

# GEOCHIMICA ISOTOPICA

La **Geochimica Isotopica** si è differenziata dagli altri settori della Geochimica in quanto il campo di applicabilità è aumentato costantemente e necessita di una tecnologia particolarmente sofisticata.

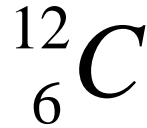
Oltre alle **Scienze della Terra**, la geochimica isotopica è oggi largamente utilizzata in un gran numero di discipline come le **Scienze Ambientali**, la **Scienza dell'Alimentazione**, la **Biologia**, la **Medicina**, le **Scienze Agrarie**.

Questa scienza, nata negli anni '50 ad opera di alcuni ricercatori statunitensi, si basa su alcune particolari proprietà che differenziano gli isotopi di uno stesso elemento.

# Isotopi (dal greco ἴσος τόπος = "stesso posto")

La maggior parte degli elementi chimici non è costituita da un'unica specie atomica, ma da atomi appartenenti ad almeno due specie atomiche, **con un nucleo costituito dallo stesso numero di protoni (Z)** ma da un diverso numero di neutroni, il che implica una diversa massa atomica.

La notazione in uso è:



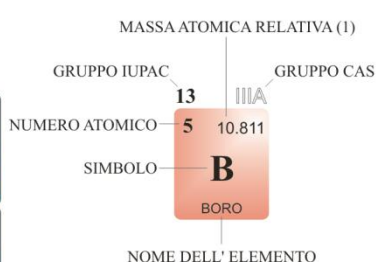
La differenza fondamentale è quindi un diverso **peso atomico** (massa atomica) in quanto a determinare questa grandezza sono protoni e neutroni;

**La massa atomica degli elementi naturali è la media pesata dei pesi atomici dei singoli isotopi di uno stesso elemento.**

# TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI

<http://www.periodni.com/it/>

GRUPPO	TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI																18							
1	IA																VIIIA							
1	1.0079 <b>H</b> IDROGENO																	2 4.0026 <b>He</b> ELIO						
2	3 6.941 <b>Li</b> LITIO	4 9.0122 <b>Be</b> BERILLIO																	5 10.811 <b>B</b> BORO	6 12.011 <b>C</b> CARBONIO	7 14.007 <b>N</b> AZOTO	8 15.999 <b>O</b> OSSIGENO	9 18.998 <b>F</b> FLUORO	10 20.180 <b>Ne</b> NEO
3	11 22.990 <b>Na</b> SODIO	12 24.305 <b>Mg</b> MAGNESIO																	13 26.982 <b>Al</b> ALLUMINIO	14 28.086 <b>Si</b> SILICIO	15 30.974 <b>P</b> FOSFORO	16 32.065 <b>S</b> SOLFO	17 35.453 <b>Cl</b> CLORO	18 39.948 <b>Ar</b> ARGO
4	19 39.098 <b>K</b> POTASSIO	20 40.078 <b>Ca</b> CALCIO	21 44.956 <b>Sc</b> SCANDIO	22 47.867 <b>Ti</b> TITANIO	23 50.942 <b>V</b> VANADIO	24 51.996 <b>Cr</b> CROMO	25 54.938 <b>Mn</b> MANGANESE	26 55.845 <b>Fe</b> FERRO	27 58.933 <b>Co</b> COBALTO	28 58.693 <b>Ni</b> NICHEL	29 63.546 <b>Cu</b> RAME	30 65.38 <b>Zn</b> ZINCO	31 69.723 <b>Ga</b> GALLIO	32 72.64 <b>Ge</b> GERMANIO	33 74.922 <b>As</b> ARSENICO	34 78.96 <b>Se</b> SELENIO	35 79.904 <b>Br</b> BROMO	36 83.798 <b>Kr</b> CRIPTO						
5	37 85.468 <b>Rb</b> RUBIDIO	38 87.62 <b>Sr</b> STRONZIO	39 88.906 <b>Y</b> ITTRIO	40 91.224 <b>Zr</b> ZIRCONIO	41 92.906 <b>Nb</b> NIOBIO	42 95.96 <b>Mo</b> MOLIBDENO	43 (98) <b>Tc</b> TECNETO	44 101.07 <b>Ru</b> RUTENIO	45 102.91 <b>Rh</b> RODIO	46 106.42 <b>Pd</b> PALLADIO	47 107.87 <b>Ag</b> ARGENTO	48 112.41 <b>Cd</b> CADMIO	49 114.82 <b>In</b> INDIO	50 118.71 <b>Sn</b> STAGNO	51 121.76 <b>Sb</b> ANTIMONIO	52 127.60 <b>Te</b> TELLURIO	53 126.90 <b>I</b> IODIO	54 131.29 <b>Xe</b> XENO						
6	55 132.91 <b>Cs</b> CESIO	56 137.33 <b>Ba</b> BARIO	57-71 <b>La-Lu</b> Lantanidi	72 178.49 <b>Hf</b> AFNIO	73 180.95 <b>Ta</b> TANTALIO	74 183.84 <b>W</b> WOLFRAMIO	75 186.21 <b>Re</b> RENIO	76 190.23 <b>Os</b> OSMIO	77 192.22 <b>Ir</b> IRIDIO	78 195.08 <b>Pt</b> PLATINO	79 196.97 <b>Au</b> ORO	80 200.59 <b>Hg</b> MERCURIO	81 204.38 <b>Tl</b> TALLIO	82 207.2 <b>Pb</b> PIOMBO	83 208.98 <b>Bi</b> BISMUTO	84 (209) <b>Po</b> POLONIO	85 (210) <b>At</b> ASTATO	86 (222) <b>Rn</b> RADON						
7	87 (223) <b>Fr</b> FRANCIO	88 (226) <b>Ra</b> RADIO	89-103 <b>Ac-Lr</b> Attinidi	104 (267) <b>Rf</b> RUTHERFORDIO	105 (268) <b>Db</b> DUBNIO	106 (271) <b>Sg</b> SEABORGIO	107 (272) <b>Bh</b> BOHRIO	108 (277) <b>Hs</b> HASSIO	109 (276) <b>Mt</b> MEITNERIO	110 (281) <b>Ds</b> DARMSTADTIO	111 (280) <b>Rg</b> ROENTGENIO	112 (285) <b>Cn</b> COPERNICIO	113 (...) <b>Uut</b> UNUNTRIO	114 (287) <b>Fl</b> FLEROVIO	115 (...) <b>Uup</b> UNUNPENTIO	116 (291) <b>Lv</b> LIVERMORIO	117 (...) <b>Uus</b> UNUNSEPTIO	118 (...) <b>Uuo</b> UNUNOCTIO						



<span style="color: blue;">■</span> Metalli	<span style="color: orange;">■</span> Semimetali	<span style="color: green;">■</span> Non metalli
<span style="color: blue;">■</span> Metalli alcalini	<span style="color: green;">■</span> Calcogeni	
<span style="color: blue;">■</span> Metalli alcalino terrosi	<span style="color: green;">■</span> Alogeni	
<span style="color: blue;">■</span> Metalli di transizione	<span style="color: green;">■</span> Gas nobili	
<span style="color: pink;">■</span> Lantanidi		
<span style="color: pink;">■</span> Attinidi		

STATO DI AGGREGAZIONE A 25 °C  
■ Ne - gas    ■ Fe - solido  
■ Hg - liquido    ■ Tc - artificiali

## LANTANIDI

57 138.91 <b>La</b> LANTANIO	58 140.12 <b>Ce</b> CERIO	59 140.91 <b>Pr</b> PRASEODIMIO	60 144.24 <b>Nd</b> NEODIMIO	61 (145) <b>Pm</b> PROMETIO	62 150.36 <b>Sm</b> SAMARIO	63 151.96 <b>Eu</b> EUROPIO	64 157.25 <b>Gd</b> GADOLINIO	65 158.93 <b>Tb</b> TERBIO	66 162.50 <b>Dy</b> DISPROSIO	67 164.93 <b>Ho</b> OLMIO	68 167.26 <b>Er</b> ERBIO	69 168.93 <b>Tm</b> TULIO	70 173.05 <b>Yb</b> ITTERBIO	71 174.97 <b>Lu</b> LUTEZIO
------------------------------------	---------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------

## ATTINIDI

89 (227) <b>Ac</b> ATTINIO	90 232.04 <b>Th</b> TORIO	91 231.04 <b>Pa</b> PROTOATTINIO	92 238.03 <b>U</b> URANIO	93 (237) <b>Np</b> NETTUNIO	94 (244) <b>Pu</b> PLUTONIO	95 (243) <b>Am</b> AMERICIO	96 (247) <b>Cm</b> CURIO	97 (247) <b>Bk</b> BERKELIO	98 (251) <b>Cf</b> CALIFORNIO	99 (252) <b>Es</b> EINSTEINIO	100 (257) <b>Fm</b> FERMIO	101 (258) <b>Md</b> MENDELEVIO	102 (259) <b>No</b> NOBELIO	103 (262) <b>Lr</b> LAWRENTIO
----------------------------------	---------------------------------	--	---------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------

(1) Pure Appl. Chem., 81, No. 11, 2131-2156 (2009)  
 Le masse atomiche relative sono espresse con cinque cifre significative. L'elemento non ha alcuni nuclidi stabili e un valore tra parentesi, e.g. [209], indica il numero totale dell'isotopo lungo-vivo dell'elemento. Tuttavia, tre elementi (Th, Pa ed U) hanno una composizione isotopica terrestre caratteristica e così loro massa atomica data.

# TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI

<http://www.periodni.com/it/>



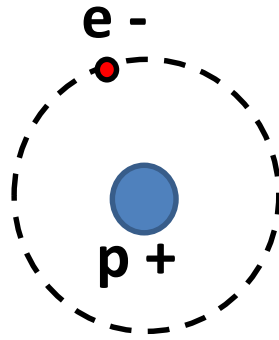
**Pròzio**

**H**

$N_{\text{protoni}} = 1$

massa = 1

**(99.985%)**



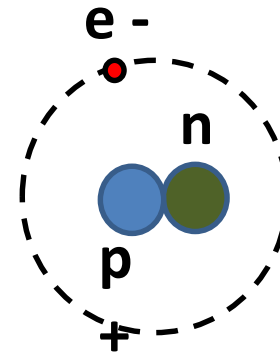
**Deuterio**

**$^2\text{H}$ , D**

$N_{\text{protoni}} = 1$

massa = 2

**(0.015%)**



(1) Pure App  
Le mass  
cinque c  
alcuni n  
e.g. [20  
lungo-v  
elemen  
compos  
e così lo

Deuterio: scoperto nel 1934 da Harold C. Urey (Premio Nobel per la chimica)

Isotopi: **stabili (meno di 300)**  
**non stabili o radioattivi (circa 1200)**

...ma il limite di separazione tra le due classi non è sempre così netto come potrebbe sembrare.

Pochi elementi (21) hanno un solo isotopo stabile: es.  $^{19}\text{F}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{75}\text{As}$   
Tutti gli altri ne hanno almeno due: l'H (2), N (2), O (3), S (4) lo Sn addirittura 10.

Alcuni isotopi pur essendo radioattivi hanno tempi di dimezzamento così elevati, confrontati con l'età della terra, che si possono considerare "quasi stabili" (es.  $^{83}\text{Bi}$  con  $t/2 = 10^{17}$ )

Per gli elementi leggeri, di solito, sono maggiormente stabili quei nuclei dove il **rapporto tra neutroni e protoni si avvicina a uno**.  
Quando il numero di neutroni aumenta, per raggiungere la stabilità, **il nucleo può reagire con un processo di trasmutazione con la trasformazione di un neutrone in un protone con l'emissione di un elettrone (beta-) e un neutrino**.



# Isotopes

La formazione di isotopi pesanti è sfavorita dal punto di vista energetico, pertanto sono generalmente anche i più rari.

Hydrogen	Atom weight	$^1\text{H}$ 1.00782	$^2\text{H}$ 2.0141	$^3\text{H}$ $t_{1/2} = 13.3 \text{ J}$	
	Relative abundance	99.9885%	0.0115%		
Carbon	Atom weight	$^{12}\text{C}$ 12.0000	$^{13}\text{C}$ 13.0033	$^{14}\text{C}$ $t_{1/2} = 5730 \text{ J}$	
	Relative abundance	98.93%	1.107%		
Nitrogen	Atom weight	$^{14}\text{N}$ 14.0031	$^{15}\text{N}$ 15.0001		
	Relative abundance	99.632%	0.368%		
Oxygen	Atom weight	$^{16}\text{O}$ 15.9949	$^{17}\text{O}$ 16.9991	$^{18}\text{O}$ 17.9991	
	Relative abundance	98.93%	0.038%	0.205%	
Sulfur	Atom weight	$^{32}\text{S}$ 31.97207	$^{33}\text{S}$ 32.97146	$^{34}\text{S}$ 33.96787	$^{36}\text{S}$ 35.96708
	Relative abundance	94.39%	0.76%	4.29%	0.02%

# ISOTOPI di uno stesso elemento:

1) Hanno lo stesso numero di protoni (stessa carica)

quindi

**presentano lo stesso comportamento chimico**

2) Differiscono per numero di neutroni (masse differenti)

quindi

**hanno comportamento fisico differente**

- Durante un qualunque processo chimico-fisico, gli isotopi con numero di massa minore prendono parte alle reazioni più velocemente di quelli con numero di massa maggiore, creando così una selezione isotopica (**frazionamento**) dell'elemento di partenza.
- Gli isotopi degli elementi leggeri, per i quali è maggiore la differenza relativa di massa, sono anche quelli che mostrano le maggiori differenze di comportamento.



# Notazioni in uso (1)

Poiché la differenza di concentrazione degli isotopi pesanti rispetto a quelli leggeri può essere anche molto grande, si usa la notazione:

**Rapporto isotopico**  $R = \frac{\text{abbondanza dell'isotopo più raro}}{\text{abbondanza dell'isotopo più comune}}$

## Esempi

$$R_{\text{H}_2\text{O}} = \boxed{\phantom{000}}$$

$$R_{\text{CO}_2} = \boxed{\phantom{000}}$$

$$R_{\text{H}_2\text{O}} = \boxed{\phantom{000}}$$

$$R_{\text{CO}_2} = \boxed{\phantom{000}}$$

## Notazioni in uso (2)

Difficoltà nella misurazione dei rapporti isotopici con accuratezza porta all'uso della **composizione Isotopica  $\delta$  ‰**

$$\delta \text{ ‰} = \frac{R \text{ Campione} - R \text{ Standard}}{R \text{ Standard}} \times 1000$$

Delta ( $\delta$ ) rappresenta la differenza in parti per mille di R del campione rispetto a uno standard di riferimento

E' la misura di un'abbondanza relativa.

E' il valore fornito dallo spettrometro di massa!!!

# Notazione delta (1)

Cosa significa che  $\delta^{18}\text{O} = +3$  ? E se  $\delta^{18}\text{O} = -3$  ?

Per il rapporto  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  significa che il campione in esame è arricchito del 3 ‰ in  $^{18}\text{O}$  rispetto allo standard di riferimento oppure, viceversa, è invece impoverito (-3 ‰).

$$\delta^{18}\text{O} \equiv \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{campione}} - \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{standard internazionale}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{standard internazionale}}} \times 1000$$

# Notazione delta (1)

Dal momento che per indicare l'**isotopo dell'idrogeno** con massa 2 si usa il termine Deuterio (D), avremo analogamente:

$$\delta D \equiv \frac{\left( \frac{D}{H} \right)_{\text{campione}} - \left( \frac{D}{H} \right)_{\text{standard internazionale}}}{\left( \frac{D}{H} \right)_{\text{standard internazionale}}} \times 1000$$

# Notazione delta (2): $\delta^{18}\text{O}$

$$\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{campione}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{standard internazionale}}} = 1 + \delta^{18}\text{O} \text{ per mille}$$

# Standard di riferimento convenzionali

Perché si utilizzano gli standard di riferimento?

...laboratori, strumentazioni diverse...tecniche preparative non identiche...

Caratteristiche di uno Standard:

- **Purezza**
- **Omogeneità**
- **Reperibilità**
- **Costo e Disponibilità**

# The isotope abundance ratios measured and their internationally accepted reference standards

Isotope	Ratio Measured	Standard	Abundance Ratio of reference standard
$^2\text{H}$ (D)	$^2\text{H}/^1\text{H}$ (D/H)	V-SMOW: “Vienna-Standard Mean Ocean Water”	$1.5575 \times 10^{-4}$
$^{13}\text{C}$	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	V-PDB: Vienna-PeeDee Belemnite”	$1.1237 \times 10^{-2}$
$^{15}\text{N}$	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	$\text{N}_2$ -atm: atmospheric gas	$3.677 \times 10^{-3}$
$^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	V-SMOW V-PDB	$2.0052 \times 10^{-3}$ $2.0672 \times 10^{-3}$
$^{34}\text{S}$	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	CDT: a troilite (FeS) from the “Canyon Diablo” meteorite	$4.5005 \times 10^{-2}$

SMOW



PeeDee Belemnite



FeS from Canyon Diablo Meteorite

## Altri standards:

### V-SMOW2 (Standard Mean Ocean Water, dal 2006)

$$\delta D = 0 \text{ (V-SMOW)}$$

$$\delta^{18}O = 0 \text{ (V-SMOW)}$$

### SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation)

$$\delta D = -428 \text{ (V-SMOW)}$$

$$\delta^{18}O = -55,5 \text{ (V-SMOW)}$$

### GISP (Greenland Ice Sheet Precipitation)

$$\delta D = -189,7 \text{ (V-SMOW)}$$

$$\delta^{18}O = -24,78 \text{ (V-SMOW)}$$

by IAEA *International Atomic Energy Agency*

### NBS-19 (TS) (National Bureau of Standards)

$$\delta^{18}O = -2,20 \text{ (PDB-1)}$$

$$\delta^{13}C = + 1,95 \text{ (PDB-1)}$$

N.B! Si tende ad usare SMOW in tutte le misure di composizione isotopica dell' Ossigeno  
Es. carbonati, solfati, fosfati ecc.



## Standards di laboratorio:

Essendo questi standard piuttosto costosi e limitati quantitativamente ogni laboratorio utilizza degli standard interni calibrati su una scala V-SMOW2/SLAP2.

La formula utilizzata per la normalizzazione, è la seguente (IAEA):

$$\delta D_{C_{cal}} = \delta D_{S1} + (\delta D_{Cm} - \delta D_{S1m}) \times f$$

$$f = \frac{(\delta D_{S2} - \delta D_{S1})}{(\delta D_{S2m} - \delta D_{S1m})}$$

Dove  $\delta D_{C_{cal}}$  è il valore del campione (in questo caso dello standard interno) calibrato;  
 $\delta D_{S1}$  e  $\delta D_{S2}$  sono i valori ufficiali dei due standard di riferimento (per la calibrazione con gli standard internazionali, i valori di V-SMOW e SLAP);  
 $\delta D_{S1m}$  e  $\delta D_{S2m}$  sono i valori dei due standard di riferimento (per la calibrazione con gli standard internazionali, i valori di V-SMOW e SLAP) misurati;  
 $\delta D_{Cm}$  è il valore del campione misurato

## Esempio - 1

Il rapporto isotopico di  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  contro V-SMOW è 0.0020052.

Un campione d'acqua piovana raccolto a Boston (USA) ha un valore di  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  pari a 0.0019750.

Calcolare il valore di  $\delta$  per il campione d'acqua piovana.

$$\delta = ((R_{\text{samp}} - R_{\text{std}})/R_{\text{std}}) \times 1000$$

$$\delta = ((0.0019750 - 0.0020062)/0.0020052) \times 1000$$

$$\delta = - 15.1\text{‰}$$

Il valore di  $\delta$  viene riportato in parti per mille (‰) ed il segno negativo significa che il campione è isotopicamente più leggero dello standard V-SMOW.

# Processi Naturali di Frazionamento Isotopico

**Frazionamento = separazione, redistribuzione degli isotopi tra 2 componenti**

Dipende dalla massa, seleziona i diversi isotopi e può tracciare i composti coinvolti.

I frazionamenti isotopici sono tanto più grandi quanto è maggiore la differenza di massa relativa tra gli isotopi considerati (es.  $^1\text{H}$  e  $^2\text{H}$  o D).

Quindi saranno più rilevanti per gli isotopi degli elementi più leggeri che non per quelli più pesanti.

Principali processi di frazionamento isotopici :

**Equilibri chimici**

**Equilibri di fase**

**Fattori cinetici**

**Altri frazionamenti**

# Notazioni in uso (3)

## Fattore di Frazionamento o di separazione $\alpha$

$$\alpha = R_{\text{CO}_2} / R_{\text{H}_2\text{O}} = {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O} (\text{CO}_2) / {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O} (\text{H}_2\text{O})$$

$$\alpha = R_{\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}} / R_{\text{H}_2\text{O}_{\text{vap}}} = {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O} (\text{H}_2\text{O})_{\text{liq}} / {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O} (\text{H}_2\text{O})_{\text{vap}}$$

*N.B!* al numeratore sempre la fase ricca in isotopi più pesanti,  $\alpha > 1$  sempre

## Fattore di Arricchimento $\varepsilon$ $\varepsilon = (\alpha - 1) \times 1000$

Esempio:  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  in equilibrio a 25 °C

$$\alpha_o = {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O} (\text{CO}_2) / {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O} (\text{H}_2\text{O}) = 1.0412$$

$$\varepsilon_o = (\alpha - 1) \times 1000 = 41.2$$

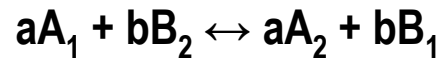
**Qual è la differenza fra  $\epsilon$  e  $\delta$  ?**

**Il primo confronta il rapporto isotopico di un composto (B) con quello di un altro composto (A),**

**il secondo definisce il rapporto isotopico di un composto (B) in relazione ad un materiale standard di riferimento (Std)**

# Frazionamenti isotopici in equilibri chimici - 1

Comportano la redistribuzione degli isotopi di un elemento fra differenti composti o fasi senza che avvengano variazioni nel sistema chimico



con **A**, **B** composti che scambiano gli isotopi **1** e **2**

Il fattore di frazionamento,  $\alpha$ , sarà dato:

$$\alpha = R_A/R_B = (\text{isotopo 2 / isotopo 1}) A / (\text{isotopo 2 / isotopo 1}) B$$

La costante di equilibrio note le condizioni di T e P sarà:  $K = \frac{(A_2)^a \cdot (B_1)^b}{(A_1)^a \cdot (B_2)^b}$

Si può dimostrare che in tutte le reazioni di scambio isotopico all'equilibrio  $\alpha = K$  e che dipende dalla temperatura, tende asintoticamente a 1 se aumenta la T

## Frazionamenti isotopici in equilibri chimici - 2

Esempio : Acqua in equilibrio con Anidride carbonica\*



$$\frac{(\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O})^{1/2} (\text{H}_2^{16}\text{O})}{(\text{C}^{16}\text{O}_2)^{1/2} (\text{H}_2^{18}\text{O})} = K$$

Raggiunto l'equilibrio dopo un certo tempo, le velocità delle reazioni in entrambi i sensi sono uguali e dipendono dalla temperatura così come i valori di  $\delta^{18}\text{O}$  .

**Le composizioni isotopiche dei due composti non vuol dire che siano uguali ma, semplicemente, che i rapporti R sono costanti!**

**L'entità del frazionamento è inversamente proporzionale alla Temperatura**

\* Il principio su cui si basa la misura strumentale della composizione isotopica dell'H<sub>2</sub>O

# Acqua isotopicamente leggera e pesante

Isotopologi di H <sub>2</sub> O	Abbondanza (%)
H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O	99.73098
H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	0.199978
H <sub>2</sub> <sup>17</sup> O	0.037888
HD <sup>16</sup> O	0.031460
HD <sup>18</sup> O	0.0000006
HD <sup>17</sup> O	0.0000001
D <sub>2</sub> <sup>16</sup> O	0.00000002
D <sub>2</sub> <sup>17</sup> O	0.000000000001
D <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	0.0000000000005

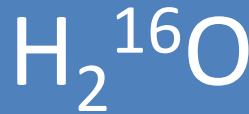
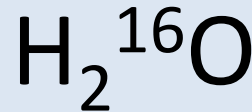
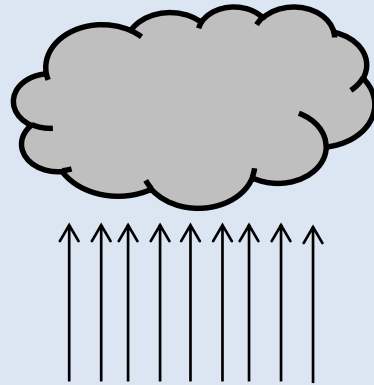
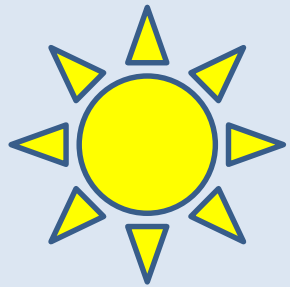
(Sharp, 2007)



# Differenza di massa implica comportamento fisico differente

Esempio: evaporazione

**Fase vapore** arricchita in acqua isotopicamente **leggera**



**Fase liquida** arricchita in acqua isotopicamente **pesante**

# Frazionamenti isotopici in equilibri di fase

Due fasi di uno stesso composto non hanno generalmente la stessa composizione isotopica

L'acqua liquida ha, in genere, una composizione isotopica diversa dal suo vapore con il quale è in equilibrio termodinamico.

$\text{H}_2^{16}\text{O}$     $\text{HD}^{16}\text{O}$     $\text{H}_2^{18}\text{O}$       hanno tensioni di vapore decrescente

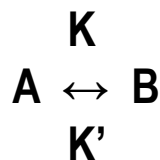
La forma più volatile ( $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ) avrà maggior tendenza a sfuggire dalla fase liquida

Anche in questo caso, per il fattore di frazionamento  $\alpha$  in relazione a T valgono le stesse considerazioni fatte in precedenza.

Si può dimostrare che in condizioni di equilibrio isotopico, il fattore di frazionamento  $\alpha$  è uguale al rapporto tra le tensioni di vapore dei componenti puri.

# Frazionamenti isotopici cinetici

Una reazione governata da fattori cinetici non raggiunge l'equilibrio termodinamico



K e K' costanti di equilibrio diretta e inversa

$$d(A)/dt = -K(A)$$

$$d(B)/dt = -K'(B)$$

B, se sottratto al sistema, viene continuamente prodotto fino a quando non si esaurisce A oppure cambiano le condizioni di reazione (es. decadimento radioattivo, demolizione della sostanza organica, evaporazione per effetto del vento)

I frazionamenti isotopici cinetici sono irreversibili e di entità molto diversa rispetto a quelli che si verificherebbero in condizioni di equilibrio.

Le molecole contenenti l'isotopo più leggero reagiscono più velocemente di quelle contenenti l'isotopo pesante (maggior energia di legame e minor mobilità)

**...quindi, i prodotti, rispetto ai reagenti residui, sono + pesanti o + leggeri?**

# Altri frazionamenti: attività biologica

Gli organismi utilizzano preferenzialmente le specie isotopiche più leggere.

Perchè ?



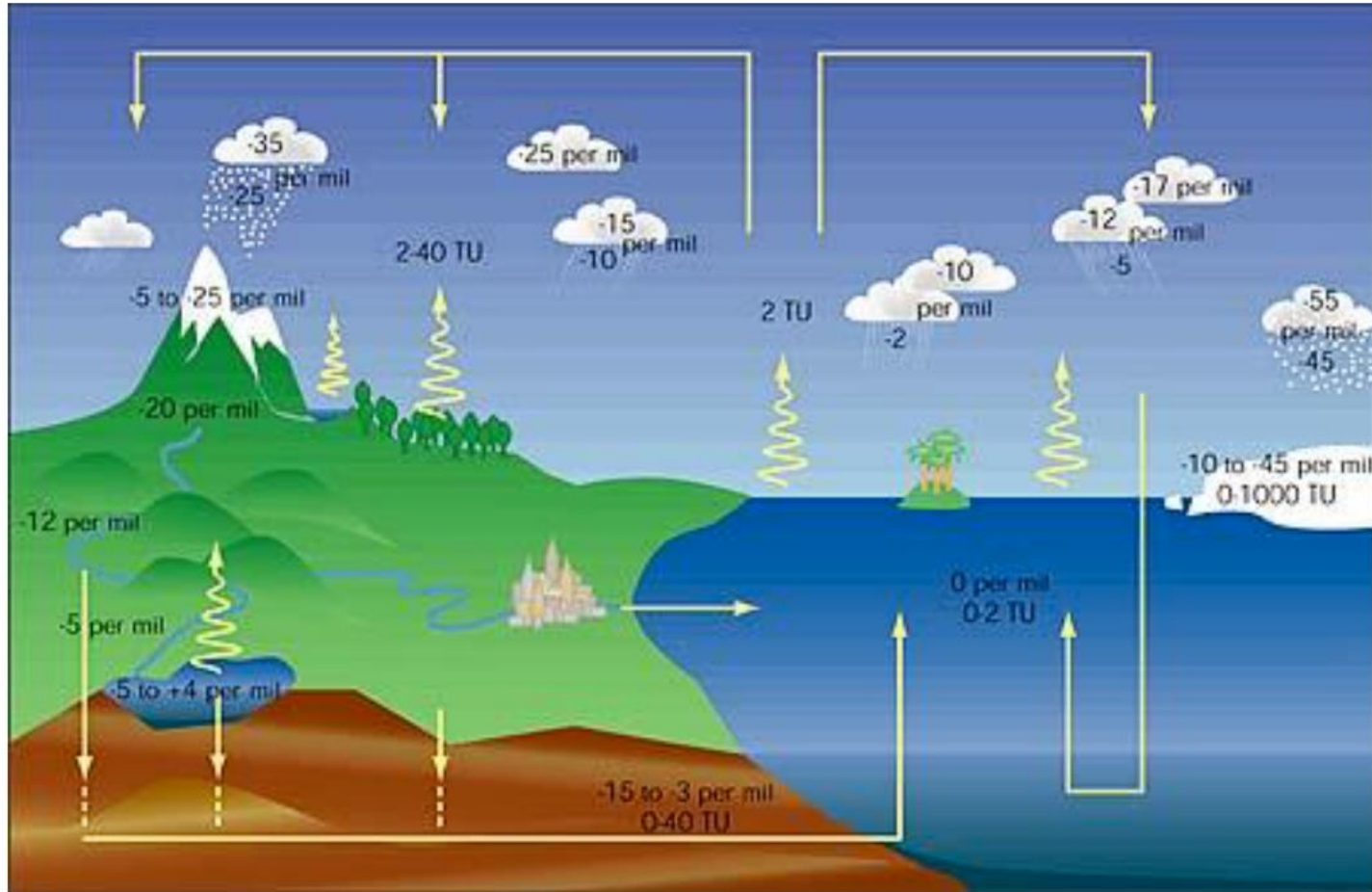
Minor energia per spezzare i legami

Il prodotto del metabolismo + ricco dell'isotopo + leggero

Es. produzione di sostanza organica da C, N e S



# ISOTOPI STABILI NEL CICLO DELL'ACQUA



O e H sono elementi caratterizzati da un comportamento conservativo nel processo di interazione acqua-roccia.

Le caratteristiche isotopiche associate alle precipitazioni saranno mantenute dalle acque di falda.

