



Università degli Studi di Sassari

Scuola di Dottorato in Scienze della natura e delle sue Risorse

Indirizzo

**Scienza e tecnologia dei minerali e delle rocce di interesse industriale
Ciclo XXVIII**

Tesi di dottorato

**Ecosistemi lacustri e ricadute atmosferiche:
effetti sul chimismo delle acque e sui sedimenti
in due laghi toscani**

Direttore della scuola: Prof. Marco Curini Galletti

Candidata: Dott.ssa Tiziana Loni

Relatore: Prof. V. Pascucci (Università degli Studi di Sassari)

Cotutor: Dott.ssa C. Boschi (CNR-Pisa)

INDICE

ABSTRACT.....	I
RIASSUNTO.....	II
CAPITOLO 1	
Introduzione e scopo della tesi.....	1
CAPITOLO 2	
Inquadramento area di ricerca.....	4
2.1 Inquadramento lago Massaciuccoli.....	4
2.1.1 Inquadramento climatico Massaciuccoli.....	9
2.2 Inquadramento lago Accesa.....	12
2.2.1 Inquadramento climatico lago Accesa.....	15
CAPITOLO 3	
Materiali e metodi.....	19
3.1 Sedimenti campionamento e analisi.....	21
3.2 Metodiche analitiche.....	28
CAPITOLO 4	
Risultati.....	33
4.1 Caratterizzazione delle deposizioni.....	33
4.1.1 Depositioni secche.....	33
4.1.2 Depositioni umide.....	37

4.1.3	Deposizioni atmosferiche e sorgenti.....	44
4.2	Caratterizzazione geochimica dei laghi Massaciuccoli e Accesa.....	52
4.2.1	Lago di Massaciuccoli.....	52
4.2.2	Geochimica isotopica delle acque.....	60
4.2.3	Lago Accesa.....	62
4.3	Sedimenti lacustri.....	75
4.3.1	Sedimento sospeso.....	75
4.3.2	Sedimenti profondi.....	84

CAPITOLO 5

Discussione dei risultati.....	93
--------------------------------	----

CAPITOLO 6

Conclusioni.....	101
------------------	-----

Appendice

A1.....	103
---------	-----

BIBLIOGRAFIA.....	107
--------------------------	------------

Abstract

The aim of the thesis was to evaluate the effects of wet and dry deposition on two lakes of Tuscany: Massaciuccoli Lake (Lu) and Accesa Lake (Gr), lacustrine systems with very different characteristics in between them.

More specifically the study on the Massaciuccoli 's basin was carried out by performing a monthly sediments sampling suspended in the water column, water, rain and particulate air pollution. Such monitoring were performed using in the water sediment's traps to collect the suspension materials, the atmospheric sampling was carried out by installing dedicated deposimeters. On the Accesa lake there were made seasonal water monitorings and the system was studied by a carrot of sediment to a depth of 800 cm. Specific chemical and isotopic analysis were then conducted on these samples, performed at the Institute of Geosciences and Earth Resources (IGG) of the National Research Council in Pisa laboratories.

The study was designed to: quantify and determine the matter's flow resulting from atmospheric inputs; characterize physically and chemically lakes' waters; characterize the suspended matter along Masaciuccoli basin's water column and reconstruct the paleoenvironmental evolution by studying carrots'record of the Accesa lake. The proposed approach was the most appropriate and necessary to try to understand the dynamics and the evolution of ecosystems' lake and their temporal changes.

Riassunto

Lo scopo della tesi di dottorato è stato quello di valutare gli effetti delle deposizioni secche ed umide, su due laghi della Toscana: il lago di Massaciuccoli (Lu) e il lago dell'Accesa (Gr)., sistemi lacustri con caratteristiche molto diverse.

In dettaglio sul bacino di Massaciuccoli lo studio è stato realizzato effettuando un campionamento mensile di sedimenti sospesi nella colonna d'acqua, acque, piogge e particolato atmosferico. Tali monitoraggi sono stati effettuati mediante apposite trappole di sedimento per captare il materiale in sospensione nel corpo idrico, il campionamento atmosferico è stato effettuato mediante l'installazione di deposimetri dedicati. Per il lago Accesa sono stati effettuati monitoraggi stagionali delle acque ed il sistema è stato studiato mediante una carota di sedimento profonda 800 cm. Su tali materiali sono state poi condotte le specifiche analisi chimiche ed isotopiche, eseguite presso i laboratori dell'istituto di Geoscienze e Georisorse (I.G.G.) del CNR di Pisa. Lo studio è stato volto a quantificare e determinare il flusso di materia derivante dagli apporti atmosferici, caratterizzare fisicamente e chimicamente le acque dei laghi, caratterizzare il materiale sospeso lungo la colonna d'acqua del bacino Masaciuccoli e ricostruire l'evoluzione paleoambientale mediante lo studio di carote del lago dell'Accesa.

L'approccio proposto è stato quello più idoneo e necessario per cercare di comprendere la dinamica e l'evoluzione degli ecosistemi lacustri e le loro modificazioni temporali.

CAPITOLO 1

Introduzione e scopo della tesi

I laghi sono aree sensibili ai cambiamenti ambientali, sia naturali che indotti dall'uomo, perché soggetti a importanti flussi di materia che possono veicolare nel sistema lacustre sostanze inquinanti o comunque specie in grado di modificare il chimismo delle acque e i cicli biogeochimici. Gli apporti possono provenire da fiumi/canali immissari, acque di run-off e da deposizioni atmosferiche (Honkonen and Rantalainen, 2013). Gli effetti dovuti all'aumento degli input per run-off di materiale particolato, legato principalmente ad un diverso utilizzo del suolo, sono il possibile aumento della concentrazione di nutrienti (azoto e fosforo), la diminuzione della trasparenza delle acque e la riduzione della profondità del sistema lacustre (Sutherland, 2000; Dudgeon et al., 2006). Un'alta concentrazione di sostanze inquinanti nell'acqua del lago fa diminuire la biodiversità dell'ecosistema lacustre che può indurre cambiamenti nell'ambiente fisico circostante (Lydersen et al., 2002; Dudgeon et al., 2006).

Le deposizioni atmosferiche, secche ed umide, apportano quantità significative di materia nel sistema lacustre ed anche di contaminanti (Hillery et al., 1998; Vuorenmaa et al., 2014). Le sorgenti sono numerose: le sostanze e il materiale solido, contenuti nelle emissioni provenienti dalle diverse attività produttive (industriali ed agricole), dai mezzi di trasporto e dai processi naturali, sono rilasciate in atmosfera e, trasportate dai venti, ricadono sotto forma di deposizioni secche ed umide, immettendo così negli ecosistemi acquatici nutrienti e metalli in tracce che eventualmente contengono (Burton et al., 2013).

In particolare le deposizioni umide possono contenere azoto sotto forma di nitrato ed ammoniaca e quindi possono avere un impatto significativo sui processi di eutrofizzazione dei laghi (Geng et al, 2014, Likens et al., 1985; Bergstrom e Jansson, 2006). Inoltre la ricaduta di piogge acide può modificare in maniera cronica od episodica la capacità di neutralizzazione acida del sistema (ANC Acid Neutralization Capacity) e cambiare la struttura delle comunità biotiche (Wigington, et al., 1992; Raddum et al., 2001; Heard et al., 2014).

I diversi apporti hanno quindi effetti sulla composizione chimica del particolato sospeso nella colonna d'acqua e sul chimismo delle acque stesse, fatto che può determinare cambiamenti sullo stato trofico del sistema e modificarne anche i processi di sedimentazione. Tutto ciò si riflette sulla natura tessiturale e chimica del sedimento lacustre. Questi effetti sono particolarmente evidenti in ecosistemi alpini (Vinebrooke et al., 2014), ma possono fornire contributi importanti anche in ambienti maggiormente antropizzati. In particolare, per questi ultimi gli effetti delle deposizioni sul lago e sulle proprietà delle sue acque sono in genere trascurati. E' importante sottolineare che la composizione media totale delle piogge non è legata solamente ad emissioni locali, ma risente anche delle attività presenti in un territorio ben più vasto a seguito anche del trasporto su lunghe distanze delle masse d'aria, le quali possono contenere specie acide ed alcaline (Pieri et al., 2010). A seguito di tali meccanismi è possibile riconoscere nelle acque del lago, e soprattutto nei sedimenti lacustri, effetti dovuti a variazioni su larga scala della gestione di un ampio territorio e a modificazioni legate a variazioni climatiche e/o eventi naturali di particolare impatto (Skordas et al, 2015; Colombaroli et al, 2008; Colombaroli e Tinner, 2013).

Lo scopo della tesi di dottorato è quello di valutare gli effetti delle deposizioni secche ed umide, su due laghi della Toscana: il lago di Massaciuccoli e il lago dell'Accesa.

I due sistemi lacustri hanno caratteristiche molto diverse. Il lago di Massaciuccoli è un lago retrodunale della Toscana nord occidentale; il suo bacino si estende su una superficie complessiva di circa 2.000 ettari, di cui 700 lacustri e 1.300 palustri. La profondità delle acque del lago è di circa 3 m. Il territorio è fortemente antropizzato ed è caratterizzato dalla presenza di insediamenti industriali, discariche e soggetto a pratiche agricole intensive.

Il lago dell'Accesa, situato nella Maremma centro-settentrionale, dista 12 km dalla costa. Il lago, ubicato a 157 m s.l.m, è localizzato al centro di una depressione carsica, ha una superficie di 14 ettari ed è caratterizzato da profondità variabili tra i 20 e i 30 metri. Lungo la riva orientale è presente un modesto emissario scavato artificialmente, la Bruna. Le acque del lago Accesa sono alimentate da una sorgente sommersa che ha origine in una parte denominata 'Bacino dell'Inferno'. Attualmente il lago è inserito in un contesto a basso impatto antropico, ma all'interno di un'area in cui nel corso dei secoli si è sviluppata una importante attività mineraria, ora dismessa.

Lo studio de due sistemi è stato realizzato effettuando il campionamento di sedimenti, acque, piogge e particolato atmosferico. Su tali materiali sono state poi condotte le specifiche analisi chimiche ed isotopiche, eseguite presso i laboratori dell'istituto di Geoscienze e Georisorse (I.G.G.) del CNR di Pisa.

Gli obiettivi specifici dell'attività di ricerca sono stati:

- quantificare e determinare il flusso di materia derivante dagli apporti atmosferici nei sistemi lacustri;
- caratterizzare fisicamente e chimicamente le acque dei laghi;
- caratterizzare il materiale sospeso lungo la colonna d'acqua;
- ricostruire l'evoluzione paleoambientale del sistema indagato lungo un arco temporale di circa 4-5ka mediante lo studio di carote del lago dell'Accesa.

L'approccio proposto è stato quello più idoneo e necessario per cercare di comprendere la dinamica e l'evoluzione degli ecosistemi lacustri e le loro modificazioni temporali.

CAPITOLO 2

Inquadramento area di ricerca

Le aree d'indagine selezionate per questa ricerca sono due laghi localizzati nella fascia costiera Toscana: il lago Massaciuccoli (Lu) e il lago Accesa (Gr) (figura 2.1).

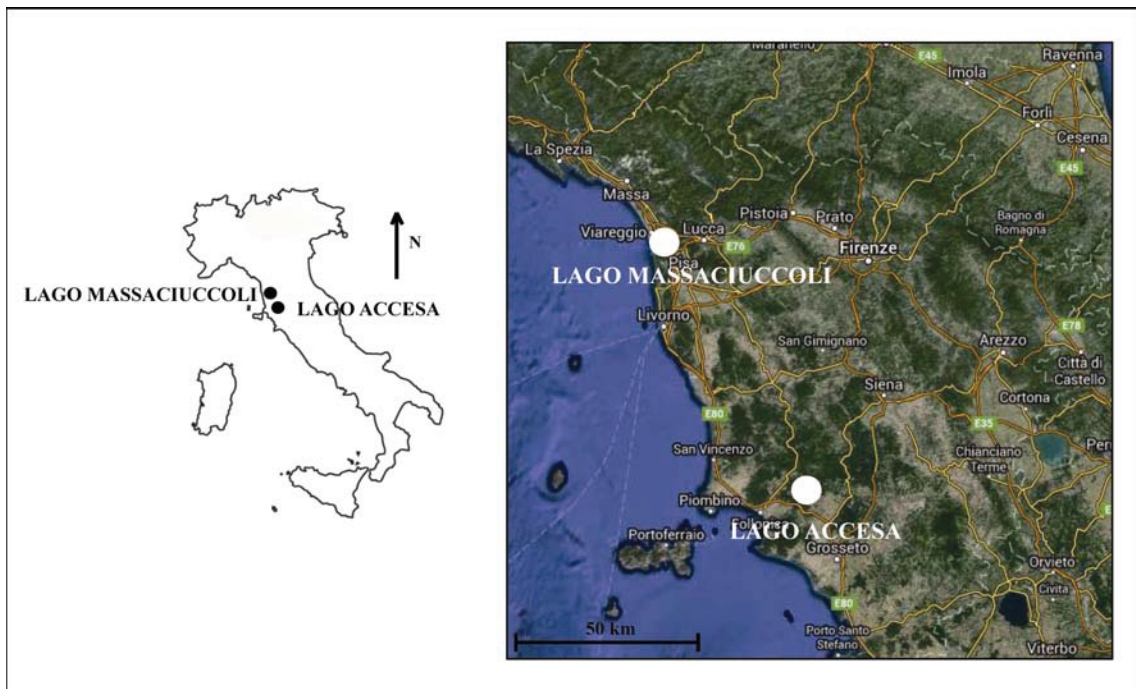


Figura 2.1: Localizzazione delle aree di studio.

2.1 Inquadramento lago Massaciuccoli

Il lago di Massaciuccoli è un bacino costiero situato nella Toscana Nord-Occidentale, compreso tra le province di Lucca e Pisa. Il territorio dell'area umida ricade prevalentemente nella provincia di Lucca e solo la parte meridionale del lago e della bonifica, nella provincia di Pisa. I centri abitati principali che ricadono nell'area sono Massarosa, Vecchiano, Viareggio e Lucca, rispettivamente con il 47%, 37%, 13%, 4% di territorio occupato (Pagni et al., 2004).

L'attuale comprensorio si trova all'interno di un contesto ambientale urbanizzato, caratterizzato dalla presenza di una rete stradale di primaria importanza (l'autostrada Genova-Livorno, Firenze-Mare, Lucca-Viareggio e la S.S.1 Aurelia) e da linee ferroviarie (Genova-Pisa e Lucca-Viareggio).

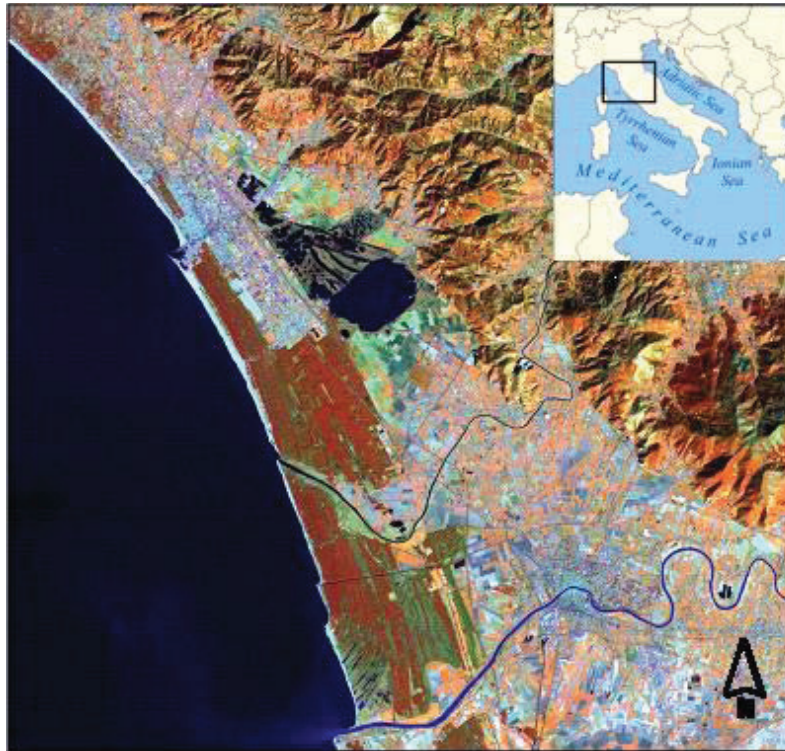


Figura 2.1.1: Inquadramento geografico lago di Massaciuccoli.

Il bacino si estende nella pianura costiera pisano – versiliese, fascia di territorio compresa tra il complesso delle Alpi Apuane meridionali e la costa della Versilia. È delimitato a Nord-Nord-Ovest dalle pianure alluvionali del fiume Camaiore; a Nord-Est dalle conoidi pedomontane della zona collinare pre - Apuana; a Sud-Est dalle pianure alluvionali del Serchio; a Ovest-Sud-Ovest il suo confine è definito dalle lame e dai tomboli litoranei e di fatto coincide con il limite di costa.

Il bacino dista circa 3 Km dal mare, ha una superficie complessiva di circa 2000 ettari, di cui 700 lacustri con forma sub-trapezoidale e 1300 palustri, in cui è presente una fitta rete di canali artificiali di bonifica. La sua peculiare forma, non allungata in direzione della costa, è attribuibile sia al progressivo interramento naturale che all'opera di bonifica eseguita dall'uomo a partire dal 1500. La profondità delle acque del lago sono

ridotte, variabili tra 1 e 2.50 m, ad eccezione delle aree, comprese tra il lago e il tratto settentrionale del canale Burlamacca, che furono scavate per l'estrazione della sabbia silicea, attività cessate negli anni '80, in cui si raggiungono oltre 20 m di profondità.

Gran parte dell'area su cui insiste il bacino, fa parte del Parco Naturale Regionale Migliarino San Rossore Massaciuccoli (Istituito nel 1979 con L.R. n° 61 del 13/12/79) e per intero ricade nel territorio di competenza dell'Autorità di Bacino Pilota del fiume Serchio.

Le peculiarità naturalistiche e paesaggistiche del comprensorio ne hanno permesso l'introduzione nella lista della convenzione di Ramsar (IRAN 1971), convenzione sulle Aree Umide. Lo stesso territorio è classificato inoltre come *Sito di Importanza Comunitaria* (SIC) ai sensi della direttiva n. 92/43 CEE (direttiva habitat) per la conservazione degli habitat naturali e seminaturali, della flora e fauna selvatica; è stata individuata come *Zona a Protezione Speciale* (ZPS) ai sensi della direttiva n.79/409 CEE (direttiva uccelli) riguardante la salvaguardia e protezione degli uccelli selvatici. La Regione Toscana inoltre, ha individuato il lago come area sensibile, ed il bacino del lago di Massaciuccoli come area vulnerabile ai nitrati (ai sensi del D.Lgs. 152/99). Ad oggi la zona di Massaciuccoli presenta importanti problematiche ambientali, tra cui: l'interramento (Duchi et al., 1995), l'eutrofizzazione (Brunelli and Cannicci 1942; AAVV, 1994; Simoni et al., 1999) e l'alterazione dell'equilibrio ecologico – biologico dovuto alla presenza di specie alloctone (Alessio et al., 1995).

L'area su cui insiste il bacino ricade in una zona di riempimento del graben di Viareggio la cui formazione ha avuto inizio nel Miocene superiore (Pascucci, 2005). Nel Pleistocene le variazioni eustatiche del livello del mare in combinazione con l'attività tettonica hanno portato a fasi alterne di sedimentazione continentale e marina che hanno favorito la progradazione della pianura e definito l'assetto morfologico generale dell'area. La zona di raccordo tra la pianura ed i rilievi è definita da una serie di coni di deiezione fluviale olocenici-pleistocenici granulometricamente eterogenei e costituiti da alternanze di argille, limi, limi sabbiosi, sabbie e ghiaie. La fascia dei cordoni sabbiosi, allineati lungo la linea di costa limitano la depressione verso il mare. Il lago, quindi, rappresenta un relitto di una baia lagunare. L'attuale forma è dovuta all'apporto detritico del sistema fluviale dell'Arno e del Serchio e in tempi più recenti dall'opera di bonifica effettuata dall'uomo. L'area su cui insiste il bacino è caratterizzata da terreni

sabbiosi e da depositi ghiaioso-limoso-torbosi del Quaternario, con attuali sedimenti limo sabbioso argillosi, ricchi di sostanza organica (Autorità di Bacino del Fiume Serchio, 2007).

La stratigrafia del sottosuolo della pianura che ospita il lago è costituita, da un'alternanza di livelli sabbiosi e argillosi e da un orizzonte indifferenziato di ghiaie di origine alluvionale. In dettaglio dall'alto verso il basso stratigrafico, al di sotto del terreno agrario, si individuano (Autorità di Bacino del Fiume Serchio, 2007; Federici and Mazzanti, 1995; Federici, 1993):

- torbe "superiori" e argille torbose. Costituiscono il deposito superficiale della parte centrale del bacino ed hanno uno spessore di circa 1-2 m in corrispondenza di Torre del Lago, fino ad un massimo di 10 m nella parte orientale del bacino;

- sabbie silicee. Formano un livello continuo, nelle quali sono presenti locali intercalazioni di depositi continentali limoso-argillosi, fino alla profondità di circa 25-30 m. Lo spessore è massimo a partire dal centro del bacino verso la linea di costa, mentre si riduce a circa 3 m ai piedi dei rilievi. Le sabbie silicee sono separate dai depositi superficiali da un livello di sabbie eoliche alle quali si interpone, localmente, un livello calcareo;

- argille lacustri e torbe "inferiori". Si ritrovano nei sondaggi da -27 m a -61 m s.l.m. nella parte centrale della pianura, mentre nella parte orientale sono presenti da -13 a -70 m s.l.m.;

- nella parte centrale del bacino a queste segue un modesto livello di sabbie (4-6 m tra -61 e -84 m s.l.m) denominato sabbie marine inferiori, che poggiano sulle argille continentali inferiori (-75 e -86 m s.l.m. nei pressi di Viareggio e tra -75 e -90 m s.l.m. a Massarosa), alla cui base si trovano sabbie, ciottoli e ghiaie marine;

- chiude la successione conosciuta direttamente un livello di argille cineree alla cui base (circa -130/150 m dal piano campagna) si trovano ciottoli, ghiaie e conglomerati.

La rete idrografica (figura 2.1.2) non è molto sviluppata per motivi geologici morfologici e per l'estensione ridotta del lago stesso (Mazzanti and Trevisan, 1978; Pedreschi, 1956; Della Rocca et al. 1987; Federici and Mazzanti, 1988; Mazzanti, 1983). L'assetto della rete idrografica è stato profondamente modificato dalla realizzazione di numerose attività antropiche come le escavazioni di torba e di sabbia silicea e la bonifica idraulica.

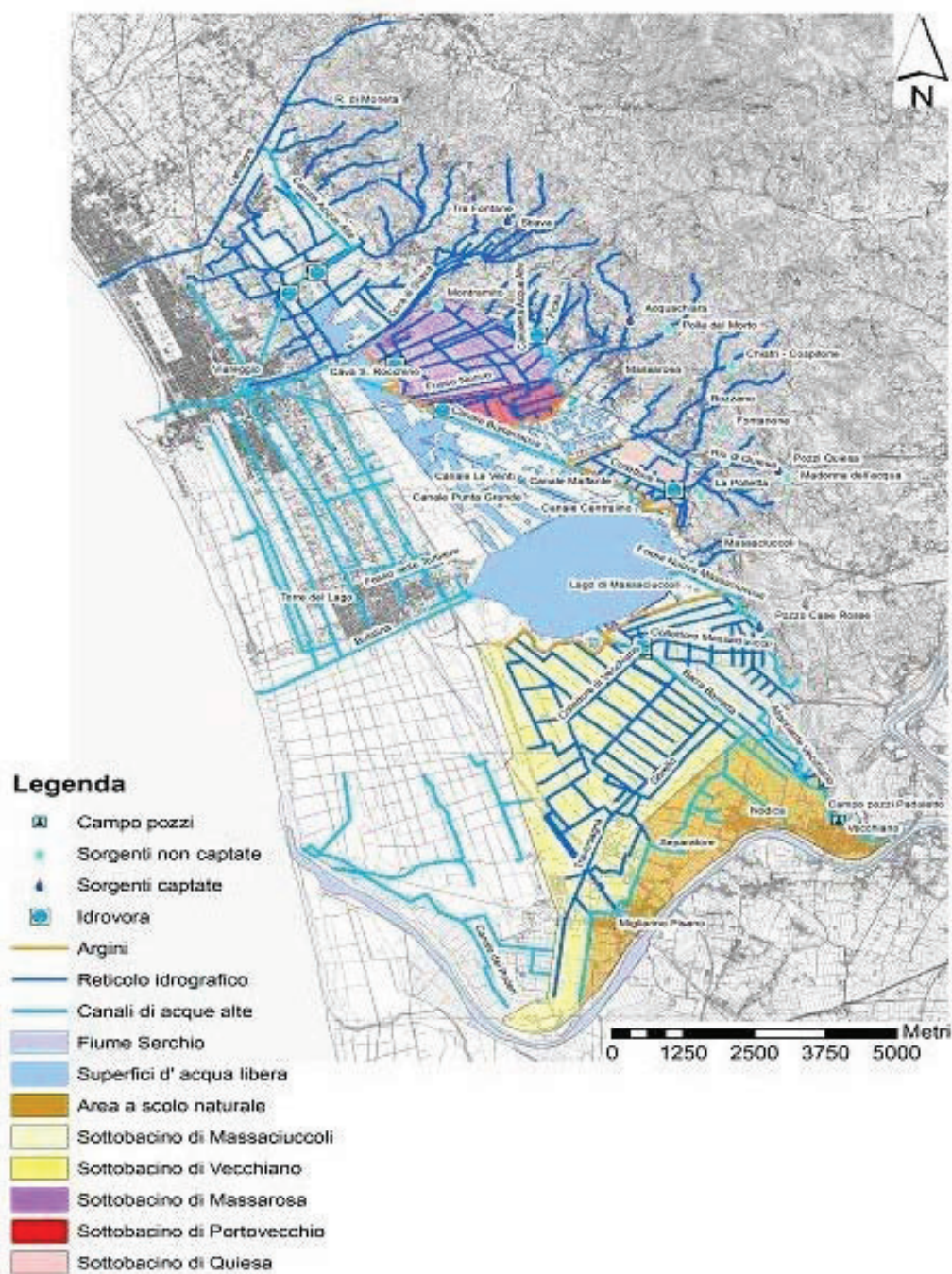


Figura 2.1.2: Rete idrografica del bacino di Massaciuccoli.(da Agricoltura e tutela delle acque nel bacino del lago di Massaciuccoli, 2013)

Nella parte settentrionale del settore dei rilievi sono presenti numerosi corsi d'acqua a regime torrentizio che derivano dall'affioramento di rocce a bassa permeabilità prevalentemente arenacee ed argillitiche della Formazione del Macigno e delle Unità Liguri e Sub-liguri. Tali corsi d'acqua hanno portate modeste legate alle precipitazioni.

I corsi d'acqua che confluiscono nel lago sono il Rio delle Tre Gore ed il Bagnaia 2. Nella zona meridionale non sono presenti corsi d'acqua essendo caratterizzata da rocce carbonatiche. Il limitato ruscellamento superficiale è raccolto nell' immissario Fossa Nuova.

Il maggiore immissario è il Canale Barra, localizzato nella parte meridionale del bacino, che drena tutta l'area agricola delle campagne di Vecchiano e Migliarino.

L'unico canale emissario, situato nella zona nord è il canale Burlamacca, la cui asta principale misura 8 Km e raggiunge il mare all'altezza della darsena di Viareggio. In questa zona altre fonti emissarie risultano i canali Malfante, Le Venti e Le Quindici che attraversano la zona palustre e si immettono nel canale Burlamacca.

In passato anche il canale Bufalina, ubicato nel settore occidentale, sfociava direttamente in mare, ma lo sbocco è stato interrato a causa dall'apporto di sabbie marine. Recentemente è stato rimesso in funzione, con funzionamento intermittente, mediante l'installazione di una pompa idrovora il cui scopo è quello di far defluire le acque in eccesso dal lago, nel caso in cui il livello del lago superi la soglia di sicurezza, identificata con la quota di 0.40 metri s.l.m. (Autorità di Bacino del fiume Serchio, 2007).

2.1.1 Inquadramento climatico lago Massaciuccoli

Il clima che rappresenta la zona è di tipo mediterraneo umido ed è caratterizzato da moderate escursioni termiche annuali.

I parametri meteorologici sono stati reperiti da centraline presenti vicino al sito di studio, gestite dal SIR Servizio Ideologico - Centro Funzionale della Regione Toscana.

Le stazioni scelte per valutare l'andamento delle precipitazioni sono quelle di Torre del Lago, Viareggio localizzate a quota 0 m s.l.m (Lu) e Vecchiano 6 m s.l.m. (Pi). Di seguito nei grafici sottostanti, sono rappresentati gli andamenti della pioggia cumulata mensile per le tre stazioni negli anni dal 2011 al 2015 (figura 2.1.2.1, 2.1.2.2 e 2.1.2.3). La piovosità maggiore si riscontra nel periodo autunno – inverno, in coincidenza del quale le acque del lago raggiungono i livelli più alti, con piogge che incrementano dal

mezzo di ottobre. I valori minimi si riscontrano in estate. Tutte le stazioni mostrano valori di pioggia cumulata annuale più alti nell'anno 2014.

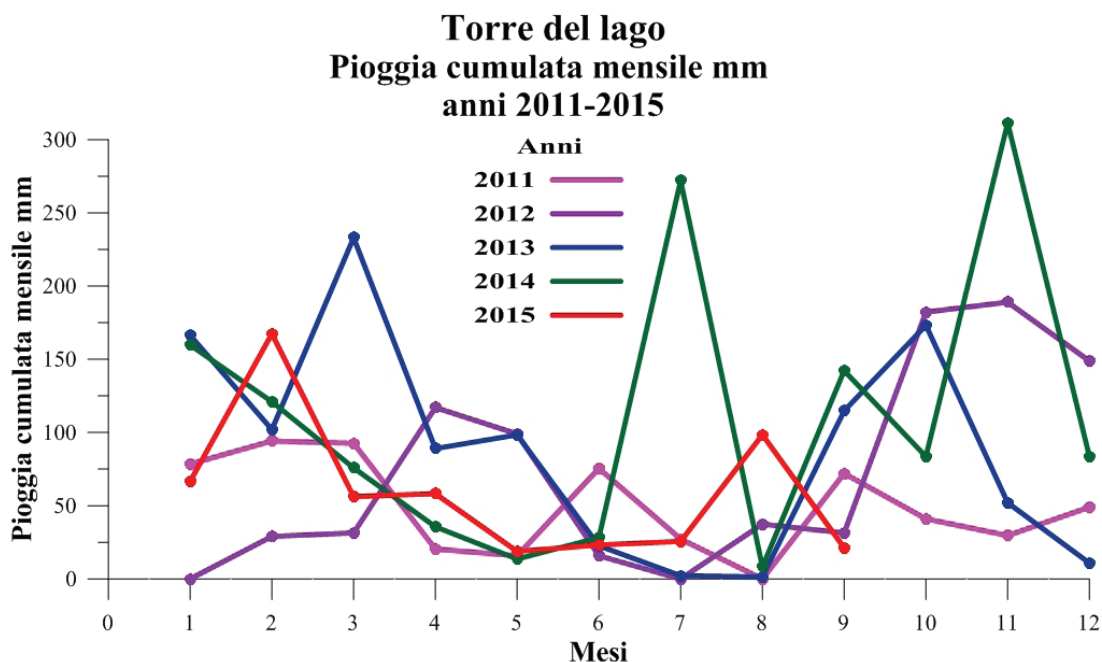


Figura 2.1.2.1: Precipitazioni cumulate mensili (mm) nel territorio del lago Massaciuccoli nella stazione di Torre del lago (Lu) negli anni dal 2011 al 2015.

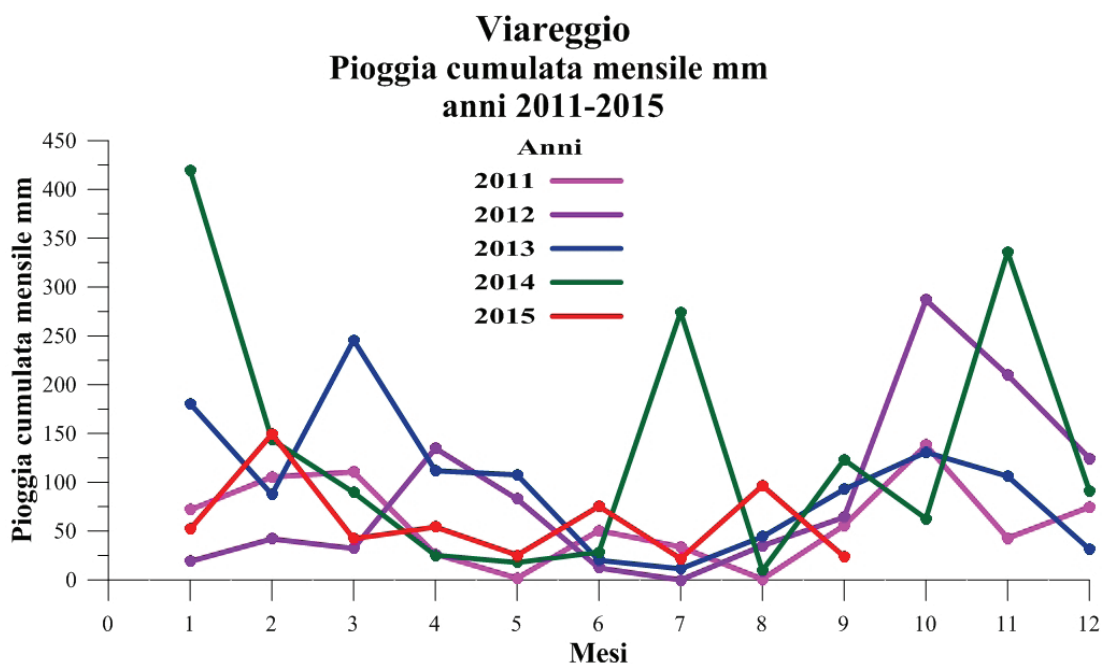


Figura 2.1.2.2: Precipitazioni cumulate mensili (mm) nel territorio del lago Massaciuccoli nella stazione di Viareggio (Lu) negli anni dal 2011 al 2015.

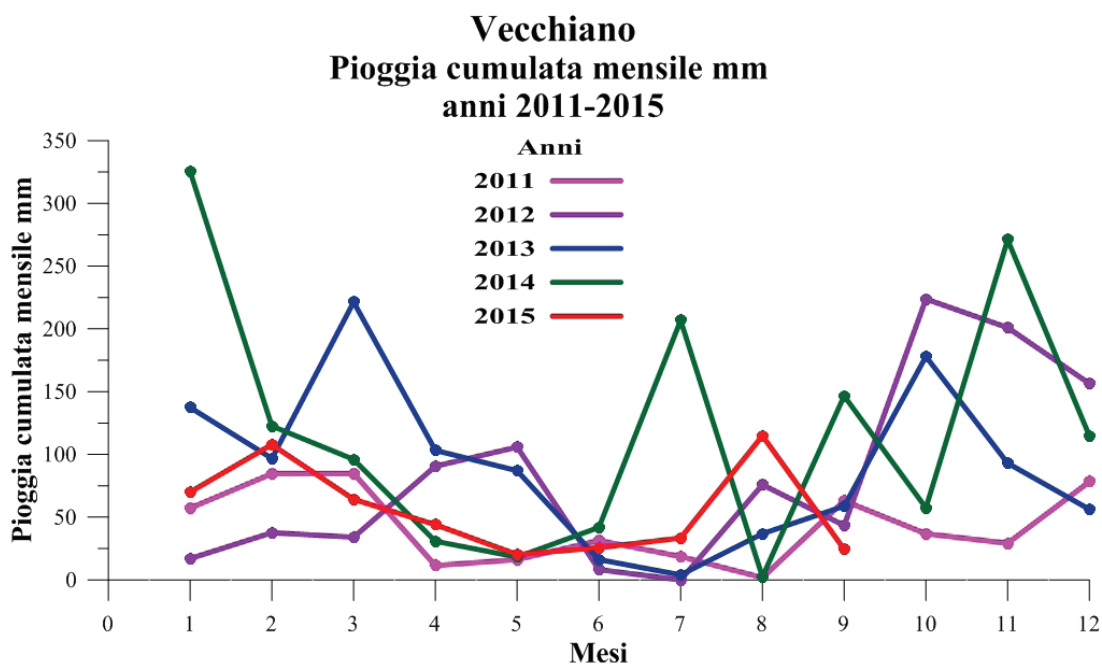


Figura 2.1.2.3: Precipitazioni cumulate mensili (mm) nel territorio del lago Massaciuccoli nella stazione di Vecchiano (Pi) negli anni dal 2011 al 2015.

Per valutare l'andamento termometrico è stata presa in considerazione la stazione localizzata a Pisa 6 m s.l.m.. La scelta, è stata fatta sulla base delle localizzazione, sul quantitativo di dati e sulla rivelazione dei dati effettivi, in quanto non tutte le centraline rivelano la temperatura. Sono state messe a paragone le temperature medie stagionali del trentennio 1981-2010 con quelle degli anni 2013 e 2014 (figura 2.1.2.4). La temperatura media annua è di 15.8°C con temperature medie invernali di 8.2°C e medie estive di 23.8°C.

Le temperature medie stagionali messe a confronto risultano in linea. Il maggiore scostamento che si riscontra è di un incremento di 1°C nella stagione autunnale per l'anno 2014.

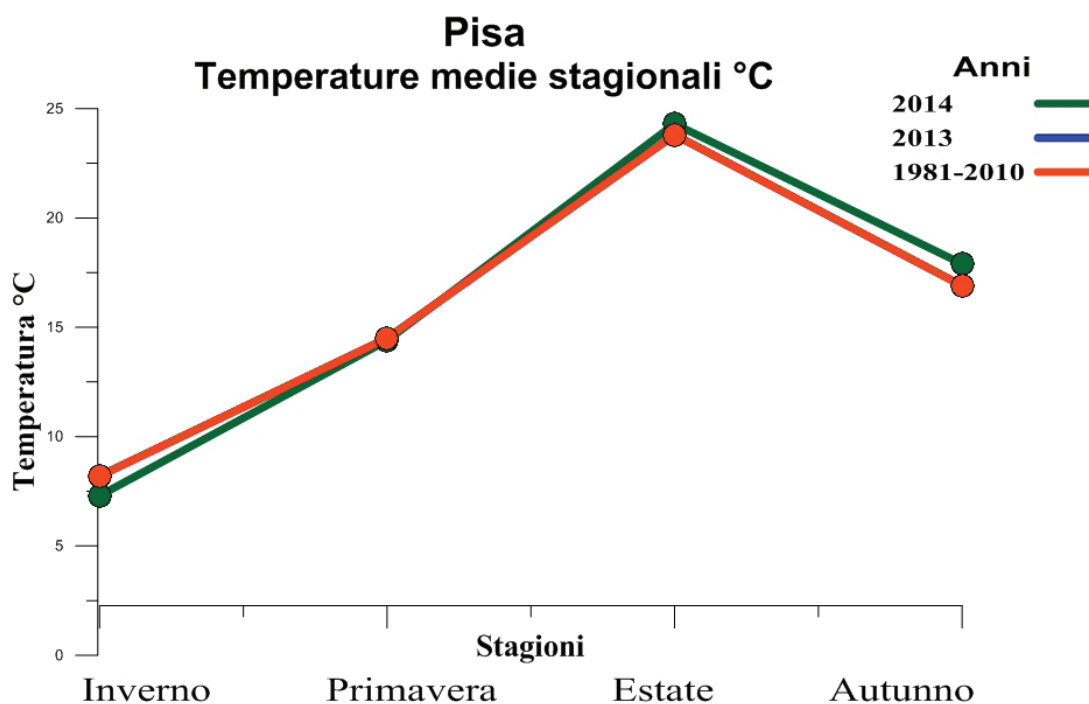


Figura 2.1.2.4: Temperature medie stagionali °C, relazione tra il trentennio 1981-2010 e gli anni 2013 2014, nel territorio del lago Massaciuccoli nella stazione di Pisa.

