

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.

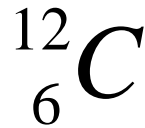
Oltre alle **Scienze della Terra**, la geochimica isotopica è oggi largamente utilizzata in un gran numero di discipline come le **Scienze Ambientali**, la **Scienza dell'Alimentazione**, la **Biologia**, la **Medicina**, le **Scienze Agrarie**.

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, una diversa **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.

Peso (massa) atomico relativo o medio

E' la media pesata dei pesi atomici degli isotopi di un elemento.

In natura C: 98.892 % ^{12}C + 1.108 % ^{13}C .

Il peso atomico medio di C è:

$$0.98892 \times 12 \text{ a.m.u.} + 0.01108 \times 13.00335 \text{ a.m.u.} = 12.011 \text{ a.m.u.}$$

cioè il valore riportato nella tavola periodica

Una unità di massa atomica (a.m.u.) è quindi un dodicesimo della massa dell'atomo di Carbonio-12
 $= 1,661 \times 10^{-27} \text{ Kg}$.

A tale isotopo è stata arbitrariamente assegnata una massa di 12 unità di massa atomica

TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI

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



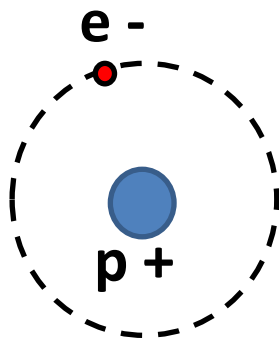
Pròzio

H

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

massa = 1

(99.985%)



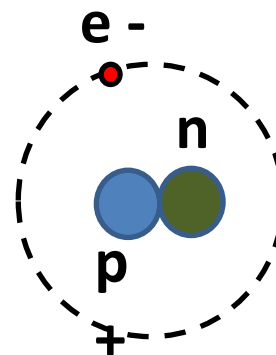
Deuterio

^2H , D

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

massa = 2

(0.015%)



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

Deuterio: scoperto nel 1931 da **Harold C. Urey**
(Premio Nobel 1934 per la chimica)



1893-1981

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.

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 $t/2 = 10^{17}$)

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.

Gli elementi con numero atomico dispari non hanno praticamente mai più di 2 forme isotopiche stabili.

Quelli con **numero atomico pari** ne hanno **tutti più di 2** con eccezione del Berillio (solo 1) e del Carbonio (^{12}C e ^{13}C) e dell'elio (^3He e ^4He).

Per gli elementi leggeri, di solito, sono maggiormente stabili quei nuclei dove il **rapporto tra neutroni e protoni si avvicina a uno.**

Isotopes

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

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

$$R_{\text{H}_2\text{O}} = {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$$

$$R_{\text{H}_2\text{O}} = \text{D}/\text{H}$$

$$R_{\text{CO}_2} = {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$$

$$R_{\text{CO}_2} = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$$

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

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:

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

Standard di riferimento convenzionali

Perché si utilizzano gli standard di riferimento?

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

Quali caratteristiche deve avere uno Standard ?

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

Rapporti di abbondanza isotopica misurati negli standard di riferimento accettati dalla comunità scientifica

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}

V-SMOW \approx SMOW



PeeDee Belemnite



FeS from Canyon Diablo Meteorite

N.B.: per i carbonati, attualmente $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1.03091 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30.91$

Altri standards:

by IAEA - *International Atomic Energy Agency*

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

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

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

SLAP2 (Standard Light Antarctic Precipitation)

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

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

GISP (Greenland Ice Sheet Precipitation)

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

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

NBS-19 (TS) (National Bureau of Standards) ...marmo di provenienza ignota!

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

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

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

[Home](#)[Ordering Information](#)[Archive](#)

VSMOW2

Water

Water **2H and 18O**

- Unit Size: 20 ml
- Price per Unit: 180 EUR
- Report:
- Date of Release: 5/5/2009
- Reference Sheet: [download \(pdf\)](#)
- Contact point: NA-EL.Reference-Materials.Contact-Point@iaea.org

VSMOW2 (Vienna Standard Mean Ocean Water 2) is a primary measurement standard for stable isotope analysis. This water material was prepared at the IAEA Isotope Hydrology Laboratory in 2006 to replace the exhausting VSMOW material. VSMOW2 was mixed from carefully calibrated distilled natural water samples in order to obtain a stable isotopic composition as similar as possible to that of the original VSMOW. Five selected laboratories provided calibration measurements in direct comparison to VSMOW. All δ -values will continue to be reported in the VSMOW/SLAP scale, using VSMOW2 and SLAP2 as calibration materials with their assigned stable isotope reference values.

Analyte	Value	Unit	Combined standard uncertainty (at 1 sigma level)	R/I/C
$\delta^{18}\text{O}$	0	‰	0.02	R
$\delta^2\text{H}$	0	‰	0.3	R

(SD) Standard uncertainty at 1 sigma level calculated from results of calibrations performed at five laboratories.

(R/I/C) Classification assigned to the property value for analyte (Recommended/Information/Certified)

References:

1. GRÖNING, M., VAN DUREN, M., ANDREESCU, L., Metrological characteristics of the conventional measurement scales for hydrogen and oxygen stable isotope amount ratios: the δ -scales. In: Combining and Reporting Analytical Results, Eds. A. Fajgelj, M. Belli, U. Sansone. Proceedings of an International Workshop on "Combining and reporting analytical results: The role of traceability and uncertainty for comparing analytical results", Rome, 6-8 March 2006. Royal Society of Chemistry (2007) 62-72.

Esempio - 1

Il rapporto isotopico di $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dello standard 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.

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

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

$$\delta = - 15.1\text{‰}$$

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 scambiano in condizioni di equilibrio a 25 °C

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

$$\varepsilon_0 = (\alpha - 1) \times 1000 = 41.2 \text{ ‰}$$

Il rapporto ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ nella CO_2 è maggiore di 41.2 per mille dello stesso rapporto in H_2O

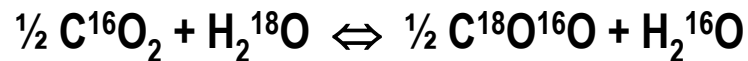
Qual è la differenza fra ϵ e δ ?

ϵ confronta il rapporto isotopico di un composto (B) con lo stesso rapporto isotopico di un altro composto (A), in condizioni di equilibrio isotopico ad una determinata temperatura

δ definisce il rapporto isotopico di un composto (B) in relazione ad un materiale standard di riferimento (Std, es. V-SMOW)

Frazionamenti isotopici in equilibri chimici

Esempio : Acqua in equilibrio con Anidride carbonica*



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

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 degli **R**.

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

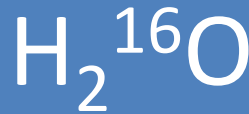
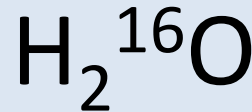
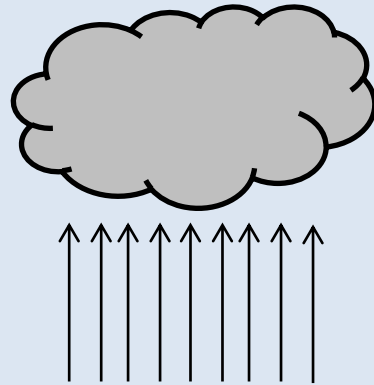
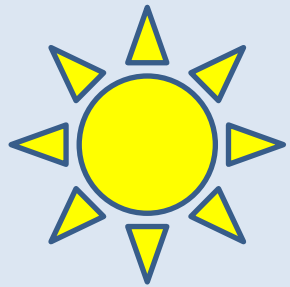
Isotopologi di H ₂ O	Abbondanza (%)
H ₂ ¹⁶ O	99.73098
H ₂ ¹⁸ O	0.199978
H ₂ ¹⁷ O	0.037888
HD ¹⁶ O	0.031460
HD ¹⁸ O	0.0000006
HD ¹⁷ O	0.0000001
D ₂ ¹⁶ O	0.00000002
D ₂ ¹⁷ O	0.000000000001
D ₂ ¹⁸ O	0.0000000000005

(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

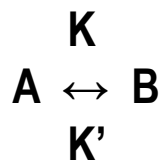
La forma più volatile (H_2^{16}O) avrà maggior tendenza a sfuggire dalla fase liquida

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 ?

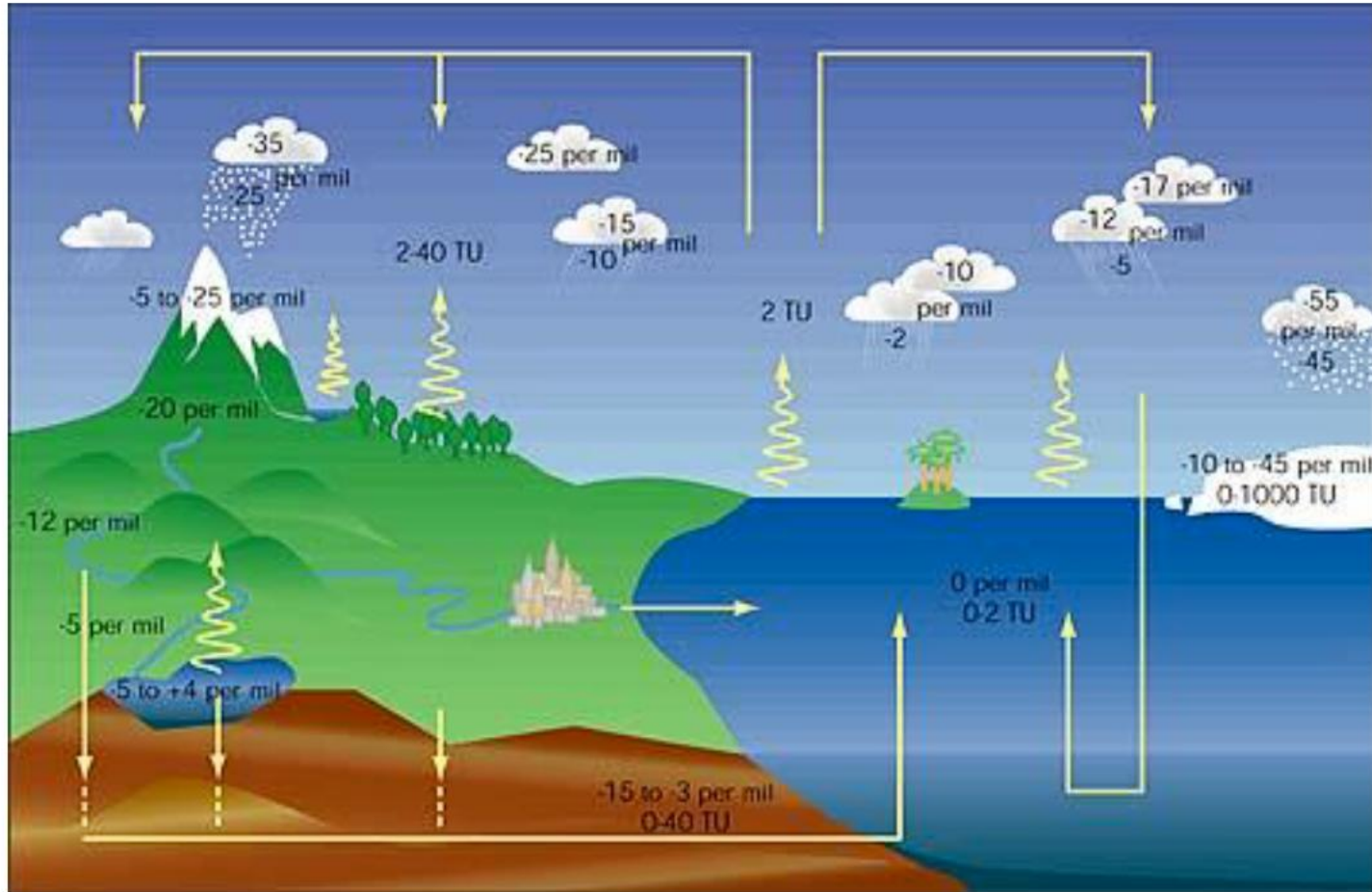


Minor energia per spezzare i legami

Il prodotto del metabolismo + ricco dell'isotopo + leggero

Es. produzione di sostanza organica partendo 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 a meno di diluizioni o mescolamenti con acque a diversa comp. isotopica

Principi di Idrologia Isotopica

Lo Studio del ciclo naturale delle acque con metodi isotopici fornisce 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:

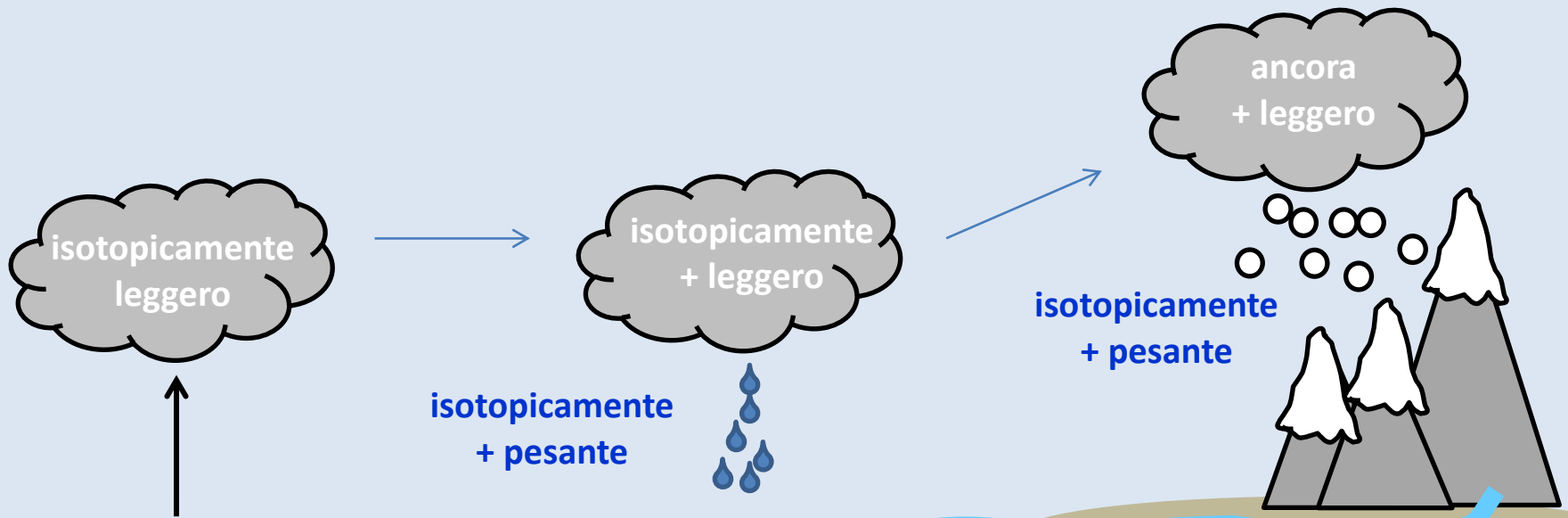
$$\alpha \text{ D} = (\text{D/H})_{\text{Liq}} / (\text{D/H})_{\text{Vap}} = 1,072$$

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

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

T °C	α D	$\alpha^{18}\text{O}$	$\varepsilon_D/\varepsilon_O$
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



OCEANO: Serbatoio iniziale
(Serbatoio "ZERO")

ACQUA DOLCE:
Restituzione di isotopi
leggeri all'oceano

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

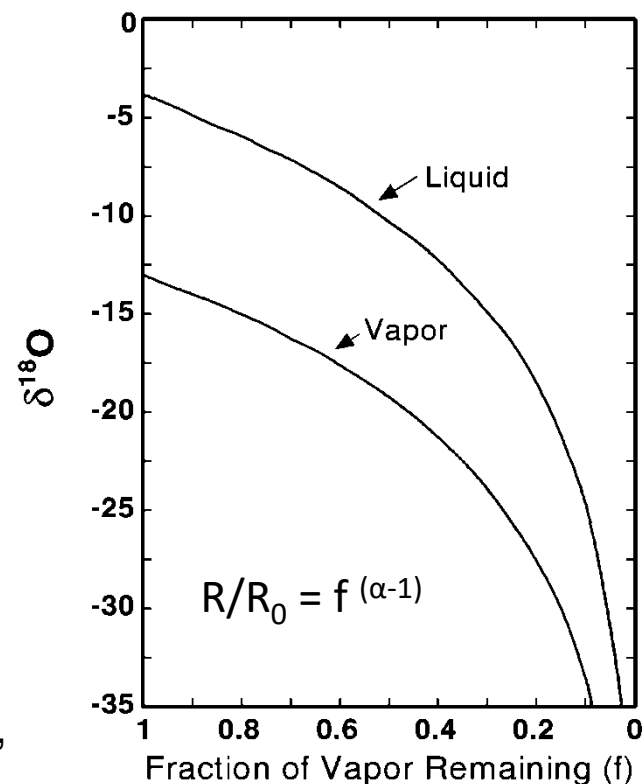
Come il vapore comincia a condensare dalle nuvole...

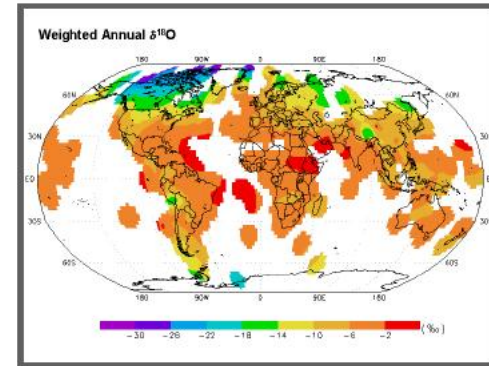
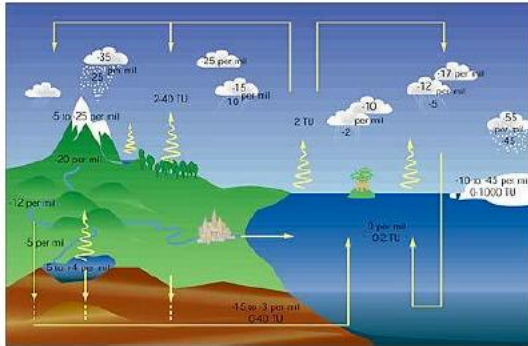
- le gocce di pioggia iniziali sono ricche in ^{18}O e D
- il vapore inizia ad essere impoverito in ^{18}O e D

Continuando la condensazione...

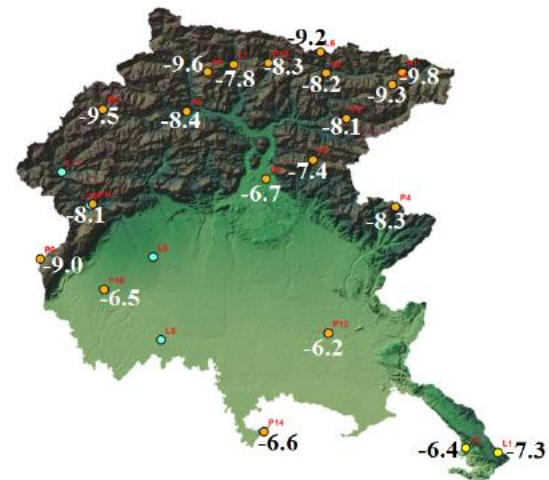
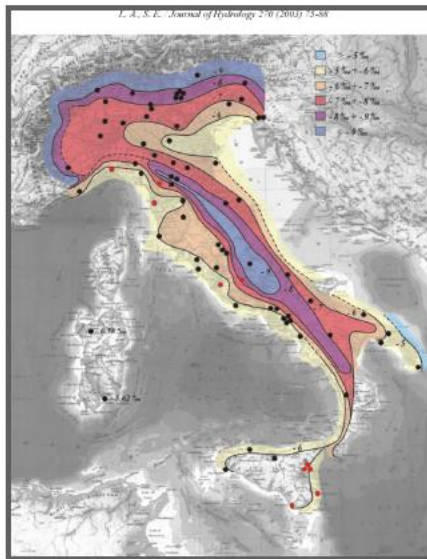
- il vapore è sempre più impoverito
- la pioggia a sua volta riflette valori negativi di ^{18}O (e di D) che provengono dal vapore residuo

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).





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 nelle precipitazioni**
- 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 alcuni fattori che influenzano la composizione isotopica delle precipitazioni...

Se il fattore di frazionamento α dipende dalla temperatura, esiste una relazione fra composizione isotopica e temperatura per le piogge ?

DANSGARD, nel 1964, riportò in grafico la **composizione Isotopica media annua ponderata delle precipitazioni meteoriche** 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 ed analoga relazione 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)

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

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

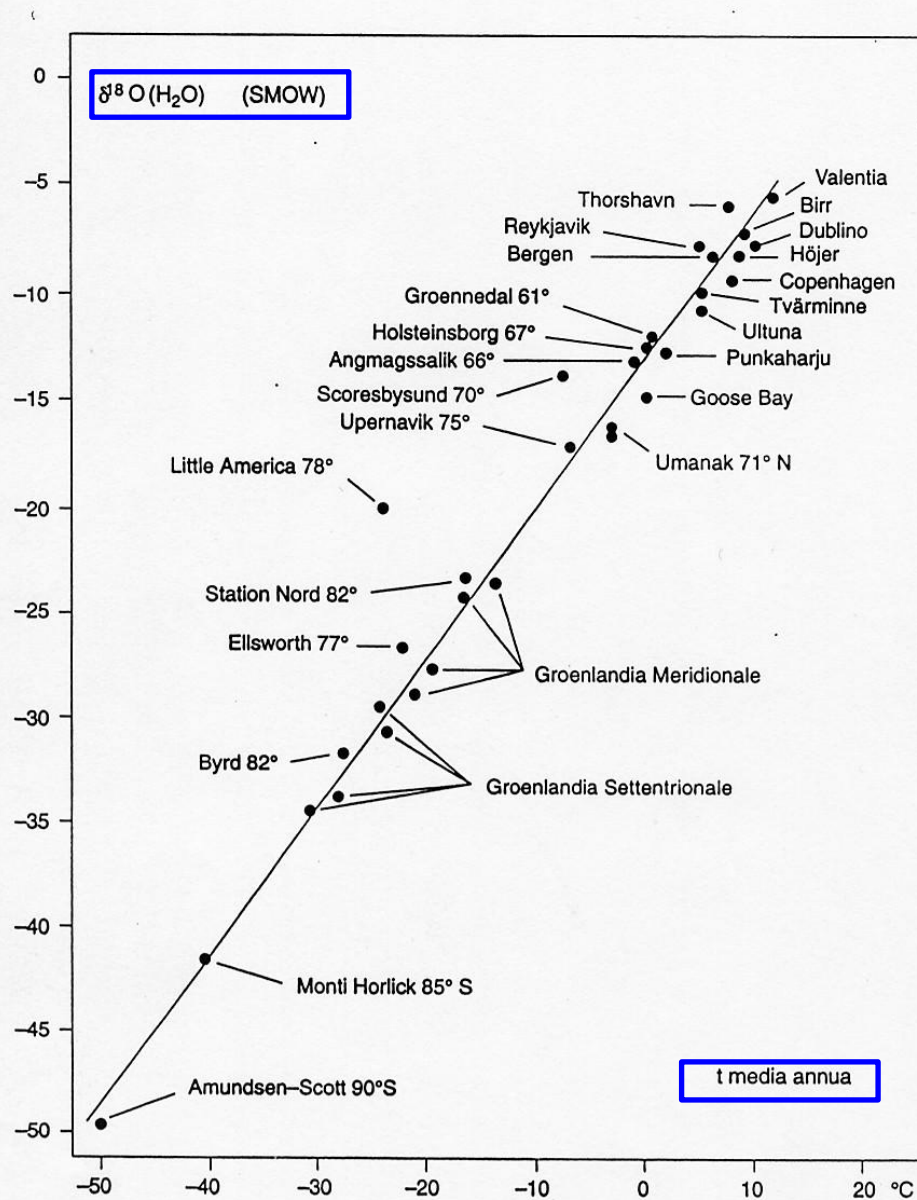


Fig. 3.6 – Composizione isotopica media delle precipitazioni in funzione della temperatura media annua al suolo in una serie di stazioni dalla Groenlandia al Polo Sud (da Dansgaard, 1964, modificata).

Quali sono i principali fattori che condizionano la composizione isotopica delle piogge?

- **Effetto stagionalità**
- **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 dovuto alla Latitudine presenta forti anomalie.

Effetto stagionalità

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

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

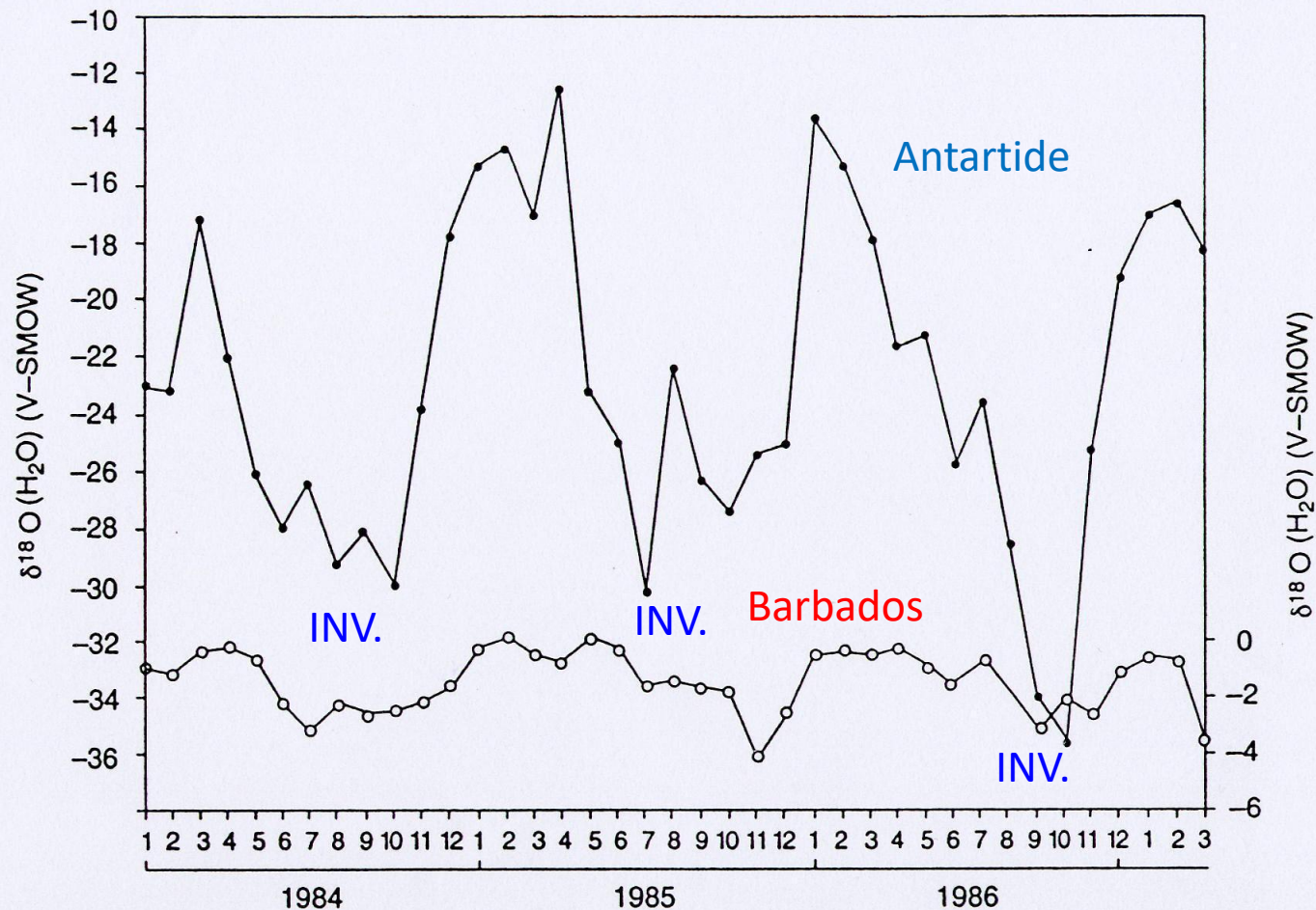
Per un'escursione tra $+20$ e -10 °C (teorici)

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

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



Variazioni stagionali della composizione isotopica ($\delta^{18}\text{O}$) delle precipitazione atmosferiche.
 N.B. diversa scala delle ordinate !

Isole Barbados

(13° 07' N - 59° 48' W)

Halley Bay (Antartide)

(75° 50' S - 26° 65' W)

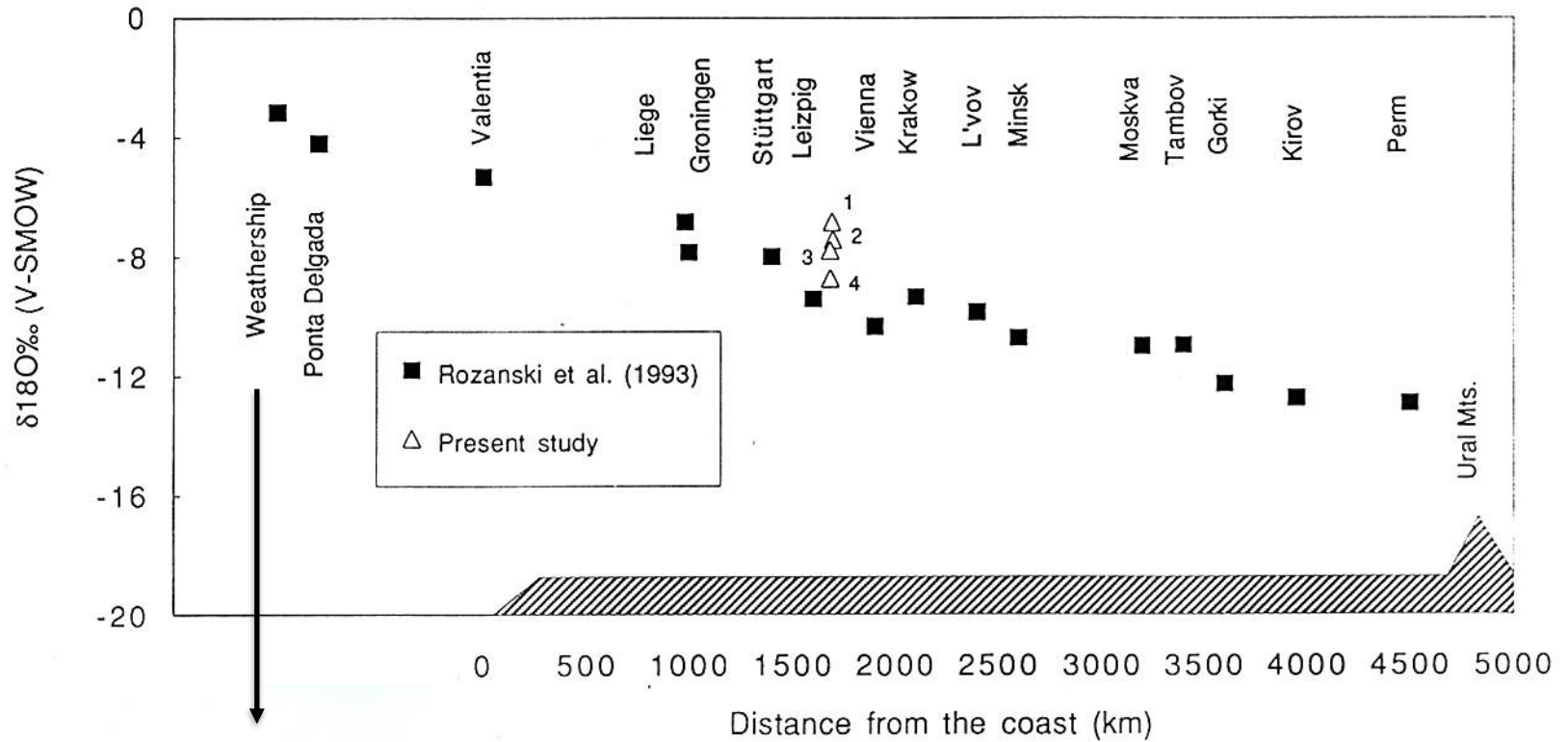
Effetti di Continentalità

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!