# Principi di Idrologia Isotopica

Lo Studio del ciclo naturale delle acque con metodi isotopici dà informazioni su:

- Gradiente Isotopico Verticale
- Quota media dell'area di ricarica
- Profondità del circuito idrologico
- Tempi di residenza
- Bacino di alimentazione (spesso)

Durante il ciclo idrologico, i processi fisico-chimici marcano isotopicamente l'acqua

Gli effetti di marcatura derivano essenzialmente da frazionamenti isotopici legati all'**evaporazione e condensazione**

Si prendono in considerazione solo le molecole d'acqua:

$\text{H}_2^{16}\text{O}$     $\text{HD}^{16}\text{O}$     $\text{H}_2^{18}\text{O}$    con tensione di vapore decrescenti

**Il vapore ha un contenuto in isotopi pesanti sistematicamente inferiore dall'acqua liquida da cui si forma**

a 25 °C    $\alpha$  vale:

$$\alpha_D = (\text{D/H})_{\text{Liq}} / (\text{D/H})_{\text{Vap}} = 1,072$$

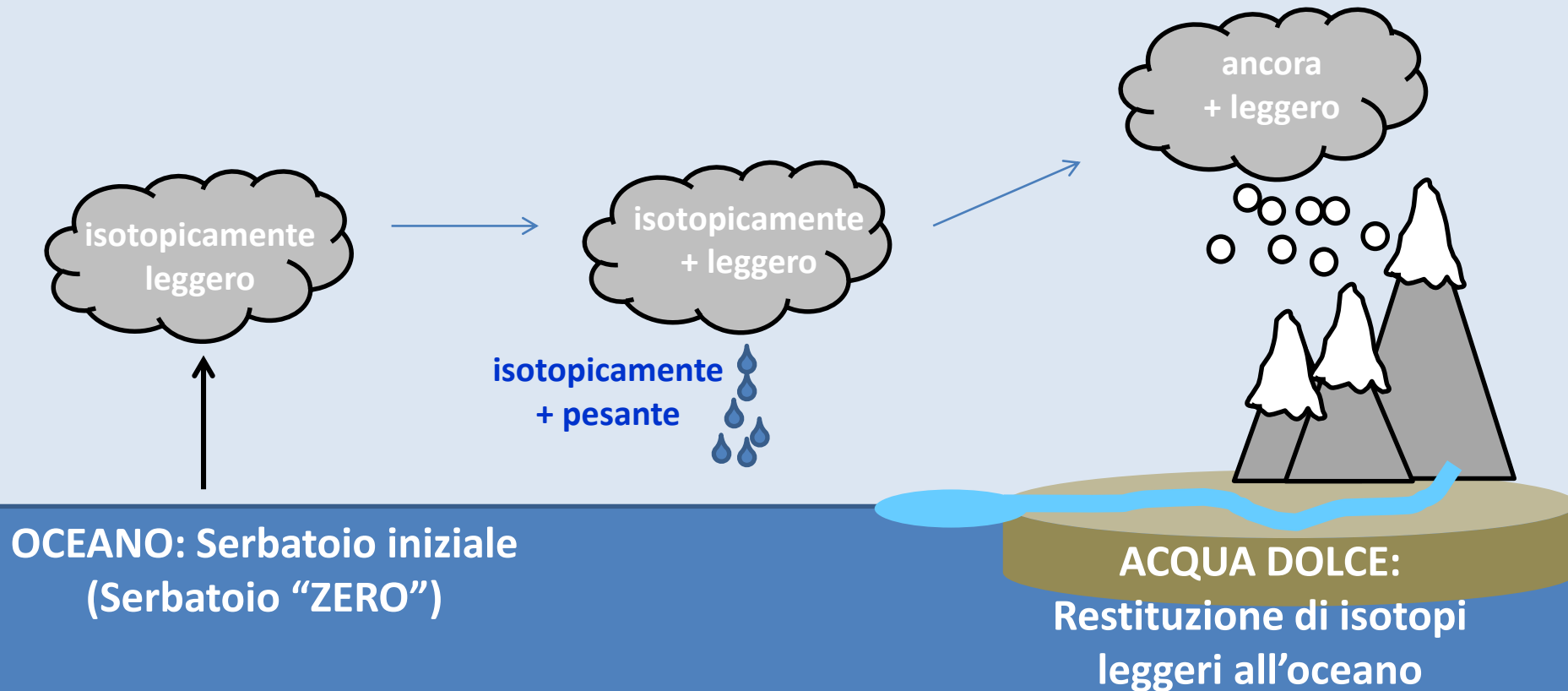
$$\alpha_O^{18} = ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{Liq}} / ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{Vap}} = 1,0092$$

## Fattori di frazionamento all'equilibrio tra acqua e vapore e dipendenza dalla Temperatura

<b>T °C</b>	<b><math>\alpha_D</math></b>	<b><math>\alpha_O^{18}</math></b>	<b><math>\varepsilon_D/\varepsilon_O</math></b>
<b>0</b>	<b>1,105</b>	<b>1,0114</b>	<b>9,2</b>
<b>5</b>	<b>1,098</b>	<b>1,0109</b>	<b>9,0</b>
<b>10</b>	<b>1,091</b>	<b>1,0104</b>	<b>8,8</b>
<b>15</b>	<b>1,084</b>	<b>1,0100</b>	<b>8,4</b>
<b>20</b>	<b>1,078</b>	<b>1,0096</b>	<b>8,1</b>
<b>25</b>	<b>1,072</b>	<b>1,0092</b>	<b>7,8</b>
<b>30</b>	<b>1,068</b>	<b>1,0088</b>	<b>7,7</b>
<b>35</b>	<b>1,059</b>	<b>1,0084</b>	<b>7,0</b>



# Frazionamento isotopico durante il ciclo idrologico



# Il processo di frazionamento durante la condensazione

Partendo da un vapor d'acqua isotopicamente leggero in H e O al confronto con l'acqua di mare

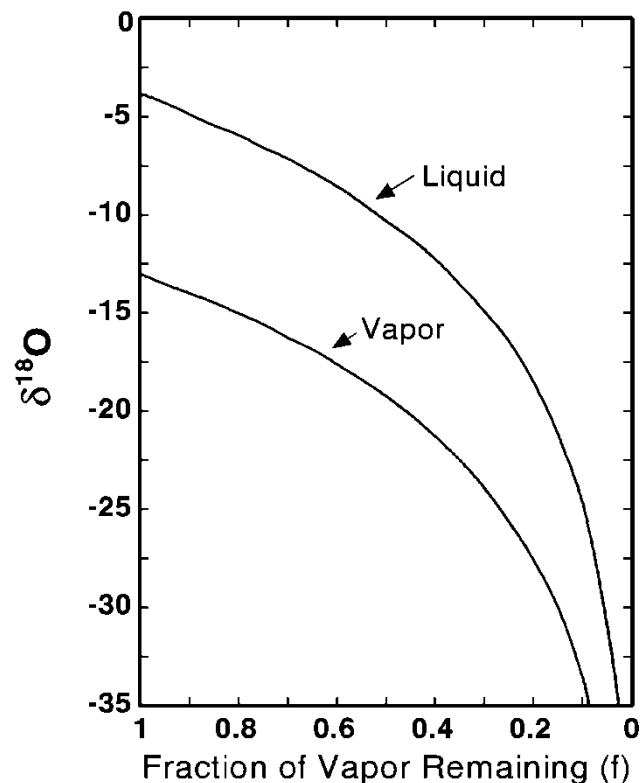
Come il vapore comincia a condensare dalle nuvole...

- le gocce di pioggia iniziali sono ricche in  $^{18}\text{O}$  e D
- il vapore inizia ad essere impoverito in  $^{18}\text{O}$  e D

Continuando la condensazione...

- il vapore è sempre più impoverito
- la pioggia a sua volta riflette valori negativi di  $^{18}\text{O}$  e D che provengono dal vapore residuo

La variazione (negativizzazione) di entrambi i valori, del vapore e del liquido, è funzione di quanto vapore è rimasto, secondo il **modello di Rayleigh** (distillazione all'equilibrio).



# Il processo di frazionamento durante la condensazione

Quali condizioni deve soddisfare?

- 1) La fase liquida venga continuamente rimossa in condizioni di equilibrio isotopico
- 2) Sia noto il fattore di frazionamento  $\alpha$
- 3) Il fattore di frazionamento rimanga costante durante il processo

La variazione di composizione isotopica del vapore viene descritta dalla seguente equazione:

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

dove

$R_0$  rapporto isotopico iniziale del vapore iniziale

$R$  rapporto isotopico del vapore residuo

$\alpha$  fattore di frazionamento **Liquido-Vapore**

$f$  frazione di vapore residua ( $V/V_0$ )

La precedente può essere riscritta in termini di notazione  $\delta$

$$R/R_0 = \delta^{18}\text{O} + 1000 / \delta^{18}\text{O}_0 + 1000 = f^{(\alpha-1)}$$

# Rayleigh Distillation (or fractionation)

$$\delta^{18}\text{O} = [\delta^{18}\text{O}_0 + 1000] f^{(\alpha-1)} - 1000$$

vapore residuo                      vapore iniziale                      Frazione rimanente



I valori di  $\delta^{18}\text{O}_l$  del liquido che si va separando durante la condensazione può essere ricavato dall'espressione

$$\delta^{18}\text{O}_l = \alpha (\delta^{18}\text{O}_v + 1000) - 1000$$

Riarrangiando l'equazione della notazione  $\delta$  e combinandola con l'equazione del fattore di frazionamento ( $\alpha$ ), ci permette di calcolare il valore di una componente (acqua o vapore) nota il valore dell'altra e il valore di  $\alpha$ .

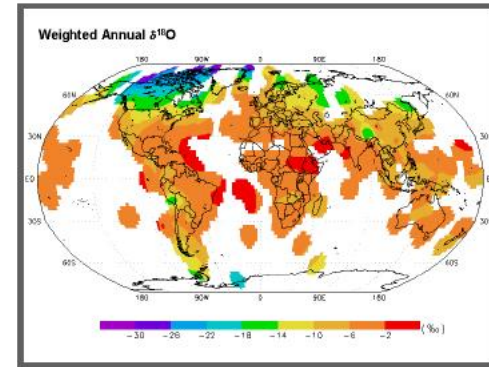
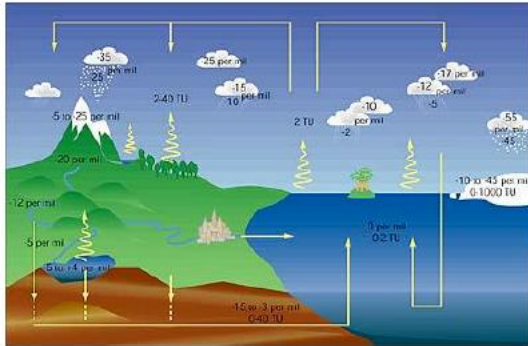
$$\alpha = R_A/R_B = (\delta_A + 1000) / (\delta_B + 1000)$$

**Esempio 2:** Per l'evaporazione dell'acqua,  $\alpha_{O_{18}} = 1.0092$  a 25°C. Qual'è il valore di  $\delta_v$  (**ossigeno**) per il vapor acqueo in equilibrio con l'acqua di un lago che ha un  $\delta_l$  pari a -5.0 ‰ ?

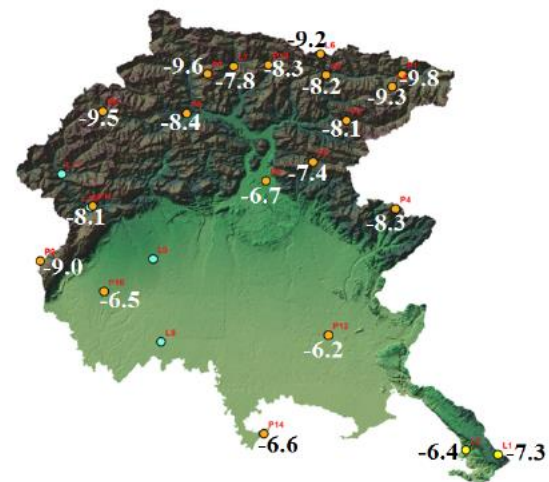
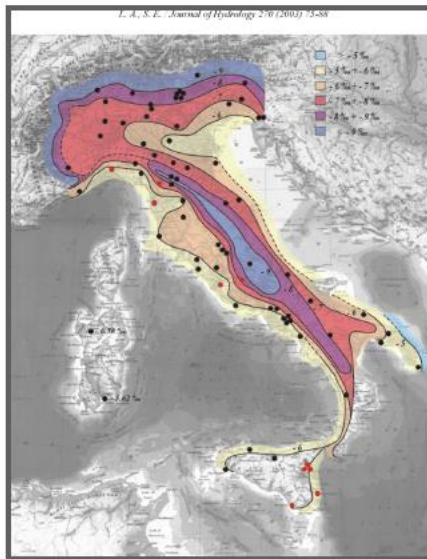
$$\alpha_v^l = R_l/R_v = (\delta_l + 1000) / (\delta_v + 1000)$$

Riarrangiando e risolvendo per  $\delta_v$ ,

$$\delta_v = [\delta_l + 1000 / \alpha_v^l] - 1000 = [(-5 + 1000) / 1.0092] - 1000 = -14.1 \text{ ‰}$$



## La composizione isotopica delle precipitazioni



# Composizione Isotopica delle precipitazioni e Temperatura di formazione

- La composizione isotopica dell'acqua meteorica è funzione della temperatura di condensazione  $T_c$
- **A  $T_c$  più bassa corrisponde un minor contenuto in isotopi pesanti**
- La maggior parte del vapor acqueo si forma nella fascia intertropicale e ha una composizione isotopica piuttosto costante  $\delta^{18}\text{O} \cong -10$

La massa di vapore appena formata può dar origine a precipitazioni per condensazione ma...

.....può essere rialimentata finché si trova sulla superficie degli oceani

- Quando lascia la costa e si sposta sui continenti....  
.... subisce delle condensazioni parziali che la impoveriscono in isotopi pesanti
- Da questo momento intervengono dei fattori che influenzano la composizione isotopica delle precipitazioni

$$\delta^{18}\text{O} = 0,7T - 13,6$$

$$\delta\text{D} = 5,6T - 100$$

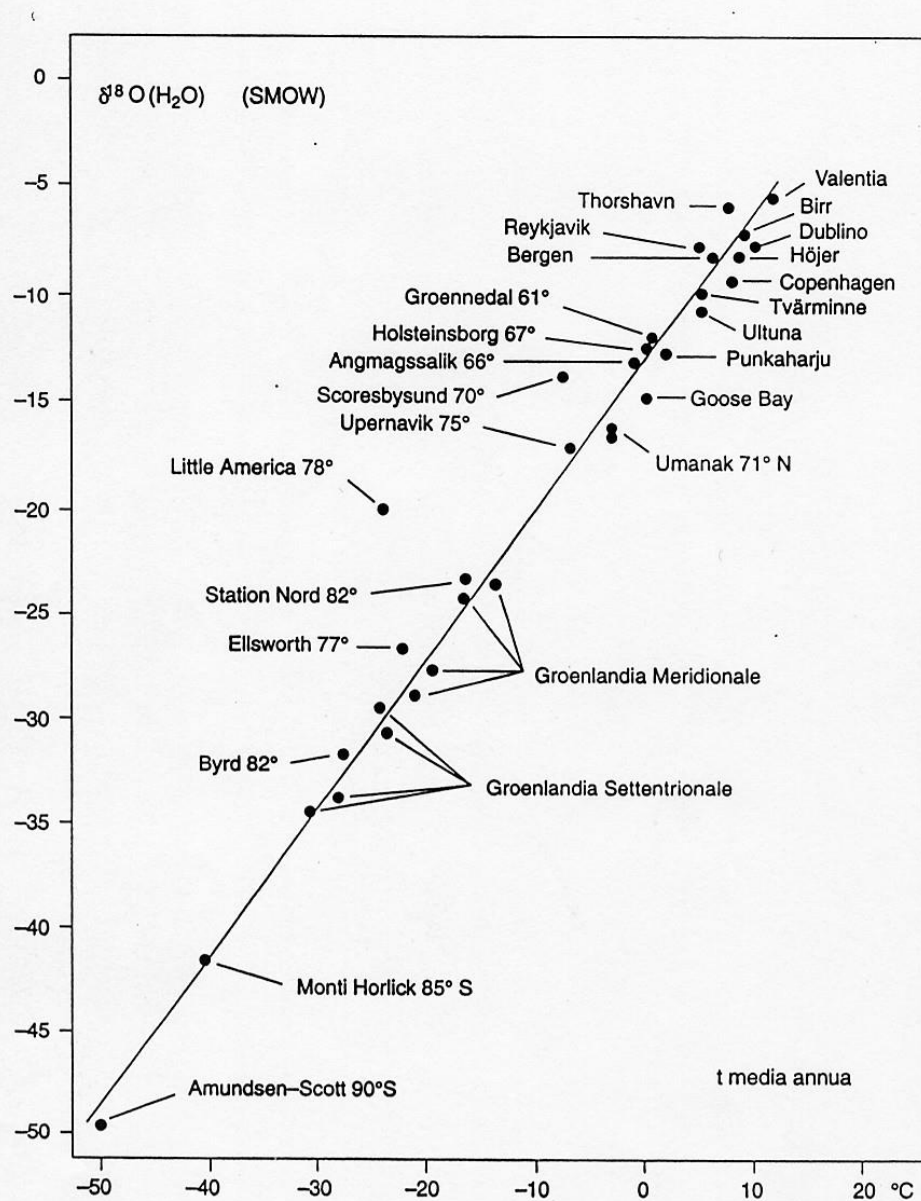


Fig. 3.6 – Composizione isotopica media delle precipitazioni in funzione della temperatura media annua al suolo in una serie di stazioni dalla Groenlandia al Polo Sud (da Dansgaard, 1964, modificata).



**DANSGARD** nel 1964 riportò in grafico la **Composizione Isotopica media annua ponderata delle precipitazioni** contro la **Temperatura media annua al suolo** di alcune località ben monitorate.

Ottenne un grafico e definì la retta di regressione che lega la  $\delta^{18}\text{O}$  e T analogamente è stata ottenuta tra  $\delta\text{D}$  e T

### **Relazioni di Dansgaard (1964):**

$$\delta^{18}\text{O} = 0,7T - 13,6 \text{ ‰}$$

$$\delta\text{D} = 5,6T - 100 \text{ ‰}$$

Le relazioni di Dansgaard hanno carattere generale con variazioni a carattere regionale (es. mescolamento masse d'acqua, record dati limitati, stagionalità)

## **I fattori principali che condizionano la composizione isotopica:**

- Variazioni stagionali**
- Effetti di altitudine**
- Effetti di continentalità**
- Effetti di quantità**
- Effetti di latitudine**

In apparenza, però, questi fattori non sono spesso ben correlati con la composizione isotopica delle precipitazioni.

In particolare l'effetto di Latitudine presenta forti anomalie.

# Variazioni stagionali

Le precipitazioni invernali presentano  $\delta_{\text{inv}} < \delta_{\text{est}}$

Maggiore è l'escursione termica Estate-Inverno  $> \Delta \delta$

Per un'escursione tra  $+20$  e  $-10$  °C (teorici)

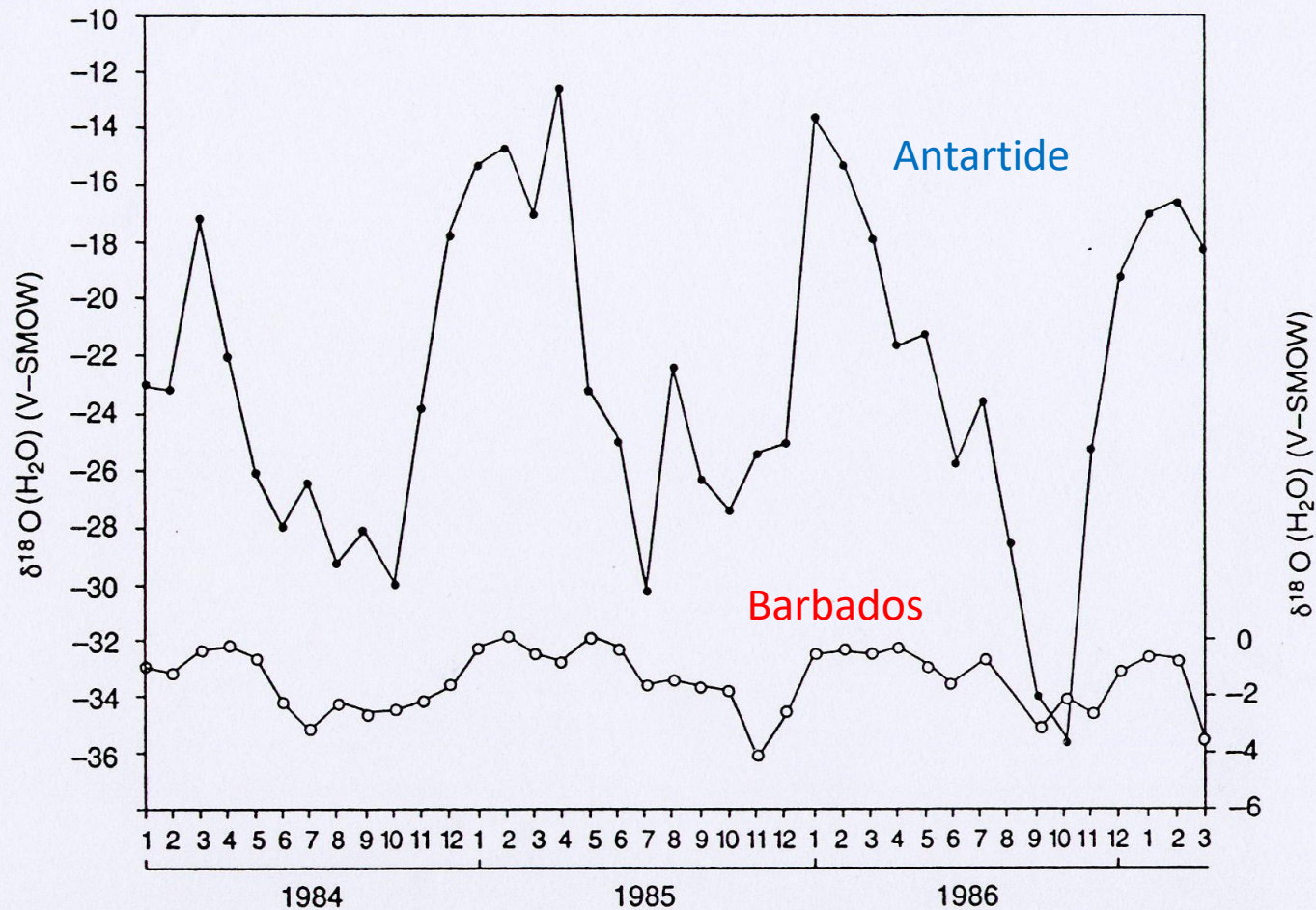
$$d \delta^{18}\text{O} / d T(^{\circ}\text{C}) = 0,7 \text{ ‰} \quad d \delta\text{D} / d T(^{\circ}\text{C}) = 5,6 \text{ ‰}$$

in Antartide Tra  $-6$  e  $-37$  °C (osservati)

$$d \delta^{18}\text{O} / d T(^{\circ}\text{C}) = 0,9 \text{ ‰} \quad d \delta\text{D} / d T(^{\circ}\text{C}) = 8 \text{ ‰}$$

**Le curve isotopiche stagionali devono essere calcolate per ogni zona in funzione delle condizioni climatiche locali**

a temperature così basse i valori di  $\epsilon_{\text{O}}$   $\epsilon_{\text{D}}$  utilizzati nei calcoli generali non si accordano con i dati sperimentali risultando troppo bassi



Variazioni stagionali della composizione isotopica ( $\delta^{18}\text{O}$ ) delle precipitazione atmosferiche

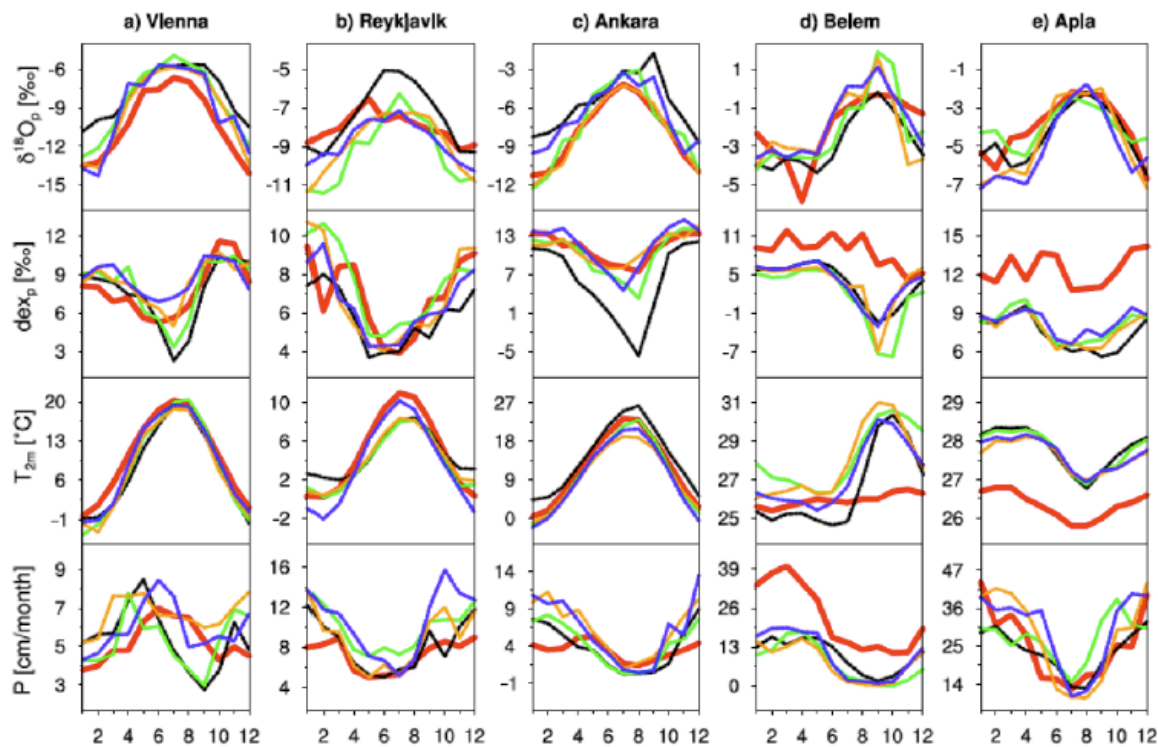
Isole Barbados

(13° 07' N - 59° 48' W)

Halley Bay (Antartide)

(75° 50' S - 26° 65' W)

# Seasonal variations



**Figure 5** : Seasonal cycles of temperature  $T_{2m}$ , precipitation amount  $P$ , isotopic composition of precipitation  $\delta^{18}\text{O}_p$ , and Deuterium Excess values  $\text{dex}_p$  at the locations of (a) Vienna, (b) Reykjavik, (c) Ankara, (d) Belem, and (e) Apia. The bold red lines represent the observational GNIP values, while the thin colored lines indicate model results of four different ECHAM5-wise simulations (from Werner et al., 2011)

Vienna (Austria); Reykjavik (Islanda); Ankara (Turchia); Belem (Brasile); Apia (Is. Samoa)

## Effetti di Continentalità

Quando una massa di vapore si allontana dalla costa e si muove sulla superficie di un continente subisce una serie condensazioni parziali che impoveriscono il vapore residuo e, di conseguenza, le precipitazioni tendono ad assumere valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  sempre più negativi

Come si spostano, generalmente, le perturbazioni?

da Ovest ad Est

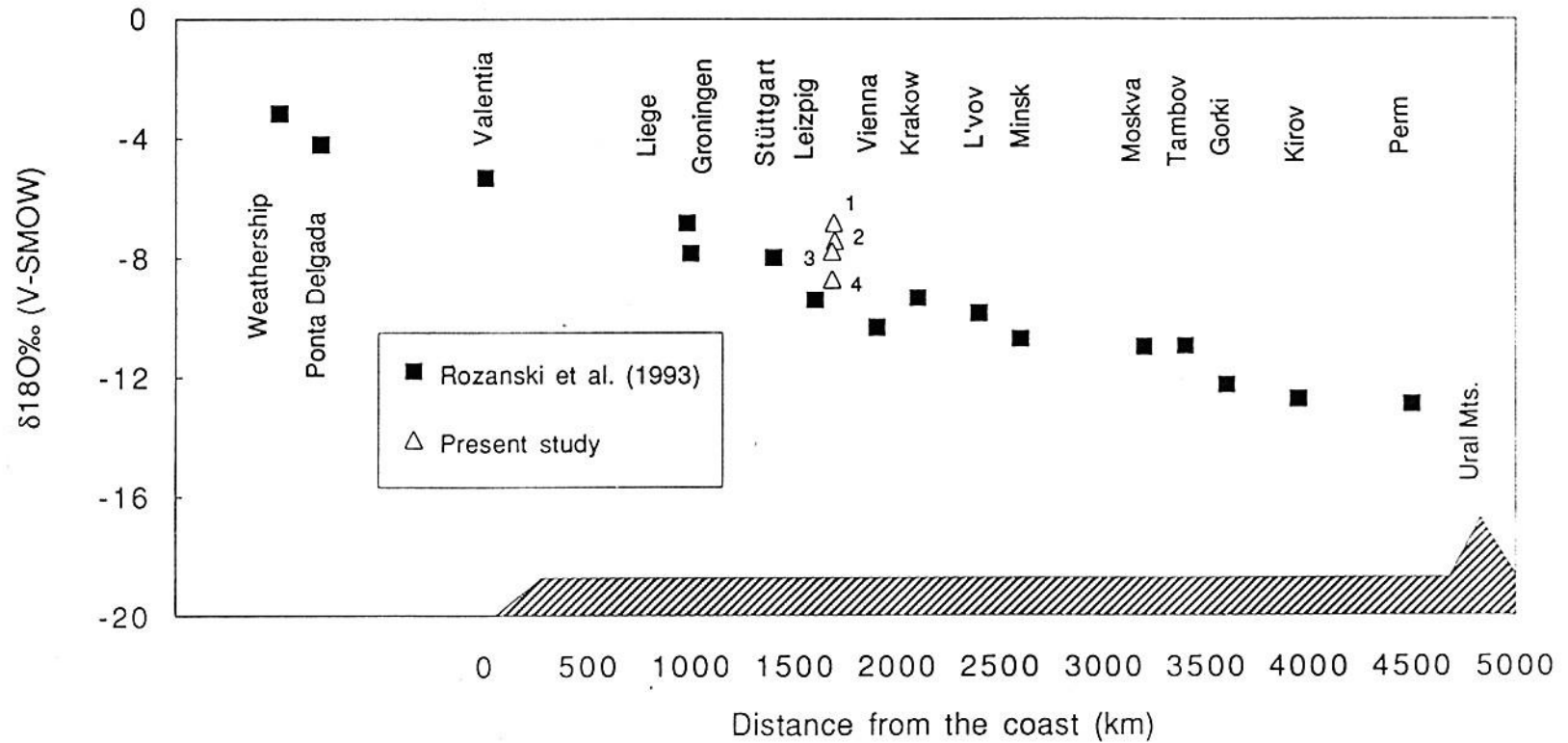
**Esempio:**

<b>Coste atlantiche Francia</b>	<b>-6‰</b>
<b>Longitudine di Parigi</b>	<b>-7‰</b>
<b>Francia Orientale</b>	<b>-8‰</b>
<b>Germania</b>	<b>-8,5 -9‰</b>
<b>Longitudine di Vienna</b>	<b>-10‰</b>
<b>Polonia Meridionale</b>	<b>-11‰</b>

