

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.

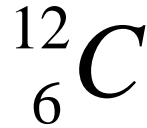
Oltre alle **Scienze della Terra**, la geochimica isotopica è oggi largamente utilizzata in un gran numero di discipline come le **Scienze Ambientali**, la **Scienza dell'Alimentazione**, la **Biologia**, la **Medicina**, le **Scienze Agrarie**.

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:

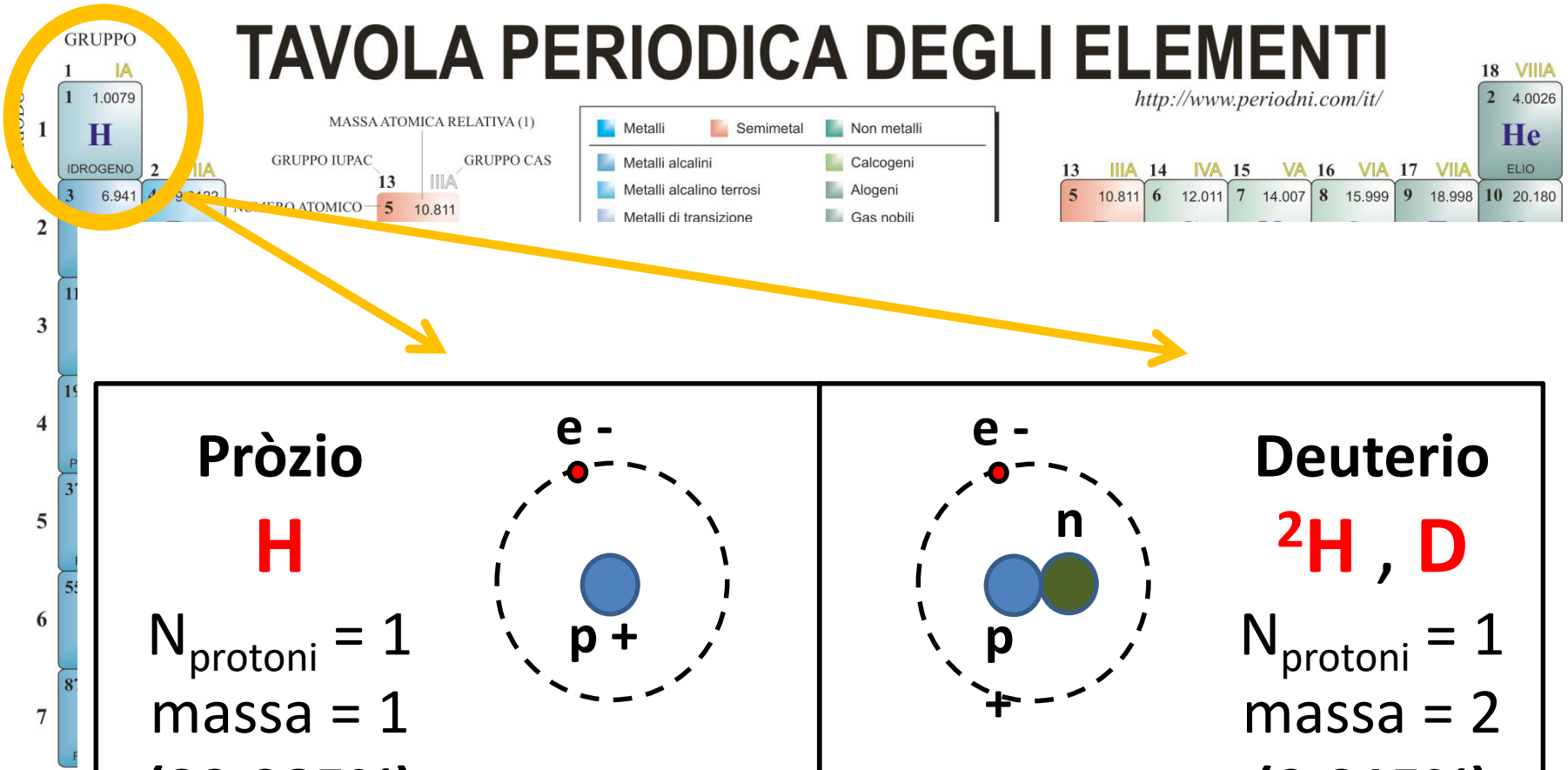


La differenza fondamentale è quindi un diverso **peso atomico** (o, meglio, massa atomica A) in quanto a determinare questa grandezza sono protoni e neutroni;

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/>



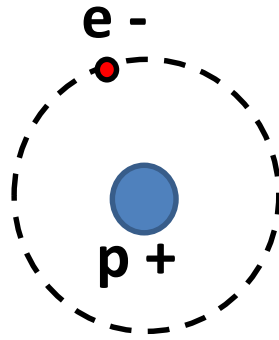
Pròzio

H

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

massa = 1

(99.985%)



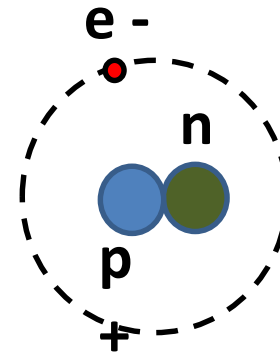
Deuterio

^2H , 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}F , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{55}Mn , ^{75}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}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 $R = \frac{\textit{abbondanza dell'isotopo più raro}}{\textit{abbondanza dell'isotopo più comune}}$

Esempi

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

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

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

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

Notazioni in uso (2)

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

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

Delta (δ) 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}O rispetto allo standard di riferimento oppure, viceversa, è invece impoverito (-3 ‰).

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

Si misurano le differenze fra rapporti e non i valori assoluti dei rapporti dove l'errore è più elevato.

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
^2H (D)	$^2\text{H}/^1\text{H}$ (D/H)	V-SMOW: "Vienna-Standard Mean Ocean Water"	1.5575×10^{-4}
^{13}C	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	V-PDB: Vienna-PeeDee Belemnite"	1.1237×10^{-2}
^{15}N	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	N_2 -atm: atmospheric gas	3.677×10^{-3}
^{18}O	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	V-SMOW V-PDB	2.0052×10^{-3} 2.0672×10^{-3}
^{34}S	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	CDT: a troilite (FeS) from the "Canyon Diablo" meteorite	4.5005×10^{-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):

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

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

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

δD_{S1m} e δD_{S2m} sono i valori dei due standard di riferimento (per la calibrazione con gli standard internazionali, i valori di V-SMOW e SLAP) misurati;

δD_{C_m} 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 δ 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 δ 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. ^1H e ^2H 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 $\alpha = R_B/R_A$

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

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

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

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

Esempio: CO_2 e H_2O in equilibrio a 25 °C

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

$$\varepsilon_o = (\alpha - 1) \times 1000 = 41.2 \text{ ‰}$$

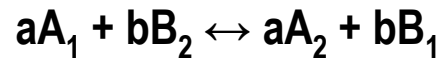
Qual è la differenza fra ϵ e δ ?

Il primo confronta il rapporto isotopico di un composto (B) con lo stesso rapporto isotopico 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, α , 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'H₂O

Acqua isotopicamente leggera e pesante

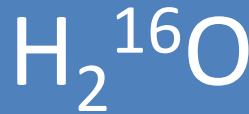
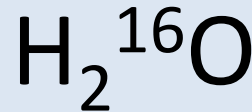
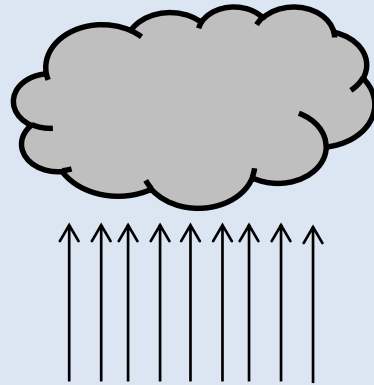
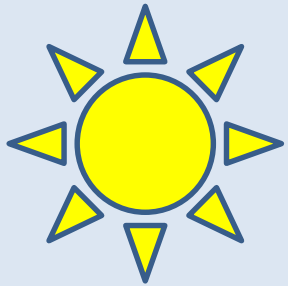
Isotopologi di H ₂ O	Abbondanza (%)
H ₂ ¹⁶ O	99.73098
H ₂ ¹⁸ O	0.199978
H ₂ ¹⁷ O	0.037888
HD ¹⁶ O	0.031460
HD ¹⁸ O	0.0000006
HD ¹⁷ O	0.0000001
D ₂ ¹⁶ O	0.00000002
D ₂ ¹⁷ O	0.000000000001
D ₂ ¹⁸ O	0.0000000000005

(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.

H_2^{16}O HD^{16}O H_2^{18}O hanno tensioni di vapore decrescente

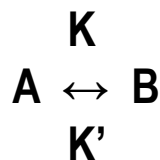
La forma più volatile (H_2^{16}O) avrà maggior tendenza a sfuggire dalla fase liquida

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

Si può dimostrare che in condizioni di equilibrio isotopico, il fattore di frazionamento α 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 ?

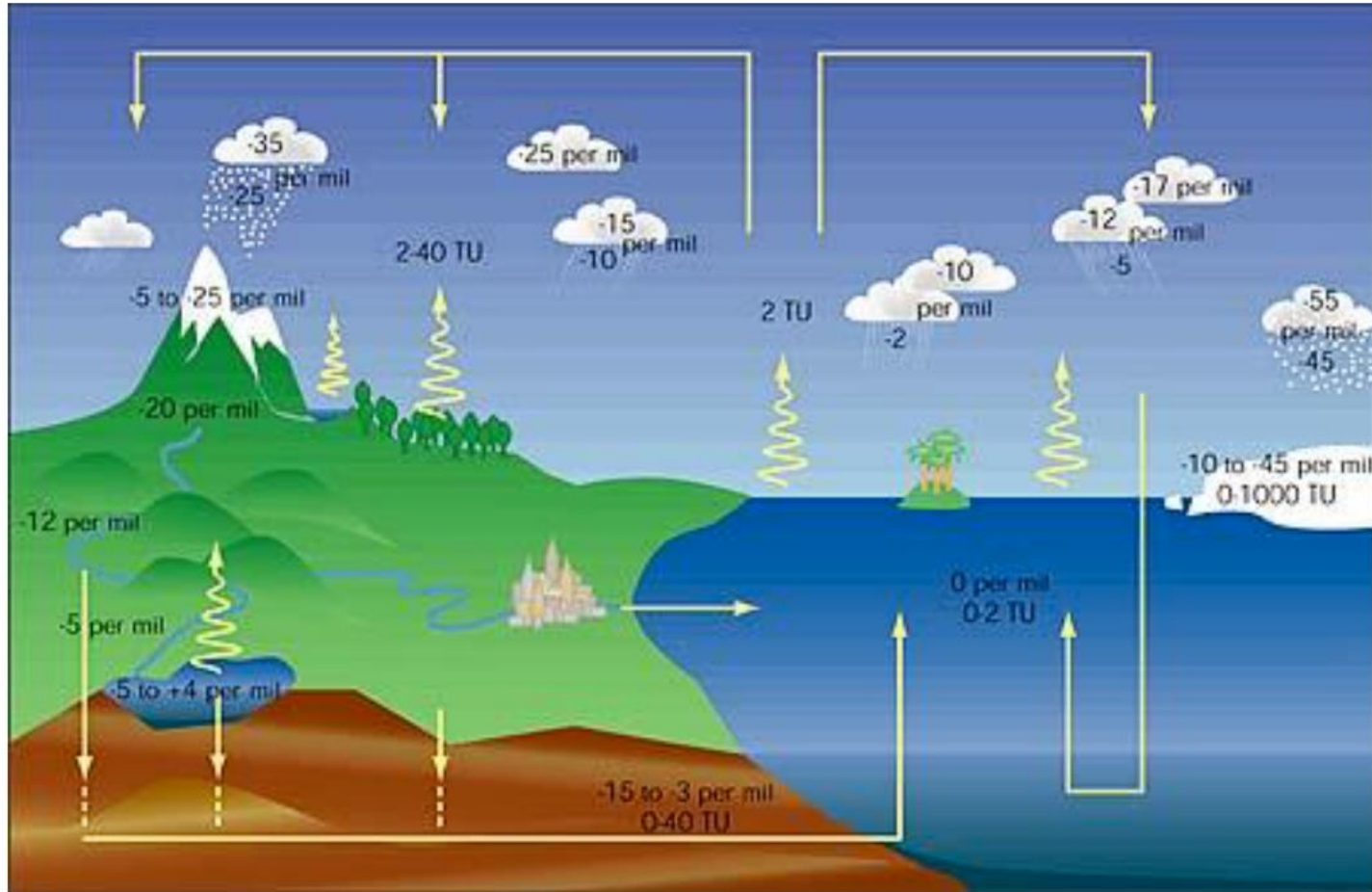


Minor energia per spezzare i legami

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:

H_2^{16}O HD^{16}O H_2^{18}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 α vale:

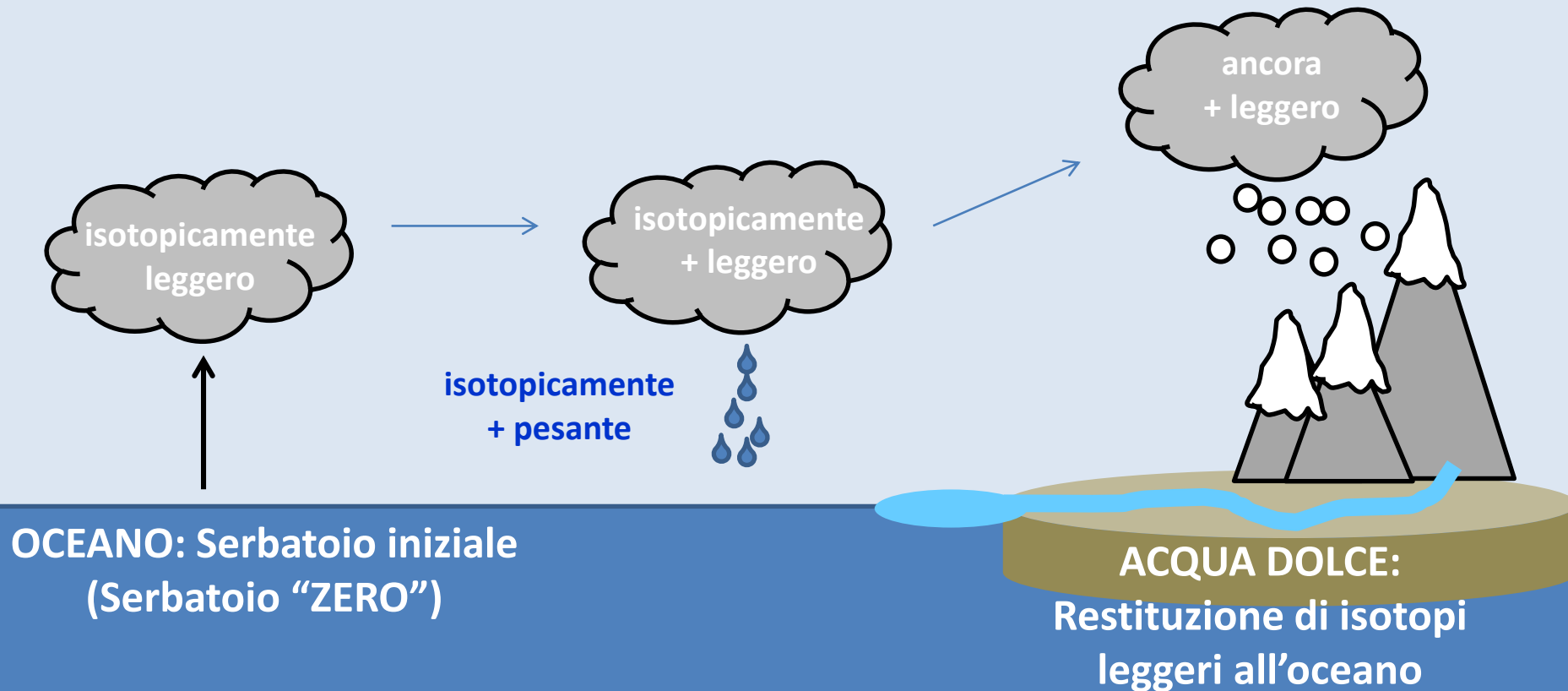
$$\alpha_D = (\text{D/H})_{\text{Liq}} / (\text{D/H})_{\text{Vap}} = 1,072$$

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

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

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

Frazionamento isotopico durante il ciclo idrologico



Il processo di frazionamento durante la condensazione

Evaporazione → fattori cinetici

Condensazione → equilibrio termodinamico

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

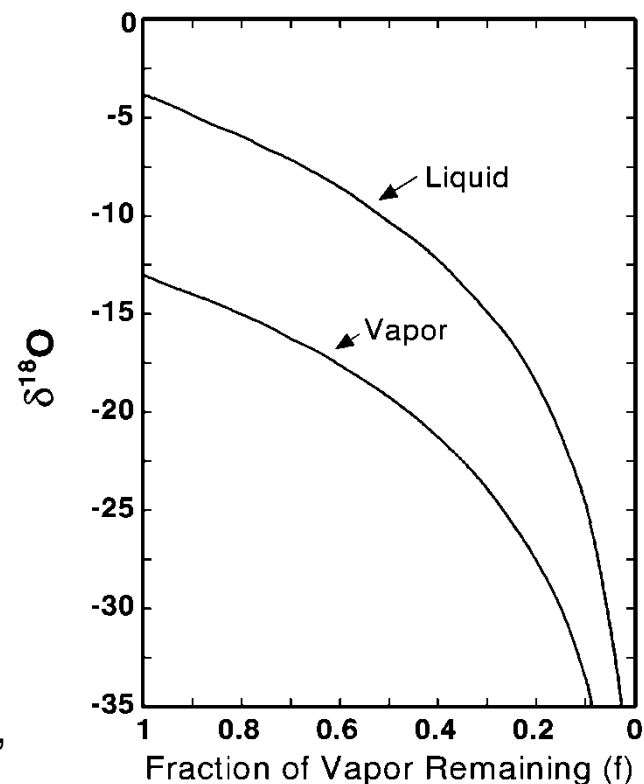
Come il vapore comincia a condensare dalle nuvole...

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

Continuando la condensazione...

- il vapore è sempre più impoverito
- la pioggia a sua volta riflette valori negativi di ^{18}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 α
- 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

α fattore di frazionamento **Liquido-Vapore**

f frazione di vapore residua (V/V_0)

La precedente può essere riscritta in termini di notazione δ

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

Riarrangiando l'equazione della notazione δ e combinandola con l'equazione del fattore di frazionamento (α), ci permette di calcolare il valore di una componente (acqua o vapore) nota il valore dell'altra insieme al valore di α .

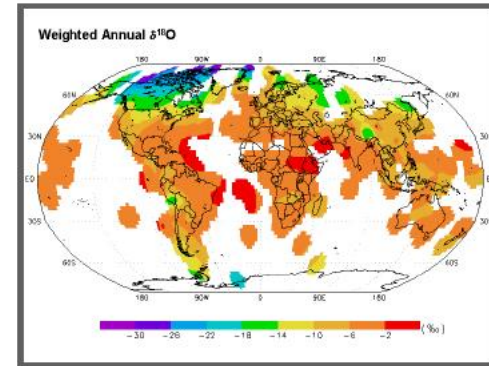
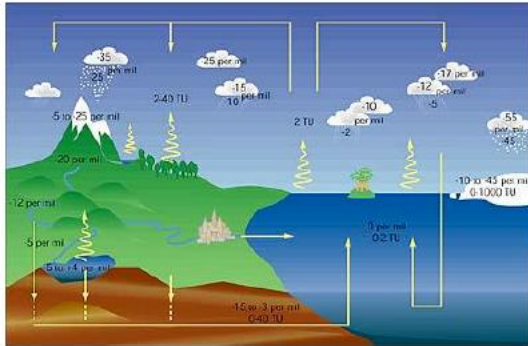
$$\alpha = R_A/R_B = (\delta_A + 1000) / (\delta_B + 1000)$$

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

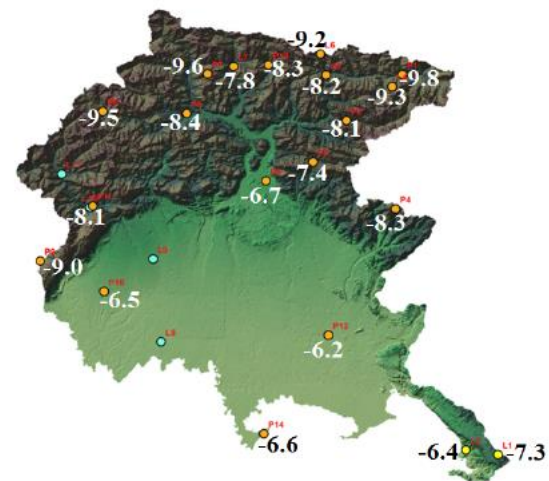
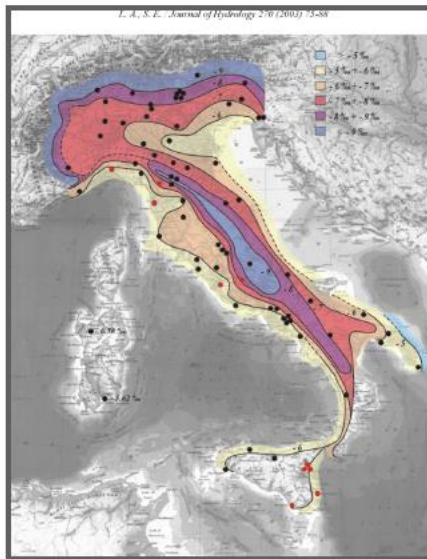
$$\alpha_v^l = R_l/R_v = (\delta_l + 1000) / (\delta_v + 1000)$$

Riarrangiando e risolvendo per δ_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 $\delta^{18}\text{O} \approx -10$

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

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

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

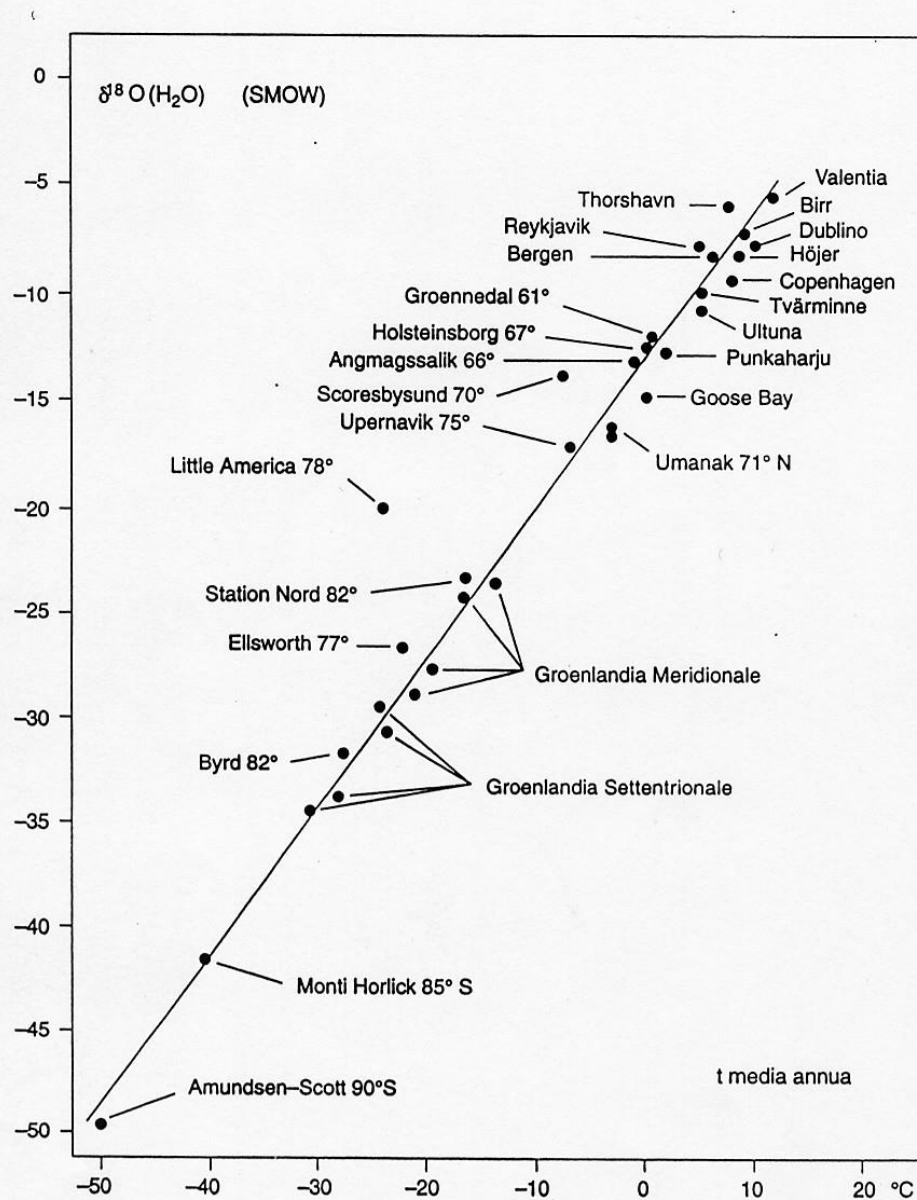


Fig. 3.6 – Composizione isotopica media delle precipitazioni in funzione della temperatura media annua al suolo in una serie di stazioni dalla Groenlandia al Polo Sud (da Dansgaard, 1964, modificata).

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 δD 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)

Quali sono i principali fattori 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)

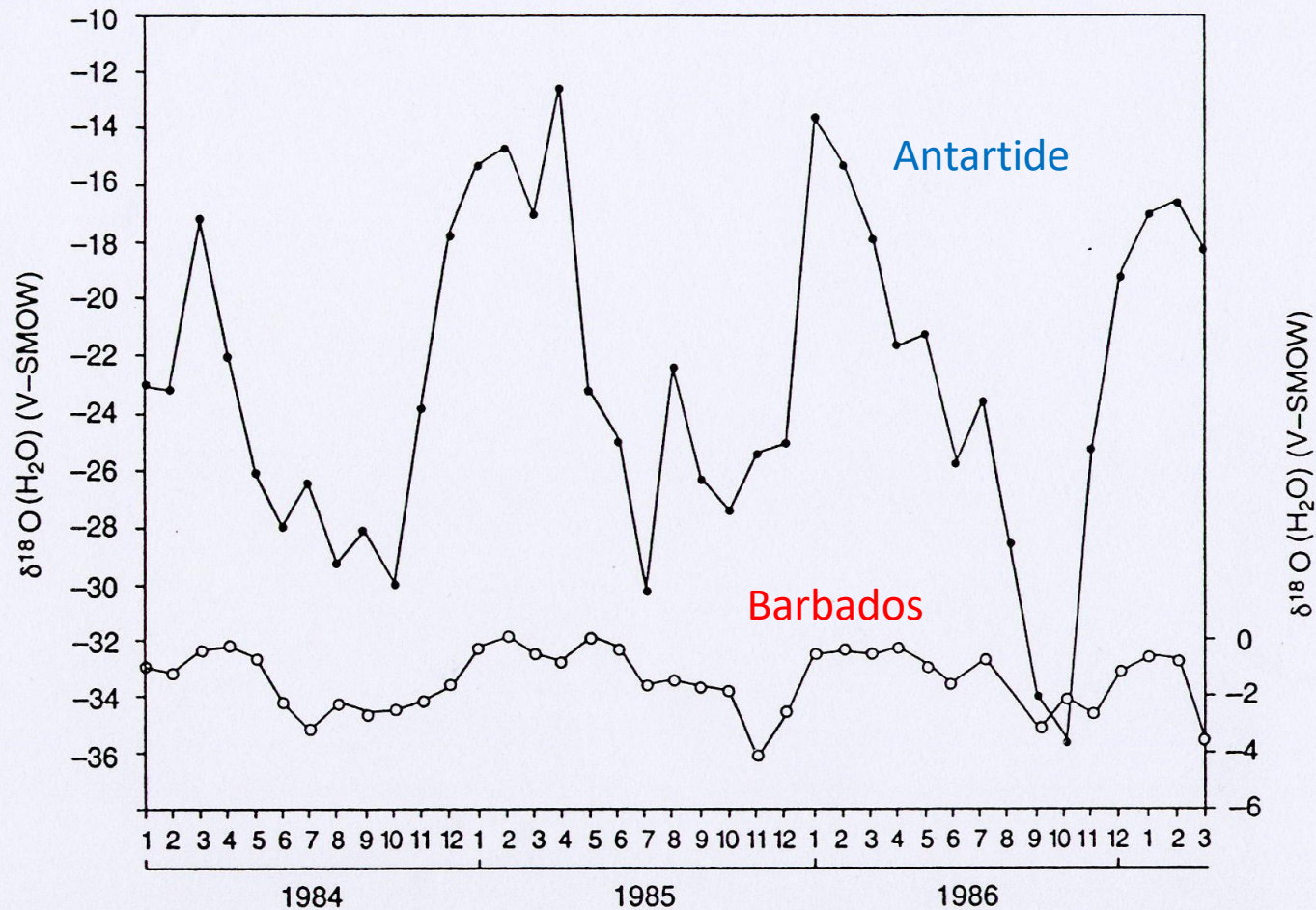
$$d \delta^{18}\text{O} / d T(^{\circ}\text{C}) = 0,7 \text{ ‰} \quad d \delta\text{D} / d T(^{\circ}\text{C}) = 5,6 \text{ ‰}$$

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

N.B! a temperature così basse i valori di ϵ_{O} e ϵ_{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)

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 δD sempre più...

negativi!