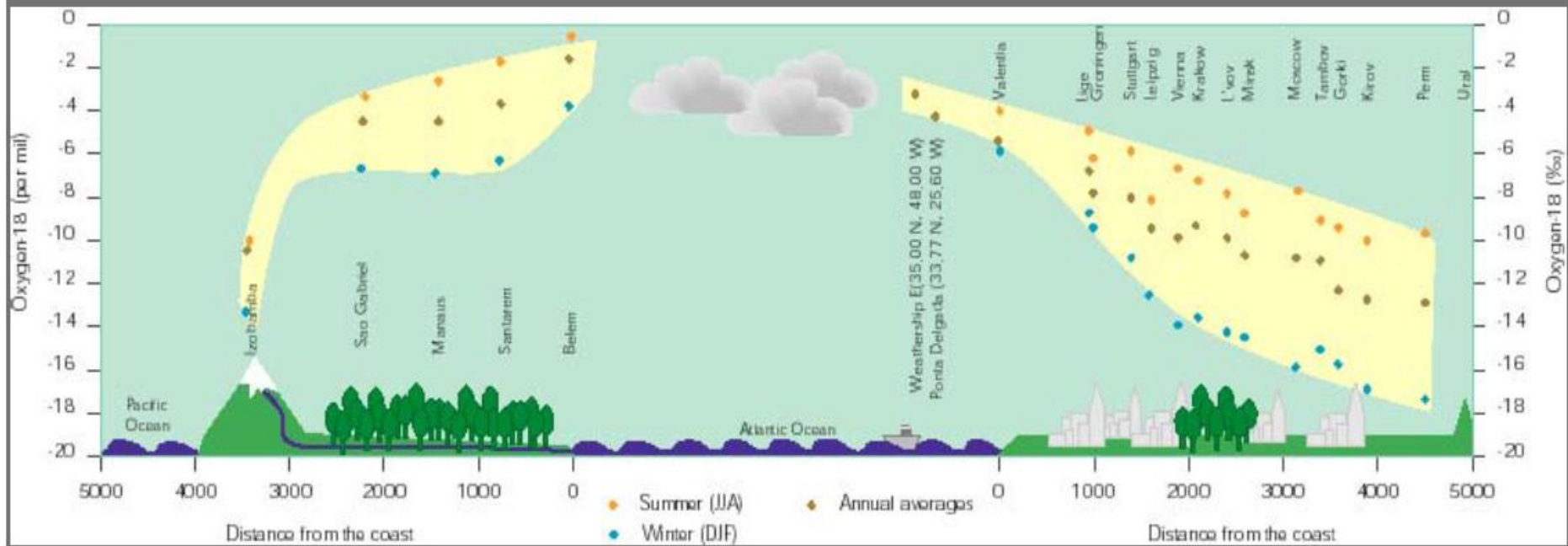
Come si spostano, generalmente, le perturbazioni ?
da Ovest ad Est

Esempio:

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



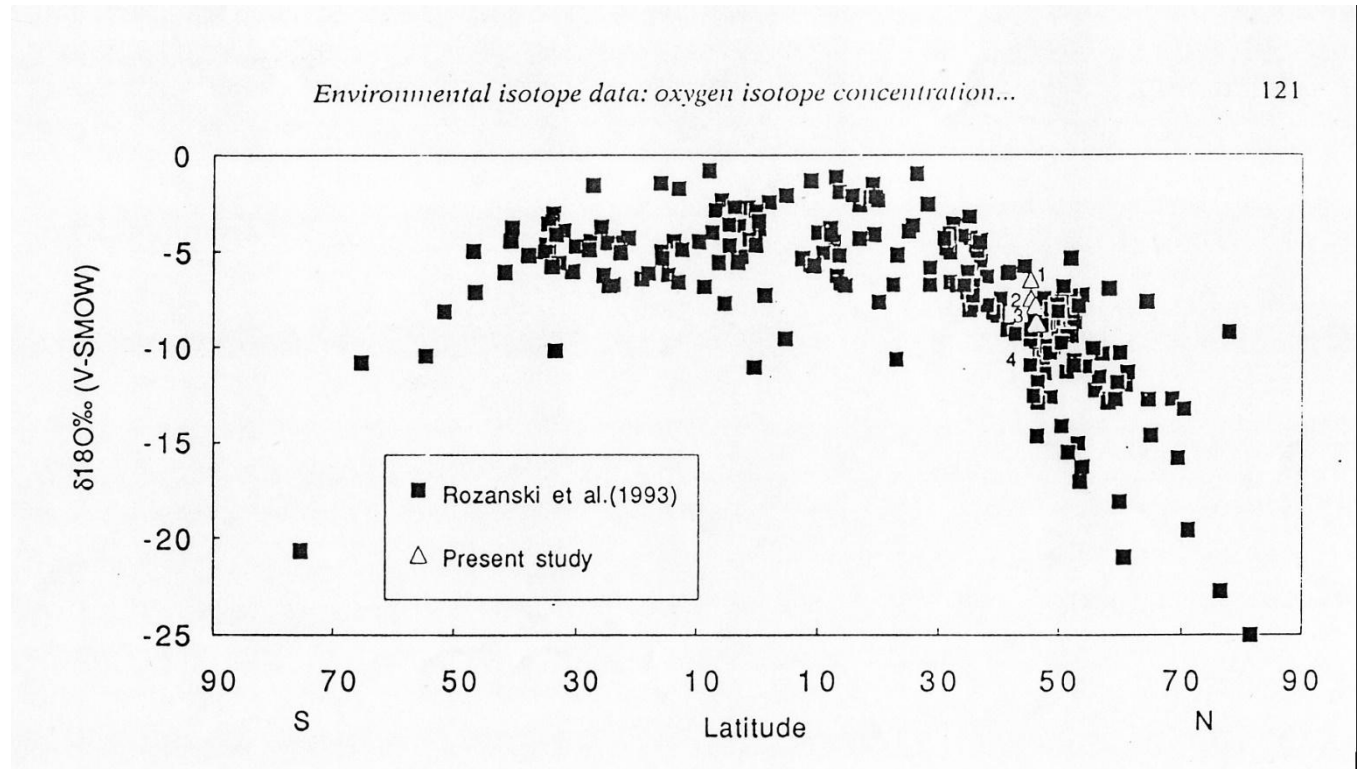
Continental effect



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



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 di $\delta^{18}\text{O}$ e δD mostreranno rispetto alla base dei rilievi?

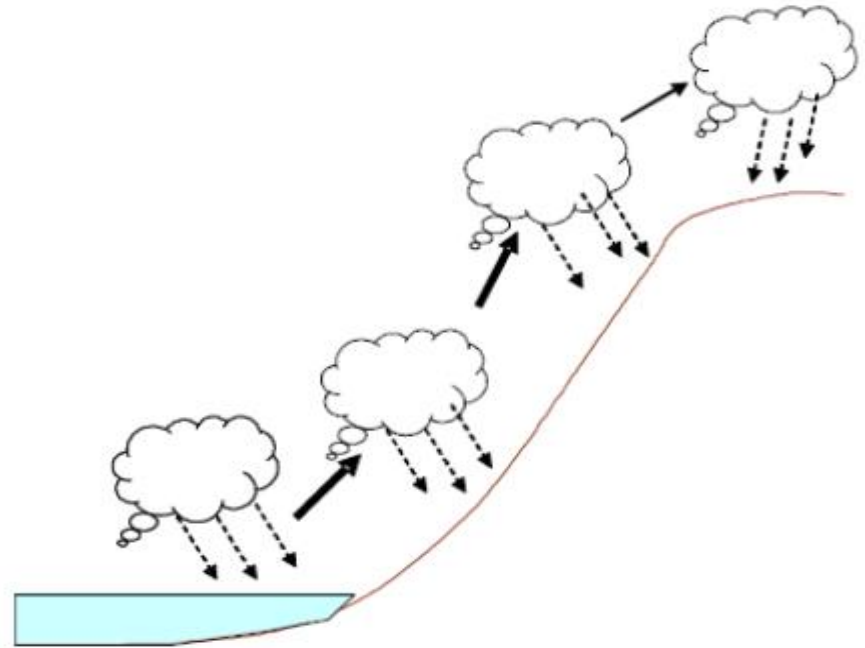
... **minori** cioè più negativi.

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**):

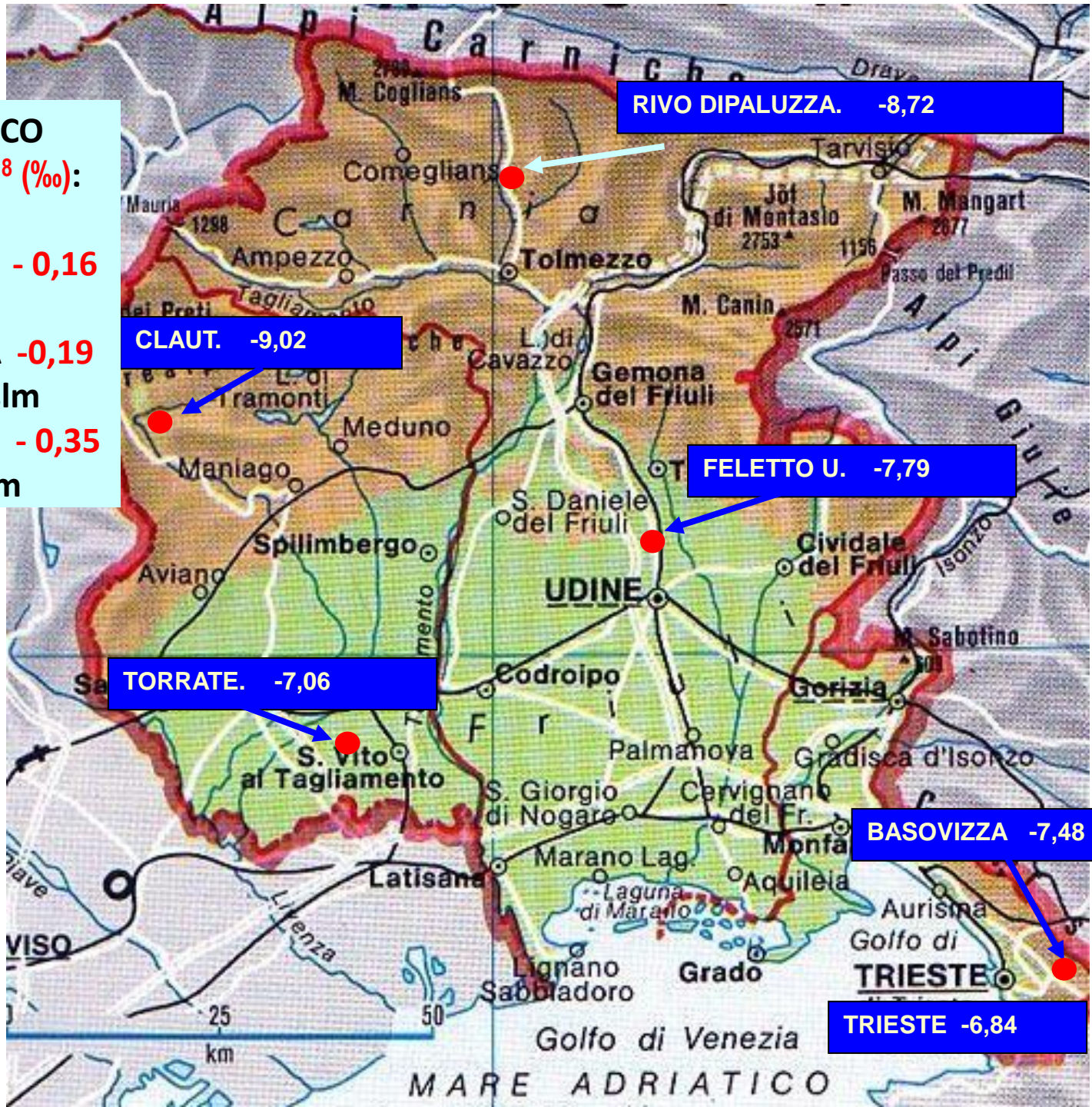
$\delta^{18}\text{O}$ da **-0,2 ‰, circa, fino a -0,5 ‰**

δD da **-1 ‰ fino a -4 ‰**



**GRADIENTE ISOTOPICO
VERTICALE per il $\delta^{18}O$ (‰):**

- TRIESTE – BASOVIZZA - 0,16**
377 m slm
- FELETTO U. – PALUZZA - 0,19**
137 m slm - 605 m slm
- TORRATE – CLAUT - 0,35**
14 m slm - 613 m slm



RIVO DIPALUZZA. -8,72

CLAUT. -9,02

FELETTO U. -7,79

TORRATE. -7,06

BASOVIZZA -7,48

TRIESTE -6,84

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.

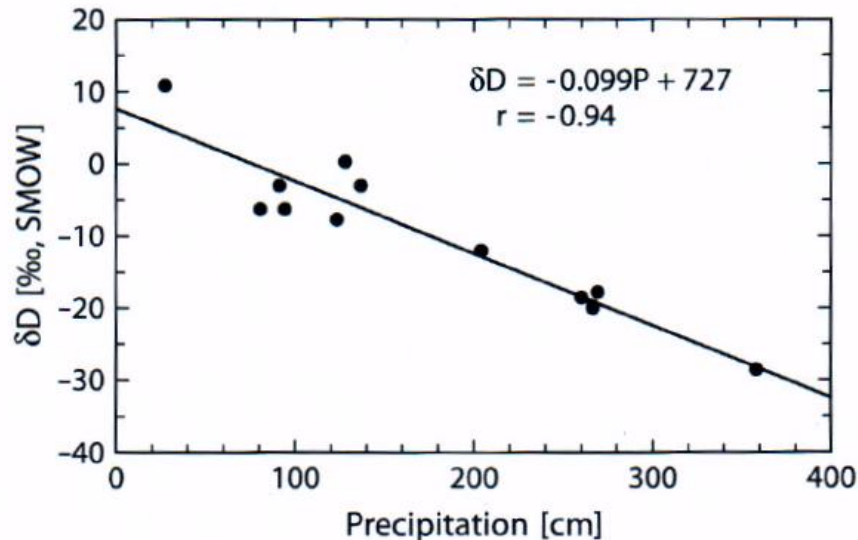


Fig. 3.15 Average δD values of the annual precipitation from oceanic islands as a function of the average amount of annual rainfall. The island stations are distant from continents, within 30° of the equator and at elevations less than 120 m (after Lawrence and White, 1991)

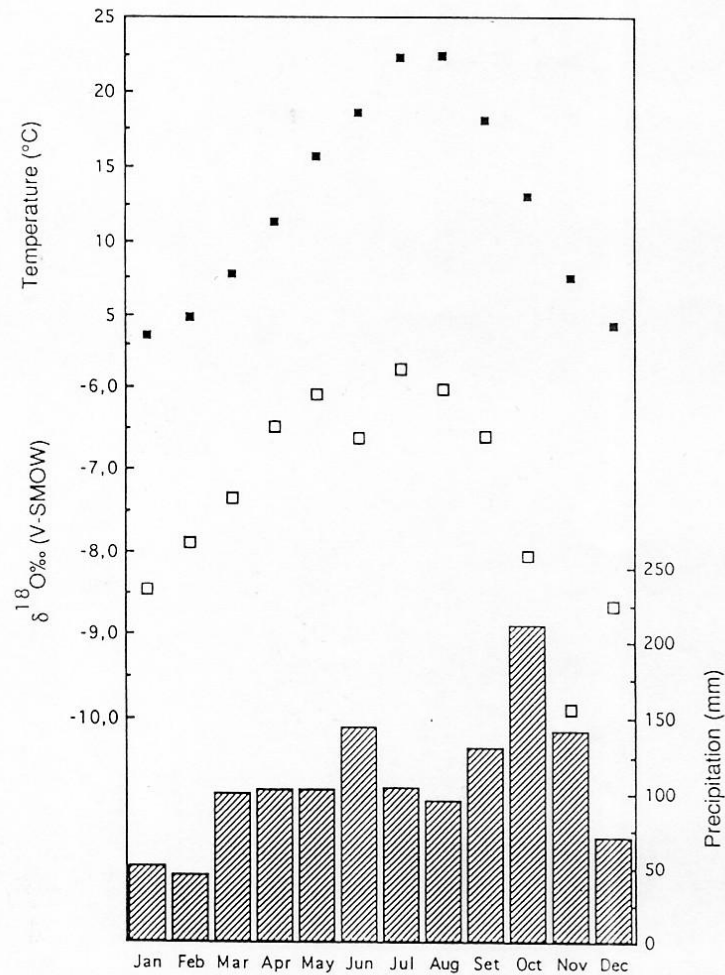


Fig. 4: Pluviometric Basovizza station (Trieste): mean monthly amounts of precipitation in mm are reported by means of the lower hystogram; mean monthly $\delta^{18}\text{O}$ values are reported as open squares and mean monthly temperatures ($^{\circ}\text{C}$) are reported as solid squares. The mean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

Esiste una relazione tra $\delta^{18}\text{O}$ e 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

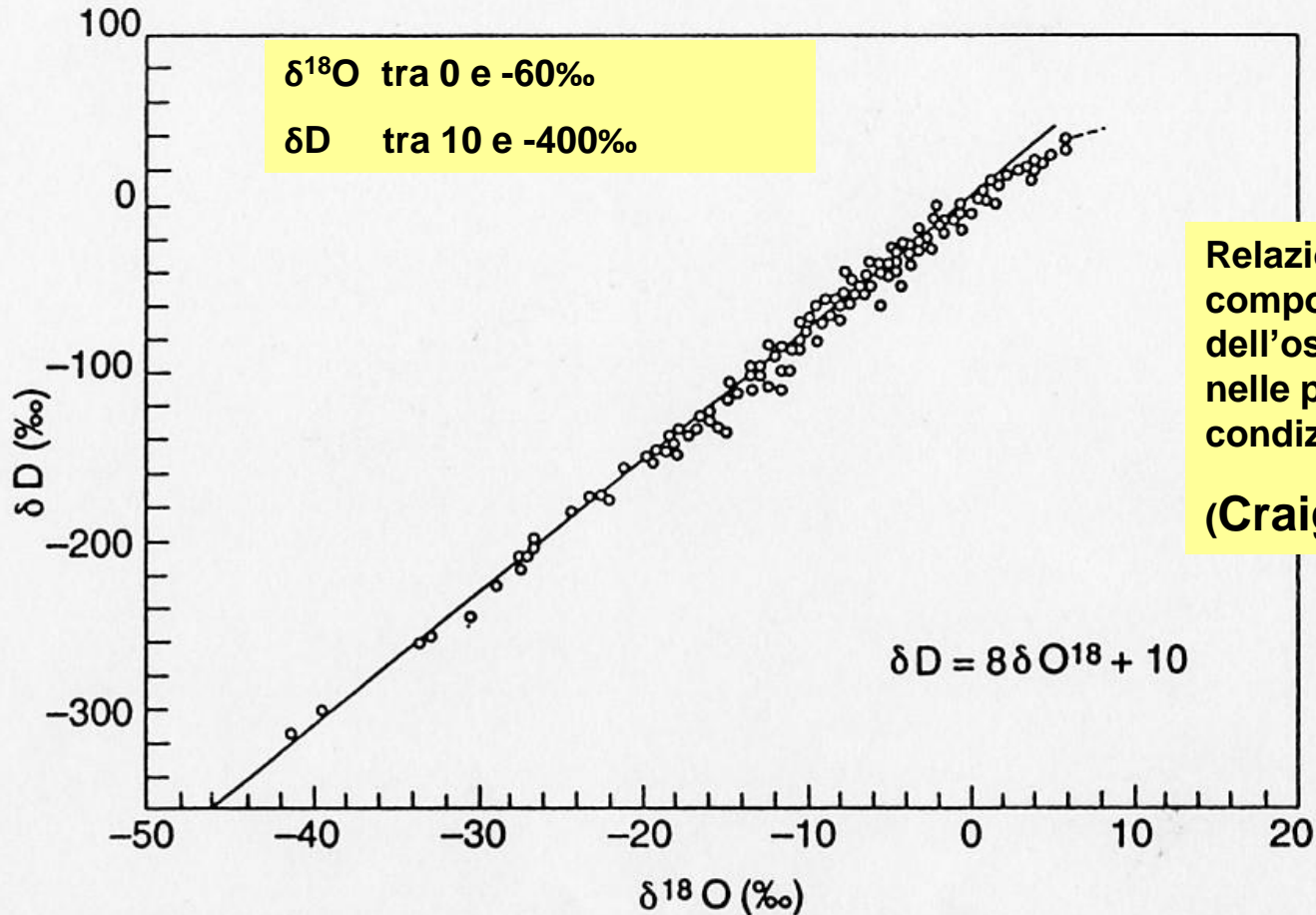
$$\delta\text{D} = (8,17 \pm 0,06) \delta^{18}\text{O} + (10.35 \pm 0,65)$$

per i valori medi ponderati

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

*CRAIG H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133, 1702-1703

Global Meteoric Water Line (GMWL)



L'intercetta di GMWL ha un significato fisico, è legata al frazionamento cinetico di circa il 10 ‰ di D quando l'umidità < 100%

Il **coefficiente angolare pari a 8**, corrisponde con buona approssimazione al rapporto fra i fattori di arricchimento (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 avvengano in equilibrio isotopico (con 100 % di umidità)**.

Vi sono anomalie nel dato sperimentale in alcune zone (Mediterraneo), dove le masse d'aria subiscono frazionamenti cinetici che portano 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**»

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

E' determinato dal frazionamento cinetico del Deuterio (circa il 10 ‰) per evaporazione non in condizioni di equilibrio (umidità < 100%).

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.

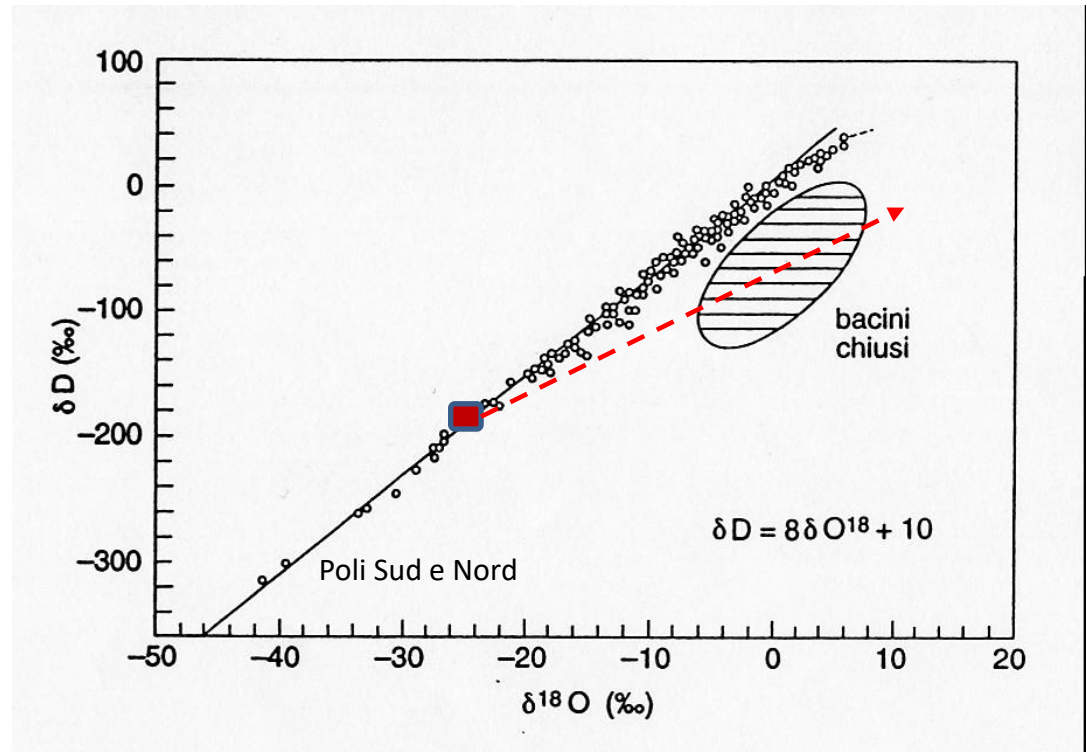
Bacini evaporanti

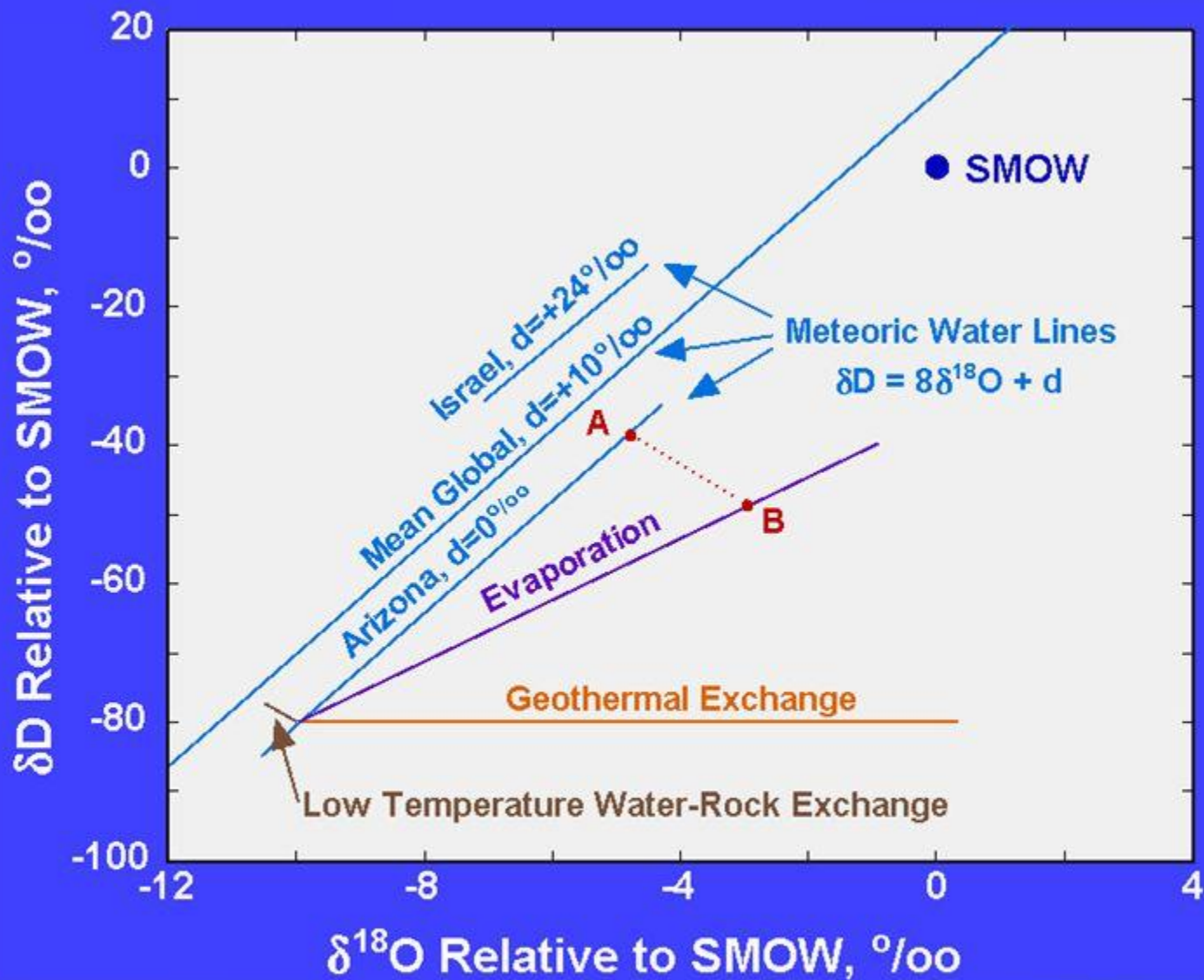
L'evaporazione nei bacini chiusi non avviene in equilibrio isotopico (**l'allontanamento dall'equilibrio è in percentuale maggiore per la forma HH^{18}O che per HD^{16}O**).

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**.