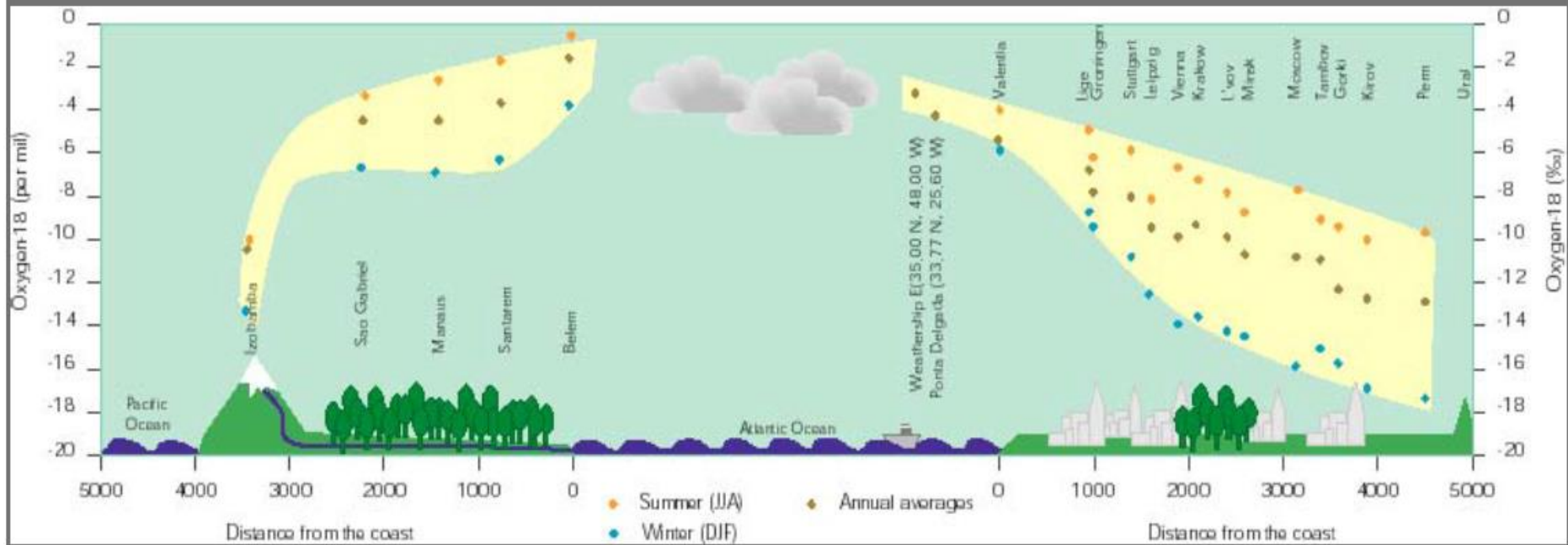
**Azzorre  
Atlantico**

*L. D'Amelio, O. Flora, A. Longinelli*

**Catena  
Urali**



# Continental effect



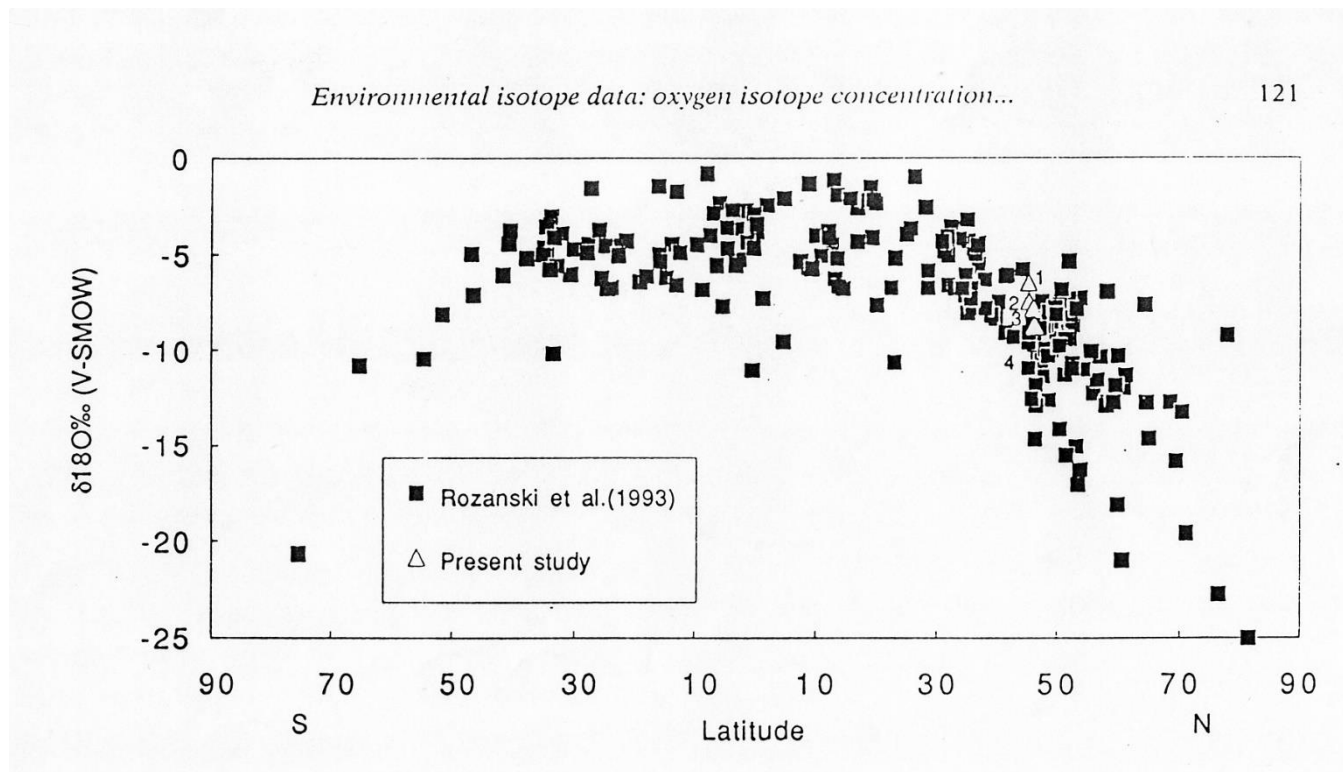
↑  
Seasonal effect



## Effetto Latitudine

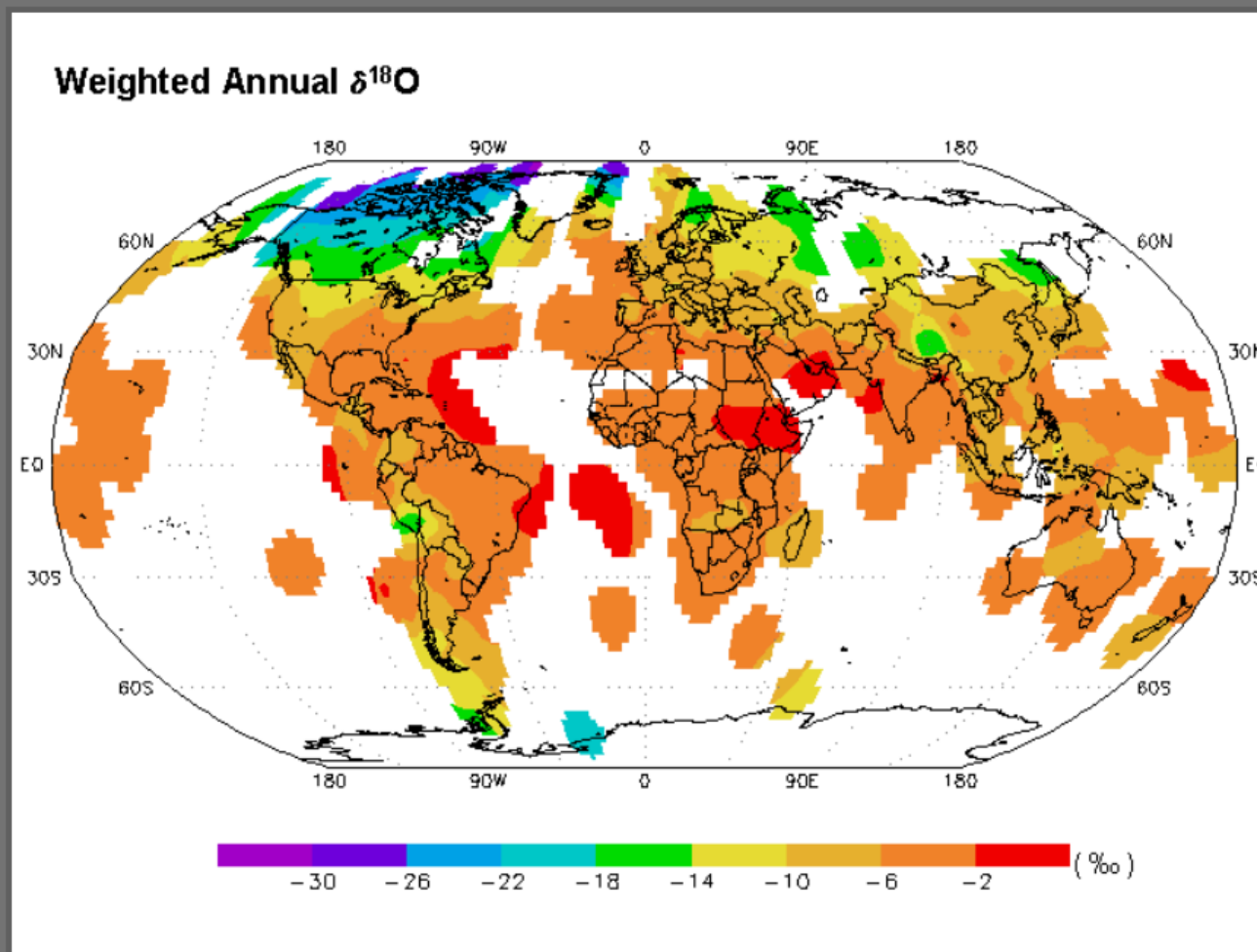
Considerato che la Composizione Isotopica delle precipitazioni è dipendente dalla temperatura, è evidente che **a latitudini maggiori il valore  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  sarà... ..minore** che a latitudini minori, quindi passando dall'equatore ai poli si osserverà un costante impoverimento in isotopi pesanti.

Quando al posto della Latitudine consideriamo la temperatura media annua al suolo gli andamenti sono regolarmente rispettati



La carta mondiale delle precipitazioni mostra questo andamento anche se si possono osservare delle peculiarità per alcune zone che sono influenzate da fattori climatici.

## GNIP Map from International Atomic Energy Agency, Vienna



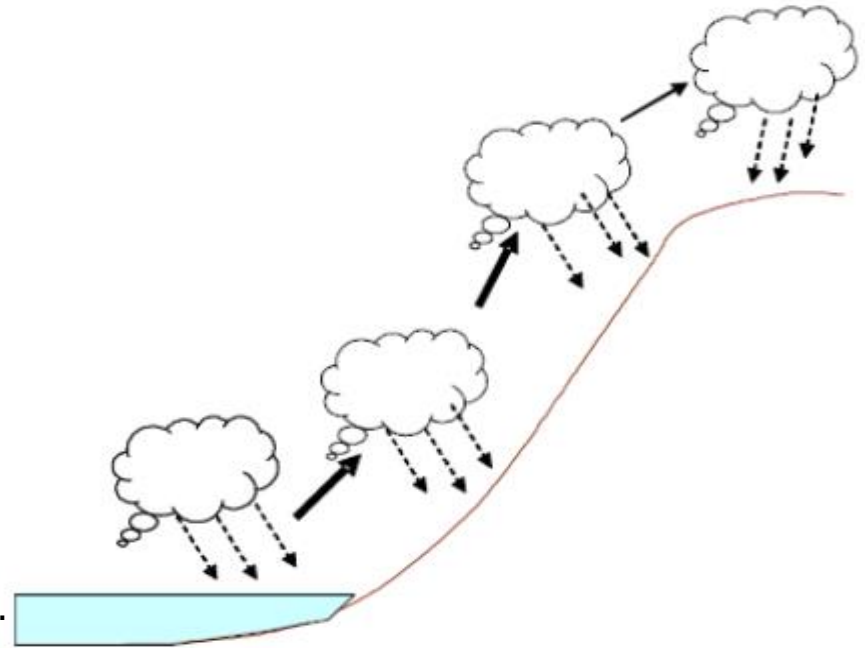
Global Network of Isotopes in Precipitation

## Effetto altitudine

Una massa d'aria che si sposta sulla terraferma e incontra un rilievo tende a scavalcarlo innalzandosi...  
...generalmente poiché le pressioni diminuiscono con l'altitudine, si avrà una espansione adiabatica e, quindi un raffreddamento delle masse di vapore.

Le precipitazioni che derivano per condensazione di questo vapore quali  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  presenteranno?

... **minori** di quelli che si osservano alla base dei rilievi.



Casi particolari si hanno quando la morfologia provoca delle anomalie termiche con inversioni sia della temperatura che dei valori isotopici es. (grandi doline, conche d'alta montagna)

I Gradienti Isotopici maggiormente diffusi sono (**ogni 100 metri di quota**):

$\delta^{18}\text{O}$  da **-0,2 ‰, circa, fino a -0,5 ‰**

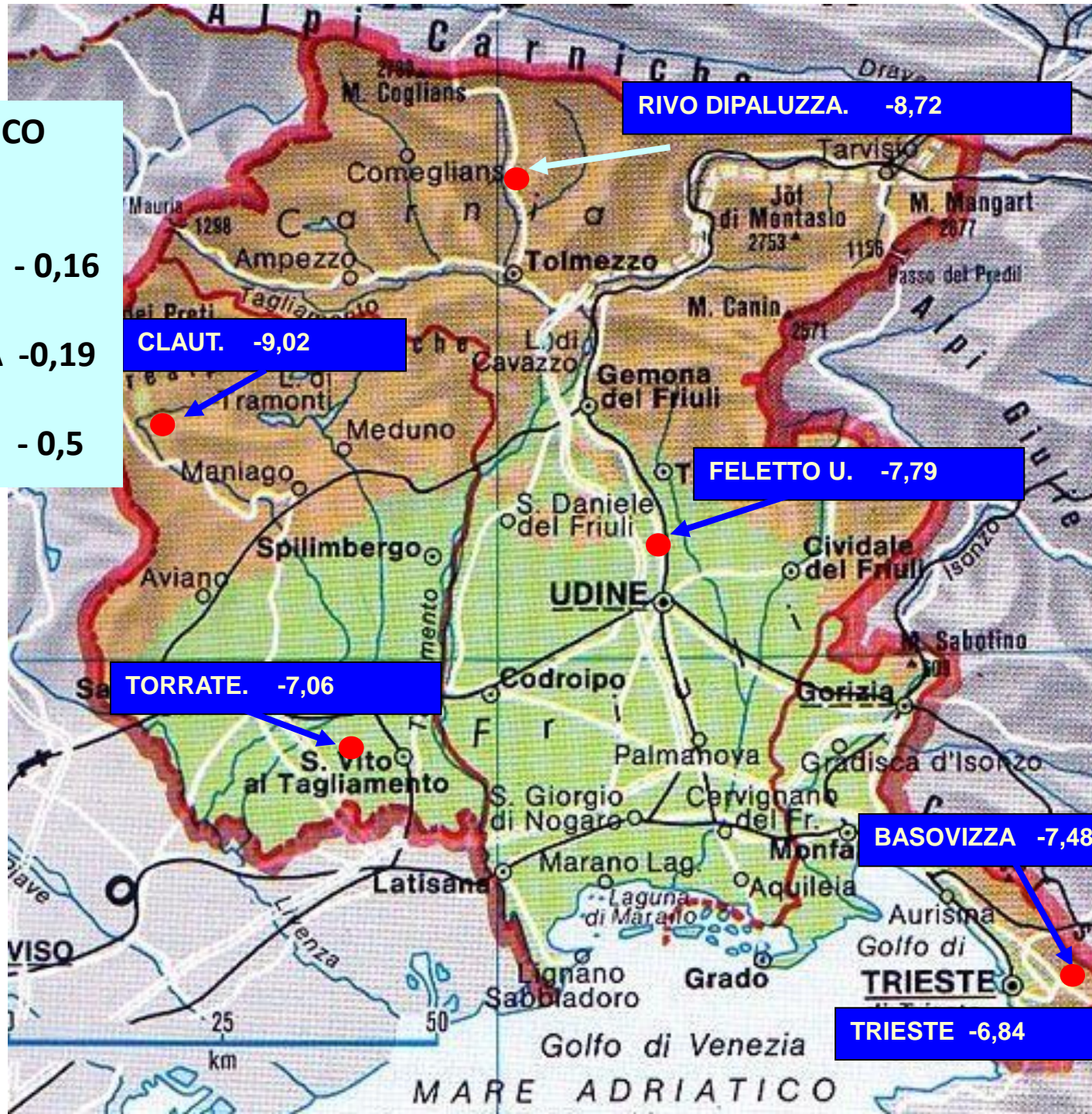
$\delta\text{D}$  da **-1 ‰ fino a -4 ‰**

**GRADIENTE ISOTOPICO  
VERTICALE:**

**TRIESTE – BASOVIZZA - 0,16**

**FELETTO U. – PALUZZA -0,19**

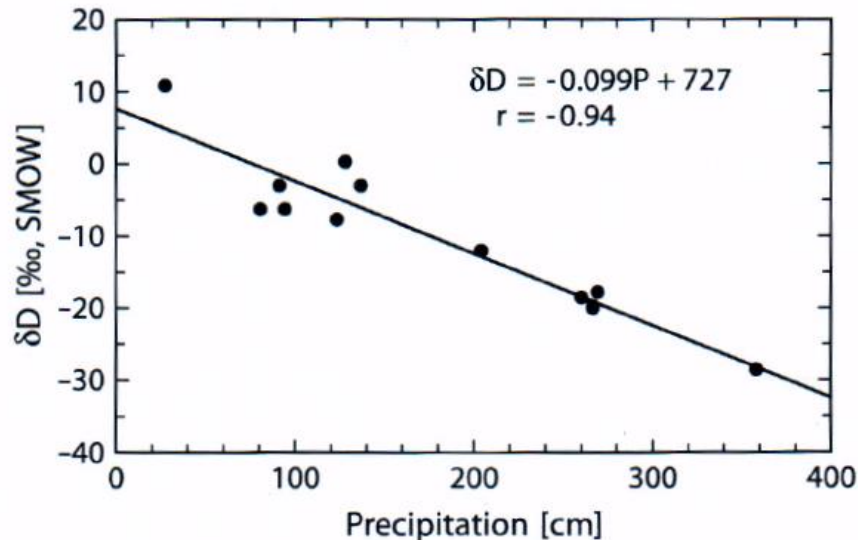
**TORRATE – CLAUT - 0,5**



## Effetto Quantità

Le precipitazioni abbondanti provocano una diminuzione di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  in quanto, generalmente, si ha un abbassamento della temperatura durante periodi di forte piovosità che determina un progressivo e forte impoverimento in isotopi pesanti della massa d'aria.

N,B! In Italia, effetto stagionalità e quantità agiscono nello stesso senso.



**Fig. 3.15** Average  $\delta\text{D}$  values of the annual precipitation from oceanic islands as a function of the average amount of annual rainfall. The island stations are distant from continents, within  $30^\circ$  of the equator and at elevations less than 120 m (after Lawrence and White, 1991)

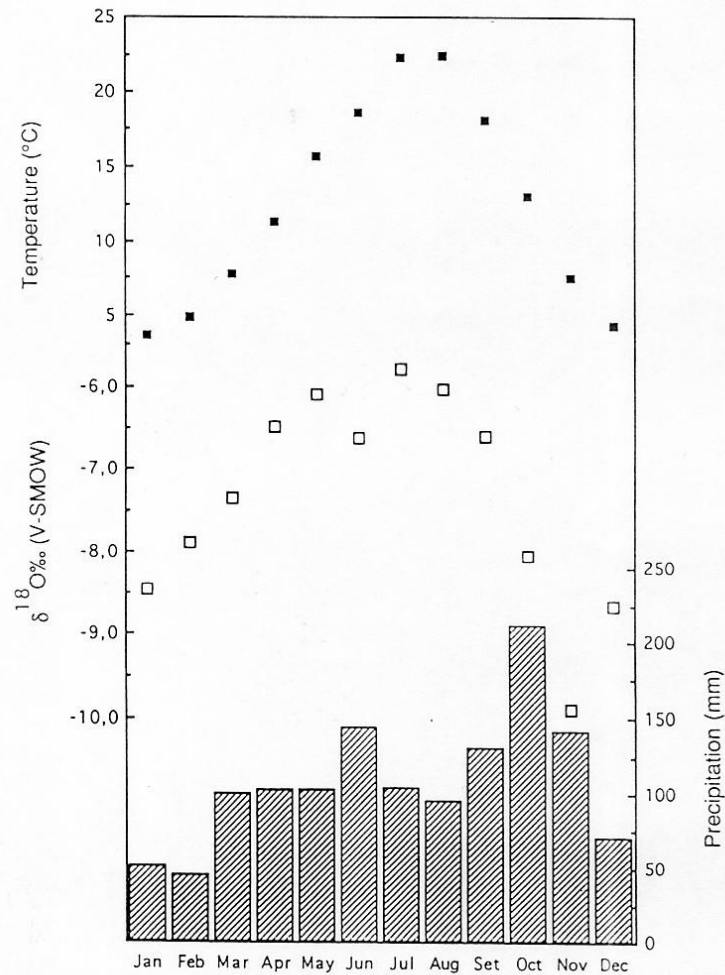


Fig. 4: Pluviometric Basovizza station (Trieste): mean monthly amounts of precipitation in mm are reported by means of the lower hystogram; mean monthly  $\delta^{18}\text{O}$  values are reported as open squares and mean monthly temperatures ( $^{\circ}\text{C}$ ) are reported as solid squares. The mean values of the reported parameters refer to the period from 1987 to 1993.

**Esiste una relazione tra  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  nelle acque di origine meteorica considerato che partecipano allo stesso processo di evaporazione/condensazione?**

**CRAIG (1961)** determinò, in via sperimentale, una relazione lineare tra  $\delta\text{D}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  :

**A 25 °C**                       **$\delta\text{D} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$**     ***Global Meteoric Water Line (GMWL)***

Rozanski *et al.* nel 1993 sulla base dei dati provenienti dalla rete mondiale di controllo delle precipitazioni gestita dall'agenzia atomica (IAEA) di Vienna ottennero le seguenti relazioni:

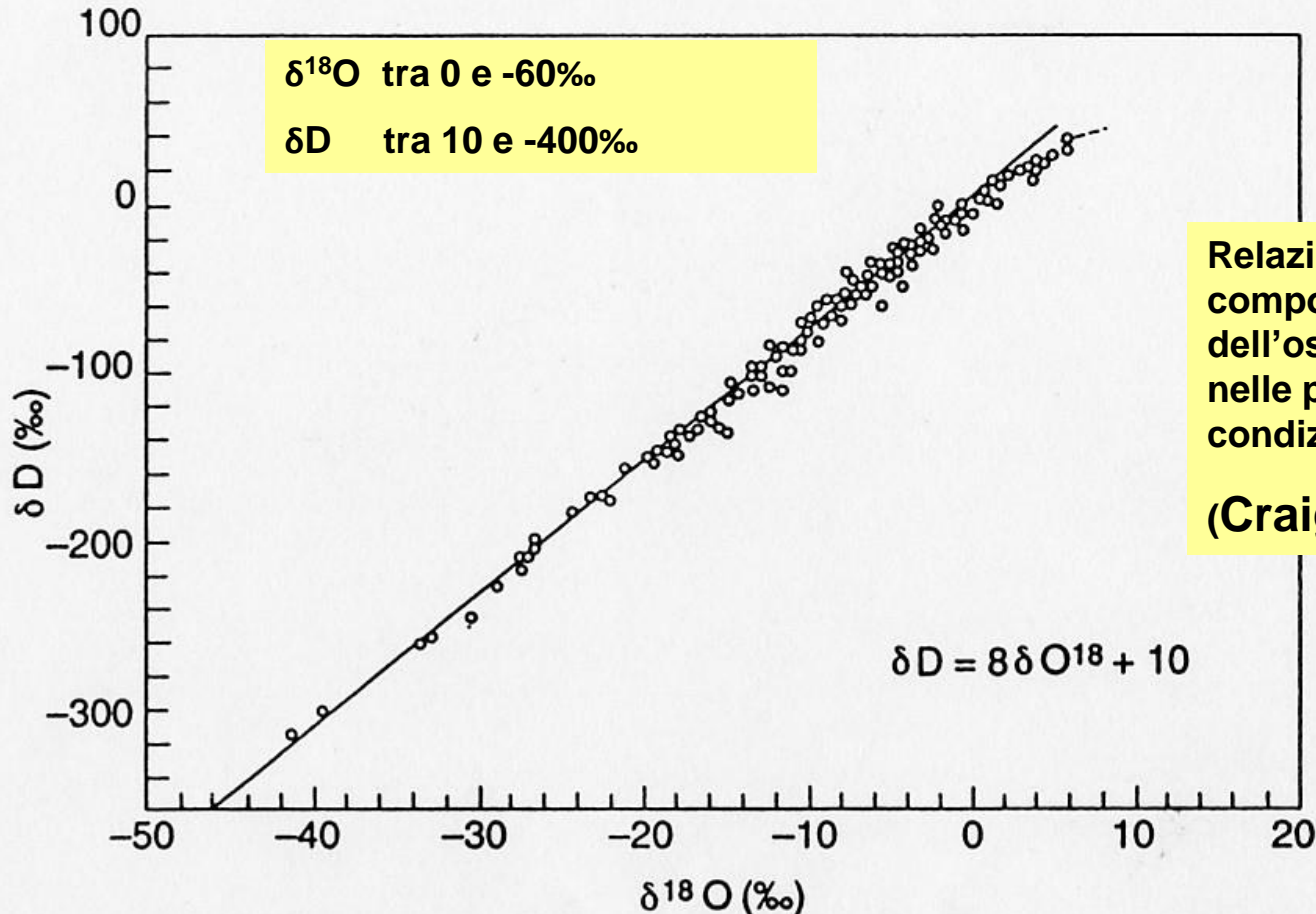
per i valori medi aritmetici

$$\delta\text{D} = (8,17 \pm 0,06) \delta^{18}\text{O} + (10.35 \pm 0,65)$$

per i valori medi ponderati

$$\delta\text{D} = (8,20 \pm 0,07) \delta^{18}\text{O} + (11.27 \pm 0,65)$$

## Global Meteoric Water Line (GMWL)



L'intercetta di GMWL ha un significato fisico, è legata **al frazionamento cinetico (umidità < 100%)**



Il **coefficiente angolare,  $\alpha$** , corrisponde con buona approssimazione al rapporto fra i fattori di frazionamento di D e O nel processo di condensazione (tipo Rayleigh) in condizioni di equilibrio a ca. 25°C:

$$\alpha_D/\alpha_O$$

che però varia al variare della temperatura

T(°C)	0	10	20	30
$\alpha_D/\alpha_O$	9,2	8,8	8,1	7,7

Questo fatto implica che **questi processi avvengono in equilibrio isotopico (100 % di umidità).**

Vi sono anomalie nel dato sperimentale in alcune zone (Mediterraneo), dove le masse d'aria subiscono frazionamenti cinetici porta ad una differenziazione dei rapporti isotopici nelle due fasi fra  $\delta D$  e  $\delta^{18}O$ .

**Quando l'evaporazione avviene in condizioni non di equilibrio, si avrà un abbassamento della pendenza della retta.**

Dansgaard (1954) definì l'**intercetta di GMWL** come «**eccesso di deuterio**»

$$d = \delta D - 8 \delta^{18}O$$

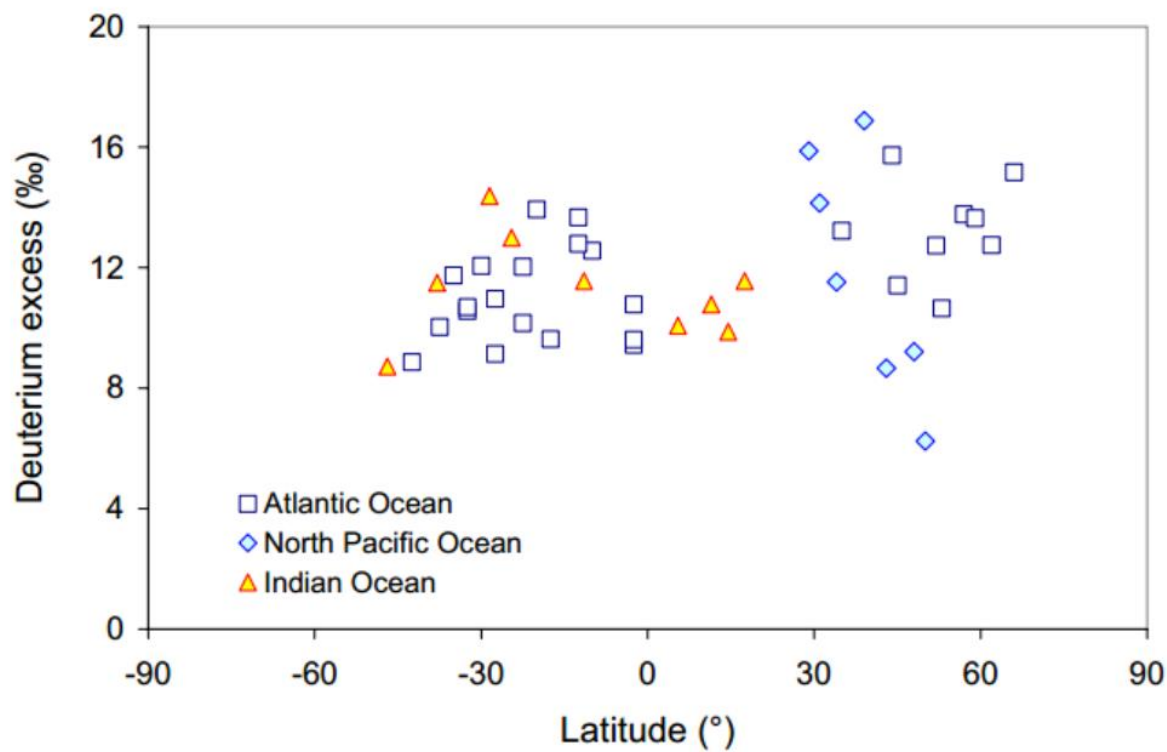
Può essere usato **per identificare processi che avvengono non in condizioni di equilibrio**, essendo una deviazione dalle condizione «ideale» rappresentata dalla linea delle acque meteoriche

L'**eccesso di deuterio** è correlato alle condizioni fisiche, umidità relativa, temperatura dell'aria e della superficie dell'oceano, velocità del vento nella zona dove si è originata la massa d'aria che ha portato alla precipitazione.

L' **eccesso di deuterio** è un buon tracciante delle origini delle precipitazioni.

Ad es. un vapore originatosi dal Mediterraneo orientale presenta valori molto alti di eccesso di deuterio (fino a 22 ‰).

Valori tra 5 e 15 ‰ sono caratteristici di basse-medie latitudini che ricevono precipitazioni da aree oceaniche tropicali e subtropicali.



