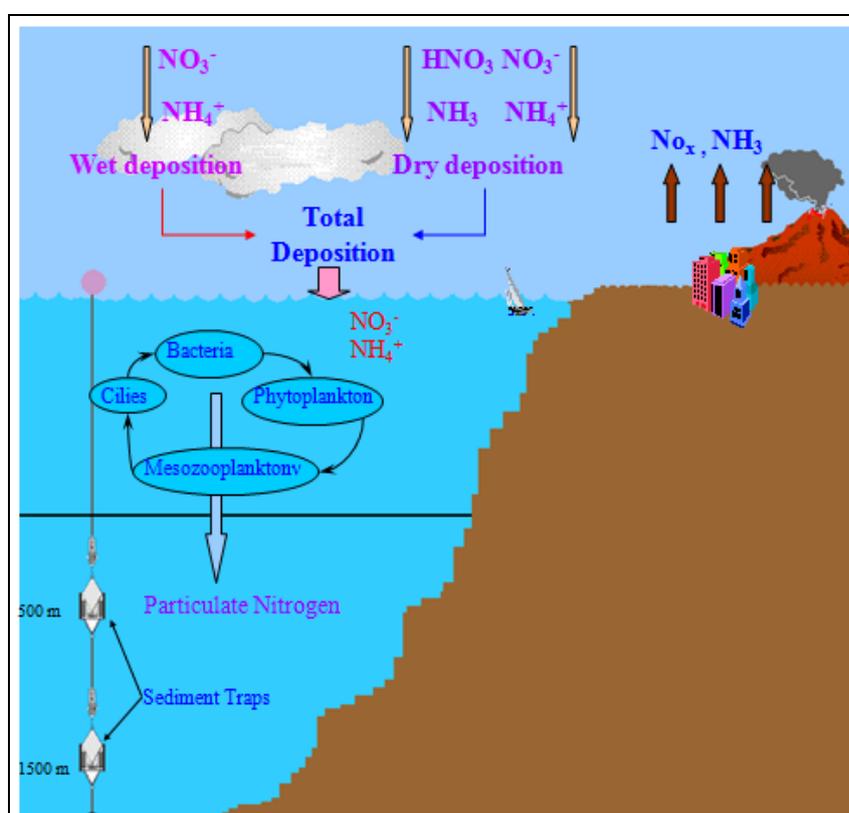


Dottorato di ricerca in Scienze Ambientali, XXIII ciclo  
Scuola di dottorato in Scienze e Tecnologie  
(A. A. 2009/2010)  
Settore scientifico disciplinare di afferenza GEO/08

*Biogeochimica del Canale di Sicilia e del Golfo della Sirte (macro e micronutrienti)*



**Tesi di dottorato di Francesco Placenti (matricola n. 955530)**

Il direttore della scuola di dottorato  
prof. Paolo Ugo

Tutore del dottorando  
prof. Gian Maria Zuppi

Co-tutor  
Dr. Mario Sprovieri

<b>Indice</b>	<b>Pag.</b>	<b>1</b>
Introduzione		3
<b>I - Il Mar Mediterraneo</b>		<b>5</b>
1.1 – Caratteristiche oceanografiche del Mare Mediterraneo		6
<i>1.1.1 - La circolazione superficiale</i>		8
<i>1.1.2 - Formazione e circolazione delle acque intermedie</i>		9
<i>1.1.3 - Formazione e circolazione delle acque profonde</i>		12
1.2 – Dinamica di circolazione delle masse d’acqua superficiale nello Stretto di Sicilia		13
1.3 – La biogeochimica del bacino mediterraneo		14
1.4 – Elementi in tracce in acqua di mare		17
1.5 – Problematiche legate alla chimica degli elementi in tracce in acqua di mare		19
<b>II – Materiali e metodi</b>		<b>22</b>
2.1 – Strategia di campionamento e ubicazione dei campioni		22
2.2 – Metodi analitici		26
<i>2.2.1- Campioni per analisi nutrienti e protocolli di analisi</i>		26
<i>2.2.2- Campioni per analisi metalli in tracce e metodi analitici utilizzati per la loro determinazione</i>		35
<b>III – Risultati</b>		<b>39</b>
3.1 – Idrologia dell’area investigata		39
<i>3.1.1 - Sezioni idrologiche orizzontali (temperatura, salinità, ossigeno disciolto e fluorescenza)</i>		43
<i>3.1.2 - Sezioni idrologiche verticali nel Transetto Sicilia-Libia (temperatura, salinità, densità, ossigeno disciolto e fluorescenza)</i>		48
<i>3.1.3 - Sezioni idrologiche verticali nel Golfo della Sirte (temperatura, salinità, densità, ossigeno disciolto e fluorescenza)</i>		50
3.2 – Nutrienti		55
<i>3.2.1 - Sezioni orizzontali (nitrati-ortofosfati e ortosilicati)</i>		57
<i>3.2.2 - Sezioni verticali nel Transetto Sicilia-Libia (nitrati-nitriti-ortofosfati -ortosilicati)</i>		62
<i>3.2.3 - Sezioni verticali nell’area del Golfo della Sirte (nitrati-nitriti-ortofosfati-ortosilicati)</i>		64
3.3 – Metalli in tracce in fase disciolta		67
<i>3.3.1 - Sezioni verticali Transetto Sicilia-Libia (nichel, rame, cadmio, piombo, molibdeno, vanadio e cobalto)</i>		74
<i>3.3.2 - Metalli in tracce nel particolato</i>		78
Tesi di dottorato di Francesco Placenti	XXIII Ciclo	Università Cà Foscari di Venezia

<b>IV – Discussioni</b>	<b>88</b>
4.1- Dati Oceanografici Golfo della Sirte	88
4.2- Dati Oceanografici nel transetto Sicilia-Libia	93
4.3- Biogeochimica dell'area di studio	95
4.3.1- <i>Flussi di nutrienti</i>	99
4.3.2 - <i>Stime di Nuova Produzione (NP)</i>	101
4.4 - Distribuzione di metalli in tracce in fase disciolta nel Mediterraneo centrale	102
4.4.1 - <i>Interazione metalli-nutrienti</i>	109
4.5 - Distribuzione di metalli nel particolato nel Mediterraneo centrale	111
<b>V – Conclusioni</b>	<b>115</b>
<i>Riferimenti bibliografici</i>	117
<i>Allegati</i>	123

## Introduzione

Il Mar Mediterraneo è un bacino oligotrofico caratterizzato da concentrazioni di nutrienti estremamente limitate e da valori di produttività tra i più bassi al mondo. In particolare, il fosforo appare come l'elemento limitante per il sistema trofico del bacino. Il rapporto molare azoto:fosforo (N:P) nelle acque profonde è di 28:1, di gran lunga superiore al classico rapporto di Redfield (16:1) presente nelle acque profonde degli oceani (tra gli altri, *Bethoux et al., 1998, Ribera d'Alcalà et al., 2003, Krom et al., 2004*). Tutto questo a fronte della vicinanza del bacino al deserto del Sahara che rappresenta, a scala globale, una delle fonti più importanti di fosforo per l'oceano. La letteratura che tratta la biogeochimica del Mediterraneo è molto ampia e solo recentemente, risultano relativamente più chiare le dinamiche che stanno alla base degli effetti di “sbilanciamento” della biogeochimica del bacino.

Il presente studio intende fornire nuove informazioni, utili per una più chiara comprensione delle dinamiche fisiche e biogeochimiche che interessano il bacino Mediterraneo con particolare riferimento allo Stretto di Sicilia e al Golfo della Sirte. In particolare, quest'ultima area risulta completamente sconosciuta da un punto di vista oceanografico date le difficoltà logistiche che hanno impedito per molto tempo l'accesso di navi di ricerca in acque libiche.

Gli obiettivi principali del lavoro di ricerca sviluppato sono molteplici, ma possono essere sintetizzati nei seguenti punti:

- acquisizione di un nuovo dataset biogeochimico nell'area del Golfo della Sirte ed integrazione con dataset esistenti per l'area del Canale di Sicilia;
- caratterizzazione fisica e biogeochimica delle masse d'acqua che caratterizzano l'area del Canale di Sicilia per la definizione dei budget di elementi in tracce e macronutrienti all'interno del bacino Mediterraneo;

- acquisizione di dataset di elementi in tracce in fase disciolta e particolato nell'area dell'intero Canale di Sicilia;
- studio del ruolo giocato dal deserto del Sahara sulla biogeochimica del Canale di Sicilia e del mar Mediterraneo nel suo complesso;
- studio degli effetti di contaminazione antropica delle acque del Canale di Sicilia e del Golfo della Sirte da parte del sistema industriale che insiste nelle aree limitrofe.

A tal uopo è stata pianificata e realizzata una campagna oceanografica, parte integrante del progetto di ricerca internazionale MedSudMed "*Small Pelagic Fish: Stock Identification and Oceanographic Processes Influencing their abundance and distribution*", svolta nel mese di luglio del 2008 con la nave oceanografica "URANIA". La campagna di campionamento ha previsto l'acquisizione di profili verticali delle principali variabili fisiche lungo la colonna d'acqua e il prelievo di campioni di acqua lungo un transetto regionale N-S tra la costa siciliana (Capo Passero) e quella libica (Misurata) e nel Golfo della Sirte. Sono state quindi effettuate: i) analisi chimiche per la determinazione delle concentrazioni di macronutrienti sia in fase organica che inorganica (Nitrati, Nitriti, Fosfati, Silicati) nella colonna d'acqua; ii) analisi chimiche per la determinazione delle concentrazioni, sia in fase disciolta che nel particolato, di metalli in tracce (rame, nichel, cadmio, cobalto, molibdeno, piombo e vanadio) nella colonna d'acqua.

## I - Il Mar Mediterraneo

Nei seguenti paragrafi verranno sinteticamente esposti i concetti chiave che stanno alla base di una comprensione moderna delle problematiche di biogeochimica che interessano il bacino Mediterraneo, sia dal punto di vista idrologico che dal punto di vista delle dinamiche chimiche interne che lo caratterizzano.

Il Mediterraneo è il bacino chiuso più grande della Terra, ubicato tra il 6° Ovest e 37° Est di longitudine e tra 30° N e 47° N di latitudine, con profondità media di 1.450 m e una profondità massima di 5.121 m (Mar Ionio).

Il Mediterraneo è circoscritto da Africa, Asia ed Europa, caratteristica che ha dato origine al suo nome, dal latino “Mediterraneus”: in mezzo alla terra. E’ un bacino marginale, collegato all’oceano Atlantico attraverso lo Stretto di Gibilterra, la cui massima profondità si trova a circa 320 metri (Cartner, 1982). Può essere diviso in due sottobacini (Fig.1.1), quello occidentale (WMED) e quello orientale (EMED), comunicanti attraverso il Canale di Sicilia, che, presentando un notevole dislivello batigrafico, impedisce la libera circolazione delle masse d’acqua intermedie e profonde.

Il *bacino Occidentale*, che comprende il Mare di Alboran, il bacino Algero-Provenzale o Balearico ed il bacino Tirrenico è delimitato dallo Stretto di Sicilia ed è caratterizzato da ampie piane abissali. La temperatura del bacino occidentale varia tra i 12 °C in inverno a circa 23 °C in estate, mentre la salinità media negli “inflow” atlantici nello, stretto di Gibilterra, è di 36.2 ‰ (Bethoux, 1980).

Il *bacino Orientale* che comprende il Mare Adriatico, il Mar Ionio, il Mar Egeo e il Mar di Levante, mostra una morfologia molto più complessa ed è dominato dal sistema della dorsale Mediterranea. Tale bacino è decisamente più caldo e salato, con temperature medie di 16°C in

inverno e di 26-29°C in estate, ed una salinità che arriva a valori di 39.2‰ (Malanotte et al., 1997).

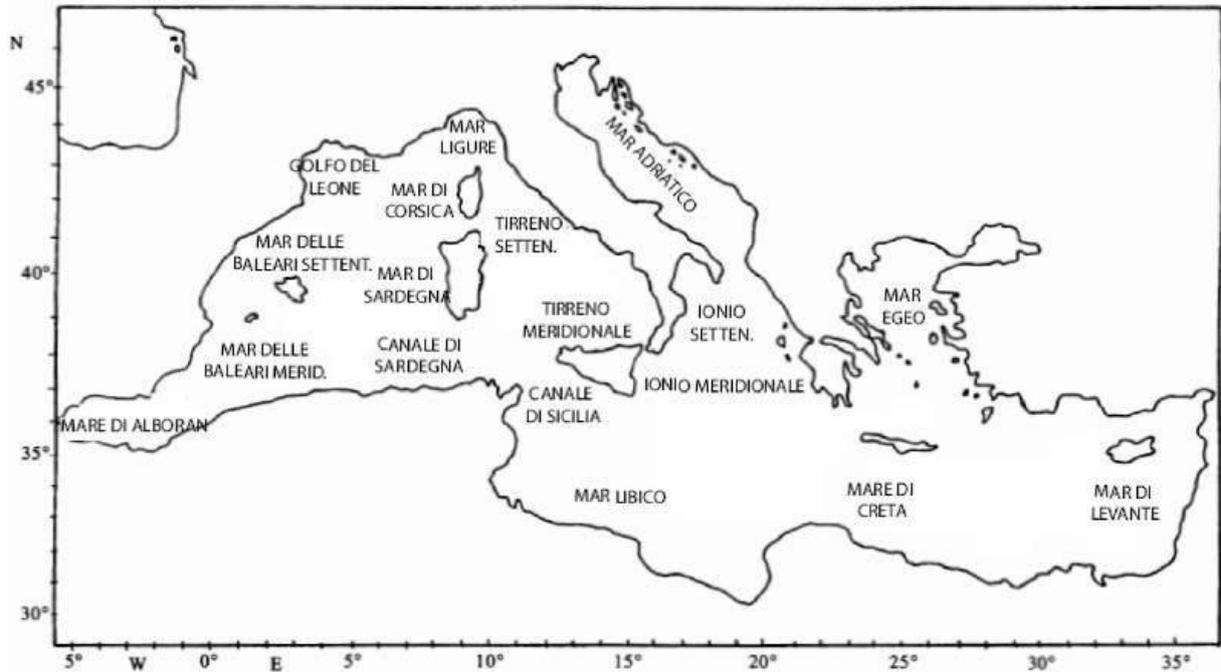


Fig. 1.1 Suddivisione schematica del bacino del Mediterraneo

Il mar Mediterraneo è influenzato dall'interazione di una grande varietà di processi tipici anche degli oceani aperti, come la formazione di acque profonde e la circolazione termoalina (Robinson e Golnaraghi, 1995). Le acque entranti dall'oceano Atlantico vengono trasformate, attraverso processi dipendenti dall'interazione con l'atmosfera, in acque più dense. Il sistema di circolazione tridimensionale del Mediterraneo è, sostanzialmente regolato dai gradienti di densità, che si creano a causa degli elevati tassi di evaporazione; per tale motivo il bilancio idrico risulta nettamente negativo (Bethoux, 1979; Lacombe e Tchernia, 1981). Questo viene in parte compensato dagli "inflow" dell'oceano Atlantico al Mediterraneo, attraverso lo Stretto di Gibilterra.

### 1.1 - Caratteristiche oceanografiche del Mare Mediterraneo

Il Mar Mediterraneo è caratterizzato da una particolare distribuzione delle masse d'acqua, la cui formazione è regolata da complesse interazioni tra idrosfera e atmosfera. Le forze che modulano la circolazione superficiale e profonda del Mediterraneo sono sostanzialmente costituite dal vento, dai flussi termici e idrici all'interfaccia aria-mare, e dal flusso di acque atlantiche che entrano dallo Stretto di Gibilterra. La circolazione generale del Mar Mediterraneo è legata alla presenza di una stratificazione termoalina della colonna d'acqua ed è influenzata da una certa variabilità stagionale (Lacombe, 1975). In particolare, nel Mediterraneo insiste un generale sistema, a grande scala, di corrente di tipo anti-estuarino (Fig. 1.1.1), che consiste nell'entrata, in corrispondenza di Gibilterra, di acque superficiali atlantiche e nella fuoriuscita di acque mediterranee profonde (Astraldi et al., 1999).

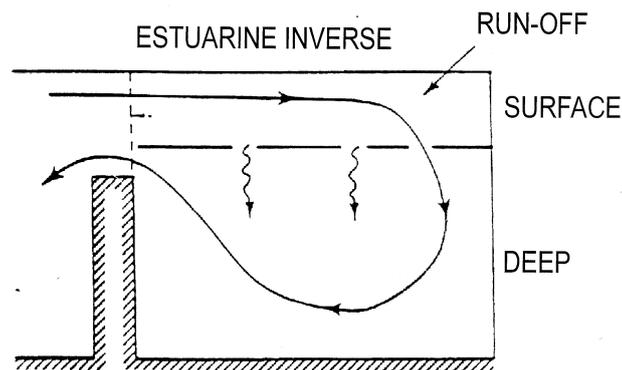


Fig. 1.1.1: Schema di circolazione antiestuarina

La causa principale di questo tipo di circolazione è da ascrivere al bilancio idrico e di calore negativi esistenti nel bacino. Il bilancio idrico risulta negativo poiché i processi di evaporazione superano il runoff (precipitazioni e apporti fluviali) continentale. Per bilanciare il volume d'acqua complessivo, un flusso d'acqua atlantica entra dallo stretto di Gibilterra, ma non è proporzionato a riequilibrare i volumi d'acqua mancanti. L'elevata differenza di densità (Bèthoux et al., 1999) confina il flusso entrante alla superficie (0-150 m), mentre il flusso uscente (150-300 m) scorre sul fondo della soglia dello stretto di Gibilterra, contribuendo ad

innescare il regime di circolazione anti-estuarino nel Mediterraneo. Altro fattore importante è il bilancio negativo di calore che caratterizza il Mediterraneo ( $10\text{W/m}^2$ ) (Pinardi *et al.*, 1993). Questo deficit negativo comporta la necessità di introdurre un ingente quantità di calore e acqua attraverso lo stretto di Gibilterra al fine di compensare la perdita. Inoltre, il vento ha un ruolo fondamentale nel determinare, nel Mediterraneo, una circolazione a grande scala caratterizzata da “giri” e vortici di correnti (Pinardi *et al.*, 2000).

### 1.1.1 - La circolazione superficiale

L'acqua atlantica (AW) entra nel Mediterraneo attraverso lo Stretto di Gibilterra e fluisce con un “jet” nello strato superficiale del Mare di Alboran (Fig. 1.1.1.1). Viene identificata mediante il minimo di salinità che si trova a circa 50 m in estate e in prossimità della superficie durante l'inverno (Wust, 1961). Superato lo Stretto di Gibilterra viene spinta a sud dalla forza di Coriolis e segue prevalentemente la costa nordafricana, dando origine alla Corrente Algerina –AC– (Alvarez *et al.*, 1994). Tale massa d’acqua quando giunge nel Canale di Sicilia viene denominata Atlantic Ionian Stream –AIS– (Robinson *et al.*, 1991).

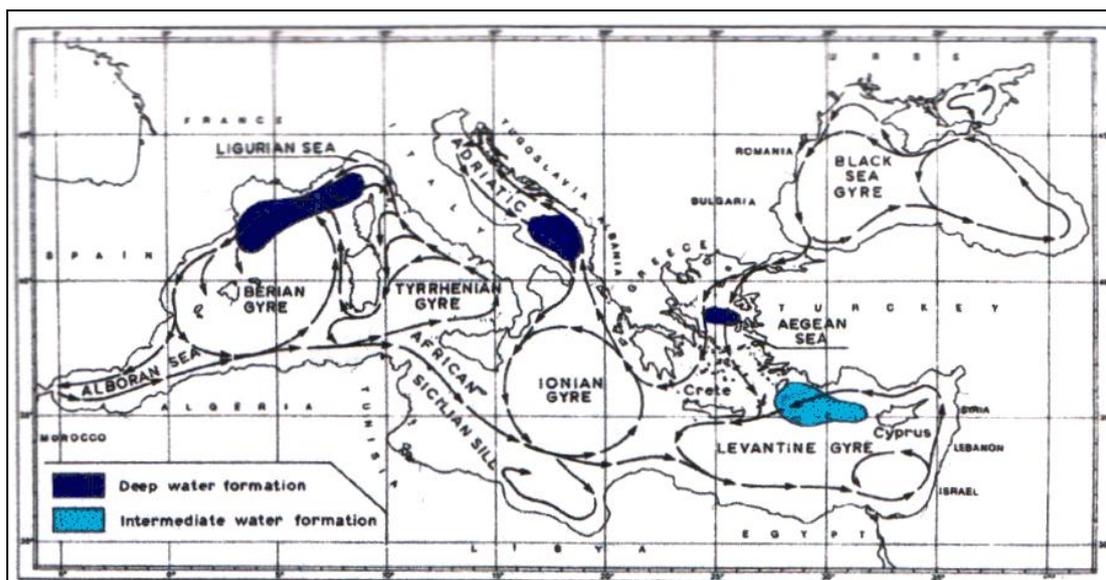


Fig. 1.1.1.1: Modello di circolazione delle acque superficiali; siti di formazione delle acque profonde ed intermedie nel Mediterraneo (da Vergnaud-Grazini *et al.*, 1988).

Lo Stretto di Sicilia rappresenta una barriera fisica (circa 500 m di profondità) che si trova all'ingresso del Mediterraneo orientale e implica un notevole controllo sui processi biogeochimici che avvengono all'interno del bacino orientale (Krom *et al.*, 2003). In generale, il flusso delle acque superficiali, che si dirige verso est, è complicato da molte strutture a mesoscala “eddies” e “jets” che sono caratteristici del Mediterraneo (POEM, 1992). L’AIS attraversa il bacino occidentale ed entra nel bacino levantino, dove da origine al Mid Mediterraneo Jet –MMJ– (Demirov e Pinardi, 2002). Ad est di Cipro, un ramo del MMJ che scorre lungo la costa turca viene denominata Asia Minor Current –AMC–. L’acqua atlantica modificata (Modify Atlantic Water –MAW–) trasportata da AIS, MMJ e AMC raggiunge la parte più orientale del bacino e lungo il percorso si mescola continuamente con le acque circostanti portandosi fino a una profondità di 50-100 m nel bacino levantino (Demirov e Pinardi, 2002). L’acqua atlantica entra nello stretto di Gibilterra con una salinità di circa 36.15 PSU e, proseguendo verso oriente, la salinità raggiunge valori di circa 38.6 PSU nel bacino levantino (Demirov e Pinardi, 2002). Malanotte *et al.*, 1997, riportano una sintesi dei valori (misurati in inverno) di temperatura potenziale, salinità e densità che caratterizzano il nucleo della MAW nelle varie regioni del Mediterraneo orientale (Tab. 1.1.1.1).

Temperature in °C; salinity; $\sigma_\theta$ in kg/m <sup>3</sup>				
	Sicily Straits	Ionian Sea	Cretan Passage	Levantine Basin
MAW	$\theta = 15^\circ$ $S \leq 37.5$ $\sigma_\theta \leq 27.8$	$15^\circ \leq \theta < 17^\circ$ $S < 38.6$ $27.4 < \sigma_\theta < 28.6$	$15^\circ < \theta < 17^\circ$ $38.6 < S < 38.8$ $28.5 < \sigma_\theta < 28.8$	$S < 38.9$

Tab. 1.1.1.1: range di variabilità della MAW nelle differenti regioni del bacino (Malanotte *et al.*, 1997)

### 1.1.2 - Formazione e circolazione delle acque intermedie

Durante l'estate, gli strati più superficiali del Mediterraneo orientale, al di sopra di un forte termoclino stagionale, sono occupati da acque salate e calde. Il processo di raffreddamento

invernale produce un aumento della densità di queste acque superficiali fino a farle affondare (Febbraio e Marzo) e mescolarsi con le masse d'acqua più profonde per formare acque intermedie (Levantine Intermediate Water –LIW–) (*Lascaratatos et al., 1999*). Questo processo sembra verificarsi anche in diversi siti del bacino orientale a seconda delle condizioni atmosferiche particolari e/o caratteristiche oceanografiche (*Wust, 1961*). Un sito di riconosciuta importanza nel processo di formazione della LIW è il “Rhodes Gyre”, un vortice permanente situato a sud-ovest dell'isola di Rodi (*Lascaratatos et al., 1999*). La variabilità interannuale in forzanti atmosferici influisce anche sulla quantità di LIW formata annualmente che varia tra 0.6 e 1.3 Sv (Sverdrup =  $1 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) con un tipico valore climatologico medio di  $\sim 1.0$  Sv (*Lascaratatos et al., 1999*). La direzione di movimento principale della LIW è est-ovest (Fig. 1.1.2.1) ed occupa una porzione di colonna compresa tra circa 200 e 500 m di profondità (*Lermusiaux et al., 2001*). Il suo nucleo (Tabella 1.1.2.1) in varie regioni del bacino del Mediterraneo è facilmente individuabile grazie al massimo di salinità (core LIW) che caratterizza questa massa d'acqua (*Malanotte et al., 1997*).

Temperature in °C; salinity; $\sigma_\theta$ in $\text{kg/m}^3$				
	Sicily Straits	Ionian Sea	Cretan Passage	Levantine Basin
LIW	$\bar{\theta} = 14.3^\circ$ $S \approx 38.78$ $\sigma_\theta = 29.1$	$14^\circ \leq \bar{\theta} \leq 15^\circ$ $S \geq 38.8$ $29.0 < \sigma_\theta \leq 29.1$	$\bar{\theta} = 14.5^\circ$ $S \approx 38.9$ $\sigma_\theta = 29.1$	$15^\circ \leq \bar{\theta} \leq 16^\circ$ $39.0 \leq S \leq 39.2$ $28.9 \leq \sigma_\theta \leq 29.0$

Tab. 1.1.2.1: range di variabilità della LIW nelle differenti regioni del bacino (*Malanotte et al., 1997*)

La LIW esce dal Mediterraneo orientale attraverso lo Stretto di Sicilia ed è il precursore del Mediterranean Outflow Water –MOW– che attraversa l'intero bacino occidentale Mediterraneo per uscire dallo Stretto di Gibilterra (*Lascaratatos et al., 1999*).

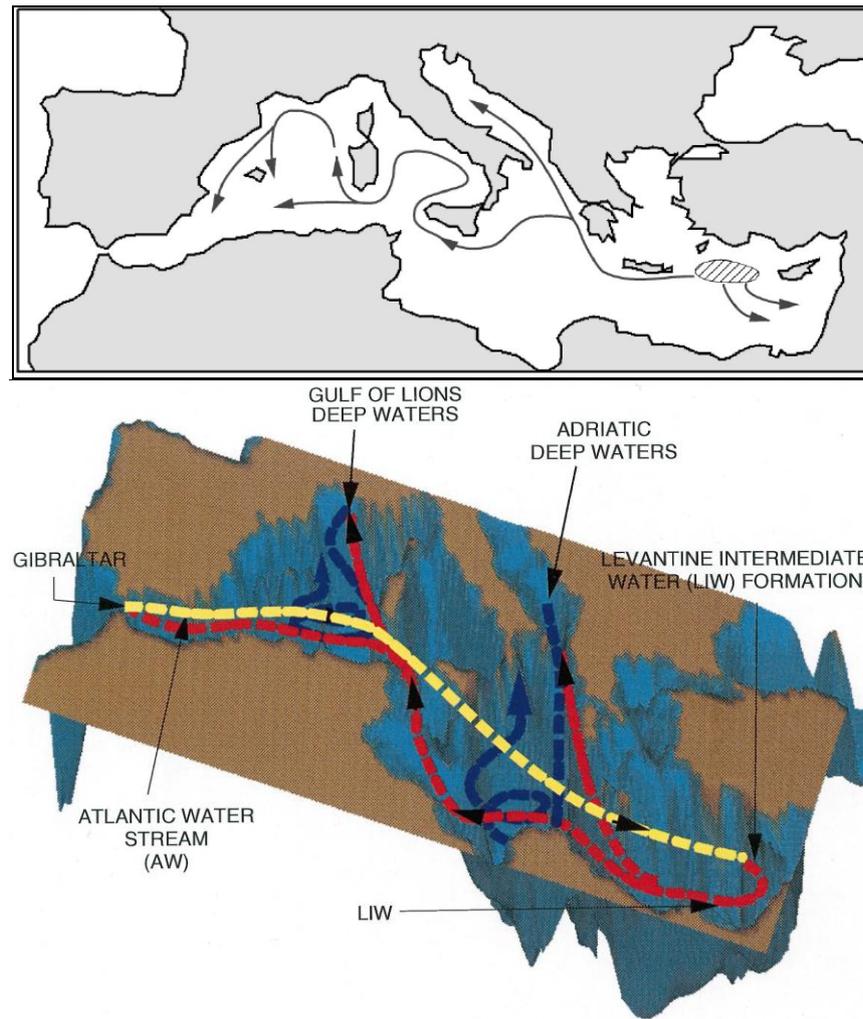


Fig. 1.1.2.1: in alto percorso e zona di formazione della Levantine Intermediate Water; in basso, linea gialla (percorso MAW) linea rossa (percorso LIW) linea blu (percorso Deep water) (da Pinardi e Masetti, 2000)

Nel Canale di Sicilia il flusso di acqua levantina è composta da due distinte masse di acque (Astraldi *et al.*, 1996). Una rappresenta la classica acqua intermedia, denominata LIW, ed ha il suo “core” a circa 300 m. La seconda massa d’acqua, denominata transitional Eastern Mediterranean Deep Water –tEMDW–, è composta da acque che si originano dal mixing tra la LIW e le Eastern Mediterranean Deep Water –EMDW– ovvero le acque profonde del bacino orientale (Astraldi *et al.*, 1999); le tEMDW mostrano temperatura inferiore rispetto alla LIW. Sparnocchia *et al.*, 1999 hanno riconosciuto queste acque di transizione, prodotte dalla miscelazione di LIW e EMDW, come una componente permanente del flusso proveniente dal bacino del Mediterraneo orientale.

### 1.1.3 - Formazione e circolazione delle acque profonde

La Eastern Mediterranean Deep Water si forma a sud dell'Adriatico (Roether e Schlitzer, 1991) e nel Mar Egeo (Roether et al., 1996) quindi attraversa i relativi stretti di Otranto e di Kassos e confluisce nelle parti più profonde del bacino orientale. La Adriatic Deep Water –ADW– è la principale fonte della EMDW ed è caratterizzata, nel Golfo di Otranto, da valori di  $\Theta < 13.3$  °C,  $S < 38.7$  psu e  $\sigma > 29.18$  kg·m<sup>-3</sup> (Malanotte et al, 1997). La sua origine è legata alla presenza di venti secchi e freddi, che nel periodo invernale spirano con direzione nord-sud, nel mare Adriatico e a sud-ovest nel Mar di Marmara e nel Mar Egeo (Ozsoy, 1981). Malanotte et al., 1997 identificano le EMDW presenti nel bacino orientale a profondità superiori a 1600 m attraverso i valori di  $\Theta < 13.4$  °C,  $S = 38.6-38.7$  PSU e  $\sigma > 29.17$  kg·m<sup>-3</sup>.

Dal 1987 il bacino orientale è interessato da uno spostamento del sito di formazione di acque profonde, dal basso adriatico al Mar Egeo (Roether et al., 1996; Lascaratos et al., 1999). Questa nuova sorgente ha prodotto grande quantità di acqua più densa ( $\sigma_{\theta} > 29.2$ ) di quella precedentemente esistente al fondo del bacino orientale (EMDW) ( $\sigma_{\theta} \sim 29.18$ ) (Gasparini et al., 2005). Il tasso di formazione di questa nuova acqua profonda è  $\sim 1.2$  Sv che è circa 4 volte il tasso precedente di formazione di acque profonde in Adriatico (Roether et al., 1996). Tali fenomeni hanno provocato un mutamento nel sistema di circolazione a scala di bacino (Gasparini et al., 2005). Tutti questi cambiamenti sono indicati in letteratura come Eastern Mediterranean Transient –EMT– (Roether et al., 2007). Le cause che hanno determinato la formazione del transiente sono ancora poco note, probabilmente sono da ricercare in una serie di fattori concomitanti. Josey et al. (1997) hanno rilevato che dal 1988 al 1995 l'Egeo è stato sottoposto a processi intensi di raffreddamento con conseguente elevata evaporazione. Tale periodo è stato oggetto pure di una significativa riduzione delle precipitazioni (Theocharis et al.,

1999). Inoltre, *Josey et al. (1997)* evidenziano cambiamenti nel flusso di acqua dolce al bacino orientale legati alla chiusura della diga di Aswan nel 1965.

### ***1.2 – Dinamica di circolazione delle masse d’acqua superficiale nello Stretto di Sicilia***

La circolazione delle acque superficiali nello Stretto di Sicilia ha una sua dinamica complessa (Fig. 1.2.1). La corrente superficiale Ionico-Atlantica (Atlantic-Ionic Stream –AIS–) entra nel Canale di Sicilia dal Mediterraneo occidentale. In prossimità dell’isola di Pantelleria subisce una prima biforcazione; un ramo devia in direzione sud l’altro ramo devia a nordovest, attorno al vortice ciclonico del Banco Avventura (Adventure Bank Vortex –ABV–). Tale diramazione segue un percorso meandriforme in direzione sud-est raggiungendo dapprima il giro anticiclonico della Cresta del Canale di Malta (Maltese Channel Crest –MCC–) e successivamente il Vortice ciclonico dello Ionio (Ionian Shelfbreak Vortex –ISV–) raggiungendo la scarpata ionica. In corrispondenza di questa, la corrente si biforca nuovamente: un braccio più vigoroso si dirige verso nord, mentre il più debole e lento braccio meridionale si snoda lungo la piattaforma tunisina (*Lermusiaux e Robinson, 2001*).

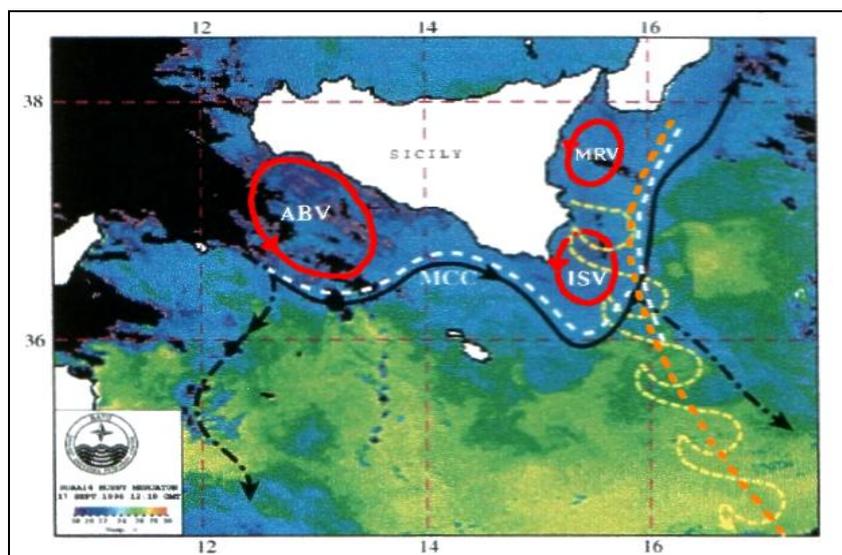


Fig. 1.2.1: Circolazione superficiale, Atlantic-Ionic Stream - AIS ( *Lermusiaux e Robinson, 2001*).

### ***1.3 – La biogeochimica del bacino mediterraneo***

I nutrienti sono essenziali per lo sviluppo della produzione primaria in quanto ritenuti fondamentali per la sintesi di amminoacidi e proteine. I due più importanti nutrienti sono azoto (N) e fosforo (P). *Redfield et al., 1963* scoprì che i nutrienti nelle acque oceaniche stanno nelle rispettive proporzioni di C:N:P 106:16:1 e che tale proporzione si mantiene nei tessuti degli organismi a tutti i livelli della catena trofica marina. La costanza sostanziale di questi rapporti permette, conosciuti i valori di N e/o P di calcolare con buona approssimazione la produzione primaria di un'area. Il Mar Mediterraneo è un bacino sostanzialmente oligotrofico e considerato ultra-oligotrofico soprattutto nelle sue propaggini orientali. *Bethoux et al., (2002)* riporta una concentrazione media di fosfati, silicati e nitrati nelle DW per il bacino orientale e occidentale rispettivamente di (0.19-6-4.5  $\mu\text{M}$ ; 0.4-8.4-8.7  $\mu\text{M}$ ). Per la maggior parte dei produttori primari l'N deve essere "fissato" prima di essere utilizzato. Le specie di azoto biodisponibili nell'ambiente marino sono i nitrati, i nitriti e l'ammoniaca. L'uptake dei nutrienti da parte del comparto fitoplanctonico, base della catena trofica, causa un gradiente di distribuzione lungo la colonna d'acqua con una forte diminuzione nella zona eufotica e un aumento nelle acque profonde, legato all'affondamento del materiale organico e alla successiva rimineralizzazione operata dai batteri. Il sistema Mediterraneo è arricchito di flussi di materia, esterni al sistema, provenienti da apporti fluviali e flussi di materiale eolico che provengono principalmente dal deserto del Sahara ma anche dall'area continentale europea industrializzata, sostanzialmente nella forma di deposizione secca (circa il 70% del totale) (Fig. 1.3.1). Alcuni studi hanno dimostrato il ruolo primario degli input atmosferici come sorgenti di azoto (N) e fosforo (P) per il bacino (*Duce et al., 1991; Guerzoni et al., 1999; Kouvarakis et al., 2001; Herut et al., 2002; Markaki et al., 2003; Krom et al., 2004*). L'input di questi due macro-nutrienti può rappresentare fino al 60-70% dell'azoto e circa il 30-50% di fosforo biodisponibili (*Krom et al. 2004*).

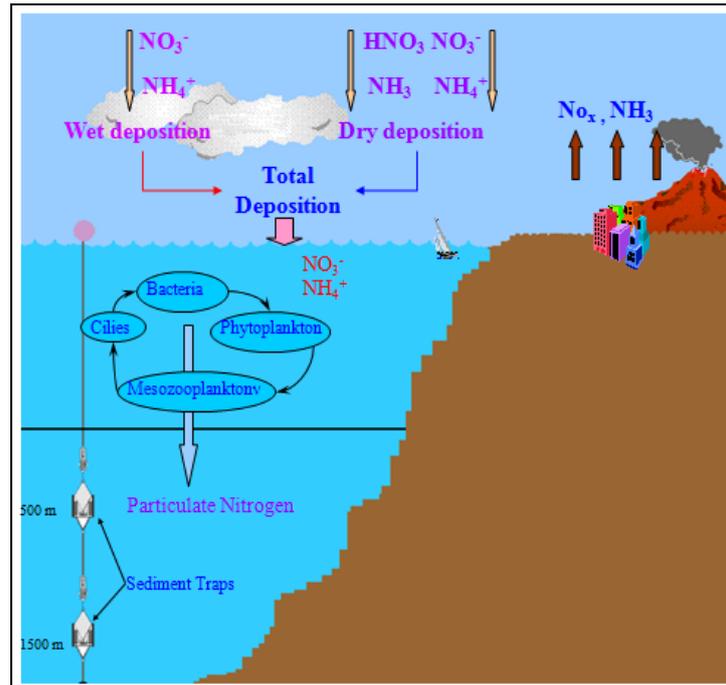


Fig. 1.3.1: Sorgenti di azoto per il bacino del Mediterraneo.

Una peculiarità del bacino mediterraneo è che i rapporti molari tra i due nutrienti primari (N:P) nelle acque intermedie e profonde risultano molto superiore a 16 (rapporto di Redfield N:P = 16). Il perché di questa differenza è tuttora argomento di ampio approfondimento scientifico in ambito biogeochimico (Bethoux *et al.*, 1998, Ribera d'Alcalà *et al.*, 2003, Krom *et al.*, 2004). Alcuni autori affermano che lo sbilanciamento del rapporto N:P sia dovuto essenzialmente alla mancanza di fosforo, avanzando differenti ipotesi per spiegare la fosforo limitazione del Mediterraneo. Krom *et al.*, (1991) suppongono una possibile rimozione preferenziale di fosfato, lungo la colonna d'acqua, a causa di processi di adsorbimento sul dust sahariano. Lo stesso autore (Krom *et al.*, 2004) sulla base di nuovi dati sperimentali suggerisce che l'elevato valore del rapporto N:P caratteristico degli input esterni al bacino (N:P ~117:1), potrebbe determinare un sbilanciamento nei rapporti stechiometrici dei nutrienti.

Dall'altro lato, Bethoux *et al.*, (1992, 1998) suggeriscono che l'anomalia del rapporto N:P nel bacino Mediterraneo sia da ascrivere a processi di azoto fissazione. Tale ipotesi è stata anche

corroborata dai dati di *Sachs e Repeta, (1999)* e *Pantoja et al., (2002)*, che portano a corredo delle loro ipotesi misure di  $\delta^{15}\text{N}$  estremamente bassi sia per  $\text{NO}_3^-$  disciolto che particolato misurati in campioni prelevati in acque intermedie. Secondo *Krom et al., (2004)*, mancano in effetti dati sperimentali che dimostrino effetti di azoto fissazione nel bacino, data la sostanziale assenza di batteri azoto fissatori (*Trichodesmium*) nell'area di interesse. Per *Ribera d'Alcalà et al., (2003)* i potenziali effetti di azoto fissazione sono da imputare alle diatomee in quanto organismi in grado di ospitare simbionti azoto fissatori. Nella figura 1.3.2 *Ribera d'Alcalà et al., 2003*, riassumono, in maniera schematica, la variazione dei rapporti N:P e Si:N nelle acque intermedie del Mediterraneo. In particolare, il bacino orientale è caratterizzato da valori più elevati nei due rapporti rispetto al bacino occidentale. Lo stesso trend, con valori inferiori, è presente per le acque profonde. Il tutto si traduce in un marcato sbilanciamento del rapporto di Redfield soprattutto nell'area orientale del Mediterraneo. In effetti si tratta di due macrosistemi, collegati dallo Stretto di Sicilia, caratterizzati da differenti input esterni e differenti feedback dei sistemi.

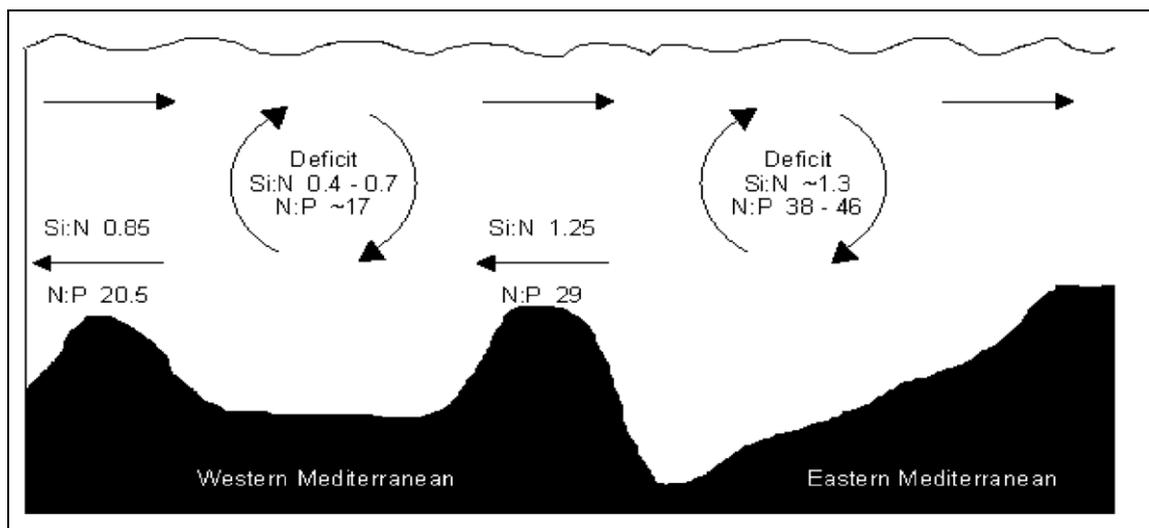


Fig. 1.3.2: Schema di distribuzione dei rapporti di nutrienti N:P e Si:N in entrata e in uscita dal Mediterraneo (da *Ribera d'Alcalà et al., 2003*).

#### *1.4 – Elementi in tracce in acqua di mare*

La maggior parte degli sali presenti negli oceani derivano dal dilavamento dei continenti, grazie al trasporto dei fiumi, al metamorfismo idrotermale della crosta oceanica e al degassamento vulcanico. L’oceano è un sistema dinamico ed aperto, il cui bilancio chimico risulta essere regolato dalla dinamica degli input e degli output. I processi biologici giocano un ruolo cruciale sia per quanto riguarda il ciclo chimico interno che la totale composizione dell’acqua di mare. Gli elementi più abbondanti nell’acqua di mare sono gli alcalini, gli alcalino-terrosi e gli alogeni. Questi elementi formano ioni forti e sono presenti in soluzione soprattutto come ioni liberi piuttosto che complessi. I maggiori ioni presenti in acqua di mare sono:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^{2-}$ , che costituiscono più del 95% del totale. La maggiore parte degli elementi in tracce, invece, sono presenti soprattutto come complessi o acquo-ioni. La speciazione chimica, ovvero la distribuzione di una specie chimica (ione, molecola) nelle sue varie forme chimiche, ottenute a seguito di differenti reazioni e processi degli elementi nell’acqua di mare, può essere pensata come risultante di tre effetti principalmente:

1. Il rapporto carica/raggio (che influenza il grado di solvatazione);
2. Suddivisione tra elettroliti “forti” e “deboli” (i primi si trovano come ioni liberi, i secondi formano complessi);
3. Cambiamenti nello stato di ossidazione, che possono portare a cambiamenti del comportamento chimico degli elementi.

Il tempo di residenza rappresenta il tempo medio che un elemento trascorre in una riserva come fase disciolta. Evidentemente esso è tanto maggiore quanto maggiore è la tendenza del metallo a fare parte della fase disciolta e tende a scendere drasticamente quando l’elemento è coinvolto in processi di scavenging a seguito di reazioni redox o a forme di adsorbimento. In accordo a tale parametro è possibile differenziare gli elementi in funzione del loro comportamento (Fig. 1.4.1):

- “Accumulated Elements”: elementi con un profilo verticale uniforme lungo la colonna d’acqua, quindi con un comportamento conservativo. Essi non interagiscono con il ciclo del particolato (né organico, né inorganico) ed hanno un tempo di residenza molto lungo (maggiore di 100.000 anni), raggiungendo un mixing omogeneo negli oceani.
- “Recycled Elements”: elementi coinvolti nel ciclo biologico che subiscono processi di uptake da parte del plankton nelle lame d’acqua superficiali. Essi vengono trasferiti nel particolato biologico nella zona superficiale degli oceani e rigenerati in profondità quando il materiale organico raggiunge masse d’acqua in cui sussistono condizioni tali da giustificare l’ossidazione e quindi gli elementi vengono rimineralizzati e passano nuovamente in fase disciolta. Questi elementi hanno tempi di residenza intermedi (1.000-100.000 anni).
- “Scavenged Elements”: Elementi che vengono velocemente rimossi tramite fenomeni di adsorbimento sulla superficie del particolato poiché molto reattivi nei riguardi di queste superfici. Questo può avvenire o per motivi inerenti la propria configurazione elettronica o perché insolubili in forma ossidata. Questo particolato, in seguito, affonda lungo la colonna d’acqua, dove, a profondità intermedie vengono nuovamente rilasciati. Questo rapido movimento nella massa d’acqua li porta ad avere un tempo di residenza molto breve (minore di 1.000 anni).

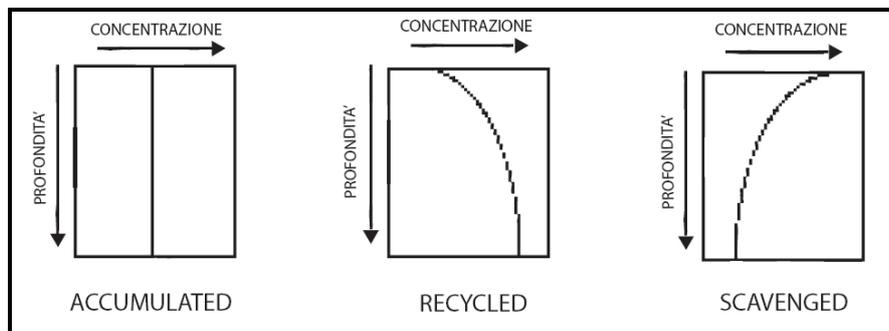


Fig. 1.4.1: Schema di distribuzione degli elementi chimici lungo la colonna d’acqua.

Gli ioni in soluzione spesso si associano con altri ioni formando nuove specie chiamate complessi. La formazione dei complessi può influenzare la solubilità e la reattività degli ioni. In alcuni casi i complessi sono una fase intermedia che porta alla precipitazione, in altri casi gli ioni formano complessi stabili e solubili. Lo ione centrale nel complessamento solitamente è un metallo e gli ioni o le molecole che lo circondano sono i leganti. Il complesso più semplice e più comune in soluzione acquosa è quello che si forma tra il metallo e l'acqua di solvatazione, cioè molecole d'acqua che si legano al metallo tramite forze elettrostatiche e che viene chiamato *Aquo Complex* (*Aquo Metal Ion*). In realtà non esistono ioni liberi e tutti gli ioni presenti in una soluzione acquosa sono avvolti da molecole di solvatazione. Un fenomeno frequente in soluzione acquosa è il complessamento metallo-organico. La materia organica presente in soluzione acquosa è un buon complessante per la maggior parte dei cationi bi- e tri-valenti ed è presente soprattutto in forma di sostanze umiche (acidi umici e fulvici). Queste sostanze derivano dalla decomposizione parziale di biomolecole complesse e la ricombinazione di queste con biomolecole semplici e i loro sottoprodotti. Il loro tempo di residenza nelle acque di mare va da alcune settimane al migliaio di anni. L'abilità delle sostanze umiche di complessare i cationi metallici deriva dai loro gruppi funzionali a base di ossigeno (gruppi carbossilati). La capacità di complessamento è influenzata notevolmente da pH e forza ionica della soluzione. Oltre alla capacità di complessamento, le sostanze umiche hanno la proprietà di ridurre le forme ossidate dei cationi metallici o dei polianioni; le forme ridotte vengono successivamente fissate nella struttura della sostanza umica dai gruppi funzionali.

### ***1.5 - Problematiche legate alla chimica degli elementi in tracce in acqua di mare***

La concentrazione e la distribuzione degli elementi in tracce (definiti da un range di concentrazione compreso tra  $10^{-6}$ - $10^{-15}$  M) in acqua di mare è direttamente controllata dalle

sorgenti esterne (particellato eolico da regioni aride e semi-aride, fluviali, etc.) e da meccanismi di rimozione che contemplano sia fenomeni di “uptake” biologico che di trasporto passivo su particellato organico e/o inorganico, entrambi sottoposti a trasferimento gravitativo verticale. Tali processi, sommati agli effetti della circolazione oceanica e agli effetti di complessazione inorganica ed organica, influenzano i profili verticali di distribuzione degli elementi in tracce lungo la colonna d’acqua. Alcuni elementi in tracce (Ferro, Zinco, Rame, Nichel, Cobalto, Argento e Cadmio) sono coinvolti in processi di assimilazione e rimineralizzazione biologica nonché a processi di assorbimento sulla superficie di organismi microscopici o prodotti derivati dall’attività biologica che mostrano pattern di distribuzione, lungo la colonna d’acqua (Figura 1.5.1), simili ai macro-nutrienti (P, N, e Si). Per questo motivo alcuni di essi vengono definiti bio-limitanti (*Bruland and Lohan, 2004*).

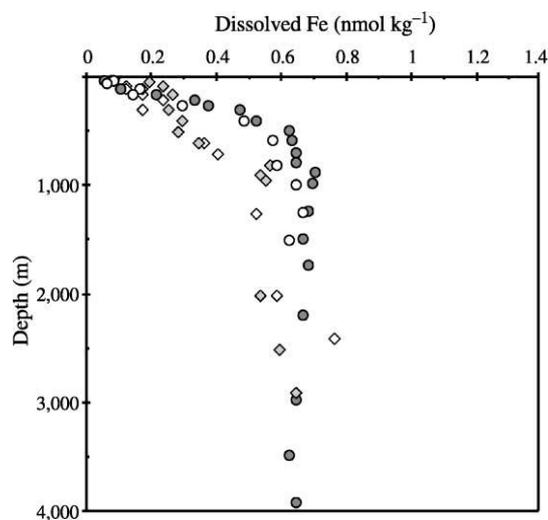


Fig. 1.5.1: Profilo verticale di distribuzione dell’alluminio in fase disciolta nel Nord Atlantico (rombi) (da Martin et al., 1993) e nel nord Pacifico (cerchi) (da Martin et al., 1989).

Il maggiore input di elementi in tracce nel bacino è dato dagli influssi di origine atlantica attraverso lo stretto di Gibilterra, per effetto del contributo di processi di mineralizzazione dalla piattaforma spagnola all’interno del Golfo di Cadice (*Elbaz-Poulichet et al., 2001*).

Ulteriori sorgenti di elementi in tracce per il bacino derivano dai flussi di origine atmosferica (di origine sahariana ed europea) e dagli input fluviali. Un esempio del ruolo primario giocato dal

fallout atmosferico sul budget di alcuni elementi in tracce all'interno del bacino Mediterraneo è dato dalla diminuzione dei valori di concentrazione di piombo nelle acque superficiali di alcune regioni del bacino a seguito della limitazione dello stesso elemento come antidetonante nei carburanti (Nicolas *et al.*, 1994; Migon e Nicholas, 1994).

La distribuzione, lungo la colonna d'acqua, dell'alluminio (Fig. 1.5.2) mostra significativi aumenti di concentrazione, dello stesso elemento, nel Mediterraneo (circa 100 volte) rispetto agli oceani, essenzialmente dovuto agli elevati input derivanti dal Sahara.

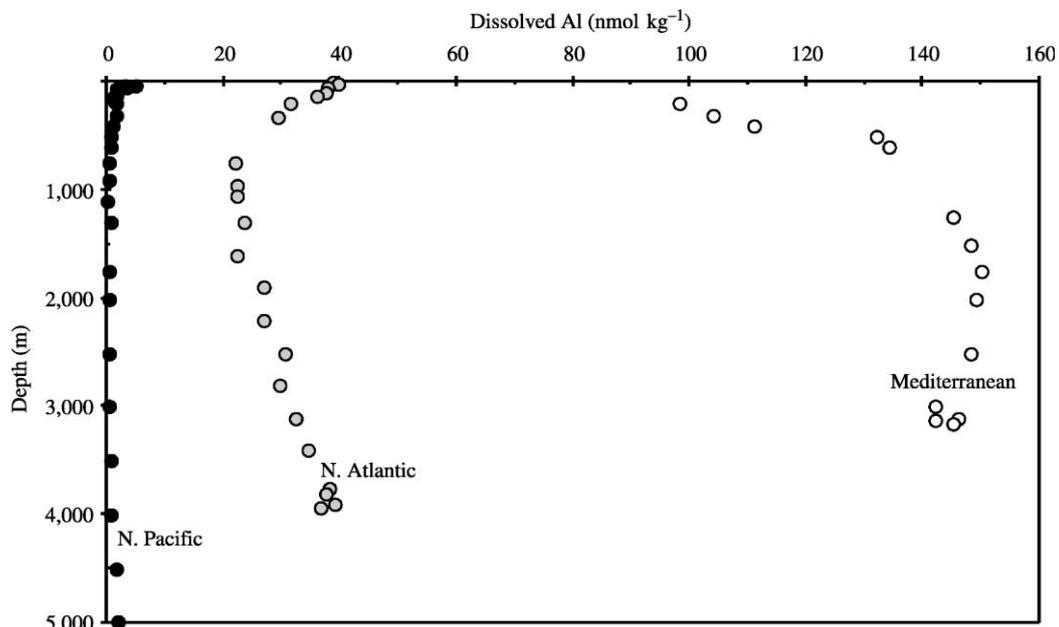


Fig. 1.5.2: Profilo verticale dell'alluminio in fase disciolta nel mar Mediterraneo (da Hydes *et al.*, 1988), nel nord Atlantico da (Hydes, 1979) e nel nord Pacifico da (Orians and Bruland, 1986).

I profili verticali di cadmio, lungo la colonna d'acqua nel Mediterraneo, non mostrano andamenti simili a quelli oceanici, tali difformità sono legate essenzialmente agli effetti derivanti dagli elevati input atmosferici, fluviali e antropici. La presenza di un'attività antropica fortemente concentrata nelle aree limitrofe al bacino mediterraneo sembra destinata ad esercitare un controllo sempre più intenso sulla chimica del mare.

## II – Materiali e metodi

### 2.1 – Strategia di campionamento e ubicazione dei campioni

Il piano di campionamento adottato nel presente lavoro di tesi è stato inserito all'interno dell'attività svolta durante la campagna oceanografica effettuata dall'IAMC-CNR di Capo Granitola, denominata MedSudMed-08 “Small Pelagic Fish: Stock Identification and Oceanographic Processes Influencing their abundance and distribution”, svolta dal 15 al 31 luglio 2008 sulla nave oceanografica “Urania” (Fig. 2.1.1).

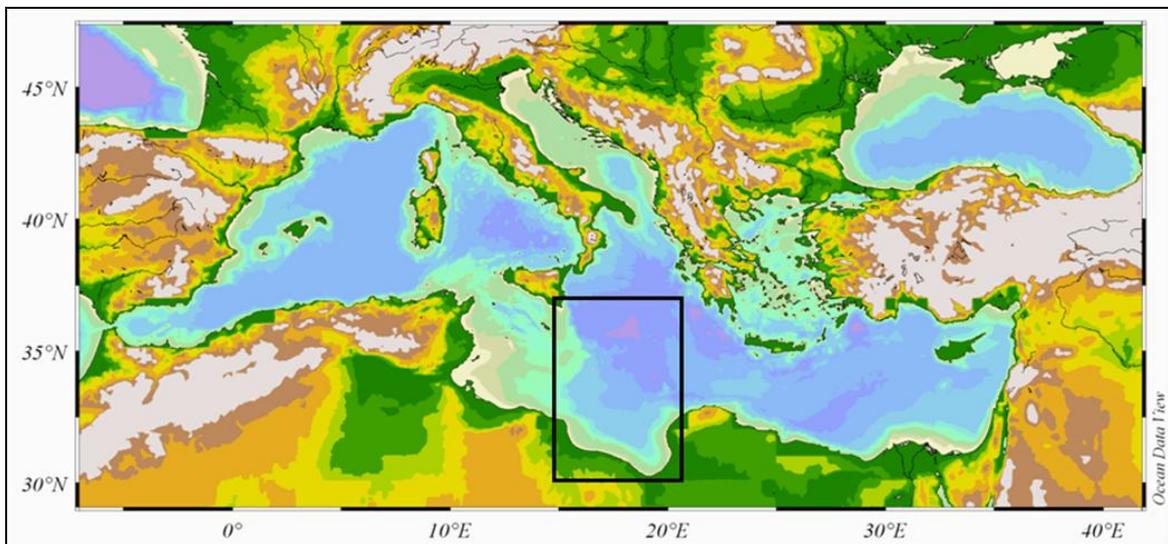


Fig. 2.1.1 Area di studio (Lat. 30°N e 36.5°N e Long. 14.5°E e 20°E)

Il primo transetto di campionamento (Fig. 2.1.2), lungo circa 500 Km, è stato tracciato dalla costa siciliana (Capo Passero) a quella libica (Misurata), per un totale di 12 stazioni di campionamento. La seconda area di campionamento (Fig. 2.1.2) interessa il Golfo della Sirte; si tratta di un'area di circa 75.000 Km<sup>2</sup> in prossimità del deserto del Sahara, all'interno della quale sono state prescelte 60 stazioni di campionamento.