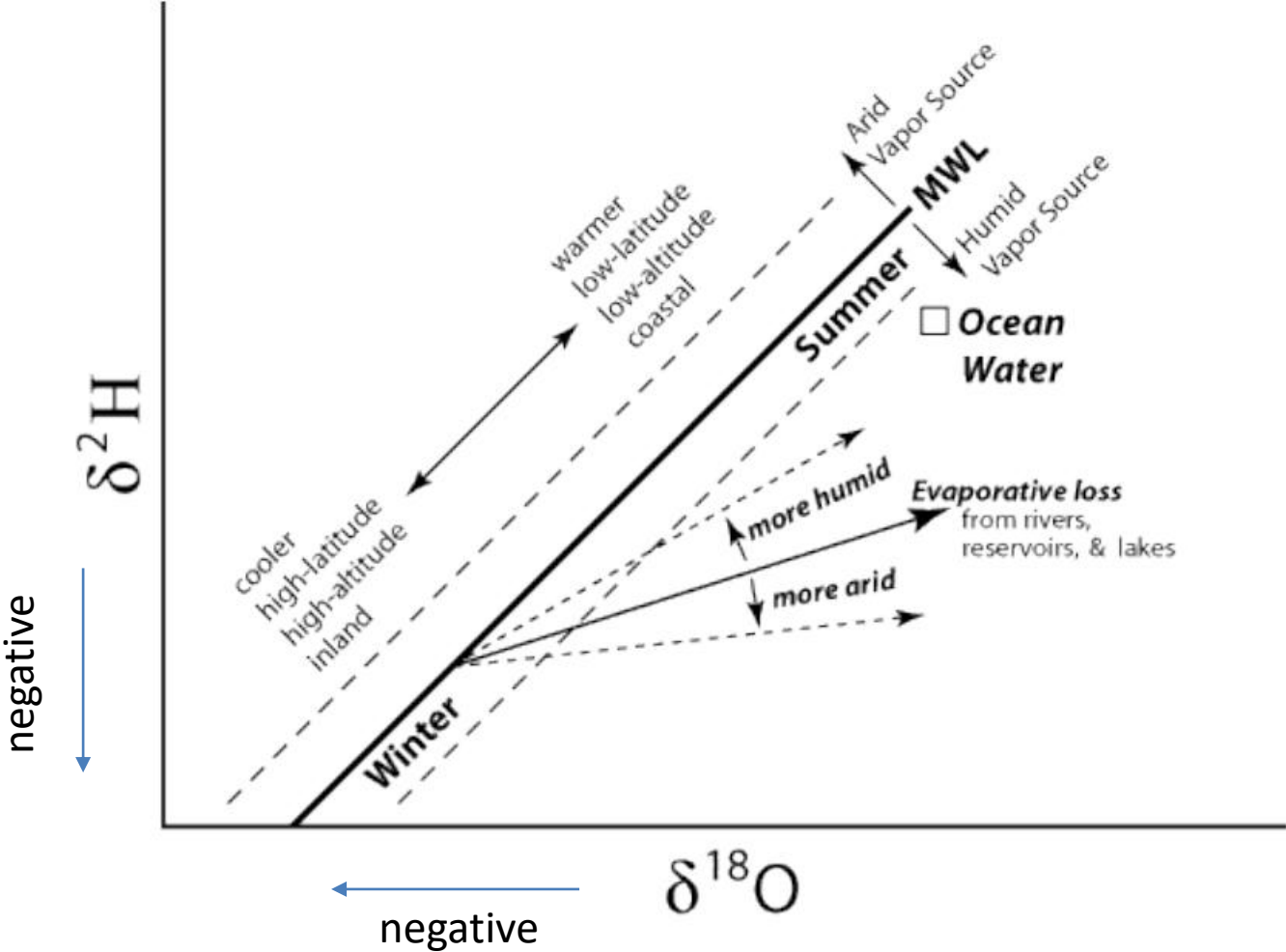
Il conseguente addizionale frazionamento isotopico cinetico è funzione dell'umidità atmosferica inferiore alla saturazione (100 %)





Plot of δD versus $\delta^{18}O$ illustrating the mean global meteoric water line and local meteoric water lines

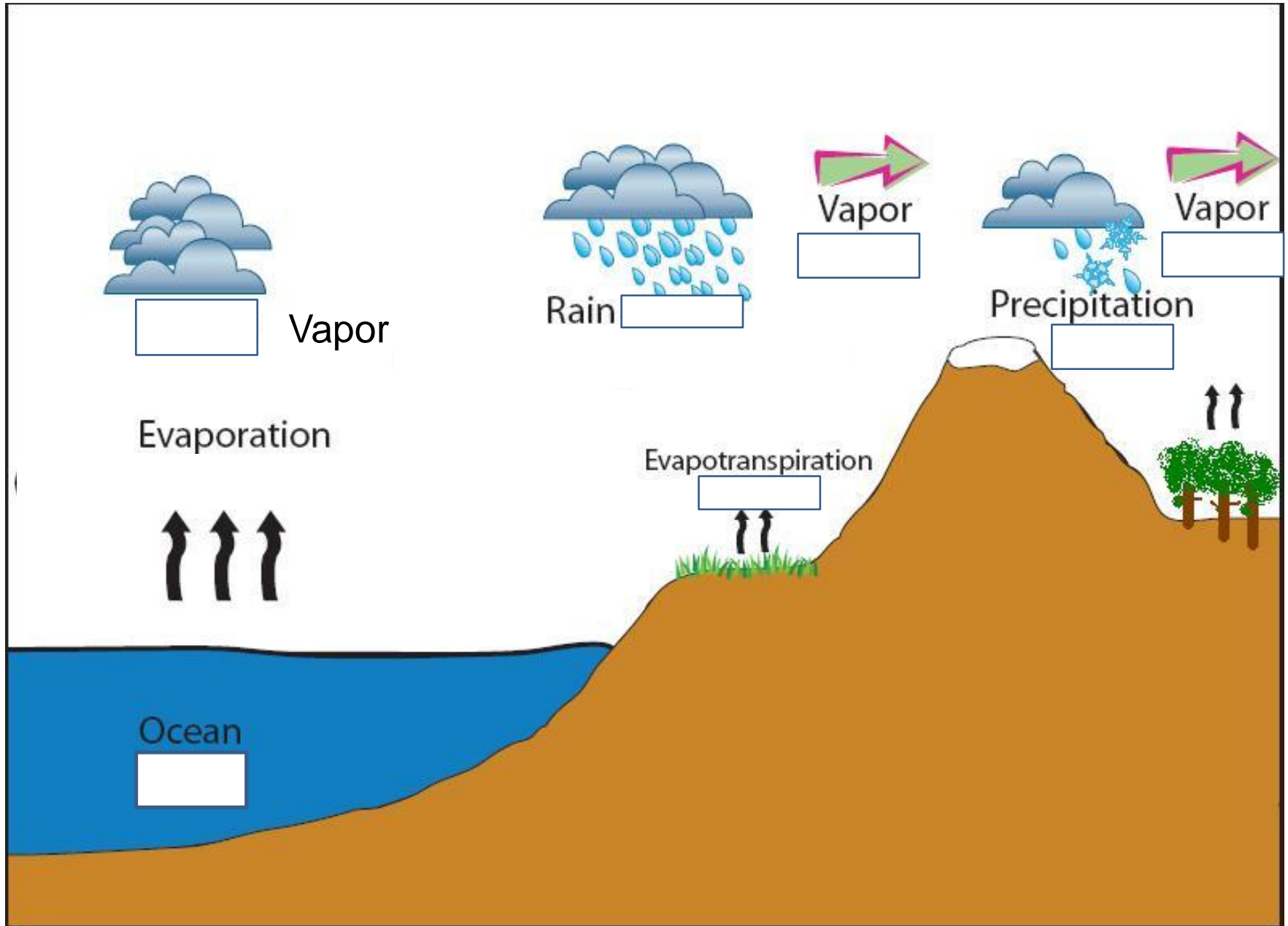
Global meteoric water line



Riassumendo

1. La composizione isotopica delle precipitazioni è legata a...
.....**alla temperatura di formazione.**
2. **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).
3. C'è una correlazione lineare tra δD e $\delta^{18}O$ nelle precipitazioni con **coefficiente angolare pari a...**
.....**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



Come stabilire quantitativamente il mescolamento tra due corpi d'acqua (**Componente A** e **Componente B**) ?

Applicando il modello di bilancio di massa lineare:

$$\delta_{\text{Mix}} = f \delta_A + (1 - f) \delta_B$$

Dove:

δ_{Mix} : Valore misurato nel campione finale.

δ_A e δ_B : Valori isotopici delle due sorgenti pure.

f : Frazione in volume della componente A nel mix (espressa come numero tra 0 e 1).

$$f = \frac{\delta_{\text{Mix}} - \delta_B}{\delta_A - \delta_B}$$

Esempio:

Immaginiamo di voler sapere quanta acqua del fiume Tagliamento ($\delta^{18}\text{O} = -11\text{‰}$) si è mescolata con l'acqua di falda locale della bassa pianura ($\delta^{18}\text{O} = -8\text{‰}$) in un pozzo che la cui acqua presenta il valore di $\delta^{18}\text{O} = -9.5\text{‰}$.

$$f = \frac{\delta_{Mix} - \delta_B}{\delta_A - \delta_B}$$

$$f = \frac{-9.5 - (-8)}{-11 - (-8)} = \frac{-1.5}{-3} = 0.5$$

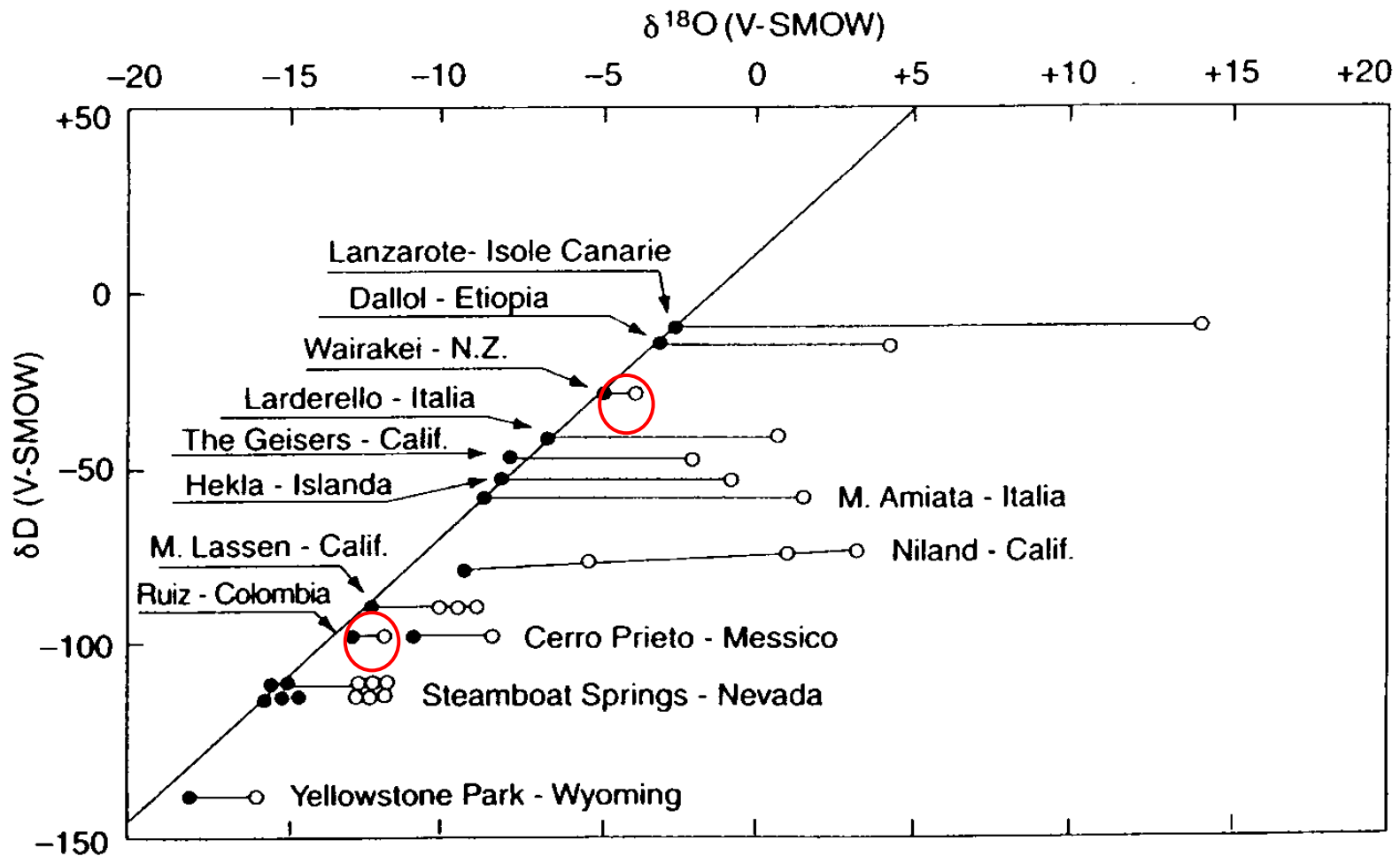
Il risultato, 0.5, indica che il pozzo contiene il 50% di acqua proveniente dal Tagliamento.

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**.

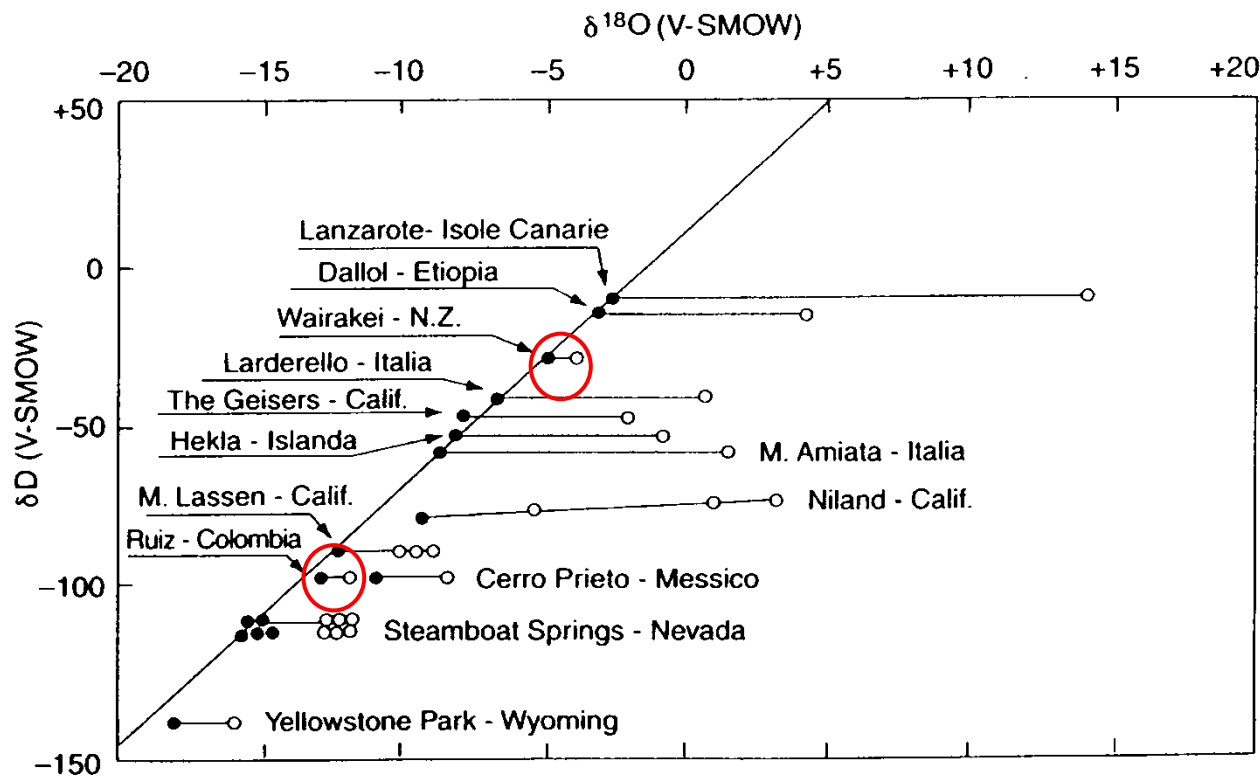
Craig, nel 1963, per primo aveva osservato questo andamento e ne ha interpretato il significato.



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 un indice molto significativo della presenza di un campo geotermico.**



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

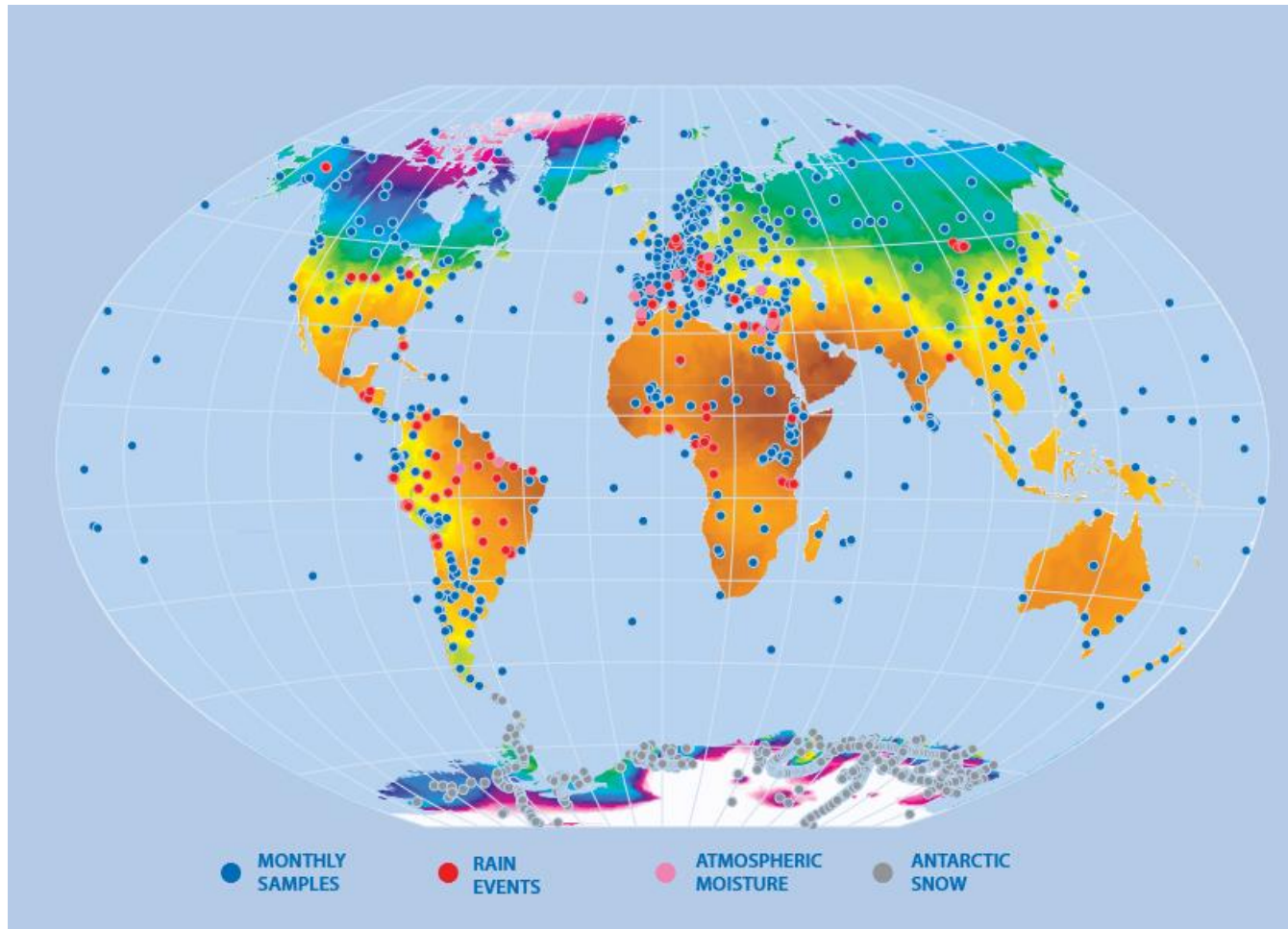
Ci sono situazioni di campi geotermici (Wairakei-NZ e Ruiz-Colombia) dove lo shift dell'ossigeno non è così evidente come ci si aspetterebbe.

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 ?

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)

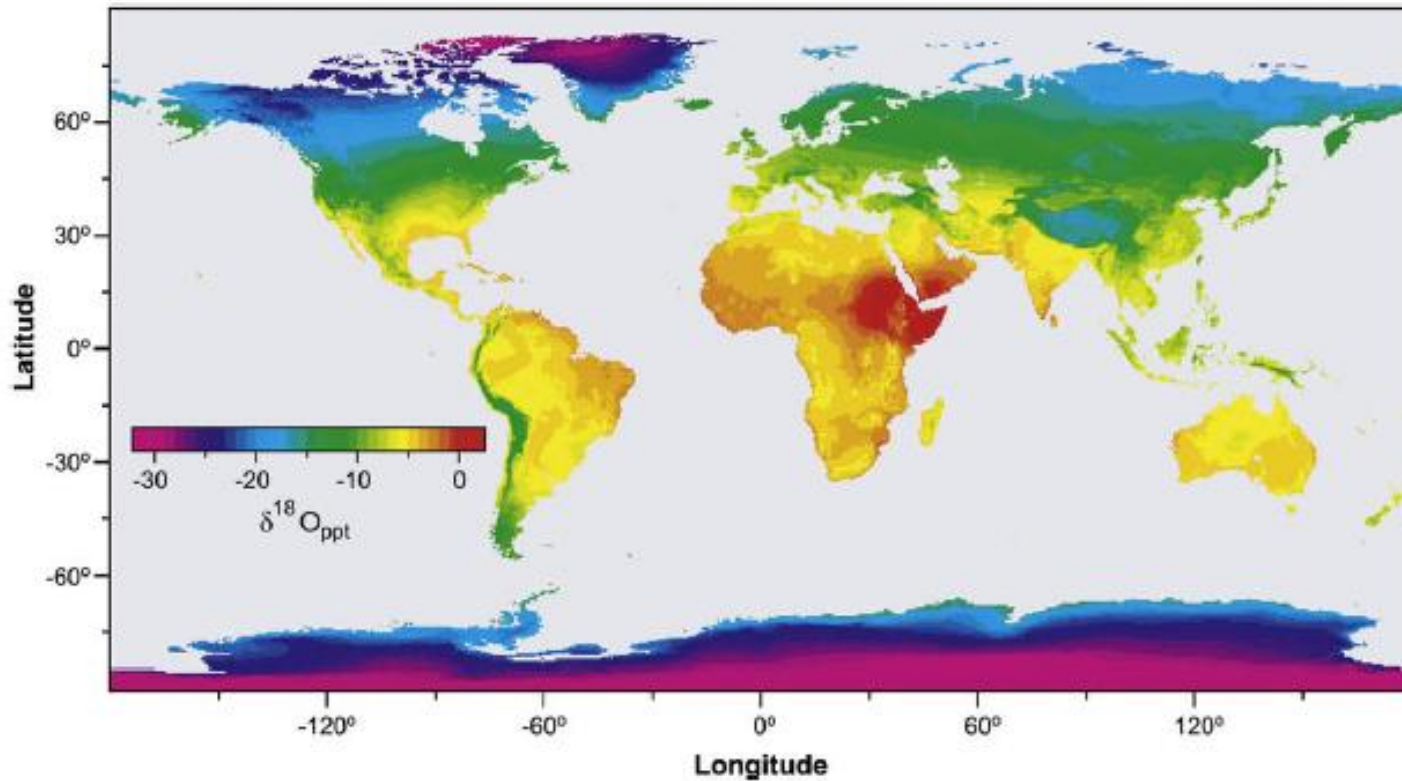
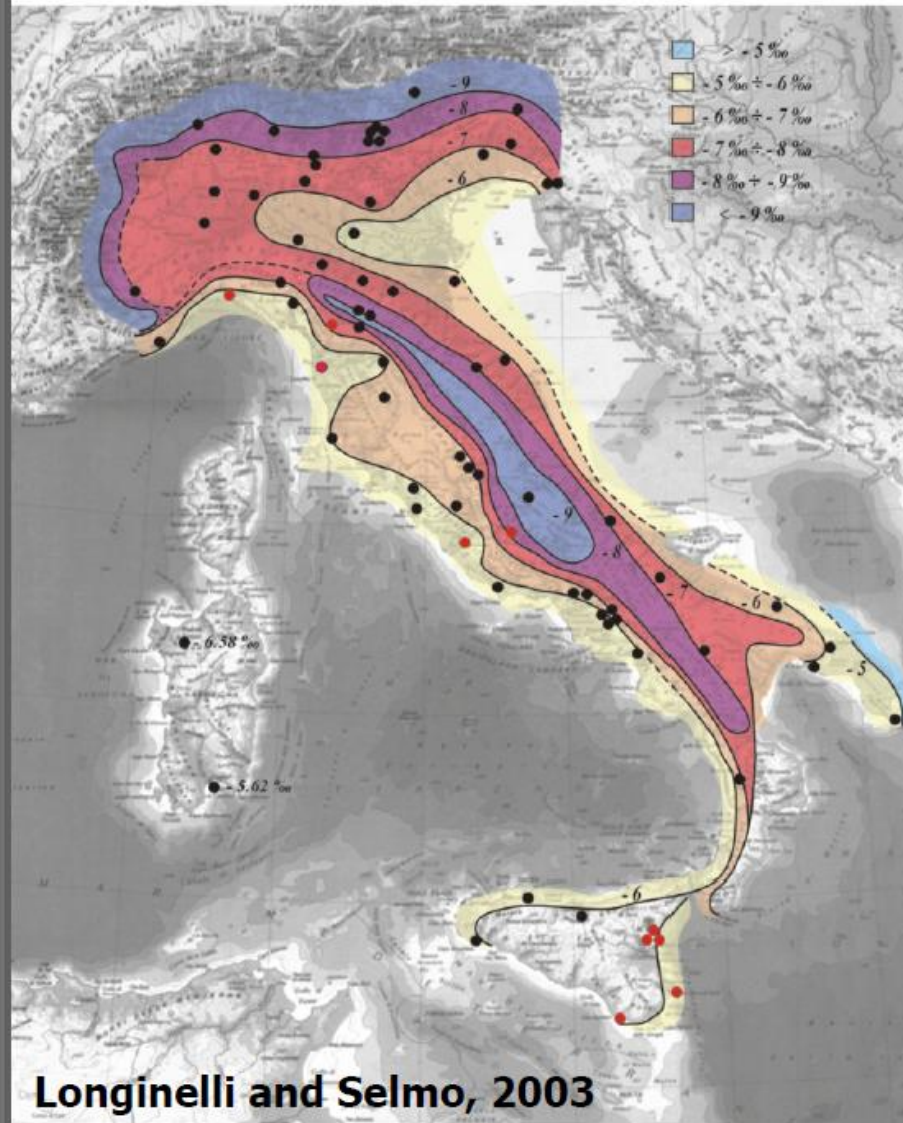


Fig. 5. Global distribution of mean annual $\delta^{18}\text{O}$ interpolated from GNIP stations shows spatial variation (Bowen and Wilkinson, 2002). $\delta^{18}\text{O}$ values decrease from low to high latitudes and altitudes, after the moisture sources have experienced significant Rayleigh distillation due to decreasing temperatures along the advection paths.

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: 0.2 ‰/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

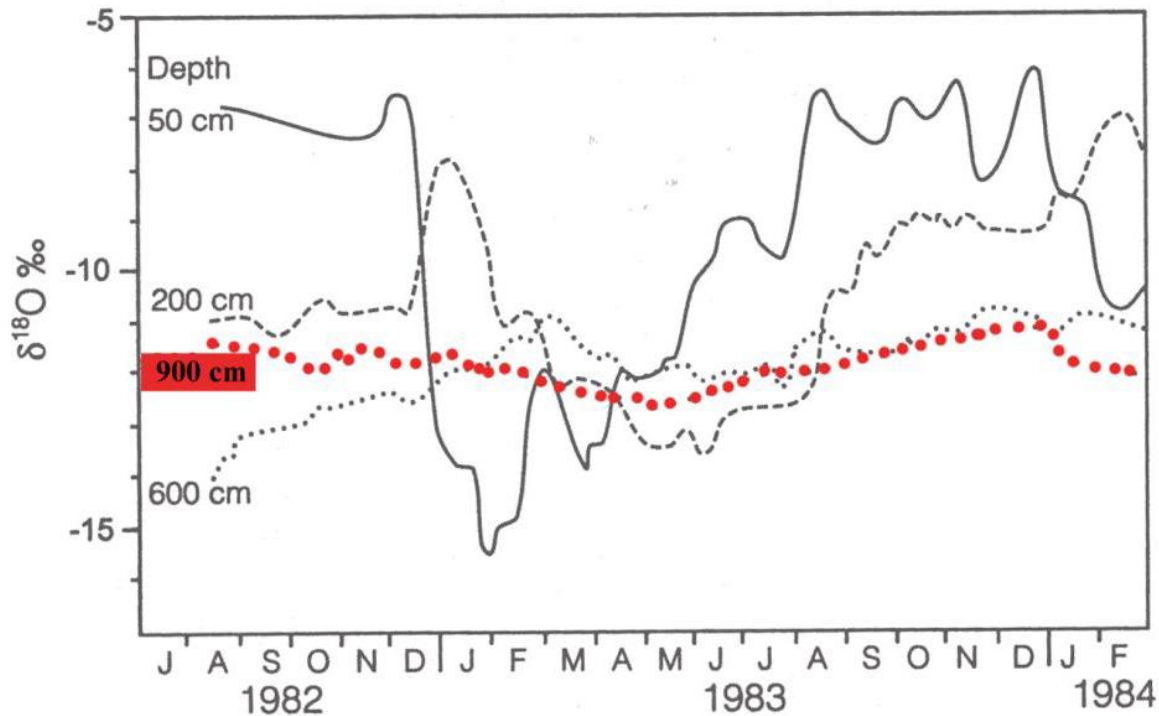


Quota media di ricarica dell'acquifero e...

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

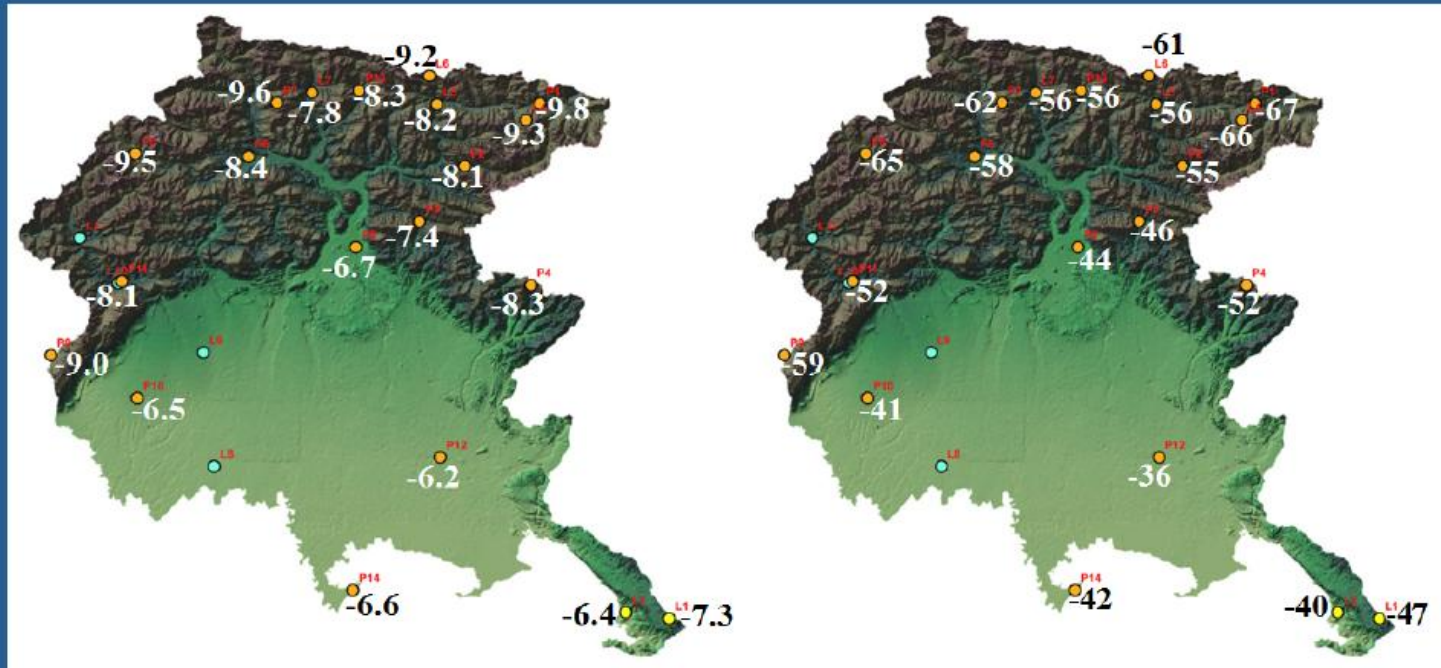
Acquiferi superficiali che risentono di una ricarica diretta ad opera delle precipitazioni locali possono registrare variazioni della composizione isotopica nelle diverse stagioni.

