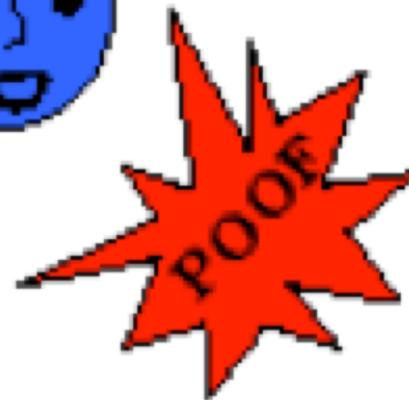


# Gli isotopi stabili

I say old chap!  
You don't  
look so well.



Thank  
goodness  
I'm stable.

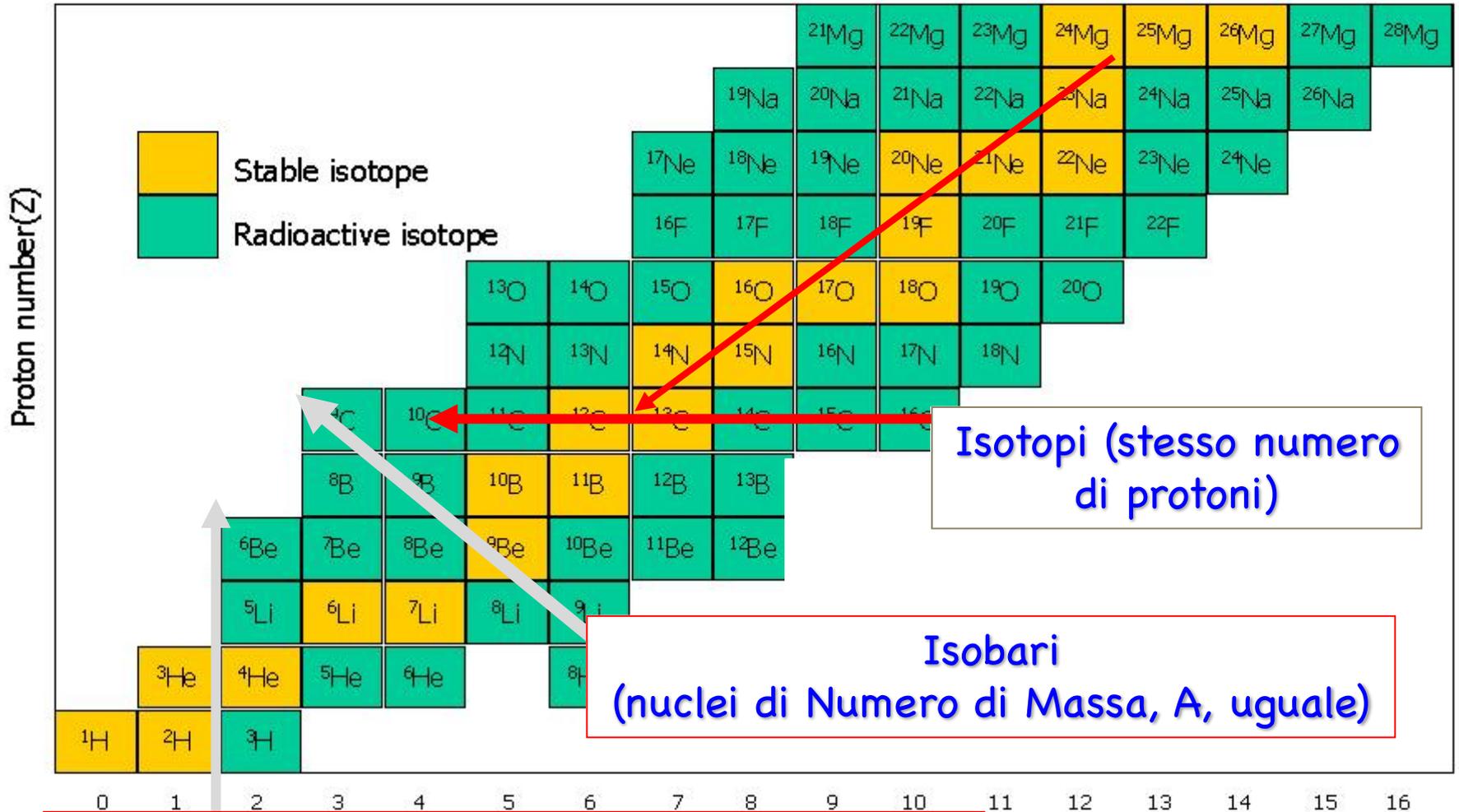
Waaa!!  
Where's  
my daddy?!!



Difetto neutroni

$$Z/N \approx 1$$

Eccesso neutroni



Isotopi (stesso numero di protoni)

Isobari (nuclei di Numero di Massa, A, uguale)

Isotoni (nuclei con stesso numero di neutroni)

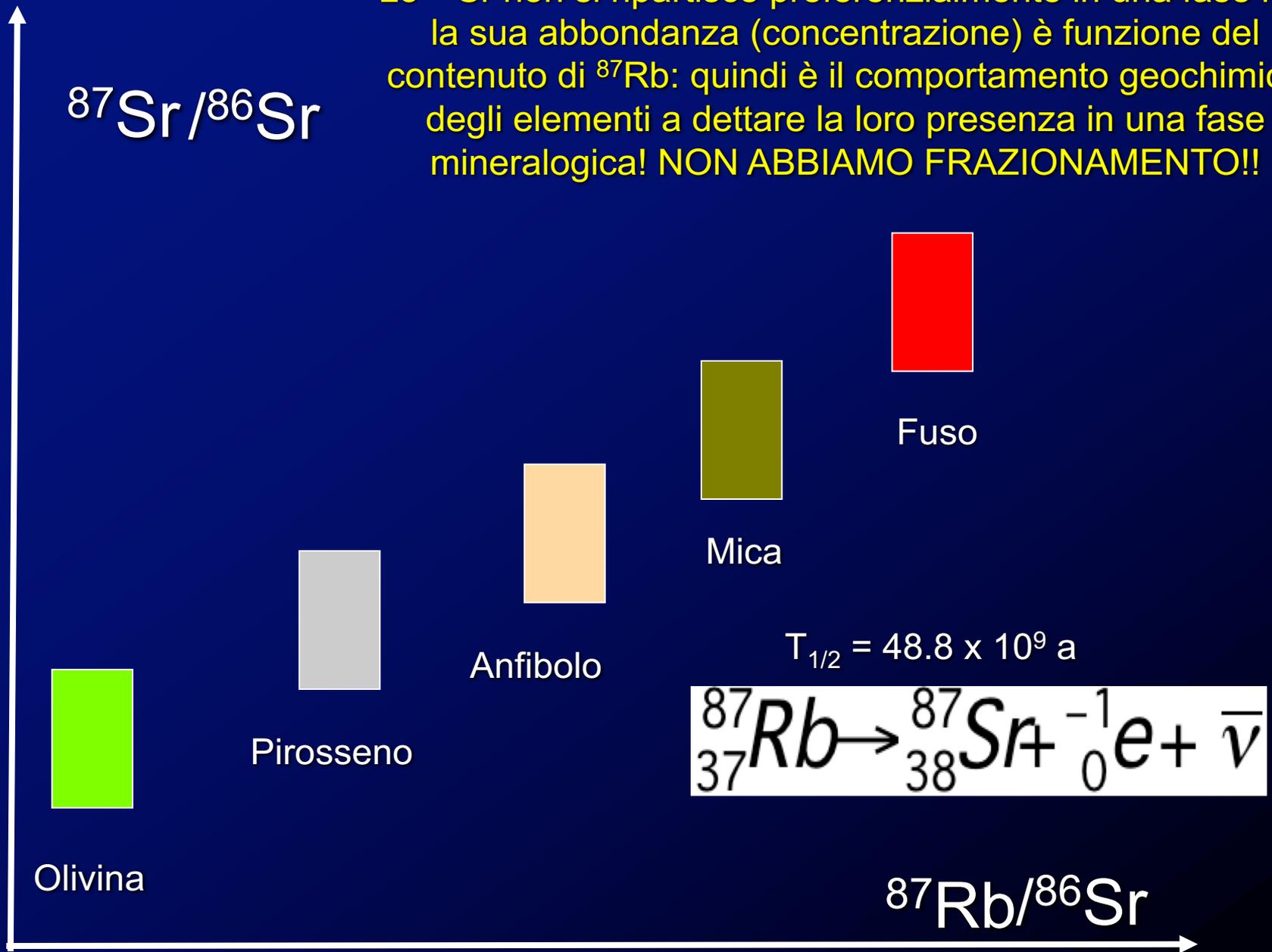
# Cosa differenzia gli isotopi radiogenici da quelli stabili?

Gli isotopi radiogenici utilizzati nel campo Scienze della Terra sono **generalmente** pesanti mentre quelli stabili sono leggeri;

Gli isotopi radiogenici pesanti non subiscono fenomeni di **FRAZIONAMENTO** a differenza di quelli leggeri.

**Frazionamento:** si riferisce ad un cambio nel rapporto isotopico come effetto di un processo chimico o fisico

Lo  $^{87}\text{Sr}$  non si ripartisce preferenzialmente in una fase ma la sua abbondanza (concentrazione) è funzione del contenuto di  $^{87}\text{Rb}$ : quindi è il comportamento geochimico degli elementi a dettare la loro presenza in una fase mineralogica! NON ABBIAMO FRAZIONAMENTO!!



Mare



### NO FRAZIONAMENTO

I rapporti isotopici dello stronzio  
nella fase solida rifletteranno quelli  
della fase liquida

### FRAZIONAMENTO ISOTOPICO

Isotopi dell'Ossigeno e del Carbonio  
in  $H_2O$  saranno differenti rispetto  
a quelli presenti nel  $CaCO_3$



Gli isotopi stabili sono  
caratterizzati da

## PROCESSI DI FRAZIONAMENTO ISOTOPICO

- 1925 (H. Briscoe & P. Robinson): variazioni del peso atomico del Boro in minerali di varie zone;
- ca. 1930 (V. Vernadski): teorizza che il frazionamento isotopico avvenga anche negli organismi viventi;
- 1934 (Gilfillian): Variazioni di O e H nel ciclo idrologico;
- 1940 (Urey et al.; Nier et al.): sperimentazione e misure;
- post-war: Epstein, Craig, McCrea...sviluppano la scala di paleotemperature degli isotopi dell'ossigeno.

# Premessa base

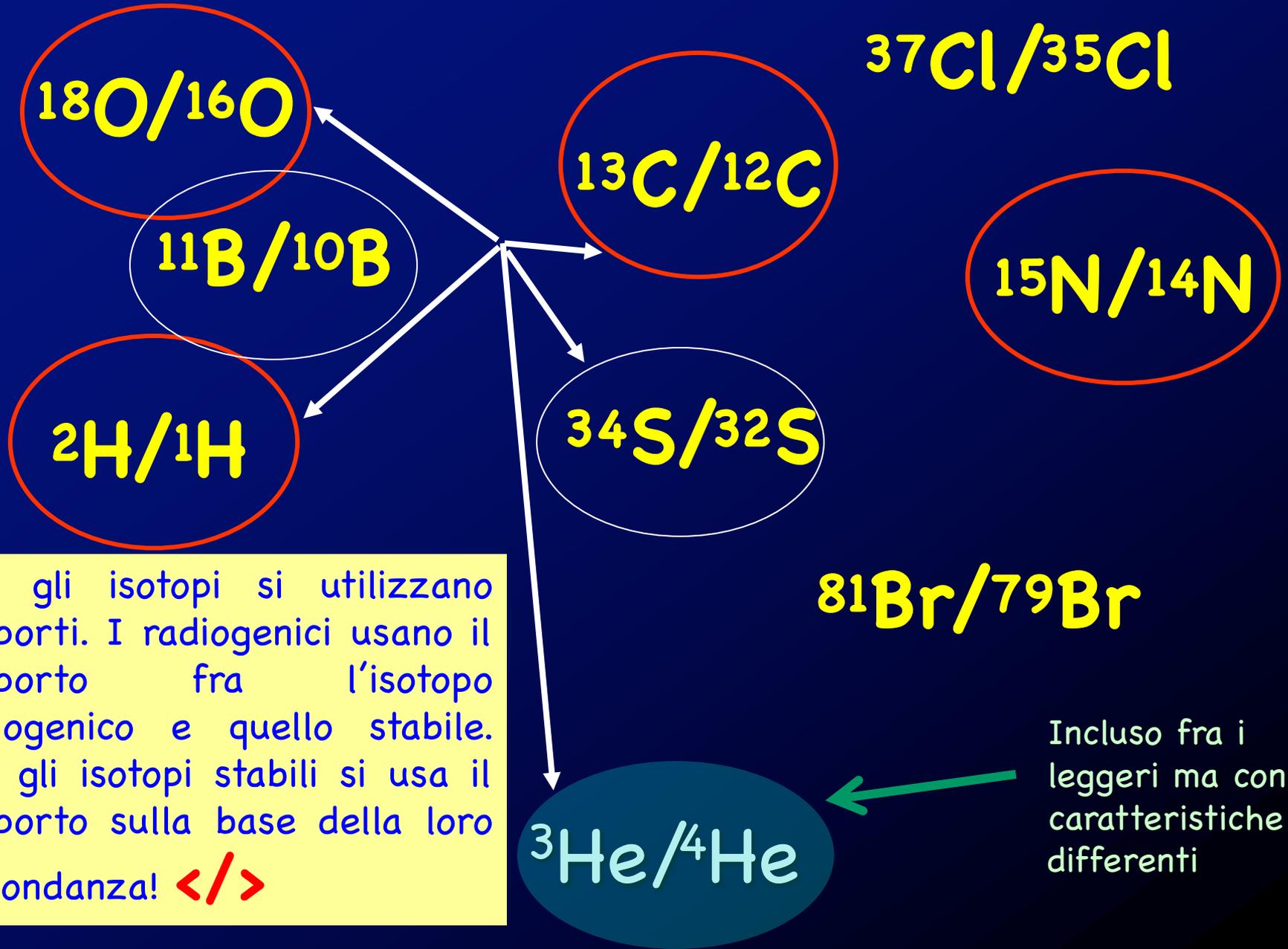
Gli isotopi leggeri sono più reattivi di quelli pesanti

Gli isotopi leggeri sono più facilmente persi per diffusione o evaporazione

Ad alte temperature, gli isotopi leggeri sono preferenzialmente persi

I sistemi biologici frazionano gli isotopi leggeri

I sistemi di studio principali sono:



Per gli isotopi si utilizzano rapporti. I radiogenici usano il rapporto fra l'isotopo radiogenico e quello stabile. Per gli isotopi stabili si usa il rapporto sulla base della loro abbondanza! </>

Incluso fra i leggeri ma con caratteristiche differenti

# Frazionamento isotopico, PERCHE'?

## Differenze di massa in %

Isotopes	Mass Difference
H, D	99.8%
$^{12}\text{C}$ , $^{13}\text{C}$	8.36%
$^{14}\text{N}$ , $^{15}\text{N}$	7.12%
$^{16}\text{O}$ , $^{18}\text{O}$	12.5%
$^{32}\text{S}$ , $^{34}\text{S}$	6.24%
$^{235}\text{U}$ , $^{238}\text{U}$	1.3%
$^{206}\text{Pb}$ , $^{207}\text{Pb}$	0.49%

Frazionamento

Non frazionati

## Gli isotopi stabili (leggeri)

- Hanno un numero di massa relativamente basso: variazioni isotopiche mass-dependent nelle matrici geologiche;
- Differenze di massa significative tra isotopi rari (pesanti) e abbondanti (leggeri).
- Questi elementi hanno legami chimici con alto carattere covalente.
- Questi elementi possono avere più di uno stato di ossidazione (C, N, S), formano molti composti e sono importanti costituenti di solidi e liquidi naturali;
- Le abbondanze dell'elemento e dell'isotopo raro sono sufficientemente alte per avere determinazioni precise dei rapporti isotopici per spettrometria di massa.

## Nelle Scienze della Terra

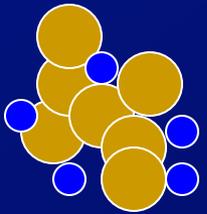
Termometria: temperatura di formazione delle rocce, dei minerali e dei sistemi gassosi sono determinati sulla base dei frazionamenti  $f(T)$  dei rapporti isotopici di 2 o + fasi cogenetiche. La termometria degli isotopi stabili gioca un ruolo fondamentale nella paleoclimatologia;

Traccianti: serbatoi come gli oceani, il mantello, le acque meteoriche e la sost. org. hanno delle distinte signature isotopiche che possono essere usate per tracciare l'origine di rocce, fluidi, piante, contaminanti e cibi. I rapporti isotopici sono anche usati come *biomarker*.

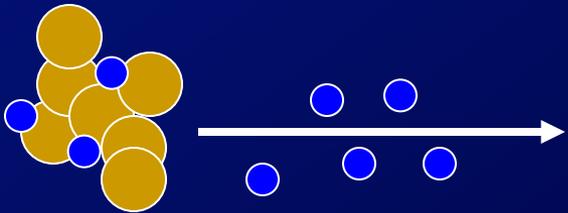
Meccanismi di reazione: è possibile effettuare la distinzione fra diffusione e cristallizzazione, sistemi chiusi e aperti, processi biogenici e termogenici e vari *pathway* metabolici.

Paleoclimatologia: i rapporti isotopici di minerali e fluidi e inclusioni di gas preservano le informazioni sulle condizioni del passato: ossa, selci, gas nei ghiacciai, carbonati, ambra, carbone, ecc.

# Isotopi Stabili



- $^{16}\text{O}$  (Leggero)
- $^{18}\text{O}$  (Pesante)



Frazionamento

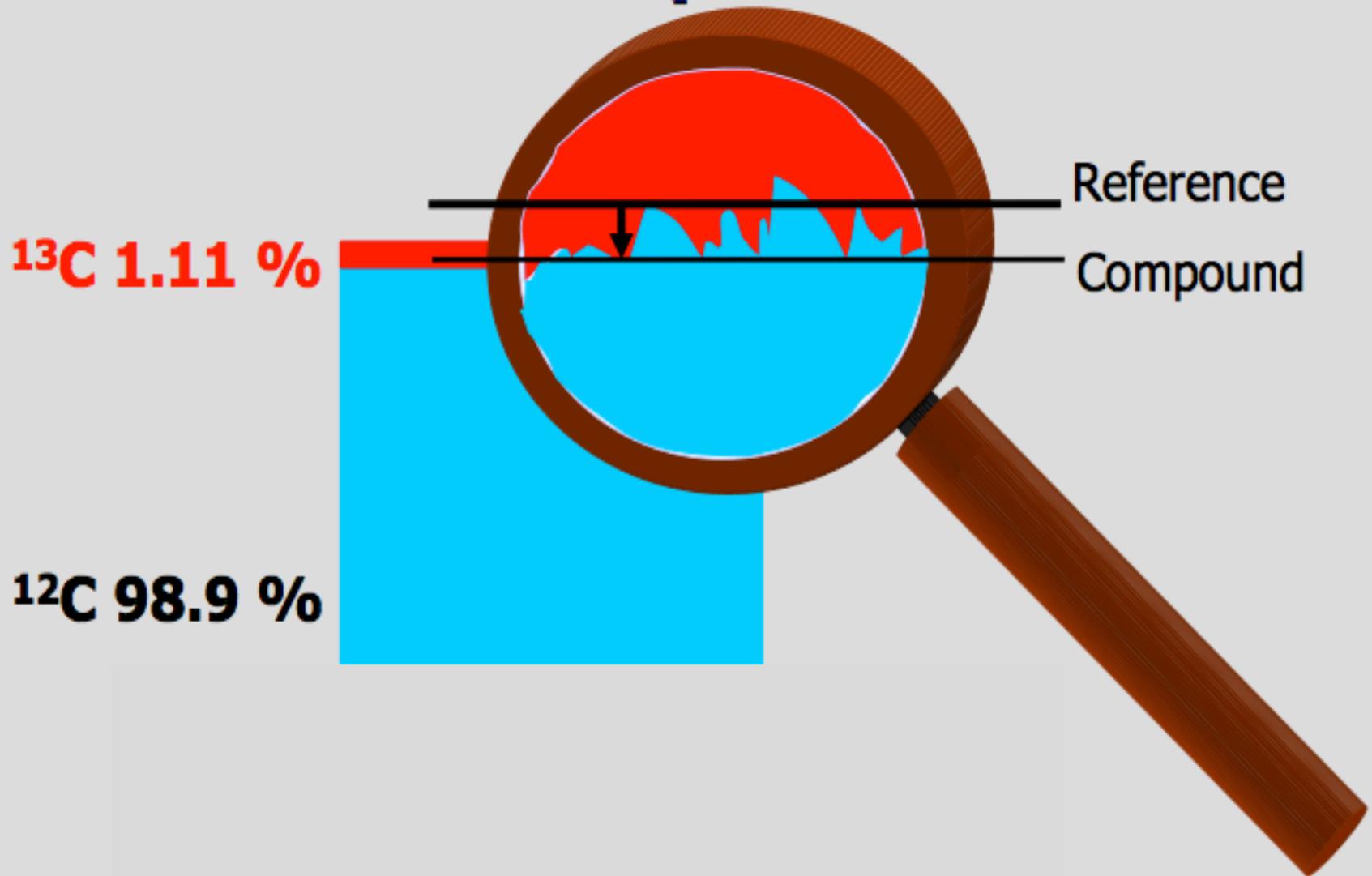
*Processi chimici e biologici differenziano gli isotopi leggeri da quelli pesanti*

**Variazione nel valore  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$**

# Frazionamento isotopico

- Il frazionamento porta a variazioni nelle abbondanze naturali dei vari isotopi stabili che vengono espressi come differenza nel rapporto isotopico, R:
- **SEMPRE:**  $R = \text{Isotopo pesante} / \text{Isotopo leggero}$
- **CIOE':**  $R = \text{Isotopo raro} / \text{Isotopo abbondante}$
- e.g.  $D/H$ ,  $^{13}C/^{12}C$ ,  $^{15}N/^{14}N$ ,  $^{18}O/^{16}O$ ,  $^{34}S/^{32}S$

# Natural Isotope Variation



# Composizione isotopica degli standard primari

- Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW)  $D/H=1.56 \times 10^{-4}$   
Hagemann et al., 1970
- Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW)  $^{18}O/^{16}O=12.00 \times 10^{-3}$   
Baertschi, 1976
- Pee Dee Belemnite (PDB) (original supply exhausted)  $^{18}O/^{16}O=20.67 \times 10^{-4}$   
calculated using  $\delta^{18}O_{VSMOW} = 30.91$
- Pee Dee Belemnite (PDB) (original supply exhausted)  $^{13}C/^{12}C=11.23 \times 10^{-3}$   
Craig, 1957
- Air, NBS-14  $^{15}N/^{14}N=36.76 \times 10^{-4}$   
Junk and Svec, 1958
- Canon Diablo Troilite  $^{34}S/^{32}S=44.99 \times 10^{-3}$   
Thode et al., 1961

## •La notazione $\delta$

R (e.g.  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ) non è molto utile poichè i valori assoluti sono molto bassi ( $^2\text{H}/^1\text{H}$  medio  $\sim 0.00015$ ) e la variazione è molto piccola ( $^2\text{H}/^1\text{H}$  varia da 0.00004 - 0.00018).