Come si spostano, generalmente, le perturbazioni?
da Ovest ad Est

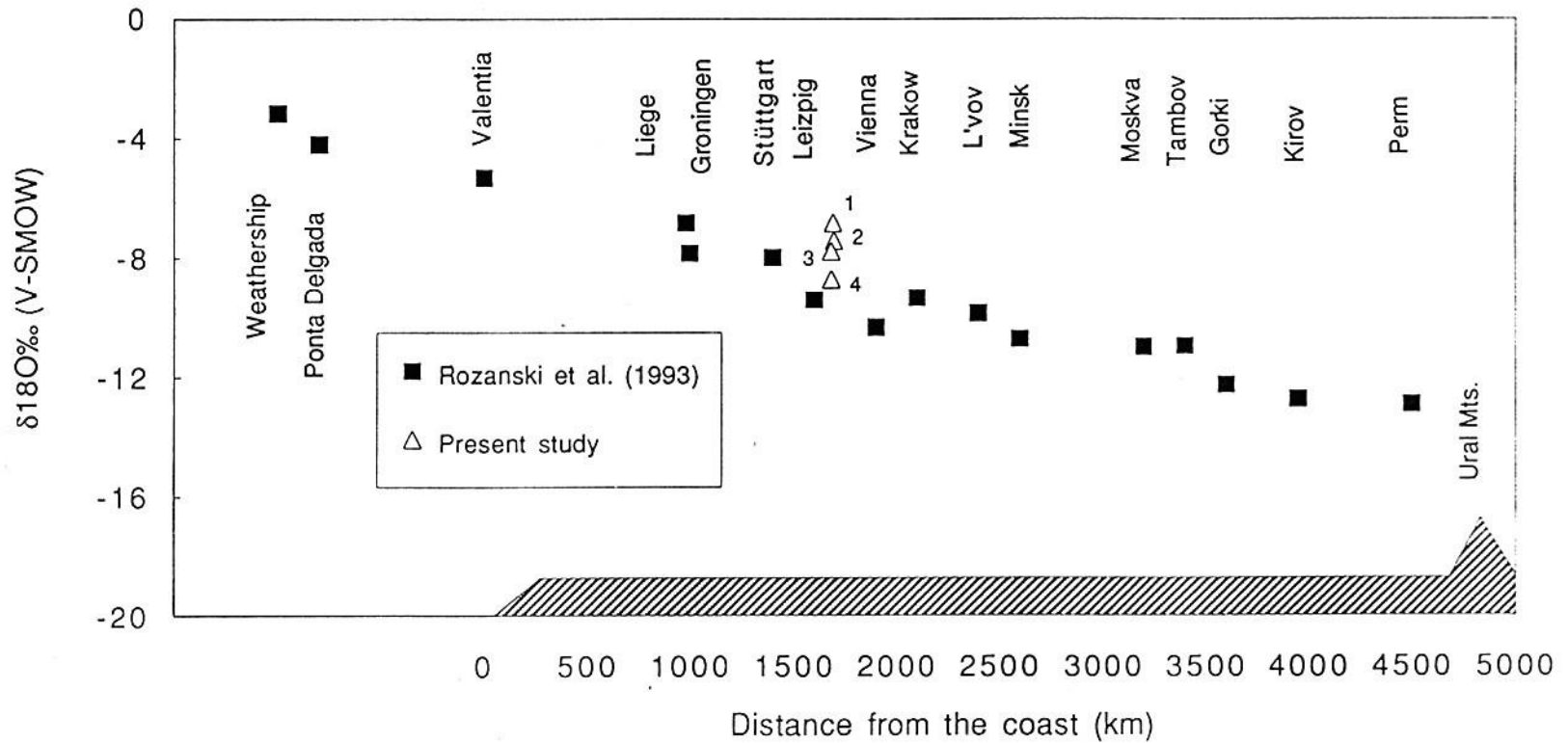
Esempio:

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

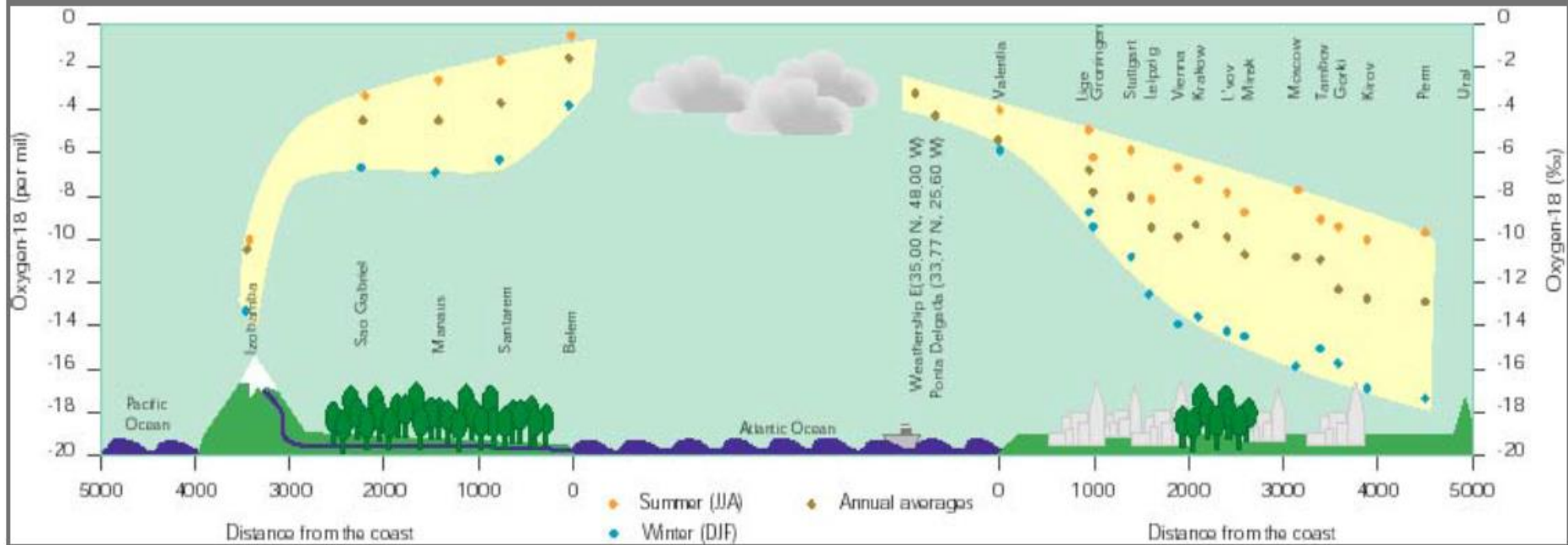
**Azzorre
Atlantico**

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

**Catena
Urali**



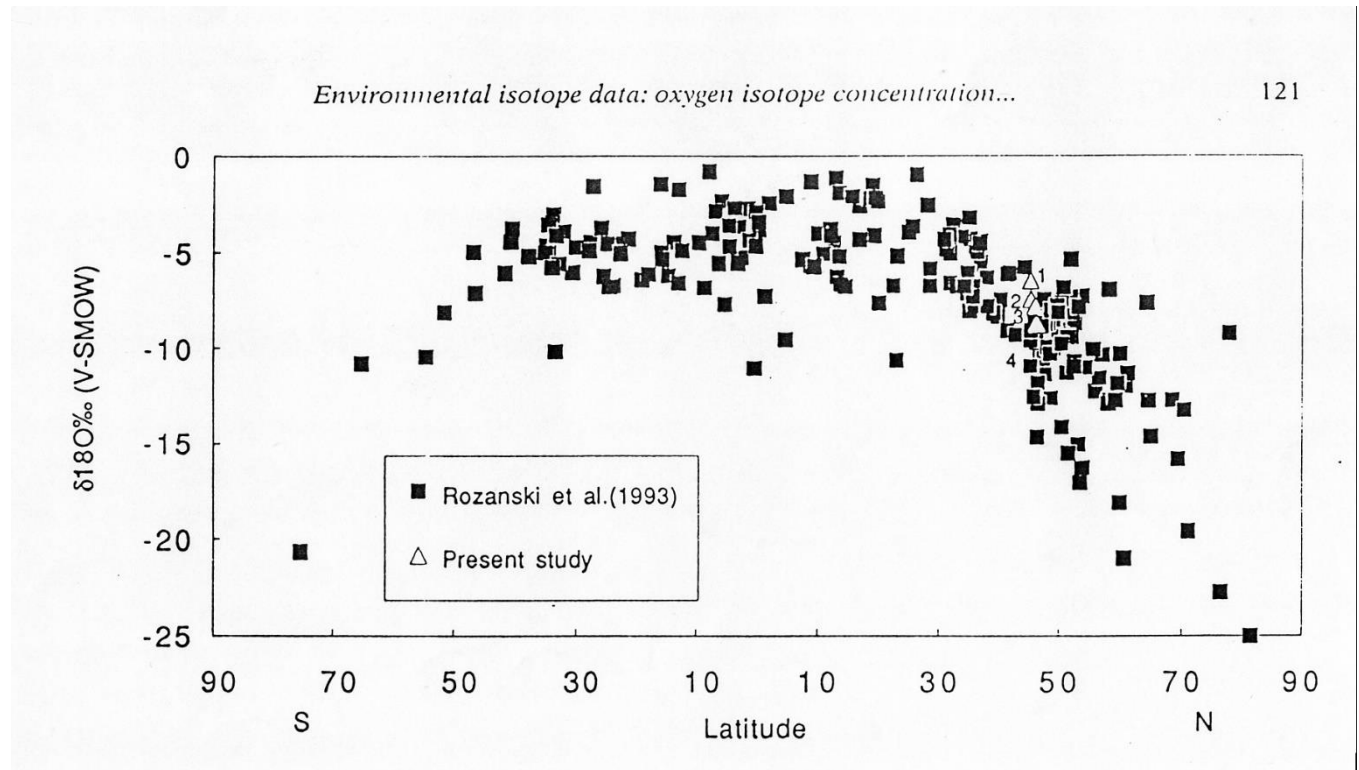
Continental effect



Effetto Latitudine

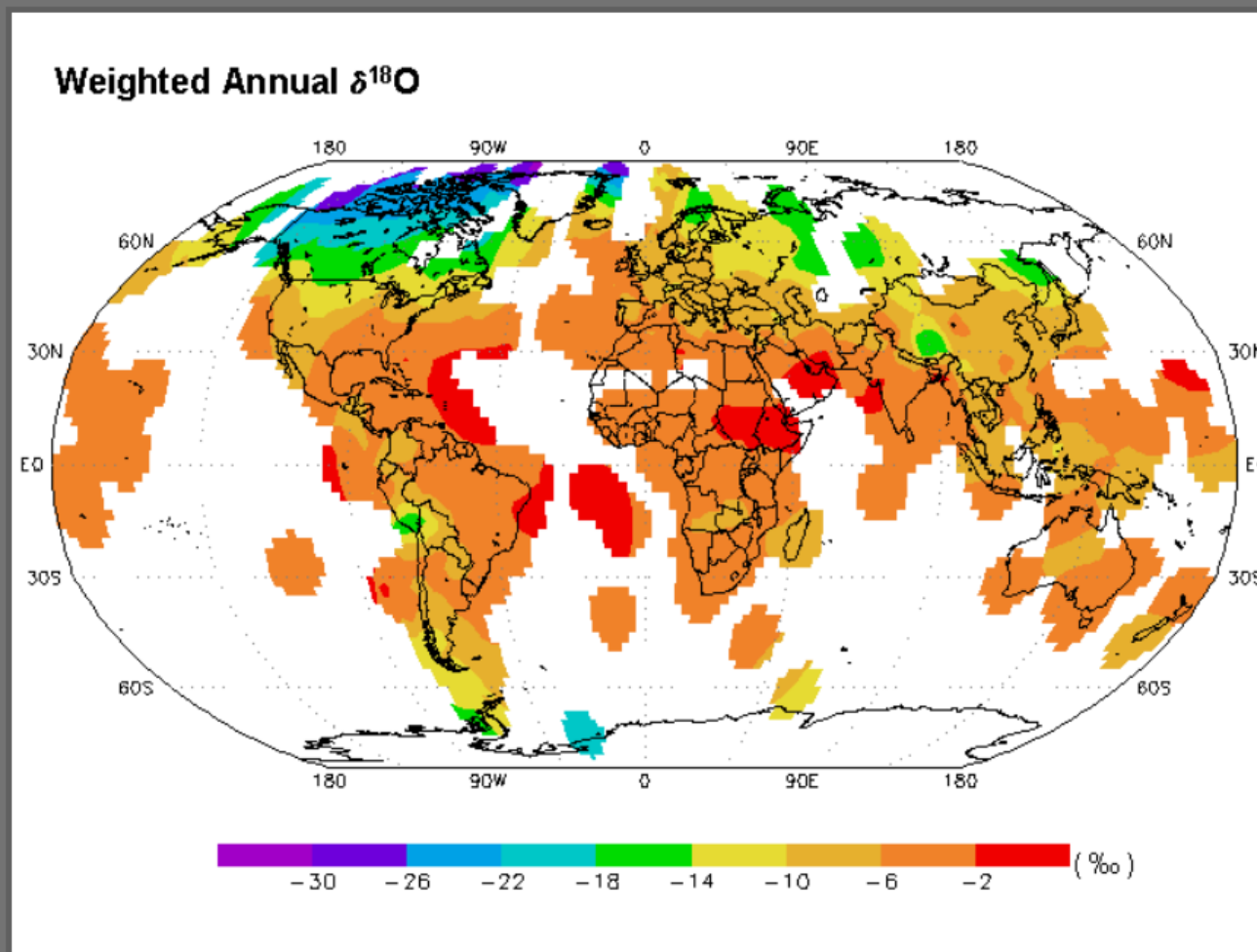
Considerato che la Composizione Isotopica delle precipitazioni è dipendente dalla temperatura, è evidente che **a latitudini maggiori il valore $\delta^{18}\text{O}$ e δD sarà... ..minore** che a latitudini minori, quindi muovendosi dall'equatore ai poli si osserverà un costante impoverimento in isotopi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



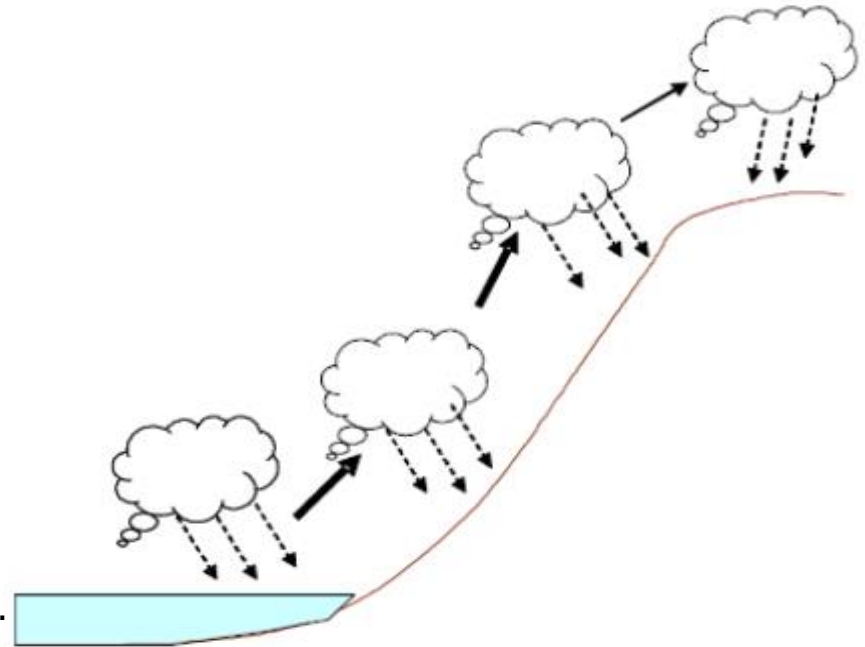
Global Network of Isotopes in Precipitation

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 valori $\delta^{18}\text{O}$ e δD mostreranno?

... **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 ‰**

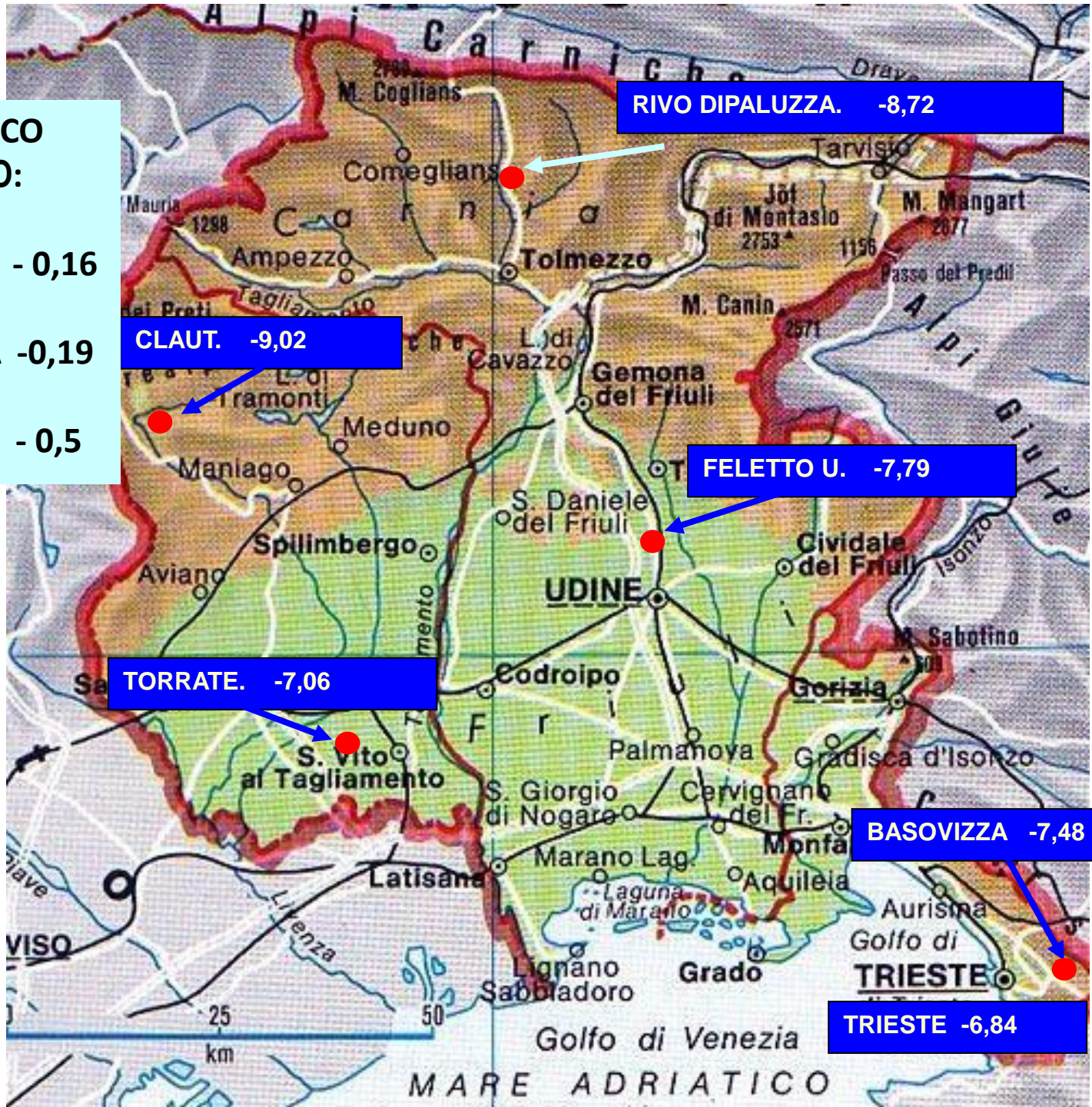
δD da **-1 ‰ fino a -4 ‰**

**GRADIENTE ISOTOPICO
VERTICALE per il $\delta^{18}\text{O}$:**

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 δD 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.

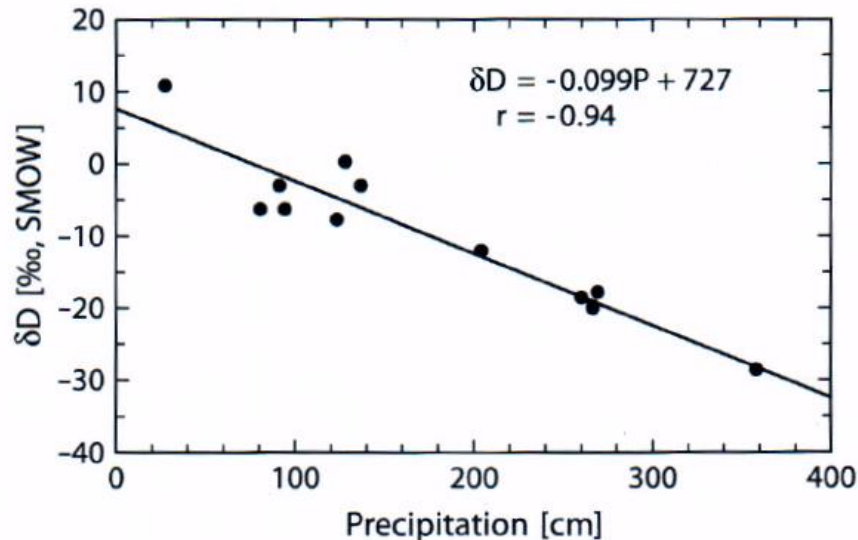


Fig. 3.15 Average δD values of the annual precipitation from oceanic islands as a function of the average amount of annual rainfall. The island stations are distant from continents, within 30° of the equator and at elevations less than 120 m (after Lawrence and White, 1991)

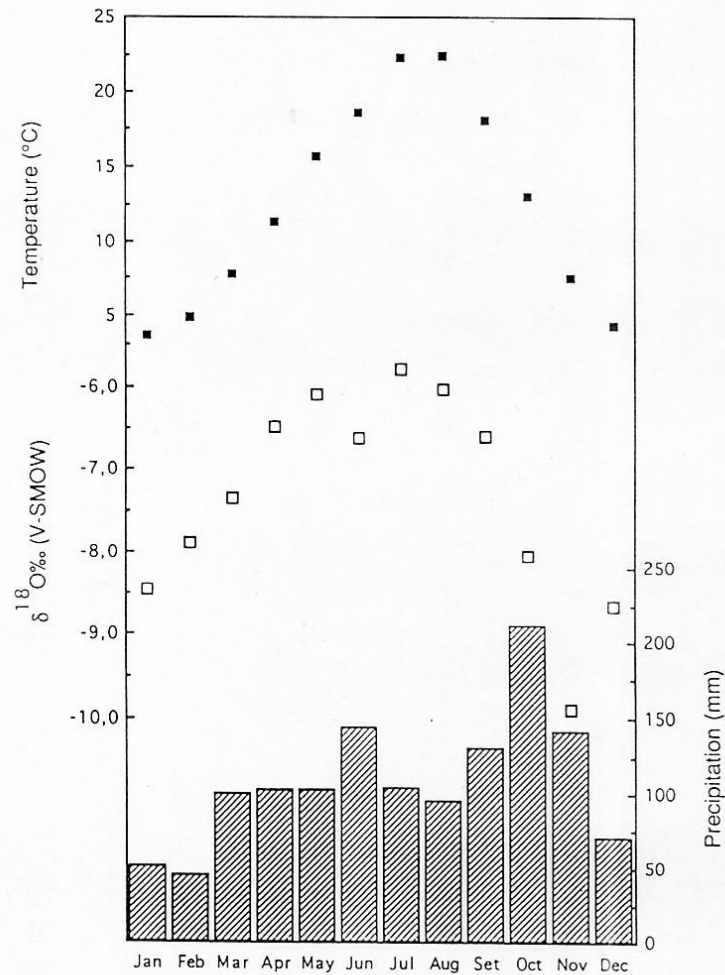


Fig. 4: Pluviometric Basovizza station (Trieste): mean monthly amounts of precipitation in mm are reported by means of the lower histogram; mean monthly $\delta^{18}\text{O}$ values are reported as open squares and mean monthly temperatures ($^{\circ}\text{C}$) are reported as solid squares. The mean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

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

CRAIG (1961) determinò, in via sperimentale, una relazione lineare tra δD 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:

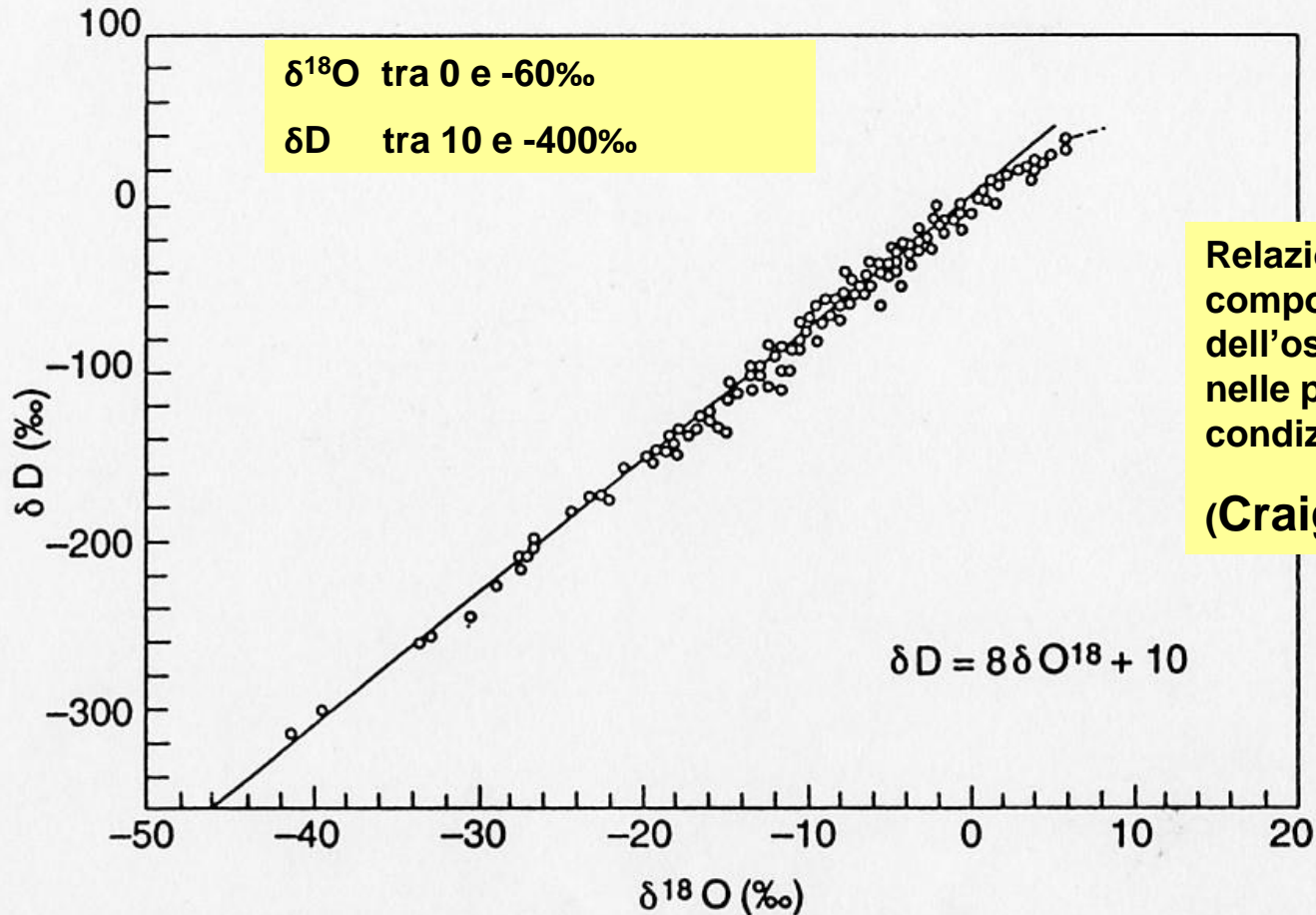
per i valori medi aritmetici

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

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

$$\epsilon_D/\epsilon_O$$

che però varia al variare della temperatura

T(°C)	0	10	20	30
ϵ_D/ϵ_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 δD 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.

