



Università
Ca'Foscari
Venezia

Corso di Dottorato di ricerca
in Scienze Ambientali
ciclo 30°

Tesi di Ricerca

Caratterizzazione geochemica di vapor d'acqua nella Laguna di Venezia

SSD: GEO/08

Coordinatore del Dottorato

ch. prof. Bruno Pavoni

Supervisore

prof. Giancarlo Rampazzo

Co-Supervisori

prof.ssa Barbara Stenni
dr. Andrea Bergamasco

Dottorando

Daniele Zannoni
Matricola 809433

Indice

Introduzione	9
1 Area di Studio	15
1.1 La Laguna di Venezia	15
1.2 Caratteristiche climatiche dell'area di studio	18
1.2.1 Bilancio evaporazione-precipitazione stimata da dati meteorologici	19
2 Geochimica isotopica legata al ciclo delle acque	23
2.1 Generalità sugli isotopi	23
2.1.1 Frazionamento isotopico	24
2.1.2 L'unità δ	29
2.2 Gli isotopi stabili di H e O nella componente atmosferica del ciclo delle acque	30
2.2.1 Processi che controllano la composizione isotopica nelle precipitazioni	34
2.2.2 Definizione dell'eccesso di deuterio (d)	35
2.3 Modelli per la descrizione della composizione isotopica del vapore acqueo	37
2.3.1 Distillazione Rayleigh	37
2.3.2 Modello Craig-Gordon per l'evaporazione	40
2.3.3 Modello Craig-Gordon: Global Closure Assumption (MJ79)	43
2.3.4 Modello Craig-Gordon: Box Model	45
2.3.5 Modello di mescolamento e <i>Keeling Plot</i>	49
3 Strumentazione analitica	53
3.1 Cavity Ring-Down Spectroscopy, CRDS	53

3.2	Isotope Ratio Mass Spectrometry, IRMS	58
3.2.1	Standard di laboratorio	62
3.3	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry e Optical Emission Spectrometry	64
3.3.1	ICP-MS	66
3.3.2	ICP-OES	68
4	Composizione isotopica del vapore nella Laguna di Venezia	71
4.1	Materiali e metodi	72
4.1.1	Sito di campionamento	72
4.1.2	Campionamento del vapore	74
4.1.3	Effetti della temperatura di intrappolamento e del flusso d'aria sul campionamento	77
4.1.4	Dati meteorologici	79
4.2	Risultati della campagna 2015-2016	82
4.2.1	Relazioni tra $\delta^{18}O$, δD e d nel vapore acqueo	85
4.2.2	Relazioni tra composizione isotopica del vapore e parametri meteorologici locali	88
4.2.3	Relazione tra valori δ e il rapporto di mescolamento nel vapore acqueo	90
4.2.4	Stima del contributo dell'evaporazione locale all'umidità atmosferica	93
4.2.5	Relazione tra d e RH_{SST} nel vapore acqueo	97
4.2.6	Ciclo diurno della composizione isotopica del vapore	98
4.3	Principali processi che governano la composizione isotopica del vapore nel PBL lagunare	102
4.3.1	La provenienza del vapore a scala sinottica	102
4.3.2	Composizione isotopica del vapore e parametri meteorologici delle aree sorgenti	104
4.3.3	Processi regionali che governano la composizione isotopica del vapore a Venezia	106
4.3.4	Diverse linee di mescolamento e variabilità della composizione dell'atmosfera libera	108
4.3.5	Una possibile interpretazione dell'intercetta del KP	109
5	Analisi in continuo della composizione isotopica del vapore: Marzo 2017	113
5.1	Materiali e metodi	114
5.1.1	Sistema di acquisizione e calibrazione in continuo	115
5.1.2	Procedura di calibrazione in continuo	117
5.1.3	Confronto tra l'analisi in continuo e discreta	122

5.2	Risultati	125
5.2.1	Relazioni $\delta^{18}O$ - δD e $\delta^{18}O$ - d , confronto con valori annuali	129
5.2.2	Interpretazione del ciclo diurno dell'eccesso di deuterio	132
5.2.3	Analisi di frequenza del segnale isotopico nel vapore: relazione con le maree	135
5.2.4	Dipendenza del segnale isotopico nel vapore dalla direzione del vento	137
6	Caratterizzazione del vapore acqueo vicino all'interfaccia acquaria	143
6.1	Materiali e metodi	145
6.1.1	Siti di campionamento	145
6.1.2	Campionamento del vapore	146
6.1.3	Campionamento di acqua superficiale	148
6.1.4	Dati meteorologici	148
6.1.5	Misure di umidità relativa	149
6.1.6	Modelli per l'evaporazione	150
6.2	Risultati	151
6.2.1	Campioni di vapore e acqua superficiale della laguna	151
6.2.2	Profili di umidità	152
6.2.3	Relazione tra eccesso di deuterio ed RH_{SST} alle quote di campionamento	156
6.3	Stima dei parametri utilizzati nei modelli di idrologia isotopica	157
6.3.1	Stima della quota dello strato all'equilibrio	157
6.3.2	Stima dei parametri θ e n per la Laguna di Venezia . .	160
6.3.3	Stima della composizione isotopica del flusso evaporativo	162
6.3.4	Stima del parametro k per la Laguna di Venezia	164
6.4	Andamento verticale della composizione isotopica del vapore	165
7	Caratterizzazione chimica dei campioni acquisiti con l'intrapolamento criogenico	169
7.1	Materiali e metodi	171
7.1.1	Analisi dei campioni di vapore	171
7.2	Risultati	172
7.2.1	Concentrazioni elementali misurate nei campioni di vapore	172
7.2.2	Correlazione tra elementi e composizione isotopica del vapore acqueo	174
7.2.3	Fattori di arricchimento	176
7.2.4	Analisi delle componenti principali - PCA	178

7.2.5	Determinazione ed interpretazione delle componenti principali	181
8	Composizione isotopica delle precipitazioni a Venezia	191
8.1	Materiali e metodi	193
8.1.1	Sito di campionamento	193
8.1.2	Campionamento delle precipitazioni	194
8.1.3	Confronto tra sistemi di campionamento delle precipitazioni evento	197
8.2	Risultati della campagna 2015-2016	199
8.2.1	Relazioni tra $\delta^{18}\text{O}$, δD e d nelle precipitazioni	203
8.2.2	Relazioni tra composizione isotopica delle precipitazioni e parametri meteorologici locali	205
8.3	Principali processi che governano la composizione isotopica delle precipitazioni a Venezia	207
8.3.1	Equilibrio isotopico tra pioggia e vapore	207
8.3.2	Evaporazione delle precipitazioni dalla base della nuvola al suolo	209
8.3.3	Aree sorgenti delle precipitazioni	212
8.3.4	Composizione isotopica delle precipitazioni e provenienza delle masse d'aria	214
8.3.5	Composizione isotopica delle precipitazioni e parametri meteorologici delle aree sorgenti: il caso di Ottobre 2015	217
9	Analisi esplorativa della composizione isotopica e chimica delle acque superficiali della Laguna di Venezia	221
9.1	Materiali e metodi	222
9.1.1	Campionamento di acque superficiali	222
9.1.2	Analisi dei campioni	225
9.2	Risultati	226
9.2.1	Composizione media della Laguna di Venezia	226
9.2.2	Relazione $\delta^{18}\text{O}$ e δD nelle acque della Laguna di Venezia	228
9.2.3	Gradienti orizzontali	232
9.2.4	Autocorrelazione spaziale e procedura di kriging	233
9.2.5	Composizione isotopica e chimica delle acque superficiali: $\delta^{18}\text{O}$, d , Na, As, Co	236
9.2.6	La composizione dell'acqua lagunare vicino agli immisari: mappe IDW	243
9.2.7	Acque superficiali della Laguna di Venezia in equilibrio con il vapore acqueo atmosferico.	245

9.2.8	Relazioni $\delta^{18}O/\delta D$ e Salinità: stima del contributo di acqua dolce e marina nella Laguna di Venezia	247
Conclusioni		251
Materiali Aggiuntivi		257
A Intrappolamento criogenico		259
B Materiali aggiuntivi analisi discrete vapore		265
S1	Confronto tra temperatura e umidità Campus-Laguna	265
S2	Osservazioni campioni di vapore acqueo	266
C Calcolo delle retrotraiettorie con HYSPLIT		269
D Diagnostica lagrangiana sorgenti di umidità		271
E Concentration Weighted Trajectory, CWT		275
F Materiali aggiuntivi analisi in continuo del vapore		279
S1	Confronto tra le distribuzioni di RH	279
S2	Unità di calibrzione custom per L1102-i	280
S3	Mappe CWT analisi in continuo	281
G Materiali aggiuntivi misure di gradiente verticale		283
S1	Test <i>dead time</i> MRHL	283
S2	Dettaglio MRHL	284
H Materiali aggiuntivi caratterizzazione chimica del vapore		285
S1	Analisi esplorative TXRF	285
I Materiali aggiuntivi composizione isotopica delle precipitazioni		287
S1	Confronto metodo per la stima δ_i	290
J Materiali aggiuntivi acque superficiali Laguna di Venezia		293
S1	Composizione isotopica dell'idrosfera lagunare	296
Bibliografia		297

L'acqua ogni giorno viene sollevata dal sole che si muove nella sua orbita - che è causa anche del mutamento e della generazione e della corruzione - in particelle minute e dolcissime, portata in forma separata e di vapore verso la regione superiore, dove, condensata di nuovo per raffreddamento, ricade sulla terra. Questo, come si è detto prima, è il regolare corso della natura.

Aristotele, *Meteorologica*, 340 a.C.

Introduzione

Non vi sono dubbi che l'acqua sia il composto più abbondante sulla superficie della Terra e che sia il principale costituente di tutti gli organismi viventi. L'idrologia è la scienza che studia le caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua e i suoi flussi nelle varie componenti del ciclo idrologico. Nel ciclo idrologico evaporazione e condensazione sono passaggi chiave poiché sono il tramite tra l'acqua in fase liquida sulla superficie terrestre (mare, fiumi, laghi, suolo e vegetazione) e l'atmosfera. Determinare quali siano i flussi di vapore all'interno del Planetary Boundary Layer (PBL) e quantificarli correttamente è una delle questioni più dibattute legate al ciclo dell'acqua. Attualmente infatti c'è un grande interesse nel determinare quale sia l'origine dell'umidità atmosferica e delle precipitazioni per via dell'importanza che le risorse idriche ricoprono negli ecosistemi e, chiaramente, per l'uso umano (Gómez-Hernández *et al.*, 2013). Nonostante il tempo medio di residenza del vapore acqueo in atmosfera sia di pochi giorni (~ 9), la sua elevata mobilità mette in gioco diversi processi che spaziano dalla scala regionale a quella locale. A scala regionale ad esempio possono contribuire alle precipitazioni sia umidità che deriva da evapotraspirazione che da trasporto atmosferico (Hornberger *et al.*, 2014). La ricarica atmosferica di umidità nelle aree continentali può diventare importante anche a scala locale grazie al processo di riciclaggio dell'umidità (Vicente-Serrano *et al.*, 2014).

Quando si interpreta la risposta degli ecosistemi alla variabilità climatica, la discriminazione tra la componente locale e regionale delle sorgenti di vapore diventa fondamentale. I sistemi lagunari, come la Laguna di Venezia, rappresentano ambienti di transizione importanti che garantiscono un gran numero di *servizi ecosistemici* all'uomo (Kjerfve, 1994). Nell'ultimo report dell'*Intergovernmental Panel on Climate Change* si afferma che variazioni nel livello del mare e nell'idrologia possono alterare i sistemi estuarini e lagunari in molti modi (IPCC AR5, 2016). Ad esempio, l'attesa accelerazione del

ciclo dell'acqua a causa dei cambiamenti climatici può modificare il bilancio Precipitazione-Evaporazione con conseguenti effetti quali l'incremento di deflusso e fenomeni di siccità oltre ad apportare modifiche in generale ai flussi di evapotraspirazione (Huntington, 2006). Queste alterazioni si pensa che potranno in primo luogo avere un effetto sui servizi ecosistemici per poi influire sul clima regionale e globale (Jung *et al.*, 2010). L'aumento di fenomeni con precipitazioni intense e la siccità quindi potrebbero avere conseguenze sulla stabilità delle condizioni ambientali che mantengono un sistema lagunare nello stato stazionario.

Gli isotopi stabili sono uno strumento fondamentale nello studio dei cicli biogeochimici. In particolare, quelli di idrogeno e ossigeno, sono ottimi traccianti della risorsa idrica poiché conservano informazione dei processi di trasporto, di mescolamento e di cambiamento di fase avvenuti nel ciclo dell'acqua (Galewsky *et al.*, 2016). Con la disponibilità di un'ampia superficie di acque di transizione come la Laguna di Venezia la domanda scientifica alla base di questa tesi di dottorato è determinare se sia l'evaporazione delle acque superficiali il principale fattore che governa la composizione isotopica del vapore nel PBL lagunare. Questo studio si prefigge quindi i seguenti obiettivi:

- Caratterizzare la composizione isotopica del vapore acqueo nel PBL lagunare per almeno un anno;
- Identificare i principali processi che governano la composizione isotopica del vapore, in particolare studiare le relazioni con i parametri meteo locali e il trasporto a lunga distanza;
- Caratterizzare la composizione isotopica delle principali riserve idriche con cui il vapore acqueo atmosferico può interagire: precipitazioni e acque superficiali;
- Effettuare un'analisi chimica esplorativa dei campioni di vapore per identificare potenziali sorgenti inquinanti.

Le applicazioni degli isotopi stabili di idrogeno e ossigeno spaziano dagli studi geochimici allo studio del clima passato, all'idrologia di bacino e all'ecologia. La letteratura da cinquant'anni abbonda di studi sui rapporti isotopici nelle precipitazioni, nelle acque superficiali/sotterranee e nell'acqua contenuta nelle piante e nei suoli. Gli studi incentrati sulla composizione isotopica del vapore acqueo, dopo quelli pionieristici di Dansgaard (1954) e Craig e Gordon (1965) e fino a circa 10 anni fa, erano molto pochi. Solo recentemente si è visto un importante sviluppo in questo campo. Inoltre la maggior parte degli

studi disponibili sulla composizione isotopica del vapore acqueo atmosferico riguardano brevi periodi. Le campagne di campionamento che comprendano almeno un anno di osservazioni sono infatti ancora in numero assai ridotto. Tra questi vanno sicuramente citati gli importantissimi lavori di Angert *et al.* (2008) per l'area mediterranea, di Jacob e Sonntag (1991) per l'Europa continentale e di Steen-Larsen *et al.* (2015) per l'Oceano Atlantico settentrionale. Questi studi si riferiscono tuttavia a zone che hanno ben poco a che fare come clima a quelle di una laguna mediterranea alle medie latitudini, basti pensare ai differenti regimi di temperatura e umidità. Il primo obiettivo della tesi viene quindi proposto per ovviare a questa mancanza.

In secondo luogo vi sono degli interrogativi sui principali fattori che governano il segnale isotopico del vapore acqueo nella bassa atmosfera. Quello forse più importante è legato all'eccesso di deuterio (Dansgaard, 1964). Mentre per le precipitazioni c'è un generale accordo sul fatto che tale parametro sia conservativo delle condizioni di evaporazione sugli oceani, per il vapore acqueo nella bassa troposfera si pensa sia fortemente influenzato da processi di evapotraspirazione locale (Aemisegger *et al.*, 2012; Delattre *et al.*, 2015) oltre che da *entrainment* di aria dall'atmosfera libera nel PBL (Welp *et al.*, 2012). Ne consegue che un fattore determinante è stimare quale sia l'effettiva composizione isotopica dei flussi di vapore nel PBL. Il modello Craig-Gordon (Craig e Gordon, 1965; Horita *et al.*, 2008) è sicuramente il modello più utilizzato per determinare la composizione isotopica del flusso evaporativo da diversi tipi di sistemi (acque libere, vegetazione, suoli etc). Nonostante la sua validità sia generalmente accettata non vi sono ad esempio prove sperimentali di come la composizione isotopica dell'umidità attraversata dal flusso di vapore vari nei pressi della superficie dell'acqua libera. Recentemente è stato proposto anche l'utilizzo del *Keeling Plot* (Keeling, 1958) come metodo rapido per individuare la composizione isotopica del flusso di vapore superficiale (Noone *et al.*, 2013), nonostante ci siano non pochi dubbi sulla sua interpretazione (Lee *et al.*, 2006). Il secondo obiettivo di questa tesi viene quindi proposto per determinare se l'eccesso di deuterio sia effettivamente un indicatore delle condizioni di evaporazione locali e se semplici modelli di mescolamento binario (come quello su cui si basa il *Keeling Plot*) possano essere utilizzati per determinare la composizione isotopica del principale flusso di vapore che insiste nel PBL lagunare. In questo studio, il modello Craig-Gordon e il *Keeling Plot*, verranno quindi utilizzati assieme per determinare la composizione del flusso di vapore e per studiare la sua evoluzione quando mescolato con il vapore di background.

Non è raro che la composizione isotopica del vapore acqueo atmosferico sia stata calcolata in passato dalla composizione isotopica delle precipitazioni (e.g. Gat e Matsui (1991)) assumendo che si instauri equilibrio isotopico tra

le due fasi. Oggi sappiamo che un gran numero di fattori possono interferire nel segnale isotopico delle precipitazioni, tra cui l'evaporazione parziale delle gocce di pioggia tra la base della nuvola e il suolo e il riciclo di umidità (i.e. mescolamento con vapore prodotto da precedente precipitazione). Generalmente le condizioni climatiche delle aree sorgenti delle precipitazioni vengono utilizzate per interpretare il segnale isotopico in queste ultime (Krklec e Domínguez-Villar, 2014). Tuttavia, se l'evaporazione locale ha invece un effetto importante nella composizione isotopica del vapore acqueo nella bassa atmosfera, ci si aspetta che l'interazione della pioggia con il vapore locale affievolisca la relazione tra isotopi e parametri meteorologici delle aree sorgenti. È da tenere in considerazione inoltre che nei siti costieri la correlazione tra la composizione isotopica delle precipitazioni e temperatura locale generalmente si abbassa (Rozanski *et al.*, 1993). Il secondo obiettivo quindi viene proposto per determinare se le aree sorgenti di precipitazione e vapore della bassa troposfera in area lagunare siano le stesse e per determinare quali siano i principali processi di interazione pioggia-vapore a livello del suolo. Alle determinazioni legate alle piogge si aggiunge la caratterizzazione delle acque superficiali della Laguna di Venezia in quanto, come base di partenza per questa tesi, si suppone che esse siano la principale sorgente di vapore nell'area di studio. Inoltre, anche se gli isotopi stabili possono elucidare processi di mescolamento tra acque dolci e marine nella laguna, al momento analisi di questo tipo per l'intera area lagunare non sono disponibili.

Infine, il terzo obiettivo nasce dall'idea di poter associare misure della composizione isotopica del vapore alla caratterizzazione chimica dei campioni di vapore acqueo condensato. La principale tecnica di campionamento utilizzata per il vapore acqueo di questo studio, l'intrappolamento criogenico, ha consentito di ottenere campione sufficiente per svolgere alcune analisi chimiche elementari. Anche se alcuni studi sono già stati effettuati sulla composizione delle nebbie (si veda ad esempio il lavoro di Fuzzi *et al.* (1992) per l'Italia settentrionale) non vi sono in letteratura studi che associno i due campi di studio (isotopico e chimico) nel vapore acqueo. Questo studio risulta quindi essere il primo a presentare, anche se con carattere esplorativo, dati sulla composizione chimica di questa matrice.

La tesi è strutturata in nove capitoli in cui verrà dato ampio spazio al tema centrale, cioè il vapore acqueo e la sua composizione. Ogni capitolo si apre con un abstract, dove sono riportate le principali informazioni contenute in esso, e da una breve introduzione sullo stato attuale della ricerca. Dopo una parte riguardante i materiali e i metodi per la matrice interessata vengono esposti i principali risultati.

I capitoli 1 e 2 sono capitoli introduttivi dove verranno riportate informazioni a carattere generale sull'area di campionamento e sulla geochimica

isotopica legata al ciclo delle acque, rispettivamente. Nella sezione 2.3, in particolare, verranno presentati tutti i modelli utilizzati nei capitoli successivi per descrivere e interpretare il segnale isotopico nel vapore e nelle precipitazioni.

Il capitolo 3 tratterà esclusivamente delle tecniche utilizzate per svolgere le analisi isotopiche ed elementali.

I capitoli 4, 5 e 6 saranno incentrati sulla caratterizzazione isotopica del vapore acqueo. Il capitolo 4 verterà sui risultati della campagna di campionamento con le trappole criogeniche svolta tra il 2015 e il 2016 presso il Campus Scientifico dell'Università Ca' Foscari, principale sito di campionamento del vapore nel primissimo entroterra veneziano. Poiché negli ultimi anni si è riscontrato un forte interesse della comunità scientifica verso lo studio della composizione isotopica del vapore, grazie soprattutto agli sviluppi delle tecniche di indagine spettroscopica (*Cavity Ring-Down Spectroscopy*, CRDS), il capitolo 5 sarà focalizzato sulla messa a punto di un metodo per l'analisi in continuo della composizione isotopica del vapore acqueo e sullo studio di particolari fenomeni atmosferici che modulano il segnale isotopico nel vapore durante la stagione primaverile del 2017. Infine, nel capitolo 6 verranno mostrati i risultati di uno studio innovativo che riguarda la composizione isotopica del vapore vicino all'interfaccia acqua-aria dove verranno stimati alcuni dei fattori di frazionamento cinetico dei modelli descritti nella sezione 2.3.

Il capitolo 7, che si discosta dalla sola caratterizzazione isotopica del vapore, si focalizza sulla caratterizzazione chimica di alcuni campioni ottenuti con l'intrappolamento criogenico. La composizione chimica e quella isotopica verranno studiate mediante analisi delle componenti principali (*Principal Component Analysis*, PCA) per valutare potenziali sorgenti di inquinamento che possono essere individuate dallo studio di questa matrice.

Il capitolo 8 tratterà la composizione isotopica delle precipitazioni nel sito di campionamento. L'approccio utilizzato sarà molto simile a quello del vapore identificandone la provenienza (aree sorgenti), i principali processi a scala regionale che ne modulano il segnale isotopico e l'interazione con il vapore nella bassa troposfera durante il campionamento.

Il capitolo 9 infine riguarderà sia le analisi isotopiche che fisico-chimiche delle acque superficiali della Laguna di Venezia. Tale capitolo sarà principalmente volto a mostrare le mappe che riguardano la variazione delle grandezze d'interesse sull'intera superficie lagunare. Le mappe e le analisi serviranno per evidenziare le relazioni tra composizione isotopica di acqua e vapore oltre che per determinare quali sono i processi che governano la distribuzione della composizione isotopica e chimica delle acque della laguna.

La tesi si chiude con un capitolo dove vengono esposte le conclusioni di questo studio.

Area di Studio

Questo capitolo rappresenta un inquadramento dell'area di studio oggetto della tesi, ovvero la Laguna di Venezia. In aggiunta ad una breve introduzione sulle caratteristiche morfologiche della laguna vengono discusse le principali caratteristiche meteo-climatiche della zona. Inoltre, dato che l'argomento principale di questo studio riguarda il vapore acqueo, vengono presentate alcune stime del bilancio Evaporazione-Precipitazione per la Laguna di Venezia. Il flusso evaporativo è stato stimato con l'algoritmo COARE utilizzando come input i dati meteorologici degli ultimi 10 anni raccolti dalla rete meteo-mareografica locale. Il tasso medio di evaporazione ($1.5 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ giorno}^{-1}$) risulta compatibile con i valori riportati in letteratura. Il bilancio E-P mostra un andamento tipico stagionale con valori positivi durante l'estate, negativi durante l'inverno e simili durante le stagioni intermedie. Tuttavia, tale bilancio mediamente risulta positivo, indicando che la laguna cede all'atmosfera più acqua sotto forma di vapore di quanta ne riceva sotto forma di precipitazioni.

1.1 La Laguna di Venezia

La Laguna di Venezia è una laguna costiera situata all'estremità nord occidentale del mare Adriatico. Con i suoi 550 km^2 di superficie viene considerata la zona umida con acque di transizione più estesa dell'intero bacino mediterraneo (Gačić *et al.*, 2004). La laguna mostra un orientamento preferenziale in direzione nord-sud, è lunga circa 50 km e larga 10 km e presenta una profondità media di circa un metro, solo il 5% è più profondo di 5 m e il 75%

è inferiore a 2 m (Molinaroli *et al.*, 2009). Nonostante la sua vasta estensione, solo l'11% della superficie totale è perennemente coperta dall'acqua mentre l'80%, costituito da piana tidale e superfici fangose, è esposto alle ampie escursioni di marea che mostrano una periodicità semidiurna. Tali escursioni nell'arco di un anno sono generalmente contenute nell'intervallo di ± 31 cm rispetto al piano medio di marea¹. Il restante 8-9% della superficie è costituito dalle isole, come la stessa città di Venezia, ed altre minori.



Figura 1.1: La Laguna di Venezia. L'area lagunare (conterminazione lagunare) è marcata in nero. La posizione del principale sito di campionamento (Campus Scientifico) è riportata con un cerchio rosso. In basso a destra la posizione della laguna sul territorio italiano. Fonte delle immagini: Google Maps.

¹Durante la primavera, le escursioni possono arrivare fino a +120 cm rispetto al piano di marea medio.

Si riportano nella Figura 1.1 un'immagine della Laguna di Venezia e la posizione della laguna rispetto al territorio italiano. La connessione tra la laguna e l'Adriatico, il braccio di mare più settentrionale del Mar Mediterraneo, è garantito da tre aperture chiamate *Bocche di Porto*. Queste, partendo da nord verso sud sono: la *Bocca di Lido*, la *Bocca di Malamocco* e la *Bocca di Chioggia*, rispettivamente. È stato stimato che il tempo di residenza medio dell'acqua all'interno della laguna aumenta significativamente con la distanza dalle *Bocche di Porto*, variando in un intervallo che va da 1 a 30 giorni, oltre ad essere fortemente influenzata dalle condizioni di marea e di vento (Cucco e Umgiesser, 2006). Le lagune in generale sono aree caratterizzate da acque di transizione risultanti dall'azione di due forzanti principali: marine e terrestri (i fiumi). Venezia e il suo ambiente lagunare tuttavia sono il risultato di un processo dinamico che mostra bene quali possano essere le interazioni tra la popolazione locale e questo particolare ecosistema (UNESCO, 2016).

Da studi di carattere storico-geomorfologico (Gatto e Previatello, 1974) si stima che la Laguna di Venezia si sia originata nel periodo post-glaciale wurmiano, quando l'innalzamento del livello del mare raggiunse i livelli massimi. Durante il Neolitico i fiumi della Pianura Padana avrebbero apportato quantità ingenti di materiale solido che venne distribuito in mare dall'azione delle correnti e del moto ondoso. Si sarebbero dunque formate una successione di scanni lungo i fondali litoranei che, accrescendosi e stabilizzandosi, sarebbero andati a delimitare estesi specchi d'acqua interni ossia una successione ininterrotta di lagune attualmente esistenti lungo la costa Adriatica (Molinarioli e Rampazzo, 1986). All'interno della Laguna di Venezia, che risultò compresa tra le foci dell'Adige (sud) e Piave (nord), venne quindi riversata un'importante quantità di acqua dolce e di sedimenti dal Brenta, dal Bacchiglione e dal Piave.

La morfologia della Laguna di Venezia è stata fortemente modificata dalle attività umane negli ultimi cinque secoli con il fine di prevenire la naturale evoluzione di quest'area in una palude d'acqua salata. Le principali opere idrauliche sono state finalizzate al reindirizzamento dei principali immissari direttamente nel mare e al rinforzo del lato esposto direttamente al mare con ampie dighe chiamate *Murazzi*. Attualmente si stima che l'apporto di acqua dolce da parte dei rimanenti 12 immissari sia nell'ordine dei $35 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ (Zuliani *et al.*, 2005).

1.2 Caratteristiche climatiche dell'area di studio

Il Veneto si trova in una posizione climatologicamente di transizione in cui interagiscono tre principali fattori: l'azione mitigatrice delle acque del Mar Mediterraneo, la presenza di rilievi orografici importanti e l'effetto continentale dell'Europa Centrale. Il clima della Laguna di Venezia è quello tipico della Pianura Padana ma con un intervallo di temperatura in parte limitato dalla presenza del mare. La temperatura media dell'aria stimata da serie storiche di 50 anni è di 13.8°C vicino alla costa e di 12.8°C nei pressi dell'entroterra.

L'umidità relativa (RH) media è del 75% mentre la media delle precipitazioni annuali è di ~760 mm. Le precipitazioni in quest'area sono governate principalmente da tre fattori coincidenti con il periodo estivo, invernale e delle stagioni intermedie. Durante l'estate l'area di studio è soggetta all'azione dell'anticiclone delle Azzorre che porta con se un regime di alta pressione. Il regime di alta pressione è associato sia ad una più importante azione delle brezze che a un aumento degli episodi a carattere temporalesco. Tali fenomeni di origine convettiva sono dovuti all'ampia disponibilità di vapore acqueo locale (abbondanti acque superficiali e vegetazione) e al riscaldamento del suolo. Durante l'inverno l'azione dell'anticiclone è sostituita dall'intrusione di masse d'aria polari con trasporto atmosferico governato dai venti occidentali. Tale trasporto atmosferico quindi è associato a perturbazioni di tipo atlantico. Infine, durante le stagioni intermedie, ed in particolare durante l'autunno, le perturbazioni atlantiche sono favorite dall'affievolirsi dell'azione anticiclonica. A livello estremamente locale le precipitazioni presentano differenze misurabili per l'intera estensione lagunare (Rossini *et al.*, 2005). Vi è infatti un significativo aumento nella piovosità media annuale (stimata da serie storiche 1961-2002) procedendo da Sud verso Nord passando da circa 700 mm ad oltre 1100 mm (Monai *et al.*, 2003).

I venti che insistono sulla Laguna di Venezia sono gli stessi del nord Adriatico, con una direzione preferenziale da NE-E durante 3/4 dell'anno. I principali sono la *Bora* e lo *Scirocco*. Il primo è un vento secco di origine settentrionale, con connotati catabatici, legato al regime di alta pressione che può instaurarsi nell'Europa centrale accoppiato a temperature più miti meridionali che si possono registrare sullo stesso Adriatico o sul mar Mediterraneo in generale. La *Bora* può facilmente raggiungere velocità di 35 m s⁻¹ durante l'inverno e può essere accompagnata sia da tempo soleggiato che da forte copertura nuvolosa², in funzione della direttrice delle isobare al suolo.

²Comunemente chiamate *Bora chiara* e *Bora scura*, rispettivamente.

Lo *Scirocco* invece è un vento caldo e carico di umidità con origine meridionale che può influenzare notevolmente l'ampiezza della variazione mareale all'interno della Laguna di Venezia. Oltre a questi due venti, a causa della vicinanza del mare si può instaurare un regime di brezza, evidente durante i mesi estivi e in condizioni anticicloniche. La direzione di tale regime di brezza ha la sua direttrice principale in direzione E-SE, comincia nel primo pomeriggio, presenta un massimo intorno alle 18 (UTC+1) e continua fino a notte fonda. Durante la notte la brezza invece non segue la classica direttrice opposta, perpendicolare cioè alla linea di costa, ma soffia da NE. Ciò è dovuto all'interazione a scala più ampia tra la catena alpina e il Mare Adriatico (Monai *et al.*, 2003).

1.2.1 Bilancio evaporazione-precipitazione stimata da dati meteorologici

Poiché il tema centrale di questo studio riguarda la caratterizzazione del vapore acqueo si riporta in questa sezione un confronto semi-quantitativo tra gli scambi di acqua che caratterizzano il sistema atmosfera-laguna e cioè il flusso di vapore (entrante o uscente dalla superficie lagunare) e le precipitazioni (flusso sempre diretto verso la superficie della laguna). L'unica stima dell'evaporazione annuale della Laguna di Venezia è forse quella fornita nello studio di Zirino *et al.* (2014) dove viene riportato il valore approssimativo di $1.3 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ giorno}^{-1}$. Nel campo della modellistica climatica i flussi termico-evaporativi vengono spesso parametrizzati mediante algoritmi di bilancio energetico che possono essere applicati su scala regionale o globale³. È sembrato quindi opportuno simulare il flusso evaporativo in laguna utilizzando gli strumenti modellistici al momento disponibili che attualmente sono gli algoritmi prodotti dal Coupled Ocean-Atmosphere Response Experiment COARE V 3.0 (Fairall *et al.*, 2003). Il modello COARE è stato scelto principalmente per due motivi. Il primo è che nella sua ultima versione è potenzialmente applicabile a regioni costiere come la Laguna di Venezia, dove è evidente che il clima delle onde⁴ è diverso da quelle nell'oceano (Gulev *et al.*, 1998). Il secondo motivo è che COARE è stato sviluppato e calibrato con la tecnica eddy covariance (Vickers e Mahrt, 2006), attualmente l'unico sistema di misura in grado di stimare flussi turbolenti di vapor d'acqua.

Il modello, disponibile come codice Matlab, necessita in input dei seguenti dati orari: velocità del vento [m s^{-1}], temperatura superficiale dell'acqua

³Ne sono un esempio i modelli ROMS (Shchepetkin e McWilliams, 2005) e OAFux (Wood Hole Oceanographic Institution, 2017).

⁴Altezza, direzione e periodo delle onde.

(SST) [°C], umidità specifica [g kg⁻¹], irraggiamento solare [W m⁻²], flusso *Long-Wave* [W m⁻²] e precipitazione [mm]. La Laguna di Venezia dispone di una rete di telerilevamento per numerosi parametri meteo-mareografici⁵. Sono stati quindi utilizzati i dati meteorologici della laguna centrale (2005-2016) per parametrizzare il modello⁶. L'unico parametro che non viene effettivamente misurato dalla rete di telerilevamento è il flusso *Long-Wave* che è stato stimato con il metodo proposto da Alados *et al.* (2012).

Il modello restituisce in output i flussi di calore sensibile (*SH*) e latente (*LH*) per superficie unitaria [W m⁻²] con valori positivi del flusso uscenti dalla superficie d'acqua. Il flusso *LH* è stato convertito in flusso di vapore [kg m⁻² s⁻¹] mediante l'equazione 1.1 (Maidment *et al.*, 1993):

$$E = \frac{LH}{\lambda} \quad (1.1)$$

dove λ è il calore latente di vaporizzazione [J kg⁻¹] stimabile con l'equazione 1.2:

$$\lambda = (2.501 + 8269(SST + 273.15)) \quad (1.2)$$

dove *SST* è di nuovo la temperatura superficiale dell'acqua della laguna [°C]. Per effettuare il confronto con le precipitazioni misurate, queste ultime sono state trasformate da [mm] in [kg m⁻² s⁻¹] convertendo la precipitazione cumulata oraria in flusso medio assumendo densità unitaria e invertendone il segno.

Come si può facilmente intuire, e si può osservare da Figura 1.2, l'evaporazione segue un ciclo stagionale, presentando valori maggiori durante l'estate e valori minori durante l'inverno. Lo stesso non si può dire per le precipitazioni anche se appare evidente che eventi di forte precipitazioni sono generalmente autunnali e invernali. Inoltre, dal rapporto tra *SH* e *LH* (*Bowen ratio*, *B*) si può affermare che mediamente l'energia disponibile viene principalmente ceduta all'atmosfera come vapore acqueo anziché come calore sensibile ($B = 0.05$)⁷. Anche *B* presenta un carattere stagionale, assumendo valori maggiori o uguali all'unità principalmente nei periodi invernali e valori inferiori a zero nei periodi invernali e primaverili⁸. Considerando tutti gli

⁵La gestione dei dati è affidata al Centro di Segnalazione e Previsione Maree del Comune di Venezia.

⁶Anche se per un'analisi climatica andrebbe considerato un intervallo temporale più ampio la scelta qui è stata dettata dalla disponibilità di serie temporali delle grandezze d'interesse per l'intera area lagunare.

⁷Valori intorno a 0.1 sono tipici del mare.

⁸Ne consegue che la direzione dei flussi *SH* e *LH* è opposta. Dato che il flusso *LH* è generalmente positivo (si veda Figura 1.2) significa che *B* è < 0 quanto *SH* cambia segno.

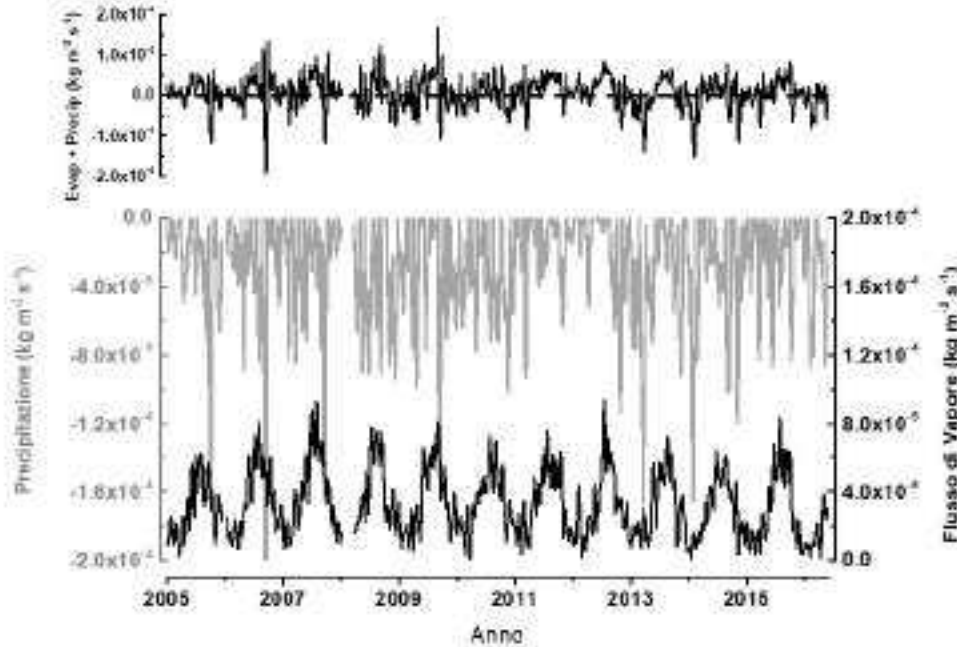


Figura 1.2: Andamento stagionale dei flussi evaporativi e precipitativi nella Laguna di Venezia ottenute dal modello COARE. **In alto** la somma dei due flussi (la linea tratteggiata indica lo 0), **in basso** le serie storiche (2005-2016). Per ridurre la rumorosità del segnale è stato applicato un filtro passa-basso con finestra temporale di 720 ore (~ 1 mese).

anni disponibili il valore di evaporazione medio ottenuto da COARE risulta essere il $\sim 12\%$ maggiore rispetto a quello riportato da Zirino *et al.* (2014), pari cioè a $1.5 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ giorno}^{-1}$. Il risultato ottenuto è comunque confrontabile in termini di ordini di grandezza⁹. Da un semplice confronto tra flusso evaporativo e precipitativo medi risulta che la somma dei due è leggermente positiva ($2.6 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ pari a $1.1 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ giorno}^{-1}$) suggerendo che sia più l'acqua ceduta come vapore all'atmosfera di quella guadagnata dalla laguna sotto forma di pioggia. La natura semi-quantitativa di queste stime non consente tuttavia di sviscerare in maniera approfondita la questione ma permette però di valutare come vari stagionalmente il tasso di evaporazione e il rapporto evaporazione/precipitazione. Si riporta pertanto nel grafico di Figura 1.3 il tasso medio giornaliero di evaporazione e precipitazione [mm

⁹Per il confronto è stato applicato lo stesso tasso di evaporazione a tutta la superficie d'acqua potenzialmente soggetta ad evaporazione cioè il 91% della superficie lagunare.

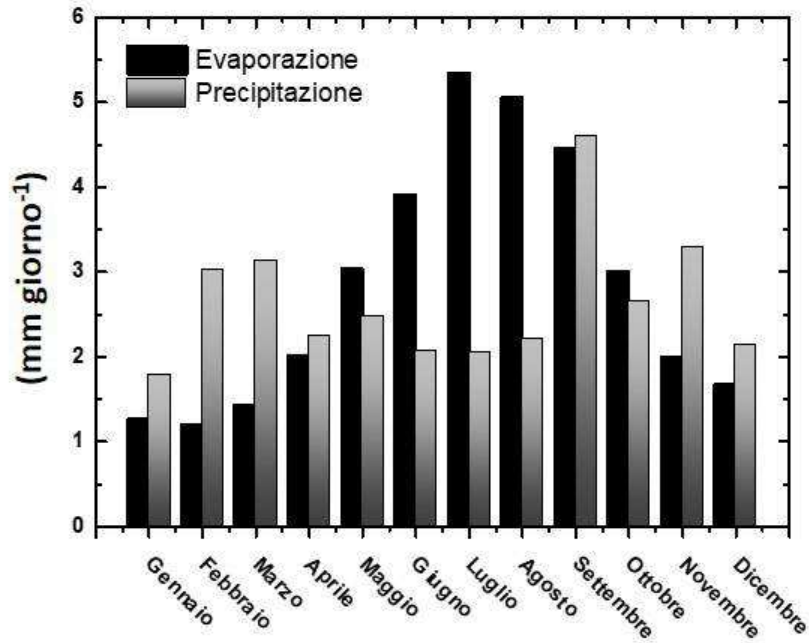


Figura 1.3: Tassi medi di evaporazione (stimati) e precipitazione (misurati) per la Laguna di Venezia (2005-2016).

giorno⁻¹] suddiviso per mese. La Laguna di Venezia quindi, durante i mesi estivi, cede all'atmosfera più vapor d'acqua rispetto a quanta ne guadagna sotto forma di precipitazioni mentre avviene il contrario durante i mesi invernali. Infine, durante le stagioni intermedie, tale bilancio è sostanzialmente alla pari.

Capitolo 2

Geochimica isotopica legata al ciclo delle acque

Questo capitolo può essere considerato come una breve introduzione alla geochimica isotopica legata al ciclo dell'acqua ed è suddiviso in due parti principali. Nella prima parte vengono introdotti i principi fondamentali quali il frazionamento isotopico (all'equilibrio e cinetico), l'unità delta ($\delta\%$) e l'eccesso di deuterio. Viene inoltre dato ampio spazio all'applicazione della geochimica isotopica alla componente atmosferica del ciclo dell'acqua, introducendo quali sono i processi che governano la composizione isotopica di vapore e precipitazioni e i concetti di linea delle acque meteoriche (GMWL e LMWL). La seconda parte del capitolo è invece incentrata sulla modellazione matematica dei processi che governano la composizione isotopica del vapore acqueo atmosferico quali: distillazione Rayleigh, evaporazione (modello Craig-Gordon) e mescolamento binario (Keeling Plot). Per ciascun modello vengono presentate le soluzioni analitiche e numeriche che verranno utilizzate nel resto di questo studio per stimare la composizione isotopica di vapore e precipitazioni.

2.1 Generalità sugli isotopi

Vengono identificati con *isotopi* quegli elementi che occupano la stessa posizione¹ nella tavola periodica possedendo quindi ugual numero di protoni ma

¹Dal greco *ισος τοπος* che significa letteralmente *stesso posto*.

differenti numero di neutroni. Un generico nuclide "X" viene rappresentato nella forma A_ZX dove A indica il numero di massa, pari alla somma di protoni e neutroni che costituiscono il nuclide, e dove Z indica il numero atomico, pari cioè al solo numero di protoni. Le differenti specie isotopiche presenti nell'universo sono il risultato di differenti stadi di nucleosintesi stellare. Le abbondanze isotopiche presenti sulla Terra sono quindi dovute sia alla composizione originale della nebulosa solare e all'interazione con la radiazione cosmica ma, recentemente, anche all'attività nucleare antropica (ad esempio per la produzione di energia elettrica o per scopi bellici).

Gli isotopi si dividono in due grandi classi in funzione della loro stabilità nel tempo. È possibile rappresentare i nuclidi nella *carta di Segré*, costituita da un piano dove in ascissa è riportato il numero di neutroni ($N=A-Z$) e in ordinata il numero di protoni (A), come visibile in Figura 2.1. Vengono definiti *isotopi instabili* quegli isotopi che subiscono decadimento radioattivo (circa 1200 conosciuti) e *isotopi stabili* quelli che non subiscono decadimento radioattivo oppure che possiedono emivite² troppo lunghe da poter essere misurate (circa 300 conosciuti). Come si può osservare da Figura 2.1, per nuclidi con Z compreso tra 1 e 20 il rapporto N/Z è pressoché pari all'unità mentre per $Z>20$ il rapporto N/Z è sempre superiore all'unità³ in quanto la repulsione coulombiana tra protoni deve essere bilanciata da una maggiore attrazione nucleare.

Nel caso di questo studio vengono utilizzati gli isotopi stabili di idrogeno (1H e ${}^2H/D$, Prozio e Deuterio, rispettivamente) e ossigeno (${}^{16}O$ e ${}^{18}O$) per tracciare gli spostamenti e i processi che interessano l'acqua nel ciclo idrologico locale della Laguna di Venezia. La geochimica degli isotopi stabili, in particolare quella degli elementi H C N O S, trova comunque moltissime applicazioni in studi ambientali, paleoambientali, ecologici e paleobiologici che vanno dalla ricerca di base fino alle scienze forensi.

2.1.1 Frazionamento isotopico

Dal punto di vista chimico gli isotopi condividono lo stesso numero di protoni e di conseguenza la stessa configurazione elettronica. Ne consegue che tra due isotopi dello stesso elemento le caratteristiche di legame, governate dagli elettroni più esterni, sono pressoché identiche. Per quei processi invece in cui è importate il ruolo della massa, come i moti rotovibrazionali di una molecola, la velocità nelle reazioni e i cambiamenti di fase, si osserverà una suddivisione preferenziale dipendente dalla massa. Tale suddivisione, definita

²L'emivita, o tempo di dimezzamento $t_{1/2}$, è il tempo che occorre affinché metà degli atomi presenti in un campione dello stesso elemento decadano in un altro elemento.

³Il valore massimo raggiunto è $N/Z \sim 1.5$ per i nuclidi stabili più pesanti.

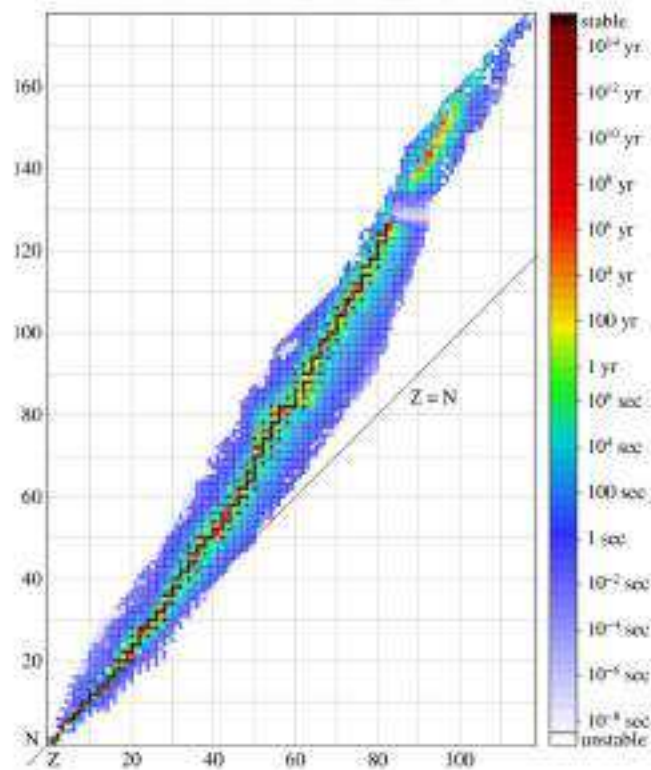


Figura 2.1: Carta di Segré. I nuclidi sono colorati in funzione dell'emivita. La linea continua identifica la relazione numero di protoni=numero di neutroni (da <http://www.cs.uml.edu/teams-academy/index.php/Physics4/Nuclides>).

frazionamento isotopico, risulta più importante per numeri di massa bassi. In Tabella 2.1 si riportano ad esempio le differenze di alcune proprietà fisico-chimiche della molecola d'acqua caratterizzata da diverse combinazioni degli isotopi di idrogeno e ossigeno⁴.

I fenomeni di frazionamento si possono suddividere in due gruppi sulla base dei processi che li generano:

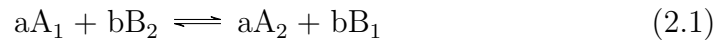
- Frazionamento all'equilibrio, governato da processi di scambio isotopico,
- Frazionamento cinetico, governato da processi che dipendono dai differenti ratei di reazione delle specie interessate.

⁴Ci si riferisce generalmente a molecole che differiscono tra loro solo per la composizione isotopica con il termine *isotopologi*.

Tabella 2.1: Caratteristiche chimico-fisiche di alcune specie isotopiche dell'acqua (Hoefs, 2008).

Proprietà	H ₂ ¹⁶ O	D ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁸ O
Densità a 20°C (g cm ⁻³)	0.997	1.1051	1.1106
Temperatura di massima densità (°C)	3.98	11.24	4.3
Temperatura di fusione a 760 Torr (°C)	0	3.81	0.28
Temperatura di ebollizione a 760 Torr (°C)	100	101.42	100.14
Pressione di vapore a 100°C (Torr)	760	721.6	
Viscosità a 20°C (mPl)	1.002	1.247	1.056

Una generica reazione di scambio isotopico può essere rappresentata dall'equazione 2.1:



dove le specie A e B contengono l'isotopo leggero (1) o pesante (2). Da questa reazione si può definire la costante di equilibrio come segue:

$$K(T, P) = \frac{(A_2/A_1)^a}{(B_2/B_1)^b} \quad (2.2)$$

I fattori principali da cui dipende la costante di equilibrio K sono la temperatura (T) del sistema e la sua pressione (P). La temperatura è sicuramente il fattore più importante nel determinare K dato che sostituzioni isotopiche governate dalla pressione, che apportano variazioni nel volume molare di solidi e liquidi, sono minime⁵.

Nel campo della geochimica isotopica viene generalmente utilizzato il fattore di frazionamento α al posto della costante di equilibrio K . Definendo quindi il rapporto isotopico R come il rapporto tra l'isotopo più raro (generalmente quello più pesante) e quello meno raro (generalmente quello più leggero) α può essere riscritta come:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (2.3)$$

Il principio alla base dell'equazione 2.1 è valido anche per l'equilibrio di fase di un materiale. Gli effetti di frazionamento all'equilibrio sono dominati dal più basso livello energetico possibile delle energie di legame, definito *zero-point energy*. Essendo tali effetti di natura quantistica risultano importanti

⁵La dipendenza dalla pressione, eccetto per l'idrogeno, risulta minima per la maggior parte dei processi che avvengono a livello della crosta e del mantello superiore (Polyakov e Kharlashina, 1994).

a basse temperature e scompaiono a temperature più elevate⁶ (Gat, 2010). La dipendenza di α dalla temperatura del sistema segue una legge del tipo:

$$\ln \alpha = \frac{C_1}{T^2} + \frac{C_2}{T} + C_3 \quad (2.4)$$

dove la temperatura T è espressa in [K]. Per temperature comprese tra 0°C e 100°C in questo studio verranno utilizzati i fattori di frazionamento liquido/vapore per gli isotopi D/H e ¹⁸O/¹⁶O definiti da Majoube (1971) e riportati nelle equazioni 2.5 e 2.6, rispettivamente.

$$\ln^D \alpha_{L/V} = \frac{2.4844 \times 10^4}{T^2} + \frac{-76.248}{T} + 5.2612 \times 10^{-2} \quad (2.5)$$

$$\ln^{18} \alpha_{L/V} = \frac{1.137 \times 10^3}{T^2} + \frac{-0.4156}{T} - 2.0667 \times 10^{-3} \quad (2.6)$$

Si riporta in Figura 2.2 l'andamento dei fattori di frazionamento liquido vapore al variare della temperatura calcolati con le equazioni 2.5 e 2.6.

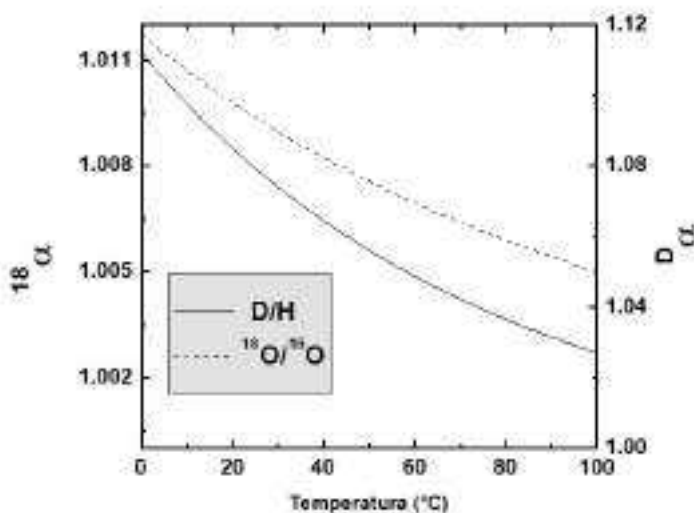


Figura 2.2: Fattori di frazionamento all'equilibrio liquido vapore per H₂O calcolati con le relazioni di Majoube (1971).

⁶Al crescere della temperatura si possono osservare inversioni di segno nel frazionamento, fenomeno denominato *crossover*. Tali effetti comunque scompaiono a temperature elevate (Hoefs, 2008). Per l'acqua ad esempio la temperatura di crossover è di 229±13°C (Horita e Wesolowski, 1994)

Come si può osservare, il fattore di frazionamento all'equilibrio sarà sempre un numero vicino all'unità. Per evitare di maneggiare numeri con molti decimali dopo la virgola si ricorre spesso all'introduzione di un'altro fattore⁷ denominato *fattore di arricchimento* definito come (Kendall e McDonnell, 2012):

$$\epsilon = (\alpha - 1) \times 10^3 \quad (2.7)$$

Per temperature inferiori a 0°C nel presente studio vengono utilizzati i fattori di frazionamento ghiaccio/vapore definiti da Ellehoj *et al.* (2013), riportati nelle equazioni 2.8 e 2.9.

$$\ln^D \alpha_{L/V} = \frac{4.8888 \times 10^4}{T^2} + \frac{-2.031^2}{T} + 0.2133 \quad (2.8)$$

$$\ln^{18} \alpha_{L/V} = \frac{8.3125 \times 10^3}{T^2} + \frac{-49.192}{T} + 0.0831 \quad (2.9)$$

I processi di frazionamento cinetico, al contrario, non avvengono in condizioni di equilibrio e sono associati a processi incompleti e unidirezionali. Ci si riferisce ad essi generalmente con frazionamenti isotopici associati a processi di trasporto tra cui l'evaporazione, la diffusione, reazioni mediate da organismi e reazioni di dissociazione. La legge di Graham, ad esempio, afferma che la velocità di effusione di un gas è inversamente proporzionale al quadrato della sua massa molecolare. Prendendo l'esempio della CO₂, caratterizzata dagli isotopi ¹²C, ¹³C e ¹⁶O, è facile dimostrare che in un sistema caratterizzato da

$$\frac{1}{2}m_{13\text{CO}_2}v_{13\text{CO}_2}^2 = \frac{1}{2}m_{12\text{CO}_2}v_{12\text{CO}_2}^2 \quad (2.10)$$

dove m è la massa molecolare e v la sua velocità, nel caso in cui le due parti dell'equazione siano uguali $E_{13\text{CO}_2} = E_{12\text{CO}_2}$ allora:

$$\frac{v_{12\text{CO}_2}}{v_{13\text{CO}_2}} = \sqrt{\left(\frac{m_{13\text{CO}_2}}{m_{12\text{CO}_2}}\right)} = \sqrt{\frac{45}{44}} = 1.011 \quad (2.11)$$

⁷La nomenclatura utilizzata in letteratura può talvolta portare in confusione il lettore in quanto autori diversi utilizzano costanti con nomi differenti per indicare le stesse cose. Ad esempio Craig e Gordon (1965) utilizzano α^* e α^+ per indicare se il fattore di frazionamento è minore o maggiore all'unità. Horita *et al.* (2008) nell'esposizione del modello Craig-Gordon utilizza ϵ^* come fattore di frazionamento ma espresso come deviazione dall'unità ($(\epsilon^* = 1 - \alpha_{V/L})10^3$).

Il valore (adimensionale) ovviamente risulta maggiore dell'unità dimostrando che la CO₂ caratterizzata da ¹²C diffonde circa l'1% più velocemente di quella caratterizzata da ¹³C ⁸.

I fattori di frazionamento cinetico legati all'evaporazione (D/H, ¹⁸O/¹⁶O nella molecola d'acqua) verranno ampiamente discussi nelle sezioni 2.3.2 e 2.3.3, dove vengono trattati i modelli utilizzati per descrivere tale fenomeno.

2.1.2 L'unità δ

Generalmente la precisione con cui vengono effettuate misure di abbondanze relative delle specie isotopiche tra due campioni (i.e. un confronto tra campioni) è superiore all'accuratezza delle misure di abbondanza relativa su un singolo campione. Risulta quindi conveniente riferire le proprie misure di abbondanza come scostamento da uno standard che sia comune a tutti i laboratori. A tal riguardo, l'unità δ [‰] è la forma più comune con cui vengono presentati i dati isotopici ed è definita nell'equazione 2.12:

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{campione}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 10^3 \quad (2.12)$$

dove con R si indica il rapporto tra l'isotopo più raro e quello più comune nel campione e nello standard. Per quanto riguarda la geochimica isotopica nel ciclo delle acque ci si riferisce a quella che dovrebbe essere l'abbondanza relativa di D/H e ¹⁸O/¹⁶O nelle acque della più grande riserva idrica sulla Terra, cioè gli oceani. La composizione isotopica media dell'acqua oceanica è stata scelta quindi come 0 della scala δ (Craig, 1961b) e ci riferisce ad essa con lo *Standard Mean Ocean Water* (SMOW). In accordo con Coplen (1994) lo standard SMOW viene sostituito dal Vienna-SMOW⁹ della *International Atomic Energy Agency* (IAEA). La calibrazione di un campione, o di uno standard interno di laboratorio, viene effettuata su una retta passante per VSMOW2 e un altro standard distribuito sempre dalla IAEA, denominato *Standard Light Antarctic Precipitation 2* (SLAP2). Ci si riferisce quindi a tale scala come VSMOW2-SLAP2. Le composizioni isotopiche espresse come abbondanze relative e in unità δ dei due standard sono riportate in Tabella 2.2. La calibrazione con due punti viene effettuata utilizzando l'equazione 2.13 (Gonfiantini, 1978).

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{campione}}}{R_{\text{VSMOW2}}} - 1 \right) \left(\frac{\delta_{\text{SLAP2}}}{(R_{\text{SLAP2}} - R_{\text{VSMOW2}})/R_{\text{VSMOW2}}} \right) \quad (2.13)$$

⁸Il valore di 1.011 vale in condizioni di gas ideale quindi in assenza di collisioni con altre molecole o dalla presenza di forze intermolecolari. Il valore effettivo del rapporto tra le velocità misurato in aria è 1.0044.

⁹Ora Vienna-SMOW 2.

Tabella 2.2: Rapporti isotopici e valori δ degli standard usati per la scala VSMOW2-SLAP2. ^aHagemann *et al.* (1970). ^bBaertschi (1976). ^cHayes (1983). ^dMartin e Gröning (2009).

	Rapporto isotopico $R (\pm\sigma)$	Valore $\delta(\pm\sigma)$ (‰)
VSMOW2		
D/H ^a	$155.76(\pm 0.10) \times 10^{-6}$	$0(\pm 0.3)$
¹⁸ O/ ¹⁶ O ^b	$2005.2(\pm 0.4) \times 10^{-6}$	$0(\pm 0.02)$
¹⁷ O/ ¹⁶ O ^c	$379(\pm 2) \times 10^{-6}$	
SLAP2		
D/H ^d	$89.02(\pm 0.05) \times 10^{-6}$	$-427.5(\pm 0.3)$
¹⁸ O/ ¹⁶ O ^d	$1893.9(\pm 0.5) \times 10^{-6}$	$-55.5(\pm 0.02)$

Ci si riferirà da qui in poi alla composizione isotopica dell'acqua principalmente con l'unità δ utilizzando $\delta^{18}\text{O}$ e δD per riferirsi ai rapporti tra ¹⁸O/¹⁶O e D/H rispetto allo standard VSMOW2. Generalmente le variazioni isotopiche sono abbastanza piccole da poter approssimare la scala δ ad una scala lineare. Tuttavia, se le variazioni isotopiche sono ampie, tale approssimazione può portare all'introduzione di errori. Tali errori vengono evitati se i rapporti isotopici sono maneggiati come R anziché unità δ .

2.2 Gli isotopi stabili di H e O nella componente atmosferica del ciclo delle acque

Le idee espresse dagli antichi, più di duemila anni fa, ponevano già l'accento sulla componente atmosferica del ciclo delle acque, collegando l'acqua che evapora dalla terra all'acqua che poi ricade dalle nubi, motivando come motore dietro a tutto ciò l'energia solare¹⁰. Quello che oggi sappiamo dei processi che avvengono nella componente atmosferica del ciclo idrologico viene raffigurato dall'illustrazione di Figura 2.3. La componente atmosferica del ciclo dell'acqua è del tutto simile ad una colonna di distillazione che opera a scala planetaria. Ne consegue che per ciascun processo che coinvolge un passaggio di fase, come l'evaporazione dell'acqua degli oceani o la formazione della pioggia per condensazione, vi sia un frazionamento isotopico. In generale si può affermare che il vapore originato da una massa d'acqua evaporante è impoverito di isotopi pesanti rispetto all'acqua di partenza ($\delta_V < \delta_L$).

¹⁰Già Anassimandro di Mileto (610-546 a.C.), tre secoli prima di Aristotele, avrebbe dato una delle prime spiegazioni corrette di quello che oggi riteniamo un passaggio chiave del ciclo dell'acqua affermando che “*Le piogge sono prodotte dal vapore che sotto l'azione del sole si innalza dalla terra*”. Riportato dal Diels (1934) e citato da Brutsaert (1975).

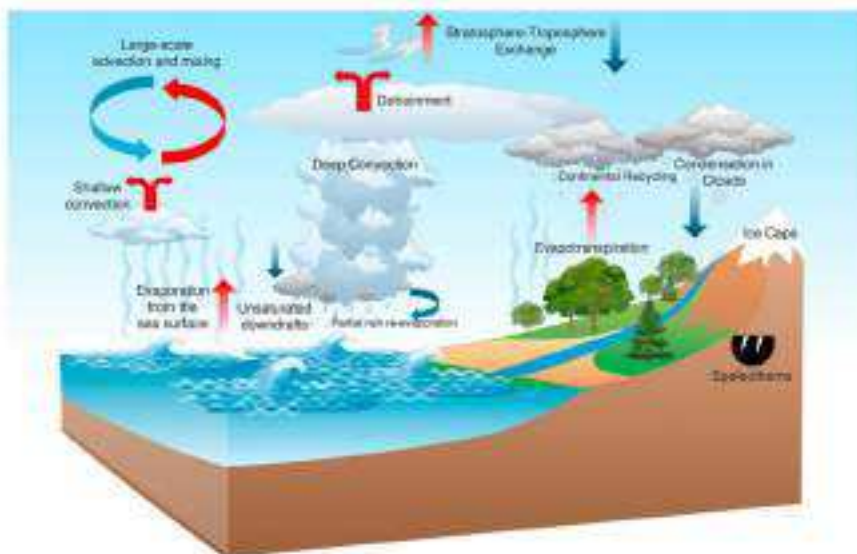


Figura 2.3: Raffigurazione dei principali processi che governano la composizione isotopica del vapore acqueo atmosferico. Le frecce blu indicano processi che tendono ad impoverire di isotopi pesanti il vapor d'acqua mentre le frecce rosse processi che lo arricchiscono (Galewsky *et al.*, 2016).

Al contrario, la condensazione (parziale) di una massa di vapore produrrà una precipitazione più arricchita rispetto alla massa di vapore di partenza, seguendo lo schema di Figura 2.4.

Le combinazioni più comuni dei differenti isotopi di idrogeno e ossigeno che si trovano nell'idrosfera sono $^1\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$ ($\sim 99.73\%$), $^1\text{H}^1\text{H}^{18}\text{O}$ ($\sim 0.20\%$), $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ ($\sim 0.031\%$) e $^1\text{H}^1\text{H}^{17}\text{O}$ ($\sim 0.038\%$) e le loro differenti tensioni di vapore sono la causa principale dei frazionamenti isotopici. Alcuni valori δ tipici che si possono trovare nel ciclo idrologico sono riportati in Tabella 2.3.

Si devono probabilmente ad Urey (1948) le prime misure della composizione isotopica delle acque oceaniche ma bisogna aspettare qualche anno prima che Dansgaard (1954) presenti i primi dati relativi alla composizione isotopica delle precipitazioni e della loro relazione con la temperatura¹¹. Tuttavia, il primo studio a carattere globale sulla composizione isotopica delle

¹¹È interessante osservare che Dansgaard, mosso dalla curiosità di conoscere la composizione isotopica della pioggia, all'inizio dell'estate del 1952 prelevò una serie di campioni durante il passaggio di un sistema di bassa pressione sopra Copenaghen utilizzando un pluviometro costituito solamente da un imbuto e una bottiglia di birra, probabilmente Carlsberg (Dansgaard, 2004).

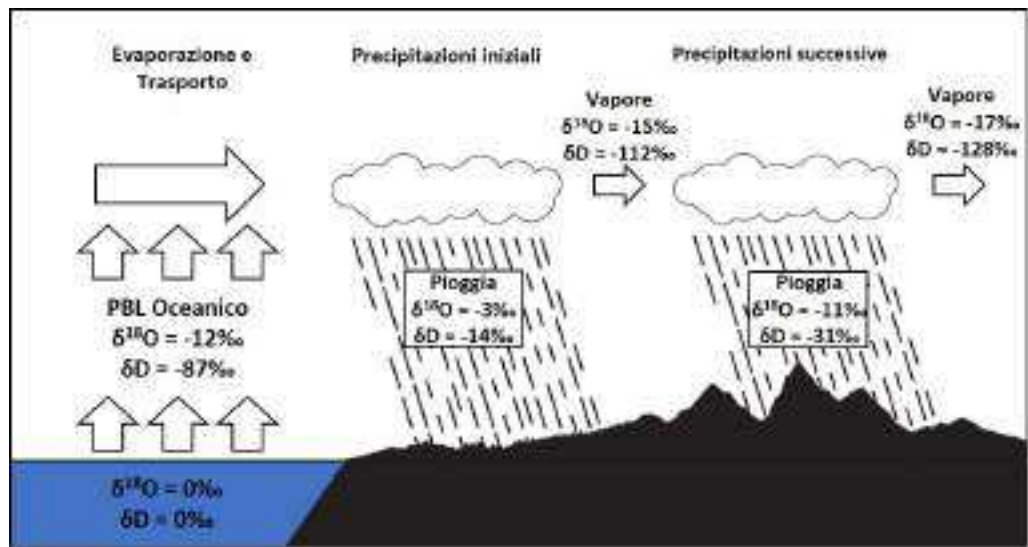


Figura 2.4: Processo di evaporazione, trasporto e precipitazione e relativa composizione isotopica di vapore, precipitazioni in accordo con Hoefs (2008) e Coplen *et al.* (2000). La perdita di massa della nuvola tramite precipitazione alleggerisce la composizione isotopica del vapore seguendo una distillazione Rayleigh.

acque dolci¹² è sicuramente quello di Craig (1961a). Nel suddetto studio viene evidenziata la robusta relazione lineare tra $\delta^{18}O$ e δD nelle acque dolci in generale, visibile in Figura 2.5, considerando campioni di precipitazioni, acque di lago e di fiume provenienti da tutto il mondo. In particolare, viene suggerito che sia una distillazione Rayleigh il processo globale che governa la composizione isotopica delle precipitazioni. Dato che la retta che meglio descrive l'andamento delle precipitazioni sparse per il globo nel piano $\delta^{18}O$ - δD ha carattere generale, ci si riferisce spesso ad essa come *Global Meteoric Water Line* (GMWL). La validità del modello di regressione determinato da Craig (1961a) è stato successivamente confermato da una raccolta di dati trentennali dalle stazioni del progetto Global Network of Isotopes in Precipitation (GNIP). Prendendo in considerazione le medie aritmetiche e le medie pesate (utilizzando la precipitazione totale come peso) ottenute dalle stazioni GNIP sparse per il globo sono state infatti ottenute le equazioni 2.14 e 2.15, rispettivamente (Rozanski *et al.*, 1993):

$$\delta D = (8.17 \pm 0.06)\delta^{18}O + (10.4 \pm 0.7)\text{‰} \quad R^2 = 0.99 \quad n = 206 \quad (2.14)$$

$$\delta D = (8.20 \pm 0.07)\delta^{18}O + (11.3 \pm 0.7)\text{‰} \quad R^2 = 0.98 \quad n = 205 \quad (2.15)$$

¹²Probabilmente fu Friedman (1953) il primo ad osservare la forte correlazione tra $\delta^{18}O$ e δD nelle acque dolci.

Tabella 2.3: Valori δ in alcuni comparti del ciclo idrologico (Mook e Rozanski, 2000). I valori di pioggia e neve alle medie latitudini sono relative a precipitazioni estive e invernali della stazione IAEA di Vienna, rispettivamente.

Comparto	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	δD (‰)
Oceano	-6...+3	-28...+10
Ghiaccio marino artico	-3...+3	0...+25
Vapore d'acqua sopra gli oceani	-15...-11	-100...-75
Ghiacciai alpini	-19...-3	-130...-90
Precipitazioni Groenlandia	-39...-25	<-150...-100
Precipitazioni Antartiche	-60...-25	<-150...-100
Precipitazioni Subtropicali	-8...-2	-50...-20
Pioggia (medie latitudini)	-10...-3	-80...-20
Neve (medie latitudini)	-20...-10	-160...-80

A livello locale/regionale, estrapolando una linea di regressione dalla composizione isotopica delle precipitazioni, si ottengono valori di pendenza e intercetta leggermente differenti che sono quindi sito-specifici. Ci si riferisce quindi alla linea delle acque meteoriche locali con la dicitura *Local Meteoric Water Line* (LMWL).

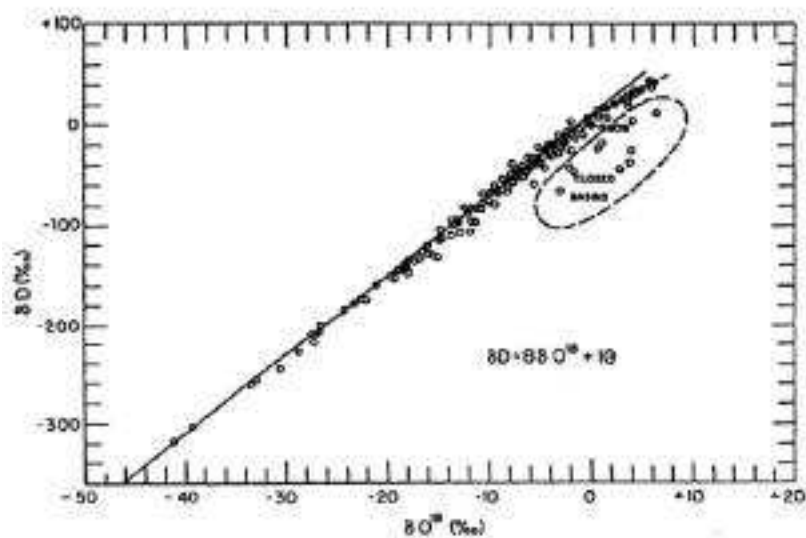


Figura 2.5: Linea delle acque meteoriche globale (GMWL) da Craig (1961a).

2.2.1 Processi che controllano la composizione isotopica nelle precipitazioni

Il vapore acqueo, durante il trasporto atmosferico o l'innalzamento convettivo, può subire condensazione con rimozione di parte del contenuto sotto forma di fase liquida (le precipitazioni). La quantità di vapore acqueo che può essere contenuta nell'aria dipende in maniera non lineare dalla temperatura¹³, come previsto dall'equazione 2.16, detta anche di *Clausius-Clapeyron*:

$$\frac{de_s}{dT} = \frac{e_s L_{vap}}{RT^2} \quad (2.16)$$

dove e_s [Pa] è la pressione di vapore saturo, T è la temperatura [K], L_{vap} è il calore latente di vaporizzazione dell'acqua [$4.066 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} = 2.272 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$] ed R è la costante universale dei gas [$8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]. Separando le variabili e mantenendo L_{vap} costante si può integrare l'equazione 2.16 ottenendo:

$$\int_{e_{s0}}^{e_s(T)} \frac{de_s}{e_s} = \int_{T_0}^T \frac{L_{vap} dT}{RT^2} \quad (2.17)$$

$$\ln \frac{e_s(T)}{e_{s0}} = \frac{L_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (2.18)$$

Sviluppando la differenza tra parentesi, e considerando che per piccole variazioni di T , $TT_0 \approx T^2$, si ottiene l'equazione 2.19:

$$e_s(T) = e_{s0} e^{\left(\frac{L_{vap}}{RT^2} (T - T_0) \right)} \quad (2.19)$$

Esistono varie approssimazioni della legge generale qui presentata per determinare la pressione di vapore saturo, quella utilizzata in questo studio è la seguente (Engineering ToolBox, 2017)

$$e_s = e^{77.3450 + 0.0057T - 7235/T} / T^{8.2} \quad (2.20)$$

L'effetto della temperatura sulla composizione isotopica delle precipitazioni viene invece generalmente approssimato dalle relazioni lineari riportate nelle equazioni 2.21 e 2.22 per $\delta^{18}\text{O}$ e δD , rispettivamente (Dansgaard, 1964):

$$\delta^{18}\text{O} = 0.689T - 13.6\text{‰} \quad (2.21)$$

¹³La pressione di vapore dipende anche dalla pressione atmosferica. In condizioni di equilibrio termodinamico infatti, poiché i potenziali chimici delle due fasi devono eguagliarsi ($d\mu(g) = d\mu(l)$) si ottiene che per la pressione di vapore dipende dalla pressione nella seguente forma $e_a = e_{a0} e^{\left(\frac{V_m(l)}{RT} \right) \Delta e_a}$, dove e_a è la pressione di vapore, $V_m(l)$ il volume molare dell'acqua liquida, T è la temperatura e R è la costante universale dei gas.

$$\delta^{18}O = 5.6T - 100\text{‰} \quad (2.22)$$

dove T è la temperatura dell'aria misurata al suolo [$^{\circ}\text{C}$]. Queste relazioni tuttavia non hanno carattere generale. Ad esempio, per le medie e alte latitudini, il gradiente $\delta^{18}O/T$ [$\text{‰ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$] è stimato pari a 0.58 mentre può spaziare da 0.76 a 0.90 per l'Antartide (Rozanski *et al.*, 1993). Ci sono 5 principali fenomeni che influenzano la composizione isotopica delle precipitazioni e che sono legati alla temperatura:

- **Effetto stagionalità**, le precipitazioni invernali sono impoverite di isotopi pesanti rispetto a quelle estive.
- **Effetto latitudine**, le masse di vapore soggette a trasporto da latitudini inferiori a latitudini maggiori sono sottoposte ad un abbassamento della temperatura con conseguente distillazione.
- **Effetto altitudine**, la massa d'aria soggetta ad espansione adiabatica per sollevamento tenderà a raffreddarsi. Da ciò ne consegue che si osserva una diminuzione dei valori δ all'aumentare della quota¹⁴.
- **Effetto continentalità**, come per l'effetto latitudine, le precipitazioni man mano che si svilupperanno verso l'interno del continente saranno impoverite di isotopi pesanti per via della distillazione frazionata.
- **Effetto quantità**, durante lo sviluppo di una precipitazione intensa la composizione isotopica della pioggia tenderà a diminuire a causa della distillazione frazionata, che alleggerisce sempre più la massa di vapore, e della diminuzione delle temperature.

Tutti i processi qui sopra descritti possono concorrere nella composizione isotopica delle precipitazioni. Il punto fondamentale è che la condensazione avviene all'interno della nuvola, dove l'umidità relativa è del 100%, da cui consegue che questi processi sono legati all'equilibrio isotopico liquido-vapore.

2.2.2 Definizione dell'eccesso di deuterio (d)

Lo scostamento da 0‰ nell'intercetta della GMWL è servita come spunto per indagare gli effetti isotopici dell'evaporazione sugli oceani (sorgente predominante delle precipitazioni), dimostrando che quest'ultima non avviene

¹⁴Nel versante sopravento di una barriera orografica i valori δ diminuiscono con l'altitudine. Tuttavia, questa semplice relazione non si osserva per zone montuose più interne o nei versanti sottovento delle montagne. Il gradiente verticale è tipico di ogni località.

in condizioni di equilibrio. L'intercetta caratterizza quindi il grado di disequilibrio del sistema ed è collegata alle condizioni di evaporazione quali rateo [mm h^{-1}] e regime di umidità (Ferronsky e Polyakov, 2012). Con una serie di misure della composizione isotopica nel boundary layer oceanico Craig e Gordon (1965) definirono come avvengono gli scambi isotopici durante l'evaporazione. Il fatto che l'evaporazione sia governata da processi cinetici (l'umidità sopra gli oceani media $\ll 100\%$) pone la comprensione di quest'ultimi di fondamentale importanza.

Il fattore 8 nella GMWL è legato al frazionamento all'equilibrio tra vapore e liquido ed è circa pari al rapporto tra i fattori di arricchimento di ^{18}O e D tra i 20°C e i 30°C , ovvero $^D\epsilon/^{18}\epsilon \approx \ln^D\alpha/\ln^{18}\alpha \approx 8$. Si era osservato che acque soggette ad evaporazione si distribuiscono nel piano $\delta^{18}\text{O}$ - δD seguendo linee con pendenze di gran lunga inferiori (5-6, dette linee di evaporazione), non spiegabili con il frazionamento isotopico di una semplice distillazione e considerando l'equilibrio isotopico (Craig *et al.*, 1963). Tuttavia è questo il motivo per cui campioni soggetti ad evaporazione si trovano sempre al di sotto della linea delle acque meteoriche, come i bacini chiusi raggruppati in Figura 2.5.

Un parametro secondario che viene largamente utilizzato per indicare la distanza dalle condizioni di equilibrio isotopico, quindi, è proprio legato alla relazione individuata della GMWL. Tale parametro, chiamato eccesso di deuterio (d [‰]) è definito come (Dansgaard, 1964):

$$d = \delta D - 8\delta^{18}\text{O} \quad (2.23)$$

Durante il passaggio di fase liquido-vapore in condizioni di sottosaturazione, la molecola d'acqua marcata dall'isotopo D diffonde più velocemente rispetto alla molecola d'acqua marcata da ^{18}O . Dato che il flusso diffusivo è direttamente proporzionale al coefficiente di diffusività e all'umidità (Legge di Fick, equazione 2.35), ne consegue che l'eccesso di deuterio nel vapore acqueo presenta valori elevati per $\text{RH} \approx 0\%$, mentre si abbassa per $\text{RH} \approx 100\%$ ¹⁵. L'eccesso di deuterio nelle precipitazioni è quindi legato alle condizioni di prima evaporazione (sugli oceani) poiché gli effetti diffusivi si manifestano solo in condizioni di sottosaturazione e scompaiono durante il processo di condensazione che invece è governato solo da fenomeni di equilibrio isotopico all'interno delle nuvole.

¹⁵Ovviamente, $d \approx 0\%$ solamente se si considera un'acqua in fase liquida che abbia a sua volta $d \approx 0\%$ in condizioni di equilibrio isotopico.

2.3 Modelli per la descrizione della composizione isotopica del vapore acqueo

2.3.1 Distillazione Rayleigh

Il fatto che le diverse specie isotopiche dell'acqua posseggano diverse pressioni di vapore porta ad un significativo frazionamento durante i processi di cambiamento di fase. Le specie isotopicamente più leggere quindi tenderanno ad arricchirsi nel vapore acqueo mentre quelle più pesanti tenderanno ad arricchirsi nella fase liquida. L'evoluzione della composizione isotopica durante questo processo, se la frazione condensata viene continuamente rimossa, può essere descritta come una distillazione isotopica e viene trattata utilizzando le equazioni di Rayleigh (Rayleigh, 1896).

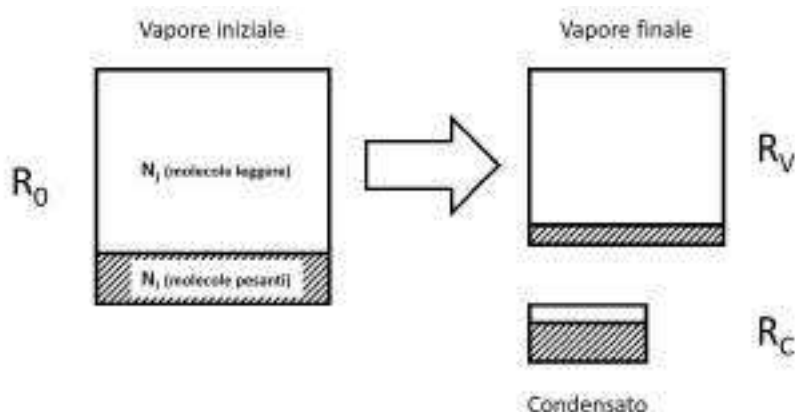


Figura 2.6: Condensazione di una massa di vapore di composizione isotopica iniziale $R_0 = N_i/N_j$. Dopo la condensazione la fase vapore (R_V) è impoverita di molecole pesanti mentre la fase condensata (R_C) ne è arricchita.

Seguendo l'esempio di Figura 2.6 possiamo definire il rapporto tra isotopi pesanti e leggeri in una massa di vapore come:

$$R = \frac{N_i}{N_j} \quad (2.24)$$

$$N = N_i + N_j \quad (2.25)$$

dove N_i è il numero molecole della specie pesante ed N_j è il numero delle molecole della specie leggera. Inoltre, dato che $N_j \gg N_i$, si può assumere che $N \approx N_j$. Di conseguenza, il rapporto tra le specie isotopiche nel vapore diventa $R = N_i/N$. Poiché assumiamo che ad ogni momento la frazione condensata venga completamente rimossa (come può succedere ad esempio

durante una precipitazione) la composizione isotopica del nuovo vapore dipenderà anche dalla differenza del numero di molecole presente nelle due fasi. La variazione della composizione isotopica in funzione del numero di molecole nel sistema viene quindi espressa come:

$$\frac{dR}{dN} = \frac{1}{N} \left(\frac{dN_i}{dN} - \frac{N_i}{N} \right) \quad (2.26)$$

$$\frac{dR}{dN} = \frac{R}{N}(\alpha - 1) \quad (2.27)$$

dove viene assunto che la separazione tra le due fasi sia governata solamente dal fattore di frazionamento all'equilibrio (α) e che la temperatura non vari durante il processo. L'equazione differenziale a variabili separabili 2.27 può essere integrata facilmente per R_0 e N_0 :

$$\int_{R_0}^R \frac{dR}{R} = \int_{N_0}^N (\alpha - 1) \frac{dN}{N} \quad (2.28)$$

$$\frac{R}{R_0} = \frac{N}{N_0}^{(\alpha-1)} \quad (2.29)$$

Definendo la frazione di vapore rimasto $f = N/N_0$, l'equazione 2.29 diviene la nota equazione 2.30 detta *distillazione Rayleigh*:

$$R = R_0 f^{(\alpha-1)} \quad (2.30)$$

L'equazione 2.30, per valori di α prossimi ad 1 e δ_0 vicini a zero, può essere approssimata in unità δ come (Kendall e McDonnell, 2012):

$$\delta \approx \delta_0 f^{(\alpha-1)} \quad (2.31)$$

Partendo dunque da una massa di vapore di composizione isotopica iniziale pari a δ_0 a cui viene man mano abbassata la temperatura (ad esempio per una variazione latitudinale o di quota) l'evoluzione delle composizioni isotopiche di vapore e condensato seguono l'andamento del grafico di Figura 2.7. In questo caso sono state poste le condizioni iniziali $\delta^{18}O = -12\text{‰}$ e $T = 20^\circ$ e la frazione di vapore residuo (f) viene calcolata dalla pressione di vapore saturo al variare della temperatura. La composizione isotopica del condensato può essere calcolata dalla composizione isotopica del vapore in quanto $R_C = \alpha R_V$.

Dal grafico di Figura 2.7 si può osservare che $\delta \rightarrow -\infty$ per $f \rightarrow 0$ e quindi, al diminuire della temperatura, vapore e precipitazioni presenteranno valori δ sempre più negativi. In secondo luogo, il fattore di frazionamento all'equilibrio varia ad ogni passaggio di fase (Dansgaard, 1964), facendo variare

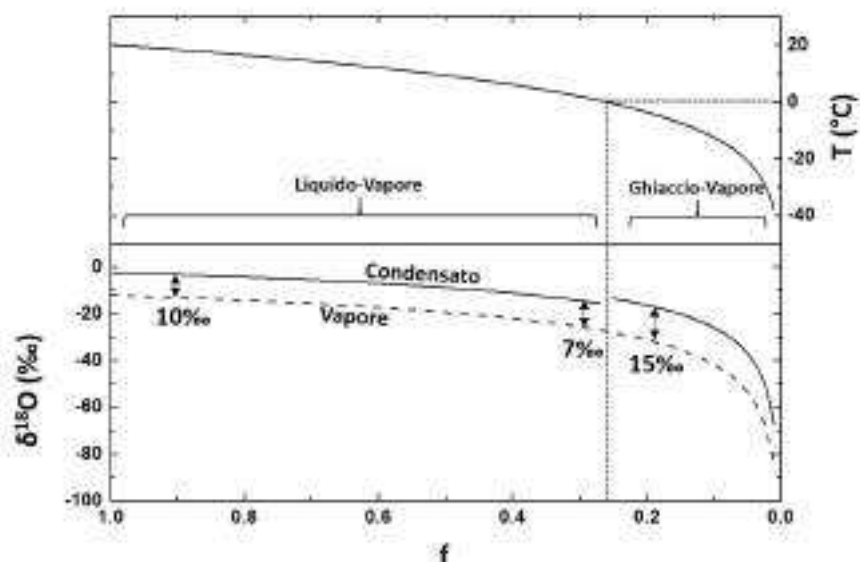


Figura 2.7: Evoluzione della composizione isotopica ($\delta^{18}O$) di vapore e precipitazioni durante una distillazione al variare della frazione residua di vapore (f).

a sua volta lo scostamento tra vapore e condensato (definito dal fattore di arricchimento ϵ). Infine, particolare attenzione deve essere posta per temperature inferiori al punto di congelamento, in quanto lo scambio isotopico tra le due fasi non è più liquido-vapore bensì solido-vapore.

Un sistema in cui il prodotto di condensazione viene prontamente rimosso durante il cambiamento di fase viene definito un sistema Rayleigh “aperto” (*Rayleigh Open System*). Questo tipo di processo rispecchia, in prima approssimazione, come evolve la composizione isotopica durante le precipitazioni ma non è l’unico processo di distillazione che può avvenire. Altri due tipi di sistemi vengono generalmente presi in considerazione (Gat, 1996):

- Sistema chiuso (*Rayleigh Closed System*) in cui le due fasi coesistono e sono in equilibrio isotopico tra loro. L’esempio più calzante è quello della formazione di una nube. Il vapor d’acqua subendo condensazione forma dapprima numerose goccioline che devono raggiungere un volume tale da permetterne la precipitazione¹⁶.

¹⁶In prima approssimazione una goccia di pioggia è formata da circa 10000 particelle liquide.

- Sistema stazionario (*Rayleigh Steady-State System*) in cui il flusso uscente di materia (condensato) è rimpiazzato da un flusso entrante di composizione isotopica nota (δ_{in}). Allo stato stazionario i due flussi avranno composizione isotopica uguale.

Numerosi studi mostrano una significativa correlazione tra composizione isotopica del vapore e umidità che può essere in parte spiegata da una distillazione Rayleigh (Griffis *et al.*, 2016; Lee *et al.*, 2006; Noone *et al.*, 2013; Steen-Larsen *et al.*, 2016). Un modello di distillazione spesso utilizzato è un'approssimazione delle equazioni originali di Rayleigh che lega la composizione isotopica del vapore al rapporto di mescolamento (w) come riportato nell'equazione 2.32 (Lee *et al.*, 2006):

$$\delta_v = \delta_{v,0} + \frac{\alpha - 1}{1 - \alpha(1 - f)} \ln((1 - \alpha(1 - f)) w/w_0 + \alpha(1 - f)) \quad (2.32)$$

dove α è il fattore di frazionamento all'equilibrio (adimensionale), f è un fattore di rainout (paragonabile alla frazione di vapore residuo, adimensionale) e w è il rapporto di mescolamento o concentrazione di vapore acqueo in aria [mmol mol^{-1}]. Variando opportunamente il parametro f tra 0 e 1 è possibile definire tre diversi tipi di sistemi Rayleigh:

- Per $f \rightarrow 1$ sistema aperto:

$$\delta_v = \delta_{v,0} + (\alpha - 1) \ln(w/w_0) \quad (2.33)$$

- Per $f \rightarrow 0$ sistema chiuso:

$$\delta_v = \delta_{v,0} - \ln((1 - \alpha)w/w_0 + \alpha) \quad (2.34)$$

- Per valori di f intermedi distillazione Rayleigh con parziale rainout.

2.3.2 Modello Craig-Gordon per l'evaporazione

Il modello di distillazione di Rayleigh può essere usato sia per descrivere l'evoluzione della composizione isotopica del vapore durante la condensazione che durante l'evaporazione da una riserva di acqua liquida. Tuttavia, sin dalla nascita della geochimica isotopica si è reso evidente che corpi idrici sottoposti ad evaporazione non giacevano sulla GMWL (come ci si aspetterebbe da una distillazione Rayleigh) ma si posizionavano alla sua destra. Inoltre si era osservato che l'arricchimento in isotopi pesanti nelle acque soggette a forte evaporazione era in parte limitato (Horita *et al.*, 2008). Il frazionamento isotopico che accompagna il processo di distillazione Rayleigh infatti

è governato solo da processi all'equilibrio (e quindi principalmente legati alla temperatura) mentre il fenomeno dell'evaporazione è dominato da processi cinetici legati alla diffusione dei gas. La diffusione di un gas può essere descritta dalla seconda legge di Fick secondo cui (in una singola dimensione):

$$J = -D \frac{de}{dx} \quad (2.35)$$

dove J è il flusso diffusivo definito come unità di concentrazione su unità di tempo e di area [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$], D è il coefficiente di diffusività [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] (e.g. $2.82 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ per il vapore acqueo in aria a 25°C), e è la concentrazione [mol m^{-3}] ed x è la coordinata spaziale [m]. Craig e Gordon (1965) proposero un modello per descrivere la composizione isotopica del flusso netto di evaporazione da superfici liquide utilizzando in maniera combinata fenomeni di frazionamento all'equilibrio, di trasporto diffusivo e di trasporto turbolento. Il modello Craig-Gordon, schematizzato nella Figura 2.8, identifica quindi tre diversi strati (*layer*): uno strato dove l'umidità relativa è del 100% e dove avvengono scambi in equilibrio isotopico (frazionamento all'equilibrio), uno strato dove l'umidità relativa è inferiore al 100% in cui dominano i processi diffusivi (frazionamento cinetico) ed uno strato dove avviene rimescolamento turbolento (nessun frazionamento isotopico).

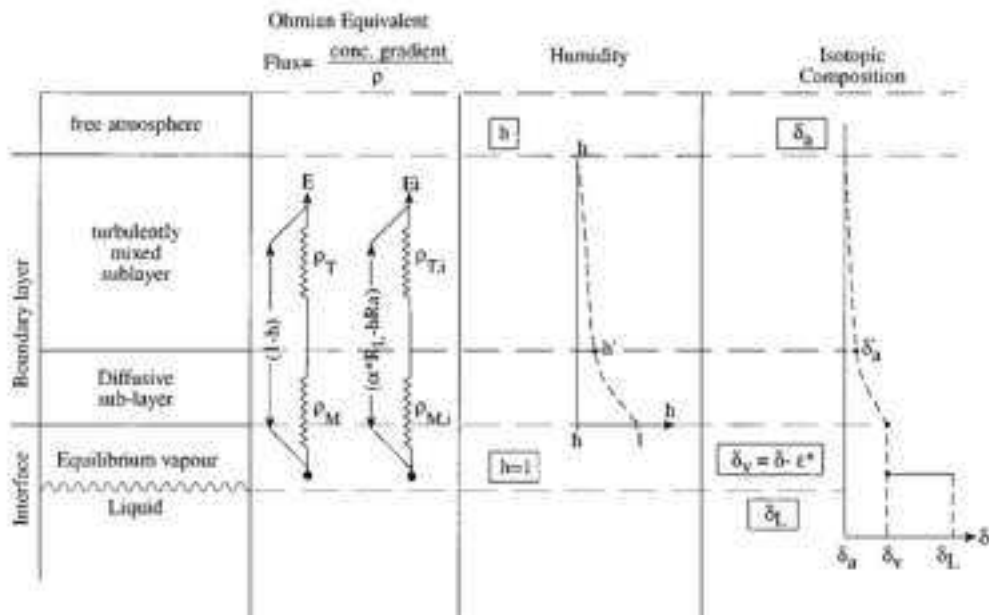


Figura 2.8: Schema del modello Craig-Gordon (Gat, 1996).

Il flusso che attraversa ciascuno strato può essere descritto in prima approssimazione come proporzionale al gradiente verticale di umidità ($0 \leq h < 1$)

e inversamente proporzionale alla resistività al trasporto (ρ) come visibile nell'equazione 2.36.

$$E \propto \frac{(1-h)}{\rho} \quad (2.36)$$

Secondo la nomenclatura dell'equazione 2.36 la resistenza al trasporto ρ è data dalla somma della resistività al trasporto diffusivo e al trasporto turbolento ($\rho = \rho_M + \rho_T$). Definendo E il flusso vapore totale ed E_i il flusso di vapore marcato dall'isotopo i , il rapporto isotopico nel flusso di vapore (R_E) risulta:

$$R_E = \frac{E_i}{E} = \frac{(\alpha_{V/L}R_L - hR_a)}{(1-h)\rho_i/\rho} \quad (2.37)$$

dove: $\alpha_{V/L}$ è il fattore di frazionamento vapore/liquido, R_L è il rapporto isotopico del liquido evaporante e R_a è il rapporto isotopico del vapore atmosferico. L'equazione 2.37 può essere espressa in notazione δ come da equazione 2.38:

$$\delta_E = \frac{\alpha_{V/L}\delta_L - h\delta_a - \epsilon^* - \Delta\epsilon}{(1-h) + \Delta\epsilon/10^3} \quad (2.38)$$

dove δ_L è la composizione isotopica del liquido, δ_a è la composizione isotopica del vapore acqueo atmosferico, ϵ^* è il fattore di frazionamento espresso come deviazione dall'unità ($(\epsilon^* = 1 - \alpha_{V/L}) \times 10^3$) e $\Delta\epsilon$ è il fattore di frazionamento cinetico. Poiché α è un valore molto vicino a 1 e $\Delta\epsilon/10^3$ è un valore molto vicino a zero spesso viene utilizzata la versione semplificata del modello Craig-Gordon espressa come (Gat, 1996):

$$\delta_E \approx \frac{\delta_L - h\delta_a - \epsilon^* - \Delta\epsilon}{(1-h)} \quad (2.39)$$

Il fattore di frazionamento cinetico $\Delta\epsilon$ tiene conto della diffusività delle diverse specie isotopiche (isotopologi dell'acqua diversi diffondo in aria con ratei diversi) e può essere rappresentato in funzione della resistività al trasporto ρ secondo l'equazione 2.40:

$$\Delta\epsilon = (1-h) \left(\frac{\rho_i}{\rho} - 1 \right) 10^3 = (1-h) \frac{\rho_M}{\rho} \left(1 - \frac{\rho_{Mi}}{\rho_M} \right) 10^3 \quad (2.40)$$

dove ρ_{Mi} e ρ_M sono la resistività al trasporto diffusivo (la componente turbolenta non viene considerata in quanto non comporta frazionamento isotopico) per la specie isotopica i e per quella più abbondante. Poiché la diffusione è

proporzionale a D^{-n} , dove D è il coefficiente di diffusione delle diverse specie isotopiche in aria e l'esponente n può assumere valori da 0.5 (condizioni turbolente) a 1 (aria completamente ferma), il rapporto ρ_{Mi}/ρ_M può essere sostituito da $(D_i/D)^n$. Espandendo in serie si ottiene la forma approssimata riportata in 2.41

$$\Delta\epsilon = (1 - h) \frac{\rho_M}{\rho} n \left(1 - \frac{D_i}{D} \right) 10^3 \quad (2.41)$$

che viene generalmente presentata come di seguito

$$\Delta\epsilon = \theta(1 - h)C_k \quad (2.42)$$

dove $\theta = \rho_M/\rho$ e $C_k = n(1 - D_i/D)$. θ è un parametro stimato empiricamente, generalmente vicino all'unità, che può assumere valori inferiori a 1 se il flusso evaporativo perturba significativamente l'umidità atmosferica (Gat e Lister, 1995; Gat, 1996). θ rappresenta un termine ponderale che tiene conto del rapporto tra la resistività al trasporto diffusivo molecolare rispetto alla somma della resistività al trasporto molecolare e turbolento (Gat *et al.*, 2003). Il parametro C_k è stato sia stimato dalla teoria cinetica dei gas che sperimentalmente. Si rimanda alla pubblicazione di Horita *et al.* (2008) per una trattazione completa riguardo la stima dei parametri di frazionamento cinetico. In questo studio verranno utilizzate le diffusività molecolari stimate sperimentalmente da Merlivat (1978) pari a 0.9757 e 0.9727 per D_{HDO}/D_{H_2O} e $D_{H_2^{18}O}/D_{H_2O}$ ¹⁷, rispettivamente. Per quanto concerne i parametri θ e n , essi sono stati stimati per l'ambiente lagunare da alcuni esperimenti in campo (capitolo 6).

2.3.3 Modello Craig-Gordon: Global Closure Assumption (MJ79)

Come si è visto nell'equazione 2.38, la composizione isotopica del flusso di vapore dipende dalla composizione isotopica dell'umidità atmosferica (δ_a) in cui va a mescolarsi. Ciò può essere limitante in quanto, molto spesso, non si conosce la composizione isotopica dell'umidità a meno che questa non venga misurata direttamente (come in questo studio) o venga stimata dalla composizione isotopica delle precipitazioni, con le dovute cautele, oppure venga ottenuta dagli output di *Global/Regional Circulation Model* che integrano la

¹⁷Spesso espressi nella forma $1 - (D_i/D)$ e riportati in unità ‰, cioè 24.3‰ e 27.3‰ per D e ¹⁸O rispettivamente.

fisica degli isotopi. Secondo Merlivat e Jouzel (1979), la composizione isotopica del flusso di vapore R_E può essere espressa con la seguente forma del modello Craig-Gordon (Pfahl e Wernli, 2009):

$$R_E = (1 - k) \frac{1/\alpha_{L/V} R_L - (h R_a)}{1 - h} \quad (2.43)$$

dove k è un parametro che tiene conto degli effetti di frazionamento cinetico e dipende dalla velocità del vento, R_L è la composizione isotopica del liquido, $\alpha_{L/V}$ è il fattore di frazionamento liquido-vapore, R_a è la composizione isotopica dell'umidità ed h è l'umidità relativa. Se viene considerato un ciclo idrologico chiuso è possibile apportare una semplificazione del modello di equazione 2.43 in modo da eliminare il termine R_a . Questa semplificazione viene comunemente chiamata *Global Closure Assumption* (Merlivat e Jouzel, 1979; Pfahl e Wernli, 2008). Secondo recenti studi, la *Global Closure Assumption* (da qui in poi MJ79) può anche essere applicata a studi locali partendo dal presupposto che la totalità dell'umidità atmosferica nel PBL sia originata dal flusso di evaporazione, escludendo fenomeni di avvezione o *entrainment* di aria dall'alta atmosfera (Galewsky *et al.*, 2016). Esprimendo nell'equazione 2.43 $R_a = R_E$ si ottiene:

$$R_E = \frac{(1 - k)/\alpha_{L/V} R_L}{1 - kh} \quad (2.44)$$

che espresso in unità δ [‰] risulta:

$$1 + \frac{\delta_V}{10^3} = \left(\frac{\alpha_{V/L}(1 - k)}{1 - kh} \right) \left(\frac{1 + \delta_L}{10^3} \right) \quad (2.45)$$

Il parametro k riassume gli effetti di frazionamento cinetici e può essere stimato con l'equazione 2.46:

$$k = \frac{(1 + \epsilon_D)^n - 1}{(1 + \epsilon_D)^n + (\rho_T/\rho_M)} \quad (2.46)$$

dove ϵ_D è il coefficiente di diffusione per la specie isotopica d'interesse mentre il rapporto ρ_T/ρ_M dipende dal regime del vento, *smooth* o *rough*. Come per le equazioni 2.41 e 2.42, il termine $n = 2/3$ per condizioni di *smooth regime* mentre $n = 1/2$ in condizioni di *rough regime*. Dal modello di evaporazione proposto da Brutsaert (1975)¹⁸ il passaggio tra i due regimi avviene per numeri di Reynolds maggiori di 1 ($R_e > 1$). Il rapporto tra le resistività al

¹⁸Successivamente testato sperimentalmente in una galleria del vento da Merlivat e Coantic (1975).

trasporto turbolento e diffusivo viene quindi stimato con le equazioni 2.47 e 2.48 in caso di *smooth regime* e *rough regime*, rispettivamente.

$$\frac{\rho_T}{\rho_M} = \frac{(1/\chi) \ln((u^* z)/(30\nu))}{13.6(\nu/D)^n} \quad (2.47)$$

$$\frac{\rho_T}{\rho_M} = \frac{(1/\chi) \ln(z/z_0) - 5}{7.3R_e^{1/4}(\nu/D)^n} \quad (2.48)$$

Dove $\chi = 0.4$ è la costante di Von Karman (adimensionale), ν è la viscosità cinematica dell'aria [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] (e.g. $1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 20°C), D è il coefficiente di diffusione dell'acqua in aria [$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$] (e.g. $2.82 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 20°C) e u^* è la velocità di frizione [m s^{-1}]. La scabrosità superficiale z_0 [m] viene stimata dalla velocità del vento (u) rispetto ad una quota di riferimento z (e.g. 10m): $u = \frac{u^*}{\chi} \ln \frac{z}{z_0}$. Il numero di Reynolds in questo caso viene calcolato come $R_e = \frac{u^* z_0}{\nu}$. Poiché z_0 dipende anch'esso dalla velocità di frizione¹⁹ risulta opportuno valutare l'ampiezza del fattore di frazionamento cinetico in funzione della velocità di frizione. A titolo di esempio si riporta in Figura 2.9 l'andamento del parametro k in funzione della velocità di frizione e della velocità media del vento ad una quota di 10 m. Per velocità del vento molto basse il coefficiente di frazionamento cinetico assume valori molto elevati mentre, per velocità del vento $> 6 \text{ m s}^{-1}$, l'ampiezza è assai minore. In prima approssimazione i fattori di frazionamento cinetico per D e ^{18}O sono legati da proporzionalità diretta, Merlivat e Jouzel (1979) riportano nel loro studio il rapporto $k^{18}/k^D \approx 0.88$.

2.3.4 Modello Craig-Gordon: Box Model

Un altro modo per stimare la composizione del vapore acqueo atmosferico con il modello Craig-Gordon è quello di considerare un volume d'aria (*air parcel*) caratterizzato da una determinata concentrazione di umidità iniziale e “riempirlo” fino al valore di umidità desiderato, anche fino alla saturazione²⁰, con un flusso di vapore. Questa operazione si traduce con il modello Craig-Gordon in una serie di passi successivi in cui vengono fissati tutti i parametri eccetto l'umidità relativa (h) e la sua composizione isotopica (δ_a) i cui valori cambiano ad ogni passo, come visibile nello schema di Figura 2.10.

¹⁹Stimabile dall'equazione di Charnock $z_0 = \frac{u^*}{81.1g}$, dove g è l'accelerazione di gravità 9.81 m s^{-2} .

²⁰Fino al raggiungimento della pressione di vapore saturo, ossia $RH = 100\%$.

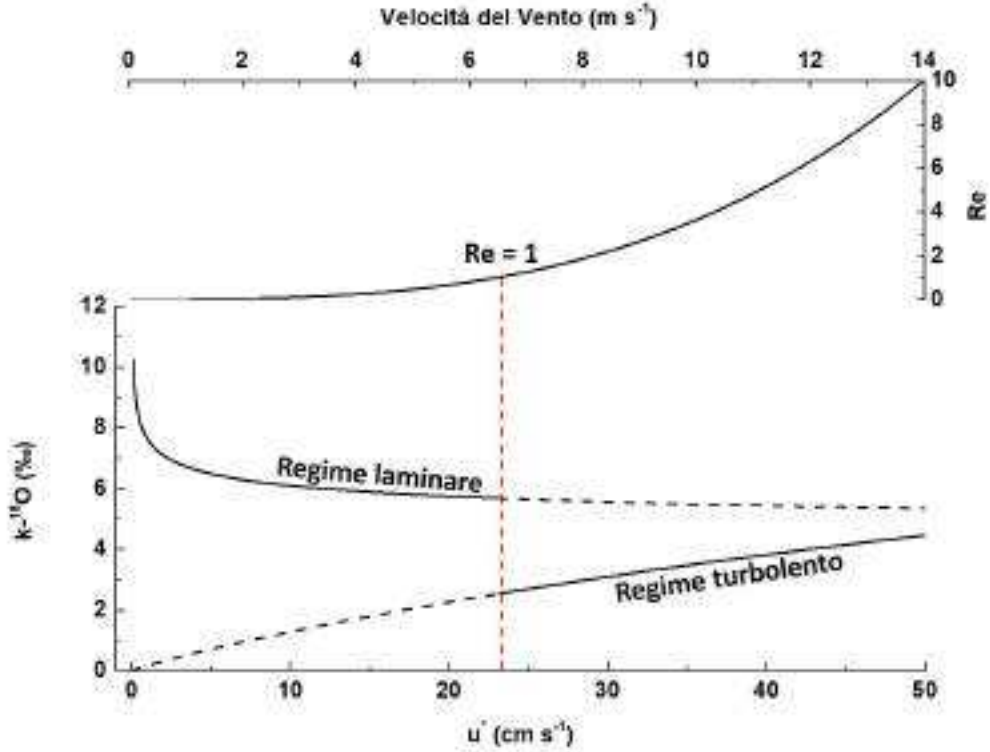


Figura 2.9: Andamento del coefficiente di frazionamento cinetico k per l'ossigeno 18 e del numero di Reynolds (Re) in funzione della velocità di frizione (u^*). Come riferimento viene riportata nell'asse orizzontale superiore la velocità media del vento a 10 m. Il passaggio dal regime di trasporto laminare (*smooth*) a quello turbolento (*rough*) avviene per numeri di Reynolds maggiori di 1.