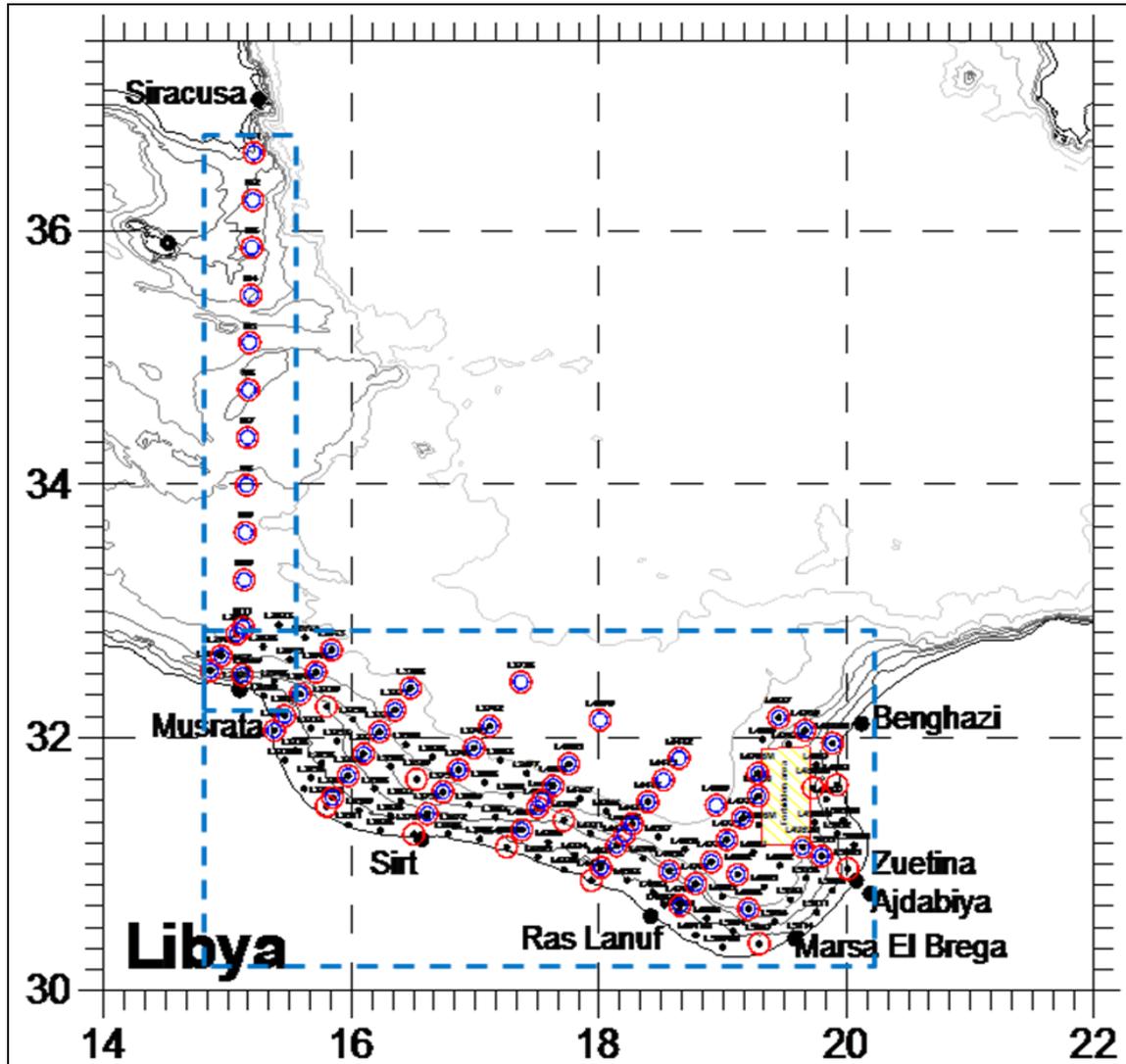


Fig. 2.1.2: Posizionamento stazioni CTD (cerchi rossi)

In particolare, sono stati eseguiti:

- 72 profili verticali di conducibilità (ms), temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), pressione (mbar) salinità (psu), ossigeno disciolto ( $\text{ml}\cdot\text{l}^{-1}$ ) e fluorescenza per mezzo di una sonda CTD SeaBird, SBE 911 plus. I sensori sono stati calibrati presso il centro NURC (NATO Undersea Research Centre) di La Spezia, mentre i dati della sonda sono stati processati mediante il software fornito dalla casa madre e successivamente analizzati tramite il software Ocean Data View;
- campionamento di acque per analisi di nutrienti (totali, inorganici e organici) in 28 stazioni localizzate nel transetto Sicilia-Libia (Siracusa-Misurata) e nel Golfo della Sirte (Fig. 2.1.3);

- campionamento di acque per analisi di metalli in traccia in fase disciolta e particolato in 5 stazioni ubicate nel transetto Sicilia-Libia (Siracusa-Misurata) e nel Golfo della Sirte (Fig. 2.1.3);

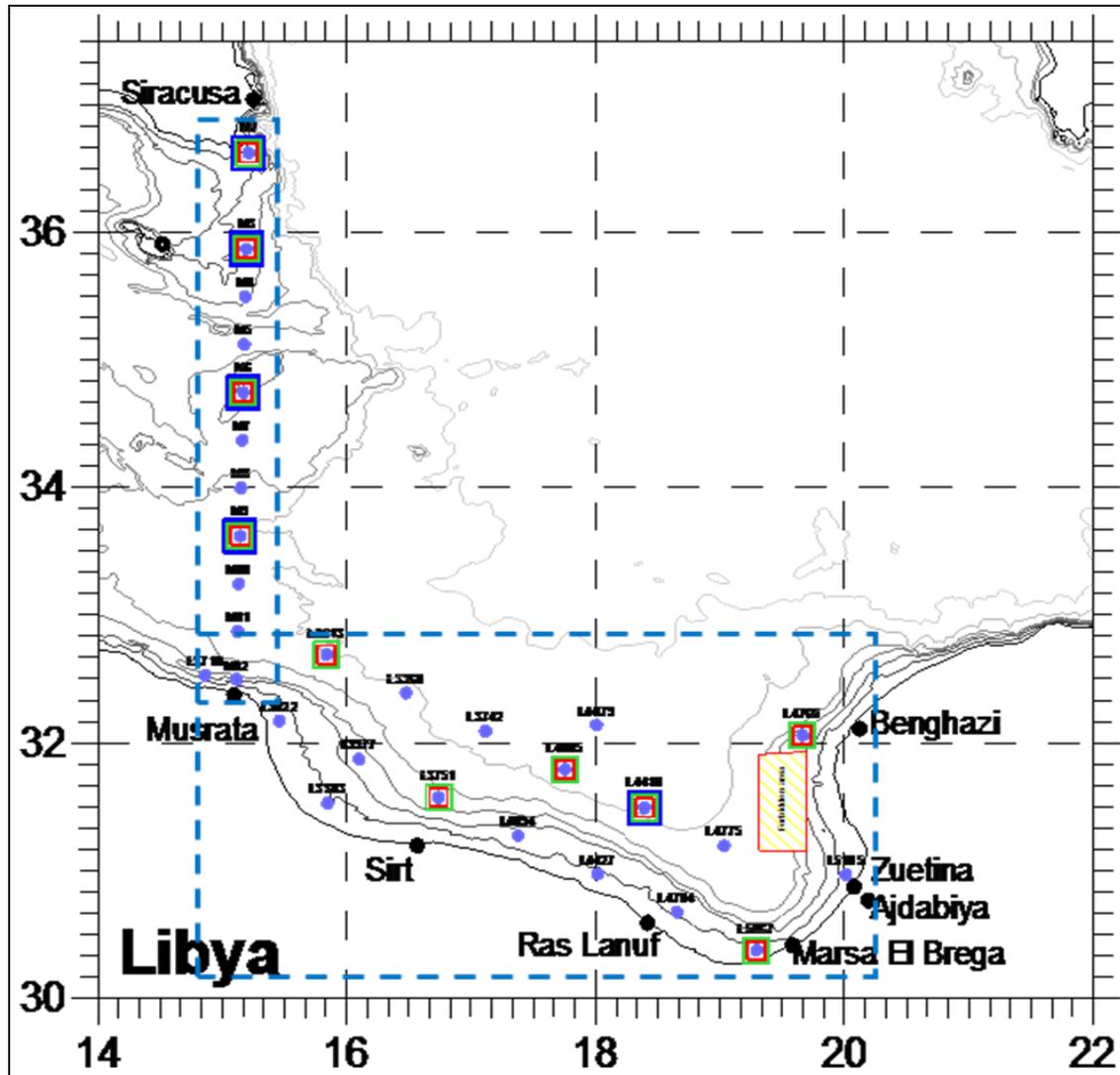


Fig. 2.1.3: Stazioni in cui sono stati effettuati prelievi di acqua per l'analisi di nutrienti (cerchi blu), metalli in traccia (quadrati blu).

In Tabella 2.1.1 sono riportate tutte le operazioni di misure e i parametri acquisiti per singola stazione di campionamento.

Stazione di campionamento	Long.	Lat.	CTD	Nutrienti	Metalli in tracce	Data
M1	15°12.71'	36°37.20'	X	X	X	15/07/2008
M2	15°12.19'	36°14.70'	X			15/07/2008
M3	15°11.67'	35°52.20'	X	X	X	16/07/2008
M4	15°11.14'	35°29.70'	X	X		16/07/2008
M5	15°10.62'	35°07.20'	X	X		16/07/2008
M6	15°10.10'	34°44.69'	X	X	X	16/07/2008
M7	15°09.57'	34°22.19'	X	X		16/07/2008
M8	15°09.05'	33°59.69'	X	X		16/07/2008
M9	15°08.52'	33°37.19'	X	X	X	16/07/2008
M10	15°08.00'	33°14.69'	X	X		16/07/2008
M11	15°07.48'	32°52.19'	X	X		17/07/2008
M12	15°06.95'	32°29.68'	X	X		17/07/2008
L2718	32°31.72'	14°51.77'	X	X		17/07/2008
L2716	32°38.65'	14°56.81'	X			17/07/2008
L2713	32°49.04'	15°04.38'	X			17/07/2008
L3013	32°41.44'	15°50.28'	X	X		18/07/2008
L3016	32°31.05'	15°42.71'	X			18/07/2008
L3019	32°20.66'	15°35.15'	X			18/07/2008
L3022	32°10.26'	15°27.58'	X	X		18/07/2008
L3024	32°03.34'	15°22.54'	X			18/07/2008
L3130	32°14.66'	15°47.92'	X			19/07/2008
L3385M	31°27.51'	15°47.87'	X			19/07/2008
L3383	31°31.49'	15°50.78'	X	X		19/07/2008
L3380	31°41.88'	15°58.35'	X			19/07/2008
L3377	31°52.27'	16°05.91'	X	X		19/07/2008
L3374	32°02.66'	16°13.48'	X			19/07/2008
L3371	32°13.05'	16°21.04'	X			19/07/2008
L3368	32°23.45'	16°28.61'	X	X		20/07/2008
L3629	31°40.27'	16°31.47'	X			20/07/2008
L3742	32°05.45'	17°06.94'	X	X		21/07/2008
L3745	31°55.06'	16°59.37'	X			21/07/2008
L3748	31°44.67'	16°51.81'	X			21/07/2008
L3751	31°34.28'	16°44.24'	X	X		21/07/2008
L3754	31°23.89'	16°36.68'	X			21/07/2008
L3757M	31°14.20'	16°30.16'	X			21/07/2008
L4097M	31°08.07'	17°15.20'	X			22/07/2008
L4094	31°16.28'	17°22.57'	X	X		22/07/2008
L4091	31°26.67'	17°30.14'	X			22/07/2008
Lvena	31°30.24'	17°32.46'	X			22/07/2008
L4088	31°37.07'	17°37.70'	X			22/07/2008
L4085	31°47.46'	17°45.27'	X	X		22/07/2008
L4200	31°20.68'	17°42.92'	X			22/07/2008
L4418	31°29.46'	18°23.60'	X	X	X	23/07/2008
L4421	31°19.07'	18°16.04'	X			23/07/2008
Lvena2	31°14.08'	18°12.34'	X			23/07/2008
L4424	31°08.68'	18°08.47'	X			23/07/2008
L4427	30°58.29'	18°00.91'	X	X		23/07/2008
L4429	30°52.20'	17°56.22'	X			23/07/2008
L4658	30°56.68'	18°34.03'	X			23/07/2008
L4784	30°40.30'	18°39.24'	X	X		24/07/2008
L4781	30°50.69'	18°46.80'	X			24/07/2008
L4778	31°01.08'	18°54.37'	X			24/07/2008
L4775	31°11.47'	19°01.93'	X	X		24/07/2008
L4902	30°55.08'	19°07.14'	X			24/07/2008

L4998	30°38.69'	19°12.36'	X			25/07/2008
L5067	30°22.30'	19°17.57'	X	X		25/07/2008
L5105	30°57.87'	20°00.61'	X	X		25/07/2008
L5055	31°03.87'	19°47.83'	X			25/07/2008
L4989M	31°07.99'	19°38.56'	X			25/07/2008
L4890M	31°36.10'	19°43.70'	X			26/07/2008
L4981	31°37.58'	19°55.22'	X			26/07/2008
L4884M	31°57.25'	19°53.12'	X			26/07/2008
L4760	32°03.43'	19°39.76'	X	X		26/07/2008
L4637	32°09.42'	19°26.98'	X			26/07/2008
L4766M	31°43.04'	19°16.84'	X			26/07/2008
L4769	31°32.25'	19°17.06'	X			27/07/2008
L4772	31°21.86'	19°09.50'	X			27/07/2008
L4649	31°27.86'	18°56.72'	X			27/07/2008
L4412	31°50.25'	18°38.73'	X			27/07/2008
L4415	31°39.85'	18°31.17'	X			27/07/2008
L4079	32°08.24'	18°00.40'	X	X		27/07/2008
L3736	32°26.23'	17°22.07'	X			27/07/2008

Tab. 2.1.1 Coordinate geografiche delle stazioni di campionamento ed operazione effettuate.

## 2.2 – Metodi analitici

### 2.2.1 Campioni per analisi nutrienti e protocolli di analisi

Il campionamento delle acque per analisi di nutrienti è stato effettuato tramite bottiglie Niskin montate su una “rosette” (Foto 2.2.1.1). I campioni sono stati raccolti in fiale di polietilene precedentemente condizionate in HCl 1M e acqua MilliQ e quindi conservati immediatamente a -20 °C.

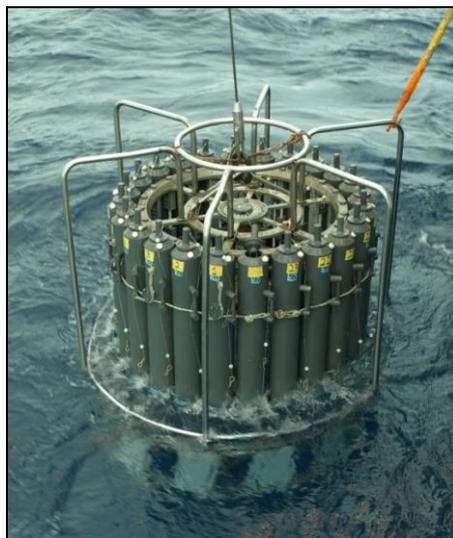


Foto 2.2.1.1: Rosette da 24 bottiglie Niskin con una capacità di 10 L ciascuno

Per evitare fenomeni di contaminazione i campioni non sono stati filtrati prima della conservazione. Questa procedura è comune per analisi di acque di mare provenienti da aree oligotrofiche in cui il particolato è generalmente considerato trascurabile (*Abell et al. 2000*). La procedura adottata per il campionamento consente misure affidabili di azoto e fosforo totale in forma disciolta (sia organico che inorganico; TDN e TDP). Nello specifico, la concentrazione di nutrienti organici (TON e TOP) viene calcolata per sottrazione dei valori di concentrazione dei composti inorganici (nitrati e nitriti o fosfati) dai valori totali (TDN e TDP):

$$[\text{TON}] = [\text{TDN}] - [\text{DIN}] \text{ dove } [\text{DIN}] = [\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + \text{NH}_4^+]$$

*Analisi e tecnica analitica:* La determinazione dei nutrienti in acqua di mare è stata effettuata presso il laboratorio ENEA di Santa Teresa (La Spezia, Italia), con un sistema a flusso continuo tramite AutoAnalyzer III Bran+ Luebbe (Foto 2.2.1.2).



Foto 2.2.1.2: Autoanalyzer (Bran+Luebbe III<sup>a</sup> Generazione) – ENEA La Spezia –

L'autoanalyzer (Bran+Luebbe III<sup>a</sup> Generazione) a più canali permette la determinazione simultanea ed in continuo di ortofosfato, nitrato+nitrito, nitrito, silicato disciolto e, inserendo on-line un bagno di mineralizzazione, anche di azoto totale e fosforo totale. Le procedure chimiche seguite per la determinazione analitica dei nutrienti disciolti si basano su metodiche classiche (*Grasshoff et al., 1999*) adattate a sistemi di misura automatici. I campioni, prelevati da un campionatore automatico, scorrono uno dopo l'altro, intervallati da acqua di lavaggio e vengono mescolati con i vari reagenti aggiunti meccanicamente in condizioni controllate tramite pompe peristaltiche. Le reazioni chimiche portano alla formazione finale di composti colorati, la cui intensità di colorazione risulta proporzionale alla concentrazione di nutriente presente nel campione. Uno spettrofotometro permette la misura dei valori di concentrazione a specifiche lunghezze d'onda tramite filtro interferenziale.

Gli *ortofosfati* vengono quantificati secondo il metodo di (*Grasshoff et al., 1999*) che si basa sulla formazione di un complesso di colore blu, la cui concentrazione viene rilevata a 880 nm. Gli ioni fosfato reagiscono in soluzione acida con ammonio molibdato e danno un eteropoliacido che viene a sua volta ridotto con aggiunta di acido ascorbico, in presenza di antimonio trivalente come catalizzatore, al complesso fosfomolibdico blu. I reattivi utilizzati per l'analisi sono i seguenti:

- acido ascorbico (soluzione all'8‰ in acqua deionizzata con 4.5% di acetone e 0.1% di Levor - tensioattivo);
- ammonio molibdato (soluzione al 6‰ in acqua deionizzata con 6.4% di ac. solforico conc. e 2.2% di una soluzione di antimonio potassio tartrato al 2.3%).

Per la calibrazione viene utilizzata una soluzione in acqua deionizzata di potassio diidrogeno fosfato con concentrazione 5000  $\mu\text{mol/l}$ , debitamente diluita in acqua di mare sintetica al

momento dell'analisi. La figura 2.2.1.1 rappresenta il circuito utilizzato per la determinazione degli ortofosfati.

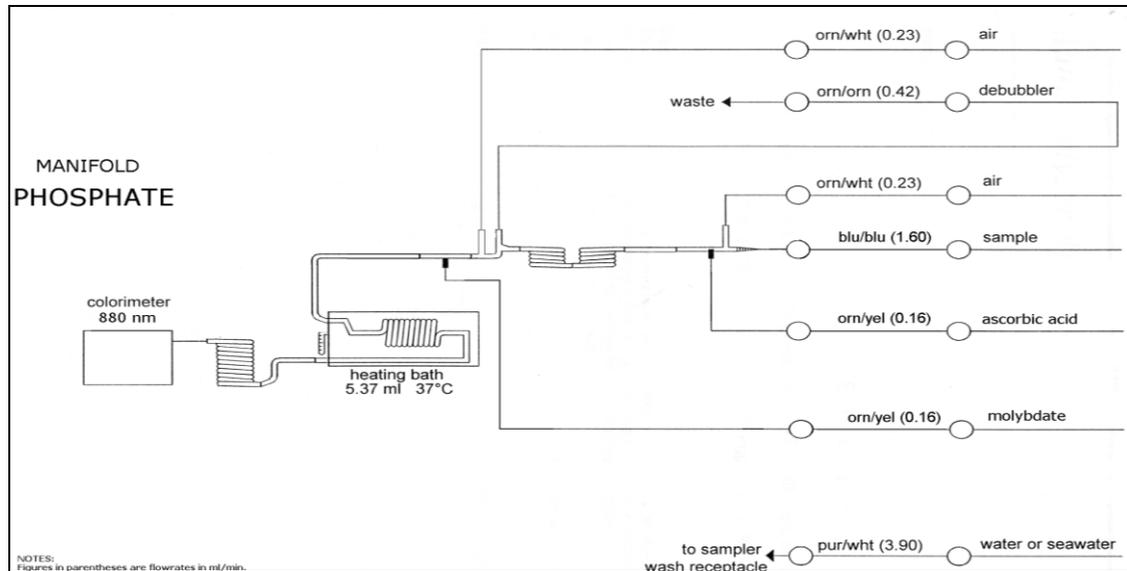


Fig. 2.2.1.1: Circuito per la determinazione degli orto fosfati

L'**azoto nitroso** viene determinato seguendo il metodo di (*Grasshoff et al., 1999*) che prevede la reazione dello ione nitrito, in condizioni acide, con una ammina aromatica con formazione di un diazocomposto, che, complessandosi con una seconda ammina aromatica, forma un azocolorante che viene misurato a 550 nm (nanometri). I reattivi utilizzati per l'analisi sono i seguenti:

- sulfanilammide (soluzione all'1% in acqua deionizzata con 10 % di acido cloridrico conc.);
- N(1-naftil)-etilendiammina (soluzione all'1 ‰ in acqua deionizzata con 0.1% di Brij-35 30% tensioattivo).

Per la calibrazione viene utilizzata una soluzione in acqua deionizzata di sodio nitrito con concentrazione 5000  $\mu\text{moli N/l}$ , debitamente diluita in acqua di mare sintetica al momento dell'analisi.

La figura 2.2.1.2 rappresenta il circuito utilizzato per la determinazione dei nitriti.

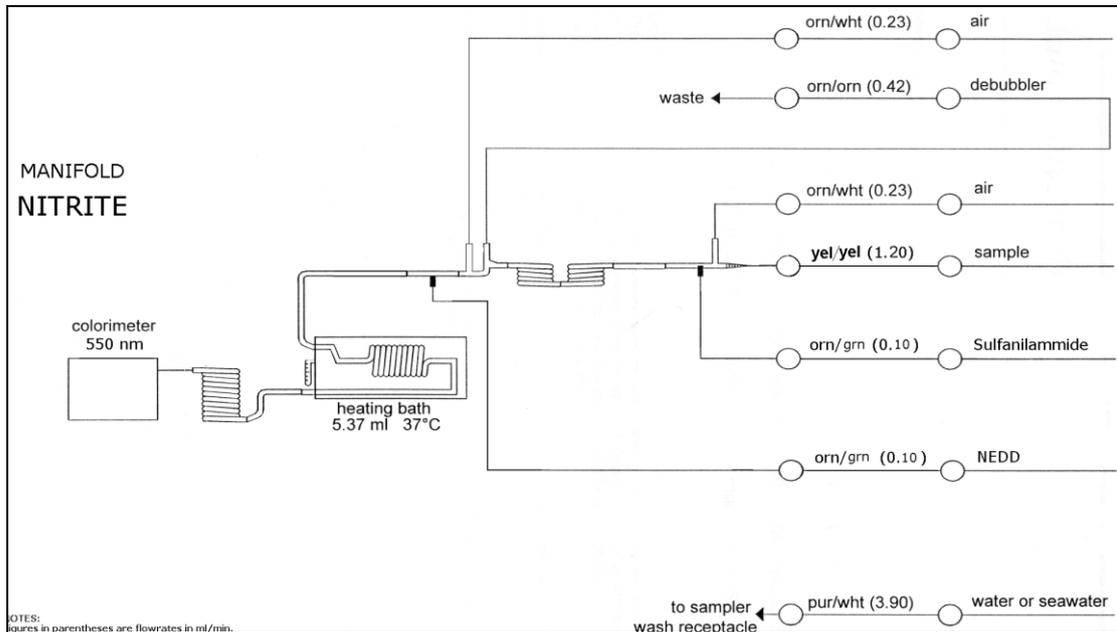


Fig. 2.2.1.2: Circuito per la determinazione de nitrito

L'*azoto nitrico+nitroso* viene ridotto ad azoto nitroso tramite il passaggio attraverso una colonna di granuli di cadmio ricoperti di rame e determinato come nitrito, seguendo la procedura sopra descritta di (Grasshoff et al., 1999). I reattivi utilizzati per l'analisi sono i seguenti:

- ammonio cloruro (soluzione all'1% in acqua deionizzata con 0.05% di NaOH);
- sulfanilamide (soluzione all'1% in acqua deionizzata con 10 % di acido cloridrico conc.);
- N(1-naftil)-etilendiammina (soluzione all'1% in acqua deionizzata con 0.1% di Brij-35 30% tensioattivo);

Per la calibrazione si usa una soluzione in acqua deionizzata di potassio nitrato con concentrazione 5000  $\mu\text{mol/l}$ , debitamente diluita in acqua di mare sintetica al momento dell'analisi. La figura 2.2.1.3 rappresenta il circuito utilizzato per la determinazione di nitrati+nitriti.

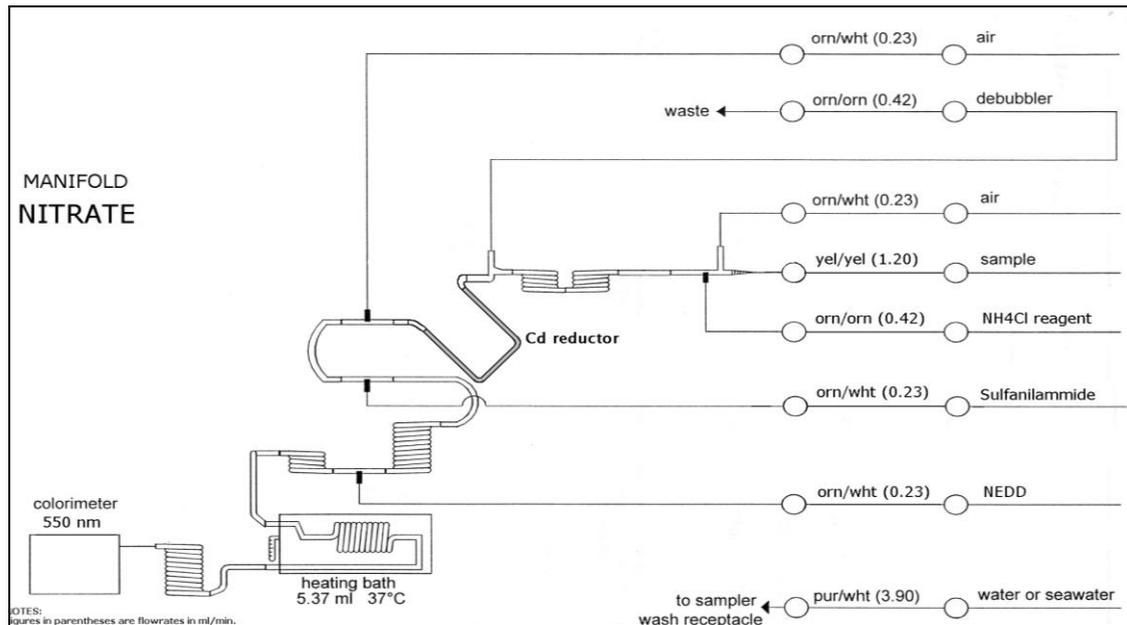


Fig. 2.2.1.3: Circuito per la determinazione de nitrato

I *silicati* disciolti sono determinati seguendo la procedura di (Grasshoff et al., 1999). Essi reagiscono, in ambiente acido, con una soluzione di molibdato formando acido silicomolibdico che viene ridotto, con l'aggiunta di acido ascorbico, ad un complesso colorato (blu di molibdeno), letto a 820 nm. I reattivi utilizzati per l'analisi sono i seguenti:

- sodio molibdato (soluzione al 7‰ in acqua deionizzata con 2.6% di acido solforico 3.6 M);
- acido ossalico (soluzione al 6‰ in acqua deionizzata);
- acido ascorbico (soluzione all'1.6% in acqua deionizzata e 0.1% di Levor tensioattivo).

Per la calibrazione si usa una soluzione in acqua deionizzata di sodio esafluorosilicato con concentrazione 5000  $\mu\text{moli Si/l}$ , debitamente diluita in acqua di mare sintetica al momento dell'analisi. La figura 2.2.1.4 rappresenta il circuito utilizzato per la determinazione dei silicati.

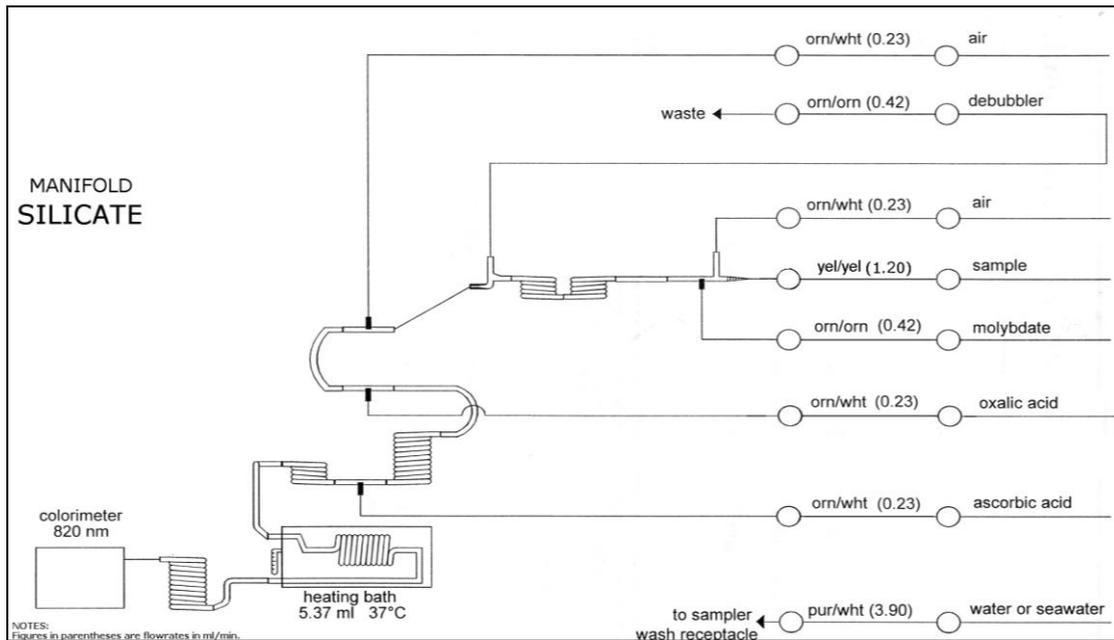


Fig. 2.2.1.4: Circuito per la determinazione del silicato

L'*azoto totale* ed il *fosforo totale* (entrambi nelle forme organica ed inorganica, sia disciolto che particellato) vengono determinati contemporaneamente in automatico ed in continuo. La metodica prevede inizialmente una ossidazione in ambiente alcalino delle forme azotate a nitrato e della maggior parte dei composti contenenti fosforo a fosfato, utilizzando come agente ossidante una soluzione di persolfato di potassio. In seguito viene aggiunta una soluzione di acido solforico concentrato in modo tale da operare una ossidazione acida sul resto del fosforo presente, che viene ossidato a fosfato. Il campione, mediante un sistema di pompe peristaltiche, passa attraverso una serpentina di polietilene dove avviene l'ossidazione alcalina e acida in bagno termostato a 118 °C. I reattivi utilizzati per la mineralizzazione sono i seguenti:

- miscela ossidante (soluzione con acido borico 2.45%, sodio solfato 0.2%, sodio cloruro 0.2%, sodio idrossido 0.2%, potassio persolfato 1.9% in acqua deionizzata)
- acido solforico (soluzione al 10% in acqua deionizzata)

Il nitrato formatosi durante l'ossidazione viene determinato come nitrito tramite il passaggio attraverso una colonna di granuli di cadmio ricoperti di rame in ambiente alcalino per imidazolo

e determinato come azocolorante che viene misurato a 550 nm, analogamente a quanto succede nella determinazione di nitrati+nitriti. I reattivi utilizzati per l'analisi sono i seguenti:

- imidazolo (soluzione al 4% in acqua deionizzata);
- reagente colorante (soluzione contenente sulfanilamide all'1%, acido cloridrico concentrato all'1.5% e N(1-naftil)-etilendiammina allo 0.05 % in acqua deionizzata con 0.1% di Brij-35 30% tensioattivo).

Il fosfato formatosi durante l'ossidazione viene determinato come complesso fosfomolibdico blu che viene misurato a 880 nm, analogamente a quanto succede nella determinazione degli ortofosfati. I reattivi utilizzati per l'analisi sono i seguenti:

- ammonio molibdato (soluzione allo 0.63% con 5.7% di acido solforico concentrato in acqua deionizzata)
- acido ascorbico (soluzione al 5% in acqua deionizzata con 5% di acetone e 0.1% di Levor - tensioattivo)

La figura 2.2.1.5 rappresenta il circuito utilizzato per la mineralizzazione dei composti del fosforo e dell'azoto. La figura 2.2.1.6 rappresenta il circuito utilizzato per la determinazione del fosforo ossidato ed infine la figura 2.2.1.7 rappresenta il circuito utilizzato per la determinazione dell'azoto ossidato.

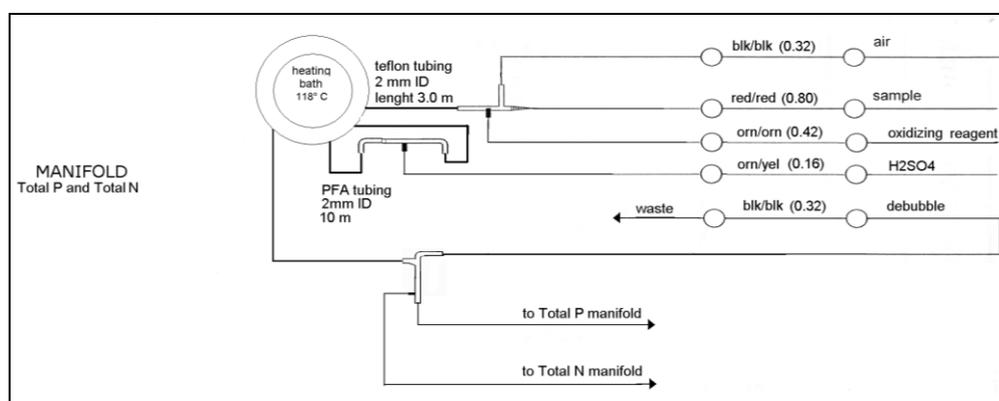


Fig. 2.2.1.5: Circuito per la mineralizzazione dei composti del fosforo e dell'azoto

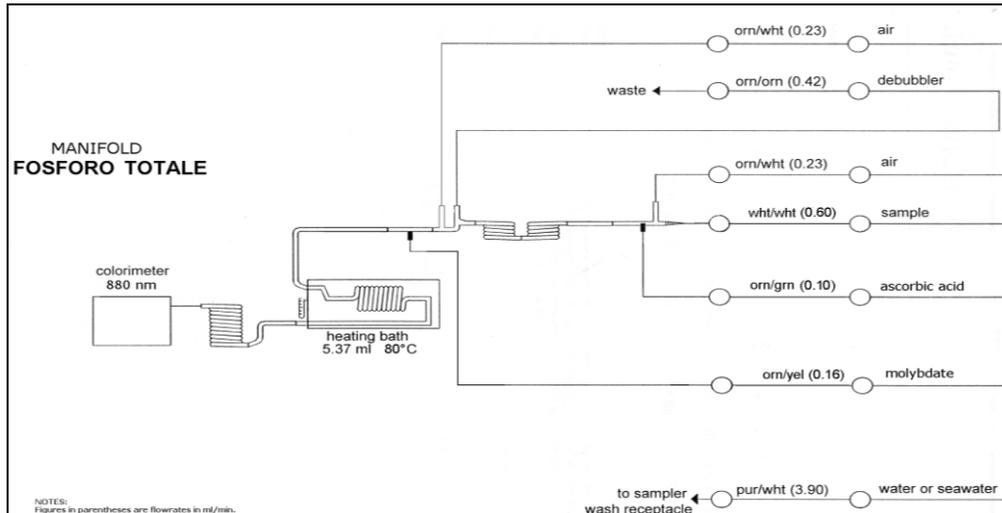


Fig. 2.2.1.6: Circuito utilizzato per la determinazione del fosforo ossidato

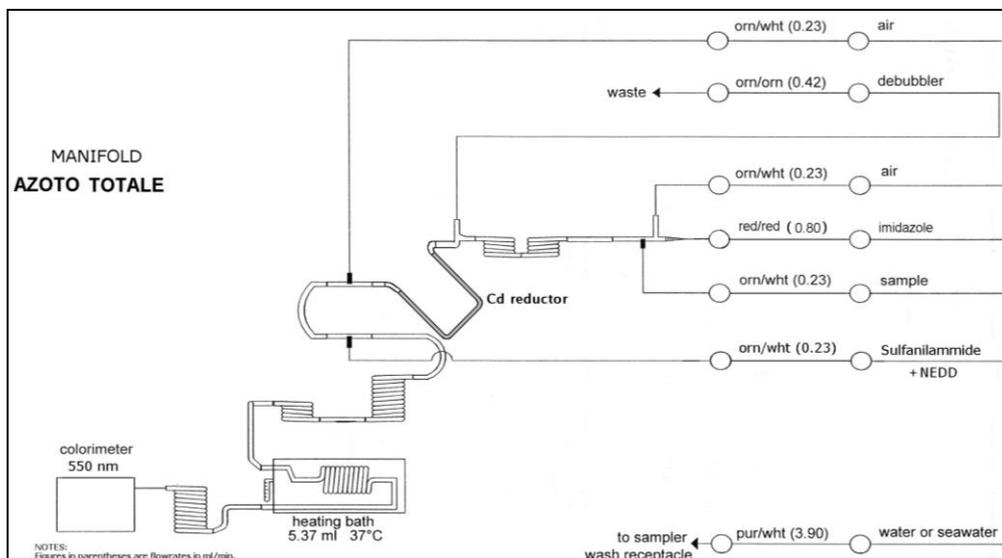


Fig. 2.2.1.7: Circuito utilizzato per la determinazione dell'azoto ossidato

Nella tabella 2.2.1.1 che segue sono riportati sia i limiti di rilevazione e la precisione dei metodi eseguiti adottati per i diversi analiti.

Nutrienti	Limite di rilevazione ( $\mu\text{M}$ )	Precisione ( $\mu\text{M}$ )
$\text{NO}_3 + \text{NO}_2$	0.01	0.003
Nitriti	0.01	0.003
Fosfati	0.01	0.005
Silicati	0.05	0.01

Tab. 2.2.1.1: limiti di rilevazione e precisione dei vari parametri misurati

### ***2.2.2 Campioni per analisi di metalli in tracce e metodi analitici utilizzati per la loro determinazione***

I metalli in tracce sono stati campionati, lungo la colonna d'acqua, in 5 stazioni (4 stazioni lungo il transetto Sicilia-Libia e 1 stazione nel Golfo della Sirte).

*Tecniche di ultra-cleaning:* Al fine di minimizzare i rischi di contaminazione, tutti i componenti dell'apparato di campionamento (bottiglie, pipetta, pinzetta, apparati di filtrazione, ecc.) sono state pre-condizionate in laboratorio e accuratamente conservati in sacchetti di plastica. Le bottiglie di polietilene (da 1 litro) per il campionamento di acqua di mare sono stati riempiti con HNO<sub>3</sub> 10% e poste sotto cappa per 4 giorni a temperatura ambiente; le bottiglie sono state quindi sciacquate 3 volte con acqua ultrapura e conservate in sacchetti fino al campionamento. I filtri a membrana in policarbonato di diametro 47 mm e 0.4 µm di maglia, per le analisi sul particolato, sono stati pre-pesati e conservati in piastre di Petri per il trasporto.

*Campionamento:* I campioni di acqua prelevati direttamente dalle bottiglie Niskin sono stati raccolti nelle bottiglie di polietilene da 1L e immediatamente filtrati. Al fine di ridurre al minimo i fenomeni di contaminazione, la filtrazione è stata effettuata sotto cappa a flusso laminare a bordo della nave. I filtri posti in singole capsule Petri sono state immediatamente congelate a -20 °C, mentre le bottiglie contenenti i metalli in tracce in fase disciolta sono stati acidificati a pH~2 con HNO<sub>3</sub> ultrapur e conservate a temperatura ambiente per essere successivamente analizzate in laboratorio.

*Analisi e tecnica analitica:* Le analisi per la determinazione dei metalli in tracce in fase disciolta sono state eseguite presso il laboratorio di geochimica dell'IAMC-CNR di Napoli, adottando la metodologia di analisi di *G. Scelfo (1997)*. Sinteticamente vengono di seguito descritte le principali fasi della metodologia applicata per la determinazione dei metalli in tracce in fase disciolta.

Il sistema di preparazione ha previsto una fase di preconcentrazione del campione di acqua (da 250 ml iniziali a 3 ml finali) ed estrazione liquido-liquido condotte attraverso 3 fasi principali:

- Aggiunta di una miscela chelante APDC/DDDC (selettiva ai metalli);
- Separazione di fase a diverse densità mediante cloroformio (estrazione metalli);
- Evaporazione cloroformio ed estrazione mediante HNO<sub>3</sub> 1,7N.

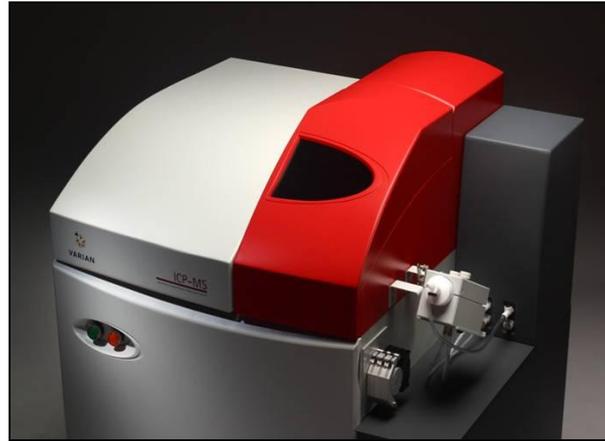
L'intera procedura di analisi chimica è stata svolta sotto cappa a vuoto controllato al fine di evitare qualsiasi inquinamento del campione.

I campioni ottenuti con le modalità di cui sopra sono stati analizzati mediante ICP-MS (Varian) (Foto 2.2.2.1) per la determinazione di cadmio (Cd), cobalto (Co) e piombo (Pb), mentre per la determinazione di molibdeno (Mo), rame (Cu), nichel (Ni) e vanadio (V) è stato utilizzato un ICP-AES (MPx della Varian). Di seguito riportiamo la tabella 2.2.2.1 relativa ai valori di accuratezza analitica calcolati nella matrice certificata (NASS-5).

<b>NASS CERTIFICATO</b>	<b>V</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>	<b>Mo</b>
<b>valore certificato</b>	<b>1.2</b>	<b>0.011</b>	<b>0.253</b>	<b>0.297</b>	<b>0.023</b>	<b>0.008</b>	<b>9.6</b>
<b>intervallo errore</b>		±0.003	±0.028	±0.046	±0.003	±0.005	±1
<b>% ERRORE NASS cert</b>		<b>27.27</b>	<b>11.07</b>	<b>15.49</b>	<b>13.04</b>	<b>62.50</b>	<b>10.42</b>
<b>NASS 1</b>	1.278	0.012	0.146	0.318	0.024	0.006	6.025
<b>NASS 2</b>	1.233	0.015	0.297	0.306	0.025	0.013	8.448
<b>NASS 3</b>	1.432	0.009	0.323	0.378	0.022	0.010	6.279
<b>NASS 4</b>	1.403	0.013	0.211	0.259	0.023	0.023	7.664
<b>NASS 5</b>	1.240	0.014	0.272	0.280	0.024	0.004	8.348
<b>MEDIA</b>	1.317	0.013	0.250	0.308	0.024	0.011	7.353
<b>DEV. ST</b>	0.094	0.002	0.071	0.045	0.001	0.008	1.140
<b>% ERRORE</b>	<b>9.8</b>	<b>14.4</b>	<b>-1.3</b>	<b>3.7</b>	<b>2.2</b>	<b>41.9</b>	<b>-23.4</b>

Tab. 2.2.2.1: misure di accuratezza analitica e % di errore su matrice certificata NAAS-5

Le analisi dei metalli in tracce nel particolato (Co, Mo, Cd, Ni, Mn, Fe, Ca, Si, Al, Cu, Zn e Pb) sono state eseguite presso l'IAMC-CNR di Napoli, che prevede sinteticamente una fase di mineralizzazione del campione e successiva analisi in ICP-MS.



*Fig. 2.2.2.1: ICP-MS (Varian)*

*Cenni relativi alla tecnica analitica ICP-MS:* la tecnica ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) è basata sull'utilizzo della spettrometria di massa abbinata al plasma accoppiato induttivamente. Sfrutta l'utilizzo di una torcia al plasma ICP per produrre la ionizzazione di uno spettrometro di massa per la separazione e rivelazione degli ioni prodotti. Tale tecnica consente la misura della concentrazione di elementi minori e di elementi in tracce su un'ampia tipologia di campioni liquidi, solidi e gassosi.

La capacità di analisi multi-elementare simultanea, la conseguente sensibile diminuzione dei tempi medi di analisi, i bassi limiti di rivelazione (ng/l-ppt) costituiscono pregi eccezionali che hanno permesso un'ampia diffusione dell'ICP-MS nel campo delle analisi ambientali. Le temperature massime di esercizio, sono dell'ordine di 9000-10000 K, e quelle effettivamente operative non sono inferiori a 5000-6000 K. Tali temperature consentono di eccitare una notevole percentuale di atomi e quindi di ottenere emissioni molto intense. Il campione, in soluzione, è introdotto nello strumento tramite una pompa peristaltica che assicura un flusso costante di  $\mu\text{l}/\text{min}$ ; questo viene nebulizzato, nella camera di nebulizzazione, e trovandosi sottoforma di aerosol, trasportato nella torcia da un flusso di argon. Il plasma acquista un leggero eccesso di cariche positive, costituite principalmente da ioni argon. Fra l'interfaccia e il sistema

di lenti ioniche, è creata una caduta di pressione di circa tre ordini di grandezza, passando da  $10^{-2}$  bar a  $10^{-5}$  bar, in modo da aspirare il plasma all'interno del sistema delle lenti. Questo sistema focalizza ulteriormente il fascio accelerandolo verso il quadrupolo, che funziona come un vero e proprio filtro di massa permettendo, al variare delle differenze di potenziale applicate alle barre, il passaggio solo a determinati ioni.

Le masse selezionate, raggiungono il detector, che dopo aver elettromoltiplicato il segnale, lo trasmette all'unità elettronica di controllo (Figura 2.2.2.2).

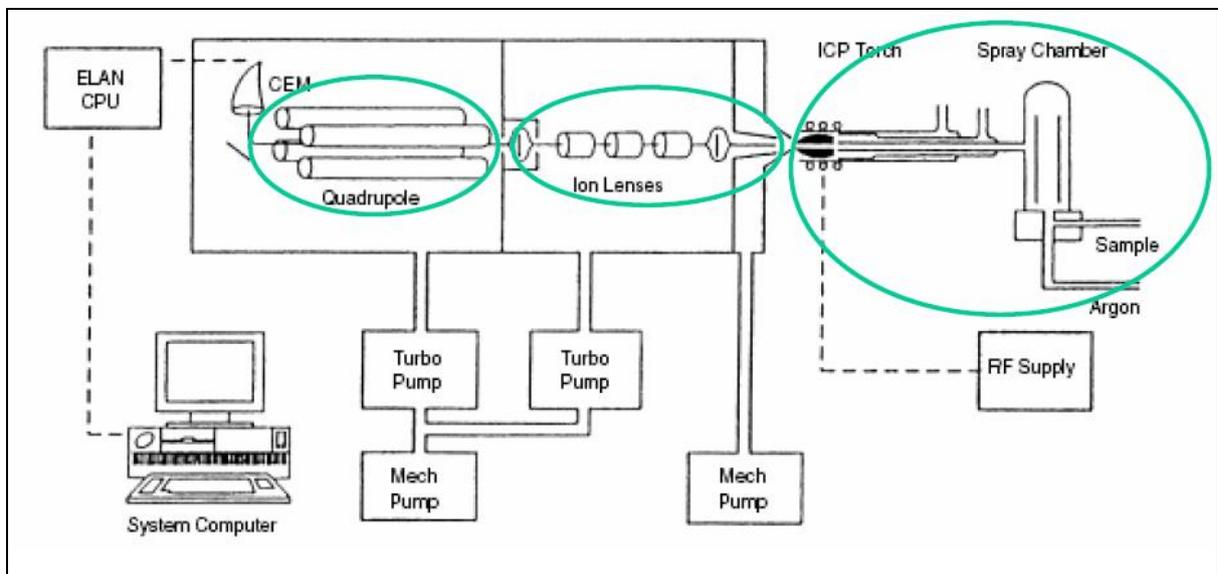
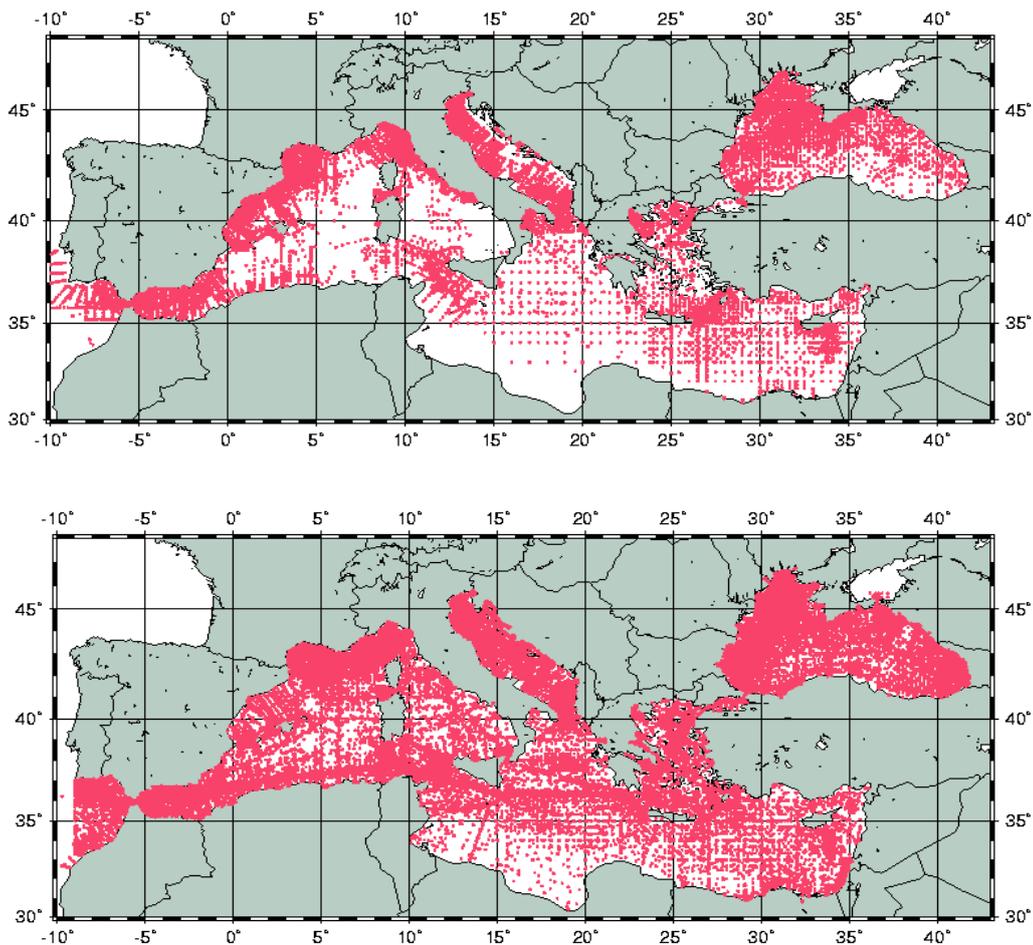


Figura 2.2.2.2: Schema dei componenti dell'ICP-MS

### III – Risultati

#### 3.1 – Idrologia dell’area investigata

Dal punto di vista idrologico le acque a largo della zona Libica e quelle sottocosta nel Golfo della Sirte sono ancora poco conosciute. Le informazioni disponibili sono poche e perfino il più completo ed aggiornato database il MEDAR/MEDATLAS II (*Medar Group, 2002*), mostra sistematicamente, dall’inizio del secolo, una notevole carenza di dati proprio in questa regione. Una mappa di tutte le stazioni ed i dati disponibili (CTD, bottle, MBT e XBT) contenuti nel database MEDAR viene mostrata in figura 3.1.1



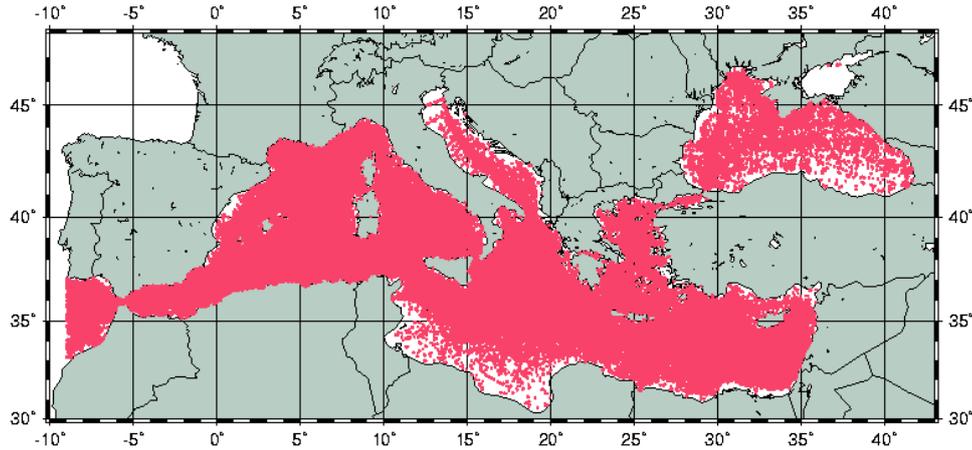


Fig. 3.1.1: Mappe di distribuzione CTD, Bottiglie e MBT-XTB rispettivamente (dal database MEDAR MEDATLAS Medar Group 2002).

In questo lavoro, la caratterizzazione delle varie masse d'acqua è finalizzata alla ricostruzione del budget dei nutrienti presenti nell'area di studio. Nello specifico, si è proceduto all'identificazione delle masse d'acqua attraverso l'interpretazione, per ciascuna stazione, dei profili verticali di conducibilità, temperatura, pressione, salinità, ossigeno disciolto e fluorescenza. Inoltre, le due aree (Canale di Sicilia e Golfo della Sirte) sono state analizzate separatamente poiché rappresentano due contesti nettamente differenti.

I diagrammi  $\theta$ -S (temperatura potenziale vs salinità) relativi all'area del Canale di Sicilia (trasetto Sicilia-Libia Fig. 3.1.2) hanno evidenziato la presenza di tre principali masse d'acqua (Tab. 3.1.1):

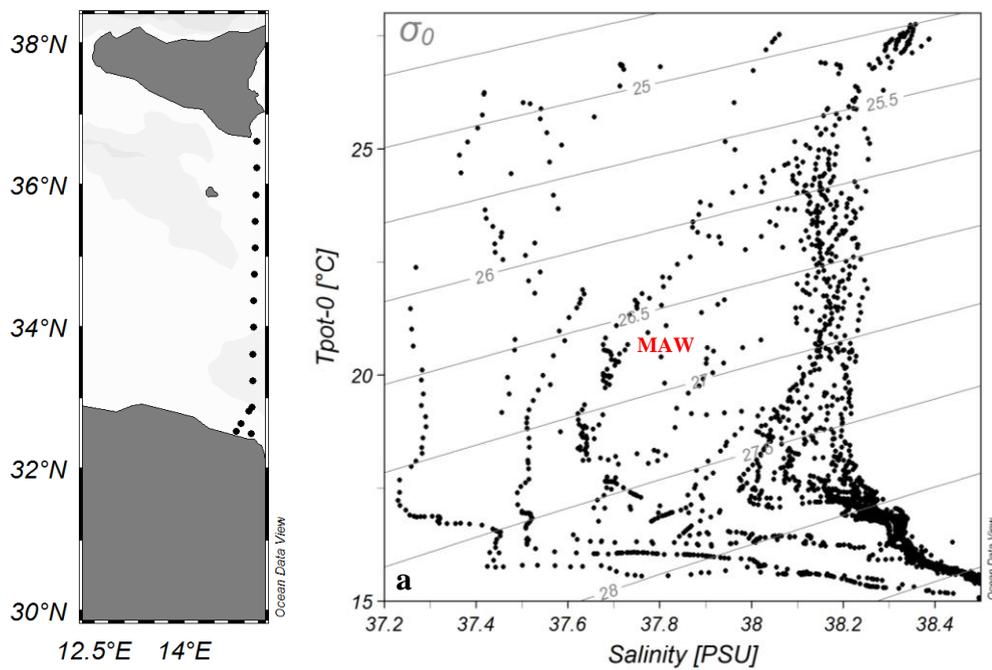
- L'acqua atlantica modificata (Modified Atlantic Water –MAW– Fig. 3.1.2 a), che occupa i primi 200 m di colonna d'acqua ed è caratterizzata da range di salinità di  $37.2 \leq S \leq 38.4$  (PSU), di temperatura  $15.7 \leq \theta \leq 27.5$  °C e densità  $25.6 \leq \sigma \leq 28.5$   $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;
- L'acqua intermedia (Levantine Intermediate Water –LIW– Fig. 3.1.2 b) che occupa una porzione di colonna d'acqua compresa tra 200-500 m di profondità, il cui “core LIW”

ubicato ad una profondità media di  $295 \pm 60$  m è caratterizzata da valori medi di  $S = 38.86 \pm 0.03$  PSU,  $\theta = 14.65 \pm 0.22$  °C e  $\sigma = 29.07 \pm 0.02$  Kg·m<sup>-3</sup>;

- Infine, la parte basale del transetto è caratterizzata dalla presenza di acque profonde (transitional Eastern Mediterranean Deep Water –tEMDW– Fig. 3.1.2 c) identificate da valori in salinità di  $38.73 \leq S \leq 38.8$  PSU, temperatura  $13.6 \leq \theta \leq 13.9$  °C e densità  $\sigma \geq 29.15$  Kg·m<sup>-3</sup>.

