, che può essere localmente molto elevata, per la fratturazione a media scala. La loro capacità di ricarica è molto variabile e la capacità d'immagazzinamento ridotta.

- *complesso metamorfico* comprende filladi, micascisti e gneiss che affiorano estesamente nel settore nord-orientale (Monti Peloritani). Tali metamorfiti, presentano una permeabilità da media a bassa, con frequenti ma discontinui livelli acquiferi.

4.7.4 Morfologia e dinamica costiera

Le coste della Sicilia si estendono per circa 1300 km, di cui circa 535 km lungo il lato tirrenico, 365 km circa lungo quello meridionale dell'isola e circa 400 km sul versante ionico; considerando anche le isole minori si raggiunge un perimetro costiero di circa 1750 km.

La costa settentrionale tirrenica che si sviluppa da Capo Peloro, nei pressi di Messina, a Capo Lilibeo vicino Marsala si presenta normalmente alta e frastagliata, con ampie e frequenti insenature. Procedendo da Messina verso Ovest troviamo il promontorio di Capo Milazzo, che delimita verso occidente la baia di Milazzo, dove sono presenti coste basse e sabbiose. Il Golfo di Patti delimitato ad occidente da Capo d'Orlando. Lungo questo tratto le coste sono prevalentemente ghiaiose e ciottolose ed interessate da numerose fiumare. Procedendo ancora verso Ovest si osserva un tratto per lo più rettilineo fino a Cefalù, che delimita ad oriente il Golfo di Termini. Più a Ovest vi è il Golfo di Palermo delimitato da Capo Zafferano e dal promontorio di Monte Gallo; la baia di Carini delimitata ad occidente da Capo Rama, e il Golfo di Castellammare delimitato da Capo S. Vito e il Golfo del Cofano. In questo tratto di costa si alternano coste alte e rocciose prevalentemente nei promontori e coste basse e sabbiose nei golfi. La costa sino a Trapani si presenta bassa sia rocciosa sia sabbiosa.

La costa meridionale della Sicilia, è prevalentemente bassa e sabbiosa ad eccezione di alcuni promontori rocciosi come Capo Granitola, Capo S. Marco, Capo Bianco, Capo Rossello, Punta Bianca, Capo Soprano e nel tratto compreso tra Capo S. Marco e Licata. Verso Ovest la costa diventa più frastagliata con tratti di scogliera alternati a spiagge sabbiose-ciottolose allo sbocco di importanti fiumi, quali il Platani ed il Belice. Il tratto di costa occidentale da Mazara del Vallo a Trapani è caratterizzato da costa bassa e sabbiosa con tratti interessati da stagni, saline costiere e zone di laguna.

La costa ionica si sviluppa da Capo Peloro a Capo Passero ed è costituita da strette spiagge ghiaiose fino quasi a Taormina e fra la foce del fiume Alcantara e Ripostocoste rocciose con piccole spiagge si susseguono fino a Catania. Catania presenta una lunga e ampia spiaggia sabbiosa; la foce del Simento è caratterizzata da una spiaggia bianca, Acitrezza da spiaggia sabbiosa con ghiaia di origine vulcanica, proveniente dagli affioramenti basaltici. Segue l'ampia baia di Augusta, il Golfo di Siracusa nel quale la costa è costituita da falesie rocciose, promontori e insenature naturali alternate a spiagge sabbiose per proseguire fino quasi a Capo Passero con coste basse e prevalentemente sabbiose.

Il regime dei venti, le caratteristiche del moto ondoso e delle correnti sono diversi nei vari settori siciliani. Il versante tirrenico è fortemente esposto all'azione del moto ondoso e dominato da venti provenienti da Maestrale, con trasporto litoraneo elevato prevalentemente da Ovest verso Est. Il versante ionico è caratterizzato dalla frequenza di vento di Grecale e Scirocco, con un trasporto litoraneo costiero prevalentemente da Sud verso Nord. Il versante meridionale è invece dominato da venti provenienti da Maestrale con un trasporto litoraneo costiero prevalentemente da Nord-Ovest verso Sud-Est.

La circolazione superficiale nei mari perisiciliani segue un andamento pressoché costante durante tutti i mesi dell'anno ed in particolare nel settore tirrenico le correnti vanno da Ovest verso Est, nel settore ionico da Nord verso Sud, e nel Canale di Sicilia da Nord-Ovest verso Sud-Est. Localmente in alcuni periodi dell'anno soprattutto nel Tirreno meridionale si osservano correnti superficiali con verso opposto (Istituto Idrografico della Marina, 1982).

4.7.5 Caratteristiche tessiturali e mineralogiche dei sedimenti marini

Le caratteristiche tessiturali dei sedimenti marini riflettono i fenomeni di erosione, trasporto e deposizione ad opera dei corsi d'acqua, le dinamiche del moto ondoso e delle correnti litoranee che distribuiscono i sedimenti in base alla morfologia dei fondali ed alla propria taglia granulometrica. I sedimenti si distribuiscono con un trend granulometrico decrescente verso le zone più lontane dalla costa e, in molti casi, si osserva la loro distribuzione in fasce circa parallele alle batimetriche.

In particolare, i sedimenti costieri del settore settentrionale della Sicilia sono costituiti, nella fascia più interna, da sabbie silicoclastiche e bioclastiche, che si estendono, a luoghi, oltre la batimetrica dei 50 m in funzione delle caratteristiche morfologiche della piattaforma continentale. In alcune zone, soprattutto in corrispondenza dei promontori, sono presenti affioramenti rocciosi indifferenziati. La fascia più esterna è caratterizzata da limi sabbiosi, limi e fanghi sabbiosi che passano a peliti e argille contenenti foraminiferi planctonici e *nannoplancton* calcareo. I sedimenti costieri del settore orientale della Sicilia sono, invece, costituiti da sabbie sino a circa i 30 m di profondità e limi sino agli 80 m.

La composizione dei sedimenti nel tratto antistante il Fiume Simeto riflette la litologia del bacino di drenaggio, con quarzo e plagioclasti delle sequenze arenacee, carbonati della Serie Gessoso-Solfifera e minerali pesanti delle vulcaniti etnee.

I sedimenti costieri del settore meridionale della Sicilia sono costituiti da ghiaie, ghiaie-sabbiose e sabbie silicoclastiche, con patch bioclastiche sino a circa i 20 m di profondità, silt e silt-argillosi sino agli 80 m, dove passano ad argille e argille siltose. Sul Banco Avventura, in particolare, i sedimenti sono costituiti da granuli di natura essenzialmente bioclastica, per via dell'assenza dell'apporto terrigeno. Si riconoscono frammenti di gusci di molluschi (bivalvi, gasteropodi, etc.), briozoi, foraminiferi bentonici e soprattutto frammenti di organismi biocostruttori (alghie e coralli). Lungo questo settore si ritrovano anche prodotti vulcanici ad affinità alcalina, soprattutto in corrispondenza dei principali lineamenti tettonici.

4.7.6 Pressioni antropiche

La Sicilia è caratterizzata dalla presenza di diverse attività industriali e portuali (Catania, Augusta, Pozzallo, Gela, Porto Empedocle, Sciacca, Mazara del Vallo, Trapani, Palermo, Termini Imerese, Milazzo, Messina) che determinano un'elevata pressione antropica sul settore costiero con apporto di numerosi contaminanti organici e inorganici.

In particolare, nel Polo petrolchimico siracusano situato lungo la costa orientale della Sicilia e compreso tra i comuni di Priolo, Augusta e Melilli si svolgono da decenni attività quali la raffinazione del petrolio, la trasformazione dei suoi derivati, la produzione energetica, che hanno comportato la contaminazione delle diverse matrici ambientali. In questa zona, infatti, nei terreni sono presenti metalli pesanti, IPA e PCB, oltreché amianto proveniente da una fabbrica Eternit. Risultano inoltre contaminate le falde idriche, e i sedimenti nella rada di Augusta che da petrolio, metalli pesanti tra cui Hg e Pb, idrocarburi pesanti ed Esaclorobenzene (ICRAM, 2008).

Il polo petrolchimico di Gela, fino al 2013, è stato un complesso industriale destinato alla raffinazione e trasformazione del petrolio. In questo impianto si producevano fertilizzanti, materie plastiche, soda caustica, acido cloridrico, acido solforico e molti altri prodotti chimici. Inoltre, vi erano un centro di imbottigliamento e distribuzione di gas, una centrale termoelettrica e grandi impianti per la dissalazione e la depurazione delle acque. Tali attività hanno comportato principalmente nei terreni, e in misura minore nei fondali marini antistanti, una contaminazione da metalli pesanti, idrocarburi, composti clorurati, ammoniaca, benzene e policlorobifenili (ISPRA, 2011).

Infine, nella zona di Milazzo-Valle del Mela, la presenza di impianti industriali e la raffineria petrolifera hanno determinato una contaminazione da metalli pesanti (As, Cd, Hg, Ni) e Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) dei suoli, acqua di falda e atmosfera.

A causa di queste evidenze ambientali, sono state inserite nella lista dei Siti d'Interesse Nazionale (Figura 37).

Diverse indagini eseguite sui sedimenti marini nella Rada di Augusta hanno evidenziato un quadro generale di contaminazione prevalentemente dovuto a Hg, Idrocarburi pesanti ed Esaclorobenzene (HCB); in alcune aree circoscritte si riscontrano anche tenori significativi di altri metalli (As, Cu, Pb, V, Zn), IPA e PCB (ICRAM, 2008; Romano *et al.*, 2013; Croudace *et al.*, 2015).

La stessa tipologia di contaminazione (Hg e HCB) anche se con concentrazioni più basse, si riscontra nell'area compresa tra l'imboccatura della Rada e la penisola Magnisi, oltre che nel settore più esterno fino al porto grande di Siracusa (Di Leonardo *et al.*, 2008; ISPRA, 2010).

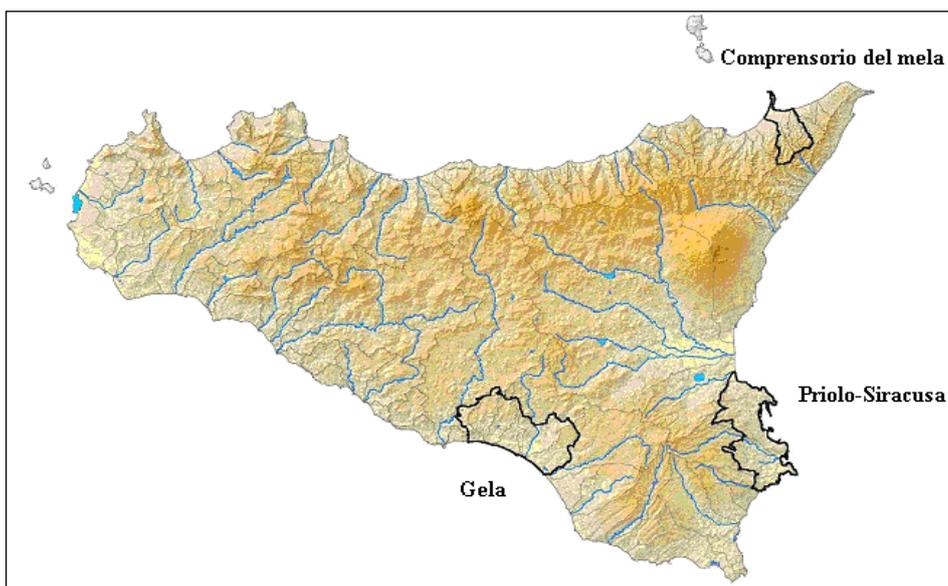


Figura 37. Aree ad elevato rischio ambientale.

Un'altra area in cui sono state condotte analisi sui metalli pesanti nell'ambito di uno studio eseguito da Tranchina *et al.* (2008) è il Golfo di Palermo in cui sono state analizzate le concentrazioni di Zn, Cr, Cu, Pb e Hg, dove si raggiungono valori massimi rispettivamente di 752, 86,6, 698, 220, 2,7 (mg kg^{-1}), e nel Golfo di Termini dove si sono registrate concentrazioni rispettivamente di 173, 59,2, 45,5, 44,5 e 0,17 (mg kg^{-1}). Secondo gli autori, la causa della contaminazione viene ricondotta al vicino porto di Palermo e agli scarichi del fiume Oreto che vengono riversati a mare.

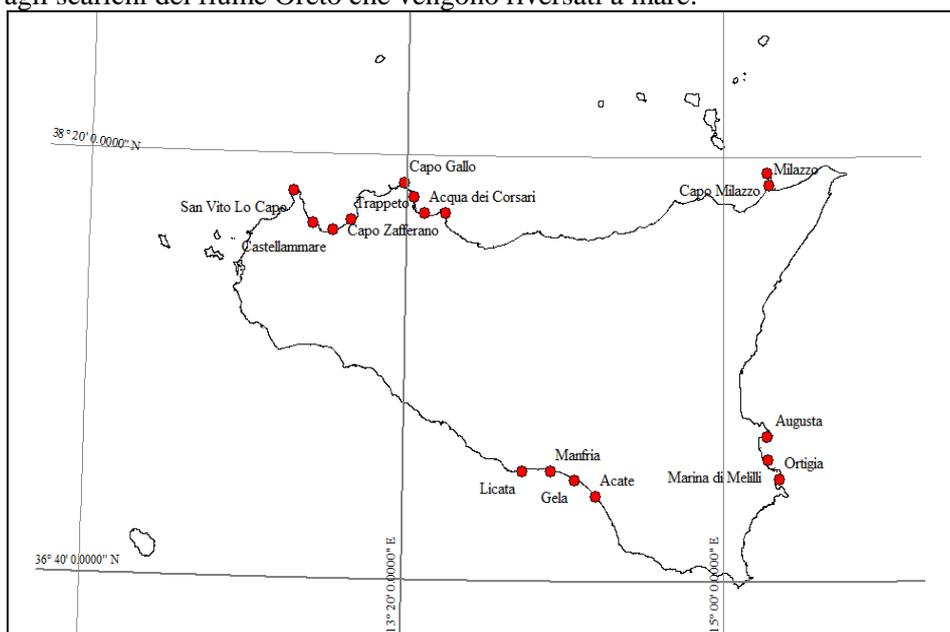


Figura 38. Localizzazione siti di campionamento.

Ulteriori analisi su sedimenti marini di diverse aree costiere siciliane (Figura 38) eseguiti dai dipartimenti provinciali di ARPA Sicilia di Palermo e Messina hanno evidenziato concentrazioni significative di metalli pesanti (As, Cd, Ni, Pb, V e Zn) nelle zone più compromesse (Melilli, Milazzo e Capo Zafferano, vicino Palermo), già descritte in precedenza (Tabella 7).

Tabella 7. Concentrazione di metalli pesanti (mg kg^{-1} s.s.) nei siti di campionamento.

Località	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	V	Zn
Augusta	2,03	0,05	4,14	3,22	0,07	8,07	6,57	27,22	37,12
Melilli	27,57	0,11	17,11	1,70	0,13	7,07	57,90	27,15	34,22
Ortigia	6,31	0,07	2,16	1,25	0,03	3,90	12,77	20,57	29,61
Acate	15,65	0,07	9,84	1,36	0,03	5,47	3,91	20,84	31,70
Gela	10,94	0,03	13,96	2,99	0,01	8,95	9,38	30,32	51,56
Manfria	12,38	0,06	15,23	2,99	0,01	7,69	5,11	24,68	36,78
Licata	9,32	0,10	3,75	5,99	0,04	15,20	9,34	39,73	49,77
S. Vito Lo Capo	1,50	0,05	5,70	0,70	0,03	1,20	1,10	1,10	12,90
Scopello	6,40	0,11	9,60	7,40	0,07	11,60	5,10	9,90	28,10
Castellammare	6,50	0,12	2,60	1,90	0,05	2,80	1,90	5,60	9,60
Trappeto	5,80	0,12	4,20	1,70	0,08	2,90	1,10	6,90	10,20
Capo Gallo	4,80	0,09	4,40	0,80	0,03	1,30	4,20	6,10	5,10
Vergine Maria	4,80	0,13	6,90	10,80	0,08	2,30	9,10	7,70	16,30
Acqua dei	9,00	0,11	9,60	7,40	0,08	4,90	4,10	7,30	16,30
Capo Zafferano	12,20	12,20	9,24	3,70	0,004	76,26	4,60	12,80	15,10
Capo Milazzo	4,27	0,07	9,24	10,46	0,004	76,26	18,47	80,22	70,28
Milazzo	7,98	0,09	10,13	41,64	0,10	79,50	219,1	158,7	150,80

4.8 Sardegna

A cura di Luisa Bergamin, Maria Luisa Fercia, Elena Romano

4.8.1 Inquadramento geo-litologico e tettonico

In generale la geologia della Sardegna può essere così schematizzata: si osserva nel settore orientale e sud-occidentale dell'isola, la prevalenza degli affioramenti appartenenti al basamento ercinico dati dalle successioni paleozoiche metamorfiche e intrusive, nel settore occidentale sono presenti invece i complessi vulcano-sedimentari-terrigeni terziari (Figura 39).

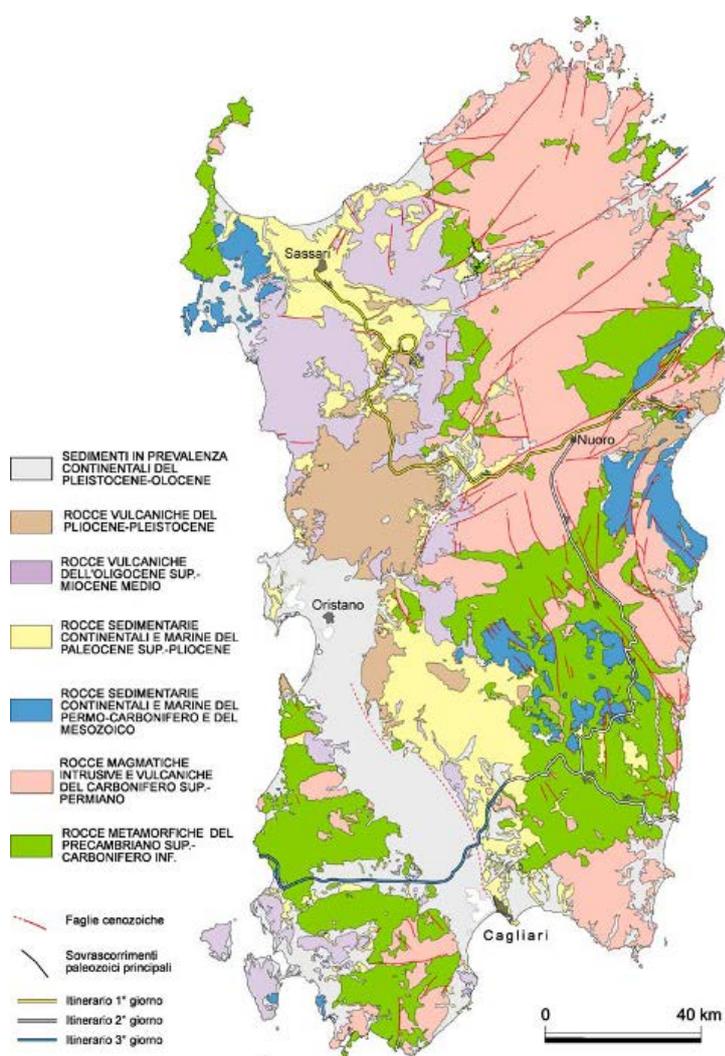


Figura 39. Rappresentazione schematica della geologia della Sardegna (Carmignani *et al.*, 2008).

Le coperture paleozoiche della Sardegna, già in parte interessate dalla tettonica caledoniana della “fase sarda”, sono interessate da una complessa strutturazione tettonica a falde di ricoprimento legate all’orogenesi ercinica, dove terreni alloctoni si sono impilati e dove si può riconoscere una zona assiale nella Sardegna nord-orientale e una zona esterna con terreni autoctoni, rappresentata dal Sulcis-Iglesiente. Il basamento metamorfico strutturato dall’orogenesi ercinica è caratterizzato da metamorfismo regionale blando a SW e da aumento graduale del grado metamorfico procedendo verso NE dove affiorano anche gneiss in facies anfibolitica (Carmignani *et al.*, 2001).

Sebbene siano gli eventi geologici più antichi, in particolare le fasi orogenetiche erciniche, responsabili della strutturazione crostale dell’isola, l’attuale configurazione morfologica è strettamente legata all’evoluzione tettonica terziaria e quaternaria (Cherchi & Montadert, 1982). Nel terziario, prima della rotazione della microplacca sardo-corsa ci fu una fase tettonica *pre-rift* (fase pirenaica-Eocene) piuttosto intensa che mostra i suoi effetti nella parte orientale della Sardegna (M. Albo, Supramonte di Oliena) e nel settore sud-occidentale (fossa del Cixerri) (Lecca *et al.*, 1997). Nel Plio-

Quaternario si riattivano strutture tettoniche di importanza regionale che, contestualmente al sollevamento del basamento, determinano un generale ringiovanimento del rilievo, una riorganizzazione dell'idrografia superficiale e la strutturazione attuale della fossa tettonica del Campidano, che attraversa la Sardegna in direzione NW-SE da Cagliari a Oristano. Questa struttura si estende per una lunghezza di circa 100 km e una larghezza di 40 km; le faglie che bordano il Campidano hanno solo in parte riattivato quelle di età precedente legate al *rift* oligo-miocenico che costituisce la "fossa sarda" *Auct.* posta in direzione circa N-S, che dal Golfo dell'Asinara arriva fino al Golfo di Cagliari; la strutturazione della Sardegna, essenzialmente a horst e graben è, inoltre, caratterizzata nei settori Nord-occidentali, dalla presenza delle fosse di Chilivani e di Ottana, depressioni tettoniche con asse allungato in direzione E-NE. Con il ringiovanimento dei rilievi, legato agli intensi fenomeni tettonici, si riattivano i fenomeni erosivi ed è nel Campidano e nelle piane costiere che si verificano i processi di accumulo. Infine, le oscillazioni eustatiche quaternarie, con i cicli di erosione e deposizione attivati dalle ripetute oscillazioni del livello di base, ridefiniscono il profilo morfo-batimetrico della piattaforma continentale e il profilo costiero per come lo conosciamo oggi.

Le principali litologie affioranti sull'isola, si possono suddividere nei seguenti gruppi:

- complessi costituenti il basamento ercinico derivanti dalle successioni paleozoiche metamorfiche (Precambriano-Carbonifero inferiore) e intrusive (Carbonifero superiore-Permiano);
- coperture sedimentarie e vulcaniche post-erciniche (Carbonifero superiore-Pliocene);
- depositi continentali e marini del Quaternario.

Le litologie più antiche del basamento paleozoico sono rappresentate da rocce metamorfiche, da arenacee a argillose, con all'interno resti fossiliferi. I terreni più antichi (precambriano) sono rappresentati dalla Formazione metamorfica di Bithia nella Sardegna meridionale; tra le formazioni del Paleozoico dell'Iglesiente si ricordano la Formazione di Nebida, che ha alla base le arenarie con lenti di calcare ad archeocitine, la Formazione di Gonnessa, caratterizzata dalla presenza di importanti mineralizzazioni (Formazione del Metallifero *Auct.*), la dolomia rigata, dolomia grigia e calcare ceroidale, la Formazione degli scisti di Cabitza, caratterizzata invece dalla presenza di trilobiti; nel Sarrabus si ricordano le formazioni delle Arenarie di S. Vito e di Solanas, a soli acritarchi, che caratterizzano il Cambiano del Sarrabus-Gerrei, del Sarcidano, dell'Arburese (Postgothlandiano *Auct.*); per l'Ordoviciano si ricorda la Formazione di Portixeddu, presso Buggerru, lungo la costa occidentale, caratterizzata da ricche faune a brachiopodi e briozoi; per il Siluriano la Formazione di Fluminimaggiore dei calcari neri a Orthoceras; per il Devoniano quella di Mason'e Porcus nell'Iglesiente.

Tali terreni variamente deformati dall'intensa attività tettonica, interessano varie parti della Sardegna; intercalati a questi terreni si trovano i prodotti dei più antichi eventi magmatici connessi alla fase sarda dell'orogenesi caledonica, che hanno generato "porfiroidi" *Auct.*, metavulcaniti acide, associate alle metarenarie e metapeliti del basamento paleozoico (Ordoviciano inferiore-Ordoviciano medio). Seguono in ordine temporale i prodotti del magmatismo ercinico (Carbonifero-Permiano) dati da corpi intrusivi, che vanno da granodioriti a monzograniti e leucograniti, che occupano vaste porzioni della Sardegna formandone l'ossatura. Del periodo tardo Ercinico è anche il sistema filoniano, costituito prevalentemente da porfidi ma anche da prodotti basici; nel successivo periodo Permiano si è avuto un vulcanismo calco-alcalino i cui prodotti si possono rinvenire in centro Sardegna presso la vallata del Flumendosa e in alcune aree della costa orientale. Relativamente ai sedimenti del Mesozoico, vasti affioramenti calcarei del giurese si ritrovano in Ogliastra, Sardegna Nord orientale e nella zona di Alghero. Per il Terziario ricordiamo la Formazione del "lignitifero" costituita dai giacimenti di carbone eocenici che giace sotto la "Formazione del Cixerri" (Eocene superiore-Oligocene), un potente accumulo detritico di ambiente fluviale originato dallo smantellamento del basamento paleozoico.

Durante il Cenozoico la Sardegna fu interessata da due grandi cicli magmatici; il primo oligo-miocenico, in conseguenza della rotazione del massiccio sardo-corso che si sviluppò, tra i 32 e i 15 milioni di anni, il secondo iniziò nel Pliocene e continuò fino al Quaternario (5-0,1 Ma) (Lustrino *et al.*, 2004). Il ciclo eruttivo oligo-miocenico, a carattere orogenico, è rappresentato nel settore centro-settentrionale (Anglona, Logudoro, Bosano) e sud-orientale (Marmilla, Arcuentu, Sulcis e isole minori) dell'isola, dove le lave e le coltri piroclastiche hanno colmato ogni depressione; si tratta di rocce che vanno da prodotti andesitici a termini più acidi di tipo riolitico e ignimbrítico. Durante il Miocene, in seguito a una nuova ingressione marina, in vaste aree della Sardegna occidentale la sedimentazione ha generato litotipi da arenacei a argillosi e da marnosi a carbonatici. Legati al ciclo

vulcanico del Plio-Quaternario, si trovano i prodotti da essenzialmente basaltici fino a trachitici, fonolitici e riolitici, dovuti alle fasi distensive seguite agli eventi terziari. Durante il Pliocene, entro la fossa del Campidano, si depositò la Formazione di Samassi, costituita prevalentemente da elementi derivati dallo smantellamento dei sedimenti miocenici. Si ricorda, inoltre, che nel Quaternario, vi sono state ancora manifestazioni vulcaniche puntuali che hanno dato luogo a modesti apparati vulcanici ancora ben riconoscibili nel paesaggio del Logudoro (conetti di scorie di Ittireddu, Cheremule, M. Cugiaru, ecc.).

4.8.2 Mineralizzazioni

In questo contesto geologico così eterogeneo e complesso, vi sono state le condizioni per lo sviluppo di processi minerogenetici che hanno dato luogo ad arricchimenti di metalli e minerali di interesse industriale in giacimenti di vario tipo, di varia genesi e di varia entità (Marcello *et al.*, 2004).

Nel Sulcis-Iglesiente, sulla piattaforma carbonatica cambrica, si sono formati depositi intrasedimentari, da massivi a stratificati, di pirite, blenda e galena argentifera, che hanno dato luogo a giacimenti di notevole rilevanza (Monteponi, Campo Pisano, S. Giovanni, Masua, ecc.); depositi evaporitici di barite stratiforme si sono formati prevalentemente nel Sulcis; depositi strata-bound (Ordoviciano superiore-Devoniano) hanno dato luogo a solfuri misti di rame, zinco, piombo e ferro, entro gli “scisti neri” siluriani; mineralizzazioni stratiformi e in frattura ad antimonio e talora tungsteno si sono formate ancora negli “scisti neri”, nei calcari silurico-devonici, e nelle vulcaniti Ordoviciane. Nel Sarrabus si sono formate, inoltre, mineralizzazioni in frattura a solfuri, con barite, fluorite, calcite e quarzo, minerali d’argento che si ritrovano negli “scisti neri” siluriani e negli scisti ordoviciani sfruttati in passato e noti col nome di “filone argentifero del Sarrabus”. Nella Nurra si sono formate mineralizzazioni stratiformi a ferro oolitico interstratificate negli scisti siluriani (Canaglia).

I successivi eventi orogenetici ercinici e le imponenti intrusioni granitiche, hanno dato luogo a importanti fenomeni di rimobilizzazione degli originari depositi e all’attivazione di circuiti idrotermali legati alla messa in posto dei batoliti. Questi hanno originato mineralizzazioni di vario tipo legate a fenomeni di metamorfismo: quelle di talco nella zona di Orani, *skarn* con magnetite e solfuri originatesi per metamorfismo termico; importanti depositi *strata-bound* associati ad orizzonti carbonatici cambriani, ordoviciani e silurico-devoniani; pegmatitiche-aplitiche (feldspati sodici di Orani-Sarule); tipo *greisen*, formatesi per alterazione idrotermale di rocce granitiche a Mo, W e Sn (Linis); filoni idrotermali a blenda, galena argentifera e quarzo, a barite e/o fluorite i cui esempi più eclatanti sono i depositi filoniani a piombo, zinco, argento di Montevecchio-Ingurtosu e il giacimento filoniano a fluorite con galena e subordinata barite di Silius.

Altre mineralizzazioni risalgono al periodo compreso tra Carbonifero medio e Trias. Queste sono rappresentate da: depositi antraciferi interstratificati a successioni detritiche fluvio-lacustri dei bacini interni permo-carboniferi della Sardegna centrale; depositi residuali lateritici e depositi alluvionali a ciottoli di quarzo molto puro con intercalazioni di caolino e/o argille smectitiche localizzati alla base delle successioni carbonatiche marine del Mesozoico della Sardegna centrale (Sarcidano) e centro-orientale (Ogliastra); mineralizzazioni in karst a barite, con subordinata galena, blenda e fluorite, nei settori carbonatici Sulcis-Iglesiente (Barega).

Nel Cretaceo medio, in un periodo di emersione, hanno avuto luogo le formazioni di giacimenti di tipo bauxitico della Nurra. A fine Mesozoico, la Sardegna emerse completamente e nel Sulcis, all’inizio del Cenozoico, si depositò il carbone (lignite) che si ritrova intercalato in una successione calcareo-marnosa eocenica.

Nell’Oligocene medio, le principali mineralizzazioni sono riconducibili a giacimenti a solfuri di rame e ferro di Calabona-Alghero e i “*porphyry copper*” di Siliqua.

Ancora si rinvengono mineralizzazioni ad ocre e manganese nell’Isola di S. Pietro (Sardegna nord-occidentale); associate alle vulcaniti oligo-mioceniche si hanno mineralizzazioni ad oro che si sono formate in seguito all’attivazione di circuiti idrotermali epidermali (Furtei, Osilo, ecc.); mineralizzazioni bentonitiche si trovano in Nurra, Sardegna centro-occidentale e Sulcis); potenti livelli di sabbie quarzose-feldspatiche molto pure, di ambiente fluvio-deltizio si trovano a Florinas; mineralizzazioni caolinitiche a Mara, Romana.

Infine, grazie ai processi erosivi manifestatisi durante la fase continentale (post Miocene-Quaternario recente), si sono depositate in mare modeste mineralizzazioni di tipo placers (sabbie costiere ferrifere

e titanifere nella zona di Pula, sedimenti della piattaforma continentale mineralizzati a stagno, ecc.) (De Vivo *et al.*, 2009).

L'intero territorio della Sardegna è costellato da siti di interesse minerario (Figura 40); numerosi sono stati oggetto di attività mineraria estrattiva lasciando talvolta discariche di "sterili" che potenzialmente alimentano la rimobilizzazione dei metalli ad opera di acque meteoriche.

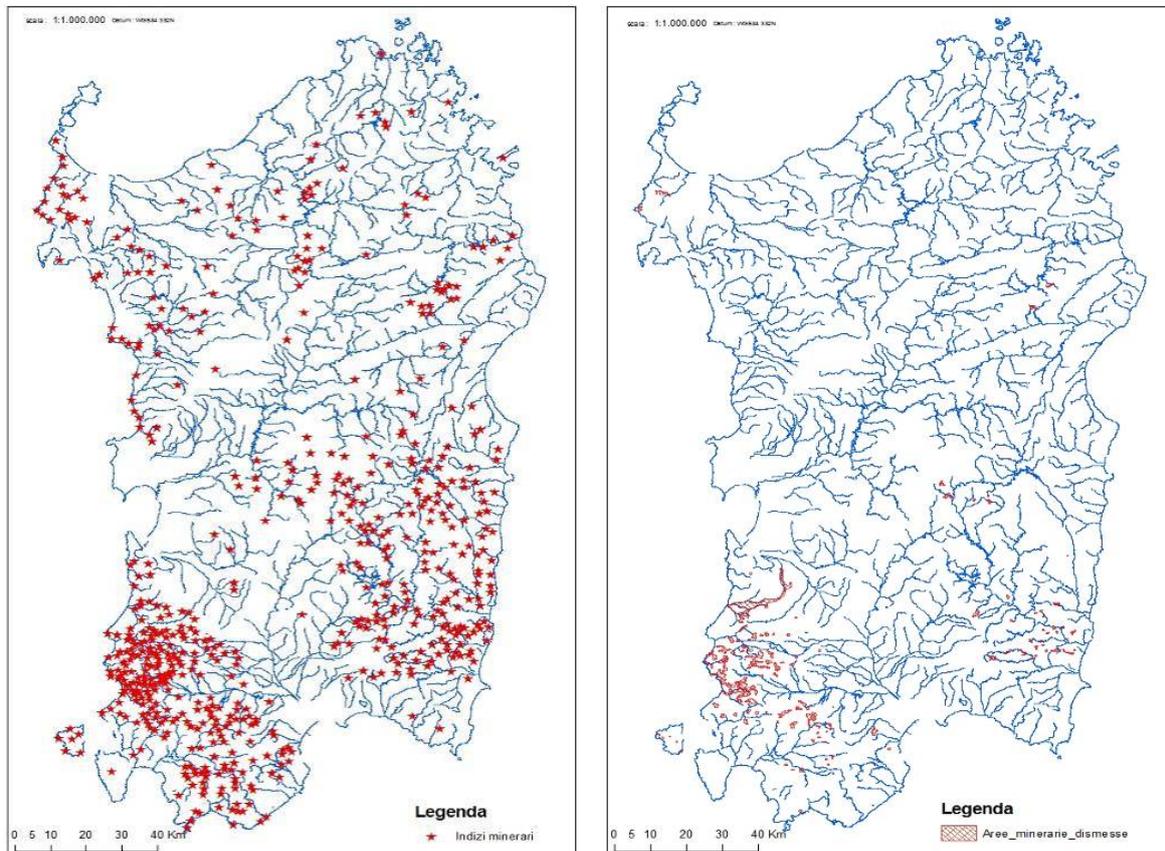


Figura 40. Siti di interesse minerario e principali aree minerarie dismesse (ARPAS - geodatabase predisposto da DTS, 2013).

4.8.3 Caratteristiche idrografiche e idrogeologiche

In Sardegna sono stati identificati 724 corpi idrici fluviali suddivisi in 3 grandi gruppi: n. 632 temporanei, n. 78 perenni e n. 14 perenni grandi (Figura 41). Tra i più importanti ci sono:

- Fiume Tirso, di lunghezza pari a 154 km e di superficie di bacino pari a 3366 km²;
- Fiume Flumendosa, di lunghezza pari a 148 km e di superficie di bacino pari a 1842 km²;
- Fiume Fluminimannu, di lunghezza pari a 96 km e di superficie di bacino pari a 1779 km²;
- Fiume Cedrino, di lunghezza pari a 77 km e di superficie di bacino pari a 1076 km²;
- Fiume Taloro, di lunghezza pari a 68 km e di superficie di bacino pari a 495 km²;
- Fiume Coghinias, di lunghezza pari a 64 km e di superficie di bacino pari a 2552 km²;
- Fiume Liscia, di lunghezza pari a 52 km e di superficie di bacino pari a 571 km²;
- Fiume Temo, di lunghezza pari a 48 km e di superficie di bacino pari a 840 km².

L'intero territorio della Sardegna è stato suddiviso (deliberazione n. 45/57 del 30 ottobre 1990 della Giunta Regionale) in sette sub-bacini (Tabella annessa a Figura 41), ognuno dei quali caratterizzato in grande da generali omogeneità geomorfologiche, geografiche, idrologiche (Regione Autonoma Sardegna, 2004).

In Sardegna non sono presenti importanti complessi acquiferi. L'isola, infatti, è in gran parte costituita da rocce cristalline e vulcaniti, in generale poco permeabili per fratturazione o con permeabilità limitata alle zone di faglia.

In alcune ristrette aree lungo la costa orientale (Salto di Quirra) e in alcune idrostrutture carbonatiche del Cagliariitano, Iglesiente, Sassarese, Logoduro, Anglona, acquiferi carbonatici alimentano sorgenti carsiche. La vasta area carsica del Supramonte di Oliena-Orgosolo-Uzulei è sede di un notevole complesso carsico ipogeo che termina nelle sorgenti di Su Gologone ($Q_{med} \approx 0,4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), San Pantaleo (0,3) e S. Giuseppe (0,1). Importanti sono anche gli acquiferi carbonatici paleozoici dell'Iglesiente e del Sulcis che alimentano diverse sorgenti, la più produttiva delle quali è lo Sciopadroxiu Sa Rutta, nel Fluminese ($Q_{med} \approx 0,3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).



N°	Sub-Bacino	Superficie km ²	%
1	Sulcis	1.646	6,8
2	Tirso	5.327	22,2
3	Coghinas-Mannu-Temo	5.402	22,5
4	Liscia	2.253	9,4
5	Posada-Cedrino	2.423	10,1
6	Sud-Orientale	1.035	4,3
7	Flumendosa-Campidano-Cixerri	5.960	24,8
Totale		24.026	100,0

Figura 41. Delimitazione dei Sub-bacini Regionali Sardi e loro estensione (Regione Autonoma Sardegna, 2004).

Il Campidano, la grande pianura tra Cagliari ed Oristano, ricalca le caratteristiche idrogeologiche delle pianure intramontane appenniniche, formata com'è da sedimenti detritico alluvionali permeabili e contenenti un acquifero che fluisce in parte verso SE, in parte verso NW. Lo spartiacque sotterraneo si colloca all'incirca sulla linea Villacidro-Sanluri, nel baricentro della pianura. In altre aree di pianura quali quelle del Cixerri, del Sulcis e in aree costiere come il Sarrabus, sussistono risorse idriche sotterranee in acquiferi liberi fluenti in depositi alluvionali, a prevalente alimentazione fluviale. Talora sono localmente presenti problemi di ingressione marina.

Vanno ricordate alcune situazioni idrogeologiche, particolari come le cosiddette "giare" formate da effusioni basaltiche caratterizzate da alta permeabilità per fratturazione (Giara di Gesturi a E di Oristano), poggianti su sedimenti impermeabili al cui contatto si trovano un gran numero di sorgenti, anche se di limitata portata. Condizioni simili si riscontrano negli altopiani della Planargia, della Campeda e di Macomer, dove si rilevano oltre 200 sorgenti (Civita, 2008).

4.8.4 Morfologia e dinamica costiera

La diversità dei litotipi del basamento e la variabilità delle formazioni terrigene e vulcaniche di copertura determinano paesaggi costieri diversi e caratteristici orientando i processi morfogenetici all'origine degli attuali assetti e delle dinamiche morfo-evolutive in atto nei litorali. Il naturale processo di rimaneggiamento e redistribuzione dei sedimenti litorali olocenici, che dà luogo a spiagge sabbiose e ciottolose oltre che campi e cordoni dunali, è alimentato dagli apporti solidi dei corsi d'acqua e dai detriti prodotti dal disfacimento delle rocce presenti nel bacino idrografico, soprattutto di quelle maggiormente erodibili. È nel settore occidentale e nord-occidentale, anche in virtù dei venti dominanti e delle correnti, che si registrano le dinamiche costiere più intense, laddove le formazioni vulcano-sedimentarie costituiscono falesie interagendo con le intense dinamiche meteomarine e generando frane.

Gli interventi antropici realizzati in epoche storiche e recenti, come il prelievo indiscriminato di sedimenti dalle spiagge emerse o sommerse, l'espansione edilizia in alcuni tratti costieri, l'implementazione delle strutture portuali, gli sbarramenti artificiali di diversi corsi d'acqua e il prelievo di sedimenti in alveo, hanno determinato forti impatti sulla dinamica costiera costiera dell'isola. Dal punto di vista morfologico, lungo la fascia costiera sarda si riconosce un'alternanza di sistemi rocciosi e spiagge: 1.529 km sono rappresentati da coste rocciose, tra le quali 127 km sono falesie, mentre la costa sabbiosa si estende per 582 km (Figura 42).

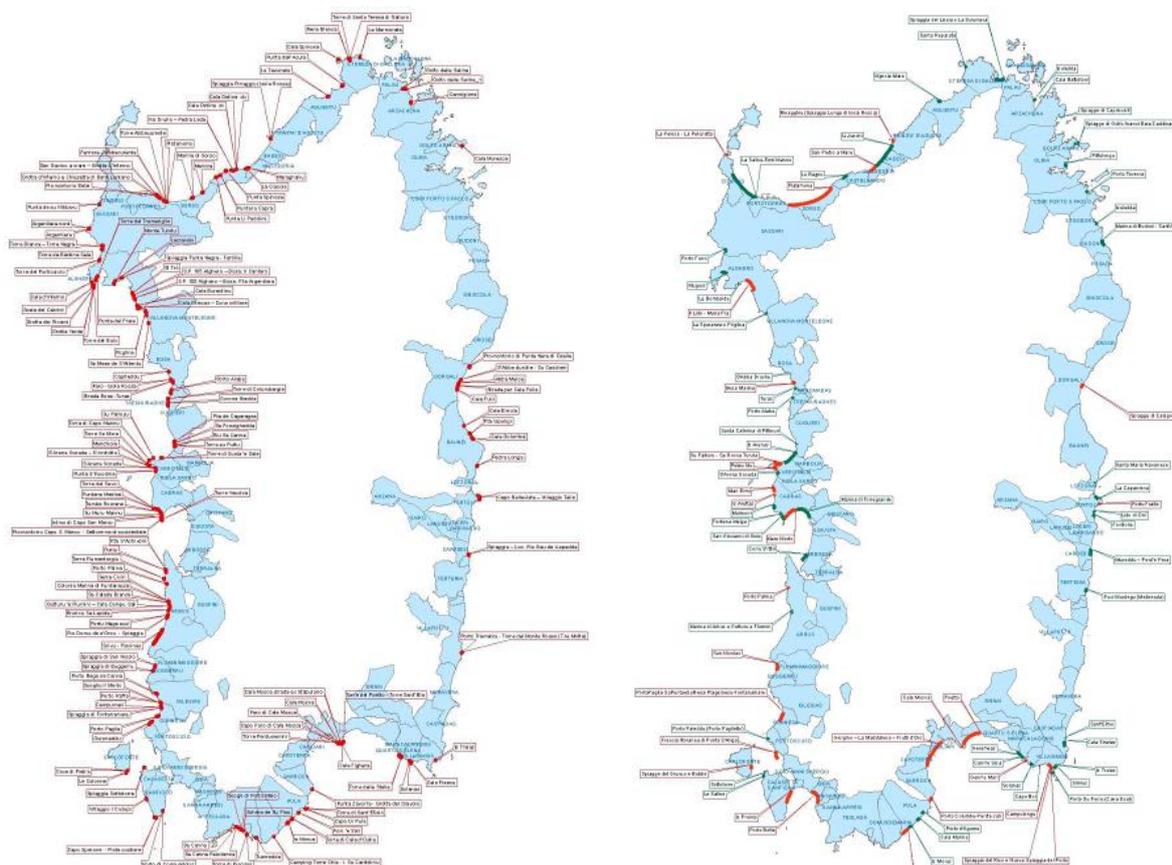


Figura 42. Mappa regionale dei tratti di costa rocciosa (a sinistra) e delle spiagge (a destra) ad elevata (rosso) e bassa (verde) criticità (Regione Autonoma Sardegna, 2013).

4.8.5 Caratteristiche tessiturali e mineralogiche dei sedimenti marini

Il fondale marino della Sardegna, in generale, dalla battigia fino all'isobata dei 5 m si mantiene con una pendenza nell'ordine dell'1 % in prossimità delle coste basse, con barre e/o cordoni sottomarini e barre di foce fluviale, mentre si hanno valori più alti in corrispondenza delle coste alte ed in particolar modo lungo il tratto occidentale, dove si raggiunge il valore del 10 %.

Il trasporto solido netto lungo riva è diretto principalmente verso Sud nei tratti di ponente e levante, nel tratto Sud ha direzione Nord-Est da Capo Teulada a Capo S. Elia e direzione Nord-Ovest da Capo S. Elia a Capo Carbonara, nel tratto Nord segue la costa verso Ovest ad occidente di Castelsardo e verso Est ad oriente di Castelsardo. L'apporto solido è di materiale prevalentemente grossolano per ciò che riguarda il tratto Nord-Ovest e prevalentemente fine lungo i restanti tratti (Ferretti *et al.*, 2003).

Lo studio sistematico della piattaforma continentale sarda, fu condotto con intenti essenzialmente minerari a partire dal 1976 attraverso numerose crociere oceanografiche. Sono stati rilevati e mappati ampi tratti della piattaforma orientale sarda e del Golfo di Cagliari (Ferraro *et al.*, 2004).

Il margine orientale sardo presenta una larghezza media di qualche miglio con la scarpata molto acclive che si arresta alla profondità di circa 1.000 m in corrispondenza del bacino sardo (Ulzega, 1988). L'elemento caratterizzante di questa piattaforma continentale è dato dalla notevole copertura dei sedimenti plio-quadernari che ricoprono in modo pressoché continuo il basamento. Per questo motivo la morfologia è generalmente regolare, con acclività pressoché costante dalla linea di costa al ciglio, il quale presenta una netta rottura di pendio ed è costituito da forti accumuli di sedimenti in

progradazione (Arca *et al.*, 1979; Lecca *et al.*, 1979; Grillo *et al.*, 1984; Ulzega, 1988). Il ciglio si trova alla profondità costante di circa 125 m, per risalire a quote inferiori, fino a 50 in corrispondenza dell'arretramento per erosione regressiva delle testate dei canyon (Orrù & Ulzega, 1988). Infatti, una serie di canyon profondi ad orientamento E-W, incidono profondamente sia la scarpata sia la stessa piattaforma, giungendo talora in prossimità della costa spingendosi fino alla distanza di circa 1 miglio dalla falesia costiera. Lungo i bordi dei canyon è possibile osservare le testate di strato di unità sedimentarie plioceniche correlabili a quelle affioranti a terra. A varie profondità, tra 90m e la riva attuale, sono conservate le testimonianze delle variazioni eustatiche del livello del mare con piattaforme di abrasione, paleofalesie e *beach rock*, rappresentate da arenarie e conglomerati di spiaggia, a cemento carbonatico, la cui genesi viene riportata alla cementazione dei sedimenti di spiaggia in zona intertidale (Ozer *et al.*, 1983; Ulzega *et al.*, 1980; Ulzega *et al.*, 1981; Ulzega *et al.*, 1984). La sedimentazione recente è data da limi sabbiosi nella zona esterna della piattaforma, da sabbie organogene a litotamni e briozoi per una vasta area centrale, mentre nel settore costiero si depositano sabbie calcaree e quarzoso-feldspatiche o limi alluvionali dei delta attuali. La irregolare morfologia della piattaforma, conseguente alle erosioni verificatesi durante la regressione dell'ultimo glaciale, individua numerose depressioni dove sedimentano diversi ordini di corpi sabbiosi poco stratificati (Grillo *et al.*, 1984). Lungo le incisioni che si formano sul bordo esterno della testata dei canyon avvengono fenomeni di trasporto dei sedimenti grossolani verso la piana abissale (Orrù & Ulzega, 1987; Orrù & Ulzega, 1988).