Seguendo la notazione dell'equazione 2.38 e definendo le condizioni iniziali h_0 e δ_{a0} la composizione del flusso netto di vapore allo step i diventa:

$$\begin{aligned} \delta_{E0} &= \frac{\alpha_{V/L}\delta_L - h_0\delta_{a0} - \epsilon^* - \Delta\epsilon}{(1 - h_0) + \Delta\epsilon/10^3} \\ &\vdots \\ \delta_{Ei} &= \frac{\alpha_{V/L}\delta_L - \left(h_{(i-1)}\delta_{a(i-1)} + \Delta h\delta_{E(i-1)}\right) - \epsilon^* - \Delta\epsilon}{(1 - h_i) + \Delta\epsilon/10^3} \end{aligned} \quad (2.49)$$

dove $\Delta h = h_i - h_{(i-1)}$ è il vapore che viene addizionato al sistema ad ogni passo. Si può osservare che ponendo $h_0 = 0$ nell'equazione 2.49 il modello viene svincolato dalla composizione isotopica del vapore atmosferico ma

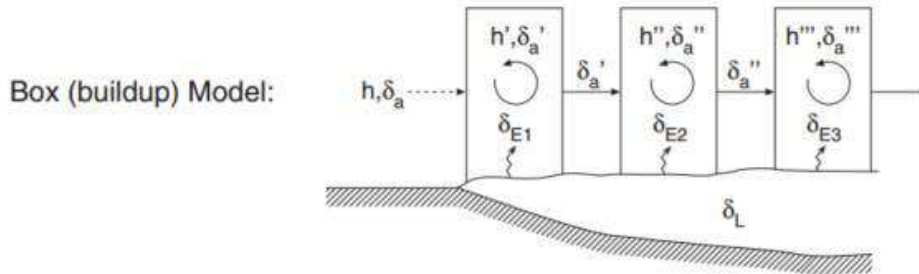


Figura 2.10: Schema del box-model utilizzato per stimare la composizione isotopica del vapore (modificato da Gat *et al.* (2003)).

dipende solo dalla composizione isotopica dell'acqua liquida, dalla sua temperatura e dalla parametrizzazione dei frazionamenti cinetici. Ponendo tali condizioni iniziali, analogamente all'assunzione MJ79, l'unica sorgente di vapore acqueo è l'acqua liquida a contatto con l'air parcel. Viene mostrato nel riquadro superiore di Figura 2.11 come varia la composizione isotopica del vapore acqueo ($\delta^{18}\text{O}$, δD e d) in funzione dell'umidità relativa, integrando cioè il box model per passi discreti di h ($\Delta h = 0.01$).

Come si può osservare, a bassi regimi di umidità il modello restituisce elevati valori di eccesso di deuterio, ne consegue che valori elevati di eccesso di deuterio nel vapore possono essere interpretati come condizioni di forte evaporazione (i.e. bassa umidità relativa e quindi elevato gradiente di umidità). Il modello presenta una discontinuità di terza specie per $h = 1$, in quanto in condizioni di pressione di vapore saturo la composizione isotopica del vapore risulta essere in equilibrio con quella del liquido ($d = 0\text{‰}$). Nel riquadro inferiore di Figura 2.11 viene mostrata l'evoluzione della composizione isotopica del vapore sul piano $\delta^{18}\text{O}$ vs δD mantenendo $\delta_L = 0\text{‰}$ e $T=20^\circ\text{C}$ e partendo da differenti condizioni iniziali h_0 e δ_{a0} . Come si può osservare, le traiettorie condividono il punto di arrivo, che è pari al vapore in equilibrio isotopico con l'acqua in fase liquida (i.e. $\delta^{18}\text{O} = -9.7\text{‰}$ e $\delta\text{D} = -78.4\text{‰}$) ma descrivono curve molto diverse in funzione della concentrazione di vapore acqueo iniziale δ_{a0} . In questo studio al posto del valore di h^{21} viene utilizzata la formula completa che considera anche l'attività dell'acqua. Infatti la pressione di vapore saturo per l'acqua di mare è inferiore alla pressione di vapore saturo per l'acqua pura (Salhotra *et al.*, 1985; Turk, 1970). L'espressione esplicita del termine $(1 - h)$ viene quindi sostituita dall'equazione 2.50 (Horita *et al.*,

²¹Generalmente riportato come umidità relativa normalizzata alla temperatura superficiale del mare, i.e. RH_{SST} .

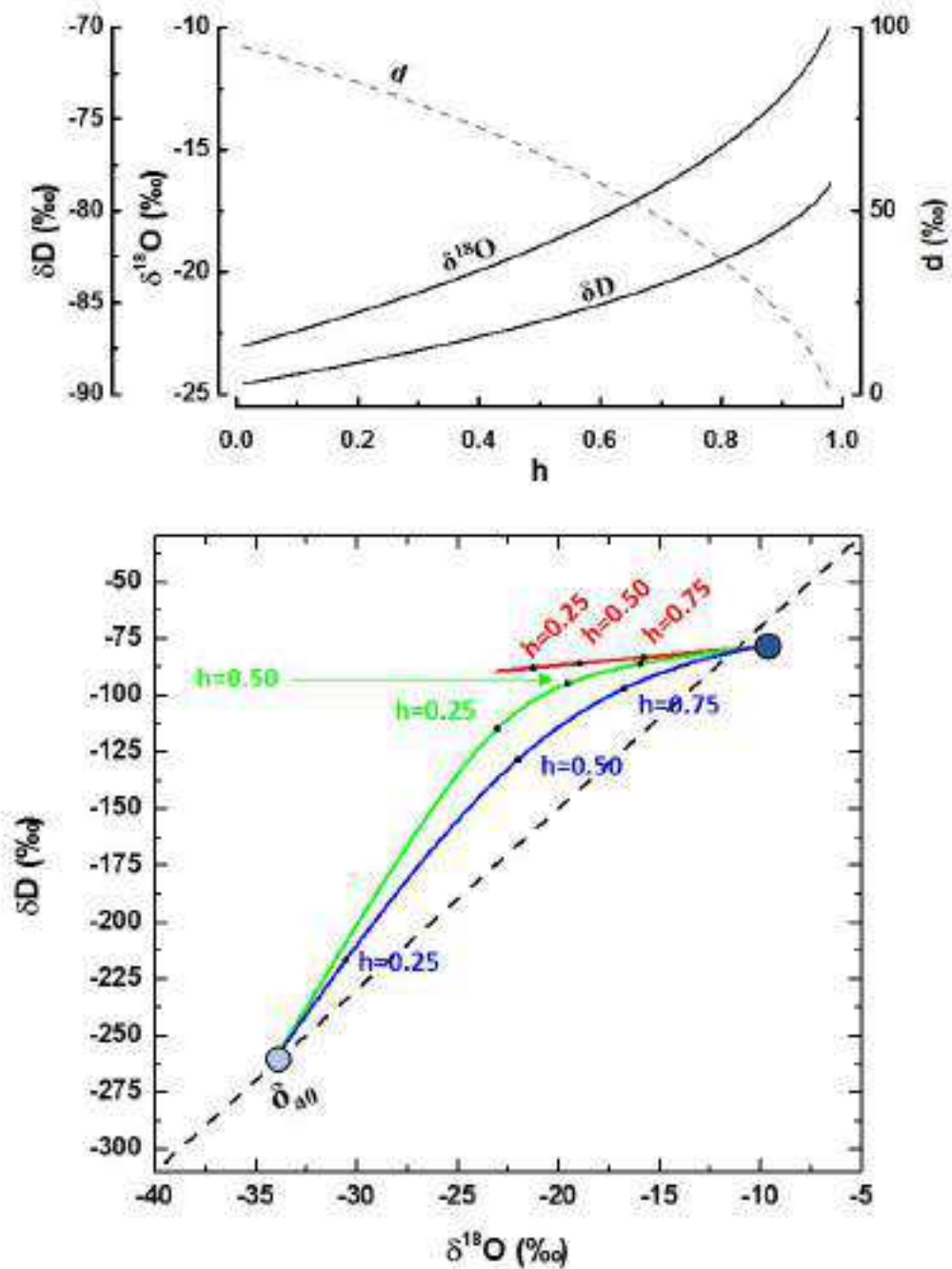


Figura 2.11: **In alto:** andamento della composizione isotopica del vapore acqueo in una air parcel soggetta ad un flusso δ_E stimato con il modello Craig-Gordon ($h_0 = 0$, $\delta_L = 0$ ‰ e $T=20^\circ\text{C}$). **In basso:** evoluzione della composizione isotopica del vapore sul piano $\delta^{18}\text{O}$ vs δD ($\delta_L = 0$ ‰ e $T=20^\circ\text{C}$). La GMWL viene riportata come riferimento (linea tratteggiata). Come valori iniziali di δ_{a0} sono stati posti $\delta^{18}\text{O} = -34$ ‰ e $\delta D = -260$ ‰. In rosso umidità iniziale $h_0 = 0$, in verde $h_0 = 0.05$ e in blu $h_0 = 0.20$.

2008):

$$1 - h = \frac{a_{H_2O} e_s(T_s) - e_a}{a_{H_2O} e_s(T_s)} \quad (2.50)$$

dove a_{H_2O} è il coefficiente di attività dell'acqua (i.e. $a_{H_2O} = 1$ se acqua dolce, $a_{H_2O} \approx 0.98$ se acqua di mare), $e_s(T_s)$ è la pressione di vapore saturo calcolata alla temperatura superficiale dell'acqua (Pa) e e_a è la pressione di vapore [Pa] misurata ad una determinata quota dalla superficie dell'acqua, generalmente 2 m. La pressione di vapore saturo [Pa] viene approssimata dalla T_s con l'equazione 2.20.

2.3.5 Modello di mescolamento e *Keeling Plot*

Il rimescolamento turbolento delle masse d'aria è un processo chiave nello studio del vapore atmosferico in quanto la turbolenza domina nella bassa troposfera. Questo fattore determina che i modelli di rimescolamento siano validi nella maggior parte dei casi (Noone, 2012), dato che le osservazioni relative alla composizione isotopica del vapore sono sempre accompagnate da osservazioni del contenuto di umidità dell'aria (umidità espressa come rapporto di mescolamento, $mmol\ mol^{-1}$ oppure $ppmv$). Poiché fenomeni di rimescolamento turbolento non comportano frazionamento isotopico è possibile considerare la composizione isotopica del vapore una quantità conservativa. La composizione finale (i.e. allo stato di completo rimescolamento) di una massa di vapore sarà quindi determinata dalla media pesata di ogni contributo di vapore. Considerando due soli membri per il modello di mescolamento si può stimare la composizione isotopica intermedia con l'equazione 2.51:

$$\delta = \frac{w_1 \delta_1 + w_0 \delta_0}{w_1 + w_0} \quad (2.51)$$

dove w è il rapporto di mescolamento, δ è la composizione isotopica mentre 0 e 1 si riferiscono ai rispettivi membri. L'evoluzione della composizione isotopica in funzione del rapporto di mescolamento w può essere stimata invece dall'equazione 2.52 (Noone *et al.*, 2011):

$$\delta = w_0 (\delta_0 - \delta_F) \left(\frac{1}{w} \right) + \delta_F \quad (2.52)$$

dove il δ_F è la composizione isotopica del flusso di vapore che viene aggiunto al sistema e può essere calcolato, noti i membri 0 e 1, con l'equazione

2.53.

$$\delta_F = \frac{\delta_1 w_1 - \delta_0 w_0}{w_1 - w_0} \quad (2.53)$$

Come si può intuire dall'equazione 2.52, la curva che descrive la relazione tra la composizione isotopica e il rapporto di mescolamento è un'iperbole.

Si riporta ad esempio nel grafico (a) di Figura 2.12 il risultato del mescolamento tra due membri a umidità e composizione isotopica noti (w_0, δ_0) e (w_1, δ_1). Le composizioni isotopiche di questi due membri ($\delta^{18}\text{O} = -12\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = -40\text{‰}$) sono caratterizzate da valori attendibili del vapore sopra gli oceani nella fascia intropicale (Craig e Gordon, 1965) e in area artica (Steen-Larsen *et al.*, 2016).

Un metodo comunemente utilizzato in letteratura per stimare δ_F è quello di riportare la composizione isotopica in funzione dell'inverso del rapporto di mescolamento (w^{-1}). Se esistono le condizioni per applicare questo tipo di modello (i.e. le osservazioni descrivono eventi di mescolamento) allora i dati si distribuiranno nel piano δ vs w^{-1} lungo una retta la cui intercetta è il valore di δ_F . L'intercetta della retta descriverebbe quindi la composizione isotopica del vapore per $w \rightarrow \infty$, ossia per un flusso costante in uno stato stazionario. Questo approccio, definito Keeling Plot (KP), è stato sviluppato inizialmente per identificare la composizione isotopica dei flussi di CO_2 che insistono in diversi ecosistemi terrestri (Keeling, 1958).

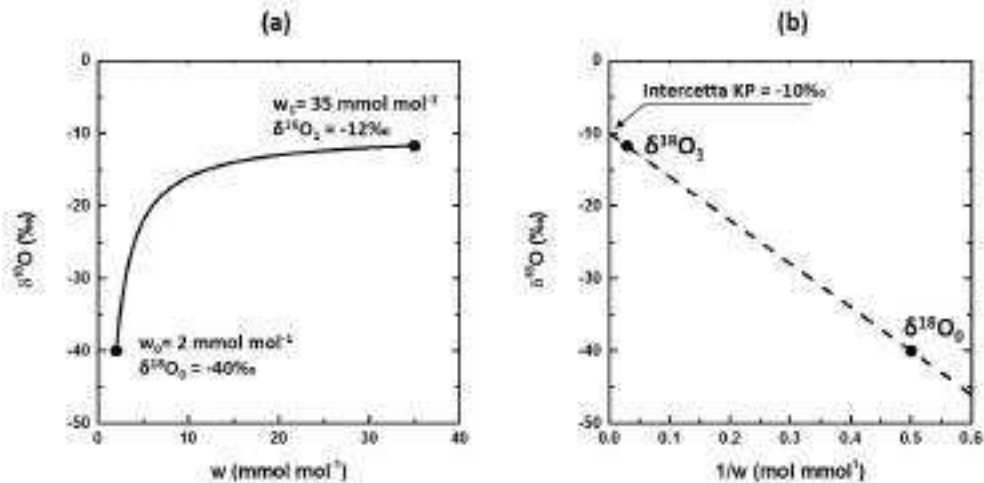


Figura 2.12: (a) Curva di mescolamento tra masse di vapore tropicali (w_1) e masse di vapore artiche (w_0) stimata con l'equazione 2.52. (b) Disposizione dei due membri di figura (a) sul piano δ vs w^{-1} denominato Keeling Plot.

Viene riportato nel grafico (b) di Figura 2.12 il KP relativo all'esempio del

grafico (a) della stessa figura. Il valore identificato dall'intercetta in questo caso è uguale alla composizione isotopica del flusso di vapore sopra l'oceano stimabile con il modello Craig-Gordon²².

²²Il modello Craig-Gordon in questo caso è stato inizializzato con $RH = 75\%$, $\delta_{a0} = -12\%$, $\delta L = 1\%$, $T = 20^\circ C$.

Capitolo 3

Strumentazione analitica

In questo capitolo vengono presentate le tecniche analitiche e gli strumenti utilizzati per sondare i campioni di vapore acqueo, delle precipitazioni e delle acque superficiali. In particolare le tecniche sono: CRDS (composizione isotopica in modo discreto/continuo), IRMS (composizione isotopica), ICP-MS (analisi elementale) e ICP-OES (analisi elementale). Ciascuna tecnica è introdotta da una breve discussione riguardante il suo principio di funzionamento.

3.1 Cavity Ring-Down Spectroscopy, CRDS

La spettroscopia di assorbimento permette di ottenere informazioni su specie chimiche gassose, liquide o in fase solida basandosi sull'attenuazione della radiazione elettromagnetica che attraversa un mezzo ad una determinata lunghezza d'onda (λ). L'intensità della radiazione trasmessa viene espressa dalla legge di Lambert-Beer:

$$I = I_0 \exp^{-\kappa_\lambda d} \quad (3.1)$$

dove I_0 è l'intensità iniziale della radiazione elettromagnetica, κ_λ è il coefficiente di attenuazione del mezzo alla lunghezza d'onda λ e d è il cammino ottico, ossia lo spazio fisico che deve attraversare la radiazione attraverso il mezzo. Poiché l'intensità misurata è funzione dell'intensità iniziale, un limite di questa tecnica sta nella sua dipendenza dalla possibile variabilità dell'intensità della sorgente. Un altro limite importante, per bassi limiti di rivelabilità, è quello imposto dal cammino ottico.

A differenza della classica spettroscopia di assorbimento, la tecnica *Cavity Ring-Down Spectroscopy* (CRDS) si basa sul tempo di estinzione della radiazione elettromagnetica all'interno di un risonatore ottico, detto anche cavità, in funzione della concentrazione del campione gassoso contenuto in esso. La cavità viene ottenuta da due o più specchi ad elevata riflettività in cui viene fatta circolare la radiazione elettromagnetica. Uno schema di funzionamento della tecnica CRDS viene mostrato in Figura 3.1.

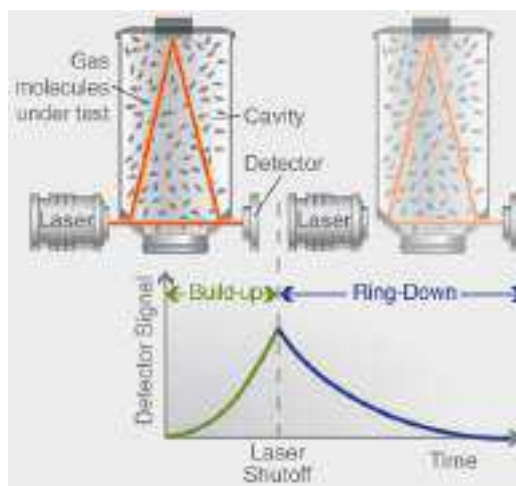


Figura 3.1: Schema di funzionamento della tecnica CRDS utilizzata negli strumenti Picarro (da http://www.picarro.com/technology/cavity_ring_down_spectroscopy).

All'interno di una cavità ottica, quando viene interrotta l'immissione della radiazione, il tempo di permanenza dei fotoni è determinato solo dalla risposta della cavità al transiente. La risposta quindi è caratterizzata da un decadimento esponenziale dell'intensità con una costante di tempo che a sua volta è determinata solo dalle perdite durante le oscillazioni nella cavità, dal percorso ottico all'interno della cavità e dalla velocità della luce (Anderson *et al.*, 1984). Per ottenere la risposta al transiente nella cavità viene immessa luce coerente (laser) ad onda continua (CW) che, oltre una certa soglia, viene interrotta da un interruttore elettro-ottico (Romanini *et al.*, 2014). L'intensità del segnale sul rivelatore al tempo t e alla lunghezza d'onda λ viene quindi determinata con l'equazione 3.2

$$I = I_0 \exp^{-\frac{t}{T(\lambda)}} \quad (3.2)$$

dove I_0 è l'intensità iniziale della radiazione elettromagnetica al momento dello *shutoff* e $T(\lambda)$ è la costante di tempo di *ring-down*. Durante il decadimento dell'intensità, la radiazione elettromagnetica viene riflessa all'interno

della cavità migliaia di volte (effetto di *ringing*) aumentando considerevolmente il cammino ottico effettivo¹. A una data lunghezza d'onda λ il rateo di decadimento viene definito dall'equazione 3.3

$$R = \frac{1}{T_{0(\lambda)}} \quad (3.3)$$

ed è proporzionale alle perdite del segnale all'interno della cavità (fattore di merito del risonatore) ed uguale al rateo di decadimento quando la cavità è in condizioni di vuoto. Se viene immesso del campione nella cavità, si aggiunge all'equazione 3.3 un fattore che dipende dall'assorbimento del campione, come riportato nell'equazione 3.4:

$$R = \frac{1}{T_{0(\lambda)}} + c\epsilon C \quad (3.4)$$

dove c è la velocità della luce, C è la concentrazione del campione ed ϵ è il coefficiente di estinzione.

Anche la geometria della cavità incide sulla sensibilità e le prestazioni dello strumento. Dal punto di vista commerciale esistono principalmente due configurazioni: V-Shape e *off-axis*. I sistemi Picarro utilizzano la prima configurazione, come visibile nell'immagine di Figura 3.1, dove i tre specchi ad elevata riflettività sono posizionati a formare una sorta di V. Da questa geometria consegue una cavità ridotta in volume ($\sim 35 \text{ cm}^3$) che può essere mantenuta in temperatura più facilmente ma anche estremamente sensibile all'allineamento degli specchi. La configurazione *off-axis* (da cui la dicitura *off-axis* CRDS, OA-CRDS) invece risente meno dell'allineamento degli specchi ma occupa volumi maggiori. La tecnica OA-CRDS viene utilizzata negli strumenti Los Gatos.

Praticamente tutte le molecole gassose a basso peso molecolare (e.g., CO_2 , H_2O , H_2S , NH_3) hanno uno spettro di assorbimento unico nell'infrarosso. Questo naturalmente vale anche per gli isotopologhi della stessa molecola poiché i moti roto-vibrazionali dipendono dalla massa come si può vedere ad esempio in Figura 3.2 dove vengono riportate le linee di assorbimento degli isotopologhi dell'acqua nel vicino infrarosso. In condizioni di bassa pressione, le linee di assorbimento sono ben risolte e molto strette, onde per cui le condizioni di pressione della cavità sono nell'ordine di pochi mTorr (~ 35). L'utilizzo della luce laser monocromatica a banda molto stretta consente di

¹Il cammino ottico effettivo d_{eff} può essere stimato $d_{eff} = cT_{0(\lambda)}$, dove c è la velocità della luce. Per la cavità montata negli strumenti Picarro d_{eff} , con specchi che presentano una riflettività del 99.995% ed un fattore di perdita inferiore allo 0.0005%, è stimato essere nell'ordine dei 10 km.

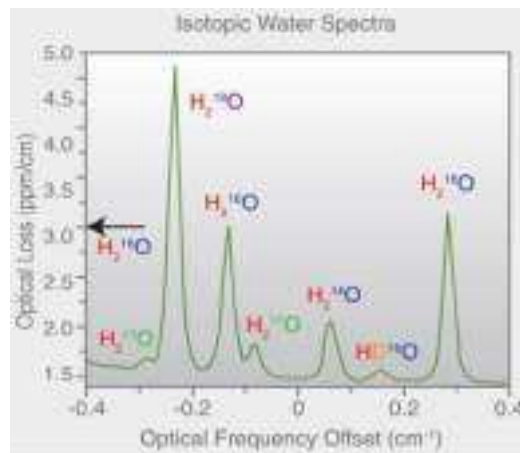


Figura 3.2: Spettro di assorbimento IR dei vari isotopologi dell'acqua riferita alla frequenza centrale (Van Pelt e Crosson, 2010).

convogliare un'elevata quantità di energia nella cavità che, unita ad un lungo cammino ottico, abbassa notevolmente il limite di rivelabilità. La sorgente di luce laser CW più comunemente utilizzata è quella a diodo. Nonostante l'elevato range di lunghezze d'onda per cui sono disponibili i diodi laser (390-2700 nm) e il loro basso costo, risentono tuttavia del fatto che un singolo diodo non copre un ampio intervallo di lunghezze d'onda (~ 80 nm).

Dal punto di vista operativo lo strumento utilizzato in questo studio è l'analizzatore L1102-i della Picarro presente nel Laboratorio di Geochimica Isotopica dell'Università Ca' Foscari (Venezia), visibile in Figura 3.3. Si tratta di uno dei primissimi modelli di spettrometri CRDS disponibili sul mercato in grado di misurare contemporaneamente $\delta^{18}O$, δD e il rapporto di mescolamento. Esso è costituito dalle seguenti parti:

- Unità di controllo (Computer Power Vacuum Unit, **CPVU**) dove è contenuto il computer che opera in ambiente Windows XP adibito al funzionamento dello strumento, l'unità principale di alimentazione e la pompa da vuoto della cavità.
- Unità di rivelazione (Data Acquisition System, **DAS**) che contiene il cuore dello strumento, ossia la cavità. Nei modelli recenti CPVU e DAS sono contenuti nello stesso *case*.
- Vaporizzatore (**VAP**) collegato all'unità DAS dove avviene la vaporizzazione dei campioni liquidi (110°C) e poi trasferiti mediante gas carrier alla cavità. Come gas carrier secco si può utilizzare aria a bassissimo contenuto di umidità (**Dry Air**), come nel caso di Figura 3.3, dove



Figura 3.3: L'analizzatore L1102-i della Picarro nel laboratorio di Geochimica Isotopica. Le frecce indicano le varie componenti dello strumento riportate nel testo.

aria ambiente viene fatta passare attraverso una cartuccia di Drierite², oppure con N₂.

- Una pompa da vuoto esterna (**Vac**) che serve per svuotare velocemente il contenuto del vaporizzatore. Nei modelli recenti questa pompa è posizionata all'interno del sistema di misura.
- Il vassoio (**V. Tray**) con le fialette contenenti i campioni per un totale di 52+52 posizioni. Il sistema di iniezione robotizzato che comprende il tray in questa versione del Picarro è un PAL della CTC Analytics.

Una delle potenzialità di questa tecnica sta nella facilità e nella rapidità delle analisi. Il campione liquido infatti non deve essere soggetto ad alcun tipo di pre-trattamento, ogni iniezione all'interno dello strumento richiede solo pochi μl di campione³ e si impiegano circa 9 minuti per effettuare una singola analisi. Tuttavia, come consiglia la casa madre, è opportuno ripetere dalle 6 alle 20 volte le iniezioni per ciascuna fialetta in modo da aumentare la precisione ed eliminare l'effetto memoria. Se non viene considerato, l'effetto memoria è la principale causa della scarsa accuratezza nelle analisi CRDS (Penna *et al.*,

²Sostanzialmente solfato di calcio con indicatore che vira dal viola al rosa quando esausto. La Drierite può essere rigenerata un numero elevato di volte semplicemente mediante essiccazione a 220°C.

³In questa tesi sono state usate aliquote tra 1.8 e 5 μl in modo da raggiungere l'*optimum* di concentrazione di vapore nella cavità consigliato dalla casa madre, i.e. 20000 ppmv.

2012). Esso viene definito come il residuo del precedente campione acqueo sull'attuale campione soggetto ad analisi (Olsen *et al.*, 2006) che si traduce in una lenta variazione della composizione isotopica del campione fino al raggiungimento di un *plateau*. Generalmente un giro di analisi comprende dalle 16 alle 24 fialette, dove per ciascuna fialetta vengono effettuate 8 iniezioni la prima delle quali viene scartata proprio per minimizzare l'effetto memoria. La successione temporale delle analisi è dunque la seguente:

- Viene analizzato un campione *dummy* con composizione isotopica vicina a quella degli standard o dei campioni da analizzare. Il *dummy* serve per avvinare il sistema e rimuovere l'effetto memoria della precedente analisi.
- Vengono analizzati almeno due standard di laboratorio.
- Vengono analizzati i campioni intervallati ogni 8 dall'inserimento di due standard di laboratorio.
- Si conclude analizzando nuovamente gli standard.

Lo strumento viene calibrato di volta in volta costruendo rette di taratura con due standard. Tuttavia, come si può osservare dalla sequenza di analisi, gli standard vengono misurati molte volte. Ciò avviene principalmente per due motivi: (i) servono almeno due standard misurati almeno due volte, ad inizio e fine delle analisi, per costruire la retta di calibrazione tenendo in considerazione l'effetto di deriva strumentale, (ii) gli standard possono essere usati come campioni di controllo per valutare anomalie durante l'analisi. Il valore finale che viene preso in considerazione è quindi la media di 7 iniezioni e come errore viene utilizzata la deviazione standard.

Con la tecnica CRDS sono state effettuate la maggior parte delle analisi isotopiche dei campioni di vapore acqueo e di precipitazioni (capitoli 4, 6 e 8). Inoltre è stata utilizzata per determinare la composizione isotopica del vapore in continuo costruendo un sistema apposito di calibrazione (capitolo 5).

3.2 Isotope Ratio Mass Spectrometry, IRMS

La spettrometria di massa è sicuramente la tecnica più utilizzata per determinare i rapporti isotopici nei gas. Il principio fisico su cui si basa è la possibilità di separare, mediante opportuni campi magnetici, miscele di ioni in base al loro rapporto massa/carica. La prima separazione di una miscela composta da isotopi stabili è sicuramente quella di Thompson nel 1913

relativa al ^{20}Ne e al ^{22}Ne . I primi trent'anni del ventesimo secolo furono il periodo in cui si cercò di migliorare la risoluzione degli strumenti per la determinazione degli isotopi ma si deve al progetto Manhattan, durante la seconda guerra mondiale, la spinta scientifica che portò la spettrometria di massa quale tecnica principale per questo scopo (Griffiths, 2008). In particolare, dopo il 1940, si deve a Nier lo sviluppo e la diffusione della spettrometria di massa in discipline non direttamente legate alla fisica come la biologia e le scienze della Terra. La configurazione dello spettrometro che ha preso piede successivamente per la determinazione delle differenze nelle abbondanze isotopiche è proprio quella denominata Nier-McKinney (Nier, 1947; McKinney *et al.*, 1950) che sfrutta un doppio sistema di ingresso del gas, detto *Dual inlet*, accoppiato a due o tre collettori per la rivelazione delle differenti specie isotopiche.

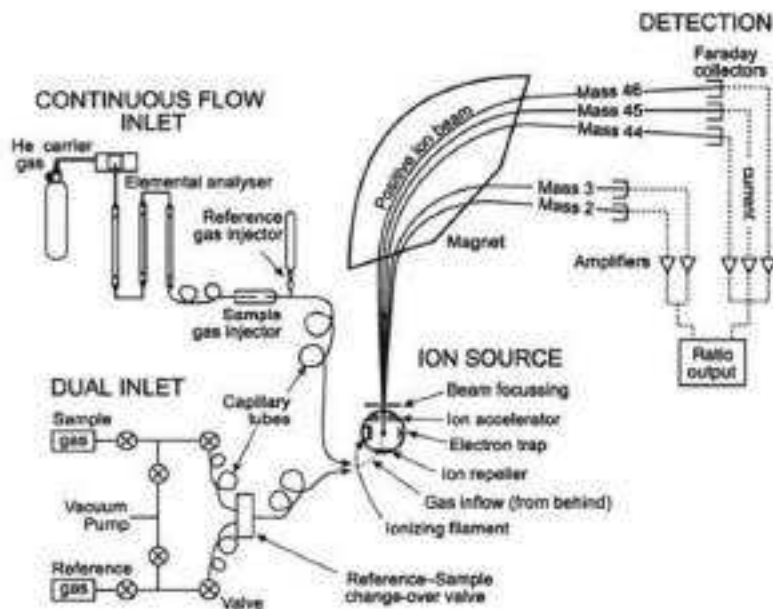


Figura 3.4: Schema di funzionamento di uno spettrometro per analisi IRMS. La configurazione *dual inlet* è quella utilizzata per le analisi isotopiche di questo studio (Clark e Fritz, 1997).

Lo schema di funzionamento di uno spettrometro IRMS per elementi leggeri è mostrato in Figura 3.4. In linea generale uno spettrometro di massa a settore magnetico è costituito dalle seguenti parti:

- Stadio di ionizzazione. Il gas, per essere separato in base al suo rapporto massa carica, viene ionizzato tramite bombardamento di elettroni prodotti da una sorgente, generalmente un filamento di tungsteno.

- Stadio di accelerazione e ottica elettronica. Gli ioni prodotti dall'interazione con la sorgente vengono accelerati (3000 V) e focalizzati verso il settore magnetico.
- Stadio di deflessione/separazione. L'intenso campo magnetico, nell'ordine dei 5000-8000 G, prodotto da un magnete permanente o da un elettromagnete interagisce con le particelle cariche accelerate deviandone la traiettoria in funzione della massa. Lo ione con massa m e carica q , accelerato da una differenza di potenziale V , interagisce con il campo magnetico B ortogonale alla direzione del moto seguendo una traiettoria curva il cui raggio r può essere determinato con l'equazione 3.5.

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{2 \frac{m}{q} V} \quad (3.5)$$

Dato che gli isotopi di uno stesso elemento condividono le stesse caratteristiche elettroniche, dopo la ionizzazione essi possiedono tutti la medesima carica q . Risulta quindi evidente che il raggio dipenderà esclusivamente dalla massa m .

- Stadio di rivelazione. A questo punto gli ioni raggiungeranno lo stadio di rivelazione separati spazialmente grazie alla differente massa e vengono rivelati da un sistema di collettori. I collettori sono delle coppe di Faraday la cui corrente viene amplificata e misurata per determinare il numero di ioni che hanno interagito con esse. L'abbondanza relativa R tra le specie isotopiche A_1 e A_2 si tradurrà quindi allo stadio di rivelazione come un rapporto tra le correnti i_1 e i_2 :

$$R = \frac{A_1}{A_2} = \frac{i_1}{i_2} \quad (3.6)$$

È fondamentale che tutto il sistema sia in condizioni di alto vuoto. Questo viene garantito generalmente da sistemi di pompaggio a due stadi: uno per il basso vuoto (10^{-3} mbar) ottenuto con pompe rotative e uno per l'alto vuoto (10^{-8} - 10^{-10} mbar) ottenuto con una pompa turbomolecolare.

Esistono due tipologie di configurazioni per gli spettrometri di massa: *Continuous Flow* e *Dual Inlet*. Nello schema di Figura 3.4 sono mostrate entrambe le configurazioni. Tuttavia, per le analisi isotopiche di questo studio verrà usata esclusivamente la configurazione *Dual Inlet* che consente di immettere alternativamente nello spettrometro il gas campione e il gas standard mediante un sistema di valvole detto *change-over*. Nello studio della geochimica degli isotopi stabili infatti è più importante determinare la differenza

relativa tra il rapporto isotopico nel campione e nello standard (definizione di unità δ) anziché il rapporto determinato con l'equazione 3.6 per il singolo campione. Il sistema *Dual Inlet* consente quindi di confrontare più volte il gas campione e il gas standard in modo da aumentare la precisione della misura relativa.

Quanto esposto fino ad ora vale in generale per l'analisi dei gas. Tuttavia non è possibile analizzare efficacemente i rapporti isotopici di idrogeno e ossigeno dell'acqua immettendo direttamente vapore acqueo nello spettrometro⁴. I campioni di acqua e gli standard quindi vengono equilibrati con dei gas la cui composizione isotopica viene determinata tramite spettrometria di massa (Epstein e Mayeda, 1953). I gas più comuni, che sono poi quelli utilizzati in questo studio, sono l'idrogeno (H_2) per l'analisi del deuterio e l'anidride carbonica (CO_2) per l'analisi dell'ossigeno. Uno schema del sistema di equilibratura è mostrato in Figura 3.5.

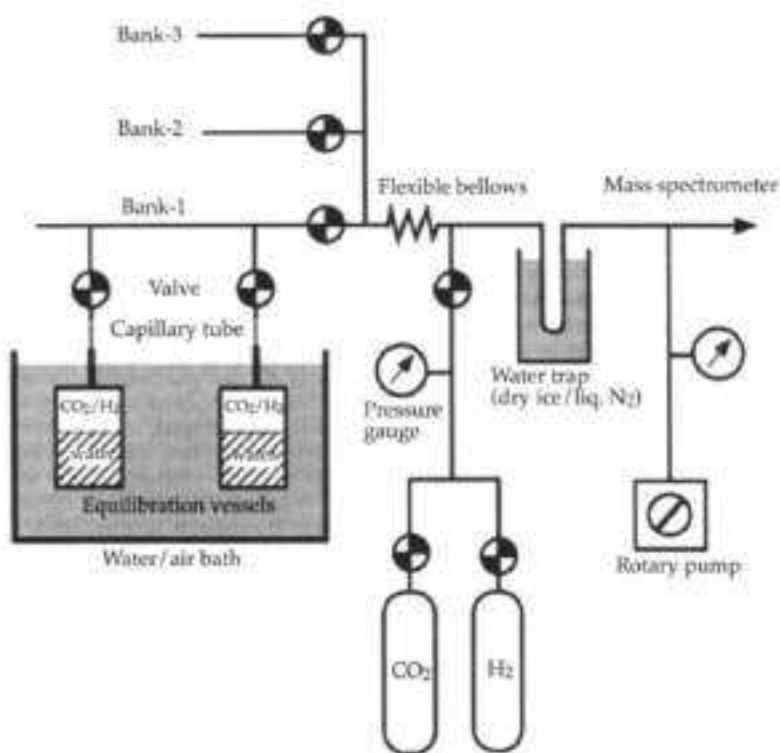
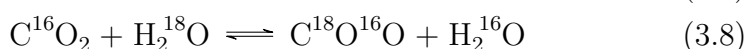


Figura 3.5: Schema del sistema di equilibratura gas/acqua per analisi isotopiche (Horita e Kendall, 2004).

⁴Inizialmente veniva fatto così, ma era necessario che tutto il sistema venisse trattato e scaldato per minimizzare l'assorbimento e la decomposizione delle molecole d'acqua (Gat, 2010).

La procedura con cui vengono effettuate le analisi è la seguente:

- Viene fatta una leggera depressione nelle boccette contenenti i campioni e gli standard (~ 5 ml) e successivamente viene immesso il gas per l'equilibratura.
- I campioni liquidi vengono fatti equilibrare con H_2 o con CO_2 a temperatura costante ($18^\circ C$) in un bagno termostato. Le reazioni di equilibratura sono dunque le seguenti:



Poiché la temperatura è costante e il fattore di frazionamento all'equilibrio è noto, si può determinare la composizione isotopica di H_2O dall'equilibrio isotopico CO_2 - H_2O . I tempi di equilibratura sono di 2 ore per l'idrogeno, utilizzando appositi catalizzatori al platino, e di 10 ore per l'ossigeno.

- Il gas equilibrato, prima di essere immesso nello spettrometro, viene fatto passare per una trappola mantenuta a bassa temperatura ($-80^\circ C$) in modo da eliminare tracce di umidità.

Lo strumento utilizzato in questo studio è un Delta Plus Advantage della Thermo-Fisher accoppiato ad un sistema di equilibratura *HDO device*, entrambi visibili in Figura 3.6. Lo strumento dispone di 24 boccette portacampione e viene calibrato di volta in volta immettendo uno standard di riferimento, contro cui verranno effettuate tutte le analisi relative (prima boccetta), e due standard (ripetuti 3 volte durante) per la costruzione delle rette di calibrazione. Con la configurazione qui discussa la precisione delle analisi isotopiche generalmente, intesa come deviazione standard su tre ripetizioni, è di 0.05‰ e 0.7‰ per $\delta^{18}O$ e δD , rispettivamente.

Con la tecnica IRMS sono stati misurati i rapporti isotopici di idrogeno e ossigeno nei campioni di precipitazioni mensili, come controllo per le analisi effettuate con CRDS e per i campioni di acque superficiali della Laguna di Venezia e dei suoi immissari.

3.2.1 Standard di laboratorio

Come accennato nel capitolo 2, per le analisi di $\delta^{18}O$ e δD nei campioni di acqua o nel vapore, ci si riferisce alla scala VSMOW2-SLAP2. Tuttavia questi due standard sono molto costosi e vengono distribuiti dalla IAEA solamente



Figura 3.6: Spettrometro di massa Delta Plus Advantage della Thermo-Fisher (unità a destra) accoppiato ad *HDO device* (unità a sinistra) nel laboratorio di Geochimica Isotopica. Il riquadro tratteggiato evidenzia l'unità di equilibratura con bagno termostato.

ogni due anni in quantità limitata (~ 20 ml). Risulta quindi opportuno che ciascun laboratorio disponga di standard interni che coprano l'intervallo di composizione isotopica delle acque che intende analizzare. Nel caso del laboratorio di Geochimica Isotopica dell'Università Ca' Foscari, sono disponibili standard che spaziano nel range delle principali acque marine e meteoriche di tutto il mondo, passando da $\delta^{18}O \sim 0\text{‰}$ dell'acqua di mare al $\delta^{18}O \sim -53\text{‰}$ delle precipitazioni antartiche. Si riportano in Tabella 3.1 gli standard che sono stati utilizzati per lo sviluppo di questa tesi.

Gli standard vengono conservati in contenitori di vetro dotati di un sistema che minimizza l'area di scambio acqua/aria per evitare frazionamento isotopico⁵. I contenitori inoltre sono mantenuti al buio per evitare lo sviluppo

⁵Uno strato di olio di vaselina galleggia sull'acqua standard in modo che questa non evapori.

Tabella 3.1: Composizione isotopica degli standard del laboratorio di Geochimica Isotopica dell'Università Ca'Foscari utilizzati in questo studio. La colonna **Fase**, riporta la tipologia di campione analizzata con quello standard: **SW** acque superficiali marine e dolci, **P** precipitazioni, **WV** campioni di vapore acqueo ottenuti con intrappolamento criogenico.

Nome Standard	$\delta^{18}\text{O}(\pm\sigma)$ (‰)	$\delta\text{D}(\pm\sigma)$ (‰)	$d(\pm\sigma)$ (‰)	Fase (SW,P,WV)
MSW	0.35($\pm 0.03\%$)	2.31($\pm 0.5\%$)	-0.5($\pm 0.6\%$)	SW,P
TS	-8.18($\pm 0.02\%$)	-52.2($\pm 0.4\%$)	13.2($\pm 0.4\%$)	SW,P,WV
NS	-18.08($\pm 0.01\%$)	-132.4($\pm 0.4\%$)	12.3($\pm 0.4\%$)	P,WV
NVL	-29.11($\pm 0.01\%$)	-222.2($\pm 0.3\%$)	10.7($\pm 0.3\%$)	WV

di forme di vita fotosintetiche. In ogni caso la composizione isotopica degli standard viene controllata ogni 2 anni in funzione della disponibilità degli standard forniti dalla IAEA.

3.3 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry e Optical Emission Spectrometry

Le tecniche ICP sono tecniche analitiche utilizzate per misurare la concentrazione di elementi mediante ionizzazione del campione con una torcia al plasma e successiva determinazione tramite spettrometria di massa (ICP-MS) o spettroscopia UV/VIS (ICP-OES). Lo sviluppo di strumenti che sfruttano come sorgente di ionizzazione il plasma risale agli anni '60 del secolo scorso in concomitanza all'ampia diffusione di strumenti a ionizzazione di fiamma (Dunnivant e Ginsbach, 2009). A differenza degli attuali sistemi, dove il plasma è accoppiato induttivamente, i primi strumenti con torcia al plasma erano a corrente continua ed il plasma era indotto da un sistema a microonde. Le tecniche ICP-MS e ICP-OES sono attualmente tecniche di routine per analisi di tipo ambientale e vengono utilizzate per differenti matrici tra cui suoli, aerosol, tessuti organici e acqua in soluzioni acide, generalmente al 2-3% con HNO_3 .

Il sistema di ionizzazione, comune ad entrambe le tecniche, prevede che il campione venga prima nebulizzato con Ar in una camera dove si formano goccioline con diametro nell'ordine dei μm . Le gocce più grosse, che impattano sulle pareti della camera, vengono rimosse da un sistema di drenaggio mentre le più piccole vengono trasportate dal gas carrier (Ar) all'interno della torcia. Nella torcia, dove le temperature più elevate sono nell'ordine dei 10^4K , il campione subisce desolvatazione seguita da vaporizzazione del sol-

vente (generalmente acqua), atomizzazione (vengono spezzati i legami ionici e si formano gas allo stato atomico), eccitazione e ionizzazione degli elementi che lo compongono.

La torcia in quarzo è composta da tre elementi concentrici: l'elemento centrale è quello in cui viene flussato il campione, il gas utilizzato per mantenere il plasma (Ar) viene flussato nell'elemento intermedio ed infine, nell'elemento più esterno viene flussato il gas di raffreddamento (Ar).

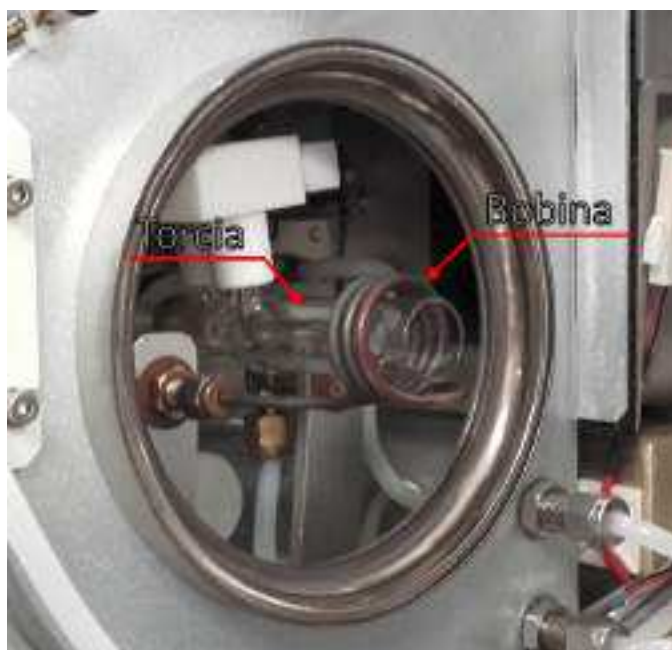


Figura 3.7: Dettaglio della torcia al plasma dello strumento ICP-MS Nexion 350X della PerkinElmer.

Il plasma è innescato da una scintilla che ionizza alcuni atomi di Ar. Gli ioni, immersi in un campo a radiofrequenza (40 MHz), vengono accelerati e la collisione tra ioni ed elettroni produce un plasma stabile ad altissima temperatura. Il forte campo magnetico nella torcia viene generato da una bobina di rame raffreddata ad acqua e avvolta attorno agli elementi concentrici in quarzo, come visibile in Figura 3.7. Il sistema di controllo fa sì che la temperatura del plasma sia stabile e che la temperatura degli elementi sia ben al di sotto del punto di fusione.

Una volta che il campione viene ionizzato/eccitato sono possibili due approcci per determinare la sua composizione elementare: studiarne lo spettro di massa (MS) oppure studiarne lo spettro di emissione nella banda dell'UV/VIS (OES).

3.3.1 ICP-MS

Lo strumento utilizzato per le analisi elementali dei campioni di vapore condensati e delle acque superficiali della Laguna di Venezia è il modello Nexion 350X (PerkinElmer) del Dipartimento di Scienze Ambientali Informatica e Statistica dell'Università Ca' Foscari. Un'immagine dello strumento è mostrata in Figura 3.8. Il sistema di selezione delle masse e di rivelazione che viene riportato in Figura 3.9, brevemente discusso di seguito, è dunque relativo a questo strumento.



Figura 3.8: Strumento ICP-MS Nexion 350X della PerkinElmer.

Il campione, dopo l'interazione con il plasma, viene focalizzato da un sistema a tre coni che rappresentano il punto di passaggio tra il sistema al plasma a pressione ambiente e il sistema di selezione delle masse mantenuto in medio vuoto (10^{-6} mbar) da un sistema a pompe rotative. Generalmente gli strumenti ICP-MS presentano solo *Sampler* e *Skimmer* (orifizio \varnothing 1.1 mm e 0.9 mm, rispettivamente). Nel modello Nexion 350X, per aumentare le prestazioni dello strumento, è stato aggiunto anche un terzo cono detto *Hyper-skimmer* (orifizio \varnothing 1.0 mm). L'interfaccia a triplo cono è progettata per consentire un passaggio più graduale dalla pressione atmosferica al vuoto operativo. Grazie alle due camere intermedie, ottenute tra i tre coni, la pressione viene ridotta utilizzando più stadi intermedi, dando luogo ad una minore dispersione del fascio ionico ed evitando la deposizione di campioni sui componenti interni dello spettrometro di massa. I tre coni dell'interfaccia sono situati in modo da poter essere rimossi, puliti e sostituiti in modo semplice e veloce, senza perdere il vuoto (PerkinElmer, 2016).

Dopo il passaggio attraverso i coni avviene una prima selezione basata sullo stato di ionizzazione del materiale. Un deflettore ionico a quadrupo-



Figura 3.9: Sistema di selezione delle masse a triplo quadrupolo dello strumento Nexion 350X. Il sistema di focalizzazione a tre coni è costituito da, partendo da sinistra, *Sampler*, *Skimmer* e *Hyper-skimmer* (modificato da PerkinElmer (2016)).

lo miniaturizzato infatti ruota di 90 gradi il fascio di ioni interessato mentre il materiale non ionizzato (cluster, specie neutre e fotoni) prosegue senza interagire col campo elettromagnetico e non viene immesso nello stadio successivo.

Il fascio di ioni raggiunge quindi la sezione dell'analizzatore dove le differenti specie ioniche vengono selezionate sulla base del loro rapporto massa/carica. I più comuni analizzatori presenti in commercio sono: l'analizzatore a settore magnetico con doppia focalizzazione, l'analizzatore del tempo di volo e il quadrupolo. Quest'ultimo, nonostante sia caratterizzato da una risoluzione inferiore a quella degli altri due apparati, è presente nel 90% degli ICP-MS, tra cui il Nexion 350X, per via delle dimensioni ridotte, la possibilità di effettuare rapidamente analisi multielementali dello stesso campione ed infine ha costi d'acquisto e manutenzione contenuti (Valotto, 2009).

Il fascio ionizzato attraversa uno stadio a cella universale in grado di operare in tre modalità: standard, cella di reazione dinamica (Dynamic Reaction Cell, DRC) e discriminazione dell'energia cinetica (Kinetic Energy Discrimination, KED). Di queste, la modalità KED è quella con cui sono stati analizzati tutti i campioni di questo studio e consente la rimozione di interferenze sconosciute mediante collisione con un gas non reattivo come l'He. Il gas inerte viene introdotto nella cella per scontrarsi con gli ioni interferenti che presentano diametri maggiori, riducendo la loro energia cinetica. Grazie a questo stadio intermedio l'accuratezza dello strumento incrementa notevolmente, migliorando il rapporto segnale/rumore e abbassando il limite di rivelabilità (Simpson *et al.*, 2001).

Successivamente a questa discriminazione avviene un'ulteriore selezione mediante l'ultimo quadrupolo a scansione⁶ fino a raggiungere il rivelatore. Quest'ultimo è un rivelatore a due stadi costituito da un elettromoltiplicatore a dinodi separati la cui corrente viene tradotta in concentrazione dell'analita mediante calibrazione con rette di taratura.

3.3.2 ICP-OES

Lo strumento utilizzato per determinare le concentrazioni degli elementi maggiori nelle acque della Laguna di Venezia si basa invece sull'emissione di radiazione elettromagnetica da parte del campione eccitato con la torcia al plasma.

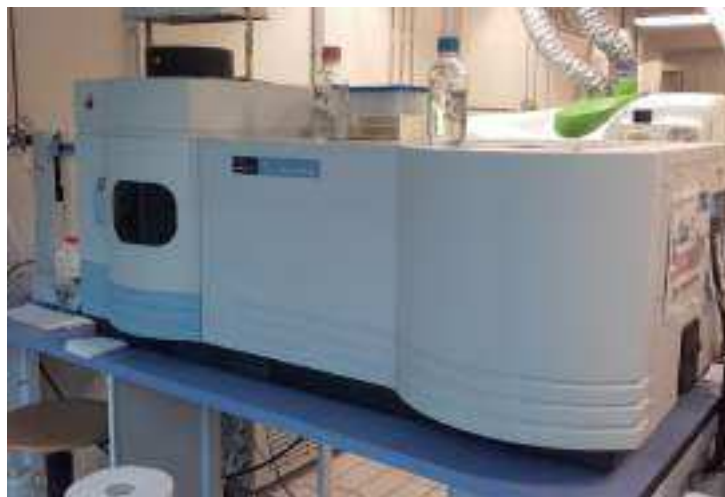


Figura 3.10: Strumento ICP-OES 5300DV della PerkinElmer.

Questa tecnica ha un limite di rivelabilità maggiore rispetto alla tecnica ICP-MS ma è meno sensibile alla presenza di interferenti dovuta ad esempio ad una elevata concentrazione salina dei campioni. Generalmente la tecnica ICP-OES viene utilizzata per studiare la concentrazione di elementi con masse inferiori a quella di Ar (40) ma presenta ottimi limiti di rivelabilità anche per elementi con masse maggiori. Lo strumento utilizzato per le analisi di questa tesi è l'ICP-OES 5300DV (PerkinElmer) del laboratorio di Geomineralogia dell'Università Ca' Foscari, visibile in Figura 3.10.

Dopo l'interazione con la torcia al plasma gli atomi eccitati e gli ioni tornano ad un livello energetico inferiore, o al loro stato fondamentale, ed emettono radiazioni elettromagnetiche caratteristiche di ogni elemento. La

⁶Nel caso del Nexion 350X, può operare ad un rateo di scansioni $> 5000 \text{ amu s}^{-1}$

radiazione emessa è specifica dell'elemento ma, poiché dipende dalle caratteristiche elettroniche di quest'ultimo, non si conserva alcuna informazione riguardo la sua composizione isotopica. La luce policromatica emessa (UV-VIS) dal campione eccitato viene trasmessa con un sistema ottico che la disperde in funzione della lunghezza d'onda, come visibile in Figura 3.11.

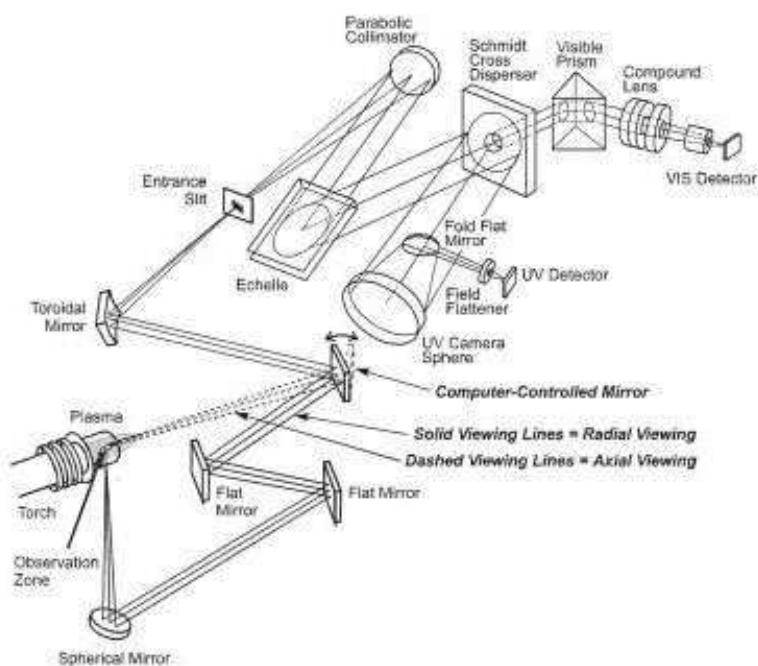


Figura 3.11: Banco ottico dell'ICP-OES 5300DV (PerkinElmer, 2007).

Nello strumento 5300DV è possibile acquisire lo spettro in due configurazioni (caratteristica degli strumenti *Dual View* - DV) rispetto alla torcia al plasma: assiale, sullo stesso asse della direzione della torcia o radiale, perpendicolarmente alla torcia. La configurazione assiale viene utilizzata quando si studiano basse concentrazioni, quella radiale invece viene utilizzata per concentrazioni maggiori. L'intensità della radiazione a ciascuna lunghezza d'onda viene misurata convertendo il segnale luminoso in un segnale elettrico mediante un CCD (Charge-coupled device). È possibile sondare in tempo reale le lunghezze d'onda caratteristiche in modo da individuare quella con la migliore efficienza di emissione e la cui rivelazione presenta minori effetti di interferenza dovuti ad elementi prossimi a quello di interesse. Con l'utilizzo di appropriate rette di calibrazione l'intensità rivelata viene correlata alla concentrazione dell'analita, rispettando l'intervallo di valori di concen-

trazione nel quale lo strumento presenta una risposta lineare (Linear Dynamic Range LDR).

Capitolo 4

Composizione isotopica del vapore nella Laguna di Venezia

Attualmente gli studi che caratterizzano per lunghi periodi la composizione isotopica del vapore acqueo atmosferico sono in numero limitato. In particolare, nessuno di quelli disponibili riguarda ambienti umidi e di transizione come le lagune. In questo capitolo sono quindi discussi i risultati della campagna di campionamento criogenico effettuato sul margine occidentale della Laguna di Venezia da fine Marzo 2015 a Giugno 2016. La composizione isotopica del vapore mostra una buona correlazione con il rapporto di mescolamento ($R=0.60$), indicando che il processo di mescolamento tra masse di vapore continentale e marino potrebbe essere il principale processo di modulazione del segnale isotopico nel vapore. Ciò trova conferma nell'analisi delle retrotraiettorie accoppiate alle analisi isotopiche. Risulta tuttavia evidente una correlazione tra l'eccesso di deuterio e l'umidità relativa locale, rafforzata o indebolita in funzione della direzione del vento (i.e. $R=-0.75$ con direzione del vento verso la laguna, $R=-0.49$ con direzione del vento dall'entroterra). La Laguna di Venezia risulta quindi importante sia come sorgente di vapore (il cui contributo varia stagionalmente) che come modulante del segnale isotopico, in particolare per le condizioni di circolazione locale e di umidità. Infine, dato che vengono principalmente utilizzati modelli di mescolamento binario vengono anche discussi i limiti imposti dal metodo utilizzato.

Allo stato attuale della ricerca sono stati spesi grandi sforzi per determinare e comprendere i processi che governano la composizione isotopica del vapore acqueo atmosferico (Gat *et al.*, 2003; Pfahl e Wernli, 2008; Benetti *et al.*, 2014) e per partizionare i flussi di vapore all'interno di differenti tipi di ecosistemi (Gat e Matsui, 1991; Wang *et al.*, 2010). Dato che l'area di studio di questo lavoro è la Laguna di Venezia, un espandimento di acque di transizione di dimensioni notevoli, viene naturale chiedersi se l'evaporazione locale sia il principale processo che governa la composizione isotopica del vapore nel PBL lagunare. In letteratura sono diversi gli studi che affrontano il bilancio idrologico di laghi e la loro interazione con l'umidità atmosferica utilizzando gli isotopi stabili nel vapor d'acqua (Gat *et al.*, 1994; Gibson e Edwards, 2002). Tuttavia, l'unico studio incentrato sulle interazioni tra il vapor d'acqua di origine locale e il trasporto atmosferico in una laguna costiera è quello di Delattre *et al.* (2015). Il suddetto studio, anche se limitato a 36 giorni di osservazione durante l'estate del 2011, pone l'eccesso di deuterio come determinante per comprendere fenomeni di evaporazione locale. L'eccesso di deuterio, considerato storicamente come un tracciante delle condizioni di evaporazione negli oceani, può essere usato per individuare processi di evaporazione a scala locale. Sono infatti numerosi gli studi che concordano sul fatto che l'evapotraspirazione locale possa avere effetti su questo parametro nell'umidità atmosferica (Welp *et al.*, 2012; Bastrikov *et al.*, 2014; Huang e Wen, 2014; Zhao *et al.*, 2014). Dato che un fenomeno importante che riguarda l'area di studio è il regime di brezza con frequenza diurna (Camuffo, 1981), risulta possibile che la composizione isotopica del vapore acqueo sia influenzata dalla provenienza delle masse d'aria o dall'interazione tra umidità continentale e marina. Uno strumento che si è dimostrato fondamentale per partizionare i flussi di vapore nel PBL atmosferico è il KP, introdotto nella sezione 2.3.5. Il KP è stato utilizzato in numerosi studi per determinare la composizione isotopica del flusso di vapore superficiale sia utilizzando misure di gradiente (Helliker *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2010; Tsujimura *et al.*, 2007) che serie storiche (Noone *et al.*, 2011; Noone, 2012). In questo capitolo il KP verrà utilizzato per determinare la composizione isotopica del flusso di vapore che va a mescolarsi con l'aria proveniente dall'atmosfera libera.

4.1 Materiali e metodi

4.1.1 Sito di campionamento

Il sito di campionamento del vapore è il Campus Scientifico di Via Torino (N 45.48°, E 12.25°), posizionato nel primo entroterra Veneziano, come già visto

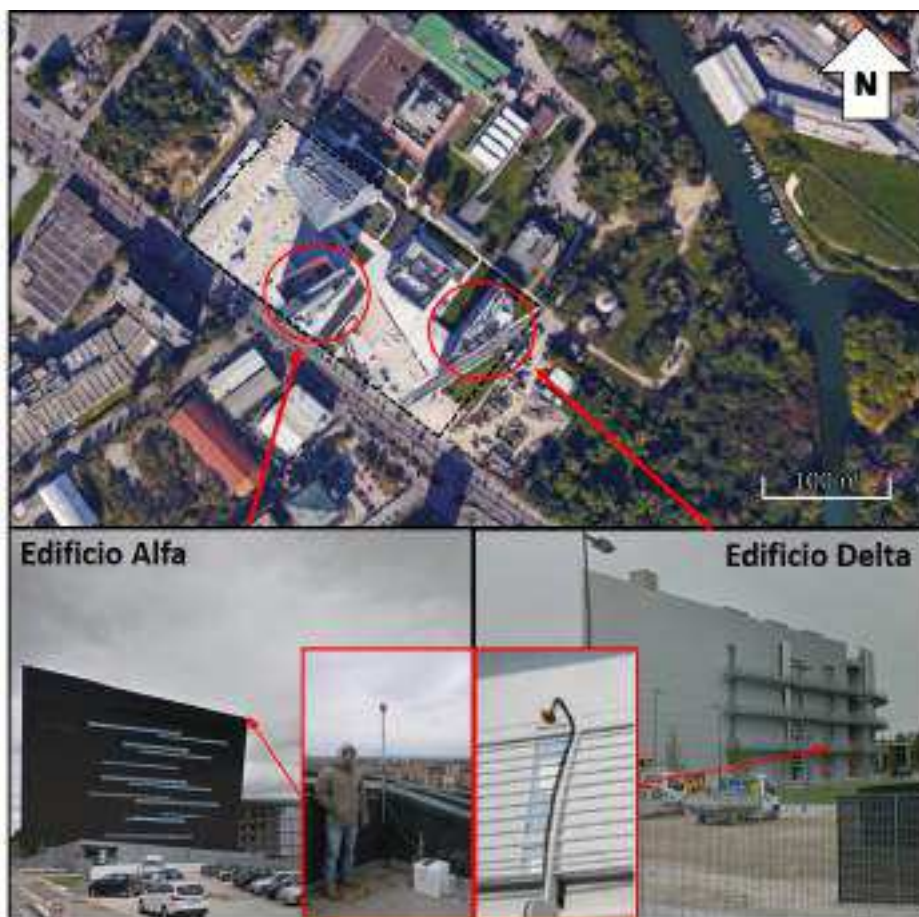


Figura 4.1: Sito di campionamento del vapore per la campagna 2015-2016. Nella vista dall'alto (fonte Google Maps) sono evidenziati con dei cerchi rossi i punti di prelievo del vapore: l'edificio Alfa (Ovest) e l'edificio Delta (Est). In basso sono riportate le immagini di dettaglio degli edifici con evidenziato il punto di prelievo. I riquadri rossi mostrano i punti di prelievo presso l'edificio Alfa e Delta a sinistra e destra, rispettivamente.

in Figura 1.1. Una parte dei campionamenti sono stati eseguiti sul tetto dell'edificio Alfa (da fine Marzo 2015 ad Agosto 2015, quota ~ 30 m) mentre i restanti sono stati eseguiti all'esterno del laboratorio di geochimica isotopica (da Settembre 2015 a Giugno 2016, quota 6 m). Nonostante il sito di campionamento sull'edificio Alfa risultasse in una posizione ottimale, soprattutto per la quota di campionamento, l'impossibilità di installare strumentazione fissa e non poter accedere all'area anche di notte ha reso necessario cambiare punto di campionamento. La scelta è quindi ricaduta sul laboratorio di geochimica isotopica. Come si può vedere da Figura 4.1 il punto di prelievo del vapore è stato posizionato all'esterno del muro est dell'edificio, vincolato alla passerella di emergenza del primo piano.

4.1.2 Campionamento del vapore

I campioni di vapore acqueo atmosferico discussi in questo capitolo sono stati ottenuti mediante intrappolamento criogenico (*cryotrapping*) con un sistema progettato e costruito appositamente per questo studio. L'intrappolamento criogenico, introdotto inizialmente da Craig e Gordon (1965), prevede il congelamento completo di tutta l'umidità presente nell'aria utilizzando delle trappole mantenute a temperature inferiori al punto di rugiada.

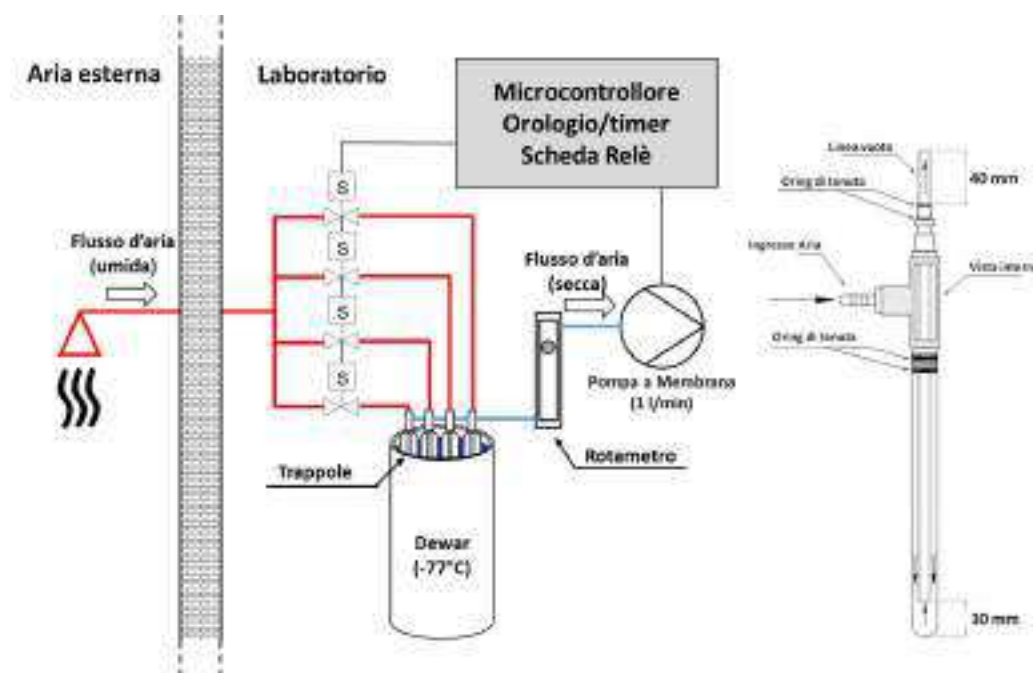


Figura 4.2: **Sinistra:** sistema per l'intrappolamento criogenico di vapore acqueo. Le linee rosse si riferiscono a tubazioni riscaldate (50°C), le linee blu a tubazioni non riscaldate e le linee nere a collegamenti elettrici. **Destra:** dettaglio della trappola utilizzata per campionare il vapore.

Come visibile in Figura 4.2 l'aria ambiente viene flussata all'interno delle trappole utilizzando una pompa a membrana. Il filtro posto all'ingresso del sistema (una semplice rete di nylon con maglie di 0.5x0.5 mm) previene l'introduzione di materiale solido che potrebbe ostruire il passaggio dell'aria. Poiché la differenza tra temperatura dell'aria esterna ed interna al laboratorio può essere ampia¹ diviene indispensabile mantenere la linea di campionamento ad una temperatura superiore a quella del punto di rugiada. In particolare, se durante il periodo estivo l'aria esterna, calda e carica di umidità, viene

¹La differenza tra temperatura esterna e interna al laboratorio durante i mesi estivi supera spesso i 15°C.

trasportata all'interno del laboratorio si può incorrere in frazionamento del vapore lungo la linea (i.e. parte del vapore condenserà prima di essere campionato). Si è scelto quindi di riscaldare l'intera linea di campionamento ($50\pm 1^\circ\text{C}$) mediante treccia riscaldante (20 W/m, 220 V Minco Inc.). Il flusso d'aria viene direzionato verso una trappola del sistema di campionamento utilizzando delle elettrovalvole (12 V, azione diretta) azionate da un microcontrollore (STM32F103RB6) che viene programmato di volta in volta con gli orari del campionamento. Gli orari di campionamento sono stati scelti in modo da comprendere le principali ore sinottiche (00, 06, 12 e 18 UTC+1). Il flusso d'aria viene misurato con un rotametro lungo la linea di aspirazione.

Le trappole che catturano l'umidità sono immerse in alcol isopropilico la cui temperatura (-77°C) può essere mantenuta in due modi²:

- aggiungendo ghiaccio secco (CO_2 solida). Questa soluzione si è rivelata utile per svolgere i primi test, effettuare i primi campionamenti (fino ad Agosto 2015) e svolgere esperimenti in campo. Si tratta di una soluzione estremamente economica ma prevede che un operatore monitori continuamente la temperatura della miscela affinché questa non salga eccessivamente;
- con un criostato o un dito freddo controllato elettronicamente. In questo modo non è necessario monitorare continuamente la temperatura ma il sistema diviene inevitabilmente più ingombrante ed è necessario un allacciamento elettrico con una potenza che può variare da 500 a 1500 W³. Questa seconda soluzione è stata adottata per prelevare i campioni di vapore da Agosto 2015.

In letteratura si trovano diversi tipi di trappole utilizzabili per il campionamento del vapore acqueo (Gat *et al.*, 2003; Strong *et al.*, 2007). Durante la messa a punto del metodo di campionamento sono state sviluppate tre trappole i cui disegni tecnici sono riportati nell'allegato A. Le prime due versioni (v.0, e v.1), di dimensioni ridotte, sono state sviluppate per funzionare con un sistema di raffreddamento a celle di Peltier mentre la trappola utilizzata per tutti i campionamenti di questo studio (v.2) è visibile in Figura 4.2. La trappola è stata progettata prendendo spunto dal lavoro di Helliker *et al.* (2002). Le componenti costitutive della trappola sono di facile reperibilità e di costo estremamente ridotto (raccorderia in acciaio INOX e provetta in vetro borosilicato). Le dimensioni dei raccordi e della provetta di raccol-

²Si riportano nell'allegato A alcune immagini dei campionatori utilizzati.

³Peters e Yakir (2010) hanno proposto un sistema di campionamento portatile che utilizza un cryocooler a ciclo Sterling che può essere alimentato a batteria.

ta possono variare in funzione della quantità di campione da prelevare e di conseguenza della durata del campionamento.

Per ottenere un campione di vapore sono richieste dalle 2 alle 4 ore, in funzione del contenuto di umidità dell'aria. I tempi di campionamento scelti sono un compromesso per ottenere almeno 1 ml di campione liquido, come richiesto dal protocollo Moisture Isotopes in the Biosphere and Atmosphere (MIBA) della IAEA, e per poter svolgere più analisi del campione stesso. Durante la campagna di campionamento il vapore è stato prelevato una volta a settimana durante il giorno (generalmente alle ore 10, 12 e 14) da fine Marzo 2015 a Settembre 2015 e durante il giorno e la notte (00, 06, 12, 18) da fine Ottobre 2015 a Luglio 2016. La sequenza temporale del campionamento *tipo* utilizzata in questo studio è riportata nel grafico di Figura 4.3 dove viene mostrato lo stato di ogni elettrovalvola (0-spenta/1-accesa) durante una sessione di campionamento.

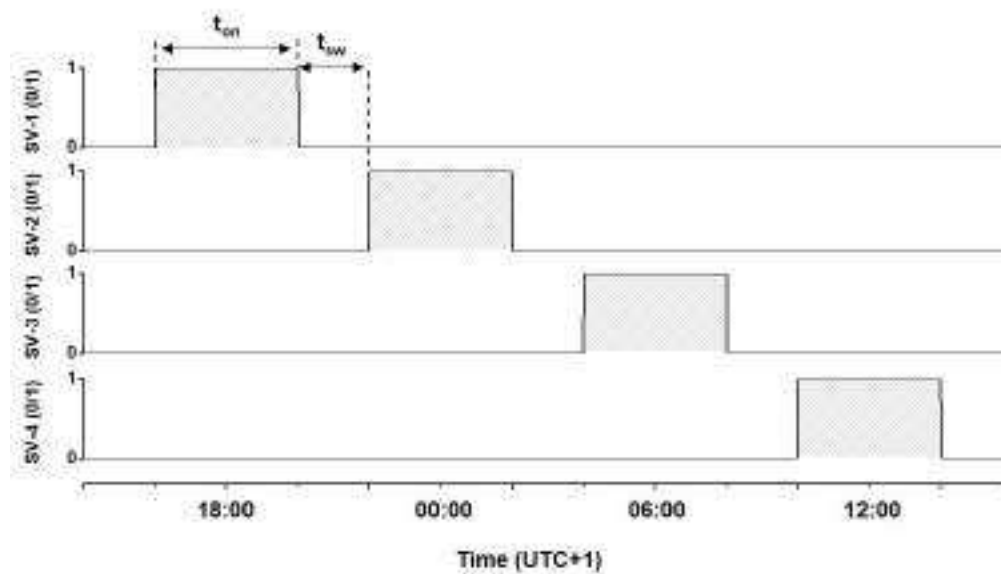


Figura 4.3: Stato delle elettrovalvole (SV-i, 0-spenta/1-accesa) durante il campionamento del vapore con le trappole criogeniche. I valori di t_{on} (tempo di apertura della trappola) e t_{sw} (tempo di attesa tra una trappola e l'altra) sono generalmente di 4 e 2 ore, rispettivamente.

La composizione isotopica del campione di vapore raccolto dalla trappola risulterà quindi essere la media pesata della composizione isotopica del vapore centrata nell'ora d'interesse $\pm t_{on}/2$.

Terminata la sessione di campionamento, ogni trappola viene sigillata con Parafilm[®] e posta a temperatura ambiente (circa 20°C) per almeno un'ora

in modo che tutto il ghiaccio in essa contenuta si sciogla. Una volta sciolto il campione si provvede a trasferire il contenuto della trappola in una fialetta da 1 ml per la successiva analisi, queste ultime effettuate mediante CRDS utilizzando l'analizzatore L1102-i della Picarro. Dopo il campionamento le trappole vengono pulite accuratamente, risciacquate abbondantemente con acqua MilliQ[®], asciugate in stufa a 60°C per 8 ore ed infine, una volta rimontate, vengono riempite con azoto per togliere ogni traccia di umidità al loro interno e sigillate per il successivo campionamento.

4.1.3 Effetti della temperatura di intrappolamento e del flusso d'aria sul campionamento

Il flusso d'aria e la temperatura della trappola sono fattori critici per il campionamento del vapore acqueo atmosferico. È infatti indispensabile che tutta l'umidità presente nell'aria venga *congelata* per non incorrere in un frazionamento isotopico. Per quanto riguarda la temperatura di intrappolamento, la maggior parte dei lavori svolti in passato sono concordi intorno all'intervallo [-70, -80]°C. Variazioni all'interno di questo intervallo sono dovute al tipo di miscela (*cooling bath*) di raffreddamento utilizzata (e.g. ghiaccio secco e alcol isopropilico, azoto liquido e acetone etc). Si può osservare nel lavoro di Schoch-Fischer *et al.* (1983) come sia necessario applicare fattori di correzione per temperature di campionamento più elevate⁴. Per quanto riguarda il flusso d'aria invece non sembra esserci uno standard nonostante si sia cercato con il programma MIBA della IAEA di uniformare il metodo di campionamento. In generale, il flusso d'aria è compreso tra 0.5 e 5 l min⁻¹ (Angert *et al.*, 2008; Helliker *et al.*, 2002; Schoch-Fischer *et al.*, 1983; Strong *et al.*, 2007). Per individuare il flusso d'aria e la temperatura ottimale di lavoro sono stati effettuati due semplici test:

1. È stato prelevato un campione di vapore acqueo atmosferico durante un evento di precipitazione utilizzando due trappole poste a temperature diverse: -30°C e -77°C, mantenute da un sistema a celle di Peltier e una miscela di ghiaccio secco e alcol isopropilico, rispettivamente. Contemporaneamente al vapore è stata campionata la pioggia e sono state registrate la temperatura dell'aria e l'umidità relativa con un termigrometro. In questo modo, nota la temperatura e la composizione isotopica della pioggia, è stato possibile stimare la composizione del vapore acqueo all'equilibrio e valutare lo scostamento tra i campioni di vapore ottenuti con le due diverse configurazioni.

⁴Nel loro studio hanno prelevato campioni di umidità atmosferica utilizzando un sistema di raffreddamento a celle di Peltier alla temperatura di -50°C (Schoch-Fischer *et al.*, 1983).

2. Sono stati prelevati contemporaneamente 4 campioni di vapore acqueo atmosferico utilizzando 4 flussi diversi: 0.4, 0.8, 1.0 e 1.3 l min⁻¹. Da questo test si è determinato qualitativamente come la variazione del flusso comporti un frazionamento all'interno della linea di campionamento. L'andamento della composizione isotopica del vapore in funzione del flusso d'aria è stata quindi stimata con una regressione polinomiale calcolata sulle quattro misure disponibili.

Si riportano in Tabella 4.1 i risultati del test numero 1 (svolto il 30/01/2015). Come si può osservare la differenza tra composizione isotopica del vapore stimato all'equilibrio dalla pioggia è nettamente superiore per la trappola mantenuta a temperatura più elevata (-30°C). Ciò risulta particolarmente evidente per δD e per l'eccesso di deuterio (d). La differenza invece è minore per la trappola raffreddata con ghiaccio secco e alcol isopropilico.

Tabella 4.1: Vapore acqueo campionato durante la precipitazione del 30/01/2015. Il vapore all'equilibrio è calcolato dalla composizione isotopica della precipitazione (fra parentesi) alla temperatura di 6.1°C. Durante la precipitazione RH_{media}=85%.

	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	δD (‰)	ED (‰)
Vapore all'equilibrio	-29.39(-18.63)±0.2	-223.45(-143.36)±1	11.67(5.68)
Vapore (-77°C)	-28.59±0.2	-212.19±1	16.53
Vapore (-30°C)	-26.83±0.2	-187.88±1	26.77

Nonostante la temperatura della trappola raffreddata con ghiaccio secco e alcol isopropilico sia pari a quella utilizzata da altri studi si può osservare che lo scostamento dalla composizione teorica (i.e. all'equilibrio con la precipitazione) è comunque maggiore dell'incertezza della misura. Ciò potrebbe significare che durante questo test vapore e precipitazione non fossero all'equilibrio (RH media 85%).

Per valutare come il flusso d'aria nella trappola possa influire sulla composizione isotopica del campione di vapore si riportano in Figura 4.4 i risultati ottenuti dal test numero 2. Come si può osservare la variazione della composizione isotopica del vapore campionato tra 0.8 e 1.3 l min⁻¹ è molto piccola per $\delta^{18}\text{O}$, variando attorno a -11.4‰ solo dello 0.2‰. La differenza è invece più evidente per l'eccesso di deuterio. In entrambi i casi si può assumere che l'andamento della composizione isotopica del vapore in funzione del flusso sia approssimabile ad una parabola. Le linee tratteggiate di Figura 4.4 sono quindi il risultato di una regressione polinomiale di ordine due. Le derivate prime delle funzioni che meglio approssimano l'andamento della composizione si annullano entrambe a 1.02 l min⁻¹ e si può concludere che variazioni

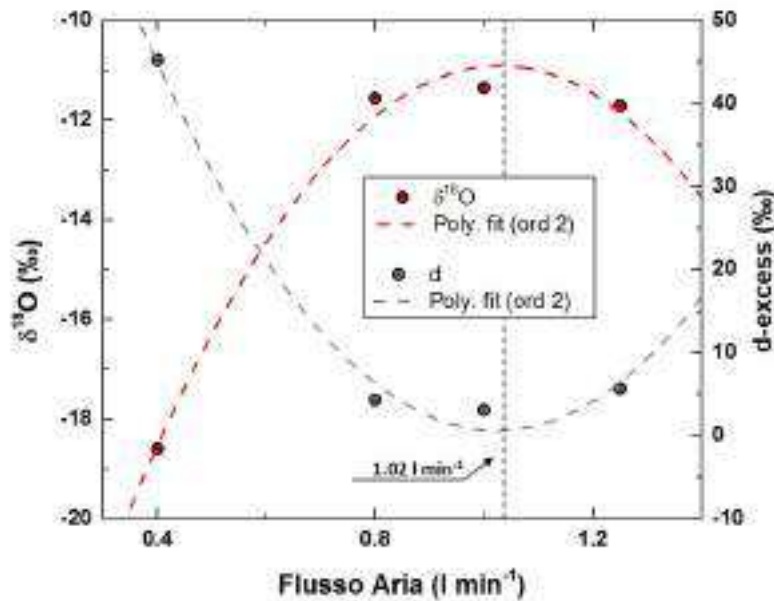


Figura 4.4: Variazione della composizione isotopica del vapore in funzione del flusso di aspirazione. Le derivate prime delle funzioni che meglio approssimano l'andamento della composizione in funzione del flusso (linee tratteggiate) si annullano per flusso pari a 1.02 l min^{-1} .

dell'ordine del 10-20% sul flusso di aspirazione comportano un errore sulla composizione isotopica del vapore trascurabile.

4.1.4 Dati meteorologici

I principali parametri meteorologici durante la campagna 2015-2016 sono stati acquisiti dalla stazione meteo automatica del Laboratorio di Fisica Tecnica Ambientale (FisTec) dell'Università IUAV di Venezia per quanto riguarda il Campus Scientifico di via Torino e dalla rete meteo-mareografica del Centro Segnalazione e Previsioni Maree (CPSM) del Comune di Venezia per quanto riguarda i dati della Laguna di Venezia (stazioni di Palazzo Cavalli e Punta della Salute, al centro della Laguna di Venezia). Valori medi [minimi;massimi] registrati durante le sessioni di campionamento per entrambe le stazioni sono riportati in Tabella 4.2. Si aggiungono a questi anche i valori medi di umidità relativa normalizzata alla temperatura superficiale della laguna (RH_{SST}) [%] e il rapporto di mescolamento (w) [mmol mol^{-1}] stimati come segue:

Tabella 4.2: Parametri meteo medi [minimi;massimi] dalle centraline FisTec (Campus Scientifico) e CPSM (Venezia) durante i campionamenti del vapore, campagna 2015-2016.

	Stazione FisTec	Stazione CPSM
Parametri misurati		
T2m (°C)	14.9 [-2.4;34.2]	16.8 [2.0;35.7]
RH (%)	72.3 [35.6;~100]	69.0 [33.4;~100]
SolR (W m ⁻²)	286 [2 881]	292 [0 924]
SLP (hPa)	-	1016.28 [992.52;1035.47]
SST (°C)	-	15.8 [5.9;30.0]
Parametri derivati		
RH _{SST} (%)	66.5 [36.7;~100]	72.3 [39.2;~100]
w (mmol mol ⁻¹)	12.62 [3.49;29.27]	13.50 [4.78;29.86]

- **RH_{SST}**: note la temperatura dell'aria [K] e l'umidità relativa [%] viene calcolata la pressione di vapore e_a [Pa] con l'equazione 4.1:

$$e_a = \frac{RH}{100} e_s(T) \quad (4.1)$$

dove e_s è la pressione di vapore saturo alla temperatura dell'aria, stimabile con l'equazione 2.20. L'umidità relativa viene quindi ricalcolata rispetto ad SST con l'equazione 4.2.

$$RH_{SST} = 100 \frac{e_a}{e_s(SST)} \quad (4.2)$$

- **Rapporto di mescolamento**: note la pressione di vapore e_a [Pa] (equazione 4.1) e la pressione atmosferica SLP [Pa], si può calcolare w [mmol mol⁻¹] con l'equazione 4.3 (Vaisala, 2010):

$$w = \frac{e_a}{SLP - e_a} 10^3 \quad (4.3)$$

In generale c'è buon accordo tra le temperature e l'umidità misurate presso il Campus Scientifico e la zona centrale della Laguna di Venezia⁵ ma, come si può osservare da un semplice confronto tra le medie, le temperature in centro alla laguna sono generalmente più elevate rispetto al primo entroterra.

I parametri di velocità [m s⁻¹] e direzione del vento [°N] sono stati registrati solamente presso il Campus Scientifico. Si riporta in Figura 4.5 l'andamento della velocità e della direzione del vento durante le sessioni di campionamento. Dalle rose dei venti si può osservare che mediamente la velocità del vento è bassa (~1 m s⁻¹) con direzione preferenziale NE-SE. Tale fatto rende il punto di campionamento generalmente sempre sottovento rispetto alla laguna. Si può vedere tuttavia che durante i mesi invernali una frazione significativa dei venti arriva da SW.

⁵Un confronto tra i dati delle due stazioni è riportato nell'allegato S1.

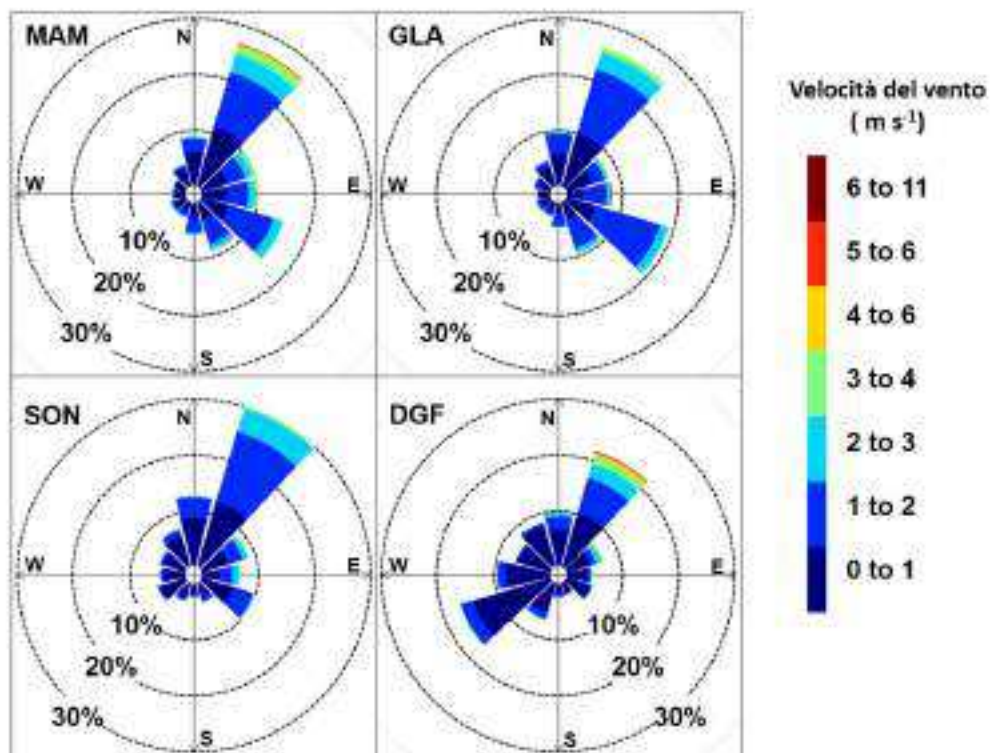


Figura 4.5: Andamento stagionale di velocità e direzione del vento durante i campionamenti del vapore, campagna 2015-2016. MAM: primavera, GLA: estate, SON:autunno, DGF:inverno.

4.2 Risultati della campagna 2015-2016

Durante la campagna 2015-2016 sono stati prelevati 161 campioni di vapore acqueo per una copertura temporale di 48 settimane. Poiché sono stati prelevati dai 3 ai 4 campioni di vapore durante un solo giorno della settimana, si è deciso di calcolare media e deviazione standard della composizione isotopica per ciascuna settimana. Così facendo, si assume che i campioni siano statisticamente indipendenti e che la frequenza sia settimanale. In questo modo è inoltre possibile valutare la variabilità (come deviazione standard) della composizione isotopica per ogni giornata di campionamento. Si riportano quindi in Figura 4.6 gli andamenti della composizione isotopica ($\delta^{18}\text{O}$, δD , d) per la campagna di campionamento con le trappole criogeniche⁶. I valori medi di $\delta^{18}\text{O}$, δD , d durante il periodo di campionamento sono -17.49‰ , -123.18‰ , 16.71‰ , rispettivamente. Come visibile $\delta^{18}\text{O}$ e δD mostrano un trend stagionale, con valori più negativi d'inverno e meno negativi durante la primavera/estate. Non si riscontra questo tipo di andamento nell'eccesso di deuterio in quanto esso risulta scarsamente influenzato dalla temperatura ma risulta invece correlato alle condizioni di umidità locali. Il vapore acqueo più impoverito è stato campionato nel mese di Marzo 2016 ($\delta^{18}\text{O}=-32.20\pm 0.02\text{‰}$, $\delta\text{D}=-243.6\pm 0.1\text{‰}$, ore 6 UTC+1) mentre quello più arricchito in isotopi pesanti durante il mese di Aprile 2016 ($\delta^{18}\text{O}=-10.50\pm 0.05\text{‰}$, $\delta\text{D}=-83.1\pm 0.6\text{‰}$, ore 12 UTC+1). Questi valori sono stati registrati a distanza di un mese al termine dell'inverno e si può osservare come l'anno precedente vi sia stata una condizione simile. Valori minimi e valori massimi inoltre non corrispondono ai valori minimi e massimi di temperatura registrati (-2.4°C a Gennaio 2016; 34.4°C ad Agosto 2015) ma dipendono dalla provenienza delle masse d'aria, dal loro mescolamento o, eventualmente, da fenomeni di avvezione. Il valore minimo dell'eccesso di deuterio (0.9‰) è associato sia ai valori massimi di $\delta^{18}\text{O}$ e δD (Aprile 2016) sia al valore massimo registrato di umidità relativa ($\text{RH}_{\text{SST}}=100\%$).

Si può affermare che le distribuzioni di $\delta^{18}\text{O}$, δD e d dei campioni di vapore sono molto simili a distribuzioni normali, come si può vedere dagli istogrammi di Figura 4.7. Tuttavia, dai QQ-plot di Figura 4.7 emerge che entrambe le distribuzioni di $\delta^{18}\text{O}$ e δD sono asimmetriche negative mentre quella di d , anche se simmetrica, presenta un coefficiente di curtosi maggiore di 0 (2.9). Ciò implica che si tratta di una distribuzione più appuntita rispetto ad una distribuzione normale. Per verificare la normalità delle distribuzioni è stato comunque effettuato il test di Shapiro-Wilk da cui risulta che sia $\delta^{18}\text{O}$, δD che l'eccesso di deuterio non seguono una distribuzione nor-

⁶Le singole osservazioni sono riportate nella sezione S2 dell'allegato B.

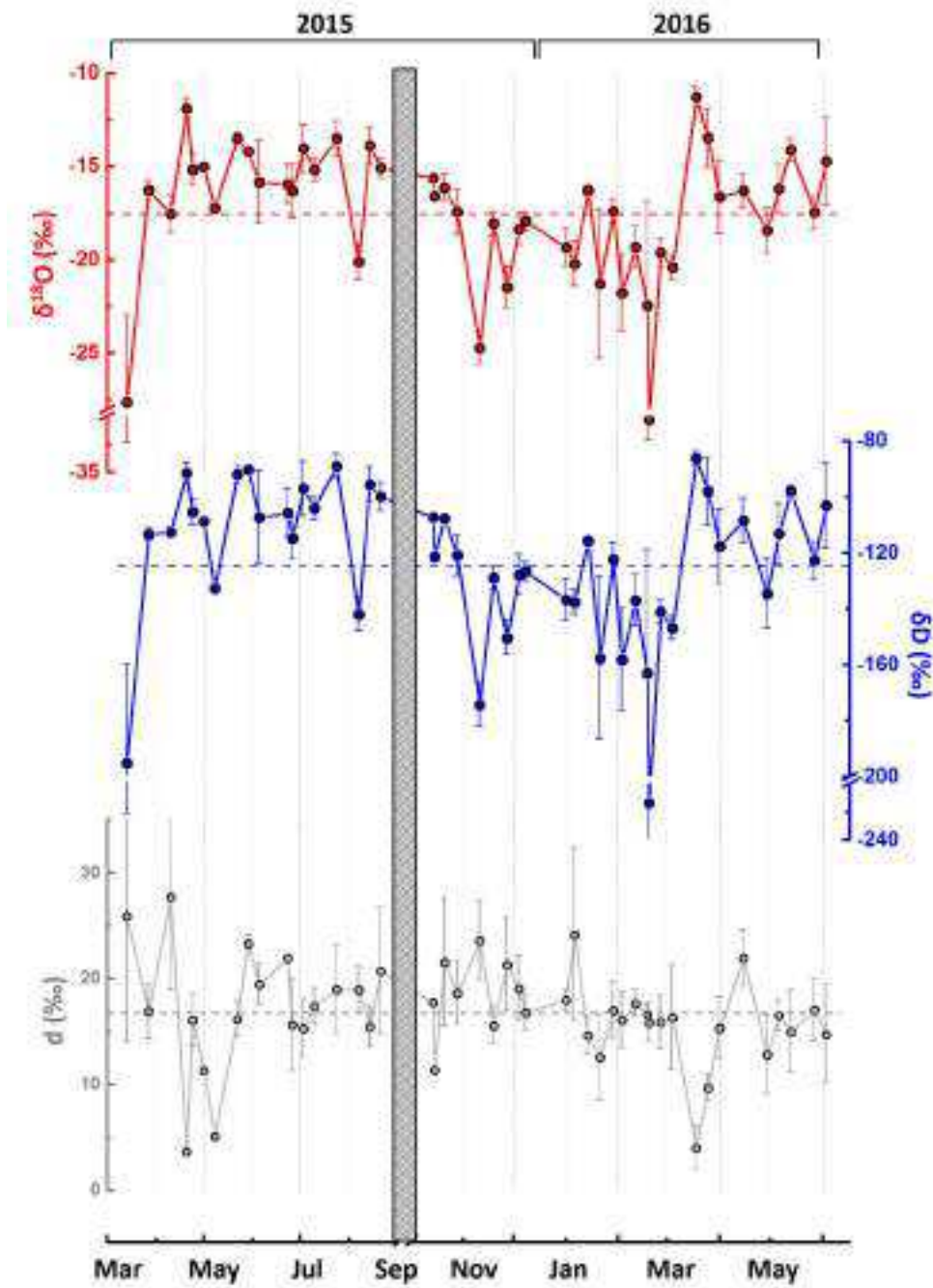


Figura 4.6: Andamenti di $\delta^{18}\text{O}$, δD e d nel vapore acqueo durante la campagna 2015-2016. Le linee tratteggiate rappresentano i valori medi. Tra Settembre e Ottobre 2015 sono stati prelevati solo 4 campioni.

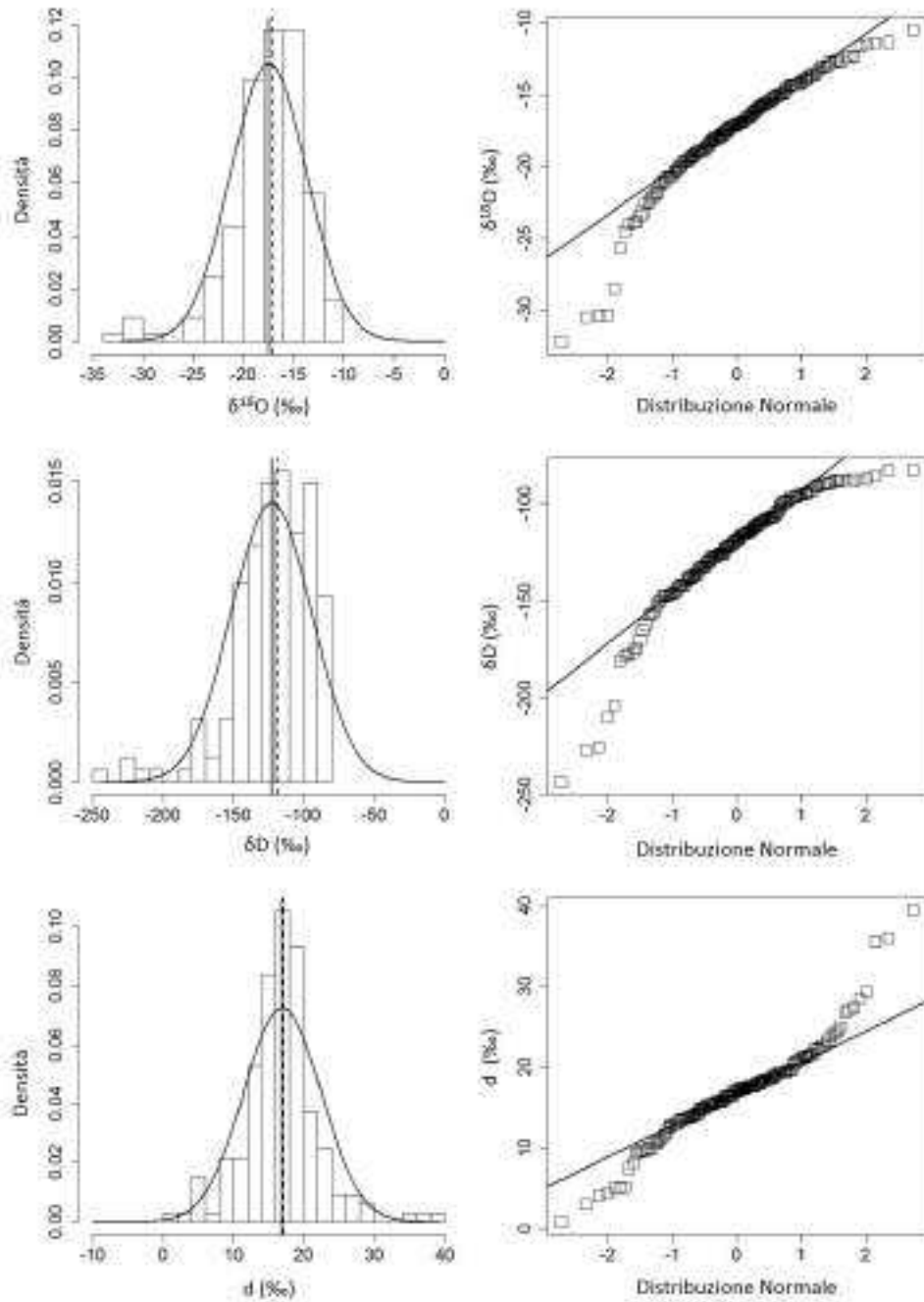


Figura 4.7: Distribuzione statistica di $\delta^{18}\text{O}$, δD e d nei campioni di vapore acqueo. **Sinistra:** istogramma di frequenza e distribuzione normale sovrainpressa (nero continuo). Le linee verticali sono: in nero continuo il valore medio, in nero tratteggiato la mediana. **Destra:** qq-plot della distribuzione osservata e la distribuzione normale teorica.

male ($p - \text{value} < 0.01$). Le distribuzioni di $\delta^{18}O$ e δD mostrano dunque uno schiacciamento dei campioni verso destra, analogamente ad una distribuzione log-normale. Il limite destro dell'intervallo potrebbe essere il valore all'equilibrio isotopico con la superficie della Laguna di Venezia alle massime condizioni di temperatura registrate. In tal caso, assumendo che si possano realizzare le condizioni di equilibrio isotopico al valore massimo di temperatura registrato durante i campionamenti (34.2°C, Agosto 2015) tale valore dovrebbe essere pari a -8.71‰ e -66.84‰, per $\delta^{18}O$ e δD , rispettivamente⁷. Tuttavia, come si può osservare, il valore limite è più negativo, aggirandosi intorno a -10‰ e -80‰.

Sono presenti alcuni outlier nel dataset, posizionati sulle code delle distribuzioni. Questi valori sono molto negativi per $\delta^{18}O$ ($< -28‰$) e δD ($< -200‰$) e molto positivi per d ($> 30‰$). Campioni così estremi sono collegati a particolari condizioni di circolazione atmosferica e possono dipendere da trasporto atmosferico a lunga distanza (subendo intensa distillazione) oppure ad *entrainment* di aria dall'alta troposfera. Fattore discriminante tra i due processi è dato dall'eccesso di deuterio. Nel caso di mescolamento con vapore continentale l'eccesso di deuterio tende ad essere più elevato, mentre nel secondo l'abbassamento di $\delta^{18}O$ e δD non è associato ad un incremento di d .

4.2.1 Relazioni tra $\delta^{18}O$, δD e d nel vapore acqueo

La nota relazione lineare che esiste tra $\delta^{18}O$ e δD nelle acque meteoriche (Craig, 1961a; Dansgaard, 1964) è ovviamente presente anche nel vapore acqueo, come si può vedere da Figura 4.8. I parametri della regressione lineare (i.e. pendenza e intercetta) calcolata sui campioni di questo studio sono molto simili a quelli definiti per la linea delle acque meteoriche italiana (Longinelli e Selmo, 2003) e per la GMWL. Risultati simili sono riportati per una laguna Mediterranea, anche se relativi ad un solo periodo estivo (Delattre *et al.*, 2015). Analogamente alle precipitazioni, la relazione lineare tra $\delta^{18}O$ e δD può variare molto da luogo a luogo (Gat, 2010). Studi sulla composizione isotopica del vapore svolti in diverse parti del mondo presentano infatti parametri assai differenti da quelli riportati in questo studio. Si riportano come confronto le pendenze e le intercette ricavate dalle regressioni lineari di alcuni studi svolti nell'area Mediterranea e Atlantica in Tabella 4.3. Tutti gli studi considerati sono su scala annuale-pluri annuale e dovrebbero quindi essere rappresentativi della composizione isotopica del vapore per le aree di interesse. Analogamente alle precipitazioni, la pendenza della retta

⁷Si assume inoltre che la composizione isotopica dell'acqua liquida sia pari a 0‰.

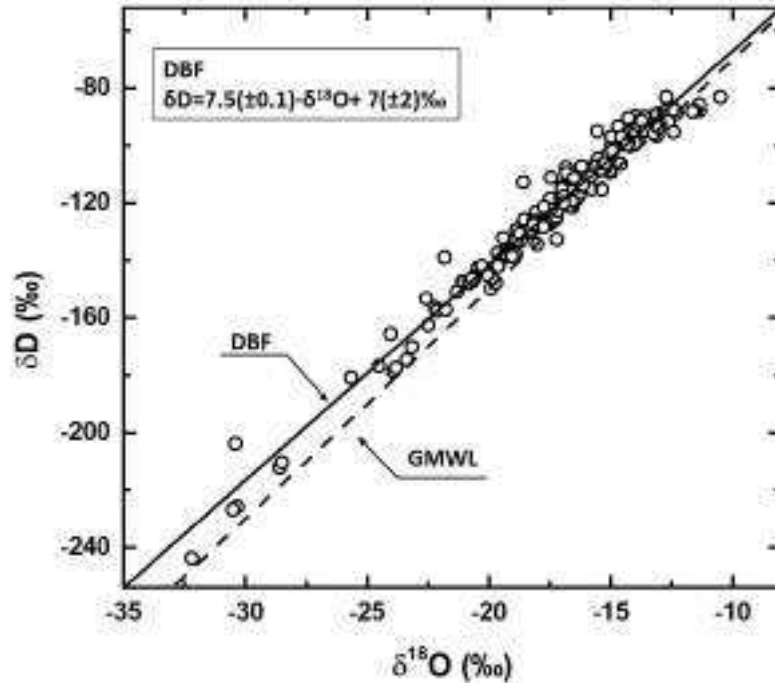


Figura 4.8: Relazione tra $\delta^{18}\text{O}$ e δD nel vapore acqueo a Venezia (2015-2016). In nero continuo la retta di regressione (DBF) calcolata con i campioni di vapore e in nero tratteggiato la linea globale delle acque meteoriche (GMWL).

di regressione è legata all'umidità del sito di campionamento. Valori bassi di RH portano ad un maggiore frazionamento cinetico e con conseguente diminuzione della pendenza della retta di regressione. Al contrario, valori elevati di RH rendono meno importate il frazionamento cinetico, favorendo il frazionamento all'equilibrio e quindi aumentando la pendenza della retta di regressione. Da ciò ne consegue che le aree indagate da tutti gli studi a lungo termine nel bacino Mediterraneo sono caratterizzate da bassi valori di RH.

Tabella 4.3: Relazione tra $\delta^{18}\text{O}$ e δD nel vapore acqueo: alcuni studi a scala annuale nell'area Mediterranea ed Atlantica(*).

	Pendenza	Intercetta	R²	Periodo	Metodo
Questo studio	7.5(±0.1)	7(±2)‰	0.97	2015-2016	Cold Trap
Angert <i>et al.</i> (2008)	4.7	0.45‰	0.65	1998-2006	Cold Trap
Salamalikis <i>et al.</i> (2015)	4.5(±0.6)	-36(±8)‰	0.49	2007-2010	Cold Trap
Steen-Larsen <i>et al.</i> (2015)*	6.85(±0.05)	-7.8 (±1)‰		2011-2013	CRDS

Un'altra relazione importante che emerge dalla composizione isotopica del

vapore acqueo è quella tra $\delta^{18}O$ e l'eccesso di deuterio. All'interno del PBL lagunare il valore di $\delta^{18}O$ può essere considerato come un indice del grado di distillazione della massa d'aria d'interesse mentre l'eccesso di deuterio può essere considerato come un indice delle condizioni di evaporazione. Il grafico di Figura 4.9 mostra come i campioni di vapore si distribuiscono sul piano $\delta^{18}O$ vs d .

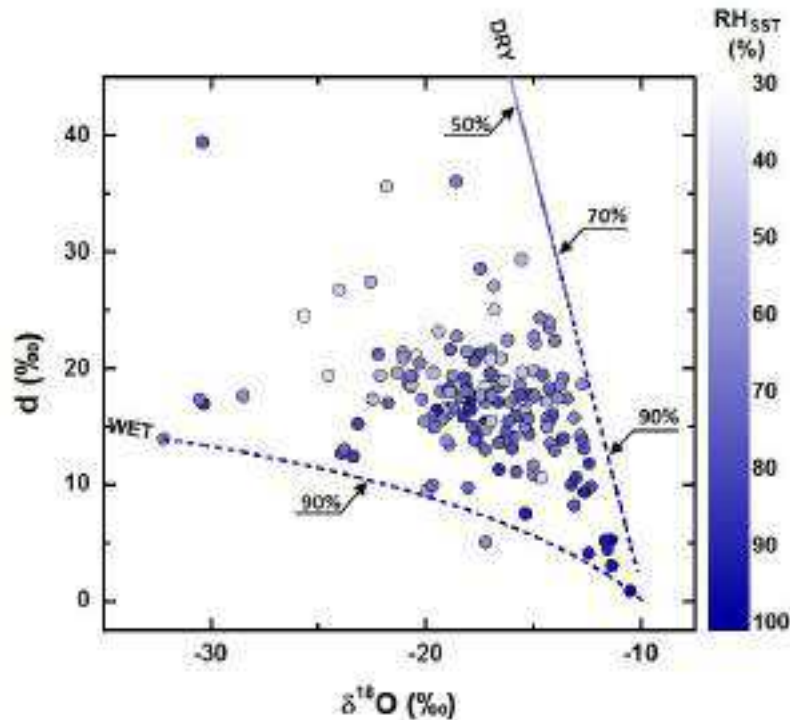


Figura 4.9: Relazione tra $\delta^{18}O$ e d nel vapore acqueo. I campioni di vapore sono colorati in funzione di RH_{SST} misurata durante il campionamento. Le linee rappresentano l'evoluzione della composizione isotopica del vapore in una massa d'aria a cui viene aggiunto vapore con il modello Craig-Gordon. Le condizioni iniziali di umidità sono pari a $RH_{SST}=0\%$ e $RH_{SST}=85\%$ per le curve *DRY* e *WET*, rispettivamente. Il colore delle curve varia in funzione dell'umidità, analogamente ai campioni. Sono riportati alcuni valori di RH_{SST} come riferimento.