Transetto Sicilia-Libia	$\theta$ (°C)	S (PSU)	$\sigma$ (Kg·m <sup>-3</sup> )
MAW	15.7-27.5	37.2-38.4	25.6-28.5
Core LIW	$14.65 \pm 0.03$	$38.86 \pm 0.02$	$29.07 \pm 0.02$
tEMDW	13.6-13.9	38.73-38.8	$\geq 29.15$

Tab. 3.1.1: valori di temperatura potenziale, salinità e densità relativi a tutte le stazioni del transetto Sicilia-Libia



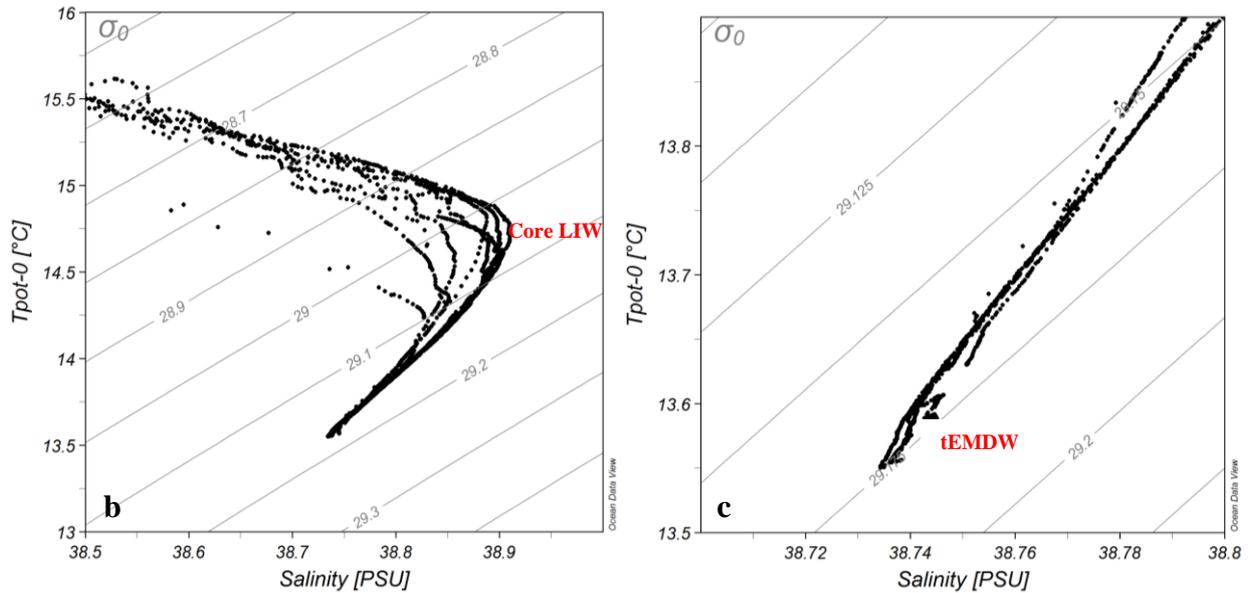
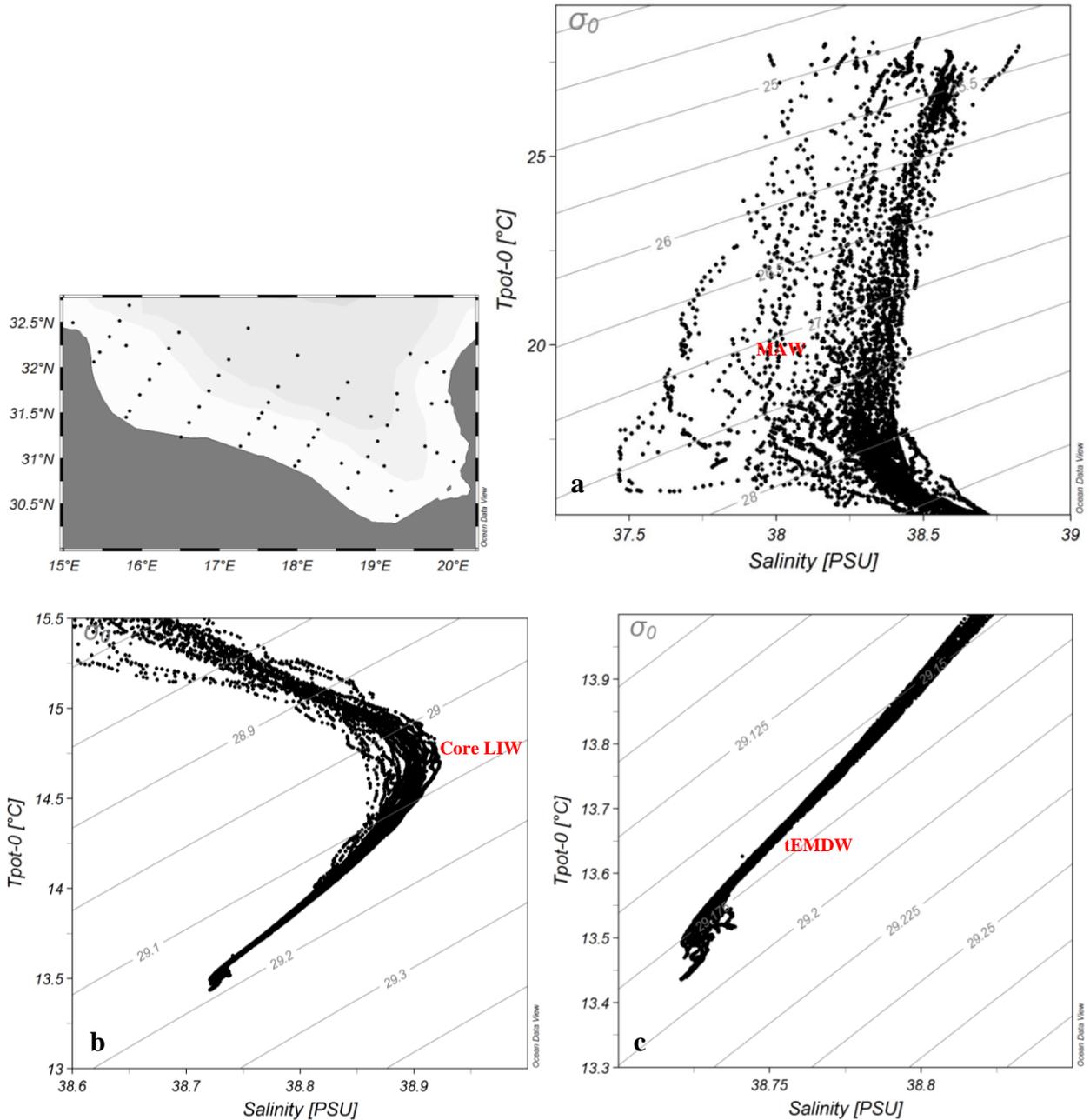


Fig. 3.1.2: Diagrammi  $\theta$ - $S$  (temperatura potenziale vs salinità) relative a tutte le stazioni del transetto Sicilia-Libia

Anche nell'area libica, i diagrammi  $\theta$ - $S$  relativi a tutte le stazioni del Golfo della Sirte, hanno consentito l'identificazione di varie masse d'acqua (Fig. 3.1.3 e Tab. 3.1.2): sotto una MAW superficiale (0-200 m di profondità), caratterizzata da valori di salinità, temperatura potenziale e densità rispettivamente di  $37.4 \leq S \leq 38.8$  (PSU),  $15.7 \leq \theta \leq 28.1$  ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $24.7 \leq \sigma \leq 28.7$  ( $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) (Fig. 3.1.3 a), scorre la LIW il cui *core* ( $241 \pm 27$  m di profondità) è caratterizzato da valori medi di  $S = 38.9 \pm 0.02$  (PSU),  $\theta = 14.76 \pm 0.09$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) e  $\sigma = 29.07 \pm 0.04$  ( $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) (Fig. 3.1.3 b). Al di sotto della LIW (~200~500 m di profondità) è presente un'acqua di transizione (tEMDW Fig. 3.1.3 c) caratterizzate dai seguenti valori di salinità  $S \leq 38.81$  (PSU), temperatura  $\theta \leq 13.9$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) e densità  $29.15 \leq \sigma \leq 29.175$  ( $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Infine ad una profondità superiore a circa 1000 m sono presenti le EMDW (Fig. 3.1.3 d) identificate nell'area da valori molto omogenei di  $S \leq 38.72$  (PSU), temperatura  $\theta \leq 13.45$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) e densità  $\sigma \geq 29.187$  ( $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Transetto Sicilia-Libia	$\theta$ (°C)	S (PSU)	$\sigma$ (Kg·m <sup>-3</sup> )
MAW	15.7-28.1	37.4-38.8	24.7-28.7
Core LIW	14.76±0.09	38.9±0.02	29.07±0.04
tEMDW	≤13.9	≤38.81	29.15-29.17
EMDW	≤13.45	≤38.72	≥29.187

Tab. 3.1.2: valori di temperatura potenziale, salinità e densità relativi a tutte le stazioni del Golfo della Sirte



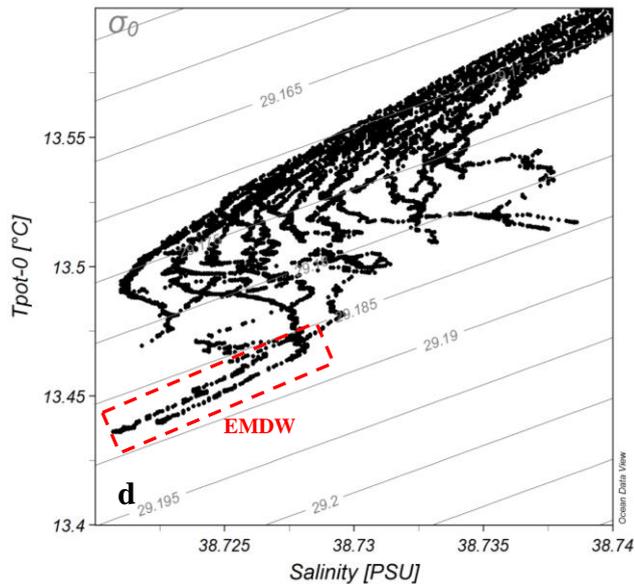


Fig. 3.1.3: Diagrammi  $\theta$ -S (temperatura potenziale vs salinità) relative a tutte le stazioni del Golfo della Sirte

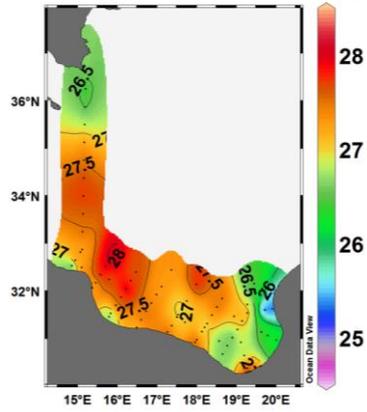
### 3.1.1 - Sezioni idrologiche orizzontali (temperatura, salinità, densità, ossigeno disciolto e fluorescenza)

Le sezioni idrologiche orizzontali relative ai diversi parametri fisici (temperatura, salinità, densità, ossigeno disciolto e fluorescenza) sono state analizzate in un unico contesto (dati Canale di Sicilia e dati Sirte) al fine di determinare i principali pattern di distribuzione orizzontale delle variabili medesime e individuare quindi i principali processi oceanografici presenti nell'intera area. In figura 3.1.1.1 è riportata la distribuzione spaziale di T e S in superficie e alle quote di 25, 100 e 200 m. Le acque superficiali del Golfo della Sirte, rispetto a quelle del transetto Sicilia-Libia, sono caratterizzate da maggiore salinità e temperatura.

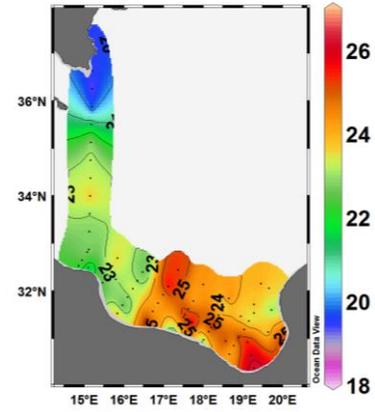
Nello specifico la temperatura media nel transetto (0-50 m di profondità) è di  $21.9 \pm 3.3$  °C con una salinità media di  $38.01 \pm 0.31$  PSU, mentre nel Golfo la temperatura media è di  $23.6 \pm 2.9$  °C con una salinità media di  $38.36 \pm 0.2$  PSU.

In generale, le acque del Golfo della Sirte sono caratterizzate da una maggiore salinità fino alla profondità di circa 200 m.

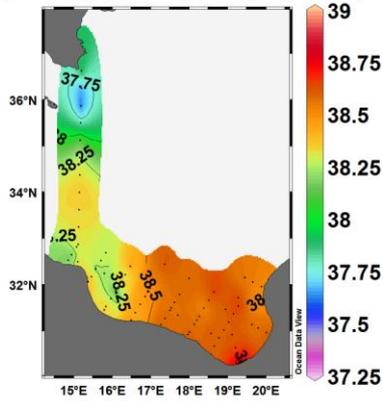
T. [°C] @ Depth [m]=Top



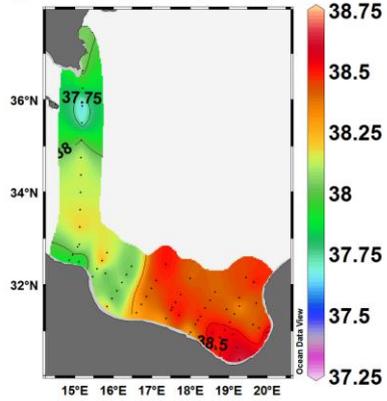
T. [°C] @ Depth [m]=25



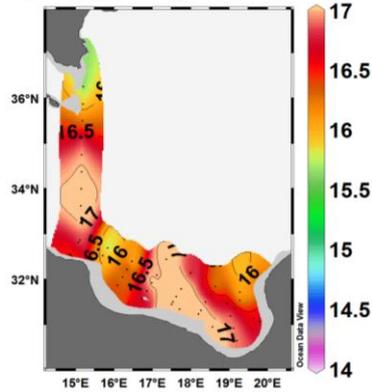
S. [PSU] @ Depth [m]=Top



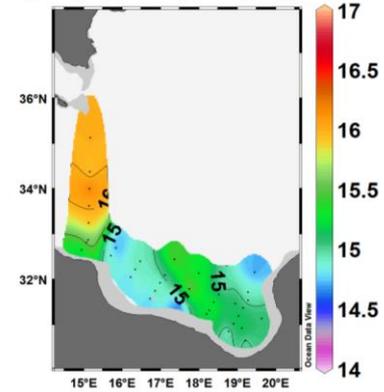
S. [PSU] @ Depth [m]=25



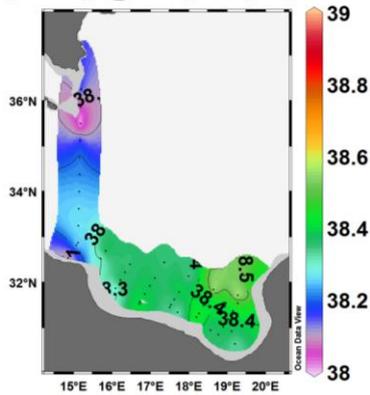
T. [°C] @ Depth [m]=100



T. [°C] @ Depth [m]=200



S. [PSU] @ Depth [m]=100



S. [PSU] @ Depth [m]=200

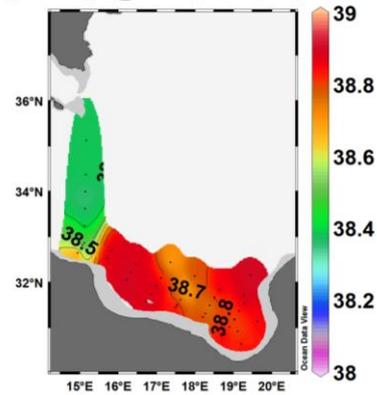
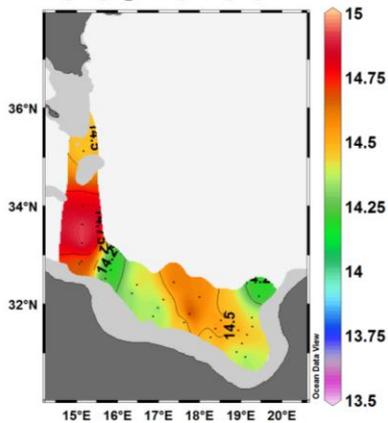


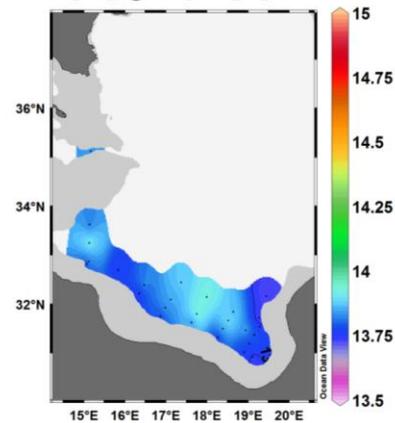
Fig. 3.1.1.1: distribuzione della temperatura e salinità a 100 e 200 m di profondità.

La distribuzione di T e S a 500 m di profondità (Fig. 3.1.1.2) mostra caratteristiche più omogenee di  $S=38.7\%$  e  $T=13.75^{\circ}\text{C}$  indicando il limite superiore delle acque profonde.

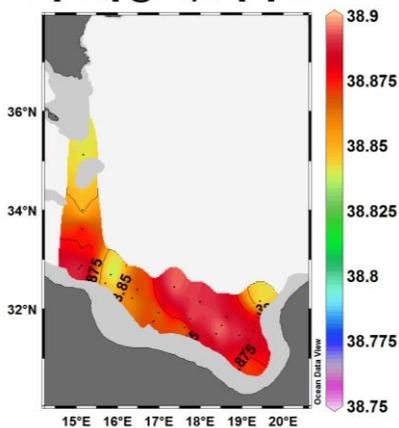
T. [°C] @ Depth [m]=300



T. [°C] @ Depth [m]=500



S. [PSU] @ Depth [m]=300



S. [PSU] @ Depth [m]=500

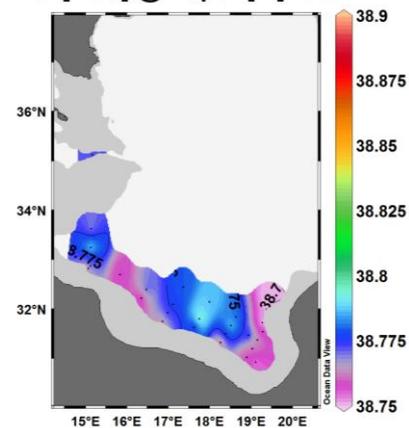
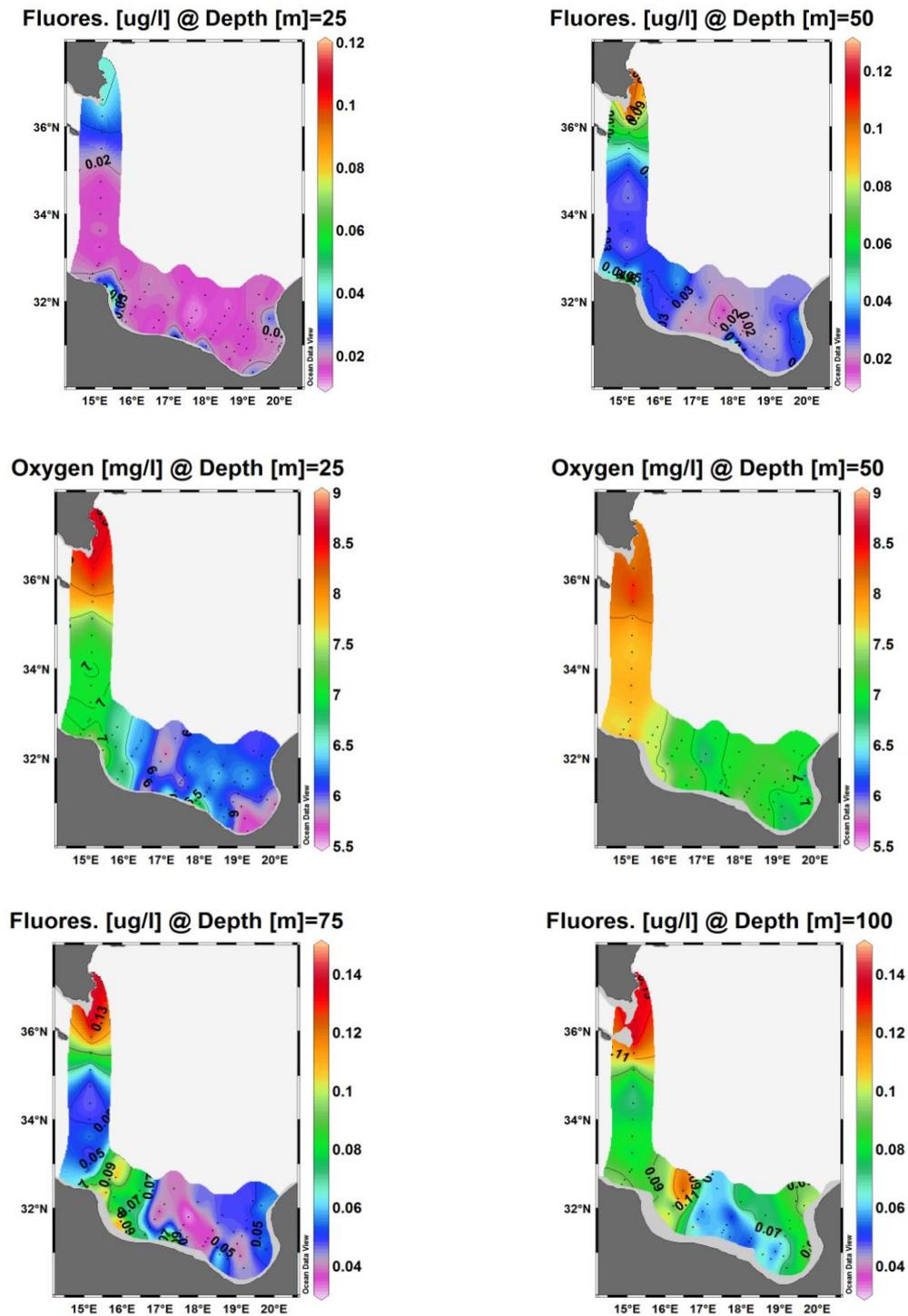


Fig. 3.1.1.2: distribuzione della temperatura e salinità a 300 e 500 m di profondità.

Le distribuzione di fluorescenza (Fig. 3.1.1.3) mostra valori massimi di  $0.15 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  nell'intervallo di profondità compreso tra 50 e 100 m, mentre l'ossigeno mostra valori massimi di  $\sim 9 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  nell'intervallo compreso tra 25 e 50 m. Per entrambi i parametri, i massimi sono relativi alle stazioni ubicate nel transetto Sicilia-Libia e in particolare in prossimità della costa Siciliana.



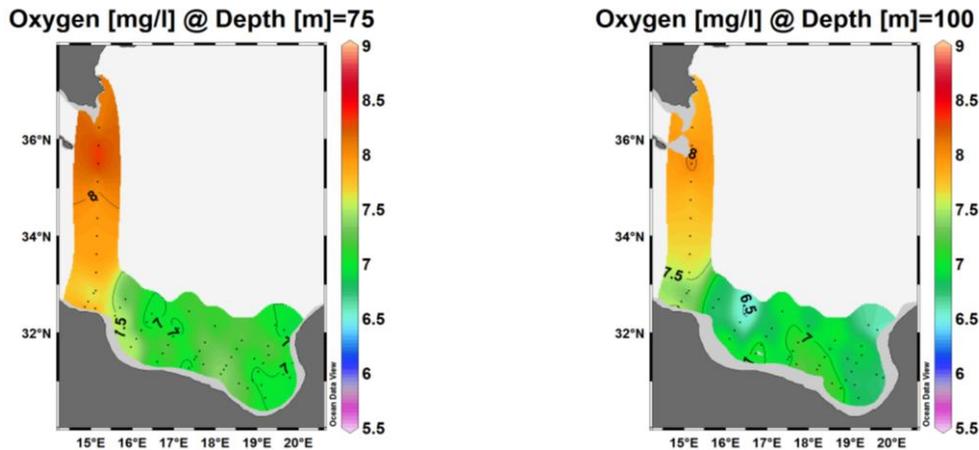
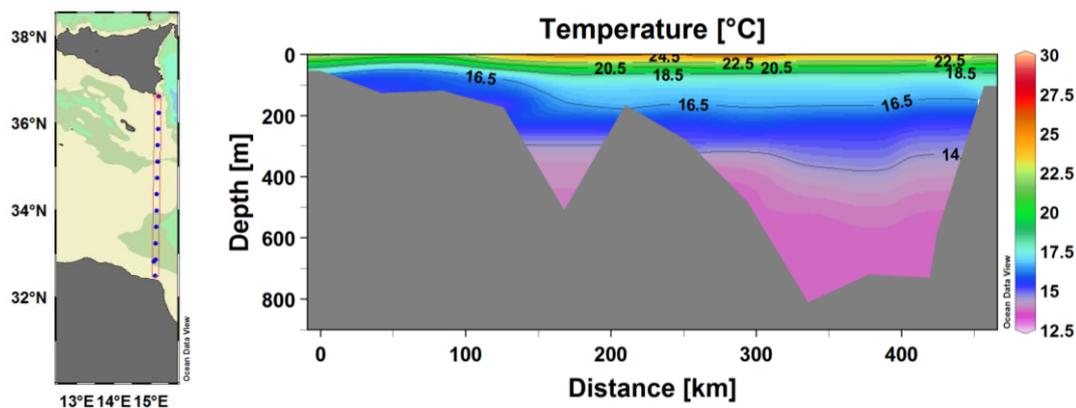


Fig. 3.1.1.3: distribuzione della fluorescenza e ossigeno a 0-25-75 e 100 m di profondità.

### 3.1.2 - Sezioni idrologiche verticali nel Transetto Sicilia-Libia (temperatura, salinità, densità, ossigeno disciolto e fluorescenza)

Le sezioni verticali effettuate lungo il transetto Sicilia-Libia, riportate nella figura 3.1.2.1, mostrano le variazioni di salinità, temperatura e densità lungo la colonna d'acqua. Il pattern della temperatura indica la presenza lungo tutto il transetto di acque fortemente stratificate, tipiche del periodo di campionamento (luglio), con un netto termocline (24 m di profondità) e progressiva diminuzione dei valori con la profondità. Il pattern di salinità indica la presenza di una massa d'acqua poco salata in prossimità della costa siciliana con un minimo di salinità di  $S=37.4$  PSU. In sintesi, gli strati evidenti in sezione riportano la MAW dalla superficie fino a circa 150-200 m, la LIW fino a circa 500 m e le sottostanti acque profonde (EMDW).



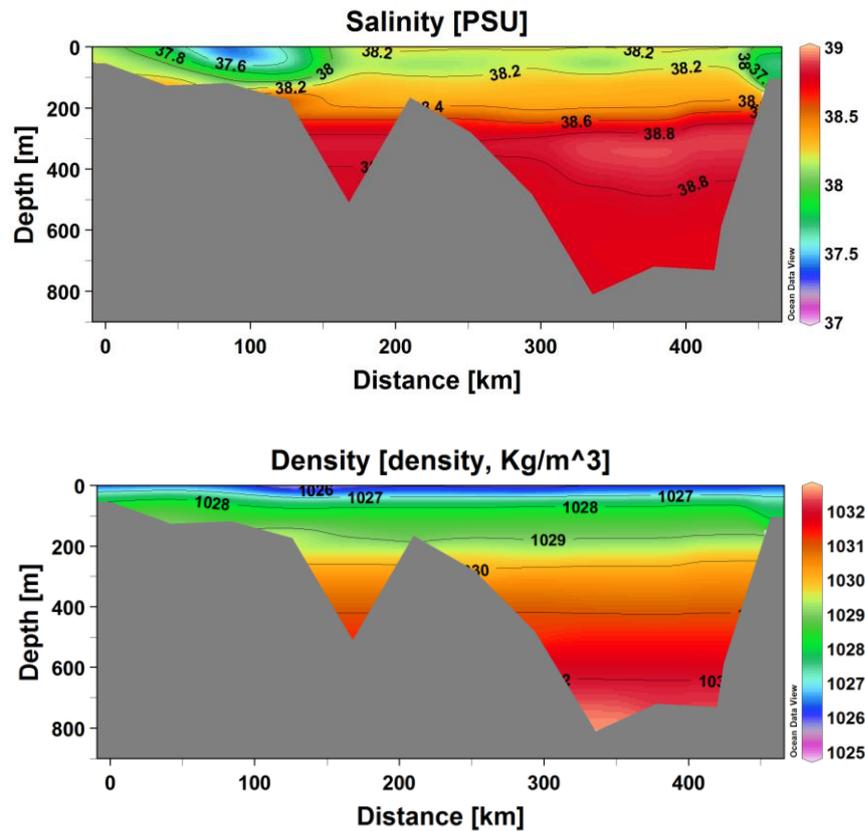
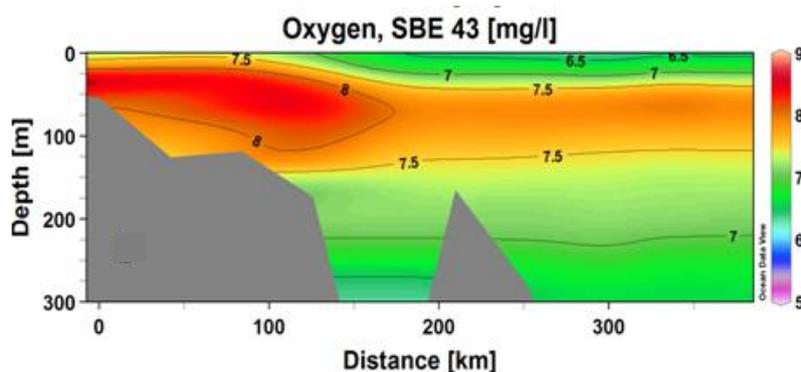


Fig. 3.1.2.1: profili verticali di temperatura, salinità e densità lungo il transetto Sicilia (lato sinistro) - Libia (lato destro)

I pattern verticali, lungo lo stesso transetto, di ossigeno disciolto e fluorescenza (Fig. 3.1.2.2) mostrano valori più elevati in prossimità delle coste siciliane. In particolare, l'ossigeno disciolto raggiunge valori massimi di  $\sim 9 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a circa 50 m di profondità. Evidenze di un netto Deep Chlorophyll Maximum (DCM) a circa 100 m di profondità sono legate ai valori di fluorescenza che raggiungono un massimo di  $0.15 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ .



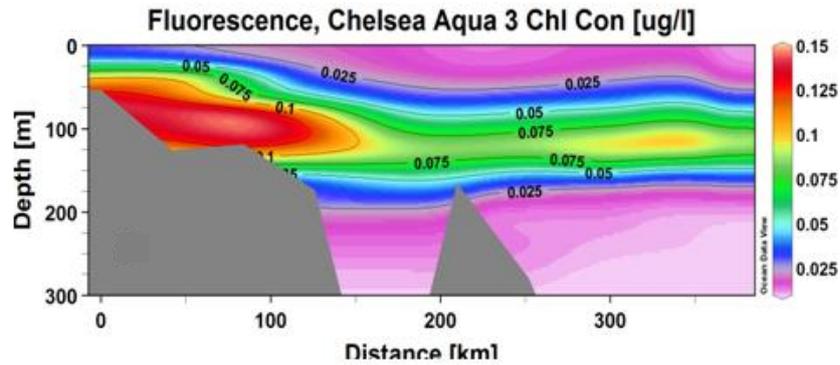
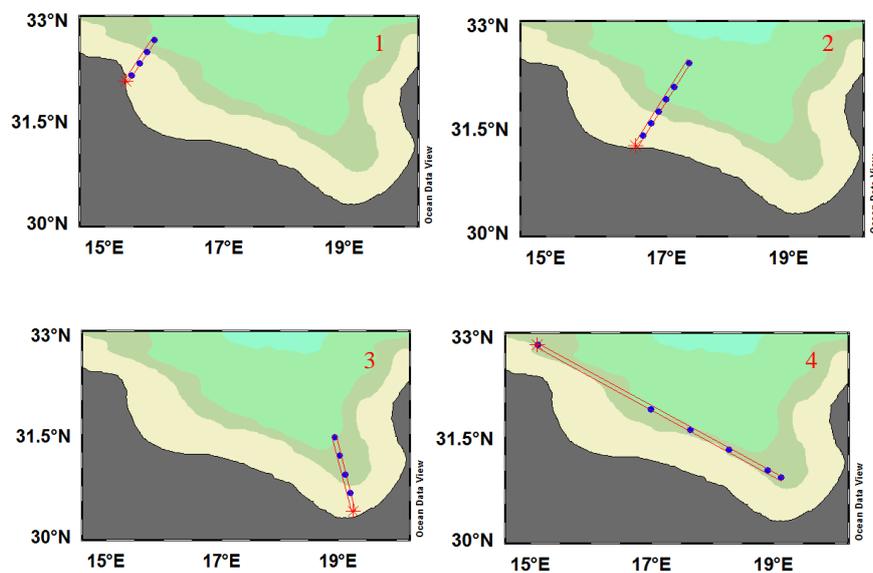


Fig. 3.1.2.2: Dettagli dei profili verticali di ossigeno disciolto e fluorescenza nel transetto Sicilia-Libia.

### 3.1.3 - Sezioni idrologiche verticali nell'area del Golfo della Sirte (temperatura, salinità, densità, ossigeno disciolto e fluorescenza)

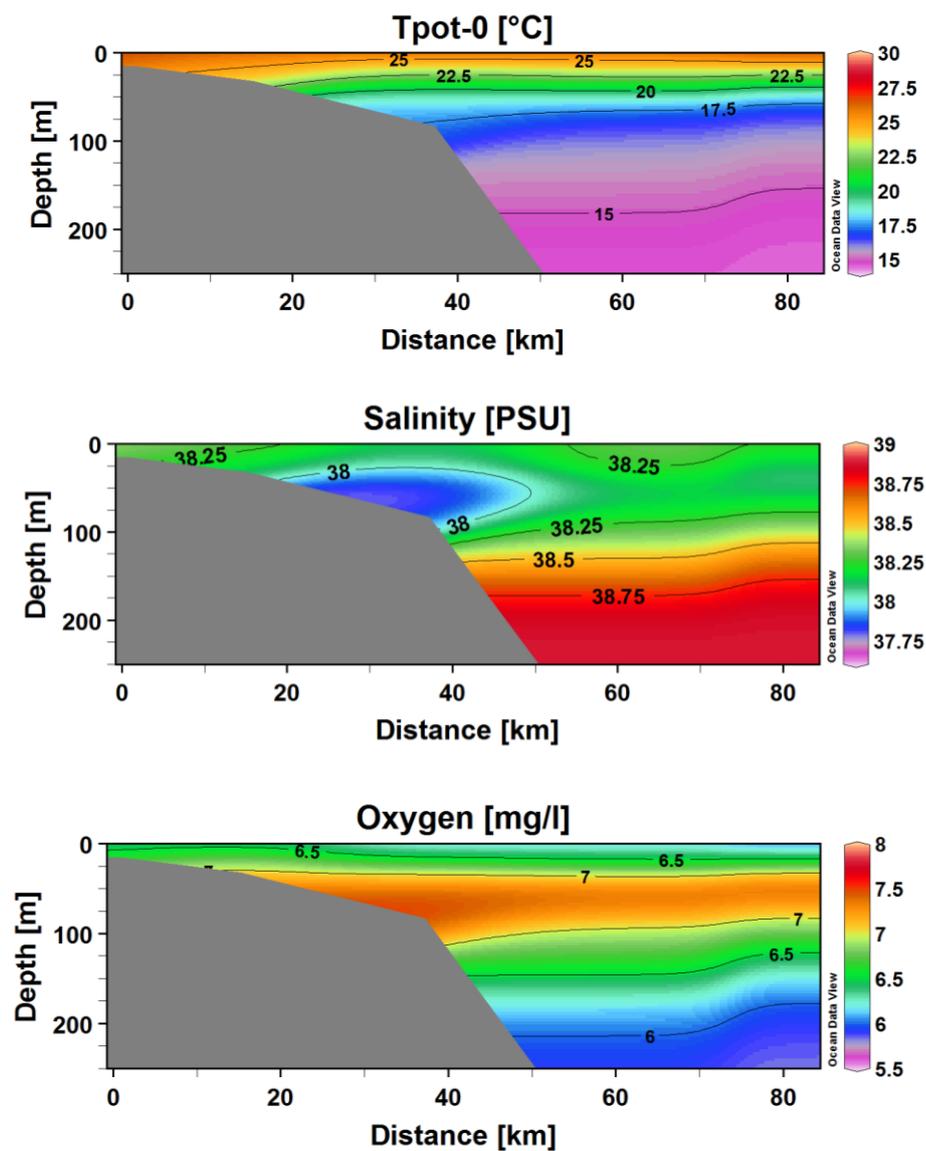
Di seguito vengono riportati i pattern di distribuzione di temperatura, salinità, densità, ossigeno e fluorescenza di alcune sezioni (1-2-3-4 rispettivamente) sia longitudinali che trasversali nel Golfo della Sirte.



La fig. 3.1.3.1. mostra la distribuzione verticale della temperatura, salinità, fluorescenza e ossigeno nella sezione 1 del Golfo. Si nota un trend generale caratterizzato da un aumento di salinità in direzione costa-largo. E' presente un minimo di salinità di 37.4 PSU a circa 45 m di

profondità. Il pattern di salinità indica la distribuzione delle masse d'acqua con la MAW fino a circa 150 m e il top della LIW a circa 200 m di profondità.

I pattern di ossigeno disciolto e fluorescenza evidenziano un'omogenea distribuzione costalargo. In particolare il valore massimo dell'ossigeno disciolto si trova a circa 80 m di profondità con valore massimo di  $7.54 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , mentre il DCM è posizionato a circa 90 m di profondità con valore di fluorescenza di  $0.12 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ .



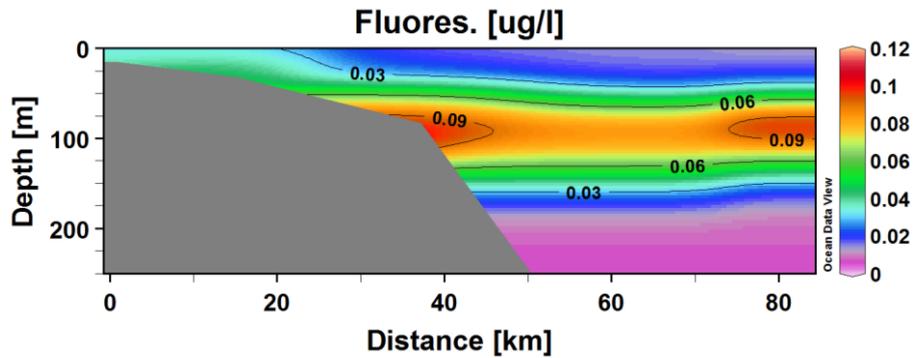
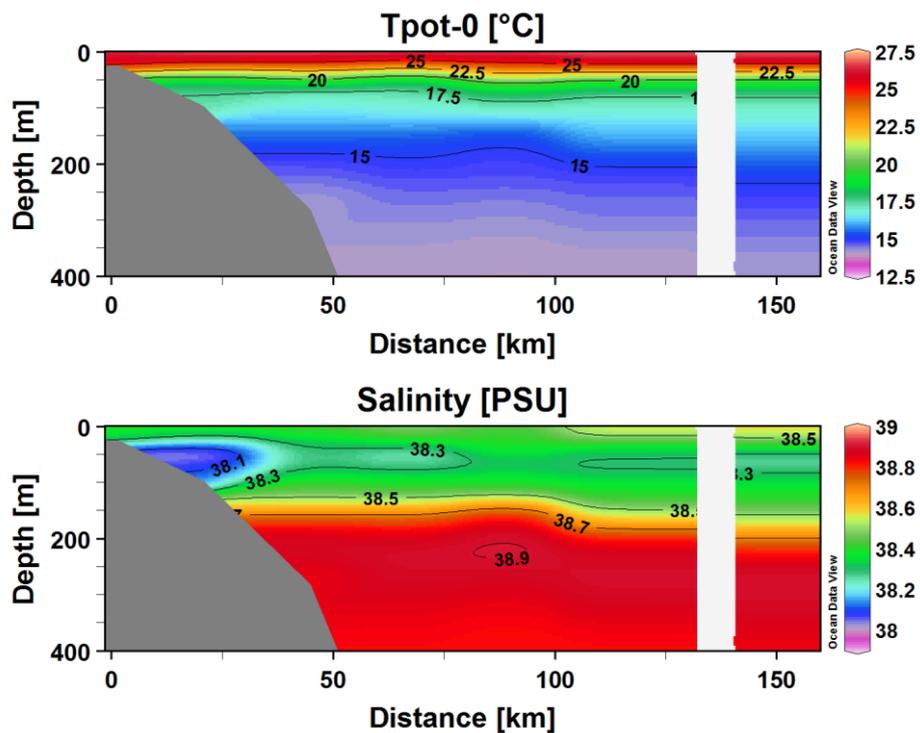


Fig. 3.1.3.1: Profili verticali di temperatura, salinit , ossigeno disciolto e fluorescenza relativi alla sezione 1 (Golfo della Sirte).

La sezione verticale 2 (Fig. 3.1.3.2.) conferma il trend della sezione 1 caratterizzato da un aumento di salinit  da costa verso il largo. E' presente un minimo di salinit  (37.9 PSU) a 55 m di profondit . Il profilo di salinit  indica il top della LIW a circa 150-200 m di profondit . I valori dell'ossigeno disciolto e della fluorescenza evidenziano una distribuzione simile (costa-largo), con massimi in prossimit  della costa Libica, (~8 mg·l<sup>-1</sup> nell'intervallo di profondit  compreso tra 50 e i 60 m).



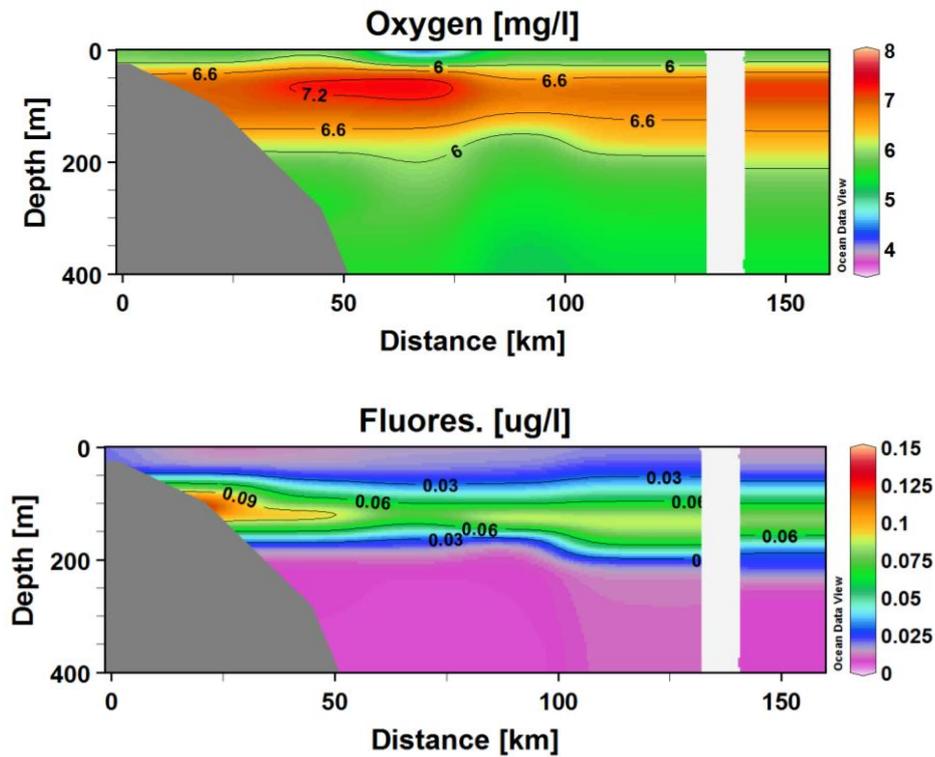
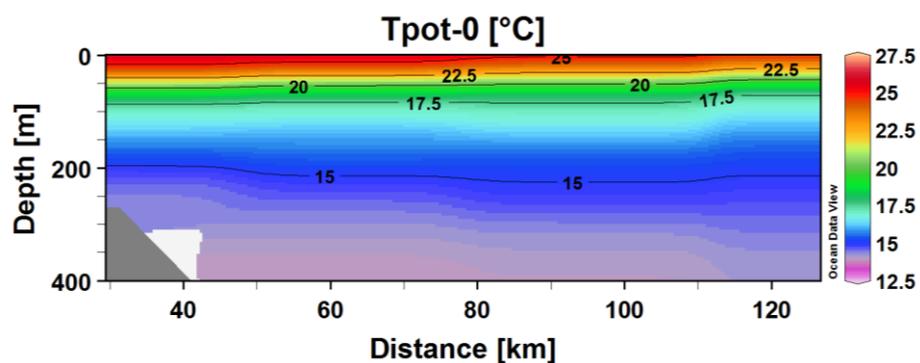


Fig. 3.1.3.2: Profili verticali di temperatura, salinità, ossigeno disciolto e fluorescenza relativi alla sezione 2 (Golfo della Sirte).

La sezione verticale 3 (Fig. 3.1.3.3.) evidenzia il top della LIW a circa 200 m di profondità. L'ossigeno disciolto ha valori inferiori rispetto alle sezioni descritte in precedenza con un massimo di  $7.2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a circa 60 m di profondità. Il DCM è posizionato a circa 130 m di profondità con valori di fluorescenza più elevati ( $0.11 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) vicino la costa.



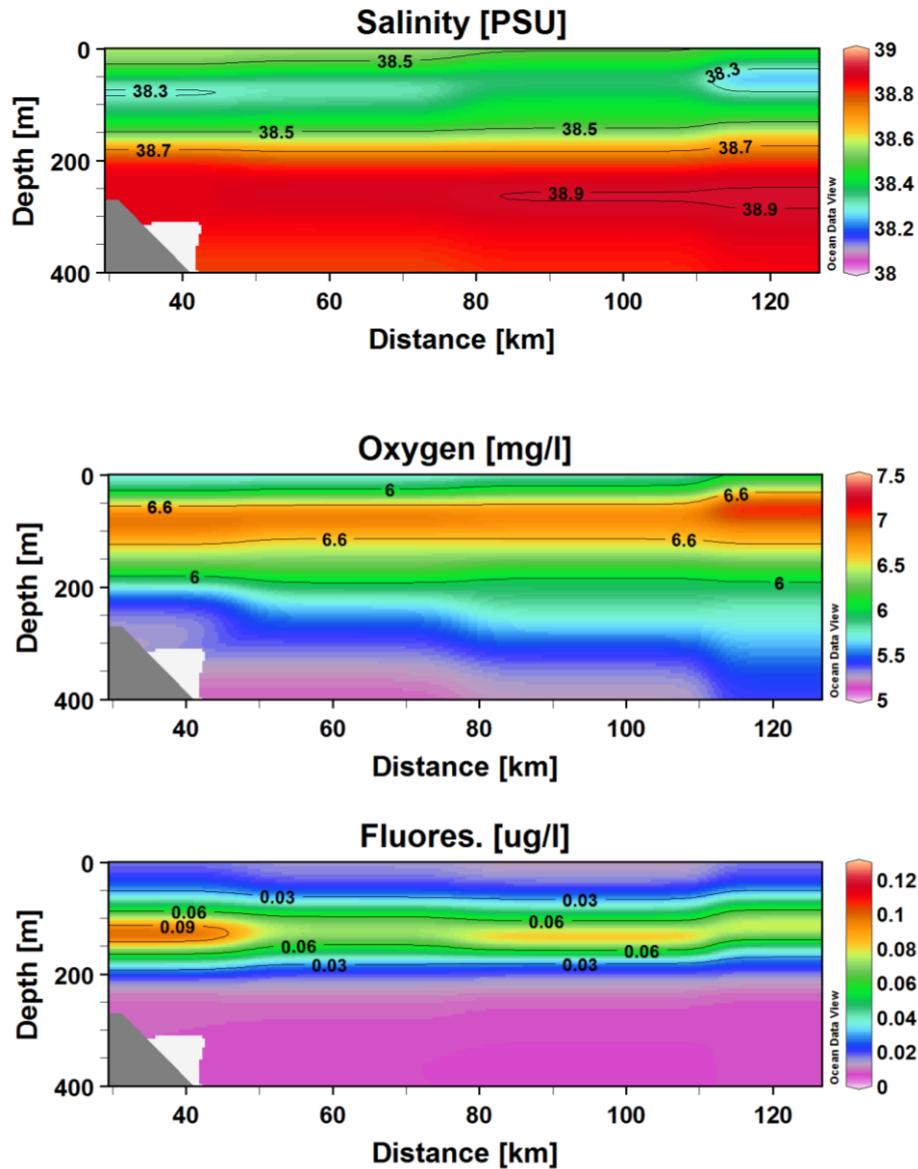


Fig. 3.1.3.3: Profili verticali di temperatura, salinit , ossigeno disciolto e fluorescenza relativi alla sezione 3 .

Il pattern di salinit  relativo alla sezione verticale 4 del Golfo (Fig. 3.1.3.4) mostra un minimo di salinit  di 38.1 PSU posizionato a circa 35 m di profondit  sotto la costa ovest del Golfo. Il pattern dell'ossigeno disciolto mostra valori pi  elevati vicino la costa ovest del Golfo raggiungendo valori massimi di  $8.2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a circa 60 m di profondit . E' inoltre evidente una distribuzione omogenea della fluorescenza con un DCM a circa 125 m e valore di fluorescenza di  $\sim 0.11 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ .

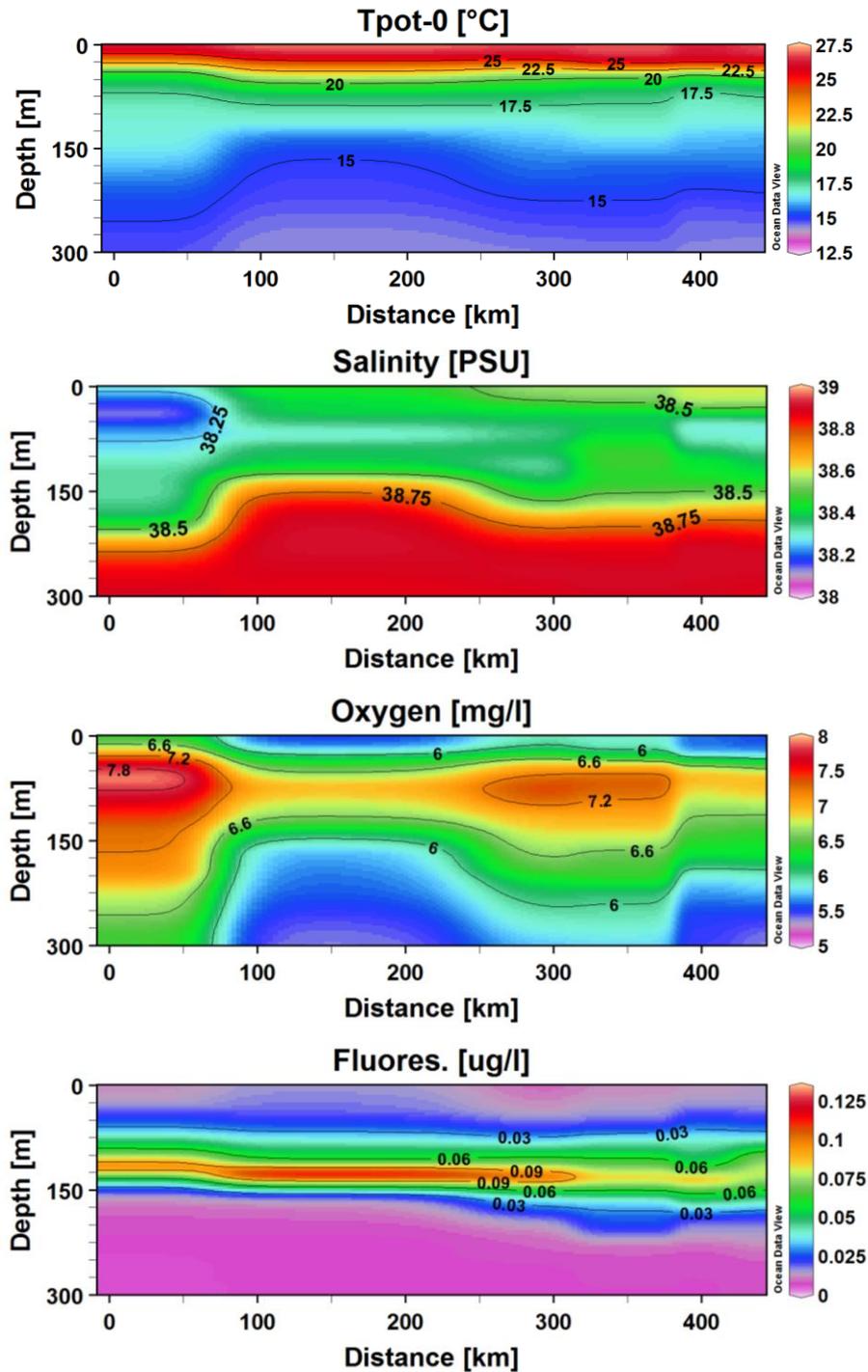


Fig. 3.1.3.4: Profili verticali di temperatura, salinit , ossigeno disciolto e fluorescenza relativi alla sezione 4 (Golfo della Sirte).

### 3.2 – Nutrienti

Come riportato in precedenza (Fig. 2.1.3) il campionamento dei nutrienti ha interessato sia l'area del transetto Sicilia-Libia sia l'area del Golfo della Sirte.

I pattern di distribuzione delle concentrazioni di nitrati, ortosilicati e ortofosfati lungo la colonna d'acqua (Fig. 3.2.1 e Fig. 3.2.2) sono caratterizzati da una forte riduzione nei valori di concentrazione negli strati superficiali, per effetto dell'assimilazione del fitoplancton presente nella zona eufotica, e un aumento progressivo di concentrazione, sotto i 200 m di profondità, legato alla successiva fase di rimineralizzazione (post mortem) degli organismi. In generale i rapporti nitrato:fosfato (N:P) mostrano bassi valori  $<10$  nelle acque superficiali e alti valori in profondità  $N:P > 28$ . I paragrafi successivi mostreranno in dettaglio la distribuzione sia orizzontale che verticale dei nutrienti lungo la colonna d'acqua.

