

ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITA' DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di laurea magistrale in
ANALISI E GESTIONE DELL'AMBIENTE

Idrochimica delle acque interstiziali e scambi acqua/sedimento nell'invaso di Ridracoli

Tesi di laurea in
CARATTERIZZAZIONE GEOCHIMICA
DEI MATERIALI CONTAMINATI

Relatore

Prof. Enrico Dinelli

Laureando

Arianna Bellanti

Correlatore

Dott. Federico Spagnoli
Dott.ssa Patrizia Giordano
Dott. Ivo Vasumini

I Sessione

Anno Accademico 2016/2017

Sommario

1. PREMESSA ED OBIETTIVI DELLA RICERCA.....	2
2. INTRODUZIONE.....	5
3. AREA DI STUDIO.....	18
3.1 Geologia.....	20
3.2 Idrologia e clima.....	22
3.3 Qualità dell'acqua.....	24
4. MATERIALI E METODI.....	27
4.1 Campionamento.....	27
4.2 Analisi.....	30
5. RISULTATI E DISCUSSIONI.....	35
5.1 Condizioni ambientali durante il campionamento.....	35
5.2 Distribuzione dei parametri chimici nella colonna d'acqua.....	37
5.3 COMPOSIZIONE DELLA FASE SOLIDA.....	39
5.3.1 Analisi della carota di sedimento.....	39
5.3.2 Macroelementi ed elementi in traccia.....	41
5.3.3 Profilo di concentrazione di Carbonio organico (%OC).....	47
5.4 Condizioni ossido riduttive e pH.....	49
5.5 DISTRIBUZIONE DEI PARAMETRI CHIMICI NELLE ACQUE INTERSTIZIALI....	50
5.5.1 Accettori finali di elettroni.....	51
5.5.2 Prodotti di degradazione della sostanza organica.....	53
5.5.3 Altri elementi.....	56
5.6 Calcolo dei flussi all'interfaccia acqua-sedimento.....	62
6. CONCLUSIONI.....	67
7. BIBLIOGRAFIA.....	70
8. APPENDICE.....	86

1. PREMESSA ED OBIETTIVI DELLA RICERCA

Uno degli aspetti più influenti sulla qualità chimica e biologica dell'acqua di laghi e invasi, caratteristico del bacino di Ridracoli, è rappresentato dalla stratificazione termica, un processo di formazione di volumi d'acqua a diversa densità che può verificarsi allorquando, in alcune circostanze e, nello specifico, durante la stagione estiva, si instauri una condizione stabile in cui l'acqua riscaldata dalla radiazione solare sovrasta quella più fredda e densa del fondo. Al confine fra le due si pone il termoclino, strato caratterizzato da un rapido cambiamento della temperatura, che isola la zona più calda superficiale da quella fredda sottostante (Killops S.D. & Killops V.J., 2005).

Una delle conseguenze di tali variazioni termiche è che esse inducono cambiamenti nei livelli di ossigeno disciolto e, in questo modo, influenzano la cinetica delle reazioni biochimiche, con un forte impatto sulla produttività biologica (Kim et al, 2006). In un lago stratificato, infatti, il termoclino impedisce il trasferimento di ossigeno fra l'epilimnio e l'ipolimnio cosicché, durante la stagione estiva, i livelli di ossigeno al fondo sono bassi.

Condizioni critiche possono sorgere nel caso in cui la concentrazione di ossigeno disciolto disponibile per la decomposizione della materia organica scenda al di sotto del livello minimo ($[O] < 1 \text{ mg/L}$, equivalente a $31 \mu\text{mol/L}$) (Chapra & Dobson, 1981) in quanto, in assenza di O_2 , i processi di riduzione mediati da batteri possono determinare la produzione di NH_4^+ , la conversione di SO_4^{2-} in H_2S , il rilascio di metalli disciolti a partire dalle forme ossidate (e possibilmente anche dai minerali argillosi) e della produzione di CH_4 (Davison and Woof, 1984; De Vitre et al., 1988; Davison, 1993; Hamilton-Taylor and Davison, 1996; Stumm and Morgan, 1996; Hongve, 1997, Bellanger, 2004). Ad elevate concentrazioni, i prodotti della diagenesi possono così determinare un'alterazione di colore, odore e torbidità con una conseguente degradazione della qualità dell'acqua. I prodotti della diagenesi provocano anche e soprattutto un'alterazione del chimismo della colonna d'acqua con difficoltà per l'attività biologica

I cicli stagionali, redox-dipendenti, di Ferro e Manganese tra la colonna d'acqua e i sedimenti sono caratteristici di questi ambienti (Balistrieri et al., 1992; Davison, 1993) e, in particolare, gli aspetti di base del comportamento ciclico del Fe in relazione alle condizioni redox ed ai flussi all'interfaccia acqua sedimento sono stati descritti da Mortimer (1941) in uno studio sul lago Esthwaite Water, stagionalmente anossico.

Nella sua indagine, egli evidenziò come durante i mesi invernali, quando la colonna d'acqua è interamente ossigenata, la riduzione degli ossidi di Fe (III) si verifici solo nei sedimenti, in condizioni estremamente riducenti e come il Fe²⁺ diffonda attraverso l'interfaccia acqua-sedimento e venga nuovamente ossidato. In estate, quando a seguito della stratificazione termica l'ossigeno viene consumato dai processi biologici e le acque di fondo diventano anossiche, la dissoluzione riduttiva degli ossidi di Fe (III) continua all'interno dei sedimenti e l'elemento, diffuso nell'ipolimnio in forma disciolta e in equilibrio con le condizioni riducenti, viene ossidato più in alto nel termocline, determinando un picco di Fe (III) particolato ed un caratteristico incremento localizzato della torbidità.

Inoltre, come riportato da Morfett et al. (1988) gli studi sperimentali condotti sulla capacità di adsorbimento delle forme ossidate di Fe e Mn (Laxen and Sholkovitz, 1981; Laxen, 1985; Leckie et al., 1980; Tessier et al., 1985; Tipping et al., 1981) hanno portato a collegare i loro cicli con la distribuzione dei metalli in traccia (Davison et al., 1981; Hamilton-Taylor & Morris, 1985; Baccini, 1985; Salomons, 1985). Tuttavia, non esistono sufficienti studi in letteratura che consentano di delineare il comportamento di questi elementi nelle acque dolci rispetto alle variazioni stagionali, cosicché le interpretazioni in merito rimangono del tutto ipotetiche (Murray, 1987).

Simili meccanismi per le specie redox-sensibili sono stati individuati anche all'interno dell'invaso di Ridracoli nel periodo estivo di stratificazione delle acque.

Questo studio si colloca all'interno di un ampio progetto finanziato da Romagna Acque Società delle Fonti S.p.A. con la Facoltà di Scienze Ambientali – Campus di Ravenna ed il CNR-ISMAR allo scopo di garantire la massima qualità dell'acqua attraverso un'analisi sistematica della sua composizione chimica inorganica, una caratterizzazione geochemica dei sedimenti dell'invaso ed una valutazione della presenza di interferenti endocrini nelle acque ad uso potabile.

In particolare, con il coinvolgimento dei partner scientifici ISMAR-CNR, sezione di Ancona e ISMAR-CNR, sezione di Bologna, questo lavoro si è posto come obiettivo l'individuazione dei fattori che controllano la distribuzione e la mobilità degli elementi chimici all'interno del sistema acqua-sedimento dell'invaso di Ridracoli ed è articolato in tre diverse fasi:

- Indagine della composizione chimica del sedimento;

- Analisi ed interpretazione della composizione chimica delle acque interstiziali, con particolare attenzione agli elementi coinvolti nella diagenesi precoce della materia organica in ambiente anossico;
- Stima dei flussi attraverso l'interfaccia acqua-sedimento mediante l'utilizzo di una camera bionica (flussi in situ) e l'applicazione della prima legge di Fick sulla diffusione (flussi calcolati).

2. INTRODUZIONE

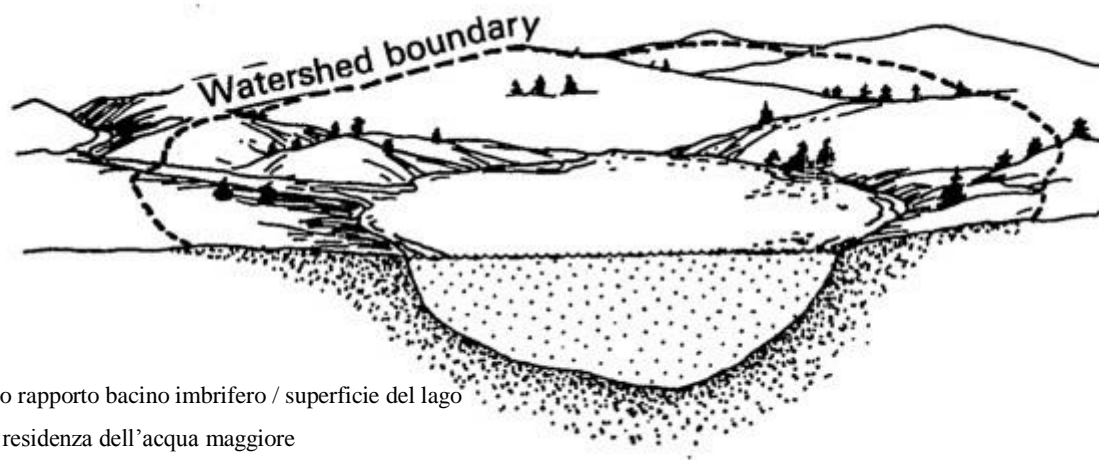
Le caratteristiche di laghi e invasi, in ogni particolare momento nel tempo, sono il risultato di una complessa interazione tra numerosi fattori, fisici, chimici e biologici: l'atmosfera fornisce al corpo idrico acqua, particelle solide e gas; il vento ed il sole vi trasferiscono energia; i fiumi rappresentano un'importante sorgente di acqua e materiale solido (suolo, foglie, rami, detriti organici, etc.) e disciolto (minerali dilavati dalla roccia madre, metalli di origine litologica o antropica, nutrienti etc.) (Holdren et al., 2001). Tutti questi fattori, strettamente interconnessi, agiscono sinergicamente a definire un sistema molto complesso.

Tuttavia, seppure i processi di base all'interno di laghi e invasi siano gli stessi, questi ultimi presentano caratteristiche peculiari (età, posizione all'interno del bacino di drenaggio, morfologia e idrologia) che li rendono ecosistemi unici (Cooke and Kennedy, 1989).

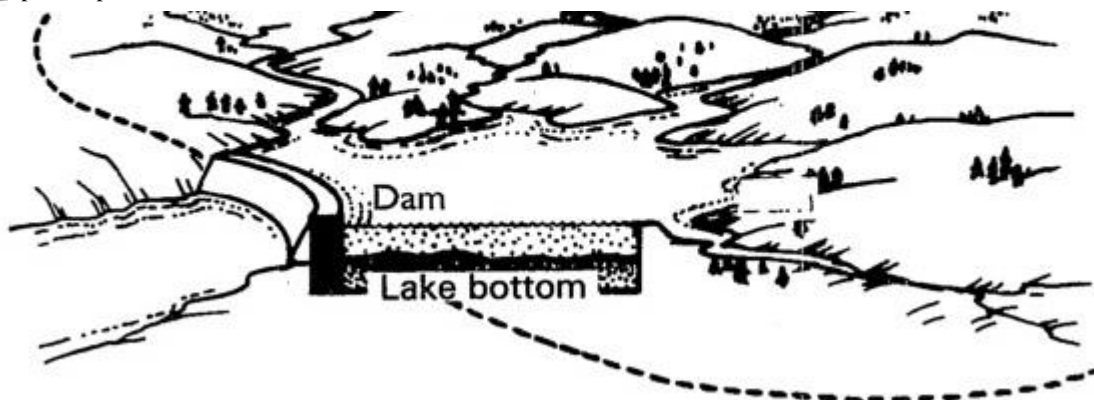
I laghi artificiali, infatti, hanno solitamente un unico affluente principale e la loro forma, come quella del fiume che li alimenta, è stretta e allungata piuttosto che circolare o ovoidale.

La collocazione, quando possibile, è pianificata in modo da garantire apporti idrici da bacini di drenaggio molto ampi che, di conseguenza, determinano un rilascio di nutrienti e sedimenti maggiore rispetto a quello dei più piccoli bacini dei laghi naturali. Infine, il deflusso non è superficiale ma regolato da paratie sommerse ed il tempo di residenza dell'acqua è molto minore rispetto a quello di un lago naturale (Cooke and Kennedy, 1989) (Fig.1).

Riguardo ai fattori ambientali che determinano la qualità dell'acqua e la produttività biologica, dunque, gli invasi occupano una posizione intermedia all'interno di un continuum fiume-lago (Kimmel and Groeger, 1984) e questo aspetto si pone alla base di una corretta interpretazione dei risultati ottenuti dalle indagini nei diversi ambiti di ricerca.



- Più piccolo rapporto bacino imbrifero / superficie del lago
- Tempo di residenza dell'acqua maggiore
- Forma più semplice



- Più alto rapporto bacino imbrifero / superficie del lago
- Tempo di residenza dell'acqua minore
- Forma più complessa

Fig.1 Rappresentazione delle differenze principali tra laghi ed invasi artificiali. Tratto da Holdren et al (2001)

Sedimenti - Come riportato dalla United States Society on Dams (2015), quando l'affluente si immette nel bacino e la velocità decresce, il carico trascinato e la frazione grossolana vengono rilasciati a formare depositi di delta lacustri (topset beds) e i sedimenti fini sono condotti più a valle all'interno dell'invaso (bottomset beds). A collegare queste due zone di deposizione, i sedimenti del fronte di delta (foreset beds) formano un'area a maggiore pendenza e dalla granulometria decrescente, in cui possono generarsi correnti di torbidità, eventi franosi che trasportano a grandi distanze materiali anche di notevoli dimensioni e che

assumono, per questa ragione, un'elevata importanza nella distribuzione dei materiali sui fondali lacustri (Fig.2).

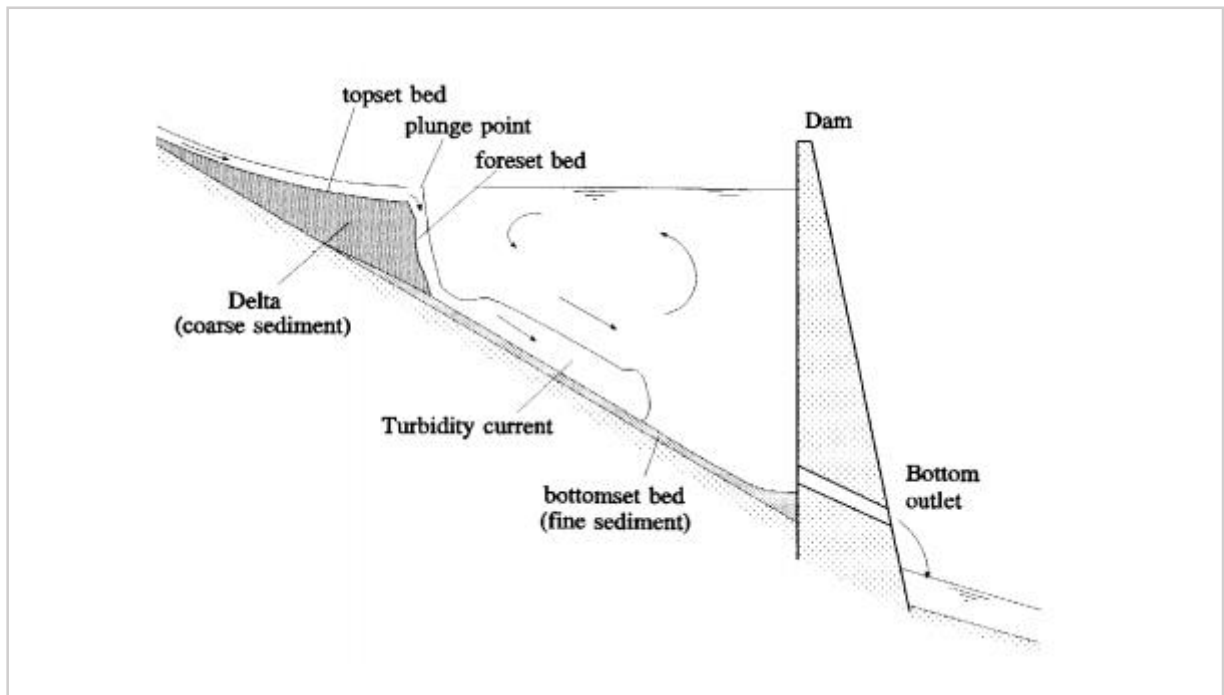


Fig.2 Rappresentazione schematica delle zone di deposizione in un invaso artificiale (Sloff, 1997)

La granulometria dei materiali litoidi, dunque, influenza i processi di sedimentazione e determina la capacità del sedimento di trattenere l'acqua tra i granuli e di legare elementi chimici ed inquinanti (Tonolli 1964).

In particolare, l'acqua interstiziale, occupa un volume compreso tra il 20% e l'80 % e ciò dipende, oltre che dalla dimensione dei clasti, anche dal grado di compattazione dei sedimenti. Di conseguenza, si osservano valori più elevati negli strati superficiali, da meno tempo sottoposti al peso della colonna d'acqua e al rimaneggiamento della componente biotica (Tonolli, 1964).

L'acqua interstiziale, in quanto elemento di contatto tra l'idrosfera e il bacino sedimentario, funge da mezzo di trasporto delle sostanze disciolte tra i siti di dissoluzione e quelli di precipitazione nel comparto solido e facilita lo scambio chimico tra le due matrici, rivestendo in questo modo un ruolo particolarmente importante nella diagenesi della materia organica (Hesse, 1986).

Materia organica - La materia organica, rappresenta una frazione minore ma estremamente importante del materiale contenuto sul fondo del bacino, una componente biogeochimica estremamente dinamica, con una forte influenza sulla concentrazione di ossigeno nelle acque

interstiziali, sul ciclo dei nutrienti, sulla speciazione chimica di diversi elementi redox sensibili e sulla distribuzione di specie metalliche e/o inquinanti.

In quanto forma ridotta del carbonio, ad un elevato stato di energia libera, la materia organica è intrinsecamente instabile in ambienti ossidanti e la sua degradazione, rapida nella zona fotica del bacino idrico, continua durante la deposizione e nello strato più superficiale e bioturbato dei sedimenti (Meyers, 1997). Tipicamente, non più di una piccola percentuale della quantità originaria di materia organica che raggiunge il fondale supera la fase di mineralizzazione per essere poi conservata nel materiale di fondo (Suess, 1980; Wakeham et al., 1980; Knauer & Martin, 1981; Eadie et al., 1984; Emerson & Hedges, 1988).

Tuttavia, così come i fattori che favoriscono il processo di mineralizzazione della sostanza organica, quali la temperatura e la disponibilità di ossigeno, riducono l'efficienza del seppellimento, i meccanismi che lo prevengono ne favoriscono l'accumulo.

Come riportato da Sobek et al. (2009), diversi studi sui sedimenti marini hanno annoverato, fra questi fattori, il tasso di produzione primaria, la composizione chimica della materia organica (Westrich & Berner 1984), il tasso di accumulo dei sedimenti, la concentrazione di ossigeno ipolimnico (Demaison & Moore, 1980; Gelinis et al., 2001, Hartnett et al., 1998; Hedges et al., 1999), la disponibilità di accettori di elettroni, le caratteristiche dei decompositori microbici, le oscillazioni nel potenziale redox e l'adsorbimento su particolato inorganico (Keil et al., 1994; Mayer, 1994).

Un minor numero di studi ha suggerito come simili meccanismi siano validi anche negli ecosistemi lacustri (Cranwell, 1981; Ho & Meyers, 1994).

Il lavoro condotto da Laskov et al. (2002) in merito alla preservazione del carbonio organico nei sedimenti di un lago di miniera, sottolinea il contributo fornito in tal senso dal processo di adsorbimento sul particolato inorganico, così come dall'associazione con fasi amorfe degli ossidi di metalli.

L'indagine condotta da Sobek et al. (2009) sui sedimenti di 11 laghi, ha poi determinato come l'esposizione all'ossigeno e l'origine della materia organica siano i fattori maggiormente influenti, a discapito dell'adsorbimento che risulta rivestire un ruolo secondario.

In merito all'origine, sia nei laghi che negli oceani, la sorgente principale della materia organica presente nel sedimento è rappresentata dai resti del fitoplancton unicellulare di

origine autoctona, a cui si aggiungono i detriti vegetali delle piante superiori, il materiale alloctono proveniente dal bacino di drenaggio degli immissari e, in minor misura, il materiale trasportato dal vento tra cui pollini, fuliggine dovuta ad incendi e particelle di suolo fine provenienti da sorgenti lontane (Simoneit, 1977; Poynter et al., 1989; Gogou et al., 1996).

I produttori primari di laghi naturali e artificiali ricadono all'interno delle stesse categorie: alghe planctoniche, alghe perifitiche e macrofite. Altri produttori primari, come batteri fotosintetici e chemiosintetici, quando presenti, rappresentano un minor contributo alla produttività primaria dell'intero sistema. L'importanza relativa di ciascuna macrocategoria dipende dalla morfologia del bacino, dalla trasparenza dell'acqua, dalla disponibilità di substrato e dall'entità delle fluttuazioni del livello dell'acqua. Per queste ragioni, in molti invasi artificiali, la torbidità connessa alla risospensione di silt e argille e le ampie fluttuazioni del livello dell'acqua connesse al controllo di piena e alle operazioni di svasso, spesso riducono l'impianto e lo sviluppo di alghe bentoniche e di macrofite radicate e, di conseguenza, l'importanza della produttività fitoplanctonica (Kimmel Groeger, 1984; Ellis 1936; Ryder 1978).

Allo scopo di distinguere tra la materia organica di origine algale e quella derivata da piante terrestri, in diversi studi è stato ampiamente utilizzato il rapporto C_{org}/N_{tot} (Prahl et al., 1980; Premuzic et al, 1982; Ishiwatari & Uzaki, 1987; Jasper & Gagosian, 1990). Le alghe hanno tipicamente un rapporto atomico C/N compreso tra 4 e 10, mentre le piante vascolari terrestri un rapporto maggiore o uguale a 20 (Meyers, 1994).

Questa differenza deriva da:

- L'assenza di cellulosa e lignina nelle alghe e la loro abbondanza nelle piante vascolari;
- La ricchezza in proteine della materia organica di origine algale.

La parziale degradazione della più labile materia organica algale durante la deposizione può selettivamente diminuire le componenti proteiche e, in questo modo, far aumentare il rapporto C/N. All'opposto, un abbassamento dei valori del rapporto C/N è stato osservato in suoli (Sollins et al 1984) e sedimenti oceanici (Muller, 1977), a seguito dell'adsorbimento dell'azoto ammoniacale conseguente alla mineralizzazione della materia organica. L'analisi dell'isotopo stabile del carbonio è un altro utile strumento che, opportunamente combinato con il rapporto C/N, consente di individuare le sorgenti, acquatiche o terrestri, della materia organica all'interno dei sedimenti, così come di distinguere fra i diversi tipi di

pianta terrestre da cui questa trae origine (Meyers, 1993). Tra le specie vegetali fotosintetiche, infatti, la maggior parte utilizza il ciclo di Calvin (o ciclo C3) per incorporare carbonio all'interno dei tessuti, mentre un minor numero si avvale del Ciclo di Hatch-Slack (o ciclo C4). Fra i due, il primo tipo prevede un maggior assorbimento dell'isotopo leggero dell'elemento a discapito del ^{13}C , con un conseguente slittamento del -20% circa nel valore del rapporto isotopico $\delta^{13}\text{C}$, rispetto a quello che questo assume all'interno della fonte inorganica di carbonio utilizzata alla base del processo fotosintetico (CO_2 atmosferica: $\delta^{13}\text{C} \approx -7\%$). Le specie che si avvalgono del ciclo C4, assimilano una minor quantità di ^{12}C , con un minor slittamento del rapporto isotopico ($\sim -7\%$). Così, la materia organica prodotta a partire dalla CO_2 atmosferica dalle piante terrestri che utilizzano il ciclo C3, ha un valore medio di -27% , mentre quella prodotta con ciclo C4 un valore pari a -14% (O'Leary, 1988). Le alghe dei corpi d'acqua dolce utilizzano la CO_2 disciolta, che è solitamente in equilibrio isotopico con quella atmosferica, cosicché la materia organica di origine lacustre risulta indistinguibile da quella proveniente dal bacino di drenaggio circostante (e.g., Nakai, 1972; Benson et al., 1991).

Tuttavia, una combinazione dei valori ottenuti dal rapporto atomico C/N ed isotopico $\delta^{13}\text{C}$, consente una migliore individuazione delle sorgenti di materia organica all'interno dei laghi. In Figura 3 è mostrato uno schema rappresentativo delle 4 principali aree identificate dalle diverse combinazioni dei due indicatori: i valori di $\delta^{13}\text{C}$ sono quasi coincidenti fra alghe e piante terrestri C3, mentre mostrano valori più bassi per le piante terrestri C4. Una buona indicazione dell'origine può essere dunque ottenuta incrociandone il valore con quello del rapporto C/N, compreso tra 0 e 10 per le piante acquatiche e superiore a 20 per le terrestri (Fig.3).

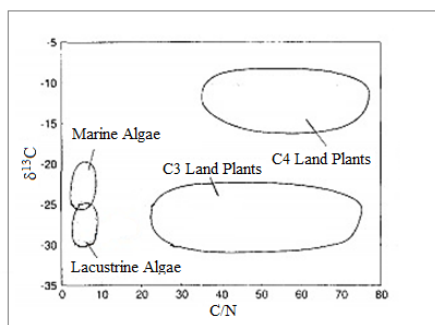


Fig.3 Diverse combinazioni dei valori di rapporto atomico C/N e isotopico $\delta^{13}\text{C}$ per piante marine, lacustri, terrestri C3 e C4. Schema estrapolato da Meyers, P. A. (1994).

Diagenesi precoce - Con il termine diagenesi precoce si intendono i cambiamenti chimici, fisici e biologici in cui i sedimenti incorrono a seguito della loro deposizione nei primi centimetri del sedimento (Berner, 1980).

Nello studio di queste dinamiche, un ruolo particolarmente importante è rivestito dalla composizione chimica delle acque interstiziali, indicatori estremamente sensibili delle reazioni che avvengono all'interno dei sedimenti ed importante collegamento fra questi e l'acqua sovrastante.

I valori di concentrazione di una sostanza all'interno delle acque interstiziali possono subire diverse variazioni in concomitanza di tre processi principali:

- Rimozione dalla soluzione in seguito a processi di adsorbimento o precipitazione;
- Rilascio in soluzione per dissoluzione o desorbimento;
- Trasporto per diffusione delle sostanze disciolte all'interno delle acque interstiziali attraverso l'interfaccia acqua-sedimento (Schulz, 2006).

I profili che ne derivano sono rappresentati schematicamente in Fig.4 (Motion, 2007).

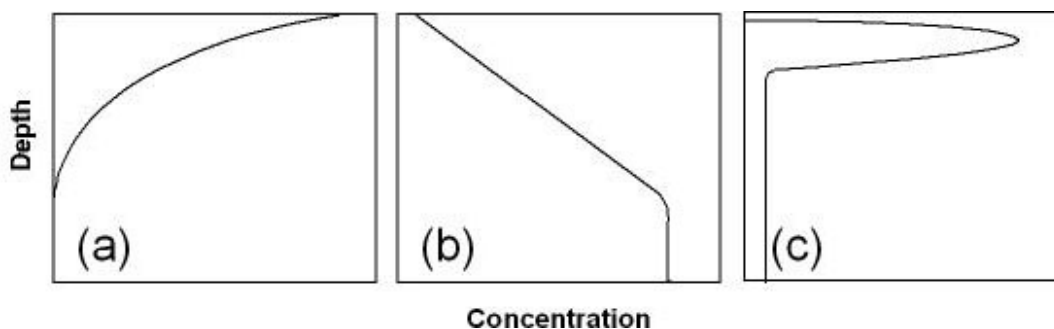


Fig.4 Comuni profili di concentrazione osservati nelle acque interstiziali. Tratto da Motion (2007)

Il profilo illustrato in Fig.4 (a) indica una sostanza che viene consumata negli strati più superficiali del sedimento dai processi diagenetici o che diffonde dal lago all'interno delle acque interstiziali. È caratteristico, ad esempio, dell'ossigeno disciolto che, seguendo il gradiente di concentrazione, maggiore in superficie, diffonde attraverso il sedimento e viene consumato rapidamente fino ad essere rimosso nelle parti più profonde (Motion, 2007).