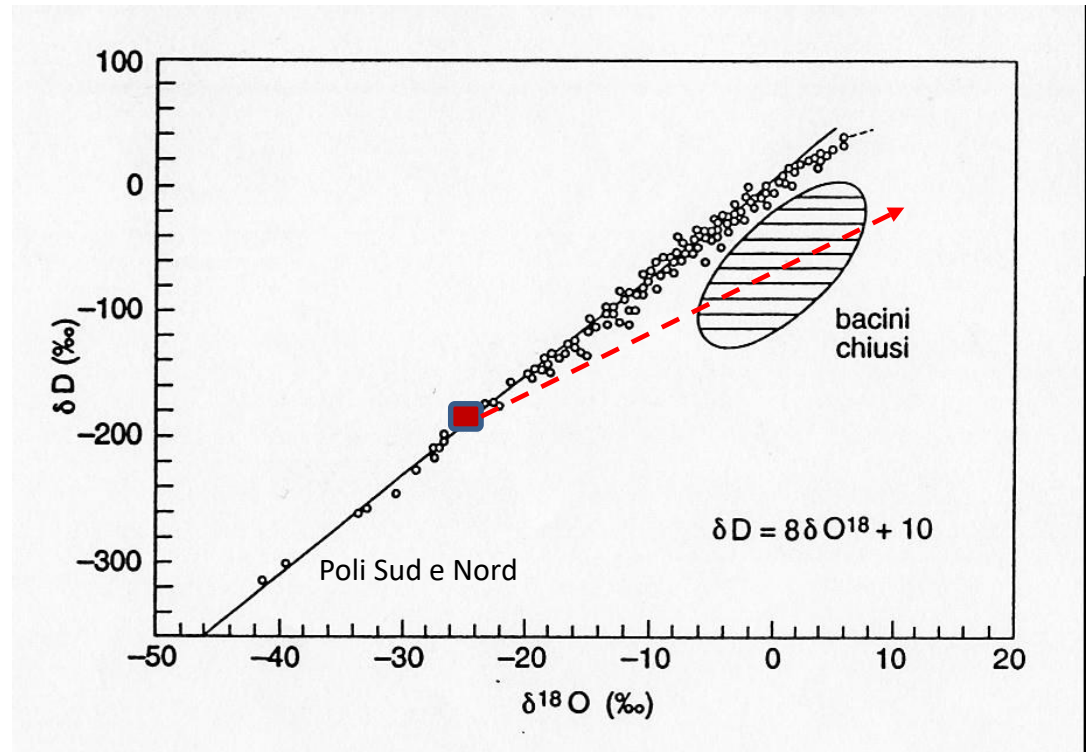
*Valori di eccesso di deuterio per precipitazioni provenienti dall'Oceano Atlantico, dal Pacifico del nord e dall'Oceano Indiano (Froehlich et al 2002).*

## Bacini evaporanti

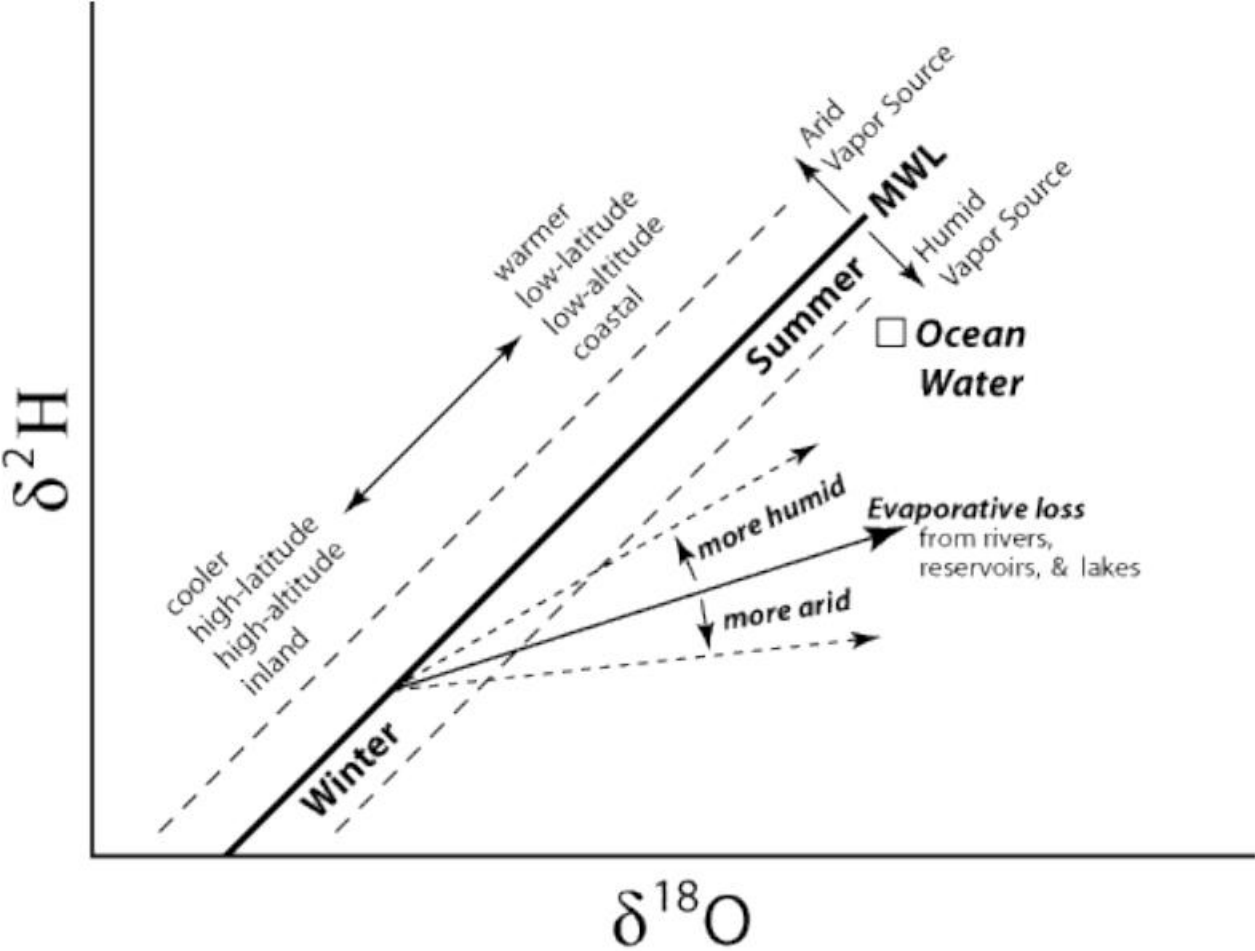
L'evaporazione nei bacini chiusi non avviene in equilibrio isotopico (l'allontanamento dall'equilibrio è in percentuale maggiore per la forma  $\text{HH}^{18}\text{O}$  che per  $\text{HD}^{16}\text{O}$ ).

Facendo evaporare un'acqua con composizione isotopica  $\delta\text{D}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  che cade sulla retta rappresentativa delle acque meteoriche si osserva un **maggior arricchimento in  $^{18}\text{O}$  rispetto a D.**

Se si continua a determinare la composizione isotopica dell'acqua residua durante l'evaporazione, si osserva che i punti si dispongono su **una retta con coefficiente angolare diverso da quella delle precipitazioni.**



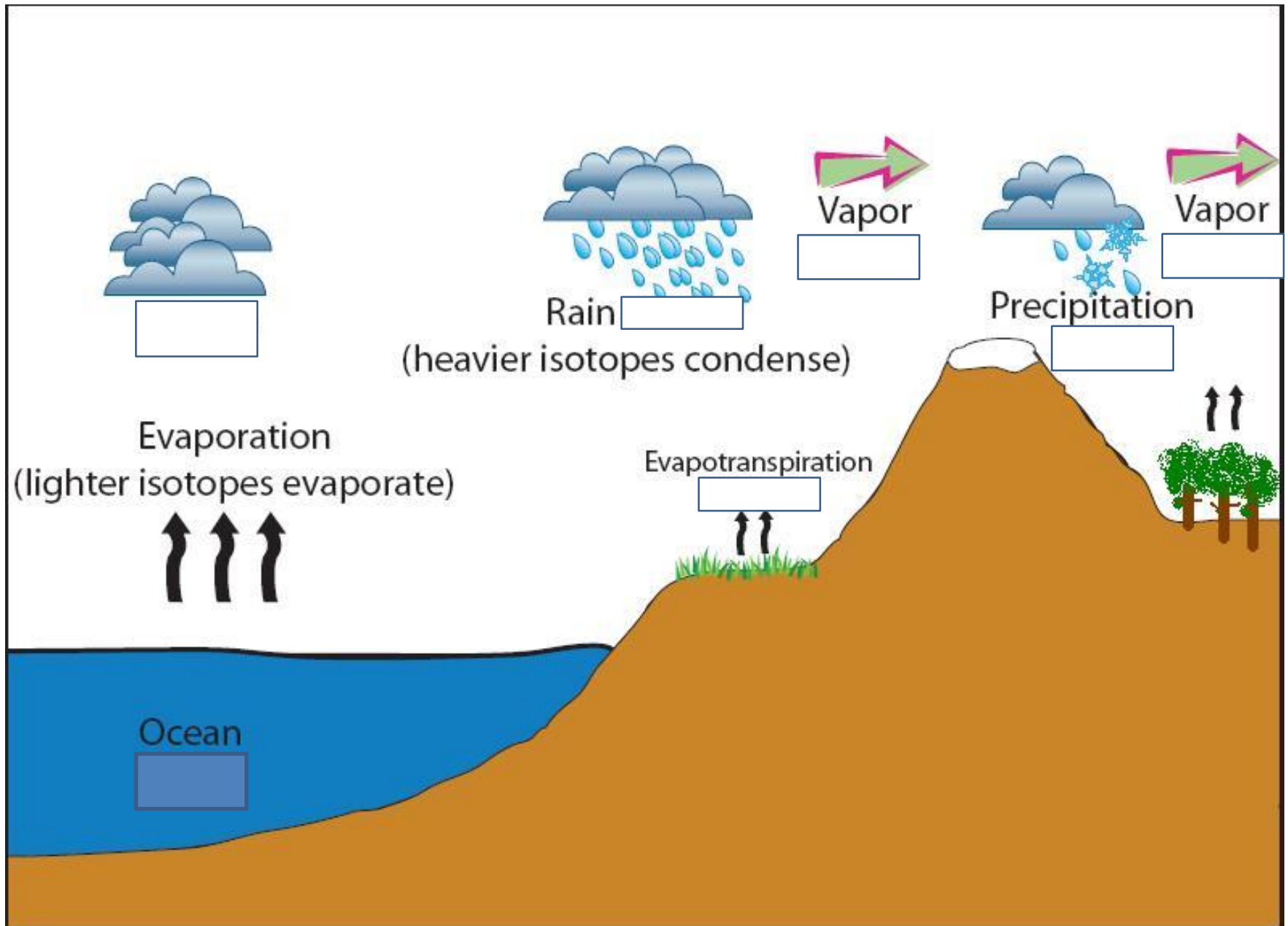
# Global meteoric water line



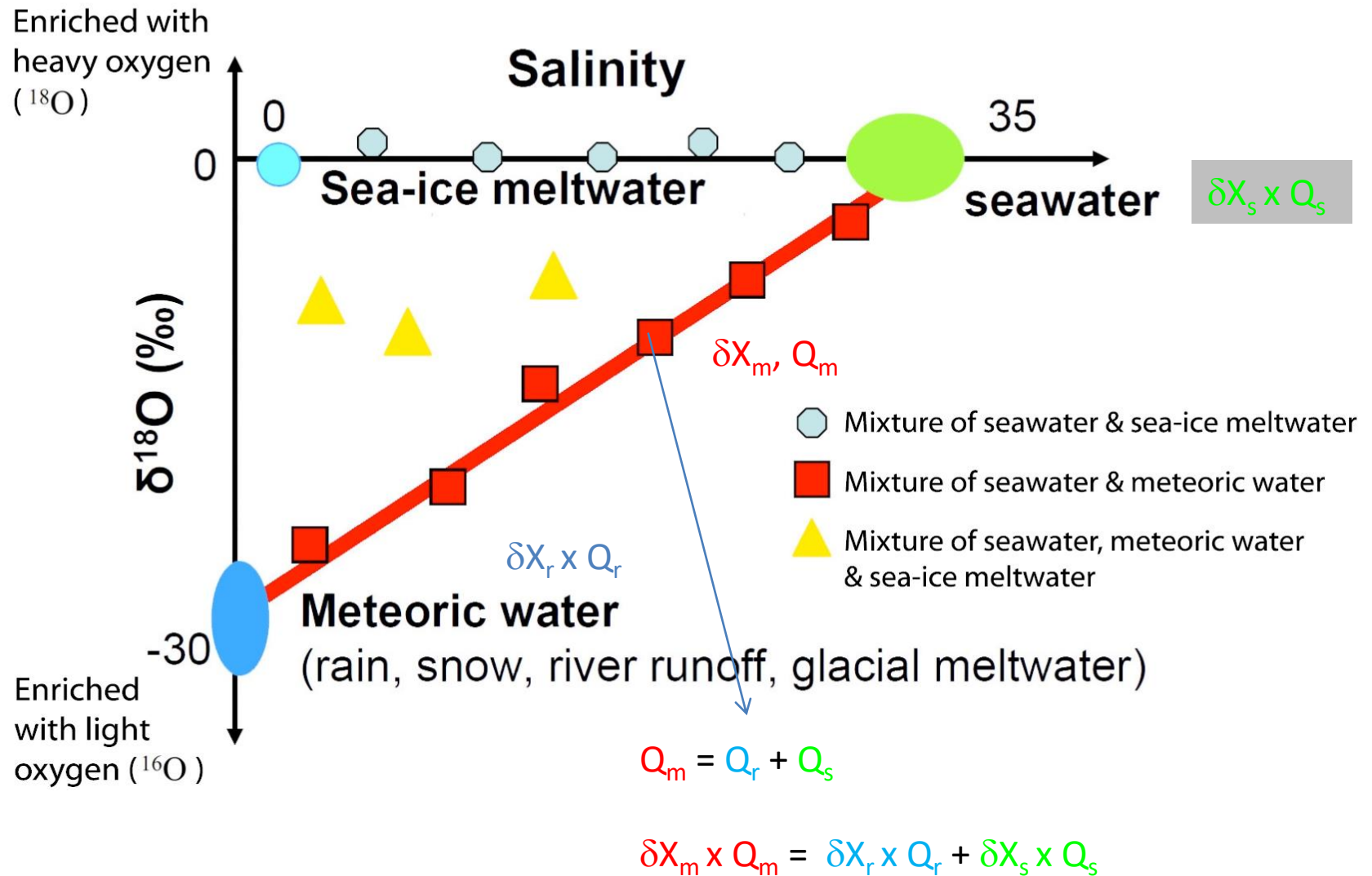
## Riassumendo

1. La composizione isotopica delle precipitazioni è legata alla **temperatura di formazione.**
2. **Le precipitazioni hanno un contenuto in isotopi pesanti, in genere, inferiore a quello dell'acqua oceanica**, salvo casi particolari (precipitazioni in aree tropicali o estive in aree temperate con evaporazione parziale delle gocce).
3. C'è una correlazione lineare tra  $\delta D$  e  $\delta^{18}O$  nelle precipitazioni con **coefficiente angolare 8 (Craig, 1961).**
4. **Le acque di origine meteorica che hanno subito una evaporazione sono riconoscibili** in quanto i punti rappresentativi si collocano a destra nel grafico della GMWL

# Test



# How to use **oxygen isotope composition ( $\delta^{18}\text{O}$ )** to quantify the fresh water compositions







**STUDIO PER LA VALUTAZIONE SULL'ORIGINE ANTROPICA O  
NATURALE DELLE SPECIE CHIMICHE CHE SUPERANO LA  
CONCENTRAZIONE SOGLIA NELLE ACQUE SOTTERRANEE DELLA  
CASSA DI COLMATA DEL PORTO DI MONFALCONE**



***Committente: Genio Civile ed Opere Marittime, Trieste***

***Esecutore: Dipartimento di Matematica & Geoscienze, Università di Trieste***

Tabella 2

**ANALITI FUORI LIMITE NELLE ACQUE DI FALDA**  
(in colore giallo i campioni aventi valori eccedenti la normativa vigente)

Analita	solfati	arsenico	ferro	manganese	nichel	piombo	boro	PCB	1,2,3- tricloropropano	1,2- dibromoetano	clorofornio	benzo[a]pirene	benzo[g,h,i]perilene
Unità	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Limite Max	250000	10	200	50	20	10	1000	0.01	0.001	0.001	0.15	0.01	0.01
sondaggio													
1	1340000	16.3	2470	2650	74.7	0.28	1960	0.011200	<0.0312	<0.0263	0.0810	0.0133	0.00675
11	2010000	5.47	3790	2430	40.5	0.46	3030	0.000457	<0.0312	<0.0263	<0.0244	0.0144	0.00825
13	5160000	9.66	7990	3860	46.7	0.28	6390	<0.000508	<0.0312	<0.0263	<0.0244	0.0191	0.0139
16	4140000	15.8	1600	2380	39.3	0.35	7070	<0.000508	<0.0312	<0.0263	<0.0244	0.00371	0.00282
20	1090000	13.1	336	1670	20.6	37.80	6730	<0.000508	<0.0312	<0.0263	<0.0244	0.00371	0.00282
25	654000	11.2	78	703	16.0	0.34	916	<0.000508	<0.0312	<0.0263	<0.0244	0.00371	0.0112
33	4660000	15.6	5680	2630	65.6	18.00	6480	<0.000508	<0.0312	<0.0263	<0.0244	0.00371	0.00282
35	2550000	4.05	3720	1910	19.2	<0.21	3650	<0.000508	<0.0312	<0.0263	<0.0244	0.00371	0.00282
37	1480000	14.7	390	500	3.5	0.53	1860	<0.000508	<0.0312	<0.0263	<0.0244	<0.00185	<0.00141
47	2350000	3.35	1920	1910	7.8	0.31	3690	<0.000508	<0.0312	<0.0263	<0.0244	<0.00185	<0.00141
54	3120000	6.33	444	515	7.3	0.37	3470	<0.000508	<0.0312	<0.0263	<0.0244	<0.00185	<0.00141
60	3550000	1.3	21.9	334	6.8	0.27	4300	<0.000508	<0.0312	<0.0263	<0.0244	0.00371	0.00282
78	721000	1.98	1700	194	1.8	<0.21	5050	0.011500	<0.0312	<0.0263	0.1740	<0.00185	<0.00141
81	2780000	11.6	5870	431	5.2	0.37	4940	<0.000508	<0.0312	<0.0263	<0.0244	<0.00185	<0.00141
84	3430000	2.1	446	207	8.6	<0.21	2910	<0.000508	<0.0312	<0.0263	<0.0244	0.00371	0.00282
86	402000	3.07	169	320	2.2	0.22	379	<0.000508	<0.0312	<0.0263	0.1770	<0.00185	<0.00141

*Tabella 1.1-1 - Concentrazioni dei contaminanti inorganici ed organici, riportate nel P.d.C. (2010); evidenziate le specie che superano i valori soglia della normativa*

# I punti di campionamento/monitoraggio



14 piezometri accessibili dei 16 precedentemente utilizzati nel PdC.

Tre di questi (PZ16, PZ35 e PZ84), ubicati nel settore orientale della Cassa, risultavano sommersi dagli specchi d'acqua formatisi nel tempo e non raggiungibili, ad eccezione del PZ35 accessibile anche se parzialmente sommerso.





Misurazione  
del livello  
della falda



log di pozzo con  
sonda CTD

# Campionamento delle acque sotterranee in condizioni statiche

GENNAIO 2012



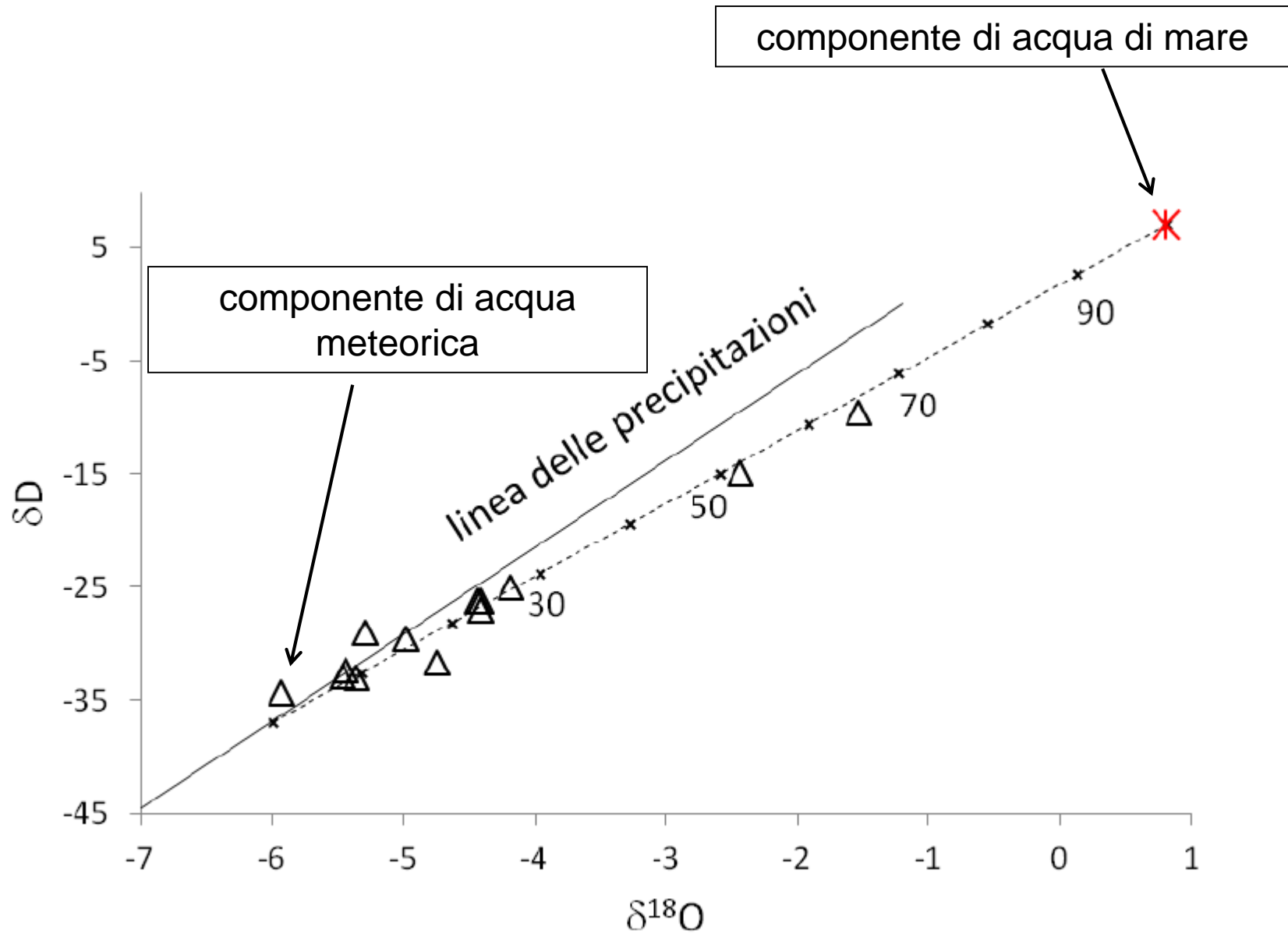
Campionamento a quota delle acque di falda con *bailer*



Eh, pH, T e conducibilità elettrica (in campo)

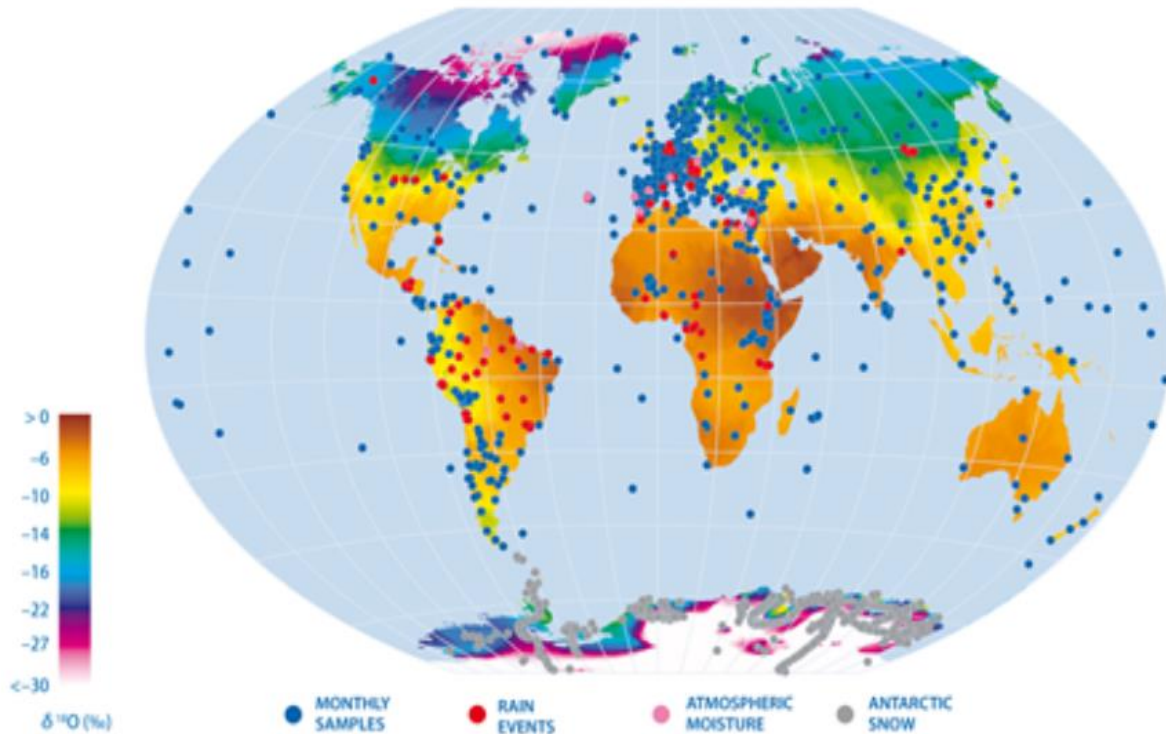
Analisi in laboratorio dei cationi ed anioni maggiori e dei metalli in tracce previa filtrazione

# Il mescolamento tra componenti saline e dolci



# GLOBAL NETWORK OF ISOTOPES IN PRECIPITATION (GNIP)

WMO (World Meteorological Organization) IAEA (International Atomic Energy Agency)

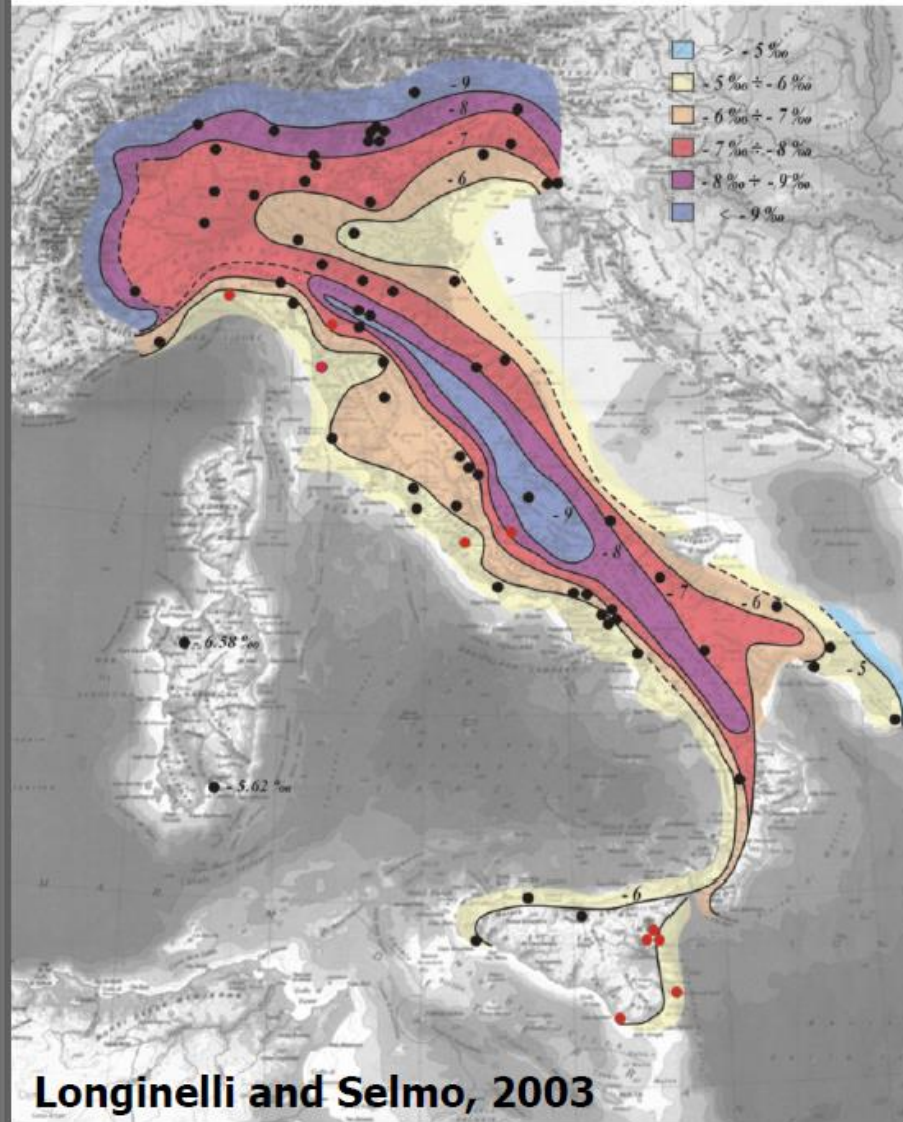


distribuzione globale del  $\delta^{18}\text{O}$  ottenuta per interpolazione delle medie annuali a lungo termine delle stazioni del GNIP (ca. 700)



# Italian precipitation map

L. A., S. E. / *Journal of Hydrology* 270 (2003) 75-88



$\delta D = 7.61 \delta^{18}O + 9.21$   
**Global Meteoric Water Line (GMWL)**  
**Per l'Italia (n=77)**

**Valore medio per il  
gradiente isotopico  
verticale: 0.02 ‰/100 m**

Variabilità dei valori  
medi della  
composizione  
isotopica delle piogge  
in Italia

# Applicazioni a studi di idrologia - 1

## FASE 1 : Acquisizione dati pluviometrici

Fondamentale disporre di:

- 1) Composizione isotopica media annua ponderata delle precipitazioni nell'area di studio
- 2) Gradiente isotopico verticale.
  - a) E' necessario disporre di alcuni pluviometri opportunamente ubicati in aree e quote diverse.
  - b) Misurare la composizione isotopica mensile di pioggia per un periodo minimo di 1-2 anni
  - c) Riferire le misure alla quantità di acqua caduta mensilmente

## PLUVIOMETRO PER ANALISI ISOTOPICHE



## Applicazioni a studi di idrologia - 2

### FASE 2: Studio dell'acquifero

1) Composizione isotopica mensile per 1 anno per variazioni nel tempo



2) Composizione media annua acquifero + composizione media annua precipitazione e gradiente verticale

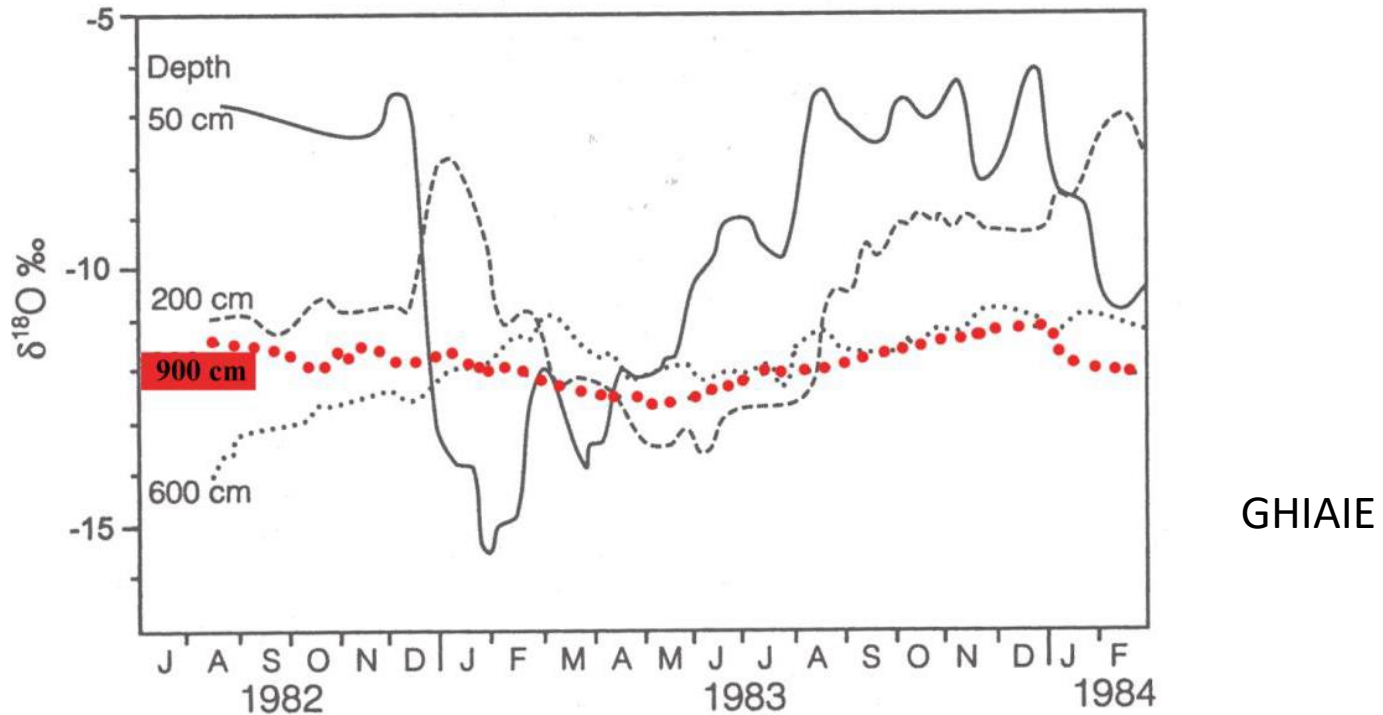


Quota media di ricarica dell'acquifero e...