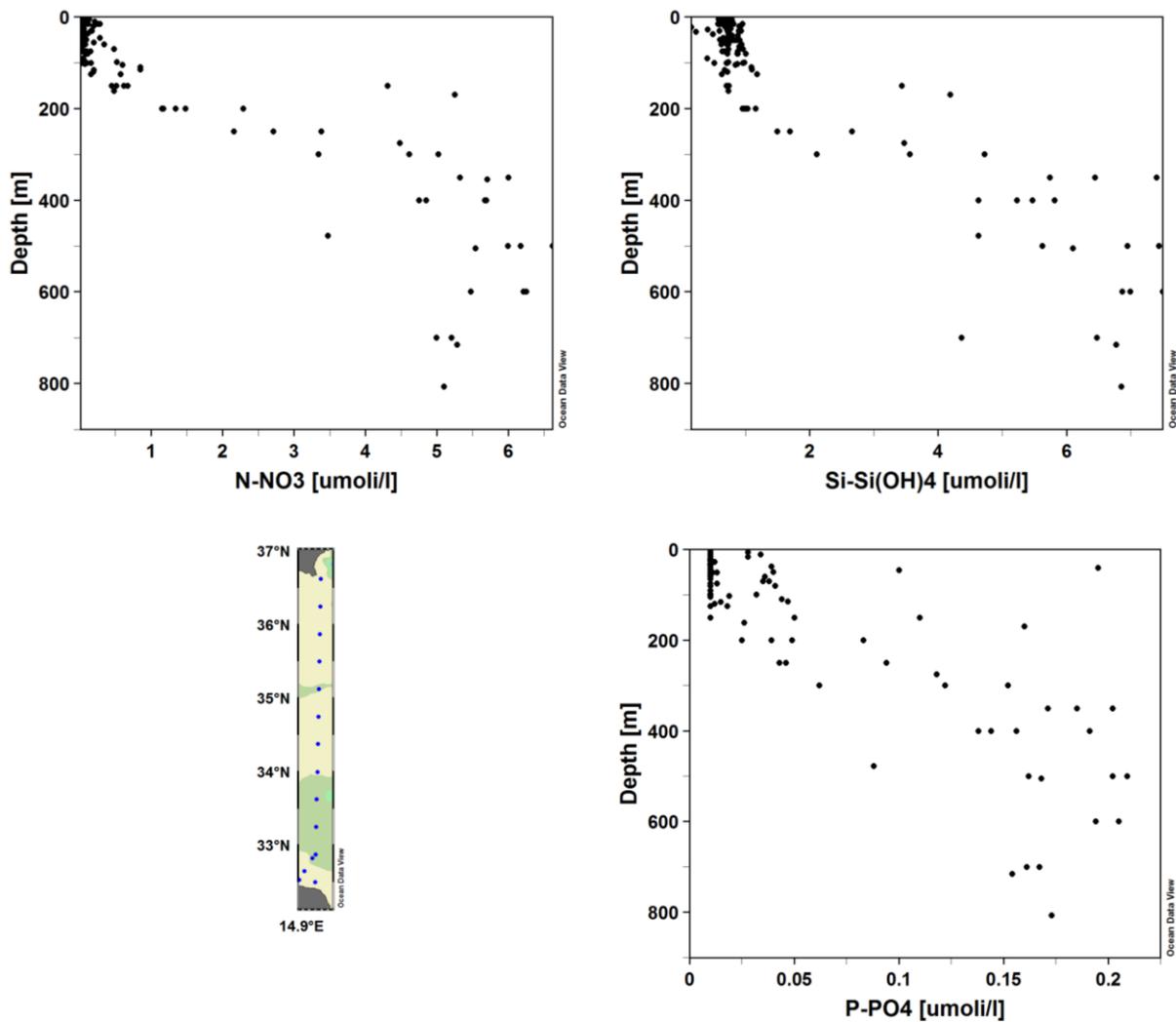


Fig. 3.2.1: Pattern di distribuzione di nitrati, silicati e fosfati nelle acque del transetto Sicilia-Libia

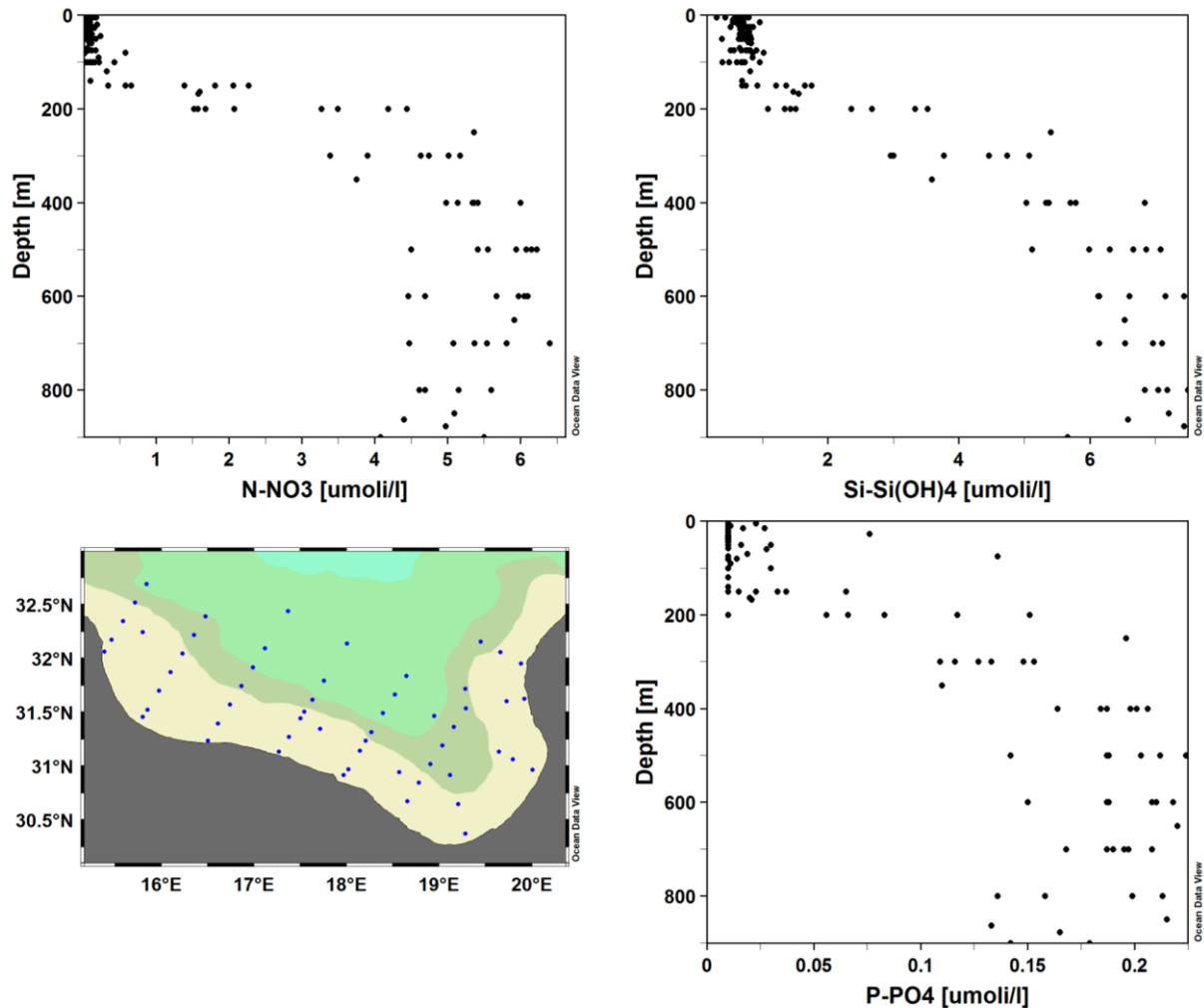
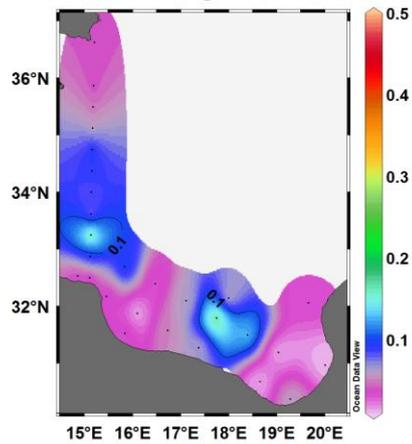
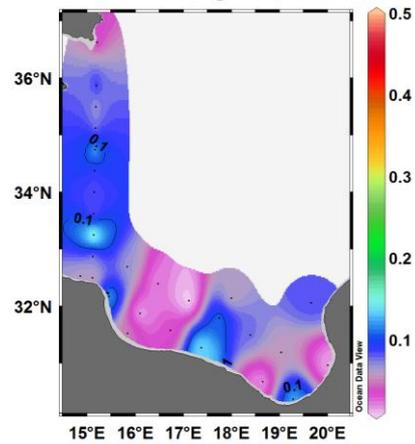
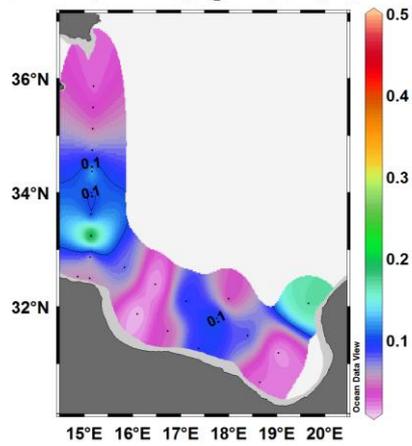
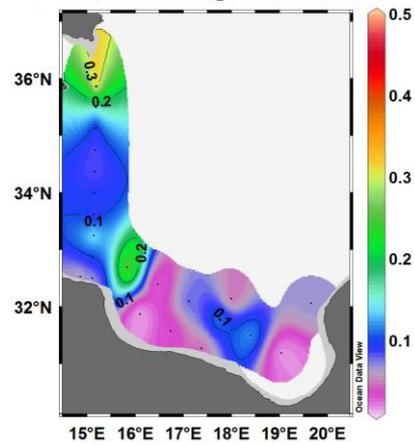
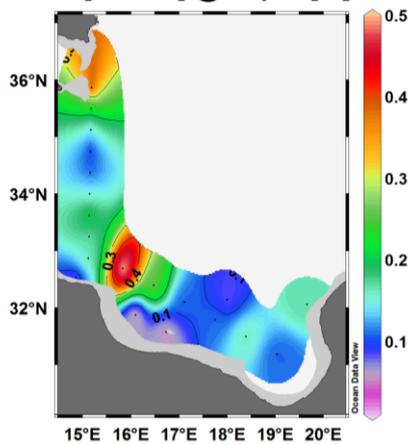
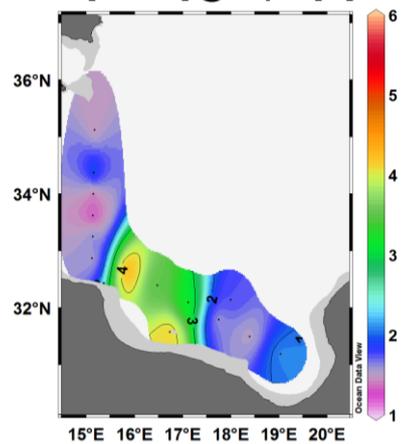


Fig. 3.2.2: Pattern di distribuzione di nitrati, silicati e fosfati nelle acque del Golfo della Sirte

### 3.2.1 - Sezioni orizzontali (nitrati-ortofosfati-ortosilicati)

Dai grafici in Fig. 3.2.1.1 risulta evidente l'oligotrofia dello strato superficiale della colonna d'acqua. L'area del transetto è caratterizzata da una maggiore concentrazione di nitrati rispetto all'area del Golfo con valori medi di  $0.08 \pm 0.08 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  tra 0 e 75 m di profondità. Al di sotto di circa 200 m di profondità è evidente un nitraclino ed una maggiore omogeneità nella distribuzione dei nitrati con concentrazioni fino a  $6.6 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  nella LIW a circa 400 m di profondità. Nelle acque profonde la concentrazione varia da 5.5 a  $6 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

N-NO3 [ $\mu\text{mol/l}$ ] @ Depth [m]=TopN-NO3 [ $\mu\text{mol/l}$ ] @ Depth [m]=25N-NO3 [ $\mu\text{mol/l}$ ] @ Depth [m]=50N-NO3 [ $\mu\text{mol/l}$ ] @ Depth [m]=75N-NO3 [ $\mu\text{mol/l}$ ] @ Depth [m]=100N-NO3 [ $\mu\text{mol/l}$ ] @ Depth [m]=200

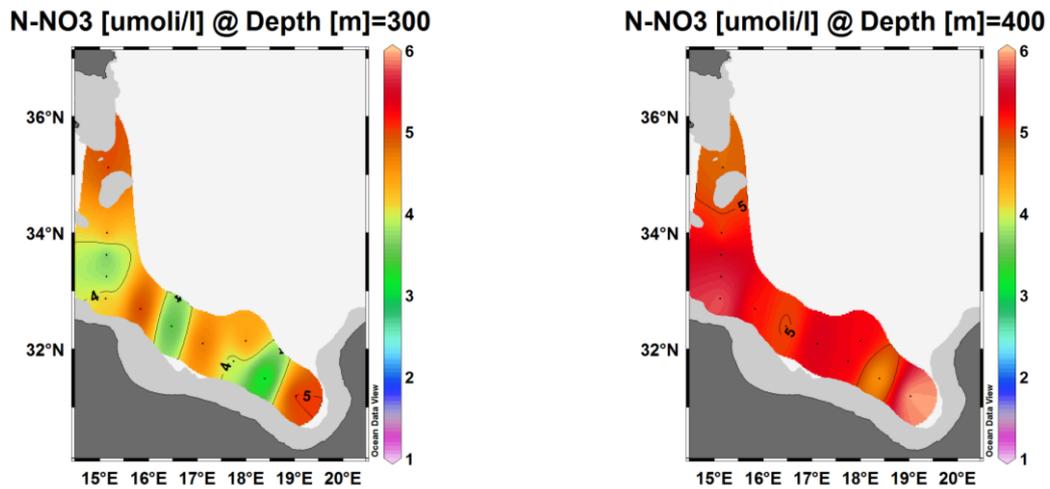
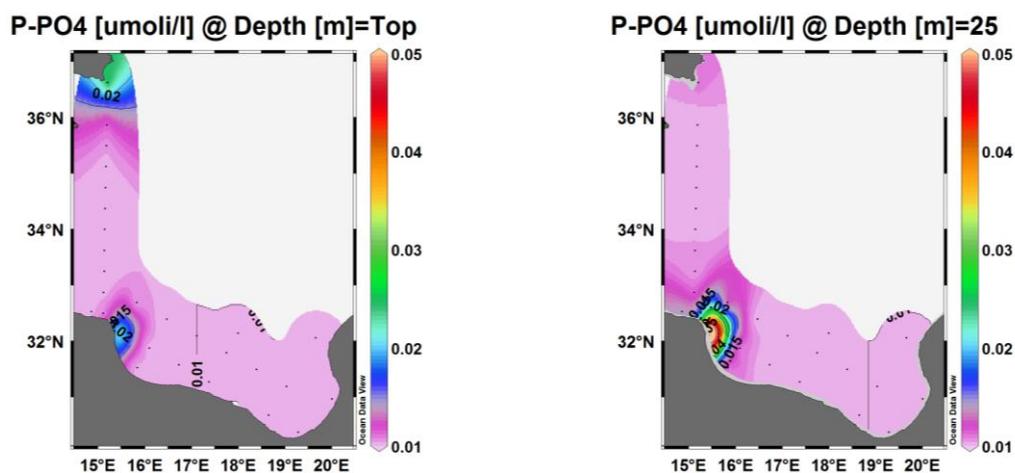


Fig. 3.2.1.1: distribuzione areale dei nitrati e relativi range a diverse quote (0-25-50-75-100-200-300 e 400 m)

I grafici di figura 3.2.1.2 riportano la distribuzione spaziale degli ortofosfati lungo la colonna d'acqua. Risulta evidente una distribuzione a macchie molto comune per l'area mediterranea. I valori nelle acque superficiali sono prossimi al limite di rilevabilità strumentale ( $0.01 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Le concentrazioni relativamente più elevate, nelle acque superficiali, si riscontrano sotto le coste sia siciliana che libica, con valori massimi intorno a  $0.05 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Al di sotto dei 200 m di profondità la concentrazione dei fosfati aumenta in maniera più o meno omogenea in tutta l'area con valori lievemente superiori nella parte centro occidentale del Golfo della Sirte ( $0.22 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ).



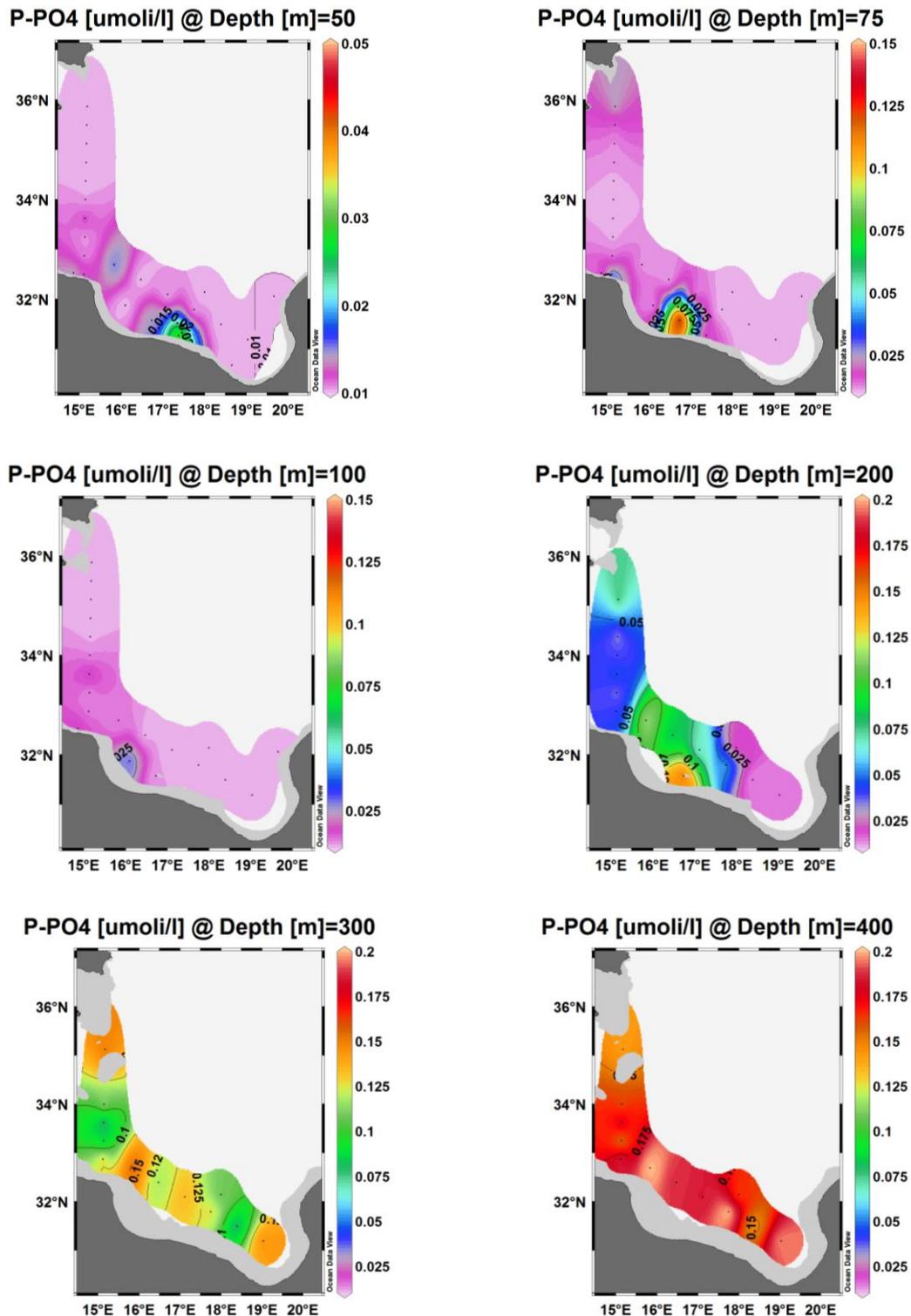
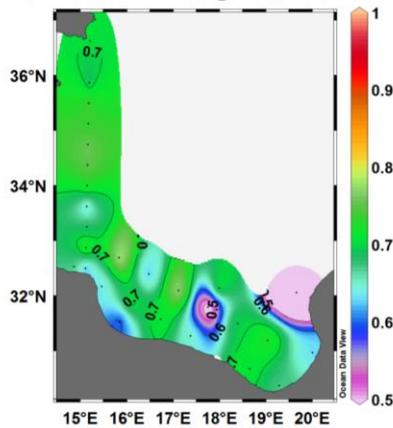


Fig. 3.2.1.2: distribuzione areale degli orto fosfati e relativi range a diverse quote (top-25-50-75-100-200-300 e 400 m)

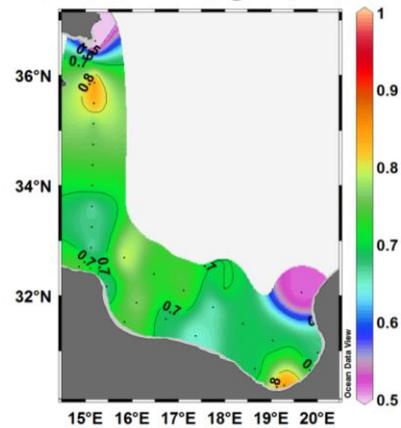
La distribuzione nelle acque superficiali degli ortosilicati, riportata in figura 3.2.1.3 indica, in tutta l'area investigata una certa omogeneità tranne che per la zona orientale del Golfo della

Sirte. Il valore medio di concentrazione (0-75 m di profondità) è di  $0.7 \pm 0.12 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  e il massimo di  $1 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . A circa 200 m di profondità è evidente una netta differenza nella distribuzione dei silicati con valori più elevati nella parte centrale del Golfo. Al di sotto dei 200 m di profondità la concentrazione dei silicati cresce in tutta l'area raggiungendo concentrazioni massime di  $7.98 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  a circa 900 m di profondità.

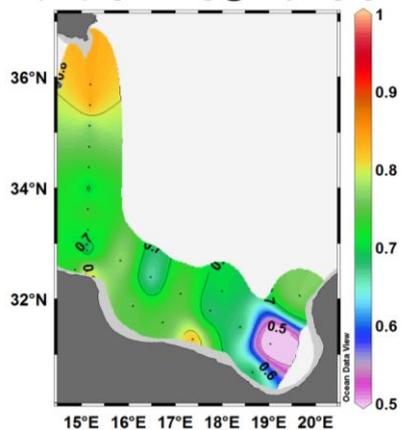
Si-Si(OH)<sub>4</sub> [umoli/l] @ Depth [m]=Top



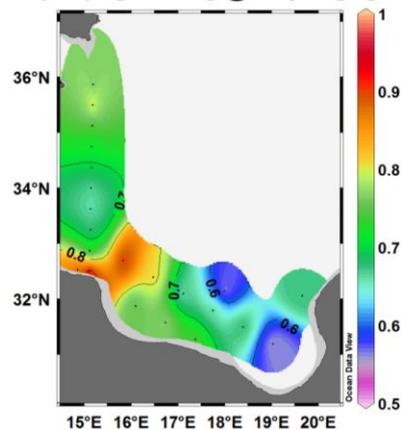
Si-Si(OH)<sub>4</sub> [umoli/l] @ Depth [m]=25



Si-Si(OH)<sub>4</sub> [umoli/l] @ Depth [m]=50



Si-Si(OH)<sub>4</sub> [umoli/l] @ Depth [m]=75



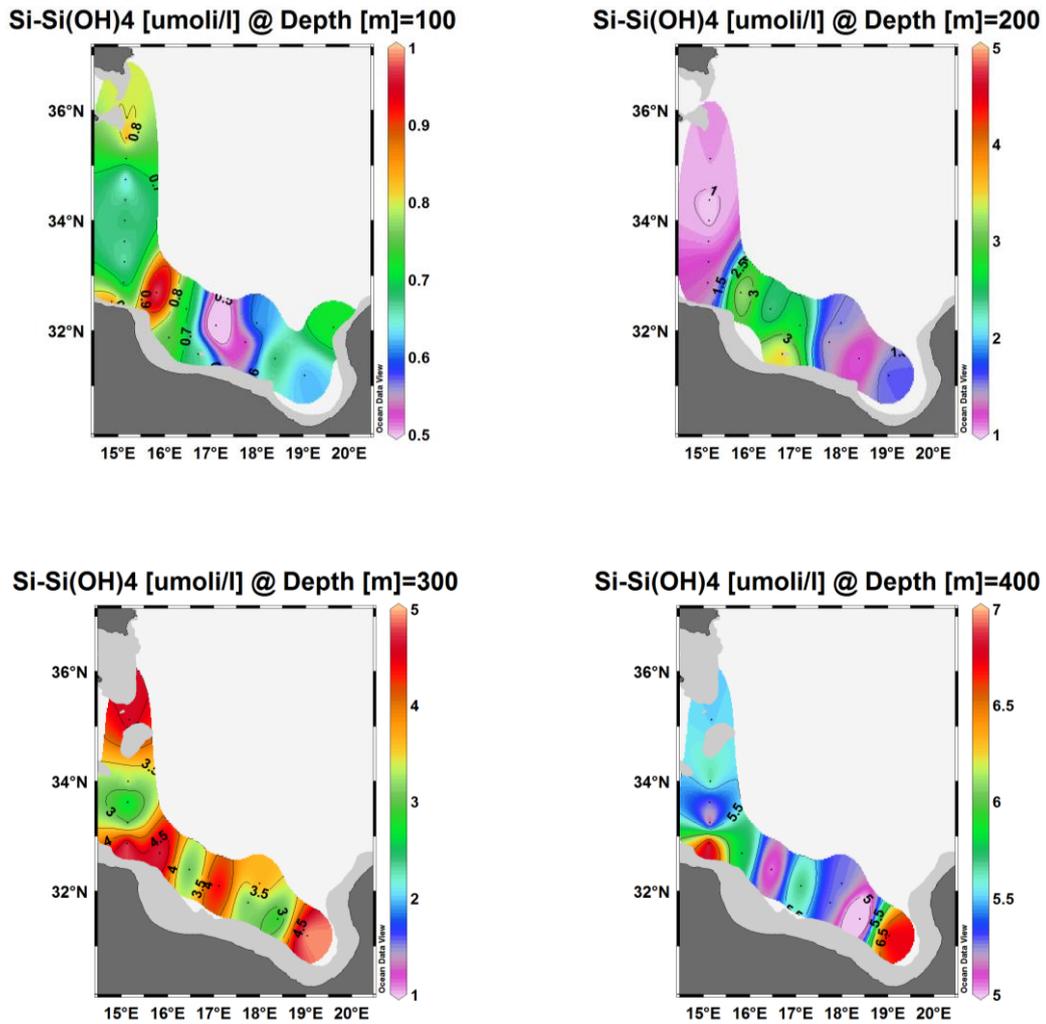
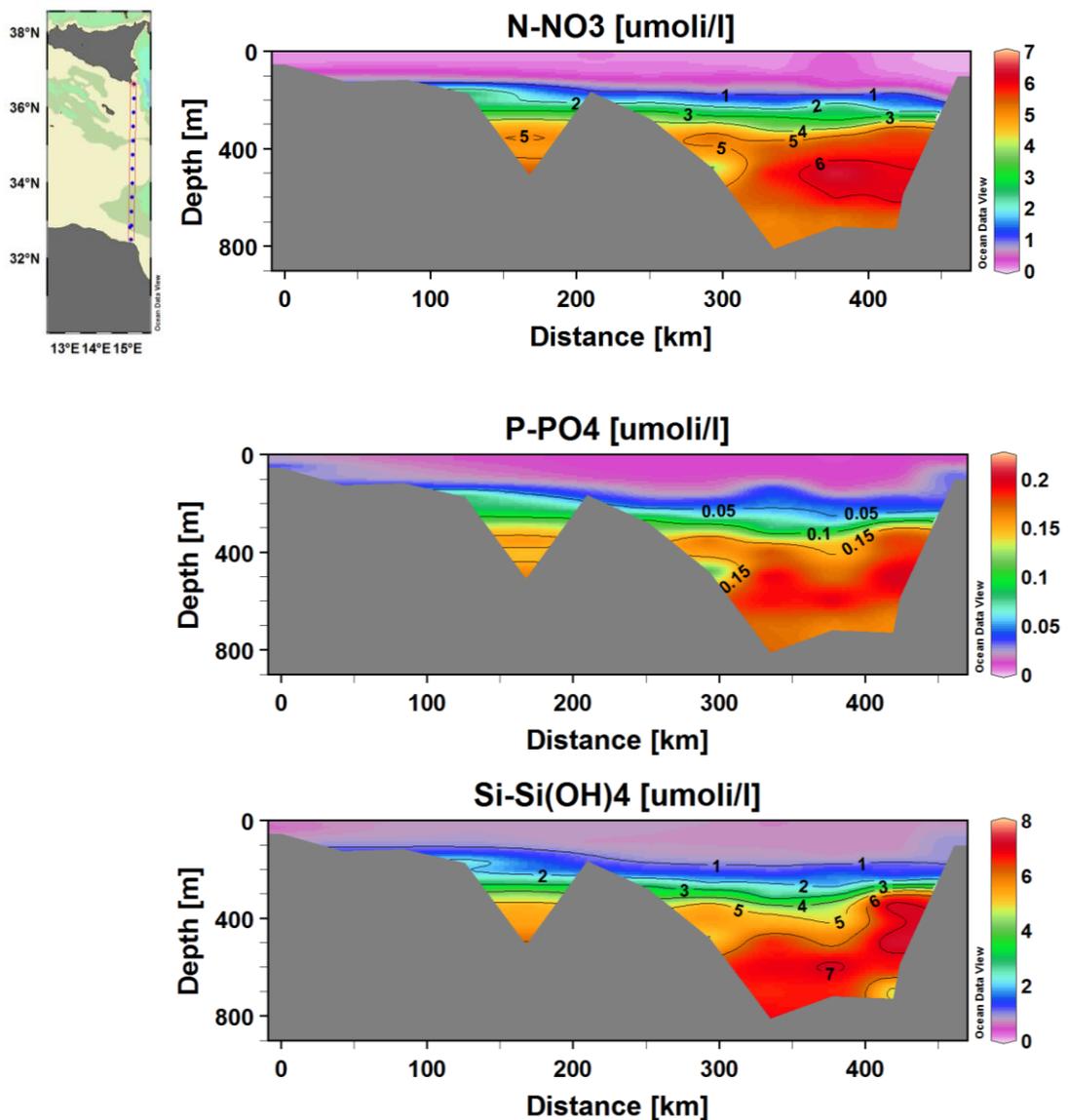


Fig. 3.2.1.3: distribuzione areale degli orto silicati e relativi range a diverse quote (top-25-50-75-100-200-300 e 400 m)

### 3.2.2 - Sezioni verticali nel transetto Sicilia-Libia (nitrati-nitriti-ortofosfati-ortosilicati)

Le sezioni verticali (Fig. 3.2.2.1) mostrano i pattern di distribuzione dei nutrienti lungo la colonna d'acqua. Rifacendoci alla caratterizzazione delle varie masse d'acqua, descritta nel paragrafo 3.1, è possibile definire, per ognuna di esse, la concentrazione media di nutrienti presenti in fase disciolta. La MAW che occupa la porzione di colonna d'acqua superficiale (<200 m di profondità) è caratterizzata da valori medi di concentrazione di nitrati, silicati e fosfati rispettivamente di  $0.21 \pm 0.5$ ,  $0.77 \pm 0.3$ ,  $0.017 \pm 0.018 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Mentre la sottostante LIW (~200-

500 m) mostra valori medi di concentrazione di nitrati, silicati e fosfati rispettivamente di  $3.65 \pm 1.8$ ,  $3.35 \pm 2.1$ ,  $0.1 \pm 0.06 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Infine le acque profonde risultano caratterizzate da concentrazioni medie di nitrati, silicati e fosfati rispettivamente di  $5.48 \pm 0.8$ ,  $6.29 \pm 0.9$ ,  $0.16 \pm 0.03 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . I valori delle deviazioni standard indicano una maggiore omogeneità di distribuzione dei nutrienti nelle acque profonde. Il pattern dei nitriti mostra il massimo di concentrazione all'interno dello strato 0-200 m e definisce quello che generalmente è chiamato il primary nitrite maximum (PNM), posizionato tra 100 e 150 m di profondità con una concentrazione massima di  $0.02 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$



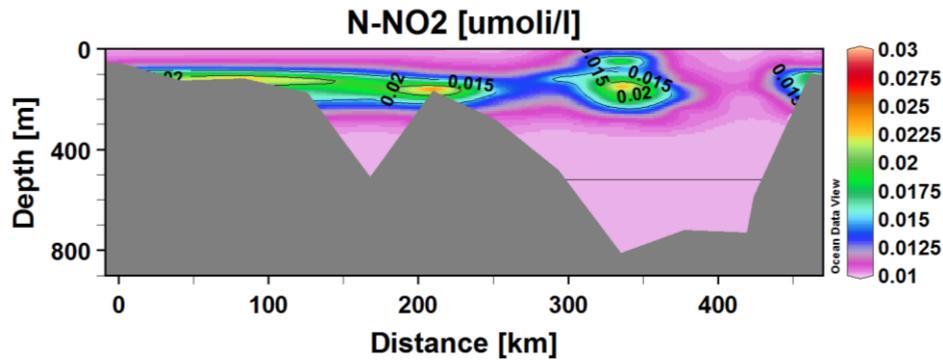
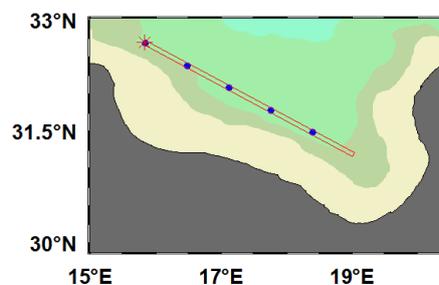


Fig. 3.2.2.1: profili di concentrazione dei nitrati, ortofosfati, ortosilicati e nitriti nel transetto Sicilia-Libia

### 3.2.3 - Sezioni verticali nell'area del Golfo della Sirte (nitrati-nitriti-ortofosfati-ortosilicati)

Nel Golfo della Sirte (Fig. 3.2.3.1) la MAW occupa mediamente una porzione di colonna d'acqua compresa tra 0 e ~200 m di profondità con una concentrazione media di nitrati, silicati e fosfati rispettivamente di  $0.21 \pm 0.3$ ,  $0.72 \pm 0.19$ ,  $0.014 \pm 0.01 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . La sottostante LIW (~200-~500 m) ha una concentrazione media di nitrati, silicati e fosfati rispettivamente di  $3.89 \pm 1.4$ ,  $3.63 \pm 1.7$ ,  $0.11 \pm 0.06 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Infine, nelle DW la concentrazione media di nitrati, silicati e fosfati è rispettivamente di  $5.26 \pm 0.6$ ,  $6.94 \pm 0.6$ ,  $0.18 \pm 0.02 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Anche nell'area del Golfo i valori delle deviazioni standard indicano una maggiore omogeneità di distribuzione dei nutrienti nelle acque profonde. Il pattern dei nitriti indica una distribuzione differente da quella mostrata nel transetto Sicilia-Libia in quanto sono presenti due picchi di concentrazione distribuiti uno all'interno dello strato d'acqua 0-200 m e l'altro a circa 500 m di profondità.



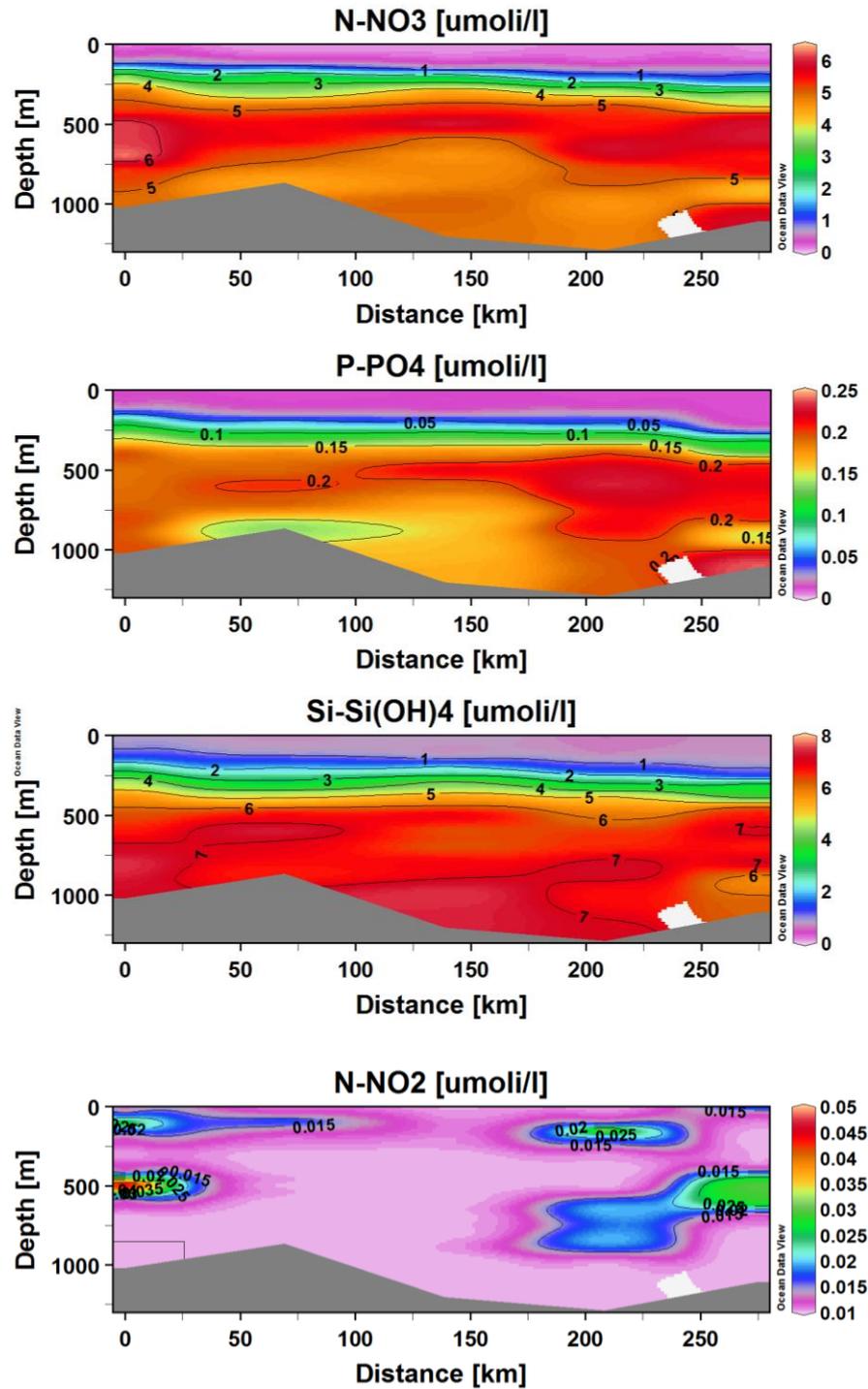
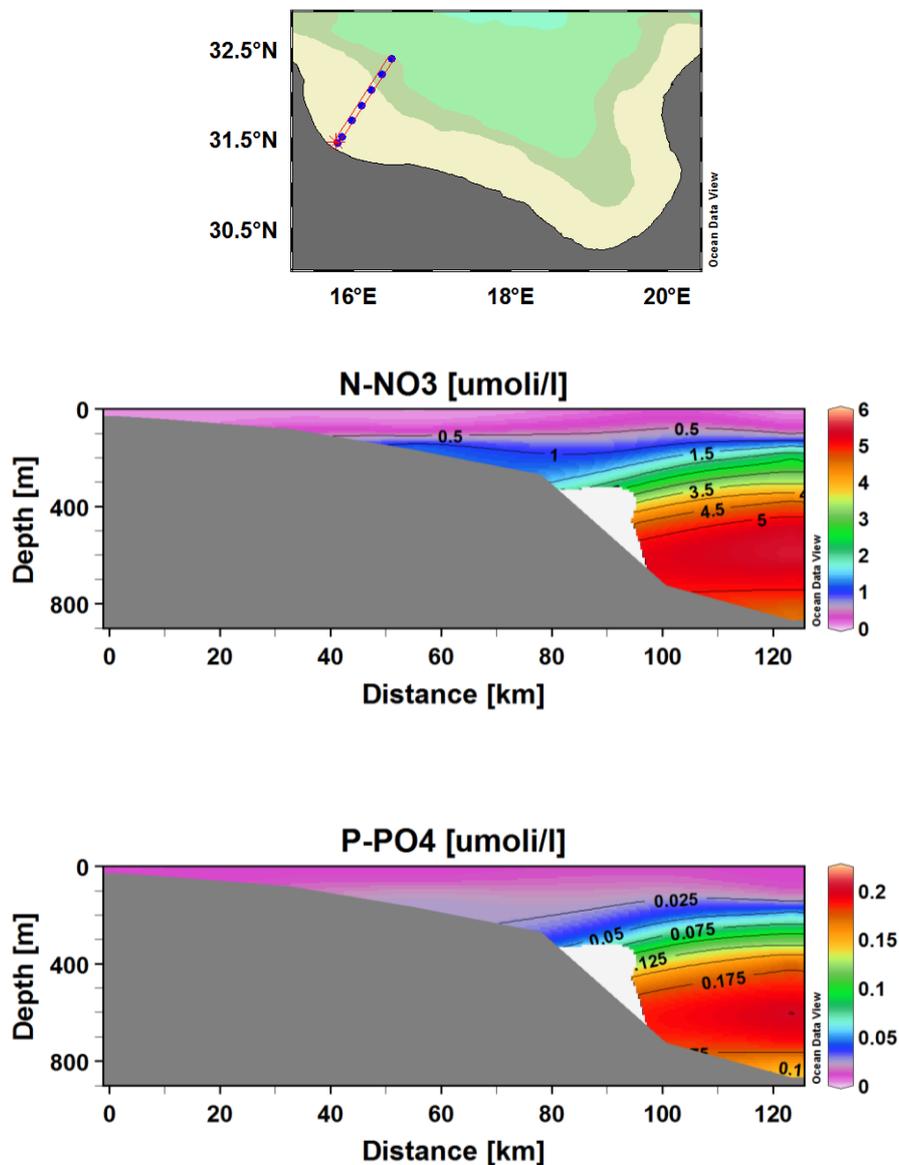


Fig. 3.2.3.1: profili di concentrazione dei nitrati, ortofosfati, ortosilicati e nitriti nel Golfo della Sirte

Anche nella sezione occidentale del Golfo della Sirte (Fig. 3.2.3.2) i pattern di distribuzione dei nutrienti (nitrati, ortofosfati e ortosilicati) indicano un aumento di concentrazione sia con la profondità che con la distanza dalla costa.

Al di sotto delle acque superficiali la concentrazione media dei nitrati nella LIW è di  $3.8 \pm 1.5 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $0.11 \pm 0.07 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  quella degli ortofosfati e di  $3.73 \pm 2.1 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  quella degli ortosilicati, mentre nelle DW la concentrazione media di nitrati, fosfati e silicati è rispettivamente di  $5.05 \pm 0.6 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $0.16 \pm 0.04 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  e  $7 \pm 0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

Per quanto riguarda i nitriti il PNM è posizionato a circa 160 m di profondità con una concentrazione di  $0.4 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .



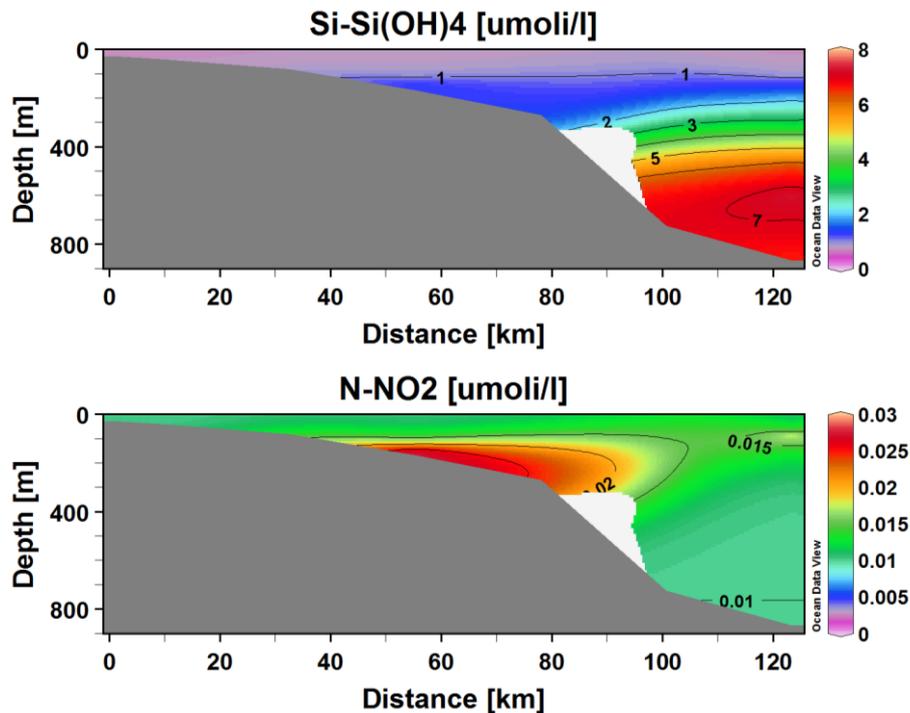


Fig. 3.2.3.2: profili di concentrazione dei nitrati, fosfati, silicati e nitriti nella sezione ad ovest del Golfo della Sirte

### 3.3 – Metalli in tracce in fase disciolta

Come riportato nel paragrafo 2.1 lungo il transetto che collega la Sicilia alla Libia e nel Golfo della Sirte sono state selezionate rispettivamente quattro e una stazione per il campionamento e l'analisi (sia per quanto riguarda la fase disciolta che il particolato), di alcuni metalli in tracce (Fig. 3.3). I risultati relativi alle concentrazioni dei singoli elementi in tracce analizzati (Ni, Cu, Cd, Pb, Mo, V e Co), in fase disciolta, sono riportate nell'allegato 2. A seguire verranno descritti i pattern di distribuzione di ogni singolo elemento lungo la colonna d'acqua.

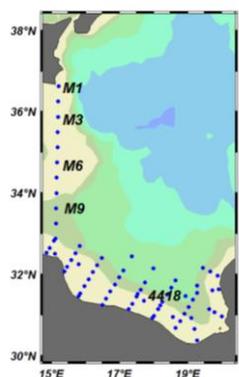


Fig. 3.3: ubicazione stazioni per analisi metalli in tracce

✓ *Nichel*: in figura 3.3.1 è evidenziato il profilo verticale del Ni nelle stazioni campionate.

In particolare, le acque superficiali delle stazioni sotto la costa siciliana (M1 e M3) sono caratterizzate da concentrazioni ( $6-7 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) più elevate rispetto alle altre stazioni, mentre la concentrazione più elevata di Ni è stata registrata nella stazione M9 ( $10.57 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) a 720 m di profondità.

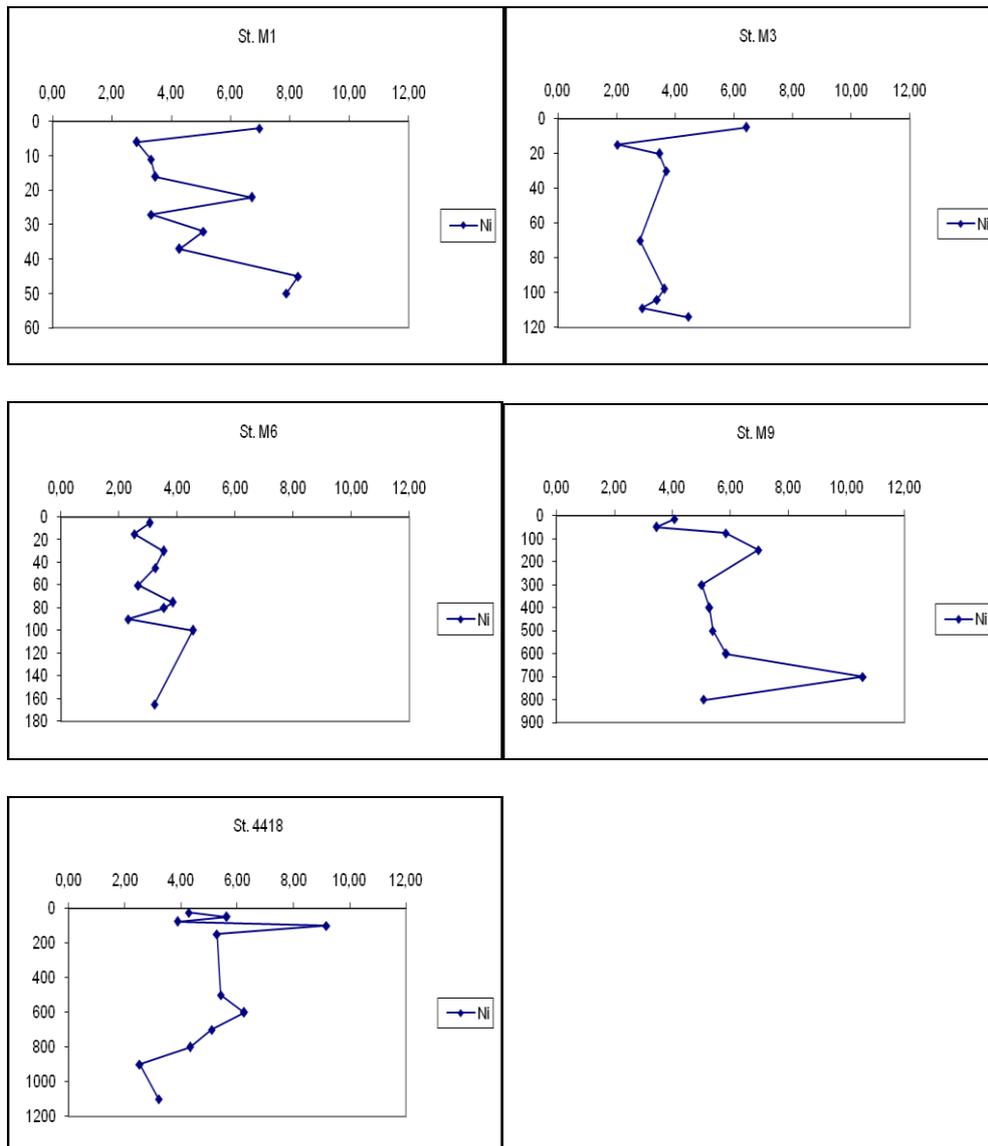


Fig. 3.3.1: profili di concentrazione in  $\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$  di nichel nelle stazioni M1-M3-M6-M9 e 4418

- ✓ *Rame*: i pattern lungo la colonna d'acqua di rame (Fig. 3.3.2) rivelano una distribuzione in tutte le stazioni di non nutrient-like con elevate concentrazioni ( $26.75 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) nelle acque superficiali (<100 m di profondità) del Golfo della Sirte (staz. 4418). La concentrazione di rame nelle acque intermedie e profonde varia tra 2 a  $9 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$  (vedi allegato 5).

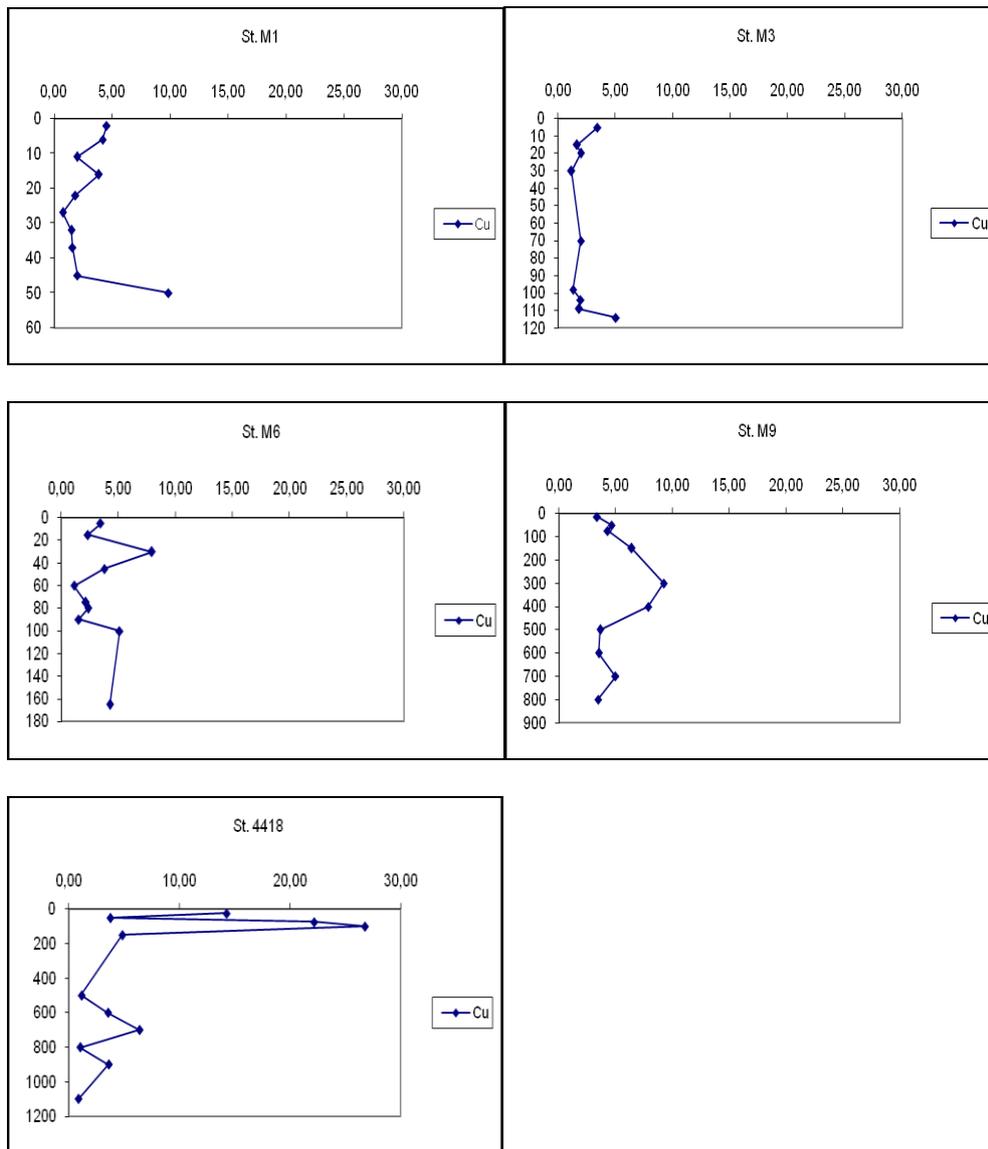


Fig. 3.3.2: profili di concentrazione in  $\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$  di rame nelle stazioni M1-M3-M6-M9 e 4418

- ✓ Cadmio: i pattern lungo la colonna d'acqua (Fig. 3.3.3) non evidenziano la tipica distribuzione di nutrient-like presente generalmente nelle acque oceaniche. Si ha una generale distribuzione a dente di sega lungo la colonna d'acqua. La stazione M9 presenta concentrazione più elevate rispetto alle altre stazioni sia nelle acque superficiali che profonde ( $0.3 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ).

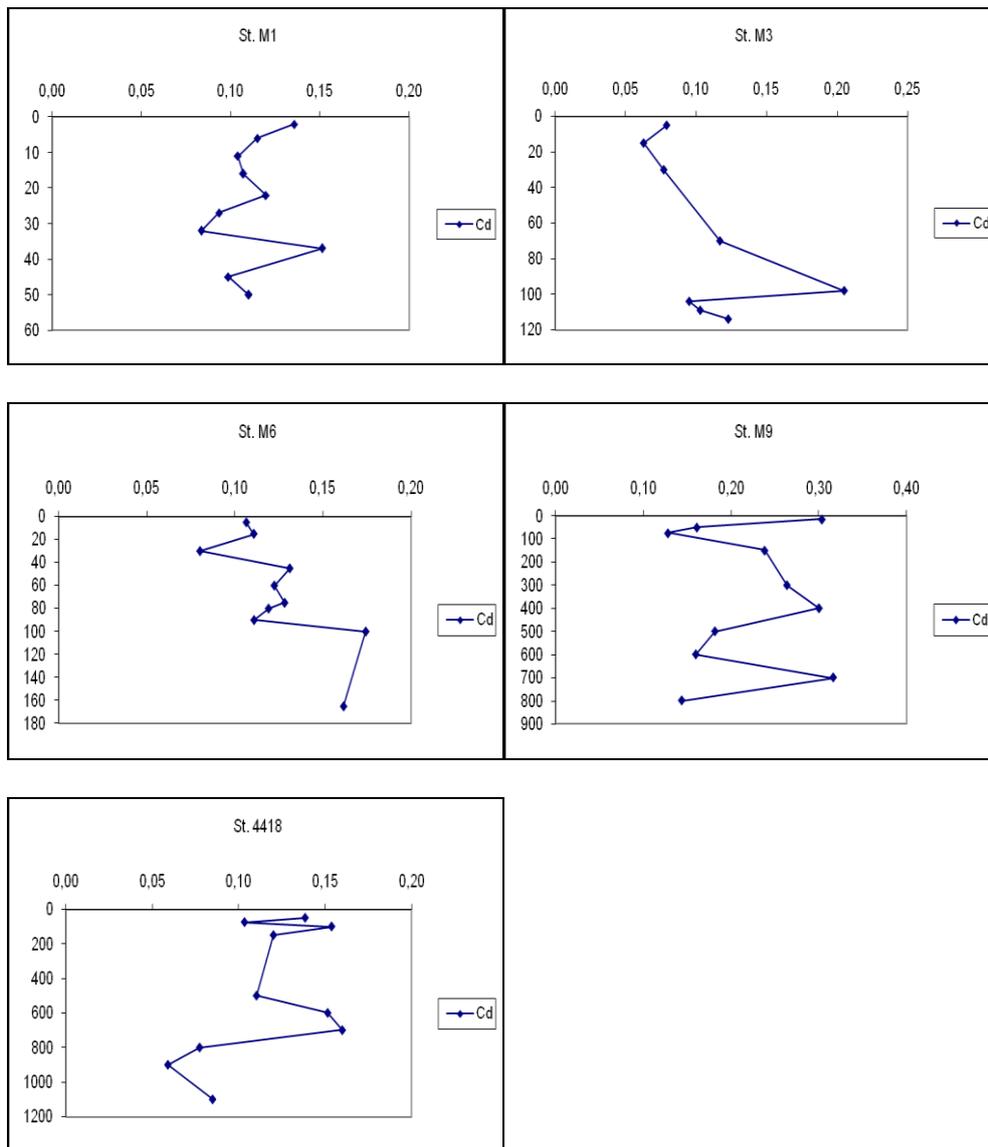


Fig. 3.3.3: profili di concentrazione in  $\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$  di cadmio nelle stazioni M1-M3-M6-M9 e 4418

- ✓ Piombo: l'intera colonna d'acqua della stazione M9, presenta elevate concentrazioni di piombo ( $\sim 4 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) rispetto alle altre stazioni.