Attualmente, sull'intera area, la sedimentazione terrigena è subordinata rispetto alla produzione di bioclasti; la dispersione dei sedimenti è attiva sull'intera piattaforma continentale, con sedimenti analoghi alle litologie presenti nelle terre emerse le cui analisi testimoniano l'appartenenza ad ambienti di spiaggia e fluviali (Fierro *et al.*, 1974). Per esempio, nel tratto compreso tra Capo San Lorenzo (Sardegna sud-orientale) e Cala Liberotto (Sardegna nord-orientale), sono state studiate le correlazioni tra sedimenti di piattaforma, di fiume e di spiaggia dalle quali è emerso che in generale i depositi di piattaforma presentano caratteristiche tessiturali simili a quelle degli ambienti fluviali che sottendono le varie aree. Inoltre lo studio geochimico dei sedimenti, basato sulla determinazione di Co, Cu, Zn, Mn, Fe, ha messo in evidenza, a grandi linee, che la presenza di tali metalli nei sedimenti di piattaforma viene determinata dalla natura litologica dei bacini emersi (Cristini *et al.*, 1981).

Per quanto riguarda il sud dell'isola, gli stessi caratteri morfo-strutturali che controllano il basso Campidano, condizionano anche l'assetto della piattaforma continentale antistante (Fanucci *et al.*, 1976). Le differenze morfologiche presenti sulla terra emersa sono riscontrabili sulla piattaforma continentale, la quale ha un andamento regolare nell'area del Golfo di Quartu, con una superficie estesa e debolmente inclinata che termina con un ciglio netto in corrispondenza dell'isobata dei 110 m, mentre lungo la costa compresa tra il Golfo di Quartu e Capo Carbonara la sua larghezza si riduce a sole 1-2 miglia. In corrispondenza del settore orientale del Golfo di Cagliari s.s., la piattaforma continentale è caratterizzata da una estensione media di 6 miglia e da un ciglio netto rilevabile fino alla profondità di 75 m, inciso dalle testate di alcuni importanti canyon (Ulzega *et al.*, 1980; Ulzega *et al.*, 1986). La sedimentazione plio-quadernaria mostrerebbe, in linee generali, una continuità che registra gli spessori più potenti in prossimità della zona interna della piattaforma. Inoltre, mentre i depositi pliocenici drappeggiano il substrato, i depositi quadernari mostrano geometrie progradanti. All'interno di un siffatto deposito si sono conservate le tracce di linee di riva, legate alle fasi glacio-eustatiche tardo-quadernarie. Ad eccezione dei limitati depositi olocenici, l'attuale morfologia presenta un andamento pressoché regolare dovuto alle azioni erosive della regressione dell'ultimo glaciale. Il limite più profondo di tale regressione si posiziona intorno ai -110m (Ulzega *et al.*, 1980; Ulzega *et al.*, 1986).

Per quanto riguarda l'area del SIN Sulcis Iglesiente Guspinese, lo studio di dettaglio con campionature effettuato sugli arenili e sui fondali (ISPRA, 2015) ha evidenziato che nei fondali i sedimenti rispecchiano quanto è presente nei bacini a monte e negli arenili sia al livello granulometrico sia al livello mineralogico. Si trovano sabbie fini ben classate nei fondali prospicienti Perd'e Sali e Cagliari che mostrano livelli di metalli sempre estremamente bassi. Nell'area antistante il sito industriale di Sarroch, le concentrazioni in metalli sono leggermente maggiori, ma non identificano apporti attuali, dato che i valori più elevati sono stati determinati nei livelli più profondi. Nel tratto compreso tra Piscinas e Nebida i sedimenti sono quasi esclusivamente sabbiosi con presenza di livelli ghiaiosi e la quasi totale assenza di pelite da attribuire all'elevato idrodinamismo che caratterizza l'area e che non consente la deposizione delle particelle fini (ISPRA, 2015). I sedimenti presentano elevate concentrazioni di Zn, Cd e Pb fortemente correlate tra loro, oltre a As, Cu e Hg riconducibili all'intensa attività estrattiva di minerali, effettuata nella zona del Guspinese e dell'Iglesiente per più di

150 anni. L'area a ridosso dell'isola di Sant'Antioco, caratterizzata prevalentemente da un ambiente lagunare, quindi con energia decisamente inferiore, evidenzia sedimenti sabbiosi fini con componente pelitica con presenza di metalli come Cd e secondariamente di Zn, Pb e Hg anche se in concentrazioni molto inferiori a quelle della precedente area mineraria. Ciò indica una diversa origine degli elementi, individuabile nel vicino polo industriale di Portovesme che per decenni ha accolto insediamenti industriali riconducibili ai settori energetico e metallurgico (ISPRA, 2015).

Per quanto riguarda l'area della Gallura nel nord della Sardegna, i depositi litorali più recenti sono depositi deltizi dell'olocene superiore dati da sabbie limose la cui messa in posto è legata agli apporti sedimentari da parte di corsi d'acqua che sfociano in zone con bassa energia. La presenza di strutture antropiche come porticcioli, ormeggi etc. impediscono che questi limi prendano il largo tendendo a deporsi (Ulzega & Oser, 1982). Solo in occasione delle piene, i fiumi svuotano forzatamente le lagune costiere disperdendo in mare i sedimenti. Nelle zone di Arzachena, Caprera, etc. si individuano beach-rock, da pochi metri sotto il livello del mare fino a -45 m datate olocene inferiore, con affioramenti allungati parallelamente alla costa con componente ciottolosa alla base e poi via via più arenacea, che sottolineano paleo linee di riva sommerse e corrispondono alle varie oscillazioni quaternarie del livello del mare. La *beach-rock* a -45m è riconoscibile per quasi tutta la piattaforma orientale nel tratto tra il golfo di Cagliari a Capo Figari (Ulzega & Orrù, 1984) con una potenza fino a 5 m e sottolinea il momento di passaggio tra Pleistocene e Olocene. Sabbie quarzoso-feldspatiche dell'olocene superiore caratterizzano le spiagge sommerse presso i litorali sabbiosi. Si hanno sabbie più fini in zone a bassa energia presso le spiagge di fondo baia e più grossolane nelle zone più esposte ai venti dominanti. Per quanto riguarda i depositi di piattaforma, questi sono localizzati nella fascia batimetrica tra -7 e -35 m, sono costituiti essenzialmente da sabbie bioclastiche oloceniche date da frammenti di organismi a esoscheletro carbonatico che vivono in associazione con alghe rosse, e altre fanerogame marine. Nelle aree a più forte energia, nei canali tra la costa e l'arcipelago de La Maddalena, le sabbie sono ancora date da frammenti organogeni ma si fanno più ghiaiose e si localizzano al limite inferiore della prateria di Posidonia. I sedimenti più profondi, che caratterizzano la piattaforma distale, arrivano al bordo progradante della stessa, e sono costituiti principalmente da limi sabbiosi di natura quarzosa (Oggiano *et al.*, 2005).

Nella piattaforma continentale occidentale dell'isola, si individuano un ripiano costiero (-20 / -70m), un ripiano isolato ad andamento NS di origine strutturale, denominato di Maluentu, che occupa una vasta area della piattaforma compresa tra il Sinis e il Golfo di Oristano, delimitato a ovest da faglie, un pendio di transizione verso la piattaforma esterna. Le faglie che delimitano il ripiano di Maluentu, segnano il passaggio con la scarpata data da un pendio (-70 / -120m) verso la piattaforma esterna solcato da alcuni canali. Sul ripiano costiero e nelle parti prossimali dei canali prevalgono processi di spiaggia con deposizione di sabbie quarzose legate alla trasgressione versiliana e calcaree bioclastiche; sul ripiano isolato prevalgono i processi biogenici con deposizione di detriti di natura calcarea; dalla base del pendio che limita i ripiani e verso la piattaforma esterna e nelle aree distali dei canali si osserva un graduale passaggio a silt quarzoso e fanghi calcarei. Anche in questo caso, al di sotto dei sedimenti versiliani, si osservano sedimenti relitti (*beach rock*) di ambiente più prossimale, legati a livelli del mare più bassi dell'attuale, corrispondenti al massimo della regressione wurmiana (125 m al di sotto dell'attuale). La parte interna della piattaforma è caratterizzata da forme erosive che sembrano individuare una linea delle falesie dell'ultimo massimo regressivo (Lecca, 1982), mentre nella parte esterna prevalgono forme deposizionali (Carboni *et al.*, 1989).

4.8.6 Pressioni antropiche

L'individuazione delle pressioni sulle aree marino-costiere è stata eseguita con estremo dettaglio dalla Regione Sardegna nell'ambito della caratterizzazione dei corpi idrici della Sardegna (Regione Autonoma Sardegna, 2009). L'analisi era finalizzata alla conoscenza sul territorio delle attività antropiche e delle pressioni che le suddette attività provocano sui corpi idrici superficiali oltre all'impatto, ovvero dell'effetto ambientale causato dalle pressioni.

Per completare l'attività di caratterizzazione dei corpi idrici legata la monitoraggio dei corpi idrici, sono state stimate e individuate le fonti di inquinamento puntuali e diffuse. L'analisi delle pressioni derivanti da fonti diffuse (attività agricole, zootecniche, industriali, minerarie, etc.) è stata condotta principalmente mediante l'utilizzo della carta dell'uso del suolo (CORINE LAND COVER scala 1:25.000), considerando quattro macrocategorie di uso del suolo: zone urbanizzate, zone industriali e commerciali, zone minerarie e zone agricole. Anche l'analisi delle pressioni da fonte puntuale (scarichi di acque reflue domestiche, urbane e industriali, scarichi di attività produttive contenenti

sostanze pericolose) è stata tenuta in particolare considerazione per il potenziale rischio di rilascio di sostanze pericolose negli scarichi. Grazie a tale lavoro, e ai dati relativi al monitoraggio dei corpi idrici, per ciascun corpo idrico marino costiero si è definita una caratterizzazione del rischio. I risultati per i 217 corpi idrici marino costieri della Sardegna, mostrano 61 corpi a rischio di non raggiungimento degli obiettivi prefissati dalla Direttiva 2000/60/CE.

Riferendoci, in particolare in questo contesto, alle pressioni diffuse sul territorio, si deve considerare che in Sardegna, e in particolare sul suo basamento paleozoico, processi minerogenetici hanno portato alla formazione dei più cospicui giacimenti di minerali d'Italia, fra i più importanti a livello europeo. Le mineralizzazioni, spesso in passato sfruttate industrialmente già dall'epoca romana e poi per tutto il corso del secolo scorso, ricorrono in particolare nel Sulcis-Iglesiente spesso interessando direttamente o indirettamente le località costiere. Vi sono 14 aree soggette al rischio di pressioni diffuse antropiche di origine mineraria: si tratta come detto essenzialmente di aree minerarie costiere della Sardegna sud-occidentale come Buggerru, Masua, la costa iglesiente di Funtanamare e la palude di Sa Masa presso Iglesias che ha ricevuto da sempre i residui minerari delle miniere dell'anello metallifero attraverso i corsi d'acqua; ancora cala Domestica, la spiaggia di Piscinas legata all'inquinamento dovuto alla presenza della miniera di Montevecchio qualche chilometro a monte e poco più a nord, la laguna di Marceddi presso Oristano influenzata anch'essa dalla presenza dei sedimenti derivanti dalla discarica mineraria di Levante della miniera di Montevecchio che per anni e anni di attività ha "alleggerito" la diga fanghi, scaricando i detriti lungo il corso del rio Sitzzerri che si immette nella laguna di Marceddi. Qualche area si segnala per pressioni antropiche minerarie anche nella costa orientale dell'isola nella zona costiera di Quirra dove i corsi d'acqua diffondono nella piana costiera i sedimenti inquinati a solfuri ed essenzialmente inquinati ad arsenico della miniera di Baccu Locci posta nell'entroterra presso l'altopiano di Perdasdefogu.

Anche il comparto industriale genera pressioni diffuse sul territorio costiero e in particolare nel cagliaritano presso l'area industriale di Macchiareddu, nelle zone di Giorgino e Capoterra, nel Sulcis presso la zona di P.ta s'Aliga dove sorge l'Eurallumina, a Villa d'Orri (Sarroch) presso l'area della Saras sempre nel Sulcis, presso la zona di Arbatax (Tortoli), presso l'area industriale di Oristano, e nel nord dell'isola presso la zona di Porto Torres dove sorge la centrale di Fiumesanto.

Si registrano inoltre pressioni diffuse legate ad attività agricole nelle aree costiere pianeggianti di cui il caso più significativo è rappresentato dalla piana di Arborea a vocazione agricola con sfruttamento intensivo del territorio e con un elevato numero di allevamenti bovini, e spesso in corrispondenza degli stagni costieri.

5. DEFINIZIONE DELLE PROVINCE GEOCHIMICHE A MARE

5.1 Definizione del concetto di provincia geochemica

A cura di Luisa Bergamin, Elena Romano

La definizione del concetto di provincia geochemica a terra è un elemento indispensabile per la successiva individuazione delle province geochemiche a mare, in quanto essa costituisce l'origine principale del materiale che troveremo nei sedimenti marino-costieri.

Inizialmente, e per diversi decenni, sono state date numerose definizioni di provincia geochemica, basate esclusivamente sul concetto di omogeneità di alcune caratteristiche. Fersman (1934, 1939) descriveva le province geochemiche come *aree geochemicamente omogenee, contenenti una ben definita associazione di elementi chimici*. Similmente, secondo Beus & Grigorian (1977), si tratta di *unità definite da caratteristiche comuni per quanto riguarda l'evoluzione geologica e geochemica*. Anche Parker (1984) parla di una *regione caratterizzata da una particolare associazione minerale, oppure da una o più specifiche mineralizzazioni*.

Tuttavia, considerare esclusivamente l'omogeneità delle caratteristiche geochemiche non è sufficiente per definire una provincia geochemica distinguendola dalle aree circostanti; risulta, quindi, fondamentale l'introduzione del concetto di "anomalia" che può rendere la provincia geochemica ben riconoscibile. Si arriva allora a definirla come un segmento di crosta terrestre in cui la composizione chimica risulta significativamente diversa dalla media (Hawkes, 1957; Rose *et al.*, 1979). La prova dell'esistenza di una provincia geochemica è comunemente ricercata confrontando la composizione delle rocce ignee; secondo Hawkes (1957), infatti, variazioni nella concentrazione degli elementi minori possono fornire criteri affidabili per identificarla. Anche Anselmi *et al.* (1978a) definiscono le province geochemiche come *aree della crosta terrestre nelle quali il contenuto in elementi rari risulta anomalo* introducendo, inoltre, il concetto temporale, cioè che queste debbano essere *estese nello spazio e persistenti nel tempo*.

Un concetto correlato a quello di provincia geochemica, anche se a scala più piccola, è quello di anomalia geochemica, definita da Govett (1983) come un *contenuto anormalmente elevato o basso di un elemento o di una combinazione di elementi in un particolare tipo di campione, come risultato di una specifica metodica analitica*. In questo caso si introduce anche il concetto di uniformità della matrice, in cui si misura la concentrazione, e della metodica analitica utilizzata per determinarla. Estendendo questi principi a scala di provincia geochemica, si arriva alla definizione di Bölviken *et al.* (1990) secondo cui la provincia geochemica è una *distribuzione anormale di un elemento o una combinazione di elementi in una particolare tipologia di campione, come definito da una particolare tecnica analitica*. Questo percorso logico, che trasla la definizione di anomalia geochemica alla più estesa provincia geochemica, può essere giustificato dal fatto che si riconosce che il paesaggio geochemico, ovvero il modello di dispersione geochemica, è di natura frattale, cioè di forma simile anche se a diversa scala di grandezza (Bölviken *et al.*, 1992).

Nella definizione di Bölviken *et al.* (1990) si evidenzia inoltre il concetto di "anormale". Questo rende necessario definire un valore normale, ovvero il *background*, sulla base del quale quantificare la differenza significativa, che consentirà di riconoscere la provincia geochemica. Tale valore viene generalmente identificato attraverso il calcolo della composizione media crostale (Turekian & Wedepohl, 1961; Taylor, 1964; Wedepohl, 1995).

5.2 Elementi per l'individuazione delle province geochemiche a mare

A cura di Marco Canepa, Stefania Magrì, Mauro Quagliati

I sedimenti sono caratterizzati da componenti maggiori, generalmente espressi in %, ed elementi in tracce. Alcuni di questi, sia maggiori sia in tracce, sono naturalmente presenti nelle litologie delle rocce emerse, e possono essere rinvenuti con concentrazioni superiori ai valori medi crostali. Pertanto, dopo aver determinato l'influenza quali-quantitativa dei contributi provenienti dalle aree emerse, si può procedere all'individuazione dei parametri d'interesse per le aree marine.

Il presente paragrafo intende descrivere i criteri correlati ai processi naturali che, in assenza di modificazioni antropiche, definiscono la potenziale provincia geochimica a mare, nella zona compresa tra il limite inferiore di azione delle onde e il margine di piattaforma continentale. Tale percorso risulta propedeutico alla definizione delle attività per l'individuazione della reale estensione della provincia geochimica e alla definizione dei valori di fondo.

A tal fine si dovrà tener conto dell'intera "storia" delle particelle solide che formano il sedimento marino, a partire dal chimismo delle rocce e dei suoli, alla loro detritazione e conseguente trasporto verso mare ad opera dei corsi d'acqua, alle correnti marine che ridistribuiscono i sedimenti in funzione delle loro dimensioni, fino alle variazioni composizionali dovuti a processi geochimici quali, ad esempio, dissoluzione e/o precipitazione di fasi solide, che avvengono in ambiente marino.

Ciò che a livello logico appare molto chiaro è nella realtà rappresentato da un elevato numero di variabili, a volte difficilmente determinabili. Per questo è importante definire un "modello concettuale" che riassume in modo semplificato il processo di origine, trasporto e sedimentazione, subito dalle particelle che compongono i sedimenti marini.

Nei paragrafi successivi verranno introdotti alcuni strumenti utili alla quantificazione dei fenomeni in atto nel processo di trasporto-sedimentazione sia in ambiente emerso che sommerso.

5.2.1 Ambiente emerso

Valutazione delle caratteristiche geochimiche dei bacini idrografici

La prima cosa da considerare è ovviamente la geologia delle aree emerse che determina, in prima istanza, la composizione chimica dei sedimenti marini. La conoscenza della geologia di queste aree, oltre a considerare il chimismo delle diverse litologie, deve tener conto della loro diversa attitudine ad essere disgregate e della geomorfologia del territorio.

In considerazione del ruolo fondamentale dei corsi d'acqua come vettori di trasporto, dovrà essere esaminato il singolo bacino idrografico, o gruppi di bacini, con litologia omogenea, o quanto meno dominante, anche in termini di capacità di trasporto solido e la relativa influenza sul chimismo del fondale marino. Fiumi perenni, con profilo maturo e bacino di grandi estensioni, hanno ottime capacità di trasporto di fondo e in sospensione, con particelle di dimensioni molto variabili, che influenzano pesantemente sia le zone più distali sia quelle più prossime alla costa. Contrariamente, un fiume a carattere torrentizio, con profilo immaturo e afferente ad un bacino di ridotte dimensioni, sarà facilmente responsabile di trasporto solido solo in occasioni di eventi o periodi eccezionali (piene), con prevalenza di granulometrie grossolane; in questo caso l'apporto influenzerà prioritariamente le zone più vicine a costa.

Informazioni sulle caratteristiche tessiturali e geochimiche dei sedimenti fluviali, associate alla quantificazione/stima del trasporto solido in sospensione, possono essere di fondamentale importanza per una valutazione corretta degli eventuali arricchimenti di metalli ed elementi in tracce nei sedimenti marini. Per quanto concerne il chimismo, la Carta Geochimica d'Italia (Ottonello & Serva, 2003), dove ne sia presente la copertura, rappresenta un importante riferimento. Tale prodotto è stato, infatti, elaborato sulla base del campionamento e successiva analisi chimica dei sedimenti fluviali attivi, campionati statisticamente sul territorio. In assenza di tali informazioni, si può ricorrere a dati bibliografici o a uno specifico campionamento nelle parti terminali dei fiumi (*stream sediments*), per la pianificazione del quale bisogna valutare preventivamente la presenza di eventuali pressioni capaci di alterare il naturale chimismo dei sedimenti. Tra queste, sicuramente bisogna tener conto di eventuali scarichi derivanti da impianti di depurazione e industriali, nonché del *runoff*, strettamente legato al tasso erosivo dei suoli e del potenziale apporto atmosferico di elementi inorganici, composti organici e nutrienti depositati per precipitazione.

Trasporto solido dei fiumi

Come detto, il principale vettore di trasporto è rappresentato dai fiumi e, quindi, il primo passo è cercare di discernere quali siano in grado di dar vita ad una provincia geochimica a mare, secondo le definizioni riportate nel paragrafo precedente (cfr. par. 5.1), o meno. Al variare delle caratteristiche del corso d'acqua, e del bacino idrografico ad esso sotteso, varia l'estensione dell'area di influenza a mare. Atteso che ogni corso d'acqua influenzi una porzione di fondale marino, è importante sottolineare che i fiumi con portate maggiori e continuative nel tempo tendono a sovrastare gli influssi

dei corsi d'acqua minori. Questo fenomeno è, inoltre, tanto maggiore quanto più ci si allontana dalla linea di costa, dove i sedimenti pelitici ($< 63 \mu\text{m}$) sono preponderanti. In particolare per le coste tirreniche, la zona di passaggio tra sedimenti sabbiosi e sedimenti prevalentemente pelitici coincide con l'area di fondo marino, compresa tra la batimetrica di 40 e 60 metri (Pennetta *et al.*, 2013; Tortora, 1999a,b). Tale importante linea di separazione fisica, tra zone a comportamento sedimentario differente, potrebbe portare ad un dettaglio maggiore per l'area più prossima alla costa e ad uno inferiore per le aree oltre i 40/60 metri di profondità. Tale rappresentazione è estremamente schematica, infatti il fondale di margine continentale è un sistema sedimentario complesso dove possono essere ritrovate, ad esempio, sabbie relitte in zone distali, fondali rocciosi, accumuli di antichi complessi di foce, terrazzamenti e zone depresse. Rimane valido il concetto generale dell'esistenza di una fascia più o meno estesa prossima alla costa, caratterizzata da sedimenti prevalentemente sabbiosi, che determinano una maggior variabilità composizionale spostandosi longitudinalmente alla costa stessa.

Di seguito si riportano i principali criteri utili all'individuazione dei corsi d'acqua, e dei relativi bacini idrografici, contraddistinti da un trasporto solido in grado di originare una provincia geochimica a mare. Anche in questo caso, i riferimenti riportati per ciascun criterio potrebbero non essere validi per l'intero territorio nazionale; sarà pertanto di competenza regionale l'individuazione dei bacini significativi. Inoltre, le indicazioni sotto riportate si devono intendere come primo riferimento da seguire, i cui risultati potranno essere oggetto di revisioni e approfondimenti successivi, tenendo anche conto di significative particolarità locali.

– Estensione del bacino idrografico

L'estensione del bacino idrografico viene definita sulla base di bacini, o gruppo di bacini minori, aventi litologia dominante omogenea o, comunque, in grado di determinare un arricchimento rispetto ad un particolare elemento. Bacini di grandi dimensioni sono capaci di influenzare ampie zone distali di piattaforma, mentre bacini di dimensioni inferiori possono essere utilizzati per individuare zone omogenee in prossimità della linea di costa. Quest'ultima è caratterizzata, generalmente, da sedimenti più grossolani e risulterà più frammentata dal punto di vista qualitativo; quindi, nella sua suddivisione bisognerà tenere in considerazione le correnti costiere e la morfologia della costa.

– Tipo di deflusso

Per la definizione dell'area di influenza a mare di un corso d'acqua è rilevante individuare se il deflusso sia contraddistinto da regime fluviale o torrentizio. Un deflusso costante con periodi di morbida lunghi e duraturi avrà, nell'arco di un anno solare, una portata solida maggiore di un torrente con periodi di magra, o secca, molto lunghi, per il quale assumono particolare importanza le piene, unici eventi in grado di determinare una portata solida significativa. Inoltre, si deve considerare che gli eventi di piena sono responsabili anche di apporti grossolani capaci di influenzare la zona di costa prossima alla linea di battigia. Partendo dal presupposto che anche un corso d'acqua a regime fluviale è interessato da eventi di piena, sarà di primaria importanza individuare i fiumi perenni con periodi di morbida prolungati. Non potendo assumere soglie e periodi di portata univocamente validi per l'identificazione dei corsi d'acqua significativi, ciascuna realtà regionale dovrebbe valutare le scale di deflusso dei corsi d'acqua presenti sul territorio. Modelli idrologici, anche semplici, basati sulle pluviometrie e sulla morfologia del bacino idrografico, rappresentano un veloce e valido strumento di analisi della variabile oggetto di studio.

– Morfologia del corso d'acqua

I corsi d'acqua con maggior capacità di trasporto solido, soprattutto in sospensione ($< 63 \mu\text{m}$), sono quelli che presentano un profilo in equilibrio (assenza di erosione e sedimentazione) nel loro tratto finale, o comunque lungo tutto il tratto a bassa energia, e una buona capacità erosiva nelle parti esterne del bacino idrografico. I fiumi o torrenti con profilo immaturo rivestono invece particolare importanza in concomitanza di eventi straordinari (piene). Nell'analisi per l'individuazione dei corsi d'acqua significativi gioca un ruolo fondamentale anche il tipo di alveo. Un alveo lateralmente costretto, anche artificialmente, determina una minor capacità di sedimentazione e un aumento del trasporto solido, rispetto ad un fiume facilmente esondabile e divagante.

– Geologia del bacino idrografico

Un altro aspetto rilevante è rappresentato dalla presenza di suoli maturi e coltri di spessori importanti che sicuramente rappresentano una fonte di sedimenti facilmente erodibile rispetto agli affioramenti rocciosi. Anche il dissesto e la franosità del territorio, in concomitanza con eventi straordinari, può aumentare la quantità di materiale disponibile. La carta della suscettività, riportata

sui piani di Bacino, è un valido strumento per l'individuazione e quantificazione della porzione di territorio interessata da dissesto generico.

– Utilizzo e stato vegetazionale del suolo

In ultimo, risulta necessario valutare anche l'uso del suolo e l'assetto vegetazionale esistente sull'intero bacino idrografico che influiscono sull'erodibilità della superficie ad opera degli eventi meteorici e di ruscellamento delle acque di versante. Tali parametri sono sempre considerati nei modelli empirici di calcolo di portata solida o di erosione superficiale a scala di bacino. Gli strumenti di riferimento possono essere presenti o a scala di bacino sui Piani di Bacino o su strati informativi a copertura nazionali (Bossard *et al.*, 2000).

Vista la complessità degli argomenti brevemente accennati e l'elevato numero di variabili, a valle di una rapida applicazione dei criteri per l'individuazione dei corsi d'acqua significativi, capaci di influenzare il chimismo dei sedimenti marini in vaste aree di fondale, occorrerebbe eseguire delle stime di quantificazione dell'effettivo trasporto solido operato dai corsi d'acqua individuati, per poi rivedere l'attendibilità dei criteri adottati per tale selezione e valutare se possa essere stato escluso qualche corso d'acqua significativo. Nel presente documento si propone di adottare, per la stima del trasporto solido, il modello empirico multiparametrico di Gavrilovic riportato in Bonacina (2011) che considera comparativamente anche altri modelli di calcolo.

5.2.2 Ambiente sommerso

L'obiettivo ambizioso dell'identificazione delle province geochimiche a mare comporta la zonizzazione di aree di fondale marino caratterizzate da sedimenti avente chimismo omogeneo e in cui si riscontra la concentrazione anomala di uno o più elementi (cfr. par. 5.1). Tali aree si sono originate dalla sovrapposizione, nei tempi geologici, dei processi meteo-idrologici e meteo-marini che determinano il deflusso a mare delle portate solide fluviali e la successiva dispersione e precipitazione delle diverse frazioni di sedimento sotto l'azione delle correnti.

Tra i fattori da considerare nella formazione del sedimento marino in ambiente sommerso, c'è il contributo fornito dalla colonna d'acqua, da possibili fenomeni di eutrofizzazione, nonché da deposizioni atmosferiche responsabili non solo della deposizioni dei radionuclidi usati in geocronologia, ma anche dell'apporto atmosferico di elementi inorganici, composti organici e nutrienti depositati per precipitazione. Ad esempio, nella baia di Chesapeake (USA), luogo storicamente studiato da decenni per l'eutrofizzazione, sebbene gli scarichi degli impianti di depurazione e relativi detergenti fossero stati risolti, a causa del contenuto il runoff agricolo ricco di nutrienti, l'eutrofizzazione continuava a manifestarsi soprattutto ad opera dell'azoto depositato dalle precipitazioni atmosferiche, dovuto a sorgenti inquinanti a combustione, al traffico, all'industria, alla produzione di energia (Kemp *et al.*, 2005). La componente organica di un sedimento non è meno rilevante di quella abiotica/minerale, soprattutto in relazione ai microinquinanti che possono manifestare affinità diversificate per componenti argillose o organiche.

Un altro aspetto molto importante nella formazione e distribuzione del sedimento in ambiente sommerso è poi legato alle caratteristiche idrodinamiche dell'area e alle diverse scale di influenza che queste esercitano, descritte nel seguito.

Dinamiche di scala delle correnti sotto costa e lungo le zone distali

Concettualmente, se si potesse seguire il destino delle particelle, dalla messa in sospensione fino alla sedimentazione alle diverse profondità (in funzione della granulometria), su una serie storica sufficientemente lunga di condizioni meteo-marine, si avrebbe a disposizione la mappatura degli areali. In base alla distanza da costa i processi di trasporto prevalente sono determinati da fenomeni e scale differenti:

- sotto costa risultano dominanti le correnti litoranee, generate dall'interazione del moto ondoso con il fondale: trasferimento di energia dei fronti d'onda obliqui a partire dalle profondità di frangimento (5-10 m). I campi di corrente generati dalla successione delle mareggiate sono responsabili dell'evoluzione morfologica delle coste, in particolare la componente longitudinale che raggiunge energia sufficiente ($\sim 1 \text{ m s}^{-1}$) a ridistribuire i sedimenti sabbiosi a una certa distanza dai punti di afflusso, ma comunque all'interno della singola "unità fisiografica". Lo studio di questi fenomeni richiede un dettaglio conoscitivo di topografia, batimetria e clima ondoso del litorale e

rappresenta un'ulteriore incognita ai fini del presente lavoro. Tuttavia la fascia costiera è quella che risulta meno critica dal punto di vista dell'indagine che si propone. Per sedimenti con dimensioni $> 63 \mu\text{m}$ è lecito attendersi una correlazione longitudinale abbastanza stretta con gli apporti terrigeni.

- A maggiore distanza dalla costa prevale la sedimentazione fine ($< 63 \mu\text{m}$), caratterizzata da una dinamica di trasporto prevalentemente in sospensione (*plume*) su distanze anche di decine di chilometri. Il destino dei *plume* di torbida, con gradienti di concentrazione molto più omogenei nella fascia costiera e che raggiungono il largo, viene deciso sostanzialmente dalle correnti idrodinamiche. Queste sono strutture circolatorie generate dal movimento tridimensionale su ampia scala delle masse d'acqua, messe in moto lungo tutta la colonna d'acqua da gradienti di temperatura e salinità e in superficie dall'azione delle maree e del campo di vento.

La variabilità spaziale delle province geochimiche a mare sarà quindi determinata dalla sovrapposizione dei due fenomeni: la deposizione a corto raggio "costiera", più eterogenea e quella a lungo raggio dei *plume* di torbida, la cui estensione ed omogeneità spaziale è direttamente correlata all'importanza dei bacini fluviali, dato che il trasporto solido di un grande bacino andrà ad influenzare più unità fisiografiche e risulterà predominante oltre una certa distanza da riva.

La strategia di indagine da adottare per la definizione delle province geochimiche dovrebbe prevedere un campionamento costiero più fitto, o comunque più strettamente correlato alla variabilità litologica a terra, e una maglia più rada a profondità maggiori, dove le aree di deposizione sono influenzate solo dai bacini principali e dove sarà importante anche tenere in considerazione l'informazione quantitativa su capacità di trasporto e direzioni prevalenti delle correnti.

Modellistica marina (correnti)

Nella definizione dell'estensione delle province geochimiche a mare, assume importanza rilevante la possibilità, attraverso specifici modelli di calcolo, di integrare tutte le informazioni in un modello idrodinamico tridimensionale, in grado di simulare la dinamica delle correnti a mesoscala, all'interno dell'area marina di interesse, sotto l'azione di forzanti significative quali:

- condizioni al contorno della circolazione marina a grande scala;
- forzante meteorologica;
- *input* di portata liquida proveniente dai corsi d'acqua che influenzano lo spostamento delle masse d'acqua, sia in termini di velocità sia di salinità.

Nell'ultimo decennio, parallelamente allo sviluppo dell'oceanografia operativa a scala del Mar Mediterraneo (Gruppo GNOO - INGV di Bologna)², si è ampliata la disponibilità di modelli che risolvono i campi tridimensionali di corrente a risoluzioni spaziali comprese tra 1 e 3 km, scala intermedia tra quella "oceanografica" e quella costiera. Diversi Enti di Ricerca e Agenzie Regionali gestiscono catene di modelli, sia previsionali operativi sia a scopo di ricerca³.

Al modello idrodinamico va accoppiato un modello di dispersione in grado di simulare l'evoluzione di particelle trasportate dalla corrente. Si possono individuare due approcci:

- modello lagrangiano a particelle, in cui i sedimenti sospesi vengono simulati come una nuvola di un gran numero di particelle ideali (dotate di una velocità di sedimentazione) di cui viene tracciata la traiettoria dal momento del rilascio alla deposizione;
- modello di avvezione e dispersione (euleriano) della quantità di sedimento sospeso a seguito dell'immissione in mare delle portate di *wash load* provenienti dai corsi d'acqua individuati come significativi, mediante utilizzo di una formula empirica di correlazione portata liquida/portata solida.

Per la descrizione adeguata del fenomeno si rende necessaria un'ulteriore discesa di scala verso costa che sarà più o meno spinta in base all'approccio modellistico da implementare e alla realtà regionale su cui si dovrà operare.

² Nell'ambito del Programma Europeo Copernicus Marine Environment Monitoring Service (CMEMS) sono disponibili campi tridimensionali delle variabili oceanografiche (temperatura, salinità, componenti di velocità di corrente, livello del mare) sul Mar Mediterraneo alla risoluzione spaziale di 6 km.

³ Alto Tirreno e Mar Ligure: CNR IAMC Oristano, CNR ISMAR (SP), ARPAL, ENEA Casaccia, LAMMA. Adriatico: ARPA ER.

Di seguito si riportano alcuni concetti fondamentali per l'applicazione di modelli idrodinamici:

– Dominio e scala:

Il dominio dovrebbe abbracciare un'estensione del litorale sufficiente ad apprezzare gli effetti della deposizione a scala di ambito costiero (50-100 km di costa) e una risoluzione orizzontale della maglia di calcolo sotto costa tale da poter apprezzare l'influenza della morfologia costiera sulla circolazione e discriminare i volumi/quantità di sedimento in gioco (50-500 m). Il rapporto tra estensione del dominio e dimensione minima delle celle di calcolo dipende anche sensibilmente dalle risorse computazionali disponibili. La discretizzazione verticale dovrà essere adeguata a descrivere la dinamica sulla colonna d'acqua in funzione della batimetria locale.

– Configurazione del modello

Nella configurazione del modello si possono ipotizzare diversi livelli di complessità:

- simulazioni dinamiche in continuo di lungo periodo (annualità) appoggiandosi a catene meteorologiche e modelli afflussi-deflussi operativi, al fine di esplorare in maniera accoppiata la molteplicità dei regimi delle condizioni idrodinamiche e idrologiche - molto oneroso per complessità e tempi di calcolo;
- simulazioni stazionarie "climatologiche" su scenari elaborati da campi di corrente mediati nel tempo (stagionale) e portate costanti rappresentative del regime di portata (piena e morbida) - meno accurato ma di più facile attuazione;
- simulazioni in continuo a scala di evento (alcuni giorni) con portate ricostruite da idrogrammi di progetto e idrodinamica marina rappresentativa di condizioni tipiche; modellazione utilizzata per simulare gli effetti degli eventi di piena (responsabili dei maggiori apporti) - mediamente oneroso, tempi di calcolo contenuti (Figura 43).

Per quanto riguarda la taratura di parametri critici per la risposta del modello, quali diffusività orizzontale, velocità verticale di sedimentazione e diametro rappresentativo del sedimento, è possibile fare riferimento a diversi sistemi, tra cui ad esempio il sistema SEAGOSS, prototipo di modello di previsione dei *plume* di torbida dai torrenti genovesi⁴.

– Interpretazione dei risultati

La stima degli areali di influenza dei corsi d'acqua principali può essere ricavata sulla base dei *pattern* di trasporto delle particelle (lagrangiano) o delle quantità ricavate dal modello (euleriano). In base alla soluzione modellistica adottata e alla situazione regionale, potrà avere un'importanza rilevante il problema della sovrapposizione degli areali di deposizione provenienti da corsi d'acqua diversi.

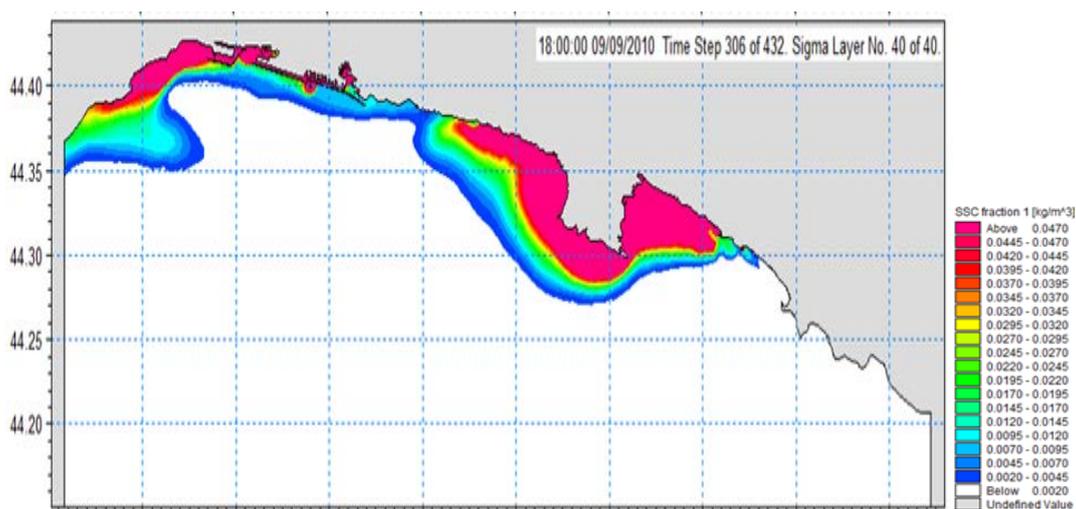


Figura 43. Esempio di simulazione effettuata con un modello di trasporto di sedimento fine innestato sul modello idrodinamico del mar Ligure, al fine di simulare gli effetti della dispersione della torbida in seguito ad un evento di piena verificatosi sul territorio di Genova e sul Tigullio. La figura riporta le linee di isoconcentrazione di solidi sospesi, fuoriusciti dai bacini significativi del dominio studiato.

⁴ Sviluppato per ARPAL nell'ambito del progetto POR Liguria 2007-2013 dalla partnership Hydrodata-Gruppo Sigla con il contributo di DHI.

5.3 Strategia di indagine per la definizione delle province geochemiche a mare

A cura di Antonella Ausili, Luisa Bergamin, Marco Canepa, Chiara Maggi, Elena Romano

I sedimenti marini rappresentano il prodotto finale dell'erosione di litologie affioranti o del dilavamento del suolo con trasporto in mare, generalmente ad opera di fiumi e venti, rielaborato e distribuito ad opera dei processi di dinamica costiera. Questo, nell'ambito dell'obiettivo di definizione delle province geochemiche a mare, comporta la necessità di conoscere le caratteristiche geologiche dell'entroterra e del bacino idrografico, la presenza di eventuali mineralizzazioni, gli eventuali apporti fluviali e le dinamiche di dispersione dei sedimenti. Tuttavia, al fine di definire con buona precisione l'estensione areale della provincia geochemica a mare, sarà necessario integrare queste informazioni con dati sulla composizione geochemica dei sedimenti marini, con particolare attenzione a quegli elementi che potrebbero essere responsabili delle anomalie geochemiche naturali nell'area.

Per raggiungere tale scopo è necessario procedere ad una caratterizzazione geochemica dei fondali, secondo una griglia di campionamento che tenga conto delle caratteristiche morfologiche e idrodinamiche della fascia marino-costiera in cui è compresa l'area d'interesse. In letteratura non esistono studi relativi alla definizione delle province geochemiche a mare, per cui è ragionevole cercare di adattare all'ambiente marino quelli che sono i criteri generali adottati in contesti diversi per la mappatura geochemica del territorio (Bölviken *et al.*, 1986; Ottonello & Serva, 2003; Salminen *et al.*, 2005; De Vivo *et al.*, 2009). In generale, nella predisposizione della strategia di indagine, anche se a scala molto più grande, si prevede la suddivisione dell'area in maglie quadrate di uguale dimensione in cui eseguire il campionamento di una o più stazioni. Questo approccio può essere facilmente adattato all'ambiente marino, adeguandolo alla scala di interesse e alle sue diverse caratteristiche morfologiche e ambientali, utilizzando anche, ove disponibili, dati esistenti aventi i requisiti necessari per la definizione delle province geochemiche.

La mappatura geochemica può essere effettuata a scale diverse a secondo dell'estensione dell'area e del dettaglio desiderato. Nella scelta della griglia di indagine dovrà esser tenuto conto delle informazioni pregresse sulle anomalie geochemiche esistenti, della risoluzione necessaria per l'indagine che si sta conducendo e dell'aspetto economico. In generale, le indagini geochemiche possono adottare scale molto variabili come riportato da Garrett *et al.* (2008) che vanno da una stazione ogni 1-15 km² per esplorazioni minerarie, a densità molto basse, in cui è prevista una stazione ogni 2.500-10.000 km², per progetti di mappatura ambientale a scala nazionale e internazionale. Nel lavoro di Reimann *et al.* (2010), sono stati invece, definiti i seguenti ordini di grandezza per le maglie di campionamento:

- Globale: <1 stazione ogni 5000 km²
- Continentale: da 1 stazione ogni 5000 km² fino a 1 ogni 500 km²
- Regionale: da 1 stazione ogni 500 km² a 1 ogni 2 km²
- Locale: da 1 a 100 stazioni ogni km²
- Dettagliata: >100 stazioni ogni km².

Per la definizione delle dimensioni delle maglie nella delimitazione delle province geochemiche a mare, appare logico utilizzare una scala regionale in quanto i processi responsabili della formazione e preservazione delle mineralizzazioni, inclusi i processi che determinano la mobilitazione delle loro componenti, il trasporto, l'accumulo e la preservazione nella successiva storia geologica, sono definiti come "sistema minerale" (Wyborn *et al.*, 1994; Reimann *et al.*, 2015) e avvengono a una scala che va da regionale a globale.

Sempre riferendoci alle province geochemiche per aree continentali, diversi studi hanno dimostrato che un'indagine a bassa risoluzione può essere adeguata nell'interpretazione dell'evoluzione geologica di vaste regioni e nella selezione di aree rappresentative (Reimann & Melezhik, 2001; Reimann *et al.*, 2010; Smith & Reimann, 2008). Tale approccio è coerente con quanto affermato da Bölviken *et al.* (1992) circa la natura frattale dei paesaggi geochemici, che consente di riconoscere già a grande scala aree da investigare più in dettaglio in indagini successive.

Questo concetto, valido per le aree continentali, può essere applicato anche all'ambiente marino, dato che la provincia geochemica a mare è strettamente correlata agli apporti continentali. In ambiente marino non viene mantenuta la geometria frattale determinata dalla topografia nelle aree continentali,

ma viene comunque mantenuta la scala di competenza della provincia geochemica che generalmente non viene ridotta dai processi in atto in ambiente marino, anzi, semmai viene ampliata ed omogeneizzata dalla dispersione dei contributi a mare ad opera della dinamica costiera.

Pertanto, per definire i limiti di una provincia geochemica a mare, potrà essere applicata una scala di indagine regionale (che può variare da 1 stazione ogni 500 km² a 1 ogni 2 km²) che tenga conto della morfologia del fondale marino, delle informazioni geochemiche esistenti e della potenziale estensione dell'area soggetta ad anomalia geochemica. Di seguito si riportano di seguito alcuni criteri generali che possono essere utili in fase di individuazione dei punti di campionamento.

Il modello concettuale riportato nel paragrafo 5.2 individua chiaramente una maggior variabilità del chimismo dei sedimenti marini nelle aree immediatamente prospicienti la linea di costa e un graduale effetto di omogeneizzazione dei sedimenti verso le zone di margine continentale. Tale concetto deve essere tenuto in considerazione in fase di pianificazione delle attività di campionamento, prevedendo una densità di indagine variabile al variare della distanza della linea di costa.

Nella porzione di fondale immediatamente prospiciente la linea di costa (per delimitare tale area ad esempio potrebbe essere individuata, compatibilmente con le caratteristiche morfologiche della piattaforma continentale, la batimetrica dei 20 m), dove la variabilità del chimismo dei sedimenti marini è principalmente influenzata dall'apporto diretto dei sedimenti di origine terrestre, si potrebbe adottare una densità di campionamento avente una distanza variabile da 1 stazione per chilometro a 1 stazione ogni 10 chilometri di costa.

Ovviamente la densità di campionamento sarà influenzata dalla variabilità litologica esistente tra i maggiori bacini idrografici, anche la conoscenza pregressa e la Carta Geochemica d'Italia delle aree emerse dovranno essere uno strumento utile alla determinazione del numero di campioni da eseguire lungo costa, evitando prelievi in aree portuali o significativamente compromesse da pressioni puntuali (i.e. Siti di Interesse Nazionale).

Una volta indagata linearmente la variabilità composizionale dei sedimenti entro la batimetrica dei 20 m, si potrà adottare un campionamento a maglia regolare con densità areale, individuando altre due fasce a profondità crescenti: una compresa tra la batimetrica dei 20 e quella dei 50 m e l'altra tra i 50 e il limite di piattaforma, compatibilmente anche in questo caso con le caratteristiche morfologiche della piattaforma e la possibilità di campionare a profondità elevate (> 100 m).

Nella definizione della strategia di campionamento assume notevole importanza quanto riportato al paragrafo 5.2 relativamente all'utilizzo di modelli matematici per la "previsione" del trasporto dei sedimenti marini.

A titolo di esempio, fermo restando l'approccio di tipo regionale, si potrebbe adottare per la prima fascia una densità variabile da un massimo di 1 campione ogni 2,5 km² (in analogia con la maglia adottata per la Carta Geochemica d'Italia delle aree emerse) a un minimo di 1 campione ogni 20 km². Anche in questo caso potrebbero essere di aiuto sia le conoscenze pregresse sia l'analisi della variabilità litologica nelle aree emerse.

Nella fascia più distale, dove è attesa una maggior omogeneizzazione dei sedimenti, la densità potrà ulteriormente abbassarsi, arrivando a considerare un *range* compreso tra un massimo di 1 stazione ogni 10 km² a un minimo di 1 stazione ogni 50 km². In questo caso è da tenere in considerazione l'ampiezza del fondale marino compresa tra la batimetrica dei 50 m al margine di piattaforma. Maggiore sarà l'estensione di tale porzione di fondale minore sarà la densità di campionamento, potendo anche arrivare ad un minimo di 1 stazione ogni 100 km².

In ciascuna maglia, così individuata, dovrà essere posizionata una stazione di campionamento sulla quale eseguire un carotaggio di tipo ambientale, di lunghezza sufficiente a identificare livelli di sedimento di età pre-industriale, in cui sono presenti esclusivamente apporti naturali o sovrapporre alla maglia individuata i dati ambientali acquisiti da precedenti caratterizzazioni aventi analoghi requisiti.

Su ciascuna carota dovranno essere eseguite, su livelli di spessore non superiore a 2 cm, analisi granulometriche e chimiche sufficienti a ricostruire un profilo verticale dell'andamento delle concentrazioni degli elementi e metalli in tracce di interesse secondo le specifiche riportate nel capitolo 7. Con questo criterio si garantisce un dato sufficientemente rappresentativo dell'evoluzione cronologica degli apporti naturali e antropici dei sedimenti marini, in assenza di informazioni sul tasso di sedimentazione dell'area.