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



Attenuazione dei valori stagionali a varie profondita'

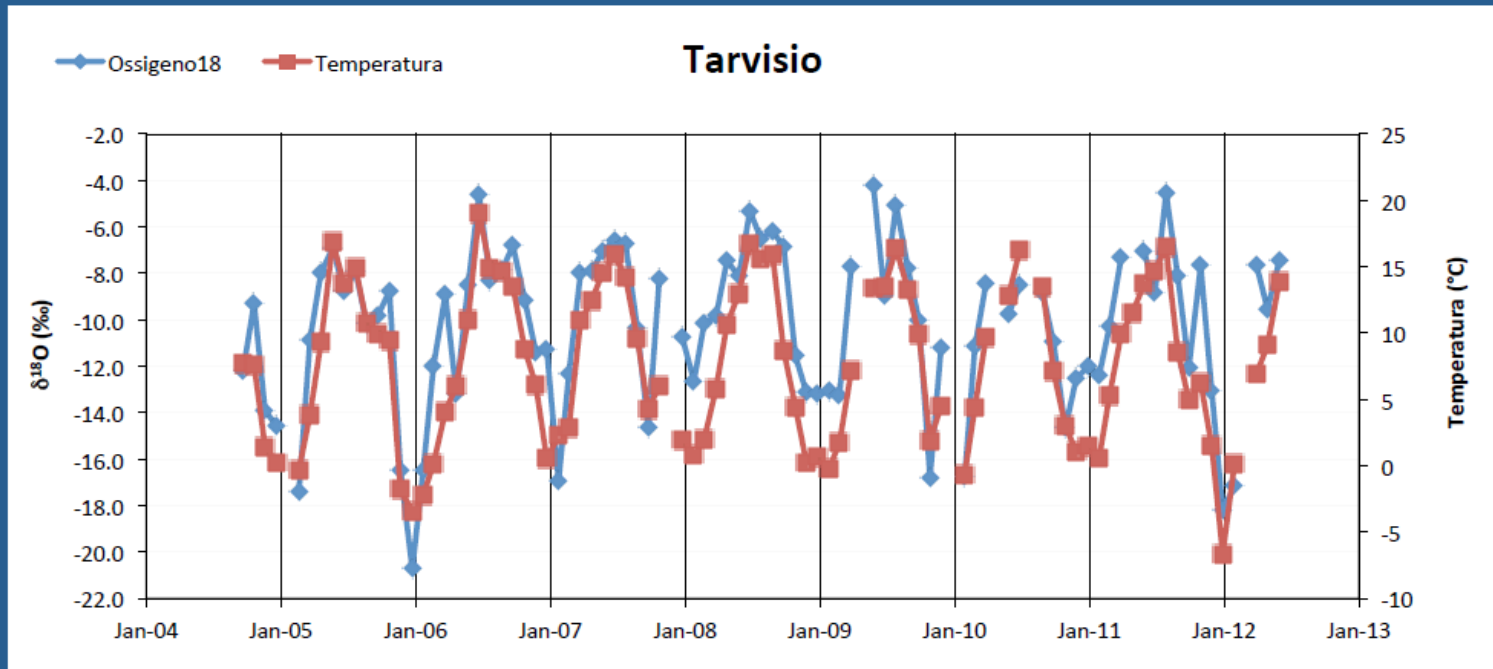
$\delta^{18}\text{O}$, δD NELLE PIOGGE DEL FRIULI-VENEZIA GIULIA



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



Buona correlazione $\delta^{18}\text{O}$ e temperature, in particolare nei mesi estivi e nei siti localizzati in montagna

LINEA DELLE ACQUE METEORICHE LOCALI

Per l'Italia settentrionale

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

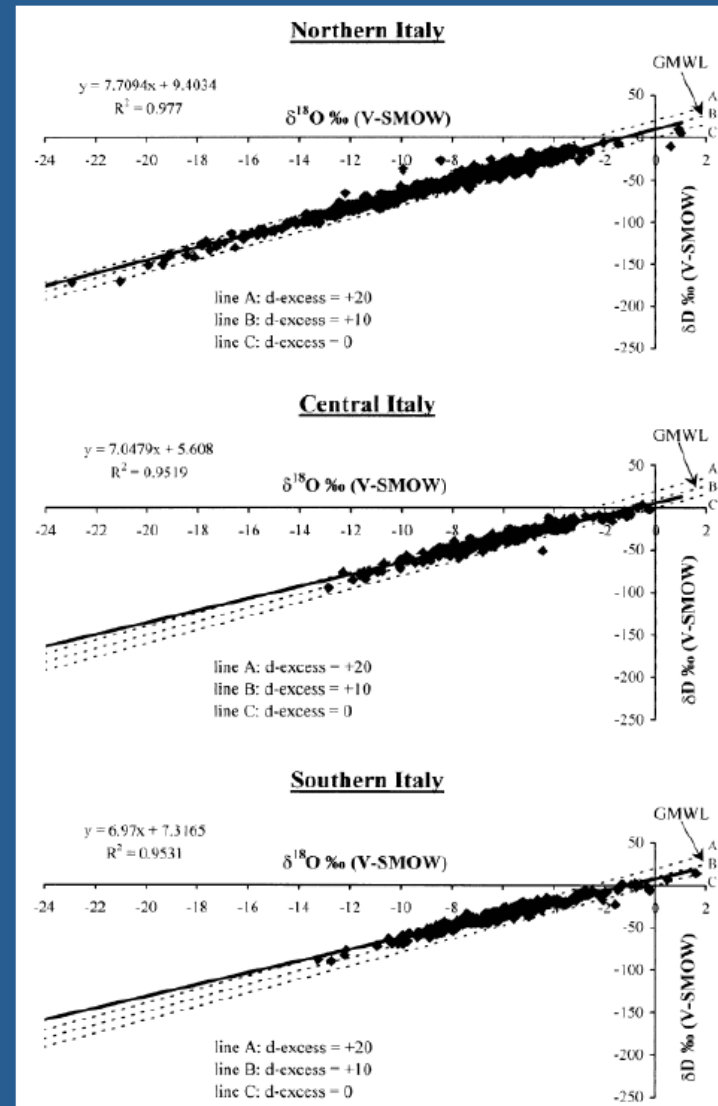
Longinelli e Selmo, 2003

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

Presente studio

Friuli Venezia Giulia

PhD thesis Dr. Marzia Michelini



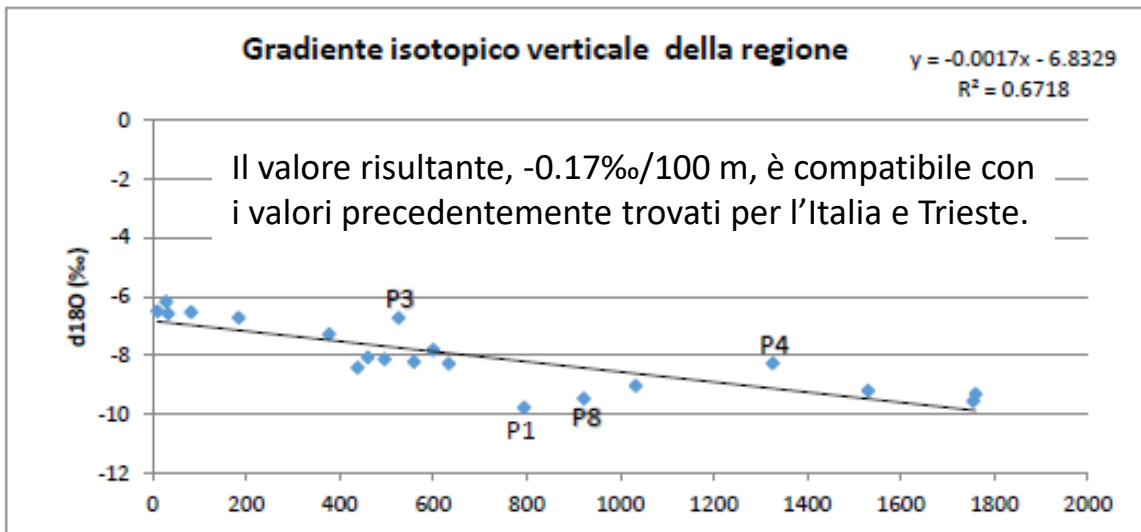


Fig.6.3-1: variazione del $\delta^{18}\text{O}$ (valori medi totali pesati per la quantità di precipitazione) all'aumentare della quota.

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.

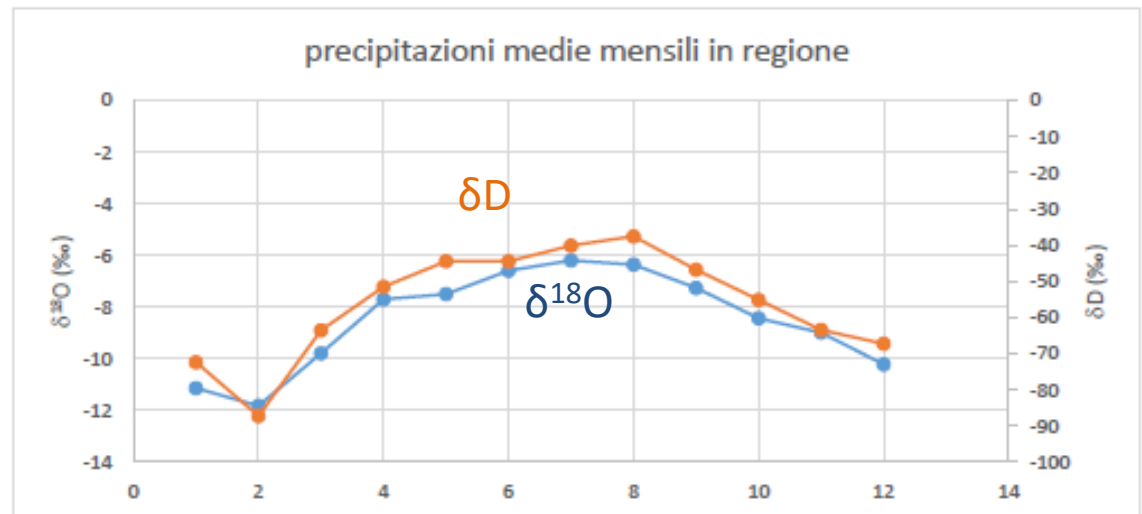


Fig. 6.1-2: Valori medi pluriannuali di $\delta^{18}\text{O}$ e δD mediati su tutti i pluviometri

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

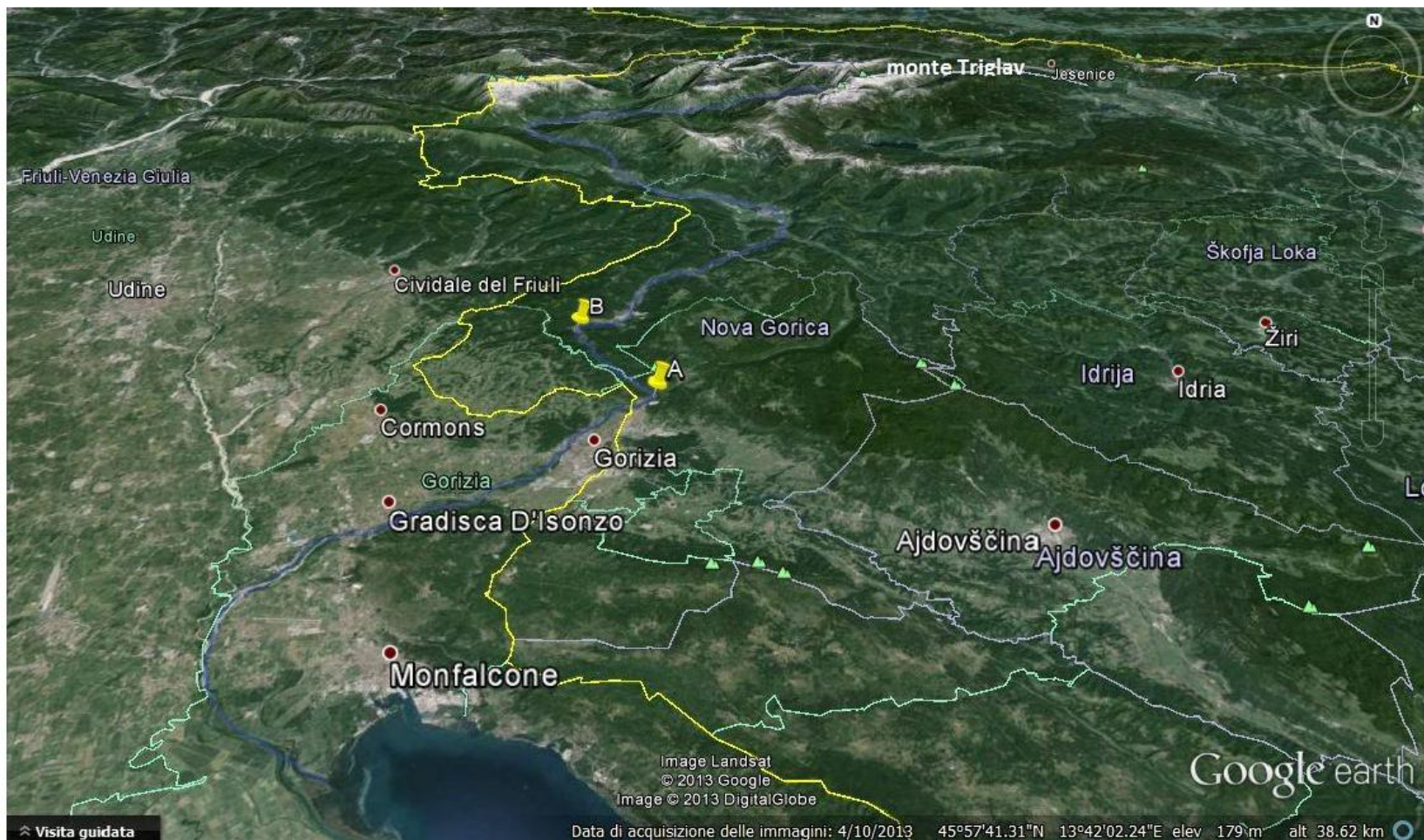


Figura 3.1 - Tratto dell'Isonzo che è stato campionato: il punto A corrisponde alla zona della diga, il punto B corrisponde all'inizio del Bacino di Salcano.



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)

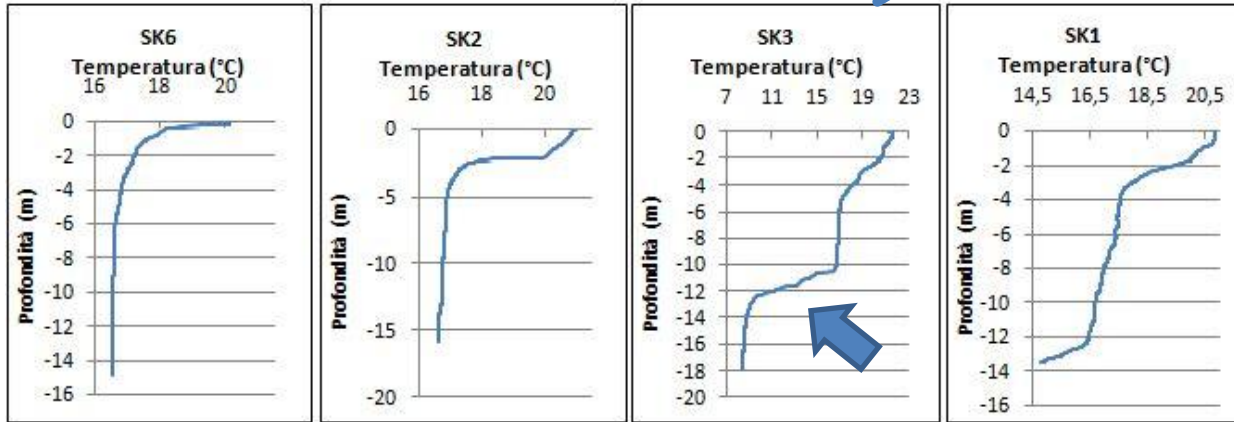
I profili della sonda multiparametrica

IMMISSARIO
F. ISONZO

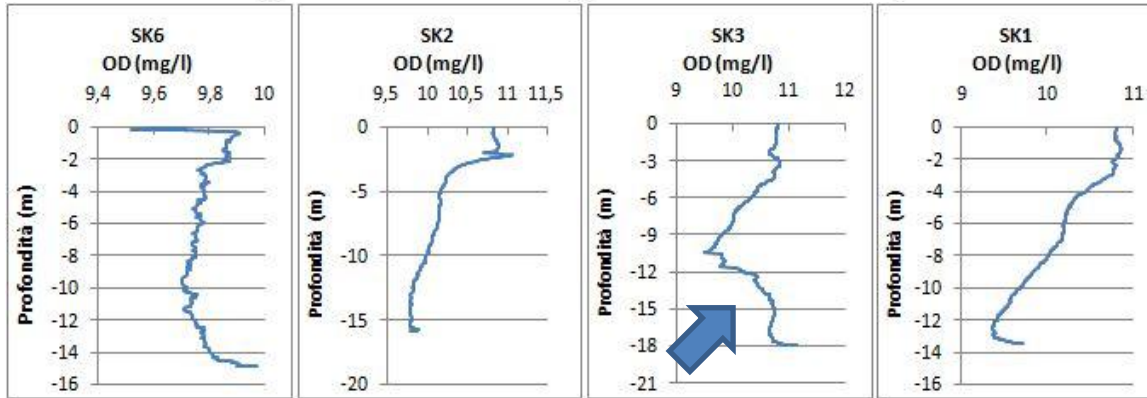
direzione della corrente



DIGA DI
SALCANO

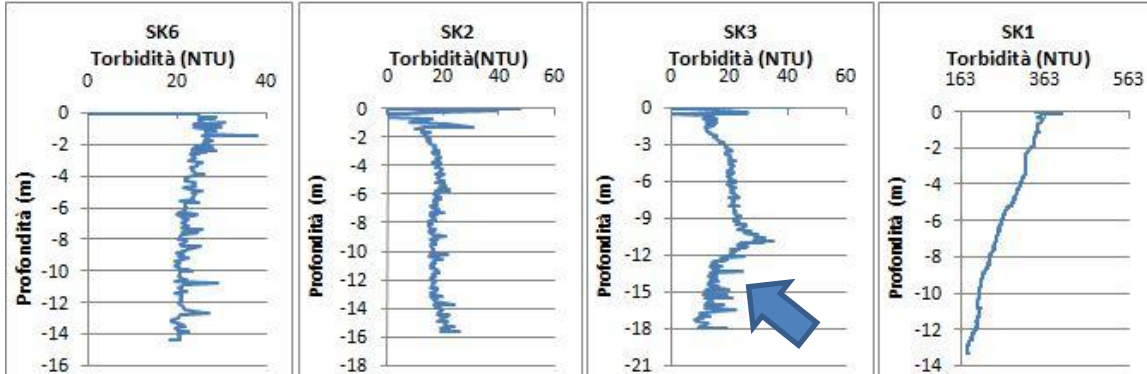


Temperatura

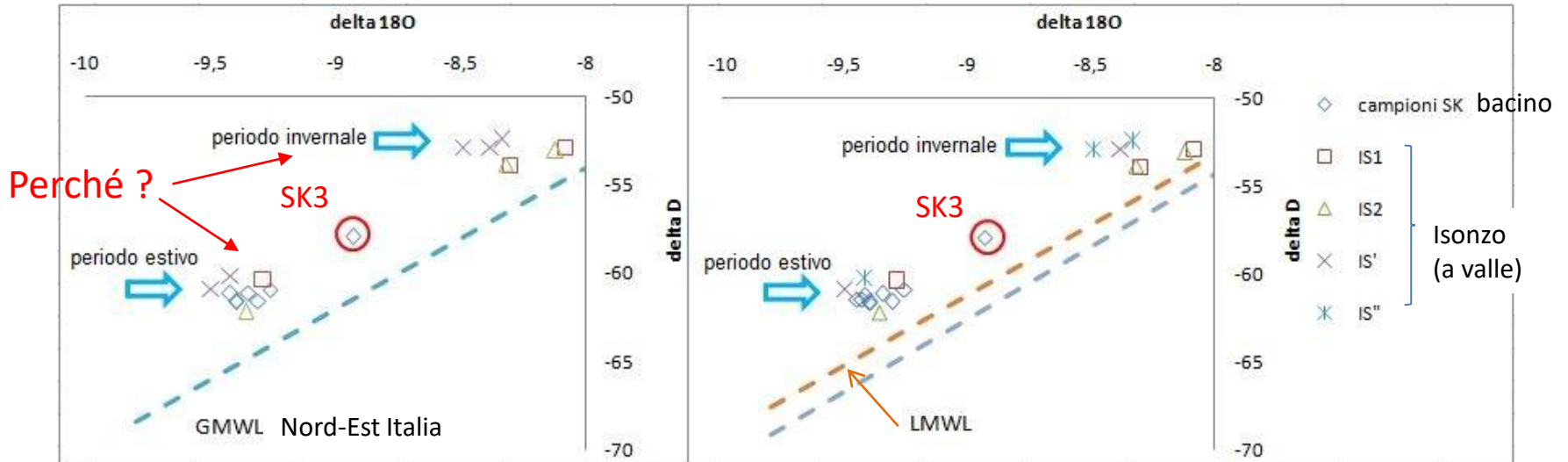


OD : Ossigeno Disciolto

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?).

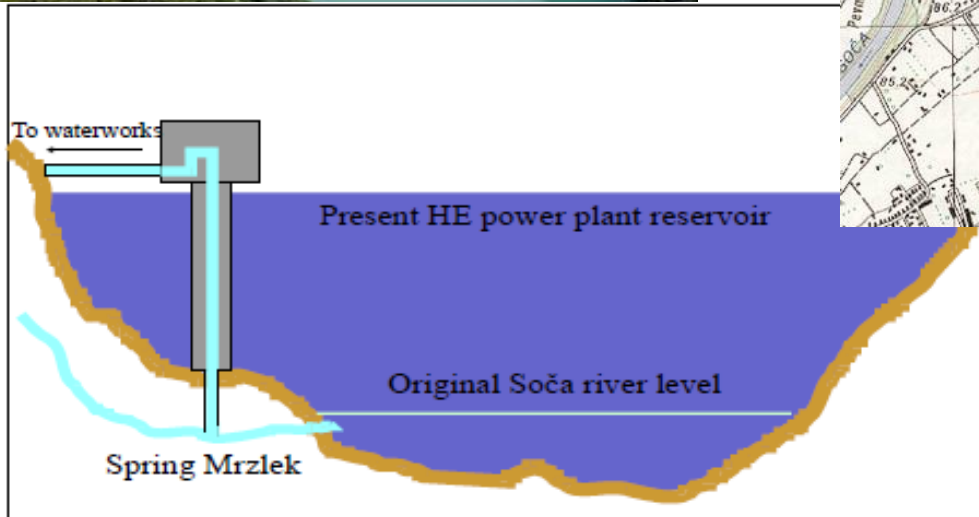
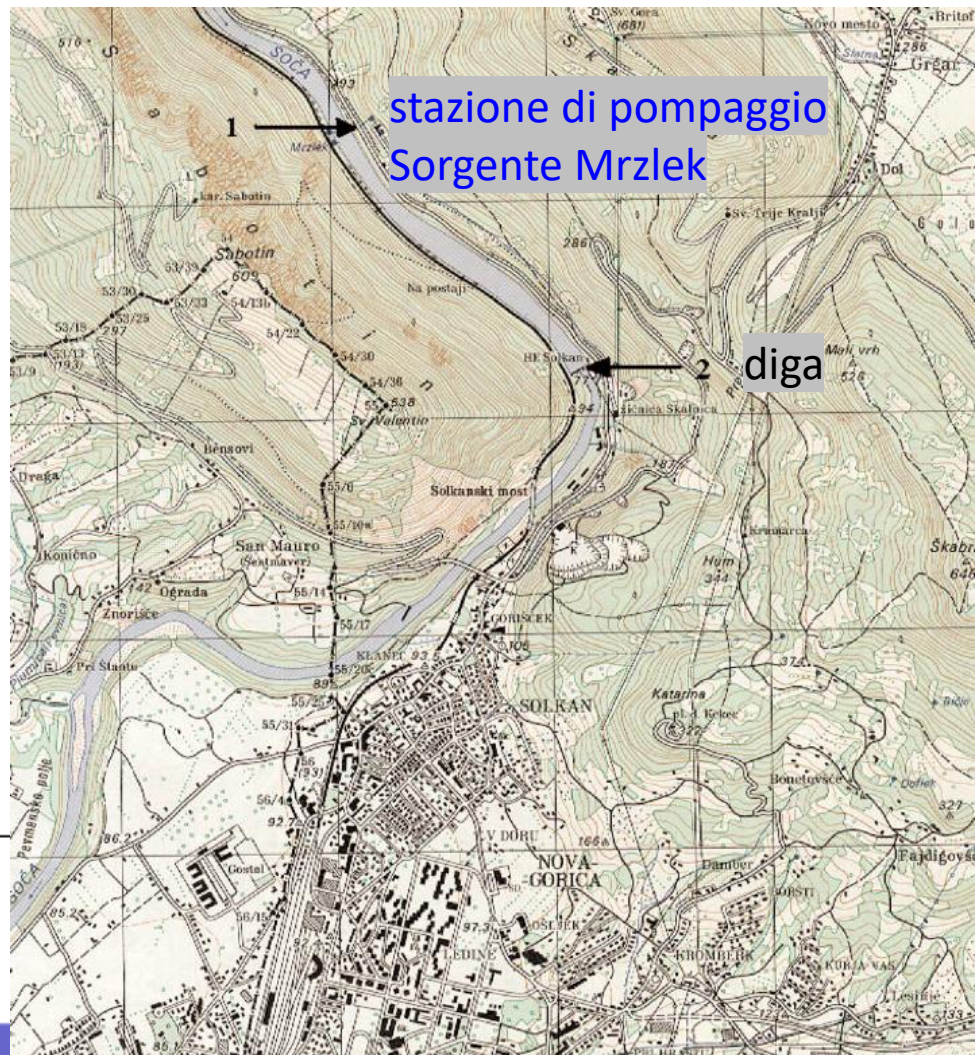
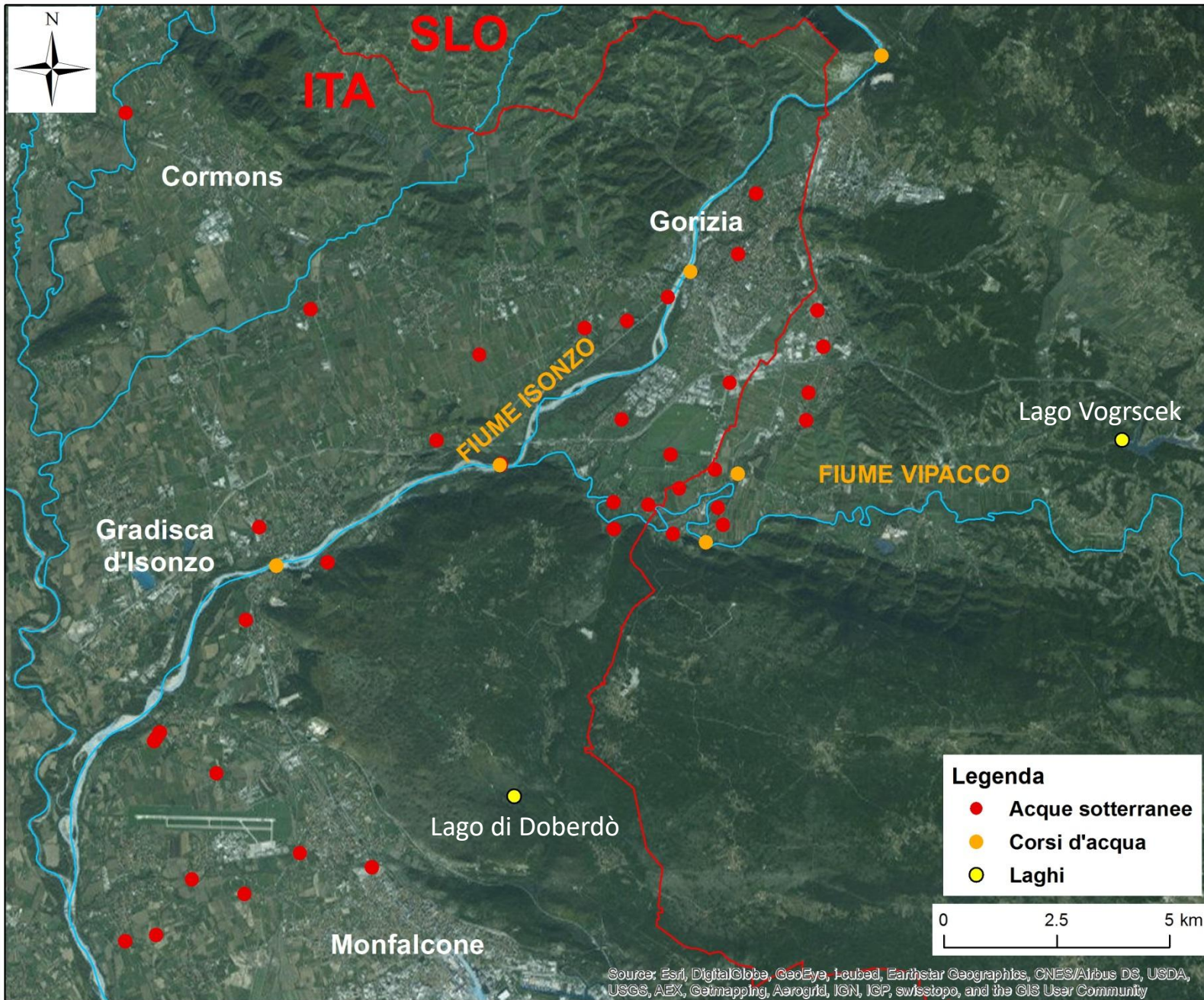
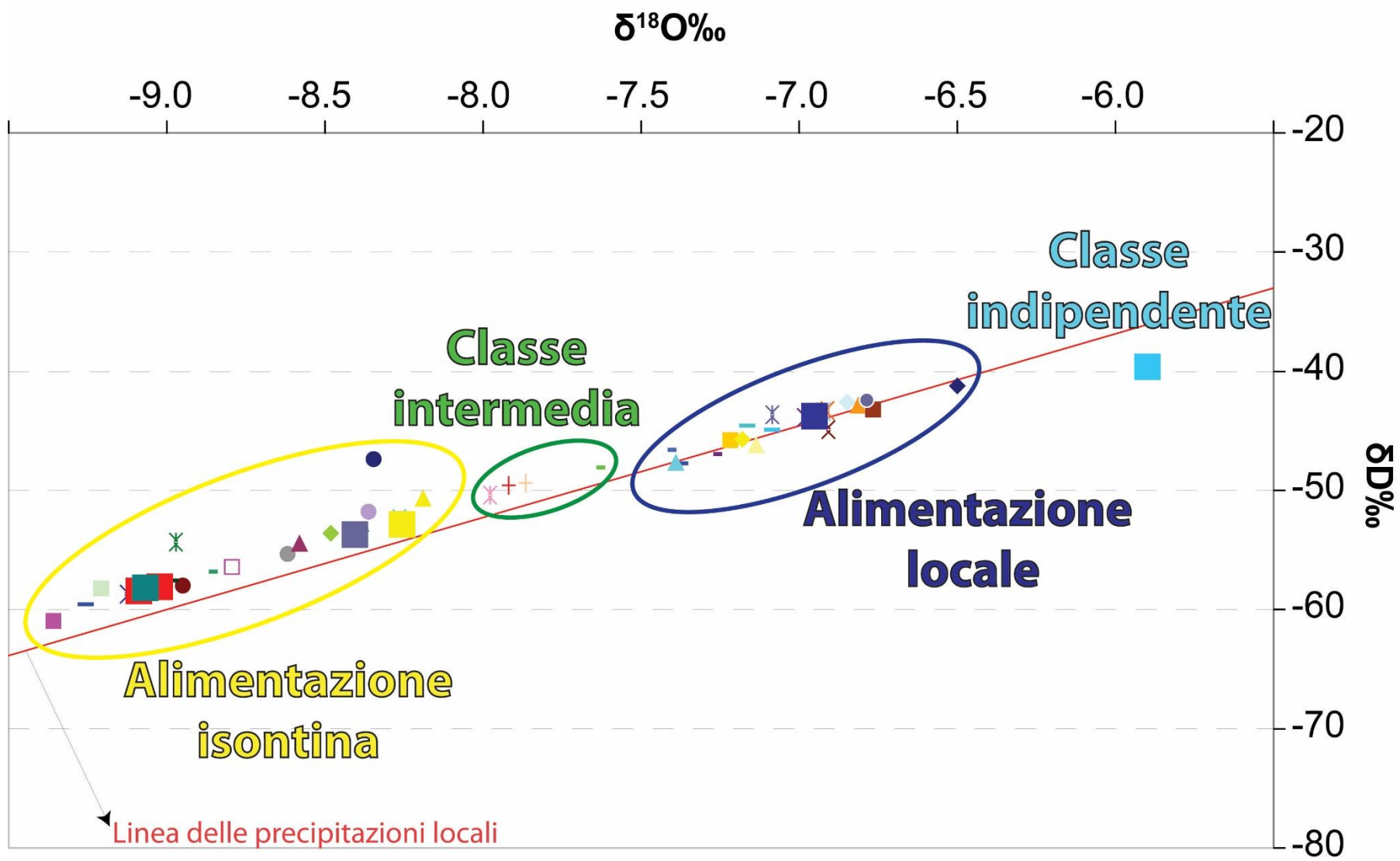
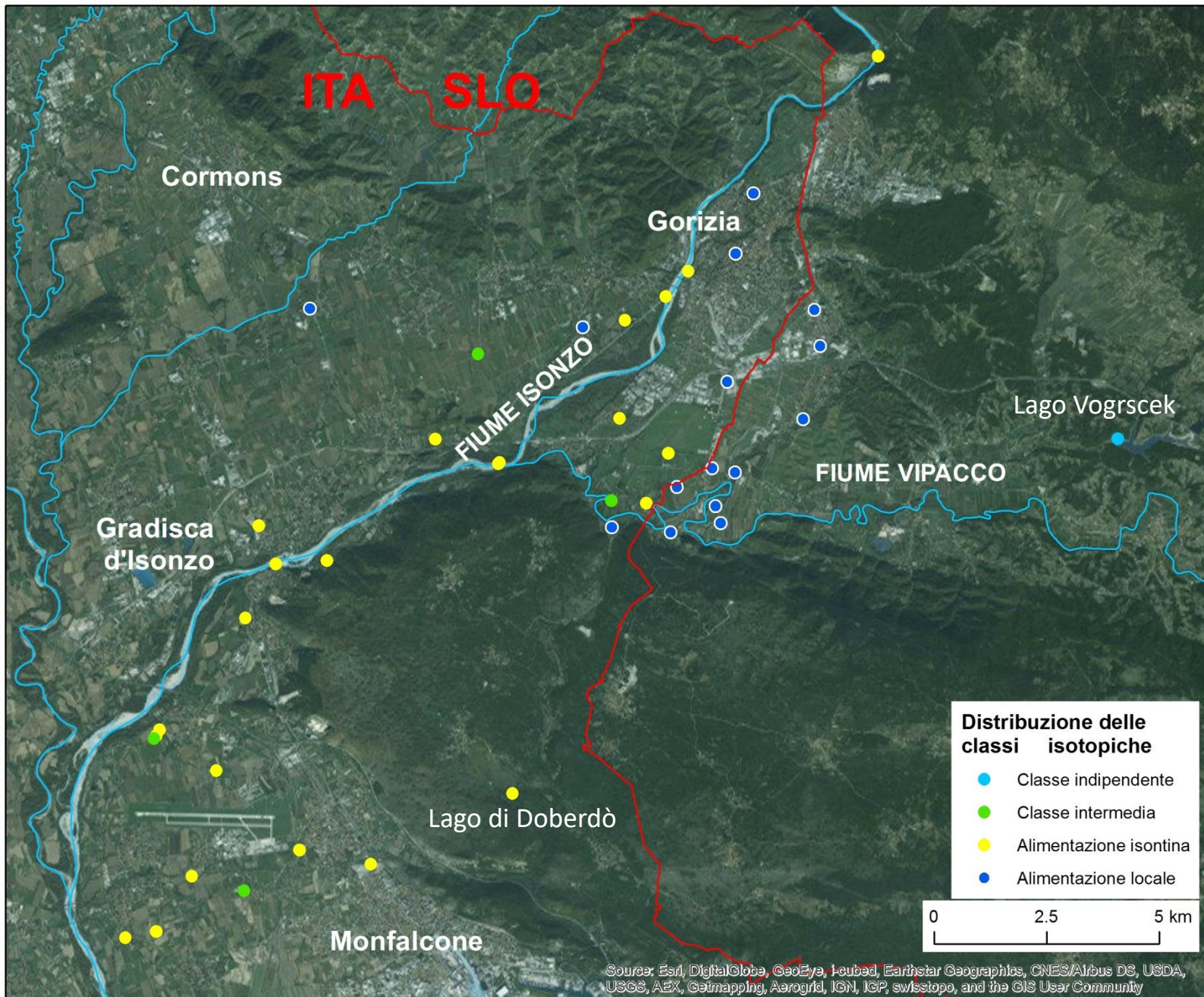