2.2 Inquadramento lago Accesa

Il lago dell'Accesa (anticamente Lacus Lacchise) è un bacino ubicato nella parte meridionale del territorio toscano in provincia di Grosseto, nella Maremma centro-settentrionale e dista in linea d'aria dalla costa circa 12 km. Il lago ricade nel comune di Massa Marittima, da cui dista circa 5 km, è localizzato a circa 6 km a nord di Gavorrano, nelle colline Metallifere grossetane, in una depressione subcircolare chiusa tra alture boschive con altitudini variabili da 150 e 300 m s.l.m. (figura 2.2.1).

L'Accesa, rappresenta l'unico bacino naturale d'acqua dolce localizzato nella parte nord nella provincia di Grosseto. Il lago ha proprietà caratteristiche riguardanti la fauna e la flora dulciacquicola. A tale proposito l'area rientra nel SIR 105 "Lago dell'Accesa", di 1169.29 ettari e nel SIC omonimo (cod. SIC: IT51A0005), istituito per la salvaguardia di questa tipologia di ambienti sottoposti, con il passare del tempo, a numerose manomissioni antropiche.

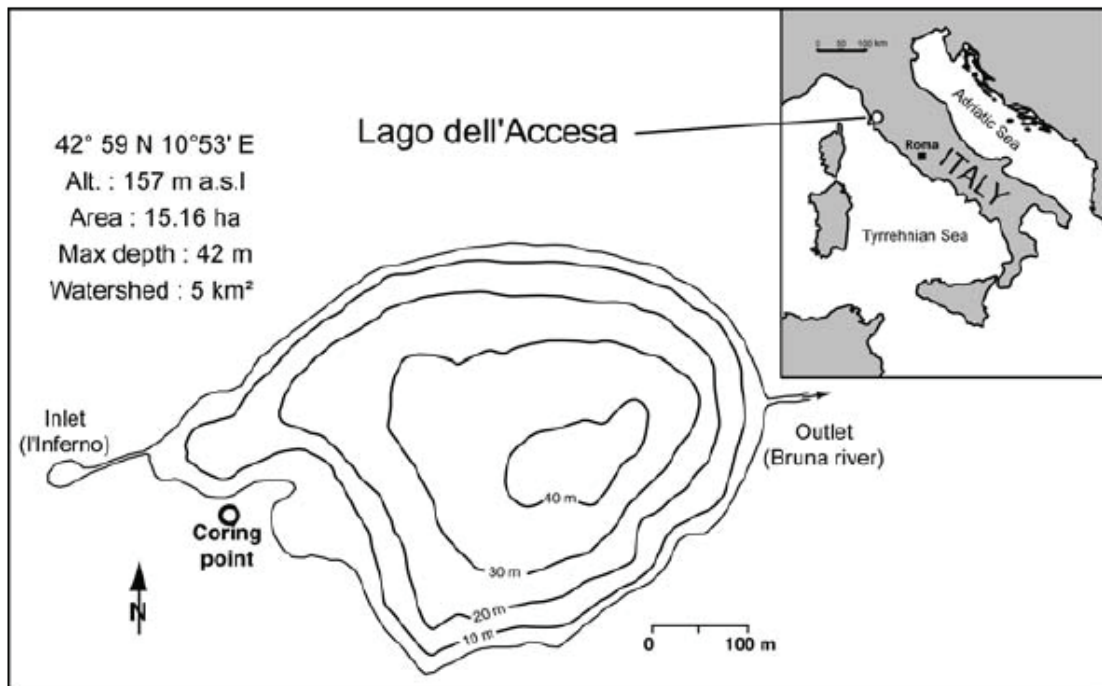


Figura 2.2.1: Inquadramento geografico del lago Accesa (Magny et al.,2007).

Il lago dell'Accesa, ubicato a 157 m s.l.m. al centro di una depressione carsica, ha una superficie di 14 ettari ed è caratterizzato da profondità variabili tra i 20 e i 30 metri. Le dimensioni del lago sono state determinate per primo da Merciai (1933), attribuendo al lago forma ellittica con asse maggiore di 580 m e asse minore di 390 m, la profondità massima stimata dall'autore è risultata essere di 40 m. La forma del lago, si è mantenuta irregolarmente ellittica, lungo la riva orientale è presente un modesto emissario, la Bruna. Il corso del Bruna fu rettificato e reso più fondo nel 1912 dall'Azienda Agraria Società Montecatini, tale modifica causò l'abbassamento del livello del lago di 50 cm, bonificando tutta la zona paludosa circostante. Le acque dell'Accesa sono alimentate da una sorgente sommersa che ha origine in una parte del lago chiamata 'Bacino dell'Inferno'. La sorgente sommersa è stata stimata avere una portata di 68 l/sec secondo Perrone (1912), mentre secondo De Ferrari e Lotti (1886) è pari a 160 l/sec, la portata del Bruna è stata stimata essere di 10 l/sec (Caramanna et al., 2004).

Le colline che circondano il lago sono caratterizzate da boschi di querce, lecci e sughere, che limitano l'azione delle acque di dilavamento riducendo l'alimentazione del lago dalle acque di scorrimento superficiale.

Nel VI secolo a.C. l'area del lago fu insediata dalla popolazione etrusca, interessata ai vicini giacimenti minerali di argento, piombo e materiali ferrosi. Il parco archeologico del lago dell'Accesa (Massa Marittima) rappresenta la testimonianza del distretto industriale etrusco che si sviluppò sulla vicina area collinare adiacente al lago. All'interno del parco nelle località di Forni dell'Accesa e di La Pesta sono presenti i resti degli altiforni che documentano la passata attività siderurgica, legata all'industria estrattiva. Nei secoli successivi l'attività industriale proseguì oltre l'epoca romana, concludendosi nel corso del Settecento con l'inizio delle opere di bonifica intraprese dai Lorena. Le modifiche apportate per ottenere nuovi terreni agricoli, prevalentemente impiegati per la coltivazione a tabacco, determinarono una notevole riduzione della superficie lacustre. Nei primi anni del 1800 le acque del lago erano ancora utilizzate per gli impianti di lavaggio delle vicine miniere dell'Accesa (Caramanna et al., 2004). Il lago diviene negli anni '90, meta ricercata per la pesca sportiva ad oggi attività completamente cessata.

La zona in cui insiste il lago Accesa è interessata da fenomeni carsici. I primi studi a carattere geologico, condotti da De Ferrari e Lotti (1886), attribuiscono l'origine del lago proprio a tali fenomeni. Le acque della zona con il passare del tempo hanno eroso e scavato le rocce sottostanti formando la cavità attuale. I medesimi autori individuano le sorgenti di Venelle e dell'Aronna allineate sulla direttrice Nord – Sud del lago dell'Accesa. La sorgente delle Venelle è inserita all'interno di una dolina originata sul calcare cavernoso, su cui insistono stratigraficamente gli argilloscisti eocenici. La sorgente dell'Aronna è costituita da gruppi di polle, localizzata su argilloscisti e sedimenti fluvio-lacustri ai bordi di una dorsale costituita da calcare cavernoso.

Conseguentemente alla formazione della depressione principale, ad opera dei fenomeni carsici, l'apporto di materiale detritico alluvionale impermeabile proveniente da filladi, micascisti e dalle argille a palombini avrebbe costituito l'invaso in cui oggi risiede il lago. L'alimentazione sarebbe avvenuta ad opera delle sorgenti che vengono a giorno localizzate all'estremità meridionale dell'affioramento dei calcari cavernosi (Merciai, 1933).

Dal punto di vista geologico l'area è caratterizzata da formazioni di substrati costituiti da scisti del Permiano, su cui si ha la formazione del calcare cavernoso, con caratteristiche elevate di permeabilità ed erodibilità, alla cui presenza si deve la

formazione del lago Accesa. In sovrapposizione si riscontrano argilloscisti a galestri e palombini che formano una fascia che circonda lo specchio lacustre.

L'area è interessata da due sistemi di faglie che si intersecano proprio in corrispondenza del lago dell'Accesa: un sistema NS o NNW-SSE e uno ortogonale ENE-WSW.

2.2.1 Inquadramento climatico lago Accesa

Il clima della zona in cui insiste il lago dell'Accesa è fortemente influenzato dalle formazioni collinari circostanti, è di tipo mediterraneo umido. Si hanno temperature miti in inverno, con occasionali precipitazioni anche nevose, mentre le estati sono tendenzialmente calde.

I parametri meteorologici sono stati reperiti da centraline presenti vicino al sito di studio, gestite dal SIR Servizio Ideologico - Centro Funzionale della Regione Toscana, in modo analogo all'inquadramento climatico del lago Massaciuccoli.

Le stazioni scelte per valutare le precipitazioni sono quelle di S. Ferdinando a Massa Marittima (Gr) localizzata a quota 334 m s.l.m., Casteani 59 m s.l.m. e Caldana 165 m s.l.m. situate a Gavorrano (Gr). Nei grafici sottostanti sono riportati gli andamenti della pioggia cumulata mensile per le tre stazioni di riferimento negli anni dal 2011 al 2015 (figura 2.2.1.1, 2.2.1.2 e 2.2.1.3). Si osserva un andamento crescente delle precipitazioni per tutte le stazioni nel periodo autunnale e un decremento nei mesi primaverili. I valori minimi di pioggia cumulata mensile, si registrano in primavera ed estate, mentre, i valori massimi si riscontrano in autunno ed in inverno. Considerando i valori medi stagionali, si ha concordanza in tutte le stazioni, il minimo è stato registrato nella stagione estiva ad eccezione della stazione di S. Ferdinando nell'anno 2014 in cui il minimo si è avuto in primavera. Per quanto riguarda i medi massimi mensili risultano alternati, in inverno nel 2011 e 2014 ed in autunno nel 2012 e 2013, ad eccezione nella stazione di S. Ferdinando nell'anno 2013, in cui il valore medio massimo di precipitazione si è riscontrato in primavera.

Considerando tutte le stazioni di riferimento è evidente che nell'anno 2014 si sono registrati i valori di pioggia cumulata annuale più alti ed il massimo numero dei giorni

piovosi rispetto agli altri anni considerati, mentre il minimo si è registrato nell'anno 2011, analogamente ai dati delle centraline nella zona di Massaciuccoli.

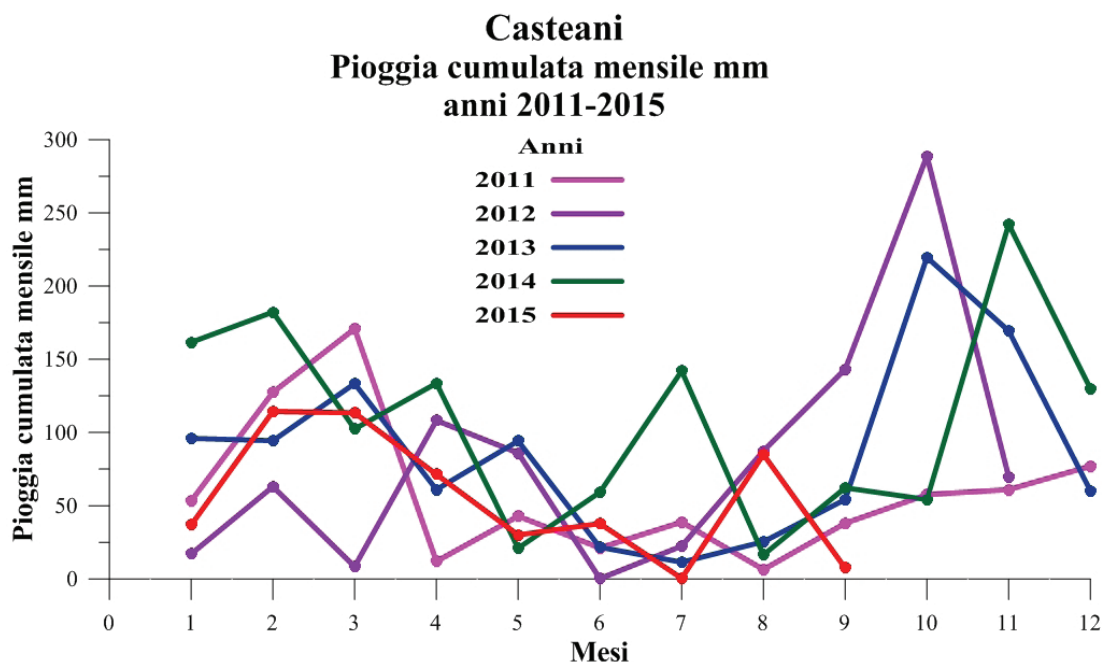


Figura 2.2.1.1: Precipitazioni cumulate mensili (mm) nel territorio del lago dell'Accesa nella stazione di Casteani, Gavorrano (Gr) negli anni dal 2011 al 2015.

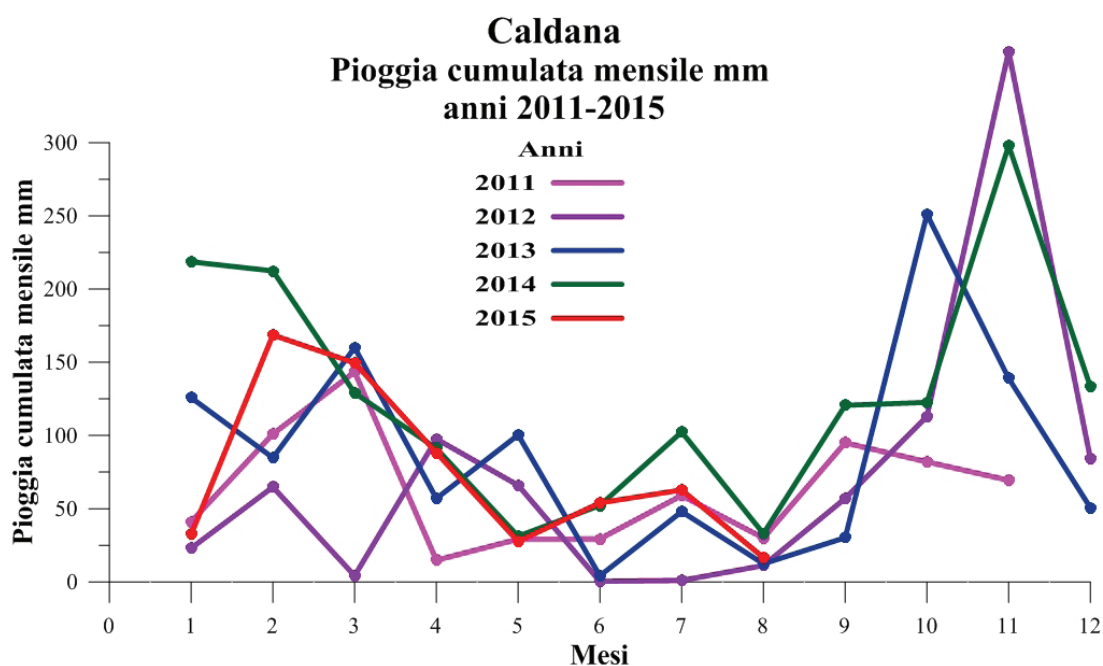


Figura 2.2.1.2: Rappresentazione delle precipitazioni cumulate mensili (mm) nel territorio del lago dell'Accesa nella stazione di Caldana, Gavorrano (Gr) negli anni dal 2011 al 2015.

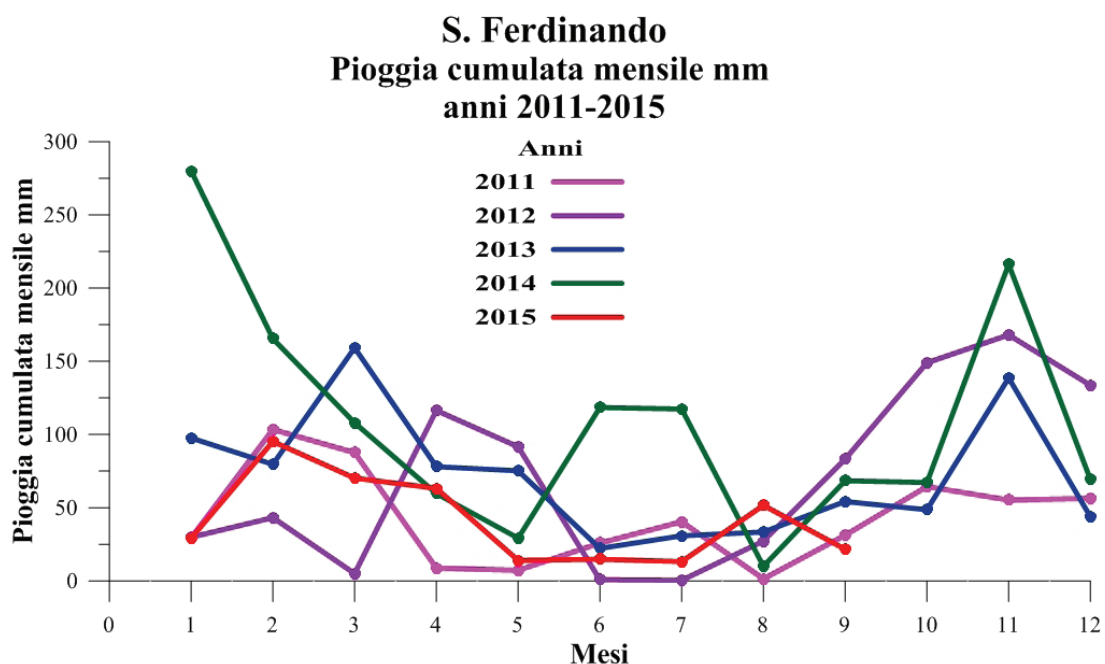


Figura 2.2.1.3: Precipitazioni cumulate mensili (mm) nel territorio del lago dell'Accesa nella stazione di S. Ferdinando, Massa Marittima (Gr) negli anni dal 2011 al 2015.

Per quanto riguarda le temperature, sono state prese in considerazione quelle relative alla stazione di Orbetello (Gr) 0 m s.l.m., in quanto è una delle centraline più vicine al sito d'interesse, in provincia di Grosseto. La stazione considerata ha una serie storica con rilevazioni di dati termometrici con una disponibilità di osservazioni più lunga ed omogenea possibile. Anche in questo caso sono state messe a paragone le temperature medie stagionali del trentennio 1981-2010 con quelle degli anni 2013 e 2014. Considerando il trentennio 1981-2010, le temperature medie variano tra un massimo estivo di 24.1°C e un minimo invernale di 9.5° C, la media annuale è di 16.6°C. Chiaramente la stazione presa in considerazioni non registra i dati sul luogo d'interesse, ma rende possibile un inquadramento meteo climatico relativo alla macroarea relativa all'Accesa.

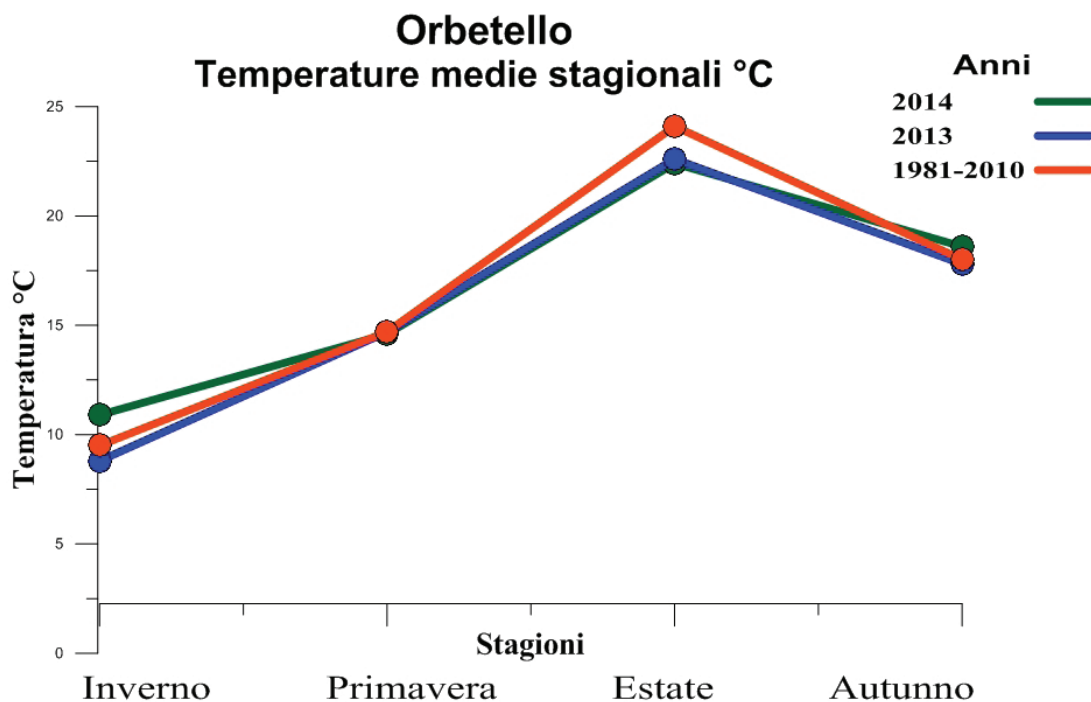


Figura 2.2.1.4: Temperature medie stagionali °C nel territorio del lago dell'Accesa nella stazione di Orbetello (Gr) relazione tra il trentennio 1981-2010 e gli anni 2013 2014.

Il grafico evidenzia come le temperature medie degli anni 2013 e 2014 risultino pressoché in linea con il valore medio del trentennio 1981-2010. Il maggiore scostamento che si riscontra è di 1.6°C nella stagione estiva per entrambi gli anni, con conseguente diminuzione delle temperature. Prendendo in considerazione il 2014 si ha uno scostamento in positivo di 1.4°C in inverno.

CAPITOLO 3

Materiali e metodi

In questo lavoro sono state campionate diverse matrici ambientali quali: sedimenti, acque, piogge e particolato atmosferico che, successivamente sono state processate e analizzate presso i laboratori dell'istituto di Geoscienze e Georisorse (I.G.G.) del CNR di Pisa.

Durante il campionamento si prelevano porzioni di matrice considerate significative per le indagini da svolgere. Le modalità di prelievo, le tempistiche e la conservazione dei campioni oggetto di questo studio sono state scelte in funzione alle analisi da eseguire.

E' stata condotta una campagna di monitoraggio mensile delle deposizioni atmosferiche totali recuperate per sette mesi, nel periodo da ottobre 2014 a maggio 2015. I campioni sono stati prelevati mediante l'impiego di deposimetri posizionati in tre differenti aree del bacino del lago di Massaciuccoli: una è stata posizionata adiacente al porto turistico di Torre del Lago, la seconda all'idrovora di Quiesa e la terza all'idrovora di Massaciuccoli. Le deposizioni umide sono state campionate mensilmente, da gennaio 2012 a maggio 2015, con un pluviometro localizzato adiacente allo specchio lacustre di Masaciuccoli. È stata, inoltre, condotta una campagna di monitoraggio stagionale delle acque del lago Massaciuccoli, con prelievi nei seguenti periodi: maggio 2014, agosto, dicembre 2014 e febbraio 2015. Il recupero del sedimento sospeso è stato effettuato per sei mesi da novembre 2014, mediante trappole di sedimento posizionate in doppio in due siti del lago Massaciuccoli. In figura 3.1 sono riportate le zone in cui sono stati recuperati i differenti campioni.

L'indagine sul lago Accesa ha riguardato i sedimenti profondi e un monitoraggio delle acque in differenti periodi dell'anno a partire da agosto 2013. In figura 3.2 sono riportate le zone di prelievo.

Di seguito sono descritte le modalità di campionamento e di analisi condotte in questo lavoro di ricerca.

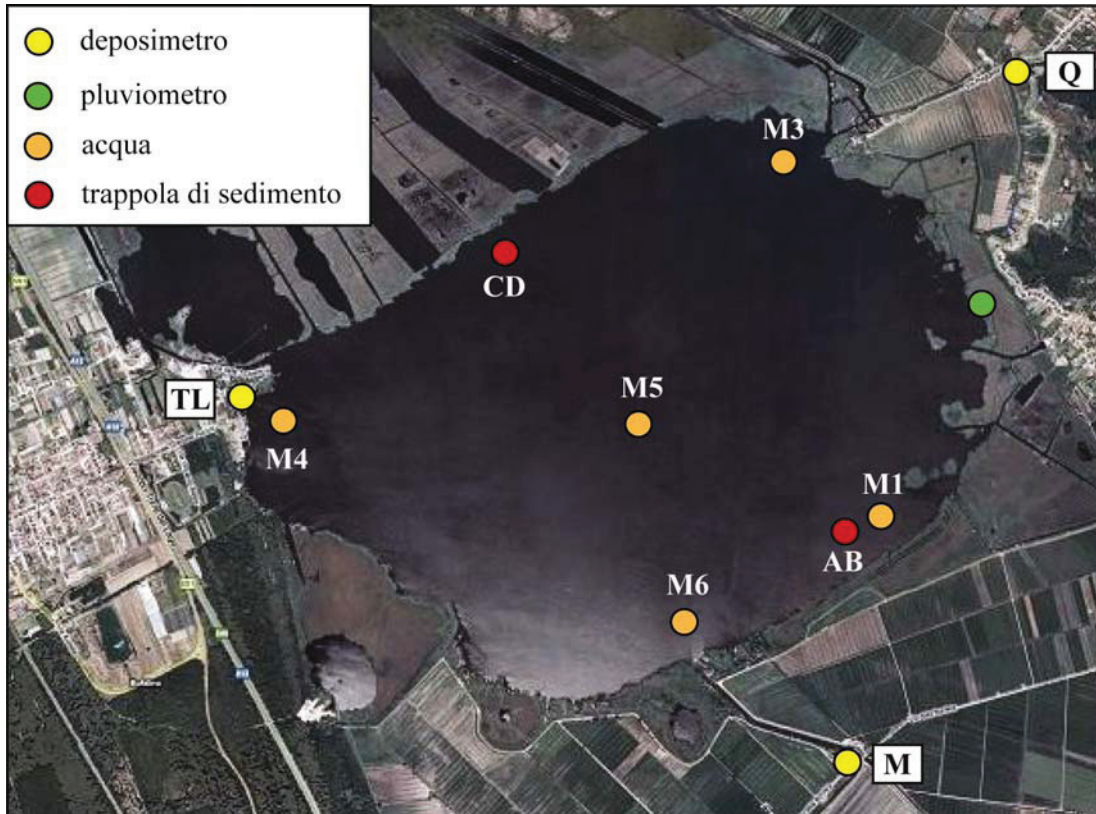


Figura 3.1: Localizzazione dei campionamenti nel lago Massaciuccoli.

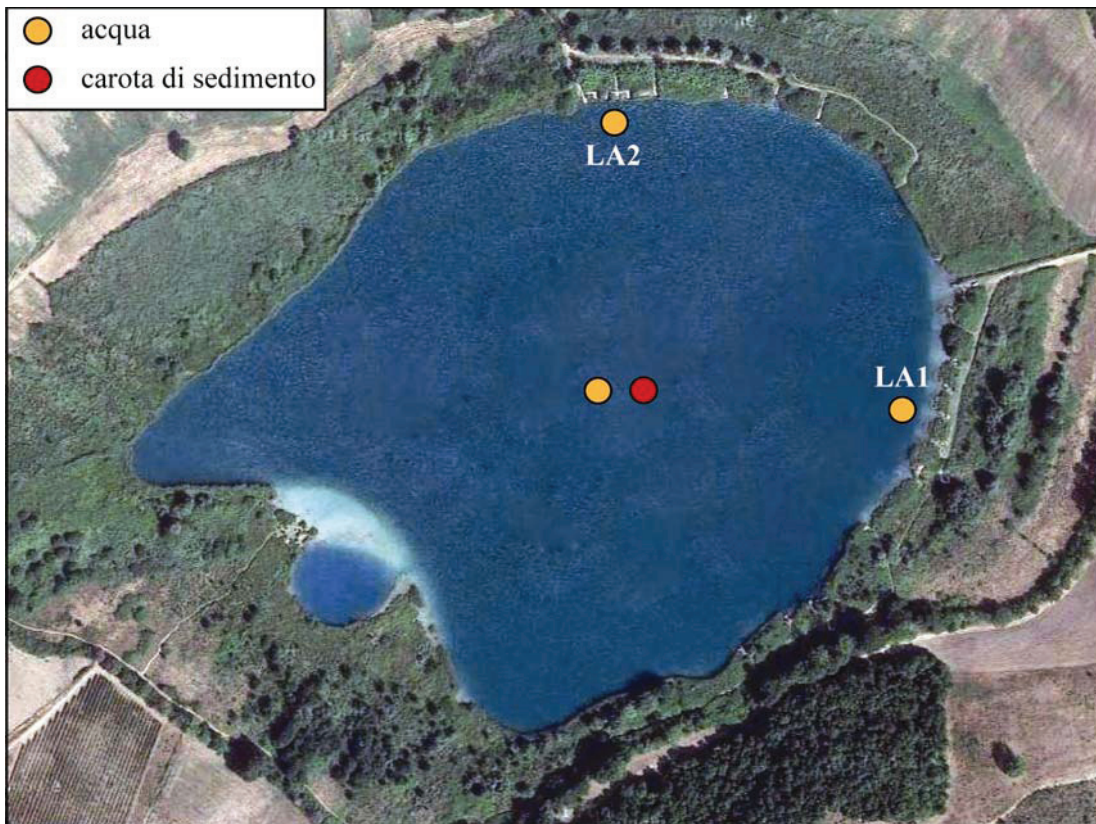


Figura 3.2: Localizzazione dei campionamenti nel lago Accesa.

3.1 Modalità di campionamento

I campioni di sedimento del lago Accesa, oggetto di questa ricerca provengono dal carotaggio condotto dall'equipe del Dr. Vannière e del Dr. Michel Magny (CNRS-MSHE Ledoux, Besançon, Francia) nel 2005. La scelta del sito idoneo a recuperare una sequenza lunga di sedimenti con un record continuo per la ricostruzione paleoambientale del lago è stata fatta dal team francese dopo avere eseguito un rilievo sismico sul lago. I profili sismici, infatti, hanno lo scopo di analizzare principalmente l'assetto strutturale dei livelli sedimentari più superficiali e la batimorfologia dei fondali, fornendo importanti informazioni su spessore ed estensione dei livelli sedimentari, presenza di inconformità, slumps, etc..

La mappa batimetrica e i profili sismici sono stati acquisiti mediante un sistema sismico ad alta risoluzione con un unico canale di frequenza centrale di 3.5 kHz (Vannière et al., 2008). I dati acustici ottenuti hanno messo in evidenza una facies specifica, associata ad un ambiente di litorale ripido, che prograda verso la porzione centrale del lago. Le geometrie del fondale riflettono l'evoluzione di una sedimentazione controllata da ingressi dovuti a sorgenti d'acqua e/o da fluttuazioni del livello del lago. Le carote usate per questo studio sono state prelevate dalla zona profonda del lago con sedimenti che apparivano meglio stratificati e indisturbati.

Nel sito prescelto sono state recuperate varie carote in sovrapposizione, e quelle usate per la costruzione della master core, AC05-B lunga 234 cm, sono state le carote gemelle AC05-P6, AC05-B e AC05-BB (figure 3.1.1, 3.1.2). Le carote, sia quelle superficiali da 1m che quelle profonde sono state prelevate in un tubo in plastica da una piattaforma mediante, rispettivamente, un carotiere a gravità e un carotiere a pistone lungo 3 m della UWITEC. Le carote da 3 m sono state tagliate appena recuperate in modo da avere carote da 1 m. Tutte le carote sigillate sono state conservate in cella frigorifera a 4°C fino al momento dell'analisi.

In laboratorio ogni carota è stata tagliata longitudinalmente in modo da avere due mezze carote, di cui una rappresenta l'archivio e l'altra di analisi.

Le mezze carote di lavoro, dopo essere state descritte, sono state campionate ogni cm.

Ogni campione così prelevato è stato seccato in stufa a 45°C e macinato a polvere fine con un mortaio di agata. Sulle polveri sono state successivamente analizzati: il contenuto di carbonato di calcio, di carbonio e di azoto; la composizione isotopica del carbonio della materia organica ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) e dopo trattamento di decarbonatazione, la composizione isotopica di carbonio e ossigeno ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$) le analisi isotopiche relative all'ossigeno e al carbonio della frazione carbonatica, sono state eseguite con una risoluzione spaziale di 4 cm, eccetto che per la porzione di carota B1.1 che è stata campionata ogni 2 cm.

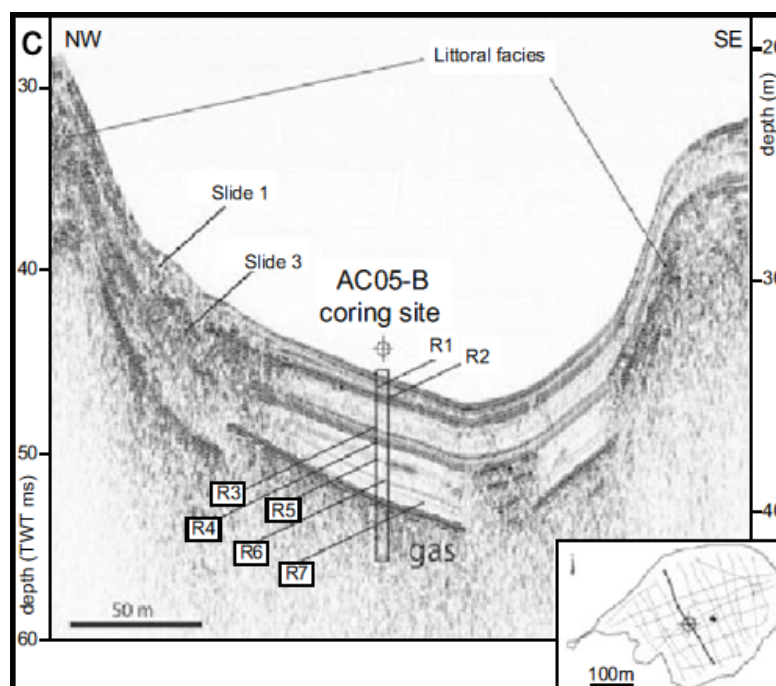


Figura 3.1.1: Localizzazione della carota AC05 (da Vannière et al.,2008).

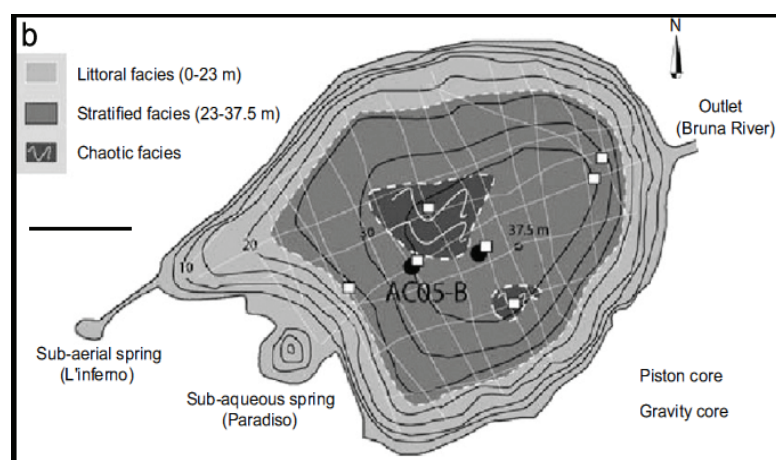


Figura 3.1.2: Mappa batimetrica del lago Accesa (isobate 5m) (da Vannière et al.,2008). Di seguito è riportata un'immagine che rappresenta una porzione della carota AC05B, prima del campionamento (figura 3.1.3).



Figura 3.1.3: Carota AC05B del lago Accesa (GR).

Nel lago Massaciuccoli è stato condotto un monitoraggio mensile del sedimento sospeso nella colonna d'acqua. Per riuscire a campionare il sedimento sospeso sono state impiegate delle strutture, dette “trappole di sedimento”, disposte lungo la colonna d'acqua in modo da raccogliere in maniera passiva il materiale che va a depositarsi sul fondo (figura 3.1.4).



Figura 3.1.4: Trappole di sedimento (da Filippi 2005).

Queste trappole sono costituite da recipienti cilindrici aperti all' estremità superiore e dotati di un ulteriore contenitore per la raccolta del particolato installato nella parte terminale. Le caratteristiche costruttive di questi campionatori, e in particolare il rapporto diametro - lunghezza dei cilindri (Bloesch e Burns 1980), influenzano

notevolmente la rappresentatività dei campioni; per questo la geometria del sistema deve essere scelta in funzione alle particolarità dell'area in esame. Questa procedura di campionamento consente di ottenere utili informazioni sui flussi di materiale sospeso nel corpo idrico anche se comporta note limitazioni, in particolare l'eventualità della trasformazione batterica del materiale raccolto e l'impossibilità di poter correlare il riferimento del materiale sedimentato ad uno specifico volume d'acqua.

Solitamente nei laghi a notevole profondità (Filippi et al., 2005) queste trappole vengono sospese nella colonna d'acqua dentro una struttura in plastica a spinta idrostatica neutra fissato ad un cavo a cui è agganciata una boa. Il lago di Massaciuccoli ha una profondità media di circa 3 m, quindi le trappole non possono essere posizionate come di solito viene fatto. Vista la limitata profondità del lago è stata effettuata una prova preliminare alloggiando una trappola sul fondo e lasciata campionare nel mese di maggio 2014, in una zona del lago caratterizzata da una profondità di 1.5 m. La trappola è costituita da due contenitori cilindrici alloggiati all'interno di un cestello fissato ad un'asta verticale mantenuta in posizione da una base in cemento. Si sono riscontrate notevoli difficoltà per il ritiro, in quanto la struttura non risultava più perpendicolare con il fondale. Inoltre, il campione raccolto è risultato fortemente contaminato dai sedimenti risospesi dal fondo durante la procedura di calata e ritiro della trappola stessa. A seguito dell'esperienza fatta, la trappola è stata modificata ed è stato rivisto il sistema di campionatura. Il nuovo sistema, esclude l'alloggiamento delle trappole sul fondale e, mediante un sistema di carrucole e blocchi, consente di posizionare le trappole a una specifica distanza dal fondo; in particolare i campionatori sono stati collocati ad una distanza di 0.5 m dal fondale (Figura 3.1.5).

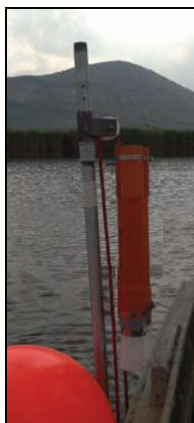


Figura 3.1.5: Sistema di carrucole e trappole di sedimento.