Nella definizione dei profili di concentrazione può essere previsto in alternativa, lo studio della carota mediante radiografia (ITRAX™ Core Scanner o metodi analoghi) che fornisce la concentrazione di un ampio *range* di elementi (compresi tra Si e U) lungo tutta la carota. Questo strumento è in grado di fornire una grande quantità di dati in un tempo molto breve e con un minimo di preparazione del campione. Le analisi inoltre non sono distruttive (Croudace *et al.*, 2015; Rothwell & Croudace, 2015a, b.).

Nell'applicazione della LG è a discrezione di ciascuna Agenzia, sulla base delle proprie conoscenze del territorio e tenendo conto delle risorse disponibili, definire i numeri di stazioni e campioni necessari a circoscrivere la provincia geochimica, fatta salva l'esigenza di assicurare la coerenza complessiva della strategia di indagine adottata con la necessità di rigore scientifico richiesta dalla norma.

6. DEFINIZIONE DEI VALORI DI FONDO NEI SEDIMENTI MARINI

In questo capitolo si riportano i concetti e le strategie per la definizione dei valori di fondo nei sedimenti marini nelle province geochimiche individuate secondo i criteri illustrati nel capitolo precedente.

La determinazione dei valori di fondo è un requisito necessario, in aree marine affette da anomalia geochimica per uno o più elementi, per un aggiornamento degli Standard di Qualità Ambientale secondo quanto previsto dal p.to 6 del § A.2.8 del D.M. 56/09 e seguenti che prevede che “*Nei sedimenti ricadenti in Regioni geochimiche che presentano livelli di fondo naturali, dimostrati scientificamente, dei metalli superiori agli SQA di cui alle tabelle 2/A e 3/B, questi ultimi sono sostituiti dalle concentrazioni del fondo naturale*”.

6.1 Definizione del concetto di valore di fondo, o *background* naturale

A cura di Luisa Bergamin, Elena Romano

Per valutare correttamente la qualità di un sedimento marino relativamente alla presenza di metalli ed elementi in tracce, è opportuno verificare se la concentrazione riscontrata per un determinato elemento chimico sia dovuta esclusivamente a un apporto di tipo naturale, derivante dal contributo dei litotipi in erosione nel bacino sedimentario da cui provengono i sedimenti in esame, oppure sia presente anche un contributo di origine antropica.

Per distinguere il contributo naturale da quello antropico di un elemento è necessario disporre del valore di fondo naturale o geochimico (*natural* o *geochemical background*). La definizione precisa e inequivocabile del concetto di valore di fondo è fondamentale per individuare i metodi da applicare per giungere alla sua determinazione.

In letteratura esistono diverse definizioni del concetto di valore di fondo, alcune che includono numerosi concetti specifici come, ad esempio, il tipo di matrice piuttosto che la presenza di processi esotici, mentre altre forniscono una definizione più generale; tutte comunque considerano nel concetto di valore di fondo esclusivamente il contributo di origine naturale (Birch, 2017).

In questa sede si definisce valore di fondo ***quel valore che permette di distinguere tra le concentrazioni di metalli ed elementi in tracce nei sedimenti marini esclusivamente a carattere naturale da quelle influenzate da impatto antropico.***

Gough (1993) e Matschullat *et al.* (2000) definiscono il valore di fondo come assenza di anomalie; quindi anche le anomalie di tipo naturale non devono essere considerate nella definizione di questo valore. In accordo con quanto detto, Galuszka (2007) definisce il valore di fondo o *background* geochimico come una concentrazione teorica naturale di una sostanza nei sedimenti marini, considerando variabili temporali e spaziali, che può essere determinata con metodi diretti, indiretti e integrati.

6.2 Definizione ed applicazione dei valori di fondo in ambito scientifico

A cura di Luisa Bergamin, Elena Romano

Diversi autori utilizzano come valori di fondo, negli studi finalizzati alla valutazione ambientale, i valori medi calcolati per la crosta terrestre, o per le argilliti (Turekian & Wedepohl, 1961; Martin & Whitfield, 1983; Taylor & McLennan, 1995; Li & Shoonmaker, 2005). Questo approccio implica una forte limitazione dovuta al fatto che si tratta di valori medi calcolati a livello globale e che non viene considerata l'effettiva variabilità naturale locale. Tale approccio è, pertanto, applicabile con un certo grado di affidabilità solo in aree geologicamente stabili e omogenee dal punto di vista litologico.

Questo implica che studi di valutazione ambientale basati su questo principio (Huerta-Diaz *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2007; Bloundi *et al.*, 2009; Piazzolla *et al.*, 2015) possano portare a risultati non sempre affidabili, soprattutto se applicati in aree marine caratterizzate da anomalie geochimiche naturali (Abraham & Parker, 2008).

Numerosi studi, invece, individuano condizioni di riferimento in sedimenti superficiali di aree prossime a quella di studio, prive di specifiche sorgenti di contaminazione, per la determinazione del valore di fondo (Caeiro *et al.*, 2005; Buccolieri *et al.*, 2006; Franz *et al.*, 2014). Questa procedura, tuttavia, è affetta da alcune limitazioni che devono essere attentamente valutate. La prima consiste nel fatto che è molto difficile trovare aree contigue aventi le stesse caratteristiche ambientali ma un diverso livello di impatto antropico. La seconda è che, in aree costiere densamente antropizzate, si riscontra una diffusa contaminazione anche in assenza di evidenti fonti di contaminazione puntuale. In tali condizioni non è possibile riconoscere il *background* naturale (cfr. par. 6.1). Infatti, bisogna considerare che il contributo antropico di metalli in tracce come ad esempio Pb e Cu, anche se in minima parte, è stato riconosciuto in aree remote e in carote di ghiaccio della Groenlandia già a partire dall'epoca greco-romana e, in maniera più consistente, dalla rivoluzione industriale del XIX secolo (Hong *et al.*, 1994, 1996; Marx *et al.*, 2016). Applicando questa procedura, che considera solo campioni superficiali, esiste il rischio di ottenere valori che non rispettano il concetto di valore di fondo, ma sommano il contributo naturale a quello antropico non attribuibile a una specifica sorgente; solo in aree remote e scarsamente urbanizzate, il valore registrato nei campioni superficiali tenderà a coincidere col reale valore di fondo. In aggiunta, se anche si riuscisse a trovare un'area contigua, simile a quella di studio ma incontaminata, non si terrebbe conto della variabilità temporale e quindi delle reali caratteristiche del sito in tempi precedenti l'impatto antropico (Alve *et al.*, 2009). Questo è particolarmente vero per le aree italiane, caratterizzate da un'elevata variabilità degli ambienti marino-costieri. Inoltre, in particolare nel caso di prelievo di campioni superficiali con benna, strumento comunemente utilizzato in questo tipo di indagini, esistono ulteriori problemi di affidabilità del dato ottenuto. Infatti, questo sistema, oltre a non consentire la precisa determinazione dello spessore prelevato, porta a una non confrontabilità dei dati ambientali, visto che il tasso di sedimentazione è spazialmente variabile. In assenza di campioni tra loro omogenei, anche i trattamenti GIS molto usati in questo campo non hanno significato statistico. Senza contare l'effetto di *smoothing* dei segnali chimici, a causa della mescolanza di strati superficiali e più profondi con probabile diverso contenuto di inquinanti in funzione della profondità, che altera artificialmente il reale valore delle concentrazioni. Inoltre, lo stesso riferimento cronologico del campione prelevato può essere estremamente variabile in relazione al tasso di sedimentazione (ad es. alcuni mm y^{-1} in Antartide e alcuni cm y^{-1} in aree tropicali, tipo alla foce del Rio delle Amazzoni).

Infine, in molti studi recenti vengono considerate carote di sedimento per la ricostruzione dell'impatto antropico in aree marino-costiere e per la definizione di valori di fondo di sedimenti marini utilizzando quei livelli non soggetti ad arricchimenti antropici (Abraham & Parker, 2008; Xu *et al.*, 2009, 2014; Birch, 2017; Guo & Yang, 2016; Romano *et al.*, 2015, 2017a,b). Infatti, i sedimenti marini che derivano dall'erosione di litologie presenti nei bacini a monte, con conseguente trasporto e deposizione in mare, possono accumulare, in termini di concentrazioni di metalli ed elementi in tracce, contributi sia di origine naturale sia antropica. I processi di sedimentazione in atto nei bacini marini tendono, con un accumulo più o meno continuo, a seppellire i sedimenti depositi precedentemente in modo che, salvo importanti fenomeni di rimobilizzazione o bioturbazione, si viene a formare e viene preservata una successione sedimentaria contenente una serie temporale di dati cronologicamente referenziabile. In particolare, per quanto riguarda il contenuto in metalli ed elementi in tracce nei sedimenti, questi possono essere presenti in ambiente marino come specie disciolte, ioni liberi o formanti complessi organici con acidi umici e fulvici. Inoltre, c'è da considerare che molti metalli si associano con il particolato mediante adsorbimento, o co-precipitare con carbonati, ossidi, idrossidi, solfuri e minerali di argilla. In quest'ultimo caso, i metalli si legano facilmente ai minerali argillosi in quanto hanno una elevata capacità di scambio ionico per le cariche superficiali che caratterizzano la loro struttura a strati. Per questi motivi i metalli ed elementi in tracce vengono accumulati nei sedimenti e sepolti nella colonna sedimentaria, principalmente associati alla frazione fine del sedimento, che risulta essere spesso la loro destinazione finale (Santschi *et al.*, 2001; Spencer & Macleod, 2002).

Per questi motivi, profili di concentrazione di metalli ed elementi in tracce in carote indisturbate di sedimento possono essere utilizzati per ricostruire entità e cronologia dell'apporto antropico in aree marino-costiere, attraverso il confronto di livelli contaminati con quelli depositi anteriormente all'impatto antropico; questi ultimi, essendo caratterizzati da un apporto esclusivamente naturale, sono

idonei a definirne la variabilità naturale e il relativo valore di *background* per ciascun elemento (Bábek *et al.*, 2015). Inoltre, l'esame della successione sedimentaria, che deve tener conto anche della variabilità granulometrica e mineralogica del sedimento, e l'analisi dei profili di concentrazione sono utili anche a riconoscere possibili alterazioni e discontinuità del processo sedimentario insieme a eventuali fenomeni di bioturbazione. Per questi motivi le carote sono considerate un archivio naturale idoneo alla definizione dei valori di fondo nei sedimenti marini (Loring & Rantala, 1992; Sin *et al.*, 2001; Apitz *et al.*, 2009). Infatti, si ipotizza che in carote prelevate in aree affette da contaminazione, la distribuzione verticale dell'elemento di interesse segua un trend caratteristico. Infatti, generalmente si riscontrano concentrazioni scarsamente variabili, e relativamente basse, corrispondenti a un contributo di tipo esclusivamente naturale, nella parte più profonda della carota, e un netto incremento associato ad una maggiore variabilità nella parte superiore, attribuibile alla somma del contributo naturale e di quello antropico.

Un'ulteriore variabilità nelle concentrazioni di metalli ed elementi in tracce può essere determinata da variazioni granulometriche e mineralogiche del sedimento lungo la verticale della carota (Fukue *et al.*, 2006). Un valido supporto nell'interpretazione dei profili chimici della carota, può essere fornito dalla datazione dei sedimenti attraverso la geocronologia isotopica (^{14}C , ^{210}Pb , ^{137}Cs) (Cobelo-García & Prego, 2003; Wang *et al.*, 2008; Apitz *et al.*, 2009), che consente di individuare i livelli depositi in epoche precedenti l'impatto antropico.

Lo studio di una carota, sufficientemente lunga da comprendere sedimenti depositi in epoche pre-industriali permette, quindi, di riconoscere nella parte inferiore le condizioni di riferimento. Le concentrazioni di metalli ed elementi in tracce riscontrate in questi livelli sono da attribuire esclusivamente al contributo naturale (Siegel *et al.*, 1994; Ligiero *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2010). La valutazione del grado di arricchimento di un elemento, dovuto al contributo antropico, viene effettuata mediante il calcolo di indici basati sul rapporto tra le concentrazioni nei livelli contaminati e quelle di riferimento (Tabella 8).

Tabella 8. *Principali indici usati per la determinazione del grado di arricchimento dei metalli nei sedimenti.*

Denominazione	Formula	Riferimento bibliografico
Enrichment Factor	$EF = \frac{(Metal/Fe)_{Sample}}{(Metal/Fe)_{Background}}$	Middleton & Grant, 1990
Geoaccumulation Index	$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1,5(B_n)} \right)$	Müller, 1969
Contamination Factor	$CF = \frac{C_{heavy\ metal}}{C_{background}}$	Hakanson, 1980
Pollution Load Index	$PLI = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n)^{1/n}$	Tomlinson <i>et al.</i> , 1980

Abraham & Parker (2008) hanno confrontato i valori di arricchimento (EF) determinati utilizzando come concentrazioni di riferimento sia i valori medi crostali sia i valori sperimentali determinati nella parte profonda e incontaminata di alcune carote, evidenziando rilevanti differenze con i due diversi approcci.

Questo dimostra come la migliore scelta per la definizione di valori di fondo sia lo studio dei profili verticali e delle relative concentrazioni riscontrate nei sedimenti profondi, di carote opportunamente campionate, che non sono influenzati da apporti antropici (OSPAR Commission, 2008). Tale approccio consente anche di studiare la variabilità temporale delle concentrazioni naturali, in accordo con la definizione di valore di fondo data nel paragrafo precedente.

6.3 Metodiche utilizzate in letteratura scientifica per la definizione dei valori di fondo

A cura di Luisa Bergamin, Elena Romano

Nel presente paragrafo si riportano le principali metodiche descritte in letteratura per la determinazione dei valori di fondo di metalli ed elementi in tracce in sedimenti marini, utilizzando carote di sedimento. In letteratura si riconoscono due diversi approcci che tengono conto da una parte

di un valore fisso che non considera però la variabilità naturale, e dall'altro del valore massimo di variabilità naturale (Matschullat *et al.*, 2000; Birch, 2017).

Nel primo caso, si utilizzano le concentrazioni riscontrate nell'intervallo più profondo della carota, dove i sedimenti hanno un contributo esclusivamente naturale, considerando il valore medio o la mediana (Tanner *et al.*, 2000; Cobelo-García & Prego, 2003; Zourarah *et al.*, 2007; Xu *et al.*, 2009; Guo & Yang, 2016). In questo caso però, non tenendo conto della variabilità naturale di un elemento, valori superiori alla media o alla mediana vengono considerati come arricchimento. Questa procedura può fornire risultati affidabili in aree con sedimenti derivanti da rocce sedimentarie, prive di anomalie geochimiche naturali, in cui il contributo degli elementi nel bacino sedimentario risulti abbastanza costante (Salminen & Tarvainen, 1997). Invece, in aree geologicamente complesse, interessate da vulcanesimo o metamorfismo, in cui vi può essere un'ampia variabilità delle concentrazioni naturali degli elementi, questo approccio risulta poco affidabile.

In questo caso è preferibile considerare un *range* di valori naturali il cui limite superiore vada a identificare il valore di fondo. Questo metodo è particolarmente adatto nel caso di carote di sedimento, dove è disponibile un set analitico che consente di individuare statisticamente le variazioni spaziali e temporali delle concentrazioni naturali degli elementi. Uno dei metodi statistici più comunemente applicati in letteratura si basa sul principio che le concentrazioni dei metalli nei sedimenti variano in funzione delle loro caratteristiche tessiturali. Loring (1990) e Loring & Rantala (1992) raccomandano l'uso di grafici a dispersione delle concentrazioni di un elemento rispetto alle classi granulometriche del sedimento o a un elemento normalizzatore proporzionale al contenuto della frazione argillosa. Gli elementi prevalentemente utilizzati sono i costituenti maggiori della crosta terrestre quali Al, Fe, Li oppure Ti (Loring, 1990; Covelli & Fontolan, 1997; Aloupi & Angelidis, 2001; Bábek *et al.*, 2015).

La normalizzazione geochimica utilizza *dataset* composti prevalentemente da campioni non contaminati (Covelli & Fontolan, 1997); nel caso questo non sia possibile sarà necessario definire una retta di regressione lineare, utilizzando dati aggiuntivi provenienti da campioni non contaminati della stessa area (Marmolejo-Rodriguez *et al.*, 2007). Per la definizione di questa retta vanno, inoltre, eliminati gli *outliers* e successivamente viene definita la relativa fascia di confidenza (Aloupi & Angelidis, 2001; Loring & Rantala, 1992). In particolare, per il riconoscimento di *outliers* antropici, si possono utilizzare curve di frequenza ottenute da campioni di carote in cui si riconoscono livelli pre-industriali (Apitz *et al.*, 2009, o avvalersi di una statistica descrittiva come l'analisi delle componenti principali (PCA, Principal Component Analysis) che aiuta a discriminare, tra gli elementi analizzati, quelli di origine naturale da quelli affetti da contributo antropico (Li *et al.*, 2000; Liu *et al.*, 2003). Questo metodo permette di considerare la variabilità delle concentrazioni, dovuta non solo al contributo naturale ma anche alla granulometria dei sedimenti, poiché consente di attribuire, per ogni concentrazione dell'elemento normalizzatore, un livello di concentrazione teorico dell'elemento di interesse. Non è possibile applicare questo metodo qualora, tra gli elementi considerati, non ci sia una correlazione significativa tra il possibile elemento normalizzatore e la frazione fine del sedimento.

Un altro approccio statistico, applicabile qualora i dati di concentrazione abbiano una distribuzione normale o log-normale, utilizza le curve cumulative di distribuzione per riconoscere le anomalie positive che possono essere attribuite a processi che disturbano la distribuzione naturale. Una volta ottenuto un *dataset* privo di influenze antropiche, si può definire la variabilità naturale considerando la media e la deviazione standard, da cui si ricaverà il valore di fondo (Matschullat *et al.*, 2000).

L'applicazione di questo metodo, rispetto a quello della regressione lineare, offre il vantaggio di non richiedere necessariamente una correlazione tra elementi normalizzatori ed elementi in tracce, anche se per contro non tiene conto della variabilità tessiturale del sedimento. Tuttavia, utilizzando un dataset sufficientemente ampio a descrivere la variabilità granulometrica dell'area di studio, il calcolo del valore di fondo terrà implicitamente conto anche del fattore tessiturale.

Indipendentemente dalla tipologia dell'approccio statistico utilizzato, tutti i metodi descritti hanno una caratteristica comune, che consiste nel partire da un *dataset* in cui siano compresi esclusivamente campioni non influenzati da apporto antropico.

6.4 Strategia di indagine per la definizione dei valori di fondo nei sedimenti marini

A cura di Antonella Ausili, Luisa Bergamin, Chiara Maggi, Elena Romano

Lo studio di carote di sedimenti è stato dimostrata essere la scelta migliore per la determinazione delle concentrazioni di fondo, definite come valore soglia per distinguere tra contributo naturale e contributo antropico, quest'ultimo derivato sia da fonti specifiche sia da contaminazione diffusa. Il motivo principale è che le carote possono includere sedimenti antichi depositi prima dell'impatto antropico, in cui la concentrazione di metalli ed elementi in tracce può essere attribuita esclusivamente al contributo naturale, e sulla base delle quali possono essere calcolate le concentrazioni di fondo. L'identificazione di questi sedimenti può essere ottenuta studiando i profili di concentrazione, in quanto l'arricchimento antropico è normalmente caratterizzato da valori bassi e stabili nella parte inferiore della carota, e un aumento improvviso associato a una grande variabilità nella parte superiore (Fukue *et al.*, 2006). L'interpretazione corretta del profilo geochimico, tenuto conto anche della variabilità granulometrica del sedimento lungo l'intero spessore della carota, deve essere supportata da uno studio geocronologico che consenta di individuare con certezza il livello di separazione tra il periodo industriale e quello precedente in cui è presente solo il contributo naturale. La datazione di questi sedimenti potrà essere eseguita utilizzando radionuclidi aventi breve periodo di dimezzamento (^{210}Pb , ^{137}Cs) che offrono la migliore risoluzione temporale per questi obiettivi. Negli ambienti deposizionali più complessi può essere utile integrare tale studio con informazioni storiche e di contaminazione organica e inorganica pregressa e/o attuale, per l'individuazione del livello pre-industriale.

Il numero di carotaggi da eseguire per la determinazione dei valori di fondo dovrà essere rappresentativo dell'intera provincia geochimica a mare, individuata seguendo i criteri riportati nel par. 5.3. Inoltre, dovrà tener conto della omogeneità tessiturale dei sedimenti nell'area di studio, nonché della conoscenza geochimica, del dettaglio raggiunto dalla caratterizzazione ambientale finalizzata alla definizione della relativa provincia geochimica e dal numero minimo di livelli di sedimento di età pre-industriale, necessari per la definizione della variabilità geochimica naturale. Quest'ultimo requisito è generalmente fissato, anche in analogia con standard internazionali per la definizione dei valori di fondo in altre matrici (ISO 19258:2005), in almeno 30 campioni aventi caratteristiche naturali che consentono di descrivere adeguatamente la variabilità statistica e quindi definire con una buona approssimazione la deviazione standard, parametro fondamentale nel calcolo del valore di fondo.

I campioni dovranno provenire da carotaggi ambientali sui quali prelevare a partire dal top, livelli pari a 2 cm di spessore che consentiranno la ricostruzione di un dettagliato profilo di concentrazione: nei primi 22 cm in maniera continua (0-2 cm, 2-4 cm, 4-6 cm, 6-8 cm, 8-10 cm, 10-12 cm, 12-14 cm, 14-16 cm, 16-18 cm, 18-20 cm, 20-22 cm); ogni 10 cm fino a 1 metro (28-30 cm, 38-40 cm, 48-50 cm, 58-60 cm, 68-70 cm, 78-80 cm, 88-90 cm, 98-100 cm); oltre il metro e fino al *bottom* della carota ogni 20 cm (118-120 cm, 138-140 cm, 158-160 cm, 178-180 cm, 198-200 cm).

I livelli potranno subire variazioni sulla base delle stratigrafia della carota. Ogni qualvolta si incontrino radicali cambi di granulometria o siano presenti evidenti livelli di contaminazione tale suddivisione potrà subire modifiche. Se dall'osservazione della carota si evidenzia, inoltre, in uno strato non incluso tra i livelli prescelti, una condizione di sospetta contaminazione, anche quest'ultimo sarà prelevato e analizzato.

Questo schema di campionamento permette di definire con maggior dettaglio la porzione di sedimento soggetto a impatto antropico discriminando così più facilmente la porzione di sedimento pre-industriale.

Su ciascun livello dovranno essere eseguite analisi granulometriche, chimiche e geocronologiche secondo le specifiche riportate nel capitolo 7.

Nell'applicazione della LG è a discrezione di ciascuna Agenzia, sulla base delle proprie conoscenze del territorio e tenendo conto delle risorse disponibili, definire i numeri di stazioni e campioni necessari a definire il valore di fondo per tale area, fatta salva l'esigenza di assicurare la coerenza complessiva della strategia di indagine adottata con la necessità di rigore scientifico richiesta dalla norma.

7. PROTOCOLLI DI RIFERIMENTO PER IL CAMPIONAMENTO E L'ANALISI DEI SEDIMENTI MARINI

Nel presente capitolo si riportano tutte le informazioni relative alla strategia di indagine di sedimenti marini finalizzati alla caratterizzazione ambientale per la definizione dei valori di fondo, alle modalità di campionamento e ai relativi criteri di conservazione e analisi dei campioni relativamente ai parametri granulometrici e di metalli ed elementi in tracce. Si riportano, inoltre, i criteri analitici per la definizione dei tassi di sedimentazione.

Il criterio e le modalità di campionamento selezionate per i sedimenti marini sono funzionali all'ottenimento di un campione indisturbato. Mantenere l'integrità del campione è di fondamentale importanza, in quanto favorisce la conservazione della struttura originale del sedimento e non modifica le sue caratteristiche fisico-chimiche e biologiche. Una delle conseguenze principali delle alterazioni dei campioni è la variazione della tipologia e della biodisponibilità dei contaminanti presenti.

7.1 Protocollo di campionamento dei sedimenti marini

A cura di Elena Romano

La natura dei fondali marini è un parametro fondamentale nella scelta delle strumentazioni per il loro campionamento. Generalmente si distinguono fondali con substrato duro, quando affiorano rocce, o mobile, nel caso in cui sia composto da sabbia o fango. I fondali a substrato mobile generalmente presentano una morfologia a debole pendenza (0,5-5%) e sono ricoperti da sedimenti incoerenti di natura terrigena, dovuti ad apporto prevalentemente continentale e/o fluviale. Nel caso di fondali a substrato duro, invece, gli affioramenti rocciosi spesso possono presentare una sottile copertura organogena. In questo caso la caratterizzazione del sedimento può includere l'identificazione della sua natura geologica, tramite prelievo di campioni di roccia mediante l'ausilio di un subacqueo.

7.1.1 Criteri nella scelta della strumentazione

Di seguito si riportano i principali aspetti di cui tener conto nella selezione della strumentazione di campionamento, in funzione sia degli obiettivi dell'indagine sia delle caratteristiche del sito. Si ricorda, tuttavia, che sono in fase di predisposizione a cura del Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente, le linee guida sui metodi di campionamento delle matrici marine che pertanto rappresenteranno il riferimento metodologico definitivo.

Quelli relativi alla scelta della strumentazione sono determinati da:

- limitazioni fisiche della strumentazione determinate da profondità massima operativa di campionamento, condizioni idrodinamiche dell'area (correnti e moto ondoso) e caratteristiche tessiturali del sedimento (fine e/o grossolano);
- capacità di recupero del campionatore, che generalmente si esprime in percentuale. Questa capacità è strettamente correlata alle caratteristiche tessiturali del sedimento (i.e. sedimento grossolano o presenza di fanerogame marine) e alla quantità di campione necessaria per le determinazioni analitiche previste dalle indagini. Perché si abbia un campione realmente rappresentativo è consigliato un recupero prossimo o pari al 100%;
- In particolare, per quanto riguarda il quantitativo di campione necessario alle determinazioni analitiche da effettuare e l'affidamento a laboratori diversi, si consiglia una preventiva verifica dei quantitativi richiesti da ciascun laboratorio. È fortemente sconsigliato il prelievo di più repliche a formare un campione composito, in quanto non si otterrebbe un campione realmente rappresentativo del punto d'indagine;
- prelievo indisturbato del sedimento sia dal punto di vista delle caratteristiche tessiturali che di una potenziale contaminazione del campione. Per garantire questo requisito è necessario l'utilizzo di un *liner* interno.

7.1.2 *Strumentazione di campionamento*

Nell'ampio panorama di strumentazioni idonee al campionamento di sedimenti marini vengono descritte solo le principali tipologie di carotieri comunemente utilizzati in campo ambientale. In tutti i casi si tratta di strumenti in grado di prelevare spessori variabili di sedimento funzionali a indagini relative allo studio temporale delle caratteristiche sedimentologiche e chimiche dei sedimenti.

La struttura principale di un carotiere è costituita da un'asta cilindrica in acciaio di lunghezza e diametro variabile, alla cui estremità superiore è connesso un dispositivo per la penetrazione all'interno del sedimento che può essere diverso a seconda dei modelli. È proprio questo dispositivo che caratterizza i diversi tipi di carotiere.

A seconda del tipo di carotiere, l'asta può essere costituita da un unico spezzone della lunghezza necessaria per il campionamento delle carote richieste, o può essere composta dalla giunzione di più pezzi, avvitati tramite ghiera, per raggiungere la lunghezza prevista. Per assicurare un completo recupero delle carote si consiglia di utilizzare aste di lunghezza leggermente superiore a quella prevista.

Il liner interno può, generalmente, essere in polietilene inerte, polipropilene o policarbonato trasparente, con una lunghezza pari allo spessore di sedimento da campionare. Si sconsiglia, invece, l'uso di polivinilcloruro, in quanto si è riscontrata contaminazione del campione.

Nei carotaggi ambientali non è consentito l'uso di lubrificanti (i.e. CRC), fluidi o fanghi di circolazione e di tutte quelle sostanze che, sebbene possano migliorare la funzionalità degli strumenti, rappresentano una potenziale fonte di contaminazione del campione. In ogni caso, deve essere effettuata un'accurata pulizia di tutta la strumentazione ogni volta che ci si sposta su una nuova stazione di prelievo.

Vibrocarotiere (vibrocorer)

Il vibrocarotiere rappresenta quello più comunemente utilizzato in campionamenti di sedimenti marini, in quanto permette il prelievo di carote di sedimenti non consolidati, continue e indisturbate, anche a notevoli profondità. Non è invece adatto per sedimenti consolidati (eccetto quelli saturi di acqua) o materiale particolarmente grossolano. Sono disponibili diversi modelli con potenza elettrica più o meno elevata e capacità di recupero variabile, tra i 2 e i 10 metri di lunghezza e tra i 70 e i 140 mm di diametro (Figura 44, Figura 45).



Figura 44. Esempio di vibrocarotiere, mod. Rossfelder® (foto Elena Romano, ISPRA).

Il vibrocarotiere funziona sulla base di un meccanismo vibrante (*vibrohead*) montato all'estremità superiore di un tubo in acciaio denominato "core tube" e alimentato da una sorgente elettrica esterna.

Le vibrazioni sviluppate sono di frequenza pari a circa 3.000 cicli al minuto e di ampiezza dell'ordine di qualche millimetro; queste generano la movimentazione di un sottile strato di sedimento lungo le pareti del tubo che riduce la frizione e favorisce la penetrazione nel sedimento che si va a sommare a quella per gravità.



Figura 45. Esempi di vibrocarotiere (foto Maria Celia Magno e Elena Romano, ISPRA).

Sull'estremità inferiore del carotiere, il "naso", viene montata una valvola detta "core catcher", che trattiene il sedimento all'interno del liner durante la fase di recupero.

Carotiere a pistone (piston corer)

Il carotiere a pistone viene generalmente utilizzato per campionamenti su sedimenti non consolidati. È in grado di attraversare sedimenti a granulometria fine, consolidati, mentre su materiale grossolano la sua efficienza risulta ridotta (Figura 46).



Figura 46. Esempio di carotiere a pistone (foto <http://www.geo.arizona.edu/>).

Lo strumento funziona attraverso un sistema idraulico che genera una forza sul cilindro sottostante che si estende, penetrando nel sedimento, e lasciando arretrato il pistone al suo interno. Il vuoto così creato nello spazio interno al cilindro, lasciato libero dal pistone, contribuisce a far superare l'attrito tra sedimento e la parte interna del rivestimento, consentendo il prelievo del sedimento.

Carotiere a gravità (gravity corer)

Il carotiere a gravità è un valido strumento per il campionamento di sedimenti fini, in quanto oltre al recupero indisturbato di sedimento, preserva anche l'interfaccia acqua-sedimento dai disturbi di

risospensione e mescolamento (Figura 47). Può essere usato in tutti gli ambienti marino-costieri con un battente d'acqua sufficientemente elevato a garantire il recupero degli spessori richiesti. Risulta efficace per il prelievo di campioni in sedimenti sciolti limosi e limo-argillosi, mentre su fondali sabbiosi o limo-sabbiosi si ottengono bassi recuperi.

Consiste di un tubo in acciaio, di lunghezza idonea alla richiesta profondità di campionamento, dotato nella parte superiore, di un peso proporzionale al recupero da effettuare (variabili tra 100 e 1000 kg), che viene fatto cadere utilizzando la sola forza di gravità fino a raggiungere la profondità di penetrazione richiesta. Anche in questo la testa del carotiere viene chiusa con il “naso” e un *core-catcher*.



Figura 47. Esempi di carotiere a gravità (foto Elena Romano, ISPRA).

Campionatore doppio a pistone idraulico (tipo Osterberg)

È formato da un cilindro esterno solidale con la testa del campionatore, da un cilindro interno in grado di scorrere e da un pistone fisso al centro del cilindro interno. È costruito in acciaio inox ed è in grado di prelevare campioni poco disturbati. Può essere adattato per il campionamento di sedimenti marini.

Carotiere microstratigrafico inguainante (AF shallow core system)

È un campionatore continuo per terreni coesivi e granulari progettato specificamente per carotaggi speditivi ma adattabile al campionamento di sedimenti marini. È costituito da carotiere, energizzatore ed estrattore a corsa lunga (120 cm); quest'ultimo è composto da una binda meccanica speciale con trazione assiale di 2.500 kg, da una piastra di appoggio e da un gancio speciale.

Permette di prelevare una carota continua di materiale a debole grado di disturbo su cui realizzare analisi stratigrafiche, paleontologiche, chimiche, granulometriche, ecc., fino a una profondità massima di 10 m. La guaina di rivestimento della carota rende il trasporto di quest'ultima agevole anche in assenza di appositi contenitori.

7.1.3 Procedure di subcampionamento e preparazione dei campioni

Di seguito si riportano gli accorgimenti tecnici per una corretta apertura della carota e prelievo delle aliquote di sedimento destinate alle analisi granulometriche, chimiche e per lo studio temporale (USEPA, 2001).

La fase di apertura della carota dovrà essere eseguita a bordo dell'imbarcazione utilizzata per il campionamento in uno spazio sufficientemente ampio e lontano da fonti inquinanti solo dopo averla preventivamente misurata, sigillata alle estremità e opportunamente siglata (sigla campione, indicazione top e bottom) o, eventualmente, in uno spazio dedicato a terra. In quest'ultimo caso è

importante che il trasporto della carota avvenga con la massima cautela mantenendo per tutto il tragitto la posizione verticale.

Per l'apertura della carota sarà necessario un piano d'appoggio orizzontale, di lunghezza pari o superiore alla lunghezza della carota, uno strumento per il taglio del liner che non produca residui che rischierebbero di contaminare il campione e uno spazio da dedicare alle operazioni di preparazione del campione. Prima di procedere all'apertura procedere alla rimozione dell'acqua eventualmente presente al top della carota mediante aspirazione.

L'apertura della carota avviene mediante taglio longitudinale del liner su due lati diametralmente opposti, mediante cesoia elettrica che non produce polveri che potrebbero contaminare i sedimenti; nel caso di utilizzo di altro strumento assicurarsi di rimuovere i residui prodotti dal taglio prima della fase di prelievo del campione. Il taglio deve essere eseguito il più possibile rettilineo per tutta la lunghezza della carota avendo cura, prima dell'esecuzione del secondo taglio, di chiudere con nastro adesivo il primo taglio evitando perdita di sedimento. Dopo l'apertura del liner posizionare le due metà vicine con una fettuccia metrica in grado di identificare i corretti spessori di sedimento per la successiva fase di prelievo dei campioni.

Prima della fase di subcampionamento va riportato su una scheda riassuntiva la sigla della carota con le relative coordinate geografiche di campionamento, la data e il sito di campionamento, lo strumento utilizzato per il campionamento, lo spessore complessivo recuperato e una accurata descrizione stratigrafica, partendo al top della carota. Nella descrizione è importante inserire, oltre alle caratteristiche tessiture (granulometria, presenza di ciottoli, bioclasti, presenza di frustoli vegetali, colore, odore, ecc) anche l'eventuale presenza di contaminazione (se visibile a occhio nudo), superfici di discontinuità, presenza di strutture stratigrafiche, ecc. Può essere di aiuto anche una sequenza fotografica dell'intero spessore della carota in cui sia visibile anche la fettuccia metrica con il riferimento delle profondità.

Per ogni livello previsto di campionamento, dopo aver rimosso lo spessore di sedimento a diretto contatto con il liner che potrebbe essere interessato da una potenziale contaminazione, va predisposto un campione omogeneo prima della suddivisione nelle diverse aliquote. Per l'omogeneizzazione del campione ci si può avvalere di contenitori in vetro o acciaio inox, in grado di non contaminare il campione. Tra un livello e l'altro è importante la pulizia completa dei materiali usati per l'omogeneizzazione del campione (contenitori, spatoline, ecc.).

Per ogni aliquota va predisposto un contenitore idoneo, che deve essere preventivamente etichettato con nome del sito di indagine, data di prelievo, sigla del campione, livello prelevato e parametro da analizzare. Si consiglia di raccogliere un'ulteriore aliquota da destinare a eventuali successivi controlli o controanalisi.

I materiali generalmente consigliati per le analisi previste da questo protocollo sono contenitori in polietilene ad alta densità (HDPE) o politetrafluoretilene (PTFE o Teflon), in quanto materiali pressoché inerti e, contemporaneamente, infrangibili. Tutti i contenitori devono essere lontano da fonti di calore e/o di potenziale contaminazione (Tabella 9).

Va, inoltre, previsto uno spazio per lo stoccaggio dei campioni in appositi frigoriferi e/o borse termiche, e per il relativo materiale in esubero che andrà poi smaltito secondo la normativa vigente (Decreto Legislativo n. 22 del 1997 e successive integrazioni).

Tabella 9. *Materiali e parametri di conservazione dei campioni.*

<i>Parametro</i>	<i>Tipo di contenitore</i>	<i>Conservazione</i>	<i>Tempo massimo di conservazione</i>
Granulometria	Polietilene	Trasporto: temperatura ambiente Conservazione: refrigerazione (+4 /+6°C)	-
Metalli ed elementi in tracce	Polietilene ad alta densità (HDPE), con sottotappo	Trasporto: refrigerazione (+4 /+6°C) Conservazione: refrigerazione (+4 / +6°C) Conservazione: refrigerazione (-18 / -25°C)	Mineralizzazione: 5 giorni max

7.2 Metodologie per le analisi sui sedimenti marini

Di seguito si riporta una breve sintesi delle metodologie analitiche consigliate per le analisi previste da queste linee guida. Si ricorda, tuttavia, che sono in fase di predisposizione a cura del Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente, le linee guida sulle analisi granulometriche dei sedimenti marini e sulle analisi di sostanze prioritarie in matrici marine che pertanto rappresenteranno il riferimento metodologico definitivo.

7.2.1 Analisi granulometriche

A cura di Elena Romano

Prima di procedere con l'analisi, prevedere un pretrattamento del campione per la rimozione di sostanza organica e sali, la cui presenza potrebbe provocare flocculazione delle particelle più fini. Il pretrattamento può essere eseguito con soluzione di perossido di idrogeno (30%) e acqua distillata in proporzione 1:4 per 24/48 ore a temperatura ambiente, quindi lavato con acqua naturale ed eventualmente ripetuto se necessario. Successivamente, può essere separato ad umido mediante setaccio con vuoto di maglia da 63 μm , in due frazioni granulometriche, essiccate in stufa e quindi pesate.

La setacciatura della frazione $> 63 \mu\text{m}$ può essere eseguita tramite setacciatore meccanico a vibrazione e basculamento, su pila di setacci con maglie (*mesh*, cioè numero di maglie per pollice) di dimensioni variabili da -1 a $+4 \phi$ e intervalli di $0,5 \phi$ ($\phi = -\log_2$ del rapporto: diametro dei granuli espresso in mm/diametro unitario di 1 mm) e coperchio applicato in testa e al fondo per la raccolta del passante dell'ultimo setaccio. Il trattenuto di ciascun setaccio viene pesato e utilizzato per il calcolo del peso dell'intera frazione grossolana.

La frazione fine ($< 63 \mu\text{m}$) viene invece quartata per garantire un'aliquota rappresentativa dell'intero campione e l'analisi eseguita con strumento opportuno alla definizione delle singole classi (granulometro laser, sedigrafo a raggi X, coulter counter, ecc.).

I dati ricavati dall'analisi della frazione fine e grossolana vanno integrati ed elaborati per la definizione delle percentuali delle diverse frazioni granulometriche (sabbia, limo, argilla) funzionali all'identificazione della tipologia del sedimento analizzato secondo le classificazioni di Shepard (1954) e/o Nota (1958). Gli stessi dati possono essere utilizzati per costruire, inoltre, le curve di distribuzione granulometrica, in particolare l'istogramma di frequenza semplice e la curva di frequenza cumulata e per il calcolo di alcuni parametri statistici secondo Folk & Ward (1957). Il tutto può essere raccolto in una scheda riepilogativa.

7.2.2 Analisi di metalli ed elementi in tracce

A cura di Chiara Maggi

Essiccare il campione a 35°C per 48 ore e omogeneizzare perfettamente mediante un mulino a sfere di agata. Il metodo analitico prevede la digestione totale del sedimento mediante mineralizzazione con miscela di acidi forti a caldo. Le migliori tecniche di dissoluzione oggi disponibili sono quelle che si basano sull'utilizzo di forni a microonde a alta e/o a bassa pressione. Per la dissoluzione della matrice sedimento l'uso del forno a microonde ad alta pressione è quello consigliato, poiché permette di diminuire i tempi di trattamento mantenendo una resa di mineralizzazione molto buona anche senza l'uso di acido fluoridrico (unico acido che permette la completa mineralizzazione del sedimento).

Dal sedimento essiccato prelevare un'aliquota di campione e trasferirla in reattori di teflon, dove si aggiungono acido nitrico e acido cloridrico in rapporto di 1:3. Attraverso il processo di mineralizzazione si portano in soluzione i metalli presenti nel campione in esame.

Il contenuto in metalli può essere determinato mediante spettrofotometria ad assorbimento atomico con atomizzazione a fornetto di grafite e/o spettrometria di emissione atomica mediante plasma induttivamente accoppiato, a seconda delle concentrazioni dell'analita nella matrice in esame e delle interferenze presenti. Per il mercurio si utilizza normalmente una procedura differente, con preconcentrazione (es. amalgama d'oro), desorbimento e rivelazione con spettrofotometria.

Per valutare l'adeguatezza del metodo analitico e garantire il controllo della qualità del dato ottenuto (QA/QC) vanno stimati alcuni parametri di qualità come la precisione, la ripetibilità, l'accuratezza, il limite di quantificazione e il recupero. Tutti i campioni vanno analizzati in triplicato. La precisione per tutti i parametri viene valutata attraverso l'utilizzo di materiali di riferimento certificati adeguati per le matrici studiate. I recuperi si considerano idonei se superiori al 90%.

LOD e LOQ vengono calcolati considerando rispettivamente 3 e 10 volte la deviazione standard (σ), ottenuta dalle repliche dello standard di calibrazione a più bassa concentrazione all'inizio della sequenza. Per la determinazione delle concentrazioni del campione in esame si utilizza l'analisi di regressione lineare. Della curva di calibrazione si calcola la pendenza, l'intercetta e il coefficiente R². Si considera buona una curva con una linearità del metodo (dimostrata dai valori di R²), superiore uguale a 0,998 per tutti gli analiti. Si consiglia di testare le performance analitiche per l'analisi dei metalli attraverso la partecipazione a esercizi di intercalibrazione.

7.2.3 Analisi per la definizione dei tassi di sedimentazione

A cura di Ian I.W. Croudace

La determinazione dei tassi di sedimentazione e, di conseguenza, del quadro geocronologico è uno strumento essenziale nella definizione dei valori di fondo. Per arrivare a questo obiettivo, esistono diversi metodiche che consentono la datazione di livelli specifici nella carota.

Uno di questi si basa sulla datazione con il ¹⁴C, o radiocarbonio, isotopo instabile del carbonio e leggermente radioattivo che può essere applicato su sedimenti marini che contengano gusci di organismi in buono stato di conservazione. La datazione al radiocarbonio è essenzialmente un metodo per misurare la radioattività residua attraverso la quale stimare l'età dell'organismo alla sua morte. Tale analisi si esegue principalmente su gusci carbonatici marini (Cobelo-García & Prego, 2003) ma considerando il suo periodo di dimezzamento di 5.730 ± 40 anni, ne deriva un'incertezza del metodo troppo ampia per indagare l'intervallo temporale di impatto antropico intensivo, generalmente iniziato con la rivoluzione industriale nella seconda metà del XIX secolo (Chen *et al.*, 2016); in particolare lungo le coste italiane questa è spesso limitata alla seconda metà del XX secolo (Croudace *et al.*, 2015). Per questo motivo, la datazione con il radiocarbonio non è raccomandata come strumento geocronologico per la determinazione delle concentrazioni di fondo in carote di sedimento marino.

Al contrario, negli ultimi decenni, diversi studi mirati alla determinazione delle concentrazioni di fondo in carote di sedimenti marini hanno utilizzato in maniera combinata i metodi del ¹³⁷Cs e ²¹⁰Pb per la determinazione geocronologica, in quanto l'uso integrato di questi due radionuclidi offre la migliore copertura e definizione di tempi recenti, quando le attività antropiche hanno generato un forte impatto sull'ambiente (Cobelo-Garcia & Prego, 2003; Wang *et al.*, 2008; Apitz *et al.*, 2009; Romano *et al.*, 2015, tra gli altri). In particolare, il ¹³⁷Cs è un radionuclide esclusivamente antropico, introdotto per la prima volta in atmosfera nel 1954 dalle esplosioni nucleari, mentre il ²¹⁰Pb è naturalmente presente nell'ambiente e ha un'emivita di 22,3 anni.

Valutazione dei tassi di sedimentazione basandosi sulle distribuzioni di ²¹⁰Pb e ¹³⁷Cs

La conversione della scala della profondità del sedimento ad una scala di età è una parte critica della valutazione delle carote. Per carote attuali di sedimento, l'approccio più frequentemente utilizzato è quello di determinare la variazione di ¹³⁷Cs e ²¹⁰Pb utilizzando in genere la spettrometria gamma ad alta risoluzione; la spettrometria alfa si usa solo per la determinazione del ²¹⁰Pb tramite ²¹⁰Po dopo il raggiungimento dell'equilibrio radioattivo ed è di applicazione più complessa. La scelta di questo approccio ha alcuni importanti vantaggi:

- I radionuclidi hanno un'origine ben definita e possono essere anche considerati come indicatori della qualità dei record dei sedimenti;
- Una buona qualità dei record di ^{210}Pb e ^{137}Cs garantisce che anche i dati relativi a altri indicatori ambientali siano affidabili.
- La datazione del ^{210}Pb , usata insieme a quella del ^{137}Cs , costituisce uno strumento affidabile per la datazione di record ambientali in una vasta gamma di archivi naturali diversi.

Il metodo di datazione del ^{137}Cs si avvale di alcune specifiche evidenze: la prima apparizione del ^{137}Cs (~ 1954) e il massimo delle esplosioni nucleari nel 1963 (Ritchie *et al.*, 1970; Appleby & Oldfield, 1992) o il picco corrispondente all'incidente nucleare di Chernobyl del 1986 riconoscibile nei sedimenti di alcune parti d'Europa (i.e. Miller *et al.*, 2014). L'eventuale migrazione verso il basso o miscelazione potrebbe generare un'errata interpretazione, quando si utilizza solo il criterio della prima apparizione del ^{137}Cs .

Il metodo del ^{210}Pb è ampiamente applicato per la datazione di sedimenti marino-costieri e lacustri e usato per una grande varietà di contesti ambientali. Questo metodo utilizza l'isotopo radioattivo del ^{210}Pb che deriva per decadimento dalla serie radioattiva naturale dell' ^{238}U . Nella sequenza di decadimento, l'isotopo ^{222}Rn , prodotto dal decadimento del ^{226}Ra , diffonde in atmosfera dove si lega rapidamente agli aerosol naturali. Nel tempo i prodotti di decadimento a lungo termine, in particolare il ^{210}Pb , tornano sulla terra attraverso processi atmosferici tra cui le piogge. Nelle aree costiere e nei laghi il ^{210}Pb che precipita viene movimentato dalla colonna d'acqua e depositato nei sedimenti superficiali, dove si rinviene ^{210}Pb "supportato", proveniente dal ^{238}U presente nei minerali, e quello "non supportato" o "atmosferico" che proviene dall'esalazione del ^{222}Rn del suolo. La deposizione annuale "non supportata" del ^{210}Pb è relativamente costante e, una volta accumulata nei sedimenti, decade gradualmente. Dopo 22,3 anni, tempo di emivita del radionuclide, rimane la metà del quantitativo originale. La misurazione della distribuzione verticale dell'eccesso di ^{210}Pb nei sedimenti fornisce quindi un "orologio radiometrico" e consente di attribuire date a strati sedimentari basati su questa definita velocità di decadimento (Figura 48).

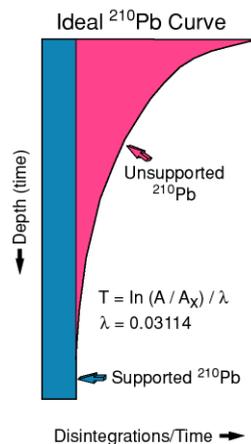


Figura 48. Modello di deposizione del ^{210}Pb . "A" rappresenta l'attività alla superficie e "A_x" rappresenta l'attività alla profondità x.