Figure 1: Schematic diagram of the Mrzlek spring and the Mrzlek Waterworks pump station



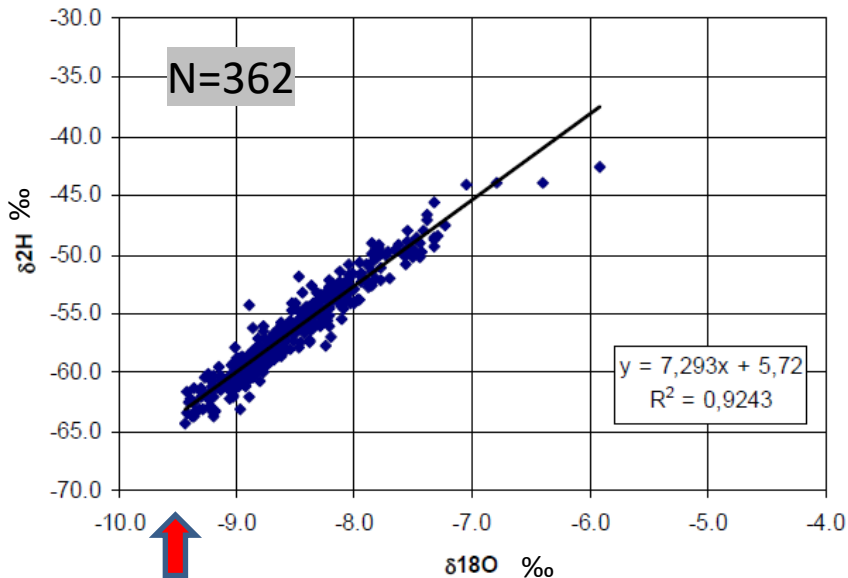




Definizione dell'origine delle acque sotterranee nella Regione Emilia Romagna (indagine idrologica 2001-02) su pozzi selezionati

Scopo: identificare le aree di ricarica dell'acquifero sotterraneo di pianura considerando la composizione isotopica $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$

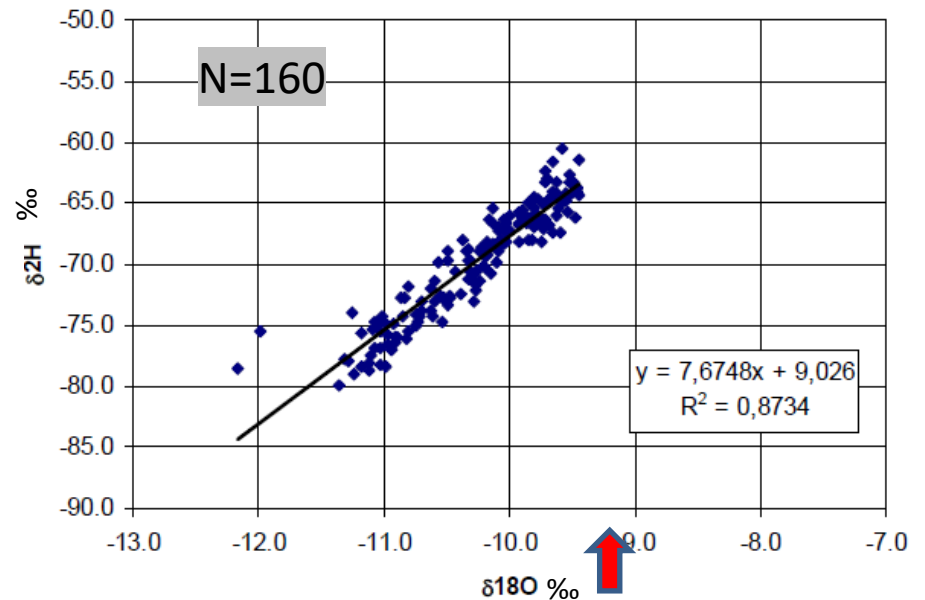
Relazione $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ delle **acque del dominio appenninico**



$$\delta\text{D} = 7,0479 \delta^{18}\text{O} + 5,608$$

(LMWL Centro Italia)

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

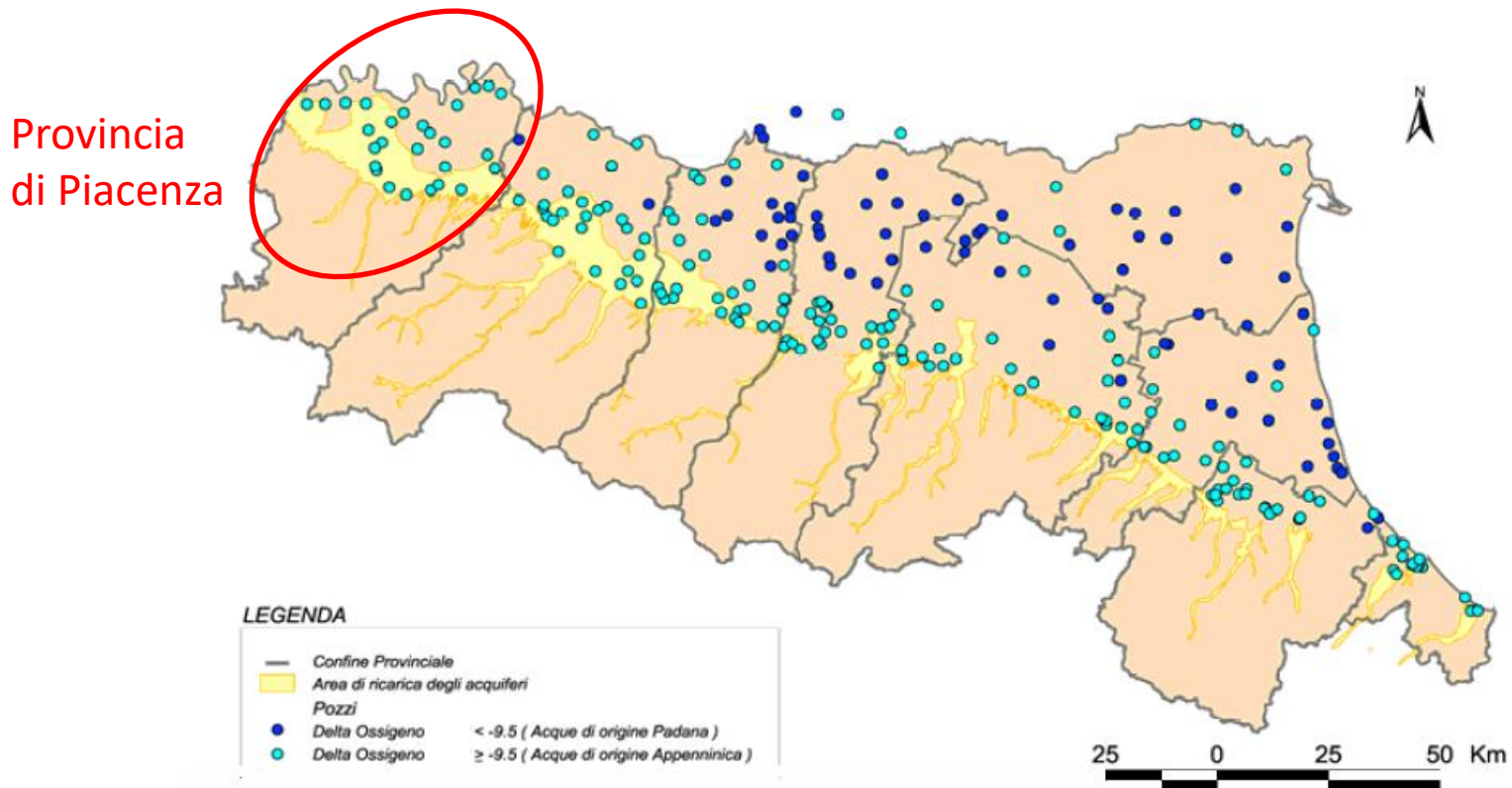


$$\delta\text{D} = 7,7094 \delta^{18}\text{O} + 9,4034$$

(LMWL Nord Italia)

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

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



La composizione isotopica ha evidenziato una variazione stagionale, perché ?

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**

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 che....

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

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

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

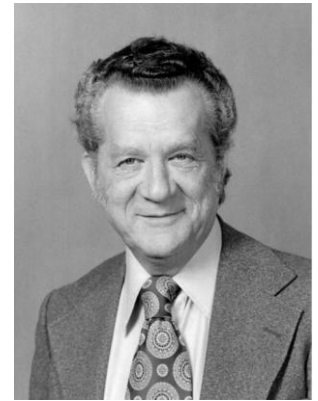
...modificata da **Craig (1965)** in:

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

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.



Samuel Epstein 1919-2001

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

Tre «grossi problemi» possono contribuire alla determinazione della composizione isotopica finale di un campione oggetto di indagine:

Il primo è che l'Ossigeno del CaCO_3 può scambiare isotopicamente con l'Ossigeno delle 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 li 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.

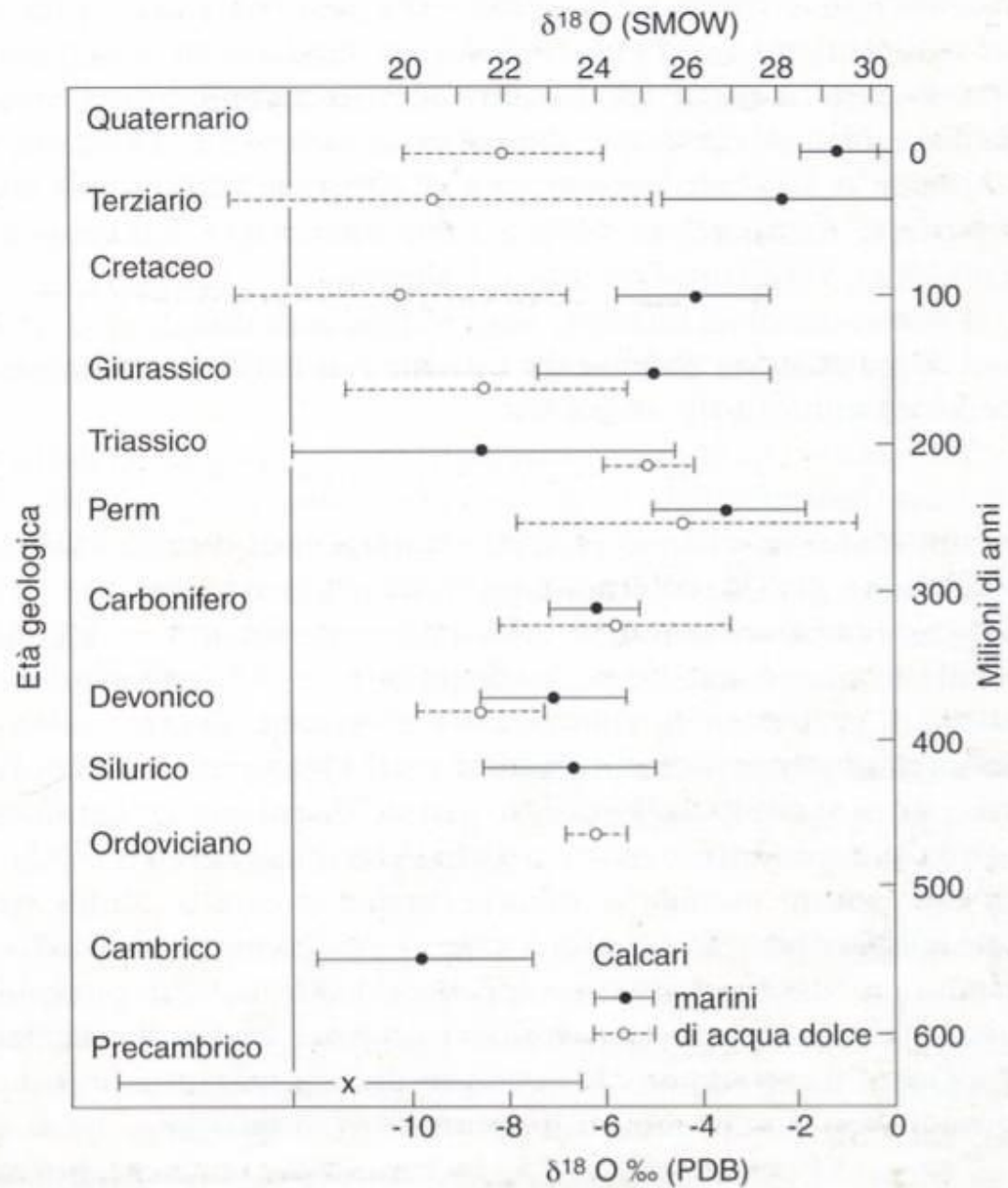
Alcuni autori sostengono che le acque oceaniche si sono negativizzate, altri sostengono la tesi opposta.

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).



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....



C. Emiliani 1922-1995

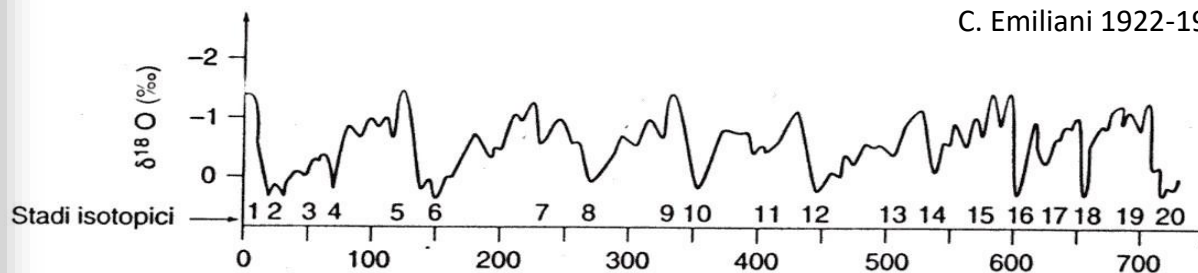
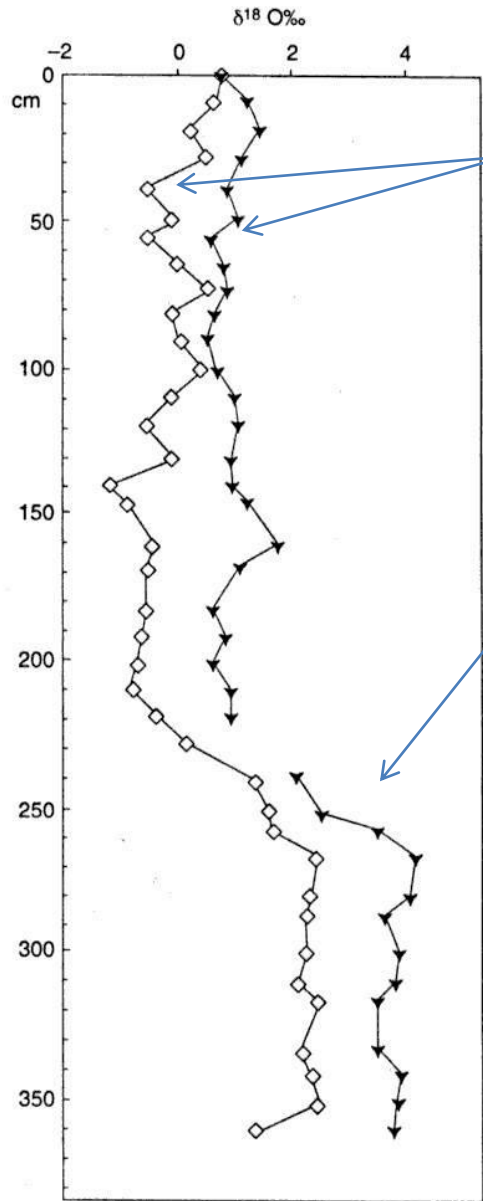


Fig. 3.14 – Curva relativa alla composizione isotopica dell'ossigeno di foraminiferi planctonici in una carota di sedimenti marini raccolta nel bacino caraibico. Risultano evidenti i periodi glaciali (composizione isotopica meno negativa) ed i periodi interglaciali (composizione isotopica più negativa)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

Composizione isotopica ($\delta^{18}\text{O}$) in foraminiferi carota di sedimenti marini del bacino di Valencia



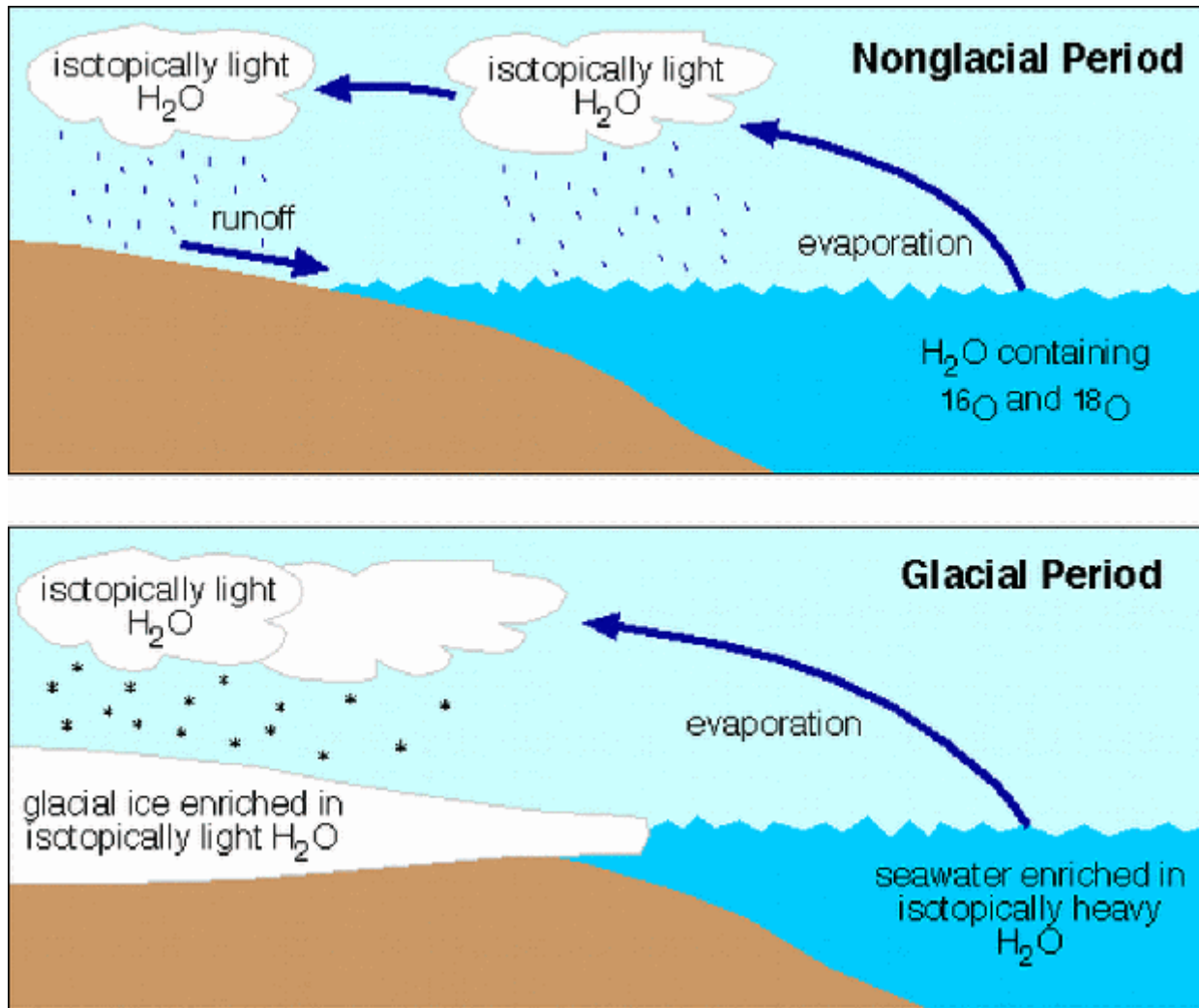
—◇— *Globigerinoides ruber*
—▼— *Globigerina bulloides*

Ogni specie animale attiva un peculiare meccanismo metabolico di controllo della deposizione del CaCO_3

Un brusco innalzamento dei valori di $\delta^{18}\text{O}$ alla profondità di 260-280 cm, sincrono per le due specie di foraminiferi, 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.

Meccanismo di arricchimento in ^{18}O dell'acqua di mare durante i periodi glaciali (sotto), rispetto ai periodi non glaciali (sopra)



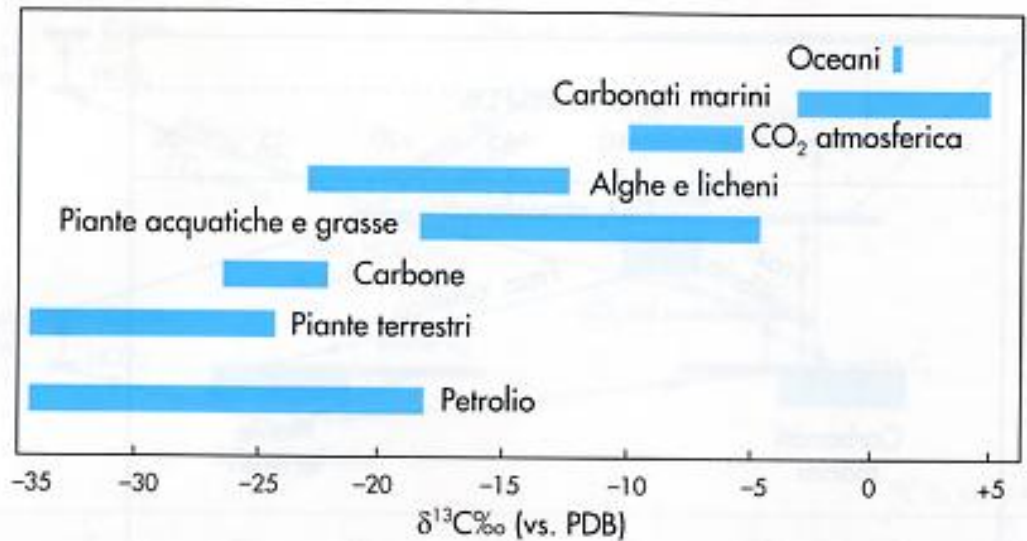
ISOTOPI DEL CARBONIO

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

Standard di riferimento: PDB o V-PDB

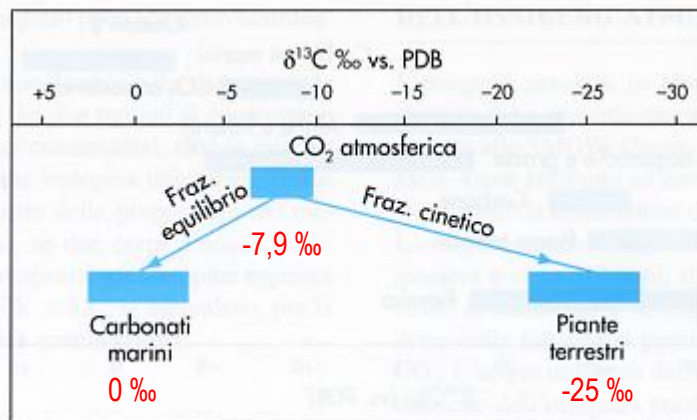
Processi di frazionamento:

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



Effetti dei processi di frazionamento:

- 1) La **sostanza organica** prodotta dalla fotosintesi risulta **impoverita** in ^{13}C (-25 ‰) rispetto alla CO_2 atmosferica (-7,9 ‰)
- 2) La specie HCO_3^- **disciolta** negli oceani e nelle acque interstiziali risulta **arricchita** in ^{13}C (0 ‰) rispetto alla CO_2 atmosferica (-7,9 ‰)



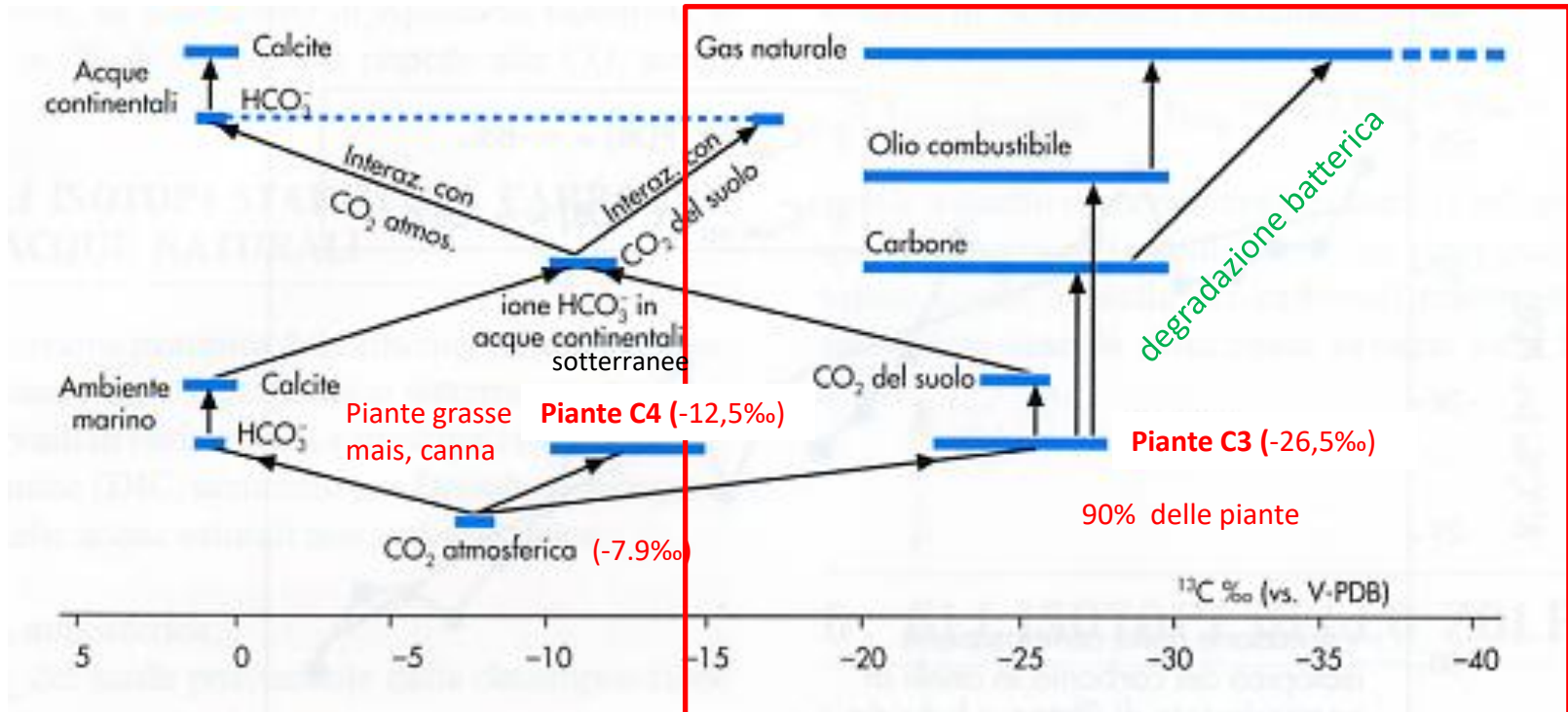
Nella fotosintesi il processo di frazionamento è cinetico.