Il profilo in Fig.4 (b) mostra una sostanza che viene rilasciata all'interno delle acque interstiziali ad una certa profondità. Al di sopra del livello di rilascio vi è un gradiente di concentrazione costante in cui la sostanza è rimossa dalle acque interstiziali negli strati di sedimento soprastanti (Schulz, 2006). Le concentrazioni di ammonio spesso mostrano

questo profilo, in quanto la decomposizione della materia organica può rilasciare ammonio a profondità di 50-100 cm anche per decenni in seguito alla sua deposizione (Carignan and Lean, 1991; Motion, 2007).

Il profilo in Fig.4 (c) mostra un picco di concentrazione al di sotto dell'interfaccia acqua-sedimento che indica la diffusione di una sostanza sia verso l'alto, nella colonna d'acqua, sia verso il basso per rimozione dalle acque interstiziali in seguito a processi diagenetici (Motion, 2007).

La degradazione della materia organica è il primo e più efficiente meccanismo che altera la composizione chimica delle acque interstiziali e la sua completa mineralizzazione è influenzata dall'attività sequenziale di diversi batteri anaerobi in quella che è stata definita una "catena alimentare anerobica". I prodotti iniziali dell'idrolisi e della depolimerizzazione di polisaccaridi, proteine, lipidi e acidi nucleici, consistono in monomeri fermentabili, successivamente utilizzati dai batteri che li ossidano a spese di diversi accettori di elettroni (Capone & Kiene, 1988). Calcoli termodinamici (Thauer et al. 1977; Claypool and Kaplan 1974) hanno evidenziato una progressiva diminuzione dell'energia liberata dal processo in base all'accettore di elettroni utilizzato, secondo l'ordine: O₂ > NO₃⁻ > MnO > FeO(OH) > SO₄²⁻ > CO₂. L'ossidazione del composto organico procede, dunque, seguendo una sequenza di molteplici reazioni termodinamicamente prevedibili, fondate sulla disponibilità della specie ossidante capace di produrre la maggior quantità di energia libera necessaria per l'attività microbica. Questi processi sono stati ampiamente descritti nei laghi (Balistriero et al., 1992a, 1994; Hamilton- Taylor et al., 1996; Stumm and Morgan, 2012; Hongve, 1997). Nella Tabella 1 sono riportati i principali stadi del processo di ossidazione della materia organica e il valore di energia libera associata a ciascuno di essi.

Tab.1 Stadi dell'ossidazione della materia organica (modificato da Froelich et al., 1979). Tratto da Hesse (1986).

	ΔG° of metabolic processes coupled with oxidation reactions (in kcal(mol) ⁻¹ glucose)
(1) Oxidation by freely dissolved O₂ (aerobic respiration)	
$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 138 O_2 -$ $106 CO_2 + 16 HNO_3 + 122 H_2O$	-763
Manganese reduction	
$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 236 MnO_2 + 472 H^+ -$ $236 Mn^{2+} + 106 CO_2 + 8 N_2 + H_3PO_4 + 366 H_2O$	-748 (birnessite) -698 (pyrolusite)
(2) Nitrate reduction	
$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 99.4 HNO_3 -$ $106 CO_2 + 55.2 N_2 + H_3PO_4 + 177.2 H_2O$	-724
$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 84.4 HNO_2 -$ $106 CO_2 + 42.4 N_2 + 16 NH_3 + H_3PO_4 + 148.4 H_2O$	-658
Iron reduction	
$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 212 Fe_2O_3$ (or $424 FeOOH$) $+ 848 H^+ -$ $424 Fe^{2+} + 106 CO_2 + 16 NH_3 + 530 H_2O$ (or $742 H_2O$)	-337 (hematite) -318 (limonitic goethite)
(3) Sulphate reduction	
$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 53 (SO_4)^{2-} -$ $106 CO_2 + 16 NH_3 + 53 S^{2-} + H_3PO_4 + 106 H_2O$	-91
(4) Carbonate reduction	
$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) -$ $53 CO_2 + 53 CH_4 + 16 NH_3 + H_3PO_4$	-84

Si nota, quindi, come l'utilizzo di O_2 sia energeticamente favorito, seguito da un processo di riduzione dei nitrati o di ossidi di manganese, a seconda della forma mineralogica di quest'ultimo, che influisce sulla quantità di energia liberata. La riduzione degli ossidi di manganese determina il passaggio in forma disciolta dell'elemento (Mn^{2+}) e la riduzione dei nitrati una produzione di N_2 o NH_3 . La diagenesi procede dunque con la dissoluzione riduttiva degli ossidi di ferro e produzione di Fe^{2+} disciolto, con la riduzione dei solfati in solfuri e, infine, con la riduzione di CO_2 e la produzione di metano.

Sulla base del metodo di respirazione predominante, dunque, all'interno del sedimento si susseguono verticalmente sei zone:

- Zona di ossidazione;
- Zona di riduzione dei nitrati;
- Zona di riduzione dei solfati;
- Zona di riduzione dei carbonati;
- Zona di fermentazione;
- Zona di decarbossilazione termocatalitica (Hesse, 1986) (Fig.5).

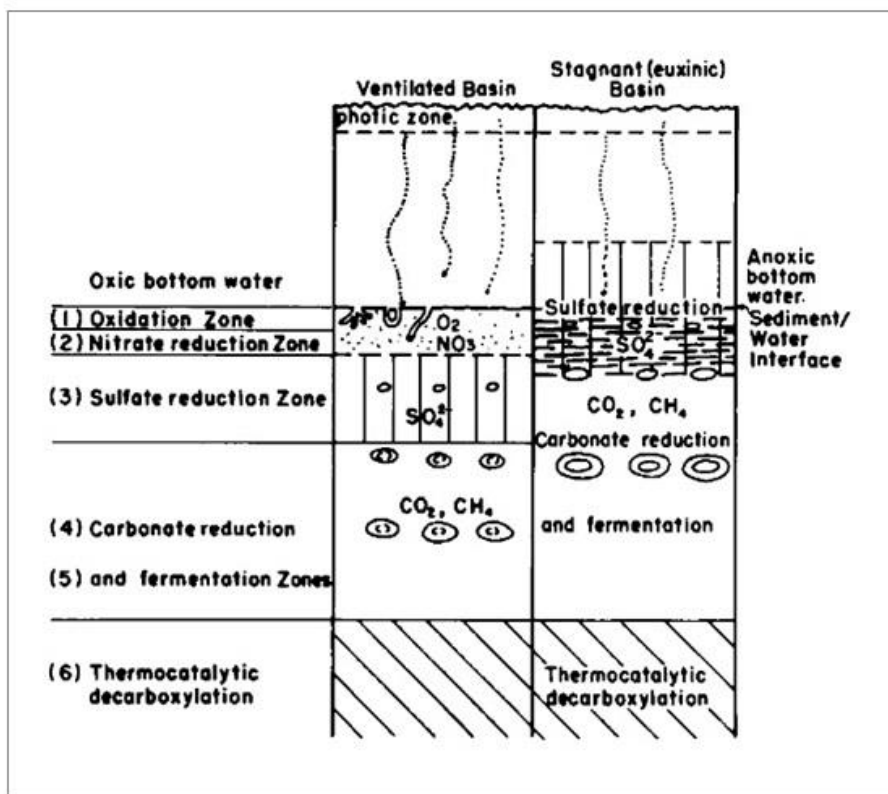


Fig.5 Stadi del processo di ossidazione della materia organica nei sedimenti anossici (modificato da Claypool & Kaplan, 1974). Tratto da Hesse, 1986

L'ossigeno fornisce la maggior quantità di energia libera rispetto a tutti gli accettori di elettroni possibili (Claypool & Kaplan, 1974), tuttavia la sua profondità di penetrazione all'interno del sedimento dipende da diversi fattori, tra cui il tasso di produzione autotrofa e il tasso di utilizzo da parte della fauna, la domanda chimica di O₂ del sedimento e la permeabilità/porosità del materiale di fondo.

Negli ambienti con un elevato livello di deposizione, il contenuto di materia organica è spesso alto ed il consumo di ossigeno tanto rapido da determinarne la totale rimozione entro pochi millimetri dall'interfaccia acqua-sedimento (Jorgensen, 1983; Capone & Kiene, 1988). La zona di riduzione dei nitrati inizia quando la concentrazione di ossigeno scende al di sotto di 0.5 mL / L (Devol, 1978). Come riportato da Hesse (1986), la loro concentrazione tende ad incrementarsi all'interno della zona ossica, raggiungendo un picco nel livello in cui l'ammonio, rilasciato a seguito della degradazione della materia organica, viene ossidato. A partire da questo valore massimo, il Nitrato decresce fino ad una concentrazione pari a zero alla base della zona di riduzione dei nitrati, caratterizzata dal cambiamento, da positivo a negativo, del potenziale elettrochimico, con la successiva comparsa dei batteri anaerobi. Tuttavia, nonostante siano accettori di elettroni termodinamicamente favoriti, i nitrati non sembrano supportare una significativa frazione del processo di ossidazione del carbonio, a causa della loro bassa concentrazione nella colonna d'acqua e nelle acque interstiziali (Sorensen et al., 1979; Capone e Kiene, 1988).

Al contrario, gli ossidi di Manganese (IV) e Ferro (III), grazie alle loro elevate concentrazioni nei sedimenti, offrono un più ampio contributo all'ossidazione della materia organica. Con l'instaurarsi di condizioni riducenti, questi elementi vengono ridotti secondo una sequenza mostrata in Fig.6 (Froelich et. al 1979).

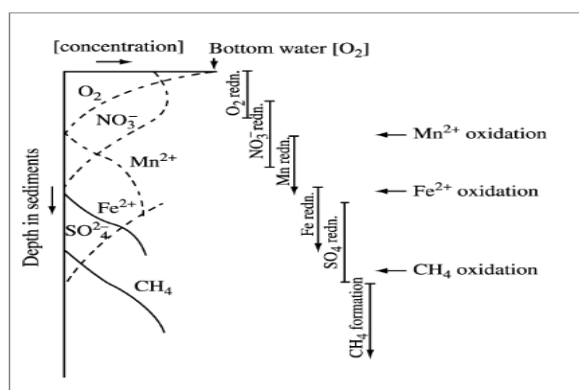


Fig.6 Rappresentazione schematica del risultato nelle acque interstiziali della degradazione della materia organica tramite l'uso sequenziale di accettori di elettroni. Tratto da Emerson & Hedges (2003)

Le principali differenze esistenti fra i due metalli, risiedono nel fatto che il Manganese viene ridotto ad un potenziale redox più alto del Ferro e che il Ferro viene ossidato più velocemente del Manganese (Balistrieri et al., 1992). Come riportato in precedenza, inoltre, contrariamente agli altri accettori di elettroni, che sono completamente rimossi dai sedimenti, gli ossidi di Fe(III) e Mn(IV) diminuiscono ma mantengono elevate le loro concentrazioni all'interno degli strati anossici, in funzione dei prodotti di solubilità molto bassi che li rendono meno disponibili (Capone e Kiene, 1988).

Molti studi condotti in laghi eutrofici hanno infine osservato la formazione di minerali autigenici, quali siderite (FeCO_3), solfuri di Ferro (FeS , FeS_2), vivianite [$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$], rhodochrosite (MnCO_3), solfuri di Manganese (MnS) e reddingite ($\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Davison, 1993, Holdren & Armstrong, 1986).

La zona di riduzione dei nitrati è seguita dalla zona di riduzione dei solfati. Tuttavia la solforiduzione è spesso poco significativa nell'evoluzione diagenetica delle acque interstiziali nei sedimenti lacustri a causa della bassa concentrazione di solfato al loro interno (~10 - 500 μM). Proprio per la sua bassa concentrazione, il solfato generalmente penetra soltanto entro i primi 10 cm di sedimento (Molongoski & Klug, 1980; Smith & Klug, 1981; Cook & Schindler, 1983) e proprio questa zona è la più attiva in termini di solfo riduzione (Ingvorsen et al., 1981; Sass et al., 1997). L'importanza di questo processo in ambiente lacustre dipende dalla quantità di materia organica presente e dalla disponibilità di solfato (Widdel, 1988; Capone & Kiene, 1988; Holmer & Storkholm, 2001). I laghi eutrofici generalmente hanno elevati tassi di solforiduzione negli strati superficiali di sedimento, ma il solfato è rapidamente rimosso e la metanogenesi diviene spesso il più importante processo di mineralizzazione in condizioni anossiche (Takii, Li & Hayashi, 1997; Holmer & Storkholm, 2001).

Il solfuro disciolto nelle acque interstiziali può poi precipitare con i metalli in traccia a formare solfuri metallici.

I batteri solfo-riduttori spesso competono con i batteri metanogeni e fermentanti a causa dell'elevata affinità per i substrati più comuni nei sedimenti, H_2 e acetato (Laanbroek & Pfenning, 1981; Li et al., 1996; Holmer & Storkholm, 2001). La produzione di metano nella zona di riduzione dei solfati è generalmente bassa poiché la maggiore affinità dei solforiduttori per i substrati permette loro di mantenere la concentrazione di acetato ed H_2 a livelli troppo bassi per permettere la crescita dei batteri metanogeni. Tuttavia, un incremento

nella produzione dell'ambiente acquatico e il successivo aumento nel tasso di degradazione della materia organica, si traducono nella preponderanza del processo di metanogenesi. I batteri metanogeni, infatti, richiedono soltanto accettori di elettroni prodotti internamente al sistema (CO_2) e presenti in eccesso durante la decomposizione (Lovley & Klug, 1985). Il solfato, per contro, non si forma all'interno della sua zona di riduzione ma diffonde in essa dalle zone soprastanti, cosicché il processo metabolico è limitato dal tasso con cui l'accettore di elettroni viene trasportato al suo interno.

Nonostante questa sequenza termodinamica di reazioni sia spesso osservata (Claypool and Kaplan 1974; Fenchel and Blackburn 1979; Froelich et al. 1979), non sempre l'esclusione del modello di respirazione meno favorevole si verifica in modo completo e ne consegue una considerevole sovrapposizione fra i diversi tipi di reazione (Lovely & Klug, 1983; Capone & Kiene, 1988; Holmer & Storkholm, 2001).

Uno schema contenente una simulazione dei cicli e dei flussi degli principali ossidanti all'interno del sistema acqua-sedimento, tratto da uno studio di Katsev et al. (2007), è contenuto in Fig.7.

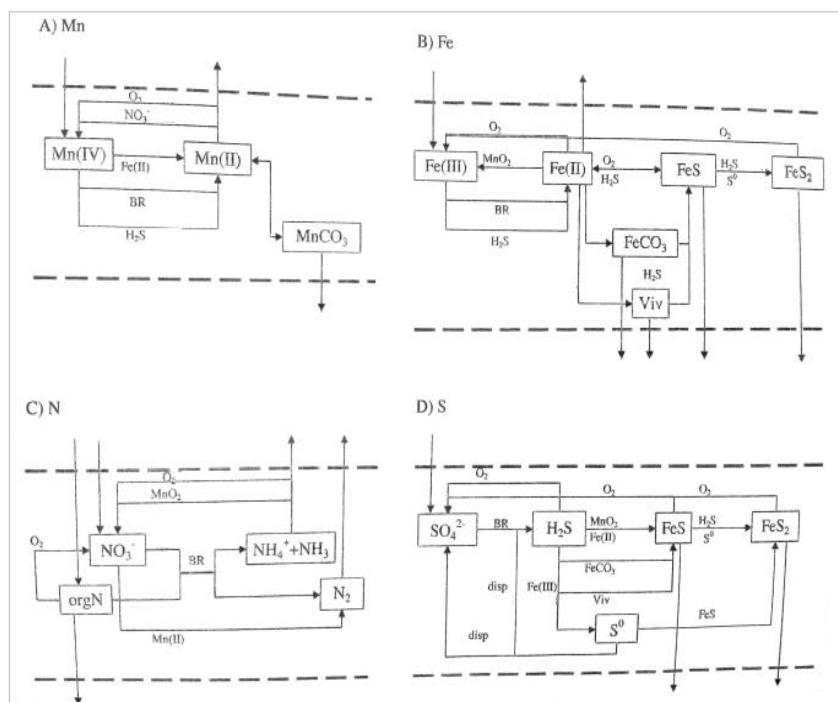


Fig.7 Cicli simulati di (A) Mn, (B) Fe, (C) N e (D) S nei sedimenti allo stato stazionario. Le linee tratteggiate rappresentano i confini di scambio acqua-sedimento ed i flussi di seppellimento. Le frecce uniscono le coppie redox nei rispettivi processi. Vivi=vivianite; BR= riduzione batterica accoppiata all'ossidazione della materia organica; Disp= disproporzione di zolfo. Modificato da Katsev et al.. (2007)

I metodi utilizzati per una quantificazione degli scambi acqua-sedimento, riportati in letteratura, sono bilanci di massa (Ahlgren, 1977; Schindler et al., 1987), confinamento dei sedimenti in camere bentiche (Klump and Martens 1981) e/o calcoli dei flussi basati sull'analisi dei gradienti di concentrazione osservati all'interfaccia acqua-sedimento (Devol, 1987) (Carignan & Lean, 1991). Il principale ostacolo relativo al calcolo dei flussi mediante l'utilizzo dei profili di concentrazione degli elementi nelle acque interstiziali, consiste nella mancata valutazione delle molteplici modalità di trasporto attraverso l'interfaccia, tra cui la bioturbazione, la bioirrigazione e l'advezione conseguente a compattazione dei materiali litoidi. Animali attivi dal punto di vista della bioturbazione sono stati rilevati, infatti, anche in ambienti caratterizzati da livelli di ossigeno disciolto permanentemente bassi ($<3\mu\text{mol/L}$) (Levin et al., 2003).

Uno studio condotto da Katsev et al. (2007) sugli effetti della deplezione di ossigeno sui sedimenti del fiume St. Lawrence e sui flussi delle specie disciolte è stato svolto tenendo conto di questi fattori, mediante l'applicazione di formule opportunamente modificate.

3. AREA DI STUDIO

Il sistema diga e invaso di Ridracoli si colloca all'interno del Parco Nazionale delle Foreste Casentinesi, nel territorio dei comuni di Bagno di Romagna, S. Sofia e Premilcuore (FC), a 557 m.s.l.m. lungo il corso del fiume Bidente e del Rio Celluzze (Fig.8). Il centro abitato più vicino è il Comune di S. Sofia, nei pressi del quale sono stati realizzati una centrale idroelettrica, l'impianto di potabilizzazione gestito da Romagna Acque società delle fonti S.p.a. e l'unità centrale del sistema di telecontrollo e telecomando dell'intero acquedotto.

Principale immissario del bacino artificiale, il fiume Bidente nasce dall'Appennino Tosco – Romagnolo, nei pressi del monte Falterona, a seguito della confluenza di tre diversi corsi d'acqua: il Bidente di Corniolo, il Bidente di Ridracoli ed il Bidente di Strabenza; da qui scorre nell'omonima valle fino a Meldola, dove acquisisce il nome di Ronco, prosegue verso Ravenna e infine, congiunto al Montone nell'unico corso dei Fiumi Uniti, sfocia nel Mare Adriatico, in prossimità del Lido di Dante.

Il progetto di sfruttare le acque del Bidente - un tempo conosciuto proprio con il nome di Aquaeductus - per dar da bere alla Romagna, affonda le sue radici nel II secolo d.C. quando l'imperatore Traiano fece costruire un primo acquedotto per portare acqua fino a Ravenna¹, ed ha poi trovato massima espressione nella realizzazione della diga di Ridracoli, pianificata negli anni '60 dal Consorzio acque per far fronte ad una duplice esigenza:

- Interrompere gli ingenti prelievi di acqua dal sottosuolo, causa di subsidenza ed intrusione salina nelle falde acquifere;
- Rispondere al fabbisogno idrico della popolazione².

Come riportato nell'allegato N dello studio VAS-VALSAT, condotto nel 2009 sul Piano delle Attività Estrattive del Comune di Forlì, "da due livellazioni di alta precisione effettuate sul litorale romagnolo nel 1984 e nel 1987 è emerso che quasi tutti i 130 km di costa della Regione Emilia-Romagna erano interessati dal fenomeno della subsidenza con valori medi di abbassamento del suolo che variavano da 5 a 50 mm/anno. Per contenere la gravità del fenomeno la Regione aveva approvato con la Delibera Consigliare n. 72 del 16.3.1983 il

¹ Tratto dal sito Web: Ridracoli.it

² Tratto dal sito Web di Romagna Acque – Società delle fonti S.p.A.

"Piano per il controllo degli emungimenti" in seguito recepito dal D.P.R. del 24.10.1983. Gli interventi realizzati per la mitigazione di questo problema sono consistiti nella realizzazione di grandi infrastrutture idrauliche quali l'Acquedotto di Romagna che utilizza le acque dell'invaso di Ridracoli e il Canale Emiliano-Romagnolo che porta nella pianura romagnola le acque del Po. In questo modo negli ultimi anni tutti i comuni costieri hanno potuto usufruire di acque di superficie limitando così l'emungimento delle acque di falda, causa prima della subsidenza" (Quadro conoscitivo PTCP).

La costruzione della struttura, iniziata nel 1974 e terminata nel 1982, ha previsto lo sbarramento del Bidente di Ridracoli poiché, confrontato con altri siti ritenuti potenzialmente idonei dalla società – fiume Conca presso Montefiorito e fiume Salvio a Montecastello - presenta una combinazione eccezionale delle caratteristiche più idonee:

- posizione centrale rispetto all'area da servire;
- morfologia e struttura geologica impermeabile, adatta al contenimento ed all'accumulo dell'acqua;
- paesaggio circostante caratterizzato da estrema naturalità;
- assenza di insediamenti produttivi e di fonti di contaminazione antropica in tutti i bacini derivabili;
- composizione chimica e temperatura dell'acqua che la rendono particolarmente idonea all'uso potabile;
- presenza di boschi cedui e d'alto fusto a copertura dei bacini, che riducono l'apporto solido e garantiscono l'elevata efficienza della struttura per un lungo periodo di tempo.

Al termine dei lavori, la diga, alta 103.5 m e lunga 432m, ha consentito così la creazione di un invaso che, con una capienza di 33 milioni di mc di acqua ed una superficie di 1,035 Km², risponde all'esigenza idrica di circa 950.000 abitanti distribuiti nel territorio di Forlì-Cesena, Ravenna, Rimini e Repubblica di San Marino³.

³ Tratto dal sito Web di Romagna Acque – Società delle fonti S.p.A.

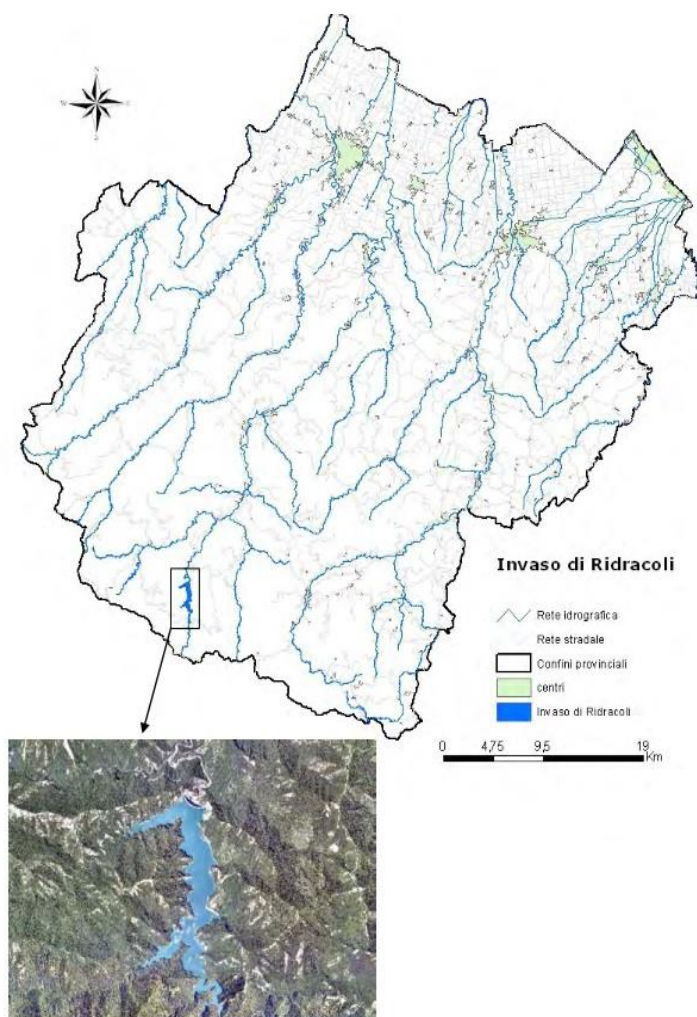


Fig 8. Invaso di Ridracoli. Fonte Arpa Romagna

3.1 Geologia

Il bacino di Ridracoli si trova sul versante adriatico del monte Falterona, area caratterizzata dall'affioramento della Formazione marnoso-arenacea romagnola, sedimentatasi in un bacino di avanfossa attivo tra il Burdigaliano superiore e il Tortoniano superiore (Ricci Lucchi, 1967; 1975) corrispondente all'attuale dorsale romagnola, umbra e marchigiana. Dall'esame dei materiali, risulta che l'avanfossa appenninica fosse alimentata prevalentemente dai sedimenti abissali provenienti dall'opposta catena alpina ed, in misura minore, da quelli provenienti dalle parti di Appennino centrale in progressivo sollevamento.

Lo spessore di tale morfologia supera i 5000 m e si presenta come un'alternanza ritmica di areniti (44%), siltiti e marne (56%) (Oberti et al., 1986). Il rapporto A/P e lo spessore degli strati variano con tendenza thickening upward nella parte inferiore (Burdigaliano superiore-

Serravalliano inferiore) e thinning upward in quella superiore (Serravalliano inferiore-superiore). La parte sommitale della formazione è costituita da prevalenti marne, con rare intercalazioni arenacee, e depositi caotici (Martelli, 2002).

Le arenarie sono gradate, da medie a molto fini, disposte in strati da molto spessi a medi, con geometria generalmente tabulare. Le impronte di fondo indicano apporti prevalenti da WNW/NW, subordinatamente da ESE/SE (Martelli, 2002).

Al tetto dei livelli arenitici le peliti sono grigie e laminate e, nelle successioni meno arenacee, fra queste e le areniti sovrastanti, si osservano frequentemente marne siltose, grigie chiare, compatte.

Ciascuna sequenza marna – arenaria ha uno spessore variabile da pochi decimetri a più di 7 m e mostra una continuità orizzontale molto ampia (Oberti et al., 1986).

In merito alla composizione, come riportato da Martelli et al. (2002) nelle note illustrative della Carta Geologica d'Italia 1:50000, le areniti con paleocorrenti da WNW/NW sono generalmente arcosiche, mentre quelle con paleocorrenti ESE/SE sono ibride nella successione inferiore e a composizione calcarenitica in quella superiore (Gandofi et al., 1983).

Alcuni strati guida con indicazioni di paleocorrenti da NW consistono di areniti con un alto contenuto di quarzo, plagioclasti e frammenti di rocce plutoniche e gneissiche. Filladi, scisti a muscovite, cloroscisti e serpentinoscisti, così come vulcaniti acide, sono le componenti rappresentative della porzione a grana fine, mentre dolomie, calcari micritici e spatitici caratterizzano le associazioni dei frammenti di rocce carbonatiche. Le miche sono localmente abbondanti. Il costituente intergranulare più diffuso è il cemento calcitico.

Le areniti ibride sono più ricche in bioclasti a guscio carbonatico. I feldspati potassici sono molto abbondanti, talvolta prevalenti rispetto ai plagioclasti. I sedimenti a grana grossa sono rappresentati essenzialmente da rocce plutoniche e gneissiche, quelli a grana fine, molto scarsi, da frammenti di rocce metamorfiche scistose, da vulcaniti acide e calcari. Dolomie, serpentinoscisti e cloroscisti sono, in genere, assenti.

La Marnoso – Arenacea mostra un trend generalmente monoclinico, con un'immersione di circa 30° nell'area concernente la fondazione della diga (Piccinelli et al., 1995; Rebaudi, 1978). Il limite più basso della formazione è tettonico, mentre quello più alto è stratigrafico

ed è costituito dalla base della Formazione gessoso – solfifera del Messiniano (Ricci Lucchi, 1967).

Come riportato da Piccinelli et al. (1995), nell’area circostante la diga di Ridracoli sono presenti linee di dislocazione secondo l’asse NW-SE, fra le quali una corre a circa 3 Km a Sud della diga ed una circa a 2 Km a Nord. Tali strutture sono identificate sulla carta Geologica d’Italia (Merla & Bertolotti 1969) come faglie inverse (con piano immergente a SW). Altre strutture ad andamento appenninico sono state individuate con la fotointerpetazione poco a Nord di S. Sofia (Gelmi, 1966).

Potresti inserire una figura con la carta geologia della zona e un’altra che riassume la successione stratigrafica.

La Carta Neotettonica dell’Appennino Settentrionale (Bartolini, 1983) riporta una faglia con andamento antiappenninico passante per S.Sofia e parallela al fiume Bidente, databile agli ultimi 700.000 anni.