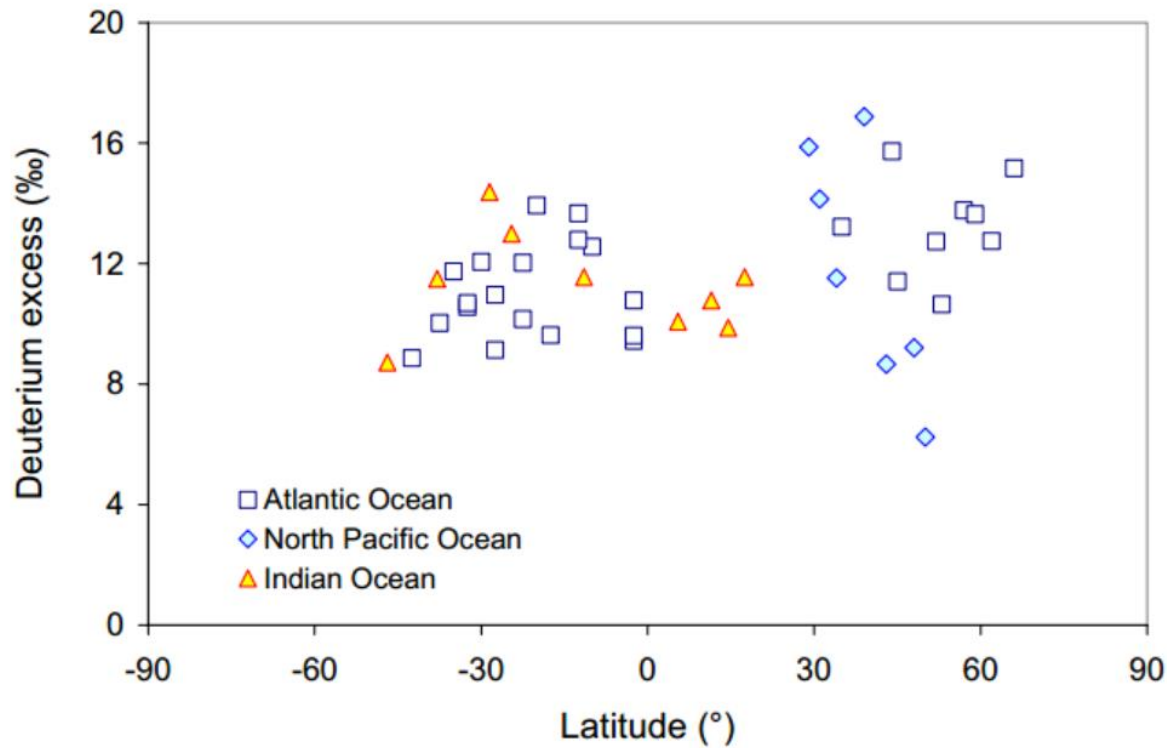
E' determinato dal frazionamento cinetico del Deuterio per evaporazione non in condizioni di equilibrio.

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.



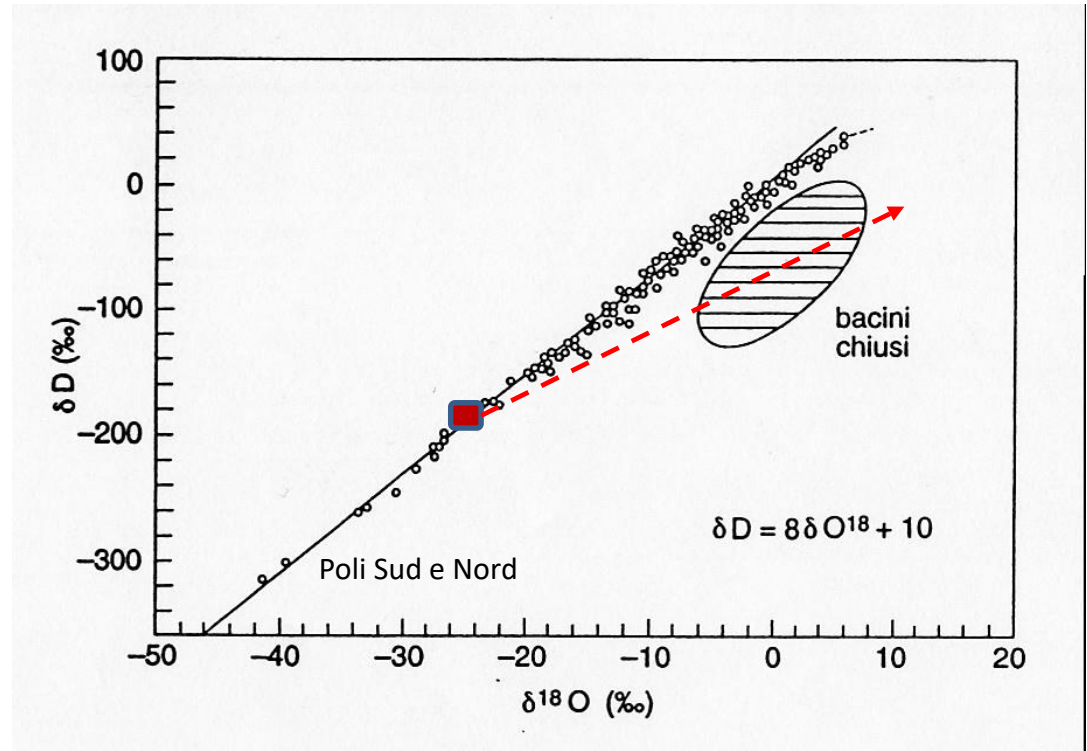
Valori di eccesso di deuterio per precipitazioni provenienti dall'Oceano Atlantico, dal Pacifico del nord e dall'Oceano Indiano (Froehlich et al 2002).

Bacini evaporanti

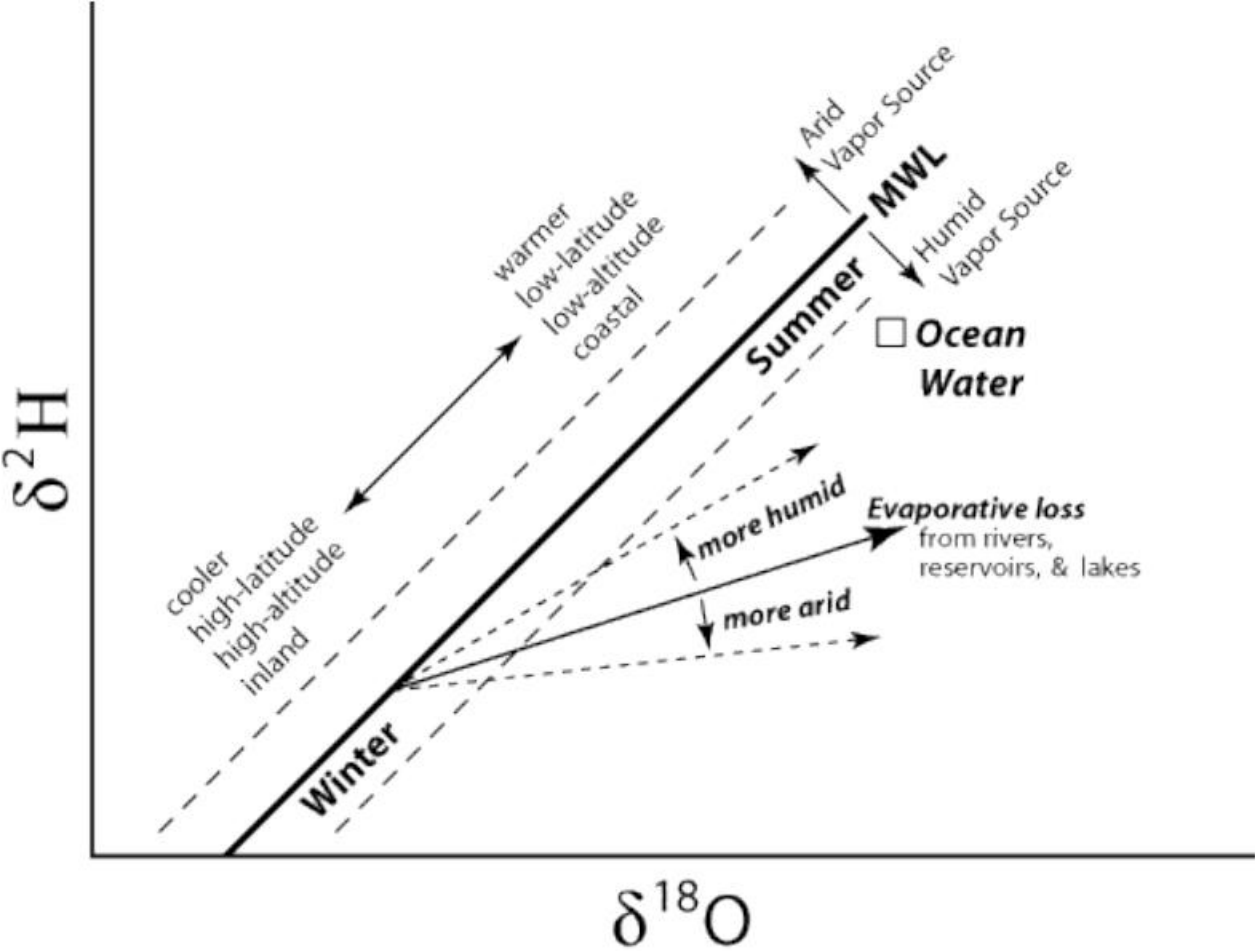
L'evaporazione nei bacini chiusi non avviene in equilibrio isotopico (l'allontanamento dall'equilibrio è in percentuale maggiore per la forma HH^{18}O che per HD^{16}O).

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

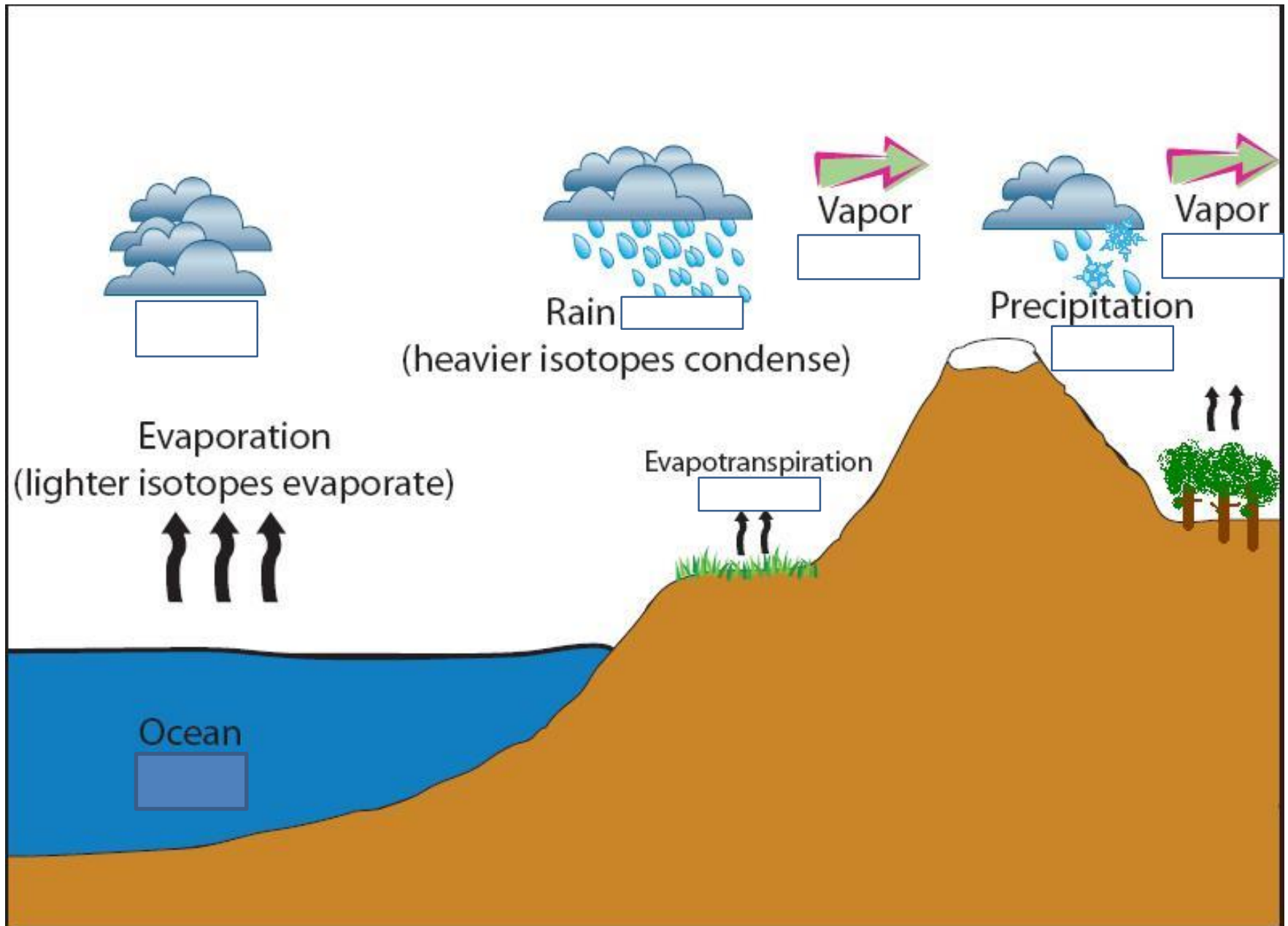
1. La composizione isotopica delle precipitazioni è legata a...
.....**alla temperatura di formazione.**

1. **Le precipitazioni hanno un contenuto in isotopi pesanti, in genere, rispetto all'acqua oceanica...**
.....**inferiore**, salvo casi particolari (precipitazioni in aree tropicali o estive in aree temperate con evaporazione parziale delle gocce).

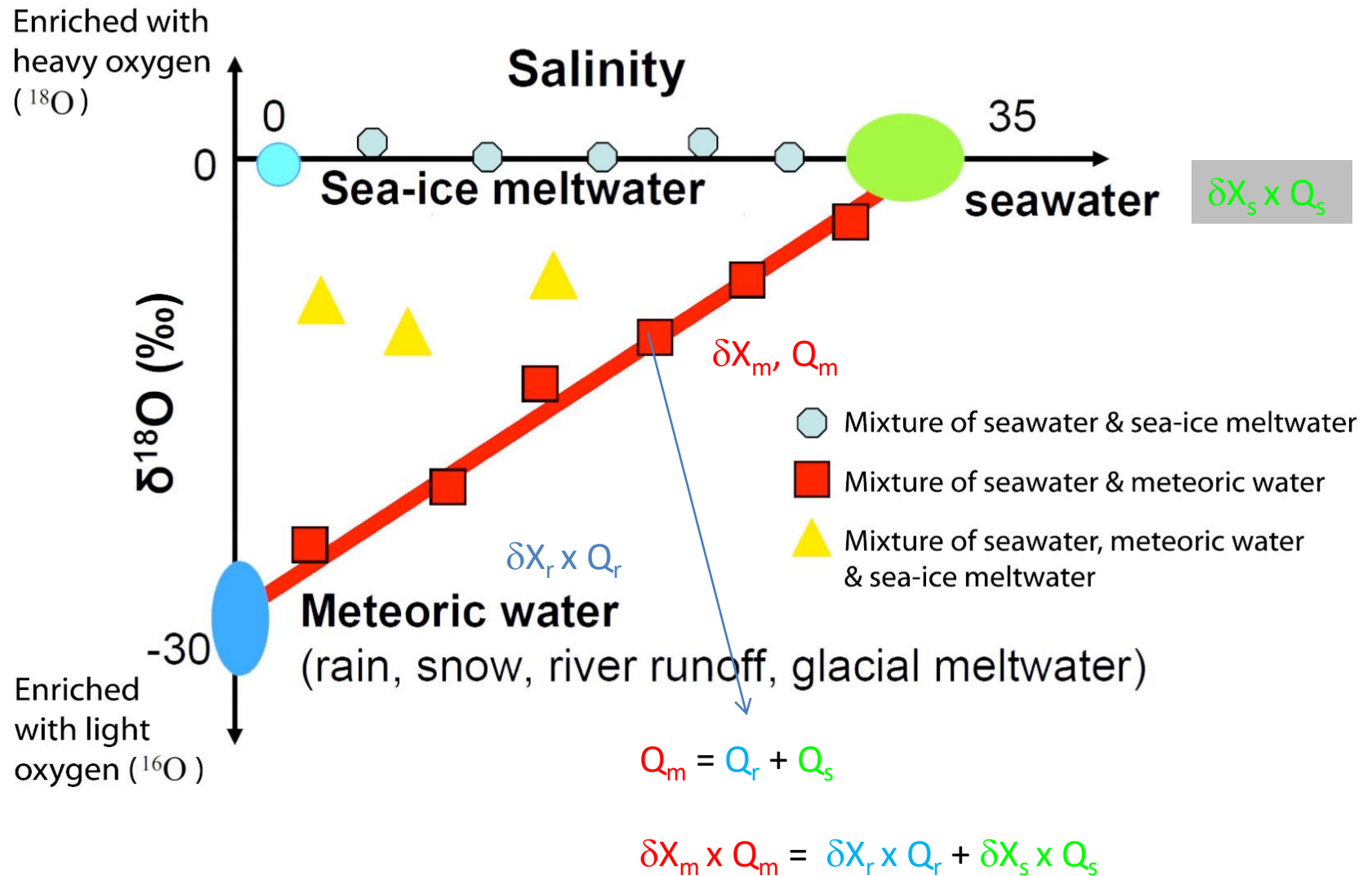
1. C'è una correlazione lineare tra δD e $\delta^{18}O$ **nelle precipitazioni con coefficiente angolare pari a...**
.....**8 (Craig, 1961).**

1. **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

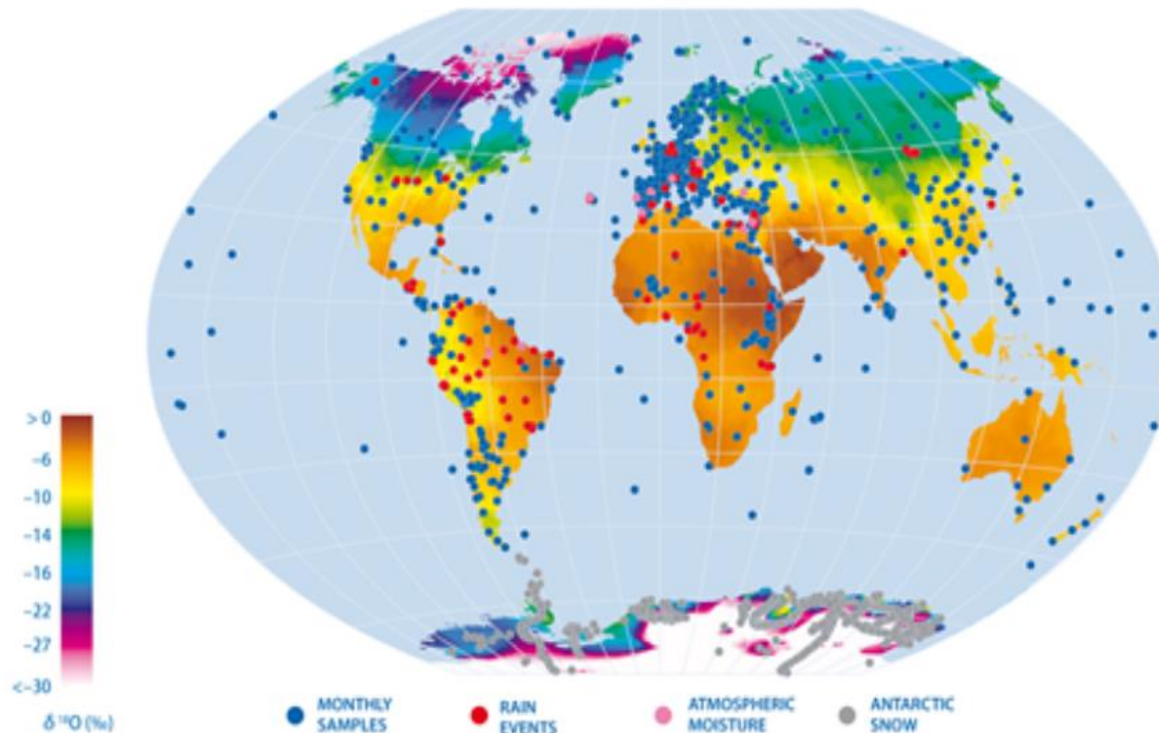


How to use **oxygen isotope composition ($\delta^{18}\text{O}$)** to quantify the fresh water compositions



GLOBAL NETWORK OF ISOTOPES IN PRECIPITATION (GNIP)

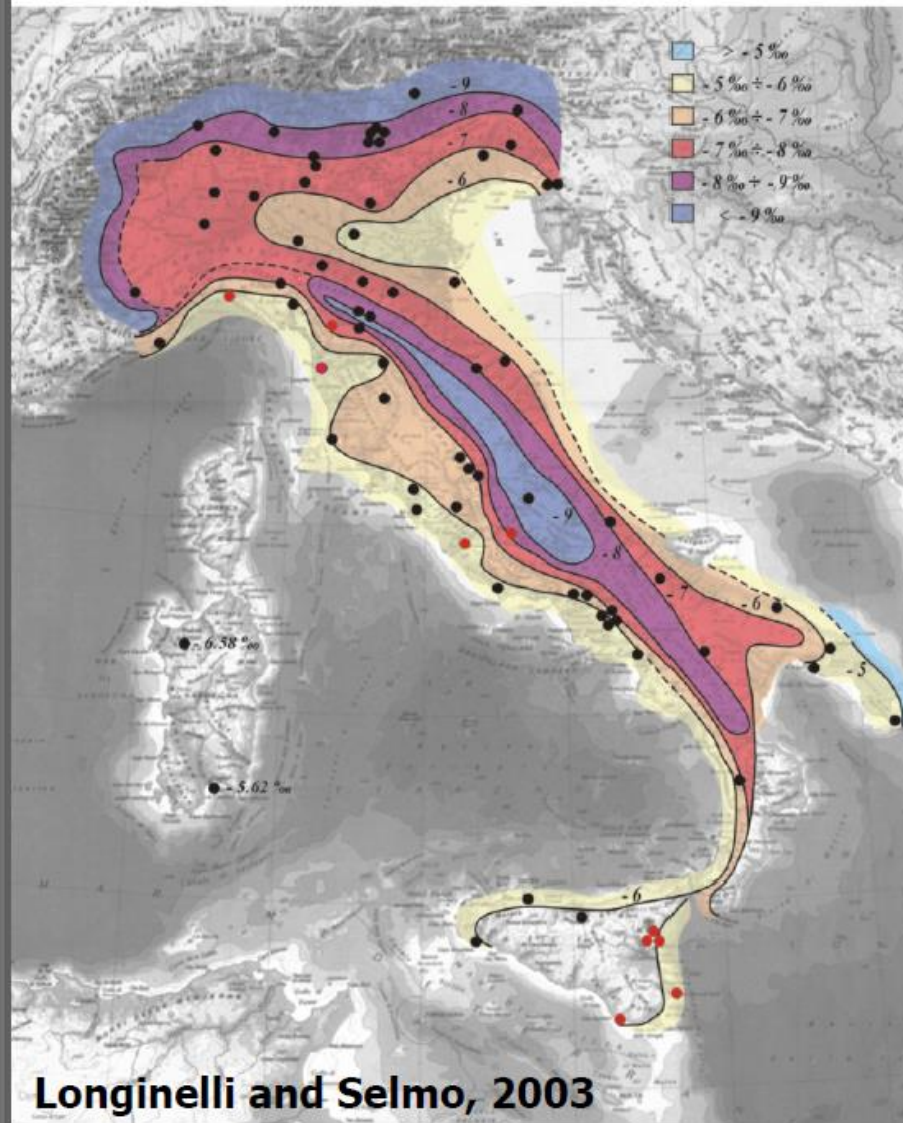
WMO (World Meteorological Organization) IAEA (International Atomic Energy Agency)



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

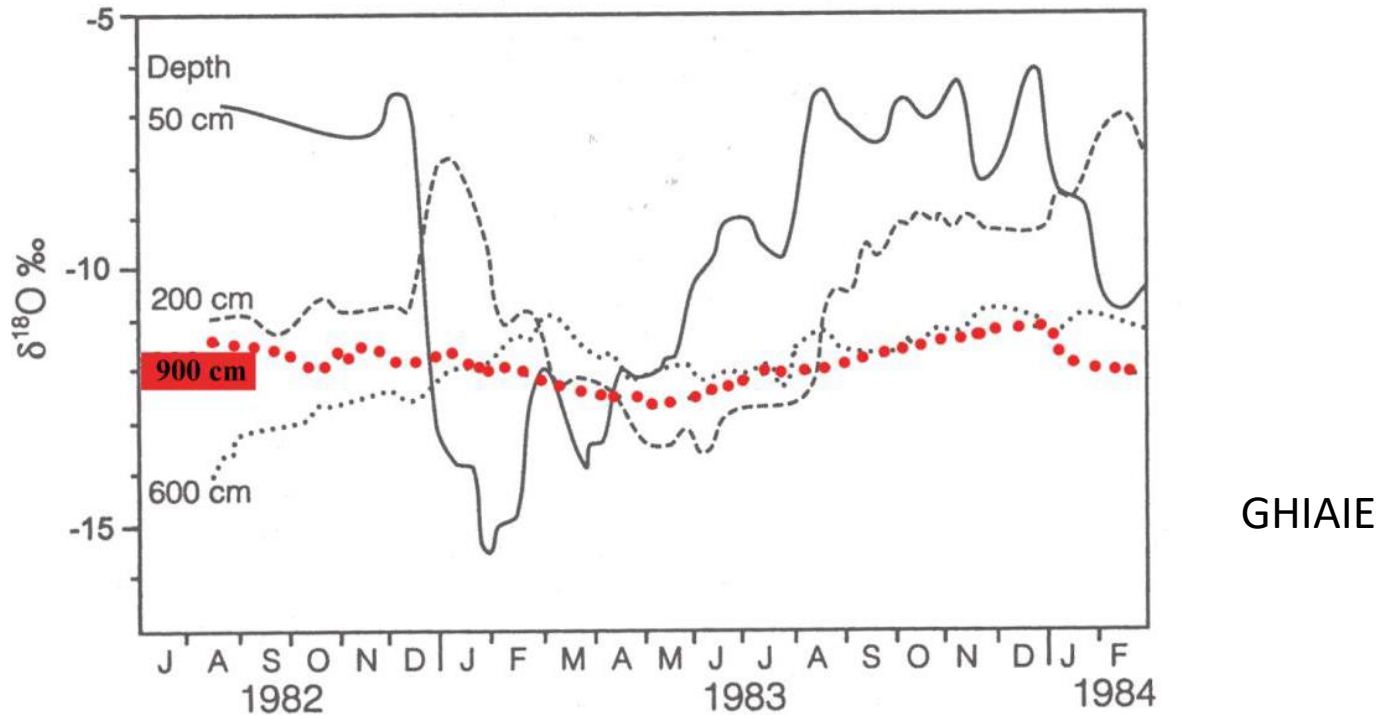


Quota media di ricarica dell'acquifero e...

