



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale
(ordinamento ex D.M. 270/2004)
in Scienze Ambientali

Tesi di Laurea

—
Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

*Caratterizzazione chimica e
isotopica di campioni provenienti
dalla torbiera di Coltrondo: studio
dell'evoluzione climatica e
ambientale delle Dolomiti Bellunesi
durante l'Olocene*

Relatore

Ch.mo Prof. Rossano Piazza

Correlatori

Dott.ssa Luisa Poto

Dott.ssa Michela Segnana

Laureanda

Silvia Bolognesi

Matricola 822946

Anno Accademico

2013 / 2014

Ai miei nonni

Abstract

Questo lavoro di tesi si inserisce in un contesto di studi paleoclimatici e paleoambientali che tentano di ricostruire le principali variazioni climatiche ed ambientali avvenute nelle Alpi italiane nord-orientali durante l'Olocene (ultimi 11.500 anni). La principale problematica legata all'ambiente suddetto riguarda la scarsità di depositi ad alta quota ben conservati. Per questo ci si è serviti di una torbiera ombrotrofica come matrice d'indagine, dove la registrazione di deposizioni atmosferiche risulta continua e ben conservata nel tempo. Ciò che rende una torbiera ombrotrofica un ottimo archivio ambientale è la peculiare caratteristica di essere una zona umida esclusivamente alimentata da precipitazioni atmosferiche, da cui registra, in modo continuo e preciso, la variabilità climatica naturale e antropica succedutasi durante l'Olocene.

Il progetto di ricerca nel quale la mia tesi si inserisce, inizia nel 2011 con il campionamento di un profilo continuo e indisturbato di lunghezza pari a circa 250 cm, in una torbiera ombrotrofica (circa 1800 m s.l.m.) a Coltrondo, località del Comelico Superiore, territorio dell'alto Cadore in Provincia di Belluno (N-E Italia). Il presente lavoro ha come oggetto d'indagine solo i primi 100 cm circa del profilo campionato.

Una relazione età/profondità è stata determinata servendosi della datazione radiometrica, tecnica che si basa sul decadimento di isotopi radioattivi (^{14}C , ^{210}Pb , ^{137}Cs). Per ottenere la miglior cronologia ad alta risoluzione è stato impiegato il modello "Clam", dal quale si è ricavato che la carota in esame copre un lasso temporale di circa 2500 anni cal BP.

Per valutare lo stato trofico del profilo sono state condotte una serie di analisi chimiche e fisiche, quali densità apparente, contenuto in ceneri, contenuto di umidità, pH e rapporto Ca/Mg nell'acqua interstiziale, che ne hanno confermato lo stato ombrotrofico.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è la caratterizzazione chimica e isotopica di 97 campioni provenienti dal primo metro della carota campionata, la cui risoluzione di sezionamento è di 1 cm. Sono stati valutati nello specifico 45 elementi tra metalli in tracce, elementi maggiori e terre rare, oltre agli isotopi del piombo: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb . L'analisi quantitativa è avvenuta servendosi

di uno spettrometro di massa a quadrupolo con sistema di ionizzazione al plasma accoppiamento induttivamente, dotato di cella di collisione/reazione (CRC-ICP-QMS). La distribuzione degli elementi è stata ricostruita lungo il profilo oggetto d'indagine. Nello specifico, quelli dalla prevalente origine naturale sono stati trattati separatamente rispetto ai metalli derivanti principalmente dall'attività antropica. Si è deciso di selezionare i profili degli elementi risultati più significativi ai fini della trattazione e dell'obiettivo di tesi. Una serie di valutazioni sono state quindi effettuate, avanzando ipotesi che potessero spiegare l'andamento dei profili, ponendo particolare attenzione al contributo antropico. L'attività dell'uomo è stata ricercata nella torbiera attraverso il calcolo del fattore di arricchimento e la trattazione dei rapporti isotopici del piombo.

Gli elementi di origine prevalentemente naturale, quali per esempio K, Ca, Mg, Mn e Rb, hanno presentato andamenti interpretabili con la presenza della vegetazione nella superficie della torbiera. Particolare importanza è stata inoltre data alle terre rare, elementi di origine naturale che a partire dagli anni quaranta hanno cominciato ad essere ampiamente utilizzati dall'uomo.

Sono stati inoltre selezionati alcuni dei principali metalli la cui origine è riconducibile prevalentemente allo sfruttamento antropico, ossia Pb, Cu, Zn, Ag, Cd, As e Tl. Il profilo di questi è stato discusso rispetto agli specifici impieghi nelle attività umane passate e/o presenti, sia a scala regionale che globale. In riferimento alla scala regionale, particolare attenzione è stata data all'attività mineraria presente nel Cadore a partire dal IV-III secolo a.C., oggi cessata. Gli elementi non discussi sono attualmente oggetto d'interpretazione da parte del gruppo di ricerca.

Indice

| | |
|---|----|
| Sigle e abbreviazioni | vi |
| 1 Introduzione | 1 |
| 1.1 I cambiamenti climatici..... | 1 |
| 1.2 Le Alpi: ambiente di elevata vulnerabilità climatica | 3 |
| 1.3 La variabilità climatica durante l'Olocene..... | 6 |
| 1.3.1 L'Olocene nelle Alpi..... | 8 |
| 1.4 Ricostruzioni dei Cambiamenti Climatici Olocenici | 8 |
| 1.4.1 Ricostruzioni paleoclimatiche: archivi ambientali a confronto | 9 |
| 1.5 Il ruolo chiave dello studio di metalli e isotopi del piombo nelle torbiere ombrotrofiche | 12 |
| 2 Le torbiere ombrotrofiche | 16 |
| 2.1 Definizione di torbiera e meccanismo di formazione | 16 |
| 2.2 Distribuzione delle torbiere..... | 18 |
| 2.3 Classificazione delle torbiere | 19 |
| 2.3.1 Gli sfagni..... | 21 |
| 2.4 Scelta di una torbiera ombrotrofica come archivio naturale | 23 |
| 3 Area di studio | 25 |
| 3.1.1 Inquadramento geomorfologico | 26 |
| 4 Obiettivo..... | 28 |
| 5 Materiali e metodi | 29 |
| 5.1 Campionamento | 29 |
| 5.1.1 Scelta del sito | 29 |
| 5.1.2 Carotaggio..... | 31 |
| 5.1.3 Sub-campionamento..... | 33 |

| | | |
|---------|--|----|
| 5.2 | Datazione | 34 |
| 5.2.1 | Datazione radiocarbonica..... | 34 |
| 5.2.2 | Datazione con ²¹⁰ Pb | 36 |
| 5.2.3 | Modello età/profondità..... | 38 |
| 5.3 | Analisi fisiche | 39 |
| 5.4 | Analisi chemiostratigrafiche | 41 |
| 5.4.1 | Fase preanalitica..... | 41 |
| 5.4.2 | Analisi strumentale: CRC-ICP-QMS..... | 43 |
| 5.4.2.1 | Principio del metodo..... | 44 |
| 5.4.2.2 | Schema a blocchi dello strumento | 45 |
| 5.4.2.3 | Calibrazione strumentale (Tuning) | 48 |
| 5.4.2.4 | Controllo di qualità del dato analitico: elementi in tracce e maggiori e REE | 49 |
| | Calibrazione | 49 |
| | Standard interno | 50 |
| | Limiti di rivelabilità e bianchi procedurali | 50 |
| | Precisione e accuratezza..... | 52 |
| 5.4.2.5 | Controllo di qualità del dato analitico: isotopi del piombo | 54 |
| | Precisione e accuratezza..... | 55 |
| 5.4.2.6 | Analisi dei dati | 55 |
| 6 | Risultati | 57 |
| 6.1 | Osservazioni stratigrafiche in campo | 57 |
| 6.2 | Datazione | 57 |
| 6.2.1 | Datazione radiocarbonica..... | 57 |
| 6.2.2 | Datazione con ²¹⁰ Pb | 58 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 6.2.3 | Modello età/profondità..... | 61 |
| 6.3 | Analisi fisiche | 62 |
| 6.4 | Analisi Chemiostratigrafiche | 64 |
| 6.4.1 | Elementi maggiori, metalli in tracce e terre rare..... | 64 |
| 6.4.2 | Isotopi del piombo | 73 |
| 7 | Discussione | 75 |
| 7.1 | Condizione di ombrotrofia della torbiera..... | 75 |
| 7.2 | Analisi chemiostratigrafiche | 77 |
| 7.2.1 | Elementi dalla prevalente origine naturale..... | 79 |
| 7.2.2 | Elementi dalla prevalente origine antropica..... | 85 |
| 7.2.2.1 | Piombo..... | 85 |
| 7.2.2.2 | Rame | 92 |
| 7.2.2.3 | Zinco | 94 |
| 7.2.2.4 | Argento | 96 |
| 7.2.2.5 | Cadmio..... | 100 |
| 7.2.2.6 | Arsenico..... | 102 |
| 7.2.2.7 | Tallio..... | 105 |
| 8 | Considerazioni conclusive | 108 |
| | Glossario | 110 |
| | Appendice | 111 |
| | Bibliografia | 113 |
| | Sitografia..... | 123 |
| | Indice delle figure | 125 |
| | Indice delle tabelle | 129 |
| | Ringraziamenti..... | 130 |

Sigle e abbreviazioni

AMS: *Accelerator Mass Spectrometry*

AR5: *Fifth Assessment Report*

cal BP: *calendar years Before the Present*

CCA: *Chromated Copper Arsenate*

CRC-ICP-QMS: *Collision/Reaction Cell - Inductively Coupled Plasma - Quadrupole Mass Spectrometry*

CRS: *Constant Rate of Supply*

DL: *Detection Limit*

DSR%: *deviazione standard relativa percentuale*

EEA: *European Environment Agency*

EF: *Enrichment Factors*

EPA: *Environmental Protection Agency*

HPGe: *High-Purity Germanium detectors*

IPCC: *Intergovernmental Panel on Climate Change*

LIA: *Little Ice Age*

MWP: *Medieval Warm Period*

PCA: *Principal Component Analysis*

RCM: *Regional Climate Models*

REE: *Rare Earth Elements*

UCC: *Upper Continental Crust*

YD: *Younger Dryas*

1 Introduzione

1.1 I cambiamenti climatici

I cambiamenti climatici rappresentano uno dei maggiori campi d'indagine per la comunità scientifica internazionale. Opinioni contrastanti si riscontrano tra gli scienziati che si occupano di ricostruire le variazioni climatiche, in merito alle cause che hanno indotto e continuano ad indurre queste variazioni. Le forzanti naturali di questo fenomeno si manifestano a scale spatio-temporali diverse e sono per esempio le fluttuazioni nella quantità di radiazione solare in ingresso e in uscita dal sistema climatico, le oscillazioni del trasferimento di energia e di massa tra le sue componenti e la variazione dell'albedo terrestre. Le testimonianze geologiche indicano l'alternanza, a scala globale, di lunghi periodi di clima caldo (condizioni interglaciali) – in cui si riscontra un rapido aumento della temperatura durante una breve fase di deglaciazione – e di periodi freddi, ossia glaciazioni continentali (età glaciali), in cui vi è una graduale diminuzione di temperatura di circa 6-8°C. L'alternanza di condizioni glaciali ed interglaciali è conseguenza della variazione della quantità di radiazione solare incidente e della concentrazione dei principali gas ad effetto serra (CO₂, CH₄ e N₂O). Durante il susseguirsi dei cicli glaciali è stata infatti registrata una variazione della loro concentrazione pari a quella della temperatura, con un aumento negli intervalli interglaciali e una diminuzione in quelli glaciali (Press et al., 2006).

Il quinto *Assessment Report* (AR5) dell'IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) afferma: “*Warming of the climate system is unequivocal, and since the 1950s, many of the observed changes are unprecedented over decades to millennia. The atmosphere and ocean have warmed, the amounts of snow and ice have diminished, sea level has risen [...]*”. Il riscaldamento globale è inequivocabile e si riscontra da una serie di prove tangibili (Figura 1.1), come ad esempio l'aumento medio di temperatura nell'atmosfera e negli oceani, il ritiro dei ghiacciai e lo scioglimento delle nevi, l'aumento del livello medio globale del mare, la modificazione del regime delle precipitazioni, l'acidificazione degli oceani (IPCC, 2013). Negli ultimi 150 anni è stato

registrato un aumento globale medio di temperatura di circa 0,8°C, se comparato con l'epoca pre-industriale, ed è previsto un continuo incremento futuro. In Europa il riscaldamento è stato maggiore della media globale (circa 1,2 °C), soprattutto nel nord-est e nel sud-ovest europeo e nelle aree montuose (EEA, 2009).

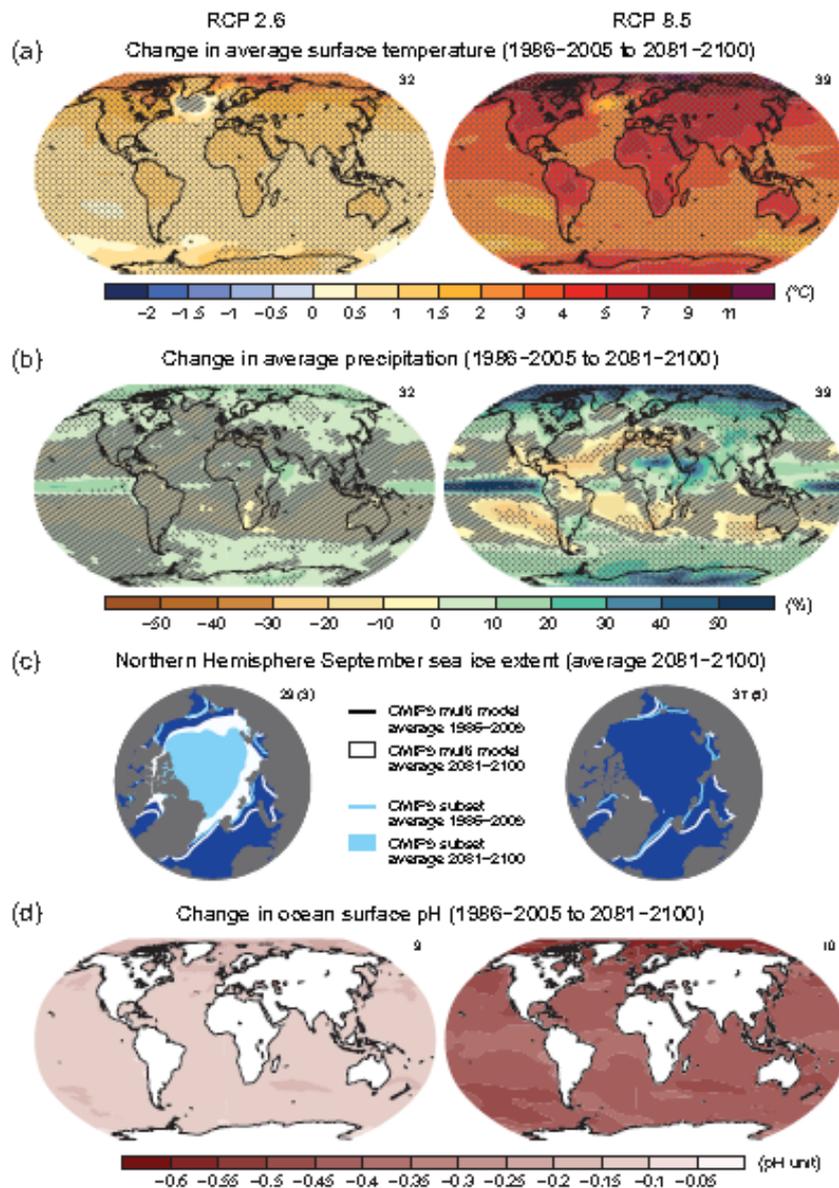


Figura 1.1 – Valori medi ricavati da modelli relativi al periodo 1986-2005 e scenari previsionali (2081-2100), in riferimento a: variazione della temperatura superficiale annua (a), variazione media percentuale delle precipitazioni annue (b), estensione del ghiaccio marino dell'emisfero settentrionale a settembre (solo modello previsionale) (c) e variazione del pH della superficie degli oceani (d) (IPCC, 2013).

Il report afferma inoltre che la causa del riscaldamento globale, osservato a partire dalla metà del XX secolo, non è da attribuirsi solo alle forzanti naturali, bensì con forte probabilità anche all'attività antropica (IPCC, 2013). Le attività umane, infatti, continuano a far aumentare le concentrazioni di gas a effetto serra nell'atmosfera e ciò comporta il conseguente innalzamento delle temperature. Le principali fonti antropiche di tali gas serra sono: la combustione di carburanti fossili per produrre energia, per il trasporto, per le attività industriali e l'uso domestico, l'attività agricola, la modificazione dell'uso dei suoli (es. deforestazione), lo smaltimento dei rifiuti, l'uso di gas fluorurati di origine industriale [1].

Le osservazioni del sistema climatico si basano su misurazioni dirette e sul telerilevamento da satelliti e altre piattaforme. Dalla metà del XIX secolo si sono riscontrate le prime osservazioni di temperatura e altre variabili a scala globale, divenute nel tempo sempre più complete. Le ricostruzioni paleoclimatiche hanno permesso invece di ricostruire dati climatici fino a centinaia di milioni di anni fa. Unendo questi dati è possibile tracciare una panoramica completa della variabilità climatica e dei cambiamenti a lungo termine in atmosfera, oceano, criosfera e superficie terrestre (IPCC, 2013).

I cambiamenti climatici, guidati da forzanti naturali e antropiche, comportano rilevanti conseguenze ambientali di natura economica, sociale e legate alla salute umana, che variano da regione a regione [1]. In questo contesto risulta chiara l'importanza dei numerosi studi effettuati in diversi archivi ambientali: non solo allo scopo di effettuare ricostruzioni paleoclimatiche atte a migliorare la comprensione dei continui cambiamenti del clima del passato, ma soprattutto nell'ottica previsionale dei futuri cambiamenti climatici, impiegando modelli sempre più dettagliati e a maggiore risoluzione (IPCC, 2013).

1.2 Le Alpi: ambiente di elevata vulnerabilità climatica

Le Alpi sono un'ampia e continua catena montuosa che riveste un ruolo importante nell'accumulare e rifornire acqua al resto d'Europa, alimentando fiumi come il Danubio, il Reno, il Po e il Rodano (*European Environment Agency*, 2009). A partire dalla Convenzione delle Alpi (ratificata con la

legge 403/99) è stata assicurata la conservazione e lo sviluppo sostenibile del territorio alpino, esteso per circa 1000 Km in lunghezza e 200 in larghezza, comprendendo 8 stati (Figura 1.2) [2].

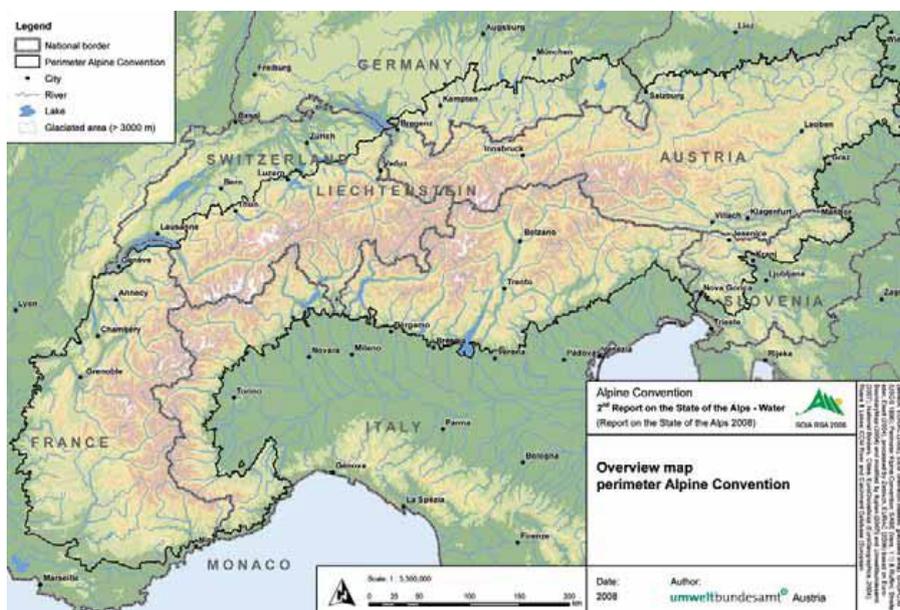


Figura 1.2 - Perimetro delle Alpi indicato nella Convenzione delle Alpi [3].

Le Alpi rappresentano uno degli ambienti più vulnerabili al fenomeno del cambiamento climatico. Tra la fine del XIX secolo e l'inizio del XXI hanno subito un aumento di temperatura di circa 2°C, più del doppio rispetto al tasso di riscaldamento medio dell'emisfero settentrionale. Questo innalzamento della temperatura ha comportato una conseguente variazione del ciclo idrologico, lo scioglimento dei ghiacciai e delle nevi perenni, il cambiamento del regime di ruscellamento superficiale e della disponibilità idrica, determinando forti ripercussioni economiche, sociali ed ecosistemiche (EEA, 2009).

Per prevedere la variazione climatica futura delle Alpi è essenziale analizzare il contesto climatico passato e deve essere adottato un approccio regionale. Il clima della regione alpina, infatti, è il risultato dell'interazione tra orografia e proprietà fisiche, che caratterizzano l'ambiente a scala regionale e locale. Modelli climatici regionali (*Regional Climate Models* o RCMs) sono utilizzati per descrivere probabili scenari climatici futuri dell'area alpina, fornendo un'indicazione plausibile delle variazioni stagionali di diversi parametri, nel corso del XXI secolo. Secondo tali modelli è risultato per esempio che la temperatura nelle Alpi potrebbe aumentare tra + 2,6 °C e + 3,9 °C, con

un incremento maggiore nella seconda metà del secolo. Il cambiamento del regime delle precipitazioni totali annue è risultato moderato, ma significativo in termini stagionali, con diminuzione delle precipitazioni in estate e aumento in primavera e in inverno in molte regioni. In futuro la somma annuale di precipitazioni dovrebbe diminuire leggermente fino alla fine del secolo. Si stima che tale diminuzione sarà compresa tra - 1% e - 11%, a seconda della regione e del modello considerati, con un decremento maggiore nelle Alpi sud-occidentali (Figura 1.3) (EEA, 2009).

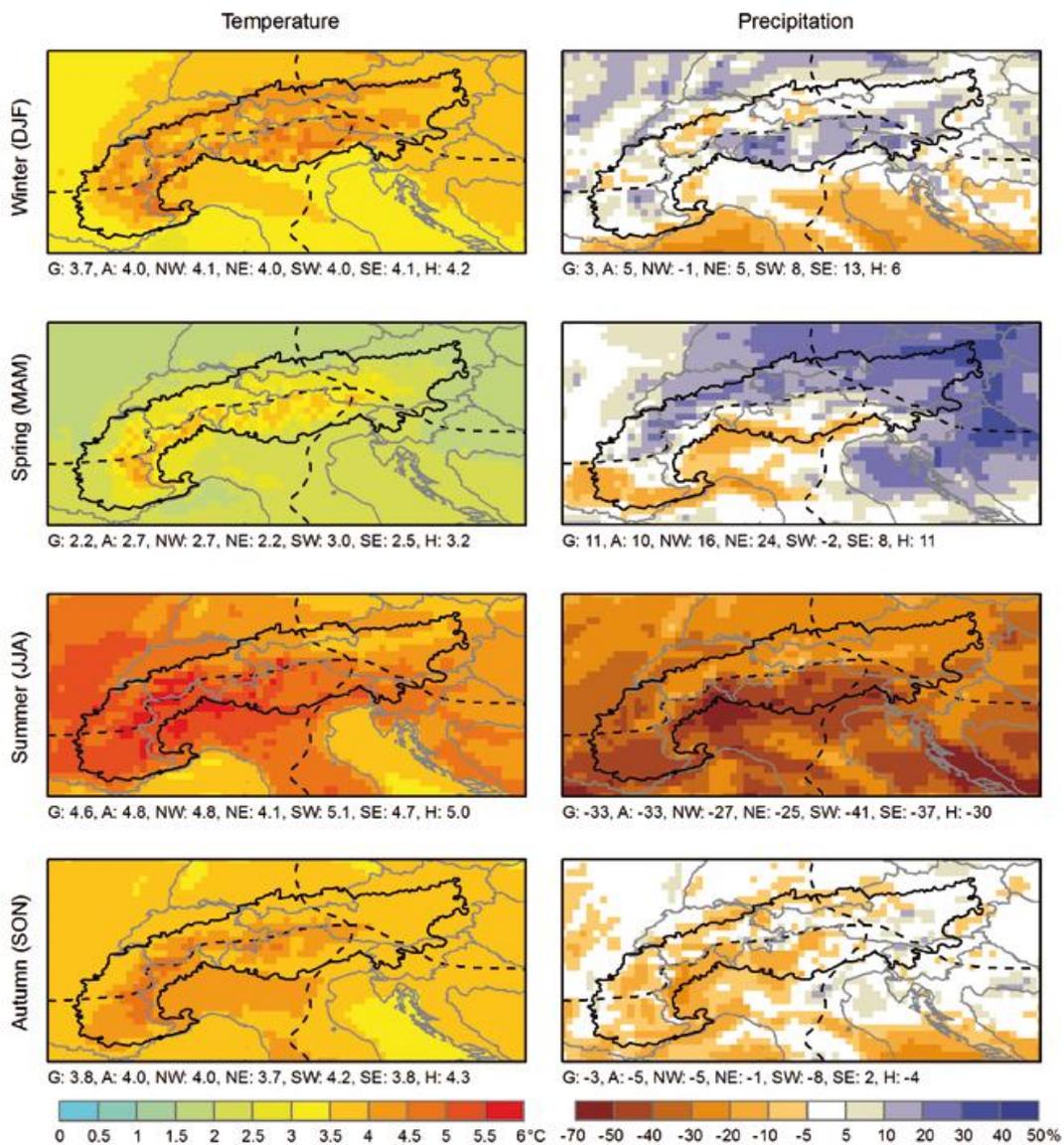


Figura 1.3 – Variazioni stagionali delle precipitazioni e della temperatura fino alla fine del XXI secolo, basate su RCMs (EEA, 2009).

1.3 La variabilità climatica durante l'Olocene

Il termine Olocene, dal greco *ὅλος* “tutto” e *καινός* “nuovo” – letteralmente: “completamente nuovo”, “recente” – (Björck et al., 1998) è stato per la prima volta utilizzato, secondo la pubblicazione di Bowen (1978), durante il Congresso Geologico Internazionale del 1885 (Cronin, 2010). Considerando la scala cronologica, l'Olocene è la seconda delle due epoche (dopo il Pleistocene) in cui è suddiviso il periodo del Quaternario (Bowen and Gibbard, 2007). L'epoca olocenica ha avuto inizio circa 11500 anni fa fino ai nostri giorni e corrisponde alla fine di un brusco raffreddamento climatico (*Younger Dryas* o YD) e l'inizio del periodo preboreale in Europa (Cronin, 2010).

Le condizioni di clima relativamente caldo hanno distinto l'Olocene dal precedente periodo glaciale pleistocenico. La variabilità climatica avvenuta durante l'epoca olocenica, sia su scala emisferica che globale, è considerata relativamente piccola se paragonata all'instabilità climatica su scala millenaria. Studi pionieristici effettuati su archivi glaciali e terrestri in Europa e in America hanno comunque rivelato una dinamica e complessa variabilità del clima durante quest'epoca. Per esempio il periodo compreso tra 11500 e 5000 anni fa ha registrato temperature e livello del mare superiori rispetto al periodo olocenico successivo e la maggior parte dei ghiacciai alpini hanno presentato la minima estensione (Cronin, 2010).

Durante la prima metà dell'Olocene gli ecosistemi non erano interessati da significative alterazioni umane. Più tardi quest'epoca è stata caratterizzata dalla nascita della civilizzazione, che ha portato a un progressivo cambiamento nell'uso delle terre con la formazione dei primi insediamenti umani. Successivamente l'impatto antropico ha continuato ad aumentare con lo sviluppo dell'allevamento, dell'agricoltura e infine dell'attività industriale, comportando significativi cambiamenti del clima.

La pubblicazione di Crutzen e Stoermer (2000) ha introdotto per la prima volta il termine “Antropocene”, per indicare il periodo durante il quale l'attività antropica dell'era industriale ha iniziato ad incrementare significativamente le concentrazioni di CO₂ e CH₄ in atmosfera, accelerando le alterazioni della superficie terrestre. Secondo la stessa pubblicazione l'Antropocene ha avuto inizio attorno al 1800 d.C., ossia nell'epoca della rivoluzione industriale. Successivamente, Ruddiman (2003 e 2007) ha ipotizzato che l'Antropocene avesse invece avuto inizio migliaia di

anni fa, come risultato della scoperta dell'agricoltura e dalle successive innovazioni tecnologiche in ambito agricolo. Infatti alterazioni in atmosfera delle concentrazioni dei gas serra da parte dell'uomo si sono riscontrate molto prima del 1800 d.C., anche se a tassi inferiori. Questa ipotesi si è basata sulla valutazione del discostamento dalle tendenze naturali delle concentrazioni di CO₂ e CH₄ in carote di ghiaccio.

A causa della variabilità climatica spaziale e temporale, durante l'epoca olocenica si sono verificati eventi di declino di numerose civiltà, tra cui quella dei Maya dell'America Centrale, alcune culture native del Nord America durante il Periodo Caldo Medievale (*Medieval Warm Period* o MWP) per i prolungati periodi di siccità, colonie norvegesi della Groenlandia occidentale durante la Piccola Età Glaciale (*Little Ice Age* o LIA), gli Antichi Egizi, altre civiltà Asiatiche e Africane del vecchio mondo (Cronin, 2010). LIA (1400 – 1900 d.C.) è un periodo di raffreddamento dell'emisfero settentrionale verificatosi dopo un periodo di clima relativamente caldo, conosciuto come MWP (1000 – 1300 d.C.). La Piccola Età Glaciale è caratterizzata da temperature più fredde di 1°C rispetto a quelle della fine del XX secolo.

Il riscaldamento del XX secolo rientra nella variabilità termica riconosciuta durante l'intero Olocene. Tra i 10000 e gli 8000 anni fa, infatti, le temperature di molte regioni del mondo erano probabilmente maggiori di quelle registrate attualmente. Concentrandosi però sull'entità della variazione climatica, se si confronta quella dell'ultimo millennio rispetto alla variazione avvenuta nel XX secolo, si riscontra un'anomalia di quest'ultima. Nei 1000 anni che hanno preceduto il XX secolo è stato registrato un raffreddamento globale relativamente costante di circa 0,2°C/secolo e la massima fluttuazione delle temperature medie, nei nove secoli precedenti al XX secolo, è stata inferiore a circa 0,3°C. Dal confronto, il riscaldamento del secolo in questione risulta anomalo. Inoltre l'andamento del riscaldamento atmosferico osservato appare concordare con quello previsto dai principali modelli climatici che considerano un incremento dell'effetto serra. Questi modelli provano il riscaldamento globale e riproducono il medesimo schema delle variazioni della temperatura atmosferica registrate nelle diverse parti del pianeta, confermando le previsioni ricavate dai dati climatici dell'ultimo secolo (Press et al., 2006).

1.3.1 L'Olocene nelle Alpi

Non sono presenti in letteratura moltissimi studi che cerchino di ricostruire la variabilità climatica che ha interessato le Alpi europee, in particolare italiane, durante l'Olocene. Gli studi disponibili sono spesso incompleti, hanno per lo più un'impronta naturalistica e interessano soprattutto le Alpi occidentali (per esempio: Wich, 1996; Finsinger et al., 2006) e centrali (per esempio: Pini, 2002; Valsecchi et al., 2006). Studi paleoclimatici e paleoambientali completi relativi alle Alpi italiane orientali sono quasi assenti. La letteratura registra al massimo dati frammentari. Le motivazioni sono da ricercare nella mancanza di archivi ad alta quota ben conservati e di studi *multi-proxy* ad alta risoluzione, che permettano un'adeguata ricostruzione cronologica. Sono presenti alcuni lavori che descrivono le principali variazioni ambientali delle Alpi sud-orientali, avvenute durante l'ultima transizione glaciale - postglaciale (per esempio Vescovi et al., 2007 e Avigliano et al., 2000). Si tratta perlopiù di lavori incompleti di tipo palinologico e di identificazione di macrofossili, che non fanno riferimento all'intero Olocene.

1.4 Ricostruzioni dei Cambiamenti Climatici Olocenici

Per poter ricostruire i cambiamenti climatici globali, passati e presenti, diversi sono gli approcci che possono essere considerati. Una ricostruzione climatica inizia con la raccolta di dati provenienti da **osservazioni strumentali** di parametri climatici (ad esempio temperatura e precipitazioni). Il periodo strumentale della storia climatica è cominciato nel XVII secolo, quando le osservazioni atmosferiche dirette sono state sostituite da strumenti che registrano eventi meteorologici in dettaglio. Dalla metà del XIX secolo una fitta rete di osservazione ha permesso di effettuare stime delle medie climatiche globali (ad esempio temperatura e precipitazioni). Dagli anni Sessanta cominciano ad essere impiegati i primi satelliti geostazionari che restituiscono numerose osservazioni climatiche ogni giorno (Hulme and Jones, 1994). Attualmente le osservazioni strumentali hanno un'ampia distribuzione geografica, che interessa tutto il globo (Hulme and Jones,

1994), ma l'assenza di registrazioni opportune è il principale motivo per il quale la maggior parte delle serie omogenee di dati climatici non supera i 150 anni (Chenoweth, 2013).

Dove le osservazioni strumentali sono carenti, le informazioni sui cambiamenti climatici sono ottenute dall'analisi di **documenti storici**. Questi documenti scritti permettono di estendere registrazioni climatiche attuali al clima del passato, impiegando metodi statistici. Nel periodo non-strumentale queste fonti erano le più appropriate per reperire dati meteorologici (Chenoweth, 2013). Le prime indicazioni scritte sulla variabilità climatica risalgono alle civiltà antiche, in particolare ai Babilonesi, circa 4000 anni fa (Stanley, 1970). La natura discontinua e frammentaria dei documenti storici richiede, però, attente analisi e calibrazioni. I dati storici non dovrebbero essere collegati assieme in modo acritico per formare una serie continua di dati, considerando che sono il risultato di fonti eterogenee, senza una coerente definizione in termini di frequenza di osservazione, e provengono da strumentazione e procedure non standardizzate. Anche la costruzione di una semplice cronologia o indice è sensibile ai metodi che vengono impiegati per ottenerla (Chenoweth, 2013).

Per ricostruire e comprendere cambiamenti ambientali e climatici a lungo termine è necessario l'impiego di **archivi naturali**, come per esempio sedimenti lacustri, torbiere, carote di ghiaccio, campionabili e analizzabili attraverso diversi metodi biologici, fisici e chimici. Tali archivi coprono un lasso temporale che fa riferimento alla maggior parte o a tutto l'Olocene e permettono ricostruzioni paleoclimatiche e paleoambientali a scala regionale e globale (Bindler et al., 2008).

A differenza di dati strumentali e storici, lo studio degli archivi ambientali permette di definire con precisione le dinamiche climatiche avvenute in migliaia di anni, ricostruendo i tassi di deposizione atmosferica così come le condizioni naturali precedenti all'impatto antropico.

1.4.1 Ricostruzioni paleoclimatiche: archivi ambientali a confronto

La ricostruzione delle deposizioni atmosferiche nel tempo avviene attraverso lo studio di idonei archivi ambientali. Un archivio ambientale è considerato ideale se la registrazione storica delle deposizioni atmosferiche è perfettamente conservata, ossia se non si sono succedute nel tempo trasformazioni chimico-fisiche post deposizionali degli elementi d'interesse. Inoltre dovrebbe

estendersi in modo continuo nel tempo, in modo da permettere di condurre uno studio dettagliato relativo al periodo temporale d'interesse (Shotyk, 1996a). L'interpretazione di archivi ambientali fornisce preziose informazioni sulle variazioni del clima e dell'ambiente nel passato, che sono alla base della ricostruzione di scenari riguardanti i cambiamenti climatici globali, attuali e futuri, basandosi su modelli matematici. In questo contesto è anche possibile ricavare la variabilità climatica a scala regionale di medio - lungo termine, in questo caso delle Alpi, distinguendo le modificazioni ambientali avvenute per cause antropiche da quelle attribuibili ad eventi naturali (Filippi e Festi, 2005).

I principali archivi ambientali utilizzati frequentemente per effettuare ricostruzioni paleoclimatiche e paleoambientali sono (Figura 1.4):

- **Speleotemi** (stalattiti e stalagmiti): la climatologia basata sull'analisi degli speleotemi è un campo di studio relativamente recente. Elementi in tracce possono essere presenti come impurità nei cristalli di calcite. I risultati degli studi condotti utilizzando gli speleotemi come archivi ambientali hanno generato notevoli progressi nell'identificazione e nella datazione dei maggiori cambiamenti del sistema climatico. Lo spessore degli strati di deposizione e i rapporti isotopici sono impiegati come indicatori climatici (Fairchild et al., 2006).
- **anelli di accrescimento degli alberi e coralli**: l'analisi dei metalli a partire dagli anelli degli alberi e le bande annuali di accrescimento della barriera corallina sono stati impiegati in studi paleoclimatici e paleoambientali. Entrambi non forniscono registrazioni storiche dovute esclusivamente a deposizioni atmosferiche. La concentrazione dei metalli negli anelli degli alberi, per esempio, è infatti dovuta anche all'assorbimento di nutrienti dal suolo da parte delle radici (Lieubeau et al., 2007). I metalli in tracce presenti nei coralli derivato dall'acqua marina oltre che dal contributo atmosferico (Fallon et al., 2002).
- **sedimenti lacustri**: l'ambiente lacustre è influenzato da fattori estrinseci e intrinseci collegati in modo diretto o indiretto al clima e all'ambiente. Negli anni Settanta si è sviluppata la paleolimnologia, ossia la scienza che studia i sedimenti per ricostruire la storia dei laghi. A partire dai primi studi su indicatori organici e/o inorganici e la loro evoluzione nel tempo si è arrivati a studi multi-disciplinari che hanno permesso ricostruzioni sempre più attendibili e precise, da qualitative a semiquantitative. I sedimenti lacustri sono buoni archivi

ambientali per l'ampia distribuzione, l'età media plurimillennaria, la sensibilità verso variazioni climatico – ambientali. Sono influenzati da apporti sia atmosferici che non atmosferici, per esempio terrestri, quindi anch'essi forniscono registrazioni storiche che non sono dovute esclusivamente a deposizioni atmosferiche. L'interpretazione di tali informazioni potrebbe essere complicata da processi quali, per esempio, diagenesi chimica, bioturbazione, risospensione (Filippi e Festi, 2005).

- **carote di ghiaccio:** misure quantitative di metalli in tracce nelle carote di ghiaccio provenienti dai ghiacciai polari sono state impiegate per ricostruire le deposizioni atmosferiche globali. Le concentrazioni degli analiti d'interesse in questi archivi ambientali sono molto basse (dell'ordine dei ng L^{-1}). Risulta quindi necessario l'impiego di tecniche strumentali ad elevata sensibilità e l'utilizzo di procedure operative che limitino la contaminazione dei campioni analizzati (Lambert et al., 2012).
- **torbiere**

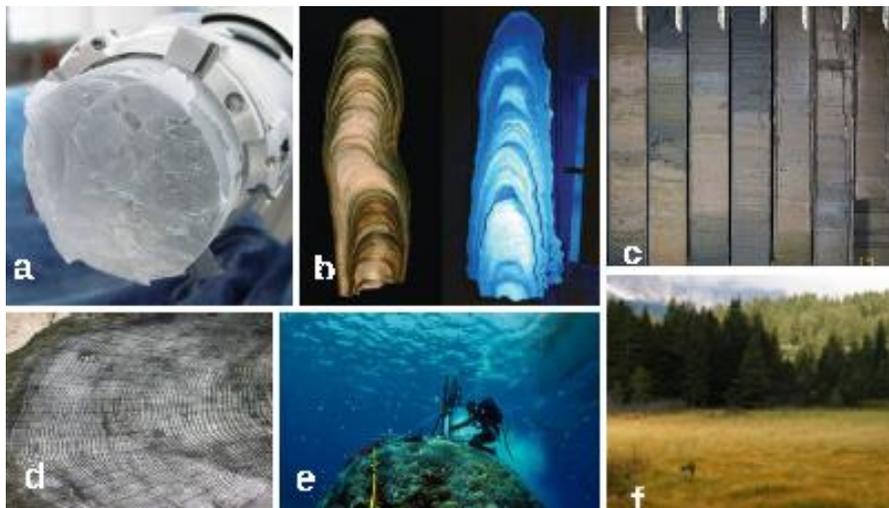


Figura 1.4 – Esempi di archivi ambientali: (a) carota di ghiaccio; (b) stalagmiti che mostrano i caratteristici “anelli” degli speleotemi; (c) carote di sedimenti; (d) anelli degli alberi; (e) coralli; (f) torbiera ombrotrofica a Danta di Cadore, Belluno.

Per quanto riguarda le torbiere, specialmente quelle ombrotrofiche sono largamente impiegate come archivi naturali delle variazioni ambientali passate. Le ricostruzioni climatiche basate sullo studio di tali archivi ha avuto inizio a partire dal XIX secolo, acquisendo maggiore importanza nel corso dell'ultimo decennio; questo incremento è stato giustificato dal presupposto secondo il quale le

torbiere ombrotrofiche sono in grado di fornire una ricostruzione continua dei cambiamenti climatici passati, avendo registrato sistematicamente nel tempo i cambiamenti atmosferici (Chambers et al., 2012). Gli strati superficiali delle torbiere ombrotrofiche, infatti, non sono influenzati chimicamente da ruscellamento superficiale o da fluttuazioni locali della livello freatico, ricevendo materiale inorganico esclusivamente da deposizioni atmosferiche. Le torbiere che hanno mantenuto queste condizioni per centinaia o migliaia di anni sono depositarie di un'ampia varietà di costituenti atmosferici e, per questo, possono essere impiegate come archivi per studiare le variazioni storiche nella deposizione dei metalli (Shotyk, 1996a).

Presentano particolari vantaggi che giustificano il loro impiego:

- un'ampia distribuzione globale, che permette tra l'altro maggiore accessibilità al sito di campionamento selezionato, rispetto per esempio ai campioni di ghiaccio;
- la possibilità di utilizzare metodi di datazione a radiocarbonio dei campioni di torba, essendo prevalentemente costituiti da materiale organico autoctono, che restituiscono cronologie ad alta risoluzione e bassa incertezza (ad esempio rispetto ai sedimenti lacustri datati con metodi diversi dal conteggio delle varve);
- la possibilità di raccogliere dati ambientali prettamente atmosferici (a differenza per esempio di sedimenti lacustri e costieri), dato che le torbiere ombrotrofiche sono alimentate esclusivamente da apporti atmosferici (aerosol, pioggia, etc.) (Chambers et al., 2012).