Come si può osservare la distribuzione dei campioni di vapore su questo piano descrive una sorta di triangolo (Steen-Larsen *et al.*, 2015), dove il vertice in basso a destra è dato da vapore in equilibrio isotopico con la fase liquida ($\sim -10\%$ per $\delta^{18}O$, $\sim 0\%$ per d). Valori molto vicini a questo vertice sono caratterizzati da elevata RH_{SST} ($> 90\%$, dove SST è la temperatura dell'acqua della laguna). Il limite ideale destro che la distribuzione non può superare è stato stimato studiando l'evoluzione della composizione isotopica

dell'umidità di una massa d'aria che viene riempita fino a saturazione solo da vapore locale. Questo limite ideale è stato calcolato utilizzando il Box Model di sezione 2.3.4 integrando il valore di δ_a nell'intervallo $RH_{SST} = [0, 98]\%$ ed è riportato in Figura 4.9 come la retta *DRY*⁸. Dato che anche il lato inferiore della distribuzione sembra limitato, sono state formulate due ipotesi:

1. Il limite inferiore è dato da una distillazione Rayleigh. Secondo questa ipotesi, il vertice dovrebbe rappresentare le condizioni iniziali della massa di vapore soggetta a distillazione. Tuttavia, dato che nella distillazione Rayleigh non compaiono termini di frazionamento cinetico, l'eccesso di deuterio non dovrebbe variare sensibilmente, restando pressoché costante lungo l'intervallo di $\delta^{18}O$ considerato.
2. Il limite inferiore è dato dall'evoluzione della composizione isotopica dell'umidità di una massa d'aria parzialmente inumidita che viene saturata con vapore di origine locale. In questo caso la traiettoria compiuta nel piano $\delta^{18}O$ vs d non sarà più una retta ma una curva il cui punto di partenza può essere scelto arbitrariamente ma che tenderà inevitabilmente all'equilibrio isotopico con l'acqua liquida ($RH_{SST} \rightarrow 100\%$).

Il secondo caso risulta essere in miglior accordo con le osservazioni, come mostrato dalla curva *WET* di Figura 4.9. La curva *WET* è stata calcolata partendo da una massa di vapore con composizione isotopica iniziale pari a $\delta^{18}O = -32\text{‰}$ e $d = 14\text{‰}$ ($\delta D = -244\text{‰}$) e $RH_{SST}=85\%$ ⁹. Tali valori di partenza sono paragonabili a quelli che si possono trovare nell'alta troposfera (He e Smith, 1999; Rozanski e Sonntag, 1982). Ciò significa che il limite inferiore della distribuzione dei dati, sul piano $\delta^{18}O$ vs d potrebbe essere dovuto a condizioni di *entrainment* atmosferico (dove l'85% dell'umidità arriva dall'alta troposfera) a cui viene addizionato vapore locale (il restante 15%).

4.2.2 Relazioni tra composizione isotopica del vapore e parametri meteorologici locali

Come accennato nella sezione 4.2.1 la composizione isotopica del vapore è legata alle condizioni di umidità relative locali. Le correlazioni (Pearson) tra composizione isotopica e parametri meteorologici locali sono riportate in Figura 4.10. Come ben visibile, la composizione isotopica del vapore acqueo

⁸Il modello Craig-Gordon è stato parametrizzato utilizzando valori di $\theta = 0.67$ e $n = 0.48$, $\delta_L = 0\text{‰}$ e $T = SST = 20^\circ\text{C}$.

⁹Come per la curva *DRY*, il modello Craig-Gordon è stato parametrizzato utilizzando valori di $\theta = 0.67$ e $n = 0.48$, $\delta_L = 0\text{‰}$ e $T = SST = 20^\circ\text{C}$.

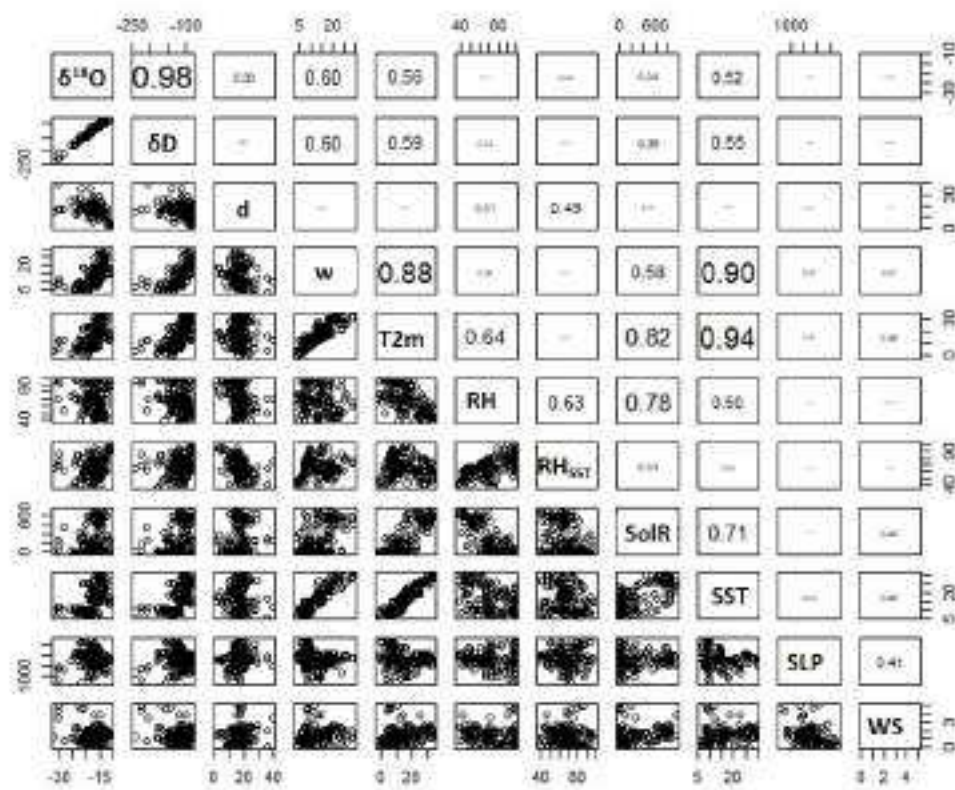


Figura 4.10: Correlazione lineare (Pearson) tra composizione isotopica del vapore acqueo ($\delta^{18}O$, δD , d [‰]) e parametri meteo (rapporto di mescolamento w [mmol mol⁻¹], temperatura dell'aria T2m [°C], umidità relativa RH [%], umidità relativa normalizzata a SST RH_{SST} [%], radiazione solare SolR [W m⁻²], temperatura dell'acqua della Laguna SST [°C], pressione atmosferica SLP [hPa] e velocità del vento WS [m s⁻¹]. La dimensione del carattere dell'indice di correlazione è proporzionale alla correlazione.

($\delta^{18}O$ e δD) mostra buona correlazione principalmente con il rapporto di mescolamento ($R=0.60$), con la temperatura dell'aria ($R=0.58$) e la temperatura dell'acqua della laguna ($R=0.52$). L'eccesso di deuterio invece presenta correlazione significativa solo con RH_{SST} ($R=0.49$). Si può affermare che questi parametri meteo sono legati in qualche modo alla temperatura in quanto essa governa la massima concentrazione di vapore in aria. A loro volta le temperature (T2m e SST) sono significativamente correlate alla radiazione solare, che può essere considerata il vero motore del ciclo dell'acqua.

4.2.3 Relazione tra valori δ e il rapporto di mescolamento nel vapore acqueo

La composizione isotopica del vapore acqueo può essere misurata in qualsiasi condizione meteorologica (a differenza delle precipitazioni) e può essere messa in relazione alla concentrazione di vapore in atmosfera.

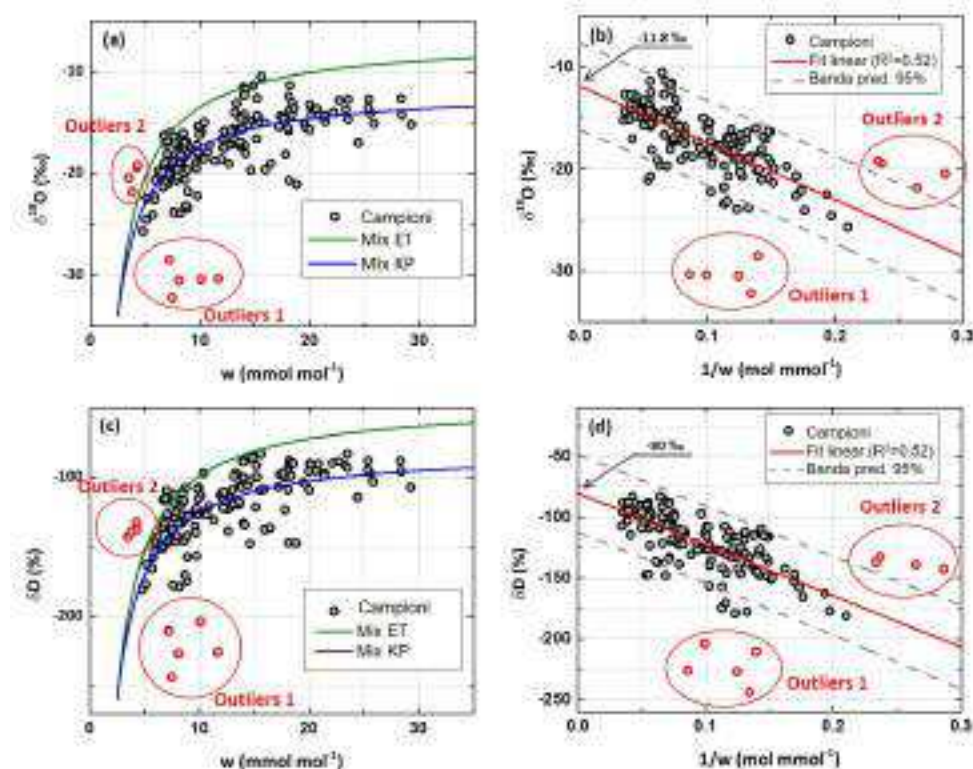


Figura 4.11: Composizione isotopica del vapore in funzione del rapporto di mescolamento (w). (a) $\delta^{18}O$ in funzione di w , la curva verde e la curva blu sono calcolate con il modello di mescolamento di equazione 2.52 con δ_F pari alla composizione isotopica delle precipitazioni e all'intercetta del KP, rispettivamente. (b) KP di $\delta^{18}O$ ($-11.8 \pm 0.4\text{‰}$). (c) e (d), δD vs w e KP di δD ($-80 \pm 4\text{‰}$), rispettivamente. Stessi colori di (a) e (b). I campioni segnati come *outliers* in rosso, sono stati esclusi dalla regressione lineare del KP.

La correlazione che può esistere tra composizione isotopica e concentrazione di vapore (in questo caso rapporto di mescolamento, w) può essere associata a due principali processi: una distillazione di tipo Rayleigh oppure a mescolamento tra due (o più) membri. Nel primo caso, le osservazioni della composizione isotopica del vapore sul piano δ - w possono essere descritte da una curva di tipo logaritmico. Nel secondo caso invece è possibile distinguere una curva iperbolica sul piano δ - w (Noone, 2012). Le osservazioni compiute durante la campagna 2015-2016 riportate sul piano $\delta^{18}O$ - w e δD - w sono

visibili nelle Figure 4.11a e 4.11c, rispettivamente. Dato che la forma della distribuzione appare chiaramente iperbolica, viene assunto come principale processo il mescolamento tra due membri. Per utilizzare il semplice modello di mescolamento di equazione 2.52 sono stati identificati un potenziale *Dry End Member* (w_0 e δ_0) e due potenziali valori per δ_F (le linee Mix ET e Mix KP di Figura 4.11a e 4.11b).

Il *Dry End Member* può essere paragonato ad una massa d'aria che raggiunge il sito di campionamento discendendo dall'atmosfera libera caratterizzata quindi da bassi valori δ e w , come riportato da diversi studi (He e Smith, 1999; Rozanski e Sonntag, 1982; Strong *et al.*, 2007; Tsujimura *et al.*, 2007). Dato che non sono disponibili profili verticali della composizione isotopica nell'area di campionamento è stato utilizzato un semplice approccio *Trial and error* utilizzando le retrotraiettorie.

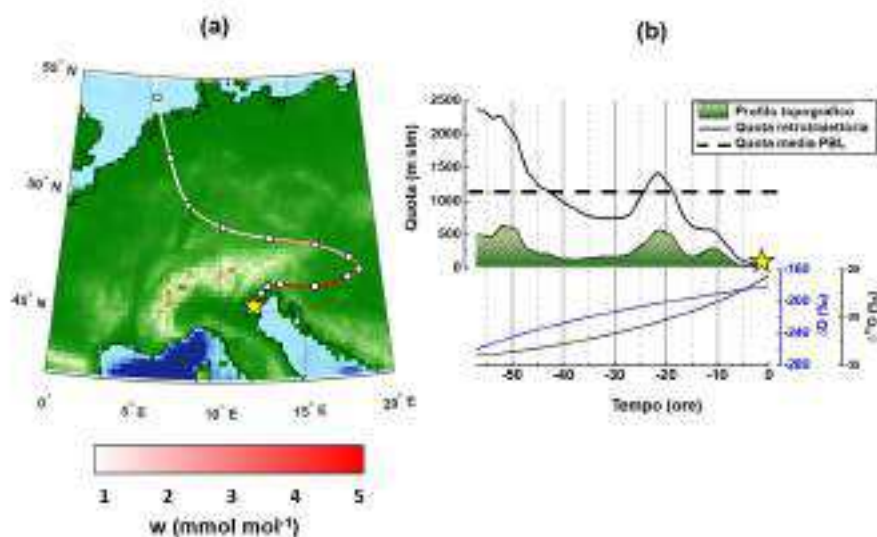


Figura 4.12: Retrotraietтория media del 25 Novembre 2015 usata come riferimento per la stima del *Dry End Member*. (a) Provenienza della massa d'aria e andamento del rapporto di mescolamento durante il percorso. La posizione della massa d'aria è riportata ogni 6 ore con dei circoletti bianchi. (b) Andamento verticale della massa d'aria e stima della composizione isotopica del vapore al suo interno partendo dalla quota più alta ($\sim 2500\text{m}$, $w_0 = 2.5 \text{ mmol mol}^{-1}$, $\delta^{18}\text{O}_0 = -34\text{‰}$ e $\delta\text{D}_0 = -260\text{‰}$).

Nel caso ideale, una massa d'aria che giunge da nord attraversando l'Europa sarà impoverita d'umidità presentando bassi valori δ , perché fortemente distillata, ed elevati valori di eccesso di deuterio perché mescolata con vapore di origine continentale (vapore riciclato). La retrotraietтория calcolata per il 25 Novembre 2015 è quella che più si avvicina alle condizioni ideali ed è

stata utilizzata come riferimento per la stima del *Dry End Member*. Come si può vedere da Figura 4.12a, la retrotraiettoria usata come riferimento è caratterizzata da bassi valori di w durante il passaggio sopra l'Europa continentale. La quasi totalità dell'umidità viene acquisita durante le ultime 48 ore, dove passa da $2.5 \text{ mmol mol}^{-1}$ (stimato da dati ERA-Interim) a $4.8 \text{ mmol mol}^{-1}$ (misurati a Venezia). Come si può osservare dal grafico di Figura 4.12b, durante le ultime 48 ore il vapore viene acquisito dalla massa d'aria al di sotto della quota media del PBL ed è quindi ragionevole assumere che si tratti di vapore di origine continentale. Utilizzando il box model di sezione 2.3.4 è stata calcolata la composizione isotopica iniziale del vapore nota la composizione isotopica finale misurata a Venezia. Per semplicità sono state fatte le seguenti assunzioni durante le ultime 48 ore:

- il rapporto di mescolamento della massa d'aria varia in maniera costante ($0.05 \text{ mmol mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$),
- la temperatura è costante ed è pari a quella stimata da dati ERA-Interim ($T_{2m} = -3^\circ\text{C}$),
- la composizione isotopica della sorgente di vapore è uguale a quella stimata per Novembre da dati IAEA/WMO (2016) e cioè $\delta^{18}\text{O} = -11\text{‰}$ e $\delta D = -78\text{‰}$,
- il modello Craig-Gordon è stato parametrizzato con $\theta = 1$ e $n = 0.75$ ¹⁰.

Partendo da una composizione isotopica iniziale di $\delta^{18}\text{O}_0 = -34\text{‰}$ e $\delta D_0 = -260\text{‰}$, con $w_0 = 2.5 \text{ mmol mol}^{-1}$ è stata stimata una composizione isotopica finale pari a $\delta^{18}\text{O} = -25\text{‰}$ e $\delta D = -179\text{‰}$, confrontabile con quella misurata a Venezia e cioè $\delta^{18}\text{O} = -24.7 \pm 0.8\text{‰}$ e $\delta D = -179 \pm 8\text{‰}$ (media e deviazione standard dei valori misurati tra le 17:00 del 24 Novembre e le 9:00 del 25 Novembre 2015, UTC+1). L'elevato valore di d misurato (18.6‰) può essere dovuto al mescolamento di vapore locale con vapore di origine continentale.

Come accennato, sono stati utilizzati due valori δ_F nel modello di mescolamento di equazione 2.52 e cioè:

- Mix ET, dove la composizione isotopica del flusso di vapore è uguale alla composizione isotopica delle precipitazioni per il sito di campionamento: $\delta^{18}\text{O}_F = -6.7\text{‰}$ e $\delta D_F = -45\text{‰}$ (media pesata per la precipitazione),

¹⁰Non essendo possibile determinare θ e n come è stato fatto nel capitolo 6, per questa simulazione sono stati utilizzati valori comunemente accettati in letteratura (Horita *et al.*, 2008).

- Mix KP, dove la composizione isotopica del flusso di vapore è uguale all'intercetta del KP: $\delta^{18}O_F = -11.8\text{‰}$ e $\delta D_F = -80\text{‰}$. I KP per $\delta^{18}O$ e δD sono visibili in Figura 4.11b e 4.11d, rispettivamente.

Si può chiaramente vedere in Figura 4.11 che Mix ET rappresenta il massimo valore δ che può assumere il vapore in determinate condizioni di rapporto di mescolamento, infatti la quasi totalità (96%) delle osservazioni si trova sotto la linea verde. Il modello Mix KP invece descrive con buona approssimazione l'andamento delle osservazioni, come visibile d'altronde dall'evidente relazione lineare che emerge dal KP. Considerando l'errore standard della regressione lineare del KP, il 95% delle osservazioni ricade nella banda di predizione. Tuttavia, alcuni campioni evidentemente fuori dalla semplice relazione lineare non sono stati presi in considerazione per il calcolo della regressione. Queste osservazioni sono riportate in Figura 4.11 come *Outliers*. In ogni caso, da quanto emerge dal confronto tra Mix ET e Mix KP è possibile affermare che, per l'area di studio, il processo di evaporazione domina sul processo di traspirazione (dove δ_F è uguale alla composizione isotopica delle precipitazioni).

4.2.4 Stima del contributo dell'evaporazione locale all'umidità atmosferica

Assumendo che la composizione isotopica del vapore campionato a Venezia sia l'interazione tra vapore originato localmente dalla laguna (*Moist end member*) e l'umidità che proviene dall'alta troposfera (*Dry end member*) è possibile classificare ciascuna osservazione sulla base della relazione tra $\delta^{18}O$ e d utilizzando il box model di sezione 2.3.4. Il box model viene parametrizzato con le seguenti condizioni:

- La composizione isotopica dell'acqua che evapora (δ_L) è la composizione isotopica dell'acqua superficiale misurata nella Laguna di Venezia in condizioni di marea di quadratura (Capitolo 9, $\delta^{18}O = -0.98\text{‰}$, $\delta D = -6.4\text{‰}$).
- La composizione isotopica del *Dry End Member* viene assunta pari a $\delta^{18}O_0 = -34\text{‰}$ e $\delta D_0 = -260\text{‰}$, come stimato nella sezione 4.2.3.
- La temperatura dell'aria viene posta uguale alla temperatura della laguna media, SST=16°C.
- Poiché per $RH_{SST} \approx 100\%$ si assume equilibrio isotopico tra vapore acqueo atmosferico e superficie d'acqua liquida¹¹, vengono rimosse dal

¹¹Il flusso di vapore si annulla e il modello Craig-Gordon presenta una discontinuità.

dataset tutte le osservazioni con $RH_{SST} > 90\%$. Il *Moist End Member*, in equilibrio isotopico con l'acqua lagunare quindi non viene mai raggiunto.

Le condizioni iniziali di umidità del modello, ossia il contributo di umidità di partenza del *Dry End Member*, vengono fatte variare tra lo 0% (i.e. *Dry End Member* completamente secco) e il 90% (i.e. praticamente unico contributo del vapore atmosferico dovuto al *Dry End Member*). I campioni vengono classificati sulla base dell'intervallo di condizioni iniziali in cui vengono inclusi.

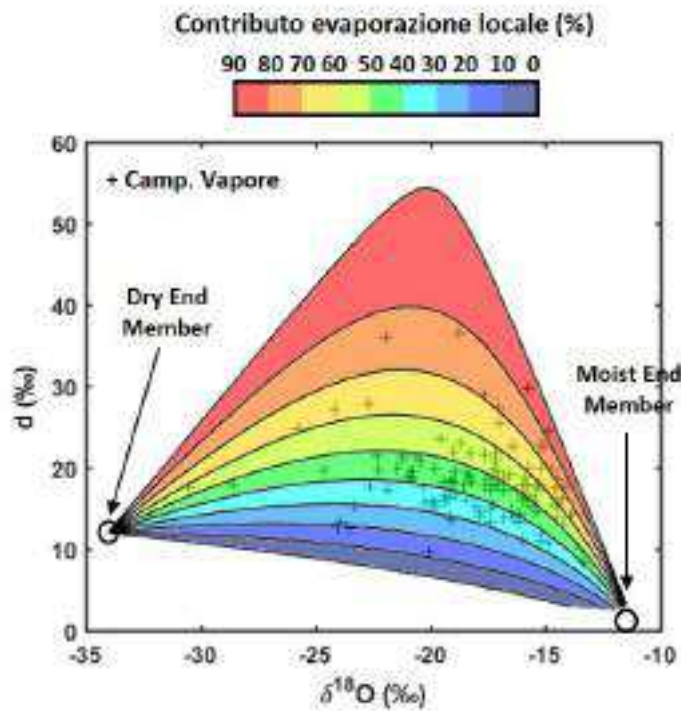


Figura 4.13: Contributo percentuale del vapore originato dalla laguna ($\delta^{18}O = -0.98\text{‰}$, $\delta D = -6.4\text{‰}$) sull'umidità nel PBL veneziano. Le bande sono ottenute mescolando vapore originato da evaporazione locale con vapore acqueo proveniente dall'atmosfera libera ($\delta^{18}O_0 = -34\text{‰}$ e $\delta D_0 = -260\text{‰}$) a diverse concentrazioni. Le singole osservazioni di vapore sono riportate come crocette. Gli estremi del modello di mescolamento sono riportati come riferimento.

Il risultato di questa classificazione è riportato nella Figura 4.13 dove ciascuna banda colorata rappresenta condizioni di mescolamento differenti con il

vapore di origine lagunare. Anche se può sembrare poco verosimile l'utilizzo di un modello di mescolamento con due soli membri è stato dimostrato che, durante l'integrazione della composizione isotopica del vapore con modelli lagrangiani, la composizione isotopica iniziale (in questo caso il *Dry End Member*) influisce poco sulla composizione isotopica finale (Pfahl e Wernli, 2009).

Nell'istogramma di Figura 4.14 invece si riporta la distribuzione del contributo di vapore di origine locale nel PBL veneziano nell'arco di tutta la campagna di campionamento.

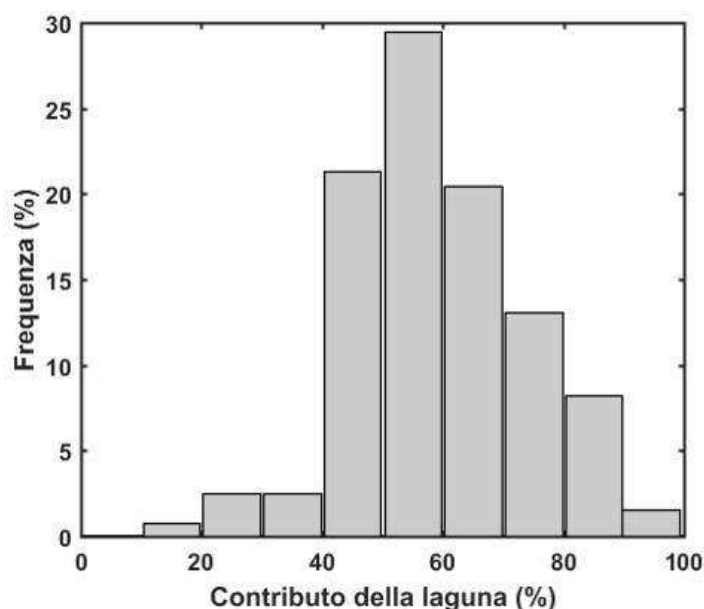


Figura 4.14: Distribuzione del possibile contributo di vapore di origine lagunare all'umidità nel PBL Veneziano dalle osservazioni isotopiche 2015-2016. Le osservazioni per l'autunno sono estremamente limitate.

Con questo approccio risulta che nel 71% dei casi, il contributo di vapore prodotto dalla laguna sull'umidità nel PBL è compreso tra il 45% e il 65%. Andando a suddividere stagionalmente le percentuali di vapore si osserva che il contributo dovuto alla laguna mostra un massimo nel periodo estivo-autunnale ed un minimo durante l'inverno, in accordo con il massimo stimato dai flussi termico-evaporativi mostrati nella sezione 1.2.1 e come ci si potrebbe ragionevolmente aspettare. Il contributo di vapore medio stagionale [%] assegnabile alla laguna, stimato come media pesata del numero di osservazioni presenti in ciascuna classe di contributo, è riportato in Figura 4.15. L'analisi qui presentata risente in parte del ridotto numero di osser-

vazioni per quanto riguarda l'autunno poiché il sistema di campionamento è stato fermo circa un mese e mezzo tra settembre e ottobre 2015.

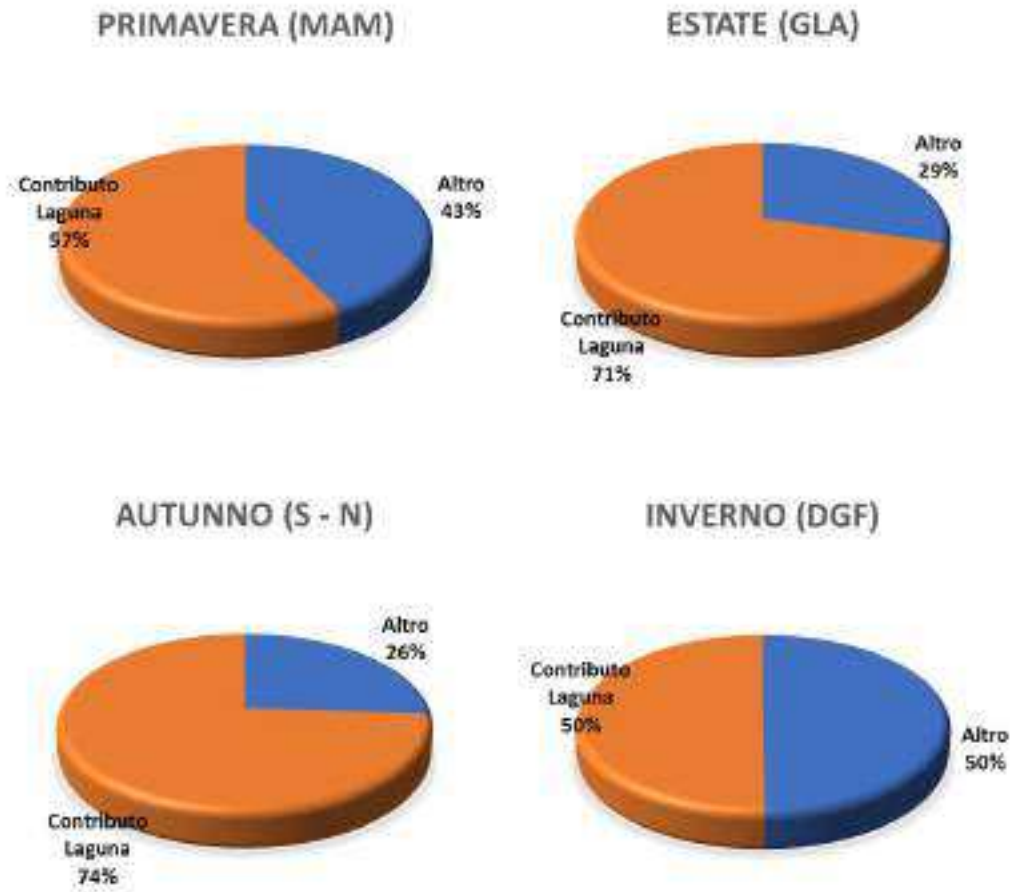


Figura 4.15: Possibili contributi stagionali di vapore acqueo prodotto dalla laguna sull'umidità totale. Vengono assegnati ad *Altro* contributi di vapore non associabili ad evaporazione di acque superficiale.

4.2.5 Relazione tra d e RH_{SST} nel vapore acqueo

L'eccesso di deuterio, a differenza di $\delta^{18}O$ e δD , non mostra buona correlazione con il rapporto di mescolamento ($R=0.17$). L'unico parametro meteorologico con cui si riscontra una correlazione accettabile è RH_{SST} normalizzata alla temperatura superficiale della laguna ($R=-0.49$, P-Value < 0.01). Pertanto, si riporta nel grafico di Figura 4.16 l'andamento di d in funzione di RH_{SST} .

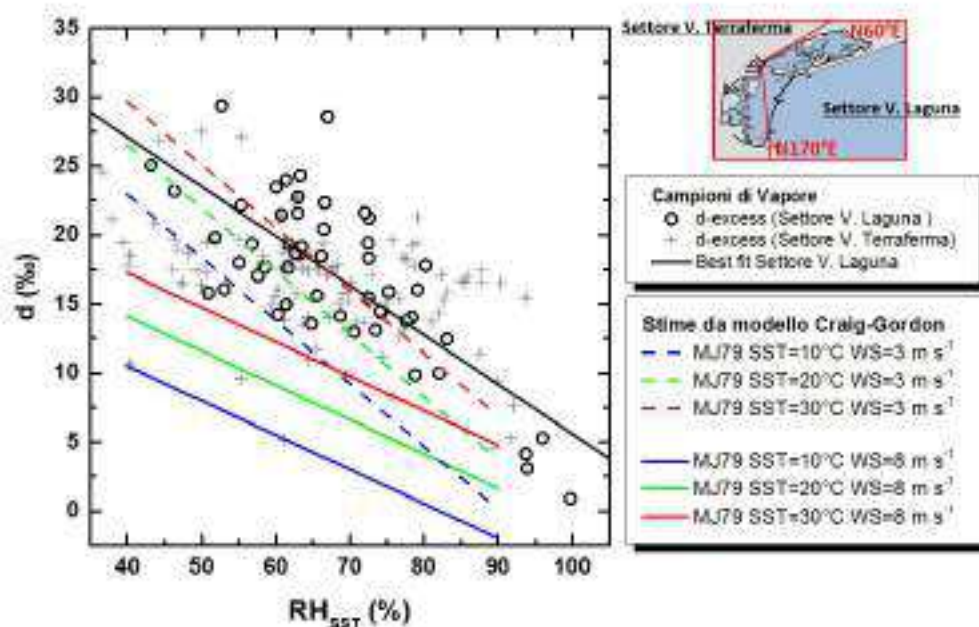


Figura 4.16: Eccesso di deuterio (d) in funzione di RH_{SST} per campioni raccolti durante condizioni di vento proveniente dal settore lagunare (circoletti) e dal settore di terraferma (croci). La mappa con i settori è riportata in alto. La relazione lineare che meglio descrive le osservazione in condizioni di vento dalla Laguna di Venezia è $d = -0.36(\pm 0.04) * RH_{SST} + 41(\pm 3)$ ($R^2=0.55$). Le linee rosse, verdi e blu rappresentano le relazioni lineari tra d e RH_{SST} che emergono dal modello CGMJ79 in differenti condizioni di velocità del vento e SST.

Per valutare se la direzione del vento può avere un effetto su questa semplice relazione lineare si è scelto di suddividere il dataset in funzione della direzione del vento. Si ipotizza pertanto che tutti i campioni acquisiti mentre la direzione del vento media è compresa tra $N60^\circ E$ e $N170^\circ E$ siano influenzati dall'evaporazione diretta della Laguna di Venezia (Settore Vento Laguna). Tutti i campioni prelevati durante condizioni di vento differenti sono invece

stati classificati come provenienti dall'entroterra (Settore Vento Terraferma). È possibile osservare che per i campionamenti avvenuti durante le condizioni di vento proveniente dalla laguna, la correlazione tra d e RH_{SST} aumenta ($R=-0.75$), rafforzando l'ipotesi che vapore prodotto dalla Laguna di Venezia possa avere un'effetto sulla composizione isotopica del vapore campionato nel sito di campionamento o perlomeno che le condizioni di umidità, normalizzate alla temperatura superficiale della Laguna di Venezia, spiegano oltre il 50% della variabilità dell'eccesso di deuterio. Assumendo che tutto il vapore nel PBL lagunare sia originato solamente dalla Laguna di Venezia, utilizzando cioè la *closure assumption* vista nella sezione 2.3.3, è possibile stimare quale sia l'andamento dell'eccesso di deuterio in funzione di RH_{SST} in differenti condizioni di vento. Si è scelto di parametrizzare il modello Craig-Gordon utilizzando tre valori di SST (10°C , 20°C e 30°C), due valori di velocità del vento (3 m s^{-1} per condizioni di *smooth regime* e 8 m s^{-1} per condizioni di *rough regime*) e $\delta_L = 0\text{‰}$. Come si evince dal grafico di Figura 4.16, con la *closure assumption* del modello Craig-Gordon non si cattura correttamente l'andamento dell'eccesso di deuterio. La retta che meglio descrive la relazione tra d e RH_{SST} infatti passa tra le rette stimate dal modello a $SST=20^{\circ}\text{C}$ e $SST=30^{\circ}\text{C}$ (*smooth regime*), valori ben diversi dalla SST media registrata durante l'intera campagna di campionamento ($SST=16^{\circ}\text{C}$). È possibile in effetti che SST non influenzi significativamente l'eccesso di deuterio, come ritenuto fino a pochi anni fa e messo in dubbio da alcuni lavori recenti (Pfahl e Sodemann, 2014; Steen-Larsen *et al.*, 2014, 2015). Due ipotesi plausibili sulla differenza tra d modellato e osservato sono che la composizione isotopica della sorgente di vapore sia caratterizzata da $\delta_L < 0\text{‰}$ e $d > 0\text{‰}$ oppure che il vapore non sia di sola origine locale ma sia mescolato a vapore di origine continentale.

4.2.6 Ciclo diurno della composizione isotopica del vapore

Quanto visto fino ad ora non ha tenuto conto della variabilità diurna delle grandezze considerate. Dato che il rapporto di mescolamento ed RH_{SST} sono intimamente legate alle condizioni di temperatura e quest'ultima è fortemente correlata alla radiazione solare ($R_{T2m-SolR}=0.88$ e $R_{SST-SolR}=0.71$) è possibile che l'andamento della composizione isotopica del vapore sia ciclico durante il giorno¹². I campioni sono stati raggruppati attorno alle principali ore sinottiche e cioè: 00:00, 06:00, 12:00, 18:00 (UTC+1). Ogni gruppo com-

¹²Questo fenomeno sarà evidente nel capitolo 5, avendo a disposizione un elevato numero di valori orari.

prende un intervallo di 6 ore, ad esempio il gruppo 06:00 contiene campioni che sono stati raccolti tra le 03:00 e le 09:00, il gruppo delle 12:00 contiene campioni che sono stati raccolti tra le 9:00 e le 15:00 e così via. Operando in tal modo, il gruppo 00:00 contiene 27 campioni, il gruppo 06:00 contiene 40 campioni, il gruppo 12:00 contiene 67 campioni e il gruppo 18:00 contiene 27 campioni.

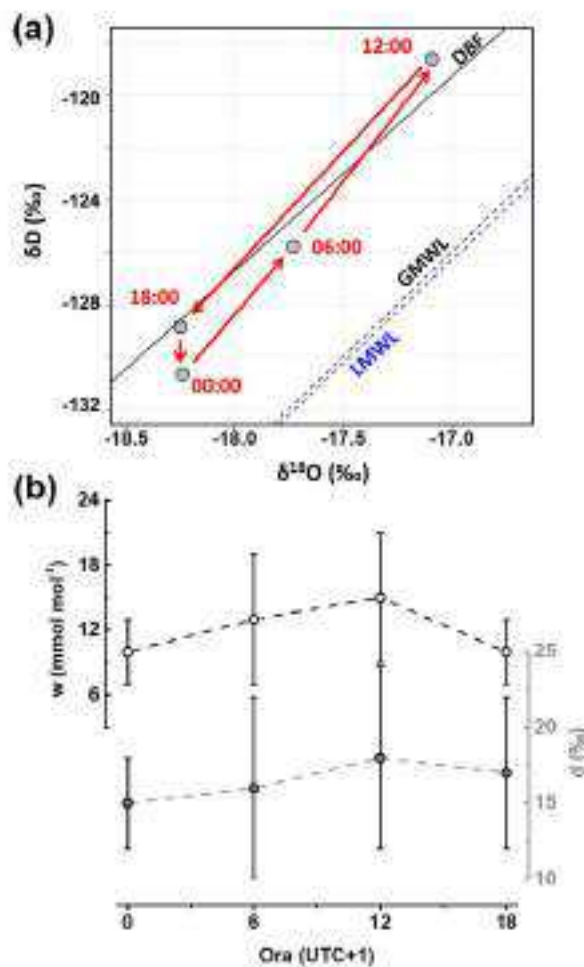


Figura 4.17: Ciclo medio giornaliero della composizione isotopica del vapore. (a) DBF (nero continuo) è la retta di regressione dei campioni di vapore ($\delta D = 7.5 \pm 0.1 * \delta^{18}\text{O} + 7 \pm 2\%$). LMWL (blu tratteggiato) è la retta di regressione delle precipitazioni mensili ($\delta D = 7.9 \pm 0.4 * \delta^{18}\text{O} + 8 \pm 3\%$). La GMWL (nero tratteggiato) è riportata come confronto. (b) Andamento medio giornaliero di w e d . Tutti gli orari sono nel formato in UTC+1.

Nel grafico di Figura 4.17a è possibile osservare come si dispongono le medie dei campioni sul piano $\delta^{18}O$ - δD ed è quindi possibile valutare quale sia l'andamento giornaliero medio della composizione isotopica del vapore durante un anno. Mediamente, tra la mattina e il primo pomeriggio si osserva un incremento dei valori δ nel vapore acqueo. Questo incremento è associato inoltre ad un aumento del rapporto di mescolamento e dell'eccesso di deuterio, come visibile in Figura 4.17b. Nonostante queste variazioni siano molto piccole (sono infatti comprese all'interno delle barre d'errore) è possibile affermare che siano dovute all'aumento di evaporazione locale (crescita di d) e quindi all'apporto di vapor d'acqua dal sistema di acque superficiali verso l'atmosfera. Se il processo dominante fosse stato invece quello di *entrainment* atmosferico, l'incremento dell'eccesso di deuterio sarebbe stato associato ad una diminuzione del rapporto di mescolamento e si sarebbe assistito ad una diminuzione dei valori dei valori δ (Delattre *et al.*, 2015).

Allo stesso modo sono state calcolate anche le regressioni lineari della composizione isotopica dei campioni raggruppati per ora sinottica contro l'inverso del rapporto di mescolamento. L'andamento medio giornaliero dell'intercetta del KP è riportata in Figura 4.18.

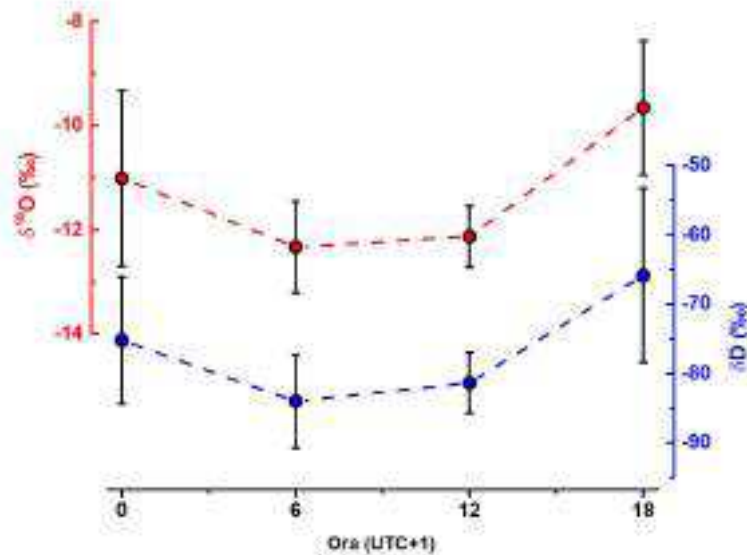


Figura 4.18: Andamento medio giornaliero dell'intercetta del KP.

Mediamente, durante la giornata, l'intercetta del KP tende a diminuire per poi ricrescere velocemente nel pomeriggio. Il valore minimo è raggiunto tra le 6:00 e le 12:00 (UTC+1) ed è pari a $-12.3 \pm 0.9\text{‰}$ e $-84 \pm 7\text{‰}$ per $\delta^{18}O$ e δD ,

rispettivamente. È possibile altresì osservare che l'errore standard sulla regressione è decisamente inferiore per i campioni raccolti durante le ore di sole, fatto probabilmente dovuto al valore abbastanza costante della composizione isotopica del flusso di vapore durante le ore centrali della giornata. Durante le ore serali e la notte invece le barre d'errore sono notevolmente più ampie, probabilmente a causa della più ampia variabilità delle condizioni di evaporazione. Tuttavia, il fatto che l'intercetta del KP vari durante la giornata viola una delle assunzioni che stanno alla base del KP, ossia che la composizione isotopica del flusso sia stabile e costante durante il campionamento.

4.3 Principali processi che governano la composizione isotopica del vapore nel PBL lagunare

4.3.1 La provenienza del vapore a scala sinottica

È ragionevole supporre che non tutto il vapore nel PBL lagunare sia di origine locale ma che una parte raggiunga il sito di campionamento mediante trasporto atmosferico. Per valutare la provenienza delle masse d'aria durante i campionamenti sono state calcolate 592 retrotraiettorie con il modello HYSPLIT V4, come riportato nell'allegato C. Le retrotraiettorie (-120h, quota di partenza 10 m) sono state calcolate durante le ore effettive di campionamento e sono state raggruppate in 4 cluster utilizzando la routine di clustering integrata nel pacchetto di HYSPLIT. Come criterio di scelta del numero di cluster significativi è stato utilizzato il metodo della variazione del 20% nella variabilità spiegata dal modello di raggruppamento e l'andamento dello scree-plot.

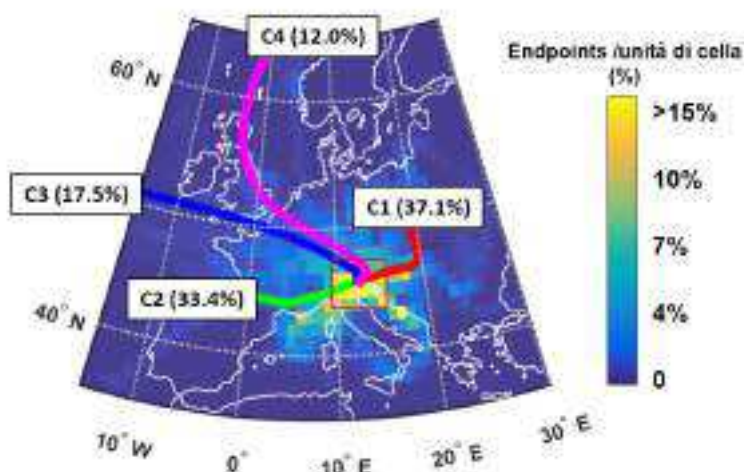


Figura 4.19: Analisi di frequenza delle retrotraiettorie (-120h, quota di partenza 10 m) durante la campagna di campionamento 2015-2016 del vapore. La scala riporta il numero di endpoint per unità di cella. Le linee C1-C4 rappresentano le retrotraiettorie raggruppate in 4 cluster principali. Il numero tra parentesi indica la percentuale di retrotraiettorie incluse in quel determinato cluster.

Si riporta in Figura 4.19 l'analisi di frequenza delle retrotraiettorie (numero di retrotraiettorie per unità di cella) durante la campagna di campionamento 2015-2016 e le retrotraiettorie medie dei 4 cluster identificati. Come si può osservare le masse d'aria principalmente giungono dal settore nord-occidentale, come ci si aspetta per queste latitudini caratterizzate da venti occidentali (*westerlies*). Circa il 70% delle masse d'aria interagiscono con il Mar Mediterraneo ma è evidente che tutti i cluster sono caratterizzati da lunghi tempi di residenza sopra l'Europa continentale. Le retrotraiettorie raggruppate nei cluster C3 e C4 sono caratterizzate da trasporto atmosferico a più ampio raggio, essendo originarie della zona nord atlantica e artica. Nonostante il lungo raggio del trasporto atmosferico le principali zone sorgenti del vapore acqueo sono ristrette ad una scala molto più limitata, come visibile in Figura 4.20¹³.

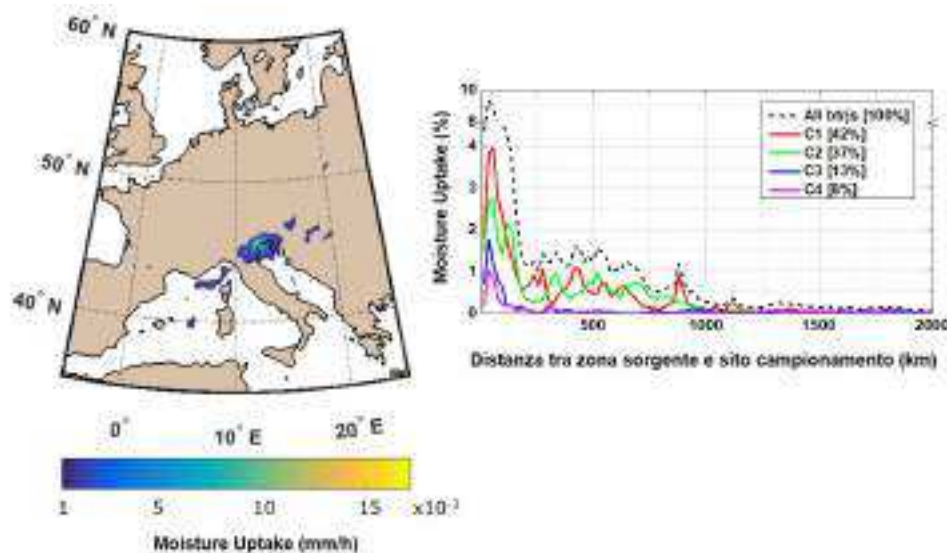


Figura 4.20: **A sinistra** le aree sorgenti del vapore acqueo durante la campagna 2015-2016. **A destra** la distanza tra il sito di campionamento e le sorgenti di vapore suddivise per cluster. Il numero tra parentesi quadre indica la percentuale di vapore acquisito per ciascun cluster.

Dalla mappa di Figura 4.20 si può affermare che possibili zone sorgenti del vapore acqueo sono il nord Adriatico, il Mar Ligure ed in gran parte la pianura padana (e di conseguenza anche la Laguna di Venezia). Se si considerano tutte le retrotraiettorie, il $\sim 50\%$ del vapore acqueo viene acquisito entro 250

¹³Le zone sorgenti del vapore acqueo sono state identificate con l'analisi diagnostica proposta da Sodemann *et al.* (2008) ed approfondita nell'allegato D.

km dal sito di campionamento¹⁴. Come atteso inoltre, le retrotraiettorie raggruppate nei cluster C1 e C2 trasportano al sito di campionamento il 79% del vapore stimato con questo calcolo (di cui il ~70% è acquisito in un raggio di 750 km). Il restante 21% del vapore viene trasportato dai cluster C3 e C4, ~70% del quale viene acquisito dalle masse d'aria in un raggio di 2000-2200 km. Tuttavia, dato che le retrotraiettorie raggruppate in questi ultimi due cluster apportano una quantità di vapore circa 5 volte inferiore ai cluster C1 e C2, si può affermare che le sorgenti di vapore sono localizzate molto vicine all'area di campionamento.

4.3.2 Composizione isotopica del vapore e parametri meteorologici delle aree sorgenti

La correlazione che era stata individuata nella sezione 4.2.2 tra composizione isotopica del vapore e temperatura locale (T2m) incrementa leggermente se invece della temperatura locale viene considerata la temperatura delle aree sorgenti di vapore (per $\delta^{18}\text{O}$ ad esempio passa da 0.56 a 0.68).

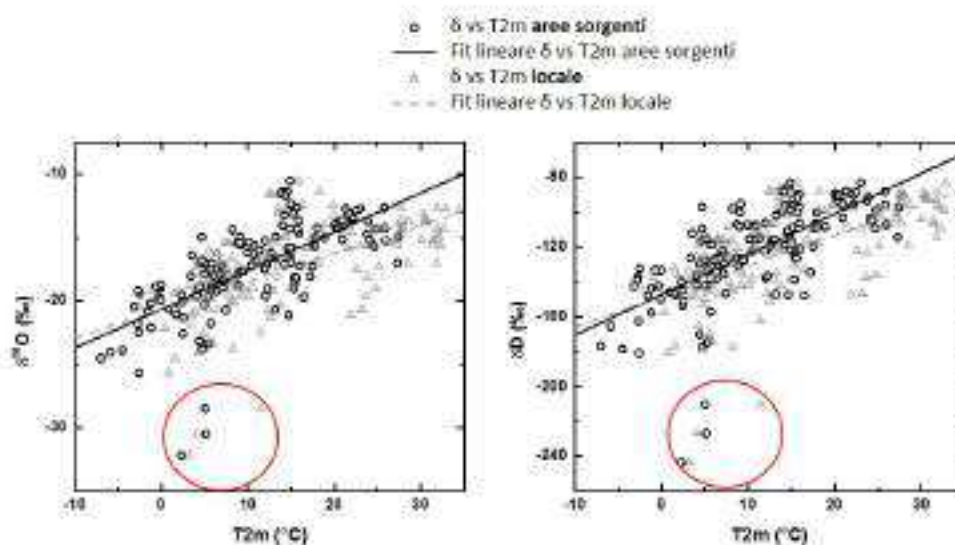


Figura 4.21: Relazione tra $\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$ e T2m delle aree sorgenti (circoletti) e locale (triangoli). I campioni raggruppati nel cerchio rosso sono di Marzo 2015 e Marzo 2016 e riguardano giornate di forte *entrainment* atmosferico. La Tabella 4.4 riporta le equazioni delle rette di regressione di tutte le relazioni considerate nei grafici.

¹⁴Queste distanze sono state calcolate con la formula dell'emisenverso. Risultati simili sono stati ottenuti con la distanza euclidea entro 1000km dal sito di campionamento.

Si riporta in Figura 4.21 l'andamento della composizione isotopica del vapore locale in funzione della T2m locale e delle aree sorgenti stimate con la diagnostica lagrangiana (le equazioni delle regressioni lineari sono riportate in Tabella 4.4).

Tabella 4.4: Regressioni lineari calcolate per le relazioni di Figura 4.21.

Relazione	Equazione regressione	R ²
Aree Sorgenti		
$\delta^{18}O$ -T2m	$\delta^{18}O = 0.31(\pm 0.02)T2m - 20.6(\pm 0.4)\text{‰}$	0.46
δD -T2m	$\delta D = 2.3(\pm 0.2)T2m - 147(\pm 3)\text{‰}$	0.45
Parametri Locali		
$\delta^{18}O$ -T2m	$\delta^{18}O = 0.22(\pm 0.03)T2m - 20.7(\pm 0.4)\text{‰}$	0.35
δD -T2m	$\delta D = 18(\pm 0.2)T2m - 149(\pm 3)\text{‰}$	0.37

Come si può osservare i parametri delle rette di regressione tra i valori δ del vapore e la T2m locale e delle aree sorgenti sono molto simili. Tuttavia si può affermare che la relazione con le aree sorgenti è leggermente migliore poiché R² è maggiore. Si può osservare inoltre che la T2m stimata dai dati ERA-Interim per le aree sorgenti copre un intervallo sfasato mediamente di 4.4°C rispetto alla T2m misurata nel sito di campionamento. I campioni prelevati durante fenomeni di forte *entrainment* atmosferico, già individuati in Figura 4.11, possono essere considerati in ogni caso degli outlier sia per la relazione con la T2m locale che per quella delle aree sorgenti.

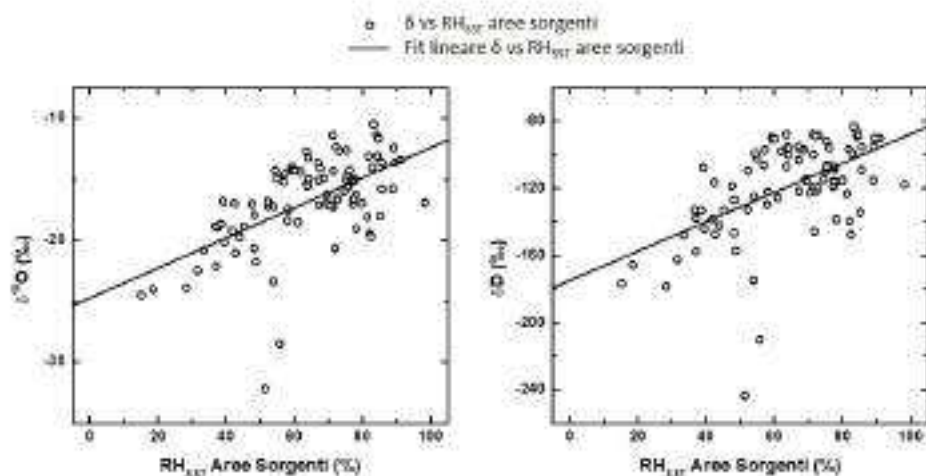


Figura 4.22: Relazione tra $\delta^{18}O/\delta D$ e RH_{SST} delle aree sorgenti. La Tabella 4.5 riporta le equazioni complete delle regressioni lineari.

Tabella 4.5: Regressioni lineari calcolate per le relazioni di Figura 4.22.

Relazione	Equazione regressione	R ²
$\delta^{18}\text{O-RH}_{\text{SST}}$	$\delta^{18}\text{O} = 0.12(\pm 0.02)\text{RH}_{\text{SST}} - 25(\pm 1)\text{‰}$	0.35
$\delta\text{D-RH}_{\text{SST}}$	$\delta\text{D} = 0.8(\pm 0.1)\text{RH}_{\text{SST}} - 175(\pm 9)\text{‰}$	0.29

Da uno studio condotto su campioni di vapore raccolti criogenicamente in Israele (Pfahl e Wernli, 2008) dovrebbe esistere una relazione lineare anche tra d e RH_{SST} delle aree sorgenti del vapore. Questa relazione indica che le condizioni evaporative delle aree sorgenti marcano in maniera misurabile il vapore campionato lungo la traiettoria effettuata dalla massa d'aria, anche a diverse migliaia di km di distanza. In questo studio invece la correlazione tra d e RH_{SST} delle aree sorgenti¹⁵ è nettamente inferiore alla relazione con RH_{SST} locale ($R=-0.39$ contro $R=-0.75$, in opportune condizioni di direzione del vento). Ciò dimostra che l'eccesso di deuterio nel vapore acqueo campionato al livello del suolo è fortemente influenzato da processi estremamente locali e risente solo in piccola parte delle condizioni evaporative delle aree sorgenti a scala sinottica. Una debole relazione lineare emerge invece tra $\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$ e RH_{SST} delle aree sorgenti come visibile in Figura 4.22.

4.3.3 Processi regionali che governano la composizione isotopica del vapore a Venezia

Dato che la composizione isotopica del vapore tiene traccia della storia di distillazione della massa d'aria, la provenienza della massa d'aria (continentale o marina) è caratterizzante per la composizione isotopica finale del vapore. I precedenti fenomeni di distillazione e mescolamento con altro vapore a scala più ampia quindi si vanno a sommare ai processi locali. Per valutare qualitativamente come può influire la provenienza delle masse d'aria sulla composizione isotopica del vapore campionato a Venezia sono state accoppiate le misure sul vapore alle singole retrotraiettorie mediante la tecnica *Concentration Weighted Trajectories* (CWT)¹⁶. Le mappe generate per $\delta^{18}\text{O}$ e per l'eccesso di deuterio sono visibili in Figura 4.23a e 4.23b, rispettivamente. Come si può osservare, masse d'aria provenienti da nord sono caratterizzate da bassi valori δ ed elevato eccesso di deuterio misurato a Venezia. Ciò potrebbe essere sintomo di forte distillazione delle masse d'aria e mescolamento con vapore riciclato sopra al continente. Al contrario, masse d'aria che han-

¹⁵In questo caso sono stati considerati solo i campionamenti che presentano aree sorgenti marine.

¹⁶Si veda l'allegato E per una descrizione della procedura.

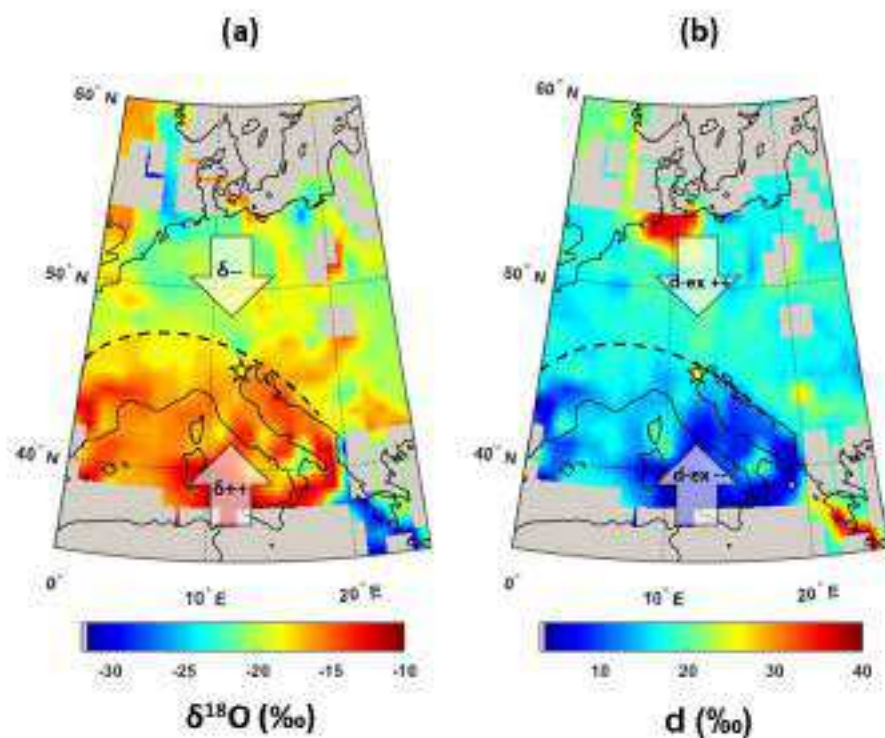


Figura 4.23: Relazione tra provenienza delle masse d'aria e composizione isotopica del vapore campionato a Venezia (stella). È stata tracciata una linea tratteggiata per suddividere le masse d'aria con provenienza settentrionale da quelle con provenienza mediterranea. Le frecce indicano un incremento o un decremento dei valori δ e dell'eccesso di deuterio (d) nel vapore campionato a Venezia in relazione al settore di provenienza.

no interagito con il mar Mediterraneo, provenienti da sud, sono arricchite di isotopi pesanti e mostrano bassi valori di eccesso di deuterio. Nel secondo caso, la massa d'aria interagendo con il mare ha una concentrazione di vapore maggiore e quindi, tendendo alla saturazione, presenterà alti valori δ e basso d . Un'ulteriore interpretazione potrebbe essere che le masse d'aria che giungono dal continente, essendo sottosature di vapore, fanno incrementare l'evaporazione locale da cui ne consegue l'elevato valore di eccesso di deuterio riscontrato nei campioni prelevati a Venezia. Discorso a parte va fatto per quelle poche retrotraiettorie che sono associate a valori δ estremamente bassi ed eccesso di deuterio elevato. Come si può osservare dalle mappe, queste aree sono circoscritte al nord Europa (Danimarca, Germania settentrionale) e al Mar Mediterraneo orientale ma sono interessate da poche retrotraiettorie (0.5% e 0.2%, rispettivamente). Diversi studi confermano il vapore acqueo

nella parte orientale del Mar Mediterraneo è caratterizzato da elevati valori di eccesso di deuterio (Pfahl e Wernli, 2008; Gat *et al.*, 2003; Salamalikis *et al.*, 2015) ma i pochi dati ottenuti per quest'area con il presente studio non consentono ulteriori speculazioni.

4.3.4 Diverse linee di mescolamento e variabilità della composizione dell'atmosfera libera

Ciò che appare evidente dalle mappe di Figura 4.23 è la netta distinzione tra masse d'aria con origine continentale e marina. Un ipotetica separazione è stata disegnata sulla mappa con una linea tratteggiata. Questa separazione suggerisce che il mescolamento tra le masse d'aria continentali e marine potrebbe essere un fattore dominante in quest'area. Tuttavia, gli outliers raggruppati in Figura 4.11 e in Figura 4.21 mostrano che una sola linea di mescolamento binario può non essere sufficiente a descrivere interamente il processo principale che governa la composizione isotopica del vapore nel PBL della Laguna di Venezia. Ad esempio, le osservazioni raggruppate come *Outliers 1* in Figura 4.11 sono caratterizzate dai valori più impoveriti del dataset (campioni raccolti a Marzo 2015 e Marzo 2016). Valori così bassi sono certamente rappresentativi della composizione isotopica del vapore nell'atmosfera libera ma possono riferirsi ad una linea di mescolamento diversa (diverso *Dry End Member*). Da studi condotti sul profilo verticale atmosferico della composizione isotopica del vapore infatti risulta che le curve di mescolamento che utilizzano valori dell'atmosfera libera possono variare di giorno in giorno (Bailey *et al.*, 2013). Lo stesso può essere detto per i valori raggruppati come *Outliers 2* (raccolti tra il 19 e il 20 Gennaio 2016) che sono caratterizzati dai valori più bassi registrati per quanto riguarda il rapporto di mescolamento. In questo caso, dato l'elevato valore di eccesso di deuterio registrato ($d = 22 \pm 9\%$), si può ipotizzare che il vapore campionato sia originato quasi esclusivamente dalla laguna. Per valutare tale ipotesi si è impostato un semplice esperimento: note δ_L ($\delta^{18}O_L = -0.61\%$, $\delta D_L = -4.75\%$), SST (6°C) e RH_{SSR} (56%) è stata calcolata l'evoluzione di δ_a utilizzando il box model di sezione 2.3.4. Come punto di partenza si è scelto un *Dry End Member* con composizione $w = 2.0 \text{ mmol mol}^{-1}$, $\delta^{18}O = -34\%$ e $\delta D = -260\%$ (molto simile al *Dry End Member* visto nella sezione 4.2.3). Il rapporto di mescolamento iniziale è stato fatto variare leggermente ($\pm 0.5 \text{ mmol mol}^{-1}$) ed il punto di arrivo di tutte le curve è stato confrontato con la media delle osservazioni compiute tra il 19 e il 20 Gennaio 2016. Il risultato grafico dell'esperimento, in termini di $\delta^{18}O$ e di d è riportato in Figura 4.24. È possibile osservare che c'è buon riscontro tra valori modellati e valore misurato ma si

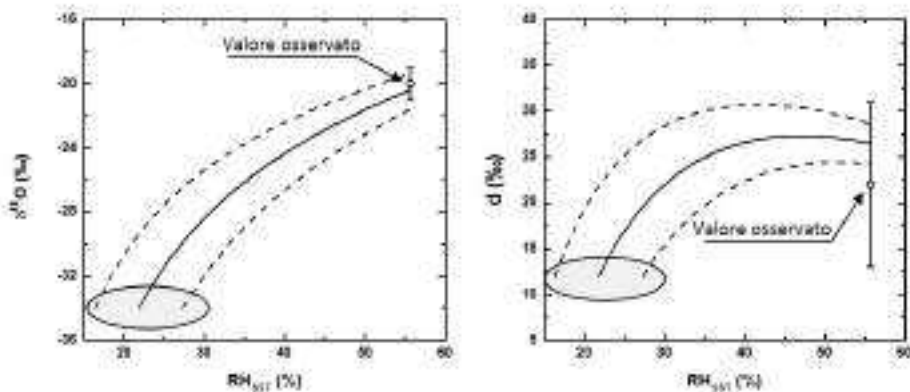


Figura 4.24: Stima della composizione isotopica media del vapore per il 19 e il 20 Gennaio 2016. Le condizioni iniziali del modello Craig-Gordon sono pari a $w = 2.0 \text{ mmol mol}^{-1}$ (linea continua, $\text{RH}_{\text{SST}} = 22\%$) $\pm 0.5 \text{ mmol mol}^{-1}$ (linee tratteggiate). Il calcolo dell'evoluzione di δ_a è stato bloccato per $\text{RH}_{\text{SST}}=56\%$ e confrontato con la media($\pm\sigma$) delle osservazioni.

può notare anche che piccole variazioni della composizione iniziale del *Dry End Member* possono comportare ampie variazioni nella composizione isotopica finale stimata con il modello Craig-Gordon, in accordo con quanto detto precedentemente. In altre parole, le osservazioni raggruppate in *Outliers 1* e *2* dimostrano che un singolo modello di mescolamento (utilizzando l'intercetta del KP) può funzionare nella maggior parte dei casi, ma dato che non può tenere conto della variabilità della composizione isotopica dell'atmosfera libera non è in grado di spiegare il 100% delle osservazioni.

4.3.5 Una possibile interpretazione dell'intercetta del KP

L'intercetta del KP può essere intesa come la composizione isotopica del vapore quando $w \rightarrow \text{inf.}$ Se il campionamento del vapore acqueo descrive eventi di mescolamento turbolento, l'intercetta del KP può dare informazioni sulla composizione isotopica della sorgente di vapore. Variando opportunamente i parametri δ_L e SST nell'equazione 2.49 si è cercato di ottenere un valore di δ_F medio uguale all'intercetta del KP (\pm errore standard della regressione). Con valore medio di δ_F si intende la media di tutti i δ_F considerati nell'integrazione del box model rappresentato in Figura 4.25. Le condizioni iniziali del modello sono state poste uguali al *Dry End Member* di sezione 4.2.3 e

cioè $w_0 = 2.5 \text{ mmol mol}^{-1}$ ($\text{RH}_{\text{SST}}=14\%$ alle condizioni medie registrate durante la campagna di campionamento, $\text{SLP}=1016.28 \text{ hPa}$), $\delta^{18}\text{O}_0 = -34\text{‰}$ e $\delta D_0 = -260\text{‰}$. Trattandosi di un'integrazione numerica si è scelto come passo per l'integrazione $\text{RH}_{\text{SST}}=0.1\%$.

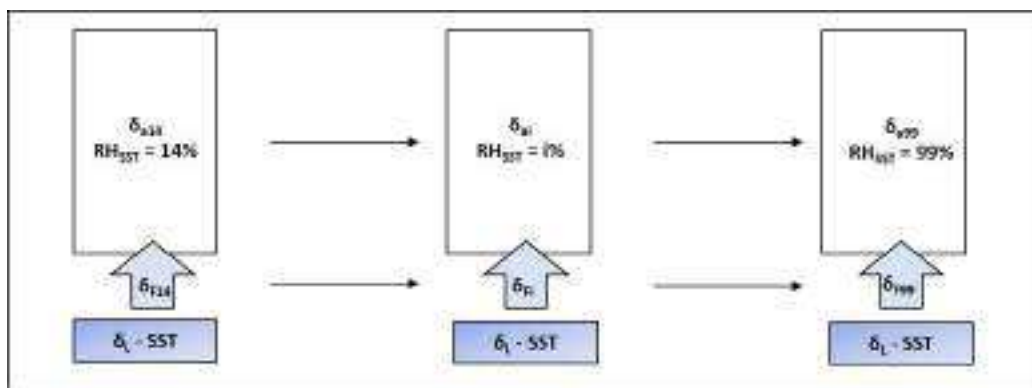


Figura 4.25: Box model utilizzato per stimare δ_F medio. δ_L e SST sono gli unici due parametri fissi durante l'integrazione del modello.

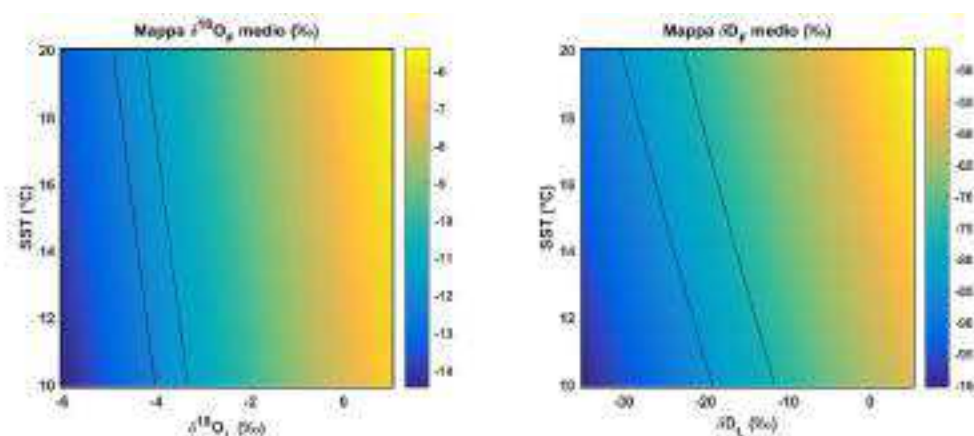


Figura 4.26: δ_F medio in funzione di δ_L e SST. L'area compresa tra le due bande nere oblique rappresenta $\delta_F^{18}\text{O} = -11.8 \pm 0.4\text{‰}$ (sinistra) e $\delta_F^D = -80 \pm 4\text{‰}$ (destra).

Sono quindi state costruite le *mappe* di Figura 4.26 dove viene mostrato l'andamento di δ_F medio in funzione delle variazioni di δ_L e SST. Se si considerano le condizioni di SST media della laguna registrate durante i campionamenti ($\text{SST}=16^\circ\text{C}$) la composizione isotopica della sorgente di vapore dovrebbe essere pari a -4.25‰ e -22.6‰ per $\delta_L^{18}\text{O}$ e δ_L^D , rispettivamente. Questi valori sono molto distanti dalla composizione isotopica media che si può registrare nel Mar Mediterraneo ma sono compresi nei valori superficiali misurati

per la Laguna di Venezia, come visibile nel capitolo 9. Come già visto nelle precedenti sezioni, questo tipo di analisi risente del punto debole legato alle condizioni iniziali cui si pone il modello. Facendo infatti partire l'integrazione da $RH_{SST}=0\%$, ossia considerando solo vapore originato localmente e senza altro contributo, la composizione isotopica della sorgente di vapore diventa $\delta_L^{18}O = -1.0\text{‰}$ e $\delta_L D = 3\text{‰}$. Questi valori sono poco realistici e non sono mai stati registrati nelle precipitazioni o nelle acque superficiali intorno all'area di campionamento.

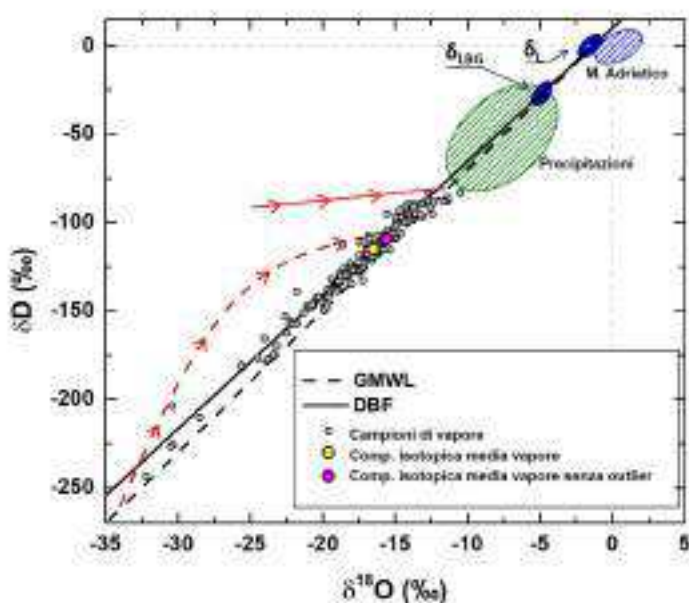


Figura 4.27: Evoluzione della composizione isotopica del vapore in due masse d'aria riempite con un flusso di vapore medio pari a $\delta_F^{18}O = -11.8\text{‰}$ e $\delta_F D = -80\text{‰}$ con condizioni iniziali diverse (le frecce indicano il verso dell'incremento di RH_{SST}). La linea rossa continua ha condizioni iniziali pari a $RH_{SST}=0\%$: la sua sorgente di vapore è δ_L . La linea rossa tratteggiata ha condizioni iniziali pari a $RH_{SST}=14\%$, $\delta^{18}O_0 = -34\text{‰}$ e $\delta D_0 = -260\text{‰}$: la sua sorgente di vapore è δ_{LBC} . L'ellisse verde rappresenta la distribuzione delle precipitazioni registrate nel sito di campionamento (possibile sorgente del vapore). L'ellisse blu rappresenta la composizione isotopica delle acque marine dell'alto Adriatico (Gattacceca *et al.*, 2009; Stenni *et al.*, 1995). Si riportano inoltre le rette DBF e GWML come riferimento.

Si riporta nel grafico di Figura 4.27 l'evoluzione della composizione isotopica del vapore nelle due masse d'aria (condizioni iniziali $RH_{SST}=0\%$ e $RH_{SST}=14\%$, rosso continuo e rosso tratteggiato, rispettivamente) sul piano $\delta^{18}O$ - δD . Le due potenziali sorgenti di vapore, che si trovano lungo la retta DBF (\approx GMWL), sono δ_L e δ_{LBC} per la massa d'aria con condizioni inizia-

li $RH_{SST} = 0\%$ e $RH_{SST}=14\%$, rispettivamente. Come si può osservare, il valore finale calcolato per la linea tratteggiata è molto simile alla composizione isotopica media mentre il valore finale calcolato per la linea continua rappresenta il limite superiore che i campioni di vapore non superano sulla retta DBF¹⁷. L'informazione importante che emerge da questo grafico è che il vapore che va a mescolarsi con il *Dry End Member* è originato da una sorgente con composizione isotopica intermedia tra l'acqua di mare e le acque dolci. Questo risultato è compatibile con vapore prodotto da un largo espandimento di acque di transizione.

¹⁷Come già visto in parte nella sezione 4.2.1.

Analisi in continuo della composizione isotopica del vapore: Marzo 2017

La campagna di campionamento del vapore acqueo 2015-2016 ha evidenziato come nel periodo primaverile la composizione isotopica del vapore sia soggetta ad ampie variazioni nell'arco di poche ore/giorni. Il mese di Marzo 2017 è stato quindi scelto come caso di studio per evidenziare processi a scala sub-giornaliera che influenzano la composizione isotopica del vapore acqueo nel PBL lagunare. La composizione isotopica del vapore è stata misurata in continuo per 21 giorni con la tecnica CRDS. Il periodo d'interesse è caratterizzato da periodi con ampie oscillazioni della composizione isotopica del vapore (minimo-massimo 14‰ e 38‰ per $\delta^{18}O$ e d , rispettivamente) e da un periodo (circa 5 giorni) in cui tali oscillazioni si smorzano sensibilmente. L'andamento del ciclo giornaliero della composizione isotopica del vapore, sul piano $\delta^{18}O - d$, viene messo in relazione a tre fenomeni principali: il mescolamento con aria dall'alta troposfera durante il mattino (abbassamento del rapporto di mescolamento ed aumento dell'eccesso di deuterio), l'aggiunta di vapore acqueo di origine marina durante il pomeriggio (aumento del rapporto di mescolamento), il raggiungimento del punto di rugiada durante la notte (diminuzione dell'eccesso di deuterio ed aumento dell'umidità relativa). Un'ulteriore relazione viene individuata tra la composizione isotopica del vapore e l'andamento della marea astronomica. Con l'analisi in continuo la relazione tra il regime di brezza (velocità e direzione del vento) e l'eccesso di deuterio risulta evidente.

Negli ultimi anni è cresciuto notevolmente l'interesse verso la geochimica isotopica del vapore acqueo grazie al perfezionamento della tecnica CRDS che è, allo stato attuale della ricerca, la migliore tecnologia disponibile in questo campo. A differenza dell'analisi con le trappole criogeniche, che richiedono tempi di acquisizione elevati, mediante CRDS è possibile misurare la composizione isotopica del vapore acqueo praticamente in *real-time*. Lo studio della composizione isotopica del vapore a Venezia è quindi stato arricchito da un'analisi in continuo mediante questa tecnica sfruttando lo strumento Picarro L1102-i del laboratorio di geochimica isotopica. Lo strumento è stato opportunamente calibrato da un sistema costruito per questo scopo ed è stato posizionato in parallelo alla linea di campionamento criogenico per effettuare alcuni test comparati. Poiché lo strumento non è disponibile per l'analisi in continuo per lunghi periodi di tempo ci si è focalizzati sul periodo a cavallo tra l'inverno e la primavera del 2017. Come si è potuto osservare nel capitolo 4 infatti, è proprio in questo periodo che si osservano le variazioni più ampie nella composizione isotopica del vapore. Il monitoraggio è stato quindi effettuato tra l'8 e il 29 Marzo 2017, per un totale di 21 giorni di osservazione.

Grazie all'elevato numero di osservazioni ad elevata risoluzione temporale sono stati approfonditi quei processi orari e sub-giornalieri che erano stati solo accennati con l'analisi criogenica del vapore. Viene quindi dato ampio spazio allo studio della composizione del vapore come segnale modulato da diverse forzanti con frequenza giornaliera (giorno solare) o semi-giornaliera (maree astronomiche). In particolare, data l'importanza dell'instaurarsi del regime di brezza in tale periodo, la composizione isotopica del vapore viene studiata in funzione della variabilità della direzione del vento e in base alla determinazione delle aree sorgenti di umidità individuate con la diagnostica lagrangiana. Ne emerge che, in questo periodo dell'anno, la principale sorgente di vapore acqueo non si trova all'interno della Laguna di Venezia e che durante la notte ed in particolari condizioni atmosferiche e di marea il vapore acqueo atmosferico entra in equilibrio isotopico con l'acqua della laguna.

5.1 Materiali e metodi

Il sistema di acquisizione del vapore in continuo è posto in parallelo alla linea di campionamento criogenica mostrata nel capitolo 4. Si rimanda quindi alle sezioni 4.1.1 e 4.1.4 per una descrizione del sito di campionamento e dell'acquisizione dei principali parametri meteorologici, rispettivamente.

5.1.1 Sistema di acquisizione e calibrazione in continuo

Poiché lo strumento Picarro L1102-i viene utilizzato nel laboratorio di geo-chimica isotopica per svolgere analisi su diversi tipi di acque¹, ed è spesso condiviso per molti progetti, si è deciso di installare un'unità di calibrazione *ad hoc* per poter svolgere le analisi in continuo della composizione isotopica del vapore acqueo atmosferico. Tale unità è stata quindi sviluppata in modo da poter essere facilmente *bypassata*, così da reimpostare velocemente lo strumento nelle condizioni analitiche consuete. Si riporta in Figura 5.1 lo schema del sistema di analisi in continuo del vapore e dell'unità di calibrazione².

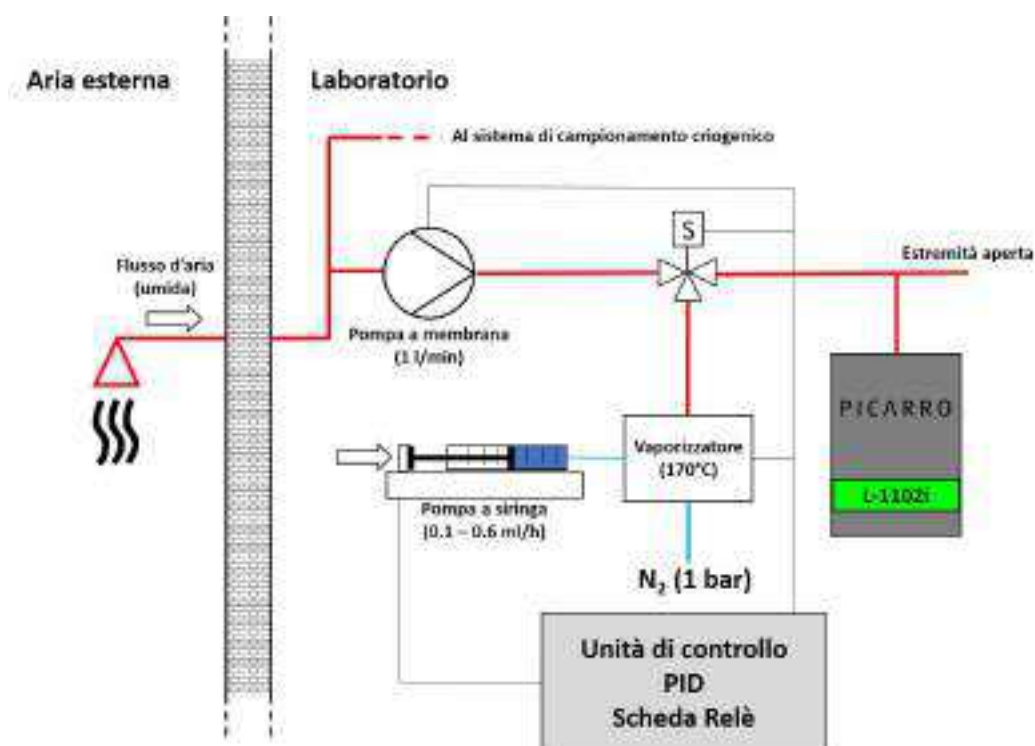


Figura 5.1: Sistema di misura della composizione isotopica del vapore in continuo. Le linee rosse si riferiscono a tubazioni riscaldate, le linee blu a tubazioni non riscaldate e le linee nere a collegamenti elettrici. Mediante la valvola a tre vie (S) è possibile inviare allo spettroscopio l'aria esterna o un vapore a composizione isotopica nota. Il sistema è posizionato in parallelo alla linea di campionamento criogenico.

L'aria esterna del laboratorio è forzata all'interno della consueta linea in rame ($\varnothing 6$ mm, riscaldata) verso l'analizzatore CRDS utilizzando una pompa a membrana da 1 l/min. Mediante un'elettrovalvola a tre vie è possibile

¹Principalmente acque dolci o campioni di carote antartiche.

²Alcune immagini del sistema di calibrazione sono riportate nell'allegato F.

deviare la linea che unisce l'analizzatore all'esterno verso una tubazione secondaria in cui viene flussato un vapore a composizione isotopica nota. Il vapore a composizione isotopica nota è prodotto con un vaporizzatore appositamente costruito per questo studio, visibile in Figura 5.2. Il vaporizzatore è posto all'interno di un contenitore isolato termicamente da lana di vetro ed è costituito da una T Valco® in acciaio INOX mantenuta a 170°C da un elemento riscaldante³ a sua volta controllato da un sistema *Proportional-Integrative-Derivative* (PID). Ad una estremità della T viene flussato un gas carrier secco (N₂, 1 bar) mentre all'estremità opposta viene prelevato il gas mescolato con il vapore acqueo prodotto nel sistema.

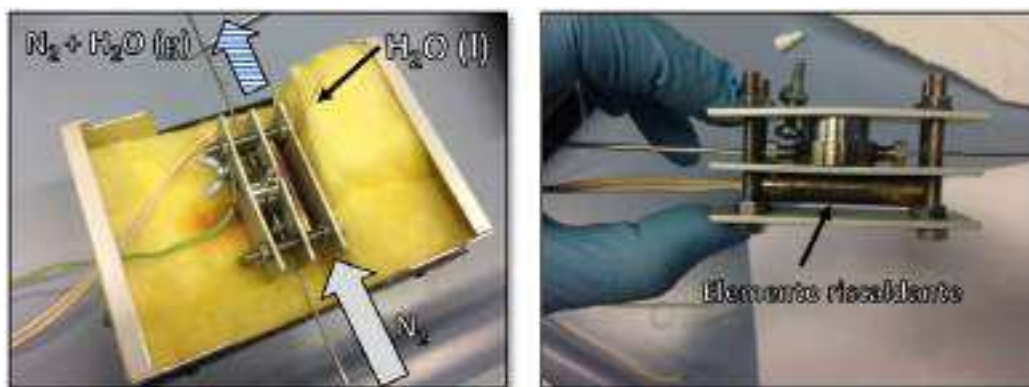


Figura 5.2: Sistema di vaporizzazione dello standard. **Sinistra**, il contenitore (aperto) del vaporizzatore dove si può osservare come la T Valco sia posizionata all'interno dell'isolante termico. Le frecce indicano il verso del gas e del liquido all'interno della T. **Destra**, il vaporizzatore in dettaglio dove è possibile osservare la costruzione a *sandwich* del sistema. La freccia indica la cartuccia riscaldante da 200 W.

Dell'acqua a composizione isotopica nota⁴ viene forzata all'interno del sistema attraverso un capillare in silice utilizzando una pompa a siringa e viene vaporizzata istantaneamente all'interno della T senza subire alcun frazionamento isotopico.

L'analizzatore CRDS è collegato alla linea mediante un'ulteriore T, un'estremità della quale è lasciata aperta in modo che esca il gas in eccesso. Dato che la pressione interna della linea è superiore alla pressione esterna, l'aria del laboratorio non può contaminare il gas analizzato. Tuttavia, per evitare fenomeni di retrodiffusione di vapore, dovuti alla differenza di umidità tra l'interno e l'esterno della linea, l'estremità aperta è costituita da un pezzo di tubo lungo circa 2 m.

³Cartuccia riscaldante da 200 W.

⁴Generalmente acqua MilliQ® o uno standard di laboratorio preparato appositamente precedentemente misurato mediante IRMS o CRDS.

Dato che il sistema risulta autonomo rispetto all'analizzatore CRDS, quest'ultimo viene lasciato in stand-by durante tutta la sessione di misure. In condizioni di stand-by infatti l'analizzatore continua a fare le analisi del gas carrier secco. Deviando opportunamente il flusso del gas in ingresso all'analizzatore è stato quindi possibile analizzare il gas d'interesse. Nelle condizioni di fabbrica lo strumento Picarro L1102-i ha una risoluzione temporale di 6 secondi, misurando contemporaneamente $\delta^{18}O$ [‰], δD [‰] e il rapporto di mescolamento [ppmv].

5.1.2 Procedura di calibrazione in continuo

Per ottenere valori attendibili della composizione isotopica del vapore acqueo mediante analisi CRDS in continuo è necessario tenere in considerazione tre fattori:

1. Correggere i dati grezzi per la concentrazione di vapore;
2. Calibrare i dati con standard a composizione isotopica nota;
3. Correggere i dati per l'eventuale deriva strumentale.

Il sistema di controllo delle valvole, della pompa e del vaporizzatore sono racchiusi in un'unica unità (Moro, 2016) che, al momento della messa in funzione, non è stata automatizzata. La procedura di calibrazione, manuale, è stata quindi effettuata una volta al giorno durante la sessione di misure, dal lunedì al venerdì.

1-Correzione per l'umidità. La correzione in funzione della concentrazione di vapore è il primo passo che deve essere affrontato perché ogni analizzatore ha una propria risposta (lineare/non lineare) in funzione dell'umidità del gas analizzato (Aemisegger *et al.*, 2012; Steen-Larsen *et al.*, 2013). La concentrazione di vapore acqueo nella cavità di misura influisce sull'analisi introducendo sia un *offset* tra la composizione isotopica misurata e quella vera, sia variando la precisione strumentale. Introducendo l'*offset* come:

$$Offset = \delta_{Misurato} - \delta_{Standard} \quad (5.1)$$

dove $\delta_{Misurato}$ è la composizione isotopica del vapore misurata con CRDS in continuo mentre $\delta_{Standard}$ è il valore vero dello standard in questione, la risposta strumentale viene stimata facendo variare opportunamente la concentrazione di vapore a composizione isotopica nota all'interno della cavità, come visibile in Figura 5.3. La concentrazione di vapore acqueo viene fatta variare modulando la portata della pompa a siringa e mantenendo invariato

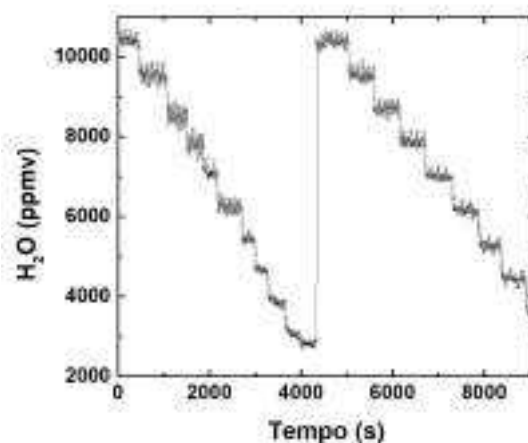


Figura 5.3: Variazione della concentrazione di vapore (rapporto di mescolamento, H_2O) all'interno della cavità di misura durante la caratterizzazione dello strumento Picarro L1102-i.

il flusso di N_2 ⁵. Viene quindi monitorata la composizione isotopica del vapore in funzione del rapporto di mescolamento ($\delta([H_2O])$) in modo da estrapolare una legge di dipendenza tra δ e $[H_2O]$. Tale dipendenza viene stimata come la funzione che meglio si adatta alla distribuzione dei dati mediante una procedura di regressione non lineare. Si riporta in Figura 5.4 l'andamento dei valori δ al variare del rapporto di mescolamento per lo standard interno di laboratorio NS3 ($\delta^{18}O = -18.17(\pm 0.05)\%$, $\delta D = -132.8(\pm 0.4)\%$). In termini di R^2 le funzioni di regressione migliori sono risultate essere delle funzioni asintotiche definite come:

$$Offset_{\delta^{18}O} = -1.12(\pm 0.01) + 7.6(\pm 0.4) * 0.99900(\pm 4 \times 10^{-5})^{H_2O} \quad (5.2)$$

$$Offset_{\delta D} = -0.7(\pm 0.1) + 63(\pm 2) * 0.99927(\pm 4 \times 10^{-5})^{H_2O} \quad (5.3)$$

Utilizzando altri standard di riferimento sono state ottenute curve di risposta leggermente diverse. Tuttavia, nel processo di ricalcolo degli standard dopo la calibrazione, le equazioni qui riportate sono quelle che hanno determinato lo scarto minore tra valore noto e misurato e sono quindi state usate per correggere tutti i dati acquisiti durante la sessione di misure di Marzo 2017.

⁵In termini pratici, nelle condizioni di lavoro di questo studio, la portata della pompa a siringa è stata fatta variare tra 0.1 ml/h e 0.6 ml/h per ottenere, con pressione N_2 di 1 bar, valori compresi tra 600 ppmv e 11000 ppmv. Utilizzando una siringa da 1 ml è stato possibile ottenere una risoluzione di ~ 500 ppmv.

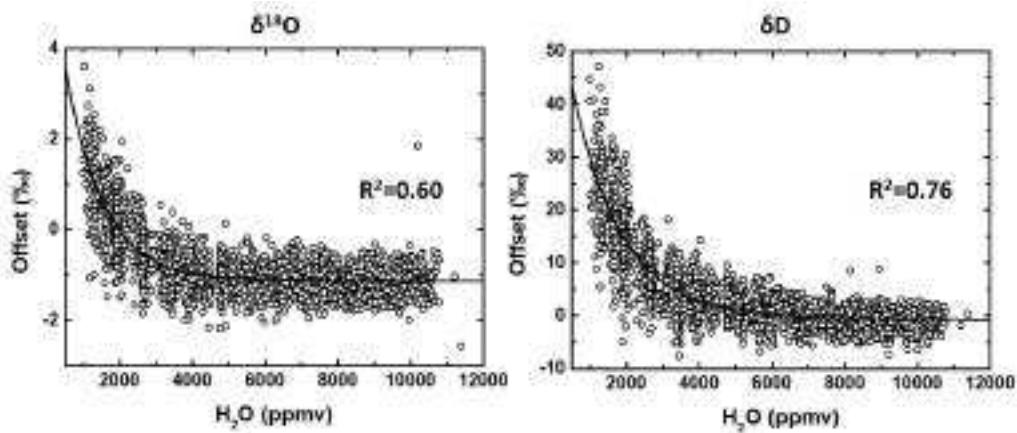


Figura 5.4: Andamento dell'*Offset* in funzione del rapporto di mescolamento all'interno della cavità di misura dello strumento Picarro L1102-i. Le linee continue nere sono le funzioni di risposta riportate nel testo determinate mediante regressione.

Analogamente è stato valutato l'andamento della precisione dello strumento calcolando la deviazione standard (σ) delle singole misure in un intervallo di tempo di 60 secondi ($n=10$). Come si può vedere dai grafici di Figura 5.5, la precisione strumentale cresce velocemente all'aumentare del rapporto di mescolamento, attestandosi attorno a valori di $\sigma \sim 0.3\text{‰}$ e $\sim 3\text{‰}$ per $\delta^{18}\text{O}$ e δD , rispettivamente ($\text{H}_2\text{O} > 8000 \text{ ppmv}$).

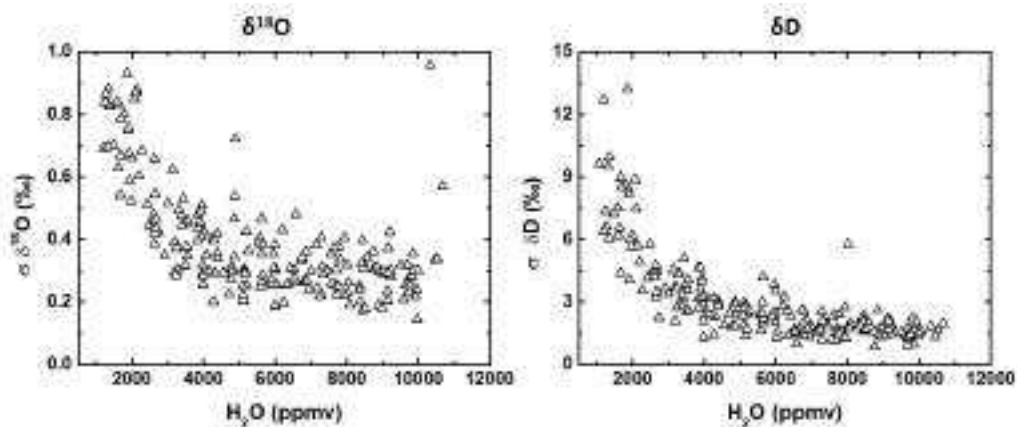


Figura 5.5: Precisione strumentale dello strumento Picarro L1102-i in termini di deviazione standard calcolata su 10 misure (60 secondi) di un vapore a composizione isotopica nota.

2-Calibrazione. Nota la risposta strumentale al variare del rapporto di mescolamento, i valori corretti sono stati calibrati utilizzando due standard

interni di laboratorio. Il valore isotopico calibrato (δ^*) è stato quindi stimato con l'equazione 5.4 (Steen-Larsen *et al.*, 2013):

$$\delta^* = \frac{\delta_{S1} - \delta_{S2}}{\delta_{S1-Corretto} - \delta_{S2-Corretto}} * (\delta_{Misurato-Corretto} - \delta_{S2-Corretto}) + \delta_{S2} \quad (5.4)$$

dove: $\delta_{Misurato-Corretto}$ è la composizione isotopica del vapore misurata e corretta in funzione del rapporto di mescolamento con le equazioni 5.2 e 5.3, δ_{S1} e δ_{S2} sono i valori veri degli standard S1 e S2, $\delta_{S1-Corretto}$ e $\delta_{S2-Corretto}$ sono i valori misurati degli standard S1 e S2 corretti in funzione del rapporto di mescolamento.

Tabella 5.1: Standard interni di laboratorio utilizzati nell'analisi in continuo

	$\delta^{18}O(\pm\sigma)$ (‰)	$\delta D(\pm\sigma)$ (‰)	$d(\pm\sigma)$ (‰)
MilliQ	-8.40($\pm 0.07\%$)	-59.7($\pm 0.1\%$)	7.5($\pm 0.5\%$)
NS3	-18.17($\pm 0.05\%$)	-132.8($\pm 0.4\%$)	12.6($\pm 0.6\%$)
Tdmod	-34.1($\pm 0.2\%$)	-267.1($\pm 0.5\%$)	6($\pm 1\%$)

Durante il monitoraggio sono stati usati in totale 3 nuovi standard interni di laboratorio la cui composizione isotopica è riportata in Tabella 5.1. La calibrazione con due punti è stata ripetuta una volta a settimana, dopo aver riavviato l'analizzatore CRDS, utilizzando di volta in volta gli standard che più si avvicinavano alla composizione isotopica del vapore misurata in quel momento. Si riporta in Figura 5.6 un esempio della sequenza temporale di calibrazione adottata che viene brevemente spiegata di seguito. Inizialmente la comunicazione tra la linea esterna e analizzatore viene deviata verso il sistema di calibrazione al cui interno viene flussato solamente il gas carrier secco (N_2) per alcuni minuti. Viene quindi vaporizzato il primo standard (in questo caso MilliQ) e successivamente il secondo standard (in questo caso NS3). L'iniezione dei due standard è intervallata da una pulizia del sistema mediante gas carrier secco. L'obiettivo di questa procedura è quella di avere una successione di onde quadre, caratterizzate da fronti di salita e discesa ripidi⁶ e da plateau stabili su cui mediare la misura. Dopo aver mantenuto stabile il segnale isotopico degli standard per almeno 10 minuti il sistema viene rimesso in condizioni di misurare il vapore acqueo atmosferico. Nonostante si sia cercato di ottenere i fronti di salita e discesa più ripidi possibile si può osservare che il sistema mantiene un certo effetto memoria, in

⁶In questo modo, calibrando automaticamente i dati con degli script, è possibile agganciare più facilmente il segnale.

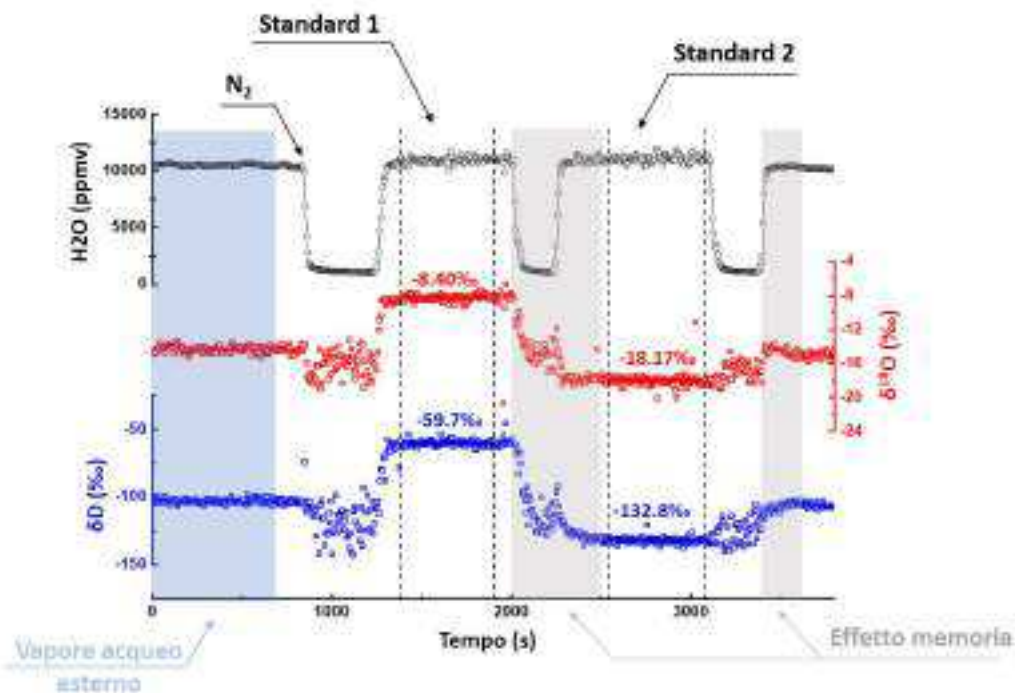


Figura 5.6: Andamento temporale del segnale isotopico e del rapporto di mescolamento durante la fase di calibrazione. Le frecce nere indicano quale gas viene misurato. Le frecce grigie mostrano l'effetto memoria sul segnale isotopico. I valori veri degli standard sono riportati sopra i rispettivi plateau.

particolar modo passando dal primo al secondo standard⁷. Per tale motivo, durante la calibrazione, la parte iniziale e finale dell'onda quadra vengono tagliate, generalmente per un paio di minuti.

2-Deriva strumentale. La deriva strumentale (da qui in poi *drift*) è definita come lo scostamento graduale del risultato di una misura, durante la misura stessa, mentre il valore in ingresso resta invariato (Bakshi e Bakshi, 2009). Poiché per le misure in continuo della composizione isotopica del vapore acqueo il valore in ingresso varia con il tempo, il *drift* viene valutato misurando uno standard a composizione isotopica nota almeno una volta al giorno e valutando lo scostamento dalla misura precedente definito come $\delta(t_i) - \delta(t_{i-1})$. Viene assunto quindi come *drift* zero il valore misurato al momento della calibrazione effettuata settimanalmente riavviando l'analizzatore CRDS. In base allo scostamento dalla misura precedente, tutti i dati che sono stati acquisiti durante l'intervallo di tempo $[t_{i-1} - t_i]$ sono corretti con una semplice interpolazione lineare. Dopo alcuni test si è dimostrato più

⁷Probabilmente per l'ampia differenza tra i due valori isotopici.

opportuno misurare almeno due standard per valutare il *drift*, prendendo come valore la media degli scostamenti. L'andamento del *drift* durante la campagna di monitoraggio di Marzo 2017 è visibile in Figura 5.7. Come si

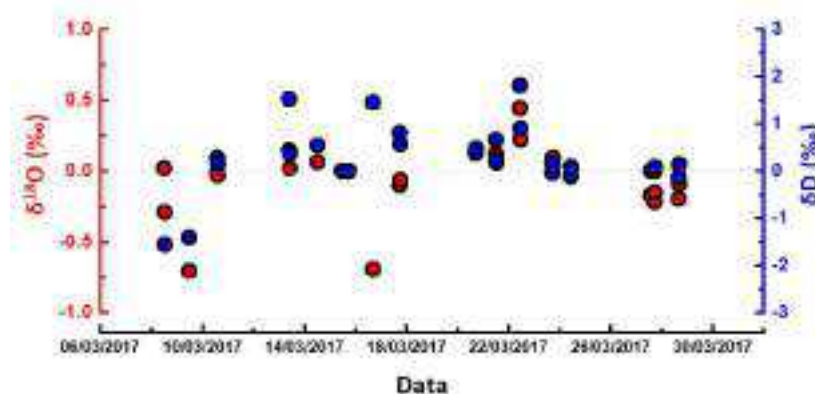


Figura 5.7: Andamento della deriva strumentale (*drift*) del Picarro L1102-i. I valori sono riportati come differenza tra valore isotopico ($\delta^{18}O$ e δD) degli standard interni misurati a t_i e t_{i-1} durante la campagna di monitoraggio di Marzo 2017.

può osservare il valore del *drift* è abbastanza limitato variando tra $[-0.7\text{‰}, 0.4\text{‰}]$ e $[-1.6\text{‰}, 1.8\text{‰}]$ per $\delta^{18}O$ e δD , rispettivamente. Tali valori sono assai inferiori da quelli riportati ad esempio nello studio di Steen-Larsen *et al.* (2013). Nel caso dello studio danese, il monitoraggio della composizione isotopica del vapore acqueo veniva svolto in una tenda sopra i ghiacciai della Groenlandia⁸. È possibile quindi che le ampie variazioni di temperatura all'interno della tenda siano state la principale causa degli alti valori di *drift* che hanno osservato i ricercatori danesi⁹. Poiché nel caso di questo studio la temperatura interna del laboratorio non variava significativamente ($20 \pm 1^\circ$), la correzione per il *drift* non si è rivelata particolarmente critica.

5.1.3 Confronto tra l'analisi in continuo e discreta

Durante la messa a punto del metodo, tra Agosto e Settembre 2016, sono stati effettuati 26 campionamenti con la linea criogenica simultaneamente all'analisi in continuo del vapore acqueo. I campioni ottenuti dalle trappole sono stati poi analizzati mediante CRDS utilizzando il sistema convenzionale

⁸L'analizzatore CRDS utilizzato nel lavoro di Steen-Larsen *et al.* (2013) è lo stesso utilizzato per questa tesi.

⁹Così ampie variazioni hanno costretto i ricercatori a stimare il drift per intervalli che vanno da 1.5 a 6 ore.

di misura (sistema originale di iniezione del campione). L'obiettivo di questi test è valutare se i risultati ottenuti con i due sistemi siano confrontabili.

L'intervallo temporale coperto da ciascun test varia da 15 a 65 ore con un tempo di campionamento delle trappole impostato a 3 ore (intervallate da un'ora). Per valutare qualitativamente come il segnale isotopico del vapore acqueo venga mediato da un campionamento criogenico si riporta in Figura 5.8 il risultato del test svolto tra le 12:30 del 22/08/2016 e le 14:30 del 23/08/2016. Come si può chiaramente osservare, i campioni ottenuti dalle

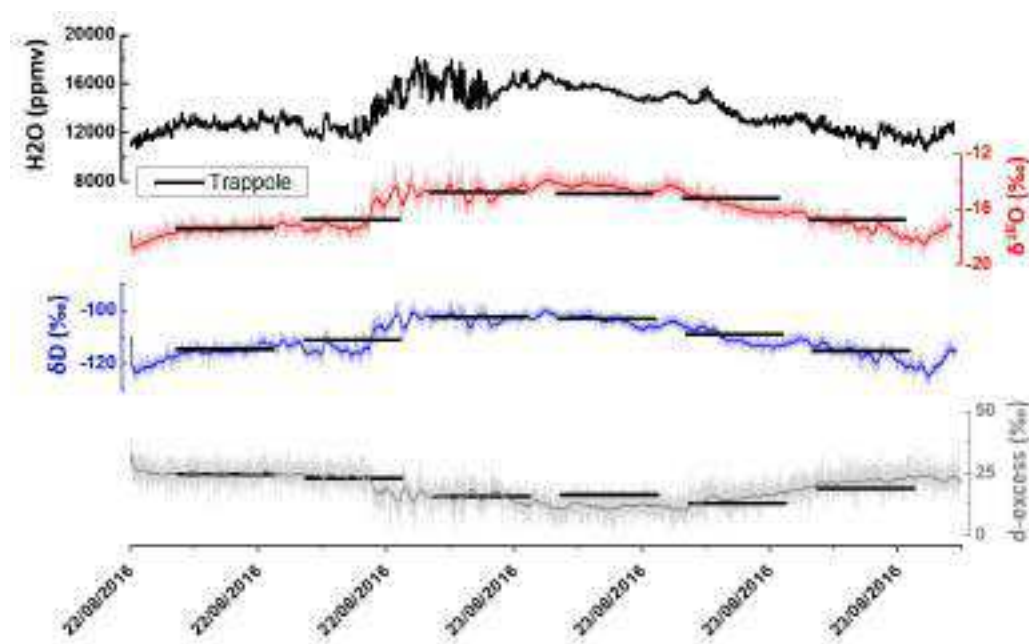


Figura 5.8: Test del 22-23 Agosto 2016: confronto tra il segnale isotopico del vapore acqueo misurato in continuo e misurato con le trappole criogeniche (linee orizzontali nere). Le linee continue sono il risultato di una media mobile con una finestra temporale di 10 minuti (100 misure). Il segnale a frequenza originale (0.16 Hz) è mostrato con una linea in trasparenza. Il tempo di campionamento delle trappole è di 180 minuti.

trappole danno una buona rappresentazione di quale sia la composizione isotopica del vapore durante l'intervallo temporale d'interesse. Tuttavia, ampie oscillazioni e caratteristiche nel segnale isotopico osservabili a frequenza più elevata vengono totalmente perse.