3.2 Idrologia e clima

Il bacino imbrifero diretto del lago, riconducibile al Bidente di Ridracoli, si estende per circa 37 kmq, mentre i bacini indiretti, captati mediante gallerie di gronda, coprono una superficie complessiva di circa 52 kmq (fig.9) per un volume totale di acqua captabile dall’Acquedotto della Romagna pari a 80 milioni di metri cubi.

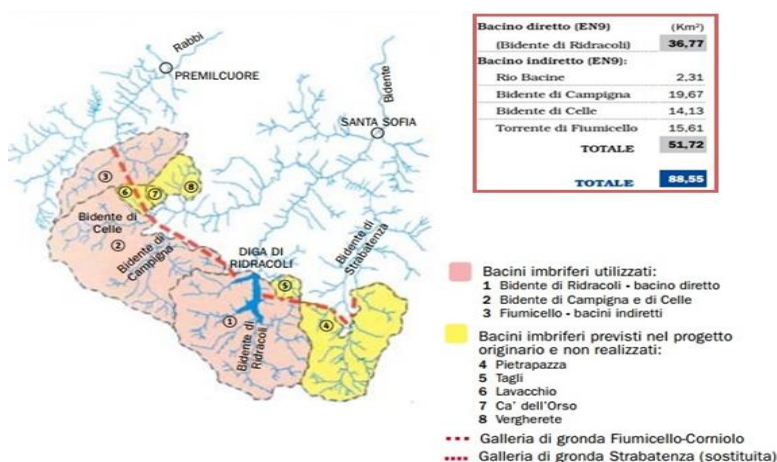


Fig 9. Caratteristiche del bacino imbrifero dell’invaso di Ridracoli. Fonte: Romagna Acque – Società delle Fonti S.p.A

Per controllare il sistema diga – invaso e il relativo bacino imbrifero, è stato installato un esteso sistema di monitoraggio, costituito da 971 punti di misura.

Il livello di massima piena del lago raggiunge i 559.60 m.s.l.m., mentre quello di massimo svasso normale 502 m.s.l.m. Il volume, espresso in milioni di metri cubi, varia in relazione agli apporti diretti e indiretti in entrata (bacini imbriferi e precipitazioni) e a quelli in uscita (prelievo per usi potabili, deflusso minimo vitale, scarichi per manutenzione) e mostra i valori più bassi nel periodo estivo. All'interno del bacino dei Fiumi Uniti, infatti, sono poche le sorgenti perenni che alimentano i corsi d'acqua, cosicché l'andamento stagionale delle precipitazioni è il fattore che ne influenza maggiormente la portata (fig.10).

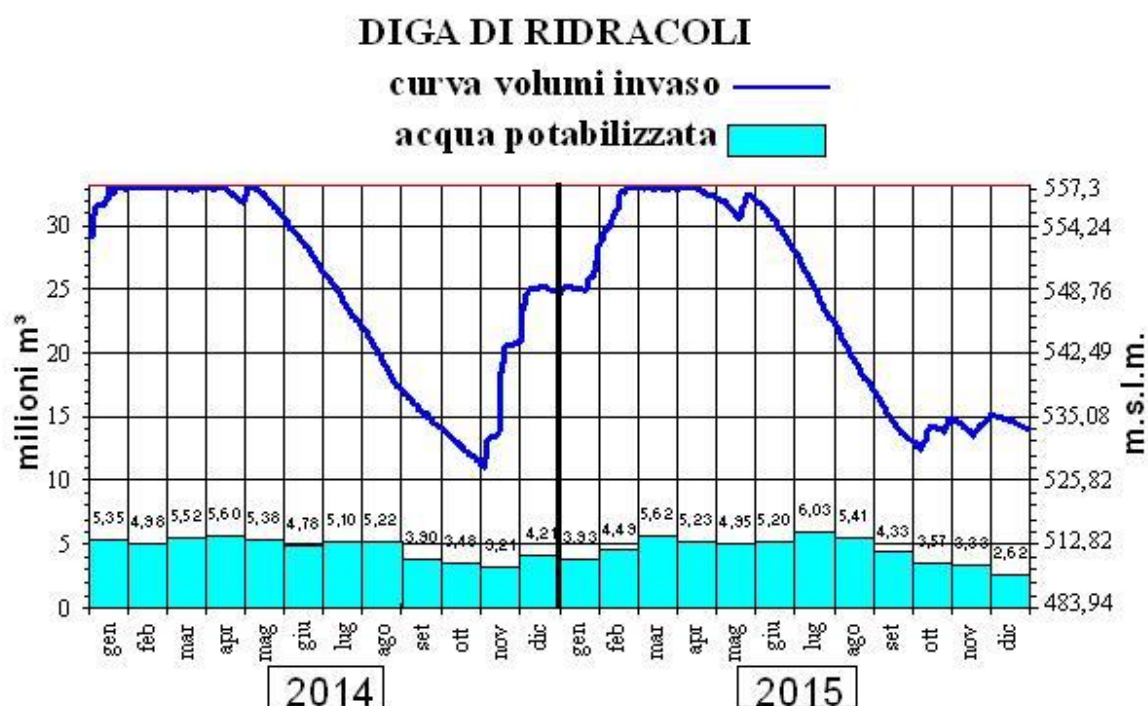


Fig 10. Andamento idrologico dell'invaso di Ridracoli nell'anno 2014/2015. Fonte: http://www.romagnacque.it/lacqua_in_diretta/diga_di_ridracoli/andamento_idrologico_annuo

L'alta valle del Bidente, nella fascia collinare e submontana, è inquadrabile nel sottotipo climatico "temperato caldo", caratterizzato da un periodo di aridità estivo e un regime pluviometrico con massimi in primavera e autunno. Secondo quanto riportato sul sito ufficiale del Parco nazionale delle Foreste Casentinesi, le temperature medie annuali oscillano intorno ai 10.5 °C, con valori minimi nei mesi di Gennaio-Febbraio e massimi in Agosto. Da maggio a ottobre la temperatura media non scende mai al di sotto degli 11.5°C. I dati riguardanti le precipitazioni, desunti dalle osservazioni effettuate nella stazione di Ridracoli fra il 1997 ed il 2007, riportano un numero di giorni piovosi medi annui compreso tra 122 e 156, ed un numero di giorni piovosi medi mensili compreso tra i 6 e i 18 giorni (fig.11).

Stazione	Ridracoli
altitudine s.l.m.	m 565
Per.Oss.ne	1977-2007
Gennaio	2.9
Febbraio	3.4
Marzo	6.7
Aprile	9.6
Maggio	14.2
Giugno	18.4
Luglio	21.2
Agosto	21.1
Settembre	17.0
Ottobre	12.6
Novembre	7.0
Dicembre	4.0
Temp. Media annua	11.5
Escursione termica	18.3

Stazione	Ridracoli	
altitudine s.l.m.	m 565	
Per.Oss.ne	1977-2007	
	mm	gg
Gennaio	104.3	10
Febbraio	98.3	10
Marzo	106.6	10
Aprile	135.5	13
Maggio	103.3	12
Giugno	88.6	9
Luglio	67.1	6
Agosto	72.5	8
Settembre	112.3	10
Ottobre	167.7	13
Novembre	183.7	14
Dicembre	154.8	13
Media annua	1394.8	128

Fig.11. Prospetto delle temperature e delle precipitazioni registrate nella stazione di Ridracoli tra il 1977 ed il 2007. Fonte: Rete Natura 2000 – Misure specifiche di conservazione. Parco Nazionale delle Foreste Casentinesi, Monte Falterona e Campigna.

3.3 Qualità dell'acqua

Il lago di Ridracoli è un lago giovane ed oligotrofico, con scarse concentrazioni di nutrienti ed una saturazione percentuale di ossigeno buona per la maggior parte dell'anno e bassa nel periodo estivo, a causa della stratificazione termica delle acque.

Secondo quanto riportato dall'Ente Parco, la fauna ittica del lago, pur limitata, è rappresentata da salmonidi e ciprinidi.

Per quanto riguarda la qualità dell'acqua, a partire dal 2010 Arpa Romagna ha avviato una doppia campagna di monitoraggio dei corpi idrici, in ottemperanza a quanto previsto dalla Direttiva 2000/60 CE - recepita dall'ordinamento giuridico nazionale con il D.lgs 152/2006 – con l'obiettivo di raggiungere un buono stato di qualità delle acque entro il 2015.

In particolare, per i corpi idrici superficiali, gli indicatori dello stato di qualità sono stati individuati dalla Direttiva all'interno della sfera ecologica e di quella chimica, secondo lo schema mostrato in figura 12.

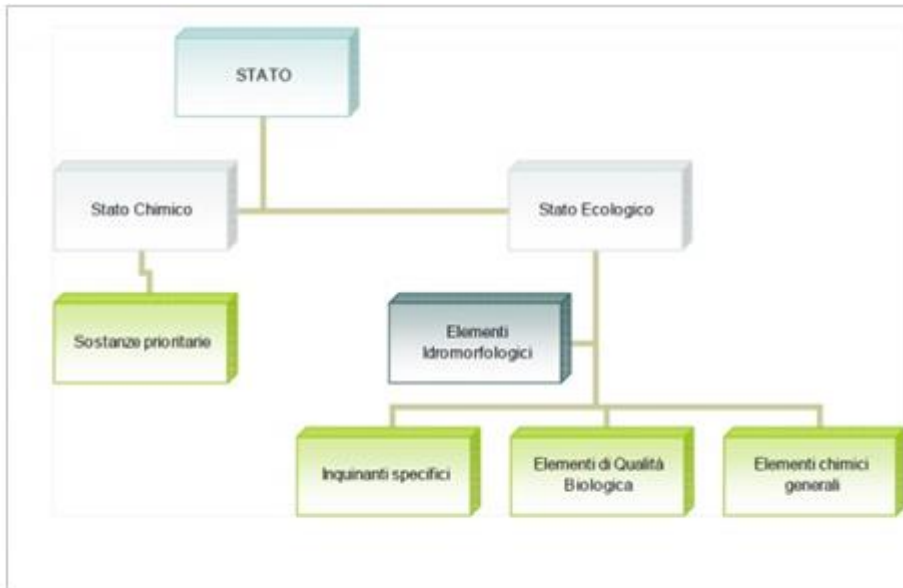


Fig.12 Schema di classificazione dello Stato di qualità ai sensi della Direttiva 2000/60 CE. Tratto da ARPA Romaana -Relazione di monitoraggio delle acque superficiali lacustri 2010-2012.

Alla definizione di un buono stato ecologico concorrono, dunque, elementi biologici (macrobenthos, fitoplancton, macrofite e fauna ittica), elementi idromorfologici ed elementi fisico-chimici e chimici.

Le sostanze inquinanti considerate nella valutazione dello stato ecologico, e i relativi Standard di Qualità Ambientale, sono contenute nella Tab.1/B del D.M.260/10. Allo stesso modo, per la definizione dello stato chimico, la Tab.1/A del D.M. 260/10 riporta una lista di sostanze inquinanti prioritarie, con i relativi SQA.

Gli elementi fisicochimici monitorati sono rappresentati da Fosforo totale, trasparenza ed ossigeno disciolto.

Il primo viene ottenuto mediante il calcolo della media delle concentrazioni misurate lungo la colonna d'acqua, ponderata rispetto ai volumi o all'altezza degli strati nel periodo di massima circolazione.

La trasparenza, ottenuta mediante disco di Secchi, viene calcolata come media dei dati ottenuti nell'intero anno di monitoraggio.

L'ossigeno disciolto è calcolato tramite media dei valori di saturazione dell'ossigeno all'ipolimnio -a stratificazione conclusa- ponderata rispetto al volume o all'altezza degli strati.

Sulla base dei valori ottenuti, gli indicatori vengono quindi integrati in un indice denominato LTLEco (livello trofico dei laghi per lo stato ecologico) mediante l'assegnazione di un punteggio. La somma dei punteggi viene quindi confrontata con un valore limite indicato dalla Direttiva ed in questo modo si ottiene l'indicazione dello stato ecologico del lago.

L'invaso di Ridracoli, per il triennio 2010-2012, ha mostrato, sulla base dell'indice LTLECO, un livello di qualità elevato per il fosforo (concentrazioni $<8 \mu\text{g/L}$), buono per la saturazione di ossigeno (compresa tra il 40% e l'80%) e basso per la trasparenza, con una visibilità di 2 m contro i 5.5 m previsti come valore soglia dalla normativa.

Il risultato del primo ciclo di monitoraggio conferma uno stato ecologico buono delle acque dell'invaso.

Similmente le acque sono conformi ad uno stato chimico buono, calcolato nel triennio sulla base del peggior risultato ottenuto in merito alle concentrazioni delle sostanze prioritarie indicate nella Direttiva.

4. MATERIALI E METODI

Al fine di valutare le dinamiche geochimiche oggetto dell'indagine, si è deciso di eseguire un campionamento puntuale del sedimento e della colonna d'acqua soprastante e una misura dei flussi bentici, in una zona di deposizione immediatamente prossima alla struttura della diga.

La definizione spazio – temporale del piano di campionamento è stata guidata da diversi fattori:

- l'esistenza, relativamente al punto scelto, di un data set storico contenente informazioni circa le misure effettuate da Arpa Romagna mediante sonda multiparametrica CTD (Conductivity, Temperature, Depth) all'interno dei cicli di monitoraggio dello stato di qualità dei Corpi Idrici, utili per un confronto ed una più efficace contestualizzazione dei dati ottenuti;
- necessità operative connesse all'utilizzo obbligato di una gru per l'immersione della strumentazione e, pertanto, impossibilità di utilizzare, per le indagini, siti lontani dalla diga;
- caratteristica di massima profondità dell'invaso in quel punto (-50 m circa) e conseguente presenza di una colonna d'acqua consistente, idonea alla delineazione di un profilo significativo delle caratteristiche chimico – fisiche;
- presenza, in prossimità del sito scelto, di una bocchetta di aspirazione per l'emungimento dell'acqua destinata alla potabilizzazione e conseguente necessità di una maggiore definizione delle dinamiche biogeochimiche che ne influenzano la qualità;
- stratificazione delle acque - precedentemente identificata da Arpa Romagna - che, unitamente alle condizioni anossiche presenti al fondo, ha motivato la scelta dell'intervallo temporale di campionamento, eseguito nel mese di Ottobre al termine della stagione estiva e prima del rimescolamento connesso alle piogge autunnali.

4.1 Campionamento

Colonna d'acqua

Prima di procedere con il prelievo dei campioni, per una iniziale, diretta, caratterizzazione della colonna d'acqua, sono stati eseguiti dei profili chimico – fisici della stessa mediante la

sonda CTDO, che ha restituito i valori di conduttività elettrica, temperatura, ossigeno disciolto e pressione.

Successivamente sono stati acquisiti tre campioni istantanei, rappresentativi della qualità dell'acqua al momento del prelievo, a profondità discrete (minima, media e massima), mediante l'utilizzo di una bottiglia Niskin, un campionatore verticale cilindrico in plastica che, tramite un meccanismo di chiusura azionato da un messaggero lasciato scorrere per gravità lungo il cavo di immersione, consente un campionamento sistematico stratificato alle profondità desiderate.

Sedimento

Il prelievo del sedimento è stato effettuato mediante l'utilizzo del carotiere acqua – sedimento SW104 (Magagnoli & Mengoli, 1995) che, immerso con l'ausilio di una gru, ha consentito il recupero di una carota di 45 cm di lunghezza, 104 mm di diametro ed uno strato di acqua di fondo alto 15 cm.

L' SW104, realizzato dall'Istituto per la Geologia Marina del C.N.R. di Bologna è un particolare modello di carotiere a gravità, che permette il recupero di una frazione consistente del fondale e dell'acqua sovrastante mantenendo quasi del tutto inalterate le condizioni all'interfaccia (fig.13).



Fig.13. Carotiere a gravità SW104. Foto acquisita durante il campionamento presso l'invaso di Ridracoli

Questa caratteristica lo rende particolarmente indicato per il campionamento dei depositi sedimentari di materiali fini, sui quali è poi possibile eseguire uno studio accurato dei processi di diagenesi precoce e dei flussi di nutrienti e metalli in traccia che hanno luogo attraverso l'interfaccia acqua/sedimento. Il liner posto all'interno dello strumento, trasparente e costituito da policarbonato, minimizza, inoltre, gli stress di compressione sulla carota campionata, ne permette un'estrazione verticale con conseguente riduzione dei disturbi di risospensione e mescolamento e ne consente un'immediata visualizzazione (Magagnoli & Mengoli, 1995).

Al termine del campionamento, per una più dettagliata e reale determinazione dei flussi all'interfaccia acqua – sedimento, ci si è avvalsi di una camera benthica (fig.14), un dispositivo cilindrico in plexiglas® trasparente che, a seguito della deposizione sul fondale, consente l'isolamento di un volume di acqua, sovrastante il sedimento, pari a 100 L.



Fig.14 Camera benthica. Foto acquisita durante i campionamenti presso l'invaso di Ridracoli

Al fine di mantenere il più possibile inalterate le dinamiche ambientali presenti nell'area d'indagine e garantire in questo modo la rappresentatività dei campioni prelevati dal volume

di acqua confinato, all'interno della camera è presente un sistema di agitazione che, opportunamente modulato, riproduce le correnti idrodinamiche responsabili della formazione dello strato bentico limite diffusivo (Diffusive Boundary Layer: DBL), fattore di particolare influenza nella regolazione dei flussi di diffusione all'interfaccia. Una sonda multiparametrica esegue, inoltre, il monitoraggio continuo dell'acqua confinata rispetto ai parametri di temperatura, pH, conducibilità, ossigeno disciolto ed Eh. All'esterno del dispositivo, infine, è presente un sistema di prelievo automatico (VAMPIRONE) costituito da otto coppie di siringhe poste in serie deputate sia all'acquisizione di campioni di acqua che all'iniezione di traccianti, questi ultimi utilizzati per riprodurre ambienti perturbati o per eseguire misure inerenti l'irrigazione e il volume della camera bentica. Ciascuna siringa è collegata con l'interno del dispositivo mediante un tubicino in silicone ed il processo di iniezione/prelievo segue tempistiche e sequenze programmate sulla base delle esigenze operative. Nel caso specifico oggetto di questo studio, dopo il prelievo di un primo campione tal quale, è stato iniettato del Cs come tracciante, allo scopo di accertare l'assenza di scambi tra il volume di acqua isolato e l'ambiente esterno. Infine sono state eseguite sei ulteriori estrazioni a intervalli di circa 3.5 ore.

4.2 Analisi

Immediatamente dopo il prelievo, la carota di sedimento campionata è stata trasferita ai laboratori analisi di Romagna Acque-Società delle fonti Spa, presso Capaccio S. Sofia (FC) dove è stata opportunamente misurata e fotografata. In seguito, in atmosfera inerte di Azoto, al fine di evitarne l'ossidazione, si è proceduto con l'estrusione all'interno di una glove box, un contenitore sigillato e dotato di guanti che impedisce il contatto del campione con l'ossigeno e la sua conseguente alterazione.

Quindi, a seguito dell'iniziale prelievo dell'acqua di fondo con una siringa, la carota di sedimento è stata suddivisa in 19 sub-campioni di spessore via via maggiore, procedendo dai livelli più superficiali a quelli più profondi. Si è avuto cura, cioè, di sezionare frazioni estremamente sottili (0.5 cm) per i primi quattro strati, maggiormente attivi dal punto di vista biogeochimico e notevolmente più idratati, e frazioni progressivamente più spesse verso gli strati compatti e stabili del fondo.

Per ciascun sub-campione sono state annotate le caratteristiche macroscopiche ed i valori di temperatura, Eh (mediante pHmetro CRISON ed elettrodi Hamilton) e pH (mediante

pHmetro ed elettrodi Metrohm). Gli elettrodi di entrambi gli strumenti sono stati preventivamente tarati mediante soluzioni standard di calibrazione, una a -200 mV, per la misura dell'Eh, e due a pH 4 e pH 7 per il calcolo del pH.

In seguito ciascun livello è stato suddiviso ulteriormente in due aliquote. Nella prima si è operata una separazione della fase solida da quella liquida mediante centrifugazione; il materiale solido ottenuto, inizialmente conservato a - 20°C, è stato successivamente liofilizzato e destinato alle analisi XRF e CHN. La seconda aliquota, posta in frigo a 4°C, è stata utilizzata per la determinazione del contenuto idrico e della porosità e per le analisi granulometriche. I campioni di acqua interstiziale ottenuti dalla centrifugazione, l'acqua di fondo del lago al top della carota di sedimento ed i campioni prelevati dalla camera bentica, e i campioni della niskin sono stati filtrati in atmosfera inerte e suddivisi in aliquote per la determinazione dei parametri chimici (DIC, DOC, Na, S²⁻, NH₄⁺, K, Mg, Ca, F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Li, Be, Al, V, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, As, Se, Sr, Ag, Cd, Cs, Ba, Tl, Pb, Bi, U).

Fluorescenza a raggi X (XRF) – L'analisi XRF, eseguita presso il Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali dell'Università di Bologna mediante spettrometro Philips PW 1480/10, ha consentito la determinazione delle concentrazioni degli elementi chimici principali (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅) espresse come percentuale in peso dell'ossido, e in traccia (As, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hf, La, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, S, Sn, Sr, Th, U, V, Y, Zn, Zr) espresse in parti per milione (ppm).

La procedura ha previsto un'iniziale, ulteriore, polverizzazione dei campioni rappresentativi di ciascun livello della carota di sedimento, per mezzo di un mulino a masse in agata. Successivamente, per ognuno di essi, è stata prelevata un'aliquota di 3 g e, con questa, creata una pasticca di polvere mediante un supporto costituito da 10 g di Acido Borico (H₃BO₃) a copertura dei margini e di un lato della pasticca. Il calcolo delle concentrazioni degli elementi maggiori è stato effettuato secondo il metodo di Franzini et al. (1975); per gli elementi in traccia sono stati utilizzati i coefficienti di Franzini et al. (1972), Leoni e Saitta (1976) e Leoni et al. (1982). La precisione e l'accuratezza sono state garantite mediante la ripetizione delle analisi su campioni interni ed utilizzando come standard i campioni certificati UBN, BCR1, GH, GR, TB, JB3, BR, JB1, TB.

Loss on ignition – Al fine di ottenere una prima stima del contenuto di Carbonio organico ed elementi carbonatici è stata effettuata una misura della LOI, determinata mediante un primo processo di combustione dei campioni umidi pesati e posti in muffola a 550°C all'interno di crogioli tarati, seguito da un seconda fase di combustione ad una temperatura compresa tra i 900 ed i 1000°C. La percentuale di perdita in peso dei campioni a seguito delle due fasi consente una stima approssimativa dell'anidride carbonica, della materia organica, dell'acqua e altre sostanze volatili contenute nel sedimento.

Analisi CHN - Una determinazione di carbonio organico e azoto è stata ottenuta mediante gascromatografia. I campioni, liofilizzati e finemente macinati, sono stati suddivisi in due batterie. La prima, posta in capsule di stagno, è stata destinata alla determinazione di C totale (TC), N totale (TN) e $\delta^{13}\text{C}$; la seconda, posta in capsule d'argento per l'analisi del contenuto di carbonio organico (OC), è stata trattata con HCl 1M per eliminare il C legato ai carbonati e messa a seccare in stufa a 70°C per circa un'ora. Il trattamento con acido è stato ripetuto fino a che non si sia più evidenziata evaporazione di CO₂. In seguito, entrambe i campioni delle due batterie sono stati analizzati mediante gascromatografo CHN Elementar Analyzer Flash 2000 Thermo Scientific. Dalle percentuali di OC e N è stato successivamente calcolato il valore del rapporto OC/TN.

Contenuto idrico, porosità e granulometria - Per la determinazione del contenuto d'acqua e della porosità i campioni di sedimento sono stati prima pesati, in seguito essiccati in stufa a 70°C e, infine, nuovamente pesati. I valori di peso umido e peso secco sono stati quindi utilizzati all'interno della formula per il calcolo della porosità (Berner, 1971):

$$\varphi = \frac{w \rho_s}{[w \rho_s + (1 - w) \rho_w]}$$

dove: φ è la porosità;

w è la frazione d'acqua espressa in valore percentuale e determinata dalla perdita in peso;

ρ_s è la densità media delle particelle di sedimento e ρ_w la densità dell'acqua interstiziale.

Per le determinazioni granulometriche i campioni di sedimento sono stati trattati con perossido di idrogeno a 16 volumi per 48 h, al fine di eliminare la sostanza organica ed annullarne l'effetto aggregante. In seguito sono stati lavati ad umido e separati nelle due frazioni, grossolana e fine, tramite rete con maglia da 63 μm . Di queste, la parte trattenuta dal filtro è stata posta ad essiccare in capsule in porcellana, la rimanente è stata lasciata

decantare all'interno di caraffe in polipropilene, precedentemente collocate al di sotto della rete durante la fase di lavaggio. Ad essiccazione avvenuta, la frazione grossolana è stata suddivisa, mediante pila di setacci Giuliani (con maglie di dimensioni di 1 mm, 0.5 mm, 250 μm , 125 μm , 63 μm), nelle diverse classi granulometriche (sabbia molto grossa, sabbia grossa, sabbia media, sabbia fine, sabbia molto fine, silt) (Wentworth, 1922). La frazione fine è stata isolata dal liquido di lavaggio mediante sifonamento ed in seguito filtrata a vuoto ed essiccata. Di ciascuna frazione di sedimento, separata tramite setacciatura o filtrazione a vuoto, è stato registrato il peso, dopo aver preso nota della tara del filtro nel caso delle peliti.

Successivamente, un'aliquota di circa 4.5 g di peliti è stata trattata con una soluzione disperdente (ESA) al 6% di esametafosfato di sodio granulare (EMF) e acqua distillata per 24 h a temperatura ambiente. Il campione è stato disgregato in vasca di agitazione ad ultrasuoni per 5 min, agitato per 10 min e analizzato mediante sedigrafo a raggi X (XRS) modello MICROMERITICS 5120. I pesi cumulativi delle singole frazioni pelitiche sono stati trasformati in valori percentuali rispetto al peso totale del sedimento analizzato.

Analisi dei campioni di acqua di fondo ed acqua interstiziale - I campioni sono stati divisi, in atmosfera inerte di azoto in una glove box, in più aliquote dopo filtrazione con filtri da 0.45 μm in polisulfonato per le analisi chimiche successive.

Per la determinazione degli anioni (cloruro, nitrato, nitrito e solfato) e dei cationi (calcio, litio, magnesio, potassio, sodio) è stato utilizzato il metodo della cromatografia ionica, basato sulla separazione cromatografica degli elementi mediante colonne a scambio ionico. Il riconoscimento degli analiti avviene confrontando i tempi di ritenzione dei picchi cromatografici del campione con quelli di una soluzione di riferimento ed il calcolo dell'area di ciascun picco consente di ricavare la concentrazione dell'analita, a seguito del confronto con curve di taratura generate utilizzando soluzioni a concentrazioni note.

Per la determinazione dei metalli (alluminio, cadmio, cromo, ferro, manganese, nichel, piombo, rame, sodio, vanadio) ci si è avvalsi del metodo spettroscopico di emissione con sorgente a plasma induttivo (ICP-MS). Il metodo si basa sulla nebulizzazione del campione e delle soluzioni di taratura che, trasportati nel plasma e soggetti ad eccitazione, generano uno spettro di emissione formato da righe caratteristiche per ciascun elemento. Le righe, colte da un rivelatore, vengono tradotte in un segnale elettrico di intensità proporzionale al loro valore di emissione. Il confronto con una soluzione di riferimento consente di determinare la concentrazione dell'analita.

Camera bentica e flussi - Le concentrazioni delle specie ioniche analizzate nei campioni prelevati dalla camera bentica in tempi diversi, sono state rapportate al volume ed all'area della camera al fine di calcolare i flussi bentici per i nutrienti (mmol sqm⁻¹ d⁻¹) e per i metalli (μmol sqm⁻¹ d⁻¹). La formula applicata è la seguente:

$$F_i = (C_{if} - C_{i0}) * h * (T_f - T_0)^{-1}$$

Dove:

F_i è il flusso del composto chimico i in millimoli per metro quadro per giorno (mmol/sqm*d) o micromoli per metro quadro per giorno (μmol/sqm*d);

C_{if} è la concentrazione del composto chimico i misurata al tempo f ;

C_{i0} è la concentrazione del composto chimico i misurata al tempo 0 ;

h è l'altezza della camera bentica automatica;

T_f è il tempo f ;

T_0 è il tempo iniziale dell'esperimento.

5. RISULTATI E DISCUSSIONI

5.1 Condizioni ambientali durante il campionamento

Mediante la sonda multiparametrica CTDO sono state acquisite informazioni circa le caratteristiche chimico-fisiche della colonna d'acqua al momento del campionamento e sono stati poi delineati i profili di distribuzione di temperatura, conduttività elettrica e ossigeno disciolto rispetto alla profondità.