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

Algh 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 usato per la fotosintesi)



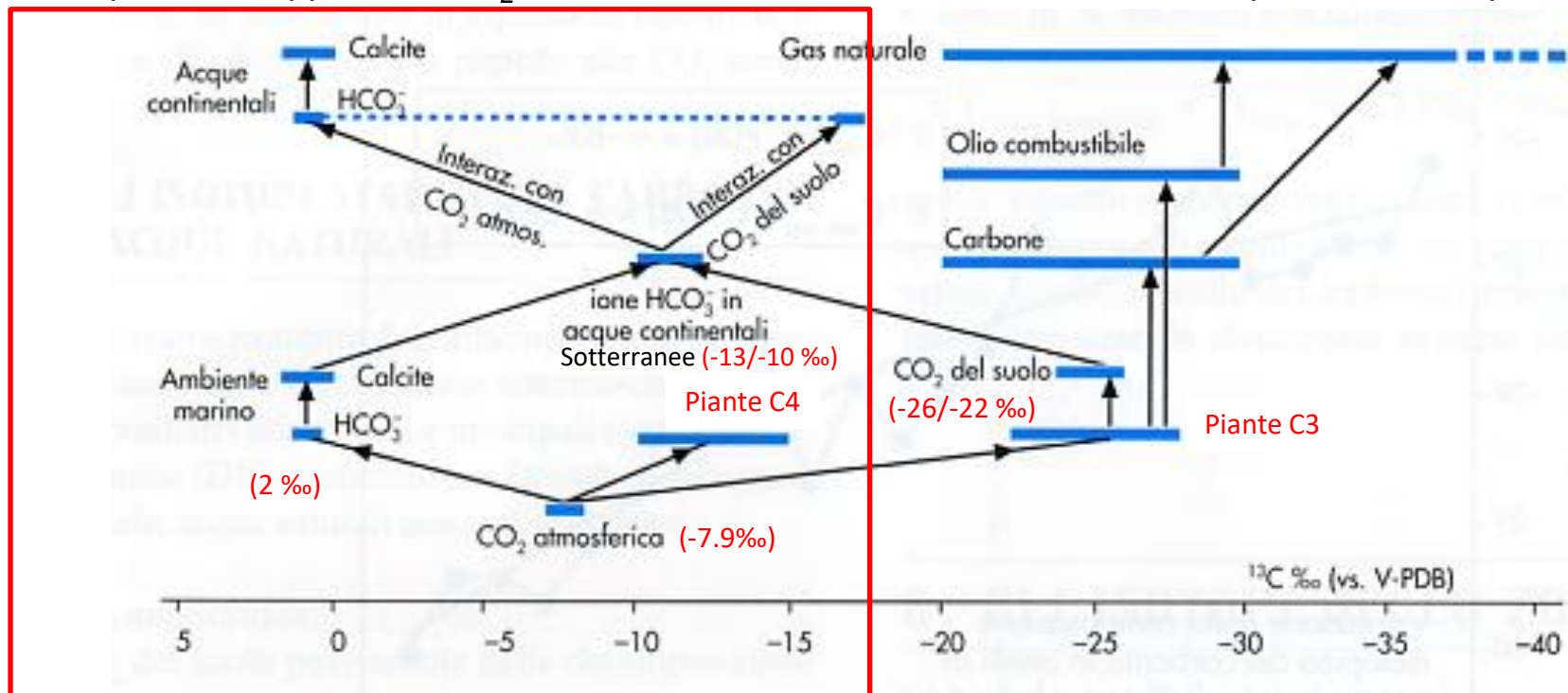
ISOTOPI STABILI DEL CARBONIO NELLE ACQUE NATURALI

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.

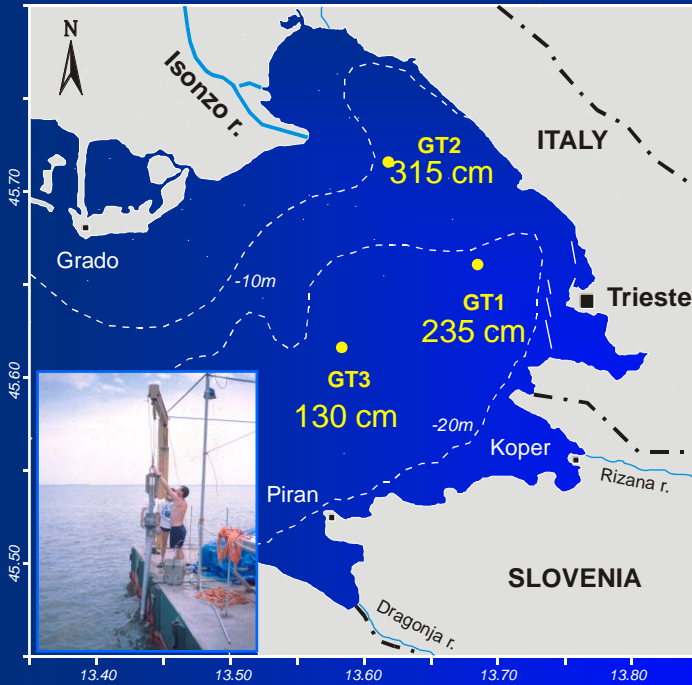
Nelle **acque sotterranee** il DIC deriva dalla dissoluzione dei carbonati per effetto della CO_2 da cui si ottiene un $\delta^{13}\text{C}$ tra -13 e -10 ‰ che può diventare più negativo con l'apporto di CO_2 dai suoli.

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

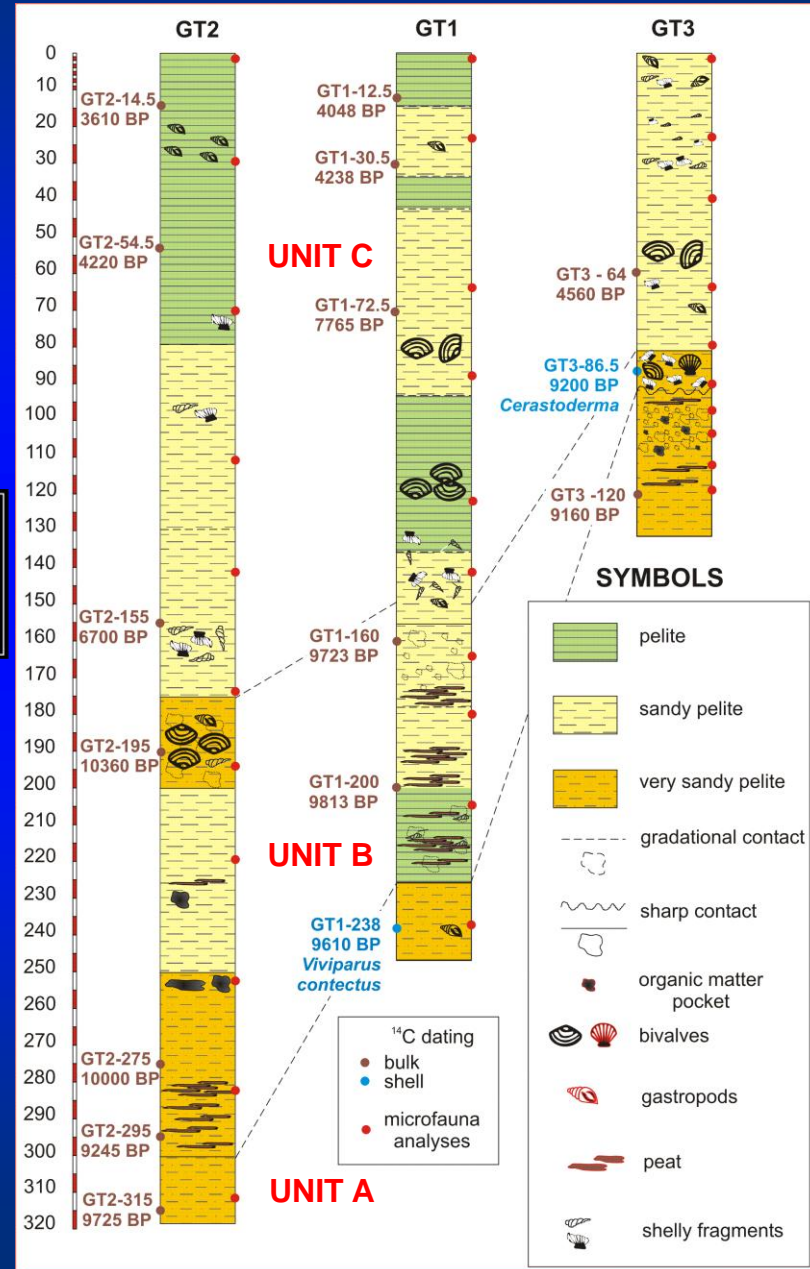
Covelli et al. (2006) Marine Geology



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)

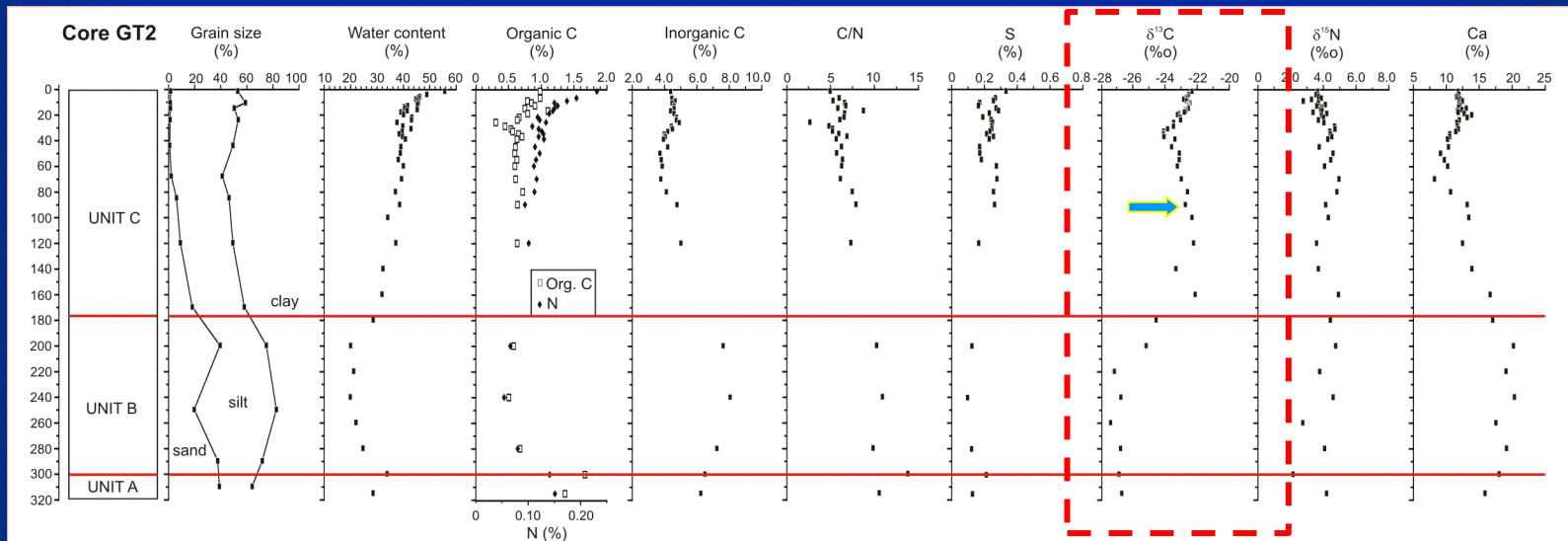
UNIT B: sabbia siltosa progressivamente più fine verso il top; lenti di torba; l'analisi dei Foraminiferi suggerisce l'evoluzione da ambiente palustre in ambiente paralico o sistema lagunare.

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

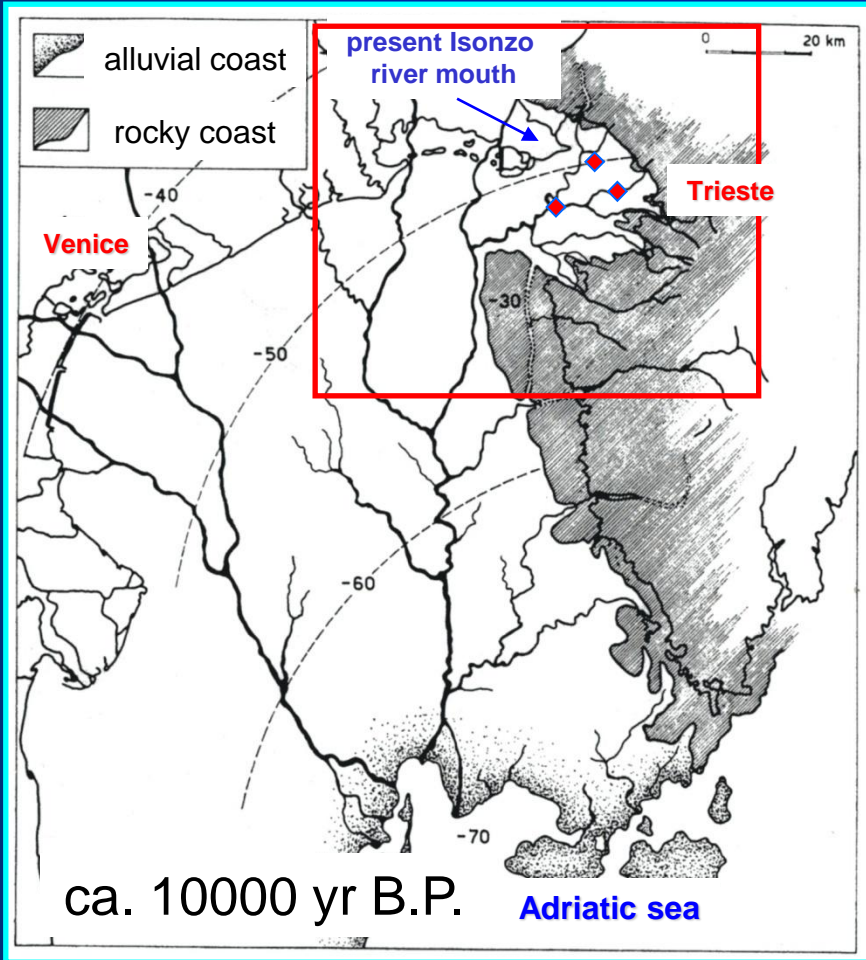


Caso studio: il Golfo di Trieste

L'area di prodelta: carota GT2

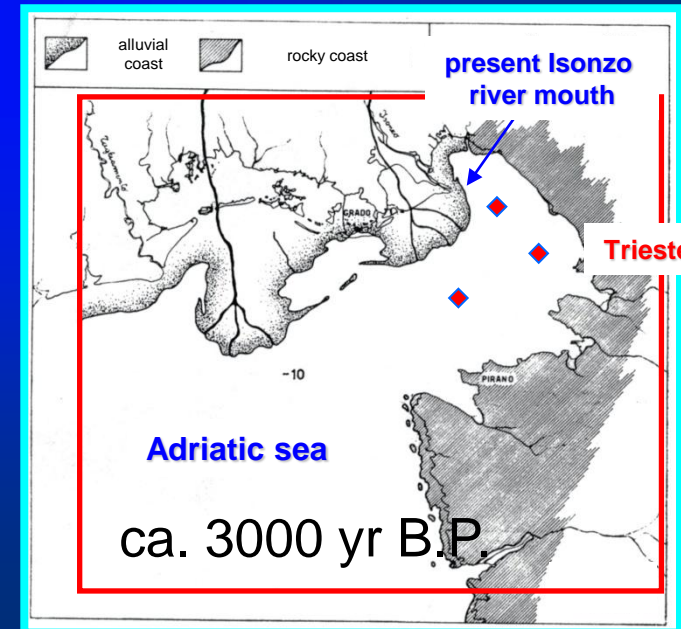
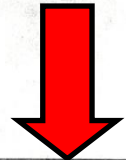
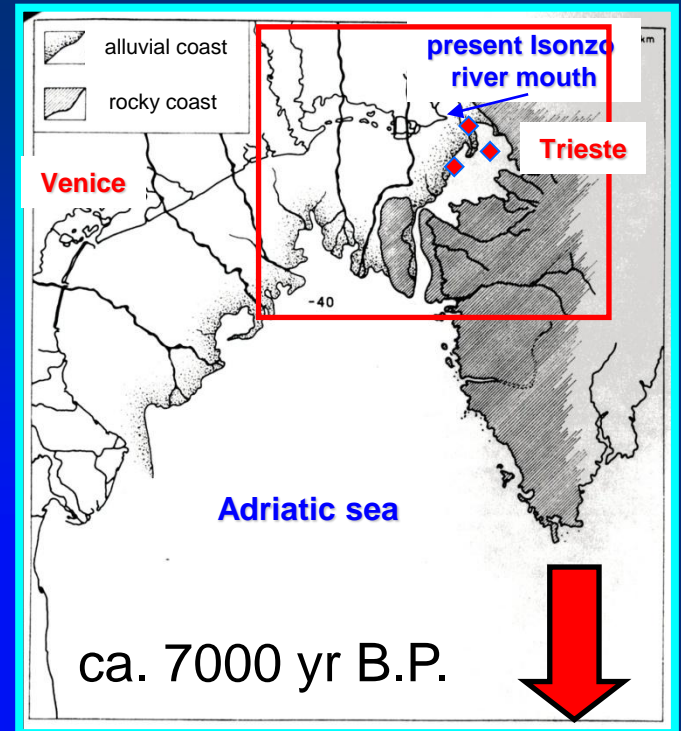
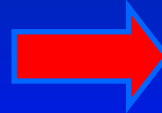


Caso studio: il Golfo di Trieste



(adapted from Mosetti e D'Ambrosi 1966)

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

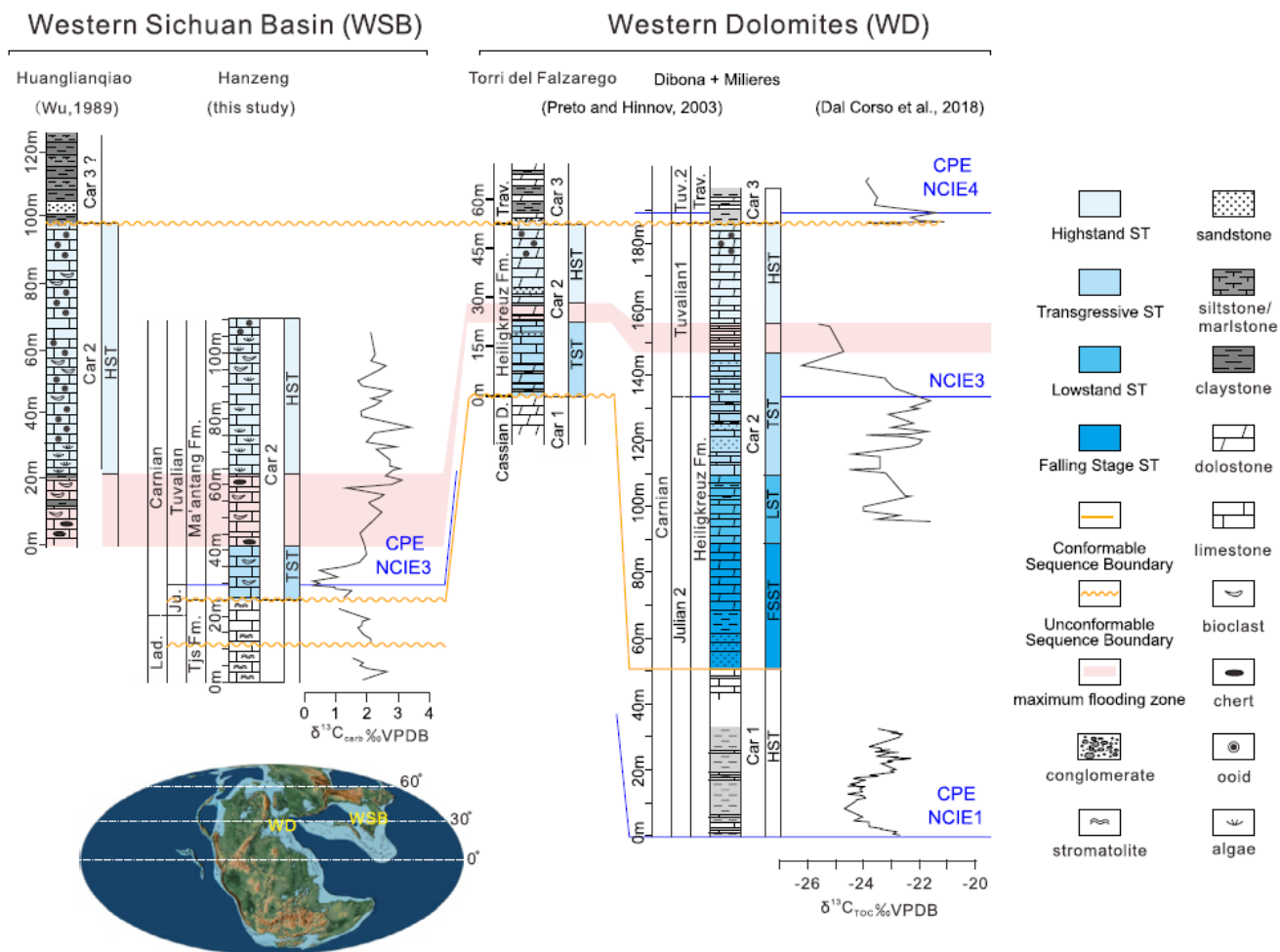


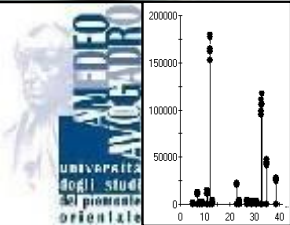
Ricostruzione degli ambienti del passato

Variabilità del $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{15}\text{N}$ nelle rocce sedimentarie come elementi di correlazione e per la ricostruzione delle perturbazioni del ciclo globale del carbonio (es. eventi magmatici) e dell'evoluzione di clima e ambienti terrestri e marini nel passato geologico.

X. Jin, M. Franceschi, R. Martini et al.

Earth and Planetary Science Letters 594 (2022) 117698

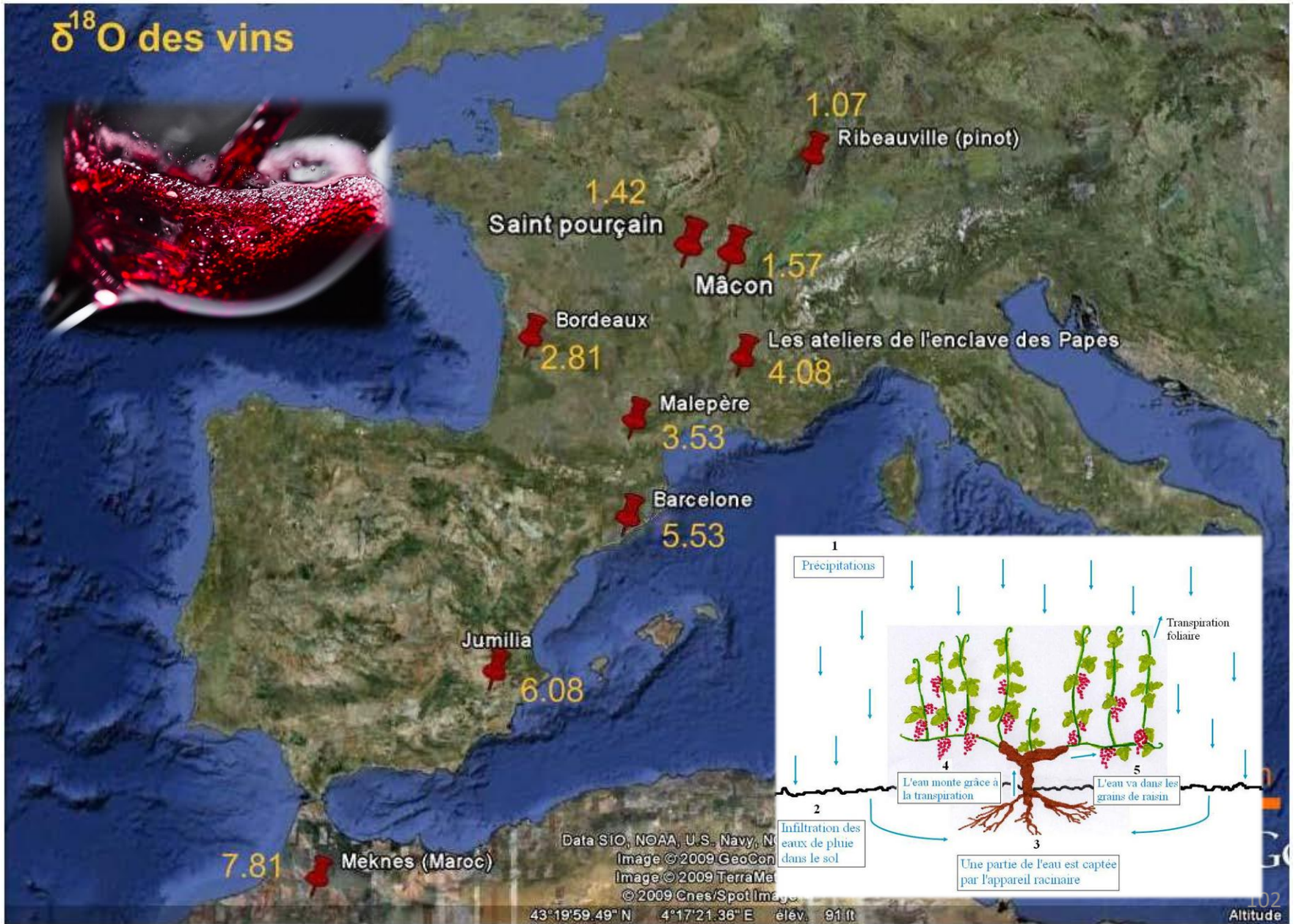




Esempi di applicazione dell'analisi isotopica

- tracciabilità degli alimenti -

Applicatione degli isotopi stabili per la certificazione di origine del vino



European Wine Databank

Country (regions)	Vintage
<u>Germany</u>	1993
Ahr	-2.72 ± 0.58 (7)
Mittelrhein	-2.38 ± 0.99 (11)
Mosel	-3.12 ± 0.52 (32)
Nahe	-2.69 ± 1.40 (15)
Rheingau	-2.64 ± 0.72 (9)
<u>Italy</u>	1993
Abruzzo	$+5.16 \pm 0.85$ (16)
Calabria	$+7.06 \pm 0.71$ (8)
Campania	$+4.40 \pm 0.88$ (17)
Emilia Romagna	$+3.31 \pm 1.21$ (18)
Lazio	$+5.05 \pm 1.17$ (11)
Marche	$+3.90 \pm 0.91$ (51)
Molise	$+5.66 \pm 1.31$ (6)
Puglia	$+7.05 \pm 1.28$ (37)
Umbria	$+4.15 \pm 1.12$ (33)
Veneto	$+2.53 \pm 1.89$ (47)
<u>France</u>	1993
Aube	-0.17 ± 0.60 (10)
Cote d'Or	$+1.20 \pm 1.30$ (8)
Drome	$+1.40 \pm 1.27$ (7)
Marne	$+0.97 \pm 0.68$ (14)

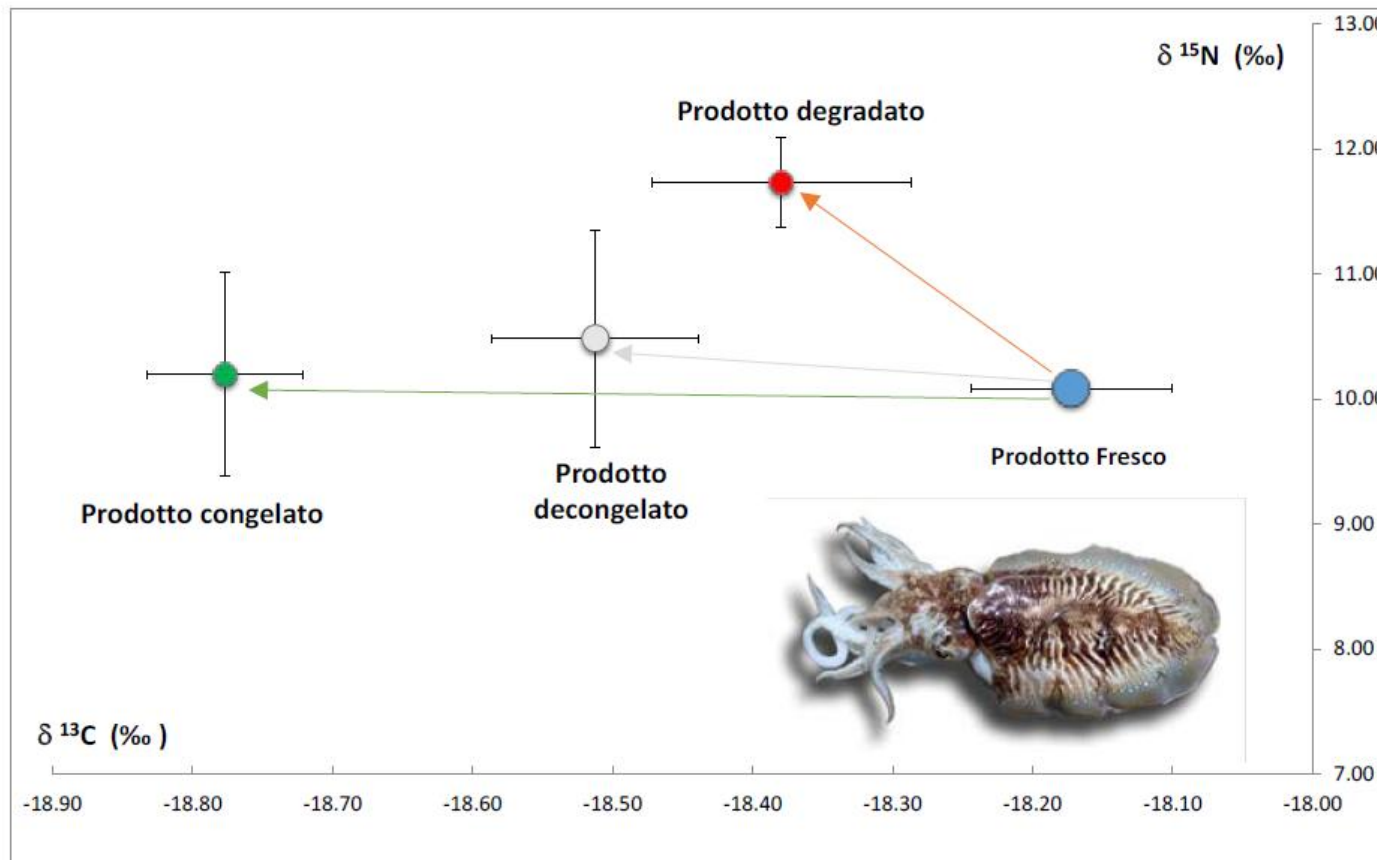
La normativa europea stabilisce l'analisi isotopica quale metodo ufficiale per l'identificazione di sospetta adulterazione di vino

Valori di $\delta^{18}\text{O}$
di vini
europei

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).