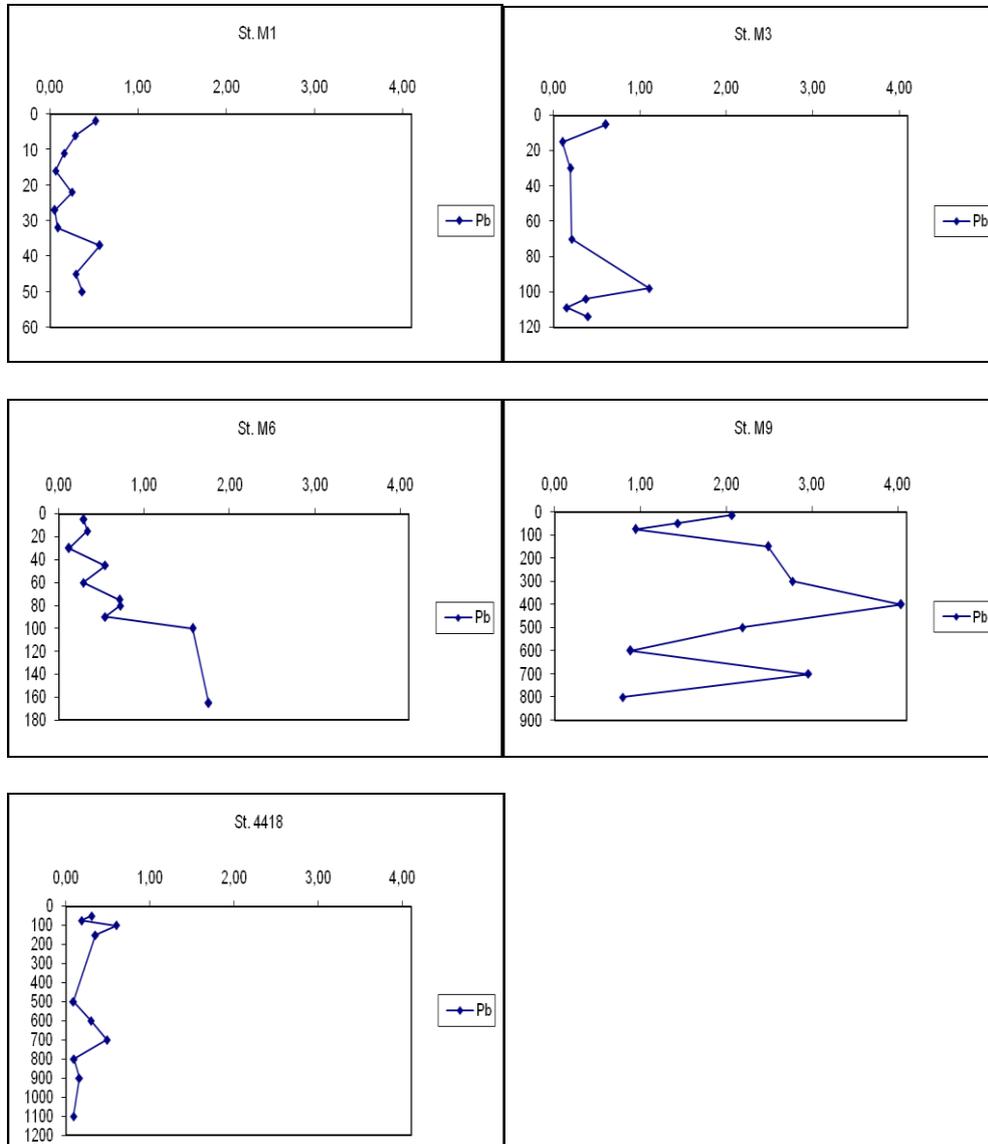


Fig. 3.3.4: profili di concentrazione in  $\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$  di piombo nelle stazioni M1-M3-M6-M9 e 4418

- ✓ Molibdeno: la concentrazione di molibdeno nelle acque superficiali (st. M3 e M6) varia rispettivamente da 38,74 a 125  $\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$  (Allegato 5). Le acque profonde, nella stazione

4418, sono caratterizzate da concentrazioni più basse di molibdeno che variano da  $74.53 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$  a 700 m di profondità a  $47.55 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$  a 1100 m di profondità.

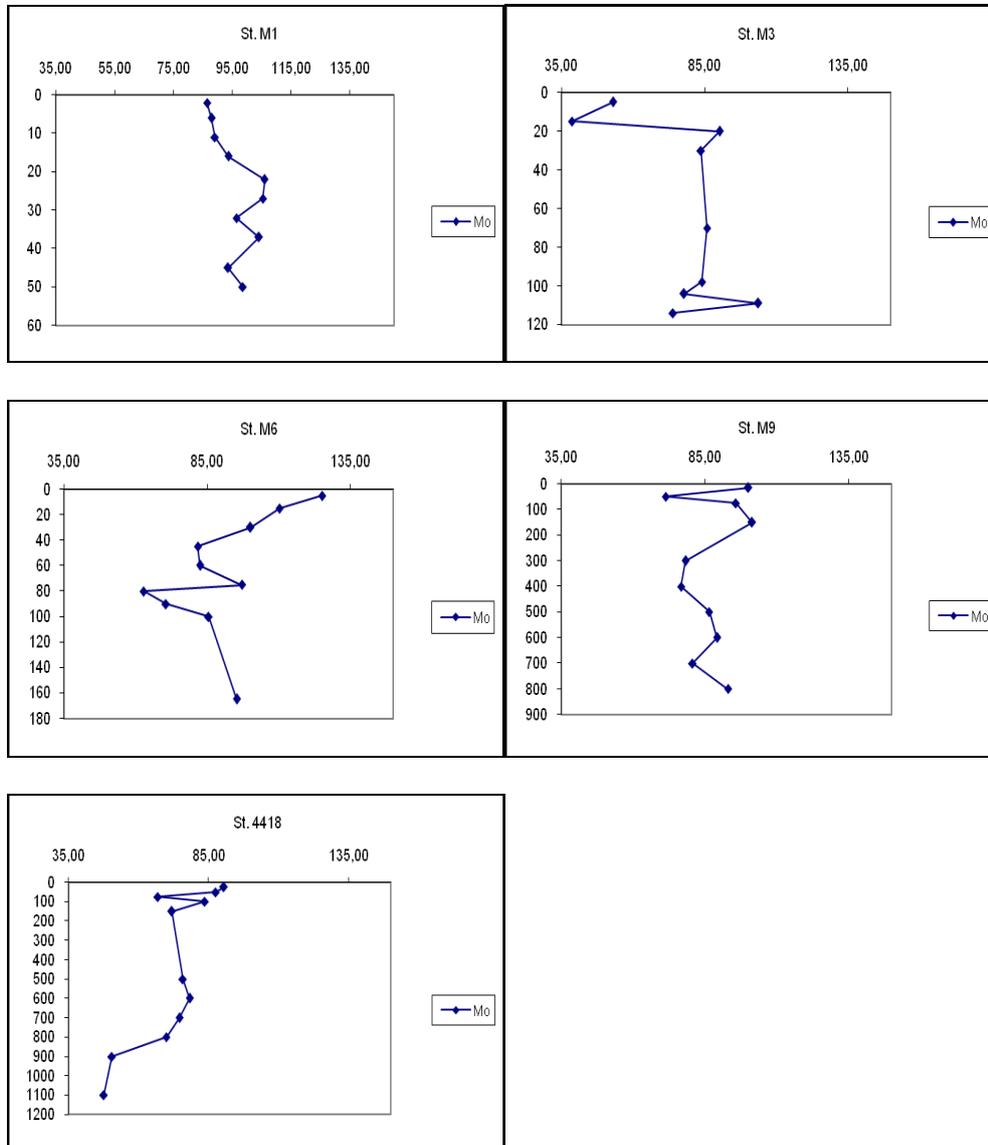


Fig. 3.3.5: profili di concentrazione in  $\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$  di molibdeno nelle stazioni M1-M3-M6-M9 e 4418

- ✓ Vanadio: il Vanadio, nelle stazioni M1, M6 e M9, presenta simili pattern di distribuzione con valori medi di concentrazione rispettivamente di  $30.47\pm 1.75$ ,  $30.71\pm 2.2$  e  $31.08\pm 2.7 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

La stazione 4418 è caratterizzata da elevati valori nelle acque superficiali ( $31.2 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) e bassi valori in profondità ( $12.43 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ).

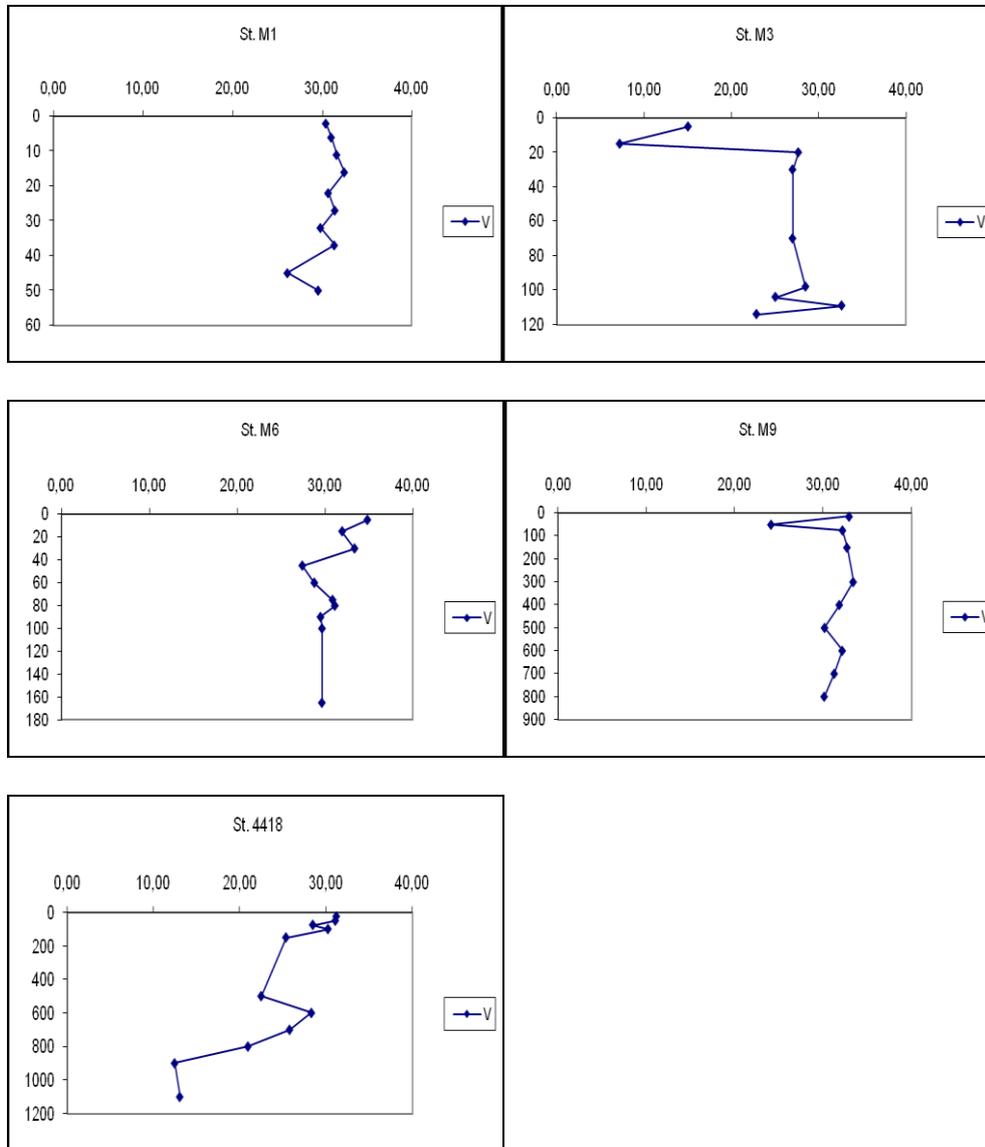


Fig. 3.3.6: profili di concentrazione in  $\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$  di vanadio nelle stazioni M1-M3-M6-M9 e 4418

- ✓ Cobalto: le stazioni poste lungo il transetto Sicilia-Libia presentano una marcata variabilità nella distribuzione, lungo la colonna d'acqua, di cobalto. In particolare le acque della LIW e EMDW nella stazione M9 sono caratterizzate da elevate

concentrazioni di cobalto fino a valori massimi di  $1.4 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$  a 400 m di profondità, comunque si tratta di basse concentrazioni se paragonate ai valori riportati nell'allegato 5.

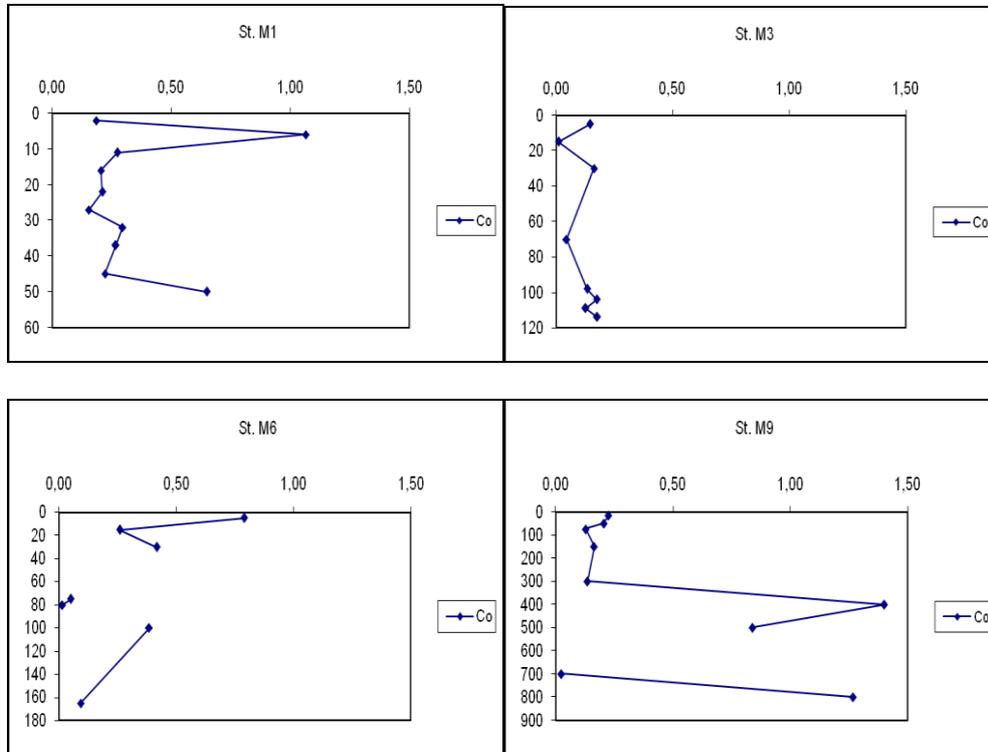


Fig. 3.3.7: profili di concentrazione in  $\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$  di cobalto stazioni M1-M3-M6e M9

### 3.3.1 - Sezioni verticali Transetto Sicilia-Libia (nicel, rame, cadmio, piombo, molibdeno, vanadio e cobalto)

Le sezioni verticali prodotte per i vari elementi chimici analizzati offrono una visione d'insieme utile a identificare i pattern di distribuzione degli elementi in tracce nel transetto Sicilia-Libia. Per quanto riguarda il *nicel* (Fig. 3.3.1.1) le concentrazioni risultano più elevate sia in superficie che nelle acque profonde in prossimità delle due coste, siciliana e libica. In particolare, nelle acque superficiali la concentrazione media di Ni è di  $4.3\pm 1.7 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , nelle acque intermedie la concentrazione media è di  $4.8\pm 0.29 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , mentre nelle acque profonde del transetto la concentrazione media dell'elemento è di  $5.36\pm 2.4 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

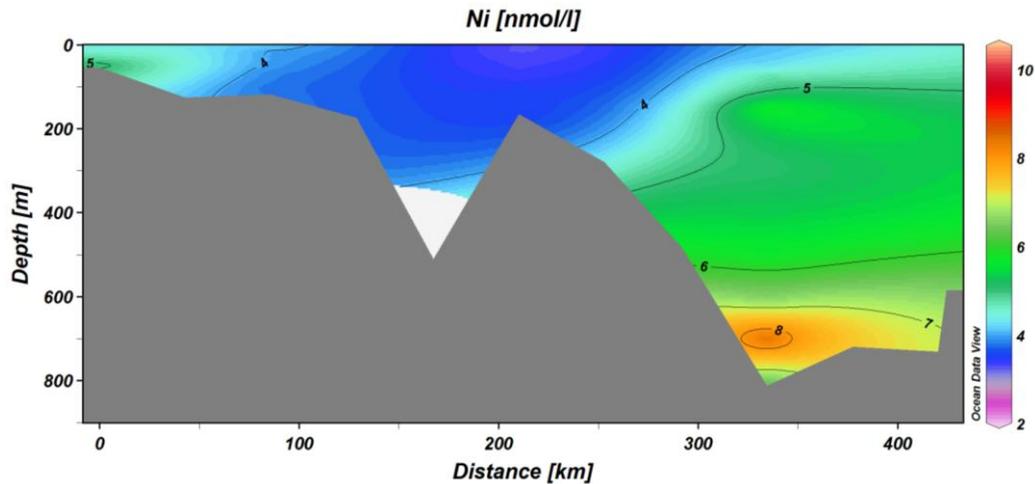


Fig. 3.3.1.1: sezione verticale relativa alla concentrazione di Ni nel transetto Sicilia-Libia

Le concentrazioni di **rame** sono elevate nell'intera colonna d'acqua in prossimità delle coste libiche (Fig. 3.3.1.2) in modo particolare nelle acque della LIW. La concentrazione media di rame nell'intera colonna d'acqua del transetto è di  $4 \pm 4$  nmol·l<sup>-1</sup>. Nello specifico, nelle acque superficiali la concentrazione media di rame è di  $4 \pm 4.12$  nmol·l<sup>-1</sup>, nelle acque intermedie di  $5.2 \pm 3.2$  nmol·l<sup>-1</sup> e nelle acque profonde di  $3.4 \pm 1.8$  nmol·l<sup>-1</sup>.

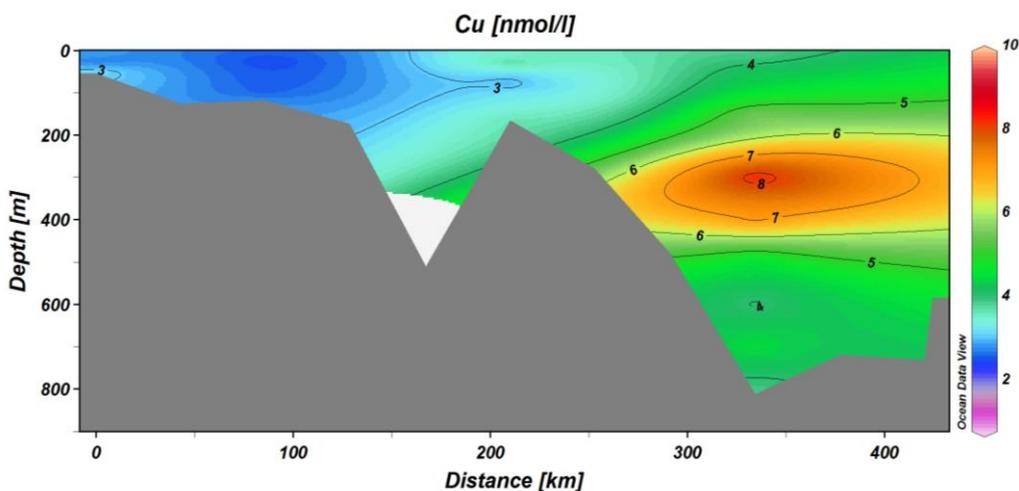


Fig. 3.3.1.2: sezione verticale della concentrazione di rame nel transetto Sicilia-Libia

Il **cadmio** mostra valori medi di concentrazione in tutto il transetto di  $0.14 \pm 0.06 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , in particolare, la concentrazione media di cadmio nelle MAW, LIW e EMDW è rispettivamente di  $0.12 \pm 0.04 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $0.2 \pm 0.07 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$  e  $0.14 \pm 0.08 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$  (figura 3.3.1.3).

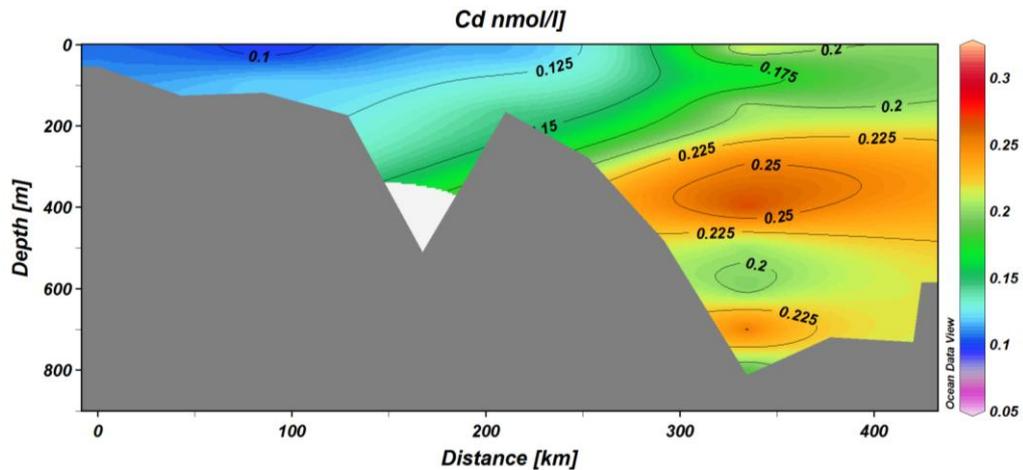


Fig. 3.3.1.3: sezione verticale della concentrazione di cadmio nel transetto Sicilia-Libia

Le concentrazioni di **piombo** sono elevate sia in superficie che in profondità in prossimità delle coste libiche (Fig. 3.3.1.4, vedi allegato 5). La sua concentrazione media è di  $0.75 \pm 0.8 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Nello specifico la concentrazione di piombo varia per le differenti masse d'acqua. Infatti, nelle acque superficiali la concentrazione media di piombo è di  $0.55 \pm 0.5 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , nelle acque intermedie la concentrazione aumenta fino a valori medi di  $2.1 \pm 1.4 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , infine nelle acque profonde la sua concentrazione media diminuisce fino a valori di  $0.72 \pm 0.9 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

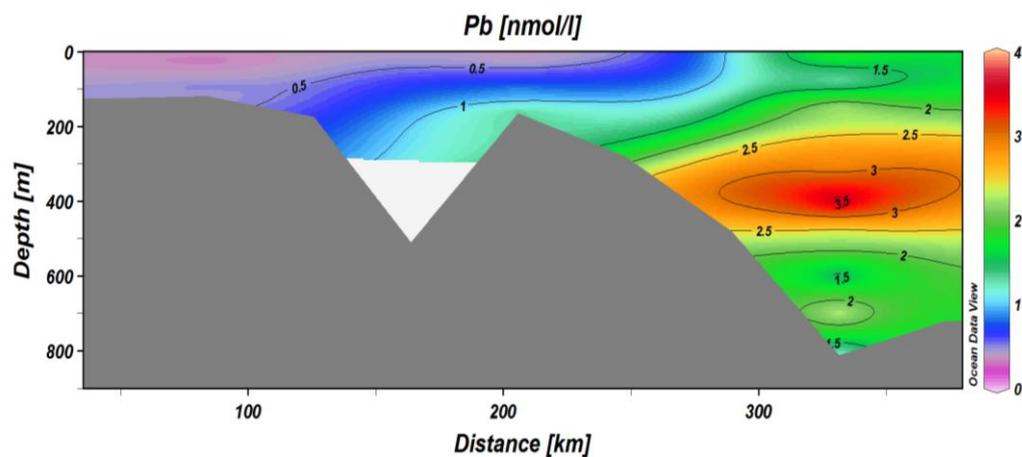


Fig. 3.3.1.4: sezione verticale della concentrazione di piombo nel transetto Sicilia-Libia

La distribuzione del **molibdeno** è omogenea in tutto il transetto (Fig. 3.3.1.5) con valori medi di  $86.6 \pm 16 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ . La sua variazione in concentrazione nelle differenti masse d'acqua presenti nel transetto è minima. Le MAW hanno una concentrazione media in  $\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$  di molibdeno di  $87.4 \pm 16$ , le acque afferenti alla LIW di  $82.5 \pm 8.3$ , mentre le EMDW hanno una concentrazione media di  $72.9 \pm 16$ .

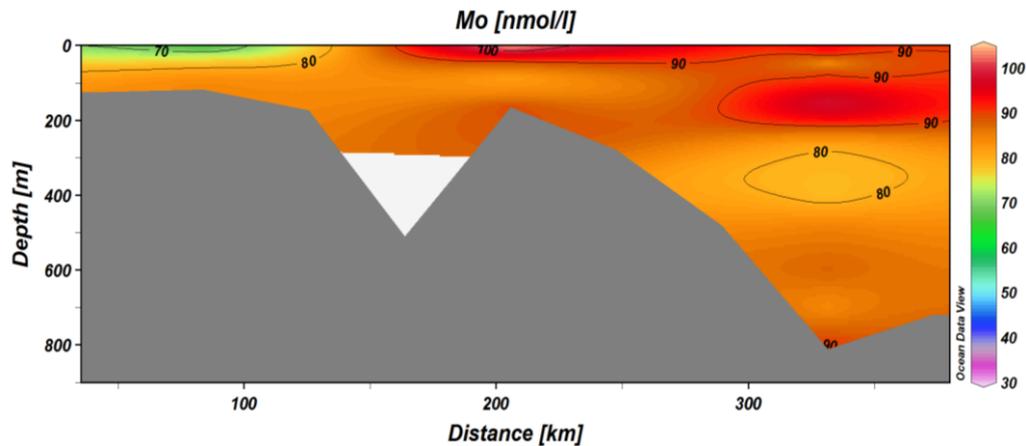


Fig. 3.3.1.5: sezione verticale della concentrazione di Molibdeno nel transetto Sicilia-Libia

Analogamente al molibdeno assume il **vanadio** (Fig. 3.3.1.6) con valori medi di  $28 \pm 5.7 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Le acque della MAW hanno una concentrazione media di vanadio di  $28.6 \pm 5.2 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , le acque della LIW hanno una concentrazione media di  $29.5 \pm 4.1 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , mentre le EMDW hanno una concentrazione media di  $24.2 \pm 7.9 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

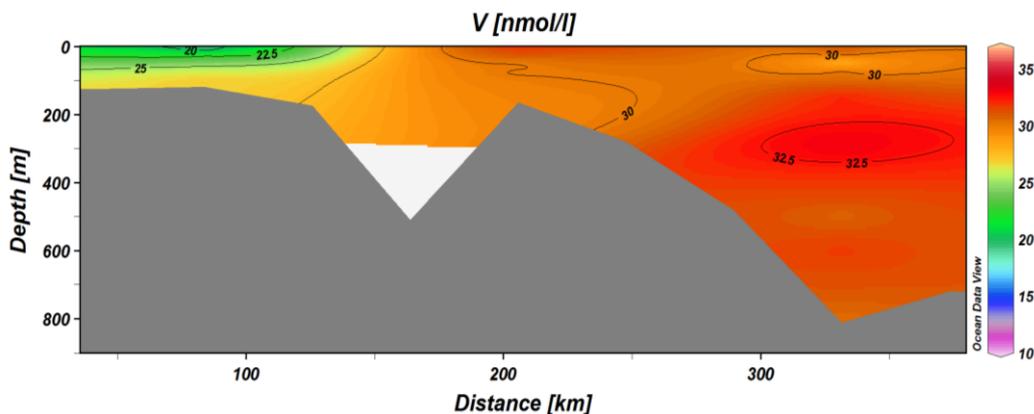


Fig. 3.3.1.6: sezione verticale della concentrazione di Vanadio nel transetto Sicilia-Libia

Per quanto riguarda il **cobalto** risulta evidente (Fig. 3.3.1.7) che le acque superficiali hanno una concentrazione media relativamente più bassa ( $0.23 \pm 0.2 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) rispetto alle acque della LIW ( $0.6 \pm 0.6 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) e alle EMDW ( $0.43 \pm 0.7 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ).

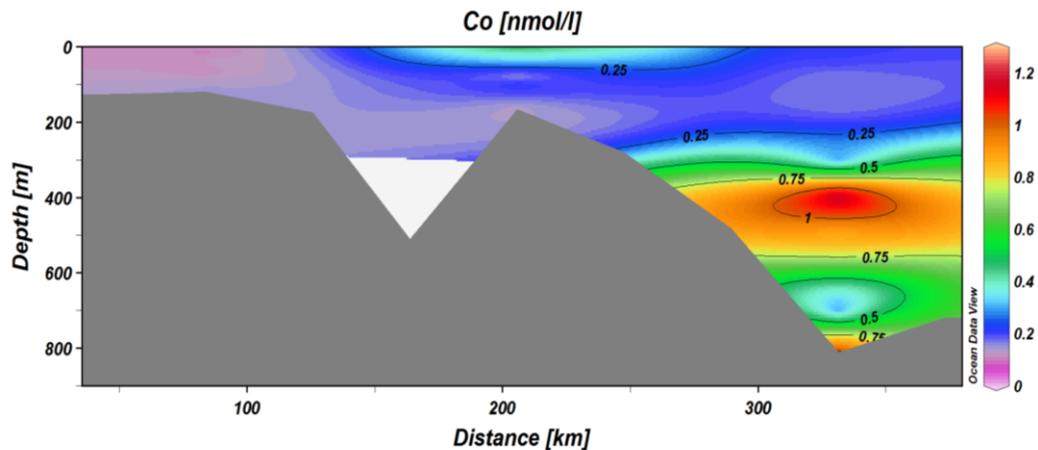


Fig. 3.3.1.7: sezione verticale della concentrazione di Cobalto nel transetto Sicilia-Libia

### 3.3.2 – Metalli in tracce nel particolato

I risultati delle concentrazioni sul particolato, relativi ad ogni metallo analizzato (Cobalto, Molibdeno, Cadmio, Calcio, Nichel, Manganese, Ferro, Silicio, Alluminio, Rame, Zinco e Piombo), sono riportate nell'allegato 3. A seguire riportiamo i pattern di distribuzione lungo la colonna d'acqua di ciascun metallo.

- ✓ Cobalto: la figura 3.3.2.1 mostra i trend di distribuzione di cobalto lungo il transetto Sicilia-Libia (M1, M3, M6 e M9) e nel Golfo della Sirte (4418). Le analisi chimiche effettuate rivelano una concentrazione media lungo la colonna d'acqua di cobalto espressa in  $\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$  di  $1.05 \pm 2.9$  nella stazione M1,  $0.45 \pm 0.16$  nella stazione M3,  $0.3 \pm 0.04$  nella stazione M6,  $0.77 \pm 0.15$  nella stazione M9 e  $0.44 \pm 0.6$  nella stazione L4418.

Nella stazione M9, le acque superficiali sono caratterizzate da una concentrazione media di cobalto di  $0.85 \pm 0.09 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , le acque intermedie di  $0.78 \pm 0.13 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$  e le EMDW di  $0.63 \pm 0.23 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Nella stazione L4418 la concentrazione media di cobalto ( $\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ )

nelle MAW è di  $0.18 \pm 0.03$ , nelle acque afferenti alla LIW è di  $0.74 \pm 1.16$  e nelle EMDW è di  $0.48 \pm 0.32$ .

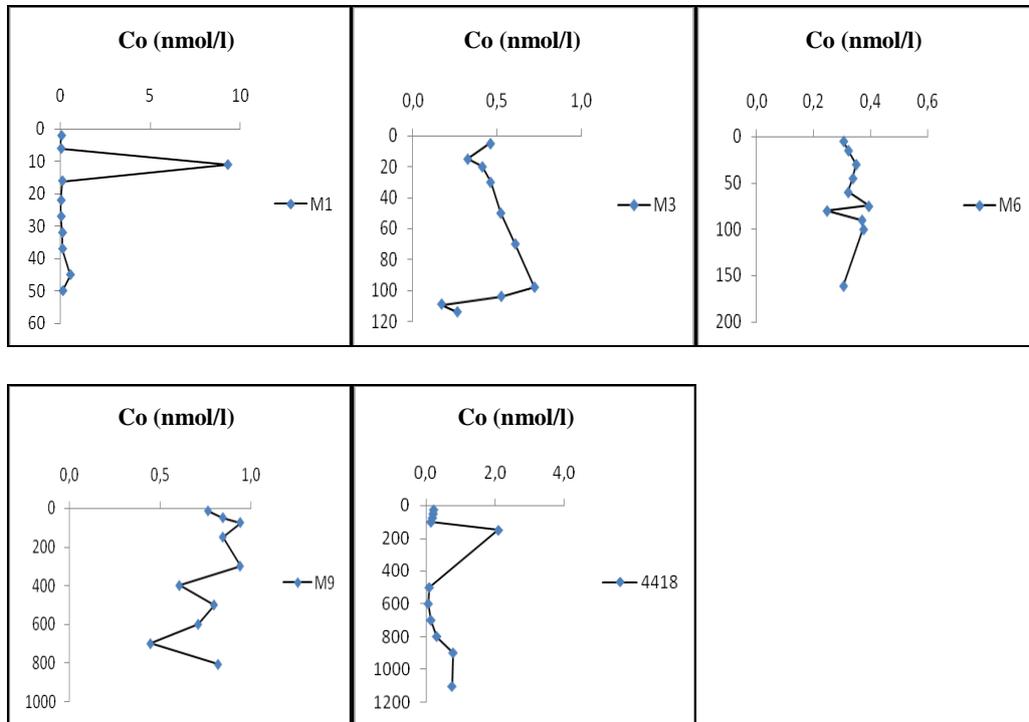


Fig. 3.3.2.1: profili di concentrazione in  $\text{nmol l}^{-1}$  di cobalto nelle stazioni M1-M3-M6-M9 e L4418

- ✓ Molibdeno: per quanto concerne la distribuzione di molibdeno (Fig. 3.3.2.2) si ha una concentrazione media di molibdeno, espressa in  $\text{nmol l}^{-1}$ , di  $0.021 \pm 0.008$  nella stazione M1,  $0.015 \pm 0.013$  nella stazione M6 e di  $0.01 \pm 0.01$  nella stazione M9.

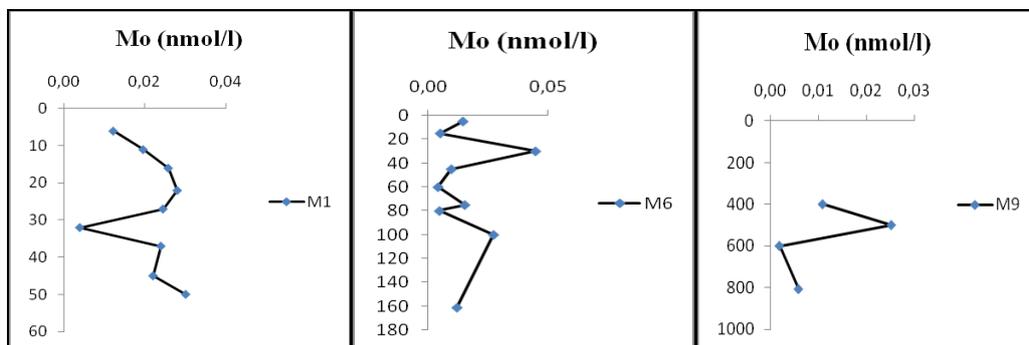


Fig. 3.3.2.2: profili di concentrazione in  $\text{nmol l}^{-1}$  di molibdeno nelle stazioni M1-M6-M9

- ✓ Cadmio: i profili di cadmio evidenziano una distribuzione disomogenea lungo la colonna d'acqua (Fig. 3.3.2.4). In particolare nelle stazioni M1, M3, M6, e M9 la concentrazione media nelle acque superficiali è rispettivamente di  $\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$   $0.04\pm 0.03$ ,  $0.05\pm 0.12$ ,  $0.01\pm 0.01$ ,  $0.06\pm 0.07$ . Per quanto riguarda la concentrazione media di cadmio nelle acque intermedie (stazione M9) è di  $0.12\pm 0.07 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , mentre per le EMDW la concentrazione media (stazione M9) è di  $0.23\pm 0.1 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

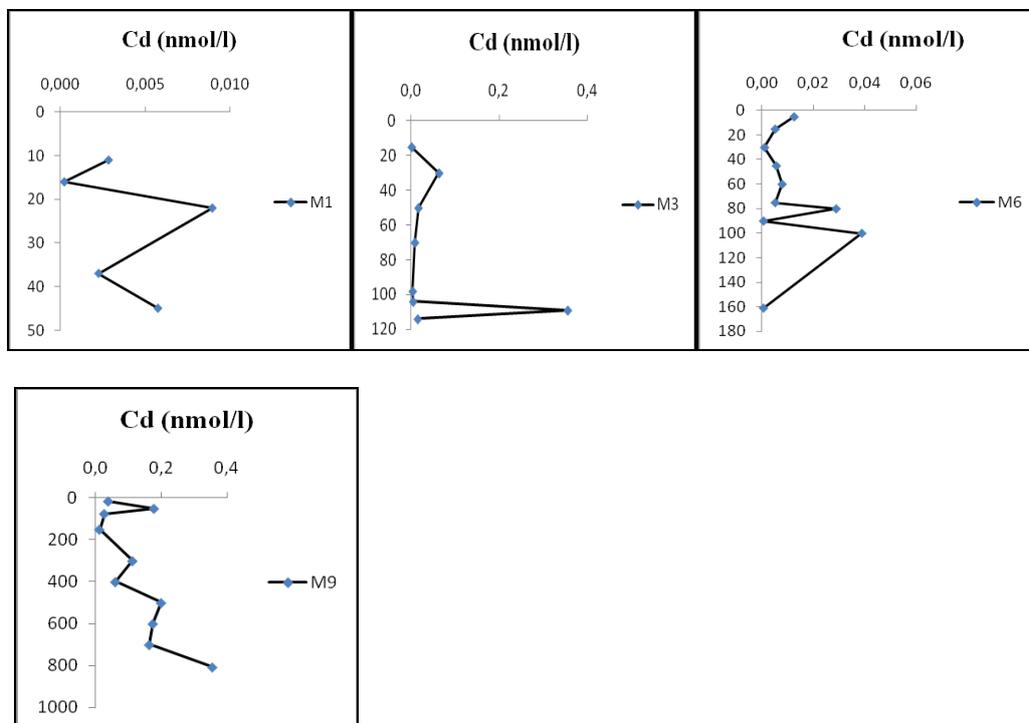


Fig. 3.3.2.4: profili di concentrazione in  $\text{nmol l}^{-1}$  di cadmio nelle stazioni M1-M3-M6 e M9

- ✓ Calcio: nella figura 3.3.2.5 sono riportate i profili di concentrazione di calcio nel particolato. In particolare le acque superficiali risultano contenere una concentrazione media di calcio espressa in  $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  di  $1.07\pm 0.5$  nella stazione M1, di  $0.63\pm 0.3$  nella M3, di  $0.39\pm 0.29$  nella M6, di  $0.17\pm 0.21$  nella M9 e di  $0.54\pm 0.23$  nella stazione 4418.

Per quanto riguarda le acque riconducibili alla LIW (stazioni M9 e 4418), la concentrazione media è rispettivamente di  $0.3\pm 0.25$ ,  $0.44\pm 0.11$ , mentre per le acque profonde, rappresentate sempre dalle stazioni M9 e 4418, la concentrazione media è rispettivamente di  $0.56\pm 0.08$  e  $0.31\pm 0.14$ .

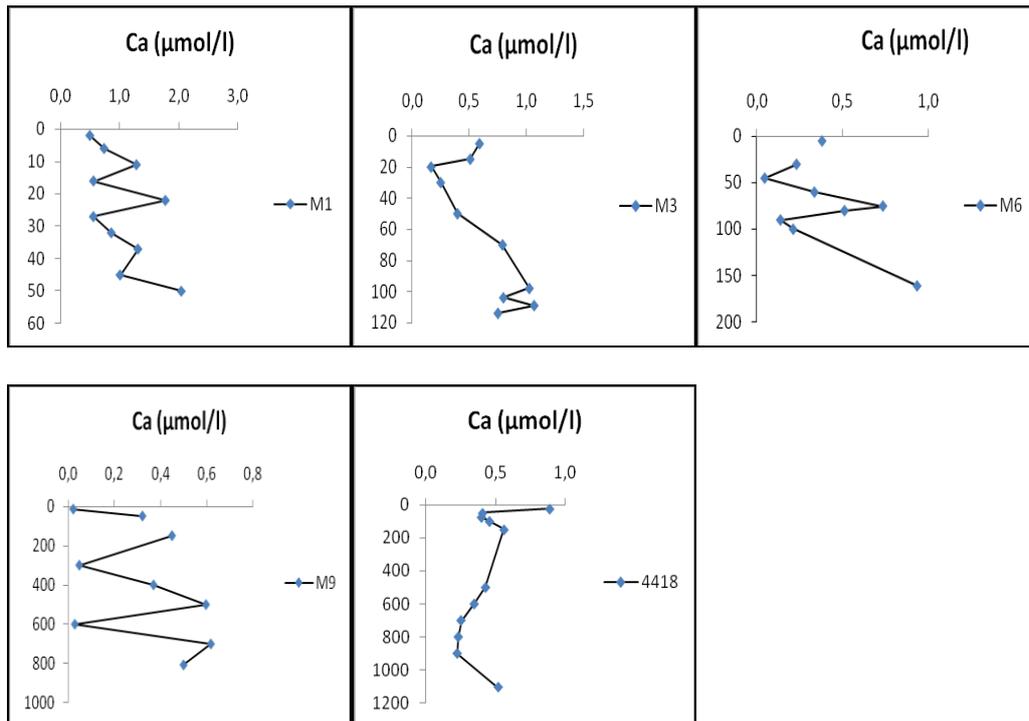


Fig. 3.3.2.5: profili di concentrazione in  $\mu\text{mol l}^{-1}$  di calcio nelle stazioni M1-M3-M6-M9 e 4418

- ✓ Nichel: il trend di distribuzione di nichel nel particolato è generalmente a dente di sega (Fig. 3.3.2.7), con una concentrazione media nelle acque superficiali, nelle stazioni M1, M3, M6, M9 e 4418 rispettivamente di  $\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$   $0.96\pm 0.5$ ,  $1.62\pm 1.35$ ,  $0.99\pm 0.58$ ,  $0.9\pm 1.1$ ,  $1.36\pm 0.97$ . La sua concentrazione nelle acque intermedie (stazioni M9 e 4418) è rispettivamente di  $\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$   $3.59\pm 3.74$  e  $2.59\pm 1.75$ , mentre nelle acque profonde (stazioni M9 e 4418) la concentrazione media è rispettivamente di  $0.68\pm 0.26$  e  $2.59\pm 1.75$ .

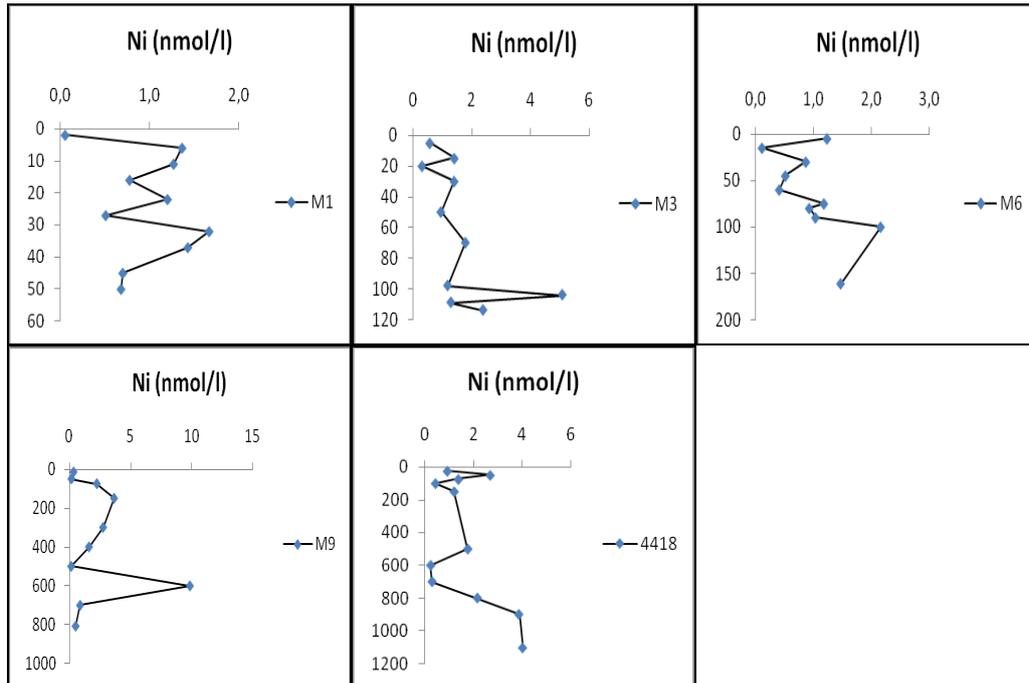
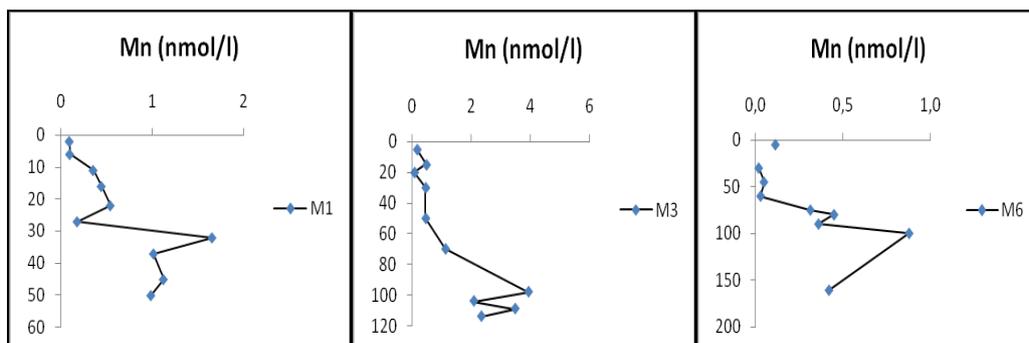


Fig. 3.3.2.7: profili di concentrazione in  $\text{nmol l}^{-1}$  di nichel nelle stazioni M1-M3-M6-M9 e 4418

✓ Manganese: Le acque superficiali (0-20 m) di tutte le stazioni campionate (Fig. 3.3.2.8) indicano una bassa concentrazione di manganese.

In particolare, nei primi 150 m di profondità la concentrazione media di manganese nelle stazioni M1, M3, M6 e 4418 è rispettivamente di  $\text{nmol l}^{-1}$   $0.65 \pm 0.52$ ,  $1.45 \pm 1.42$ ,  $0.29 \pm 0.28$ ,  $0.55 \pm 0.25$ . Le acque intermedie hanno una concentrazione media di manganese (stazioni M9 e 4418) di  $0.47 \pm 0.24$  e  $0.61 \pm 0.35$ . Simili concentrazioni medie si riscontrano nelle acque profonde (stazioni M9 e 4418) rispettivamente di  $0.45 \pm 0.03$  e  $0.62 \pm 0.15$ .



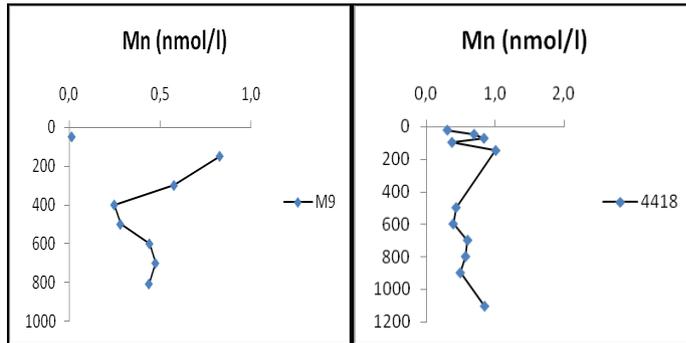
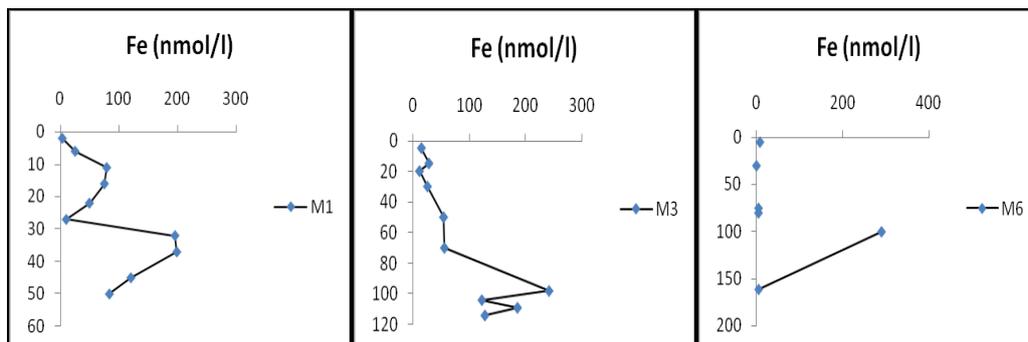


Fig. 3.3.2.8: profili di concentrazione in  $\text{nmol l}^{-1}$  di manganese nelle stazioni M1-M3-M6-M9 e 4418

- ✓ Ferro: la colonna d'acqua (0-25 m) in prossimità della costa libica è caratterizzata da elevate concentrazione di ferro ( $68 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). In generale, la concentrazione media del Fe nel particolato, presente nella MAW, nelle stazioni M1, M3, M6, M9 e 4418 è molto variabile (Fig. 3.3.2.9) con valori rispettivamente di  $\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$   $83.87\pm 69.7$ ,  $87.01\pm 79.3$ ,  $52.45\pm 116$ ,  $6.31\pm 4.1$  e  $56.59\pm 32.5$ . Il particolato nelle acque intermedie ha una concentrazione media di  $16.09\pm 7.4$  nella stazione M9 e  $58.3\pm 32.1$  nella stazione 4418. Mentre nelle EMDW la concentrazione di ferro è di  $\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$   $31.5\pm 0.6$  (stazione M9) e  $69.5\pm 41.3$  (stazione 4418).



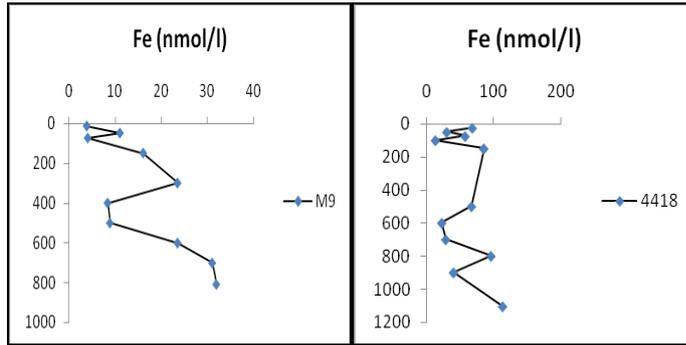


Fig. 3.3.2.9: profili di concentrazione in  $\text{nmol l}^{-1}$  di ferro nelle stazioni M1-M3-M6-M9 e 4418

- ✓ Silicio: i pattern di distribuzione di silicio nel particolato (Fig. 3.3.2.10), non esibiscono un comportamento omogeneo. Le acque superficiali sono caratterizzate da una concentrazione media, espressa in  $\mu\text{mol l}^{-1}$ , di  $1.04 \pm 0.78$ ,  $2.67 \pm 2.06$ ,  $0.38 \pm 0.37$ ,  $2.73 \pm 1.16$  e  $1.35 \pm 1.06$  (dati relativi alle stazioni campionate M1, M3, M6, M9 e 4418). Nelle acque intermedie la concentrazione media di silicio varia da  $3.4 \pm 0.3$  (stazione M9) a  $0.46 \pm 0.14$  (stazione 4418).

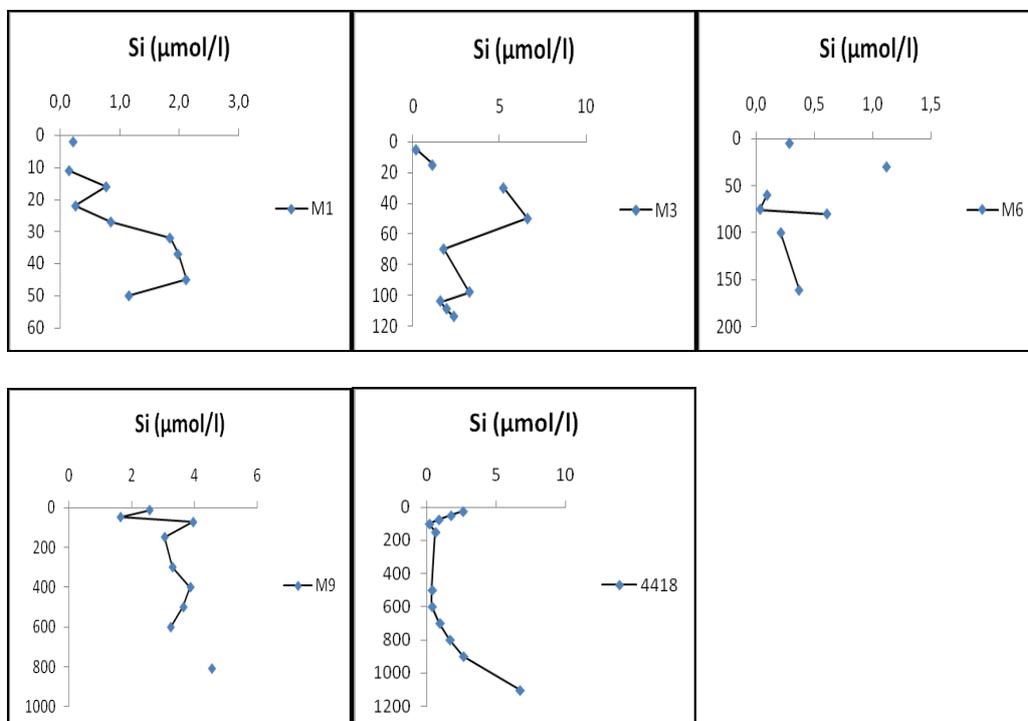


Fig. 3.3.2.10: profili di concentrazione in  $\mu\text{mol l}^{-1}$  di silicio nelle stazioni M1-M3-M6-M9 e 4418

- ✓ Rame: i pattern di rame nelle stazioni M1, M3, M6, M9 e 4418 (Fig. 3.3.2.11) mostrano una distribuzione ( $\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) a dente di sega con elevate escursioni sui valori medi. In particolare, la concentrazione media di rame nella MAW, nelle stazioni sopra menzionate, è rispettivamente di  $4.16\pm 4.39$ ,  $2.95\pm 3.94$ ,  $3.94\pm 5.46$ ,  $14.97\pm 6.03$  e  $5.15\pm 4.46$ . La concentrazione media di rame nelle acque intermedie (calcolata nelle stazioni M9 e 4418) è rispettivamente di  $7.59\pm 6.75$  e  $1.19\pm 0.86$ . Mentre per le acque profonde la concentrazione media di rame (stazioni M9 e 4418) è rispettivamente di  $4.67\pm 2.09$  e  $7.55\pm 4.67$ .

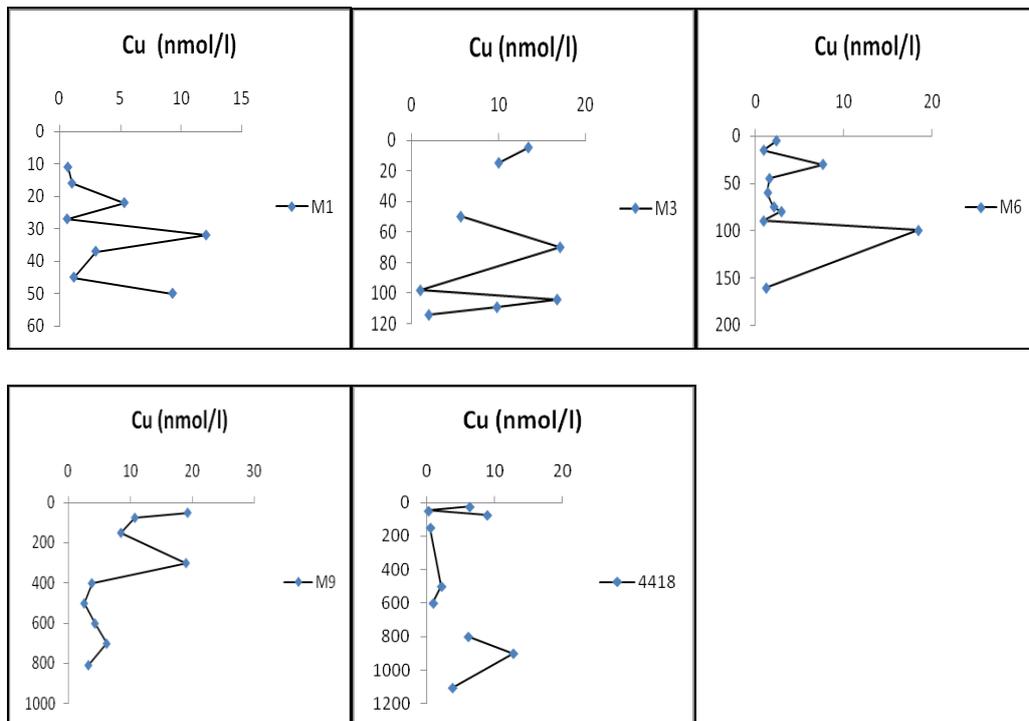


Fig. 3.3.2.11: profili di concentrazione in  $\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$  di rame nelle stazioni M1-M3-M6-M9 e 4418

- ✓ Zinco: anche i pattern dello zinco (Fig. 3.3.2.12) nel particolato non mostrano una omogeneità di distribuzione con la profondità. La concentrazione media di zinco, espresse in  $\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , nelle acque afferenti alla MAW, è di  $13.25\pm 8.72$  (St. M1),  $9.45\pm 6.21$

(St. M3),  $20.67 \pm 12.68$  (St. M6),  $3.82 \pm 0.71$  (4418). Nelle acque intermedie la concentrazione media di zinco (St. 4418) è di  $15.17 \pm 13.58 \text{ nmol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

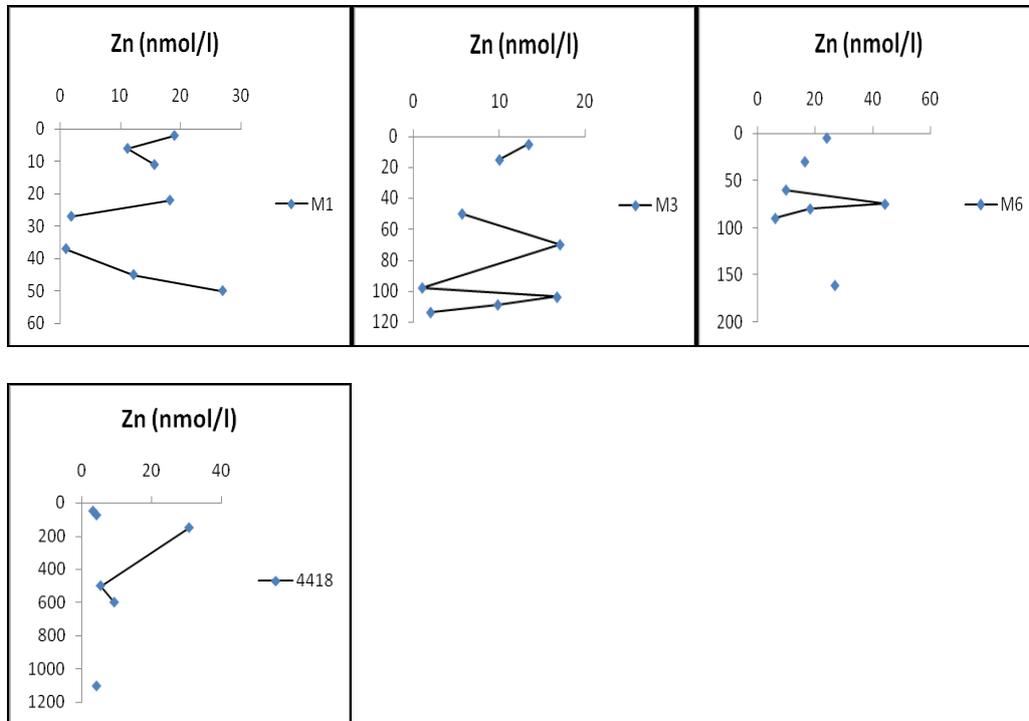
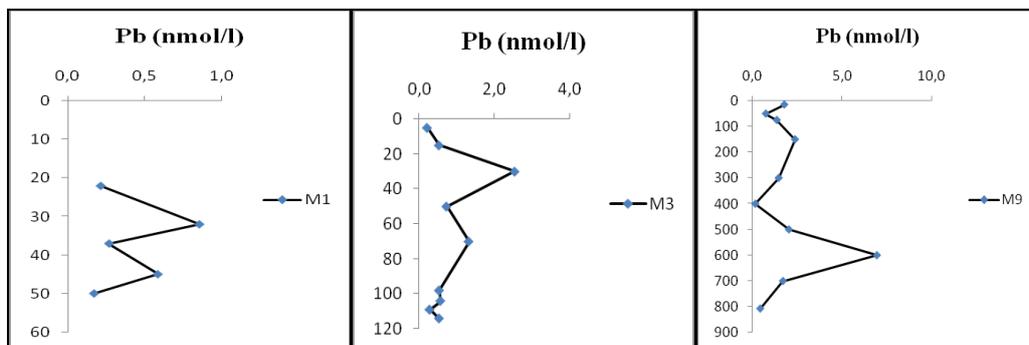


Fig. 3.3.2.12: profili di concentrazione in  $\text{nmol} \cdot \text{l}^{-1}$  di zinco nelle stazioni M1-M3-M6 e 4418

- ✓ Piombo: nelle stazioni M1, M3, M9 e 4418 (Fig. 3.3.2.13) la concentrazione media di piombo nel particolato delle acque superficiali è rispettivamente di  $0.35 \pm 0.29$ ,  $0.8 \pm 0.7$ ,  $1.5 \pm 0.6$  e  $1 \pm 1.1 \text{ nmol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Le acque profonde risultano arricchite in piombo se comparate ai dati bibliografici riportati nell'allegato 5. Nello specifico, le EMDW nelle stazioni M9 e 4418 mostrano concentrazioni medie rispettivamente di  $3 \pm 3.4$  e  $2 \pm 2.6 \text{ nmol} \cdot \text{l}^{-1}$ .