In pratica, le misure degli isotopi stabili sono effettuate per conteggio elettronico, confrontando le intensità con uno standard noto

Quindi, si usa la notazione  $\delta$ :

$$\delta^x\text{Z}\text{‰} = \frac{(^x\text{Z}/^y\text{Z}_{\text{(Sample)}} - ^x\text{Z}/^y\text{Z}_{\text{(standard)}})}{(^x\text{Z}/^y\text{Z}_{\text{(standard)}})} * 1000$$

E si scrive  $\delta\text{D}$  ( $\delta^2\text{H}$ ),  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  etc.

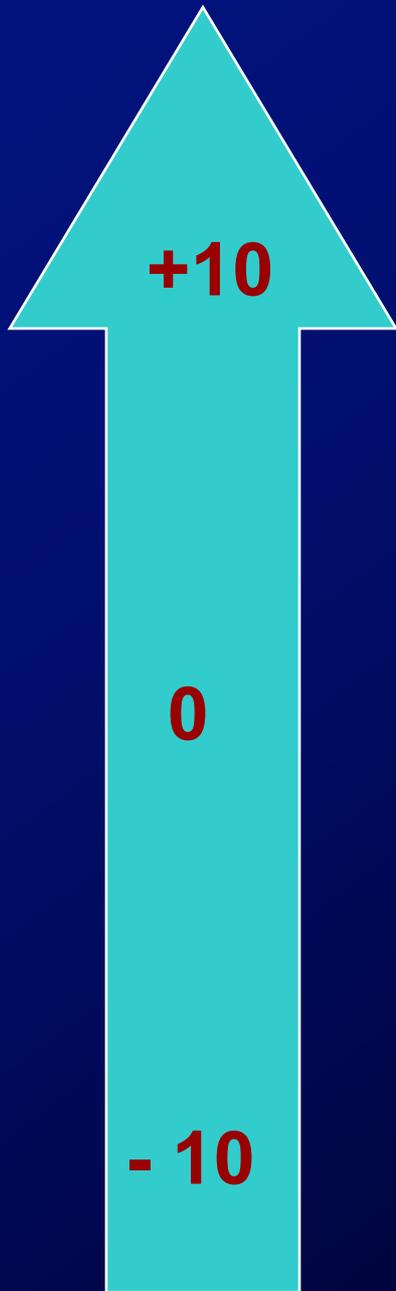
Table 1-1 The stable environmental isotopes

<i>Isotope</i>	<i>Ratio</i>	<i>% natural abundance</i>	<i>Reference (abundance ratio)</i>	<i>Commonly measured phases</i>
→ <sup>2</sup> H	<sup>2</sup> H/ <sup>1</sup> H	0.015	VSMOW (1.5575 · 10 <sup>-4</sup> )	H <sub>2</sub> O, CH <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , OH <sup>-</sup> minerals
<sup>3</sup> He	<sup>3</sup> He/ <sup>4</sup> He	0.000138	Atmospheric He (1.3 · 10 <sup>-6</sup> )	He in water or gas, crustal fluids, basalt
<sup>6</sup> Li	<sup>6</sup> Li/ <sup>7</sup> Li	7.5	L-SVEC (8.32 · 10 <sup>-2</sup> )	Saline waters, rocks
<sup>11</sup> B	<sup>11</sup> B/ <sup>10</sup> B	80.1	NBS 951 (4.04362)	Saline waters, clays, borate, rocks
→ <sup>13</sup> C	<sup>13</sup> C/ <sup>12</sup> C	1.11	VPDB (1.1237 · 10 <sup>-2</sup> )	CO <sub>2</sub> , carbonate, DIC, CH <sub>4</sub> , organics
→ <sup>15</sup> N	<sup>15</sup> N/ <sup>14</sup> N	0.366	AIR N <sub>2</sub> (3.677 · 10 <sup>-3</sup> )	N <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , N-organics
→ <sup>18</sup> O	<sup>18</sup> O/ <sup>16</sup> O	0.204	VSMOW (2.0052 · 10 <sup>-3</sup> ) VPDB (2.0672 · 10 <sup>-3</sup> )	H <sub>2</sub> O, CH <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , sulphates, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , carbonates, silicates, OH <sup>-</sup> minerals
→ <sup>34</sup> S	<sup>34</sup> S/ <sup>32</sup> S	4.21	CDT (4.5005 · 10 <sup>-2</sup> )	Sulphates, sulphides, H <sub>2</sub> S, S-organics
<sup>37</sup> Cl	<sup>37</sup> Cl/ <sup>35</sup> Cl	24.23	SMOC (0.324)	Saline waters, rocks, evaporites, solvents
<sup>81</sup> Br	<sup>81</sup> Br/ <sup>79</sup> Br	49.31	SMOB	Developmental for saline waters
<sup>87</sup> Sr	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	<sup>87</sup> Sr = 7.0 <sup>86</sup> Sr = 9.86	Absolute ratio measured	Water, carbonates, sulphates, feldspar

$$\delta^{18}\text{O} = \left[ \frac{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{sample}} - {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{V-SMOW}}}{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{V-SMOW}}} \right] \times 1000 [\text{‰}]$$

I.A.E.A = International Atomic Energy Agency

$\delta$  [‰]



Più positivo

Più ricco in  
ISOTOPI PESANTI

Più negativo

Più ricco in  
ISOTOPI LEGGERI

## **II FRAZIONAMENTO ISOTOPICO**

La comprensione dei processi che portano alla separazione o all'arricchimento di un isotopo rispetto ad un altro sulla base delle loro masse e il relativo comportamento geochimico permette di determinare e talvolta quantificare i processi avvenuti durante la formazione o l'evoluzione di un fluido vulcanico/geotermico o di una roccia. Il frazionamento isotopico avviene secondo tre modalità principali.

**REAZIONI DI SCAMBIO ISOTOPICO**

**PROCESSI CINETICI**

**PROCESSI FISICO-CHIMICI**

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

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

$$\delta^{18}\text{O} = \left[ \frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{sample}} - ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{V-SMOW}}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{V-SMOW}}} \right] \times 1000 \text{ [‰]}$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} = 0 \text{ ‰}$$

$$\delta^2\text{H}_{\text{V-SMOW}} = 0 \text{ ‰}$$

**Acqua oceanica**

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = 0 \text{ ‰}$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} = 0 \text{ ‰}$$

**Rostro della Belemnitella Americana della  
Pee Dee Formation (North Carolina)**

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = 0 \text{ ‰}$$

**Canyon Diablo Troilite**

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}} = 0 \text{ ‰}$$

**Aria**

# Frazionamento isotopico

## Reazioni di scambio isotopico (equilibrio)



## Processi fisico-chimici

Le differenze di massa fanno sì che gli isotopi stabili si comportino diversamente nei processi chimico-fisici. Per esempio, la molecola  $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$  è molto più pesante di quella  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$  e sarà preferenzialmente arricchita nella fase liquida rispetto a quella vapore durante l'evaporazione

## Processi cinetici (non-equilibrio)



Il tasso di reazione verso dx è accelerato e la possibilità di mixing verso sx diminuisce

Rimozione di prodotti (vapore da bacini in evaporazione, i.e. oceano, lago, fiume)

Variazioni in temperatura

# REAZIONI DI SCAMBIO ISOTOPICO

Il frazionamento isotopico è controllato dalle forze di legame e segue la regola generale per la quale gli isotopi leggeri tendono a formare legami più deboli di quelli pesanti.

Ciò implica che abbiamo un frazionamento (ripartizione) dell'isotopo pesante rispetto a quello leggero fra fasi coesistenti (solidi, liquidi e gas). Il frazionamento è funzione della temperatura





All'equilibrio:

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

Se  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  non discriminassero fra  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$ , allora  $K$  dovrebbe essere uguale all'unità ( $K = 1.00$ ). Tuttavia, a  $25^\circ\text{C}$ ,  $K = 1.0412$ , i.e.  $\text{CO}_2$  preferisce  $^{18}\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  preferisce  $^{16}\text{O}$ . Questa preferenza è piccola, ma grande abbastanza da causare un frazionamento isotopico.

## Perchè $K \neq 1$ ?

Perchè  $^{18}\text{O}$  forma un legame covalente più forte con  $\text{C}$  rispetto a quello che forma con  $^{16}\text{O}$ .

La Regola di Bigeleisen (1965) - L'isotopo più pesante va preferenzialmente nel composto con il legame più forte.

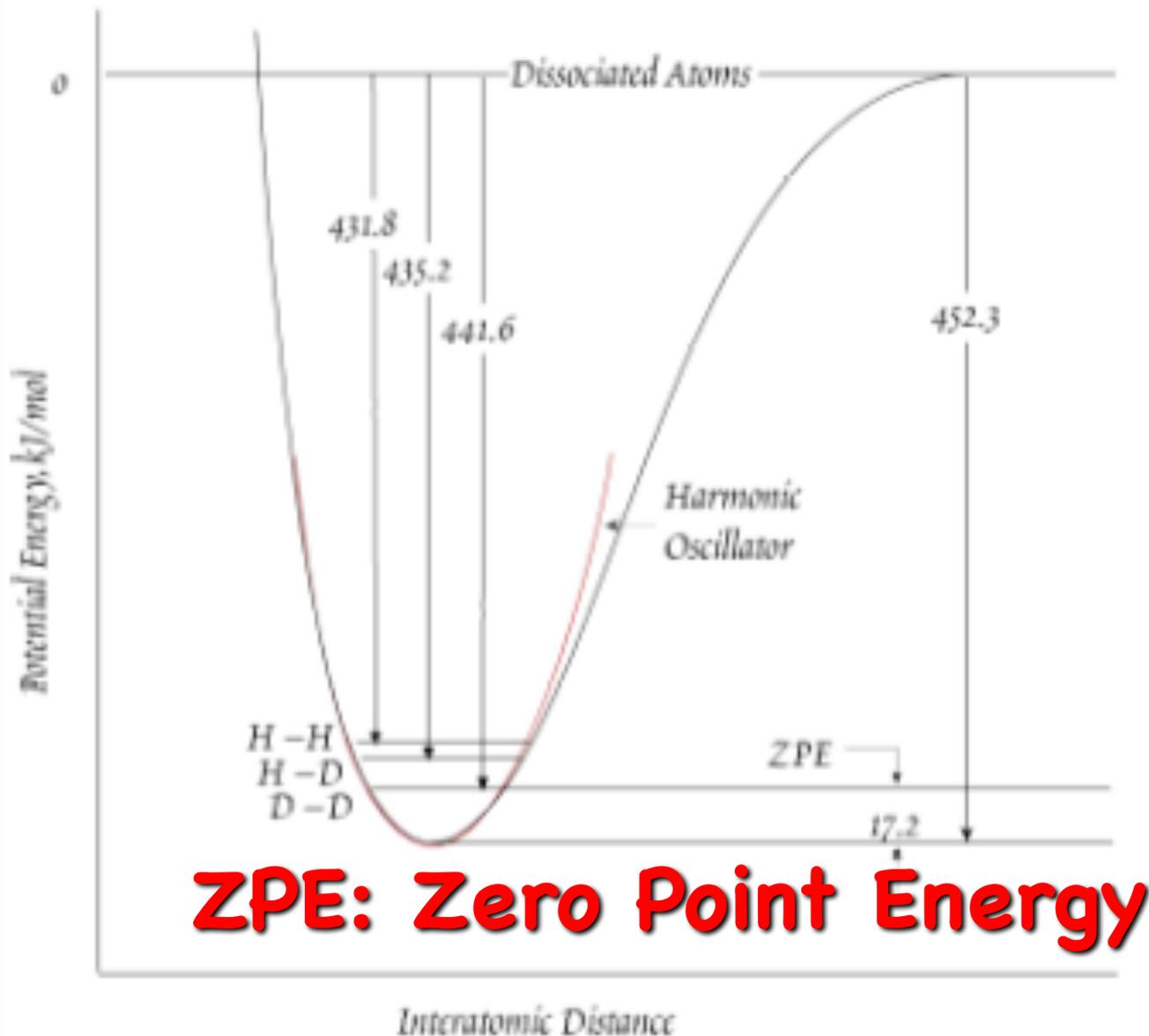


Figure 26.1. Energy-level diagram for the hydrogen atom. Fundamental vibration frequencies are  $4405\text{ cm}^{-1}$  for  $\text{H}_2$ ,  $3817\text{ cm}^{-1}$  for  $\text{HD}$ , and  $3119\text{ cm}^{-1}$  for  $\text{D}_2$ . The zero-point energy of  $\text{H}_2$  is greater than that for  $\text{HD}$  which is greater than that for  $\text{D}_2$ . From O'Neil (1986).

# Frazionamento isotopico

- 1) Gli isotopi di un elemento hanno lo stesso numero e la stessa distribuzione di elettroni, quindi subiscono la stessa tipologia di reazioni chimiche e fisiche.
- 2) Le differenze di massa possono tuttavia influenzare il tasso o l'estensione di una reazione chimica o fisica o portare ad una ripartizione isotopica differente fra le fasi presenti in un determinato sistema.
- 3) Questo "sorting" isotopico durante le reazioni chimiche, fisiche e biologiche è chiamato "frazionamento"

# Meccanismi di frazionamento

- **Frazionamento isotopico all'equilibrio** – È guidato principalmente da differenze nelle energie vibrazionali delle molecole e in cristalli contenenti nuclidi con differenti masse.
- **Frazionamento isotopico cinetico** – Avviene in reazioni multiple, unidirezionali o incomplete a causa delle differenze nei tassi di reazione delle molecole o nuclidi contenenti differenti masse.

# PROCESSI CINETICI

Gli organismi viventi preferiscono gli isotopi leggeri, in quanto sono più facili da essere metabolizzati!

I legami che coinvolgono isotopi "leggeri" si rompono più facilmente

Riduzione dei solfati:



- Questa reazione a 25 ° C, è favorita termodinamicamente ma è lenta in assenza di batteri.
- La reazione non è all'equilibrio ed abbiamo un forte frazionamento isotopico fra lo zolfo del solfato e quello del solfuro quando sono coinvolti batteri.

La causa più importante che sta alla base del frazionamento degli isotopi dello Zolfo è il metabolismo dei batteri *Desulfovibrio* e *Desulfatomaculum*. Questi batteri abbondano in ambiente anossico per ossidazione della materia organica usando l'ossigeno di  $\text{SO}_4^{2-}$ . Lo ione  $\text{SO}_4^{2-}$  è ridotto a  $\text{H}_2\text{S}$ , che è arricchito in  $^{32}\text{S}$  relativamente al solfato.

$\delta^{34}\text{S}$  nel  $\text{SO}_4$  sarà più positivo rispetto a quello del  $\text{H}_2\text{S}$ ;  
L'ambiente riducente prediligerà l'isotopo più leggero

● Per esempio, la riduzione batterica del solfato dell'acqua di mare a solfuro è il 2% più veloce per l'isotopo leggero rispetto a quello pesante.

## Due implicazioni importanti:

- Sugli effetti cinetici: i “leggeri” formano legami più deboli nei vari composti, cosicchè essi sono più facilmente rotti e quindi reagiscono più facilmente. Quindi, nelle reazioni governate dalla cinetica, gli isotopi più leggeri sono concentrati nei prodotti.
- Ad alte temperature, le costanti di equilibrio isotopiche tendono ad andare verso l'unità, i.e.,  $a T \rightarrow \infty, K \rightarrow 1$ , poichè le differenze di massa sono meno importanti quando le molecole hanno elevate energie cinetiche e vibrazionali.