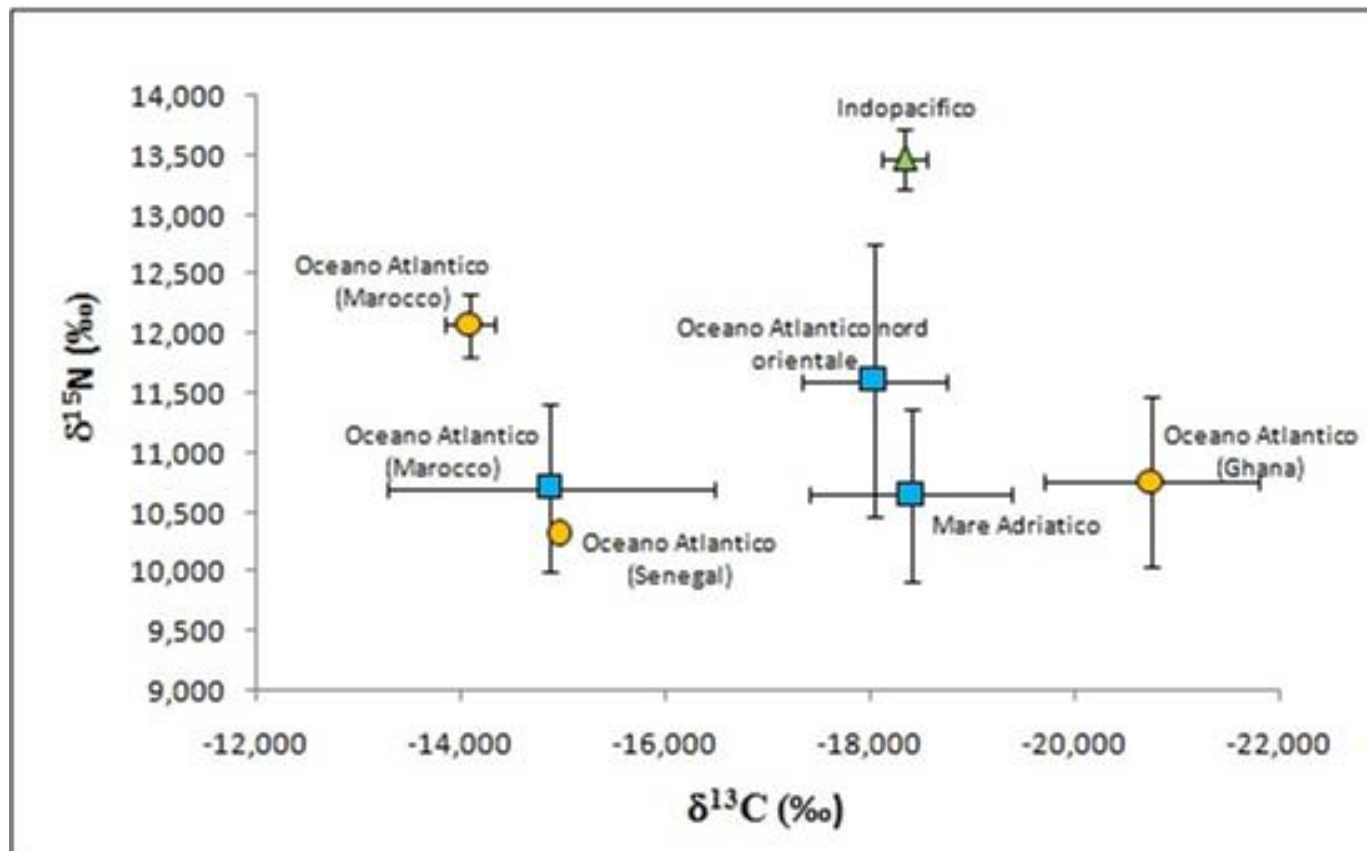
Sepia officinalis (provenienza Atlantica): campioni freschi, congelati e scongelati o lasciati a temperatura di 4°C per una settimana (prodotto “degradato”).

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.

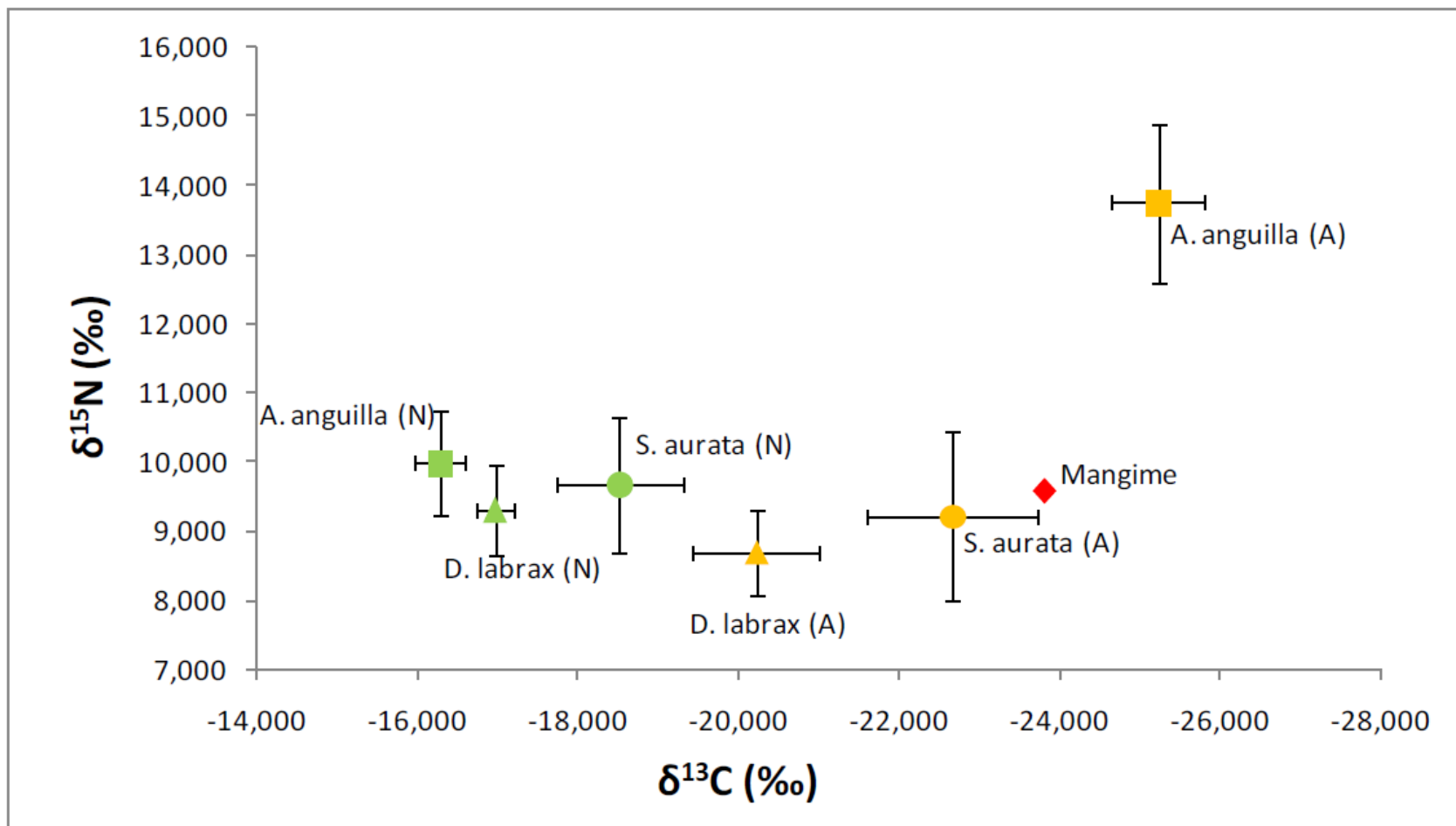


Valori isotopici di $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{15}\text{N}$ di campioni di *Sepia officinalis* (\square), *Sepia berthelot* (\circ) e *Sepia pharaonis* (Δ) di diversa provenienza e aree di cattura.

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

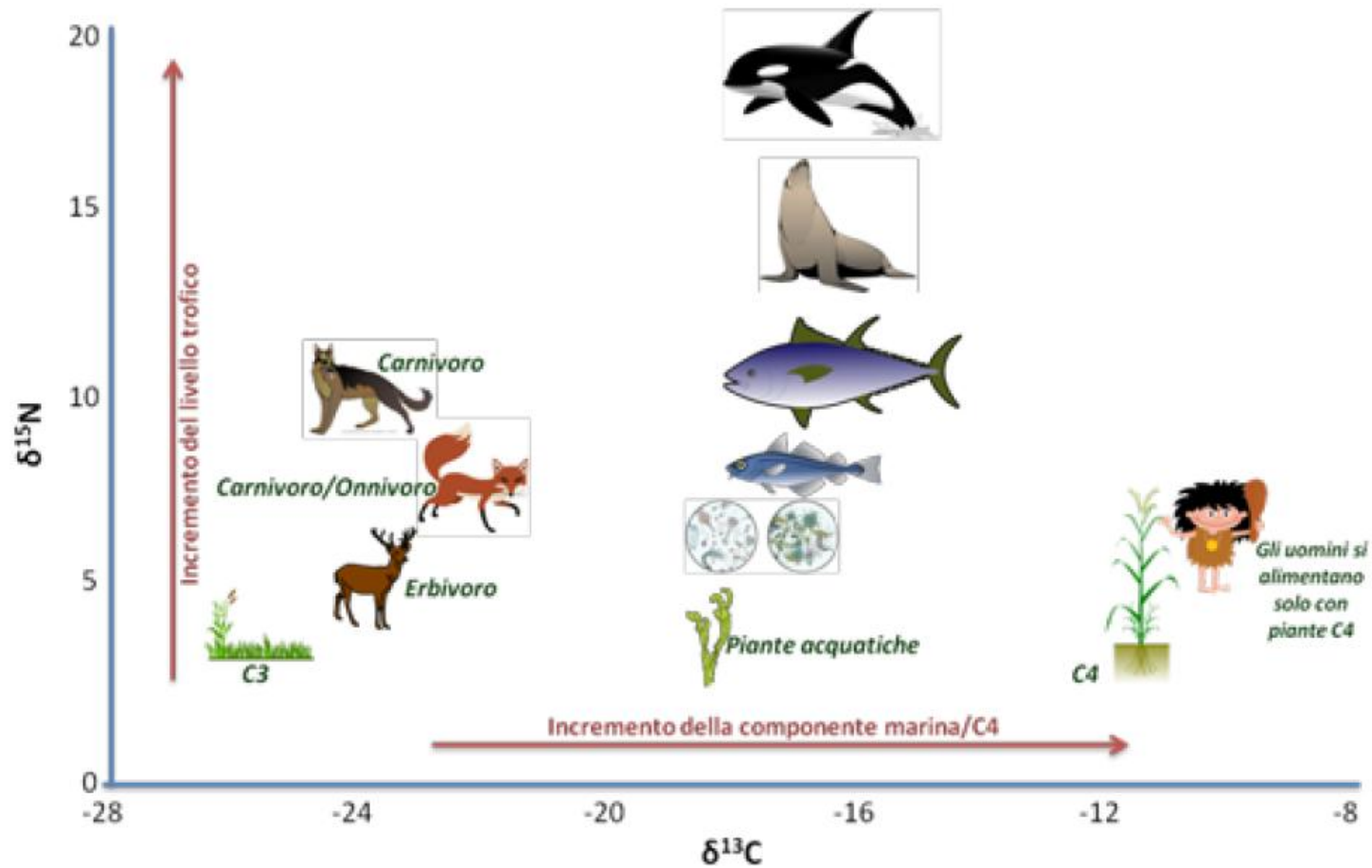


Come è possibile discriminare un prodotto allevato (A) da un prodotto da pesca di stock naturale (N) ?



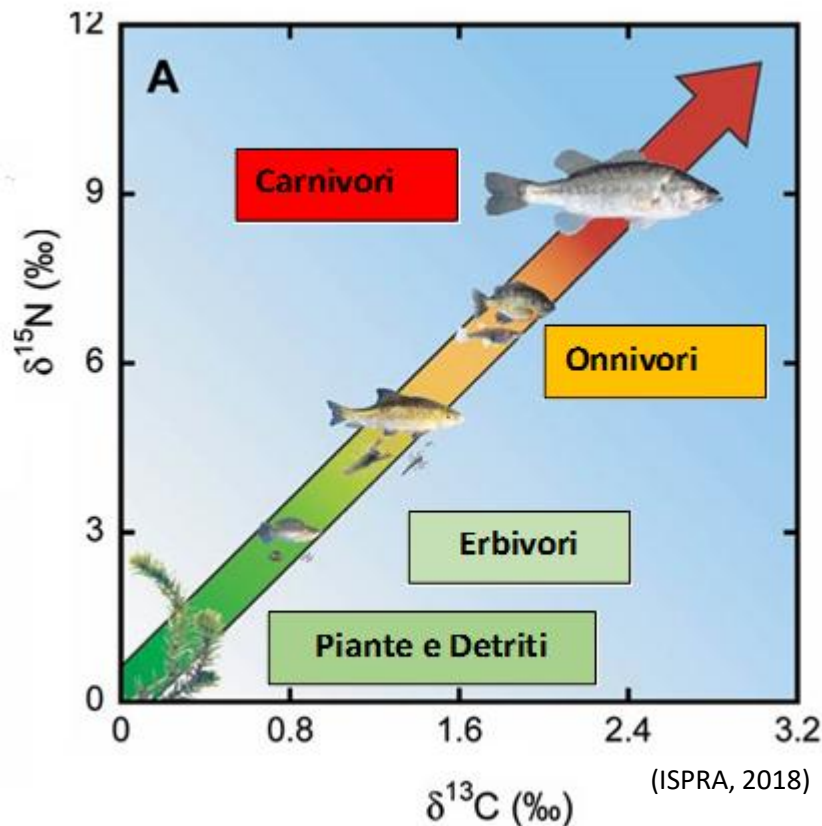
Valori isotopici di $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{15}\text{N}$ in campioni di fauna ittica di interesse commerciale (*Sparus aurata*, *Dicentrarchus labrax*, *Anguilla anguilla*).

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



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



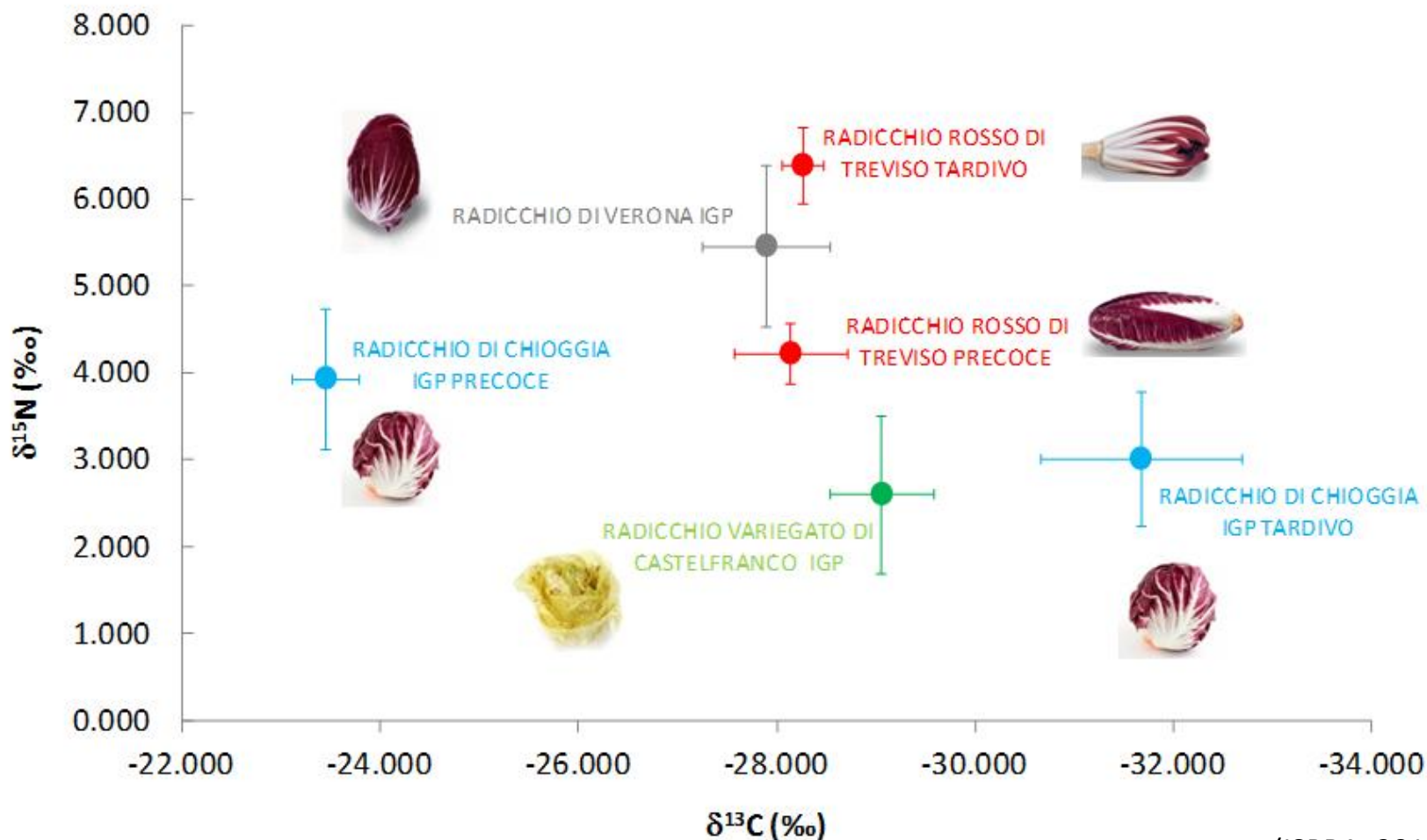
La determinazione del livello trofico (LT) degli animali attraverso la misura del $\delta^{15}\text{N}$ si basa sul frazionamento isotopico e sulla relazione esistente tra rapporti isotopici nella fonte alimentare e nel suo consumatore

Arricchimenti tra livelli successivi:

$\delta^{15}\text{N}$ 3-4 ‰

$\delta^{13}\text{C}$ ~ 1 ‰

Valori isotopici del carbonio ($\delta^{13}\text{C}$ ‰) e dell'azoto ($\delta^{15}\text{N}$ ‰), 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)

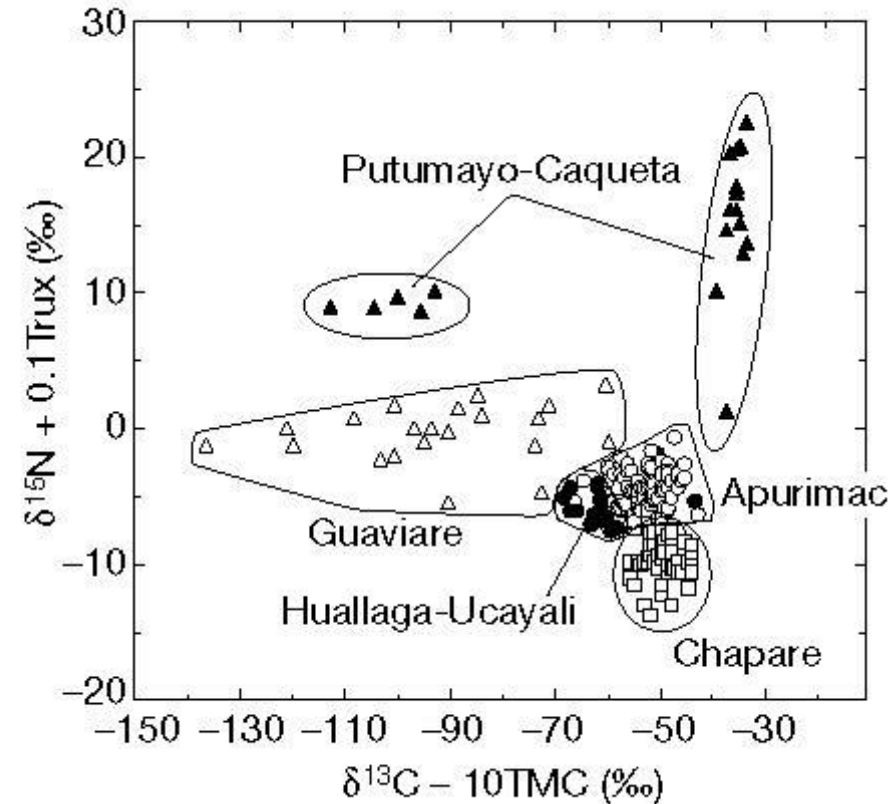
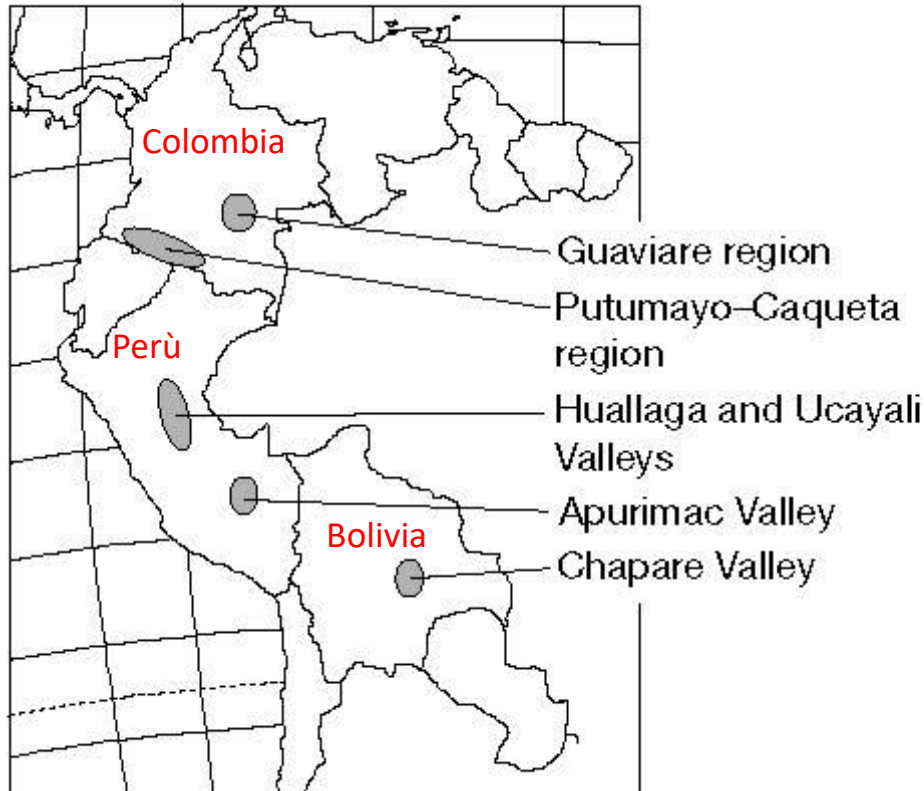




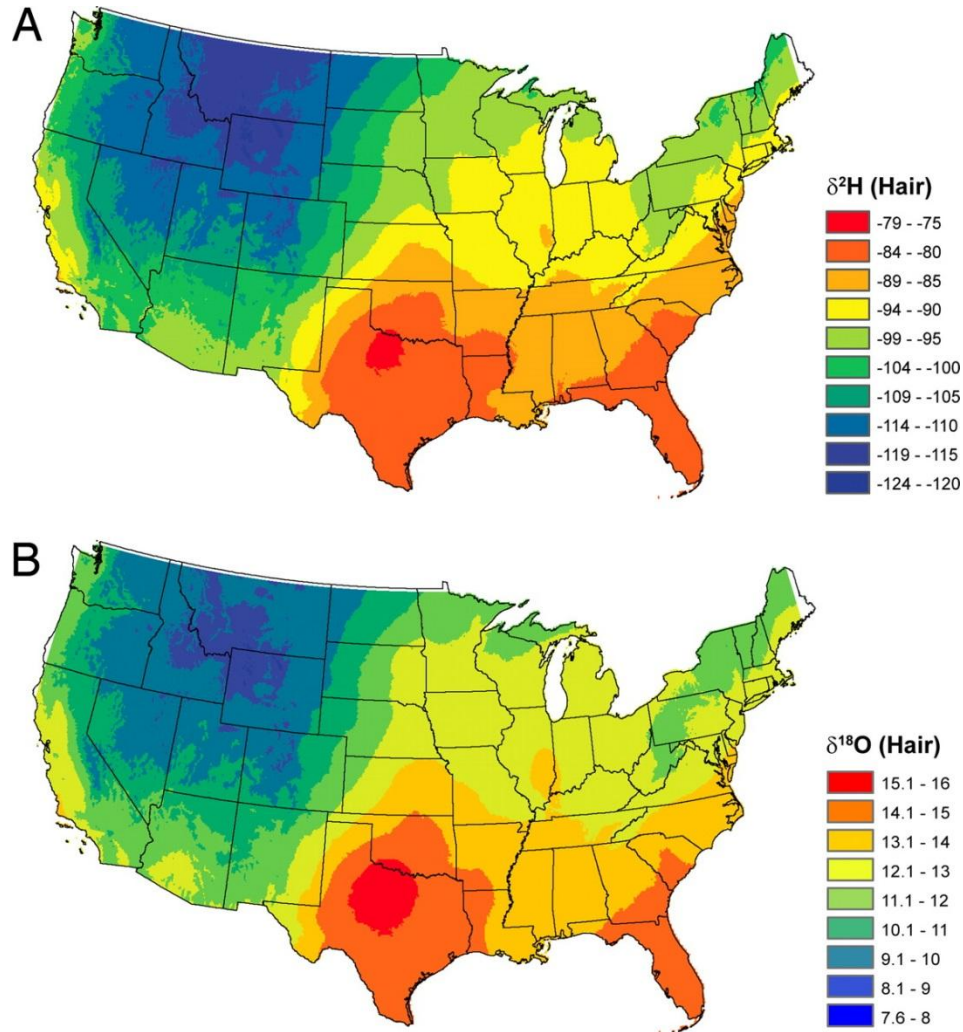
APPLICAZIONI DEGLI ISOTOPI NELLE INDAGINI DI POLIZIA SCIENTIFICA

Tracing the geographical origin of cocaine

Cocaine carries a chemical fingerprint from the region where the coca was grown.

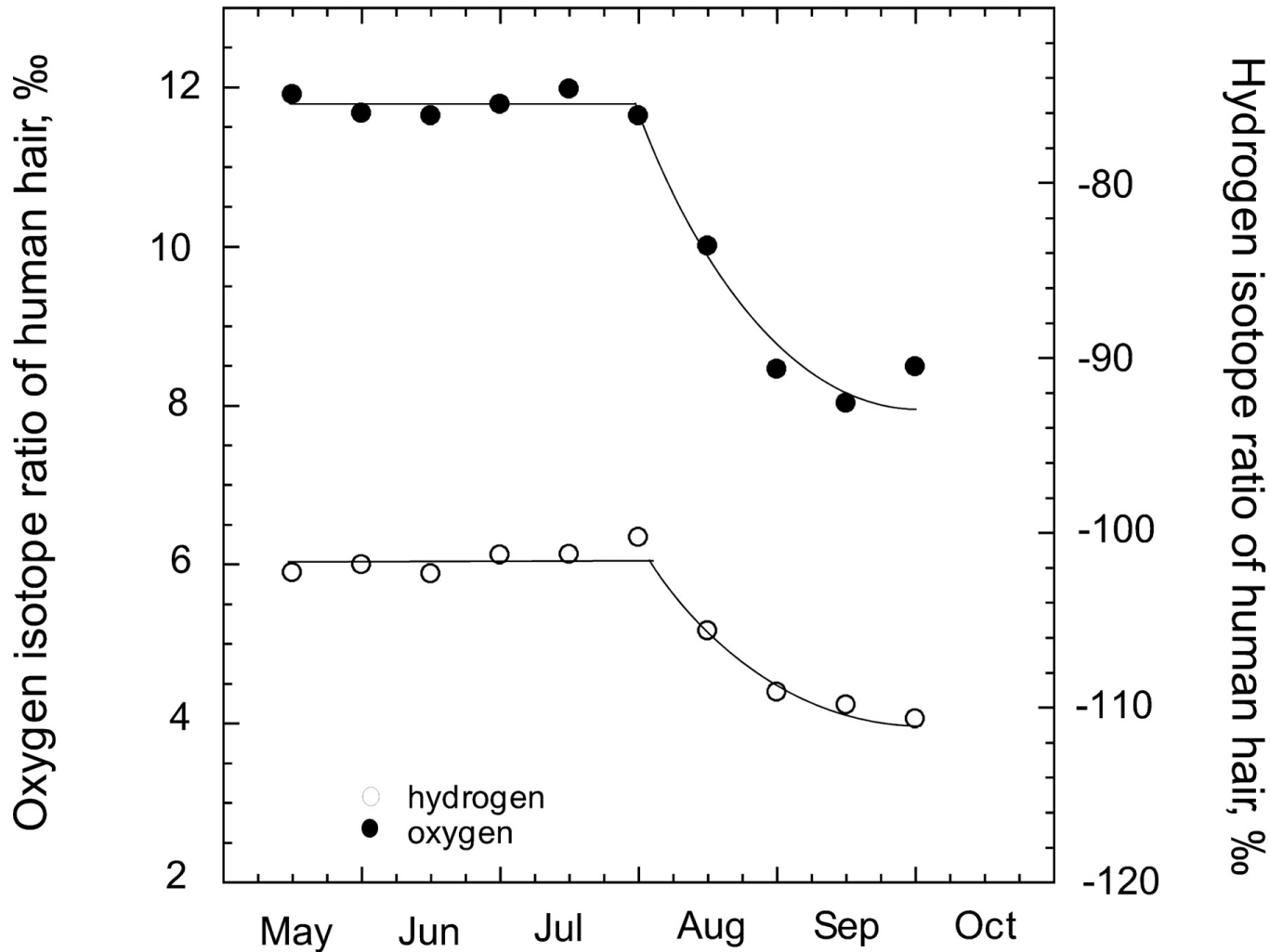


GIS-generated maps of the predicted average H isotope ratios ($\delta^2\text{H}$) (A) and average O isotope ratios ($\delta^{18}\text{O}$) (B) of human scalp hair across the coterminous United States.