...profondità e lunghezza del circuito idrologico in base all'ampiezza delle variazioni isotopiche stagionali dell'acquifero stesso.

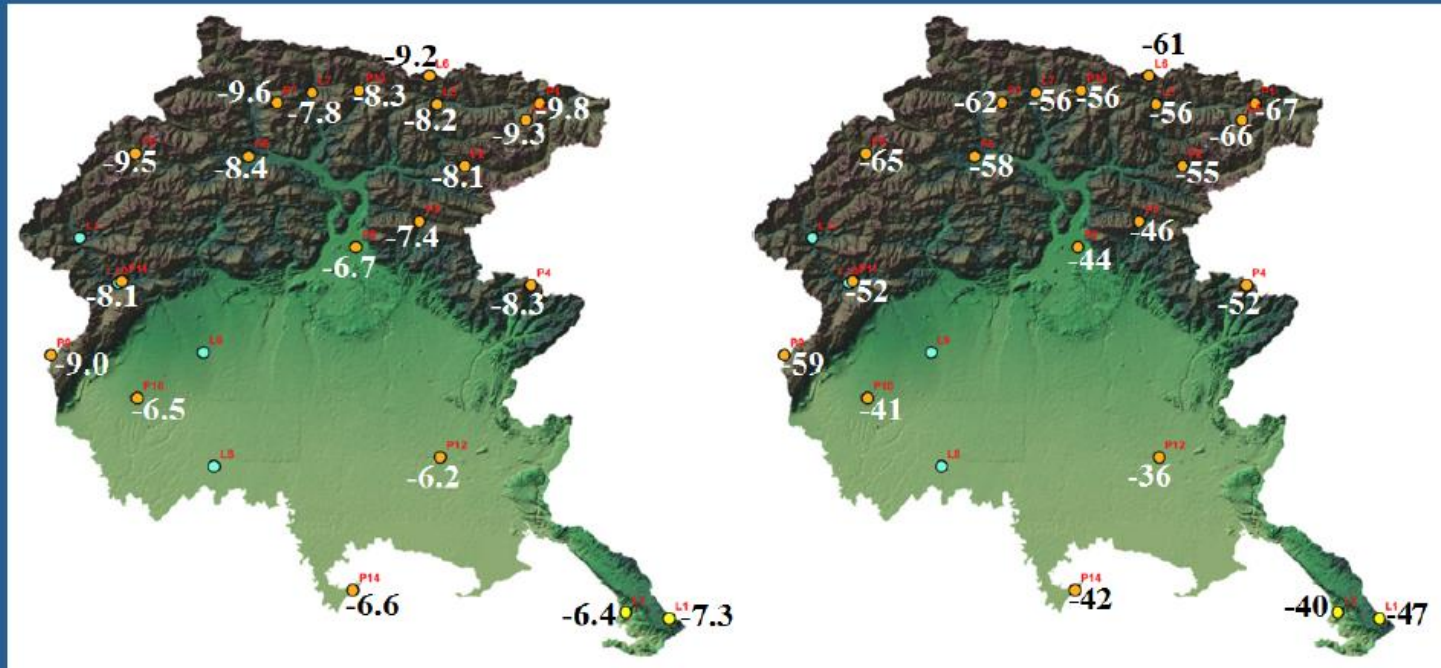
Acquiferi superficiali che risentono di una ricarica diretta ad opera delle precipitazioni locali possono registrare variazioni della composizione isotopica nelle diverse stagioni.

Tali variazioni stagionali di solito non si registrano invece negli acquiferi più profondi.



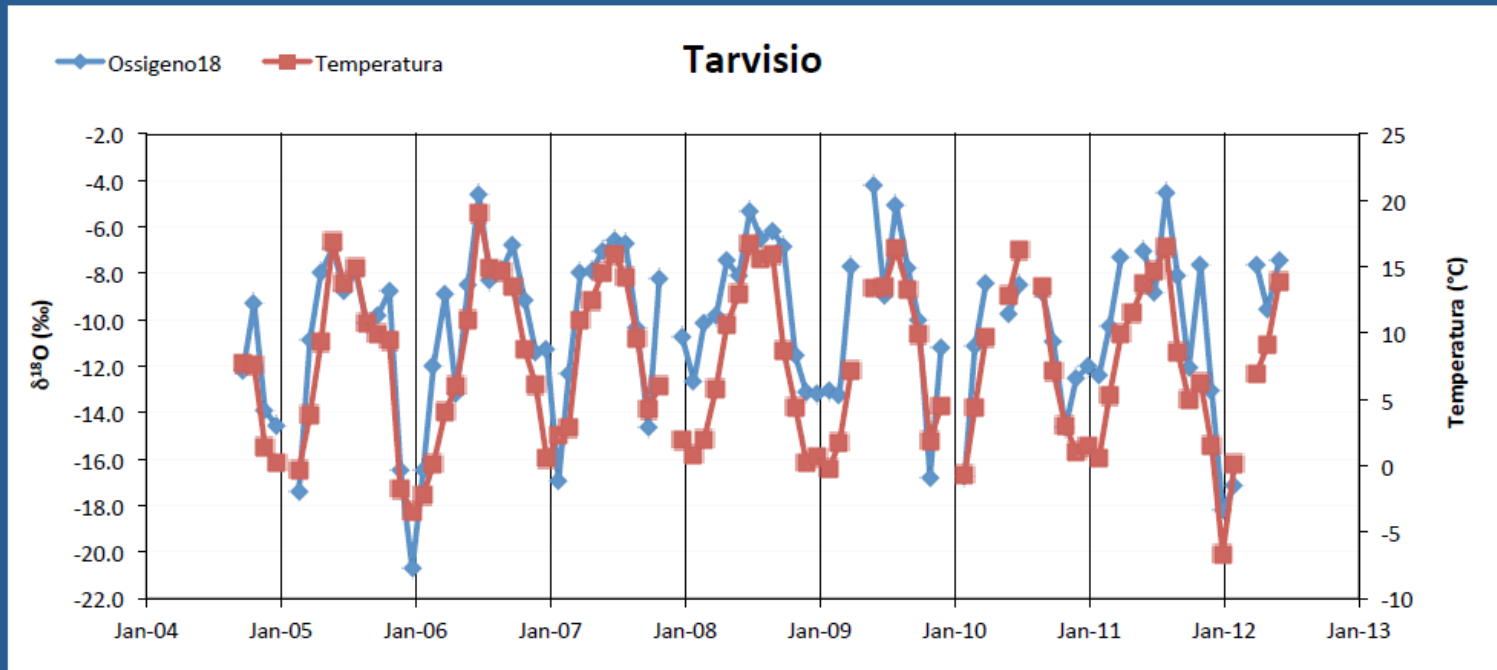
Attenuazione dei valori stagionali a varie profondita'

## $\delta^{18}\text{O}$ , $\delta\text{D}$ NELLE PIOGGE DEL FRIULI-VENEZIA GIULIA



**Valori medi del  $\delta^{18}\text{O}$**   
(pluriannuali pesati per la  
quantità di precipitazioni)

**Valori medi del  $\delta\text{D}$**   
(pluriannuali pesati per la  
quantità di precipitazioni)



Temperature medie mensili pesate per la quantità precipitazione

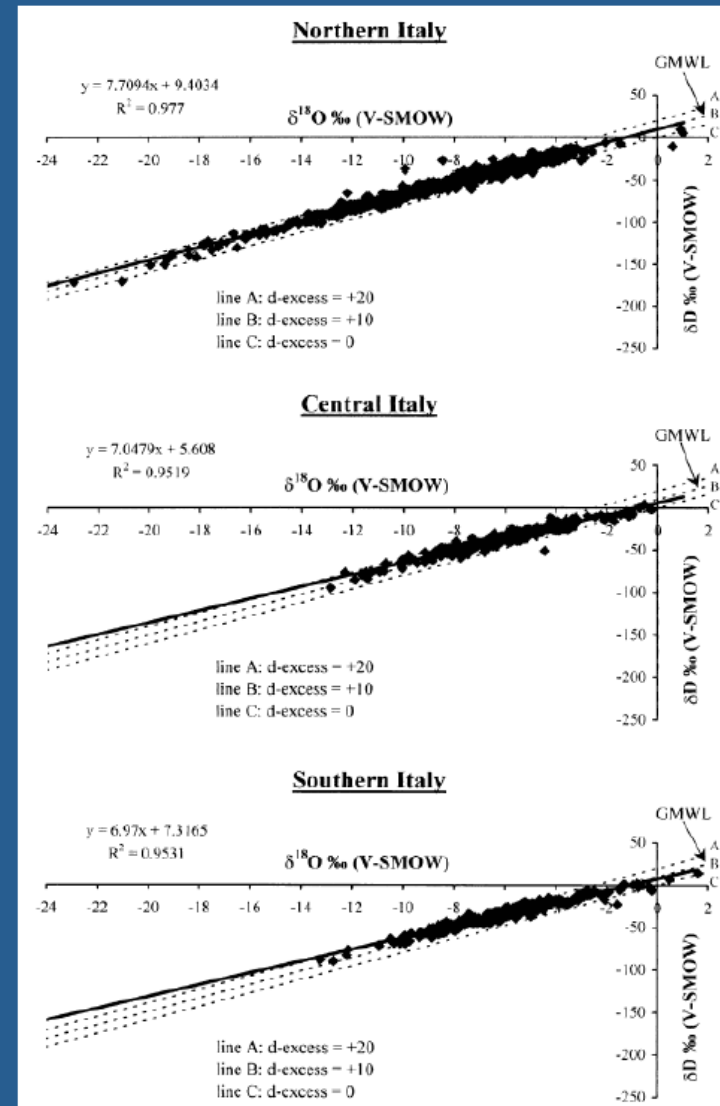
# LINEA DELLE ACQUE METEORICHE LOCALI

$$\delta D = 7.71 * \delta^{18}O + 9.40$$

Longinelli e Selmo, 2003

$$\delta D = 7.98 * \delta^{18}O + 10.62$$

Presente studio





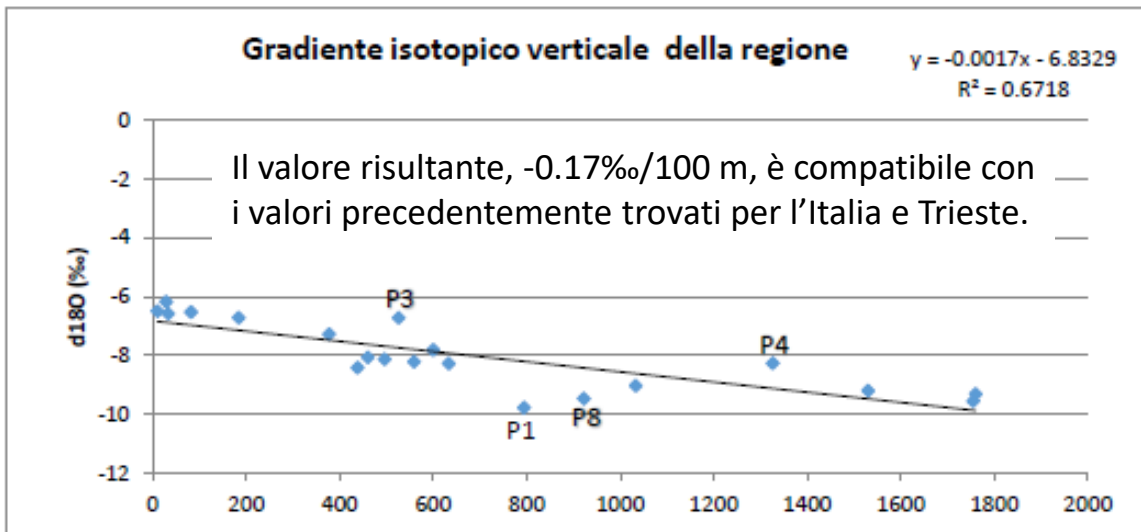


Fig.6.3-1: variazione del  $\delta^{18}\text{O}$  (valori medi totali pesati per la quantità di precipitazione) all'aumentare della quota.

La variazione negativa del  $\delta^{18}\text{O}$  con l'aumentare della quota è rispettata.

Eccezione per casi particolari: il sito P1 (Tarvisio) o P8 (Forni di Sopra): si tratta di fenomeni di inversione termica, quindi una caratteristica intrinseca della zona.

Per quanto riguarda P3 (Musi) e P4 (Matajur) l'andamento anomalo si può attribuire ad una perdita di campione nevoso.

Sono bene evidenziate le oscillazioni stagionali (valori più negativi nei mesi invernali), con un picco negativo nel mese di febbraio e valori meno negativi nei mesi di luglio e agosto.

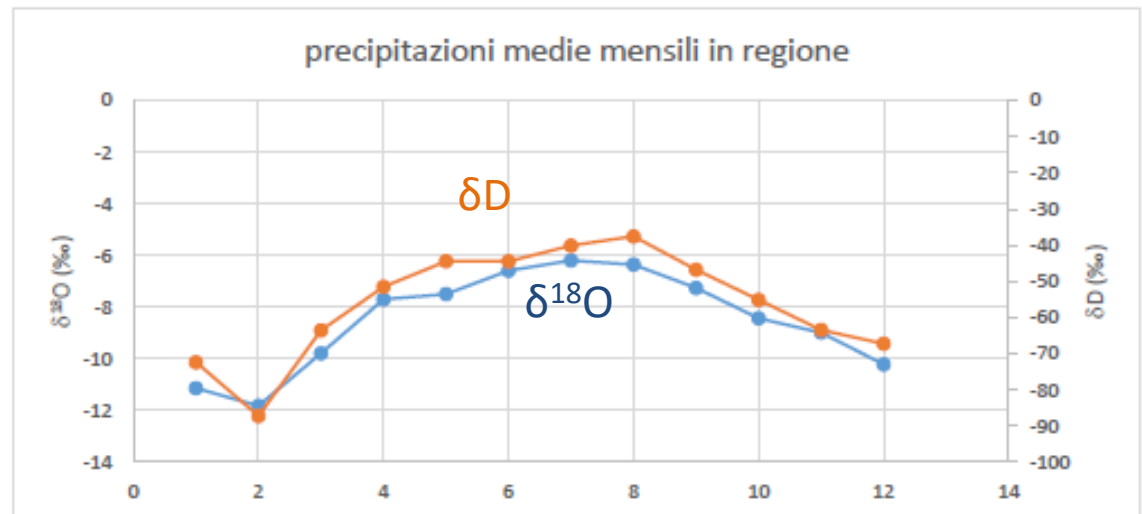


Fig. 6.1-2: Valori medi pluriannuali di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  mediati su tutti i pluviometri

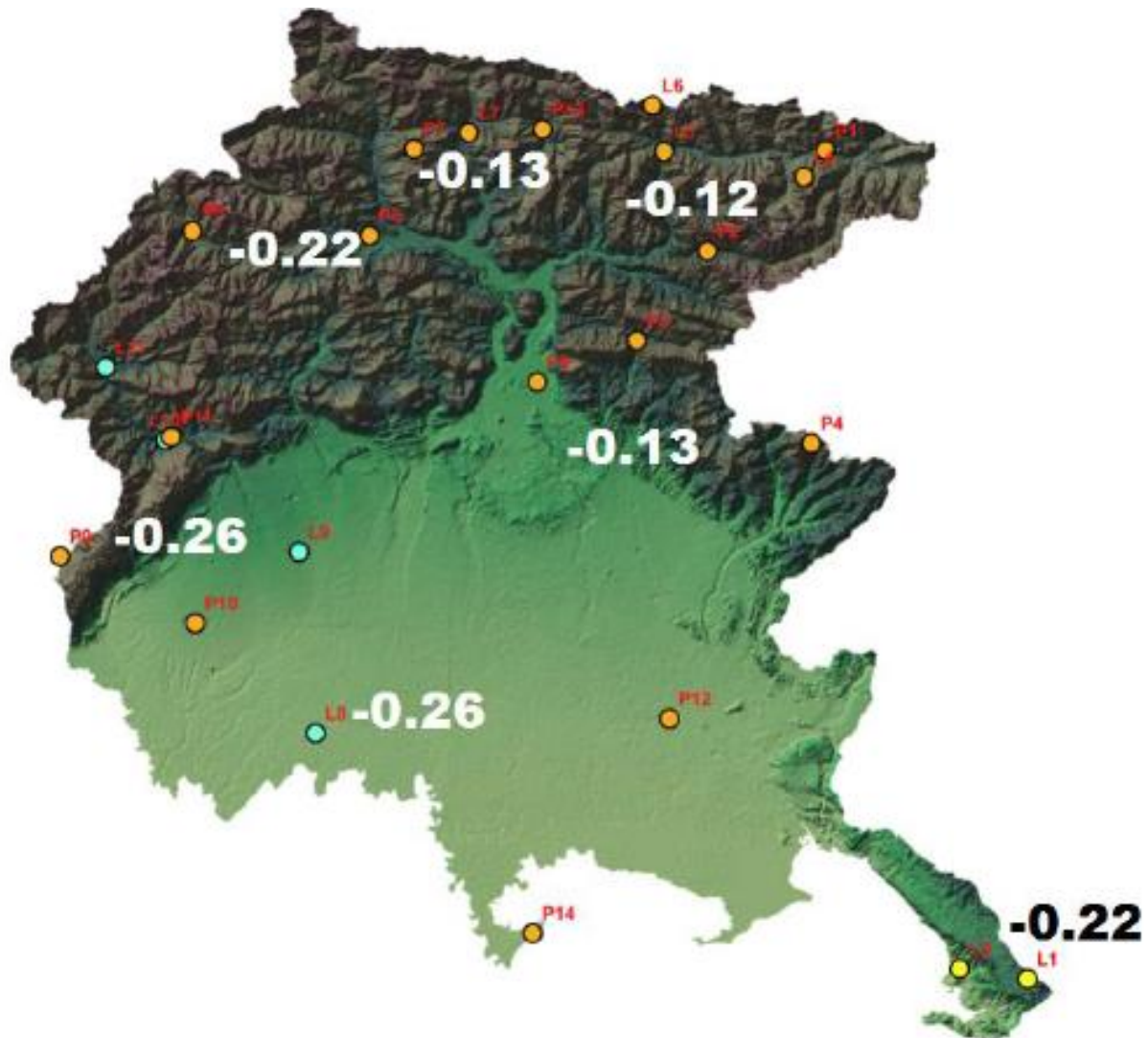


Fig. 6.6-3: gradienti a livello locale

Per il calcolo del gradiente sono stati utilizzati i valori medi totali pesati. Si nota una diminuzione del gradiente andando dalla costa verso l'interno e in generale su una direttrice SW-NE.

## Caratterizzazione chimico-fisica delle acque del bacino di Salcano (F.Isonzo)

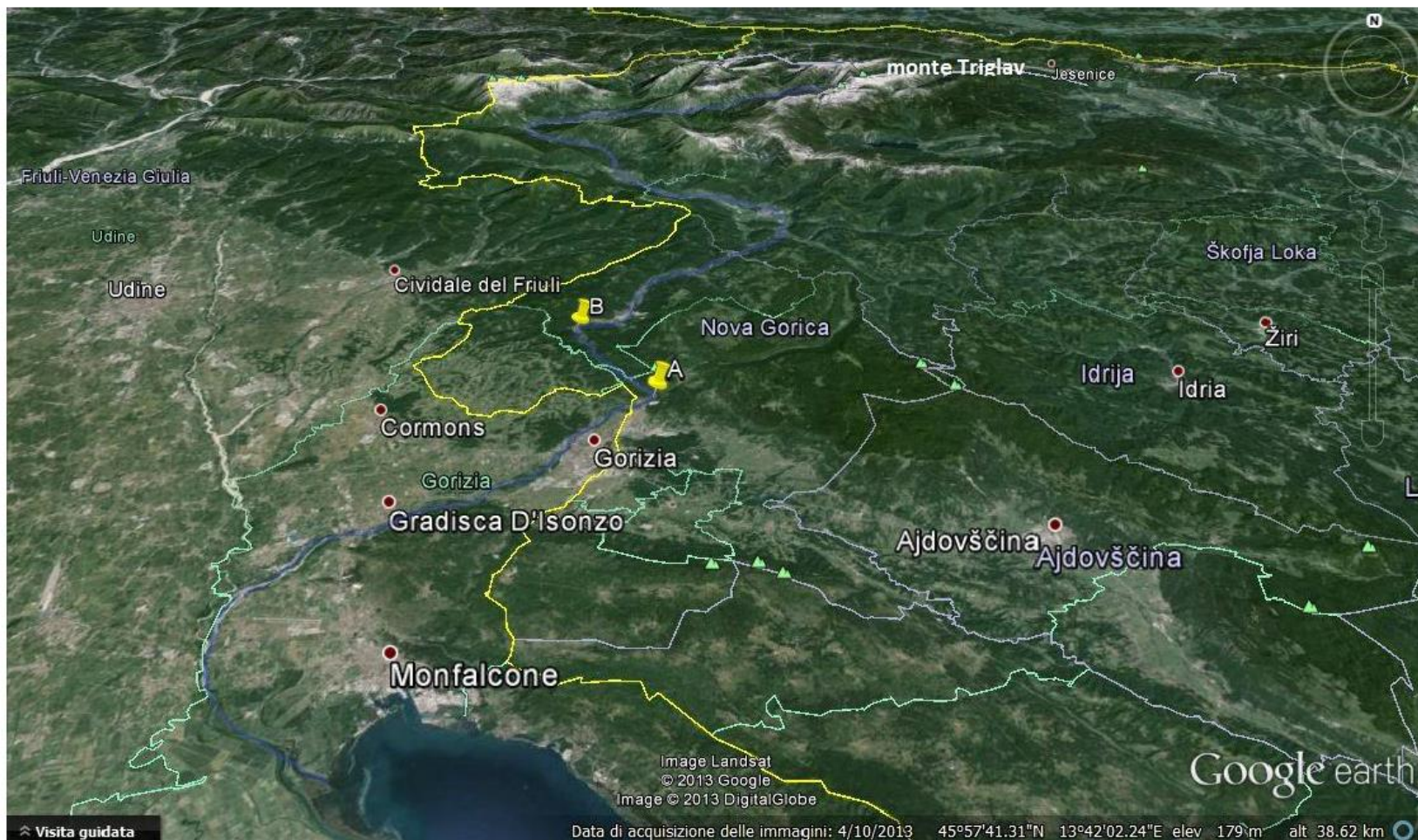


Figura 3.1 - Tratto dell'Isonzo che è stato campionato: il punto A corrisponde alla zona della diga, il punto B corrisponde all'inizio del Bacino di Salcano.

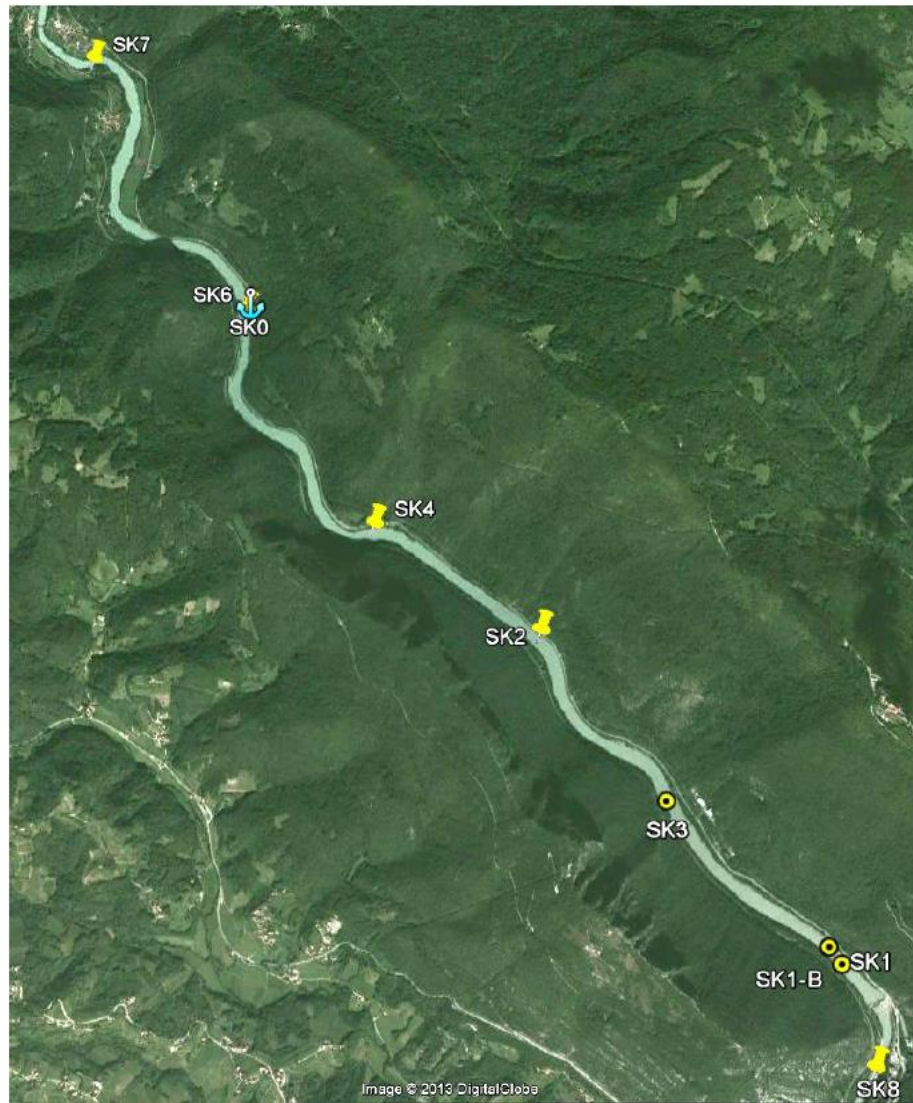


Figura 3.3 – Rappresentazione dei punti campionati lungo il Bacino artificiale.  
I campioni utilizzati in questo lavoro di tesi sono, andando da monte a valle,  
SK7-SK6-SK2-SK3-SK1-SK8.



Diga di Salcano (lato bacino)



Diga di Salcano (a valle)

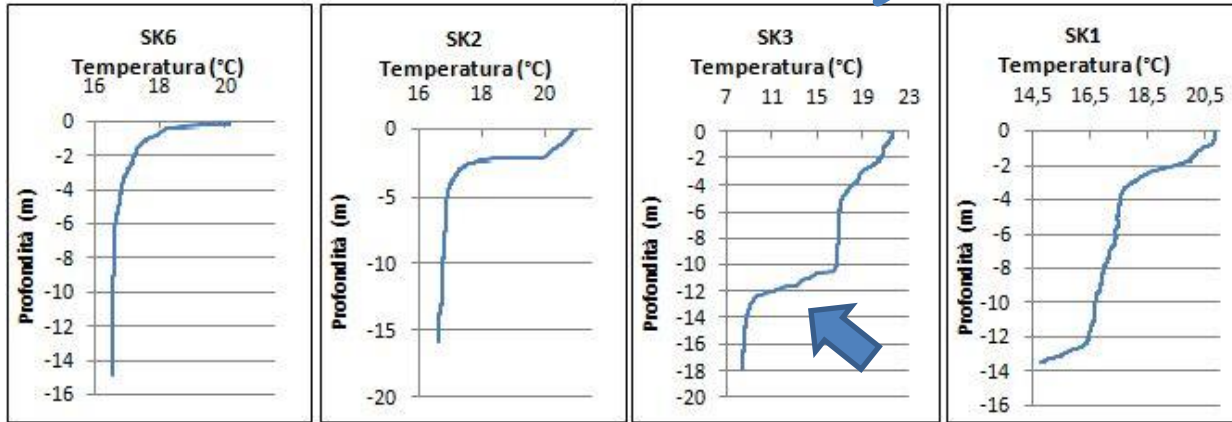
# I profili della sonda multiparametrica

IMMISSARIO  
F. ISONZO

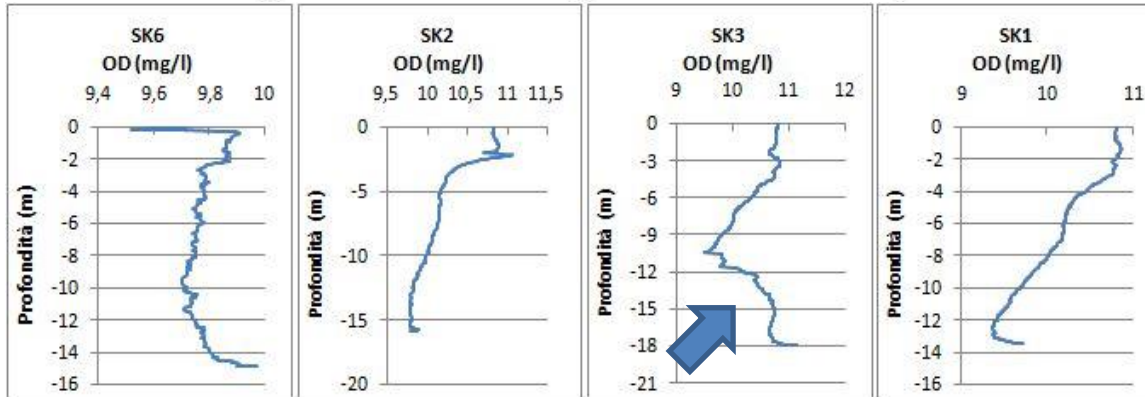
direzione della corrente



DIGA DI  
SALCANO



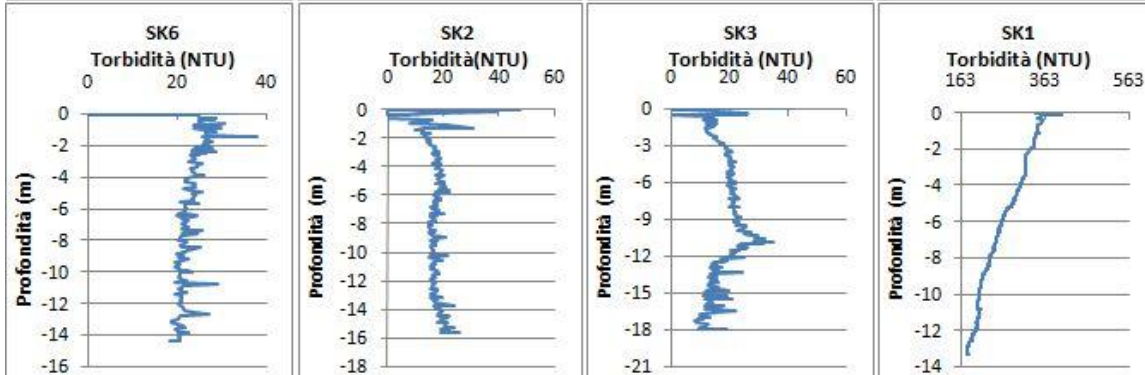
Temperatura



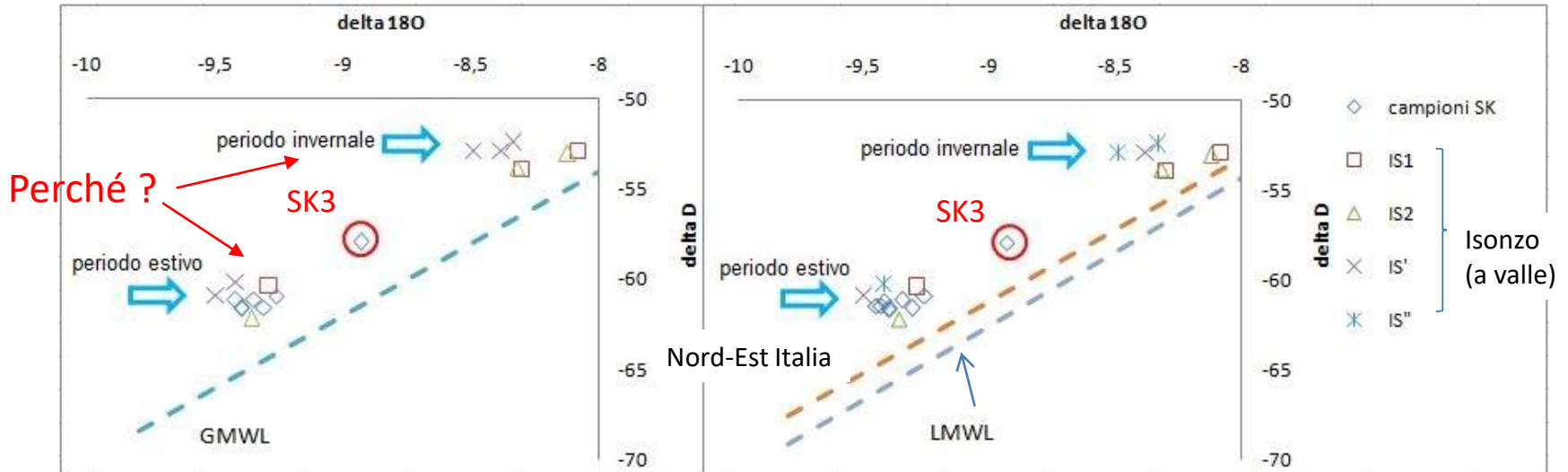
OD : Ossigeno Disciolto



Torbidità



# La composizione isotopica di ossigeno e idrogeno



Solo il campione al fondo del punto SK3 presenta dei valori diversi da quelli degli altri campioni; questo dato, infatti, non rientra né tra i valori rappresentanti la stagione estiva (+ negativi) né tra quelli rappresentanti la stagione invernale (- negativi).