Esempio:



$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  nel residuale  $\rightarrow$  aumenta

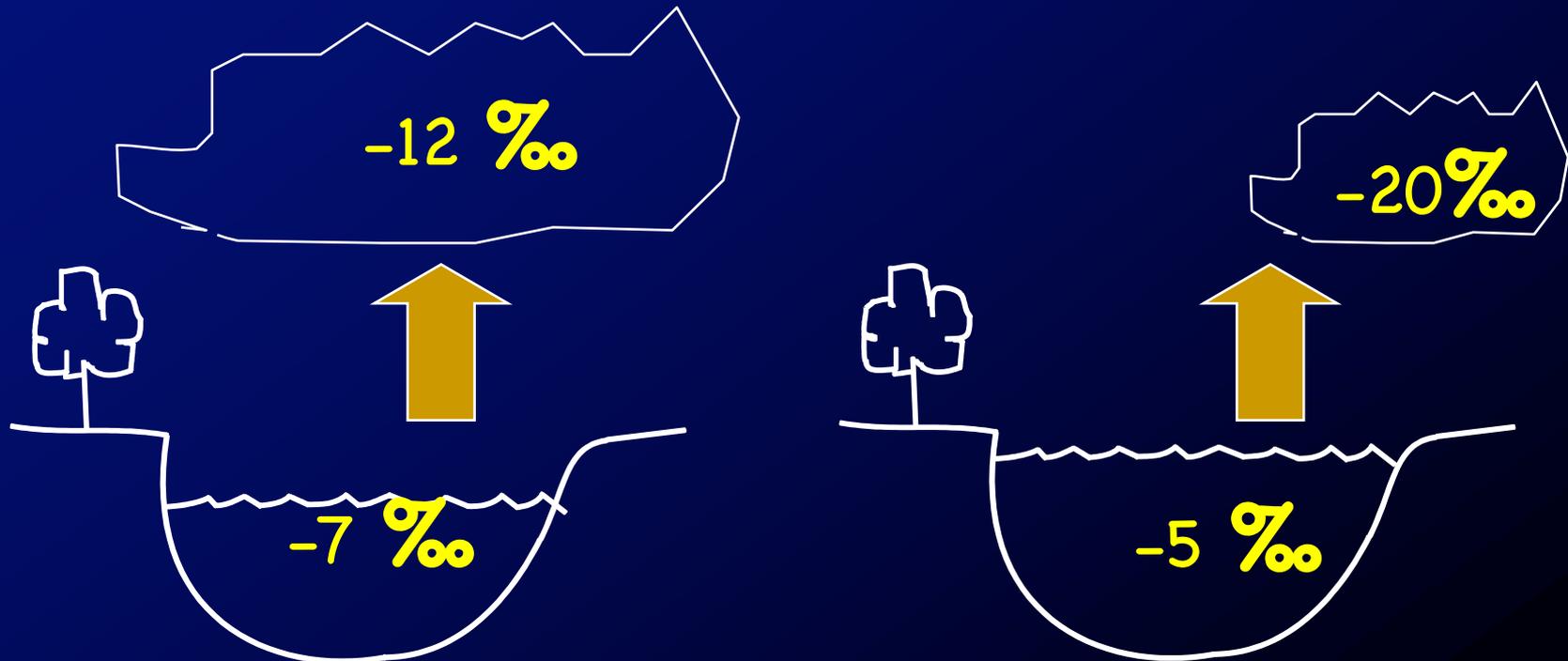
# PROCESSI FISICO-CHIMICI

Sono più spinti a temperature più basse

Un giorno caldo

$\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$

Un giorno freddo



A livello generale, dal momento che più forti sono i legami più si ripartisce preferenzialmente l'isotopo più pesante, avremo che:

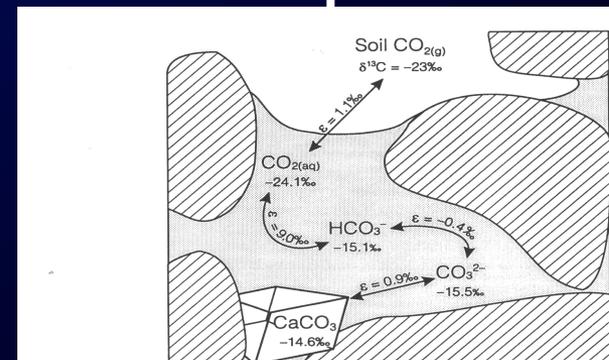
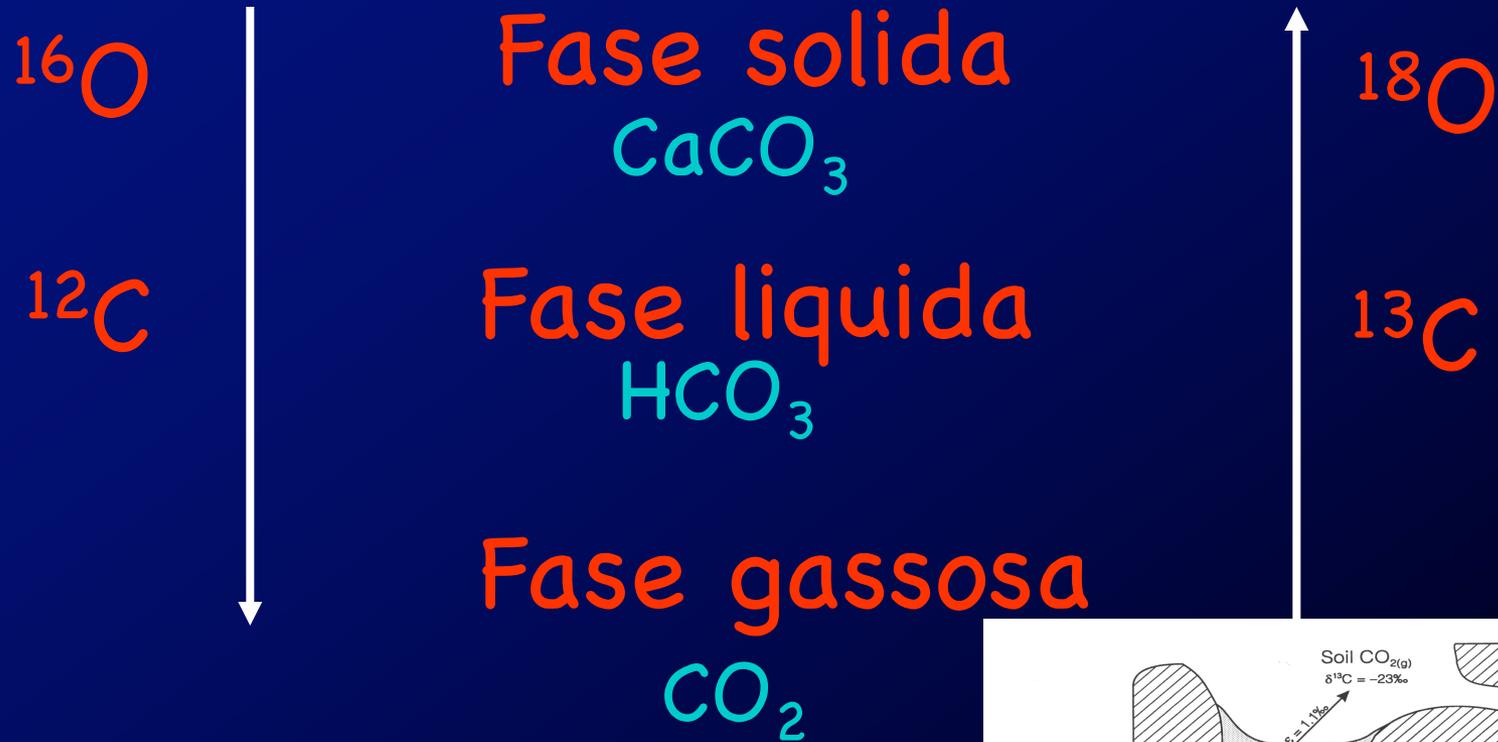


Fig. 5-4 Schematic of fractionation of  $^{13}\text{C}$  during equilibrium exchange of carbon between  $\text{CO}_2$ , DIC and calcite at  $25^\circ\text{C}$ . Conditions of geochemical equilibrium and calcite saturation are assumed for isotopic equilibrium.

# Frazionamento fra fasi

- H in gas:
  - $H_2 < H_2S, CH_4 < NH_3, H_2O$
- C in gas:
  - $CO \cong CH_4 < CO_2 < \text{calcite}$
- H, O in minerali:
  - acqua < ossidi < mica < silicati semplici < calcite < feldspati < quarzo
- minerali con S:
  - solfuri < solfati

# Frazionamento isotopico

Il frazionamento isotopico fra due fasi A e B può essere descritto mediante il fattore di frazionamento

$$\alpha_{A-B} = \frac{\text{rapporto isotopico in A}}{\text{rapporto isotopico in B}}$$

Se consideriamo due fasi coesistenti nello stesso assemblaggio mineralogico, il fattore di frazionamento fra questi due minerali per gli isotopi dell'ossigeno, può essere definito come:



$$\alpha_{\text{qz-magn}} = \frac{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{qz}}}{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{magn}}}$$

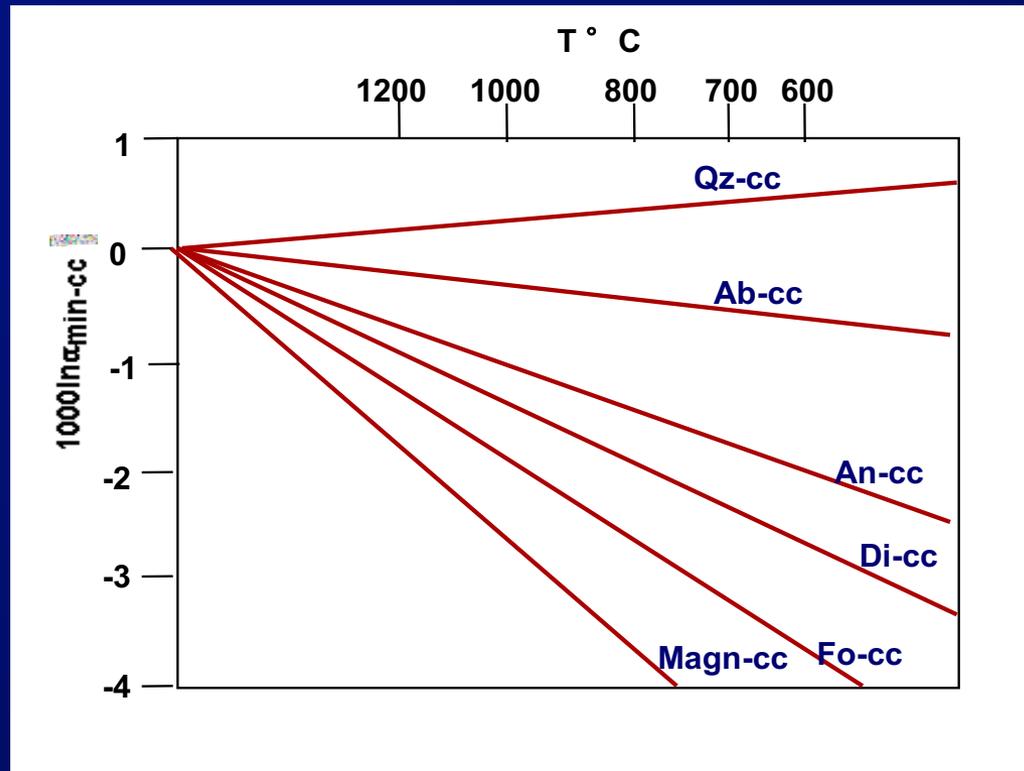
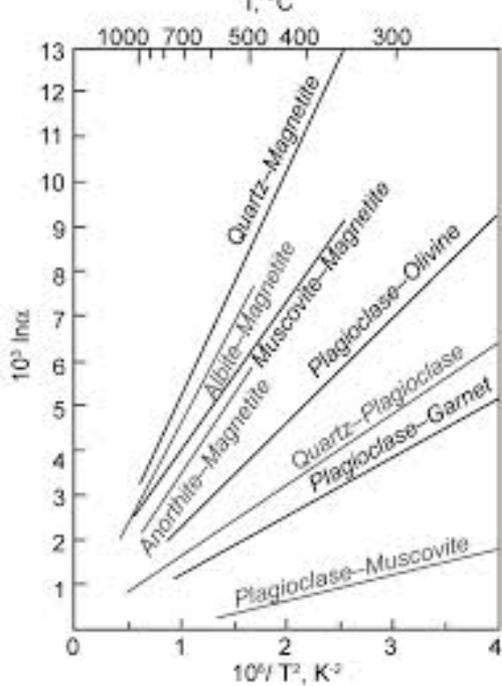


$$\alpha_{\text{qz-magn}} = \frac{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{qz}}}{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{magn}}}$$

Il fattore di frazionamento ha valori prossimi ad 1. Per esempio, a 500 ° C, il fattore di frazionamento fra qz e magn è di 1.009.

Per evitare di trascrivere molti numeri decimali, si utilizza la forma:

$$1000\ln\alpha=9.0$$



Studi sperimentali mostrano una relazione del tipo:

$$1000 \ln \alpha_{\min 1 - \min 2} = A(10^6/T^2) + B$$

dove T è in gradi Kelvin, A e B sono valori costanti determinati dagli studi sperimentali

# Fattori che interessano il segno e la grandezza di $\alpha$

- **Struttura cristallina**

- $^{13}\text{C}$  e  $^{18}\text{O}$  si concentrano in strutture impaccate/ben ordinate
- diamante (+0.4‰ @1000°C; +11.5‰ @0°C) - grafite
- calcite - aragonite (+0.6‰ O; +1.8‰ C @25°C)

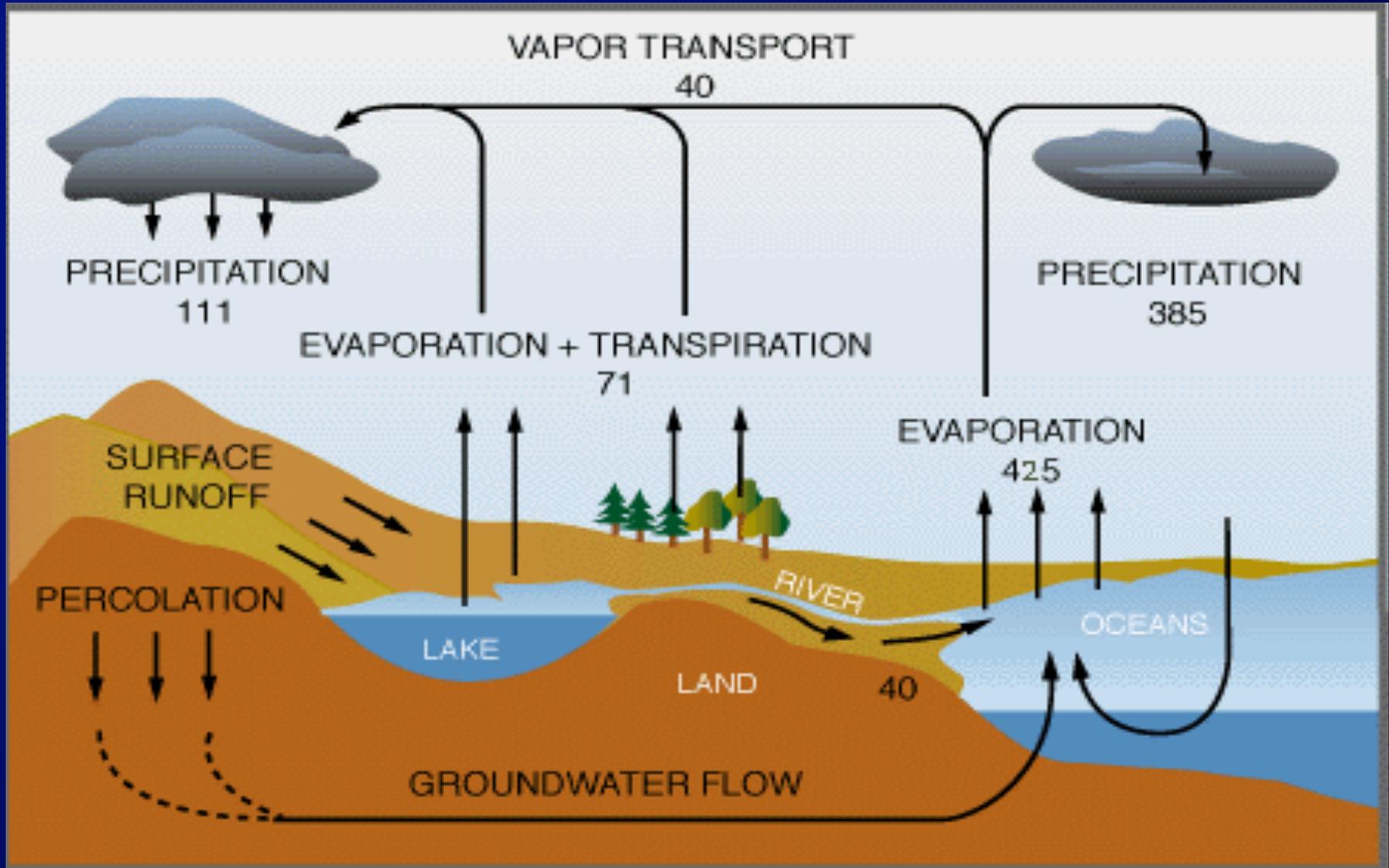
- **Stato di ossidazione**

- L'isotopo più pesante si concentra nella fase più ossidata
- Meccanismo ottimale per generare un frazionamento:
  - magnetite ( $\text{Fe}^{2+}$ , più leggero) vs. hematite ( $\text{Fe}^{3+}$ , più pesante)
  - Solfuri (ridotti, più leggero) vs. solfati (ossidati, più pesanti)

- **Pressione** (effetto minimo nella maggior parte dei casi)

- Variazioni nel volume molare sono estremamente piccole con la sostituzione, quindi, il frazionamento è trascurabile. Alcuni esperimenti recenti hanno documentato dei frazionamenti ad alte pressioni anche se non rilevanti per pressioni crustali.