Questa tecnica è risultata idonea per il corretto funzionamento delle trappole in laghi poco profondi, come nel caso di Massaciuccoli. In dettaglio sono state posizionate due trappole in zone differenti dello specchio lacustre per poter valutare l'eventuale presenza di aree a sedimentazione differente.

I campioni raccolti sono stati seccati a 40°C, macinati e, successivamente, è stato determinato il contenuto di carbonio organico ed inorganico e il contenuto di azoto totale. Sui campioni sono state effettuate anche analisi isotopiche del carbonio della materia organica ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) e dell'ossigeno e del carbonio sulla frazione carbonatica ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$). Inoltre su campioni scelti sono state eseguite analisi diffrattometriche di polveri a raggi X.

Il campionamento delle acque è stato condotto sia nel lago Massaciuccoli che nel lago Accesa. I siti di campionamento e il numero di campioni sono stati scelti al fine di effettuare una caratterizzazione geochemica delle acque. In dettaglio le metodologie analitiche applicate alle acque sono state volte alla determinazione degli ioni maggiori e per l'individuazione degli isotopi del carbonio inorganico disciolto.

Per quanto riguarda il lago Massaciuccoli, sono state individuate 5 stazioni di prelievo, georeferenziate tramite l'uso di GPS, dislocate sullo specchio lacustre (figura 3.1), in specifiche zone contraddistinte da variazioni locali dei parametri chimico fisici monitorati in studi precedenti (Tesi Baneschi I., 2003, PHD Baneschi I., 2006; Tesi Loni T., 2011; Agricoltura e tutela delle acque nel bacino del lago di Massaciuccoli, 2013; ARPAT Monitoraggio delle acque, 2015). Le operazioni di campionamento sono state realizzate grazie alla collaborazione della Lipu (Lega Italiana Protezione Uccelli, Associazione per la conservazione e la tutela della Natura) di Massaciuccoli, che ha messo a disposizione un'imbarcazione e il proprio personale.

Per quanto riguarda il lago Accesa sono stati effettuati prelievi in punti diversi dello specchio lacustre e in differenti periodi dell'anno. Inoltre, nel mese di settembre 2014 sono stati effettuati delle misure dei parametri di temperatura, conducibilità e pH lungo dei profili della colonna d'acqua e recuperati campioni a differente profondità. È stato inoltre campionato il fiume emissario Bruna e una sorgente facente parte del bacino del lago, la sorgente Aronne. I siti di prelievo nello specchio lacustre dell'Accesa sono stati

2, ritenuti sufficienti per la caratterizzazione delle acque, vista la ridotta estensione dello specchio lacustre.

Ogni campionamento è suddiviso in due fasi:

- a) prelievo dei campioni d'acqua;
- b) misura in loco dei parametri chimico – fisici.

a) Prelievo dei campioni d'acqua.

L'acqua in superficie è stata campionata, a circa 40 cm di profondità, per i campioni lungo la colonna d'acqua le profondità di prelievo sono state 6m 13.5m e 29 m. Sono state quindi prelevate differenti aliquote e pretrattate per impedire che nel campione raccolto avvengano processi chimico fisici in grado di modificare le concentrazioni di quelle sostanze particolarmente sensibili a fenomeni di precipitazione/dissoluzione che modificherebbero i rapporti realmente presenti nel corpo d'acqua. In dettaglio, per ogni punto di campionamento è stato prelevato un campione da 125 ml tal quale per la determinazione degli anioni Cl, SO₄, NO₃ e per le analisi isotopiche di $\delta^{18}\text{O}$ e di $\delta^2\text{H}$, un campione da 50 ml filtrato con filtri di acetato di cellulosa porosità nominale 0.45 μm acidificato HCl 6N per la determinazione di Ca e Mg e un campione da 500 ml filtrato per l'analisi isotopica del carbonio $\delta^{13}\text{C}$ del carbonio inorganico disciolto (DIC).

b) Misura in loco dei parametri chimico – fisici.

Alcuni parametri come la temperatura, il pH, la conducibilità, l'alcalinità e il potenziale di ossido riduzione non possono essere “stabilizzati” per successive analisi. Per evitare gli effetti di trasformazione delle grandezze precedentemente elencate quando il campione viene tolto dal sistema e messo a contatto con l'aria occorre effettuare le loro determinazioni in loco. Temperatura, conducibilità e pH sono stati misurati con lo stesso strumento portatile Delta OHM, modello HD2156.2. L'alcalinità è stata misurata per titolazione con HCl 0.1N utilizzando una microburetta che consente di effettuare determinazioni rapide e precise su piccoli volumi di campione (1 ml)

Nel comprensorio del bacino del lago Massaciuccoli, è stato condotto anche un monitoraggio mensile delle ricadute atmosferiche, secche ed umide, in modo da poter valutare possibili variazioni spaziali e temporali. Per ricadute atmosferiche s'intende il

particolato sospeso in atmosfera, composto da una miscela complessa di particelle solide o liquide che ricadono per forza di gravità o vengono dilavate dalla pioggia.

Le deposizioni secche e umide sono state raccolte ogni 30 giorni a intervalli regolari di tempo, nel periodo da ottobre 2014 a maggio 2015, nei siti di Torre del Lago, idrovora di Quiesa e idrovora di Massaciuccoli.

Il campionamento delle deposizioni secche è stato attuato mediante l'alloggiamento di deposimetri di tipo bulk (figura 3.1.6). I deposimetri sono strumenti in grado di raccogliere sia le polveri insolubili che, data le loro caratteristiche fisiche, si depositano per forza di gravità, sia quei composti che, presenti nell'aria, sono solubili nell'acqua piovana e da questa possono essere dilavate dall'atmosfera durante la caduta. Le deposizioni analizzate sono quindi quelle totali, costituite dalla frazione secca più quella umida.



Figura 3.1.6: Deposimetri dotati di strutture di sostegno, a sinistra alloggiato all'idrovora di Massaciuccoli, a destra a Torre del Lago.

Il sistema “bottiglia più imbuto cilindrico”, deposimetro per la raccolta della deposizione secca e quella umida, deve avere dimensioni standardizzate, con rapporto tra altezza della parete cilindrica e diametro pari a 1:1 o maggiore. La bottiglia di raccolta è stata scelta con capacità di 10 l e l'imbuto a parete cilindrica, con diametro di 22 cm. Per proteggere il campione dall'esposizione alla luce e al calore, il sistema

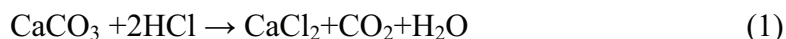
bottiglia e imbuto sono stati ricoperti da materiale riflettente. Tramite una struttura di sostegno, il deposimetro è stato posizionato in modo che il bordo superiore dell'imbuto si trovasse ad un'altezza di 170 cm (Rapporti ISTISAN 06/38, 2006). L'impiego di questa semplice tecnica di monitoraggio, oltre a essere economicamente più sostenibile rispetto al monitoraggio "attivo" ha il vantaggio, non trascurabile, di non utilizzare energia elettrica; ciò comporta notevole facilità nel posizionamento dei recipienti di raccolta. Il liquido raccolto è stato pesato e filtrato, il materiale depositato sul filtro costituisce la deposizione secca e l'acqua filtrata la deposizione umida. Conseguentemente alla raccolta dei campioni di pioggia, sono state condotte analisi chimiche degli ioni maggiori e analisi del contenuto di silice.

Sulle deposizioni secche è stata effettuata l'analisi gravimetrica per determinare la concentrazione di solidi precipitati con la pioggia. Inoltre, sulla frazione solida raccolta è stato determinato il contenuto di carbonio e azoto totale ed è stata effettuata la diffrattometria di polveri a raggi X.

Il campionamento delle piogge è stato attuato anche mediante l'alloggiamento di un pluviometro dedicato, posto in un sito adiacente allo specchio lacustre di Massaciuccoli. Il campionatore è in pvc, della capacità di 10 l con un imbuto di 23 cm di diametro. All'interno del contenitore viene messo un sottile strato d'olio di vasellina per impedire l'evaporazione dell'acqua. Dal quantitativo campionato, pesato in laboratorio per determinare l'ammontare delle precipitazioni viene recuperata un'aliquota per le successive analisi, riguardanti il quantitativo degli ioni maggiori e analisi isotopiche di $\delta^{18}\text{O}$ e di $\delta^2\text{H}$.

3.2 Metodiche analitiche

Il contenuto di carbonato di calcio dei sedimenti e del materiale raccolto mediante le trappole è stato effettuato mediante l'impiego del calcimetro di de Astis. Lo strumento è in grado di determinare la quantità di anidride carbonica (CO_2) prodotta dalla reazione tra una quantità nota di campione e l'acido cloridrico, secondo la seguente reazione chimica:



Si calcola così la percentuale del carbonato di calcio presente nel campione a partire dalla misurazione della quantità di anidride carbonica sviluppata dalla reazione (1).

Nello strumento utilizzato il volume di CO₂ prodotto è misurato dalla quantità di acqua spostata da un cilindro dentro il quale gorgoglia il gas. Il cilindro ha una scala che indica direttamente la quantità di CaCO₃. Per avere un controllo del corretto funzionamento dello strumento e migliorare l'accuratezza delle determinazioni prima di ogni seduta analitica è stata effettuata una calibrazione del calcimetro utilizzando quantità note di CaCO₃.

Sui campioni di sedimento in esame è stata poi condotta l'analisi del contenuto totale di carbonio (TC) e azoto (TN) tramite l'analizzatore elementare CHN (Thermo Finnigan, Elemental Analyzer EA-1108), costituito da una unità di combustione accoppiata ad un gascromatografo che separa la miscela gassosa dei prodotti della combustione (CO₂, N₂ e H₂O) e un detector a conducibilità termica (TCD) per la quantificazione di gas prodotto. La calibrazione dello strumento avviene tramite l'utilizzo di diverse quantità di standard certificato di acetanilide, di cui è noto il contenuto percentuale di carbonio e di azoto, rispettivamente di 71.09% e di 10.36%, opportunamente pesate utilizzando una bilancia analitica di precisione Sartorius CP225D-0CE.

Il TOC (carbonio organico totale) viene calcolato per differenza tra il TIC (Carbonio organico totale) e il TC si procede applicando la seguente formula:

$$\text{TOC (\%)} = \text{TC} - \text{TIC}$$

Sui campioni di sedimento non trattato è stata condotta la determinazione del rapporto isotopico ¹³C/¹²C del carbonio della materia organica; questa è stata effettuata mediante l'utilizzo della tecnica CE/EA-IRMS in cui uno spettrometro di massa (Thermo Finnigan-Delta Plus XP) è accoppiato mediante un'interfaccia (CONFLO-II Thermo Finnigan) ad una unità di combustione (Thermo Finnigan, Elemental Analyzer EA-1108).

Per poter effettuare correttamente l'analisi è stato necessario pretrattare i campioni di sedimento con acido cloridrico al 10% per eliminare i carbonati presenti che interferirebbero con il dato isotopico.

L'accuratezza è stata verificata tramite l'uso di standard certificati, gli standard usati sono la grafite (standard certificato), lo zucchero di canna (sucrose) e polietilene, è stato

usato anche dello zucchero di canna e di barbabietola di uso commerciale come standard interni per confermare l'efficienza strumentale.

Il valore del $\delta^{13}\text{C}$ ‰ ottenuto, è determinato in relazione allo standard di riferimento PDB ("Pee Dee Belemite" CaCO_3), basato sulla seguente formula. (Brand, 1996):

$$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰} = [(R \text{ campione} / R \text{ standard}) - 1] * 1000$$

In cui:

$$R = {}^{13}\text{C} / {}^{12}\text{C}.$$

Le notazioni δ e l'unità per mille ‰, sono utilizzate per esprimere le piccole differenze delle abbondanze isotopiche. L'accuratezza analitica è minore del 0.2 ‰.

Le analisi della composizione isotopica di carbonio, $\delta^{13}\text{C}$, e ossigeno, $\delta^{18}\text{O}$, dei carbonati è stata eseguita sui campioni dei sedimenti del Lago dell'Accesa e delle trappole di sedimento del lago di Massaciucoli. Le analisi sono state effettuate sui campioni macinati e analizzati tramite il GasBench II (ThermoFischer) collegato ad un autocampionatore e connesso con uno spettrometro di massa Delta Plus.

I campioni macinati sono pesati e inseriti in apposite fiale. La quantità è funzione del loro contenuto di carbonato precedentemente analizzato. Inizialmente le fiale, oltre al campione, contengono aria, per questo motivo occorre effettuare un lavaggio con elio 5.5 (99,999%) in modo da eliminare la CO_2 contenuta nell'aria che può falsare il risultato finale. Successivamente all'interno di ogni portacampione viene inserito manualmente circa 0.06 ml di acido orto-fosforico 100%, tenuto a 70°C per 1h, per sviluppare la CO_2 dal campione. La CO_2 così prodotta nello spazio di testa verrà analizzata per determinare il valore del $\delta^{13}\text{C}$ e del $\delta^{18}\text{O}$. I risultati sono stati normalizzati utilizzando come materiali di riferimento gli standard New12, MOM, MS e lo standard internazionale NBS18, di cui è noto il contenuto isotopico di $\delta^{13}\text{C}$ e di $\delta^{18}\text{O}$ (O'Neill e Barnes, 1969). La precisione analitica è <0.2 ‰ sia per $\delta^{13}\text{C}$ che per il $\delta^{18}\text{O}$.

La diffrattometria ai raggi X è una metodologia non distruttiva qualitativa e semiquantitativa per l'analisi mineralogica di campioni di varia natura. Tale metodica è stata utilizzata per l'analisi qualitativa dei sedimenti delle trappole e sulla deposizione secca raccolta sui filtri. Le analisi sono state eseguite utilizzando un diffrattometro di polveri a raggi-X "Philips" modello PW 1877, munito di un microprocessore.

Il modello d'età utilizzato in questo lavoro di ricerca è quello sviluppato da Vanniére 2008, in cui la cronologia è basata sull'indagine AMS del ^{14}C misurata su macrofossili

di piante terrestri della carota dell'Accesa AC05-B. La calibrazione delle date è stata fatta mediante l'utilizzo del programma Calib 5.0.2 con metodo di interpolazione "cubic-spline".

Per la determinazione degli anioni disciolti nelle acque è stata utilizzata la tecnica della cromatografia ionica. In particolare, è stato utilizzato il cromatografo ionico Dionex DX100, dotato di un soppressore chimico, colonne AS4A e un detector di conducibilità. La spettrofotometria ad assorbimento atomico è stata utilizzata per la determinazione dei cationi. Lo spettrofotometro di assorbimento atomico usato è il "Perkin Elmer" mod.3110, strumento a singolo raggio, dotato di bruciatore a fiamma a miscela aria – acetilene e come sorgenti sono state usate lampade a catodo cavo per ogni singolo metallo. La precisione analitica è 3% per anioni e cationi.

La determinazione delle silice è stata effettuata sui campioni di pioggia derivanti dai deposimetri, mediante metodo spettrofotometrico (Jasco V-530 UV / VIS spettrofotometro). Il metodo si basa sulla reazione dello ione silicico con molibdato di ammonio, con conseguente formazione di complesso giallo, successivamente ridotto a molibdeno blu, la cui assorbanza viene misurata ad una lunghezza d'onda di 650 nm.

I campioni di acqua raccolti sono stati sottoposti all'analisi isotopica del carbonio $\delta^{13}\text{C}$ del carbonio inorganico disciolto (DIC). Per la determinazione del $\delta^{13}\text{C}$ nelle acque, è stata necessaria la preliminare procedura di estrazione della CO_2 disciolta. Una aliquota di acqua specifica si acidifica con acido fosforico 100% in una a linea sotto vuoto e successivamente si separa la CO_2 criogenicamente. La CO_2 è stata successivamente analizzata allo spettrometro di massa GEO 20-20 con le consuete procedure (Kroopnick, 1974). La riproducibilità è solitamente superiore a $\pm 0,2\%$.

L'analisi gravimetrica consiste nella determinazione della quantità di massa di materiale raccolto con la caduta della pioggia filtrata su filtro di quarzo. Questa procedura è stata eseguita calcolando la differenza fra il peso del filtro bianco, prima dell'operazione di filtraggio e il peso del filtro campionato. I filtri utilizzati sono in fibra di quarzo con diametro di 47 mm, possiedono una capacità di ritenzione $> 99.5\%$. Prima dell'utilizzo i filtri devono essere liberati da ogni fibra non fissata, vengono quindi messi a temperatura di 550°C per tre ore. Vengono poi condizionati per 48 ore in aree protette da polveri ed esposti ad una temperatura di $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ed ad un'umidità relativa del $50\% \pm 3\%$ prima della pesata. La determinazione del peso viene effettuata sempre

dopo la procedura di condizionamento. La misura gravimetrica è stata effettuata mediante una bilancia analitica (METTLER H54AR) in grado di misurare il peso di una sostanza da 10 microgrammi a 40 grammi con riproducibilità di 1 µg.

Sui campioni delle piogge recuperate dal pluviometro sono state effettuate analisi isotopiche di $\delta^{18}\text{O}$ e di $\delta^2\text{H}$. La composizione isotopica dell'ossigeno è stata determinata equilibrando l'acqua con la CO_2 a 25 ° C secondo il metodo di Epstein e Mayeda (1953). La composizione isotopica dell'idrogeno è stata misurata seguendo la procedura di Coleman et al. (1982), riducendo l'acqua a H_2 a 460 ° C con zinco metallico. La CO_2 e H_2 sono stati analizzati determinando i rapporti isotopici $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ e $^2\text{H} / ^1\text{H}$ mediante spettrometro di massa GEO 20-20 e uno ThermoFinnigan DELTA XP, rispettivamente. I risultati sono espressi in unità ‰, che indica la differenza in parti per mille del rapporto isotopico misurato, confrontando il rapporti $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^2\text{H}/^1\text{H}$ nel campione e in uno standard internazionale (standard SMOW: Standard Mean Ocean Water). La precisione analitica è $\pm 0,2 \text{ ‰}$ per $\delta^{18}\text{O}$ e $\pm 1 \text{ ‰}$ per $\delta^2\text{H}$.

Capitolo 4

Risultati

Di seguito vengono commentati i risultati ottenuti dalle analisi chimiche effettuate sulle deposizioni secche e umide nell'area di Massaciuccoli, sulle acque del lago Accesa e Massaciuccoli, sul sedimento sospeso recuperato dal lago Massaciuccoli e sui sedimenti della carota del lago Accesa. Le procedure statistiche sono state svolte mediante l'uso del software STATISTICA 7.

4.1 Caratterizzazione delle deposizioni

Come già detto, per poter valutare le ricadute atmosferiche e la loro interazione nei bacini lacustri, è stato effettuato un campionamento mensile del particolato secco e umido. I deposimetri hanno raccolto due tipologie di campioni: piogge e particolato atmosferico. Inoltre è stato effettuato un campionamento mensile di piogge utilizzando un pluviometro adiacente allo specchio lacustre, versante Massaciuccoli, in prossimità dell'Oasi della Lipu.

4.1.1 Deposizioni secche

In totale sono stati raccolti 17 campioni nel periodo ottobre 2014- maggio 2015 dai tre deposimetri posizionati a Torre del Lago (codice TL), Massaciuccoli (codice M) e Quiesa (codice Q). I campioni di Torre del Lago e dell'idrovora di Massaciuccoli nei mesi di aprile e maggio sono stati recuperati ma non utilizzati in quanto sono stati oggetto di atti vandalici.

In tabella 4.1.1.1, sono riportati i dati relativi al periodo di campionamento, i giorni di campionamento, il peso del materiale campionato, il flusso deposizionale e i valori di azoto e carbonio totale in percentuale.

Il flusso deposizionale espresso come mg/m^2 giorno è stato calcolato in base alla seguente formula (Rapporti ISTISAN 06/38, 2006; Alahmr et al.,2012; Latif et al., 2015): Flusso deposizione secca (mg/m^2 giorno)= $P / (A * T)$

In cui P è il peso totale del materiale campionato in mg, ricavato per differenza di peso sui filtri di raccolta, A è l'area del contenitore di raccolta e T è il tempo in giorni di esposizione al campionamento. I valori medi dei flussi deposizionali calcolati per le tre postazioni, considerando la stessa finestra temporale sono 64 ± 32 mg/m^2 giorno nel mese di novembre, 12 ± 11 mg/m^2 giorno in dicembre, 15 ± 4 mg/m^2 giorno in gennaio, 9 ± 5 mg/m^2 giorno in febbraio e 28 ± 31 mg/m^2 giorno nel mese di marzo. Nei mesi di aprile e maggio sono disponibili solamente i dati della postazione Quiesa. Se si considera solamente questa postazione si conferma che nel periodo di osservazione i valori minimi si registrano nel periodo dicembre-febbraio. Considerando l'intero periodo di misura, i valori medi dei flussi deposizionali calcolati per le tre postazioni sono confrontabili e valgono 18 ± 28 mg/m^2 giorno per Torre del Lago, 29 ± 36 mg/m^2 giorno per il Quiesa e 25 ± 23 mg/m^2 giorno per Massaciuccoli.

Prendendo in esame le analisi elementari condotte sul particolato secco, si può affermare che l'azoto totale varia tra un minimo di 0.2%, del campione posizionato a Torre del Lago nel mese di febbraio, a un massimo di 1.2% nel depositometro localizzato all'idrovora di Quiesa nel mese di aprile, la media su tutto il periodo di osservazione risulta $0.5\% \pm 0.3\%$. I valori di carbonio totale hanno un valore medio calcolato sull'intero periodo di $4.6\% \pm 4.2\%$ e variano tra un minimo di 1.9% nel campione di marzo di Torre del Lago e un massimo di 19.4% nel mese di aprile nella postazione del Quiesa. Da osservare che nel medesimo campione si registra il valore più alto di azoto totale.

I valori medi delle % di azoto totale, calcolati per le tre postazioni considerando la stessa finestra temporale, sono $0.73 \pm 0.37\%$ nel mese di novembre, $0.50 \pm 0.26\%$ in dicembre, $0.27 \pm 0.06\%$ in gennaio, $0.37 \pm 0.15\%$ in febbraio e $0.43 \pm 0.25\%$ nel mese di marzo. Considerando i valori medi per le singole postazioni quella di Torre del lago presenta un valore medio di $0.35 \pm 0.33\%$, il Quiesa di $0.54 \pm 0.30\%$ e Massaciuccoli di $0.42 \pm 0.18\%$. Data la grande variabilità non si può affermare che i valori medi siano significativamente tra loro diversi.

Codice campione	Giorni e periodo di campionamento	Peso mg	Flusso deposizioni totali mg/m ² giorno	TN %	TC %
1TL	40 Novembre	108.1	71.1	1.0	6.5
1Q	40 Novembre	139.6	91.9	0.9	4.2
1M	40 Novembre	43.3	28.5	0.3	2.4
2TL	42 Dicembre	9.3	5.8	0.4	3.6
2Q	42 Dicembre	39.4	24.7	0.8	8.1
2M	42 Dicembre	7.6	4.8	0.3	2.8
3TL	24 Gennaio	16.4	18.0	0.3	2.5
3Q	24 Gennaio	10.1	11.0	0.2	2.5
3M	24 Gennaio	14.3	15.6	0.3	3.2
4TL	27 Febbraio	5.7	5.5	0.2	2.3
4Q	27 Febbraio	7.3	7.1	0.4	3.4
4M	27 Febbraio	14.5	14.1	0.5	2.9
5TL	26 Marzo	6.6	6.7	0.2	1.9
5Q	26 Marzo	12.2	12.3	0.4	2.9
5M	26 Marzo	62.8	63.6	0.7	4.3
6Q	32 Aprile	98.9	81.3	1.2	19.4
7Q	30 Maggio	38.1	33.4	0.8	5.8

Tabella 4.1.1.1: Parametri relativi alle deposizioni secche.

I valori medi delle % di carbonio totale calcolati per le tre postazioni, considerando la stessa finestra temporale, sono $4.37 \pm 2\%$ nel mese di novembre, $4.83 \pm 2.9\%$ in dicembre, $2.73 \pm 0.4\%$ in gennaio, $2.87 \pm 0.55\%$ in febbraio e $3.0 \pm 1.2\%$ nel mese di marzo. I valori medi delle percentuali di carbonio totale nelle deposizioni secche di novembre e dicembre possono essere considerate uguali tra di loro così come quelle di gennaio e febbraio, periodo nel quale le deposizioni secche registrano il valore medio minimo. Considerando i valori medi per le singole postazioni quella di Torre del Lago presenta un valore medio di $2.8 \pm 1.9\%$, di Quiesa di $4.2 \pm 2.3\%$ e Massaciuccoli di $3.12 \pm 0.7\%$. Data la grande variabilità anche in questo caso non si può affermare che i valori medi siano significativamente tra lo diversi.

Comparando l'andamento del flusso delle deposizioni secche totali, (mg/m² giorno) e l'andamento delle deposizioni piovose, si nota come i valori più alti delle deposizioni

secche si registrano nei mesi di novembre, marzo, aprile e maggio. L'andamento del flusso risulta essere direttamente proporzionale alle deposizioni piovose solo nel mese di novembre mentre risulta essere anticorrelato nei mesi primaverili. Il flusso di deposizione per le polveri sedimentabili calcolato risulta comunque per tutti i campioni, inferiore a 100 mg/m^2 giorno. Le zone caratterizzate da questi valori sono classificate come zone con polverosità praticamente assente come indicato dalla Commissione Centrale contro l'inquinamento atmosferico - Ministero dell'Ambiente.

Sulla matrice solida recuperata, dopo averne determinato il peso per gravimetria è stata condotta l'analisi diffrattometrica a raggi X. A titolo di esempio, in figura 4.1.1.1, è stato riportato un diffrattogramma relativo al campione delle deposizioni secche di Torre del Lago di novembre. Il campione è stato analizzato direttamente sul supporto di filtraggio che ha alterato la linea di base del diffrattogramma. Il fondo molto alto presente nel diffrattogramma, è dovuto al filtro costituito da fibre di quarzo amorfe. Per verificare che non ci fossero interferenze con il campione in esame da parte della silice costituente il filtro, è stato esaminato il filtro tal quale che non ha mostrato interferenze per la determinazione di quarzo sulle deposizioni.

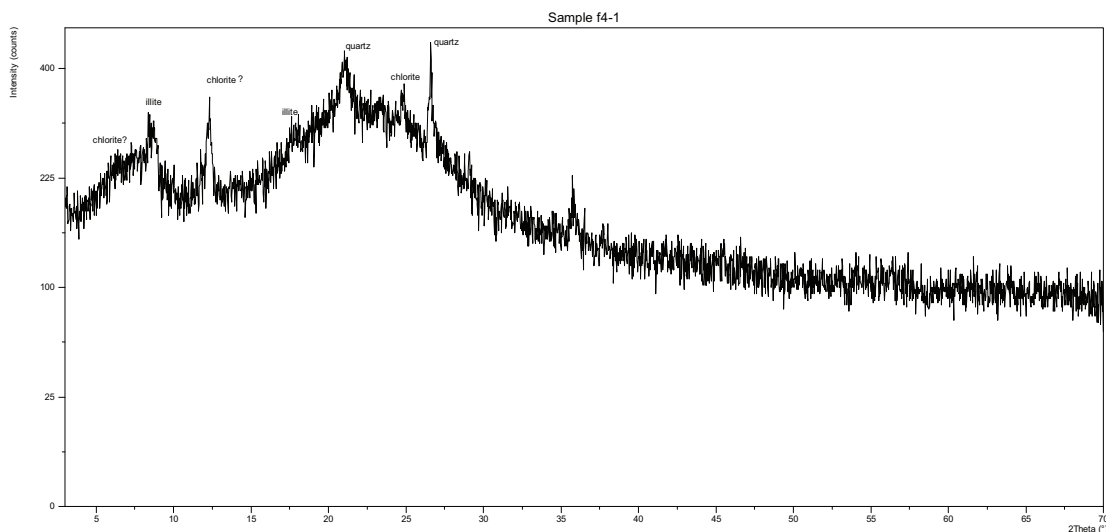


Figura 4.1.1.1: Diffrattogramma delle deposizioni secche nel campione di Torre del Lago del mese di novembre.

Le sostanze cristalline presenti sono principalmente quarzo e argille.

4.1.2 Deposizioni umide

Le tabelle 4.1.2.1 e 4.1.2.4 riportano rispettivamente i dati relativi al quantitativo delle deposizioni umide recuperate dai deposimetri e dal pluviometro e i valori di concentrazione associati di cloruri, nitrati, solfati, sodio, potassio, calcio, magnesio e ammoniaca.

Per quanto riguarda i deposimetri i campioni sono i medesimi delle deposizioni secche. Considerando la pioggia cumulata mensile, il quantitativo maggiore 319.3 mm, è stato misurato nel mese di novembre a Torre del Lago (TL), mentre la quantità minore 3.9 mm/m², è stata misurata nel mese di maggio nel deposimetro di Quiesa,. Il valore medio è pari a 111.0 ± 102.3 mm/m². La statistica monovariata dei valori di concentrazione delle sostanze analizzate è mostrata in tabella 4.1.2.2.

Codice campione	Volume campionato mm	Cloruri ppm	Nitrati ppm	Solfati ppm	Sodio ppm	Potassio ppm	Calcio ppm	Magnesio ppm	Silice ppm	Ammoniaca ppm
1TL	319.3	2.1	< 0.1	2.9	1.6	0.8	2.6	0.4	< 0.1	-
1Q	310.7	3.6	< 0.1	3.4	2.5	0.8	16.4	0.5	0.1	-
1M	291.2	4.6	< 0.1	1.4	1.1	< 0.1	2.0	0.2	1.4	-
2TL	45.0	8.9	< 0.1	1.9	1.4	0.4	2.0	0.2	1.0	27.8
2Q	51.7	2.5	< 0.1	1.0	1.4	0.4	2.6	0.2	< 0.1	-
2M	54.7	4.6	< 0.1	3.8	5.1	0.4	4.2	0.5	< 0.1	-
3TL	122.9	2.1	< 0.1	3.4	7.8	0.8	18.6	0.6	< 0.1	-
3Q	121.6	2.5	3.1	3.4	7.4	0.8	1.4	0.8	< 0.1	-
3M	82.1	4.3	1.2	1.4	3.4	< 0.1	0.4	0.4	< 0.1	21.7
4TL	147.4	5.7	1.9	1.9	5.3	0.4	3.4	0.6	< 0.1	-
4Q	104.9	2.1	1.2	1.9	0.7	0.4	0.8	0.5	< 0.1	14.1
4M	112.6	2.5	2.5	1.0	0.9	< 0.1	2.6	0.1	0.3	-
5TL	27.6	12.1	1.2	1.4	1.1	0.4	3.4	0.2	0.1	-
5Q	22.8	6.4	1.9	1.4	6.2	0.4	0.8	0.2	0.1	-
5M	24.7	2.5	4.3	3.8	1.6	1.2	18.2	0.6	0.3	-
6Q	43.2	1.8	2.5	1.9	0.9	0.4	2.6	0.1	2.1	-
7Q	3.9	1.8	5	2.4	1.1	0.8	2.4	0.2	2.3	-

Tabella 4.1.2.1: Tabella riassuntiva relativa ai parametri delle deposizioni umide derivate dal campionamento con i deposimetri.

Campione	NC	Cl mg/l	Cl Dev.St.	NO ₃ mg/l	NO ₃ Dev.St.	SO ₄ mg/l	SO ₄ Dev.St.	Na mg/l	Na Dev.St.
TL	5	6.2	4.4	0.7	0.9	2.3	0.8	3.4	3.0
Q	5	3.4	1.8	1.3	1.3	2.2	1.1	3.6	3.0
M	5	3.7	1.1	1.6	1.8	2.3	1.4	2.4	1.8
Tutti	15	4.4	2.9	1.2	1.3	2.3	1.1	3.2	2.5

Campione	NC	K mg/l	K Dev.St.	Ca mg/l	Ca Dev.St.	Mg mg/l	Mg Dev.St.
TL	5	0.6	0.2	6.0	7.1	0.4	0.2
Q	5	0.6	0.2	4.4	6.8	0.4	0.3
M	5	0.4	0.5	5.5	7.2	0.4	0.2
Tutti	15	0.5	0.3	5.3	6.5	0.4	0.2

Tabella 4.1.2.2.: Valori medi e deviazioni standard dei valori di concentrazione dei componenti maggiori determinati nell'acqua raccolta dai deposimetri.

Le concentrazioni di solfati misurati nelle tre stazioni sono di fatto identiche. Lo stesso si può dire per Na, K e Mg determinati a Torre del Lago e Quiesa. Tuttavia anche quando si registrano differenze di rilievo come nel caso del Cl di Torre del Lago, il cui valore è quasi il doppio rispetto a quello di Quiesa e Massaciuccoli, per la grande variabilità segnalata dalla deviazione standard non è possibile ritenere che le differenze di concentrazione misurate siano realmente significative.

In tabella 4.1.2.3 sono riportati i valori medi relativi ai vari periodi di campionamento calcolati su tutte le stazioni. Non si evidenzia un trend temporale comune a tutte le sostanze analizzate. I valori di concentrazione di calcio variano notevolmente da mese a mese e la variabilità, per uno stesso periodo di misura tra le diverse stazioni, è molto elevata come mostra il valore della deviazione standard.

Periodo	N° campioni	Cl mg/l	Cl Dev.St.	NO ₃ mg/l	NO ₃ Dev.St.	SO ₄ mg/l	SO ₄ Dev.St.	Na mg/l	Na Dev.St.
nov-14	3	3.4	1.3	0.1	0.0	2.6	1.0	1.7	0.7
dic-14	3	5.3	3.3	0.1	0.0	2.2	1.4	2.6	2.1
gen-15	3	3.0	1.2	1.5	1.5	2.7	1.2	6.2	2.4
feb-15	3	3.4	2.0	1.9	0.7	1.6	0.5	2.3	2.6
mar-15	3	7.0	4.8	2.5	1.6	2.2	1.4	3.0	2.8
Tutti	15	4.4	2.9	1.2	1.3	2.3	1.1	3.2	2.5

Periodo	N° campioni	K mg/l	K Dev.St.	Ca mg/l	Ca Dev.St.	Mg mg/l	Mg Dev.St.
nov-14	3	0.6	0.4	7.0	8.2	0.4	0.2
dic-14	3	0.4	0.0	2.9	1.1	0.3	0.2
gen-15	3	0.6	0.4	6.8	10.2	0.6	0.2
feb-15	3	0.3	0.2	2.3	1.3	0.4	0.3
mar-15	3	0.7	0.5	7.5	9.4	0.3	0.2
Tutti	15	0.5	0.3	5.3	6.5	0.4	0.2

Tabella 4.1.2.3: Valori medi mensili di Cl, SO₄, NO₃, Na, K, Ca e Mg calcolati considerando tutte le stazioni.

Per quanto riguarda la silice si osservano valori minimi di 0.1 ppm nei campioni di Massaciuccoli nei mesi di novembre e marzo, in quelli di Quiesa nei mesi di dicembre e marzo. Il valore massimo di 2.3 ppm è stato misurato nel campione di Quiesa nel mese di maggio con 2.3 ppm. Il valore medio di silice è di 0.8 ± 0.1 ppm.

Considerando le medie degli ioni indagati su tutti i campioni si osserva una concentrazione con andamento decrescente a partire dal calcio > cloruri > sodio > nitrati > solfati > silice > potassio > magnesio.

In tabella 4.1.2.4 sono riportati il volume in mm di pioggia campionata e i valori di concentrazione in mg/l degli ioni maggiori relativi ai campioni di pioggia recuperati dal pluviometro da gennaio 2012 a maggio 2015. Da osservare l'evento piovoso straordinario che ha caratterizzato il mese di luglio del 2014 (209.7 mm di pioggia).

In tabella 4.1.2.5 sono riportati i valori medi e la mediana delle sostanze analizzate sui campioni di pioggia calcolati sul periodo stagionale e sull'intero periodo di campionamento.

Codice campione	Volume campionato mm	Cloruri ppm	Nitrati ppm	Solfati ppm	Sodio ppm	Potassio ppm	Calcio ppm	Magnesio ppm	Ammoniaca ppm
gen-12	31.2	12.2	< 0.1	4.9	6.6	2.4	2.7	0.8	
feb-12	9.9	17.1	4.9	5.5	5.8	2.1	4.1	1.1	
mar-12	25.5	7.2	< 0.1	2.2	3.3	1	2.9	0.3	
apr-12	96.2	9.2	0.7	2	5.7	1.6	2.9	0.7	
mag-12	63.7	4.6	0.2	1	2.8	0.4	1.2	0.1	
giu-12	10.7	13.6	3.1	2.3	6.3	1.5	4.1	< 0.1	
lug ago 2012	47.6	8.6	1.3	2.1	3.4	2	3.2	0.2	
set-12	19.4	17	3	3.6	4.7	4.1	4.3	0.7	
ott-12	98.4	12.8	2	3.4	< 0.1	0.7	1.3	0.7	
nov-dic-12	272.4	11.3	1.3	6.7	12.5	2.6	5.5	2.2	
gen-13	113.7	3.7	0.6	0.6	1.6	0.2	0.9	0.3	
feb-13	59.4	4.6	5	1.4	4.5	0.2	0.4	0.3	
mar-13	175.2	2	0.1	0.5	1.7	0.4	1.2	0.2	
apr-13	74	5.9	< 0.1	1.8	2.4	0.9	4.5	0.5	
mag-13	72.9	9.1	< 0.1	0.9	4	0.1	3.1	0.5	
giu-13	11.8	16.5	< 0.1	3.8	6.7	1.6	4.3	0.5	
lug ago-13	30.4	26.2	< 0.1	3.2	7.3	1.6	4.9	0.6	
set-13	85.6	4.8	< 0.1	0.3	15.6	9.5	5.5	1.2	
ott-13	147.8	3.4	< 0.1	0.3	13.1	0.6	5.3	0.7	
nov dic 2013	200.6	12.7	0.3	1.8	5.5	0.1	0.9	0.5	
gen-14	209.7	3.1	1.1	1.7	3	0.1	1.2	0.2	
mar-14	21.3	7.2	1.8	2.2	3	0.1	1.6	0.2	
apr-14	31.8	7	1.9	2.9	26.5	1.3	7	1.8	
mag-14	6.8	13.3	< 0.1	8.6	3.9	3.6	1.8	1.3	
giu-14	19.4	42.8	1.8	7.9	20.4	1.1	7.7	1.9	
lug-14	202.1	15.2	2	4	2.2	2	2.8	0.3	
ago-14	22	5.7	0.8	1.1	1.3	0.1	0.7	0.2	
dic-14	43	11.4	< 0.1	3.6	4.4	0.4	1.7	0.5	
gen-15	94.3	10.7	< 0.1	3.4	5.6	0.6	1.1	0.5	
feb-15	83.8	6.6	1.2	1.4	15.2	4.2	0.6	0.4	0.2
mar-15	23.7	3.9	< 0.1	1.3	1.8	0.2	0.4	0.2	
apr-15	45.1	5.9	1.1	2.2	1.8	0.2	1.2	0.2	0.1
mag-15	18.8	8.5	1.5	2.9	9.2	0.2	1.4	0.3	1.4

Tabella 4.1.2.4: Tabella riassuntiva relativa ai parametri delle deposizioni umide del pluviometro anni 2012-2015.