1.5 Il ruolo chiave dello studio di metalli e isotopi del piombo nelle torbiere ombrotrofiche

I **metalli in tracce** sono stati dispersi in ambiente dalle attività umane a partire dall'inizio della metallurgia. L'aumento nella deposizione atmosferica di questi elementi comparati con i livelli preistorici è stato riscontrato nell'emisfero settentrionale, in particolare in Europa, almeno a partire dagli ultimi 2000 anni (Allan et al., 2013). Con l'aumento della popolazione e l'industrializzazione, l'attività antropica ha determinato un forte impatto nei cicli biogeochimici globali di numerosi

metalli in tracce, determinando un superamento dei flussi di origine antropogenica rispetto ai flussi naturali (Shotyk, 1996a). La contaminazione del suolo derivante da deposizioni atmosferiche può essere espressa come somma di contaminazione locale, derivante da attività antropiche passate e in atto, e di trasporto atmosferico di metalli in tracce a lungo raggio. Negli ultimi decenni si è riscontrato un crescente aumento d'interesse per l'entità e la tempistica delle deposizioni atmosferiche degli elementi in tracce, studiate in diversi archivi ambientali. Risulta di fondamentale importanza quantificare le emissioni naturali in atmosfera rispetto a quelle di origine antropica (prodotte in maggior misura da combustibili fossili, processi metallurgici, attività minerarie, attività agricole, emissioni dei trasporti), identificando le principali fonti di emissione passate e presenti (Allan et al., 2013).

Le torbiere ombrotrofiche sono state spesso impiegate come archivi naturali in numerosi studi, che mirano a ricostruire i cambiamenti climatici e le variazioni storiche nella deposizione atmosferica di metalli (Shotyk, 1996b; Kempter and Frenzel, 2000; Shotyk and Krachler, 2004; Zaccone et al., 2007; Allan et al., 2013). La prima assunzione di studi di questo tipo è la verifica della condizione di ombrotrofia negli strati superficiali della torbiera. La seconda è il mantenimento dello stato ombrotrofico nella carota di torba con l'aumento della profondità, condizione necessaria per determinare le concentrazioni di base dei metalli d'interesse (Shotyk, 1996b).

Campionando una torbiera ombrotrofica dello Jura svizzero (Etang de la Gruyère, Svizzera nord occidentale), Shotyk e Krachler (2004) hanno fornito il primo studio completo di deposizione atmosferica di argento (Ag) e tallio (Tl) in una torbiera, discutendo i cambiamenti di concentrazione e la relativa abbondanza di questi metalli in un profilo che copriva circa 14500 anni. Lo studio ha permesso di dedurre che, mentre i cambiamenti climatici e la storia dell'uso delle terre possono spiegare le variazioni nella concentrazione dei metalli nei campioni datati prima del Periodo Romano, l'arricchimento di Ag e Tl dalla metà del XIX secolo deriva principalmente da sorgenti antropiche. Kempter e Frenzel (2000) hanno condotto uno studio sulla torbiera Sonnenberger Moor, la più famosa dell'Harz (Germania), analizzando tre metalli pesanti quali piombo (Pb), rame (Cu) e zinco (Zn), provenienti principalmente da attività antropiche. I risultati hanno mostrato come la concentrazione dei metalli segua i cambiamenti delle attività umane, a partire dalle prime attività minerarie e di fusione in tempi storici, registrate nell'aerosol locale. Zaccone et al. (2007) hanno focalizzato l'attenzione sugli stessi tre metalli e sul ^{137}Cs , rilasciato soprattutto durante il disastro di

Chernobyl. Lo studio è stato condotto a partire da una torbiera ombrotrofica dello Jura svizzero ampiamente studiata (Etang de la Gruyère, Svizzera nord occidentale). La conclusione che è stata tratta è che le torbiere ombrotrofiche riflettono gli apporti antropogenici di metalli pesanti e di radionuclidi, infatti la torbiera in esame ha permesso di seguire la storia deposizionale dei metalli analizzati, registrando l'aumento della loro produzione dalla Rivoluzione Industriale.

In un contesto in cui le deposizioni atmosferiche rappresentano il principale apporto di metalli pesanti nell'ambiente, si rileva una scarsa disponibilità di dati di input atmosferici relativi alle **terre rare** (*Rare Earth Elements*, REE), nonostante il loro recente impiego come traccianti ed elementi di riferimento in diversi studi ambientali. Per questi fini, la conoscenza del comportamento delle REE nell'interfaccia suolo – atmosfera risulta rilevante, dato che derivano principalmente da fonti naturali e hanno un comportamento conservativo (Aubert et al., 2006). Oltre alla sostituzione in minerali che formano le rocce primarie, sono presenti in molti minerali accessori, come apatite, titanite, monazite, allanite. Possono essere suddivise in terre rare leggere, medie e pesanti. Le crescenti applicazioni industriali di questi metalli, come per esempio il loro impiego nella produzione di leghe ad alta tecnologia o l'uso nelle raffinerie petrolifere di catalizzatori costituiti da zeoliti scambiate con terre rare, hanno determinato un aumento delle emissioni in ambiente, che potrebbe essere stato registrato nel profilo ricavato da un archivio ambientale (Krachler et al., 2003). Di conseguenza le REE sono state impiegate recentemente in alcuni studi ambientali appartenenti a diversi ambiti di ricerca (Greaves et al., 1999; Chiarenzelli et al., 2001; Sahoo et al., 2001; Shotyk et al., 2001; Krachler et al., 2003; Stille et al., 2003; Bayon et al., 2004; Gaiero et al., 2004), anche se non esistono molti studi completi in cui le terre rare siano analizzate in profili provenienti da torbiere ombrotrofiche (Yliruokanen and Lehto, 1995; Akagi et al., 2002; Krachler et al., 2003; Aubert et al., 2006; Fagel et al., 2014).

Lo studio condotto da Yliruokanen and Lehto (1995) in torbiere finlandesi ha dimostrato il comportamento conservativo delle REE. Infatti l'andamento di queste nei profili campionati è risultato simile a quello delle rocce circostanti. Lo studio ha dimostrato inoltre che le concentrazioni delle REE presentano analogie con il contenuto minerale della torba. Lo studio di Krachler et al. (2003) ha confermato che le concentrazioni di questi metalli, ritrovate in una torbiera ombrotrofica dello Jura svizzero (Ètang de la Gruyère, Svizzera nord occidentale), sono comparabili a quelle di altri elementi conservativi come lo scandio (Sc), ossia il contenuto minerale della torba. Il profilo

torboso ha inoltre registrato un aumento delle concentrazioni corrispondente all'inizio del periodo industriale, quando vi è stato un incremento della deposizione di polveri atmosferiche. Lo studio di Aubert et al. (2006) ha impiegato come archivio di deposizione atmosferica una torbiera ombrotrofica situata nella Foresta Nera (Germania sud occidentale). I profili di concentrazione delle terre rare in questa torbiera sono risultati essere significativamente correlati al profilo di concentrazione del titanio (Ti), che è un elemento litogenico conservativo, è immobile nella torba e non presenta significative fonti antropiche. Tale correlazione ha confermato che le REE sono elementi conservativi derivanti principalmente da fonti naturali e immobili nella torba.

L'analisi degli **isotopi del piombo** è considerata un efficiente strumento per individuare le sorgenti di inquinamento antropico locali e globali da piombo (Komárek et al., 2008). Numerosi studi presenti in letteratura hanno trattato l'analisi di questi isotopi impiegando come matrice ambientale una torbiera ombrotrofica (Shotyk et al., 1998; Klaminder et al., 2003; Ferrat et al., 2012; Fagel et al., 2014). In questi studi è stata data grande attenzione alle concentrazioni del piombo e a quelle dei suoi isotopi stabili per diversi motivi. In primo luogo il piombo è un metallo tossico non essenziale ed è considerato un elemento cardine nella storia dell'attività mineraria, metallurgica e industriale da tempi antichi fino ad oggi. Sono altresì ben noti gli effetti biologici negativi che questo metallo ha sulla salute umana, sul successo riproduttivo degli organismi animali e sui tassi di respirazione degli organismi viventi presenti del suolo (produzione di CO₂) (Bindler et al., 2008). Numerosi studi hanno confermato che il piombo è immobile in torbiere di tipo ombrotrofico (Shotyk et al., 1998; Allan et al., 2013). Se il comportamento conservativo dei suoi isotopi viene dimostrato, questi permettono di discriminare tra fonti naturali e antropiche di apporto atmosferico (Kylander et al., 2005). La composizione isotopica del piombo nei suoli riflette l'insieme delle sorgenti antropiche e l'apporto di ogni sorgente può essere determinato nel caso in cui tutte le potenziali fonti di piombo siano identificabili, essendo associate a intervalli specifici di rapporti isotopici. Molti studi utilizzano il rapporto $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ per tracciare gli input di piombo da diverse fonti e il ^{208}Pb e il ^{204}Pb per migliorare la separazione tra queste (Bindler et al., 2008).

2 Le torbiere ombrotrofiche

2.1 Definizione di torbiera e meccanismo di formazione

Le torbiere sono particolari ambienti umidi di acqua dolce (Figura 2.1), che differiscono dalle altre zone umide per la presenza di sostanza organica che supera il tasso di decomposizione della stessa, determinando un accumulo di torba da cui prendono il nome (Stille et al., 2003 e Andrich et al., 2001). La vegetazione che le caratterizza è composta in generale da specie igrofile, quali Briofite, Ciperacee, Graminacee e altre (Bracco et al., 2004).



Figura 2.1 – Esempio di un ambiente di torbiera con Eriophorum vaginatum (Alpi Carniche, Friuli Venezia Giulia) (Bracco et al., 2004).

La genesi di una torbiera può avvenire attraverso due lenti processi di formazione: l'interrimento di un lago e la paludificazione. Al primo corrisponde una colonizzazione progressiva della vegetazione, a partire dalle sponde del lago verso il centro (Bracco et al., 2004). Una fase iniziale di deposizione e sedimentazione di clasti nel bacino lacustre è seguita da una di accumulo di resti organici vegetali. Infatti si individuano sedimenti inorganici alla base, su cui poggiano strati di fango organogeno, dovuti al deposito di biomassa planctonica presente nel lago. Seguono strati di torba di diversa natura, a seconda delle specie vegetali che si sono susseguite nell'area durante la formazione della torbiera (Andrich et al., 2001). Il secondo processo che permette la genesi di tale ambiente è la paludificazione di aree che in precedenza non erano interessate da ristagno idrico. Spesso i due processi sono consequenziali, ossia l'impaludamento ha origine a partire da un'espansione laterale di ambienti umidi, che si formano per interrimento (Andrich et al., 2001).

In generale, la prima fase che determina la formazione di una torbiera è l'accumulo di sostanze organiche derivanti da materiale vegetale. La condizione di anossia, determinata dalla presenza delle acque, limita la decomposizione della sostanza organica ad opera di microorganismi. La decomposizione viene inoltre impedita dalla forte acidificazione. Questa è dovuta principalmente alla presenza degli sfagni, che producono grandi quantità di acidi organici e umici ed assorbono altrettante elevate quantità di cationi (Bracco et al., 2004 e Smith and Smith, 2013). Nel tempo la materia organica continua ad accumularsi, si deposita, viene compressa dal proprio stesso peso e si trasforma in torba (Press et al., 2006).

La torba è un materiale brunastro poroso non consolidato, costituito da materia organica (Smith and Smith, 2013) ad elevato grado di resistenza, di diversa composizione chimica, e materiale siliceo inorganico proveniente da polvere organica (Krachler et al., 2001). Essendo caratterizzata da un reticolo di cellule morte, permette la ritenzione di una grande quantità d'acqua, conservando le precipitazioni per un lungo periodo e permettendo un approvvigionamento idrico ottimale durante la stagione vegetativa (Bracco et al., 2004). Nelle torbiere l'accumulo di torba raggiunge uno spessore di almeno 30 cm che, seccandosi, perde il 75% d'acqua e contiene il 30-35% di carbonio puro (escludendo le sostanze minerali). La torba può trattenere una quantità d'acqua pari a circa 8-9 volte il proprio peso secco. In generale una torbiera è attiva se l'accumulo della torba è un processo in atto, mentre è morta se lo stesso processo è interrotto (Bracco et al., 2004).

Si può riscontrare la presenza di torbiere in corrispondenza di diverse morfologie del terreno, atte a garantire la presenza d'acqua, per esempio: nel fondovalle delle valli alluvionali o sulle sponde dei bacini lacustri, dove si trovano le torbiere di maggiori dimensioni, ma anche sulle spianate sommitali e di altopiano, sui versanti interessati da flusso d'acqua, vicino a sorgenti, etc. (Bracco et al., 2004).

2.2 Distribuzione delle torbiere

Le torbiere sono distribuite in tutto il mondo, ma risulta difficile quantificarne la presenza a causa dell'incompletezza delle informazioni e dei diversi criteri utilizzati per classificarle, che variano da paese a paese. Si stima che si estendano per più di 4 milioni di Km² in tutto il mondo, corrispondente a circa il 3% delle terre emerse ([4]: *Environment and Heritage Service*, 2014). Le torbiere si sviluppano soprattutto in regioni montuose e costiere (Figura 2.2), dove le condizioni idrogeologiche, ambientali e climatiche facilitano l'accumulo di sostanza organica (Smith and Smith, 2013).

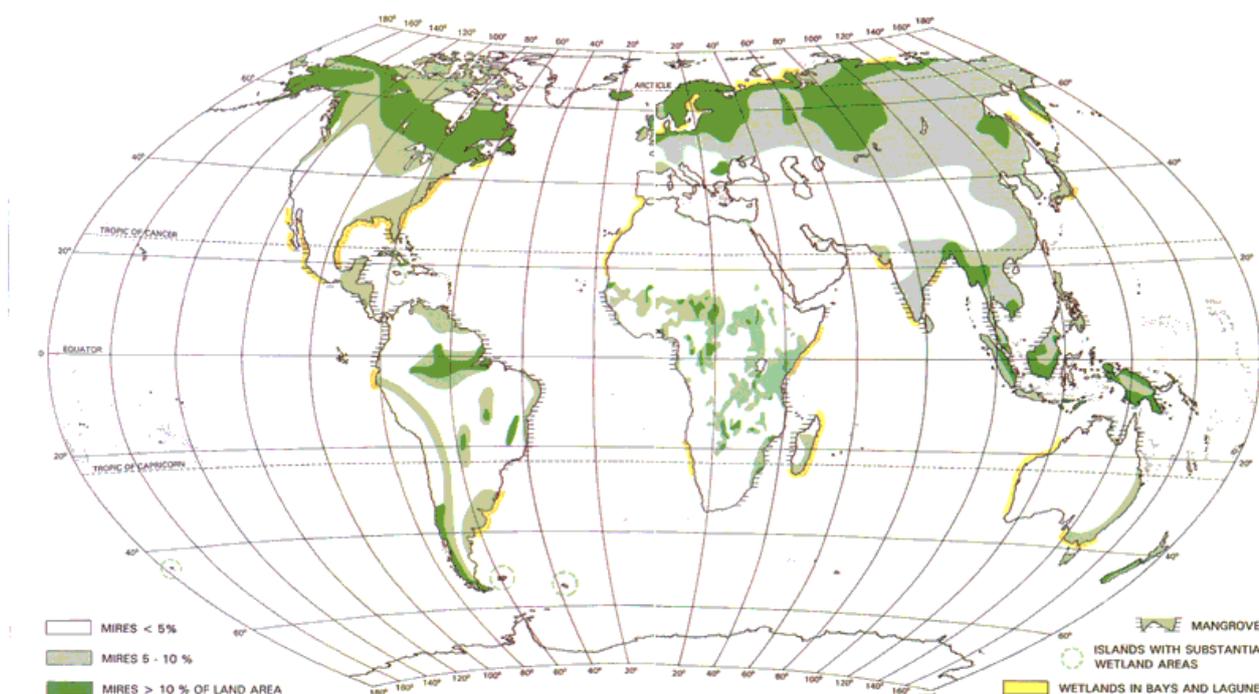


Figura 2.2 – Distribuzione globale delle torbiere ([4]: *Environment and Heritage Service*, 2014).

Il clima è un fattore fondamentale per lo sviluppo dell'ambiente torboso. Una continua alimentazione idrica meteorica deve essere accompagnata da condizioni termiche che evitino un'eccessiva aridità, mantenendo comunque temperature favorevoli allo sviluppo di piante e sfagni. Per questo le torbiere sono particolarmente diffuse nelle zone atlantiche, con clima temperato di tipo oceanico (Bracco et al., 2004). Anche se la maggior parte di questi ambienti umidi è distribuita nell'emisfero settentrionale ad elevate latitudini, si possono trovare torbiere anche in regioni tropicali e subtropicali (Smith and Smith, 2013). In Europa la presenza di tali ecosistemi si riduce, progressivamente, procedendo da nord a sud. In Italia ambienti di torbiera sono presenti sulle Alpi e sull'Appennino settentrionale, data l'abbondanza delle precipitazioni, dovuta all'orografia, e per le basse temperature legate all'altitudine. Anche in questo caso la presenza di torbiere diminuisce drasticamente scendendo verso sud (Bracco et al., 2004).

2.3 Classificazione delle torbiere

I criteri che vengono usati per classificare le torbiere sono molteplici: la loro genesi, la vegetazione che le caratterizza, caratteri topografici, morfologici, idrologici, chimici, trofici (De Vleeschouwer et al., 2010). Seguendo quest'ultimo criterio è possibile suddividere le torbiere in due macrocategorie: minerotrofiche e ombrotrofiche.

Le **torbiere minerotrofiche** si sviluppano su pendii di diversa inclinazione e sono anche dette torbiere basse o piane, per la morfologia piatta che le caratterizza (Andrich et al., 2001). Sono alimentate principalmente da acque di falda e/o di ruscellamento, che apportano un'elevata quantità di minerali disciolti, provenienti dal suolo attraversato. Di conseguenza sono spesso interessate da una condizione di eutrofia. (Smith and Smith, 2013). Presentano un pH tendente alla neutralità (5.5-8), un contenuto in ceneri (frazione minerale) che può raggiungere il 35% di peso secco (De Vleeschouwer et al., 2010) e sono dominate da Ciperacee (*Carex* spp.) e Graminacee (Smith and Smith, 2013 e Andrich et al., 2001). La composizione vegetale e la tipologia di torba che si deposita alla base di queste torbiere sono determinate dal contenuto di nutrienti delle acque di scorrimento e dalla profondità della falda (Bracco et al., 2004).

Le **torbiere ombrotrofiche** (dal greco *ὄμβρος* “pioggia” e *τροφή* “alimentazione” – letteralmente “alimentato dalla pioggia”) sono anche dette torbiere alte, per il deposito torboso che si sviluppa al di sopra del livello freatico e costituisce un rilievo convesso. Sono alimentate esclusivamente dalle precipitazioni atmosferiche, umide e secche, a cui è dovuto l’unico apporto di sostanze nutritive. Per questo si sviluppano in condizioni di oligotrofia e distrofia (Bracco et al., 2004). Gli strati superficiali non sono interessati da ruscellamento superficiale o da fluttuazioni locali della livello freatico (Shotyk, 1996a). Le uniche fonti di nutrienti minerali indispensabili per la vegetazione s’individuano nelle polveri trasportate dal vento e nel basso contenuto di azoto in forma ammoniacale depositato dalle precipitazioni meteoriche stesse (Bracco et al., 2004). Presentano inoltre un pH acido (3.0-5.5) e un contenuto in ceneri inferiore al 10% di peso secco (De Vleeschouwer et al., 2010). La biomassa vegetale che le caratterizza è costituita principalmente da sfagni (paragrafo 2.3.1), ma sono presenti anche altre briofite ed arbusti nani (De Vleeschouwer et al., 2010). Una tipica torbiera ombrotrofica è formata da un piano sommitale leggermente convesso caratterizzato da cumuli, buche e canalicoli, i fianchi (*rand*) e un solco a livello del suolo (*lagg*) che la delimita lateralmente. A volte il *lagg* può determinare la formazione di un piccolo ruscello, dove si raccoglie l’acqua che non viene trattenuta dagli sfagni dell’area rialzata. All’esterno del *lagg* è riconoscibile una vegetazione forestale o riconducibile a quella delle torbiere basse (Bracco et al., 2004). In una torbiera ombrotrofica si possono inoltre distinguere due diversi strati (Figura 2.3): l’*acrotelm* e il *catotelm*. Il primo rappresenta lo strato sottile più vicino alla superficie, interessato dalla fluttuazione stagionale del livello freatico, periodicamente areato (Spahni et al., 2013), con un’elevata conduttività idraulica e costituito di materiale vegetale vivente (Holden and Burt, 2003). Il *catotelm* è lo strato anossico sottostante, permanentemente saturo d’acqua (Spahni et al., 2013), con una bassa conduttività idraulica e costituito da materiale vegetale morto (Holden and Burt, 2003). L’*acrotelm* è interessato da un alto grado di decomposizione della torba, soprattutto nella parte asciutta, mentre tale processo è molto più lento nel *catotelm*, dove le condizioni anaerobiche inibiscono l’attività microbica (Chambers et al., 2012).

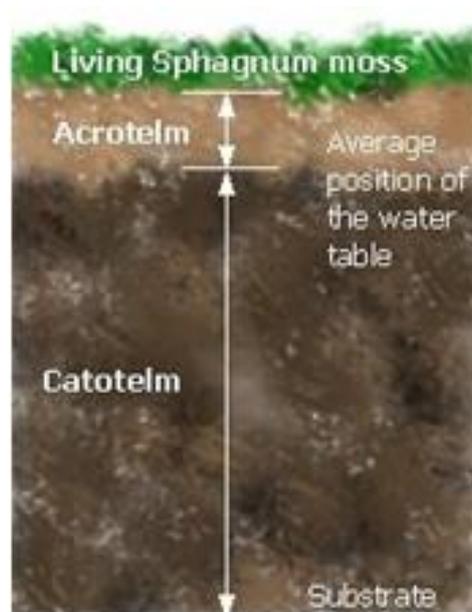


Figura 2.3 – Rappresentazione schematica della struttura tipica di una torbiera ombrotrofica [5].

Esistono inoltre torbiere di transizione o ombrominerotrofe. Presentano un profilo irregolare e sono caratterizzate da depressioni e dossi, alternati ad aggallati (praterie galleggianti); questi ultimi sono costituiti da sfagni o radici e rizomi di piante superiori, tra cui diverse specie di carici (Bracco et al., 2004).

2.3.1 Gli sfagni

Gli sfagni (unico genere *Sphagnum*) appartengono alla classe Sphagnopsida, divisione Bryophyta, e possono essere paragonati per livello di complessità ed organizzazione ai comuni muschi (classe Bryopsida). Il genere *Sphagnum* comprende più di 200 specie, 24 delle quali individuate in Italia. Sono generalmente di colore verde ma possono assumere tonalità dal bruno al rosso vivo, date da pigmenti presenti nella parete cellulare. L'aspetto che meglio descrive la copertura di questi muschi sulla superficie delle torbiere è quello di un "tappeto piano" (Figura 2.4), per via dei numerosissimi fusticini ravvicinati tra loro; da questi partono ramificazioni che presentano, come il fusto stesso, foglioline di pochi millimetri (Bracco et al., 2004).



Figura 2.4 – Tappeto di sfagni (Sphagnum magellanicum) (Arpa Piemonte, 2012).

Il fusto non possiede vasi conduttori ed è costituito da un cordone centrale di cellule parenchimatiche e nella parte più esterna dallo ialoderma, quest'ultimo formato da strati di cellule morte di numero variabile, chiamate ialocisti (Bracco et al., 2004). Queste presentano un grande lume (Abbate et al., 2008) e delle pareti rinforzate da un ispessimento anulare. Sono vuote, isolate e inserite nelle maglie di un reticolo regolare, formato da clorocisti (Figura 2.5): cellule vive, sottili, di colore verde per la presenza di cloroplasti (Bracco et al., 2004). Tale struttura consente agli sfagni di evitare il collasso e di immagazzinare una notevole quantità d'acqua e di nutrienti, che penetrano per capillarità attraverso le aperture (Abbate et al., 2008). In questo modo il muschio rimane intriso d'acqua anche al di sopra del livello della falda, compensando la mancanza di rizoidi (Bracco et al., 2004).

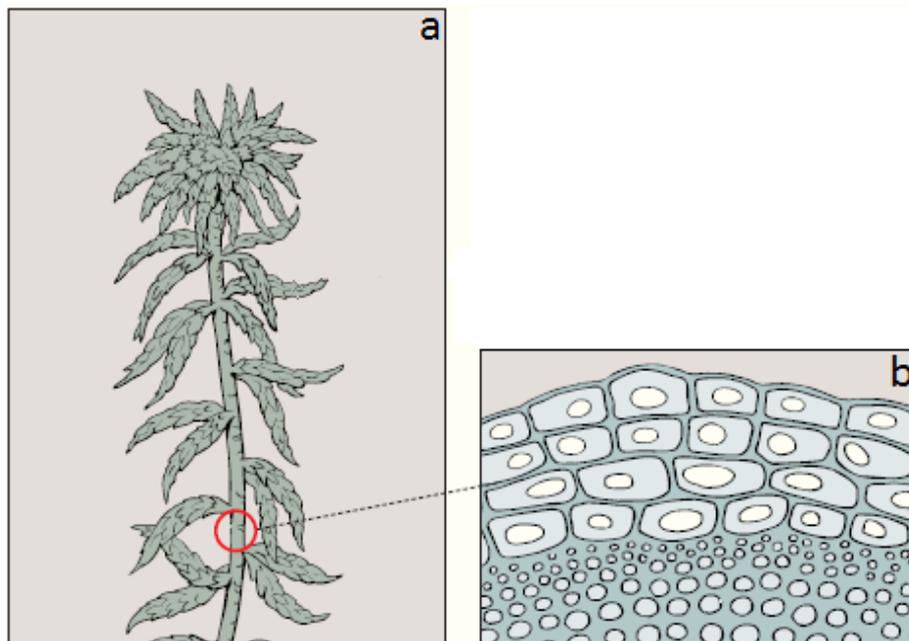


Figura 2.5 – (a) Rappresentazione di uno sfagno. (b) Particolare del fusticino di uno sfagno: struttura del reticolo regolare di cellule clorocisti, tra le cui maglie sono inserite cellule ialocisti isolate (Bracco et al., 2004).

Gli sfagni si sviluppano in condizioni estreme, ben adattandosi ad ambienti con pH acido e poveri in sali e nutrienti, come le torbiere ombrotrofiche. Tali condizioni vengono preservate dagli sfagni stessi, dato che aumentano l'acidità dell'ambiente, secernendo acidi organici ed assorbendo cationi essenziali, contribuendo a rendere l'ambiente a loro più adatto (Bracco et al., 2004 e Andrich et al., 2001). La loro crescita illimitata in tali ambienti sta alla base dello sviluppo verticale della torbiera ombrotrofica, che si isola sempre più dall'ambiente circostante (Andrich et al., 2001).

2.4 Scelta di una torbiera ombrotrofica come archivio naturale

In base alla classificazione delle torbiere secondo caratteri trofici (paragrafo 2.3), quelle ombrotrofiche sono da preferire rispetto alle torbiere minerotrofiche per effettuare ricostruzioni paleoclimatiche e paleoambientali di tipo chimico (De Vleeschouwer et al., 2010 e Givélet et al., 2004). Ciò è dovuto principalmente al fatto che le torbiere ombrotrofiche sono alimentate solo da

precipitazioni atmosferiche e non sono interessate dalle acque di scorrimento superficiale e/o dall'acqua di falda.

Il successo di studi paleoclimatici e paleoambientali dipende in primo luogo dalla capacità d'individuare una torbiera adeguata, che abbia conservato nel tempo registrazioni storiche di elevata qualità. Il sito di campionamento va scelto come localizzazione migliore possibile rispetto all'area selezionata, a seconda dello scopo dello studio. Tra i criteri di selezione per individuare la torbiera più adatta, vi sono: criteri morfologici (topografia e profondità dell'accumulo di torba), caratteristiche della torba (ispezione visiva della componente vegetale, grado di decomposizione, contenuto di umidità ed abbondanza della materia minerale), eventuali danneggiamenti alla torbiera (drenaggi, dighe, tagli visibili nella torba) e distanza da attività umane significative (Givelet et al., 2004). La superficie di una torbiera ombrotrofica non è uniforme, infatti presenta zone sopraelevate caratterizzate dalla presenza di sfagni, carici ed arbusti nani, alternate a depressioni umide a volte contenenti acqua stagnante, dove sono presenti piante acquatiche ed altre specie adattate a queste condizioni (De Vleeschouwer et al., 2010). Il carotaggio dovrebbe essere effettuato tra queste zone, ossia dove il record stratigrafico risulta più sensibile (De Vleeschouwer et al., 2010 e Givelet et al., 2004).

3 Area di studio

Le Dolomiti sono entrate ufficialmente a far parte della Lista del Patrimonio Universale dell'Umanità Unesco da giugno del 2009, per le loro caratteristiche geologiche e geomorfologiche e l'unicità paesaggistica [6]. L'area dolomitica fornisce diversi archivi naturali impiegabili per ricostruire le variazioni climatiche avvenute durante l'Olocene. In particolare, il progetto di ricerca all'interno del quale s'inserisce questo lavoro di tesi utilizza come archivio ambientale oggetto d'indagine una torbiera ombrotrofica a Coltrondo (Figura 3.1), località del Comelico Superiore, territorio dell'alto Cadore in Provincia di Belluno (N-E Italia). Tale torbiera si trova a circa 1800 m s.l.m., localizzata nella parte superiore del bacino del fiume Piave, e ha un'estensione di circa 3,7 ettari. Il sistema di torbiere di cui fa parte, un biotopo denominato "Torbiera di Coltrondo", è costituito da sette siti (Figura 3.2) e rientra nella Rete Natura 2000 (codice BL049). L'origine di questa zona umida è da attribuirsi all'impaludamento di un pianoro (Andrich et al., 2001).



Figura 3.1 – Ortofoto Coltrondo. La stella rossa indica la torbiera oggetto d'indagine.

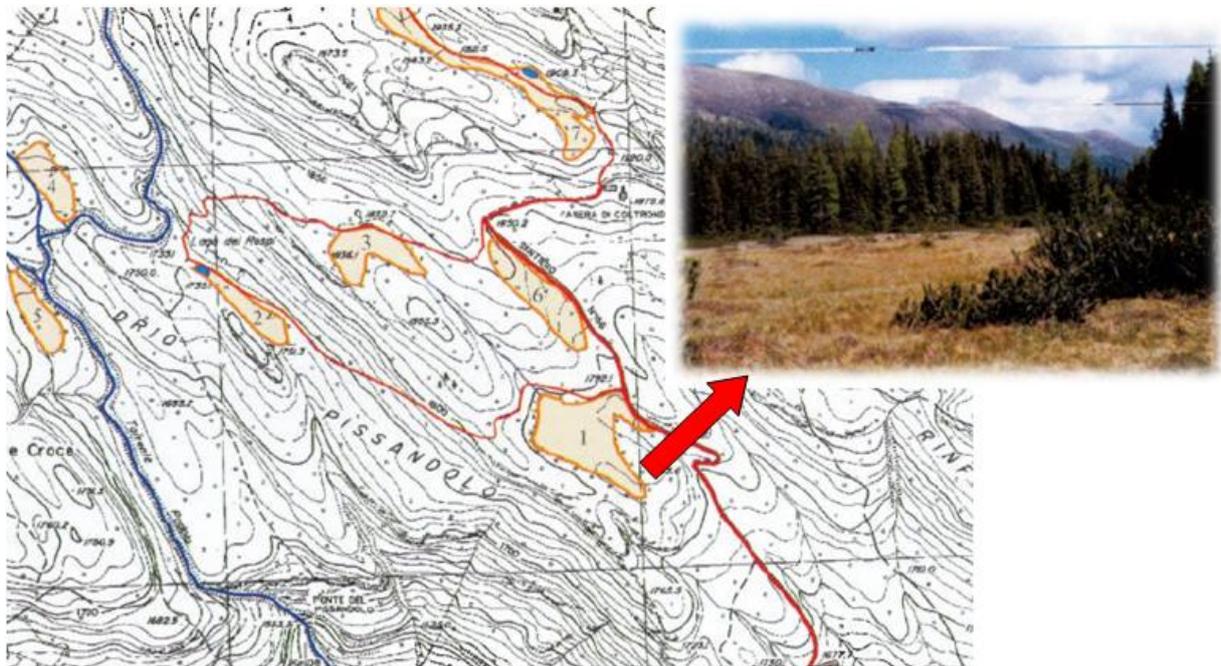


Figura 3.2 – Il biotopo “torbiere di Coltrondo”, comprendente 7 siti numerati. Estratto CTR 017100 modificata, scala 1:20.000. La freccia rossa indica la torbiera oggetto d’indagine (torbiera 1) (Andrich et al., 2001).

3.1.1 Inquadramento geomorfologico

Dal punto di vista geologico il territorio del Comelico Superiore è interessato dalla presenza del basamento cristallino della regione dolomitica, costituito da scisti, filladi e quarziti. Sopra il basamento è presente una sequenza vulcanica costituita da ignimbriti riolitiche, tufi e lave del Permiano inferiore. Si riscontrano quindi sedimenti grossolani del Conglomerato di Sesto postvulcanico, deposito di origine fluviale rappresentante la parte basale delle Arenarie di Val Gardena. Quest’ultima è una formazione terrigena di origine fluviale e lacustre, costituita da corpi conglomeratici, arenaci, siltitici e argillitici (Regione Veneto, 2009). La successione vulcanica permiana si osserva a sud-est della Malga Coltrondo ed è formata da livelli di breccie di esplosione e lave, rappresentanti il dicco andesitico del Col Quaternà. Poco sopra la Malga, invece, è possibile individuare un importante affioramento di breccie andesitiche.

Scendendo verso la Val Padola, la principale valle del Comelico, si individuano depositi detritici eluviali, colluviali e di frana del Quaternario, interposti a calcari e arenarie come la Formazione di

Agordo e dell'Ambata. Al di sotto, sono presenti dolomie e calcari come la Dolomia del Serla inferiore e la Formazione di Werfen, stabili ed impermeabili. Gli scarsi depositi quaternari sono costituiti da depositi morenici, infatti nell'area predomina materiale di tipo sciolto con elevata permeabilità (Regione Veneto, 2009).

Tutta l'area è modellata dalla morfologia glaciale. Tale morfologia poco acclive e le formazioni notevolmente impermeabili hanno favorito il ristagno idrico e la conseguente formazione di torbiere (Andrich et al., 2001).

4 Obiettivo

Questo lavoro di tesi s'inserisce in un più ampio contesto di studi paleoclimatici e paleoambientali, che si avvalgono di un approccio cosiddetto *multi-proxy*. Tale approccio considera un insieme di indicatori (biologici, chimici, fisici), il cui utilizzo congiunto permette di ottenere informazioni in merito all'intero sistema ambientale, climatico ed ecologico. Il principale vantaggio risiede nella possibilità di ottenere una ricostruzione paleoclimatica più affidabile e completa, di quella ottenibile dallo studio di un singolo indicatore. Lo scopo del progetto è quello di ricostruire le principali variazioni climatiche ed ambientali avvenute nelle Alpi italiane nord-orientali durante l'Olocene. L'acquisizione di informazioni, che possano contribuire a migliorare la comprensione della dinamica climatica dell'Olocene, avviene dall'analisi di un comparto ambientale, attraverso il quale ricostruire le deposizioni atmosferiche, concentrandosi sugli ultimi 2500 anni. L'archivio d'indagine utilizzato per lo studio è la torbiera ombrotrofica di Coltrondo (circa 1800 m s.l.m., BL). Questo lavoro di tesi si è focalizzato sulla caratterizzazione chimica ed isotopica di campioni di torba. La distribuzione di metalli in tracce, elementi maggiori, terre rare e isotopi del piombo è stata ricostruita lungo il primo metro della carota campionata, corrispondente agli ultimi 2500 anni circa. Gli elementi dalla prevalente origine naturale sono stati trattati separatamente rispetto a quelli derivanti principalmente dall'attività antropica. Una serie di valutazioni sono state quindi effettuate, avanzando ipotesi che potessero spiegare l'andamento dei profili, ponendo particolare attenzione al contributo antropico. L'attività dell'uomo è stata ricercata nella torbiera attraverso il calcolo del fattore di arricchimento e la trattazione dei rapporti isotopici del piombo.

5 Materiali e metodi

5.1 Campionamento

Il campionamento è stato svolto dal gruppo di ricerca dell'Università Ca' Foscari di Venezia e CNR-IDPA, nell'ambito del progetto di dottorato della dott.ssa Michela Segnana.

5.1.1 Scelta del sito

La determinazione in campo delle condizioni ecologiche, unita alla valutazione di dati preesistenti riguardanti le torbiere della Provincia di Belluno, ha portato alla scelta di una torbiera appartenente al biotopo “Torbiere di Coltrondo” (Figura 5.1). La scelta del sito di campionamento è avvenuta sulla base di indagini botaniche e geologiche.

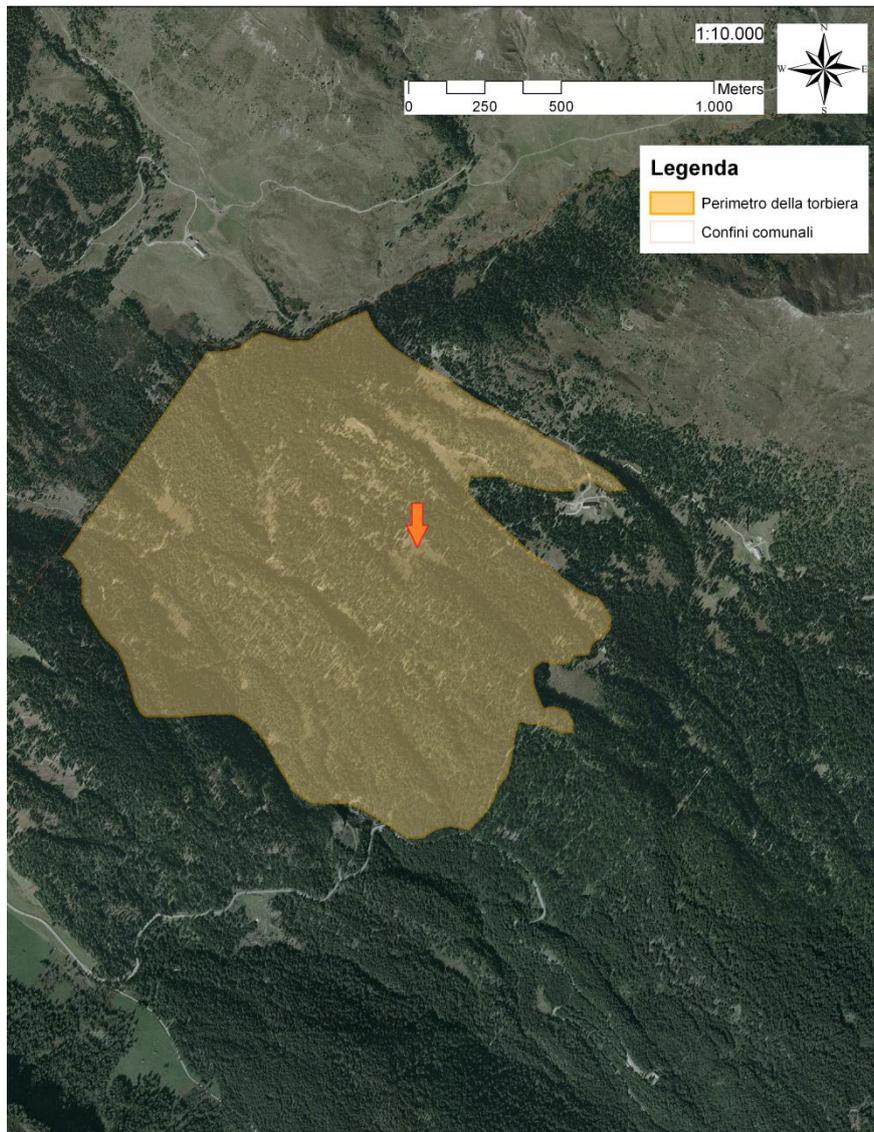


Figura 5.1 - Ortofoto del sistema di torbiere di Coltrondo (poligono giallo). La freccia indica la torbiera presa in considerazione nello studio.

La presenza di una vegetazione ben adattata a condizioni di acidità e oligotrofia, negli strati di torba più superficiali, ha fornito un primo prerequisito di ombrotrofia. Infatti la torbiera è stata scelta in base alla presenza del caratteristico “tappeto di sfagni” (Figura 5.2), in particolare *Sphagnum magellanicum*, *Sphagnum fuscum* ed altre specie tipiche di depositi torbosi idrologicamente isolati dall’influenza di acque di scorrimento superficiale e sotterranee.



Figura 5.2 – Particolare di sfagni presenti nella torbiera di Coltrondo.

5.1.2 Carotaggio

Nel giugno del 2011 dalla torbiera di Coltrondo (46°39'28.37''N 12°26'59.17''E) è stato campionato un profilo continuo e indisturbato di lunghezza pari a circa 250 cm. Il carotaggio degli strati più superficiali, ossia riguardanti i primi 100 cm circa, è avvenuto servendosi di un **carotiere Wardenaar** in titanio modificato a 16 cm x 16 cm x 100 cm (Figura 5.3). Tale strumento evita la compressione verticale degli strati più superficiali, caratterizzati da bassa densità, grazie alla doppia lama di cui è munito. Permette inoltre di prelevare una grande quantità di materiale, al fine di condurre un numero elevato di analisi. Il monolite ottenuto, ripulito delle piante della superficie della torbiera, è stato avvolto in una pellicola di polietilene, trasferito in un apposito contenitore di legno foderato di plastica, chiuso per il trasporto.



Figura 5.3 – Carotaggio effettuato con il carotiere Wardenaar. Inserimento delle lame nel materiale torboso (a-b). Monolite campionato (c).

Per il campionamento degli strati più profondi, invece, è stato utilizzato un **carotiere** semicilindrico di dimensioni 50 cm x 10 cm, il **Belarus corer** (Figura 5.4). Le carote sono state prelevate da due fori adiacenti a quello effettuato con il carotiere *Wardenaar*, con parziale sovrapposizione parallela tra campioni. Tale tecnica permette, a differenza di quella analoga ad un solo foro, di raccogliere ogni campione senza generare disturbo per la raccolta dei successivi. Le carote così campionate sono state successivamente trasferite in appositi semi-tubi di plastica, chiusi per il trasporto.



Figura 5.4 – Carotaggio effettuato con il carotiere Belarus (a). Inserimento nel materiale torboso (b). Carota prelevata (c).

Tutte le carote sono state conservate a -18°C , per mantenerne intatte le caratteristiche.