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

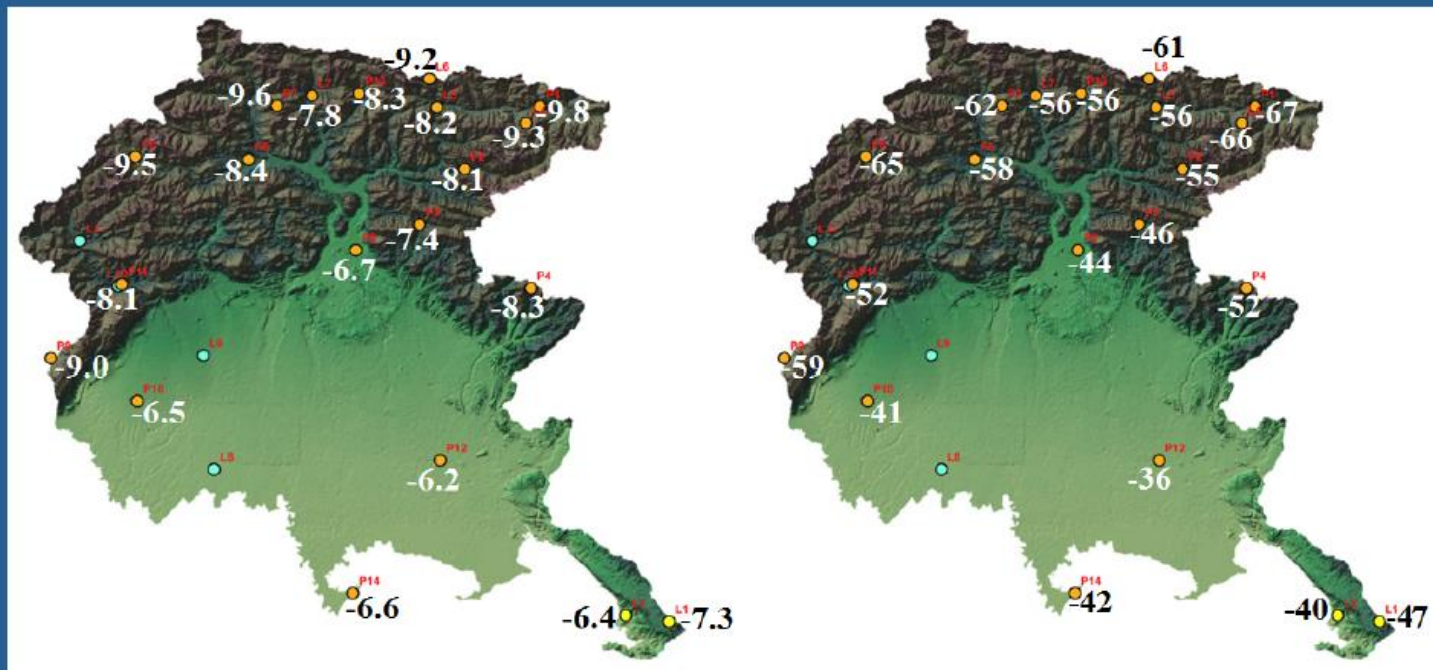
Acquiferi superficiali che risentono di una ricarica diretta ad opera delle precipitazioni locali possono registrare variazioni della composizione isotopica nelle diverse stagioni.

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



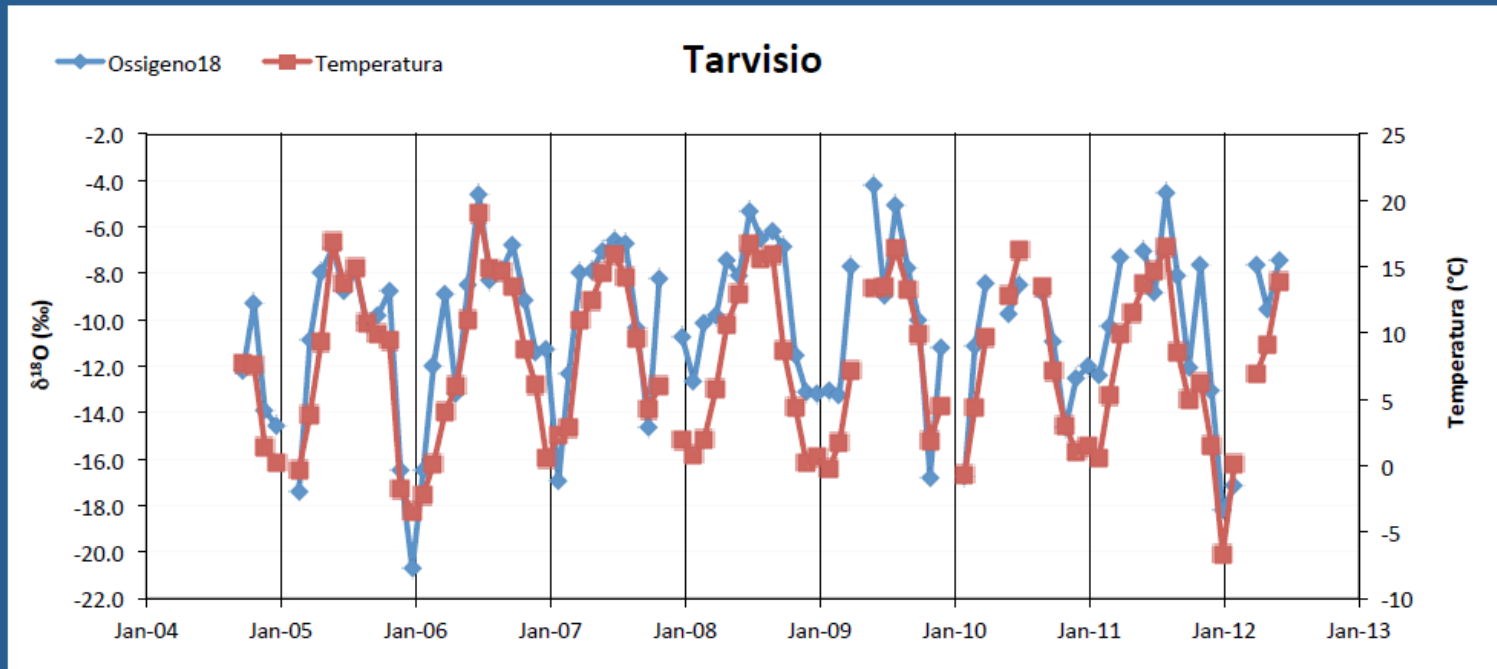
Attenuazione dei valori stagionali a varie profondita'

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



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

Valori medi del δD
(pluriannuali pesati per la
quantità di precipitazioni)



Temperature medie mensili pesate per la quantità precipitazione

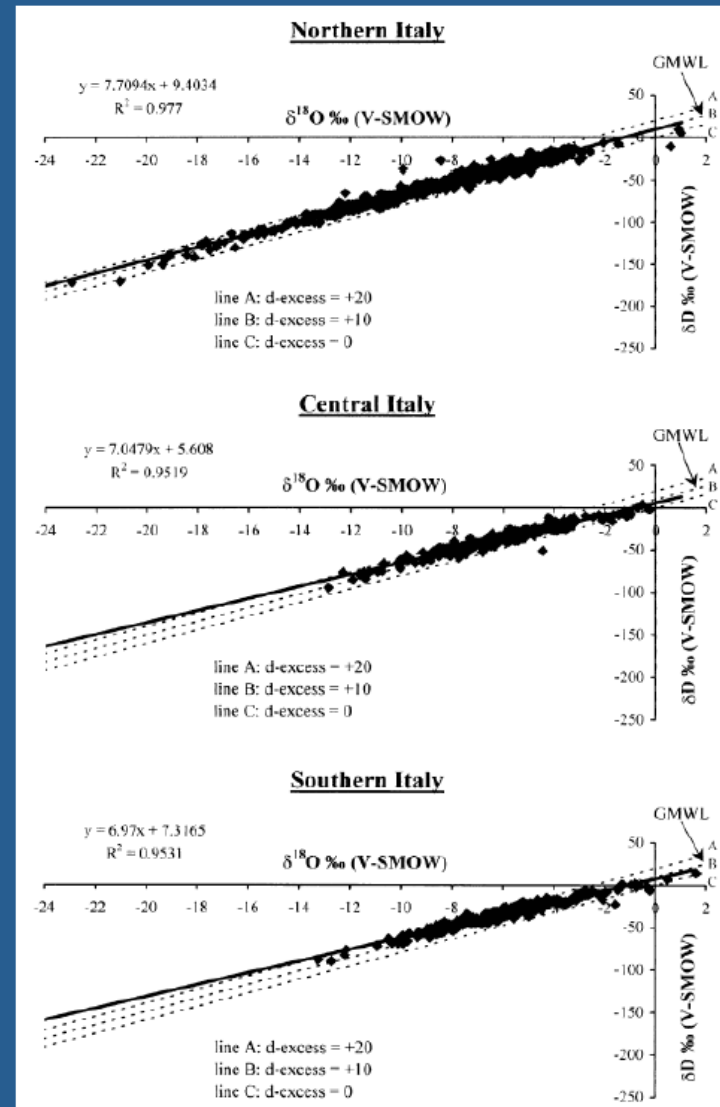
LINEA DELLE ACQUE METEORICHE LOCALI

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

Longinelli e Selmo, 2003

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

Presente studio



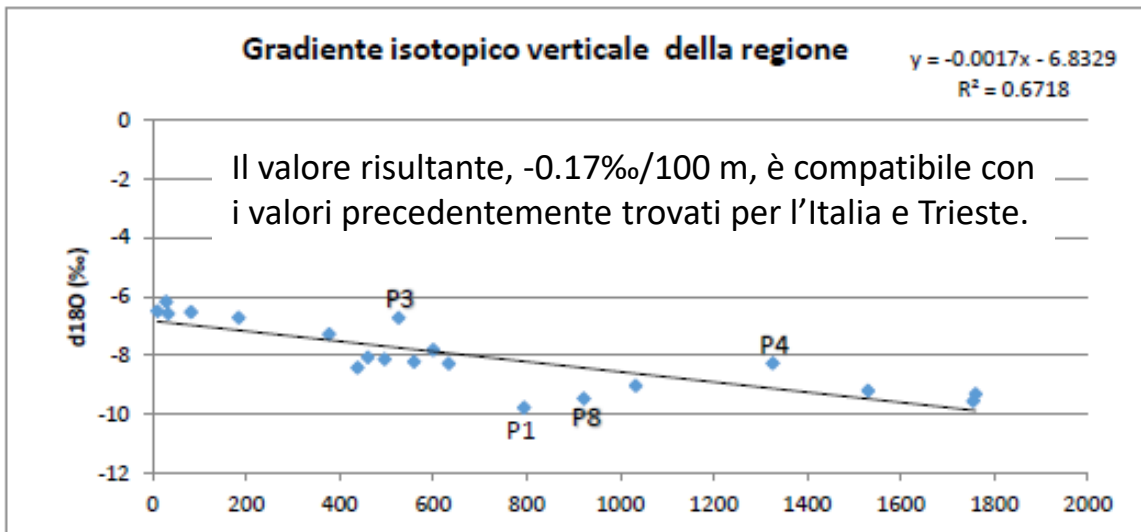


Fig.6.3-1: variazione del $\delta^{18}\text{O}$ (valori medi totali pesati per la quantità di precipitazione) all'aumentare della quota.

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.

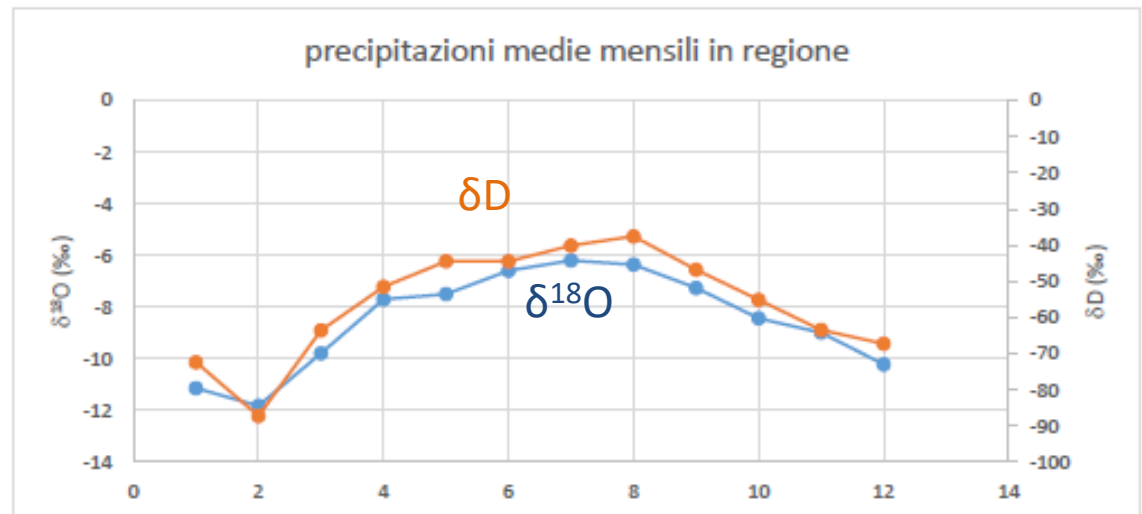


Fig. 6.1-2: Valori medi pluriannuali di $\delta^{18}\text{O}$ e δD mediati su tutti i pluviometri

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

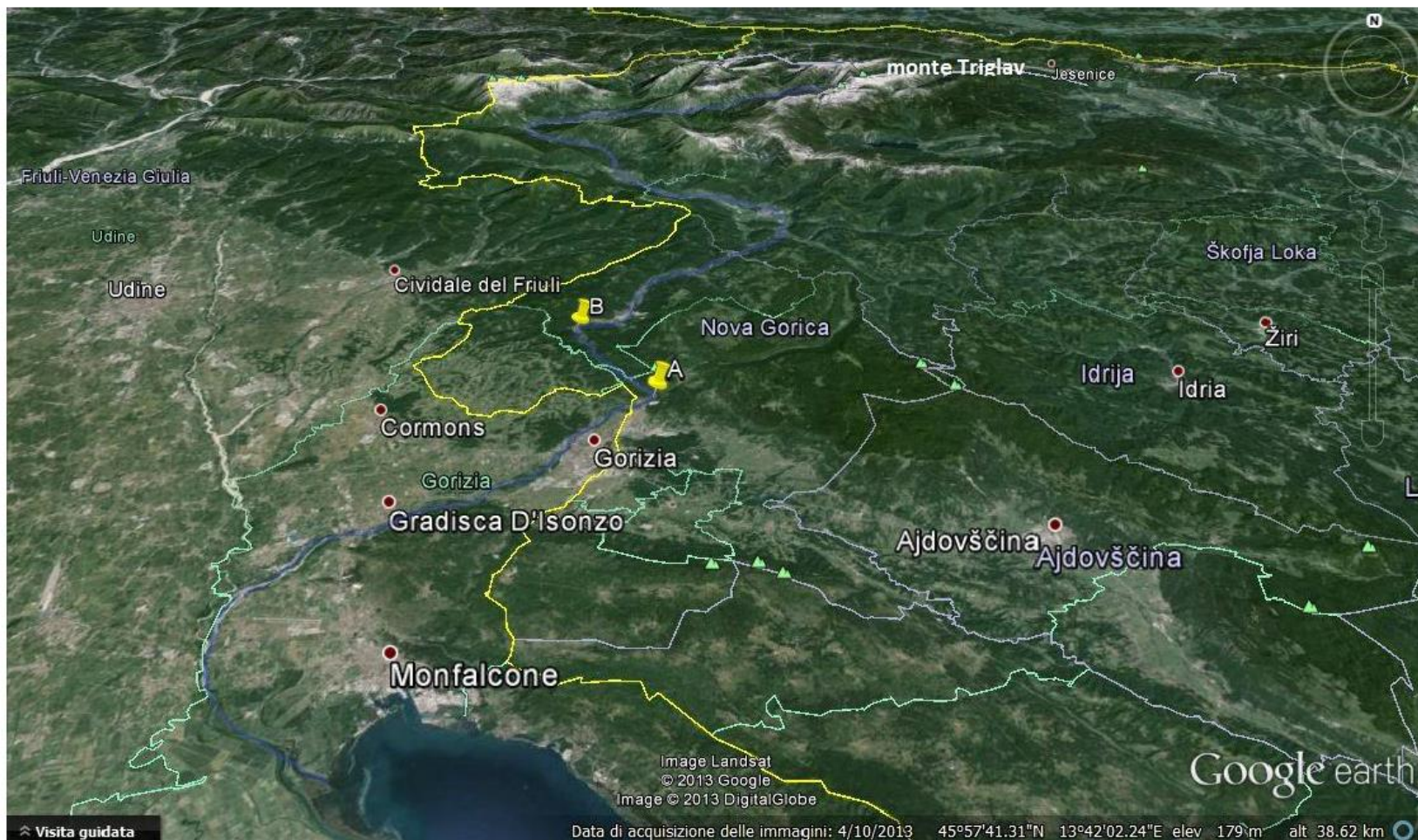


Figura 3.1 - Tratto dell'Isonzo che è stato campionato: il punto A corrisponde alla zona della diga, il punto B corrisponde all'inizio del Bacino di Salcano.

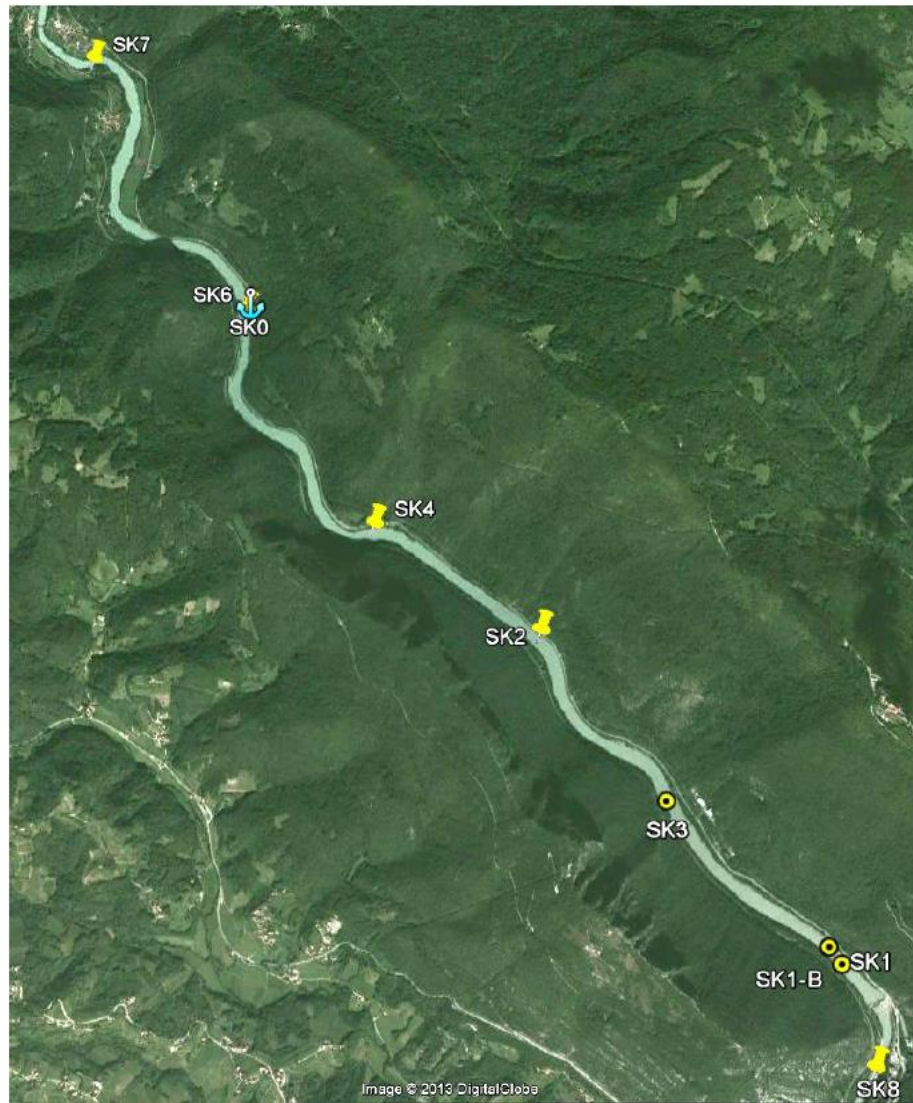


Figura 3.3 – Rappresentazione dei punti campionati lungo il Bacino artificiale.
I campioni utilizzati in questo lavoro di tesi sono, andando da monte a valle,
SK7-SK6-SK2-SK3-SK1-SK8.



Diga di Salcano (lato bacino)



Diga di Salcano (a valle)

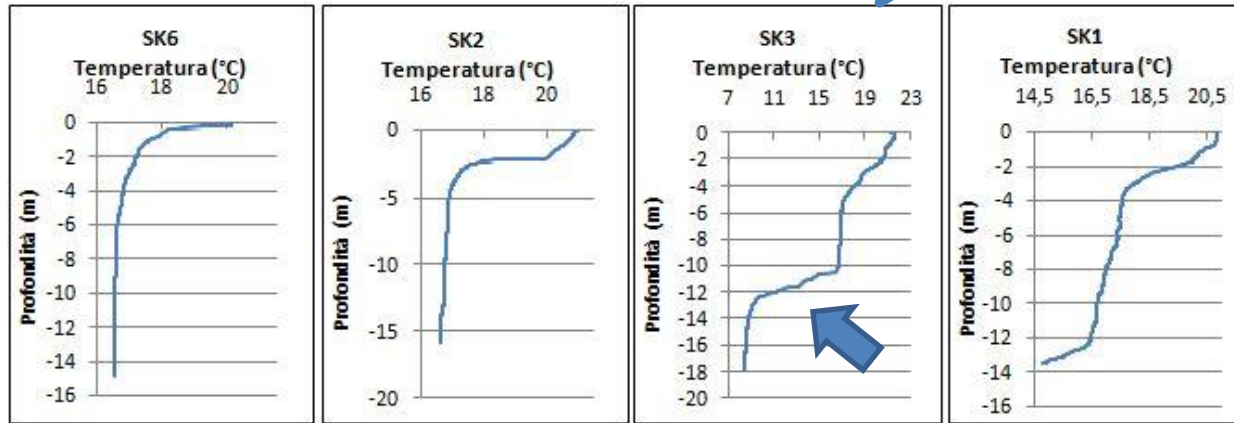
I profili della sonda multiparametrica

IMMISSARIO
F. ISONZO

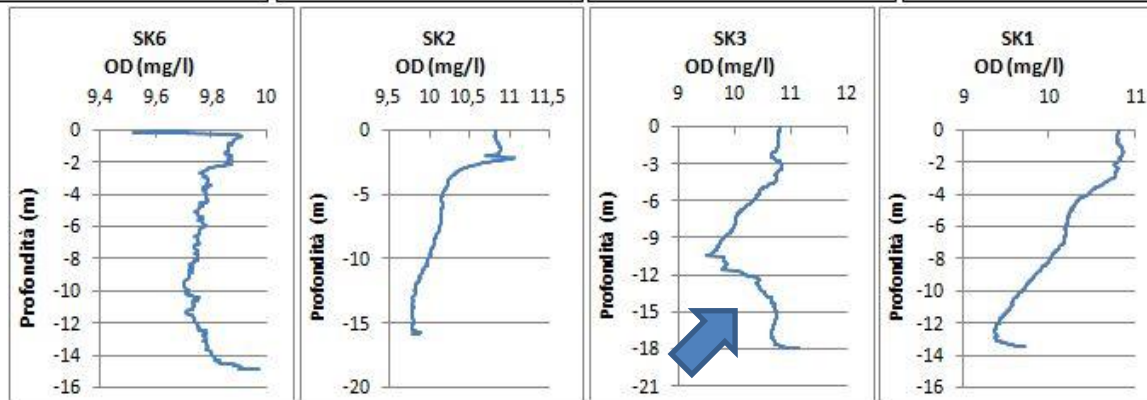
direzione della corrente



DIGA DI
SALCANO

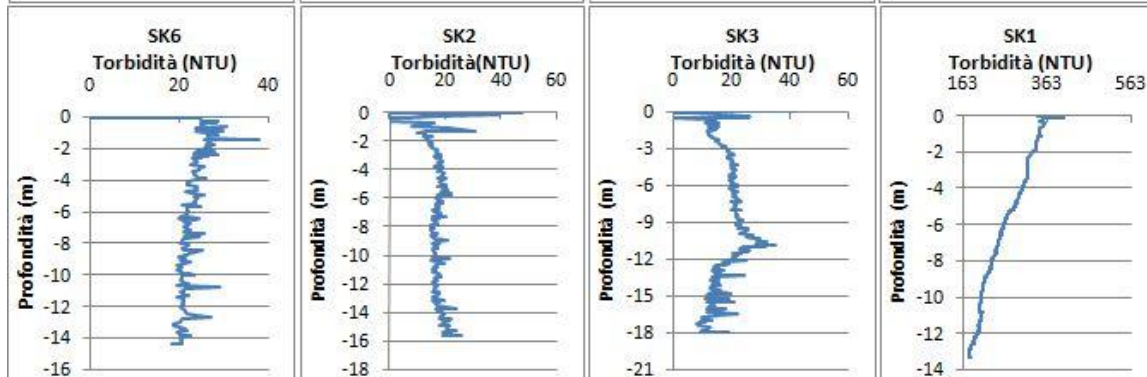


Temperatura

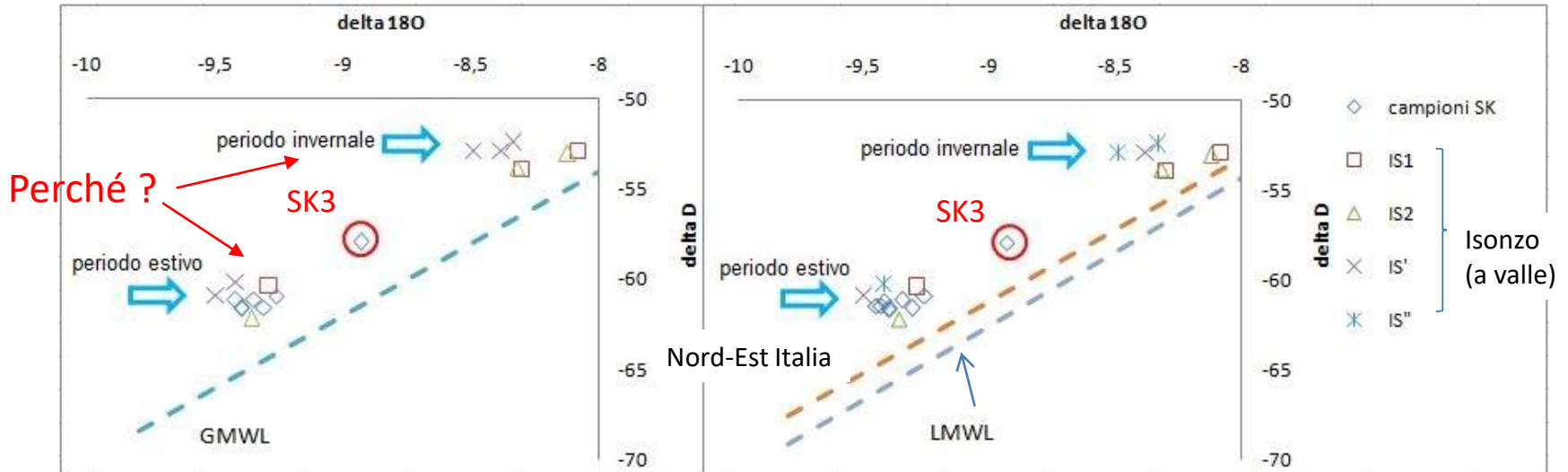


OD : Ossigeno Disciolto

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?).