Stagione	Cl media	Cl mediana	NO ₃ media	NO ₃ mediana	SO ₄ media	SO ₄ mediana	Mg media	Mg mediana
Inverno	9.50	10.70	1.59	1.10	3.56	3.40	0.70	0.50
Primavera	6.98	7.10	0.63	0.15	2.38	2.10	0.53	0.30
Estate	24.20	16.50	1.02	0.80	2.97	2.30	0.65	0.50
Autunno	9.18	8.75	1.10	0.75	2.02	2.25	0.98	0.70
Tutti	11.58	8.55	1.05	0.65	2.75	2.20	0.68	0.50

Stagione	Na media	Na mediana	K media	K mediana	Ca media	Ca mediana
Inverno	6.13	5.60	1.59	0.60	1.92	1.20
Primavera	5.51	3.15	0.83	0.40	2.43	1.70
Estate	7.40	6.30	1.56	1.50	5.74	4.10
Autunno	9.53	9.30	2.58	0.65	4.03	4.80
Tutti	6.77	5.10	1.49	0.80	3.26	2.80

Tabella 4.1.2.5: Medie e mediane stagionali delle concentrazioni delle sostanze analizzate, i valori sono in mg/l.

Non si osservano andamenti stagionali comuni a tutte le sostanze.

Lo ione cloruro ha una mediana estiva circa il doppio di quella determinata per tutte le altre stagioni, ma tale andamento non è confermato dalle altre sostanze ad eccezione del potassio che ha un andamento analogo. La concentrazione dei solfati è pressoché costante così come quella del magnesio. Nel caso del calcio la mediana estiva ed autunnale della concentrazione è più del doppio rispetto ai valori invernali e primaverili. Anche la media e mediana del sodio non mostrano andamenti stagionali. Come esempio si riporta la tabella dei limiti di confidenza al 95% del valore medio dei cloruri (Tabella 4.1.2.6).

Stagione	Cl mg/l Medie	Cl mg/l Confidenza - 95%	Cl mg/l Confidenza +95%
Inverno	9.50	5.46	13.54
Primavera	6.98	5.13	8.84
Estate	18.37	4.28	32.45
Autunno	9.18	3.20	15.16
Tutti	10.14	7.40	12.88

Tabella 4.1.2.6: Limite di confidenza del valore medio della concentrazione dei cloruri calcolata su base stagionale negli anni 2012-2015.

Data l'incertezza statistica e le considerazioni fatte, i bilanci di materia legati alle precipitazioni saranno effettuate considerando la mediana calcolata su tutti i dati.

In tabella 4.1.2.7, sono riportati i valori isotopici di $\delta^{18}\text{O}$ e di $\delta^2\text{H}$ raffigurati nel grafico di figura 4.1.2.1.

Codice campione	$\delta^{18}\text{O}\text{‰ vs SMOW}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ vs SMOW}$
Gennaio 2012	-9.3	-61.1
Febbraio 2012	-4.6	-23.2
Marzo 2012	-7.2	-44.0
Aprile 2012	-6.5	-41.9
Maggio 2012	-4.7	-31.1
Giugno 2012	-2.5	-15.7
Luglio Agosto 2012	-4.4	-27.6
Settembre 2012	-5.5	-36.3
Ottobre 2012	-6.2	-36.8
Novembre 2012	-7.4	-45.4
Dicembre 2012	-5.0	-23.3
Gennaio 2013	-9.1	-59.4
Febbraio 2013	-10.3	-68.3
Marzo 2013	-6.2	-40.3
Aprile 2013	-3.8	-18.0
Maggio 2013	-4.5	-23.4
Giugno 2013	-2.5	-14.6
Luglio 2013	0.6	5.4
Agosto 2013	-3.7	-15.6
Settembre 2013	-5.3	-32.3
Ottobre 2013	-5.6	-31.2
Novembre Dicembre 2013	-7.9	-49.6
Gennaio 2014	-7.1	-46.1
Marzo 2014	-8.7	-61.3
Aprile 2014	-6.7	-41.4

Tabella 4.1.2.7: Tabella riassuntiva dei dati isotopici di $\delta^{18}\text{O}$ e di $\delta^2\text{H}$ delle deposizioni umide del pluviometro anni 2012-2014.

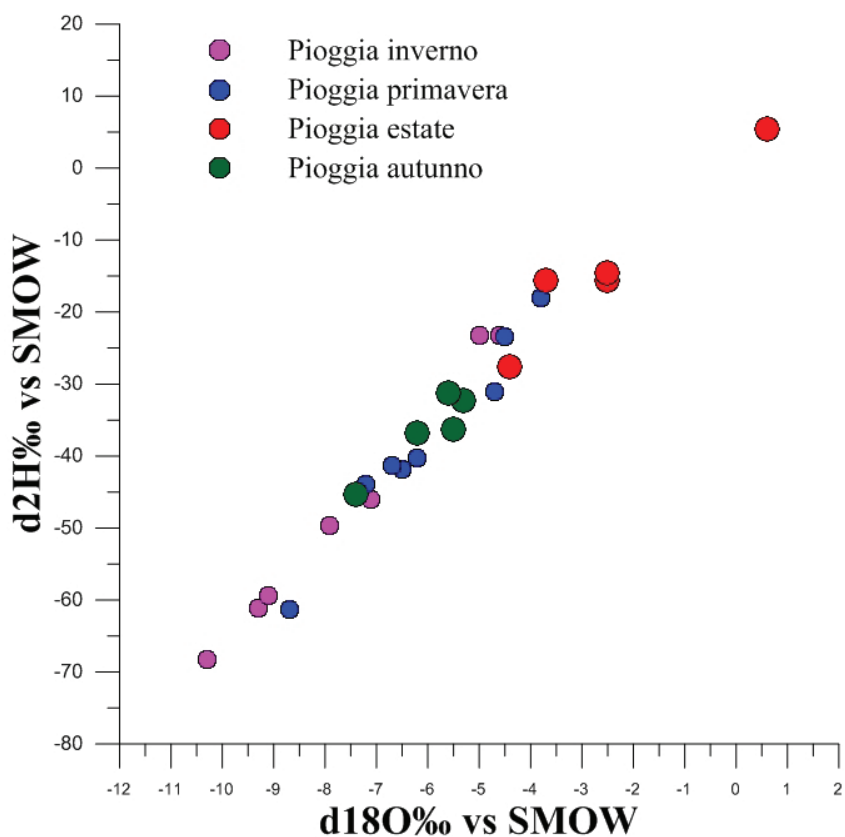


Figura 4.1.2.1: Grafico $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ relativo alle precipitazioni e alle acque del lago Massaciuccoli.

Si osserva che i campioni estivi sono più “pesanti” di quelli invernali. Risultano in una posizione anomala i campioni del febbraio e dicembre del 2012 che occupano una porzione nella quale sono presenti i campioni estivi e primaverili. Il campione di pioggia con composizione isotopica positiva ha una concentrazione di ioni Cl superiore a 20 mg/l ed è probabile una contaminazione con l’acqua del lago, anche se piccola. Del resto si può constatare l’esistenza di due diversi allineamenti che possono indicare o contaminazioni con l’acqua del lago di Massaciuccoli o processi di leggera evaporazione.

4.1.3 Deposizioni atmosferiche e sorgenti

La caratterizzazione chimica delle deposizioni atmosferiche definisce le principali sorgenti di emissione, distinte tra naturali e antropiche (Putaud et al., 2010, Grassi et al., 2004, Grassi et al., 2007).

Per determinare le relazioni tra gli ioni presenti nelle deposizioni umide recuperate dai deposimetri, è stata applicata la tecnica statistica multivariata ed in particolare è stata utilizzata l'analisi delle componenti principali (PCA) (Massart et al, 1997). Se i dati hanno una loro struttura intrinseca, questa è rilevata dalla matrice di correlazione. Coefficienti di correlazione lineare elevati implicano che nello spazio delle variabili utilizzate (in pratica le sostanze analizzate) i punti si allineano lungo assi preferenziali. Lo scopo della PCA è di individuare tali assi che corrispondono a nuove variabili, determinare la varianza spiegata da ognuna di queste, indicare quali variabili iniziali contribuiscono alle nuove e con quale importanza relativa. La diagonalizzazione della matrice di correlazione consente di individuare i nuovi assi lungo cui si allineano i campioni (Massart et al, 1997). In tabella 4.1.3.1 è riportata la matrice di correlazione tra le grandezze considerate. Le correlazioni lineari significativamente diverse da 0 (livello di significato del 5%) sono quelle marcate. Più alte sono le correlazioni maggiore è la probabilità che i composti siano riconducibili alle medesime sorgenti.

	Volume campionato(mm)	Cl (meq/l)	NO3 (meq/l)	SO4 (meq/l)	Na (meq/l)	K (meq/l)	Ca (meq/l)	Mg (meq/l)	SC-SA
Volume campionato (mm)	1.00	-0.31	-0.14	-0.34	-0.16	-0.12	-0.22	-0.24	0.05
Cl (meq/l)	-0.31	1.00	0.19	0.71	0.34	0.11	0.54	0.54	-0.24
NO3 (meq/l)	-0.14	0.19	1.00	0.21	0.12	0.03	0.09	0.18	-0.06
SO4 (meq/l)	-0.34	0.71	0.21	1.00	0.19	0.22	0.36	0.72	-0.22
Na (meq/l)	-0.16	0.34	0.12	0.19	1.00	0.36	0.68	0.67	0.79
K (meq/l)	-0.12	0.11	0.03	0.22	0.36	1.00	0.38	0.46	0.47
Ca (meq/l)	-0.22	0.54	0.09	0.36	0.68	0.38	1.00	0.72	0.51
Mg (meq/l)	-0.24	0.54	0.18	0.72	0.67	0.46	0.72	1.00	0.42
SC-SA	0.05	-0.24	-0.06	-0.22	0.79	0.47	0.51	0.42	1.00

Tabella 4.1.3.1: Matrice di correlazione tra gli ioni maggiori, ppm, determinati nell'acqua di pioggia.

La variabile SC-SA rappresenta lo sbilanciamento di carica che è una possibile indicazione della concentrazione di bicarbonati nell'acqua di pioggia. Da osservare che la correlazione tra Cl e Na non è significativa, mentre lo è quella con SO_4 , Ca e Mg.

In figura 4.1.3.1 è riportato il diagramma binario Na vs Cl. Sul diagramma è riportato anche il valore del rapporto Na/Cl del lago di Massaciucoli ricavato dai valori medi riportati in tabella 4.2.1.5. I campioni di pioggia del novembre 2012, settembre 2013, ottobre 2013 e febbraio 2015 hanno contenuti di sodio molto elevati rispetto a quelli attesi sulla base dell'allineamento molto evidente tra Na e Cl. Viceversa nel luglio la concentrazione di Na risulta molto più bassa rispetto al trend atteso. Se si eliminano dal trattamento i campioni indicati, il coefficiente di correlazione tra Na e Cl diviene 0.87; lasciando il campione del luglio 2013 la correlazione rimane significativa, ma il valore scende a 0.69.

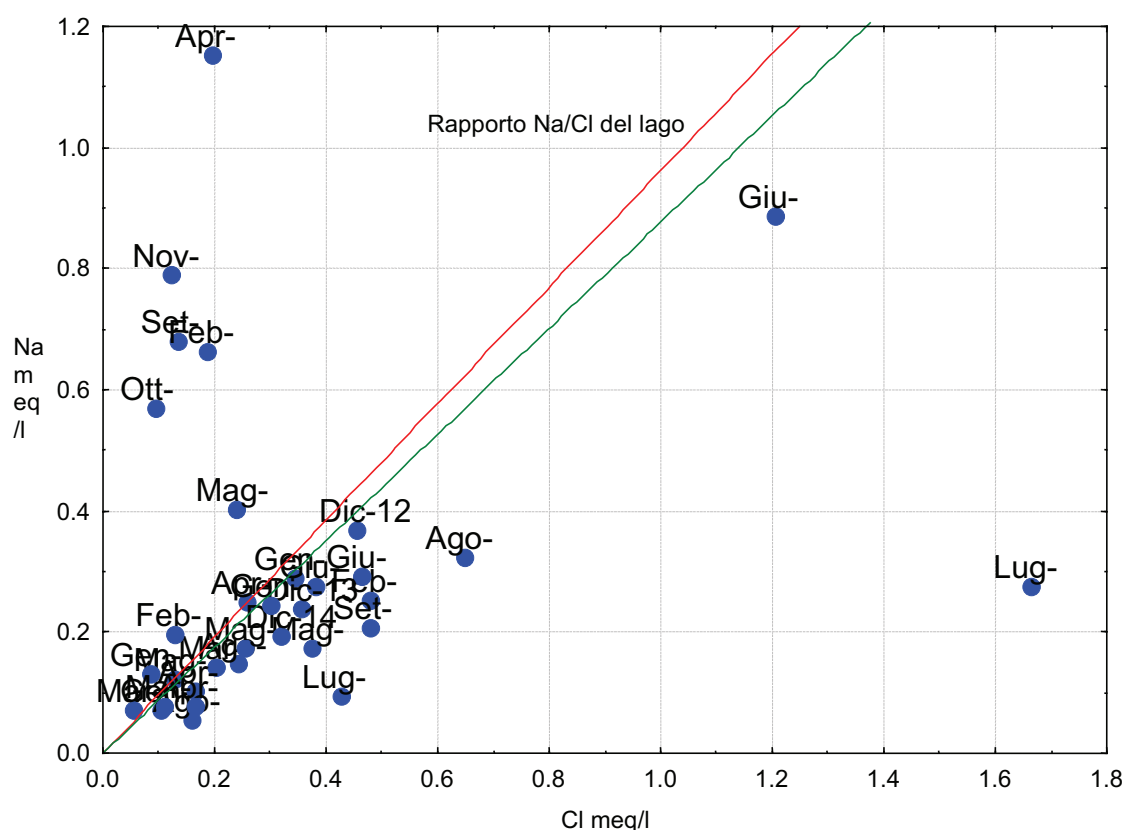


Figura 4.1.3.1: Diagramma binario Na vs Cl calcolati sui dati delle acque del lago delle campagne del 2014 e 2015 (retta rossa) e dati delle piogge. La retta nera indica il rapporto tra Na e Cl del mare.

Eliminando dalla trattazione i campioni suddetti si ottiene la matrice di tabella 4.1.3.2. Anche in questo caso lo ione nitrato continua ad essere anticorrelato. Ovviamente è possibile ipotizzare per i campioni di pioggia sopra elencati una diversa origine rispetto a quelli fortemente correlati, che portano maggiormente l'impronta dell'acqua del lago e del mare. In tabella 4.1.3.3 è riportata la matrice di correlazione calcolata solamente tra i campioni con "eccesso di sodio".

	Volume campionato(mm)	Cl (meq/l)	NO3 (meq/l)	SO4 (meq/l)	Na (meq/l)	K (meq/l)	Ca (meq/l)	Mg (meq/l)	SC- SA
Volume campionato (mm)	1.00	-0.28	-0.10	-0.30	-0.28	-0.26	-0.30	-0.24	0.05
Cl (meq/l)	-0.28	1.00	0.17	0.69	0.87	0.41	0.80	0.70	-0.08
NO3 (meq/l)	-0.10	0.17	1.00	0.17	0.16	0.21	0.14	0.18	-0.19
SO4(meq/l)	-0.30	0.69	0.17	1.00	0.61	0.74	0.59	0.91	0.12
Na(meq/l)	-0.28	0.87	0.16	0.61	1.00	0.21	0.69	0.69	0.21
K(meq/l)	-0.26	0.41	0.21	0.74	0.21	1.00	0.52	0.65	0.14
Ca(meq/l)	-0.30	0.80	0.14	0.59	0.69	0.52	1.00	0.67	0.32
Mg(meq/l)	-0.24	0.70	0.18	0.91	0.69	0.65	0.67	1.00	0.27
SC-SA	0.05	-0.08	-0.19	0.12	0.21	0.14	0.32	0.27	1.00

Tabella 4.1.3.2: Matrice di correlazione considerando solamente i campioni con Na e Cl prossimi alla retta del rapporto acqua del lago/acqua del mare

Variabile	Cl (meq/l)	NO3 (meq/l)	SO4(meq/l)	Na(meq/l)	K(meq/l)	Ca(meq/l)	Mg(meq/l)	SC- SA
Cl (meq/l)	1.00	0.78	0.53	0.66	0.10	-0.32	0.00	0.16
NO3 (meq/l)	0.78	1.00	0.93	0.83	-0.45	0.08	0.46	0.35
SO4(meq/l)	0.53	0.93	1.00	0.81	-0.55	0.35	0.73	0.50
Na(meq/l)	0.66	0.83	0.81	1.00	0.27	0.49	0.65	0.78
K(meq/l)	0.10	-0.45	-0.55	-0.27	1.00	-0.28	-0.32	-0.01
Ca(meq/l)	-0.32	0.08	0.35	0.49	-0.28	1.00	0.84	0.86
Mg(meq/l)	0.00	0.46	0.73	0.65	-0.32	0.84	1.00	0.84
SC-SA	0.16	0.35	0.50	0.78	-0.01	0.86	0.84	1.00

Tabella 4.1.3.3: Correlazione tra i campioni novembre 2012, settembre 2013, ottobre 2013, aprile 2014 e febbraio 2015. In rosso sono riportati i valori di R diversi da 0 con livello di significato del 5%, in blu quelli diversi da 0 con livello di significato del 10%.

Dato il basso numero di punti, sono significativamente diversi da 0 i valori di R maggiori di 0.878 (livello di significato 5%). Assumendo un rischio maggiore di

affermare che le variabili sono correlate quando invece non lo sono (livello di confidenza del 10%), risulta che sono significativamente diversi da 0 i valori di R maggiori di 0.80. In questo ultimo caso oltre alla correlazione tra SO₄ e NO₃ acquisterebbero significato anche quelle tra Na-SO₄ e Na-NO₃, mentre Ca e Mg risultano correlati tra di loro e allo sbilancio di carica.

Le correlazioni indicate mostrano comunque la presenza di un apporto collegato a processi di combustione (Correlazione SO₄-NO₃) e la presenza di un apporto continentale (correlazione Ca-Mg).

Le tecniche della PCA sono state applicate al set di campioni più numeroso, rappresentato dai punti che maggiormente si allineano lungo le rette di figura 4.1.3.1.

La matrice di correlazione considerata è dunque quella di tabella 4.1.3.2. Gli autovalori ottenuti dalla diagonalizzazione di detta matrice sono riportati in tabella 4.1.3.4

Valore	Autovalore	%Totale varianza	Cumulo Autovalori	Cumulo %
1	4.380996	54.76245	4.380996	54.7624
2	1.245542	15.56928	5.626538	70.3317
3	0.98658	12.33225	6.613118	82.6640
4	0.766216	9.57770	7.379335	92.2417
5	0.420907	5.26134	7.800242	97.5030
6	0.122315	1.52894	7.922557	99.0320
7	0.060591	0.75738	7.983148	99.7894
8	0.016852	0.21065	8.000000	100.0000

Tabella 4.1.3.4: Autovalori ottenuti dalla diagonalizzazione della matrice di tabella 4.1.3.2.

Come si vede, tre componenti principali spiegano circa l'83 % della varianza totale. Queste tre componenti possono essere considerate i fattori che spiegano la struttura della matrice di correlazione. Per una migliore interpretazione del significato chimico dei risultati ottenuti è stata effettuata una ulteriore operazione di rotazione utilizzando il metodo Varimax normalizzato. In tabella 4.1.3.5 sono mostrate le correlazioni (pesi fattoriali) tra i tre fattori e le variabili chimiche utilizzate.

Variabile	Fattore 1	Fattore 2	Fattore 3
Cl (meq/l)	0.933032	-0.178918	0.232639
NO3 (meq/l)	0.073990	-0.688222	0.308773
SO4(meq/l)	0.552966	-0.042795	0.739638
Na(meq/l)	0.948721	0.041673	0.112172
K(meq/l)	0.142524	-0.041375	0.931319
Ca(meq/l)	0.765209	0.149712	0.400016
Mg(meq/l)	0.628981	0.071835	0.688137
SC-SA	0.080050	0.840869	0.260355
Var.Sp.	3.089750	1.245576	2.277792
Prp.Tot.	0.386219	0.155697	0.284724

Tabella 4.1.3.5: Correlazioni (pesi fattoriali) tra i tre fattori e le variabili chimiche utilizzate. Con diverso colore i pesi di maggiore importanza. In rosso quelli maggiori di 0.7 e in blu quelli tra 0.6 e 0.7.

L'interpretazione in termini di sorgenti non è semplice. Emerge, tuttavia, la presenza di una duplice sorgente di solfati e di magnesio, mentre i nitrati, come era logico attendersi formano un fattore a parte. Quindi l'acqua di pioggia campionata sul lago risente di una componente (F1) che ha l'impronta dell'acqua del lago e/o del mare. Questo è il fattore più importante che spiega il 39% circa della varianza. F3, che spiega il 29% circa della varianza, è collegabile a processi di combustione per l'elevato peso dei solfati. La presenza di K può suggerire anche effetti dovuti a combustione di biomassa, oltre che industriale. Il fattore F2 (16% circa della varianza totale) può essere collegato, per il peso dei nitrati a processi di combustione generici (traffico oltre che industriale). Se si considera la variabile SC-SA come una misura dei carbonati, F2 misura anche l'apporto crostale anticorrelato ai nitrati.

Una tecnica analoga è stata applicata anche alle deposizioni umide recuperate dai deposimetri. Anche in questo caso la matrice di correlazione (tabella 4.1.3.6) indica una mancata correlazione tra Na e Cl, fatto spiegato dal grafico di figura 4.1.3.2 che mostra le relazioni tra Na e Cl.

Variabile	Volume campionato mm	Cloruri ppm	Solfati ppm	Sodio pm	Calcio ppm	Magnsio ppm	TN	TC
Volume campionato mm	1.00	-0.01	-0.16	-0.10	-0.09	-0.23	0.10	0.29
Cloruri ppm	-0.01	1.00	-0.31	-0.03	-0.21	-0.25	-0.50	-0.37
Solfati ppm	-0.16	-0.31	1.00	0.41	0.64	0.73	0.10	-0.09
Sodio pm	-0.10	-0.03	0.41	1.00	0.21	0.62	-0.50	-0.36
Calcio ppm	-0.09	-0.21	0.64	0.21	1.00	0.43	0.16	-0.10
Magnsio ppm	-0.23	-0.25	0.73	0.62	0.43	1.00	-0.33	-0.39
TN	0.10	-0.50	0.10	-0.50	0.16	-0.33	1.00	0.79
TC	0.29	-0.37	-0.09	-0.36	-0.10	-0.39	0.79	1.00

Tabella 4.1.3.6: Correlazioni tra le sostanze analizzate nell'acqua piovana raccolta dai deposimetri.

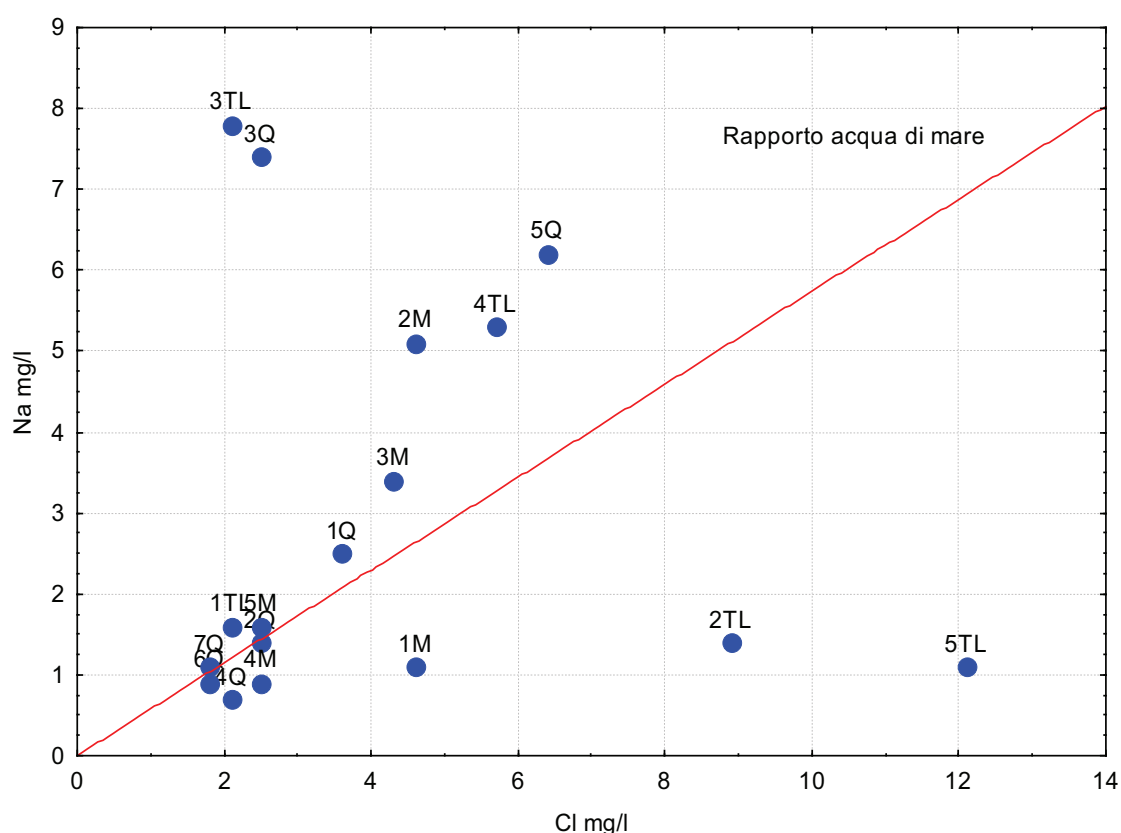


Figura 4.1.3.2: Diagramma binario Cl vs Na per i deposimetri, in figura è riportato il rapporto dell'acqua di mare.

Contrariamente al caso precedente si osserva un discostamento dal rapporto dell'acqua di mare. Il grafico evidenzia che Cl e Na possono avere origini diverse: esistono campioni con elevate concentrazioni di Cl, ma basse concentrazioni di Na (1M, 2TL e 5TL), altri con elevati valori di Na e basso valore di Cl (3TL e 3Q). Si osserva un

allineamento dei campioni 1Q, 3M, 2M, 4TL e 5Q. calcolando la matrice di correlazione dopo avere escluso i campioni 1M, 2TL, 5TL, 3TL e 3Q, la correlazione tra Na e Cl è di 0.98. Data l'esiguità del numero di campioni non è possibile effettuare un trattamento multivariato sui campioni esclusi. Il trattamento è stato effettuato sia considerando tutti i campioni, sia considerando solamente l'insieme dei dati per i quali la correlazione Cl-Na è elevata.

Si prende in considerazione la PCA su tutti i campioni. Tre fattori spiegano circa il 76% della varianza totale. Il Fattore 1 può rappresentare l'apporto crostale, il fattore 2 è di grande interesse perché evidenzia una relazione tra il flusso di materia e la silice. Si può pensare agli effetti di apporti collegati a trasporto su lunga distanza di polveri. Non ci sono dati sufficienti per indicare la presenza di deposizioni di polveri sahariane. Il fattore 3 è il fattore dei nitrati. Da osservare che lo ione Cl appare, pur con coefficiente inferiore a 0.5 sia nel fattore 1 che nel fattore 2, ma in entrambi i casi anticorrelato con le variabili di peso elevato.

Variabile	Fattore 1	Fattore 2	Fattore 3
Cloruri ppm	0.428608	-0.436118	0.186567
Nitrati	-0.149318	0.495962	-0.762478
Solfati ppm	-0.914932	0.026074	0.017873
Sodio ppm	-0.489934	-0.637031	-0.320079
Potassio ppm	-0.847556	0.273057	-0.043209
Calcio ppm	-0.764539	0.119475	0.368192
Magnesio ppm	-0.813166	-0.412421	-0.183219
Silice ppm	0.304497	0.770822	-0.223019
flusso mg/m2 giorno	-0.382881	0.717122	0.445269
Var.Sp.	3.486563	2.210021	1.137954
Prp.Tot	0.387396	0.245558	0.126439

Tabella 4.1.3.7: Fattori ottenuti trattando tutti i campioni.

Valutando la PCA sul set di campioni con elevata correlazione Cl-Na, si rileva che tre fattori spiegano l'82% della varianza totale. In tabella 4.1.3.8 sono riportati i pesi fattoriali ottenuti dalla PCA escludendo i campioni 1M, 2TL, 5 TL, 3TL e 3Q .

Variabile	Fattore 1	Fattore 2	Fattore 3
Cloruri ppm	-0.055425	0.936169	0.183462
Nitrati	0.103606	-0.014473	-0.924761
Solfati ppm	0.903921	0.024612	0.026696
Sodio ppm	0.016405	0.940130	0.143316
Potassio ppm	0.868995	-0.194873	-0.242998
Calcio ppm	0.883168	-0.113004	0.012052
Magnesio ppm	0.685482	0.369851	0.381640
Silice ppm	-0.078098	-0.377844	-0.839436
flusso mg/m2 giorno	0.575126	-0.602326	-0.068399
Var.Sp.	3.173041	2.454169	1.824267
Prp.Tot	0.352560	0.272685	0.202696

Tabella 4.1.3.8: Pesi fattoriali ottenuti effettuando il trattamento per la determinazioni delle componenti principali escludendo i campioni 1M, 2TL, 5TI, 3TL e 3Q.

Il fattore 2 è la componente Na-Cl, normalmente associata al contributo marino. Si ricorda, tuttavia che i campioni che hanno concentrazioni di Na e Cl maggiori di 4 mg/l si discostano dal rapporto Na/Cl dell'acqua di mare. Da osservare inoltre che tale componente è anticorrelata con i flussi di materia. In altre parole quanto più elevato è stato il flusso di materia tanto minore è risultata la componente Na-Cl. Il fattore 1 rappresenta una componente crostale, associata a flussi elevati di materia, mentre il fattore 3 rappresenta i nitrati associati con la silice. Si può pensare che questo indichi l'effetto di trasporto su lunga distanza.

I risultati dei trattamenti sui due insiemi di dati sono evidenti. Se questo aspetto sottolinea le criticità derivanti dalla scelta dell'insieme dei dati sui quali effettuare il trattamento multivariato, sottolinea d'altra parte la permanenza di una sorgente di nitrati non collegata, mai, a sorgenti crostali o marine. Inoltre i campioni 1M, 2TL, 5TI, 3TL, e 3Q sembrano risentire di apporti non locali.

L'analisi statistica multivariata evidenzia l'importanza di apporti crostali, ma anche dei processi di combustione di tipo industriale segnalati dalla presenza di nitrati e solfati, anche se questi potrebbero derivare da asorgenti crostali. (Viana M. et al., 2008; Guerzoni S. et al., 2005; Putaud J.-P. et al., 2010; Raes F., et al., 2000; Seinfeld J. e Pandis S., 1997).

L'analisi ha mostrato anche che i cloruri potrebbero avere una origine diversa da quella marina. I processi di combustione industriale possono infatti generare HCl e quindi determinare le condizioni per le quali viene a mancare la correlazione tra Na e Cl.

Si notano differenze marcate tra i pesi fattoriali derivanti dai deposimetri e i pesi fattoriali derivanti dalle piogge campionate mediante pluviometro. Mentre nei deposimetri sono ben riconoscibili componenti riconducibile a sorgenti antropiche e minerali, per le piogge campionate in prossimità del lago è evidente la presenza della componente marina o dovuta allo spray del lago medesimo. Quindi è da sottolineare la forte influenza locale. Tuttavia l'analisi multivariata ha consentito di evidenziare apporti derivanti da attività industriali che arricchiscono le ricadute secche ed umide di sostanze quali SO_4 e NO_3 .

4.2 Caratterizzazione geochimica dei laghi Massaciuccoli e Accesa

Le analisi condotte sui campioni di acqua prelevati sia nel lago Accesa sia in quello di Massaciuccoli hanno riguardato i parametri chimico fisici determinati in sito di pH, conducibilità e temperatura e analisi di laboratorio per la quantificazione degli ioni maggiori contenuti nei campioni. Sono state inoltre condotte le analisi isotopiche del carbonio 13 del carbonio inorganico disciolto.

4.2.1 Lago di Massaciuccoli

Il lago è stato campionato in differenti periodi stagionali ed in diversi punti per studiare la variabilità spaziale oltre che temporale. In tabella 4.2.1.1 sono riportati i codici dei punti di campionamento.

I risultati della campagna annuale del Massaciuccoli, sono riportati nelle tabelle 4.2.1.2 (valori dei parametri misurati in loco), 4.2.1.3 (dati chimici e di composizione isotopica del carbonio del DIC) e 4.2.1.4 (valori del $\delta^{18}\text{O}$ δD dell'acqua).

Codice campione	Zona campionamento
M 1	Canale Massaciuccoli
M 2	Chiarone
M 3	Burlamacca
M 4	Torre del Lago
M 5	Centro lago
M6	Foce Barra

Tabella 4.2.1.1: Identificazione delle stazioni di campionamento lago Massaciuccoli.

Codice campione	pH	Conducibilità $\mu\text{S}/\text{cm}$	Temperatura $^{\circ}\text{C}$
M 1 maggio 2014	8.9	1899	20.3
M 2 maggio 2014	9.1	1873	20.5
M 3 maggio 2014	8.8	2062	21.0
M 4 maggio 2014	9.1	1942	21.3
M 5 maggio 2014	9.1	1890	20.4
Mb6 maggio 2014	8.9	2017	22.6
M 1 agosto 2014	8.5	3320	28.1
M 3 agosto 2014	8.4	3340	28.1
M 4 agosto 2014	8.4	3410	28.1
M 5 agosto 2014	8.6	3390	29.0
M 6 agosto 2014	8.4	3430	28.9
M 1 dicembre 2014	7.8	2070	10.9
M 3 dicembre 2014	7.7	2190	11.3
M 4 dicembre 2014	7.9	2160	11.5
M 5 dicembre 2014	8.1	2130	11.3
M 6 dicembre 2014	7.7	2140	10.9
M 1 febbraio 2015	8.2	1824	10.5
M 3 febbraio 2015	8.3	1915	12.2
M 4 febbraio 2015	8.2	1877	12.4
M 5 febbraio 2015	8.4	1874	11.5
M 6 febbraio 2015	7.7	1871	11.4

Tabella 4.2.1.2: Parametri misurati in campo nelle campagne svolte sul lago Massaciuccoli.

Risultati

La qualità delle analisi chimiche è stata accertata calcolando la percentuale di sbilanciamento tra le cariche secondo la formula riportata di seguito:

$$\frac{\sum \frac{\text{anioni}}{\text{meq/l}} - \sum \frac{\text{cationi}}{\text{meq/l}}}{\sum \frac{\text{cationi}}{\text{meq/l}} + \sum \frac{\text{anioni}}{\text{meq/l}}} \cdot 200$$

Ovviamente i valori di concentrazione devono essere espressi in eq/l o meq/l. L'analisi è da considerarsi accettabile se tale sbilanciamento non supera valori del $\pm 5\%$. Le analisi riportate obbediscono tutte a tale criterio.

Codice campione	Alcalinità ppm	Cloruri ppm	Solfati ppm	Sodio ppm	Potassio ppm	Calcio ppm	Magnesio ppm	Ammoniaca ppm	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ vs PDB
M 1 maggio 2014	270.2	400.6	232.5	255.9	13.4	115.3	44.7	<0.1	-6.8
M 2 maggio 2014	264.1	391.3	228.7	246.4	13.4	113.8	43.9	<0.1	-6.0
M 3 maggio 2014	268.4	428.2	240.2	255.9	13.4	118.6	47.0	<0.1	-7.4
M 4 maggio 2014	250.1	400.6	230.1	255.9	13.4	115.3	45.3	<0.1	-7.9
M 5 maggio 2014	258.0	400.6	235.5	246.4	13.4	113.8	45.8	<0.1	-6.1
M 6 maggio 2014	280.6	391.3	235.8	255.9	13.4	115.3	47.0	<0.1	-7.5
M 1 agosto 2014	244.0	375.0	209.7	274.3	11.1	72.3	48.4	0.4	-6.8
M 3 agosto 2014	228.8	387.6	220.6	275.6	11.5	70.0	51.5	0.4	-6.6
M 4 agosto 2014	219.6	383.4	217.9	271.7	11.4	72.7	50.0	0.4	-6.8
M 5 agosto 2014	231.8	392.5	242.1	271.1	11.8	73.9	50.0	0.5	-6.4
M 6 agosto 2014	228.8	415.8	227.0	285.3	11.3	70.0	45.7	0.4	-6.7
M1 dicembre 2014	217.6	338.5	199.7	239.3	10.0	71.2	44.1	0.1	-9.2
M 3 dicembre 2014	215.5	404.6	208.3	258.1	10.3	70.8	46.1	0.3	-9.9
M 4 dicembre 2014	225.7	401.6	193.7	256.2	11.3	73.9	46.9	0.1	-9.8
M 5 dicembre 2014	209.4	390.1	197.5	245.2	10.3	71.6	44.5	<0.1	-8.8
M 6 dicembre 2014	225.7	387.4	172.0	256.2	10.5	73.9	45.7	<0.1	-9.8
M 1 febbraio 2015	203.3	387.4	188.6	211.7	9.0	99.1	39.6	<0.1	-8,91
M 3 febbraio 2015	215.5	365.3	188.7	213.6	9.5	100.2	39.9	<0.1	-9.1
M 4 febbraio 2015	217.6	331.5	186.5	204.9	9.5	99.4	39.4	<0.1	-9.5
M 5 febbraio 2015	207.4	363.7	202.6	212.6	9.7	99.1	40.4	<0.1	-8.6
M6 febbraio 2015	237.9	319.0	214.3	196.2	9.2	108.6	41.1	<0.1	-9,7

Tabella 4.2.1.3: Parametri chimici e isotopici misurati nelle campagne di monitoraggio del lago di Massaciuccoli.

Codice campione	$\delta^{18}\text{O}\text{‰ vs SMOW}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ vs SMOW}$
M 5 maggio 2014	-5.1	-32.6
M 5 agosto 2014	-2.2	-21.3
M 5 dicembre 2015	-3.8	-27.0
M 5 febbraio 2015	-4.8	-32.4

Tabella 4.2.1.4: Parametri isotopici di $\delta^{18}\text{O}$ e di $\delta^2\text{H}$ delle acque del lago di Massaciuccoli.

Classificazione chimica delle acque di Massaciuccoli

La classificazione chimica delle acque è stata effettuata utilizzando il diagramma di Tolstikhine o Langelier-Ludwig, di seguito citato con l'acronimo LL (Langelier Ludwig, 1942). A tale scopo sono stati calcolati i valori di reazione (R) secondo la seguente relazione. :

$$RA^- = 50 * [A^-] / \sum \text{anioni}$$

$$RC^+ = 50 * [C^+] / \sum \text{cationi}$$

I valori di concentrazione devono essere espressi in eq/l o meq/l.

Di seguito sono riportati i diagrammi di Langelier Ludwig (figure 4.2.1.1, 4.2.1.2., 4.2.1.3). Sull'asse delle Y è riportato il valore di reazione di Na+K (R_{Na+K}), mentre su quello delle X è riportato il valore di R_{HCO_3} , R_{Cl} e R_{SO_4} rispettivamente. Utilizzando tale metodo le acque sono classificabili come clorurato-alcaline. Dato che dalla tabella dei dati si deduce che la concentrazione di Na è superiore a quella del K, le acque possono essere classificate come clorurato sodiche.