Le misure in continuo ottenute durante l'intervallo di acquisizione del vapore l'intrappolamento criogenico sono state mediate (media aritmetica¹⁰)

¹⁰In aggiunta alla media aritmetica dei valori ottenuti dalla tecnica CRDS è stata valutata anche la media pesata, utilizzando come pesi i valori del rapporto di mescolamento associati alla composizione isotopica, senza però ottenere differenze significative.

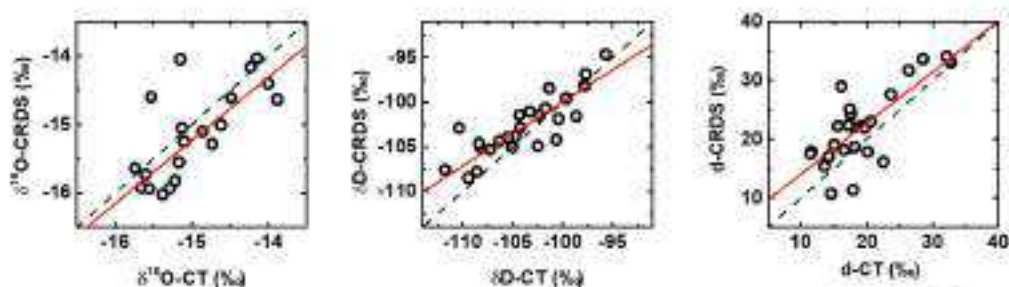


Figura 5.9: Confronto tra composizione isotopica del vapore misurata con l'intrappolamento criogenico e valore medio ottenuto dall'analisi in continuo CRDS. La linea rossa continua è il risultato di una regressione lineare la cui equazione è riportata in Tabella 5.2. La linea nera tratteggiata rappresenta la relazione 1:1.

e successivamente confrontate con il valore ottenuto dalle trappole. Vengono mostrati in Figura 5.9 i confronti tra le due tecniche per tutti i test effettuati.

Si riportano invece in Tabella 5.2 i parametri delle regressioni lineari mostrate in Figura 5.9 e la differenza media (Δ) tra composizione isotopica misurata con l'intrappolamento criogenico e con la tecnica CRDS. Risulta evidente come l'intrappolamento criogenico, in media, sovrastimi leggermente la composizione isotopica del vapore misurata con la tecnica CRDS. Questa osservazione vale soprattutto per δD in quanto il coefficiente angolare della regressione non comprende l'unità, nonostante venga considerato l'errore standard. Si può quindi affermare che per questi test la composizione isotopica del vapore risulta confrontabile in termini di $\delta^{18}O$ mentre c'è una differenza media del $\sim 20\%$ tra intrappolamento criogenico e tecnica CRDS. Discorso a parte va fatto per l'eccesso di deuterio, in quanto le due tecniche sembrano fornire risultati comparabili. Tuttavia, se vengono valutati i coefficienti di determinazione, si osserva una forte dispersione dei dati per d in confronto a $\delta^{18}O$ e δD .

Tabella 5.2: Coefficienti delle regressioni lineari di Figura 5.9. La colonna Δ rappresenta la differenza media osservata tra la tecnica di intrappolamento criogenico e l'analisi in continuo CRDS ($\delta_{CT} - \delta_{CRDS}$).

Parametro	Pendenza	Intercetta (‰)	R^2	Δ medio ($\pm\sigma$) (‰)
$\delta^{18}O$	0.9(± 0.1)	-1(± 1)	0.78	0.2(± 0.5)
δD	0.71(± 0.08)	-28(± 8)	0.78	-1(± 2)
d	0.9(± 0.2)	5(± 3)	0.56	-3(± 4)

5.2 Risultati

Come accennato, il monitoraggio della composizione isotopica del vapore acqueo in continuo è stato effettuato tra l'8 e il 29 Marzo 2017, per un totale di 21 giorni. Il dataset di partenza, a risoluzione 6 secondi, è stato mediato in modo da ottenere valori orari della composizione isotopica del vapore, del rapporto di mescolamento e dei principali parametri meteorologici (per un totale di 501 osservazioni). Come errore associato alla misura è stata calcolata la deviazione standard durante l'intervallo temporale d'interesse.

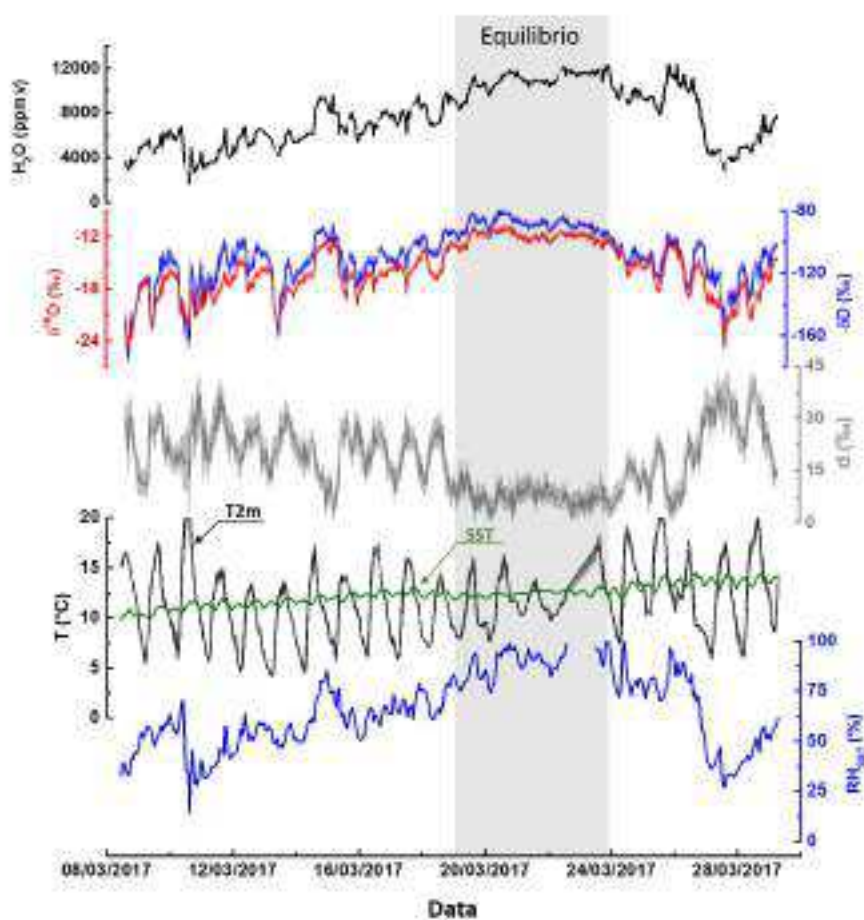


Figura 5.10: Andamento della composizione isotopica del vapore acqueo e delle principali grandezze meteorologiche a Venezia durante il monitoraggio di Marzo 2017. Il riquadro grigio (*Equilibrio*) evidenzia un periodo in cui si attenuano significativamente le oscillazioni del segnale isotopico.

I valori medi, minimi e massimi della composizione isotopica del vapore acqueo ($\delta^{18}O$, δD e d) e dei principali parametri meteorologici (rapporto di mescolamento, T2m, SST-laguna e RH_{SST}) registrati durante il periodo di monitoraggio sono mostrati in Tabella 5.3 mentre l'andamento temporale dei segnali è riportato in Figura 5.10

I valori medi di $\delta^{18}O$, δD e d sono leggermente superiori a quelli ottenuti per la campagna di campionamento annuale visti nella sezione 4.2. La variabilità del segnale isotopico (minimo-massimo) risulta essere decisamente ampia (14‰, 94‰ e 38‰ per $\delta^{18}O$, δD e d , rispettivamente). I valori minimi e massimi di $\delta^{18}O$ e δD infatti sono analoghi a quelli osservati per Marzo-Aprile 2015 e 2016 dove, già con il campionamento criogenico, si osservavano ampie variazioni ‰ nell'arco di poche settimane.

Tabella 5.3: Valori medi, minimi e massimi della composizione isotopica del vapore acqueo e dei principali parametri meteo registrati durante il monitoraggio di Marzo 2017.

Parametro	Media	Valore Minimo	Valore Massimo
w (ppmv)	7727	1716	12336
$\delta^{18}O$ (‰)	-15.83	-24.52	-10.95
δD (‰)	-109.1	-174.5	-80.1
d (‰)	18	2	41
T2m (C°)	11.6	4.3	20.5
SST (C°)	12.3	9.9	14.6
RH _{SST} (%)	65	14	>95

Dal grafico di Figura 5.10 tuttavia risulta evidente che il periodo di monitoraggio può essere separato in tre fasi distinte quali:

1. il periodo che va dall'8 al 20 Marzo, caratterizzato da ampie oscillazioni dell'eccesso di deuterio e da una crescita della concentrazione di vapore acqueo in atmosfera;
2. il periodo che va dal 20 al 24 Marzo, caratterizzato da un evidente smorzamento delle oscillazioni del segnale isotopico e dal raggiungimento di un plateau da parte dell'umidità. In questo, caso l'umidità relativa, normalizzata alla temperatura dell'acqua della laguna, è mediamente dell'88% ed è quindi possibile che si siano instaurate le condizioni di equilibrio isotopico vapore-laguna;
3. il periodo che va dal 24 al 29 Marzo, caratterizzato da un forte abbassamento della concentrazione di vapore in aria e dalla ripresa delle oscillazioni (anche se meno evidenti) nel segnale isotopico.

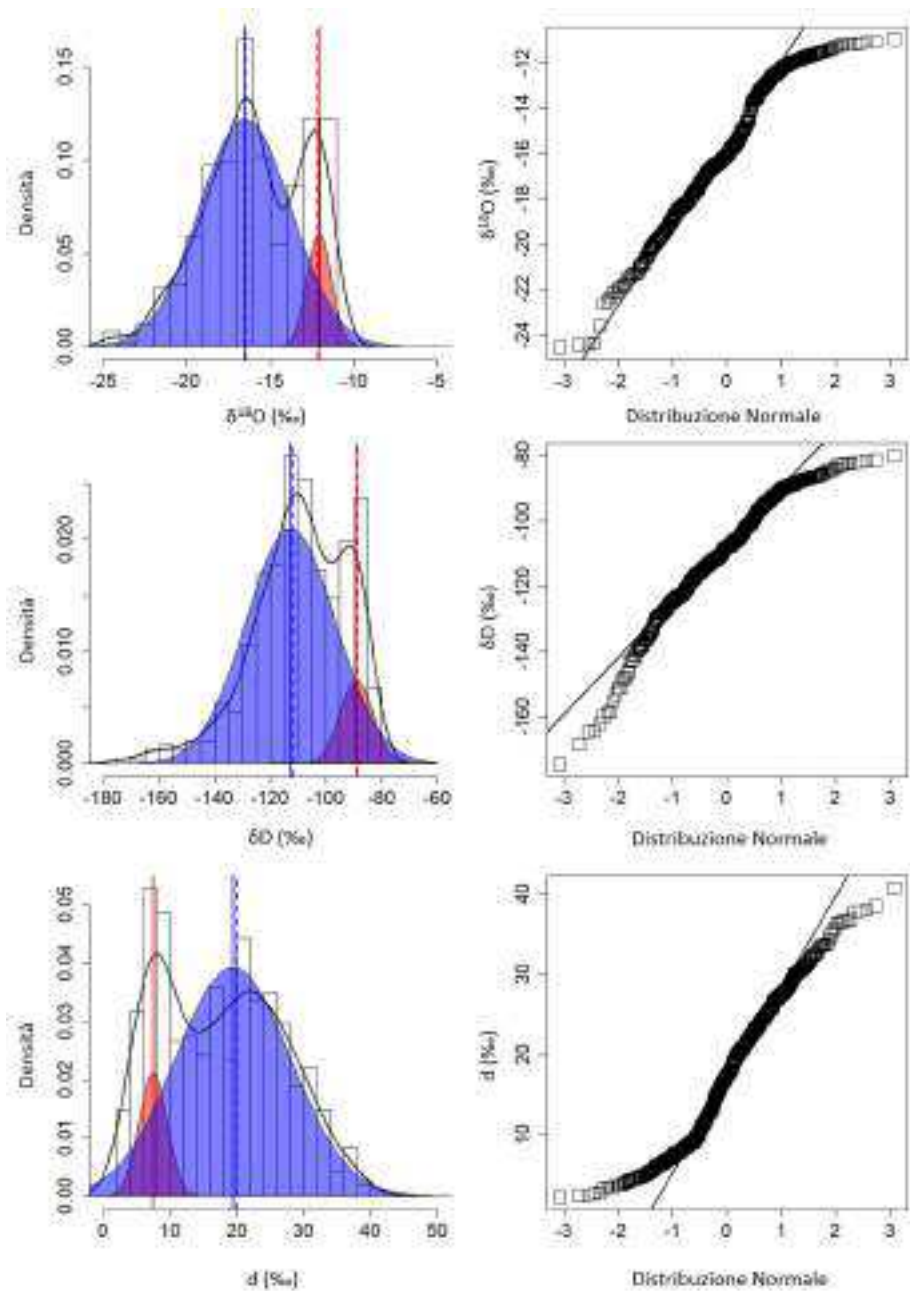


Figura 5.11: Distribuzione statistica di $\delta^{18}O$, δD e dell'eccesso di deuterio (d) nel vapore acqueo durante Marzo 2017. **Sinistra:** istogramma di frequenza e distribuzione osservata (nero continuo). Distribuzione dei valori isotopici quanto $RH_{SST} < 90\%$ (blu) e $RH_{SST} > 90\%$ (rosso). Le linee verticali sono valore medio (tratto continuo) e mediana (tratteggiato). **Destra:** qq-plot della distribuzione osservata e la distribuzione normale teorica.

Queste fasi distinte si ripercuotono sulle distribuzioni dei valori isotopici che, per il mese di Marzo 2017, presentano principalmente due mode e non sono approssimabili a distribuzioni normali, come visibile dai QQ-plot riportati nella colonna di destra di Figura 5.11. Le due mode sono evidenti nelle distribuzioni osservate di $\delta^{18}O$, δD e d nel vapore, riportate nella colonna di sinistra di Figura 5.11 (tratto nero continuo). Si propone quindi, come origine delle due mode, la sovrapposizione di (almeno) due distribuzioni normali. Per discriminare i due potenziali sottoinsiemi si è scelto di suddividere il dataset originale in funzione di RH_{SST} , assumendo che quando quest'ultimo parametro fosse superiore al 90% si siano instaurate le condizioni di equilibrio isotopico liquido-vapore (saturazione). Così facendo, l'11% delle osservazioni sono raggruppate nel sottoinsieme con $RH_{SST} > 90\%$ e il restante 89% con $RH_{SST} < 90\%$. Da questi due sottoinsiemi sono state calcolate media e deviazione standard per determinare la distribuzione normale teorica, opportunamente normalizzata per il numero di osservazioni. Il risultato di tale operazione viene rappresentato in Figura 5.11 come due distribuzioni normali distinte (blu $RH_{SST} < 90\%$, rosso $RH_{SST} > 90\%$) che si sovrappongono leggermente. Come si può vedere, le medie (\approx mediane) di queste due distribuzioni sono nei pressi dei massimi evidenziati dalle distribuzioni osservate, avvalorando l'ipotesi che la composizione isotopica del vapore a Marzo 2017 sia suddivisibile in due periodi distinti. Per avere una stima di quale sia il periodo interessato dalle condizioni di equilibrio sono state contate il numero di ore per giorno in cui si verifica la condizione $RH_{SST} > 90\%$. Si può vedere da Figura 5.12 che il periodo interessato va dal 19 al 25 Marzo, come già intuito dallo smorzamento delle oscillazioni dell'eccesso di deuterio per quel periodo. È interessante osservare che per le giornate del 20 e 21 le condizioni di saturazione si mantengono per oltre 14 ore senza che siano collegate a fenomeni precipitativi particolari. Infatti, durante il suddetto periodo, l'unica debole precipitazione si è registrata il 22 Marzo con 0.2 mm di pioggia (22 Marzo). Risulta quindi plausibile calcolare quale sia la composizione isotopica dell'acqua liquida in equilibrio con il vapore alle condizioni di temperatura della superficie della laguna quando l'umidità è vicina alla saturazione (Tabella 5.4). Per restringere il campo di valori possibili sono state considerate le osservazioni orarie per cui venivano verificate le condizioni $RH_{SST} > 90\%$, $RH_{SST} > 95\%$ e $RH_{SST} > 99\%$. I valori ottenuti non sono confrontabili con le precipitazioni di Marzo ($\delta^{18}O = -3.78(\pm 0.04)\%$, $\delta D = -20(\pm 2)\%$ e $d = 11(\pm 2)\%$) e risulta quindi evidente che il vapore acqueo atmosferico fosse in equilibrio con acque di transizione a composizione isotopica intermedia.

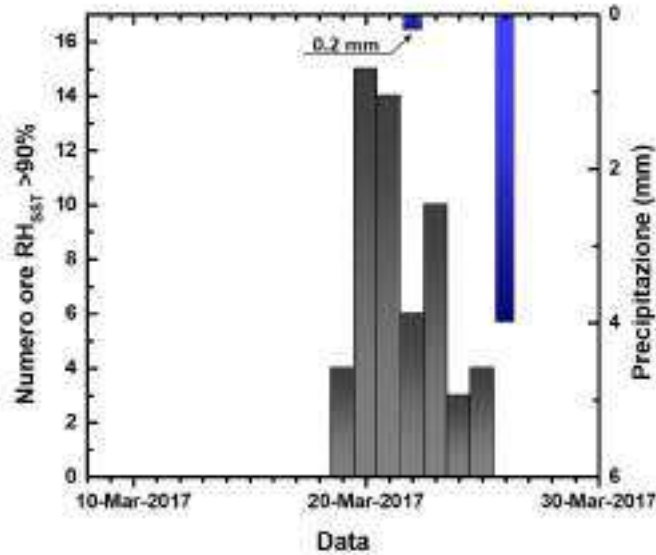


Figura 5.12: Numero di ore al giorno in cui $RH_{SST} > 90$ dall'8 al 30 Marzo 2017. Si riportano le precipitazioni giornaliere come riferimento.

Tabella 5.4: Composizione isotopica dell'acqua in equilibrio isotopico con il vapore misurato a Venezia quando RH_{SST} supera una determinata soglia. *Calcolata in funzione della temperatura dell'acqua superficiale della laguna.

RH_{SST} (%)	n. ore	$\delta^{18}O_L(\pm\sigma)^*$ (‰)	$\delta D_L(\pm\sigma)^*$ (‰)	$d(\pm\sigma)$ (‰)
>90	56	-1.7(± 0.7)	-3(± 7)	11(± 9)
>95	27	-1.8(± 0.8)	-4(± 7)	10(± 10)
>99	4	-2.6(± 0.5)	-11(± 4)	10(± 6)

5.2.1 Relazioni $\delta^{18}O$ - δD e $\delta^{18}O$ - d , confronto con valori annuali

La variabilità della composizione isotopica del vapore acqueo durante Marzo 2017 è grossomodo simile alla variabilità della composizione isotopica misurata durante un'intera annualità (2015-2016), eccetto per poche osservazioni con valori δ eccezionalmente bassi che possono essere associate a forte *entrainment* di vapore dagli strati più alti dell'atmosfera. I parametri della regressione lineare tra $\delta^{18}O$ e δD , che per il campionamento annuale (2015-2016) erano risultati confrontabili con quelli delle precipitazioni, sono invece largamente differenti per Marzo 2017, come visibile in Figura 5.13. La discrepanza non è dovuta al differente tempo di campionamento delle due tecniche

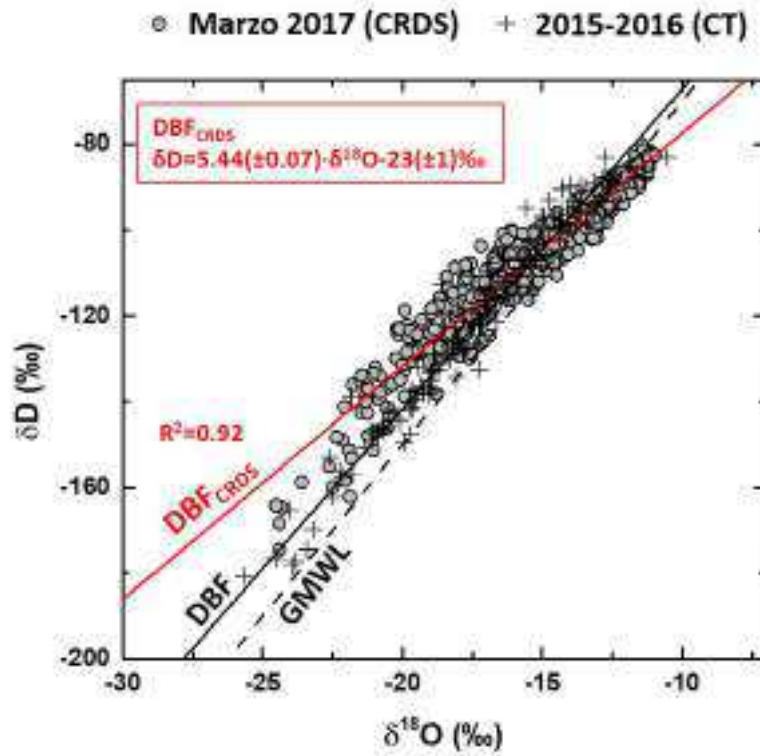


Figura 5.13: Relazione tra $\delta^{18}O$ e δD durante il mese di Marzo 2017 stimata con tecnica CRDS (circoletti grigi) confrontata con i valori del 2015-2016 (croci). I parametri della retta DBF sono riportati in Figura 4.8. La retta GMWL è mostrata come riferimento.

utilizzate in questo studio¹¹. La differente pendenza potrebbe invece essere dovuta al regime di umidità medio pari al 72% per la campagna con le trap-pole e a 68% per l'analisi in continuo¹². Ciò che appare evidente, se la serie temporale di Marzo 2017 viene confrontata con quella annuale del 2015-2016, è che durante la misura in continuo della composizione isotopica del vapore l'eccesso di deuterio mostra ampie oscillazioni diurne (eccetto per il periodo

¹¹I valori in continuo misurati con CRDS sono stati mediati per 4 ore, seguendo lo schema temporale di Figura 4.3. La retta di regressione in questo caso ha pendenza $5.4(\pm 0.2)$ e intercetta $-24(\pm 3)$ ($R^2=0.93$).

¹²Entrambe le distribuzioni presentano più mode, come visibile nell'allegato S1. Se vengono eliminati i valori di RH >90% (elevata umidità e condizioni di equilibrio isotopico) le medie diventano 63% e 58%, rispettivamente. La variabilità, intesa come deviazione standard, di RH per la campagna 2015-2016 è in ogni caso inferiore a quella del monitoraggio in continuo ($\sigma=19\%$ e $\sigma=23\%$, rispettivamente). RH_{SST} media invece, sia per la campagna 2015-2016 che per il monitoraggio in continuo, è pressoché identica ($\sim 66\%$)

19-25 Marzo). Tali ampie oscillazioni si erano osservate nella serie temporale annuale solo in poche occasioni perché, in generale, il valore medio dell'eccesso di deuterio ($\pm\sigma$) era di $17(\pm 6)\text{‰}$. Se si considerano per l'analisi in continuo solamente i valori con $11\text{‰} < d < 23\text{‰}$ la nuova retta di regressione risulta confrontabile con quella del 2015-2016 ($\delta D = 7.2(\pm 0.1)\delta^{18}O + 4(\pm 2)$ $R^2=0.96$, non riportata). Le ampie oscillazioni giornaliere dell'eccesso di deuterio sono quindi un elemento importante nella differenza tra le due rette di regressione. La variazione diurna dell'eccesso di deuterio verrà affrontata nella sezione 5.2.2. Si vuole invece intraprendere di seguito lo stesso approccio visto nella sezione 4.2 analizzando cioè l'eccesso di deuterio in funzione di $\delta^{18}O$, il cui grafico è riportato in Figura 5.14.

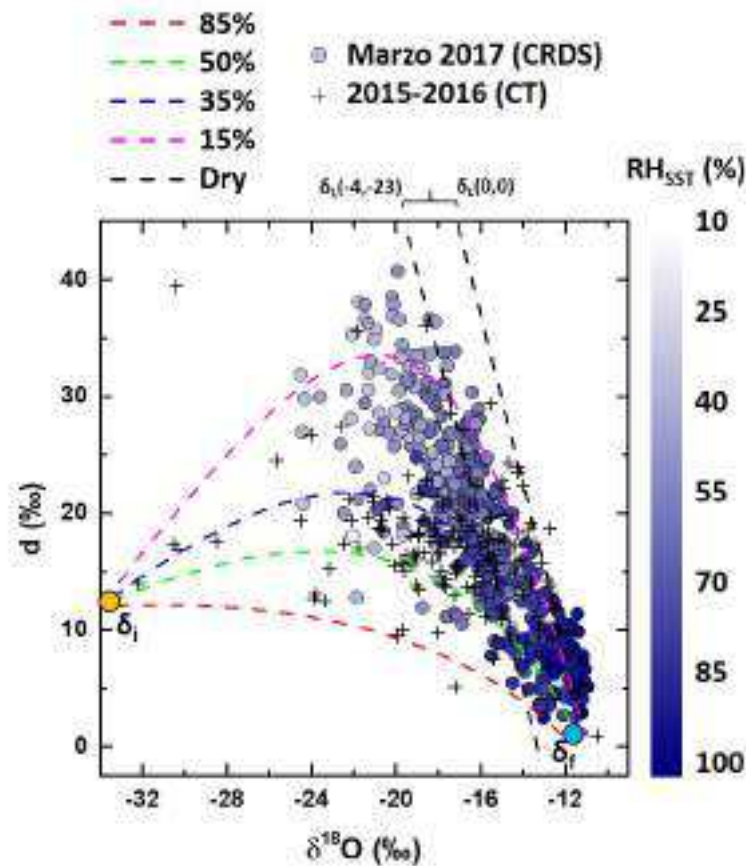


Figura 5.14: Relazione $\delta^{18}O$ - d nel vapore acqueo misurato con CRDS durante Marzo 2017. Le singole osservazioni sono colorate in funzione di RH_{SST} (media oraria). Le linee tratteggiate mostrano l'evoluzione della composizione isotopica del vapore in una massa d'aria partendo da differenti condizioni di RH_{SST} iniziali (vedi testo). I punti δ_i e δ_f sono i due estremi del modello di mescolamento. I campioni di vapore del 2015-2016 sono riportati con delle croci come riferimento.

Come si può vedere, la distribuzione *triangolare* ben distinguibile per la campagna annuale qui non è così evidente. Assumendo che tutto il vapore acqueo sia originato localmente si è utilizzato il Box Model di sezione 2.3.4 partendo da aria completamente secca ($RH_{SST}=0\%$) fino a saturazione utilizzando i parametri meteo medi misurati durante il periodo di studio ($SST=12.3^\circ\text{C}$, $SLP=1019.73\text{ hPa}$) e facendo variare la composizione isotopica dell'acqua liquida tra $[0, -4.0]\text{‰}$ e $[0, -23]\text{‰}$ per $\delta^{18}\text{O}$ e δD , rispettivamente. Il risultato di tale operazione è un fascio di rette parallele che attraversano la distribuzione dei dati (nere tratteggiate) ma che non cattura il limite destro della distribuzione. È quindi possibile che l'area sorgente del vapore abbia composizione isotopica leggermente arricchita ($\delta > 0\text{‰}$), compatibile con le acque superficiali del Mare Adriatico.

Se si considera invece il vapore acqueo come il risultato di mescolamento tra vapore estremamente impoverito (δ_i con $\delta^{18}\text{O} = -34\text{‰}$ e $\delta D = -260\text{‰}$) e un flusso di vapore uscente da una superficie liquida (δ_L in questo caso posto uguale a 0‰) fino a saturazione (δ_f), si ottengono le linee di mescolamento colorate di Figura 5.14, variando opportunamente la quantità di vapore iniziale (cioè modulando le condizioni iniziali di RH_{SST}). Le linee di mescolamento suggeriscono che se il processo viene semplificato come mescolamento tra due membri, la componente di vapore originato dalla laguna (o dal mare) incide dal 50% al 100%, poiché la maggior parte delle osservazioni ricade tra questi due limiti.

5.2.2 Interpretazione del ciclo diurno dell'eccesso di deuterio

Come si è intuito da Figura 5.10, l'eccesso di deuterio mostra ampie oscillazioni giornaliere quanto RH_{SST} è inferiore alla saturazione. Con il campionamento criogenico tali oscillazioni a breve scala (giorni) risultavano pressoché invisibili ma, studiando il valore medio attorno alle principali ore sinottiche, si era osservato che l'eccesso di deuterio assumeva valori più alti in mezzo alla giornata e più bassi durante la notte. Per il campionamento 2015-2016 si era ipotizzato che l'immissione in atmosfera di vapore acqueo da evaporazione locale fosse il principale processo legato a questo andamento che si traduceva nell'incremento dell'eccesso di deuterio sincrono all'incremento del rapporto di mescolamento del vapore acqueo (Figura 4.17). Il massimo dell'eccesso di deuterio durante le ore centrali della giornata è presente anche per Marzo 2017, come visibile da Figura 5.15.

Si può notare, tuttavia, che tale valore massimo è sfasato rispetto al segnale del rapporto di mescolamento il quale, a sua volta, presenta almeno

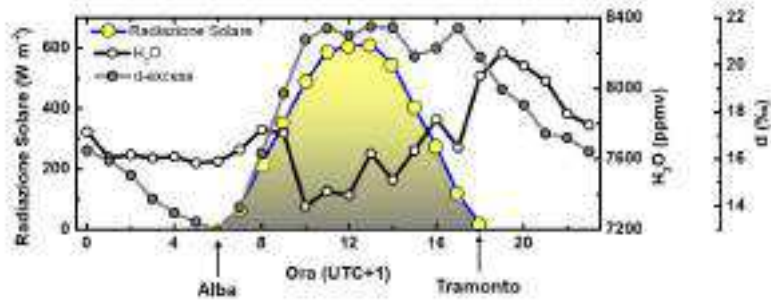


Figura 5.15: Andamento giornaliero medio a risoluzione oraria dell'eccesso di deuterio (d) e del rapporto di mescolamento (H_2O). Si riporta l'andamento della radiazione solare come riferimento.

due massimi (intorno alle ore 8:00 e 19:00). L'andamento dell'eccesso di deuterio può essere così interpretato:

- Raggiungimento del punto di rugiada, 6:00 (UTC+1). Le ultime ore della notte e le prime ore del mattino sono caratterizzate da un contenuto costante di vapore in atmosfera. L'abbassamento delle temperature porta un incremento di RH che si traduce in un massimo alle ore 6:00 (UTC+1) ($RH_{\max}=84\%$). L'eccesso di deuterio quindi cala e l'umidità atmosferica tende verso l'equilibrio isotopico con le acque superficiali.
- Risposta del sistema locale all'aumento della temperatura, 6:00-9:00 (UTC+1) *Alba*. Questa fase della giornata è caratterizzata dall'aumento notevole dell'eccesso di deuterio ($\sim 1\text{‰ ora}^{-1}$) nel vapore acqueo e dall'aumento del rapporto di mescolamento associabile all'introduzione in atmosfera di vapore di origine locale. Fenomeni di avvezione durante questo breve intervallo di tempo dovrebbero essere minimi, in quanto la velocità del vento è inferiore a 1 m s^{-1} .
- Aumento della quota dello strato di mescolamento 9:00-10:00 (UTC+1). Durante la mattina l'eccesso di deuterio continua a crescere fino a raggiungere il suo massimo ma l'andamento del rapporto di mescolamento cambia improvvisamente verso, calando bruscamente. Tale cambiamento è associato a un forte aumento della pressione atmosferica, come chiaramente visibile dal grafico di Figura 5.16. L'aumento della radiazione solare porta all'aumento della quota dello strato di rimescolamento (*Boundary layer* convettivo) con conseguente intrusione di aria secca dall'alta troposfera. Tutto ciò si traduce in un abbassamento del rapporto di mescolamento e della composizione isotopica del vapore ($\delta^{18}O$ e δD , non mostrati).

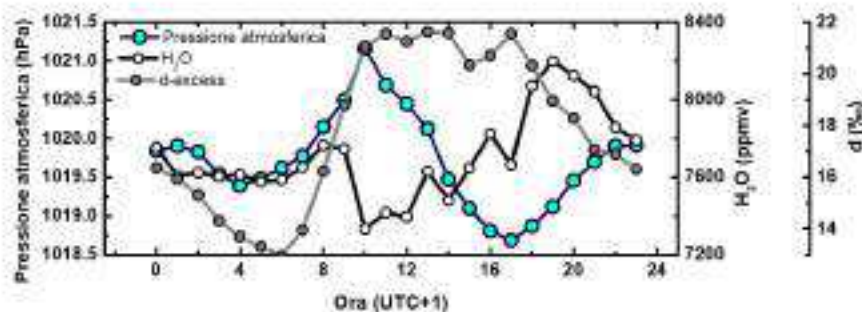


Figura 5.16: Variazione dell'eccesso di deuterio, del rapporto di mescolamento e della pressione atmosferica. Il segnale della pressione atmosferica ha frequenza semidiurna (periodo 12h).

- Processo di evapotraspirazione 10:00-18:00 (UTC+1). In questo intervallo temporale l'eccesso di deuterio è pressoché costante, diminuendo leggermente alle ore 14:00 (UTC+1). Come si può osservare, nello stesso periodo aumenta la concentrazione assoluta di vapore acqueo in atmosfera. Dato che l'eccesso di deuterio non varia durante questo intervallo di tempo è plausibile che il processo principale sia evapotraspirazione superficiale anziché mescolamento di masse d'aria con differente composizione isotopica.
- Abbassamento dello strato superficiale atmosferico 18:00-6:00 (UTC+1). La concentrazione di vapore acqueo durante questo periodo mostra un massimo attorno alle 20:00 (UTC+1) con conseguente discesa fino ad un valore costante, mantenuto fino alle prime ore della giornata. Come si può osservare l'eccesso di deuterio mostra un decremento costante fino al raggiungimento del minimo all'alba. Questo decremento, legato all'aumento di RH, è dovuto sia all'inerzia termica dell'acqua della laguna e del mare (rilascio di calore latente, massimo delle 18:00) che all'abbassamento della temperatura dell'aria.

Il ciclo diurno dell'eccesso di deuterio, visto in relazione all'andamento giornaliero di $\delta^{18}O$, è riportato in Figura 5.17. Il triangolo descritto dalla traiettoria sul piano d vs $\delta^{18}O$ ha i vertici durante le tre fasi del ciclo solare giornaliero, ossia l'alba (6:00), la declinazione massima del sole (12:00) e il tramonto (18:00)¹³. La repentina salita dell'eccesso di deuterio, associata ad un abbassamento dei valori δ , durante la prima parte della mattina è dovuta

¹³Durante il periodo di campionamento in continuo l'orario (UTC+1) dell'alba era compreso tra le 6:30 e le 5:55 mentre quello del tramonto tra le 18:05 e le 18:35.

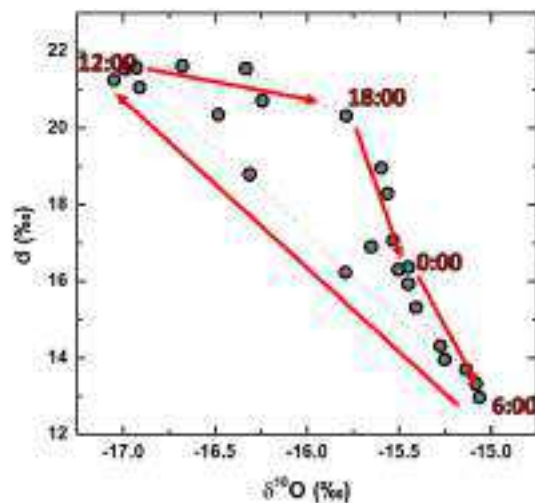


Figura 5.17: Ciclo diurno della composizione isotopica del vapore sul piano d vs $\delta^{18}O$. Le frecce indicano la sequenza temporale del ciclo medio giornaliero (orari UTC+1).

probabilmente ad *entrainment* atmosferico, caratterizzato dal massimo di alta pressione delle ore 10:00. Il fatto che la traiettoria sul piano d vs $\delta^{18}O$ non passi nuovamente per la linea indicata tra le ore 6:00 e 12:00 evidenzia che il fenomeno osservato sia soggetto ad isteresi. La traiettoria di ritorno infatti, tendente verso valori di d più bassi, è associata ad un incremento di $\delta^{18}O$ dovuto all'immissione di nuovo vapore acqueo "più pesante" in atmosfera¹⁴.

Come facilmente intuibile, la situazione rappresentata dal grafico di Figura 5.17 può essere utilizzata per costruire infiniti cicli con l'aspetto triangolare fino a raggiungere l'aspetto delle Figure 4.9 e 5.14.

5.2.3 Analisi di frequenza del segnale isotopico nel vapore: relazione con le maree

È interessante osservare che l'andamento dell'eccesso di deuterio, se non fosse per un lieve decremento alle ore 14:00, mostra un periodo di 24 ore, mentre risulta evidente che il rapporto di mescolamento mostra due massimi distanziati da circa 12 ore (8:00 e 20:00). Le altre grandezze misurate nello stesso periodo che presentano un periodo di 12 ore sono la pressione atmosferica (già accennato) e la temperatura superficiale dell'acqua della laguna. Un

¹⁴Come suggerito anche dall'aumento del rapporto di mescolamento nello stesso intervallo della giornata.

fenomeno naturale con frequenza semigiornaliera importante che insiste sulla Laguna di Venezia è sicuramente la marea. Per studiare la periodicità del segnale isotopico è stata quindi stimata dalla densità spettrale di potenza assieme al segnale della marea astronomica di Marzo 2017 (CPSM, 2017) utilizzando il periodogramma di Lomb-Scargle (Lomb, 1976; Scargle, 1982), visibile in Figura 5.18. Come si può osservare l'eccesso di deuterio mostra una periodicità giornaliera (24h) più marcata rispetto a $\delta^{18}O$ e δD . I valori δ invece mostrano una componente oscillatoria equivalente con periodo 24 e 18 ore confrontabile (come intensità) alla componente periodica di 12 ore. Risulta quindi evidente che anche gli effetti di marea potrebbero influire, almeno in parte, sulla composizione isotopica del vapore acqueo a scala sub-giornaliera. Inoltre, è risaputo che le maree atmosferiche, in aggiunta all'azione del moto di sole e luna, dipendono anche dall'effetto di riscaldamento e raffreddamento dell'aria (Chapman e Lindzen, 2012; Siebert, 1961) e, in maniera importante, anche dalla topografia locale (Hamilton *et al.*, 2008).

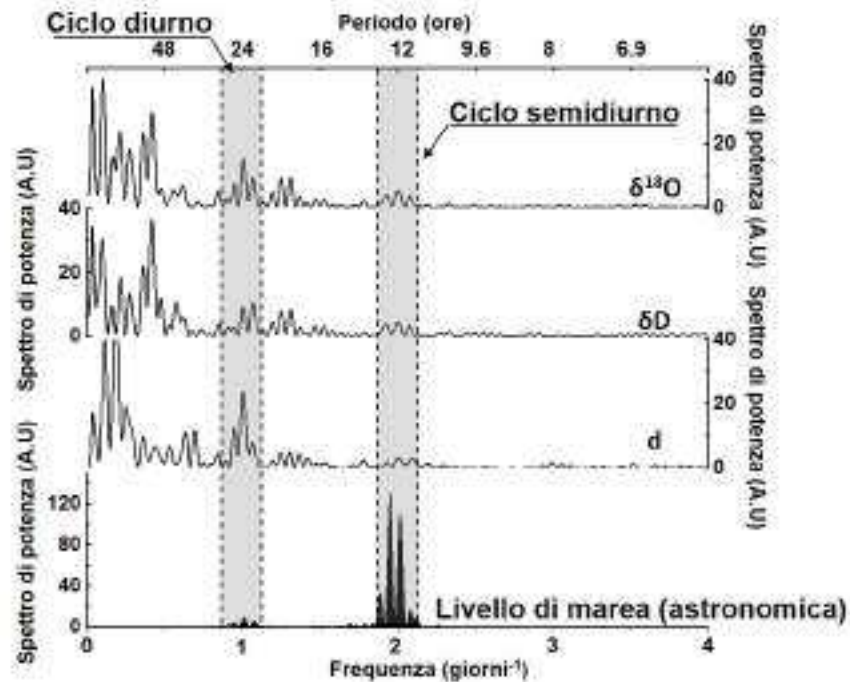


Figura 5.18: Confronto tra la densità spettrale di potenza del segnale isotopico nel vapore acqueo ($\delta^{18}O$, δD e d) e l'altezza di marea astronomica stimata per Marzo 2017 nel bacino di San Marco. I periodogrammi sono stati normalizzati scalando i valori per $2\sigma^2$.

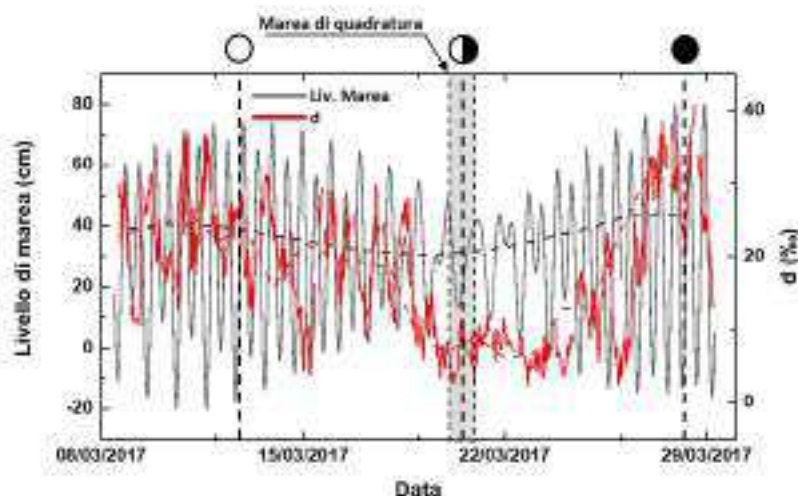


Figura 5.19: Andamento della marea astronomica e andamento dell'eccesso di deuterio nel vapore acqueo a confronto. I segnali filtrati (RMS calcolato su base giornaliera) sono riportati come linee tratteggiate. Il periodo di marea di quadratura (escursione minima tra minimo e massimo giornaliero) è evidenziato nell'area grigia. Si riportano le fasi lunari come riferimento.

A scala temporale più ampia (giorni-settimane) si è osservato che l'ampiezza dell'escursione di marea e l'ampiezza del segnale dell'eccesso di deuterio mostrano un andamento simile, come si può intuire dal grafico di Figura 5.19. Tuttavia, filtrando il segnale di marea e dell'eccesso di deuterio a frequenza giornaliera e calcolandone il valore efficace (*root mean square*, RMS), si può osservare che i minimi appaiono leggermente sfasati. È quindi possibile che sia le correnti di marea, che hanno un effetto su SST (Pivato, 2014), sia la circolazione atmosferica abbiano influito sull'andamento del segnale isotopico nel vapore acqueo.

5.2.4 Dipendenza del segnale isotopico nel vapore dalla direzione del vento

Nel capitolo 4 si era osservato che l'eccesso di deuterio nel vapore acqueo mostrava buona correlazione con RH_{SST} normalizzata alla temperatura superficiale della laguna se il vapore era campionato mentre l'aria proveniva dalla laguna stessa¹⁵. Questa relazione, studiata sulla base del modello

¹⁵Ossia il vento proveniva da quello che era stato definito *Settore Laguna*, un settore compreso tra tra N60°E e N170°E.

Craig-Gorgon (Figura 4.16), suggerisce che il segnale isotopico nel vapore all'interno del PBL potrebbe essere fortemente influenzato solo dall'ambiente che circonda l'area di campionamento entro pochi km. Per testare questa ipotesi è stato in primo luogo analizzato l'andamento del vento studiandone la variabilità della velocità e determinando se vi siano mode nella direzione nell'arco di una giornata.

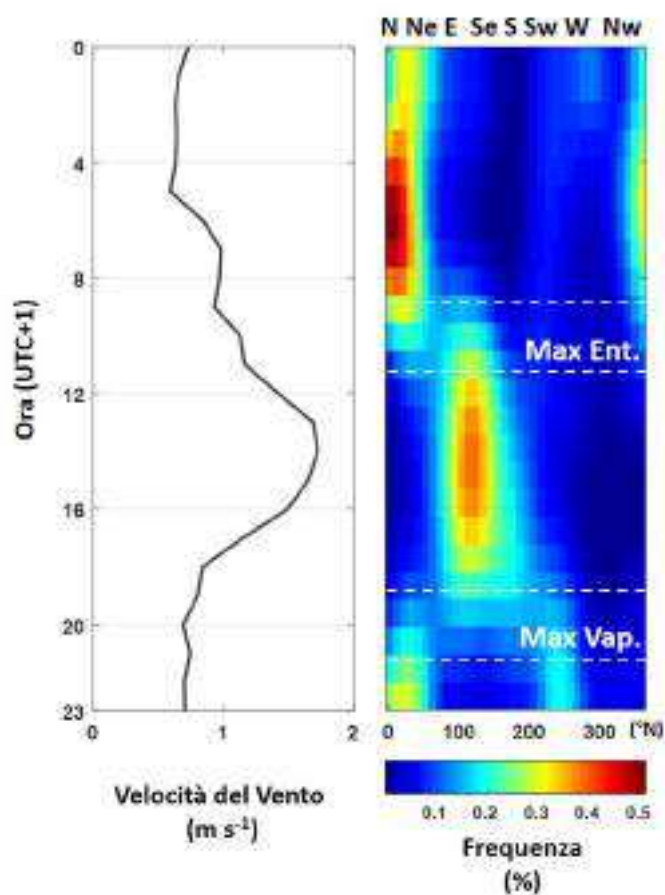


Figura 5.20: Andamento medio giornaliero della velocità (**sinistra**) e direzione del vento (**destra**) tra l'8 e il 29 Marzo 2017. Le bande indicate dalle linee tratteggiate sono discusse nel testo.

Come si può vedere dal grafico di Figura 5.20, la velocità del vento presenta un massimo nelle prime ore del pomeriggio (14:00-15:00) ma vi sono due direzioni preferenziali da cui spira il vento verso il punto di campionamento, indicativamente N-NE e SE-S, associabili al regime di brezza. Il passaggio netto della direzione del vento, da N-NE a SE-S delle ore 10:00, avviene du-

rante il massimo di pressione atmosferica che è sincrono al raggiungimento del plateau dell'eccesso di deuterio e al minimo di $\delta^{18}O$ giornaliero. Il momento della giornata in cui si ha il maggiore apporto di aria secca (valori δ più negativi) dall'alta atmosfera è quindi identificato dalla banda denominata *Max Entrainment* in Figura 5.20. Durante il passaggio della direzione del vento serale, alle ore 20:00, vi sono invece un forte abbassamento della velocità del vento e il massimo giornaliero del rapporto di mescolamento. Tale periodo è indicato in Figura 5.20 dalla banda *Max Vapor*. Si può osservare che è proprio successivamente all'intervallo *Max Vapor* che la direzione del vento non è più univoca. Oltre alla bassa velocità sono infatti presenti sia venti dal settore N che venti dal settore SW. Tale combinazione, già evidenziata in passato (Camuffo *et al.*, 1979), porta ad un ristagno dell'aria che, accoppiato all'abbassamento delle temperature, fa tendere la composizione isotopica del vapore all'equilibrio con quella dell'acqua superficiale della laguna.

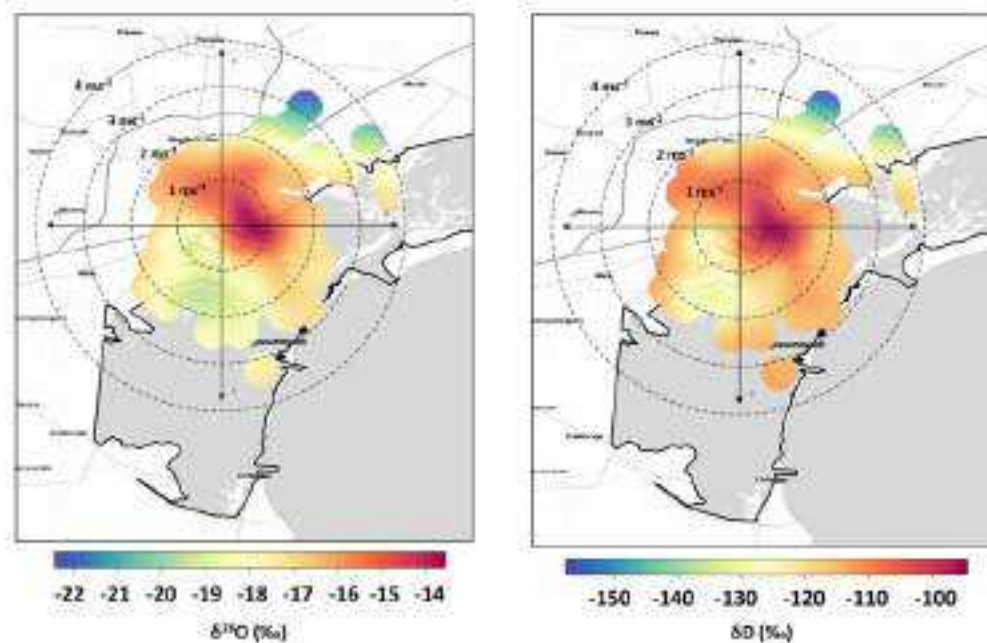


Figura 5.21: Distribuzione della composizione isotopica del vapore ($\delta^{18}O$ e δD) in funzione della velocità e della direzione del vento a Marzo 2017.

La distribuzione della composizione isotopica in funzione di velocità e direzione del vento si traduce nelle mappe di Figura 5.21 per $\delta^{18}O$ e δD e di Figura 5.22 per d . La rosa dei venti è *scalata* in modo che il modulo di ciascun vettore che identifica il vento sia pari alla distanza sulla mappa

coperta in un'ora alla velocità del vento¹⁶. Per quanto riguarda l'ossigeno e l'idrogeno, si può notare che la suddivisione in settori è più netta per il primo elemento rispetto al secondo, fatto probabilmente dovuto al frazionamento cinetico più elevato per $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ rispetto a D/H. Tuttavia, quando il vento soffia energicamente da nord ($>2 \text{ m s}^{-1}$) la distinzione è netta anche per δD . È quindi possibile che in tali condizioni il vapore acqueo arrivi da quote più elevate.

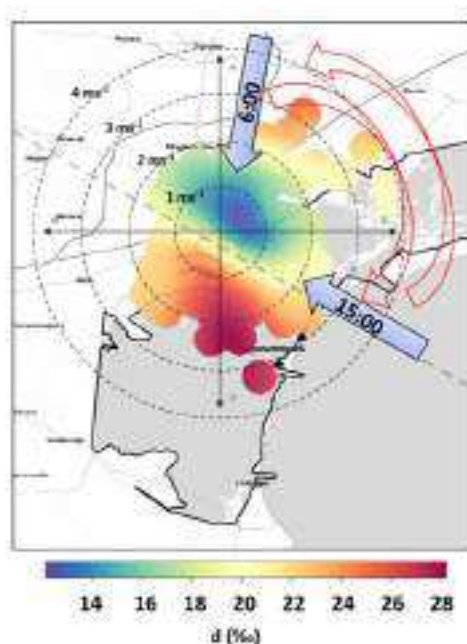


Figura 5.22: Distribuzione dell'eccesso di deuterio nel vapore acqueo in funzione della velocità e della direzione del vento a Marzo 2017. Si riportano le principali direzioni dei venti (mode) e gli orari in cui si manifestano. Le frecce rosse indicano il cambiamento nella direzione del vento durante il giorno: oraria dalle 6:00 alle 15:00, antioraria dalle 15:00 alle 6:00 del giorno successivo. La linea tratteggiata ha una direzione N°135E.

L'eccesso di deuterio invece mostra una marcata suddivisione spaziale in funzione della direzione del vento definita da due settori con direttrice NW-SE ($\sim\text{N}^{\circ}135\text{E}$, riportata in Figura 5.22 come una linea tratteggiata). Questo risultato è in accordo con quanto affermato precedentemente e cioè che, durante la notte e le prime ore del mattino, la bassa velocità del vento e l'elevato valore di RH portano il vapore acqueo in equilibrio isotopico con le acque superficiali locali. Durante la rotazione oraria della direzione del vento, eccesso di deuterio e velocità del vento aumentano, poiché il sistema si

¹⁶Ad esempio la lunghezza del raggio (r) per la circonferenza che rappresenta i venti con velocità 4 m s^{-1} è pari a $r=4 \text{ m s}^{-1} * 3.6 \text{ s km m}^{-1} \text{ h}^{-1} * 1 \text{ h} = 14.4 \text{ km}$.

sbilancia verso condizioni di umidità relativa inferiori dovute all'immissione di aria secca. Per determinare se le aree sorgenti del vapore acqueo atmosferico risultano in accordo con quanto fin qui riportato si mostra in Figura 5.23 un confronto tra le aree sorgenti del vapore, determinate con la diagnostica lagrangiana (Sodemann *et al.*, 2008), per il campionamento di Marzo 2017 e per la campagna 2015-2016¹⁷. Da tale confronto appare evidente che a Marzo 2017, durante il periodo di brezza marina, l'aria secca degli strati superiori dell'atmosfera entra in contatto con la superficie marina, con il conseguente aumento dell'eccesso di deuterio misurato a Venezia. La maggior parte del vapore in questo periodo, tuttavia, viene guadagnata dalle masse d'aria che raggiungono il punto di campionamento nel Mare Adriatico (zona delle foci del Po), come intuito nella sezione 5.2.1. Annualmente invece, l'area in cui le masse d'aria acquisiscono la maggior parte del vapore acqueo, è abbastanza equidistribuita nella zona della Laguna di Venezia.

¹⁷Per questo confronto i risultati della campagna 2015-2016, visti in Figura 4.20, sono stati rimappati su un'area più piccola. Si riportano le mappe CWT relative a Marzo 2017 nell'allegato S3.

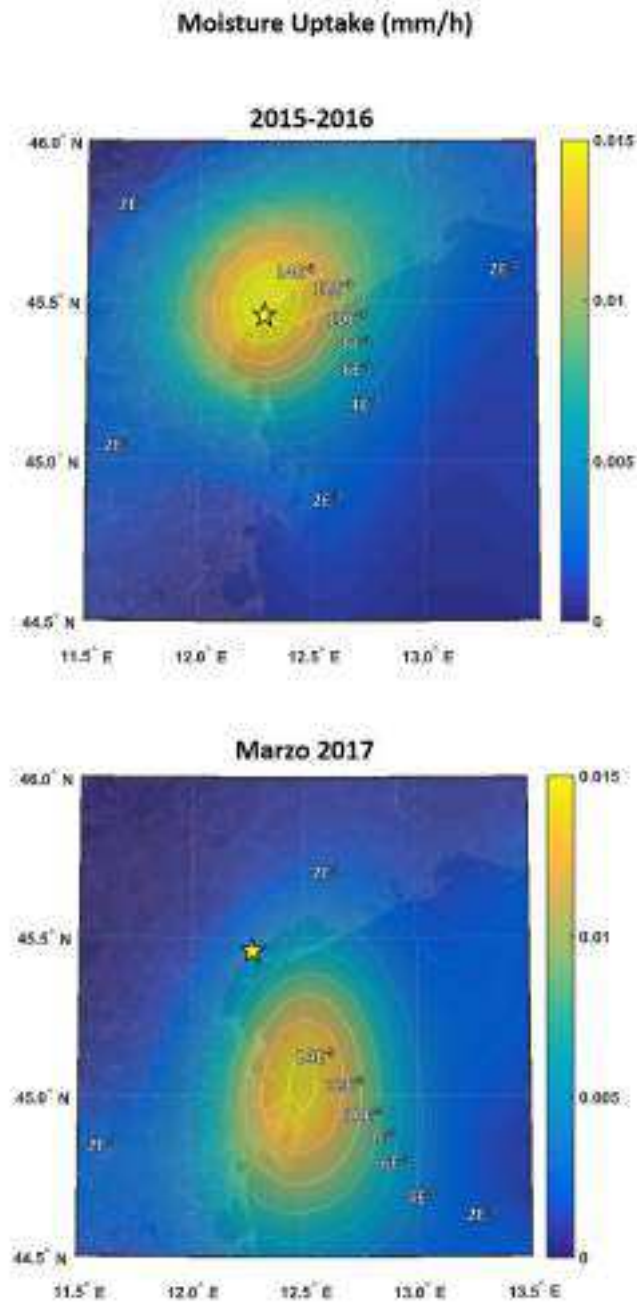


Figura 5.23: Confronto tra le aree sorgenti del vapore acqueo a Venezia per la campagna annuale con le trappole (2015-2016) e la campagna in continuo (Marzo 2017). Le isolinee sono tracciate ogni 0.002 mm h^{-1} . La posizione del punto di campionamento è riportata con una stella. Immagine di sfondo da *Google Earth*.

Caratterizzazione del vapore acqueo vicino all'interfaccia acqua-aria

I parametri di frazionamento cinetico generalmente utilizzati nel modello Craig-Gordon sono derivati per via teorica dalla legge cinetica dei gas oppure ottenuti da misure in laboratorio. Vengono presentati in questo capitolo i risultati di una serie di esperimenti in campo volti a stimare sperimentalmente i seguenti parametri del modello Craig-Gordon: θ , n , k_{18O} e k_D . Il vapore acqueo è stato campionato contemporaneamente a tre quote sopra la superficie della laguna (0.1, 2 e 4 m) in alcuni casi monitorando contemporaneamente l'andamento dell'umidità alle stesse quote. Risulta che valori di $\theta = 0.67$, $n = 0.48$, $k_{18O} = 7.0\text{‰}$ e $k_D = 8.5\text{‰}$ sono adeguati per il caso di studio della Laguna di Venezia. Studiando inoltre l'andamento verticale della composizione isotopica del vapore è stata determinata la quota dello strato in cui avvengono i fenomeni di frazionamento isotopico all'equilibrio, pari a $\sim 10^{-3}$ m. Viene infine dimostrato che l'intercetta del Keeling Plot fornisce una buona stima della composizione isotopica del flusso di vapore, compatibile con quella ottenuta dal modello Craig-Gordon.

Negli ultimi anni sono aumentati notevolmente i dati disponibili relativi alla composizione isotopica del vapore acqueo sopra gli oceani, grazie alla tecnica CRDS (Benetti *et al.*, 2017). Sono invece estremamente limitati gli studi che valutano la composizione isotopica verticale del vapore acqueo sopra la

superficie libera dell'acqua¹. I primi profili di $\delta^{18}\text{O}$ nel vapore acqueo in ambiente marino sono quelli riportati da Craig e Gordon (1965) e sono riferiti a campioni di vapore prelevato a due quote. Da quanto riportato nel suddetto studio, la quota più bassa risultava essere compresa tra 1 e 3 metri, dipendendo molto dalle condizioni del mare durante il campionamento. La quota più alta, invece, si riferiva alla cima dell'albero maestro, variando tra i 13 ed i 15 metri al di sopra della linea di galleggiamento. Per i 5 profili riportati da Craig e Gordon (1965) non si osservano grandi differenze tra il $\delta^{18}\text{O}$ del vapore campionato alle due quote (massima differenza $\approx 0.12\text{‰}$). Ciò porterebbe a pensare che già ad un metro dalla superficie del mare non vi siano più fenomeni di diffusione e frazionamento ma, come stimato dal modello Craig-Gordon, puro rimescolamento turbolento. Profili più recenti della composizione isotopica del vapore ($\delta^{18}\text{O}$ e δD) in ambiente marino sono riportati da Gat *et al.* (2003), effettuati durante una crociera nel Mar Mediterraneo nel Gennaio 1995. In questo secondo caso le quote di campionamento erano ancora più elevate e cioè 20.4 m (ponte della nave) e 27.9 m (albero maestro) rispetto alla linea di galleggiamento. Dai 25 campionamenti effettuati, risultano mediamente differenze maggiori tra $\delta^{18}\text{O}$ e δD alle due quote rispetto a quanto riportato da Craig e Gordon (1965), pari cioè a 0.5‰ e 5‰, rispettivamente. Nel loro studio, Gat *et al.* (2003) propongono che una parte del flusso di vapore netto sopra la superficie marina sia dovuta all'evaporazione completa di gocce d'acqua portate in aria da spray marino. Ciò andrebbe ad omogenizzare la composizione isotopica verticale del vapore acqueo.

Non risultano da letteratura studi che si avvicinino alla superficie marina a quote inferiori al metro, fattore determinante per capire a che quota il vapore acqueo atmosferico risulti in equilibrio isotopico con la superficie d'acqua, assunzione base del modello Craig-Gordon².

La Laguna di Venezia si presta particolarmente bene ad uno studio del profilo verticale della composizione isotopica del vapore in quanto le condizioni di campionamento raramente sono paragonabili a quelle che si possono riscontrare in mare aperto. Inoltre, la bassa profondità, l'ampia superficie d'acqua libera, la direzione costante del vento associate ad una breve durata delle misure, sono risultati parametri fondamentali per confrontare i profili di composizione isotopica del vapore misurati con quelli stimati da un modello.

¹Al contrario, gli studi di gradiente isotopico in ambiente terrestre sono più frequenti, in quanto vengono spesso usate torri meteorologiche oppure torri per lo studio dei flussi turbolenti tra vegetazione e atmosfera. A tal proposito si vedano ad esempio i lavori di Noone *et al.* (2013); Griffis *et al.* (2016); Wang *et al.* (2010)

²Nel modello Craig-Gordon il vapore nello strato limite più vicino alla superficie evaporante è in equilibrio isotopico con il liquido. Si veda il paragrafo 2.3.2.

Durante la campagna di campionamento 2015/2016 sono state effettuate quattro misure di gradiente isotopico nei primi metri di quota della Laguna di Venezia. A differenza di quanto disponibile in letteratura, queste misure sono volte a sondare l'andamento verticale della composizione isotopica vicino all'interfaccia acqua-aria (quote comprese tra pochi cm e 4 m) con il fine di determinare la composizione isotopica del flusso di vapore e poterla confrontare con i modelli presentati nel Capitolo 2.3.

6.1 Materiali e metodi

6.1.1 Siti di campionamento

Le posizioni dei siti di campionamento (profili e campionamento in background) sono riportate in Figura 6.1 mentre, in Tabella 6.1, sono riportate le date dei singoli campionamenti, le quote di prelievo del vapore acqueo, se sono state effettuate misure di gradiente di umidità relativa e se contemporaneamente ai campionamenti in laguna è stato campionato il vapore acqueo presso il Campus Scientifico di via Torino (stazione di background).



Figura 6.1: Siti di campionamento per le misure dei profili isotopici. Il campionamento in barca del 22 Maggio 2015 è stato effettuato presso Sacca S. Biagio. Il campus scientifico di Via Torino e il punto di campionamento a San Giuliano sono riportati con un circoletto verde ed un circoletto rosso, rispettivamente.

Il campionamento del 22 Maggio 2015, a differenza dei successivi, si è svolto su una barca nel mezzo della laguna e quindi completamente circondati

dall'acqua. Per questo campionamento non è disponibile una misura della composizione isotopica del vapore di background. Per i successivi tre campionamenti invece, effettuati presso punta San Giuliano, è stato effettuato contemporaneamente un campionamento di background. Nonostante questi ultimi tre campionamenti non siano stati effettuati nel mezzo dello specchio d'acqua, il sito risulta sottovento rispetto alla laguna per la maggior parte del tempo e quindi si può assumere che la maggior parte del vapore campionato in loco sia di origine lagunare o che comunque abbia interagito con la superficie d'acqua della laguna. Il sito di San Giuliano dista circa 2.5 km dal Campus Scientifico, è dotato di un piccolo molo che si estende per 4 metri sulla superficie d'acqua e dispone di una propria stazione meteorologica automatica, posizionata su di un palo alla quota di 6 m slm.

Tabella 6.1: Misure in campo di profilo isotopico del vapore durante la campagna 2015/2016.

Data (gg/mm/aaaa)	Posizione (località)	Quote (m)	Gradiente RH (Sì/-)	Vapore Background (Sì/-)
22/05/2015	S.S. Biagio	4, 2, 0.1	-	-
20/01/2016	S. Giuliano	4, 2, 0.1	-	Sì
04/03/2016	S. Giuliano	4, 2, 0.1	Sì	Sì
15/07/2016	S. Giuliano	4, 1, 0.2	Sì	Sì

6.1.2 Campionamento del vapore

I campioni di vapore sono stati prelevati mediante intrappolamento criogenico utilizzando lo stesso tipo di trappole dei campionamenti svolti al Campus Scientifico in versione ridotta³. La temperatura del bagno di raffreddamento, controllata costantemente, veniva mantenuta a -77°C da una miscela di alcol isopropilico e ghiaccio secco. Come visibile in Figura 6.2.b, il vapore acqueo è stato prelevato contemporaneamente a 3 quote diverse (generalmente 4 m, 2 m e 0.1 m), attraverso degli imbuti, e trasportato attraverso dei tubi in PTFE, quest'ultimi mantenuti alla temperatura di 45°C (20 W/m, 12 V Minco Inc.), fino alle trappole. Come per il sistema di campionamento fisso, gli imbuti sono stati provvisti di filtro e la temperatura dei tubi è mantenuta ben al di sopra della temperatura di condensazione utilizzando dei cavi riscaldanti. Il sistema di tubi è stato montato su di un palo antenna estensibile in ferro zincato ($\varnothing 30$ mm). I punti di prelievo a 4 m e 2 m sono fissate al palo da due estensioni (barre filettate) di lunghezza 50 cm, mentre il punto di prelievo

³Allegato A, trappola versione V2.

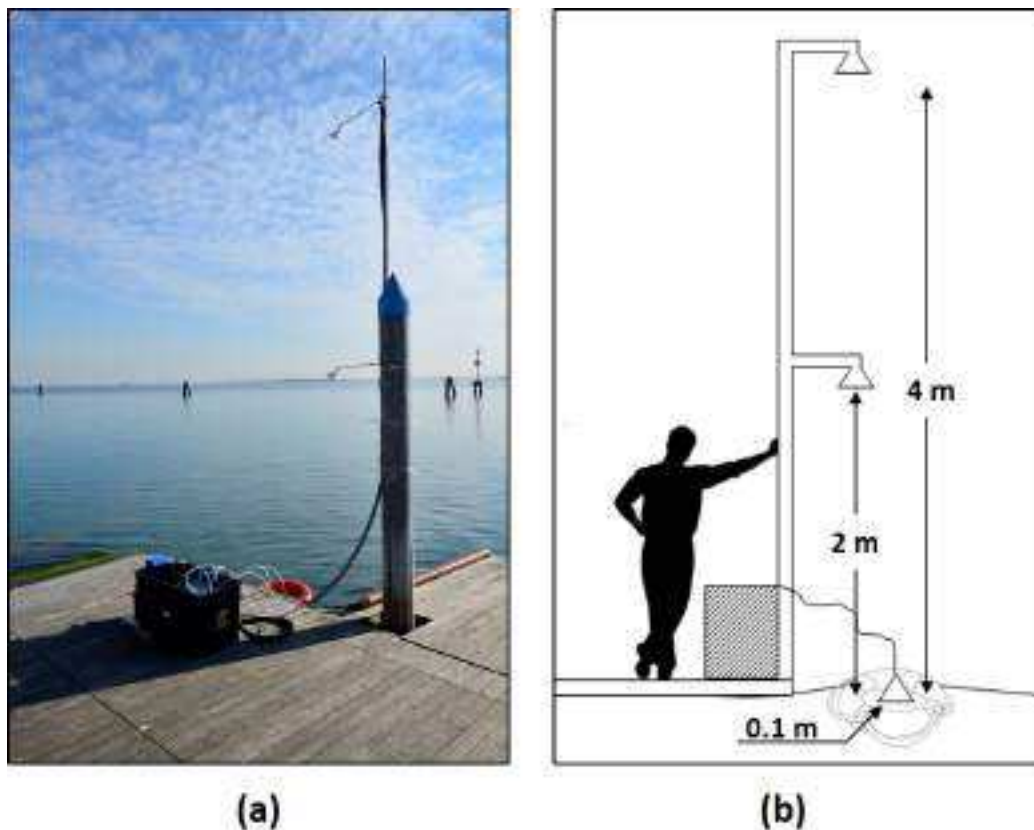


Figura 6.2: Misure del profilo isotopico del vapore. (a) Apparecchiatura posizionata sul molo di San Giuliano, il palo per il campionamento è vincolato al palo di ormeggio. (b) Schema del sistema di campionamento. L'immagine stilizzata di una persona è riportata come riferimento per le dimensioni.

a 0.1 m è costituito da una staffa in alluminio montata su un salvagente. Le quote di prelievo sono state misurate ad inizio e fine del campionamento rispetto alla superficie d'acqua. Infatti, dato che il palo di ormeggio a cui era vincolato il sistema è solidale con il fondale, durante il campionamento sono stati osservati sia innalzamenti che abbassamenti della superficie d'acqua di alcune decine di cm, dovuti alle variazioni di marea. La quota che è stata tenuta in considerazione per ciascun punto di prelievo, quindi, è la media di due quote, misurate ad inizio e fine campionamento. Il punto di prelievo vicino all'interfaccia invece, potendosi muovere liberamente con l'oscillare del moto ondoso e le variazioni di marea, manteneva sempre la stessa distanza dalla superficie d'acqua. In ogni caso, per sicurezza, il prelievo alla quota più bassa è stato eseguito in doppio (due linee con due trappole), in modo da poter valutare l'eventuale aspirazione di schizzi diretti all'interno del sistema.

Infine, il flusso d'aria umida era garantito da due pompe a membrana ($0.8 - 1 \text{ l min}^{-1}$) e veniva costantemente monitorato, per ciascuna trappola, con quattro rotametri.

Tutto il sistema veniva alimentato da una batteria da auto (12V, 100 AH) e la potenza assorbita, misurata in laboratorio, è risultata essere di $\sim 200 \text{ W}$. È possibile che la potenza richiesta in campo fosse maggiore, in quanto le temperature erano inferiori rispetto al laboratorio e buona parte dell'energia veniva sfruttata proprio per scaldare tutte le linee.

Con la configurazione qui mostrata, ciascun profilo di vapore è stato acquisito nell'arco di 90 - 120 minuti. Al termine del campionamento le trappole sono state sigillate e poste in un frigo da campo il cui volume era riempito per circa 1/4 con del ghiaccio secco. Una volta riportate in laboratorio, le trappole sono state lasciate a temperatura ambiente fino al completo scioglimento del contenuto. I campioni liquidi sono quindi stati analizzati mediante CRDS con lo strumento Picarro L1102-i.

6.1.3 Campionamento di acqua superficiale

Durante l'acquisizione dei campioni di vapore, la temperatura dell'acqua (SST) [$^{\circ}\text{C}$] è stata registrata manualmente ogni 15 minuti mediante un termometro con sonda PT-100 ad una profondità di circa 10 cm. Dalle misure di temperatura si è quindi stimata la SST media. Al termine del campionamento l'acqua è stata prelevata dal molo a due profondità, superficiale e a 0.5 metri. Il campione superficiale è stato ottenuto immergendo una boccetta da 25 ml appena al di sotto del pelo dell'acqua, mentre il campione profondo è stato prelevato con una pompa ad immersione a 12V. Nel caso del campionamento in barca non è stato possibile prelevare il campione profondo in quanto il battente garantiva appena il galleggiamento della barca stessa ($< 0.3 \text{ m}$). I campioni di acqua lagunare sono stati analizzati mediante IRMS con lo strumento Thermo-Fisher Delta Plus Advantage.

6.1.4 Dati meteorologici

I principali parametri meteorologici (T, RH, SLP, WS, WD) durante i campionamenti svolti a San Giuliano sono stati registrati dalla stazione automatica del Circolo della Vela di Mestre (Circolo della Vela Mestre, 2017). Tale stazione, tuttavia, non dispone di un sistema di salvataggio dei dati. È stato quindi utilizzato un semplice script in JSON per scaricare in automatico i dati aggiornati ogni 10 minuti sulla pagina web della stazione per la successiva consultazione. Infine, per il campionamento in barca del 22 Maggio 2015,

i parametri meteo sono stati registrati a Palazzo Cavalli e acquisiti dal server del Centro Previsioni e Segnalazioni Maree del Comune di Venezia.

6.1.5 Misure di umidità relativa

Per i campionamenti del 4 Marzo e 15 Luglio 2016 sono state acquisite T [$^{\circ}\text{C}$] e RH [%] alle tre quote di campionamento utilizzando un sistema automatico di registrazione multi-sonda (Multiprobe Relative Humidity Logger, MRHL). Il sistema è costituito da tre sonde digitali Aosong AM2315, in grado di misurare temperatura e umidità ogni 5 secondi⁴. Le sonde comunicano tramite protocollo I²C con un sistema automatico, costruito per l'occasione, basato su microcontrollore STM32F103RB, in grado di effettuare contemporaneamente⁵ la misura di temperatura e umidità alle tre quote interessate e registrarle su scheda SD. Il sistema di acquisizione può comunicare tramite Bluetooth[®] con un tablet o un pc per visualizzare le misure in tempo reale e per impostare svariati parametri (periodo di acquisizione, numero di sonde da interrogare etc.).

L'utilizzo di sonde digitali ha consentito di utilizzare cavi di trasmissione dati abbastanza lunghi (4-6 metri) senza compromettere la qualità della misura. Infatti, dato che la conversione analogico digitale avviene nel sensore stesso, non è stato necessario tener conto delle perdite indotte dal cavo di acquisizione e quindi introdurre fattori di correzione. Tuttavia, per migliorare l'accuratezza dei sensori, questi sono stati precedentemente calibrati in laboratorio mediante l'utilizzo di soluzioni sovrasature di LiCl ($\text{RH}=11.3\%$), MgCl_2 ($\text{RH}=33.1\%$) e NaCl ($\text{RH}=75.5\%$). La calibrazione è stata effettuata all'interno di un contenitore sigillato, di volume ridotto ($\sim 1800\text{ cm}^3$), con un sistema di ricircolo dell'aria garantito da una piccola ventola a 12V. Si riporta in Figura 6.3 il sistema di acquisizione durante la procedura di calibrazione in laboratorio.

La precisione stimata per il sistema MRHL si attesta al 2% per le misure di umidità relativa (range 10-80%) e 0.1°C per la temperatura⁶.

Poiché nel modello Craig-Gordon l'umidità viene considerata relativa alla temperatura della superficie dell'oceano, tutte le misure di RH sono state normalizzate rispetto alla temperatura superficiale della Laguna con l'equazione 4.2.

⁴Misure a frequenza maggiore sono possibili ma, come riportato dal manuale del costruttore, potrebbero risentire del surriscaldamento del sensore.

⁵Il tempo morto tra l'acquisizione dei dati da un punto all'altro del profilo è $<20\text{ms}$. Si veda il test riportato nell'allegato S1.

⁶Si riportano nell'allegato S2 le immagini delle componenti interne del sistema MRHL e della sonda di umidità.



Figura 6.3: Calibrazione dell'unità MRHL. Sulla sinistra si può vedere l'unità di controllo parzialmente smontata. Sulla destra, le tre sonde AM2315 inserite nel volume sigillato contenente una soluzione sovrasatura di LiCl.

6.1.6 Modelli per l'evaporazione

Per i campionamenti del 4 Marzo e del 15 Luglio 2016 è stato stimato il flusso evaporativo netto E [$kg\ m^{-2}\ s^{-1}$] mediante un semplice modello di evaporazione aerodinamico (Thornwaite e Holzman, 1942) e con la routine di calcolo COARE (Fairall *et al.*, 2003). Il primo modello non tiene conto dell'input di energia solare ma considera solamente il gradiente di umidità ed il vento come fattori dominanti nell'evaporazione. Il flusso di vapore [$kg\ m^{-2}\ s^{-1}$] viene calcolato con l'equazione 6.1:

$$E = \frac{k^2 \rho_a (e_a - e_s) u_2}{\left(\ln\left(\frac{z_2}{z_0}\right)\right)^2} \quad (6.1)$$

dove k è la costante di Von Karman, ρ_a è la densità dell'aria [$kg\ m^{-3}$], e_a ed e_s sono rispettivamente pressione di vapore e pressione di vapore saturo rispetto a SST [Pa] alla quota più alta z_2 [m], u_2 è la velocità del vento [$m\ s^{-1}$] misurata alla quota più alta e z_0 è la scabrezza della superficie del mare (*roughness length*) [m].

Il secondo modello, i.e. la routine di calcolo COARE eseguita come codice Matlab, è stata utilizzata per stimare i flussi di calore (sensibile SH e latente LH) tra mare e atmosfera ed è stata già presentata nella sezione 1.2.1.

Poiché il modello necessita di dati orari per essere eseguito, i parametri meteorologici misurati durante l'acquisizione dei profili di vapore sono stati mediati. Il flusso LH [W m^{-2}] restituito dal modello è stato convertito in flusso di vapore [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$] con l'equazione 1.1.

6.2 Risultati

6.2.1 Campioni di vapore e acqua superficiale della laguna

Si riportano in Tabella 6.2 la composizione isotopica del vapore e dell'acqua della laguna alle diverse quote di prelievo per i campionamenti in barca (22 Maggio 2015) e presso il molo di San Giuliano. Valore ed errore riportati per $\delta^{18}\text{O}$ e δD alle quote 1, 2, 4 e 6 m sono media e deviazione standard strumentale calcolate per 8 iniezioni dello stesso campione (CRDS), rispettivamente. I due campioni di vapore prelevati a 0.1 m invece sono stati mediati e come errore è stata calcolata la semidispersione ($|\delta_1 - \delta_2|/2$). L'errore per l'eccesso di deuterio è stato stimato dalle incertezze su $\delta^{18}\text{O}$ e δD mediante propagazione quadratica degli errori. Infine, per la composizione isotopica dell'acqua lagunare si riportano media e deviazione standard di 4 ripetizioni dello stesso campione (IRMS).

Si possono osservare differenze significative nella composizione del vapore alle diverse quote di campionamento, in particolare è possibile notare che il vapore risulta sempre meno arricchito di isotopi pesanti man mano che ci si allontana dalla superficie d'acqua, in accordo con una distillazione tipo Rayleigh. Il campione prelevato contemporaneamente al Campus Scientifico risulta meno arricchito dei campioni prelevati presso la laguna, eccetto per il campionamento del 15 Luglio 2016.

Il campione prelevato vicino all'interfaccia acqua-aria presenta le incertezze più elevate. In particolare, il campionamento del 20 Gennaio 2016 mostra incertezze pari a 0.5‰ e 12‰ per $\delta^{18}\text{O}$ e δD , rispettivamente. Tale dispersione potrebbe essere dovuta all'ingresso nella trappola di una piccola aliquota di spray marino, la zona del molo infatti era spesso soggetta al passaggio di piccole imbarcazioni che facevano compiere al sistema galleggiante forti oscillazioni.

I campioni d'acqua prelevati durante le diverse sessioni di misura mostrano che la composizione isotopica dell'acqua superficiale può assumere un ampio intervallo di valori. Il sito di campionamento di San Giuliano, infatti, è molto vicino alla foce del fiume Marzenego. Valori più negativi quindi

potrebbero essere indicatori della stato di marea (entrante e uscente) oppure di variazioni nella portata del fiume.

Tabella 6.2: Composizione isotopica del vapore (quote: 0.1, 0.2, 1, 2, 4 e 6 m) e dell'acqua della laguna (quote: -0.5 e 0 m) ottenute dai 4 campionamenti in laguna. I valori alla quota 6 metri si riferiscono al Campus Scientifico.

Data	Quota (m)	Flusso (l min ⁻¹)	$\delta^{18}\text{O} \pm SD$ (‰)	$\delta D \pm SD$ (‰)	$d \pm err$ (‰)	RH_{SST} (%)	T (°C)	SST (°C)
22/05/2015	0.00	-	-0.35±0.05	-1.5±0.1	1.2±0.2	-	-	19.6
	0.10	1.7	-15±0.8	-114.2±0.3	6±6	-	-	-
	2.00	0.8	-16.6±0.2	-134±2	-1±2	58.6	16.6	-
	4.00	0.8	-17.22±0.04	-132.7±0.7	5±1	-	-	-
20/01/2016	-0.5	-	-0.55±0.02	-4.4±0.1	0.1±0.1	-	-	-
	0.0	-	-0.61±0.02	-4.8±0.1	0.1±0.1	-	-	6.1
	0.1	1.7	-18.3±0.5	-125±12	21±8	-	-	-
	2.0	0.8	-20.48±0.02	-136.6±0.2	27.2±0.2	48.9	1.7	-
	4.0	0.8	-20.68±0.06	-137.24±0.03	28.2±0.2	-	-	-
	6.0	1	-21.82±0.05	-139±0.4	35.6±0.4	41.7	3.4	-
04/03/2016	-0.5	-	-4.7±0.02	-13.8±0.1	23.8±0.1	-	-	-
	0.0	-	-5.54±0.02	-40.4±0.1	4±0.1	-	-	10.8
	0.1	1.3	-21.9±0.07	-149±2	26±2	76.7	17.1	-
	2.0	0.8	-27.33±0.04	-199.6±0.3	19.1±0.4	52.5	15.8	-
	4.0	0.8	-27.8±0.06	-205±0.5	17.4±0.5	45.7	15.1	-
	6.0	1.0	-28.49±0.03	-210.3±0.8	17.6±0.8	57.4	9.4	-
15/07/2016	-0.5	-	-4.69±0.02	-42.1±0.5	-4.6±0.5	-	-	-
	0.0	-	-4.89±0.02	-43.4±0.5	-4.3±0.5	-	-	22.9
	0.2	0.9	-19.5±0.1	-117±4	39±4	53.1	23.5	-
	1.0	0.7	-19±0.1	-123.9±0.4	28.2±0.5	52.5	22.9	-
	4.0	0.7	-19.8±0.1	-120.2±0.3	38.6±0.4	41.7	22.2	-
	6.0	1.0	-18.1±0.1	-123.3±0.4	21.1±0.6	27.3	22.9	-

6.2.2 Profili di umidità

Poiché il modello Craig-Gordon non definisce le quote dei tre strati limite dove avvengono i principali fenomeni di frazionamento (all'equilibrio e diffusivo) e mescolamento (turbolento), verranno analizzati in questa sezione i profili di umidità ottenuti per i campionamenti del 4 Marzo e 15 Luglio 2016. Questi due campionamenti sono stati effettuati in condizioni di vento molto differenti e cioè con velocità del vento medie pari a 1.6 m s⁻¹ e 6.70 m s⁻¹, per il 4 Marzo e il 15 Luglio 2016, rispettivamente. Tali condizioni sono approssimabili ai due regimi di vento visti in Figura 2.9, *smooth regime* e *rough regime*. Pertanto, da qui in poi, ci si riferirà nel testo a queste due condizioni riferendosi al campionamento del 4 Marzo 2016 (*smooth regime*) e del 15 Luglio 2016 (*rough regime*). Vengono mostrati in Figura 6.4 gli andamenti temporali dei profili di umidità registrati durante gli ultimi due campionamenti.

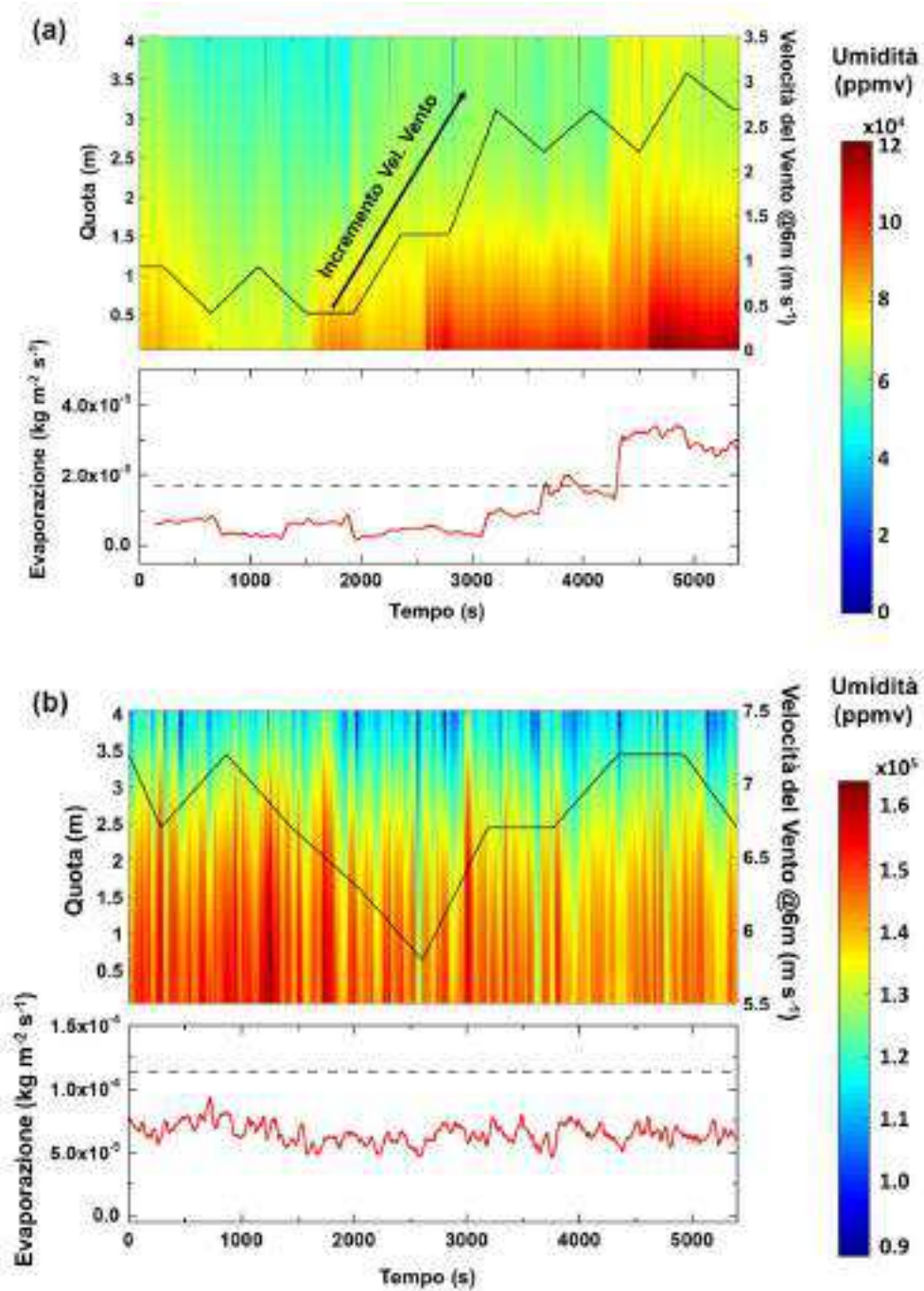


Figura 6.4: Andamenti dei profili verticali e del flusso di evaporazione (rosso continuo equazione 6.1, grigio tratteggiato COARE) per i campionamenti del 4 Marzo 2016, *smooth regime* (a) e 15 Luglio 2016, *rough regime* (b). L'origine degli assi orizzontali è riferita all'inizio della sessione di campionamento.

Le tre misure simultanee di umidità (0.1, 2 e 4 metri), registrate ogni 5 secondi, sono state interpolate da una funzione di tipo esponenziale, in modo da ottenere per ciascuna tripletta di osservazioni un intervallo di valori continui per tutto l'asse verticale. L'immagine generata da tale operazione è la mappa di colore riportata in alto nelle Figure 6.4a e 6.4b. Nota la pressione atmosferica (SLP, misurata dalla stazione automatica di San Giuliano), l'umidità relativa è stata convertita come rapporto di mescolamento [ppmv], proporzionale alla pressione di vapore (e_a), in modo da poter essere utilizzata nel semplice modello di evaporazione (equazione 6.1) e per stimare la composizione isotopica del flusso mediante KP (sezione 2.3.5).

Come si può osservare, i profili di umidità sono estremamente sensibili alle condizioni di vento. Per il campionamento del 4 Marzo 2016 ad esempio, un aumento di velocità del vento da 0.7 m s^{-1} a 2.5 m s^{-1} (indicato con una freccia) è correlato ad un incremento di umidità media lungo il profilo. Allo stesso modo, per il campionamento del 15 Luglio 2016, a $t=2500\text{s}$ è possibile osservare un improvviso abbassamento della velocità del vento con conseguente abbassamento dell'umidità media lungo il profilo verticale. Il vento è un fattore determinante per l'evaporazione in quanto la diffusione convettiva, favorita dalla natura turbolenta del vento, è diversi ordini di grandezza maggiore della diffusione molecolare. Tuttavia, per quanto riguarda i due campionamenti presentati in questo lavoro, la correlazione (R, Pearson) tra umidità a velocità del vento è buona solamente nelle condizioni di *smooth regime* ed è pari a 0.95, 0.79 e 0.86 per le quote 0.1, 2 e 4 m, rispettivamente⁷. In condizioni di *rough regime* tale correlazione scompare ($R < 0.13$). Per quanto riguarda il flusso di evaporazione invece, si può osservare dalle Figure 6.4a e 6.4b, che i due modelli presi in considerazione danno risultati confrontabili. L'evaporazione stimata con il modello COARE (dati medi orari) è leggermente maggiore rispetto a quella stimata con il modello aerodinamico di equazione 6.1, probabilmente perché quest'ultimo non tiene conto della componente radiativa (radiazione a onda corta e lunga incidente sulla superficie d'acqua) ma del solo gradiente di umidità e della sola componente aerodinamica del vento. Integrando il segnale di evaporazione rispetto al tempo è possibile stimare quale sia la quantità di vapore uscente dalla superficie d'acqua. Tale valore risulta essere 0.133 kg m^{-2} ($t=7300\text{s}$) per il campionamento del 4 Marzo 2016 e 0.351 kg m^{-2} ($t=5400\text{s}$) per il campionamento del 15 Luglio 2016. Se si assume che l'evaporazione su tutta la Laguna di Venezia sia confrontabile, durante i due campionamenti la laguna avrebbe ceduto all'atmosfera 6.7×10^7 e $3.1 \times 10^8 \text{ kg}$, per il 4 Marzo e il 15 Luglio 2016,

⁷Le serie temporali sono state filtrate applicando una media mobile di 10 minuti per poter confrontare le misure tra il sistema MRHL e la stazione meteo di San Giuliano.

rispettivamente. Nonostante questi numeri possano sembrare molto grandi, sono molto piccoli se confrontati con l'acqua evaporata globalmente da tutti gli oceani per la stessa unità di tempo, e cioè $\sim 1 \times 10^{14}$ kg (la Riviere, 1989).

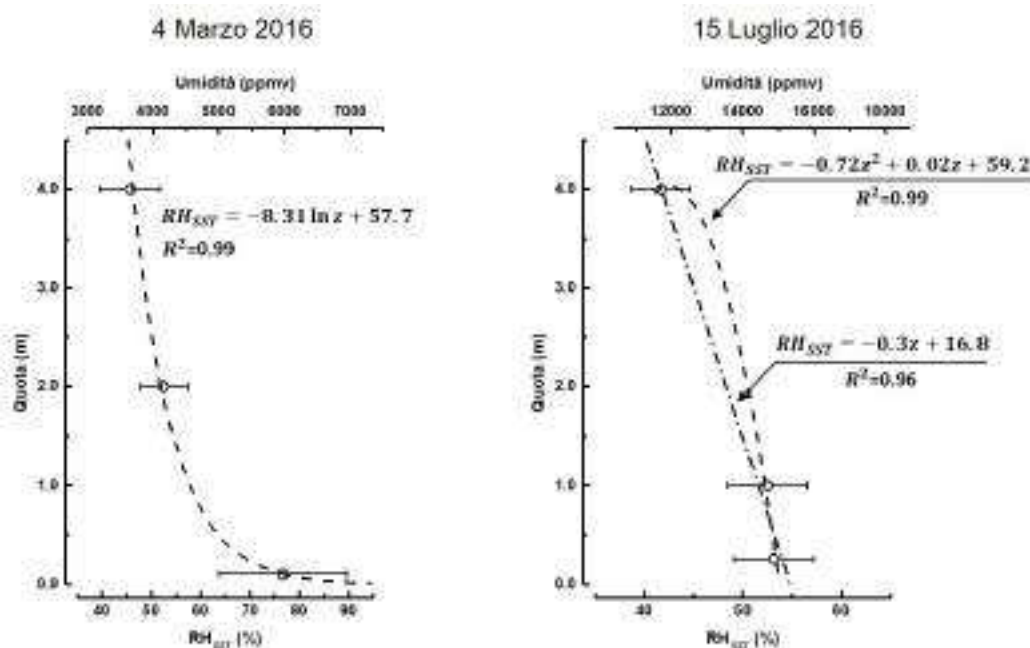


Figura 6.5: Profili medi di umidità per i campionamenti del 4 Marzo e 15 Luglio 2016. Le linee tratteggiate sono il risultato delle regressioni di RH_{SST} in funzione della quota. Sono riportate inoltre le equazioni delle regressioni e relativo coefficiente di determinazione.

Si riportano infine in Figura 6.5 i profili di umidità medi per i campionamenti del 4 Marzo e 15 Luglio 2016. Utilizzando dei semplici modelli di regressione si è stimato l'andamento di RH_{SST} in funzione della quota. Come si può osservare, per il campionamento del 4 Marzo 2016, la funzione che meglio si adatta all'andamento dei dati è una funzione logaritmica ($R^2=0.99$) che tende verso valori elevati di RH_{SST} al diminuire della quota. In questo caso ci si aspetta che il 100% di umidità si raggiunga a $\sim 6 \times 10^{-3}$ m. L'andamento verticale di umidità del 15 Luglio risulta invece approssimabile ad una parabola ($R^2=0.99$) o ad una funzione lineare ($R^2=0.96$). Tuttavia, per entrambe le funzioni, l'andamento non consente di stimare a che quota si raggiunga il 100% di umidità. Evidentemente, le condizioni di vento del campionamento del 15 Luglio 2016 hanno rimescolato maggiormente lo strato interessato dal campionamento.

6.2.3 Relazione tra eccesso di deuterio ed RH_{SST} alle quote di campionamento

Diversi studi riportano la relazione tra l'eccesso di deuterio misurato nel vapore ed RH_{SST} come rappresentativa delle condizioni evaporative del PBL marino. Tuttavia, la quota a cui si riferisce la misura di umidità non è sempre la stessa. Ad esempio, nello studio di Pfahl e Wernli (2008) il valore di umidità relativa normalizzato alla SST è quello stimato a 2 m di quota dai dati di reanalisi dell'ECMWF. Nel famoso studio di Uemura *et al.* (2008), invece, la quota di prelievo del campione e della misura di umidità è 15 m. Nel lavoro di Steen-Larsen *et al.* (2015), infine, l'umidità viene misurata alla quota di prelievo del vapore, circa ~ 20 m.

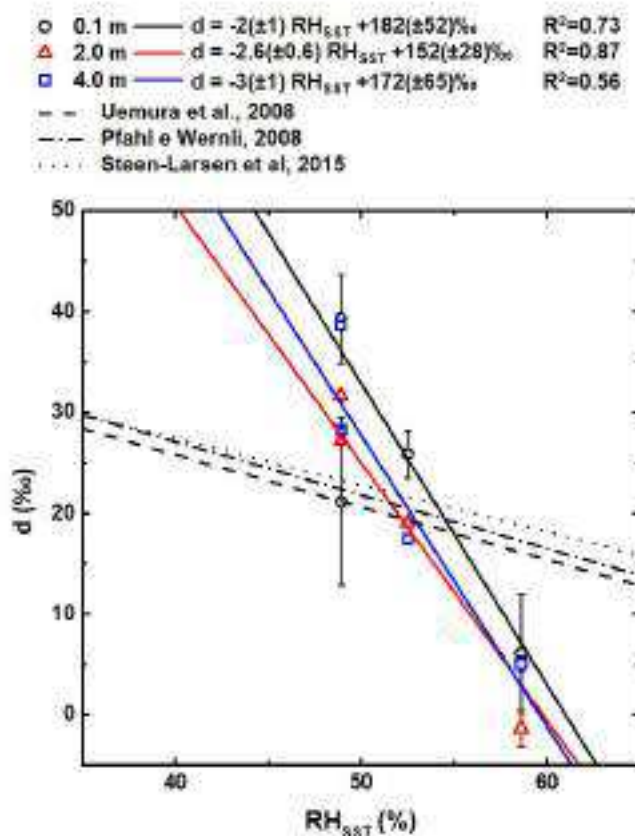


Figura 6.6: Relazione tra eccesso di deuterio (d) misurato alle quote di campionamento e RH_{SST} misurata a 2 m. Si riportano come riferimento le regressioni stimate da altri studi disponibili in letteratura.

In questa tesi, avendo campionato il vapore contemporaneamente a più quote, è possibile osservare se la relazione lineare tra le due grandezze è conservata ed eventualmente stimare quanto variano i parametri della regressione. Le relazioni tra d alle differenti quote in funzione di RH_{SST} misurata a 2 metri per i quattro campionamenti disponibili sono riportate nel grafico di Figura 6.6. Come si può osservare, la relazione lineare tra d ed RH_{SST} risulta molto buona per tutte le quote indagate, ma il coefficiente di determinazione più elevato si è ottenuto per le misure a 2 m di quota ($R^2=0.87$). Tuttavia, risulta anche evidente che per tutte e tre le quote indagate le pendenze delle rette di regressione sono molto più elevate (in valore assoluto) e non confrontabili con quelle degli altri studi. Riferendosi ai dati di letteratura si può affermare che la sensibilità dell'eccesso di deuterio è circa 0.5 (i.e. la pendenza media) rispetto alle variazioni di RH_{SST} mentre dai dati registrati in laguna l'eccesso di deuterio risulta 5 volte più sensibile alle variazioni di RH_{SST} (pendenza media = 2.5). Dato che in questo studio il campionamento è stato effettuato molto vicino alla superficie d'acqua, una maggiore sensibilità potrebbe proprio essere dovuta al fatto che la composizione isotopica del vapore durante il campionamento era influenzata in larga parte dalla composizione isotopica solo flusso evaporativo della laguna.

6.3 Stima dei parametri utilizzati nei modelli di idrologia isotopica

6.3.1 Stima della quota dello strato all'equilibrio

Nonostante il punto di prelievo alla quota più bassa sia molto vicino alla superficie dell'acqua, la composizione isotopica del vapore non risulta all'equilibrio con il liquido ma risulta più negativa, come visibile nella Tabella 6.3.

Tabella 6.3: Confronto tra composizione isotopica del vapore misurato alla quota più bassa e composizione isotopica all'equilibrio con l'acqua superficiale della laguna (*). Nella colonna Δ si riportano le differenze tra valori misurati e all'equilibrio ($\delta - \delta^*$).

$\delta^{18}O$ (‰)	$\delta^{18}O^*$ (‰)	$\Delta\delta^{18}O$ (‰)	δD (‰)	δD^* (‰)	$\Delta\delta D$ (‰)
-15.03	-10.08	-4.95	-114.2	-80.2	-34.0
-18.32	-11.57	-6.75	-125.4	-97.8	-27.6
-21.90	-15.99	-5.91	-149.3	-124.9	-24.4
-19.51	-14.31	-5.20	-116.8	-115.8	-1.1

Dato che il modello Craig-Gordon prevede uno strato in cui il vapore risulti

all'equilibrio isotopico con il liquido (si veda Figura 2.8) è stata stimata la quota di tale strato studiando le curve che meglio si adattano all'andamento verticale dei dati. Si riportano quindi in Figura 6.7 gli andamenti verticali di $\delta^{18}O$ e le relative regressioni in funzione della quota. Seguendo l'andamento atteso dal modello Craig-Gordon ci si aspetta che la composizione isotopica del vapore debba variare molto rapidamente nei pressi dell'interfaccia acquaria. In effetti, come si può notare dai profili di Figura 6.7, i dati vengono rappresentati con buona approssimazione (3 campionamenti su 4) da funzioni esponenziali ($R^2 \approx 1$). Il campionamento del 15 Luglio 2016 non segue l'andamento atteso lungo le quote indagate, la funzione che meglio si adatta ai dati infatti sembrerebbe essere una parabola. Tuttavia, non essendo quest'ultima una funzione monotona non è possibile stimare la quota dello strato limite con questo semplice approccio. Dalle funzioni di regressione dei restanti campionamenti si ottengono quindi le quote riportate in Tabella 6.4.

Tabella 6.4: Quota dello strato limite all'equilibrio.

Data (gg/mm/aaaa)	$\delta^{18}O^*$ (‰)	Quota stimata (m)
22/05/2015	-10.08	2.1×10^{-5}
20/01/2016	-11.57	3.1×10^{-6}
04/03/2016	-15.99	2.3×10^{-3}
Quota media (m):		0.90×10^{-3}

Come si può osservare, il valore medio della quota dello strato limite per i tre campionamenti risulta $\sim 10^{-3}m$, valore vicino alla *roughness length*⁸ di grandi espandimenti d'acqua e mare aperto in situazione di calma (Hansen, 1993; Stull, 2012). Risulta tuttavia evidente che il campionamento del 4 Marzo 2016 mostra la quota più elevata tra le tre stimate, pesando notevolmente sul calcolo della media. I profili verticali di δD (non riportati) sono molto simili a quelli mostrati in Figura 6.7 ma la quota media dello strato limite stimata risulta un'ordine di grandezza inferiore ($0.1 \times 10^{-4}m$) rientrando comunque nel range di valori tipici per il mare. Il principale punto debole di questo approccio è che si assume il modello di regressione come rappresentativo dell'andamento verticale dei valori, nonostante quest'ultimo sia stimato solamente da tre osservazioni. Il caso del campionamento del 15 Luglio è un chiaro esempio di questo punto debole. Un'altra considerazione che si può

⁸Assumendo che la velocità del vento segua una legge di tipo logaritmico con il variare della quota, la *roughness length* può essere approssimata alla quota in cui la velocità del vento si annulla vicino alla superficie d'acqua.

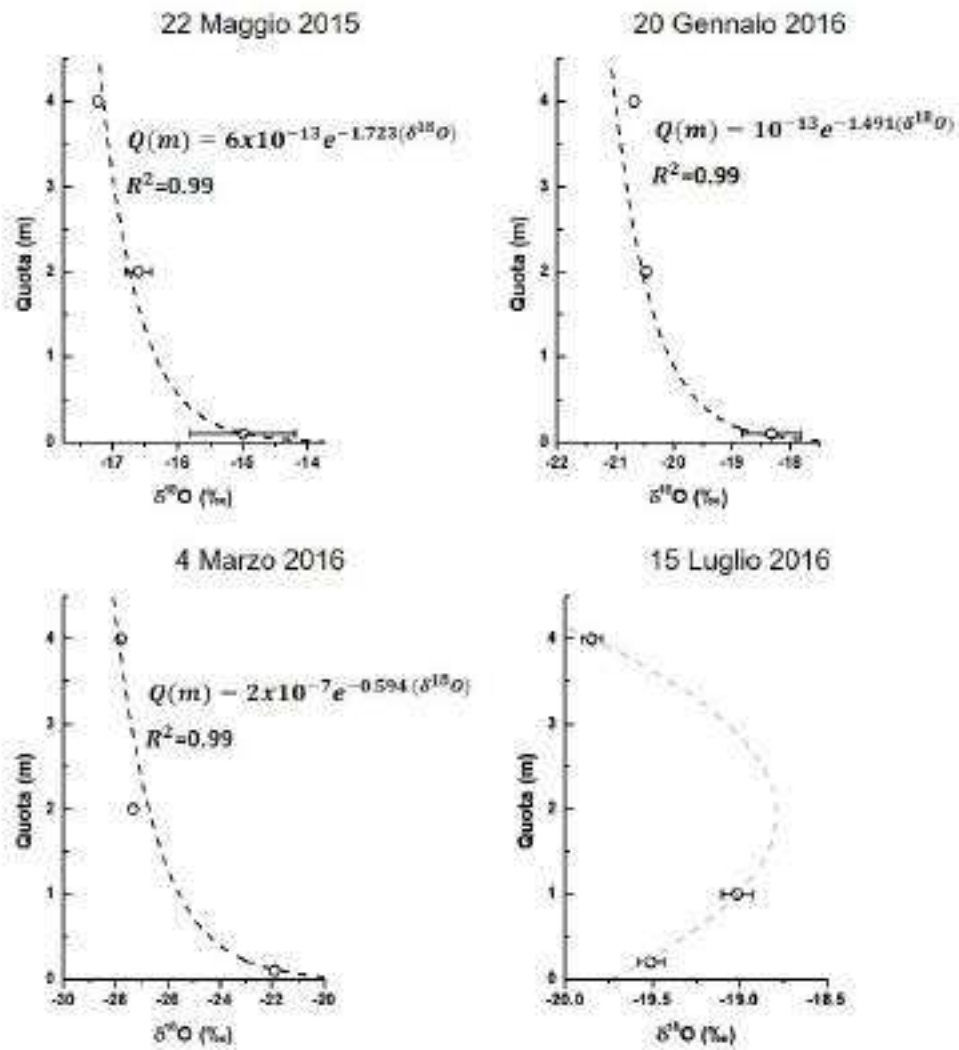


Figura 6.7: Profili verticali di $\delta^{18}O$ e relative regressioni non lineari. Il profilo del 15 Luglio 2016 non segue l'andamento degli altri campionamenti, la funzione che meglio si adatta alla distribuzione dei dati è una parabola.

fare è che tramite questo metodo non è possibile determinare la quota dello strato in cui dominano gli effetti diffusivi del processo di evaporazione e, di conseguenza, dove avvengono i processi di frazionamento cinetico (strato limite diffusivo).