# Flussi nel Ciclo Idrologico



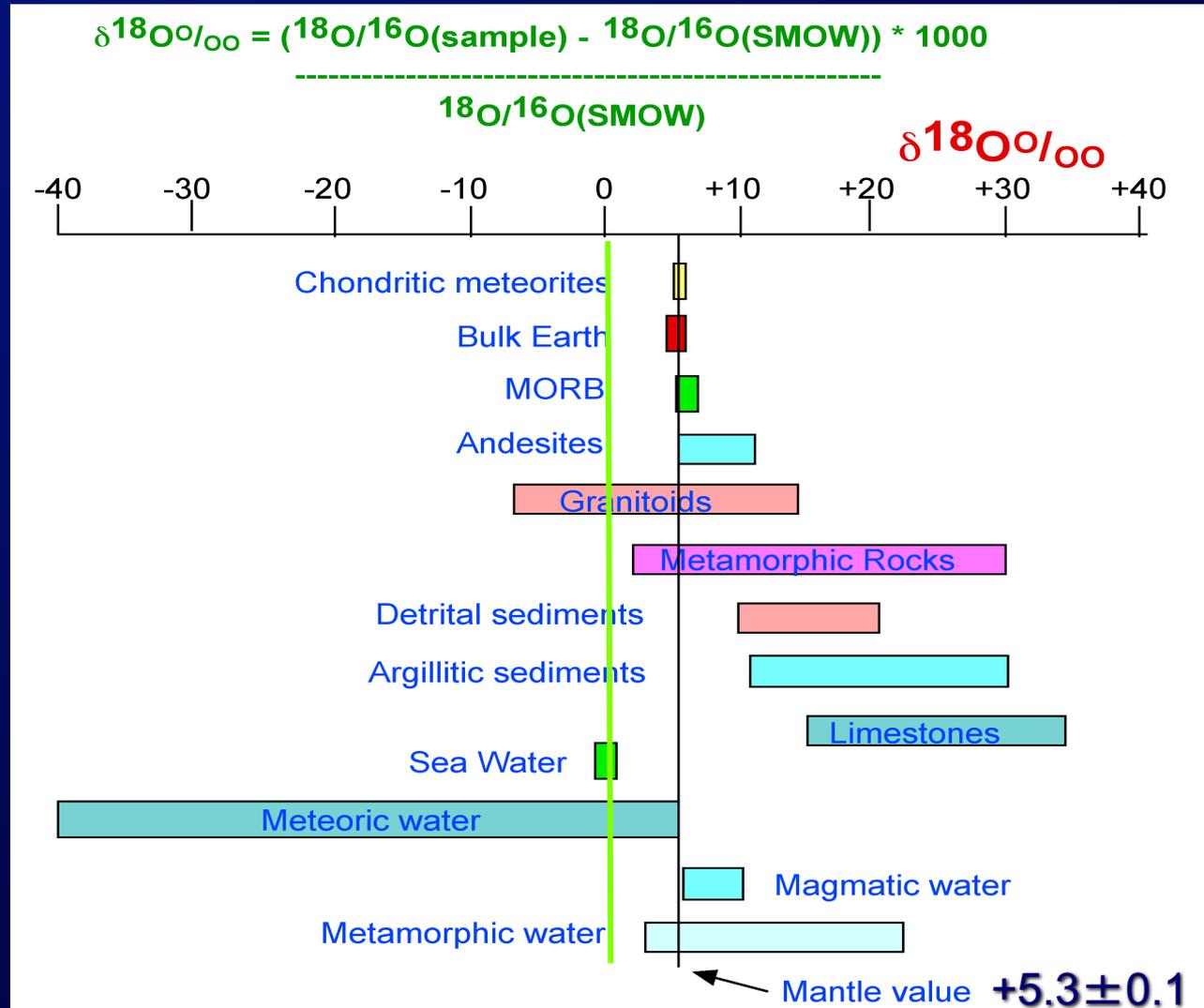
Valori in  $10^3 \text{ km}^3$

$^{16}\text{O}$ : 99.76 %

$^{17}\text{O}$ : 0.04 %

$^{18}\text{O}$ : 0.20 %

# Isotopi dell'Ossigeno



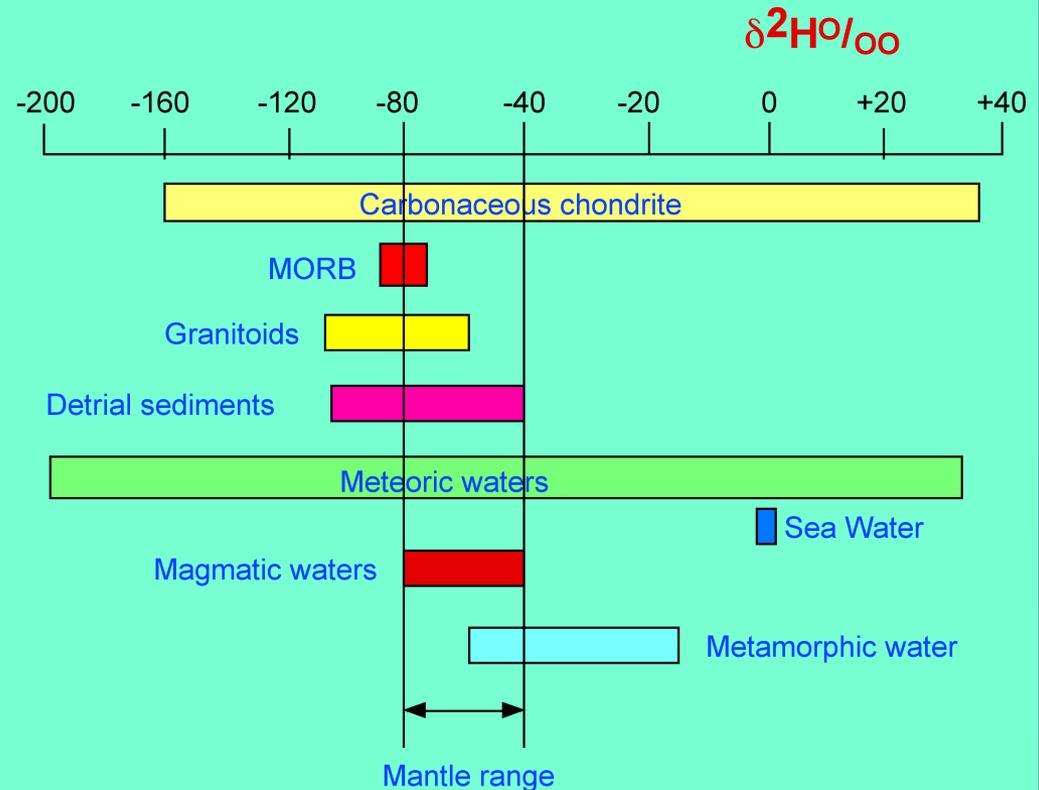
$^1\text{H}$ : 99.98 %

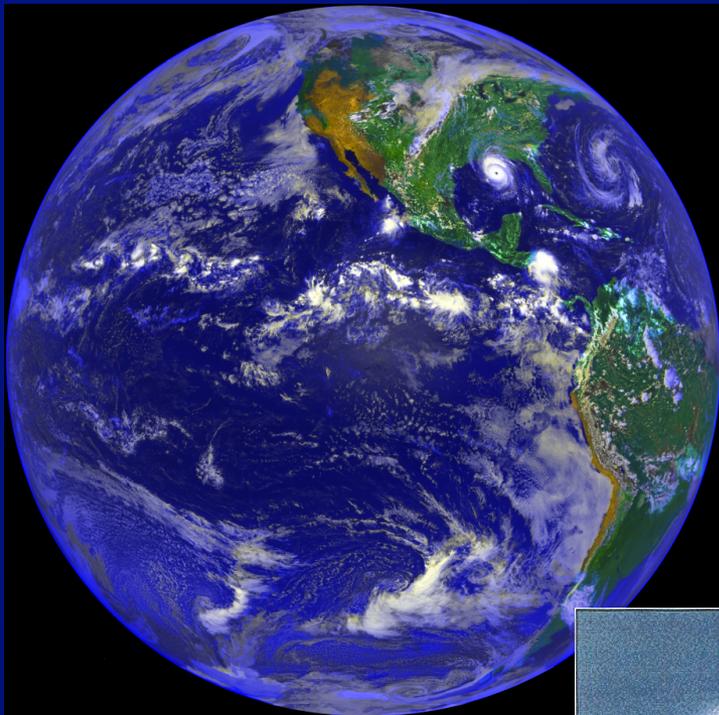
$^2\text{H}$ : 0.02 %

## Isotopi dell'Idrogeno

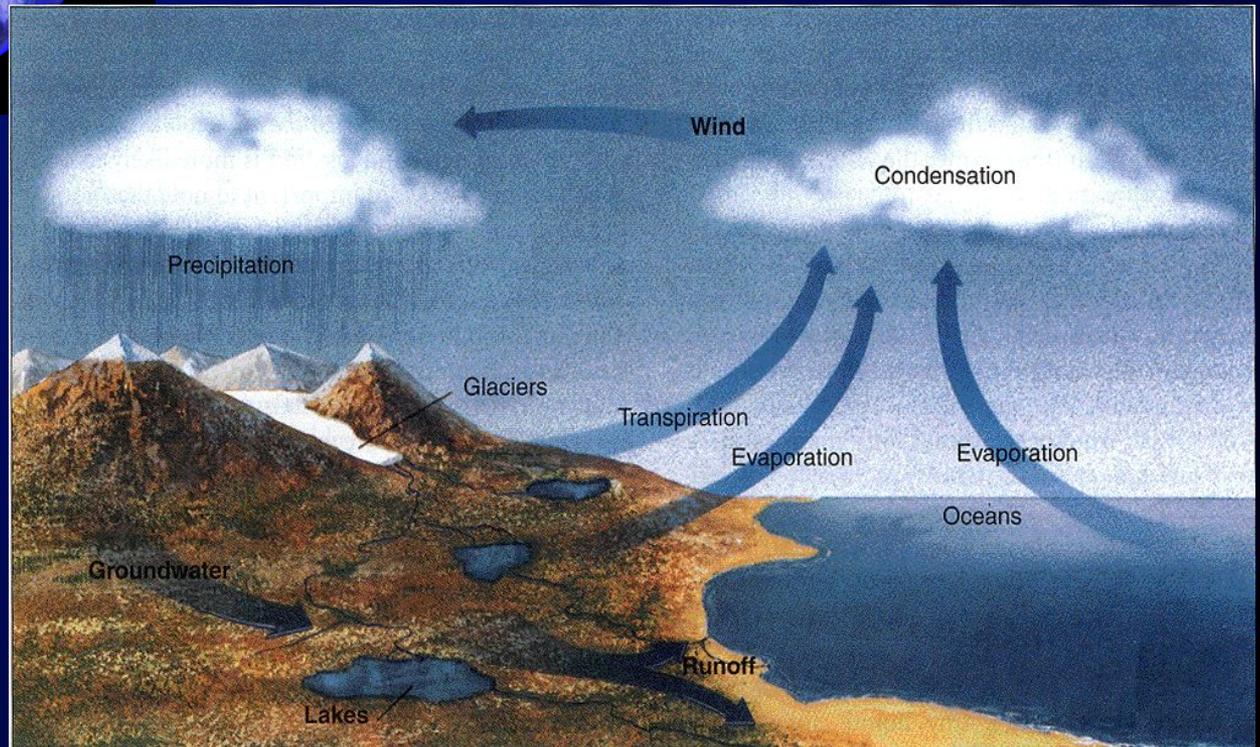
$$\delta^2\text{H}\text{‰} = \frac{(^2\text{H}/^1\text{H}(\text{sample}) - ^2\text{H}/^1\text{H}(\text{SMOW})) * 1000}{^2\text{H}/^1\text{H}(\text{SMOW})}$$

There are other standards commonly used such **SLAP (STANDARD LIGHT ANTARTIC PRECIPITATION, =-428, SMOW)**.





Come variano  $^{18}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}$  ( $\delta^{18}\text{O}$ ) e  $^2\text{H}$ ,  $^1\text{H}$  ( $\delta\text{D}$ ) attraverso questo sistema?



$\delta^{18}\text{O} = 0 \text{ ‰}$

$\delta\text{D} = 0 \text{ ‰}$

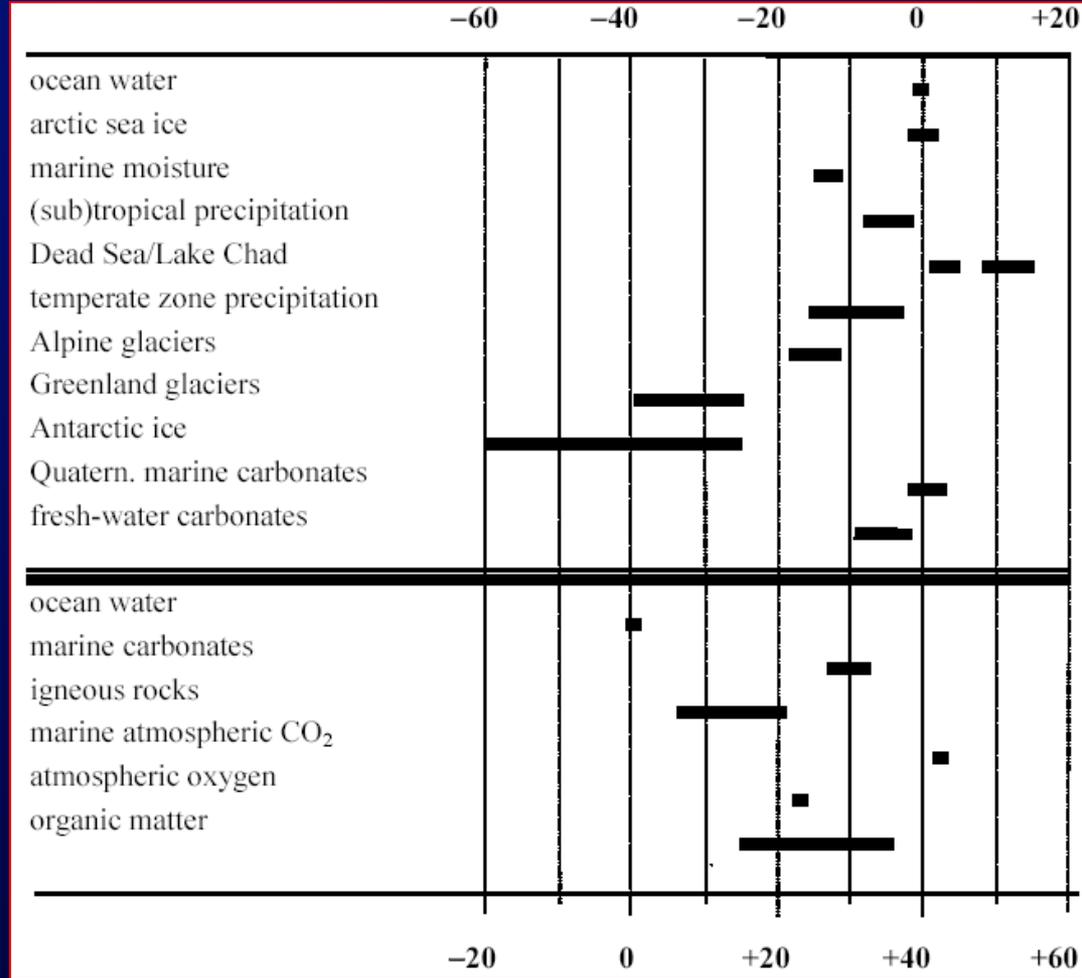
Acqua Oceanica

# Variazioni isotopiche dell'Acqua

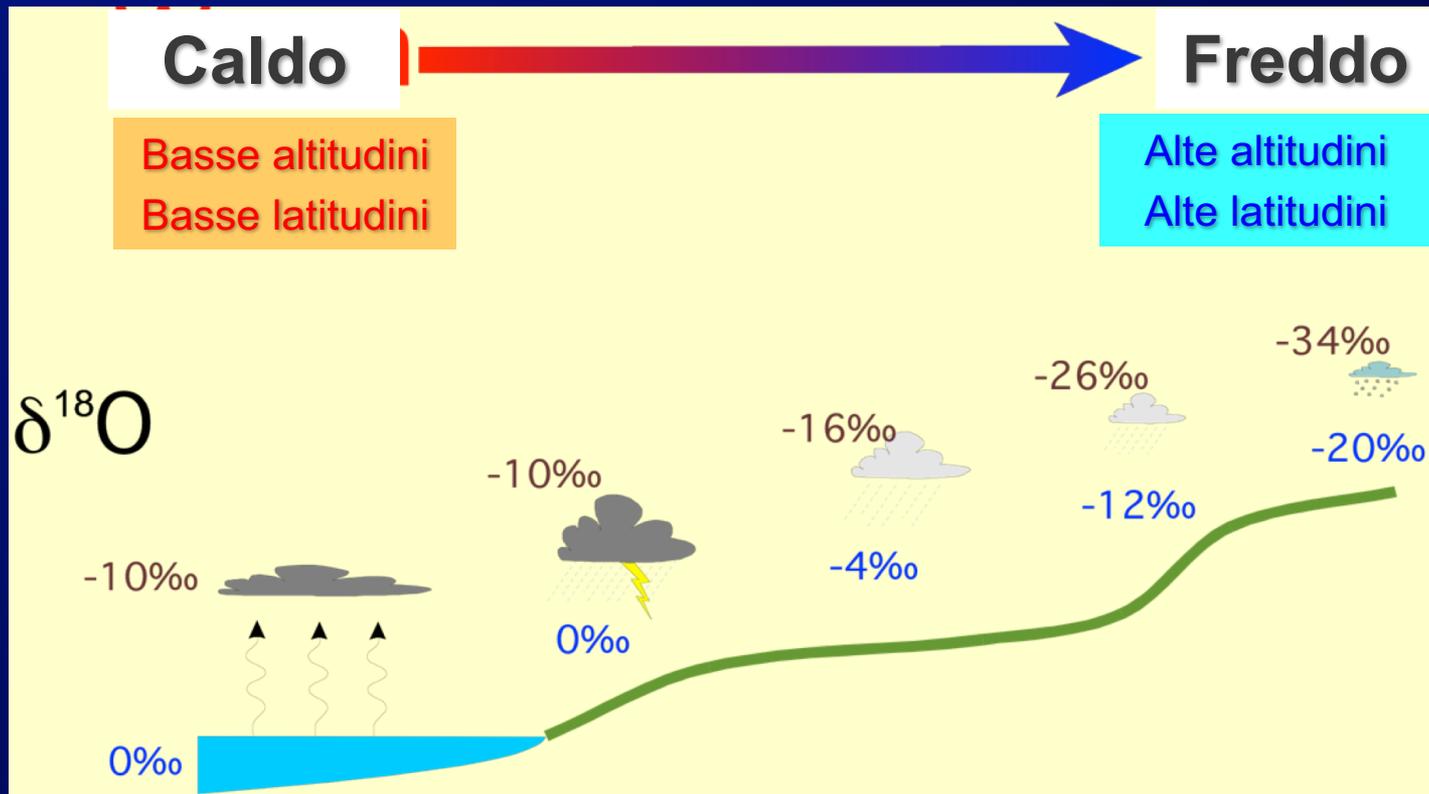
$^{16}\text{O} = 99.76\%$      $^1\text{H} = 99.98\%$   
 $^{17}\text{O} = 0.04\%$      $^2\text{H} = 0.02\%$   
 $^{18}\text{O} = 0.20\%$

Ocean	$\delta^{18}\text{O} = 0 \pm 2\text{‰}$ $\delta\text{D} = 0 \pm 16\text{‰}$
Antartic Ice	$\delta^{18}\text{O} = -7\text{‰}$ $\delta\text{D} = -54\text{‰}$
Lake Chad	$\delta^{18}\text{O} = 20\text{‰}$ $\delta\text{D} = 110\text{‰}$
Dead Sea	$\delta^{18}\text{O} = +4.4\text{‰}$ $\delta\text{D} = 0\text{‰}$

Quali processi spiegano queste variazioni?