La datazione con il ^{210}Pb è problematica perché la concentrazione di ^{210}Pb all'interfaccia acqua-sedimento è una funzione sia del ^{210}Pb fornito dagli apporti atmosferici e terrestri, sia di quello prodotto *in situ* dal decadimento del ^{226}Ra . Per superare questo problema sono stati sviluppati alcuni modelli che calcolano l'età del sedimento dai dati dell'attività del ^{210}Pb .

Esistono diversi modelli per la datazione con il metodo del ^{210}Pb , prevalentemente usati nel caso di sedimenti (Appleby & Oldfield, 1992; de Sousa *et al.*, 2012):

- **Modello "semplice" (CF:CS) - Constant Flux Constant Sedimentation (flusso costante, sedimentazione costante).** Si basa sull'ipotesi che sia la velocità di deposizione del ^{210}Pb atmosferico che quella di sedimentazione siano costanti. È il più semplice dei modelli e sorprendentemente robusto. È applicabile quando il Pb in "eccesso" ($^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$) mostra una

diminuzione esponenziale uniforme con la profondità, indicando che nel tempo non vi sono state variazioni prolungate o a grande scala nel tasso di accumulo del sedimento. Fornisce un tasso di accumulo medio basato sulla misura lineare di un grafico $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ vs profondità.

- **Modello CIC - Constant Initial Concentration (Concentrazione iniziale costante)**. Presume che la principale fonte di attività del $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ sia l'accumulo nel sedimento con un'attività inizialmente costante, indipendentemente dalle variazioni del tasso di sedimentazione. È simile al modello semplice (CF:CS), ma consente di variare il tasso di sedimentazione.

$$\text{Età a profondità } x = \left[\frac{1}{\text{decadimento costante } ^{210}\text{Pb}} \right] x \ln \left[\frac{\text{attività a profondità } x}{\text{eccesso di attività superficiale}} \right]$$

- **Modello CRS - Constant Rate of Supply (tasso costante di apporto)**. Assume un apporto costante di ^{210}Pb , ma consente una variazione del tasso di sedimentazione. Suppone che la principale fonte di $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ sia il diretto apporto atmosferico, o che l'attività sia inversamente proporzionale al flusso di massa del sedimento (Lubis, 2004). Un apporto più elevato di sedimenti determina la diluizione di $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$, (i.e. meno $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ in ogni campione).

$$\text{Età a profondità } x = \left[\frac{1}{\text{decadimento costante } ^{210}\text{Pb}} \right] x \ln \left[\frac{\text{conc. } ^{210}\text{Pb}_{\text{excess}} \text{ sotto la profondità } x}{\text{conc. } ^{210}\text{Pb}_{\text{excess}} \text{ nell'intera carota}} \right]$$

I modelli CRS e CIC propongono due estremi nel percorso di approvvigionamento del ^{210}Pb atmosferico vs sedimentario. La scelta del modello dovrebbe basarsi sulla conoscenza delle dinamiche sedimentarie locali e regionali e verosimilmente sui percorsi di approvvigionamento del ^{210}Pb .

Scansione di carote ad alta risoluzione

Uno studio efficace delle carote richiede spesso approcci diversi e, dove necessitano profili geochemici e di metalli ed elementi in tracce, la fluorescenza non distruttiva a raggi X (XRF) è un approccio praticabile ed efficiente. L'introduzione delle scansioni non distruttive ad alta risoluzione negli anni '90 e il loro successivo miglioramento nel 2003 ha contribuito significativamente agli studi sull'inquinamento da metalli ed elementi in tracce (Rotwell & Croudace, 2015b). Uno dei più potenti strumenti di scansione è il dispositivo Itrax micro-XRF che è stato introdotto per la prima volta nel 2003 (Croudace *et al.*, 2006).

L'Itrax Corescanner è uno strumento analitico multi sensore per la scansione di carote di sedimento, con dettaglio a risoluzione di 100 o 200 μm , che combina l'XRF con un'immagine radiografica e ottica. Allo strumento si può aggiungere anche un sensore per la misura della suscettibilità magnetica. La carota di sedimento può essere scansionata per intero a intervalli variabili in funzione delle caratteristiche del sedimento e delle finalità dell'indagine. Le diverse analisi eseguite ad ogni step contribuiranno alla definizione di un profilo geochemico continuo dell'intera carota (Croudace *et al.*, 2006). I profili verticali delle carote vengono presentati come variazione nei conteggi, tasso di conteggio o concentrazione. Diversi studi chiave hanno dimostrato che i profili di conteggio o tasso di conteggio seguono fedelmente i profili di concentrazione (Figura 49). A seconda delle dimensioni della "wave-guide" dello strumento, l'Itrax può acquisire fino a 20 profili di elementi e metalli in tracce contemporaneamente (Al, As, Ba, Br, Ca, Cl, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mn, Ni, P, Pb, S, Se, Si, Sr, Th, Ti, U, V, Zn, Zr) a intervalli di 100-200 μm (circa 5000 spettri vengono registrati per metro di carota). L'effettiva misura degli elementi citati dipendono dalla loro concentrazione e posizione nella tavola periodica (vedi Croudace *et al.*, 2006 per i limiti di rilevabilità).

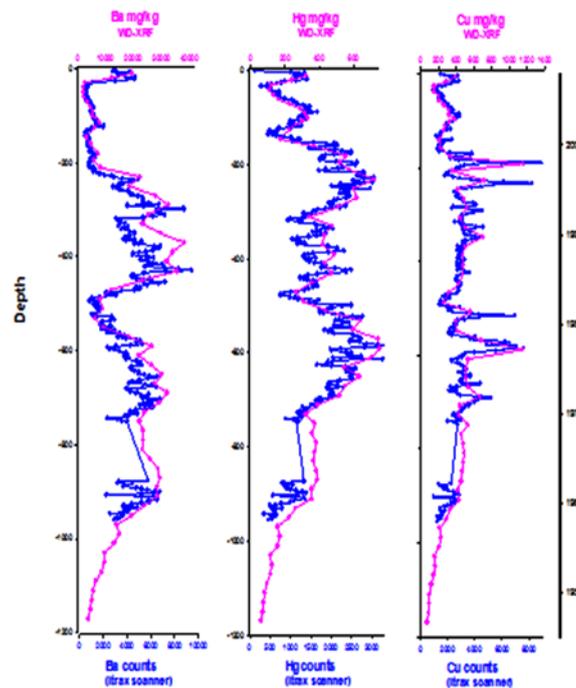


Figura 49. Profili di concentrazione (asse superiore) e conteggi (asse inferiore) di Ba, Hg e Cu con la profondità. Le due curve mostrano un buon accordo (da Croudace *et al.*, 2015 modificato).

Studi di Croudace *et al.* (2015) mostrano che esiste una chiara somiglianza nei profili geochemici di diversi elementi registrati utilizzando la scansione Itrax ad alta risoluzione e la fluorescenza dispersiva a raggi X (WDXRF). Questo conferma la capacità dello scanner a raggi X di registrare variabili geochemiche affidabili.

Alcuni vantaggi dell'Itrax sono:

- La risoluzione del sistema di scansione che consente di identificare le variazioni geochemiche ad alta frequenza, non visibili con metodi di analisi convenzionale a bassa risoluzione (scala da 1 cm);
- La velocità e sensibilità del metodo analitico che fornisce un ampio range di variazione di dati di elementi (Si-U) dai livelli tipici del sedimento fino agli arricchimenti antropici;
- L'acquisizione contemporanea dell'immagine radiografica ad alta risoluzione fornisce una fotografia accurata della stratificazione dei sedimenti che corrisponde a variazioni mineralogiche e di densità. In alcune carote questi possono essere dedotti per ottenere un significato climatologico e cronologico (depositi di tempesta, livelli di ceneri vulcaniche, ecc.) (ad esempio Miller *et al.*, 2014).

Le variazioni elementari ottenute dallo scanner possono essere convertite in concentrazione, analizzando un piccolo numero di subcampioni in laboratorio (metodo ICP-OES o XRF).

8. BIBLIOGRAFIA

- AA.VV., 1979. Ricerche geologiche sulla piattaforma continentale adriatica tra Ancona e la Laguna di Venezia. Convegno Nazionale P. F. Oceanografia e Fondi Marini. Roma, 5-7 Marzo 1979.
- 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, 227-238.
- Albanese C., Sulli A., 2012. Back-thrust and passive roof duplexes in fold and thrust belts. The case of Central-Western Sicily based on seismic reflection data. *Tectonophysics*, 514-517, 180-198.
- Aloupi M., Angelidis M.O., 2001. Normalization to Lithium for the assessment of metal contamination in coastal sediment cores of the Aegean Sea, Greece. *Marine Environmental Research*, 52, 1-12.
- Alvarez W., 1976. A former continuation of the Alps. *Geological Society of American Bulletin*, 87, 891-896.
- Alve E., Lepland A., Magnusson J., Backer-Owe K., 2009. Monitoring strategies of re-establishment of ecological reference conditions: Possibilities and limitations. *Marine Pollution Bulletin*, 59, 297-310.
- Amodio-Morelli L., Bonardi G., Colonna V., Dietrich D., Giunta G., Ippolito F., Liguori V., Lorenzoni S., Paglionico A., Perrone V., Piccarreta G., Russo M., Scandone P., Zanettin-Lorenzoni E., Zuppetta A., 1976. L'Arco Calabro-Peloritano nell'orogene appenninico-maghrebide. *Memorie Società Geologica Italiana*, 17, 1-60.
- Amore O.F., Bonardi G., Ciampo G., De Capoa P., Perrone V., Sgrosso I., 1988. Relazioni tra "Flysch Interni" e domini appenninici: reinterpretazione delle formazioni di Pollica, S. Mauro e Albidona e il problema dell'evoluzione inframiocenica delle zone esterne Appenniniche. *Memorie Società Geologica Italiana*, 41, 285-297.
- Amorosi A., Centineo M.C., Dinelli E., Lucchini F., Tateo F., 2002. Geochemical and mineralogical variations as indicators of provenance changes in Late Quaternary deposits of SE Po Plain. *Sedimentary Geology*, 151 (3-4), 273-292.
- Amorosi A., Guermandi M., Marchi N., Sammartino I., 2014. Fingerprinting sedimentary and soil units by their natural metal contents: a new approach to assess metal contamination. *Science of the Total Environment*, 500-501, 361-372.
- Anselmi B., Benvegnù F., Brondi A., Ferretti O., 1978a. Contributo allo studio dell'influenza della geologia e della geochimica dei bacini emersi sulla composizione di sedimenti marini. Indagine sistematica sugli apporti fluviali dell'intero territorio nazionale. Atti 3° Congresso AIOL, Sorrento, 18-20 dicembre 1978, 279-293.
- Anselmi B., Brondi A., Falchi G., Ferretti O., 1978b. Lineamenti granulometrici e mineralogici generali dei sedimenti fluviali e costieri del territorio italiano. *Memorie Società Geologica Italiana*, 19, 307-314.
- Anselmi A., Brondi A., Ferretti O., Felletti A., 1983. Studio granulometrico e mineralogico dei sedimenti della piattaforma costiera compresa fra Punta Mesco e Viareggio. Atti del 4° Congresso A.I.O.L., Chiavari 1-3 Dicembre 1980, 1-22.
- Apitz S.E., Degetto S., Cantaluppi C., 2009. The use of statistical methods to separate natural background and anthropogenic concentrations of trace elements in radio-chronologically selected surface sediments of the Venice Lagoon. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 402-414.
- Apollaro C., Accornero M., Bloise A., Biddau R., De Rosa R., Marini L., Polemio, 2009a. Hydrogeochemical characteristics of a stratified aquifer and groundwater quality degradation (Sila Massif, Italy). In: Sustainability of groundwater in highly stressed aquifers. Taniguchi M., Dausman A., Howard K., Polemio M., Lakshmanan E. (Eds.). IAHS Publications, 329, 247-253.
- Apollaro C., Artusa C., Franco C., De Rosa R., Polemio M., Virga R., 2006. Studio geochimico delle acque sorgive dei bacini del torrente Vaccuta e del fiume Abatemarco (Calabria nord-occidentale): *Italian Journal of Engineering Geology and Environment*, 59-75.
- Apollaro C., Bloise A., De Rosa R., Marini L., Miriello D., Muto F., Polemio M., 2009b. Caratterizzazione idrogeochimica e qualità delle acque di un acquifero ospitato entro rocce metamorfiche nella Calabria nord occidentale: *Giornale di Geologia Applicata (Engineering Hydro Environmental Geology)*, 12, 95-102.
- Appleby P.G., Oldfield F., 1992. Applications of ²¹⁰Pb to sedimentation studies. In: Uranium Series Disequilibrium. Ivanovich M., Harmon R.S. (Eds.). Oxford University Press, New York.
- Arca S., Carboni S., Cherchi A., Fais S., Ferrara C., Lecca L., Leone F., Ulzega A., 1979. Dati preliminari sullo studio della piattaforma continentale della Sardegna meridionale per la ricerca di placers. Atti Convegno P.F. Oceanografia e Fondi Marini, 567-576. CNR Roma.
- ARPAC, 2007. Acqua. il monitoraggio in Campania 2002-2006. ISBN: 978-88-902451-4-5.
- ARPAL, 2005. Caratterizzazione dell'area marina del sito di interesse nazionale di Cogoletto-Stoppani (GE). Prima fase.
- ARPAL, 2010. Programma di monitoraggio per il controllo dell'ambiente marino costiero ligure. Periodo di controllo Agosto 2008 - Luglio 2009. Relazione sull'attività di monitoraggio e risultati ottenuti.
-

-
- ARPAT, 2002. Controllo e tutela delle acque costiere in Toscana. Rapporto tecnico, 78 pp.
- ARPAT, 2008. Monitoraggio degli effetti degli scarichi Solvay sull'ecosistema marino circostante. Relazione tecnica, 165 pp.
- ARPAT, 2016. Studio per la determinazione dei valori di fondo naturale nei sedimenti e nelle acque marino costiere. Rapporto tecnico, 120 pp.
- ARPAV, 2008. Le acque sotterranee della pianura veneta. I risultati del Progetto SAMPAS, 104 pp.
- ARTA ABRUZZO, 2014. Physical-chemical characterization of submerged beach for the management and reuse of coastal sediments. Progetto pilota WP.5 - Shape Project, 60 pp.
- Artegiani A., Bregant D., Paschini E., Pinardi N., Raicich F., Russo A., 1997. The Adriatic Sea general circulation. Part I: air-sea interactions and water mass structure. *Journal of Physical Oceanography*, 27 (8), 1492-1514.
- Atzori P., D'Amico C., Pezzino A., 1974. Relazione geopetrografica preliminare sul cristallino della Catena Peloritana (Sicilia). *Riv. Min. Sicil.*, 148-150, 1-8.
- Atzori P., Vezzani L., 1974. Lineamenti petrografico-strutturali della catena Peloritana. *Geologica Romana*, 13, 21-27.
- Autorità di bacino dei fiumi Isonzo, Tagliamento, Livenza, Piave, Brenta-Bacchiglione, 1998. Parere di competenza regionale sul piano stralcio per la sicurezza idraulica del medio e basso corso del fiume Tagliamento, 12 giugno 1998, 125 pp.
- Autorità di bacino dei fiumi Isonzo, Tagliamento, Livenza, Piave, Brenta-Bacchiglione, 2006. Bacino del fiume Livenza. Piano stralcio per la sicurezza idraulica del bacino del Livenza, sottobacino Cellina-Meduna. Relazione tecnica, 444 pp.
- Autorità di bacino dei fiumi Isonzo, Tagliamento, Livenza, Piave, Brenta-Bacchiglione, 2008. Progetto di piano stralcio per la sicurezza idraulica del fiume Brenta. Documento preliminare allegato alla Delibera n. 1 del Comitato Istituzionale nella seduta del 15 dicembre 2008, 428 pp.
- Autorità di bacino dei fiumi Isonzo, Tagliamento, Livenza, Piave, Brenta-Bacchiglione, 2012. Piano Stralcio per l'Assetto Idrogeologico dei bacini idrografici dei fiumi Isonzo, Tagliamento, Piave e Brenta-Bacchiglione, Relazione generale D.Lgs. 152/2006. Allegato alla delibera n. 3 del Comitato Istituzionale del 9 novembre 2012, 203 pp.
- Autorità di bacino del fiume Adige, Autorità di Bacino dell'Alto Adriatico, 2010. Piano di gestione dei bacini idrografici delle Alpi Orientali. Bacino del fiume Isonzo, 28 pp.
- Autorità di bacino del fiume Arno, 2002. Piano Di Bacino (Legge 18 maggio 1989 n. 183), Progetto di Piano Stralcio per l'Assetto Idrogeologico, 348 pp.
- Autorità di bacino del fiume Arno, 2010. Piano di gestione dell'Appennino settentrionale Direttiva 2000/60/CE. Relazione di piano, 122 pp.
- Autorità di bacino del fiume Po, 1999. Progetto di Piano stralcio per l'Assetto Idrogeologico (PAI) Interventi sulla rete idrografica e sui versanti, 204 pp.
- Autorità di bacino del fiume Po, 2006. Caratteristiche del bacino del fiume Po e primo esame dell'impatto ambientale delle attività umane sulle risorse idriche, 643 pp.
- Autorità di bacino del fiume Serchio, 2012. Variante al Piano di Bacino Stralcio "Assetto Idrogeologico" Primo Aggiornamento. Piano di Bacino (Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152, art. 68). Relazione di Piano, Luglio 2012, 479 pp.
- Autorità di bacino della Puglia, 2004. Piano di bacino stralcio per l'assetto idrogeologico (PAI). Relazione di piano. 164 pp.
- Autorità di bacino della Regione Calabria, 2016. Piano di bacino stralcio per l'erosione costiera – Relazione di piano, 36 pp.
- Autorità di bacino interregionale del fiume Magra, 2016. Piano Stralcio "Assetto Idrogeologico" del bacino del Fiume Magra e del Torrente Parmignola. Relazione Generale modificata con D.C.I. n. 3 del 29 giugno 2016, 213 pp.
- Avellone G., Barchi M.R., Catalano R., Gasparo Monticelli M., Sulli A., 2010. Interference between shallow and deep-seated structures in the Sicilian fold and thrust belt, Italy. *Journal Geological Society*, 167, 109-126.
- Bábek O., Grygar T.M., Faměra M., Hron K., Nováková T., Sedláček J., 2015. Geochemical background in polluted river sediments: How to separate the effects of sediment provenance and grain size with statistical rigour? *Catena*, 135, 240-253.
- Balocchi P., 2012. Regime dello stress tettonico attuale della microplacca Adria (Pianura Padana-Veneta). *GeoResearch Center Italy - GeoBlog*, 6, ISSN: 2240-7847.
- Basilone L., 2009. Mesozoic tectono-sedimentary evolution of Rocca Busambra in western Sicily. *Facies*, 55, 115-135.
-

-
- Bello M., Franchino A., Merlini S., 2000. Structural model of Eastern Sicily. *Memorie Società Geologica Italiana*, 55, 61-70.
- Bellon H., Coulon C., Edel J., 1977. Le déplacement de la Sardaigne: synthèse de données géochronologiques, magmatiques et paleomagnetiques. *Bulletin Société Géologique de France*, 19, 825-831.
- Bellotti P., Chiocci F.L., Milli S., Tortora P., 1993. Variabilità nel tempo della distribuzione granulometrica sui fondali del delta del Tevere. *Bollettino Società Geologica Italiana*, 112, 143-153.
- Bernoulli D., 1967. Probleme der sedimentation im Jura Westgriechelands und des zentralen Apennin. *Verhandl. Naturforschenden Gesellschaft in Basel*, 78 (1), 35-54.
- Bertolotto R.M., Ghioni F., Frignani M., Alvarado Aguilar D., Bellucci L. G., Cuneo C., Picca M.R., Gollo E., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial coastal sediments of the Ligurian Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 46, 903-917.
- Bertolotto R.M., Tortarolo B., Frignani M., Bellucci L.G., Albanese S., Cuneo C., Alvarado-Aguilar D., Picca M.R., Buccolieri A., Buccolieri G., Cardelicchio N., Dell'Atti A., Di Leo A., Maci A., 2006. Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Marine Chemistry*, 99, 227-235.
- 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 surficial coastal sediments of the Ligurian Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 50 (3), 348-356.
- Bertotti G., Picotti V., Bernoulli D., Castellarin A., 1993. From rifting to drifting: tectonic evolution of the South-Alpine upper crust from the Triassic to the Early Cretaceous. *Sedimentary Geology* 86, 53-76.
- Beus A.A., Grigorian S.V., 1977. *Geochemical Exploration Methods for Mineral Deposits*. Applied Publishing Ltd., Wilmette, IL, 287 pp.
- Billi A., Barberi G., Faccenna C., Neri G., Pepe F., Sulli A., 2006. Tectonics and seismicity of the Tindari Fault System, southern Italy: crustal deformations at the transition between ongoing contractional and extensional domains located above the edge of a subducting slab. *Tectonics*, 25, TC2006, DOI: 10.1029/2004TC001763.
- Birch G.F., 2017. Determination of sediment metal background concentrations and enrichment in marine environments - A critical review. *Science of Total Environment*, 580, 813-831.
- Bloundi M.K., Duplay J., Quaranta G., 2009. Heavy metal contamination of coastal lagoon sediments by anthropogenic activities: the case of Nador (East Morocco). *Environmental Geology*, 56, 833-843.
- Boccaletti M., Nicolich, R., Tortorici L., 1984. The Calabrian Arc and the Ionian Sea in the dynamic evolution of the Central Mediterranean. In: *Seismicity and Sedimentation*. Cita M.B. & Ricci Lucchi F. (Eds.). *Marine Geology*, 55, 219-245.
- Boccaletti M., Martelli L., 2004. Note illustrative della Carta Sismotettonica della Regione Emilia Romagna, 62 pp.
- Boldrin A., Bortoluzzi G., Frascari F., Guerzoni S., Rabitti S., 1988. Recent deposits and suspended sediments off the Po della Pila (Po River main mouth). Italy. *Marine Geology*, 79, 159-170.
- Bölviken B., Bergstrom J., Björklund A., et al., 1986. Mapped by geological surveys of Finland, Norway and Sweden with Swedish Geological Co. and the Geological Survey of Sweden. *Geochemical atlas of northern fennoscandia*, scale 1:4.000.000. Nordic Council of Ministers.
- Bölviken B., Kullerud G., Loucks R.R., 1990. Geochemical and metallogenic provinces: a discussion initiated by results from geochemical mapping across northern Fennoscandia. *Journal of Geochemical Exploration*, 39, 49-90.
- Bölviken B., Stokke P.R., Feder J., Jössang T., 1992. The fractal nature of geochemical landscapes. *Journal of Geochemical Exploration*, 43, 91-109.
- Bonacina F., 2011. Valutazione della produzione di sedimenti di un bacino alpino: stima volumetrica e granulometrica di un caso reale. Master of Science in Civil Engineering, Anno Accademico 2010-2011. Politecnico di Milano - Polo Regionale di Lecco, Facoltà di Ingegneria Civile, Ambientale e Territoriale.
- Bonardi G., Amore F.O., Ciampo G., de Capoa P., Miconnet P., Perrone V., 1988. Il Complesso Liguride auct.: stato delle conoscenze e problemi aperti sulla sua evoluzione pre-appenninica ed i suoi rapporti con l'Arco Calabro. *Memorie Società Geologica Italiana*, 41, 17-35.
- Bonardi G., Cavazza W., Perrone V., Rossi S., 2001. Calabria-Peloritani terrane and northern Ionian Sea. In *Anatomy of an Orogen: The Apennines and adjacent Mediterranean basins*. Vai G.B. & Martini I.P. (Eds.), 287-306.
- Bonardi G., De Capoa P., Fioretti B., Perrone V., 1993. L'age des metacalcaires de l'Unité du Frido (région calabro lucanienne, Italie) et ses implications géodynamiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 317, 955-962.
- Bonardi G., Giunta G., Messina A., Perrone V., Russo S., 1996. The Calabria-Peloritani Arc and its correlation with Northern Africa and Southern Europa. IGCP Project 276, Newsletter, 6, 27-90.
-

-
- Bonardi G., Giunta G., Perrone V., Russo M., Zuppetta A., Ciampo G., 1980. Osservazioni sull'evoluzione miocenica dell'arco calabro peloritano nel Miocene inferiore: la Formazione di Stilo-Capo d'Orlando. *Bollettino Società Geologica Italiana*, 99, 365-393.
- Bonardi G., Messina A., Perrone V., Russo S., Zuppetta A., 1984. L'unità di Stilo nel settore meridionale dell'arco calabro peloritano. *Bollettino Società Geologica Italiana*, 105, 279-309.
- Boni C., Bono P., Capelli G., 1986. Schema idrogeologico dell'Italia centrale. *Memorie Società Geologica Italiana*, 36, 991-1012.
- Bossard M., Fanec J., Otahel J., 2000. CORINE land cover technical guide - addendum 2000. European Environmental Agency, Technical Report 40, 195 pp.
- Bouillin J.P., 1984. Nouvelle interprétation de la liaison Apennin-maghrébides en Calabre; conséquences sur la paléogéographie téthysienne entre Gibraltar et les Alpes. *Review de Géologie Dynamique et de Géographie Physique*, 25, 321-338.
- Bouillin J.P., Durand-Delga M., Olivier P., 1986. Betic-Rifian and Tyrrhenian Arcs: distinctive features, genesis and development stages. In: *The Origin of Arcs*. Wezel F.C. (Ed.), 281-304.
- Brambati A., 1970. Provenienza, trasporto e accumulo dei sedimenti recenti nelle lagune di Marano e di Grado e nei litorali tra i Fiumi Isonzo e Tagliamento. *Memorie Società Geologica Italiana*, 9, 281-329.
- Brambati A., 1990. La terra e il mare. La situazione della ricerca oceanografica in Italia. Trieste Ed., 31 pp.
- Brambati A., Ciabatti M., Fanzutti G.P., Marabini F.E., Marocco R., 1988. Carta sedimentologica dell'Adriatico Settentrionale. Istituto Geografico De Agostini, Novara.
- Brambati A., Venzo G.A., 1967. Recent sedimentation in the Northern Adriatic Sea between Venice and Trieste. *Studi Trentini di Scienze Naturali*, serie A, 44 (2), 202-274.
- 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, 109-135.
- Bruno G., Tadolini T., 1989. Hydrogeological features and the implication of tectonic and structural traits upon Salentine aquifers (Apulia, Southern Italy). *International Congress On Geoengineering*, Torino, 27-30 Settembre 1989. Proceedings, 441-448.
- Buccolieri A., Buccolieri G., Cardellicchio N., Dell'Atti A., Di Leo A., Maci A., 2006. Heavy metals in marine sediments in Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Marine Chemistry*, 99, 227-235.
- Buljan M., Zore-Armanda M., 1976. Oceanographical properties of the Adriatic Sea. *Oceanography Marine Biology Annual Review*, 14, 11-98.
- Caeiro S., Costa M.H., Ramos T.B., Fernandes F., Silveira N., Coimbra A., Medeiros G., Painho M., 2005. Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach. *Ecological Indicators*, 5, 151-169.
- Caldara M. & Pennetta L., 1993. Nuovi dati per la conoscenza geologica e morfologica del Tavoliere di Puglia. *Bonifica*, 3, 25-42.
- Calderoni G., Riannetti B., Masi U., 1981. Distribution and behavior of lead in the K-alkaline rocks from the Roccamonfina volcano (Southern Italy). *Chemical Geology*, 34, 259-274.
- Carboni S., Lecca L., Ferrara C., 1989. La discordanza versiliana sulla piattaforma continentale occidentale della Sardegna. *Bollettino Società Geologica Italiana*, 108, 503-519.
- Calò G., Gnoni R., Stani M., 1990. Caratteri idrogeologici delle falde superficiali della Penisola Salentina e valutazione della vulnerabilità degli acquiferi. *Relazione tecnica*, 31 pp.
- Caracausi A., Favara R., Italiano F., Nuccio P.M., Paonita A., Rizzo A., 2005. Active geodynamics of the central Mediterranean Sea: tensional tectonic evidences in western Sicily from mantle-derived helium. *Geophysical Research Letters*, 32 (4), 1-5.
- Carmignani L., Oggiano G., Barca S., Conti P., Salvadori I., Eltrudis A., Funedda A., Pasci S., 2008. La Geologia della Sardegna. 84° Congresso Nazionale della Società Geologica Italiana. Sassari, 15-17 settembre 2008, 12.
- Carmignani L., Oggiano G., Barca S., Conti P., Salvadori I., Eltrudis A., Funedda A., Paxi S., 2001. Geologia della Sardegna. Note illustrative della Carta geologica della Sardegna a scala 1:200.000. *Memorie Descrittive Carta Geologica Italia*, LX, 284 pp.
- Castellarin A., Cantelli L., 2000. Neo-Alpine evolution of the Southern Eastern Alps. *Journal of Geodynamics*, 30 (1-2), 251-274.
- Castellarin A., Cantelli L., Fesce A. M., Mercier J. L., Picotti V., Pini G. A., Prosser G., Selli L., 1992. Alpine compressional tectonics in the Southern Alps. Relationship with the N-Apennines. *Annales Tectonicae*, 6, 62-94.
- Castellarin A., Colacicchi R., Praturlon A., 1978. Fasi distensive, trascorrenze e sovrascorrimenti lungo la "linea Ancona-Anzio", dal Lias medio al Pliocene. *Geologica Romana*, 17, 161-189.
-

-
- Castellarin A., Vai G.B., 1986. Southalpine Versus Po Plain Apennines arcs. In: *The Origin of Arcs*, F.C. Wezel (Ed.), 253-280.
- Catalano R., Agate M., Albanese C., Avellone G., Basilone L., Gasparo Morticelli M., Gugliotta C., Sulli A., Valenti V., Gibilaro C., Pierini S., 2013. Walking along a crustal profile across the Sicily fold and thrust belt. *Geological Field Trips*, 5, 2.3, 213.
- Catalano R., D'Argenio B., 1982. Schema Geologico della Sicilia, In: Guida alla Geologia della Sicilia occidentale. Catalano R., D'Argenio B. (Eds). *Memorie Società Geologica Italiana*, Suppl. A, XXIV, 9-41.
- Catalano R., Di Stefano P., Sulli A., Vitale F.P., 1996. Paleogeography and structure of the central Mediterranean: Sicily and its offshore area. *Tectonophysics*, 260, 291-323.
- Catalano R., Franchino A., Merlini S., Sulli A., 2000. Central western Sicily structural setting interpreted from seismic reflection profiles. *Memorie Società Geologica Italiana*, 55, 5-16.
- Catalano S., Monaco C., Tortorici L., 1993. Pleistocene strike-slip tectonics in the Lucanian Apennine (Southern Italy). *Tectonics*, 12, 656-665.
- Celico P., 1983. Idrogeologia dei massicci carbonatici, delle piane quaternarie edelle aree vulcaniche dell'iatlai centro-meridionale. Progetti speciali per gli schemi del Mezzogiorno. Quaderni Cassa Mezzogiorno, 4/2, Roma.
- Cello G., Guerra I., Tortorici L., Turco E., Scarpa R., 1982. Geometry of the neotectonic stress field in southern Italy: geological and seismological evidence. *Journal of Structural Geology*, 4, 385-393.
- Cello G., Invernizzi C., Mazzoli S., 1996. Structural signature of tectonic processes in the Calabrian Arc, southern Italy: Evidence from the oceanic-derived Diamante-Terranova unit. *Tectonics*, 15, 187-200.
- Cello G., Mazzoli S., 1999. Apennine tectonics in southern Italy: a review. *Journal of Geodynamics*, 27, 191-211.
- Centamore E., Nisio S., 2003. Significant events in the Periadriatic foredeep evolutions (Abruzzo-Italy). Studi Geologici Camerti, volume speciale, 39-48.
- Cerrina Feroni A., Da Prato S., Doveri M., Ellero A., Lelli M., Marini L., Masetti G., Nisi B., Raco B., 2010. Caratterizzazione geologica, idrogeologica e idrogeochimica dei corpi idrici sotterranei significativi della regione toscana (CISS): 32CT010 "Acquifero costiero tra Fiume Cecina e San Vincenzo", 32CT030 "Acquifero costiero tra Fiume Fine e Fiume Cecina", 32CT050 "Acquifero del Cecina". In: *Memorie Descrittive della Carta Geologica D'Italia*, 89, Corpi Idrici sotterranei della Val di Cecina, 98 pp.
- Chahoud A., Gelati L., Palumbo A., Patrizi G., Pellegrino I., Zaccanti G., 2013. Modellistica delle acque sotterranee: gestione dei modelli ed esempi applicativi in Emilia-Romagna (Italia). *Acque Sotterranee - Italian Journal of Groundwater*, 59-73.
- Channell J.E.T., D'Argenio B., Horvath F., 1979. Adria, The African Promontory, In *Mesozoic Mediterranean Paleogeography*. *Earth Science Reviews*, 15, 213-292.
- Chen M., Boyle E.A., Switzer A.D., Gouramanis C., 2016. A century long sedimentary record of anthropogenic lead (Pb), Pb isotopes and other trace metals in Singapore. *Environmental Pollution*, 213, 446-459.
- Cherchi A., Montadert L., 1982. Oligo-Miocene rift of Sardinia and the early history of the western Mediterranean basin. *Nature*, 298, 736-739.
- Civita M. V., 2008. L'assetto idrogeologico del territorio italiano: risorse e problematiche. Quaderni della Società Geologica Italiana, 34 pp.
- Cobelo-García A., Prego R., 2003. Heavy metal sedimentary record in a Galician Ria (NW Spain): background values and recent contamination. *Marine Pollution Bulletin*, 46, 1253-1262.
- Cocco E., De Magistris M. A., Bentivoglio C., Iacone Y., Serpico M., 1993. Processi erosivi, opere di difesa e riequilibrio dei litorali in Campania. In: *La difesa dei litorali in Italia*. Aminti P. & Pranzini E. (Eds.), 34, 175-194.
- Colacicchi R., Passeri J., Pialli P., 1970. Nuovi dati sul Giurese Umbro-Marchigiano e ipotesi per un suo inquadramento regionale. *Memorie Società Geologica Italiana*, 9, 839-874.
- Colantoni P., Gallignani P., Lenaz R., 1978. The sediments of the Po river delta and the adjacent continental shelf. XXVI CIESM Congress, Antalya (Turkey), 24 nov - 2 dec 1978.
- Corradi N., Setti M., Tucci S., 1990. Distribuzione dei minerali argillosi nei sedimenti della piattaforma continentale compresa tra Sestri Levante e La Spezia. Atti del 9° Congresso A.I.O.L., S. Margherita Ligure, 20-23 Novembre 1990, 315-324.
- Corradi N., Setti M., Tucci S., Ferrari M., 1992. Distribuzione dei minerali argillosi nei sedimenti della piattaforma continentale compresa tra Capo Mortola ed Alassio (Liguria occidentale). Atti del 10° Congresso A.I.O.L., Alassio, 4-6 Novembre 1992, 575-585.
- Cotecchia V., 1956. Gli aspetti idrogeologici del Tavoliere delle Puglie. *L'Acqua*, 11-12, 168-180.
- Covelli S., Fontolan G., 1997. Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines. *Environmental Geology*, 30, 34-45.
-

-
- 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, 541-558.
- Covelli S., Piani R., Kotnik J., Horvat M., Faganeli J., Brambati A., 2006. Behaviour of Hg species in a microtidal deltaic system: The Isonzo River mouth (northern Adriatic Sea). *Science of the Total Environment*, 368, 210-223.
- Cristini A., Fais S., Ferrara C., 1981. Sedimentologia e geochimica della piattaforma continentale della Sardegna Centro-orientale. *Rend. SIMP.*, 37, 73-89.
- Critelli S., 1999. The interplay of lithospheric flexure and thrust accomodation in forming stratigraphic sequences in the southern Apennines foreland basin system, Italy. *Rendiconti di Scienze Fisiche e Naturali dell'Accademia Nazionale dei Lincei*, 9 (10), 257-326.
- Critelli S., Le Pera E., 1998. Post-Oligocene sediment-dispersal systems and unroofing history of the Calabrian microplate, Italy. *International Geology Review*, 40, 609-637.
- Critelli S., Le Pera E., 2002. Provenance relations and modern sand petrofacies in an uplifted thrust-belt, Northern Calabria, Italy. *Memorie Descrittive Carta Geologica d'Italia*, 61 (1), 5-24.
- Croudace I.W., Rindby A., Rothwell R.G., 2006. ITRAX: Description and evaluation of a new sediment core scanner. In: New techniques in sediment core analysis. R.G. Rothwell (Ed.) *Geological Society Spec. Publ.*, 267, 51-63.
- Croudace I.W., Romano E., Ausili A., Bergamin L., Rothwell G., 2015. X-ray core scanners as an environmental forensic tool: a case study of polluted harbor sediment (Augusta Bay, Sicily). In: Micro-XRF Studies of sediment cores, chapter 15. Ian W. Croudace & R.Guy Rothwell (Eds.), 393-421.
- CSTEE, 2004. Opinion of the Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment on "The Setting of Environmental Quality Standards for the Priority Substances included in Annex X of Directive 2000/60/EC in Accordance with Article 16 thereof". EC, Health and Consumer Protection DG, 32 pp.
- Dal Prà A., 1971. Risultati preliminari di ricerche idrogeologiche nella pianura alluvionale tra Astico e Brenta. *Tecnica Italiana*, 36, 9-10.
- Damiani V., De Rosa S., Ferretti O., Zurlini G., 1983. Caratterizzazione sedimentologica, mineralogica e geochimica dei sedimenti marini costieri tra Cuma (Campania) e Sabaudia (Lazio). In: Un esempio di analisi ecologica del sistema marino costiero da Capo Circeo all'Isola di Ischia. Zurlini G. & Damiani V. (Eds.). ENEA, Serie Simposi, 77-96.
- De Simone R., Ferretti O., Manfredi Frattarelli F.M., 1993. Analisi statistica multivariata applicata all'interpretazione dei processi di sedimentazione. In: Arcipelago Toscano. Studio oceanografico, sedimentologico, geochimico e biologico, ENEA, 229-250.
- de Sousa V.L.B., Rodrigues K.R.G., Pedroza E.H., de Melo R.T., de Lima V.L., Hazin C.A., de Almeida M.G.O., do Nascimento R.K., 2012. Sedimentation Rate and ²¹⁰Pb Sediment Dating at Apipucos Reservoir, Recife, Brazil. *Sustainability* 2012, 4, 2419-2429.
- De Vivo B., Bove M. A., Lima A., Albanese S., Cicchella D., Grezzi G., Frizzo P., Sabatini G., Di Lella A., Protano G., Raccagni L., Riccobono F., 2009. Atlante Geochimico-Ambientale d'Italia. Aracne Editrice, 512 pp.
- Delle Rose M., 2007. Sedimentological Features of the Plio-Quaternary Aquifers of Salento (Puglia). *Memorie descrittive Carta Geologica d'Italia*, LXXVI, 137-146.
- Dercourt J., Zonenshain L.P., Ricou L.E., Kazmin V.G., Le Pichon X., Knipper A.L., Grandjacquet C., Sbertshikov I.M., Geysant J., Lepvrier C., Pechersky D.H., Boulin J., Sibuet J.C., Savostin L.A., Sorokhtin O., Westphal M., Bazhenov M.L., Lauer J.P., Biju-Duval B., 1986. Geologic evolution of the Tethys belt from the Atlantic to the Pamirs since the Lias. *Tectonophysics*, 123, 241-315
- Desiderio G., Ferracuti L. & Rusi S. 2007. Structural-Stratigraphic Setting of Middle Adriatic Alluvial Plains and its Control on Quantitative and Qualitative Groundwater Circulation. *Memorie Descrittive Carta Geologica d'Italia*, LXXVI, pp. 147-162.
- Desiderio G., Folchi Vici D'Arcevia C., Nanni T., Petitta M., Ruggeri G., Rusi S., Tallini M. & Vivalda P. 2006. Schema idrogeologico dell'Italia centro adriatica scala 1:250.000. C.N.R./Gruppo nazionale per la difesa delle catastrofi idrogeologiche. Linea 4 - Valutazione della vulnerabilità degli acquiferi. Unità operativa 10N. ISBN 978-88-906529-1-2.
- Desiderio G., Nanni T., Rusi S., 2003. Idrogeologia e qualità delle acque della conca intramontana di Sulmona (Abruzzo). Atti I° Convegno nazionale AIGA. Chieti 19-20 Febbraio. 315-342.
- Dewey J.F., Helman M.L., Turco E., Utton D.H.W., Knott S.D., 1989. Kinematics of Western Mediterranean. In Alpine Tectonics. Coward M.P., Dietrich D., Park R.G. (Eds.). The Geological Society, Special Publications, 45, 265-283.
- Di Leonardo R., Bellanca A., Angelone M., Leonardi M., Neri R., 2008. Impact of human activities on the central Mediterranean offshore: Evidence from Hg distribution in box corer sediments from the Ionian sea. *Applied Geochemistry*, 23, 3756-3766.
-

-
- Dietrich D., 1988. Sense of overthrust shear in the alpine nappes of Calabria (Southern Italy). *Journal of Structural Geology*, 10 (4), 373-381.
- Dietrich D., Scandone P., 1972. The position of the basic and ultrabasic rocks in the tectonics units of the Southern Apennines. *Atti Acc. Pontaniana Napoli*, 21, 61-75.
- Dogliani C., Bosellini A., 1987. Eoalpine and Mesoalpine tectonics in the Southern Alps. *Geologische Rundschau*, 76/3, 735-754.
- Donnalioia M., Gianfreda F., Mastronuzzi G., Sansò P., 2003. Dinamica del litorale Pugliese: studi in corso ed esempi di ripascimento artificiale. Atti seminario "Riquilificazione e salvaguardia dei litorali: idee, proposte e confronti tra esperienze mediterranee". Bernalda (MT), 11 dicembre 1999, 10-20.
- EC, 2011. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance Document No. 27. Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. 204 pp.
- ECHA, 2008. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. European Chemicals Agency, Helsinki, Finland. Accessible from <http://guidance.echa.europa.eu/>
- Edgeworth F.Y., 1898. On the presentation of statistics by mathematical formulae. *Journal of the Royal Statistical Society*, 61, 670-700.
- Fanucci F., Fierro G., Grosso F., Piccazzo M., 1974. Contributo alle conoscenze geologiche ed ecologiche di fondali antistati l'area urbana genovese. Istituto Idrografico della Marina, F.C. 1057, 13.
- Fanucci F., Fierro G., Ulzega A., Gennessaux M., Rehault J.P., Viaris de Lesegno L., 1976. The continental shelf of Sardinia: structures and sedimentary characteristics. *Bollettino Società Geologica Italiana*, 95, 1201-1217.
- Ferraro F., Orrù P., Ulzega A., 2004. Terrazzi deposizionali sommersi della piattaforma continentale della Sardegna orientale e meridionale. *Memorie Descrittive Carta Geologica d'Italia*, LVIII, 27-36.
- Ferretti O., Immordino F., Manfredi Frattarelli F.M., 1993. Studio dei minerali pesanti nei sedimenti marini superficiali tra La Spezia e l'Argentario (Tirreno settentrionale). In: Arcipelago toscano. Serie Studi Ambientali, ENEA, 215-227.
- Ferretti O., Niccolai I., Tucci S., Setti M., Immordino F., 1992. Transport and distribution of sediments along the Ligurian coast. *Hydrobiologia*, 235-236, 17-32.
- Ferretti O., Barsanti M., Delbono I., Furia S., 2003. Elementi Di Gestione Costiera - Parte I, Tipi morfosedimentologici dei litorali italiani. ENEA Technical Report, ISSN: 0393-3016, 44 pp.
- Fersman A.E., 1934. Geochemistry, Vol. II. Izd-vo Akademii nauk SSSR (in russo).
- Fersman A.E., 1939. Geochemistry, Vol. IV. Izd-vo Akademii nauk SSSR (in russo).
- Fierro G., Morozzo della Rocca A., Piacentino G.B., 1974. Analisi vettoriale dei minerali pesanti dei sedimenti di piattaforma continentale e scarpata. Studi Sassaresi, 22, 32 pp.
- Finetti I., Bricchi G., Del Ben A., Pipan M., Xuan Z., 1987. Geophysical study of the Adria Plate. *Memorie Società Geologica Italiana*, 40, 335-344.
- Fiore A., Gallicchio S., Giandonato P., Iurilli V., Mastronuzzi G., Pieri P., Sabato L., Sansò P., Selleri G., Simone O., Sollitto D., Tropeano M., Valletta S., 2010. Il patrimonio geologico della Puglia - territorio e geositi. Supplemento al numero 4/2010 di Geologia dell'Ambiente, 160 pp.
- Folk R.L., Ward W.C., 1957. Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. *Journal Sedimentary Petrology*, 27, 3-26.
- Fontana A., Mozzi P., Bondesan A., 2004. L'evoluzione geomorfologica della pianura Veneto-friulana. In: Geomorfologia della Provincia di Vicenza. Bondesan A. & Meneghel M. (Eds.), 113-138.
- Franco P., Jeftić L., Malanotte Rizzoli P., Michelato A., Orlić M., 1982. Descriptive model of the northern Adriatic. *Oceanologica Acta*, 5 (3), 379-389.
- Franz C., Abbt-Braun G., Lorz C., Roig H.L., Makeschin F., 2014. Assessment and evaluation of metal contents in sediment and water samples within an urban watershed: an analysis of anthropogenic impacts on sediment and water quality in Central Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 72, 4873-4890.
- Frignani M., Langone L., Ravaioli M., Sorgente D., Alvisi F., Albertazzi S., 2005. Fine-sediment mass balance in the western Adriatic continental shelf over a century time scale. *Marine Geology*, 222-223, 113-133.
- Fukue M., Yanai M., Sato Y., Fujikawa T., Furukawa Y., Tanic S., 2006. Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 111-119.
- Galadini F., Galli P., Cittadini A., Giaccio B., 2001. Late Quaternary fault movements in the Mt. Baldo-Lessini Mts. Sector of the Southalpine area (Northern Italy). *Netherlands Journal of Geoscience*, 80, 3-4, 187-208.
- Galuszka A., 2007. A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland. *Environmental Geology*, 52, 861-870.
- Gandolfi G., Paganelli L., 1977. Le province petrografiche del litorale toscano. *Bollettino Società Geologica Italiana*, 96, 653-663.
- Gandolfi G., Paganelli L., 1984. Petrografia delle sabbie del litorale tirrenico tra i Monti dell'Uccellina e Monte di Procida. *Minerologica Petrografica Acta*, 28, 173-191.
-