Nel punto campionato, l'invaso mostra una netta stratificazione termica, contraddistinta da alti valori di temperatura ed ossigeno disciolto in superficie (16.6 °C e 7 mg/L rispettivamente) e da bassa temperatura e condizioni di anossia nell'ipolimnio (7° C e 0.01 mg/L). Nel termoclino, posto ad una profondità compresa fra i 13 ed i 40 m, la temperatura decresce da 16.6 °C a 12.5 °C e l'ossigeno disciolto mostra un deciso decremento passando da 6.5 mg/L a 2.9 mg/L. La conducibilità elettrica, infine, similmente agli altri due parametri, mostra un profilo costante nell'epilimnio, intorno ad un valore di 283 – 284 µS/cm, oscillazioni più o meno significative nel termoclino (seguenti, tuttavia, un generale andamento discendente fino a 278.5 µS/cm) ed una rapida diminuzione fino a 256 µS/cm negli ultimi 10 m di profondità (fig.15).

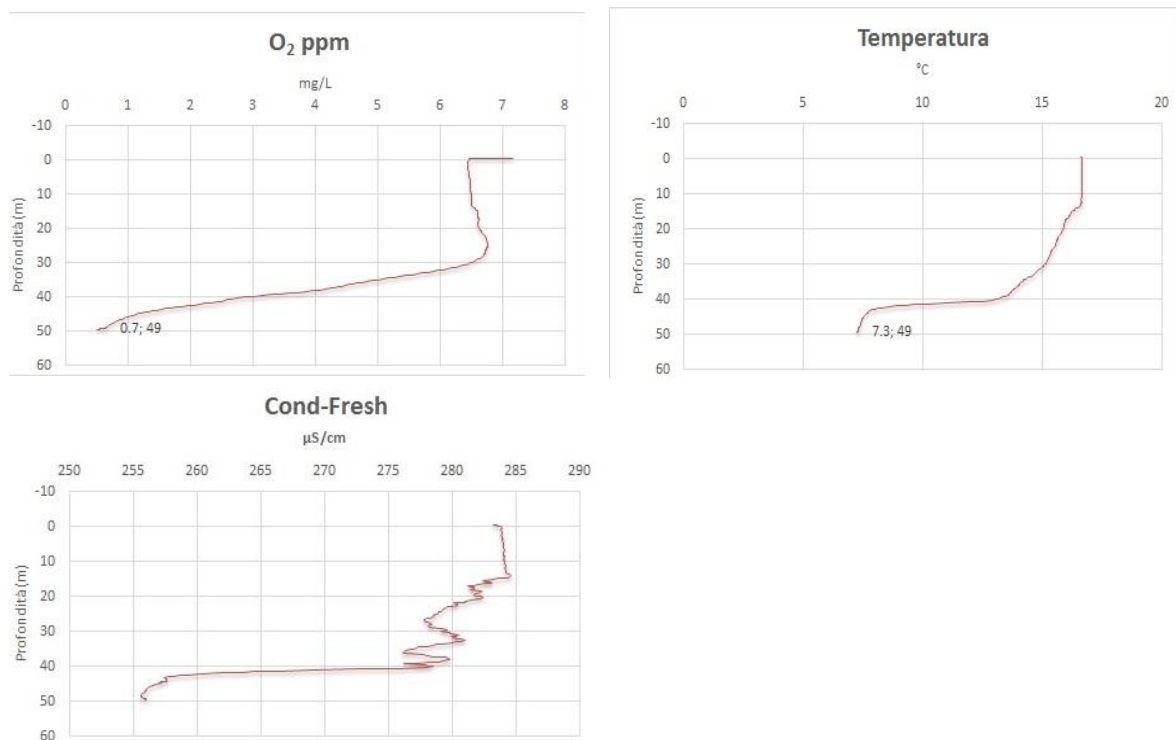


Fig.15 Profili di distribuzione di Ossigeno disciolto (mg/L), Temperatura (°C) e Conducibilità elettrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) nella colonna d'acqua dell'invaso di Ridracoli

Al di sotto dei 40 m ci si può aspettare, dunque, un volume di acqua con caratteristiche estremamente diverse dall'ambiente circostante.

All'interno di un corpo idrico una stratificazione termica può verificarsi allorquando, in alcune circostanze e, nello specifico, durante la stagione estiva, si instauri una condizione stabile in cui l'acqua riscaldata dalla radiazione solare sovrasta quella più fredda e densa del fondo. Al confine fra le due si pone il termoclino, strato caratterizzato da un rapido cambiamento della temperatura, che isola la zona più calda superficiale da quella fredda sottostante (Killops S.D. & Killops V.J., 2005).

Una delle conseguenze di tali variazioni termiche è che esse inducono cambiamenti nei livelli di ossigeno disciolto e influenzano la cinetica delle reazioni biochimiche con un forte impatto sulla produttività biologica (Kim et al, 2006). In un lago stratificato, infatti, il termoclino impedisce il trasferimento di ossigeno fra l'epilimnio e l'ipolimnio cosicché, durante la stagione estiva, i livelli di ossigeno al fondo sono bassi. Condizioni critiche possono sorgere nel caso in cui la concentrazione di ossigeno disciolto disponibile per la decomposizione della materia organica scenda al di sotto del livello minimo ($[\text{O}] < 1 \text{ mg/L}$, equivalente a $31 \mu\text{mol/L}$) (Chapra & Dobson, 1981) in quanto, in assenza di O_2 , i processi di riduzione mediati da batteri possono determinare una degradazione della qualità dell'acqua a seguito della produzione di NH_4^+ , della conversione di SO_4^{2-} in H_2S , del rilascio di metalli disciolti a partire dalle forme ossidate (e possibilmente anche dai minerali argillosi) e della produzione di CH_4 (Davison and Woof, 1984; De Vitre et al., 1988; Davison, 1993; Hamilton-Taylor and Davison, 1995; Stumm and Morgan, 1996; Hongve, 1997, Bellanger, 2004).

La concentrazione estremamente bassa di ossigeno disciolto rilevata nell'ipolimnio dell'invaso di Ridracoli, è dunque attribuibile a processi di degradazione della materia organica sul fondo ed all'assenza di rimescolamento delle acque determinata dalla stratificazione termica estiva.

5.2 Distribuzione dei parametri chimici nella colonna d'acqua

Nella Tabella 2 sono riportati i dati di concentrazione, rispetto alla profondità, degli elementi maggiori (DIC, DOC, Na, S₂⁻, NH₄⁺, K, Mg, Ca, F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) e di quelli in traccia (Li, Be, Al, V, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, As, Se, Sr, Ag, Cd, Cs, Ba, Tl, Pb, Bi, U) misurati all'interno dell'invaso di Ridracoli.

Tab.2 Dati di concentrazione lungo la colonna d'acqua dei principali elementi maggiori e in traccia

Depth	Sr	Ba	Fe	Mn	Zn	Al	Li	B
	μmol/L	μmol/L	μmol/L	μmol/L	μmol/L	μmol/L	μmol/L	μmol/L
TOP	4.84	0.31	0.13	0.02	0.13	0.25	0.71	2.55
25 m	4.57	0.30	0.22	0.02	0.07	0.26	0.66	2.66
BOTTOM	4.99	0.36	0.35	5.99	0.24	0.17	0.62	2.16
Depth	Na	K	Mg	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L
TOP	0.33	0.05	0.47	0.13	0.00	0.00	0.10	0.75
25 m	0.31	0.05	0.46	0.13	0.00	0.00	0.07	0.76
BOTTOM	0.30	0.05	0.48	0.15	0.01	0.01	0.05	0.70
Depth	Ca	TIC	TOC					
	mmol/L	mmol/L	mmol/L					
TOP	1.26	2.96	0.14					
25 m	1.27	2.93	0.16					
BOTTOM	1.55	3.58	0.22					

Le concentrazioni di diversi elementi maggiori, come Na, K, Mg, Cl si mantengono più o meno costanti con la profondità. Al contrario, con la profondità, si riscontra un decremento nel contenuto di SO₄²⁻, Al, Li e B in concomitanza di un incremento di Ca, Sr, Ba, Fe, Mn e Zn disciolti.

I nitriti e lo ione ammonio mostrano un andamento in leggera crescita al fondo, mentre i nitrati, rispetto al valore misurato nelle acque superficiali, vedono dimezzata la loro concentrazione nell'ipolimnio. I solfuri ed i rimanenti elementi in traccia analizzati (Be, V,

Cr, Ni, Co, Cu, As, Se, Ag, Cd, Cs, Pb, U) mostrano concentrazioni al di sotto del limite di rilevabilità (i dati non sono, dunque, mostrati in tabella).

Infine la quantità di DIC e DOC, segue un andamento crescente con la profondità.

Comparando i risultati presenti in tabella con quelli ottenuti da altri studi condotti in laghi stratificati, stagionalmente anossici (Mortimer, C. H., 1942; Davison, W. & Tipping, E. 1984; Hamilton-Taylor, J. & Morris E.B., 1985; Morfett, K., Davison, W. & Hamilton-Taylor J., 1988; Hamilton-Taylor J., Davison W., and Morfett K., 1996; Achterberg, P. et al., 1997; Hongve D., 1997), è possibile ricondurre alla degradazione della materia organica presente al fondo, in condizioni riducenti, sia la diminuzione con la profondità dei livelli di SO_4^{2-} ed NO_3^- , che l'incremento di Fe e Mn disciolti, così come l'aumento nelle concentrazioni di DIC ed NH_4^+ .

L'azoto inorganico, infatti, è per lo più presente all'interno delle acque naturali nelle forme di NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , quando queste sono termodinamicamente stabili alle condizioni Eh – pH dell'ambiente. La formazione dello ione ammonio è riconducibile a una riduzione del nitrato nel fondo anossico dell'invaso, così come all'idrolizzazione di composti organici contenenti azoto (Forsberg, 1989).

Fe e Mn mostrano un simile comportamento chimico all'interno del sistema acqua-sedimento, presentandosi nella forma stabile di ossido/idrossido in condizioni ossidanti, e in forma ionica, mobile, in condizioni riducenti. Nel caso di sedimenti privi di nitrati e in assenza di ossigeno, questi ossidi vanno incontro ad una riduzione in forma ionica (Fe^{2+} e Mn^{2+}) e vengono rilasciati nella colonna d'acqua. Tuttavia, il Mn ha un più alto potenziale standard di riduzione rispetto al Fe ed una più lenta cinetica di ossidazione, cosicché viene liberato nella colonna d'acqua anticipatamente e vi rimane per un periodo di tempo più lungo (Davison 1993).

Il solfato è generalmente presente in concentrazioni molto basse nei laghi, anche se riscontrabile in contenuti maggiori all'interno dei corpi idrici eutrofici (Holmer and Storkholm, 2001). Una diminuzione con la profondità è compatibile con la riduzione dell'elemento nella sua forma stabile S^{2-} in assenza di ossigeno.

L'incremento di concentrazione del DOC, infine, è attribuibile ad una deposizione di residui organici sul fondo.

5.3 COMPOSIZIONE DELLA FASE SOLIDA

In questo studio, l'analisi del sedimento è stata eseguita al fine di correlare le caratteristiche del materiale solido di fondo ed il contenuto di materia organica con i gradienti di concentrazione dei parametri geochimici presenti nelle acque interstiziali. Di seguito sono riportati i risultati ottenuti, procedendo dal livello prossimo all'interfaccia acqua-sedimento agli strati più profondi del campione analizzato.

5.3.1 Analisi della carota di sedimento

All'interno di questo studio, una prima indagine delle caratteristiche macroscopiche del campione prelevato ha consentito di delineare 3 diverse sezioni di sedimento separate da due superfici di contatto irregolare (Foto in Appendice).

I 10 cm superiori sono rappresentati da un fango di aspetto grumoso, molto molle nei primi livelli e progressivamente più compatto verso il fondo, con un colore grigio-verde e sottili venature nerastre nel primo cm al di sotto dell'interfaccia acqua-sedimento.

La porzione centrale, compresa tra gli 11 e i 25 cm, è caratterizzata da fango compatto, grigio verde, con frequenti venature nerastre ed uno strato di sedimenti neri al top.

Infine, una marcata, netta superficie di discontinuità separa questa sezione da quella sottostante costituita da un fango estremamente compatto e plastico, di colore grigio-verde.

Abbondanti filamenti e resti vegetali sono stati rinvenuti nei livelli intermedi, fra i 21 ed i 28 cm di profondità e sacche vuote centimetriche e millimetriche bolle d'aria caratterizzano tutti i livelli fino ad una profondità di circa 24 cm.

Dalle analisi granulometriche (fig.16) è emerso come la componente siltosa e argillosa sia predominante in termini di abbondanza, variando da un massimo di 99.9% (livello 0 – 0.5 cm) ad un minimo di 92.2 % (livello 32 – 36 cm). Le sabbie, per lo più concentrate negli strati profondi, rappresentano una componente esigua, con un andamento crescente al di sotto dei 16 cm di profondità ed un picco massimo (7.8%) tra i 32 ed i 36 cm. La ghiaia non è mai presente.

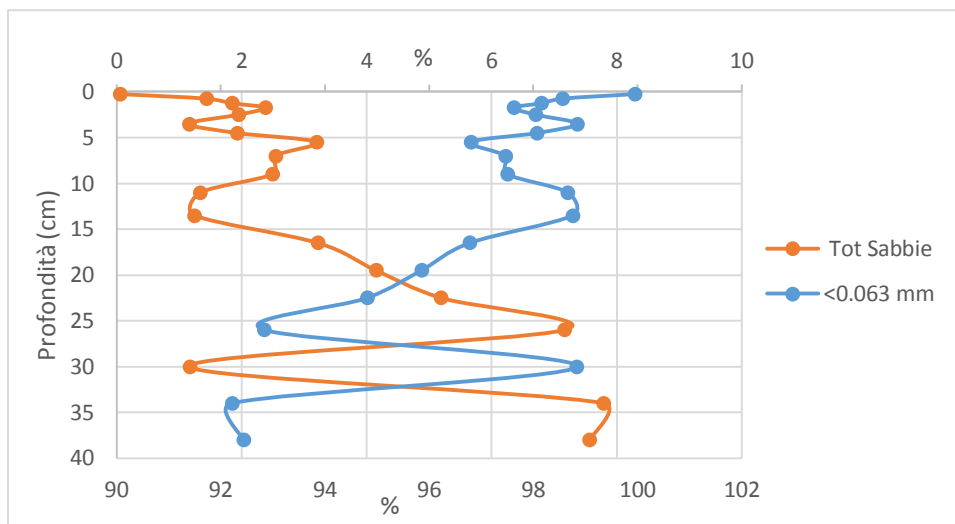


Fig.16 Distribuzione delle diverse frazioni granulometriche nella carota di sedimento.

La prevalenza di materiali fini nel punto campionato, immediatamente prossimo alla diga, è coerente con i profili di sedimentazione tipicamente rinvenuti negli invasi artificiali (United States Society on Dams, 2015).

Tuttavia, apporti fluviali maggiori, operazioni di svasso, frane o eventi meteorologici estremi possono determinare un apporto di materiale grossolano in zone ove normalmente predomina materiale a grana fine, con conseguente formazione di depositi stratificati o variazioni localizzate della granulometria (Morris & Fan, 1998).

Nel caso del sito in esame, la presenza di frazioni grossolane nella parte inferiore del campione prelevato potrebbe essere ricollegata sia al differente regime idraulico del fiume Bidente nel corso dell'anno e, dunque, al maggior apporto di sedimenti nelle pregresse stagioni invernali, sia a eventuali correnti di torbidità.

I valori del contenuto idrico, a seguito del progressivo costipamento dei sedimenti con la profondità, diminuiscono rapidamente nei primi 3 centimetri dal top e poi più lentamente negli strati successivi, come mostrato nella figura... Tale andamento si riflette nella porosità, calcolata come perdita in peso a seguito dell'essiccazione del campione, che mostra un andamento decrescente dal 75% al 58% nei primi centimetri, per poi mantenere, procedendo verso gli strati più profondi, un tasso di diminuzione lineare (fig. 17).

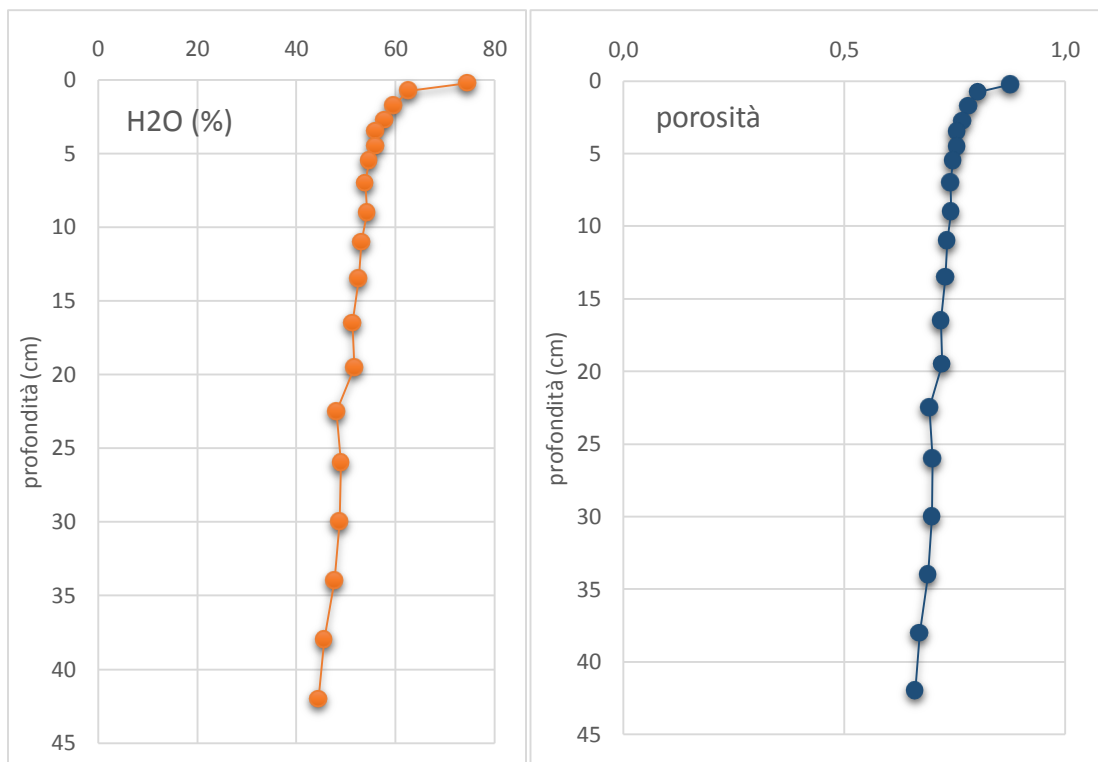


Fig.17 Distribuzione dei valori di contenuto idrico e porosità nella carota di sedimento.

5.3.2 Macroelementi ed elementi in traccia

Una sintesi statistica dei dati riguardanti gli elementi analizzati è contenuta in Tabella 3.

La composizione chimica dei sedimenti nel punto campionato risulta essere dominata da ossidi di silicio (SiO₂) ed elementi carbonatici ed organici (LOI) seguiti da ossidi di alluminio (Al₂O₃) e calcio (CaO), ferro, magnesio e sodio (Fe₂O₃, MgO, Na₂O).

Tab 3. Concentrazione minima, media e massima, Deviazione Standard e Coefficiente di Variazione degli elementi principali e in traccia

		Min	Max	Media	DS	CV
SiO₂	%	42.5985	46.18	44.442	1.0891	2.4507
TiO₂	%	0.57257	0.623	0.5983	0.0134	2.2472
Al₂O₃	%	11.2557	12.67	12.071	0.4153	3.4401
Fe₂O₃	%	5.09801	5.751	5.5178	0.1524	2.7615
MnO	%	0.08061	0.096	0.0888	0.0038	4.3191
MgO	%	3.73779	4.115	3.949	0.1207	3.0558
CaO	%	9.49435	13.46	11.171	1.0973	9.8226
Na₂O	%	0.71804	0.968	0.807	0.062	7.682
K₂O	%	2.39002	2.58	2.4821	0.0519	2.092
P₂O₅	%	0.14593	0.166	0.1531	0.0051	3.3086

LOI	%	16.8224	21.6	18.719	1.0883	5.814
As	ppm	5.3	6.5	5.8386	0.325	5.5662
Ba	ppm	348.9	391.2	372.13	10.877	2.9228
Ce	ppm	46.9	58.55	54.168	3.9157	7.2288
Co	ppm	13.2	14.9	13.899	0.5958	4.2864
Cr	ppm	105.9	111.2	108.8	1.7303	1.5903
Cs	ppm	4.86667	10.03	7.1671	1.3795	19.248
Cu	ppm	27.725	32.9	31.157	1.3469	4.3229
Ga	ppm	15.65	17.1	16.344	0.3965	2.4258
Hf	ppm	0.8	4.45	3.1224	0.9999	32.024
La	ppm	26.9	37.1	32.835	2.657	8.0921
Nb	ppm	12.4	13.8	13.045	0.3125	2.3958
Nd	ppm	20.6	28.6	24.55	2.5618	10.435
Ni	ppm	65.5	71.4	67.891	1.6892	2.4881
Pb	ppm	18.8667	20.9	19.79	0.5633	2.8464
Rb	ppm	94.8	103.7	98.114	2.4826	2.5303
S	ppm	470	780	570	68.15	11.956
Sn	ppm	0.8	7.3	4.5039	1.8524	41.129
Sr	ppm	246.075	300.1	273.28	15.124	5.5341
Th	ppm	2	8	4.5263	1.6455	36.354
U	ppm	2.45	3.6	3.1013	0.3551	11.451
V	ppm	79.2	90.7	86.273	3.0481	3.5331
Y	ppm	24.8	26.6	25.611	0.485	1.8938
Zn	ppm	81.7	99.7	91.799	4.1187	4.4867
Zr	ppm	104.4	143.7	125.53	9.6787	7.7103

Si e Al sono entrambi influenzati dall'abbondanza di minerali silicatici mentre l'abbondanza del Ca è associabile alla natura litologica del bacino di drenaggio ricco di rocce carbonatiche, le quali, insieme all'abbondante apporto di materia organica proveniente dall'ambiente circostante il lago, giustificherebbero la consistente presenza delle componenti organiche a carbonatiche rappresentate nella LOI. Fe e Mg sono associati alla presenza di minerali femici, così come K e Na a minerali sialici. Complessivamente il comportamento degli elementi maggiori Si, Al, Ti, Mg, Na, K è quasi sovrapponibile; questi, in quanto elementi conservativi, entrano in minima parte nei cicli biogeochimici e mantengono una concentrazione relativamente costante lungo tutto il profilo, con valori leggermente minori subito al di sotto dell'interfaccia e intorno ai 7, 17 e 34 cm di profondità (fig.19). Picchi positivi più marcati rispetto a quello degli altri elementi alla stessa profondità, si rinvennero nel profilo del Na₂O intorno ai 16 e ai 23 cm (fig.19).

L'andamento del Fe₂O₃, al contrario, è oscillante lungo il profilo, probabilmente in relazione alle differenti condizioni di ossido-riduzione del sistema nel tempo e mostra un

trend in generale diminuzione rispetto alla profondità e valori maggiori al di sotto della superficie (fig.21).

Il Mn, elemento anch'esso redox sensibile, mostra concentrazioni estremamente basse (media=0.09%) con valori minori al di sotto dell'interfaccia acqua-sedimento, un andamento costante fino ai 13 cm di profondità, seguito da un leggero picco positivo intorno ai 16 cm e valori più bassi a profondità comprese tra 20 ed i 25 cm (fig.18)

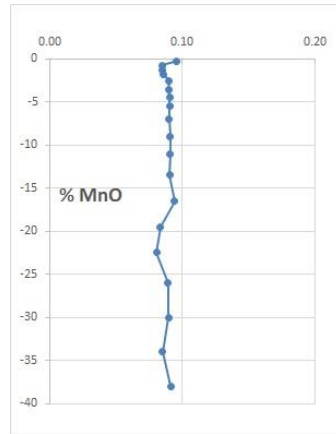


Fig.18 Profilo di concentrazione del MnO (%) all'interno della carota di sedimento rispetto alla profondità

Il P, ha valori di concentrazione estremamente bassi (media = 0,15%)(fig.19) e la sua distribuzione segue il medesimo andamento del Si e degli altri elementi conservativi, eccetto che per un leggero picco positivo tra i 2 e i 3 cm di profondità, probabilmente attribuibile ad un processo di adsorbimento agli ossidi di ferro.

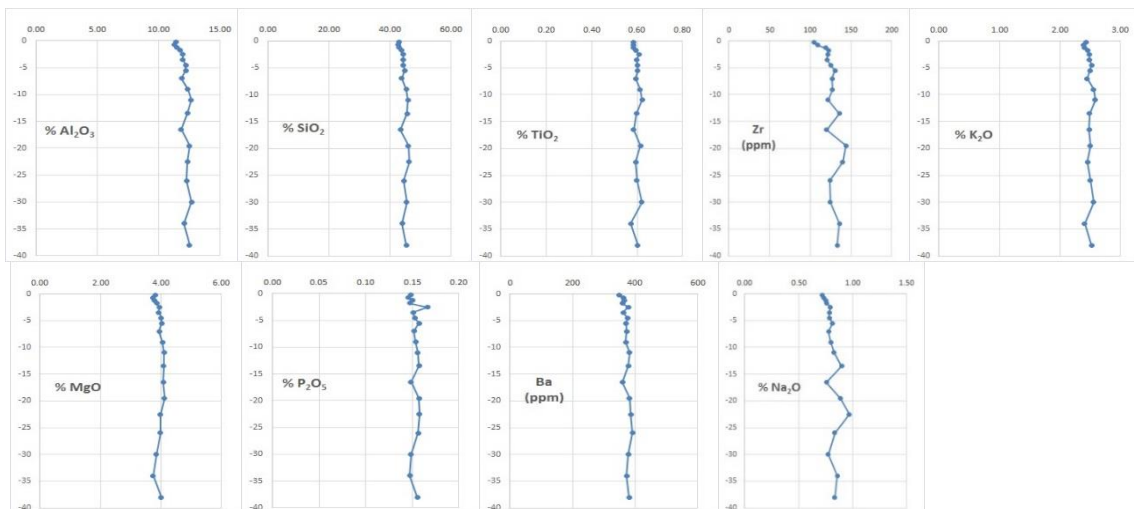


Fig.19 Profili verticali di concentrazione degli elementi attribuiti alla componente silicatica del sedimento (SiO₂ e Al₂O₃, Na₂O, TiO₂, K₂O, MgO, P₂O₅, Ba e Zr).

Il Ca segue un andamento decrescente con la profondità, mostrando valori più elevati al di sotto della superficie (13.46%) ed un picco positivo intorno ai 7 e ai 16 cm (fig.20). Il profilo è associabile a quello del carbonio inorganico e suggerisce la presenza di strati a prevalente composizione carbonatica nel sedimento.

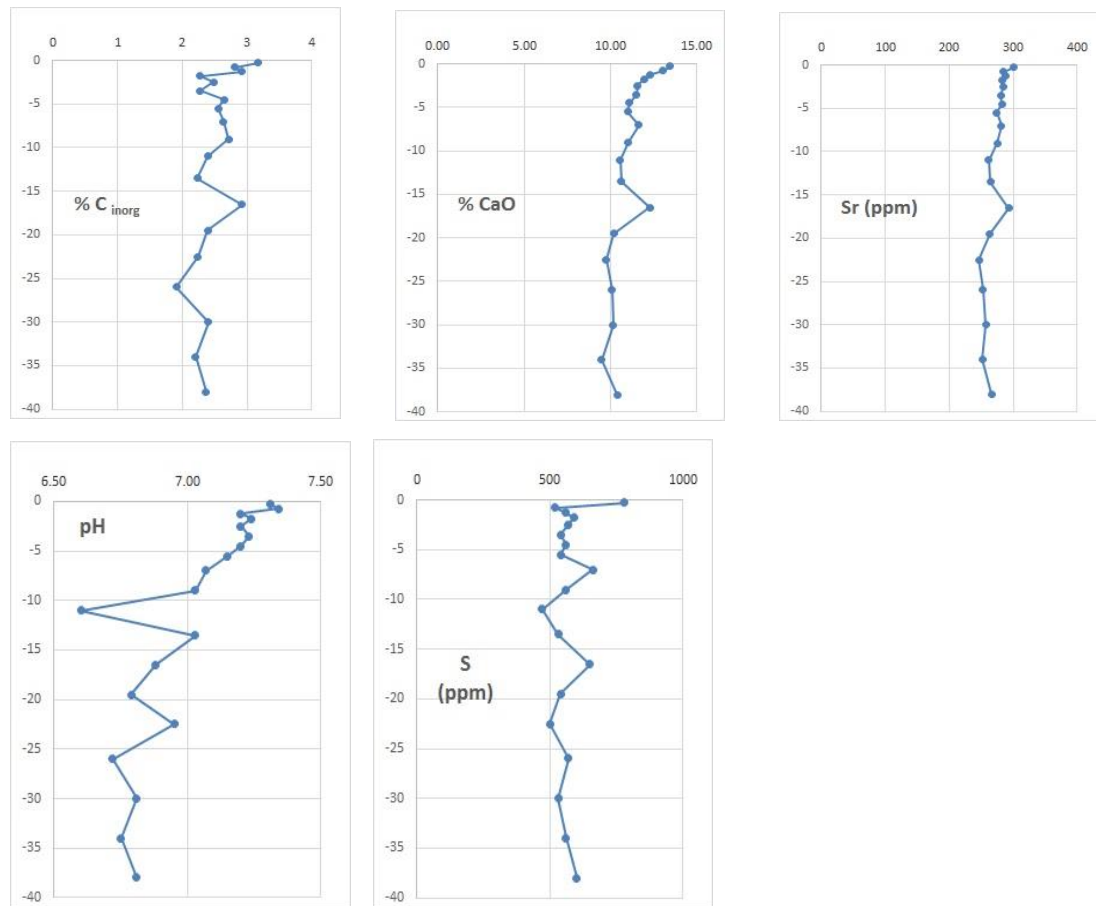


Fig.20 Profili verticali del pH e dei valori di concentrazione degli elementi attribuiti alla componente carbonatica del sedimento (CaO e C_{inorg}, Sr e S).