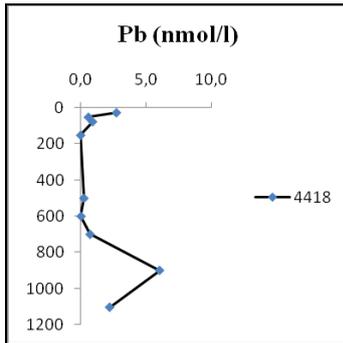


Fig. 3.3.2.13: profili di concentrazione in nmol l<sup>-1</sup> di piombo nelle stazioni M1-M3-M9 e 4418

- ✓ Alluminio: le acque superficiali vicino la costa siciliana sono caratterizzate da elevate concentrazioni di alluminio ( $7.4 \pm 4.6 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Allontanandoci dalla costa siciliana le concentrazioni diminuiscono (stazione M3) fino a valori medi di  $0.6 \pm 0.46 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  (Fig. 3.3.2.14). Mentre nelle acque superficiali del Golfo della Sirte (stazione 4418) la concentrazione media è di  $2.95 \pm 3.5 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , nelle acque della LIW di  $1.6 \pm 0.6 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  e nelle DW di  $4.6 \pm 6.3 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

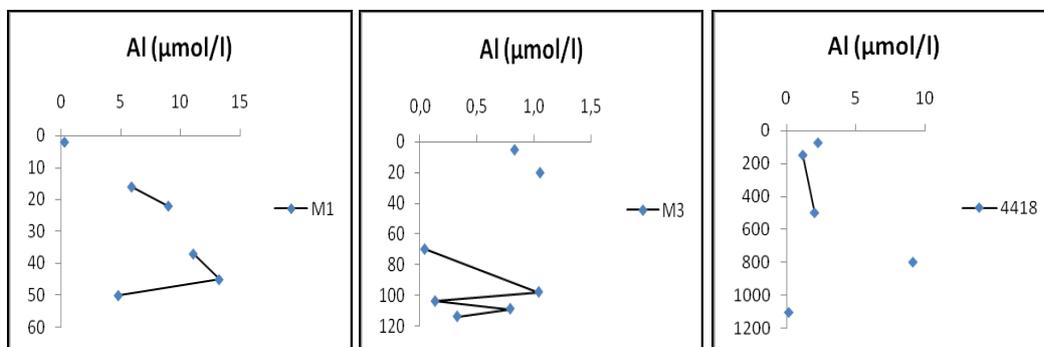


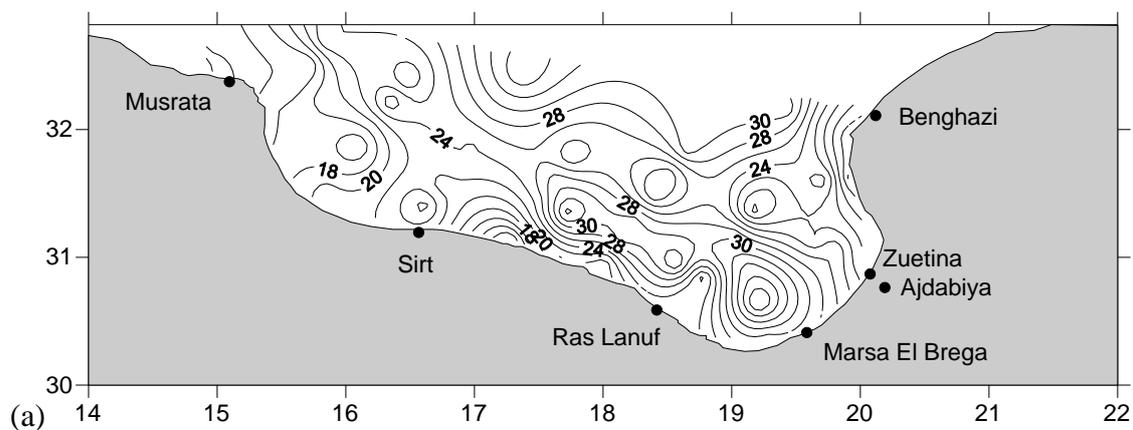
Fig. 3.3.2.14: profili di concentrazione in  $\mu\text{mol l}^{-1}$  di alluminio nelle stazioni M1-M3 e 4418

## IV – Discussioni

### 4.1- Dati Oceanografici Golfo della Sirte

Il dataset acquisito durante questa campagna oceanografica (luglio 2008) contribuisce ad accrescere le informazioni esistenti nell'area libica. Essendo l'unico dataset oceanografico esistente nell'area non si è avuto modo di confrontare tali dati con quelli in bibliografia, se non in maniera marginale.

I dati oceanografici (Fig. 4.1.1) evidenziano che nel Golfo della Sirte lo strato miscelato ha uno spessore variabile; in particolare, nella parte occidentale dell'area investigata, esso interessa i primi 15 m della colonna d'acqua, mentre nella zona centro-orientale lo spessore raggiunge i 30 m della colonna d'acqua. Nell'area ovest del Golfo della Sirte è stata registrata l'intrusione di acqua superficiale con un minimo di salinità (Fig. 4.1.1b) collocato a circa 40-50 m. Tale minimo di salinità identifica il "jet" della corrente atlantico-tunisina (Atlantic Tunisian Current \_ATC\_) (Beranger *et al.*, 2004). Lungo il percorso ovest-est si assiste ad un aumento di salinità fino a raggiungere valori di circa 38.2 PSU. La distribuzione del minimo di salinità mostra diverse strutture segmentate a testimonianza di una complessa circolazione delle acque superficiali.



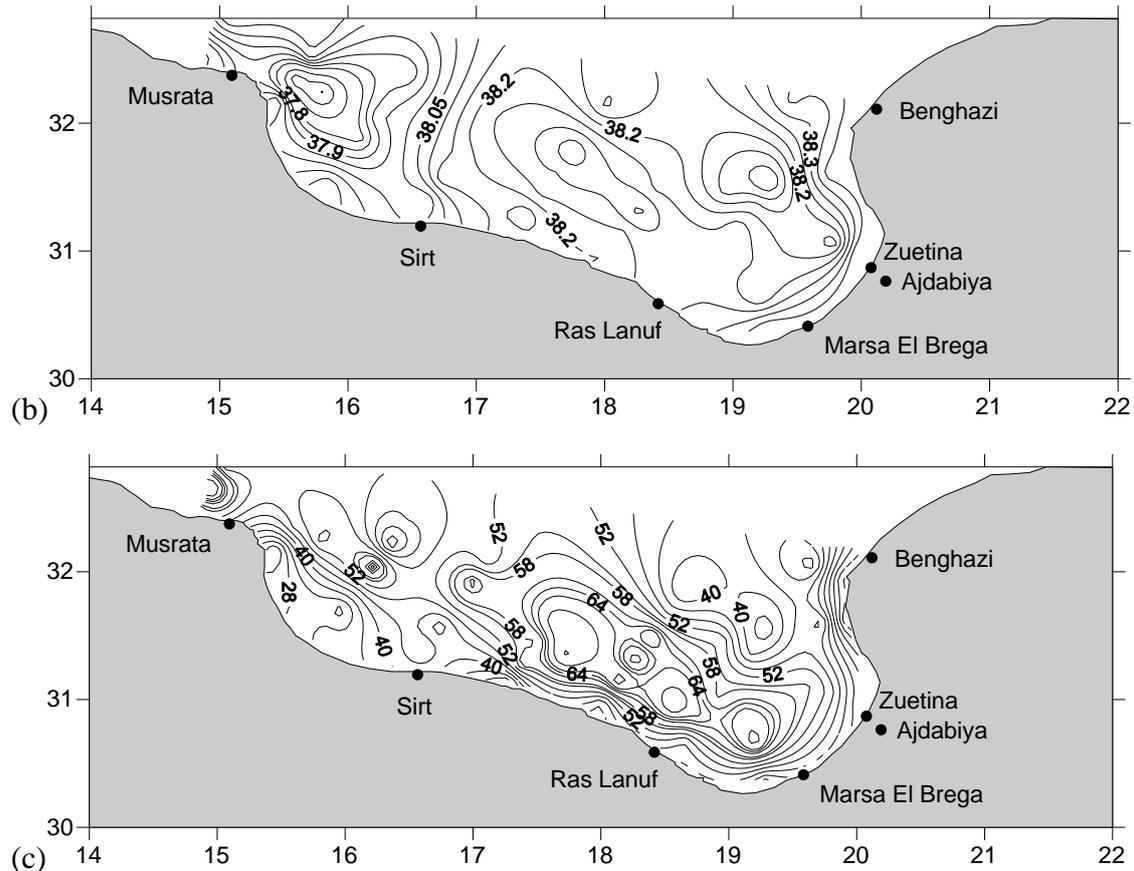


Fig. 4.1.1: Profondità del termoclino (a), distribuzione orizzontale di minimo di salinità ( $S_{min}$ ) (b) e profondità del minimo di salinità (c).

Al di sotto della MAW (0-200 m di profondità) caratterizzata nell'area del Golfo della Sirte da valori di salinità, temperatura potenziale e densità rispettivamente di  $37.6 \leq S \leq 38.8$  (PSU),  $15.7 \leq \theta \leq 28.1$  ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $24.7 \leq \sigma \leq 28.7$  ( $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) (Fig. 3.1.3 a), scorrono le acque levantine intermedie (LIW). La distribuzione del massimo di salinità ( $S_{max}$ ) (Fig. 4.1.2), con valori tra 38.74 a 38.92 PSU, indicano il "core LIW" al di sotto dei 250 m di profondità nelle aree lontane dalla costa mentre si posizione a circa 160-200 m di profondità nelle acque di piattaforma. La distribuzione del  $S_{max}$  appare più uniforme rispetto a quella del  $S_{min}$ , sebbene sono presenti piccole strutture probabilmente legate a fattori topografici.

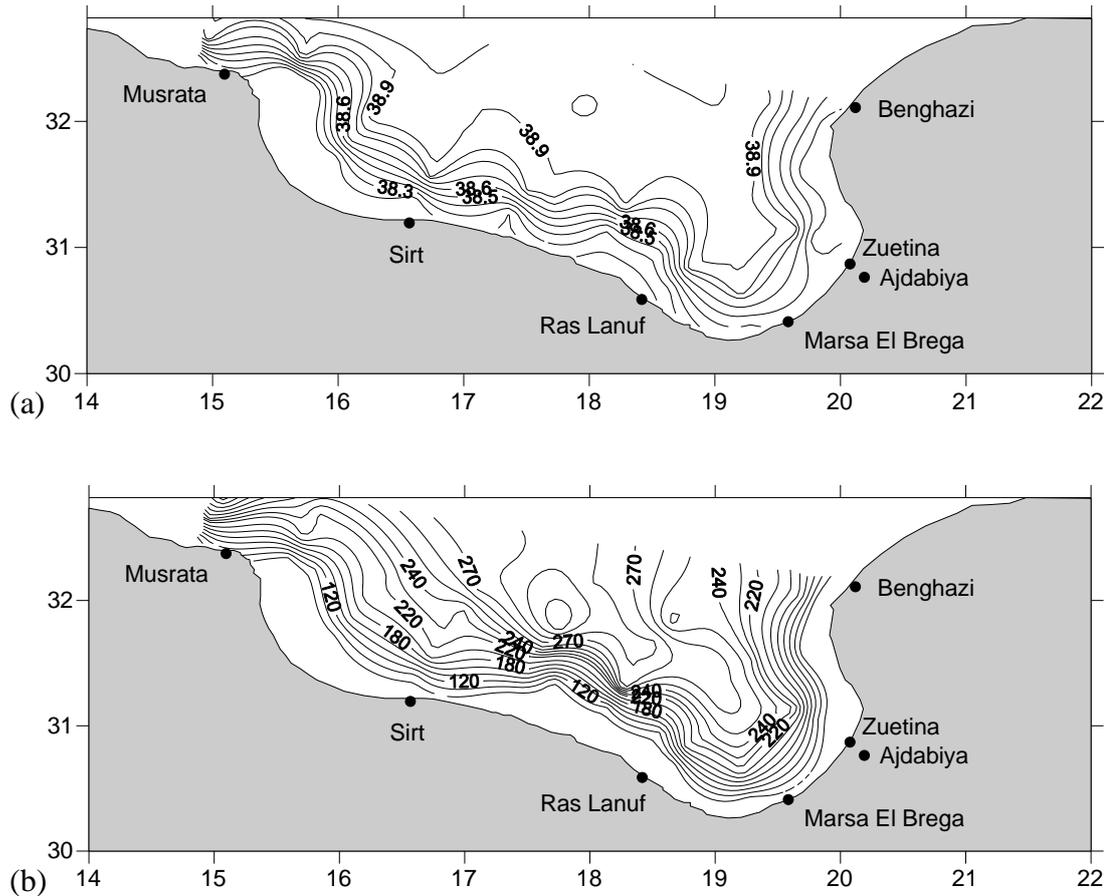


Fig. 4.1.2: Distribuzione orizzontale del max di salinità ( $S_{max}$ ) (a) e profondità del max di salinità (b).

Le acque profonde identificate nel paragrafo 3.1 tEMDW (Fig. 3.1.3 c) sono caratterizzate da valori più omogenei di salinità  $S \leq 38.81$  PSU, temperatura  $\theta \leq 13.9$  °C e densità  $29.15 \leq \sigma \leq 29.175$   $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Infine, nelle stazioni più a largo del Golfo della Sirte (stazioni L3746 e L4079, Fig.4.1.3) ad una profondità superiore a circa 1000 m sono presenti le EMDW (Fig. 3.1.3 d e 4.1.3) identificate nell'area da valori molto omogenei di  $S \leq 38.72$  PSU, temperatura  $\theta \leq 13.45$  °C e densità  $\sigma \geq 29.187$   $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

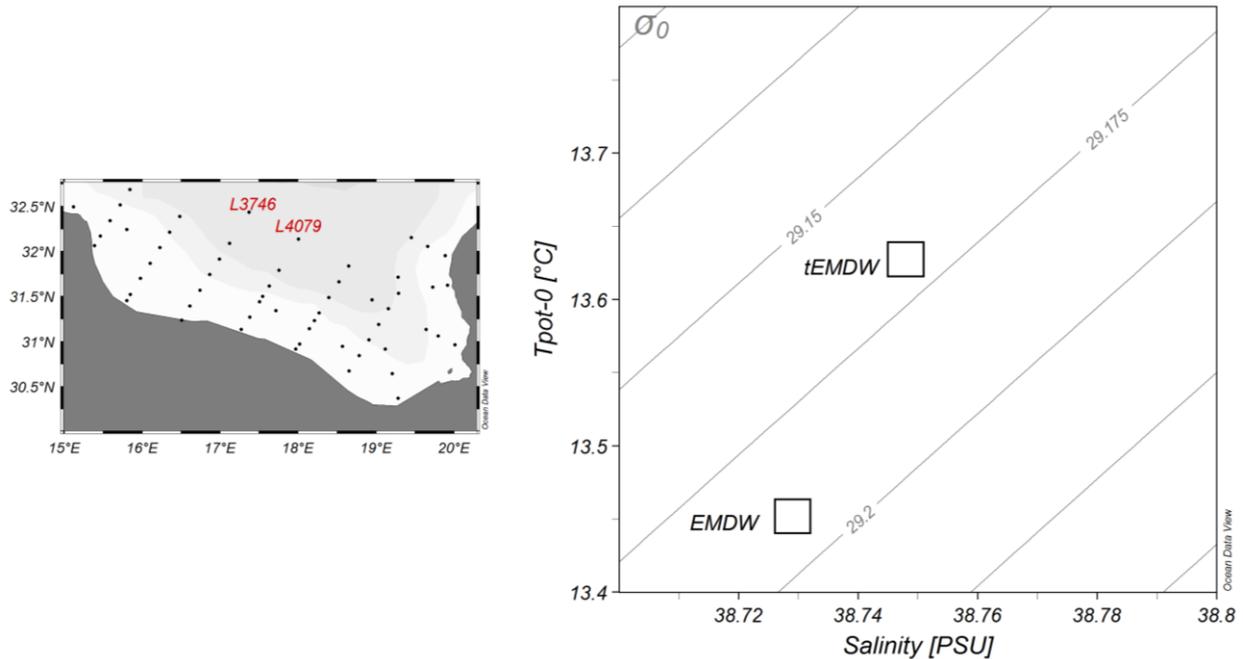


Fig. 4.1.3: Diagramma  $\theta$ - $S$  relativo alle acque intermedie e profonde nel Golfo della Sirte

Il moto delle masse d'acqua è stato interpretato attraverso la stima delle correnti geostrofiche (Fig. 4.1.4). I pattern di circolazione (10-70 m di profondità) evidenziano strutture meandriiforme in tutta l'area e la presenza di un vortice anticiclonico (senso orario) nella parte centrale del Golfo della Sirte, in accordo con i classici schemi di circolazione del Mediterraneo che indicano, in generale, una circolazione anticiclonica sia in superficie che in profondità (Ovchinnikov 1966). Inoltre, risulta evidente che la direzione principale del flusso delle acque superficiali (10-70 m) è ovest-est, mentre al di sotto di tale profondità il senso di scorrimento principale è est-ovest, ad indicare la presenza del top della LIW.

I pattern di circolazione (80-150 m) (Fig. 4.1.4 b) indicano la perdita di potenza della struttura anticiclonica nella parte centrale del Golfo e un rafforzamento della struttura ciclonica (senso antiorario) nella parte orientale del Golfo.

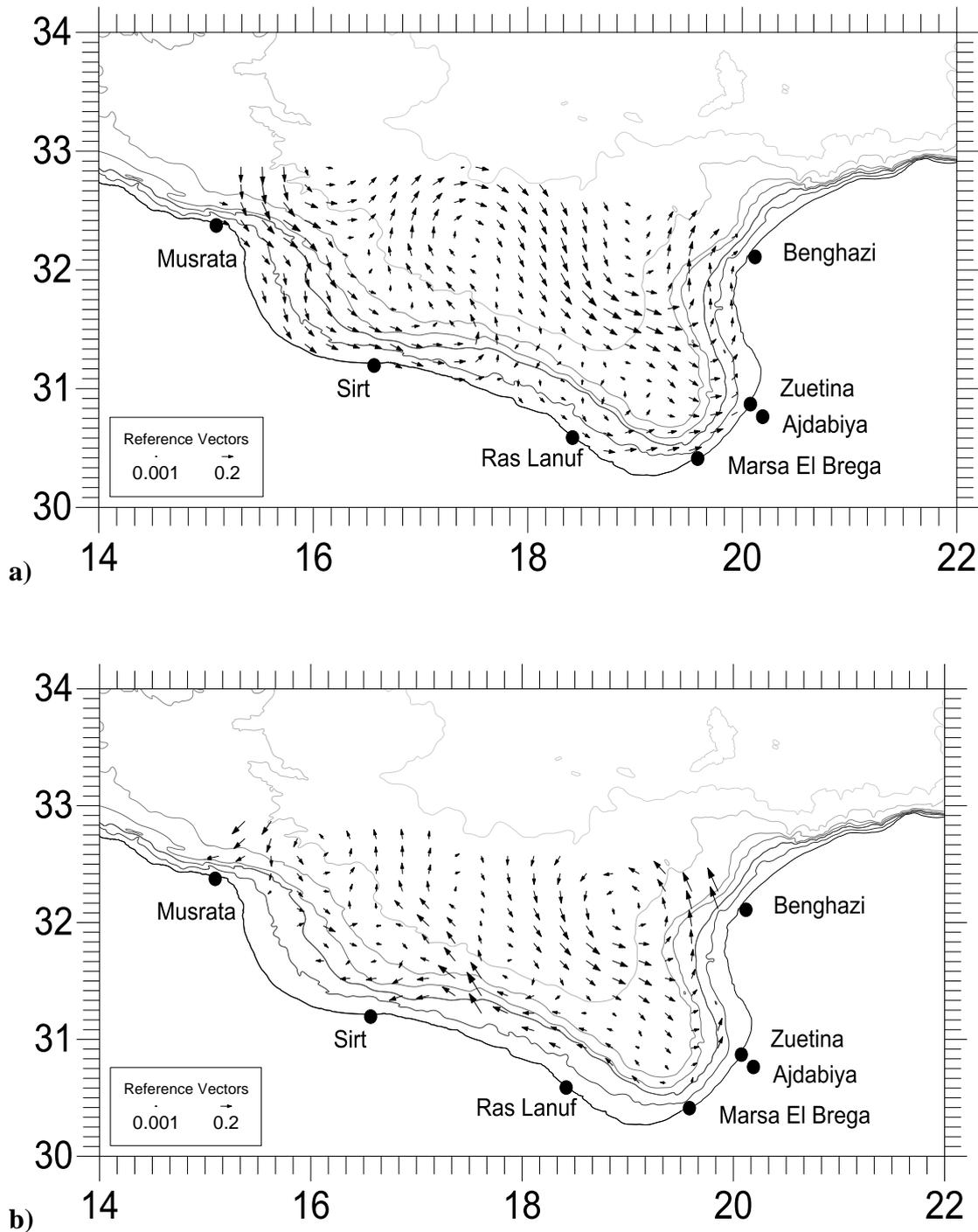


Fig. 4.1.4: stima delle correnti geostrofiche nell'area del Golfo della Sirte, a) 10-70 m; b) 80-150m.

Per la prima volta è stata condotta nel Golfo della Sirte (piattaforma libica) una campagna oceanografica che ha consentito di raccogliere informazioni finalizzate all'identificazione delle differenti masse d'acqua (MAW-LIW-EMDW) presenti nell'area e relativo senso di movimento.

#### **4.2- Dati Oceanografici nel transetto Sicilia-Libia**

I dati idrologici relativi alle stazioni ubicate nel transetto Sicilia-Libia evidenziano la presenza di una MAW che occupa la porzione superiore della colonna d'acqua fino ad un massimo di 200 m di profondità e caratterizzata da valori di salinità di  $37.2 \leq S \leq 38.4$  PSU, temperatura  $15.7 \leq \theta \leq 27.5$  °C e densità  $25.6 \leq \sigma \leq 28.5$  Kg·m<sup>-3</sup> (paragrafo 3.1 Fig. 3.1.2).

In particolare, le stazioni M3 e M4 (Fig. 4.2.1) sono caratterizzate da un minimo di salinità (37.2-37.4 PSU) sub-superficiale ubicato a  $22 \pm 4.8$  m di profondità; tale minimo di salinità identifica il “jet” dell’Atlantic Ionian Stream –AIS– (Astraldi *et al.*, 2002; Robinson *et al.*, 1999) (Fig. 4.2.1 e 3.1.2.1). Le acque superficiali (<50 m di profondità) della stazione M1 presentano elevati valori in salinità (38.2 PSU) e densità (<28.5 Kg·m<sup>-3</sup>), specialmente se comparate con le stazioni adiacenti. Tale effetto è probabilmente frutto di una forte influenza delle Ionian Surface Water (ISW). Al di sotto della MAW scorre, da est verso ovest, la LIW che occupa una porzione di colonna d'acqua compresa tra 200-500 m di profondità, il cui “core” ubicato ad una profondità media di  $295 \pm 60$  m è caratterizzata da valori medi di  $S = 38.86 \pm 0.03$  PSU,  $\theta = 14.65 \pm 0.22$  °C e  $\sigma = 29.07 \pm 0.02$  Kg·m<sup>-3</sup> (Fig. 3.1.2 b). Nella stazione M4, ad una profondità molto superficiale (circa 115 m), sono stati rilevati valori elevati di salinità e densità (38.8 PSU-29.05 kg·m<sup>-3</sup>) verosimilmente riconducibili alla LIW (Fig. 4.2.2). La conferma di tale ipotesi deriva dall’elevata concentrazione di nutrienti misurati nella stazione. Infatti, nella stazione M4 la concentrazione di nitrati ( $4.31 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) a 150 m di profondità è circa tre volte di quella misurata nella stazione M5 (Fig. 4.2.2). Concentrazioni di nitrati così elevate ( $5.25 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  a 169 m di profondità) sono presenti nelle acque intermedie e profonde dell’intero bacino del Mediterraneo orientale (Astraldi *et al.*, 2002; Schroeder *et al.*, 2009). La risalita così superficiale della LIW potrebbe essere collegata all’effetto della morfologia del fondo anziché a fenomeni locali di

circolazione delle masse d'acqua; questo testimonia il ruolo chiave che assume la morfologia di fondo sulla dinamica 3-D dello Stretto di Sicilia.

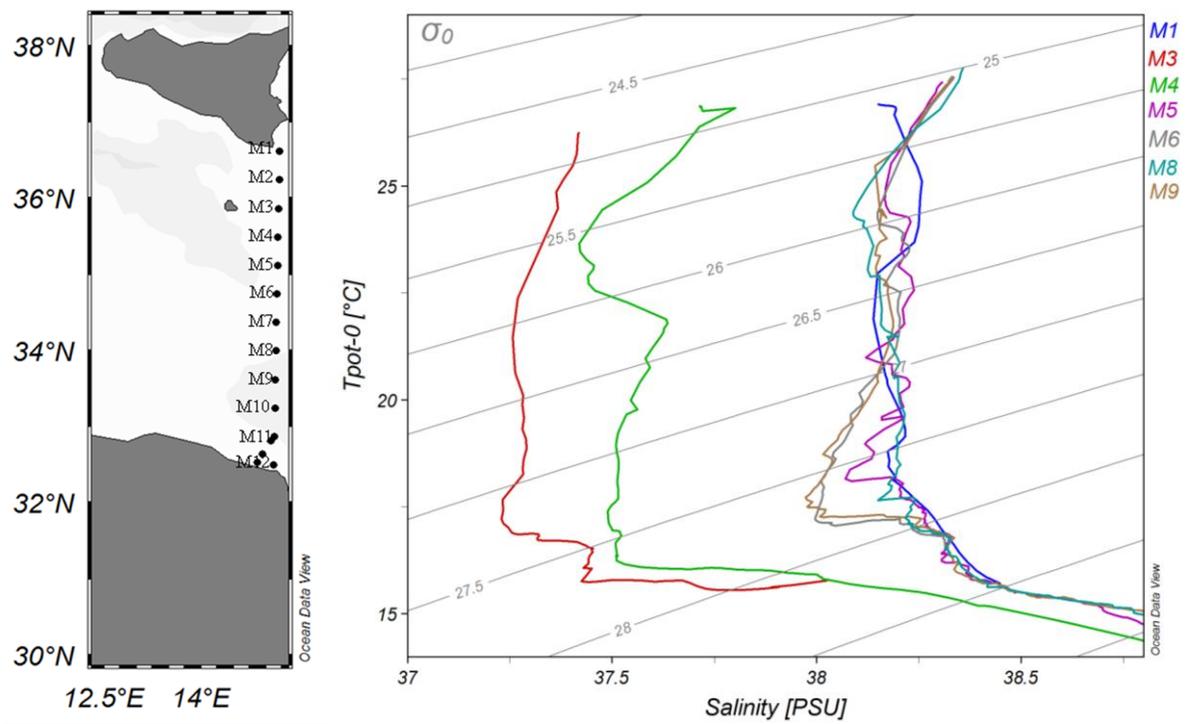


Fig. 4.2.1: diagramma  $\Theta S$  di alcune stazioni del transetto Sicilia-Libia

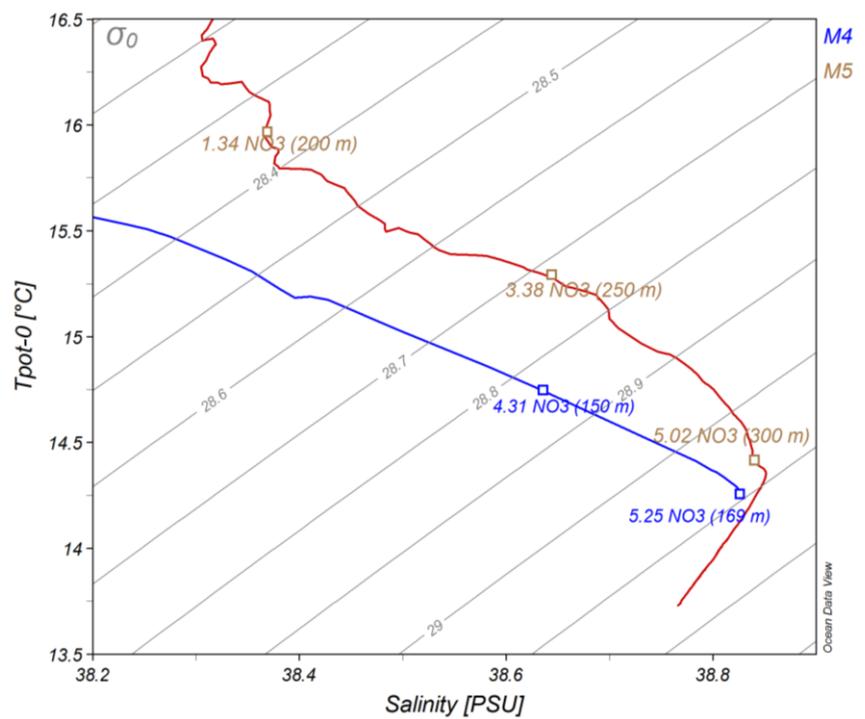


Fig. 4.2.2: diagramma  $\Theta S$  relativo alle stazioni M4 e M5; le concentrazioni dei nitrati sono espresse in  $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$

Al di sotto delle acque intermedie sono state identificate, da valori di salinità di  $38.73 \leq S \leq 38.8$  PSU, temperatura  $13.6 \leq \theta \leq 13.9$  °C e densità  $\sigma \geq 29.15$  Kg·m<sup>-3</sup>, le tEMDW (Fig. 3.2.1 c) (Astraldi *et al.*, 1999; Astraldi *et al.*, 2002). Queste acque sono state identificate nell'area del Canale di Sicilia da Sparnocchia *et al.*, (1999) come acque di transizione che si originano dal mixing tra l'EMDW e la LIW (Fig. 4.1.3).

#### **4.3- Biogeochimica dell'area di studio**

Il principale obiettivo di questo lavoro è quello di fornire un dataset di alta qualità dei macronutrienti sia nello Stretto di Sicilia, area di collegamento tra il bacino occidentale e orientale del Mediterraneo che nel Golfo della Sirte. In generale le analisi dei nutrienti (allegato1) hanno confermato l'oligotrofia dell'area di studio. E' bene precisare che in letteratura esistono pochi dati sulla distribuzione di nutrienti nello Stretto di Sicilia (Astraldi *et. al.*, 2002; Ribera D'Alcalà *et. al.*, 2003 vedi allegato 4; Schroeder *et. al.*, 2009), mentre sono totalmente assenti i dati sui nutrienti nel Golfo della Sirte, di conseguenza i dati riportati in questo lavoro, anche se relativi ad una sola campagna oceanografica (luglio 2008), rappresentano l'unico dataset vigente nell'area della piattaforma libica. I pattern di distribuzione dei vari nutrienti lungo la colonna d'acqua nelle aree di studio (Fig. 3.2.1 e 3.2.2), evidenziano differenti trend di distribuzione tra nitrati e silicati. Nello specifico, nitrati e silicati hanno medesime concentrazioni medie nelle acque intermedie (Tab. 4.3.1), mentre nelle acque profonde i silicati hanno concentrazioni superiori rispetto ai nitrati di 1-2  $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Tale comportamento è da imputare alla differente cinetica di dissoluzione dei due gruppi di nutrienti (Minas *et. al.*, 1991). In accordo ai dati oceanografici relativi all'identificazione delle varie masse d'acqua (paragrafi 3.1, 4.1 e 4.2) abbiamo considerato dei set range medi di 0-150/150-500/500-bottom rappresentativi degli

spessori medi di ciascuna massa d'acqua. In particolare il primo intervallo 0-150 m rappresenta le MAW, il secondo intervallo 150-500 m rappresenta la LIW ed infine l'ultimo intervallo rappresenta le EMDW (Tab. 4.3.1). Per ciascuna massa d'acqua, oltre ai valori delle concentrazioni dei principali nutrienti disciolti (nitrati, ortofosfati e ortosilicati), sono stati computati i rapporti N:P e Si:N (Fig. 4.3.2 e 4.3.3). I dati riportati nella tabella riassuntiva 4.3.1. sono in linea con quelli pubblicati da altri autori (vedi allegato 4), considerando anche il periodo di campionamento (luglio 2008). I nostri valori di nitrati e silicati, rispetto a quelli riportati nell'allegato 4, sono apparentemente inferiori di circa  $1-2 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , questo è dovuto al fatto che noi abbiamo considerato i valori medi e non valori assoluti. I valori di concentrazione assoluti di ciascun nutriente e per ogni area sono riportati nel paragrafo 3.2.1 e allegato 1. Come descritto nel paragrafo 1.3, i rapporti molari tra i due nutrienti primari (N:P) è nelle acque intermedie e profonde del Mediterraneo molto superiore al valore medio (N:P=16) riscontrato nella maggior parte delle acque oceaniche (*Redfield et al., 1963*). I dati in nostro possesso (Tab. 4.3.1) evidenziano l'anomalia nel rapporto N:P, nelle due aree campionate con valore  $\sim 10$  per le acque superficiali mentre attorno ad un valore  $\sim 30$  per le acque intermedie e profonde. Tali dati collimano con quelli pubblicati da altri autori (*Astraldi et al., 2002; e Ribera d'Alcalà et al., 2003*). Il perché dell'anomalia del rapporto N:P, soprattutto nel bacino orientale, rimane tuttora un problema aperto della dinamica biogeochimica Mediterranea (*Bethoux et al., 1998; Ribera d'Alcalà et al., 2003; Krom et al., 2004*).

Area di campionamento	Nitrati $\mu\text{mol/l}$	Fosfati $\mu\text{mol/l}$	Silicati $\mu\text{mol/l}$	N:P	R <sup>2</sup>	Si:N	R <sup>2</sup>
Golfo della Sirte "MAW"	0.17±0.3	0.014±0.01	0.72±0.19	12	0.004	4.2	0.5
Golfo della Sirte "LIW"	3.89±1.4	0.11±0.06	3.63±1.7	35	0.88	0.9	0.9
Golfo della Sirte "tEMDW"	5.26±0.6	0.18±0.02	6.94±0.6	29	0.46	1.3	0.15
Transetto Sicilia-Libia "MAW"	0.21±0.5	0.017±0.018	0.77±0.3	12	0.06	3.6	0.13
Transetto Sicilia-Libia "LIW"	3.65±1.8	0.1±0.06	3.35±2.1	36	0.86	0.9	0.85
Transetto Sicilia-Libia "tEMDW"	5.48±0.8	0.16±0.03	6.29±0.9	34	0.75	1.1	0.5

Tab. 4.3.1: concentrazioni dei principali nutrienti disciolti e relativi rapporti nitrati:fosfati (N:P) e silicati:nitrati (Si:N) nelle diverse masse d'acqua nel transetto Sicilia-Libia e nel Golfo della Sirte.

I valori dei rapporti Si:N (~4) nelle acque superficiali nelle due aree campionate sono superiori a quelli riportati da *Ribera D'Alcalà et al., 2003* (allegato 4), ma in linea con quelli riportati da *Schroeder et al., 2009*. Come sopra specificato, i valori dei rapporti N:P nelle due aree collimano con quelli presentati da altri autori, ciò implica che l'elevato valore del rapporto Si:N, nelle acque superficiali, potrebbe derivare da una maggiore concentrazione di silicati rispetto ai nitrati. Ciò potrebbe essere legato alla presenza di comunità di diatomee nell'area, anche se le concentrazioni di silicati disciolti sono basse. Inoltre, bisogna precisare che le concentrazioni dei nutrienti nelle acque superficiali sono vicine al detection limit strumentale è perciò vanno considerati con le dovute precauzioni.

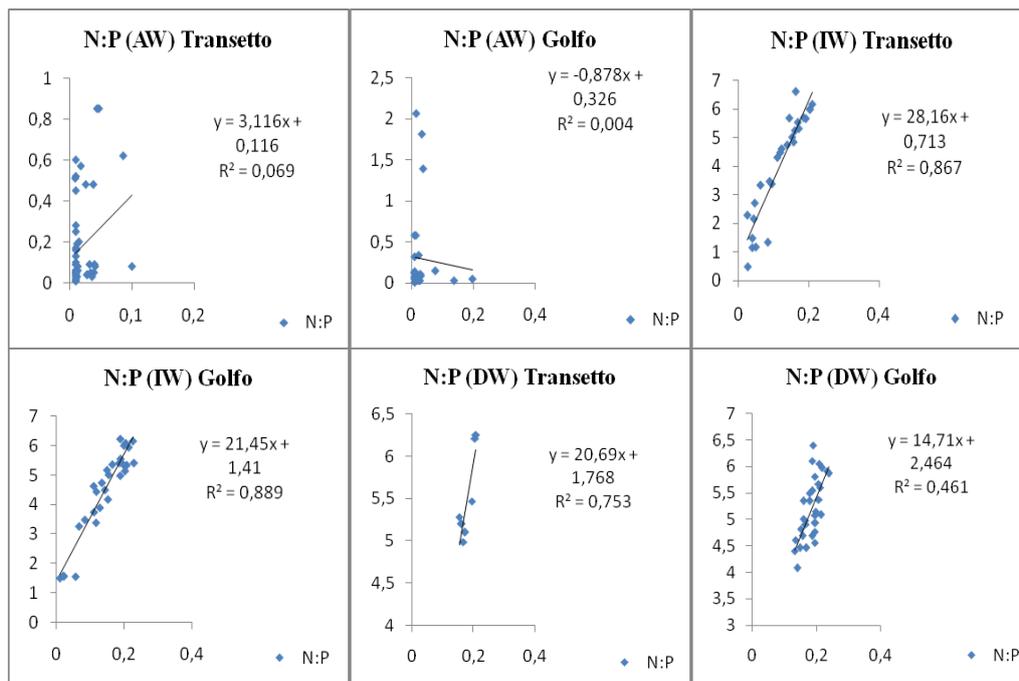


Fig. 4.3.2: rette di regressione dei rapporti nitrati:fosfati (N:P) nelle diverse masse d'acqua sia nel transetto Sicilia-Libia (Transetto) che nel Golfo della Sirte (Golfo).

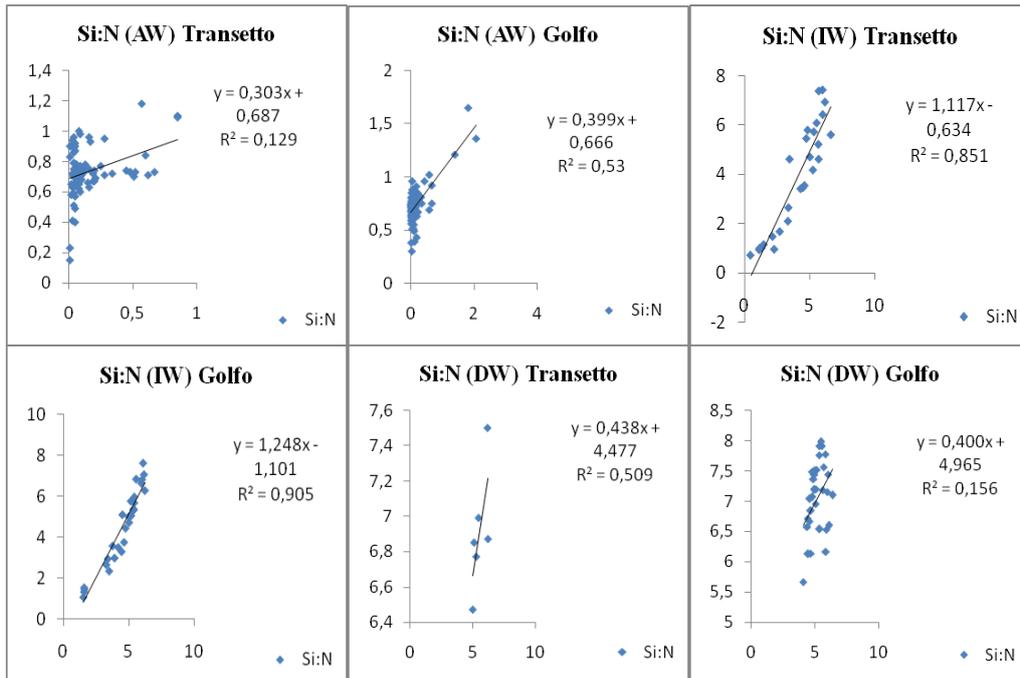


Fig. 4.3.3: rette di regressione dei rapporti silicati:nitrati (Si:N) nelle diverse masse d'acqua sia nel transetto Sicilia-Libia (Transetto) che nel Golfo della Sirte (Golfo).

Analizzando i coefficienti di determinazione dei rapporti N:P, ma soprattutto Si:N nelle DW del Golfo della Sirte si nota che sono più bassi rispetto a quelli del transetto Sicilia-Libia (Tab. 4.3.1). Purtroppo non abbiamo alcun riscontro bibliografico sull'area su cui fare riferimento, ma riteniamo possa essere dovuto o al maggior numero di osservazioni effettuate nell'area, oppure, alla diversa cinetica di dissoluzione dei due macronutrienti. Altro punto di discussione è legato al fatto che le concentrazioni medie di ortofosfato lungo la colonna d'acqua (Tab. 4.3.1), nelle due aree studiate, sono pressoché identiche; ciò implica che le acque del Golfo della Sirte non risentono l'effetto di vicinanza del deserto del Sahara, che è sorgente di fosforo per il sistema Mediterraneo (Guieu *et al.*, 2002a; Ridame and Guieu, 2002). Questo potrebbe essere collegato alla chimica del fosforo trasportato dal dust sahariano, ovvero quello di non essere biodisponibile. Tale ipotesi, necessita di un numero maggiore di osservazioni sul campo utili a verificare la variabilità intrannuale e interannuale dei fenomeni che regolano e governano i processi biogeochimici nell'area. Inoltre, la distribuzione a patch di ortofosfati con concentrazioni fino a

$0.15 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  (paragrafo 3.2.1) sotto la costa siciliana (Siracusa) e in quella libica (Misurata) o comunque dell'area occidentale del Golfo della Sirte, indica verosimilmente la presenza di impatto antropico costiero.

#### **4.3.1 Flussi di nutrienti**

In un bacino chiuso come il Mediterraneo i nutrienti sono importanti traccianti di cicli biologici, nuova produzione, input naturali e antropogenici (*Bethoux, 1999; Bethoux et al., 1992*). I flussi di nutrienti nei due bacini occidentale e orientale dipendono dai flussi delle masse d'acqua e concentrazione dei nutrienti che essi trasportano attraverso lo stretto di Gibilterra e Sicilia insieme agli input terrestri e atmosferici (ATI). Pochi sono gli studi esistenti nel Mediterraneo sulla stima del budgets dei nutrienti (*Ribera et al., 2003; Krom et al., 2004; Béthoux et al., 1998*). Tali stime sono inoltre essenziali per studi climatici poiché indirettamente, dal rapporto di Redfield (C:N=106:16), danno informazioni sull'accumulo di carbonio rimosso dall'atmosfera e trasferito nelle acque profonde. Abbiamo calcolato il flusso orizzontale di nutrienti (nitrati, ortofosfati e ortosilicati), in entrata e in uscita dallo Stretto di Sicilia basandoci sui dati di trasporto geostrofico (in termini di flussi misurati in Sverdrup  $=1 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{s}$ ) di *Schroeder et al., 2008* e li abbiamo moltiplicati per il carico di nutrienti disciolti in ciascuna massa d'acqua. In bibliografia esistono diversi dati relativi ai flussi idrologici nello Stretto di Sicilia e spesso non coincidono. Tale fenomeno è dovuto alla elevata variabilità e complessità del sistema marino, oltre che dal periodo e durata delle misure. In riferimento alle caratteristiche idrologiche (paragrafo 4.2) e alla profondità media dello Stretto di Sicilia, abbiamo considerato un modello a due strati, MAW fino a 150 m di profondità e LIW fino al fondo. Con una serie di computi abbiamo ottenuto i flussi dei nutrienti nel transetto Sicilia-Libia (Tab. 4.3.1.1), che palesano un trasferimento di nutrienti dal bacino orientale al bacino occidentale. Infatti, la concentrazione di nutrienti disciolti che

fluiscono dal bacino orientale a quello occidentale, legato essenzialmente alla circolazione antiestuarina presente nel Mediterraneo (paragrafo 1.1), è di circa 130 Gmol·anno<sup>-1</sup> di nitrati, 3.2 Gmol·anno<sup>-1</sup> di fosfati e 91 Gmol·anno<sup>-1</sup> di silicati. I relativi rapporti N:P e Si:N sono rispettivamente di 11 e 4.1 nella MAW e di 35 e 0.9 nella LIW. I risultati ottenuti variano leggermente da quelli di *Krom et al., (2004)* (tabella 4.3.1.2), anche se lo stesso, ha considerato uno strato superficiale di 0-50 m e valori di flusso derivanti da *Denis-Karafistan et al., (1998)* e *Karafistan et al., (2002)*. In tabella 4.3.2.1 non sono stati riportati i valori di concentrazione di nitrati e fosfati in quanto sono valori rilevati in diversi anni e stagioni ma che hanno dei range di 0.15-0.5 µmol·l<sup>-1</sup> (nitrati) e 0.075-0.1 µmol·l<sup>-1</sup> (fosfati). Altresì la tabella non riporta i valori del rapporto N:P ma è facilmente calcolabile; 7 nella MAW e 24 nella LIW. E' implicito che le concentrazioni di nutrienti disciolti, da noi presentati, sono inferiori a quelle di *Krom et al., (2004)*, sicuramente frutto del periodo di campionamento (luglio 2008). *Bethoux et al., 1998* stima il flusso netto di nutrienti disciolti attraverso lo Stretto di Sicilia in 170 Gmol anno<sup>-1</sup> di nitrati, 7.2 Gmol anno<sup>-1</sup> di fosfati e 230 Gmol anno<sup>-1</sup> di silicati, ma lo stesso autore non ha considerato l'input di nutrienti trasportato nelle acque superficiali che entra nel bacino orientale attraverso lo Stretto di Sicilia (*Schroeder et al., 2009*).

Acqua	Flusso Sv	Nitrati Gmol·anno <sup>-1</sup>	Fosfati Gmol·anno <sup>-1</sup>	Silicati Gmol·anno <sup>-1</sup>	N:P	Si:N
>AW	1,65	9.3	0.8	39	11	4.1
<LIW	1,18	140	4	130	35	0,9
	<b>Netto</b>	<b>-130</b>	<b>-3.2</b>	<b>-91</b>	40	0,7

Tab. 4.3.1.1: Flusso nutrienti misurato in Gmol·anno<sup>-1</sup> nel transetto Sicilia-Libia (nostri dati).

	Nitrate Gmol·anno <sup>-1</sup>	Phosphate Gmol·anno <sup>-1</sup>
Flux out of the eastern Mediterranean	158	6.6
Flux into the eastern Mediterranean	16	2.2
Net flux out of the eastern Mediterranean	<b>-142</b>	<b>-4.4</b>

Tab. 4.3.1.2: Flusso nutrienti misurato in Gmol·anno<sup>-1</sup> nello Stretto di Sicilia *Krom et al., (2004)*.

#### 4.3.2 Stime di Nuova Produzione (NP)

La produzione primaria (PP) è definita come la quantità di carbonio organico fissato, attraverso processi fotosintetici, e reso disponibile per i livelli trofici superiori. Si divide in produzione *nuova* e *rigenerata*. La nuova è stata definita come la produzione fitoplanctonica risultante dall'utilizzo di azoto di origine esterna (ATI e risalita di nutrienti dagli strati profondi della colonna d'acqua), quella rigenerata si basa, invece, sull'utilizzo di azoto già presente all'interno dello strato eufotico sotto forma di ammoniaca (*Dugdale and Goering, 1967*). Le analisi di budget giungono alla stima della PP tramite il rapporto C:N:P standard e analizzando il budget di nutrienti e dell'ossigeno (*Bethoux et al., 1998*). Le stime di PP tramite questa tecnica sono abbastanza attendibili, però con le analisi di budget non si riesce ad osservare la variabilità stagionale e interannuale dell'ecosistema che, per il caso del Mediterraneo, è sicuramente la più interessante da studiare. In un ipotesi di stato stazionario i flussi in uscita dallo Stretto di Sicilia possono essere usati per la stima di nuova produzione (NP) per il bacino orientale su una scala temporale annuale (*Bethoux et al., 1998*). I flussi di nutrienti nelle DW uscenti corrispondono quindi agli input esterni ricevuti dal bacino in un anno. In pratica se tutti gli input esterni di nutrienti venissero trasportati dall'attività biologica dalla superficie alle acque profonde dal budget di nutrienti si risale al flusso netto di carbonio (dal rapporto di Redfield C/N/P = 106/16/1) e nuova produzione (*Dugdale and Goering, 1967; Eppley et al., 1979*). Utilizzando i nostri dati sui budget dei nutrienti, relativi alla singola campagna oceanografica del mese di luglio del 2008, abbiamo stimato un flusso netto di fosfati in uscita (est-ovest) dallo Stretto di Sicilia di  $3.2 \text{ Gmol}\cdot\text{anno}^{-1}$  (Tab. 4.3.1.1). Tale dato è di fondamentale importanza per stimare la nuova produzione del bacino orientale che è  $\sim 8 \text{ gC}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{anno}^{-1}$ . La computazione effettuata con i nitrati porta alla stima di NP di  $\sim 10 \text{ gC}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{anno}^{-1}$ . La differenza delle due stime è da ascrivere allo sbilanciamento dei rapporti N:P nel Mediterraneo (*Bethoux et al., 1998*). I nostri valori di

nuova produzione sono leggermente superiori a quelli calcolati da *Bethoux et al., 1998* che sono di 5.5 e 8.2  $\text{gC}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{anno}^{-1}$ , frutto di diversi valori di flusso idrologico e di nutrienti misurati utilizzati. La stima di produzione biologica totale nel bacino orientale effettuata da immagini satellitari è di 110  $\text{gC}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{anno}^{-1}$  (*Antoine, 1995; Antoine et al., 1995*), ciò implica un rapporto F-ratio ( $f = \text{produzione nuova} / \text{produzione nuova} + \text{produzione rigenerata}$ ) di 0.07, tale valore è indice di forte oligotrofia del sistema marino del Mediterraneo orientale. Ovviamente sia la stima di nuova produzione, effettuata attraverso misure di budget di nutrienti, che la stima di produzione biologica totale, effettuata attraverso immagini satellitari, sono soggette a variazioni e possono essere sicuramente migliorate.

#### ***4.4- Distribuzione di metalli in tracce in fase disciolta nel Mediterraneo centrale***

Un numero limitato di dati relativi alla distribuzione di elementi in tracce in fase disciolta nel mar Mediterraneo, è attualmente disponibile (tra gli altri *Spivack et al., 1983; Van Geen et al., 1991; Morley et al., 1997; Elbaz-Poulichet et al., 2001*) e ancora più limitata è la disponibilità di informazioni relative ai medesimi elementi nell'area del bacino orientale e dello Stretto di Sicilia (*Montegut et al., 1986; Zeri et al., 2003*).

Il nostro dataset, va ad integrare in maniera sostanziale questa lacuna di conoscenze fornendo nuove informazioni sulla chimica dell'area di studio.

In figura 4.4.1 è riportata la distribuzione lungo la colonna d'acqua dei TM da noi esaminati (Cd, Ni, Cu, Co, Pb, Mo e V), alcuni dei quali (Cd, Ni, Co e Cu), sono identificati in letteratura come “*nutrient-like*” per via dei loro pattern simili a quelli dei macronutrienti (*Morel e Price, 2003*). E' comunque ormai chiaro che tale comportamento non è riscontrabile all'interno del bacino Mediterraneo, probabilmente a causa degli effetti di mixing delle diverse masse d'acqua presenti all'interno del bacino, caratterizzate da chimismi ereditati per effetto di differenti input (fluviale,

eoico, antropico, etc.) (Ribera D'Alcalà et al., 2009).

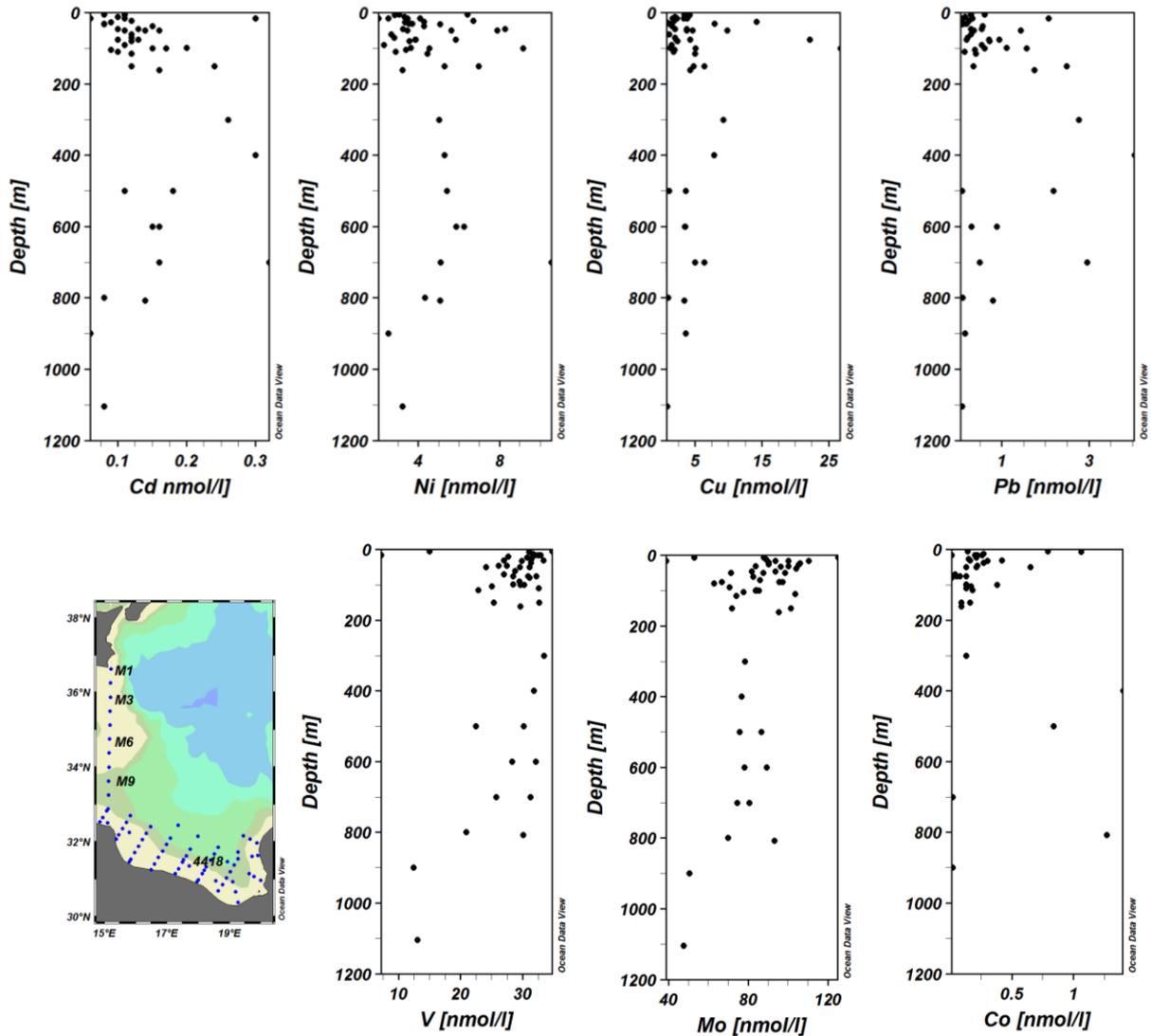


Fig. 4.4.1 :profili verticali di distribuzione di Cd, Ni, Cu, Pb, V, Mo e Co in tutte le stazioni analizzate (nostri dati)

Dal confronto tra il nostro dataset (Fig. 4.4.1, Tab. 4.4.1 e Allegato 2) con quello di *Morley et al., 1997* (Fig. 4.4.2, Tab. 4.4.1 e Allegato 6) è evidente che le concentrazioni da noi rilevate di Cd, Cu, Ni e Pb, sono più alte sia nelle acque superficiali che profonde. Dai pattern di distribuzione dei TM presentati da Morley ci si rende conto che nessun metallo assume un comportamento di nutrient-like, a confermare un dato oramai assodato nel bacino del Mediterraneo.