-
- Gardiner W., Grasso M., Sedgely D., 1995. Plio-Pleistocene fault movement as evidence for mega-block kinematics within the Hyblean-Malta Plateau, Central Mediterranean. *Journal of Geodynamics*, 19, 35-51.
- Garrett R.G., Reimann C., Smith D.B., Xie X., 2008. From geochemical prospecting to international geochemical mapping: a historical overview. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 8, 205-217.
- Gazzi P., Zuffa G.G., Gandolfi G., Paganelli L., 1973. Provenienza e dispersione litoranea delle sabbie delle spiagge adriatiche fra le foci dell'Isonzo e del Foglia: inquadramento regionale. *Memorie Società Geologica Italiana*, 12, 1-37.
- Ghisetti F., Vezzani L., 1981. Contribution of structural analysis to understanding the geodynamic evolution of the Calabrian arc (Southern Italy). *Journal of Structural Geology*, 3, 371-381.
- Gorziglia G., Bottero D., Poggi F., Ratto V., 2007. Analisi del dissesto da frana in Liguria. In: Rapporto sulle frane in Italia, APAT, 78, 307-328.
- Gough L.P., 1993. Understanding our fragile environment. Lessons from geochemical studies. *US Geological Survey Circular*, 1105, 1-34.
- Govett G.J.S., 1983. Rock Geochemistry in Mineral Exploration. Elsevier, Amsterdam, 461 pp.
- Granath J.W., Casero P., 2004. Tectonic setting of the petroleum systems of Sicily. In: Deformation, Fluid Flow and Reservoir Appraisal in Foreland Fold-and-Thrust Belts. Swennen R., Roure F., Granath J. (Eds.). AAPG Hedberg Series No. 1, 391-411.
- Grandjacquet C., Mascle G., 1978. The structure of the Ionian Sea, Sicily and Calabria-Lucania. *Ocean Basins and Margins*, 4b, 257-329.
- Grasso M., Reuther C.D., Baumann H., Becker A., 1986. Shallow crustal stress and neotectonic framework of the Malta Platform and the southeastern Pantelleria Rift (central Mediterranean). *Geologica Romana*, 25, 191-212.
- Grillo S.M., Lecca L., Leone F., Mazzella A., Palomba M., Porcu R., Ulzega A., Uras I., 1984. La piattaforma continentale da Capo Comino a Capo Coda Cavallo (Sardegna NE): aspetti geomorfologici, mineralogico-sedimentologici e applicativi. *Memorie Società Geologica Italiana*, 27, 361-380.
- Guerrera F., Martín-Algarra A., Perrone V., 1993. Late Oligocene-Miocene syn/late-orogenic successions in western and central Mediterranean chains from Betic Cordillera to Southern Apennine. *Terra Nova*, 5, 525-544.
- Guo Y., Yang S., 2016. Heavy metal enrichment in the Changjiang (Yangtze River) catchment and in the inner shelf of the East China Sea over the last 150 years. *Science of the Total Environment*, 543, 105-115.
- Haccard D., Lorenz C., Grandjacquet C., 1972. Essai sur l'évolution tectogénétique de la liaison Alpes-Apennin (de la Ligurie à la Calabre). *Memorie Società Geologica Italiana*, 11, 309-341.
- Håkanson L., 1980. Ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach, *Water Research*, 14, 975-1001.
- Hawkes H.E., 1957. Principles of geochemical prospecting. *Geological Survey Bulletin*, 1000-F.
- Hong S., Candelone J.P., Patterson C.C., Boutron C.F., 1994. Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution 2-3 millennia ago by Greek and Roman civilizations. *Science*, 265, 1841-1843.
- Hong S., Candelone J.P., Patterson C.C., Boutron C.F., 1996. History of ancient copper smelting pollution during Roman and Medieval times recorded in Greenland ice. *Science*, 272, 246-249.
- Huerta-Díaz M.A., Delgadillo-Hinojosa F., Hernández-Ayón M., Segovia-Zavala J.A., García-Esquivel Z., López-Zárata H., Siqueiros-Valencia A., Galindo-Bect S., 2008. Diagnosis of trace metal contamination in sediments: the example of Ensenada and El Sauzal, two harbours in Baja California, Mexico. *Marine Environmental Research*, 66, 345-358.
- Ibbeken H., Schleyer R., 1991. Source and Sediment. A Case Study of Provenance and Mass Balance at an Active Plate Margin (Calabria, Southern Italy), Springer, Berlin, 286 pp.
- ICRAM, 2002. Studio pilota per l'impatto ambientale connesso allo sfruttamento di depositi sabbiosi sommersi ai fini di rinascimento lungo la piattaforma continentale laziale. Fase A, Caratterizzazione della piattaforma continentale laziale, 140 pp.
- ICRAM, 2003. Progetto preliminare di caratterizzazione ambientale dell'area marino costiera prospiciente i siti di interesse nazionale di Taranto (#CII-Pr-PU-T-02.16), 65 pp.
- ICRAM, 2005a. Progetto preliminare di bonifica dell'area marina inclusa nella perimetrazione del Sito di Bonifica di Interesse Nazionale di Pitelli (# BoI-Pr-LI-P-02.16), 216 pp.
- ICRAM, 2005b. Piano di caratterizzazione ambientale dell'area marino-costiera prospiciente il sito di bonifica di interesse nazionale di Brindisi (#CII-Pr-PU-BR-02.21), 52 pp.
- ICRAM, 2006. Progetto preliminare di bonifica dell'area marina inclusa nella perimetrazione del sito di bonifica di interesse nazionale di Livorno. Relazione tecnica (# BoI-Pr-TO-L-01.08), 134 pp.
-

-
- ICRAM, 2007. Elaborazione dei dati derivanti dalla caratterizzazione ambientale del porto di Genova e stima dei volumi ai fini della gestione dei sedimenti interessati dalle attività di escavo e banchinamento (rif. # EI-LI-GE-Elaborazione dati di caratterizzazione 02.05)
- ICRAM, 2008. Progetto preliminare di bonifica della Rada di Augusta inclusa nel sito di bonifica di interesse nazionale di Priolo - Fase I e II (# BoI-Pr-SI-PR-Rada di Augusta-03.22), 253 pp.
- ICRAM, Stazione Zoologica Anton Dorn, 2004. Caratterizzazione ambientale dei sedimenti degli arenili di San Giovanni a Teduccio e dei sedimenti marini ad essi prospicienti. Relazione tecnica conclusiva (# CII-EI-CA-Napoli Orientale S.Giovanni-relazione-01.03), 168 pp.
- ICRAM, Stazione Zoologica Anton Dorn, 2005. Caratterizzazione ambientale dei fondali e degli arenili inclusi nella perimetrazione del sito di bonifica di Napoli Bagnoli-Coroglio. Relazione tecnica conclusiva (# BoI-Pr-CA-BA-relazione-02.04), 852 pp.
- ICRAM, Stazione Zoologica Anton Dorn, 2009. Attività della caratterizzazione ambientale dell'area marina esterna al Porto di Napoli. Elaborazione dei risultati analitici. Relazione tecnica (# CIII-EI-CA-NO-relazione conclusiva-01.06), 183 pp.
- Imbriale P., 2014. I travertini quaternari della Campania: caratteri sedimentologici, geochimici e ipotesi genetica. Tesi di dottorato, Università degli Studi di Napoli Federico II.
- Immordino F., Setti M., 1993. Caratterizzazione granulometrica e mineralogica dei sedimenti superficiali marini dell'alto Tirreno tra La Spezia e Livorno. In: Arcipelago toscano. Serie Studi Ambientali, ENEA, 51-64.
- Iovine G., Marino Sorriso-Valvo G., Coscarelli R., Terranova O., Bodini A., Torri D., 2006. Consiglio Nazionale delle Ricerche. Istituto di Ricerca per la Protezione Idrogeologica - POR Calabria 2000-2006. Lotto progettuale n. 2 - Pericolosità legata ai fenomeni di intensa erosione idrica areale e lineare-Inquadramento ambientale e selezione delle aree di studio. Zone geologico-geomorfologiche omogenee della Calabria.
- ISPRA, 2008. Caratterizzazione ambientale dell'area marino-costiera prospiciente il sito di interesse nazionale di Massa e Carrara. Relazione tecnica conclusiva (# CII-EI-TO-MS-relazione conclusiva-01.04), 77 pp.
- ISPRA, 2009. Premesse progettuali di bonifica relative all'area marino del Sito di Interesse Nazionale di Massa e Carrara. Relazione tecnica (# BoI-Pr-TO-MS-01.03), 257 pp.
- ISPRA, 2010. Elaborazione e valutazione dei risultati della caratterizzazione ai fini della individuazione degli opportuni interventi di messa in sicurezza e bonifica del litorale di Priolo, dalla diga foranea della Rada di Augusta al Porto Grande di Siracusa (# CII-EI-SI-PR-Area 2-01.05), 87 pp.
- ISPRA, 2011. Caratterizzazione ambientale dei fondali dell'area costiera prospiciente il Sito di Interesse Nazionale di Gela (# CII-EI-SI-GE-Relazione conclusiva-01.06), 106 pp.
- ISPRA, 2012. Piano di monitoraggio ambientale (fase di cantiere) del Terminale GNL di Porto Viro e della condotta di collegamento alla terraferma. Relazione tecnico-scientifica, 699 pp.
- ISPRA, 2014. SIN Piombino. Risultati della caratterizzazione ambientale dei fondali dell'area marino costiera inclusa nel SIN ed esterna all'area portuale. Relazione tecnica (# CII-EI-TO-PB-Relazione caratterizzazione SIN area esterna), 104 pp.
- ISPRA, 2015. Caratterizzazione ambientale dell'area marino costiera prospiciente il sito di bonifica di interesse nazionale del Sulcis-Iglesiente-Guspinese. Risultati analitici e valutazione dei dati. Relazione Tecnica, 120 pp.
- Istituto Idrografico della Marina, 1982. Atlante delle correnti superficiali dei mari italiani, 45 pp.
- Kemp W.M., Boynton W.R., Adolf J.E., Boesch D.F., Boicourt W.C., Brush G., Cornwell J.C., Fisher T.R., Glibert P.M., Hagy J.D., Harding L.W., Houde E.D., Kimmel D.G., Miller W.D., Newell R.I.E., Roman M.R., Smith E.M., Stevenson J.C., 2005. Eutrophication of Chesapeake Bay: historical trends and ecological interactions. *Marine Ecology Progress Series*, 303, 1-29.
- Knott S.D., Turco E., 1991. Late Cenozoic kinematics of the Calabrian Arc. *Tectonics*, 10, 1164-1172.
- La Monica G.B., Raffi R., 1993. Morfologia e sedimentologia della Spiaggia e della piattaforma continentale interna. In: Il Mare del Lazio. Università degli Studi di Roma "La Sapienza" - Regione Lazio, 62-86.
- Lanzafame G., Bousquet J.C., 1997. The Maltese escarpment and its extension from Mt. Etna to the Aeolian Islands (Sicily): importance and evolution of a lithosphere discontinuity. *Acta Vulcanologica*, 9, 113-120.
- Lavecchia G., Boncio P., Creati N., 2003. A lithospheric-scale seismogenic thrust in central Italy. *Journal of Geodynamics*, 36, 1-2, 79-94.
- Le Pera E., Arribas J., Critelli S., Tortosa A., 2001. The effects of source rocks and chemical weathering on the petrogenesis of siliciclastic sand from the Neto River (Calabria, Italy): implications for provenance studies. *Sedimentology: the journal of the International association of sedimentologists*, 48 (2), 357-378.
- Le Pera E., Critelli S., 1997. Sourceland controls on the composition of beach and fluvial sand of the northern Tyrrhenian coast of Calabria, Italy: Implications for actualistic petrofacies. *Sedimentary geology: international journal of pure and applied sedimentology*, 110 (1-2), 81-97.
- Lecca L., 1982. La piattaforma continentale della Sardegna occidentale. Nota preliminare. *Rendiconti Società Geologica Italiana*, 5, 93-97.
-

- Lecca L., Lenaz R., Leone F., Rossi S., Ulzega A., 1979. La piattaforma continentale della Sardegna sud-orientale: indicazioni metodologiche e primi risultati. Atti Convegno Nazionale P.F. Oceanografia e Fondi Marini, Roma, 557-566.
- Lecca L., Lonis R., Luxoro S., Melis E., Sechi F., Brotzu P., 1997. Oligo-Miocene volcanic sequences and rifting stages in Sardinia: a review. *Periodico di Mineralogia*, 66, 7-61.
- Lepper P., 2002. Towards the derivation of quality standards for priority substances in the context of the Water Framework Directive. Final Report of the Study. Contract n. B4-3040/2000/30637/MAR/E1: Identification of quality standards for priority substances in the field of water policy. *Molecular Biology and Applied Ecology*, 124 pp.
- Li Y.H., Schoonmaker J.E., 2005. Chemical composition and mineralogy of marine sediments. In: *Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks. Vol. 7: Treatise on Geochemistry*. Mackenzie F.T. (Ed.), 1-35.
- Li X., Wai O.W.H., Li Y.S., Coles B.J., Ramsey M.H., Thornton I., 2000. Heavy metal distribution in sediment profiles of the Pearl River estuary, South China. *Applied Geochemistry*, 15, 567-581.
- Ligero R.A., Barrera M., Casas-Ruiz M., Sales D., López-Aguayo F., 2002. Dating of marine sediments and time evolution of heavy metal concentrations in the Bay of Ca'diz, Spain. *Environmental Pollution*, 118, 97-108.
- Liu W.X., Li X.D., Shen Z.G., Wang D.C., Wai O.W.H., Li Y.S., 2003. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary. *Environmental Pollution*, 121, 377-388.
- Liu E., Shen J., Yang L., Zhang E., Meng X., Wang J., 2010. Assessment of heavy metal contamination in the sediments of Nansihu Lake Catchment, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 161, 217-227.
- Loring D.H., 1990. Lithium - a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. *Marine Chemistry*, 29, 155-168.
- Loring D.H., Rantala R.T.T., 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Sciences Review*, 32, 235-283.
- Lovisato D., 1878. Il monte di Tiriolo. In: *Cronaca liceale 1877-78*. Tin V. Asturi, Catanzaro. 26 pp.
- Lubis A.A., 2004. Constant Rate of Supply (CRS) model for determining the sediment accumulation rates in the coastal area using ^{210}Pb . *Journal of Coastal Development*, 10 (1), 9-18.
- Lustrino M., Morra V., Melluso L., Brotzu P., D'Amelio F., Fedele L., Franciosi L., Lonis R., Pettegri Liebercknecht A.M., 2004. The Cenozoic igneous activity of Sardinia. In: *A showcase of the Italian research in petrology: magmatism in Italy*. Conticelli and Melluso (Eds.). *Periodico Mineralogia*, 73, 105-134.
- Marani M., Taviani M., Trincardi F., Argnani A., Borsetti A.M., Zitellini N., 1986. Pleistocene progradation and post-glacial events of the NE Tyrrhenian continental shelf between the Tiber River delta and Capo Circeo. *Memorie Società Geologica Italiana*, 36, 67-89.
- Marcello A., Pretti S., Valera P., Agus M., Boni M., Fiori M., 2004. Metallogeny in Sardinia (Italy): from the Cambrian to the Tertiary. Field trip guide IGC. Florence, Italy, 4, 20-28.
- Marmolejo-Rodriguez A.J., Cobelo-Garcia A., Prego R., 2007. Background values, distribution and contamination of metals in the sediments of Pontevedra Ria (NW Spain). *Soil & Sediment Contamination*, 16, 557-568.
- Martin J.M., Whitfield M., 1983. The significance of the river inputs to the ocean. In: *Trace Metals in Seawater*. Wong C.S., Boyle E., Bruland K.W., Burton J.D., Goldberg E.D. (Eds.), NATO conference Series, 9, 265-296.
- Martire L., Bertok C., 2002. Stop 9 Rocca Busambra: the Jurassic margin of a platform and its Cretaceous evolution. In: *General Field Trip Guidebook. 6th International Symposium on the Jurassic System*, 21-22 September 2002, Palermo, 156-164.
- Marx S.K., Rashid S., Stromsoe N., 2016. Global-scale patterns in anthropogenic Pb contamination reconstructed from natural archives. *Environmental Pollution*, 213, 283-298.
- Masciale R., Barca E., Passarella G., 2011. A methodology for rapid assessment of the environmental status of the shallow aquifer of "Tavoliere di Puglia" (Southern Italy). *Environmental Monitoring and Assessment*, 177, 245-261.
- Mastroruzzi G., Sansò P., 2013. La costa senza passato è senza futuro. Il contributo della geomorfologia nella gestione sostenibile delle coste. *Geologi e territorio*, 1, 3-15.
- Matschullat J., Ottestein R., Reiman C., 2000. Geochemical background - can we calculate it?. *Environmental Geology*, 39, 990-1000.
- Mazzanti R., Trevisan L., 1978. Evoluzione della rete idrografica nell'Appennino centro settentrionale. *Geografia Fisica e Dinamica Quaternaria*, 1, 55-62.
- Middleton R., Grant A., 1990. Heavy metals in the Humble estuary: Scrobicularia clay as a pre industrial datum. *Proceedings Yorkshire Geological Society*, 2, 108-118.
- Miller H., Croudace I.W., Bull J.M., Cotterill C.J., Dix J.K., Taylor R.N., 2014. A 500 year sediment lake record of anthropogenic and natural inputs to Windermere (English Lake District) using double-spike lead isotopes, radiochronology and sediment microanalysis. *Environmental Science & Technology*, 48, 7254-7263.

-
- Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, 2015. Inventario nazionale degli stabilimenti a rischio di incidente rilevante - D. Lgs. 334/99.
- Monaco C., Tansi C., 1992 Strutture transpressive lungo la zona trascorrente sinistra nel versante orientale del Pollino (Appennino calabro-lucano). *Bollettino Società Geologica Italiana*, 111, 291-301.
- Monaco C., Tortorici L., Nicolich R., Cernobori L., Costa M., 1996. From collisional to rifted basins: an example from the southern Calabrian Arc (Italy). *Tectonophysics*, 266, 233-249.
- Müller G., 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 2, 108-118.
- Nisi B., Bucciante A., Raco B., Battaglini R., 2016. Analysis of complex regional databases and their support in the identification of background/baseline compositional facies in groundwater investigation: developments and application examples. *Journal of Geochemical Exploration*, 164, 3-17.
- Nota D.J.G., 1958. Sediments of the western Guyana shelf. Report of Orinoco shelf expedition, 2, Mendedel. Landbomvhogedrool, Wegeningera, 98 p.
- Ogniben L., 1960. Nota illustrativa dello schema geologico della Sicilia nord-orientale. *Riv. Min. Sic.*, 64-65, 183-212.
- Ogniben L., 1969. Schema introduttivo alla geologia del confine calabro-lucano. *Memorie Società Geologica Italiana*, 8, 453-763.
- Ogniben L., 1973. Schema geologico della Calabria in base ai dati odierni. *Geologica Romana*, 12, 243-585.
- Omenetto P., Meggiolaro V., Spagna P., Brigo L., Ferla P., Guion J.L., 1988. Scheelite-bearing metalliferous sequences of the Peloritani Mountains, Northeastern Sicily (with some remarks on tungsten metallogenesis in the Calabrian-Peloritan arc). In: Mineral Deposits within the European Community. Boissonnas J. & Omenetto P. (Eds.). Berlin Heidelberg, (Springer- Verlag), 179-198.
- Oppido F., Ortolani F., 2010. Modificazioni morfologiche e proposta di restauro geoambientale del litorale di Cetraro (Calabria tirrenica). III simposio "Il monitoraggio costiero Mediterraneo: problematiche e tecniche di misura. Livorno, giugno 2010. Abstract, 37.
- Orlić, M., Gačić, M., La Violette, P.E., 1992. The currents and circulation of the Adriatic Sea. *Oceanologica Acta* 15 (2), 109-124.
- Orrù P., Ulzega A., 1987. Rilevamento geomorfologico costiero e sottomarino applicato alla definizione delle risorse ambientali (Golfo di Orosei, Sardegna orientale). *Memorie Società Geologica Italiana*, 37, 471-479.
- Orrù P., Ulzega A., 1988. Ricerche geomorfologiche sul canyon Gonone. *Bulletin de la Société Royale de Liege*, 4-5, 415-427.
- OSPAR Commission, 2008. Co-ordinated Environmental Monitoring Programme Assessment Manual for contaminants in sediment and biota. ISBN 978-1-906840-20-4, 379/2008.
- Otonello G., Serva L., 2003. Geochemical Baselines of Italy. Pacini Ed., 294 pp. + 1 CD-Rom.
- Ozer A., Tucci S., Ulzega A., 1983. Les beach-rock de Sardaigne. Distribution et implications paleogeographiques. Colloque sur le grés de plage ou beach-rock. Lyon, 113-124.
- Palladino O., Massabò M., Fissore F., Moranda A., 2015. Assessment of sediment contamination and sampling design in Savona Harbour, Italy. *Marine Pollution Bulletin*, 91 (1), 54-64.
- Parker S.P., 1984. Dictionary of Earth Sciences. McGraw-Hill, New York, NY, 837 pp.
- Parotto M., Praturlon A., 1975. Geological summary of the Central Apennines. In: Structural Model of Italy. Ogniben L. (Ed.). Quaderni della Ricerca Scientifica, 90, 257-311.
- Patacca E., Sartori R., Scandone P., 1990. Tyrrhenian basin and Apenninic arcs: kinematic relations since late Tortonian times. *Memorie Società Geologica Italiana*, 45, 425-451.
- Patacca E., Scandone P., 2001. Late thrust propagation and sedimentary response in the thrust-belt-foredeep system of the Southern Apennines (Pliocene-Pleistocene). In: Anatomy of an Orogen: the Apennines and Adjacent Mediterranean Basins. Vai G.B. & Martini I.P. (Eds.). Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 401-440.
- Pennetta M., Bifulco A., Savini A., 2013. Ricerca di depositi di sabbia sottomarina relitta sulla piattaforma continentale del Cilento (Sa) utilizzabile per interventi di ripascimento artificiale dei litorali. Supplemento al numero 1/2013 di Geologia dell'Ambiente, 32 pp.
- Pennetta M., Pescatore T., Vecchione C., 1984. Contributi allo studio del Golfo di Pozzuoli: caratteristiche tessiturali dei sedimenti superficiali. *Memorie Società Geologica Italiana*, 27, 161-169.
- Pennetta M., Sica M., Abbundo R., 2011. Canali da rip currents nella spiaggia sommersa presso la foce del Fiume Sele (Golfo di Salerno, Italia). *Rendiconti Online Società Geologica Italiana*, 17, 139-144.
- Petitta M., 2007. Impatto dell'attività agricola sulla risorsa idrica nella Piana del Fucino (Italia centrale). DOI: 10.4408/IJEGE.2009.02.O-05.
- Piazzolla D., Scanu S., Manfredi Frattarelli F., Mancini E., Tiralongo F., Brundo M.V., Pecoraro R., Tibullo D., Copat C., Ferrante M., Marcelli M., 2015. Trace metal enrichment and pollution in coastal sediments in the Northern Tyrrhenian Sea, Italy. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 69 (4), 470-481.
-

-
- Pieri P., Festa V., Moretti M., Tropeano M., 1997. Quaternary tectonic activity of the Murge area (Apulian Foreland-Southern Italy). *Annali di Geofisica*, XL (5), 1395-1404.
- Pieri M., Groppi G., 1981. Subsurface geological structure of the Po Plain. C.N.R., Progetto Finalizzato Geodinamica, Sottoprogetto Modello Strutturale, vol. 414. AGIP Publisher.
- Pirastu R., Iavarone I., Pasetto R., Zona A., Comba P., 2011. SENTIERI - studio epidemiologico nazionale dei territori e degli insediamenti esposti a rischio da inquinamento: risultati. *Epidemiologia e Prevenzione*, 35 (5-6), 204 pp.
- Polemio M., Dragone V., Romanazzi A., 2013. La risorsa idrica. Sfruttamento, depauperamento dei serbatoi sotterranei e utilizzo razionale nel caso della Calabria. In: L'acqua in Calabria: risorsa o problema? Dramis F. & Mottana A. (Eds.). Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, 2-29.
- Polemio M., Luise G., 2007. Conceptual and numerical model of ground-water flow for a coastal plain (Piana di Sibari, Southern Italy). Proceedings of the XXXV IAH Congress: Groundwater and Ecosystems, Lisbon, Portugal, 17-21.
- Ponton M., Venturini C., 2000. La strutturazione post-ercinica delle Alpi e Prealpi Carniche e Giulie. In: Guida alle escursioni dell'80° riunione estiva S.G.I. Caruli G.B. (Ed.), Università di Trieste, 27-31.
- Poulain P.M., Cushman-Roisin B., 2001. Circulation. In: Physical Oceanography of the Adriatic Sea: Past, Present and Future. Cushman-Roisin B., Gacic M., Poulain P.M., Artegiani A. (Eds.), Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, The Netherlands, 67-109.
- Pranzini G., 1986. Quantity and quality problems of some tuscan aquifer. *Memorie Società Geologica Italiana*, 31, 267-285.
- Ravaoli M., Alvisi F., Menegazzo Vitturi L., 2003. Dolomite as a tracer for sediment transport and deposition on the northwestern Adriatic continental shelf (Adriatic Sea, Italy). *Continental Shelf Research*, 23, 1359-1377.
- Regione Abruzzo, 2006. Valorizzazione dei siti minerari dismessi nella Regione Abruzzo, 175 pp.
- Regione Autonoma Sardegna, 2004. Piano stralcio per l'Assetto Idrogeologico-Bacino Unico Regionale "Individuazione e perimetrazione delle aree a rischio idraulico e geomorfologico e delle relative misure di salvaguardia Legge 267 del 3 agosto 1998, 162 pp.
- Regione Autonoma Sardegna, 2009. Caratterizzazione dei Corpi Idrici della Sardegna - Relazione Generale con Allegati, 83 pp.
- Regione Autonoma Sardegna, 2013. Programma Azione Coste Sardegna. Relazione Generale, 132 pp.
- Regione Calabria, 2003. Indagine conoscitiva dello stato delle conoscenze delle coste calabresi, predisposizione di una banca-dati dell'evoluzione del litorale e individuazione delle aree a rischio e delle tipologie di intervento - studi su aree campione e previsione delle relative opere di difesa. Rapporto tecnico, 145 pp.
- Regione Calabria, 2009. Piano di tutela delle acque. Relazione Generale, 530 pp.
- Regione Campania, 2012. Proposta di Piano Regionale di Bonifica dei Siti Inquinati della Regione Campania. Bollettino Ufficiale della Regione Campania, 49, 112 pp.
- Regione Liguria, 2010. Piano di tutela delle acque. Allegato VII - Linee guida per la delimitazione delle Aree di Salvaguardia, 28 pp.
- Regione Puglia, 2002. Attività finalizzate alla redazione del Piano di Tutela delle Acque. Piano Direttore a stralcio del Piano di tutela delle acque. Relazione Tecnica, 199 pp.
- Regione Toscana, 2000. Bacino Regionale Ombrone, Progetto di Piano Assetto Idrogeologico (Legge n. 183/1989 - Legge n. 267/1998 - Legge n. 365/2000). Relazione Generale, 122 pp.
- Regione Veneto, ARPAV, 2010. Programma di monitoraggio per il controllo dell'ambiente marino-costiero prospiciente la Regione del Veneto. Triennio 2008-2011 - il litorale veneto territorio pressioni e stato delle acque costiere (Agosto 2008 - Luglio 2009), 120 pp.
- Reimann C., Ladenberger A., Birke M., de Caritat P., 2015. Low density geochemical mapping and mineral exploration: application of the mineral system concept. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 16 (1), 48-61.
- Reimann C., Matschullat J., Birke M., Salminen R., 2010. Antimony in the environment - lessons from geochemical mapping. *Applied Geochemistry*, 25, 175-198.
- Reimann C., Melezhik V., 2001. Metallogenic provinces, geochemical provinces and regional geology - what causes large-scale patterns in low-density geochemical maps of the C-horizon of podzols in Arctic Europe?. *Applied Geochemistry*, 16, 963-984.
- Ritchie J.C., McHenry J.R., Gill A.C., Hawks P.H., 1970. Distribution of fallout cesium-137 in sediment profiles. *Health Physics*, 19, 334.
- Romano E., Ausili A., Zharova N., Gabellini M., Pavoni B., Celia Magno M., 2004. Marine sediment contamination of an industrial site at Port of Bagnoli, Gulf of Naples, Southern Italy. *Marine Pollution Bulletin*, 49, 487-495.
-

-
- Romano E., Bergamin L., Ausili A., Pierfranceschi G., Maggi C., Sesta G. & Gabellini M., 2009. The impact of the Bagnoli industrial site (Naples, Italy) on sea-bottom environment. Chemical and textural features of sediments and the related response of benthic foraminifera. In: E. Romano and L. Bergamin (eds). Foraminifera and Marine Pollution (special volume). *Marine Pollution Bulletin*, 59 (8-12), 245-256.
- Romano E., Bergamin L., Celia Magno M., Ausili A., 2013. Sediment characterization of the highly impacted Augusta harbour (Sicily, Italy): modern benthic foraminifera in relation to grain-size and sediment geochemistry. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 15, 930-946.
- Romano E., Bergamin L., Celia Magno M., Pierfranceschi G., Ausili A., 2017a. Temporal changes of trace element contamination in marine sediments due to a steel plant: The case study of Bagnoli (Naples, Italy). *Appl. Geochem.* DOI: 10.1016/j.apgeochem.2017.05.012.
- Romano E., Bergamin L., Croudace I.W., Ausili A., Maggi C., 2015. Establishing geochemical background levels of selected trace elements in areas having geochemical anomalies: The case study of the Orbetello lagoon (Tuscany, Italy). *Environmental Pollution*, 202, 96-103.
- Romano E., Bergamin L., Finioia M.G., Ausili A., Gabellini M., 2008. Industrial pollution at Bagnoli (Naples, Italy): benthic foraminifera as tool in integrated programs of environmental monitoring. *Marine Pollution Bulletin*, 56, 439-457.
- Romano E., De Giudici G., Bergamin L., Andreucci S., Maggi C., Pierfranceschi G., Celia Magno M., Ausili A., 2017b. The marine sedimentary record of natural and anthropogenic contribution from the Sulcis-Iglesiente mining district (Sardinia, Italy). *Marine Pollution Bulletin*, 122, 331-343.
- Rose A.W., Hawkes H.E., Webb J.S., 1979. *Geochemistry in Mineral Exploration*. 2nd Ed. Academic Press, London, 657 pp.
- Rothwell G., Croudace I.W., 2015a. Micro-XRF studies of sediment cores: a perspective on capability and application in environmental sciences. In: *Micro-XRF Studies of sediment cores*, chapter 1. Ian W. Croudace & R.Guy Rothwell (Eds.), 1-21.
- Rothwell G., Croudace I.W., 2015b. Twenty years of XRF core scanning marine sediments: what do geochemical proxies tell us?. In: *Micro-XRF Studies of sediment cores*, chapter 2. Ian W. Croudace & R.Guy Rothwell (Eds.), 25-102.
- Ruello M.R., 2008. *Geoarcheologia in aree costiere della Campania: i siti di Neapolis ed Elea-Velia*. Dottorato di Ricerca in Scienze della Terra. XX Ciclo, Università degli Studi di Napoli Federico II.
- Salminen R., Batista M.J., Demetriades A., Lis J., Tarvainen T., 2005. *Geochemical Atlas of Europe. Part 1 - Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, ISBN 951-690-913-2 (electronic version).
- Salminen R., Tarvainen T., 1997. The problem of defining geochemical vaseline. A case study of selected elements and geological materials in Finland. *Journal of Geochemical Exploration*, 60, 91-98.
- Santschi P.H., Presley B.J., Wade T.L., Garcia-Romero B., Baskaran M., 2001. Historical contamination of PAHs, PCBs, DDTs, and heavy metals in Mississippi River Delta, Galveston Bay and Tampa Bay sediment cores. *Marine Environmental Research*, 52, 51-79.
- Sartori R., 2003. The Tyrrhenian back arc basin and subduction of the Ionian lithosphere. *Episodes*, 26, 217-221.
- Savelli D., Wezel F.C., 1980. Morphologic map of the Tyrrhenian Sea, scale 1:1.250.000. P. F. CNR Oceanografia e Fondi Marini - Bacini sedimentari. Lit. Art. Cart., Firenze.
- Scandone P., 1979. Origin of the Tyrrhenian sea and Calabrian Arc. *Bollettino Società Geologica Italiana*, 98, 27-34.
- Scandone P., 1982. Structure and evolution of Calabrian Arc. *Earth-Evolution Sc.*, 3, 172-180.
- Schönborn G., 1992. Alpine tectonics and kinematic models of the Central Southern Alps. *Memorie Scienze Geologiche*, 44, 229-393.
- Servizio Geologico d'Italia, 1995. Carta di geomorfologia dinamica. Note illustrative del F. 332, Scansano. Istituto Poligrafico dello Stato, Roma 1995, 24 pp.
- Siegel F.R., Slaboda M.L., Stanley D.J., 1994. Metal pollution loading, Manzalah Lagoon, Egypt: Implications for aquaculture. *Environmental Geology*, 32, 89-98.
- Sin S.N., Chua H., Lo W., Ng L.M., 2001. Assessment of heavy metal cautions in sediments of Shing Mun River, Hong Kong. *Environment International*, 26, 297-301.
- Shepard F.P., 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal Sedimentary Petrology*, 24, 151-158.
- Smith D.B., Reimann C., 2008. Low-density geochemical mapping and the robustness of geochemical pattern. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 8, 219-227.
- Società Geologica Italiana, 1982. Guida alla geologia del sudalpino centro-orientale. Castellarin A. e Vai G.B. (Eds.), BE-MA Editrice.
- Società Geologica Italiana, 1991. Guide geologiche regionali - Alpi Liguri. Vanossi M. (Ed.), BE-MA Editrice, 295 pp.
-

-
- Società Geologica Italiana, 1993. Guide geologiche regionali - Lazio. Cosentino D., Parotto M., Praturlon A. (Eds.), BE-MA Editrice, 368 pp.
- Società Geologica Italiana, 1994. Guide geologiche regionali - Appennino Ligure-Emiliano. Zanzucchi G. (Ed.), BE-MA Editrice, 82 pp.
- Sorriso-Valvo, M., 2004. Fiumare. In: Atlante dei tipi geografici. Istituto Geografico Militare (Ed.), 19, 161-163.
- Sorriso-Valvo M., Terranova O., 2006. The Calabrian fiumara streams. *Z. Geomorph. N. F., Suppl.* 143, 109-125.
- Spadea P., 1994. Calabria-Lucania ophiolites. *Bollettino di Geofisica Teorica e Applicata*, 36, 141-144.
- Spencer K.L., Macleod C.L., 2002. Distribution and partitioning of heavy metals in estuarine sediment cores and implications for the use of sediment quality standards. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*, European Geosciences Union, 6 (6), 989-998.
- Stefanon A., 1984. Sedimentologia del Mare Adriatico: Rapporti tra erosione e sedimentazione olocenica. *Bollettino Oceanografia Teorica e Applicata*, II (4), 281-324.
- Tadolini T., Calò G., Spizzico M., Tinelli R., 1985. Caratterizzazione idrogeologica dei terreni post-cretacei presenti nell'area di S. Cesario di Lecce (Puglia). *Atti V Congresso Internazionale sulle Acque Sotterranee*, Taormina 17-21 novembre 1985, 11 pp.
- Tanelli G., 1983. Mineralizzazioni metallifere e minerogenesi della Toscana. *Memorie Società Geologica Italiana*, 25, 91-109.
- Tanner P.A., Leong L.S., Pan S.M., 2000. Contamination of heavy metals in marine sediment cores from Victoria harbour, Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, 40, 769-779.
- Tansi C., Muto F., Critelli S., Iovine G., 2007. Neogene-Quaternary strike-slip tectonics in the central Calabrian Arc (southern Italy). *Journal of Geodynamics*, 43, 393-414.
- Taylor S.R., 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28 (8), 1273-1285.
- Taylor S.R., McLennan S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33, 241-265.
- Thomson S.N., 1998. Assessing the nature of tectonic contacts using fission-track thermochronology; an example from the Calabrian Arc, southern Italy. *Terra Nova*, 10 (1), 32-36.
- Tomlinson D.C., Wilson J.G., Harris C.R., Jeffery D.W., 1980. Problems in the assessment of heavy metals levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgolander Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen*, 33, 566-575.
- Tortora P., 1999a. Modelli di distribuzione granulometrica sui fondali marini attraverso la trend surface analysis. *Geologica Romana*, 35, 199-209.
- Tortora P., 1999b. Sediment distribution on the Ombrone river delta seafloor and related dispersal processes. *Geologica Romana*, 35, 211-218.
- Tortorici L., 1982. Lineamenti geologico-strutturali dell'Arco Calabro-Peloritano. *Rendiconti SIMP*, 38, 927-940.
- Tortorici L., Monaco C., Tansi C., Cocina O., 1995. Recent and active tectonics in the Calabrian Arc (southern Italy). *Tectonophysics*, 243, 37-55.
- Tranchina L., Basile S., Brai M., Caruso A., Cosentino C., Micciché S., 2008. Distribution of heavy metals in marine sediments of Palermo Gulf (Sicily, Italy). *Water Air Soil Pollution*, 191, 245-256.
- Tropeano M., Pieri P., Spillotto G., Delle Rose M., Diprizio G., Gallicchio S., Moretti M., Sabato L., Spallutto L., 2009. Carta Geo-Litologica della Puglia basata sulla elaborazione e sintesi della Carta Geologica d'Italia in scala 1:100.000 - Note Illustrative. Dipartimento di Geologia e Geofisica Università degli Studi di Bari.
- Tucci S., Campi F., Setti M., Tortelli M., 1989. Caratteri granulometrici e mineralogici dei sedimenti di piattaforma (Varazze - Capo Noli). In: *Studi ambientali dell'area costiera di Vado Ligure*, 39-59.
- Turco E., Maresca R., Cappadona P., 1990. La tettonica Plio-Pleistocenica del confine calabro-lucano: modello cinematico. *Memorie Società Geologica Italiana*, 45, 519-529.
- Turekian K.K., Wedepohl K.H., 1961. Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust. *The Geological Society of America Bulletin*, 72 (2), 175-192.
- Ulzega A., 1988. Carta geomorfologica della Sardegna marina e continentale. C.N.R., Istituto Geografico De Agostini.
- Ulzega A., Fais S., Ferrara C., Lecca L., Leone F., 1980. Il significato delle linee di riva sommerse nella ricerca dei placers. *Convegno Nazionale sui Placers*, CNR, Trieste 25-26 giugno, 109-120.
- Ulzega A., Lecca L., Leone F., 1981. Niveaux marins submergés dans la plate-forme continentale de la Sardaigne orientale. *Rapp. Comm. Int. Mar Mediterraneo*, 27, 35-36.
- Ulzega A., Leone F., De Muro S., Fercia S., Franceschi G., Grimaldi F., Loi L., Lummerzheim M., Manunza A., Marongiu P., Orrù P., Porcu G., Rodriguez M., Sanna C., Sanna R., 1984. Primi risultati della crociera
-

-
- oceanografica L.M.84 per lo studio delle linee di riva sommerse della Sardegna. *Rendiconti Sem. Facoltà di Scienze dell'Università di Cagliari*, 54, 1-15.
- Ulzega A., Leone F., Orrù P., 1986. Geomorphology of submerged Late Quaternary shorelines on the south Sardinian continental shelf. *Journal of Coastal Research*, 1, 73-82.
- Ulzega A., Orrù P., 1984. Les beach-rock de la baie de Funtanamare (Sardaigne Sud-occidentale). In "Travaux de la Maison de l'Orient. Le beach-rock". Colloquio internazionale Nov 1983.VIII 151-160 Lyon.
- Ulzega A., Ozer A., 1982. Compte-rendus de l'excursion-table ronde sur le Tyrrhenien de Sardaigne - INQUA, 110 pp.
- USEPA, 2001. Methods for collection, storage and manipulation of sediments for chemical and toxicological analysis: Technical Manual.
- Van Dijk J.P., Bello M., Brancaleoni G.P., Cantarella G., Costa V., Frixia A., Golfetto F., Merlini S., Riva M., Torricelli S., Toscano C., Zerilli A., 2000. A regional structural model for the norther sector of the Calabria Arc (Southern, Italy). *Tectonophysics*, 324, 267-320.
- Van Straaten L.M.J.U., 1965. Sedimentation in the North-Western part of the Adriatic Sea. *Colston Papers*, 17, 143-162.
- Versace P., Ferrari E., Gabriele S., Rossi F., 1989. Valutazione delle piene in Calabria. CNR-IRPI di Cosenza, Geodata, 30.
- Vezzulli L., Fabiano M., Granelli V. And Moreno M.P., 2003. Influence of large-spectrum environmental contamination on the micro-meiobenthic assemblages in harbour sediments of the Ligurian Sea (W Mediterranean). *Chemistry and Ecology*, 19 (4), 233-246.
- Viganò A., Scafidi D., Martin S., Spallarossa D., 2013. Structure and properties of the Adriatic crust in the central-eastern Southern Alps (Italy) from local earthquake tomography. *Terra Nova*, 0, 1-9.
- Wang S., Cao Z., Lan D., Zheng Z., Li G., 2008. Concentration distribution and assessment of several heavy metals in sediments of west-four Pearl River Estuary. *Environmental Geology*, 55, 963-975.
- Wedepohl K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (7), 1217-1232.
- Wyborn, L.A.I., Heinrich, C.A., Jaques, A.L., 1994. Australian Proterozoic Mineral Systems: Essential ingredients and mappable criteria. The Australian Institute of Mining and Metallurgy (AusIMM) Annual Conference, Darwin, 5-9 August 1994, 109-115.
- Xu Y., Sun Q., Yi L., Yin X., Wang A., Li Y., Chen J., 2014. The source of natural and anthropogenic heavy metals in the sediments of the Minjiang River Estuary (SE China): implications for historical pollution. *Science of Total Environment*, 493, 729-736.
- Xu B., Yang X., Gu Z., Zhang Y., Chen Y., Lv Y., 2009. The trend and extent of heavy metal accumulation over last one tundra years in the Liadong Bay, China. *Chemosphere*, 75, 442-446.
- Zhang L., Ye H., Feng H., Jing Y., Ouyang T., Yu X., Liang R., Gao C., Chen W., 2007. Heavy metal contamination in western Xiamen Bay sediments and its vicinity, China. *Marine Pollution Bulletin*, 54, 974-982.
- Zourarah B., Maanan M., Carruesco C., Aajjane A., Medhi K., Conceição Freitas M., 2007. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution in the lagoon of Oualidia (Moroccan Atlantic coast). *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 72, 359-369.
- Zore-Armanda M., 1956. On gradient currents in the Adriatic Sea. *Acta Adriatica*, 8 (6), 1-38.
- Zucchini R., 1998. Miniere e mineralizzazioni nella provincia di Udine. Aspetti storici e mineralogici. Catalogo della collezione mineralogica del Museo Friulano di Storia Naturale, 40, 1-147.

ALLEGATI

ALLEGATO 1. Analisi statistica di dati pregressi relativi a sedimenti marini

A cura di Maria Grazia Finoia, Andrea Salmeri

Nella definizione delle province geochimiche a mare è fondamentale individuare prioritariamente le caratteristiche chimico-fisiche dei fondali marini prospicienti ciascuna regione e delle eventuali anomalie presenti nei sedimenti marini. Informazioni derivanti da caratterizzazioni ambientali pregresse possono essere molto utili per avere una prima indicazione sulla tipologia dei sedimenti e delle loro caratteristiche geochimiche.

Al fine di valorizzare i dati e le conoscenze già acquisiti circa le caratteristiche tessiturali e geochimiche dei sedimenti della fascia costiera italiana, sono stati raccolti in un unico dataset i risultati analitici provenienti da numerose caratterizzazioni e monitoraggi ambientali condotti negli ultimi 20 anni. Dalla rappresentazione grafica, si evidenzia una buona copertura dell'informazione per quasi tutta la costa italiana, ad eccezione di una parte di Lazio, Sicilia, Calabria e Basilicata (Figura 50).

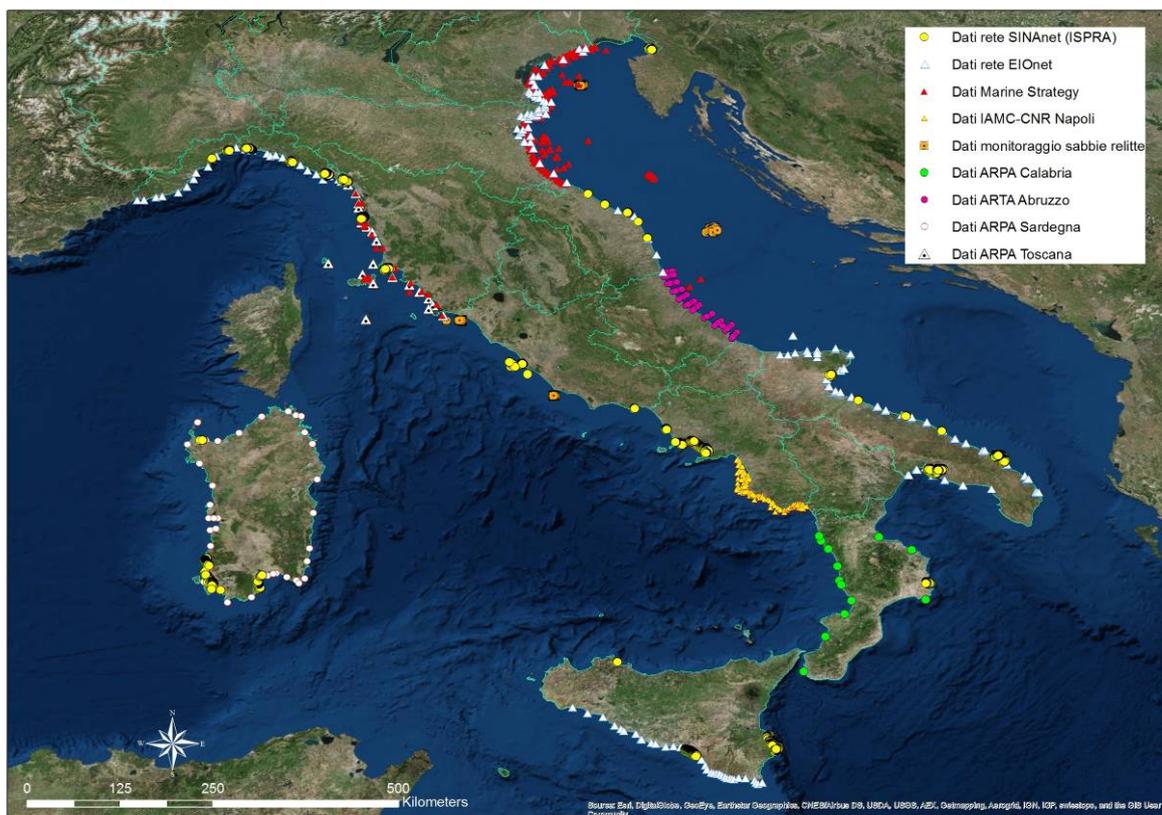


Figura 50. Rappresentazione dei dati utilizzati.

I dati raccolti derivano dalle seguenti attività:

- monitoraggio marino costiero delle regioni Emilia Romagna, Liguria, Marche, Puglia, Sicilia, Toscana, Veneto dal 2006 al 2013, sulla base del processo di raccolta EIONet (Environmental Information and Observation Network), costituito dall'European Environmental Agency (EEA) per i paesi membri e i paesi cooperanti.
- monitoraggio marino costiero eseguito dalle ARPA Sardegna, Calabria, Abruzzo e Toscana tra il 2003 e il 2014, uniformemente distribuiti su tutta la costa.

- campagna oceanica di IAMC-CNR del 2003 per la definizione di valori geochimici di background lungo la costa campana compresa tra il Golfo di Salerno e quello di Capitulo (Sprovieri *et al.*, 2006⁵).
- raccolta dati eseguita da ISPRA, in ottemperanza al recepimento nazionale della Direttiva INSPIRE, e resi disponibili all'interno della rete SINAnet, compresi quelli relativi alle caratterizzazioni ambientali dei Siti di Interesse Nazionale (Napoli Orientale, Litorale Vesuviano, Litorale Domizio Flegreo e Agro Aversano, Bagnoli, Crotone, Cogoleto, Genova, La Spezia, Brindisi, Manfredonia, Taranto, Porto Torres, Sulcis Iglesiente Guspinese, Gela, Priolo, Livorno, Massa Carrara, Orbetello, Piombino, Trieste) e quelli relativi alle caratterizzazioni finalizzate al dragaggio dei porti (Fiumicino, Gaeta, Ancona, Civitanova Marche, Fano, Numana, Senigallia, Bari, Barletta, Palermo).
- monitoraggio di depositi di sabbie relitte ai fini del ripascimento eseguito da ISPRA (costa laziale, costa veneta, zona al largo delle Marche).
- raccolta dati secondo quanto indicato dalla Direttiva quadro sulla strategia per l'ambiente marino 2008/56/CE (MSFD, Marine Strategy Framework Directive) relativi alle coste della Toscana, Emilia Romagna, Veneto e Marche (periodo 2006-2010).

I soli dati relativi agli elementi per i quali sono stati definiti gli Standard di Qualità Ambientale (As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb), sono stati successivamente elaborati per ottenere un'informazione statistica significativa.

La natura eterogenea di questo *dataset*, che risulta costituito da campioni provenienti da diverse aree marine, in cui l'apporto di metalli ed elementi in tracce può derivare sia da un contributo geogenico sia da attività antropica, rende necessaria un'attenta valutazione dei risultati ottenuti dall'elaborazione statistica, al fine di identificare quali siano le reali anomalie geochimiche naturali. Quindi sarà necessario, regione per regione, considerare il grado d'impatto antropico delle aree di provenienza dei dati utilizzati e valutarli in funzione delle conoscenze delle caratteristiche geochimiche delle aree di origine dei sedimenti stessi.

Un altro aspetto da considerare nella valutazione è che i dati utilizzati sono relativi sia a campioni superficiali, in cui è ipotizzabile la presenza di un contributo naturale e di un contributo antropico, che a campioni più profondi, in cui è possibile riconoscere il solo contributo naturale.