Per meglio evidenziare la variabilità nel tempo del sistema oltre ai campioni del 2014-2015 sono stati utilizzati anche quelli relativi ad una campagna di monitoraggio annuale svolta nel periodo 2010-2011 (Loni T., 2011). Tali campioni sono stati riportati anche sui diagrammi di classificazione.

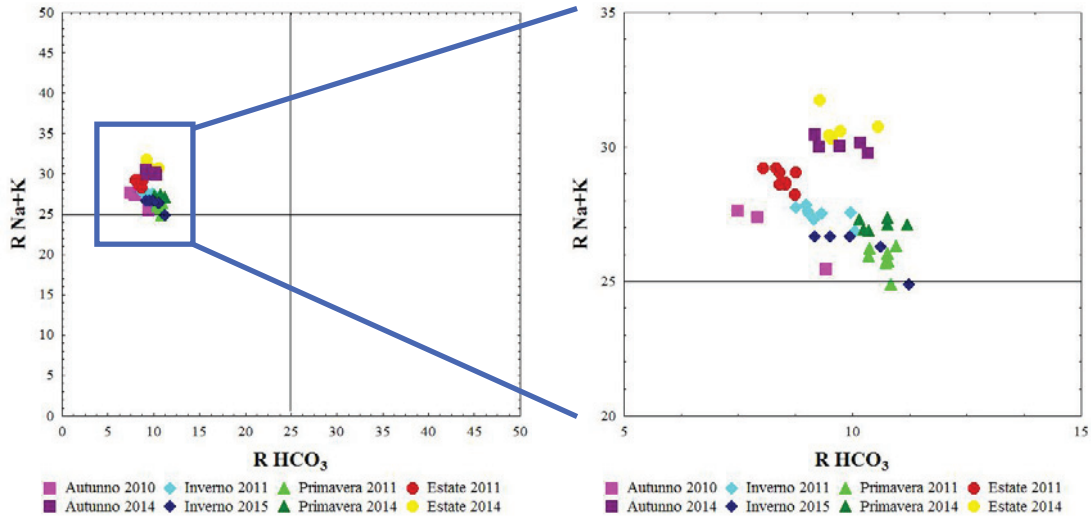


Figura 4.2.1.1: Diagramma di classificazione LL R HCO₃.

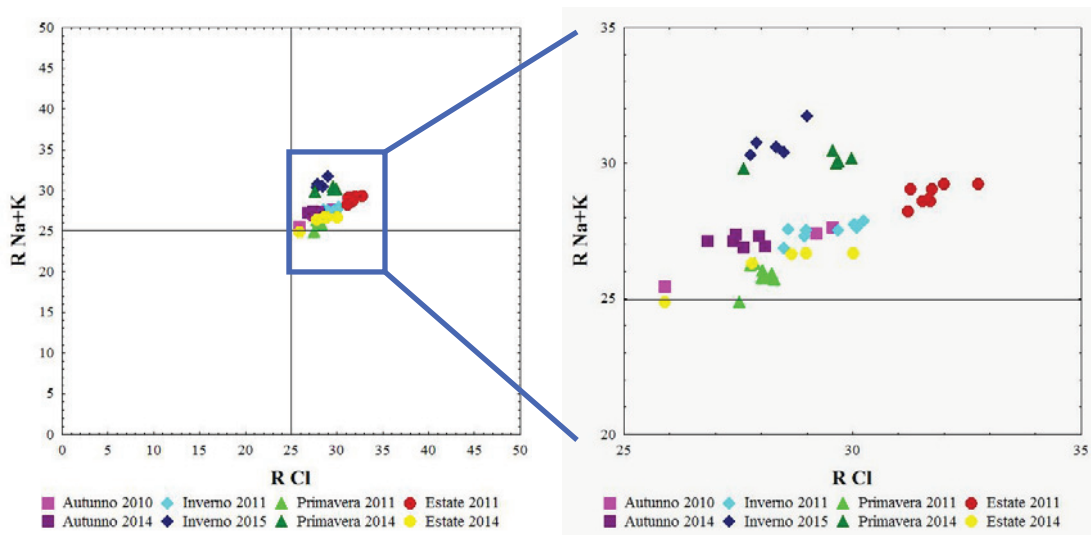


Figura 4.2.1.2: Diagramma di classificazione LL R Cl.

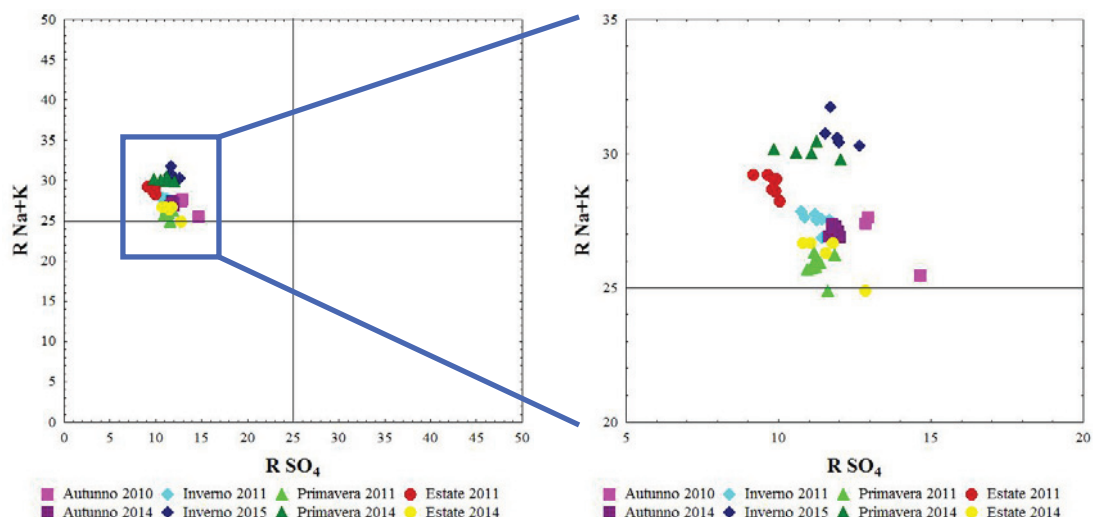


Figura 4.2.1.3: Diagramma di classificazione LL R SO₄.

I diagrammi evidenziano che i campioni del lago prelevati nelle campagne primaverili ed invernali del 2015 hanno un maggiore carattere alcalino (Na+K) rispetto ai campioni dell'estate e dell'autunno 2014. Questo aumento percentuale del peso degli alcalini sugli alcalino terrosi non è dovuto ad una aumento di concentrazione di Na e K, come mostrato dal grafico binario Na vs Cl (figura 4.2.1.4) che indica come siano i campioni estivi del 2011 ad avere una concentrazione maggiore di Na, quanto piuttosto ad una minore concentrazione di Ca. (figura 4.2.1.5).

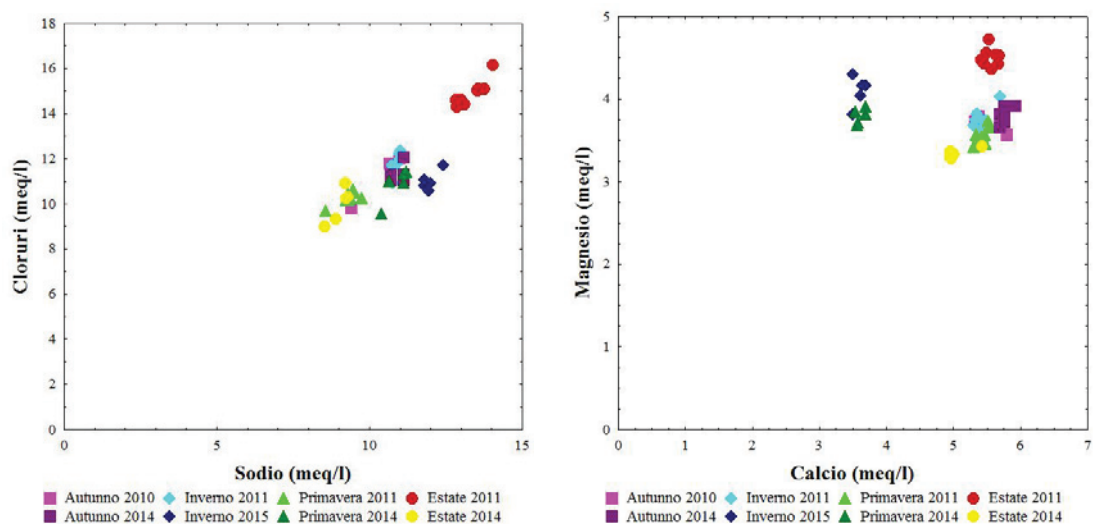


Figura 4.2.1.4: Diagramma sodio vs cloruri e diagramma calcio vs magnesio.

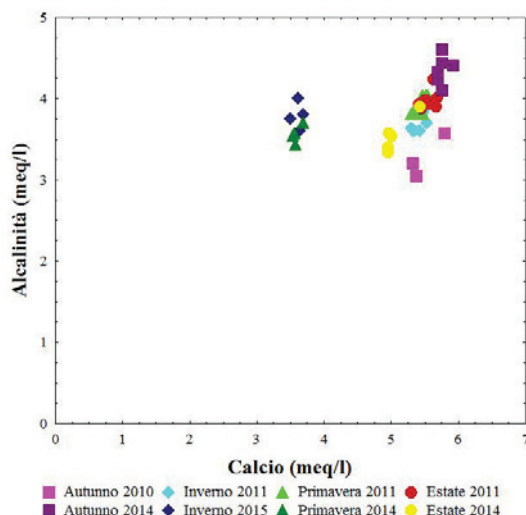


Figura 4.2.1.5: Diagramma relativo al calcio vs alcalinit .

In tabella 4.2.1.5 sono riportati gli intervalli di confidenza dei valori medi di concentrazione dei vari composti analizzati calcolati per ogni campagna condotta tra il 2014 e il 2015.

Mese	N.P.	HCO3 media	HCO3 - 95.000%	HCO3 +95.000%	Cl media	Cl - 95.000%	Cl +95.000%	SO4 medie	SO4 - 95.000%	SO4 +95.000%
Maggio	6	265.2	254.2	276.3	402.1	387.9	416.3	233.8	229.4	238.2
Agosto	5	230.6	219.7	241.5	390.9	371.8	409.9	223.5	208.4	238.5
Dicembre	5	218.8	210.1	227.5	384.4	351.3	417.6	194.2	177.4	211.0
Febbraio	5	216.3	199.7	233.0	353.4	319.0	387.8	196.1	181.2	211.0
Tutti	21	234.3	223.9	244.7	383.6	371.3	395.9	213.0	203.7	222.2

Mese	N.P.	Na media	Na - 95.000%	Na +95.000%	K media	K - 95.000%	K +95.000%	Ca medie	Ca - 95.000%	Ca +95.000%	Mg Media	Mg - 95.000%	Mg +95.000%
Maggio	6	252.7	247.6	257.9	13.4			115.4	113.5	117.2	45.6	44.3	46.9
Agosto	5	275.6	268.5	282.7	11.4	11.1	11.7	71.8	69.6	73.9	49.1	46.4	51.9
Dicembre	5	251	240.7	261.3	10.5	9.9	11.1	72.3	70.4	74.1	45.5	44.0	46.9
Febbraio	5	207.8	198.7	216.9	9.4	9.0	9.7	101.3	96.2	106.4	40.1	39.2	40.9
Tutti	21	247.1	235.6	258.6	11.3	10.6	120.0	91.4	82.4	100.4	45.1	43.5	46.7

Tabella 4.2.1.5: Valori medi ed intervalli di confidenza delle specie analizzate. I valori medi riportati sono stati calcolati considerando tutti i valori di ogni campagna stagionale.

Per avere una misura della variabilit  spaziale per ogni campagna di monitoraggio   stata calcolata la differenza tra i valori massimi e minimi misurati durante il

campionamento del lago. I risultati del calcolo, riguardanti le specie con maggiore variabilità temporale sono riportati in tabella 4.2.1.6.

Periodo	Alcalinità	Cl	SO ₄	Ca
Maggio 2014	11.50	9.18	4.92	4.16
Agosto 2014	5.37	10.44	14.50	5.43
Dicembre 2015	7.45	17.19	18.69	4.29
Febbraio 2015	15.99	14.17	14.17	9.38

Tabella 4.2.1.6: Valori indicativi della variabilità temporale calcolati con la formula $100*(Max-Min)/valore\ medio.$

La tabella 4.2.1.6 evidenzia le differenze tra periodo invernale estivo e primaverile dei valori delle concentrazioni di tutte le specie. In particolare i valori medi di concentrazione significativamente più bassi rispetto a tutti gli altri sono quelli del mese di febbraio; fa eccezione il valore di concentrazione del calcio che raggiunge il minimo nel mese di maggio. I valori medi di concentrazione dei bicarbonati e del calcio nel mese di maggio sono significativamente più elevati di quelli misurati nel mese di agosto, oltre ad esserlo anche per quelli di dicembre e febbraio. La variabilità spaziale delle concentrazioni è invece piuttosto limitata e non supera mai il valore del 19%. Ad esempio ripetendo il ragionamento analogo per il calcio la variazione percentuale tra valore massimo (mese di maggio) e minimo (mese di febbraio), normalizzata rispetto al valore medio su tutte le misure sarebbe del 31%, per l'alcalinità il 32% per i cloruri il 29%, per i solfati il 32%.

In generale si può concludere che le acque del lago risultano abbastanza mescolate in tutte le stagioni di campionamento e che, comunque, le variazioni stagionali sono maggiori di quelle spaziali. Inoltre il confronto tra i campionamenti effettuati nel 2014 e 2015 e quelli del 2010-2011 indica la presenza di una significativa differenza per ciò che riguarda la concentrazione di calcio e il rapporto calcio/alcalinità, evidente nel periodo primavera 2014 e inverno 2015. Le differenze stagionali sono molto evidenti considerando il valore del $\delta^{13}C$ DIC (figura 4.2.1.6). Si osserva infatti una significativa differenza tra il $\delta^{13}C$ del periodo primaverile ed estivo rispetto a quello invernale. Nel mese di maggio il valore medio del $\delta^{13}C$ è di -6.95 ± 0.78 nel mese di agosto è -6.66 ± 0.17 in dicembre -9.5 ± 0.48 e in febbraio è 9.07 ± 0.45 . La variabilità spaziale è

accentuata nel periodo primaverile essendo la differenza tra valore massimo e minimo di 1.5 unità delta, superiore all'errore del metodo.

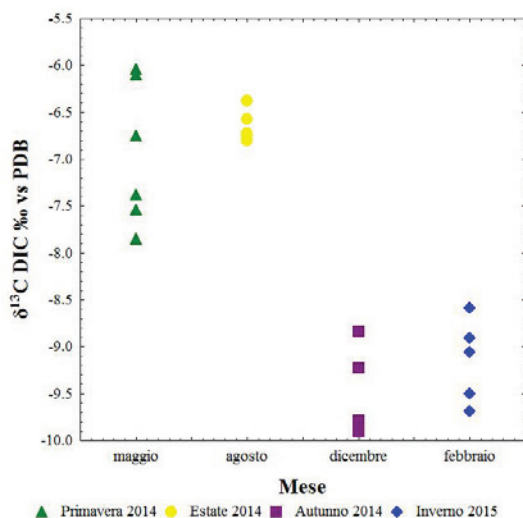


Figura 4.2.1.6: Andamento del $\delta^{13}\text{C}$ DIC nelle acque del lago di Massaciuccoli campionamento 2014- 2015.

4.2.2 Geochimica isotopica delle acque

La distribuzione isotopica di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ delle piogge campionate sul lago di Massaciuccoli, ricade lungo la retta delle precipitazioni dell'Italia centrale (Longinelli e Selmo, 2003), che però si discosta dalla retta meteorica globale, GMWL (Craig, 1961) in quanto le precipitazioni italiane sono influenzate dal bacino del Mediterraneo (figura 4.2.2.1).

Questa distinzione è anche confermata dall'eccesso di deuterio, calcolato come $d = \delta \text{D} - 8 \delta^{18}\text{O}$ (Dansgaard, 1964). Infatti l'eccesso di deuterio è correlato all'umidità relativa e alla temperatura della zona nella quale si è originata la massa d'aria che ha portato alla precipitazione (Merlivat e Jouzel, 1979; Pfahl e Wernli, 2008). L'eccesso di deuterio può quindi essere considerato un buon tracciante delle origini delle precipitazioni. L'andamento dell'eccesso di deuterio per le precipitazioni esaminate, mostra come i valori più alti vengano registrati nei mesi autunno- invernali e contestualmente valori più bassi nei mesi primaverili - estivi (figura 4.2.2.2). I valori di eccesso di deuterio, per

i campioni di pioggia in esame, si attestano su un valore medio del 11.2‰, prossimo ai valori riportati per l'area mediterranea compresi tra 12‰ e 15‰ (Gat et al., 2003). Precipitazioni originatesi nel mediterraneo orientale presentano invece valori maggiori di eccesso di deuterio, 22‰ (Gat e Carmi, 1970). Valori compresi tra 8 e 11‰ caratterizzano masse di origine atlantica.

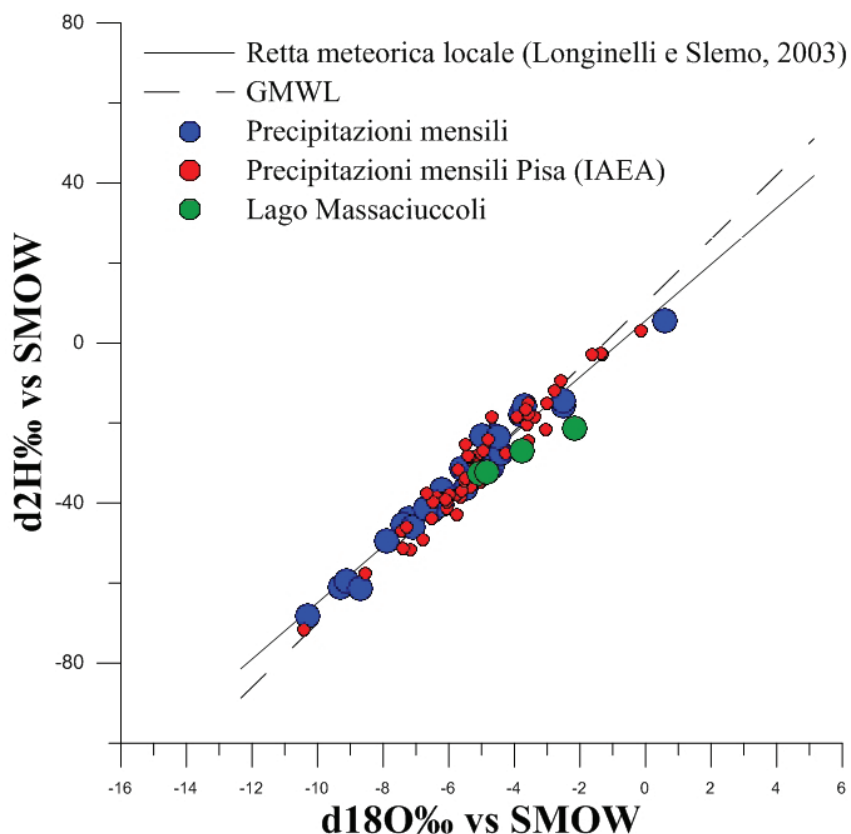


Figura 4.2.2.1: Grafico $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ relativo alle precipitazioni e alle acque del lago Massaciuccoli messe in relazione ai dati della stazione di Pisa database IAEA e alla retta meteorica globale GMWL e la retta meteorica per le precipitazioni dell'Italia centrale da Longinelli e Selmo 2003.

I valori dei campioni della distribuzione isotopica di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ delle piogge sono devianti dalla retta meteorica locale e quindi dalla retta delle piogge campionate sul medesimo bacino. I valori dei campioni che si discostano maggiormente sono quelli relativi al mese di agosto e di dicembre. Tale discostamento può essere attribuito ai fenomeni di evaporazione e del ricambio delle acque

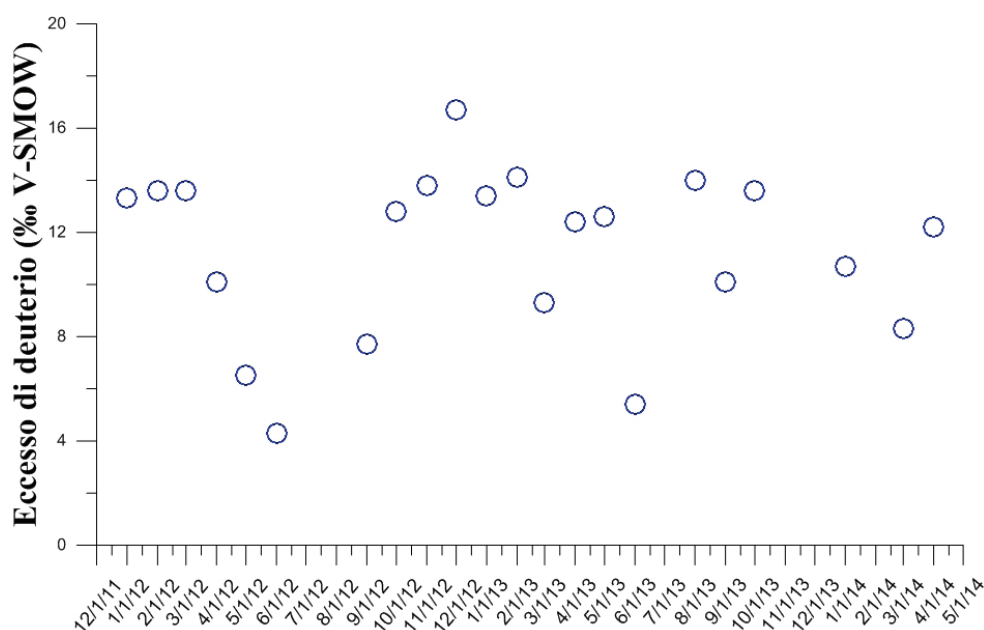


Figura 4.2.2.2: Variabilità dell'eccesso di deuterio per le precipitazioni del lago Massaciuccoli nel periodo gennaio 2012-aprile 2014.

4.2.3 Lago Accesa

Sul lago dell'Accesa sono state condotte diverse campagne d'indagine iniziate nell'agosto 2013 e concluse nel maggio del 2015. In particolare i monitoraggi sono stati effettuati ad agosto 2013, giugno, agosto, settembre, 2014 e febbraio, aprile e maggio 2015. Per meglio caratterizzare il sito sono stati prelevati campioni dell'emissario del lago, la Bruna e della sorgente Aronna. I punti di campionamento, i parametri misurati in loco, le sostanze analizzate e i valori di concentrazione sono riportati rispettivamente nelle tabelle tabella 4.2.3.1, 4.2.3.2 e 4.2.3.3.

Codice campione	Zona campionamento
LA 1	Riva sinistra dell'emissario
LA 2	Riva destra dell'emissario
LA 0	Centro lago superficie
LA 6	Centro lago profondità 6 m
LA 13.5	Centro lago profondità 13.5 m
LA 29	Centro lago profondità 29 m
Bruna	Emissario lago
Aronnaa	Sorgente

Tabella 4.2.3.1: Stazioni di campionamento lago Accesa.

Codice campione	Data di campionamento	pH	Conducibilità $\mu\text{S}/\text{cm}$	Temperatura
LA 1	16/03/2012	8.0	1700	12.3
Bruna	16/03/2012	7.4	1890	15.7
LA 1	23/08/2013	7.8	2260	26.7
Bruna	23/08/2013	7.2	2320	25.2
LA 1	06/06/2014	7.8	2220	22.2
Bruna	06/06/2014	7.3	2240	23.0
LA 1	04/08/2014	8.0	3230	26.3
Aronna	04/08/2014	6.9	3430	23.4
LA 1	05/09/2014	7.6	3330	24.3
LA 29	25/09/2014	7.7	1600	10.5
LA 13.5	25/09/2014	7.8	1772	14.9
LA 6	25/09/2014	7.9	2143	22.8
LA 0	25/09/2014	7.3	2153	23.0
LA 1	26/09/2014	7.7	2128	22.3
LA 2	26/09/2014	7.7	2147	22.7
LA 1	01/03/2015	7.9	2120	12.0
LA 2	01/03/2015	8.0	2140	12.3
LA 1	09/04/2015	8.2	2170	15.3
Aronna	29/05/2015	7.7	2200	22.0
LA 1	29/05/2015	6.7	2310	23.4

Tabella 4.2.3.2: Parametri misurati in campo relativi alle campagne svolte sul lago Accesa.

Risultati

Codice campione	Alcalinità ppm	Cloruri ppm	Nitrati ppm	Solfati ppm	Sodio ppm	Potassio ppm	Calcio ppm	Magnesio ppm	13C‰ vs PDB
LA 1	223.7	21.2	<0.1	1241.8	12.4	3.0	411.3	96.1	
Bruna	219.6	20.8	<0.1	1220.2	12.2	2.9	415.6	94.2	
LA 1	226.9	19.6	<0.1	1213.8	12.6	2.9	416.2	91.8	
Bruna	223.9	17.2	<0.1	1228.8	11.7	3.1	417.7	88.7	
LA 1	221.6	30.4	<0.1	1158.5	13.1	3.6	412.4	95.4	-4.3
Bruna	227.7	18.7	<0.1	1149.9	14.0	3.9	418.9	95.4	-4.9
LA 1	209.4	-	<0.1	1162.7	13.6	3.2	418.1	96.1	-
Aronna	264.3	17.1	<0.1	1257.7	13.2	4.7	435.3	106.9	-3.4
LA 1	209.4	19.0	<0.1	1199.0	13.8	2.9	422.0	97.0	-3.1
LA 29	225.7	20.6	<0.1	1189.4	14.0	3.9	420.7	92.8	-6.6
LA 13.5	211.5	24.3	<0.1	1208.5	13.4	3.2	404.8	91.0	-4.4
LA 6	221.6	20.0	<0.1	1181.3	14.8	3.9	433.3	93.9	-4.3
LA 0	213.5	24.0	<0.1	1241.8	14.2	4.0	434.7	99.4	-3.8
LA 1	213.5	19.5	<0.1	1213.0	15.7	3.3	428.4	97.9	-3.5
LA 2	215.5	24.9	<0.1	1230.7	13.9	3.2	435.9	100.5	-3.5
LA 1	217.6	18.9	<0.1	1109.9	11.8	3.0	404.8	91.5	-4.8
LA 2	219.6	20.4	<0.1	1172.3	11.5	3.1	420.6	94.9	-4.5
LA 1	231.8	20.7	<0.1	1188.4	11.9	3.3	412.9	89.6	-4.0
Aronna	229.8	27.4	<0.1	1249.7	11.1	2.7	444.0	106.3	-4.1
LA 1	252.1	27.0	<0.1	1131.1	13.5	2.6	412.4	93.0	-3.2

Tabella 4.2.3.3: Parametri chimici e isotopici relativi alle campagne svolte sul lago Accesa.

Le analisi svolte rientrano all'interno dello sbilanciamento del $\pm 5\%$.

Nella campagna svolta nell'autunno 2014 sono stati effettuati campionamenti e misure anche lungo la colonna d'acqua.

Il campione con record storico più lungo è LA1. In tabella 4.2.3.4 sono riportati i valori medi, minimi, massimi, la deviazione standard e il coefficiente di variazione CV dei parametri chimici misurati.

	N Validi	Media	Minimo	Massimo	Dev.Std.	Cv
pH	9	7.744	6.700	8.200	0.4304	5.558037
Conducibilità $\mu\text{S}/\text{cm}$	9	2385.333	1700.000	3330.000	537.0344	22.51402
HCO ₃ mg/l	9	222.889	209.400	252.100	13.3750	6.000756
Cl mg/l	8	22.038	18.900	30.400	4.2845	19.44187
SO ₄ mg/l	9	1179.800	1109.900	1241.800	42.6448	3.61458
Na mg/l	9	13.156	11.800	15.700	1.1991	9.114581
K mg/l	9	3.089	2.600	3.600	0.2934	9.500081
Ca mg/l	9	415.389	404.800	428.400	6.8366	1.645823
Mg mg/l	9	94.267	89.600	97.900	2.8679	3.042354
13C‰ vs PDB	6	-3.817	-4.800	-3.100	0.6676	-17.4912

Tab. 4.2.3.4. Valori medi, minimi, massimi, deviazione standard e il coefficiente di variazione CV dei parametri chimici misurati nella postazione LA1 del lago Accesa.

Il valore massimo di concentrazione dei cloruri di 30.4 mg/l (il 36% in più del valore medio) è stato misurato nel mese di giugno del 2014. Poiché il sodio non varia in uguale misura, si può ritenere che tale valore sia dovuto ad una contaminazione del campione. Togliendo il campione, il valore medio diviene 20.84 con un CV del 14% circa.

Sostanzialmente si può affermare che le variazioni osservate sono piccole e quindi in gran parte giustificate dagli errori analitici.

Classificazione delle acque dell'Accesa

L'elaborazione e la classificazione dei campioni del lago Accesa sono stati trattati in modo analogo a quelle di Massaciuccoli. Sui grafici sono plottati tutti i campioni, quindi anche quelli dell'emissario Bruna, della sorgente Aronna e quelli prelevati a differente profondità nello specchio lacustre.

Il diagramma LL-SO₄ di figura 4.2.3.1 mostra che le acque del lago e delle sorgenti sono classificabili come solfato alcalino terrose. La concentrazione del Ca risulta sempre maggiore rispetto al magnesio. Le acque sono quindi solfato calciche.

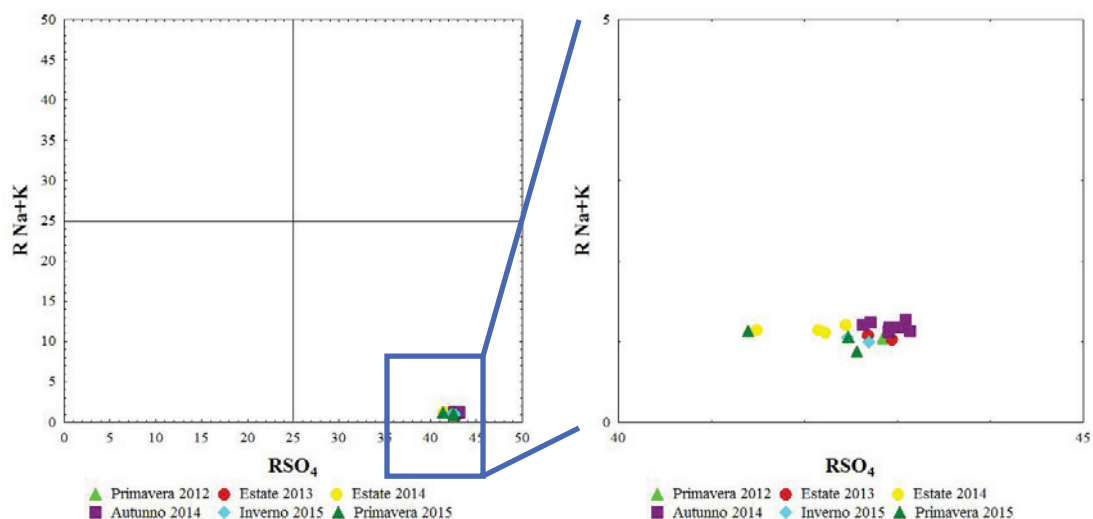
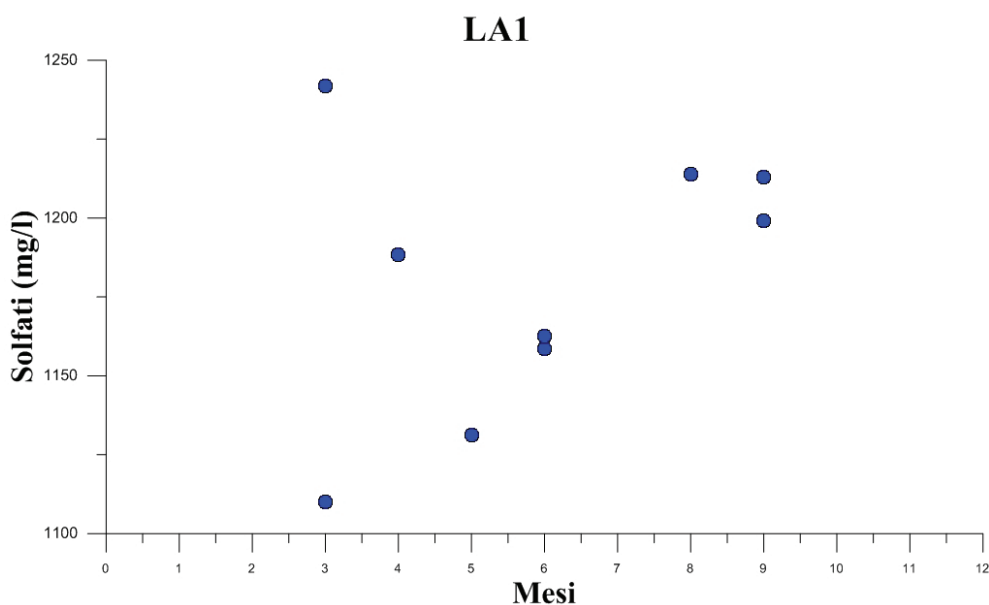


Figura 4.2.3.1: Diagramma di classificazione LL R SO₄.

Come già evidenziato dalla tabella 4.2.3.3 e dal diagramma LL-SO₄ (figura 4.2.3.1) non si osservano variazioni di chimismo importanti tra i campioni prelevati in periodi appartenenti alla stagione primaverile ed estiva..

Di seguito nella figura 4.2.3.2, su scale molto espanse, sono riportati i diagrammi di variazione di SO₄, pH, Ca e HCO₃ in funzione dei mesi di campionamento.



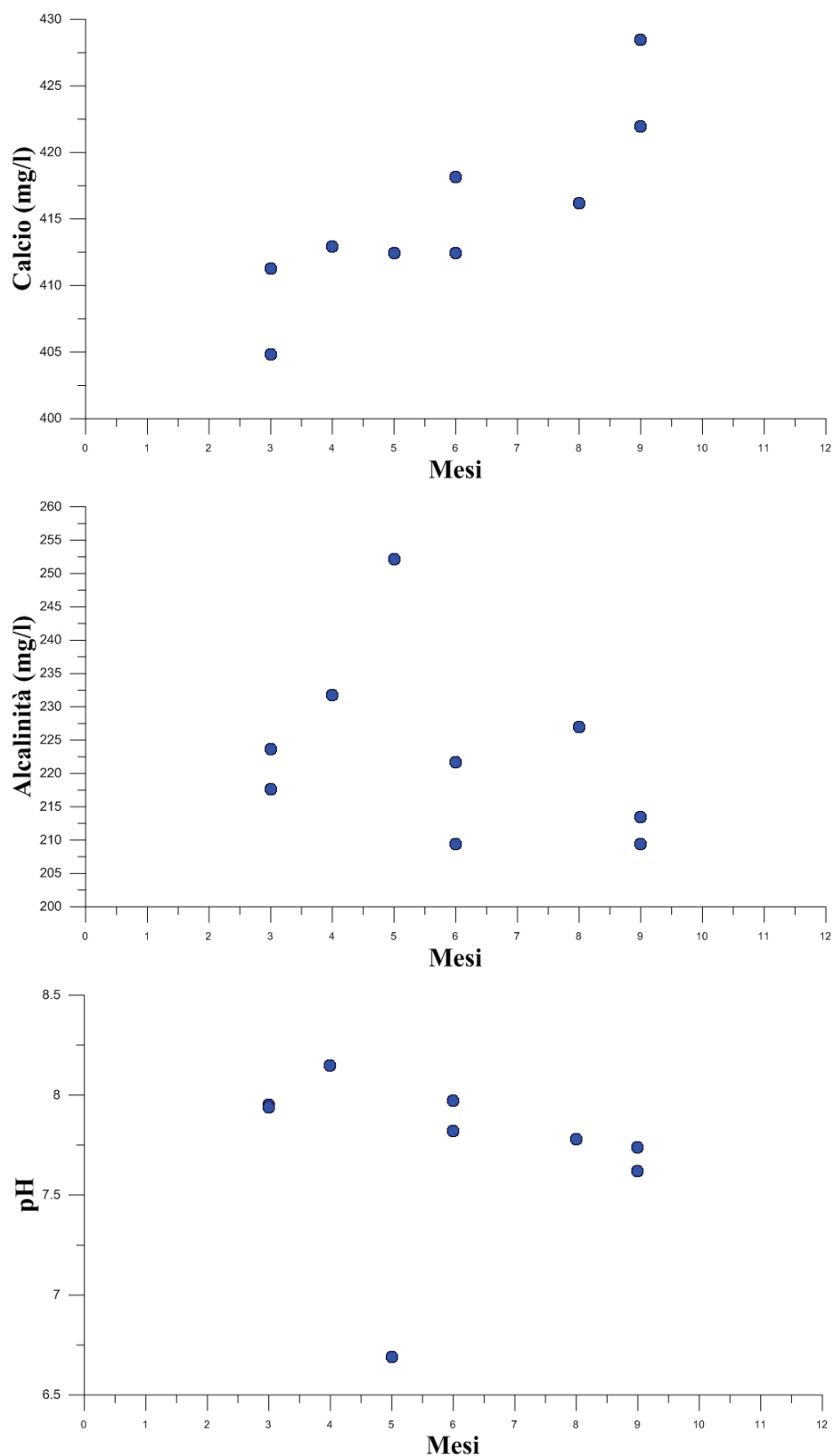


Figura 4.2.3.2: Diagrammi di variazione di SO_4 , pH, Ca, e HCO_3 in funzione dei mesi di campionamento.

Considerando che le variazioni spesso sono dell'ordine dell'errore analitico, si può comunque affermare che il periodo estivo, rispetto a quello primaverile, si caratterizza per una maggiore concentrazione di solfato e calcio, una minore concentrazione di bicarbonato e un pH più basso. Questa stagionalità va comunque confermata con ulteriori monitoraggi, dato che, come già detto, l'intervallo di variazione è prossimo all'errore analitico sulla singola misura.

Inoltre è da tenere presente che il lago è alimentato da una sorgente profonda che indubbiamente risente in maniera ridotta delle fluttuazioni meteo climatiche.

In figura 4.2.3.3 è riportato il grafico SO_4 vs Ca dove sono mostrati anche i valori di Ca e SO_4 di campioni presi a tre diverse profondità a centro lago. Il grafico evidenzia una variazione di concentrazione di SO_4 e Ca che porta i diversi campioni a allinearsi lungo una retta che punta verso la composizione chimica di un'acqua la cui composizione sul piano considerato è simile a quella della sorgente Aronna. I punti che maggiormente si discostano da tale andamento sono quelli rappresentativi dei campioni primaverili che si spostano verso il campione prelevato a 29 metri di profondità. Tali indicazioni devono essere comunque prese con una certa cautela perché, come già detto, le differenze di composizione, specie per il calcio, sono piccole, dell'ordine del 9%, mentre quelle dei solfati sono del 13%.