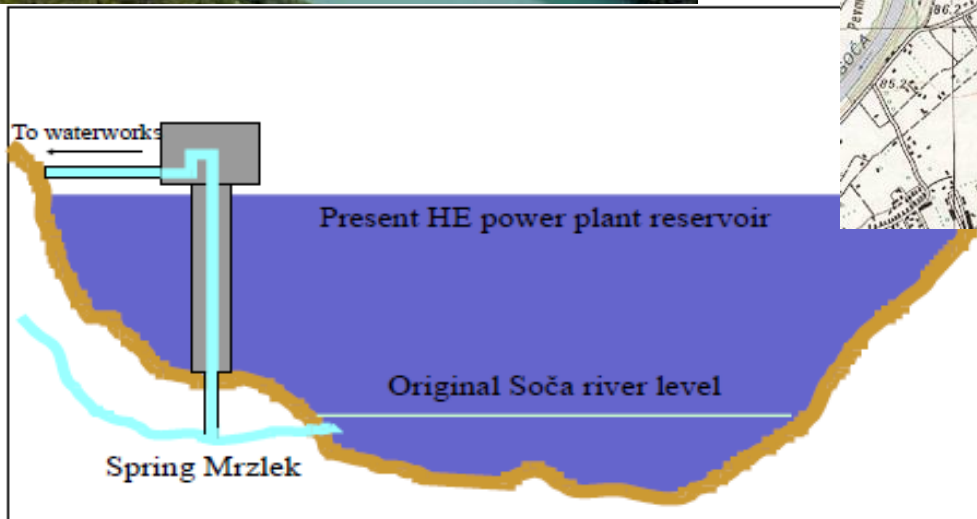
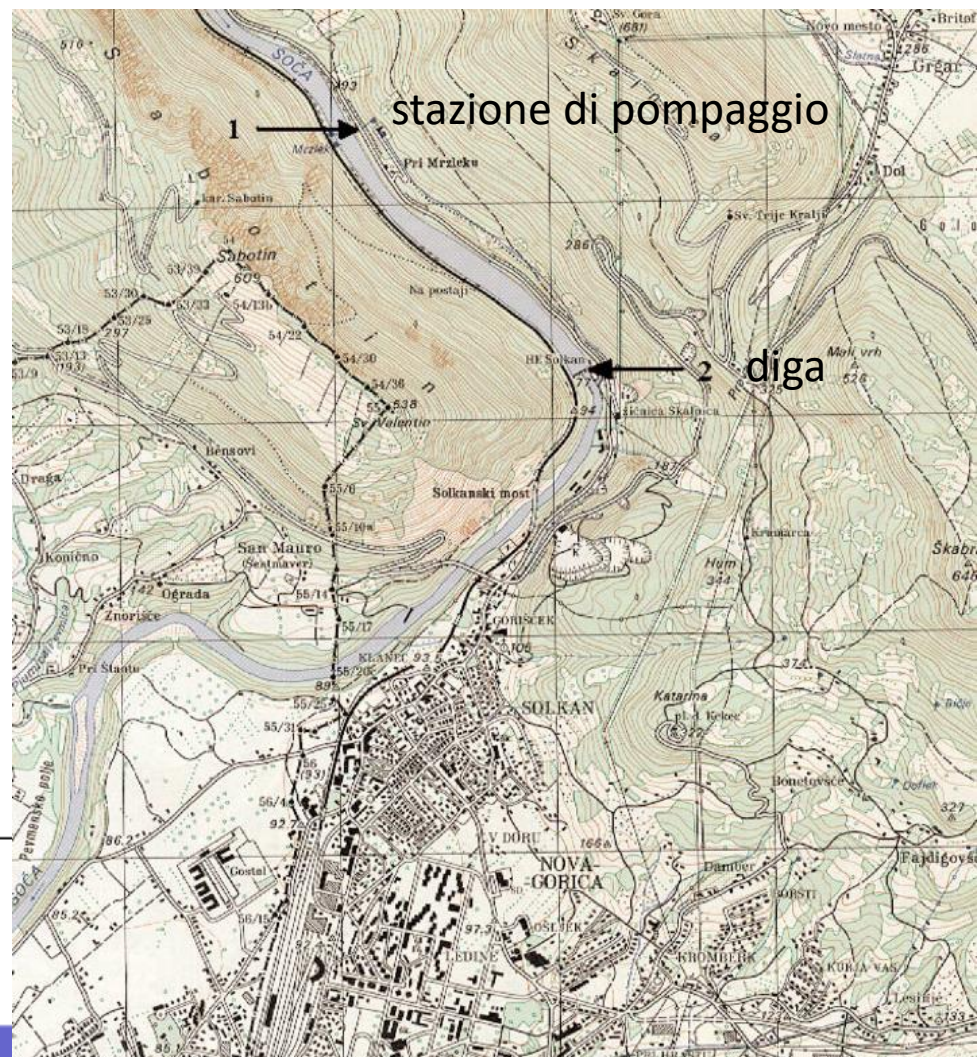
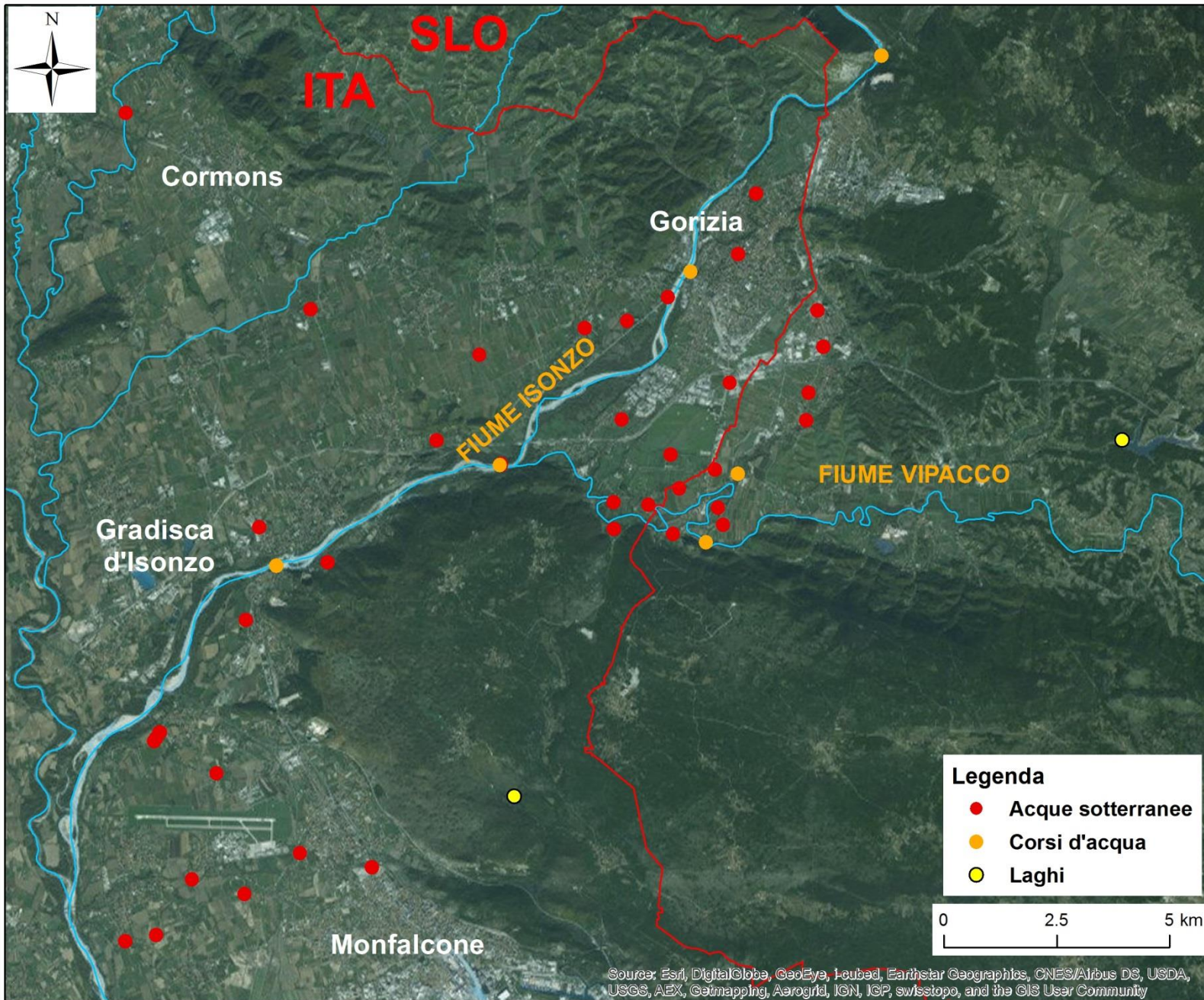
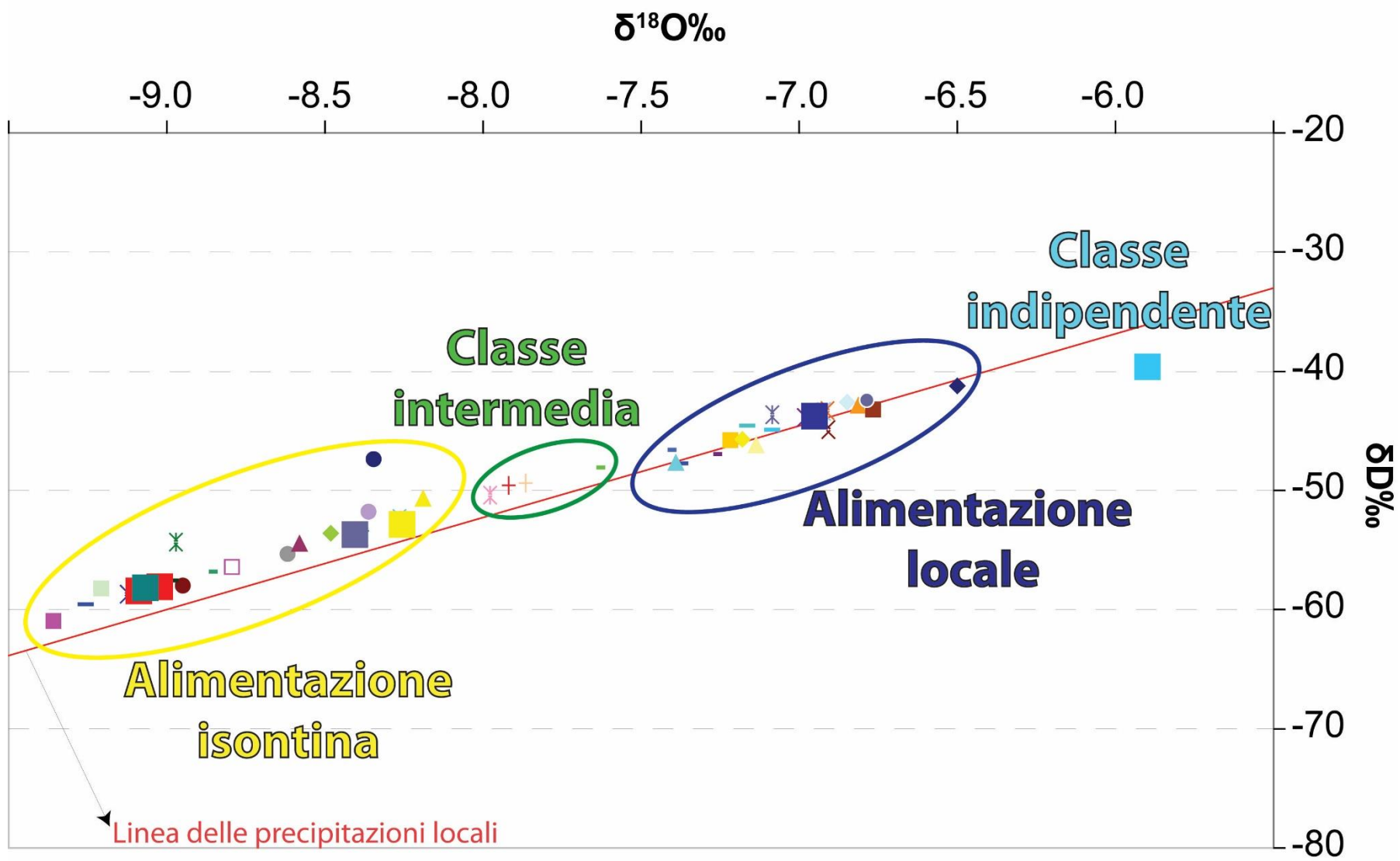
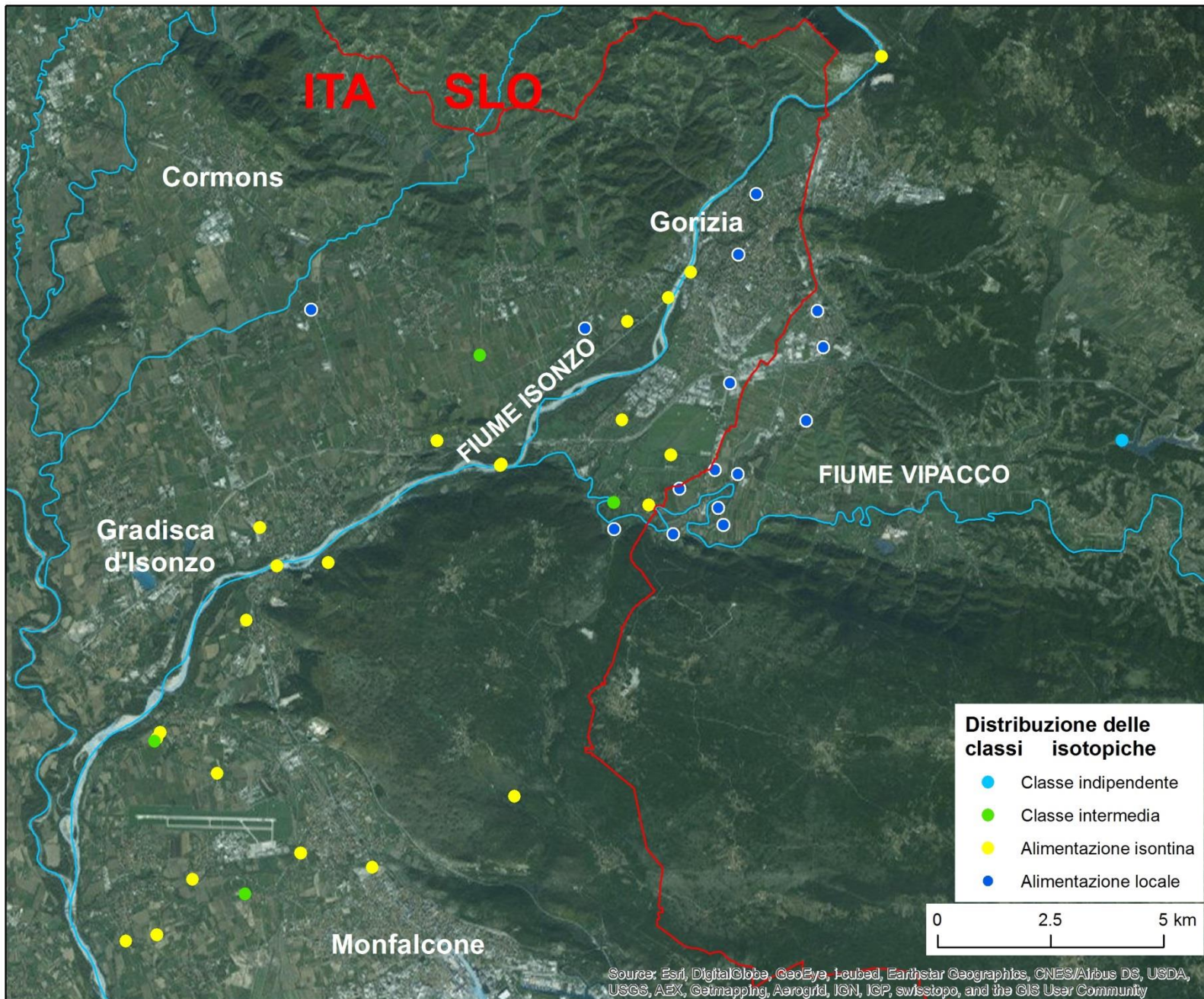


Figure 1: Schematic diagram of the Mrzleka spring and the Mrzleka Waterworks pump station



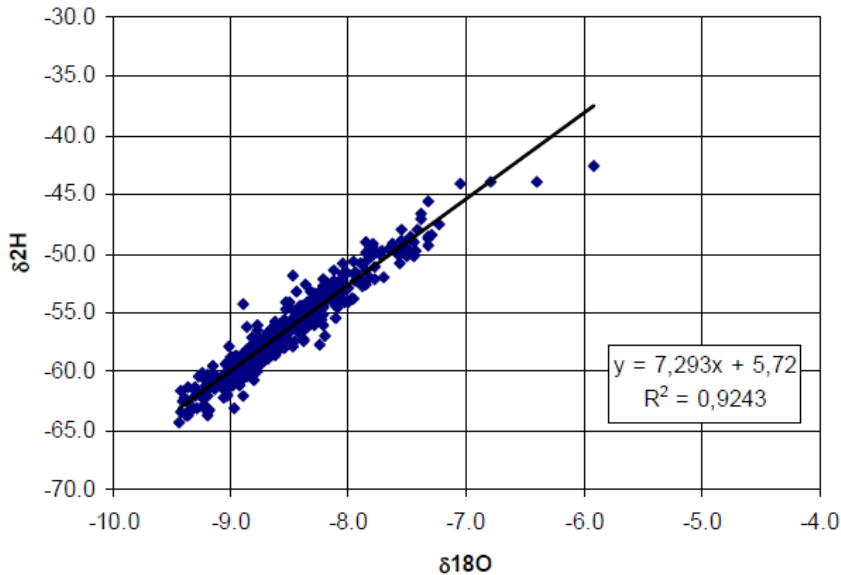




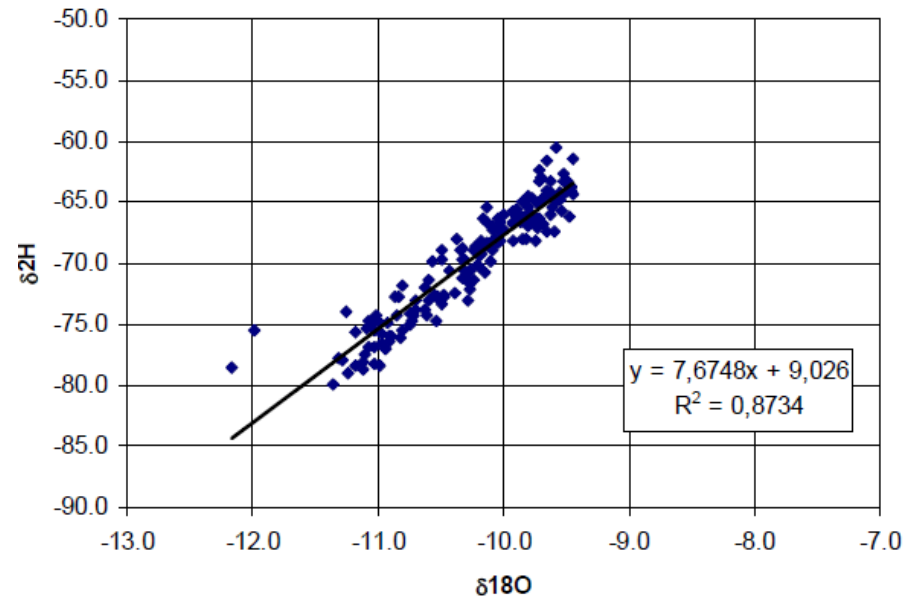
Definizione dell'origine delle acque sotterranee nella Regione Emilia Romagna (indagine idrologica 2001-02)

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

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**

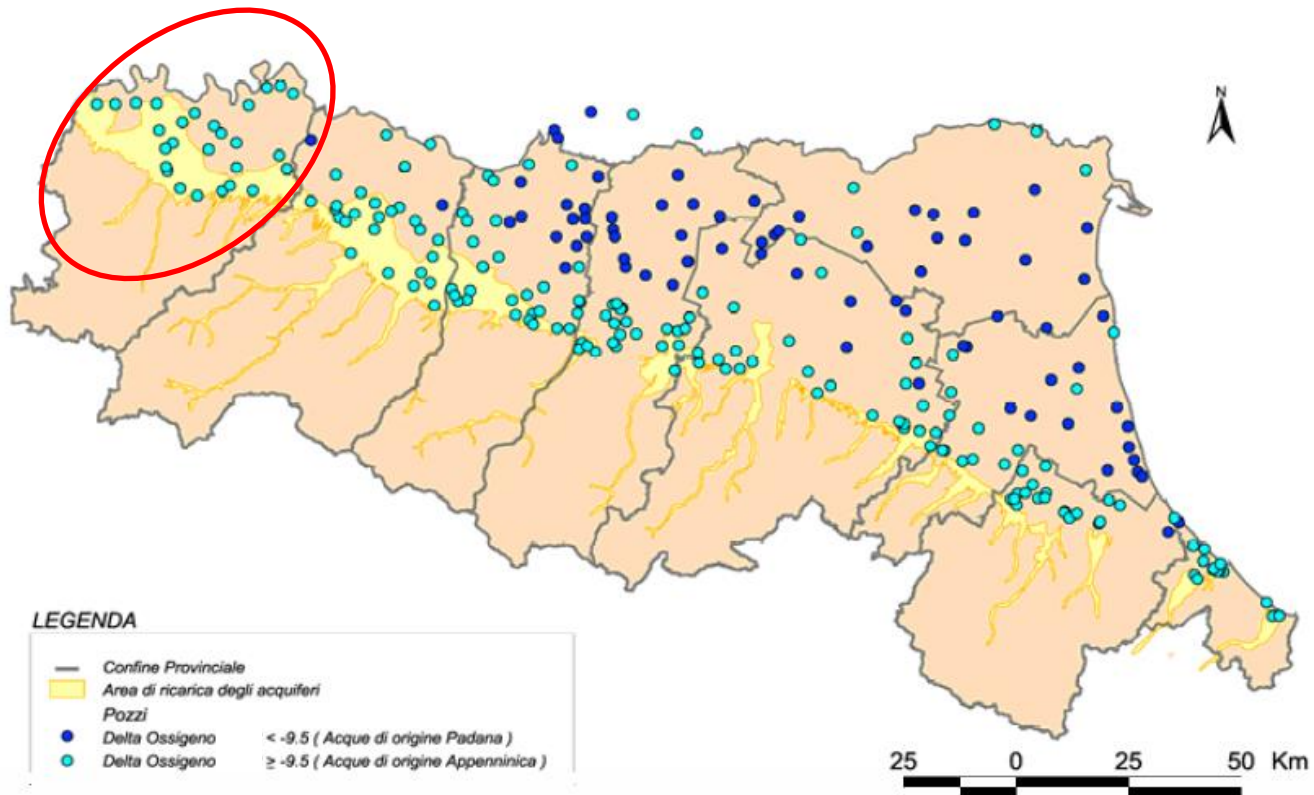


$$\delta\text{D} = 7,7094 \delta^{18}\text{O} + 9,4034 \text{ (LMWL Nord Italia)}$$

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

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 δD



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.

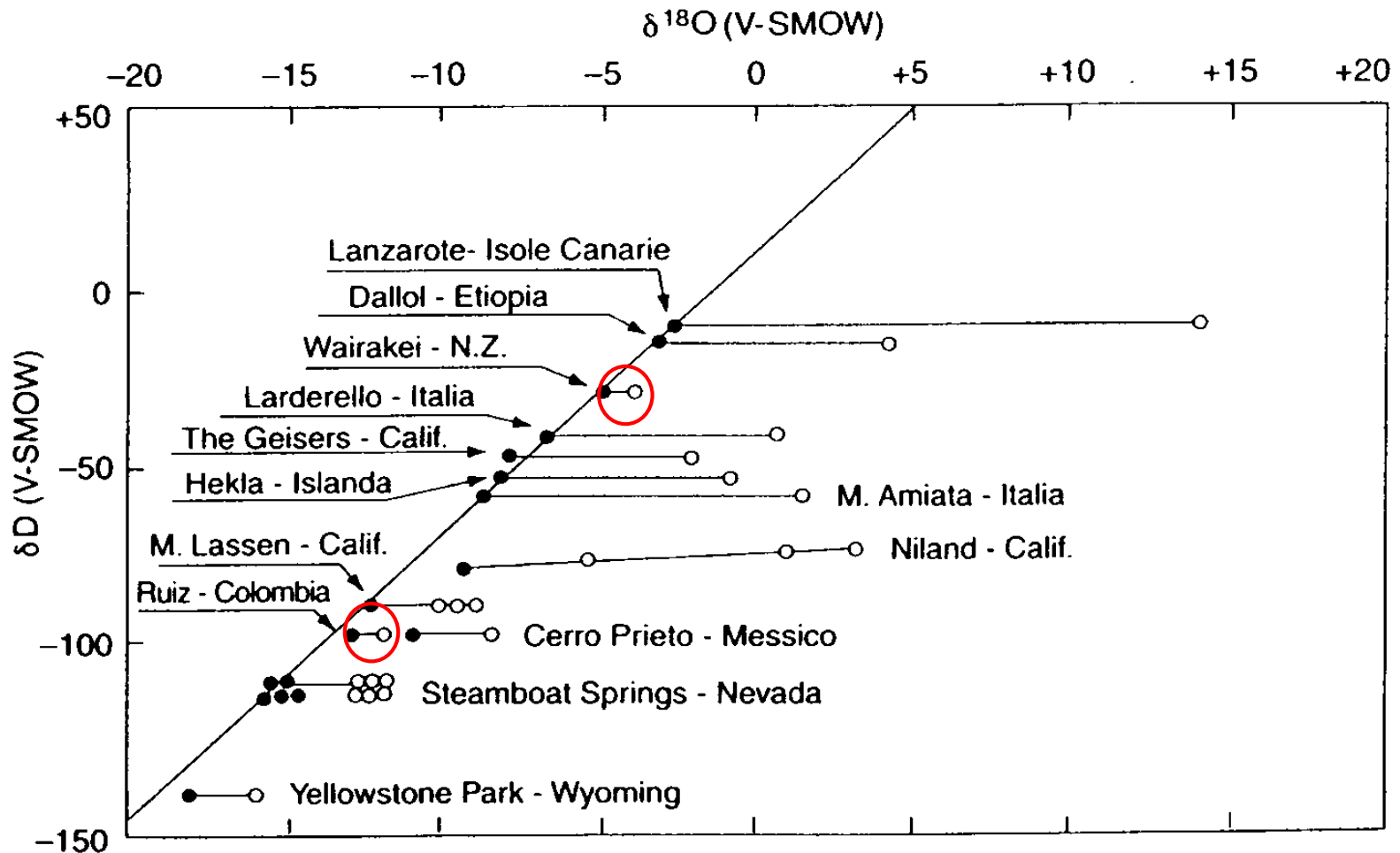
I rapporti isotopici variano stagionalmente, perché ?

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}O** rispetto a quello delle acque naturali.

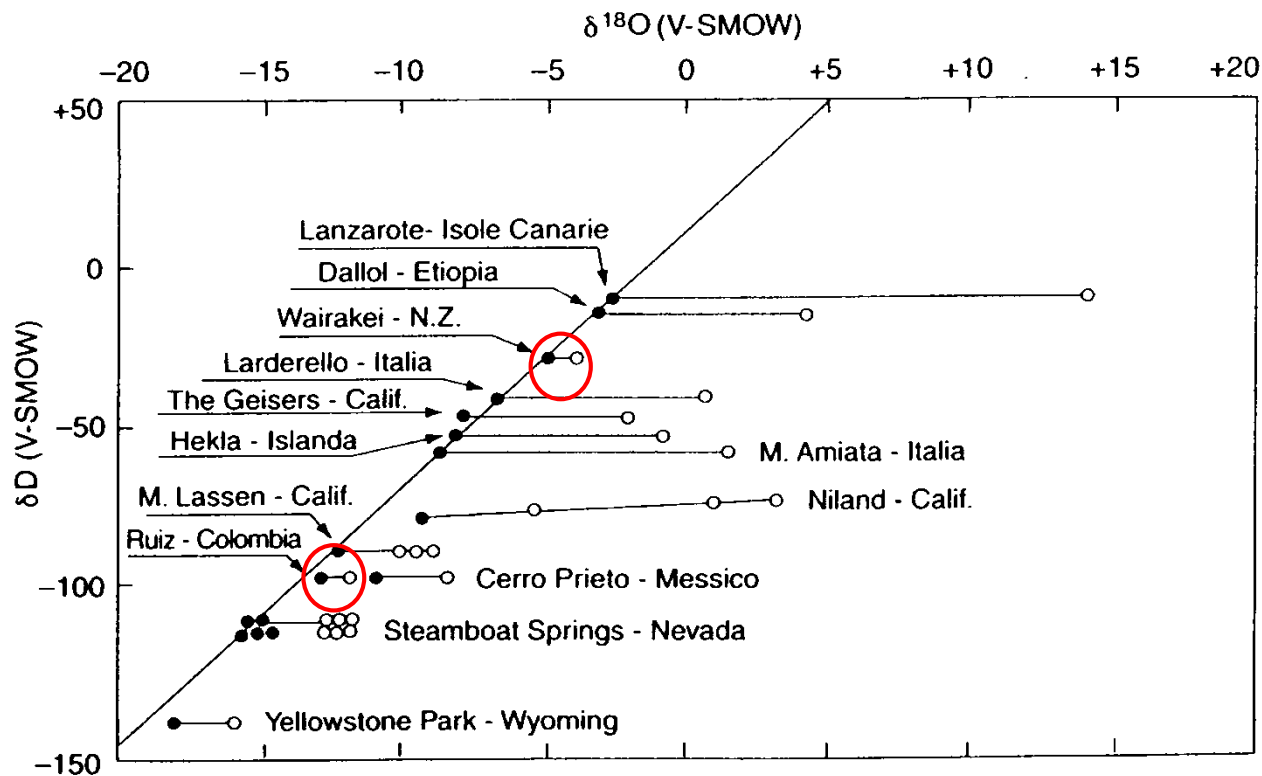
Nei Carbonati, **l'arricchimento raggiunge il 30‰** rispetto alle acque da cui precipitano.

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}O e D, **si arricchisce solo in ^{18}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 invece uno shift del D?

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 **Epstain (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 Epstain, è derivata dalla constatazione che le misure eseguite con lo spettrometro di massa utilizzato da Epstain 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'O₂ del CaCO₃ 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.