Approccio metodologico

Sono stati elaborati 30.687 *records* relativi a concentrazioni di metalli ed elementi in tracce nei sedimenti marini di 13 regioni costiere (Tabella 10). I parametri presi in considerazione per questo lavoro hanno riguardato solo metalli ed elementi in tracce inclusi nel D.M. 260/2010 e D.Lgs. 172/2015 per i quali sono stati definiti valori di SQA: As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb.

Tabella 10. Numero di records processati per regione di appartenenza.

Regione	Numero di records
Abruzzo	84
Calabria	1.517
Campania	3.628
Emilia Romagna	590
Friuli Venezia Giulia	1.231
Lazio	607
Liguria	4.028
Marche	614
Puglia	7.413
Sardegna	2.117
Sicilia	5.024
Toscana	3.396
Veneto	438

I dati sono stati elaborati, previa normalizzazione degli stessi attraverso l'uso di trasformazioni specifiche, mediante il metodo di Johnson⁶ che prevede l'utilizzo della distribuzione di probabilità,

⁵ Sprovieri M., Sammartino S., Salvagio Manta D., Marsella E., Ferraro L., 2006. Heavy metals in top core sediments from the southern Campania shelf (Italy): Hints to define large-scale geochemical backgrounds. *Chemistry and Ecology*, 22 (1), 65-91.

ovvero un modello matematico teorico che collega i valori di una variabile osservata alle probabilità che tali valori possano essere effettivamente osservati. La distribuzione di probabilità è utilizzata per modellizzare il comportamento di un fenomeno in relazione alla popolazione di riferimento, ovvero alla totalità dei casi di cui si osserva solo un dato campione.

La distribuzione normale o di Gauss (o curva degli errori accidentali), per le sue caratteristiche, è considerata il caso base delle distribuzioni di probabilità continue in quanto si assume che la somma di n variabili casuali, con media e varianza finite, tenda a una distribuzione normale al tendere di n a infinito; per tale motivo è spesso usata per spiegare fenomeni complessi. Inoltre, la possibilità di poter associare univocamente a una variabile osservata una distribuzione di probabilità nota e con caratteristiche gaussiane, oltre a facilitare l'applicazione di tecniche parametriche di analisi inferenziale, consente anche la costruzione di intervalli di confidenza volti alla stima di indici di posizione e variabilità e altri parametri caratteristici della popolazione di riferimento.

Il metodo di Johnson prevede un sistema flessibile di distribuzioni di probabilità basato su tre famiglie di trasformazioni che, mediante traslazione, trasformano una variabile osservata (u) non normale o di sconosciuta distribuzione, con media e varianza qualsiasi finite, in una variabile normale standardizzata (z) avente media pari a zero e varianza pari a 1. Il sistema di distribuzioni di Johnson è definito attraverso:

$$z = \gamma + \delta \cdot \log [f(u)]$$
$$u = \frac{x - \xi}{\lambda}$$

dove γ e δ sono parametri di *shape*, o forma della distribuzione, ξ è il parametro di posizione e λ il parametro di scala. Tali parametri sono usualmente stimati o attraverso il metodo dei quantili sviluppato da Wheeler⁷ (1980) o attraverso il metodo dei momenti, basato sul teorema di Carleman (Hill *et al.*, 1976⁸).

Tale metodo consente di classificare le distribuzioni empiriche dei dati in una delle seguenti 4 classi: la classe SU delle distribuzioni illimitate sia inferiormente sia superiormente; la classe SN, distribuzione normale, che ne costituisce un caso particolare; la classe SB delle distribuzioni limitate inferiormente; la classe SL, distribuzione lognormale che ne costituisce un caso particolare.

L'applicazione della formula che definisce il sistema di distribuzione, la sua standardizzazione e normalizzazione, consente di affrontare i problemi di stima, definizione di intervalli di confidenza e di inferenza statistica in modo semplice e immediato. C'è da osservare che Johnson considera il logaritmo naturale che, oltre a attenuare la dispersione di quelle variabili osservate che presentano una serie di valori anomali e *outliers*, può contribuire all'eliminazione automatica di questi ultimi. Ciò non rappresenta un limite del metodo in quanto, se da un lato, l'informazione relativa a quegli *outliers* viene persa, dall'altro, ci consente di lavorare su un set di dati privo di valori rari ed estremi. Tuttavia, l'esame dei diagrammi di Johnson per la valutazione dei dati deve tener conto del fatto che gli *outliers* esclusi dal metodo sono, nella maggior parte dei casi, riferibili a contributi antropici, ma che possono essere dovuti anche a anomalie geochimiche naturali.

Obiettivo di quest'analisi è stato lo studio della distribuzione di probabilità di ciascun elemento, la classificazione di tale distribuzione in una delle tre classi del sistema di Johnson e, di conseguenza, la normalizzazione degli stessi. La procedura seguita è stata rappresentata attraverso le carte di controllo di seguito allegate. In particolare, nelle carte di controllo si riportano:

- dati di concentrazione osservati per ciascun elemento (asse delle ascisse, x);
- dati standardizzati e normalizzati secondo il metodo di Johnson (asse delle ordinate, y);
- mediana generale (calcolata per ciascun elemento sull'intero set di dati);
- SQA di ciascun elemento e relativo valore percentile, calcolato allo scopo di definire la percentuale di osservazioni al di sotto (o al di sopra) di tale valore;
- mediane calcolate per ciascuna area geografica o località, nelle carte di dettaglio;
- deviazione assoluta dalla mediana calcolata per ciascuna regione e località, allo scopo di rappresentare la dispersione del valore dell'elemento, rispetto alla mediana, nei vari subset di dati;

⁶ Johnson J.L., 1949. Systems of frequency curves generated by methods of translation. *Biometrika*, 36, 1/2, 149-176.

⁷ Wheeler R.E., 1980. Quantile estimators of Johnson curve parameters. *Biometrika*, 67(3), 725-728.

⁸ Hill I.D., Hill R., Holder R.L., 1976. Fitting Johnson curves by moments. *Applied Statistics*, AS 99.

- 97,5° percentile, al di sopra del quale i valori osservati dovrebbero essere considerati rari;
- istogrammi dei valori osservati (in alto) e dei valori standardizzati e normalizzati (a destra della carta) per rappresentare la distribuzione di probabilità osservata e la sua normalizzazione.

Tale rappresentazione consente di mettere in evidenza quelle regioni con valori mediani superiori allo SQA, per le più significative delle quali sono state predisposte carte di dettaglio.

La scelta di rappresentare la mediana invece della media, è stata determinata dalla necessità di non far dipendere l'indice di posizione dalla presenza di possibili valori estremi non eliminati automaticamente dal metodo. È noto, infatti, che media e mediana coincidono se le osservazioni sono distribuite con simmetria intorno al valore centrale; nelle distribuzioni positivamente asimmetriche la media è maggiore della mediana, in quelle negativamente asimmetriche la media è minore della mediana. Negli ultimi due casi, mentre la mediana continua a coincidere con il 50° percentile e a dividere equamente la distribuzione dei dati indipendentemente dalla sua forma, la media risente dell'asimmetria della distribuzione dei dati e risulta influenzata dalla presenza di pochi valori molto alti (o molto bassi) che la rendono un indice meno stabile.

Quale misura di dispersione dei dati è stata scelta la deviazione assoluta dalla mediana definita come segue:

$$MAD = median (|u_i - u_m|)$$

dove u_m è il valore mediano.

Anche in questo caso, la deviazione assoluta dalla mediana è utilizzata al posto della deviazione media per far sì che la variabilità risulti meno influenzata dai valori estremi. Questo parametro statistico viene quantificato nei diagrammi di Johnson da barre orizzontali in corrispondenza della posizione della mediana della regione (o della località) sulla curva di dispersione, ed è visibile solamente nei casi in cui esso abbia un valore sufficientemente elevato rispetto alla scala delle ascisse.

Considerazioni sulle elaborazioni

Dall'applicazione del metodo di Johnson emergono le seguenti considerazioni.

Per quanto riguarda la distribuzione dell'As, questa si inserisce nella classe delle distribuzioni illimitate (SU) con un valore della mediana generale di poco inferiore allo SQA, pari a 12 mg kg⁻¹.

La regione che mostra un evidente superamento di tale limite è la Campania (Figura 51). In considerazione del dataset utilizzato per la costruzione di questo diagramma, costituito da un numero considerevole di dati, non solo superficiali, distribuiti in maniera piuttosto omogenea lungo l'intera costa, è possibile supporre che tale anomalia sia dovuta alle caratteristiche geologiche e geochemiche del territorio campano piuttosto che all'influenza di attività antropiche (Figura 52). D'altra parte, concentrazioni elevate di As, attribuibili agli apparati vulcanici e alle attività idrotermali ad essi correlate (ARPAC, 2007⁹; De Vivo *et al.*, 2007¹⁰), si ritrovano in sedimenti marini di diverse aree marino-costiere (Sprovieri *et al.*, 2006⁵; Bergamin *et al.*, 2009¹¹).

⁹ ARPAC, 2007. Acqua. il monitoraggio in Campania 2002-2006. ISBN: 978-88-902451-4-5.

¹⁰ De Vivo B., Lima A., Cicchella D., Albanese S., 2007. Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 93, 21-34.

¹¹ Bergamin L., Romano E., Finioia M.G., Venti F., Bianchi J., Colasanti A., Ausili A., 2009. Benthic foraminifera from the coastal zone of Baia (Naples, Italy): Assemblage distribution and modification as tools for environmental characterization. *Marine Pollution Bulletin*, 59, 234-244.

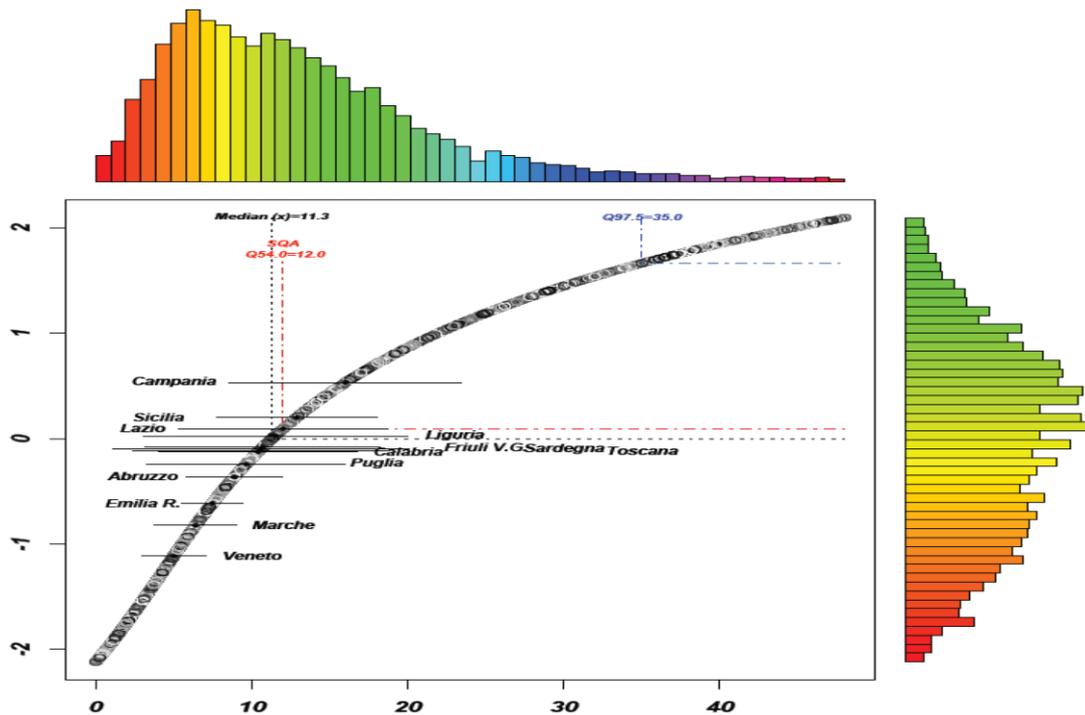


Figura 51. Distribuzione di probabilità dell'As nelle diverse regioni.

La mediana della Sicilia, invece, supera leggermente il limite dell'SQA ma, in considerazione della ridotta rappresentatività dei dati rispetto all'estensione territoriale dell'intera regione ed essendo la maggior parte dei campioni considerati derivanti da caratterizzazioni ambientali eseguite in aree marine prospicienti Siti di Interesse Nazionale (Gela e Priolo) e, solo in minima parte, nell'area antistante Palermo e lungo la costa sudoccidentale (Figura 52), tale anomalia andrebbe verificata con caratterizzazioni integrative.

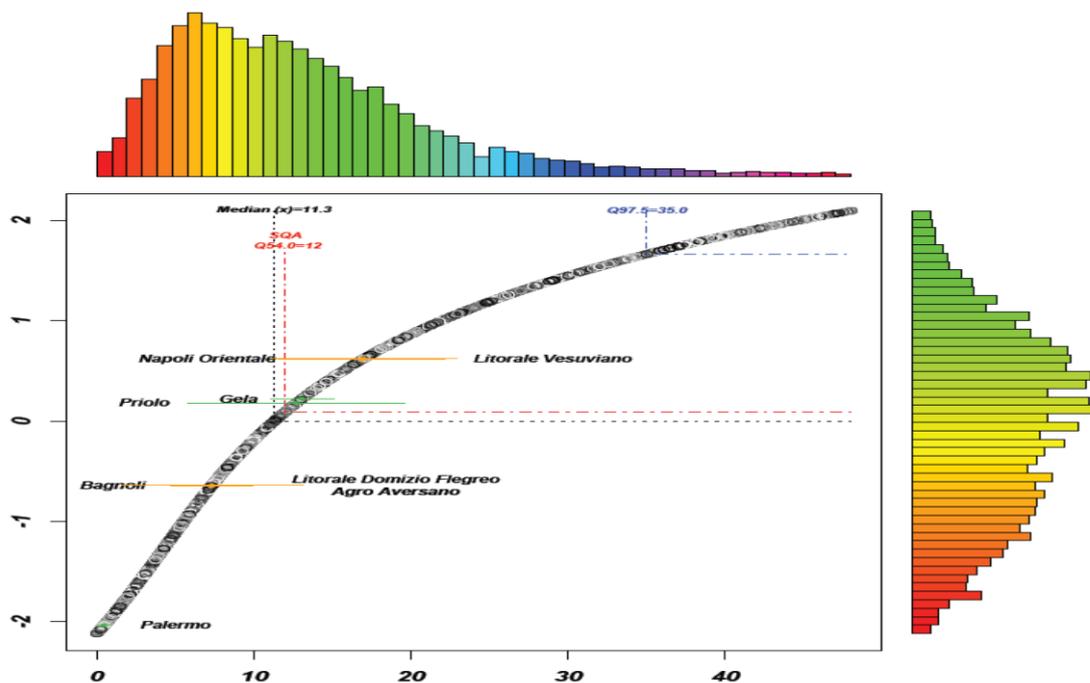


Figura 52. Distribuzione delle concentrazioni di As nei sedimenti marini Italiani. Zoom delle stazioni di Campania e Sicilia.

Anche il Cd si inserisce nella classe delle distribuzioni illimitate (SU) con una mediana generale nettamente inferiore allo SQA, pari a $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$. Le uniche regioni con valori della mediana coincidente con tale limite sono la Sardegna e la Calabria (Figura 53).

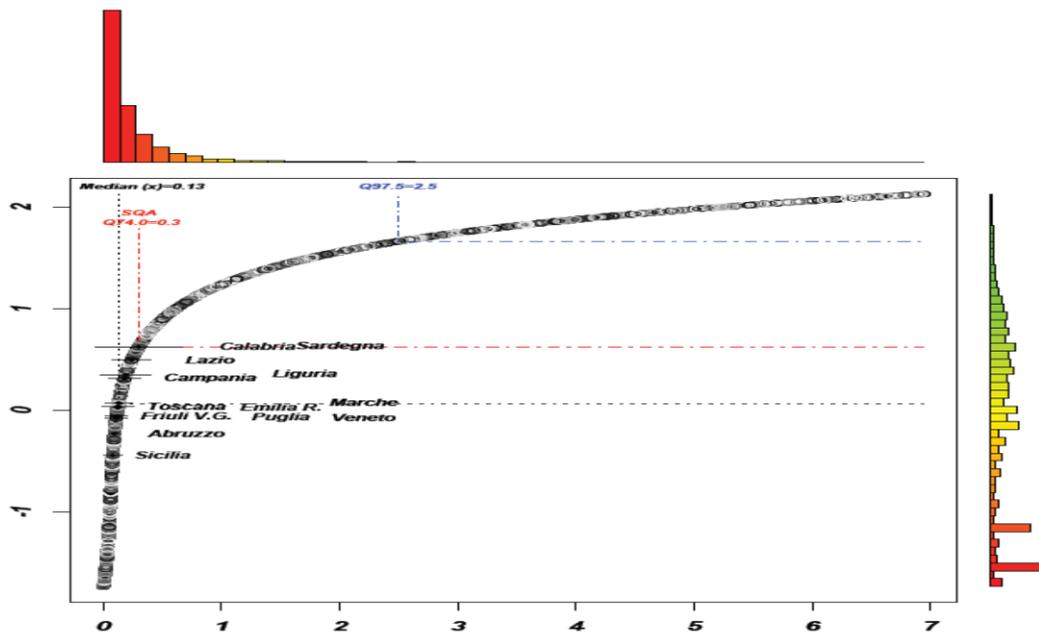


Figura 53. Distribuzione di probabilità del Cd nelle diverse regioni.

Il Cr si inserisce invece nella classe delle distribuzioni illimitate superiormente (SB) e mostra una mediana generale inferiore allo SQA, pari a 50 mg kg^{-1} . Le regioni che sono risultate avere mediane superiori a tale limite sono Liguria, Emilia Romagna, Toscana e, in minor misura, Lazio (Figura 54).

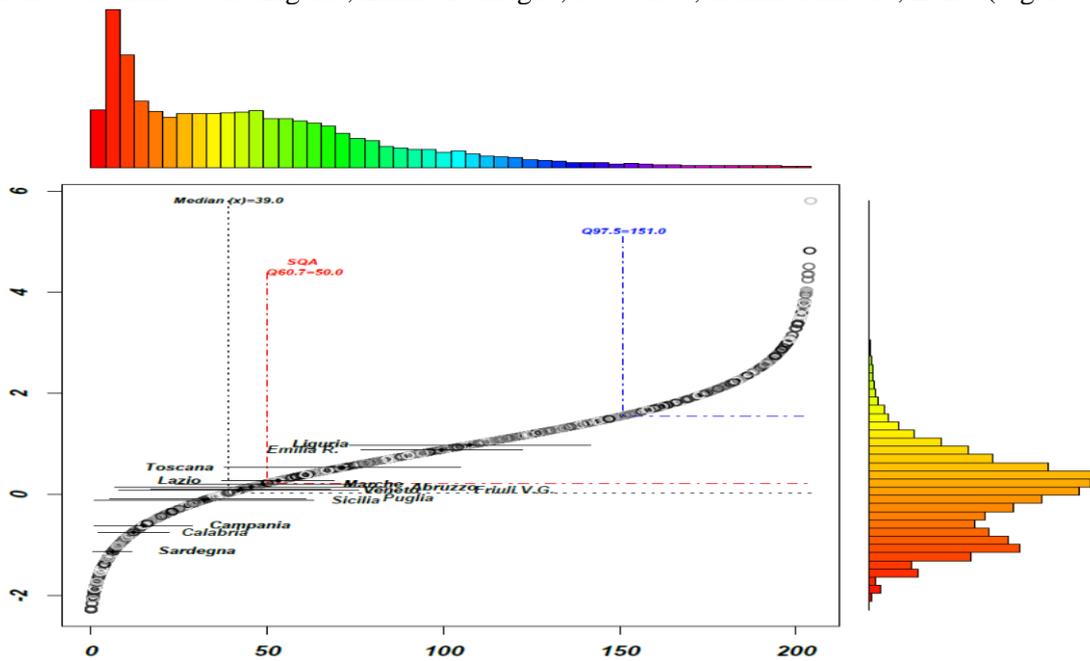


Figura 54. Distribuzione di probabilità del Cr nelle diverse regioni.

Diversi studi hanno riconosciuto nelle regioni Liguria e Toscana anomalie di concentrazione nei sedimenti marini per questo elemento, attribuibili ad apporti derivanti prevalentemente da rocce

basiche e ultrabasiche (Leoni *et al.*, 1991¹²; Cosma *et al.*, 1993¹³; Niccolai *et al.*, 1993¹⁴; Leoni & Sartori, 1996a,b¹⁵; Bertolotto *et al.*, 2005¹⁶).

È pur vero che il data set delle due regioni è costituito prevalentemente da dati provenienti da aree antropizzate come Cogoleto, Vado Ligure, l'area portuale di Genova, Rosignano, Livorno e Piombino.

Nel diagramma relativo alla Liguria (Figura 55) si evidenzia come le mediane di tutte le aree, eccetto La Spezia, superino abbondantemente il valore di SQA e che, per quanto riguarda la Toscana, tutte le località, eccetto Ansedonia e Isola di Montecristo sono al di sopra dell'SQA.

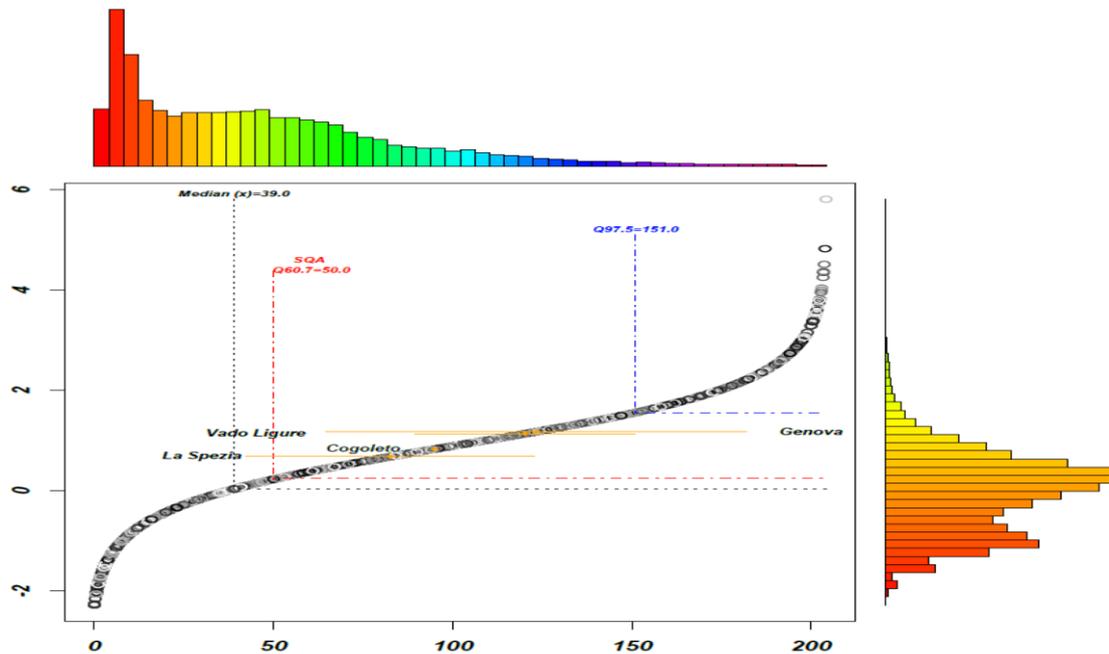


Figura 55. Distribuzione delle concentrazioni di Cr nei sedimenti marini Italiani. Zoom delle stazioni della Liguria.

Considerando i dati relativi al monitoraggio delle piattaforme *off-shore* presenti lungo la costa dell'Emilia Romagna (Figura 56), entro la batimetria dei 20 m, le concentrazioni di Cr determinate risultano superiori al valore di SQA, con un valore medio pari a circa 80 mg kg⁻¹, in linea con le concentrazioni prevalentemente superiori all'SQA riportate in letteratura (Dolenec *et al.*, 1998¹⁷; De Lazzari *et al.*, 2004¹⁸)

¹² Leoni L., Sartori F., Damiani V., Ferretti O., Viel M., 1991. Trace element distribution in surficial sediments of the northern Tyrrhenian Sea: contribution to heavy metal pollution assessment. *Environmental Geology and Water Sciences*, 7 (2), 103-116.

¹³ Cosma B., Drago M., Piccazzo M., Tucci S., 1993. Heavy metals in high Tyrrhenian Sea sediments: distribution of Cr, Cu, Ni and Mn in superficial sediments. In: Arcipelago toscano. Studio oceanografico, sedimentologico, geochimico e biologico. Ferretti O., Immordino F., Damiani V. (Eds). ENEA, Serie Studi Ambientali, 65-75.

¹⁴ Niccolai I., Ferretti O., Manfredi Frattarelli F.M., 1993. Distribuzione degli elementi in traccia nei sedimenti superficiali tra l'isola d'Elba e l'Argentario. In: Arcipelago toscano. Studio oceanografico, sedimentologico, geochimico e biologico. Ferretti O., Immordino F., Damiani V. (Eds). ENEA, Serie Studi Ambientali, 185-195

¹⁵ Leoni L., Sartori F., 1996a. Heavy metals and arsenic in sediments from the continental shelf of the Northern Tyrrhenian/Eastern Ligurian Sea. *Marine Environmental Research*, 41, 1, 73-98; Leoni L., Sartori F., 1996b. Heavy metal and arsenic distributions in sediments of the Elba-Argentario basin, Southern Tuscany, Italy. *Environmental Geology*, 32, 2, 83-92.

¹⁶ 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 surficial coastal sediments of the Ligurian Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 50 (3), 348-356.

¹⁷ Dolenec T., Faganeli J., Pirc S., 1998. Major, minor and trace elements in surficial sediments from the open Adriatic Sea: a regional geochemical study. *Geologia Croatica*, 51, 1, 59-73.

¹⁸ De Lazzari A., Rampazzo G., Pavoni B., 2004. Geochemistry of sediments in the Northern and Central Adriatic Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 59, 3, 429-440.

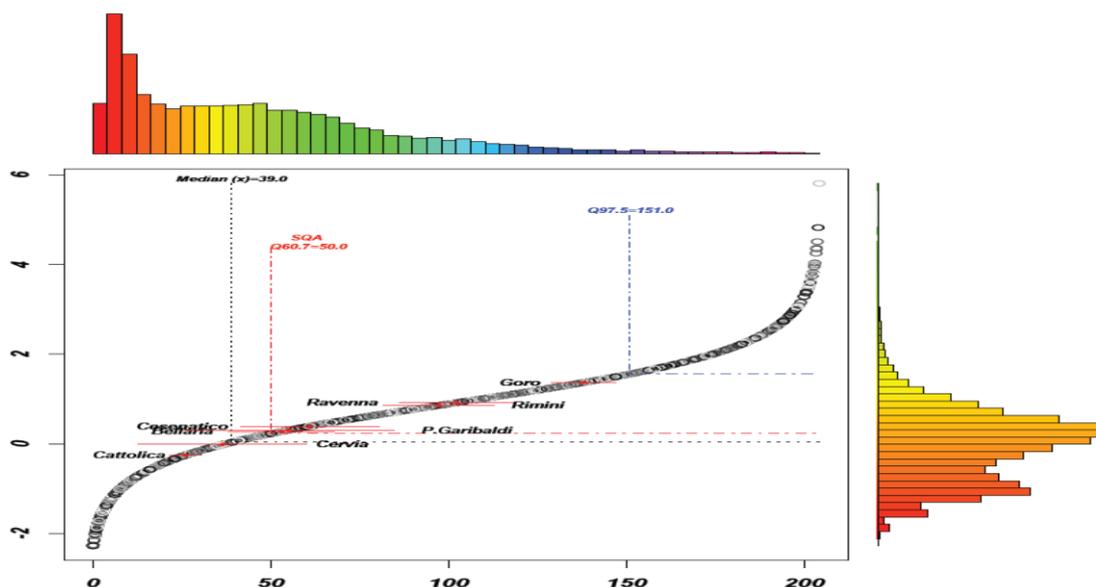


Figura 56. Distribuzione delle concentrazioni di Cr nei sedimenti marini Italiani. Zoom delle stazioni dell'Emilia Romagna.

È da sottolineare, inoltre, come studi eseguiti da Amorosi (2012)¹⁹ sui sedimenti del delta del Po abbiano registrato concentrazioni elevate di Cr e Ni derivanti dalle rocce ultramafiche (ofiolitiche) affioranti nel bacino di drenaggio (Alpi Occidentali e NW Appennino).

Nel Lazio le concentrazioni di Cr superiori allo SQA si ritrovano nella maggior parte dei campioni del *dataset* considerato. Questi dati, relativi a caratterizzazioni ambientali finalizzate ad attività di ripascimento costiero e dragaggi portuali, provengono da aree non direttamente influenzate da significativi apporti antropici e mostrano valori confrontabili con dati di letteratura (Agnesi *et al.*, 2012)²⁰. In particolare, Branca *et al.* (1996)²¹ in uno studio sulla geochemica dei sedimenti marini lungo la fascia costiera laziale, focalizzato sull'analisi della ripartizione dei metalli nelle diverse fasi costituenti, hanno evidenziato come la maggior parte del tenore di Cr sia associato alla frazione residuale dello stesso, a conferma della sua origine naturale.

Il Hg risulta appartenente alla classe delle distribuzioni illimitate (SU) con la mediana generale inferiore allo SQA, pari a 0,3 mg kg⁻¹. L'unica regione che la supera leggermente questo limite è la Liguria, per la quale non sono descritte in letteratura litologie affioranti o mineralizzazioni che giustificano una anomalia geochemica naturale nei sedimenti marini (Figura 57).

In considerazione della tipologia di dati costituenti il *dataset* di questa regione, questo valore della mediana è da ascrivere probabilmente alle concentrazioni elevate riscontrate nei campioni prelevati in aree antropizzate, quali Vado Ligure, l'area portuale di Genova e le aree cantieristiche del Golfo di La Spezia.

¹⁹ Amorosi A., 2012. Chromium and nickel as indicators of source-to-sink sediment transfer in a Holocene alluvial and coastal system (Po Plain, Italy). *Sedimentary Geology*, 280, 260-269.

²⁰ Agnesi S., Proietti R., La Valle P., Maggi C., Paganelli D., Gabellini M., Nicoletti L., 2012. Cartografia tematica dei fondali marini laziali. Compendio degli studi condotti nel decennio 1999-2009 per la caratterizzazione ambientale dei fondali marini antistanti la costa laziale per il dragaggio di depositi sabbiosi ai fini del ripascimento. ISPRA, Rapporti 170/2012.

²¹ Branca M.E., Calderoni G., Petrone V., 1996. Geochemica dei sedimenti. In: *Il Mare del Lazio*. Università degli Studi di Roma "La Sapienza" - Regione Lazio, 109-135.

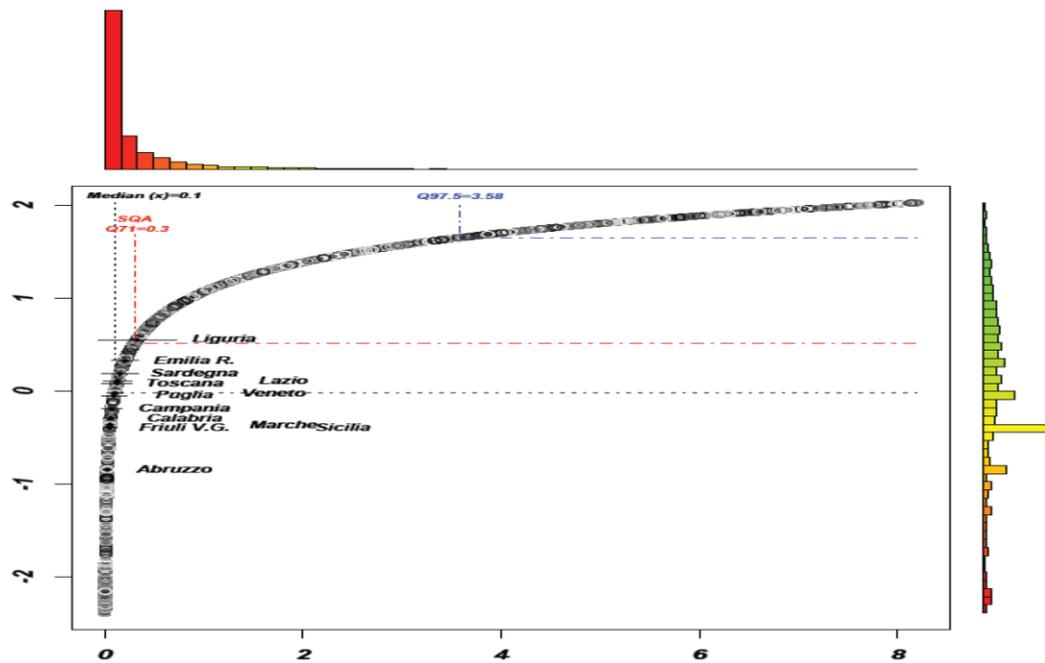


Figura 57. Distribuzione di probabilità del Hg nelle diverse regioni.

Il Ni risulta appartenente alla classe delle distribuzioni illimitate superiormente (SB) con la mediana generale di poco inferiore allo SQA, pari a 30 mg kg^{-1} . Diverse regioni hanno la mediana che supera tale limite (Figura 58), le stesse che hanno evidenziato superamenti per il Cr, ovvero Liguria, Emilia Romagna, Toscana e Lazio, per le quali valgono le stesse considerazioni, essendo tali elementi associati dal punto di vista geochimico, poiché generalmente entrambi risultano arricchiti in rocce ultrabasiche (Garver *et al.*, 1996²²; Bianchini *et al.*, 2013²³).

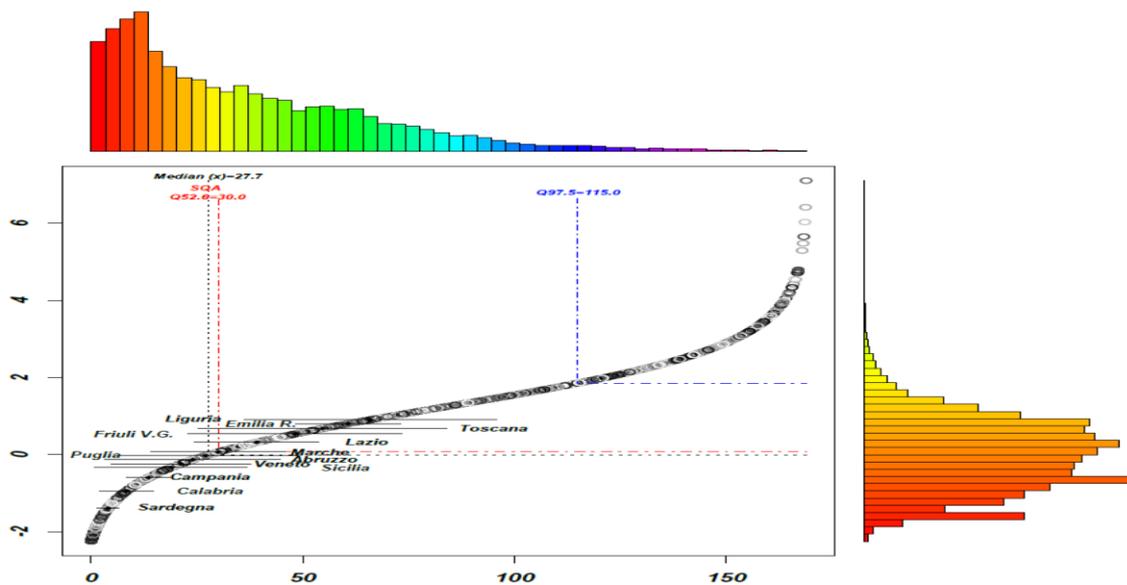


Figura 58. Distribuzione di probabilità del Ni nelle diverse regioni.

Come nel caso del Cr, Doleneč *et al.* (1998)¹⁸ e De Lazzari *et al.* (2004)¹⁹ riportano un valore medio per il Ni superiore all'SQA, rispettivamente di 45 e 59 mg kg^{-1} nei campioni superficiali dei fondali dell'Adriatico settentrionale.

²² Garver J.I., Royce P.R., Smick T.A., 1996. Chromium and nickel in shale of the taconic foreland: a case study for the provenance of fine-grained sediments with an ultramafic source. *Journal of Sedimentary Research*, 66 (1), 100-106.

²³ Bianchini G., Di Giuseppe D., Natali C., Beccaluva L., 2013. Ophiolite inheritance in the Po Plain sediments: insights on heavy metals distribution and risk assessment. *Ofioliti*, 38 (1), 1-14

Per quanto riguarda il dataset disponibile del Friuli, questo fa riferimento prevalentemente a indagini nell'area portuale di Trieste. Uno studio di Acquavita *et al.* (2010)²⁴, focalizzato su campioni di sedimento marino prelevati nella fascia costiera del golfo di Trieste, ha evidenziato concentrazioni molto variabili per questo elemento ed i valori più elevati vengono attribuiti ad attività antropiche.

Il Pb rientra nella classe delle distribuzioni illimitate (SU) con la mediana generale di poco inferiore allo SQA, pari a 30 mg kg⁻¹. Le regioni con una mediana che supera tale limite sono Liguria e Campania (Figura 59; Figura 60).

Per quanto riguarda la Liguria, le massime concentrazioni provengono da aree caratterizzate da attività industriali o portuali come Vado Ligure, Cogoleto, Genova e La Spezia, mentre sono stati riscontrati in letteratura, per questo elemento, livelli naturali piuttosto bassi (Bertolotto *et al.*, 2005)¹⁷. Le stesse considerazioni possono essere fatte per i dati relativi alla Campania, per la quale si evidenzia che i valori più elevati di Pb provengono dall'area industriale di Bagnoli, e dal SIN Napoli Orientale influenzato dall'area portuale di Napoli (Romano *et al.*, 2004²⁵; Ferraro *et al.*, 2006²⁶).

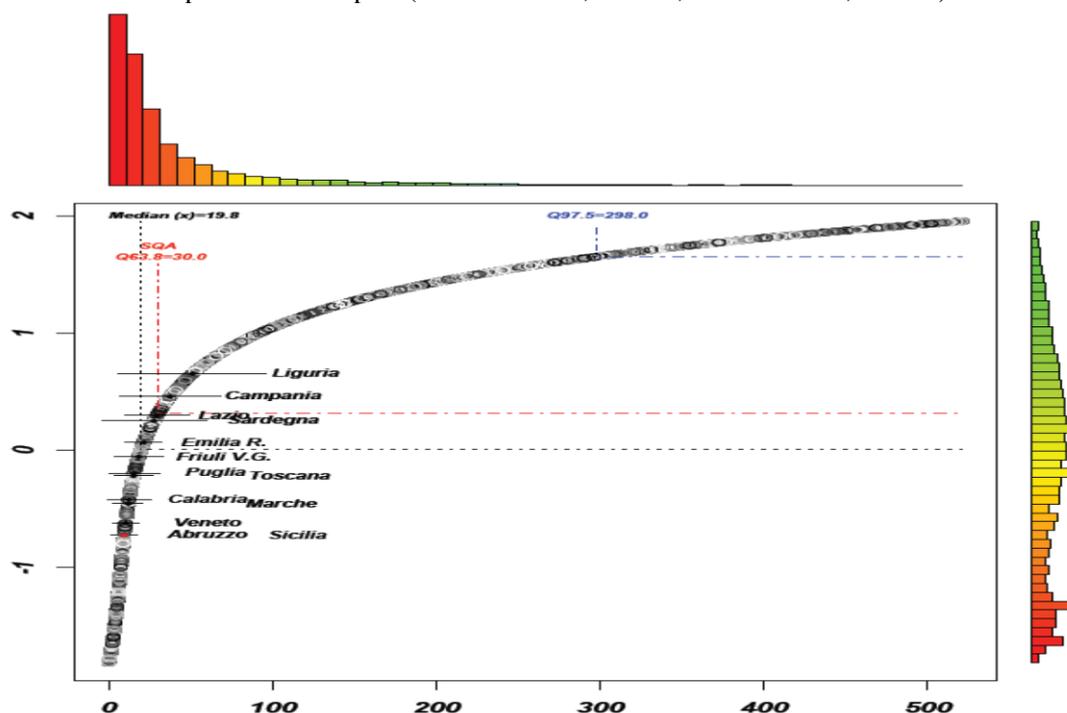


Figura 59. Distribuzione di probabilità del Pb nelle diverse regioni.

²⁴ Acquavita A., Predonzani S., Mattassi G., Rossin P., Tamberlich F., Falomo J., Valic I., 2010. Heavy Metal Contents and Distribution in Coastal Sediments of the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea, Italy). *Water Air Soil Pollution*, 211, 95-111.

²⁵ Romano E., Ausili A., Zharova N., Gabellini M., Pavoni B., Celia Magno M., 2004. Marine sediment contamination of an industrial site at Port of Bagnoli, Gulf of Naples, Southern Italy. *Marine Pollution Bulletin*, 49, 487-495.

²⁶ Ferraro L., Sprovieri M., Alberico I., Lirer F., Prevedello L., Marsella E., 2006. Benthic foraminifera and heavy metals distribution: A case study from the Naples Harbour (Tyrrhenian Sea, Southern Italy). *Environmental Pollution*, 142, 274-287.

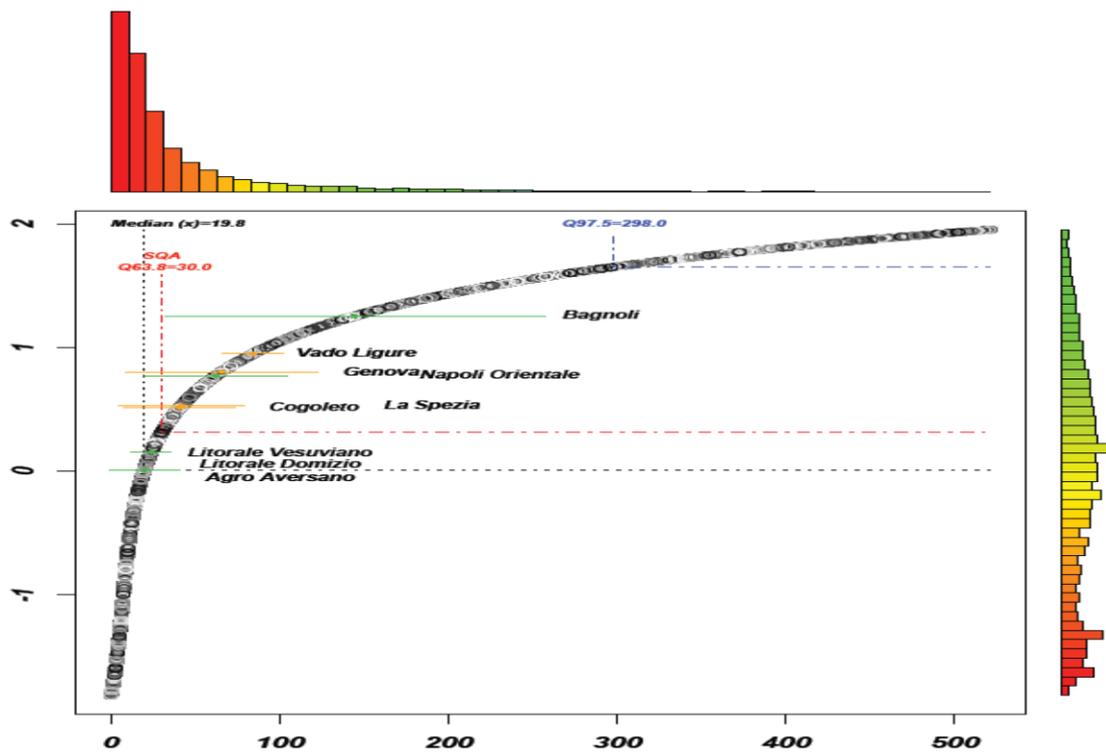


Figura 60. Distribuzione delle concentrazioni del Pb nei sedimenti marini Italiani. Zoom delle stazioni di Liguria e Campania.

ALLEGATO 2. Definizione dei valori di fondo. Il caso studio di Orbetello

A cura di Luisa Bergamin, Elena Romano

Si riporta, di seguito, il caso-studio della laguna di Orbetello, caratterizzata da anomalie geochimiche dovute principalmente a vulcanesimo terziario, dove i sedimenti risultano naturalmente arricchiti per alcuni elementi (Ausili *et al.*, 2011²⁷; Romano *et al.*, 2015²⁸), come esempio applicativo.

L'approccio seguito per questo studio ha tenuto conto di quanto emerso dall'analisi delle metodologie esistenti (cfr. par. 6.3). Sono state utilizzate 10 carote di sedimento di lunghezza pari a 2 m, prelevate in modo da avere una caratterizzazione ambientale adeguata dell'area e una stima della variabilità esistente. Rispetto al numero totale di carote, ne sono state selezionate 4 sulle quali è stato eseguito anche lo studio geocronologico, per la definizione dei tassi di sedimentazione e per l'individuazione dei livelli non influenzati dall'impatto antropico.

In particolare, le carote sono state prelevate mediante vibrocarotiere, con liner interno a garantire protezione da eventuale contaminazione, e subcampionate con livelli di 2 cm di spessore, secondo il seguente criterio: continuo, per primi 22 cm della carota; discreto, un livello ogni 10 cm fino a 1 m di profondità e un livello ogni 20 cm per il resto della carota. Questo schema garantisce il massimo dettaglio nella parte alta della carota, dove si suppone vi sia la massima influenza antropica, e il riconoscimento delle condizioni di riferimento nei livelli più profondi. Per tutti i livelli di ciascuna carota sono state determinate le concentrazioni di metalli ed elementi in tracce (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, e Zn) e la composizione granulometrica; inoltre, sulle 4 carote selezionate è stata eseguita l'analisi di ¹³⁷Cs e ²¹⁰Pb (metodiche riportate in Romano *et al.*, 2015²⁸).

Nelle 4 carote, i risultati delle analisi granulometriche hanno evidenziato un'elevata variabilità nel contenuto della frazione fine del sedimento (silt: 46,9-69,3%; argilla: 9,7-50,8%), a conferma del fatto che le concentrazioni dei metalli analizzati lungo l'intero spessore delle carote, tengono conto sia dei contributi naturali e antropici, che del diverso contenuto della frazione fine (Figura 61).

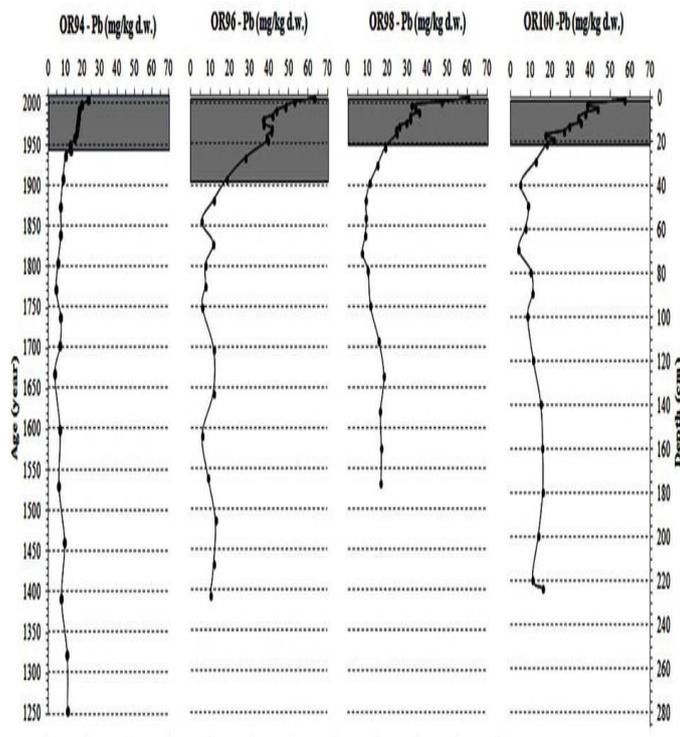


Figura 61. Esempio di distribuzione di un elemento (Pb) influenzato da apporto antropico, intervallo scuro in figura (Romano *et al.*, 2015²⁸).

²⁷ Ausili A., Romano E., Bergamin L., Maggi C., 2011. Determinazione dei valori di fondo dei sedimenti lagunari (# SIN Orbetello-valori di fondo-01.01). Relazione tecnica, 31 pp.