6.3.2 Stima dei parametri θ e n per la Laguna di Venezia

Ciò che è emerso dalle sezioni 6.2.3 e 6.3.1 è che la composizione isotopica del vapore nei primi metri sopra la laguna risulta fortemente influenzata dalla presenza della superficie d'acqua libera. Inoltre, il vapore acqueo atmosferico campionato a pochi cm dalla superficie libera dell'acqua risulta non essere ancora in equilibrio isotopico con la fase liquida. Tutte e tre le quote di campionamento quindi dovrebbero essere all'interno del layer di mescolamento turbolento. Per determinare la composizione isotopica del flusso di vapore uscente dalla superficie d'acqua che va a mescolarsi con l'umidità atmosferica è possibile utilizzare il modello Craig-Gordon. La versione del modello Craig-Gordon di l'equazione 2.38 tuttavia richiede per il computo dei fattori di frazionamento cinetico i parametri θ e n , che compaiono nelle equazioni 2.42 e 2.41, rispettivamente. Generalmente valori di $\theta = 1$ e $n = 0.5$ vengono considerati validi per le condizioni di mare aperto (Horita *et al.*, 2008).

In questo studio è stato possibile determinare sperimentalmente i valori di θ e n assumendo che il vapore acqueo atmosferico (δ_a) lungo il profilo indagato possa essere rappresentato dal Box Model riportato nella sezione 2.3.4. Nota la composizione isotopica dell'acqua superficiale (δ_L), la temperatura dell'acqua (SST), l'umidità iniziale (h_0 , posta uguale ad RH_{SST} misurata a 4 m) e la composizione isotopica del vapore acqueo atmosferico iniziale (δ_{a0} , misurata a 4 m) è possibile integrare numericamente l'equazione 2.49 per stimare l'andamento della composizione isotopica del vapore acqueo da h_0 a $h = 100\%$ (dove il passo, Δh , è stato posto uguale a 0.1%). In questo modo si possono confrontare i valori di δ_a stimati lungo il profilo con quelli misurati alle restanti due quote indagate. Dati i buoni risultati ottenuti per il campionamento del 4 Marzo 2016, si è scelto di utilizzare i dati di quel profilo per effettuare il confronto. Mediante una semplice analisi di sensibilità del modello Craig-Gordon sono stati fatti variare opportunamente i parametri θ e n nell'intervallo $[0.00 - 1.00]$ (risoluzione 0.01) e nell'intervallo $[0.10 - 1.00]$ (risoluzione 0.01), rispettivamente. In questo modo sono stati generati 9100 profili. Per determinare quali siano i valori migliori di θ e n è stato considerato il valore minimo della radice dell'errore quadratico medio (Root Mean

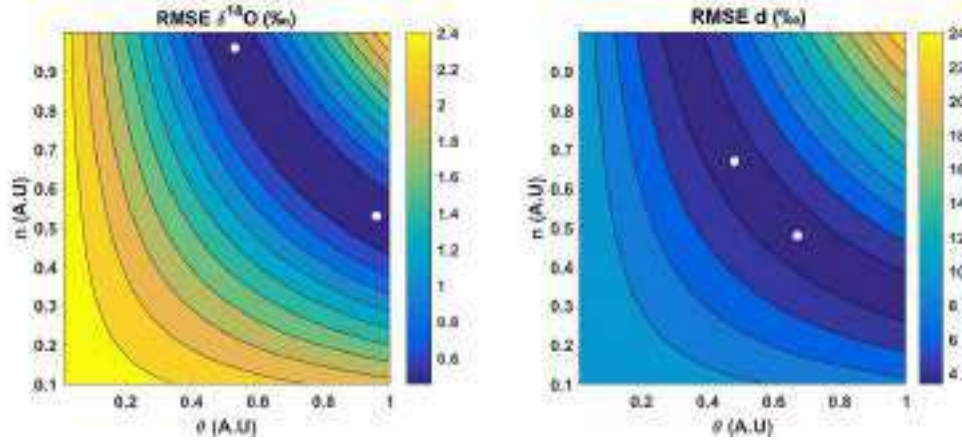


Figura 6.8: Andamento di RMSE per $\delta^{18}O$ e d tra valori stimati e misurati in funzione dei parametri θ e n del modello Craig-Gordon. I punti bianchi indicano coppie di valori minimi e cioè: $\theta = [0.53, 0.96]$ e $n = [0.96, 0.53]$ per $\delta^{18}O$ ($RMSE = 0.4\%$), $\theta = [0.48, 0.67]$ e $n = [0.67, 0.48]$ per d ($RMSE = 3\%$).

Square Error, RMSE), stimata come segue:

$$RMSE_{\delta} = \sqrt{\frac{\left(\widehat{\delta}_{RH_{SST}@z_1} - \delta_{RH_{SST}@z_1}\right)^2 + \left(\widehat{\delta}_{RH_{SST}@z_2} - \delta_{RH_{SST}@z_2}\right)^2}{2}} \quad (6.2)$$

dove $\widehat{\delta}_{RH_{SST}@z_i}$ è la composizione isotopica stimata dal modello Craig-Gordon alle condizioni di umidità registrate alla quota z_i e $\delta_{RH_{SST}@z_i}$ è la composizione isotopica misurata alla quota z_i . Gli andamenti dell'RMSE stimati per $\delta^{18}O$ e d in funzione di θ e n sono riportati nell'immagine 6.8. Poiché θ e n compaiono nell'equazione 2.42 come termini moltiplicativi, la procedura adottata restituisce coppie di valori simmetrici, riportati come due punti bianchi nelle immagini di Figura 6.8 (i due punti sono simmetrici rispetto ad una diagonale). Ne risulta che utilizzando solo $\delta^{18}O$ come paragone, valori di $\theta = 0.96$ e $n = 0.53$ dovrebbero andare bene per parametrizzare il modello Craig-Gordon nella situazione di campionamento del 4 Marzo 2016 ($\theta = 1$ e $n = 0.5$ vengono suggeriti da Gat *et al.* (2003) per usare il Box model riportato in sezione 2.3.4). Tuttavia, se si considerano contemporaneamente $\delta^{18}O$ e δD tramite il parametro d , tali valori scendono a $\theta = 0.67$ e $n = 0.48$. La variazione di n risulta molto piccola ($< 10\%$) tra $\delta^{18}O$ e d ma risulta assai maggiore per θ (30%). Dato che generalmente il termine θ assume valori inferiori a 1 per corpi d'acqua il cui flusso evaporativo può perturbare significativamente il boundary layer atmosferico⁹, i risultati qui

⁹($\theta = 0.88$ e $\theta = 0.5$ per i Grandi Laghi del nord America e per il Mar Mediterraneo,

ottenuti dimostrano che l'acqua evaporata dalla laguna perturba significativamente la composizione isotopica del vapore acqueo atmosferico, almeno nei primi metri di quota.

6.3.3 Stima della composizione isotopica del flusso evaporativo

La composizione isotopica del flusso di evaporazione δ_E non è direttamente misurabile in quanto il vapore va a mescolarsi istantaneamente con l'umidità atmosferica $h\delta_a$. In questo studio è stata stimata la composizione isotopica del flusso di vapore con due metodi:

1. il modello Craig-Gordon. Sono state considerate la composizione isotopica dell'acqua superficiale (δ_L) e la temperatura dell'acqua (SST). Per i valori di δ_a e RH_{SST} sono stati scelti quelli alla quota più alta disponibile (4 m). Per la versione del modello riportata nell'equazione 2.38 sono stati adottati i valori di θ e n stimati nella sezione 6.3.2 (0.67 e 0.48, rispettivamente). Invece, per la versione del modello riportata da Merlivat e Jouzel (1979) sono stati utilizzati sia valori costanti di k ($k_{18O} = 7.5\%$ e $k_D/k_{18O} = 0.88$, nessuna dipendenza dalla velocità del vento) che quelli stimati con l'equazione 2.46 (dipendenza dalla velocità del vento);
2. il KP. I valori di composizione isotopica misurata alle differenti quote sono stati confrontati con l'inverso del rapporto di mescolamento ($1/w$) stimato alle relative quote. L'intercetta del modello di regressione lineare viene considerata la composizione isotopica del flusso di vapore (Noone, 2012).

Si riportano nei grafici di Figura 6.9 i KP dei campionamenti del 4 Marzo e 15 Luglio 2016. Come si può osservare gli errori associati all'intercetta sono decisamente ampi. È possibile osservare inoltre che la bontà della regressione lineare per il 4 Marzo 2016 è decisamente migliore rispetto a quella del 15 Luglio 2016. Come già ampiamente discusso, ciò è dovuto probabilmente alle condizioni di vento forte registrate durante il secondo campionamento.

Si riportano in Tabella 6.5 i valori di composizione isotopica del flusso di vapore stimate con le diverse versioni del modello Craig-Gordon presentate nel capitolo 2.3. I valori di δ_E stimati con le diverse versioni del modello Craig-Gordon sono confrontabili con la composizione isotopica del flusso di

rispettivamente. Si vedano Gat *et al.* (1994) e Gat *et al.* (1996).

vapore determinata con il metodo del KP. Tuttavia, se si considera lo scostamento minore tra modello Craig-Gordon e misura sul campo, i risultati migliori per $\delta^{18}\text{O}$ si ottengono con la versione CGMJ79 (k indipendente dalla velocità del vento) mentre per δD con la versione riportata in equazione 2.38 ($\theta = 0.67$, $n = 0.48$). Sembra evidente che i parametri k stimati dalla velocità del vento (equazione 2.46) o riportati da altri studi (Pfahl e Wernli, 2009) non diano una rappresentazione corretta della composizione isotopica del flusso di vapore stimato tramite KP.

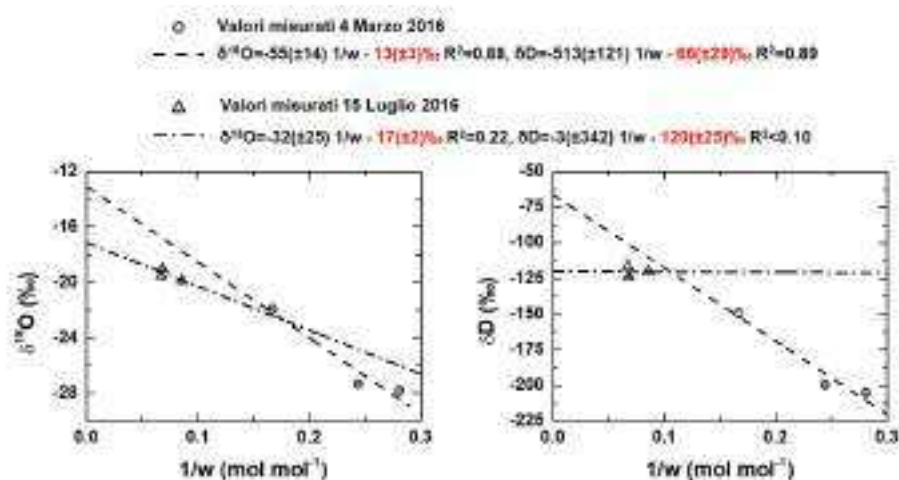


Figura 6.9: Stima della composizione isotopica del flusso di vapore ($\delta_E = \delta_F$) con KP per $\delta^{18}\text{O}$ (sinistra) e δD (destra). Le intercette dei modelli di regressione lineare sono riportate in rosso nelle relative equazioni.

Tabella 6.5: Composizione isotopica del flusso di vapore (δ_E) stimata con il modello Craig-Gordon. CG (Horita *et al.*, 2008). CGMJ79 (Merlivat e Jouzel, 1979) dipendenza di k da velocità del vento. CGMJ79* $k_{18\text{O}} = 7.5\text{‰}$ e $k_D/k_{18\text{O}} = 0.88$. Le intercette del KP sono riportate per confronto.

	CG	CGMJ79	CGMJ79*	KP
04/03/2016				
$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	-14.33	-12.31	-13.14	-13(±3)
δD (‰)	-62.24	-60.47	-58.66	-66(±28)
15/07/2016				
$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	-18.84	-16.03	-17.65	-17(±2)
δD (‰)	-119.21	-116.92	-115.79	-120(±25)

6.3.4 Stima del parametro k per la Laguna di Venezia

Analogamente a quanto visto nella sezione 6.3.2, per il campionamento del 4 Marzo 2016, è possibile stimare i migliori valori di k minimizzando l'RMSE tra le osservazioni alle diverse quote ($\delta^{18}O$ e δD) e il modello di mescolamento di equazione 2.52. Bloccate quindi le principali grandezze del modello Craig-Gordon (δ_A , δ_L , SST), per un intervallo di k compreso tra [8.5‰ 3.8‰], è stato calcolato il profilo di composizione isotopica del vapore facendo variare il parametro w . Si assume quindi che il processo che governa la composizione isotopica del vapore nei primi metri sia puramente turbolento. I valori minimi di RMSE per $\delta^{18}O$ e δD sono risultati essere 0.06‰ e 0.7‰, rispettivamente. I valori che minimizzano l'RMSE sono risultati essere $k_{18O} = 7.0‰$ e $k_D = 8.5‰$. Utilizzando questi valori di k è stata ricalcolata la composizione isotopica del flusso di vapore dei campionamenti del 4 Marzo e del 15 Luglio 2016 e confrontata con KP in Tabella 6.6. Come si può osservare la

Tabella 6.6: Composizione isotopica del flusso di vapore stimata con la nuova parametrizzazione di k, indipendente dalla velocità del vento (CGMJ79* $k_{18O} = 7.0‰$ e $k_D = 8.5‰$). La differenza con l'intercetta del KP è riportata come confronto.

	CGMJ79*	KP - CGMJ79*
04/03/2016		
$\delta^{18}O(‰)$	-13.02	-0.04
$\delta D(‰)$	-64.06	-2.15
15/07/2016		
$\delta^{18}O(‰)$	-17.27	0.14
$\delta D(‰)$	-118.8	-1.26

composizione isotopica del flusso di vapore stimata con i nuovi parametri k è molto più vicina alle osservazioni sul campo. Nonostante le due differenti condizioni di vento (*smooth regime* per il campionamento del 4 Marzo 2016 e *rough regime* per il campionamento del 15 Luglio 2016) i parametri di frazionamento cinetico risultano accettabili in entrambi i casi e verranno quindi utilizzati in questo studio.

6.4 Andamento verticale della composizione isotopica del vapore

Nelle precedenti sezioni di questo capitolo è stato dimostrato che le quote di campionamento del vapore durante gli esperimenti in campo si trovavano all'interno del layer di mescolamento turbolento. Sono stati stimati inoltre i parametri del modello Craig-Gordon (θ , n , k) che meglio si adattano ai risultati ottenuti. Utilizzando il modello di equazione 2.52, dove la composizione isotopica del flusso di vapore (δ_F) viene parametrizzata con il modello Craig-Gordon, è possibile ricostruire il profilo verticale della composizione isotopica del vapore e confrontare i valori modellati con le osservazioni sul campo e quelle di background. Sono stati utilizzati i valori ottenuti durante gli esperimenti in campo del 20 Gennaio, del 4 Marzo e del 15 Luglio 2016, gli unici per cui si dispone anche di una misura in background al Campus Scientifico. Non avendo a disposizione un profilo di RH_{SST} per il campionamento del 20 Gennaio 2016 si è scelto di utilizzare lo stesso profilo verticale di RH_{SST} del 4 Marzo, normalizzato ad RH_{SST} misurata a 2 m il 20 Gennaio 2016¹⁰. Per il campionamento del 15 Luglio 2016 è stato scelto come modello di regressione di RH_{SST} quello lineare (Figura 6.5). Anche se la regressione lineare presenta un R^2 inferiore rispetto a quella polinomiale, una funzione monotona risulta più adatta a descrivere l'andamento verticale dell'umidità rispetto ad una parabola, almeno per i pochi metri di quota indagati. Per stimare la quota del modello z [m] sono state quindi usate le seguenti equazioni in funzione del rapporto di mescolamento w [mmol mol⁻¹]:

$$\begin{aligned}z &= 611.4 * \exp -1.533 * w && (20 \text{ Gennaio } 2016); \\z &= 993.7 * \exp -1.533 * w && (04 \text{ Marzo } 2016); \\z &= -1.0697 * w + 16.61 && (15 \text{ Luglio } 2016); \end{aligned}$$

Infine, per stimare la composizione isotopica del flusso di vapore è stata scelta la versione del modello Craig-Gordon di Merlivat e Jouzel (1979) con la parametrizzazione di k stimata nella sezione 6.3.4, senza cioè dipendenza dalla velocità del vento.

Si riportano quindi in Figura 6.10 i profili verticali modellati della composizione isotopica ($\delta^{18}\text{O}$ e d) del vapore e le relative osservazioni. Come si può vedere l'andamento verticale di $\delta^{18}\text{O}$ è correttamente rappresentato in tutti e tre i casi.

¹⁰Dato che il modello di regressione della composizione isotopica del vapore del 20 Gennaio risulta molto simile a quello del campionamento datato 4 Marzo 2016, è ragionevole supporre che anche l'andamento verticale dell'umidità sia simile.

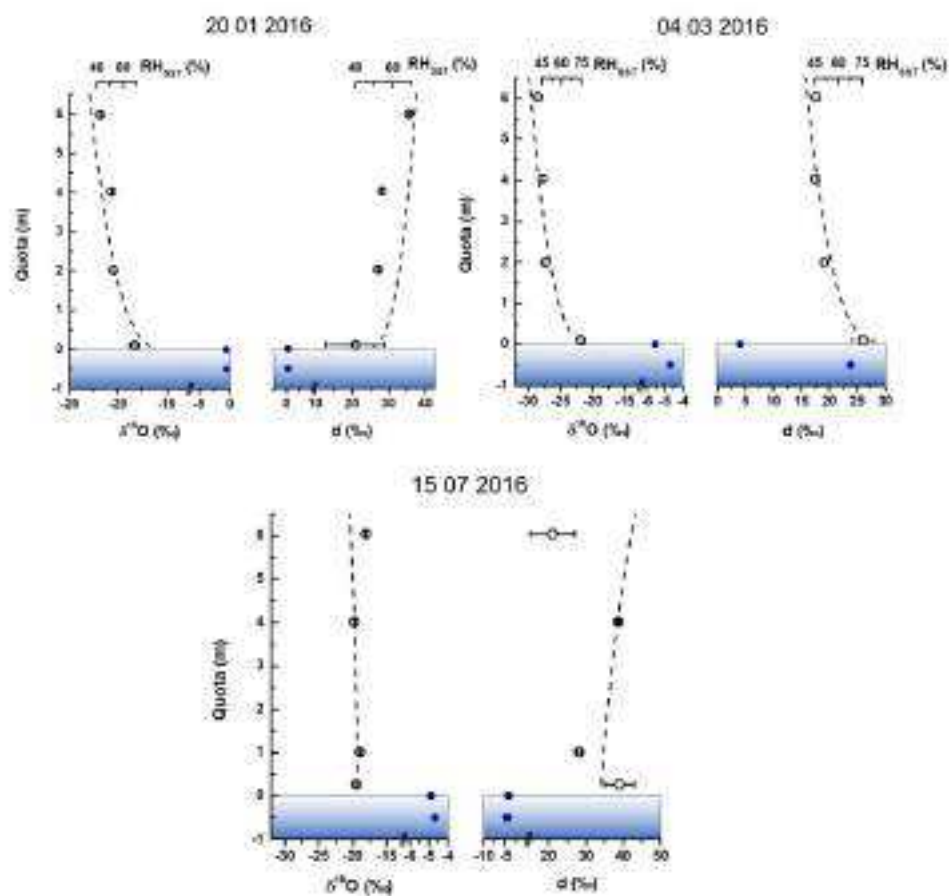


Figura 6.10: Profili verticali modellati (curva tratteggiata) di $\delta^{18}O$ e d per gli esperimenti in campo del 20 Gennaio, 4 Marzo e 15 Luglio 2016. La misura a 6 m è quella di background, effettuata a 2.5 km di distanza dal sito di campionamento. I punti blu rappresentano la composizione isotopica dell'acqua superficiale e profonda.

Per l'eccesso di deuterio, invece, solo il test del 4 Marzo 2016 sembra rappresentare correttamente ciò che è stato effettivamente misurato. Per valutare la bontà del modello, tutti i valori (osservati contro modellati) sono mostrati nei diagrammi a dispersione di Figura 6.11 dove viene riportata la regressione lineare (con bande di predizione del 95%) e la retta 1:1 che rappresenta il caso ideale. Come si può osservare, il coefficiente di determinazione è alto per $\delta^{18}O$ ($R^2=0.93$) e la retta di regressione è approssimabile alla retta 1:1. Lo stesso non si può dire per l'eccesso di deuterio, dove si riscontra un basso coefficiente di determinazione ($R^2=0.41$) e dove si può osservare come il modello sovrastimi tale parametro.

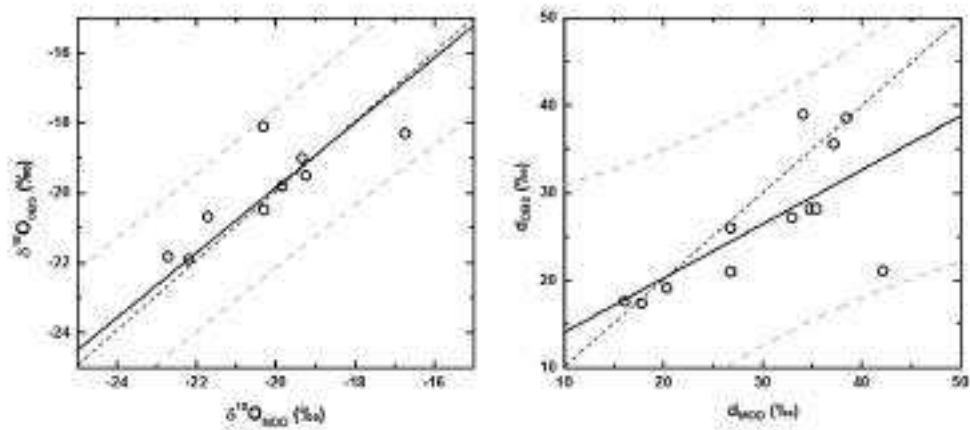


Figura 6.11: Confronto tra valori osservati e modellati per i profili del 20 Gennaio, 4 Marzo e 15 Luglio 2017. La linea continua rappresenta il modello di regressione lineare (equazioni in Tabella 6.7), le linee grigie tratteggiate rappresentano la banda di predizione (95%) e la linea nera tratteggiate la relazione 1:1.

Tabella 6.7: Equazioni complete delle rette di regressione mostrate in Figura 6.11.

Equazione regressione	R ²
$\delta^{18}O_{OBS} = 0.93(\pm 0.07)\delta^{18}O_{MOD} - 1(\pm 2)\text{‰}$	0.93
$d_{OBS} = 0.6(\pm 0.2)d_{MOD} + 8(\pm 7)\text{‰}$	0.41

Caratterizzazione chimica dei campioni acquisiti con l'intrappolamento criogenico

Il campionamento criogenico del vapore ha consentito di ottenere un'aliquota di campione tale da poter effettuare un'analisi esplorativa della composizione chimica elementare in aggiunta alle analisi isotopiche. In questo capitolo vengono quindi mostrati gli andamenti di Li, Na, Mg, K, Ca, Mn, Co, Ni, Cu e As misurati con la tecnica ICP-MS in alcuni campioni di condensato della campagna 2015-2016. Gli andamenti delle variabili, le correlazioni elementi/composizione isotopica del vapore e le potenziali sorgenti (antropiche/naturali) vengono studiate sia singolarmente che con tecniche di analisi multivariata (PCA). Particolare interesse desta As, in quanto risulta circa 100 volte più concentrato nei campioni di condensato rispetto a precedenti studi sul particolato atmosferico totale. Per il periodo analizzato (Gennaio-Maggio 2016) sono state individuate 4 componenti principali (80% variabilità spiegata) che sono state studiate in funzione delle variabili meteorologiche. Le quattro componenti principali sono attribuibili a: inquinamento diffuso/condizioni di umidità, inclusione di spray marino, risospensione di polvere dal suolo e aria proveniente dalla vicina zona industriale. Tutte le componenti principali individuate mostrano pattern specifici in funzione della velocità e della direzione del vento.

Poiché l'unico sistema di filtrazione posto all'ingresso della linea di campionamento del vapore è costituito da una piccola rete di nylon, i campioni liquidi ottenuti con il campionamento criogenico includeranno piccole quantità di specie aeree di diverso tipo. Tali specie possono essere sia gas solubili ma anche polvere risospesa dal suolo, particolato atmosferico e prodotti di decadimento di radionuclidi. In generale quindi i campioni includeranno aerosol atmosferico di diversa origine¹. Inoltre, restando a contatto con l'aria, e quindi con la CO₂ contenuta in essa, i campioni presenteranno pH acido. Allo stato attuale della ricerca, in letteratura non sono presenti studi che abbiano indagato la composizione chimica del condensato utilizzando sistemi di campionamento criogenico ma sono diversi gli studi che hanno esaminato la qualità dell'acqua recuperata tramite condensazione dell'aria ambiente per usi civili e umani campionata con sistemi differenti. Schemenauer e Cereceda (1992) ad esempio hanno svolto analisi chimiche (specie ioniche ed elementi) su campioni di acqua recuperata dalla nebbia per usi civili (potabile ed irrigui) in Cile². In Italia settentrionale Fuzzi *et al.* (1992) hanno monitorato la concentrazione degli ioni maggiori (NH₄⁺, Na⁺, K⁺ su 182 campioni di nebbia (equivalenti a circa 143 ore di osservazione). Più di recente, Lange *et al.* (2003) hanno dimostrato che fenomeni di deposizione umida da parte delle nebbie possono impattare significativamente sulla qualità degli ecosistemi in quanto presentano elevate concentrazioni ioniche e pH estremamente bassi (pH<3.5). Uno dei sistemi più diffusi per campionare questo tipo di matrice è il *Caltech Active Strand Cloud Collector* (Demoz *et al.*, 1996) che si basa tuttavia sull'impatto delle goccioline³ d'acqua delle nebbie/nuvole su una serie di piccole fettucce in Teflon (\varnothing 508 μ m) a temperatura ambiente. Il campionamento criogenico, a differenza dei metodi suddetti, sottrae completamente il contenuto di umidità presente nell'aria. I campioni ottenuti criogenicamente quindi includeranno tutte le specie solubili che sono presenti nel volume d'aria interessato in maniera analoga ai campionatori utilizzati per la nebbie.

¹L'aumento della dimensione della particelle di aerosol mediante mescolamento con vapore acqueo è alla base di alcuni sistemi di campionamento *bulk* di aerosol atmosferico quali *particle growth devices*, si veda ad esempio Weber *et al.* (2001)

²Questo studio riporta i risultati del *Camanchaca Project* dove sono stati installati 50 sistemi di recupero dell'acqua dalle nebbie nel nord del Cile tra il 1987 e il 1989.

³Taglio dimensionale con efficienza del 50% a 3.5 μ m.

7.1 Materiali e metodi

7.1.1 Analisi dei campioni di vapore

L'analisi chimica elementare dei campioni di condensato presenta come principale difficoltà quella di dover svolgere le analisi su un'aliquota di campione assai ridotta, generalmente inferiore al millilitro. Prima di svolgere le analisi con la tecnica ICP-MS sono state valutate altre tecniche. Quella che si è rivelata forse più opportuna è stata la Fluorescenza a Raggi X a Riflessione Totale (TXRF). Con la TXRF infatti possono essere effettuate analisi multielementali utilizzando ~ 0.1 ml di campione ed un solo standard interno (nel nostro caso Ga). Alcuni campioni di condensato sono stati quindi analizzati in via esplorativa con questa tecnica. Nonostante i primi risultati⁴ avessero fatto intuire che si trattasse della tecnica idonea, la strumentazione che ha riscontrato non pochi problemi e il costo delle analisi hanno fatto propendere verso altre tecniche d'indagine.

I campioni di vapore che verranno discussi in questo capitolo sono gli stessi presentati nel capitolo 4 a cui si rimanda il lettore per la descrizione del metodo di campionamento. È stato possibile svolgere le analisi elementali, in aggiunta alle analisi isotopiche, su un ridotto numero di campioni (40 su 161) prelevati tra Dicembre 2015 e Maggio 2016. Da ciascuna fialetta sono stati prelevati 0.5 ml di campione che è stato diluito con acqua MilliQ[®] in rapporto 1:10 in modo da ottenere un quantitativo sufficiente di materiale da analizzare. L'acqua MilliQ[®] è stata quindi utilizzata come bianco. Come standard interno è stata utilizzata una soluzione di Re con concentrazione $5 \mu\text{g l}^{-1}$ sul volume finale. Gli elementi indagati sono i seguenti: Li, Na, Mg, K, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb. Eccetto il Cd, tutti gli elementi sono stati sondati in modalità KED, utilizzando He come gas di collisione.

Sono state costruite rette di taratura per ciascun elemento utilizzando la soluzione multi standard *Multi-element Calibration Standard 3* della Perkin Elmer. Prima di effettuare le analisi quantitative, alcuni campioni sono stati analizzati nella modalità Total Quant in modo da stimare l'intervallo di concentrazione per la costruzione delle rette di taratura. Si è scelto quindi di costruire le rette di taratura utilizzando le seguenti concentrazioni: 5, 10, 20 e $50 \mu\text{g l}^{-1}$. Per gli elementi con concentrazioni inferiori a $5 \mu\text{g l}^{-1}$ sono stati utilizzati gli standard a 5 e $10 \mu\text{g l}^{-1}$, forzando l'intercetta della retta di taratura a passare per lo zero. L'errore sulla misura viene riportato come deviazione standard calcolata sulla ripetizione di 6 letture (singola iniezione).

⁴Vengono mostrati nell'allegato H.

7.2 Risultati

7.2.1 Concentrazioni elementali misurate nei campioni di vapore

Nonostante la diluizione 1:10 solamente gli elementi Cd, Pb e Zn sono risultati essere sempre al di sotto del limite di rivelabilità. Le concentrazioni medie, i valori massimi e minimi misurati nei campioni di vapore sono riportati in Tabella 7.1.

Tabella 7.1: Concentrazione degli elementi indagati con IPC-MS nei campioni di vapore acquo raccolti con le trappole criogeniche. Tutti i valori sono riportati in $\mu\text{g l}^{-1}$.

	Li	Na	Mg	K	Ca	Mn	Co	Ni	Cu	As
Media	2	1822	22	64	52	1	4	3	8	49
Massimo	4	2980	183	290	162	2	18	29	174	84
Minimo	0.8	832	8	9	17	0.2	0.2	0.6	0.6	19

La concentrazione di Na risulta essere quella più elevata, come ci si potrebbe aspettare a causa della prossimità della Laguna di Venezia o del mare Adriatico in generale. Gli elementi Alcalini e Alcalino-Terrosi sono mediamente uno o due ordini di grandezza più concentrati rispetto agli altri elementi indagati ad eccezione di Li, nell'ordine di pochi $\mu\text{g l}^{-1}$ e As la cui concentrazione risulta particolarmente elevata.

Gli elementi indagati sono stati raggruppati in funzione dell'andamento temporale della concentrazione rispetto al tempo. Alcuni elementi oscillano attorno ad un valore medio (Mg, K, Ca, Mn, Ni, Cu), altri mostrano un trend in diminuzione (Li, Na, As) o in crescita (Co) della concentrazione. Si riporta a titolo di esempio l'andamento temporale di Na, K e Co come rappresentativi dei tre differenti trend individuati in Figura 7.1. Poiché non è stato possibile analizzare tutti i campioni nell'intervallo temporale desiderato si è deciso di mostrare l'andamento nell'ordine temporale di acquisizione. Inoltre, non essendo fissa la frequenza di campionamento, si riportano in alto le etichette dei mesi a cui appartengono le differenti osservazioni.

Come si può osservare, il trend negativo della concentrazione e di Na è piuttosto evidente mentre l'incremento stimato per Co è principalmente dovuto alla maggiore concentrazione misurata nei campioni successivi a Marzo 2016. I principali picchi osservati per Na (campioni 4, 12, 17, 34 e 39) sono visibili anche nell'andamento di K mentre per Co sono sincorni solo nei mesi di Aprile e Maggio. Tali oscillazioni potrebbero essere dovute a processi giornalieri in qualche modo legati all'apporto di aerosol nel PBL lagunare da differenti sorgenti. Si riporta quindi in Figura 7.2 l'andamento giornaliero

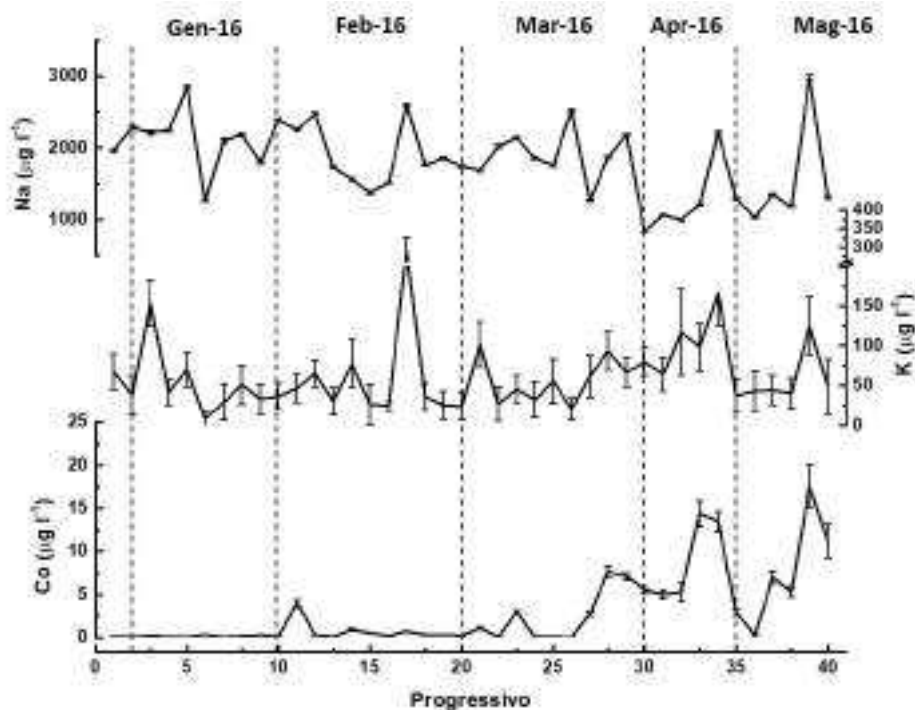


Figura 7.1: Andamento temporale di Na, K e Co nei campioni di condensato. Il primo valore è relativo a Dicembre 2015.

della concentrazione di tutti gli elementi indagati raggruppando i campioni in un intervallo di 6 ore attorno alle 4 ore sinottiche principali (0, 6, 12, 18, UTC+1) come visto precedentemente nella sezione 4.2.6.

Dai grafici si evince che le variazioni medie sono minime nell'intervallo di tempo considerato. Molto spesso le barre d'errore ($\pm\sigma$) comprendono lo zero e, a causa della loro ampiezza, non è possibile formulare ipotesi precise. Tuttavia si può affermare che, dal punto di vista qualitativo, l'andamento giornaliero di Li, Na, As e K presenta un solo massimo nella prima parte della giornata (ore 6 e 12), Mg e Ca presentano due massimi, uno notturno (ore 0) ed uno durante le ore centrali della giornata (ore 12) ed infine la concentrazione di Mn presenta un massimo durante la notte ed un minimo in mezzo alla giornata. È possibile che gli elementi che presentano un picco durante le ore centrali della giornata siano legate alla concentrazione assoluta di vapore acqueo in atmosfera⁵.

⁵Si veda Figura 4.17b.

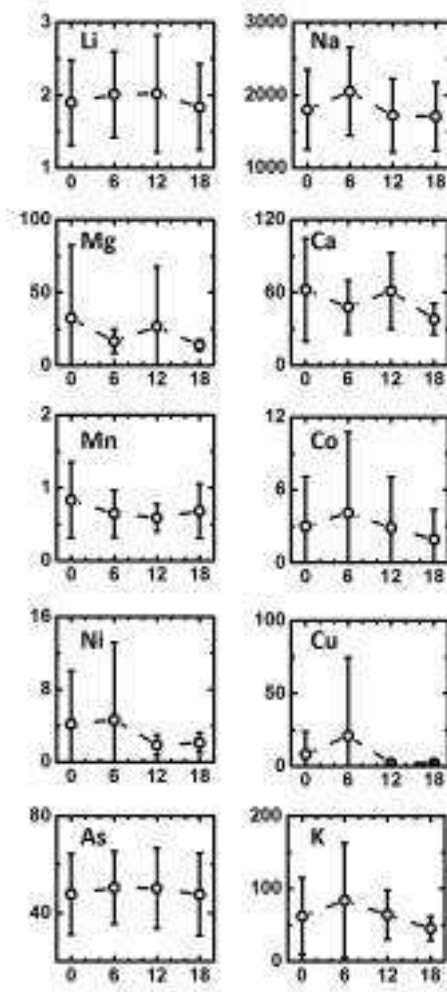


Figura 7.2: Andamento medio ($\pm\sigma$) delle concentrazioni elementali nei campioni di vapore acqueo condensato. I campioni sono raggruppati attorno alle principali ore sinottiche (UTC+1) ± 3 ore. Valori in ordinata riportati in $\mu\text{g l}^{-1}$, l'ascissa si riferisce all'orario.

7.2.2 Correlazione tra elementi e composizione isotopica del vapore acqueo

Sono state studiate le correlazioni (Pearson) tra composizione isotopica del vapore e concentrazioni elementali misurate nei campioni di condensato per determinare se siano presenti relazioni evidenti tra le diverse grandezze in esame. Le correlazioni sono riportate in Figura 7.3. L'unica correlazione significativa tra composizione isotopica del vapore e concentrazione elementale è quella tra $\delta^{18}\text{O}$ e Co ($R=0.53$, $p\text{-value}<0.01$). Esistono invece forti correlazioni ($R>0.75$) tra alcuni elementi quali As-Na, Li-Na, Ca-Mg, Cu-Ni

e As-Li. Eccetto la correlazione Li-Na e Ca-Mg, che include solo elementi litofili, non risulta evidente il motivo della correlazione tra Cu-Ni e As-Li in quanto Cu e As sono elementi calcofili mentre Ni è un elemento siderofilo. Queste ultime associazioni quindi non sono quelle che ci si aspetterebbe di osservare seguendo la classificazione geochemica del Goldschmidt (1938). È possibile che l'associazione Cu-Ni sia legata ai materiali utilizzati per costruire la linea di campionamento del vapore. Il tubo di aspirazione (lunghezza totale ~ 10 m) infatti è di rame e parte dei raccordi utilizzati nella linea sono in ottone nichelato.

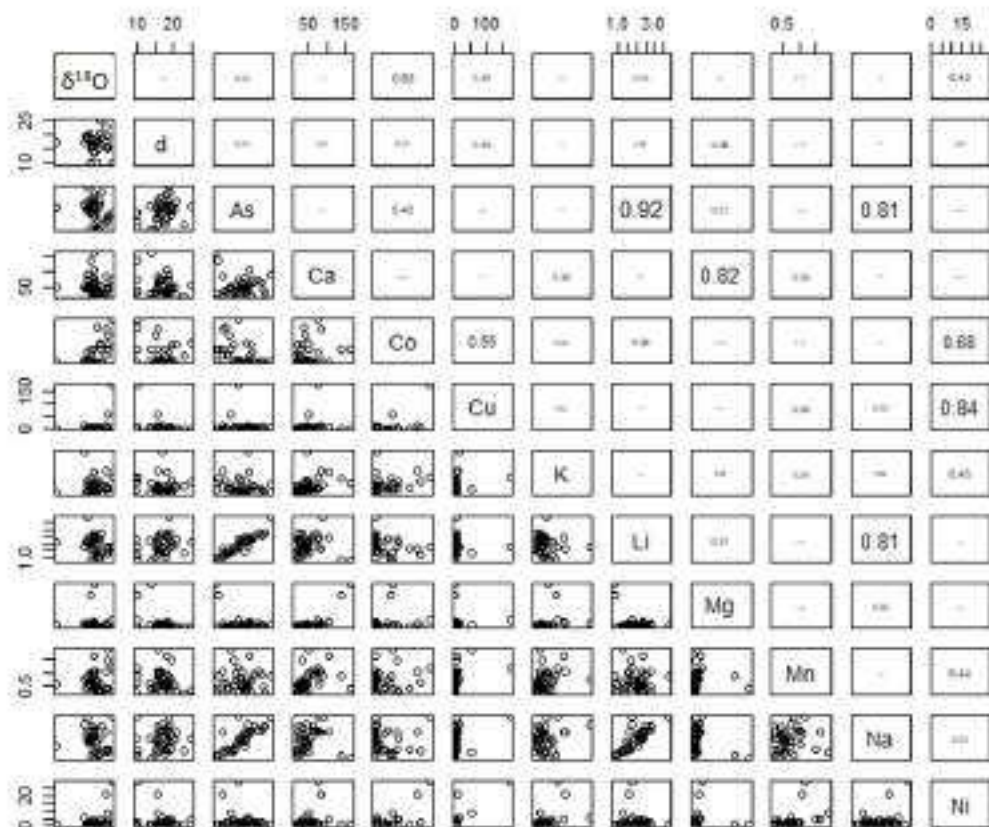


Figura 7.3: Correlazione lineare (Pearson) tra composizione isotopica del vapore acqueo [‰] e concentrazione elementare [$\mu\text{g l}^{-1}$] misurate nei campioni di vapore condensato tra Dicembre 2015 e Maggio 2016. La dimensione del carattere dell'indice di correlazione è proporzionale alla correlazione.

7.2.3 Fattori di arricchimento

Per valutare qualitativamente il contributo antropico sulla distribuzione degli elementi indagati nei campioni di condensato sono stati calcolati i fattori di arricchimento (*Enrichment Factor*, Ef). Tale indice viene spesso utilizzato in letteratura nello studio del particolato atmosferico per determinare quali siano gli elementi maggiormente concentrati rispetto ad un valore di fondo. Il fattore di arricchimento dell'elemento X (Ef_X) viene stimato mediante l'equazione 7.1:

$$Ef_X = \frac{[X]}{[X^*]} * \frac{[E_{ref}^*]}{[E_{ref}]} \quad (7.1)$$

dove E_{ref} è l'elemento utilizzato come riferimento per la normalizzazione dell'indice e l'asterisco indica le abbondanze crostali medie. Il fattore di arricchimento può essere interpretato in funzione di quanto esso si discosta dall'unità. Elementi con che presentano $Ef \approx 1$ hanno concentrazione confrontabile all'abbondanza crostale media, elementi con $Ef > 1$ risultano arricchiti rispetto al fondo naturale e quindi possono essere soggetti ad una contaminazione antropica. Infine, elementi con $Ef < 1$ risultano meno concentrati rispetto ai valori crostali di riferimento. Il fattore di arricchimento, nonostante sia largamente utilizzato in studi ambientali, può risentire di alcuni punti deboli. Ad esempio l'arricchimento di un determinato elemento può essere sito-dipendente, le abbondanze crostali quindi non sono rappresentative del substrato locale. La sola analisi del fattore di arricchimento inoltre non tiene in considerazione il frazionamento degli elementi durante il passaggio dal suolo all'atmosfera o l'impatto di determinati processi biogeochimici (Reimann e Caritat, 2000). Per limitare in parte questi punti deboli sono stati considerati i seguenti fattori:

- Invece di utilizzare solo le abbondanze crostali come paragone sono state utilizzate, separatamente, anche le concentrazioni medie nell'acqua di mare e le concentrazioni elementali da precedenti osservazioni sul particolato totale sospeso (TSP/bulk) campionato nella Laguna di Venezia. In tal modo, avendo tre fattori di arricchimento come paragone, risulta più facile determinare un eventuale contaminazione antropica ed avere un riscontro con altri dati in letteratura.
- Invece di utilizzare un solo elemento crostale come riferimento per la normalizzazione (E_{ref}), viene utilizzata la somma di più elementi. Data la natura prevalentemente carbonatica dei sedimenti nell'area indagata si è deciso di utilizzare $\sum (Ca + Mg)$ come riferimento. Per l'acqua

di mare e il TSP, invece, è stata utilizzata come riferimento la sola concentrazione di Na.

Per le abbondanze crostali ci si è riferiti ai dati medi della crosta continentale McKeegan *et al.* (2014), per l'acqua di mare ci si è riferiti alla composizione media dell'acqua di mare (Drever, 1988) e per il TSP/bulk ci si è riferiti ai dati disponibili nell'ambito del progetto *Orizzonte 2023* (Guerzoni *et al.*, 2005).

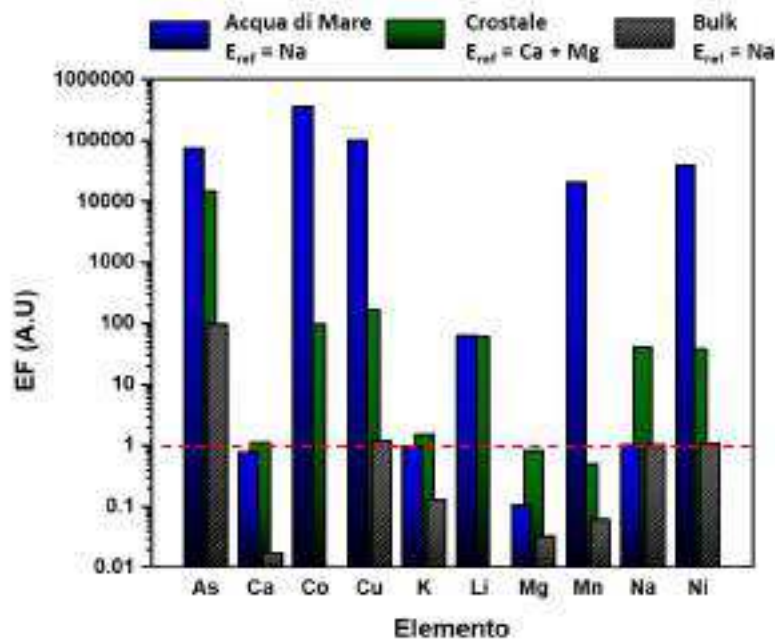


Figura 7.4: Fattori di arricchimento (E_f) nei campioni condensati utilizzando come riferimento Na (per l'acqua di mare e il TSP/bulk) e la somma di Ca+Mg (per l'origine crostale). La linea tratteggiata rossa ($E_f = 1$) indica una concentrazione pari a quella del riferimento utilizzato (acqua di mare/crostale/TSP).

Si riportano in Figura 7.4 i fattori di arricchimento calcolati sulle concentrazioni medie dei campioni condensati. Gli elementi Ca, K e Mg presentano gli E_f confrontabili o inferiori all'unità, è quindi possibile escludere sorgenti di tipo antropico. È altresì ragionevole affermare che Na è di origine marina mentre Mn è probabilmente di origine crostale. Per gli elementi che invece presentano i fattori di arricchimento > 1 è possibile ipotizzare vi sia una contaminazione antropica. L'ipotesi avanzata nella sezione 7.2.2, secondo cui i campioni potrebbero essere contaminati dai materiali utilizzati nel sistema di

campionamento, risulterebbe qui infondata. I fattori di arricchimento di Cu e Ni infatti risultano praticamente uguali a 1 se vengono utilizzate come riferimento le concentrazioni misurate nel TSP (bulk). L'*Ef* di As invece risulta in ogni caso elevato, qualsiasi sia il riferimento utilizzato. As dunque è diversi ordini di grandezza più concentrato rispetto a tutte le matrici di riferimento qui considerate. È noto da letteratura che nelle unità deposizionali del Brenta (di cui la zona dell'entroterra veneziano fa parte) e dell'Adige i suoli risultino più arricchita di As rispetto al resto del Veneto (Giandon *et al.*, 2011). Valori così elevati quindi farebbero pensare che durante il campionamento siano state prelevate particelle di suolo risospeso oppure che un contributo importante di As sia dato dall'industria del vetro locale (Rampazzo *et al.*, 2008).

7.2.4 Analisi delle componenti principali - PCA

L'analisi delle componenti principali (*Principal Component Analysis* - PCA) è una tecnica di analisi multivariata che facilita lo studio di un sistema rappresentato da un numero elevato di variabili e campioni⁶. Con la PCA, le variabili che descrivono i campioni originali vengono trasformate in nuove variabili chiamate, appunto, componenti principali. Assumendo che un numero di campioni m venga descritto da un numero di variabili n , l'analisi delle componenti principali individua un nuovo insieme di variabili p (le componenti principali, PC) che godono delle seguenti proprietà:

- sono una combinazione lineare delle variabili di partenza;
- sono ortogonali tra loro e quindi tra loro linearmente indipendenti;
- hanno “contenuto informativo” proporzionale al parametro varianza spiegata, descritto nelle seguenti pagine.

Queste nuove variabili definiscono un nuovo sistema di riferimento in cui sono individuati i campioni originali⁷. I dati originali vengono opportunamente scalati in modo tale da avere media pari 0 (centratura) e varianza unitaria (per rendere tutte le variabili confrontabili tra loro) ed infine sono ordinati in una matrice \mathbf{X} , di dimensioni $m \times n$. Viene quindi calcolata la matrice di covarianza \mathbf{S} . La procedura di estrazione delle PC si basa sul calcolo degli

⁶Si tratta di una tecnica esplorativa proposta da Pearson (1901) e sviluppata successivamente da Hotelling (1933).

⁷Qualitativamente si può affermare che la PCA non fa altro che ruotare il sistema di riferimento così che la prima componente principale sia orientata, nello spazio a n -dimensioni, lungo la direzione di massima varianza dei dati.

autovalori (*eigenvalues*) e degli autovettori (*eigenvectors*) della matrice di covarianza⁸. Gli autovalori λ della matrice \mathbf{S} sono calcolati con l'equazione 7.2.

$$\det(\mathbf{S} - \lambda\mathbf{I}) = 0 \quad (7.2)$$

Gli autovettori \vec{v} di \mathbf{S} sono calcolati con l'equazione 7.3, detta anche equazione agli autovalori.

$$\mathbf{S}\vec{v} = \lambda\vec{v} \quad (7.3)$$

In questo modo è possibile rappresentare la matrice di covarianza con l'equazione 7.4.

$$\mathbf{S} = \mathbf{L} \otimes \mathbf{\Lambda} \otimes \mathbf{L}^T \quad (7.4)$$

Dove:

- \mathbf{L} è una matrice che ha per colonne gli autovettori di \mathbf{S} moltiplicati per $\sqrt{\lambda}$ (\mathbf{L}^T è la sua trasposta). Geometricamente, infatti, λ_i equivale alla lunghezza dell'autovettore \vec{v}_i nello spazio p-dimensionale (Maitre, 1982; Rock, 1988). Di conseguenza $\mathbf{L} = (\sqrt{\lambda_1} \cdot \vec{v}_1 | \dots | \sqrt{\lambda_n} \cdot \vec{v}_n)$. Questa matrice è detta matrice dei *loadings*. I coefficienti numerici della matrice dei loadings rappresentano “l'importanza” (letteralmente il “peso”) che ciascuna delle variabili iniziali assume in quel determinato autovettore (o componente principale);
- $\mathbf{\Lambda}$ è una matrice i cui elementi sulla diagonale sono gli autovalori di \mathbf{S} (λ) in ordine decrescente come visibile di seguito:

$$\mathbf{\Lambda} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_n \end{bmatrix}$$

dove $\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_n$

Poiché gli autovalori λ rappresentano la varianza associata a ciascun autovettore, è possibile stimare quale sia la frazione di varianza spiegata mediante l'equazione 7.5

$$\%Var_i = \frac{\lambda_i}{tr(\mathbf{S})} \cdot 100 \quad (7.5)$$

⁸L'estrazione delle PC viene eseguita sulla matrice di covarianza, mentre viene eseguita sulla matrice di correlazione per l'analisi fattoriale (*Factor Analysis*). In questo caso le PC prendono il nome di *fattori*.

ricordando che la somma degli autovalori di \mathbf{S} è uguale alla traccia di \mathbf{S} . L'insieme di dati di partenza, descritti dalla matrice \mathbf{X} , può ora essere rappresentata in questo nuovo sistema di assi mediante la trasformazione lineare:

$$\mathbf{T} = \mathbf{XL} \quad (7.6)$$

dove \mathbf{T} viene chiamata matrice degli *scores*. Il numero massimo di PC che possono essere estratte è pari al numero di variabili che costituiscono il dataset iniziale (n , pari cioè al numero di righe o colonne della matrice \mathbf{S} , il che corrisponde ad una rotazione del sistema di riferimento iniziale). Poiché l'utilità di questa tecnica statistica sta proprio nella riduzione della dimensionalità dello spazio ove sono descritti i campioni, l'estrazione delle PC viene solitamente limitata⁹ ad un certo numero di componenti $p < n$. In questo caso una parte dell'informazione non viene ricostruita e quindi, calcolando la matrice riprodotta:

$$\mathbf{X}^R = \mathbf{TL} \quad (7.7)$$

si osserva che $\mathbf{X}^R - \mathbf{X} \neq \mathbf{0}$. Ne risulta che, sotto queste condizioni, \mathbf{X}^R è un'approssimazione di \mathbf{X} .

Una volta estratte le PC i dati possono essere analizzati osservando:

- i *loading plot* (p_i), ossia la rappresentazione grafica dell' "importanza" che ciascuna variabile assume in una determinata componente principale, e il *loading scatter plot* dove vengono individuate le posizioni delle variabili nello spazio descritto da una coppia di loading¹⁰. Gli assi di questo grafico a dispersione corrispondono quindi agli autovettori, scalati per i rispettivi autovalori ($\sqrt{\lambda_i} \cdot \vec{v}_i$), della matrice di correlazione \mathbf{S} . Con questo strumento è possibile individuare quali variabili governino l'andamento dei campioni, ed il loro grado di correlazione (positiva o negativa).
- gli *score plot* (t_i), ossia la rappresentazione grafica della posizione dei campioni lungo un determinato autovettore. Anche in questo caso si può ottenere una rappresentazione nello spazio individuato da due PC con lo *score scatter plot*. In tal modo è possibile raggruppare campioni che presentano caratteristiche simili (poiché sono descritti dagli stessi gruppi di variabili) ed eventuali outliers.

⁹Questo inoltre, per ragioni computazionali, accelera notevolmente il calcolo da parte del computer.

¹⁰Il loading scatter plot viene di solito eseguito per due PC alla volta.

7.2.5 Determinazione ed interpretazione delle componenti principali

In termini pratici la PCA per questo studio è stata effettuata in ambiente Matlab[®] utilizzando l'algoritmo *Singular Value Decomposition* (SVD) e ruotando le componenti estratte per massimizzare il criterio *varimax*¹¹. Innanzitutto si è provveduto a verificare la normalità delle distribuzioni delle singole variabili con il test di Kolmogorov-Smirnov ($p\text{-value} \leq 0.05$). Le variabili la cui distribuzione non è risultata confrontabile con una distribuzione normale sono Co, Cu, Mg e Ni.

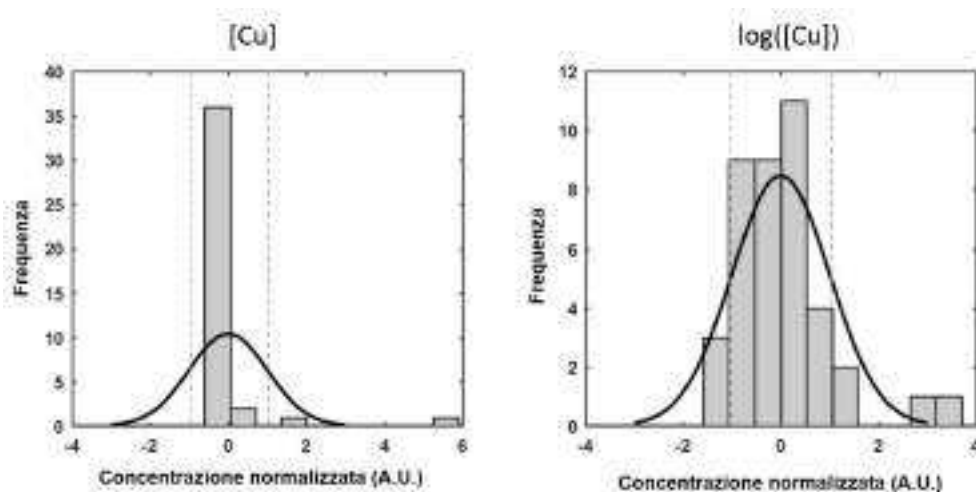


Figura 7.5: Trasformazione logaritmica della distribuzione di Cu. **Sinistra:** centratura e normalizzazione della variabile originale. **Destra:** centratura e normalizzazione della variabile trasformata. La linea continua nera rappresenta l'andamento di una distribuzione normale. Le linee tratteggiate verticali identificano la deviazione standard ($\sigma = 1$).

Le suddette variabili sono state trasformate in modo da ottenere una distribuzione simile ad una normale. Per gli elementi Co, Cu e Mg è stata applicata una trasformazione logaritmica e si riporta come esempio in Figura 7.5 l'aspetto della distribuzione di Cu prima e dopo la trasformazione. La variabile Ni invece è stata trasformata calcolandone il reciproco ($[\text{Ni}]^{-1}$).

Per scegliere un numero opportuno di PC è stato considerato l'autovalore associato a ciascuna PC in modo tale che $\lambda \geq 1$ ¹². Si riporta quindi in Figura 7.6 lo scree-plot relativo all'andamento della varianza spiegata in funzione del numero di PC estratte. Come si può osservare 4 PC risultano adeguate per

¹¹Rotazione ortogonale che massimizza la somma delle varianze del quadrato dei loadings.

¹²Criterio di Kaiser-Guttman.

spiegare l'~80% della variabilità dei dati. I pesi che assumono le singole variabili su ciascuna PC sono visibili in Figura 7.7.

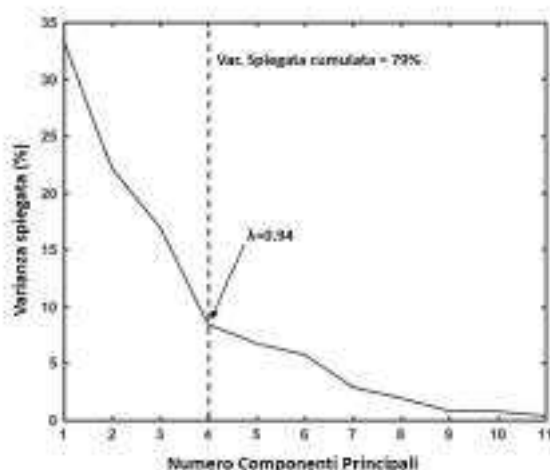


Figura 7.6: Scree-plot, andamento della variabilità spiegata in funzione del numero di PC estratte. La linea tratteggiata indica il numero di PC scelte come significative.

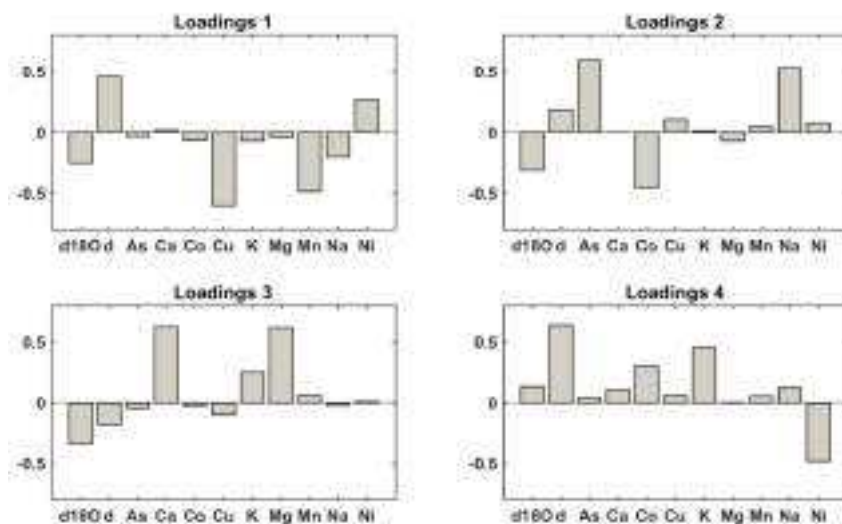


Figura 7.7: Loading delle prime quattro componenti principali estratte.

Viene discussa di seguito l'interpretazione che viene attribuita alle prime quattro PC. Per verificare le ipotesi associate a ciascuna PC, gli *scores* sono stati confrontati con i principali parametri meteo registrati presso il Campus

Scientifico. In particolare, per ciascuna PC, è stato studiato l'andamento degli scores in funzione della direzione e velocità del vento (Carslaw e Ropkins, 2012; Munn, 1969). Per calcolare le rose dei venti sono state considerate le variabili meteo a risoluzione oraria in modo da aumentare il numero di osservazione nel dataset. Ciascun campione di condensato quindi avrà associato un unico valore di *score* ma 4 valori di direzione e velocità del vento (poiché in media ciascun campione è stato prelevato in 4 ore). La rosa dei venti è *scalata* in modo che il modulo di ciascun vettore che identifica il vento sia pari alla distanza sulla mappa coperta in un'ora alla velocità del vento (cioè al modulo del vettore).

PC1: la prima componente comprende quegli elementi che sono caratteristici dei materiali utilizzati nel sistema di campionamento e cioè la linea stessa (rame), parte della raccorderia utilizzata nella linea (ottone nichelato) e parte della raccorderia della linea e delle trappole (acciaio).

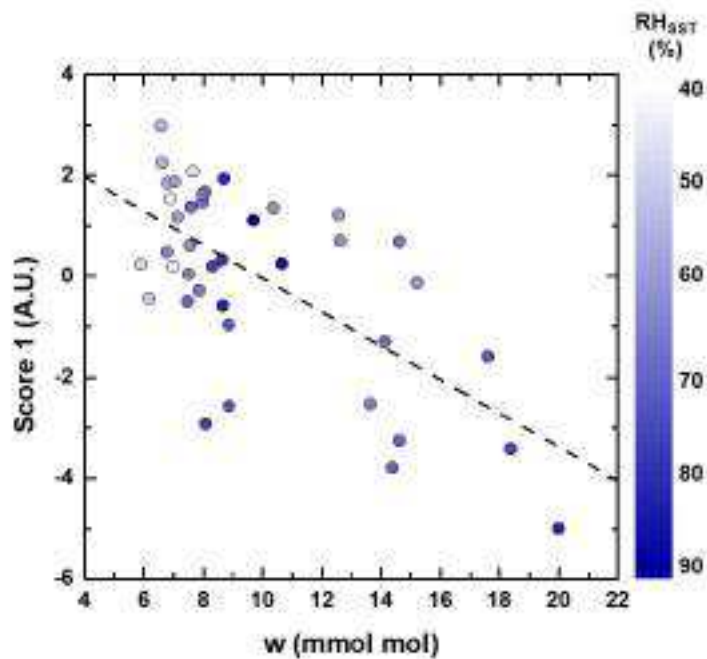


Figura 7.8: Relazione tra la prima componente principale e il rapporto di mescolamento. La linea tratteggiata rappresenta il modello di regressione lineare con equazione: $Score1 = -0.33(\pm 0.06) * w + 3.3(\pm 0.7)$, $R^2=0.42$.

Il fatto che il peso dell'eccesso di deuterio abbia segno opposto rispetto a $\delta^{18}O$ potrebbe essere legato alle condizioni di umidità di acquisizione dei singoli campioni. Come visto nel capitolo 4, bassi valori di eccesso di deuterio sono

legati a valori elevati di umidità relativa e di conseguenza mostrano valori di $\delta^{18}\text{O}$ maggiori. Tali condizioni potrebbero aver contaminato maggiormente il campione condensato.

Gli *scores* della prima PC risultano correlati negativamente con il rapporto di mescolamento ($R=-0.66$). Tuttavia, come visibile in Figura 7.8, non c'è relazione apparente con l'umidità relativa. Questa PC quindi è sensibile alla concentrazione assoluta di vapore acqueo in atmosfera. È comunque interessante notare che la sensibilità (pendenza della retta di regressione) è confrontabile con quella stimata dalla relazione tra eccesso di deuterio e RH_{ST} (Figura 4.16).

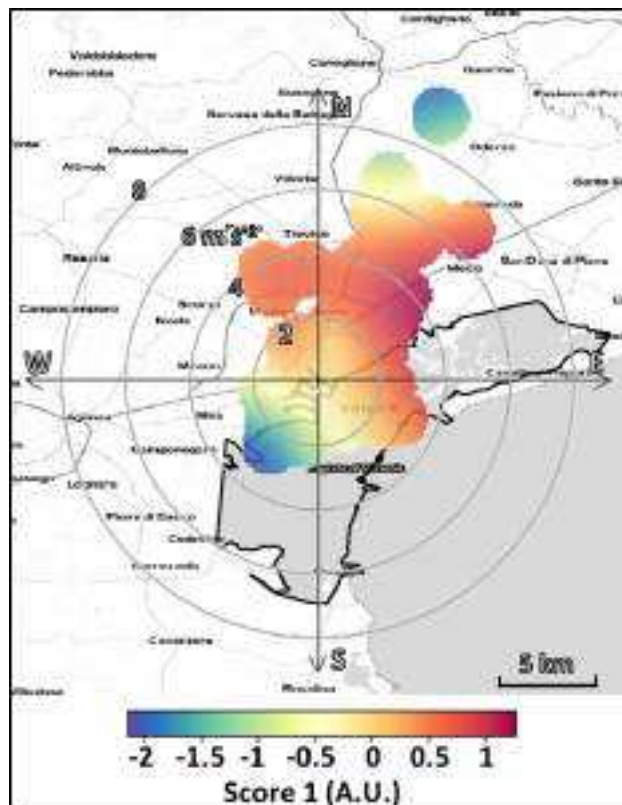


Figura 7.9: Direzione del vento e *scores* associati ai campioni di condensato per la prima PC. Valori negativi sono associati a condizioni di umidità (rapporto di mescolamento) più alta.

Come si può osservare da Figura 7.9, quando il vento soffia da nord l'aria è particolarmente secca, presenta valori bassi di rapporto di mescolamento e valori elevati di *score 1*. Al contrario, quando il vento soffia dal settore meridionale l'aria è caratterizzata da valori maggiori del rapporto di mescolamento e bassi valori di *score 1*. Un caso a parte è quello associato a forti

venti nord-orientali ($>6 \text{ m s}^{-1}$) per cui si osservano valori negativi di *score 1*, analogamente ai venti meridionali. Dato che i fattori di arricchimento per gli elementi minori mostrano comunque concentrazioni comparabili con quelle del TSP (Guerzoni *et al.*, 2005) questi elementi potrebbero essere traccianti dell'inquinamento locale diffuso dovuto sia al traffico (Ni, pneumatici) che all'industria (Cu, Mn e Ni sud zona industriale di Porto Marghera).

PC2: la seconda componente mostra che As e Na hanno peso confrontabile ed opposto a Co e $\delta^{18}\text{O}$. Come già accennato As e Na sono fortemente correlati e potrebbero essere indicatori dell'inclusione di spray marino o di acqua della laguna. Esiste una buona correlazione negativa tra gli *scores* di questa componente e la temperatura registrata al Campus Scientifico ($R=-0.60$), come visibile in Figura 7.10.

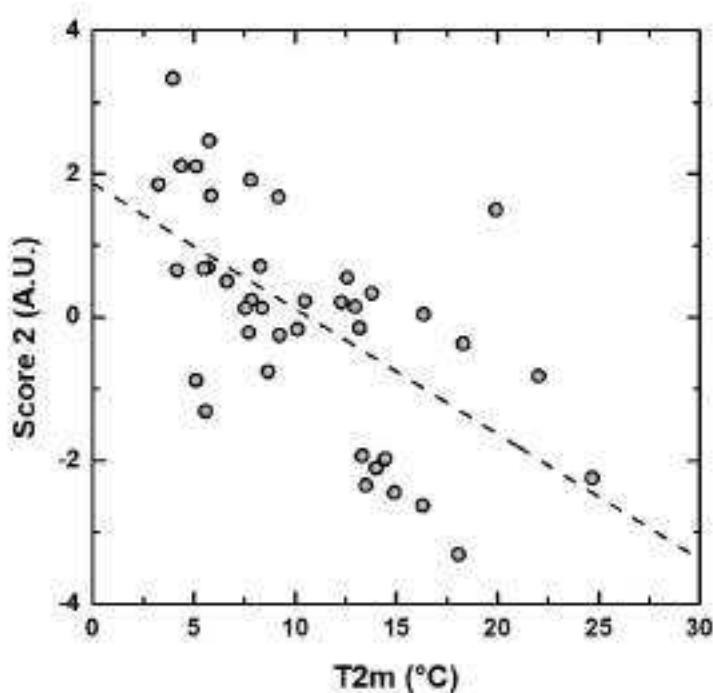


Figura 7.10: Relazione tra la seconda componente principale e la temperatura misurata al suolo. La linea tratteggiata è il modello di regressione lineare con equazione: $Score2 = -0.17(\pm 0.04) * T_{2m} + 1.9(\pm 0.4)$, $R^2=0.34$.

Le ore centrali della giornata, che sono le più calde, sono associate a vento proveniente dal settore lagunare (Camuffo, 1981). Tuttavia, la seconda PC in

relazione alla direzione del vento mostra un lobo allungato con valori elevati su questa componente in direzione nord-est, come visibile in Figura 7.11.

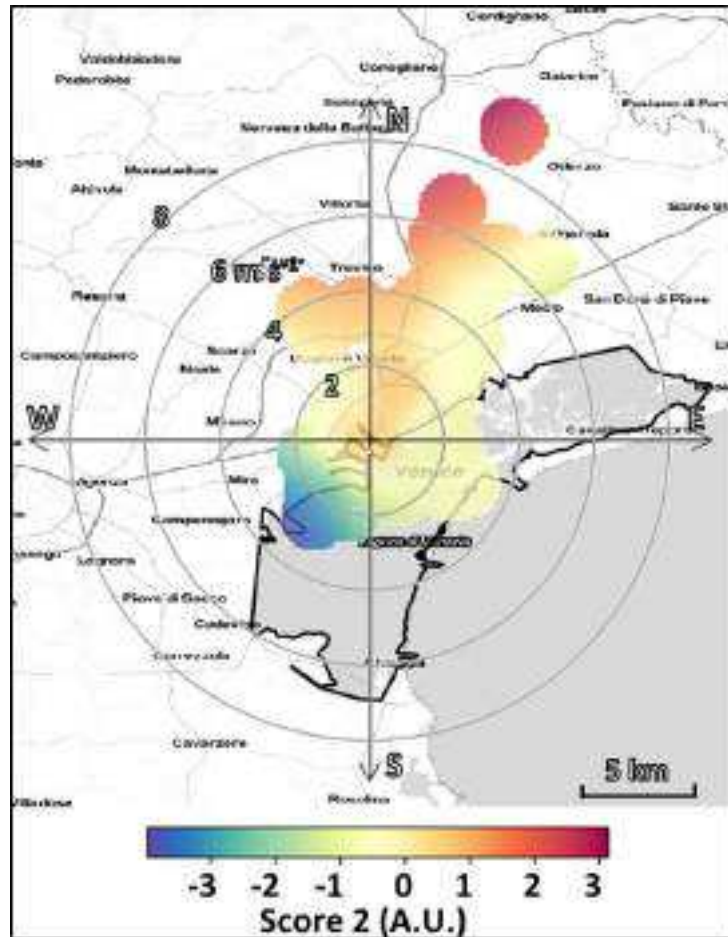


Figura 7.11: Direzione del vento e *scores* associati ai campioni di condensato per la seconda PC. Valori positivi potrebbero essere associati all'influenza di spray marino ed inquinamento atmosferico nell'area lagunare.

Nonostante la scala spaziale utilizzata nella mappa di Figura 7.11 è possibile che valori elevati sulla PC 2 siano associati sia a spray marino che ad inquinamento da As. La presenza di spray marino (Na) sarebbe perlopiù diffusa intorno all'area di campionamento, eccetto per venti che soffiano da sud-ovest. L'inquinamento da As invece potrebbe essere dovuto alla presenza delle vetrerie di Murano, in posizione nord-est rispetto al sito di campionamento. La forte correlazione tra As e Li in questo caso avvalorava l'ipotesi del contributo dell'industria del vetro in quanto riportata in precedenti studi condotti sul PM₁₀ (Rampazzo *et al.*, 2008). Quindi, come visto nella sezione 4.2.5, quando l'aria interagisce con l'ambiente lagunare le concentrazioni di

Na e As nel condensato acquisiscono una firma caratteristica.

PC3: la terza PC potrebbe rappresentare elementi caratteristici del suolo nei pressi dell'area di campionamento, ricchi di rocce carbonatiche (Ca, Mg) ed argille (K) e quindi, anche in questo caso, discriminerebbe la provenienza dell'aria a scala locale. Gli *scores* di questa componente non sono apparentemente correlati con nessuna variabile meteorologica. Solo due campioni, prelevati durante la notte e le prime ore del 12 e 13 Maggio 2016, mostrano *scores* particolarmente elevati. Tali campioni sono evidenziati nello spazio descritto dalle prime tre PC in Figura 7.12.

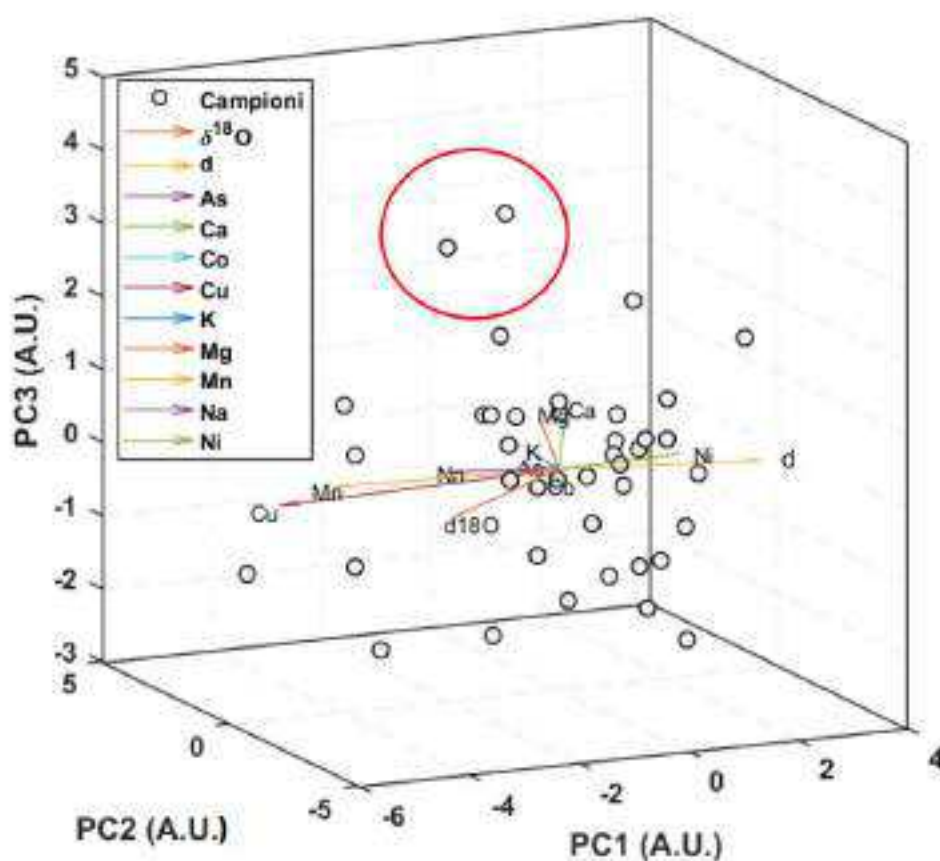


Figura 7.12: *Score* scatterplot tridimensionale delle prime tre PC. Le frecce indicano il peso di ciascuna variabile nello spazio delle PC. I campioni raggruppati nella circonferenza rossa sono due *outlier* evidenziati dalla PC3.

Se questi campioni vengono rimossi dal dataset la correlazione con la temperatura al suolo e il rapporto di mescolamento cresce significativamente (in valore assoluto) passando da -0.32 a -0.75 e da -0.28 a -0.66, rispettivamente.

Si riporta in Figura 7.13 l'andamento degli *score* sulla terza PC in funzione della direzione del vento. È ben visibile la distinzione tra masse d'aria che provengono dall'entroterra (valori positivi) e dalla laguna (valori negativi). I campioni con gli *scores* più elevati in questo caso provengono da SW, quando l'aria cioè proviene dal sito industriale di Porto Marghera.

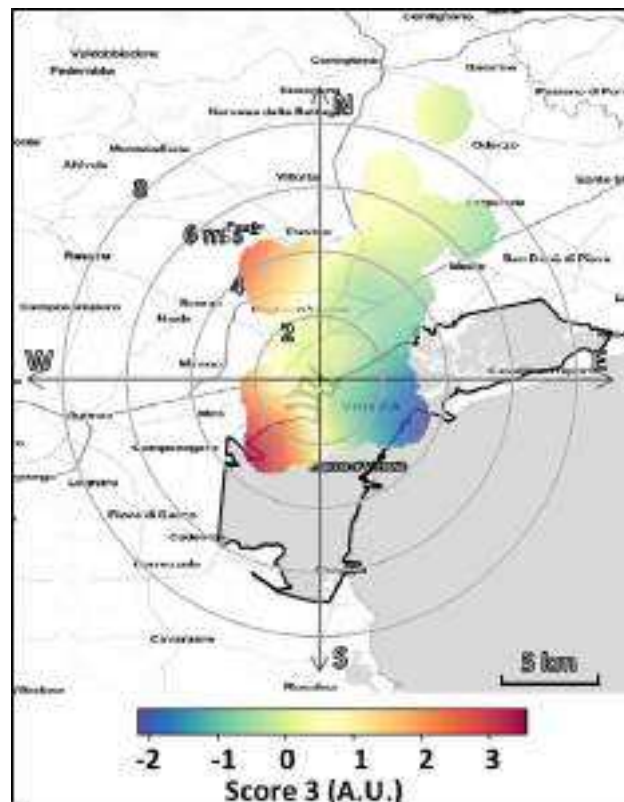


Figura 7.13: Direzione del vento e *scores* associati ai campioni di condensato per la terza PC. Valori positivi indicano vapore acqueo con provenienza dall'entroterra mentre valori negativi vapore acqueo con provenienza lagunare.

PC4: la quarta PC infine potrebbe essere associata a particolari condizioni atmosferiche (eccesso di deuterio) e alla risospensione di suolo (K). Si può osservare in Figura 7.14 che valori positivi su questa componente sono predominanti con vento dal settore lagunare, in accordo con l'interpretazione dell'eccesso di deuterio.

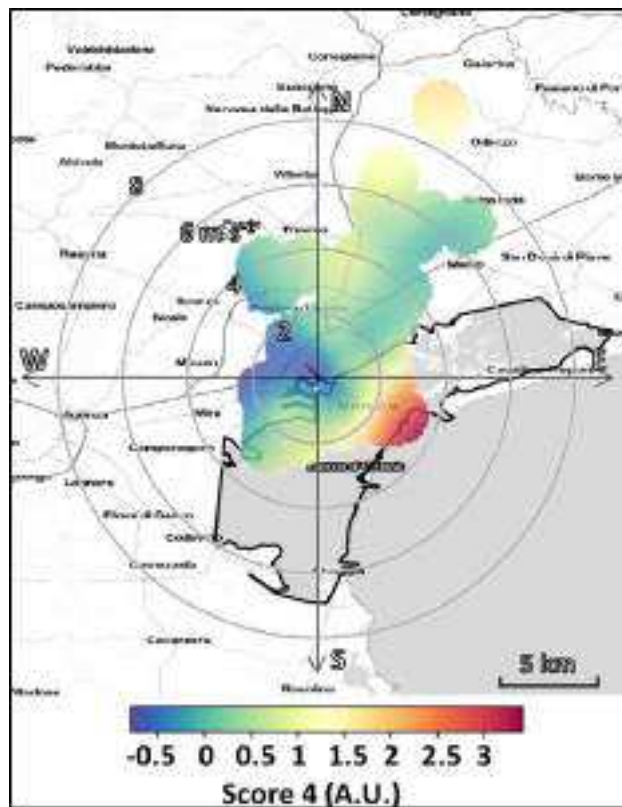


Figura 7.14: Direzione del vento e *scores* associati ai campioni di condensato per la quarta PC. Valori positivi indicano vapore acqueo con provenienza lagunare mentre valori negativi vapore acqueo proveniente dall'entroterra.

Composizione isotopica delle precipitazioni a Venezia

Le precipitazioni contribuiscono positivamente al bilancio idrologico di un bacino e dato che il passaggio di fase tra vapore e liquido/solido avviene generalmente a diverse centinaia di metri dal livello del suolo, l'acqua precipitata può provenire da sorgenti anche molto lontane dal sito d'interesse. In questo capitolo vengono presentati i risultati della campagna di campionamento delle precipitazioni a Venezia per il periodo Aprile 2015 - Maggio 2016. La correlazione tra composizione isotopica delle precipitazioni e temperatura risulta essere molto bassa ed è evidente che la pioggia subisce parziale evaporazione dalla base della nuvola al suolo. La relazione tra composizione isotopica del vapore stimata all'equilibrio con la pioggia e quella misurata contemporaneamente con l'intrappolamento criogenico risulta essere molto robusta per $\delta^{18}O$ e δD ($R^2 > 0.94$) ma inaccettabile per l'eccesso di deuterio ($R^2 < 0.1$). Questi risultati dimostrano che anche i fenomeni di frazionamento cinetico sono determinanti per una corretta stima della composizione isotopica delle precipitazioni. In questo capitolo viene dimostrato che lo scostamento di alcuni campioni di pioggia (parzialmente evaporati) dalla LMWL ($\delta D = 7.6\delta^{18}O + 5\text{‰}$) lungo una linea di evaporazione ($\delta D = 6.7\delta^{18}O + 0.2\text{‰}$) è correlato negativamente ($R = -0.72$) con le condizioni di umidità relativa registrate durante la precipitazione. L'informazione trasportata dalle precipitazioni (e.g. la correlazione tra eccesso di deuterio e le condizioni evaporative delle aree sorgenti) viene quindi perduta a meno che non vengano considerati periodi di pioggia continuativi.

L'analisi isotopica delle precipitazioni è stata forse la prima applicazione della geochimica isotopica allo studio del ciclo delle acque sul nostro pianeta. Il monitoraggio a scala globale della composizione isotopica delle precipitazioni è stato avviato negli anni 60 del secolo scorso dalla IAEA e dal World Meteorological Organization (WMO) con l'obiettivo di monitorare i test termoneucleari in atmosfera che hanno caratterizzato quel periodo della guerra fredda. Inizialmente, quindi, il programma GNIP era legato all'analisi della concentrazione di attività del Trizio (^3H o T). Successivamente, con gli studi pionieristici di Craig (1961a) e Dansgaard (1964), è stato dimostrato come l'analisi della composizione isotopica delle precipitazioni possa elucidare fenomeni molto importanti del ciclo delle acque e come sia possibile, grazie all'approccio isotopico, studiare climi del passato¹. Dagli anni 70 quindi l'obiettivo della rete GNIP è diventato quello di costruire un enorme archivio di dati isotopici sulle precipitazioni per studi idrologici. C'è un generale accordo sul fatto che il principale processo che governa la composizione isotopica delle precipitazioni sia la temperatura di condensazione alla base della nuvola (Rozanski *et al.*, 1992). Nelle precipitazioni, valori positivi dell'intercetta nella regressione lineare $\delta^{18}\text{O}$ e δD (i.e. l'eccesso di deuterio) vengono considerati rappresentativi delle condizioni di umidità sugli oceani (Merlivat e Jouzel, 1979). Studi recenti hanno tuttavia dimostrato che l'eccesso di deuterio nelle piogge continentali è fortemente influenzato dal riciclo di umidità (Froehlich *et al.*, 2008; Pfahl e Sodemann, 2014). A scala globale e regionale la quantità di dati e mappe della composizione isotopica è particolarmente ricca, grazie soprattutto alla rete GNIP (e.g. Bowen e Revenaugh (2003)). Anche per il territorio italiano sono disponibili diverse mappe a riguardo (Giustini *et al.*, 2016; Longinelli e Selmo, 2003).

La campagna di campionamento del vapore 2015-2016 è stata associata ad un campionamento delle precipitazioni. Storicamente infatti, la composizione isotopica del vapore, è stata estrapolata dalla composizione isotopica delle piogge campionate con frequenza mensile. Questo approccio, valido a scale temporali annuali/pluri-annuali, è stato integrato in questo caso da un campionamento a più elevata frequenza (singolo evento precipitativo) in modo da poter studiare eventuali processi di interazione tra vapore atmosferico e precipitazione. Come per l'analisi isotopica del vapore, sono stati tenuti in considerazione il trasporto atmosferico a lunga distanza mediante l'uso delle retrotraiettorie.

¹In questo caso studiando *proxy* paleoclimatici legati al ciclo delle acque, i.e. carote di ghiaccio.

8.1 Materiali e metodi

8.1.1 Sito di campionamento

Il sito di campionamento delle precipitazioni è situato anch'esso all'interno del Campus Scientifico di via Torino, precisamente sul tetto dell'edificio Gamma (quota 10 m). Sito di campionamento e campionatori delle precipitazioni sono visibili nell'immagine di Figura 8.1.

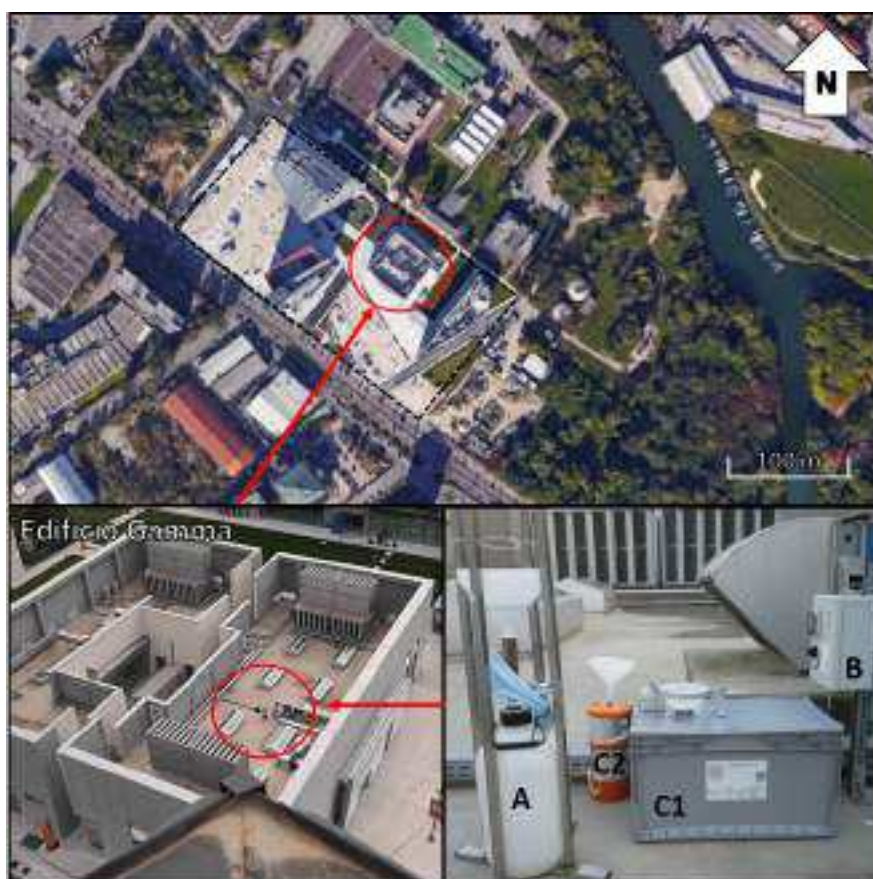


Figura 8.1: Foto aerea del sito di campionamento delle precipitazioni (fonte: Google Maps). Il cerchio rosso identifica l'edificio Gamma. La posizione dei campionatori in un particolare dell'edificio Gamma è visibile in basso a sinistra. In basso a destra si possono vedere i campionatori delle precipitazioni: (A) precipitazioni mensili, (B) centralina del campionatore singoli eventi di pioggia, (C1) box contenente il sistema di campionamento dei singoli eventi e (C2) secondo campionatore per singoli eventi usato per svolgere diversi test.

Le precipitazioni sono state raccolte sia su base mensile che singolo evento. Il campionamento delle precipitazioni mensili è cominciato a Giungo 2015 ed è tutt'ora in corso². I singoli eventi di pioggia invece sono stati campionati nel periodo Aprile 2015 - Giugno 2016. Come si può osservare dal particolare del sito di campionamento di Figura 8.1, la posizione dei campionatori è parzialmente riparata ma la distanza minima tra i campionatori ed il muro più vicino è di ~ 8 m. Ciò ha reso possibile campionare la pioggia anche se questa non scendeva esattamente verticale a causa del forte vento. Tuttavia, la presenza dei muri (che rendono il ricircolo d'aria difficile) e l'esposizione diretta al sole portano l'area spesso a temperature elevate durante l'estate.

8.1.2 Campionamento delle precipitazioni

Le precipitazioni mensili sono state raccolte con un campionatore, del tipo consigliato dalla IAEA, le cui caratteristiche costruttive sono tali da minimizzare l'evaporazione dell'acqua raccolta (Gröning *et al.*, 2012). Il campionatore era già in dotazione al laboratorio di geochimica isotopica dell'Università Ca' Foscari ed è stato precedentemente utilizzato nella mappatura della composizione isotopica delle precipitazioni in Friuli Venezia Giulia (Michelini, 2013). Il campionatore è costituito da un contenitore cilindrico da 10 L sul cui tappo viene posto un raccordo a T in acciaio inox. Alle due estremità del raccordo a T sono attaccati un imbuto con filtro ($\varnothing 10$ cm) e un tubo in PVC rigido che raggiunge il fondo del contenitore (in modo da limitare l'area del campione a contatto con l'atmosfera esterna). Alla terza estremità della T è collegato un tubo in PVC flessibile della lunghezza di 5 m ($\varnothing 8$ mm) che serve per prevenire l'evaporazione. Il campionatore è sorretto da una struttura anch'essa in acciaio inox. Per maggiori dettagli sul campionatore si rimanda alla pubblicazione di Gröning *et al.* (2012). Una volta al mese, generalmente la prima settimana, il serbatoio del campionatore viene sostituito con uno completamente asciutto. Vengono asciugati anche il tubo interno ed eventualmente parte dell'imbuto e T. Il serbatoio pieno viene portato in laboratorio, agitato a mano per alcuni secondi e vengono prelevati 50 ml di campione in una bottiglia di HDPE dotata di controtappo (Kartell SPA). Viene successivamente misurato il volume d'acqua semplicemente travasando il contenuto del serbatoio in alcuni becher graduati. Il serbatoio viene quindi lavato accuratamente, abbondantemente risciacquato in acqua distillata e lasciato asciugare sotto cappa per il mese successivo.

L'analisi della composizione isotopica delle precipitazioni a frequenza mensile non è sufficiente per comprendere la natura delle variazioni del segna-

²Alla data attuale, Settembre 2017.

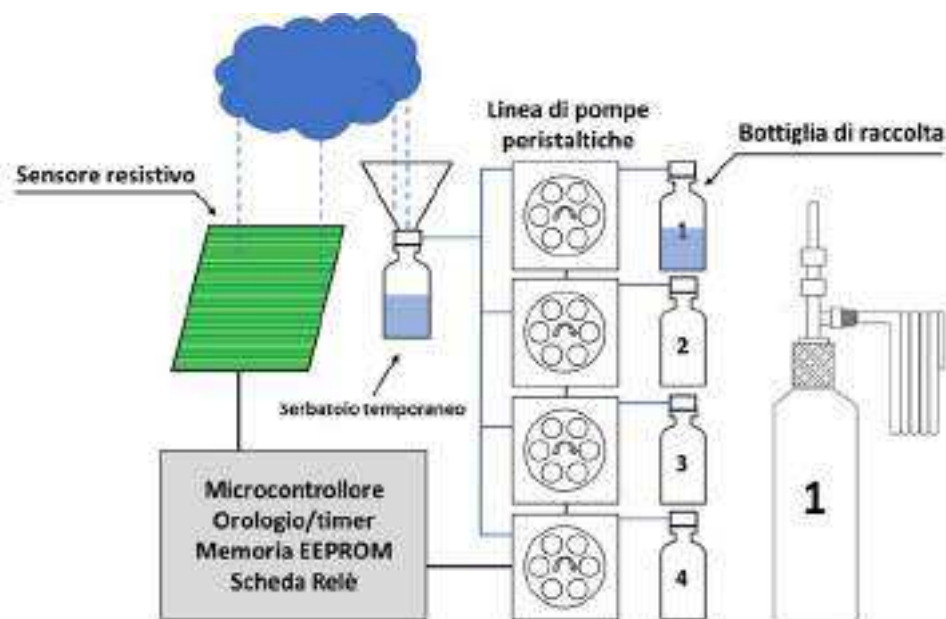


Figura 8.2: Sistema automatico di raccolta delle precipitazioni evento. A destra è riportato il disegno di una bottiglia di raccolta con il suo sistema anti-evaporazione.

le isotopico durante i singoli eventi di pioggia. È noto infatti che durante un singolo evento di precipitazione la composizione isotopica di quest'ultima può variare ampiamente (Dansgaard, 1954; McDonnell *et al.*, 1990; Celle-Jeanton *et al.*, 2001) assumendo talvolta il caratteristico andamento a V^3 (Rindsberger *et al.*, 1990). Per studiare le interazioni tra vapore acqueo atmosferico e precipitazione, dato che queste avvengono a scala temporale sub-giornaliera, sono stati campionati i singoli eventi di pioggia mediante un sistema automatico progettato e costruito appositamente per questo studio (Occasional Rain Sampler, ORS). Lo schema di funzionamento del campionatore è visibile in Figura 8.2. La pioggia viene raccolta temporaneamente in un contenitore e l'inizio dell'evento viene rivelato dal sensore resistivo accoppiato al convertitore analogico digitale di un microcontrollore a 8 bit (PIC18F2550). Il microcontrollore attiva quindi una pompa peristaltica per trasferire il campione di pioggia dal serbatoio temporaneo alla prima bottiglia libera. Il

³Definito come *V* o *W-shaped* indica che la precipitazione iniziale è caratterizzata da valori δ elevati (iniziale evaporazione dovuta a colonna d'aria sottosatura) seguita da un rapido abbassamento delle temperature e della composizione isotopica (massimo della precipitazione). Verso la fine dell'evento di precipitazione invece si osserva un nuovo incremento nella composizione isotopica a causa della quota inferiore in cui si formano le gocce di pioggia. Questo andamento del segnale è evidente durante il passaggio di un fronte caldo o freddo.

trasferimento del campione dura finché non smette di piovere, ossia quando il sensore non risulta più bagnato. A tal proposito, il sensore non è posto orizzontalmente ma leggermente obliquo, in modo da rimuovere velocemente le goccioline di pioggia⁴. Quando smette di piovere il microcontrollore ferma la pompa peristaltica, registra in una memoria data e ora di inizio e fine evento e si prepara per trasferire il prossimo campione alla bottiglia successiva. Il sistema ORS è dotato di 4 pompe peristaltiche e 4 bottiglie per conservare il campione, ciascuna con il suo sistema anti-evaporazione simile a quello del campionatore mensile. Entro 24/48h dal termine delle precipitazioni i dati della centralina vengono scaricati via Bluetooth (su uno smartphone) o via USB (su un portatile) e la centralina viene messa in stand-by. Le bottiglie vengono quindi portate in laboratorio, agitate, viene misurato il volume e viene conservata un'aliquota pari a 25 ml. Infine, una volta che le bottiglie sono state lavate e asciugate, vengono reinserite nel sistema ORS e la centralina viene tolta dallo stato di stand-by. In questo modo sono stati raccolti 115 campioni.

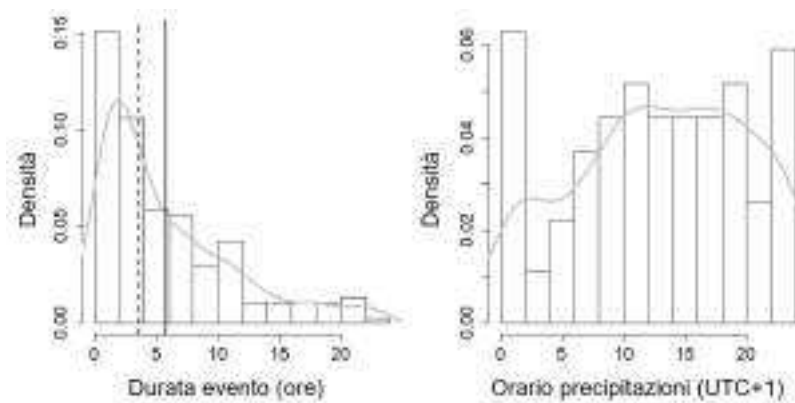


Figura 8.3: **Sinistra:** distribuzione della durata dei singoli eventi di pioggia. La curva di densità è riportata in grigio, la media (5.8 ore) in nero continuo e la mediana (3.7 ore) nero tratteggiato. **Destra:** Orario di inizio dei singoli eventi di pioggia. La curva di densità è riportata in grigio.

Mediamente la durata di un evento di pioggia è stato di 5.8 ore, ma dato che la distribuzione della durata degli eventi è approssimabile ad una distribuzione log-normale, come visibile in Figura 8.3, la mediana rappresenta un valore più attendibile del centro della distribuzione (mediana=3.7ore). Si può osservare inoltre che la distribuzione oraria delle precipitazioni presenta

⁴È stata aggiunta isteresi al ciclo di rilevazione del termine della precipitazione in modo da evitare l'interruzione prematura del campionamento.

tre massimi, uno notturno tra (23:00-1:00), uno in centro alla giornata (11:00-12:00) ed uno nel tardo pomeriggio (18:00-20:00).

Le analisi isotopiche delle precipitazioni sono state eseguite mediante CRDS (Picarro L1102-i) per i campioni mensili ed evento mentre, solo per i campioni mensili, le analisi sono state effettuate anche mediante IRMS (Thermo-Fisher, Delta Plus Advantage).

8.1.3 Confronto tra sistemi di campionamento delle precipitazioni evento

Come si è potuto osservare da Figura 8.1 sono stati sviluppati due sistemi di campionamento delle precipitazioni evento, collegate entrambe alla medesima centralina.

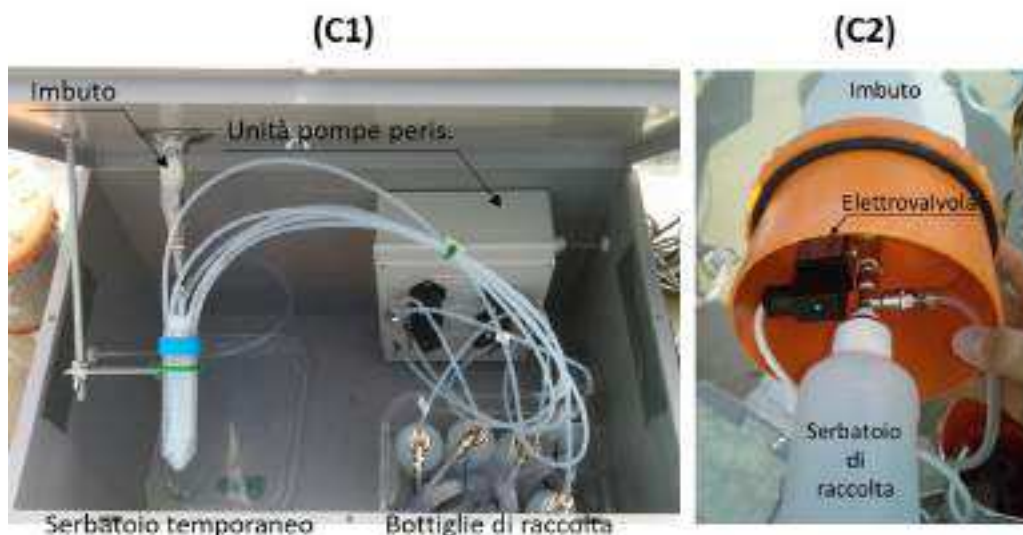


Figura 8.4: Sistemi di campionamento ORS in parallelo. **C1** Sistema con le pompe peristaltiche e **C2** sistema con elettrovalvola ad azione diretta.

Il primo sistema è stato ampiamente descritto nella sezione 8.1.2 e l'interno del box (C1) (Figura 8.2) è mostrato in Figura 8.4C1. Il secondo sistema (C2) invece è molto più semplice in quanto consta solamente di una elettrovalvola che viene aperta a comando. Quest'ultima quindi consente di far cadere il contenuto d'acqua all'interno della bottiglia di raccolta, come visibile nella Figura 8.4C2. Questo secondo sistema è collegato in parallelo alla prima linea di campionamento con la pompa peristaltica. Ciò vuol dire che, ogni volta che viene resettato il sistema di campionamento, al primo evento di precipitazione vengono raccolti due campioni. Si è voluto dunque confrontare i due sistemi

di raccolta per valutare quale fosse la soluzione migliore per eventuali studi futuri sulle precipitazioni. Come si vede dagli scatterplot di Figura 8.5 i due sistemi danno risultati comparabili per $\delta^{18}O$ ma la situazione è leggermente più dispersa per l'eccesso di deuterio ($R^2_d < R^2_{\delta^{18}O}$).

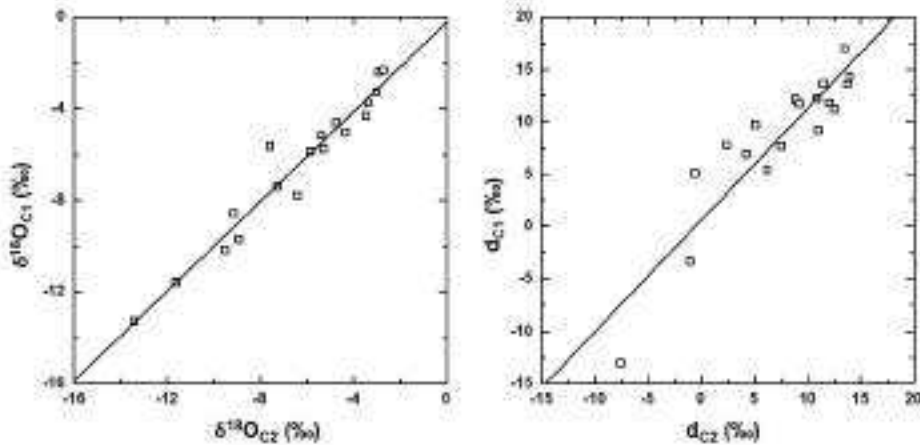


Figura 8.5: Confronto della composizione isotopica ($\delta^{18}O$ e d) di alcuni eventi di pioggia campionati contemporaneamente con il sistema C1 e C2. La retta di regressione per $\delta^{18}O$ ha $R^2=0.94$, quella per l'eccesso di deuterio ha $R^2=0.82$. In entrambi i casi la pendenza della retta è prossima all'unità: $0.98(\pm 0.06)$ e $1.1(\pm 0.1)$ per $\delta^{18}O$ e d , rispettivamente.

Il sistema C2 è stato il primo ad essere costruito ma durante il periodo di test si è subito osservato che la temperatura del blocco elettrovalvola-T poteva raggiungere temperature ragguardevoli ($\sim 50^\circ\text{C}$). Si è pensato che questo potesse essere un problema, soprattutto per quei eventi di pioggia poco intensa ma di lunga durata. Il sistema C1 è stato quindi costruito per testare l'ipotesi se il sistema con elettrovalvola tendesse a far evaporare il campione. Il risultato di questo test dimostra che sono stati ottenuti valori comparabili con entrambi i sistemi ma che la situazione può deviare per campioni di pioggia già parzialmente evaporati⁵.

⁵Nel caso di questo studio per campioni che mostrano eccesso di deuterio inferiore a 5‰.

8.2 Risultati della campagna 2015-2016

L'andamento di $\delta^{18}O$, δD e d nelle precipitazioni mensili ed evento è riportato nel grafico di Figura 8.6. Dato che i singoli eventi precipitativi non sono a frequenza fissa si è scelto di riportare come box-plot l'andamento delle singole precipitazioni per il mese d'interesse e sovrapporre il valore integrato fornito dal campionatore mensile⁶. In questo modo i box-plot danno un'idea di quale sia il range e la distribuzione della composizione isotopica delle precipitazioni (media, mediana, primo e terzo quartile) durante un mese.

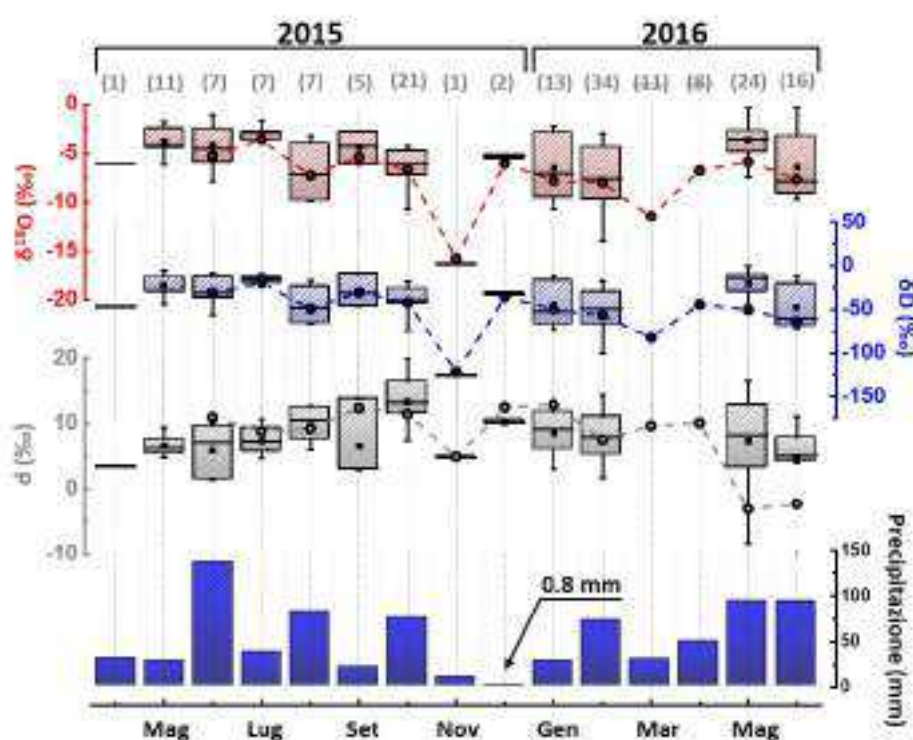


Figura 8.6: $\delta^{18}O$, δD ed eccesso di deuterio nelle precipitazioni mensili (cerchi) ed evento (box-plot) per la campagna di campionamento 2015-2016 a Venezia. Gli estremi della scatola rappresentano il 25° e il 75° percentile. La linea nera orizzontale è la mediana mentre le tacche esterne alla scatola riportano l'intervallo di confidenza al 95% per la mediana. Il quadratino nero rappresenta la media. I numeri tra parentesi indicano il numero di eventi di pioggia registrati per il mese d'interesse su cui sono state effettuate le statistiche. Si riporta in basso l'andamento delle precipitazioni in mm equivalenti. I campioni evento di Marzo e Aprile non sono riportati.

⁶I valori dei singoli campioni evento e delle precipitazioni mensili sono disponibili nelle Tabelle S1, S2 e S3 dell'allegato I.

La stagionalità nel segnale $\delta^{18}O$ e δD è scarsamente visibile mentre si può affermare che l'eccesso di deuterio mostra valori più elevati d'inverno rispetto ai mesi più caldi. A causa di un particolare fenomeno di forte alta pressione durante l'autunno e l'inverno 2015 si sono registrate pochissime precipitazioni a Novembre e Dicembre, causando non pochi problemi per l'inquinamento atmosferico⁷. Le precipitazioni totali, stimate dalla raccolta dei campioni cumulati mensili per l'intervallo Giugno 2015 - Giugno 2016, sono risultate essere pari a 722 mm.