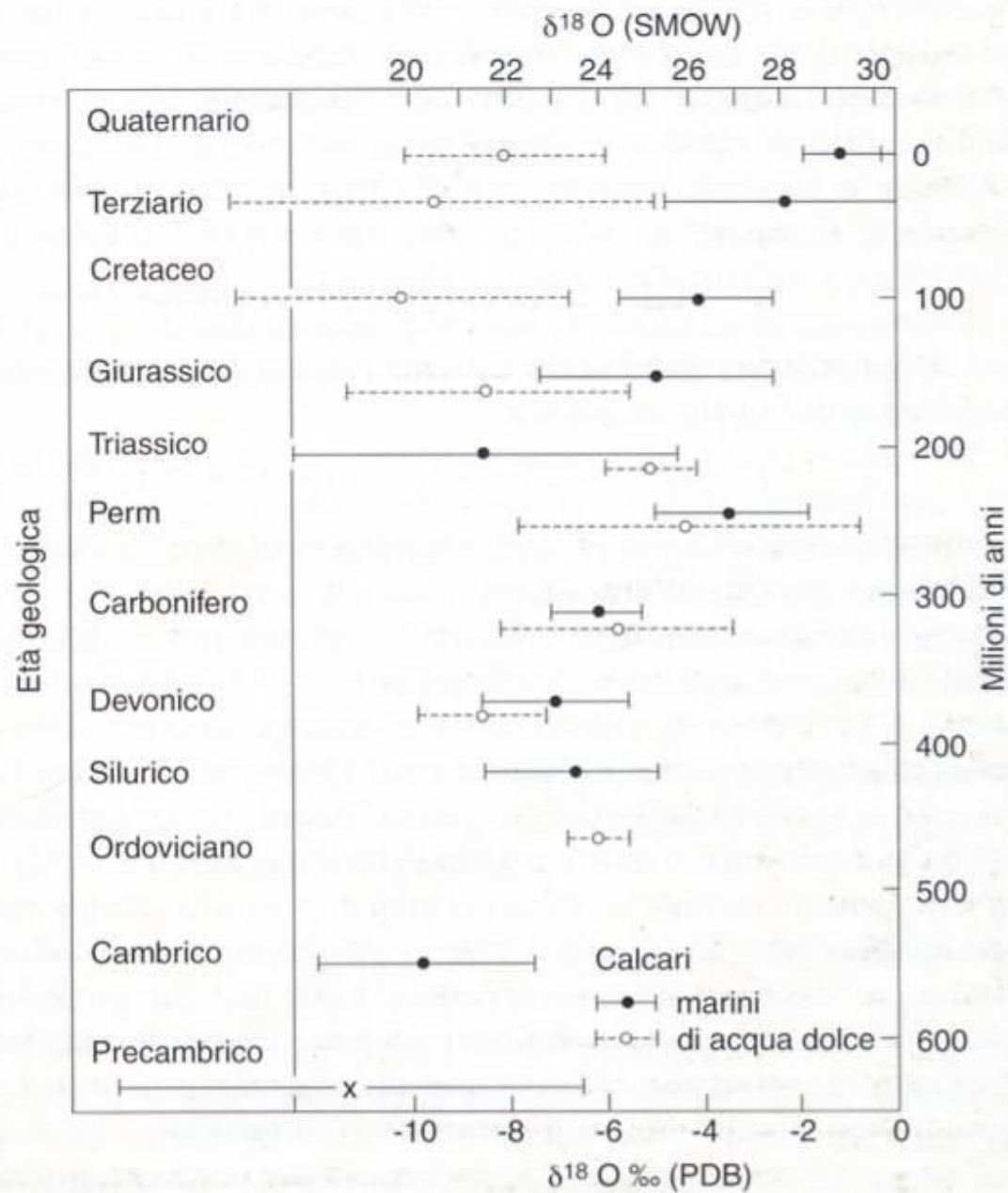
Alcuni autori sostengono che le acque oceaniche si sono negativizzate, altri sostengono la tesi opposta.

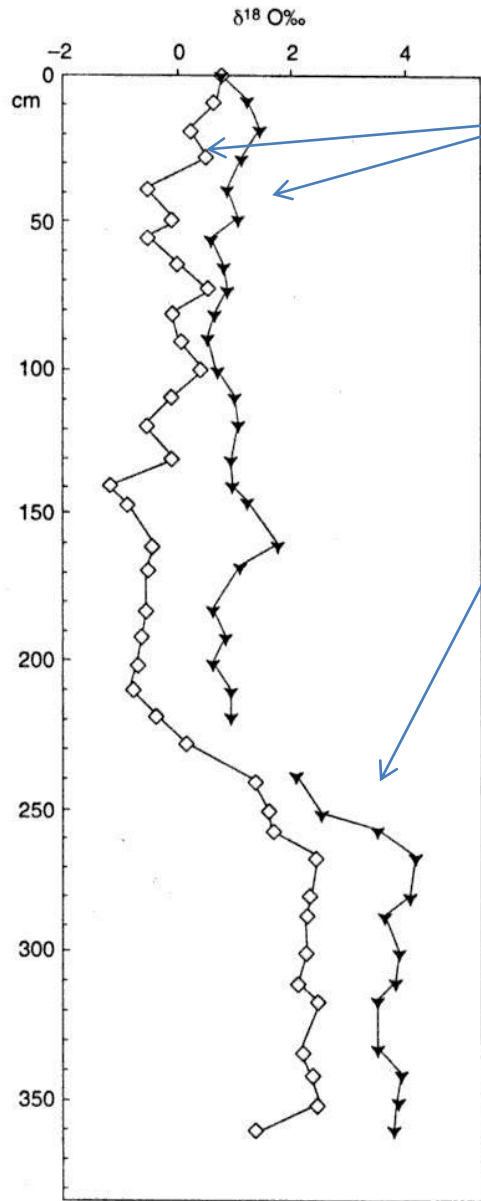
La maggioranza dei ricercatori fa riferimento a un'acqua oceanica che ha mantenuto costante la sua composizione isotopica.

Il terzo problema è che molti organismi marini per precipitare il loro guscio o scheletro utilizzano CO₂ 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 CaCO₃

Un brusco innalzamento dei valori di δ¹⁸O alla profondità di 260-280 cm, sincrono per le due specie, sta ad indicare la fine dell'ultimo periodo glaciale (Würm).

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*

carota di sedimenti marini del bacino di Valencia

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....

Composizione isotopica dei carbonati 107

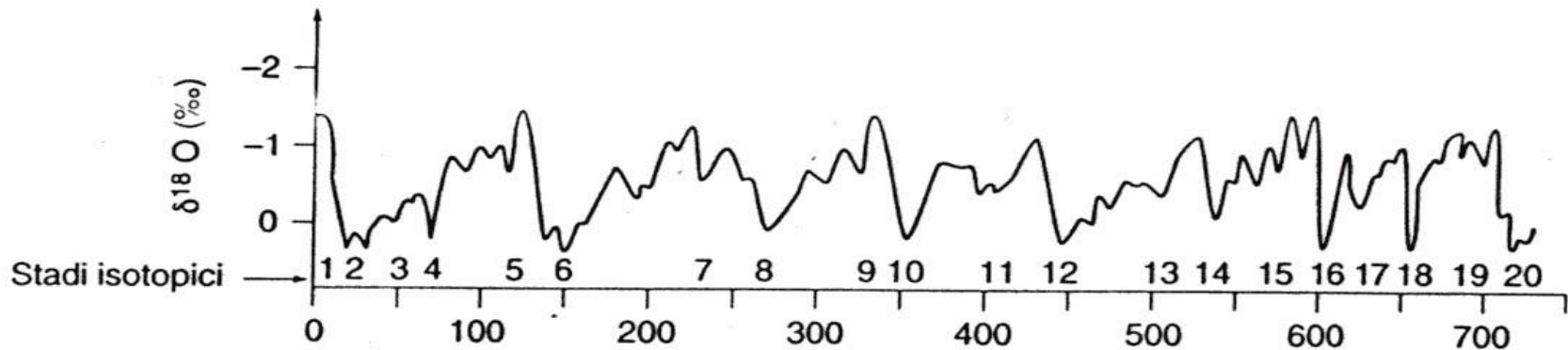


Fig. 3.14 – Curva relativa alla composizione isotopica dell'ossigeno di foraminiferi planctonici in una carota di sedimenti marini raccolta nel bacino caraibico. Risultano evidenti i periodi glaciali (composizione isotopica meno negativa) ed i periodi interglaciali (composizione isotopica più negativa)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

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

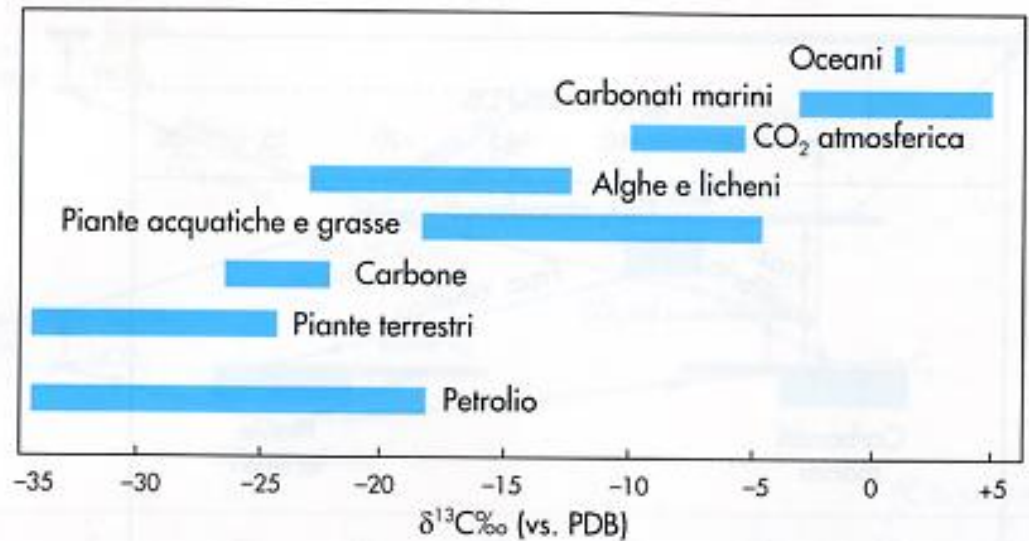
Il risultato: sono possibili **correlazioni stratigrafiche** di grande precisione, altrimenti di difficile realizzazione a causa delle condizioni diversificate nel tipo e nella velocità di sedimentazione, anche nello stesso bacino.

ISOTOPI DEL CARBONIO

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

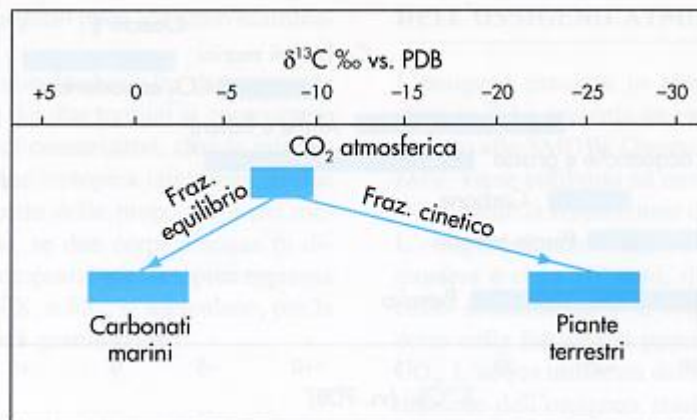
Processi di frazionamento:

- Fotosintesi
- Dissoluzione CO_2 in acqua
- Precipitazione dei carbonati
- Reazioni di scambio isotopico fra composti



Effetto dei processi di frazionamento:

- 1) La **sostanza organica** prodotta dalla fotosintesi risulta **impoverita** in ^{13}C rispetto alla CO_2 atmosferica
- 2) La specie HCO_3^- **disciolta** negli oceani e nelle acque interstiziali risulta **arricchita** in ^{13}C rispetto alla CO_2 atmosferica (-7,9 ‰)



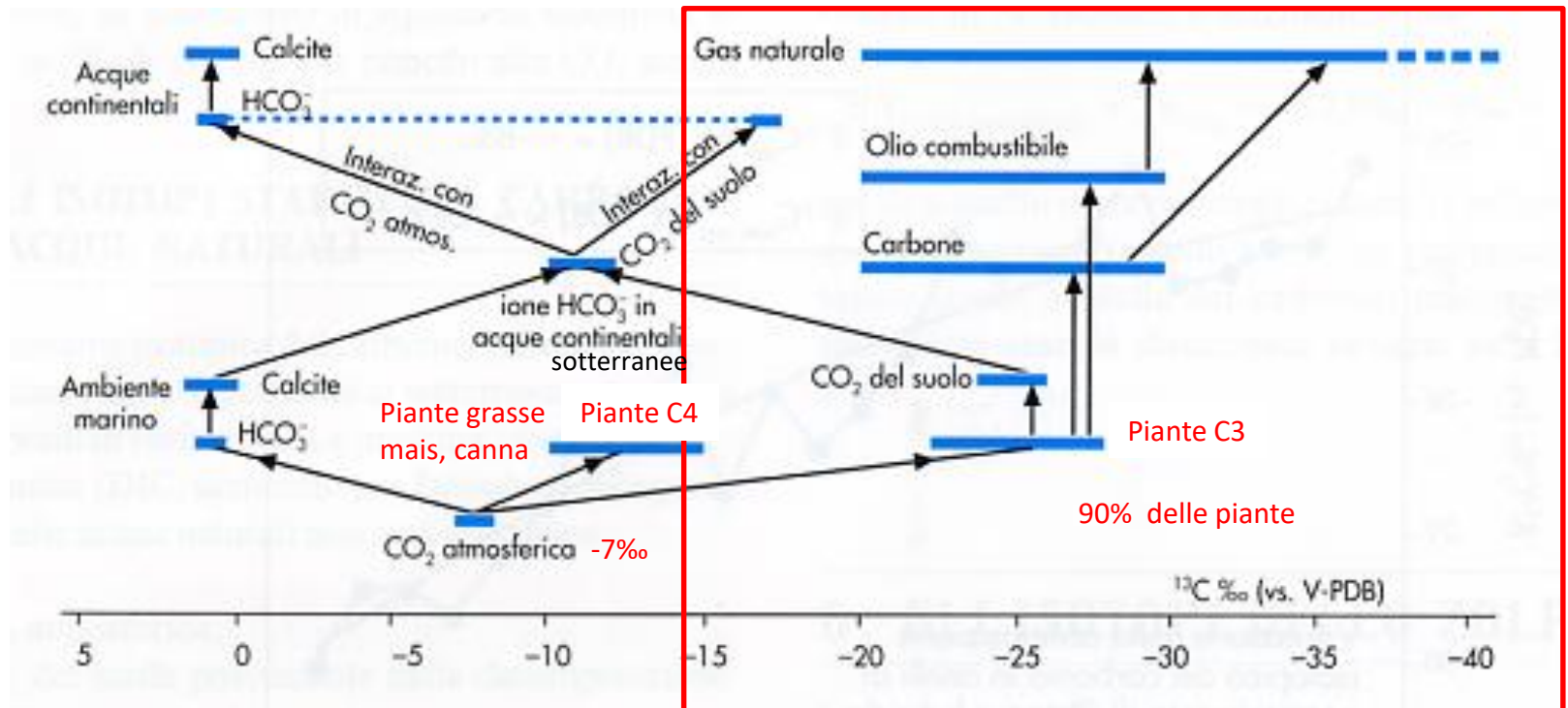
Nella fotosintesi il processo di frazionamento è cinetico.

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

Alghe e batteri, rispetto alle piante terrestri, utilizzano CO_2 disciolta (HCO_3^-): minor frazionamento

I combustibili fossili sono arricchiti in ^{12}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 CO_2 atmosferica: valori meno negativi di giorno (^{12}C per la fotosintesi)



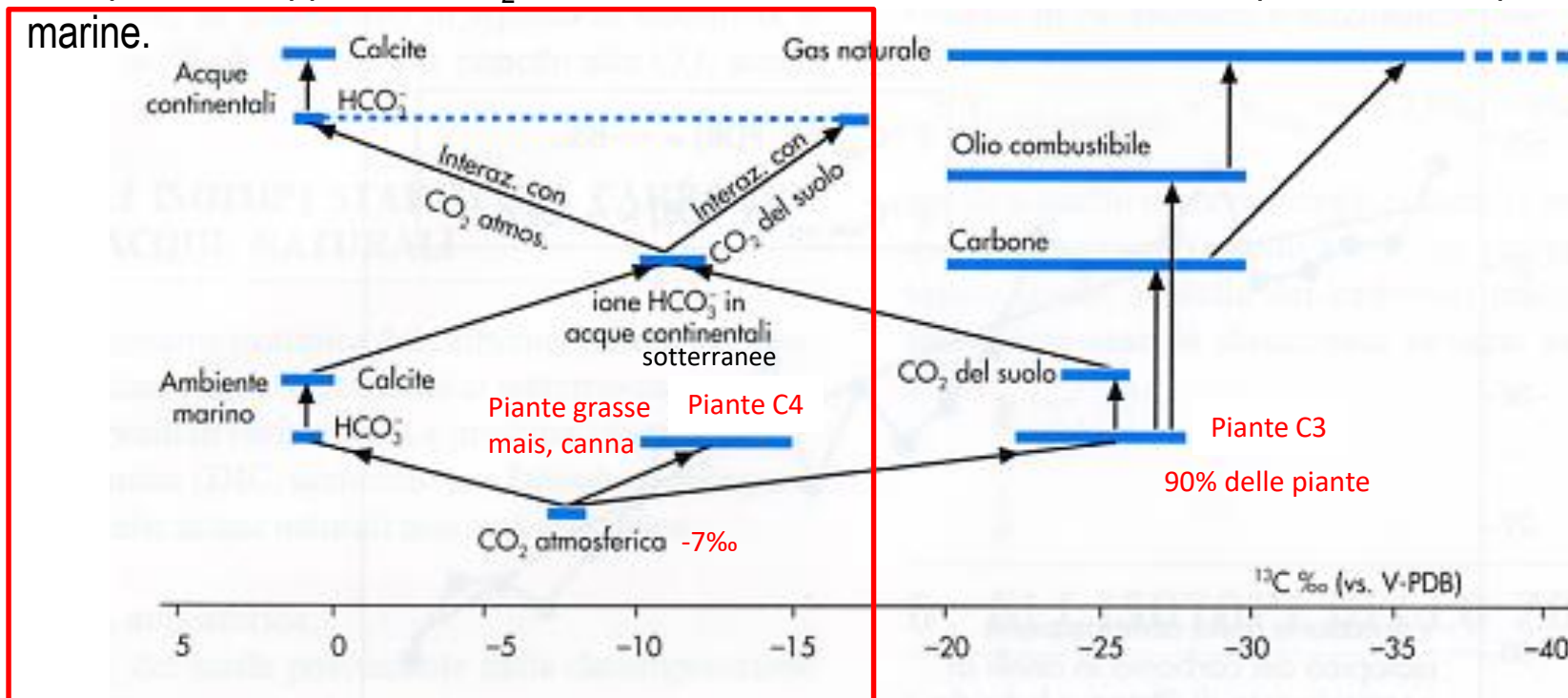
ISOTOPI STABILI DEL CARBONIO NELLE ACQUE NATURALI

Il **carbonio inorganico disciolto (DIC)** deriva dalla 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.

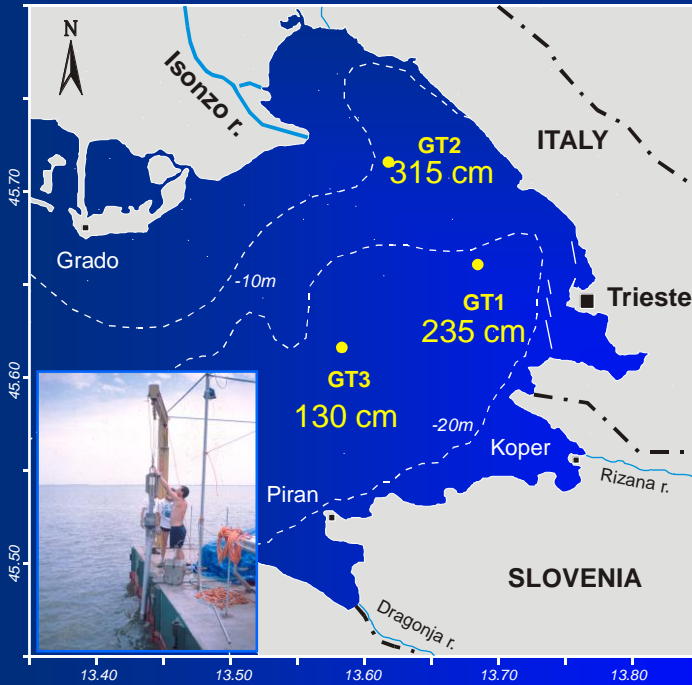
Nelle **acque sotterranee** il DIC deriva dalla dissoluzione dei carbonati per effetto della CO_2 da cui deriva un $\delta^{13}\text{C}$ tra -13 e -10 ‰ che può diventare più negativo con l'apporto di CO_2 dai suoli.

In superficie, l'apporto di CO_2 atmosferico rende il valore di $\delta^{13}\text{C}$ simile a quello delle acque marine.



Caso studio: il Golfo di Trieste

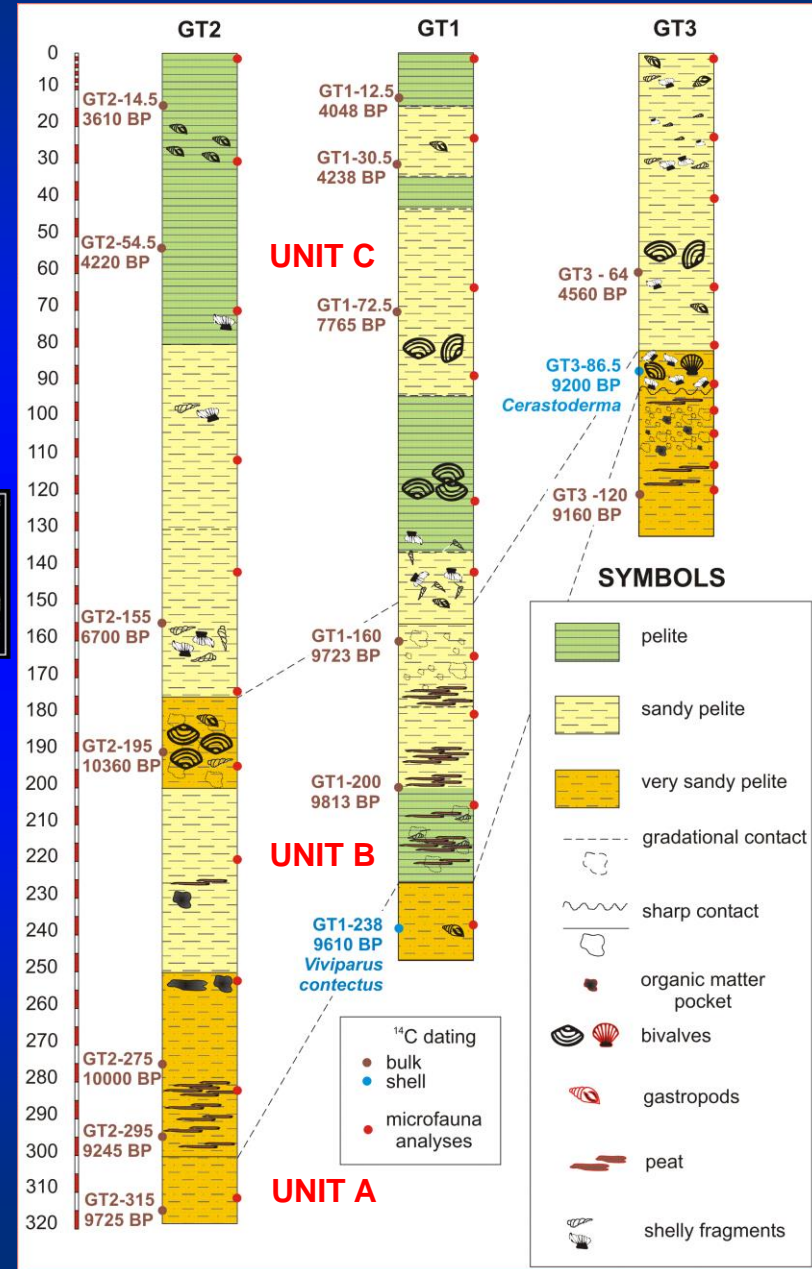
Covelli et al. (2006) Marine Geology



UNIT A (bottom): lenti di torba irregolari all'interno di una matrice di sabbia siltosa; detrito vegetale e minerali autigeni; ambiente deposizionale di acqua dolce-salmastra (palude, barene)

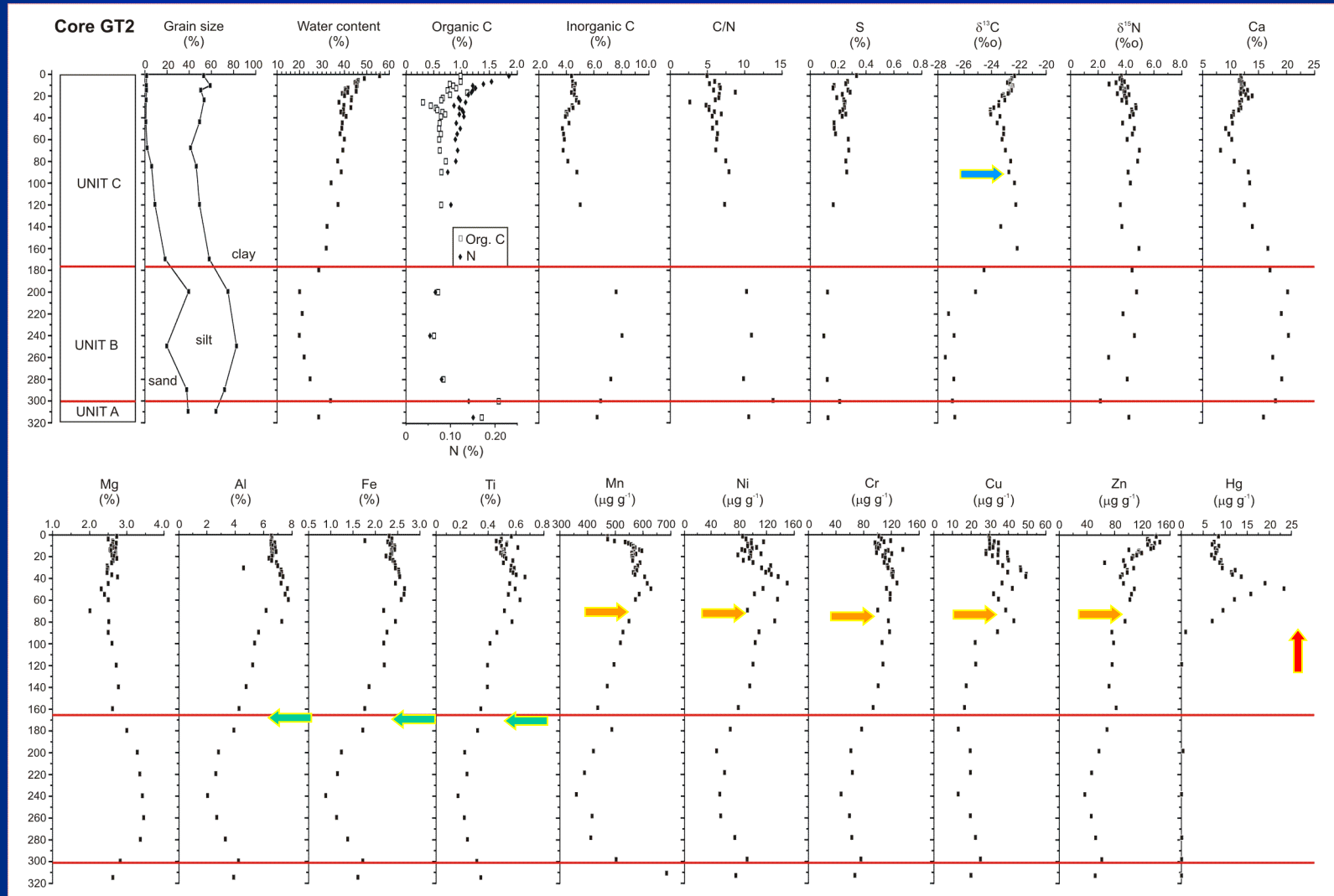
UNIT B: sabbia siltosa progressivamente più fine verso il top; lenti di torba; l'analisi dei Foraminiferi suggerisce l'evoluzione da ambiente palustre in ambiente paralico o sistema lagunare.

UNIT C (top): sedimenti pelitici (fanghi marini recenti) molto idrati al top; associazioni di Foraminiferi d'acqua salata.