Una matrice di correlazione per l'intero set di dati, presente in appendice, è stata eseguita al fine di identificare le relazioni fra gli elementi principali e in traccia.

Dai risultati emerge come, con un intervallo di confidenza del 95%, esista una forte correlazione tra SiO₂ e Al₂O₃, Na₂O, TiO₂, K₂O, MgO, P₂O₅ (rispettivamente $r= 0.94, 0.79, 0.70, 0.69, 0.69, 0.54$) Ba e Zr ($r=0.77, 0.75$).

L'associazione di questi elementi è attribuibile alla natura silicatica dei minerali contenuti nei sedimenti.

Mg e K sono rappresentativi di minerali fillosilicatici, il primo, e di minerali feldspatici, il secondo⁴. Il titanio è un elemento litofilo che può essere presente come elemento accessorio all'interno di pirosseni, anfiboli e miche, all'interno dei quali può anche sostituire il Mg²⁺ o il Fe²⁺. A seguito dell'erosione meteorica di rocce contenenti Ti, la dispersione dell'elemento è in genere legata all'adsorbimento su minerali argillosi.

Il Ba è maggiormente presente in feldspati potassici e miche, in seguito della sostituzione del K⁺ con Ba²⁺ come conseguenza delle simili dimensioni del raggio ionico (Ba²⁺, 135 pm; K⁺, 138 pm). Il Ba²⁺ può anche sostituire il Ca²⁺ in plagioclasti, pirosseni e anfiboli e, in questi stessi minerali, si può rinvenire il P₂O₅ in traccia.

I minerali contenenti Na sono numerosi, ma la principale sorgente dell'elemento all'interno delle rocce sedimentarie è rappresentata da feldspati.

Lo Zr, presente in quantità esigue all'interno dei sedimenti, può essere rinvenuto in minerali quali olivine, pirosseni, anfiboli e miche. Piccole quantità di zircone autigenico possono essere anche rinvenute come rivestimento adsorbito su minerali argillosi diagenetici.

Dall'analisi della matrice è emersa, inoltre, una buona correlazione tra CaO e Cinorg, Sr e S (r=0.80, 0.93, 0.57).

Lo Sr ha un comportamento chimico simile a quello del Ca e del K e può sostituirli all'interno di minerali quali K-feldspati, gessi, plagioclasti e, in particolar modo, calcite e dolomite, principali sorgenti di Sr nelle acque fluviali.

Anche in questo caso, i profili di distribuzione degli elementi sono simili e seguono un trend decrescente rispetto alla profondità, fatta eccezione per i picchi di cui sopra.

Il confronto tra il profilo del carbonio inorganico e del pH, inoltre, suggerisce il verificarsi di processi di dissoluzione dei carbonati intorno ai 12 e ai 26 cm di profondità.

Il Fe, presente principalmente in forma solida, mostra una buona correlazione con Cr, Cu, Ni, Zn e V (r= 0.63, 0.54, 0.62, 0.62, 0.75).

⁴ Tutte le caratteristiche degli elementi chimici sono tratte dal Foregs Geochemical Atlas.

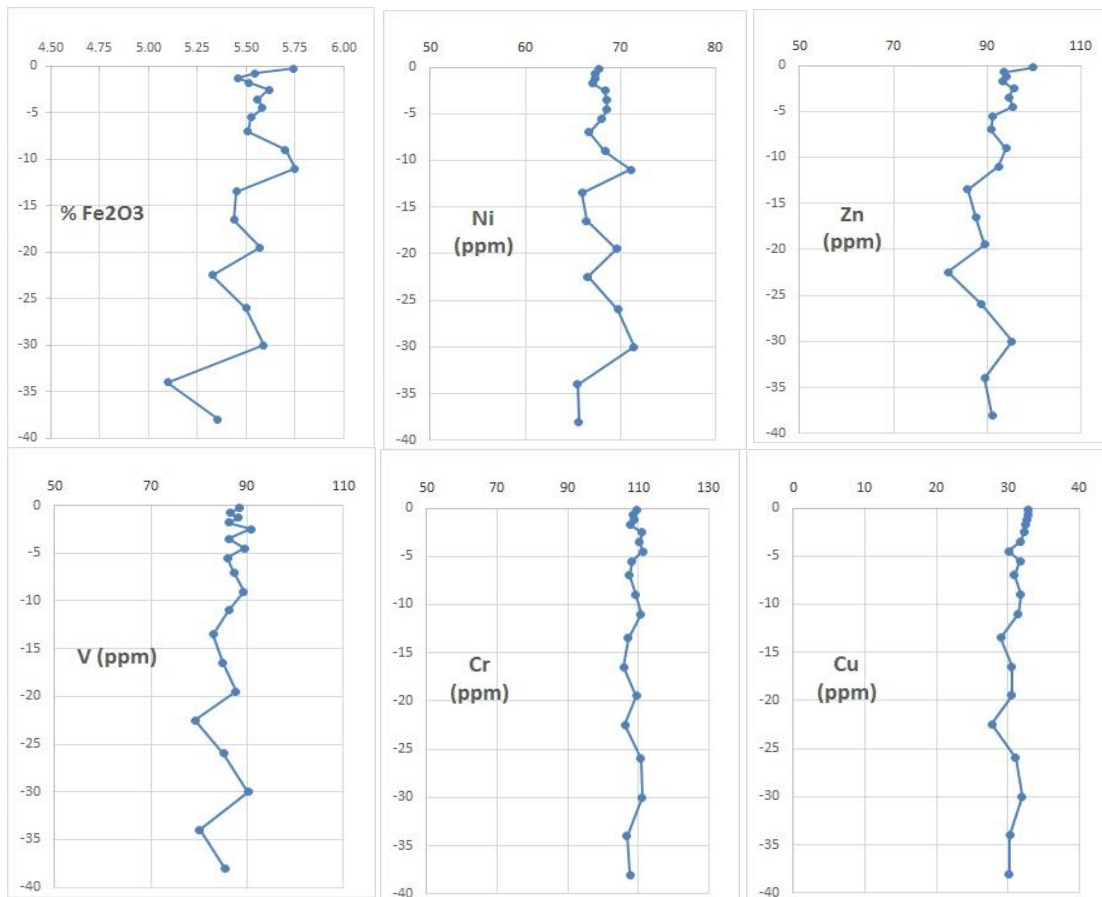


Fig.21 Profili verticali di concentrazione degli elementi attribuiti alla componente del sedimento arricchita in ossidi di ferro e metalli ad essi associati (Cr, Cu, Ni, Zn e V).

Nei sedimenti, Ni, Cu, Zn e V sono principalmente associati ai minerali silicatici ferromagnesiaci e, secondariamente, a ossidi di ferro e manganese, minerali argillosi e materia organica.

Come indicato sul Foregs Geochemical Atlas, Cu e Zn sono molto mobili in condizioni ossidanti, ma in presenza di ossidi/idrossidi di Fe possono coprecipitare.

Similmente il V, elemento molto mobile, in condizioni riducenti può presentarsi nella forma relativamente immobile V³⁺ e, all'interno dei suoli, è stato rilevato come ossidi di Fe trattengono una ragionevole frazione di V.

Il Ni, anch'esso molto mobile, tende ad essere incorporato all'interno di solfuri in condizioni riducenti.

Il Cr è un elemento poco mobile, la cui riduzione da Cr⁶⁺ a Cr³⁺ può essere stimolata dalla presenza di materia organica (Kabata-Pendias, 2001). Il Cr trivalente rapidamente sostituisce il Fe³⁺ all'interno dei minerali (Foregs Geochemical Atlas).

Esiste una quantità limitata di dati circa il ciclo e la speciazione dei metalli in traccia nei laghi stagionalmente anossici: studi sulle forme disciolte (tra cui Zn, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Mo e Pb) per la colonna d'acqua del Lago Sammamish e del lago Hall (Washington) sono stati presentati da Balistreri et al. (1992b, 1994); informazioni sui Pb, Cu, Zn e Cd per le acque del Esthwhite Water sono stati presentati da Morfett et al. (1988), Zhang et al. (1995) e Hamilton-Taylor et al. (1996), con particolare attenzione per la zona più profonda dell'ipolimnio e le acque interstiziali.

Morfett et al. (1988) e Balistreri et al. (1994) attribuiscono la rimozione di Cu e Ni dalle acque ad una possibile precipitazione come solfuri insolubili; Hamilton-Taylor et al. (1996) propongono una coprecipitazione con solfuri di ferro come processo alternativo, a sua volta utilizzato da Achterberg et al. (1997) come spiegazione per la rimozione dello Zn in seguito al rinvenimento di elevate concentrazioni di Zn all'interno di particelle di solfuri di Fe (6000 µg/g; Davison et al., 1992). Il Cr, presente per lo più in forma esavalente all'interno del lago Esthwhite Water, in condizioni anossiche è stato rinvenuto in forma trivalente, complessato con acidi umici e fulvici (Achterberg et al. 1997).

L'andamento nel profilo di concentrazione degli elementi, in alcuni casi quasi sovrapponibile (Fe, Ni, Zn, V) rende certo il ruolo rivestito dal ciclo ossido-riduttivo del Fe nella distribuzione dei metalli in traccia all'interno dei sedimenti nell'invaso.

5.3.3 Profilo di concentrazione di Carbonio organico (%OC)

Il contenuto di carbonio organico all'interno dei sedimenti campionati nell'invaso di Ridracoli si distribuisce in un intervallo compreso tra il 2.4% ed il 4%, valore di poco superiore alla media riportata in letteratura per gli invasi artificiali (circa il 2%, Mulholland & Elwood, 1982; Ritchie, 1989) e riconducibile alla considerevole quantità di detriti provenienti dalla vegetazione spondale che riesce a raggiungere il fondo del bacino.

Il profilo di distribuzione non segue una trend definito con la profondità (fig.22a). Nei primi 16 cm superiori, le concentrazioni oscillano intorno ad un valore medio del 3% partendo da un iniziale 2.5% all'interfaccia acqua sedimento, zona estremamente reattiva in cui si concentra la maggior parte dei processi di degradazione della materia organica. Al di sotto dei 16 cm emerge un andamento crescente verso il fondo, con un valore finale pari al 3.1%

ed un picco del 4% intorno ai 26 cm di profondità, andamento coerente con l'ipotesi di un accumulo di materia organica conseguente ad un rapido seppellimento.

Il rapporto C/N segue un profilo quasi sovrapponibile a quello del carbonio organico (fig.22b), con il valore più basso (9.8) nei primi cm al di sotto dell'interfaccia, oscillazioni intorno a una media di 13.5 nei 16 cm superiori e un trend in crescita nei livelli sottostanti, con un picco pari a 16.4 intorno ai 26 cm di profondità ed un valore di 14.4 al fondo.

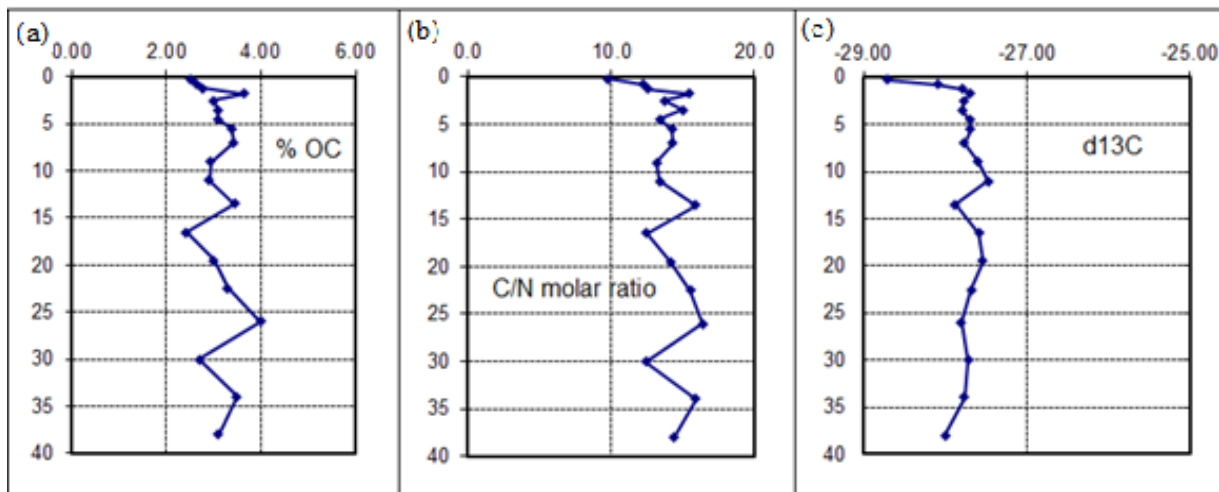


Fig.22. Confronto tra la concentrazione del carbonio organico (a), il rapporto tra le concentrazioni di carbonio organico ed azoto totale (b) ed il rapporto isotopico del carbonio (C)

Il rapporto isotopico del carbonio non mostra variazioni significative lungo il profilo, distribuendosi intorno ad un valore del -27.7‰ dopo un incremento iniziale (fig.22c)

La combinazione tra i profili del rapporto isotopico e di quello elementare, non consentono di identificare con immediatezza l'origine della materia organica contenuta nel sedimento (fig.23).

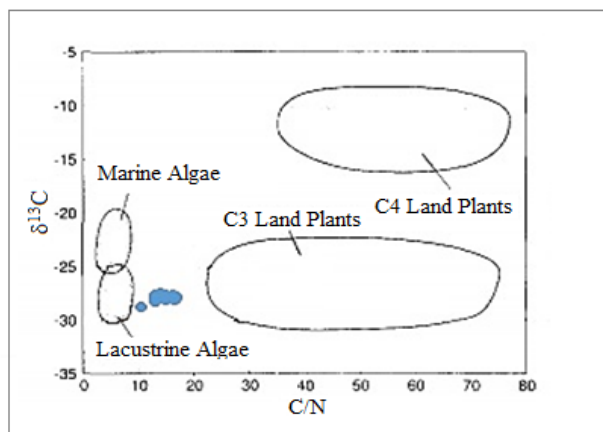


Fig.23 Collocazione dei risultati ottenuti dall'analisi all'interno dello schema proposto

Tuttavia, considerando il basso livello trofico del lago e la scarsa produttività primaria, è possibile ipotizzare una componente organica mista tra fitoplanctonica e terrestre. Così come dimostrato dal rinvenimento di detriti vegetali, una sicura influenza deriva dall'apporto di materiale terrigeno spondale nei livelli intermedi e profondi. I valori minimi di %CO e C/N riscontrati al di sotto della superficie, suggeriscono un maggior contributo recente di materia algale - più labile di quella terrestre e quindi più facilmente rimossa dal sedimento - probabilmente connesso alla precedente stagione estiva.

5.4 Condizioni ossido riduttive e pH

Il potenziale redox (Eh) è dato dalla concentrazioni delle specie chimiche ossidanti e riducenti all'interno del sistema e la sua misura consente di caratterizzare il grado di riduzione e prevedere la stabilità di diversi elementi che, a loro volta, regolano la disponibilità di nutrienti e metalli.

Una scala Eh (fig.24), espressa in millivolts, è utilizzata per quantificare l'intensità di riduzione (o ossidazione) nei sistemi chimici e biologici ed è suddivisa in settori, dalle condizioni ossidanti (in cui agiscono le specie aerobiche) a quelle altamente riducenti (in cui predominano solfato riduttori e batteri metanogeni) (De Laune & Reddy, 2005).

Anaerobic					Aerobic		Sediment condition
Highly reduced	Reduced		Moderately reduced		Oxidized		Redox condition
CO ₂	SO ₄ ²⁻	Fe ³⁺	Mn ⁴⁺	NO ₃ ⁻	O ₂		Electron acceptor
Anaerobic			Facultative		Aerobic		Microbial metabolism
-300	-200	-100	0	+100	+200	+300	+400 +500 +600 +700

Fig.24 Range del potenziale redox in suoli e sedimenti.

Tratto da DeLaune, R. D., & Reddy, K. R. (2005).

Eh e pH, insieme, consentono inoltre di delineare diagrammi utili a definire i campi di stabilità di diverse specie chimiche, allo scopo di caratterizzare il sedimento ed identificare i processi biogeochimici in atto al suo interno.

Coerentemente con le aspettative, in funzione delle bassissime concentrazioni di ossigeno ipolimnico, le condizioni redox del campione prelevato sono fortemente riducenti, con valori di Eh che dai -306 mV iniziali si mantengono più o meno costanti per i primi 12 cm di

profondità, per poi diminuire gradualmente fino a raggiungere -315 mV al fondo, dopo un picco negativo intorno ai 26 cm pari a -341 mV (fig.25).

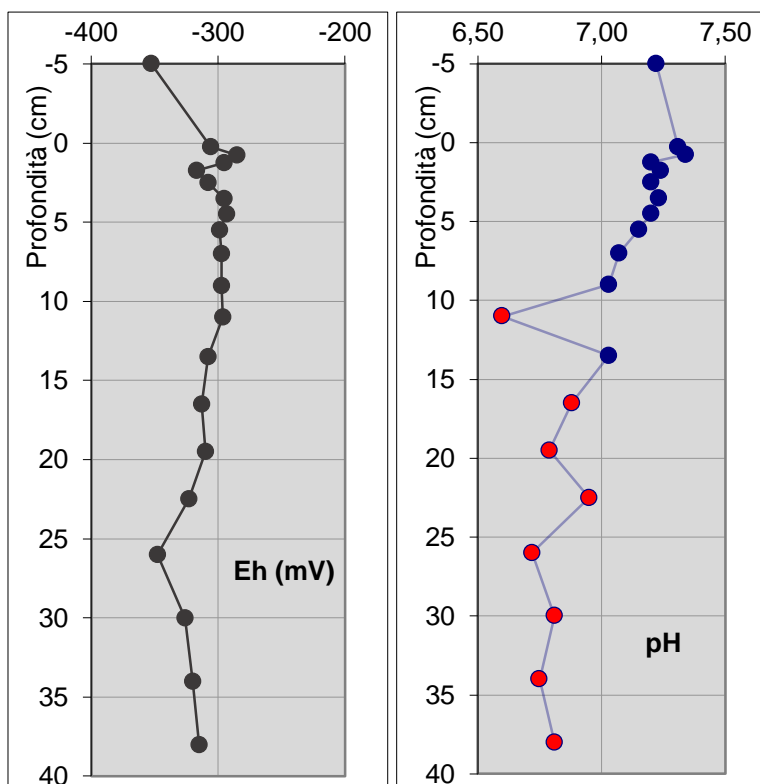


Fig.25 Distribuzione delle concentrazioni di Eh e pH nei sedimenti

Seguendo un andamento simile, il pH decresce gradualmente da un massimo di 7.3, in prossimità dell'interfaccia acqua-sedimento, a un minimo di 6.8 al fondo del campione, con valori al di sopra della neutralità registrati nei primi 12 cm di sedimento. Un picco di acidità è stato registrato fra i 10 e i 12 cm di profondità con il passaggio del valore di pH da 7 a 6.6, seguito da una rinnovata condizione di neutralità nel livello successivo.

5.5 DISTRIBUZIONE DEI PARAMETRI CHIMICI NELLE ACQUE INTERSTIZIALI

Le acque interstiziali rappresentano un collegamento fra i sedimenti e la colonna d'acqua soprastante e, mediante reazioni di adsorbimento/ desorbimento ionico e precipitazione/dissoluzione dei minerali, influenzano i gradienti di concentrazione e i flussi attraverso l'interfaccia acqua-sedimento. La loro composizione chimica è quindi un indicatore particolarmente sensibile delle reazioni diagenetiche, che mostra cambiamenti

anche quando non sono rilevabili significative variazioni nella composizione della frazione solida (Berner, 1980).

Di seguito sono riportati ed analizzati i profili di distribuzione più significativi delle principali specie chimiche coinvolte nei processi di degradazione della materia organica. In appendice verranno forniti i dati di concentrazione di ciascun elemento analizzato ed i relativi profili di concentrazione all'interno del campione.

5.5.1 Accettori finali di elettroni

Nitrato

Coerentemente con le aspettative date dall'ambiente estremamente riducente, il profilo di concentrazione del nitrato, presente in quantità esigue nelle acque dell'invaso (valore medio $75.6 \mu\text{mol/L}$), suggerisce una sua immediata rimozione dalle acque interstiziali sin dai primi cm di profondità (Fig.26).

Un picco positivo pari a $34.9 \mu\text{mol/L}$ intorno ai 26 cm di profondità, coincide con nette variazioni di concentrazione nei profili di altri elementi, tra i quali SO_4^{2-} , Fe^{2+} , Cl^- , Na^+ , K^+ , Li e Zn . Dal momento che una nitrificazione di NH_4^+ sarebbe improbabile alle condizioni riducenti presenti nel sedimento, è possibile che un importante ruolo sia rivestito da processi di bioirrigazione con conseguente apporto di ossigeno in profondità nel sedimento (Gilbert, 2003).

Manganese

La concentrazione di Mn (II) all'interno delle acque interstiziali mostra un trend in crescita entro i primi 13 cm di profondità, livello in cui raggiunge un picco pari a 83.88 mmol/L . Il profilo indica una diffusione secondo un gradiente di concentrazione negativo verso la colonna d'acqua, così come una rimozione del Mn (II) dalle acque interstiziali negli strati più profondi del sedimento (fig.26) conseguente all'inclusione all'interno di carbonati.

Ferro

Le concentrazioni di Fe (II), basse in prossimità dell'interfaccia acqua- sedimento, seguono un andamento crescente con la profondità similmente al Mn (II), raggiungendo un picco intorno ai 16 cm (1182 μmol) (fig.26). Nella parte più profonda della carota di sedimento, al di sotto dei 30 cm, le concentrazioni seguono un trend decrescente, a indicare una rimozione dell'elemento dalle acque interstiziali connesso ad una probabile precipitazione sotto forma di solfuro FeS.

Il picco negativo, registrato intorno ai 23 cm di profondità, coincide con il picco positivo rilevato nella distribuzione dei NO_3^- e potrebbe essere ricollegato ad una precipitazione di Fe(III) in forma di ossido.

Solfato

Il profilo di concentrazione del solfato suggerisce un forte gradiente di concentrazione positivo secondo il quale l'elemento diffonde dalla colonna d'acqua all'interno del sedimento e viene poi rapidamente rimosso dall'acqua interstiziale nei primissimi millimetri di profondità, raggiungendo valori di concentrazione prossimi allo zero. (Fig.26). Il picco positivo è lo stesso di cui sopra.

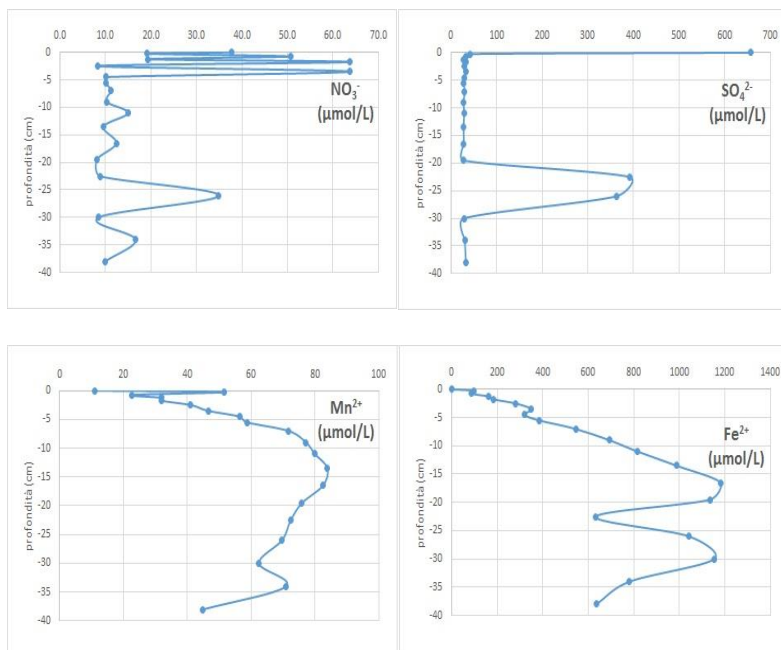


Fig.26 Profili verticali di concentrazione delle specie mobili (NO_3^- , SO_4^{2-} , Mn^{2+} , Fe^{2+}) associate alle riduzioni dei principali accettori di

5.5.2 Prodotti di degradazione della sostanza organica

NH₄⁺

Come riportato in letteratura, all'interno delle acque interstiziali l'ammonio deriva dalla degradazione della materia organica così come dalla riduzione dei nitrati (Forsberg, 1989).

Le concentrazioni nel campione analizzato, estremamente basse al di sotto dell'interfaccia, mostrano un incremento lungo tutta la colonna di sedimento, con elevati valori al fondo pari a 1.7 mmol/L. Considerata la bassissima quantità di nitrato presente, un simile andamento è quasi totalmente imputabile all'idrolizzazione dei composti organici azotati (Fig.27).

DIC

Il carbonio inorganico disciolto, o DIC, ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$), è generalmente prodotto durante la mineralizzazione della sostanza organica a seguito dell'idrolizzazione della CO_2 generata dalla respirazione batterica, con successiva formazione di acido carbonico, carbonato e bicarbonato. Anche la dissoluzione della calcite, quando presente nei sedimenti, può incrementarne il contenuto all'interno delle acque interstiziali.

Il profilo di concentrazione del DIC segue un trend crescente nei primi 22 cm superiori, in cui passa da 3.9 mmol/L a 21.3 mmol/L; mantiene valori pressoché costanti fino ai 34 cm di profondità per poi decrescere fino ad un valore di 19.7 mmol/L al fondo (fig.27)

L'andamento generale è simile a quello dell'ammonio, con un gradiente di concentrazione che indica una diffusione verso la colonna d'acqua soprastante.

La fonte del carbonio inorganico disciolto nelle acque interstiziali è stata individuata prevalentemente nella degradazione della materia organica.

DOC

Il profilo di concentrazione del carbonio organico disciolto all'interno del campione analizzato, dopo un iniziale picco al di sotto dell'interfaccia acqua-sedimento, in cui passa da 0.23 mmol/L a 4.22 mmol/L, probabilmente a seguito dell'elevato tasso di mineralizzazione della materia organica, a profondità maggiori oscilla intorno ad un valore medio pari a 2.77 mmol/L (fig.27).