I dati seguono l'andamento della GMWL, della linea delle precipitazioni riferita al Nord Est d'Italia e della Local Meteoric Water Line (LMWL) una linea di regressione empirica data dalla media di molte linee locali Slovene:

$$\delta D = (8.20 \pm 0.07) * \delta^{18}O + (11.27 \pm 0.65)$$

La distribuzione dei punti misurati e di letteratura determina un andamento parallelo e non sovrapponibile con quello delle precipitazioni meteoriche (evapotraspirazione?).

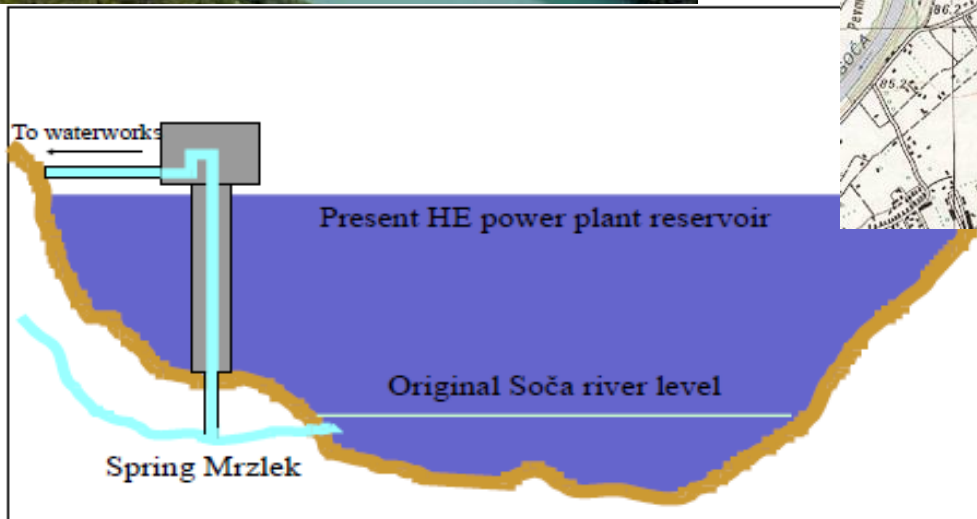
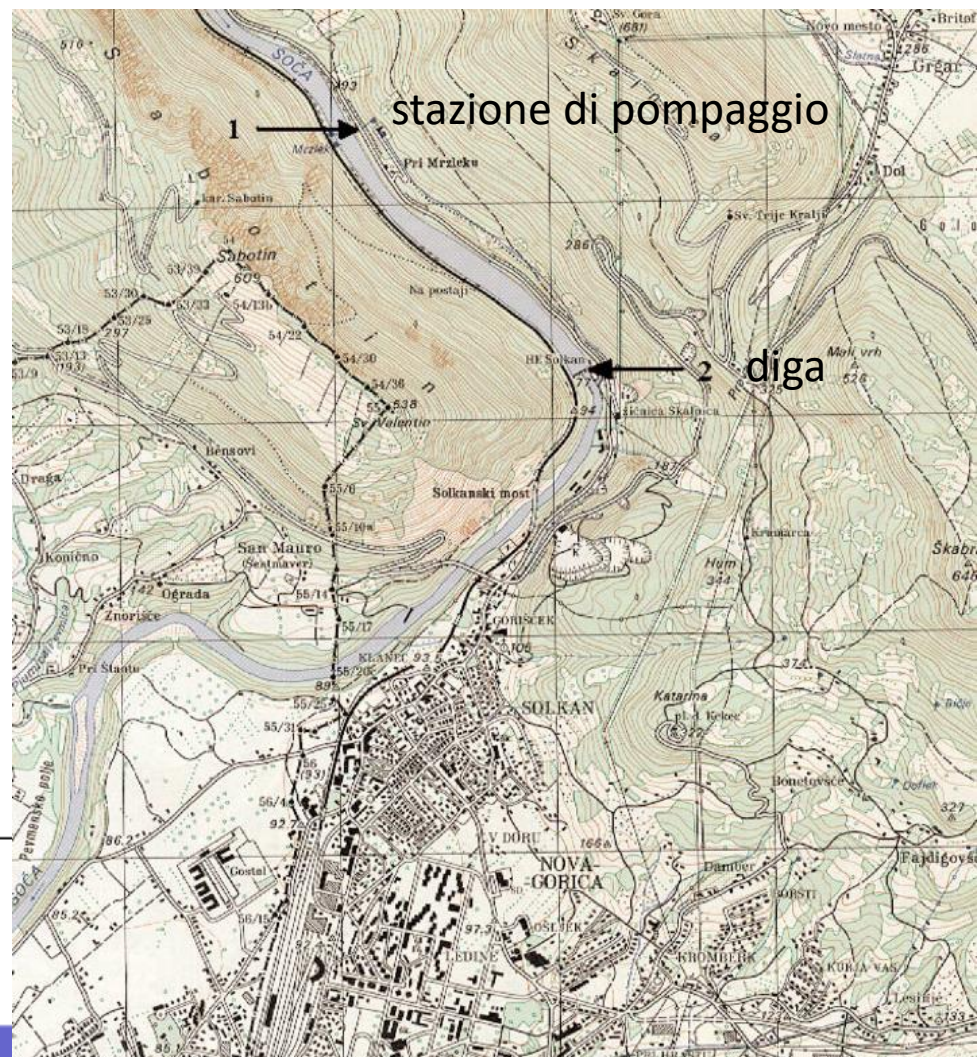
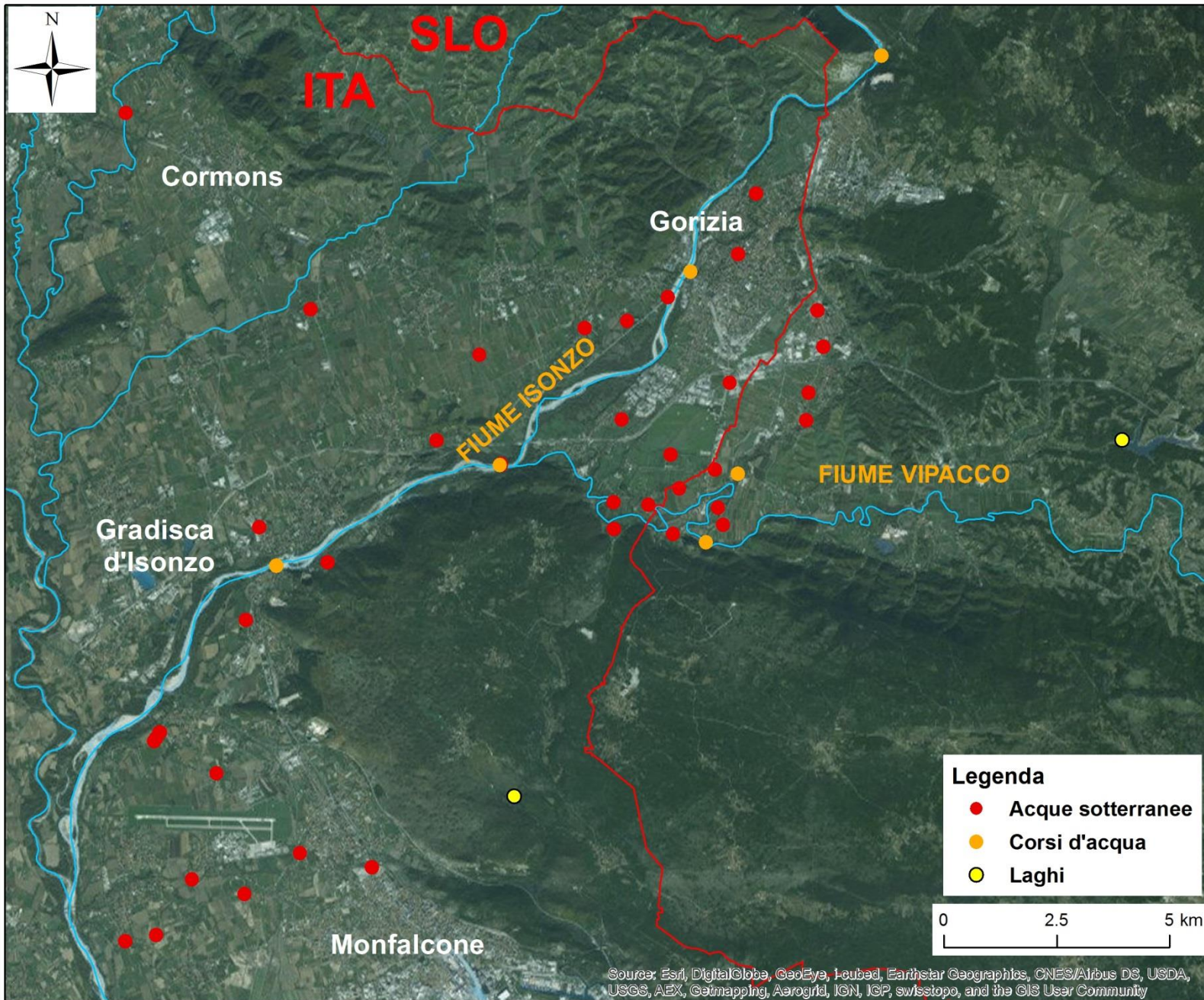
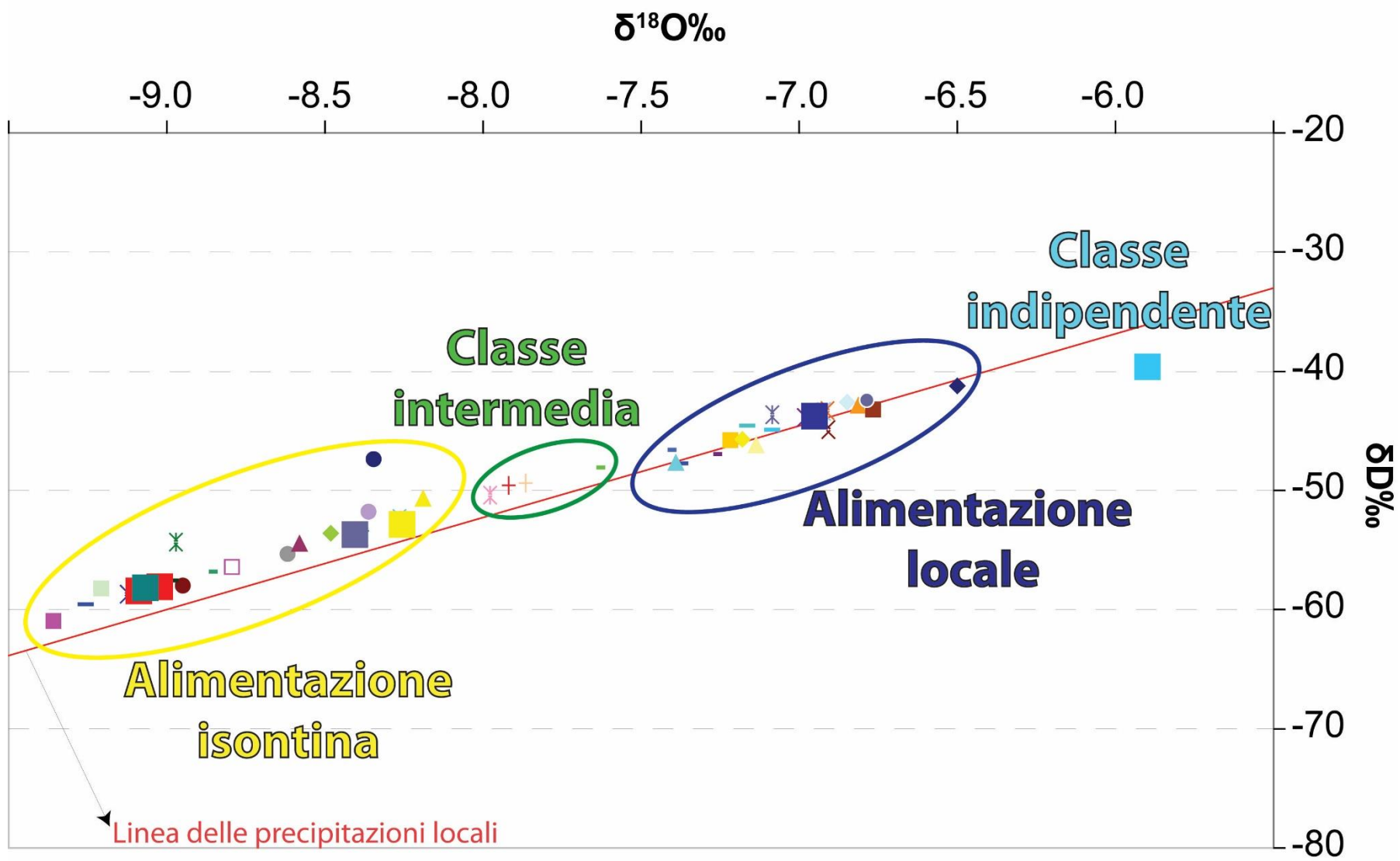
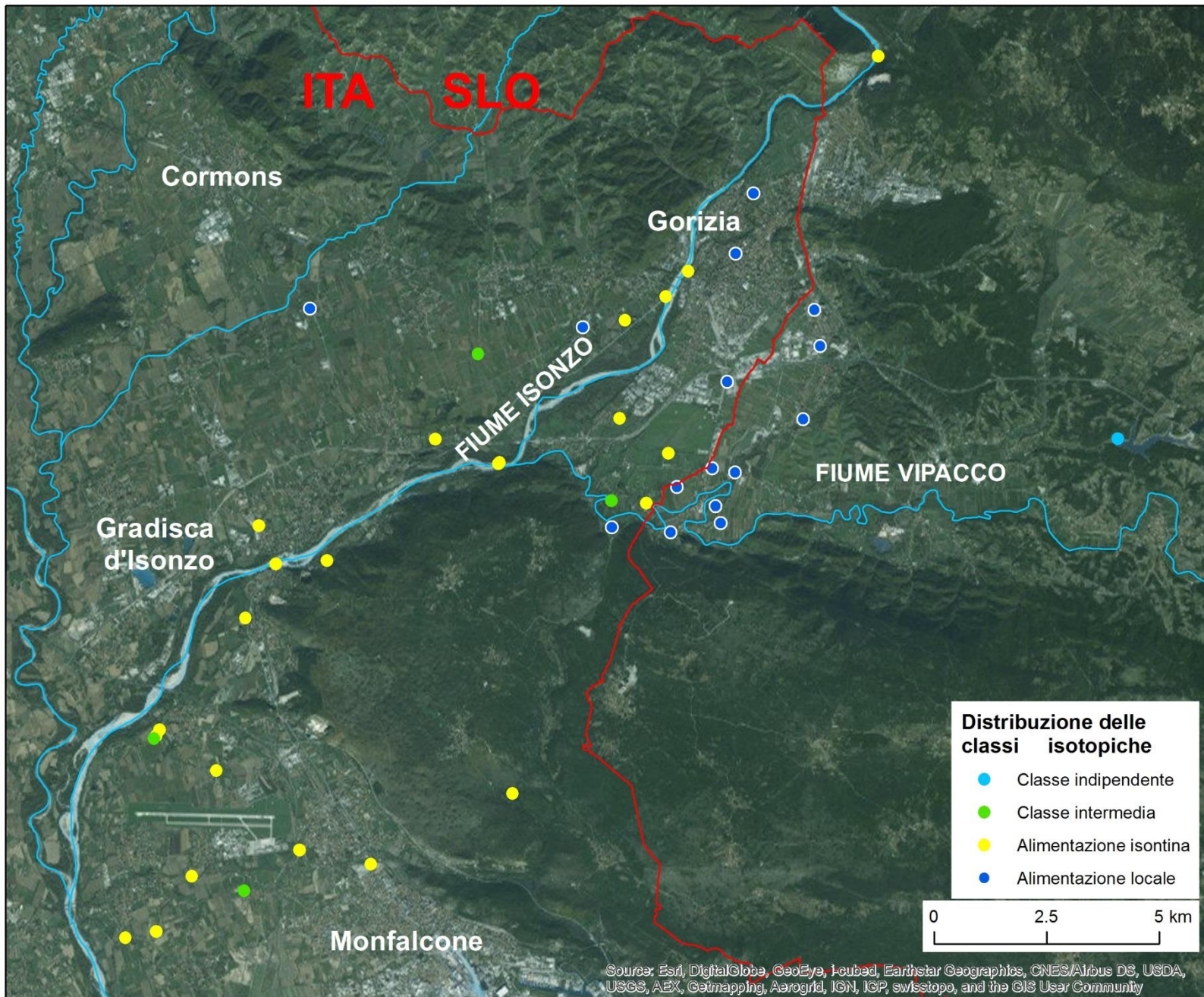


Figure 1: Schematic diagram of the Mrzleka spring and the Mrzleka Waterworks pump station







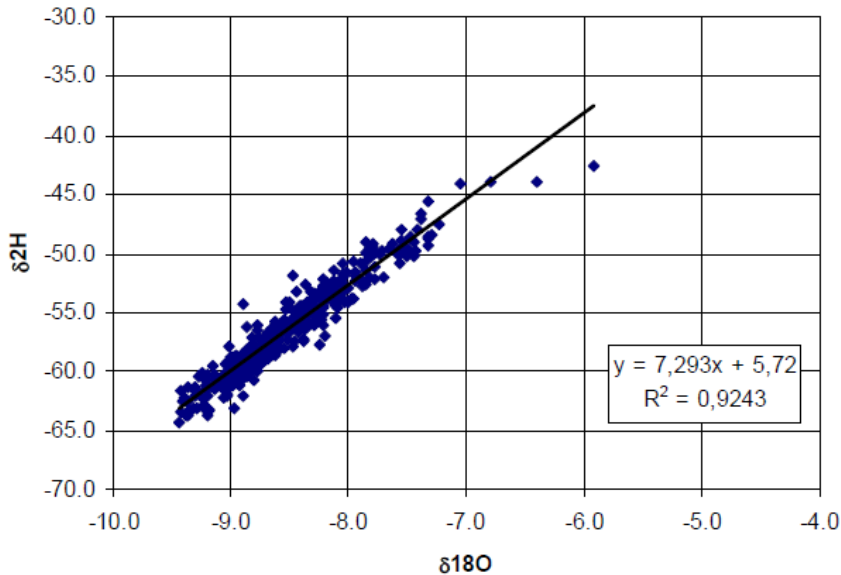


# Definizione dell'origine delle acque sotterranee nella Regione Emilia Romagna

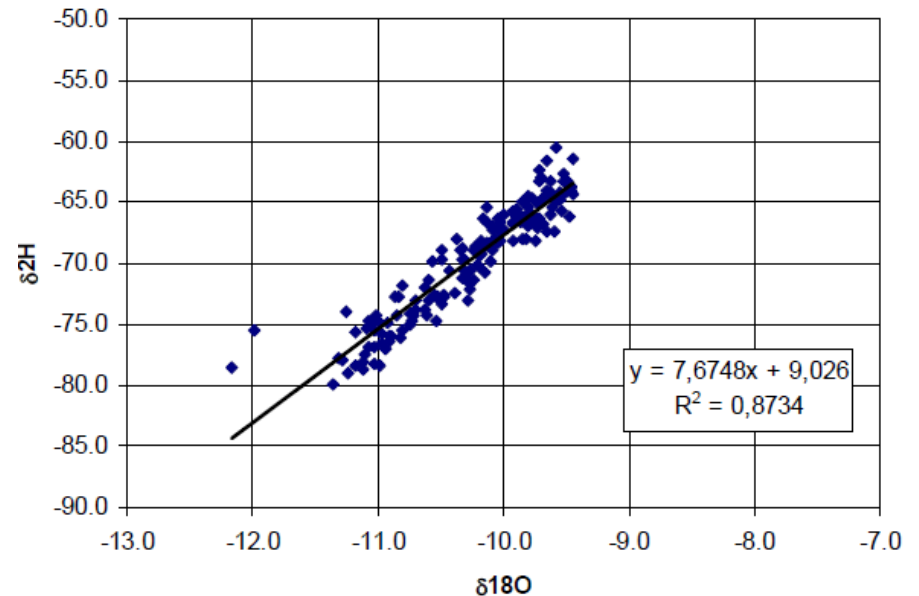
Indagine idrologica (2001-02)

**Scopo:** identificare le aree di ricarica dell'acquifero sotterraneo di pianura considerando i dati relativi a  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$

Relazione  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$  delle acque del dominio appenninico



Relazione  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$  delle acque del dominio padano-alpino



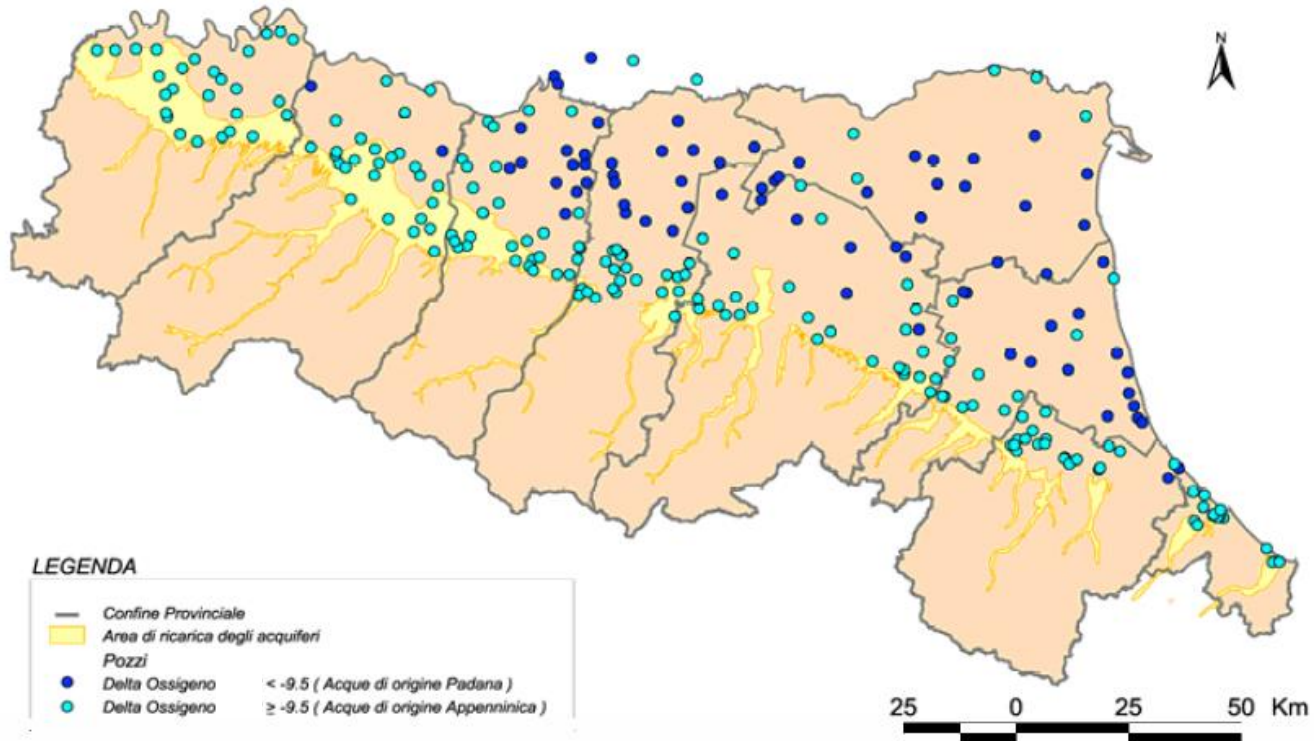
$$\delta\text{D} = 7,7094 \delta^{18}\text{O} + 9,4034 \text{ (LMWL Nord Italia)}$$

$$\delta\text{D} = 7,0479 \delta^{18}\text{O} + 5,608 \text{ (LMWL Centro Italia)}$$

# Definizione dell'origine delle acque sotterranee nella Regione Emilia Romagna

Indagine idrologica (2001-02)

**Scopo:** identificare le aree di ricarica dell'acquifero sotterraneo di pianura considerando i dati relativi a  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$



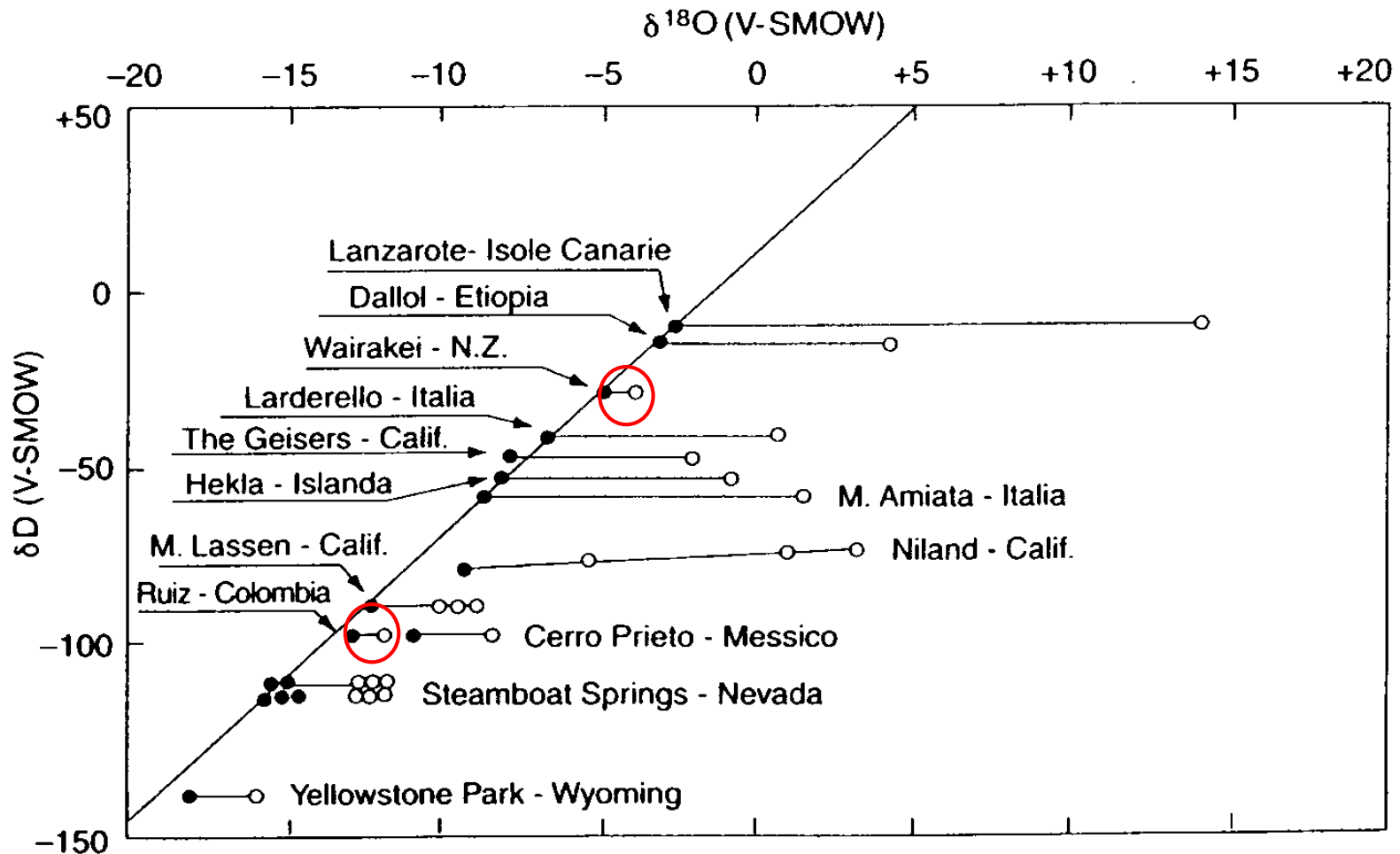
La discriminante é costituita dal valore del  $\delta^{18}\text{O}$ , maggiore di -9,5 per acque appenniniche, minore di -9,5 per acque padano-alpine

# Acque termali e Vapore geotermico

**Tutte le acque termali presentano una composizione isotopica dell'Ossigeno e dell'Idrogeno compatibile con quella delle acque meteoriche locali.**

Quando analizziamo **il vapore** ottenuto per condensazione totale del vapore geotermico si osserva un **generale arricchimento in Ossigeno** mentre **l'Idrogeno conserva il valore originale.**

Craig, nel 1963, per primo aveva osservato questo andamento e ne ha interpretato il significato.



**Shift isotopico dell'ossigeno nel vapore di aree geotermiche diverse, rispetto alla linea delle acque meteoriche (GMWL)**

**L'ossigeno** è presente in alta percentuale in moltissimi minerali mentre **l'idrogeno** è contenuto in percentuale molto bassa.

**Nei minerali**, in particolare in quelli di origine sedimentaria, **l'ossigeno** è, di solito, **sensibilmente arricchito in  $^{18}\text{O}$**  rispetto a quello delle acque naturali.

**Nei Carbonati**, **l'arricchimento raggiunge il 30‰** rispetto alle acque da cui precipitano.

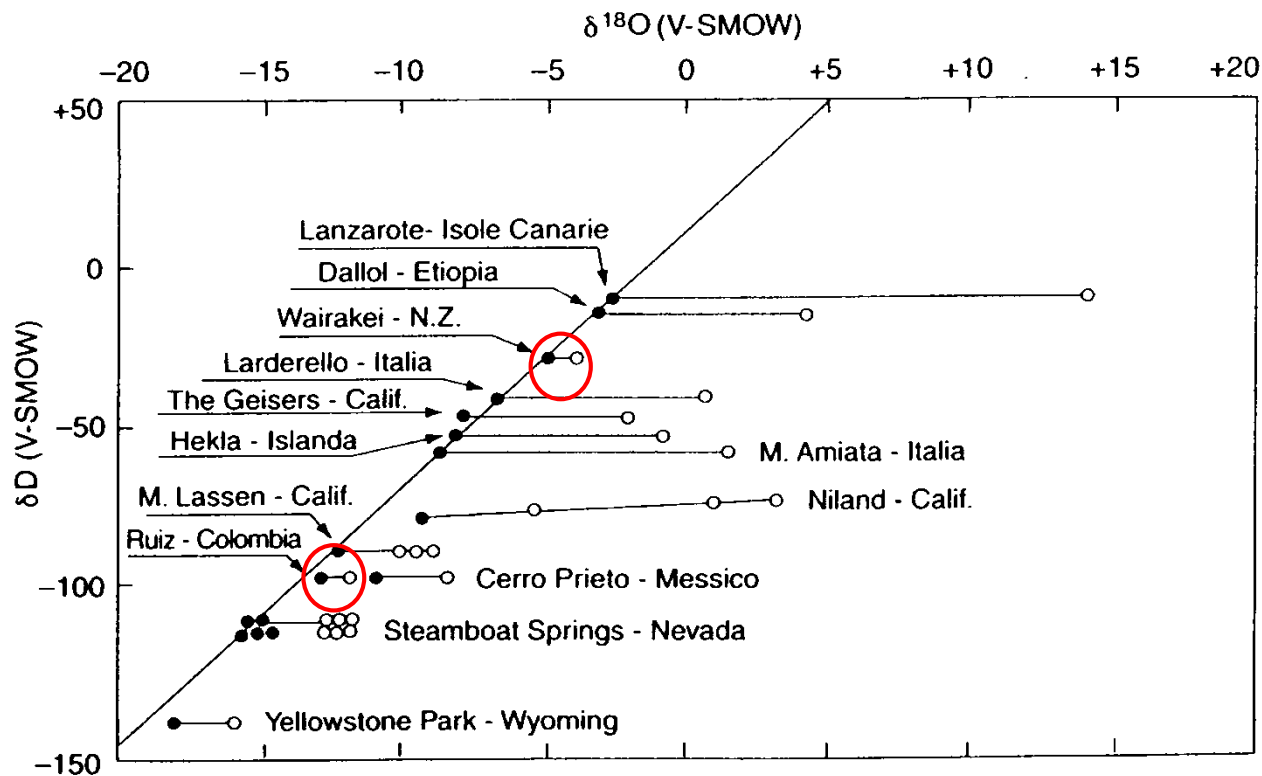
Molto spesso nelle aree geotermiche la temperatura dei vapori circolanti raggiungono i 250-300 °C ed elevate pressioni.