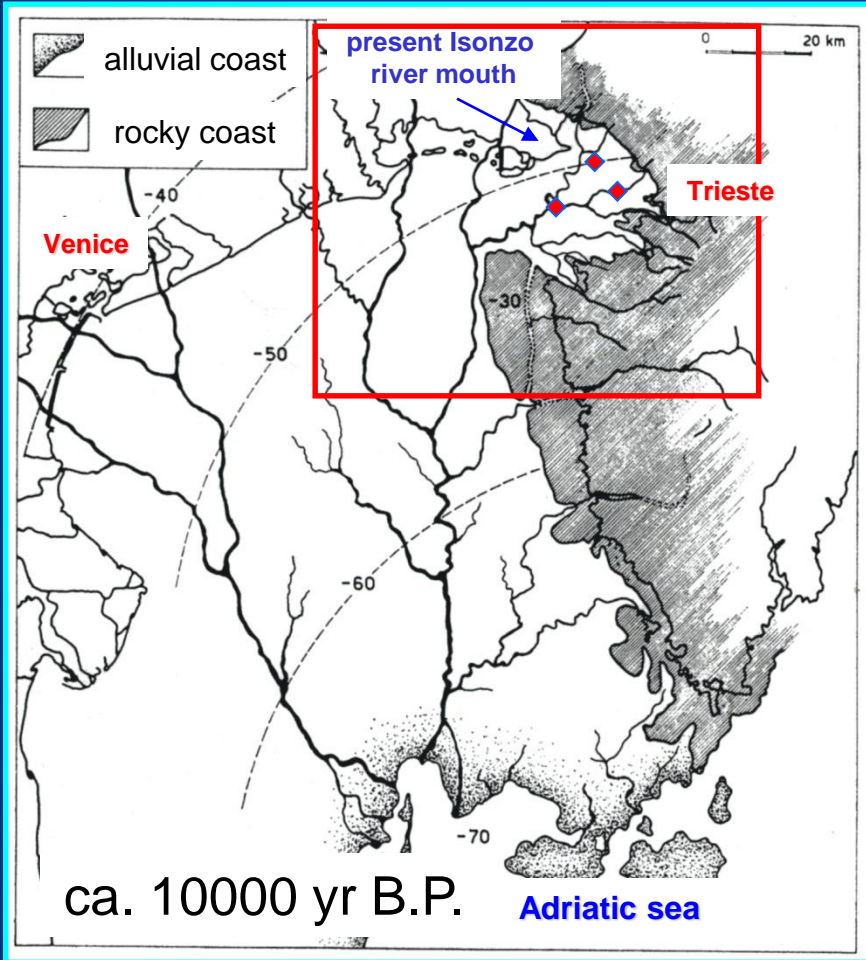


Caso studio: il Golfo di Trieste

L'area di prodelta: carota GT2

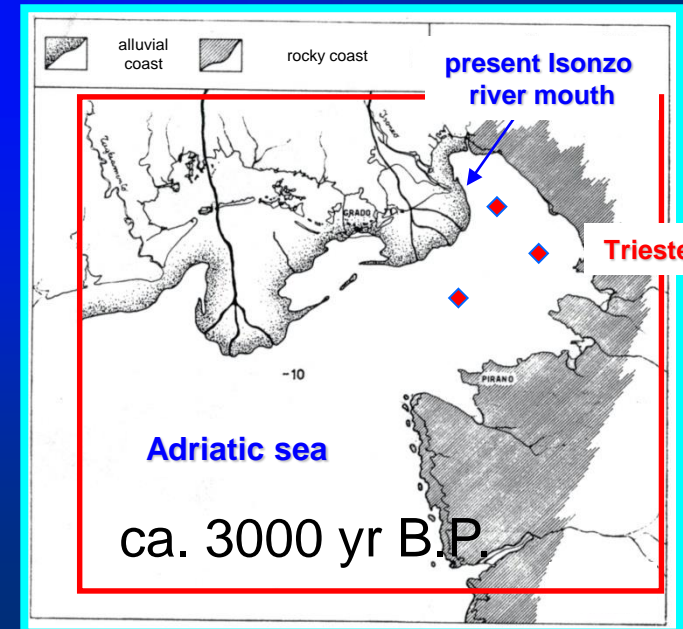
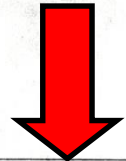
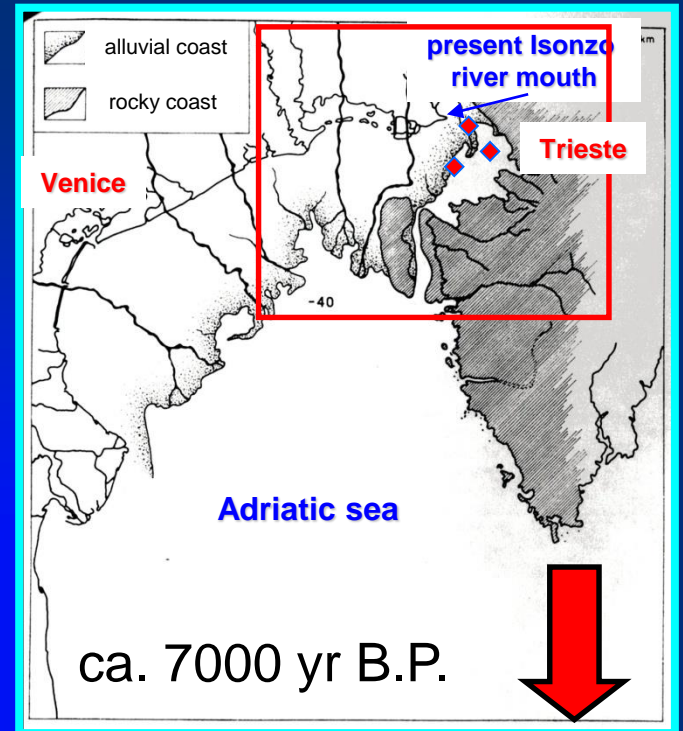
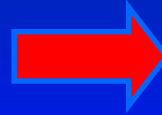


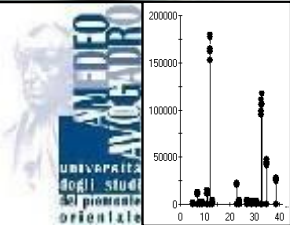
Caso studio: il Golfo di Trieste



(adapted from Mosetti e D'Ambrosi 1966)

18-6ky BP: relative sea level rise = 10 mm/year
6 ky BP: maximum marine ingression





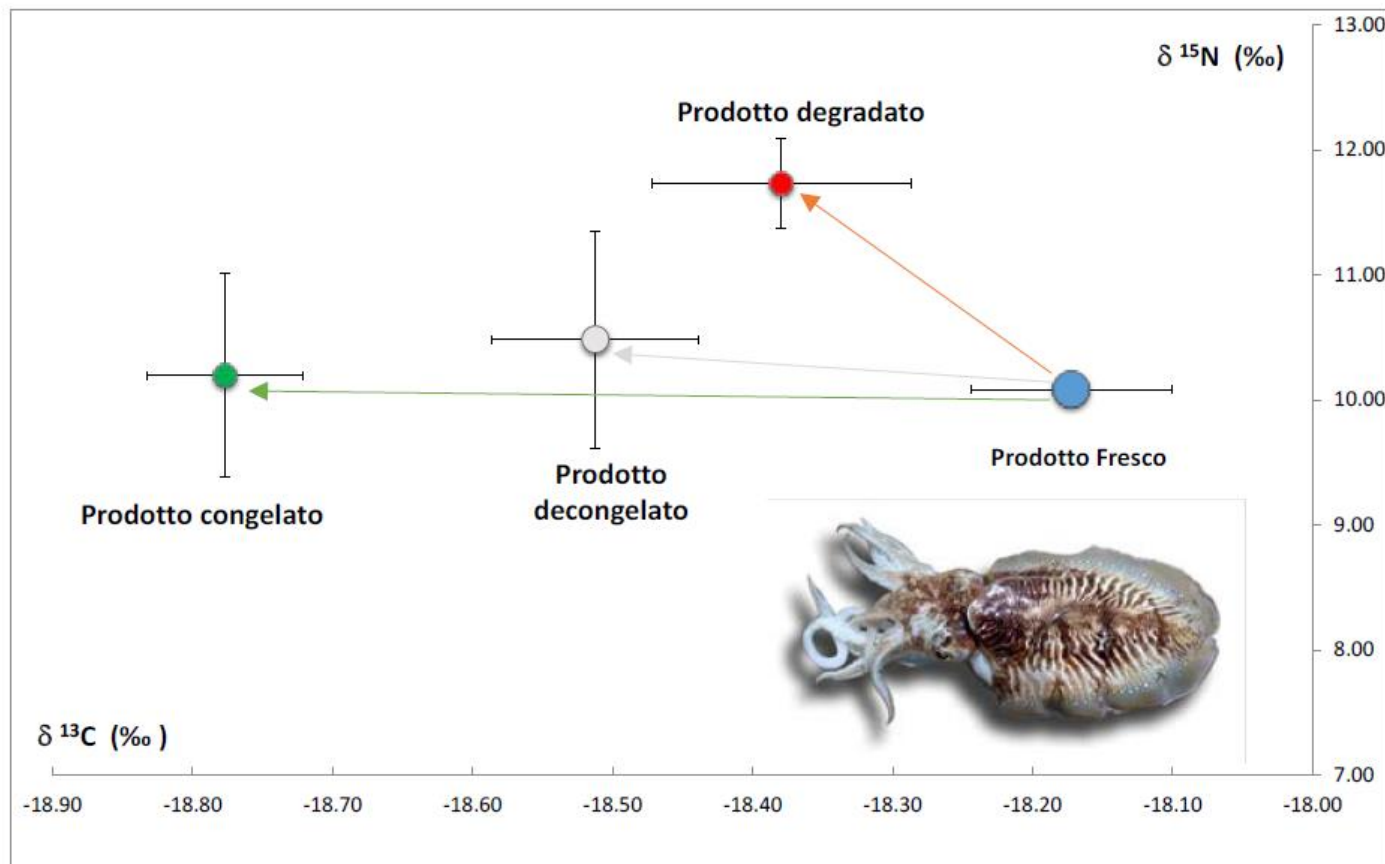
Esempi di applicazione dell'analisi isotopica

- 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).

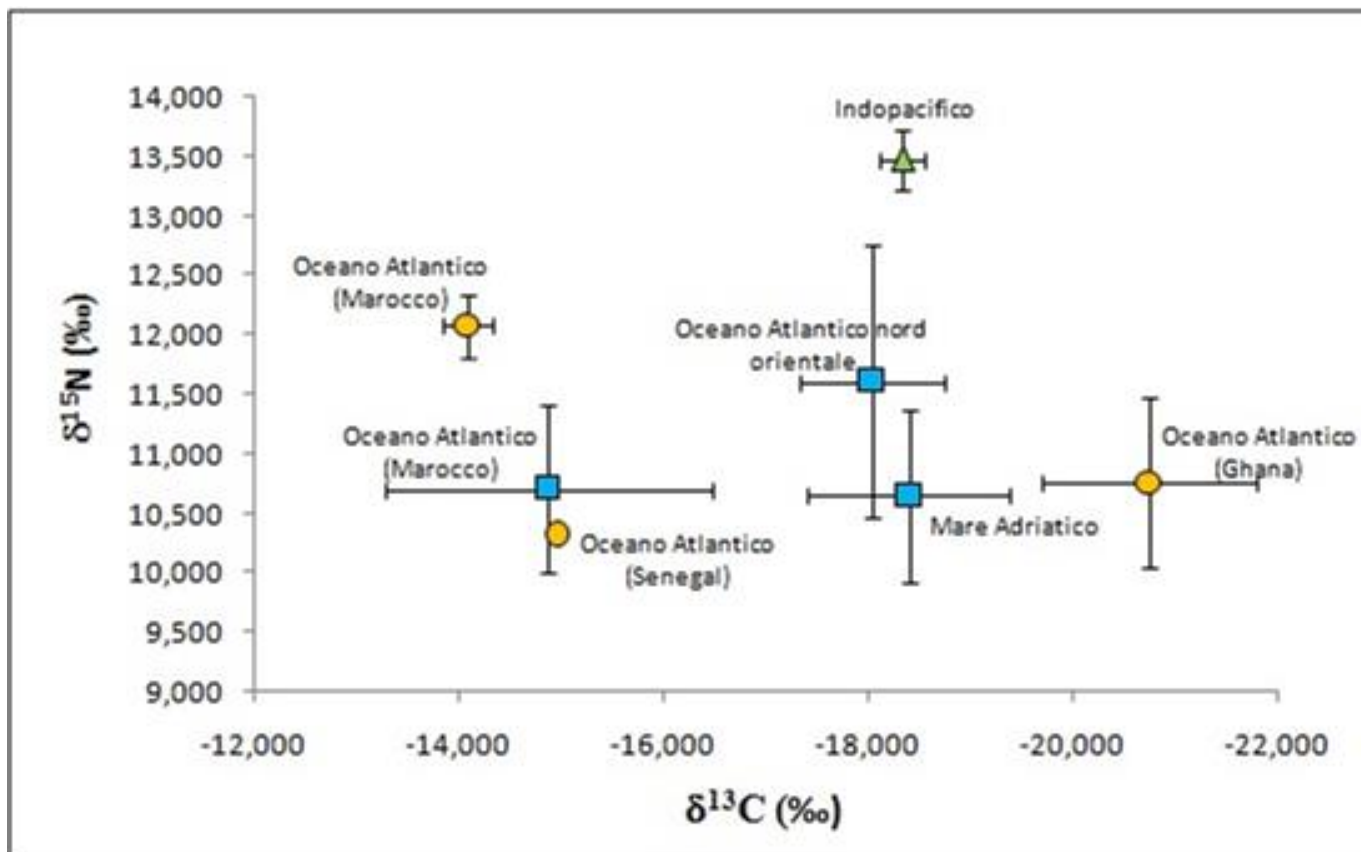
Sepia officinalis (provenienza Atlantica): campioni freschi, congelati e scongelati o lasciati a temperatura di 4°C per una settimana (prodotto “degradato”).

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.

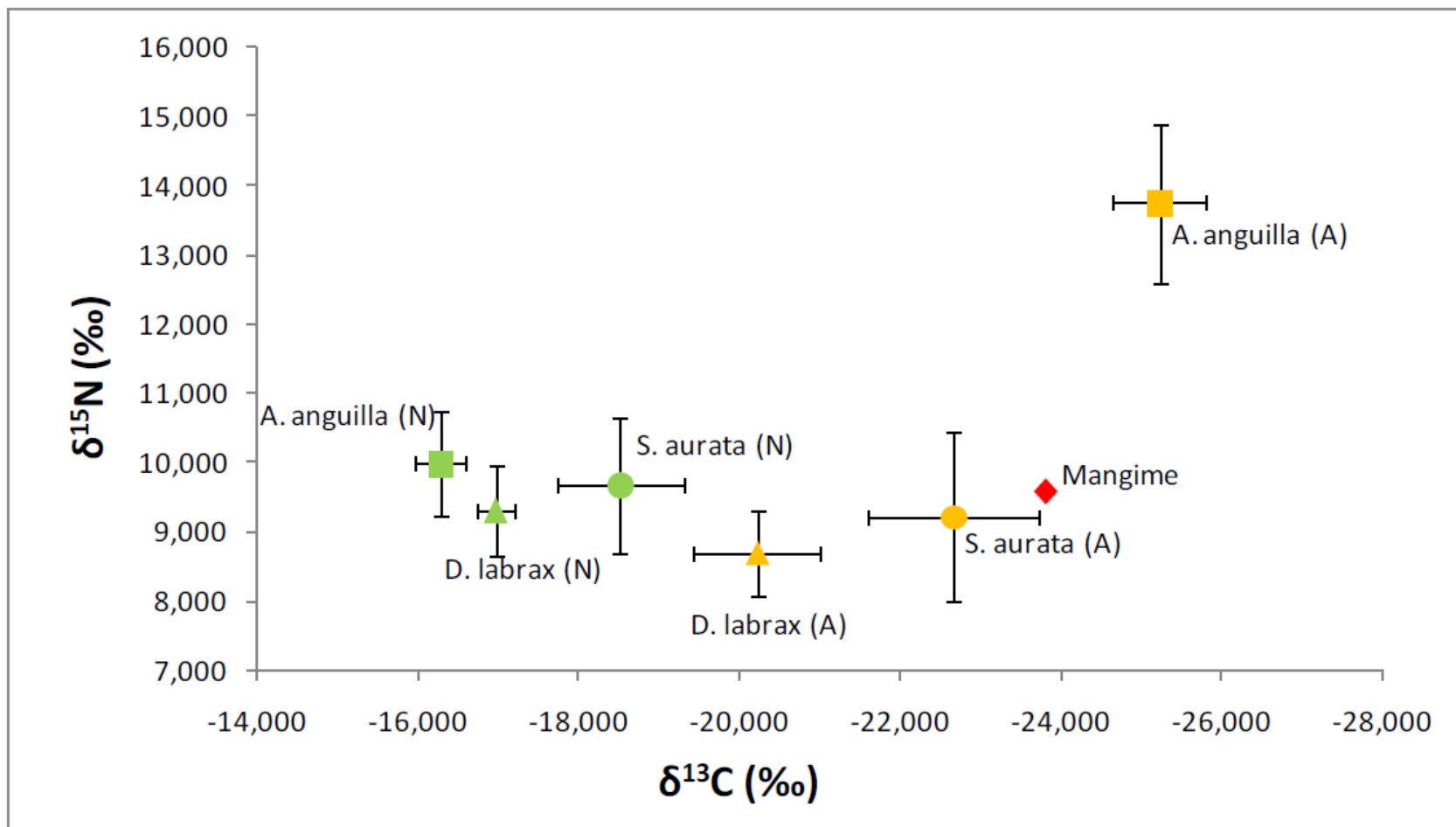


Valori isotopici di $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{15}\text{N}$ di campioni di *Sepia officinalis* (\square), *Sepia berthelot* (\circ) e *Sepia pharaonis* (Δ) di diversa provenienza e aree di cattura.

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

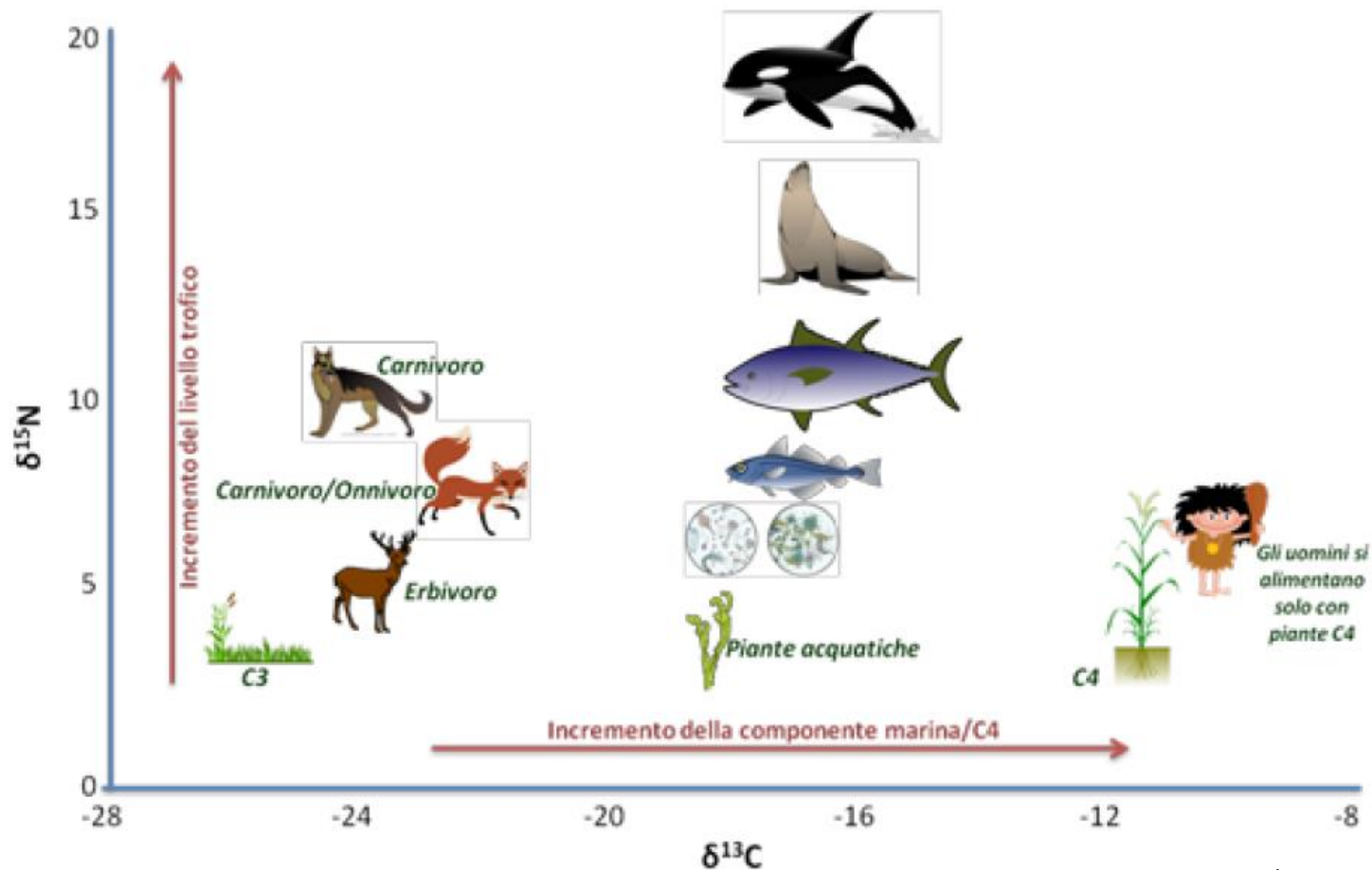


Come è possibile discriminare un prodotto allevato (A) da un prodotto da pesca di stock naturale (N) ?

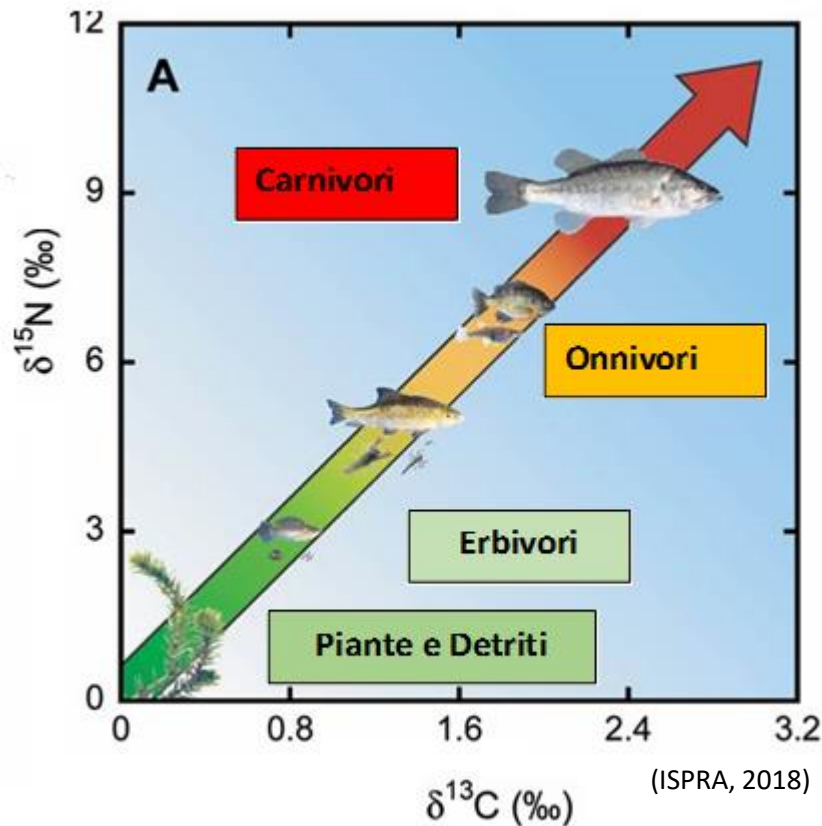


Valori isotopici di $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{15}\text{N}$ in campioni di fauna ittica di interesse commerciale (*Sparus aurata*, *Dicentrarchus labrax*, *Anguilla anguilla*).

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



La stabilità degli arricchimenti isotopici in ^{15}N e ^{13}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

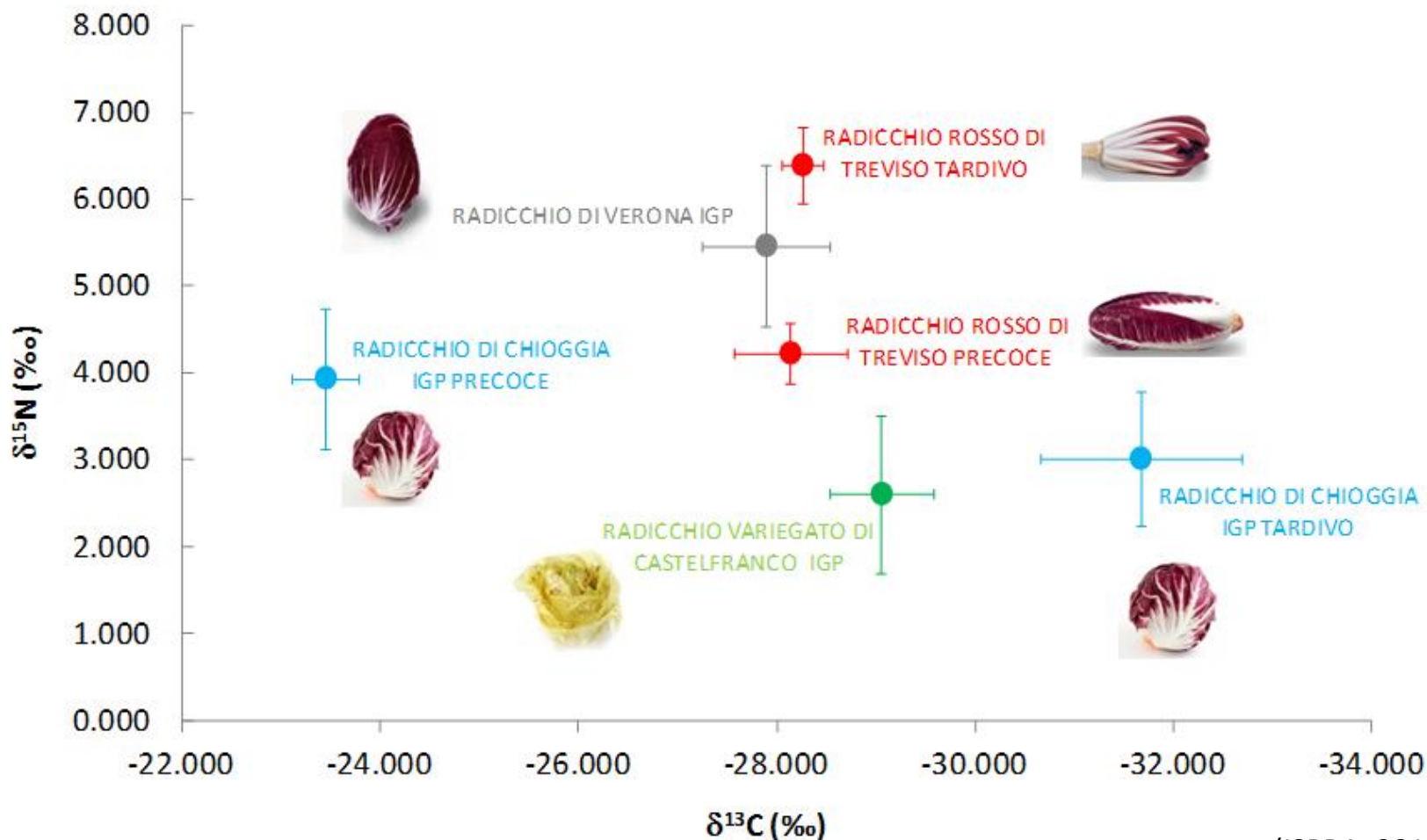
Arricchimenti tra livelli successivi:

$\delta^{15}\text{N}$ 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 ($\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$), e dell'azoto, in ordinata ($\delta^{15}\text{N} \text{ ‰}$), 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)



Spettrometro di massa per elementi leggeri (IR-MS)

Nella tecnica Isotope Ratio Mass Spectrometer (IRMS) si utilizza uno spettrometro di massa avente sensibilità minore ma capacità di risoluzione e precisione assai più elevata rispetto agli spettrometri convenzionali

Lo spettrometro IRMS comprende tre parti fondamentali: *una sorgente di ioni, un analizzatore di massa e un contatore di ioni*