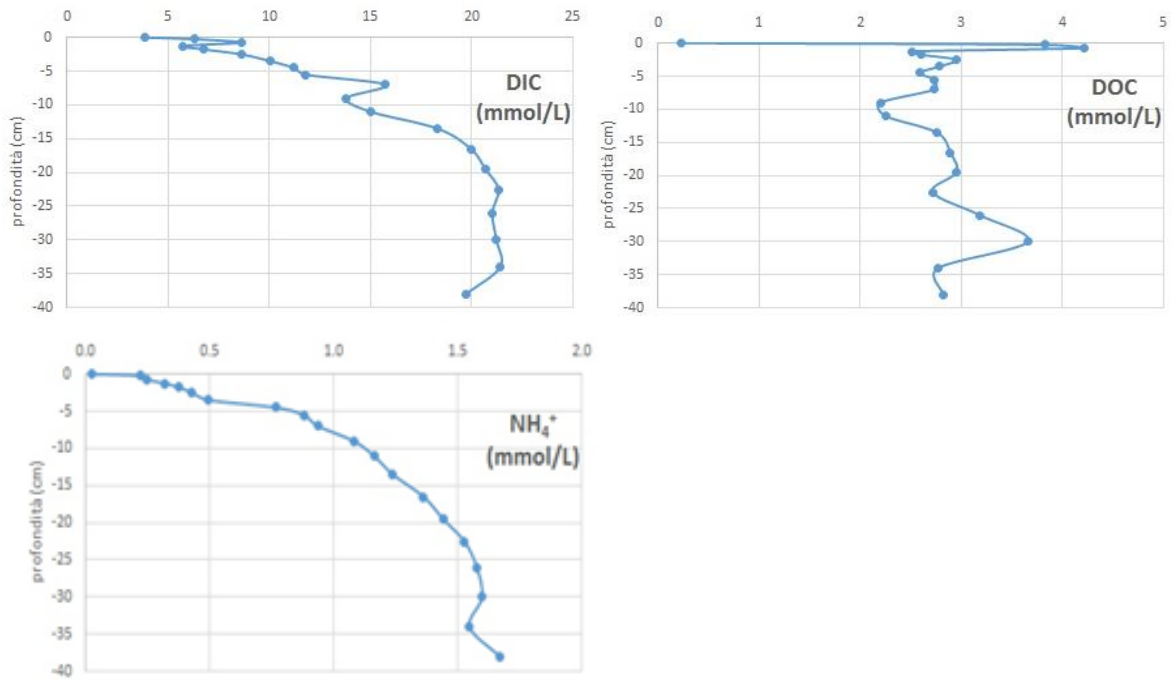


Fig.27 Profili verticali di concentrazione dei principali prodotti di degradazione edlla materia organica (NH₄⁺, DIC e DOC).

L'accumulo di DOC (Dissolved Organic Carbon) nei sedimenti profondi anossici è stato spiegato, in letteratura, con una polimerizzazione abiotica di DOM (Dissolved Organic Matter) a basso peso molecolare (Krom and Sholkovitz 1977), con una degradazione anaerobica della materia organica particellare (Hatcher et al. 1983) e/o con una dissoluzione riduttiva di ossidi di Fe (III) e Mn (IV) in condizioni anossiche, con il conseguente rilascio nelle acque interstiziali della materia organica adsorbita (Sierra et al., 2001; Deflandre et al., 2002; O'Loughlin and Chin, 2004; Chen & Hur, 2015). Questo fenomeno è stato osservato in laghi dal fondo stagionalmente anossico, in cui il Ferro Ferroso derivante dalla riduzione degli ossidi di Fe (III), si accumula insieme al DOM (Sholkovitz and Copland 1982; Tipping and Woof 1983; Chen & Hur, 2015).

Dall'analisi fin qui condotta emerge come l'accumulo e la mineralizzazione della sostanza organica al fondo dell'invaso, determinando una condizione di anossia, influenzino la composizione chimica delle acque ipolimniche ed interstiziali, a seguito dell'innescio di processi redox microbiologicamente mediati consistenti in una progressiva ossidazione della materia organica tramite riduzione di diversi accettori di elettroni. In assenza di dati circa i tassi di reazione, non è possibile quantificare il contributo dei differenti processi di respirazione. Tuttavia le informazioni disponibili consentono alcune importanti osservazioni qualitative.

L'identificazione delle zone redox nei sedimenti può essere eseguita mediante una delimitazione dei profili di concentrazione di Fe (II), Mn (II) e SO₄²⁻ all'interno delle acque interstiziali. Tenendo conto del valore estremamente basso di Eh al di sotto dell'interfaccia acqua-sedimento e delle informazioni fornite da Hesse (1986) in merito ai confini della zona di riduzione dei nitrati, è infatti lecito supporre che a quella profondità quasi tutto il nitrato disponibile nel sistema sia stato già ridotto lungo la colonna d'acqua e che nelle reazioni diagenetiche vengano utilizzati gli accettori di elettroni disponibili fra quelli termodinamicamente favoriti.

Nel caso in esame, il solfato viene rimosso dalle acque interstiziali entro il primo centimetro di profondità.

Questa successione nel processo diagenetico, non corrispondente alla sequenza descritta da Froelich (1979) è stata documentata in altri studi fra i quali un'indagine condotta da Hendy et al. (2008) sulla distribuzione dei metalli in traccia nel Distretto dei laghi Rotorua (Nuova Zelanda). Fra questi, il bacino Ngapouri, eutrofico e anossico, mostra una distribuzione di SO₄²⁻, Fe (II) e Mn (II) simile a quella dell'invaso di Ridracoli, con una repentina rimozione del solfato dalle acque interstiziali subito al di sotto dell'interfaccia acqua-sedimento ed un successivo, significativo incremento nelle concentrazioni di Fe e Mn disciolti (fig.28).

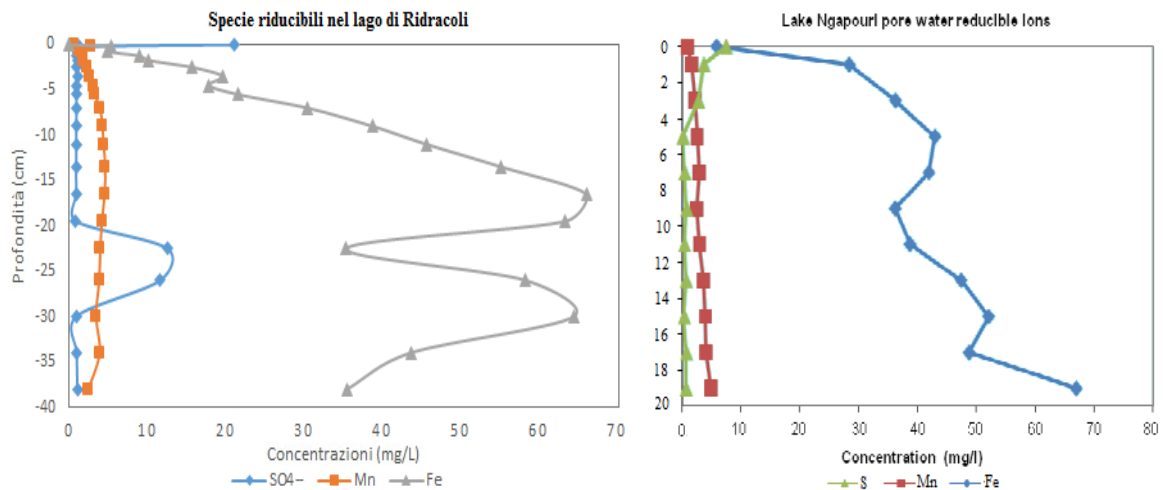


Fig.28 Confronto tra i profili verticali di concentrazione degli elementi Fe²⁺, Mn²⁺ e SO₄²⁻ disciolti nelle acque interstiziali dell'invaso di Ridracoli e quelle rilevate durante uno studio sulle acque interstiziali del lago Ngapouri (Nuova Zelanda)

All'interno dell'invaso di Ridracoli, le concentrazioni di Mn disciolto, inferiori a 1 $\mu\text{mol/L}$ lungo tutta la colonna d'acqua, aumentano nettamente nell'ipolimnio - in cui raggiungono un valore pari a 5.99 $\mu\text{mol/L}$ - in seguito alla diffusione dal sedimento, confermata dal gradiente presente nelle acque interstiziali.

Similmente, le concentrazioni di Fe^{2+} mostrano un incremento lungo la colonna d'acqua, con un valore al fondo pari a 0.27 $\mu\text{mol/L}$. La distribuzione dell'elemento mobile nelle acque interstiziali disegna un profilo simile a quello del Manganese, raggiungendo tuttavia un picco di concentrazione più elevato (1181.7 $\mu\text{mol/L}$ Fe^{2+} , 83.9 $\mu\text{mol/L}$ Mn^{2+}), connesso alla maggiore quantità di ossidi di Fe(III) presenti nel sedimento, a profondità più elevate (16.5 cm il Fe^{2+} , 13.5 cm il Mn^{2+}) coerentemente al modello diagenetico descritto da Froelich (1979). Le concentrazioni di Fe^{2+} nell'ipolimnio, più basse se comparate a quelle del Mn^{2+} , potrebbero essere dovute alla formazione e precipitazione di FeS, comprovate dalle venature nerastre presenti nel sedimento ad un centimetro dall'interfaccia, così come alle lente cinetiche di ossidazione del Mn che, unitamente al suo più alto potenziale standard di reazione, fanno sì che l'elemento venga rilasciato nella colonna d'acqua in anticipo rispetto al Fe e che vi rimanga più a lungo.

Al di sotto della zona di riduzione del Fe (III) la degradazione della materia organica potrebbe proseguire mediante processi metanogenetici che, tuttavia, non sono stati indagati all'interno di questo studio.

5.5.3 Altri elementi

La speciazione e la biodisponibilità dei metalli associati agli ossidi di Fe e Mn è influenzata significativamente dai cicli di dissoluzione riduttiva a riprecipitazione ossidativa dei due elementi (Dzombak & Morel, 1990; Tonkin et al., 2004).

Nei sedimenti solfidici, inoltre, i metalli in traccia possono coprecipitare o essere adsorbiti sulla superficie dei solfuri di Fe, o formare fasi solforiche proprie. Di conseguenza, i metalli in traccia rilasciati in seguito alla riduzione di ossidi di Fe e Mn, possono diffondere verso gli strati più profondi e più riducenti e venire legati dai solfuri (Koretsky et al., 2006, Huerta-Diaz et al., 1998; Kerner & Wallmann, 1992).

All'interno delle acque interstiziali del campione analizzato, il profilo del Ni mostra un maggiore rilascio in prossimità della superficie, seguito da un brusco decremento intorno ai

4 cm. Al di sotto, un andamento oscillante e tendenzialmente crescente tra i 5 ed i 26 cm, con un picco negativo intorno ai 16 cm, precede una diminuzione dei valori nei livelli più profondi (fig. 29).

La distribuzione del Co è quasi sovrapponibile a quella del Ni, fatta eccezione per i primi centimetri al di sotto dell'interfaccia acqua-sedimento che mostrano, in questo caso, un discreto rilascio (fig.29). Confrontando i profili degli elementi presenti nella fase solida del sedimento, si rileva una stessa sovrapponibilità, confermata da una forte correlazione statistica ($r = 0.69$).

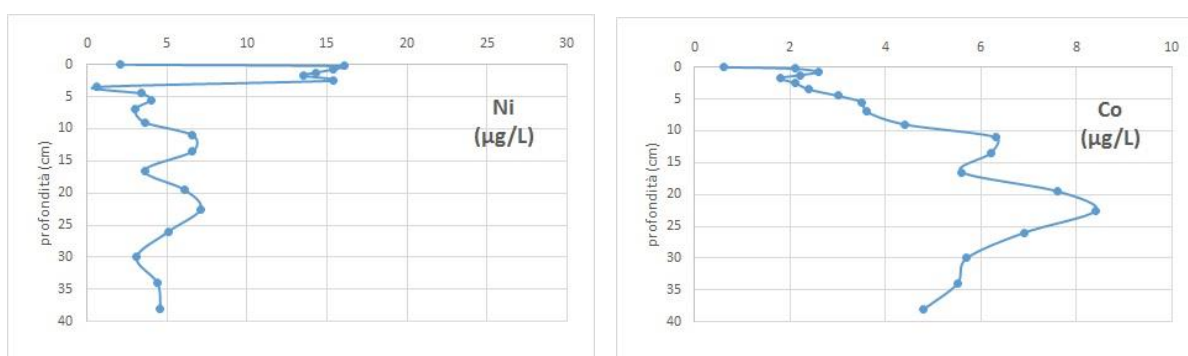


Fig.29 Profili verticali di concentrazione di Ni e Co disciolti nelle acque interstiziali del lago di Ridracoli.

I profili di Cu e Zn seguono un andamento simile, con un picco positivo subito al di sotto dell'interfaccia acqua-sedimento, valori decrescenti fino ai 20- 25 di profondità ed un successivo incremento di concentrazione, notevolmente più elevato nel caso dello Zn (fig.30).

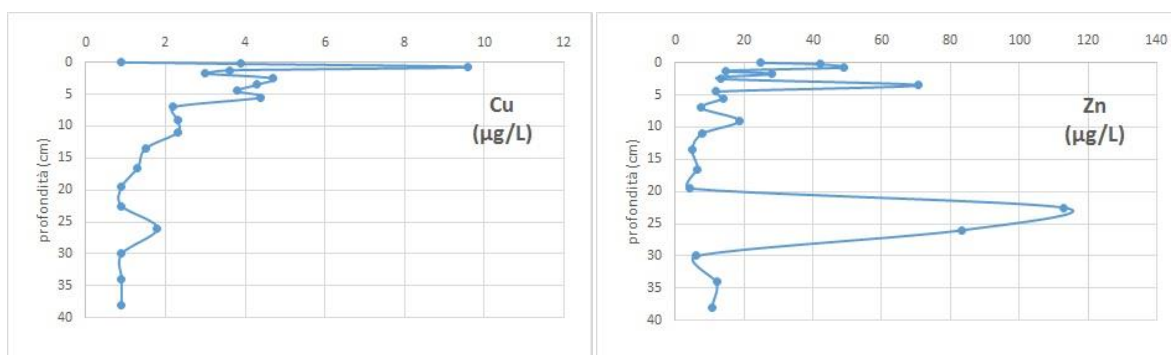


Fig.30 Profili verticali di concentrazione di Cu e Zn disciolti nelle acque interstiziali del lago di Ridracoli.

Per il Cr si è registrato soltanto un debole incremento di concentrazione nei primissimi centimetri di sedimento, mentre il Pb mostra un debole rilascio in prossimità della superficie,

un rilevante picco positivo intorno ai 16 cm di profondità ed un leggero incremento di concentrazione tra i 20 ed i 25 cm, seguito da andamento decrescente (Fig.31).

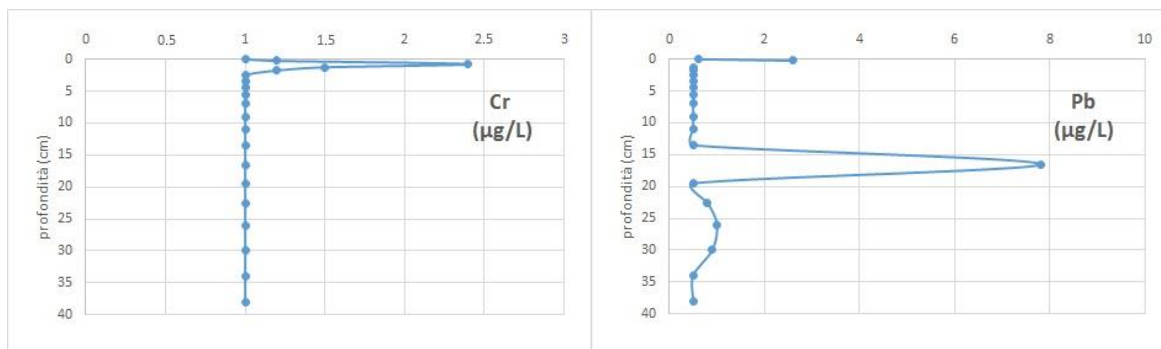


Fig.31 Profili verticali di concentrazione di Cr e Pb disciolti nelle acque interstiziali del lago di Ridracoli.

Secondo quanto riscontrato in letteratura, fra gli elementi siderofili, il Nichel mostra una forte tendenza ad essere adsorbito sui minerali argillosi (Short 1961) o ossidi e idrossidi di Fe e Mn (Stumm and Morgan, 1970) e, in condizioni riducenti, viene incorporato all'interno dei solfuri riducendo la sua mobilità (McBride 1994).

Similmente il Cobalto, siderofilo e calcofilo, viene rapidamente rimosso dalla soluzione mediante co-precipitazione con ossidi di Fe e Mn e, in particolar modo per questi ultimi, mostra una rilevante affinità.

Il rilascio nelle acque interstiziali dei due elementi, Ni e Co, è associabile alla dissoluzione riduttiva degli ossidi di Fe e Mn e combacia con l'incremento nelle concentrazioni delle specie mobili Fe (II) e Mn (II) che raggiungono i valori massimi nei primi 15 cm di profondità. I valori negativi intorno ai 16 e 30 cm potrebbero essere riconnessi alla presenza di forme insolubili dei due elementi associate alla fase carbonatica del sedimento.

Rame e piombo hanno caratteristiche calcofile e formano diversi minerali tra cui calcopirite (CuFeS_2), galena (PbS), anglesite (PbSO_4) e cerussite (PbCO_3). Rispetto agli ossidi di Ferro, il Pb vi viene adsorbito in presenza di Cu e Zn (O'Day et al. 1998), mentre i due elementi vanno incontro a coprecipitazione (Lottermoser et al. 1999).

La mobilità dello Zn, elevata in condizioni acide e ossidanti, è limitata in condizioni riducenti le quali, unitamente a un basso pH, possono determinare la formazione di sfalerite (ZnS).

I profili di distribuzione di Cu e Zn all'interno del sedimento sono associabili ad una riduzione di ossidi di Fe nei primi 20 cm di profondità e ad una probabile ossidazione di

solfuri metallici tra i 20 ed i 25 cm, livello associato all'intrusione di ossigeno e coincidente con una rimozione del Fe (II) dalle acque interstiziali.

Allo stesso modo, il repentino aumento di concentrazione del Pb nelle acque interstiziali intorno ai 16 cm di profondità coincide con il massimo picco di rilascio del Fe (II), confermando il verificarsi di un processo di desorbimento dall'ossido in seguito alla sua dissoluzione.

Infine il Cromo, è un elemento litofilo, generalmente arricchito in rocce mafiche ed ultramafiche che, nella forma ionica Cr 3+ assume lo stesso comportamento di Fe 3+ ed Al 3+ accumulandosi in ossidi secondari e argille. Il carbonio organico disciolto, inoltre, può mediare la fotoreduzione del Cr 6+ a Cr 3+ (Santschi 1988) e, in questa forma, l'elemento può sostituire il Fe (III) all'interno dei minerali.

Lo studio condotto da Achterberg et al. (1997) ha rilevato una presenza maggiore di Cr (III) nelle acque anossiche dell'ipolimnio nel lago Esthwaite Water, adsorbito su acidi umici e fulvici.

Il rilascio dell'elemento nei primi centimetri al di sotto dell'interfaccia, ricchi in materia organica estremamente reattiva, parrebbe giustificare questa ipotesi anche all'interno dell'invaso di Ridracoli.

Il Ba mostra un progressivo rilascio all'interno delle acque interstiziali non associabile ad alcuno dei processi finora elencati. Da un'analisi della matrice di correlazione, infatti, si nota come non sia correlato con il Fe, né con il Mn o con gli elementi caratteristici della serie carbonatica. Il suo profilo di concentrazione è, per contro, quasi speculare rispetto a quello del pH e consente di porre all'origine dell'elemento disciolto, una dissoluzione del materiale silicatico costituente il sedimento (Fig.32).

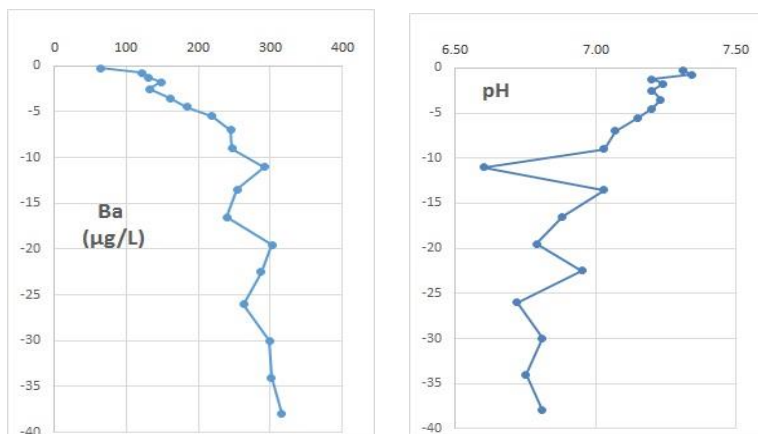


Fig.32 Profilo verticale di concentrazione del Ba disciolto nelle acque interstiziali dell'invaso di Ridracoli confrontato con i valori di pH.

Similmente il Mg^{2+} segue un profilo di distribuzione crescente con la profondità e mostra un picco pari a 66 mg/L intorno ai 23 cm, a indicare un rilascio dell'elemento dai livelli profondi di sedimento con la formazione di un gradiente di concentrazione negativo verso la colonna d'acqua. Dalla matrice di correlazione, tuttavia, emerge un legame dell'elemento esclusivamente con il materiale silicatico presente nel sedimento (Fig.33).

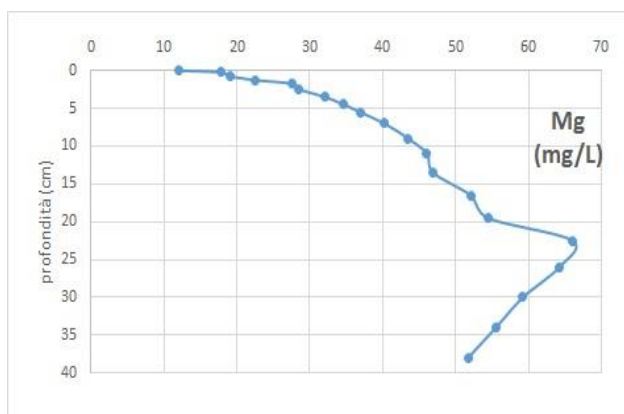


Fig.33 Profilo verticale di concentrazione del Mg disciolto nelle acque interstiziali dell'invaso di Ridracoli.

Uno studio condotto da Wallmann et al (2008) sulla dissoluzione dei minerali silicatici in sedimenti marini anossici, ha evidenziato come l'elevato contenuto di carbonio organico disciolto nei sedimenti profondi anossici possa promuovere la dissoluzione delle fasi silicatiche attraverso la formazione di complessi con l' Al^{3+} ed altri cationi di struttura, con conseguente arricchimento in Mg^{2+} , Ca^{2+} e Na^{+} , così come alla formazione di carbonati autigenici. Questo si riflette in una decrescita dei rapporti Mg^{2+}/Al , Ca^{2+}/Al e Na^{+}/Al , a indicare una perdita del catione mobile.

Il valore decrescente del rapporto Mg/Al con la profondità potrebbe supportare questa ipotesi anche all'interno dell'invaso di Ridracoli, nella porzione inferiore della colonna di sedimento (Fig.34). Tuttavia, da questo confronto, emerge soprattutto chiaramente la presenza del Mg nello strato carbonatico, che ricollega il trasferimento dell'elemento disciolto nelle acque interstiziali ad un processo di dissoluzione in atto in questo strato sedimentario.

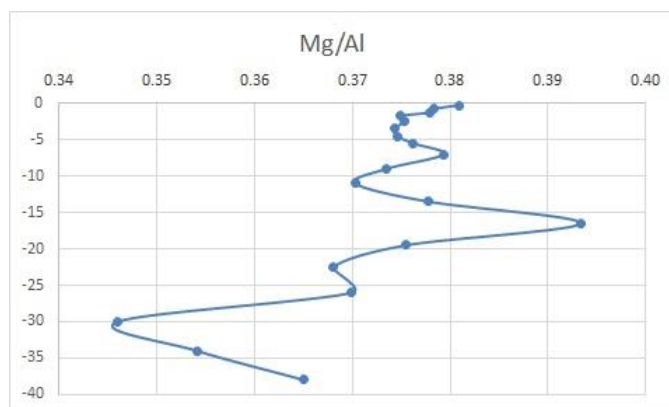


Fig.34 Profilo verticale del rapporto Mg/Al nelle acque interstiziali dell'invaso di Ridracoli.

Il profilo di distribuzione del Ca^{2+} segue un andamento crescente con la profondità e delinea un gradiente di concentrazione negativo verso la colonna d'acqua, compatibile con un rilascio conseguente a dissoluzione dei carbonati intorno ai 12, 23 e 30 cm (Fig.35).

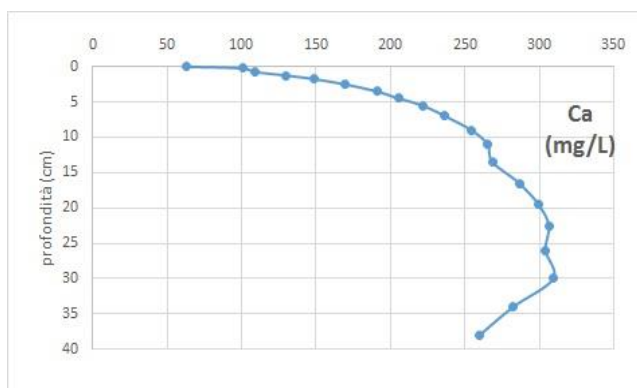


Fig.35 Profilo verticale di concentrazione del Ca disciolto nelle acque interstiziali dell'invaso di Ridracoli.

Infine lo Stronzio mostra un profilo di distribuzione associabile ad un duplice rilascio, il primo nella parte superiore del sedimento, intorno ai 5-10 cm, associabile al processo di riduzione degli ossidi di Ferro e Manganese, il secondo intorno ai 30 cm, ricollegabile alla dissoluzione carbonatica (Fig.36).

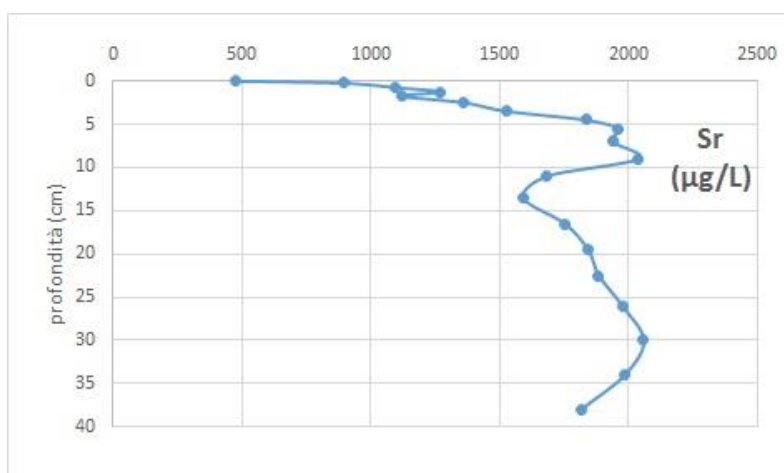


Fig.36 Profilo verticale di concentrazione dello Sr disciolto nelle acque interstiziali dell'invaso di Ridracoli.

Come è possibile leggere in uno studio condotto da Thorpe et. al. (2012) sull'adsorbimento e precipitazione dello Stronzio durante la bioriduzione, infatti, nonostante questo elemento non sembri essere influenzato dallo stato redox, a seguito della denitrificazione connessa alla riduzione della materia organica si registra un limitato rilascio di Sr^{2+} in soluzione in concomitanza della riduzione di ossidi di Mn (IV) e Fe (III) e del conseguente abbassamento del pH.

5.6 Calcolo dei flussi all'interfaccia acqua-sedimento

I gradienti di concentrazione degli elementi rispetto all'interfaccia sono rappresentati in fig.37.

I profili di DIC, Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} e NH_4^+ mostrano un andamento del tutto simile, con un incremento di concentrazione nelle acque interstiziali rispetto alla profondità e una conseguente diffusione verso l'alto lungo un gradiente negativo.