5.1.3 Sub-campionamento

Il taglio dell'intero profilo di 250 cm è avvenuto in *cold-room* servendosi di una sega a nastro in acciaio inox. Sono state ottenute sezioni di spessore di circa 1 cm. Ad ogni sezione sono stati poi rimossi i bordi esterni di 1 cm, in modo da evitare la contaminazione derivante dal campionamento. Ognuna di queste è stata ulteriormente suddivisa in sub-campioni. Parte del materiale, relativo all'intero profilo, è stato archiviato a -18°C per eventuali analisi future. La Figura 5.5 riporta il taglio del monolite prelevato con il carotiere *Wardenaar*.

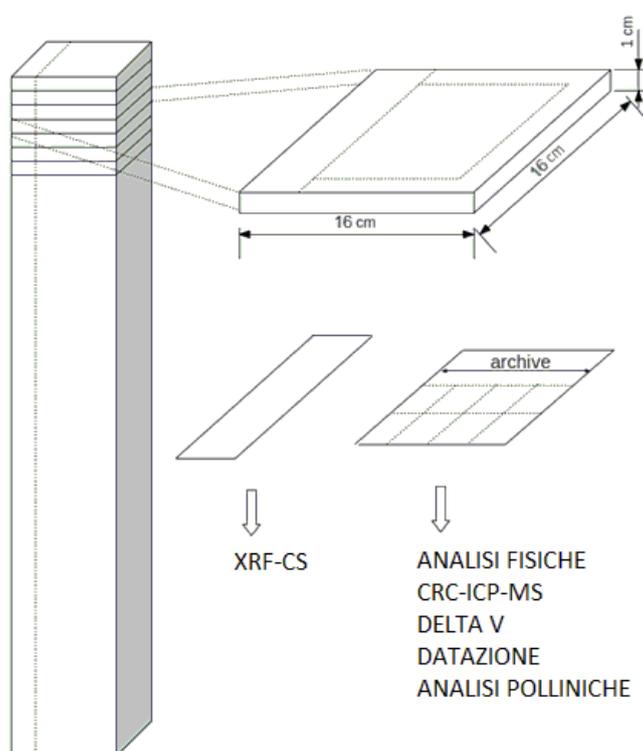


Figura 5.5 – Strategia di sub-campionamento della carota campionata con il carotiere *Wardenaar*. Il monolite è stato suddiviso in sezioni di spessore di 1 cm circa. Ad ogni sezione sono stati rimossi i bordi esterni di 1 cm e questa è stata ulteriormente suddivisa in sub-campioni allo scopo di effettuare una serie di analisi fisiche, chimiche e biologiche nel progetto di ricerca in cui questa tesi s’inserisce: XRF-CS (X-Ray Fluorescence Core Scanner); densità apparente, contenuto di umidità, contenuto in ceneri, pH (analisi fisiche); CRC-ICP-MS (analisi chimiche); Delta V; datazione; analisi polliniche (analisi biologiche). Una parte di ogni sezione è stata archiviata per eventuali analisi future.

Questo lavoro di tesi ha come oggetto d’indagine solo i primi 100 cm circa del profilo campionato.

5.2 Datazione

Per poter ricostruire storicamente le deposizioni atmosferiche, risulta di fondamentale importanza stabilire una precisa cronologia dell'intero profilo campionato. La combinazione di più metodi di datazione indipendenti aiuta a fornire una più affidabile cronologia (Givelet et al., 2004).

Una relazione età/profondità relativa al primo metro della carota è stata determinata servendosi della datazione radiometrica, tecnica che si basa sul decadimento di isotopi radioattivi (^{14}C , ^{210}Pb , ^{137}Cs).

5.2.1 Datazione radiocarbonica

L'analisi al radiocarbonio è un metodo di datazione assoluto basato sul decadimento del ^{14}C , un isotopo radioattivo che ha un tempo di dimezzamento ($t_{1/2}$) di 5568 ± 30 anni. (Piotrowska et al., 2011). Il ^{14}C è cosmogenico, ossia prodotto nell'alta atmosfera da una reazione che coinvolge nuclei di ^{14}N e neutroni prodotti da raggi cosmici. Dopo essere stato prodotto, viene immediatamente ossidato a $^{14}\text{CO}_2$, entra quindi nel ciclo biogeochimico del carbonio e viene assimilato dagli organismi viventi. Il valore di ^{14}C misurabile negli organismi è sempre costante, in equilibrio con il valore di carbonio presente nella CO_2 atmosferica. Dopo la morte dell'organismo, il ^{14}C decade ad ^{14}N , emettendo una radiazione β^- ; la sua concentrazione tende a diminuire con il tempo, secondo la legge del decadimento radioattivo (Figura 5.6).

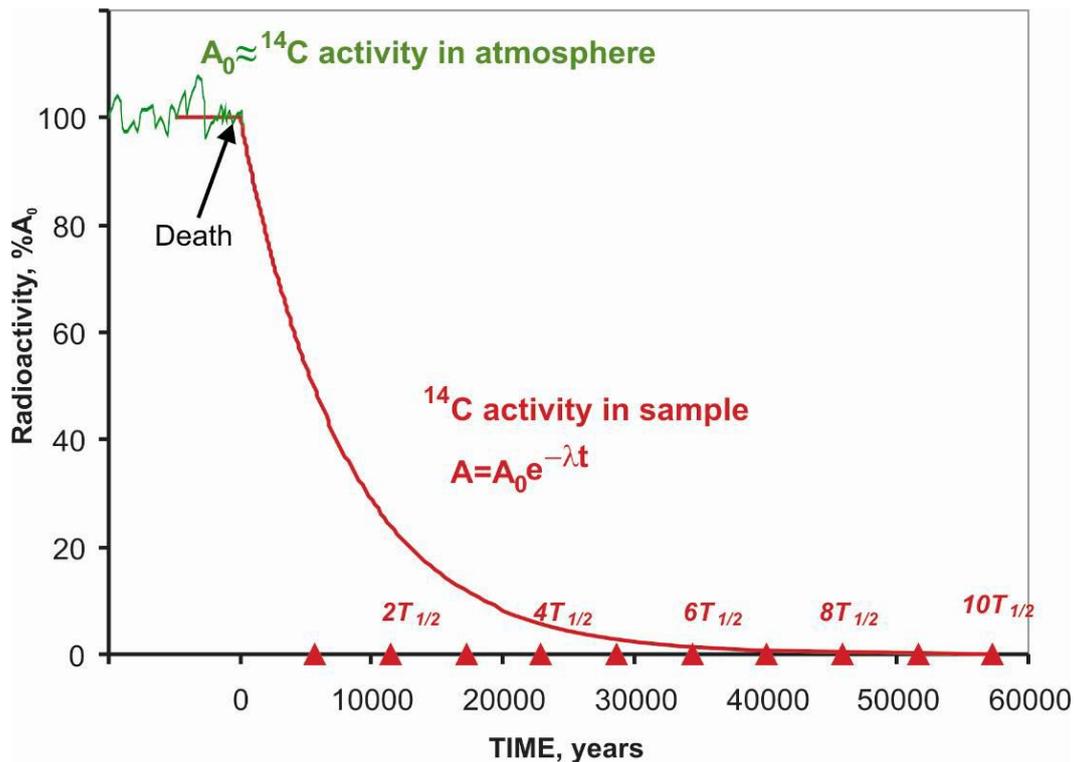


Figura 5.6 – Variazione dell'attività radiocarbonica negli organismi viventi che assimilano carbonio dall'atmosfera e muoiono al tempo zero (death). L'attività radiocarbonica iniziale del campione dovrebbe essere in equilibrio con l'attività atmosferica del ^{14}C (A_0). Dopo la morte l'attività radiocarbonica (A) decresce con il tempo, secondo la legge del decadimento radioattivo ($A = A_0 e^{-\lambda t}$, con λ costante di decadimento) (Piotrowska et al., 2011).

Questa tecnica di datazione viene utilizzata per datare materiale organico la cui età non superi i 60000 anni circa, che corrisponde ad un arco temporale di dieci volte il tempo di dimezzamento del ^{14}C . Materiale più antico non può essere datato perché la concentrazione di ^{14}C risulta troppo bassa per poterla distinguere dalla contaminazione del carbonio contemporaneo introdotto preparando il campione.

Alcuni frammenti lignei e campioni di torba sono stati prelevati a diverse profondità del profilo, lavati con acqua Milli-Q ed essiccati a 105°C (Figura 5.7), come indicato da Piotrowska et al. (2011). 4 campioni sono stati quindi inviati al laboratorio "Chrono Centre", Queens University of Belfast [7] per essere sottoposti a datazione attraverso la Spettrometria di Massa Ultrasensibile, detta anche Spettrometria di Massa con Acceleratore (AMS; Glossario).



Figura 5.7 – Esempi di campioni inviati al laboratorio “Chrono Centre”, Queens University of Belfast.

5.2.2 Datazione con ^{210}Pb

Il metodo di datazione con ^{210}Pb si basa sullo stesso principio di decadimento radioattivo esponenziale del ^{14}C , ma può essere impiegato per datare sequenze di torba relative agli ultimi 150 anni. Il ^{210}Pb è un radionuclide naturale con tempo di dimezzamento relativamente breve ($t_{1/2} = 22,3$ anni) che appartiene alla serie di decadimento dell' ^{238}U , la quale termina con il ^{206}Pb , un elemento stabile. Nella torba è presente come combinazione di due frazioni: ^{210}Pb supportato e ^{210}Pb non supportato. Il primo deriva dal decadimento *in situ* del ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1600$ anni), mentre il ^{210}Pb non supportato è prodotto dal decadimento in atmosfera del radioisotopo gassoso ^{222}Rn ($t_{1/2} = 3,8$ giorni) (Figura 5.8). Quest'ultimo raggiunge l'atmosfera diffondendo attraverso rocce e suoli e decade. Il ^{210}Pb così formato si deposita sulla superficie terrestre attraverso precipitazioni umide e secche (Appleby et al., 1997 e [8]).

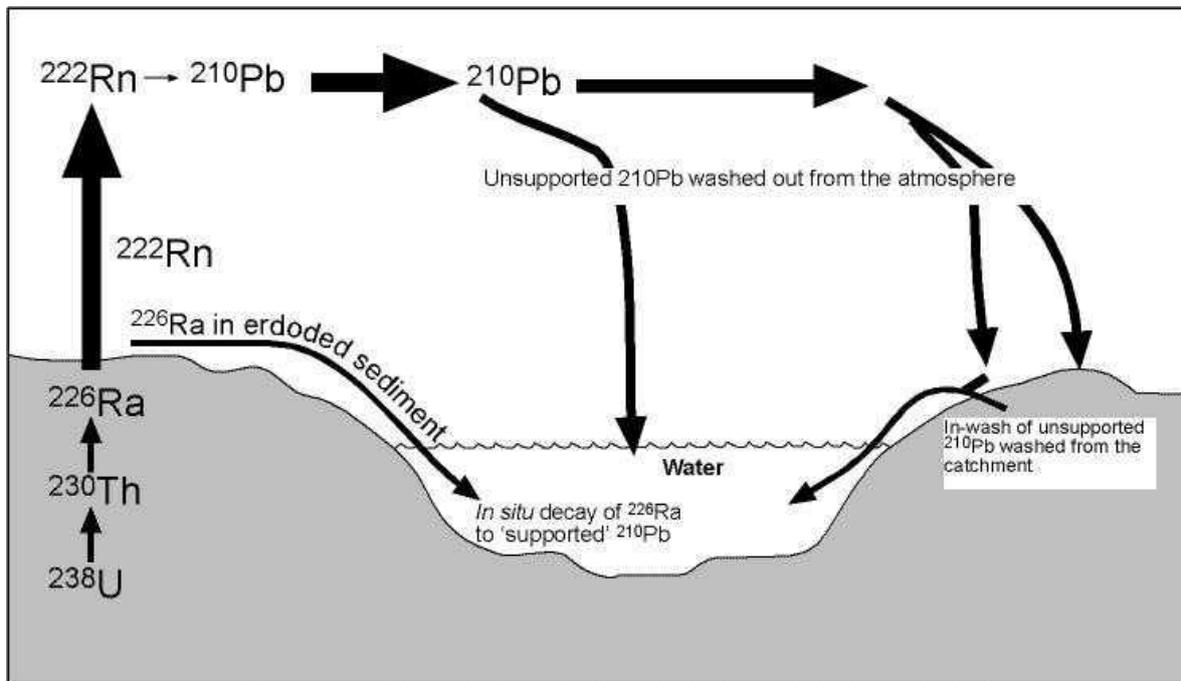


Figura 5.8 – Produzione del ^{210}Pb supportato e non supportato (Oldfield and Appleby, 1984).

Nelle torbiere ombrotrofiche l'apporto di nutrienti ed elementi inorganici dipende esclusivamente da deposizioni atmosferiche. Infatti la più ampia frazione di ^{210}Pb presente nella torbiera è ^{210}Pb non supportato (Appleby et al., 1997).

Il ^{137}Cs ($t_{1/2} = 30,2$ anni) è un radionuclide artificiale derivante da ricadute atmosferiche ed è stato rilasciato in grandi quantità a partire da test condotti con armi nucleari e dall'incidente del reattore di Chernobyl del 1986. Il ^{137}Cs viene spesso impiegato a supporto del metodo di datazione con il ^{210}Pb , essendo un tracciante indipendente. L'utilizzo congiunto dei due metodi di datazione ha permesso di ottenere una cronologia più accurata (Appleby and Piliposian, 2004).

Alla risoluzione di 1 cm sono stati selezionati, essiccati a 105°C ed omogeneizzati 40 campioni dai primi 40 cm della carota. Questi sono stati successivamente inviati al centro di ricerca "Environmental Radioactivity", dell'Università di Liverpool [9], per essere datati con ^{210}Pb , congiuntamente al radionuclide artificiale ^{137}Cs , attraverso rivelatori ORTEC HPGe GWL (si veda Glossario) (Appleby et al., 1986 e Appleby, 2001).

5.2.3 Modello età/profondità

Il metodo del radiocarbonio assume che la concentrazione di atomi di ^{14}C in atmosfera sia rimasta costante nel tempo. In realtà si possono registrare fluttuazioni a breve e lungo periodo, dovute per esempio a modificazioni del campo magnetico, all'attività solare, a cambiamenti climatici e a immissioni naturali o antropogeniche di CO_2 in atmosfera. Il principale svantaggio associato a questa tecnica di datazione, infatti, riguarda gli errori sistematici di cui sono affette le misure. Al fine di migliorare l'accuratezza dei risultati, le età radiocarboniche, riportate con il proprio intervallo d'incertezza, vanno quindi calibrate come cal BP (*calendar years Before the Present*, dove con presente s'intende AD 1950), alle quali è a loro volta associato un intervallo d'incertezza. La curva di calibrazione viene costruita a partire dalla dendrocronologia, un metodo assoluto per calcolare l'età degli alberi, contando gli anelli annuali di accrescimento. La calibrazione può essere effettuata associando gli anni calendariali, ottenuti col metodo dendrocronologico, agli anni *before present* (BP), misurati con la datazione radiocarbonica su ciascun anello di accrescimento. Il grafico riportato in Figura 5.9 mostra sull'asse verticale la curva di distribuzione delle probabilità di una singola età radiocarbonica. Tale distribuzione di probabilità è plottata sull'asse orizzontale, grazie alla curva di calibrazione. L'asse orizzontale indica l'intervallo di età calibrate che deriva dalla singola età radiocarbonica considerata. La calibrazione permette quindi di stimare un intervallo di valori entro il quale ricade la data calibrata, con una probabilità prestabilita (solitamente pari a un intervallo di $\pm 2\sigma$) (Piotrowska et al., 2011).

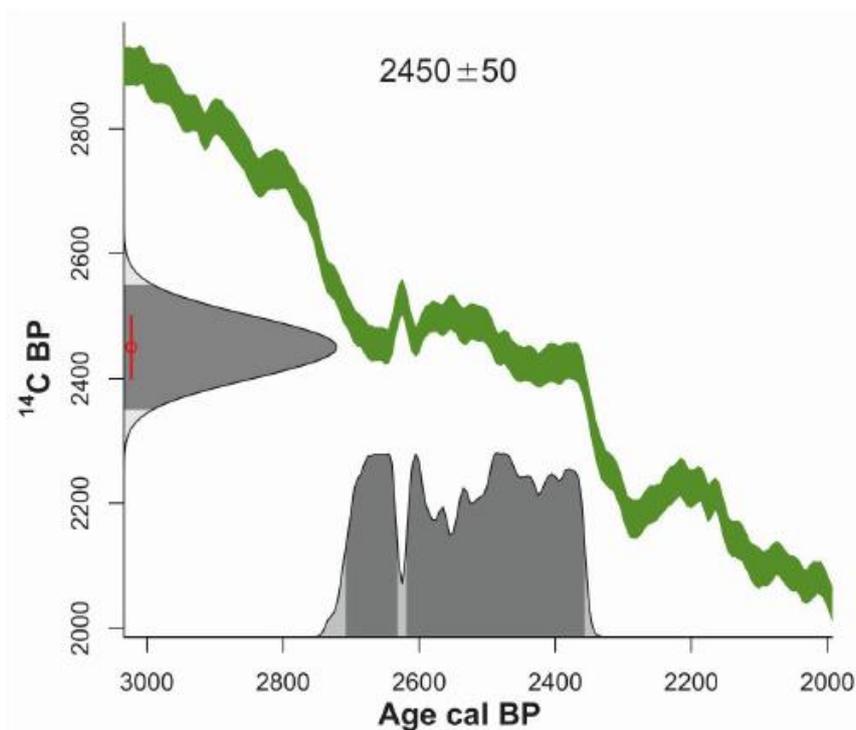


Figura 5.9 – Esempio di calibrazione di un campione di età radiocarbonica 2450 ± 50 BP (in rosso) con la curva di distribuzione delle probabilità, nell'asse verticale. In verde è mostrata la curva di calibrazione e la distribuzione di probabilità dell'età radiocarbonica è plottata sull'asse orizzontale. L'area grigia rappresenta un intervallo di età del 95,4% (Piotrowska et al., 2011).

Le singole età radiocarboniche ricavate dai campioni inviati al laboratorio Chrono Centre sono state calibrate come cal BP, utilizzando come riferimento la curva di calibrazione per l'emisfero Nord (Blaauw, 2010). Queste date, unite a quelle derivanti dalla datazione radiometrica con ^{210}Pb e ^{137}Cs , sono state utilizzate per costruire un modello età/profondità. Per ottenere la miglior cronologia ad alta risoluzione è stato impiegato il modello “Clam”, disponibile come *script* dell'ambiente di programmazione *open-source* R. Il modello prodotto è continuo anche per le profondità per le quali non si ha nessuna informazione di età.

5.3 Analisi fisiche

Sono state condotte una serie di analisi fisiche in modo da determinare densità apparente, contenuto in ceneri e contenuto di umidità, a partire dai campioni di torba, e misura del pH nell'acqua

interstiziale. Questi parametri sono stati calcolati alla risoluzione di 1 cm, seguendo quanto riportato da Chambers et al. (2011).

Dopo aver ricavato il peso umido dei campioni, questi sono stati essiccati in stufa a 105°C per una notte e ripesati con una bilancia KERN Alt 220-4-NM per determinarne il peso secco e, indirettamente, la misura del **contenuto di umidità** (%) (Equazione 5.1).

$$\text{Contenuto di umidità (\%)} = \frac{\text{Peso}_{\text{umido}} - \text{Peso}_{\text{secco}}}{\text{Peso}_{\text{umido}}} * 100$$

Equazione 5.1 – Calcolo del contenuto di umidità (%) su campioni di torba.

Successivamente sono state effettuate misurazioni di **densità apparente** (g cm^{-3}), a partire dal peso secco di ogni campione diviso per il proprio volume iniziale (Equazione 5.2).

$$\text{densità apparente (g cm}^{-3}\text{)} = \frac{\text{Peso}_{\text{secco}}}{\text{Volume}_{\text{iniz. camp.}}}$$

Equazione 5.2 - Calcolo della densità apparente (g cm^{-3}) su campioni di torba.

I valori del **contenuto in ceneri** (%) sono stati invece ottenuti ponendo i campioni essiccati in muffola a 550°C per 4 ore (Equazione 5.3). Questo parametro permette di quantificare indirettamente il contenuto di materia organica nella torba.

$$\text{Contenuto in ceneri (\%)} = \frac{\text{Peso}_{550^{\circ}\text{C}}}{\text{Peso}_{105^{\circ}\text{C}}}$$

Equazione 5.3 - Calcolo del contenuto in ceneri (%) su campioni di torba.

Per assicurarsi che tutto il contenuto organico venisse eliminato, alcuni campioni sono stati messi in muffola a 900°C, ottenendo valori di contenuto in ceneri con una differenza minore dello 0,2% rispetto ai precedenti.

Infine sono state effettuate misure di **pH** nell'acqua interstiziale. Il parametro è stato misurato alla risoluzione di 1 cm, impiegando un multimetro CRISON MM 40+.

5.4 Analisi chemiostratigrafiche

5.4.1 Fase preanalitica

Prima di procedere all'analisi degli elementi inorganici, i campioni di torba selezionati dal primo metro della carota alla risoluzione di 1 cm (97 campioni in totale) sono stati sottoposti a trattamento preanalitico, secondo quanto indicato da Givelet et al. (2004). Sono stati essiccati in stufa a 105°C per una notte, quindi macinati ed omogeneizzati attraverso l'impiego di un mortaio e di un pestello di agata (Figura 5.10). Successivamente sono stati sottoposti ad una procedura di digestione acida ad alte pressioni e temperature, che ha permesso la completa mineralizzazione della torba.



Figura 5.10 – Alcuni campioni ottenuti dopo essiccamento e macinazione, pronti per la successiva fase di disgregazione.

La disgregazione dei campioni è stata effettuata presso i laboratori dell'Università Ca' Foscari di Venezia, utilizzando un forno a microonde *Milestone Ethos1* (Figura 5.11a), che permette di utilizzare simultaneamente dieci *vessel* (“bombe”) di digestione a chiusura pressurizzata di Teflon (Sistema Milestone® HPR-1000/10S *High Pressure*, Figura 5.11b).

Aliquote di circa 100 mg per ciascun campione sono state trasferite quantitativamente nei suddetti *vessel*, a cui è stata aggiunta una miscela di acidi:

- 9 ml di acido nitrico HNO_3 67-69% *Super purity*, ROMIL-SpA™
- 1 ml di acido fluoridrico HF 47-51% *Super purity*, ROMIL-SpA™.



Figura 5.11 – (a) sistema a microonde Milestone ETHOS1. (b) Sistema Milestone® HPR-1000/10S High Pressure.

Per ogni ciclo di digestione, una bomba è stata utilizzata come bianco di riferimento della digestione (solo miscela acida, senza campione) e una riservata al materiale di riferimento (RM NIMT/UOE/FM/001). Il ciclo operativo impiegato è suddiviso in due fasi, per una durata totale di 20 minuti (Figura 5.12):

- raggiungimento della temperatura di 220°C in 10 minuti;
- mantenimento della stessa nei 10 minuti successivi.

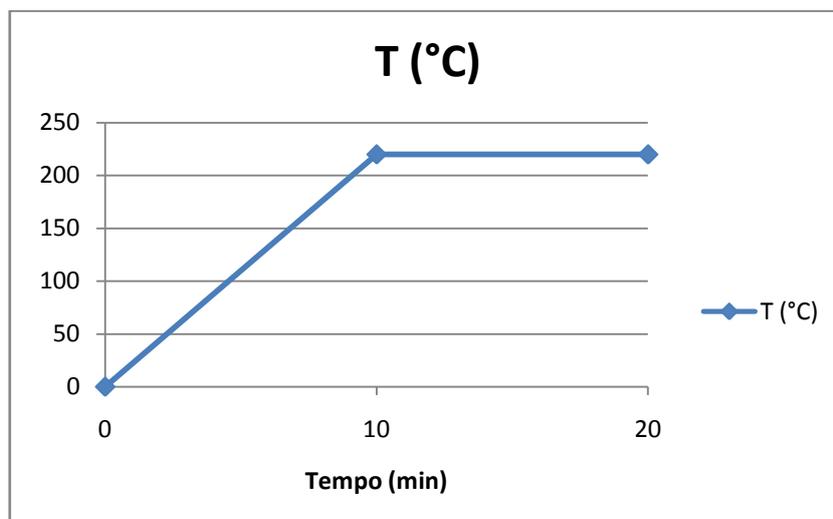


Figura 5.12 – Condizioni operative del ciclo di digestione dei campioni.

In ogni ciclo di digestione la temperatura viene continuamente controllata attraverso una sonda presente in una bomba.

Al termine del ciclo di digestione, previo raffreddamento, il contenuto delle *vessel* è stato quantitativamente trasferito in *vials* da 50 ml, portato a volume con acqua ultrapura (MilliQ-system, PURELAB ultra, ELGA), quindi conservato a -20°C fino al momento dell'analisi. La determinazione della completa disgregazione della materia organica si effettua controllando la perfetta omogeneità del campione, che deve inoltre risultare incolore.

5.4.2 Analisi strumentale: CRC-ICP-QMS

L'analisi quantitativa di metalli in tracce, elementi maggiori, terre rare e isotopi del piombo è stata effettuata mediante l'impiego di una tecnica analitica quale lo spettrometro di massa a quadrupolo con sistema di ionizzazione al plasma accoppiamento induttivamente, dotato di cella di collisione/reazione (Agilent 7500cx CRC-ICP-QMS, Figura 5.13). Lo strumento utilizzato per le analisi si trova presso il laboratorio dell'Università Ca' Foscari di Venezia.



Figura 5.13 – Agilent 7500cx CRC-ICP-QMS.

La metodologia analitica in questione è ampiamente utilizzata e presenta diversi vantaggi:

- Sensibilità elevata e bassi limiti di rivelabilità, che permettono la quantificazione degli elementi anche sotto $1 \mu\text{g L}^{-1}$;
- determinazione simultanea di più elementi;
- rapidità delle analisi.

5.4.2.1 Principio del metodo

In generale, nelle tecniche di spettrometria di massa l'analizzatore separa gli elementi rispetto al rapporto massa su carica (m/z) della molecola analizzata o dei frammenti di tale molecola.

Nella tecnica ICP-MS si sfrutta questo principio per determinare la composizione elementare dei campioni, analizzando gli ioni prodotti nel plasma per ionizzazione.

5.4.2.2 Schema a blocchi dello strumento

Lo strumento utilizzato è composto da diverse parti, come riportato nel semplice schema a blocchi in Figura 5.14.

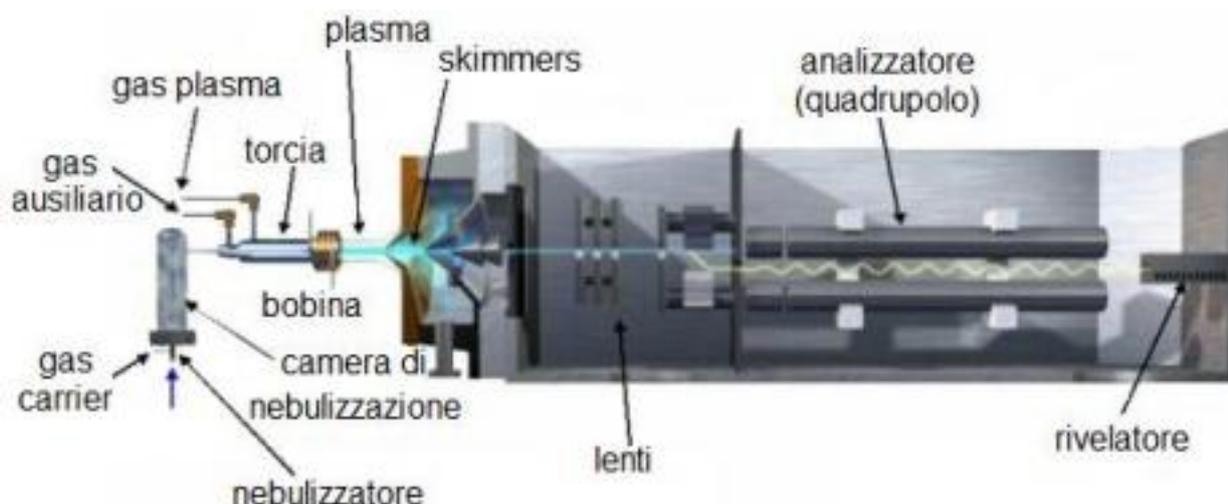


Figura 5.14 – Schema dello spettrometro di massa a quadrupolo con sistema di ionizzazione al plasma accoppiamento induttivamente.

- Sistema di introduzione del campione:

dopo essere stati prelevati da un autocampionatore (quello utilizzato nello specifico è un autocampionatore CETAC ASX-520), i campioni in soluzione vengono introdotti nel nebulizzatore con l'ausilio della pompa peristaltica e un connettore a T permette di inviare contemporaneamente al nebulizzatore un campione e uno standard interno (Rh) in continuo. Il campione viene quindi trasformato in aerosol, attraverso un flusso di argon (*carrier gas*). Il nebulizzatore utilizzato è un *V-groove* in polietilene, ideale per campioni mineralizzati di torba perché munito di una fenditura larga, che permette il passaggio di eventuali residui solidi. Il polietilene non subisce deterioramento dovuto all'acido fluoridrico usato nella digestione acida.

Il successivo passaggio nella *spray chambre* permette di selezionare le goccioline di dimensioni e velocità idonee ad essere introdotte nel plasma. Raffreddando e mantenendo tale camera di nebulizzazione a 2°C, viene facilitata la deposizione delle gocce più grandi di

aerosol che condensano, cadono per gravità e vengono raccolte e drenate all'esterno dello strumento. Come il nebulizzatore, per la stessa motivazione anche la *spray chambre* impiegata è stata scelta in polietilene, anziché di quarzo.

- **Torcia al plasma:**

il campione così nebulizzato viene introdotto all'interno della torcia, dove viene generato il plasma di argon che può raggiungere temperature di 6000-10000 K. La torcia è formata da tre tubi di quarzo concentrici, di cui solo quello centrale (iniettore) introduce il campione. Il tubo intermedio è attraversato dal flusso di argon che alimenta il plasma, mentre in quello più esterno scorre argon di raffreddamento, che evita la fusione del quarzo. Ai tubi è avvolta una bobina di induzione, alimentata da un generatore a radiofrequenza che produce un campo magnetico oscillante, il quale genera il plasma. L'argon si ionizza e gli elettroni liberi prodotti, accelerati dal campo magnetico, si scontrano con altri atomi di argon e ne aumentano la ionizzazione. Tale ionizzazione indotta permette al plasma di autoalimentarsi e di rimanere in equilibrio nel tempo, in flusso continuo. Si è deciso di utilizzare una torcia al plasma in zaffiro anziché in quarzo, per evitare che si deteriori a contatto con l'acido fluoridrico.

Nel plasma il campione viene desolvato, atomizzato e successivamente ionizzato. A seguito di tali fenomeni di eccitazione viene prodotto uno spettro di emissione degli elementi presenti.

- **Interfaccia:**

il trasferimento degli ioni prodotti dalla torcia al plasma all'analizzatore di massa avviene attraverso un'interfaccia, costituita da due coni coassiali metallici: il *sampler* e lo *skimmer*.

L'importanza dell'interfaccia consiste nella capacità di collegare il plasma, che lavora a pressione atmosferica, all'analizzatore, dove invece si viene a formare l'alto vuoto (10⁻⁶ torr), attraverso il passaggio di più stadi a pressione decrescente.

Il flusso di ioni attraversa gli orifizi dei coni di diametro di circa 1 mm. Tra questi è presente una pompa rotativa che garantisce il passaggio dalla pressione atmosferica (o maggiore) verso il sottovuoto.

Successivamente il campione entra a contatto con le lenti focalizzatrici: EXTRACT1, EXTRACT2, OMEGA BIAS e OMEGA LENS. Le prime due focalizzano, mentre le successive due defocalizzano e rifocalizzano. Queste direzionano e convogliano il numero massimo di ioni verso l'analizzatore e respingono la quantità massima dei neutri della matrice, che andrebbero ad aumentare il segnale di fondo; le lenti sono collegate ad una pompa turbomolecolare che determina l'alto vuoto.

- **Cella di reazione/collisione:**

a questo punto il campione attraversa una cella di reazione/collisione, la cui funzione è quella di eliminare le specie interferenti prima che raggiungano l'analizzatore. L'importanza della cella aumenta soprattutto con la presenza di elementi cristallini, che generano interferenti in enormi quantità. Questi hanno massa simile agli elementi da analizzare; uno dei maggiori è l'Argon-ossido (ArO^+), confuso con il ^{56}Fe .

La cella opera secondo due modalità, a seconda del gas utilizzato (He o H_2) per la rimozione degli interferenti, che convoglia in direzione opposta al fascio di ioni. In modalità Elio (modalità collisione) la rimozione avviene in base alla dimensione fisica: le specie interferenti, che hanno dimensioni maggiori degli analiti, collidono più frequentemente contro gli atomi di He perdendo energia e vengono rimosse più facilmente. In modalità H_2 (modalità reazione), invece, gli interferenti reagiscono con il gas e aumentano il proprio numero di massa o passano la carica positiva all'idrogeno stesso; di fatto non vengono rilevati dallo spettrometro di massa.

- **Analizzatore:**

il flusso di ioni raggiunge il quadrupolo, analizzatore costituito da quattro barre cilindriche metalliche parallele con funzione di filtro, che separa gli ioni rispetto al rapporto m/z . Alle barre sono applicati a coppie due potenziali: uno continuo (U) e uno alternato a radiofrequenza (V). La separazione degli ioni prodotti avviene in base a come si muovono nel campo elettrico che si viene a creare tra le barre. L'opportuna regolazione dei potenziali permette di variare la stabilità delle traiettorie degli ioni, in modo che solo quelli aventi il

rapporto m/z di volta in volta selezionato attraversino l'analizzatore e raggiungano il rivelatore, a discapito degli altri che invece collidono contro le barre.

Il quadrupolo presenta una risoluzione medio-bassa. Per risoluzione (R) di un analizzatore di massa s'intende il rapporto tra la massa nominale (m) e la differenza tra due masse che possono essere distinte tra loro (Δm): $R = m/\Delta m$. La tipica risoluzione di un quadrupolo è una unità di massa, ossia 1 Da (vengono discriminate le masse a livello unitario), che spesso non permette di separare specie monoatomiche da ioni poliatomici con valori simili di m/z (Skoog et al., 2005). Allo strumento impiegato per le analisi è associato un errore del 5-6% ed è in grado di discriminare due masse fino alla terza cifra decimale.

- **Rivelatore:**

gli ioni separati dall'analizzatore entrano nel rivelatore, che trasforma il segnale chimico in uno elettrico misurabile, di intensità proporzionale al numero di ioni che vi entrano. Il numero di ioni che raggiunge il rivelatore è però relativamente basso. Per questo viene impiegato un elettromoltiplicatore a dinodi discreti i quali, dall'impatto degli ioni, generano un numero via via crescente di elettroni. Tale "effetto a cascata" determina l'amplificazione del segnale finché diventa misurabile.

5.4.2.3 Calibrazione strumentale (Tuning)

Prima di procedere all'analisi dei campioni è necessario ottimizzare la sensibilità e la stabilità del segnale dello strumento. Per questo è stata effettuata la calibrazione strumentale analizzando una soluzione di *tuning* (in cui erano presenti Li, Y, Tl), in modo da verificare e ottimizzare i parametri strumentali, come il flusso del *carrier* gas, il voltaggio delle lenti, la distanza della torcia dall'interfaccia, etc. (si faccia riferimento a Tabella A.1, Tabella A.2 e Tabella A.3 in Appendice, riportanti le condizioni operative con cui è stato eseguito il *tuning*).

Lo scopo è quello di ottenere un segnale stabile e dalla più alta abbondanza possibile, facendo raggiungere allo strumento valori di sensibilità adeguati alle concentrazioni degli analiti, limitando allo stesso tempo la formazione di possibili interferenti, quali ossidi refrattari e doppie cariche.

Tre sono le modalità con cui è possibile effettuare il *tuning*: senza l'introduzione di gas [#1] o impiegando la cella di collisione/reazione, introducendo l'He [#2] o l'H₂ [#3].

Per analizzare gli isotopi del piombo è stata effettuata la stessa calibrazione strumentale usata per i metalli in tracce, gli elementi maggiori e le terre rare, fatta eccezione per l'utilizzo della cella di collisione/reazione. In questo caso la cella non è stata impiegata in quanto tale, ma è stato solo impostato un flusso di He (1 mL min⁻¹) per la stabilizzazione del segnale e l'abbassamento del rumore di fondo.

5.4.2.4 Controllo di qualità del dato analitico: elementi in tracce e maggiori e REE

Con la tecnica ICP-QMS sono stati valutati 45 elementi tra metalli in tracce (As, Be, Bi, Cd, Cs, Cr, Li, Co, Cu, Ga, In, Pb, V, Mn, Ni, Rb, Ag, Zn, Sr, U, Tl), elementi maggiori (Fe, Na, Ti, K, Al, Mg, Ba, Ca) e terre rare (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Nd, Pr, Sm, Sc, Tb, Th, Tm, Yb, Y).

Per ogni analita è stata scelta una modalità di lettura senza gas, con He o con H₂.

Calibrazione

Per ogni elemento è stata costruita una curva di calibrazione dall'analisi di una serie di standard esterni – che contengono gli analiti di interesse a concentrazioni note – e dal bianco degli standard (metodo di calibrazione esterna). Le concentrazioni incognite degli analiti nei campioni sono state determinate per interpolazione del segnale misurato sulla curva di calibrazione.

Per l'analisi dei metalli in tracce e delle terre rare è stata preparata una soluzione madre partendo da due soluzioni multistandard concentrate a 10 mg L⁻¹ diluite assieme: IMS 101 (contenente terre rare: Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Nd, Pr, Sm, Sc, Tb, Th, Tm, Yb, Y) e IMS 102 (contenente elementi in tracce: Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Ca, Cs, Cr, Co, Cu, Ga, In, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Ni, K, Rb, Ag, Na, Sr, Tl, U, V, Zn). Tale soluzione è stata acidificata con HNO₃ al 5%. Dalla soluzione madre sono stati ricavati degli standard esterni a concentrazione compresa tra 0,25 µg L⁻¹ e 100 µg L⁻¹.

Per gli elementi crostali (Fe, Al, K, Na, Ca, Mg, Ti, Ba), presenti teoricamente in concentrazioni più elevate nei campioni di torba, è stata preparata una soluzione madre a partire da mono-standard di tali elementi, diluiti assieme (ULTRA Scientific, 1000 mg L⁻¹). Anche in questo caso dalla soluzione madre sono stati ricavati degli standard esterni, a concentrazione compresa tra 200 µg L⁻¹ e 5000 µg L⁻¹.

Attraverso le rette di taratura è possibile inoltre verificare la linearità della risposta strumentale, valutando il coefficiente di determinazione della regressione lineare (R²). Per tutti gli elementi l'R² ottenuto è risultato > 0,979.

Standard interno

Una quantità nota di una soluzione di 10 µg L⁻¹ di Rh (ULTRA Scientific, 1000 mg L⁻¹) è stata aggiunta in continuo ad ogni analisi. Il segnale del rodio è stato impiegato come standard interno per correggere le oscillazioni strumentali e la fluttuazione del plasma. Il segnale di risposta degli analiti è stato quindi normalizzato con quello del rodio.

Il rodio risponde ai requisiti di un buono standard interno dato che non è presente nei campioni. Inoltre la soluzione preparata è stabile, ossia non evapora e non può essere contaminata.

Limiti di rivelabilità e bianchi procedurali

Un'altra correzione che va apportata ai segnali degli analiti riguarda i bianchi procedurali, aggiunti in ogni ciclo della fase preanalitica di digestione (paragrafo 5.4.1). La media di questi è stata sottratta dalle misure, per eliminare il contributo degli elementi eventualmente presenti negli acidi (impiegati nella procedura di digestione) e nell'acqua ultrapura (usata per portare a volume i campioni).

Per limite di rivelabilità (*Detection Limit* o DL) s'intende la più piccola concentrazione dell'analita che si può misurare con un determinato livello di fiducia (Tabella 5.1). Vi è un limite di rivelabilità indicato per ogni tecnica analitica. Per i metodi che utilizzano una curva di calibrazione si calcola come (Equazione 5.4):

$$DL = \frac{3DS_b}{m}$$

Equazione 5.4 – Calcolo dei limiti di rivelabilità per i metalli in tracce, elementi maggiori e terre rare.

dove DS_b è la deviazione standard dei bianchi procedurali e m indica la pendenza della retta di calibrazione (Skoog et al., 2005).

Tabella 5.1 – Limiti di rivelabilità (DL) degli elementi analizzati con tecnica CRC-ICP-QMS.

| Elemento | DL Soluzione $\mu\text{g L}^{-1}$ | Elemento | DL Soluzione $\mu\text{g L}^{-1}$ |
|----------|--------------------------------------|----------|--------------------------------------|
| Li | 0,017 | Cd | 0,004 |
| Be | 0,007 | In | 0,0006 |
| Na | 9,067 | Cs | 0,0009 |
| Mg | 45,837 | Ba | 0,510 |
| Al | 10,514 | La | 0,004 |
| K | 21,800 | Ce | 0,006 |
| Ca | 218,618 | Pr | 0,0014 |
| Sc | 0,304 | Nd | 0,004 |
| Ti | 14,978 | Sm | 0,0008 |
| V | 0,039 | Eu | 0,0014 |
| Cr | 0,519 | Gd | 0,032 |
| Mn | 0,150 | Tb | 0,0005 |
| Fe | 13,640 | Dy | 0,0013 |
| Co | 0,006 | Ho | 0,0006 |
| Ni | 0,113 | Er | 0,0008 |
| Cu | 0,356 | Tm | 0,0005 |
| Zn | 3,632 | Yb | 0,0009 |
| Ga | 0,017 | Tl | 0,0006 |
| As | 0,051 | Pb | 0,171 |
| Rb | 0,018 | Bi | 0,0008 |
| Sr | 0,153 | Th | 0,0016 |
| Y | 0,003 | U | 0,0011 |
| Ag | 0,009 | | |

Precisione e accuratezza

Per stimare l'accuratezza e la precisione del dato analitico (Tabella 5.2), durante ogni ciclo di digestione (paragrafo 5.4.1) è stato inserito un materiale di riferimento (RM NIMT/UOE/FM/001). Secondo quanto riportato da Yafa et al. (2004), questo è stato sviluppato a partire dal 2002, specifico per torbiere ombrotrofiche, ed è di riferimento per 16 elementi: Al, As, Ca, Co, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Ti, V, Zn. La precisione delle misure è stata valutata calcolando il valore medio di deviazione standard relativa percentuale (Equazione 5.5):

$$DSR\% = \frac{\sigma}{\bar{x}} * 100$$

Equazione 5.5 – Calcolo della deviazione standard relativa percentuale.