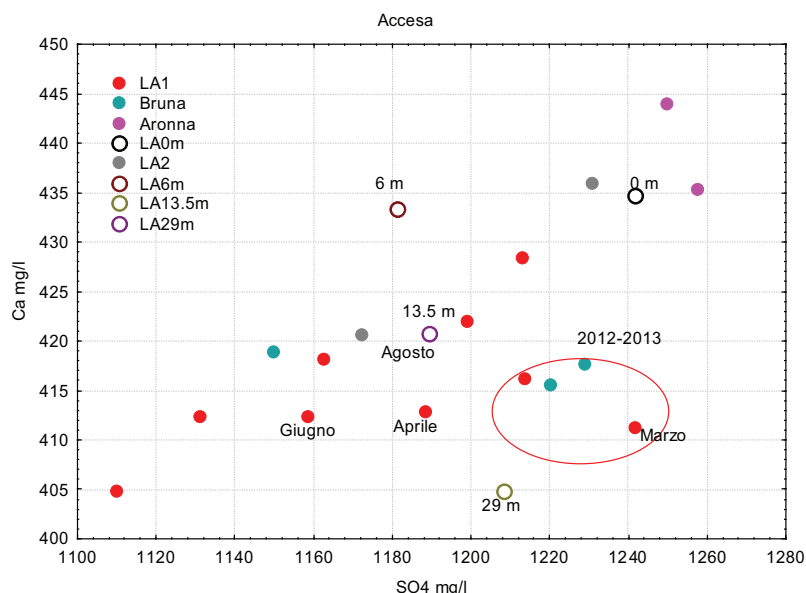


Figura 4.2.3.3: Diagramma SO_4 vs Ca dei campionamenti del lago Accesa, Bruna e

Aronna.

Variazioni del chimismo in funzione della profondità.

Il 26/09/2014 sono stati effettuati numerosi profili verticali di parametri chimico fisici (temperatura °C, conducibilità $\mu\text{S}/\text{cm}$, pH ossigeno disciolto e potenziale di ossido-riduzione. In figura 4.2.3.4 sono riportate le localizzazioni dei profili effettuati.

Contestualmente al profilo effettuato a centro lago (punto 3 arancione in figura 4.2.3.4) sono stati prelevati tre campioni a 6 (LA 6), 13.5 (LA13.5) e 29 (LA 29) metri. Su tali campioni sono state effettuate determinazioni di alcalinità, cloruri, solfati, calcio, magnesio, sodio e potassio. I valori di concentrazione sono riportati in tabella 4.2.3.3.

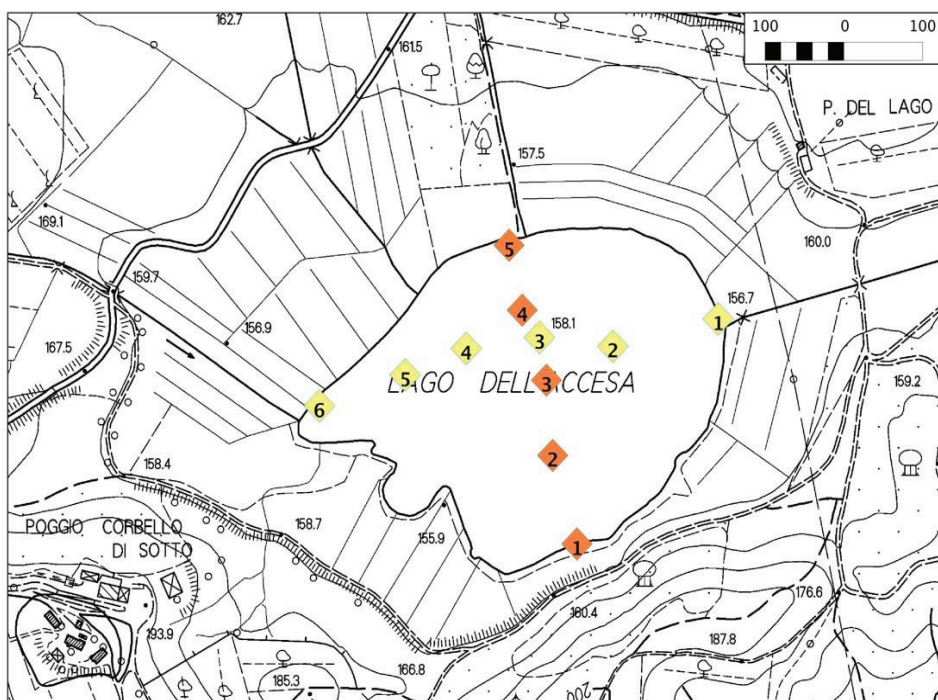


Figura 4.2.3.4: Localizzazione dei profili di temperatura °C, conducibilità $\mu\text{S}/\text{cm}$, pH, ossigeno disciolto e potenziale di ossido riduzione.

Nelle figure sotto riportate sono rappresentati i profili della temperatura, conducibilità ed ossigeno disciolto. Da osservare che tutti i profili effettuati mostrano una evidente diminuzione di conducibilità, ossigeno disciolto e temperatura a partire dalla profondità di 10 m. Purtroppo l'elettrodo di riferimento del pH ed ORP ha subito una deriva tale da non rendere attendibili le misure effettuate. Per questo motivo non sono riportati i profili del pH e del potenziale redox. Il pH è stato misurato immediatamente dopo il

prelievo sui tre campioni, LA 6, LA 13.5 e LA 29; il profilo corrispondente è mostrato in figura 4.2.4.0. Nelle figure 4.2.4.1, 4.2.4.3, 4.2.4.5, 4.2.4.4 e 4.2.3.7 sono riportati in funzione della profondità i valori di concentrazione di HCO_3 , SO_4 , Na, K, Ca, Mg e $\delta^{13}\text{C}$ DIC misurati nei campioni prelevati in superficie a 6, 13.5 e 29 metri. Le variazioni di concentrazione sono al limite dell'errore sperimentale per tutte le specie considerate. Lo stesso non si può dire per il $\delta^{13}\text{C}$ del DIC che varia in maniera significativa dalla superficie al fondo, variazione dovuta ai processi di attività fotosintetica che si verificano nella porzione superficiale della colonna d'acqua. Da osservare che i valori medi del $\delta^{13}\text{C}$ del DIC del mese di marzo risultano più negativi di quelli degli altri mesi. I dati non sono però sufficienti per stabilire l'esistenza di variazioni stagionali.

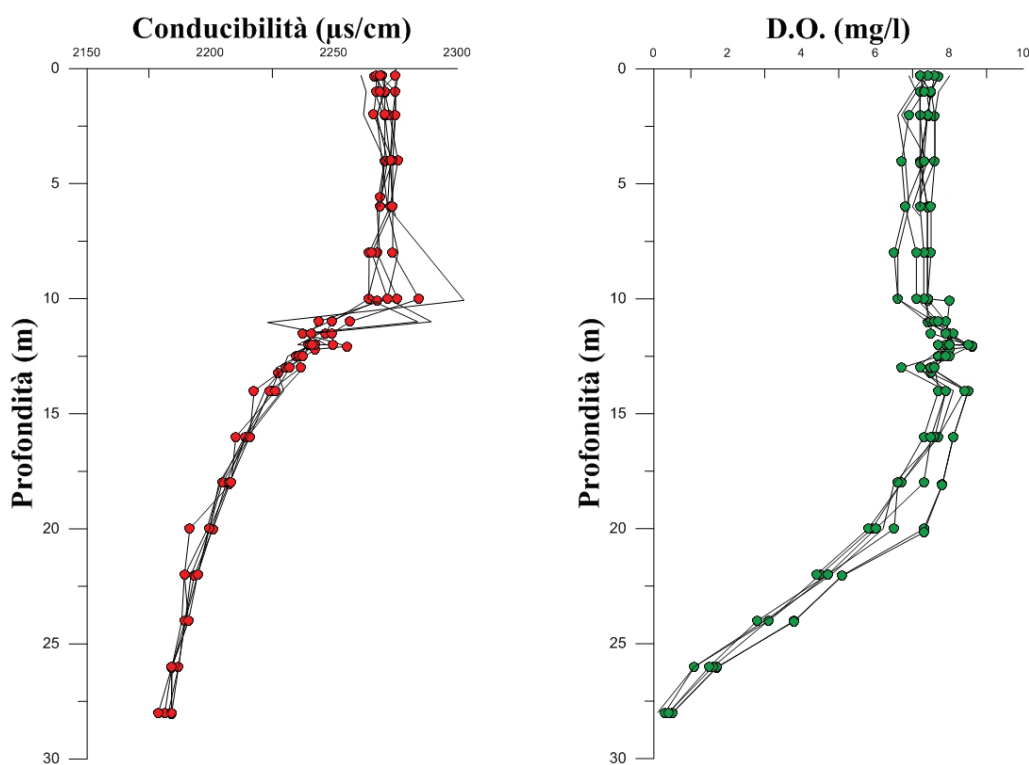


Figura 4.2.3.5: Profilo verticale conducibilità ($\mu\text{S}/\text{cm}$) e ossigeno disciolto (mg/l).

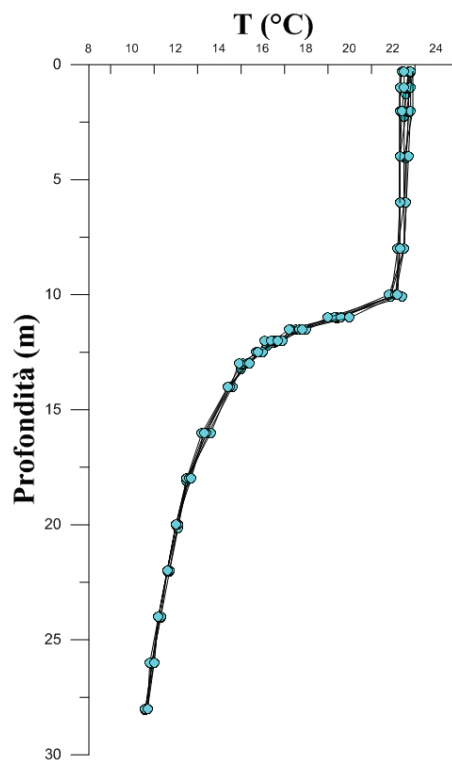


Figura 4.2.3.6: Profilo di temperatura (°C) del lago Accesa.

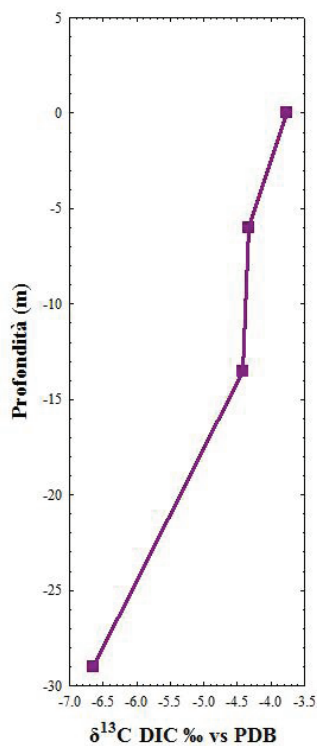


Figura 4.2.3.7: Profilo del δ¹³C DIC nelle acque del lago Accesa.

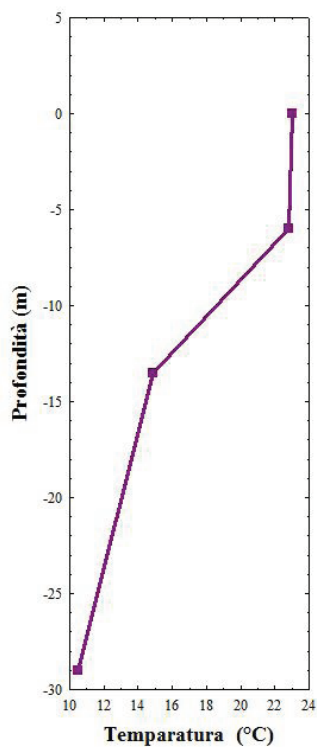


Figura 4.2.3.8: Profilo di temperatura °C del lago Accesa.

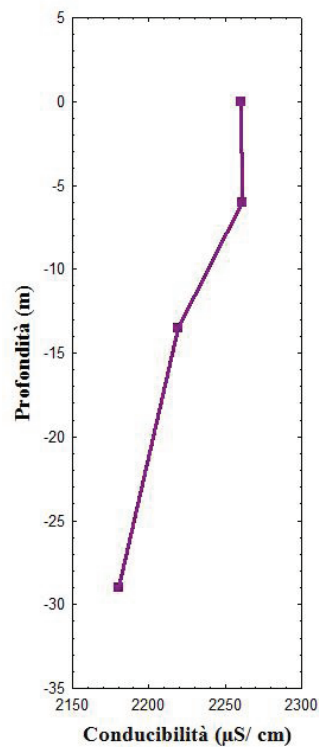


Figura 4.2.3.9: Profilo di conducibilità µS/cm del lago Accesa.

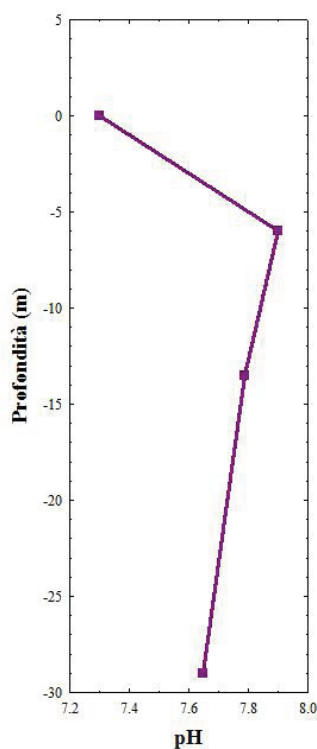


Figura 4.2.4 0: Profilo relativo al pH del lago Accesa.

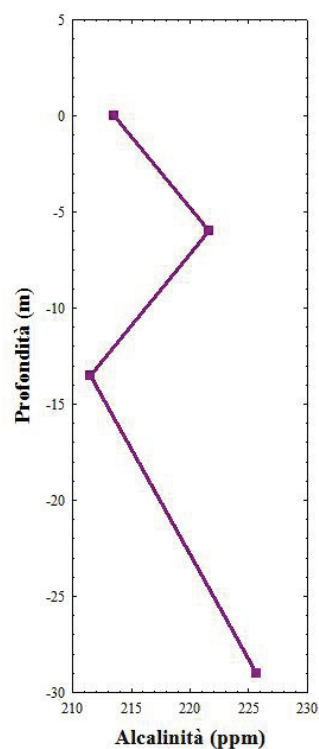


Figura 4.2.4.1: Profilo dell'alcalinità (meq/l) del lago Accesa.

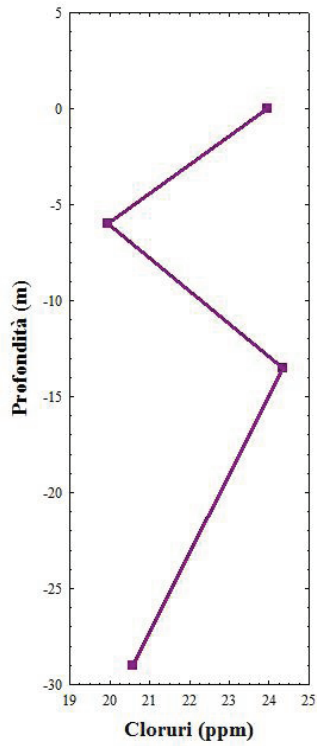


Figura 4.2.4.2: Profilo cloruri (meq/l).

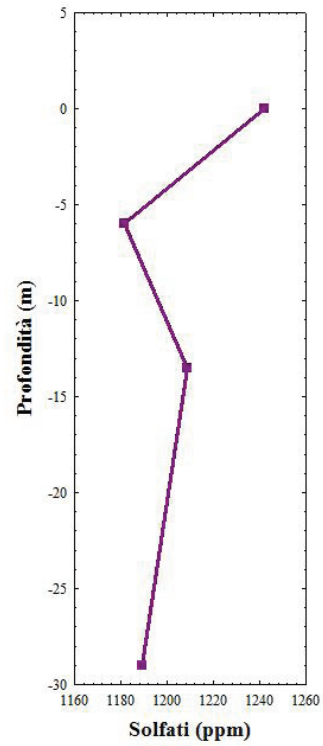


Figura 4.2.4.3: Profilo solfati (meq/l).

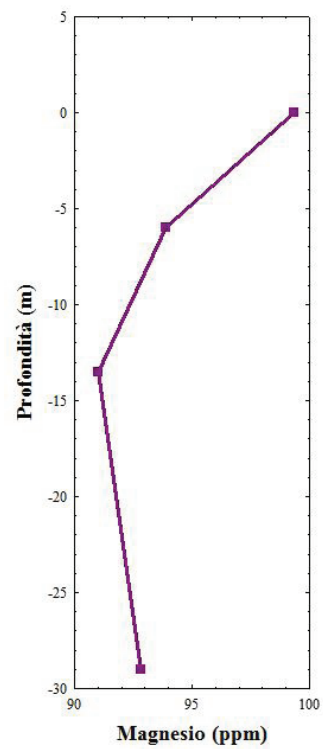
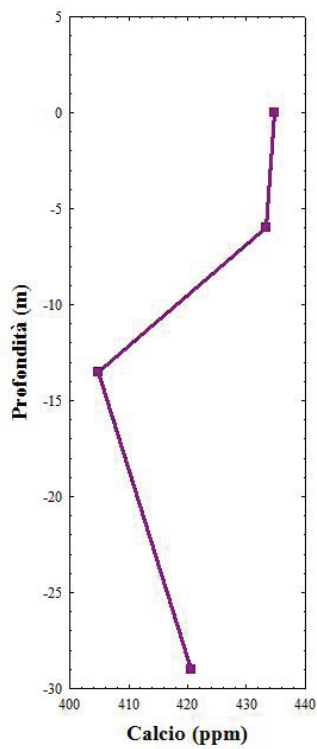


Figura 4.2.4.4: Profilo relativo al calcio e del magnesio (meq/l).

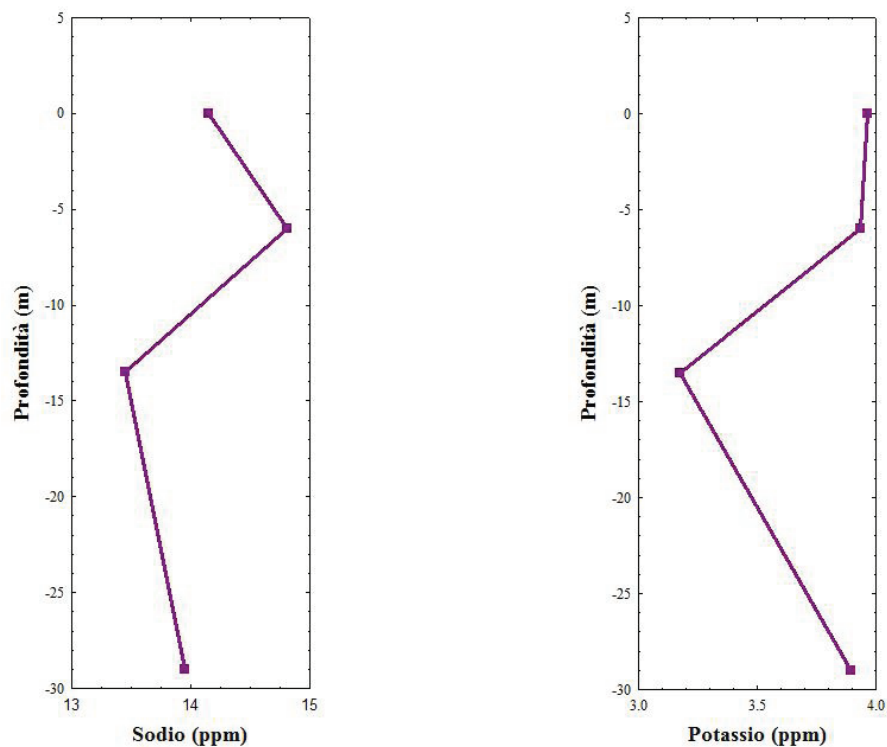


Figura 4.2.4.5: Profilo relativo al sodio e al potassio (meq/l) del lago Accesa.

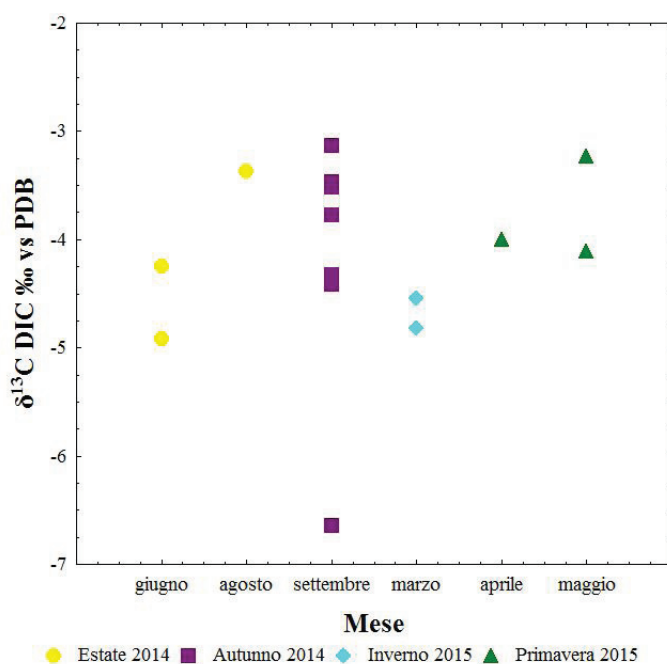


Figura 4.2.4.6 5: Andamento del $\delta^{13}\text{C}$ DIC nelle acque del lago Accesa nei mesi di campionamento.

4.3 Sedimenti Lacustri

4.3.1 Sedimento sospeso

Il recupero del sedimento sospeso mediante le trappole, ha consentito di determinare il tasso di sedimentazione e di ottenere utili informazioni sui flussi di materiale libero lungo la colonna d'acqua nel lago Massaciuccoli. In dettaglio le analisi condotte sui sedimenti sospesi hanno riguardato il contenuto di azoto totale in percentuale (TN), il contenuto di carbonio totale in percentuale (TC), il contenuto in percentuale di CaCO_3 da cui è stato possibile ricavare il carbonio inorganico totale (TIC) e per differenza la percentuale di carbonio organico totale (TOC) e sono state condotte analisi isotopiche riguardanti il $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$. Inoltre è stata rilevata la composizione isotopica di carbonio e ossigeno dei carbonati autigeni presenti nei sedimenti. È stata condotta anche l'analisi diffrattometrica a raggi X.

Come precedentemente detto, le trappole sono state posizionate in doppio in due siti del lago Massaciuccoli. Le trappole siglate con A e B sono quelle localizzate fuori dal canale del porto mentre quelle siglate con C e D sono quelle localizzate alla torre di avvistamento. Di seguito, tabelle 4.3.1.1 e 4.3.1.2, sono riportati i valori medi delle analisi relativi a ciascuna trappola.

Le trappole sono state esposte dal 12 dicembre 2014 al 18 giugno 2015, periodo relativamente lungo per poter osservare eventuali variazioni stagionali, sono state lasciate in loco con una media di 37 giorni. Sono stati recuperati 21 campioni in totale, 11 locate al di fuori del canale del porto e 10 alla torre di avvistamento. Non è stato possibile discutere i valori medi della trappola identificata con il codice campione 3AB in quanto il campione B non è stato trovato al momento del recupero.

Il tasso di sedimentazione è stato calcolato dividendo il peso del sedimento secco per l'area delle trappole moltiplicata per i giorni di esposizione (Filippi, 2005). Dal peso del campione recuperato dalle trappole è stato possibile determinare il valore del tasso di sedimentazione espresso come g/m^2 giorno calcolato in base alla seguente formula: Tasso di sedimentazione (g/m^2 giorno) = $P / (A * T)$.

In cui P è il peso totale del materiale campionato, A è l'area del contenitore di raccolta e T è il tempo in giorni di esposizione al campionamento.

Considerando i dati medi riportati, si osserva che il materiale raccolto varia tra un minimo di 536.9 mg e un massimo di 8754.5 mg recuperato dalle trappole siglate rispettivamente 2AB e 3CD, corrispondente al tasso di sedimentazione che varia tra il valore minimo di 8.5 g m⁻² giorno⁻¹ e il massimo di 98.3 g m⁻² giorno⁻¹.

Per quanto riguarda il contenuto di azoto totale espresso in percentuale si riscontra un minimo di 0.4 nel campione 3CD e un massimo di 1.0 in 6AB. Prendendo in considerazione il carbonio totale, si osserva una variabilità tra un minimo di 11.3% in 5CD e un massimo di 15.5 % in 6AB. I valori massimo e minimo per il carbonio inorganico sono 4.0% e 6.7% appartenenti rispettivamente ai campioni 3AB e 3CD, in corrispondenza dei massimi e minimi del contenuto di CaCO₃. Il carbonio organico registra un minimo di 3.6% nel campione 6CD e un massimo di 10.8% nel campione 6AB. Il δ¹³C della materia organica ha una variabilità tra un minimo di -28.0 del campione 5CD e un massimo di -26.6 del campione 3CD. Per quanto riguarda i valori isotopici del δ¹³C e del δ¹⁸O della calcite variano in un range tra -1.4 e 0.3 e -5.2 e -4.4 rispettivamente.

Codice campione	Giorni e periodo di campionamento	Tasso di sedimentazione g/m ² giorno	Peso mg	TN %	TC %	TIC %	TOC %
1A B	31 Autunno	68.0	4174.1	0.8	13.2	5.2	8.1
2A B	32 Autunno/Inverno	8.5	536.9	0.7	11.9	4.4	7.5
2C D	32 Autunno/Inverno	25.4	1610.5	0.6	11.9	4.6	7.3
3A B	45 Inverno	35.9	3195.1	0.8	14.5	4.0	10.5
3C D	45 Inverno	98.3	8754.5	0.4	14.5	6.7	7.8
4A B	34 Inverno	59.2	3984.5	0.8	12.9	4.4	8.6
4C D	34 Inverno	49.3	3318.4	0.5	11.5	5.0	6.5
5A B	33 Primavera	58.4	3813.5	0.9	13.8	4.7	9.0
5C D	33 Primavera	65.4	4271.2	0.6	11.3	4.9	6.4
6A B	44 Primavera	60.8	5293.5	1.0	15.5	4.6	10.8
6C D	44 Primavera	88.4	7698.9	0.5	12.9	6.5	6.3

Tabella 4.3.1.1: Schematizzazione generale riguardante il periodo di campionamento e i risultati, dei valori medi delle trappole relativi a tasso di sedimentazione, TN, TC, TIC, TOC.

Codice campione	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ‰ PDB	$\delta^{13}\text{C}_{\text{calc}}$ ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}_{\text{calc}}$ ‰ PDB
1A B	-27.4	-1.1	-4.4
2A B	-27.4	-0.9	-5.2
2C D	-27.1	-0.5	-4.8
3A B	-27.3	-0.8	-4.8
3C D	-26.6	0.3	-4.6
4A B	-27.7	-1.0	-4.8
4C D	-27.6	-0.4	-4.6
5A B	-27.9	-1.1	-4.9
5C D	-28.0	-0.6	-4.6
6A B	-27.2	-1.4	-4.8
6C D	-27.1	-0.7	-4.5

Tabella 4.3.1.2: Dati dei valori isotopici riguardanti il $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ e la composizione isotopica di carbonio e ossigeno dei carbonati presenti nei sedimenti sospesi.

L'analisi diffrattometrica a raggi X, ha rilevato la presenza di calcite in tutti i campioni analizzati. Per ogni campione analizzato è stato eseguito uno spettro completo. A titolo di esempio sono riportati i diffrattogrammi completi effettuati sui campioni 1B e 6C, campioni recuperati rispettivamente nei mesi di novembre e giugno. Tale comparazione mostra che non è presente una sostanziale differenza mineralogica in campioni recuperati in mesi interessati da fattori meteorologici e biologici molto differenti. Come confermato anche dall'analisi calcimetrica, in ogni campione di sedimento analizzato è stata riscontrata la presenza di calcite.

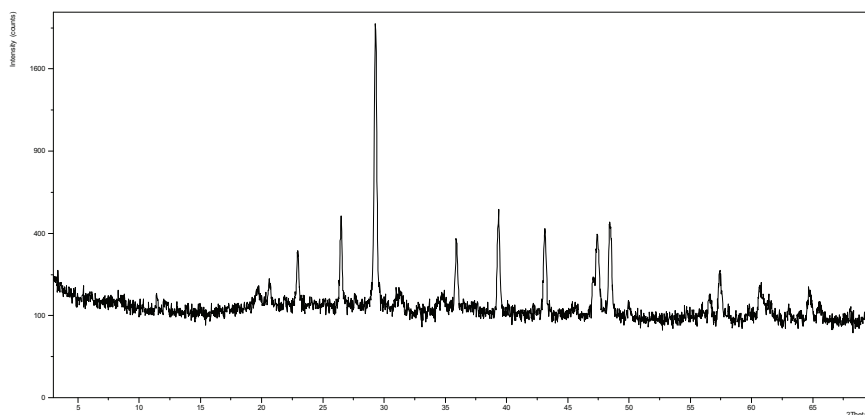


Figura 4.3.1.1 :Diffrattogramma completo del campione 1B.

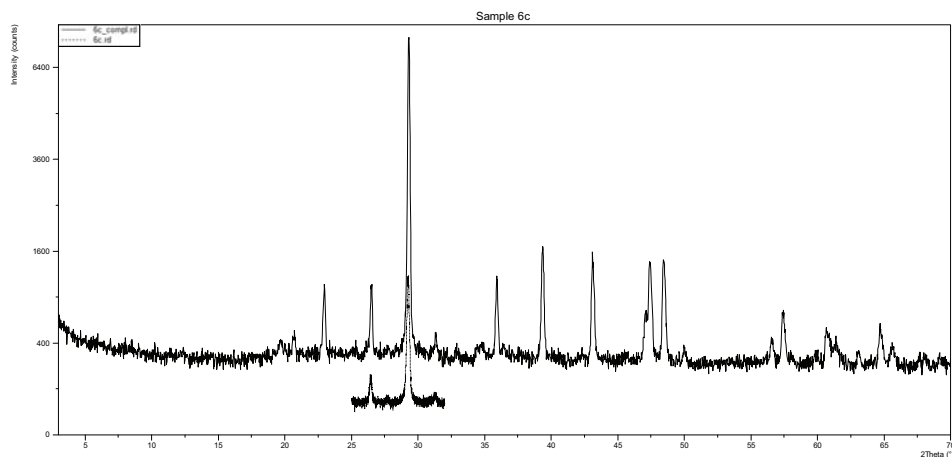


Figura 4.3.1.2: Diffratogramma completo del campione 6C in cui è messa in evidenza la porzione angolare in cui sono presenti i riflessi (102) d Θ 3.86 I=12 e quello con indici (104) d Θ 3.035 I=100.

Nei grafici di seguito riportati, vengono messi a confronto i dati del rapporto molare carbonio azoto, del carbonio organico e inorganico. I dati sono relativi ai campioni prelevati dalle due trappole messi in relazione alle caratteristiche del sedimento profondo (tabella 4.3.1.3), recuperato da un precedente campionamento in differenti parti del lago (Baneschi I., 2006).

Zona di campionamento	Codice campione	TN%	TC%	TOC%	TIC	C/N molare	$\delta^{13}\text{C}$ vs PDB
Barra-FossaNuova	L1_1	0.7	19.7	18.6	1.1	29.7	-
Piaggetta	L3-1	0.7	11.4	7.0	4.4	12.1	-
Bufalina Sud	L4-1	1.2	37.2	37.2	0.0	36.4	-
Chiarone	L5-1	1.7	23.8	23.7	0.1	16.4	-
Torre del Lago	L9_1	1.5	30.5	30.5	0.0	24.5	-
Id. Barra	L11_1bis	0.5	10.2	9.6	0.6	24.8	-
Foce Barra	L13_1	1.1	22.5	21.8	0.7	23.9	-28.2
Centralino Lago	L14_1	0.4	19.9	7.0	12.9	23.3	-
Centro Lago	L15_1	0.5	14.7	6.7	7.9	15.0	-

Tabella 4.3.1.3: Parametri del sedimento superficiale del lago Massaciuccoli.

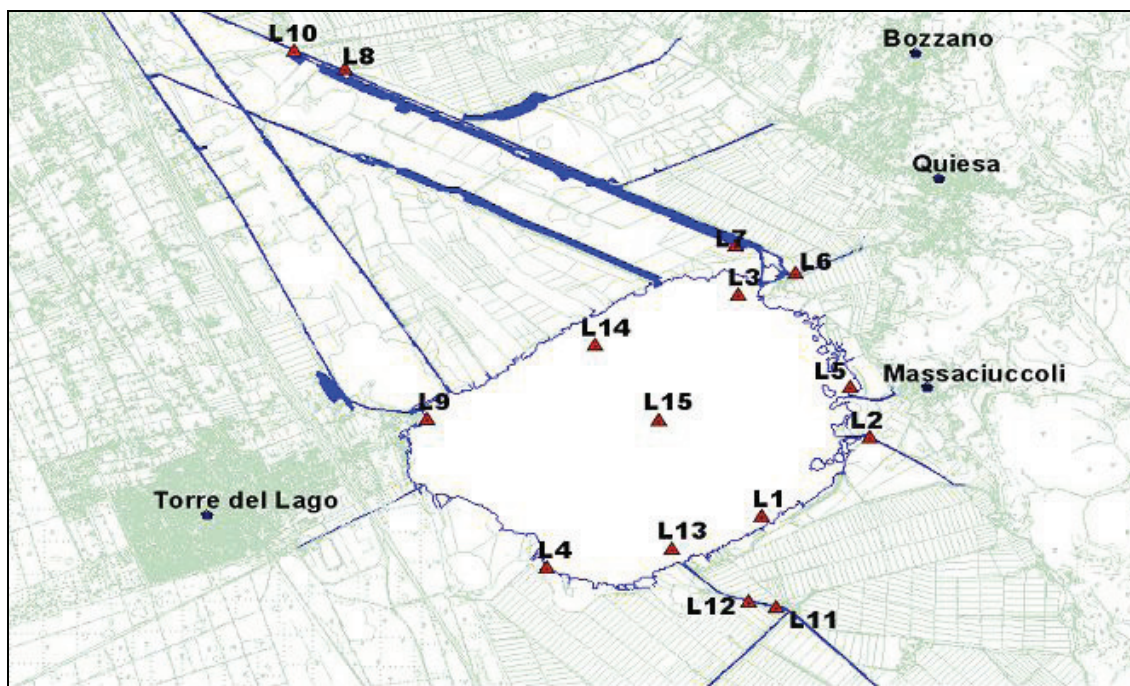


Figura 4.3.1.3: Localizzazione dei prelievi di sedimento superficiale dello studio di I. Baneschi. (da Baneschi 2006)

La comparazione dei dati è stata eseguita per individuare eventuali differenze di composizione tra il sedimento sospeso lungo la colonna d'acqua, cioè quello recuperato dalle trappole e il sedimento depositato sul fondo del lago. Tale confronto può dare indicazioni per discriminare la captazione da parte delle trappole del sedimento di fondo che tende a risollevarsi dopo la deposizione. Le zone di campionamento del sedimento profondo più vicine alla localizzazione delle trappole sono Barra Fossa Nuova (L1_1) e Centralino Lago (L15_1). La risospensione del sedimento è un fenomeno dovuto principalmente all'azione del moto ondoso innescato dal vento, che si propaga dagli strati superficiali dell'acqua a quelli profondi ed in modo minore dalle turbolenze innescate dal passaggio di organismi (Zheng et al., 2015; Li et al., 2008; Pang et al., 2012). La possibilità che ci possa essere un mescolamento tra il sedimento in sospensione e quello di fondo risollevato, risulta probabile in quanto il lago ha una profondità media di circa 2.5 m (Douglas e Rippey, 2000; Duglas, 1994). La scarsa profondità del lago, non consente la distinzione di specifiche masse d'acqua differenziate nella stratificazione dovuta alla differenza di temperatura e densità. Per evitare una contaminazione marcata tra il sedimento sospeso e quello depositato, le trappole sono state posizionate a 50 cm dal fondo.

In figura 4.3.1.4 è rappresentata la comparazione dell'andamento del flusso di sedimentazione medio, in $\text{g m}^{-2} \text{giorno}^{-1}$, del quantitativo di materiale sospeso captato dalle trappole, nei diversi mesi di monitoraggio. Dal grafico è evidente che la trappola posizionata nella zona della torre di avvistamento capta più materiale rispetto all'altra, ad eccezione dei periodo di marzo aprile. Tale differenza potrebbe derivare dalla posizione, la trappola posta fuori dal canale del porto potrebbe essere in una zona tendenzialmente più riparata, rispetto al flusso di masse d'acqua con carico sospeso.

Dal grafico, si nota che entrambe le trappole raccolgono più materiale nei mesi primaverili evidenziando però che il campione 3CD registra il massimo flusso di sedimento nel periodo gennaio febbraio. Il trend di flusso in crescita nei mesi primaverili può essere associato alle fioriture fitoplanctoniche con conseguente incremento di produttività biologica. Il biovolume algale totale nel lago di Massaciuccoli infatti, tende ad avere un notevole incremento a partire dal mese di maggio raggiungendo il massimo nel mese di settembre ottobre (ARPAT, 2015 Monitoraggio delle acque). Questo andamento spiegherebbe anche il notevole flusso di sedimento registrato nel campione 1AB di novembre.

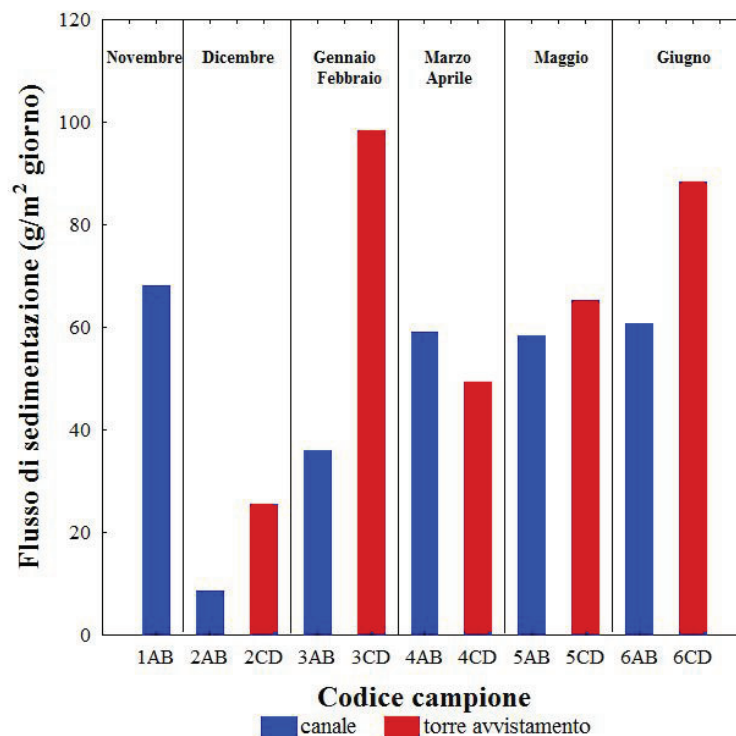


Figura 4.3.1.4: Andamento del flusso di sedimenti medio $\text{g m}^{-2} \text{giorno}^{-1}$ ricavato dal quantitativo di materiale sospeso captato dalle trappole.