**In queste condizioni**, considerando anche il tempo di residenza, **un'acqua di origine meteorica tende a scambiare isotopicamente con la roccia incassante** cercando l'equilibrio isotopico.

Il risultato è che **questa acqua** che, di solito presenta bassi valori in  $^{18}\text{O}$  e D, **si arricchisce solo in  $^{18}\text{O}$  mentre mantiene costante il rapporto D/H.**

**La presenza di uno shift dell'ossigeno è indice molto significativo della presenza di un campo geotermico.**



**Shift isotopico dell'ossigeno nel vapore di aree geotermiche diverse, rispetto alla linea delle acque meteoriche**

Ci sono situazioni di campi geotermici (Wairakei-NZ e Ruiz-Colombia) dove lo shift dell'ossigeno non è così evidente come ci si aspetterebbe.

Una possibile interpretazione è che le rocce esistenti in zona presentino una composizione isotopica dell'ossigeno che ha già subito un depauperamento di isotopi pesanti a causa di alterazione e, quindi, il vapore geotermico derivato dalle acque meteoriche che hanno scambiato con queste rocce, non presenta un aumento così significativo del  $\delta^{18}\text{O}$  come invece si osserva di norma.

**A cosa potrebbe essere dovuto uno shift del D?**

# Spettrometro di massa per elementi leggeri (IR-MS)

Con lo spettrometro di massa si misurano abbondanze relative e non assolute in composti gassosi (pressioni all'interno del tubo dell'ordine di  $10^{-8}$  -  $10^{-10}$  mbar).

I gas utilizzati per la determinazione della composizione isotopica sono:

$H_2$  per l'idrogeno  
 $CO_2$  per Ossigeno e Carbonio  
 $SO_2$  per lo Zolfo

La quantità di gas necessaria:

da 2 a 4 ml STP equivalenti a  $8,177 \cdot 10^{-5}$  moli

In casi particolari:

$10^{-2}$  -  $10^{-3}$  ml STP equivalenti a  $4,12 \cdot 10^{-7}$  moli

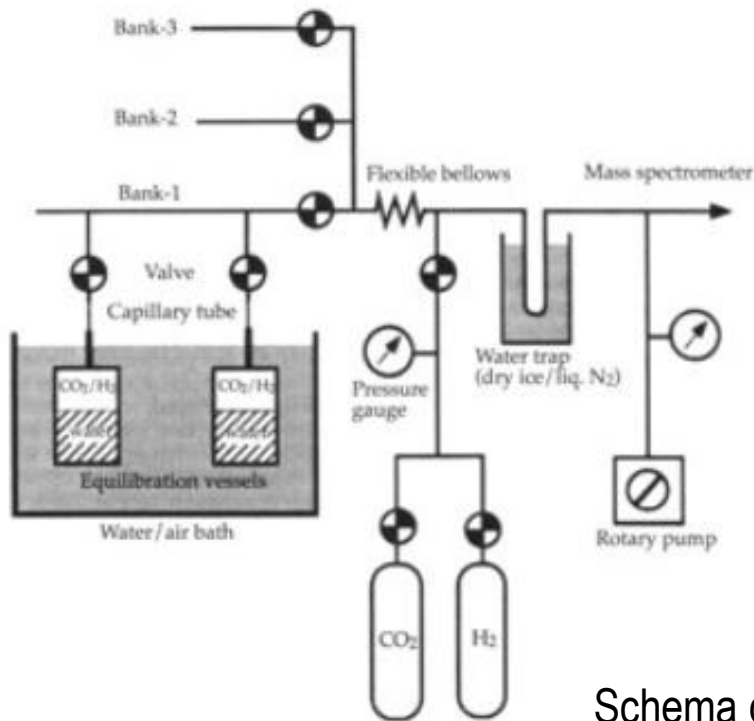
Da 8 mg di  $CaCO_3$ , che reagiscono con  $H_3PO_4$ , si ottengono  $8 \cdot 10^{-5}$  moli di  $CO_2$ , da 0.05 mg solo  $5 \cdot 10^{-7}$  moli

....preferibili volumi di campione più elevati!

CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O metodo dell'equilibratura a T costante (18°C)

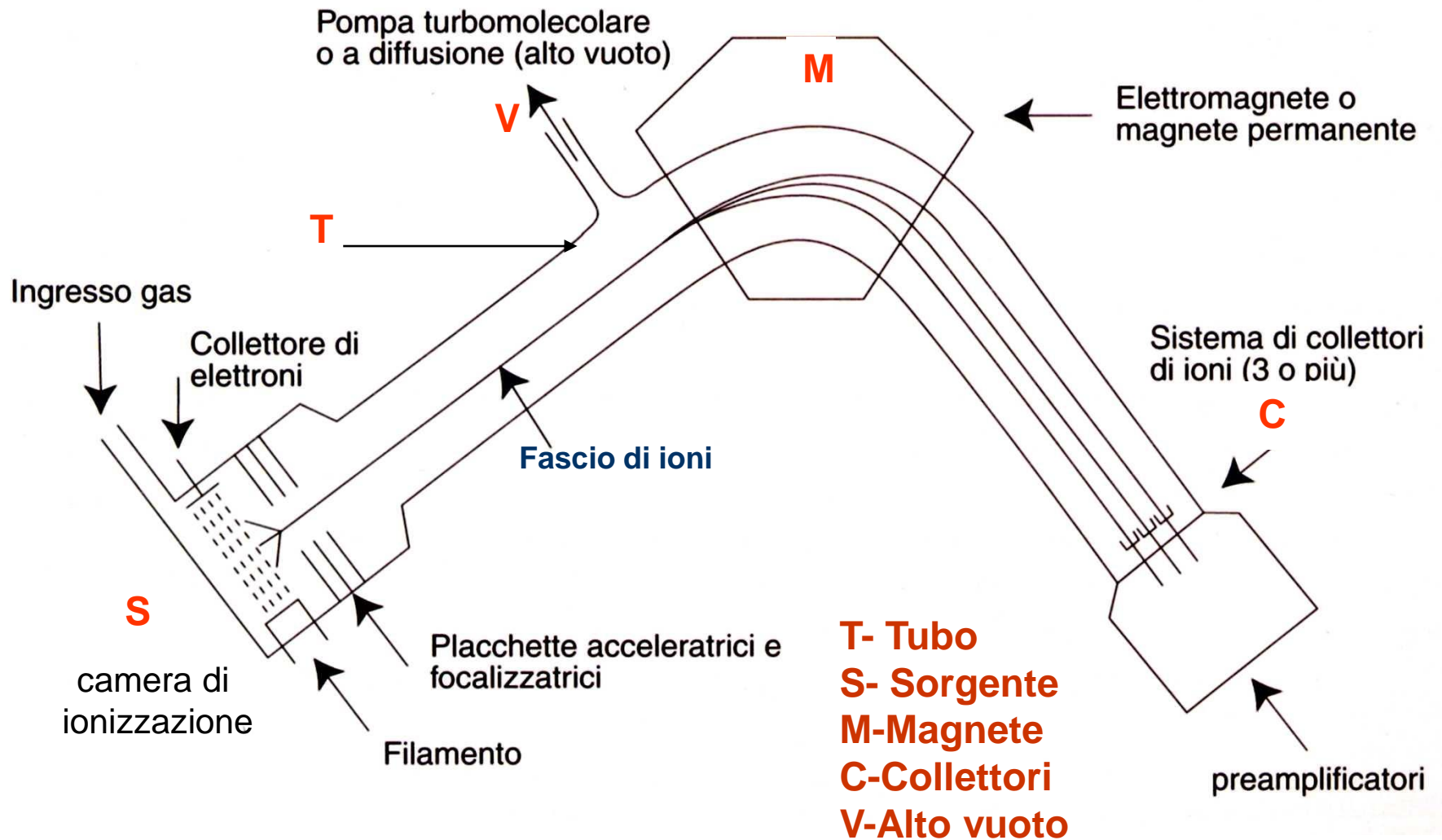
C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub><sup>18</sup>O↔C<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O+H<sub>2</sub><sup>16</sup>O per ossigeno (600 min)

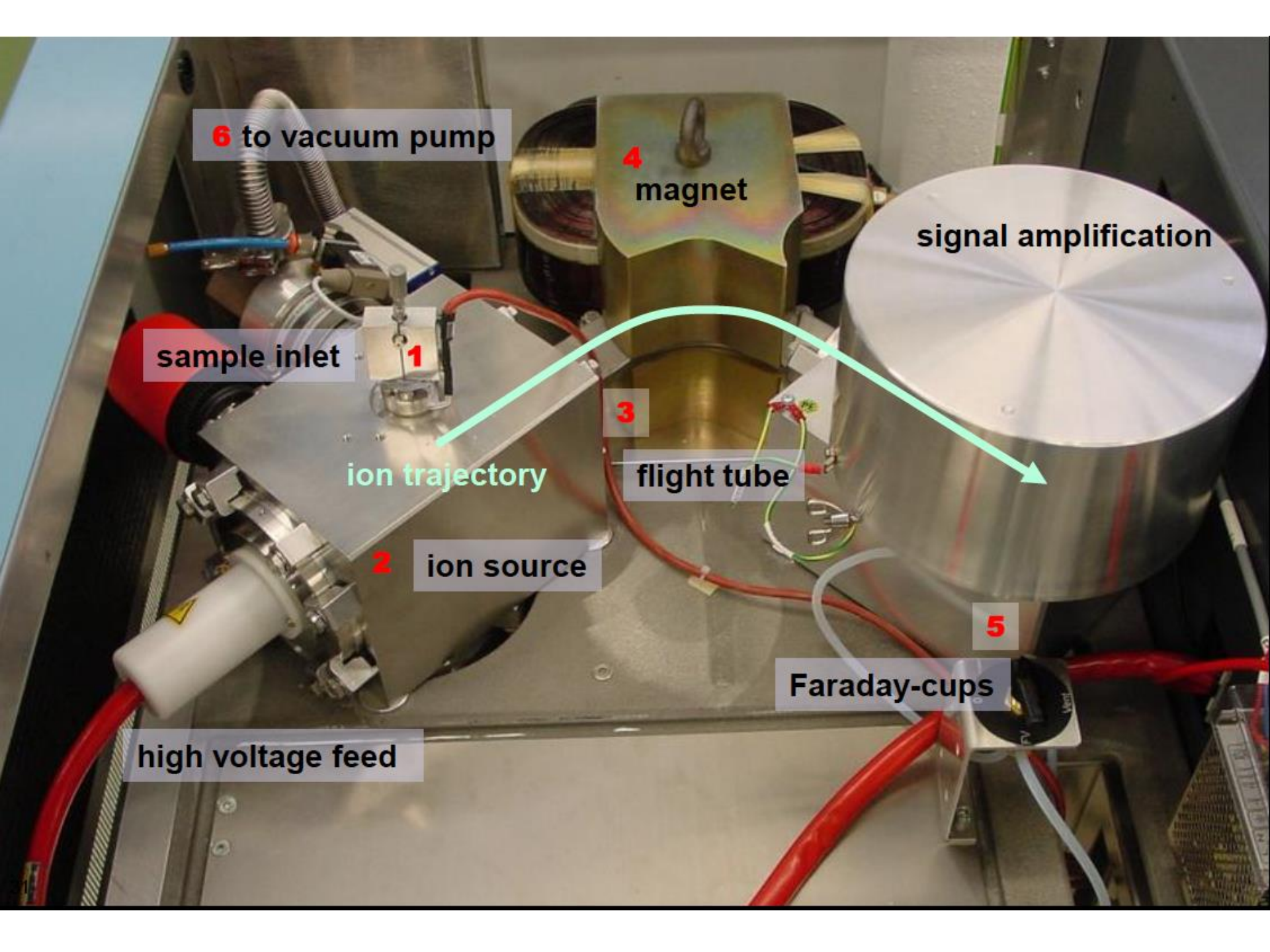
HD+H<sub>2</sub>O↔H<sub>2</sub>+HDO per idrogeno (120 min)



Schema del Thermo Finnigan HDO equilibrator device

# Schema di Spettrometro di Massa (Isotope Ratio Mass Spectrometry, IR-MS)





**6** to vacuum pump

**4**  
magnet

signal amplification

sample inlet

**1**

ion trajectory

**3**

flight tube

**2**

ion source

**5**

Faraday-cups

high voltage feed

Il gas da analizzare entra dal sistema d'ingresso, viene ionizzato e accelerato da un campo elettrico  $V$

L'energia cinetica acquistata sarà:

$$V_e = \frac{1}{2} m v^2$$

con

$e$	carica dello ione
$m$	massa dello ione
$v$	velocità acquistata

Lungo il percorso un magnete che produce un **campo magnetico  $H$  (5000-7000 Oersted)**, **normale al moto**, imprime una forza  $H e v$  allo ione che lo costringe a descrivere una traiettoria circolare di raggio  $r$ .

La forza magnetica viene controbilanciata dalla forza centrifuga  $m v^2 / r$

All'equilibrio si avrà:

$$H e v = m v^2 / r$$

Combinando le due espressioni si ottiene:

$$r = \frac{1}{H} \sqrt{\frac{2 V m}{e}}$$

Fissati **H** e **V** la traiettoria dipende solamente dal rapporto **m/e**, cioè con l'aumentare di **m** aumenta **r** e quindi gli ioni più pesanti incideranno sui collettori più esterni.

Se il gas in esame è costituito da due molecole ioniche **A<sub>1</sub>** e **A<sub>2</sub>** ai collettori arrivano gli ioni **A<sub>1</sub><sup>+</sup>** e **A<sub>2</sub><sup>+</sup>** identificati dalle correnti ioniche **i<sub>1</sub>** e **i<sub>2</sub>**

Si avrà: 
$$A_1/A_2 = i_1/i_2$$

Gli spettrometri più precisi sono quelli a **doppio sistema d'ingresso** ripetendo la misura alternativamente più volte

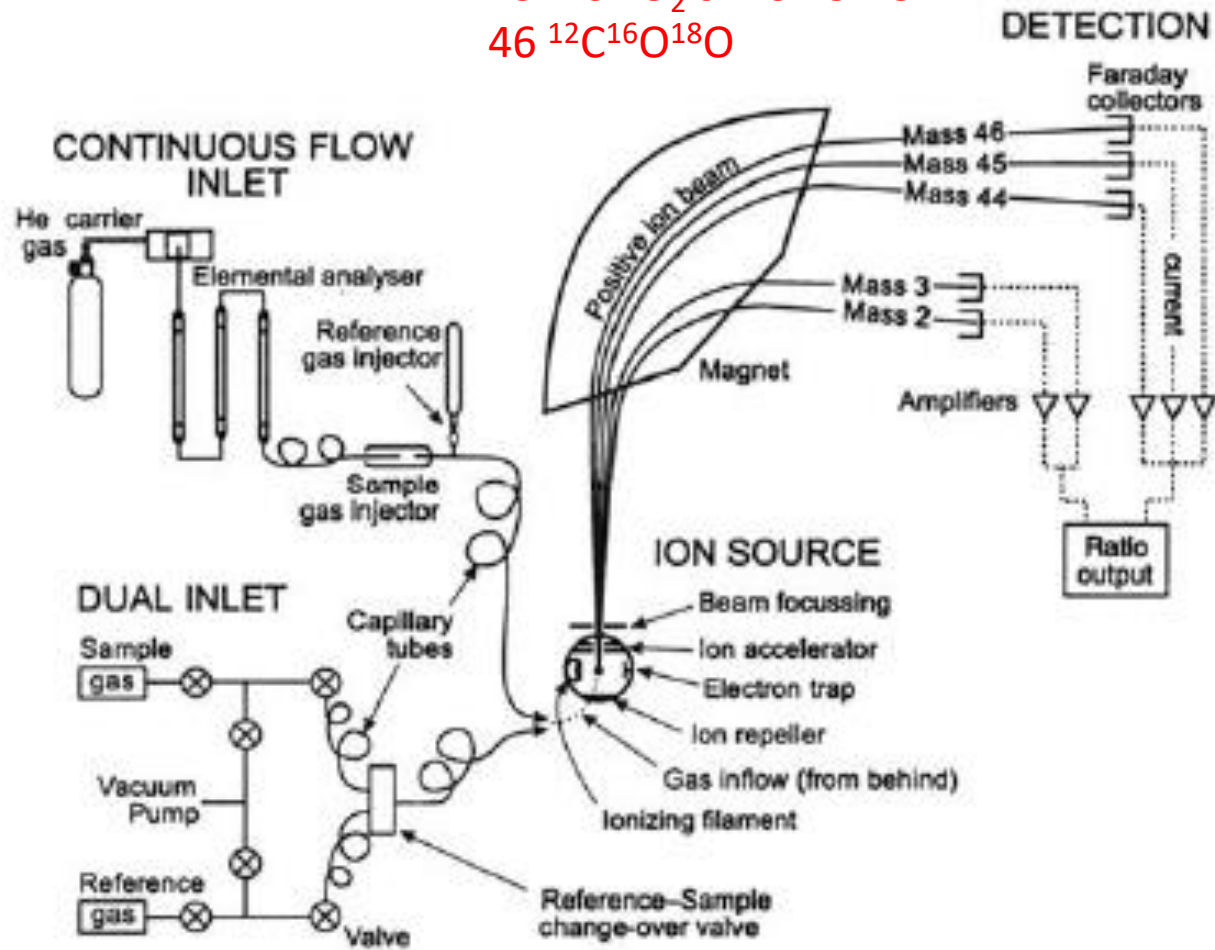
La precisione della misura dipende da molti fattori come dall'abbondanza relativa dei due isotopi, dallo standard utilizzato, dalle caratteristiche strumentali

Esempio: circa **0.2 ‰** per **D/H**      **0.02 ‰** per **<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O**

perché? Il rapporto medio di abbondanza per **D/H** è  $\approx 1/12$  di **<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O**



44  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$   
 45  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  o  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$   
 46  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$



2 H<sub>2</sub>  
 3 HD

Fig. 5.1-1: Schema di uno spettrometro di massa per elementi leggeri (IRMS) (Clark & Fritz, 1997).

# Composizione isotopica dei Carbonati

**Le indagini isotopiche sui carbonati** rivestono grande importanza nelle ricerche di tipo **Paleontologico, Stratigrafico, Oceanografico, Biologico marino ecc.**

Dalla composizione isotopica dell'Ossigeno  $\delta^{18}\text{O}$  si possono dedurre le **condizioni paleoclimatiche** all'epoca degli organismi indagati

La composizione isotopica del Carbonio  $\delta^{13}\text{C}$  fornisce **indicazioni di tipo Ambientale**

**Abitualmente, i Carbonati si formano in condizioni di equilibrio isotopico con l'acqua da cui precipitano**

E' dimostrato dalle analisi eseguite su una grande varietà di campioni rappresentativi di condizioni climatiche e ambientali molto diverse, come *gusci carbonatici di lamellibranchi, gasteropodi, coralli echinodermi ecc., sedimenti calcarei, concrezioni stalattitiche e stalagmitiche, carbonatiti* ed anche *concrezioni di origine organica* come calcoli pancreatici

**La relazione empirica che sancisce questo comportamento è stata proposta da Epstein (1953):**

$$t = 16.5 - 4.3 (\delta^{18}\text{O}_{\text{CARB}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{ACQUA}}) + 0.14 (\delta^{18}\text{O}_{\text{CARB}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{ACQUA}})^2$$

**...modificata da Craig (1965) in:**

$$t = 16.9 - 4.2 (\delta^{18}\text{O}_{\text{CARB}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{ACQUA}}) + 0.13 (\delta^{18}\text{O}_{\text{CARB}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{ACQUA}})^2$$

**con**

**t = temperatura di precipitazione**

La relazione di Craig, che non differisce di molto da quella proposta da Epstein, è derivata dalla constatazione che le misure eseguite con lo spettrometro di massa utilizzato da Epstein necessitavano di una correzione non apportata al tempo delle prime misure.

**Quindi è possibile determinare curve paleoclimatiche valide per tutte le epoche geologiche, deducendole dalla temperatura di precipitazione del carbonato?**

Purtroppo, ci si accorse che **tre grossi problemi** possono contribuire alla determinazione della composizione isotopica finale di un campione oggetto di indagine:

**Il primo è che l'O<sub>2</sub> del CaCO<sub>3</sub> può scambiare isotopicamente con le acque circolanti o percolanti, maggiormente se ci sono innalzamenti di T**

Oltre a ciò, un fossile non necessariamente mostra segni quando è avvenuto uno scambio isotopico, e se lo mostra le alterazioni sono così avanzate che il reperto può risultare inutilizzabile.

**Valori isotopici molto negativi → temperature non realistiche per organismi**

**Il secondo problema deriva dalla non conoscenza dell'evoluzione della Composizione Isotopica dell'acqua oceanica attraverso le ere geologiche.**

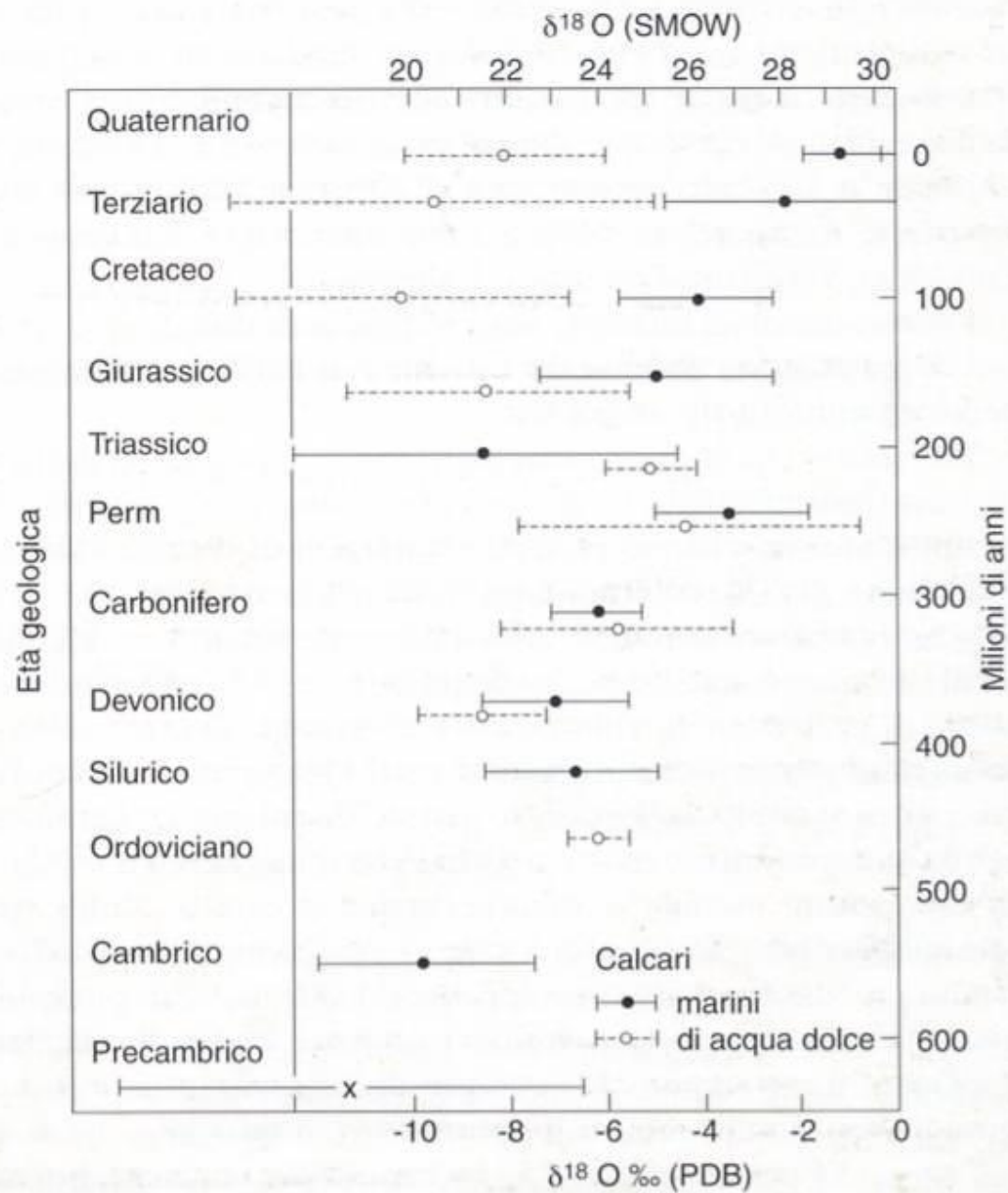
Alcuni autori sostengono che le acque oceaniche si sono negativizzate, altri sostengono la tesi opposta.

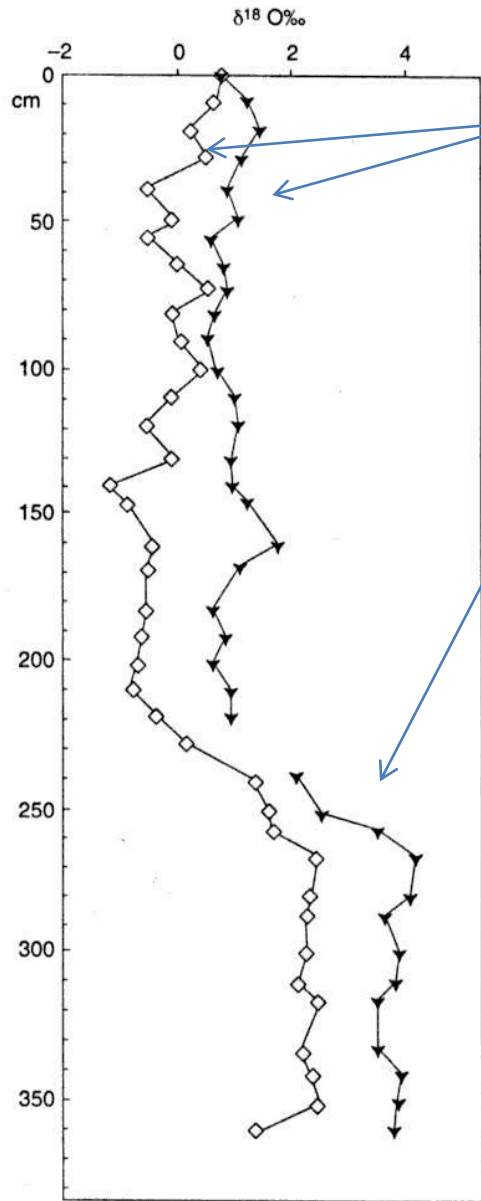
La maggioranza dei ricercatori fa riferimento a un'acqua oceanica che ha mantenuto costante la sua composizione isotopica.

**Il terzo problema è che molti organismi marini per precipitare il loro guscio o scheletro utilizzano  $\text{CO}_2$  di origine metabolica che molto spesso non è in equilibrio isotopico con l'acqua circostante.**

E' chiara la scarsa attendibilità di determinazioni di paleotemperature su esemplari fossili, anche in considerazione del fatto che molti di questi organismi sono ormai estinti e non si conoscono i meccanismi che regolavano la formazione del loro guscio.

**Fig. 3.12** – Distribuzione dei valori di composizione isotopica dell'ossigeno di calcari di origine marina e di acqua dolce attraverso i tempi geologici. Sembra inevitabile concludere (nonostante il numero limitato di misure) che processi diagenetici hanno modificato nel tempo i valori iniziali, particolarmente nel caso dei materiali più vecchi (da Keith e Weber, 1964, modificata).





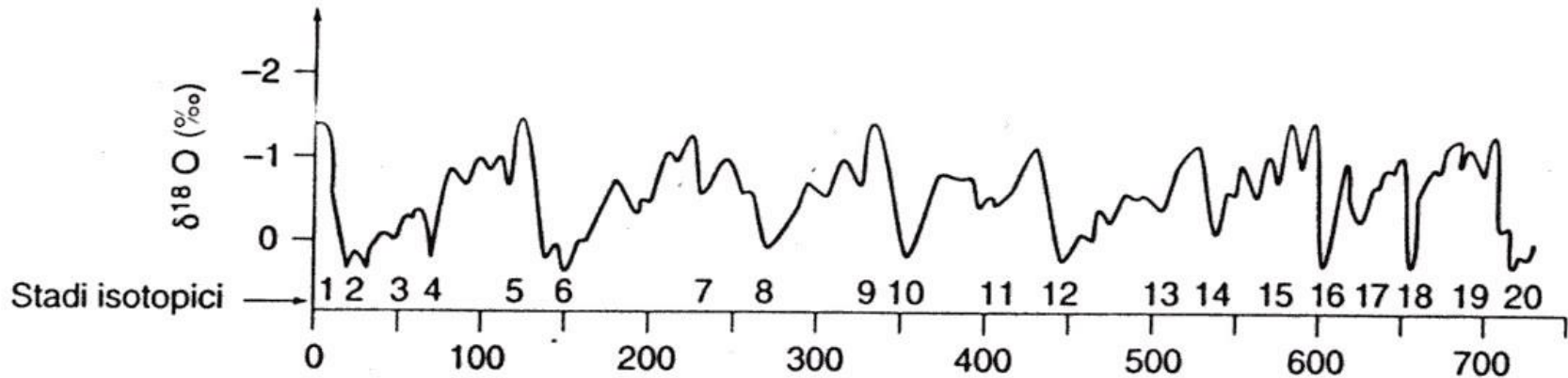
Ogni specie animale attiva un peculiare meccanismo metabolico di controllo della deposizione del CaCO<sub>3</sub>

Un brusco innalzamento dei valori di δ<sup>18</sup>O alla profondità di 260-280 cm sincrono per le due specie sta ad indicare la fine dell'ultimo periodo glaciale (Wurm).

I fondali oceanici attuali presentano temperatura prossima allo zero. Non è possibile che anche nei periodi glaciali detta temperatura fosse molto più bassa, quindi l'ipotesi più probabile è che l'aumento del valore isotopico durante i periodi glaciali sia dovuto a un arricchimento di isotopi pesanti nell'acqua oceanica a scapito dei grandi depositi glaciali arricchiti in isotopi leggeri.

—◇— *Globigerinoides ruber*  
 —▼— *Globigerina bulloides*

Dal valore della composizione isotopica di organismi marini vissuti in vari periodi del Quaternario si può risalire, almeno in via semiquantitativa, alla composizione isotopica dell'acqua oceanica in cui sono vissuti....



**Fig. 3.14** – Curva relativa alla composizione isotopica dell'ossigeno di foraminiferi planctonici in una carota di sedimenti marini raccolta nel bacino caraibico. Risultano evidenti i periodi glaciali (composizione isotopica meno negativa) ed i periodi interglaciali (composizione isotopica più negativa) (da Emiliani, 1966, modificata).

.....evidenziando i vari periodi glaciali e interglaciali.

Possibili **correlazioni stratigrafiche** di grande precisione, altrimenti di difficile realizzazione a causa delle condizioni diversificate nel tipo e nella velocità di sedimentazione, anche nello stesso bacino.