Tabella 5.2 – Valori del materiale di riferimento (RM NIMT/UOE/FM/001) tabulati (Yafa et al., 2004) e determinati con tecnica CRC-ICP-MS. Calcolo della DSR%, indice della precisione delle misure.

| Elemento | Valori di riferimento mg Kg ⁻¹ | Valori calcolati mg Kg ⁻¹ | DSR % |
|----------|--|---|----------|
| Na | 817 ± 307 | 905 ± 121 | 13,4 |
| Mg | 582 ± 168 | 1298 ± 51 | 3,9 |
| Al | 3792 ± 337 | 5971 ± 241 | 4,0 |
| Ca | 683 ± 198 | 1116 ± 87 | 7,8 |
| Ti | 357 ± 18 | 490 ± 34 | 7,0 |
| V | 7,8 ± 1,1 | 8,85 ± 0,71 | 8,0 |
| Cr | 6,36 ± 0,44 | 5,67 ± 0,50 | 8,9 |
| Mn | 7,52 ± 0,41 | 9,23 ± 0,63 | 3,5 |
| Fe | 921 ± 84 | 891 ± 133 | 14,9 |
| Co | 0,88 ± 0,09 | 0,77 ± 0,08 | 10,1 |
| Ni | 4,10 ± 0,37 | 3,54 ± 0,48 | 13,7 |
| Cu | 5,28 ± 1,04 | 3,98 ± 0,57 | 12,0 |
| Zn | 18,6 ± 1,9 | 15,94 ± 1,58 | 9,9 |
| As | 2,44 ± 0,55 | 2,59 ± 0,28 | 10,6 |
| Cd | 0,38 ± 0,08 | 0,34 ± 0,02 | 6,0 |
| Pb | 174 ± 28 | 199 ± 4 | 2,1 |

La precisione intesa come ripetibilità del metodo è stata valutata attraverso l'analisi di alcuni campioni mineralizzati in triplo durante lo stesso ciclo di digestione (Tabella 5.3).

Tabella 5.3 – Ripetibilità delle misure ottenute con tecnica CRC-ICP-QMS.

| Elemento | Campione 18 | | Campione 69 | | Campione 95 | |
|----------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| | mg Kg ⁻¹ | DSR% | mg Kg ⁻¹ | DSR% | mg Kg ⁻¹ | DSR% |
| Li | 1,021 ± 0,014 | 1,4% | 2,218 ± 0,048 | 2,1% | 2,917 ± 0,040 | 1,4% |
| Be | 0,049 ± 0,001 | 2,9% | 0,130 ± 0,004 | 2,8% | 1,153 ± 0,001 | 0,6% |
| Na | 154,557 ± 2,462 | 1,6% | 365,518 ± 6,891 | 1,9% | 244,603 ± 4,576 | 1,9% |
| Mg | 1994,714 ± 33,435 | 1,7% | 66,306 ± 7,999 | 12,1% | 185,755 ± 21,577 | 11,6% |
| Al | 5008,584 ± 54,410 | 1,1% | 3939,453 ± 181,354 | 4,6% | 8681,254 ± 198,057 | 2,3% |
| K | 783,329 ± 14,051 | 1,8% | 1110,502 ± 22,772 | 2,1% | 1083,761 ± 23,341 | 2,2% |
| Ca | 3705,003 ± 64,179 | 1,7% | 416,787 ± 30,812 | 7,4% | 470,048 ± 8,455 | 1,8% |
| Sc | 3,269 ± 0,073 | 2,2% | 6,938 ± 0,181 | 2,6% | 2,594 ± 0,024 | 0,9% |
| Ti | 142,671 ± 0,610 | 0,4% | 365,106 ± 9,666 | 2,6% | 427,886 ± 6,164 | 1,4% |
| V | 4,002 ± 0,087 | 2,2% | 6,896 ± 0,143 | 2,1% | 10,375 ± 0,250 | 2,4% |
| Cr | 3,403 ± 0,495 | 14,6% | 6,934 ± 0,189 | 2,7% | 8,396 ± 0,198 | 2,4% |
| Mn | 10,998 ± 0,380 | 3,5% | 6,560 ± 0,157 | 2,4% | 7,893 ± 0,048 | 0,6% |
| Fe | 1904,527 ± 11,270 | 0,6% | 1273,300 ± 6,076 | 0,5% | 1190,791 ± 3,185 | 0,3% |
| Co | 1,104 ± 0,011 | 1,0% | 0,557 ± 0,004 | 0,8% | 1,144 ± 0,017 | 1,5% |
| Ni | 2,112 ± 0,087 | 4,1% | 4,964 ± 0,056 | 1,1% | 3,944 ± 0,056 | 1,4% |
| Cu | 3,635 ± 0,091 | 2,5% | 3,914 ± 0,055 | 1,4% | 4,935 ± 0,311 | 6,3% |
| Zn | 40,390 ± 2,685 | 6,6% | 2,737 ± 0,088 | 3,2% | 2,844 ± 0,059 | 2,1% |
| Ga | 2,480 ± 0,112 | 4,5% | 2,484 ± 0,045 | 1,8% | 2,836 ± 0,057 | 2,0% |
| As | 0,829 ± 0,035 | 4,2% | 0,528 ± 0,005 | 0,9% | 0,762 ± 0,013 | 1,7% |
| Rb | 5,592 ± 0,081 | 1,4% | 2,962 ± 0,222 | 7,5% | 3,306 ± 0,156 | 4,7% |
| Sr | 21,257 ± 0,411 | 1,9% | 6,800 ± 0,251 | 3,7% | 6,552 ± 0,199 | 3,0% |
| Y | 1,975 ± 0,058 | 3,0% | 0,086 ± 0,009 | 10,2% | 0,191 ± 0,030 | 15,5% |
| Ag | 0,083 ± 0,002 | 2,0% | 0,112 ± 0,003 | 2,9% | 0,071 ± 0,002 | 3,1% |
| Cd | 0,745 ± 0,012 | 1,7% | 0,036 ± 0,001 | 3,5% | 0,034 ± 0,001 | 2,8% |
| In | 0,0132 ± 0,0002 | 1,9% | 0,0088 ± 0,0004 | 4,6% | 0,0086 ± 0,0002 | 2,5% |
| Cs | 0,158 ± 0,002 | 1,5% | 0,590 ± 0,015 | 2,5% | 0,349 ± 0,006 | 1,8% |
| Ba | 51,834 ± 1,780 | 3,4% | 36,867 ± 0,478 | 1,3% | 33,112 ± 0,638 | 1,9% |
| La | 2,251 ± 0,061 | 2,7% | 0,238 ± 0,034 | 14,2% | 0,308 ± 0,083 | 27,1% |
| Ce | 2,937 ± 0,059 | 2,0% | 0,705 ± 0,100 | 14,2% | 1,607 ± 0,274 | 17,1% |
| Pr | 0,452 ± 0,017 | 3,8% | 0,071 ± 0,010 | 14,3% | 0,089 ± 0,026 | 29,6% |
| Nd | 1,637 ± 0,065 | 4,0% | 0,235 ± 0,039 | 16,4% | 0,341 ± 0,103 | 30,3% |

| | | | | | | |
|----|----------------|------|-----------------|-------|---------------|-------|
| Sm | 0,342 ± 0,017 | 4,9% | 0,045 ± 0,008 | 18,9% | 0,076 ± 0,019 | 25,5% |
| Eu | 0,090 ± 0,004 | 4,4% | 0,031 ± 0,001 | 4,1% | 0,026 ± 0,003 | 13,0% |
| Gd | 0,439 ± 0,008 | 1,9% | 0,147 ± 0,009 | 6,1% | 0,124 ± 0,017 | 13,8% |
| Tb | 0,051 ± 0,003 | 6,6% | 0,005 ± 0,001 | 10,9% | 0,011 ± 0,002 | 16,7% |
| Dy | 0,264 ± 0,020 | 7,4% | 0,028 ± 0,002 | 5,9% | 0,062 ± 0,005 | 7,9% |
| Ho | 0,056 ± 0,004 | 7,4% | 0,0057 ± 0,0002 | 3,9% | 0,014 ± 0,001 | 5,6% |
| Er | 0,164 ± 0,014 | 8,6% | 0,018 ± 0,001 | 3,2% | 0,041 ± 0,002 | 4,2% |
| Tm | 0,022 ± 0,002 | 9,8% | 0,0025 ± 0,0002 | 7,4% | 0,007 ± 0,001 | 8,5% |
| Yb | 0,154 ± 0,011 | 7,3% | 0,019 ± 0,002 | 12,1% | 0,048 ± 0,003 | 5,9% |
| Tl | 0,061 ± 0,001 | 1,8% | 0,063 ± 0,001 | 1,5% | 0,032 ± 0,001 | 1,7% |
| Pb | 57,086 ± 0,866 | 1,5% | 22,659 ± 0,396 | 1,7% | 9,718 ± 0,100 | 1,0% |
| Bi | 0,130 ± 0,002 | 1,5% | 0,040 ± 0,002 | 4,6% | 0,038 ± 0,001 | 2,4% |
| Th | 0,669 ± 0,018 | 2,7% | 0,082 ± 0,016 | 20,0% | 0,160 ± 0,058 | 36,0% |
| U | 0,111 ± 0,003 | 2,5% | 0,277 ± 0,008 | 2,7% | 0,227 ± 0,004 | 1,6% |

5.4.2.5 Controllo di qualità del dato analitico: isotopi del piombo

Il piombo è presente principalmente in natura sottoforma di tre isotopi radiogenici, ossia derivanti da decadimento radioattivo di uranio e torio: ^{208}Pb (52%), ^{206}Pb (24%), ^{207}Pb (1%), e di un isotopo non radiogenico ^{204}Pb (1%), l'unico isotopo stabile primordiale con un'abbondanza costante sulla terra nel tempo. Il ^{206}Pb si forma da ^{238}U , il ^{207}Pb da ^{235}U e il ^{208}Pb da ^{232}Th .

Gli isotopi del piombo sono stati analizzati con tecnica ICP-QMS. La difficoltà di misurazione del ^{204}Pb è legata alla scarsa abbondanza. In questo caso i campioni sono stati diluiti prima dell'analisi, in modo da non inserire nello strumento concentrazioni superiori a $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

Una soluzione standard è stata preparata a partire da un comune standard isotopico per il piombo, SRM 981 (NIST, Gaithersburg, MD, USA), concentrato a 10mg L^{-1} . Tale soluzione è stata portata per diluizione ad una concentrazione di piombo totale di $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ed è stata impiegata come riferimento per il controllo in continuo delle analisi. Dal confronto tra i valori dello standard ottenuti dalle analisi e quelli certificati è possibile calibrare lo strumento prima di analizzare i campioni.

Precisione e accuratezza

Lo strumento ha restituito le misure di tutti i possibili rapporti isotopici. La precisione del dato analitico è derivata da 5 repliche consecutive eseguite dallo strumento. La DSR% è risultata inferiore allo 0,4% per ogni rapporto.

5.4.2.6 Analisi dei dati

Per poter valutare l'arricchimento di un elemento rispetto alla sua naturale concentrazione media presente nella crosta terrestre superficiale e quantificare l'influenza delle attività antropiche sulla sua concentrazione, è stato calcolato il fattore di arricchimento (*Enrichment Factor* o EF). I valori di EF sono determinati secondo la formula (Equazione 5.6):

$$EF = \frac{(X/Ti)_{campione}}{X/Ti_{UCC}}$$

Equazione 5.6 – Calcolo del fattore di arricchimento

dove X rappresenta l'elemento considerato di volta in volta. La concentrazione di ogni metallo viene normalizzata con quella di un elemento litogenico conservativo, indicativo della materia minerale (nel caso in esame è stato scelto il titanio). Il fattore di arricchimento si basa sul confronto dell'elemento in traccia normalizzato, presente nel campione, rispetto al valore naturale dello stesso (UCC, ossia presente nell'*Upper Continental Crust*), a sua volta normalizzato. Le concentrazioni degli elementi riferiti alla crosta terrestre superficiale sono riportate nella pubblicazione di Wedepohl (1995), dove sono indicate come abbondanze medie. A causa della variabilità che interessa la composizione della crosta terrestre superficiale, le informazioni che si possono ottenere dal calcolo dell'EF sono indicative. Valori inferiori a 10 indicano che il metallo considerato ha in prevalenza origine crostale ed è per questo definito come "elemento non arricchito"; valori di EF superiori a 40-50 indicano, invece, un'origine antropica e per questo vengono indicati come

“elementi arricchiti”. Valori intermedi, infine, sono sinonimo di origine mista dell’elemento considerato.

Secondo quanto indicato da Shotyk et al. (2000) si è cercato di individuare la componente litogenica di un elemento rispetto a quella antropogenica. Utilizzando di nuovo il titanio come elemento conservativo di riferimento, la concentrazione litogenica di un metallo (Equazione 5.7) è stata calcolata come:

$$[X]_{\text{litogenico}} = [Ti]_{\text{campione}} * \left(\frac{[X]}{[Ti]} \right)_{\text{litogenico}}$$

Equazione 5.7 – Calcolo della concentrazione della componente litogenica di un elemento.

dove $[Ti]_{\text{campione}}$ rappresenta la concentrazione del titanio presente nei campioni, mentre il rapporto $([X]/[Ti])_{\text{litogenico}}$ fa riferimento ai valori di composizione media nella crosta terrestre superficiale (Wedepohl, 1995).

Stimata la componente litogenica, la concentrazione antropogenica dello stesso metallo (Equazione 5.8) è stata calcolata semplicemente come differenza:

$$[X]_{\text{antropogenico}} = [X]_{\text{totale}} - [X]_{\text{litogenico}}$$

Equazione 5.8 – Calcolo della concentrazione della componente antropogenica di un elemento.

dove $[X]_{\text{totale}}$ rappresenta la concentrazione del metallo nei campioni.

6 Risultati

6.1 Osservazioni stratigrafiche in campo

Dopo il campionamento sono state effettuate delle osservazioni stratigrafiche in campo, al fine di fornire una prima descrizione delle diverse sezioni del profilo campionato.

Considerando i primi 110 cm circa (Figura 6.1), si notano a partire dall'alto:

- 3 cm circa superficiali di sfagni vivi;
- 27 cm circa di torba poco compatta;
- 50 cm circa di torba dove sono visibili macroresti;
- 30 cm circa di torba più compatta.

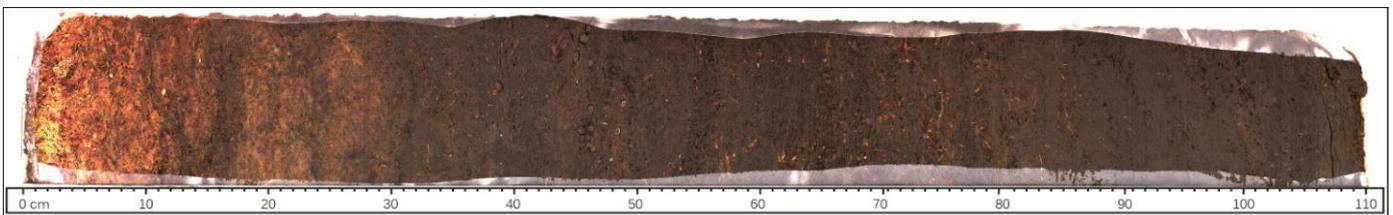


Figura 6.1 – Foto carota campionata 0 – 110 cm.

6.2 Datazione

6.2.1 Datazione radiocarbonica

I risultati della datazione radiocarbonica dei 4 campioni inviati al laboratorio “Chrono Centre”, Queens University of Belfast sono riportati in Tabella 6.1. Le età radiocarboniche sono state determinate a partire da macroresti vegetali e materiale torboso. La tabella riporta anche i risultati delle calibrazioni delle misure radiocarboniche.

Tabella 6.1 – Risultati della datazione radiocarbonica e calibrazione dei dati. La quarta colonna riporta l'intervallo di età compreso entro $\pm 2\sigma$, mentre l'ultima colonna riporta l'età calibrata ottimale.

| Profondità cm | Materiale analizzato | Età radiocarbonica | Età calibrata anni cal BP | Età calibrata ottimale anni cal BP |
|------------------|----------------------|--------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| 45 - 46 | pigna | 469 ± 27 | 493 - 535 | 515 |
| 62 - 63 | legno | 885 ± 27 | 680 - 755 | 716 |
| 73 - 74 | torba | 899 ± 26 | 785 - 901 | 842 |
| 100 - 101 | legno | 922 ± 25 | 2500 - 2576 | 2537 |

6.2.2 Datazione con ^{210}Pb

I risultati delle attività del ^{210}Pb totale, non supportato e supportato e del ^{137}Cs misurate nei campioni inviati al centro di ricerca “Environmental Radioactivity” (Università di Liverpool) sono riportati in Tabella 6.2. I dati sono relativi ai primi 37,5 cm della carota campionata.

Tabella 6.2 – Attività del ^{210}Pb totale, supportato e non supportato e di ^{137}Cs relative ai primi 37,5 cm della carota campionata (Environmental Radioactivity Research Centre).

| Profondità cm | ^{210}Pb totale Bq Kg ⁻¹ | ^{210}Pb non supportato Bq Kg ⁻¹ | ^{210}Pb supportato Bq Kg ⁻¹ | ^{137}Cs Bq Kg ⁻¹ |
|------------------|---|---|---|--|
| 3,5 | $569,7 \pm 57,2$ | $569,7 \pm 57,2$ | $0,0 \pm 0,0$ | $369,4 \pm 12,6$ |
| 4,5 | $745,2 \pm 91,3$ | $745,2 \pm 91,3$ | $0,0 \pm 0,0$ | $273,9 \pm 18,5$ |
| 5,5 | $411,9 \pm 59,2$ | $411,9 \pm 59,2$ | $0,0 \pm 0,0$ | $147,0 \pm 10,2$ |
| 6,5 | $416,3 \pm 55,7$ | $416,3 \pm 55,7$ | $0,0 \pm 0,0$ | $253,9 \pm 11,8$ |
| 7,5 | $570,5 \pm 42,2$ | $570,5 \pm 42,2$ | $0,0 \pm 0,0$ | $466,3 \pm 10,5$ |
| 8,5 | $574,4 \pm 65,1$ | $574,4 \pm 65,1$ | $0,0 \pm 0,0$ | $346,0 \pm 16,1$ |
| 9,5 | $425,5 \pm 40,9$ | $425,5 \pm 40,9$ | $0,0 \pm 0,0$ | $248,0 \pm 8,6$ |
| 13,5 | $369,7 \pm 37,9$ | $369,7 \pm 37,9$ | $0,0 \pm 0,0$ | $238,0 \pm 7,9$ |
| 17,5 | $305,9 \pm 38,8$ | $305,9 \pm 38,8$ | $0,0 \pm 0,0$ | $103,4 \pm 7,4$ |
| 21,5 | $255,7 \pm 51,4$ | $255,7 \pm 51,4$ | $0,0 \pm 0,0$ | $82,8 \pm 9,1$ |
| 25,5 | $153,2 \pm 32,6$ | $153,2 \pm 32,6$ | $0,0 \pm 0,0$ | $53,0 \pm 5,8$ |
| 27,5 | $105,5 \pm 16,9$ | $99,1 \pm 17,0$ | $6,3 \pm 2,0$ | $29,0 \pm 2,8$ |
| 29,5 | $62,2 \pm 19,2$ | $55,8 \pm 19,3$ | $6,3 \pm 2,0$ | $47,7 \pm 3,1$ |
| 33,5 | $29,5 \pm 4,8$ | $23,2 \pm 5,2$ | $6,3 \pm 2,0$ | $29,6 \pm 0,9$ |
| 37,5 | $31,9 \pm 9,7$ | $25,6 \pm 9,9$ | $6,3 \pm 2,0$ | $19,3 \pm 1,3$ |

Dalla Tabella 6.2 si nota che l'attività del ^{210}Pb totale e quella della componente non supportata presentano differenze trascurabili. Il valore di ^{210}Pb non supportato diminuisce progressivamente con la profondità, ad eccezione dei primi 8 cm della carota. Il dato di ^{137}Cs (tra 200 e 500 Bq Kg^{-1}) suggerisce che una frazione significativa di questo isotopo nella parte più alta della carota, compresa tra 6,5 e 13,5 cm, sia attribuibile all'incidente di Chernobyl del 1986 (Figura 6.2).

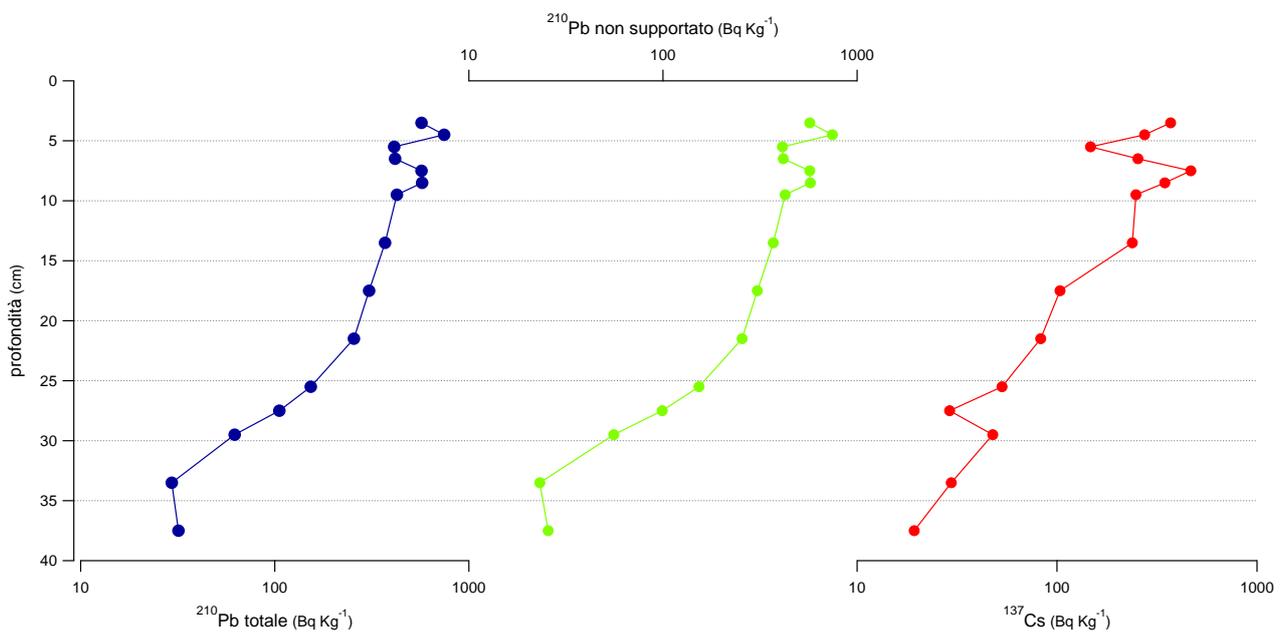


Figura 6.2 – Andamento dell'attività del ^{210}Pb totale, del ^{210}Pb non supportato e del ^{137}Cs misurata nei primi 37,5 cm della carota campionata nella torbiera di Coltrondo.

Il modello di datazione CRS (*Constant Rate of Supply*; Glossario) del ^{210}Pb (Appleby and Oldfield, 1978) mostra un tasso di sedimentazione di torba, relativo agli ultimi 100 anni, che varia da un valore minimo di $0,16 \text{ cm anno}^{-1}$ nella parte più profonda ad un valore massimo di $0,59 \text{ cm anno}^{-1}$ nella parte più alta (Tabella 6.3 e Figura 6.3).

Il ^{137}Cs e le date di ^{210}Pb calcolate utilizzando il modello CRS hanno permesso di ricostruire la cronologia facente riferimento ai primi 37,5 cm della carota, come mostrato in Tabella 6.3 e in Figura 6.3. Questi risultati hanno permesso di collocare il 1986 ad una profondità di circa 12 cm.

Tabella 6.3 – Cronologia relativa ai primi 37,5 cm della carota campionata, ricostruita a partire dai dati di ^{210}Pb e ^{137}Cs . Per ogni profondità è riportata anche la misura del tasso di sedimentazione (Environmental Radioactivity Research Centre).

| Profondità cm | Cronologia anni d.C. | Tasso di sedimentazione cm anno ⁻¹ |
|------------------|-------------------------|--|
| 0,0 | 2011 ± 0 | |
| 3,5 | 2005 ± 2 | 0,57 |
| 4,5 | 2003 ± 2 | 0,59 |
| 5,5 | 2001 ± 2 | 0,53 |
| 6,5 | 1999 ± 2 | 0,47 |
| 7,5 | 1997 ± 2 | 0,44 |
| 8,5 | 1995 ± 2 | 0,41 |
| 9,5 | 1992 ± 2 | 0,35 |
| 13,5 | 1981 ± 3 | 0,35 |
| 17,5 | 1969 ± 4 | 0,38 |
| 21,5 | 1960 ± 5 | 0,41 |
| 25,5 | 1950 ± 6 | 0,38 |
| 27,5 | 1944 ± 7 | 0,27 |
| 29,5 | 1935 ± 8 | 0,18 |
| 33,5 | 1910 ± 10 | 0,16 |
| 37,5 | 1886 ± 12 | 0,16 |

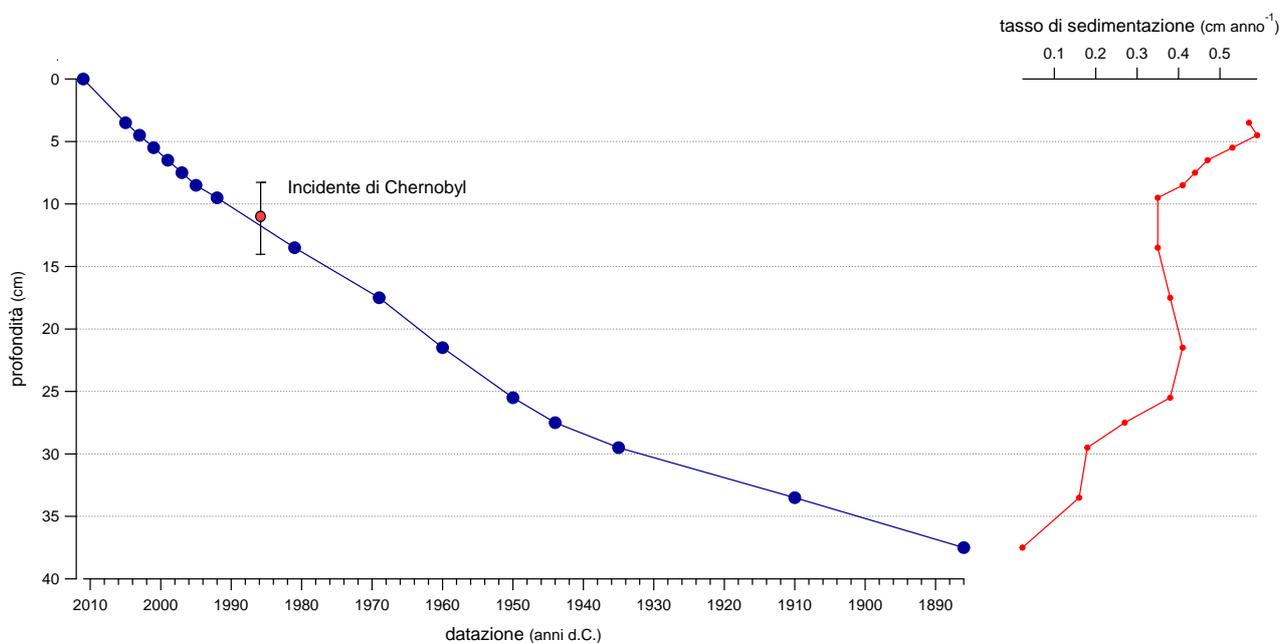


Figura 6.3 – Ricostruzione della cronologia dei primi 37,5 cm della carota campionata nella torbiera di Coltrondo, attraverso dati degli isotopi radioattivi ^{210}Pb e ^{137}Cs . La figura riporta anche il profilo del tasso di sedimentazione relativo ai primi 37,5 cm.

6.2.3 Modello età/profondità

L'applicazione del modello "Clam" alle età calibrate, unite alle date derivanti dalla datazione radiometrica con ^{210}Pb e ^{137}Cs , ha restituito un grafico (Figura 6.4) che descrive in continuo la relazione età/profondità del profilo in esame. Per ogni profondità i dati sono stati presentati con un intervallo di confidenza del 95%, compreso entro $\pm 2\sigma$ (Blaauw, 2010).

Il modello è stato calcolato per l'intero profilo campionato dalla torbiera oggetto d'indagine, ossia facendo riferimento alla carota di 250 cm (si veda paragrafo 5.1.2). Avendo posto l'attenzione in questo lavoro di tesi sui primi 100 cm del profilo, verranno considerati solo i dati del modello relativi al primo metro della carota.

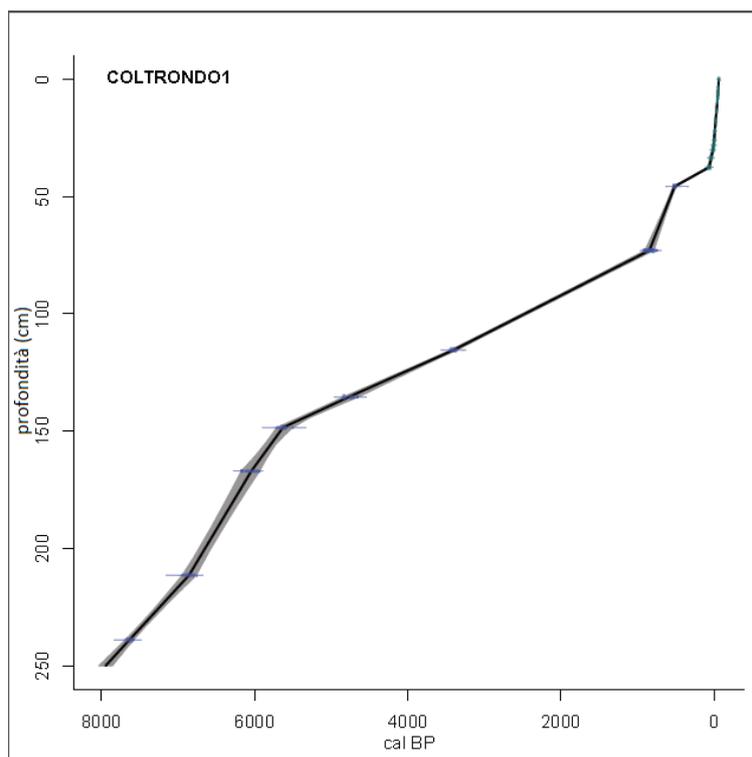


Figura 6.4 – Modello "Clam" età/profondità. Nel grafico sono indicati gli intervalli di confidenza.

Dal modello presentato in Figura 6.4 si nota che i primi 100 cm del profilo coprono un lasso temporale di circa 2500 anni cal BP.

6.3 Analisi fisiche

I risultati delle analisi fisiche quali contenuto di umidità, densità apparente e contenuto in ceneri sono riportate in Figura 6.5 e in Tabella 6.4.

Tabella 6.4 – Valore massimo, minimo e medio riportato per i parametri fisici (contenuto di umidità, densità apparente, contenuto in ceneri).

| | Contenuto di umidità (%) | Campione corrispondente (cm) | Densità apparente (g cm^{-3}) | Campione corrispondente (cm) | Contenuto in ceneri (%) | Campione corrispondente (cm) |
|----------------|--------------------------|------------------------------|--|------------------------------|-------------------------|------------------------------|
| Valore massimo | 94,15 | 18,9 | 0,161 | 38,5 | 8,23 | 70,3 |
| Valore minimo | 82,70 | 35,4 | 0,035 | 4,5 | 1,44 | 5,5 |
| Valore medio | 88,77 | | 0,099 | | 4,03 | |

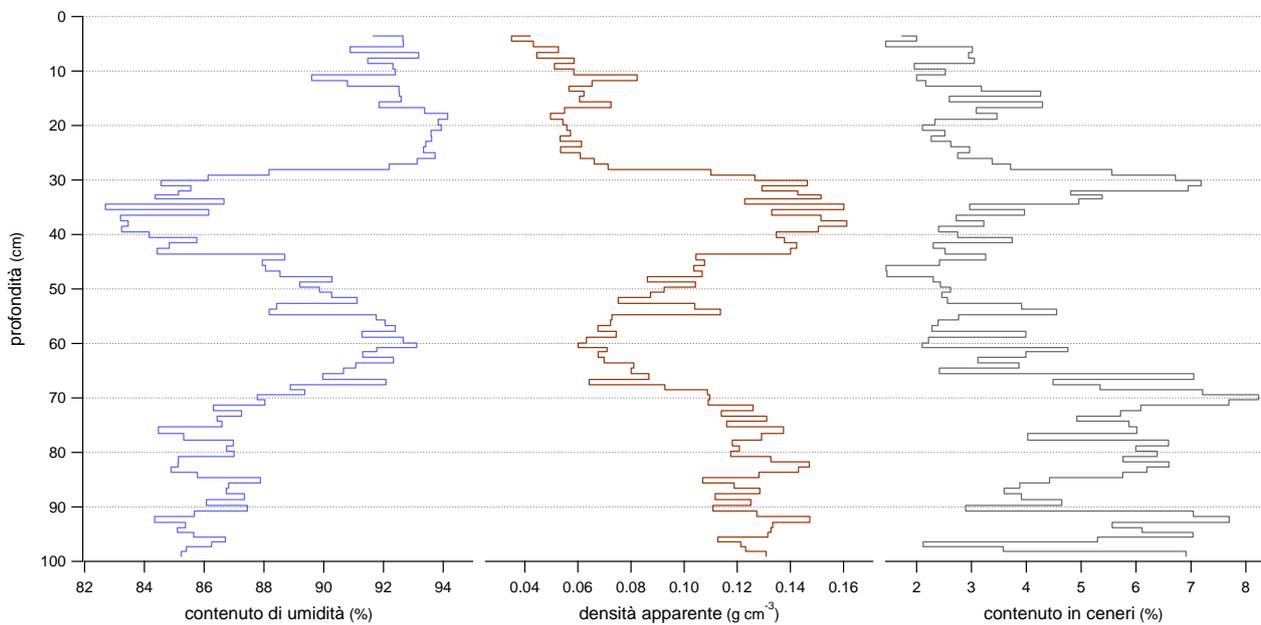


Figura 6.5 – Andamento di alcune caratteristiche fisiche rispetto alla profondità della carota campionata: contenuto di umidità, densità apparente e contenuto in ceneri.

I profili di densità apparente e contenuto di umidità seguono un andamento opposto. Tale correlazione inversa è confermata dal calcolo dell'indice di correlazione di Pearson (r), che è risultato pari a $-0,98$. Nei primi 28 cm circa i due profili presentano andamenti relativamente stabili, con valori compresi tra $0,035$ e $0,110 \text{ g cm}^{-3}$ (densità apparente) e tra $88,17$ e $94,15\%$ (contenuto di umidità). Successivamente si nota una brusca diminuzione del contenuto di umidità, fino a raggiungere il valore minimo di $82,70\%$ a $35,5$ cm, mentre i valori di densità apparente aumentano, raggiungendo il valore massimo di $0,161 \text{ g cm}^{-3}$ a $38,5$ cm. Tra i 40 e i 60 cm circa l'andamento dei due profili s'inverte e il contenuto di umidità raggiunge un picco di $93,11\%$, corrispondente al minimo valore ($0,060 \text{ g cm}^{-3}$) di densità apparente in quell'intervallo spaziale. Tra i 60 e i 70 cm circa i valori di contenuto di umidità riprendono a diminuire, mentre la densità apparente aumenta. I due profili si assestano tra i 70 e i 100 cm, con valori compresi tra $0,093$ e $0,147 \text{ g cm}^{-3}$ (densità apparente) e tra $84,34$ e $89,37\%$ (contenuto di umidità).

Il profilo del contenuto in ceneri presenta valori compresi tra $1,44$ e $8,23\%$. In particolare, i valori variano tra $1,44$ (valore minimo) e $4,29\%$ nei primi 28 cm. Successivamente il profilo aumenta fino a raggiungere un picco di $7,19\%$ a 30 cm circa, poi diminuisce fino ai 35 cm circa. Tra i 35 e i 65 cm i valori variano tra $1,44$ e $4,76\%$, mentre tra i 65 e i 100 la variazione è maggiore, compresa tra $2,12$ e $8,23\%$, che è il valore massimo.

La Figura 6.6 riporta i valori del pH misurato nell'acqua interstiziale.

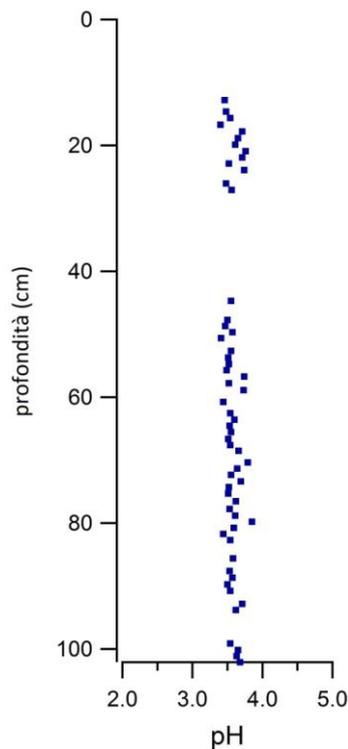


Figura 6.6 – Valori di pH plottati rispetto alla profondità della carota.

I valori di pH sono relativamente costanti con la profondità, variando tra 3,40 e 3,85, e indicano condizioni di acidità e di oligotrofia tipiche di ambienti dominati da *Sphagnum* spp.

6.4 Analisi Chemiostratigrafiche

6.4.1 Elementi maggiori, metalli in tracce e terre rare

Le figure 6.7 – 6.17 riportano i profili di concentrazione dei 45 elementi, tra metalli in tracce, elementi maggiori e terre rare, misurati con tecnica analitica ICP-QMS.

Come si nota in Figura 6.7 e in Figura 6.8 le più alte concentrazioni lungo l'intero profilo sono state calcolate per: ferro (Fe), sodio (Na), titanio (Ti), potassio (K), alluminio (Al), magnesio (Mg) e calcio (Ca), che sono tra i costituenti maggiori della crosta terrestre (Wedepohl, 1995). Fe, Na, Ti e

K presentano un andamento di concentrazione correlabile e mostrano tutti un picco tra i 20 e i 40 cm di profondità, rispettivamente di 4032 mg Kg⁻¹ a 33 cm per il ferro; di 817 mg Kg⁻¹ a 33 cm per il sodio; di 644 mg Kg⁻¹ a 33 cm per il titanio e di 1858 mg Kg⁻¹ a 32 cm per il potassio.

I profili di alluminio (Al) e bario (Ba) mostrano un'elevata variabilità. L'alluminio presenta valori di concentrazione che variano tra 1229 e 13203 mg Kg⁻¹ (valore massimo raggiunto a 8 cm), mentre la concentrazione del bario è compresa tra 14,46 e 109,85 mg Kg⁻¹ (valore massimo raggiunto a 91 cm). Il profilo del bario riporta un picco compreso tra i 20 e i 40 cm, presentando un valore di concentrazione di 103,06 mg Kg⁻¹ a 30 cm.

Una prima osservazione generale può essere fatta sul potassio (K), il manganese (Mn), il rubidio (Rb) e il tallio (Tl), che presentano la più alta concentrazione nei primi 4 centimetri della carota campionata, rispettivamente di 3435 mg Kg⁻¹ (K), 850 mg Kg⁻¹ (Mn), 13,25 mg Kg⁻¹ (Rb) e 0,51 mg Kg⁻¹ (Tl).

Un'elevata variabilità dei profili degli elementi, in proporzione alle loro concentrazioni, è in generale visibile tra gli 80 e i 100 cm di profondità, fatta eccezione per Mg, Ca, Cd, Zn, Co, Mn, Bi, Tl e Pb.

Il magnesio (Mg) presenta le più alte concentrazioni nei primi 20 cm, con due picchi rispettivamente a 8 cm (4156 mg Kg⁻¹) e a 17 cm (3136 mg Kg⁻¹). Il calcio (Ca) presenta invece un picco massimo a 26 cm (5234 mg Kg⁻¹). L'andamento di concentrazione di calcio e magnesio decresce con la profondità.

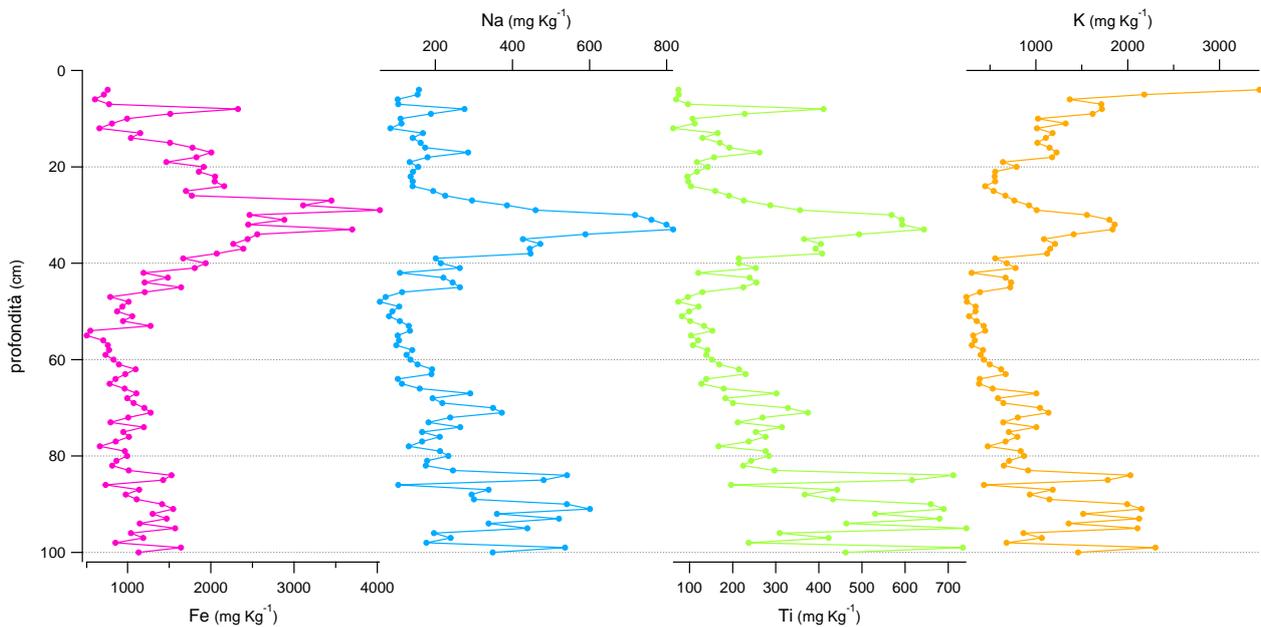


Figura 6.7 - Profili di concentrazione di Fe, Na, Ti, K, plottati rispetto alla profondità.