# Rainout and Rayleigh Distillation



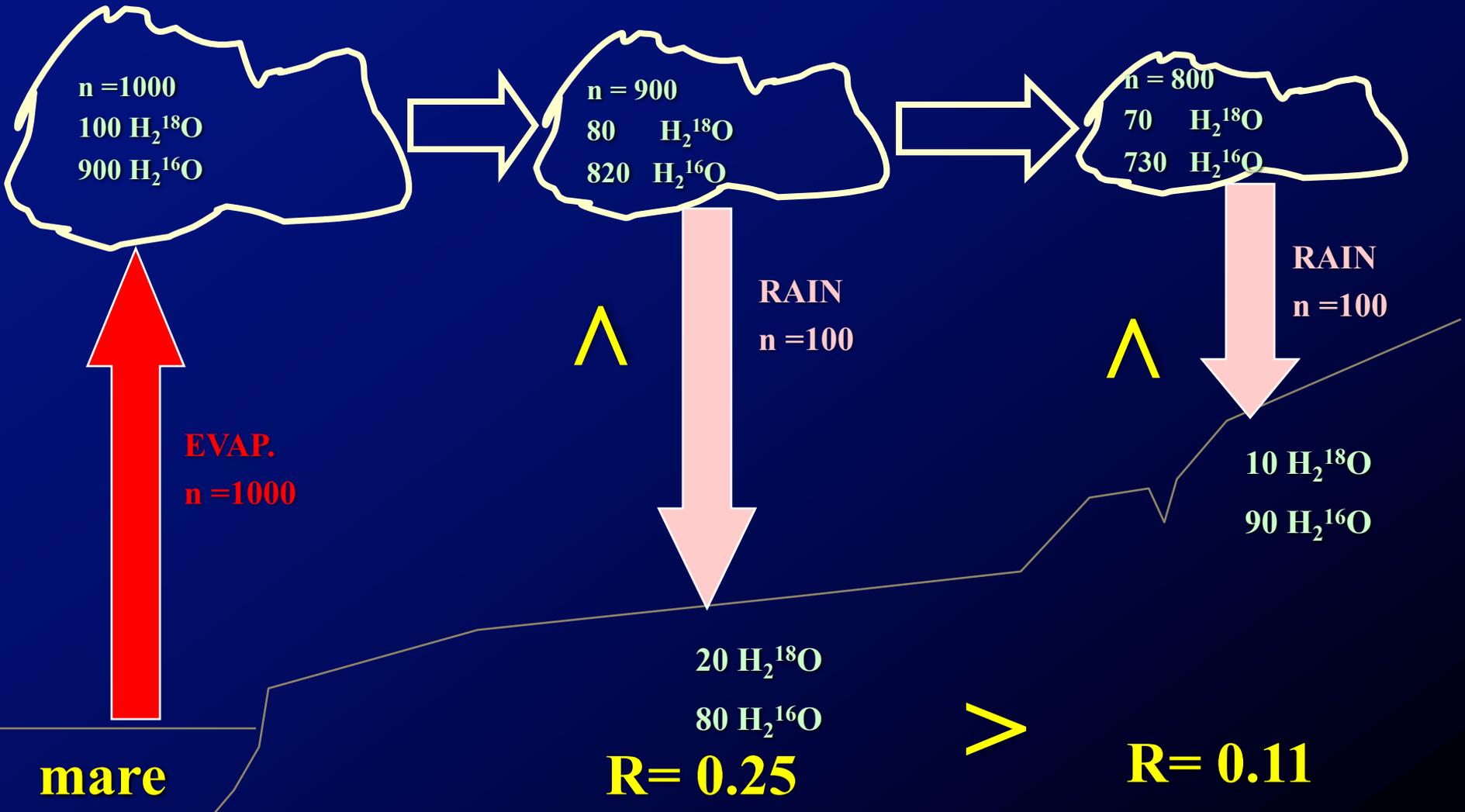
**R= 0.111**

**>**

**R= 0.0975**

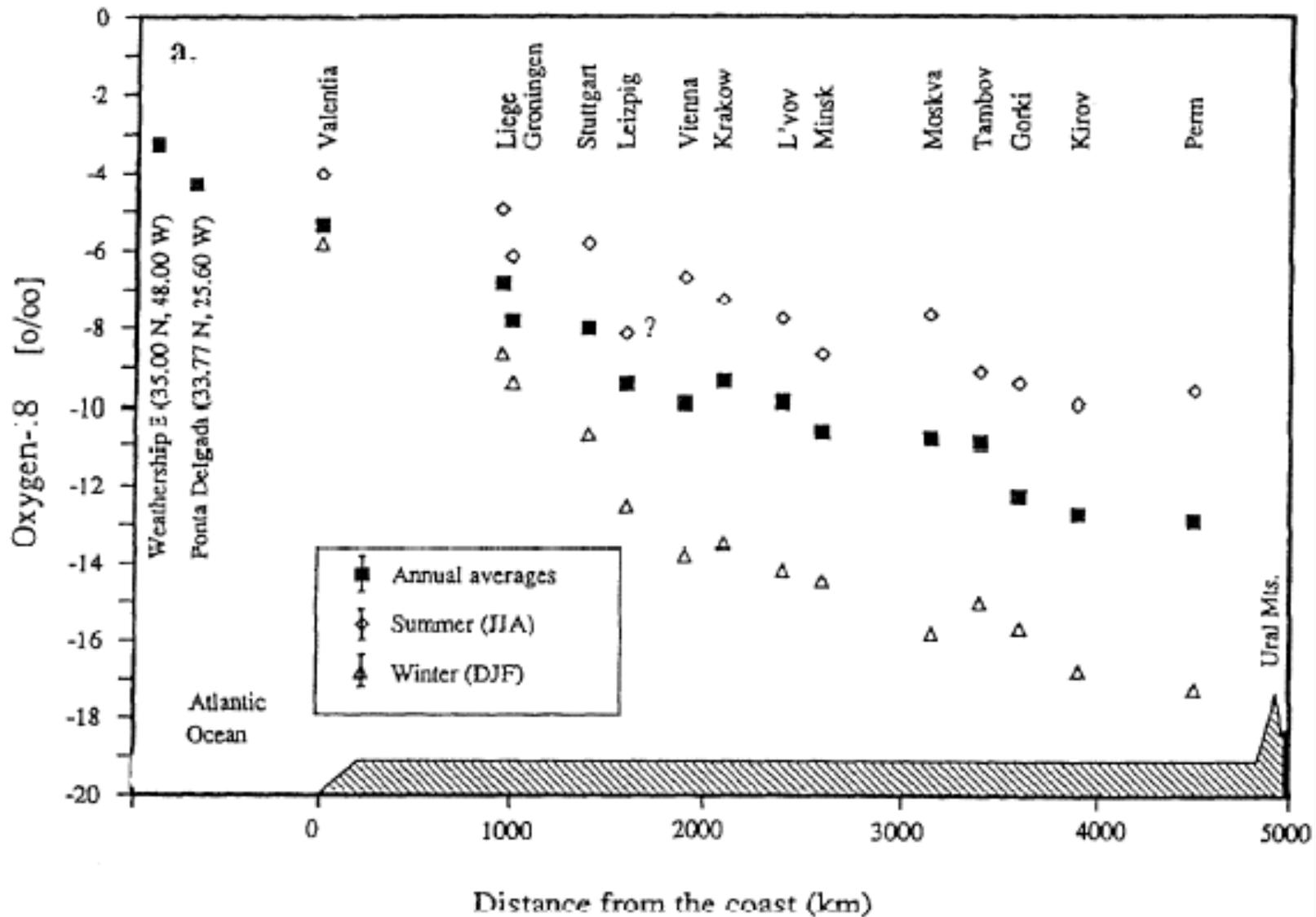
**>**

**R= 0.095**

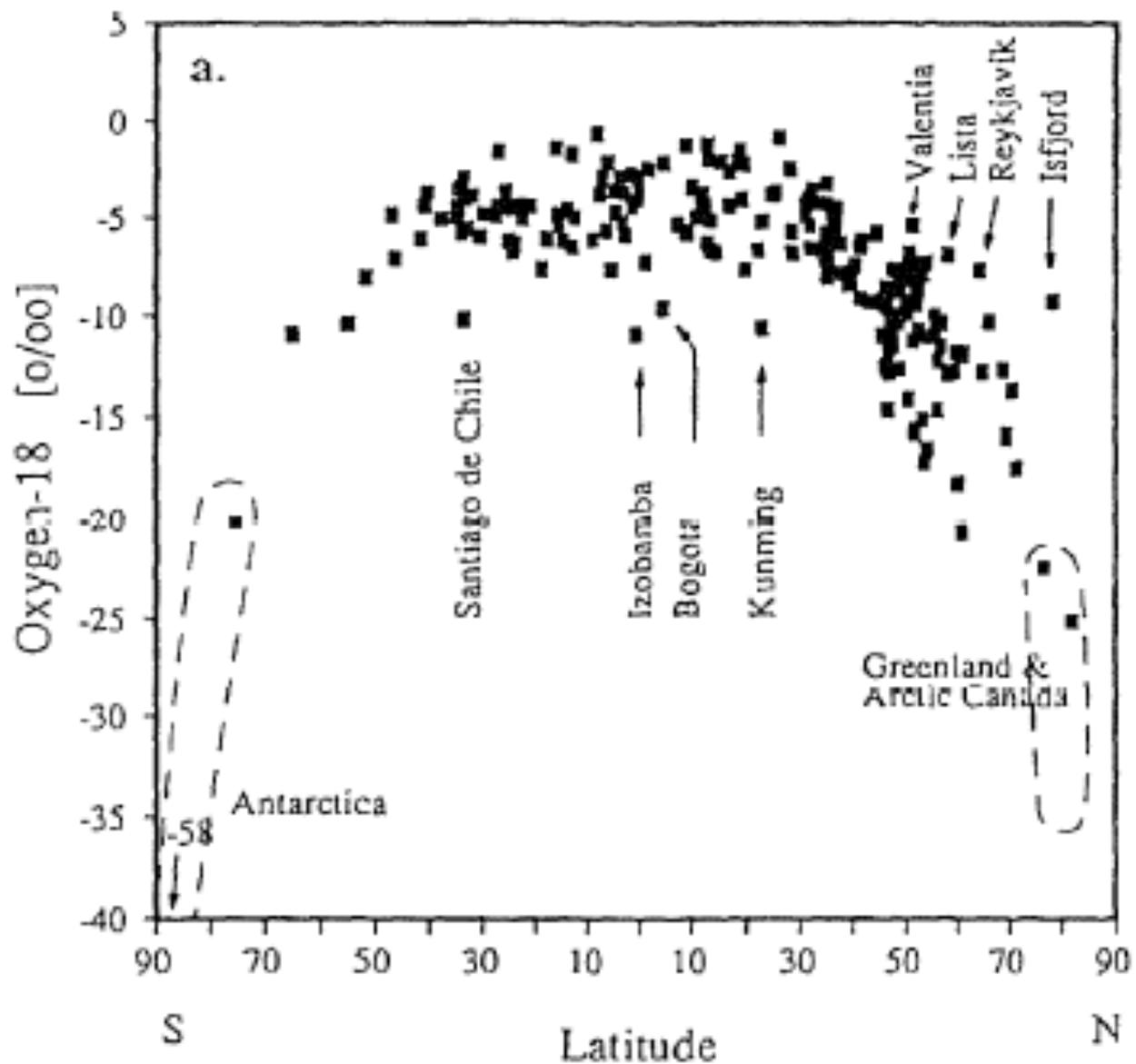


**n** = numero di molecole di  $H_2O$   
**nuvole** = diminuzione del reservoir

# Distanza dalla costa



# Latitude



$$\delta^{18}\text{O} = \left[ \frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{sample}} - ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{V-SMOW}}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{V-SMOW}}} \right] \times 1000 \text{ [‰]}$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} = 0 \text{ ‰}$$

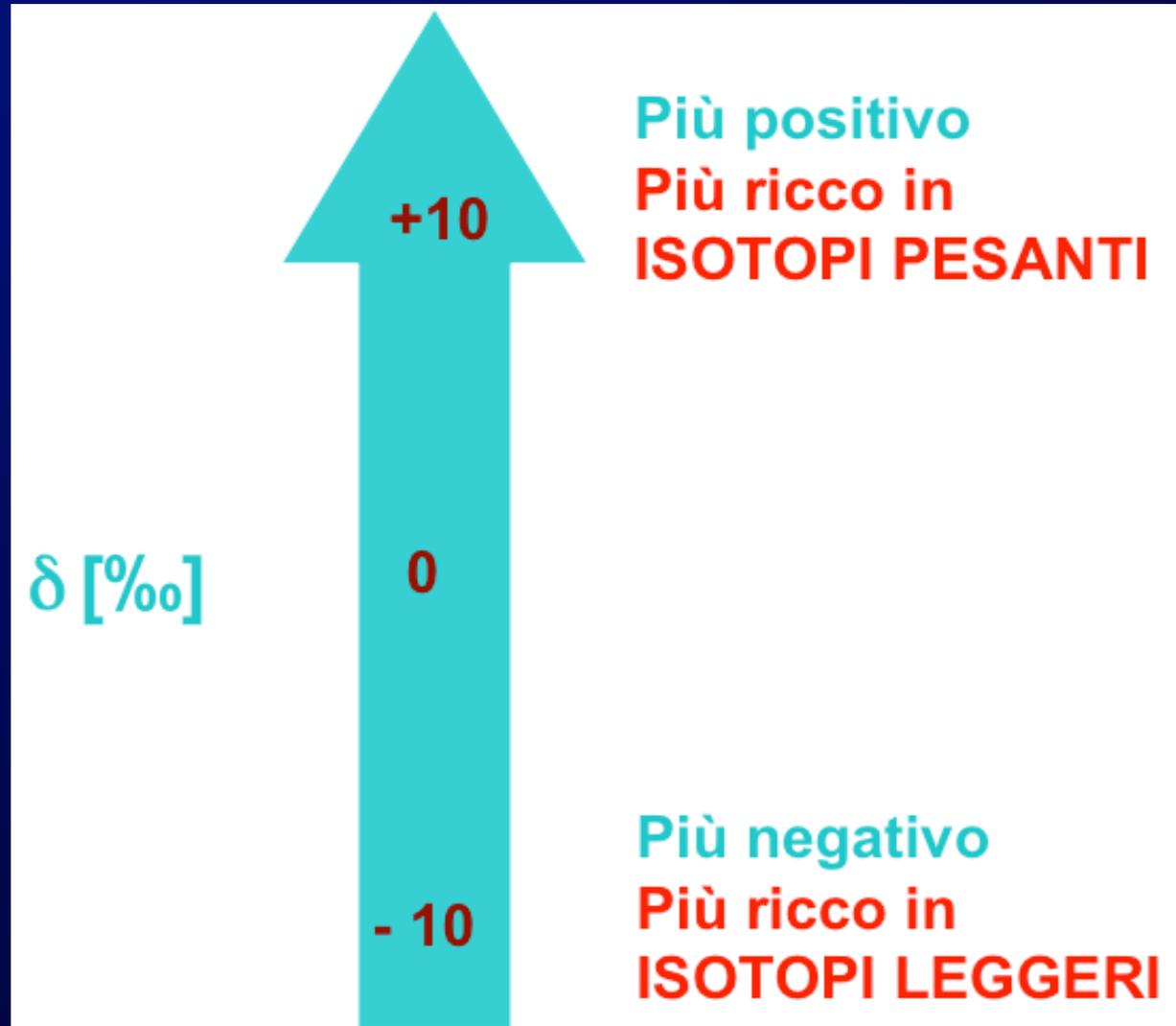
$$\delta^2\text{H}_{\text{V-SMOW}} = 0 \text{ ‰}$$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = 0 \text{ ‰}$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} = 0 \text{ ‰}$$

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = 0 \text{ ‰}$$

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}} = 0 \text{ ‰}$$



# GMWL Craig, H. 1961. Science, 133, pp1702-3

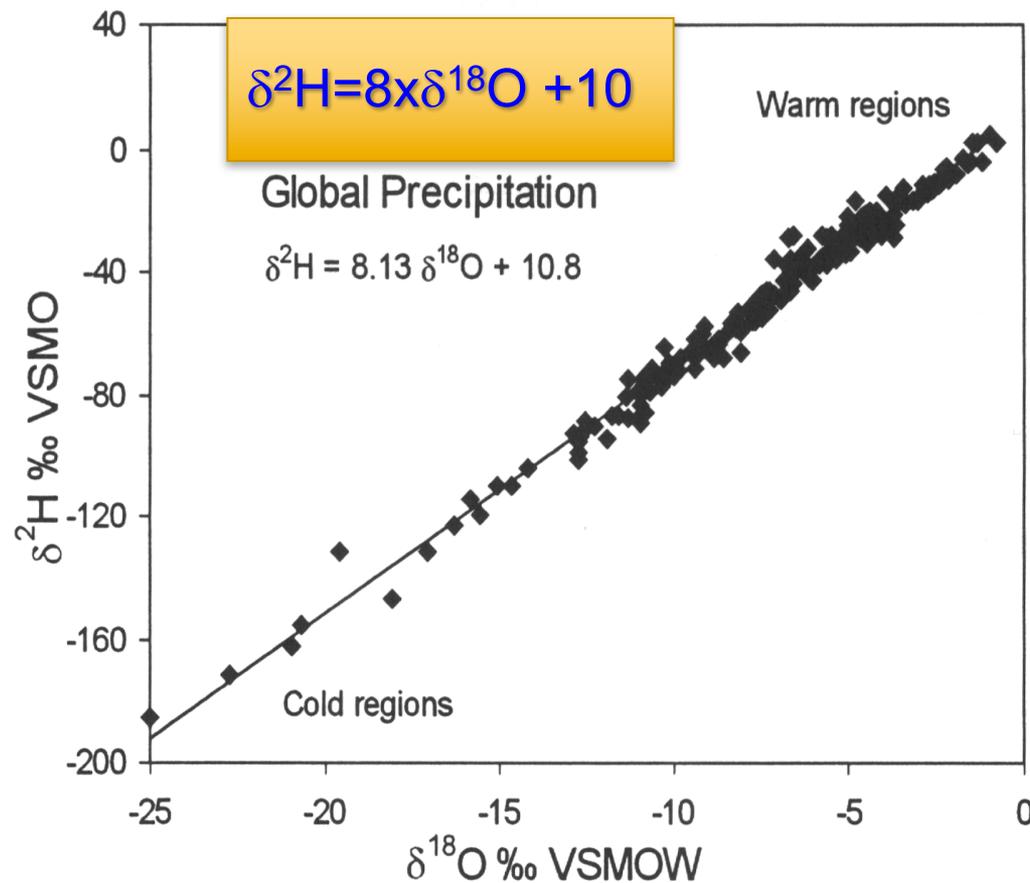


Fig. 2-1 The meteoric relationship for  $^{18}\text{O}$  and  $^2\text{H}$  in precipitation. Data are weighted average annual values for precipitation monitored at stations in the IAEA global network, compiled in Rozanski et al. (1993).

I valori di  $\delta\text{D}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  per le precipitazione mondiali.

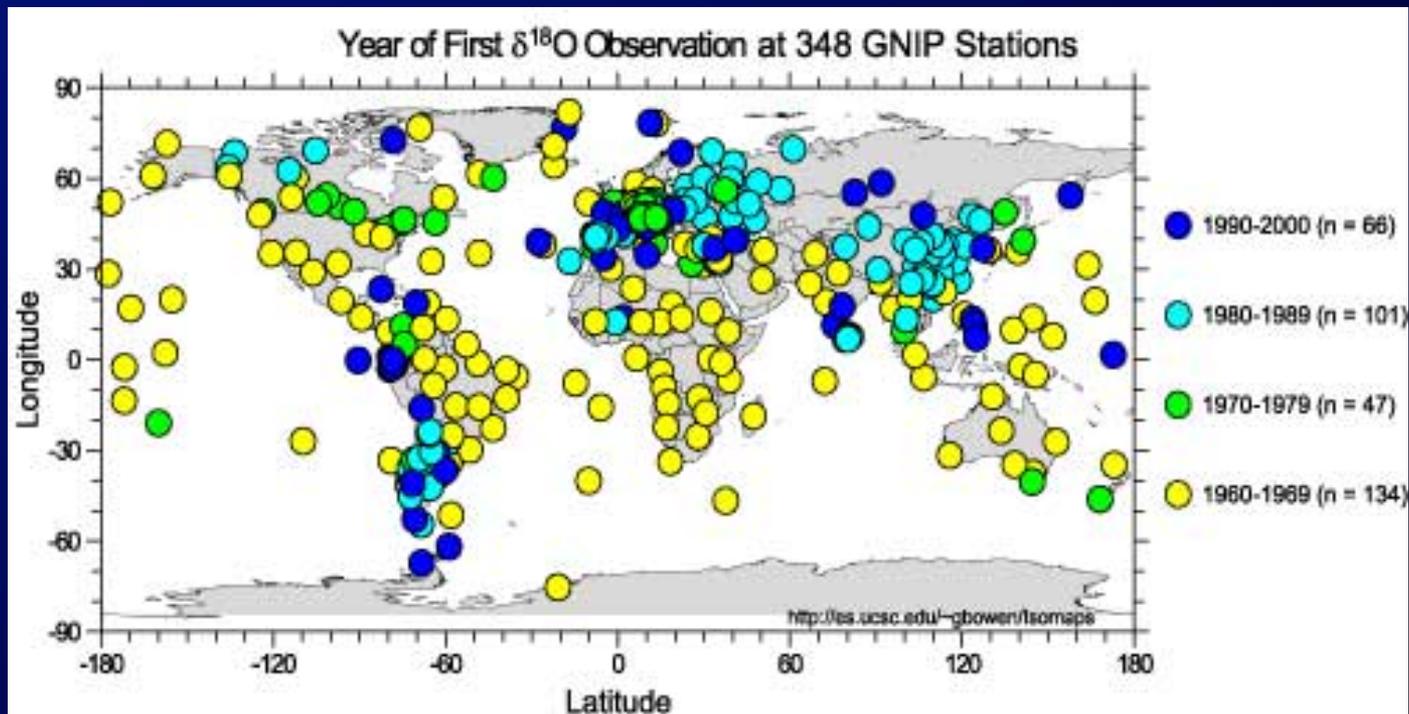
Lo slope di ca. 8 eguaglia il valore di condensazione nella pioggia di Rayleigh.

# Frazionamenti isotopici dell'acqua

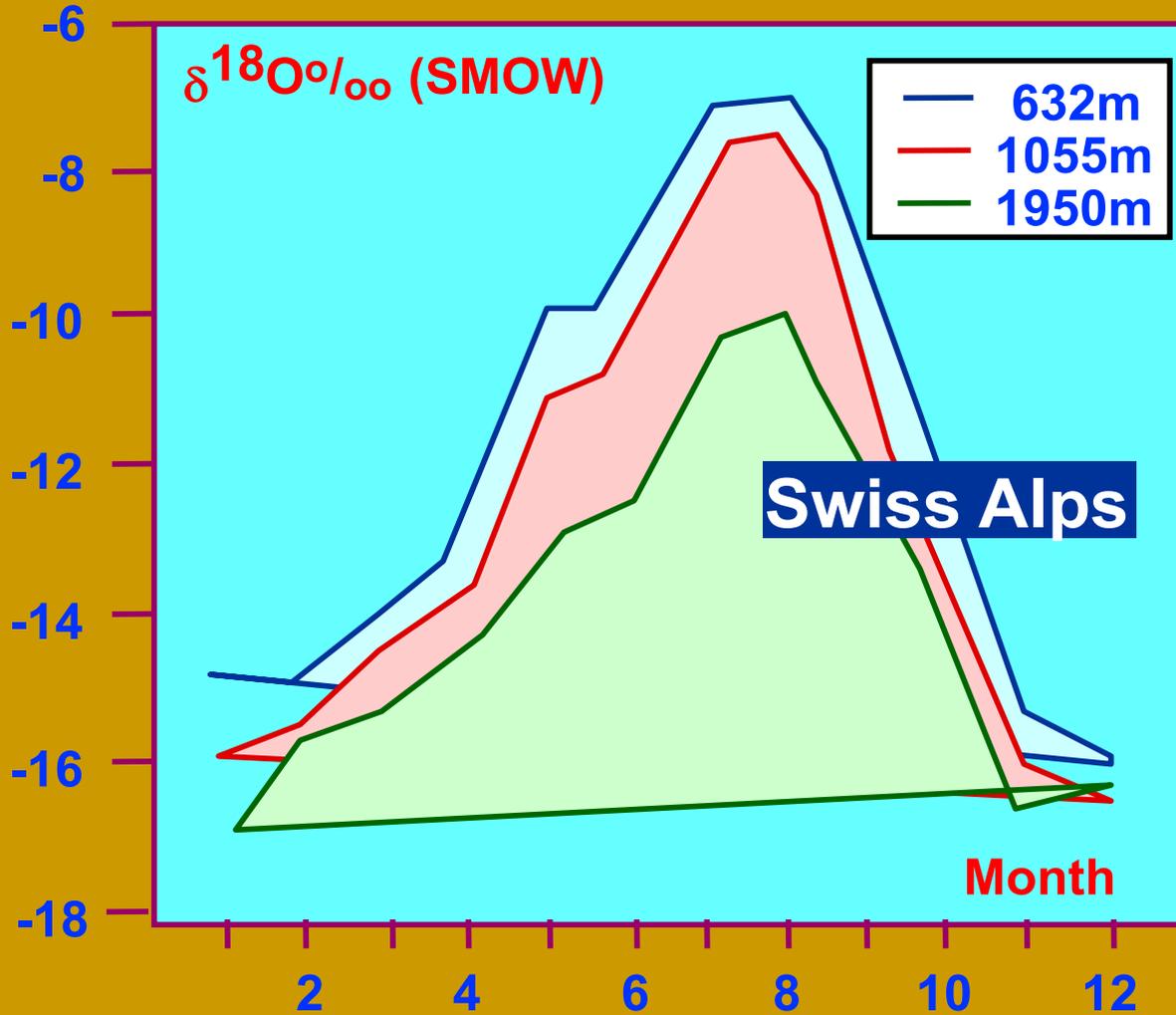
Remind: Gli isotopi dell'idrogeno e dell'ossigeno sono fortemente frazionati come si muovono attraverso il ciclo idrogeologico a causa del processo evaporazione/condensazione. Questo frazionamento è *temperature-dependent*.

## GNIP - global network of isotopes in precipitation

Campioni di acqua meteorica sono raccolti di routine per l'analisi di  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  a livello mondiale. Questi dati sono immagazzinati e gestiti da GNIP ed usati per studiare i processi che frazionano gli isotopi dell'acqua.