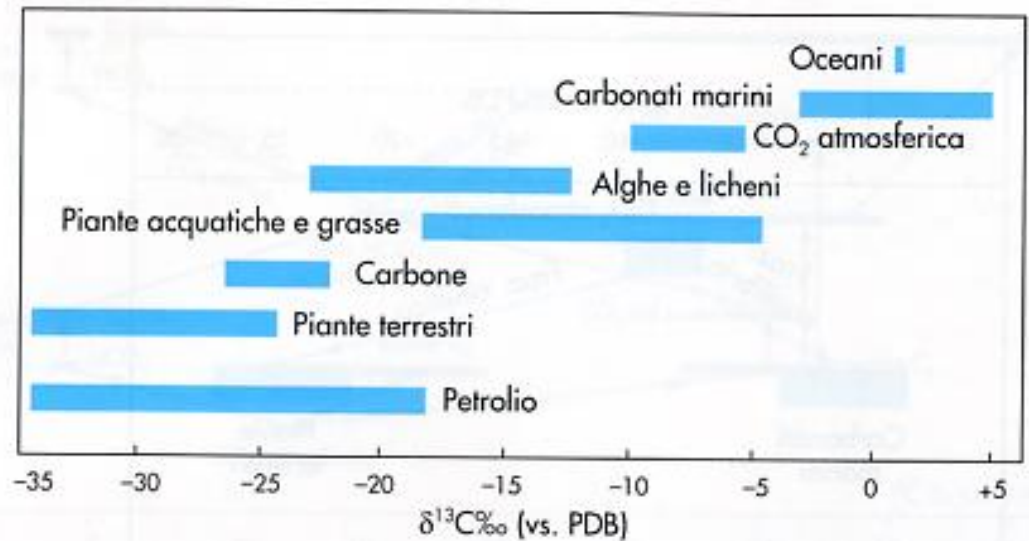


# ISOTOPI DEL CARBONIO

$^{12}\text{C}$  98.9%    $^{13}\text{C}$  1.1%    $^{12}\text{C} / ^{13}\text{C} = 0.011$

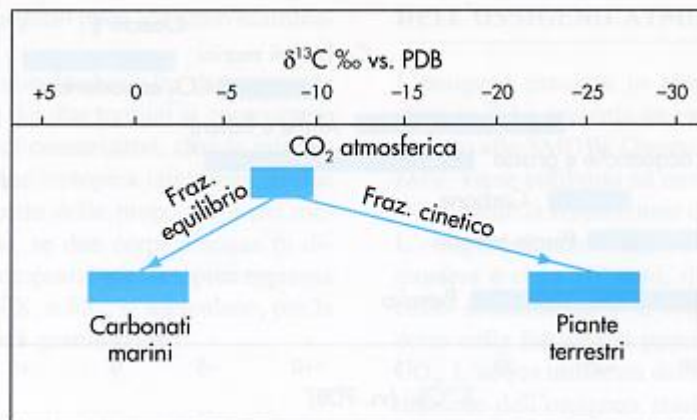
Processi di frazionamento:

- Fotosintesi
- Dissoluzione  $\text{CO}_2$  in acqua
- Precipitazione dei carbonati
- Reazioni di scambio isotopico



Effetto dei processi di frazionamento:

- 1) La sostanza organica prodotta dalla fotosintesi risulta impoverita in  $^{13}\text{C}$  rispetto alla  $\text{CO}_2$  atmosferica
- 2) La specie  $\text{HCO}_3^-$  disciolta negli oceani e nelle acque interstiziali risulta arricchita in  $^{13}\text{C}$  rispetto alla  $\text{CO}_2$  atmosferica (-7,9 ‰)



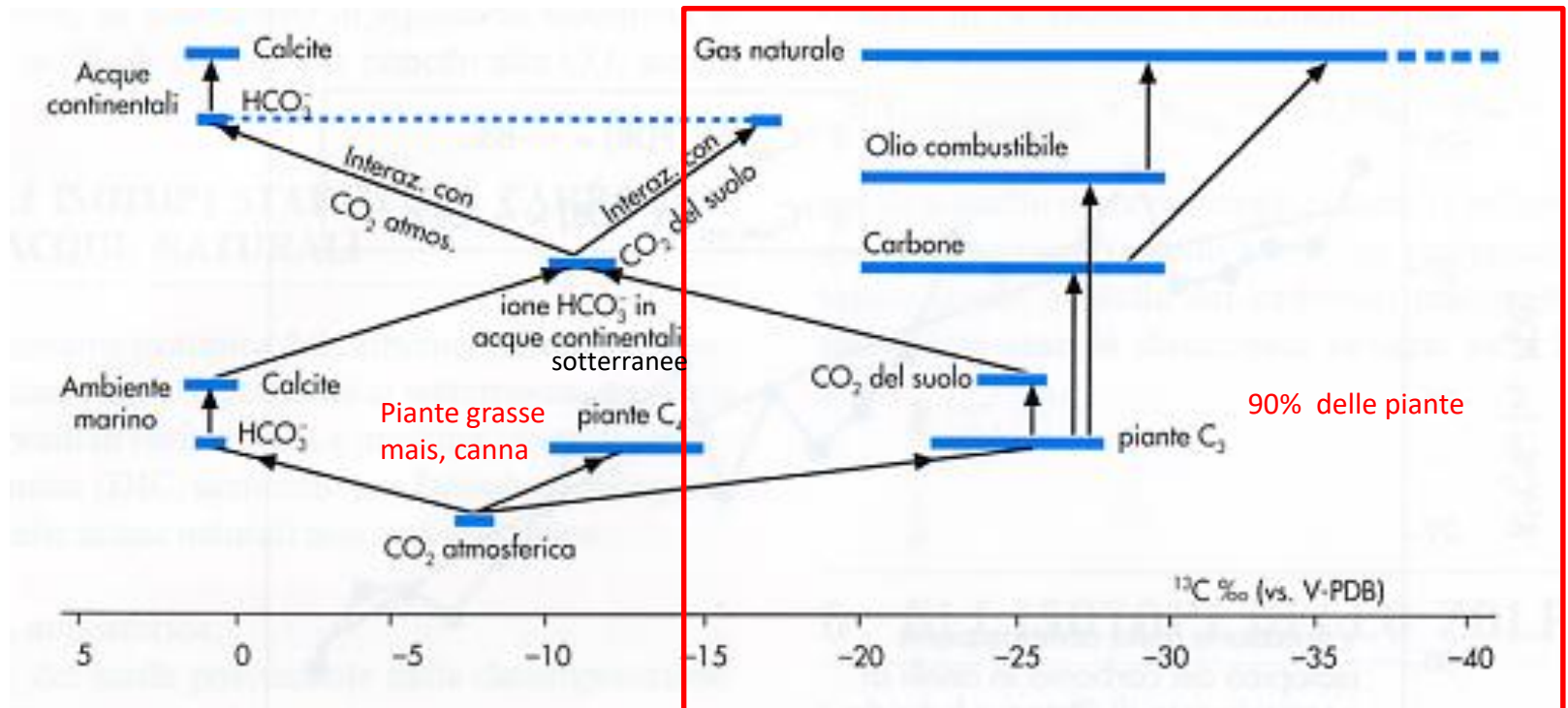
## Nella fotosintesi il processo di frazionamento è cinetico.

Come in tutti processi ossido-riduttivi, la specie ossidata è arricchita di isotopi pesanti.

Alghe e batteri, rispetto alle piante terrestri, utilizzano  $\text{CO}_2$  disciolta ( $\text{HCO}_3^-$ ).

I combustibili fossili sono arricchiti in  $^{12}\text{C}$  poiché, nella loro formazione, subiscono diversi processi di frazionamento che ne determinano i valori altamente negativi di  $\delta^{13}\text{C}$

Cicli giornalieri della  $\text{CO}_2$ : valori più negativi di notte rispetto al giorno ( $^{12}\text{C}$  per la fotosintesi)



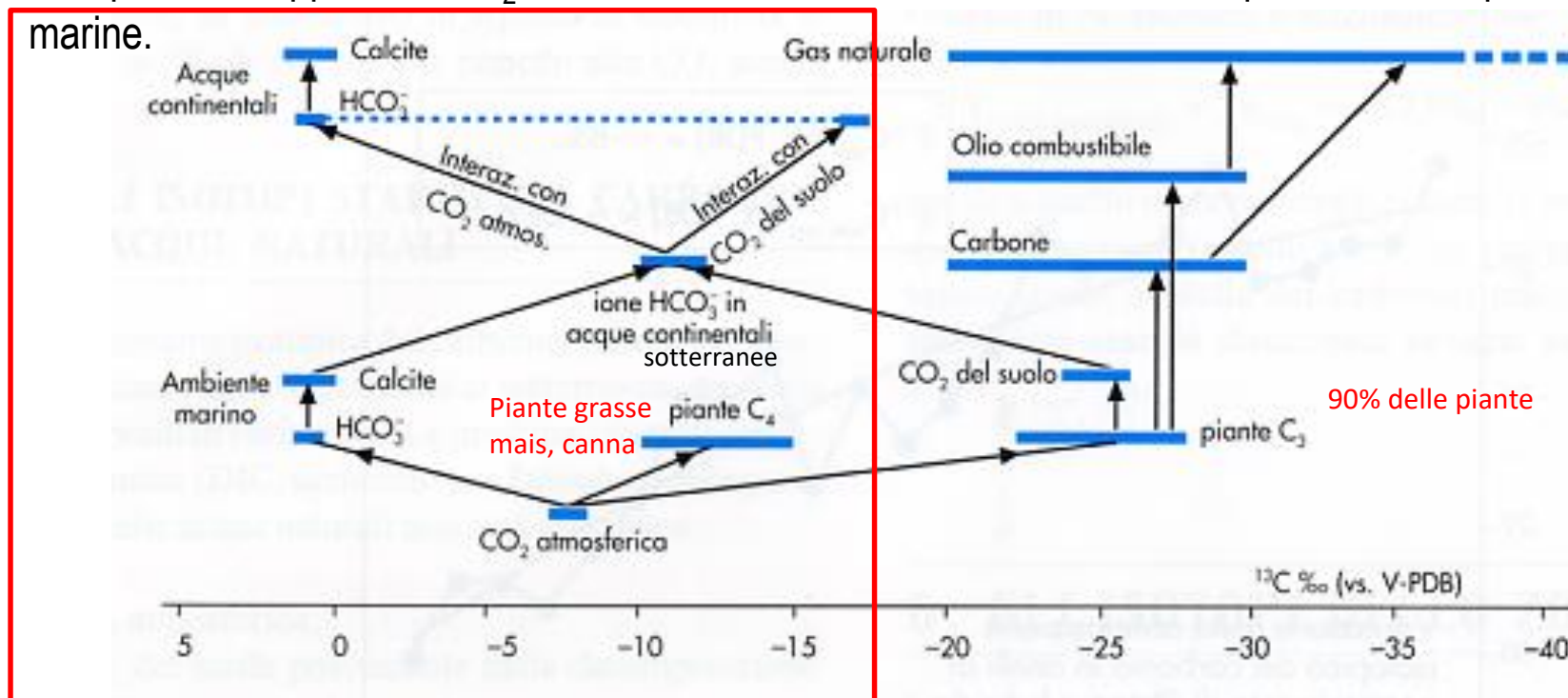
# ISOTOPI STABILI DEL CARBONIO NELLE ACQUE NATURALI

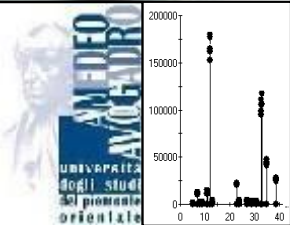
Il **carbonio inorganico disciolto (DIC)** deriva dalla  $\text{CO}_2$  dell'atmosfera, del suolo, dalla respirazione dei vegetali, geogenica e dalla dissoluzione dei carbonati.

Il  $\delta^{13}\text{C}$  del DIC è quindi il risultato del contributo delle diverse fonti.

Nelle **acque sotterranee** il DIC deriva dalla dissoluzione dei carbonati per effetto della  $\text{CO}_2$  da cui deriva un  $\delta^{13}\text{C}$  tra -13 e -10 ‰ che può diventare più negativo con l'apporto di  $\text{CO}_2$  dai suoli.

In superficie, l'apporto di  $\text{CO}_2$  atmosferico rende il valore di  $\delta^{13}\text{C}$  simili a quello delle acque marine.





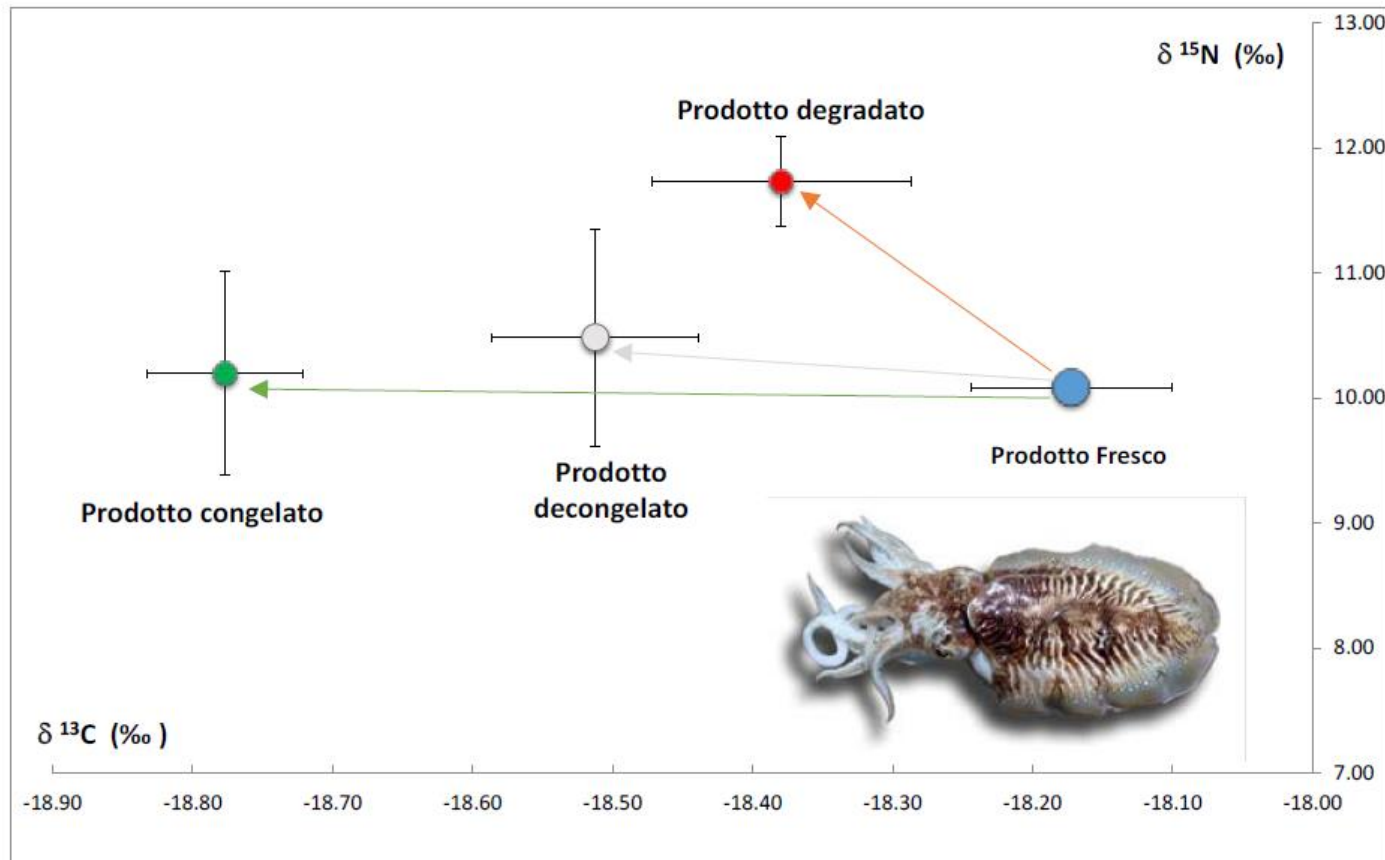
# Esempi di applicazione dell'analisi isotopica

- tracciabilità degli alimenti -

Le tecniche isotopiche possono fornire un valido supporto analitico ai fini di garantire la qualità del prodotto ittico in termini di identificazione del prodotto naturale da quello allevato, dell'origine geografica, del controllo dei processi di lavorazione e conservabilità (EC Reg. 2065/2001) ed infine del potenziale bioaccumulo di contaminanti (ad esempio mercurio, diossine e composti organostannici) (ISPRA, 2018).

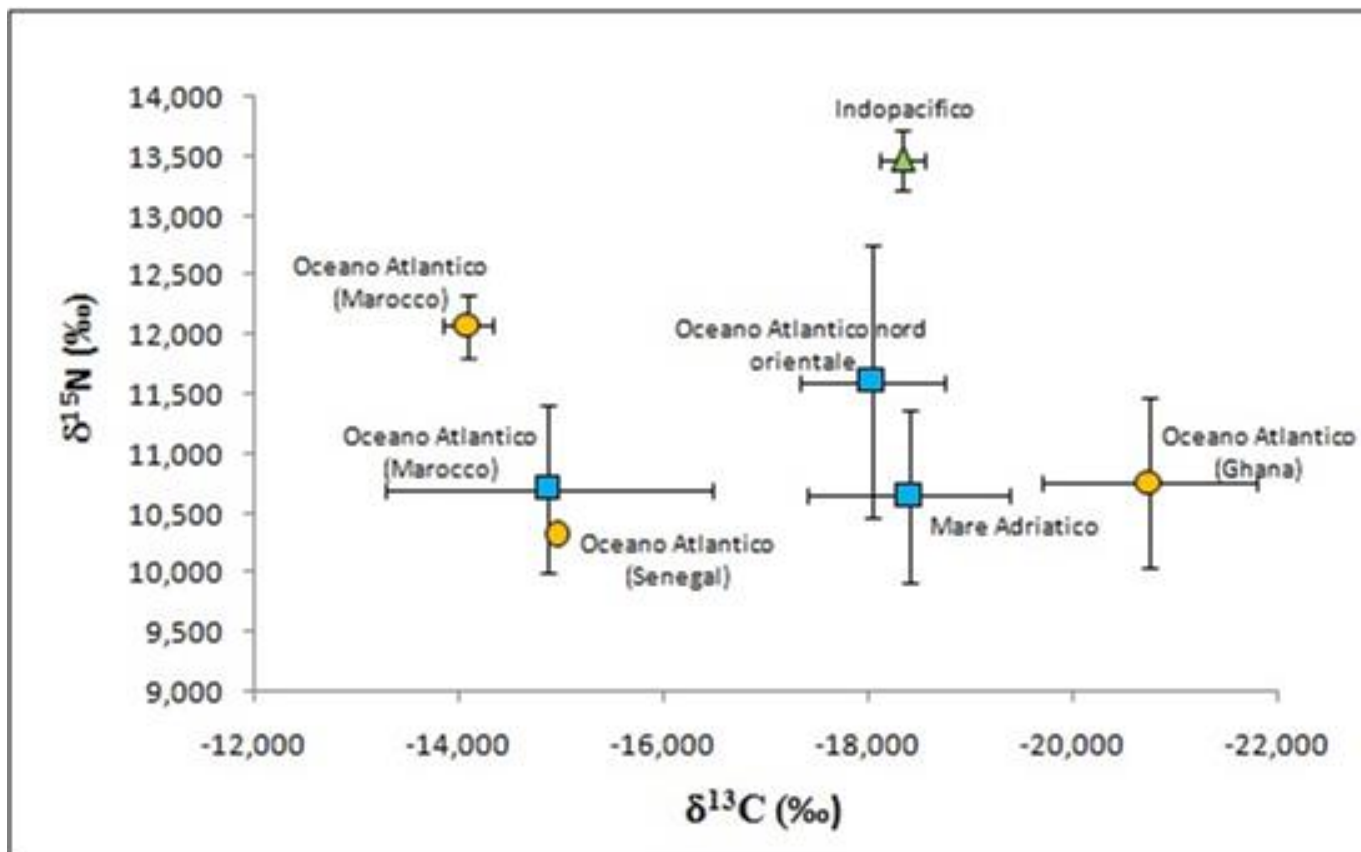
**Sepia officinalis (provenienza Atlantica):** campioni freschi, congelati e scongelati o lasciati a temperatura di 4°C per una settimana (prodotto “degradato”).

I campioni sono stati prelevati presso alcune aziende di distribuzione di prodotti ittici all’ingrosso anche con la collaborazione della Capitaneria di Porto di Chioggia.

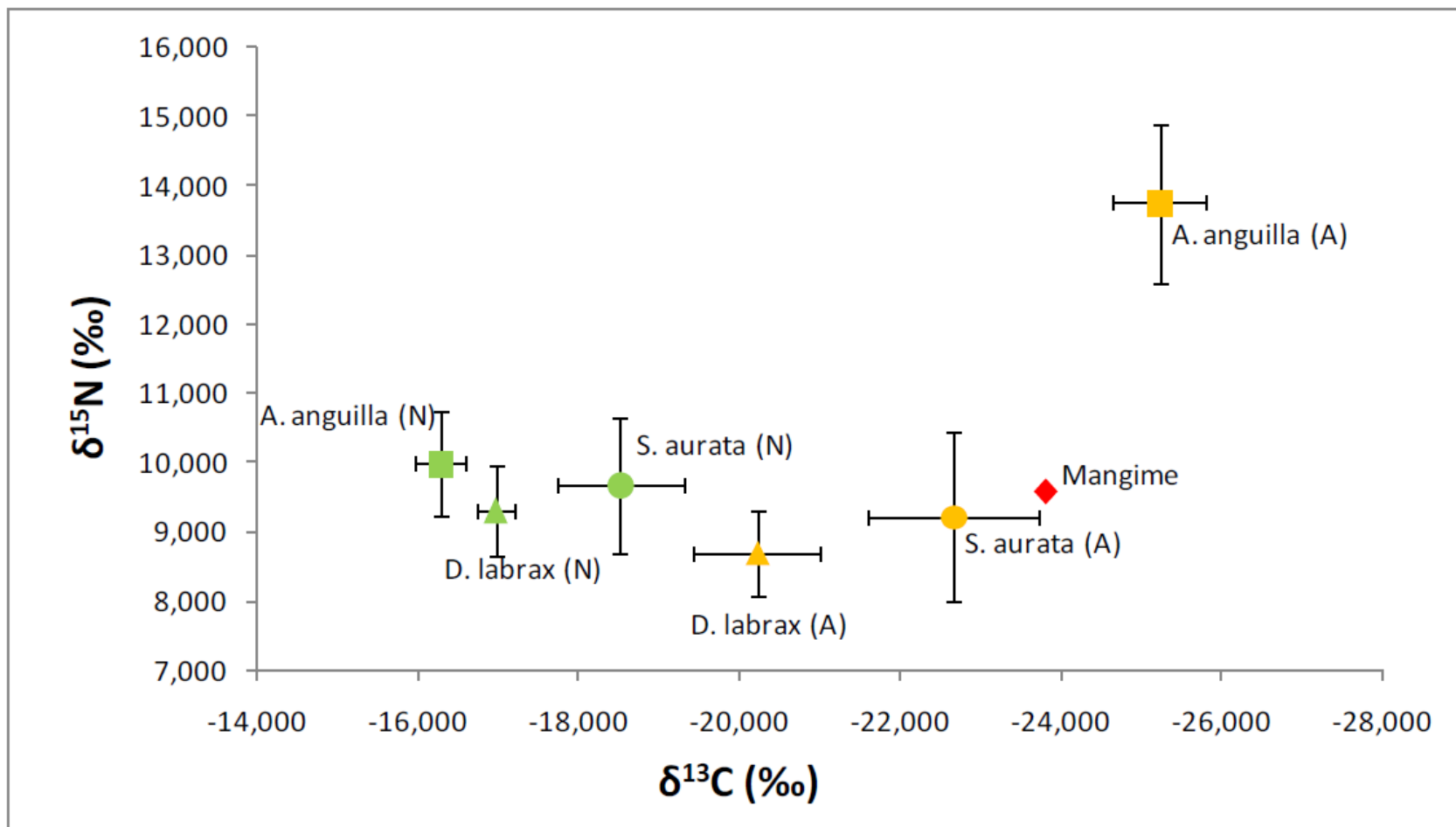


## Valori isotopici di $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{15}\text{N}$ di campioni di *Sepia officinalis*, *Sepia berthelot* e *Sepia pharaonis* di diversa provenienza.

- Differenza di temperatura dell'acqua?
- Differente fonte di alimento (fitoplancton)?



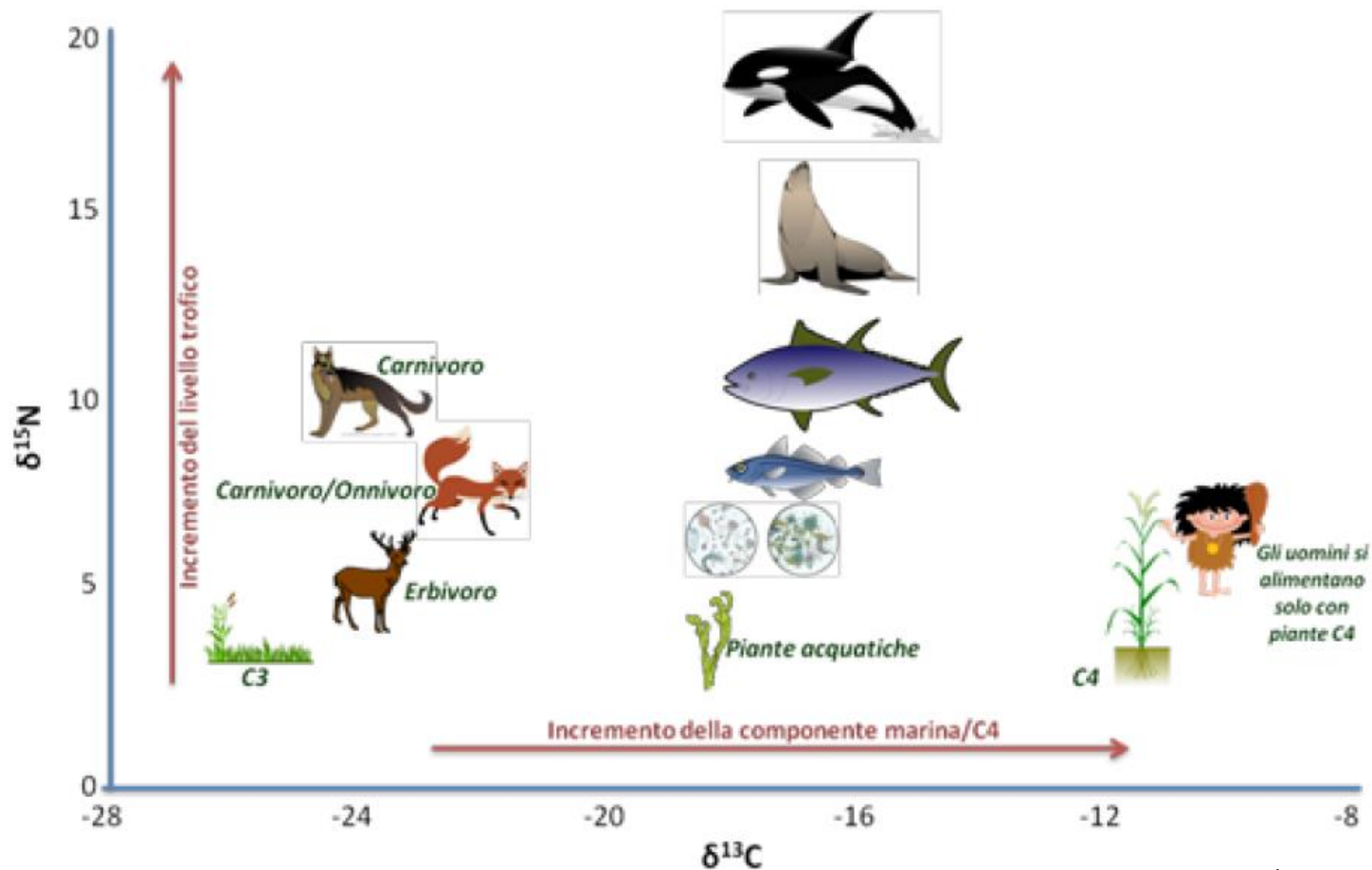
# Come è possibile discriminare un prodotto allevato (A) da un prodotto da pesca di stock naturale (N) ?



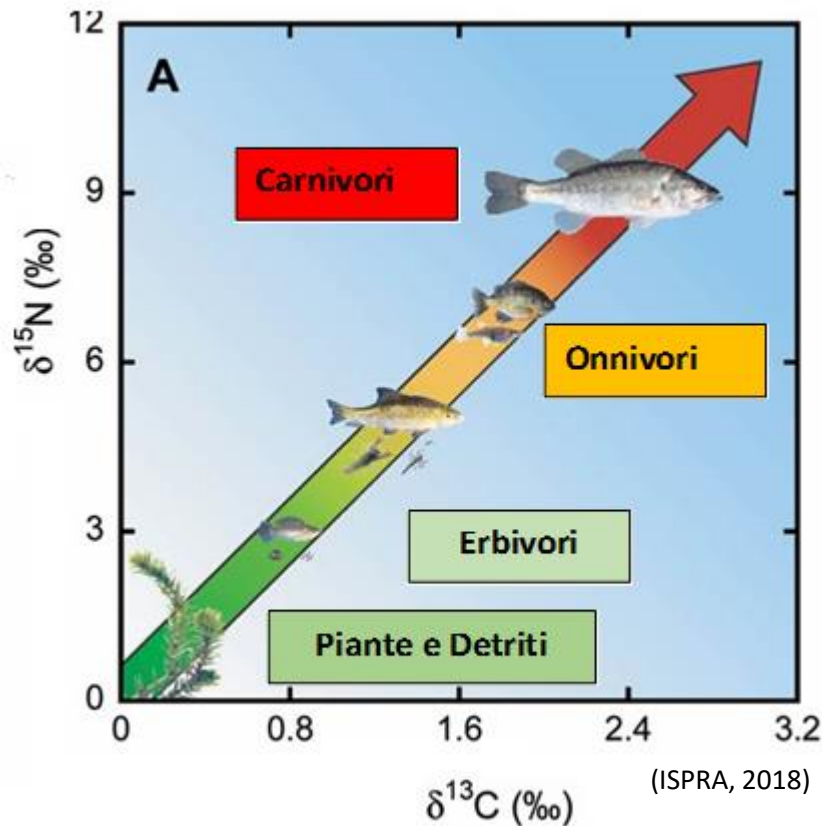
Valori isotopici di  $\delta^{13}\text{C}$  vs  $\delta^{15}\text{N}$  in campioni di fauna ittica di interesse commerciale (*Sparus aurata*, *Dicentrarchus labrax*, *Anguilla anguilla*).



# Variazioni degli isotopi del carbonio e dell'azoto (‰) in diversi organismi della catena trofica terrestre e marina



La stabilità degli arricchimenti isotopici in  $^{15}\text{N}$  e  $^{13}\text{C}$  permette l'utilizzo dei valori di  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  come indicatori rispettivamente del livello trofico di appartenenza e della principale fonte di alimentazione del carbonio primario



La determinazione del livello trofico (LT) degli animali attraverso la misura del  $\delta^{15}\text{N}$  si basa sul frazionamento isotopico e sulla relazione esistente tra rapporti isotopici nella fonte alimentare e nel suo consumatore

Arricchimenti tra livelli successivi:

$\delta^{15}\text{N}$  3-4 ‰

$\delta^{13}\text{C}$  1 ‰

Valori isotopici di  $\delta^{13}\text{C}$  vs  $\delta^{15}\text{N}$  nella catena trofica marina

**Valori isotopici del carbonio, in ascissa ( $\delta^{13}\text{C}$  (‰)) e dell'azoto, in ordinata ( $\delta^{15}\text{N}$  (‰)) delle diverse zone di coltivazione di radicchio veneto analizzato (Radicchio di Chioggia IGP, Radicchio rosso di Treviso IGP, Radicchio di Verona IGP, Radicchio variegato di Castelfranco IGP)**