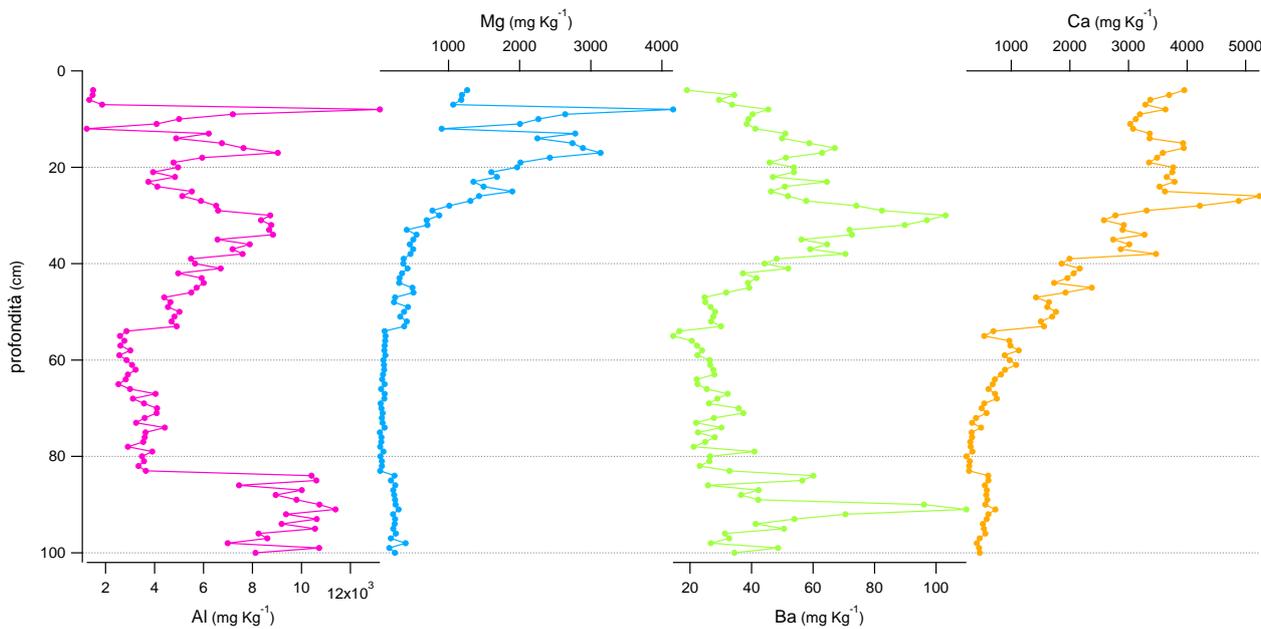


Figura 6.8 - Profili di concentrazione di Al, Mg, Ba, Ca plottati rispetto alla profondità.

Il cadmio (Cd) e lo zinco (Zn) presentano concentrazioni crescenti nei primi 20 cm di profondità, raggiungendo un picco massimo rispettivamente a 20 cm (0,76 mg Kg⁻¹) per il cadmio e a 16 cm (49,49 mg Kg⁻¹) per il manganese. Poi la concentrazione decresce rapidamente fino ai 40 cm e si

assesta tra i 40 e i 100 cm. Il profilo di concentrazione del cobalto (Co) non è confrontabile con quello di altri elementi ed è caratterizzato da una variabilità relativamente elevata, con valori compresi tra 0,26 e 1,43 mg Kg⁻¹. Il profilo di concentrazione del manganese (Mn) presenta, invece, una variabilità relativamente ridotta, fatta eccezione per i primi 13 cm dove le concentrazioni aumentano progressivamente verso la superficie della carota, passando velocemente da 34,94 a 850,15 mg Kg⁻¹ (Figura 6.9).

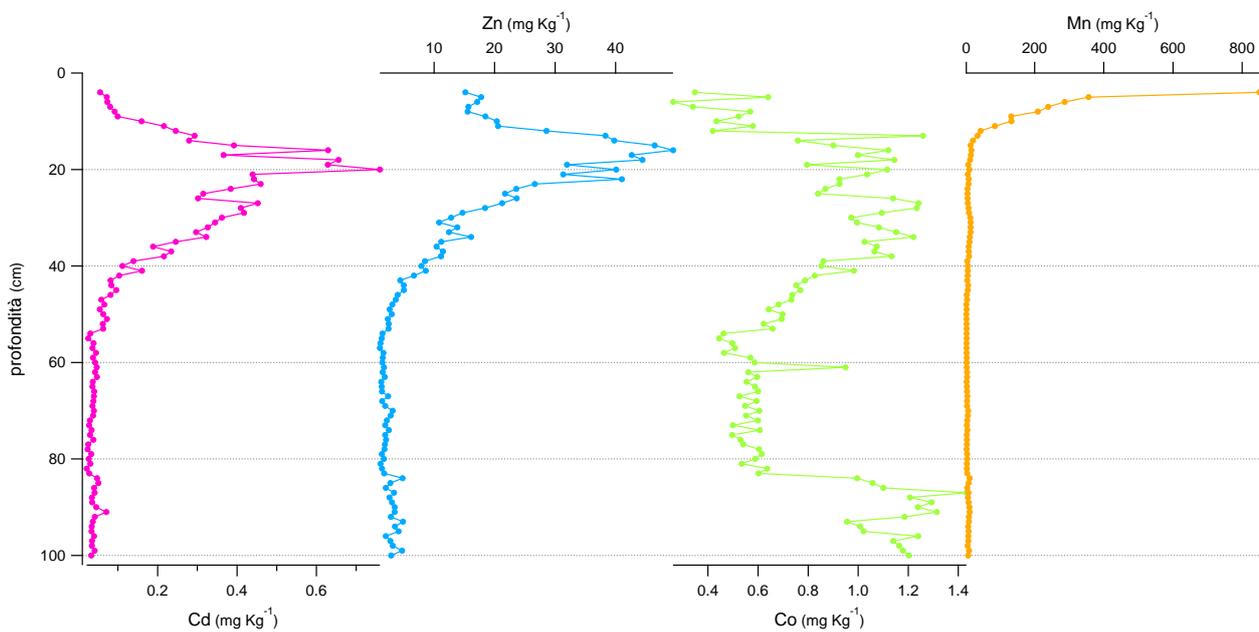


Figura 6.9 – Profili di concentrazione di Cd, Zn, Co, Mn plottati rispetto alla profondità.

Anche il profilo di concentrazione del rubidio (Rb) è caratterizzato da una variabilità relativamente ridotta, presentando valori compresi tra 1,18 e 8,18 mg Kg⁻¹, fatta eccezione per il picco massimo di 13,25 mg Kg⁻¹ a 4 cm (Figura 6.10).

I profili di concentrazione di cesio (Cs), cromo (Cr), litio (Li), berillio (Be), uranio (U), vanadio (V) e gallio (Ga) hanno andamenti confrontabili (Figura 6.10 e Figura 6.11). Presentano un picco tra i 20 e i 40 cm, rispettivamente di 0,56 mg Kg⁻¹ a 32 cm per il cesio; di 8,78 mg Kg⁻¹ a 33 cm per il cromo; di 4,58 mg Kg⁻¹ a 30 cm per il litio; di 0,18 mg Kg⁻¹ a 31 cm per il berillio; di 0,49 mg Kg⁻¹ a 42 cm (picco massimo) per l'uranio; di 11,23 mg Kg⁻¹ a 33 cm per il vanadio; di 4,62 mg Kg⁻¹ a 30 cm per il gallio. Oltre all'elevata variabilità di concentrazione tra gli 80 e 100 cm di profondità,

presentano variabilità confrontabile tra i 60 e gli 80 cm. Il cesio è l'unico tra gli elementi appena descritti a presentare un valore di concentrazione relativamente alto a 4 cm di profondità (0,66 mg Kg⁻¹), rispetto all'intervallo di variazione del profilo.

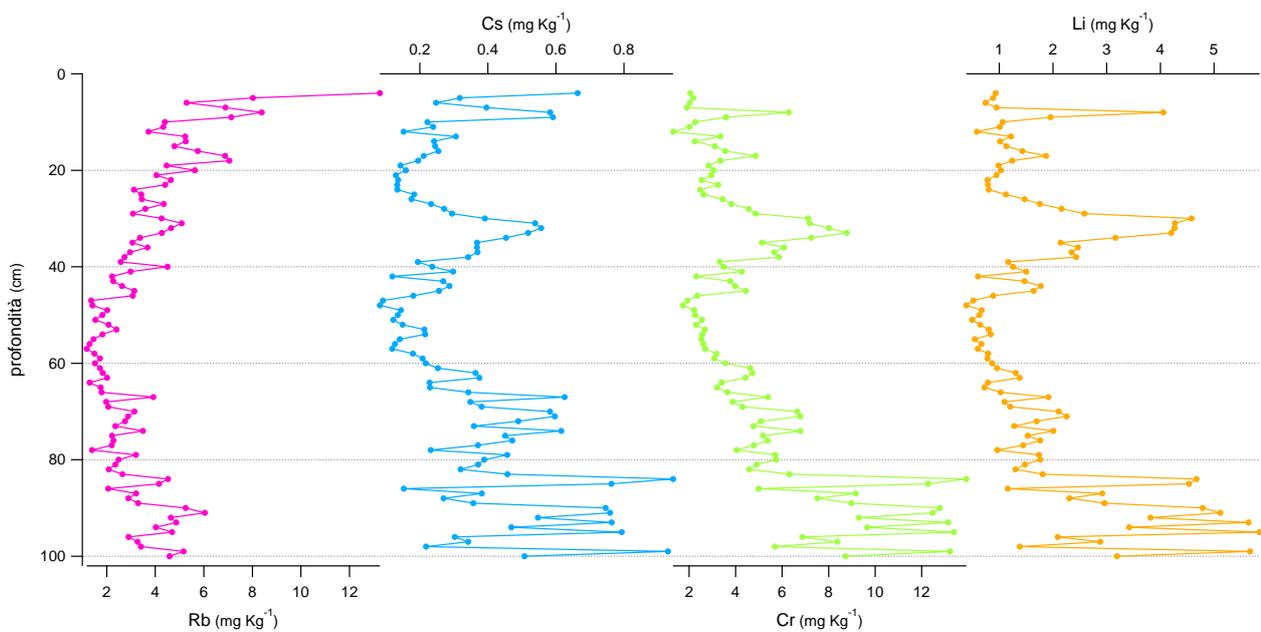


Figura 6.10 – Profili di concentrazione di Rb, Cs, Cr, Li plottati rispetto alla profondità.

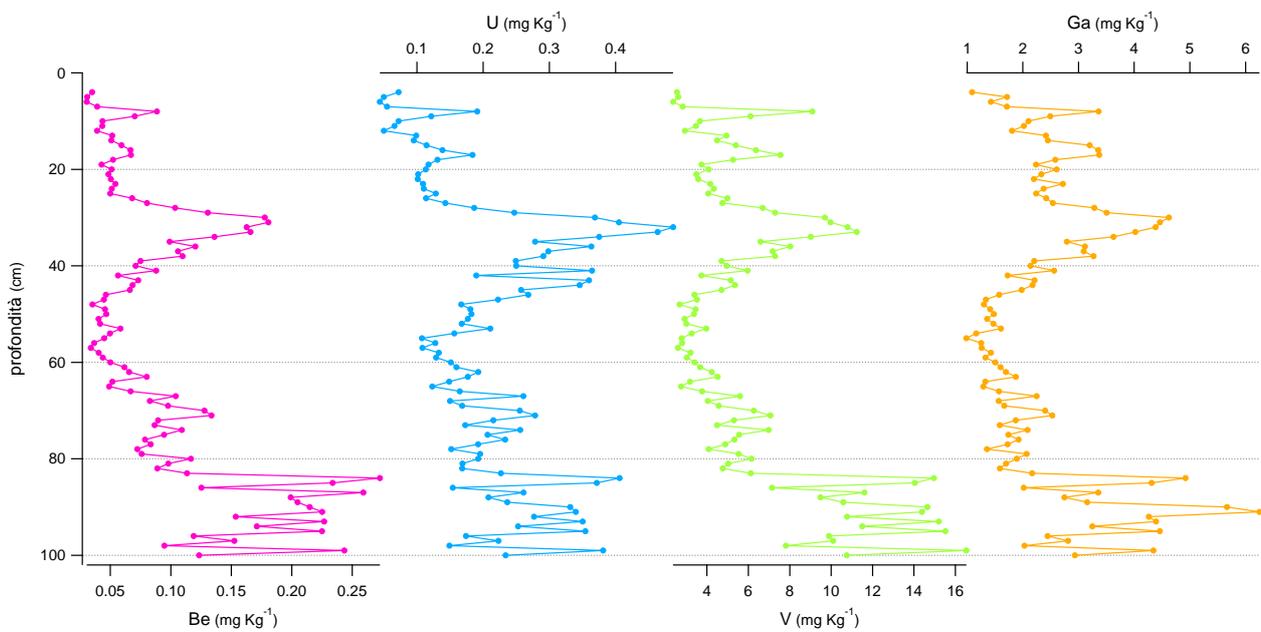


Figura 6.11 – Profili di concentrazione di Be, U, V, Ga plottati rispetto alla profondità.

La Figura 6.12 mostra i profili di concentrazione di bismuto (Bi), argento (Ag) indio (In) e tallio (Tl). Bi, Ag e In presentano il caratteristico picco di concentrazione tra i 20 e i 40 cm, già riscontrato in molti altri profili. Per questi elementi il picco in questione è il valore massimo riscontrato lungo il profilo, rispettivamente di $0,30 \text{ mg Kg}^{-1}$ a 33 cm per il bismuto; di $0,30 \text{ mg Kg}^{-1}$ a 32 cm per l'argento; di $0,03 \text{ mg Kg}^{-1}$ a 30 cm per l'indio.

Il tallio (Tl) presenta un andamento di concentrazione relativamente costante con la profondità, variando tra $0,02$ e $0,29 \text{ mg Kg}^{-1}$, fatta eccezione per un picco di $0,47 \text{ mg Kg}^{-1}$ a 9 cm e per il valore massimo di concentrazione che è presente nei primi 4 cm di profondità ($0,51 \text{ mg Kg}^{-1}$).

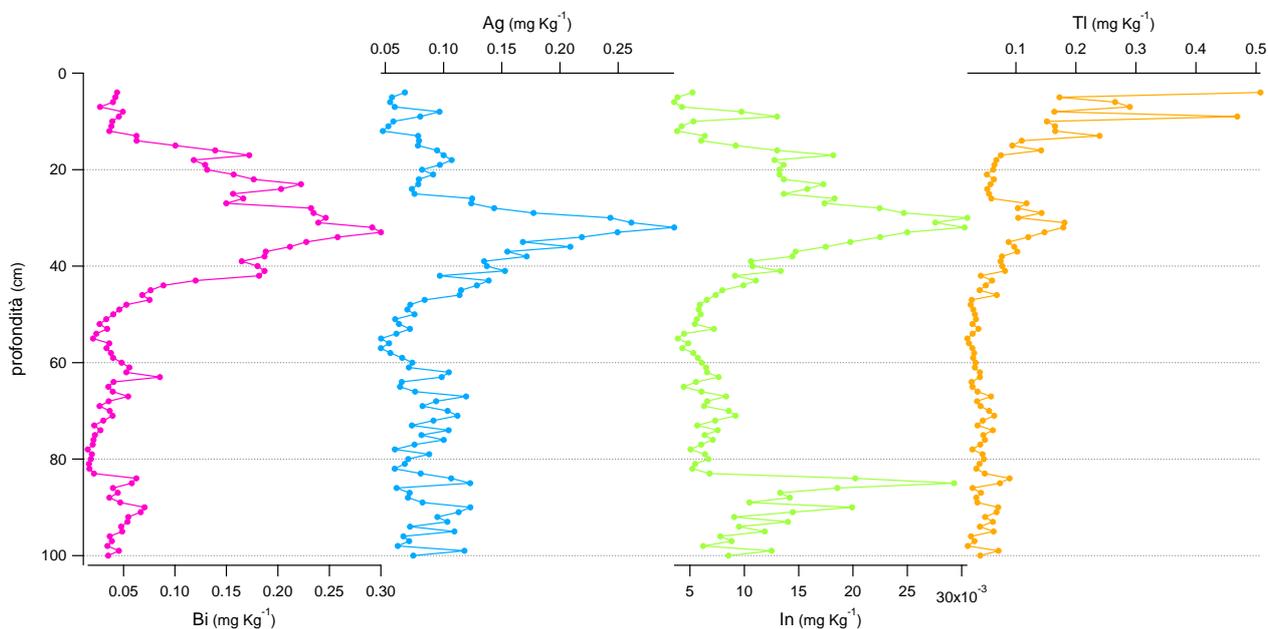


Figura 6.12 – Profili di concentrazione di Bi, Ag, In, Tl plottati rispetto alla profondità.

La Figura 6.13 mostra i profili di concentrazione di nichel (Ni), rame (Cu), arsenico (As), stronzio (Sr) e piombo (Pb). I profili di nichel e rame presentano un'elevata variabilità di concentrazione tra gli 80 e i 100 cm di profondità, già segnalata per altri profili. La concentrazione del nichel è relativamente stabile dalla superficie della carota agli 80 cm di profondità, variando tra $1,27$ e $5,03 \text{ mg Kg}^{-1}$, mentre il profilo del rame mostra un aumento dei valori di concentrazione tra i 20 e i 40 cm, senza presentare picchi significativi. Nel profilo di concentrazione dell'arsenico si notano due picchi significativi tra i 20 e i 50 cm di profondità, raggiungendo valori di $2,01 \text{ mg Kg}^{-1}$ a 30 cm e

di $2,33 \text{ mg Kg}^{-1}$ a 42 cm (valore massimo). Lo stronzio non presenta picchi significativi lungo il profilo. L'andamento di concentrazione aumenta fino ai 40 cm circa, successivamente decresce fino ai 60 cm circa e si stabilizza fino ai 100 cm. Il profilo del piombo non è confrontabile con quello di nessun altro elemento analizzato. L'andamento di concentrazione cresce fino a raggiungere il valore massimo di $71,87 \text{ mg Kg}^{-1}$ a 16 cm, presentando poi una relativa decrescita fino ai 100 cm di profondità, variando tra $6,01$ e $59,20 \text{ mg Kg}^{-1}$.

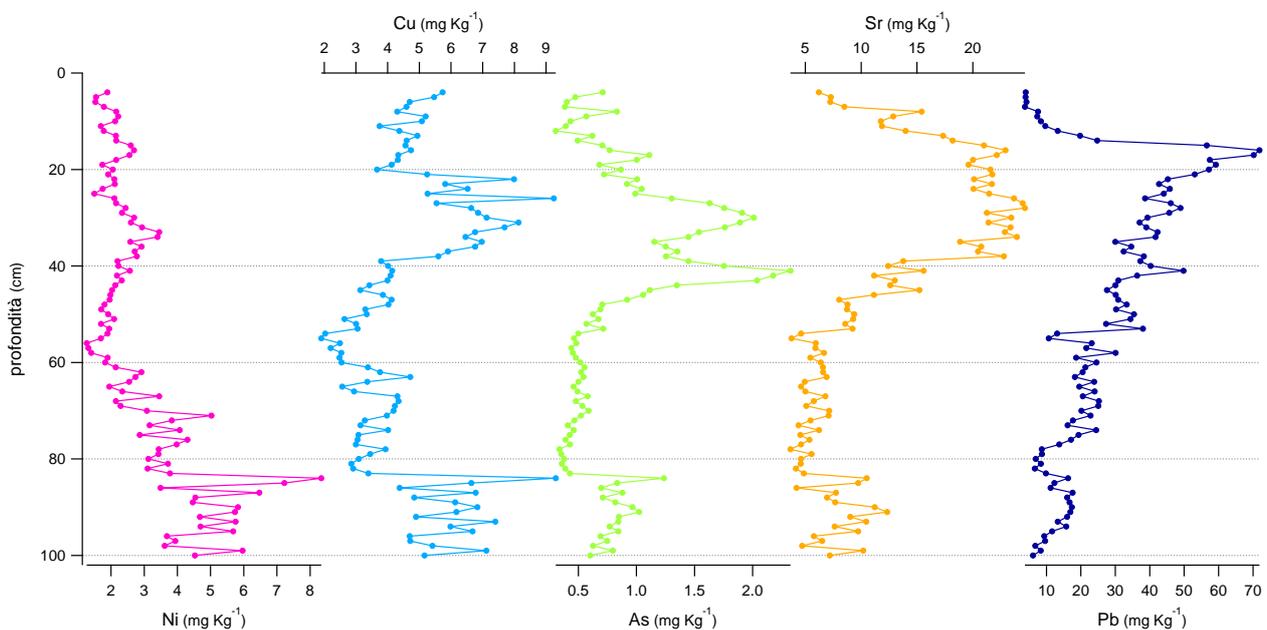


Figura 6.13 – Profili di concentrazione di Ni, Cu, As, Sr e Pb plottati rispetto alla profondità.

I profili di concentrazione di tutte le terre rare analizzate sono riportati in Figura 6.14, 6.15, 6.16 e 6.17. Tali profili correlano tra loro, mostrando lo stesso andamento, fatta eccezione per lo scandio (Sc). In molti studi condotti l'andamento del profilo delle terre rare presenta correlazione con quello di elementi litogenici come Sc e Ti, a conferma dell'origine naturale e del comportamento conservativo delle REE (Krachler et al., 2003; Aubert et al., 2006). In questo studio non si registra un'elevata correlazione con il profilo dello scandio (Figura 6.16) ma ciò potrebbe essere dovuto anche alla difficoltà di misurare tale elemento con tecnica ICP-MS. Di seguito viene descritto solo il profilo dello cerio (Ce) (Figura 6.14) a rappresentanza di tutte le REE. Le concentrazioni di questo elemento variano tra $1,04$ e $5,69 \text{ mg Kg}^{-1}$ per i primi 53 cm di profondità, con un picco massimo di

7,66 mg Kg⁻¹ a 8 cm. La concentrazione di Ce diminuisce quindi bruscamente e si assesta tra 0,49 e 1,50 mg Kg⁻¹ fino a 85 cm. Negli ultimi 15 cm del profilo le concentrazioni variano tra 0,30 e 3,72 mg Kg⁻¹, con due picchi rispettivamente di 4,28 mg Kg⁻¹ a 86 cm e di 5,97 mg Kg⁻¹ a 98 cm.

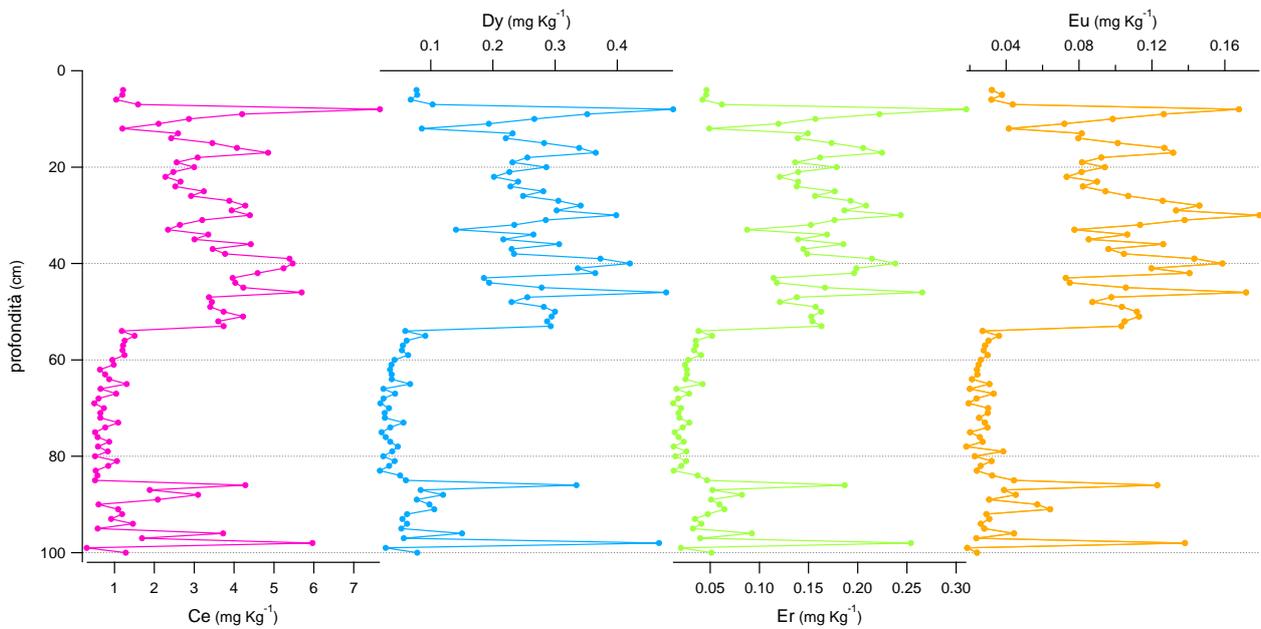


Figura 6.14 – Profili di concentrazione di Ce, Dy, Er, Eu plottati rispetto alla profondità.

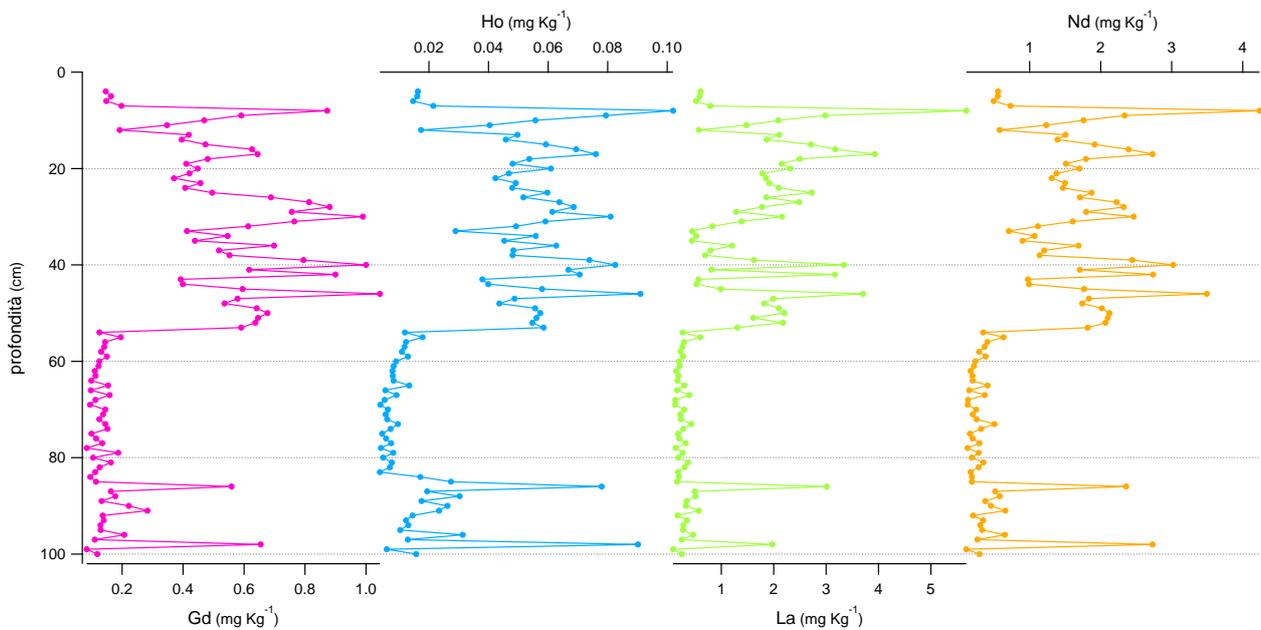


Figura 6.15 – Profili di concentrazione di Gd, Ho, La, Nd plottati rispetto alla profondità.

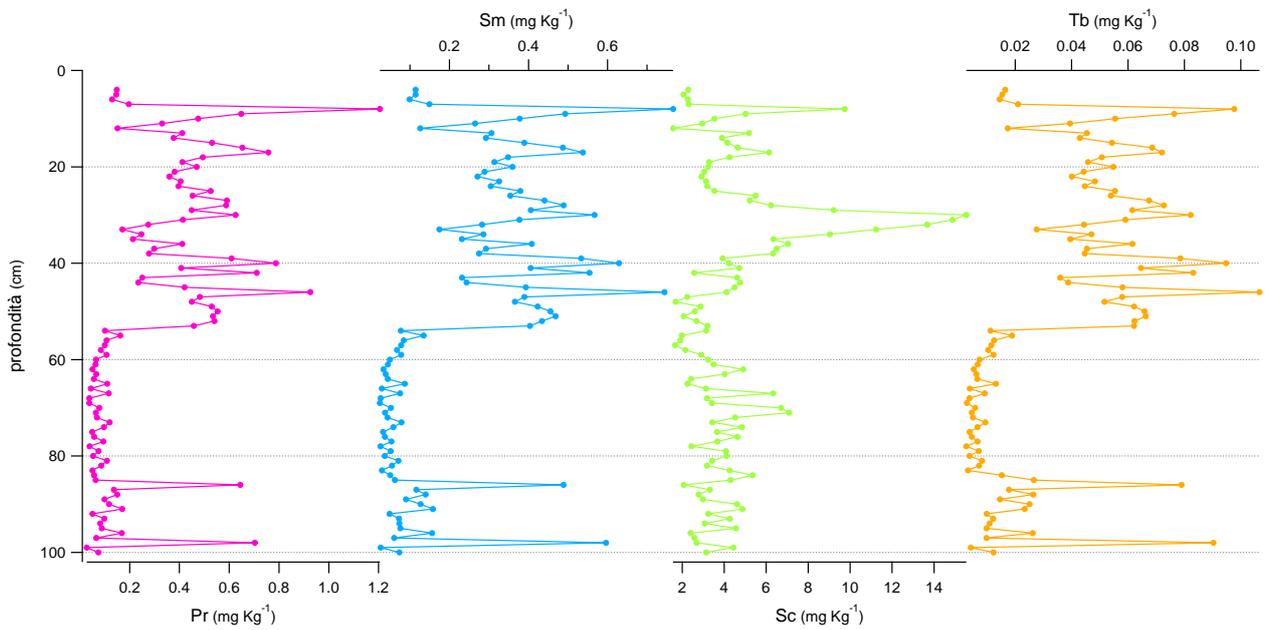


Figura 6.16 – Profili di concentrazione di Pr, Sm, Sc, Tb plottati rispetto alla profondità.

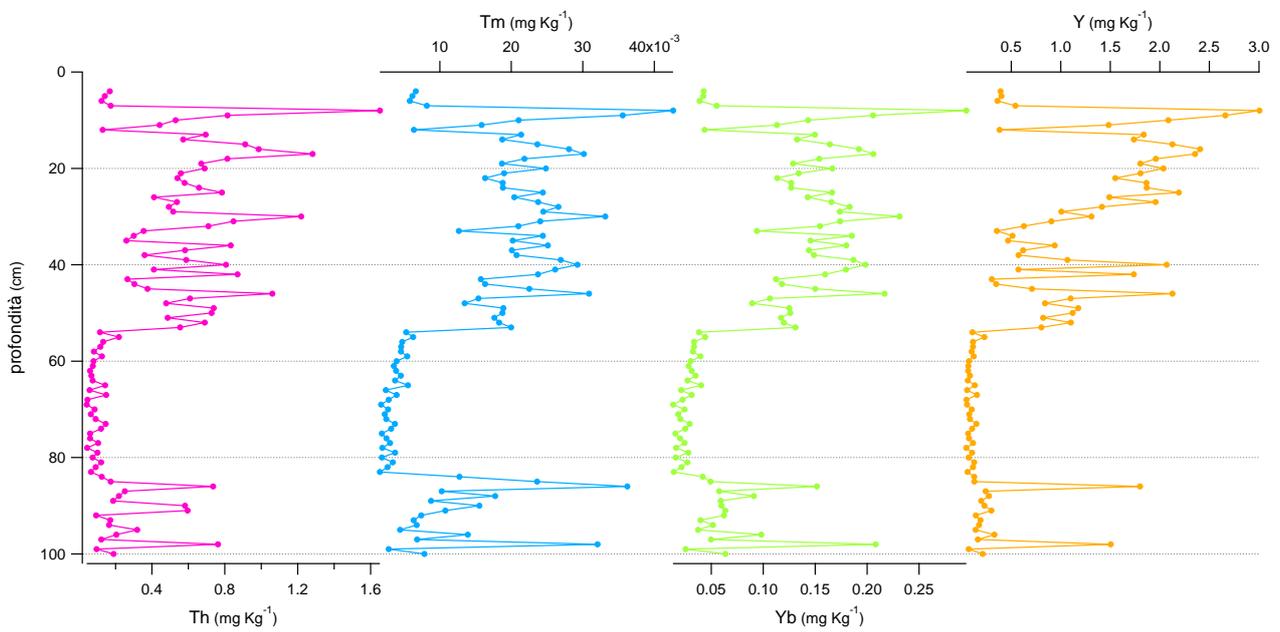


Figura 6.17 - Profili di concentrazione di Th, Tm, Yb, Y plottati rispetto alla profondità.

6.4.2 Isotopi del piombo

La composizione isotopica del piombo è comunemente espressa come rapporti $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, che sono riportati in Figura 6.18. In particolare il rapporto $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ è il più utilizzato in letteratura, essendo determinato con elevata precisione analitica e data la relativa importanza delle abbondanze di questi isotopi (si veda paragrafo 5.4.2.5). La normalizzazione con ^{204}Pb (per esempio $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) produce la maggiore variabilità tra le diverse fonti di questo metallo (Komárek et al., 2008).

Il rapporto $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ varia tra 1,157 e 1,195. Il profilo decresce fino a raggiungere il valore minimo di 1,157 a 15 cm, segue una rapida crescita e un assestamento dei valori fino ai 70 cm circa. Tra i 70 e i 90 cm il rapporto decresce e aumenta nuovamente, divenendo relativamente stabile negli ultimi 30 cm del profilo (valori compresi tra 1,183 e 1,195, che è il valore massimo raggiunto a 98 cm).

Il rapporto $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ varia tra 2,066 e 2,098. Il profilo decresce nei primi 10 cm circa, successivamente aumenta fino a raggiungere il valore massimo di 2,098 a 16 cm. Segue una decrescita dei valori e un assestamento di questi fino a 70 cm circa. A tale profondità il profilo ricomincia ad aumentare per decrescere infine nuovamente fino al valore minimo di 2,066 a 100 cm.

Tra i rapporti isotopici del piombo il $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ presenta i valori maggiori, che variano tra 17,55 e 18,58. L'andamento del profilo è caratterizzato da un graduale crescita del rapporto isotopico con l'aumento della profondità, fino a raggiungere il valore massimo di 18,58 a 50 cm; successivamente l'andamento diviene relativamente costante variando tra 18,30 e 18,57.

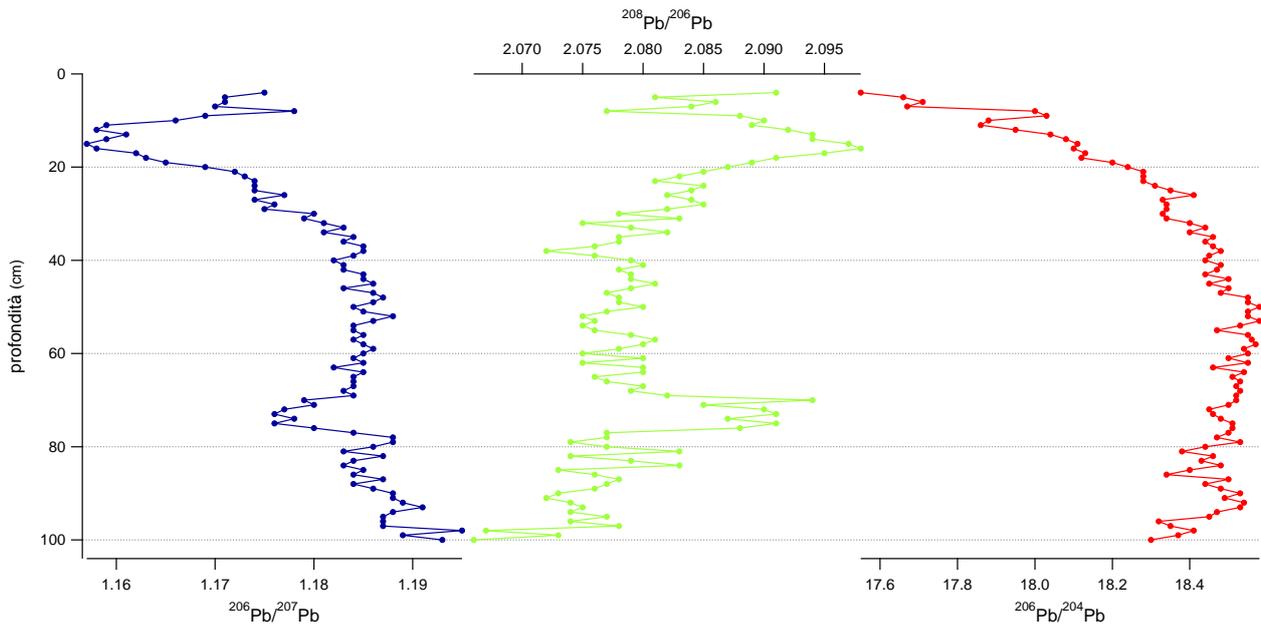


Figura 6.18 – Profili degli isotopi del piombo $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ plottati rispetto alla profondità.

7 Discussione

7.1 Condizione di ombrotrofia della torbiera

Una torbiera può essere utilizzata nello studio di deposizioni atmosferiche di metalli in tracce solo se ne viene riconosciuta la condizione di ombrotrofia. In numerosi studi di questo tipo, come riportato da Shotyk (1996b), viene innanzitutto verificato lo stato trofico degli strati superficiali della torbiera. Vi sono diversi metodi per farlo, per esempio è possibile osservare la vegetazione presente sulla superficie, ricercando specie caratteristiche di una torbiera ombrotrofica. Può essere inoltre osservata la morfologia del territorio e verificata l'acidità del pH dell'acqua superficiale (Clymo, 1987; Shotyk, 1992). Successivamente deve essere valutato il mantenimento dello stato ombrotrofico al crescere della profondità della torbiera (Shotyk, 1996b). Anche in questo caso vi sono numerosi metodi per verificare lo stato trofico, che possono essere impiegati congiuntamente: pH, rapporto Ca/Mg, informazioni ricavate da valori di densità apparente, contenuto in ceneri, contenuto di umidità (Chambers et al., 2012; Kempter and Frenzel, 2000; Shotyk, 1996a; Shotyk, 1996b).

La presenza nel sito di campionamento a Coltrondo del caratteristico “tappeto di sfagni”, in particolare *Sphagnum magellanicum*, *Sphagnum fuscum* ed altre specie tipiche di depositi torbosi idrologicamente isolati, ha fornito il criterio con cui scegliere la torbiera da campionare. La valutazione della vegetazione presente sulla superficie è solo un prerequisito della condizione di ombrotrofia (si veda paragrafo 5.1.1), che è stata poi verificata da una serie di analisi condotte in laboratorio. I valori dei parametri fisici, quali densità apparente e contenuto in ceneri presentati al paragrafo 6.3 del capitolo Risultati, sono risultati bassi, rispettivamente compresi tra 0,035 e 0,161 g cm⁻³ per la densità apparente e 1,438 e 8,233% per il contenuto in ceneri. Tali valori sono comparabili a quelli misurati in altri profili individuali provenienti da torbiere ombrotrofiche. Per esempio la torbiera dell'Etang de la Gruyère (Svizzera nord occidentale) studiata da Shotyk (1996b) ha presentato valori di contenuto in ceneri compresi tra 1 e poco più dell'8% circa e valori di

densità apparente tra 0,05 e 0,15 g cm⁻³ circa. Un altro studio su una torbiera ombrotrofica della stessa area ha riportato valori di contenuto in ceneri compresi tra 1 e 7% circa (Zaccone et al., 2012). Kempter e Frenzel (2000) hanno valutato lo stato trofico della torbiera Sonnenberger Moor nell'Harz (Germania) attraverso il rapporto Ca/Mg (discusso successivamente) e l'analisi del contenuto in ceneri e della densità apparente. I due profili campionati hanno mostrato una condizione di ombrotrofia, presentando valori di contenuto in ceneri compresi tra 1 e 3% con picchi che raggiungono il 6% e valori di densità apparente inferiori a 0,2 g cm⁻³.

Anche i valori di pH misurato nell'acqua interstiziale della carota campionata indicano condizioni acide, confermando lo stato trofico del profilo, in questo caso in termini di oligotrofia (paragrafo 6.3). Un altro parametro a cui fare riferimento per determinare la condizione ombrotrofica della torbiera è il rapporto Ca/Mg, calcolato nell'acqua interstiziale. La verifica della condizione trofica si ottiene confrontando il rapporto Ca/Mg dei campioni di torba con la composizione media dell'acqua piovana nell'area d'interesse. Se il rapporto risulta minore o comparabile con quello delle precipitazioni, ciò potrebbe confermare che il profilo campionato è ombrotrofico, ossia alimentato solo da precipitazioni. Al contrario, se il rapporto Ca/Mg della torba supera quello relativo all'acqua piovana, potrebbe essere confermata la condizione di minerotrofia del profilo (Shotyk, 1996b). Il grafico riportato in Figura 7.1 mostra l'andamento del rapporto Ca/Mg calcolato nell'acqua interstiziale del profilo, rispetto al valore costante dello stesso rapporto indicato nel grafico con una linea rossa (a 4,5). Tale dato è stato calcolato in campioni di pioggia raccolti in un'area limitrofa alla torbiera, ossia Danta di Cadore ("*LIFE Nature Programme Danta: Project to safeguard the integrity of Danta di Cadore peat bogs*" [10]). I valori del rapporto Ca/Mg nella torba sono risultati tutti inferiori al corrispondente rapporto nelle precipitazioni e ciò indica un apporto di nutrienti solo a partire da input atmosferici e non anche da acque sotterranee, confermando la condizione ombrotrofica del profilo.

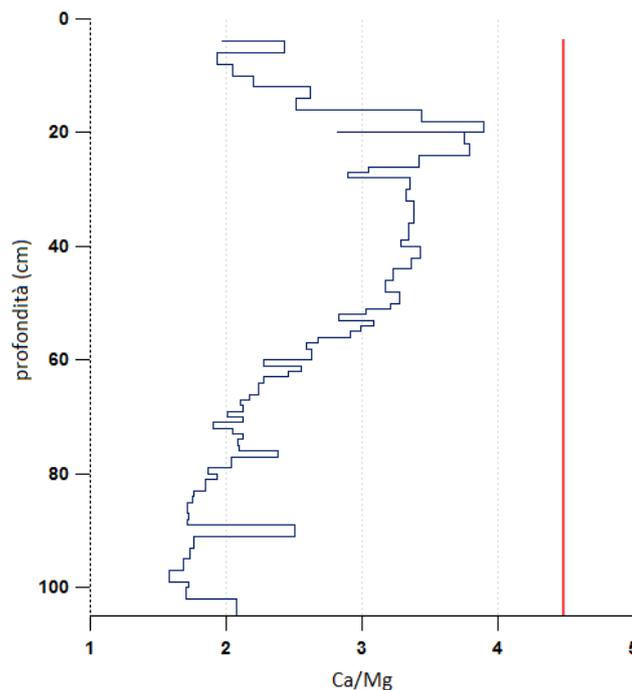


Figura 7.1 – Andamento del rapporto Ca/Mg rispetto alla profondità della carota. La linea rossa rappresenta il valore costante del rapporto Ca/Mg calcolato nei campioni di pioggia raccolti a Danta di Cadore ("LIFE Nature Programme Danta: Project to safeguard the integrity of Danta di Cadore peat bogs" [10]).