Il campione 3CD ha un andamento particolare, non solo per quanto riguarda il tasso di sedimentazione, ma registra anche i valori in assoluto più alti di TIC, del rapporto C/N ed infine registra il valore più alto dell'isotopo del carbonio organico. Gli andamenti peculiari di tali parametri potrebbero derivare dalla localizzazione della trappola, come precedentemente detto ma anche dalla captazione del carico sospeso derivante dalle zone limitrofe con specifiche caratteristiche. Inoltre è da tenere presente che nei mesi di gennaio e febbraio si sono registrati valori più alti di pioggia cumulata relativi ai mesi di monitoraggio. Tali avvenimenti meteorici possono aver incrementato gli apporti alla trappola derivanti dal dilavamento delle zone agricole circostanti (Honkonen and Rantalainen, 2013).

Prendendo in esame la comparazione dei contenuti di carbonio, TIC e TOC, tra i campioni delle trappole e i campioni del sedimento profondo si rileva che questi non evidenziano una particolare differenziazione. Si osserva una sostanziale variabilità tra i valori di TIC e TOC dei sedimenti di fondo. Si evidenzia anche una distinzione della concentrazione di carbonio inorganico e organico presente nelle due trappole. Considerando il contenuto di carbonio inorganico, la trappola della torre di avvistamento registra valori più alti. L'andamento dei valori di TIC è comparabile con l'andamento del flusso di sedimento. Ad eccezione del campione 3CD, per entrambe le trappole si valuta in generale una diminuzione nei mesi invernali ed un incremento di TIC nei mesi primaverili. Questi dati sono confermati dall'aumento dei valori di $\delta^{13}\text{C}$ DIC nei mesi primaverili ed estivi, che indicano una forte attività fotosintetica (Wang and Veizer, 2000; Bade et al., 2004).

Considerando il grafico 4.3.1.6 si rileva un andamento diversificato del contenuto di TOC nelle trappole. La trappola della torre di avvistamento mostra un andamento di decrescita nei mesi primaverili e non presenta una marcata variazione del carbonio organico. Nella trappola del canale si evidenzia un andamento in crescita nel medesimo periodo ma si registra una variazione più ampia. Queste variazioni potrebbero essere correlate ad una differente produttività primaria. L'andamento del TOC nella trappola del canale indica una alta produttività ed uno scarso riciclo della materia organica in contrapposizione a quello che si verifica nei sedimenti sospesi captati dalla trappola della torre di avvistamento.

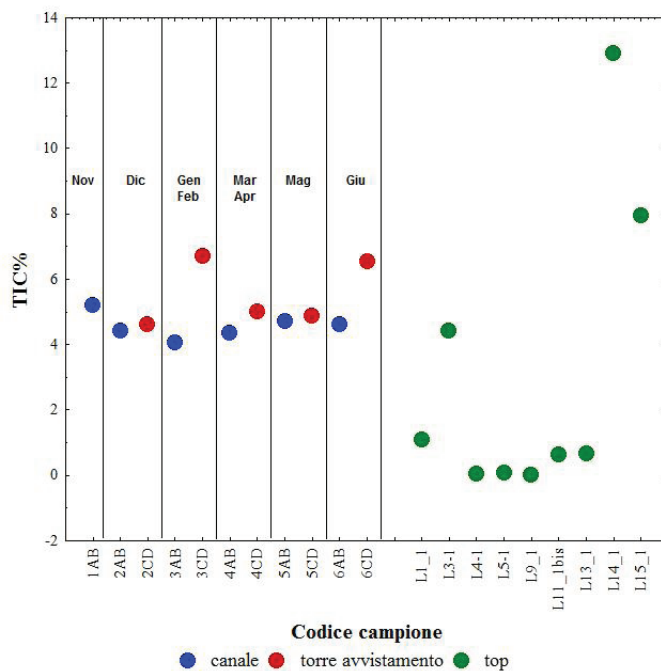


Figura 4.3.1.5: Andamento del contenuto di carbonio inorganico in percentuale nelle trappole di sedimento localizzate nel lago di Massaciucoli.

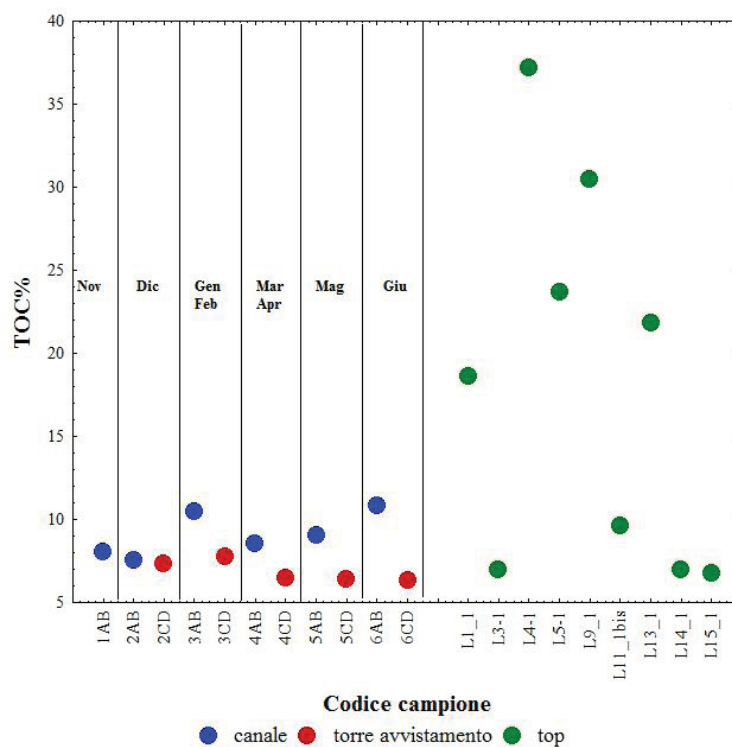


Figura 4.3.1.6: Rappresentazione del contenuto di carbonio organico in percentuale nelle trappole di sedimento di Massaciucoli.

Nel caso dell'andamento del rapporto molare C/N e del valore isotopico $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ si osserva una distinzione tra i valori riguardanti le trappole e il sedimento di fondo (figure 4.3.1.7 e 4.3.1.8). Si rileva, anche in questo caso, l'andamento particolare del campione 3CD. Questi parametri suggeriscono che gli apporti di materia organica abbiano origine differente (Meyers, 1994; Meyers and Lallier-Vergès 1999).

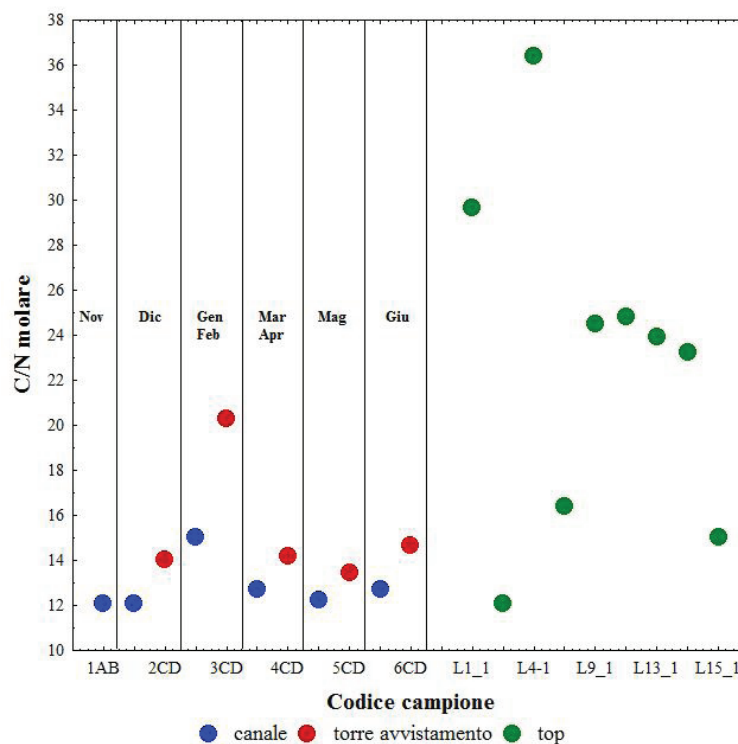


Figura 4.3.1.7: Rappresentazione del rapporto carbonio azoto molare nelle trappole di sedimento localizzate nello specchio lacustre di Massaciuccoli.

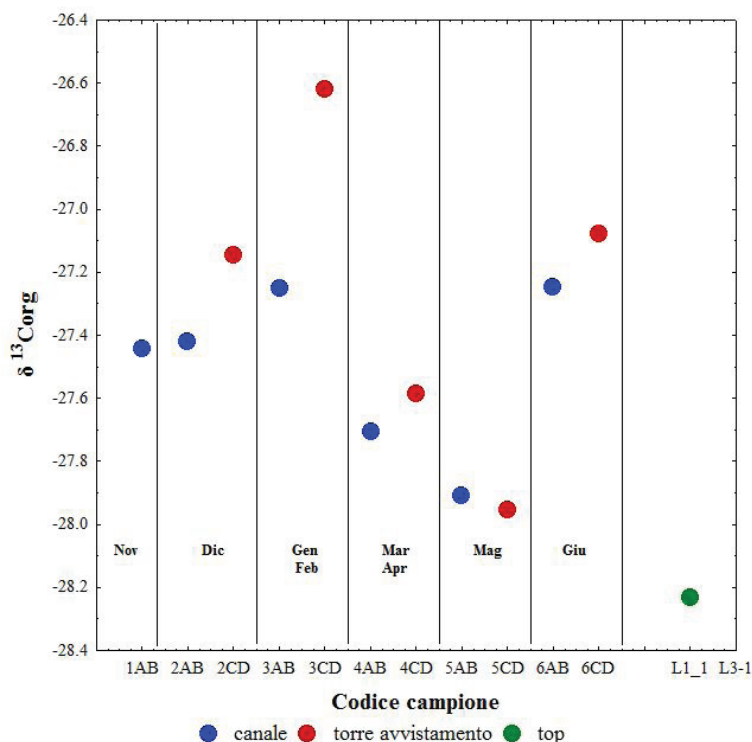


Figura 4.3.1.8: Rappresentazione della composizione isotopica $\delta^{13}\text{C}$ nelle trappole di sedimento localizzate nello specchio lacustre di Massaciuccoli.

I dati raccolti suggeriscono che le due zone monitorare non siano interessate da distinti fenomeni, anche considerando il sedimento di fondo che mostra valori poco variabili in relazione alla zona di campionamento.

4.3.2 Sedimenti profondi

Le analisi condotte sui sedimenti lacustri dell'Accesa hanno riguardato la materia organica, nello specifico è stato analizzato il contenuto in percentuale di carbonio organico totale (TOC), il contenuto in percentuale di azoto (TN) e la variazione del $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$. È stato determinato il contenuto di CaCO_3 in percentuale ricavando conseguentemente i valori di carbonio inorganico totale (TIC). Inoltre è stata rilevata la composizione isotopica di carbonio e ossigeno dei carbonati autigeni presenti nei sedimenti della carota del lago dell'Accesa AC05.

Materia organica

I risultati ottenuti dalle analisi di laboratorio condotte sulle materia organica presente nei sedimenti della carota del lago dell'Accesa, sono illustrati schematicamente nei grafici 4.3.2.1, 4.3.2.2, 4.3.2.3 ed indicano rispettivamente la variazione del $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, il contenuto in percentuale di carbonio organico totale (TOC) e il contenuto in percentuale di azoto (TN).

Per quanto riguarda il $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, i valori ottenuti variano in un intervallo compreso tra un massimo -21.6 ‰ e un minimo -32.9 ‰, individuati alla profondità di 725 e 600 cm rispettivamente, con una media pari a -29.3 ‰. Partendo dalla porzione superficiale, la serie di dati (figura 4.3.2.1), mostra un andamento iniziale costante fino alla profondità di 46 cm, i valori rientrano in un intervallo tra -25.2‰ e -27.3‰ con una media di -26.0‰. Successivamente si assiste ad un leggero decremento fino alla profondità di 73 cm, che si arresta bruscamente con una forte oscillazione in cui si registrano alcuni dei valori più positivi della serie. I dati tendono poi a stabilizzarsi fino alla profondità di 566 cm. In questo tratto il valore massimo è di -28.6‰ e il minimo di -32.0‰, il valore medio risulta essere -30.7‰. Di seguito si denota un decremento, fino alla profondità di 608 cm, in cui si raggiungono i valori più negativi della serie, con il valore medio che si centra su -31.9‰. Al di sotto di tale profondità i valori di $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, tendono ad aumentare registrando i valori più positivi della serie di dati. Alla profondità di 750 cm la serie conclude con una decrescita che registra valori analoghi a quelli ottenuti nei campioni in superficie.

I valori del contenuto in percentuale di carbonio organico totale (TOC) variano all'interno di un intervallo compreso tra un massimo di 10.6% e un minimo di 0.1%, con una media dei valori di 3.3%. In generale la serie di dati mostra forti oscillazioni positive fino alla profondità di 290 cm, successivamente fino a 684 cm si ha una porzione in cui i dati non hanno forti variazioni, infine si ha una tendenza all'aumento dei valori di TOC. Osservando la serie di dati (figura 4.3.2.2), è possibile osservare i tre differenti andamenti, sopra citati. La prima zona, dalla superficie alla profondità di 290 cm, mostra un andamento non omogeneo con valori dispersi, in cui si registrano sia il valore massimo che quello minimo di carbonio organico totale di tutta la serie e il valore medio si centra su 3.0%. La seconda zona di tendenza si localizza dalla profondità di 290 cm fino a 684 cm, i valori rientrano in un intervallo tra 0.1% e 4.4%

con media di 2.0%. Al di sotto della profondità di 684 cm i valori tendono a aumentare, raggiungendo nella parte terminale i valori più alti di tutta la serie, con valore massimo 9.8% minimo 4.2% e media di 6.9%.

Per quanto riguarda il contenuto di azoto (TN %) dei campioni di sedimento analizzati, è risultato essere sempre basso, con valori al di sotto dell'1%. La serie di dati mostra, analogamente alla serie di carbonio organico totale, tre differenti andamenti (figura 4.3.2.3). Nella porzione superficiale, fino alla profondità di 241 cm si hanno valori dispersi in cui si registra il massimo e minimo valore percentuale della serie. Da tale profondità fino a 680 cm i valori hanno un andamento tendenzialmente costante, con valori che non superano mai lo 0.3%. Nella porzione profonda i valori oscillano tra lo 0.3% e 0.8% di contenuto in azoto e assumono un andamento tendenzialmente crescente.

Di seguito (figura 4.3.2.4) è rappresentato il grafico in cui sono riportati i rapporti percentuali di carbonio e azoto. I valori variano in un intervallo tra un minimo di 0.8% e un massimo di 33.2%, con valore medio corrispondente a 12.4%.

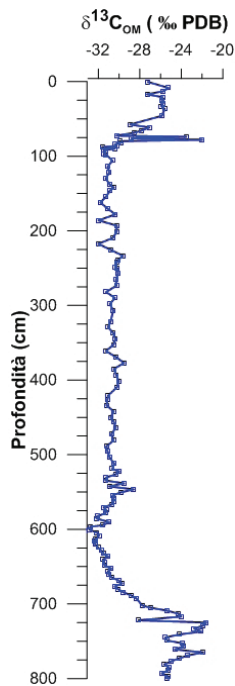


Figura 4.3.2.1: Andamento dei valori di $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} \text{‰ PDB}$.

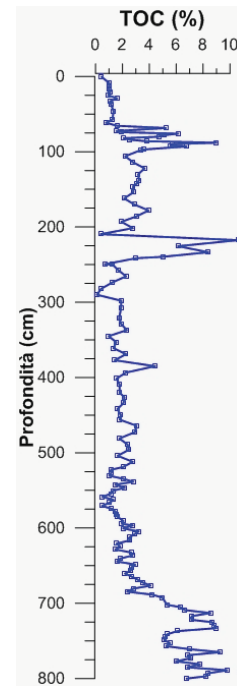


Figura 4.3.2.2: Andamento dei valori TOC%

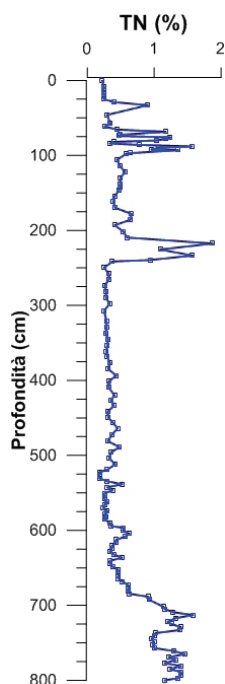


Figura 4.3.2.3: Andamento dei valori
TN %.

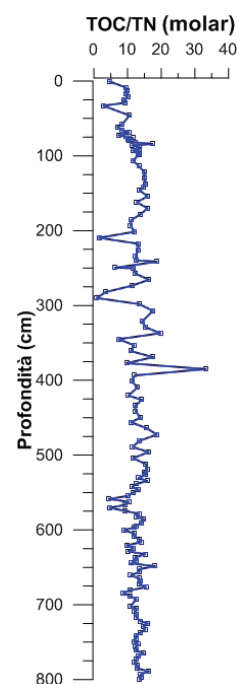


Figura 4.3.2.4: Andamento del rapporto
C/N.

Carbonio inorganico totale (TIC)

Il contenuto di carbonio inorganico totale in percentuale (TIC) è stato ricavato dal contenuto di carbonato di calcio (CaCO_3) misurato nei vari campioni dalla carota dell'Accesa ed è rappresentato dal grafico di figura 4.3.2.5.

I valori di TIC variano in un intervallo compreso tra un valore minimo di 0.1% e un valore massimo di 10.9%, con una media pari a 7.3%.

La serie mostra un andamento irregolare con forti oscillazioni.

Nella porzione superficiale i valori mostrano forti oscillazioni con un andamento ad elevata frequenza. Nella porzione sottostante, compresa tra 98 cm e 233.5 cm, la serie mostra una tendenza ad aumentare con la profondità, fino all'intervallo compreso tra 239 cm e 385 cm, in cui si registrano i valori massimi di tutta la serie. Al di sotto, fino alla profondità di 684 cm, la serie mostra uno sviluppo irregolare, in questo tratto i valori di TIC non scendo mai al di sotto del 6.5%. Nella zona terminale si osserva inizialmente una diminuzione di valori seguita da un leggero incremento

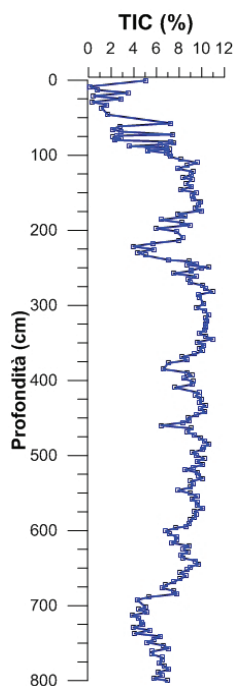


Figura 4.3.2.5: Andamento dei valori espressi in percentuale di carbonio inorganico totale (TIC) contenuto nei sedimenti della carota AC05 del Lago dell'Accesa.

Confronto fra gli andamenti di $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, TOC e TIC

Nel grafico di figura 4.3.2.6, sono messi a confronto gli andamenti della serie relative a $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ‰, TOC ‰ e TIC ‰.

Osservando le serie si nota come gli andamenti del $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ‰ e del TOC ‰ abbiano una buona correlazione. Infatti l'andamento dei massimi e minimi relativi delle serie, ricadono alle medesime profondità. L'andamento del TIC mostra invece, delle marcate differenze rispetto alle serie di confronto, è presente infatti una corrispondenza inversa tra i valori massimi e i valori minimi, questo andamento risulta molto marcato nella porzione superficiale fino alla profondità di 100 cm e nella porzione terminale al di sotto dei 700 cm.

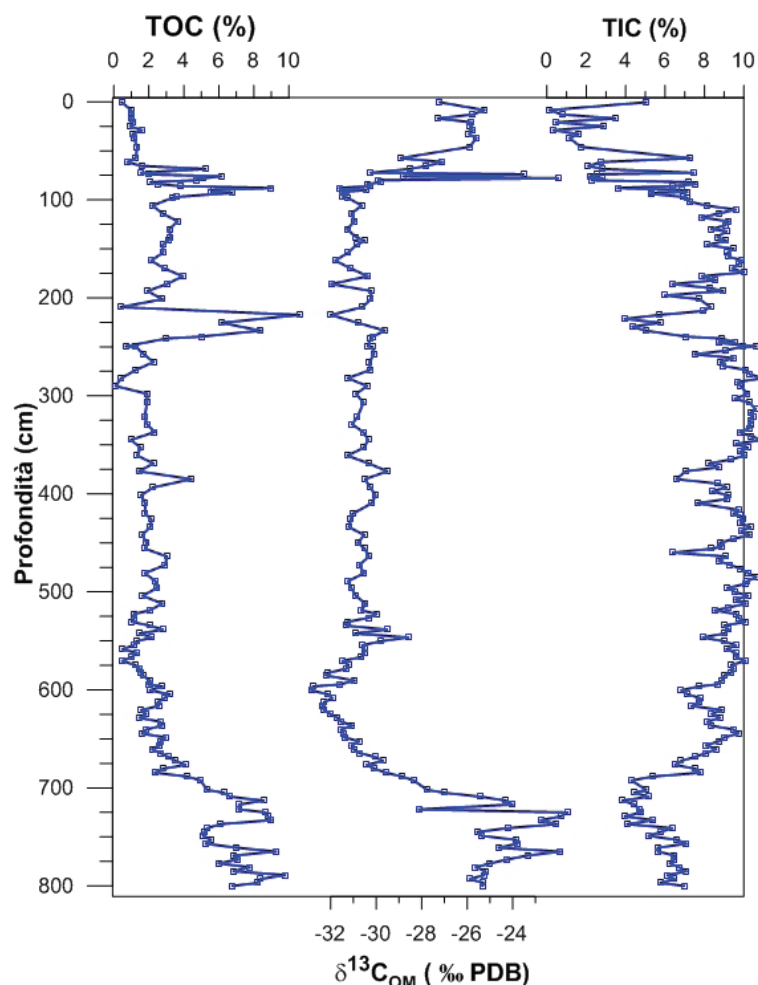


Figura 4.3.2.6: Andamento dei valori di $\delta^{13}\text{C}_{\text{Org}} \text{‰}$, TOC % e TIC % nei sedimenti della carota AC05 del Lago dell'Accesa.

Carbonati lacustri

Nel grafico sotto riportato (figura 4.3.2.7), sono mostrati gli andamenti in relazione alla profondità, dalla superficie a 800 cm, della composizione isotopica di carbonio e ossigeno dei carbonati autigeni presenti nei sedimenti della carota del lago dell'Accesa AC05.

In generale, per quanto riguarda i valori di $\delta^{13}\text{C}$, si osserva una variabilità tra il valore massimo di 2.9‰ e il valore minimo di -2.3‰ con valore medio centrato su -0.9‰. I valori di $\delta^{13}\text{C}$ in generale, hanno un andamento crescente con la profondità a partire da 608 cm con il massimo di 2.9 ‰ alla profondità di 709 cm.

Per quanto riguarda i dati relativi alla composizione isotopica dell'ossigeno, i valori del $\delta^{18}\text{O}$ registrano un massimo di -2.8‰ ed un minimo di -6.9 ‰, con un valore medio di -

5.5‰. Come risulta evidente dal grafico riportato, al di sotto della profondità di 713 cm si registrano due trend di crescita.

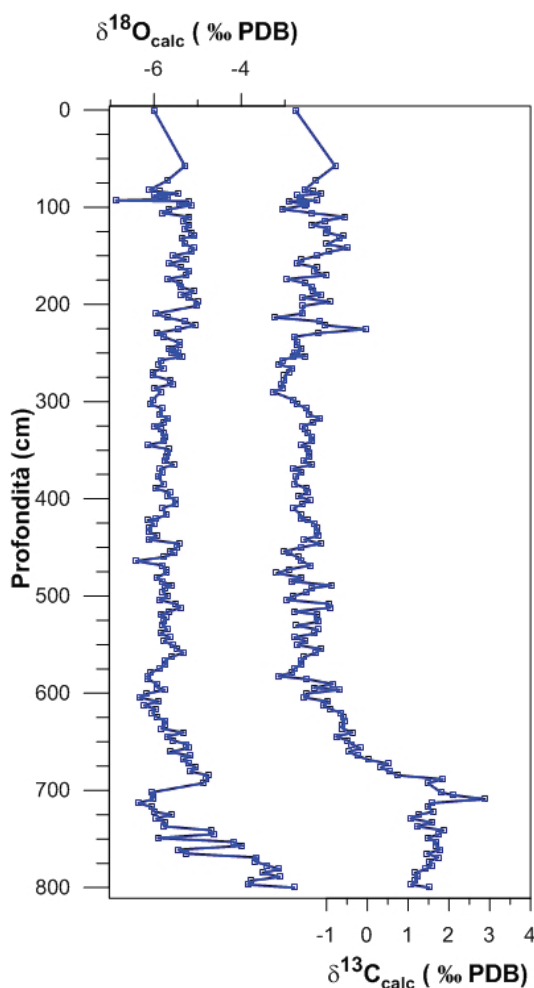


Figura 4.3.2.7: Correlazione tra gli andamenti dei valori espressi in ‰ del $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e del $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ dei carbonati lacustri della carota del lago dell'Accesa AC05.

Considerando le due serie isotopiche di $\delta^{13}\text{C}$ e di $\delta^{18}\text{O}$ messe a confronto, si denota una buona correlazione, con buone corrispondenze nell'andamento dei valori lungo tutta la serie. Si osserva un andamento crescente di entrambi gli isotopi nel livello profondo, individuato alla profondità di 600 cm, in cui si registrano i valori più alti di entrambi i record. In dettaglio, mentre per il $\delta^{13}\text{C}$ si continua a registrare un trend di crescita che tende poi a stabilizzarsi raggiungendo anche valori positivi, per il $\delta^{18}\text{O}$ si osserva un incremento iniziale con una conseguente diminuzione di valori alla profondità di 692

cm, per poi riprendere con un trend in crescita in cui si registra il valore massimo di -2.8‰ alla profondità di 800 cm.

La correlazione maggiore tra il $\delta^{13}\text{C}$ e il $\delta^{18}\text{O}$ si evidenzia nel livello individuato nell'intervallo di profondità tra 600 cm e 700 cm, in cui entrambe le serie registrano un trend di valori in crescita.

Capitolo 5

Discussione dei risultati

I due sistemi lacustri mostrano caratteristiche morfologiche, fisiche, chimiche e biologiche nettamente diverse essendo il lago di Massaciuccoli trofico mentre quello dell'Accesa oligotrofico. La profondità dei due bacini è molto diversa essendo di 3 m circa quella di Massaciuccoli e 30 m circa per quello dell'Accesa. La profondità influenza i diversi processi che avvengono nella colonna d'acqua. Nel lago dell'Accesa, si verifica stratificazione delle masse d'acqua, come mostrato dai profili precedentemente esposti, tali masse possono subire rimescolamenti durante i mesi in cui in gradiente termico verticale si attenua. Questo processo favorirebbe il riciclo dei nutrienti e ossigenazione degli strati profondi con conseguente elevato riciclo della materia organica a differenza di quello che accade nel lago di Massaciuccoli. Quest'ultimo infatti avendo una profondità ridotta non presenta stratificazione verticale, e si hanno continuamente rimescolamenti delle sostanze presenti nella colonna d'acqua con omogeneizzazione costante. Inoltre l'elevata concentrazione di nutrienti presenti, innesca importanti fioriture algali con conseguente riduzione della biodiversità e dell'ossigeno disciolto che si riflette sullo stato dei sedimenti che pertanto risultano anossici (Baneschi I., 2006).

Le acque dei due laghi si distinguono anche per facies idrochimica essendo clorurato-sodiche quelle del lago di Massaciuccoli e solfato calciche quelle dell'Accesa.

Un processo che mette in analogia relazione i due laghi è la precipitazione di calcite, che si riscontra successivamente nella presenza di TIC nei sedimenti. A tal proposito risulta di estrema utilità, per la caratterizzazione delle acque il calcolo dell'indice di saturazione della calcite (SI). Per il calcolo del SI della calcite è stato utilizzato il software Minteq sviluppato specificamente per la modellistica geochimica e i calcoli di speciazione in fase acquosa. In tabella 5.1 si riportano i valori di SI calcolati dalle componenti chimiche dei due laghi. Valori positivi sono riferiti ad acque sovrassature nei confronti del minerale con conseguente precipitazione netta. Il comportamento dei sistemi rispetto alle condizioni di saturazione della calcite è rappresentato in forma grafica anche nel diagramma di figura 5.1 (Langmuir, 1997), che mette in relazione i

valori di pH con il logaritmo della concentrazione dell'alcalinità per diverse pressioni parziali di CO₂. Tutti i campioni ricadono al di sopra della retta che indica l'equilibrio di saturazione della calcite.

Codice campione	SI calcite
Massaciuccoli maggio 2014	1.6
Massaciuccoli agosto 2014	1.0
Massaciuccoli dicembre 2014	0.2
Massaciuccoli febbraio 2015	0.7
Sponda lago 16/03/2012	0.9
Sponda lago 23/08/2013	0.9
LA 6/06/2014	0.9
LA 4/08/2014	0.9
LA 5/09/2014	0.7
LA 0 25/09/2014	0.4
LA 6 25/09/2014	1.0
LA 13,5 25/09/2014	0.8
LA 29 25/09/2014	0.6
LA 1 26/09/2014	0.8
LA 1 sx la bruna 01/03/2015	0.9
AC1 9/04/2015	1.2

Tabella 5.1: Comparazione dei valori di SI calcolati dalle componenti chimiche del lago Massaciuccoli e Accesa.

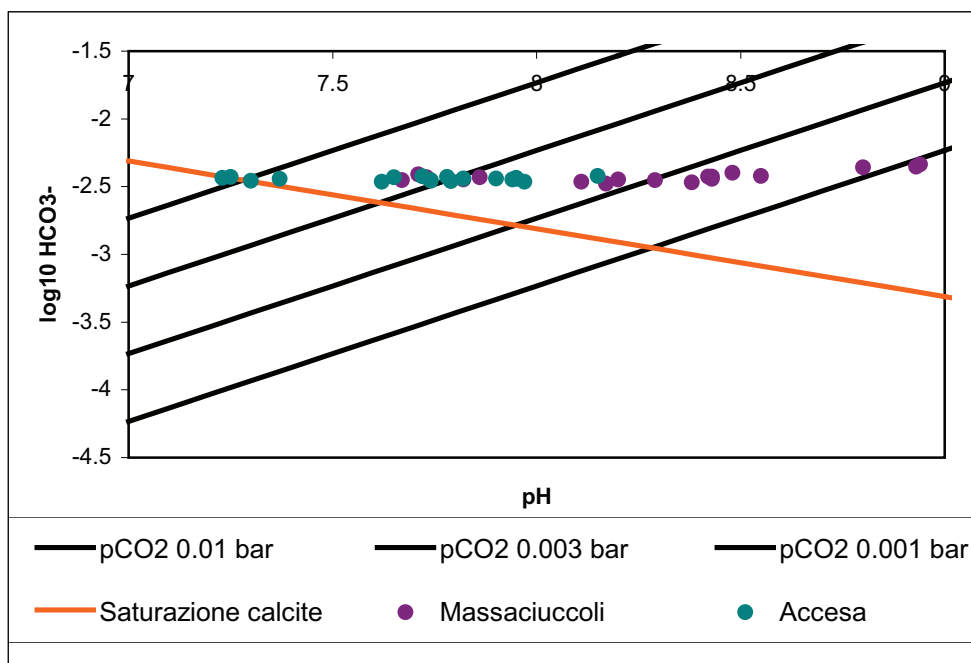


Figura 5.1: Variazione della concentrazione di HCO₃⁻ (in scala logaritmica) e del pH.

Un ulteriore confronto tra i due sistemi lacustri è possibile mettendo in correlazione la composizione dei sedimenti. Per l'Accesa è stato condotto uno studio sui sedimenti profondi, mediante un carota di lunghezza pari a 800 cm, che rappresentano l'archivio dei cambiamenti ambientali e climatici avvenuti nel passato (Meyers e Ishiwatari, 1993; Talbot, 1990; Leng e Marshall, 2004).

Il record esaminato ricade nell'olocene, caratterizzato da un progressivo aumento della pressione antropica che ha influenzato notevolmente lo stato ambientale sia per quanto riguarda l'uso del suolo sia per l'immissioni di sostanze inquinanti nelle matrici naturali. La porzione superficiale della carota campionata da indicazioni anche su lo stato ambientale dei periodi più recenti. Per il lago di Masaciuccoli è stato condotto uno studio riguardante la composizione dei sedimenti attuali mediante le trappole e la porzione superficiale del sedimento di fondo, dando indicazione dei fenomeni chimico fisici recenti.

Il contenuto totale di carbonio organico (TOC) rappresenta la quantità di materia organica preservata all'interno dei sedimenti lacustri successivamente alla sua deposizione e sfuggita ai processi di degradazione che avvengono all'interno della colonna d'acqua (Talbot e Livingstone, 1989; Meyers e Lallier-Vergès, 1999). Perciò il TOC dipende largamente sia dalla produzione primaria che dal successivo grado di decomposizione (Meyers e Teranes, 2001). A questo deve essere anche aggiunto il tasso di sedimentazione che diluisce il contenuto di materia organica presente.

Per il lago di Massaciuccoli si rileva un quantitativo molto più alto di sia di TIC che di TOC sia nel sedimento captato dalle trappole che nel sedimento di fondo. Nel bacino dell'Accesa negli strati superficiali del sedimento di fondo si registrano valori molto più bassi. Questo deriva da differenze sostanziali della produttività primaria e/o nel grado di decomposizione della materia organica dovuta alle diversa situazione geoambientale.

Nel record dell'Accesa i valori di TOC mostrano oscillazioni con la profondità, come risposta a cambiamenti avvenuti nella colonna d'acqua, nel bacino idrografico o nel regime idrologico. Nella parte terminale del record da 9511 ± 363 a 11767 ± 376 cal. BP, si registrano elevati valori di TOC indicando l'accumulo di materia organica ben conservata, che possono essere ricondotti ad una scarsa efficienza del sistema di riciclo o aumento dell'apporto della materia organica. Contestualmente si assiste a bassi valori di TIC, interpretato come la quantità di carbonati presenti all'interno dei sedimenti

lacustri. Il carbonato lacustre autoctono solitamente precipita durante il periodo primaverile-estivo dall'epilimnio, quando gli organismi fotoautotrofici assimilano CO₂ favorendone la precipitazione. La principale fonte di ioni calcio per i laghi è costituita dai bicarbonati disciolti provenienti dalle rocce carbonatiche presenti all'interno del bacino idrografico e trasportati verso il lago dai flussi di acque che lo alimentano. L'andamento di TIC e TOC nell'intervallo temporale considerato potrebbero indicare una sufficiente incidenza della produttività primaria con un minore riciclo della materia organica nel sistema lacustre e un minor apporto idrico al lago, confermato anche dai valori del livello del lago che in questo periodo risultano relativamente bassi. Per quanto riguarda invece l'intervallo temporale da 1506± 216 a 9511± 363 cal. BP si osservano valori relativamente bassi di TOC e di TIC lasciando presupporre efficiente riciclo della materia organica nel lago, quando il lago aveva una minore profondità, con conseguente buona ossigenazione.

Il rapporto molare tra carbonio organico e azoto totale (C/N) e i valori isotopici della materia organica ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$), possono dare utili informazioni sull'origine della materia organica sedimentaria prodotta da piante acquatiche o terrestri. La materia organica proveniente da alghe lacustri, ricche in proteine ma povere in cellulosa, presenta valori C/N variabili tra 4 e 10, rapporti di C/N con valori tra 10-17 suggeriscono, invece, un contributo misto di alghe e piante vascolari (Meyers and Lallier-Vergès, 1999).

La comparazione dei valori C/N nei due laghi mostra significative differenze nel grado di maturazione e mineralizzazione delle sostanza organica. Per l'Accesa indica che la materia organica ha un normale processo di mineralizzazione mentre per il lago di Massaciuccoli dove si registrano valori molto più alti si ha un fenomeno più lento nella mineralizzazione dando origine a fenomeni di accumulo. Anche se si riscontra un alto valore C/N non è da mettere in relazione alla presenza di piante vascolari ma alle condizioni anossiche e eutrofizzate del lago. I valori di $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ per entrambi i laghi sono analoghi indicando che la materia organica depositata proviene da organismi fotoautotrofi sviluppatasi nei laghi stessi.

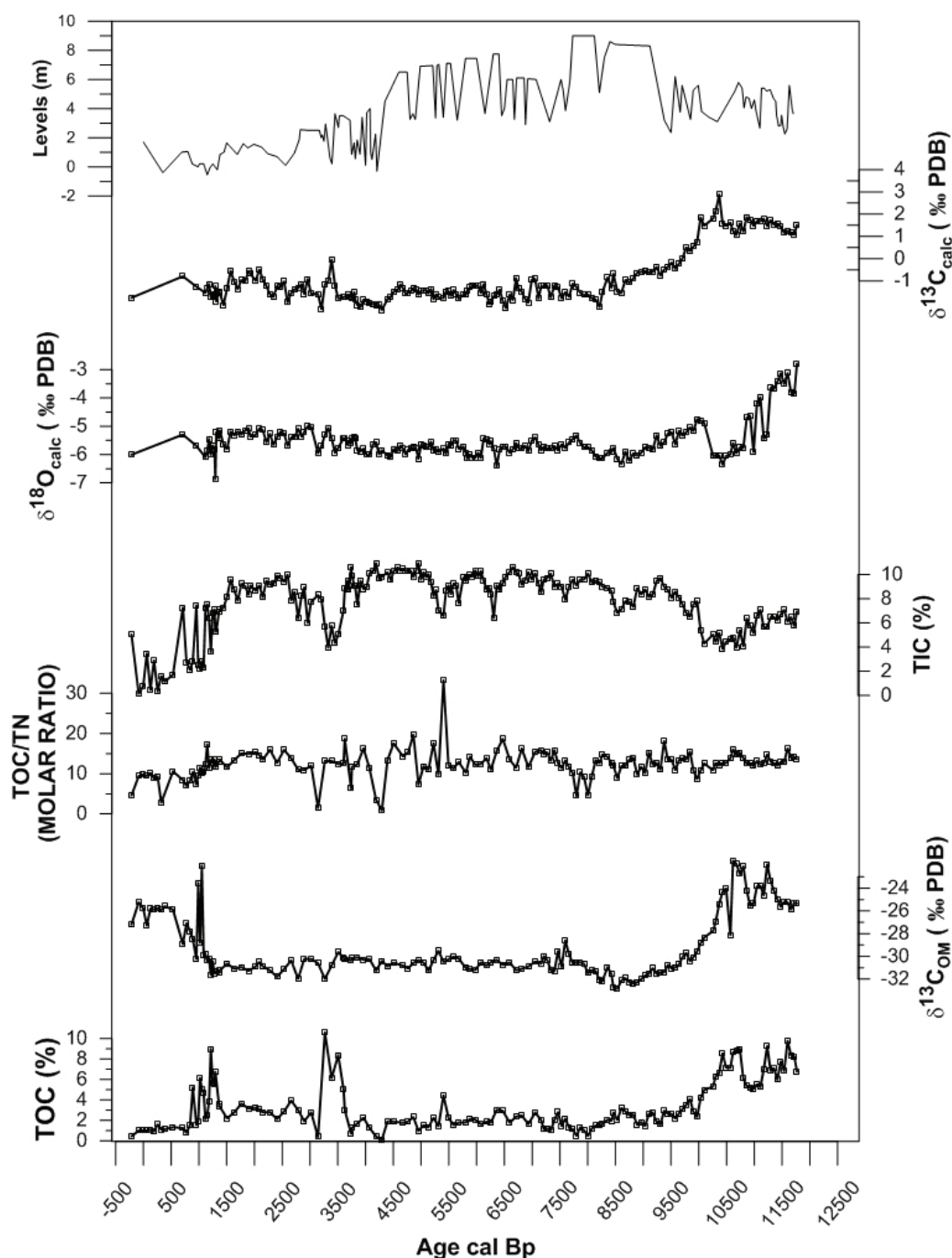


Figura 5.2: Andamento dei parametri monitorati nel record di lago dell'Accesa.