I rapporti isotopici di Ossigeno ed Idrogeno sono interessati dal cosiddetto "continent effect"

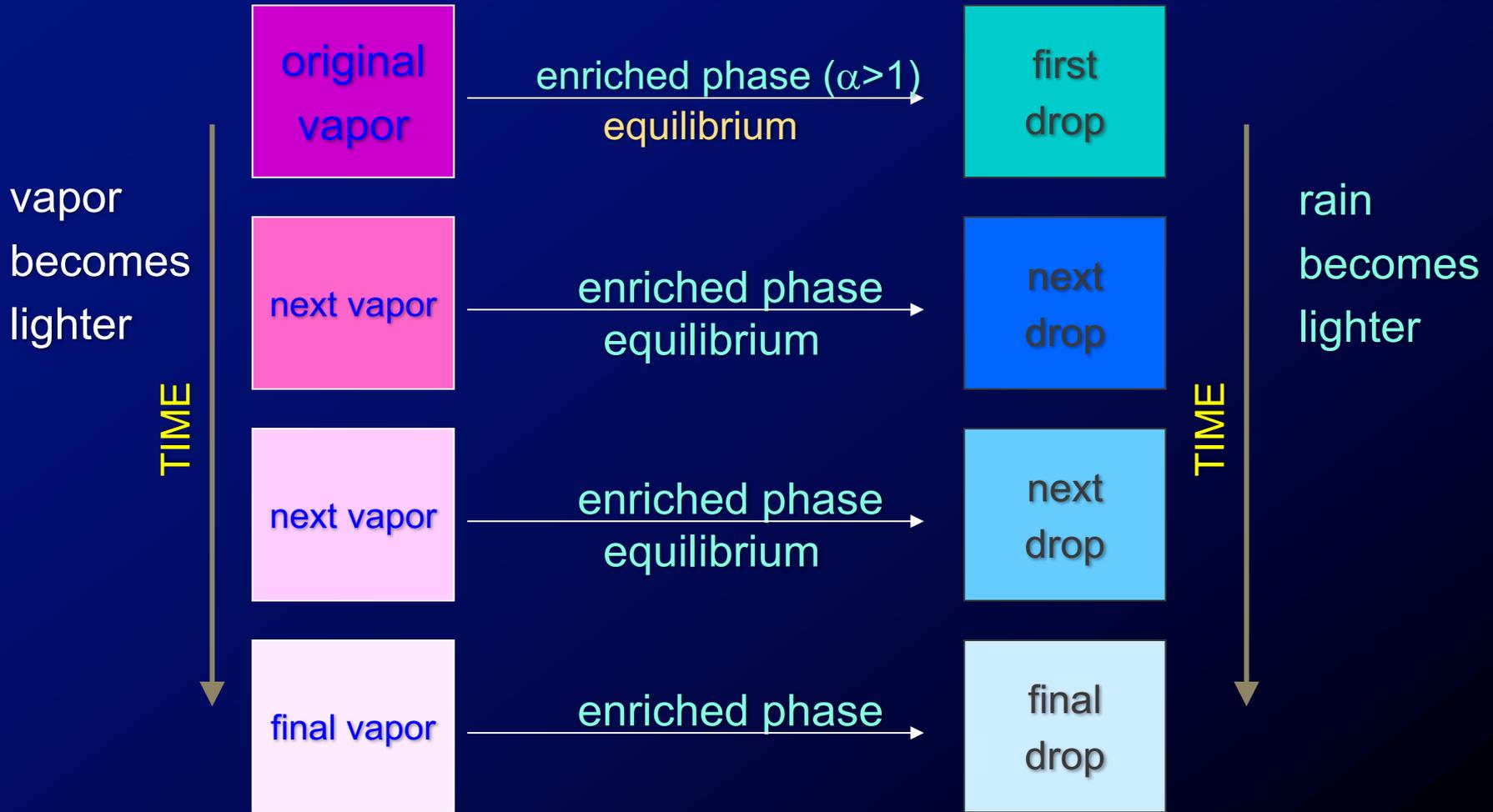


# Continual fractionation in a closed system: Raleigh distillation

ex: rainfall from cloud

**IF PRODUCT REMOVED**

*(cannot re-equilibrate w/ parent liquid)*



## DISTILLAZIONE DI RAYLEIGH

Il Frazionamento Isotopico che può aversi durante la condensazione in una massa di aria umida può essere descritto dalla Distillazione di Rayleigh. L'equazione che governa il processo é:

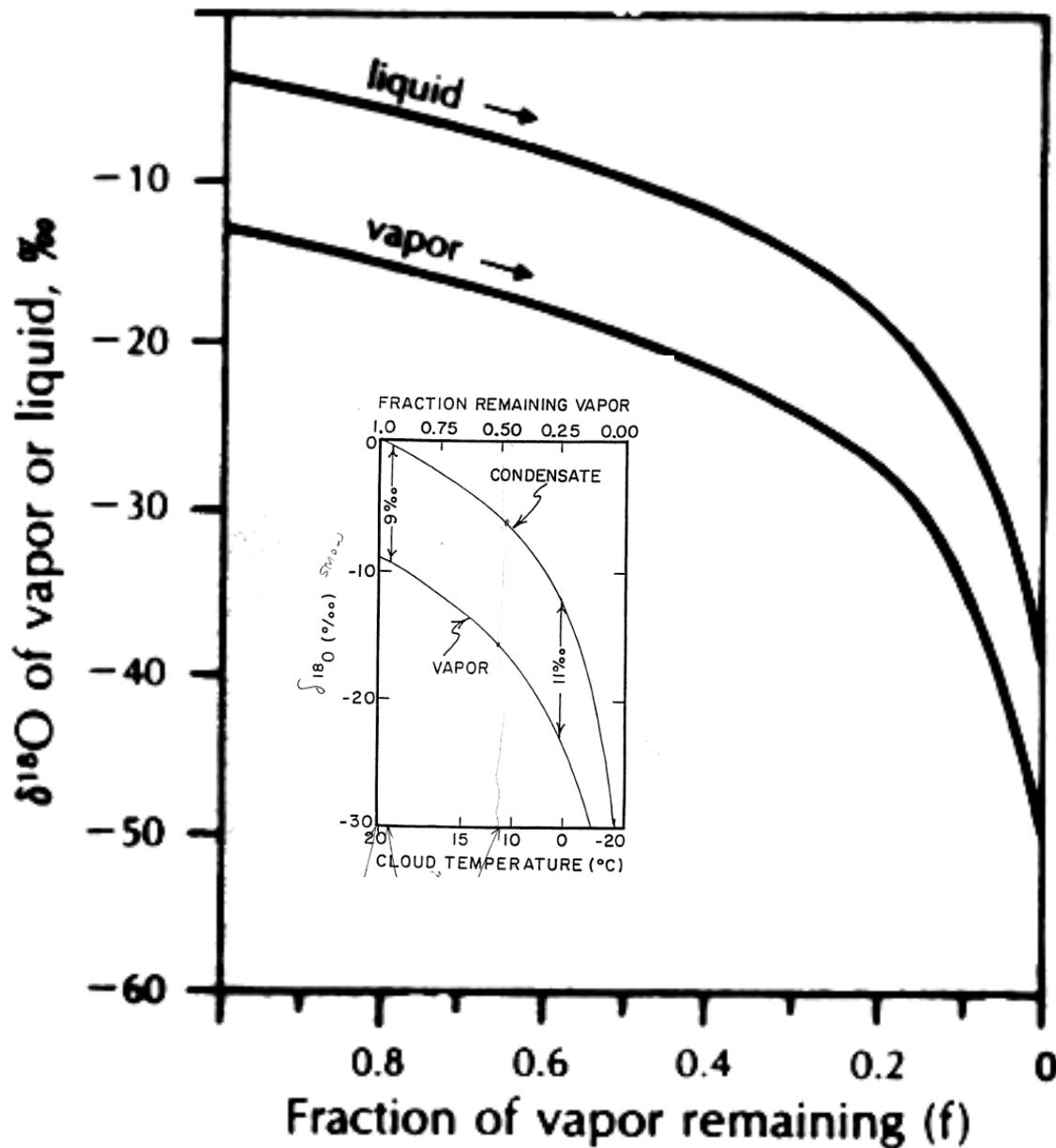
$$R_v = R_v^0 f^{\alpha-1}$$

dove  $R_v$  = rapporto isotopico del vapore rimanente,  $R_v^0$  = rapporto isotopico nel vapore iniziale,  $f$  = la frazione del vapore rimanente

$$\alpha = \frac{R_l}{R_v}$$

Liquido

Vapore



Rappresentazione dell'effetto di Rayleigh sul  $\delta^{18}\text{O}$  del vapor d'acqua rimanente in una massa d'aria e la precipitazione meteorica che da essa precipita alla temperatura costante di  $25^\circ\text{C}$ .  
 Complicazioni:  
 1) Ri-evaporazione  
 2) Dipendenza della temperature di  $\alpha$

# Frazionamento di Rayleigh

- Il materiale è rimosso da un sistema omogeneo
- La rimozione che accompagna il frazionamento è descritta da  $\alpha$  che non varia durante il processo (i.e.  $T^\circ$   $C=\text{cost}$ )
- Il reservoir è finito non reagisce con il prodotto

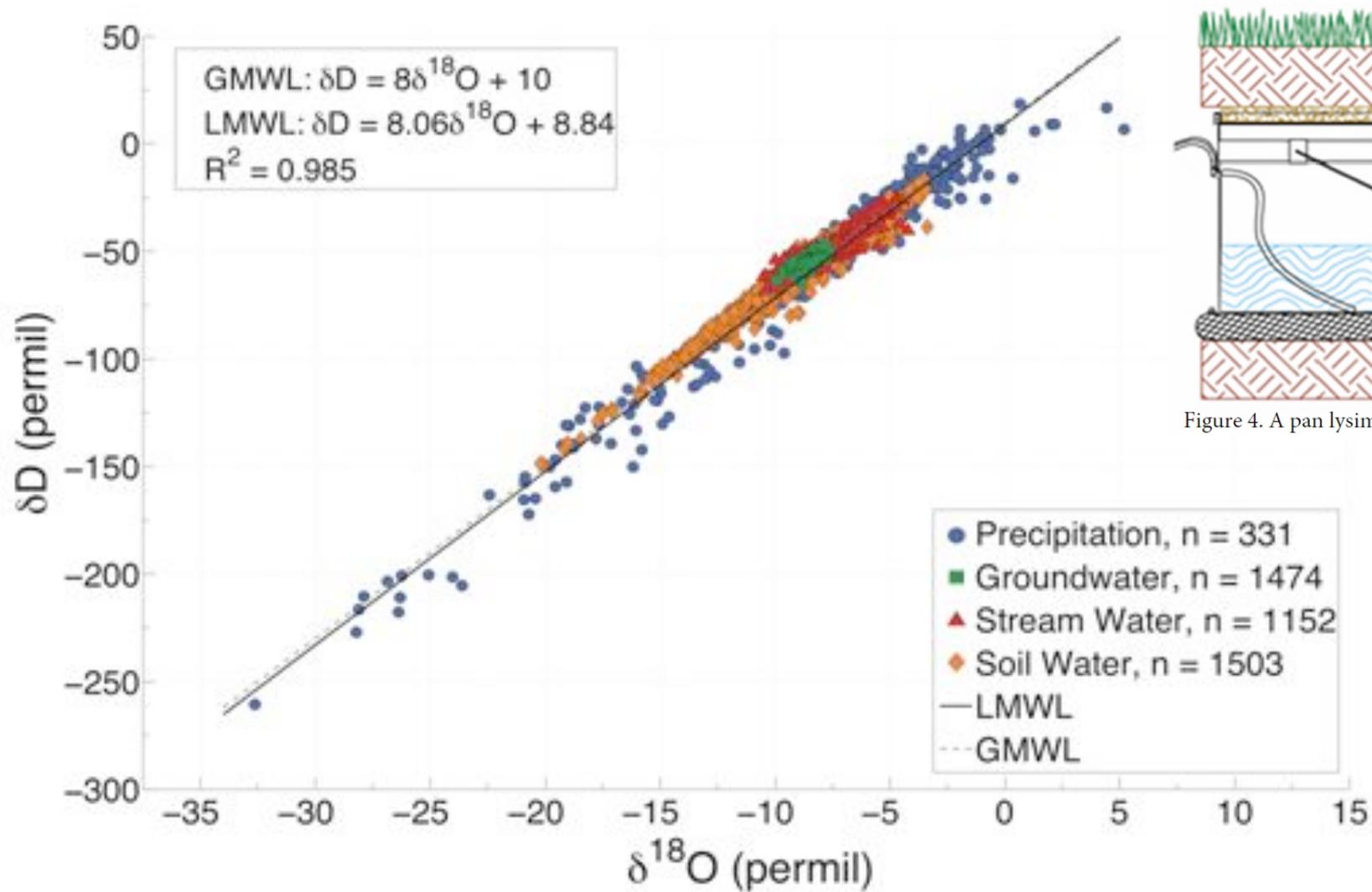
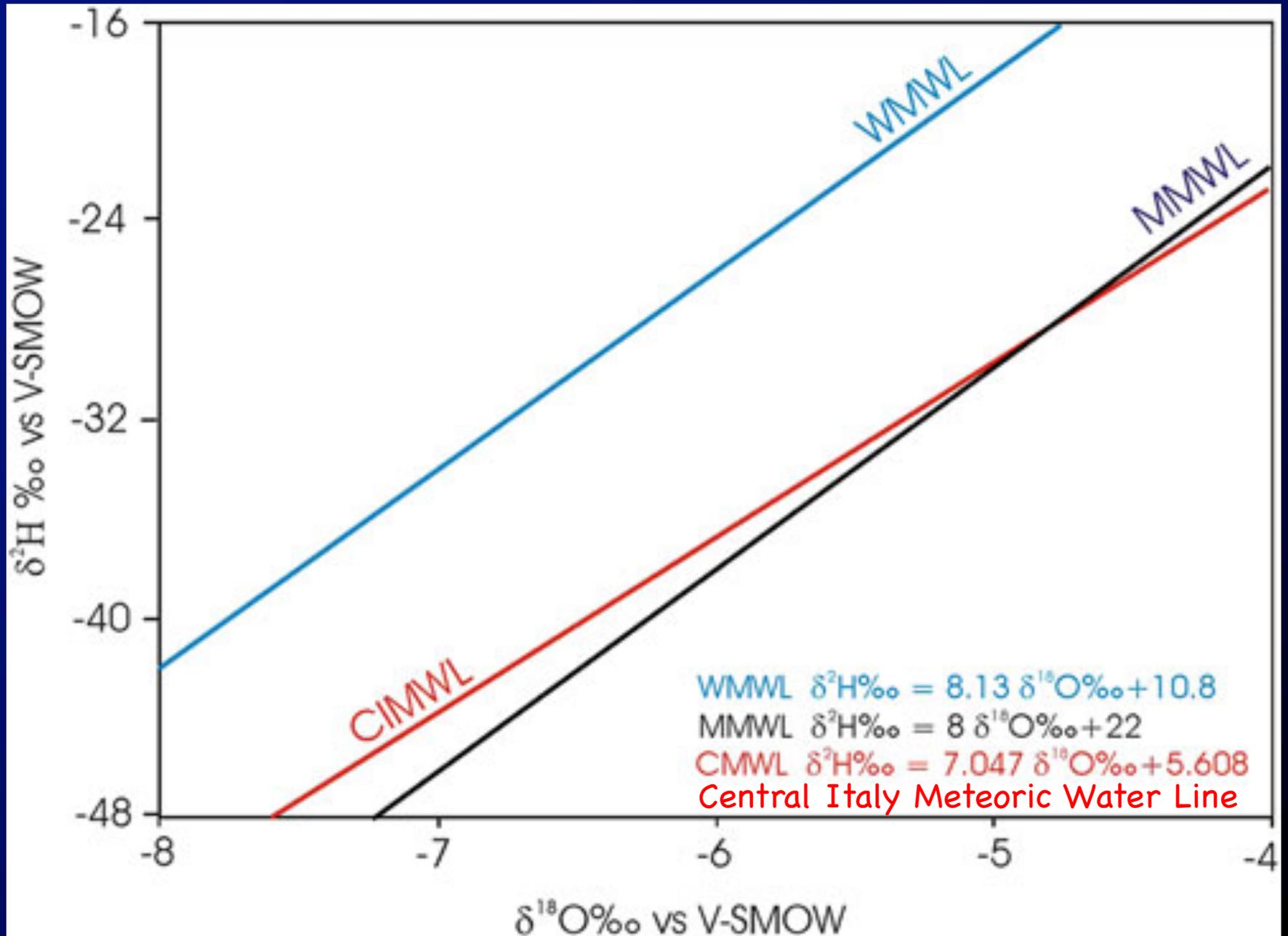
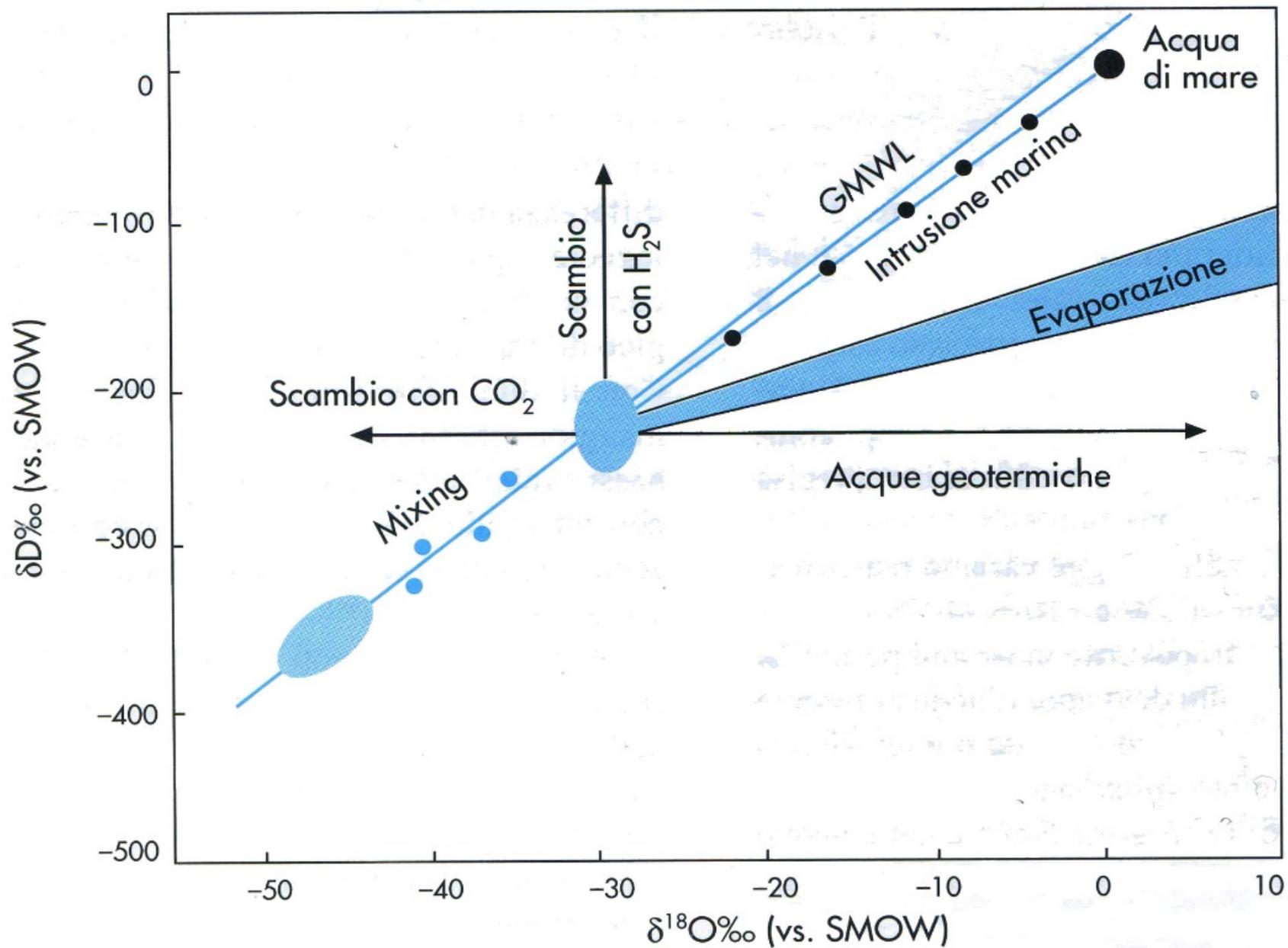


Figure 4. A pan lysimeter.