7.2 Analisi chemiostratigrafiche

In questa sezione del capitolo saranno discussi i risultati ottenuti dalle analisi chemiostratigrafiche. Si è deciso di non trattare l'andamento del profilo di ogni singolo elemento analizzato, ma sono stati selezionati quelli il cui profilo è risultato significativo ai fini della trattazione e dell'obiettivo di tesi. Questa scelta doverosa è avvenuta a causa:

- dell'elevato numero di dati ottenuti;
- della disponibilità di studi paleoclimatici e di deposizioni atmosferiche che impiegano le torbiere ombrotrofiche come archivi ambientali. Questi studi sono infatti relativamente recenti, avendo acquisito grande importanza negli ultimi decenni, e in continua fase d'innovazione;

- del complesso lavoro di ricostruzione del profilo di un elemento, a partire dalle molteplici cause antropiche e naturali.

In generale ogni elemento può essere originato da diverse fonti sia naturali, in accordo con i cicli biogeochimici, che antropiche. L'impatto umano ha determinato l'apertura di questi cicli per molti metalli pesanti. Premesso ciò, è indubbio che la presenza di alcuni metalli in tracce in ambiente sia attribuibile in misura maggiore ad un'origine antropica, mentre la presenza di altri sia prevalentemente riconducibile ad un'origine naturale: i dati saranno discussi sulla base di questo criterio. In particolare, nel paragrafo 7.2.1 sarà focalizzata l'attenzione su alcuni elementi di origine naturale, che presentano andamenti interpretabili con la presenza della vegetazione nella superficie della torbiera. Particolare importanza sarà inoltre data alle terre rare, elementi di origine naturale che a partire dagli anni quaranta hanno cominciato ad essere ampiamente utilizzati dall'uomo. Nel paragrafo **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** saranno invece presentati i principali elementi la cui origine è riconducibile prevalentemente allo sfruttamento antropico. Gli elementi non discussi sono attualmente oggetto d'interpretazione da parte del gruppo di ricerca.

Le concentrazioni degli elementi analizzati nel profilo, riportate nei grafici del paragrafo 6.4.1 del capitolo Risultati, sono state normalizzate con un elemento litogenico conservativo (il titanio). I profili sono stati presentati con due diverse scale: l'età (anni a.C.-d.C.) e la profondità (cm).

L'utilizzo di un modello di età/profondità ad elevata risoluzione quale il "Clam" (si vedano i paragrafi 5.2.3 e 6.2.3) ha permesso di calcolare il tasso di accumulo della torbiera in esame (Figura 7.2).

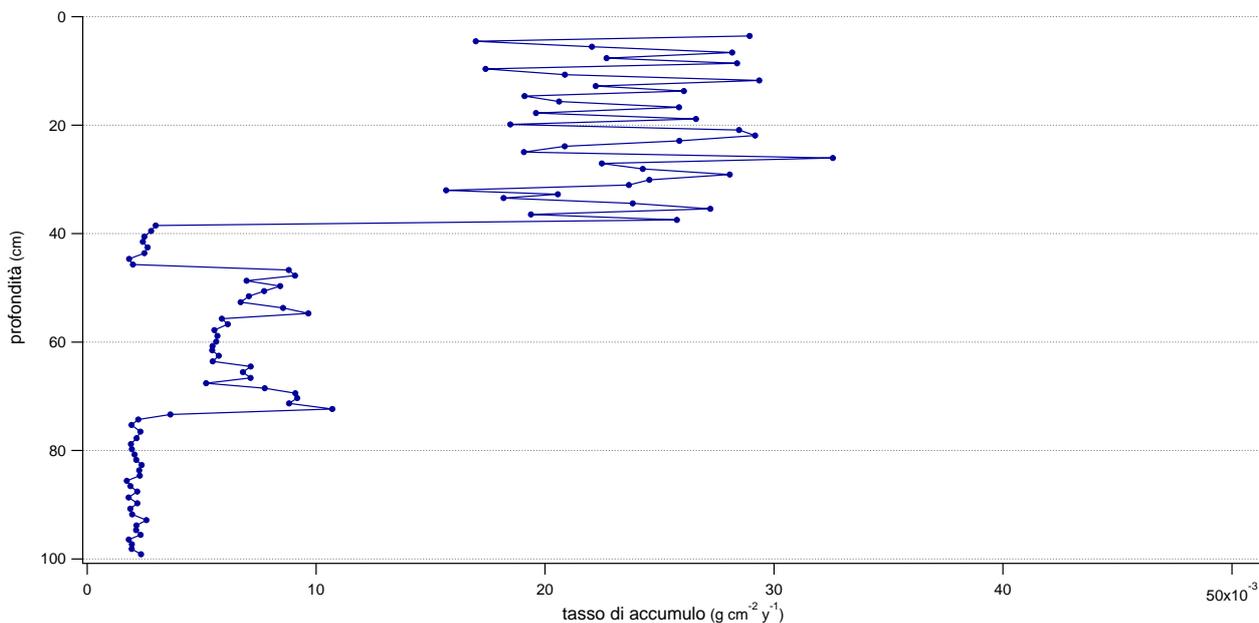


Figura 7.2 – Tasso di accumulo della torbiera ombrotrofica di Coltrondo.

Dal grafico si nota che il tasso di accumulo è nettamente superiore nei primi 40 cm circa della carota. Si è ritenuto quindi opportuno analizzare i profili dei diversi elementi sia osservando la datazione completa sia focalizzando l'attenzione negli ultimi 200 anni, per evidenziare le variazioni del profilo ad una risoluzione maggiore.

7.2.1 Elementi dalla prevalente origine naturale

In questo paragrafo viene data un'interpretazione dei profili di alcuni elementi ritenuti di prevalente origine naturale.

Notando il comportamento analogo del cesio (**Cs**), del potassio (**K**) e del rubidio (**Rb**) (Figura 7.3), e focalizzando l'attenzione sui primi 10 cm circa, si vede come questi tre profili varino in parallelo e mostrino un elevato incremento di concentrazione nei primi 8 cm di torba. La correlazione è dimostrata dal calcolo dell'indice di correlazione di Pearson (r), che per l'intero profilo risulta pari a 0,92 tra Cs e K e 0,86 tra Cs e Rb, mentre considerando solo i primi 8 cm è pari a 0,96 tra Cs e K e 0,98 tra Cs e Rb.

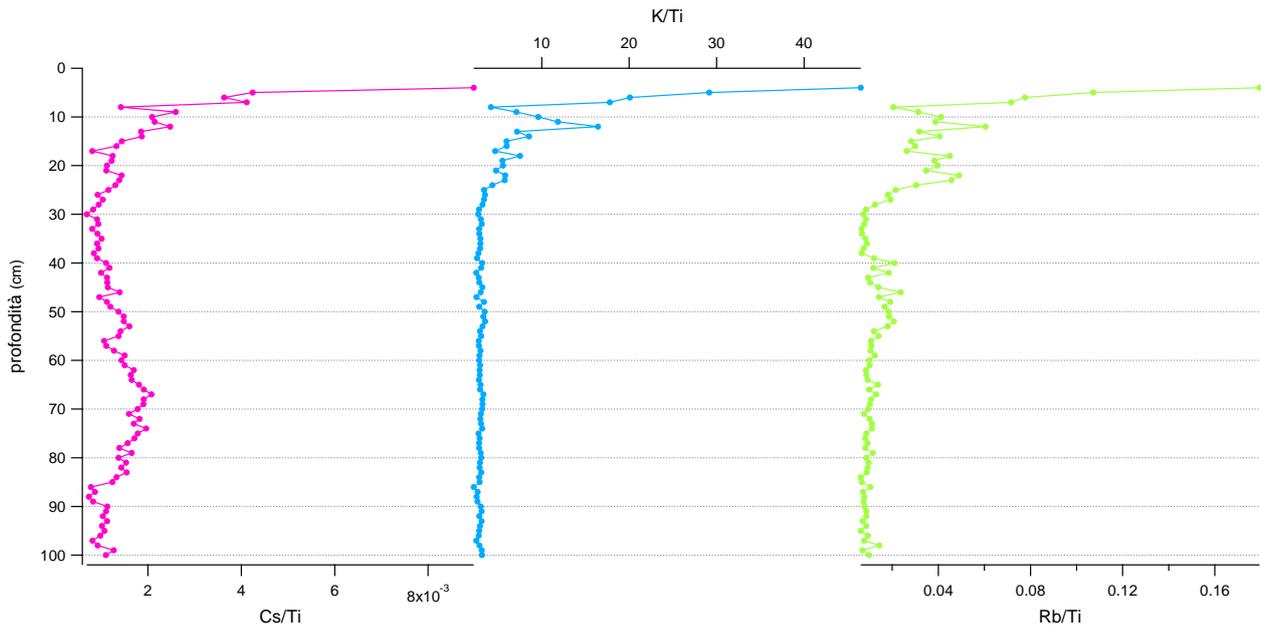


Figura 7.3 – Profili di Cs/Ti, K/Ti e Rb/Ti plottati con la profondità.

Il comportamento analogo tra questi elementi potrebbe essere spiegato dalla capacità delle briofite di scambiare il Cs per un nutriente, al posto di K e Rb, quindi di accumularlo. Sembra infatti che il Cs e il K siano assimilati dagli sfagni in modo simile, ma non è ancora chiaro se il Cs segua le stesse vie di assimilazione del Rb nelle briofite. All'oggi non sono stati condotti studi sistematici, ossia riguardanti tutte le specie di sfagni dominanti nelle torbiere, per valutare la competizione nell'assorbimento di radionuclidi e nutrienti (Vinichuk et al., 2010).

In suoli con elevato contenuto di argilla, la bassa biodisponibilità e il basso tasso di migrazione verticale del Cs sono dovuti ai legami che questo elemento forma con i minerali argillosi. Recenti studi hanno invece mostrato che nelle torbiere ombrotrofiche, nelle quali prevale la materia organica, il radionuclide ¹³⁷Cs viene traslocato nell'apice crescente dei germogli degli sfagni dove viene accumulato, avendo un comportamento chimico analogo a quello del cesio stabile misurato (¹³³Cs) (Vinichuk et al., 2010).

La presenza degli sfagni nei primi centimetri della carota campionata spiegherebbe quindi l'elevato rapporto di K/Ti, Rb/Ti e di Cs/Ti, rispetto alle basse concentrazioni riscontrate nel resto del profilo. Inoltre potrebbe giustificare gli elevati valori di attività radionuclidica di ¹³⁷Cs riscontrati nei tre campioni più superficiali (rispettivamente $369,4 \pm 12,6 \text{ Bq Kg}^{-1}$ a 3,5 cm, $273,9 \pm 18,5 \text{ Bq Kg}^{-1}$ a

4,5 cm e $147,0 \pm 10,2 \text{ Bq Kg}^{-1}$ a 5,5 cm; Figura 7.4) inviati al centro di ricerca “Environmental Radioactivity” dell’Università di Liverpool (si veda Tabella 6.2). Le alte concentrazioni di ^{137}Cs (tra 200 e 500 Bq Kg^{-1}) comprese tra 6,5 e 13,5 cm sono invece probabilmente attribuibili all’incidente di Chernobyl del 1986, come già indicato al paragrafo 6.2.2 del capitolo Risultati.

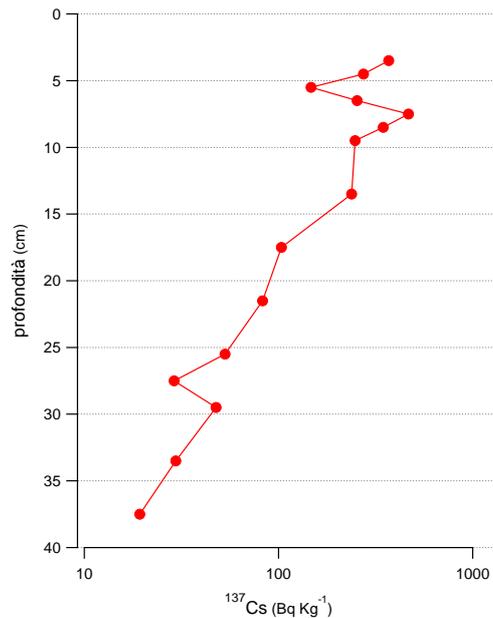


Figura 7.4 – Profilo dell’attività radionuclidica del ^{137}Cs plottato con la profondità.

Altri due elementi il cui profilo normalizzato segue un andamento analogo a quello del Cs, K e Rb sono il manganese (**Mn**) e il sodio (**Na**), che presentano le più alte concentrazioni nei primi 8 cm (Figura 7.5). Mentre il manganese è un oligonutriente per le piante e le concentrazioni elevate nei primi centimetri possono essere spiegate dalla presenza di sfagni nella superficie della torbiera, il comportamento del sodio appare anomalo, dato che non è un elemento essenziale per le specie vegetali.

Il magnesio (**Mg**) e il calcio (**Ca**), così come il potassio, sono invece macronutrienti per le piante. I profili di questi elementi (Ca e Mg) sono correlati positivamente tra loro ($r = 0,87$). Le alte concentrazioni presenti negli strati più superficiali del profilo sono probabilmente da attribuirsi alla presenza di sfagni (Figura 7.5).

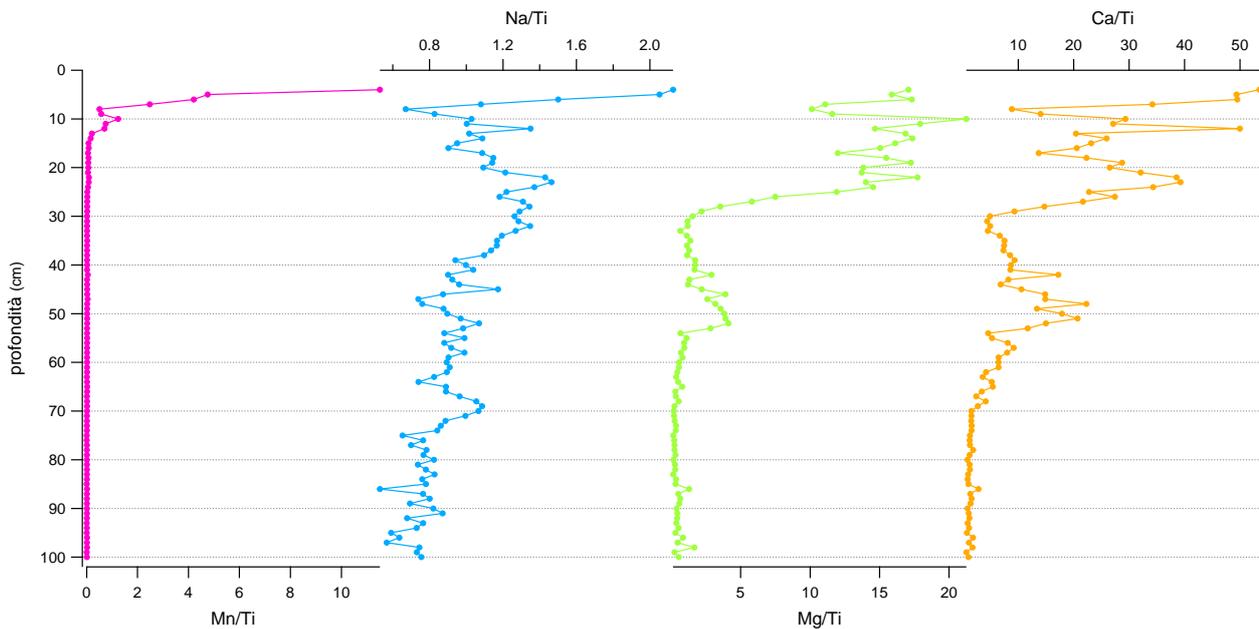


Figura 7.5 – Profili di Na/Ti, Mg/Ti e Ca/Ti plottati con la profondità.

Il ferro, lo zinco e il rame rientrano nella categoria di oligonutrienti per le specie vegetali. In particolare nell'assorbimento da parte delle piante, lo zinco ha comportamento sinergico rispetto al rame e al magnesio, mentre è un antagonista del ferro (Siedlecka, 1995). Di fatto i profili di questi elementi sono discussi nel paragrafo successivo, dato che le concentrazioni presenti nella torbiera sono attribuibili soprattutto a fonti antropiche.

Un altro gruppo di elementi che vanno trattati in questo paragrafo sono le **terre rare**. Queste hanno comportamento conservativo, derivano principalmente da fonti naturali e sono immobili nella torba (Aubert et al., 2006). Per enfatizzarne l'origine naturale è stato calcolato il fattore di arricchimento (si veda paragrafo 5.4.2.6), che è risultato molto inferiore a 10 (indica "elementi non arricchiti") lungo l'intero profilo, senza presentare significative variazioni con la profondità. I profili normalizzati delle terre rare mostrano tra loro un andamento di correlazione, già individuato nei grafici concentrazione/profondità al paragrafo 6.4.1 del capitolo Risultati. Per questo vengono mostrati solo i profili di tre terre rare (rispettivamente il lantanio (La) per le REE leggere, il samario (Sm) per quelle medie e l'itterbio (Yb) per quelle pesanti) a rappresentanza di tutte (Figura 7.6).

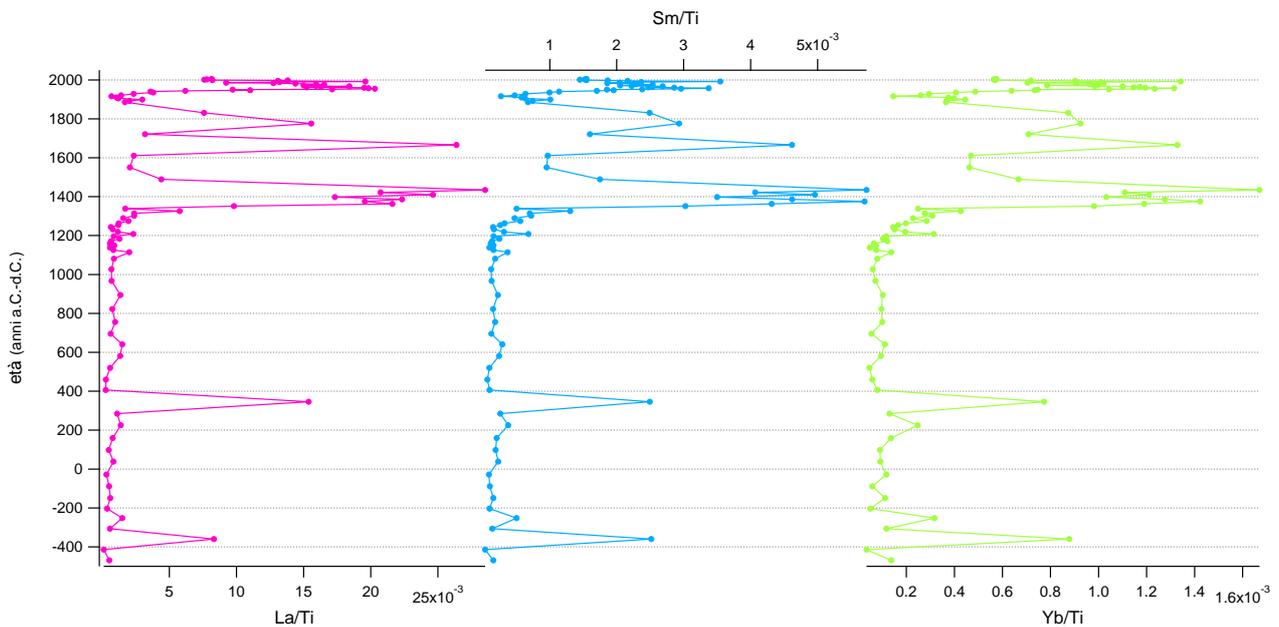


Figura 7.6 – Profili di La/Ti, Sm/Ti e Yb/Ti plottati con l'età.

Osservando la Figura 7.6 si nota che il periodo relativo alla Piccola Età Glaciale sembra essere stato registrato dalla torbiera, in quanto le terre rare presentano un aumento repentino delle concentrazioni con diversi picchi nel periodo compreso tra 1400 – 1900 d.C.. In particolare il picco compreso tra il 1400 e il 1500 potrebbe essere spiegato dall'eruzione vulcanica del Kuwae (Polinesia), avvenuta nel 1452-53, che sembra aver dato un secondo impulso di raffreddamento alla LIA (Gao et al., 2006).

I profili riportati in Figura 7.7 sono relativi alle stesse tre terre rare (La, Sm e Yb) ma focalizzano l'attenzione sugli ultimi 200 anni circa registrati dalla torbiera.

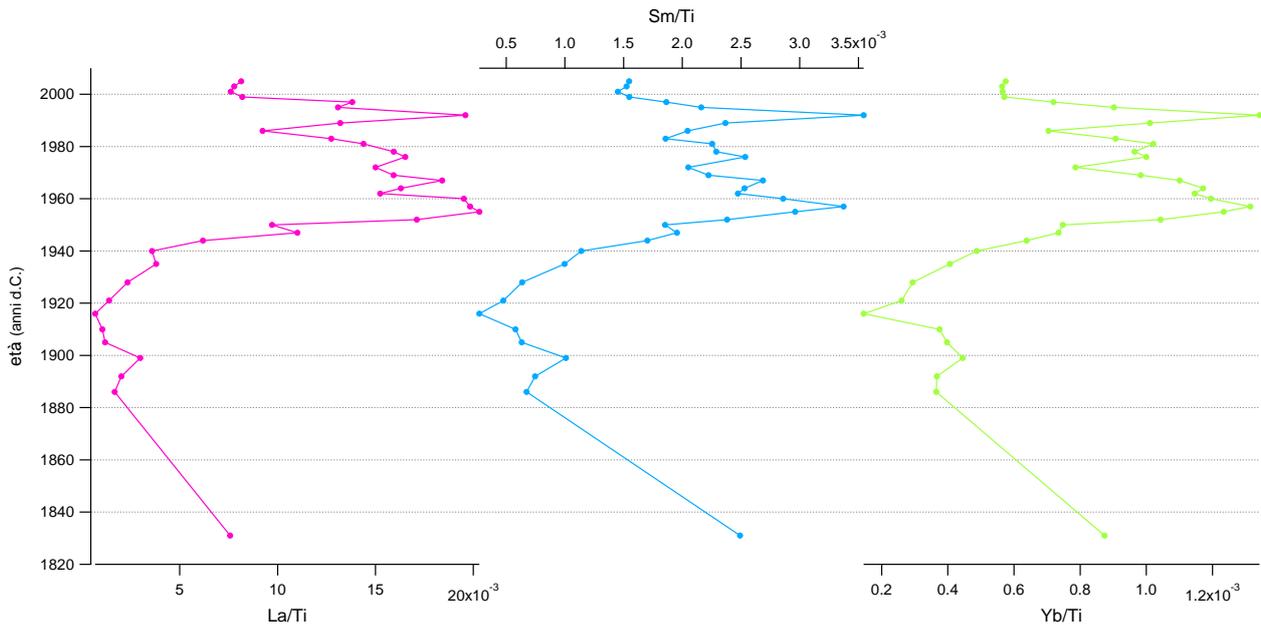


Figura 7.7 – Profili di La/Ti, Sm/Ti e Yb/Ti plottati con l'età: focus sugli ultimi 200 anni.

Osservando i grafici in Figura 7.7 si riscontra dopo gli anni quaranta del Novecento un andamento crescente dei profili di REE, fino a raggiungere un picco tra gli anni cinquanta e sessanta. Infatti l'impiego industriale di questi minerali era molto limitato fino a quando, nel 1940, Frank Spedding non ha sviluppato un processo di scambio di ioni per separare e purificare le terre rare. Con il continuo miglioramento dei processi di raffinazione e lo sviluppo di tecniche di separazione oltre allo scambio ionico, come la cristallizzazione frazionata e l'estrazione liquido-liquido, molteplici applicazioni di questi elementi sono state registrate in campo industriale, medico e agricolo, a partire proprio dagli anni cinquanta e sessanta [11].

7.2.2 Elementi dalla prevalente origine antropica

Per cercare di comprendere se il profilo campionato dalla torbiera di Coltrondo sia rappresentativo del contributo antropico alle deposizioni atmosferiche, sono stati selezionati alcuni metalli tra quelli analizzati, attribuibili a specifici impieghi nelle attività umane passate e/o presenti, sia a scala regionale che globale. Questi elementi sono stati scelti anche in base alla letteratura disponibile, presentando dove possibile delle relazioni fra questi e rispetto al loro impiego da parte dell'uomo. Nonostante il profilo presenti l'andamento delle concentrazioni dei metalli negli ultimi 2500 anni, per molti degli elementi discussi la trattazione sarà focalizzata soprattutto sugli ultimi 200 anni circa, a partire dal periodo della Rivoluzione Industriale. Questa scelta è dettata dalla significatività del periodo storico rispetto all'argomento trattato.

Per cercare di identificare l'arricchimento di un elemento rispetto alla sua naturale concentrazione media presente nella crosta terrestre superficiale, è stato calcolato il fattore di arricchimento o EF. Nella trattazione si è inoltre cercato di separare, dove possibile, la componente litogenica dell'elemento da quella antropogenica (si veda il paragrafo 5.4.2.6).

7.2.2.1 Piombo

Il **piombo** (Pb) presenta valori di EF maggiori di 10 (che potrebbero indicare un'origine mista da fonti antropiche e naturali) dall'890 d.C. circa agli anni novanta, variando tra 10,63 e 93,02. In questo intervallo temporale raggiunge valori maggiori di 40 (che potrebbe indicare un'origine prevalentemente antropica) dalla metà del 1300 agli anni trenta del 1400 (EF compreso tra 42,59 e 82,95), nel campione datato 1666 (EF di 55,58) (Figura 7.8) e dagli anni cinquanta agli anni ottanta (EF compreso tra 49,13 e 93,02, picco massimo raggiunto nel campione datato 1967) (Figura 7.9).

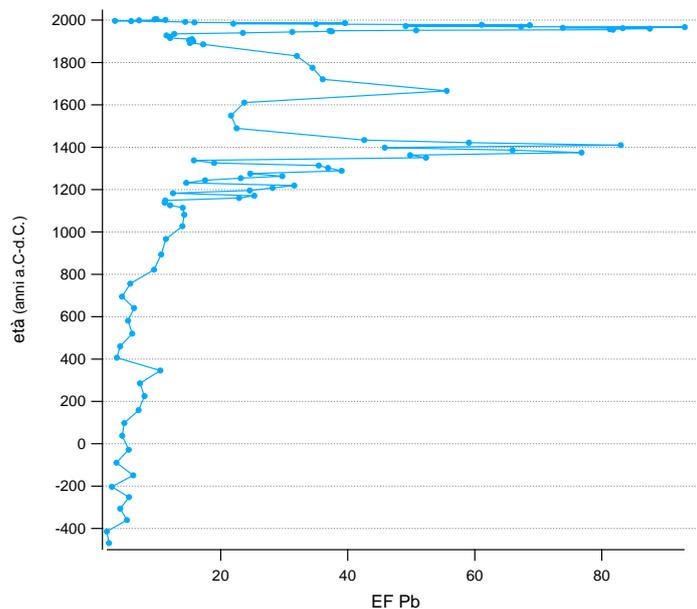


Figura 7.8 – Fattore di arricchimento (EF) del Pb plottato con l'età.

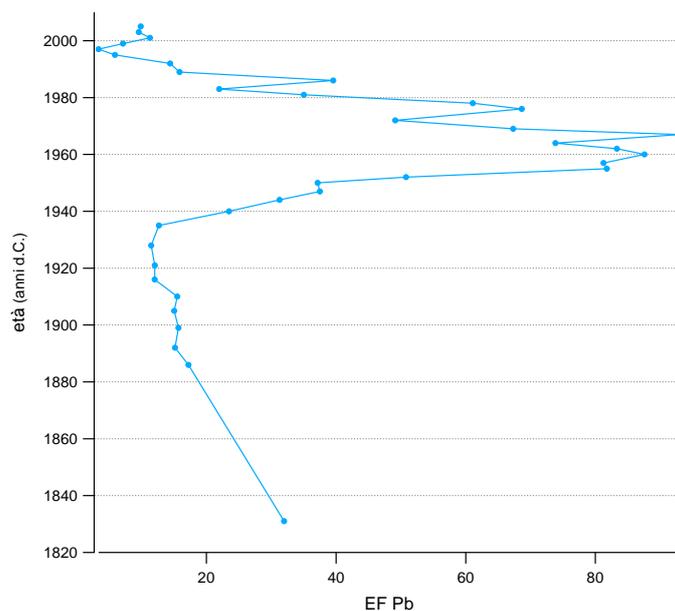


Figura 7.9 – Fattore di arricchimento (EF) del Pb plottato con l'età: focus sugli ultimi 200 anni.

Numerosi studi hanno dimostrato l'immobilità del piombo nelle torbiere ombrotrofiche (Shotyk et al., 1998; Allan et al., 2013). In generale le principali fonti antropiche che hanno determinato l'apertura del ciclo biogeochimico di questo metallo sono: le attività di estrazione e fusione,

l'industria metallurgica, l'impiego in batterie, pigmenti, ceramiche e plastiche, lo stoccaggio di composti del piombo, la combustione di combustibili fossili (carbone, l'uso passato di benzine al piombo), l'impiego di fertilizzanti minerali e il recupero dei fanghi di depurazione (Komárek et al., 2008).

I grafici in Figura 7.10 e in Figura 7.11 mostrano la concentrazione della componente litogenica e di quella antropogenica. La concentrazione del Pb antropogenico varia tra 3,40 e 71,17 mg Kg⁻¹, mentre la componente litogenica è relativamente costante lungo il profilo, variando tra 0,23 e 2,74 mg Kg⁻¹.

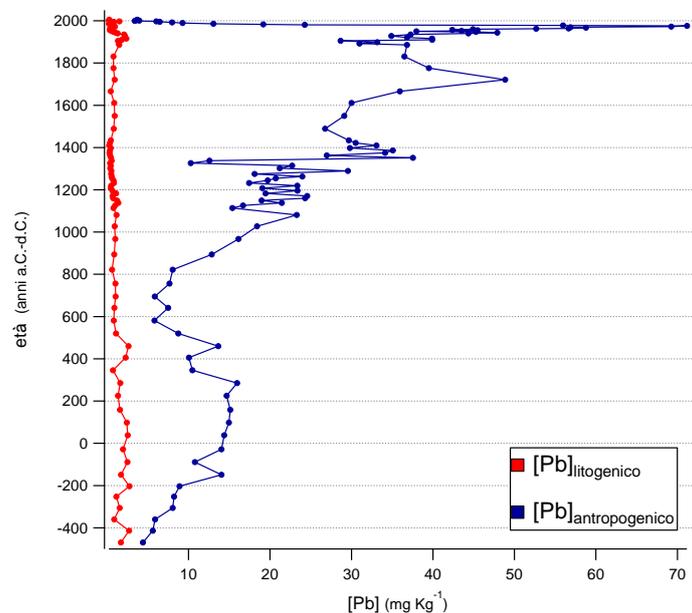


Figura 7.10 – Componente litogenica e antropogenica del Pb.

L'inizio della contaminazione atmosferica antropica da piombo sembra risalga a circa 5000 anni fa, quando le prime tecniche di estrazione furono introdotte in Asia sud-occidentale. Si stima che la produzione mondiale di piombo all'epoca fosse dell'ordine delle 200 tonnellate all'anno. Durante l'Impero Romano (27 a.C. – 476 d.C.) la produzione di piombo aveva raggiunto le 80000 tonnellate all'anno (Komárek et al., 2008), a causa delle attività di estrazione e fusione. Questo ingente sfruttamento sembra visibile nel profilo del piombo antropogenico (Figura 7.10), dove nel periodo compreso tra il 400 a.C. e il 500 d.C. circa la concentrazione presenta un andamento generalmente

positivo, variando tra 4,40 e 15,97 mg Kg⁻¹. Seguendo il declino dell'impero romano, l'inquinamento atmosferico, soprattutto dettato da piombo e rame, ha subito una drastica diminuzione fino al 900 d.C. (Brännvall et al., 1999). Infatti dalla fine del 400 d.C. alla fine dell'800 d.C. circa il profilo registra valori della componente antropogenica compresi tra 5,81 e 8,74 mg Kg⁻¹.

Dal 900 al 1200 l'Europa è stata caratterizzata da un periodo di aumento della popolazione e di forte crescita economica, che ha incluso un'espansione dell'attività mineraria con la scoperta di nuovi giacimenti e la riapertura di vecchie miniere. Un esempio importante è dato dalle miniere di Rammelsberg (Hanz Mountains, Germania), sfruttate dal 980 d.C. per l'estrazione di argento, successivamente di rame e infine di piombo (Brännvall et al., 1999). Anche nel territorio del Cadore l'attività mineraria ha giocato un ruolo rilevante, come fonte d'impatto antropico a scala locale. I siti di miniera dell'area hanno cominciato ad essere sfruttati tra il IV e III secolo a.C. per l'estrazione del piombo e dell'argento, ma è nell'XI secolo che l'Impero tedesco ha manifestato un crescente interesse nella gestione di queste miniere, alimentandone lo sfruttamento [12]. In questo contesto di sviluppo dell'attività mineraria, è facilmente spiegabile il forte incremento del livello di inquinamento da piombo, che nel profilo della componente antropogenica è visibile come andamento significativamente crescente tra il 900 e il 1100, seguito da una forte variabilità fino al 1400 (concentrazioni comprese tra 10,29 e 37,54 mg Kg⁻¹).

Dopo il 1400 l'Europa ha registrato un nuovo periodo di crescita economica, che culmina negli anni trenta del 1500 quando l'attività di estrazione e raffinazione di metalli è massima (Brännvall et al., 1999). In Italia, all'inizio del XV secolo la Repubblica di Venezia ha cominciato l'espansione nell'entroterra e, interessandosi all'attività mineraria in particolare a quella del territorio del Cadore, ha favorito la ricerca di nuove tecniche estrattive e la nascita di una serie di norme sul commercio e sullo sfruttamento delle miniere. Attualmente l'attività estrattiva in Cadore è cessata [12].

Nel periodo della Rivoluzione Industriale (iniziata attorno al 1780) la torbiera ha registrato un nuovo incremento della produzione del piombo, con concentrazioni della componente antropogenica che si attestano a valori generalmente superiori a 30,98 mg Kg⁻¹ (Figura 7.11). All'inizio del XX secolo un ulteriore aumento delle concentrazioni è dovuto alle attività industriali emergenti. Dal 1920, inoltre, l'utilizzo di composti del piombo come agenti antidetonanti nella benzina, rispettivamente il piombo tetraetile dal 1923 integrato con il piombo tetrametile a partire

dal 1960 in Europa, ne hanno incrementato drammaticamente la crescita. Tale utilizzo del piombo ha rappresentato una delle principali sorgenti di inquinamento globale (Komárek et al., 2008). Dagli anni sessanta agli anni ottanta le concentrazioni della componente antropogenica presentano i valori massimi registrati nel profilo, variando tra 52,64 e 71,17 mg Kg⁻¹ (picco massimo registrato negli anni settanta). Un graduale declino è visibile nel grafico a partire dagli anni ottanta, grazie all'introduzione dei carburanti senza piombo fin dall'inizio degli anni settanta, seguito dalla messa al bando delle benzine al piombo nei paesi della Comunità Europea (Zaccone et al., 2007) con la Direttiva 98/70/CE, recepita dall'Italia nel 2002.

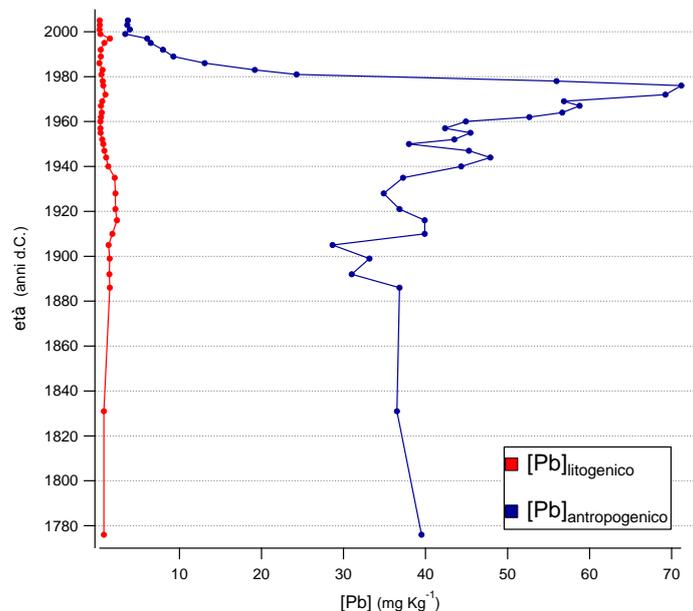


Figura 7.11 – Componente litogenica e antropogenica del Pb: focus sugli ultimi 200 anni.

La conoscenza della concentrazione del piombo totale non è sufficiente per una valutazione precisa delle fonti di contaminazione dello stesso. In molti studi vengono spesso analizzati anche i rapporti isotopici del piombo, considerati traccianti della contaminazione ambientale, per cercare di distinguere il contributo dato dalle diverse fonti (Komárek et al., 2008). La letteratura riporta lo studio di questi rapporti isotopi servendosi frequentemente del rapporto ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb (Shotyk et al.,

1998; Klaminder et al., 2003; Bindler et al., 2008; Fagel et al., 2014). La Figura 7.12 mostra il profilo di tale rapporto, i cui valori variano tra 1,157 e 1,195. Dal grafico è visibile un rapido declino nel periodo compreso tra l'800 e il 1150 circa, durante il quale il rapporto isotopico $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ passa da 1,188 a 1,176. Considerando il periodo medievale di crescita economica in Europa (900-1200) e l'ingente sfruttamento di attività mineraria del Cadore, il profilo potrebbe aver registrato la forte attività estrattiva e metallurgica del piombo nell'epoca considerata.

Studi condotti in Europa centrale hanno restituito valori di composizione isotopica pre-industriale (fino all'ultimo ventennio del Settecento) vicini a quello della crosta terrestre (1,19-1,20 circa) (Weiss et al., 1999). Questi valori sono confrontabili con quelli individuati nel profilo, che variano tra 1,182 e 1,188 dal 1200 al 1800 circa. La più significativa variazione verso valori inferiori del rapporto isotopico $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ può essere individuata, in profili provenienti da torbiere ombrotrofiche, dopo gli anni trenta del 1900, a causa dell'introduzione delle benzine al piombo (Komárek et al., 2008). Lo studio condotto da Fagel et al. (2014) su una torbiera ombrotrofica dell'altopiano Hautes-Fagnes (Belgio orientale) ha restituito valori del rapporto isotopico $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ che dopo la Rivoluzione Industriale passano da 1,176 a 1,155 circa, rimanendo nello stesso intervallo di variazione nell'epoca Moderna.

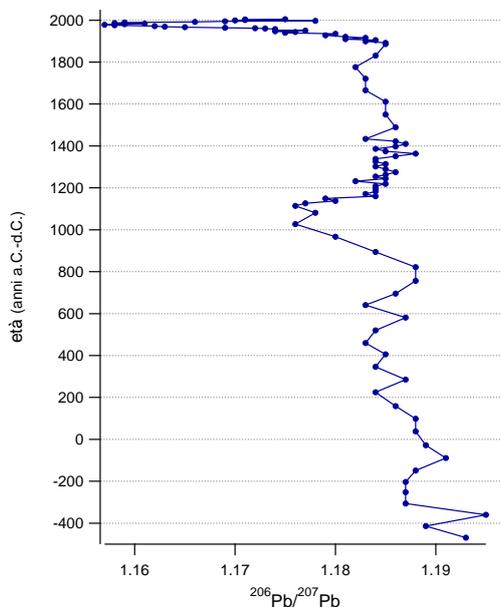


Figura 7.12 – Profilo del rapporto isotopico $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ plottato con l'età.

Focalizzando l'attenzione sugli ultimi 200 anni registrati dalla torbiera di Coltrondo, ossia dal periodo della prima Rivoluzione Industriale (Figura 7.13) si nota effettivamente che dagli anni quaranta agli anni ottanta il rapporto isotopico diminuisce bruscamente, passando da 1,178 a 1,157 circa (valore minimo corrispondente agli anni ottanta). Se ne deduce che il profilo abbia registrato le fonti antropiche che hanno determinato un aumento della concentrazione in atmosfera degli isotopi più pesanti (in questo caso del ^{207}Pb). Dagli anni novanta si nota un nuovo aumento del rapporto $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, grazie all'impiego dei carburanti senza piombo fin dall'inizio degli anni settanta e alla messa al bando di benzine al piombo.

Oltre all'uso di benzine al piombo, un'altra importante fonte antropogenica che ha influenzato la composizione isotopica di questo metallo per molti decenni è la combustione del carbone. Il rapporto $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ determinato in Europa per questa sorgente non dipende dal periodo considerato e varia da 1,16 a 1,21. Studi degli isotopi del piombo condotti in torbiere ombrotrofiche hanno dimostrato che la combustione del carbone ha rappresentato la principale sorgente antropica di piombo in atmosfera prima dell'introduzione delle benzine al piombo (Komárek et al., 2008)

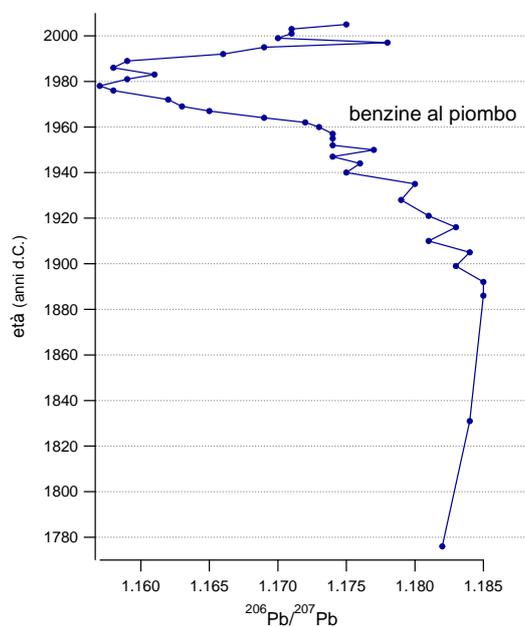


Figura 7.13 – Profilo del rapporto isotopico $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ plottato con l'età: focus sugli ultimi 200 anni.

7.2.2.2 Rame

Il **rame** (Cu) presenta generalmente valori di EF maggiori di 10 solo tra gli anni cinquanta e sessanta (valori compresi tra 7,20 e 18,36, picco massimo corrispondente al 1960) e tra la fine degli anni ottanta e l'ultimo anno registrato dal profilo (2005) (EF compreso tra 10,39 e 16,92) (Figura 7.14).