I carbonati autigeni che precipitano in ambiente lacustre riflettono direttamente la composizione e la concentrazione del DIC presente nelle acque. Concentrazione e composizione del DIC sono a loro volta influenzate principalmente da tre processi predominanti: la composizione isotopica delle acque che affluiscono al lago, gli scambi di CO_2 tra l'acqua del lago e l'atmosfera e infine i processi di fotosintesi/respirazione

delle piante acquatiche che vivono all'interno del lago (Leng e Marshall, 2004). Per quanto riguarda il lago di Massaciuccoli la variazione del $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ derivante dalle trappole è in accordo con le variazioni del $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ misurato nei differenti periodi stagionali, conferma cioè la marcata attività fotosintetica nei periodi primaverili ed estivi.

Per quanto riguarda il record dei sedimenti del lago Accesa, considerando la forte correlazione tra $\delta^{13}\text{C}_{\text{Corg}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ si può sostenere che la maggior parte del carbonato e della materia organica si è originata dallo stesso DIC, suggerendo che gran parte del carbonato e della materia organica sono di origine locale. Per quanto riguarda segnale isotopico del $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ si può interpretare prevalentemente come archivio della variazione del bilancio idrologico nel tempo, ovvero come variazioni nel rapporto tra input di acqua verso il lago (dovuto alle precipitazioni) ed evaporazione. In generale, valori più alti di $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ possono essere associati a fasi di ridotto input idrico mentre valori più bassi di $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ possono essere associati a fasi di maggiore precipitazione (Leng et al., 2010).

Le masse d'acqua dei bacini sono interessate ai processi di ricaduta atmosferica secca ed umida che possono influenzare il chimismo dei due sistemi. A tale proposito occorre ricordare che importanti studi si sono focalizzati sulla stima del quantitativo trasferito mediante deposizione atmosferica anche di metalli (Connan O., et al., 2013, Guerzoni S., et al., 2005; Pontevedra-Pombal X., et al., 2013; Rossini P., et al., 2005; Wei C., Wen H., 2012; Zeng H, Wu J., 2013).

Le polveri presenti in atmosfera, in seguito a deposizione secca o umida, influenzano fortemente l'ambiente su cui ricadono. Possono contribuire per esempio all'acidificazione, associata in particolare alla presenza di H_2SO_4 e HNO_3 e al fenomeno dell'eutrofizzazione, legata al contenuto dei sali nitrati. Gli ecosistemi lacustri, in generale, sono influenzati dalle precipitazioni che possono alterare la composizione delle acque riflettendosi chiaramente sulla natura dei sedimenti.

Mettendo in relazione le caratteristiche chimiche delle deposizioni umide campionate con le caratteristiche delle acque lacustri del Massaciuccoli si evidenziano valori più alti di nitrato nelle piogge. Si può quindi affermare che le piogge, nel periodo di monitoraggio effettuato, siano vettore di nitrati al lago. I nitrati in atmosfera derivano da sorgenti di combustione e sono contenuti nella frazione del particolato fine (diametro

inferiore a 2.5 μm). La permanenza in atmosfera e quindi il trasporto a lunga distanza delle particelle è fortemente condizionata dalla natura dei venti, dalle precipitazioni e dalle dimensioni delle particelle stesse. Proprio in relazione alla frazione fine del particolato a cui sono associati i nitrati, queste sono trasportate anche a grande distanza dalla sorgente di origine.

Dal punto di vista meteo climatico le due aree sono interessanti dagli stessi fenomeni che governano l'andamento della circolazione delle masse d'aria, infatti, il quantitativo di precipitazioni che si riscontra nell'area di Massaciuccoli è paragonabile a quello che ricade nell'area del lago dell'Accesa, come mostrato nell'inquadramento climatico capitolo 1. Pertanto si può ipotizzare che, specie per i nitrati e i solfati che risentono meno di effetti locali, le ricadute secche ed umide siano caratterizzate da concentrazioni analoghe di tali sostanze. I due bacini si diversificano per il volume di acqua totale contenuto nell'invaso, circa 20000000 m^3 per il lago di Massaciuccoli e circa 4000000 m^3 per l'Accesa e per la superficie del pelo libero dell'acqua, 7000000 m^2 e 140000 m^2 rispettivamente per Masaciuccoli e Accesa. Il flusso medio giornaliero di deposizione di nitrati, solfati e silice, calcolato nel periodo tra novembre 2014 e maggio 2015, è rispettivamente uguale a 3.41 $\text{mg m}^{-2} \text{giorno}^{-1}$ (nitrati), 8.14 $\text{mg m}^{-2} \text{giorno}^{-1}$ (solfati) e di 1.09 $\text{mg m}^{-2} \text{giorno}^{-1}$ (silice). In un anno l'apporto di materia sul lago di Massaciuccoli e dell'Accesa è mostrato in tabella 5.2 Nella tabella è mostrato anche l'incremento di concentrazione dovuta alle ricadute.

Lago	QNO3 Tonnellate/anno	QSO4 Tonnellate/anno	QSilice Tonnellate/anno	ΔCNO3 mg/litro	ΔCSO4 mg/litro	ΔCsi mg/litro
Massaciuccoli	8.7	21	2.79	0.41	0.99	0.13
Accesa	0.17	0.42	0.055	0.042	0.10	0.013

Tabella 5.2: Quantità immesse di NO_3 , SO_4 e Si immesse nei due sistemi lacustri e variazioni di concentrazioni dovute a tali ricadute.

Nonostante le quantità non trascurabili che ricadono sullo specchio d'acqua le variazioni di concentrazione di SO_4 e Si sono trascurabili rispetto a quelle dei due sistemi considerati. Lo stesso non si può dire nel caso dei nitrati, specie per l'Accesa che ha concentrazioni di tale nutriente minori di 0.1mg/l e quindi dello stesso ordine di grandezza del contributo che può provenire dalle ricadute solide e liquide sul sistema

lacustre. Valutazioni analoghe possono essere fatte per l'azoto totale ed il carbonio totale. In questo caso il valore medio calcolato per l'intero periodo di osservazione delle ricadute di azoto totale è di $0.22 \text{ mg m}^{-2} \text{ giorno}^{-1}$. Sullo specchio d'acqua del lago di Massaciuccoli possono pertanto ricadere in un anno 0.56 tonnellate di azoto presente nel particolato solido, diverso quindi dalle specie solubili dell'azoto (NO_3 , NO_2 , NH_3). Nel caso dell'Accesa la quantità sarebbe circa 1/10.

CAPITOLO 6

Conclusioni

Scopo della ricerca è stato quello di determinare l'influenza degli apporti esterni derivanti dalle ricadute atmosferiche in ecosistemi lacustri, che hanno effetti diretti sul chimismo delle acque, sul particolato sospeso nella colonna d'acqua e conseguentemente sui sedimenti profondi. Lo studio delle matrici ambientali che interagiscono nel medesimo ecosistema risulta fondamentale per la comprensione dei fenomeni d'interazione che avvengono nei bacini lacustri. Sono stati presi in considerazione due laghi estremamente diversi sia per caratteristiche fisiche che chimiche, come dimostrato anche dai risultati ottenuti. Tali differenze si riscontrano anche considerando che il lago Accesa è tendenzialmente in equilibrio con il sistema naturale, mentre il lago di Massaciuccoli è fortemente influenzato dall'antropizzazione che rende il lago in un equilibrio naturale molto precario.

Le indagini condotte in parallelo con i deposimetri e il pluviometro nel bacino di Massaciuccoli permettono di ipotizzare che specie associate alle ricadute secche ed umide quali nitrati e solfati risentano meno di effetti locali e siano rappresentative di valori che caratterizzano le ricadute su scala probabilmente regionale. Tali sostanze possono potenzialmente alterare i sistemi naturali, questo è dipendente anche dalle condizioni del sistema lacustre su cui interagiscono. Nel caso specifico l'input di nitrati sul lago dell'Accesa è dello stesso ordine di grandezza della quantità di tale sostanza contenuta nel lago, mentre per il Massaciuccoli la variazione di concentrazione di nitrati dovuta alle ricadute è trascurabile. Questo fatto mostra la maggiore fragilità del lago dell'Accesa e la possibilità di contaminazione per aggiunta di nutrienti dovuta alle stesse ricadute atmosferiche.

Per meglio comprendere lo studio alle dinamiche interne attuali al bacino è stato messo in atto un monitoraggio del sedimento sospeso nel bacino Massaciuccoli. Per la scarsa profondità del lago sono state messe in atto tecniche di captazione di particolato specifiche e risultate idonee per la comprensione dei flussi deposizionali e per ottenere informazioni utili per meglio interpretare i dati ricavati dai sedimenti.

I sedimenti del lago dell'Accesa sono stati studiati analizzando un record di una carota di 800 cm, che ha messo in luce l'evoluzione degli apporti avvenuti in passato.

Il parallelismo tra i due sistemi risulta alquanto complesso perché si comparano situazioni temporali diverse. Vista la complessità operativa non è stato possibile indagare con le medesime tecniche sui due laghi, cosa che sarebbe notevolmente interessante per futuri studi.

La ricerca ha comunque messo in luce un approccio metodologico significativo, soprattutto per quanto riguarda l'indagine dei sedimenti in sospensione, che può essere applicato ad altri casi studio.

APPENDICE I

Profili verticali effettuati nel lago dell'Accesa di temperature, ossigeno disciolto e conducibilità.

Point number	GPS Point	Profondità (m)	T °C	D. O (mg/l)	Conducibilità µS/cm
1	47° 61' 345"	0.3	22.7	7.7	2268.338
1	06° 54' 758"	1.27	22.6	7.4	2267.34
1		2.25	22.5	7.5	2270.563
2	47° 61' 312"	0.3	22.7	7.6	2269.395
2	06° 54' 624"	1.04	22.6	7.5	2270.52
2		2.02	22.5	7.5	2270.563
2		4.01	22.5	7.5	2270.563
2		5.99	22.5	8.3	2268.438
2		8	22.5	7.6	2267.375
2		10	21.9	6.9	2275.68
2		10.1	22.4	7.4	2267.385
2		11.5	17.5	8.2	2237.25
2		12.07	16.5	8.3	2255.25
2		12.2	16.2	8.2	2242.36
2		13.24	15	7.6	2227.5
2		14.02	14.5	8.3	2224.525
2		16	13.3	7.7	2214.053
2		18.08	12.5	7.4	2207.625
2		20.01	12	6.9	2200.825
2		22.02	11.6	5.6	2193.405
2		24	11.2	3	2189.66
2		26.05	10.9	1.3	2184.288
2		28.03	10.6	0.2	2184.16
3	47° 61' 323"	0.31	22.7	7.2	2270.453
3	06° 54' 531"	1.01	22.7	7.5	2270.453
3		2.05	22.7	7.4	2267.28
3		4.08	22.6	7.2	2269.46
3		6.01	22.5	7.4	2271.625
3		10.07	21.9	7.4	2302.618
3		11.03	19.4	7.4	2223
3		11.5	17.3	8	2244.285
3		12	16.8	7.9	2235.275
3		12.03	16.6	8.6	2239.71
3		12.5	16	8	2233.175
3		13.02	15.03	7.5	2237.407
3		14.01	14.4	8.5	2228.93
3		16.02	13.4	8.1	2213.64
3		18.1	12.5	7.8	2203.688
3		20.16	12.1	7.3	2197.995
3		22.05	11.7	5.1	2189.298
3		24.03	11.3	3.8	2188.275
3		26.02	10.9	1.7	2184.288
3		28	10.6	0.5	2184.16

Point number	GPS Point	Profondità (m)	T °C	D. O (mg/l)	Conducibilità µS/cm
4	47° 61' 310"	0.33	22.8	7.7	2266.14
4	06° 54' 439"	1	22.7	7.5	2270.453
4		2.04	22.7	7.6	2272.568
4		4	22.6	7.6	2275.82
4		6	22.6	7.5	2272.64
4		8	22.5	7.5	2264.188
4		10	22.1	7.4	2264.048
4		11	19.4	7.9	2249.22
4		11.5	18	8	2246.6
4		12	16.7	8.5	2242.328
4		12	16.6	7.9	2239.71
4		12.5	15.7	7.8	2234.523
4		13	15.1	7.5	2230.53
4		14	14.6	8.4	2217.6
4		16	13.5	7.7	2215.788
4		18	12.6	6.7	2204.73
4		20	12.1	5.9	2199.318
4		22	11.6	4.5	2194.74
4		24	11.2	3.1	2191.005
4		26	11	1.6	2184.3
4		28	10.6	0.4	2181.44
5	47° 61' 278"	0.3	22.8	7.6	2260.865
5	06° 54' 361"	1	22.8	7.5	2262.975
5		2	22.8	7.4	2261.92
5		4	22.7	7.3	2270.453
5		6	22.6	7.2	2267.34
5		8	22.5	7.3	2268.438
5		10	21.8	7.3	2263.68
5		11	19.3	7.5	2283.858
5		11.5	17.2	7.5	2238.235
5		12	16.5	8.5	2246.763
5		12	16.1	7.7	2240.843
5		12.5	15.8	7.7	2231.22
5		13	14.9	6.7	2229.45
5		14	14.5	7.9	2222
5		16	13.6	7.6	2214.055
5		18	12.5	6.7	2206.313
5		20	12.1	5.8	2200.64
5		22	11.7	4.4	2194.628
6	47° 61' 241"	0.3	22.9	8	2267.085
6	06° 54' 252"	1	22.9	7.7	2267.085
6		2	22.9	7.6	2266.033
6		4	22.5	7.6	2273.75
6		5.6	22.5	7.2	2268.438

Appendice

Point number	GPS Point	Profondità (m)	T °C	D. O (mg/l)	Conducibilità µS/cm
1	47° 61' 077"	0.3	22.3	6.9	2275.91
1	06° 54' 579"	1	22.3	7.1	2274.843
1		2	22.3	6.7	2274.843
1		4	22.3	7.4	2273.775
1		6	22.3	7	2273.775
1		6.4	22.3	7.2	2274.843
2	47° 61' 182"	0.3	22.4	7.4	2268.45
2	06° 54' 548"	1	22.3	7.2	2274.843
2		2.01	22.3	7.2	2274.843
2		4	22.3	7.3	2272.708
2		6	22.3	6.8	2273.775
2		8	22.3	6.5	2273.775
2		10.01	22.1	6.6	2284.425
2		11	19.6	7.6	2256.38
2		11.5	17.7	8.1	2249.115
2		12	16.7	8	2249.573
2		12	16.6	8	2239.71
2		12.5	16	7.7	2235.625
2		13	15.3	7.6	2236.5
2		14	14.4	7.7	2223.87
2		16	13.2	7.3	2215.745
2		18	12.5	6.6	2207.625
2		20	12	6.5	2199.5
2		22	11.6	4.7	2194.74
2		24	11.3	3.1	2189.618
2		26	10.9	1.1	2186.993
2		28	10.7	0.3	2184.218
3	47° 61' 272"	0.3	22.4	7.3	2274.84
3	06° 54' 540"	1	22.3	7	2274.843
3		2	22.3	6.6	2273.775
3		4	22.3	6.8	2272.708
3		6	22.3	6.9	2271.64
3		8	22.2	6.6	2275.89
3		10	22.2	6.6	2271.61
3		11	20	7.4	2289.375
3		11.5	17.7	7.9	2242.02
3		12	16.7	8.4	2238.705
3		12	16.4	8	2241.675
3		12.5	16	7.5	2235.625
3		13	15.3	7.1	2226.56
3		14	14.5	8.1	2229.575
3		16	13.4	7.7	2214.93
3		18	12.6	6.5	2203.42
3		20	12	6.2	2199.5
3		22	11.6	4.8	2192.07
3		24	11.2	3	2189.66
3		26	10.8	1.1	2186.97
3		28	10.7	0.1	2182.86

Point number	GPS Point	Profondità (m)	T °C	D. O (mg/l)	Conducibilità µS/cm
4	47° 61' 355"	0.3	22.5	7.2	2274.813
4	06° 54' 509"	1	22.5	7.3	2268.438
4		2	22.4	6.9	2270.58
4		4	22.3	6.7	2272.708
4		6	22.3	6.8	2273.775
4		8	22.3	7.1	2265.235
4		10	22.2	7.1	2271.61
4		11	19	7.7	2243.65
4		11.5	17.8	7.9	2240.82
4		12	16.9	8	2240.258
4		12	16.7	7.7	2241.12
4		12.5	15.8	7.9	2237.37
4		13	15.4	7.2	2232
4		14	14.4	7.9	2226.4
4		16	13.3	7.5	2210.175
4		18	12.7	7.3	2208.368
4		20	12	6	2191.55
4		22	11.6	4.7	2189.4
4		24	11.2	2.8	2191.005
4		26	11	1.5	2184.3
4		28	10.7	0.4	2178.788
5	47° 61' 433"	0.3	22.9	7.3	2266.033
5	06° 54' 492"	1	22.8	7.2	2270.36
5		2	22.6	7.2	2267.34
5		4	22.3	7.2	2271.64
5		6	22.3	7.2	2268.438

Bibliografia

“Metodi analitici per le acque” APAT-IRSA/CNR (2003);

AA.VV. (1994): Eutrofizzazione del Lago di Massaciuccoli, atti del convegno Problemi di eutrofizzazione e prospettive di risanamento del Lago di Massaciuccoli; Editrice Universitaria Felici;

AA.VV. (1997): Lago di Massaciuccoli: 13 ricerche finalizzate al risanamento, Ente Parco Regionale Migliarino-San Rossore -Massaciuccoli, Editrice Universitaria Felici;

AA.VV. (1998): Parco di Migliarino San Rossore Massaciuccoli; Octavio, Ed. Franco Cantini;

AA.VV. (1999): Il bacino del Massaciuccoli; Ed. Pacini;

AA.VV. (2003): La conoscenza dei terreni per una gestione sostenibile dell'agricoltura nel territorio del Parco Migliarino- San Rossore- Massaciuccoli; Ed. Pacini;

AA.VV. (2006): La qualità delle acque superficiali ad uso irriguo nel comprensorio del Massaciuccoli; I risultati di una prima indagine territoriale; Ed. Felci;

Alahmr, F.O.M., Othman, M., Abd Wahid, N.B., Halim, A.A., Latif, M.T., (2012): Compositions of dust fall around semi-urban areas in Malaysia. *Aerosol Air Qual. Res.* 12 (4), 629–642;

Alessio G., Bianucci P., Duchi A. (1995): "I popolamenti del Lago di Massaciuccoli (Toscana) e le prospettive di biomanipolazione", by: "Il bacino del Massaciuccoli IV. Cons. Idraulico II cat.", Ed Pacini;

ARPAT (2015): Rete di monitoraggio acque superficiali interne fiumi, laghi e acque di transizione RISULTATI 2014 CLASSIFICAZIONE PROVVISORIA Secondo anno del triennio 2013-2015. Report ARPAT;

Autorità di Bacino del Fiume Serchio, (2007): Bilancio idrico del bacino del lago di Massaciuccoli. Piano di Bacino Stralcio. Relazione di piano;

Bade DL., Carpenter S., ColeJJ., Hanson PC. (2004): Controls of d13C-DIC in lakes: Geochemistry, lake metabolism, and morphometry. *Limnology and Oceanography*, 49(4), 2004, 1160–1172;

Baneschi I. (2003): Studio idrochimico ed ambientale delle acque superficiali del sistema lacustre del Massaciuccoli, Tesi di laurea, Università degli Studi di Pisa;

Baneschi I. (2006): Geochimical and environmental study of a coastal ecosystem: Massaciuccoli Lake (Northern Tuscany, Italy); Tesi di dottorato, Università Cà Foscari Venezia/Università Parigi-sud XI;

- Barnes, I. and O'Neill, J. R. (1969): The relationships between fluids in some fresh Alpine-style ultramafics and possible serpentinization, western U.S.A. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 80 (1969), 1947-1960;
- Bergstrom A, Jansson M. (2006): Atmospheric nitrogen deposition has caused nitrogen enrichment and eutrophication of lakes in the northern hemisphere. *Global Change Biology* 12,635–643;
- Bloesch J., Burns N.M.(1980): A Critical Review of Sedimentation Trap Technique. *Schweiz. Z. Hydrol.*, 42: 15-55;
- Brand, W.A. (1996): High precision isotope ratio monitoring techniques in mass spectrometry, *J. Mass Spec.*, 31, 225-235;
- Brunelli G., Cannicci G., (1942): Il lago di Massaciuccoli. *Boll. Pesca, Piscic. Idrobiol.*, XVI (1): 5-55;
- Burton, A., Aherne, J., Hassan, N., (2013): Trace metals in upland headwater lakes in Ireland. *Ambio* 42 (6), 702–714;
- Buurman P., van Lagen B., Velthorst E. J, (1996): *Manual for Soil and Water Analysis*. Backhuys Publishers Leiden, The Netherlands;
- Caramanna G., Nisio S., Vita L.(2004): I fenomeni di annegamento dei sinkholes: studi preliminari su alcuni laghetti di origine incerta. Apat-Dipartimento della difesa del suolo;
- Clark I. D. e Fritz F. (1997). "Environmental Isotopes in Hydrogeology", Lewis Pub. New York, ISBN 1-56670-249-6, pp.326;
- Colombaroli D, Vanni re B, Emmanuel C, Magny M, Tinner W. (2008): Fire vegetation interactions during the mesolithic neolithic transition at Lago dell'Accesa, Tuscany, Italy. *The Holocene* 18, 5, 679–692;
- Colombaroli D., Tinner W. (2013): Determining the long-term changes in biodiversity and provisioning services along a transect from Central Europe to the Mediterranean. *The Holocene* 0(0) 1–10;
- Connan O., Maro D., Hébert D., Roupsard P., Goujon R., Letellier B., Le Cavelier S. (2013): Wet and dry deposition of particles associated metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Hg) in a rural wetland site, Marais Vernier, France. *Atmospheric Environment* 67: 394-403;
- Craig, H., Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters, *Science*, (1961): 133, 1833-1834,;
- Dansgaard, W., Stable isotopes in precipitation, *Tellus*, (1964): 16, 436,;
- De Ferrari P.e Lotti B. (1886): Le sorgenti dell'Aronna delle Venelle e del Lago AcCesa presso Massa Marittima. *Boll. Del R. Com. Geol. D'It.* 17, 3-4;
- Della Rocca B., Mazzanti R., Pranzini E. (1987): "Studio geomorfologico Pianura di Pisa", *Geogr. Fis. Dinam.Quat.*, 10: 56-84;

- Douglas R. (1994): Empirical evidence of the importance of sediment resuspension in lakes. *Hydrobiologia* 284: 5-12, 199;
- Douglas R. W., and Rippey B. (2000): The random redistribution of sediment by wind in a lake. *Limnology and Oceanography*, Vol. 45, No. 3, pp. 686–694;
- Duchi G., Ferrara R., Matraia M., Viti. C. (1995): Contributo alle conoscenze idrogeologiche sul Bacino del Massaciucoli. IV Cons. Idraul. II Cat. Can. Nav. Burlamacca, Malfante, Venti e Quindici: 11-42;
- Dudgeon, D., Arthington, A.H., Gessner, M.O., Kawabata, Z.I., Knowler, D.J., Lévêque, C., et al., (2006): Freshwater biodiversity: importance, threats, status and conservation challenges. *Biol. Rev.* 81 (2), 163–182;
- Epstein S., Mayeda T. (1953). "Variation of ^{18}O content of water from natural sources", *Geoch. Cosmoch. Acta* 4: 213-224;
- Federici P.R. (1993): "The Versilian transgression of the Versilia area (Tuscany, Italy) in the light of drillings and radiometric data", *Mem. Soc. Geol. It.*, 49: 217-225;
- Federici P.R., Mazzanti R. (1988): "L'evoluzione della paleogeografia e della rete idrografica del Valdarno Inferiore", *Boll. Soc. Geogr. It., Ser. XI*, vol. V: 573-615;
- Federici P.R., Mazzanti R. (1995): "Note sulle pianure costiere della Toscana", *Mem. Soc. Geol. It.*, 53: 165-270;
- Filippi M. L., Spotl C., Corradini F., Mandelli M., Massimiliano Tardio (2005): Sedimentazione in ambiente lacustre: studio tramite trappole per sedimento nel Lago di Lavarone (NE Italia). *Studi Trent. Sci. Nat., Acta Geol.*, 82 : 189-202;
- Gat J. R., Carm I. (1970): Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean Sea area: *Journal of Geophysical research* 3039–3048;
- Gat J. R., Klein B., Kushnir Y., W. Roether, H. Wernli, Yam R., Shemesh A. (2003): Isotope composition of air moisture over the Mediterranean Sea: an index of the air–sea interaction pattern *Tellus*, 55B, 953–96;
- Geng, L., Alexander, B., Cole-Dai, J., Steig, E.J., Savarino, J., Sofen, E.D., et al., (2014): Nitrogen isotopes in ice core nitrate linked to anthropogenic atmospheric acidity change. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 111 (16), 5808–5812;
- Grassi C. Narducci P., Tognotti L. (2004): "Characterization of Atmospheric Particulate Matter by Sem-Eds", 13th World Clean Air and Environmental Protection Congress, London, UK;
- Grassi C., Campigli V., Dallai L., Nottoli S., Tognotti L., Guidi M. (2007): PM Characterization by Carbon Isotope. European Aerosol Conference 2007, Salzburg Abstract T15A011;
- Guerzoni S., Rampazzo G., Molinaroli E., Rossini P. (2005): Atmospheric bulk deposition to the Lagoon of Venice Part II. Source apportionment analysis near the industrial zone of Porto Marghera, Italy. *Environment International* 31: 975 – 982;

Heard, A.M., Sickman, J.O., inRose, N.L., Bennet, D.M., Lucero, D.M., Melack, J.M., Curtis, J.H. (2014): 20th Century Atmospheric Deposition and Acidification Trends Lakes of the Sierra Nevada, California, USA. *Environ. Sci. Technol.* 48, 10054–10061;

Hillery, B.R., Simcik, M.F., Basu, I., Hoff, R.M., Strachan, W.M.J., Burniston, D., et al., (1998): Atmospheric deposition of toxic pollutants to the Great Lakes as measured by the Integrated Atmospheric Deposition Network. *Environ. Sci. Technol.* 32 , 2216–2221;

Honkonen O., Rantalainen, A.L., (2013): Impact of urbanization on the concentrations and distribution of organic contaminants in boreal lake sediments. *Environ. Monit. Assess.* 185 (2), 1437–1449;

Kroopnick, P.M. (1974). Correlations between ^{13}C and CO_2 in surface waters and atmospheric CO_2 . *Earth Planet. Sci. Lett.* 22 (1974), 397-403;

Langelier W.F., Ludwig H. F. (1942). "Graphical methods for indicating the mineral character of natural Water", *J. Amer. Water Works Ass.*, 34: 335-352;

Langmuir D. (1997). "Aqueous Environmental Geochemistry", Prentice-Hall, New Jersey, pp.600;

Latif M.T., Ngah S.A., Dominick D., Razak I.S:1, Guo X., Srithawirat T., Mushrifah I., (2015): Composition and source apportionment of dust fall around a natural lake. *Journal of environmental sciences* 33 143-155;

Lehg M.J., Marshall J.D. (2004): Palaeoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives. Volume 23, Issues 7-8, Pages 811–831;

Leng MJ, Baneschi I, Zanchetta G, Jex C, Wagner H, Vogel H. (2010): Late Quaternary palaeoenvironmental reconstruction from Lakes Ohrid and Prespa (Macedonia/Albania border) using stable isotopes. *Biogeosciences* 7: 1347-1359;

Li E. H., Li W., Liu G. H., and Yuan L. Y. (2008): The effect of different submerged macrophyte species and biomass on sediment resuspension in a shallow freshwater lake. *Aquatic Botany*, Vol. 88, pp. 121–126;

Likens GE, Eaton JS, Johnston NM, Pierce RS. (1985): Flux and balance of water and chemicals. In: Likens GE, ed. *An ecosystem approach to aquatic ecology: Mirror Lake and its environment*. New York: Springer-Verlag.;

Longinelli A., Selmo E., (2010) Isotope geochemistry and the water cycle: a short review with special emphasis on Italy. *Mem. Descr. Carta Geol. d'It.* Pp 153-164;

Longinelli A., Selmo E., (2003): Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map. *Journal of Hydrology* 270: 75-88,

Loni T. (2011) Variabilità spaziale e temporale di emissioni di gas serra da aree umide temperate: il caso del Lago di Massaciuccoli Tesi di laurea, Università degli Studi di Pisa;

Lydersen, E., Löfgren, S., Arnesen, R.T., (2002): Metals in Scandinavian surface waters: effects of acidification, liming, and potential reacidification. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 32 (2-3), 73–295;

- Magny M., De Beaulieu J-L., Drescher-Schneider R., Vanniere B., Walter-Simonnet A-V., Miras Y., Millet L., Bossuet G., Peyron O., Brugiapaglia E., Leroux A. (2007). Holocene climate changes in the central Mediterranean as recorded by lake-level fluctuations at Lake Accesa (Tuscany, Italy). *Quaternary Science Reviews* 26;
- Masiol M., Rampazzo G., Ceccato D., Squizzato S., Pavoni B. (2010): Characterization of PM10 sources in a coastal area near Venice (Italy): An application of factor-cluster analysis. *Chemosphere* 80: 771–778;
- Masiol M., Squizzato S., Ceccato D., Rampazzo G., Pavoni B. (2012): A chemometric approach to determine local and regional sources of PM10 and its geochemical composition in a coastal area. *Atmospheric Environment* 54: 127-133;
- Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Buydens, L.M.C., De Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A.* (1997): Elsevier XVII, 865pp;
- Mazzanti R. (1983): "Il punto sul Quaternario della fascia costiera e dell'arcipelago di Toscana", *Boll. Soc. Geol. It.*, 1: 55-62;
- Mazzanti R., Trevisan L. (1978): "Evoluzione della rete idrografica nell'Appennino centro-settentrionale", *Geogr. Fis. Dinam. Quat.*, 1: 55-62;
- Merciai G. (1933): Il Lago dell'Accesa presso Massa Marittima. *Atti della Soc. Tosc. Sc. Nat. Pisa Mem.*, 43, 29-50;
- Merlivat L. and Jouzuel J. (1979): Global Climatic Interpretation of the Deuterium-Oxygen 18 Relationship for Precipitation *Journal of geophysical research* VOL. 84, NO. C8;
- Meyers P.A., Ishiwatar R., (1993): Lacustrine organic geochemistry: an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Org. Geochem.* Vol 20, No. 7, pp. 867-900;
- Meyers P.A., Teranes J.L. (2001): Sediment organic matter. In: Last W.M., Smol J.P. (ds), *Tracking Environmental Changes Using Lake Sediments Vol. 2: Physical and Chemical Techniques.* Dordrecht (Kluwer Press): 239-269;
- Meyers, P. A., (1994): Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem. Geol.* 114: 289–302;
- Meyers, P. A., Lallier-Vergès E., (1999): Lacustrine Sedimentary Organic Matter Records of Late Quaternary Paleoclimates. *Journal of Paleolimnology* 21: 345–372;
- Negri M. (2008): Nuove osservazioni geomorfologiche sul lago dell'Accesa (Massa Marittima, Toscana). *Atti Mus. Stor. Nat. Maremma*, n°22 :105-118;
- Pagni R., Coco G., Donatini O., Ricci E., (2004): Secondo Rapporto sullo Stato dell'ambiente, Provincia di Lucca. Servizio Ambiente;

- Pang J. X., Sun B. Q., Li H. Z., Mehler W. T., and You J. (2012): Influence of bioturbation on bioavailability and toxicity of PAHs in sediment from an electronic waste recycling site in South China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 84, pp. 227–233;
- Pascucci V. (2005): "Neogene evolution of the Viareggio basin, northern Tuscany (Italy) ", *GeoActa*, 4: 123-138;
- Pedreschi L. (1956): "Il Lago di Massaciuccoli e il suo territorio", *Mem. Soc. Geogr. It.*, vol. XXII, pp. 225;
- Perrone E. (1912): *Memorie per servire alla carta idrologica d'Italia*. Fiora, Bruna;
- Pfahl, H Wernli (2008): Air parcel trajectory analysis of stable isotopes in water vapor in the eastern Mediterranean *Journal of Geophysical Research*: , VOL. 113, D2010;
- Pieri, L., Matzneller, P., Gaspari, N., Marotti, I., Dinelli, G., Rossi, P. (2010): Bulk Atmospheric Deposition in the Southern Po Valley (Northern Italy). *Water Air Soil Pollut.* 210, 155-169;
- Pontevedra-Pombal X., Mighall T. M., Nóvoa-Muñoz J. C., Peiteado-Varela E., Rodríguez-Racedo J., García-Rodeja E., Martínez-Cortizas A. (2013): Five thousand years of atmospheric Ni, Zn, As, and Cd deposition recorded in bogs from NW Iberia: prehistoric and historic anthropogenic contributions. *Journal of Archaeological Science* 40: 764-777;
- Programma software STATISTICA® Version 7 (StatSoft);
- Programma software Visual MINTEQ 3.0;
- Putaud J.-P., Van Dingenen R., Alastuey A., Bauer H., Birmili W., Cyrus J., Flentje H., Fuzzi S., Gehrig R., Hansson H.C., Harrison R.M., Herrmann H., Hitzenberger R., Hüglin C., Jones A.M., Kasper-Giebl A., Kiss G., Kousa A., Kuhlbusch T.A.J., Löschau G., Maenhaut W., Molnar A., Moreno T., Pekkanen J., Perrino C., Pitz M., Puxbaum H., Querol X., Rodriguez S., Salma I., Schwarz J., Smolik J., Schneider J., Spindler G., ten Brink H., Tursic J., Viana M., Wiedensohler A., Raes F. (2010): A European aerosol phenomenology e 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment* 44: 1308-1320;
- Raddum, G. G.; Fjellheim, A.; Skjelkvale, B. L. (2001): Improvements in water quality and aquatic ecosystems due to reduction in sulphur deposition in Norway. *Water, Air, Soil Pollut.* 130, 87–98;
- Raes F., Van Dingenen R., Vignati E., Wilson J., Putaud J. P., Seinfeld, Adams P. (2000): Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment* 34: 4215-4240;
- Rapporti ISTISAN 06/38 (2006): *Metodi per la determinazione di arsenico, cadmio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici nelle deposizioni atmosferiche*. Istituto Superiore di Sanità: ISSN 1123-3117;
- Seinfeld J., Pandis S. (1997): *Atmospheric chemistry and physics : From Air Pollution to Climate Change*. Wiley, NY, USA;

Silvestri N., Ercoli L., Pistocchi C., Risaliti R., Rossetto R., Sabbatini T., Basile P., Enrico Bonari E. (2013): *Agricoltura e tutela delle acque nel bacino del lago di Massaciuccoli*; Pacini Editore Srl;

Simoni F., Mattioli M., Di Paolo C. (1999): "Evoluzione del fitoplancton in aree campione e in zone interessate da interventi di risanamento", in "Il risanamento del lago di Massaciuccoli", Arpat, pp. 67-123;

Skordas K., Kelepertzis E., Kosmidis D., Panagiotaki P., Vafidis D. (2015): Assessment of nutrients and heavy metals in the surface sediments of the artificially lake water reservoir Karla, Thessaly, Greece. *Environmental Earth Sciences* Volume 73, Issue 8, 4483-4493;

Standard Methods for the Examination of water and wastewater. 20th edition. *Metodi APHA, AWWA, WEF*;

Stumm W., Morgan J.J. (1996). "Aquatic chemistry", 3th Edition, John Wiley and Sons, Inc., 1022pp.;

Sutherland, R.A., (2000): Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ. Geol.* 39 (6), 611–627;

Talbot M.R., (1990): A review of the palaeohydrological interpretation of carbon and oxygen isotopic ratios in primary lacustrine carbonates. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 80 26 1-279;

Talbot M.R., Livingstone D.A., (1989): Hydrogen index and carbon isotopes of lacustrine organic matter as lake level indicators. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 70, 121-37;

Thermo Electron Corporation. (2004). *Finnigan GasBench II Universal On-line Gas Preparation and Introduction System for Isotope Ratio MS*;

Tomei P.E. (1972): "Aspetti naturalistici della macchia lucchese", *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem., Serie B*, 79: 8-51;

Vanniere B., Colombaroli D., Chapron E., Leroux A., Tinner W., Magny M. (2008). Climate versus human-driven fire regimes in Mediterranean landscapes: the Holocene record of Lago dell'Accesa;(Tuscany, Italy). *Chrono-Environment Laboratory. Quaternary Science Reviews* 27.

Viana M., Kuhlbusch T.A.J., Querol X., Alastuey A., Harrison R.M., Hopke P.K., Winiwarter W., Vallius M., Szidat S., Prévôt A.S.H., Hueglin C., Bloemen H., Wählin P., Vecchi R., Miranda A.I., Kasper-Giebl A., Maenhaut W., Hitznerberger R. (2008): Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Aerosol Science* 39: 827–849;

Vinebrooke, R.D., Maclennan, M.M., Bartrons, M., Zettel, J. P. (2014): Missing effects of anthropogenic nutrient deposition on sentinel alpine ecosystems;

Vuorenmaa, J., Salonen, K., Arvola, L., Mannio, J., Rask, M., Horppila, P., (2014): Water quality of a small headwater lake reflects long-term variations in deposition, climate and in-lake processes. *Boreal Environ. Res.* 19 (Suppl. A), 47–65;

Wang, X., and Veizer J. (2000): Respiration-photosynthesis balance of terrestrial aquatic ecosystems, Ottawa area, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64: 3775–3786;

Wei C.; Wen H. (2012): Geochemical baselines of heavy metals in the sediments of two large freshwater lakes in China: implications for contamination character and history. DOI 10.1007/s10653-012-9492-9;

Wigington, P. J., Jr; Davies, T. D.; Tranter, M.; Eshleman, K. N. (1992): Comparison of episodic acidification in Canada, Europe and the United States. *Environ. Pollut.* 78, 29–35;

www.sir.toscana.it;

Zeng H.; Wu J. (2013): Heavy Metal Pollution of Lakes along the Mid-Lower Reaches of the Yangtze River in China: Intensity, Sources and Spatial Patterns. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 10: 793-807;

Zheng S., Wang P., Wang C., Hou J. (2015): Sediment resuspension under action of wind in Taihu Lake, China. *International Journal of Sediment Research* 30: 48-62.