Come si può osservare, il valore di composizione isotopica del pluviometro mensile ricade sempre all'interno della distribuzione degli eventi di pioggia (nell'89% dei casi è compresa nell'intervallo tra il primo e terzo quartile) ma quasi mai coincide con il valore medio stimato dai singoli eventi. Lo scostamento tra il valore ottenuto con il campionatore mensile e la media degli eventi (pluviometro mensile - media eventi) è pari a -0.71‰, -6.01‰ e -0.34‰ per $\delta^{18}O$, δD e d , rispettivamente. Se vengono invece considerate le medie pesate per le precipitazioni evento (mm equivalenti) lo scostamento diviene -0.30‰, -3.01‰ e -0.71‰. Apparentemente non c'è correlazione significativa tra numero di eventi e scostamento dalla media per $\delta^{18}O$, δD , mentre esiste una debole correlazione per quanto riguarda il parametro d ($R=-0.57$, $p\text{-value}<0.1$). Allo stesso modo non si riscontra nessuna correlazione significativa tra precipitazione (mm equivalenti) e scostamento dalla media/media pesata.

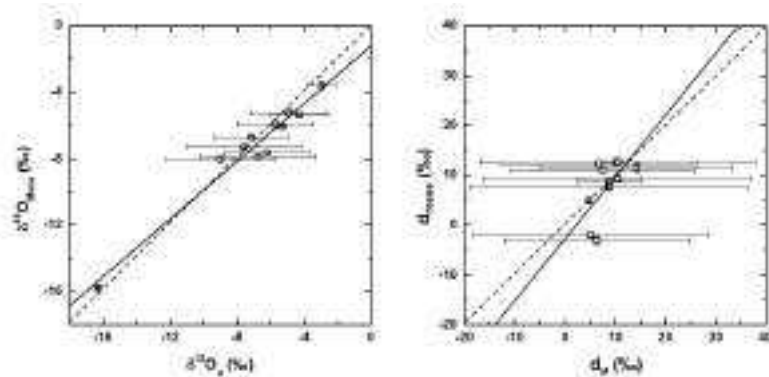


Figura 8.7: Composizione isotopica delle precipitazioni del pluviometro mensile ($\pm\sigma$ strumentale) contro la media pesata (μ) dei singoli eventi ($\pm\sigma$). La linea continua è il risultato della regressione lineare (equazioni in Tabella 8.1), la linea tratteggiata rappresenta la relazione 1:1.

⁷Si veda ad esempio l'articolo riportato da *La Stampa* Senza pioggia né neve, Italia a secco da 50 giorni del 18 Dicembre 2015. Ultimo accesso il 6 Luglio 2017.

La composizione isotopica stimata con il pluviometro mensile e la media pesata dei singoli eventi sono state confrontate ($\delta^{18}O$ e d) nello scatterplot di Figura 8.7. Come si può osservare la relazione è alquanto robusta per $\delta^{18}O$, sia come pendenza che come coefficiente di determinazione. Per quanto riguarda l'eccesso di deuterio invece i risultati sono molto più dispersi sul piano ($R^2=0.32$) anche se, considerando gli errori sulla regressione, l'equazione del modello lineare include la linea 1:1. Sempre riguardo l'eccesso di deuterio è possibile osservare che due campioni del pluviometro mensile risultano evaporati (d negativo) mentre si riscontrano valori "normali" per i singoli eventi. Tali valori sono relativi a Maggio e Giugno 2016 (come visibile in Figura 8.6) ed è quindi possibile che il campionatore mensile non sia stato chiuso correttamente, favorendo così l'evaporazione all'interno del serbatoio principale. In definitiva, questo confronto mostra quanto sia ampia l'oscillazione della composizione isotopica delle precipitazioni durante un mese.

Tabella 8.1: Equazioni complete delle rette di regressione di Figura 8.7.

Equazione regressione	R^2
$\delta^{18}O_{\text{Mese}} = 0.87(\pm 0.06)\delta^{18}O_{\mu} - 1.2(\pm 0.5)\text{‰}$	0.95
$d_{\text{Mese}} = 1.2(\pm 0.5)d_{\mu} - 3(\pm 5)\text{‰}$	0.32

Analogamente a quanto visto per il vapore acqueo atmosferico, $\delta^{18}O$ e δD nelle precipitazioni presentano una distribuzione leggermente schiacciata verso destra che fa pensare ad una distribuzione log-normale. La non normalità delle distribuzioni di $\delta^{18}O$ e δD è confermata dal test di Shapiro-Wilk ($p - value < 0.05$) mentre, per quanto riguarda l'eccesso di deuterio il test risulta $W = 0.98$ con $p - value > 0.1$, che invece conferma la normalità della distribuzione. Analogamente al vapore acqueo, tutte e tre le distribuzioni qui indagate hanno un coefficiente di curtosi maggiore di 0, sono cioè distribuzioni più appuntite rispetto ad una gaussiana.

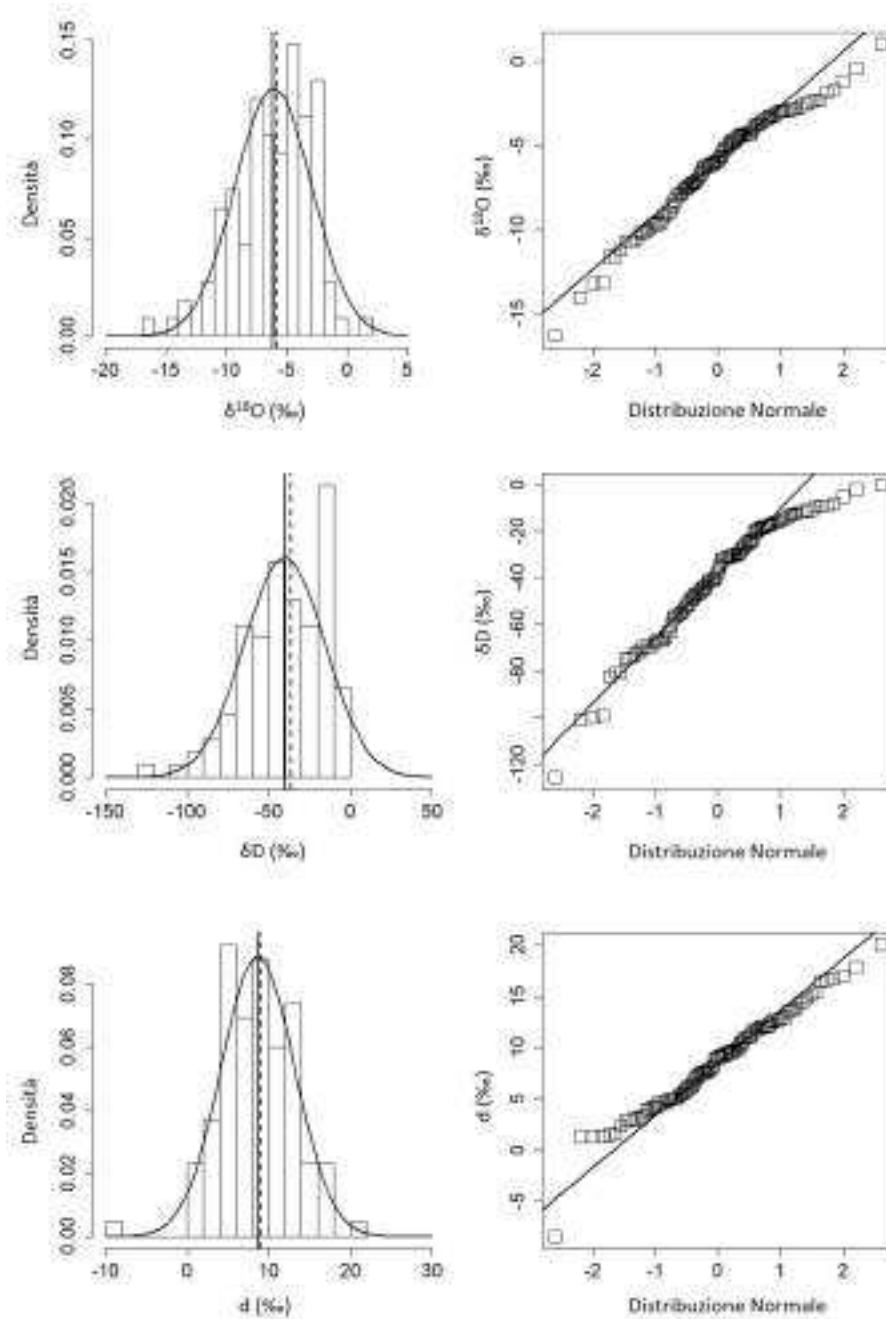


Figura 8.8: Distribuzione statistica di $\delta^{18}\text{O}$, δD e d nelle precipitazioni evento. **Sinistra:** istogramma di frequenza e distribuzione normale sovrapposta (nero continuo). Le linee verticali sono: in nero continuo il valor medio, in nero tratteggiato la mediana. **Destra:** qq-plot della distribuzione osservata e la distribuzione normale teorica.

8.2.1 Relazioni tra $\delta^{18}\text{O}$, δD e d nelle precipitazioni

La distribuzione delle precipitazioni evento e mensili sul piano $\delta^{18}\text{O}$ - δD è visibile in Figura 8.9. La relazione lineare tra $\delta^{18}\text{O}$ e δD che si osserva nelle precipitazioni a Venezia è molto simile a quella di Trieste (Michelini, 2013) e del nord Italia in generale (Longinelli e Selmo, 2003), come visibile in Tabella 8.2.

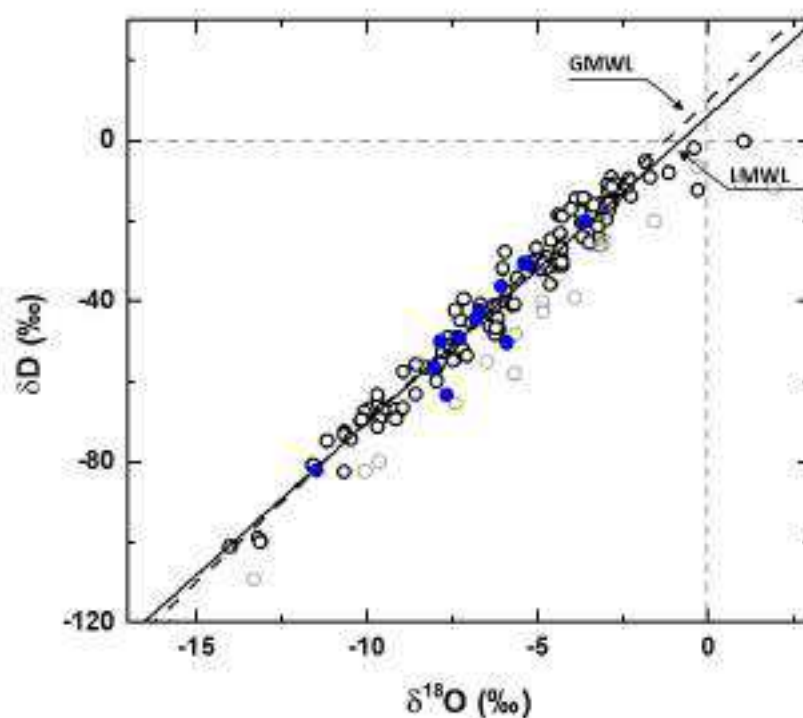


Figura 8.9: Linea delle acque meteoriche di Venezia (LMWL). I circoletti neri sono precipitazioni evento, i circoletti grigi precipitazioni evento parzialmente evaporate ($d < 0\text{‰}$) e i circoletti blu sono le precipitazioni mensili. Si riporta la GMWL come riferimento.

È possibile osservare che gli errori standard associati ai coefficiente di regressione delle precipitazioni mensili per Venezia sono più ampi rispetto a quelle giornaliere⁸. Ciò è probabilmente dovuto alle precipitazioni mensili di Maggio e Giugno 2016 che tendono a disperdere maggiormente i campioni attorno alla retta di regressione. Tali campioni inoltre, sono evidentemente evaporati in quanto risultano entrambi ben al di sotto della retta delle acque

⁸Il coefficiente di determinazione è solo leggermente inferiore.

meteoriche (sia mensile che evento), confermando quanto ipotizzato nel confronto dell'eccesso di deuterio visto in Figura 8.7.

Tabella 8.2: LMWL per Venezia (Questo studio), per Trieste (Michelini, 2013), per il Friuli Venezia Giulia (Michelini, 2013)* e per il nord Italia (Longinelli e Selmo, 2003).

	Pendenza	Intercetta	R²	Periodo	Frequenza
Questo studio	7.6(\pm 0.1)	6(\pm 1)% ₀₀	0.97	2015-2016	Evento
Questo studio	8.3(\pm 0.5)	10(\pm 4)% ₀₀	0.96	2015-2016	Mensile
Michelini (2013)	7.40	4.81% ₀₀	0.97	2012	Giornaliero
Michelini (2013)*	7.98	10.62% ₀₀	0.96	1984-2012	Mensile
Longinelli e Selmo (2003)	7.70	9.40% ₀₀	0.98	1992~2000	Mensile

Per il computo della LMWL dai singoli eventi di pioggia sono stati esclusi dei campioni ritenuti parzialmente evaporati. Come indice di campione parzialmente evaporato è stato utilizzato l'eccesso di deuterio. Si è stabilito quindi che per valori di $d \leq 0\%$ la pioggia ha subito parziale evaporazione nel tragitto tra la base della nuvola e il suolo. I campioni etichettati come evaporati sono mostrati in Figura 8.9 come circoletti bianchi. La retta di regressione calcolata solamente per questi campioni ha un coefficiente angolare molto simile (6.9 ± 0.3) alla LMWL ed un intercetta negativa (-12 ± 2). I campioni evaporati quindi, durante un intero ciclo annuale, giacciono su una retta con coefficiente angolare leggermente minore che può essere interpretata come una linea di evaporazione.

Nella sezione 4.2.1 si era visto come la distribuzione delle osservazioni dei campioni di vapore fosse evidentemente limitata sul piano $\delta^{18}\text{O} - d$ e come la posizione all'interno del "triangolo" fosse governata principalmente dalle condizioni di umidità relativa normalizzata ad SST. Lo stesso tipo di relazione tra $\delta^{18}\text{O}$ e d si può osservare anche per la composizione isotopica delle precipitazioni ma il legame con RH o RH_{SST} scompare. Si riporta in Figura 8.10 la posizione dei singoli eventi di pioggia sul piano $\delta^{18}\text{O} - d$ assieme ai campioni di vapore. Sono riportate inoltre le curve che descrivono i limiti stimati per la distribuzione del vapore (*DRY* e *WET*). Calcolando opportunamente il fattore di arricchimento ($\epsilon = (\alpha_{L/V}(T) - 1)10^3$) alla temperatura dell'aria media (16°C) è possibile osservare che il limite destro della distribuzione del vapore può essere utilizzato per le precipitazioni. Anche se il calcolo della curva tratteggiata è stato bloccato quando l'umidità relativa nella massa d'aria d'interesse raggiunge la saturazione ($\text{RH}=100\%$) è possibile osservare che allo stesso modo i campioni di pioggia considerati parzialmente evaporati non possono superare tale limite. È quindi possibile che integrando il modello Craig-Gordon al variare di RH si ottenga il limite fisico che governa il rapporto tra $\delta^{18}\text{O}$ e δD .

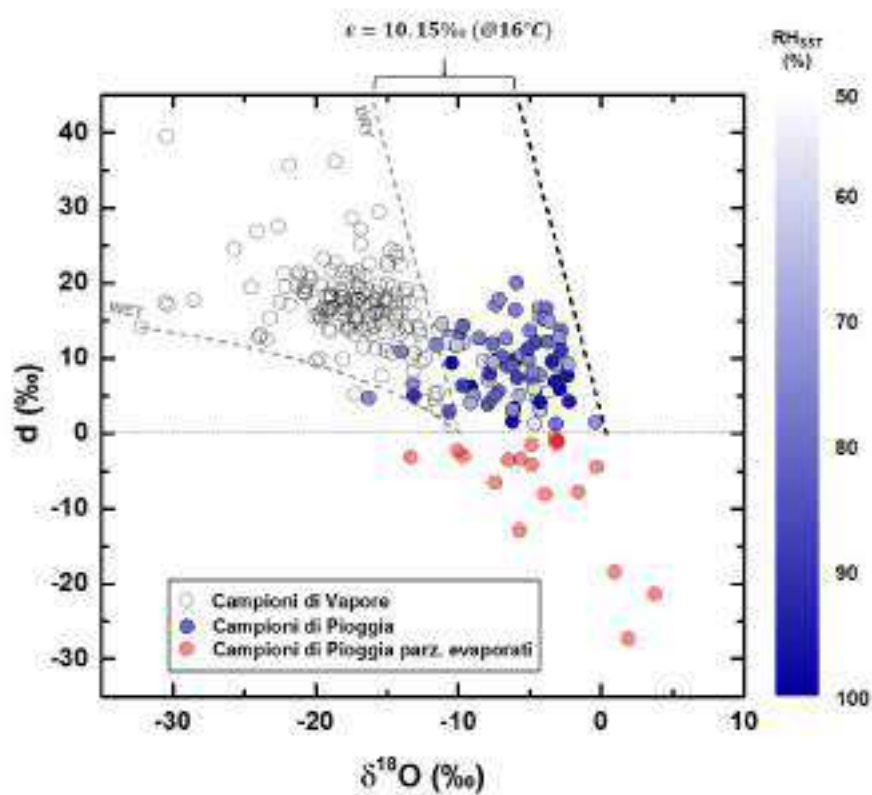


Figura 8.10: Distribuzione delle precipitazioni evento sul piano $\delta^{18}O$ - d . I campioni sono colorati con una scala cromatica (bianco-blu) in funzione di RH_{SST} media misurata durante l'evento. I campioni di pioggia parzialmente evaporati sono colorati di rosso. La curva nera tratteggiata è scostata dalla curva *DRY* in funzione del fattore di arricchimento ϵ . Il limite per considerare i campioni di pioggia come evaporati è posto arbitrariamente a $d = 0\text{‰}$. Si riportano i campioni di vapore per confronto.

8.2.2 Relazioni tra composizione isotopica delle precipitazioni e parametri meteorologici locali

A differenza della composizione isotopica del vapore, per le precipitazioni l'unica debole correlazione significativa ($p < 0.01$) che si osserva con i parametri meteo è quella tra $\delta^{18}O/\delta D$ e la temperatura registrata al suolo durante l'evento di pioggia, pari a $R = 0.37$ (sia per quella misurata al Campus Scientifico che a Venezia), come visibile in Figura 8.11. La relazione tra $\delta^{18}O/\delta D$ e la temperatura nelle precipitazioni è fondamentale nella ricerca paleoclimatica. La composizione isotopica misurata nelle carote di ghiaccio viene infatti utilizzata come *proxy* per ricostruire le temperature del passato (Bruckner, 2017). Generalmente un coefficiente angolare di $0.69\text{‰}/\text{°C}$ viene utilizzato

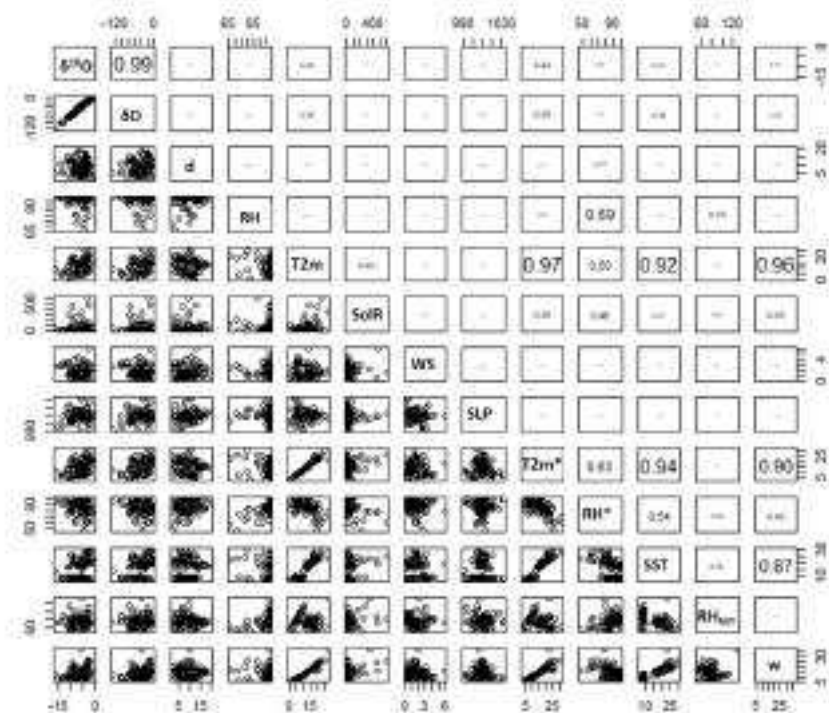


Figura 8.11: Correlazione lineare (Pearson) tra composizione isotopica delle precipitazioni evento ($\delta^{18}O$, δD , d [‰]) e parametri meteo mediati durante l'evento di pioggia (rapporto di mescolamento w [mmol mol^{-1}], temperatura dell'aria $T2m$ [$^{\circ}C$], umidità relativa RH [%], umidità relativa normalizzata a SST RH_{SST} [%], radiazione solare $SolR$ [$W m^{-2}$], temperatura dell'acqua della Laguna SST [$^{\circ}C$], pressione atmosferica SLP [hPa] e velocità del vento WS [$m s^{-1}$]. I parametri meteo con l'asterisco sono relativi a Venezia. La dimensione del carattere dell'indice di correlazione è proporzionale alla correlazione.

per $\delta^{18}O$ nelle ricostruzioni di temperatura. Tale valore è stato determinato empiricamente da Dansgaard (1964) dopo i primi tre anni di operatività della rete IAEA/WMO con i valori di siti costieri a medie ed elevate latitudini. Si riporta per confronto, in Figura 8.12, l'andamento di $\delta^{18}O$ in funzione della temperatura media misurata al suolo durante le precipitazioni evento. È noto che in diversi siti costieri la correlazione con la temperatura può scomparire (Gat, 2010; Rozanski *et al.*, 1993). È possibile inoltre che la relazione risulti più robusta se venissero considerati valori pluriennali e non campioni con elevata risoluzione temporale.

Infine non si è osservata alcuna relazione tra la composizione isotopica delle precipitazioni e l'intensità delle precipitazioni, sia espresse come mm equivalenti (cumulato) che come mm/h (rateo).

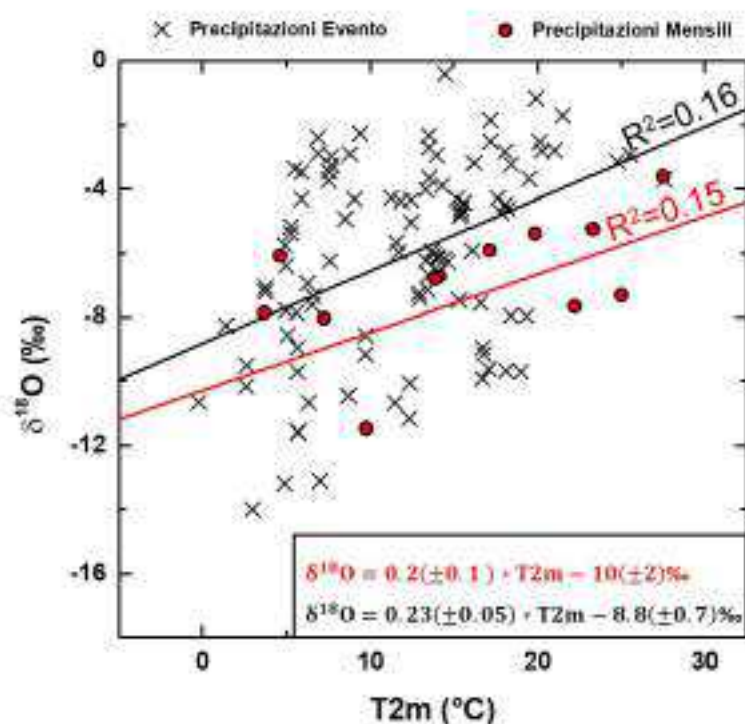


Figura 8.12: Relazione tra $\delta^{18}O$ e temperatura dell'aria misurata al suolo nelle precipitazioni evento (croci) e mensili (circoletto rosso). I modelli di regressione lineare sono riportati con i medesimi colori.

8.3 Principali processi che governano la composizione isotopica delle precipitazioni a Venezia

8.3.1 Equilibrio isotopico tra pioggia e vapore

Durante un evento di precipitazione l'interazione tra le gocce d'acqua e l'umidità atmosferica a livello del suolo può facilmente portare quest'ultima a valori prossimi alla saturazione ($RH \approx 100\%$). Durante la campagna di precipitazioni a Venezia si è osservato che nel 36% dei casi, dopo dieci minuti dall'inizio della precipitazione, la pioggia interagisce ancora con un'atmosfera fortemente sottosatura di vapore acqueo ($RH < 85\%$). In ogni caso, la maggior parte degli eventi campionati ($> 80\%$ dei casi) si verifica in condizioni di RH media $> 90\%$. Sono stati quindi effettuati alcuni campionamenti di va-

pore acqueo e pioggia contemporaneamente e si è valutato quanto si discosta la composizione isotopica del vapore stimata all'equilibrio con la pioggia da quella effettivamente misurata nel vapore acqueo. Sono stati svolti in totale 12 test durante la campagna di campionamento, compreso il test che è stato utilizzato per valutare la temperatura di intrappolamento visto nella sezione 4.1.3. Le date dei singoli test sono riportate in Tabella 8.3 mentre si riporta il confronto tra composizione isotopica misurata nel vapore e stimata all'equilibrio negli scatterplot di Figura 8.13.

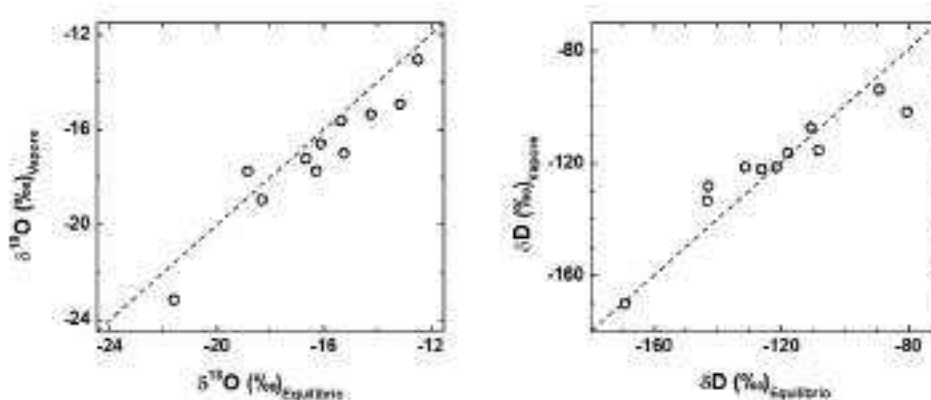


Figura 8.13: Confronto tra composizione isotopica del vapore all'equilibrio con la precipitazione e composizione isotopica del vapore misurata. La retta tratteggiata rappresenta la relazione 1:1.

La correlazione tra composizione isotopica del vapore stimata dalle precipitazioni e composizione isotopica del vapore è evidentemente robusta, calcolando infatti le rette di regressione per $\delta^{18}O$ e δD si ottengono coefficienti di determinazioni elevati ($R^2 > 0.94$) e coefficienti angolari prossimi all'unità (0.89 ± 0.06 e 0.83 ± 0.06 per $\delta^{18}O$ e δD , rispettivamente). Tuttavia, se si considerano le differenze per le singole osservazioni (Tabella 8.3) si può notare che in valore assoluto queste ultime possono raggiungere diverse unità ‰, specialmente per δD . In particolare, l'eccesso di deuterio non viene assolutamente conservato in questo confronto ($R^2 < 0.1$, grafico non riportato) suggerendo che l'area di studio potrebbe essere soggetta a forte rievaporazione delle piogge. Da ciò consegue che i fenomeni di frazionamento cinetico pioggia-vapore rivestono un ruolo importante nella descrizione della composizione delle precipitazioni locali. La composizione isotopica del vapore o della pioggia, quindi, non può essere determinata accuratamente tramite un semplice confronto basato sul frazionamento all'equilibrio.

Tabella 8.3: Differenza tra composizione isotopica del vapore misurata e stimata dai singoli eventi di pioggia calcolata come: $\delta_{Vapore} - \delta_{Equilibrio}$. Lo scostamento percentuale dall'equilibrio è calcolato come: $(\delta_{Vapore} - \delta_{Equilibrio})/\delta_{Equilibrio}$.

Data (gg/mm/aaaa)	$\Delta\delta^{18}O$ (‰)	$\Delta\delta D$ (‰)	Scostamento $\delta^{18}O$ (%)	Scostamento δD (%)
30/01/2015	0.80	11.25	-2.7	-5.0
28/10/2015	-0.27	3.38	1.8	-3.1
29/10/2015	-0.48	0.11	3.0	-0.1
21/12/2015	-0.55	4.03	3.3	-3.2
14/01/2016	-0.63	9.89	3.4	-6.9
03/02/2016	-1.12	-7.20	7.9	6.7
12/02/2016	-1.76	1.40	11.5	-1.2
16/02/2016	-1.57	-0.90	7.3	0.5
19/05/2016	-1.80	-21.40	13.7	26.6
09/06/2016	-1.48	10.00	9.1	-7.6
10/06/2016	1.08	14.67	-5.7	-10.3
16/06/2016	-0.57	-4.62	4.6	5.2
Media	-0.70	1.72	4.8	0.0
Min / Max	-1.8/1.08	-21.4/14.67	-5.7/13.7	-10.3/26.6

8.3.2 Evaporazione delle precipitazioni dalla base della nuvola al suolo

Come si è visto in Figura 8.9 molti degli eventi di precipitazione campionati si trovano ben al di sotto della LMWL. Si è scelto quindi di assegnare l'etichetta di campione parzialmente evaporato quando l'eccesso di deuterio fosse inferiore a zero. La scelta del valore 0‰ è arbitraria ma è stata dettata dal fatto che durante l'evaporazione, governata da processi di frazionamento cinetico, il vapore si arricchisce di deuterio in misura maggiore di quanto ci si aspetterebbe dal rapporto con l'ossigeno-18. Se quindi il vapore mostra un incremento dell'eccesso di deuterio, la massa d'acqua parzialmente evaporata ne mostrerà un abbassamento. Qualitativamente si è osservato che durante una precipitazione, se la colonna d'aria sopra Venezia risultava sottosatura, la composizione isotopica finale del campione era caratterizzata da valori molto bassi di eccesso di deuterio. Non avendo a disposizione profili di umidità per l'area di campionamento sono state usate le reanalisi ERA-Interim con risoluzione orizzontale $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ e 37 livelli verticali (da 10 m a 12000 m circa). Si riportano come esempio in Figura 8.14 5 profili verticali di RH durante alcuni eventi di pioggia a Maggio e a Ottobre 2015.

Il fenomeno dell'evaporazione delle gocce di pioggia non sembra invece avere una relazione con l'intensità della precipitazione stessa come dimostra il caso di Ottobre di Figura 8.14b, dove precipitazione più abbondante è comunque associata ad eccesso di deuterio negativo. L'umidità degli strati atmosferici più bassi quindi potrebbe avere significative ripercussioni sulla composizione isotopica finale delle precipitazioni anche se non si è osservata nessuna correlazione tra composizione isotopica misurata e condizioni di

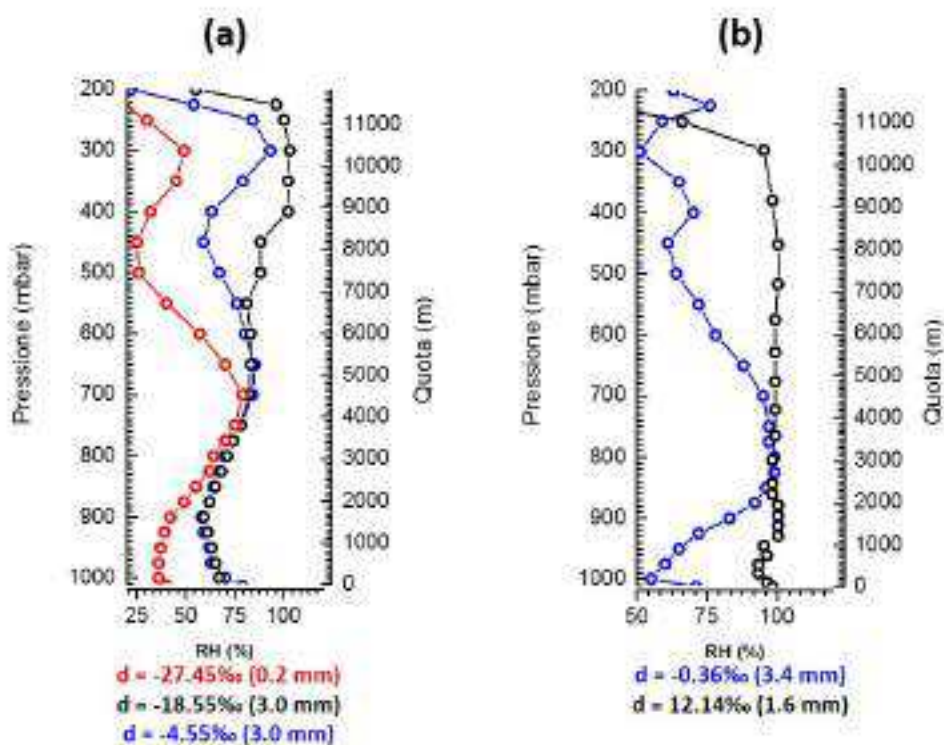


Figura 8.14: Profili verticali di RH a Venezia durante alcuni eventi di pioggia campionata nel mese di (a) Maggio e (b) Ottobre 2015. I profili sono stati estratti da dati Era-Interim per Venezia ed hanno una risoluzione temporale di 6 ore. Il colore del profilo è associato alla misura di eccesso di deuterio (d) misurata per quel determinato evento.

umidità durante l'evento di pioggia. Per determinare come RH negli strati atmosferici più bassi può favorire l'evaporazione parziale dei campioni di precipitazione è stato adottato un semplice approccio. Un qualsiasi campione di pioggia al momento della sua formazione (alla base della nuvola) sarà caratterizzato da una composizione isotopica δ_i . Se l'atmosfera tra la base della nuvola e il suolo è sottosatura il campione sarà soggetto ad evaporazione. Tale fenomeno sul piano $\delta^{18}O$ - δD si traduce in uno spostamento lungo una linea di evaporazione, e cioè con coefficiente angolare più basso rispetto alla LMWL. La precipitazione campionata al suolo quindi, con composizione isotopica δ_f risulterà al di sotto della LMWL e sarà distanziata da essa, in prima approssimazione, proporzionalmente a quanto è evaporata. Poiché quello che viene effettivamente misurato è δ_f risulta possibile ricostruire la composizione isotopica iniziale ($\delta^{18}O_i$ e δD_i) del campione mediante le equazioni 8.1 e

8.2:

$$\delta D_i = \frac{b_{LMWL} - \left(\frac{a_{LMWL}}{a_{EL}}\right) * (\delta D_f - a_{EL} * \delta^{18}O_f)}{1 - \frac{a_{LMWL}}{a_{EL}}} \quad (8.1)$$

$$\delta^{18}O_i = \frac{\delta D_i - b_{LMWL}}{a_{LMWL}} \quad (8.2)$$

dove a_{LMWL} è la pendenza della LMWL, b_{LMWL} è l'intercetta della LMWL e a_{EL} è la pendenza della linea di evaporazione. L'intercetta della linea di evaporazione non compare nell'equazione 8.1 poiché viene calcolata per ciascun campione ed è rappresentata dal termine $(\delta D_f - a_{EL} * \delta^{18}O_f)$. Avendo a disposizione diversi campioni di acque superficiali (Capitolo 9) si è deciso di utilizzare il modello di regressione lineare calcolato su quei campioni come linea di evaporazione (i.e. $\delta D = 6.73\delta^{18}O + 0.2\text{‰}$, Figura 9.4). Applicando le

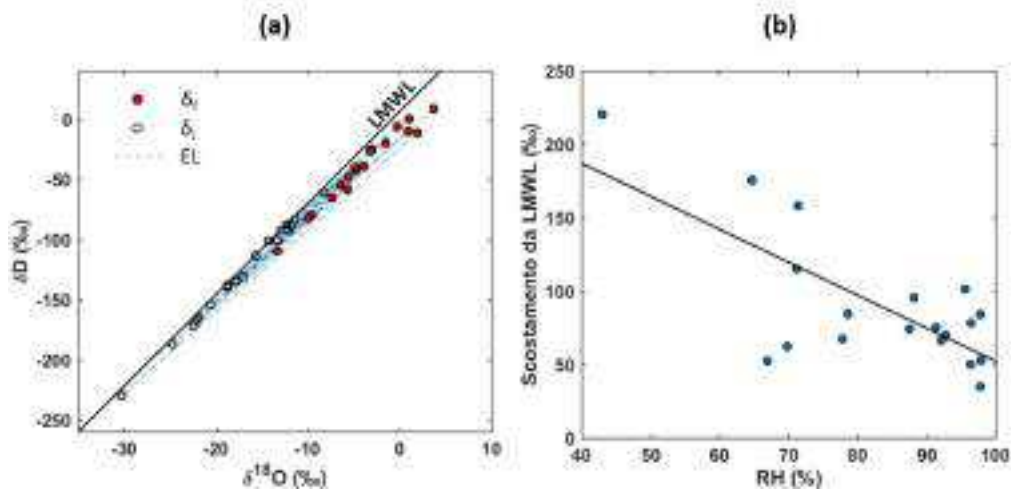


Figura 8.15: Ricostruzione della composizione isotopica iniziale delle precipitazioni da campioni parzialmente evaporati. (a) I campioni raccolti con composizione isotopica δ_f sono traslati verso la LMWL lungo una linea di evaporazione (EL, $\delta D = 6.73 * \delta^{18}O$) fino al valore stimato δ_i . (b) Relazione tra la distanza $|\delta_f, \delta_i|$ sul piano sul piano $\delta^{18}O$ - δD e l'umidità relativa media misurata durante l'evento di pioggia. La linea nera rappresenta la retta di regressione con equazione $distanza = -2.2(\pm 0.5) * RH + 277(\pm 44)$, $R^2=0.50$.

sudette equazioni tutti i campioni evaporati vengono traslati sopra la LMWL ma assumono valori di eccesso di deuterio troppo elevati. Infatti, mentre il valore medio di eccesso di deuterio ($\pm\sigma$) per i campioni non evaporati è pari a $8\pm 4\text{‰}$, quello che si ottiene con questo metodo è $15\pm 3\text{‰}$. Si è quindi deciso di optare per un metodo alternativo e cioè fissare il valore di eccesso

di deuterio che deve essere raggiunto durante il calcolo della composizione isotopica iniziale. Il valore di eccesso di deuterio da raggiungere è stato fissato come la media delle osservazioni sui campioni non evaporati (8‰) a cui viene aggiunto un valore casuale compreso nell'intervallo $\pm\sigma$ (4‰). In questo modo i valori di δ_i ottenuti presentano valori più vicini a quelli effettivamente misurati durante la campagna⁹. Vengono riportati in Figura 8.15a i valori misurati nelle precipitazioni parzialmente evaporate (δ_f) e viene mostrato come questi sono riportati verso la LMWL lungo la linea di evaporazione fino a raggiungere δ_i . Esiste una buona correlazione tra la distanza percorsa da ciascun campione lungo la linea di evaporazione ($|\delta_f, \delta_i|$) e l'umidità media misurata durante ciascun evento di pioggia ($R=-0.72$). Tale relazione, visibile in Figura 8.15b, dimostra che l'atmosfera sottosatura vicino al suolo è probabilmente la causa principale della rievaporazione dei campioni raccolti durante la campagna di campionamento.

8.3.3 Aree sorgenti delle precipitazioni

La provenienza delle masse d'aria durante la campagna di campionamento delle precipitazioni è stata stimata con le retrotraiettorie (-120 h) in maniera analoga a quanto visto per il vapore (sezione 4.3.1). Tuttavia, dato che la quota a cui si sviluppano le piogge può interessare le prime migliaia di metri (MetOffice, 2017), il calcolo delle retrotraiettorie è stato fatto partire da tre quote: 500, 1000 e 2000 m. In questo modo viene descritta, in maniera approssimata, la provenienza (e il trasporto) dell'intera colonna d'aria sopra il sito di campionamento. In base ai singoli orari dei campionamenti delle precipitazioni evento è stata calcolata una terna di retrotraiettoria per ogni ora di raccolta dei campioni¹⁰ per un totale di 1055 retrotraiettorie. Poiché il calcolo così effettuato interessa gli strati più alti dell'atmosfera, in cui la velocità del vento è maggiore, l'area interessata dalle retrotraiettorie risulta più estesa, come visibile in Figura 8.16. La provenienza delle masse d'aria mostra un trasporto atmosferico preferenziale con direttrice NW-SE, in maniera del tutto analoga a quanto visto per il vapore acqueo (Figura 4.19).

La suddivisione in cinque cluster mostra che più di un terzo (C2) delle masse d'aria sono approssimate da un'unica retrotraiettoria che circola sopra la penisola italiana e sopra i mari Tirreno e Adriatico. I cluster C1 e C3 mostrano il trasporto atmosferico proveniente dal Nord Europa e dalla zona artica mentre i cluster C4 e C5 rappresentano masse d'aria di origine Atlantica. La differenza principale tra i cluster C1 e C3, ed in maniera analoga C4

⁹Per un confronto tra i due metodi si veda l'allegato I, sezione S1.

¹⁰Il valore minimo di durata del campionamento in questo modo viene approssimato ad un'ora.

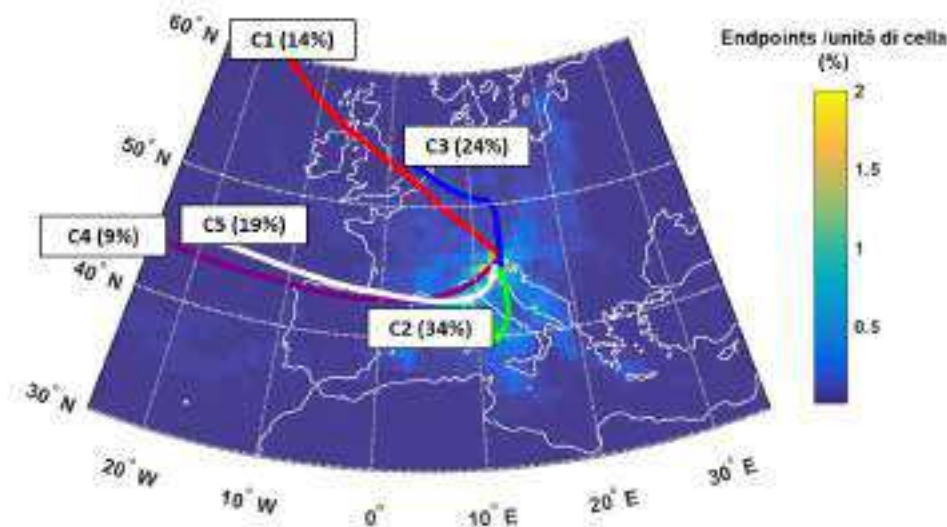


Figura 8.16: Analisi di frequenza delle retrotraiettorie (-120h, quota di partenza 500 1000 e 2000 m) durante la campagna di campionamento 2015-2016 delle precipitazioni. La scala riporta il numero di endpoint per unità di cella. Le linee C1-C5 rappresentano le retrotraiettorie raggruppate in 5 cluster principali. Il numero tra parentesi indica la percentuale di retrotraiettorie incluse in quel determinato cluster.

e C5, è la distanza interessata dalla retrotraiettoria media. I cluster C3 e C5 infatti sono caratterizzati da minor distanza percorsa rispetto ai cluster C1 e C4.

Sono state quindi determinate le principali aree sorgenti delle precipitazioni ma, a differenza di quanto mostrato nella sezione 4.3.1, il flusso di vapore acquisito dalla massa d'aria (mm h^{-1}) è stato diviso per la quantità totale di precipitazione campionata durante la campagna [mm] e moltiplicato per la durata totale delle retrotraiettorie ($120 \cdot \#$ di retrotraiettorie/3) così da ottenere un contributo percentuale di vapore acqueo dalle aree sorgenti. L'area di ricarica delle precipitazioni a Venezia, come si può osservare da Figura 8.17, risulta molto più ampia di quella stimata per il vapore misurato a livello del suolo. Si può affermare che, a parte un consistente contributo locale nei pressi del sito di campionamento, le principali aree di ricarica sono il mare Adriatico, il mar Tirreno ed il mar Ligure. È interessante notare che l'approccio lagrangiano esclude sistematicamente gran parte della penisola Italiana eccetto una parte del nord Italia (pianura padana). Andando a valutare l'apporto di umidità dei singoli cluster in funzione della distanza del sito di campionamento è ben visibile che vi sono tre mode, ~ 150 km, ~ 650 km e ~ 1100 km. Tra queste tre mode, il massimo si registra nel secondo caso, cioè a ~ 650 km dal sito di campionamento ed il gruppo caratteristico

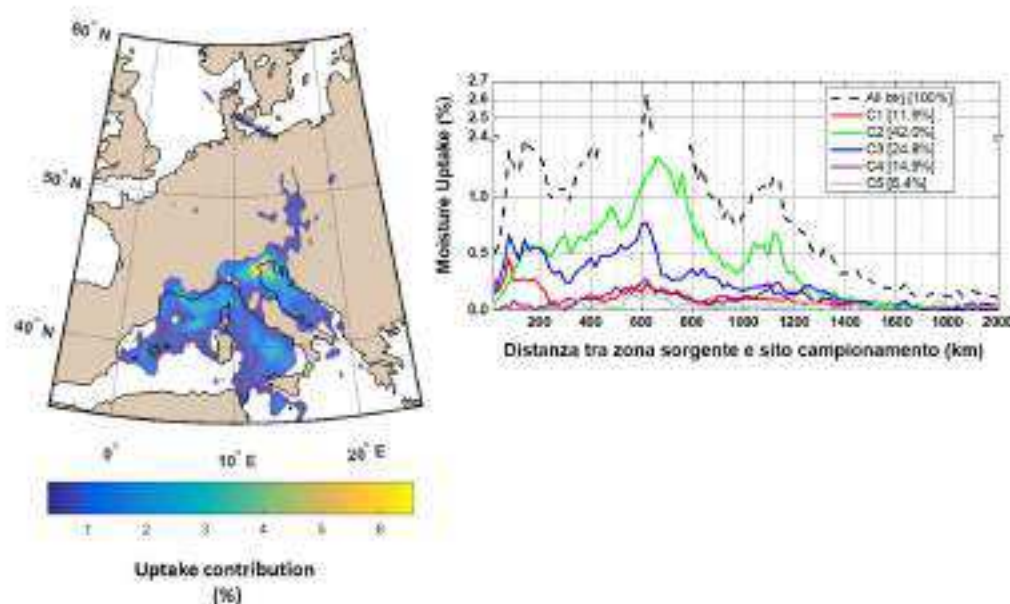


Figura 8.17: **Sinistra:** aree sorgenti delle precipitazioni a Venezia (2015-2016) espresse in contributo percentuale sulle precipitazioni totali misurate a Venezia (722 mm). **Destra:** distanza tra il sito di campionamento e le sorgenti di umidità suddivise per cluster espresse in contributo percentuale sull'umidità acquisita dalle masse d'aria (tra parentesi quadre).

per questo picco è il cluster 2, cioè quello che raggruppa le masse d'aria con maggior apporto di umidità (42%) provenienti dai mari Adriatico e Tirreno. Il cluster 1 invece, che raggruppa masse d'aria di origine settentrionale, è caratterizzato quasi esclusivamente da apporto locale.

8.3.4 Composizione isotopica delle precipitazioni e provenienza delle masse d'aria

Considerando interamente il dataset delle osservazioni della composizione isotopica delle precipitazioni non si è osservata nessuna correlazione significativa con i parametri meteorologici delle aree sorgenti. Le possibili relazioni tra composizione isotopica delle precipitazioni e provenienza delle masse d'aria è stata quindi stimata qualitativamente con la tecnica CWT.

Le mappe di $\delta^{18}O$ e d sono riportate in Figura 8.18. A differenza di quanto osservato con il vapore non c'è una netta distinzione tra settori di provenienza delle masse d'aria, eccetto per l'area atlantica estremamente circoscritta ad ovest della penisola iberica, caratterizzata da valori di $\delta^{18}O < 12\text{‰}$. Per

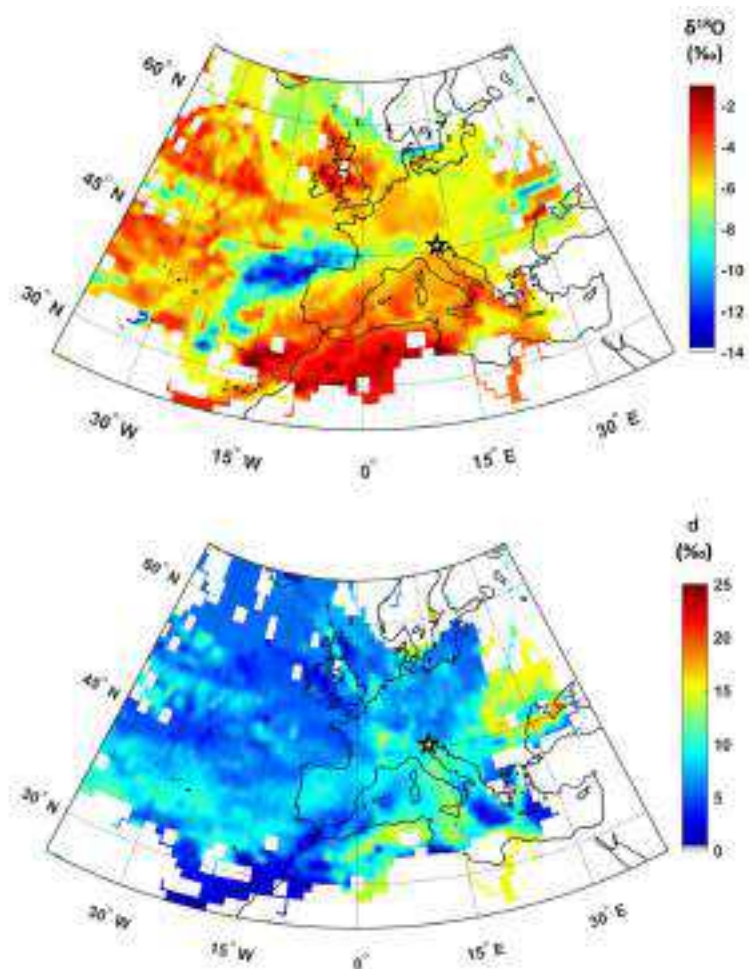


Figura 8.18: Relazione tra provenienza delle masse d'aria e composizione isotopica delle precipitazioni campionate a Venezia (stella). L'area caratterizzata da valori di $\delta^{18}O < -12\text{‰}$ è relativa all'unico evento di pioggia di Novembre 2015.

quanto riguarda l'eccesso di deuterio invece, si può affermare che le aree di provenienza che caratterizzano le precipitazioni a Venezia con valori più alti sono l'area Mediterranea e parte dell'est Europa. Nel primo caso, gli elevati valori di eccesso di deuterio misurati nel vapore acqueo atmosferico (Gat *et al.*, 2003) potrebbero essere una spiegazione plausibile. Nel secondo caso invece potrebbe essere più importante il contributo di riciclaggio di umidità atmosferica sopra il continente (Pfahl e Sodemann, 2014).

Entrando nel particolare per l'area caratterizzata da bassi valori di $\delta^{18}O$, da un paragone con Figura 8.16, si può affermare che essa è interessata dal passaggio dei cluster 4 e 5. A loro volta, C4 e C5, includono le retrotraiettorie calcolate per l'evento di pioggia datato 21 Novembre 2015, l'unico

evento relativo a quel mese. Sono state quindi indagate le aree sorgenti dell'umidità riguardanti quel singolo evento, la mappa risultante è riportata in Figura 8.19. Come si può vedere, le piogge di Novembre 2015, caratterizzate da acqua estremamente impoverita di ^{18}O , hanno origine principalmente Atlantica. L'origine oceanica e lo scarso contributo di umidità riciclata sono inoltre rispecchiate dall'eccesso di deuterio che non risulta particolarmente elevato (5‰) nelle precipitazioni di Novembre 2015. Le masse d'aria quindi, prima di raggiungere il sito di campionamento, sarebbero state sottoposte principalmente ad un processo di forte distillazione (effetto continentalità).

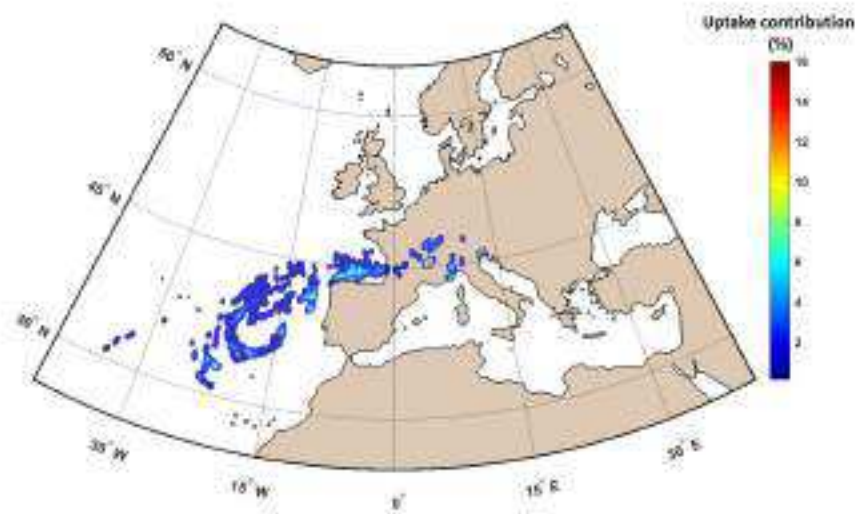


Figura 8.19: Contributo percentuale di umidità per il singolo evento di pioggia del 21 Novembre 2015.

8.3.5 Composizione isotopica delle precipitazioni e parametri meteorologici delle aree sorgenti: il caso di Ottobre 2015

Come anticipato nella sezione 8.3.4 non si è osservata alcuna correlazione significativa tra i parametri meteo delle zone sorgenti dell'umidità e la composizione isotopica delle precipitazioni se viene considerato l'intero dataset. Tuttavia, durante il mese di Ottobre 2015 si è osservata una correlazione significativa tra l'eccesso di deuterio e le condizioni di umidità delle aree sorgenti (RH_{SST}). Ottobre 2015 risulta, subito dopo Febbraio 2016, il mese in cui si sono campionati più eventi di pioggia. Come si può vedere nel box plot di Figura 8.6, la variabilità della composizione isotopica dei singoli eventi è limitata se confrontata con gli altri mesi. Oltre il 70% degli eventi di pioggia è stato campionato in un periodo abbastanza limitato di tempo e cioè tra il 13 e il 20 Ottobre 2015. Si riporta in Figura 8.20 l'andamento temporale

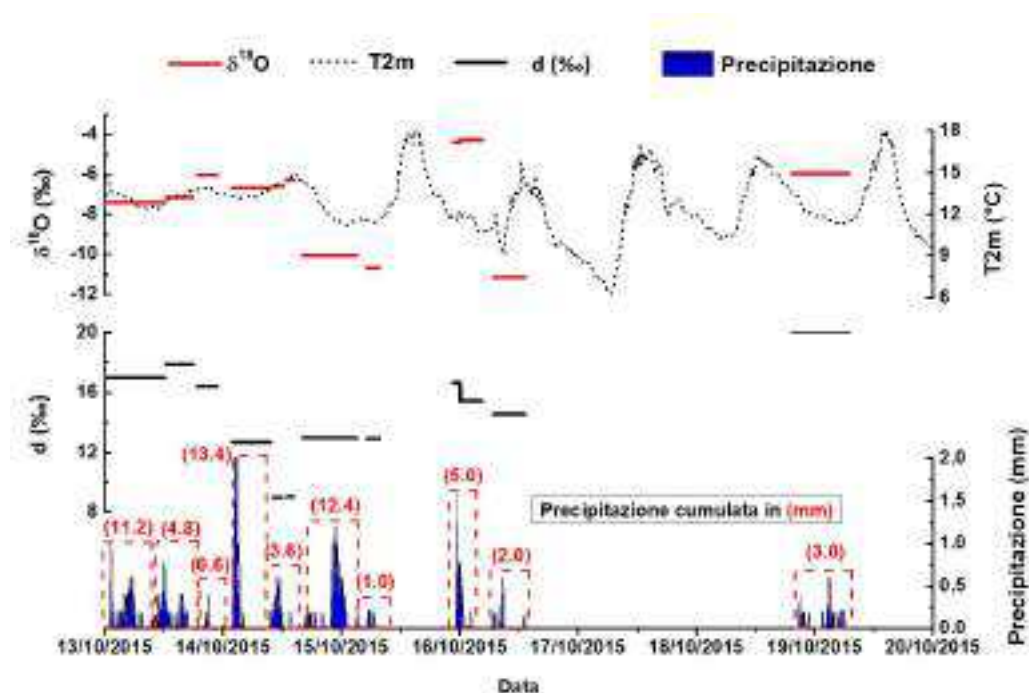


Figura 8.20: Andamento temporale di $\delta^{18}O$ e d nelle precipitazioni dal 13 al 20 Ottobre 2015. Sono riportate per confronto la T2m misurata presso il sito di campionamento e l'andamento della precipitazione con risoluzione di 10 minuti. I numeri tra parentesi indicano la precipitazione cumulata durante il singolo evento.

del segnale isotopico nelle precipitazioni ($\delta^{18}O$ e d) confrontato con l'andamento della temperatura misurata al suolo (T2m). Non è stata identificata alcuna correlazione significativa tra $\delta^{18}O$ e T2m né tra d e RH_{SST} riferendosi ai parametri meteorologici locali anche se è chiaramente visibile che i valori più bassi di $\delta^{18}O$ sono stati misurati su campioni prelevati durante abbassamenti della temperatura. Nel periodo 14-16 Ottobre si osserva infatti il caratteristico andamento a V (Rindsberger *et al.*, 1990) per $\delta^{18}O$ associato al passaggio di un fronte freddo. Per avere un quadro delle aree sorgenti del periodo d'interesse viene mostrata in Figura 8.21 la mappa con i contributi percentuali di umidità alle precipitazioni di quel periodo.

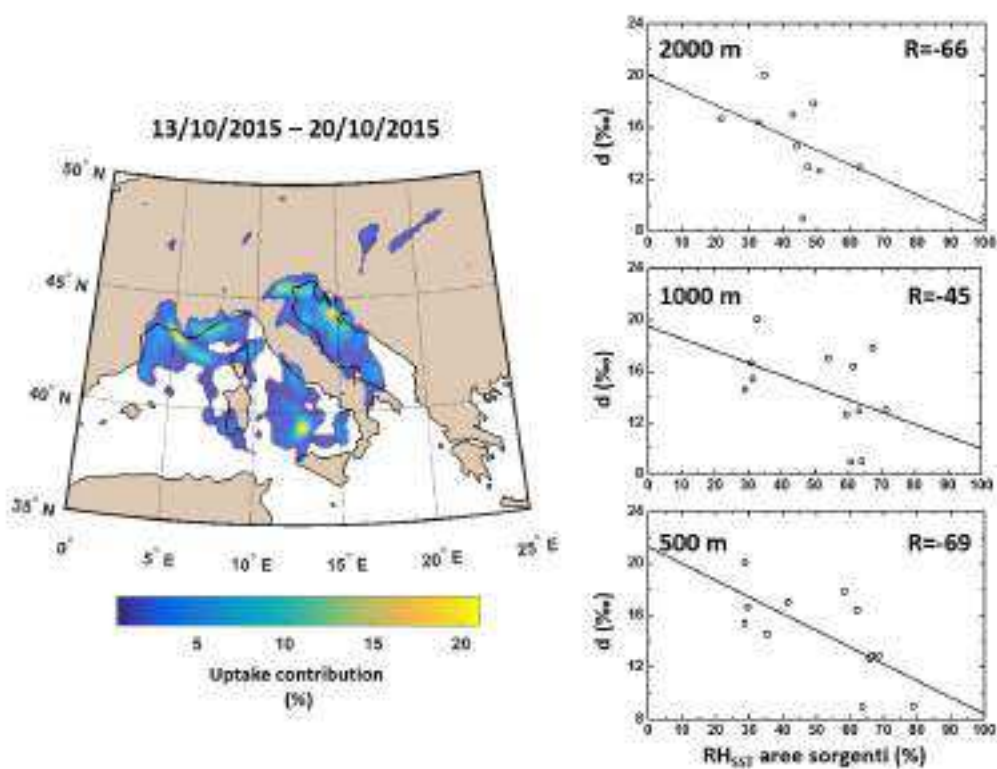


Figura 8.21: **A sinistra:** principali aree sorgenti delle precipitazioni campionate a Venezia tra il 13 e il 20 Ottobre 2015. L'unità di misura è espressa come contributo percentuale sulle precipitazioni campionate a Venezia durante il periodo d'interesse (56 mm). **A destra:** relazione tra eccesso di deuterio (d) misurato nelle precipitazioni a Venezia e RH_{SST} delle aree sorgenti. Per ciascun grafico si riporta la quota di partenza delle retrotraiettorie (in m slm) e il coefficiente di correlazione di Pearson (R).

Come si può osservare i principali contributi di umidità sono di origine marina e cioè il Mare Adriatico, il basso Tirreno e Mar Ligure-Mare delle Baleari. È quindi possibile che il maggior contributo marino e lo scarso rimescolamento

con altre masse d'aria abbia contribuito a conservare RH_{SST} come buon stimatore dell'eccesso di deuterio nelle precipitazioni. Tuttavia, la correlazione risulta migliore se vengono considerate le retrotraiettorie alla quota inferiore (500 m). Si può quindi ipotizzare che sia quella la quota principale in cui si sono sviluppate le precipitazioni sopra Venezia.

Analisi esplorativa della composizione isotopica e chimica delle acque superficiali della Laguna di Venezia

Nei precedenti capitoli si è più volte evidenziato come la Laguna di Venezia possa avere un effetto importante nel governare la composizione isotopica del vapore acqueo nel primo entroterra. Durante la campagna 2015-2016 è stato quindi effettuato un campionamento esplorativo delle acque superficiali della laguna per determinarne la composizione isotopica e chimica. Vengono evidenziati forti gradienti E-W e SW-NE, in accordo con l'immissione di acque dolci-marine e con la suddivisione della laguna in tre sottobacini, rispettivamente. Durante periodi di elevata umidità, l'equilibrio isotopico liquido/vapore potrebbe quindi instaurarsi con le acque della laguna più interne. Una fortissima relazione lineare ($R > 0.98$) emerge tra la composizione isotopica e la salinità. Stimando la composizione isotopica del membro di mescolamento di acqua dolce dalla suddetta relazione e utilizzando un modello di mescolamento binario con l'acqua di mare si può affermare che l'acqua superficiale interessata dal campionamento (i.e. i primi 50 cm) sia composta al 78% da acqua di mare e al 22% da acqua dolce. Un'ampia parte di questo capitolo è dedicata alle mappe, ottenute mediante kriging, della composizione isotopica ($\delta^{18}O$ ed eccesso di deuterio) e chimica (Na, As e Co) delle acque superficiali della Laguna di Venezia. Tali mappe possono essere considerate come un'istantanea della distribuzione superficiale delle variabili indagate poiché il campionamento è stato effettuato durante una sola giornata con una minima variazione di marea.

Viene comunemente utilizzato il termine *Isoscape* per riferirsi a mappe di variazione della composizione isotopica in una determinata matrice nello spazio geografico (Bowen *et al.*, 2007). Tali variazioni isotopiche sono prodotte da processi naturali e/o antropici che possono essere descritti sia da modelli deterministici che statistici. Studi precedenti sulla composizione isotopica dell'acqua superficiale della Laguna di Venezia sono limitati a pochissime osservazioni perlopiù collegate all'idrogeologia e alla salinizzazione degli acquiferi superficiali (Gattacceca *et al.*, 2009; Rapaglia *et al.*, 2010). La Laguna di Venezia è un perfetto esempio di *Isoscape* per gli isotopi di idrogeno e ossigeno in quanto è un'area di transizione, relativamente circoscritta, che connette acque continentali con acque marine. Parlare quindi di composizione isotopica media della Laguna di Venezia è limitativo poiché si tratta di un'area soggetta ad intensi gradienti che possono mutare velocemente nel tempo¹. Per supportare la tesi che sia la Laguna di Venezia e non il mare ad influenzare la composizione isotopica del vapore in area lagunare e nel primo entroterra è stato necessario determinare quale fosse la composizione isotopica delle acque superficiali in quest'area. Inoltre, l'occasione di questo campionamento è stata sfruttata per effettuare alcune analisi fisico-chimiche dell'acqua lagunare così da evidenziare le relazioni che possono esistere tra la distribuzione degli elementi chimici e gli isotopi nelle acque di transizione. In aggiunta alle analisi di campagna (temperatura, conducibilità, salinità, ossigeno disciolto, pH, Eh, clorofilla "a" e torbidità), di cui la letteratura abbonda, sono state studiate le concentrazioni di alcuni elementi maggiori (concentrazione $\geq 0.1 \mu\text{g L}^{-1}$: Na, Mg, S, K e Ca) e minori (concentrazione $< 0.1 \mu\text{g L}^{-1}$: V, Cr, Mn, Co, Ni e As) in quanto, allo stato attuale, non vi sono studi a riguardo che si estendono su tutta l'area lagunare.

9.1 Materiali e metodi

9.1.1 Campionamento di acque superficiali

Per determinare la composizione isotopica ed elementale delle principali acque superficiali della Laguna di Venezia sono stati prelevati 39 campioni di acqua lagunare e 10 campioni tra corsi d'acqua che si immettono direttamente in laguna e che sfociano all'esterno del bacino lagunare. La posizione dei punti di campionamento (LP per la laguna, IL per i corsi d'acqua) è mostrata nella mappa di Figura 9.1 dove vengono riportate anche le date dei suddetti campionamenti.

¹Basti pensare che il 60% dell'acqua della laguna viene scambiato in ogni ciclo di marea (12 ore) (Masiol *et al.*, 2014).

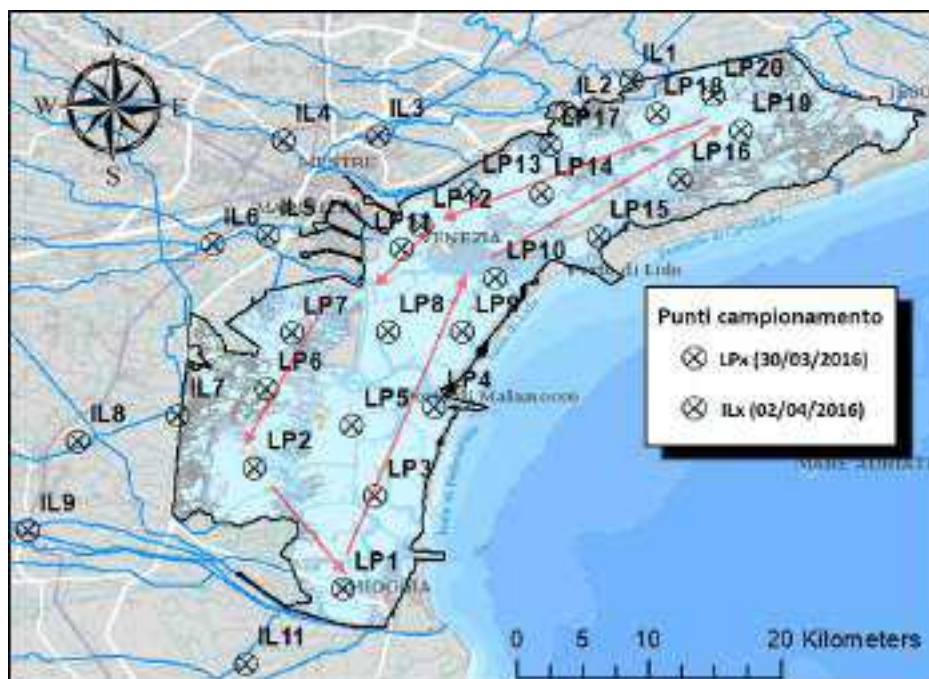


Figura 9.1: Punti di campionamento per la determinazione della composizione isotopica ed elementare delle acque superficiali della Laguna di Venezia. Si riportano con LP le posizioni dei siti di campionamento all'interno della laguna. Le frecce rosse indicano il tragitto compiuto in barca durante le attività di campionamento partendo da LP7. Si riportano con IL le posizioni dei siti di campionamento sui principali corsi d'acqua dolce attorno alla laguna.

Il campionamento dell'acqua lagunare si è svolto il 30 Marzo 2016 con un'imbarcazione *Carolina Skiff 17DLX* messa a disposizione da *Laguna Project S.N.C.* Come mostrato in Figura 9.2, i campioni sono stati raccolti approfittando del minimo di escursione di marea del 30-31 Marzo 2016, così da avere la minima influenza per quanto riguarda l'immissione di acqua marina all'interno della laguna. Si è scelto inoltre di campionare in un'unica giornata, indicativamente dalle 8:00 alle 18:00 (UTC+2), in quanto precedenti studi hanno dimostrato che il tempo di residenza dell'acqua nella Laguna di Venezia varia da un giorno fino a un mese, in funzione della distanza dalle bocche di porto (Cucco e Umgiesser, 2006).

Presso ciascun sito di campionamento sono stati prelevati due campioni d'acqua (150 ml), uno superficiale e uno profondo. Il campione di acqua superficiale è stato prelevato in condizioni di acqua calma, dopo cioè essersi avvicinati al punto di prelievo a motore spento, sporgendosi da un lato dell'imbarcazione e immergendo il contenitore al di sotto del pelo dell'acqua. Il campione di acqua profonda è stato prelevato invece con una pompa a

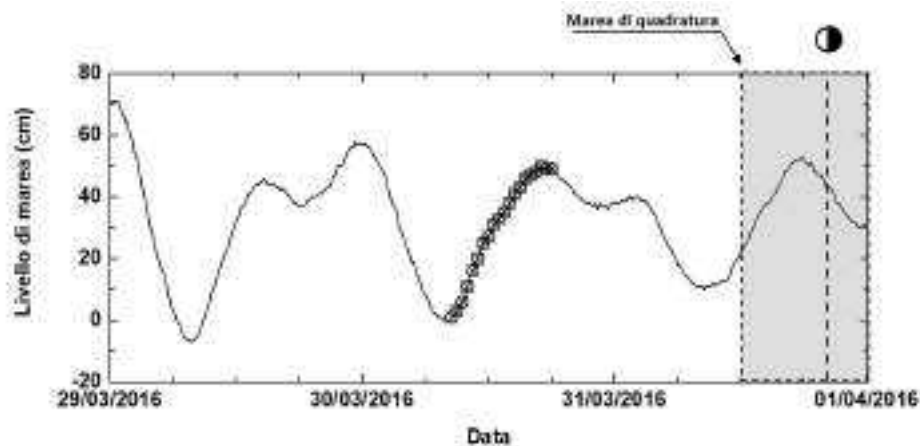


Figura 9.2: Andamento dell'altezza di marea misurata a punta della Salute dal 29 Marzo al 1 Aprile 2016. I circoletti indicano il momento in cui è stata campionata l'acqua della Laguna di Venezia. Vengono mostrate fase lunare e marea di quadratura come riferimento.

immersione da 5 l min^{-1} , posizionata 50 cm sotto il pelo dell'acqua². Il campionamento dell'acqua profonda è stato sempre effettuato successivamente al campionamento superficiale. Durante l'acquisizione dei campioni profondi e superficiali è stato effettuato inoltre un profilo di temperatura [$^{\circ}\text{C}$], conducibilità [mS], salinità [PSU], ossigeno disciolto [%], pH, Eh, clorofilla "a" [$\mu\text{g l}^{-1}$] e torbidità [FTU] utilizzando una sonda multiparametrica *Idronaut 316*.

Il campionamento dell'acqua dai principali corsi d'acqua si è svolto il 2 Aprile 2016, a pochi giorni di distanza dal campionamento dell'acqua della laguna. I siti di campionamento sono stati scelti in modo da includere i principali immissari (7 campioni) della Laguna di Venezia (Zuliani *et al.*, 2005) e due fiumi di controllo che sfociano entro pochi chilometri dalla Laguna (3 campioni, fiumi Brenta e Sile). I campioni d'acqua sono stati prelevati immergendo un secchio di volume 1 l, munito di zavorra, al centro del corso d'acqua ad una profondità indicativa di 1 metro³. Presso il punto di campionamento IL9 (Brenta) non è stato possibile prelevare l'acqua al centro del fiume. Dall'argine sinistro si è provveduto a lanciare il secchio per poi trascinarlo fino alla sponda. Per tutti i punti di prelievo, subito dopo la raccolta con il secchio, è stata trasferita un'aliquota dei campioni all'interno di contenitori di HDPE da 25 ml.

Sia i campioni di acqua lagunare che i campioni dei corsi d'acqua sono stati mantenuti al buio durante la raccolta e congelati al termine della giornata

²Per minimizzare la contaminazione con i campionamenti precedenti la pompa è stata avvinata per circa 15 secondi.

³Il secchio è stato avvinato a tale profondità per circa 15-20 secondi.

di campionamento fino al momento dell'analisi.

9.1.2 Analisi dei campioni

La composizione isotopica dei campioni d'acqua della laguna e dei corsi d'acqua è stata determinata mediante IRMS (Thermo-Fisher, Delta Plus Advantage) senza nessun tipo di pre-trattamento. I campioni sono stati quindi calibrati con i seguenti standard di laboratorio: MSW ($\delta^{18}O = 0.35(\pm 0.03)\text{‰}$, $\delta D = 2.3(\pm 0.5)\text{‰}$) e TS ($\delta^{18}O = -8.18(\pm 0.02)\text{‰}$, $\delta D = -52.2(\pm 0.4)\text{‰}$).

Per i soli campioni di acqua della laguna è stata determinata anche la concentrazione di Na, Mg, S, K, Ca [mg l^{-1}] (elementi *maggiori*) e V, Cr, Mn, Co, Ni, As [$\mu\text{g l}^{-1}$] (elementi *minori*), mediante le tecniche ICP-OES e ICP-MS, rispettivamente.

- **Elementi maggiori.** I campioni d'acqua sono stati dapprima acidificati con HNO_3 ⁴ (concentrazione finale 1% w/w) e opportunamente diluiti con acqua MilliQ[®] in rapporto 1:100. Lo strumento IPC-OES è stato calibrato tramite la costruzione di rette di calibrazione partendo da una soluzione multi-elementale di Mg, S, K e Ca (10, 20, 40, 60, 100 mg l^{-1}), mentre è stata preparata una retta di calibrazione partendo da un unico standard per Na (10, 20, 40, 60, 100, 120 mg l^{-1})⁵. Le modalità di acquisizione dello spettro elettromagnetico con il sistema *Dual View* sono state impostate in assiale per gli elementi Mg, S, K e Ca, mentre in radiale per il solo Na. Durante ciascun giro di analisi sono state inserite due soluzioni di controllo per valutare l'attendibilità delle misure e cioè una soluzione di acqua marina artificiale⁶ e la soluzione multi standard *Multi-element Calibration Standard 3* della PerkinElmer⁷. I recuperi medi [%] misurati su 3 repliche⁸ per Na, Mg, S, K e Ca sono risultati essere 94, 77, 96, 93 e 93, rispettivamente.

⁴Fluka analytical, $\geq 65\%$ w/w.

⁵Standard ionici di 1 g l^{-1} , Carlo Erba Reagenti.

⁶L'acqua marina artificiale è stata prodotta in laboratorio partendo da sali cloruri con purezza analitica (NaCl , MgCl_2 e KCl) diluiti in acqua MilliQ[®]. Per le concentrazioni saline ci si è riferiti a quelle riportate in letteratura (ASTM, 1998; Kester *et al.*, 1967). La soluzione di acqua marina artificiale è stata diluita e acidificata in maniera del tutto analoga ai campioni.

⁷Utilizzata senza alcuna diluizione e già acidificata.

⁸All'inizio in mezzo e alla fine della corsa di analisi.

- **Elementi minori.** A causa dell'effetto matrice⁹, provocato dalla grande quantità di sali disciolti nei campioni d'acqua, sono stati valutati differenti metodi¹⁰ per determinare la concentrazione degli elementi minori nell'acqua della laguna senza tuttavia ottenere risultati quantitativi soddisfacenti. Si è quindi scelto di determinare la concentrazione dei suddetti elementi in via semi-quantitativa mediante Total Quant, diluendo i campioni in rapporto 1:10 e acidificandoli con HNO₃, analogamente alla determinazione con ICP-OES. Tutti gli elementi minori sono stati sondati in modalità KED, utilizzando He come gas di collisione. Poiché i campioni, nonostante la diluizione, presentano un'elevata concentrazione salina, i coni di focalizzazione sono stati smontati e puliti ogni dieci campioni. I valori di concentrazione sono stati normalizzati con la procedura di default del software SyngistixTM, utilizzando cioè un singolo punto a concentrazione nota (1 µg l⁻¹) ottenuto dalla diluizione della soluzione multi-elementale *Multi-element Calibration Standard 3* con acqua MilliQ[®]. Come standard interno è stata utilizzata una soluzione di Re con concentrazione 5 µg l⁻¹ sul volume finale.

9.2 Risultati

9.2.1 Composizione media della Laguna di Venezia

Si riportano in Tabella 9.1 i valori medi, minimi e massimi della composizione isotopica dei campioni di acqua lagunare¹¹ e degli immissari. Per i campioni di acqua lagunare vengono riportati sia i valori superficiali (campionamento sul pelo dell'acqua) che quelli profondi (-50 cm). Come si può osservare non c'è differenza significativa tra la composizione isotopica media dell'acqua in superficie e in profondità, il che farebbe pensare che la colonna d'acqua sia ben rimescolata. Risulta netta invece la differenza tra la composizione isotopica dell'acqua lagunare e quella dei corsi d'acqua, mediamente del 7.68 ‰, 51.9 ‰ e 9.6‰ per $\delta^{18}O$, δD ed eccesso di deuterio, rispettivamente. Poiché gli immissari in laguna sfociano tutti lungo il margine occidentale, mentre l'acqua marina entra solo dalle bocche di porto nel margine orientale,

⁹Per la tecnica ICP-MS si intendono con effetto matrice tutte le interferenze causate da specie ioniche dissolte nella soluzione da analizzare. In aggiunta alla deriva strumentale causata dalla deposizione dei sali sui coni è possibile che il segnale venga soppresso o amplificato dalla presenza di sali disciolti (Chen, 1995).

¹⁰In particolare sono stati effettuati diversi test utilizzando la procedura riportata da Leonhard *et al.* (2002).

¹¹Le posizioni dei singoli punti di campionamento, la composizione isotopica e la salinità dei campioni superficiali e profondi sono riportati nella Tabella S1 dell'allegato J.

Tabella 9.1: Composizione isotopica dei campioni di acqua superficiale e profonda (tra parentesi) dei campioni di acqua della Laguna di Venezia e dei principali immissari.

Acqua (Laguna/Immissari)	$\delta^{18}O$ (‰)	δD (‰)	d (‰)
Laguna			
Media	-0.98 (-0.94)	-6.4 (-6.1)	1.4 (1.4)
Val. minimo	-4.30 (-4.30)	-29.2 (-29.2)	-0.4 (-0.4)
Val. massimo	0.32 (0.32)	2.8 (2.8)	5.7 (5.7)
Immissari			
Media	-8.66	-58.3	11.0
Val. minimo	-9.20	-61.9	9.0
Val. massimo	-7.81	-51.4	12.3

Tabella 9.2: Concentrazione degli elementi chimici maggiori e minori nei campioni di acqua superficiali e profondi (tra parentesi) della Laguna di Venezia.

Elementi Maggiori	Na (mg l ⁻¹)	Mg (mg l ⁻¹)	S (mg l ⁻¹)	K (mg l ⁻¹)	Ca (mg l ⁻¹)
Media	6291 (5607)	732 (671)	467 (424)	237 (210)	209 (190)
Val. minimo	2985 (3600)	381 (424)	225 (271)	116 (135)	121 (132)
Val. massimo	9370 (9488)	1104 (1149)	723 (724)	392 (351)	321 (211)

Elementi Minori	V (μg l ⁻¹)	Cr (μg l ⁻¹)	Mn (μg l ⁻¹)	Co (μg l ⁻¹)	Ni (μg l ⁻¹)	As (μg l ⁻¹)
Media	2.8 (2.7)	0.4 (0.4)	6.2 (5.5)	0.1 (0.2)	0.8 (1.3)	2.0 (2.0)
Val. Minimo	1.3 (1.8)	0.1 (0.1)	2.3 (2.6)	0.1 (0.1)	0.1 (0.2)	0.8 (1.1)
Val. massimo	4.8 (4.5)	3.1 (0.9)	15.1 (11.4)	0.4 (0.5)	4.2 (3.5)	3.1 (3.3)

ci si aspetta di osservare un gradiente isotopico per le acque superficiali con direttrice E-W.

Si riportano in Tabella 9.2 le concentrazioni medie, minime e massime degli elementi indagati con le tecniche IPC-OES (minori) e ICP-MS (maggiori). La concentrazione degli elementi maggiori risulta essere circa la metà¹² (Drever, 1988) rispetto a quella attesa per l'acqua di mare.

Per valutare la compatibilità dell'origine dell'acqua lagunare con quella marina sono stati calcolati i fattori di arricchimento, visibili in Figura 9.3. Come elemento per la normalizzazione si è scelto di utilizzare Na. Risulta evidente che le concentrazioni relative degli elementi indagati sono compatibili con quelle dell'acqua di mare. Le concentrazioni degli elementi minori sono leggermente superiori rispetto a quelle attese, eccetto per As. L'elemento con EF più elevato risulta essere Mn (Ef=55), seguito da Co (Ef=7) e Ni (Ef=5). In ogni caso, mediamente, non appaiono significative differenze tra i campioni prelevati in superficie e quelli in profondità per quanto riguarda le concentrazioni indagate.

¹²Più precisamente, rispetto ai dati di letteratura le concentrazioni dell'acqua superficiale della laguna sono del 41%, 57%, 48%, 41% e 49% inferiori per Na, Mg, S, K e Ca, rispettivamente.

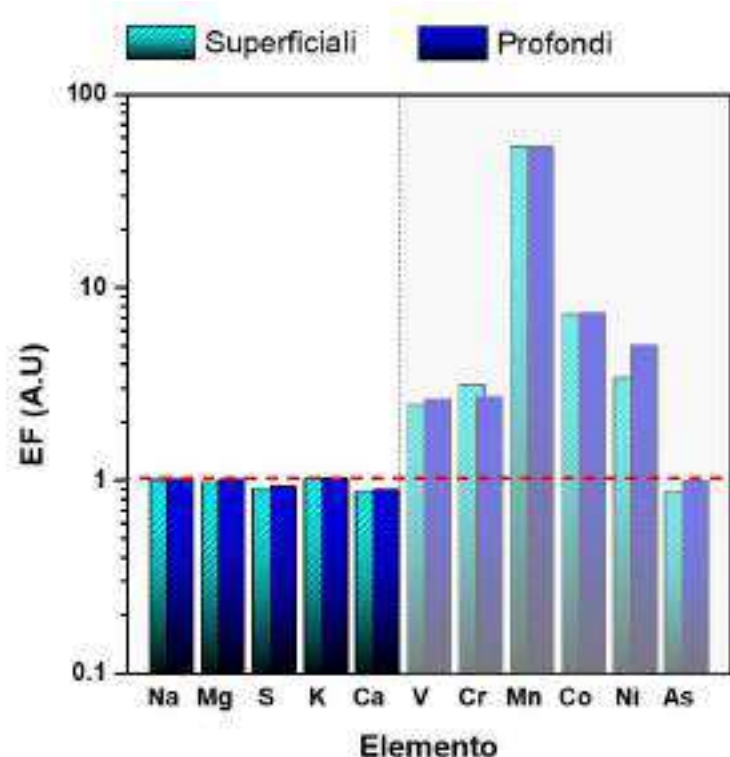


Figura 9.3: Fattori di arricchimento (Ef) nei campioni di acqua della Laguna di Venezia utilizzando come riferimento Na. La linea tratteggiata rossa indica una concentrazione pari a quella del fondo naturale. Gli elementi minori, analizzati in via semi-quantitativa, sono raggruppati nel rettangolo grigio.

9.2.2 Relazione $\delta^{18}O$ e δD nelle acque della Laguna di Venezia

Essendo la Laguna di Venezia un'area di transizione tra le acque continentali e quelle marine, la composizione isotopica delle sue acque risulta essere il prodotto del mescolamento tra due *end member* con composizione isotopica molto differente. Tuttavia, studiando la posizione dei soli campioni di acqua superficiale sul piano $\delta^{18}O$ - δD , è possibile determinare se le acque analizzate hanno subito parziale evaporazione. Pertanto si riporta nel grafico di Figura 9.4 il modello di regressione lineare che meglio rappresenta l'andamento dei dati su tale piano (classificata come una *Evaporation Line*, EL). Come si può osservare la retta di regressione possiede coefficiente angolare inferiore a quello determinato per le precipitazioni. Esso tuttavia, non è così basso come ci si potrebbe aspettare per una massa d'acqua soggetta a forte

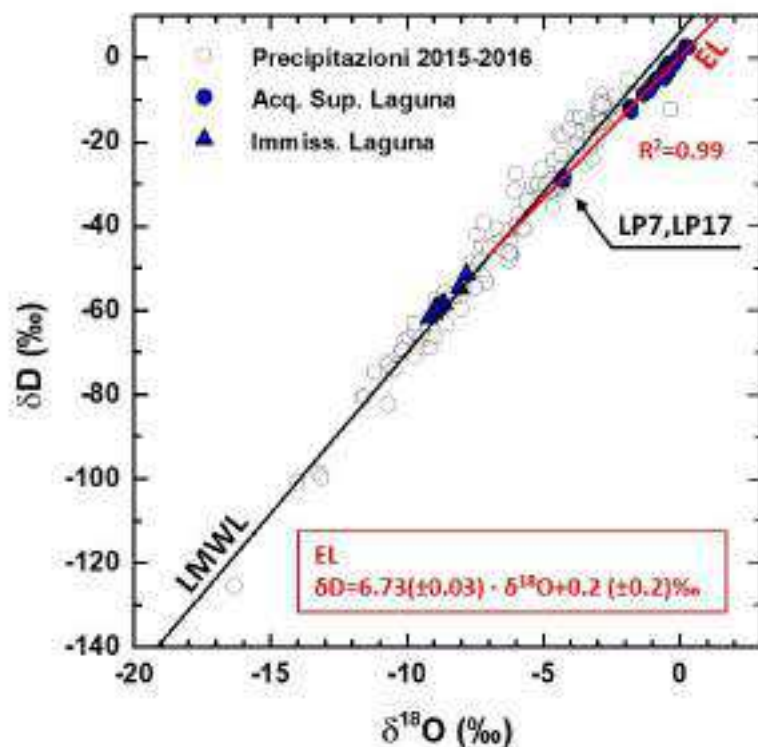


Figura 9.4: Distribuzione dei campioni di acqua superficiale sul piano $\delta^{18}O$ - δD e stima della linea di evaporazione (EL). I campioni di acqua lagunare LP7 e LP17 mostrano valori intermedi e sono discussi nel testo. Si riportano le precipitazioni e la LMWL come riferimento.

evaporazione, ed è quindi ragionevole pensare le acque superficiali nell'area della Laguna di Venezia siano parzialmente evaporate ma siano anche ben rimescolate. Calcolando le regressioni per tutti i dataset disponibili, separatamente, si ottengono i valori riportati in Tabella 9.3 che mostrano in realtà coefficienti angolari leggermente maggiori, avvalorando l'ipotesi che le acque siano principalmente soggette a mescolamento.

Un'altra peculiarità evidenziata dal grafico di Figura 9.4 è rappresentata dai campioni prelevati in laguna LP7 e LP17. Questi due campioni sono ben distinti dai due gruppi in cui si dispongono le acque dolci e quelle salmastre, mostrando caratteristiche intermedie. Il campione LP7, in particolare, mostra una netta differenza tra la composizione isotopica dell'acqua superficiale ($\delta^{18}O = -4.26\text{‰}, \delta D = -28.4\text{‰}$) e quella profonda ($\delta^{18}O = -2.47\text{‰}, \delta D = -16.0\text{‰}$) che farebbe pensare ad una zona dove invece c'è scarso rimescolamento, generando una lama di acqua dolce che scorre

Tabella 9.3: Parametri delle rette di regressione $\delta^{18}O-\delta D$ calcolate separatamente per i campioni di acqua lagunare e dei principali corsi d'acqua.

	Pendenza	Intercetta	R²	Data	N. Campioni
Laguna Sup.	6.8(± 0.1)	0.3(± 0.2)‰	0.99	30 Marzo 2016	20
Laguna Prof.	6.6(± 0.1)	-0.2(± 0.2)‰	0.96	30 Marzo 2016	19
Corsi d'acqua	7.0(± 0.4)	2(± 4)‰	0.97	2 Aprile 2016	10

sopra quella salata. Tale ipotesi è in parte confermata se vengono considerati i profili effettuati con la sonda multiparametrica visibili in Figura 9.5. Il punto LP7 mostra un incremento costante della salinità nei primi 50 cm di profondità per poi non variare più (21 PSU) fino a circa 10 cm dal fondale, dove la salinità tende a crescere nuovamente. Lo stesso andamento non si osserva nel profilo della salinità del punto LP17. Quest'ultimo infatti mostra una variazione significativa solo oltre i 90 cm dalla superficie (vicino al fondale). È quindi possibile che il flusso di acqua dolce nei pressi di LP7 sia inferiore a quello presso LP17 oppure che la morfologia del fondo lagunare e l'azione di ricambio della marea nei due siti di campionamento sia differente. In tal modo infatti potrebbe essere modulato differenzialmente l'apporto di acqua marina nei due siti di campionamento. La seconda ipotesi sarebbe confermata dallo studio condotto da Cucco e Umgiesser (2006) in quanto il tempo di residenza medio dell'acqua presso LP17 è di gran lunga superiore a quello presso LP7¹³.

Per un'immagine completa della composizione isotopica nelle differenti componenti del ciclo idrologico locale (vapore, precipitazioni, laguna e immissari) della Laguna di Venezia si rimanda alla Figura S1 dell'allegato J mentre, per una stima delle masse dei due membri di mescolamento (marino e continentale) delle acque lagunari superficiali si rimanda alla sezione 9.2.8.

¹³Il tempo di residenza stimato presso LP17 è circa 20-30 giorni, presso LP7 14-20 giorni. Si è presa in considerazione come forzante la marea. La differenza viene accentuata se sono considerati anche i venti come forzanti. Si rimanda al lavoro di Cucco e Umgiesser (2006) per mappe dettagliate sui tempi di residenza dell'acqua nella Laguna di Venezia.

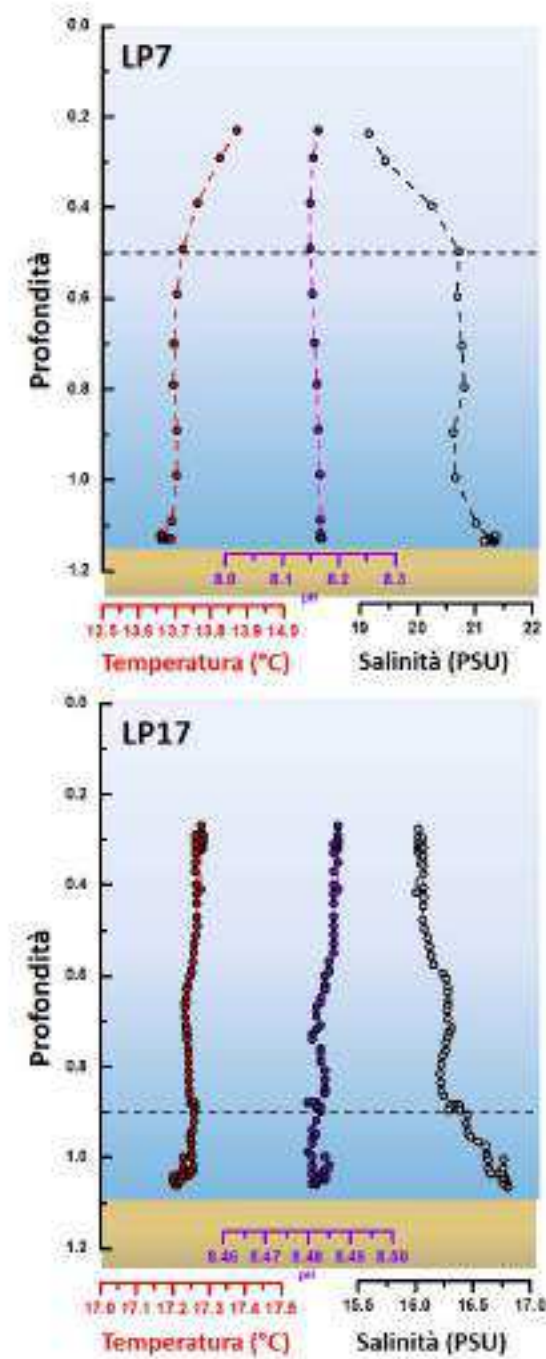


Figura 9.5: Profili verticali di temperatura [°C], pH e salinità [PSU] nei punti di campionamento con composizione isotopica superficiale intermedia tra acqua dolce e marina. La linea tratteggiata orizzontale identifica la profondità a cui avviene un repentino cambiamento della salinità.

9.2.3 Gradienti orizzontali

Per valutare se le acque superficiali della Laguna di Venezia mostrano evidenti gradienti nella composizione isotopica e nella concentrazione degli elementi indagati sono state costruite delle mappe dove i siti di campionamento sono colorati in funzione della variabile d'interesse. Si riportano in Figura 9.6 le mappe di $\delta^{18}O$, Na, As e Co. Si è scelto di mostrare solo queste variabili in quanto esse rappresentano tre tipi di distribuzione spaziale molto differenti.

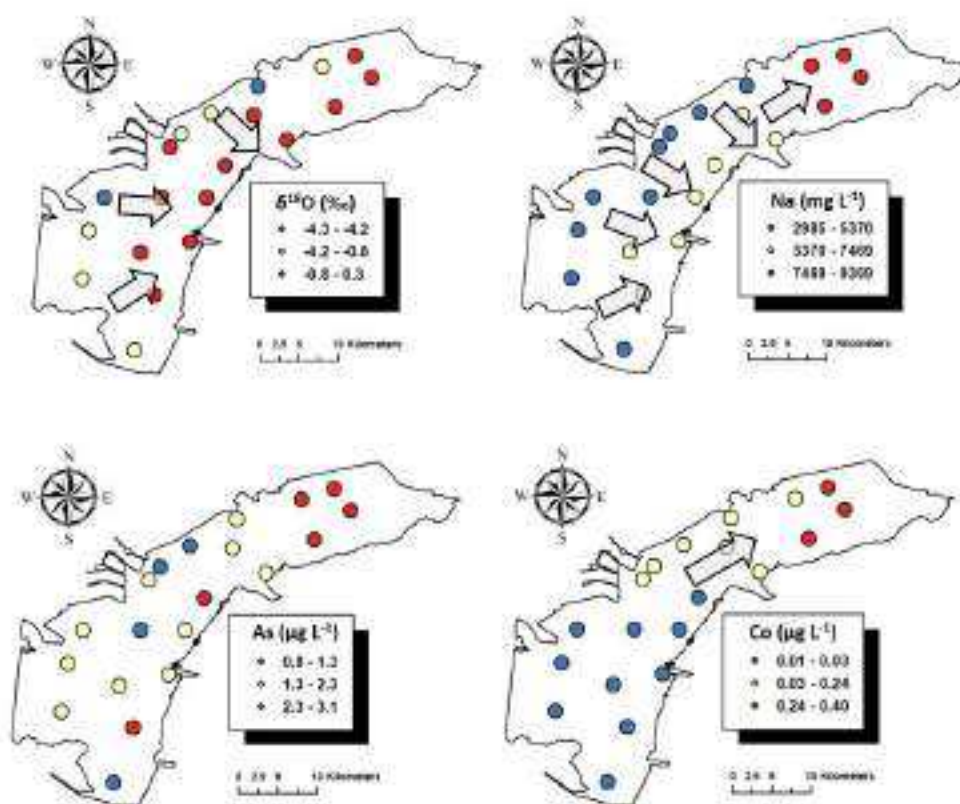


Figura 9.6: Variazione della composizione isotopica ($\delta^{18}O$) e della concentrazione di alcuni elementi maggiori (Na) e minori (As e Co) nei campioni superficiali della Laguna di Venezia. Le frecce indicano qualitativamente il verso in cui si osserva la maggiore variazione della grandezza d'interesse.

- Gradiente W-E. È ragionevole supporre che $\delta^{18}O$ e Na siano ottimi marker dell'origine dell'acqua (dolce o marina) e per tali grandezze si osserva un evidente gradiente che punta dal limite occidentale della laguna verso le bocche di porto. Na rispetto a $\delta^{18}O$ mostra anche

un secondo gradiente, evidenziando valori di concentrazione più elevati nella laguna nord rispetto al resto della superficie lagunare.

- Gradiente SW-NE, distribuzione zonata. La concentrazione di Co, anche se stimata semi-quantitativamente, mostra una netta variazione dalla laguna sud verso la laguna nord. In tal caso è possibile suddividere la laguna in tre grandi aree, approssimabili a tre sottobacini in cui può essere suddivisa la Laguna di Venezia (Umgiesser, 1997). Questi, partendo da sud, sono il sottobacino di Chioggia-Malamocco, il sottobacino di Lido e il sottobacino di Treporti.
- Nessun gradiente evidente, distribuzione casuale. La concentrazione di As non presenta nessun evidente pattern di tipo spaziale eccetto forse per una maggiore concentrazione in laguna nord, analogamente a quanto visto per le mappe di Na e Co.

Appare dunque evidente che in aggiunta alla differenziazione delle acque superficiali in funzione della distanza immissari-bocche di porto vi sia una zona, indicativamente nella laguna nord, che presenta un arricchimento di ossigeno-18 e concentrazioni più elevate delle specie chimiche indagate.

9.2.4 Autocorrelazione spaziale e procedura di kriging

Nota la composizione isotopica e le concentrazioni in alcuni punti della laguna si è valutato se esiste autocorrelazione spaziale¹⁴ tra le osservazioni delle sole acque superficiali. Stimare l'intensità dell'autocorrelazione spaziale risulta fondamentale per valutare quali metodi usare per l'interpolazione spaziale. Come indice sulla presenza e sull'intensità dell'autocorrelazione spaziale si è utilizzato l'indice di Moran (I) che viene definito come (Moran, 1950):

$$I = \frac{N}{W} \frac{\sum_i \sum_j w_{ij} (x_i - \bar{x})(x_j - \bar{x})}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (9.1)$$

dove N è il numero di osservazioni, x è la variabile d'interesse e \bar{x} è la sua media, w_{ij} è il peso *spaziale* tra le osservazioni i e j , W è la somma di tutti i pesi definita come $W = \sum_i \sum_j w_{ij}$. La stima di questo indice può non essere attendibile con un numero di osservazioni inferiore a 30 (ESRI, 2017b).

¹⁴L'analisi dell'autocorrelazione spaziale serve per determinare se vi sia dipendenza tra le osservazioni in uno spazio geografico. Secondo la prima legge della geografia infatti *ogni cosa è correlata a qualsiasi altra, ma le cose vicine sono più correlate di quelle lontane* (Tobler, 1970).

Tuttavia, si è deciso di utilizzarlo ugualmente in quanto fornisce un'indicazione sul grado di autocorrelazione spaziale globale¹⁵ e viene spesso usato in letteratura per mappare la composizione isotopica di acque sotterranee e/o superficiali (Bowen *et al.*, 2007). L'interpretazione che viene data a questo indice, analoga a quella del coefficiente di correlazione lineare, è la seguente: se $0 < I < 1$ siamo in presenza di correlazione spaziale, i valori simili sono aggregati in cluster; se $-1 < I < 0$ la correlazione spaziale è negativa, i valori dissimili sono raggruppati in cluster (analogamente ad una perfetta dispersione); se $I = 0$ non c'è autocorrelazione e le osservazioni sono distribuite casualmente. Poiché l'indice di Moran è un test statistico, il suo risultato può essere valutato in termini di accettazione/rifiuto dell'ipotesi nulla (H_0) che in questo caso è la seguente: la distribuzione spaziale delle osservazioni è il risultato di un processo casuale. Vengono quindi determinati z-score (deviazione standard) e p-value (probabilità) per valutare se accettare, oppure no, H_0 . Valori elevati o molto negativi dello z-score associati a valori molto bassi del p-value si trovano nelle code di una distribuzione normale. Quindi, se il p-value è basso c'è poca probabilità (inferiore al livello di confidenza) che il pattern spaziale osservato derivi da un processo casuale ed è quindi possibile rifiutare H_0 . Per evitare di trasformare le variabili (ad esempio con una trasformazione logaritmica) i campioni LP7 e LP17 sono stati rimossi dal dataset e verranno analizzati più in dettaglio nella sezione 9.2.6. Si riportano in Tabella 9.4 gli indici di Moran calcolati per la composizione isotopica e la concentrazione degli elementi indagati in questo capitolo.

Tabella 9.4: Stima dell'indice di Moran (I) per le grandezze misurate sui campioni d'acqua superficiali della Laguna di Venezia. Sono evidenziati i p-value ≤ 0.05 .

Variabile	I	Zscore	p-value
$\delta^{18}\text{O}$	0.21	1.62	0.10
δD	0.15	1.25	>0.10
<i>d</i>	0.30	2.111	< 0.05
Na	0.82	5.22	< 0.01
Mg	0.62	4.09	< 0.01
Ca	0.53	3.52	< 0.01
S	0.77	5.02	< 0.01
As	0.21	1.64	0.10
V	0.64	4.71	< 0.01
Cr	-0.12	-0.5	>0.10
Mn	0.19	1.55	>0.10
Co	0.73	4.73	< 0.01
Ni	0.18	1.60	>0.10

¹⁵Un altro indice più sensibile alle caratteristiche locali è l'indice di Geary (*Geary's C*).

Come si può osservare gli elementi maggiori (o conservativi) sono quelli che mostrano correlazione spaziale più robusta. Tra gli elementi minori, V e Co sono quelli che mostrano buona correlazione ed infine per la composizione isotopica si può osservare che la correlazione non è molto forte.

Note le grandezze in maniera discontinua (i.e. numero limitato di osservazioni nello spazio geografico d'interesse) i valori sono stati interpolati mediante procedura di kriging (Matheron, 1963). Con il kriging è possibile determinare il valore della grandezza d'interesse in qualsiasi punto dello spazio in base alla formula generica per cui:

$$\hat{Z}(s_0) = \sum_{i=1}^N \lambda_i Z(s_i) \quad (9.2)$$

dove $Z(s_i)$ è il valore della grandezza nel punto i , λ_i è un peso (ignoto) attribuito alla misura nel punto i , s_0 sono le coordinate del punto per cui deve essere stimata la grandezza e N è il numero di valori misurati. Nel kriging il peso λ_i dipende sia dalla distanza dai punti effettivamente misurati ma anche dal pattern di tutti i punti misurati. Viene quindi costruito un modello basato sul semivariogramma sperimentale, dove la semivarianza (S) viene studiata in funzione della distanza (d) tra due punti i e j con una relazione del tipo:

$$S(d) = 0.5 * \overline{(x_i - x_j)^2} \quad (9.3)$$

I valori di semivarianza vengono raggruppati in intervalli separati da una distanza costante (*lag*) e per ciascun intervallo viene determinata la semivarianza media. A questo punto viene determinato il modello che meglio si adatta all'andamento della semivarianza in funzione della distanza. Si riporta a titolo di esempio, in Figura 9.7, il semivariogramma della concentrazione di Na in laguna dove vengono mostrati i singoli valori di semivarianza, le semivarianze medie per ciascun gruppo e il modello che meglio si adatta alla distribuzione dei dati. Un grande vantaggio della procedura di kriging, rispetto ad una interpolazione basata solo sulle distanze, è data dalla possibilità di stimare l'errore associato alla predizione della grandezza d'interesse in un qualsiasi punto del dominio, andando quindi a generare delle mappe per le incertezze. In questo studio viene utilizzata la procedura di *Ordinary kriging* presente di default nel pacchetto GIS ArcMapTM utilizzando di volta in volta i modelli suggeriti e ottimizzati dal software per la grandezza d'interesse. La bontà delle predizioni viene valutata mediante cross-validazione, ricalcolando cioè il valore nei punti noti e determinando quanto le predizioni si discostano dal valore misurato.

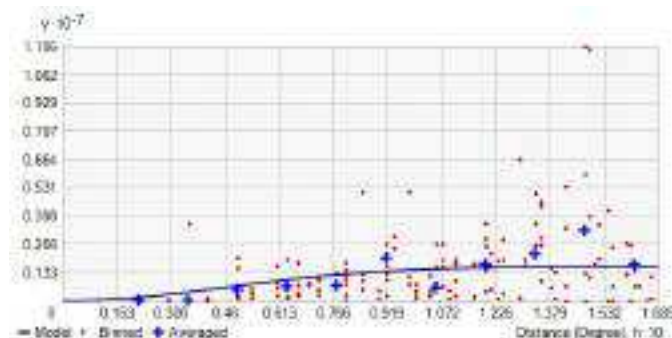
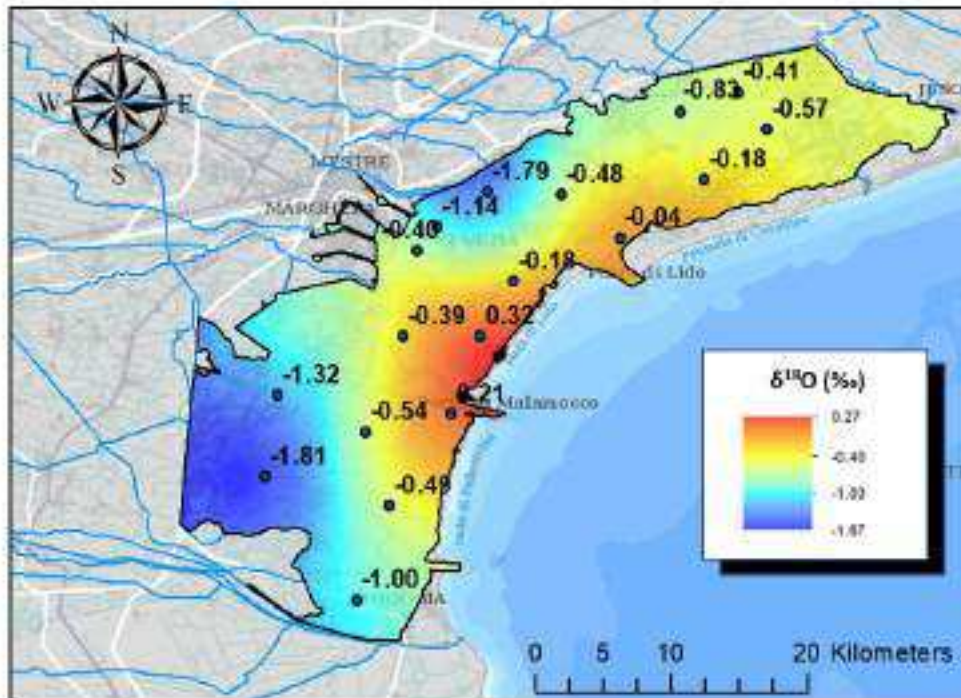


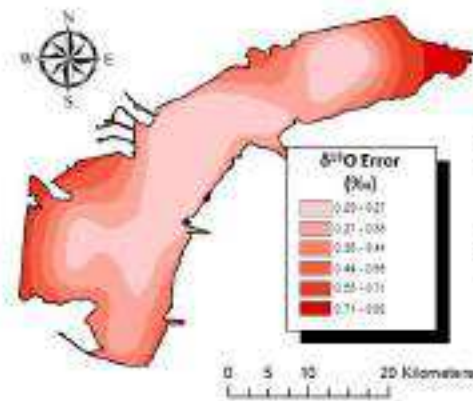
Figura 9.7: Semivariogramma della concentrazione di Na nell’acqua superficiale della Laguna di Venezia. Le semivarianze, raggruppate in funzione della distanza, sono mostrate come punti rossi. La media di ciascun intervallo considerato è rappresentato da croci blu. Il modello costruito dal semivariogramma è rappresentato dalla linea continua blu. Le distanze sono espresse in gradi decimali ($0.1^\circ \approx 1.30$ km).