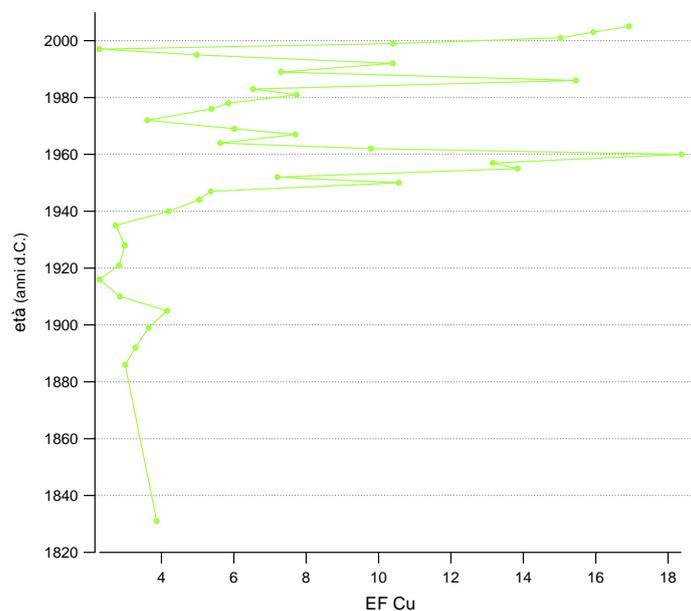


Figura 7.14 – Fattore di arricchimento (EF) del Cu plottato con l'età: focus sugli ultimi 200 anni.

I grafici in Figura 7.15 e in Figura 7.16 mostrano la concentrazione della componente litogenica e di quella antropogenica del rame. La concentrazione del Cu antropogenico varia tra 1,08 e 8,05 mg Kg⁻¹, mentre la componente litogenica varia tra 0,38 e 4,63 mg Kg⁻¹.

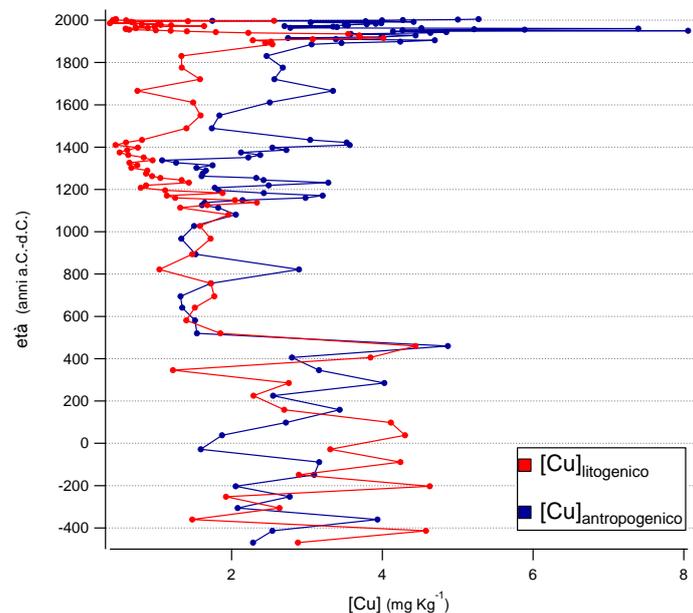


Figura 7.15 – Componente litogenica e antropogenica del Cu.

La concentrazione della componente antropogenica del rame sembra seguire la storia dell'uomo, considerando che questo metallo è stato uno dei primi ad essere utilizzato dagli uomini preistorici. In particolare un rilevante aumento nella sua produzione si nota a partire dagli anni novanta del 1800 (Figura 7.16). Questo potrebbe essere spiegato considerando la crescente lavorazione metallurgica (fusione) del rame, del ferro e dell'acciaio. Un'altra fonte di questo metallo è l'impiego nelle pratiche agricole, dove i composti del rame sono ampiamente utilizzati come fungicidi, battericidi e fertilizzanti (Zaccone et al., 2007).

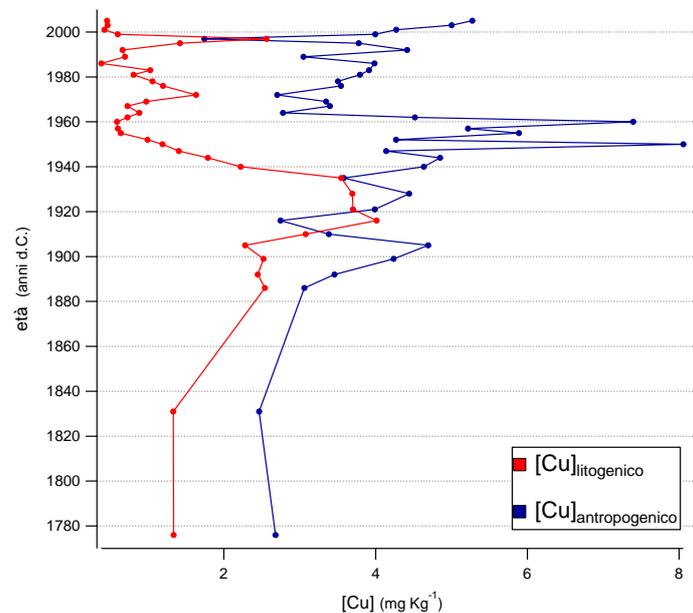


Figura 7.16 – Componente litogenica e antropogenica del Cu: focus sugli ultimi 200 anni.

7.2.2.3 Zinco

Il fattore di arricchimento calcolato per lo **zinco** (Zn) presenta valori complessivamente superiori a 10 solo nel periodo compreso tra gli anni cinquanta e l'ultimo anno registrato dal profilo (2005). In questo intervallo l'EF varia tra 11,03 e 27,78 (picco massimo raggiunto nel campione datato 1986), eccetto qualche campione (Figura 7.17).

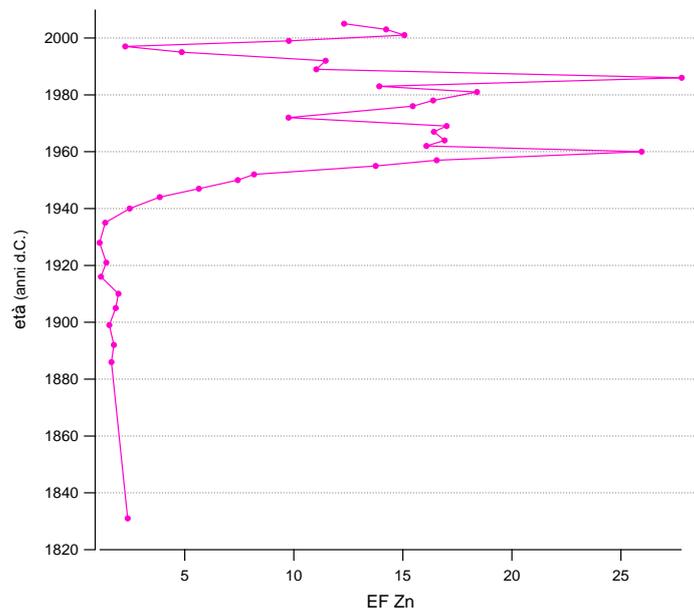


Figura 7.17 – Fattore di arricchimento (EF) dello Zn plottato con l'età: focus sugli ultimi 200 anni.

La componente litogenica e quella antropogenica sono state calcolate anche per lo zinco. In questo caso le concentrazioni della componente antropogenica, a partire dai 50 cm di profondità della carota, sono risultate negative. Ciò è dovuto al fatto che la concentrazione totale dello zinco si è dimostrata inferiore alla componente litogenica calcolata. Per questo motivo si può ipotizzare che la componente antropogenica non sia significativa nel periodo precedente alla metà del 1300 circa (50-100 cm).

La Figura 7.18 focalizza l'attenzione sugli ultimi 200 anni e mostra come la concentrazione dello Zn antropogenico vari tra 1,23 e 46,37 mg Kg⁻¹ e la componente litogenica vari tra 0,99 e 10,43 mg Kg⁻¹. Il profilo registra le più alte concentrazioni dello Zn antropogenico dagli anni quaranta, raggiungendo in particolare un valore massimo di 46,37 mg Kg⁻¹ negli anni settanta. Le elevate concentrazioni sono facilmente spiegabili considerando l'attività di estrazione e fusione di questo elemento e l'impiego nell'industria metallurgica. Lo zinco viene inoltre impiegato: nei fertilizzanti agricoli (per esempio come ZnSO₄, ZnO) e nei pesticidi, come additivo negli oli lubrificanti, nelle emissioni dei veicoli a motore. Questo metallo è inoltre liberato dalla combustione dei combustibili fossili, soprattutto dalle aree fortemente industrializzate del nord Italia (Zaccone et al., 2007).

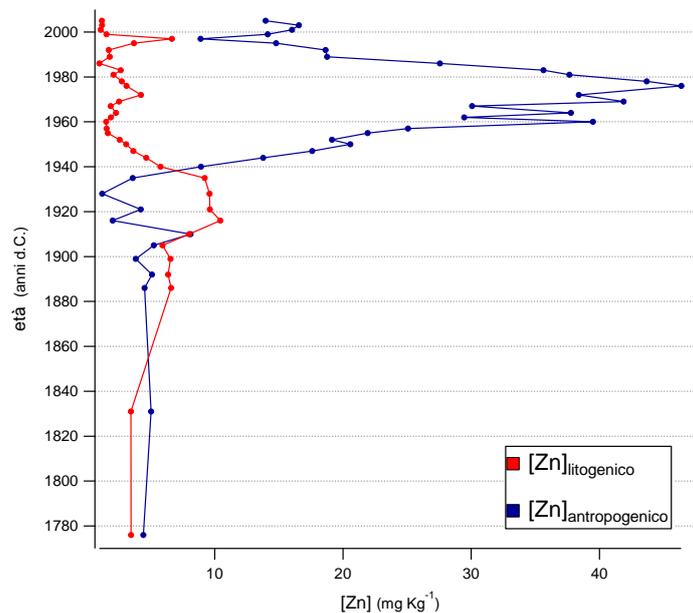


Figura 7.18 – Componente litogenica e antropogenica dello Zn: focus sugli ultimi 200 anni.

7.2.2.4 Argento

Il fattore di arricchimento calcolato per l'**argento** (Ag) presenta valori maggiori di 10 per l'intero profilo, fatta eccezione per alcuni campioni precedenti al 460 d.C., per i quali si rilevano valori di EF comunque superiori a 8,34 (Figura 7.19). Valori maggiori di 40 sono generalmente presenti dalla metà del 1300 alla metà del 1400 (EF compreso tra 40,26 e 54,87, valore massimo raggiunto nel campione datato 1410), tra gli anni cinquanta e settanta (EF compreso tra 40,01 e 47,01) e dal 2000 all'ultimo anno registrato dal profilo (EF compreso tra 42,16 e 51,20) (Figura 7.20).

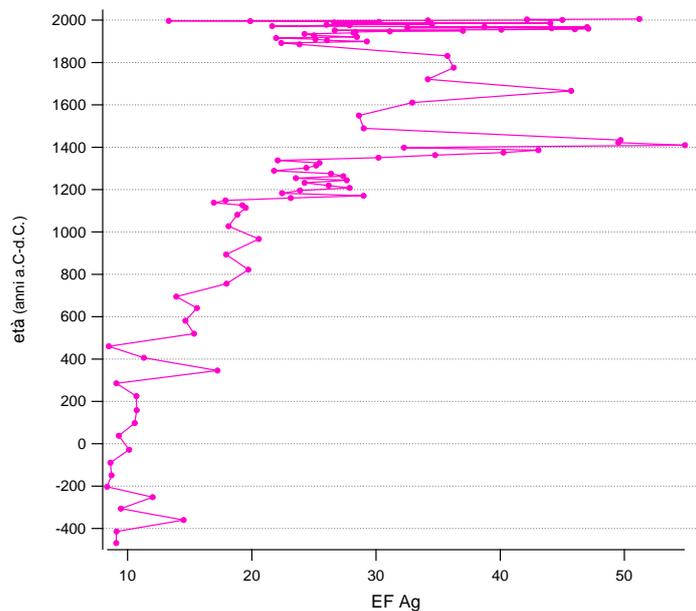


Figura 7.19 – Fattore di arricchimento (EF) dell'Ag plottato con l'età.

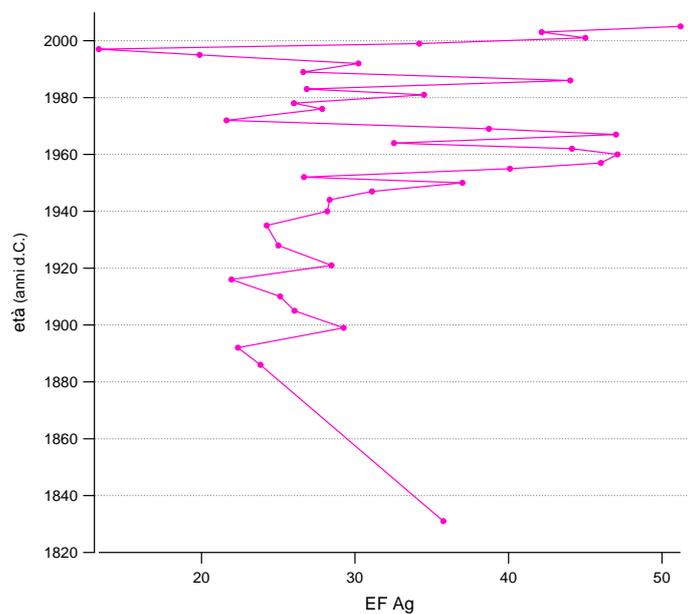


Figura 7.20 – Fattore di arricchimento (EF) dell'Ag plottato con l'età: focus sugli ultimi 200 anni.

I primi processi di estrazione e raffinazione di minerali solfuro (in particolare piombo) che contengono l'argento risalgono a circa 5000 anni fa, quando le prime tecniche di estrazione furono

introdotte in Asia sud-occidentale (si veda paragrafo 7.2.2.1 del piombo). La separazione chimica dell'argento dai minerali del piombo attraverso il processo di cospellazione rappresenta la tecnologia più vecchia conosciuta dall'uomo (3000 a.C., antica età del bronzo), che ha reso disponibile questo metallo in grandi quantità. A causa delle attività di estrazione e raffinazione dell'argento vi è un'elevata probabilità che lo sfruttamento di questo elemento da parte dell'uomo abbia determinato un forte impatto sul suo ciclo geochimico naturale, per secoli se non per millenni (Shotyk and Krachler, 2004). In questo contesto è facilmente spiegabile un fattore di arricchimento superiore a 10 in quasi tutto il profilo considerato.

Nel grafico in Figura 7.21 si registra un picco nel periodo di massima espansione dell'Impero Romano (valore di 304×10^{-6} Ag/Ti corrispondente al campione datato 346 d.C.). Tali concentrazioni potrebbero essere dovute all'estrazione e raffinazione di minerali del piombo, e indirettamente dell'argento, che in epoca romana avevano determinato una significativa contaminazione ambientale (Shotyk and Krachler, 2004).

Il picco massimo riportato nel profilo è pari a 968×10^{-6} Ag/Ti e corrisponde ai primi anni del 1400 circa. Questo potrebbe essere spiegato con lo sfruttamento dell'attività mineraria avvenuto in Europa nel Periodo Medievale (si veda paragrafo 7.2.2.1 del piombo). Durante questo periodo nell'Europa centrale, in particolare in Germania, Austria e Svizzera, furono infatti estratte annualmente più di 10000 tonnellate di minerali del piombo (Shotyk and Krachler, 2004).

Dagli anni cinquanta l'Europa è stata interessata da un periodo di sviluppo economico rapido fino ai primi anni settanta. Questo è stato un periodo di notevole modernizzazione delle tecniche di estrazione di materie prime e di conseguenza di aumento della produzione. A tale lasso temporale corrisponde un fattore di arricchimento dell'argento superiore a 40 (Figura 7.20) e picchi di Ag/Ti di 831×10^{-6} (nel campione datato 1960) e di 829×10^{-6} (nel campione datato 1967) (Figura 7.22). La maggior quantità di argento prodotta attualmente è ottenuta come sottoprodotto della raffinazione di minerali di piombo, zinco, rame e oro (Shotyk and Krachler, 2004). L'argento è impiegato tutt'oggi nel settore industriale, per esempio nell'industria metallurgia, in applicazioni in campo elettrotecnico ed elettrico, in gioielleria.

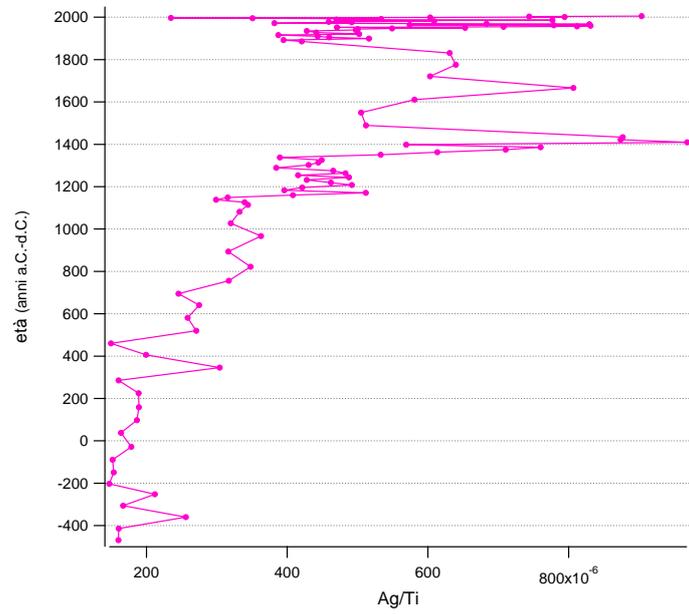


Figura 7.21 – Profilo di Ag/Ti plottato con l'età.

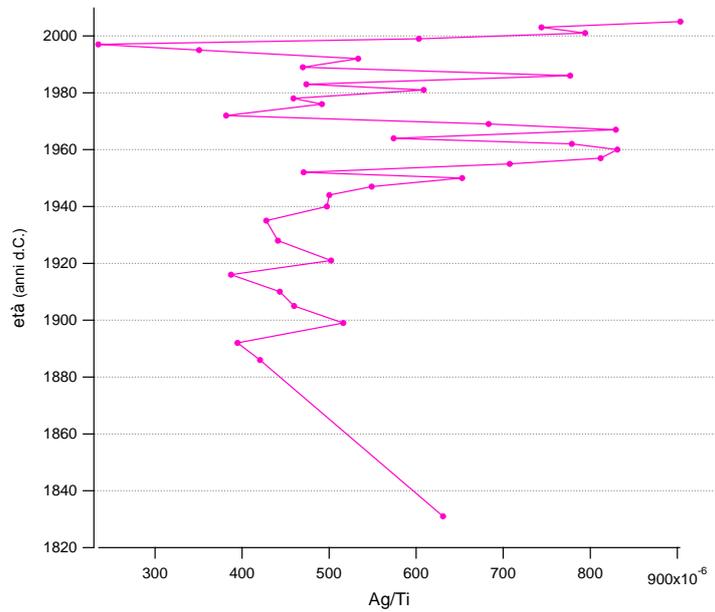


Figura 7.22 – Profilo di Ag/Ti plottato con l'età: focus sugli ultimi 200 anni.

7.2.2.5 Cadmio

Il fattore di arricchimento calcolato per il **cadmio** (Cd) risulta superiore a 10 solo nei primi 50 cm del profilo, ossia dalla metà del 1300 (Figura 7.23). Da quegli anni al 1940 circa i valori di EF variano tra 10,00 e 35,81. I valori di arricchimento maggiori (tra 42,69 e 164,58) sono compresi tra gli anni quaranta e novanta del 1900 con un valore massimo corrispondente al campione datato 1967. Negli ultimi dieci anni registrati nel profilo (1995-2005) i valori di EF diminuiscono bruscamente variando tra 6,83 e 32,97 (Figura 7.24).

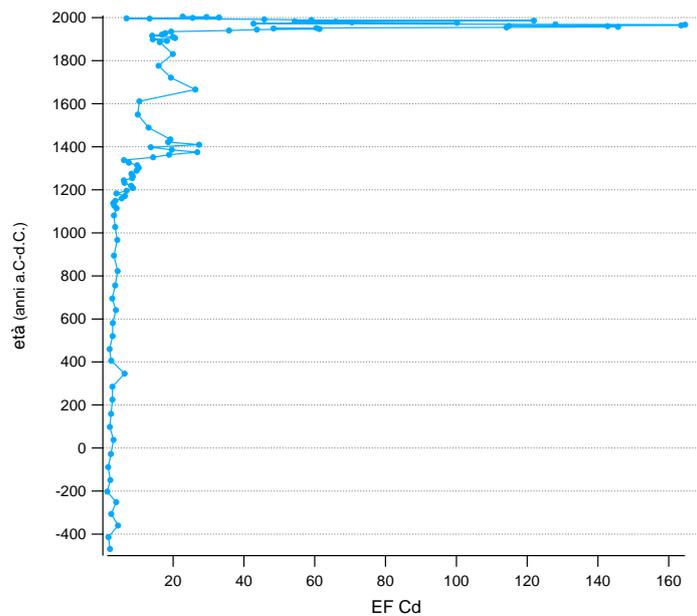


Figura 7.23 – Fattore di arricchimento (EF) del Cd plottato con l'età.

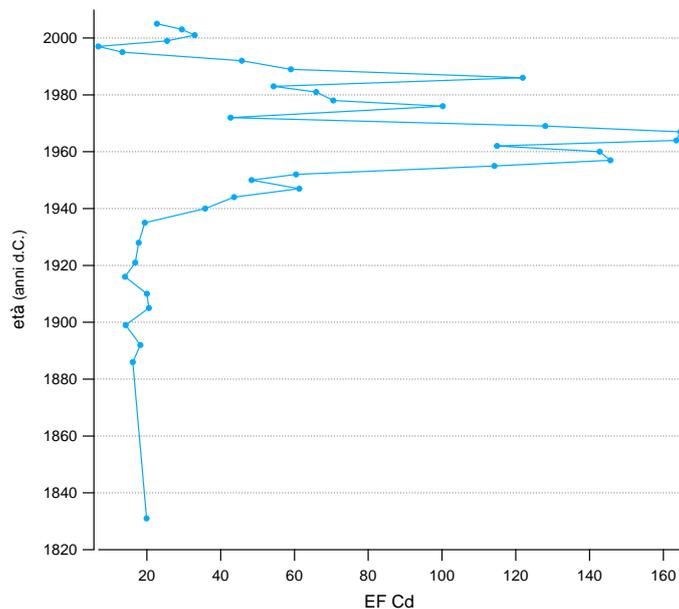


Figura 7.24 – Fattore di arricchimento (EF) del Cd plottato con l'età: focus sugli ultimi 200 anni.

Il profilo del cadmio normalizzato segue lo stesso andamento del fattore di arricchimento. Il rapporto Cd/Ti presenta una crescita rilevante a partire dagli anni quaranta del 1900 (Figura 7.25). I valori maggiori sono compresi tra gli anni quaranta e novanta, variando tra $1,40 \times 10^{-3}$ e $5,39 \times 10^{-3}$, che corrisponde al periodo in cui sono registrati i valori maggiori di EF. Lo sfruttamento di questo metallo è cominciato dopo la Prima Guerra Mondiale, ma è il rapido sviluppo economico che ha interessato l'Europa nel dopoguerra che potrebbe spiegare i picchi del rapporto Cd/Ti individuati nel profilo. Il cadmio è generalmente ottenuto come sottoprodotto dell'estrazione e della raffinazione dello zinco e, in minor misura, del piombo e del rame. Questo metallo viene principalmente utilizzato nella produzione di leghe metalliche, di stabilizzanti plastici, di batterie e nella placcatura di metalli; è presente negli scarichi industriali (per esempio delle industrie galvaniche) e nelle tubature per l'acqua (Fleischer et al., 1988).

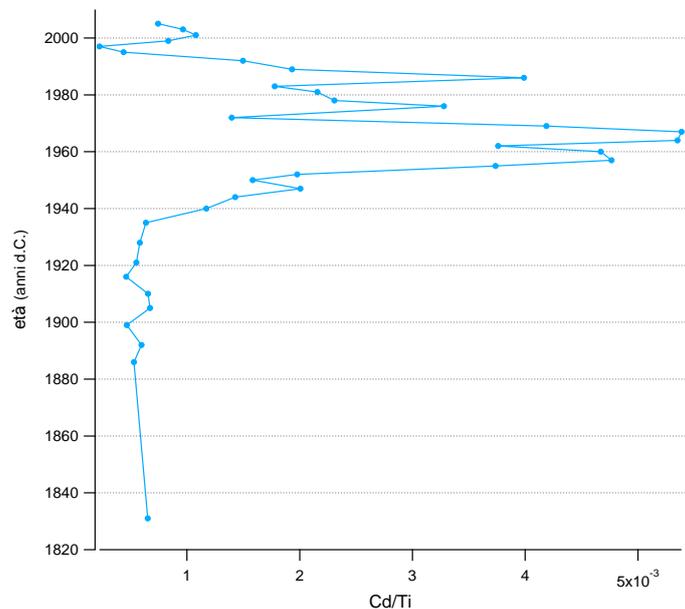


Figura 7.25 – Profilo di Cd/Ti plottato con l'età: focus sugli ultimi 200 anni.

7.2.2.6 Arsenico

Il fattore di arricchimento calcolato per l'**arsenico** (As) presenta valori inferiori a 10 per quasi tutto il profilo, ad eccezione di due periodi: tra l'inizio del 1400 e l'inizio del 1800 (EF tra 10,56 e 14,98, con un valore massimo di 28,27 nel campione datato 1666; Figura 7.26) e tra gli anni cinquanta e sessanta del Novecento (EF compreso tra 10,65 e 16,54; Figura 7.27). Si registra infine un incremento in corrispondenza dell'ultimo anno registrato dal profilo (EF di 14,96).

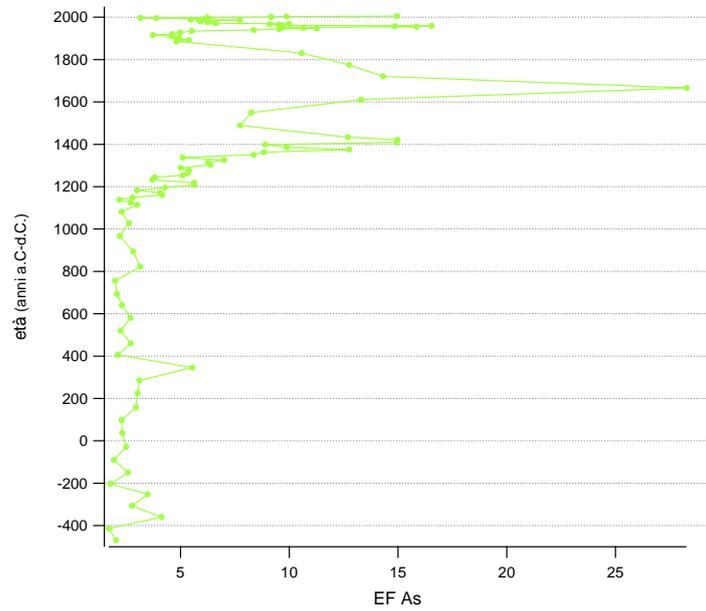


Figura 7.26 – Fattore di arricchimento (EF) dell'As plottato con l'età.

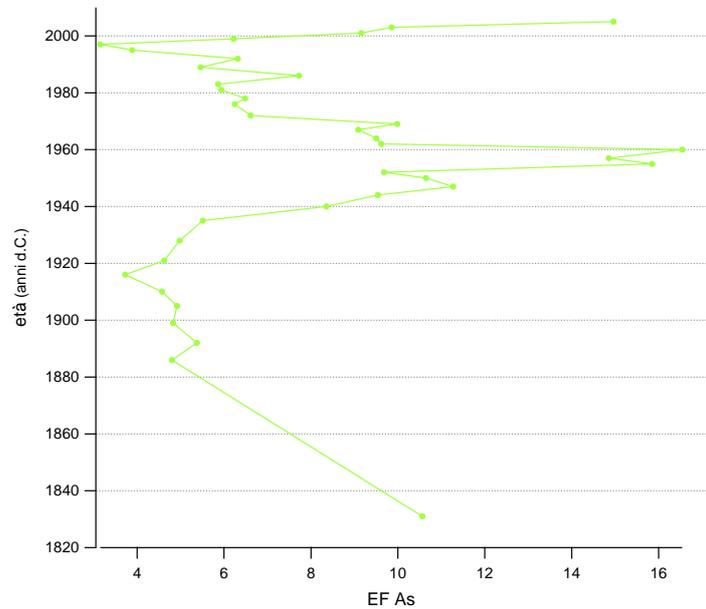


Figura 7.27 – Fattore di arricchimento (EF) dell'As plottato con l'età: focus sugli ultimi 200 anni.

La concentrazione della componente antropogenica dell'As varia tra 0,24 e 2,22 mg Kg⁻¹, mentre la componente litogenica è relativamente costante lungo il profilo, variando tra 0,03 e 0,32 mg Kg⁻¹ (Figura 7.28).

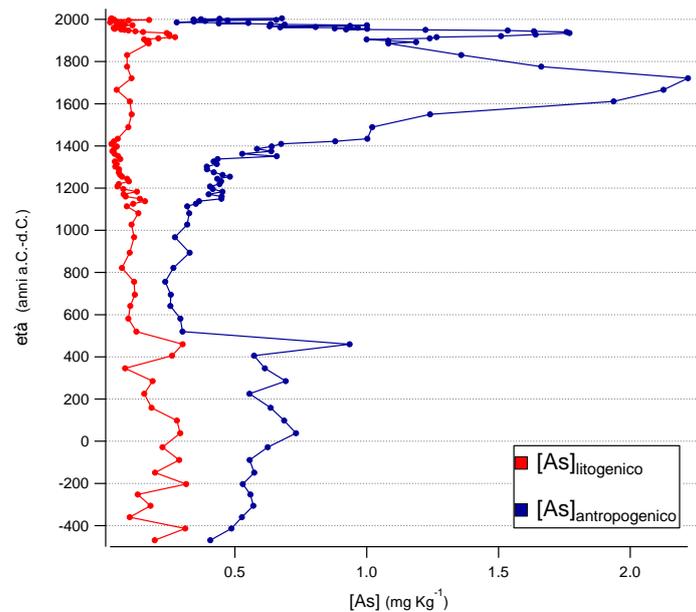


Figura 7.28 – Componente litogenica e antropogenica dell'As.

Ponendo l'attenzione sulla componente antropogenica, il profilo riportato in Figura 7.29 registra un notevole incremento delle concentrazioni dell'arsenico a partire dai primi anni del Novecento. Durante la Prima Guerra Mondiale, infatti, l'arsenico è stato impiegato nella preparazione di gas tossici militari. L'aumento delle concentrazioni fino al raggiungimento di un picco di 1,77 mg Kg⁻¹, corrispondente agli anni quaranta, può essere spiegato dall'impiego di questo elemento per molteplici utilizzi. Oltre ad essere utilizzato in alcune leghe metalliche, prima della Seconda Guerra Mondiale l'arsenico è stato destinato alle pratiche agricole, come componente di pesticidi molto tossici: arsenato di piombo, arsenato di rame, arsenato di sodio. Inoltre dagli anni quaranta il CCA (*Chromated copper arsenate*), contenente Cr, Cu e As è stato utilizzato come preservante del legno. L'EPA (*Environmental Protection Agency*) ha classificato il CCA come prodotto ad impiego limitato e dal 2003 ha vietato il trattamento del legno con tale composto per uso residenziale [13]. L'arsenico è presente tutt'oggi nella produzione industriale come rifiuto dell'estrazione e della

raffinazione di altri metalli, quali per esempio piombo, rame e zinco, nella lavorazione delle pelli, nella produzione di vetro, di pigmenti e vernici (Matschullat, 2000).

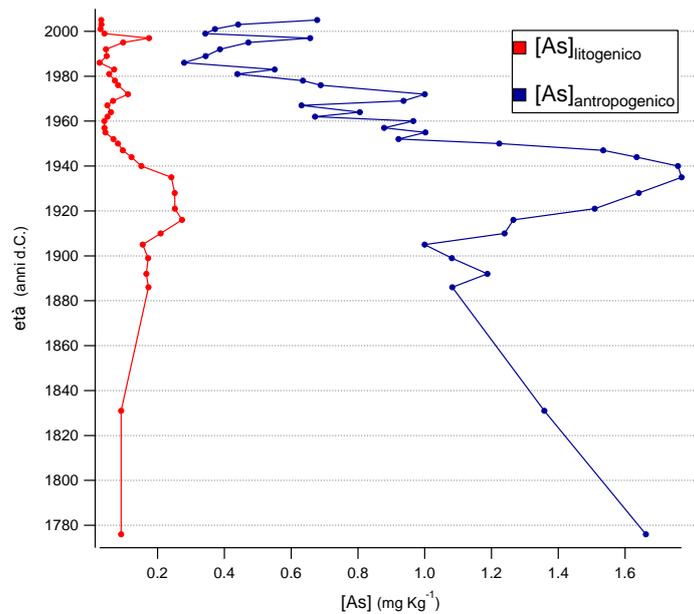


Figura 7.29 – Componente litogenica e antropogenica dell'As: focus sugli ultimi 200 anni.

7.2.2.7 Tallio

La scelta di discutere il **tallio** (Tl) tra gli elementi analizzati trova giustificazione, oltre che nella presenza di letteratura di supporto, nella valutazione del comportamento del fattore di arricchimento, rispetto ad un elemento la cui scoperta è avvenuta solo in tempi relativamente recenti. Infatti il tallio è stato scoperto nel 1861 ed è stato utilizzato commercialmente solo a partire dal 1919 (Peter and Viraraghavan, 2005). Lo sfruttamento relativamente recente potrebbe infatti giustificare valori del fattore di arricchimento maggiori di 10 solo in riferimento ai campioni datati 1986, 1999, 2001 e 2005 (EF rispettivamente di 11,18; 12,52; 16,18 e 28,54). I valori del tallio normalizzato, presentati in Figura 7.30 e Figura 7.31, risultano relativamente bassi e costanti (tra $7,36 \times 10^{-5}$ e $8,47 \times 10^{-4}$) dal 470 a.C. circa agli anni ottanta. Successivamente si nota un rapido

aumento dei valori, che variano tra $1,42 \times 10^{-3}$ e $6,87 \times 10^{-3}$ (valore massimo raggiunto dal rapporto che corrisponde all'ultimo anno registrato dal profilo). L'andamento del profilo appena descritto potrebbe essere spiegabile con lo sfruttamento del tallio da parte dell'uomo dagli anni venti del 1900. Anche nello studio condotto da Shotyk e Krachler (2004) le concentrazioni di questo elemento, relative al periodo successivo alla Rivoluzione Industriale, sono state giustificate dallo sfruttamento antropico. Le principali fonti antropiche di tallio sono i reflui industriali, le emissioni e i rifiuti solidi derivanti dalla combustione del carbone e dai processi di fusione. Il tallio viene inoltre prodotto dall'estrazione e dalla lavorazione di minerali solfuro per il recupero di rame, zinco, oro, piombo. Attualmente si riscontra una crescente domanda di tallio per l'alta tecnologia (in particolare è impiegato in attrezzature di ricerca elettronica specializzata) (Peter and Viraraghavan, 2005).

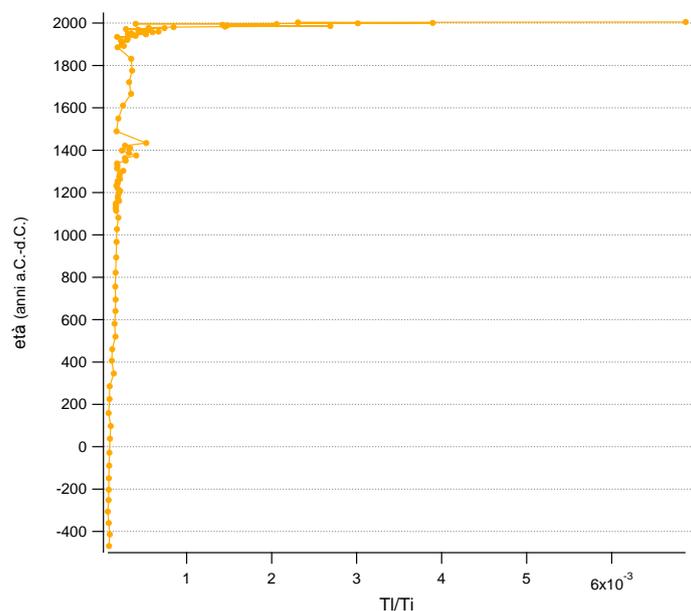


Figura 7.30 – Profilo di Tl/Ti plottato con l'età.

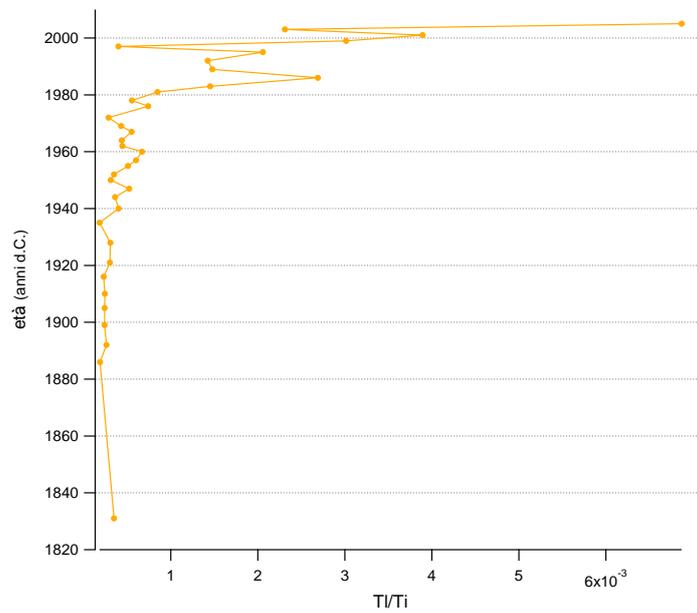


Figura 7.31 – Profilo di Tl/Ti plottato con l'età: focus sugli ultimi 200 anni.

8 Considerazioni conclusive

Questo lavoro di tesi ha focalizzato l'attenzione sul primo metro di un profilo campionato da una torbiera ombrotrofica a Coltrondo, località del Comelico Superiore, territorio dell'alto Cadore in Provincia di Belluno (N-E Italia). L'obiettivo dello studio è stato la caratterizzazione chimica e isotopica di campioni di torba analizzati con tecnica analitica ICP-QMS.

In primo luogo è stata verificata la condizione trofica della torbiera. L'utilizzo congiunto di diversi parametri botanici, fisici e chimici ne ha determinato la condizione di ombrotrofia. Ciò ha permesso di stabilire che la torbiera è alimentata esclusivamente da precipitazioni atmosferiche e non è interessata dalle acque di scorrimento superficiale e/o dall'acqua di falda, almeno per ciò che riguarda il primo metro del profilo campionato. L'ipotesi formulata attribuisce ad input atmosferici la presenza di metalli nel profilo studiato.

Per poter ricostruire storicamente le deposizioni atmosferiche, è risultato necessario stabilire una precisa cronologia del profilo. La miglior relazione età/profondità ad alta risoluzione è stata ottenuta utilizzando il modello "Clam", dal quale si è ricavato che la carota in esame copre un lasso temporale di circa 2500 anni cal BP.

La ricostruzione della distribuzione di metalli in tracce, elementi maggiori, terre rare e isotopi del piombo ha fornito alcune informazioni sulla composizione atmosferica registrata dall'archivio. Gli elementi dalla prevalente origine naturale sono stati trattati separatamente rispetto a quelli derivanti principalmente dall'attività antropica.

Le alte concentrazioni di alcuni metalli, come K, Ca, Mg, Mn e Rb, rilevate nei primi centimetri della torbiera potrebbero essere attribuibili alla presenza di sfagni.

La probabile registrazione del periodo della Piccola Età Glaciale (1400 – 1900 d.C.) nei profili delle terre rare è un chiaro esempio dell'utilizzo di una torbiera ombrotrofica come archivio ideale per ricostruzioni paleoclimatiche.

L'analisi delle concentrazioni, del fattore di arricchimento e della componente antropogenica di piombo, rame, zinco, argento, cadmio, arsenico e tallio, unita allo studio degli isotopi del piombo,

ha permesso di concludere che la presenza di questi metalli in tracce nella torbiera è dettata principalmente da sorgenti antropiche, specialmente a partire dal XIX secolo.

Per quanto riguarda i metalli non discussi, non si è riusciti ad attribuire cause specifiche alle concentrazioni ricavate dalle analisi condotte sul profilo. Ulteriori studi sugli eventi storici, che hanno determinato le deposizioni atmosferiche di questi metalli registrate dalla torbiera, potrebbero descrivere in modo più approfondito i profili analizzati, con particolare riguardo ad uno o più gruppi di elementi. Inoltre si potrebbe estendere questo studio a profondità maggiori, in riferimento a periodi posteriori a quelli trattati, nell'arco temporale del periodo olocenico.

Glossario

Modello CRS (*Constant Rate of Supply*): modello applicato per analizzare la concentrazione di ^{210}Pb non supportato in un sedimento, al fine di determinarne l'età, considerando che il tasso di accumulo varia nel tempo. Tale modello assume un decadimento costante di ^{210}Pb dall'atmosfera all'oceano, che si traduce in un flusso costante di ^{210}Pb non supportato nel sedimento, indipendentemente dalla variazione del tasso di accumulo nel sedimento stesso (Appleby and Oldfield, 1978).

Rivelatore ORTEC HPGe GWL: rivelatori di Spettroscopia a raggi gamma ad alta risoluzione, basati su Germanio Iperpuro raffreddato criogenicamente (*High-Purity Germanium detectors* o HPGe). La Spettroscopia gamma è una tecnica largamente impiegata che permette di identificare e quantificare i radionuclidi, analizzando lo spettro di energia dei raggi gamma che vengono emessi da un campione. Tali raggi vengono elaborati da un rivelatore HPGe [14].

Spettrometria di Massa con Acceleratore (AMS): tecnica analitica che consente di determinare la concentrazione del radiocarbonio in un campione, attraverso il conteggio degli atomi di ^{14}C in un fascio di ioni prodotto dal campione stesso. Gli isotopi vengono infatti ionizzati, accelerati in un acceleratore di particelle e separati mediante analisi dispersiva. L'idea è stata realizzata per la prima volta a Berkeley da Müller (Müller et al., 1977), che ha tentato di accelerare gli ioni ^{14}C con un ciclotrone. Contando direttamente gli atomi di ^{14}C anziché i nuclei che decadono in un dato intervallo di tempo, come avviene invece nel metodo del radiocarbonio tradizionale, è possibile datare campioni di dimensione più piccola (dell'ordine dei mg- μg rispetto ai g del metodo tradizionale) e in tempi di analisi più brevi (dell'ordine di minuti rispetto alle ore del metodo tradizionale) (Piotrowska et al., 2011).