James R. Ehleringer et al. PNAS 2008;105:2788-2793

Time sequence plots of the H ($\delta^2\text{H}$) and O ($\delta^{18}\text{O}$) isotope ratios of human scalp hair along a basal-to-tip transect for an individual that moved from Beijing, China, to Salt Lake City, Utah.



James R. Ehleringer et al. PNAS 2008;105:2788-2793

Spettrometro di massa per elementi leggeri (IR MS)

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

Lo spettrometro IR MS 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 (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 (coppa d Faraday)***

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
N_2	per l'Azoto

La quantità di gas necessaria:

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

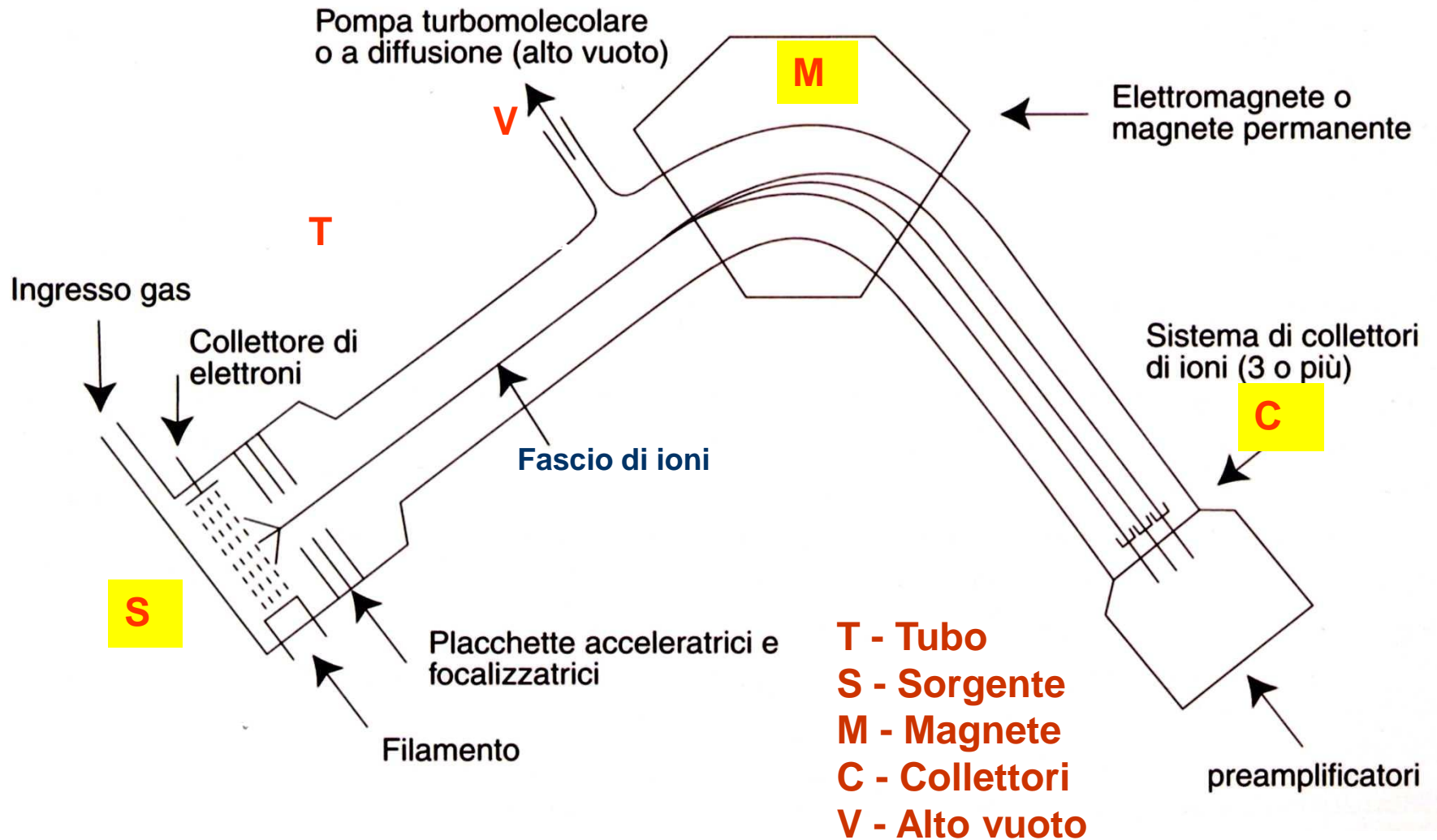
In casi particolari:

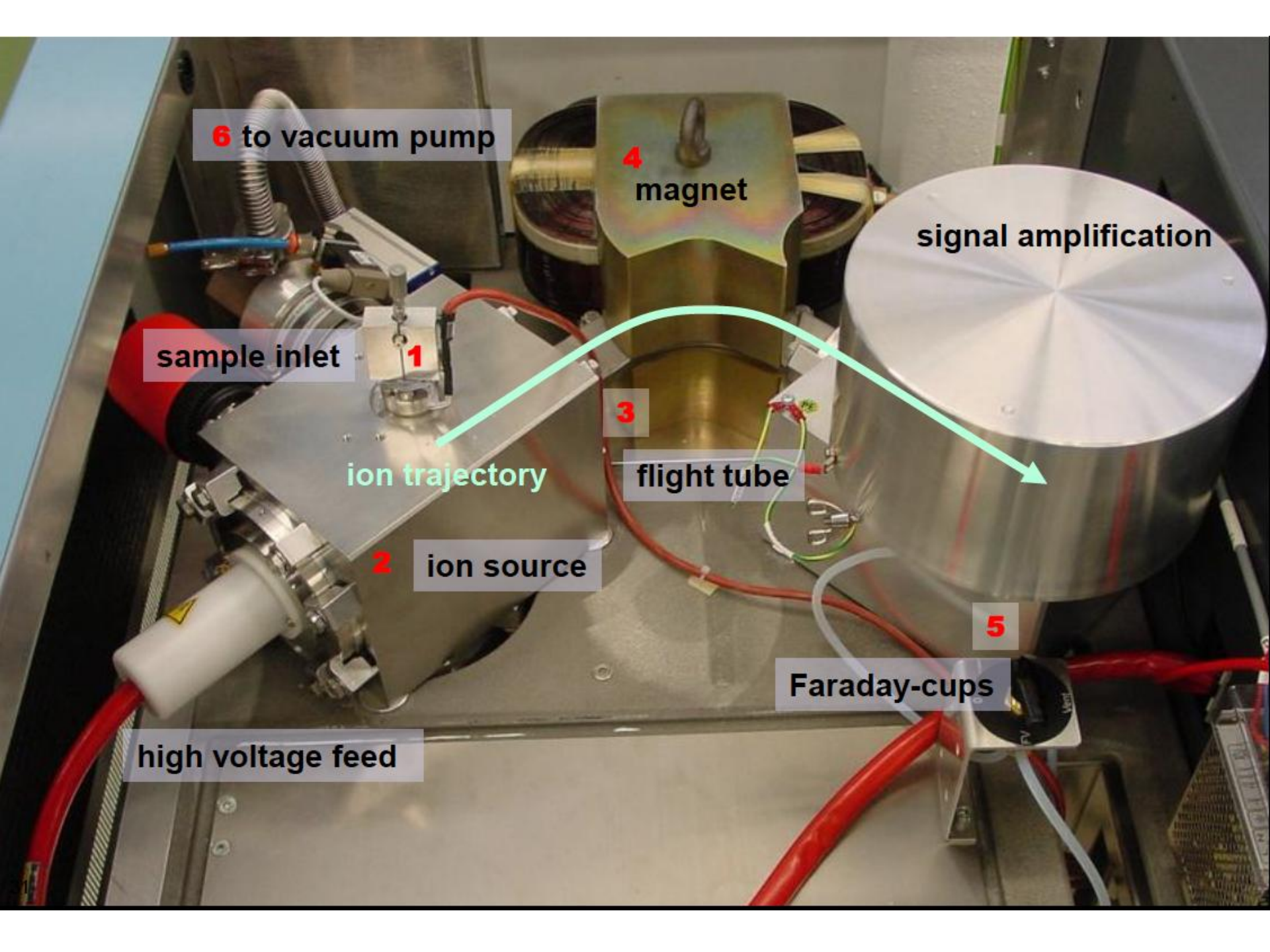
10^{-2} - 10^{-3} ml STP equivalenti a $4,12 \cdot 10^{-7}$ moli

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

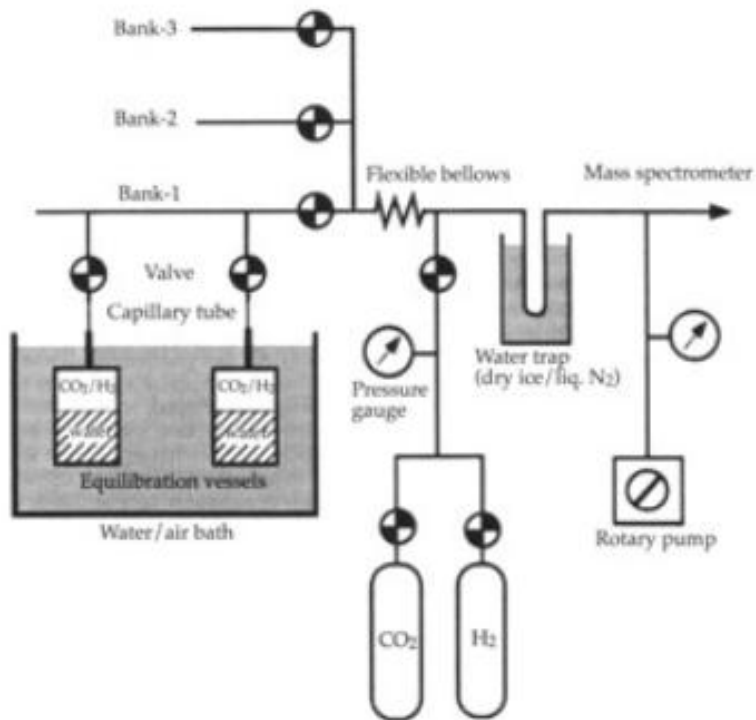
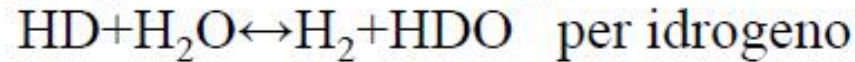
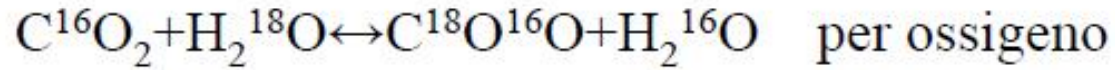
high voltage feed

Vent

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 = ${}^{34}\text{S}{}^{16}\text{O}{}^{16}\text{O}$

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



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

$$\text{Si avrà:} \quad A_1/A_2 = i_1/i_2$$

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 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

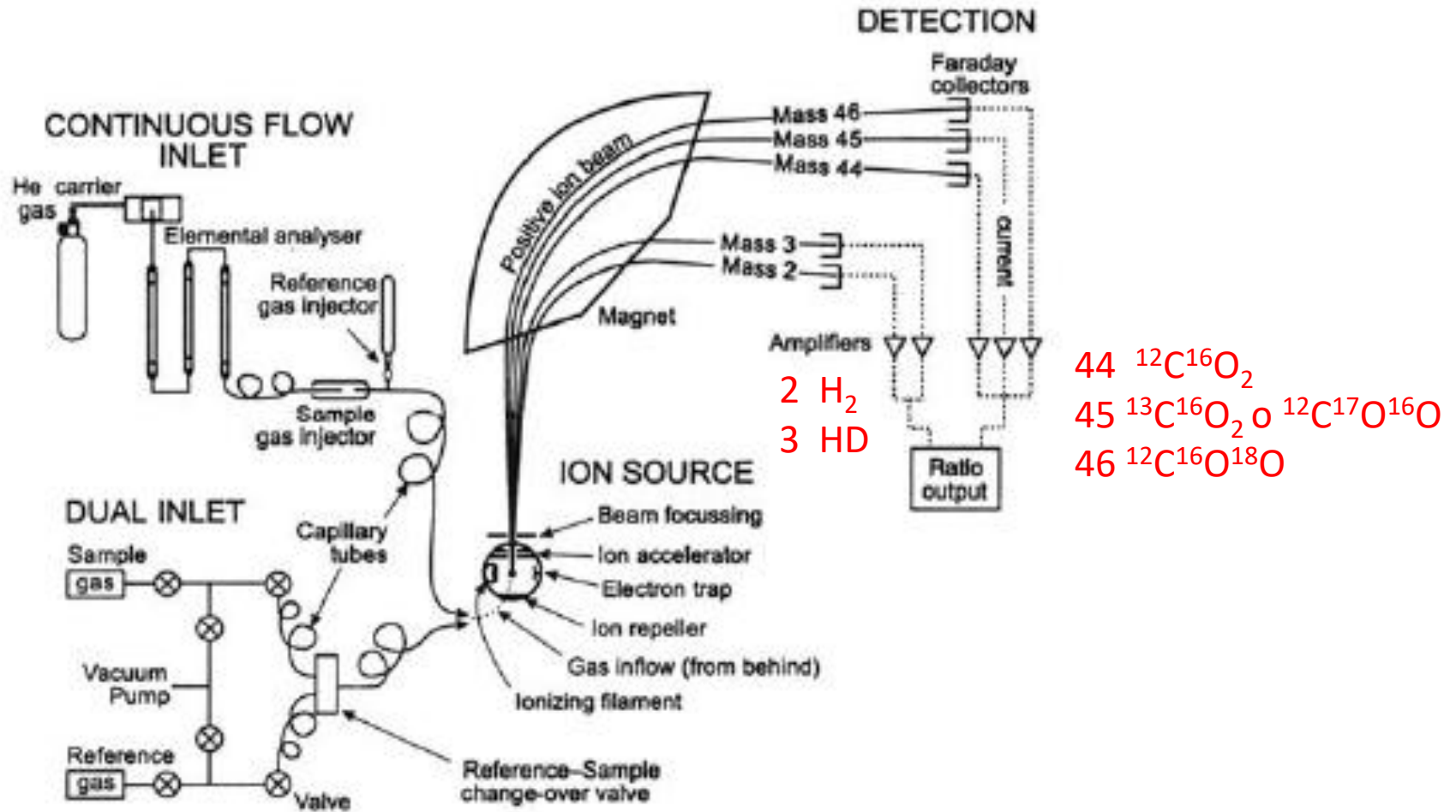


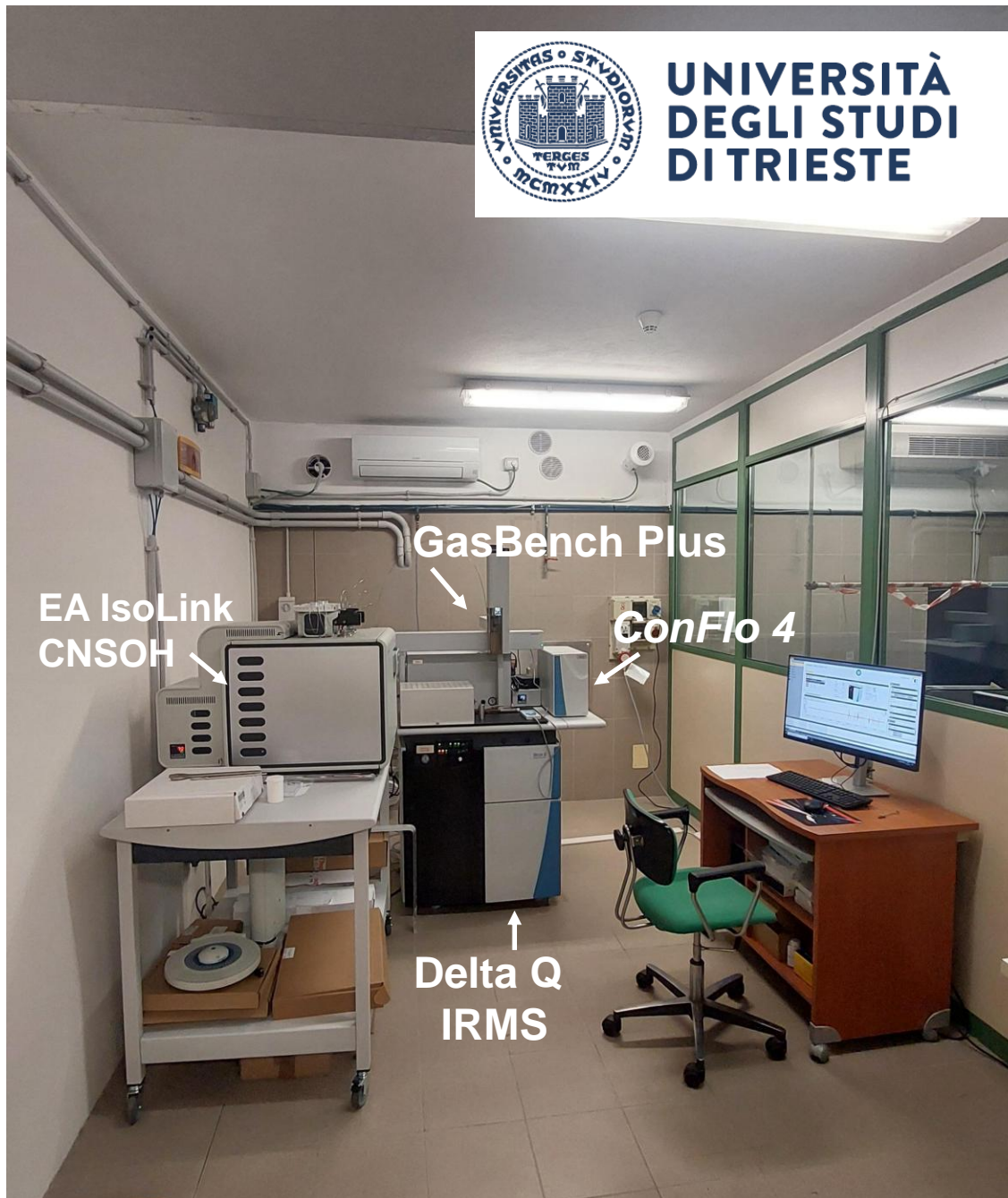
Fig. 5.1-1: Schema di uno spettrometro di massa per elementi leggeri (IRMS) (Clark & Fritz, 1997).



**UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI TRIESTE**



Laboratorio
Isotopi Stabili
Antonio Longinelli



**Sistema per analisi
elementare e
spettrometria di massa
(EA IRMS)
per determinazioni dei
rapporti isotopici
di C, N, H, O e S
in campioni solidi, liquidi e
gassosi**

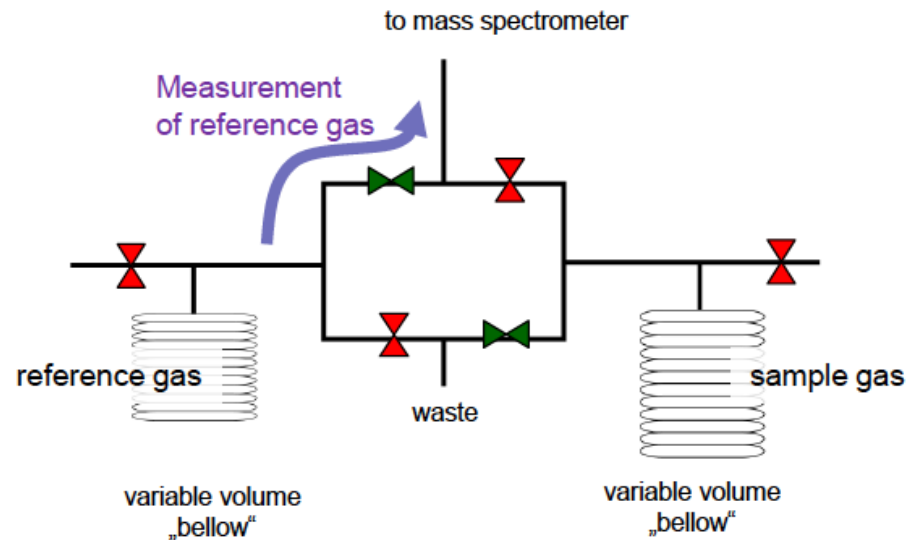
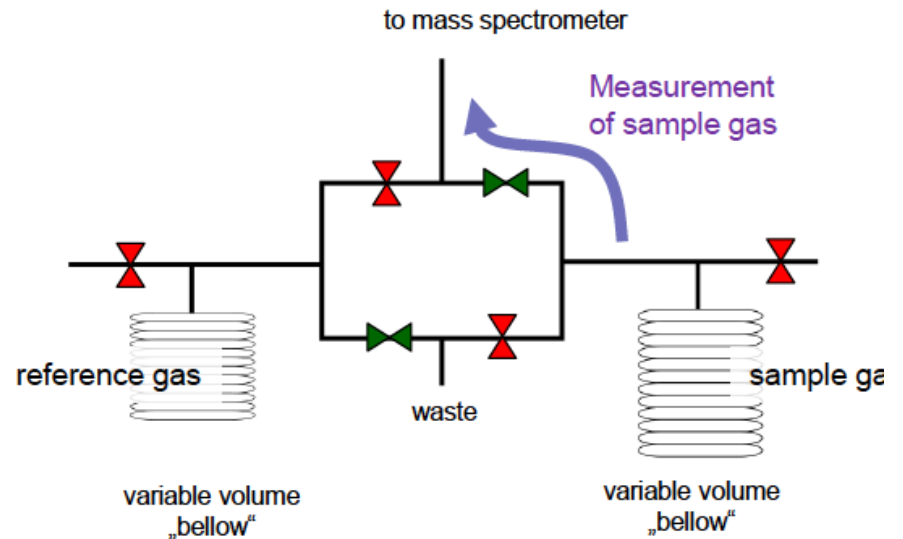
ThermoFisher
SCIENTIFIC



Peripheral devices

■ Dual-Inlet (DI-IRMS)

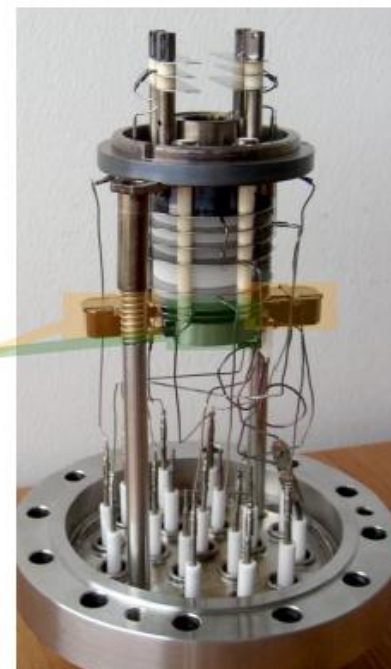
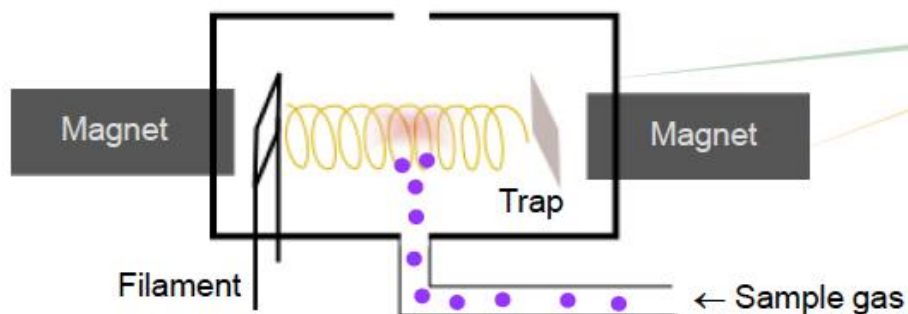
- Sample gas is introduced directly into the ion source (i.e. no carrier gas involved)
- Reference and sample gas are measured alternately
 - measurement precision is very high
 - Relatively high amount of sample gas needed
 - sample preparation has to be carried out beforehand (off-line) which can be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



Mass spectrometer

■ Ion generation

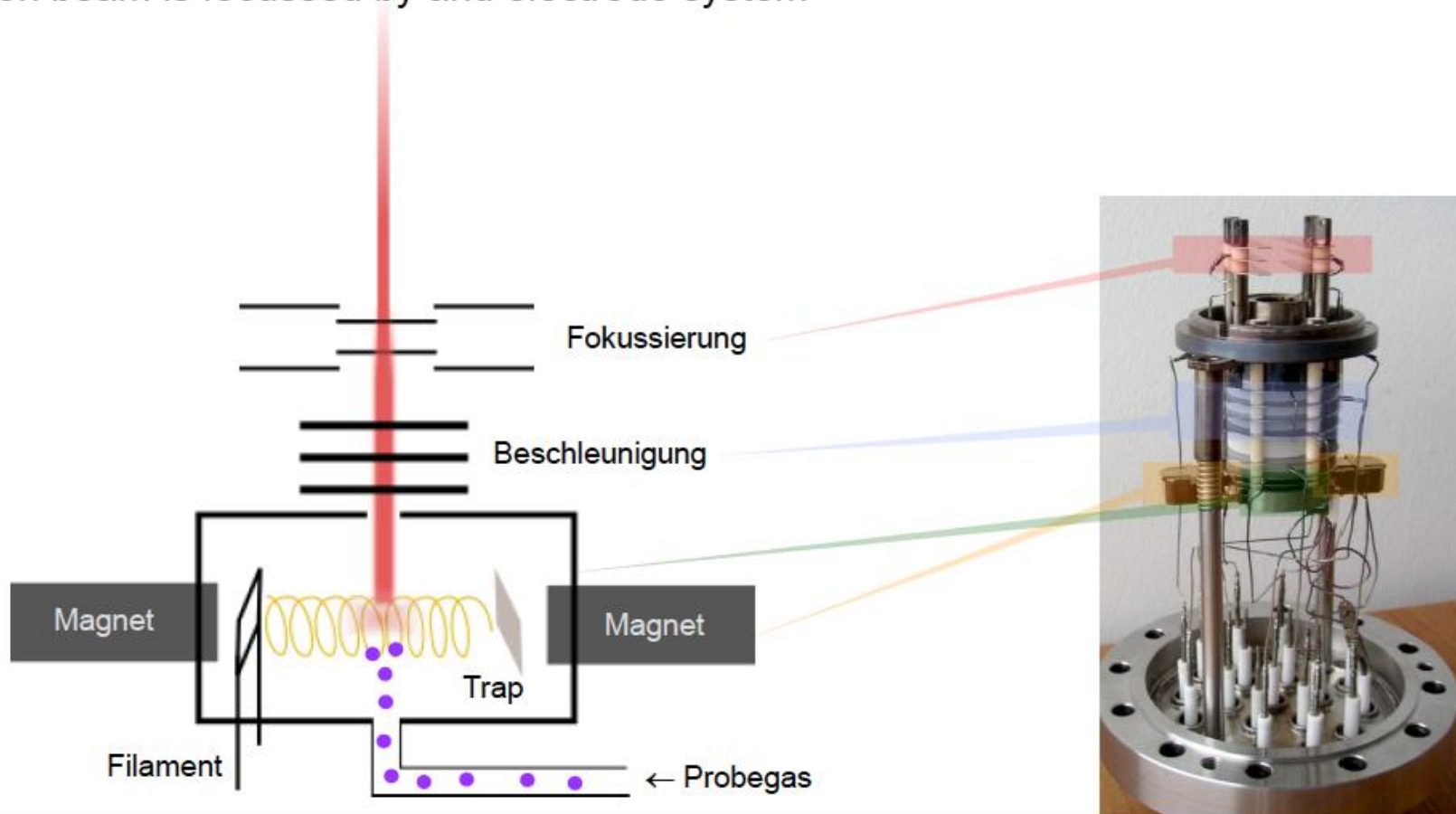
- Electrons are expelled from a heated tungsten filament and accelerated towards the trap plate (approx. 100V between filament and trap)
- Electrons are forced into a circular path by applying a magnetic field. This is to increase the probability of collision with a sample molecule (to ~1‰)
- Sample 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

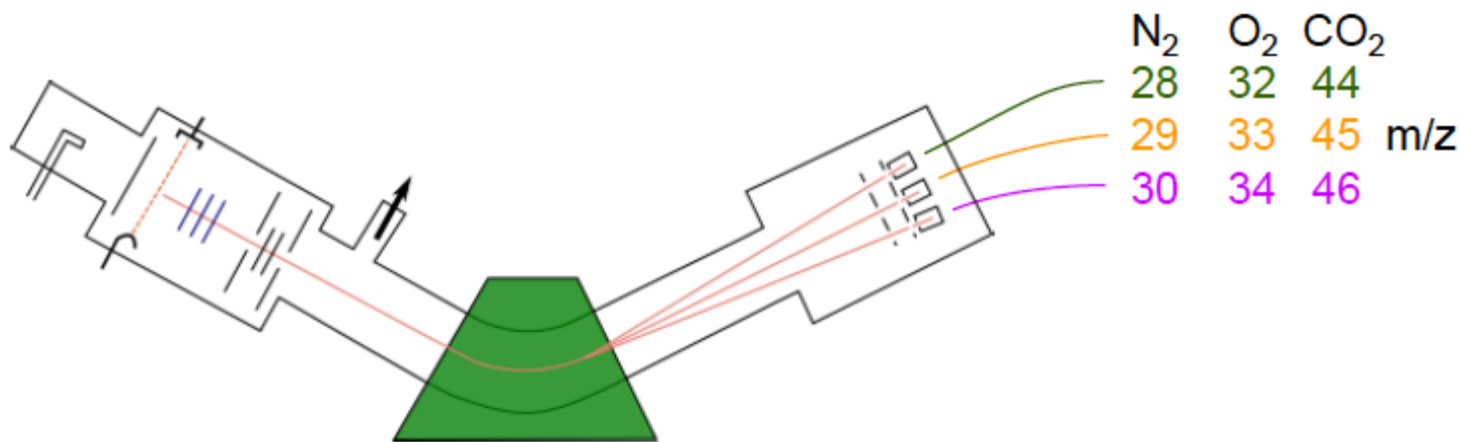


Mass spectrometer

■ 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.