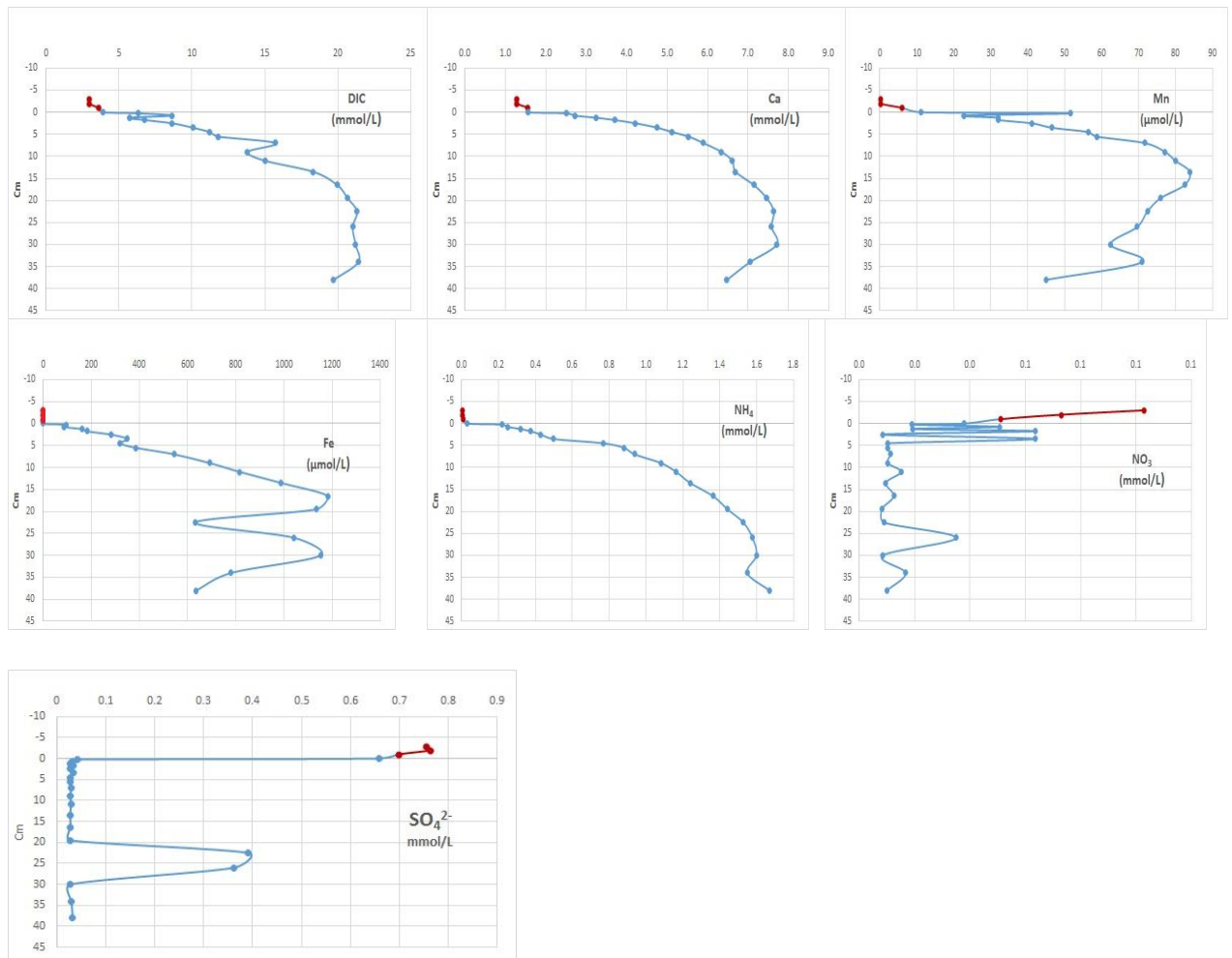
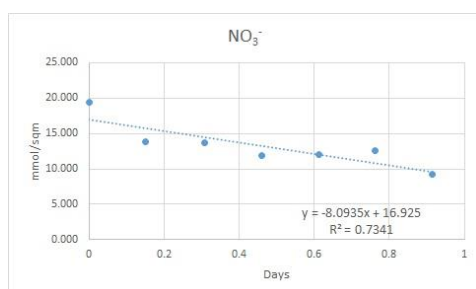


Fig.37 Profili di concentrazione di DIC, Ca, Fe²⁺, Mn²⁺, NH₄⁺, NO₃⁻ e SO₄²⁻ disciolti nelle acque interstiziali e nei primi centimetri al di sopra dell'interfaccia acqua-sedimento nell'invaso di Ridracoli.

Al contrario, lo ione NO₃⁻ e lo ione SO₄²⁻ mostrano un profilo opposto, con concentrazioni in rapida diminuzione, rispetto alla profondità, lungo la colonna d'acqua ed all'interno delle acque interstiziali, con la formazione di un gradiente positivo ed il trasporto degli elementi all'interno del sedimento, a indicare processi di denitrificazione e solforiduzione.

I cambiamenti di concentrazione degli elementi rispetto al tempo, misurati all'interno della camera benthica, sono rappresentati in fig.38



(Fig. 38, continua pagina seguente...)

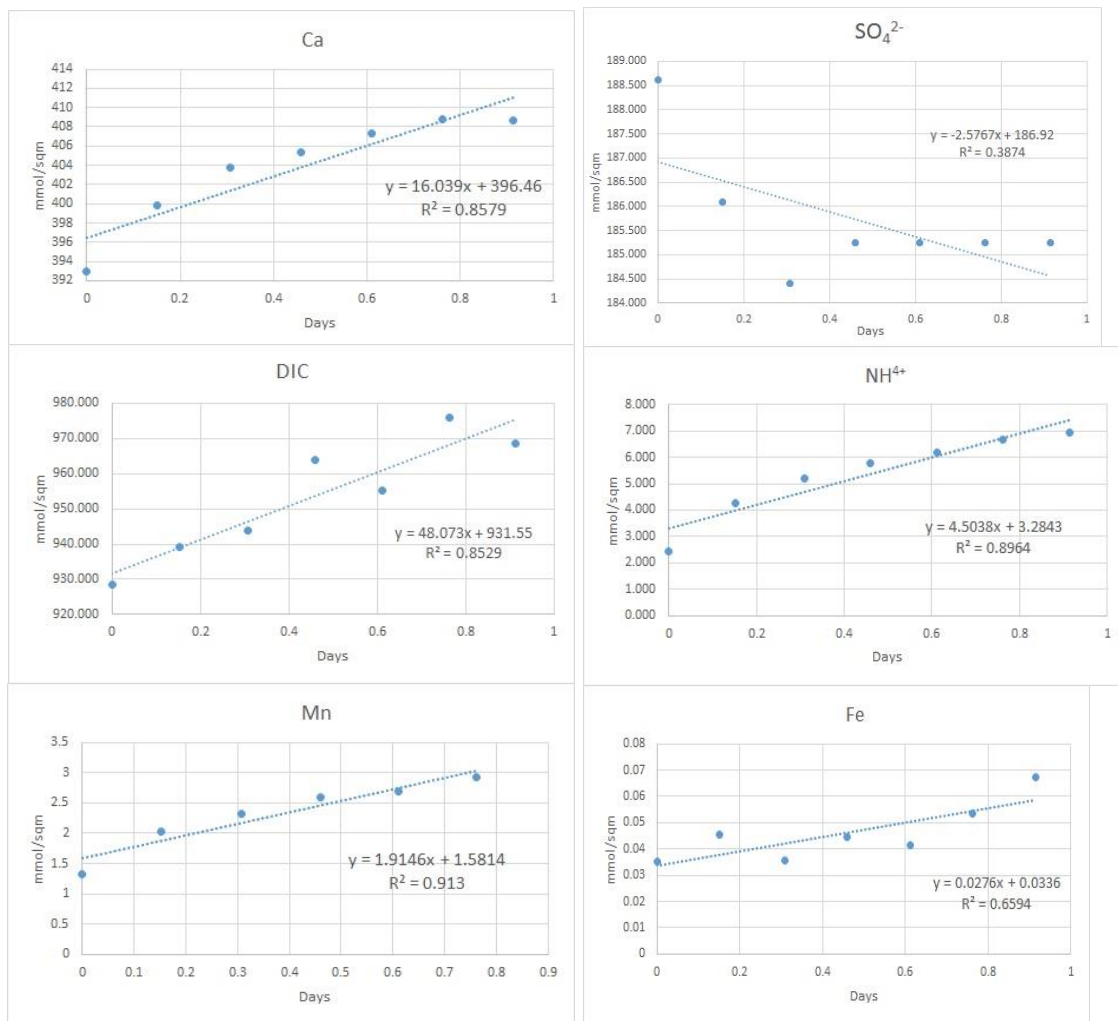


Fig.38 Variazioni nella concentrazione di DIC, Ca, Fe, Mn, NH₄, NO₃ e SO₄ disciolti nelle acque interstiziali e nei primi centimetri al di sopra dell'interfaccia acqua-sedimento nell'invaso di Ridracoli.

In quasi tutto i casi il flusso segue un andamento costante, ad eccezione del Fe²⁺ il cui rilascio mostra una minore linearità riconducibile ai cicli ossido-riduttivi e il solfato, che subisce una brusca diminuzione iniziale per poi mantenere una concentrazione costante con il procedere della diagenesi.

Per meglio esaminare i processi di scambio di Fe²⁺ e Mn²⁺ fra la colonna d'acqua ed il sedimento e quantificare il tasso di rilascio attraverso l'interfaccia degli elementi in soluzione, è stato effettuato un calcolo dei flussi diffusivi attraverso l'applicazione della prima legge di Fick ai profili di concentrazione.

Allo stato stazionario, il flusso (J) è uguale al prodotto del gradiente di concentrazione ($\delta C/\delta z$) moltiplicato per il coefficiente di diffusione (Ds) e la porosità (ϕ):

$$J = \varphi \cdot D_s \cdot (\delta C / \delta z)$$

L'unità di misura del flusso "J" è mmol m⁻² day.

Dal momento che la diffusione opera per dissipare le differenze di concentrazione, il flusso è direttamente proporzionale ai gradienti di concentrazione. Il fattore di proporzionalità è il coefficiente di diffusione D_s strettamente dipendente dalla porosità, intesa come espressione della tortuosità, ossia della distorsione nel percorso diffusivo dei soluti operata dalle particelle solide del sedimento (Hesse, 1980). Dipende anche dalla salinità e dalla temperatura.

I coefficienti di diffusione sono stati presi da Li & Gregory (1974) e aggiustati rispetto alla temperatura e alla salinità, mentre i dati di concentrazione utilizzati corrispondono a quelli del fondo della colonna d'acqua e dei primi 0.25 cm al di sotto dell'interfaccia acqua-sedimento.

Tuttavia con la prima legge di Fick si tiene conto della sola diffusione come unico meccanismo di trasporto, perdendo l'informazione connessa ad altri processi fra i quali la bioirrigazione, l'advezione per costipamento dei sedimenti e la formazione di fasi gassose. Inoltre, la misura delle concentrazioni al di sopra e al di sotto della superficie del sedimento non rileva i processi che hanno luogo a livello dell'interfaccia. Da ciò deriva una sottostima del flusso calcolato rispetto a quello reale, misurato con la camera bentina. Per una maggiore accuratezza nella stima dei flussi, è stato quindi eseguito un confronto fra i valori calcolati e quelli misurati (tab4). I valori negativi indicano una diffusione dal sedimento verso la colonna d'acqua.

Tab.4 Valori dei flussi calcolati (J) e misurati (camera bentina).

	J	Camera bentina
	mmol/m ² * d	mmol/sqm*d
Mn	-0.394	-1.914
Fe	-1.008	-0.028
NH ₄	-5.740	-4.504

NO ₃ ⁻	0.543	8.094
DIC	-42.142	-48.073
Ca	-11.075	-16.039

Il tasso di rilascio del Mn stimato secondo la legge di Fick risulta essere pari a -0.394 mmol/m² * d, un valore inferiore rispetto a quello misurato dalla camera bentica (-1.914 mmol/sqm*d).

Un incremento dell'elemento disciolto nell'ipolimnio è dovuto ad una riduzione degli ossidi di Manganese, processo che, in accordo con quanto scritto da Davison (1993) si verifica rapidamente quando questi entrano in un ambiente anossico e il Fe (II) ed i solfuri sono i principali agenti riduttori. Un'altra spiegazione potrebbe essere spiegata dalla lenta cinetica di ossidazione del Mn che lo rende meno sensibile a questo processo.

Coerentemente con questo quadro, Il tasso di rilascio del Fe calcolato risulta essere superiore a quello misurato, con un valore di -1.008 mmol/m² * d, contro le -0.028 mmol/sqm*d della camera bentica. Tenendo conto dei meccanismi di cui sopra, una simile discrepanza è associabile ad una precipitazione dell'elemento nelle immediate vicinanze dell'interfaccia, come solfuro o come ossido, a seguito della riduzione di ossidi di Manganese e nitrati.

Similmente, i flussi misurati per lo ione NH₄⁺ risultano essere minori rispetto a quelli calcolati con la legge di Fick (-4.504 mmol/sqm*d contro -5.740 mmol/m² * d). In accordo con il modello proposto da Katsev et al. (2007) (vedi Introduzione), in assenza di ossigeno in prossimità dell'interfaccia, è possibile ipotizzare un processo di nitrificazione dell'ammonio a spese, anche in questo caso, degli ossidi di Manganese.

Infine, il flusso di NO₃⁻ misurato dalla camera bentica risulta essere di molto superiore rispetto a quello calcolato (8.094 mmol/sqm*d contro 0.543 mmol/m² * d) come conseguenza del processo di denitrificazione connesso all'ossidazione degli ossidi di Fe ma soprattutto come accettore finale per la degradazione della sostanza organica.

I valori calcolati e misurati per il flusso di DIC e Ca non mostrano sostanziali differenze. Il valore, di poco superiore, misurato all'interno della camera bentica potrebbe essere associato a fenomeni di dissoluzione carbonatica all'interfaccia.

6. CONCLUSIONI

All'interno di questo studio, una combinazione di analisi statistiche e dati geochimici, ottenuti dai campioni di acqua e sedimento, ha consentito di individuare nella decomposizione anaerobica della materia organica il processo che, direttamente o indirettamente, influenza la composizione chimica delle acque ipolimniche all'interno del lago artificiale di Ridracoli.

La posizione dell'invaso, posto all'interno del Parco Naturale delle Foreste Casentinesi, è infatti favorevole ad un apporto di materia organica alloctona proveniente dalla vegetazione spondale e questo fattore, in associazione alla modesta profondità del bacino e all'assenza di rimescolamento delle masse d'acqua, ne favorisce l'accumulo e la conseguente degradazione all'interno dei sedimenti.

La delineazione dei profili verticali di distribuzione lungo la colonna d'acqua di Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ , (con concentrazioni crescenti verso il fondo) NO_3^- e SO_4^{2-} (con, all'opposto, valori in diminuzione alle stesse profondità), associata ad un'analisi dei valori di ossigeno disciolto, pH e Eh, ha fornito una prima conferma delle caratteristiche riducenti dell'ipolimnio, riconducibili all'instaurarsi di una stratificazione termica nel periodo estivo.

Una successiva indagine delle caratteristiche macroscopiche del sedimento, della granulometria, della composizione chimica del materiale litoide e del contenuto in materia organica, ha poi consentito di delineare le caratteristiche di base del sistema. In particolare, l'ampio set di dati chimici ottenuti in merito alla composizione litologica del sedimento è stato analizzato tramite grafici a dispersione su MS Excel e matrici statistiche di correlazione, al fine di individuare le relazioni fra le specie coinvolte nei processi biogeochimici e determinare il contributo da questi fornito nella distribuzione di elementi in traccia. Dai risultati è emerso come la matrice sedimentaria, prevalentemente silicatica, presenti strati definiti di materiali carbonatici, caratteristici della Formazione Marnoso Arenacea ed una frazione arricchita in ossidi di Ferro e metalli ad esso associati, come Ni, Zn, Cu, Cr e V. La stima del Carbonio Organico e del rapporto C_{org}/N_{tot} , ha permesso di delineare l'origine mista, autoctona e alloctona, del materiale organico contenuto nel sedimento e di valutare qualitativamente il livello di avanzamento del processo diagenetico, più alto in prossimità dell'interfaccia acqua-sedimento e minore negli strati più profondi e riducenti.

L'analisi dei profili di concentrazione delle sostanze disciolte nelle acque interstiziali, ha poi consentito la ricostruzione di un quadro diagenetico generale, contraddistinto da una deplezione degli accettori di elettroni principali (O_2 e NO_3^-) entro i primi millimetri di sedimento. La distribuzione verticale delle specie ossidanti successive ai nitrati nella "catena alimentare anaerobica", ha mostrato una sequenza alternativa rispetto a quella generalmente presentata in letteratura, con un consumo immediato di SO_4^{2-} seguito da una graduale riduzione degli ossidi di Mn (IV) e Fe (III), probabilmente conseguente alla scarsa concentrazione di solfato solitamente presente nelle acque dei laghi in generale e nell'invaso di Ridracoli in particolare.

L'elevato rilascio di Fe^{2+} e Mn^{2+} in soluzione, così come la progressiva produzione di NH_4^+ e DIC disciolti nelle acque interstiziali, si è tradotto dunque in un gradiente negativo e in un conseguente flusso attraverso l'interfaccia acqua-sedimento, misurato in situ mediante l'utilizzo di una camera bentica e calcolato successivamente attraverso l'applicazione della prima legge di Fick sulla dispersione. Un confronto fra i due valori ottenuti ha confermato gli scambi fra i due comparti ambientali e ha consentito una definizione più dettagliata dei processi biogeochimici in atto all'interfaccia acqua sedimento. Il potenziale redox del sistema ipolimnico risulta così essere controllato dai flussi di Mn^{2+} e Fe^{2+} , dall'ossidazione del Fe^{2+} a spese di nitrato e ossidi di manganese e dalla conseguente formazione di Mn^{2+} e NH_4^+ .

L'analisi dei profili di distribuzione di alcuni elementi in traccia all'interno delle acque interstiziali, confrontati con quelli degli elementi principali e con i risultati ottenuti dalla caratterizzazione chimica dei sedimenti, ha consentito di delineare un flusso negativo di Ni, Co, Cu, Zn, Pb e Sr verso la colonna d'acqua associabile alla dissoluzione riduttiva di ossidi di ferro e manganese, così come riscontrato in altri studi presenti in letteratura, seppure il comportamento chimico degli elementi in traccia nelle acque dolci soggette a variazioni stagionali non sia ancora del tutto definito.

Infine, a processi di dissoluzione delle componenti carbonatiche e silicatiche connessi al basso valore di pH, sono state attribuite la diffusione verso la colonna d'acqua di Ca^{2+} e Mg^{2+} , nel primo caso e Ba^{2+} nel secondo.

La caratterizzazione delle acque interstiziali e la stima dei flussi all'interfaccia acqua-sedimento hanno quindi consentito di individuare nella diagenesi della materia organica il motore guida dei processi biogeochimici in atto nell'ipolimnio dell'invaso di Ridracoli.

Analisi stagionali, in studi futuri, potranno fornire maggiori informazioni sui cicli redox degli elementi, sul ruolo che rivestono nella distribuzione dei metalli in traccia e sull'effetto complessivo che possono determinare sulla qualità dell'acqua, a supporto di una sempre efficace gestione della risorsa.

7. BIBLIOGRAFIA

Achterberg, E. P., Van Den Berg, C. M., Boussemart, M., & Davison, W. (1997). Speciation and cycling of trace metals in Esthwaite Water: a productive English lake with seasonal deep-water anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(24), 5233-5253.

Ahlgren, I. (1977). Role of sediments in the process of recovery of a eutrophicated lake. In *Interactions Between Sediments and Fresh Water; Proceedings of an International Symposium*

APAT & IRSA. 2003. Metodi di campionamento. In: *Metodi analitici per le acque. APAT Manuali e Linee Guida 29/2003. Metodo 1030. Vol. 1: 75-85*

Baccini, P. (1985). Phosphate interactions at the sediment-water interface. *Chemical Processes in Lakes, John Wiley and Sons, New York New York. 1985. p 189-205, 14 fig, 2 tab, 20 ref, append.*

Balistrieri, L. S., Murray, J. W., & Paul, B. (1992a). The cycling of iron and manganese in the water column of Lake Sammamish, Washington. *Limnology and Oceanography*, 37(3), 510-528.

b

Balistrieri L. S., Murray J. W., and Paul B. (1994) The geochemical cycling of trace elements in a biogenic meromictic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3993-4008.

Bartolini, C., Bernini, M., Carloni, G. C., Costantini, A., Federici, P. R., Gasperi, G., ... & Pranzini, G. (1982). Carta neotettonica dell'Appennino settentrionale. Note illustrative. *Bollettino della Societa Geologica Italiana*, 101(4), 523-549.

Benson, L. V., Meyers, P. A., & Spencer, R. J. (1991). Change in the size of Walker Lake during the past 5000 years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 81(3-4), 189-214.

- Berner, R. A. Principles of Chemical Sedimentology, 1971. *McGraw-Hill, New York.*
- Berner, R. A. (1980). *Early diagenesis: A theoretical approach* (No. 1). Princeton University Press.
- Brunskill, G. J., Povoledo, D., Graham, B. W., & Stainton, M. P. (1971). Chemistry of surface sediments of sixteen lakes in the Experimental Lakes Area, northwestern Ontario. *Journal of the Fisheries Board of Canada*, 28(2), 277-294.
- Capone, D. G., & Kiene, R. P. (1988). Comparison of microbial dynamics in marine and freshwater sediments: Contrasts in anaerobic carbon catabolism. *Limnology and Oceanography*, 33(4), 725-749.
- Carignan, R., & Lean, D. R. S. (1991). Regeneration of dissolved substances in a seasonally anoxic lake: The relative importance of processes occurring in the water column and in the sediments. *Limnol. Oceanogr*, 36(4), 683-707.
- Chapra, S. C., & Dobson, H. F. (1981). Quantification of the lake trophic typologies of Naumann (surface quality) and Thienemann (oxygen) with special reference to the Great Lakes. *Journal of Great Lakes Research*, 7(2), 182-193.
- Chen, M., & Hur, J. (2015). Pre-treatments, characteristics, and biogeochemical dynamics of dissolved organic matter in sediments: a review. *Water research*, 79, 10-25.
- Claypool, G. E., & Kaplan, I. R. (1974). The origin and distribution of methane in marine sediments. In *Natural gases in marine sediments* (pp. 99-139). Springer US.
- Cooke, G. D. (1989). Water Quality Management for Reservoirs and Tailwaters. Report 1: In-Reservoir Water Quality Management Techniques.
- Cook, R. B., & Schindler, D. W. (1983). The biogeochemistry of sulfur in an experimentally acidified lake. *Ecological Bulletins*, 115-127.
- Cranwell, P. A. (1981). Diagenesis of free and bound lipids in terrestrial detritus deposited in a lacustrine sediment. *Organic Geochemistry*, 3(3), 79-89.

Davidson, E. A. (1992). Pulses of nitric oxide and nitrous oxide flux following wetting of dry soil: An assessment of probable sources and importance relative to annual fluxes. *Ecological Bulletins*, 149-155.

Davison, W., Heaney, S. I., Talling, J. F., & Rigg, E. (1981). Seasonal transformations and movements of iron in a productive English lake with deep-water anoxia. *Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie*, 42(2), 196-224.

Davison, W., & Tipping, E. (1984). Treading in Mortimer's footsteps: the geochemical cycling of iron and manganese in Esthwaite Water.

Davison, W., & Woof, C. (1984). A study of the cycling of manganese and other elements in a seasonally anoxic lake, Rostherne Mere, UK. *Water Research*, 18(6), 727-734.

Davison, W. (1993). Iron and manganese in lakes. *Earth-Science Reviews*, 34(2), 119-163.

Deflandre, B., Mucci, A., Gagné, J. P., Guignard, C., & Jørn Sundby, B. (2002). Early diagenetic processes in coastal marine sediments disturbed by a catastrophic sedimentation event. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(14), 2547-2558.

DeLaune, R. D., & Reddy, K. R. (2005). Redox potential. *Encyclopedia of Soils in the Environment*, 3, 366-371.

De Vitre, R. R., Buffle, J., Perret, D., & Baudat, R. (1988). A study of iron and manganese transformations at the O₂S (-II) transition layer in a eutrophic lake (Lake Bret, Switzerland): A multimethod approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(6), 1601-1613.

Demaison, G. J., & Moore, G. T. (1980). Anoxic environments and oil source bed genesis. *AApG Bulletin*, 64(8), 1179-1209.

Devol, A. H. (1978). Bacterial oxygen uptake kinetics as related to biological processes in oxygen deficient zones of the oceans. *Deep Sea Research*, 25(2), 137-146.

- Devol, A. H. (1987). Verification of flux measurements made with in situ benthic chambers. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 34(5), 1007-1026.
- Dzombak, D. A., & Morel, F. M. (1990). *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide*. John Wiley & Sons.
- Eadie, B. J., Chambers, R. L., Gardner, W. S., & Bell, G. L. (1984). Sediment trap studies in Lake Michigan: Resuspension and chemical fluxes in the southern basin. *Journal of Great Lakes Research*, 10(3), 307-321.
- Ellis, M. M. (1936). Erosion silt as a factor in aquatic environments. *Ecology*, 17(1), 29-42.
- Emerson, S., & Hedges, J. I. (1988). Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments. *Paleoceanography*, 3(5), 621-634.
- Forsberg, C. (1989). Importance of sediments in understanding nutrient cyclings in lakes. *Hydrobiologia*, 176(1), 263-277.
- Förstner, U. (1981). Metal pollution assessment from sediment analysis. In *Metal pollution in the aquatic environment* (pp. 110-196). Springer Berlin Heidelberg.
- Franzini, M., Leoni, L., & Saitta, M. (1972). A simple method to evaluate the matrix effects in X-Ray fluorescence analysis. *X-ray Spectrometry*, 1(4), 151-154.
- Froelich, P., Klinkhammer, G. P., Bender, M. A. A., Luedtke, N. A., Heath, G. R., Cullen, D., ... & Maynard, V. (1979). Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(7), 1075-1090.
- Gandolfi, G., Paganelli, L., & Zuffa, G. G. (1983). Petrology and dispersal pattern in the Marnoso-arenacea Formation (Miocene, Northern Apennines). *Journal of Sedimentary Research*, 53(2), 493-507.
- Gélinas, Y., Baldock, J. A., & Hedges, J. I. (2001). Organic carbon composition of marine sediments: effect of oxygen exposure on oil generation potential. *Science*, 294(5540), 145-148.

Gilbert, F., Aller, R. C., & Hulth, S. (2003). The influence of macrofaunal burrow spacing and diffusive scaling on sedimentary nitrification and denitrification: an experimental simulation and model approach. *Journal of Marine Research*, 61(1), 101-125.

Gogou, A., Stratigakis, N., Kanakidou, M., & Stephanou, E. G. (1996). Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Organic Geochemistry*, 25(1), 79-96.

Hamilton-Taylor, J., & Morris, E. B. (1985). The dynamics of iron and manganese in the surface sediments of a seasonally anoxic lake. *Archiv für Hydrobiologie, Supplement*, 72(2), 135-165.

Hamilton-Taylor, J., Davison, W., & Morfett, K. (1996). The biogeochemical cycling of Zn, Cu, Fe, Mn, and dissolved organic C in a seasonally anoxic lake. *Limnology and Oceanography*, 41(3), 408-418.

Hartnett, H. E., Keil, R. G., Hedges, J. I., & Devol, A. H. (1998). Influence of oxygen exposure time on organic carbon preservation in continental margin sediments. *Nature*, 391(6667), 572-575.

Hatcher, P. G., Spiker, E. C., Szeverenyi, N. M., & Maciel, G. E. (1983). Selective preservation and origin of petroleum-forming aquatic kerogen. *Nature*, 305, 498-501.

Hedges, J. I., Hu, F. S., Devol, A. H., Hartnett, H. E., Tsamakis, E., & Keil, R. G. (1999). Sedimentary organic matter preservation: a test for selective degradation under oxic conditions. *American Journal of Science*, 299(7-9), 529-555.

Hendy, C., Motion, O., Pearson, L., Untaru, R., Hamilton, D. 2008. Diagenesis and trace element redistribution in Rotorua lakes and their sediments. Unpublished M.Sc. thesis lodged in the library of Waikato University

Hesse, R. (1986). Diagenesis# 11. Early diagenetic pore water/sediment interaction: modern offshore basins. *Geoscience Canada*, 13(3).

- Ho, E. S., & Meyers, P. A. (1994). Variability of early diagenesis in lake sediments: evidence from the sedimentary geolipid record in an isolated tarn. *Chemical Geology*, 112(3), 309-324.
- Holdren, c., WJones, and J. Taggart. 2001. Managing Lakes and Reservoirs. N. Am. Lake Manage. Soc. and Terrene Inst., in coop. with Off. Water Assess. Watershed Prot. Div. U.S. Environ. Prot. Agency, Madison, WI.
- Holmer, M., & Storkholm, P. (2001). Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: a review. *Freshwater Biology*, 46(4), 431-451.
- Holdren, G. C., & Armstrong, D. E. (1986). Interstitial ion concentrations as an indicator of phosphorus release and mineral formation in lake sediments. In *Sediments and Water Interactions* (pp. 133-147). Springer New York.
- Hongve, D. (1997). Cycling of iron, manganese, and phosphate in a meromictic lake. *Limnology and Oceanography*, 42(4), 635-647.
- Huerta-Diaz, M. A., Tessier, A., & Carignan, R. (1998). Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Applied geochemistry*, 13(2), 213-233.
- Ingvorsen, K., Zeikus, J. G., & Brock, T. D. (1981). Dynamics of bacterial sulfate reduction in a eutrophic lake. *Applied and Environmental Microbiology*, 42(6), 1029-1036.
- Ishiwatari, R., & Uzaki, M. (1987). Diagenetic changes of lignin compounds in a more than 0.6 million-year-old lacustrine sediment (Lake Biwa, Japan). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(2), 321-328.
- Jasper, J. P., & Gagosian, R. B. (1989). Alkenone molecular stratigraphy in an oceanic environment affected by glacial freshwater events. *Paleoceanography*, 4(6), 603-614. Jain, S. K., & Singh, V. P. (2003). *Water resources systems planning and management* (Vol. 51). Elsevier.

Jenne E. A. (1968) Controls on Mn, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soil and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In Trace Inorganics in Water. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 337 - 387

Johnson C. A., Sigg L., and Lindauer U. (1992) The chromium cycle in a seasonally anoxic lake. *Limnol. Oceanogr.* 37, 315-321.