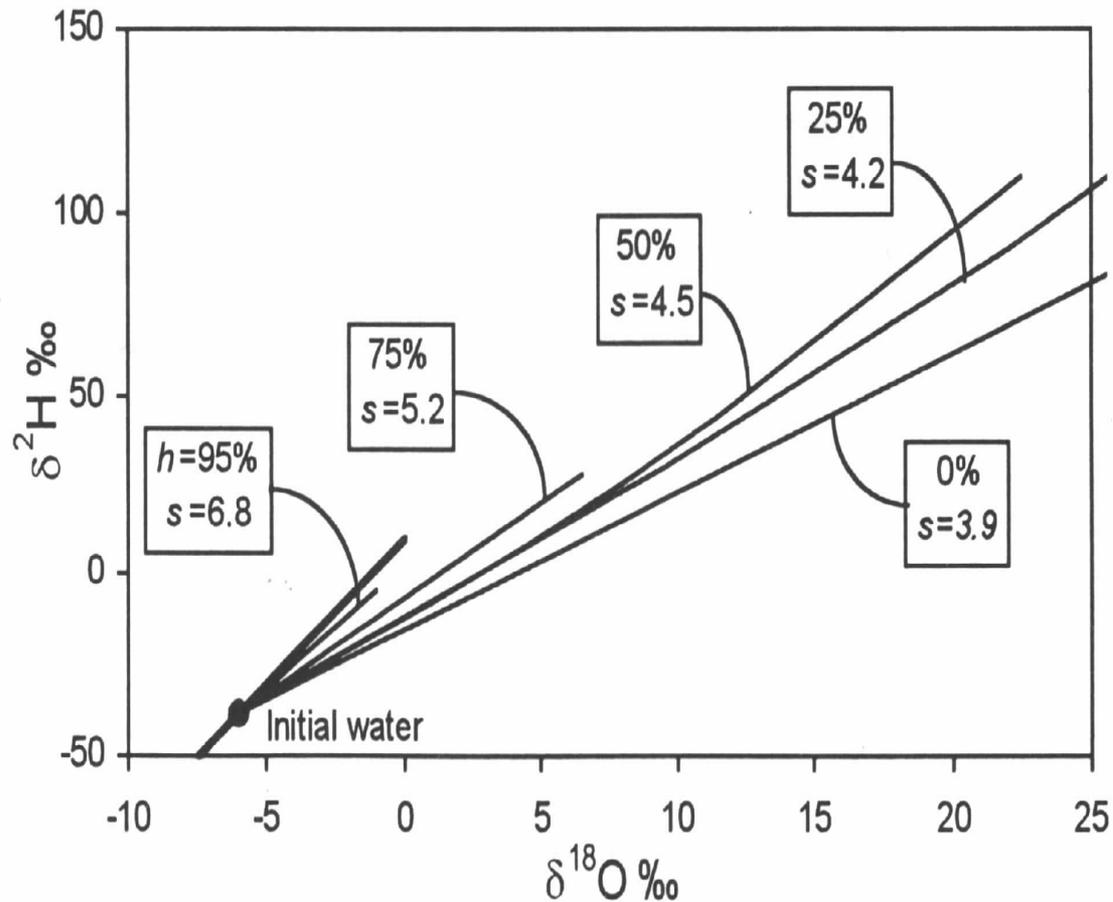


Fig. 2-8 Isotopic enrichment in evaporating water and the effect of humidity. Slopes are approximations of early portion of each curve near the GMWL (heavy line) (from Gonfiantini, 1986).

Sulla base del tasso di evaporazione e sull'umidità relativa (h), il coefficiente angolare (s) di un processo evaporativo cambierà. Nel 1986 Gonfiantini ha espresso matematicamente queste relazioni. Bassa umidità massima evaporazione e basso s. E IL VAPORE???

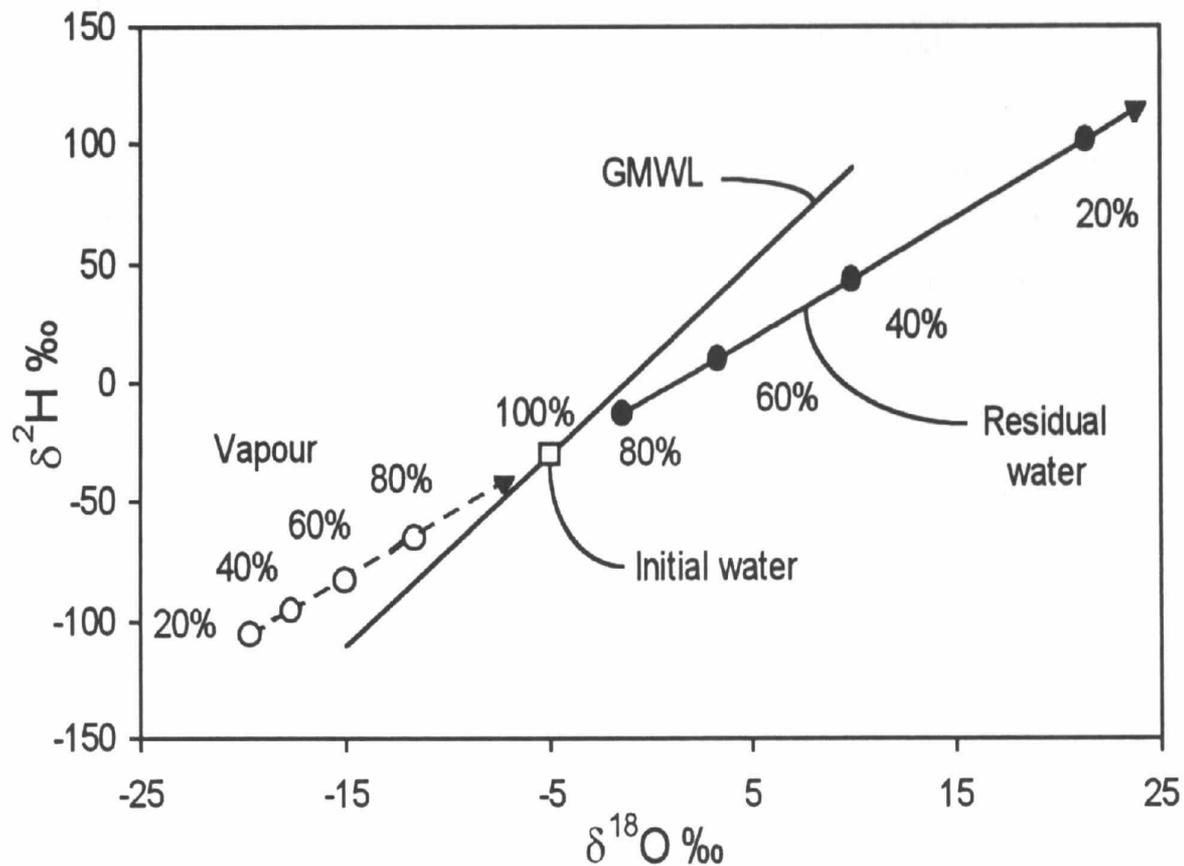
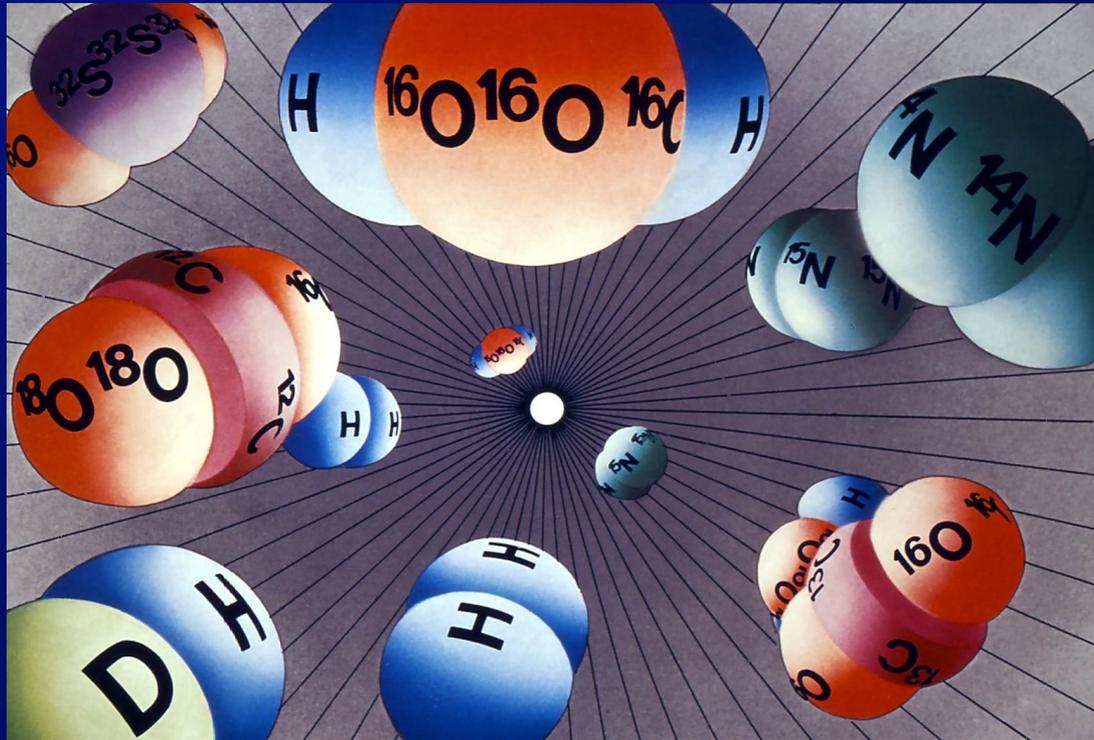


Fig. 2-9 Isotopic evolution of a finite volume of water during evaporation with 50% humidity. Solid points are the residual water at given percentages of the initial reservoir. Open points are the isotopic composition of the accumulating vapour reservoir. The vapour is initially depleted, but evolves toward the isotopic composition of the initial water.

# Gli isotopi stabili del Carbonio



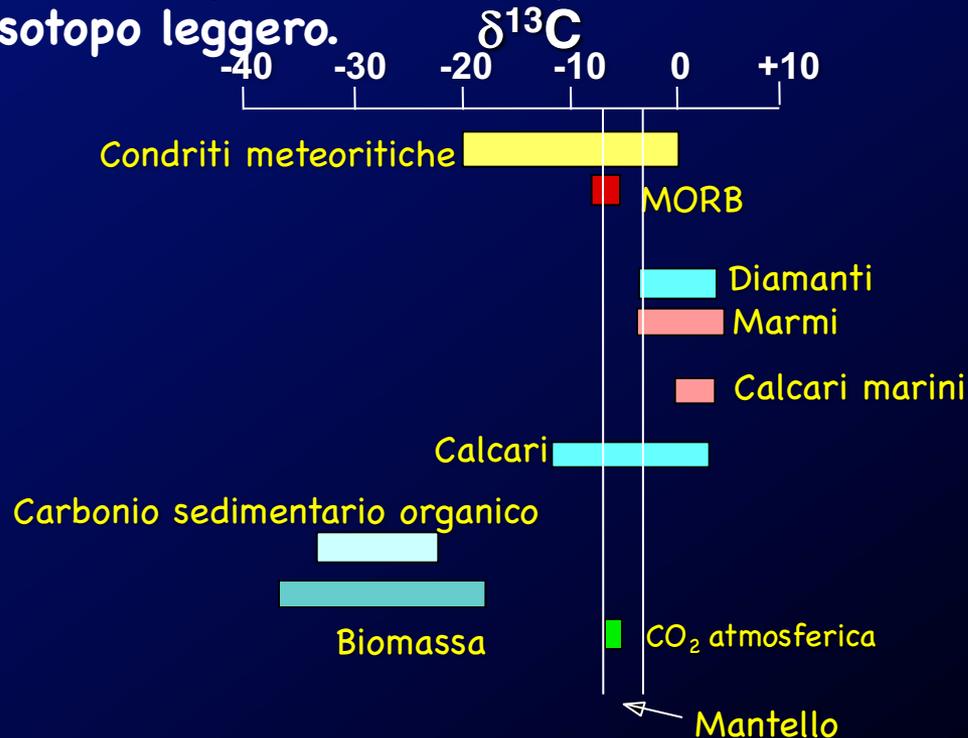
I rapporti isotopici  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  sono espressi come valori di  $\delta^{13}\text{C}$  per mille (‰). Utilizzando come standard di riferimento il PDB (Pee Dee Belemnite).

# Isotopi del carbonio

Il Carbonio ha due isotopi stabili:  $^{12}\text{C}=98.89\%$   $^{13}\text{C}=1.11\%$

$$\delta^{13}\text{C} = \left[ \frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{camp}} - ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{PDB}}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{PDB}}} \right] \times 1000 [\text{‰}]$$

La determinazione degli isotopi del carbonio può essere effettuata in gas vulcanici e geotermali, rocce carbonatiche, sostanza organica, carbonio disciolto, ecc. Il carbonio organico è depleto in  $^{13}\text{C}$  in quanto la sostanza organica seleziona preferenzialmente l'isotopo leggero.



## isotopic $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of carbon in $\text{CO}_2$ :

organic  $\text{CO}_2$ :  $\delta^{13}\text{C} < -20 \text{ ‰}$  (PDB)

meteoric  $\text{CO}_2$ :  $\delta^{13}\text{C} \sim -7 \text{ ‰}$  (PDB)

limestone dissolution:  $-2 < \delta^{13}\text{C} < +2$  (PDB)

mantle  $\text{CO}_2$ :  $-7 < \delta^{13}\text{C} < -4$  (PDB)

## isotopic $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of carbon in $\text{CH}_4$ :

thermogenic  $\text{CH}_4$ :  $\delta^{13}\text{C} > -30 \text{ ‰}$  (PDB)

biogenic:  $\text{CH}_4$ :  $\delta^{13}\text{C} < -50 \text{ ‰}$  (PDB)



**Processo Sabatier**



**Processo Fischer-Tropsch**

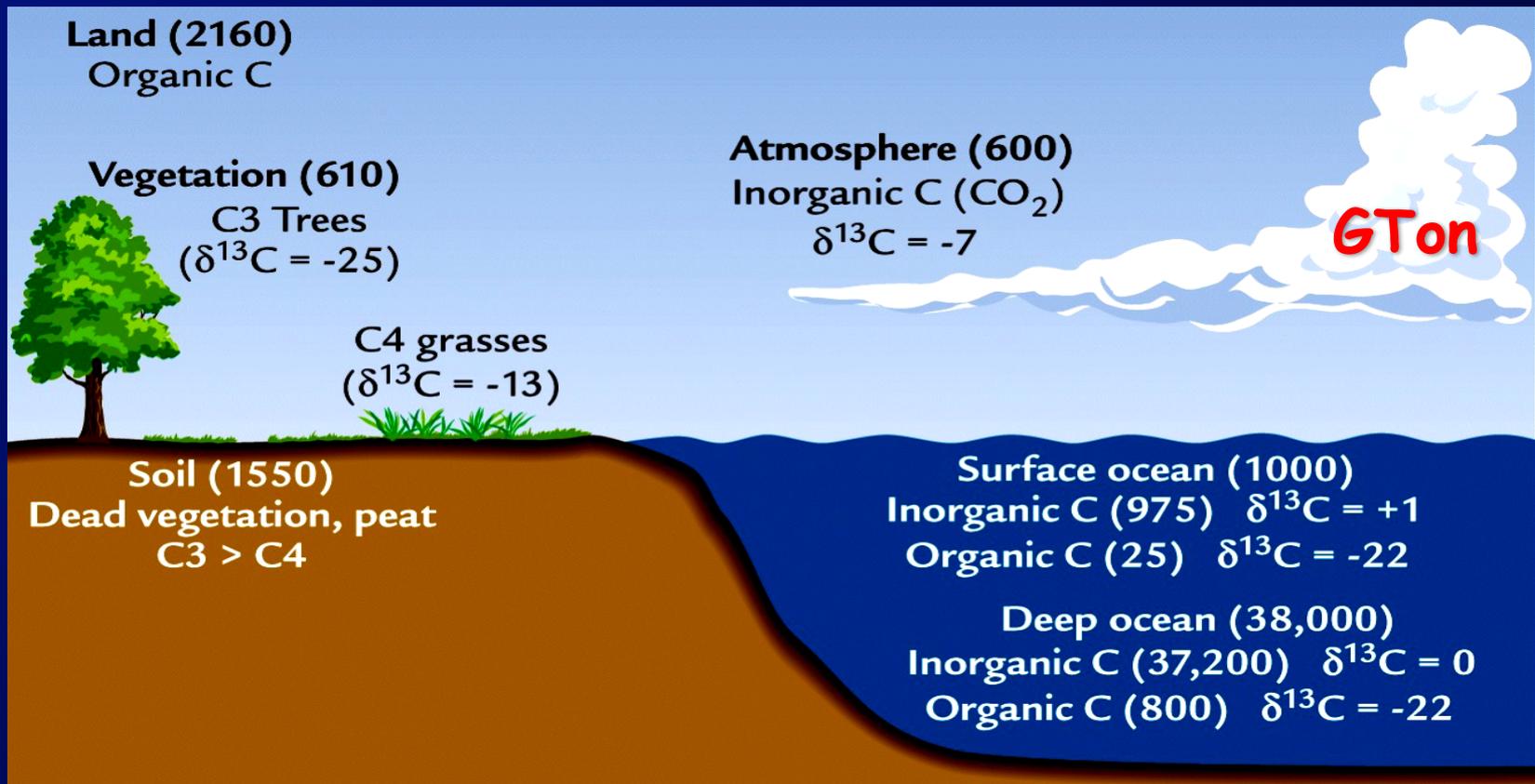


Thermal breakdown di idrocarburi pesanti. Necessità di catalizzatori (metalli, argille, ecc.)

Prodotto di reazione di decomposizione di sostanza organica. Spesso causato dalla riduzione di  $\text{CO}_2$  durante l'ossidazione della materia organica.

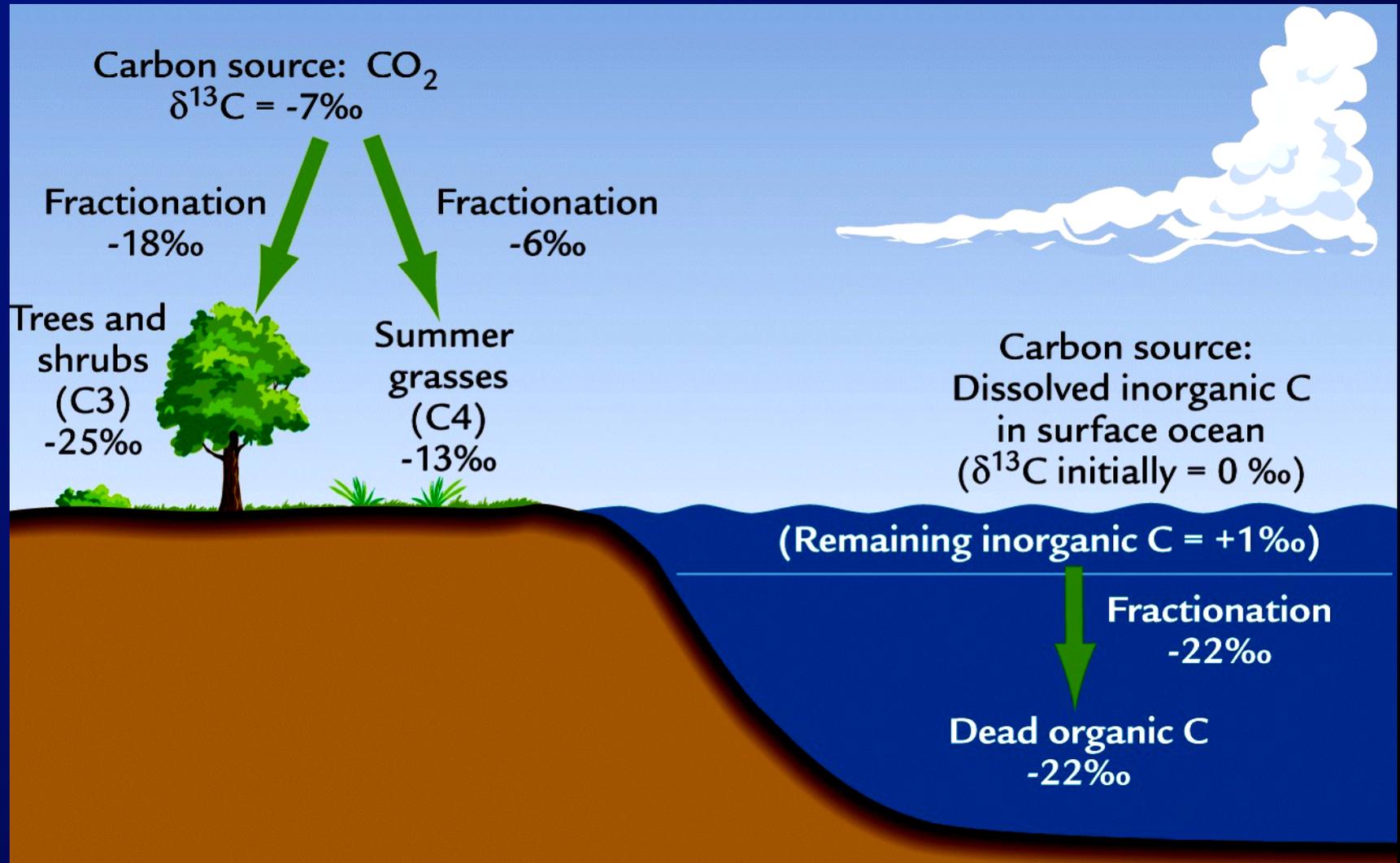
# Tracking Carbon

- I valori di  $\delta^{13}\text{C}$  possono essere usati per determinare come il carbonio si muova dai reservoir superficiali al mare profondo.
- I maggiori reservoir di carbonio hanno differenti quantità di carbonio organico e inorganico
- Ognuno con caratteristiche isotopiche relativamente differenti