Appendice

Tabella A.1 – Condizioni operative per Agilent 7500cx CRC-ICP-QMS. Tuning effettuato senza l'introduzione di gas [#1].

```

Tuning Parameters
===Plasma Condition===
RF Power      : 1500 W
RF Matching   : 1.7 V
Smpl Depth    : 8 mm
Torch-H       : 0.9 mm
Torch-V       : -0.7 mm
Carrier Gas   : 1.19 L/min
Makeup Gas    : 0 L/min
Optional Gas  : 0 %
Nebulizer Pump : 0.24 rps
Sample Pump   : --- rps
S/C Temp     : 2 degC

===Ion Lenses===
Extract 1     : 0 V
Extract 2     : -135.5 V
Omega Bias-ce : -28 V
Omega Lens-ce : -1.8 V
Cell Entrance : -30 V
QP Focus      : 0 V
Cell Exit     : -40 V

===Q-Pole Parameters===
AMU Gain      : 118
AMU Offset    : 126
Axis Gain     : 0.9993
Axis Offset   : -0.04
QP Bias       : -2.9 V

===Detector Parameters===
Discriminator : 8 mV
Analog HV     : 1790 V
Pulse HV      : 1310 V

===Reaction Cell===
Reaction Mode : OFF
H2 Gas       : 0 mL/min
He Gas       : 0 mL/min
Optional Gas  : --- %

```

Tabella A.2 – Condizioni operative per Agilent 7500cx CRC-ICP-QMS. Tuning effettuato impiegando la cella di collisione/reazione, introducendo l'He [#2].

```

Tuning Parameters
===Plasma Condition===
RF Power      : 1500 W
RF Matching   : 1.7 V
Smpl Depth    : 8 mm
Torch-H       : 0.9 mm
Torch-V       : -0.7 mm
Carrier Gas   : 1.19 L/min
Makeup Gas    : 0 L/min
Optional Gas  : 0 %
Nebulizer Pump : 0.24 rps
Sample Pump   : --- rps
S/C Temp     : 2 degC

===Ion Lenses===
Extract 1     : 0 V
Extract 2     : -135.5 V
Omega Bias-ce : -28 V
Omega Lens-ce : -1.8 V
Cell Entrance : -30 V
QP Focus      : 0 V
Cell Exit     : -40 V

===Q-Pole Parameters===
AMU Gain      : 118
AMU Offset    : 126
Axis Gain     : 0.9993
Axis Offset   : -0.04
QP Bias       : -2.9 V

===Detector Parameters===
Discriminator : 8 mV
Analog HV     : 1790 V
Pulse HV      : 1310 V

===Reaction Cell===
Reaction Mode : ON
H2 Gas       : 0 mL/min
He Gas       : 4 mL/min
Optional Gas  : --- %

```

Tabella A.3 – Condizioni operative per Agilent 7500cx CRC-ICP-QMS. Tuning effettuato impiegando la cella di collisione/reazione, introducendo l'H₂ [#3].

```

Tuning Parameters
===Plasma Condition===
  RF Power      : 1500 W
  RF Matching   : 1.7 V
  Smpl Depth    : 8 mm
  Torch-H       : 0.9 mm
  Torch-V       : -0.7 mm
  Carrier Gas   : 1.19 L/min
  Makeup Gas    : 0 L/min
  Optional Gas  : 0 %
  Nebulizer Pump : 0.24 rps
  Sample Pump   : --- rps
  S/C Temp      : 2 degC

===Ion Lenses===
  Extract 1     : 0 V
  Extract 2     : -135.5 V
  Omega Bias-ce : -28 V
  Omega Lens-ce : -1.8 V
  Cell Entrance : -30 V
  QP Focus      : 0 V
  Cell Exit     : -40 V

===Q-Pole Parameters===
  AMU Gain      : 118
  AMU Offset    : 126
  Axis Gain     : 0.9993
  Axis Offset   : -0.04
  QP Bias       : -2.9 V

===Detector Parameters===
  Discriminator : 8 mV
  Analog HV     : 1790 V
  Pulse HV      : 1310 V

===Octopole Parameters===
  OctP RF       : 160 V
  OctP Bias     : -6 V

===Reaction Cell===
  Reaction Mode : ON
  H2 Gas        : 3 mL/min
  He Gas        : 0 mL/min
  Optional Gas  : --- %

```

I parametri operativi regolano l'introduzione del campione, la potenza del plasma e la capacità estrattiva delle lenti. Quelli relativi al plasma (come flusso del *carrier gas* (Ar), potenza della radiofrequenza (*RF Power*), distanza della torcia) influenzano soprattutto l'incidenza delle interferenze.

I potenziali applicati alle lenti (Extract 1, Extract 2, Omega Bias-ce, Omega Lens-ce) influenzano fortemente la sensibilità dello strumento, dipendente dalla capacità estrattiva delle lenti stesse.

Nella calibrazione strumentale non è possibile variare tutti i parametri strumentali. Per esempio rimangono invariati parametri come: *Smpl Depth* (distanza tra la torcia e il cono), *RF Power*, *RF Matching*. Si possono invece far variare parametri quali per esempio il voltaggio delle lenti, il QP *Focus* (parte della cella di collisione), il flusso del *carrier gas*.

Bibliografia

- Abbate G., Acosta A., Baldan B., Basile A., Caporali E., Casadoro G., Cozzolino S., Felicini G. P., Forni C., Giovi E., Maggi O., Mazzuca S., Navazio L., Pasqua G., Perrone C., Selvi F., Signorini M. A., Spada A. e Trainotti L. 2008. 2008 *Botanica Generale E Diversità Vegetale*. ed. Piccin. Padova.
- Akagi T., Feng-Fu F., Yabuki S. 2002. “Absence of Ce Anomaly in the REE Patterns of Peat Moss and Peat Grass in the Ozegahara Peatland.” *Geochemical Journal* 36(2): 113–18.
- Allan M., Le Roux G., De Vleeschouwer F., Bindler R., Blaauw M., Piotrowsk N., Sikorski J., Fagel N. 2013. “High-Resolution Reconstruction of Atmospheric Deposition of Trace Metals and Metalloids since AD 1400 Recorded by Ombrotrophic Peat Cores in Hautes-Fagnes, Belgium.” *Environmental Pollution* 178: 381–94.
- Andrich A., Andrich O., Bragazza L., Cassol M., Crepaz A., Dall’asta A., Decet F., Gerdol R., Gnech R., Lasen C., Toffolet L. 2001. *Studio Di 15 Biotopi in Area Dolomitica*. ed. Duck edizioni. Santa Giustina (BL): ARPAV.
- Appleby P. G. 2001. “Chronostratigraphic Techniques in Recent Sediments.” *In Tracking Environmental Change Using Lake Sediments Volume 1: Basin Analysis, Coring, and Chronological Techniques*: 171–203.
- Appleby P. G., Oldfield F. 1978. “The Calculation of ^{210}Pb Dates Assuming a Constant Rate of Supply of Unsupported ^{210}Pb to the Sediment.” *Catena* 5: 1–8.
- Appleby P. G., Piliposian G. T. 2004. “Datazione Radiometrica (^{210}Pb e ^{137}Cs) Di Carote Di Sedimento Del Lago Di Tovel.” *Studi Trent. Sci. Nat., Acta Biol.* 81: 89–95.

- Appleby P. G., Shotyk W. and Fankhauser A. 1997. "Lead-210 Age Dating of Three Peat Cores in the Jura Mountains, Switzerland." *Water, Air, and Soil Pollution* 100: 223–31.
- Appleby P. G., Nolan P. J., Gifford D. W., Godfrey M. J., Oldfield F., Anderson N. J., Battarbee R. W. 1986. "210Pb Dating by Low Background Gamma Counting." *Hydrobiologia* 143: 21–27.
- Arpa, Piemonte. 2012. *Torbiere E Libellule Nelle Montagne dell'Ossola*. Baveno (VB): Tipografia Bolongaro snc.
- Aubert D., Le Roux G., Krachler M., Cheburkin A., Kober B., Shotyk W., Stille P. 2006. "Origin and Fluxes of Atmospheric REE Entering an Ombrotrophic Peat Bog in Black Forest (SW Germany): Evidence from Snow, Lichens and Mosses." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(11): 2815–26.
- Avigliano R., Anastasio G. D., Improta S., Peresani M. and Ravazzi C. 2000. "A New Late Glacial to Early Holocene Palaeobotanical and Archaeological Record in the Eastern Pre-Alps: The Palughetto Basin (Cansiglio Plateau, Italy)." *Journal of Quaternary Science* 15: 789.
- Bayon G., German C. R., Burton K. W., Nesbitt R. W., Rogers N. 2004. "Sedimentary Fe–Mn Oxyhydroxides as Paleoceanographic Archives and the Role of Aeolian Flux in Regulating Oceanic Dissolved REE." *Earth and Planetary Science Letters* 224(3-4): 477–92.
- Bindler R., Renberg I., Klaminder J. 2008. "Bridging the Gap between Ancient Metal Pollution and Contemporary Biogeochemistry." *Journal of Paleolimnology* 40(3): 755–70.
- Björck S., Walker M. J. C., Cwynar L. C., Johnsen S., Knudsen K.-L., Lowe J. J., Wohlfarth B., INTIMATE Members. 1998. "An Event Stratigraphy for the Last Termination in the North Atlantic Region Based on the Greenland Ice-Core Record: A Proposal by the INTIMATE Group." *Journal of Quaternary Science* 13(4): 283–92.
- Blaauw, Maarten. 2010. "Methods and Code for 'classical' Age-Modelling of Radiocarbon Sequences." *Quaternary Geochronology* 5(5): 512–18.

- Bowen D. Q., Gibbard P. L. 2007. "Invited Comment The Quaternary Is Here to Stay." *Journal of Quaternary Science* 22(1): 3–8.
- Bracco F., Gentili A., Minelli A., Solari M., Stoch F., Venanzoni R. 2004. *Le Torbiere Montane*. Udine: Graphic linea print factory.
- Brännvall M. J., Bindler R., Renberg I. 1999. "The Medieval Metal Industry Was the Cradle of Modern Large-Scale Atmospheric Lead Pollution in Northern Europe." *Environmental Science & Technology* 33(24): 4391–95.
- Chambers F. M., Beilman D. W., Yu Z. 2011. "Methods for Determining Peat Humification and for Quantifying Peat Bulk Density, Organic Matter and Carbon Content for Palaeostudies of Climate and Peatland Carbon Dynamics." *Mires and Peat* 7: 1–10.
- Chambers F. M., Booth R. K., De Vleeschouwer F., Lamentowicz M., Le Roux G., Mauquoy D., Nichols J. E., van Geel B. 2012. "Development and Refinement of Proxy-Climate Indicators from Peats." *Quaternary International* 268: 21–33.
- Chenoweth M. 2013. "Historical Climatology." *Encyclopedia of Quaternary Science* 3: 237–43.
- Chiarenzelli J., Aspler L., Dunn C., Cousens B., Ozarko D., Powis K. 2001. "Multi-Element and Rare Earth Element Composition of Lichens, Mosses, and Vascular Plants from the Central Barrenlands, Nunavut, Canada." *Applied Geochemistry* 16(2): 245–70.
- Clymo R. S. 1987. "Rainwater-Fed Peat as a Precursor of Coal." *Geological Society, London, Special Publications* 32(1): 17–23.
- Cronin T. M. 2010. *Paleoclimates: Understanding Climate Change Past and Present*. New York: Press, Columbia University.
- Crutzen P. J. and Stoermer E. 2000. "The Anthropocene." *Global Change Newsletter* 41: 17–18.

- EEA. 2009. *Regional Climate Change and Adaptation The Alps Facing the Challenge of Changing Water Resources*. Copenhagen.
- Fagel N., Allan M., Le Roux G., Mattielli N., Piotrowska N., Sikorski J. 2014. “Deciphering Human–climate Interactions in an Ombrotrophic Peat Record: REE, Nd and Pb Isotope Signatures of Dust Supplies over the Last 2500 years (Misten Bog, Belgium).” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 135: 288–306.
- Fairchild I. J., Smith C. L., Baker A., Fuller L., Spötl C., Matthey D., McDermott F. 2006. “Modification and Preservation of Environmental Signals in Speleothems.” *Earth-Science Reviews* 75(1): 105–53.
- Fallon S. J., White J. C., McCulloch M. T. 2002. “Porites Corals as Recorders of Mining and Environmental Impacts: Misima Island, Papua New Guinea.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(1): 45–62.
- Ferrat M., Weiss D. J., Dong S., Large D. J., Spiro B., Sun Y., Gallagher K. 2012. “Lead Atmospheric Deposition Rates and Isotopic Trends in Asian Dust during the Last 9.5kyr Recorded in an Ombrotrophic Peat Bog on the Eastern Qinghai–Tibetan Plateau.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 82: 4–22.
- Filippi M. L., Festi D. 2005. “Paleolimnologia in Trentino: Metodi E Stato Dell’arte.” *Acta Geologica* 82: 85–99.
- Finsinger W., Tinner W., Van Der Knaap W. O., Ammann B. 2006. “The Expansion of Hazel (*Corylus Avellana* L.) in the Southern Alps: A Key for Understanding Its Early Holocene History in Europe?” *Quaternary Science Reviews* 25(5-6): 612–31.
- Fleischer M., Sarofim A. F., Fassett D. W., Hammond P., Shacklette H. T., Nisbet I. C. T., Epstein S. 1988. “Environmental Impact of Cadmium: A Review by the Panel on Hazardous Trace Substances.” *Environmental Health Perspectives*: 253–323.

- Gaiero D. M., Depetris P. J., Probst J. L., Bidart S. M., Leleyter L. 2004. "The Signature of River- and Wind-Borne Materials Exported from Patagonia to the Southern Latitudes: A View from REEs and Implications for Paleoclimatic Interpretations." *Earth and Planetary Science Letters* 219(3-4): 357–76.
- Gao C., Robock A., Self S., Witter J. B., Steffenson J. P., Clausen H. B., Siggaard-Andersen M. L., Johnsen S., Mayewski P. A., Ammann C. 2006. "The 1452 or 1453 AD Kuwae Eruption Signal Derived from Multiple Ice Core Records: Greatest Volcanic Sulfate Event of the Past 700 Years." *Journal of Geophysical Research* 111: 1–11.
- Givelet N., Le Roux G., Cheburkin A. Chen B., Frank J., Goodsit, M. E., Kempster H., Krachler M., Noernberg T., Rausch N., Rheinberger S., Roos-Barraclough F., Sapkota A., Scholz C., Shotyk W. 2004. "Suggested Protocol for Collecting, Handling and Preparing Peat Cores and Peat Samples for Physical, Chemical, Mineralogical and Isotopic Analyses." *Journal of environmental monitoring : JEM* 6(5): 481–92.
- Greaves M. J., Elderfield H., Sholkovitz E. R. 1999. "Aeolian Sources of Rare Earth Elements to the Western Pacific Ocean." *Marine Chemistry* 68: 31–38.
- Holden J., Burt T. P. 2003. "Hydrological Studies on Blanket Peat: The Significance of the Acrotelm-Catotelm Model." *Journal of Ecology* 91(1): 86–102.
- Hulme M. and Jones P. D. 1994. "Global Climate Change in the Instrumental Period." *Environmental Pollution* 83: 23–36.
- IPCC. 2013. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press.
- Kempster H., Frenzel B. 2000. "The Impact of Early Mining and Smelting on the Local Tropospheric Aerosol Detected in Ombrotrophic Peat Bogs in the Harz, Germany." *Water, Air, and Soil Pollution* 121: 93–108.

- Klaminder J., Renberg I., Bindler R., Emteryd O. 2003. "Isotopic Trends and Background Fluxes of Atmospheric Lead in Northern Europe: Analyses of Three Ombrotrophic Bogs from South Sweden." *Global Biogeochemical Cycles* 17(1): 1–10.
- Komárek M., Ettler V., Chrastný V., Mihaljevic M. 2008. "Lead Isotopes in Environmental Sciences: A Review." *Environment international* 34(4): 562–77.
- Krachler M., Shotyk W., Emons H. 2001. "Digestion Procedures for the Determination of Antimony and Arsenic in Small Amounts of Peat Samples by Hydride Generation–atomic Absorption Spectrometry." *Analytica Chimica Acta* 432: 303–10.
- Krachler, Michael, Carola Mohl, Hendrik Emons, and William Shotyk. 2003. "Two Thousand Years of Atmospheric Rare Earth Element (REE) Deposition as Revealed by an Ombrotrophic Peat Bog Profile, Jura Mountains, Switzerland." *Journal of Environmental Monitoring* 5(1): 111–21.
- Kylander M. E., Weiss D. J., Martinez Cortizas A., Spiro B., Garcia-Sanchez R., Coles B. J. 2005. "Refining the Pre-Industrial Atmospheric Pb Isotope Evolution Curve in Europe Using an 8000 Year Old Peat Core from NW Spain." *Earth and Planetary Science Letters* 240(2): 467–85.
- Lambert F., Bigler M., Steffensen J. P., Hutterli M., Fischer H. 2012. "Centennial Mineral Dust Variability in High-Resolution Ice Core Data from Dome C, Antarctica." *Climate of the Past* 8(2): 609–23.
- Lieubeau V., Genthon P., Stievenard M., Nasi R., Masson-Delmotte V. 2007. "Tree-Rings and the Climate of New Caledonia (SW Pacific): Preliminary Results from Araucariaceae." *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 253(3): 477–89.
- Matschullat J. 2000. "Arsenic in the Geosphere - a Review." *The Science of the Total Environment* 249: 297–312.

- Oldfield F. and Appleby P.G. 1984. "Empirical Testing of ^{210}Pb -Dating Models for Lake Sediments." *Hayworth EY and Lund JWG (Eds). Lake Sediments and Environmental History. Leicester University Press: 93–124.*
- Peter A. L. J., Viraraghavan T. 2005. "Thallium: A Review of Public Health and Environmental Concerns." *Environment international* 31(4): 493–501.
- Pini R. 2002. "A High-Resolution Late-Glacial Holocene Pollen Diagram from Pian Di Gembro (Central Alps, Northern Italy)." *Vegetation History Archaeobotany* 11: 251–62.
- Piotrowska N., Blaauw M., Mauquoy D., Chambers F. M. 2011. "Constructing Deposition Chronologies for Peat Deposits Using Radiocarbon Dating." *Mires and Peat* 7: 1–14.
- Press F., Siever R., Grotzinger J., Jordan T. H. 2006. *Capire La Terra*. II. ed. Zanichelli. Bologna.
- Regione Veneto, Giunta Regionale - Assessorato ai Trasporti a Fune, Segreteria per le Infrastrutture, Direzione Mobilità. 2009. "Rapporto Ambientale (Rev.2). Parte II Belluno E Treviso. Allegato D." In *Piano Regionale Neve*, Studio Program s.r.l., 405.
- Ruddiman, W. F. 2003. "The Anthropogenic Greenhouse Era Began Thousands of Years Ago." *Climatic Change* 61(3): 261–93.
- Ruddiman W.F. 2007. "The Early Anthropogenic Hypothesis: Challenges and Responses." *Reviews of Geophysics* 45(4): 1–37.
- Sahoo S. K., Yonehara H., Kurotaki K., Shiraishi K., Ramzaev V., Barkovski A. 2001. "Determination of Rare Earth Elements, Thorium and Uranium by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Strontium Isotopes by Thermal Ionization Mass Spectrometry in Soil Samples of Bryansk Region Contaminated due to Chernobyl Accident." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 247(2): 5731.

- Shotyk W. 1992. "Organic Soils." in I. P. Martini and W. Chesworth (eds.), *Weathering, Soils, and Paleosols*. Elsevier, Amsterdam: 203–24.
- Shotyk W. 1996a. "Peat Bog Archives of Atmospheric Metal Deposition: Geochemical Evaluation of Peat Profiles, Natural Variations in Metal Concentrations, and Metal Enrichment Factors." *Environmental Reviews* 4: 149–83.
- Shotyk W., Krachler M. 2004. "Atmospheric Deposition of Silver and Thallium since 12 370 ¹⁴C Years BP Recorded by a Swiss Peat Bog Profile, and Comparison with Lead and Cadmium." *Journal of environmental monitoring* 6(5): 427–33.
- Shotyk, W., D. Weiss, P. G. Appleby, A. K. Cheburkin, R. Frei, M. Gloor, J. D. Kramers, S. Reese, and W. O. Van Der Knaap. 1998. "History of Atmospheric Lead Deposition Since 12,370 ¹⁴C Yr BP from a Peat Bog, Jura Mountains, Switzerland." *Science* 281(5383): 1635–40.
- Shotyk W., Blaser P., Grünig A., Cheburkin A. K. 2000. "A New Approach for Quantifying Cumulative, Anthropogenic, Atmospheric Lead Deposition Using Peat Cores from Bogs: Pb in Eight Swiss Peat Bog Profiles." *Science of the Total Environment* 249: 281–95.
- Shotyk W., Weiss D., Kramers J. D., Frei R., Cheburkin A. K., Gloor M., Reese S. 2001. "Geochemistry of the Peat Bog at Etang de La Grue ` Re , Jura Mountains , Switzerland , and Its Record of Atmospheric Pb and Lithogenic Trace Metals (Sc , Ti , Y , Zr , and REE) since 12,370 ¹⁴C Yr BP." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65(14): 2337–60.
- Shotyk, William. 1996b. "Natural and Anthropogenic Enrichments of As, Cu, Pb, Sb, and Zn in Ombrotrophic versus Minerotrophic Peat Bog Profiles, Jura Mountains, Switzerland." *Water, Air, and Soil Pollution* 90(3-4): 375–405.
- Siedlecka A. 1995. "Some Aspects of Interactions between Heavy Metals and Plant Mineral Nutrients." *Acta Societatis Botanicorum Poloniae* 64(3): 265–72.

- Skoog D. A., West D. M., Holler F. J., Crouch S. R. 2005. *Fondamenti Di Chimica Analitica*. II. ed. EdiSES. Napoli.
- Smith T. M., Smith R. L. 2013. *Elementi Di Ecologia*. 8th ed. ed. Pearson. Torino.
- Spahni R., Joos F., Stocker B. D., Steinacher M., Yu Z. C. 2013. “Transient Simulations of the Carbon and Nitrogen Dynamics in Northern Peatlands: From the Last Glacial Maximum to the 21st Century.” *Climate of the Past* 9(3): 1287–1308.
- Stanley D. W. 1970. *Water for Larsa: Old Babylonian Archive Dealing with Irrigation*. Yale University Press.
- Stille P., Gauthier-Lafaye F., Jensen K. A., Salah S., Bracke G., Ewing R. C., Louvat D., Million D. 2003. “REE Mobility in Groundwater Proximate to the Natural Fission Reactor at Bangombé (Gabon).” *Chemical Geology* 198(3-4): 289–304.
- Valsecchi V., Tinner W., Finsinger W., Ammann B. 2006. “Human Impact during the Bronze Age on the Vegetation at Lago Lucone (northern Italy).” *Vegetation History and Archaeobotany* 15(2): 99–113.
- Vescovi E., Ravazzi C., Arpent E., Finsinger W., Pini R., Valsecchi V., Wick L., Ammann B. and Tinner W. 2007. “Interactions between Climate and Vegetation during the Lateglacial Period as Recorded by Lake and Mire Sediment Archives in Northern Italy and Southern Switzerland.” *Quaternary Science Reviews* 26: 1650–69.
- Vinichuk M., Johanson K. J., Rydin H., Rosén K. 2010. “The Distribution of ¹³⁷Cs, K, Rb and Cs in Plants in a Sphagnum-Dominated Peatland in Eastern Central Sweden.” *Journal of environmental radioactivity* 101(2): 170–76.
- De Vleeschouwer F., Chambers F. M., Swindles G. T. 2010. “Coring and Sub-Sampling of Peatlands for Palaeoenvironmental Research.” *Mires and Peat* 7: 1–10.

- Wedepohl K H. 1995. "The Composition of the Continental Crust." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(7): 1217–32.
- Weiss D., Shotyk W. Appleby P. G., Kramers J. D., Cheburkin A. K. 1999. "Atmospheric Pb Deposition since the Industrial Revolution Recorded by Five Swiss Peat Profiles: Enrichment Factors, Fluxes, Isotopic Composition, and Sources." *Environmental Science & Technology* 33(9): 1340–52.
- Wich L. 1996. "Late-Glacial to Early-Holocene Paleoenvironments in Brianza, Nord Italy." *Il Quaternario* 9: 653–60.
- Yafa C., Farmer J. G., Graham M. C., Bacon J. R., Barbante C., Cairns W. R. L., Bindler R., Renberg I., Cheburkin A., Emons H., Handley M. J., Norton S. A., Krachler M., Shotyk W., Li X. D., Martinez-Cortizas A., Pulford I. D., MacIver V., Schweyer J., St, Kylander M. 2004. "Development of an Ombrotrophic Peat Bog (low Ash) Reference Material for the Determination of Elemental Concentrations." *Journal of Environmental Monitoring* 6(5): 493–501.
- Yliruokanen I., Lehto S. 1995. "The Occurrence of Rare Earth Elements in Some Finnish Mires." *Bulletin Geological Society of Finland*: 27–38.
- Zaccone, C., T. M. Miano, and W. Shotyk. 2012. "Interpreting the Ash Trend within Ombrotrophic Bog Profiles: Atmospheric Dust Depositions vs. Mineralization Processes. The Etang de La Gruère Case Study." *Plant and Soil* 353(1-2): 1–9.
- Zaccone C., Coccozza C., Cheburkin A. K., Shotyk W., Miano T. M. 2007. "Highly Organic Soils as 'Witnesses' of Anthropogenic Pb, Cu, Zn, and ¹³⁷Cs Inputs During Centuries." *Water, Air, and Soil Pollution* 186(1-4): 263–71.

Sitografia

- [1] <http://www.eea.europa.eu> [Data di accesso: 03/08/2014]
- [2] <http://www.minambiente.it> [Data di accesso: 04/08/2014]
- [3] <http://www.alpconv.org/> [Data di accesso: 04/08/2014]
- [4] <http://www.creativeinput.net/work/websites/peatlands/index.html> - *Environment and Heritage Service*: [Data di accesso: 04/09/2014]
- [5] http://www.geocaching.com/geocache/GC10MZP_mer-bleue-bog?guid=deea9eaf-08be-42b1-825d-9f3a79577808 [Data di accesso: 14/08/2014]
- [6] <http://www.regione.veneto.it/web/cultura/le-dolomiti> [Data di accesso: 05/11/2014]
- [7] <http://www.chrono.qub.ac.uk> - Chrono Centre, Queen's University Belfast
[Data di accesso: 21/10/2014]
- [8] <http://geology.usgs.gov/> - U.S. Geological Survey [Data di accesso: 20/12/2014]
- [9] <http://www.liv.ac.uk/mathematical-sciences/research/environmental-radioactivity-research-centre/> - Environmental Radioactivity, University of Liverpool [Data di accesso: 21/10/2014]
- [10] <http://www.torbieredanta.info/index.swf> - *LIFE Nature Programme Danta: Project to safeguard the integrity of Danta di Cadore peat bogs* [Data di accesso: 04/11/2014]

[11] <http://www.eurasia-rivista.org/limportanza-strategiche-delle-terre-rare/6660/>

[Data di accesso: 12/12/2014]

[12] <http://www.magnificacomunitadicadore.it/cadore/pubblicazioni/6/miniere-e-metalli-in-cadore.html>

[13] <http://www.epa.gov/oppad001/reregistration/cca/> [Data di accesso: 20/01/2015]

[14] <http://www.ametekinstruments.it/Prodotti/ORTEC/categorie-di-prodotti/Sistema-di-Spettrometria-Gamma.aspx> [Data di accesso: 10/12/2014]

Indice delle figure

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 – Valori medi ricavati da modelli relativi al periodo 1986-2005 e scenari previsionali (2081-2100), in riferimento a: variazione della temperatura superficiale annua (a), variazione media percentuale delle precipitazioni annue (b), estensione del ghiaccio marino dell'emisfero settentrionale a settembre (solo modello previsionale) (c) e variazione del pH della superficie degli oceani (d) (IPCC, 2013). | 2 |
| Figura 1.2 - Perimetro delle Alpi indicato nella Convenzione delle Alpi [3]. | 4 |
| Figura 1.3 – Variazioni stagionali delle precipitazioni e della temperatura fino alla fine del XXI secolo, basate su RCMs | 5 |
| Figura 1.4 – Esempi di archivi ambientali: (a) carota di ghiaccio; (b) stalagmiti che mostrano i caratteristici “anelli” degli speleotemi; (c) carote di sedimenti; (d) anelli degli alberi; (e) coralli; (f) torbiera ombrotrofica a Danta di Cadore, Belluno. | 11 |
| Figura 2.1 – Esempio di un ambiente di torbiera con <i>Eriophorum vaginatum</i> (Alpi Carniche, Friuli Venezia Giulia) (Bracco et al., 2004). | 16 |
| Figura 2.2 – Distribuzione globale delle torbiere ([4]: Environment and Heritage Service, 2014)... | 18 |
| Figura 2.3 – Rappresentazione schematica della struttura tipica di una torbiera ombrotrofica [5]. .. | 21 |
| Figura 2.4 – Tappeto di sfagni (<i>Sphagnum magellanicum</i>) (Arpa Piemonte, 2012). | 22 |
| Figura 2.5 – (a) Rappresentazione di uno sfagno. (b) Particolare del fusticino di uno sfagno: struttura del reticolo regolare di cellule clorocisti, tra le cui maglie sono inserite cellule ialocisti isolate (Bracco et al., 2004). | 23 |
| Figura 3.1 – Ortofoto Coltrondo. La stella rossa indica la torbiera oggetto d'indagine. | 25 |
| Figura 3.2 – Il biotopo “torbiere di Coltrondo”, comprendente 7 siti numerati. Estratto CTR 017100 modificata, scala 1:20.000. La freccia rossa indica la torbiera oggetto d'indagine (torbiera 1) (Andrich et al., 2001). | 26 |
| Figura 5.1 - Ortofoto del sistema di torbiere di Coltrondo (poligono giallo). La freccia indica la torbiera presa in considerazione nello studio. | 30 |
| Figura 5.2 – Particolare di sfagni presenti nella torbiera di Coltrondo. | 31 |

| | |
|---|----|
| Figura 5.3 – Carotaggio effettuato con il carotiere Wardenaar. Inserimento delle lame nel materiale torboso (a-b). Monolite campionato (c). | 32 |
| Figura 5.4 – Carotaggio effettuato con il carotiere Belarus (a). Inserimento nel materiale torboso (b). Carota prelevata (c). | 32 |
| Figura 5.5 – Strategia di sub-campionamento della carota campionata con il carotiere Wardenaar. Il monolite è stato suddiviso in sezioni di spessore di 1 cm circa. Ad ogni sezione sono stati rimossi i bordi esterni di 1 cm e questa è stata ulteriormente suddivisa in sub-campioni allo scopo di effettuare una serie di analisi fisiche, chimiche e biologiche nel progetto di ricerca in cui questa tesi s’inserisce: XRF-CS (X-Ray Fluorescence Core Scanner); densità apparente, contenuto di umidità, contenuto in ceneri, pH (analisi fisiche); CRC-ICP-MS (analisi chimiche); Delta V; datazione; analisi polliniche (analisi biologiche). Una parte di ogni sezione è stata archiviata per eventuali analisi future..... | 33 |
| Figura 5.6 – Variazione dell’attività radiocarbonica negli organismi viventi che assimilano carbonio dall’atmosfera e muoiono al tempo zero (death). L’attività radiocarbonica iniziale del campione dovrebbe essere in equilibrio con l’attività atmosferica del ^{14}C (A_0). Dopo la morte l’attività radiocarbonica (A) decresce con il tempo, secondo la legge del decadimento radioattivo ($A = A_0 e^{-\lambda t}$, con λ costante di decadimento) (Piotrowska et al., 2011)..... | 35 |
| Figura 5.7 – Esempi di campioni inviati al laboratorio “Chrono Centre”, Queens University of Belfast. | 36 |
| Figura 5.8 – Produzione del ^{210}Pb supportato e non supportato (Oldfield and Appleby, 1984)..... | 37 |
| Figura 5.9 – Esempio di calibrazione di un campione di età radiocarbonica 2450 ± 50 BP (in rosso) con la curva di distribuzione delle probabilità, nell’asse verticale. In verde è mostrata la curva di calibrazione e la distribuzione di probabilità dell’età radiocarbonica è plottata sull’asse orizzontale. L’area grigia rappresenta un intervallo di età del 95,4% (Piotrowska et al., 2011)..... | 39 |
| Figura 5.10 – Alcuni campioni ottenuti dopo essiccamento e macinazione, pronti per la successiva fase di disgregazione..... | 41 |
| Figura 5.11 – (a) sistema a microonde Milestone ETHOS1. (b) Sistema Milestone [®] HPR-1000/10S High Pressure. | 42 |
| Figura 5.12 – Condizioni operative del ciclo di gestione dei campioni..... | 43 |
| Figura 5.13 – Agilent 7500cx CRC-ICP-QMS..... | 44 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.14 – Schema dello spettrometro di massa a quadrupolo con sistema di ionizzazione al plasma accoppiamento induttivamente. | 45 |
| Figura 6.1 – Foto carota campionata 0 – 110 cm. | 57 |
| Figura 6.2 – Andamento dell’attività del ^{210}Pb totale, del ^{210}Pb non supportato e del ^{137}Cs misurata nei primi 37,5 cm della carota campionata nella torbiera di Coltrondo. | 59 |
| Figura 6.3 – Ricostruzione della cronologia dei primi 37,5 cm della carota campionata nella torbiera di Coltrondo, attraverso dati degli isotopi radioattivi ^{210}Pb e ^{137}Cs . La figura riporta anche il profilo del tasso di sedimentazione relativo ai primi 37,5 cm. | 60 |
| Figura 6.4 – Modello “Clam” età/profondità. Nel grafico sono indicati gli intervalli di confidenza. | 61 |
| Figura 6.5 – Andamento di alcune caratteristiche fisiche rispetto alla profondità della carota campionata: contenuto di umidità, densità apparente e contenuto in ceneri. | 62 |
| Figura 6.6 – Valori di pH plottati rispetto alla profondità della carota. | 64 |
| Figura 6.7 - Profili di concentrazione di Fe, Na, Ti, K, plottati rispetto alla profondità. | 66 |
| Figura 6.8 - Profili di concentrazione di Al, Mg, Ba, Ca plottati rispetto alla profondità. | 66 |
| Figura 6.9 – Profili di concentrazione di Cd, Zn, Co, Mn plottati rispetto alla profondità. | 67 |
| Figura 6.10 – Profili di concentrazione di Rb, Cs, Cr, Li plottati rispetto alla profondità. | 68 |
| Figura 6.11 – Profili di concentrazione di Be, U, V, Ga plottati rispetto alla profondità. | 68 |
| Figura 6.12 – Profili di concentrazione di Bi, Ag, In, Tl plottati rispetto alla profondità. | 69 |
| Figura 6.13 – Profili di concentrazione di Ni, Cu, As, Sr e Pb plottati rispetto alla profondità. | 70 |
| Figura 6.14 – Profili di concentrazione di Ce, Dy, Er, Eu plottati rispetto alla profondità. | 71 |
| Figura 6.15 – Profili di concentrazione di Gd, Ho, La, Nd plottati rispetto alla profondità. | 71 |
| Figura 6.16 – Profili di concentrazione di Pr, Sm, Sc, Tb plottati rispetto alla profondità. | 72 |
| Figura 6.17 - Profili di concentrazione di Th, Tm, Yb, Y plottati rispetto alla profondità. | 72 |
| Figura 6.18 – Profili degli isotopi del piombo $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ plottati rispetto alla profondità. | 74 |
| Figura 7.1 – Andamento del rapporto Ca/Mg rispetto alla profondità della carota. La linea rossa rappresenta il valore costante del rapporto Ca/Mg calcolato nei campioni di pioggia raccolti a Danta di Cadore (“LIFE Nature Programme Danta: Project to safeguard the integrity of Danta di Cadore peat bogs” [10]). | 77 |
| Figura 7.2 – Tasso di accumulo della torbiera ombrotrofica di Coltrondo. | 79 |

| | |
|--|-----|
| Figura 7.3 – Profili di Cs/Ti, K/Ti e Rb/Ti plottati con la profondità..... | 80 |
| Figura 7.4 – Profilo dell'attività radionuclidica del ¹³⁷ Cs plottato con la profondità. | 81 |
| Figura 7.5 – Profili di Na/Ti, Mg/Ti e Ca/Ti plottati con la profondità..... | 82 |
| Figura 7.6 – Profili di La/Ti, Sm/Ti e Yb/Ti plottati con l'età. | 83 |
| Figura 7.7 – Profili di La/Ti, Sm/Ti e Yb/Ti plottati con l'età: focus sugli ultimi 200 anni. | 84 |
| Figura 7.8 – Fattore di arricchimento (EF) del Pb plottato con l'età. | 86 |
| Figura 7.9 – Fattore di arricchimento (EF) del Pb plottato con l'età: focus sugli ultimi 200 anni. ... | 86 |
| Figura 7.10 – Componente litogenica e antropogenica del Pb. | 87 |
| Figura 7.11 – Componente litogenica e antropogenica del Pb: focus sugli ultimi 200 anni. | 89 |
| Figura 7.12 – Profilo del rapporto isotopico ²⁰⁶ Pb/ ^{Pb} ²⁰⁷ plottato con l'età. | 90 |
| Figura 7.13 – Profilo del rapporto isotopico ²⁰⁶ Pb/ ^{Pb} ²⁰⁷ plottato con l'età: focus sugli ultimi 200 anni..... | 91 |
| Figura 7.14 – Fattore di arricchimento (EF) del Cu plottato con l'età: focus sugli ultimi 200 anni.. | 92 |
| Figura 7.15 – Componente litogenica e antropogenica del Cu. | 93 |
| Figura 7.16 – Componente litogenica e antropogenica del Cu: focus sugli ultimi 200 anni. | 94 |
| Figura 7.17 – Fattore di arricchimento (EF) dello Zn plottato con l'età: focus sugli ultimi 200 anni. | 95 |
| Figura 7.18 – Componente litogenica e antropogenica dello Zn: focus sugli ultimi 200 anni. | 96 |
| Figura 7.19 – Fattore di arricchimento (EF) dell'Ag plottato con l'età. | 97 |
| Figura 7.20 – Fattore di arricchimento (EF) dell'Ag plottato con l'età: focus sugli ultimi 200 anni. | 97 |
| Figura 7.21 – Profilo di Ag/Ti plottato con l'età. | 99 |
| Figura 7.22 – Profilo di Ag/Ti plottato con l'età: focus sugli ultimi 200 anni. | 99 |
| Figura 7.23 – Fattore di arricchimento (EF) del Cd plottato con l'età..... | 100 |
| Figura 7.24 – Fattore di arricchimento (EF) del Cd plottato con l'età: focus sugli ultimi 200 anni. | 101 |
| Figura 7.25 – Profilo di Cd/Ti plottato con l'età: focus sugli ultimi 200 anni..... | 102 |
| Figura 7.26 – Fattore di arricchimento (EF) dell'As plottato con l'età. | 103 |
| Figura 7.27 – Fattore di arricchimento (EF) dell'As plottato con l'età: focus sugli ultimi 200 anni. | 103 |

| | |
|---|-----|
| Figura 7.28 – Componente litogenica e antropogenica dell'As..... | 104 |
| Figura 7.29 – Componente litogenica e antropogenica dell'As: focus sugli ultimi 200 anni..... | 105 |
| Figura 7.30 – Profilo di Tl/Ti plottato con l'età..... | 106 |
| Figura 7.31 – Profilo di Tl/Ti plottato con l'età: focus sugli ultimi 200 anni..... | 107 |

Indice delle tabelle

| | |
|---|-----|
| Tabella 5.1 – Limiti di rivelabilità (DL) degli elementi analizzati con tecnica CRC-ICP-QMS. | 51 |
| Tabella 5.2 – Valori del materiale di riferimento (RM NIMT/UOE/FM/001) tabulati (Yafa et al., 2004) e determinati con tecnica CRC-ICP-MS. Calcolo della DSR%, indice della precisione delle misure..... | 52 |
| Tabella 5.3 – Ripetibilità delle misure ottenute con tecnica CRC-ICP-QMS. | 53 |
| Tabella 6.1 – Risultati della datazione radiocarbonica e calibrazione dei dati. La quarta colonna riporta l'intervallo di età compreso entro $\pm 2\sigma$, mentre l'ultima colonna riporta l'età calibrata ottimale..... | 58 |
| Tabella 6.2 – Attività del ^{210}Pb totale, supportato e non supportato e di ^{137}Cs relative ai primi 37,5 cm della carota campionata (Environmental Radioactivity Research Centre). | 58 |
| Tabella 6.3 – Cronologia relativa ai primi 37,5 cm della carota campionata, ricostruita a partire dai dati di ^{210}Pb e ^{137}Cs . Per ogni profondità è riportata anche la misura del tasso di sedimentazione (Environmental Radioactivity Research Centre). | 60 |
| Tabella 6.4 – Valore massimo, minimo e medio riportato per i parametri fisici (contenuto di umidità, densità apparente, contenuto in ceneri)..... | 62 |
| Tabella A.1 – Condizioni operative per Agilent 7500cx CRC-ICP-QMS. Tuning effettuato senza l'introduzione di gas [#1]. | 111 |
| Tabella A.2 – Condizioni operative per Agilent 7500cx CRC-ICP-QMS. Tuning effettuato impiegando la cella di collisione/reazione, introducendo l'He [#2]. | 111 |
| Tabella A.3 – Condizioni operative per Agilent 7500cx CRC-ICP-QMS. Tuning effettuato impiegando la cella di collisione/reazione, introducendo l'H ₂ [#3]. | 112 |

Ringraziamenti

Desidero ringraziare:

il mio relatore, il prof. Rossano Piazza, per l'aiuto fornito, la disponibilità e l'incoraggiamento.

le mie tutor, la dott.ssa Luisa Poto e la dott.ssa Michela Segnana, per tutto il tempo dedicatomi, l'aiuto e i preziosi suggerimenti, sia durante il tirocinio sia durante la stesura della tesi.

Maria, per la collaborazione durante il periodo di tirocinio e per la sua innata capacità di saper ascoltare. Con lei, ringrazio tutto il gruppo di ricerca del "laboratorio Cescon", per la professionalità, la cordialità e la disponibilità dimostratami.

Michele, compagno di progetti futuri... per una miriade di motivi, ma soprattutto per aver continuato a credere in me anche quando avevo smesso di farlo io.

i miei genitori, per avermi sostenuta e incoraggiata sempre... per avermi supportata (e a volte sopportata) in questi mesi, non certo tra i più facili.