Jørgensen, S. E., Löffler, H., Rast, W., & Straskraba, M. (2005). *Lake and reservoir management* (Vol. 54). Elsevier.

Jørgensen, B. B. (1983). Processes at the sediment-water interface. *The major biogeochemic*

Kabata-Pendias, A. (2010). Trace elements in soils and plants. CRC press.
ISO 690

Katsev, S., Chaillou, G., Sundby, B., & Mucci, A. (2007). Effects of progressive oxygen depletion on sediment diagenesis and fluxes: A model for the lower St. Lawrence River Estuary. *Limnology and Oceanography*, 52(6), 2555-2568.

Keil, R. G., D. B. Montlucon, F. G. Prahl, & J. I. Hedges. (1994). Sorptive preservation of labile organic-matter in marine-sediments. *Nature*, 370, 549–552.

Kerner, M., & Wallmann, K. (1992). Remobilization events involving Cd and Zn from intertidal flat sediments in the Elbe estuary during the tidal cycle. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 35(4), 371-393.

Killops, S., & Killops, V. (2005). Introduction to organic geochemistry.

Kim, Y., & Kim, B. (2006). Application of a 2-dimensional water quality model (CE-QUAL-W2) to the turbidity interflow in a deep reservoir (Lake Soyang, Korea). *Lake and Reservoir Management*, 22(3), 213-222.

- Kimmel, B. L., & Groeger, A. W. (1984). Factors controlling primary production in lakes and reservoirs: a perspective. *Lake and reservoir management*, 1(1), 277-281.
- Klump, J. V., & Martens, C. S. (1981). Biogeochemical cycling in an organic rich coastal marine basin—II. Nutrient sediment-water exchange processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(1), 101-121.
- Knauer, G. A., & Martin, J. H. (1981). Primary production and carbon-nitrogen fluxes in the upper 1,500 m of the northeast Pacific. *Limnology and Oceanography*, 26(1), 181-186.
- Koretsky, C. M., Haas, J. R., Miller, D., & Ndenga, N. T. (2006). Seasonal variations in pore water and sediment geochemistry of littoral lake sediments (Asylum Lake, MI, USA). *Geochemical transactions*, 7(11).
- Krom, M. D., & Sholkovitz, E. R. (1977). Nature and reactions of dissolved organic matter in the interstitial waters of marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(11), 1565-1574.
- Ishiwatari, R., & Uzaki, M. (1987). Diagenetic changes of lignin compounds in a more than 0.6 million-year-old lacustrine sediment (Lake Biwa, Japan). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(2), 321-328.
- Laskov, C., Amelung, W., & Peiffer, S. (2002). Organic matter preservation in the sediment of an acidic mining lake. *Environmental science & technology*, 36(20), 4218-4223.
- Laxen, D. P. H. (1985) Trace metal adsorption coprecipitation on hydrous ferric oxide under realistic conditions. The role of humic substances. *Water Resources* 19, 1229-1236.
- Laxen D. P. H and Sholkovitz E. R. (1981) Adsorption (co-precipitation) of trace metals at natural concentrations on hydrous ferric oxide in lake water samples. *Environ. Technol. Letters* 2, 561–568
- Leckie, J. O., Benjamin, M. M., Hayes, K., Kaufman, G., and Altman, S. (1980) Adsorption/coprecipitation of trace elements from water with iron oxyhydroxide: Electric Power Res. Inst. Rept., Palo Alto, California, EPRI-RP-910, 245 PP

Leoni, L., & Saitta, M. (1976). X-ray fluorescence analysis of 29 trace elements in rock and mineral standards. *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol.*, 32(2), 497-510.

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

Lottermoser, B. G., Ashley, P. M., & Lawie, D. C. (1999). Environmental geochemistry of the Gulf Creek copper mine area, north-eastern New South Wales, Australia. *Environmental Geology*, 39(1), 61-74.

Lovley, D. R., & Klug, M. J. (1983). Sulfate reducers can outcompete methanogens at freshwater sulfate concentrations. *Applied and Environmental Microbiology*, 45(1), 187-192.

Lovley, D. R., & Klug, M. J. (1986). Model for the distribution of sulfate reduction and methanogenesis in freshwater sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(1), 11-18.

Lovley, D. R., & Phillips, E. J. (1987). Rapid assay for microbially reducible ferric iron in aquatic sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 53(7), 1536-1540.

Mackereth, F. J. H. (1966). Some chemical observations on post-glacial lake sediments. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences*, 250(765), 165-213.

Magagnoli, A., & Mengoli, M. (1995). CAROTIERE A GRAVITA' SW-104 per carote di sedimento e acqua di fondo di grande diametro e minimo disturbo. *Rapporto Tecnico IGM*, (27).

Magyar B., Moor H. C., and Sigg L. (1993) Vertical distribution and transport of molybdenum in a lake with a seasonally anoxic hypolimnion

Martelli, L., Camassi, R., Catanzariti, R., Fornaciari, E., Peruzza, L., Spadafora, E., & Rio, D. (2002). Note Illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1: 50.000 foglio 265 Bagno di Romagna. *SELCA, Florence*, 1-108.

- Mayer, L. M. (1994). Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(4), 1271-1284.
- McBride, M. B. (1994). Environmental chemistry of soils. Oxford university press.
- Meyers, P. A., Takemura, K., & Horie, S. (1993). Reinterpretation of Late Quaternary sediment chronology of Lake Biwa, Japan, from correlation with marine glacial-interglacial cycles. *Quaternary Research*, 39(2), 154-162.
- Meyers, P. A. (1994). Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 114(3-4), 289-302.
- Meyers, P. A. (1997). Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic geochemistry*, 27(5), 213-250.
- MOLONGOSKI, J. J. & KLUG, M. J. (1980). Anaerobic metabolism of particulate organic matter in the sediments of a hypereutrophic lake. *Freshwater Biology* 10, 507-518
- Molot, L. A., & Dillon, P. J. (1996). Storage of terrestrial carbon in boreal lake sediments and evasion to the atmosphere. *Global Biogeochemical Cycles*, 10(3), 483-492.
- Morfett, K., Davison, W., & Hamilton-Taylor, J. (1988). Trace metal dynamics in a seasonally anoxic lake. *Environmental Geology and Water Sciences*, 11(1), 107-114.
- Morris, J. L., & Fan, J. (1998). Reservoir Sedimentation Handbook. McGraw-Hill, New York, NY.
- Mortimer, C. H. (1941). The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. *Journal of Ecology*, 29(2), 280-329.
- Mortimer, C. H. (1942). The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. *The Journal of Ecology*, 147-201.
- Motion, O. J. (2007). Pore water chemistry and early diagenesis in sediments of Lake Rotorua, New Zealand.

Mulholland, P. J., & Elwood, J. W. (1982). The Role Of Lake And Reservoir Sediments As Sinks In The Perturbed Global Carbon Cycle. *Tellus*, 34(5), 490-499.V

Müller, P. J. (1977). CN ratios in Pacific deep-sea sediments: Effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(6), 765-776.

MURRAY, J. W. 1987. Mechanisms controlling the distribution of trace elements in oceans and lakes, p. 153-184. Zn R. A. Hites and S. J. Eisenreich [eds.], Sources and fates of aquatic pollutants. Am. Chem. Soc.

Nakai, N. (1972). Carbon isotopic variation and the paleoclimate of sediments from Lake Biwa. *Proceedings of the Japan Academy*, 48(7), 516-521.

O'day, P. A., Carroll, S. A., & Waychunas, G. A. (1998). Rock-water interactions controlling zinc, cadmium, and lead concentrations in surface waters and sediments, US Tri-State Mining District. 1. Molecular identification using X-ray absorption spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, 32(7), 943-955.

O'Leary, M. H. (1988). Carbon isotopes in photosynthesis. *Bioscience*, 38(5), 328-336.

O'loughlin, E. J., & Chin, Y. P. (2004). Quantification and characterization of dissolved organic carbon and iron in sedimentary porewater from Green Bay, WI, USA. *Biogeochemistry*, 71(3), 371-386.

Oberti, G., Bavestrello, F., Rossi, P. P., & Flamigni, F. (1986). Rock mechanics investigations, design and construction of the Ridracoli dam. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 19(3), 113-142.

Pearson, L. K., Hendy, C. H., Hamilton, D. P., & Pickett, R. C. (2010). Natural and anthropogenic lead in sediments of the Rotorua lakes, New Zealand. *Earth and Planetary Science Letters*, 297(3), 536-544.

Piccinelli, F. G., Mucciarelli, M., Federici, P., & Albarello, D. (1995). The microseismic network of the Ridracoli Dam, North Italy: data and interpretations. *pure and applied geophysics*, 145(1), 97-108.

Poynter, J. G., Farrimond, P., Robinson, N., & Eglinton, G. (1989). Aeolian-derived higher plant lipids in the marine sedimentary record: Links with palaeoclimate. In *Paleoclimatology and paleometeorology: modern and past patterns of global atmospheric transport* (pp. 435-462). Springer Netherlands.

Prahl, F. G., Bennett, J. T., & Carpenter, R. (1980). The early diagenesis of aliphatic hydrocarbons and organic matter in sedimentary particulates from Dabob Bay, Washington. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(12), 1967-1976.

Premuzic, E. T., Benkovitz, C. M., Gaffney, J. S., & Walsh, J. J. (1982). The nature and distribution of organic matter in the surface sediments of world oceans and seas. *Organic Geochemistry*, 4(2), 63-77.

Rebaudi, A. (1978). Cenni informative circa le indagini e le prove esperite per la ricerca delle proprietà fisiche e meccaniche della roccia di fondazione della diga di Ridracoli—AGI. In *XIII National Meeting of Geotechnique, Meranno, Italy*.

Reeburgh, W. S. (1983). Rates of biogeochemical processes in anoxic sediments. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 11, 269.

Ricci Lucchi, F., & Veggiani, A. (1967). I calcari a lucina della Formazione Marnoso-Arenacea Romagnola. *Nota preliminare. Gior. Geologia*, 34, 159-172.

Ricci-Lucchi, F. (1975). Depositional cycles in two turbidite formations of northern Apennines. *Journal of Sedimentary Research*, 45(1), 3-43.

Ritchie, J. C. (1989). CARBON CONTENT OF SEDIMENTS OF SMALL RESERVOIRS¹.

Ryder, R. A. (1978). Ecological heterogeneity between north-temperate reservoirs and glacial lake systems due to differing succession rates and cultural uses. In *Proceedings: Congress in Denmark*

Salomons, W., & Baccini, P. (1985). *Chemical speciation and metal transport in lakes. Dahlem Konferenzen: The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes.*

Sass, H., Cypionka, H., & Babenzien, H. D. (1997). Vertical distribution of sulfate-reducing bacteria at the oxic-anoxic interface in sediments of the oligotrophic Lake Stechlin. *FEMS Microbiology Ecology*, 22(3), 245-255.

SANTSCHI, P. H. 1988. Factors controlling the biogeochemical cycles of trace elements in fresh and coastal marine waters as revealed by artificial radioisotopes. *Limnol. Oceanogr.* 33: 848-866.

SHAW, T. J., J. M. GIESKES, AND R. A. JAHNKE. 1990. Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pore water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54: 1233-1246.

Schindler, D. W., Hesslein, R. H., & Turner, M. A. (1987). Exchange of nutrients between sediments and water after 15 years of experimental eutrophication. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 44(S1), s26-s33.

Schulz, H. D. (2006). Quantification of early diagenesis: Dissolved constituents in pore water and signals in the solid phase. In *Marine Geochemistry* (pp. 73-124). Springer Berlin Heidelberg.

Simoneit, B. R. (1977). Organic matter in eolian dusts over the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, 5(4), 443-464.

Sholkovitz, E. R., & Copland, D. (1982). The chemistry of suspended matter in Esthwaite Water, a biologically productive lake with seasonally anoxic hypolimnion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(3), 393-410.

Sloff, C. J. (1997). *Sedimentation in reservoirs*. TU Delft, Delft University of Technology.

- Smith, R. L., & Klug, M. J. (1981). Reduction of sulfur compounds in the sediments of a eutrophic lake basin. *Applied and Environmental Microbiology*, 41(5), 1230-1237.
- Sobek, S., Durisch-Kaiser, E., Zurbrügg, R., Wongfun, N., Wessels, M., Pasche, N., & Wehrli, B. (2009). Organic carbon burial efficiency in lake sediments controlled by oxygen exposure time and sediment source. *Limnology and Oceanography*, 54(6), 2243.
- Sollins, P., Spycher, G., & Glassman, C. A. (1984). Net nitrogen mineralization from light- and heavy-fraction forest soil organic matter. *Soil Biology and Biochemistry*, 16(1), 31-37.
- Sørensen, J., Jørgensen, B. B., & Revsbech, N. P. (1979). A comparison of oxygen, nitrate, and sulfate respiration in coastal marine sediments. *Microbial Ecology*, 5(2), 105-115.
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (1970). *Aquatic chemistry*, 583 pp. Inter-science, New York.
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). Oxidation and reduction; equilibria and microbial mediation. *Aquatic chemistry*, 425-507.
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (2012). *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters* (Vol. 126). John Wiley & Sons.
- Suess, E. (1980). Particulate organic carbon flux in the oceans—surface. *Nature*, 288, 261.
- Takii, Li, Hayashi (1997) Methane Production and Sulfate Reduction in Profundal Sediments in Lake Kizaki, Japan. *陸水学雑誌*, 58(4), 373-384.
- Tessier, A., Rapin, F. and Carignan, R. 1985. Trace elements in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49: 183 - 194.
- Thauer, R. K., Jungermann, K., & Decker, K. (1977). Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bacteriological reviews*, 41(1), 100.
- Thorpe, C. L., Lloyd, J. R., Law, G. T., Burke, I. T., Shaw, S., Bryan, N. D., & Morris, K. (2012). Strontium sorption and precipitation behaviour during bioreduction in nitrate impacted sediments. *Chemical Geology*, 306, 114-122.

TIPPING C. WOOF, AND D. COOKE. 1981. Iron oxide from a seasonally anoxic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45: 1411-1419.

Tipping, E., & Woof, C. (1983). Seasonal variations in the concentrations of humic substances in a soft-water lake. *Limnology and Oceanography*, 28(1), 168-172.

Tonkin, J. W., Balistrieri, L. S., & Murray, J. W. (2004). Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffuse double layer model. *Applied Geochemistry*, 19(1), 29-53.

Tonolli, V. (1964). Introduzione allo studio della limnologia. *Ist. Ital. Idrobiol. Verbania Pallanza*.

Wakeham, S. G., Farrington, J. W., Gagosian, R. B., Lee, C., DeBaar, H., Nigrelli, G. E., ... & Frew, N. M. (1980). Organic matter fluxes from sediment traps in the equatorial Atlantic Ocean. *Nature*, 286(5775), 798-800.

Wallmann, K., Aloisi, G., Haeckel, M., Tishchenko, P., Pavlova, G., Greinert, J., ... & Eisenhauer, A. (2008). Silicate weathering in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(12), 2895-2918.

ISO 690

Wentworth, C. K. (1922). A scale of grade and class terms for clastic sediments. *The Journal of Geology*, 30(5), 377-392.

Westrich, J. T., & Berner, R. A. (1984). The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: The G model tested. *Limnology and oceanography*, 29(2), 236-249.

Wetzel, R. G. (1983). *Limnology* (2nd edn). *Saunders College Publishing, Philadelphia*, 767, R81pp.

Widdel, F. (1988). Microbiology and ecology of sulfate-and sulfur-reducing bacteria. *Biology of Anaerobic Microorganisms.*, 469-585.

Yuan-Hui, L., & Gregory, S. (1974). Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica et cosmochimica acta*, 38(5), 703-714.

Zhang, H., & Davison, W. (1995). Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical chemistry*, 67(19), 3391-3400.

8. APPENDICE

Foto della carota di sedimento acquisite a seguito del campionamento.

Nei riquadri, foto ravvicinate dei livelli posti a 2 cm e 18 cm di profondità.



Matrice di correlazione (prima "matr3" e nella pag successiva "matr4")

sottotitolo: matrice di correlazione fra gli elementi principali ed in traccia
analizzati nel sedimento

	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	LOI	As	Ba	Ce	Co	Cr	Cs
SiO2	1	0.7014	0.9388	0.0004	-0.1469	0.685	-0.8088	0.7863	0.6879	0.5415	-0.7081	0.0509	0.7668	-0.1165	0.471	0.093	-0.128
TiO2	0.7014	1	0.7622	0.5546	0.0847	0.6474	-0.3852	0.1689	0.916	0.4514	-0.8227	0.2569	0.5064	-0.2441	0.5529	0.5922	0.0376
Al2O3	0.9388	0.7622	1	-0.0103	0.0142	0.655	-0.8537	0.6334	0.804	0.4411	-0.6182	0.0427	0.7652	-0.1093	0.4873	0.2376	-0.1409
Fe2O3	0.0004	0.5546	-0.0103	1	0.2798	0.2368	0.4401	-0.4529	0.4799	0.0293	-0.6114	0.5276	-0.1905	-0.2136	0.3648	0.6252	0.1478
MnO	-0.1469	0.0847	0.0142	0.2798	1	0.0076	0.1628	-0.3266	0.2606	-0.1048	-0.0593	0.47	-0.3043	0.159	-0.3066	0.2214	-0.0301
MgO	0.685	0.6474	0.655	0.2368	0.0076	1	-0.3738	0.4759	0.6987	0.4799	-0.7727	0.2415	0.4678	-0.4164	0.3734	0.0129	-0.1067
CaO	-0.8088	-0.3852	-0.8537	0.4401	0.1628	-0.3738	1	-0.7979	-0.4215	-0.3912	0.1795	0.1848	-0.8264	-0.0451	-0.3208	-0.039	0.3496
Na2O	0.7863	0.1689	0.6334	-0.4529	-0.3366	0.4759	-0.7979	1	0.1488	0.5365	-0.2807	-0.1134	0.7234	-0.0176	0.1792	-0.3237	-0.3264
K2O	0.6879	0.916	0.804	0.4799	0.2606	0.6987	-0.4215	0.1488	1	0.2728	-0.785	0.2736	0.4411	-0.2087	0.4831	0.5177	0.0379
P2O5	0.5415	0.4514	0.4411	0.0293	-0.1048	0.4799	-0.3912	0.5365	0.2728	1	-0.4279	0.1926	0.6563	-0.2984	0.0552	0.1559	-0.1937
LOI	-0.7081	-0.8227	-0.6182	-0.6114	-0.0593	-0.7727	0.1795	-0.2807	-0.785	-0.4279	1	-0.3669	-0.3236	0.2943	-0.4672	-0.251	-0.1611
As	0.0509	0.2569	0.0427	0.5276	0.47	0.2415	0.1848	-0.1134	0.2736	0.1926	-0.3669	1	0.0325	0.03	0	0.2796	0.0868
Ba	0.7668	0.5064	0.7652	-0.1905	-0.3043	0.4678	-0.8264	0.7234	0.4411	0.6563	-0.3236	0.0325	1	-0.24	0.4134	0.2402	-0.2344
Ce	-0.1165	-0.2441	-0.1093	-0.2136	0.159	-0.4164	-0.0451	-0.0176	-0.2087	-0.2984	0.2943	0.03	-0.24	1	-0.3411	-0.1189	-0.1653
Co	0.471	0.5529	0.4873	0.3648	-0.3066	0.3734	-0.3208	0.1792	0.4831	0.0552	-0.4672	0	0.4134	-0.3411	1	0.4137	-0.0939
Cr	0.093	0.5922	0.2376	0.6252	0.2214	0.0129	-0.039	-0.3237	0.5177	0.1559	-0.251	0.2796	0.2402	-0.1189	0.4137	1	-0.1252
Cs	-0.128	0.0376	-0.1409	0.1478	-0.0301	-0.1067	0.3496	-0.3264	0.0379	-0.1937	-0.1611	0.0868	-0.2344	-0.1653	-0.0939	-0.1252	1
Cu	-0.6314	-0.0516	-0.5612	0.5385	0.1332	-0.4623	0.6978	-0.8515	-0.1521	-0.3275	0.1742	0.0868	-0.6149	0.1685	-0.0414	0.3846	0.1254
Ga	0.1267	0.4397	0.1407	0.6322	0.0575	0.0576	0.1074	-0.2366	0.3725	0.0377	-0.3944	0	0.0058	-0.1587	0.34	0.6291	-0.1359
Hf	0.2789	0.1663	0.2097	-0.0167	0.0548	0.4808	-0.0952	0.2598	0.1889	0.3392	-0.3406	-0.246	0.1112	-0.2162	-0.2113	-0.2534	-0.1979
La	-0.2367	-0.2906	-0.3096	-0.0448	0.1904	-0.5982	0.1542	-0.0936	-0.378	-0.0351	0.2992	0.1297	-0.1742	0.4903	-0.3947	-0.0897	0.0964
Nb	0.0582	0.3632	0.0644	0.5376	0	0.3689	0.2431	-0.2138	0.3869	0	-0.4546	0.3536	0.046	-0.5097	0.4274	0.3954	0.3684
Nd	-0.2042	-0.4206	-0.6334	-0.2079	0.0756	-0.5536	0.052	-0.0543	-0.3571	-0.3999	0.3622	0	-0.3145	0.16	-0.3476	-0.1513	-0.1176
Ni	0.3754	0.702	0.4608	0.6183	0.0566	0.2208	-0.2399	-0.0557	0.626	0.1362	-0.4592	0.3573	0.3412	-0.1184	0.6889	0.8151	-0.2678
Pb	0.1474	0.2393	0.145	0.2519	-0.0282	0.0876	-0.0358	-0.0762	0.2085	-0.0769	-0.221	-0.3794	-0.0736	0.0732	0.2233	0.2541	-0.1179
Rb	0.3305	0.6229	0.5093	0.3686	0.2748	-0.0091	-0.3481	-0.1065	0.6145	0.0558	-0.2583	0.1424	0.3253	0.09	0.3745	0.7063	-0.0364
S	-0.5587	-0.4205	-0.5139	0.1181	0.6015	-0.2406	0.5649	-0.4954	-0.3059	-0.3198	0.2435	0.3977	-0.577	0.0914	-0.5645	-0.1547	0.0901
Sn	0.1069	0.1907	0.2091	-0.181	-0.3522	-0.004	-0.2662	0.052	0.057	0.2119	0.0978	-0.5224	0.3869	-0.4682	0.3324	0.3046	-0.0382
Sr	-0.7542	-0.2781	-0.7449	0.4393	0.269	-0.2211	0.9324	-0.8091	-0.2796	-0.3618	0.1265	0.1011	-0.8149	-0.1654	-0.3184	0.0284	0.3105
Th	-0.0157	0.2737	-0.0139	0.5003	0.039	0.0208	0.2412	-0.3348	0.186	-0.2062	-0.2884	-0.0716	-0.2533	0.0421	0.2825	0.3025	0.1715
U	-0.3267	-0.0847	-0.4051	0.4203	0.1047	-0.0985	0.5796	-0.4273	-0.1105	-0.0762	-0.1208	0.235	-0.4605	0.0104	0.0224	0.0415	0.1117
V	-0.2184	0.4511	-0.1136	0.7526	0.1674	-0.0175	0.4453	-0.6734	0.3218	-0.0561	-0.2746	0.1922	-0.2155	-0.2256	0.2373	0.6863	0.2692
Y	0.3114	0.4305	0.3247	0.4237	-0.048	0.2669	-0.0739	-0.0664	0.4501	-0.0315	-0.4756	0	0.0204	-0.0773	0.5374	0.3972	-0.0213
Zn	-0.5032	0.0688	-0.387	0.6222	0.4422	-0.4226	0.5958	-0.8261	0.0523	-0.3198	0.0527	0.1708	-0.5346	0.0329	-0.0371	0.6238	0.2534
Zr	0.7535	0.2431	0.6988	-0.5147	-0.3531	0.4982	-0.8411	0.8551	0.2295	0.3937	-0.2195	-0.326	0.6729	-0.0878	0.2455	-0.292	-0.2287

	Cu	Ga	Hf	La	Nb	Nd	Ni	Pb	Rb	S	Sn	Sr	Th	U	V	Y	Zn	Zr	
SiO2	-0.6314	0.1267	0.2789	-0.2363	0.0582	-0.2042	0.3754	0.1474	0.3305	-0.5587	0.1069	-0.7542	-0.0157	-0.3267	-0.2184	0.3114	-0.5032	0.7535	
TiO2	-0.0516	0.4397	0.1663	-0.2906	0.3632	-0.4206	0.702	0.2393	0.6229	-0.4205	0.1907	-0.2781	0.2737	-0.0847	0.4511	0.4305	0.0688	0.2431	
Al2O3	-0.5612	0.1407	0.2097	-0.3096	0.0644	-0.2453	0.4608	0.145	0.5093	-0.5139	0.2091	-0.7449	-0.0139	-0.4051	-0.1136	0.3247	-0.387	0.6988	
Fe2O3	0.5385	0.6322	-0.0167	-0.0448	0.5376	-0.2079	0.6183	0.2519	0.3686	0.1181	-0.181	0.4393	0.5003	0.4203	0.7526	0.4237	0.6222	-0.5147	
MnO	0.1332	0.0575	0.0548	0.1904	0	0.0756	0.0566	-0.0282	0.2748	0.6015	-0.3522	0.269	0.039	0.1047	0.1674	-0.048	0.4422	-0.3531	
MgO	-0.4623	0.0576	0.4808	-0.5982	0.3689	-0.5536	0.2208	0.0876	-0.0091	-0.2406	-0.004	-0.2211	0.0208	-0.0985	-0.0175	0.2669	-0.4226	0.4982	
CaO	0.6978	0.1074	-0.0952	0.1542	0.2431	0.052	-0.2399	-0.0358	-0.3481	0.5649	-0.2662	0.9324	0.2412	0.5796	0.4453	-0.0739	0.3958	-0.8411	
Na2O	-0.8515	-0.2366	0.2598	-0.2138	-0.0543	-0.0557	-0.0762	-0.1065	-0.4954	0.052	-0.8091	-0.3348	-0.4273	-0.6734	-0.0664	-0.8261	0.8551		
K2O	-0.1521	0.3725	0.1889	-0.378	0.3869	-0.3571	0.626	0.2085	0.6145	-0.3059	0.057	-0.2796	0.186	-0.1105	0.3218	0.4501	0.0523	0.2295	
P2O5	-0.3275	0.0377	0.3392	-0.0351	0	-0.3999	0.1362	-0.0769	0.0558	-0.3198	0.2119	-0.3618	-0.2062	-0.0762	-0.0561	-0.0315	-0.3198	0.3937	
LOI	0.1742	-0.3944	-0.3406	0.2992	-0.4546	0.3622	-0.4592	-0.221	-0.2583	0.2435	0.0978	0.1265	-0.2884	-0.1208	-0.2746	-0.4756	0.0527	-0.2195	
As	0.0868	0	-0.246	0.1297	0.3536	0	0.3573	-0.3794	-0.1424	0.3977	-0.5224	0.1011	-0.0716	0.235	0.1922	0	0.1708	-0.326	
Ba	-0.6149	0.0058	0.1112	-0.1742	0.046	-0.3145	0.3412	-0.0736	0.3253	-0.577	0.3869	-0.8149	-0.2533	-0.4605	-0.2155	0.0204	-0.5346	0.6729	
Ce	0.1685	-0.1587	-0.2162	0.4903	-0.5097	0.916	-0.1184	0.0732	0.09	0.0914	-0.4682	-0.1654	0.0421	0.0104	-0.2256	-0.0773	0.0329	-0.0878	
Co	-0.0414	0.34	-0.2113	-0.3947	0.4274	-0.3476	0.6889	0.2233	0.3745	-0.5645	0.3324	-0.3184	0.2825	0.0224	0.2373	0.5374	-0.0371	0.2455	
Cr	0.3846	0.6291	-0.2534	-0.0897	0.3954	-0.1513	0.8151	0.2541	0.7063	-0.1547	0.3046	0.0284	0.3025	0.0415	0.6863	0.3972	0.6238	-0.292	
Cs	0.1254	-0.1359	-0.1979	0.0964	0.3684	-0.1176	-0.2678	-0.1179	-0.0364	0.0901	-0.0382	0.3105	0.1715	0.1117	0.2692	-0.0213	0.2534	-0.2287	
Cu		1	0.4883	-0.1979	0.2165	0	0.204	0.2286	0.2774	0.1779	0.2943	-0.1062	0.6562	0.4949	0.5198	0.6964	0.4885	0.7774	-0.7404
Ga	0.3483		1	0.1985	-0.2474	0.3286	-0.0272	0.5593	0.6031	0.3785	0.0161	0.2811	0.1944	0.6516	0.1609	0.6901	0.6078	0.5625	-0.1914
Hf	-0.1979	0.1985		1	-0.206	-0.1739	-0.2218	-0.275											

**Profili verticali di concentrazione degli elementi disciolti nelle acque interstiziali,
non trattati nel testo.**