²⁸ Romano E., Bergamin L., Croudace I.W., Ausili A., Maggi C., 2015. Establishing geochemical background levels of selected trace elements in areas having geochemical anomalies: The case study of the Orbetello lagoon (Tuscany, Italy). *Environmental Pollution*, 202, 96-103.

Per ciascun elemento sono stati realizzati profili verticali di concentrazione il cui esame, supportato dalla PCA e dai risultati geocronologici, ha permesso di riconoscere per alcuni elementi i livelli interessati da arricchimento antropico. Questi sono stati complessivamente 47, rispetto ai 102 livelli totali, e sono stati esclusi dal *dataset* per il calcolo dei valori di fondo.

In aggiunta, dal *dataset* sono stati rimossi gli *outliers* individuati con la tecnica dei *box-plot*, che rappresentano potenziali contributi antropici legati a attività estrattive preindustriali (Figura 62); questo è confermato da testimonianze di estrazione mineraria già dall'epoca etrusca (Matschullat *et al.*, 2000)²⁹.

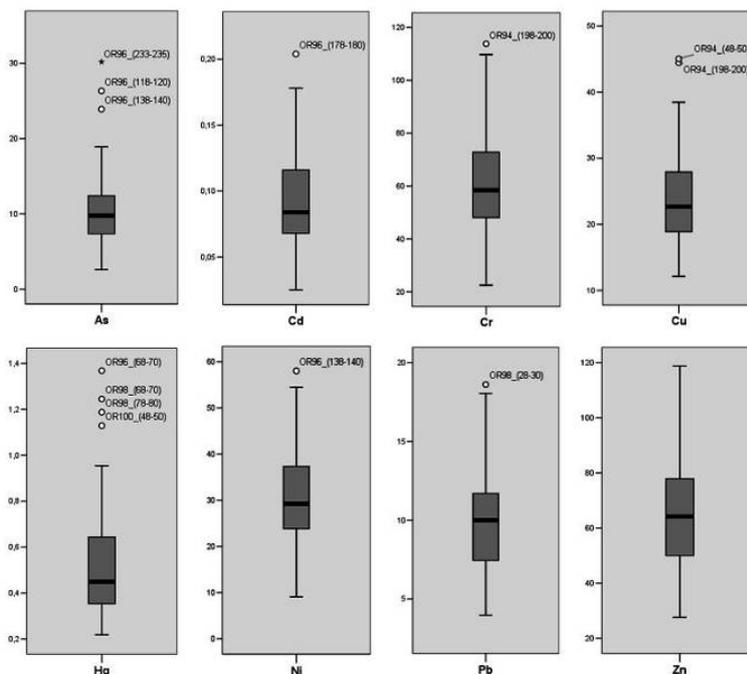


Figura 62. *Box-plot applicati ai risultati dell'analisi chimica sui livelli non affetti da impatto antropico, finalizzati ad individuare gli outliers, corrispondenti ad anomalie geochimiche (Romano et al., 2015²⁸).*

Il *dataset* così ottenuto non risulta idoneo per l'applicazione del metodo della regressione lineare in quanto non definisce un valore unico, mentre si è preferito considerare come valore di fondo il limite superiore della variabilità naturale, definito da $media + 2\sigma$, dove σ rappresenta la deviazione standard (Tabella 11).

È possibile osservare come i valori di fondo siano, per quasi tutti gli elementi, in accordo con i valori medi crostali, ad eccezione di As e, soprattutto Hg, che li superano considerevolmente. Tali anomalie trovano riscontro nelle caratteristiche geologiche dell'area e, in particolare, nei depositi di Hg e Sb, ampiamente sfruttati in passato, in cui As è un costituente minore ubiquitario.

Tabella 11. *Valori di fondo (BGV) nella laguna di Orbetello ($mg\ kg^{-1}$), confrontati con quelli di letteratura (da Romano et al., 2015, modificata).*

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Valore Naturale Medio	9,55	0,09	61,28	24,28	0,48	31,23	10,51	65,18
Deviazione Standard	3,62	0,03	15,62	5,63	0,19	9,76	3,55	15,52
Valore di fondo (BGV)	16,78	0,16	92,51	35,54	0,87	50,75	17,60	96,22
Valori medi argilliti (Turekian and Wedepohl, 1961)	13,0	0,3	90,0	45,0	0,40	68,0	20,0	95,0
Valori medi crostali (Li, 2000)	1,60	0,10	69,0	39,0	0,08	55,0	17,0	67,0

²⁹ Matschullat J., Ottestein R., Reiman C., 2000. Geochemical background - can we calculate it?. *Environmental Geology*, 39, 990-1000.



Establishing geochemical background levels of selected trace elements in areas having geochemical anomalies: The case study of the Orbetello lagoon (Tuscany, Italy)



Elena Romano ^{a,*}, Luisa Bergamin ^a, Ian W. Croudace ^b, Antonella Ausili ^a, Chiara Maggi ^a, Massimo Gabellini ^a

^a ISPR, Italian Institute for Environmental Protection and Research, Via di Castel Romano, 100, 00128 Rome, Italy

^b GAU-Radioanalytical Laboratories, University of Southampton, National Oceanography Centre, Southampton, SO14 3ZH, UK

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 December 2014

Received in revised form

19 February 2015

Accepted 10 March 2015

Available online

Keywords:

Sediments

Trace element concentration

Background value

Anthropogenic impact

Mercury contamination

ABSTRACT

The determination of background concentration values (BGVs) in areas, characterised by the presence of natural geochemical anomalies and anthropogenic impact, appears essential for a correct pollution assessment. For this purpose, it is necessary to establish a reliable method for determination of local BGVs. The case of the Orbetello lagoon, a geologically complex area characterized by Tertiary volcanism, is illustrated. The vertical concentration profiles of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn were studied in four sediment cores. Local BGVs were determined considering exclusively samples not affected by anthropogenic influence, recognized by means of multivariate statistics and radiochronological dating (¹³⁷Cs and ²¹⁰Pb). Results showed BGVs well-comparable with mean crustal or shale values for most of the considered elements except for Hg (0.87 mg/kg d.w.) and As (16.87 mg/kg d.w.), due to mineralization present in the catchment basin draining into the lagoon.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In past years the Italian Authorities identified, through a specific legislation, several sites with a historical pollution legacy, including marine and lagoon areas, such as also Orbetello lagoon, requiring environmental characterization finalized to a clean-up operation, to regain a good environmental status. The anthropogenic pollution in sediments may be evaluated by determining the element concentrations against the geochemical baseline or background value (BGV). The geochemical or natural background is “a relative measure to distinguish between natural concentrations and anthropogenically-influenced concentrations in real samples collectives” (Matschullat et al., 2000). The geochemical background may be considered as a theoretical natural concentration of a substance in a specific environmental sample (or medium), considering the spatial and temporal variables (Galuszka, 2007). In pollution assessment studies, the average shale or the mean crustal value (Turekian and Wedepohl, 1961; Martin and Whitfield, 1983;

Taylor and McLennan, 1995; Li and Shoonmaker, 2003) can be often used as a background or geogenic value (Szefer et al., 1998; Pekey, 2006; Huerta Diaz et al., 2008; Bloundi et al., 2009). However, the BGV depends on many factors related to the specific geological and mineralogical features of an area and it can deviate from the average shale composition. This is particularly true in areas included in volcanic or mineralised districts, where local geochemical anomalies, not due to anthropogenic enrichment, may be present. In this case, local BGVs may be determined from ancient levels deposited in pre-industrial times in sediment cores, or by comparison with a pristine control area in case superficial bottom sediments are studied. Both geochemical and statistical approaches may be applied to the determination of BGV (Zgobicki et al., 2011), but several determinations of the BGV for selected elements in sediments generally used statistical methods (Covelli and Fontolan, 1997; Tobias et al., 1997; Fukue et al., 2006).

The main aim of this research was to establish a reliable method to determine the local geogenic background concentration in case of areas characterized by natural enrichment for some trace elements. The case of Orbetello lagoon was used to define the procedure, applying a statistical approach to geochemical data obtained from four sediment cores, with the support of geochronological

* Corresponding author.

E-mail address: elena.romano@isprambiente.it (E. Romano).

study. The quantification of local background values is necessary to evaluate the contamination status and consequently, environmental quality, in an area with particular geological features. In fact, in the Orbetello area there are many hydrothermal deposits outcropping in carbonate formations which may represent the source of increased element concentration in sediments, supplied by watercourses draining into the lagoon. The applied method was based on the study of vertical concentration profiles of selected elements (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn), taking into account the rate of sediment accumulation to enable a chronological perspective for the anthropogenic inputs. This study may be of interest not only for local pollution assessment, but also as an example of determination of baseline concentration values for selected elements in a volcanic district, where the presence of natural geochemical anomalies have to be considered.

2. Study area

The Orbetello lagoon is an enclosed brackish-water coastal basin characterized by very shallow water (1 m mean depth); it is delimited by the southern Tuscan coast to North East and by Monte Argentario to South West and divided in western and eastern basin by a dune cordon (Fig. 1). This is an area of high environmental interest, which was included in the Ramsar Convention in 1976 as an International Relevant Wetland site. In spite of this, the lagoon has been affected by sewage effluents from the town of Orbetello, and wastewater from agriculture and aquaculture, which increased considerably in the second half of 20th century (Lenzi et al., 2003). Additionally, a chemical factory located in the western basin produced granular fertilizers from 1908 to 1985, until final closure in 1991, producing as main waste metal (As, Cd, Pb and Zn) rich pyritic ashes.

The geological setting of the area is relevant to this investigation because it provides an insight into possible geogenic contributions; in fact, a Palaeozoic basement is overlaid by the Tuscan nappe, characterized by carbonate formations, widely outcropping in the study area, especially in the Monte Argentario and the Ligurian nappe, made up of flysch formations. The carbonate formations

were affected by the intrusion of magmatic bodies from Upper Miocene (Elba island) to Quaternary (Amiata district), due to the extensional tectonics successive to the Alpine orogenesis (Miocene age) (Puxeddu, 1984; Carmignani and Kligfield, 1990; Serri et al., 1993). Geothermal activity currently characterizes the central and southern Tuscan region as a consequence of such volcanism. Several mineralised faults are present around Monte Argentario, mostly containing pyrite (FeS_2) and chalcocopyrite (CuFeS_2), and lesser cinnabar (HgS). The Amiata volcanic district, about 50 km North East of the Orbetello lagoon, is characterized by the presence of large cinnabar deposits which have been exploited since the Etruscan age (Ferrara et al., 1998). Mercury occurs in the catchment basin of the Albegna River, which flows into the Orbetello lagoon, both as mineralization and clastic material within shallow alluvial sediments (Protano et al., 1998; Grassi and Netti, 2000). Due to this geological setting, it appears clear that in this region the determination of local background concentration is needed because the natural concentration of some heavy metals could be considerably higher than mean crustal values.

3. Materials and methods

3.1. Material collection

Cores of length ranging from 220 to 235 cm were collected in June 2010 from two sites of the western (OR94, OR96) and eastern basin (OR98, OR100) of Orbetello lagoon (Fig. 1). Replicate cores were taken using a Rossfelder vibrocorer fitted with internal PVC liners and samples were acquired for systematic analysis of grain-size, geochemistry and radionuclides for chronological determinations.

3.2. Grain-size and geochemical analysis

The sediment cores were sampled at 2-cm intervals and aliquots for grain-size and chemical analysis were taken. The frequency of sampling, from 0 to 22 cm depth, was continuous while it ranged, from 22 to 100 cm depth, every 10 cm and below 100 cm every 20 cm. This strategy ensured a detailed study of the upper potentially contaminated levels and sufficient study of the deeper pre-industrial sample to use as reference conditions.

In grain-size analysis the coarse ($>63 \mu\text{m}$) and fine ($<63 \mu\text{m}$) sediment fractions were separated by wet-sieving, after pre-treatment with H_2O_2 . After that, the coarse fraction was sieved while fine fraction was dried at 40°C then dispersed in hexamethosphosphate and distilled-water solution ($0.5 \text{ g}/80 \text{ mL}$), ultrasonically treated and analysed by laser granulometer Sympatec Helos® (Romano et al., 2009).

A set of metals and trace elements (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn) was analysed previously dissolving them through a microwave-assisted digestion (Milestone MLS Ethos TC high performance microwave digestion unit). About 0.5 g of oven-dried (48 h, 35°C) sediment was digested in Teflon bombs with 3 mL of HNO_3 and 9 mL of HCl superpure (37%). As and Cd were determined by digesting in a graphite furnace using atomic absorption with Zeeman background correction technique (SpectrAA-220Z, Varian). Chemical modifier used for Cd analysis was palladium solution ($500 \mu\text{g m L}^{-1}$) plus ascorbic acid (1%) as reducing agent, while chemical modifier used for As analysis was nickel nitrate ($500 \text{ mg}/\text{mL}$). Cr, Cu, Fe, Zn, Pb and Ni were measured using ICP-OES (Liberty AX, Varian). Hg analysis was carried out using a Milestone DMA-80 (Milestone Direct Mercury Analyzer DMA-80, FKV). The Hg analysis was performed using dried sediment samples (35°C , 48 h) without any further sample preparation. The accuracy for total content of metals was evaluated using certified reference materials (PACS-2

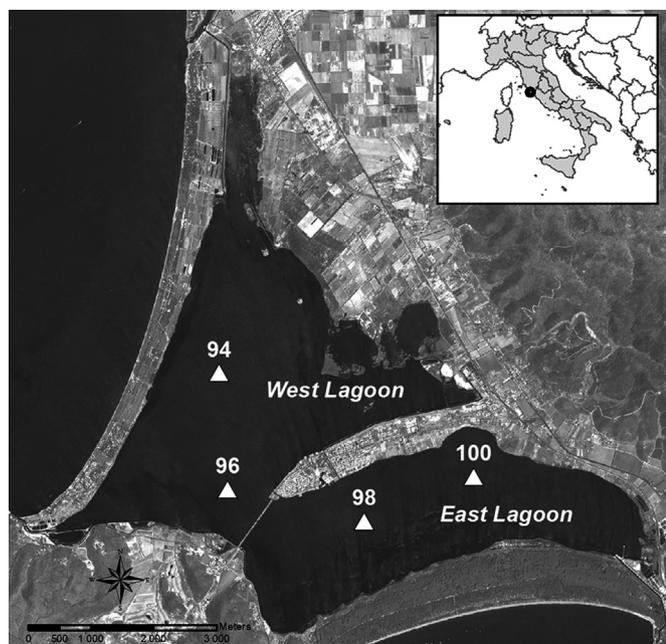


Fig. 1. Orbetello lagoon and core sampling sites.

and MESS); all metals showed a recovery higher than 90%, except Cr that showed a lower recovery (82%). Quantification limits were $0.01 \mu\text{g g}^{-1}$ for Hg and Cd, and $1.5 \mu\text{g g}^{-1}$ for other metals. Analytical methods are described in detail by Romano et al. (2009).

3.3. Geochronological determination

Cores were split axially using an oscillatory saw, sub-sampled at 1-cm increments and freeze-dried. The dried samples were sieved to remove coarse, mostly unbroken shell fragments (>2 mm). ^{137}Cs was measured by counting samples of approximately 20 g in 20 mL scintillation vials for 1 day using well-type HPGe gamma spectrometry systems (Canberra UK Ltd, Didcot). Total ^{210}Pb was determined via its grand-daughter ^{210}Po , which was leached from 3 g sediment sub-samples with *aqua regia* after addition of 50 μL ^{209}Po internal standard (0.2 Bq/mL). The method used is similar to that described by Flynn (1968). The leachates were evaporated to dryness, re-dissolved in 1 M HCl, treated with 0.5 g of ascorbic acid to reduce Fe(III) and autodeposited on silver discs. The discs were counted for 2 days using an Octete alpha spectrometry system (Ortec, Oak Ridge, USA).

3.4. BGV determination

The large number of potentially contaminated samples emerged, made them inappropriate to apply standard regression techniques (Covelli and Fontolan, 1997). Instead, it was adopted a procedure which eliminated “*a priori*” the anthropogenically influenced samples from the analytical database, recognized by means of the study of concentration profiles and geochronological determination (Apitz et al., 2009). These concentration data were not considered in the BGV determination because they represented outliers from the normal data distribution, while positive anomalies in the reduced (deprived of anthropogenically influenced levels) dataset were recognised by means of box-plot technique and then eliminated. This further reduction of dataset was considered necessary because the concept of background implies a regional variability and not geochemical anomalies (Matschullat et al., 2000). Local positive anomalies in ancient sediments may be due to the erosion of mineralized bodies (geogenic origin) or to ancient mining and smelting (anthropogenic influence) which dates back to the Late Bronze Age in Southern Tuscany (Costagliola et al., 2008). An objective statistical tool to identify

anthropogenically enriched elements has been necessary because it was not possible to consider simply the old age of deeper sediments as a guarantee that elemental enrichment is not due to anthropogenic contribution. So, in this work the BGV was determined using a dataset, modified following the above indications, by applying the 2- σ method, according to the definition of the background as the “*normal range of a sample*”. For each element, the mean value of this dataset was considered as the Mean Natural Value (MNV), while the upper natural value, calculated as mean +2 σ , corresponds to the BGV (Matschullat et al., 2000).

In addition, Principal Component Analysis (PCA) was applied to a matrix including grain-size and geochemical results after data standardization by means of auto-scaling (Parker and Arnold, 1999), in order to recognize suites of elements with similar distribution and, particularly, influenced by anthropogenic enrichment (Rubio et al., 2000).

4. Results

4.1. Grain-size

Grain-size profiles (Fig. S1) and their basic statistics (Table 1) show, for all cores, no significant grain-size changes, with silt fraction as dominant one ranging from 70.1% (OR98) to 41.5% (OR96). In detail, core OR94 shows some variation in the silt profile, with a minimum of 46.9% (–199 cm), a maximum of 67.7% (–79 cm). In core OR96 silt displays a mean value of 58.3%, from 41.5% (–234 cm) to 69.3% (–15 cm). Sand shows a wide variability from 8.5% (–19 cm) to 48.6% (–59 cm), similarly to clay, which ranges from 9.7% (–59 cm) to 35.4% (–5 cm). In core OR98 silt shows a mean of 60.7% (from 49.8% at –59 cm to 70.1% at –159 cm), while sand and clay display similar mean content (20.1% and 19.2%, respectively). Sediment fraction profiles of core OR100 show similar features of core OR98. Silt always prevails with a mean of 56.8% (from 47.4% to 67.4%) while sand and clay, has, respectively, a mean of 24.7% and 18.5%.

4.2. Radiochronology

The variations of ^{137}Cs in the Orbetello sediment (Fig. S2) show a presence in the top 30 cm only and sediment accumulation rates are estimated using two criteria (Table 2). These are the time that ^{137}Cs first appeared in the environment following weapon tests which is taken as 1954 and second is the location of the 1963 maximum (Carter and Moghissi, 1977). Only core OR94 shows a clear sub-surface peak that could be attributed to the 1963 maximum event. Using first appearance the sediment accumulation rates are estimated to be in the range 0.29–0.46 cm/year.

^{210}Pb (T_{1/2} = 22.4 years) dating provides an independent estimate of sediment accumulation rates using the so-called excess- ^{210}Pb component that should decline to zero excess ^{210}Pb in approximately 5 half lives or 112 years with high precision measurement systems. Sediment accumulation rates are obtained from the gradient of a regression line of Ln ^{210}Pb and depth (Fig. S3) which is essentially based on the Simple Model (Appleby and Oldfield, 1992). The sediment accumulation rates are in the range 0.36–0.44 cm/y which are close to the estimates obtained using ^{137}Cs .

Any vertical mixing of sediment caused through physical and biological action will lead to loss of precision in dating and if such mixing occurred then all chemical components associated with the solid phase will be affected. An examination of the profiles for ^{137}Cs indicates that there may have been some bioturbation otherwise the peak shape would be sharp and there would be little tailing. Any estimate of sediment accumulation rate will have an

Table 1
Basic statistics for grain-size variations in the four cores.

	Sand%	Silt%	Clay%
OR94 min	2.3	46.9	14.4
OR94 max	35.9	67.7	50.8
OR94 mean	15.7	59.5	24.8
OR94 SD	7.2	4.7	7.5
OR96 min	8.5	41.5	9.7
OR96 max	48.6	69.3	35.4
OR96 mean	21.0	58.3	20.7
OR96 SD	12.5	8.5	6.3
OR98 min	10.3	49.8	12.1
OR98 max	36.6	70.1	25.9
OR98 mean	20.1	60.7	19.2
OR98 SD	7.1	5.6	3.6
OR100 min	4.7	47.4	9.9
OR100 max	41.9	67.4	37.6
OR100 mean	24.7	56.8	18.5
OR100 SD	9.7	5.6	6.7

Table 2
Sediment accumulation rates estimated using radiochronological methods.

Core	¹³⁷ Cs method		²¹⁰ Pb (via ²¹⁰ Po) method
	Based on first appearance assigned as 1954	Based on position of 1963 peak	Based on best fit through measured data
OR94	0.29 cm/y	0.28 cm/y	0.36 cm/y (based on 0–20 cm sequence)
OR96	0.38 cm/y	0.33 cm/y	0.43 cm/y (based on 0–33 cm sequence)
OR98	0.46 cm/y	0.22 cm/y	0.44 cm/y (based on 0–26 cm sequence)
OR100	0.38 cm/y	0.35 cm/y	0.43 cm/y (based on 0–50 cm sequence)

Table 3
Mean Natural Value (MNV), Standard Deviation (SD) and Background Value (BGV) of the considered elements. Comparison with mean crustal or shale values commonly used in literature.

	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
MNV	9.55	0.09	61.28	24.28	0.48	31.23	10.51	65.18
SD	3.62	0.03	15.62	5.63	0.19	9.76	3.55	15.52
BGV	16.78	0.16	92.51	35.54	0.87	50.75	17.60	96.22
Average shale (Turekian and Wedepohl, 1961)	13	0.3	90	45	0.4	68	20	95
Average upper crust (Li, 2000)	1.6	0.1	69	39	0.08	55	17	67

uncertainty which is linked to the extent of bioturbation. The sediment accumulation rates estimated therefore represent maximum values. The preservation of down-core geochemical profiles in the Orbetello sediment shows that bioturbation of the sediment must be relatively minor. On this premise, and based on the similarity in the magnitude of sediment accumulation rates using the two independent methods permit a down-core chronology to be established. It is notable that these estimates are similar to the estimates made by Bonanni et al. (1992).

4.3. Geochemistry

Results of geochemical analysis for As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn are given as down-core concentration profiles, with the description focused to recognize vertical trends which can be ascribed to anthropogenic contribution (Figs. S4–S7), and as basic statistics (Table 3).

In core OR94, the concentration profiles do not show a distinct trend, except for Pb, which displays a well-defined pattern, with lower and scarcely variable levels (~10 mg/kg d.w.) in the lower core, gradually increasing in the upper 19 cm, up to 23.43 mg/kg d.w., and for As and Hg. The first one shows a vertical profile characterized by higher concentrations (up to 17.64 mg/kg d.w.) in the lower core section (69–220 cm), while the second one displays a marked peak concentration at –39 cm (0.68 mg/kg d.w.).

As regards core OR96, only Cd, Cu, Pb and Zn, display a clear increase in the upper levels, attaining concentrations up to 0.71 mg/kg d.w., 65.25 mg/kg d.w., 62.97 mg/kg d.w. and 249.24 mg/kg d.w., respectively, in the first 5 cm. This increase begins at –17 cm for Cd, at –21 cm for Cu and Zn and at –39 cm for Pb. As well as in core OR94, a specific Hg peak of 1.37 mg/kg d.w. is present (–69 cm). Besides, a smaller peak is evident at –11 cm with 0.94 mg/kg d.w. Similarly to core OR94, As shows higher concentrations (up to 30.20 mg/kg d.w.) in the lower part of core (100–235 cm), and lower values in the upper part (6.62 mg/kg d.w. at –19 cm).

In the same way of OR96, in core OR98 Cd, Cu, Pb and Zn show the increase of concentrations in the upper 20–30 cm of core. This increase is more evident for Cd and Pb, which reach concentrations of 0.45 mg/kg d.w. and 60.29 mg/kg d.w., respectively, in the shallower 3 cm of core. An increase in the first 20 cm, which becomes very sharp in the upper 10 cm, is also showed by Zn (149 mg/kg d.w. at 1 cm depth). Also Hg concentration has a clear increase in

the upper 10 cm, up to 1.53 mg/kg d.w. at –3 cm, and stable and lower concentrations below this level, with the exception of a peak from –69 cm to –79 cm, where values range from 1.25 mg/kg d.w. to 1.19 mg/kg d.w., respectively. As well as in the other cores, in OR100 Cd, Cu, Pb and Zn show lower values in the lower core interval, and increasing pattern in the upper portion. This trend is clearer for Cd, Pb and Zn, which show enrichment in the upper 30 cm, with the highest values (0.62 mg/kg d.w., 57.23 mg/kg d.w. and 141.02 mg/kg d.w., respectively) in the core top. Also As displays a moderate increase in the upper 20 cm of core, with the maximum of 15.24 mg/kg d.w. in the core top, even if it is not much different from the concentrations recorded in the deeper levels (10.67 mg/kg d.w. at –159 cm). A considerable increase of concentrations is shown also by Hg in the upper 15 cm, with the maximum of 2.68 mg/kg d.w. at the core top and a peak in the lower section of the core (–59 cm) with 0.81 mg/kg d.w.

5. Reading the geochemical data for BGV determination

Because we assumed to determine BGV using only data deriving from core levels with natural trace elements concentrations, the first step of this procedure was to recognize trace elements affected by anthropogenic contribution. The concentration profiles can be used to indicate the historical record of natural (geogenic) and anthropogenic inputs especially where minerogenic contributions do not vary to complicate patterns. The results derived from similar studies indicated a considerable increase in the concentration of heavy metals and organic compounds in recent times, if compared to pre-industrial period (e.g., Cearreta et al., 2000; Tanner et al., 2000; Mil-Homens et al., 2006). From this assumption, a conceptual model of vertical distribution characterized by low and scarcely variable concentrations at deeper levels and increased values at top levels in the sediment cores (Fukue et al., 2006), was considered in the present study to detect anthropogenic contribution. In order to recognize positive geochemical anomalies, which could be interpreted both as natural or anthropogenic enrichment referring to the shape of concentration profiles and radiochronological data (Table 2, Figs. 2 and 3), the mean upper crust or shale concentrations were considered as reference values (Turekian and Wedepohl, 1961; Li and Shoonmaker, 2003).

In core OR94, Pb concentration shows the typical profile of an anthropogenically enriched element, although it does not exceed

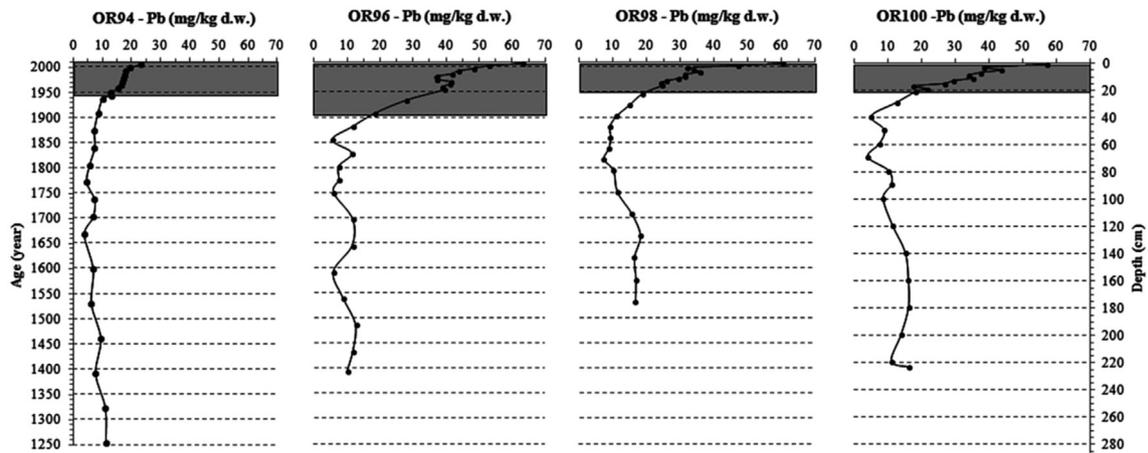


Fig. 2. Distribution of Pb along time. Time scale was calculated by means of the sedimentation rate obtained by using ^{137}Cs method (first appearance assigned as 1954). The dashed interval is considered as affected by anthropogenic contribution, which starts around 1950 in all cores except OR96.

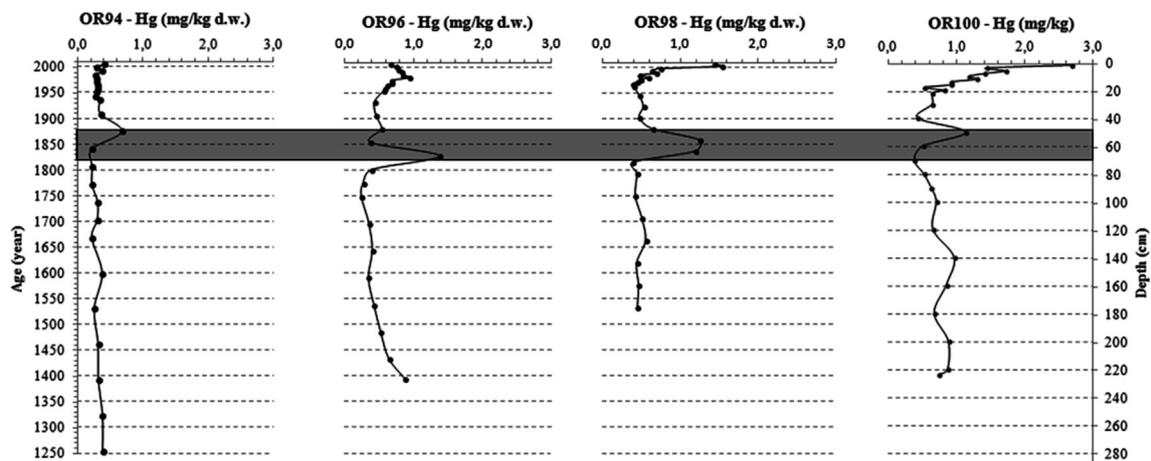


Fig. 3. Distribution of Hg along time. Time scale was calculated by means of the sedimentation rate obtained by using ^{137}Cs method (first appearance assigned as 1954). The dashed interval indicates the whole time interval, around 1850, in which the Hg peak is included.

significantly reference levels. Consequently, a slight anthropogenic contribution may be recognized for this element. The starting of Pb enrichment, recorded in the superficial section (0–20 cm), according to the geochronological results, may be assigned to a period ranging from 1939 to 1954. Although the Hg concentration profile do not show the typical trend due to anthropogenic enrichment, the levels are generally high if compared to average upper crust and shale composition (Li and Shoonmaker, 2003), and this indicate a generalized high natural contribution. The peak value at –39 cm, which corresponds to a positive geochemical anomaly, may be dated back around 1876, according to the different sedimentation rates obtained.

In core OR96, the As concentration profile shows, by a comparison with reference compositional value, a significant natural enrichment, more evident in the lower core-interval. Instead, Cd, Cu, Pb and Zn concentration profiles indicate a clear increase in the upper section of core, referable to anthropogenic contribution. They show a similar profile, even if the enrichment starts at different depth of the core: at –20 cm for Cd, Cu and Zn, and at –40 cm for Pb. The geochronological study ascribes a range of 1907–1919 age for the deeper enrichment level, at –40 cm. About Hg, it shows in all the core concentration exceeding reference average values indicating a considerable natural contribution. The

Hg peak, present at –69 cm, according to geochronological results, may be ascribed to a period ranging from 1828 to 1850.

In core OR98, the evident increase of concentrations for Cd, Pb and Zn in the upper 20 cm of core, in comparison with lower and rather stable concentrations below this level, is indicative of anthropogenic enrichment which can be dated to range of 1964–1967. This may be considered slight for Cd, more substantial for Zn and mostly evident for Pb, in view of reference concentrations. Hg levels show a similar increase of the previous elements in the superficial section but with a peak referable to a time interval from 1830 to 1860. A considerable natural contribution may be supposed for Hg because of the generalized high concentrations determined along the core.

In core OR100, just some metal concentration profiles show upper anthropogenic enrichments; They are relative to Pb and Zn that start at –21 cm, Cd and Cr that start at –15 cm. The first clear evidence of anthropogenic contribution, according to geochronological data, is ascribed to 1950–1961 period. In this core, Hg concentrations are generally high suggesting a generalized natural enrichment. The anthropogenic enrichment is limited to the first 10 cm of the core and a relative maximum around –49 cm dated back around 1881.

In summary, from the assessment of concentration profiles it

was deduced only geogenic contribution for Cr and Ni, while Cd, Cu, Pb and Zn showed in at least one core the typical profile of elements anthropogenically enriched. As and Hg were characterized by wide variability and high levels in all samples, with increased concentrations in the upper section of the cores collected in the eastern lagoon suggesting, especially for Hg, an high geogenic contribution associated with recent anthropogenic enrichment.

In order to support the above interpretation about the origin of trace elements, the PCA was applied as a descriptive preliminary tool to recognize distinct groups of variables, characterized by similar pattern, and to highlight their relationship with sediment grain size. From the scatter plot of the two first components it may be observed that all trace elements load on the positive side of component 1 as well as fine sediment fractions (Fig. 4). Three distinct groups of trace elements may be recognized in the diagram, corresponding to three different types of concentration profiles, previously recognized. Both Ni and Cr show high values for the first component and negative values for the second one, appearing very strictly correlated to the clay fraction. These elements are the only ones which never showed any definite pattern and upper enrichment in the core profiles and, for this reason, it may be deduced they have no anthropogenic contribution. Another group of variables, given by Cd, Cu, Pb and Zn, show similar values of the previous ones for the first component, but positive values for the second one, to indicate a less robust correlation with clay. These trace elements are those with clear increasing patterns of concentration profile in the upper levels of most cores. Then, the statistical analysis highlights the different behaviour of these elements with respect to the natural ones, enforcing the interpretation of a clear anthropogenic contribution for this group of elements. Finally, Hg and As show lower values for the first component with respect to the larger group of variables, suggesting the lack of correlation with the clay fraction. This is another feature to confirm the high geogenic contribution which prevails by statistical viewpoint on the anthropogenic contribution observed in the concentration profiles.

From the integrated interpretation of concentration profiles and statistical analysis it may be deduced that most studied elements (As, Cd, Cu, Hg, Pb and Zn) are affected, at different extent, by anthropogenic supply in the Orbetello lagoon. Consequently, all core levels concerned by enrichment of one or more of these elements may not be considered for BGV determination. For this

purpose, only levels from each core below the first evidence of anthropogenic impact, referable to the modern industrial development of the study area, were used. From the above description of single cores, it has been deduced that Pb is the earliest marker of anthropogenic impact in the whole lagoon. So, superficial samples (0–20 cm) of cores OR94, OR98 and OR100, corresponding to the time interval from about 1950 to 2010, and the first 40 cm of core OR96, corresponding to the period 1900–2010, were excluded.

A total of 47 out of 102 samples, which were considered as anthropogenically influenced by human activity during the 20th century, were excluded from the database for BGV determination. This procedure was based on the assumption that anthropogenic contribution in older times was generally negligible. Nevertheless, older positive anomalies may be present due to both natural causes, such as local natural enrichments for the outcropping of mineralized seams (Galuszka, 2007) or ancient anthropogenic activities, like as mining activity in pre-industrial times. The positive Hg geochemical anomaly, referable to a time interval ranging, on the whole, from 1828 to 1899, could be interpreted as anthropogenic and attributable to the mining depletion in the Monte Argentario area, which started in 1873. In order to address the presence of ancient geochemical anomalies in the database, the box-plot technique was applied (Fig. 5) and outliers were eliminated. Because the natural background should be the reference value to distinguish natural and anthropogenic concentration, the upper threshold of natural variability of an element in uncontaminated levels was considered as BGV (Table 3) (Matschullat et al., 2000).

6. Discussion

The commonly used method for pollution assessment to compare local concentrations with average upper crust or shale composition used as BGV, is affected by strong limitations: the selection of a reliable reference value from the various average rock or sediment composition (e.g. Turekian and Wedepohl, 1961; Martin and Whitfield, 1983; Li, 2000) may determine, in some cases, considerably different mean element values; the use of reference values from literature did not take into account the global natural variability. Consequently, natural concentrations of elements in sediments, from areas affected by mineralization due to volcanic, metallogenic or metamorphic processes, may diverge considerably from average values (Salminen and Tarvainen, 1997).

In the present study the BGV was considered, according to Matschullat et al. (2000), as the upper threshold of natural concentrations (mean + 2 σ) where 97% of cases lies under such threshold.

By comparison of our data with commonly used mean crustal or shale concentrations (Table 3), it may be observed that, for some trace elements such as Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn, the MNV and the BGV are in good accordance with the mean crustal or shale concentrations (Turekian and Wedepohl, 1961; Li, 2000). The As BGV is higher than mean crustal concentration, but comparable with mean shale value (Li, 2000) and similar to concentrations found in surrounding area by Leoni and Sartori (1996). Both of them confirm the existence of a wide regional geochemical anomaly area due to the extensive presence in the mainland of Hg and Sb deposits, which were extensively exploited in the past and where As is a minor but ubiquitous constituent (Protano et al., 1998).

Particular results emerged about Hg, which has both MNV and BGV exceeding the mean crustal and shale concentrations. High natural concentrations of Hg in sediments from the Mediterranean region are not uncommon, because it contains about 65% of the total world Hg mineral resources. In particular, the high Hg natural content found in the Orbetello lagoon can be ascribed to cinnabar mineralization of Monte Argentario area, as well as in the

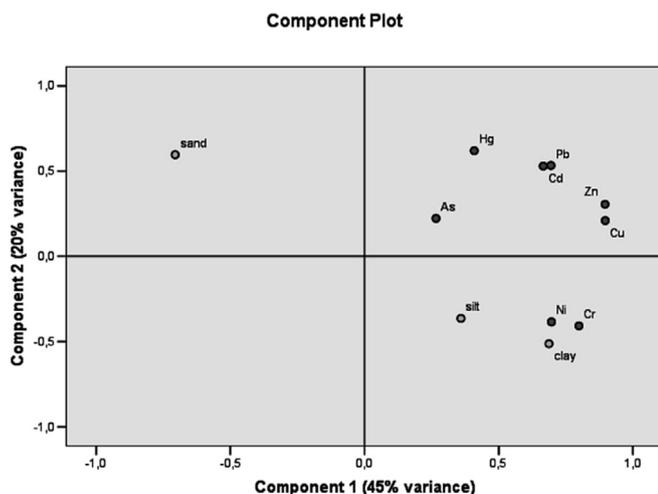


Fig. 4. Component plot of the two first components of Principal Component Analysis applied to grain size and geochemical results of the four cores.

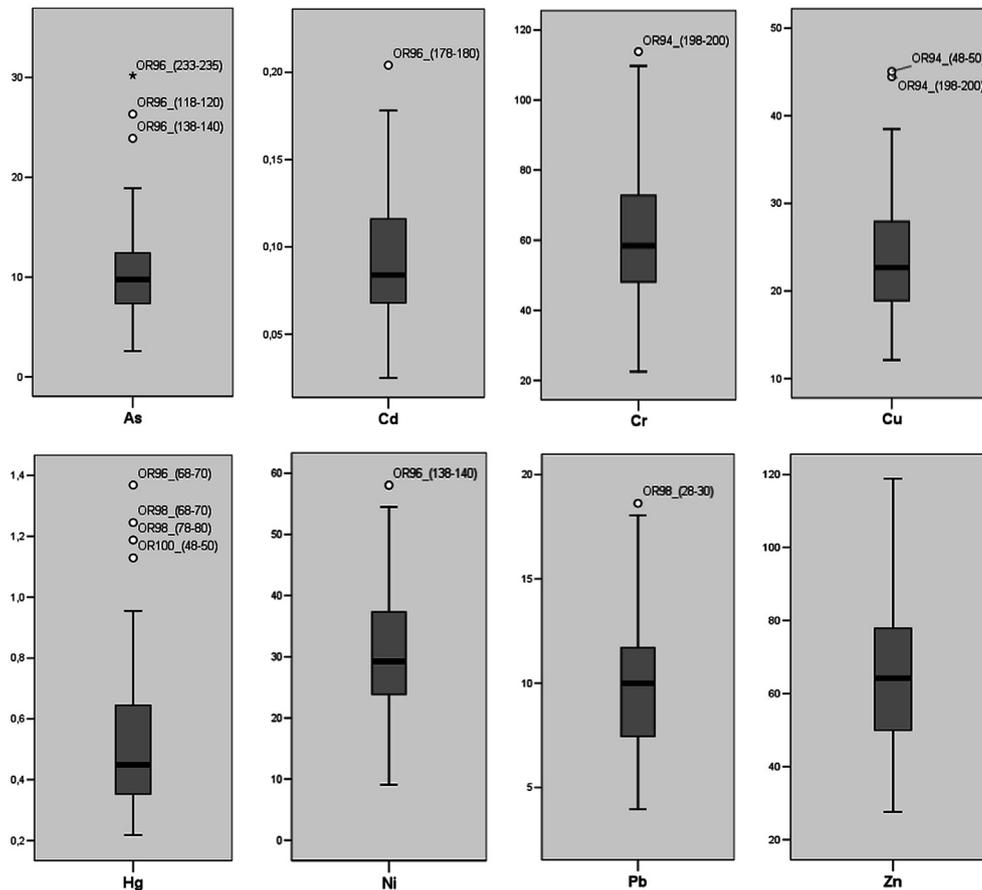


Fig. 5. Box-plot applied to geochemical results of the non-anthropogenic levels of the four cores, to identify outliers. These values were not considered for the BGV determination. The second axis of each diagram shows concentrations in mg/kg at different scale to display graphically the outliers.

neighbouring Amiata volcanic district (Ferrara et al., 1998; Grassi and Netti, 2000). Generally, Hg contamination is a major concern for aquatic environment and indirectly for human health, due to its high bioavailability when transformed, through biotic or abiotic processes, in the organic compound methyl-Hg. Therefore, in-depth studies on biogeochemical behaviour in the sediment-water system became necessary, also in naturally enriched zones, to carry out correct uses of lagoonal areas.

7. Conclusion

The basic geology of a study area provides important information when establishing possible source in environmental geochemical studies. The specific geological features show that local geochemical characteristics make unreliable the use of mean crustal or shale values. This is the case of the geochemical characterization of sub-surface sediments of the Orbetello lagoon which were not previously studied from this aspect. This study investigated vertical depth profiles for a range of selected trace elements in order to determine the natural concentration variability and consequently their BGVs. Definition of threshold of natural concentration is essential for a correct assessment of potential anthropogenic contribution. The similarity of most calculated BGVs, with mean crustal or shale values, indicated the validity of method which did not consider data from anthropogenically influenced levels. Nevertheless, the study highlighted anomalously high Hg and As BGVs, compared with mean geogenic values, due to mineralization present in the catchment basin. Because of the

potential toxicity of these elements, the high natural content of As and Hg in the Orbetello lagoon should be considered by authorities while planning environmental policies.

Acknowledgements

We thank David Reading and Madeleine Cobbold who assisted in making technical contributions to the geochemical analysis of the cores at NOCS. We also thank Maria Celia Magno, Giancarlo Pierfranceschi and Francesco Venti for grain-size analysis, and Jessica Bianchi and Maria Teresa Berducci for chemical determinations, at ISPRA laboratories.

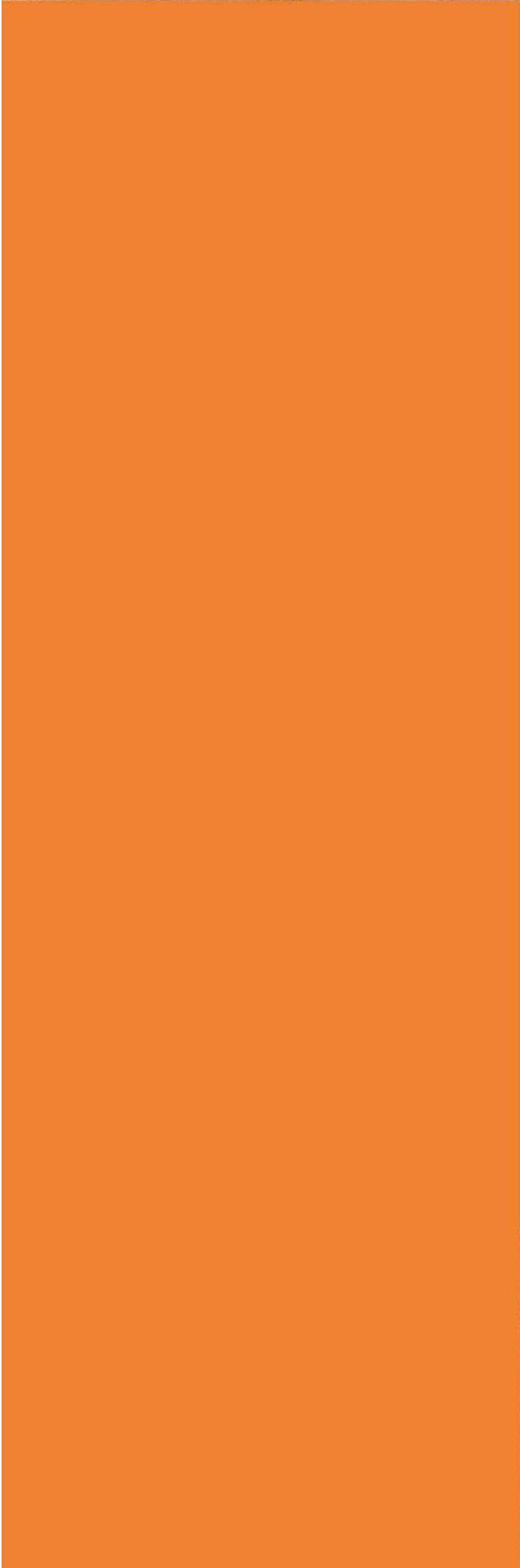
Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.03.017>.