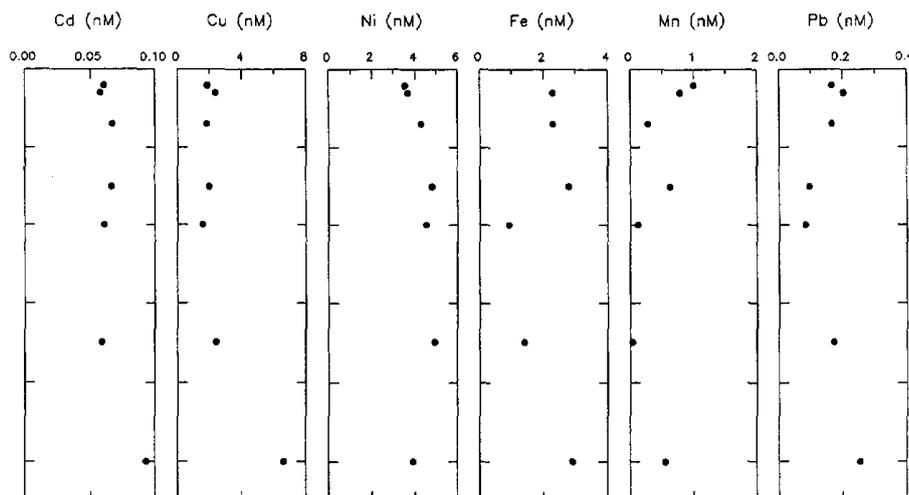


Fig. 4.4.2 :profili verticali di distribuzione di alcuni metalli in tracce (- Stretto di Sicilia-Morley et al., 1997)

Dati Nostri		Co nM	Cd nM	Pb nM	Cu nM	Ni nM
<b>MAW</b>	Mediana	0.17	0.12	0.35	3.38	3.66
	DS	0.22	0.05	0.59	5.44	1.76
<b>LIW</b>	Mediana	0.84	0.22	2.48	5.73	5.34
	DS	0.63	0.08	1.65	3.74	0.18
<b>EMDW</b>	Mediana	0.02	0.15	0.39	3.51	5.09
	DS	0.72	0.08	0.95	1.83	2.45
Dati Morley		Co nM	Cd pM	Pb nM	Cu nM	Ni nM
<b>SSOW<sub>w</sub></b>	media	0.126	59	0.029	1.79	3.19
	DS	0.054	7	0.092	0.39	0.7
<b>SSOW<sub>s</sub></b>	media	0.092	49	0.017	0.12	0.39
	DS	0.035	10	0.321	2.27	3.9
<b>SLIW<sub>w</sub></b>	media	0.045	62	0.105	1.65	4.46
	DS	0.054	5	0.066	0.46	0.85
<b>SLIW<sub>s</sub></b>	media	0.048	58	0.058	1.41	3.77
	DS	0.036	20	0.011	0.22	0.90

Tab. 4.4.1: confronto tra i nostri dati e quelli di Morley (-SSOW- Sicilian Surface Outflow Water; SLIW- Sicilian Levantine Intermediate Water; w-Winter; s- Summer;- DS deviazione standard)

Zeri et al., 2003 riportano valori di concentrazione di TM in fase disciolta nell'area settentrionale del Mar Egeo dove le concentrazioni di Cd, Cu e Ni variano rispettivamente negli intervalli 0.018-0.278 nM, 0.56-6.85 nM e 2.2-18.6 nM, con elevate concentrazioni nelle acque superficiali e pattern di distribuzione non di nutrient-like. Montegut et al., 1986 presenta uno studio riguardante la distribuzione e concentrazione di Cd e Pb ( $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ) nello Stretto di Gibilterra,

nello Stretto di Sicilia e nel bacino orientale del Mediterraneo (Fig. 4.4.3), mostrando come in nessuna delle aree analizzate il Cd mostra pattern nutrient-like.

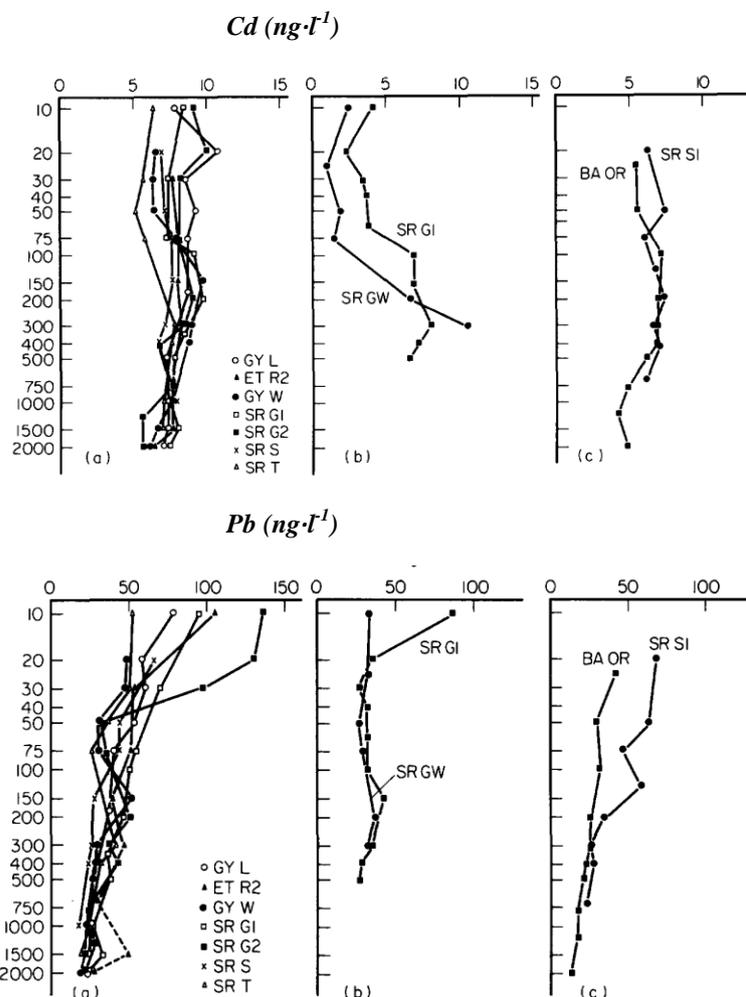
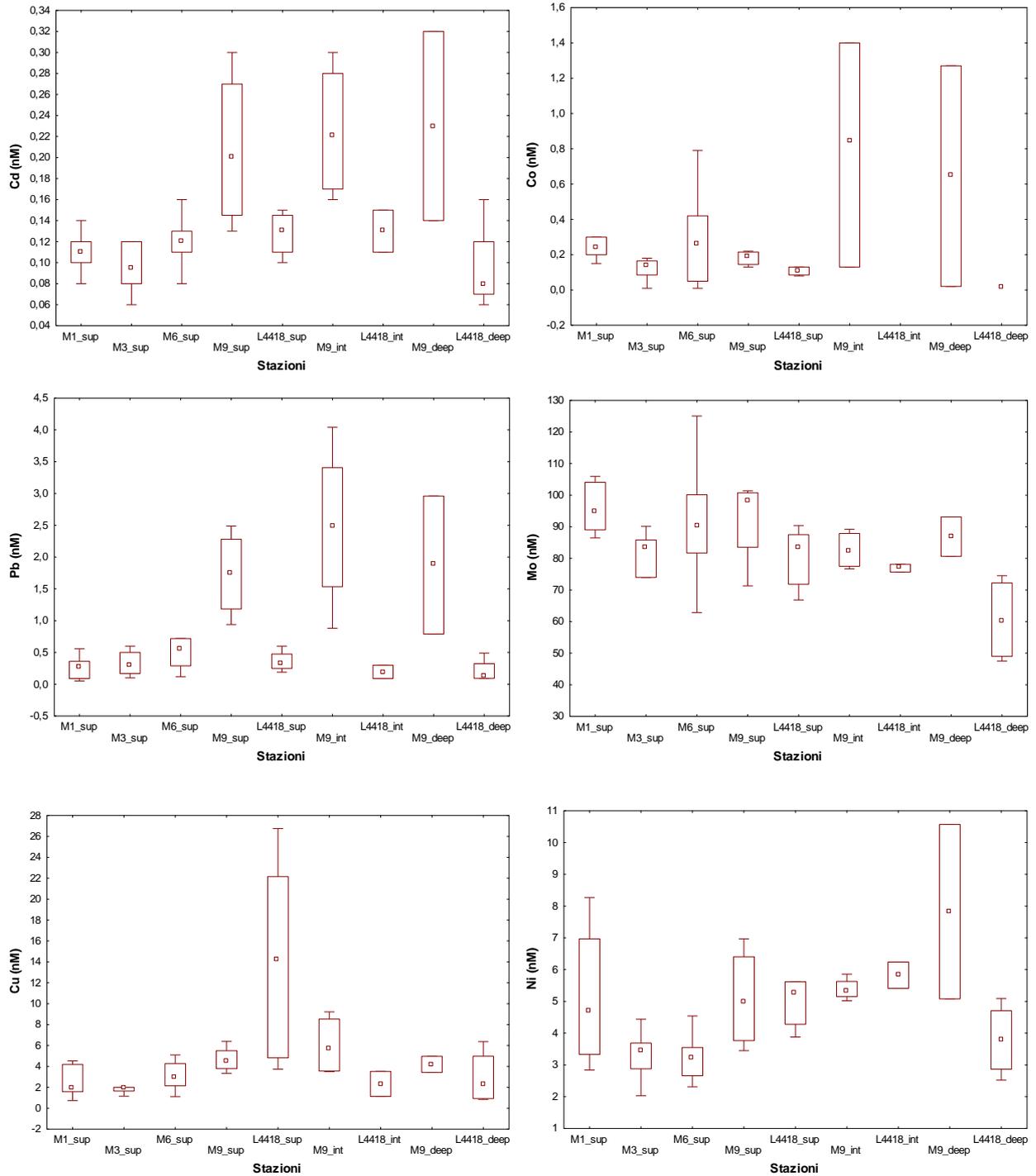


Fig. 4.4.3 :profili verticali di distribuzione di Cd e Pb (a) Stretto di Gibilterra; (b) Stretto di Sicilia; (c) bacino orientale del Mediterraneo (Montegut et al., 1986)

Nel dataset ottenuto in questo lavoro di tesi, i dati riportati sinteticamente come box plot per ciascuna stazione investigata (Fig. 4.4.4) e/o per le diverse masse d'acqua (paragrafo 4.1 e 4.2), mostrano che elevate concentrazioni di TM (allegato 2), in realtà sono da imputare sostanzialmente alla stazione M9 (vedi mappa Fig. 4.4.1), dove risultano evidenti arricchimenti di Co, Cd, Pb e Ni lungo tutta la colonna d'acqua. Elevate concentrazioni di Cu sono invece presenti nelle acque superficiali della stazione L4418 (vedi mappa Fig. 4.4.1). Ad esclusione di

questi due gruppi di dati “*estremi*” i valori di concentrazione misurati nelle altre stazioni/campioni sono assolutamente comparabili a quelli riportati da *Morley et al., 1997* (Allegato 6).



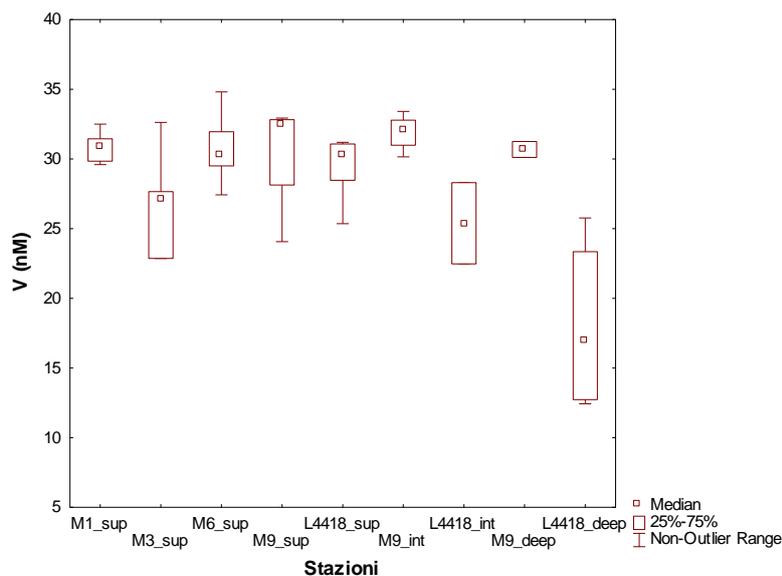


Fig. 4.4.4: box plot delle concentrazioni (nM) di Cd, Co, Pb, Mo, Cu, Ni, V nelle stazioni (M1, M3, M6, M9 e L4418) e relativa legenda

E' assai probabile che i campioni delle due stazioni M9 ed L4418 a causa della loro vicinanza con la costa libica, risentano maggiormente gli effetti dovuti a impatto antropico sostanzialmente legato alla vicinanza con la città di Misurata. Tale ipotesi è corroborata dagli alti valori di concentrazione misurati per il Pb. Attualmente sono infatti utilizzati dallo Stato Libico combustibili arricchiti di piombo tetraetile come antidetonante nei carburanti. Un ulteriore prova dell'impatto ambientale di natura antropica nell'area è data dall'elevata correlazione ( $R^2=0.811$ ) tra Cd vs Pb (Fig. 4.4.5). Gli arricchimenti nella colonna d'acqua di tali metalli potrebbero essere dovuti presumibilmente sia a processi di combustione dei carburanti (traffico veicolare) o a processi di combustione legati alla presenza della più grande acciaieria dell'Africa del nord presente a Misurata. In effetti i fumi delle acciaierie si comportano come un distillato di sostanze chimiche e metalli pesanti, nel qual caso si spiegherebbero le elevate concentrazioni di Cd, Pb, Ni, Cu ecc. Ovviamente, le ipotesi di impatto di natura antropica nell'area andrebbero verificate da ulteriori campionamenti/analisi atti a verificare/monitorare l'evoluzione nel tempo di tali

processi. La correlazione tra vanadio e molibdeno caratterizzata da un elevato coefficiente di determinazione ( $R^2=0.65$ ) indica trend di distribuzione similare lungo la colonna d'acqua, fatta eccezione delle acque profonde nel Golfo della Sirte, che mostrano minori concentrazioni dei due elementi.

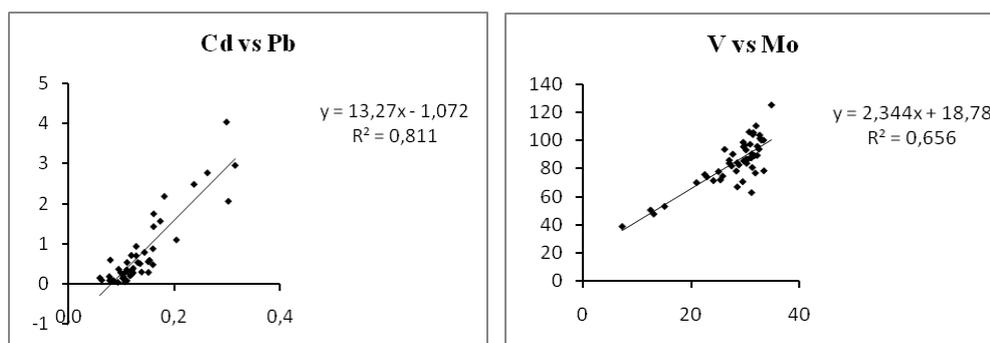


Fig. 4.4.5: correlazione Cd vs Pb (nM/nM) nelle stazioni (M1, M3, M6, M9 e L4418)

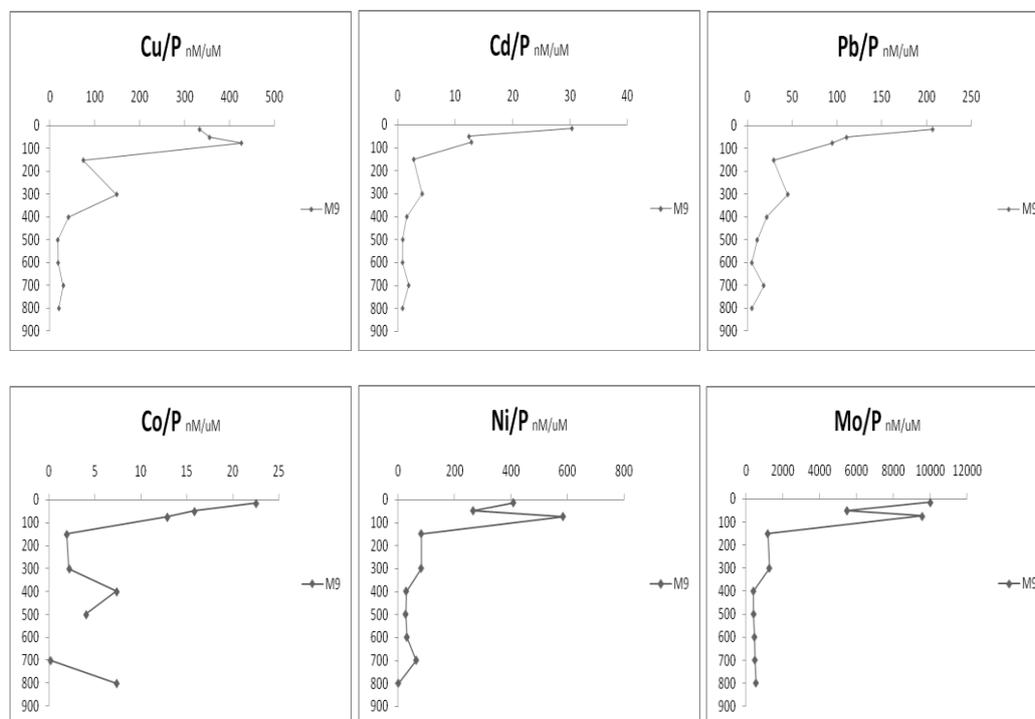
Anche per i metalli in tracce, così come per i nutrienti, è stato abbozzato uno studio sui flussi sulla base dei flussi idrologici riportati da *Schroeder et al., 2008*. Operativamente abbiamo computato il carico di TM disciolti in ciascuna massa d'acqua sia in entrata e in uscita dallo Stretto di Sicilia. Come riportato nel paragrafo 4.2, abbiamo considerato un modello a due strati, MAW fino a 150 m di profondità e LIW fino al fondo dello Stretto. Dalla Tab. 4.4.1 si evince che il bacino orientale esporta Co, Cd e Pb al bacino occidentale e contemporaneamente importa Mo, Cu, Ni e V.

Masse	Flusso	Co	Cd	Pb	Mo	Cu	Ni	V
Acque	Sv	Mmol/anno						
>AW	1,65	12,06	6,60	30,35	4562,28	241,77	228,44	1496,51
<LIW	1,18	29,45	7,96	84,50	2951,24	202,84	196,38	1096,47
Netto		-17,39	-1,36	-54,15	1611,04	38,93	32,05	400,04

Tab. 4.4.1: Flusso metalli disciolti in Megamol·anno<sup>-1</sup> (nostri dati).

#### 4.4.1 Interazione metalli-nutrienti

Come descritto all'inizio del paragrafo 4.4, nel Mar Mediterraneo i pattern di distribuzione di alcuni TM non assumono la tipica distribuzione di nutrient-like presente nelle acque oceaniche, con rapporti di assimilazione, da parte del comparto fitoplanctonico, che stanno nelle proporzioni Redfieldiane di C:N:P:Fe:Zn:Cu, Mn, Ni= 106:16:1:0.005:0.002:0.0004 (Migon, 2005); ciononostante comparando i valori dei TM con quelli dei fosfati (Allegato 7), alcune importanti valutazioni possono essere fatte. Infatti, analizzando i rapporti metalli-fosfati, lungo la colonna d'acqua, nelle stazioni più profonde M9 e L4418 (Fig. 4.4.1.1), si nota una certa similarità di distribuzione con la profondità, mostrando elevati valori dei rapporti (nM/ $\mu$ M) nelle acque superficiali e forte decremento in profondità; nello specifico per la stazione M9, i valori (Allegato 7) sono di Cd/ $\text{PO}_4^{3-}$  (0.8-30), Cu/ $\text{PO}_4^{3-}$  (17-400), Pb/ $\text{PO}_4^{3-}$  (5-205), mentre nella stazione L4418 i valori vanno da Cd/ $\text{PO}_4^{3-}$  (0.3-15), Cu/ $\text{PO}_4^{3-}$  (3-2670), Pb/ $\text{PO}_4^{3-}$  (0.3-60).



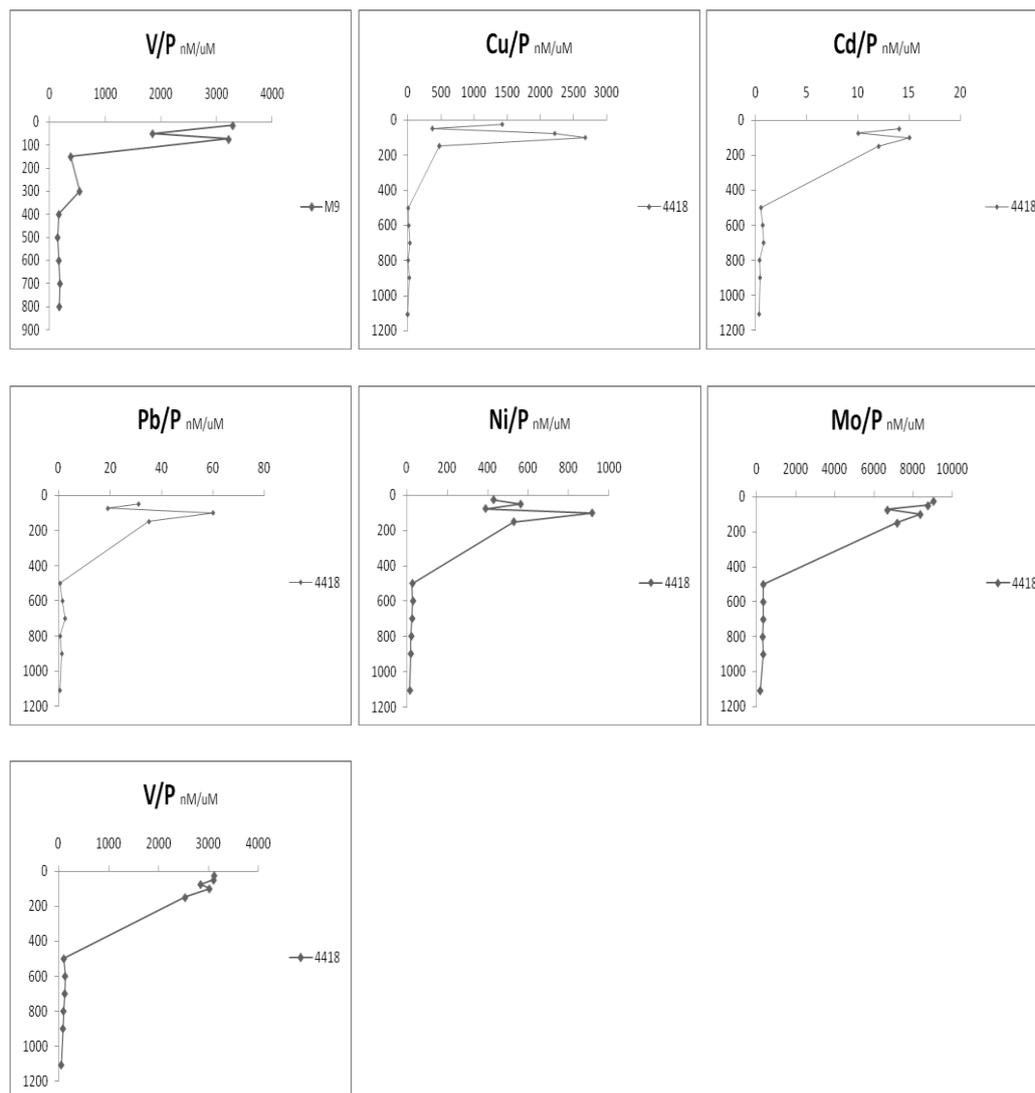


Fig. 4.4.1.1: rapporti nM/μM di TM disciolti vs  $PO_4^{3-}$  (stazione M9 e L4418)

Migon, analizzando i dati relativi all'area del Mar Ligure (Allegato 8), riporta simili pattern di distribuzione ai nostri, ma con range di valori di Cd/P (0-4000) Cu/P (0-60) Pb/P (0-8000). Plausibilmente le differenze nei valori dei rapporti sono dovute al fatto che trattiamo dati derivanti da due distinti bacini quello occidentale e quello orientale. I pattern di distribuzione sopra descritti sono una specificità del Mar Mediterraneo dovuti a lunghi periodi di stratificazione (estate-autunno) durante i quali le acque superficiali sono “*nutrient-depleted*”; contemporaneamente questi periodi oligotrofici sono caratterizzati da accumulo di TM nelle acque superficiali poiché sono continuamente rifornite dagli ATI (Migon, 2005).

#### 4.5- Distribuzione di metalli nel particolato nel Mediterraneo centrale

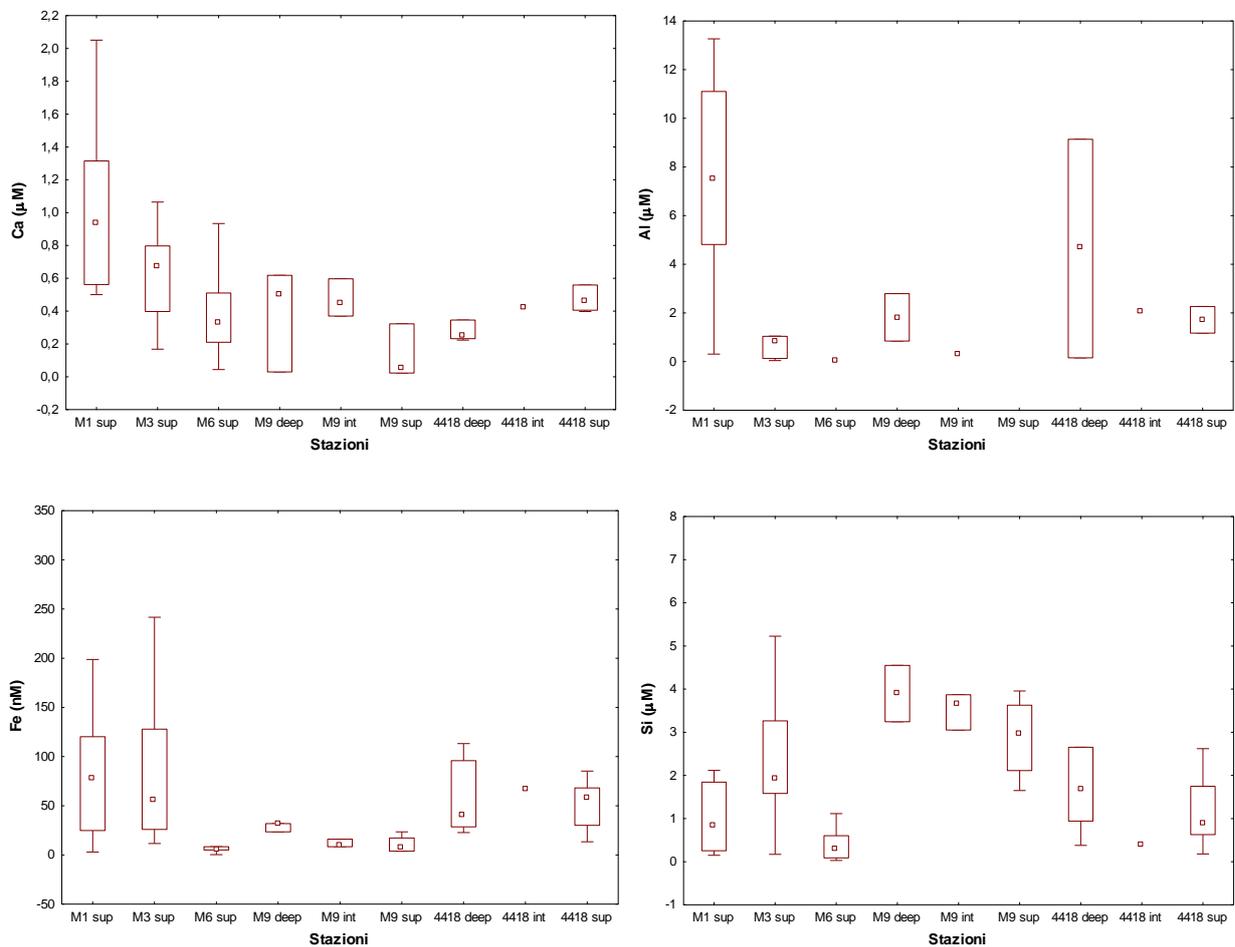
Il Mediterraneo rappresenta un'area fortemente influenzata dalla deposizione di particolato atmosferico a causa della sua stretta vicinanza con il continente europeo, con il suo importante carico antropico e con le regioni aride del nord africa caratterizzata da un forte contributo di polveri Sahariane. Sono queste le due principali sorgenti di metalli in tracce legati alla fase particolato presente nelle acque di mare del Mediterraneo e di origine atmosferica (Migon, 2005). Nello specifico, elementi come Al e Fe risultano principalmente legati al comparto crostale e al background naturale degli ambienti di origine e sono presenti in ambiente marino in forma particolato. Dall'altra parte, Pb e Cu mostrano una più ampia variabilità rispetto ai due elementi precedenti, dividendosi nella fase disciolta e in quella particolato a seconda della provenienza e della tipologia chimica della sorgente. Infine, Cd e Zn sono generalmente presenti in ambiente marino nella frazione disciolta a causa della loro velocissima cinetica di dissoluzione nelle acque piovane e lisciviabili in quelle di mare (Guieu et al., 1997). In Tabella. 4.5.1, vengono riportati i range di concentrazione e i flussi degli elementi in tracce presenti nel particolato delle acque di mare del Mediterraneo (Guerzoni et. al, 1999).

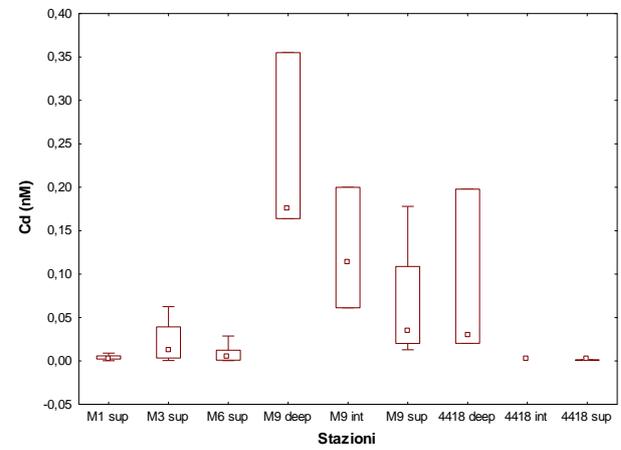
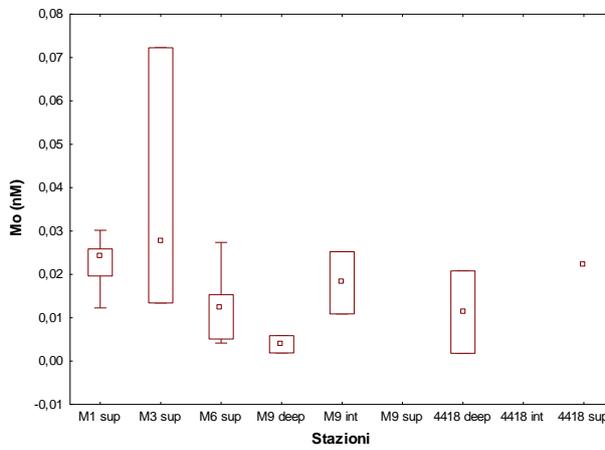
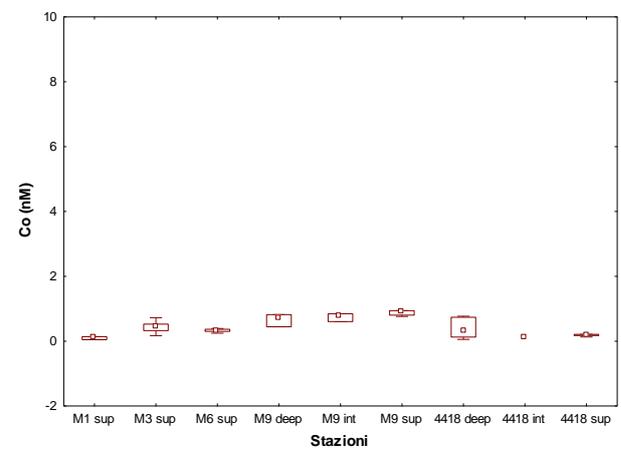
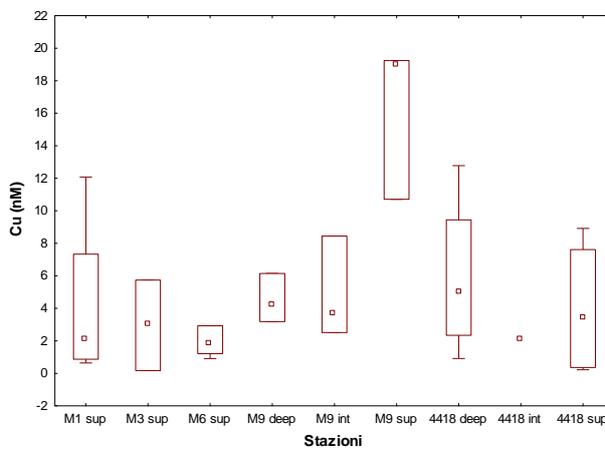
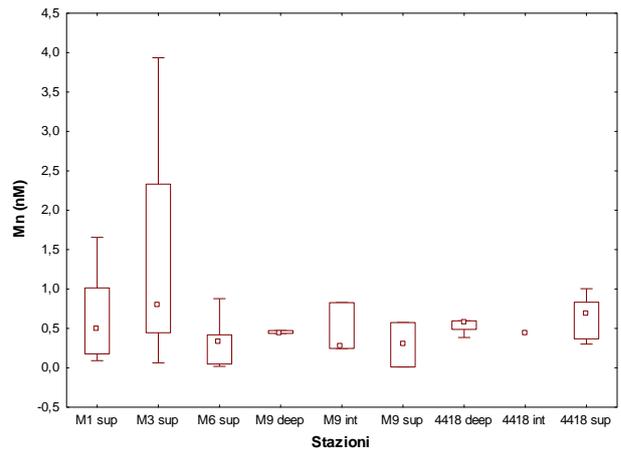
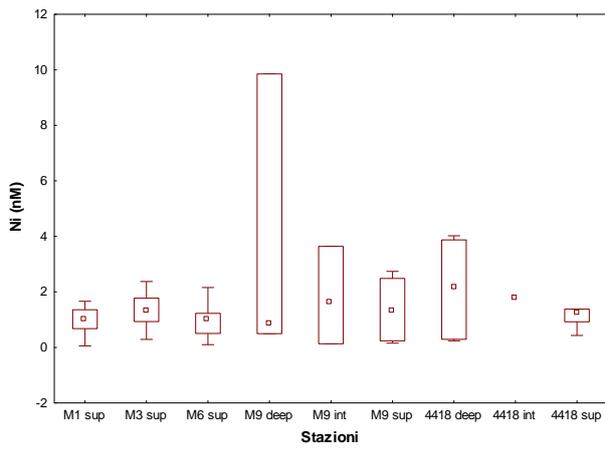
$\mu\text{moles m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$	CMED <sup>a</sup>		NWMED <sup>b</sup>	
	insoluble	soluble	insoluble	soluble
Al	11250-33000	330-890	4900-31500	370-3780
Cd	0.1-0.3	0.5-2.8	0.9-3.6	1.8-8.0
Cu	50-70	45-72	22-30	12-20
Fe	2600-7300	90-180	12500-14500	570-2500
Ni	8-32	17-24	7-9	7-9
Pb	5-38	5-24	6-11	4-9
Zn	46-76	210-460	15-1000	15-1150

Tab. 4.5.1: range dei flussi atmosferici totali (frazione solubile e insolubile) misurati nel Mediterraneo centrale (CMED) e nel Mediterraneo nord-occidentale (NWMED)

I risultati delle analisi effettuate lungo il transetto Sicilia-Libia e nell'area del Golfo della Sirte, sono riportate nell'allegato 3, mentre la rappresentazione grafica dei valori come box-plot è

riportata in fig. 4.5.1. Le stazioni più vicine alla costa siciliana (M1 e in parte anche la stazione M3) sono caratterizzate da elevate concentrazioni di Ca, Al e Fe che testimoniano un chiaro segnale di origine crostale. Lo stesso trend non si riscontra per il silicio, un elemento che contraddistingue la presenza di fasi argillose nelle acque fluviali, infatti l'area in prossimità di Siracusa è caratterizzata dalla presenza di alcuni fiumi a carattere principalmente torrentizio con scarsi apporti fluviali.





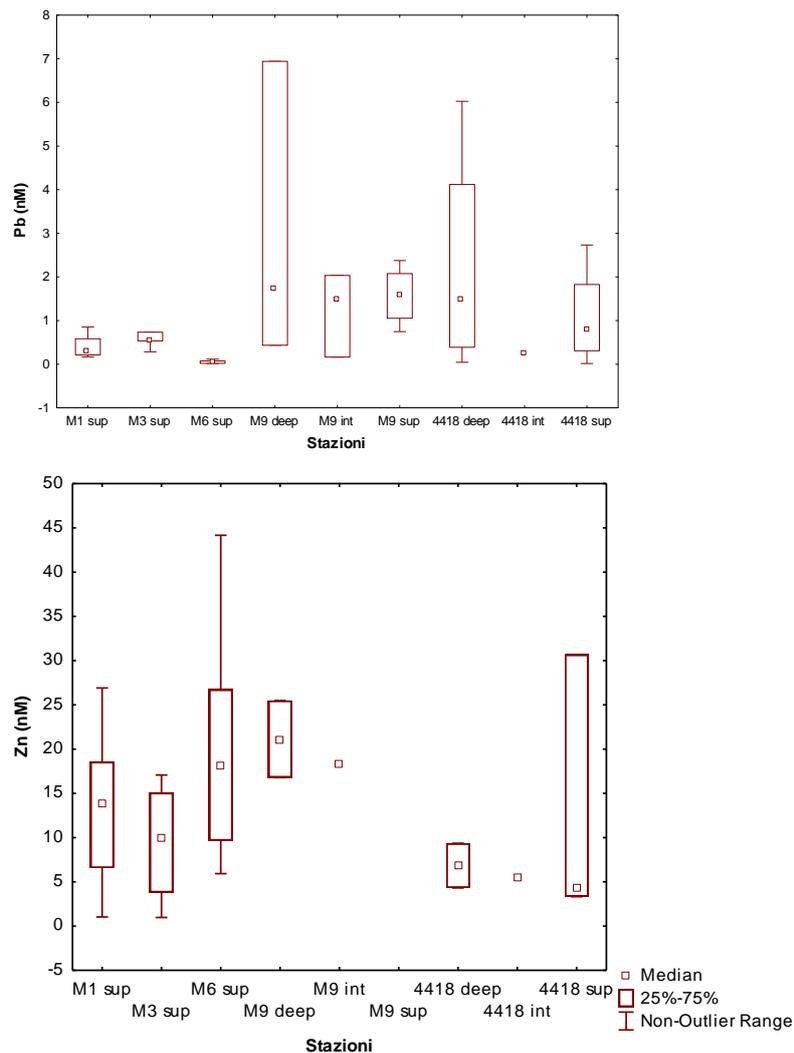


Fig. 4.5.1: box plot delle concentrazioni ( $\mu\text{M}$  e  $\text{nM}$ ) di Ca, Si, Al, Ni, Mn, Fe, Cu, Co, Mo, Cd, Pb e Zn nelle stazioni (M1, M3, M6, M9 e L4418)

I pattern di distribuzione dei TM, a prevalenza origine antropica (Cd e Pb), indicano anche nel particolato, come per la fase disciolta, arricchimenti significativi nelle stazioni M9 e L4418 a testimoniare una forte impronta antropica, così come discusso nel paragrafo precedente. La presenza di tali arricchimenti sia in fase disciolta che in forma particolato, fa supporre l'esistenza di un trend positivo N-S.

## V – Conclusioni

Il dataset di oceanografia fisica e biogeochimica raccolto durante questa attività di ricerca nell'area del Canale di Sicilia e Golfo della Sirte, rappresenta un contributo essenziale alla conoscenza delle dinamiche dei cicli biogeochimici del Mediterraneo centrale offrendo una copertura di dati in aree fino adesso scarsamente investigate come il Golfo della Sirte.

I risultati emersi dallo studio della distribuzione di N e P nelle aree investigate escludono un effetto rilevante del deserto del Sahara sui valori di concentrazione di nutrienti essenziali allo sviluppo della catena trofica marina dell'area di indagine. Nello specifico, le stime dei flussi di macronutrienti evidenziano che il bacino orientale è sostanzialmente fonte di nutrienti per il bacino occidentale con un outflow medio di circa  $130 \text{ Gmol}\cdot\text{anno}^{-1}$  di nitrati,  $3.2 \text{ Gmol}\cdot\text{anno}^{-1}$  di fosfati e  $91 \text{ Gmol}\cdot\text{anno}^{-1}$  di silicati. I rapporti stechiometrici misurati N:P e Si:N sono rispettivamente di 11 e 4 nelle acque superficiali e 35 e 1 nella acque intermedie evidenziando leggeri scostamenti dai valori precedentemente riportati da *Krom et al.*, (2004) per l'intero bacino orientale e i ben noti effetti di sbilanciamento redfieldiano tipici del mar Mediterraneo. Anche i dati calcolati di nuova produzione per l'area del Canale di Sicilia sono leggermente superiori a quelli calcolati da *Bethoux et al.* (1998) raggiungendo stime di  $\sim 8 \text{ gC}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{anno}^{-1}$ .

I pattern di distribuzione in fase disciolta di metalli in tracce, alcuni dei quali (Cd, Cu, Ni) evidenziano una chiara specificità mediterranea con evidente assenza di comportamento tipo nutrient-like oceanico. Gli effetti risultanti dell'elevato input antropico nell'area investigata così come l'impatto legato a flussi di metalli in tracce dalle aree continentali limitrofe esclude qualsiasi possibilità di "trace-element-depletion" nelle acque superficiali e profonde del Canale.

Il flussi dei TM in fase disciolta indicano il bacino orientale come sorgente di Co, Cd e Pb per il bacino occidentale e quest'ultimo fonte di Mo, Cu, Ni e V, per il bacino orientale. Nello

specifico, i pattern di distribuzioni e relative concentrazioni di alcuni metalli in tracce, come Pb e Cd, evidenziano la presenza di un marcato impatto ambientale di natura antropica probabilmente legato all'utilizzo di carburanti arricchiti in Pb (area libica) e alla presenza di grandi acciaierie nell'area africana settentrionale, soprattutto nella zona del complesso urbano-industriale di Misurata.

I trend dei metalli presenti nel particolato evidenziano un forte contributo di input di dust sahariano, soprattutto confermato da elevati valori di concentrazione e abbondanza di Ca, Al e Fe che testimoniano un chiaro segnale di origine crostale. Effetti di cinetica differenziale, associati per esempio al Cd e Pb, considerati particolarmente veloci nella fase di desorbing da particolato di origine antropica, sembrano guidare gli elevati valori di concentrazione dei medesimi elementi nella colonna d'acqua.

Si ritiene necessario infine sottolineare che il dataset discusso è relativo ad una singola campagna di acquisizione e che, pertanto, risulta quanto mai necessario programmare nuove attività di ricerca in questo ambito per esplorare in maniera più compiuta gli effetti che le variabilità intrannuali e interannuali possono avere sui fenomeni che regolano e governano i processi biogeochimici nell'area.

*Riferimenti bibliografici*

ABELL, J., S. EMERSON AND P. RENAUD (2000). "Distributions of TOP, TON and TOC in the North Pacific subtropical gyre: Implications for nutrient supply in the surface ocean and remineralization in the upper thermocline." *Journal of Marine Research* 58(2): 203-222.

ANTOINE, D., 1995. Utilisation des mesures spatiales de la «couleur de l'océan» pour l'estimation de la production primaire et la modélisation du cycle du carbone dans l'océan. PhD thesis, Université Paris 6, p. 206.

ANTOINE, D., MOREL, A., ANDRÉ, J.-M., 1995. Algal pigment distribution and primary production in the eastern Mediterranean as derived from coastal zone color scanner observations. *J. Geophys. Res.* 100, 16196–16209.

ASTRALDI, M., GASPARINI, G.P., VETRANO, A., VIGNUDELLI, S., 2002. Hydrographic characteristics and interannual variability of water masses in the central Mediterranean: a sensitivity test for long-term changes in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research Part I—Oceanographic Research Papers* 49 (4), 661–680.

BÈTHOUX J.P. (1979) – Budget of the Mediterranean Sea. Their dependence on the local climate and on the characteristic of the Atlantic waters. *Oceanologica Acta.* 2. 157-163.

BETHOUX, J.P., 1980. Mean water fluxes across sections in the Mediterranean Sea, evaluated on the basis of water and salt budget and of observed salinities. *Oceanol. Acta* 3, 79–88.

BETHOUX, J. P., C. MADEC, AND B. GENTILI. 1992. Phosphorus and nitrogen behavior in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res.* 39: 1641–1654.

BETHOUX J.P., MORIN P., CHAUMERY C., CONNAN O., GENTILI B., RUIZ-PINO D.P. (1998) Nutrients in the Mediterranean Sea, mass balance and statistical analysis of concentrations with respect to environmental change, *Marine Chemistry*, 63: 155-169.

BÈTHOUX J.P. E PIERRE C. (1999) – Mediterranean functioning and sapropel formation: respective influences of climate and Hydrological changes in the Atlantic and the Mediterranean. *Mar. Geol.* 153. 29-39.

BETHOUX, J. P. AND D. RUIZ-PINO. 2002. Temporal trends in nutrient ratios: chemical evidence of Mediterranean ecosystem changes driven by human activity. *Deep-Sea Res. II* 49: 2007–2016.

BÉRANGER, K., MORTIER, L., GASPARINI, G.P., GERVASIO, L., ASTRALDI, L., CRÉPON, M., 2004. The dynamics of the Sicily Strait: a comprehensive study from observations and models. *Deep-Sea Research II* 51, 411–440.

BRYAN F. (1986) – High latitude salinity effect and interhemispheric thermohaline circulation. *Nature*, 323, 301-304.

BRULAND, K.W., LOHAN M.C. (2004) The control of trace metals in seawater. Chapter 2 in *The Oceans and Marine Geochemistry*, Vol. 6 (Ed. Harry Elderfield) in *Treatise on Geochemistry* (Eds. H.D. Holland and K.K. Turekian).

CARTNER T.G. (1982) – A new bathymetrical chart and physiography of the Mediterranean sea. *The Mediterranean Sea: a natural sedimentation 177 laboratory*. Dowden. Hutchinson and Ross. Inc.. Strosbourg. Pennsylvania. 1-23.

COPIN-MONTÉGUT, G., COURAU, P. AND NICOLAS, E., 1986. Distribution and transfer of trace elements in the western Mediterranean. *Mar. Chem.* **18**, pp. 189–195.

DEMIROV E. E PINARDI N. (2002) – Simulation of the Mediterranean sea circulation from 1979 to 1993: Part I. The interannual variability. *Journal of Marine Systems*. 33-34. 23-50.

DENIS-KARAFISTAN, A., J.-M. MARTIN, H. MINAS, P. BRASSEUR, J. NIHOUL, AND C. DENIS. 1998. Space and seasonal distributions of nitrates in the Mediterranean Sea derived from a variational inverse model. *Deep-Sea Res. I* 45: 387–403.

DUCE, R. A., AND OTHERS. 1991. The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochem. Cycles* 5: 193–259.

DUGDALE, R.C., GOERING, J.J., 1967. Uptake of new and regenerated forms of nitrogen in primary productivity. *Limnol. Oceanogr.* 12, 196–206.

ELBAZ-POULICHET, F., GUIEU, C., MORLEY, N.H., 2001: A reassessment of trace metal budgets in the Western Mediterranean sea. *Marine Pollution Bulletin*, 42, 623-627.

EPPLEY, R.W., RENGER, E.H., HARRISON, W.G., 1979. Nitrate and phytoplankton production in southern California coastal waters. *Limnol. Oceanogr.* 24, 483–494.

GASPARINI, G.P., ORTONA, A., BUDILLON, G., ASTRALDI, M., SANSONE, E., 2005. The effect of the Eastern Mediterranean Transient on the hydrographic characteristics in the Strait of Sicily and in the Tyrrhenian Sea. *Deep-Sea Research Part I—Oceanographic Research Papers* 52 (6), 915–935.

GUERZONI, S., AND OTHERS. 1999. The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea. *Prog. Oceanogr.* 44: 147–190.

GRASSHOFF, K., KREMLING, K., EHRHARDT, M., 1999. *Methods of Seawater Analysis*, Wiley-Vch Verlag, Weinheim, Germany.

GUIEU, C., CHESTER, R., NIMMO, M., MARTIN, J.-M., GUERZONI, S., NICOLAS, E., MATEU, J., & KEYSE, S. (1997). Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the north-western Mediterranean. *Deep-Sea Research II*, 44, 655–674.

GUIEU, C., M. D. LOYE-PILOT, C. RIDAME, AND C. THOMAS. 2002. Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the western Mediterranean sea. *J. Geophys. Res. Atmos.* 107: 4250–4258.

- HERUT, B., R. COLLIER, AND M. D. KROM. 2002. The role of dust in supplying nitrogen and phosphorus to the South East Mediterranean. *Limnol. Oceanogr.* 47: 870–878.
- HYDES D. J. (1979) Aluminum in seawater: control by inorganic processes. *Science* 205, 1260–1262.
- HYDES D. J., DE LANGE G. T., AND DE BAAR H. J. W. (1988) Dissolved aluminum in the Mediterranean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2107–2114.
- JOSEY, S., PASCAL, R. AND TAYLOR, P. (1997) - Air-sea interactions in the Mediterranean Sea, in Abstract volume: International conference, Progress in Oceanography of the Mediterranean Sea, Rome, November, pp. 17–19, 253–254.
- KARAFISTAN, A., J. M. MARTIN, M. RIXEN, AND J. M. BECKERS. 2002. Space and time distributions of phosphate in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res. I* 49: 67–82.
- KOUVARAKIS, G., N. MIHALOPOULOS, A. TSELIPIDES, AND S. STAVRAKAKIS. 2001. On the importance of atmospheric inputs of inorganic nitrogen species on the productivity of the eastern Mediterranean Sea. *Global Biogeochem. Cycles* 15: 805–817.
- KROM, M.D., KRESS, N., BRENNER, S., GORDON, L.I., 1991. Phosphorus limitation of primary productivity in the eastern Mediterranean Sea. *Limnol. Oceanogr.* 36, 424–432.
- KROM M. D., GROOM S., ZOHARY T. (2003). *The Eastern Mediterranean- Biogeochemistry of Marine Systems*- Blackwell Publishing.
- KROM M.D., HERUT B., MANTOURA R.F.C. (2004) Nutrient budget for the Eastern Mediterranean: Implications for phosphorus limitation. *Limnology and Oceanography*, 49: 1582–1592.
- KROM, M.D., EMEIS, K-C, VAN CAPPELLEN, P.. Why is the Eastern Mediterranean phosphorus limited? *Progress in Oceanography* 85 (2010) 236–244.
- LACOMBE. H.. (1975): Aperçu sur l'apport à l'océanographie physique des recherches récentes en Méditerranée. Newsletter of the cooperative investigations in the Mediterranean. special issue 7. 5-25.
- LACOMBE H. E TCHERNIA P. (1981) – Caracteres hidrologique et circulation des eaux en méditerranée. *The Mediterranean sea: A natural Sedimentation Laboratory*. Edited by D.J. Stanley. Dowden. Hutchinson and Ross. Stroudsburg. PA. 25-36.
- LASCARATOS, A., ROETHER, W., NITTIS, K. AND KLEIN, B. (1999) –Recent changes in deep water formation and spreading in the eastern Mediterranean Sea: a review. *Progress in Oceanography*, 44, 5–36.
- LERMUSIAUX P.F.J. E ROBINSON A.R. (2001) – Features of dominant mesoscale variability. circulation patterns and dynamics in the Strait of Sicily. *Deep-Sea Res. I.* 48. 1953-1997.

MALANOTTE-RIZZOLI, P., MANCA, B.B., RIBERA D'ALCALA, M., THEOCHARIS, A. et al., 1997. A synthesis of the Ionian Sea hydrography, circulation and water mass pathways during POEM-Phase I. *Prog. Oceanogr.* 39, 153–204.

MARKAKI, Z., K. OIKONOMOU, M. KOCAK, G. KOUVRAKIS, A. CHANIOTAKI, N. KUBILAY, AND N. MIHALOPOULOS. 2003. Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine basin, eastern Mediterranean: Spatial and temporal variability and its role in seawater productivity. *Limnol. Oceanogr.* 48: 1557–1568.

MARTIN J. H., GORDON R. M., FITZWATER S., AND BROENKOW W. W. (1989) VERTEX: phytoplankton/iron studies in the Gulf of Alaska. *Deep-Sea Res.* 36, 649–680.

MARTIN J. H., FITZWATER S. E., GORDON R. M., HUNTER C. N., AND TANNER S. J. (1993) Iron, primary production and carbon–nitrogen flux studies during the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment. *Deep-Sea Res.* 40, 115–134.

MEDAR GROUP, 2002. Mediterranean and Black Sea Database of Temperature, Salinity and Biochemical Parameters and Climatological Atlas (CD-ROM). Inst. Fr. de Rech. pour l'Exploit. De la Mer, Plouzane, France. Available from: <http://www.ifremer.fr/sismer/program/medar/>.

MIGON, C., NICHOLAS, E., 1994: Effects of antipollution policy on anthropogenic lead transfers in the Ligurian sea. *Marine Pollution Bulletin*, 36, 775-779.

MIGON C. (2005) Trace metals in the Mediterranean sea. *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 5: Water Pollution, Part K.

MINAS, H.J., COSTE, B., LE CORRE, P., MINAS, M., RAIMBAULT, P., 1991. Biological and geochemical signatures associated with the water circulation through the strait of Gibraltar and in the western Alboran Sea. *J. Geophys. Res.* 96, 8755–8771.

MOREL, F. M. M. AND PRICE, N. M.. *The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Oceans* (2003) Vol. 300 SCIENCE [www.sciencemag.org](http://www.sciencemag.org)

MORLEY, N.H., BURTON, J.D., TANKERE, S.P., MARTIN, J.M., 1997: Distribution and behaviour of some dissolved trace metals in the western Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research Part I*, 44, 675-691.

NICOLAS, E., RUIZ-PINO, D., BUAT-MENARD, P., BETHOUX, J.P., 1994: Abrupt decrease in lead concentration in the Mediterranean sea: a response to antipollution policy. *Geophysical Research Letters*, 21, 2112-2122.

ORIANI K. J. AND BRULAND K. W. (1986) The biogeochemistry of aluminum in the Pacific Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 78, 397–410.

OVCHINNIKOV, I.M. (1966), Circulation in the surface and intermediate layers of the Mediterranean, *Oceanology* 24: 168-173.

OZSOY E. (1981) – On the atmospheric factors affecting the Levantine Sea. European Center for Medium Range Weather Forecast. Tech. Rep., 25, 29 pp.

OZSOY E., HECHT A. E UNLUATA U. (1989) – Circulation and hydrography in the Levantine basin: result from POEM coordinated experiment 1985-1986. *Progr. Oceanogra.* 22. 125-170.

PANTOJA, S., D. J. REPETA, J. P. SACHS, AND D. M. SIGMAN. 2002. Stable isotope constraints on the nitrogen cycle of the Mediterranean Sea water column. *Deep-Sea Res. I* 49: 1609–1621.

PINARDI , N., NAVARRA, A., 1993, Baroclinic wind adjustment processes in the Mediterranean sea, *Deep-sea research II*.

PINARDI N., MASETTI E.: Variability of the large scale general circulation of the Mediterranean Sea from observations and modelling: a review. *Palaeogeography. Palaeoclimatology. Palaeoecology.* 158. 153-173 (2000).

REDFIELD, A.C., KETCHUM, B.H., RICHARDS, F.A., 1963. The influence of organisms on the composition of sea water. In: Hill, M.N. \_Ed., *The Sea*. Interscience, New York, Vol. 2, pp. 26–77.

RIBERA D'ALCALÀ M., CIVITARESE G., CONVERSANO F., LAVEZZA R. (2003). Nutrient fluxes and ratios hint at overlooked processes in the Mediterranean sea. *Journal of Geophysical Research*, 108C9, 8106, doi:10.1029/2002JC001250.

RIBERA D'ALCALÀ M., SPROVIERI M., CIVITARESE G., SAGGIOMO V. (2009). Impatto dei cambiamenti climatici sulla biogeochimica del Mediterraneo in: (Castellari S. e Artale V.) *I cambiamenti climatici in Italia: evidenze, vulnerabilità e impatti*. Bononia University Press.

RIDAME, C., AND C. GUIEU. 2002. Saharan input of phosphate to the oligotrophic water of the open western Mediterranean Sea. *Limnol. Oceanogr.* 47: 856–869.

ROBINSON A.R. E GOLNARAGHI M. (1995)- *The Physical and Dynamical oceanography of the Mediterranean Sea*. MS for Mediterranean Circulation. NATO Workshop. edited by H. Charnock. 44 pp.

ROETHER, W., & SCHLITZER, R. (1991). Eastern Mediterranean deep water renewal on the basis of chlorofluoromethane and tritium data. *Dynamics of Atmosphere and Oceans*, 15, 333–354.

ROETHER, W., MANCA, B., KLEIN, B., BREGANT, D., GEORGOPOULOS, D., BEITZEL, V., KOVACEVIC, V., LUCHETTA, A., 1996. Recent changes in the Eastern Mediterranean deep waters. *Science* 271, 333–335.