9.2.5 Composizione isotopica e chimica delle acque superficiali: $\delta^{18}O$, d , Na, As, Co

Sono state scelte solo alcune variabili per la costruzione delle mappe di questa sezione poiché l’autocorrelazione spaziale (Tabella 9.4) non risulta statisticamente significativa ($p\text{-value} \leq 0.1$) per tutte le grandezze misurate. Per quanto riguarda la composizione isotopica si riportano quindi solo le mappe di $\delta^{18}O$ e dell’eccesso di deuterio in quanto il $p\text{-value}$ stimato per l’indice di Moran è ≤ 0.10 . Per gli elementi maggiori si è scelto di mostrare Na poiché presenta l’autocorrelazione spaziale più alta ($I=0.82$, $p\text{-value} < 0.01$) ed è stato utilizzato come elemento conservativo per la stima dei fattori di arricchimento. Infine per gli elementi minori vengono mostrati As ($I=0.21$, $p\text{-value} \leq 0.10$) e Co ($I=0.73$, $p\text{-value} < 0.01$), il primo per via della sua importanza dal punto di vista ambientale e perché è stato trovato molto concentrato nei campioni di condensato, il secondo perché mostra un evidente gradiente SW-NE ed è, tra gli elementi minori, quello che mostra autocorrelazione spaziale più forte. Si riportano quindi, da pagina 237 a pagina 241, le mappe della distribuzione di $\delta^{18}O$ (Figura 9.8), eccesso di deuterio (Figura 9.9), Na (Figura 9.10), As (Figura 9.11) e Co (Figura 9.12). Per ciascuna grandezza considerata viene presentata una mappa della distribuzione spaziale della grandezza d’interesse, una mappa che riporta la distribuzione spaziale dell’incertezza ed infine il risultato del processo di cross-validazione come scatterplot confrontato con la retta 1:1. Si rimanda a pagina 242 per una descrizione di tutte le mappe di seguito riportate.



Error Map



Predicted Vs Measured

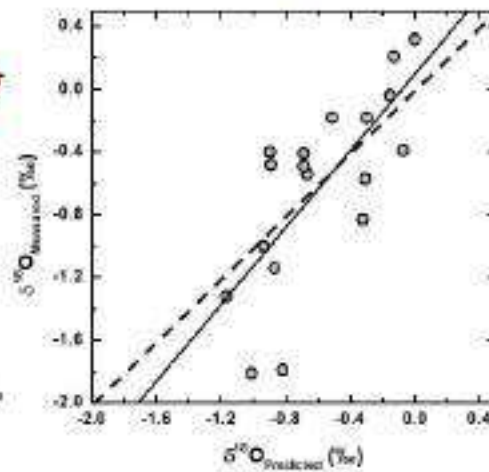


Figura 9.8: Distribuzione di $\delta^{18}O$ nelle acque superficiali della Laguna di Venezia. Il coefficiente angolare della retta di regressione di $\delta^{18}O_{Measured}-\delta^{18}O_{Predicted}$ è $1.2(\pm 0.3)$, $R^2=0.51$. La retta tratteggiata rappresenta la relazione 1:1.

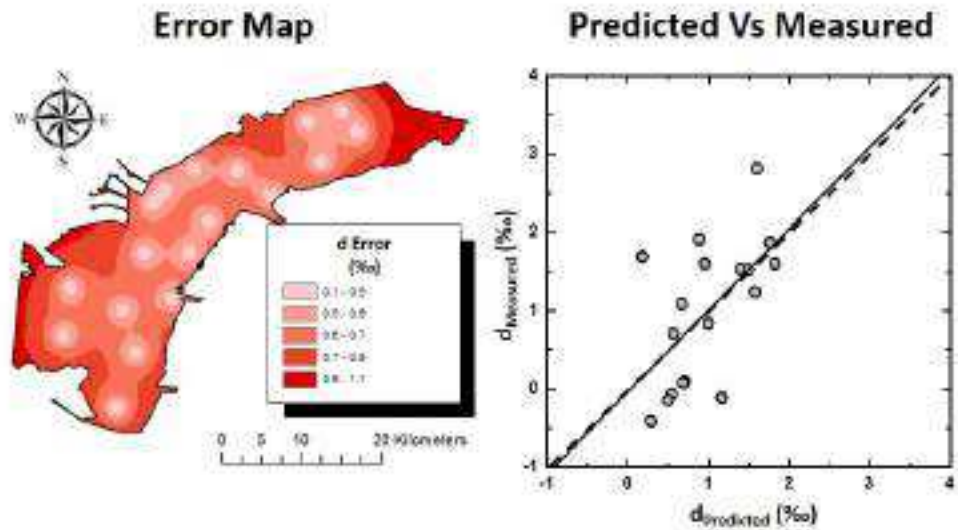
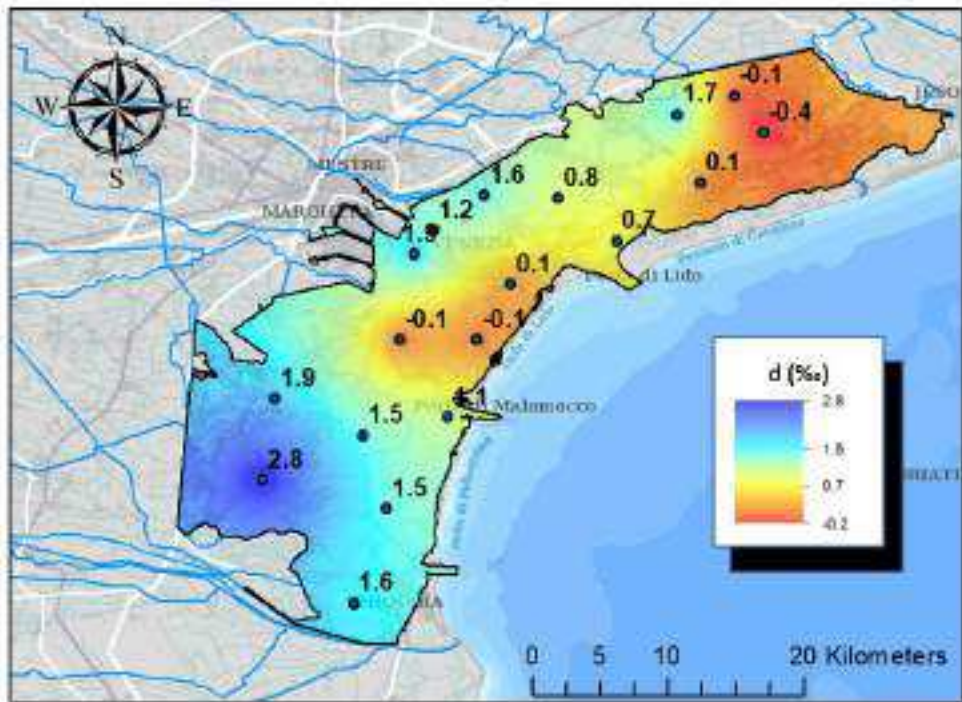
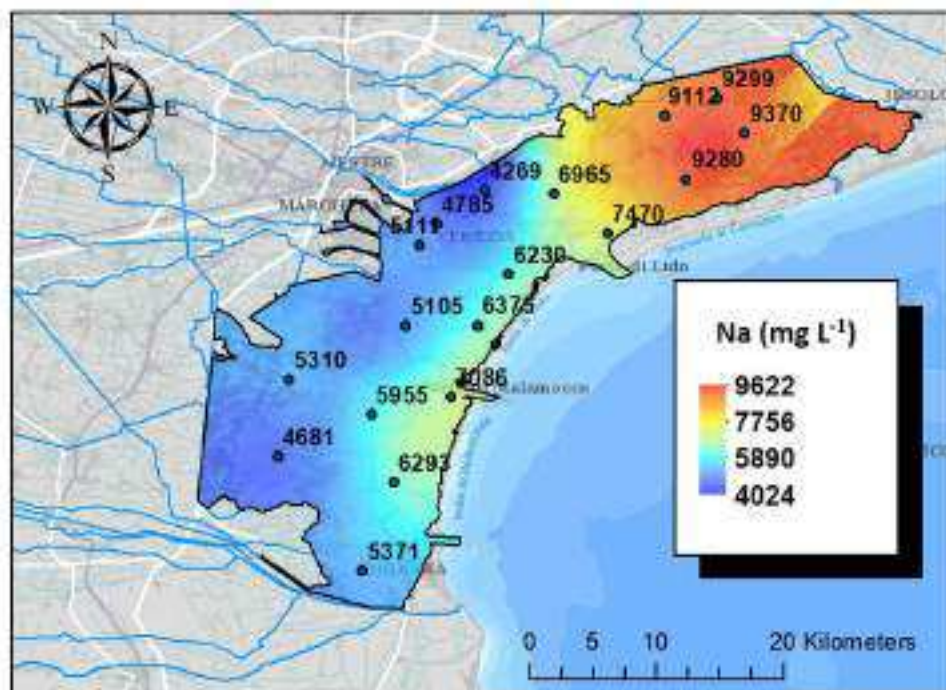


Figura 9.9: Distribuzione dell'eccesso di deuterio (d) nelle acque superficiali della Laguna di Venezia. La scala di colore è invertita per assegnare colori caldi a zone dove potenzialmente l'evaporazione è maggiore. Il coefficiente angolare della retta di regressione di $d_{Measured}-d_{Predicted}$ è $1.0(\pm 0.4)$, $R^2=0.30$. La retta tratteggiata rappresenta la relazione 1:1.



Error Map

Predicted Vs Measured

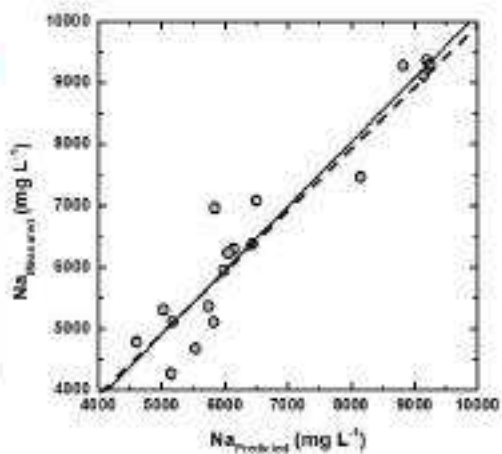
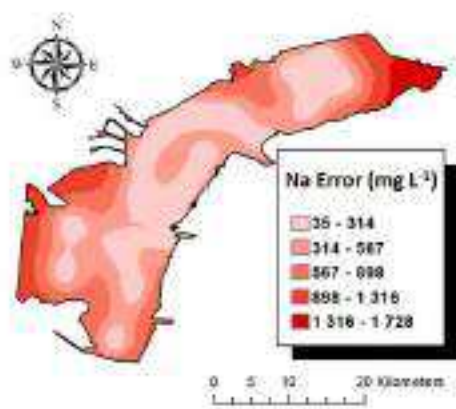
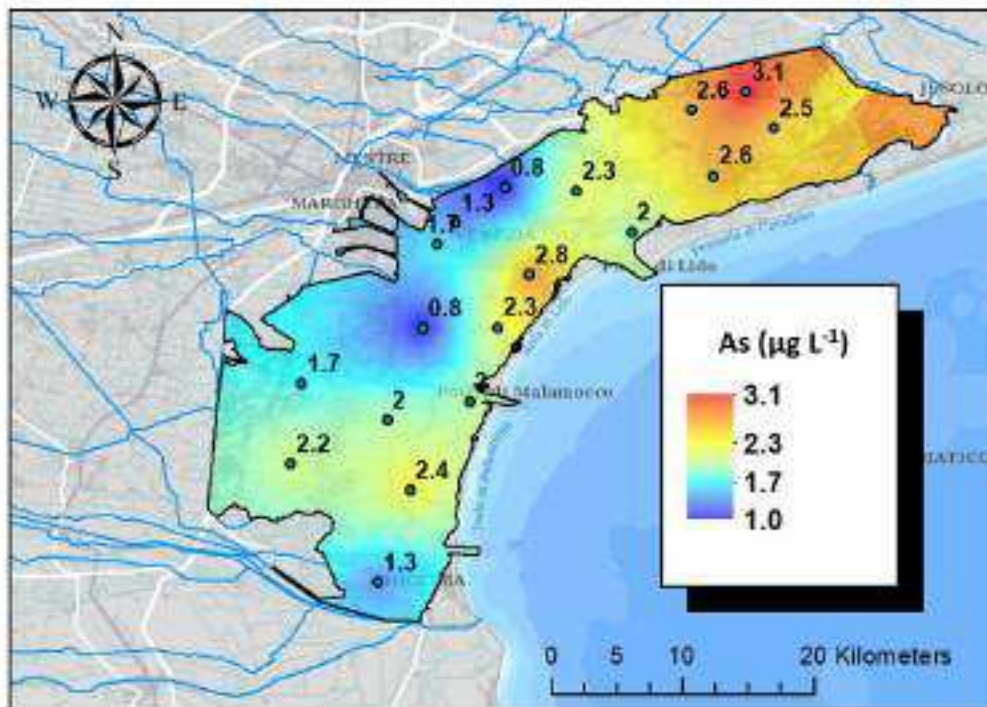
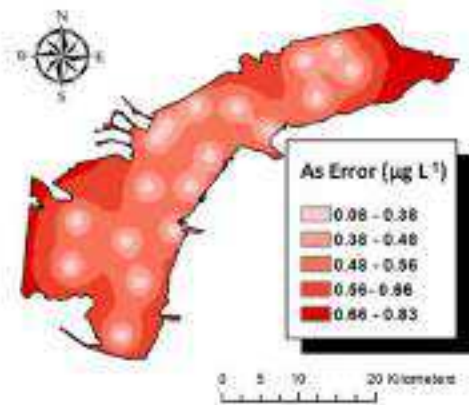


Figura 9.10: Distribuzione della concentrazione di Na nelle acque superficiali della Laguna di Venezia. Il coefficiente angolare della retta di regressione di $Na_{\text{Measured}}-Na_{\text{Predicted}}$ è $1.04(\pm 0.08)$, $R^2=0.90$. La retta tratteggiata rappresenta la relazione 1:1.



Error Map



Predicted Vs Measured

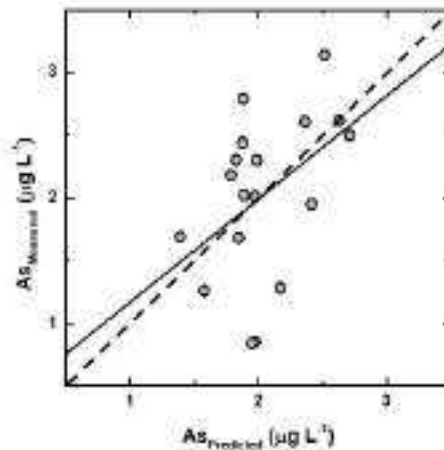


Figura 9.11: Distribuzione della concentrazione di As nelle acque superficiali della Laguna di Venezia. Il coefficiente angolare della retta di regressione di $As_{\text{Measured}}-As_{\text{Predicted}}$ è $0.8(\pm 0.4)$, $R^2=0.16$. La retta tratteggiata rappresenta la relazione 1:1.

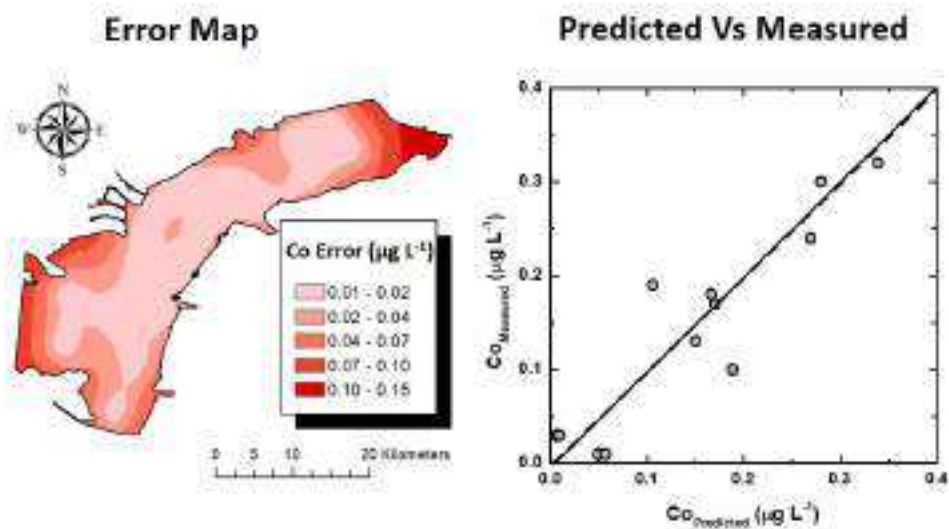
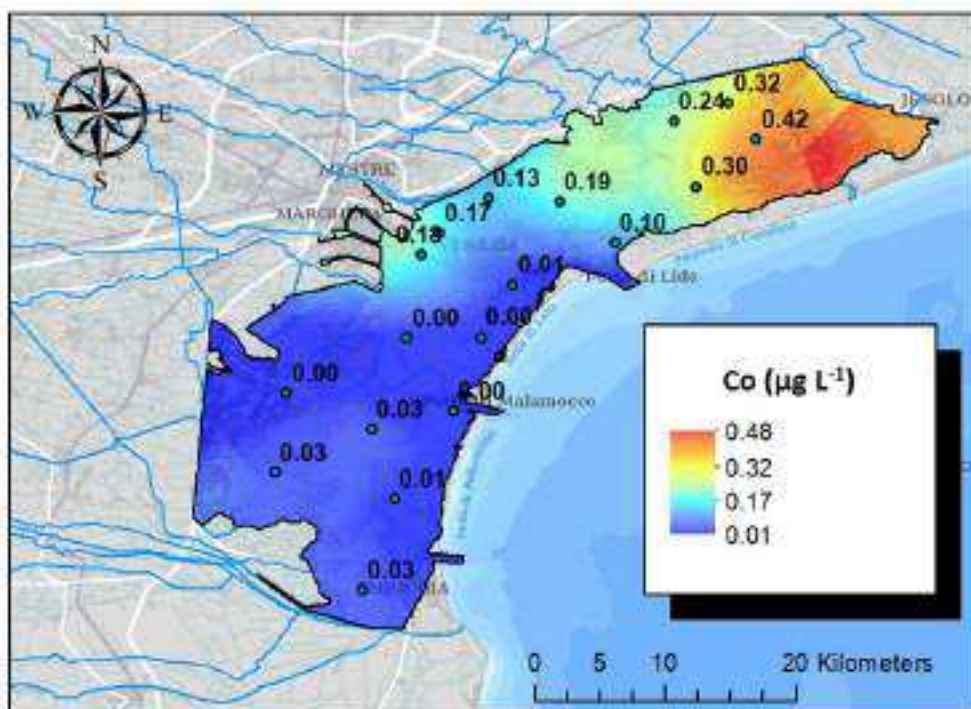


Figura 9.12: Distribuzione della concentrazione di Co nelle acque superficiali della Laguna di Venezia. I punti che riportano una concentrazione pari a $0.00 \mu\text{g L}^{-1}$ sono risultati essere inferiori al LOD. Per l'area con valori inferiori al LOD è stato assegnato il valore del LOD. Il coefficiente angolare della retta di regressione di $\text{Co}_{\text{Measured}}-\text{Co}_{\text{Predicted}}$ è $1.0(\pm 0.1)$, $R^2=0.87$. Valori inferiori al LOD sono stati eliminati dal processo di cross-validazione. La retta tratteggiata rappresenta la relazione 1:1.

- La mappa della distribuzione di $\delta^{18}O$ mostra chiaramente dove sono localizzate le aree di immissione di acqua marina ($\delta^{18}O \approx 0\text{‰}$) e di immissione di acqua dolce ($\delta^{18}O < -1\text{‰}$). La mappa inoltre mostra che l'acqua, nella zona della laguna nord, assume tendenzialmente valori più elevati. Ciò potrebbe essere dovuto ad un maggior apporto di acqua marina in tale area. Gli errori sono elevati nelle aree prossime a LP7 e LP17 poiché i campioni relativi a quei punti sono stati eliminati nel processo di kriging. In generale l'errore aumenta in prossimità dei margini della laguna per via della mancanza di punti campionamento vicino ai confini terra/laguna.
- La mappa dell'eccesso di deuterio mostra invece una distribuzione leggermente diversa. Come intuito da Figura 9.6 in laguna nord c'è un forte gradiente con direzione SW-NE. Valori negativi dell'eccesso di deuterio, concentrati nell'area della laguna nord e nel bacino centrale (vicino all'isola di Lido), potrebbero essere indicativi di forte evaporazione dell'acqua superficiale. Tale ipotesi verrebbe avvalorata inoltre dal fatto che i venti che soffiano dal settore NE (come la Bora) sono più secchi di quelli che soffiano da sud (Scirocco), favorendo quindi l'evaporazione.
- La mappa di Na conferma l'ipotesi che vi sia una maggiore evaporazione in laguna nord in quanto si osserva un notevole aumento delle concentrazioni in tale area passando bruscamente da concentrazioni $< 7500 \text{ mg L}^{-1}$ a $> 9100 \text{ mg L}^{-1}$ a nord della Bocca di Lido. Questa mappa è sicuramente quella con il margine di errore più basso in quanto i valori sono fortemente autocorrelati. Ciò è evidente anche dall'elevato coefficiente di determinazione ($R^2=0.90$) ottenuto dal modello di regressione tra valori predetti e osservati.
- La mappa della distribuzione di As mostra chiaramente l'effetto *bull's eye*¹⁶ che potrebbe essere dovuto al numero limitato di punti di campionamento. In ogni caso risulta evidente che vi sia una maggiore concentrazione di As in laguna nord e vicino alle bocche di porto.
- La mappa della concentrazione di Co invece mostra chiaramente la suddivisione dell'acqua superficiale della laguna in tre aree. A differenza di Na però non si osservano concentrazioni maggiori vicino alle bocche di porto, cosa che farebbe pensare ad un input di acqua marina. La maggiore concentrazione in laguna nord potrebbe essere quindi dovuta

¹⁶Aree circolari di valori simili attorno ai punti noti.

a maggior evaporazione dell'acqua superficiale oppure alla presenza di estese valli da pesca.

9.2.6 La composizione dell'acqua lagunare vicino agli immissari: mappe IDW

A causa della presenza di due outlier (LP7 e LP17), con composizione isotopica intermedia tra l'acqua di mare e le acque dolci, è risultato evidente che un approccio basato sull'autocorrelazione spaziale presenta forti limitazioni vicino al limite terraferma/laguna. Ciò è giustificato da due fattori: (i) siamo in presenza di una discontinuità (i.e. passaggio terra/acqua) e (ii) molto probabilmente i punti di campionamento LP7 e LP7 mostrano un fenomeno locale che non viene catturato da un modello valido per tutta la laguna. Il secondo fattore potrebbe essere ovviato in parte aumentando il numero di siti di campionamento nei pressi di queste anomalie. Si riporta in questa sezione lo studio qualitativo della sola composizione isotopica ($\delta^{18}O$) dell'acqua superficiale della Laguna di Venezia interpolando tutti i punti di campionamento (laguna+immissari) con un approccio deterministico denominato *Inverse Distance Weighting* (IDW), senza cioè assunzioni di base sulle proprietà statistiche dei dati analizzati (ESRI, 2017a). Generalmente l'approccio IDW viene utilizzato per fare un primo screening della distribuzione di una grandezza nello spazio geografico. Mediante IDW la composizione isotopica di ciascun punto del dominio z_p è calcolata in funzione dei punti vicini z_i , pesata in funzione della distanza d_i , come riportato dall'equazione 9.4:

$$z_p = \frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{z_i}{d_i^k} \right)}{\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{d_i} \right)^k} \quad (9.4)$$

dove k è un parametro arbitrario che tiene conto di quanta influenza si vuole assegnare ai punti di campionamento vicini¹⁷ e N è il numero di campioni che vengono considerati per la stima di z_p ¹⁸. Per l'interpolazione di $\delta^{18}O$ sulla superficie lagunare k e N sono stati scelti in modo da minimizzare l'effetto *bull's eye*, utilizzando la procedura integrata di ArcMapTM. k e N sono risultati essere 2.79 e 20, rispettivamente. La mappa IDW della composizione isotopica dell'acqua superficiale della Laguna di Venezia e il risultato del processo di cross-validazione sono riportati in Figura 9.13.

¹⁷Molto spesso viene associato un valore pari a 2.

¹⁸Generalmente chiamati vicini o *neighborhood*.

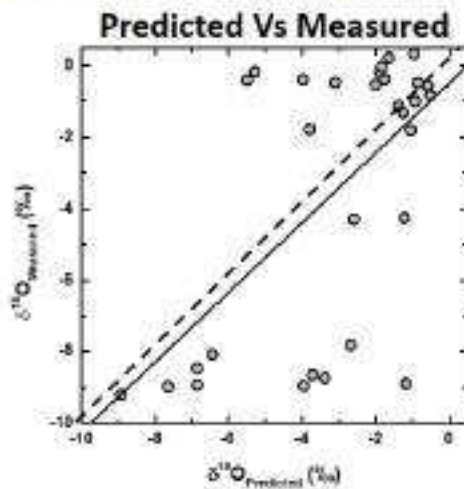
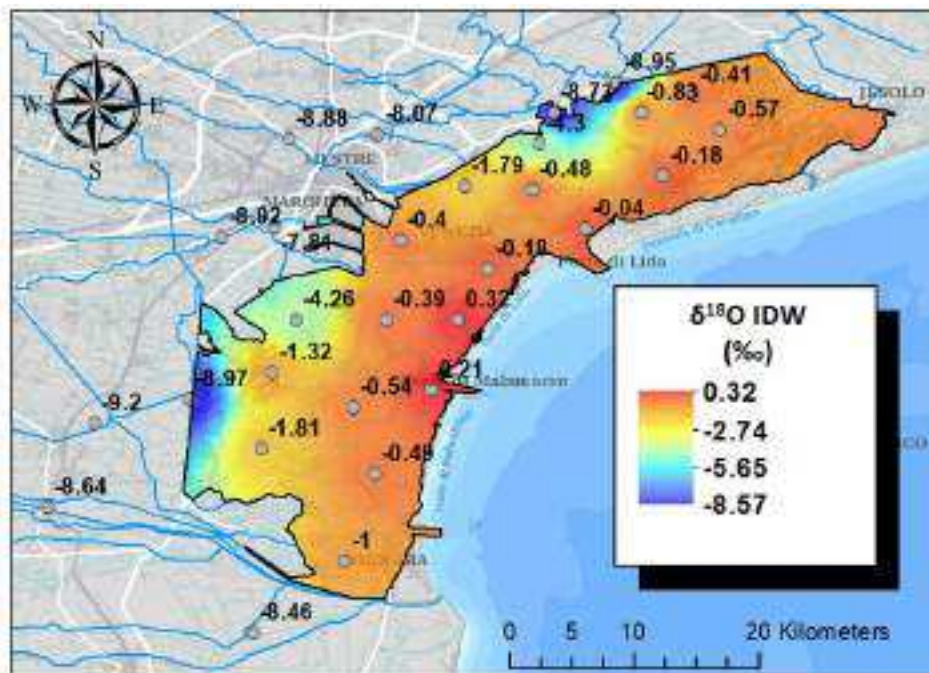


Figura 9.13: In alto la mappa IDW di $\delta^{18}O$ nelle acque superficiali della Laguna di Venezia. Si riporta presso ciascun punto di campionamento la composizione isotopica misurata. In basso il risultato del processo di cross-validazione, la pendenza della retta è $0.9(\pm 0.2)$ mentre $R^2=0.33$.

Come si può osservare la composizione isotopica dell'acqua superficiale vicino al limite occidentale della laguna e nei pressi degli immissari appare decisamente più negativa rispetto alla mappa mostrata in Figura 9.8, nonostante il pattern generale sia rispettato (i.e. gradiente con direttrice W-E). Utilizzando tutti i punti del dataset vengono evidenziate le aree in cui è pre-

sente il maggior apporto di acqua dolce al sistema lagunare: in laguna nord nei pressi di LP17 e LP12 mentre in laguna sud nei pressi di LP7 e ad ovest di LP2 e LP6. Come riportato da altri studi, in questi punti sfociano gli immissari con maggior contributo di acque dolci e cioè: Silone e Dese (24% e 21% del flusso totale in laguna), i canali navigabili del Naviglio Brenta (14%) e il Taglio Nuovissimo (13%), rispettivamente (Ghezzi *et al.*, 2011). È chiaramente visibile dallo scatterplot del processo di cross-validazione che se vengono ricalcolati i valori nei singoli punti, eliminando il punto d'interesse, il valore predetto mostra un errore non trascurabile (errore quadratico medio 0.3‰) e, soprattutto, che i dati non appartengono ad un'unica distribuzione¹⁹. Questa mappa potrebbe essere d'interesse per studi futuri legati alla composizione isotopica dell'acqua lagunare per stabilire quali siano le aree dove è necessario raffittare il campionamento.

9.2.7 Acque superficiali della Laguna di Venezia in equilibrio con il vapore acqueo atmosferico.

Durante la sessione di campionamento del vapore con l'intrappolamento criogenico del 31 Marzo - 1 Aprile 2016, avvenuto durante la marea di quadratura, il valore RH_{SST} è stato mediamente superiore al 90%²⁰ e sono stati registrati valori di eccesso di deuterio eccezionalmente bassi ($d = 4 \pm 2‰$). L'instaurarsi di una situazione di equilibrio isotopico atmosfera/laguna è analoga a quella che si è ripetuta a Marzo dell'anno successivo e osservata con il monitoraggio in continuo del vapore mediante CRDS²¹. Sulla base della distribuzione di $\delta^{18}O$ nelle acque superficiali della laguna, nota la composizione isotopica del vapore in questi due periodi, risulta ragionevole determinare quali siano le aree della Laguna di Venezia che appaiono in equilibrio isotopico con il vapore monitorato presso il Campus Scientifico. Si riportano pertanto, in Figura 9.14a-9.14d, le mappe di $\delta^{18}O$ nell'acqua superficiale della laguna stimata con kriging e IDW in equilibrio isotopico²² con il vapore acqueo misurato il 31 Marzo-1 Aprile 2016 ($\delta^{18}O_L^* = -1.0(\pm 0.5)‰$) e 21-26 Marzo 2017 ($\delta^{18}O_L^* = -1.7(\pm 0.7)‰$).

Ciò che emerge da questa semplice analisi è che in tutti e quattro i casi viene evidenziata l'area della laguna prossima al sito di campionamento del

¹⁹Si osservano chiaramente le due distribuzioni come due gruppi di punti in alto e in basso del grafico. In mezzo ai due gruppi si trovano, nuovamente, i campioni LP7 e LP17.

²⁰ $RH_{SST}=94 \pm 5\%$ calcolata su 4 campioni prelevati tra le 16:00 del 31 Marzo e le 14:00 del 1 Aprile 2016. Orari UTC+1.

²¹Marea di quadratura del 21 Marzo 2017

²²Fattore di frazionamento calcolato in funzione della temperatura dell'acqua superficiale della Laguna di Venezia.

vapore. In 3 casi su 4 (mappe (a), (c) e (d)) inoltre viene evidenziata l'area a NE del sito di campionamento, in accordo con la rosa dei venti di Figura 5.22 che mostra bassi valori per l'eccesso di deuterio associati a basse velocità del vento per quel settore. Infine, in tutti e quattro i casi mostrati, viene esclusa l'area della laguna vicino alle bocche di porto e si può quindi affermare che il vapore atmosferico va in equilibrio isotopico con le acque di transizione più interne della laguna e non con l'acqua di mare.

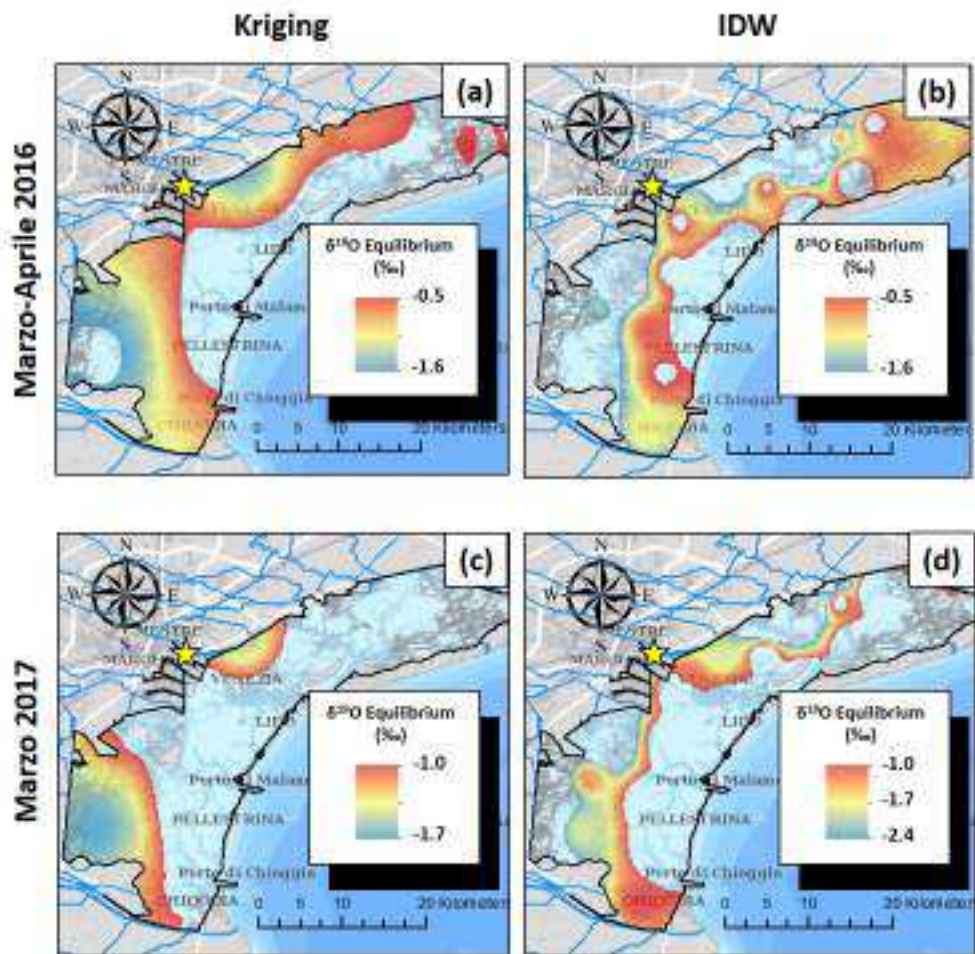


Figura 9.14: Possibili aree della Laguna di Venezia in equilibrio isotopico con il vapore misurato al Campus Scientifico (stella). (a) Mappa di base della composizione isotopica della laguna stimata con kriging, vapore campionato dal 31 Marzo - 1 Aprile 2016. (b) Mappa di base della composizione isotopica della laguna stimata con IDW, vapore campionato dal 31 Marzo - 1 Aprile 2016. (c) Mappa di base della composizione isotopica della laguna stimata con kriging, vapore campionato dal 21 al 26 Marzo 2017. (d) Mappa di base della composizione isotopica della laguna stimata con IDW, vapore campionato dal 21 al 26 Marzo 2017.

9.2.8 Relazioni $\delta^{18}O/\delta D$ e Salinità: stima del contributo di acqua dolce e marina nella Laguna di Venezia

Tutti i dati superficiali e profondi del campionamento in laguna sono stati studiati mediante una semplice analisi della correlazione²³. Da tale analisi emerge che la composizione isotopica ($\delta^{18}O$ e δD) delle acque superficiali e profonde mostra una fortissima correlazione ($R \geq 0.98$) con la salinità. Tale correlazione è più forte di quella mostrata tra la concentrazione degli elementi maggiori e la salinità, nonostante questi ultimi siano traccianti dell'acqua di mare e mostrino forte correlazione tra di loro ($R \geq 0.80$).

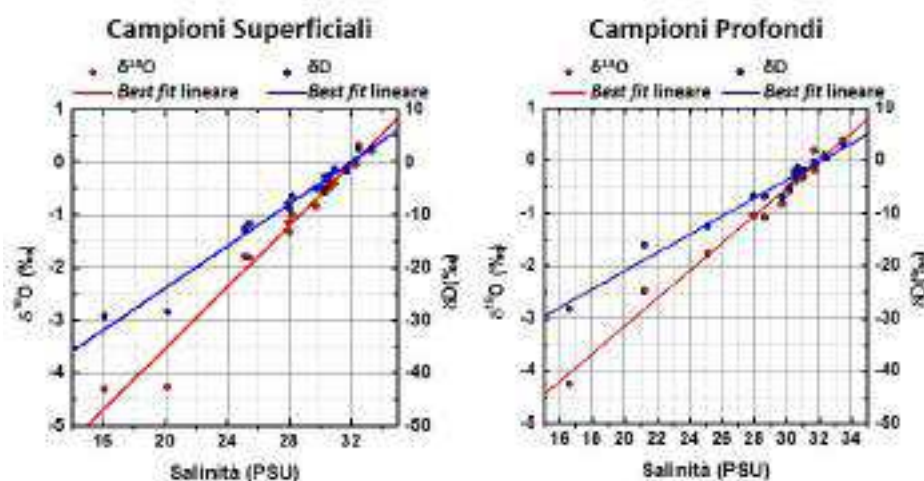


Figura 9.15: Relazione tra la composizione isotopica ($\delta^{18}O$ e δD) dell'acqua della laguna e la salinità. I parametri delle rette di regressione sono riportati in Tabella 9.5.

Tabella 9.5: Relazione lineare tra $\delta^{18}O/\delta D$ e la salinità. Vengono mostrati i parametri delle regressioni lineari di Figura 9.15 e, separatamente, di tutti i campioni disponibili (Sup+Prof).

Variabile	Strato	Pendenza ($\text{‰}/\text{PSU}$)	Intercetta (‰)	R^2
$\delta^{18}O$	Superficiale	0.29 ± 0.01	$-9.3 (\pm 0.4) \text{‰}$	0.97
δD	Superficiale	$1.99 (\pm 0.08)$	$-64 (\pm 2) \text{‰}$	0.97
$\delta^{18}O$	Profondo	$0.262 (\pm 0.008)$	$-8.4 (\pm 0.3) \text{‰}$	0.98
δD	Profondo	$1.73 (\pm 0.07)$	$-56 (\pm 2) \text{‰}$	0.97
$\delta^{18}O$	Sup+Prof	$0.278 (\pm 0.008)$	$-8.9 (\pm 0.2) \text{‰}$	0.97
δD	Sup+Prof	$1.87 (\pm 0.06)$	$-60 (\pm 1) \text{‰}$	0.97

²³Le tabelle sono riportate nell'allegato J.

Si riporta nei grafici di Figura 9.15 la relazione tra composizione isotopica e salinità nei campioni superficiali e profondi della Laguna di Venezia mentre si riportano in Tabella 9.5 i parametri delle regressioni lineari. Sono state calcolate sia le rette di regressione mantenendo separati i dataset di acqua superficiale da quella profonda, che unendo i dataset (Sup+Prof). L'utilizzo di questa robusta relazione lineare potrebbe essere utilizzata come tecnica speditiva, a valenza puramente locale, per determinare la composizione isotopica delle acque della laguna. A tal proposito viene mostrata in Figura 9.16 la distribuzione di $\delta^{18}O$ calcolata dalla distribuzione della salinità. Come dati di partenza sono stati usati gli output di un modello della salinità sviluppato da ISMAR-CNR (Ghezzi, 2010) reperibili gratuitamente in rete sul geoportale *Atlante della laguna* (2017). $\delta^{18}O$ [‰] è stato calcolato con l'equazione 9.5:

$$\delta^{18}O = 0.278 \cdot \text{Salinità} - 8.9\text{‰} \quad (9.5)$$

dove *Salinità* sono i valori primaverili medi di salinità [PSU] stimati per gli anni 2001-2003.

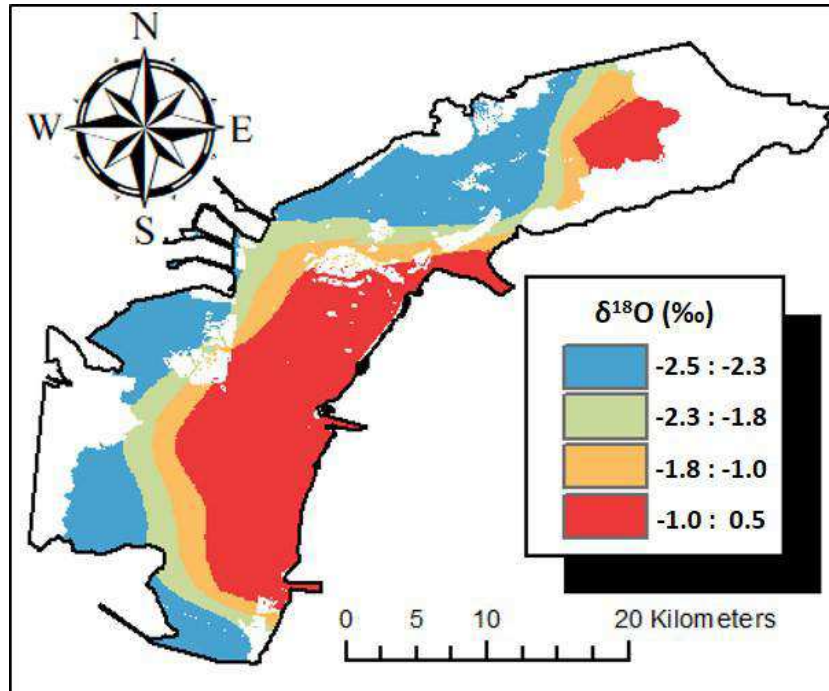


Figura 9.16: Stima della composizione isotopica ($\delta^{18}O$) dell'acqua della laguna partendo da dati medi di salinità per le primavere 2001-2003 (*Atlante della laguna*, 2017)

Assumendo che le acque della Laguna di Venezia siano il risultato del mescolamento tra acque del Mare Adriatico e i principali immissari²⁴, la composizione isotopica dell'*end member* di acqua dolce può essere ottenuta studiando l'intercetta della regressione lineare della relazione $\delta \sim \text{salinità}$. Utilizzando quindi le relazioni con la salinità per i campioni di acqua profonda²⁵ risulta che l'*end member* per l'acqua dolce (da qui in poi *Stream EM*) ha composizione isotopica $\delta^{18}\text{O} = -8.4 \pm 0.3\text{‰}$ e $\delta D = -56 \pm 2\text{‰}$, confrontabile con la composizione isotopica media degli immissari campionati ($\delta^{18}\text{O} = -8.7 \pm 0.4\text{‰}$ e $\delta D = -58 \pm 3\text{‰}$). La composizione isotopica dell'*end member* marino (da qui in poi *Marine EM*) può invece essere considerata $\delta^{18}\text{O} = 1.29\text{‰}$ e $\delta D = 8.4\text{‰}$, in accordo con Gattacceca *et al.* (2009) e Stenni *et al.* (1995).

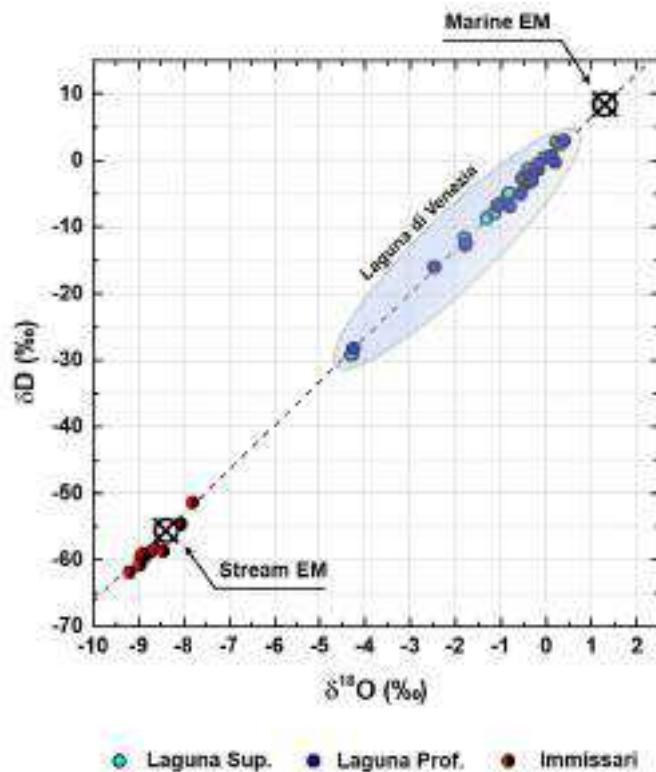


Figura 9.17: Linea di mescolamento tra le acque del Mare Adriatico (*Marine EM*) e gli immissari della Laguna di Venezia (*Stream EM*). L'equazione della retta è $\delta D = 6.61\delta^{18}\text{O} - 0.1\text{‰}$. Sono evidenziati i campioni di acque superficiali e profonde della laguna.

²⁴Non vengono quindi considerate le acque sotterranee e le precipitazioni.

²⁵Come si può vedere nel grafico di Figura 9.15 la relazione appare più robusta per le acque profonde che per quelle superficiali, in particolar modo per i campioni più negativi.

La linea di mescolamento che passa per i due *end member* sul piano $\delta^{18}O$ - δD , visibile in Figura 9.17, interseca sia i campioni della laguna che quelli relativi ai principali immissari. Questa relazione mostra nuovamente che le acque della Laguna di Venezia hanno una composizione isotopica intermedia tra le acque dolci e marine ma consente di stimare in maniera quantitativa il rapporto tra le due masse. La composizione isotopica media dell'acqua della Laguna di Venezia, considerando tutti i campioni disponibili, risulta essere $\delta^{18}O = -0.85\text{‰}$ e $\delta D = -5.69\text{‰}$. Ne consegue che, dal semplice modello di mescolamento binario, le acque della Laguna di Venezia nei primi 50 cm di profondità sono costituite al 77.9% da acqua di mare e al 22.1% da acqua dolce.

Conclusioni

Nonostante il vapore acqueo in atmosfera possieda il tempo medio di residenza più basso rispetto a tutte le componenti del ciclo dell'acqua, il suo trasporto e la sua azione come gas serra sono fondamentali per la disponibilità di acqua dolce e per l'evoluzione del clima.

Processi atmosferici del ciclo idrologico possono essere elucidati dall'analisi della composizione isotopica del vapore acqueo in quanto, cambiamento di fase, mescolamento e condensazione, apportano frazionamenti isotopici che possono essere modellati in maniera quantitativa.

Lo studio della composizione isotopica delle precipitazioni è stato approfondito in maniera esaustiva dagli albori della geochimica isotopica negli anni '60. Sono invece più recenti i dati che riguardano la composizione isotopica del vapore, in parte per via delle difficoltà operative per ottenere i campioni (raccolti con metodo criogenico) in parte perché le tecniche di analisi isotopica mediante spettroscopia laser (CRDS) con strumenti commerciali sono disponibili da circa 10 anni.

In questa tesi l'analisi discreta e continua della composizione isotopica del vapore è stata utilizzata per determinare quali siano i fattori meteorologici che modulano il segnale isotopico nell'umidità all'interno del PBL della Laguna di Venezia che di fatto è la zona umida, caratterizzata da acque di transizione, più estesa di tutto il bacino Mediterraneo. La composizione isotopica del vapore è stata monitorata a bassa quota (<10 m) presso il Campus Scientifico dell'Università Ca' Foscari, sito adiacente alla Laguna di Venezia, tra gli anni 2015 e 2017 sia con l'intrappolamento criogenico che tramite CRDS. Assieme al vapore sono state campionate anche le precipitazioni atmosferiche e le acque superficiali della laguna, in quanto alla base di questo studio si è ipotizzato che queste ultime fossero le principali fasi con cui il vapore acqueo nell'area di campionamento abbia potuto interagire. Sono stati inoltre effettuati alcuni studi innovativi sulla composizione isotopica

del vapore acqueo nei pressi dell'interfaccia acqua-aria e sono state gettate le basi per l'analisi elementale dei campioni di vapore ottenuti mediante l'intrappolamento criogenico. Molto del lavoro di ricerca in questi tre anni di dottorato è stato speso per sviluppare i prototipi e mettere in funzione i sistemi di campionamento di vapore e precipitazioni, il sistema di misura dei profili di umidità e il sistema di calibrazione per l'analisi in continuo.

Il principale risultato della campagna di campionamento discreta (trappole criogeniche) svolta nell'arco degli anni 2015-2016 ha mostrato che il mescolamento turbolento di aria secca, proveniente dall'entroterra o dall'alta troposfera, con vapore acqueo originato dall'evaporazione di acque di transizione appare come il principale processo che governa la composizione isotopica del vapore nel PBL lagunare. Le acque di transizione della Laguna di Venezia infatti sono caratterizzate da una composizione isotopica intermedia tra l'acqua di mare e l'acqua dolce. Esse tuttavia presentano forti gradienti, sia nella composizione isotopica che chimica. Risulta quindi evidente che il vapore monitorato nell'area di campionamento ha interagito con l'acqua più vicina al limite nord, nord-occidentale della laguna. Tale fatto sarebbe evidenziato da almeno tre fattori: la direzione del vento che varia principalmente nei settori NE-SE rispetto al punto di campionamento, l'equilibrio isotopico che si instaura in condizioni di elevata umidità (situazione stagnante) ed infine dal fatto che, apparentemente, le acque della laguna nord appaiono più evaporate (aumento della concentrazione salina e basso eccesso di deuterio). Mediamente, nel corso del monitoraggio discreto, la concentrazione di vapore aumenta durante la giornata contemporaneamente all'aumento dell'eccesso di deuterio. Ciò dimostrerebbe che il segnale sia modulato dall'immissione di nuovo vapore acqueo. Tuttavia si è anche osservato che durante la primavera il segnale isotopico nel vapore subisce ampie variazioni nell'arco di poche ore/giorni. Tale fenomeno, dai risultati di questo studio, non è visibile in altri periodi dell'anno. È stato quindi effettuato un monitoraggio in continuo della composizione isotopica del vapore con la tecnica CRDS nella primavera del 2017. Da quest'ultimo è emerso che periodi caratterizzati da ampie oscillazioni nella composizione isotopica (in particolar modo per l'eccesso di deuterio) sono associati a fenomeni di forte alta pressione. L'ampia variazione giornaliera dell'eccesso di deuterio è perfettamente accoppiata alla variazione di intensità della radiazione solare (e quindi anche alla temperatura dell'aria) ed è collegata alla marea atmosferica (oscillazioni della pressione atmosferica sub giornaliera) e al regime di brezza.

Il controllo locale della composizione isotopica del vapore è anche confermato dall'analisi lagrangiana sulle sorgenti di vapore. Esse risultano principalmente circoscritte nell'area lagunare per il campionamento 2015-2016. Considerando dei semplici modelli di mescolamento, in cui si assume che la

composizione isotopica del flusso evaporativo possa essere integrata con il modello Craig-Gordon, si è osservato che durante il 71% delle osservazioni la percentuale locale di vapore acqueo (cioè prodotta da evaporazione dall'acqua della laguna) sull'umidità è compresa tra il 45% e il 65%. In linea di massima la distribuzione della percentuale di vapore locale spazia dal 15% al 100% durante l'anno ma, come ci si aspettava, sono state osservate le percentuali maggiori per il periodo estivo. Lo stesso non si può dire per il periodo monitorato in continuo (primavera 2017) in quanto, già dai coefficienti della regressione $\delta^{18}O-\delta D$, esso risulta profondamente diverso. In questo periodo dell'anno è evidente che l'immissione di aria secca dall'altra troposfera (*entrainment*) aziona il processo evaporativo ma la sorgente di vapore assume valori δ maggiori a quelli stimati durante il campionamento annuale. L'analisi lagrangiana delle sorgenti di umidità ha infatti confermato che la principale sorgente del vapore acqueo non è compresa nell'area della Laguna di Venezia ma si posiziona più a sud, nel mare Adriatico. L'elevata risoluzione temporale delle misure, inoltre, ha consentito di determinare che la concentrazione di vapore in atmosfera non è sincrona all'aumento dell'eccesso di deuterio ma è ritardata rispetto ad esso di circa 6 ore per poi presentare un lento abbassamento durante le prime ore della sera (rilascio di calore latente).

Il *Keeling Plot*, e in generale il modello di mescolamento binario, si è dimostrato più che soddisfacente per determinare il flusso di vapore nel PBL lagunare anche se è risultato evidente che con questo approccio non viene tenuta in considerazione la variabilità della composizione isotopica dell'alta troposfera.

Assieme al modello Craig-Gordon, il *Keeling Plot* è stato utilizzato per descrivere la variazione della composizione isotopica nei primi metri dalla superficie aria-acqua e per determinare i migliori fattori di frazionamento cinetico per questo studio. I risultati delle analisi di profilo isotopico in campo hanno dimostrato che entrambi gli approcci modellistici determinano la stessa composizione del flusso evaporativo. Ne derivano dunque due conclusioni importanti: (i) il *Keeling Plot* applicato a misure di profilo fornisce, con un certo grado di affidabilità, informazioni sulla composizione isotopica del flusso evaporativo che attraversa la colonna d'aria. Per quanto riguarda grandi espandimenti di acque libere e in situazioni stagnanti gli effetti diffusivi avvengono comunque nei pressi dell'interfaccia (dove avviene anche il frazionamento all'equilibrio) e lungo la colonna d'aria il mescolamento è puramente turbolento; (ii) il *Keeling Plot*, se applicato a serie temporali, dà informazioni importanti sulla composizione isotopica del flusso evaporativo *totale* che viene immesso nel PBL. Ne consegue che è fondamentale riuscire a partizionare i flussi e tenere in considerazione la variabilità della composizione isotopica nell'atmosfera libera. I risultati di questa tesi concordano con i

recenti risultati ottenuti da torri meteorologiche in ambiente continentale.

Questo studio è il primo a presentare l'analisi della composizione isotopica del vapore e la caratterizzazione chimica (elementale) dei campioni ottenuti mediante intrappolamento criogenico. Il risultato meno atteso è sicuramente l'elevata concentrazione di alcuni elementi pesanti come As nei campioni condensati. Studiando i fattori di arricchimento, in riferimento a più matrici, si è osservato che il campionamento fornisce risultati analoghi a quelli che si possono ottenere con l'analisi del particolato totale. Questo fatto esclude, almeno in parte, la possibilità che sia stata la linea di campionamento del vapore ad inquinare i campioni. Il fatto di sottrarre tutta l'umidità con le trappole ha evidentemente fatto sì che polveri e gas presenti nell'aria venissero *congelati* nel campione. Studiando le relazioni tra isotopi ed elementi con la PCA è emerso che $\delta^{18}O$ ed eccesso di deuterio danno principalmente informazioni sulla concentrazione di vapore in aria (rapporto di mescolamento). Gli elementi chimici invece si suddividono nelle componenti principali conservando informazione sulle potenziali sorgenti di inquinamento dell'area. As e Li potrebbero quindi sia essere dovuti alla presenza dell'industria del vetro in laguna nord che all'inclusione di spray marino, dato che entrambe le variabili sono fortemente correlate positivamente con la concentrazione di Na. Cu, Mn e Ni invece potrebbero essere associate ad inquinamento diffuso (traffico e attività industriale) presente in tutta l'area dell'entroterra veneziano.

Per quanto riguarda la composizione isotopica delle precipitazioni a Venezia sono stati effettuati campionamenti sia su base mensile che singolo evento di pioggia. Durante alcune giornate di pioggia sono stati inoltre eseguiti dei campionamenti di pioggia e vapore contemporaneamente per determinare se si instaurassero le condizioni di equilibrio isotopico. I risultati di questi test confermano che mediamente durante l'evento l'equilibrio isotopico viene raggiunto ma l'eccesso di deuterio non viene conservato. Mentre lo scostamento medio tra i valori misurati e stimati all'equilibrio per $\delta^{18}O$ e δD è del -0.7‰ e del 1.7‰ , rispettivamente, per l'eccesso di deuterio è superiore al 7‰ . Ciò significa che l'eccesso di deuterio misurato nel vapore, anche durante gli eventi di pioggia monitorati, è maggiore rispetto a quello stimato all'equilibrio isotopico con la pioggia. Questa differenza è probabilmente dovuta ad evaporazione della pioggia e alla non completa saturazione dell'aria. In molti campioni di pioggia raccolti durante la campagna 2015-2016 si sono osservati valori di eccesso di deuterio che fanno pensare a precipitazione parzialmente evaporata ($d < 0\text{‰}$). Inoltre non c'è apparentemente correlazione tra temperatura misurata al suolo e la composizione isotopica delle precipitazioni in quest'area. Risulta quindi probabile che i bassi valori di eccesso di deuterio misurati nei campioni di pioggia siano dovuti ad evaporazione delle

gocce nel tragitto base della nuvola-suolo. Qualitativamente si è osservato che profili verticali di umidità fortemente sottosaturi vicino al suolo erano associati a campioni di pioggia con eccesso di deuterio negativo senza però alcuna correlazione apparente tra RH misurata al suolo e l'eccesso di deuterio. Si è osservata invece buona correlazione (negativa) tra RH e la distanza dei campioni di pioggia evaporati dalla LMWL lungo una linea di evaporazione. L'evaporazione e l'interazione con il vapore nella bassa troposfera quindi degradano il segnale isotopico nelle precipitazioni a Venezia. Questa conclusione viene confermata anche dal fatto che per la maggior parte delle piogge campionate non c'è correlazione tra eccesso di deuterio e RH_{SST} delle aree sorgenti, nonostante queste ultime siano quasi esclusivamente nei mari che bagnano la penisola italiana (Mare Adriatico, Mar Tirreno e Mar Ligure). La correlazione con le aree sorgenti compare se le piogge continuano per più giorni, come si è osservato per l'autunno del 2015.

Infine, l'analisi delle acque superficiali della Laguna di Venezia ha evidenziato il forte dinamismo e mescolamento che caratterizza queste acque di transizione. Questo studio è il primo a presentare la distribuzione della composizione isotopica nelle acque superficiali su tutto il dominio lagunare. È evidente il contributo delle acque dolci, soprattutto nella parte superficiale della colonna d'acqua e vicino al limite occidentale della laguna. Da un semplice modello di mescolamento binario risulta che l'acqua della Laguna di Venezia nei primi 50 cm di profondità è costituita per oltre tre quarti ($\sim 78\%$) da acqua del Mare Adriatico mentre per circa un quarto ($\sim 22\%$) da acque dolci. In taluni casi è risultato evidente che una lama di acqua dolce (con composizione isotopica più negativa) scorre sopra all'acqua marina (composizione isotopica vicina a 0‰). Le analisi isotopiche e chimiche inoltre suggeriscono che la laguna nord sia soggetta a maggiore evaporazione. Grazie alla fortissima correlazione ($R \geq 0.98$) tra $\delta^{18}O/\delta D$ e la salinità risulterebbe possibile calibrare un sistema di misura della salinità da cui ottenere la composizione isotopica dell'acqua lagunare, ad esempio effettuando alcune analisi mirate su pochi punti di campionamento.

Lavori in corso

Allo stato attuale della ricerca scientifica la tecnica CRDS è sicuramente la più idonea per stimare la composizione isotopica del vapore acqueo. Questa tecnica potrebbe essere usata per effettuare dei nuovi profili vicino alla superficie d'acqua magari accoppiata a misure di *eddy covariance*. Questo metodo risulterebbe quindi il più efficace per determinare sia l'entità del flusso di vapore uscente dalla superficie d'acqua che la sua composizione isotopica, in

modo da testare il modello Craig-Gordon. Un altro aspetto molto interessante della composizione isotopica del vapore, che sta prendendo sempre più spazio nella comunità scientifica, è quella dello studio del ^{17}O . Attualmente si sa poco della sua distribuzione nel ciclo idrologico. Per quanto riguarda l'analisi chimica dei campioni di vapore condensato potrebbe essere interessante effettuare analisi del pH, della componente ionica e della componente organica, fattori non considerati per lo sviluppo di questo lavoro per via del ridotto quantitativo di campione.

Allegati

Allegato **A**

Intrappolamento criogenico

In questo allegato sono riportati i disegni tecnici e alcune immagini dei sistemi di intrappolamento criogenico realizzati per questa tesi.

- In Figura S1 si riportano alcune foto dei sistemi di intrappolamento criogenico con criostato (-80°C) e a celle di Peltier (-30°C).
- In Figura S2 e S3 sono riportati i disegni tecnici delle trappole utilizzate col sistema a celle di Peltier.
- In figura S4 si riporta il disegno tecnico delle trappole utilizzate per il sistema di campionamento del vapore disassemblata. Le dimensioni riportate nel disegno si riferiscono alla versione **ridotta** della trappola, ossia quella utilizzata per i primi test e per le misure di gradiente. Per il campionamento di 4 ore (campagna 2015-2016) la provetta è stata sostituita con una da $\varnothing 25$ mm e la raccorderia da $1/4''$ è stata sostituita con raccorderia da $1/2''$.

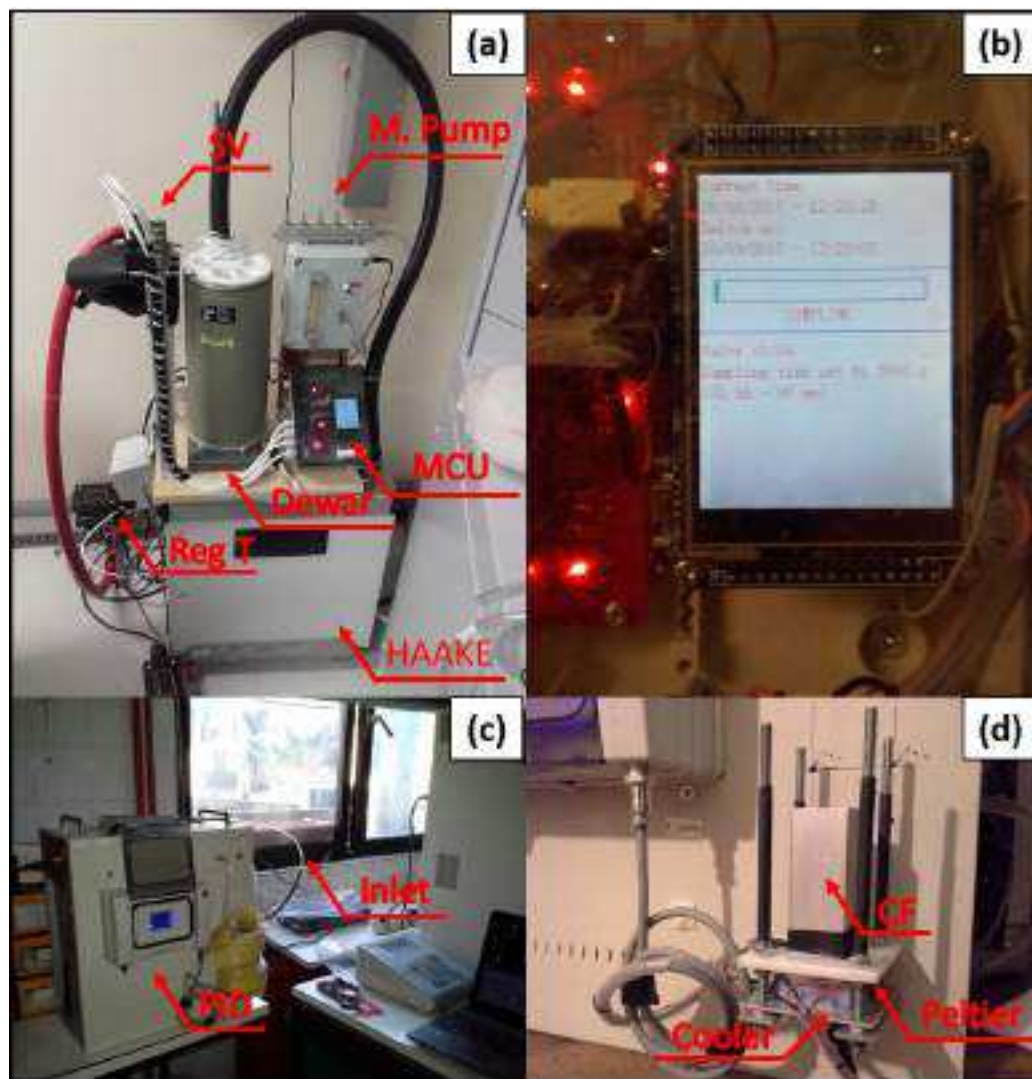


Figura S1: Sistemi di intrappolamento criogenico del vapore acqueo. (a) sistema raffreddato da criostato EK90 della HAAKE. L'aria esterna arriva dal tubo rosso mantenuto a 50°C da un termoregolatore (Reg T). Si vedono inoltre le elettrovalvole d'ingresso (SV), il manifold della pompa a membrana (M. Pump), l'unità a microcontrollore (MCU) e il dewar contenente la miscela a -77°C. (b) dettaglio del display dell'unità MCU. (c) sistema raffreddato a celle di Peltier. L'unità, costruita utilizzando un vecchio case da PC, contiene il sistema di raffreddamento a liquido delle celle di Peltier. Si vedono indicate dalle frecce il PID di controllo della temperatura del dito freddo e l'inlet per l'aria esterna al laboratorio durante un test. (d) dettaglio del dito freddo (CF) costituito da un monoblocco di alluminio (30 mm x 30 mm) cavo e adagiato su due celle di Peltier in serie (potenza totale 200 W). Si vede indicata dalla freccia lo scambiatore di calore (Cooler) a liquido (acqua/alcol). Durante la messa in funzione il dito freddo viene isolato con lana di vetro.

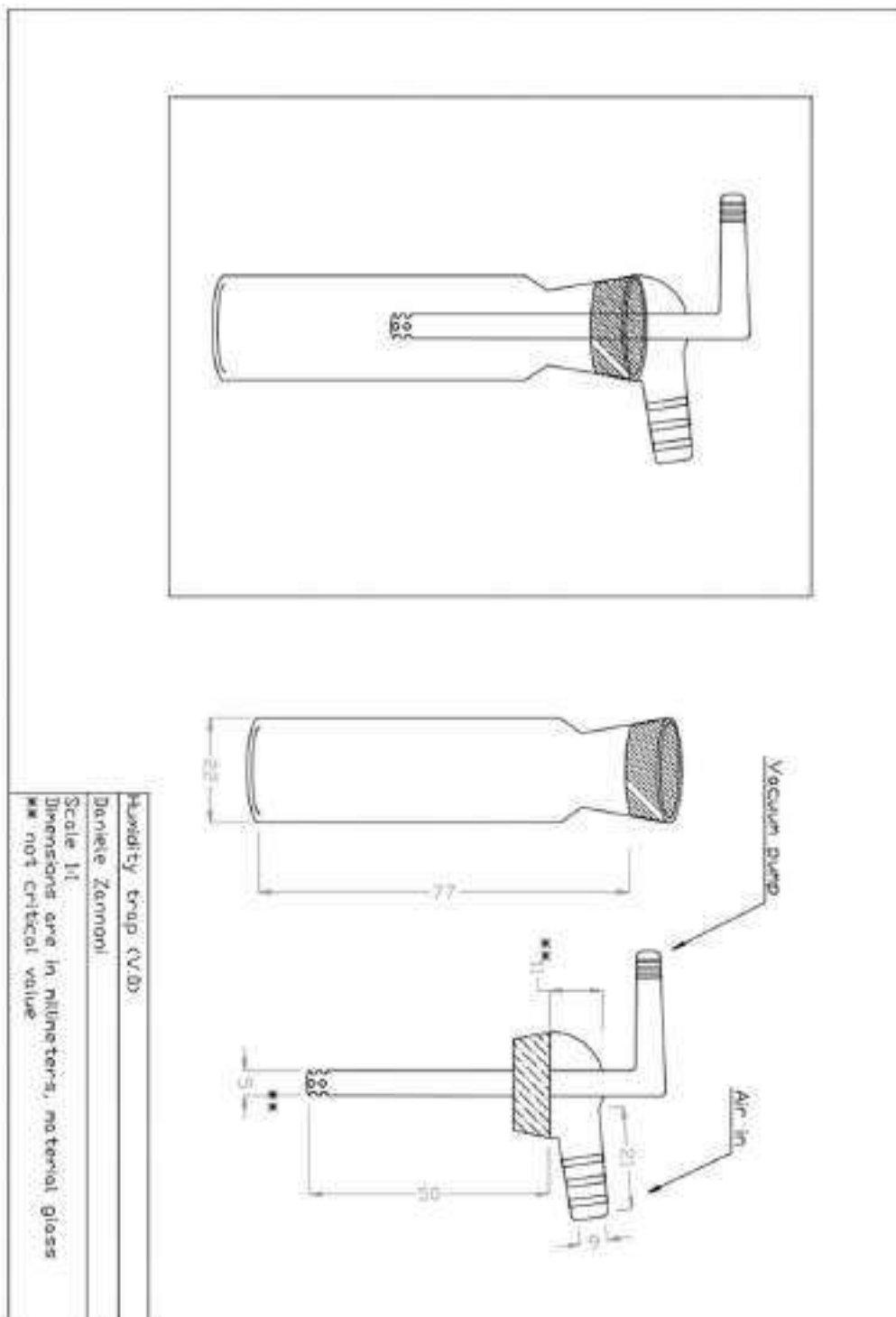


Figura S2: Trappola per sistema a celle di Peltier V0.

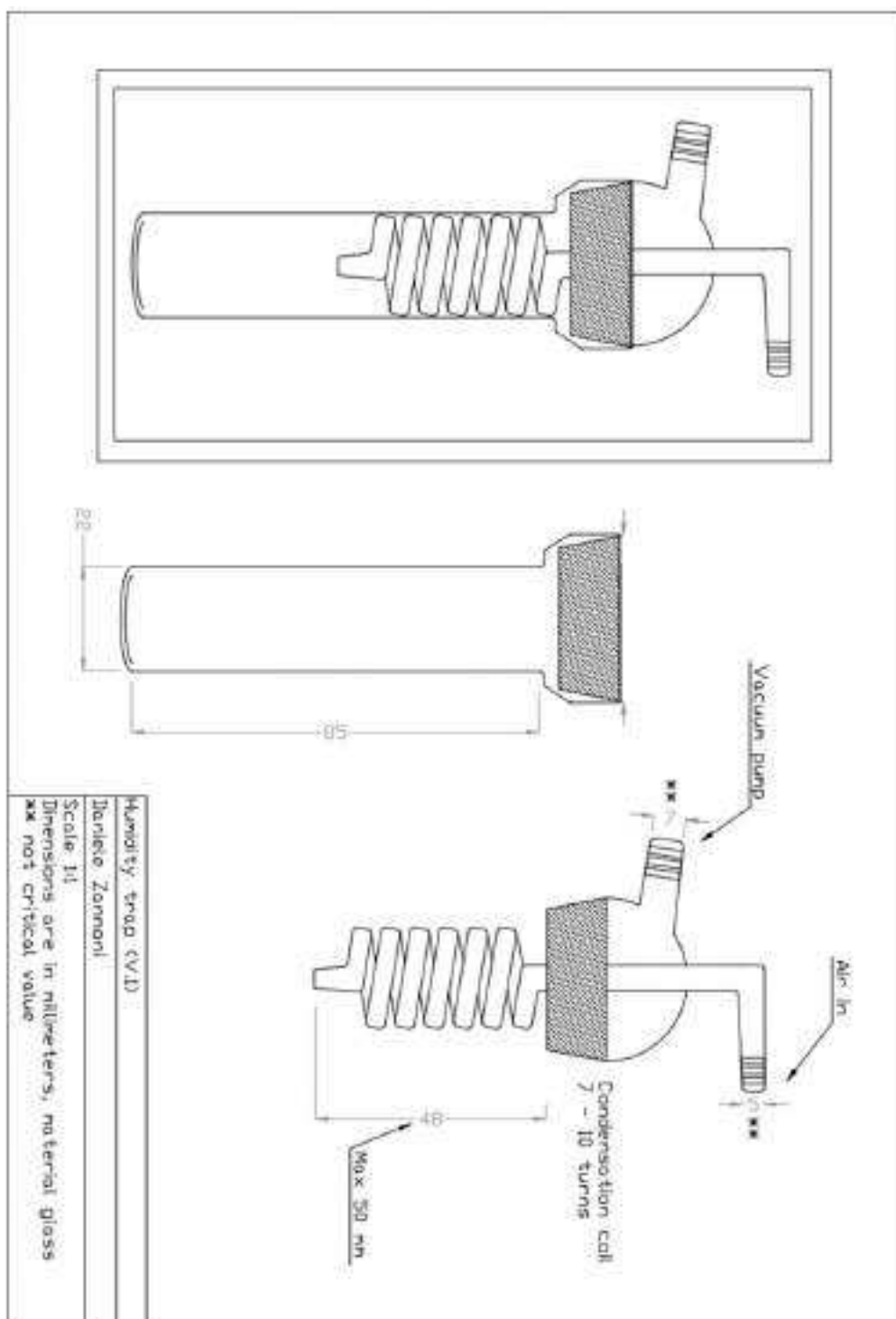


Figura S3: Trappola per sistema a celle di Peltier V1.

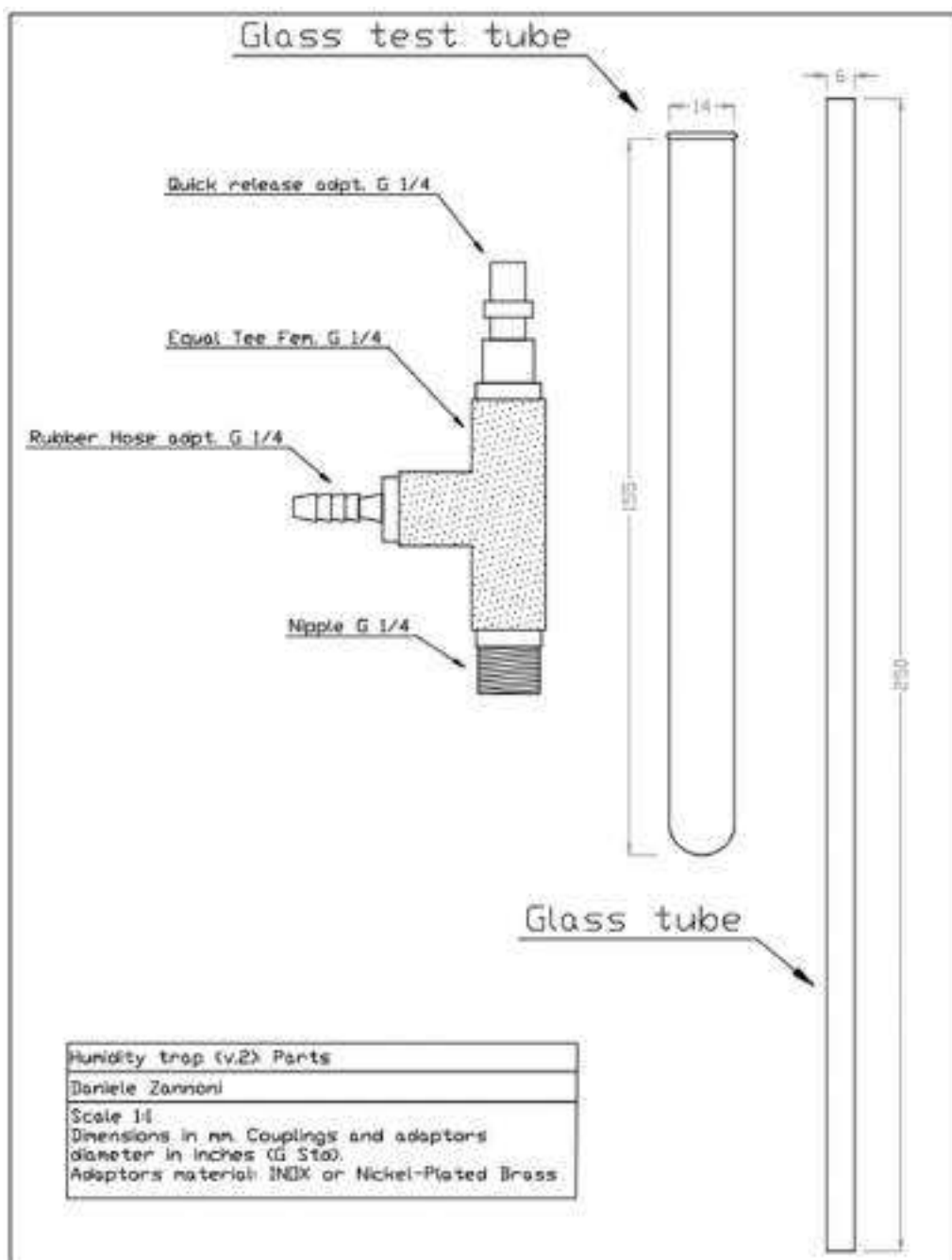


Figura S4: Trappola per vapore V2 (versione definitiva), smontata.

Allegato **B**

Materiali aggiuntivi analisi discrete vapore

S1 Confronto tra temperatura e umidità Campus- Laguna

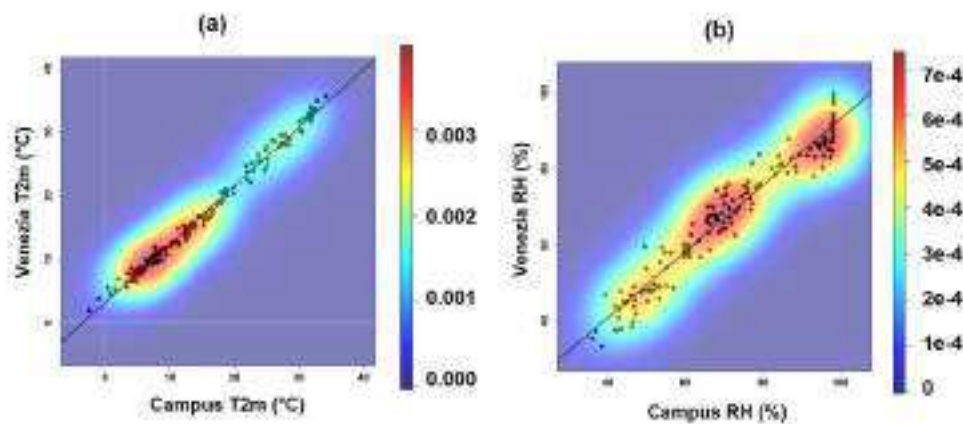


Figura S1: Confronto tra la temperatura dell'aria (a) e l'umidità (b) misurata al campus di Via Torino e palazzo Cavalli.

Si riporta in Figura S1 un confronto tra la temperatura dell'aria e l'umidità misurata al campus di Via Torino (punto di campionamento del vapore) e in mezzo alla Laguna di Venezia (palazzo Cavalli). Si è osservata elevata correlazione tra la temperatura al suolo misurata in centro alla Laguna di Venezia e al Campus Scientifico dove sono stati effettuati i campionamenti

($R^2=0.99$). La linea di *best fit* per la temperatura è risultata essere $T2m_{\text{Venezia}} = 0.92 (\pm 0.01) * T2m_{\text{Campus}} + 3.1 (\pm 0.1) C^\circ$ (gli errori sono errori standard sulla regressione). L'intercetta diversa da zero può essere dovuta a (i) effetto volano termico dovuto alla laguna oppure (ii) all'installazione in un denso centro abitato (Palazzo Cavalli) per la stazione lagunare.

Analogamente si è osservata un'elevata correlazione per l'umidità relativa (RH) ($R^2=0.94$). La linea di *best fit* per la temperatura è risultata essere $RH_{\text{Venezia}} = 0.87 (\pm 0.01) * RH_{\text{Campus}} + 6 (\pm 1) \%$. Come si può vedere c'è una differenza significativa per valori di RH elevati. Si deduce pertanto che quando $RH > 90\%$ il sensore installato al Campus Scientifico sia meno sensibile di quello installato a Venezia. Le differenze tra le osservazioni Campus-Venezia tuttavia sono incluse in un intervallo del 3% (i.e. \sim precisione del sensore di RH).

S2 Osservazioni campioni di vapore acqueo

Tabella S1: Singole osservazioni della composizione isotopica del vapore acqueo della campagna 2015-2016. Si aggiungono inoltre la temperatura dell'aria misurata presso il sito di campionamento, l'umidità relativa del sito di campionamento normalizzata ad SST, la temperatura dell'acqua della Laguna di Venezia (SST) e il rapporto di mescolamento (w).

Data (gg/mm/aaaa)	Ora (UTC+1)	$\delta^{18}O$ (‰)	\pm (‰)	δD (‰)	\pm (‰)	T2m (°C)	RH _{SST} (%)	SST (°C)	w (mmol mol ⁻¹)
27/03/2015	10	-30.34	0.14	-225.72	1.02	10.7	86	11.6	11.66
27/03/2015	12	-30.40	0.07	-203.76	0.35	12.5	75	11.6	10.09
27/03/2015	15	-22.21	0.03	-156.44	0.68	13.0	73	11.5	9.75
10/04/2015	9	-15.90	0.02	-113.07	0.34	15.3	69	13.2	10.10
10/04/2015	11	-16.87	0.11	-115.61	0.27	16.1	57	13.1	8.32
10/04/2015	13	-16.06	0.04	-111.40	0.15	15.8	58	13.2	8.45
24/04/2015	9	-18.60	0.20	-112.74	1.00	15.3	64	16.6	11.95
24/04/2015	11	-16.59	0.20	-114.25	1.00	17.6	66	16.3	12.08
24/04/2015	12	-17.46	0.20	-111.11	1.00	18.7	67	16.1	12.09
04/05/2015	10	-11.36	0.20	-87.80	1.00	18.3	94	17.1	18.20
04/05/2015	13	-12.43	0.20	-95.32	1.00	19.8	94	17.1	18.09
08/05/2015	9	-15.64	0.20	-109.17	1.00	23.0	60	18.9	13.00
08/05/2015	11	-15.66	0.20	-106.72	1.00	24.0	63	18.9	13.62
08/05/2015	13	-14.22	0.20	-100.16	1.00	25.1	65	18.9	14.01
15/05/2015	9	-15.01	0.01	-109.22	0.00	17.3	65	20.5	15.56
15/05/2015	12	-15.01	0.04	-108.42	0.21	18.0	66	20.6	15.91
22/05/2015	9	-17.22	0.04	-132.70	0.74	16.6	61	19.9	14.01
05/06/2015	9	-13.67	0.01	-95.40	0.78	28.6	67	24.6	20.64
05/06/2015	10	-13.43	0.00	-89.99	0.12	30.5	66	24.5	20.06
05/06/2015	13	-13.10	0.00	-89.02	0.19	30.3	63	23.9	18.45
05/06/2015	14	-13.85	0.01	-93.36	0.12	30.5	61	24.2	18.11
12/06/2015	9	-14.00	0.02	-89.70	0.07	27.3	67	25.9	22.16
12/06/2015	11	-14.27	0.06	-90.66	0.33	28.0	60	26.1	20.17
12/06/2015	12	-14.29	0.05	-90.34	0.23	28.2	61	26.3	20.82
19/06/2015	9	-15.82	0.04	-108.92	0.36	22.0	61	23.9	18.09
19/06/2015	11	-18.09	0.04	-123.27	0.17	23.8	61	23.8	17.79
19/06/2015	13	-13.64	0.05	-89.95	0.10	23.8	64	23.7	18.59

Tabella S2: Continua da pagina 266

Data (gg/mm/aaaa)	Ora (UTC+1)	$\delta^{18}O$ (‰)	\pm (‰)	δD (‰)	\pm (‰)	T2m (°C)	RH _{SST} (%)	SST (°C)	w (mmol mol ⁻¹)
07/07/2015	10	-16.99	0.06	-114.34	0.33	31.8	63	28.5	24.42
07/07/2015	12	-14.91	0.07	-97.12	0.70	32.5	55	28.5	21.42
10/07/2015	9	-17.26	0.10	-119.62	0.49	25.2	40	26.3	13.60
10/07/2015	11	-14.61	0.01	-106.31	0.26	27.8	40	26.5	13.69
10/07/2015	13	-17.06	0.02	-118.77	0.19	28.5	40	26.4	13.61
17/07/2015	9	-15.20	0.08	-107.23	0.54	31.4	74	28.7	29.27
17/07/2015	11	-14.26	0.20	-95.77	1.00	32.1	73	28.6	28.40
17/07/2015	12	-12.65	0.00	-88.08	0.15	31.9	73	28.3	28.34
24/07/2015	9	-15.15	0.01	-103.81	0.71	30.1	46	30.0	19.50
24/07/2015	10	-15.53	0.03	-104.59	0.49	31.4	46	30.0	19.67
24/07/2015	11	-15.68	0.11	-108.99	0.65	32.1	47	29.9	20.00
24/07/2015	12	-14.33	0.17	-98.79	0.67	32.6	51	29.8	21.39
07/08/2015	9	-13.74	0.03	-91.41	0.39	30.7	63	27.6	23.29
07/08/2015	10	-14.70	0.03	-93.26	0.21	31.8	63	27.8	23.52
07/08/2015	11	-12.72	0.07	-83.13	0.21	32.9	63	27.9	23.52
07/08/2015	12	-12.82	0.06	-88.31	0.11	34.2	60	28.0	22.72
21/08/2015	9	-21.09	0.05	-147.32	0.03	21.8	61	24.9	18.81
21/08/2015	10	-20.69	0.07	-147.03	0.08	22.8	58	24.9	18.12
21/08/2015	11	-19.65	0.13	-137.52	0.04	23.7	51	24.9	15.94
21/08/2015	12	-19.05	0.07	-136.32	0.00	24.8	53	24.9	16.45
28/08/2015	9	-14.09	0.00	-96.67	0.38	25.9	79	25.4	25.52
28/08/2015	10	-15.12	0.10	-103.15	0.05	27.3	80	25.4	25.85
28/08/2015	11	-13.60	0.01	-94.78	0.08	27.8	78	25.5	25.35
28/08/2015	12	-12.70	0.02	-87.88	0.27	27.8	78	25.7	25.41
04/09/2015	9	-14.38	0.04	-97.84	0.60	25.0	51	26.4	17.36
04/09/2015	10	-15.40	0.05	-106.88	0.73	26.2	50	26.5	17.19
04/09/2015	11	-14.97	0.13	-99.94	0.90	27.1	52	26.4	17.74
04/09/2015	12	-15.56	0.14	-95.12	0.31	27.0	53	26.4	17.99
28/10/2015	14	-15.62	0.04	-107.28	0.05	12.4	79	15.7	13.86
29/10/2015	13	-16.60	0.01	-121.42	0.41	13.6	88	15.4	15.14
03/11/2015	18	-16.21	0.01	-107.24	0.15	12.7	63	14.3	9.94
04/11/2015	2	-15.40	0.10	-108.18	0.50	7.7	62	14.3	9.82
04/11/2015	10	-16.84	0.00	-107.62	0.24	11.1	55	14.2	8.73
10/11/2015	18	-15.83	0.08	-110.71	0.07	10.6	75	14.6	12.24
11/11/2015	2	-17.24	0.09	-120.82	0.13	8.8	67	14.6	10.86
11/11/2015	10	-18.56	0.01	-125.71	0.23	8.2	63	14.9	10.37
11/11/2015	0	-18.14	0.03	-126.51	0.62	7.5	61	14.6	9.88
24/11/2015	19	-24.03	0.02	-165.52	0.10	4.4	44	11.1	5.69
24/11/2015	1	-24.52	0.01	-176.76	0.66	1.6	39	11.1	5.08
25/11/2015	7	-25.66	0.20	-180.80	1.00	0.8	37	11.2	4.77
02/12/2015	19	-17.64	0.07	-126.84	0.17	7.1	82	9.2	9.23
02/12/2015	1	-17.65	0.10	-127.46	0.21	6.4	81	9.1	9.08
03/12/2015	7	-17.96	0.10	-126.23	0.03	7.6	88	9.1	9.83
03/12/2015	13	-18.98	0.02	-135.28	0.34	9.4	85	9.2	9.60
10/12/2015	18	-20.16	0.05	-143.95	0.86	7.9	64	9.2	7.21
10/12/2015	0	-21.05	0.00	-147.50	1.00	3.5	61	9.7	7.03
11/12/2015	6	-22.12	0.08	-157.57	0.62	0.4	51	9.5	5.77
11/12/2015	12	-22.58	0.01	-153.21	0.43	4.8	50	10.0	5.91
17/12/2015	18	-17.49	0.03	-118.62	0.33	7.5	79	8.4	8.44
17/12/2015	0	-17.84	0.03	-127.65	0.41	4.5	75	8.4	8.02
18/12/2015	6	-19.29	0.02	-136.31	0.23	2.0	62	8.6	6.70
18/12/2015	12	-18.87	0.10	-129.35	0.59	8.8	72	8.3	7.65
21/12/2015	19	-17.21	0.03	-122.26	0.05	7.4	94	8.0	9.74
21/12/2015	1	-18.28	0.04	-130.38	0.33	5.7	83	8.1	8.64
22/12/2015	7	-18.19	0.05	-126.34	0.01	5.0	79	8.3	8.25
22/12/2015	12	-18.02	0.07	-127.58	0.63	6.2	86	8.1	8.91
14/01/2016	16	-18.95	0.09	-133.44	0.51	5.1	78	8.2	8.29
14/01/2016	22	-18.89	0.11	-132.81	0.41	4.4	77	7.8	8.07
15/01/2016	4	-18.70	0.05	-133.07	0.47	3.2	70	8.0	7.46
15/01/2016	10	-20.84	0.00	-148.02	0.23	4.0	65	7.9	6.77
19/01/2016	18	-19.42	0.20	-132.18	1.00	1.5	46	6.0	4.23
19/01/2016	0	-19.19	0.20	-137.07	1.00	-1.0	48	5.9	4.29
20/01/2016	6	-20.45	0.20	-142.50	1.00	-2.4	38	6.2	3.49
20/01/2016	12	-21.82	0.05	-138.96	0.35	3.4	42	6.0	3.78
27/01/2016	18	-16.28	0.20	-115.74	1.00	6.5	74	6.0	6.70
27/01/2016	0	-16.26	0.20	-116.42	1.00	6.4	71	6.8	6.77
28/01/2016	6	-15.99	0.20	-114.81	1.00	5.5	77	6.6	7.26
28/01/2016	12	-16.62	0.20	-115.89	1.00	8.2	82	6.9	7.95
03/02/2016	18	-15.36	0.03	-115.38	0.52	7.3	92	8.2	9.91
03/02/2016	0	-23.39	0.04	-174.65	0.38	5.9	83	8.2	8.87
04/02/2016	6	-23.91	0.03	-178.60	0.36	4.8	77	8.2	8.14
04/02/2016	12	-22.49	0.13	-162.53	0.13	11.5	49	8.1	5.17

Tabella S3: Continua da pagina 267

Data (gg/mm/aaaa)	Ora (UTC+1)	$\delta^{18}O$ (‰)	\pm (‰)	δD (‰)	\pm (‰)	T2m (°C)	RH _{SST} (%)	SST (°C)	w (mmol mol ⁻¹)
11/02/2016	18	-18.38	0.07	-129.52	0.09	8.2	64	8.8	7.09
11/02/2016	0	-17.24	0.06	-124.91	0.08	4.0	69	9.0	7.88
12/02/2016	6	-17.03	0.02	-118.55	0.25	4.3	68	8.9	7.69
12/02/2016	12	-17.01	0.04	-116.52	0.12	6.7	76	8.9	8.59
16/02/2016	18	-23.81	0.01	-177.44	0.01	8.3	70	8.5	7.57
16/02/2016	0	-23.17	0.01	-170.10	0.25	5.6	83	8.0	8.68
17/02/2016	6	-20.65	0.15	-145.81	0.10	5.5	79	8.6	8.62
17/02/2016	12	-19.51	0.02	-139.62	0.21	7.8	90	8.3	9.70
24/02/2016	18	-18.89	0.03	-133.15	0.07	9.2	55	10.4	6.79
24/02/2016	0	-20.66	0.01	-146.71	0.02	6.6	48	10.2	5.90
25/02/2016	6	-19.74	0.01	-142.18	0.37	5.8	51	10.2	6.18
25/02/2016	12	-18.03	0.07	-126.21	0.10	7.7	58	9.9	7.03
02/03/2016	18	-19.65	0.04	-141.76	0.01	10.1	73	10.0	8.85
02/03/2016	0	-17.92	0.01	-126.88	0.50	8.7	88	9.8	10.65
03/03/2016	6	-21.77	0.06	-157.15	0.29	5.7	73	9.8	8.86
03/03/2016	12	-30.51	0.01	-226.74	0.44	4.2	68	9.6	8.04
04/03/2016	6	-32.20	0.02	-243.64	0.14	3.3	64	9.2	7.46
04/03/2016	12	-28.49	0.03	-210.31	0.77	11.5	62	9.3	7.17
10/03/2016	18	-19.24	0.04	-138.28	0.25	13.0	66	9.2	7.50
10/03/2016	0	-18.91	0.05	-137.82	0.15	10.5	64	9.7	7.55
11/03/2016	6	-19.62	0.03	-141.98	0.39	9.2	69	9.4	7.96
11/03/2016	12	-20.71	0.15	-146.35	0.32	12.3	66	9.7	7.85
17/03/2016	18	-21.32	0.10	-150.90	0.14	12.6	55	10.1	6.61
17/03/2016	0	-20.06	0.05	-145.01	0.43	8.4	60	9.9	7.13
18/03/2016	6	-19.92	0.00	-149.79	0.13	5.1	55	9.9	6.57
18/03/2016	12	-20.29	0.04	-141.92	0.07	13.8	66	10.0	7.97
31/03/2016	18	-11.37	0.11	-85.70	0.50	13.7	96	13.7	14.86
31/03/2016	0	-11.55	0.00	-87.97	0.06	12.5	90	13.8	13.96
01/04/2016	6	-11.66	0.07	-88.09	0.04	12.7	92	13.6	14.17
01/04/2016	12	-10.50	0.05	-83.13	0.55	15.7	100	13.9	15.59
07/04/2016	16	-12.32	0.19	-88.72	0.47	16.3	79	15.7	14.01
07/04/2016	22	-12.62	0.26	-91.61	0.49	13.6	90	14.9	15.18
08/04/2016	4	-13.11	0.19	-96.66	0.56	13.5	76	15.5	13.32
08/04/2016	10	-15.79	0.30	-115.25	0.22	16.9	74	15.2	12.80
14/04/2016	18	-18.75	0.20	-130.64	0.43	15.4	62	16.3	11.34
14/04/2016	0	-17.12	0.18	-121.71	0.46	11.2	70	16.3	12.83
15/04/2016	6	-16.61	0.11	-119.30	0.62	12.1	72	16.2	13.13
15/04/2016	12	-14.02	0.11	-99.17	0.44	18.9	71	16.6	13.15
28/04/2016	18	-14.96	0.03	-96.98	0.88	14.0	63	14.7	10.37
28/04/2016	0	-16.38	0.02	-112.14	0.87	7.8	47	14.6	7.64
29/04/2016	6	-17.00	0.01	-115.19	0.61	7.5	44	14.2	6.88
29/04/2016	12	-16.82	0.25	-109.51	0.58	16.4	43	14.6	6.99
12/05/2016	18	-16.93	0.13	-117.82	0.65	18.1	66	18.0	13.64
12/05/2016	0	-19.05	0.06	-138.59	0.40	14.9	61	18.0	12.61
13/05/2016	6	-18.03	0.03	-134.49	0.67	13.3	69	17.7	14.13
13/05/2016	11	-19.70	0.06	-147.67	0.33	16.3	70	18.1	14.62
19/05/2016	18	-14.94	0.06	-101.90	0.61	14.4	68	18.8	14.62
19/05/2016	0	-15.23	0.11	-106.14	0.61	13.2	69	18.3	14.37
20/05/2016	6	-17.19	0.11	-122.65	0.46	13.5	60	18.6	12.55
20/05/2016	12	-17.47	0.06	-122.13	0.62	22.6	59	18.4	12.17
26/05/2016	19	-14.57	0.07	-97.10	0.57	22.0	72	20.8	17.62
26/05/2016	1	-14.30	0.09	-99.01	0.34	18.3	77	20.5	18.38
27/05/2016	7	-13.24	0.05	-95.89	0.27	19.9	82	20.8	19.98
27/05/2016	13	-14.34	0.06	-99.78	0.29	24.7	61	21.2	15.22
09/06/2016	18	-17.75	0.28	-121.41	0.45	17.3	72	22.2	19.23
09/06/2016	0	-18.18	0.26	-127.39	0.27	15.9	70	21.3	17.62
10/06/2016	6	-17.76	0.07	-128.20	0.70	16.5	70	21.9	18.28
10/06/2016	12	-16.17	0.17	-113.86	0.90	22.7	74	21.5	18.69
16/06/2016	18	-12.42	0.05	-87.56	0.25	22.4	86	22.6	23.74
16/06/2016	0	-13.04	0.07	-93.76	0.15	20.6	86	22.8	23.96
17/06/2016	6	-16.51	0.18	-111.24	0.27	18.9	51	22.7	13.94
17/06/2016	12	-16.94	0.13	-120.05	0.28	24.9	46	23.1	12.83

Calcolo delle retrotraiettorie con HYSPLIT

Le retrotraiettorie lagrangiane sono state calcolate con il modello *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory* (HYSPLIT) versione 4 disponibile per PC sul sito¹ dell'*Air Resources Laboratory* della *National Oceanic and Atmospheric Administration statunitense* (Stein *et al.*, 2015). Il modello consente di utilizzare in input dati meteorologici su griglia in formato binario ARL, quelli cioè già predisposti dal sistema *Global Data Assimilation System* (GDAS)².

In questa tesi sono stati utilizzati invece i dati di reanalisi dell'*European Centre for Medium-Range Weather Forecasts* (ECMWF) che vengono distribuiti gratuitamente in formato NetCDF o GRIB³. Per utilizzare tali dati con HYSPLIT é necessario convertire i file GRIB nel formato ARL con un programma allegato al pacchetto software di HYSPLIT⁴. Per generare un file binario nel formato ARL sono necessari 3 file GRIB che devono contenere i seguenti campi meteorologici con risoluzione 6 ore (i.e. alle ore sinottiche 0,6,12,18):

1. Variabili 3D (37 Pressure levels): geopotential, temperature, u-velocity, v-velocity, relative humidity

¹Scaricabile qui http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT_info.php, ultimo accesso il 17/09/2017.

²È il sistema utilizzato dal *National Center for Environmental Prediction* (NCEP) per gli output di reanalisi del modello *Global Forecast System* (GFS) americano.

³Disponibili qui <https://www.ecmwf.int/en/research/climate-reanalysis/era-interim>, ultimo accesso il 21/09/2017.

⁴L'eseguibile nella versione PC é il file `grib2arl.exe`

2. Variabili 2D (Surface): 2-m temperature, 10-m u-velocity, 10 m v-velocity
3. Invariant: geopotential (i.e. altezza del terreno)

Durante le prime esecuzioni di HYSPLIT é stato riscontrato un problema di memoria⁵ cercando di convertire gli archivi mensili. Per ovviare ai ripetuti crash del programma é stato necessario convertire i dati meteorologici con intervalli di due settimane anziché con frequenza mensile.

⁵Test eseguito su due differenti macchine desktop con Windows 7: Intel i5 2.9 GHz, 4 GB Ram e Intel i7 3.5 GHz, 16 GB Ram.

Diagnostica lagrangiana sorgenti di umidità

Per identificare le sorgenti di vapore acqueo con l'utilizzo delle retrotraiettorie è stato applicato il metodo di Sodemann *et al.* (2008). Tale metodo è già stato utilizzato in alcuni studi che indagano la composizione isotopica del vapore e delle precipitazioni in letteratura Pfahl e Wernli (2008); Steen-Larsen *et al.* (2015). Nella sua versione originale, la diagnostica lagrangiana, sfrutta l'output del modello FLEXPART (Stohl *et al.*, 2005) ma in linea di principio la tecnica diagnostica può essere applicata a qualsiasi modello di dispersione lagrangiano. Nel caso di questo studio sono state usate le retrotraiettorie calcolate con HYSPLIT V4 e la diagnostica è stata effettuata mediante algoritmi prodotti in ambiente Matlab[®].

La procedura utilizzata in questa tesi, suddivisa in due fasi, viene esposta sinteticamente di seguito ma si rimanda alla pubblicazione di Sodemann *et al.* (2008) per i dettagli.

La prima fase, il cui diagramma di flusso è riportato in Figura S1, prevede di determinare per ciascuna retrotraiettoria le variazioni nell'umidità specifica (q) dell'*air parcel* nell'unità di tempo (t) in modo da valutare se questa è aumentata o diminuita. La variazione dell'umidità specifica [$\text{g kg}^{-1} \text{h}^{-1}$] viene quindi calcolata con l'equazione D.1:

$$\frac{\Delta q(t)}{\Delta t} = \frac{q(xy(t)) - q(xy(t - 1h))}{1h} \quad (\text{D.1})$$

dove $xy(t)$ è la posizione dell'*air parcel* al tempo t . Nella versione originale l'intervallo di tempo intercorso tra un *endpoint* e l'altro è di 6 ore, in quando FLEXPART consente di calcolare gli *endpoint* ogni 6 ore (i.e. stessa risoluzione dei dati di reanalisi). Nel caso di questa tesi si è scelto di utilizzare un intervallo di tempo di un'ora, cioè quello default di HYSPLIT.

Se q incrementa oltre una certa soglia (posta arbitrariamente a 0.1 g kg^{-1}) e l'incremento avviene entro 1.5 volte l'altezza del PBL (PBLH) allora l'*air parcel* ha acquisito umidità da una sorgente di vapore superficiale. Il controllo sull'incremento di q e sulla quota della retrotraiettoria sono soggetti a due ulteriori processi, che non vengono schematizzati in Figura S1. Il processo **FRAZIONE** controlla se Δq è inferiore a -0.1 g kg^{-1} (i.e. avviene precipitazione) ed in quel caso salva sia il valore di uptake (negativo) che la posizione per analisi successive. Il processo **PBLH** invece serve per generare una mappa interpolata della quota del PBL nell'area di interesse dell'*endpoint*. Le mappe della quota del PBL infatti sono state estrapolate dai dati di reanalisi (Δt 6 ore e risoluzione $1^\circ \times 1^\circ$) e sono quindi state adattate per il confronto con l'output di HYSPLIT.

Una volta terminate le operazioni sulla singola retrotraiettoria, gli uptake positivi [$\text{g kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$] vengono dapprima convertiti in [mm h^{-1}], assumendo densità unitaria, e poi moltiplicati per il numero di ore in cui sono avvenuti uptake. In questo modo si ottiene per ciascuna posizione x e y della retrotraiettoria i -esima la quantità di umidità ceduta dalla superficie terrestre all'atmosfera per evaporazione. La procedura viene reiterata per tutte le retrotraiettorie disponibili.

Nella seconda parte della procedura, schematizzata in Figura S2, gli uptake di tutte le retrotraiettorie vengono sommati per ciascuna posizione x e y e poi divisi per il numero totale di ore in cui sono avvenuti uptake. L'output finale quindi sarà una mappa che riporta per ciascuna cella l'intensità di evaporazione [mm h^{-1}] sul contributo di umidità determinato alla posizione del recettore (i.e. da dove vengono fatte partire le retrotraiettorie). L'output finale viene interpolato su una maglia più fitta per migliorarne la resa grafica.

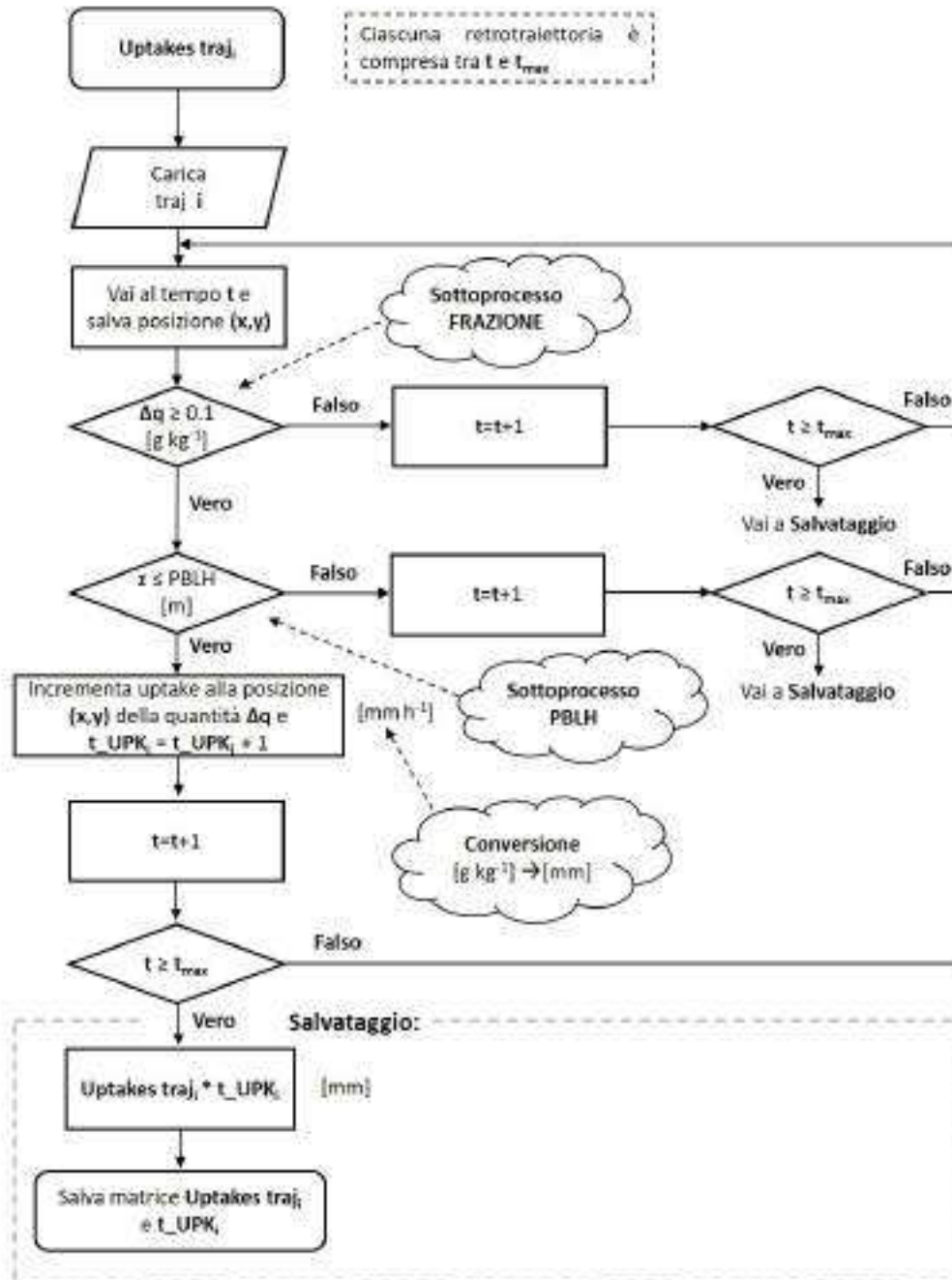


Figura S1: Determinazione delle variazioni di umidità specifica per una retrotraiettoria associate ad evaporazione superficiale.