References

- Apitz, S.E., Degetto, S., Cantaluppi, C., 2009. The use of statistical methods to separate natural background and anthropogenic concentrations of trace elements in radio-chronologically selected surface sediments of the Venice Lagoon. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 402–414.
- Appleby, P.G., Oldfield, F., 1992. Applications of ^{210}Pb to sedimentation studies. In: Ivanovich, M., Harmon, R.S. (Eds.), *Uranium Series Disequilibrium*. Oxford University Press, Oxford, pp. 731–778.
- Blouidi, M.K., Duplay, J., Quaranta, G., 2009. Heavy metal contamination of coastal lagoon sediments by anthropogenic activities: the case of Nador (East Morocco). *Environ. Geol.* 56, 833–843.
- Bonanni, P., Caprioli, R., Ghiara, E., Mignuzzi, C., Orlandi, C., Paganin, G., Monti, A.,

1992. Sediment and interstitial water chemistry of the Orbetello lagoon (Grosseto, Italy), nutrient diffusion across the water-sediment interface. *Hydrobiologia* 235/236, 553–568.
- Carmignani, L., Kligfield, R., 1990. Crustal extension in the Northern Apennines: the transition from compression to extension in the Alpi Apuane core complex. *Tectonics* 9, 1275–1303.
- Carter, M.W., Moghissi, A.A., 1977. Three decades of nuclear testing. *Health Phys.* 33, 55–71.
- Cearreta, A., Irabien, M.J., Leorri, E., Yusta, I., Croudace, I.W., Cundy, A.B., 2000. Recent anthropogenic impacts on the Bilbao estuary, northern Spain: geochemical and microfaunal evidence. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 50, 571–592.
- Costagliola, P., Benvenuti, M., Chiarantini, L., Bianchi, S., Di Benedetto, F., Paolieri, M., Rossato, L., 2008. Impact of ancient metal smelting on arsenic pollution in the Pecora River Valley, Southern Tuscany, Italy. *Appl. Geochem.* 23, 1241–1259.
- Covelli, S., Fontolan, G., 1997. Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines. *Environ. Geol.* 30, 34–45.
- Ferrara, R., Mazzolai, B., Edner, H., Svanberg, S., Wallinder, E., 1998. Atmospheric mercury sources in the Mt. Amiata area, Italy. *Sci. Total Environ.* 213, 13–23.
- Flynn, W.W., 1968. The determination of low-levels of polonium-210 in environmental materials. *Anal. Chim. Acta* 43, 221–227.
- Fukue, M., Yanai, M., Sato, Y., Fujikawa, T., Furukawa, Y., Tani, S., 2006. Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments. *J. Hazard. Mater.* 136, 111–119.
- Galuszka, A., 2007. A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland. *Environ. Geol.* 52, 861–870.
- Grassi, S., Netti, R., 2000. Sea water intrusion and mercury pollution of some coastal aquifers in the province of Grosseto (Southern Tuscany - Italy). *J. Hydrol.* 237, 198–211.
- Huerta-Diaz, M.A., Delgadillo-Hinojosa, F., Hernández-Ayón, M., Segovia-Zavala, J.A., García-Esquivel, Z., López-Zarate, H., Siqueiros-Valencia, A., Galindo-Bect, S., 2008. Diagnosis of trace metal contamination in sediments: the example of Ensenada and El Sauzal, two harbours in Baja California, Mexico. *Mar. Environ. Res.* 66, 345–358.
- Lenzi, M., Palmieri, R., Porrello, S., 2003. Restoration of the eutrophic Orbetello lagoon (Tyrrhenian Sea, Italy): water quality management. *Mar. Pollut. Bull.* 46, 1540–1548.
- Leoni, L., Sartori, F., 1996. Heavy metal and arsenic distribution in sediments of the Elba-Argentario basin, Southern Tuscany, Italy. *Environ. Geol.* 32, 83–92.
- Li, Y.H., 2000. A Compendium of Geochemistry: From Solar Nebula to the Human Brain. Princeton University Press, Princeton, NJ.
- Li, Y.H., Schoonmaker, J.E., 2003. Chemical composition and mineralogy of marine sediments. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks, Treatise on Geochemistry*, vol. 7. Elsevier, pp. 1–35.
- Martin, J.M., Whitfield, M., 1983. The significance of the river inputs to the ocean. In: Wong, C.S., Boyle, E., Bruland, K.W., Burton, J.D., Goldberg, E.D. (Eds.), *Trace Metals in Seawater*. Plenum, New York, pp. 265–296.
- Matschullat, J., Ottestein, R., Reiman, C., 2000. Geochemical background – can we calculate it? *Environ. Geol.* 39, 990–1000.
- Mil-Homens, M., Stevens, R.L., Boer, W., Abrantes, F., Cato, I., 2006. Pollution history of heavy metals on the Portuguese shelf using ²¹⁰Pb-geochemistry. *Sci. Total Environ.* 367, 466–480.
- Parker, W.C., Arnold, A.J., 1999. Quantitative methods of data analysis in foraminiferal ecology. In: Sen Gupta, B.K. (Ed.), *Modern Foraminifera*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (The Netherlands), pp. 71–89.
- Pekey, H., 2006. The distribution and sources of heavy metals in Izmit Bay surface sediments affected by a polluted stream. *Mar. Pollut. Bull.* 52, 1197–1208.
- Protano, G., Riccobono, F., Sabatini, G., 1998. La cartografia geochemica della Toscana meridionale. Criteri di realizzazione e rilevanza ambientale attraverso gli esempi di Hg, As, Sb, Pb e Cd. In: *Memorie Descrittive della Carta Geologica d'Italia*, vol. 55, pp. 119–140.
- Puxeddu, M., 1984. Structure and late Cenozoic evolution of the upper lithosphere in southwest Tuscany (Italy). *Tectonophysics* 101, 357–382.
- Romano, E., Bergamin, L., Ausili, A., Pierfranceschi, F., Maggi, C., Sesta, G., Gabellini, M., 2009. The impact of the Bagnoli industrial site on sea-bottom environment. Chemical and textural features of sediments and the related response of benthic foraminifera. *Mar. Pollut. Bull.* 59, 245–256.
- Rubio, B., Nombela, M.A., Vilas, F., 2000. Geochemistry of mayor and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Mar. Pollut. Bull.* 40, 968–980.
- Salminen, R., Tarvainen, T., 1997. The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland. *J. Geochem. Explor.* 60, 91–98.
- Serri, G., Innocenti, F., Manetti, P., 1993. Geochemical and petrological evidence of the subduction of delaminated Adriatic continental lithosphere in the genesis of the Neogene-Quaternary magmatism of central Italy. *Tectonophysics* 223, 117–147.
- Szefer, P., Kusak, A., Szefer, K., 1998. Evaluation of the anthropogenic flux of metallic pollutants into Puck Bay, southern Baltic. *Appl. Geochem.* 13, 293–304.
- Tanner, P.A., Leong, L.S., Pan, S.M., 2000. Contamination of heavy metals in marine sediment cores from Victoria harbour, Hong Kong. *Mar. Pollut. Bull.* 40, 769–779.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Rev. Geophys.* 33, 241–265.
- Tobias, F.J., Bech, J., Sanchez Algarra, P., 1997. Statistical approach to discriminate background and anthropogenic input of trace elements in soils of Catalonia, Spain. *Water Air Soil Pollut.* 100, 63–78.
- Turekian, K.K., Wedepohl, K.H., 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.* 72, 175–192.
- Zgłobicki, W., Lata, L., Plak, A., Reszka, M., 2011. Geochemical and statistical approach to evaluate background concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn (case study: Eastern Poland). *Environ. Earth Sci.* 62, 347–355.



Sistema agenziale
Programma triennale 2014-2016

Processo di validazione del prodotto

“Linea Guida per la definizione delle province geochimiche a mare e dei relativi valori di fondo nei sedimenti marini”

Nota di sintesi per approvazione in Consiglio Federale

Sommario. 1. Informazioni generali – 2. Sintetica descrizione del prodotto – 3. Processo di validazione: punti di forza e punti di debolezza del prodotto – 4. Proposta delibera/raccomandazione/rapporto tecnico e sperimentazione – 5. Diffusione del prodotto – 6. Eventuale condivisione con soggetti esterni – 7. Parere dei supervisori di area e del CTP- Allegato

1. Informazioni generali

La redazione di una Linea Guida per la *definizione delle province geochimiche a mare e dei relativi valori di fondo nei sedimenti marini* deriva dalla necessità di fornire una valutazione corretta della contaminazione ambientale delle aree marino-costiere, ovvero della “compliance” rispetto alle normative di recepimento della Direttiva 2000/60/EU. Nello specifico, la valutazione dello stato chimico dei corpi idrici, secondo quanto riportato dal D.M. 56/2009 e dai successivi D.M. 260/2010 e D.Lgs. 172/2015, si consegue utilizzando Standard di Qualità Ambientale (SQA) stabiliti nella matrice acqua. Questi stessi decreti, al fine della classificazione dello stato chimico, hanno individuato SQA per alcune sostanze comprese nell’elenco di priorità europeo anche per i sedimenti marini. In merito a quest’ultimo punto, il D.M. 56/2009 e seguenti, riconoscendo le peculiarità delle coste italiane e le diverse caratteristiche geochimiche dei fondali italiani, ha conferito alle Autorità competenti la possibilità di individuare, per determinati elementi, valori di fondo naturali “locali” che sostituiscano gli SQA identificati dal Decreto a livello nazionale secondo quanto riportato al p.to 6 del § A.2.8 del Decreto, ovvero che *“Nei sedimenti ricadenti in Regioni geochimiche che presentano livelli di fondo naturali, dimostrati scientificamente, dei metalli superiori agli SQA di cui alle tabelle 2/A e 3/B, questi ultimi sono sostituiti dalle concentrazioni del fondo naturale. Le evidenze della presenza di livello di fondo naturale per determinati inquinanti inorganici sono riportate nei piani di gestione e di tutela delle acque”*.

L’obiettivo di queste Linee Guida è pertanto quello di stabilire criteri scientificamente validi, condivisi tra le Agenzie territoriali e il mondo scientifico, per la definizione di livelli di fondo naturale in quelle aree marino-costiere aventi particolari caratteristiche geochimiche.

2. Sintetica descrizione del prodotto

La linea guida *“Definizione delle province geochimiche a mare e dei relativi valori di fondo nei sedimenti marini”* rappresenta il documento di sintesi delle attività del Gruppo di Lavoro n. 20, Area 4 “VALUTAZIONI”, nell’ambito del programma triennale 2014-2016 del Sistema Nazionale di Protezione dell’Ambiente (SNPA).

Secondo lo schema di lavoro concordato nel POD e nei successivi aggiornamenti, il lavoro si è svolto attraverso una serie di incontri di discussione per la definizione dei contenuti del documento che, successivamente, sono stati sviluppati, ampliati e condivisi con il contributo di alcune agenzie fino a prendere la forma della Linea Guida oggetto della attuale valutazione.

Le normative di riferimento sono la Direttiva 105/2008/EC, figlia della Direttiva 2000/60/EC, che stabilisce valori di Standard di Qualità Ambientale (SQA) nelle acque

per la valutazione dello stato chimico dei corpi idrici e che consente agli Stati Membri di definire SQA nelle matrici sedimenti e biota, purché questi garantiscano la stessa tutela di quelli fissati in acqua e il D.M. 56/2009, con il successivo D.M. 260/2010, che ha fissato valori di SQA per alcune sostanze appartenenti all'elenco di priorità, per i sedimenti marini, mediante i quali effettuare il monitoraggio e la classificazione dei corpi idrici.

In particolare il D.M. 56/2009 prevede, in aree marine con evidenti anomalie geochimiche, la possibilità di fissare per i sedimenti valori localmente più elevati di quelli previsti come Standard di Qualità, purché ricavati mediante solidi approcci scientifici.

Ad oggi, per quanto riguarda i sedimenti marini, non esistono procedure metodologiche standardizzate, solide dal punto di vista scientifico e convalidate a livello nazionale, come avviene per altre matrici. L'obiettivo di queste Linee Guida è, quindi, quello di fornire una metodologia, scientificamente valida e condivisa dal SNPA, per l'individuazione di province geochimiche a mare e la definizione dei relativi valori di fondo nei sedimenti marini. In tal modo, dovendo ottemperare alla classificazione del corpo idrico, le Autorità competenti sono autorizzate a sostituire i valori di SQA definiti dal D.M. 56/2009 con i valori di fondo naturale.

Brevemente, la strategia d'indagine adottata prevede, in prima analisi, una conoscenza del territorio e delle province geochimiche a terra che possono determinare un'anomala distribuzione della concentrazione di alcuni metalli ed elementi in tracce nei sedimenti marini, e uno studio di queste anomalie per poter definire l'estensione della provincia geochimica a mare. Una volta individuata tale area sarà possibile, attraverso uno studio sedimentologico, chimico e geocronologico, definire i valori di fondo per un determinato elemento e per quella determinata area, che potranno andare a sostituire i valori SQA previsti dalla normativa. Nel documento vengono anche riportate, nelle more della pubblicazione di specifiche linee guida SNPA in corso di completamento, specifiche tecniche per l'esecuzione corretta dei campionamenti dei sedimenti e delle relative analisi chimico-fisiche.

In allegato alla Linea Guida, è stata inoltre riportata un'analisi statistica dei dati resi disponibili da ISPRA e da alcune Agenzie, relativi ai tenori di metalli e elementi in tracce nei sedimenti marini, lungo la fascia costiera italiana che può essere di supporto per individuare potenziali anomalie di specifiche aree marino-costiere, da verificare poi secondo la strategia d'indagine riportata nel documento. Un ulteriore allegato riporta, invece, un esempio di applicazione del metodo per la determinazione dei valori di fondo in un'area caratterizzata da anomalia geochimica, pubblicato su rivista scientifica internazionale referata.

Alla redazione della Linea Guida ha partecipato il GdL, con una revisione del documento da parte di due *referees* esterni ed esperti sulla tematica, provenienti dal mondo della ricerca scientifica (università, CNR); infine, la rete dei riferimenti tecnici Nazionali è stata aggiornata dei risultati raggiunti dal Gruppo di Lavoro.

3. Processo di validazione: punti di forza e punti di debolezza del prodotto

Punto di forza delle Linee Guida è quello di riportare criteri scientificamente validi per la definizione delle province geochimiche a mare e dei relativi valori di fondo nei sedimenti marini, applicabili su tutto il territorio nazionale in maniera standardizzata, ma allo stesso tempo flessibile e adattabile alle diverse condizioni del territorio. In un territorio come la penisola italiana, estremamente giovane dal punto di vista geologico, questo rappresenta un elemento molto importante.

Inoltre, tutte le metodologie adottate in queste Linee Guida sono riconosciute in campo scientifico e quindi garantiscono un rigore nella definizione di valori che si andranno a sostituire in normative nazionali.

Come per tutte le linee guida necessiteranno nel tempo di ulteriori aggiornamenti alla luce dei progressi in campo scientifico e dei risultati che potranno derivare dalla loro applicazione nelle diverse realtà territoriali.

4. Proposta delibera/raccomandazione/rapporto tecnico e sperimentazione

Le Linee Guida possono essere approvate come Manuale/Linee guida.

A seguito di emissione del documento si può prevedere, con risorse da dedicare *ad hoc*, la definizione di un GdL SNPA per la sperimentazione in aree campione.

5. Diffusione del prodotto

Il documento è pronto per una sua pubblicazione in intranet per una diffusione all'interno del sistema Agenziale e per una diffusione alle Regioni interessate. Si può prevedere un workshop dedicato alle Agenzie e altri enti interessati in cui illustrare la Linea Guida, con la partecipazione anche dei ricercatori esterni al SNPA che hanno contribuito alla loro redazione o ne hanno curato il referaggio.

6. Eventuale condivisione con soggetti esterni

Si potrebbe prevedere la condivisione della Linea Guida con Enti interessati all'aspetto relativo alla definizione di province geochimiche a mare e allo studio dei valori di fondo nei sedimenti di aree marino-costiere.

7. Trasmissione amministrazioni centrali/territoriali

Come già citato, le Linee Guida sono di potenziale interesse anche per le Regioni.

8. Parere dei Responsabili di area e del CTP

I Responsabili di area non hanno raggiunto una visione condivisa in merito alla Linea Guida. Ciò in relazione ad alcune osservazioni avanzate dal componente del GdL di ARPA Toscana che, per completezza, si ritiene opportuno allegare alla presente nota, insieme alle considerazioni al riguardo puntualmente esposte dal Coordinatore del GdL 20; ciò al fine di fornire ai successivi livelli di approvazione del SNPA elementi utili per poter valutare la solidità tecnico-scientifica e la portabilità nel Sistema del prodotto.

Sintesi delle Valutazioni del CTP

Nell'ambito della procedura di approvazione telematica da parte del CTP della Linea Guida:

ARPA Veneto ha formulato le seguenti osservazioni:

- si apprezza la qualità del lavoro svolto dal GdL in termini di rigore scientifico, approfondimento bibliografico ed esaustività della trattazione;
- si condivide l'approccio di valutazione del "fondo naturale" tramite carotaggio quale metodologia compatibile con lo spirito della "direttiva quadro acque";
- si nutrono tuttavia delle perplessità in merito alla fattibilità tecnico-economica della strategia d'indagine che sembra estremamente impegnativa, pur se rigorosa in termini scientifici. Ci si chiede se non sia possibile raggiungere l'obiettivo con un approccio più speditivo e compatibile con la limitatezza delle risorse a disposizione.

Per quanto sopra riportato, ha ritenuto pertanto di sospendere il parere in attesa anche di chiarimenti circa l'effettivo grado di "flessibilità" della metodologia proposta.

ARPA Toscana, per i motivi già espressi e ampiamente riportati nella "Nota di sintesi per approvazione in Consiglio federale", ha condiviso la posizione di ARPA Veneto.

ARPA FVG si trova d'accordo con quanto espresso da ARPAV e ribadito da ARPAT. Nel sottolineare l'alto valore scientifico dell'approccio proposto, si ritiene che la procedura si caratterizzi anche per elementi di particolare complessità per quanto attiene alla sua

concreta applicazione, pertanto si evidenzia la necessità di un approfondimento volto a garantire un certo grado di flessibilità della stessa.

Arpa Sardegna concorda con Arpav, Arpat e Arpa FVG nel ritenere il prodotto in oggetto di rigoroso valore scientifico ma altresì di difficile applicabilità sull'intero territorio nazionale per via delle procedure indicate su campionamenti e analisi sui sedimenti marini e sulla determinazione dei valori di fondo e ritiene necessario approfondire e inserire nelle istruzioni operative le valutazioni sulla flessibilità di applicazione.

Con riferimento alle richieste di approfondimento sopra riportate si riportano i chiarimenti forniti in proposito dal Coordinatore del GdL 20.

Preliminarmente si ritiene utile ricordare che, come illustrato nel Capitolo 2 della Linea Guida (LG), la procedura proposta dall'attuale normativa (D.M. 56/09 e seguenti) per determinare i valori di fondo locali, si applica solo nei casi in cui, a causa delle peculiari caratteristiche geochimiche dell'area, si ritenga che i valori di fondo naturali possano superare gli SQA.

In sostanza, il D.M. 56/09 e seguenti, riconoscendo le peculiarità delle coste italiane e le diverse caratteristiche geochimiche dei fondali italiani, ha conferito alle Autorità competenti la possibilità di individuare, per determinati elementi, valori di fondo naturali "locali" che sostituiscano gli SQA identificati dal Decreto a livello nazionale; il p.to 6 del § A.2.8 del Decreto riporta infatti quanto segue: *"Nei sedimenti ricadenti in Regioni geochimiche che presentano livelli di fondo naturali, dimostrati scientificamente, dei metalli superiori agli SQA di cui alle tabelle 2/A e 3/B, questi ultimi sono sostituiti dalle concentrazioni del fondo naturale. Le evidenze della presenza di livello di fondo naturale per determinati inquinanti inorganici sono riportate nei piani di gestione e di tutela delle acque"*.

Nel caso in cui l'Autorità competente intenda avvalersi di questa possibilità, si evidenzia come l'impiego della strategia riportata nella LG non definisca o imponga una specifica densità di campionamento, facendo riferimento unicamente alla necessità di una scala di indagine regionale.

A tale riguardo si rileva come la richiesta di prevedere nella LG l'impiego di *"... un approccio più speditivo e compatibile con la limitatezza delle risorse a disposizione.."*, non appare giustificata, alla luce degli elementi di flessibilità che la LG già prevede, adottando un approccio in cui la densità di campionamento può essere individuata prioritariamente sulla base di fattori di carattere locale, inclusa l'estensione dell'area da indagare, tenendo conto anche dell'entità dei costi. Inoltre, poiché la LG prevede anche l'integrazione con dati già disponibili, lo sforzo operativo e economico può essere contenuto in funzione del livello di conoscenza che ciascuna Agenzia ha del proprio territorio.

Si conferma pertanto che nell'applicazione della LG è quindi a discrezione di ciascuna Agenzia, sulla base delle proprie conoscenze del territorio e tenendo conto delle risorse disponibili, definire i numeri di stazioni e campioni necessari sia a circoscrivere la provincia geochimica, sia a definire il valore di fondo per tale area, fatta salva l'esigenza di assicurare la coerenza complessiva della strategia di indagine adottata con la necessità di rigore scientifico richiesta dalla norma.

ARPA Puglia ha approvato le Linee Guida, pur evidenziando alcuni potenziali e minimali refusi (per esempio relativi a riferimenti bibliografici assenti o duplicati); inoltre, considerate le implicazioni nell'applicazione del D.Lgs. 173/2016, forse sarebbe stato il caso di menzionare nelle LG il citato Decreto evidenziando le analogie e/o le differenze tra il valore di fondo nei sedimenti marini previsti dalle nuove linee guida e i livelli chimici di riferimento locali sotto il profilo ambientale (L1LOC, Appendice 2D del D.Lgs. 173/2016).

In relazione a questo ultimo aspetto il Coordinatore del GdL 20 ha evidenziato che nella versione aggiornata della LG sono stati rimossi i refusi e rilevato come l'ambito di applicazione del DM 173/2016 sia completamente diverso da quello in cui si inquadra la LG, per cui i citati "valori chimici di riferimento" non possono essere confrontati con gli SQA e con i valori di fondo definiti nella LG.

ARPA Lombardia ha approvato il documento senza osservazioni.

Allegato

Considerazioni del Coordinatore del GdL 20 Linee guida per la definizione di province geochimiche a mare e dei relativi valori di fondo nei sedimenti marini in merito alle osservazioni di ARPA Toscana trasmesse ai componenti del GdL ed ai Supervisor di Area 4 con mail del 7 novembre 2017

Premessa

Generalmente l'obiettivo di una linea guida (LG) è quello di fornire indicazioni circa un percorso metodologico da utilizzare per ottenere uno specifico e solido risultato, standardizzando ove presenti metodi già esistenti o, *nel caso dove non ci siano metodiche già ufficializzate*, fornire un metodo che sia ritenuto il più idoneo e corretto dal punto di vista scientifico al raggiungimento dello scopo prefissato, si riportano di seguito le seguenti considerazioni in merito alle osservazioni presentate dal dott. Menichetti di ARPA Toscana.

La "*Linea guida per la definizione dei valori di fondo nei sedimenti marini*" nasce dall'esigenza di favorire la "compliance" rispetto alle normative di recepimento della *Direttiva 2000/60/EU*; nello specifico, la valutazione dello stato chimico dei corpi idrici, secondo quanto riportato dal *D.M. 56/2009* e dai successivi *D.M. 260/2010* e *D. Lgs. 172/2015*, effettuata utilizzando valori di Standard di Qualità Ambientale (SQA) individuati su scala nazionale. In particolare per i sedimenti marini, il D.M. 56/09 e seguenti, riconoscendo le *peculiarità delle coste italiane e le diverse caratteristiche geochimiche dei fondali italiani*, ha conferito alle Autorità competenti la possibilità di individuare, per determinati elementi chimici, valori di fondo naturali "locali" che sostituiscano gli SQA di cui alle tabelle 2/A e 3/B a condizione che questi "... *livelli di fondo naturali, siano dimostrati scientificamente...*".

In assenza di metodologie ufficiali, il GdL 20 ha concordato sull'opportunità di verificare gli approcci seguiti a *livello scientifico* adeguandoli alle esigenze del territorio italiano. Per questo stesso motivo si è sentita l'esigenza di un referaggio scientifico esterno che verificasse la solidità della metodologia individuata. Il doppio referaggio (Università e CNR) ha avuto esito positivo e ha confermato l'idoneità dell'approccio metodologico proposto nella Linea Guida per la definizione di valori di fondo naturali in sedimenti marini.

Considerazioni del Coordinatore del GdL 20

Di seguito si riportano alcune considerazioni, in qualità di Coordinatore del GdL 20, sulle osservazioni (in corsivo in questo documento) fornite dal dott. Menichetti, componente di ARPA Toscana del GdL 20, al riguardo.

ARPAT: Le presenti osservazioni, di merito e metodo, alla Linea Guida in oggetto corrispondono a quanto sollevato dal sottoscritto, componente dello stesso GdL20, sia nella riunione dell'11 febbraio 2016 che nella riunione ultima dell'8 Marzo 2017 come riportato nei verbali.

Già nella riunione del giorno 11 febbraio, infatti, nella seconda parte relativa alla strategia per la definizione dei valori di fondo a seguito della illustrazione dell'approccio seguito da ARPA Toscana proposto come metodo di screening e possibilmente complementare alla metodologia proposta da ISPRA, relativa all'esecuzione di carotaggi con datazione geocronologica dei livelli più profondi, era emersa una profonda diversità di vedute.

Nel corso della riunione citata dal dott. Menichetti, sono stati illustrati i criteri adottati da ARPA Toscana per definire valori di fondo "puntuali", utilizzando dati di campioni superficiali non omogenei quanto a tipologia (fondali e spiagge), facendo riferimento alla norma UNI EN ISO 19528 (2005) specifica per suoli e NON per sedimenti marini, mutuando criteri già definiti per acque sotterranee e per suoli, ovvero matrici e contesti ambientali completamente diversi da quelli oggetto di questo Gruppo di Lavoro. È quindi seguita una discussione all'interno del GdL dalla quale è emersa la non idoneità di tale approccio, sia in considerazione della scelta di campioni di provenienza diversa (fondali/spiagge) sia in considerazione della selezione di livelli solo superficiali (quindi sicuramente influenzati da contributo antropico). Il suggerimento di utilizzare una norma (nel caso specifico per suoli) che individua come valore di fondo "*il contenuto di una sostanza nel suolo risultante da processi geologici e pedologici comprendente anche l'apporto di sorgenti diffuse*" non risulta coerente rispetto alla definizione del valore di fondo naturale nei sedimenti marini così come riportata dalla letteratura scientifica.

A conclusione della discussione lo stesso dott. Menichetti ha riconosciuto nell'utilizzo di carotaggi uno strumento scientificamente più solido per il raggiungimento di questi obiettivi.

Relativamente alla richiesta fatta in occasione della riunione del marzo 2017, di rimettere in discussione quanto già chiarito nel corso della riunione del febbraio 2016, si evidenzia come nessuno dei partecipanti al GdL abbia accolto tale richiesta, probabilmente anche in quanto giungeva ben 2 anni dopo l'inizio delle attività del GdL e con la scadenza di consegna del prodotto fissata dal CTP in ultima battuta per dicembre 2017. Nel corso di questa riunione, quando il dott. Menichetti ha proposto la possibilità di inserire la metodica di ARPA Toscana come metodo per prevedere valori di fondo "preliminari", gli è stato fatto notare che questa opzione non è prevista dalla normativa di riferimento per la definizione di valori di fondo in sedimenti marini (D.M. 56/2009 e dai successivi D.M. 260/2010 e D. Lgs. 172/2015) e che il valore "regionale" che può andare a sostituire il valore di SQA nazionale deve essere un *valore certo, dimostrato scientificamente*, così come il metodo proposto in questa Linea Guida, applicabile all'intero territorio nazionale e non un valore assegnato a un "singolo punto".

ARPAT: Le perplessità del sottoscritto, relative agli elevati sforzi operativi ed economici per la realizzazione di campionamenti specifici per la determinazione dei valori di fondo dei sedimenti, risultavano tra l'altro condivise anche dal collega Canepa di ARPA Liguria.

Le considerazioni circa lo sforzo operativo ed economico sono state condivise da tutti i partecipanti al GdL, non solo dal componente di ARPA Liguria, dott. Canepa, e sono state sempre oggetto di approfondita discussione durante i successivi incontri per cercare di trovare soluzioni che aiutassero a rendere tali procedure realmente fattibili. A tale scopo sono stati raccolti ed elaborati tutti i dati ambientali resi disponibili da ISPRA e dalle Agenzie e relativi alla fascia costiera italiana, derivanti da attività di caratterizzazione e monitoraggio, e oggetto di una specifica appendice all'interno delle linee guida, così da supportare le agenzie nell'inquadrare eventuali problematiche legate a potenziali anomalie geochimiche che richiedono di definire province geochimiche a mare e i relativi valori di fondo.

Da una lettura attenta del documento si comprende facilmente come lo sforzo operativo e economico sia funzione del livello di conoscenza del proprio territorio da parte di ciascuna Agenzia e della reale necessità di definire province geochimiche e valori di fondo in sedimenti marini, in quanto aree realmente soggette ad anomalie naturali e non soggette invece a contributo antropico.

ARPAT: Alla discussione non seguì però alcun confronto e dopo aver impiegato più di un anno nel faticoso recupero delle ampie sezioni bibliografiche relative alle province geochimiche a terra, la bozza sottoposta al gruppo, risultava a giudizio del sottoscritto, come conseguenza del mancato confronto, con una parte metodologica assai scarna. Le perplessità furono anticipate prima con una e-mail del 24 febbraio e poi esposte nel corso della riunione. L'assenza di confronto e condivisione dei contenuti della LG, lamentata a marzo, ha trovato purtroppo ulteriore conferma nel prodotto finale, giunto alla conclusione in modo pressoché "blindato".

Il recupero "delle ampie sezioni bibliografiche", che avrebbe dovuto essere frutto del lavoro condiviso tra tutti i componenti del GdL, si è di fatto tramutato in un'attività riservata a pochi (oltre al personale ISPRA) come si può evincere dal documento stesso, e che ha richiesto sicuramente molto tempo ed energia da parte del coordinatore e dei colleghi ISPRA coinvolti in questa parte di attività, nel tentativo di colmare i vuoti e uniformare ed omogeneizzare i diversi contributi. In particolare, ISPRA si è dovuta occupare di colmare (per via bibliografica) parte del contributo che si era inizialmente impegnata a fornire ARPAT.

Si evidenzia che questa sezione del documento, erroneamente considerata dal dott. Menichetti come un'introduzione, costituisce una parte fondante del percorso metodologico necessario alla determinazione delle province geochimiche prima e dei valori di fondo poi. Questo percorso inizia appunto con l'acquisizione dei dati geologici e ambientali sul territorio in modo da individuare le province geochimiche a terra (Cap. 4), necessarie per la successiva definizione delle province geochimiche a mare secondo i criteri illustrati nel Cap. 5. Un supporto all'individuazione di aree marine soggette a potenziali anomalie geochimiche è fornito dall'Allegato 1, in cui vengono elaborati statisticamente più di 30.000 records di dati geochimici pregressi, raccolti lungo tutta la costa italiana, provenienti da diverse banche dati. Si passa poi a una revisione della letteratura scientifica per definire con chiarezza, e in modo univoco, il concetto di valore di fondo naturale nei sedimenti marini. Questo è un passaggio fondamentale visto che esiste una certa confusione sull'argomento e parte delle incomprensioni di specie sono probabilmente attribuibili a usi diversi della terminologia "valore di fondo". Si prosegue poi con l'individuazione dell'approccio migliore, sia dal punto di vista della tipologia di

campioni da utilizzare che dal punto di vista statistico (descritto in dettaglio nell'Allegato 2) utile alla determinazione del valore di fondo (Cap. 6): Infine, si descrivono i dettagli tecnici di supporto per la fase di campionamento e analisi dei sedimenti marini (Cap. 7).

Stante quanto sopra, l'approccio metodologico proposto non può certamente essere definito "assai scarno". Con molta probabilità, nonostante i ripetuti chiarimenti sull'argomento non è stato ben compreso che il valore di fondo, che deve andare a sostituire il valore di SQA normativo, potrà essere ritenuto affidabile e valido solo in quanto frutto di un percorso concettuale scientificamente corretto in ogni sua fase .

ARPAT: Ad una richiesta via mail del 28/7/2017 dove chiedevo di mettere in linea una versione editabile e non solo pdf del documento ricevuta il 10/7/2017, il coordinatore rispose, infatti, che la versione ultima era già stata mandata ai referee per cui forse "era meglio non mettere in giro altre versioni". Osservazioni o modifiche, sul pdf, sarebbero state recepite successivamente ed unite a quelle dei referee. Allo stesso modo, si riteneva "difficilmente immaginabile" una riunione del GdL, da me richiesta al fine di ricomporre le diverse visioni emerse con forza nella riunione dell'8 marzo, e questo a causa del "periodo di ferie e vista l'imminente scadenza di consegne per il GdL 20".

La procedura suggerita al dott. Menichetti, ovvero di trasmettere comunque le sue osservazioni, che sarebbero state inserite insieme alle osservazioni pervenute dai referees nella versione finale, è una prassi comune seguita nelle fasi di validazione e approvazione di documenti ed articoli con contenuto scientifico. A tal proposito le annunciate osservazioni del dott. Menichetti, attese dopo ferragosto, non sono mai pervenute al coordinatore del GdL.

Circa la richiesta di una riunione in fase di chiusura attività, anche in considerazione della corrispondenza pregressa e della difficoltà di partecipazione alle riunioni, riscontrata nel corso dell'attività del GdL, si è ritenuto poco utile proporla.

ARPAT: Si aggiunga che la mancata partecipazione del gruppo, tutto, trova conferma nell'assenza di qualsivoglia intervento, in favore o contrario, alle due posizioni di ISPRA e di ARPA Toscana sia in occasione della stessa riunione dell'8 marzo, come risulta dal verbale, sia dalle numerose mail scambiate successivamente tra il sottoscritto ed i componenti di ISPRA, all'indirizzo di tutti i componenti del gruppo.

Il fatto che nessun componente del GdL, abbia ufficialmente preso posizione a favore della proposta di ARPA Toscana fa piuttosto supporre una non condivisione di tale proposta.

ARPAT: Osservo, infine, a futura esperienza, come la stessa composizione del GdL, già nata inizialmente con oltre il 40% (coordinatore oltre a tre componenti, 4/10) di componenti ISPRA nell'ultima risultasse ulteriormente sbilanciata con 6/10 partecipanti ISPRA inclusi anche due colleghi non componenti del gruppo.

Al riguardo è importante sottolineare che l'impegno consistente, anche in termini di risorse umane impiegate, di personale ISPRA, in particolare per la ricerca bibliografica e la descrizione delle caratteristiche geologiche e geochemiche di diverse regioni costiere italiane, di cui si sarebbero dovuti occupare tutti i componenti del GdL, ha consentito di realizzare gran parte di quanto presente nelle Linee Guida.

ARPAT: Fin qui il metodo, per me inappropriato.

Nel merito, come detto, rimangono valide le osservazioni sollevate alla riunione dell'8 marzo circa la possibilità di utilizzare campioni superficiali per la definizione di valori di fondo dei sedimenti marini, analizzando i dati con tecniche statistiche della separazione di classi di frequenza su grafici in scala di probabilità normale secondo metodiche diffusamente impiegate proprio per lo studio e definizione dei valori di fondo.

Come già ripetuto più volte nelle considerazioni precedenti, l'approccio metodologico utilizzato e proposto da ARPA Toscana, utilizzando esclusivamente campioni superficiali, non può essere considerato adeguato all'obiettivo di queste linee guida, in quanto con questa tipologia di dati si può tutt'al più arrivare a definire un valore di fondo "antropizzato" ovvero un valore che tiene conto del contributo antropico e della contaminazione diffusa, profondamente diverso dalla definizione di fondo naturale e da quanto previsto dalla

normativa di riferimento per questa Linea Guida. Infatti, come riportato nel documento il valore di fondo è “*quel valore che permette di distinguere tra le concentrazioni di metalli ed elementi in tracce nei sedimenti marini esclusivamente a carattere naturale da quelle influenzate da impatto antropico*” (pag. 90). I due valori sono tanto più vicini quanto meno intensa è l’antropizzazione dell’area. Tuttavia, questa può essere rilevante in aree marino costiere ad elevato grado di antropizzazione come quelle italiane. Studi recenti hanno dimostrato come la contaminazione diffusa, ad esempio da Pb, abbia raggiunto perfino la regione più remota del pianeta ovvero l’Antartide. Per trovare il valore di fondo naturale, è pertanto necessario analizzare sedimenti profondi depositi prima dell’instaurarsi delle attività umana, aspetto enfatizzato anche in fase di di revisione del documento da parte dei *referees*.

Come riportato nel verbale della riunione GdL del febbraio 2016, il documento redatto e proposto da ARPA Toscana, presenta diverse criticità a partire dalla diversa tipologia dei campioni utilizzati (campioni di spiaggia insieme a campioni di fondale), alla definizione del numero di popolazioni nei singoli grafici fatta in maniera arbitraria (non in corrispondenza di tutti i punti di flesso vengono posti i limiti tra 2 classi) e non definite secondo specifici test, alla numerosità campionaria insufficiente di alcune delle popolazioni riconosciute. A conferma dell’inadeguatezza di tale procedura si riporta un confronto tra i valori di fondo “*naturale*” determinati per l’area di Orbetello da ARPA Toscana per il Hg ($1,4 \text{ mg kg}^{-1}$), e quelli determinati da ISPRA seguendo il medesimo approccio proposto nella linea guida (carotaggi associati a datazioni) e pubblicato su *Environmental Pollution* ($0,8 \text{ mg kg}^{-1}$). La notevole differenza di concentrazione prova quanto possa essere determinante la scelta di sedimenti superficiali che rilevano la presenza di una contaminazione diffusa, così come effettuato con la procedura proposta da ARPA Toscana.

ARPAT: Riguardo alla possibilità di utilizzo di tali tecniche, incuriosito da quanto appreso in esito alla ricerca bibliografica condotta da ISPRA, da cui risultava che totalità degli articoli individuati è basata sullo studio di carote, ho sottoposto allo stesso gruppo, in esempio, con mail del 9/3/2017, una linea guida prontamente reperibile in rete e autorevole, credo, predisposta dalla statunitense Naval Facilities Engineering Command. La “Guidance for Environmental Background Analysis volume II: sediment” riportava, infatti, nella sezione “Exploratory data Anaysis” lo stesso metodo di studio distributivo delle popolazioni con la possibilità che in taluni casi, tali determinazioni potessero risultare già esaustive.

Senza entrare nel merito dell’autorevolezza o meno del documento citato, tra l’altro non supportata da elementi oggettivi, si evidenzia come tale documento abbia obiettivi diversi rispetto la linea guida; infatti, il documento della Naval Facilities Engineering Command ha lo specifico scopo di individuare valori di background in aree affette da attività antropica e di diretta gestione militare, per identificare la paternità e entità della contaminazione ai fini della successiva bonifica. Questo non ha nulla a che vedere con gli Standard di Qualità Ambientale definiti dalla direttiva 2000/60 per la valutazione dello stato di qualità dell’ambiente marino. Inoltre, in questo documento viene definito come valore di background la concentrazione derivante da contributo naturale e antropico diffuso, in completa antitesi con la definizione proposta dalle linee guida di valore unicamente ascrivibile a variabilità naturale.

Queste stesse considerazioni sono state fatte al dott. Menichetti in data 29 marzo 2017 (e-mail allegata).

ARPAT: Un’osservazione, ancora di metodo, riguarda la scelta, anche qui non troppo discussa, di limitare la ricerca a soli fonti di letteratura scientifica non considerando, invece, lo stato dell’arte derivante da linee guida esistenti, quali il documento citato, per mia opinione più consoni agli obiettivi di un GdL agenziale.

La ricerca bibliografica effettuata da ISPRA si è focalizzata su articoli scientifici referati al fine di aderire a quanto specificato nella normativa che richiede un processo scientificamente valido per la determinazione del valore di fondo, anche in considerazione dell’assenza di una metodologia ufficiale (*Nei sedimenti ricadenti in regioni geochimiche che presentano livelli di fondo naturali, dimostrati scientificamente, dei metalli superiori agli SQA di cui alle tabelle 2/A e 3/B, questi ultimi sono sostituiti dalle concentrazioni del fondo naturale*). In casi come questo un processo esterno di revisione “*peer review*” garantisce l’adeguata solidità scientifica dei prodotti ed il suo utilizzo andrebbe auspicabilmente esteso nell’ambito della realizzazione delle linee guida agenziali, finora non frequentemente sottoposte a processi di referaggio esterno. A tale scopo, il documento prodotto dal GdL 20 è stato revisionato da 2 autorevoli esponenti della comunità scientifica italiana appartenenti a Università e CNR. Il processo di revisione è stato adottato anche in coerenza con le linee guida ANVUR (Agenzia Nazionale di Valutazione del Sistema Universitario e della Ricerca) alla cui valutazione ISPRA è sottoposta.

ARPAT: Pur riconoscendo che lo studio di carote su sedimenti depositatisi in età precedente all'insediamento di eventuali attività antropiche rappresenti informazioni di indubbio valore ed interesse, in taluni casi certamente dirimenti, occorre considerare che a fronte della notevole onerosità, sia in termini economici, sia di tempi, è altrettanto di estremo interesse disporre di tali valori, anche con bassi e dichiarati livelli di confidenza, così come indicato, in esempio, dalla Direttiva 2014/80 sulle acque sotterranee. Anche se riferita a un diverso contesto e matrice, ho più volte sottolineato come del tutto simile è l'urgenza di disporre di valori di fondo sia ai fini del miglioramento della comparabilità dei valori di soglia tra le diverse realtà come indicato dalla Direttiva sia, aggiungevo, per poter strategicamente concentrare approfondimenti conoscitivi e misure su situazioni di effettiva rilevanza ambientale.

L'approccio utilizzato da ARPAT nello "Studio per la determinazione dei valori di fondo naturale nei sedimenti e nelle acque marine costiere" dato dalla costruzione di un modello concettuale e successive elaborazioni statistiche dei dati disponibili, mutuato dallo studio precedente per la definizione dei valori di fondo nelle acque sotterranee, potrà certamente essere verificato e completato, anche con indagini mirate su carote, ma costituisce già, a mio giudizio, un utile base per il riconoscimento di valori di fondo.

Per gli aspetti di onerosità di tale approccio e l'applicazione di direttive non specifiche si rimanda a quanto già riportato nelle osservazioni precedenti.

ARPAT: Nella LG in oggetto la descrizione di metodologie di analisi statistica per la definizione di valori di fondo applicabili al patrimonio di dati già disponibili alle agenzie come risultato delle numerose campagne di monitoraggio, è invece molto inadeguata, così ridotta alle seguenti poche righe: "Un altro approccio statistico, applicabile qualora i dati di concentrazione abbiano una distribuzione normale o log-normale, utilizza le curve cumulative di distribuzione per riconoscere le anomalie positive che possono essere attribuite a processi che disturbano la distribuzione naturale. Una volta ottenuto un dataset privo di influenze antropiche, si può definire la variabilità naturale considerando la media e la deviazione standard, da cui si ricaverà il valore di fondo (Matschullat et al., 2000)."

La presente LG non ha lo scopo di descrivere metodologie statistiche per determinare valori di fondo su dati pregressi, ma definire un percorso metodologico completo e i relativi criteri per il raggiungimento dell'obiettivo. Per quanto riguarda la descrizione delle metodologie statistiche, non è certamente limitata alla frase qui riportata, ma se ne trova ampia descrizione nell'Allegato 1 delle Linee guida.

ARPAT: Non deve sfuggire, anche la mancata correzione di un errore segnalato in occasione della richiesta del 28/7/17. La separazione su curve di probabilità normali o log normali si attua, infatti, proprio quando le distribuzioni non sono tali. "Qualora i dati di concentrazione abbiano una distribuzione normale o log-normale" il grafico indicato descrive, infatti, propriamente una retta da cui non si separa alcunché.

La frase citata non parla affatto di separazione in popolazioni diverse. Parla di popolazioni naturali con distribuzione normale o log-normale di cui si considera in genere il 95esimo percentile per definirne la variabilità naturale.

ARPAT: Il grave impegno economico e temporale di uno studio condotto secondo le LG in oggetto è un parametro, infine, non soggettivo, ma molto reale se si considera:

- il numero dei sondaggi in mare per individuare province geochimiche e successivamente VFN*
- analisi di spessori di 2 cm, continui per i primi 20 cm, ogni 10 cm fino ad 1 m ed ogni 20 cm fino a 2 m*
- necessità di analisi geocronologiche.*

Realizzando una simulazione per i CI marino costieri toscani dato che per una carota di lunghezza 2 m, come nel caso studio di Orbetello, risulta un numero di 23 campioni, si ottengono nel totale, per circa un centinaio di sondaggi previsti, numeri nell'ordine delle migliaia di campioni. Senza considerare i costi dell'analisi geocronologiche, soltanto per le analisi chimiche e granulometriche, l'impegno è decisamente molto grave.

		densità stazioni			Sviluppo CI marino costieri toscani	
		min	max	unità misura		
fasce batimetriche	< 20 m	10	1	Kml/st	557	Kml
	20 < < 50m	20	2,5	Kmq/st	1058	Kmq
	> 50 m	50	10			

densità	Kml/st	Kmq/st
medie	5,5	20,6
Numero stazioni	101	51
	153	

densità	Kml/st	Kmq/st
minime	10	50
Numero stazioni	56	21
	77	

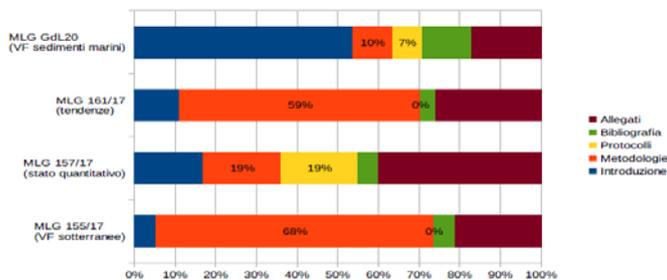
Nonostante le ripetute discussioni in merito, forse non è stato ancora ben compreso che l'individuazione di valori di fondo deve essere effettuata esclusivamente in quei settori costieri in cui, secondo il percorso metodologico proposto, si individua una anomalia geochimica. Alcune regioni probabilmente non avranno mai necessità di eseguire questo tipo di indagine, altre lo dovranno fare in aree limitate. Anche per quanto riguarda la Toscana, non tutta la fascia costiera regionale dovrà essere indagata. Lo sforzo di calcolo riportato, che considera l'estensione costiera dell'intera Toscana (557 km), è pertanto fuori luogo e fuorviante. È importante sottolineare che, poiché la densità di campionamento è condizionata da numerosi fattori di carattere locale, in nessuna parte del documento della Linea Guida vengono dati specifici valori numerici, ma si fa riferimento ad una scala di indagine regionale (da 1 stazione ogni 500 km² a 1 ogni 2 km²) e anche i numeri riportati a pag. 88 sono esclusivamente a titolo di esempio. È, quindi, a discrezione di ciascuna Agenzia, sulla base delle proprie conoscenze del territorio, come riportato nella Linea Guida, definire i numeri di stazioni necessarie sia a circoscrivere la provincia geochimica individuata sia a definire il valore di fondo per tale area.

ARPAT: Numeri diversi ed effettive prospettive di fattibilità sarebbero state, a mio giudizio, raggiunte se, a livello metodologico, nel GdL fossero stati discussi ed elaborati criteri diversi per le situazioni in cui, ripeto, già un robusto modello concettuale associato all'elaborazione statistica, può consentire, con livelli di confidenza adeguati al contesto, l'attribuzione di VFN anche in assenza di indagini così spinte o comunque limitandole ad una verifica. Ma come notato in premessa, lo spazio per una discussione più articolata dei criteri metodologici non è stato previsto, e questo, in definitiva, appare evidente anche da una consultazione molto superficiale della struttura delle LG.

Una lettura attenta ed oggettiva del documento evidenzia come la Linea Guida prevede, per la definizione delle province geochimiche a mare, la possibilità di integrare la raccolta dei dati con dati già in possesso delle singole agenzie, ritenuti idonei allo scopo: *“In generale, nella predisposizione della strategia di indagine, anche se a scala molto più grande, si prevede la suddivisione dell'area in maglie quadrate di uguale dimensione in cui eseguire il campionamento di una o più stazioni. Questo approccio può essere facilmente adattato all'ambiente marino, adeguandolo alla scala di interesse e alle sue diverse caratteristiche morfologiche e ambientali, utilizzando anche, ove disponibili, dati esistenti aventi i requisiti necessari per la definizione delle province geochimiche”* (Pag. 87).

ARPATi: Mettendo al confronto tre altri prodotti simili, recentemente approvati come Linee Guida del Sistema Nazionale di Protezione Ambientale, nella tabella e grafico seguente sono rappresentati il numero di pagine per le diverse sezioni: Ciò che appare evidente è come la parte di maggiore interesse per una linea guida, rappresentata dalle metodologie di elaborazione e protocolli di acquisizione dati risulti per la LG in oggetto la più bassa e anomala con il 17%, sia rispetto alle sintetiche MLG 155/17 e 161/17 (59% e 68%), sia rispetto alla MLG 157/17 (38%).

	Introduzione	Metodologie	Protocolli	Bibliografia	Allegati
MLG GdL20 Linee guida per la definizione delle province geochimiche a mare e dei relativi valori di fondo nei sedimenti marini	75 (cap 1,2,3,4)	14 (cap 5,6)	10 (cap 7)	17	24
MLG 161/17 Linee guida per la valutazione delle tendenze ascendenti e d'inversione degli inquinanti nelle acque sotterranee (DM 6 luglio 2016)	3 (cap 1,2)	16 (cap 3,4)	0	1	7
MLG 157/17 Criteri tecnici per l'analisi dello stato quantitativo e il monitoraggio dei corpi idrici sotterranei	17 (cap 1,2,3,4,5)	19 (cap 6,7,8,9)	19 (cap 10,11,12)	5	40
MLG 155/17 Linee Guida recanti la procedura da seguire per il calcolo dei valori di fondo per i corpi idrici sotterranei (DM 6 luglio 2016)	1 (cap 1,2)	13 (cap 3)	0	1	4



Risulta del tutto arbitrario e privo di significato il confronto con altre linee guida predisposte per altri scopi e con altre premesse. Si evidenzia inoltre come la suddivisione riportata in tabella e grafici sia soggettiva. Come ribadito in precedenza, il capitolo 4 è parte fondante del percorso metodologico definito nelle Linee Guida e non può certo essere considerato un capitolo introduttivo.