- La *sorgente di ioni* ha lo scopo di ionizzare le molecole del campione (generalmente introdotto in forma gassosa) per interazione con un fascio di elettroni che causa la formazione di ioni positivi dai composti del campione
- Gli ioni positivi sono poi accelerati e condotti all'interno dell'*analizzatore di massa*, ovvero un campo elettromagnetico dove gli ioni sono separati a seconda del loro rapporto massa/carica (m/z)
- Infine gli ioni sono raccolti e contati da un *rivelatore*

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

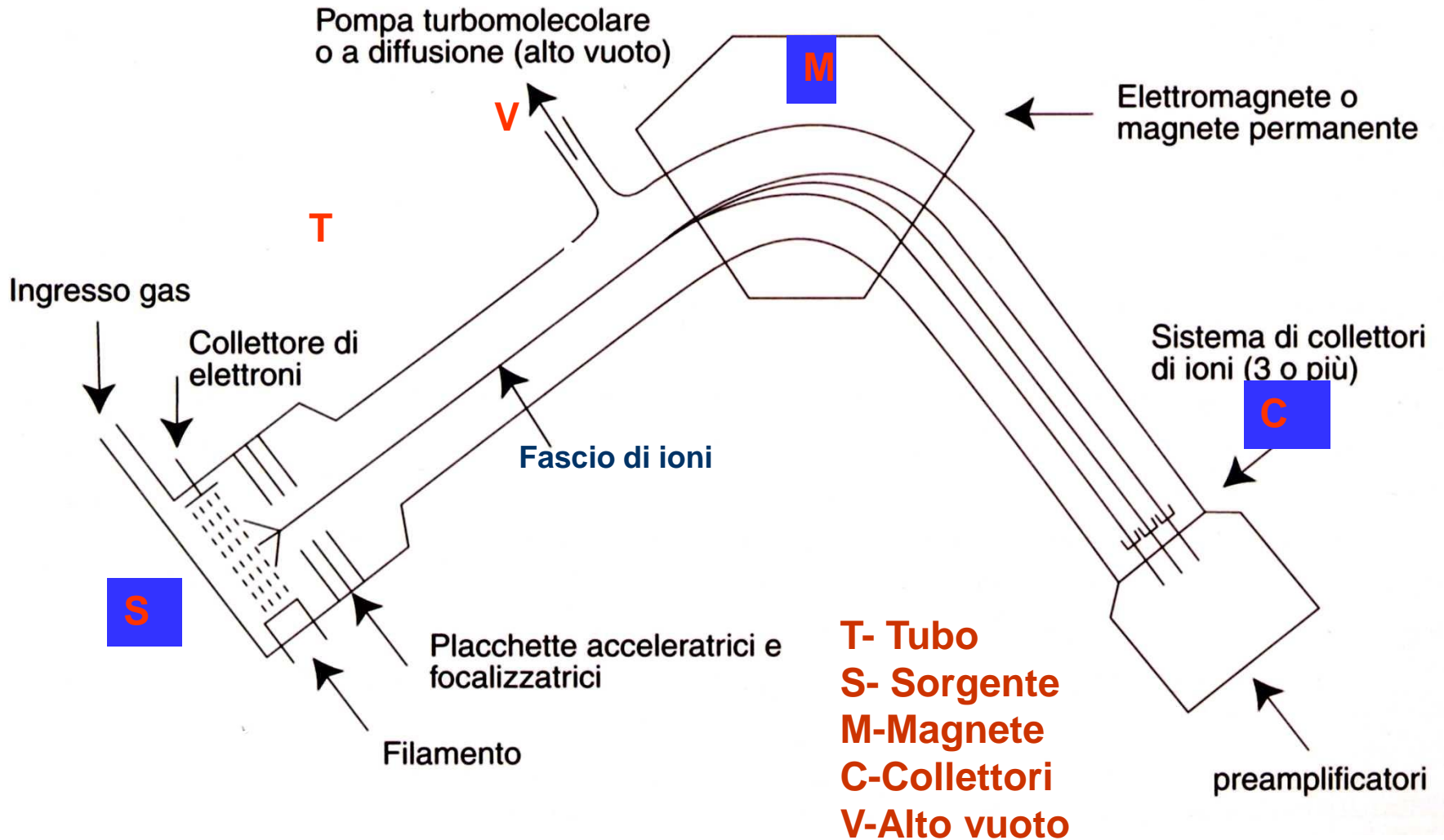
In casi particolari:

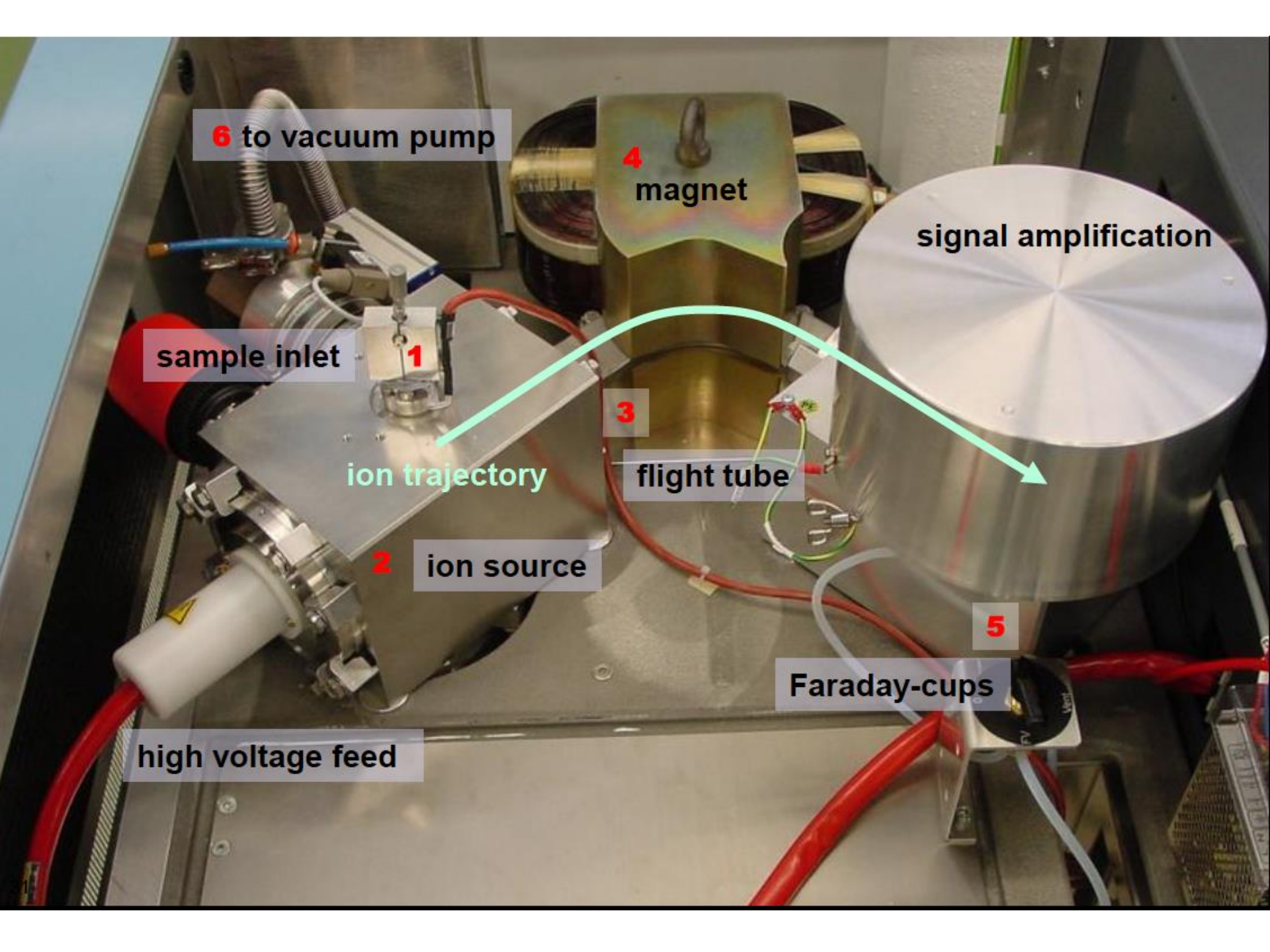
10^{-2} - 10^{-3} ml STP equivalenti a $4,12 \cdot 10^{-7}$ moli

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!

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

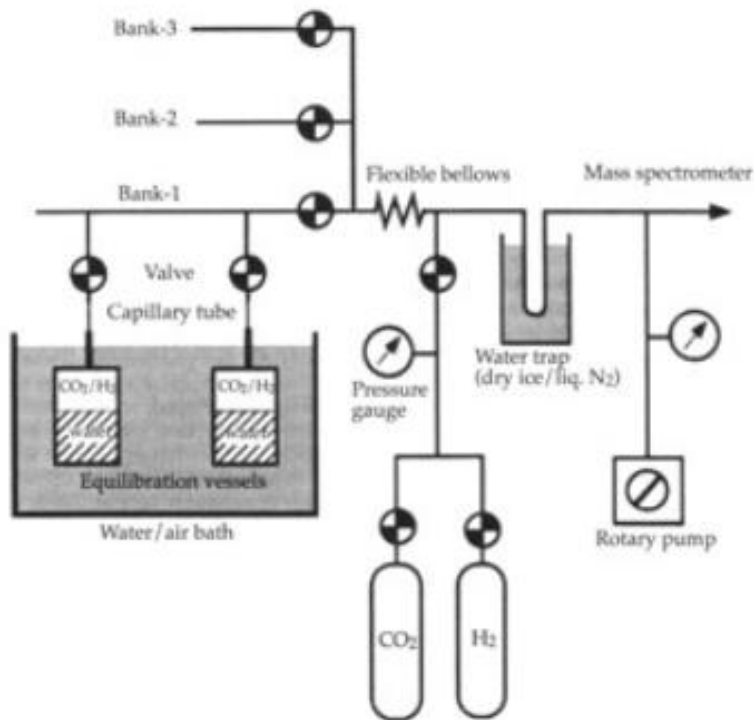
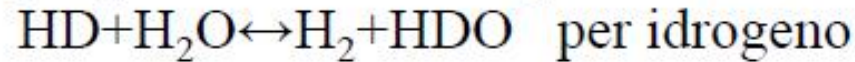
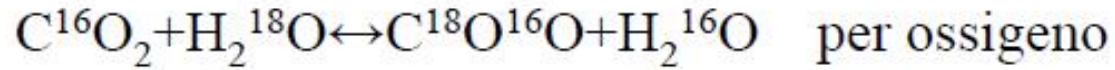
ion source

5

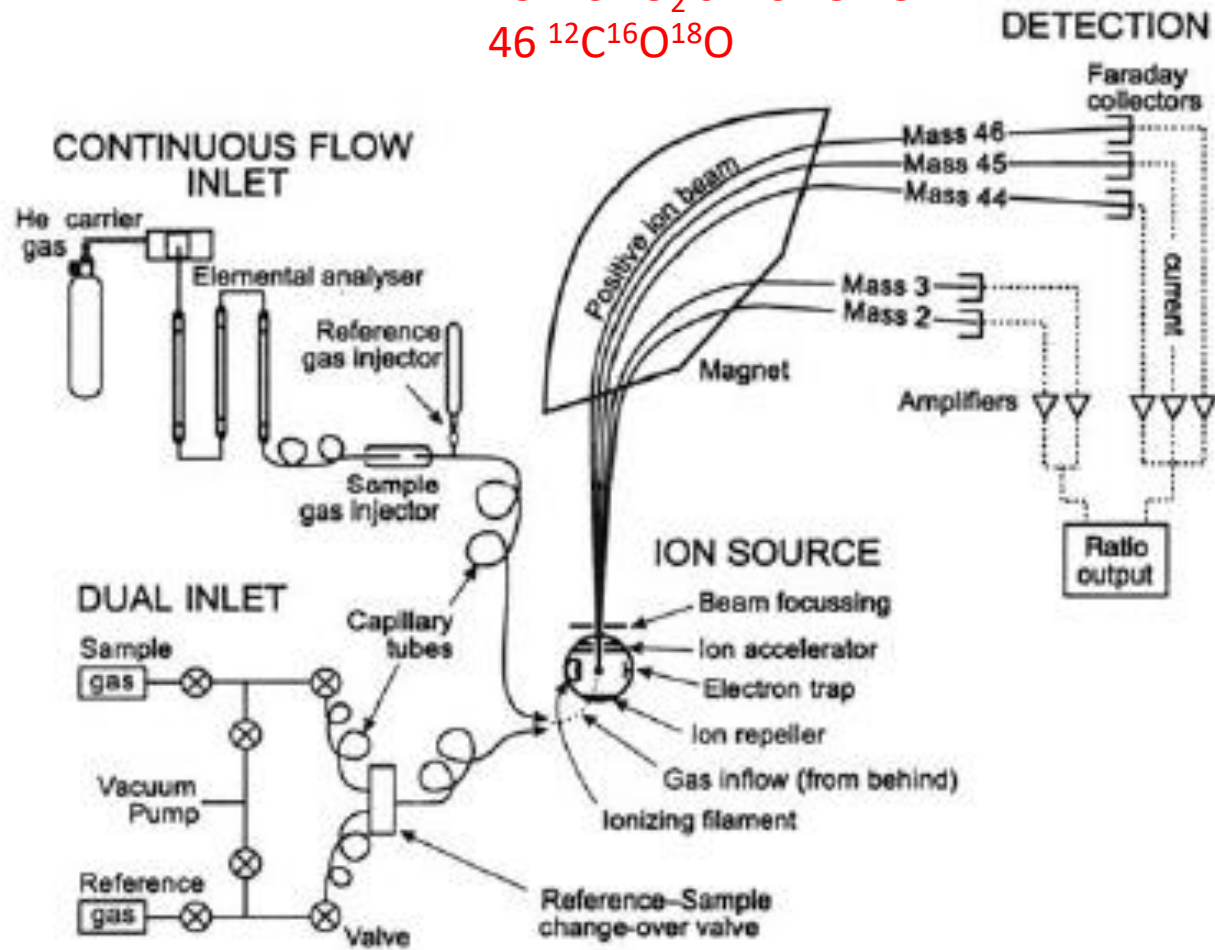
Faraday-cups

high voltage feed

CO₂-H₂/H₂O metodo dell'equilibratura a T costante



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 H₂
 3 HD

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

Cosa si misura effettivamente ?

- Idrogeno \Rightarrow H₂: masse 2, 3
 - 2 = ${}^1\text{H}{}^1\text{H}$
 - 3 = ${}^1\text{H}{}^2\text{D}$
- Carbonio \Rightarrow ossidazione con O₂ \Rightarrow CO₂: masse 44, 45, 46
 - 44 = ${}^{12}\text{C}{}^{16}\text{O}{}^{16}\text{O}$
 - 45 = ${}^{13}\text{C}{}^{16}\text{O}{}^{16}\text{O}$ e ${}^{12}\text{C}{}^{16}\text{O}{}^{17}\text{O}$
 - 46 = ${}^{13}\text{C}{}^{16}\text{O}{}^{17}\text{O}$ e ${}^{12}\text{C}{}^{16}\text{O}{}^{18}\text{O}$
- Azoto \Rightarrow N₂: masse 28, 29, 30
 - 28 = ${}^{14}\text{N}{}^{14}\text{N}$
 - 29 = ${}^{14}\text{N}{}^{15}\text{N}$
 - 30 = ${}^{15}\text{N}{}^{15}\text{N}$
- Zolfo \Rightarrow ossidazione con O₂ \Rightarrow SO₂: masse 64, 66
 - 64 = ${}^{32}\text{S}{}^{16}\text{O}{}^{16}\text{O}$
 - 66 = ${}^{34}\text{S}{}^{16}\text{O}{}^{16}\text{O}$

1
2
0

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

L'energia cinetica acquistata sarà:

$$V_e = 1/2 m v^2$$

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:

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

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_1 e A_2 ai collettori arrivano gli ioni A_1^+ e A_2^+ identificati dalle correnti ioniche i_1 e i_2

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

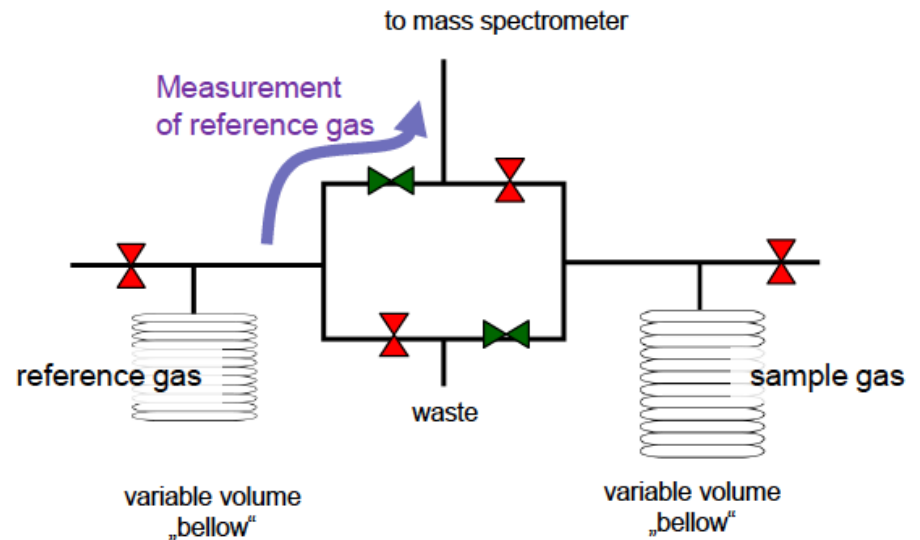
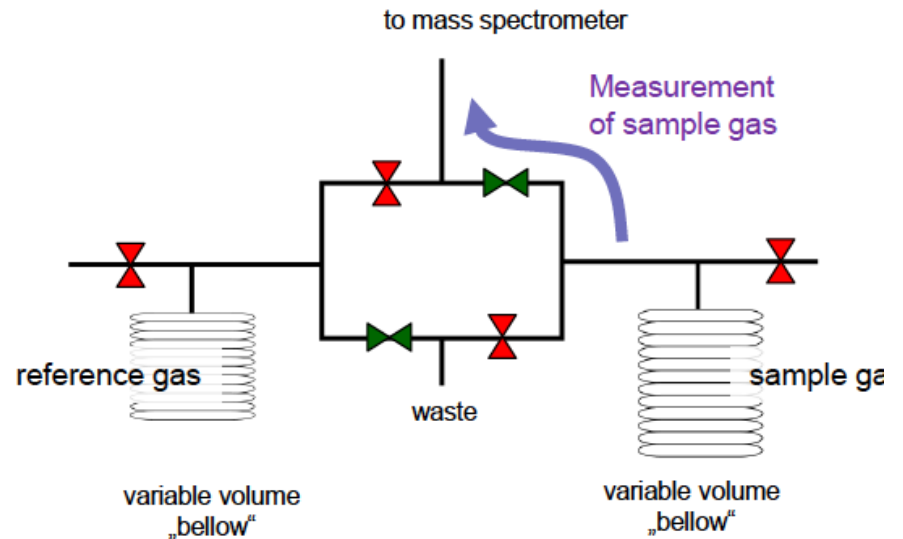
Esempio: circa **0.2 ‰** per **D/H** **0.02 ‰** per **$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$**

perché? Il rapporto medio di abbondanza per D/H è $\approx 1/12$ di $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

Peripheral devices

■ Dual-Inlet (DI-IRMS)

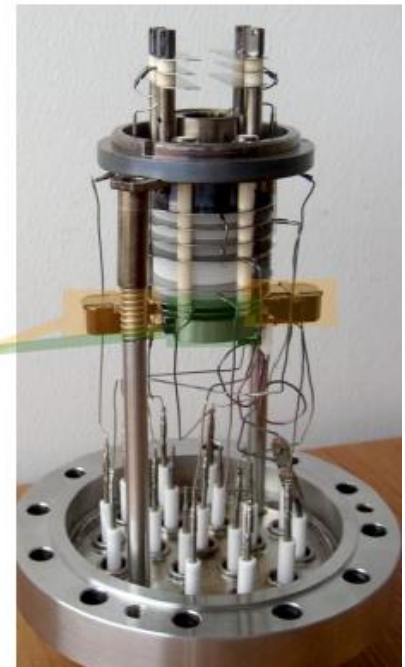
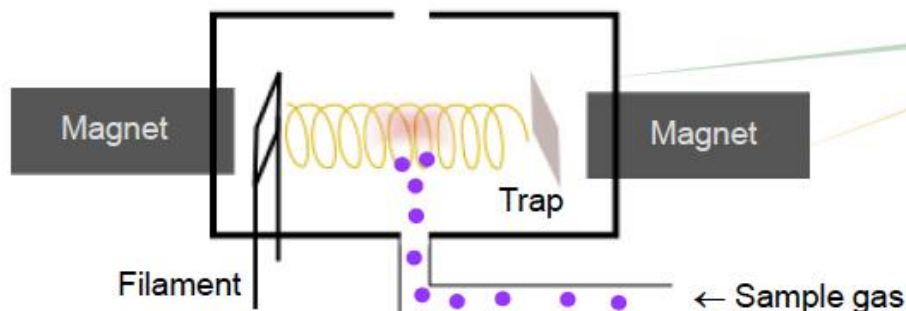
- Sample gas is introduced directly into the ion source (i.e. no carrier gas involved)
- Reference and sample gas are measured alternately
 - measurement precision is very high
 - Relatively high amount of sample gas needed
 - sample preparation has to be carried out beforehand (off-line) which can be cumbersome and time consuming



Mass spectrometer

■ Ion generation

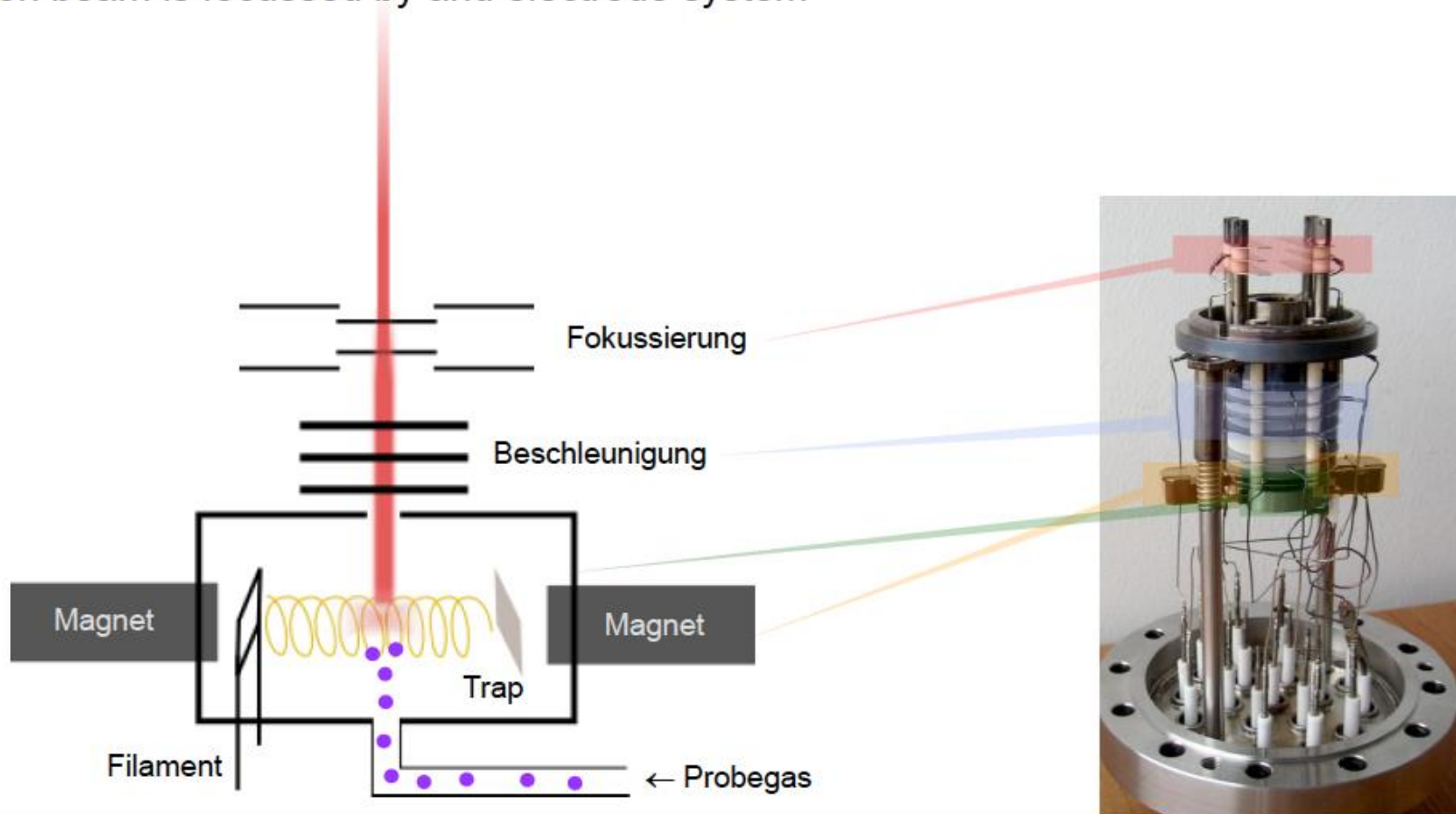
- Electrons are expelled from a heated tungsten filament and accelerated towards the trap plate (approx. 100V between filament and trap)
- Electrons are forced into a circular path by applying a magnetic field. This is to increase the probability of collision with a sample molecule (to ~1‰)
- Sample gas ions are formed by the collision with an electron (e.g. N_2^+ , CO_2^+ , ...)



Mass spectrometer

■ Ion focussing

- Ionised molecules are accelerated by application of high voltage (3-10 kV) into the mass spectrometer
(with 3kV, a CO_2^+ -ion will be accelerated to $1.15 \cdot 10^7$ cm/s = 414 000 km/h)
- The ion beam is focussed by an electrode system

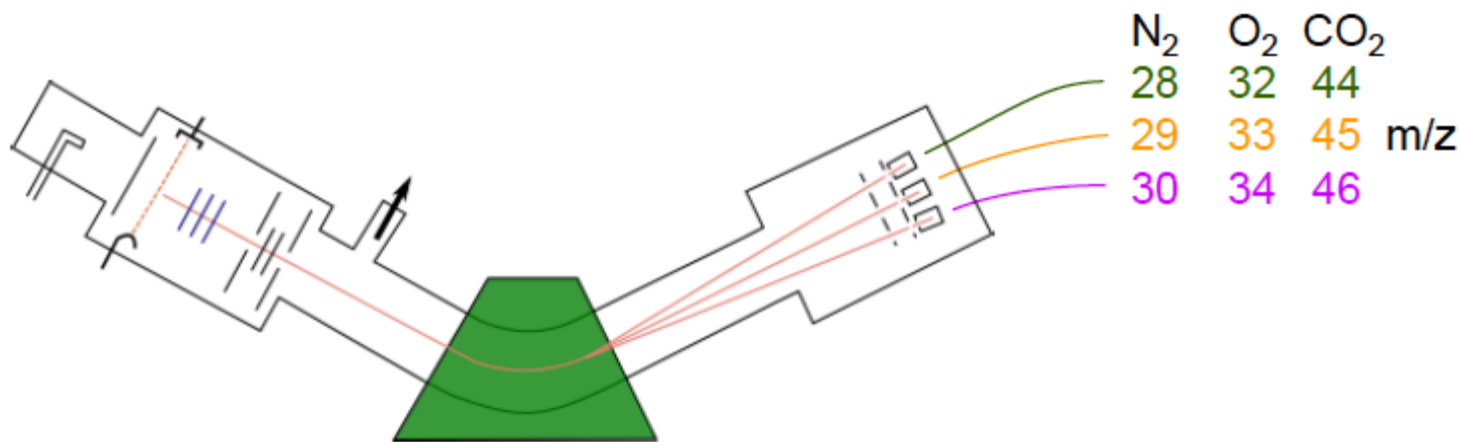


Mass spectrometer

■ Ion deflection in the magnetic field

- Electromagnets are tuneable to different masses (e.g. $m/z = 28, 29, 30; 44, 45, 46$)
- Ions of different masses (i.e. different isotopic composition) are deflected onto different orbits and detected separately.
- The detection of different masses in parallel cancels fluctuations in ionisation, acceleration, deflection etc.

→ much higher accuracy as with sequential mass determination



Mass spectrometer

■ Detection of ions in Faraday-Cups

- Ions are trapped in Faraday Cups. The surface acts as a dynode, i.e. it emits an electron for every trapped ion. The emitted electrons are amplified and detected as a current.

The rare (heavy) masses are amplified more than the abundant masses.