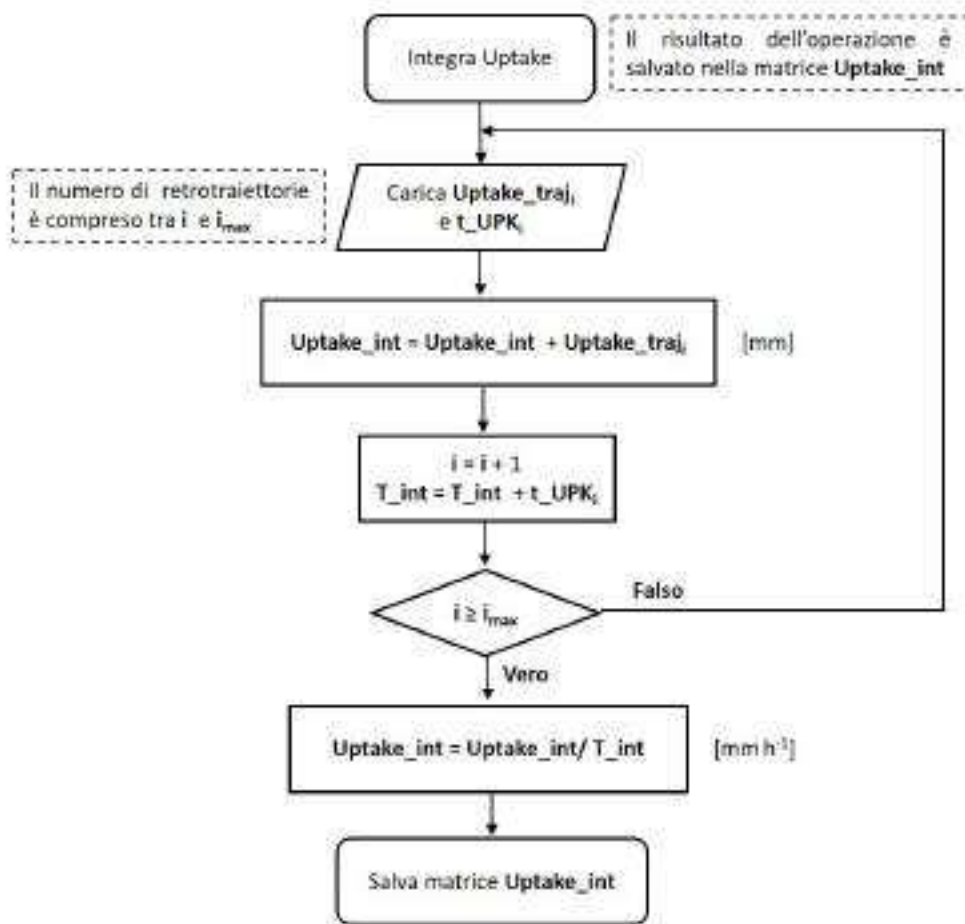


Figura S2: Integrazione dei contributi di vapore.

Concentration Weighted Trajectory, CWT

La tecnica statistica CWT è basata sulle retrotraiettorie lagrangiane ed è largamente utilizzata per determinare le relazioni sorgente-recettore nel campo dell'inquinamento atmosferico (Stohl, 1996). Con la tecnica CWT la composizione isotopica del vapore (C) in una cella qualsiasi del dominio (x, y) può essere stimata come media pesata della composizione isotopica di una retrotraiettoria i per il tempo di residenza della stessa retrotraiettoria in quel punto. $C_{x,y}$ può quindi essere determinato con l'equazione E.1 (Steen-Larsen *et al.*, 2015):

$$C_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^{i_{max}} c_i \tau_{xyi}}{\sum_{i=1}^{i_{max}} \tau_{xyi}} \quad (\text{E.1})$$

dove c_i è la composizione isotopica misurata nel sito recettore e associata alla retrotraiettoria i , τ_{xyi} è il tempo di residenza della retrotraiettoria i nella posizione x, y (pari cioè al numero di endpoint per la cella interessata) ed infine i_{max} è il numero di retrotraiettorie totale utilizzato. Dal punto di vista operativo le mappe CWT sono state calcolate in ambiente Matlab[®] scrivendo appositi algoritmi e basandosi sulle formulazioni di Stohl (1996), Cheng *et al.* (2013) e Steen-Larsen *et al.* (2015).

La procedura viene brevemente riportata di seguito. Una volta calcolate le retrotraiettorie a frequenza oraria per tutta la durata dei campionamenti viene associata a ciascuna retrotraiettoria un valore di composizione isotopica. La procedura a questo punto si divide in due fasi principali:

(1) Calcolo della matrice di frequenza, stimare il numero di passaggi di ciascuna retrotraiettoria (endpoint) in ciascun punto del dominio d'inte-

resse. Un diagramma di flusso dell'algoritmo utilizzato è riportato in Figura S1.

(2) **Calcolo della mappa CWT**, determinare la composizione isotopica nel punto x, y con l'equazione E.1 dove la sommatoria al denominatore è la matrice di frequenza calcolata al punto 1. Il diagramma di flusso dell'algoritmo utilizzato è riportato in Figura S2.

Infine la matrice di output viene interpolata su una maglia più fitta per migliorare la resa grafica, passando dalla risoluzione $1^\circ \times 1^\circ$ alla risoluzione $0.1^\circ \times 0.1^\circ$.

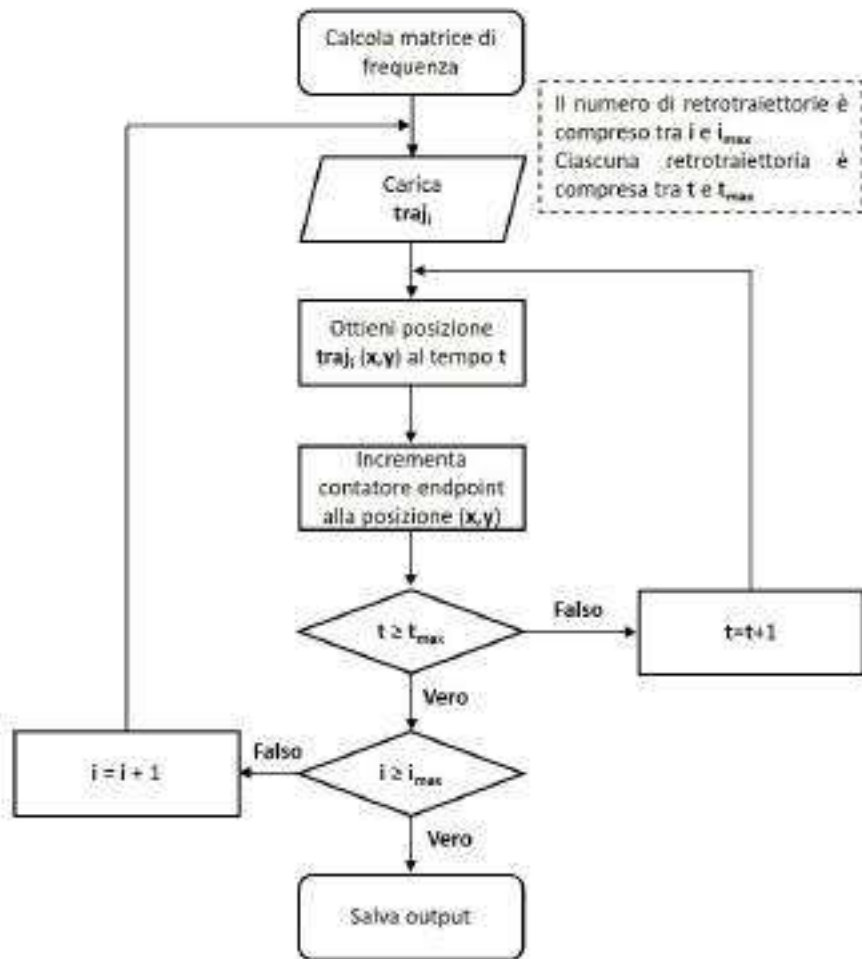


Figura S1: Calcolo della matrice di frequenza

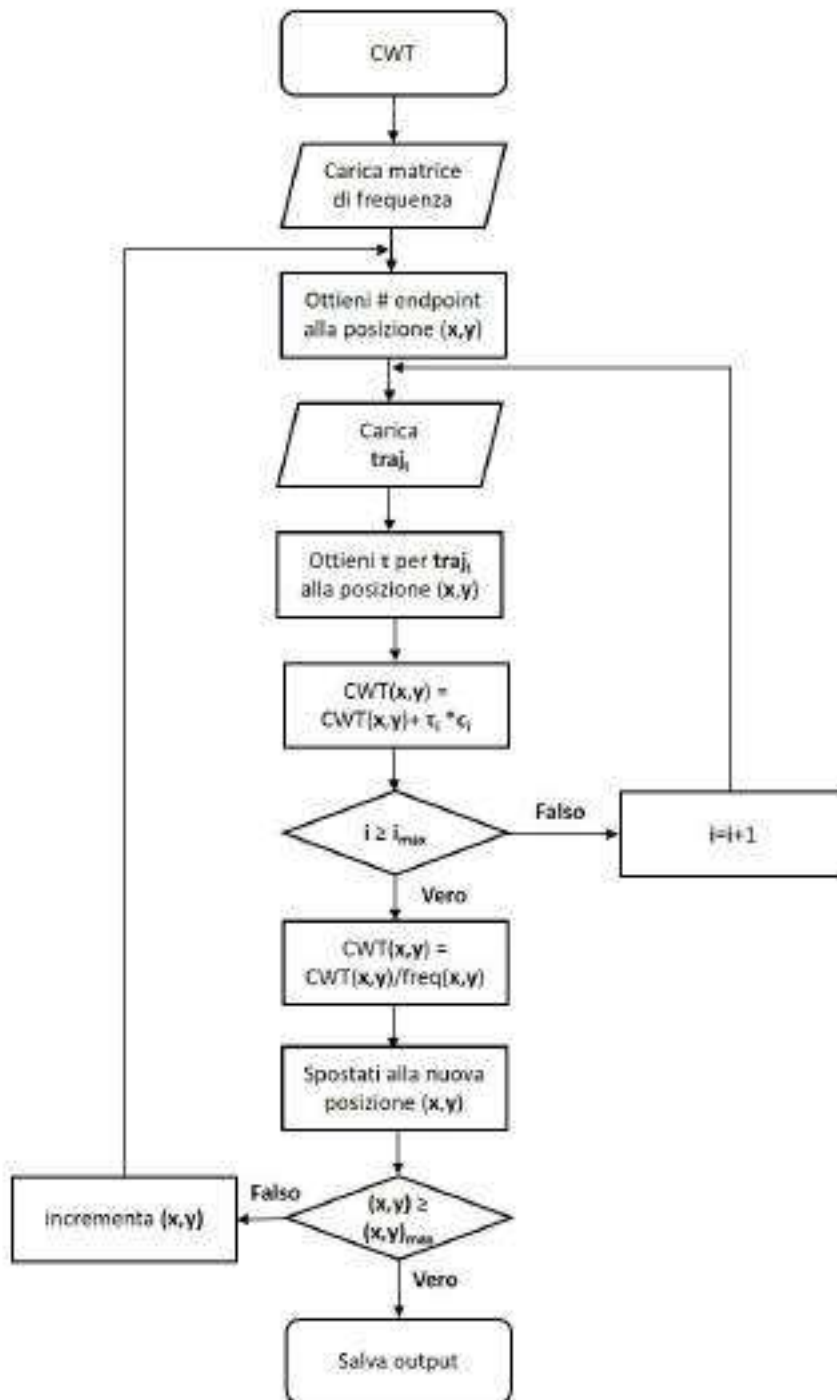


Figura S2: Calcolo della mappa CWT.

Materiali aggiuntivi analisi in continuo del vapore

S1 Confronto tra le distribuzioni di RH

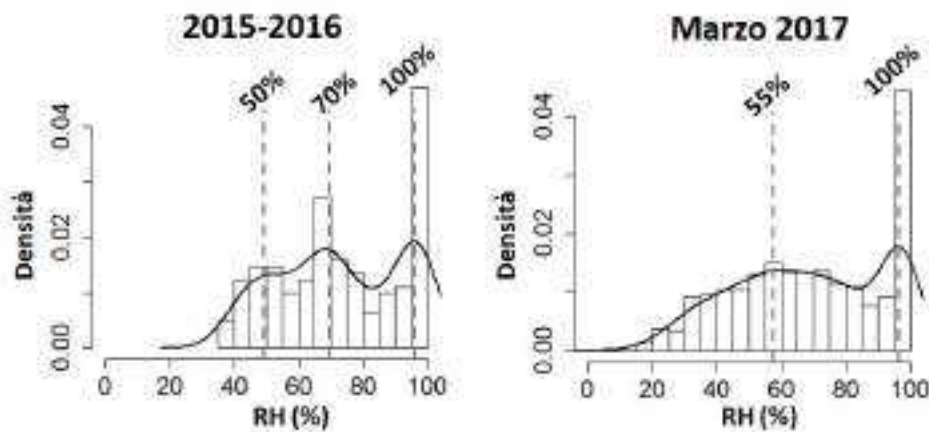


Figura S1: Istogramma di frequenza di RH, la linea nera continua descrive la funzione di densità. A sinistra distribuzione di RH per il campionamento criogenico, a destra per l'analisi in continuo. Le linee tratteggiate evidenziano le possibili mode.

S2 Unità di calibrzione custom per L1102-i

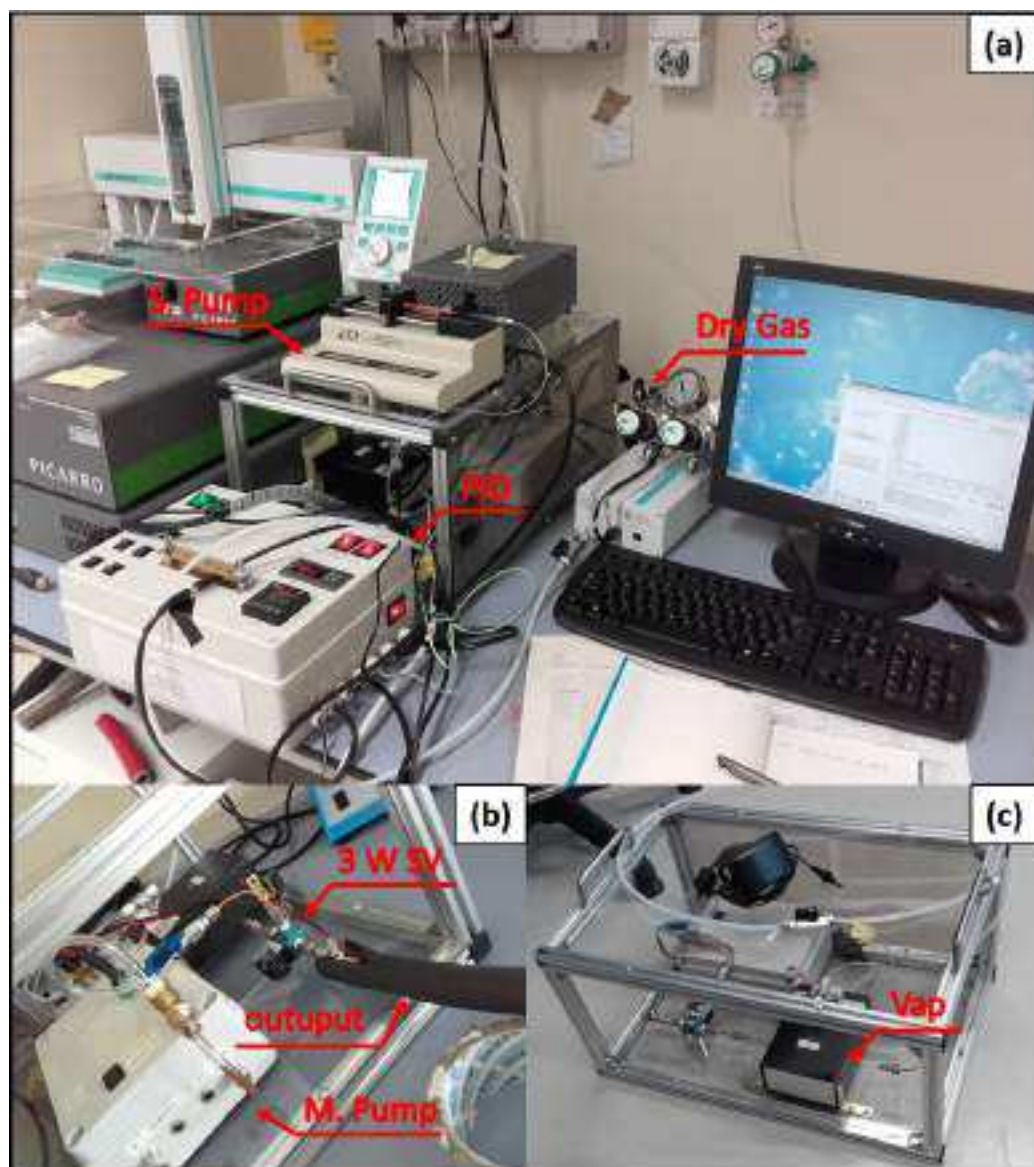


Figura S2: (a) Sistema di calibrzione in continuo per analizzatore L1102-i (Picarro) nel laboratorio di geochimica isotopica. Sono evidenziate la pompa a siringa (S. Pump, Cole Parmer 74900) contenente lo standard, il PID (Omega CN7833) per il controllo fine del vaporizzatore e i manometri d'ingresso del gas secco (Dry Gas). (b) dettaglio della pompa a membrana (M. Pump) per fluassare l'aria esterna nell'analizzatore, la valvola a tre vie (3W SV) e l'output del sistema di calibrzione verso l'analizzatore. (c) sistema di calibrzione parzialmente smontato dove si vede il posizionamento del vaporizzatore custom (VAP).

S3 Mappe CWT analisi in continuo

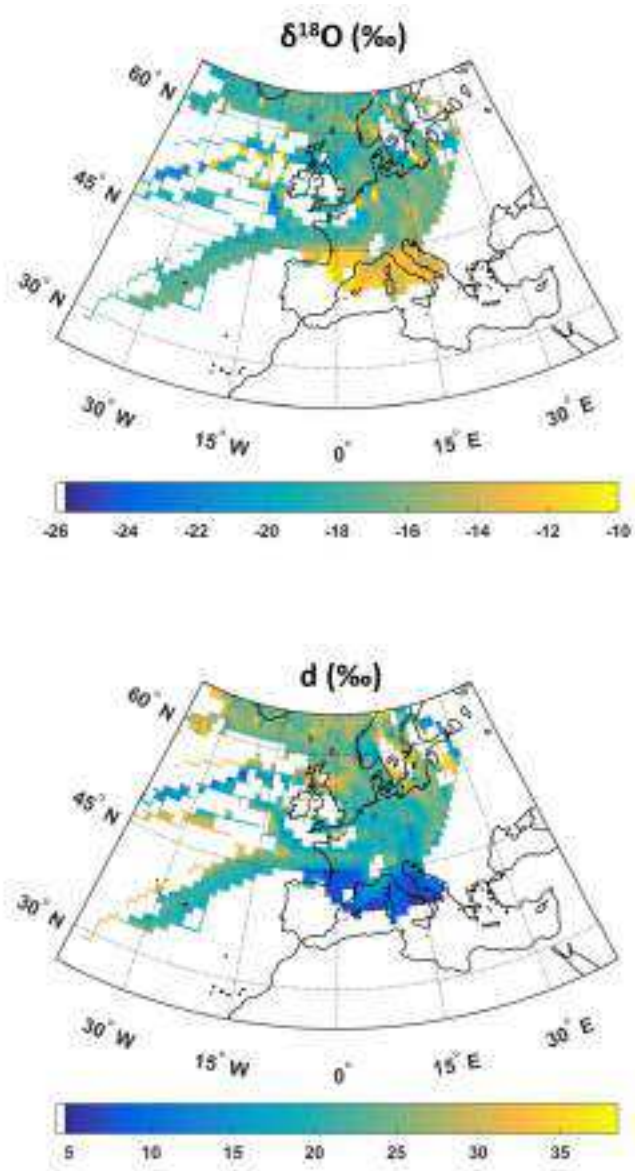


Figura S3: Relazione tra provenienza delle masse d'aria e composizione isotopica del vapore acqueo misurato in continuo a Venezia (stella) durante il mese di Marzo 2017.

Allegato **G**

Materiali aggiuntivi misure di gradiente verticale

S1 Test *dead time* MRHL

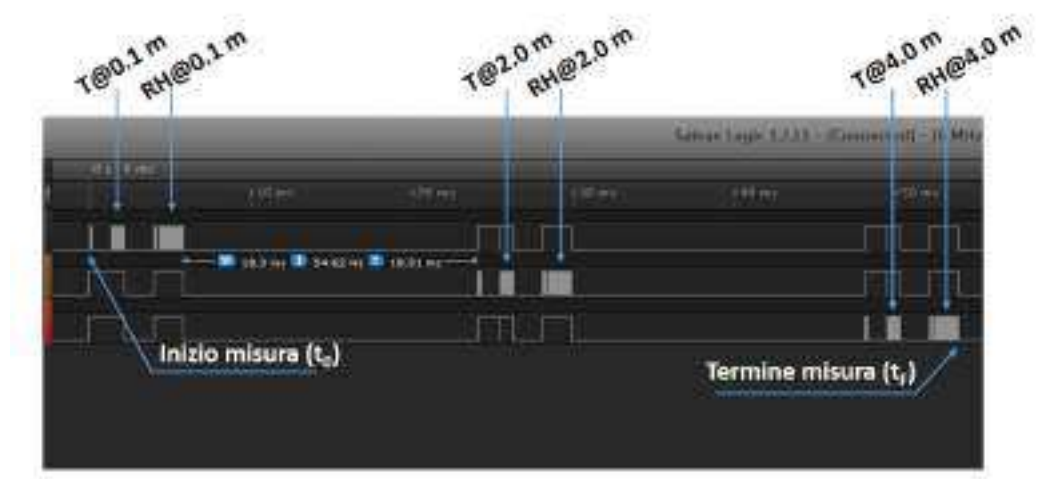


Figura S1: Misura dei segnali logici dalle sonde di temperatura (T) e umidità (RH) utilizzate nel sistema MRHL. Ogni sensore (AOSONG AM2315) restituisce una coppia di byte per T [°C] e RH [%]. Il tempo morto tra le misure a due quote differenti è 18 ms. Il tempo intercorso tra inizio (t_0) e fine (t_F) misura alle tre quote è pari a 53 ms.

S2 Dettaglio MRHL

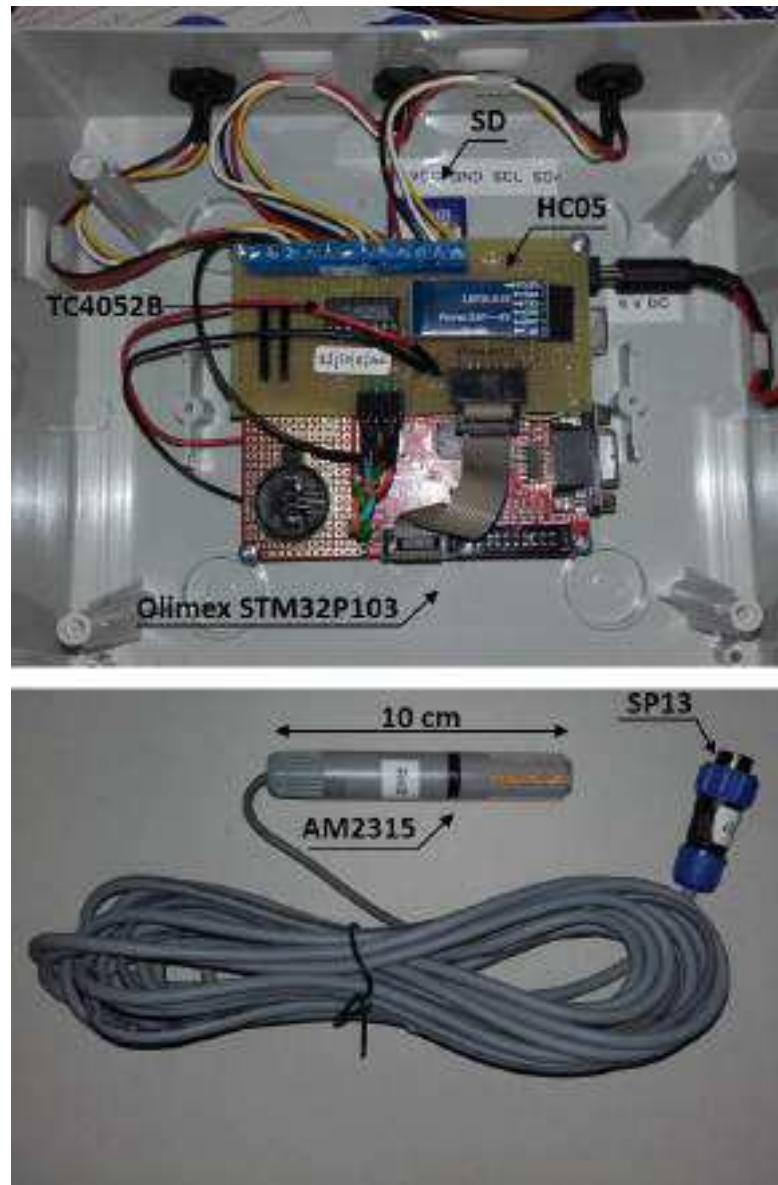


Figura S2: Sistema MRHL. Sopra, dettaglio dell'elettronica basata su STM32F103RB, scheda Olimex STM32p103. Si vedono il *multiplexer* (TC4052B) per inviare e ricevere segnali I²C alle diverse sonde, la memoria (SD) dove vengono salvati i dati e il modulo di comunicazione Bluetooth (HC05). In basso, dettaglio della sonda AM2315 della AOSONG, connessa al sistema MRHL da un cavo schermato e connettore a grado IP68 serie SP13 (Conrad part:734868 - 62).

Materiali aggiuntivi caratterizzazione chimica del vapore

S1 Analisi esplorative TXRF

All'inizio del dottorato per studiare la composizione elementale dei campioni prelevati con l'intrappolamento criogenico è stata utilizzata la tecnica denominata *Fluorescenza a Raggi X a Riflessione Totale* (TXRF). Si tratta di una tecnica di fluorescenza a raggi X adatta a sondare campioni liquidi e presenta limiti di rivelabilità nell'ordine del *ppm* per gli elementi con peso atomico > 11 . Il campione, irradiato da un fascio di raggi X (generato da un tubo radiogeno), produce un fascio policromatico di raggi X di fluorescenza. Ciascun elemento emette un fascio XRF caratteristico associato all'energia delle shell elettroniche. Tramite un rivelatore allo stato solido (Si, raffreddato a N₂ liquido) viene quindi determinato lo spettro di energia della radiazione emessa. Caratteristica della tecnica TXRF è l'angolo di incidenza del fascio a raggi X con il campione che è inferiore all'angolo critico per il substrato, limitando quindi l'interazione del fascio con la componente superficiale del campione. Questa tecnica è risultata molto valida per questo studio poiché necessita (i) di quantità molto piccole di campione (100 μ l) per poter svolgere l'analisi elementale e (ii) l'introduzione nel campione di un solo standard interno (i.e. una soluzione di Ga a 5 ppm).

I campioni analizzati in via esplorativa con questa tecnica sono: un campione di acqua superficiale della Laguna di Venezia prelevata il 22/05/2015, un campione di vapore acqueo prelevato all'interfaccia acqua-aria il 22/05/2015 (vedi capitolo 6), un campione di vapore prelevato sul tetto dell'edificio Alfa e un campione di acqua ultrapura (MilliQ[®]). I risultati delle analisi sono riportati nella Tabella S1. Come si può osservare vi è un notevole abbatti-

mento degli elementi maggiori (97.45%, 99.90%, 99.99%, 99.65%, >99.99% per Si, S, Cl, Ca e Br, rispettivamente). Le concentrazioni elementali stimate per i campioni di vapore sono paragonabili a quelle dell'acqua ultrapura. Si osservano valori di Cu e Zn elevati per il campione di vapore prelevato in laguna che potrebbero essere ricondotti all'utilizzo di raccordi in ottone zincato e ad un'atmosfera più aggressiva (marina) rispetto a quella riscontrata sul tetto dell'edificio Alfa. L'elevato contenuto di silicio potrebbe invece essere ricondotto ai contenitori in vetro borosilicato con cui sono stati prelevati e conservati i campioni. Dall'analisi dell'acqua superficiale infine è stata stimata una salinità del 30.4‰, valore confrontabile con quello registrato in laguna dall'Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto (31.1 ‰). .

Tabella S1: Risultati dell'analisi TXRF per i campioni prelevati in laguna (**Acqua superficiale** e **Vapore interfaccia**), al campus scientifico di via Torino (**Vapore Alfa**) e di acqua ultrapura (**Milliq**).

(mg kg ⁻¹)	Acqua Sup.	Vapore interfaccia	Vapore Alfa	Milliq®
Si	1135	28.98	42.95	85.12
S	1857	1.82	1.40	1.58
Cl	16838	1.99	0.99	0.17
Ar	721	1.30	2.05	2.62
Ca	288	1.02	0.52	0.14
Br	58	<LOD	<LOD	0.01
 (μg kg ⁻¹)				
Cu	50	210	5	10
Zn	350	490	60	10

Materiali aggiuntivi composizione isotopica delle precipitazioni

Tabella S1: Composizione isotopica delle precipitazioni evento della campagna 2015-2016. Per ciascun evento sono riportate la data di inizio e fine campionamento. Si aggiungono inoltre la quantità di precipitazione, la temperatura dell'aria e l'umidità relativa misurate presso il sito di campionamento.

Data Inizio (gg/mm/aa h.mm)	Data Fine (gg/mm/aa h.mm)	$\delta^{18}O$ (‰)	δD (‰)	prec (mm)	T media (°C)	RH media (%)
29/4/15 6.56	29/4/15 8.12	-6.13	-47.11	1.2	13.5	98
1/5/15 15.03	2/5/15 9.50	-1.47	-10.92	7.8	13.7	96
9/5/15 1.44	9/5/15 8.05	-0.27	-6.72	3	16.8	88
9/5/15 21.40	10/5/15 6.49	0.99	-10.63	3	18.5	71
15/5/15 1.07	15/5/15 9.14	-1.84	-5.24	0.2	-	-
15/5/15 14.24	16/5/15 1.03	-2.51	-12.54	0.2	-	-
20/5/15 15.24	21/5/15 9.07	-4.29	-29.62	0.2	-	-
21/5/15 16.43	24/5/15 7.24	-6.17	-44.11	13	-	-
24/5/15 23.12	25/5/15 7.47	-4.80	-42.68	6	14.5	96
25/5/15 22.33	26/5/15 1.48	-4.42	-29.15	4	17.0	88
26/5/15 22.58	27/5/15 0.31	-4.82	-40.25	2	17.0	88
27/5/15 16.31	27/5/15 16.57	1.96	-11.80	0.2	20.3	43
14/6/15 6.19	14/6/15 10.28	-2.53	-12.21	26.8	21.6	98
15/6/15 12.07	15/6/15 14.01	-3.15	-15.64	1.4	23.2	88
16/6/15 14.11	17/6/15 8.59	-7.96	-56.49	11.8	18.1	92
19/6/15 15.24	20/6/15 6.39	-4.47	-31.19	3.8	20.8	78
20/6/15 12.27	20/6/15 14.16	-4.62	-35.67	0.6	19.0	71
22/6/15 20.14	23/6/15 6.11	-1.15	-7.91	0.2	-	-
23/6/15 15.14	24/6/15 7.29	-5.92	-37.41	18	28.1	98
3/7/15 16.53	3/7/15 19.04	3.78	8.70	0.4	27.6	65
8/7/15 16.29	8/7/15 20.48	-3.71	-20.44	0.2	-	-
8/7/15 22.34	9/7/15 3.50	-1.70	-9.00	0.2	-	-
23/7/15 22.14	23/7/15 22.47	-2.93	-12.85	6.4	25.8	80
26/7/15 2.52	26/7/15 4.14	-3.68	-23.91	1.4	19.2	95
27/7/15 3.34	27/7/15 4.14	-2.80	-15.15	4.6	-	-
14/8/15 23.43	15/8/15 0.59	-2.41	-17.78	9.6	20.4	98
17/8/15 22.28	18/8/15 22.54	-2.37	-18.03	11	20.3	97
18/8/15 23.32	18/8/15 23.57	-4.73	-31.86	9	17.4	98
19/8/15 15.58	19/8/15 16.48	-9.92	-66.72	13	16.7	98
20/8/15 19.58	20/8/15 20.27	-9.68	-65.36	12.8	17.5	98
24/8/15 6.22	24/8/15 9.00	-3.23	-16.76	7	18.8	98
13/9/15 21.46	14/9/15 9.31	-2.83	-8.97	2.8	18.7	98
23/9/15 10.30	23/9/15 13.30	-4.28	-31.16	3.2	20.9	66
24/9/15 7.19	24/9/15 12.47	-6.17	-46.52	2.2	12.2	98
2/10/15 17.28	2/10/15 20.41	-3.00	-25.20	1.6	22.9	78
2/10/15 22.46	3/10/15 0.15	-3.47	-27.28	0.8	15.6	87
6/10/15 20.15	7/10/15 7.23	-4.60	-24.68	1.6	16.3	97

Tabella S2: Segue da pagina 287.

Data Inizio (gg/mm/aa h.mm)	Data Fine (gg/mm/aa h.mm)	$\delta^{18}O$ (‰)	δD (‰)	prec (mm)	T media (°C)	RH media (%)
13/10/15 0.42	13/10/15 12.10	-7.40	-42.21	11.2	13.7	97
13/10/15 12.37	13/10/15 17.59	-7.16	-39.42	4.8	13.2	98
13/10/15 19.02	13/10/15 22.47	-6.03	-31.84	0.6	13.8	98
14/10/15 2.00	14/10/15 9.45	-6.68	-40.75	13.4	13.2	98
14/10/15 10.26	14/10/15 12.03	-6.61	-43.92	3.6	14.1	98
14/10/15 13.07	14/10/15 14.28	-6.26	-41.10	0.2	14.5	98
14/10/15 16.21	15/10/15 3.08	-10.07	-67.61	12.4	14.4	98
15/10/15 5.20	15/10/15 7.40	-10.66	-72.39	1	11.5	98
15/10/15 22.41	16/10/15 0.10	-4.38	-18.41	3.4	11.8	94
16/10/15 0.18	16/10/15 6.54	-4.28	-18.79	1.6	11.9	98
16/10/15 7.00	16/10/15 13.40	-11.17	-74.80	2	11.2	91
18/10/15 20.37	19/10/15 7.19	-5.96	-27.65	3	12.6	98
28/10/15 10.37	29/10/15 8.27	-5.04	-26.64	8.6	12.1	95
29/10/15 10.06	29/10/15 15.42	-5.93	-40.04	0.8	13.7	98
21/11/15 10.20	21/11/15 18.20	-16.31	-125.76	8.4	9.6	98
21/12/15 4.32	21/12/15 12.34	-5.58	-34.26	0.2	3.5	98
23/12/15 7.18	23/12/15 12.17	-5.14	-31.22	0.2	4.4	98
2/1/16 11.40	2/1/16 14.49	-8.26	-56.49	3	1.2	82
4/1/16 5.39	4/1/16 8.59	-10.67	-73.20	3.2	-0.3	95
5/1/16 10.50	5/1/16 12.38	-10.17	-69.67	1.2	2.5	98
7/1/16 6.12	7/1/16 7.35	-10.15	-69.45	0.2	-0.6	98
9/1/16 5.07	10/1/16 8.36	-5.17	-30.15	9	5.1	98
11/1/16 9.05	11/1/16 15.34	-2.26	-13.89	0.8	8.0	98
11/1/16 19.34	12/1/16 0.59	-2.91	-17.40	0.2	9.7	98
14/1/16 18.01	15/1/16 11.13	-7.20	-51.96	0.4	4.8	98
30/1/16 11.49	1/2/16 13.10	-2.39	-11.47	0.8	7.2	95
3/2/16 0.33	3/2/16 12.31	-3.26	-19.18	1.4	7.8	98
3/2/16 12.53	3/2/16 18.45	-3.46	-18.10	2.8	7.5	98
3/2/16 18.50	4/2/16 8.35	-7.86	-55.01	5.8	7.1	98
7/2/16 6.54	8/2/16 9.12	-3.74	-17.65	7	5.2	98
9/2/16 18.46	10/2/16 0.22	-4.30	-30.29	4.8	8.8	98
10/2/16 1.00	10/2/16 8.30	-6.24	-48.30	0.8	9.5	98
12/2/16 8.23	12/2/16 13.08	-4.31	-26.69	0.4	4.8	96
12/2/16 18.00	12/2/16 20.21	-9.69	-63.21	0.2	6.1	98
12/2/16 20.22	12/2/16 23.59	-14.01	-101.11	18	5.0	98
14/2/16 8.00	14/2/16 15.40	-13.18	-98.88	18.6	4.3	98
15/2/16 16.51	15/2/16 17.37	-13.28	-109.59	1	7.9	96
15/2/16 17.40	16/2/16 8.30	-13.12	-99.95	0.8	7.4	98
16/2/16 13.52	16/2/16 15.40	-5.65	-58.19	0.2	9.5	71
16/2/16 21.17	16/2/16 22.54	-10.67	-82.47	6.9	6.7	93
17/2/16 17.00	17/2/16 17.37	-7.62	-48.98	9.5	8.3	81
17/2/16 23.40	18/2/16 8.20	-7.34	-48.94	1.2	6.3	98
19/2/16 22.47	20/2/16 1.13	-11.56	-80.75	5.2	5.7	96
26/2/16 9.10	26/2/16 13.38	-5.75	-40.87	0.4	4.9	93
27/2/16 4.13	27/2/16 12.00	-7.78	-52.56	2.6	4.0	73
27/2/16 18.06	27/2/16 19.29	-8.56	-55.76	5	5.2	98
27/2/16 22.08	27/2/16 22.51	-6.95	-45.34	3.6	6.3	98
27/2/16 23.10	29/2/16 8.30	-4.93	-31.92	18.2	6.5	98
29/2/16 10.36	29/2/16 11.42	-9.16	-67.05	0.4	9.7	98
29/2/16 10.36	29/2/16 11.42	-8.56	-63.10	0.4	-	-
29/2/16 11.56	1/3/16 9.56	-10.46	-74.33	3.4	11.1	98
5/5/16 0.01	5/5/16 2.18	-3.88	-39.30	5	11.8	96
11/5/16 8.28	11/5/16 10.34	-0.41	-1.82	1.4	14.5	94
11/5/16 11.20	11/5/16 14.19	-3.88	-14.47	6.6	15.3	97
11/5/16 14.30	11/5/16 19.09	-4.02	-17.00	2.6	13.6	98
12/5/16 0.00	12/5/16 9.00	-6.22	-46.58	22.8	13.3	98
12/5/16 15.02	12/5/16 15.32	-5.60	-48.34	0.2	18.7	67
14/5/16 18.57	14/5/16 19.57	-7.46	-54.72	18.2	15.5	97
16/5/16 17.14	16/5/16 21.29	-3.18	-26.17	0.2	15.0	70
19/5/16 7.46	19/5/16 9.26	-2.32	-9.34	1.2	13.2	98
19/5/16 10.55	19/5/16 12.01	-3.65	-14.31	1.2	13.4	98
19/5/16 13.39	19/5/16 14.12	-2.95	-10.90	0.2	14.3	98
20/5/16 0.00	20/5/16 8.00	-1.54	-20.22	0.6	13.4	93
23/5/16 13.29	23/5/16 16.03	-4.83	-30.41	5	17.4	88
23/5/16 18.18	23/5/16 21.14	1.05	-0.06	0.2	13.5	79
29/5/16 12.37	29/5/16 14.55	-3.10	-26.26	3.4	15.9	98
29/5/16 18.02	30/5/16 7.50	-3.19	-24.23	2.2	17.2	98
3/6/16 11.40	3/6/16 3.03	-7.96	-59.83	12	18.9	98
3/6/16 18.52	4/6/16 5.24	-7.37	-65.65	1.4	17.0	92
8/6/16 16.53	9/6/16 11.25	-8.33	-65.76	22.4	17.1	97
9/6/16 14.36	9/6/16 16.37	-6.45	-55.27	1.4	17.9	98
10/6/16 0.00	10/6/16 8.30	-8.95	-66.58	4.4	15.9	98
11/6/16 16.02	11/6/16 16.11	-9.69	-71.23	12.4	20.5	98
12/6/16 18.27	13/6/16 7.29	-9.61	-80.04	2.2	17.2	91
14/6/16 1.36	14/6/16 8.27	-10.03	-82.60	11.6	15.5	98
14/6/16 9.50	14/6/16 13.26	-9.15	-69.21	3.4	15.8	98
15/6/16 1.41	15/6/16 7.43	-7.56	-51.01	9.2	16.1	98
16/6/16 22.09	17/6/16 4.41	-2.82	-11.49	1.2	20.9	98

Tabella S3: Composizione isotopica delle precipitazioni mensili della campagna 2015-2016. Vengono riportati sia i valori misurati con CRDS che con IRMS (tra parentesi). Sono riportate inoltre la quantità di precipitazione e la temperatura dell'aria misurata presso il sito di campionamento.

Data (mm-aaaa)	$\delta^{18}O$ (‰)	δD (‰)	prec (mm)	T media (°C)
06-2015	-5.25 (-5.23)	-31.0 (-31.7)	186.3	23.3
07-2015	-3.6 (-3.31)	-20.0 (-20.2)	55.8	27.5
08-2015	-7.3 (-6.34)	-49.2 (-49.6)	114.9	25.0
09-2015	-5.38 (-5.35)	-30.8 (-31.4)	42.7	19.8
10-2015	-6.71 (-6.83)	-42.3 (-45.4)	96.0	14.1
11-2015	-15.77 (-13.69)	-121.3 (-113.6)	10.3	9.8
12-2015	-6.07 (-5.99)	-36.1 (-37.8)	0.3	4.6
01-2016	-7.86 (-7.73)	-50.0 (-50.3)	48.2	3.7
02-2016	-8.03 (-6.41)	-56.7 (-50.4)	148.8	7.3
03-2016	-11.47 (-11.14)	-82.1 (-80.8)	47.1	9.7
04-2016	-6.80	-44.4	67.1	13.9
05-2016	-5.90	-50.3	135.0	17.1
06-2016	-7.66 (-7.57)	-63.3 (-63.0)	97.7	22.2

S1 Confronto metodo per la stima δ_i

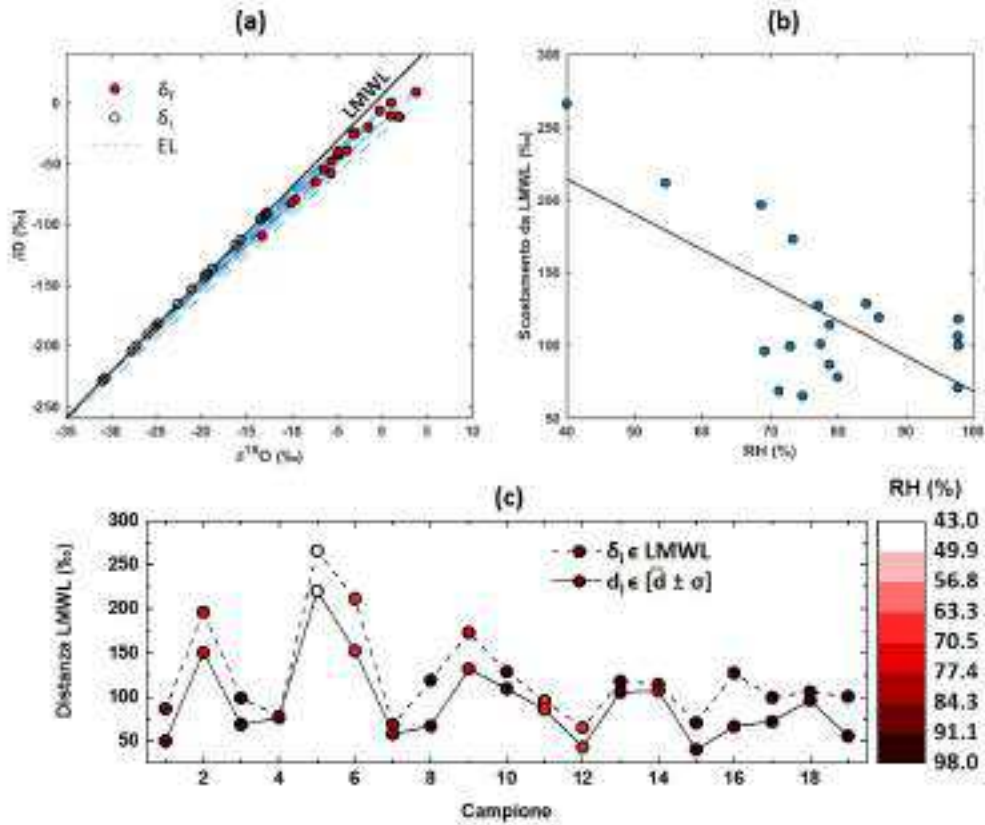


Figura S1: Ricostruzione della composizione isotopica iniziale delle precipitazioni da campioni parzialmente evaporati. (a) I campioni raccolti con composizione isotopica δ_f sono traslati verso la LMWL lungo una linea di evaporazione (EL, $\delta D = 6.73 * \delta^{18}O$) fino al valore stimato δ_i . (b) Relazione tra la distanza $|\delta_f, \delta_i|$ sul piano sul piano $\delta^{18}O$ - δD e l'umidità relativa media misurata durante l'evento di pioggia. La linea nera rappresenta il *best fit* lineare con equazione $distanza = -2.3(\pm 0.6) * RH + 313(\pm 54)$, $R^2=0.39$. (c) Differenza nel calcolo della distanza tra i due metodi. Le singole osservazioni sono colorate in funzione dell'umidità media registrata durante l'evento di pioggia.

Nella sezione 8.3.2 sono stati introdotti due metodi per la stima dei valori di δ_i utilizzando le equazioni 8.1 e 8.2. Riassumendoli brevemente sono:

1. $\delta_i \in LMWL$, il metodo prevede di individuare il punto esatto di intersezione tra LMWL ed EL quest'ultima passante per il campione di precipitazione evaporata (Figura S1a),
2. $d_i \in [\bar{d} \pm \sigma]$, il metodo prevede di arrestare il calcolo della composizione isotopica iniziale quando d stimato è confrontabile a d medio

(da precipitazioni non evaporate) considerando come limiti dell'intervallo la deviazione standard (sempre da precipitazioni non evaporate). Il risultato di questa seconda procedura era stato mostrato in Figura 8.15a.

Analogamente a quanto osservato nella sezione 8.3.2 anche con il metodo numero 1 c'è buona correlazione tra RH e la distanza campione-LMWL misurata lungo l'EL ($R=-0.65$, $p\text{-value}<0.01$, visibile in Figura S1b). I due metodi sono quindi analoghi dal punto di vista della relazione individuata ma sostanzialmente forniscono valori di d differenti. Confrontando le distanze dalla LMWL calcolate con i due metodi (Figura S1c) si osserva quindi che mediamente il secondo metodo individua una distanza inferiore e che non c'è nessuna relazione "semplice" tra la differenza delle distanze calcolate con i due metodi e l'umidità relativa.

Materiali aggiuntivi acque superficiali Laguna di Venezia

Tabella S1: Posizione, composizione isotopica e salinità dei campioni di acqua superficiale e profonda (fra parentesi) raccolti il 30/03/2016 nella Laguna di Venezia.

Sample (ID)	Latitudine (dd.ddddd)	Longitudine (dd.ddddd)	$\delta^{18}O$ (‰)	δD (‰)	Salinità (PSU)
LP1	45.20933	12.24494	-1.00 (-0.20)	-6.4 (-1.3)	28.19 (30.66)
LP2	45.29120	12.18473	-1.81	-11.7	25.39
LP3	45.27242	12.26686	-0.49 (-0.31)	-2.4 (-1.8)	30.57 (31.00)
LP4	45.33323	12.30788	0.21 (0.39)	2.8 (3.0)	33.30 (33.48)
LP5	45.32091	12.25136	-0.54 (-0.32)	-2.8 (-1.9)	30.32 (30.49)
LP6	45.34556	12.19267	-1.32 (-1.08)	-8.7 (-6.8)	28.00 (28.63)
LP7	45.38417	12.20986	-4.26 (-2.47)	-28.4 (-16.0)	20.13 (21.19)
LP8	45.38430	12.27573	-0.39 (-0.39)	-3.2 (-3.0)	30.57 (30.57)
LP9	45.38450	12.32712	0.32 (0.07)	2.5 (0.5)	32.46 (32.46)
LP10	45.42098	12.34921	-0.18 (-0.18)	-1.3 (-0.5)	31.69 (31.72)
LP11	45.44134	12.28555	-0.40 (-0.29)	-1.3 (-1.8)	30.92 (30.94)
LP12	45.45684	12.29815	-1.14 (-1.04)	-7.9 (-6.7)	27.93 (27.94)
LP13	45.48045	12.33215	-1.79 (-1.77)	-12.7 (-12.4)	25.12 (25.13)
LP14	45.47853	12.38120	-0.48 (-0.39)	-3.0 (-2.7)	30.52 (30.52)
LP15	45.44989	12.41965	-0.04 (0.11)	0.4 (0.7)	32.27 (32.33)
LP16	45.48867	12.47562	-0.18 (0.19)	-1.4 (-0.3)	31.67 (31.67)
LP17	45.51188	12.38635	-4.30 (-4.25)	-29.2 (-28.3)	16.06 (16.59)
LP18	45.53400	12.46008	-0.83 (-0.81)	-5.0 (-6.9)	29.70 (29.69)
LP19	45.52186	12.51737	-0.57 (-0.57)	-5.0 (-5.1)	30.16 (30.16)
LP20	45.54649	12.49795	-0.41 (-0.31)	-3.4 (-3.0)	30.54 (30.57)

Tabella S2: Coefficienti di correlazione (Pearson) tra composizione isotopica, chimica e parametri chimico-fisici dell'acqua superficiale della Laguna di Venezia. Sono evidenziati in **grassetto** valori di forte correlazione ($|R| > 0.75$).

	$\delta^{18}O$	δD	d	Temp	Cond	Sal	O2	pH	Eh	Chl-a	Turb.	K	Mg	Ca	S	Na	V	Cr	Mn	Co	Ni	As	
$\delta^{18}O$	1.00																						
δD	1.00	1.00																					
d	-0.91	-0.88	1.00																				
Temp	-0.42	-0.44	0.23	1.00																			
Cond	0.98	0.98	-0.90	-0.37	1.00																		
Sal	0.98	0.99	-0.87	-0.52	0.98	1.00																	
O2	-0.04	-0.05	0.01	0.63	-0.03	-0.13	1.00																
O2ppm	-0.14	-0.14	0.12	0.60	-0.15	-0.22	0.99																
pH	-0.06	-0.08	-0.06	0.74	-0.02	-0.14	0.88	1.00															
Eh	0.42	0.44	-0.26	-0.76	0.42	0.51	-0.67	-0.59	1.00														
Chl-a	-0.33	-0.33	0.32	0.38	-0.28	-0.34	0.19	0.10	-0.29	1.00													
Turb.	-0.64	-0.65	0.53	0.58	-0.61	-0.67	0.38	0.31	-0.53	0.77	1.00												
K	0.48	0.47	-0.52	-0.04	0.50	0.48	0.11	0.19	-0.20	-0.16	-0.39	1.00											
Mg	0.61	0.60	-0.63	-0.06	0.65	0.62	0.09	0.18	-0.10	-0.19	-0.49	0.94	1.00										
Ca	0.62	0.61	-0.62	-0.04	0.68	0.63	0.04	0.18	-0.01	-0.22	-0.57	0.82	0.95	1.00									
S	0.66	0.64	-0.72	-0.05	0.71	0.67	0.12	0.27	0.02	-0.25	-0.54	0.86	0.94	0.93	1.00								
Na	0.59	0.57	-0.65	-0.06	0.62	0.59	0.10	0.22	-0.08	-0.21	-0.47	0.97	0.96	0.88	0.95	1.00							
V	0.51	0.48	-0.60	-0.05	0.53	0.51	0.08	0.22	-0.13	-0.35	-0.50	0.93	0.93	0.85	0.90	0.95	1.00						
Cr	0.20	0.20	-0.14	-0.50	0.16	0.24	-0.27	-0.37	0.13	0.04	-0.10	0.42	0.21	0.06	0.12	0.31	0.28	1.00					
Mn	-0.35	-0.37	0.22	0.24	-0.36	-0.37	-0.09	0.04	-0.38	0.14	0.17	0.27	0.15	0.06	0.02	0.17	0.13	0.15	1.00				
Co	0.09	0.05	-0.28	0.39	0.16	0.07	0.35	0.46	-0.47	0.35	0.27	0.69	0.62	0.48	0.59	0.67	0.64	0.22	0.37	1.00			
Ni	0.16	0.13	-0.27	0.01	0.17	0.16	-0.20	-0.11	-0.10	0.01	-0.16	0.55	0.42	0.34	0.35	0.48	0.45	0.51	0.52	0.50	1.00		
As	0.22	0.22	-0.20	-0.13	0.22	0.23	0.08	0.08	-0.21	-0.30	-0.44	0.74	0.72	0.65	0.61	0.69	0.79	0.21	0.16	0.40	0.23	1.00	

Tabella S3: Coefficienti di correlazione (Pearson) tra composizione isotopica, chimica e parametri chimico-fisici dell'acqua profonda (~ -0.5 m) della Laguna di Venezia. Sono evidenziati in **grassetto** valori di forte correlazione ($|R| > 0.75$).

	$\delta^{18}O$	δD	d	Temp	Cond	Sal	O2	pH	Eh	Chl-a	Turb.	K	Mg	Ca	S	Na	V	Cr	Mn	Co	Ni	As	
$\delta^{18}O$	1.00																						
δD	1.00	1.00																					
d	-0.92	-0.88	1.00																				
Temp	-0.63	-0.66	0.42	1.00																			
Cond	0.96	0.95	-0.92	-0.39	1.00																		
Sal	0.99	0.99	-0.91	-0.56	0.98	1.00																	
O2	-0.34	-0.36	0.24	0.65	-0.17	-0.27	1.00																
O2ppm	-0.42	-0.43	0.33	0.61	-0.27	-0.36	0.99																
pH	-0.35	-0.39	0.18	0.76	-0.15	-0.29	0.90	1.00															
Eh	0.57	0.59	-0.40	-0.71	0.45	0.54	-0.66	-0.60	1.00														
Chl-a	-0.37	-0.36	0.33	0.47	-0.29	-0.37	0.39	0.26	-0.34	1.00													
Turb.	-0.40	-0.40	0.36	0.51	-0.33	-0.41	0.32	0.25	-0.43	0.86	1.00												
K	0.53	0.54	-0.41	-0.20	0.58	0.56	0.02	-0.09	0.18	-0.17	-0.13	1.00											
Mg	0.43	0.45	-0.34	-0.46	0.39	0.43	-0.51	-0.49	0.70	-0.17	-0.24	0.41	1.00										
Ca	0.52	0.53	-0.40	-0.18	0.57	0.55	0.03	-0.07	0.16	-0.17	-0.11	1.00	0.40	1.00									
S	0.25	0.28	-0.06	-0.37	0.20	0.27	-0.27	-0.39	0.08	-0.41	-0.27	0.47	0.36	0.47	1.00								
Na	0.48	0.51	-0.31	-0.27	0.49	0.51	-0.05	-0.16	0.24	-0.25	-0.14	0.95	0.39	0.95	0.50	1.00							
V	0.09	0.14	0.12	-0.28	0.04	0.11	-0.13	-0.29	0.05	-0.21	0.03	0.51	0.23	0.51	0.84	0.56	1.00						
Cr	0.53	0.54	-0.40	-0.23	0.57	0.56	-0.01	-0.11	0.21	-0.23	-0.15	0.99	0.44	0.99	0.53	0.97	0.57	1.00					
Mn	-0.18	-0.19	0.15	0.37	-0.10	-0.17	0.40	0.42	-0.24	0.20	0.31	0.13	-0.34	0.15	-0.43	0.11	-0.02	0.06	1.00				
Co	0.52	0.53	-0.42	-0.18	0.57	0.55	0.02	-0.08	0.16	-0.18	-0.12	0.99	0.43	0.99	0.50	0.95	0.52	0.99	0.08	1.00			
Ni	0.61	0.60	-0.59	-0.27	0.62	0.62	0.05	0.02	0.22	-0.25	-0.20	0.75	0.33	0.75	0.26	0.76	0.23	0.74	0.14	0.77	1.00		
As	0.40	0.42	-0.30	-0.28	0.42	0.45	-0.04	-0.13	0.21	-0.41	-0.29	0.79	0.47	0.80	0.41	0.80	0.40	0.80	0.13	0.81	0.68	1.00	

S1 Composizione isotopica dell'idrosfera lagunare

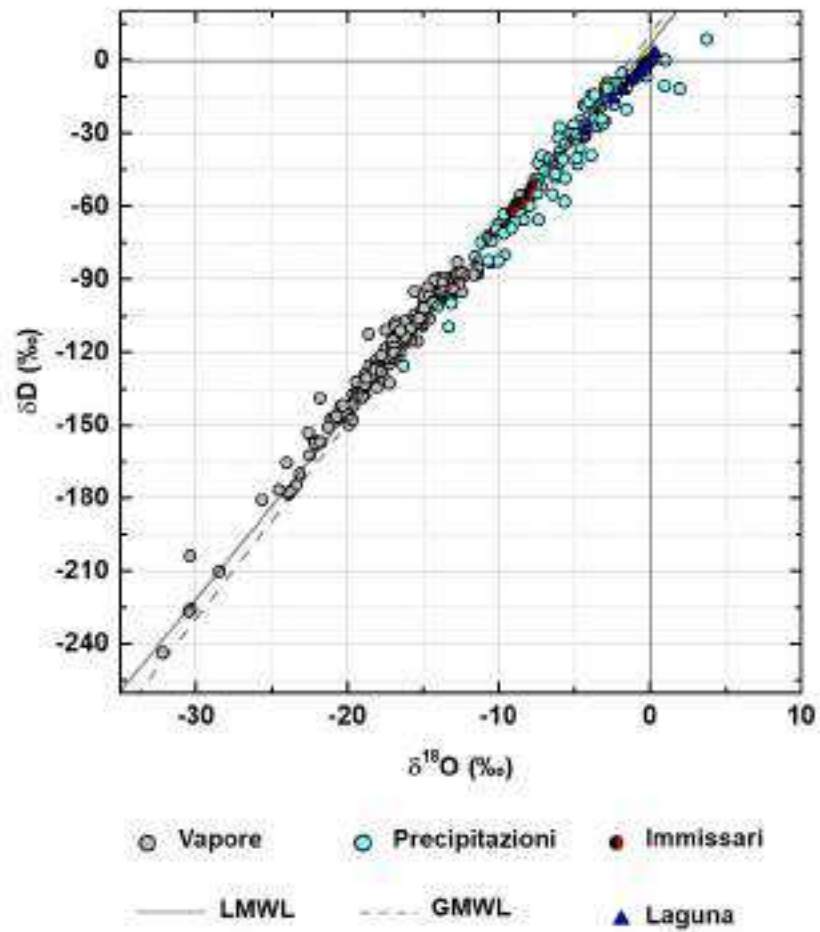


Figura S1: Composizione isotopica nelle differenti componenti del ciclo idrologico locale della Laguna di Venezia sul piano $\delta^{18}\text{O}$ - δD .

Bibliografia

- Aemisegger F.; Sturm P.; Graf P.; Sodemann H.; Pfahl S.; Knohl A.; Wernli H. (2012). Measuring variations of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ in atmospheric water vapour using two commercial laser-based spectrometers: an instrument characterisation study. *Atmospheric Measurement Techniques*, **5**(7), 1491.
- Alados I.; Foyo-Moreno I.; Alados-Arboledas L. (2012). Estimation of downwelling longwave irradiance under all-sky conditions. *International Journal of Climatology*, **32**(5), 781–793.
- Anderson D. Z.; Frisch J. C.; Masser C. S. (1984). Mirror reflectometer based on optical cavity decay time. *Applied optics*, **23**(8), 1238–1245.
- Angert A.; Lee J.-E.; Yakir D. (2008). Seasonal variations in the isotopic composition of near-surface water vapour in the eastern mediterranean. *Tellus B*, **60**(4), 674–684.
- ASTM D. (1998). 1141-98:standard practice for the preparation of substitute ocean water. *American Society for Testing and Materials, USA*.
- Atlante della laguna (2017). Servizio wms atlante della laguna. <http://cigno.atlantedellalaguna.it/geoserver/wms>
Ultimo accesso il 22/08/2017.
- Baertschi P. (1976). Absolute ^{18}O content of standard mean ocean water. *Earth and Planetary Science Letters*, **31**(3), 341–344.
- Bailey A.; Toohey D.; Noone D. (2013). Characterizing moisture exchange between the hawaiian convective boundary layer and free troposphere using stable isotopes in water. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **118**(15), 8208–8221.

- Bakshi U.; Bakshi A. (2009). *Electrical and Electronics Measuring Instruments*. Technical Publications.
- Bastrikov V.; Steen-Larsen H. C.; Masson-Delmotte V.; Griбанov K.; Cattani O.; Jouzel J.; Zakharov V. (2014). Continuous measurements of atmospheric water vapour isotopes in western siberia (kourovka). *Atmospheric Measurement Techniques*, **7**(6), 1763–1776.
- Benetti M.; Reverdin G.; Pierre C.; Merlivat L.; Risi C.; Steen-Larsen H. C.; Vimeux F. (2014). Deuterium excess in marine water vapor: Dependency on relative humidity and surface wind speed during evaporation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **119**(2), 584–593.
- Benetti M.; Steen-Larsen H. C.; Reverdin G.; Sveinbjörnsdóttir Á. E.; Aloisi G.; Berkelhammer M. B.; Bourlès B.; Bourras D.; De Coetlogon G.; Cosgrove A. *et al.* (2017). Stable isotopes in the atmospheric marine boundary layer water vapour over the atlantic ocean, 2012–2015. *Scientific data*, **4**, 160128.
- Bowen G. J.; Revenaugh J. (2003). Interpolating the isotopic composition of modern meteoric precipitation. *Water Resources Research*, **39**(10).
- Bowen G. J.; Ehleringer J. R.; Chesson L. A.; Stange E.; Cerling T. E. (2007). Stable isotope ratios of tap water in the contiguous united states. *Water Resources Research*, **43**(3).
- Bruckner M. (2017). Paleoclimatology: How can we infer past climates? <http://serc.carleton.edu/microbelife/topics/proxies/paleoclimate.html>
Ultimo accesso 06/07/2017.
- Brutsaert W. (1975). A theory for local evaporation (or heat transfer) from rough and smooth surfaces at ground level. *Water resources research*, **11**(4), 543–550.
- Camuffo D. (1981). Fluctuations in wind direction at Venice, related to the origin of the air masses. *Atmospheric Environment (1967)*, **15**(9), 1543–1551.
- Camuffo D.; Tampieri F.; Zambon G. (1979). Local mesoscale circulation over Venice as a result of the mountain-sea interaction. *Boundary-Layer Meteorology*, **16**(3), 83–92.
- Carslaw D. C.; Ropkins K. (2012). Openair-an r package for air quality data analysis. *Environmental Modelling & Software*, **27**, 52–61.

- Celle-Jeanton H.; Travi Y.; Blavoux B. (2001). Isotopic typology of the precipitation in the western mediterranean region at three different time scales. *Geophysical Research Letters*, **28**(7), 1215–1218.
- Chapman S.; Lindzen R. S. (2012). *Atmospheric tides: thermal and gravitational*. Springer Science & Business Media.
- Chen X. (1995). Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry.
- Cheng I.; Zhang L.; Blanchard P.; Dalziel J.; Tordon R. (2013). Concentration-weighted trajectory approach to identifying potential sources of speciated atmospheric mercury at an urban coastal site in nova scotia, canada. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **13**(12), 6031–6048.
- Circolo della Vela Mestre (2017). Dati meteorologici polo nautico. <http://www.agriturismo-venezia.it/polonautico.php>
Ultimo accesso 06/06/2017.
- Clark I. D.; Fritz P. (1997). *Environmental isotopes in hydrogeology*. CRC press.
- Coplen T. B. (1994). Reporting of stable hydrogen, carbon, and oxygen isotopic abundances (technical report). *Pure and Applied Chemistry*, **66**(2), 273–276.
- Coplen T. B.; Herczeg A. L.; Barnes C. (2000). Isotope engineering-using stable isotopes of the water molecule to solve practical problems. In *Environmental tracers in subsurface hydrology*, pp. 79–110. Springer.
- CPSM (2017). Centro previsioni e segnalazioni maree. Last access: 10/16/2016.
- Craig H. (1961a). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, **133**(3465), 1702–1703.
- Craig H. (1961b). Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, **133**(3467), 1833–1834.
- Craig H.; Gordon L. I. (1965). Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere.
- Craig H.; Gordon L.; Horibe Y. (1963). Isotopic exchange effects in the evaporation of water: 1. low-temperature experimental results. *Journal of Geophysical Research*, **68**(17), 5079–5087.

- Cucco A.; Umgiesser G. (2006). Modeling the Venice Lagoon residence time. *Ecological Modelling*, **193**(1), 34–51.
- Dansgaard W. (1954). The $\delta^{18}\text{O}$ -abundance in fresh water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **6**(5-6), 241–260.
- Dansgaard W. (1964). Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, **16**(4), 436–468.
- Dansgaard W. (2004). *Frozen annals: Greenland ice cap research*. Narayana Press.
- Delattre H.; Vallet-Coulomb C.; Sonzogni C. (2015). Deuterium excess in the atmospheric water vapour of a mediterranean coastal wetland: regional vs. local signatures. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **15**(17), 10167–10181.
- Demoz B.; Collett J.; Daube B. (1996). On the caltech active strand cloudwater collectors. *Atmospheric Research*, **41**(1), 47–62.
- Diels H. (1934). *Die Fragmente der Vorsokratiker*.
- Drever J. I. (1988). *The geochemistry of natural waters*, volume 437. prentice Hall Englewood Cliffs.
- Dunnivant F.; Ginsbach J. (2009). Flame atomic absorbance and emission spectrometry and inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Whitman College*.
- Ellehoj M.; Steen-Larsen H. C.; Johnsen S. J.; Madsen M. B. (2013). Ice-vapor equilibrium fractionation factor of hydrogen and oxygen isotopes: Experimental investigations and implications for stable water isotope studies. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **27**(19), 2149–2158.
- Engineering ToolBox (2017). Water vapor and saturation pressure in humid air. http://www.engineeringtoolbox.com/water-vapor-saturation-pressure-air-d_689.html
Ultimo accesso 13/09/2017.
- Epstein S.; Mayeda T. (1953). Variations of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **4**(213), 1702–1703.
- ESRI (2017a). ArcGIS: Geostatistical analyst toolbox help IDW. <http://desktop.arcgis.com/en/arcmap/10.3/tools/geostatistical-analyst-toolbox/idw.htm>
Ultimo accesso il 22/08/2017.

- ESRI (2017b). ArcGIS: How spatial autocorrelation (Global Moran's I) works. <http://pro.arcgis.com/en/pro-app/tool-reference/spatial-statistics/h-how-spatial-autocorrelation-moran-s-i-spatial-st.htm>
Ultimo accesso il 22/08/2017.
- Fairall C.; Bradley E. F.; Hare J.; Grachev A.; Edson J. (2003). Bulk parameterization of air-sea fluxes: Updates and verification for the COARE algorithm. *Journal of climate*, **16**(4), 571–591.
- Ferronsky V.; Polyakov V. (2012). *Isotopes of the Earth's Hydrosphere*. Springer Science & Business Media.
- Friedman I. (1953). Deuterium content of natural waters and other substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **4**(1-2), 89–103.
- Froehlich K.; Kralik M.; Papesch W.; Rank D.; Scheifinger H.; Stichler W. (2008). Deuterium excess in precipitation of Alpine regions—moisture recycling. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, **44**(1), 61–70.
- Fuzzi S.; Facchini M. C.; Orsi G.; Ferri D. (1992). Seasonal trend of fog water chemical composition in the Po Valley. *Environmental pollution*, **75**(1), 75–80.
- Gačić M.; Mosquera I. M.; Kovačević V.; Mazzoldi A.; Cardin V.; Arena F.; Gelsi G. (2004). Temporal variations of water flow between the Venetian lagoon and the open sea. *Journal of Marine systems*, **51**(1), 33–47.
- Galewsky J.; Steen-Larsen H. C.; Field R. D.; Worden J.; Risi C.; Schneider M. (2016). Stable isotopes in atmospheric water vapor and applications to the hydrologic cycle. *Reviews of Geophysics*.
- Gat J. R. (1996). Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **24**(1), 225–262.
- Gat J. R. (2010). *Isotope hydrology: a study of the water cycle*, volume 6. World Scientific.
- Gat J. R.; Lister G. S. (1995). The "catchment effect" on the isotopic composition of lake waters; its importance in palaeolimnological interpretations. *Problems of stable isotopes in tree-rings, lake sediments and peatbogs as climatic evidence for the Holocene*, **15**, 1–16.
- Gat J. R.; Matsui E. (1991). Atmospheric water balance in the Amazon Basin: an isotopic evapotranspiration model. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **96**(D7), 13179–13188.

- Gat J. R.; Bowser C. J.; Kendall C. (1994). The contribution of evaporation from the Great Lakes to the continental atmosphere: estimate based on stable isotope data. *Geophysical Research Letters*, **21**(7), 557–560.
- Gat J. R.; Shemesh A.; Tziperman E.; Hecht A.; Georgopoulos D.; Basturk O. (1996). The stable isotope composition of waters of the eastern Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **101**(C3), 6441–6451.
- Gat J. R.; Klein B.; Kushnir Y.; Roether W.; Wernli H.; Yam R.; Shemesh A. (2003). Isotope composition of air moisture over the Mediterranean Sea: an index of the air–sea interaction pattern. *Tellus B*, **55**(5), 953–965.
- Gattacceca J. C.; Vallet-Coulomb C.; Mayer A.; Claude C.; Radakovitch O.; Conchetto E.; Hamelin B. (2009). Isotopic and geochemical characterization of salinization in the shallow aquifers of a reclaimed subsiding zone: the southern Venice Lagoon coastland. *Journal of Hydrology*, **378**(1), 46–61.
- Gatto P.; Previatello P. (1974). *Significato stratigrafico, comportamento meccanico e distribuzione nella laguna di Venezia di una argilla sovraconsolidata nota come "caranto"*. CNR, Laboratorio per lo studio della dinamica delle grandi masse.
- Ghezzi M. (2010). Salinità 2001-2003 periodo primaverile calcolato attraverso un modello sviluppato dal CNR-ISMAR. <http://pro.arcgis.com/en/pro-app/tool-reference/spatial-statistics/h-how-spatial-autocorrelation-moran-s-i-spatial-st.htm>
Ultimo accesso il 22/08/2017.
- Ghezzi M.; Sarretta A.; Sigovini M.; Guerzoni S.; Tagliapietra D.; Umgiesser G. (2011). Modeling the inter-annual variability of salinity in the lagoon of Venice in relation to the water framework directive typologies. *Ocean & coastal management*, **54**(9), 706–719.
- Giandon P.; Garlato A.; Ragazzi F. (2011). Metalli e metalloidi nei suoli del Veneto–determinazione dei valori di fondo (metals and metalloids in the veneto soils–background determination). *ARPAV, Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale, Regione Veneto, Padova*.
- Gibson J.; Edwards T. (2002). Regional water balance trends and evaporation-transpiration partitioning from a stable isotope survey of lakes in northern Canada. *Global Biogeochemical Cycles*, **16**(2).

- Giustini F.; Brilli M.; Patera A. (2016). Mapping oxygen stable isotopes of precipitation in Italy. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, **8**, 162–181.
- Goldschmidt V. M. (1938). Geochemische verteilungsgesetze der elemente. *Skifter Norske Videnskaps-Akademi Oslo, I. Mat.-Naturv. Klasse*, **1937**, 1–148.
- Gómez-Hernández M.; Drumond A.; Gimeno L.; Garcia-Herrera R. (2013). Variability of moisture sources in the Mediterranean region during the period 1980–2000. *Water Resources Research*, **49**(10), 6781–6794.
- Gonfiantini R. (1978). Standards for stable isotope measurements in natural compounds. *Nature*, **271**(5645), 534–536.
- Griffis T. J.; Wood J. D.; Baker J. M.; Lee X.; Xiao K.; Chen Z.; Welp L. R.; Schultz N. M.; Gorski G.; Chen M.; Nieber J. (2016). Investigating the source, transport, and isotope composition of water vapor in the planetary boundary layer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **16**(8), 5139–5157.
- Griffiths J. (2008). A brief history of mass spectrometry.
- Gröning M.; Lutz H. O.; Roller-Lutz Z.; Kralik M.; Gourcy L.; Pölsenstein L. (2012). A simple rain collector preventing water re-evaporation dedicated for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ analysis of cumulative precipitation samples. *Journal of hydrology*, **448**, 195–200.
- Guerzoni S.; Rampazzo G.; Molinaroli E.; Rossini P. (2005). Atmospheric bulk deposition to the Lagoon of Venice: Part II. source apportionment analysis near the industrial zone of Porto Marghera, Italy. *Environment international*, **31**(7), 975–982.
- Gulev S. K.; Cotton D.; Sterl A. (1998). Intercomparison of the North Atlantic wave climatology from voluntary observing ships, satellite data and modelling. *Physics and Chemistry of the Earth*, **23**(5), 587–592.
- Hagemann R.; Nief G.; Roth E. (1970). Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters. absolute D/H ratio for SMOW. *Tellus*, **22**(6), 712–715.
- Hamilton K.; Ryan S. C.; Ohfuchi W. (2008). Topographic effects on the solar semidiurnal surface tide simulated in a very fine resolution general circulation model. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **113**(D17).

- Hansen F. V. (1993). Surface roughness lengths. Relazione tecnica, Army Research Lab White Sands Missile Range NM.
- Hayes J. M. (1983). Practice and principles of isotopic measurements in organic geochemistry. *Organic geochemistry of contemporaneous and ancient sediments*, **5**, e5.
- He H.; Smith R. B. (1999). Stable isotope composition of water vapor in the atmospheric boundary layer above the forests of New England. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **104**(D9), 11657–11673.
- Helliker B. R.; Roden J. S.; Cook C.; Ehleringer J. R. (2002). A rapid and precise method for sampling and determining the oxygen isotope ratio of atmospheric water vapor. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **16**(10), 929–932.
- Hoefs J. (2008). *Stable isotope geochemistry*. Springer Science & Business Media.
- Horita J.; Kendall C. (2004). Stable isotope analysis of water and aqueous solutions by conventional dual-inlet mass spectrometry. *Handbook of stable isotope analytical techniques*, **1**, 1–37.
- Horita J.; Wesolowski D. J. (1994). Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**(16), 3425–3437.
- Horita J.; Rozanski K.; Cohen S. (2008). Isotope effects in the evaporation of water: a status report of the Craig–Gordon model. *Isotopes in environmental and health studies*, **44**(1), 23–49.
- Hornberger G. M.; Wiberg P. L.; Raffensperger J. P.; D’Odorico P. (2014). *Elements of physical hydrology*. JHU Press.
- Hotelling H. (1933). Analysis of a complex of statistical variables into principal components. *Journal of Educational Psychology*, **24**, 417–441, 498–520.
- Huang L.; Wen X. (2014). Temporal variations of atmospheric water vapor δD and $\delta^{18}O$ above an arid artificial oasis cropland in the heihe river basin. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **119**(19).
- Huntington T. G. (2006). Evidence for intensification of the global water cycle: review and synthesis. *Journal of Hydrology*, **319**(1), 83–95.

- IAEA/WMO (2016). Global network of isotopes in precipitation. The GNIP database. Accessible at.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2016). Fifth assessment report (ar5). Last access: 15/11/2016.
- Jacob H.; Sonntag C. (1991). An 8-year record of the seasonal variation of ^2H and ^{18}O in atmospheric water vapour and precipitation at Heidelberg, Germany. *Tellus B*, **43**(3), 291–300.
- Jung M.; Reichstein M.; Ciais P.; Seneviratne S. I.; Sheffield J.; Goulden M. L.; Bonan G.; Cescatti A.; Chen J.; De Jeu R. *et al.* (2010). Recent decline in the global land evapotranspiration trend due to limited moisture supply. *Nature*, **467**(7318), 951–954.
- Keeling C. D. (1958). The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas. *Geochimica et cosmochimica acta*, **13**(4), 322–334.
- Kendall C.; McDonnell J. J. (2012). *Isotope tracers in catchment hydrology*. Elsevier.
- Kester D. R.; Duedall I. W.; Connors D. N.; Pytkowicz R. M. (1967). Preparation of artificial seawater. *Limnology and oceanography*, **12**(1), 176–179.
- Kjerfve B. (1994). Coastal lagoons. *Elsevier oceanography series*, **60**, 1–8.
- Krklec K.; Domínguez-Villar D. (2014). Quantification of the impact of moisture source regions on the oxygen isotope composition of precipitation over Eagle Cave, central Spain. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **134**, 39–54.
- la Riviere J. M. (1989). Threats to the world's water. *Scientific American;(USA)*, **261**(3).
- Lange C. A.; Matschullat J.; Zimmermann F.; Sterzik G.; Wienhaus O. (2003). Fog frequency and chemical composition of fog water - a relevant contribution to atmospheric deposition in the eastern Erzgebirge, Germany. *Atmospheric Environment*, **37**(26), 3731–3739.
- Lee X.; Smith R.; Williams J. (2006). Water vapour $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope ratio in surface air in New England, USA. *Tellus B*, **58**(4), 293–304.

- Leonhard P.; Pepelnik R.; Prange A.; Yamada N.; Yamada T. (2002). Analysis of diluted sea-water at the ng L⁻¹ level using an ICP-MS with an octopole reaction cell. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **17**(3), 189–196.
- Lomb N. R. (1976). Least-squares frequency analysis of unequally spaced data. *Astrophysics and space science*, **39**(2), 447–462.
- Longinelli A.; Selmo E. (2003). Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map. *Journal of Hydrology*, **270**(1), 75–88.
- Maidment D. R. *et al.* (1993). *Handbook of hydrology*, volume 1. McGraw-Hill New York.
- Maitre R. L. (1982). *Numerical Petrology*. Elsevier, Amsterdam.
- Majoube M. (1971). Fractionnement en oxygene 18 et en deuterium entre l'eau et sa vapeur. *Journal de Chimie Physique*, **68**, 1423–1436.
- Martin P.; Gröning M. (2009). Reference sheet for international measurement standards VSMOW2 and SLAP2. *International Atomic Energy Agency, Vienna*.
- Masiol M.; Facca C.; Visin F.; Sfriso A.; Pavoni B. (2014). Interannual heavy element and nutrient concentration trends in the top sediments of Venice Lagoon (Italy). *Marine pollution bulletin*, **89**(1), 49–58.
- Matheron G. (1963). Principles of geostatistics. *Economic geology*, **58**(8), 1246–1266.
- McDonnell J.; Bonell M.; Stewart M.; Pearce A. (1990). Deuterium variations in storm rainfall: implications for stream hydrograph separation. *Water Resources Research*, **26**(3), 455–458.
- McKeegan K.; Davis A.; Turekian K.; Holland H. (2014). *Treatise on geochemistry*.
- McKinney C. R.; McCrea J. M.; Epstein S.; Allen H.; Urey H. C. (1950). Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. *Review of Scientific Instruments*, **21**(8), 724–730.
- Merlivat L. (1978). Molecular diffusivities of H₂¹⁶O, HD¹⁶O, and H₂¹⁸O in gases. *Journal of Chemical Physics*, **69**, 2864–2871.

- Merlivat L.; Coantic M. (1975). Study of mass transfer at the air-water interface by an isotopic method. *Journal of Geophysical Research*, **80**(24), 3455–3464.
- Merlivat L.; Jouzel J. (1979). Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **84**(C8), 5029–5033.
- MetOffice (2017). Cumulonimbus clouds. <http://www.metoffice.gov.uk/learning/clouds/low-level-clouds/cumulonimbus>
Ultimo accesso: 11/07/2017.
- Michelini M. (2013). Studio geochimico-isotopico delle precipitazioni del Friuli-Venezia Giulia.
- Molinaroli E.; Rampazzo G. (1986). Contributo alla conoscenza mineralogica dei sedimenti superficiali della Laguna Veneta: i minerali pesanti. *Atti e Memorie*, pp. 159–176.
- Molinaroli E.; Guerzoni S.; Sarretta A.; Masiol M.; Pistolato M. (2009). Thirty-year changes (1970 to 2000) in bathymetry and sediment texture recorded in the Lagoon of Venice sub-basins, Italy. *Marine Geology*, **258**(1), 115–125.
- Monai M.; Racca R.; Barbi A.; Rech F. (2003). I fattori di rischio climatico e le azioni di supporto meteorologico alle attività di protezione civile nella provincia di Venezia. Relazione tecnica, Assessorato alla Protezione Civile.
- Mook W.; Rozanski K. (2000). Environmental isotopes in the hydrological cycle. *IAEA Publish*, **39**.
- Moran P. A. (1950). Notes on continuous stochastic phenomena. *Biometrika*, **37**(1/2), 17–23.
- Moro G. (2016). *Misure dell'abbondanza isotopica nel vapor d'acqua attraverso spettroscopia CRDS: caratterizzazione di un modello analitico di analisi in continuo*. B.S. thesis, Università Ca'Foscari Venezia.
- Munn R. (1969). Pollution wind-rose analysis. *Atmosphere*, **7**(3), 97–105.
- Nier A. O. (1947). A mass spectrometer for isotope and gas analysis. *Review of Scientific Instruments*, **18**(6), 398–411.

- Noone D. (2012). Pairing measurements of the water vapor isotope ratio with humidity to deduce atmospheric moistening and dehydration in the tropical midtroposphere. *Journal of Climate*, **25**(13), 4476–4494.
- Noone D.; Galewsky J.; Sharp Z. D.; Worden J.; Barnes J.; Baer D.; Bailey A.; Brown D. P.; Christensen L.; Crosson E. *et al.* (2011). Properties of air mass mixing and humidity in the subtropics from measurements of the D/H isotope ratio of water vapor at the Mauna Loa Observatory. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **116**(D22).
- Noone D.; Risi C.; Bailey A.; Berkelhammer M.; Brown D.; Buenning N.; Gregory S.; Nusbaumer J.; Schneider D.; Sykes J. *et al.* (2013). Determining water sources in the boundary layer from tall tower profiles of water vapor and surface water isotope ratios after a snowstorm in Colorado. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **13**(3), 1607–1623.
- Olsen J.; Seierstad I.; Vinther B.; Johnsen S.; Heinemeier J. (2006). Memory effect in deuterium analysis by continuous flow isotope ratio measurement. *International Journal of Mass Spectrometry*, **254**(1), 44–52.
- Pearson K. (1901). On lines and planes of closest fit to systems of points in space. *Philosophical Magazine, Series 6*, **2**(11), 559–572.
- Penna D.; Stenni B.; Šanda M.; Wrede S.; Bogaard T.; Michelini M.; Fischer B. M.; Gobbi A.; Mantese N.; Zuecco G. *et al.* (2012). Evaluation of between-sample memory effects in the analysis of $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of water samples measured by laser spectrometers. *Hydrology and Earth System Sciences*, **16**(10), 3925–3933.
- PerkinElmer (2007). *Optima 5000 series, Hardware guide*.
- PerkinElmer (2016). *ICP-MS NexION 300, brochure commerciale*.
- Peters L. I.; Yakir D. (2010). A rapid method for the sampling of atmospheric water vapour for isotopic analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **24**(1), 103–108.
- Pfahl S.; Sodemann H. (2014). What controls deuterium excess in global precipitation? *Climate of the Past*, **10**(2), 771–781.
- Pfahl S.; Wernli H. (2008). Air parcel trajectory analysis of stable isotopes in water vapor in the eastern Mediterranean. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **113**(D20).

- Pfahl S.; Wernli H. (2009). Lagrangian simulations of stable isotopes in water vapor: An evaluation of nonequilibrium fractionation in the Craig-Gordon modeling. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **114**(D20).
- Pivato M. (2014). Modellazione matematica degli scambi di calore in Laguna di Venezia.
- Polyakov V.; Kharlashina N. (1994). Effect of pressure on equilibrium isotopic fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**(21), 4739–4750.
- Rampazzo G.; Masiol M.; Visin F.; Rampado E.; Pavoni B. (2008). Geochemical characterization of PM₁₀ emitted by glass factories in Murano, Venice (Italy). *Chemosphere*, **71**(11), 2068–2075.
- Rapaglia J.; Di Sipio E.; Bokuniewicz H.; Zuppi G. M.; Zaggia L.; Galgaro A.; Beck A. (2010). Groundwater connections under a barrier beach: a case study in the Venice Lagoon. *Continental Shelf Research*, **30**(2), 119–126.
- Rayleigh L. (1896). L. theoretical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar processes. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **42**(259), 493–498.
- Reimann C.; Caritat P. d. (2000). Intrinsic flaws of element enrichment factors (EFs) in environmental geochemistry. *Environmental Science & Technology*, **34**(24), 5084–5091.
- Rindsberger M.; Jaffe S.; Rahamim S.; Gat J. (1990). Patterns of the isotopic composition of precipitation in time and space: data from the Israeli storm water collection program. *Tellus B*, **42**(3), 263–271.
- Rock N. (1988). *Numerical Geology*. Springer-Verlag.
- Romanini D.; Ventrillard I.; Méjean G.; Morville J.; Kerstel E. (2014). Introduction to cavity enhanced absorption spectroscopy. In *Cavity-Enhanced Spectroscopy and Sensing*, pp. 1–60. Springer.
- Rossini P.; Guerzoni S.; Molinaroli E.; Rampazzo G.; De Lazzari A.; Zancanaro A. (2005). Atmospheric bulk deposition to the lagoon of Venice: part i. Fluxes of metals, nutrients and organic contaminants. *Environment international*, **31**(7), 959–974.
- Rozanski K.; Sonntag C. (1982). Vertical distribution of deuterium in atmospheric water vapour. *Tellus*, **34**(2), 135–141.

- Rozanski K.; Araguas-Araguas L.; Gonfiantini R. (1992). Relation between long-term trends of oxygen-18 isotope composition of precipitation and climate. *Science*, **258**(5084), 981–985.
- Rozanski K.; Araguas-Araguas L.; Gonfiantini R. (1993). Isotopic patterns in modern global precipitation. *Climate change in continental isotopic records*, pp. 1–36.
- Salamalikis V.; Argiriou A.; Dotsika E. (2015). Stable isotopic composition of atmospheric water vapor in Patras, Greece: A concentration weighted trajectory approach. *Atmospheric Research*, **152**, 93–104.
- Salhotra A. M.; Adams E. E.; Harleman D. R. (1985). Effect of salinity and ionic composition on evaporation: Analysis of Dead Sea evaporation pans. *Water Resources Research*, **21**(9), 1336–1344.
- Scargle J. D. (1982). Studies in astronomical time series analysis. II-Statistical aspects of spectral analysis of unevenly spaced data. *The Astrophysical Journal*, **263**, 835–853.
- Schemenauer R. S.; Cereceda P. (1992). The quality of fog water collected for domestic and agricultural use in Chile. *Journal of Applied Meteorology*, **31**(3), 275–290.
- Schoch-Fischer H.; Rozanski K.; Jacob H.; Sonntag C.; Jouzel I.; Östlund G.; Geyh M. (1983). Hydrometeorological factors controlling the time variation of D, ^{18}O and ^3H in atmospheric water vapour and precipitation in the northern westwind belt. *IAEA, (ed.), Isotope Hydrology. Vienna, IAEA*, pp. 3–30.
- Shchepetkin A. F.; McWilliams J. C. (2005). The regional oceanic modeling system (ROMS): a split-explicit, free-surface, topography-following-coordinate oceanic model. *Ocean Modelling*, **9**(4), 347–404.
- Siebert M. (1961). Atmospheric tides. *Advances in Geophysics*, **7**, 105–187.
- Simpson L. A.; Thomsen M.; Alloway B. J.; Parker A. (2001). A dynamic reaction cell (DRC) solution to oxide-based interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) analysis of the noble metals. *Journal of analytical atomic spectrometry*, **16**(12), 1375–1380.
- Sodemann H.; Schwierz C.; Wernli H. (2008). Interannual variability of Greenland winter precipitation sources: Lagrangian moisture diagnostic and North Atlantic Oscillation influence. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **113**(D3).

- Steen-Larsen H. C.; Johnsen S. J.; Masson-Delmotte V.; Stenni B.; Risi C.; Sodemann H.; Balslev-Clausen D.; Blunier T.; Dahl-Jensen D.; Ellehøj M. *et al.* (2013). Continuous monitoring of summer surface water vapor isotopic composition above the Greenland Ice Sheet. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **13**(9), 4815–4828.
- Steen-Larsen H. C.; Sveinbjörnsdóttir A. E.; Peters A.; Masson-Delmotte V.; Guishard M.; Hsiao G.; Jouzel J.; Noone D.; Warren J.; White J. (2014). Climatic controls on water vapor deuterium excess in the marine boundary layer of the North Atlantic based on 500 days of in situ, continuous measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **14**(15), 7741–7756.
- Steen-Larsen H. C.; Sveinbjörnsdóttir A.; Jonsson T.; Ritter F.; Bonne J.-L.; Masson-Delmotte V.; Sodemann H.; Blunier T.; Dahl-Jensen D.; Vinther B. (2015). Moisture sources and synoptic to seasonal variability of North Atlantic water vapor isotopic composition. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **120**(12), 5757–5774.
- Steen-Larsen H. C.; Risi C.; Werner M.; Yoshimura K.; Masson-Delmotte V. (2016). Evaluating the skills of isotope-enabled General Circulation Models against in-situ atmospheric water vapor isotope observations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*.
- Stein A.; Draxler R.; Rolph G.; Stunder B.; Cohen M.; Ngan F. (2015). NOAA’s HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bulletin of the American Meteorological Society*, **96**(12), 2059–2077.
- Stenni B.; Nichetto P.; Bregant D.; Scarazzato P.; Longinelli A. (1995). The delta-o-18 signal of the northward flow of mediterranean waters in the Adriatic Sea. *Oceanologica acta*, **18**(3), 319–328.
- Stohl A. (1996). Trajectory statistics—a new method to establish source-receptor relationships of air pollutants and its application to the transport of particulate sulfate in Europe. *Atmospheric Environment*, **30**(4), 579–587.
- Stohl A.; Forster C.; Frank A.; Seibert P.; Wotawa G. (2005). The lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **5**(9), 2461–2474.
- Strong M.; Sharp Z. D.; Gutzler D. S. (2007). Diagnosing moisture transport using D/H ratios of water vapor. *Geophysical Research Letters*, **34**(3).

- Stull R. B. (2012). *An introduction to boundary layer meteorology*, volume 13. Springer Science & Business Media.
- Thornwaite C. W.; Holzman B. (1942). *Measurement of evaporation from land and water surfaces*. Numero 817. US Department of Agriculture.
- Tobler W. R. (1970). A computer movie simulating urban growth in the Detroit region. *Economic geography*, **46**(sup1), 234–240.
- Tsujimura M.; Sasaki L.; Yamanaka T.; Sugimoto A.; Li S.-G.; Matsushima D.; Kotani A.; Saandar M. (2007). Vertical distribution of stable isotopic composition in atmospheric water vapor and subsurface water in grassland and forest sites, eastern Mongolia. *Journal of hydrology*, **333**(1), 35–46.
- Turk L. (1970). Evaporation of brine: a field study on the Bonneville Salt Flats, Utah. *Water Resources Research*, **6**(4), 1209–1215.
- Uemura R.; Matsui Y.; Yoshimura K.; Motoyama H.; Yoshida N. (2008). Evidence of deuterium excess in water vapor as an indicator of ocean surface conditions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **113**(D19).
- Umgiesser G. (1997). Modelling the Venice lagoon. *International Journal of Salt Lake Research*, **6**(2), 175–199.
- United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, (UNESCO) (2016). Venice and its Lagoon. Last access: 15/11/2016.
- Urey H. C. (1948). Oxygen isotopes in nature and in the laboratory. *Science*, **108**(2810), 489–496.
- Vaisala O. (2010). Humidity conversion formulas. *Helsinki2013*.
- Valotto G. (2009). Tecniche fisiche di indagine e loro potenziale applicazione in tematiche attinenti alle scienze della Terra.
- Van Pelt A.; Crosson E. (2010). Stable isotope analysis by optical spectrometry - view from the manufacturers side. EGU 2010 Isotopic class, short course. EGU Vienna.
- Vicente-Serrano S. M.; Azorin-Molina C.; Sanchez-Lorenzo A.; Morán-Tejeda E.; Lorenzo-Lacruz J.; Revuelto J.; López-Moreno J. I.; Espejo F. (2014). Temporal evolution of surface humidity in Spain: recent trends and possible physical mechanisms. *Climate dynamics*, **42**(9-10), 2655–2674.

- Vickers D.; Mahrt L. (2006). Evaluation of the air-sea bulk formula and sea-surface temperature variability from observations. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **111**(C5).
- Wang L.; Caylor K. K.; Villegas J. C.; Barron-Gafford G. A.; Breshears D. D.; Huxman T. E. (2010). Partitioning evapotranspiration across gradients of woody plant cover: Assessment of a stable isotope technique. *Geophysical Research Letters*, **37**(9).
- Weber R.; Orsini D.; Daun Y.; Lee Y.-N.; Klotz P.; Brechtel F. (2001). A particle-into-liquid collector for rapid measurement of aerosol bulk chemical composition. *Aerosol Science & Technology*, **35**(3), 718–727.
- Welp L. R.; Lee X.; Griffis T. J.; Wen X.-F.; Xiao W.; Li S.; Sun X.; Hu Z.; Val Martin M.; Huang J. (2012). A meta-analysis of water vapor deuterium-excess in the midlatitude atmospheric surface layer. *Global Biogeochemical Cycles*, **26**(3).
- Wood Hole Oceanographic Institution (2017). Objectively analyzed air-sea fluxes (OAflux) for the global ocean. <http://oaflux.whoi.edu/>
Ultimo accesso 30/08/2017.
- Zhao L.; Wang L.; Liu X.; Xiao H.; Ruan Y.; Zhou M. *et al.* (2014). The patterns and implications of diurnal variations in the d-excess of plant water, shallow soil water and air moisture. *Hydrology and Earth System Sciences*, **18**(10), 4129–51.
- Zirino A.; Elwany H.; Neira C.; Maicu F.; Mendoza G.; Levin L. A. (2014). Salinity and its variability in the Lagoon of Venice, 2000–2009. *Advances in Oceanography and Limnology*, **5**(1), 41–59.
- Zuliani A.; Zaggia L.; Collavini F.; Zonta R. (2005). Freshwater discharge from the drainage basin to the Venice Lagoon (Italy). *Environment International*, **31**(7), 929–938.

Ringraziamenti

Ripensandoci sembra ieri quando ho cominciato questa avventura del dottorato e aveva ragione chi diceva “tre anni volano“. Giunto al termine di questa avventura mi sento in dovere di ringraziare un gran numero di persone. C’è da dire che non sarei mai riuscito a concludere il mio lavoro se non avessi avuto l’appoggio scientifico (e morale) dei miei supervisori. Un primo grazie quindi va a loro, il professor Giancarlo Rampazzo, la professoressa Barbara Stenni e il dottor Andrea Bergamasco. Con l’inizio del dottorato ho anche cominciato una nuova vita, sia dal punto di vista professionale (dove studio e lavoro sono la stessa cosa) che personale. Un enorme grazie va quindi alla mia compagna di vita, Giulia, che deve essere munita di un livello di pazienza non da poco per aver sopportato le mie innumerevoli farneticazioni sul vapore acqueo (e non solo). Ringrazio naturalmente anche i miei genitori per l’impagabile supporto che mi hanno dato. Ringrazio tutti i colleghi dell’Università Ca’ Foscari, in ordine sparso: Gabrio, Alba, Giuliano, Elena, Eliana, Flavia, Stefania, Federico, Alice e molti altri. Ricordo con molto piacere la mia (breve) avventura in Danimarca. Ho imparato molto da quella esperienza e vorrei quindi ringraziare Hans Christian Steen-Larsen e tutto lo staff del *Centre for Ice and Climate* di Copenaghen per l’ospitalità. Ringrazio tutti gli amici che mi sono stati vicino e mi hanno aiutato nei momenti di difficoltà, quando erano vicini e quando erano lontani. In ordine rigorosamente casuale: Enrico, Alessandro & Alessandro, Irene, Francesco, Isaura, Cristina, Giulia, Stefano e Matteo. Voglio infine ringraziare te, che hai avuto la pazienza di leggere questa tesi, nella speranza che questo lavoro possa servire in qualche modo alla tua ricerca, qualunque cosa tu stia cercando.

Estratto per riassunto della tesi di dottorato

Studente: **Daniele Zannoni** matricola: **809433**

Dottorato: **Scienze Ambientali**

Ciclo: **30°**

Titolo della tesi: **Caratterizzazione geochimica di vapor d'acqua nella Laguna di Venezia**

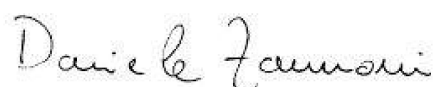
Abstract (Italiano):

Gli isotopi stabili di idrogeno e ossigeno sono ottimi traccianti dei processi atmosferici del ciclo idrologico. Recentemente si è osservato un forte interesse della comunità scientifica verso la composizione isotopica del vapore acqueo nella bassa troposfera grazie ai recenti sviluppi nel campo della spettroscopia. In questa tesi la composizione isotopica del vapore acqueo viene indagata assieme alle principali fasi con cui esso può interagire all'interno del PBL veneziano, cioè le acque superficiali della Laguna di Venezia e le precipitazioni. L'obiettivo dello studio è quindi determinare quali siano i principali processi che governano la composizione isotopica del vapore in una laguna costiera, spaziando da quelli vicino all'interfaccia acquaria a quelli di trasporto a lunga distanza. Il vapore acqueo è stato campionato sia in maniera discreta (intrappolamento criogenico) che analizzato in continuo mediante Cavity Ring-Down Spectroscopy. In aggiunta alle analisi isotopiche sono state effettuate anche alcune analisi chimiche esplorative sui campioni ottenuti con intrappolamento criogenico. Ne risulta che il contributo dell'evaporazione delle acque superficiali all'umidità nella bassa troposfera è il processo principale che governa la composizione isotopica nell'area di studio. Eventuali contributi dall'atmosfera libera sono risultati importanti in condizioni di alta pressione. L'analisi chimica dei campioni di vapore ha invece evidenziato alcune potenziali sorgenti di inquinamento nell'area di studio

Abstract (English):

Stable isotopes of hydrogen and oxygen are great tools to understand many processes occurring in the atmosphere related to the water cycle. The growing number of studies about the isotopic composition of water vapor is mostly related to the availability of new spectroscopic techniques. In this thesis, the isotopic composition of water vapor in the lower troposphere is studied coupled to the main water reservoir in the Venice Lagoon's PBL: i.e. the lagoon itself and the precipitation. The main objective of this work is to determine the most important processes affecting the isotopic composition of water vapor in a coastal lagoon, ranging from near-surface processes to atmospheric transport. Water vapor was sampled mostly with cryotrap, but approximately one month was characterized in continuous with CRDS. Moreover, some elemental analyses were performed on cryotrapped samples. The most important result is that the contribution of local evaporation is the most important process that affect the isotopic composition of water vapor in the venetian PBL. Water vapor contribution from free atmosphere are of great importance during periods characterized by high Sea Level Pressure. Moreover, the chemical analysis of water vapor samples highlights potential pollution sources in the study area.

Firma dello studente





Università
Ca' Foscari
Venezia

DEPOSITO ELETTRONICO DELLA TESI DI DOTTORATO

DICHIARAZIONE SOSTITUTIVA DELL'ATTO DI NOTORIETA'

(Art. 47 D.P.R. 445 del 28/12/2000 e relative modifiche)

Io sottoscritto Zannoni Daniele.....

nat o. a Mestre..... (prov. VE.) il 18/09/1983.....

residente a Mestre..... in Via Ca' Rossa..... n. 40.....

Matricola (se posseduta) 809433..... Autore della tesi di dottorato dal titolo:

Caratterizzazione geochimica di vapor d'acqua nella Laguna di Venezia.....

Dottorato di ricerca in Scienze Ambientali.....

(in cotutela con

Ciclo 30.....

Anno di conseguimento del titolo 2018.....

DICHIARO

di essere a conoscenza:

- 1) del fatto che in caso di dichiarazioni mendaci, oltre alle sanzioni previste dal codice penale e dalle Leggi speciali per l'ipotesi di falsità in atti ed uso di atti falsi, decado fin dall'inizio e senza necessità di nessuna formalità dai benefici conseguenti al provvedimento emanato sulla base di tali dichiarazioni;
- 2) dell'obbligo per l'Università di provvedere, per via telematica, al deposito di legge delle tesi di dottorato presso le Biblioteche Nazionali Centrali di Roma e di Firenze al fine di assicurarne la conservazione e la consultabilità da parte di terzi;
- 3) che l'Università si riserva i diritti di riproduzione per scopi didattici, con citazione della fonte;
- 4) del fatto che il testo integrale della tesi di dottorato di cui alla presente dichiarazione viene archiviato e reso consultabile via Internet attraverso l'Archivio Istituzionale ad Accesso Aperto dell'Università Ca' Foscari, oltre che attraverso i cataloghi delle Biblioteche Nazionali Centrali di Roma e Firenze;
- 5) del fatto che, ai sensi e per gli effetti di cui al D.Lgs. n. 196/2003, i dati personali raccolti saranno trattati, anche con strumenti informatici, esclusivamente nell'ambito del procedimento per il quale la presentazione viene resa;
- 6) del fatto che la copia della tesi in formato elettronico depositato nell'Archivio Istituzionale ad Accesso Aperto è del tutto corrispondente alla tesi in formato cartaceo, controfirmata dal tutor, consegnata presso la segreteria didattica del dipartimento di riferimento del corso di dottorato ai fini del deposito presso l'Archivio di Ateneo, e che di conseguenza va esclusa qualsiasi responsabilità dell'Ateneo stesso per quanto riguarda eventuali errori, imprecisioni o omissioni nei contenuti della tesi;
- 7) del fatto che la copia consegnata in formato cartaceo, controfirmata dal tutor, depositata nell'Archivio di Ateneo, è l'unica alla quale farà riferimento l'Università per rilasciare, a richiesta, la dichiarazione di conformità di eventuali copie;

Data 7/12/2017

Firma Daniele Zannoni

NON AUTORIZZO

l'Università a riprodurre ai fini dell'immissione in rete e a comunicare al pubblico tramite servizio on line entro l'Archivio Istituzionale ad Accesso Aperto la tesi depositata per un periodo di 12 (dodici) mesi a partire dalla data di conseguimento del titolo di dottore di ricerca.

DICHIARO

- 1) che la tesi, in quanto caratterizzata da vincoli di segretezza, non dovrà essere consultabile on line da terzi per un periodo di 12 (dodici) mesi a partire dalla data di conseguimento del titolo di dottore di ricerca;
- 2) di essere a conoscenza del fatto che la versione elettronica della tesi dovrà altresì essere depositata a cura dell'Ateneo presso le Biblioteche Nazionali Centrali di Roma e Firenze dove sarà comunque consultabile su PC privi di periferiche; la tesi sarà inoltre consultabile in formato cartaceo presso l'Archivio Tesi di Ateneo;
- 3) di essere a conoscenza che allo scadere del dodicesimo mese a partire dalla data di conseguimento del titolo di dottore di ricerca la tesi sarà immessa in rete e comunicata al pubblico tramite servizio on line entro l'Archivio Istituzionale ad Accesso Aperto.

Specificare la motivazione:

- motivi di segretezza e/o di proprietà dei risultati e/o informazioni sensibili dell'Università Ca' Foscari di Venezia.
- motivi di segretezza e/o di proprietà dei risultati e informazioni di enti esterni o aziende private che hanno partecipato alla realizzazione del lavoro di ricerca relativo alla tesi di dottorato.
- dichiaro che la tesi di dottorato presenta elementi di innovazione per i quali è già stata attivata / si intende attivare la seguente procedura di tutela:

.....;

Altro (specificare):

I dati riportati nella tesi devono essere utilizzati per la scrittura di articoli scientifici che verranno
sottomessi durante il 2018. Richiedo pertanto l'embargo di un anno per evitare che i dati vengano
diffusi prima della loro pubblicazione da parte del sottoscritto.
.....

A tal fine:

- dichiaro di aver consegnato la copia integrale della tesi in formato elettronico tramite auto-archiviazione (upload) nel sito dell'Università; la tesi in formato elettronico sarà caricata automaticamente nell'Archivio Istituzionale ad Accesso Aperto dell'Università Ca' Foscari, dove rimarrà non accessibile fino allo scadere dell'embargo, e verrà consegnata mediante procedura telematica per il deposito legale presso la Biblioteca Nazionale Centrale di Firenze;
- consegno la copia integrale della tesi in formato cartaceo presso la segreteria didattica del dipartimento di riferimento del corso di dottorato ai fini del deposito presso l'Archivio di Ateneo.

Data **Firma**

La presente dichiarazione è sottoscritta dall'interessato in presenza del dipendente addetto, ovvero sottoscritta e inviata, unitamente a copia fotostatica non autenticata di un documento di identità del dichiarante, all'ufficio competente via fax, ovvero tramite un incaricato, oppure a mezzo posta.

Firma del dipendente addetto

Ai sensi dell'art. 13 del D.Lgs. n. 196/03 si informa che il titolare del trattamento dei dati forniti è l'Università Ca' Foscari - Venezia.

I dati sono acquisiti e trattati esclusivamente per l'espletamento delle finalità istituzionali d'Ateneo; l'eventuale rifiuto di fornire i propri dati personali potrebbe comportare il mancato espletamento degli adempimenti necessari e delle procedure amministrative di gestione delle carriere studenti. Sono comunque riconosciuti i diritti di cui all'art. 7 D. Lgs. n. 196/03.