ROETHER, W., KLEIN, B., MANCA, B.B., THEOCARIS, A., KIOROGLU, S., 2007. Transient Eastern Mediterranean deep waters in response to massive dense-water output of the Aegean Sea in the 1990s. *Progress in Oceanography* 74 (4), 540–571.

SACHS, J. P., AND D. J. REPETA. 1999. Oligotrophy and nitrogen fixation during eastern Mediterranean sapropel events. *Science* 286: 2485–2488.

SCHROEDER, K., TAILLANDIER, V., VETRANO, A., GASPARINI, G.P., 2008A. The circulation of the Western Mediterranean Sea in spring 2005 as inferred from observations and from model outputs. *Deep-Sea Res. I* 55, 947-965.

SCHROEDER, K., GASPARINI, G.P., BORGHINI, M., CERRATI, G., DELFANTI, R., Biogeochemical tracers and fluxes in the Western Mediterranean Sea, spring 2005, *Journal of Marine Systems* (2009), doi: 10.1016/j.jmarsys.2009.08.002

SHELFO G.. *Practical handbook for trace metals and ancillary analyses*-University of California environmental toxicology Special Publication March 1997-

SPIVACK, A., HUSTED, S., BOYLE, E., 1983: Copper, nickel and cadmium in the surface waters of the Mediterranean. In: Wong, C.S., Burton, J.D., Boyle, E., Bruland, K.W. (eds): *Trace Metals in Seawater*. Plenum, New York, 505-512.

THEOCHARIS, A., NITTIS, K., KONTOYANNIS, H., PAPAGEORGIOU, E. AND BALOPOULOS, E. (1999) -Climatic changes in the deep waters of the Aegean sea and their influence in the deep thermohaline circulation of the Eastern Mediterranean (1986–1997). *Geophysical Research Letters*, 20, 1617–1620.

VAN, GEEN. A., BOYLE, E.A., MOORE, W.S., 1991: Trace metal enrichments in waters of the Gulf of Cadiz, Spain. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 2173-2191.

VERGNAUD-GRAZZINI C.. BORSETTI A.M.. CATI F.. COLANTONI P.. D'ONOFRIO S.. SALIÉGE J.F.. SARTORI R. E TAMPIERI R. (1988) – Paleooceanographic record of the last deglaciation in the Strait of Sicily. *Mar. Micropal.* 13. 1-21.

WUST, G. (1961) On the vertical circulation of the Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research*, 66, 3261–3271.

ZERI, C., VOUTSINOUS-TALIADOURI, F.. Processes affecting the distribution of dissolved trace metals in the North Aegean Sea (Eastern Mediterranean) *Continental Shelf Research* 23 (2003) 919–934

## **ALLEGATI**

**Allegato 1: concentrazioni dei nutrienti nell'area di studio**

TN= azoto totale; TP= fosforo totale; DIN= azoto inorganico disciolto; TON= azoto organico totale; TOP= fosforo organico totale

Station N.	Deep m	µmoli/l TN	µmoli/l TP	µmoli/l Nitrati	µmoli/l Fosfati	µmoli/l Silicati	µmoli/l Nitriti	µmoli/l Ammoniacca	µmoli/l DIN	µmoli/l TON	µmoli/l TOP
<b>M1</b>	-50	6.46	0.101	0.09	0.040	0.60	0.01	0.39	0.49	5.98	0.062
	-45	5.83	0.101	0.08	0.100	0.65	0.01	0.40	0.49	5.34	0.002
	-37	5.75	0.106	0.05	0.039	0.49	0.01	0.18	0.24	5.51	0.067
	-32	5.23	0.094	0.01	0.010	0.23	0.01	0.20	0.22	5.01	0.084
	-27	5.06	0.086	0.03	0.012	0.41	0.01	0.09	0.13	4.93	0.074
	-22	6.05	0.086	0.01	0.010	0.15	0.01	0.48	0.50	5.55	0.076
	-16	5.51	0.089	0.04	0.028	0.59	0.01	0.10	0.14	5.36	0.061
	-11	5.40	0.071	0.05	0.034	0.66	0.01	0.17	0.23	5.17	0.037
	-6	5.87	0.101	0.04	0.028	0.71	0.01	0.07	0.11	5.76	0.074
-2			0.04	0.035	0.86	0.01	0.06	0.11			
<b>M3</b>	-118	6.84	0.089	0.85	0.047	1.10	0.05	0.38	1.28	5.56	0.04
	-109	7.01	0.081	0.85	0.044	1.09	0.04	0.31	1.20	5.81	0.04
	-104	5.94	0.074	0.60	0.010	0.84	0.01	0.54	1.16	4.79	0.06
	-98	7.41	0.089	0.52	0.010	0.73	0.01	0.83	1.35	6.06	0.08
	-70	6.21	0.061	0.48	0.038	0.73	0.01	0.76	1.24	4.97	0.02
	-50	7.31	0.067	0.01	0.010	0.83	0.01	0.74	0.76	6.55	0.06
	-30	7.42	0.067	0.17	0.010	0.93	0.01	0.28	0.46	6.96	0.06
	-20	8.30	0.104	0.05	0.010	0.92	0.01	0.68	0.74	7.55	0.09
	-15	5.77	0.115	0.28	0.010	0.95	0.01	0.65	0.93	4.84	0.11
	-5	6.07	0.061	0.03	0.010	0.63	0.01	1.18	1.23	4.84	0.05
<b>M4</b>	-177	9.99	0.239	5.25	0.160	4.19	0.01	0.44	5.70	4.29	0.08
	-150	9.29	0.231	4.31	0.110	3.43	0.01	0.48	4.79	4.50	0.12
	-125	5.95	0.112	0.57	0.018	1.18	0.04	0.68	1.29	4.66	0.09
	-100	5.63	0.104	0.16	0.010	0.96	0.01	0.56	0.73	4.90	0.09
	-80	5.63	0.092	0.11	<0.010	0.87	<0.01	0.80	0.91	4.72	
	-65	6.14	0.097	0.01	0.010	0.90	<0.01	0.63	0.64	5.50	0.09
	-50	5.74	0.097	0.03	<0.010	0.91	<0.01	0.57	0.59	5.15	
	-30	5.63	0.079	0.04	<0.010	0.89	<0.01	0.58	0.62	5.01	
	-20	5.55	0.089	0.05	<0.010	0.90	<0.01	0.74	0.79	4.76	
	-10	5.90	0.097	0.04	<0.010	0.79	<0.01	0.76	0.80	5.10	
<b>M5</b>	-511	11.82	0.280	5.54	0.168	6.1	<0.01	2.06	7.60	4.22	0.11
	-400	10.26	0.207	4.75	0.138	5.47	<0.01	0.51	5.26	5.00	0.07
	-350	9.93	0.280	5.32	0.171	5.74	<0.01	0.44	5.76	4.17	0.11
	-300	8.31	0.191	5.02	0.152	4.72	<0.01	0.44	5.46	2.85	0.04
	-250	7.38	0.155	3.38	0.094	2.66	<0.01	0.54	3.92	3.46	0.06
	-200	6.05	0.111	1.34	0.083	1.03	<0.01	1.37	2.71	3.34	0.03
	-150	5.57	0.082	0.45	0.01	0.74	0.02	0.31	0.78	4.79	0.07
	-100	5.21	0.123	0.1	<0.010	0.71	<0.01	0.44	0.54	4.67	
	-75	5.34	0.102	0.03	<0.010	0.72	<0.01	0.44	0.47	4.87	
-25	5.24	0.100	0.04	<0.010	0.7	<0.01	0.5	0.54	4.701		
<b>M6</b>	-165	6.36	0.052	0.48	0.026	0.73	0.048	0.71	1.24	5.12	0.03
	-100	5.87	0.072	0.04	0.01	0.51	0.01	1.17	1.22	4.65	0.06
	-90	6.24	0.046	0.05	0.01	0.4	0.01	1.18	1.24	5.00	0.04
	-80	6.07	0.058	0.09	0.01	0.72	0.01	0.74	0.84	5.23	0.05
	-75	6.54	0.048	0.08	0.013	0.69	0.01	0.82	0.91	5.63	0.04
	-60	6.61	0.054	0.06	0.01	0.71	0.01	0.8	0.87	5.74	0.04
	-45	7.26	0.046	0.06	0.01	0.78	0.01	0.41	0.48	6.78	0.04
	-30	7.44	0.047	0.16	0.011	0.75	0.01	0.67	0.84	6.60	0.04
	-15	6.64	0.042	0.25	0.01	0.77	0.01	0.86	1.12	5.52	0.03
	-5	7.02	0.056	0.13	0.01	0.78	0.01	0.79	0.93	6.09	0.05
<b>M7</b>	-280	7.15		4.48	0.118	3.47	<0.01	0.699	5.18	1.97	
	-200	7.80	0.068	2.29	0.025	0.97	<0.01	1.733	4.02	3.78	0.04
	-150	5.81	0.010	0.67	<0.010	0.73	0.01	0.594	1.26	4.54	

	-100	5.92	0.045	0.09	<0.010	0.7	<0.01	0.442	0.53	5.39	
	-75	6.89	0.027	0.07	<0.010	0.7	<0.01	0.442	0.51	6.38	
	-55	5.78	0.023	0.2	<0.010	0.74	<0.01	0.629	0.83	4.95	
	-35	6.79	0.031	0.12	<0.010	0.73	<0.01	0.791	0.91	5.88	
	-25	6.36	0.043	0.06	<0.010	0.74	<0.01	0.494	0.55	5.80	
	-15	6.17	0.021	0.12	<0.010	0.76	<0.01	0.721	0.84	5.33	
	-5	6.75	0.058	0.09	<0.010	0.76	<0.01	0.768	0.86	5.89	
<b>M8</b>	-482	9.79	0.275	3.47	0.088	4.63	<0.01	1.25	4.72	5.07	0.19
	-400	9.6	0.27	4.85	0.156	5.81	<0.01	1.12	5.97	3.63	0.11
	-350	9.82	0.275	6	0.202	6.44	<0.01	0.7	6.70	3.12	0.07
	-300	7.76	0.21	4.61	0.122	3.56	<0.01	0.73	5.34	2.42	0.09
	-250	6.29	0.17	2.16	0.043	1.49	<0.01	1.51	3.67	2.62	0.13
	-200	5.3	0.19	1.15	0.039	0.95	<0.01	0.71	1.86	3.44	0.15
	-150	5.17	0.2	0.51	0.009	0.7	0.01	0.72	1.24	3.93	0.19
	-120	4.63	0.16	0.19	0.012	0.72	0.02	0.94	1.15	3.48	0.15
	-60	5.22	0.17	0.08	<0.010	0.62	<0.01	1.05	1.13	4.09	
	-15	5.15	0.17	0.04	<0.010	0.75	<0.01	0.78	0.82	4.33	
<b>M9</b>	-800	11.49	0.176	5.1	0.173	6.85	0.01	0.7	5.81	5.68	0.00
	-700	18.98	0.244	4.99	0.167	6.47	0.01	1	6.00	12.98	0.08
	-600	10.74	0.195	5.47	0.194	6.99	0.01	0.66	6.14	4.60	0.00
	-500	9.56		6.17	0.209	6.95	0.01	0.78	6.96	2.60	
	-400	8.84		5.67	0.191	5.23	0.01	0.74	6.42	2.42	
	-300	7.9	0.139	3.34	0.062	2.11	0.01	0.99	4.34	3.56	0.08
	-200	12.36	0.058	1.17	0.049	1.01	0.02	0.77	1.96	10.40	0.01
	-150	6.19		0.62	0.086	0.71	0.03	0.84	1.49	4.70	
	-75	5.07	0.028	0.05	0.01	0.64	0.01	0.97	1.03	4.04	0.02
	-50	5.12	0.05	0.06	0.013	0.78	0.03	1.14	1.23	3.89	0.04
	-15	5.21	0.01	0.05	0.01	0.57	0.01	1.03	1.09	4.12	0.00
<b>M10</b>	-720	10.61	0.258	5.28	0.154	6.77	<0.01	1.08	6.36	4.25	0.10
	-600	11.15	0.268	6.21	0.205	7.5	<0.01	0.5	6.71	4.44	0.06
	-500	11.27	0.258	6.62	0.162	5.62	<0.01	1.79	8.41	2.86	0.10
	-400	10.77	0.280	5.69	0.144	4.63	<0.01	1.12	6.81	3.96	0.14
	-250	7.48	0.144	2.71	0.046	1.69	<0.01	0.46	3.17	4.31	0.10
	-125	7.62	0.081	0.16	<0.010	0.63	<0.01	0.47	0.63	6.99	
	-75	6.51	0.079	0.15	<0.010	0.66	<0.01	0.59	0.74	5.77	
	-60	12.74	0.094	0.34	<0.010	0.72	<0.01	0.71	1.05	11.69	
	-45	5.84	0.117	0.28	<0.010	0.71	<0.01	0.59	0.87	4.97	
	-20	5.71	0.038	0.19	<0.010	0.67	<0.01	0.8	0.99	4.72	
	-10	7.73	0.061	0.21	<0.010	0.69	<0.01	0.92	1.13	6.60	
<b>M11</b>	-700	11.06	0.258	5.2	0.161	4.36	0.01	0.78	5.99	5.07	0.10
	-600	10.04	0.199	6.25	0.208	6.87	0.01	0.86	7.12	2.92	
	-500	10.48	0.172	5.99	0.202	7.44	0.01	0.66	6.66	3.82	
	-350	9.25	0.160	5.7	0.185	7.4	0.01	0.86	6.57	2.68	
	-200	6.58	0.061	1.48	0.039	1.16	0.01	0.65	2.14	4.44	0.02
	-115	5.57	0.045	0.2	0.015	0.67	0.07	1.35	1.62	3.95	0.03
	-75	6.12	0.047	0.1	0.01	0.68	0.01	1.02	1.13	4.99	0.04
	-55	7.00	0.049	0.02	0.01	0.65	0.01	0.79	0.82	6.18	0.04
	-30	5.86	0.035	0.04	0.01	0.59	0.01	0.8	0.85	5.01	0.03
	-10	6.12	0.047	0.09	0.01	0.77	0.01	0.87	0.97	5.15	0.04
<b>M12</b>	-103	17.59	0.199	0.09	0.032	0.98	0.03	0.44	0.55	17.04	0.17
	-80	10.05	0.188	0.08	0.041	1.00	0.00	0.66	0.74	9.31	0.15
	-70	7.01	0.170	0.04	0.035	0.96	<0.01	0.47	0.51	6.50	0.13
	-60	9.47	0.211	0.03	0.036	0.94	<0.01	0.44	0.47	9.01	0.18
	-50	6.78	0.155	0.05	0.011	0.87	<0.01	0.45	0.50	6.28	0.14
	-40	7.33	0.141	0.04	<0.010	0.79	<0.01	0.51	0.55	6.78	
	-30	10.29	0.133	0.05	<0.010	0.72	<0.01	0.44	0.49	9.80	
	-20	7.39	0.104	0.04	<0.010	0.70	<0.01	0.49	0.53	6.86	
	-10	7.09	0.214	0.04	<0.010	0.71	<0.01	0.44	0.48	6.61	
	-5	8.10	0.104	0.02	<0.010	0.58	<0.01	0.48	0.50	7.60	

<b>L3013</b>	-1021	16.97	0.219	4.93	0.197	7.19	<0.01	0.63	5.56	11.41	0.02
	-800	15.34	0.205	5.15	0.199	7.52	<0.01	0.44	5.59	9.75	0.01
	-700	11.45	0.27	6.40	0.190	7.10	<0.01	0.88	7.28	4.17	0.08
	-600	11.6	0.262	6.10	0.188	6.60	<0.01	1.20	7.30	4.30	0.07
	-500	10.62	0.082	6.22	0.187	6.30	0.05	2.64	8.90	1.72	
	-400	12.64	0.285	5.14	0.201	5.78	<0.01	0.44	5.58	7.06	0.08
	-300	10.98	0.057	5.01	0.153	4.74	<0.01	0.54	5.54	5.44	
	-200	8.62	0.086	4.44	0.117	3.31	<0.01	0.44	4.88	3.74	
	-150	11.46	0.139	2.27	0.065	1.75	<0.01	0.68	2.95	8.51	0.07
	-100			0.43		0.96	0.05	0.44	0.93		
	-80	9.24	0.111	0.58	0.014	1.02	0.02	0.44	1.04	8.20	0.10
	-75	6.89	0.067	0.17		0.91	0.02	0.44	0.63	6.26	
	-50	5.5	0.013	0.07	0.016	0.76	<0.01	0.44	0.51	4.99	
	-25	7.39	0.075	0.06		0.81	<0.01	0.44	0.50	6.89	
0	7.59	0.063	0.10		0.79	<0.01	0.76	0.86	6.73		
<b>L3383</b>	-41	6.61	0.092	0.06	<0.010	0.78	<0.01	0.62	0.68	5.930	
	-30	4.73	0.010	0.05	<0.010	0.77	<0.01	0.67	0.72	4.0075	
	-20	5.63	0.058								
	-10	5.82	0.047	0.05	<0.010	0.65	<0.01	0.52	0.57	5.25	
	-5	7.25	0.046	0.04	<0.010	0.58	<0.01	0.83	0.87	6.382	
	0	6.28	0.045	0.04	<0.010	0.63	<0.01	0.44	0.48	5.795	
<b>L4085</b>	-1289	12.47	0.254	4.77	0.195	7.07	0.01	1.32	6.1	6.37	0.06
	-1000	8.14	0.187	4.56	0.196	6.67	0.01	1.13	5.7	2.44	
	-850	8.37	0.269	5.09	0.215	7.2	0.02	1.08	6.19	2.18	0.05
	-650	8.26	0.164	5.91	0.235	6.53	0.02	1.2	7.13	1.13	
	-500	7.91	0.172	5.41	0.227	5.99	0.01	0.37	5.79	2.12	
	-400	11.83	0.224	5.34	0.206	5.33	<0.01	0.36	5.7	6.13	0.02
	-300	9.20	0.164	3.9	0.127	3	<0.01	0.72	4.62	4.58	0.04
	-200	5.90	0.079	1.57	0.056	1.34	<0.01	0.47	2.04	3.86	0.02
	-150	5.41	0.115	0.34	0.023	0.75	0.05	0.8	1.19	4.22	0.09
	-100	5.35	0.082	0.1		0.49	<0.01	0.89	0.99	4.36	
	-75	4.72	0.059	0.12	0.01	0.67	<0.01	0.65	0.77	3.95	0.05
	-50	5.33	0.067	0.11		0.67	<0.01	0.91	1.02	4.31	
-25	5.49	0.067	0.11		0.66	<0.01	0.51	0.62	4.87		
0	6.20	0.071	0.18		0.43	<0.01	1.54	1.72	4.48		
<b>L3368</b>	-869	8.97	0.215	4.4	0.133	6.58	<0.01	1.17	5.57	3.4	0.082
	-700	11.42	0.28	5.08	0.197	6.96	<0.01	0.65	5.73	5.69	0.083
	-600	14.86	0.301	5.67	0.208	7.56	<0.01	0.44	6.11	8.75	0.093
	-500	9.86	0.28	5.55	0.188	6.86	<0.01	0.24	5.79	4.07	0.092
	-400	7.67	0.24	4.98	0.187	5.03	<0.01	1.25	6.23	1.44	0.053
	-300	7.86	0.24	3.39	0.116	2.96	<0.01	0.61	4	3.86	0.124
	-200	7.82	0.21	3.49	0.083	2.36	<0.01	0.97	4.46	3.36	0.127
	-150			2.06	0.015	1.36	<0.01	0.86	2.92		
	-100	5.33	0.17	0.22	<0.010	0.67	<0.01	0.62	0.84	4.49	
	-90		0.18	0.21	0.011	0.85	0.04	0.44	0.69		0.169
	-75	5.1	0.07	0.02	<0.010	0.81	<0.01	0.44	0.46	4.64	
	-50	9.54	0.076	0.01	<0.010	0.64	<0.01	0.26	0.27	9.27	
	-25	5.01	0.037	0.02	<0.010	0.73	<0.01	0.35	0.37	4.64	
	-15	6.9	0.049	0.01	<0.010	0.69	<0.01	0.46	0.47	6.43	
	-5	5.91	0.01	0.03	<0.010	0.62	<0.01	0.4	0.43	5.48	
0	8.83	0.221	0.1	<0.010	0.69	<0.01	0.69	0.79	8.04		
<b>L4418</b>	-1108	7.89	0.160	5.87	0.24	6.17	<0.01	2.28	8.15		
	-900	9.37	0.213	4.08	0.142	5.66	<0.01	0.9	4.98	4.39	0.071
	-800	9.57	0.205	5.60	0.213	7.18	<0.01	1.13	6.73	2.84	
	-700	8.88	0.265	5.37	0.208	6.54	0.01	1.54	6.92	1.96	0.057
	-600	9.29	0.273	5.97	0.218	7.15	0.03	1.01	7.01	2.28	0.055
	-500	9.19	0.265	5.94	0.212	6.66	0.03	0.64	6.61	2.58	0.053
	-350	8.71	0.205	3.75	0.11	3.59	<0.01	0.84	4.59	4.12	0.095
	-200	6.97	0.086	1.52	0.01	1.08	<0.01	0.78	2.30	4.67	0.076

	-150	4.59		0.58	0.01	0.69	0.01	1.02	1.61	2.98	
	-100	5.08	0.083	0.14	0.01	0.68	0.01	1.34	1.49	3.59	0.073
	-75	5.15	0.086	0.12	0.01	0.68	<0.01	0.46	0.58	4.57	0.076
	-50	4.84	0.131	0.08	0.01	0.68	<0.01	0.37	0.45	4.39	0.121
	-25	5.25	0.109	0.07	0.01	0.69	<0.01	0.39	0.46	4.79	0.099
	0	6.28	0.089	0.13	0.01	0.7	0.03	1.41	1.57	4.71	0.079
<b>L3377</b>	-166	19.05	0.148	1.6	0.02	1.47	0.03	n.d			0.128
	-150	6.63	0.097	1.81	0.033	1.65	0.04	n.d			0.064
	-100	6.22	0.107	0.01	0.003	0.73	<0.01	0.96	0.97	5.25	0.104
	-75	5.22	0.067	0.01	<0.010	0.75	<0.01	0.24	0.25	4.97	
	-50	6.43	0.104	0.01	<0.010	0.75	<0.01	0.19	0.2	6.23	
	-25	5.30	0.111	0.01	<0.010	0.77	<0.01	0.28	0.29	5.01	
	-15	6.64	0.082	0.01	<0.010	0.71	<0.01	0.3	0.31	6.33	
	-5	5.61	0.104	0.01	<0.010	0.72	<0.01	0.22	0.23	5.38	
	0	5.36	0.053	0.01	0.01	0.8	<0.01	n.d.			0.043
<b>L3742</b>	-1200	12.91	0.266	4.9	0.167	7.37	<0.01	0.66	5.56	7.35	0.099
	-1000	11.85	0.279	5.01	0.161	7.52	<0.01	0.42	5.43	6.42	0.118
	-800	11.23	0.291	4.69	0.158	6.84	<0.01	0.47	5.16	6.07	0.133
	-700	13.43	0.313	4.47	0.168	6.14	<0.01	1.36	5.83	7.60	0.145
	-600	11.80	0.296	4.69	0.187	6.14	<0.01	0.79	5.48	6.32	0.109
	-500	11.91	0.309	6.15	0.224	7.08	<0.01	1.02	7.17	4.74	0.085
	-400	10.72	0.275	5.41	0.184	5.7	<0.01	0.52	5.93	4.79	0.091
	-300	10.20	0.205	4.74	0.133	4.46	<0.01	0.5	5.24	4.96	0.072
	-200	7.49	0.138	3.27	0.066	2.67	<0.01	0.33	3.6	3.89	0.072
	-140	7.89	0.097	0.1	<0.010	0.69	<0.01	0.77	0.87	7.02	
	-100	8.03	0.062	0.11	<0.010	0.39	<0.01	1.22	1.33	6.70	
	-75	7.68	0.090	0.07	<0.010	0.68	<0.01	0.75	0.82	6.86	
	-50			0.1	<0.010	0.75	<0.01	0.65	0.75	6.46	
	-25	7.21	0.064	0	<0.010	0.74	<0.01	0.22	0.22	5.95	
	-15	6.17	0.072	0.04	0.017	0.96	<0.01	0.34	0.38	8.03	0.037
	-5	8.41	0.054	n.d	0.01	n.d	0.01	n.d			
<b>L3751</b>	-250	9.79	0.243	5.36	0.196	5.40	<0.01	0.87	6.23	3.56	0.047
	-200	10.53	0.214	4.18	0.151	3.52	<0.01	1.15	5.33	5.20	0.063
	-150	6.43	0.083	1.39	0.037	1.21	<0.01	1.14	2.53	3.91	0.046
	-120	6.14	0.070	0.32	0.010	0.81	0.04	0.85	1.20	4.94	0.060
	-100	4.85	0.016	0.05	<0.010	0.67	<0.01	0.75	0.81	4.04	
	-75	7.37	0.078	0.03	0.136	0.77	<0.01	0.82	0.85	6.52	
	-50	4.90	0.030	0.04	<0.010	0.75	<0.01	0.97	1.01	3.88	
	-25	5.67	0.059	0.03	<0.010	0.68	<0.01	0.80	0.83	4.85	
	-15	5.17	0.056	0.01	<0.010	0.59	<0.01	0.87	0.88	4.29	
	0	6.35	0.062	0.05	<0.010	0.71	<0.01	0.87	0.92	5.43	
<b>L4094</b>	-83	8.33	0.116	0.02	<0.010	0.85	<0.01	0.27	0.29	8.04	
	-70	5.09	0.086	0.06	0.019	0.65	0.02	1.12	1.2	3.89	0.067
	-60	5.26	0.056	0.11	0.028	0.83	0.01	1.04	1.16	4.10	0.028
	-50	4.98	0.056	0.09	0.03	0.83	0.01	0.84	0.94	4.04	0.026
	-40	5.28	0.113	0.12	0.011	0.65	<0.01	1.19	1.31	3.97	0.102
	-30	5.27	0.086	0.09	<0.010	0.66	0.01	1.01	1.11	4.16	
	-20	5.13	0.086	0.19	<0.010	0.63	0.01	1.75	1.95	3.18	
	-15	6.31	0.086	0.09	<0.010	0.55	0.01	1.24	1.34	4.97	
	-5	4.62	0.071	0.06	<0.010	0.65	<0.01	0.59	0.65	3.97	
	0	5.95	0.079	0.06	<0.010	0.67	<0.01	0.63	0.69	5.26	
<b>L4760</b>	-170	7.79	0.077	1.58	0.021	1.55	0.07	1.28	2.93	4.86	0.056
	-150	12.25	0.226	0.66	<0.010	0.75	0.03	1.28	1.97	10.28	
	-100	10.09	0.277	0.16	<0.010	0.72	0.01	1.55	1.72	8.37	
	-75	10.35	0.286	0.06	<0.010	0.67	<0.01	0.75	0.81	9.54	
	-50	6.44	0.091	0.17	<0.010	0.77	<0.01	1.49	1.66	4.78	
	-25	6.27	0.095	0.08	<0.010	0.51	<0.01	1.76	1.84	4.43	
	-15	6.39	0.08	0.09	<0.010	0.69	<0.01	1.15	1.24	5.15	
	-5	5.61	0.066	0.05	<0.010	0.67	<0.01	0.86	0.91	4.7	

	0	5.82	0.063	0.03	<0.010	0.3	<0.01	1.46	1.49	4.33	
<b>L4775</b>	-882	7.96	0.314	4.97	0.165	7.44	<0.01	0.89	5.87	2.09	0.149
	-800	7.97	0.319	4.61	0.136	7.04	<0.01	0.42	5.02	2.95	0.183
	-700	9.43	0.236	5.54	0.187	7.91	<0.01	0.51	6.05	3.39	0.050
	-600	8.24	0.257	4.46	0.150	6.13	<0.01	0.43	4.89	3.35	0.107
	-500	9.39	0.322	6.08	0.203	7.64	<0.01	0.29	6.37	3.02	0.119
	-400	9.27	0.230	6.00	0.198	6.84	<0.01	0.30	6.30	2.96	0.032
	-300	9.77	0.268	5.17	0.148	5.07	<0.01	0.27	5.44	4.33	0.120
	-200	6.10	0.140	2.07	<0.010	1.51	<0.01	0.25	2.32	3.78	
	-150	5.23	0.085	0.66	<0.010	0.92	<0.01	n.d	0.66	4.57	
	-100	4.79	0.056	0.09	<0.010	0.61	<0.01	0.84	0.92	3.87	
	-75	4.68	0.058	0.01	<0.010	0.56	<0.01	0.36	0.37	4.31	
	-69	6.52	0.066	0.01	<0.010	0.38	<0.01	0.77	0.78	5.74	
	-25	5.13	0.054	0.06	<0.010	0.69	<0.01	0.56	0.61	4.51	
0	4.75	0.010	0.01	<0.010	0.73	<0.01	0.43	0.44	4.31		
<b>L5067</b>	-45	10.70	0.104	0.24	<0.010	0.81	<0.01	1.72	1.96	8.74	
	-35	6.04	0.089	0.06	<0.010	0.8	<0.01	1.35	1.41	4.63	
	-25	5.88	0.067	0.13	<0.010	0.86	<0.01	1.24	1.37	4.51	
	-15	5.74	0.112	0.06	<0.010	0.66	<0.01	0.45	0.51	5.23	
	-5	7.01	0.127	0.06	<0.010	0.67	<0.01	0.85	0.91	6.10	
	0	6.00	0.097	0.06	<0.010	0.7	<0.01	0.56	0.62	5.38	
<b>L5105</b>	-35	7.44	0.097	0.02	<0.010	0.67	<0.01	0.35	0.37	7.07	
	-25	6.48	0.089	0.01	<0.010	0.67	<0.01	0.31	0.33	6.15	
	-15	7.01	0.098	0.02	<0.010	0.65	<0.01	0.32	0.34	6.67	
	-5	7.34	0.104	0.01	<0.010	0.63	<0.01	0.33	0.34	7.00	
	0	6.36	0.104	0.05	<0.010	0.66	<0.01	0.33	0.38	5.98	
<b>L4784</b>	-60	7.46	0.066	0.08	<0.010	0.78	<0.01	0.79	0.87	6.59	
	-50	6.86	0.060	0.02	<0.010	0.69	<0.01	0.55	0.57	6.29	
	-40	5.35	0.017	<0.01	<0.010	0.72	<0.01	0.24			
	-30	5.21	0.042	0.01	<0.010	0.68	<0.01	0.43	0.44	4.77	
	-25	7.79	0.039	<0.01	<0.010	0.68	<0.01	0.49			
	-15	5.76	0.039	0.01	<0.010	0.68	<0.01	0.66	0.67	5.09	
	-5	5.17	0.038	0.01	<0.010	0.71	<0.01	0.38	0.39	4.78	
<b>L2718</b>	-108	7.34	0.105	0.07	0.019	0.87	<0.01	0.44	0.51	6.83	0.087
	-80	7.1	0.093	0.08	<0.010	0.88	<0.01	0.44	0.52	6.58	
	-75	5.28	0.071	0.05	0.010	0.88	<0.01	0.44	0.49	4.79	0.061
	-60	8.47	0.184	0.04	<0.010	0.73	<0.01	0.67	0.71	7.76	
	-50	8.7	0.159	0.05	<0.010	0.70	<0.01	0.60	0.64	8.06	
	-40	7.1	0.055	0.05	0.195	0.88	<0.01	0.44	0.49	6.61	
	-25	6.18	0.042	0.06	<0.010	0.77	<0.01	0.49	0.55	5.63	
	-15	9.19	0.198	0.08	<0.010	0.81	<0.01	0.44	0.52	8.67	
	-5	9.33	0.157	0.06	<0.010	0.68	<0.01	0.44	0.50	8.83	
	0	6.87	0.061	0.03	<0.010	0.59	<0.01	0.52	0.54	6.33	
<b>L4079</b>	-1673	8.64	0.245	5.35	0.161	7.76	0.02	1.02	6.39	2.25	0.08
	-1500	7.82	0.220	4.46	0.168	6.71	<0.01	1.35	5.81	2.01	0.05
	-1250	5.89	0.074	4.82	0.152	7.49	<0.01	0.39	5.21	0.68	-0.08
	-1000	7.45		5.35	0.18	7.91	<0.01	0.56	5.91	1.54	
	-900	5.20		5.5	0.179	7.98	<0.01	0.69	6.19		
	-800	6.04							0	6.04	
	-700	6.03		5.81	0.195	7.78	<0.01	0.44	6.25		
	-600	5.92		6.05	0.21	7.44	<0.01	0.69	6.74		
	-500	6.23		4.5	0.142	5.12	<0.01	0.84	5.34	0.89	
	-400	6.82		5.36	0.164	5.37	<0.01	0.48	5.84	0.98	
	-300	5.97		4.63	0.109	3.77	<0.01	0.67	5.3	0.67	
	-200	6.78		1.68	<0.010	1.43	<0.01	0.46	2.14	4.64	
	-100	9.11	0.177	0.03	<0.010	0.61	<0.01	0.47	0.5	8.61	
	-75	10.41	0.167	0.04	<0.010	0.51	<0.01	0.7	0.74	9.67	
	-50	9.97	0.181	0.02	<0.010	0.73	<0.01	0.37	0.39	9.58	
-25	11.45	0.213	0.06	<0.010	0.7	<0.01	0.36	0.42	11.03		

	0	9.46	0.209	0.05	<0.010	0.73	<0.01	0.44	0.49	8.97	
<b>L3022</b>	-30	6.84	0.073	0.15	0.076	0.67	<0.01	1.28	1.43	5.41	0.00
	-15	6.48	0.049	0.03	0.027	0.62	<0.01	0.53	0.56	5.92	0.02
	-10	6.42	0.068	0.05	0.011	0.55	<0.01	0.91	0.96	5.46	0.06
	-5	6.75	0.062	0.03	0.023	0.63	<0.01	0.23	0.26	6.49	0.04
	0	7.07	0.047	0.03	0.015	0.62	<0.01	0.01	0.04	7.03	0.03

*Allegato 2: concentrazioni dei metalli in tracce in fase disciolta*

Staz. numero	Prof. metri	Co nM	Cd nM	Pb nM	Mo nM	Cu nM	Ni nM	V nM
<b>St. M1</b>	50	0.65	0.11	0.36	98.60	9.85	7.88	29.59
	45	0.22	0.10	0.29	93.56	2.01	8.27	26.15
	37	0.27	0.15	0.56	104.08	1.58	4.28	31.38
	32	0.30	0.08	0.09	96.41	1.49	5.08	29.84
	27	0.15	0.09	0.05	105.39	0.73	3.33	31.44
	22	0.21	0.12	0.25	105.98	1.83	6.72	30.70
	16	0.20	0.11	0.06	93.68	3.85	3.46	32.50
	11	0.27	0.10	0.16	89.06	1.98	3.31	31.64
	6	1.06	0.11	0.29	87.92	4.18	2.84	31.03
	2	0.18	0.14	0.51	86.48	4.53	6.97	30.43
<b>St. M3</b>	114	0.18	0.12	0.40	73.98	5.04	4.44	22.86
	109	0.13	0.10	0.15	103.66	1.82	2.88	32.63
	104	0.17	0.09	0.38	77.74	1.96	3.38	25.03
	98	0.13	0.20	1.11	83.99	1.29	3.63	28.49
	70	0.04	0.12	0.21	85.83	1.99	2.80	26.99
	30	0.16	0.08	0.19	83.69	1.16	3.69	26.99
	20				90.16	1.97	3.46	27.66
	15	0.01	0.06	0.10	38.74	1.65	2.03	7.18
	5	0.14	0.08	0.60	53.00	3.42	6.41	15.01
<b>St. M6</b>	165	0.09	0.16	1.75	95.36	4.27	3.22	29.65
	100	0.38	0.17	1.57	85.41	5.10	4.54	29.66
	90		0.11	0.54	70.59	1.53	2.31	29.50
	80	0.01	0.12	0.72	62.83	2.34	3.55	31.12
	75	0.05	0.13	0.71	97.18	2.15	3.84	30.86
	60		0.12	0.29	82.51	1.11	2.66	28.79
	45		0.13	0.54	81.73	3.76	3.25	27.43
	30	0.42	0.08	0.12	100.13	7.92	3.53	33.35
	15	0.26	0.11	0.33	110.27	2.32	2.53	31.95
	5	0.79	0.11	0.29	125.06	3.43	3.05	34.81
<b>St. M9</b>	800	1.27	0.14	0.79	93.12	3.43	5.08	30.11
	700	0.02	0.32	2.96	80.66	4.97	10.57	31.25
	600		0.16	0.88	89.25	3.50	5.86	32.16
	500	0.84	0.18	2.19	86.51	3.62	5.40	30.15
	400	1.40	0.30	4.04	76.73	7.84	5.29	31.83
	300	0.13	0.26	2.77	78.31	9.22	5.02	33.41
	150	0.16	0.24	2.49	101.38	6.39	6.97	32.70
	75	0.13	0.13	0.94	95.72	4.26	5.84	32.19
	50	0.21	0.16	1.43	71.33	4.62	3.45	24.07
	15	0.22	0.30	2.07	100.15	3.33	4.08	32.94
<b>St. 4418</b>	1100		0.08	0.09	47.55	0.85	3.21	13.03
	900	0.02	0.06	0.16	50.43	3.59	2.52	12.43
	800		0.08	0.10	69.91	1.01	4.32	20.94
	700		0.16	0.49	74.53	6.37	5.09	25.77
	600		0.15	0.30	78.14	3.53	6.24	28.30
	500		0.11	0.09	75.69	1.13	5.41	22.48
	150	0.09	0.12	0.35	71.83	4.82	5.28	25.36
	100	0.13	0.15	0.60	83.60	26.75	9.16	30.23
	75	0.08	0.10	0.19	66.86	22.16	3.88	28.47
	50	0.13	0.14	0.31	87.50	3.73	5.62	31.08
	25				90.37	14.24	4.28	31.20

**Allegato 3: concentrazioni dei metalli in tracce nel particolato**

St. N.	Campio N.	Prof. m	Ca $\mu M$	Si $\mu M$	Al $\mu M$	Ni nM	Mn nM	Fe nM	Cu nM	Zn nM	Co nM	Mo nM	Cd nM	Pb nM
<b>M1</b>	SE89	50	2.05	1.16	4.82	0.68	0.99	83.49	9.32	26.91	0.14	0.030	<dl	0.169
	SE90	45	1.01	2.12	13.27	0.70	1.12	120.2	1.19	12.20	0.56	0.022	0.006	0.584
	SE91	37	1.32	1.98	11.10	1.43	1.01	198.6	2.99	1.03	0.12	0.024	0.002	0.267
	SE92	32	0.86	1.84	<dl	1.66	1.66	195.6	12.08	<dl	0.12	0.004	<dl	0.855
	SE93	27	0.56	0.85	<dl	0.51	0.18	9.66	0.64	1.91	0.04	0.025	<dl	<dl
	SE94	22	1.78	0.26	9.02	1.20	0.54	49.26	5.34	18.18	0.04	0.028	0.009	0.212
	SE95	16	0.56	0.77	5.93	0.78	0.44	74.91	1.04	<dl	0.11	0.026	0.000	<dl
	SE96	11	1.29	0.15	<dl	1.27	0.35	78.91	0.70	15.64	9.29	0.020	0.003	<dl
	SE97	6	0.74	<dl	<dl	1.36	0.10	24.90	<dl	11.20	0.04	0.012	<dl	<dl
SE98	2	0.50	0.21	0.31	0.06	0.09	3.05	<dl	18.95	0.06	<dl	<dl	<dl	
<b>M3</b>	SE99	114	0.75	2.36	0.33	2.38	2.33	127.9	<dl	1.95	0.27	0.072	0.014	0.536
	SE100	109	1.06	1.94	0.79	1.28	3.48	185.7	0.17	9.80	0.17	0.013	0.355	0.285
	A01	104	0.80	1.58	0.13	5.09	2.08	122.5	<dl	16.73	0.53	<dl	0.004	0.572
	A02	98	1.02	3.26	1.04	1.17	3.94	241.7	<dl	0.98	0.72	<dl	0.003	0.538
	A03	70	0.79	1.77	0.04	1.77	1.12	56.00	<dl	17.07	0.61	0.028	0.008	1.322
	A04	50	0.40	6.63	<dl	0.93	0.45	54.50	<dl	5.63	0.52	<dl	0.016	0.734
	A05	30	0.25	5.23	<dl	1.39	0.45	26.02	<dl	<dl	0.46	<dl	0.063	2.542
	A06	20	0.17	<dl	1.05	0.29	0.06	11.76	<dl	<dl	0.41	<dl	<dl	<dl
	A07	15	0.51	1.12	<dl	1.39	0.47	28.56	<dl	10.00	0.33	<dl	0.001	0.533
A08	5	0.59	0.17	0.83	0.55	0.16	15.19	5.73	13.42	0.46	<dl	<dl	0.219	
<b>M6</b>	A09	161	0.93	0.36	<dl	1.47	0.42	5.58	1.21	26.74	0.30	0.012	0.000	<dl
	A10	100	0.21	0.21	<dl	2.16	0.88	290.0	18.44	<dl	0.37	0.027	0.039	0.024
	A11	90	0.14	<dl	<dl	1.03	0.36	<dl	0.91	5.92	0.37	<dl	0.000	<dl
	A12	80	0.51	0.60	<dl	0.92	0.45	5.06	2.93	18.08	0.25	0.005	0.029	<dl
	A13	75	0.73	0.03	<dl	1.18	0.31	5.18	2.09	44.17	0.39	0.015	0.005	<dl
	A14	60	0.33	0.09	<dl	0.40	0.03	<dl	1.39	9.65	0.32	0.004	0.008	0.032
	A15	45	0.04	<dl	0.06	0.51	0.05	<dl	1.57	<dl	0.34	0.010	0.005	<dl
	A16	30	0.23	1.12	<dl	0.86	0.02	0.40	7.62	16.24	0.35	0.045	0.001	<dl
	A17	15	<dl	<dl	<dl	0.10	<dl	<dl	0.92	<dl	0.32	0.005	0.005	0.018
A18	5	0.38	0.28	<dl	1.23	0.11	8.41	2.36	23.88	0.30	0.015	0.012	0.115	
<b>M9</b>	A19	807	0.50	4.55	0.85	0.50	0.44	31.97	3.19	25.49	0.82	0.006	0.355	0.436
	A20	700	0.62	<dl	2.79	0.86	0.47	31.08	6.14	16.78	0.45	<dl	0.164	1.703
	A21	600	0.03	3.24	<dl	9.85	0.44	23.55	4.24	<dl	0.71	0.002	0.175	6.941
	A22	500	0.60	3.65	0.27	0.13	0.28	8.87	2.51	<dl	0.80	0.025	0.200	2.034
	A24	400	0.37	3.87	<dl	1.58	0.25	8.37	3.74	<dl	0.61	0.011	0.061	0.163
	A25	300	0.45	3.05	<dl	3.64	0.83	16.10	8.45	18.24	0.85	<dl	0.113	1.463
	A26	150	-0.09	3.96	<dl	2.23	<dl	4.05	10.71	<dl	0.94	<dl	0.013	2.377
	A27	75	0.05	3.30	<dl	2.74	0.58	23.55	18.98	<dl	0.94	<dl	0.028	1.360
	A28	50	0.32	1.65	<dl	0.16	0.01	11.03	19.24	<dl	0.85	<dl	0.178	0.747
A29	15	0.02	2.57	<dl	0.33	<dl	3.85	<dl	<dl	0.76	<dl	0.039	1.777	
<b>441</b>	A30	1105	0.52	6.75	0.15	4.03	0.84	113.2	3.77	4.31	0.74	0.021	0.198	2.215
	A31	900	0.22	2.65	<dl	3.87	0.49	40.28	12.78	<dl	0.77	0.002	0.020	6.025
	A32	800	0.23	1.67	9.14	2.16	0.57	95.92	6.11	<dl	0.30	<dl	0.030	<dl
	A33	700	0.25	0.94	<dl	0.29	0.60	28.65	<dl	<dl	0.13	<dl	<dl	0.733
	A34	600	0.35	0.38	<dl	0.24	0.39	22.80	0.92	9.36	0.05	<dl	<dl	0.044
	A35	500	0.43	0.39	2.02	1.77	0.43	67.00	2.16	5.46	0.08	<dl	0.002	0.259
	A36	150	0.56	0.63	1.17	1.21	1.00	85.29	0.50	30.69	2.08	<dl	<dl	0.015
	A37	100	0.46	0.18	<dl	0.43	0.37	13.41	<dl	<dl	0.13	<dl	<dl	<dl
	A38	75	0.40	0.87	2.27	1.38	0.83	57.54	8.91	4.33	0.18	<dl	<dl	0.921
	A39	50	0.41	1.75	<dl	2.69	0.69	30.18	0.22	3.32	0.20	<dl	0.001	0.603
	A40	25	0.89	2.62	<dl	0.93	0.30	68.19	6.32	<dl	0.21	0.022	0.001	2.733

**Allegato 4: la tabella (Ribera D'Alcalà et. al. 2003) riporta la concentrazione dei nutrienti e i loro rapporti molari nel Mar Mediterraneo**

Area	Water Mass	NO <sub>3</sub>	PO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> :PO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub> :NO <sub>3</sub>	References <sup>c</sup>
	and/or	μmol.dm <sup>-3</sup>	μmol.dm <sup>-3</sup>	μmol.dm <sup>-3</sup>	(Pool	(Pool	
<b>Surface Layer</b>							
Northern Levantine Sea (1991)	0– 60/90	0.21 – 0.58	0.02– 0.03	1.55	5– 20	2.7 – 7.0	1
Rhodes Gyre-Winter/Spring	0– 60/90	3.8 – 4.7	0.14–	7.3 – 7.8	27– 29	1.7 – 1.9	1
Southern Levantine Sea (1991)	LSW	0.06 – 0.62	0.02	1.12 – 1.51	5– 52	2.1 – 18.2	2
Southern Levantine Sea (1991)	MAW	0.24 – 0.39	0.02	1.19 – 1.63	15– 21	4.2 – 5.0	2
Aegean Straits (1994 – 1995)	CSW	0.2	0.03	1.0	0– 60	–	4
Straits of Sicily (1992)	MAW	0.82	0.09	1.29	9	1.6	7
Straits of Sicily (1996)	MAW	0.67	0.07	0.69	10	1.0	8
Western Tyrrhenian Sea(1996)	TSW	0.06	0.00	0.99	–	16.5	8
Western Tyrrhenian Sea (1996)	MAW	0.30	0.01	1.10	30	3.7	8
Strait of Gibraltar (1981 –	AW	4.0	0.23	2.4	17	0.6	10
Strait of Gibraltar (1997)	AW	2.03	0.17	1.27	12	0.7	11
<b>Intermediate Layer</b>							
Southern Levantine Sea (1991)	LIW	0.57 – 2.05	0.04	1.24 – 1.86	21 – 54	0.9– 2.2	2
Southern Levantine Sea (2001)	LIW (100 –	2.17	0.04	2.53	53	1.2	3
Western Ionian Sea (1976)	200 – 600	3.76	0.15	3.96	26	1.1	5
Western Ionian Sea (1991 –	200 – 600	4.20	0.15	4.99	29	1.2	6
Western Ionian Sea (1999)	200 – 600	4.90	0.18	6.23	27	1.3	6
Western Ionian Sea (2001)	LIW (200 –	5.23	0.18	5.99	30	1.1	3
Straits of Sicily (1992)	LIW. tEMDW	5.36	0.18	7.15	30	1.3	7
Straits of Sicily (1996)	LIW. tEMDW	5.10	0.19	6.46	27	1.3	8
Western Tyrrhenian Sea (1996)	TIW	3.46	0.11	2.82	32	0.8	8
Western Tyrrhenian Sea (1996)	LIW	6.48	0.24	6.43	27	1.0	8
Algero-Provenc,al basin (2000)	200 – 600	8.99	0.38	5.82	24	0.6	6
Algero-Provenc,al basin (1996)	~400 – 700	9.21	0.42	8.22	22	0.9	9
Strait of Gibraltar (1997)	IW	9.99	0.47	7.61	21	0.8	11
<b>Transition Layer</b>							
Northern Levantine Sea (1991)	800 – 1000	4.6 – 5.5	0.16– 0.20	8.0 – 9.7	29	1.8	1
Southern Levantine Sea (1981)	700 – 1000	4.94 – 5.74	0.20– 0.24	7.93 –	25 – 26	1.6– 1.9	2
Southern Levantine Sea (2001)	400 – 750	5.60	0.21	8.72	27	1.6	3
Western Ionian Sea (1976)	600 – 1500	5.17	0.22	7.77	24	1.5	5
Western Ionian Sea (1991 –	600 – 1500	5.07	0.18	8.30	28	1.6	6
Western Ionian Sea (1999)	600 – 1500	5.32	0.21	8.87	25	1.7	6
Western Ionian Sea (2001)	400 – 850	5.76	0.22	8.39	27	1.5	3
Algero-Provenc,al basin (2000)	600 – 1500	9.81	0.44	8.51	22	0.9	6
<b>Deep Layer</b>							
Southern Levantine Sea (2001)	EMDW <sub>adr</sub>	5.36	0.21	10.18	26	1.9	3
Aegean Straits (1994 – 1995)	CDW	2.4 – 4.0	0.04–0.10	3.0 – 4.8	29	1.2– 1.3	4
Western Ionian Sea (1976)	1500 – bottom	4.89	0.20	8.96	25	1.8	5
Western Ionian Sea (1991 –	1500 – bottom	4.70	0.16	8.41	29	1.8	6
Western Ionian Sea (1999)	1500 – bottom	4.74	0.16	8.63	30	1.8	6
Western Ionian Sea (2001)	EMDW <sub>adr</sub>	5.12	0.20	8.87	26	1.7	3
Western Tyrrhenian Sea (1996)	TDW	7.13	0.30	8.39	24	1.2	8
Western Tyrrhenian Sea (1996)	WMDW	7.96	0.36	8.77	22	1.1	8
Algero-Provenc,al basin (1996)	400 – bottom	8.94	0.42	8.62	22	1.0	9
Algero-Provenc,al basin (1996)	800 – bottom	8.79	0.41	8.85	21	1.0	9
Algero-Provenc,al basin (2000)	1500 – bottom	9.78	0.43	9.02	23	0.9	6

<sup>c</sup>References: 1. Yilmaz and Tugrul [1998]; 2. Kress and Herut [2001]; 3. Kress et al. [2003]; 4. Krasakopoulou et al. [1999]; 5. Weiss et al. [1983]; 6. G. Civitarese (unpublished data); 7. M. Ribera d'Alcala` (unpublished data); 8. Astraldi et al. [2002]; 9. Bethoux et al. [1998]; 10. Coste et al. [1988]; and 11. Gomez et al. [2000].

***Allegato 5: concentrazioni di metalli disciolti lungo la colonna d'acqua (\*nostri dati)***

Range di concentrazione metalli	Cd	Cu	Ni	V	Mo	Co	Pb
	nM	nM	nM	nM	nM	nM	nM
*Transetto Sicilia-Libia (2008)	0.06 - 0.32	0.73 - 26.75	2.31 - 10.57	12.43 - 34.81	47.55 - 125.06	0.01 - 1.4	0.05 - 4.04
Riso et al. (2004) "Alboran Sea"	0.027 - 0.133						
Zeri et al. (2003) "North Aegean Sea"	0.018 - 0.278	0.56 - 6.85	2.22 - 18.6				
Bruland-Lohan "Open ocean"	0.001 - 1	0.5 - 4.5	2 - 12	30 - 36	105	4 - 300	0.005 - 0.15
Kremling (1988) "Irish Sea"	0.22	6.7	5.2			0.14	
Riso et al. (1994) "Alboran Sea"	0.053 - 0.124	1.4 - 2.8					0.09 - 0.31
Copin-Montegut (1986) W. Med.	0.044 - 0.089						0.24 - 0.7
Rif. Morley (1997) Sicilian LIW	0.058 - 0.062	1.41 - 1.65	3.77 - 4.46			0.045 - 0.048	0.058 - 0.1
Rif. Morley (1997) WMDW	0.057 - 0.077	1.45 - 1.65	3 - 3.96			0.039 - 0.046	0.064 - 0.121

**Allegato 6: range concentrazioni metalli disciolti (Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb)  
(N.H. Morley et al., 1997)**

Table 2. Mean values and standard deviations for constituents of the major water bodies of the western Mediterranean in winter (w) and summer (s) (pooled SUDO data)

		n	Sal. (psu)	T (°C)	Cd (pM)	Co (nM)	Cu (nM)	Fe (nM)	Mn (nM)	Ni (nM)	Pb (nM)
NASWw	x	7	36.431	15.792	23	0.057	0.85	0.93	1.03	2.01	0.044
	s		0.125	0.292	9	0.044	0.14	0.82	0.50	0.37	0.009
NASWs	x	2	36.416	17.304	29	0.037	1.13	0.81	1.89	1.65	0.071
	s		0.015	0.520	9	0.018	0.08	0.65	0.35	0.19	0.006
NACWw	x	5	37.068	13.927	75	0.061	1.35	2.24	0.66	3.39	0.048
	s		0.968	0.422	12	0.045	0.64	1.47	0.50	0.98	0.021
NACWs	x	2	36.416	17.304	29	0.037	1.13	0.81	1.89	1.65	0.071
	s		0.015	0.520	9	0.018	0.08	0.65	0.35	0.19	0.006
GCWw	x	6	36.485	15.485	30	0.059	1.13	1.02	1.23	2.23	0.074
	s		0.081	0.404	10	0.017	0.51	0.67	0.16	0.66	0.041
GCWs	x	4	36.260	17.717	61	0.084	1.86	2.11	3.70	1.92	0.078
	s		0.045	2.097	10	0.022	0.62	0.77	2.62	0.33	0.013
GOWw	x	8	38.422	13.181	73	0.053	1.35	2.87	0.58	4.16	0.099
	s		0.076	0.085	11	0.032	0.10	1.93	0.37	0.30	0.045
GOWs	x	5	38.422	13.142	60	0.033	1.41	1.09	0.57	3.35	0.061
	s		0.120	0.135	19	0.032	0.09	0.40	0.32	0.66	0.022
WMDWw	x	60	38.431	12.900	77	0.039	1.65	2.70	0.24	3.96	0.121
	s		0.006	0.098	16	0.075	0.36	5.07	0.40	0.64	0.057
WMDWs	x	18	38.433	12.813	55	0.046	1.45	1.00	0.15	3.00	0.064
	s		0.004	0.025	9	0.039	0.18	0.80	0.08	0.51	0.013
SSOWw	x	9	37.572	14.021	59	0.126	1.79	2.02	2.04	3.19	0.127
	s		0.188	0.608	7	0.054	0.39	1.86	1.43	0.70	0.029
SSOWs	x	13	37.163	18.021	49	0.092	1.37	1.33	3.27	2.33	0.092
	s		0.097	3.257	10	0.035	0.12	1.11	1.39	0.39	0.017
STSWw	x	16	37.528	14.244	65	0.139	2.27	4.45	2.57	3.90	0.321
	s		0.228	0.406	10	0.056	0.99	2.57	0.73	1.03	0.154
STSWs	x	4	37.474	15.448	63	0.085	1.41	4.04	2.41	2.42	0.101
	s		0.244	0.870	7	0.022	0.06	6.51	0.39	0.08	0.009
SLIWw	x	4	38.736	14.089	62	0.045	1.65	5.31	0.71	4.46	0.105
	s		0.071	0.287	5	0.054	0.46	7.85	1.16	0.85	0.066
SLIWs	x	6	38.731	13.910	58	0.048	1.41	1.24	0.35	3.77	0.058
	s		0.036	0.173	20	0.036	0.22	1.13	0.22	0.90	0.011

NASW—North Atlantic Surface Water; GCW—Gulf of Cadiz Water; WMDW—West Mediterranean Deep Water; STSW—Sicily/Tunisia Shelf Water; NACW—North Atlantic Central Water; GOW—Gibraltar Outflow Water; SSOW—Sicilian Surface Outflow Water; SLIW—Sicilian Levantine Intermediate Water.

**Allegato 7: rapporti metalli in tracce disciolti-nutrienti lungo la colonna d'acqua (Stazione M9 e L4418)**

<b>STAZIONE M9</b>							
metri	nM/ $\mu$ M						
<b>Prof.</b>	<b>Cu/P</b>	<b>Cd/P</b>	<b>Pb/P</b>	<b>Co/P</b>	<b>Ni/P</b>	<b>Mo/P</b>	<b>V/P</b>
800	19.82	0.83	4.59	7.33	0.03	538.26	174.03
700	29.76	1.89	17.71	0.14	63.26	482.99	187.15
600	18.04	0.83	4.56		30.19	460.06	165.77
500	17.31	0.87	10.46	4.01	25.82	413.91	144.26
400	41.04	1.57	21.13	7.33	27.68	401.71	166.65
300	148.63	4.25	44.70	2.18	80.93	1263.03	538.79
150	74.26	2.77	28.92	1.90	81.07	1178.81	380.27
75	426.28	12.83	94.32	12.83	584.14	9571.95	3219.49
50	355.28	12.40	110.32	15.79	265.25	5487.15	1851.48
15	332.99	30.34	206.52	22.49	407.94	10015.20	3294.03

<b>STAZIONE L 4418</b>							
metri	nM/uM	nM/uM	nM/uM	nM/uM	nM/uM	nM/uM	nM/uM
<b>Prof</b>	<b>Cd/P</b>	<b>Cu/P</b>	<b>Pb/P</b>	<b>Ni/P</b>	<b>Mo/P</b>	<b>V/P</b>	
1108	0.33	3.53	0.38	13.36	198	54	
900	0.42	25.31	1.13	17.77	355	88	
800	0.38	4.75	0.47	20.29	328	98	
700	0.77	30.63	2.36	24.47	358	124	
600	0.69	16.19	1.38	28.62	358	130	
500	0.52	5.34	0.42	25.51	357	106	
150	12.00	481.89	35.00	527.76	7183	2536	
100	15.00	2675.31	60.00	915.85	8360	3023	
75	10.00	2215.79	19.00	387.78	6686	2847	
50	14.00	373.08	31.00	561.75	8750	3108	
25		1423.73		427.62	9037	3120	

*Allegato 8: pattern di distribuzione TM- $PO_4^{3-}$  (nM/ $\mu$ M) vs profondità (Migon, 2005)*