# Cambiamenti di $\delta^{13}\text{C}$ durante la fotosintesi

- Importanti variazioni nel KIE (effetto cinetico isotopico) avvengono durante la fissazione del carbonio da parte delle piante
  - L'entità dipende dal pathway della fissazione del C



# Frazionamento da parte delle piante

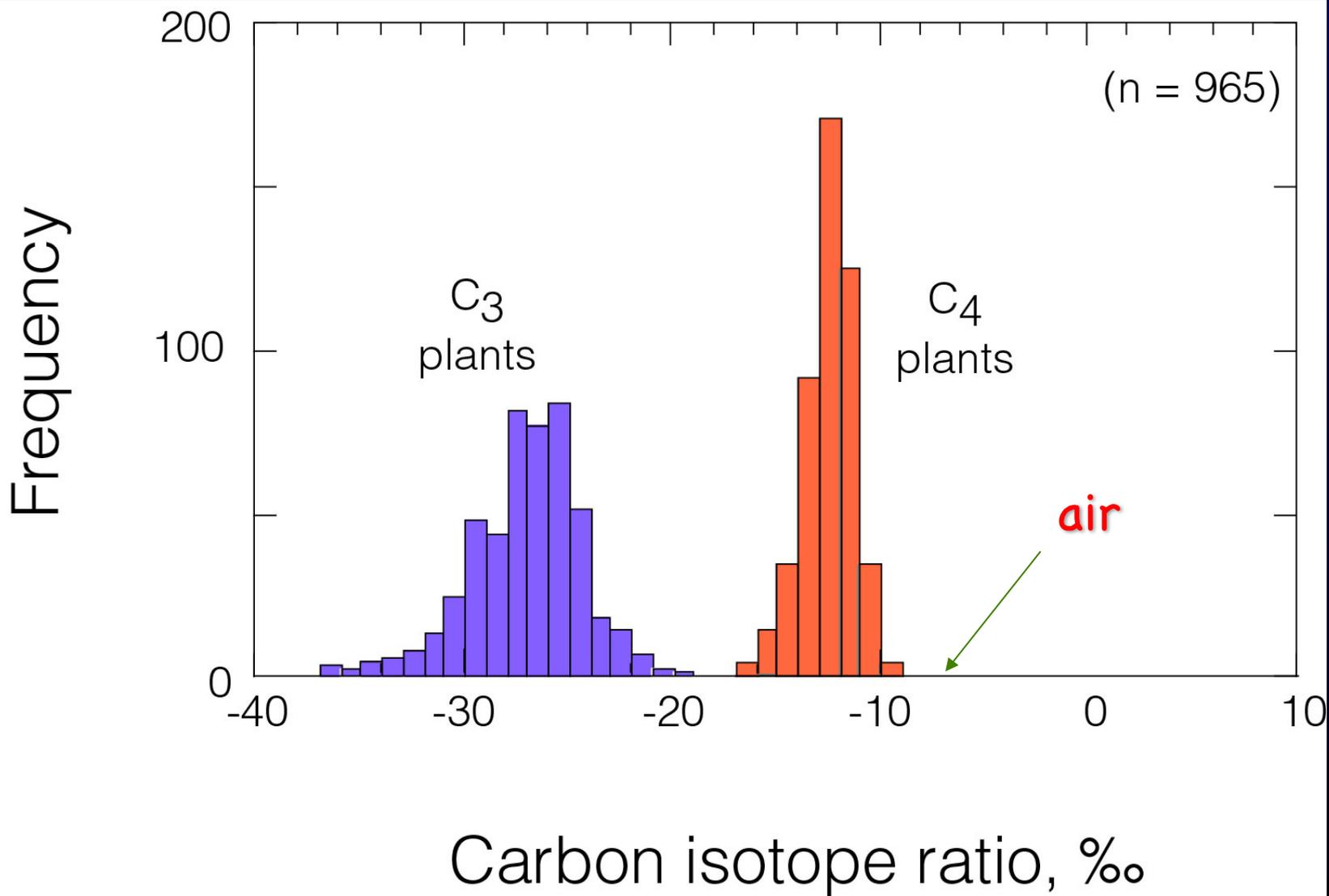
La fissazione del carbonio della  $CO_2$  avviene secondo 3 meccanismi biochimici di fotosintesi:

**C3** (Piante di ambiente temperato): primo composto della fotosintesi è una catena carboniosa con 3 atomi di carbonio;

**C4** (Piante generalmente di clima arido). Anche mais e sorgo (grano della Siria) sono C4. Primo composto della fotosintesi è una catena carboniosa con 4 atomi di carbonio;

**CAM: Crassulacean Acid Metabolism** (evoluzione adattativa delle piante C3). Piante di climi desertici (agave). C4 e CAM ottimizzano l'attività fotosintetica per risparmiare acqua nella fase di fissazione del carbonio.

- **Fotosintesi C3** --> frazionamento fra -33 e -23‰ (PDB)
- **Fotosintesi C4** --> frazionamento fra -16 e -9‰ (PDB)



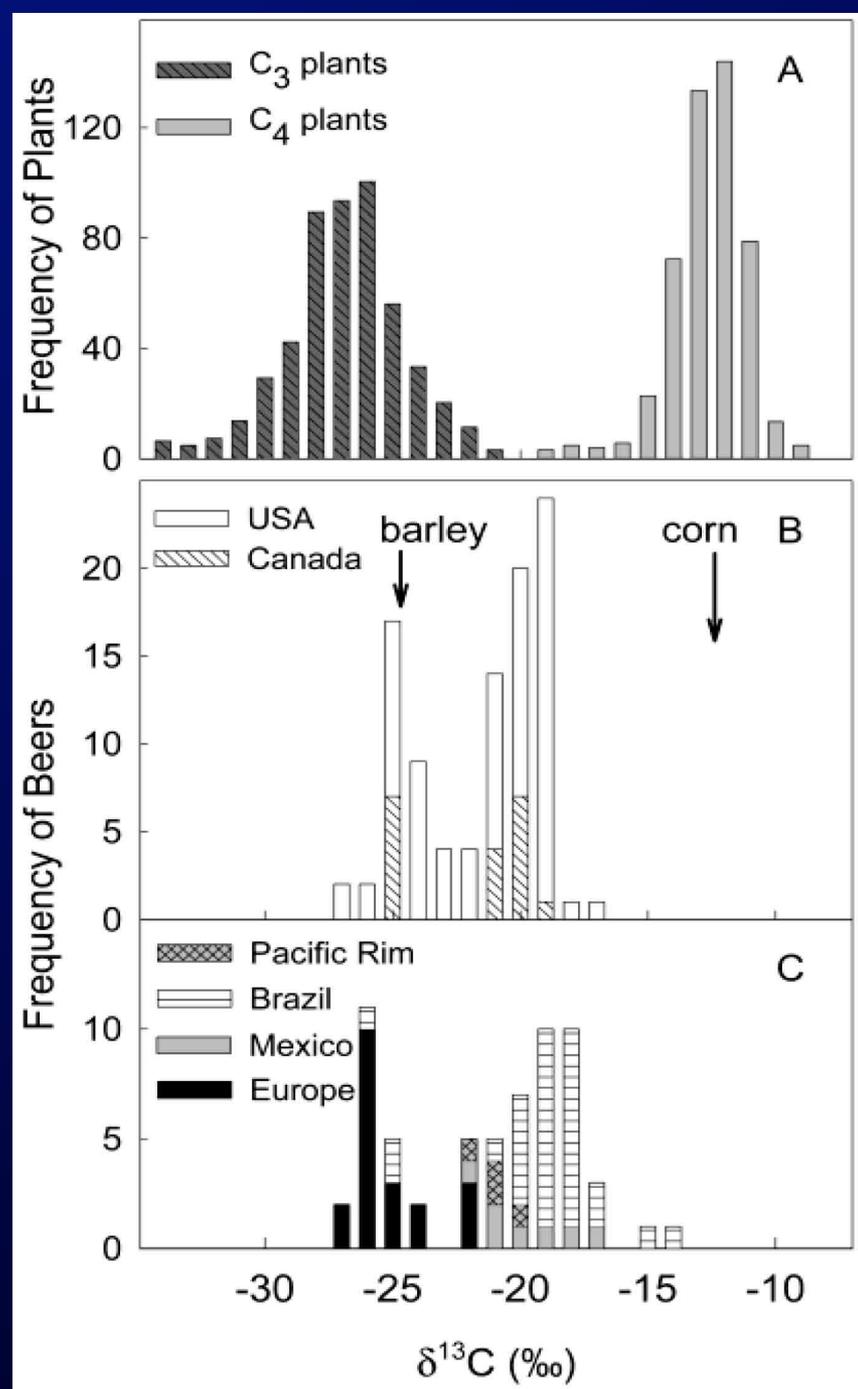
# Reinheitsgebot (Richiesta di qualità)

## 1516 German beer purity law:

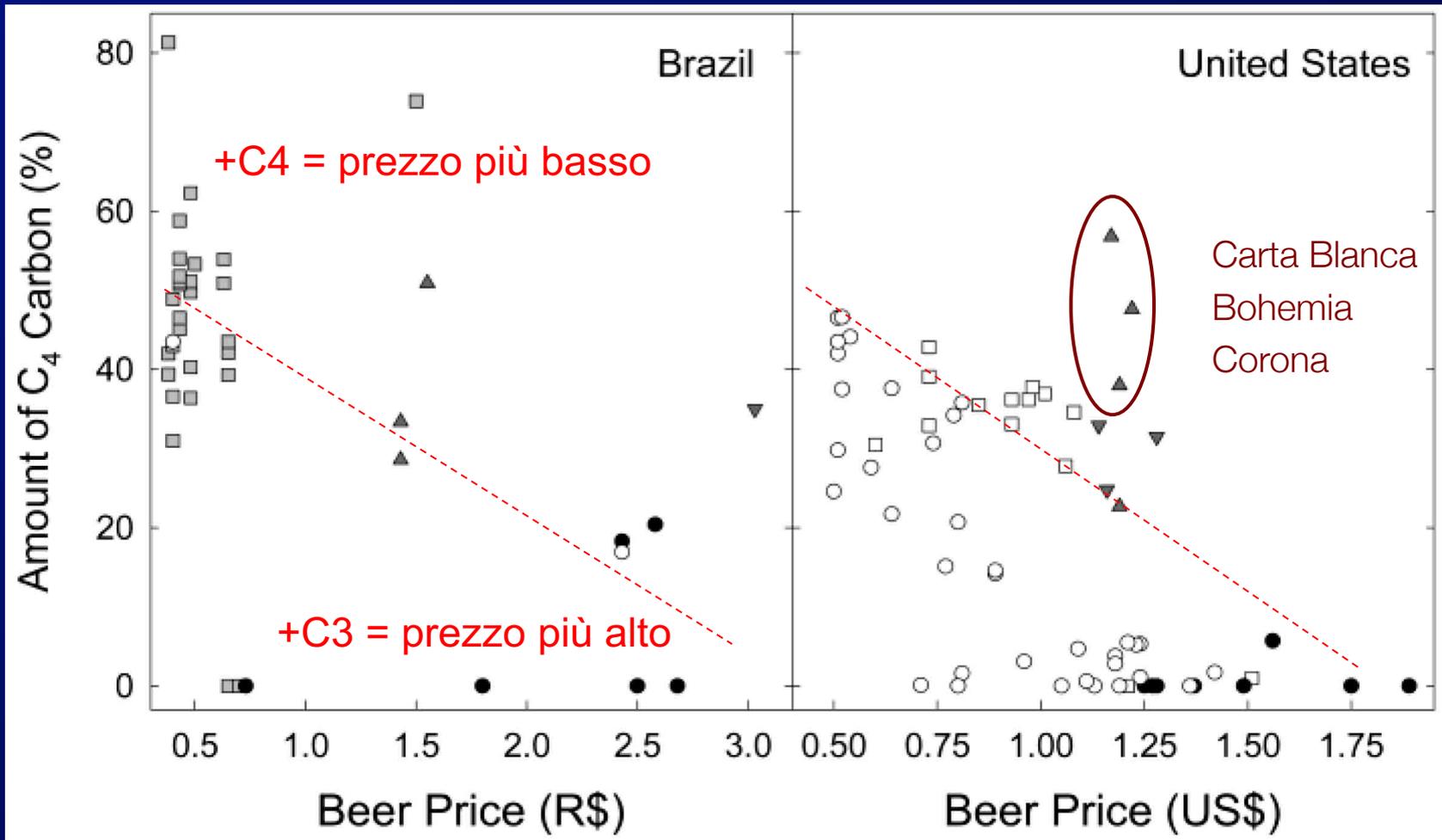
"Furthermore, we wish to emphasize that in future in all cities, markets and in the country, the only ingredients used for the brewing of beer must be **Barley (ORZO)**, **Hops (LUPPOLO)** and **Water**. Whosoever knowingly disregards or transgresses upon this ordinance, shall be punished by the Court authorities' confiscating such barrels of beer, without fail."

## Adjuncts - nonessential ingredients

Corn sugar (CANNA DA ZUCCHERO) and corn starch (AMIDO DEL MAIS) (C4) are used as adjuncts to reduce manufacturing costs and increase alcohol content



# You get what you pay for!

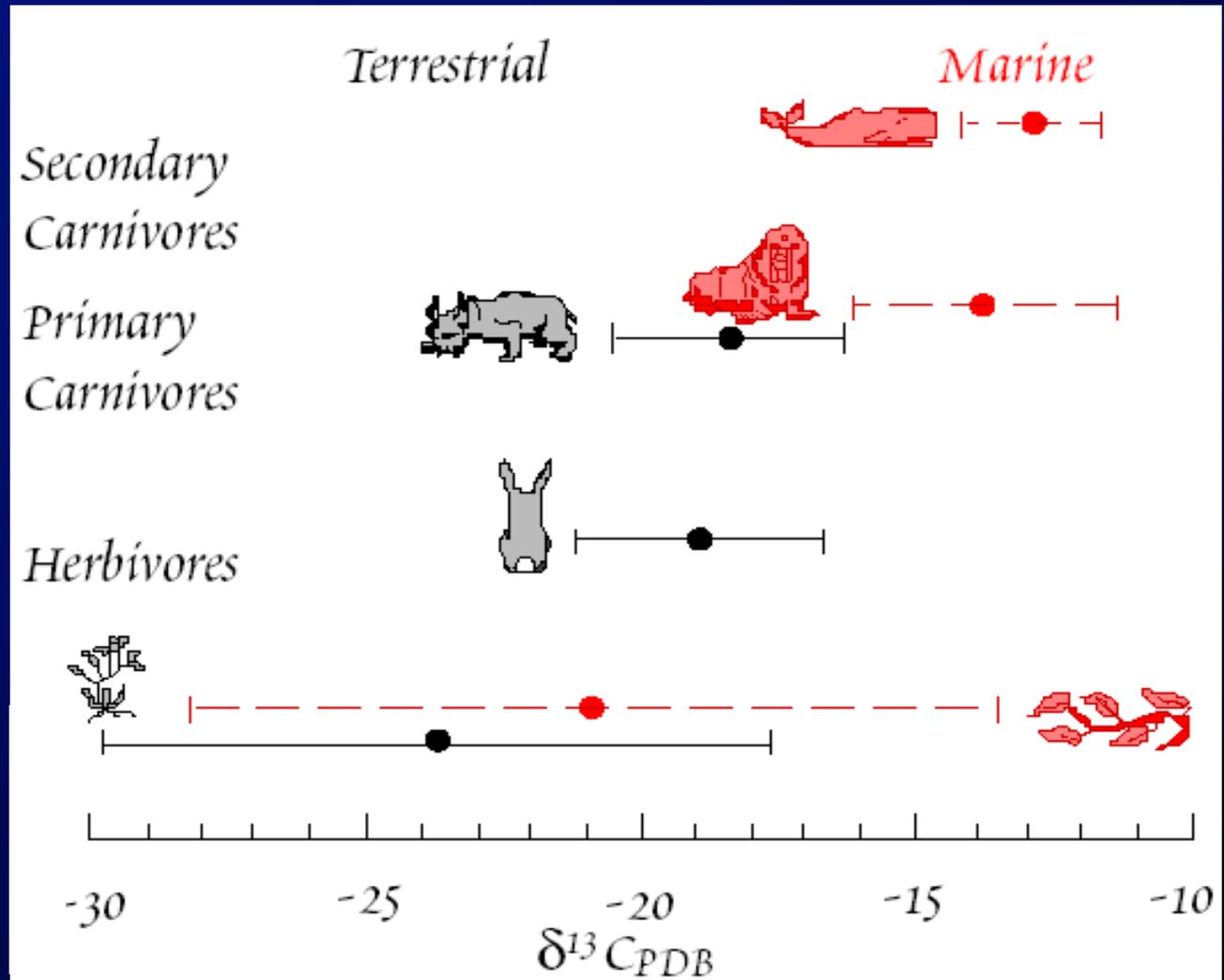


# $\delta^{13}\text{C}$ negli organismi viventi

Una catena trofica è l'insieme dei rapporti tra gli organismi di un ecosistema.

Perchè gli organismi trofici sono progressivamente più alti in  $\delta^{13}\text{C}$ ?

Isotopicamente, noi siamo quello che mangiamo + 1 ‰



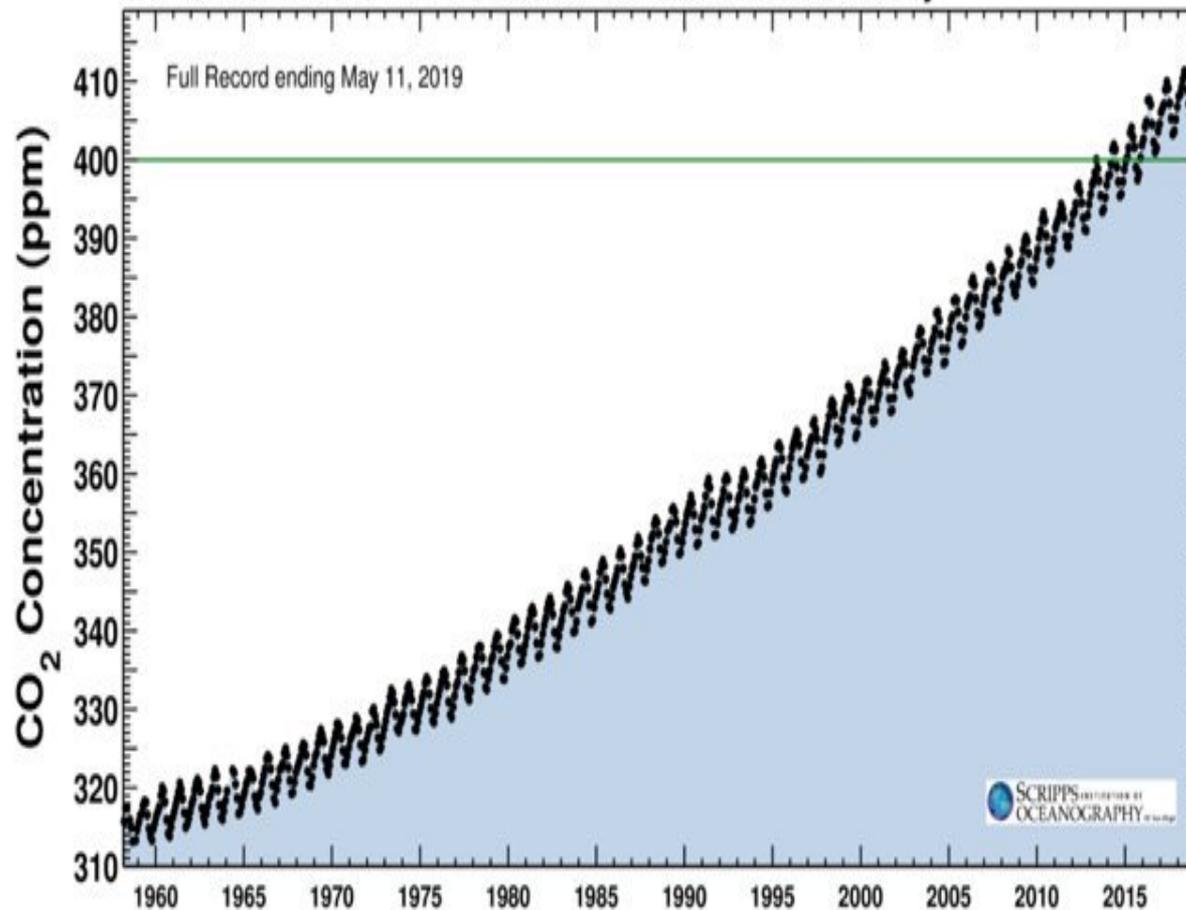
# Atmospheric CO<sub>2</sub> versus time

Latest CO<sub>2</sub> reading

May 11, 2019

415.26 ppm

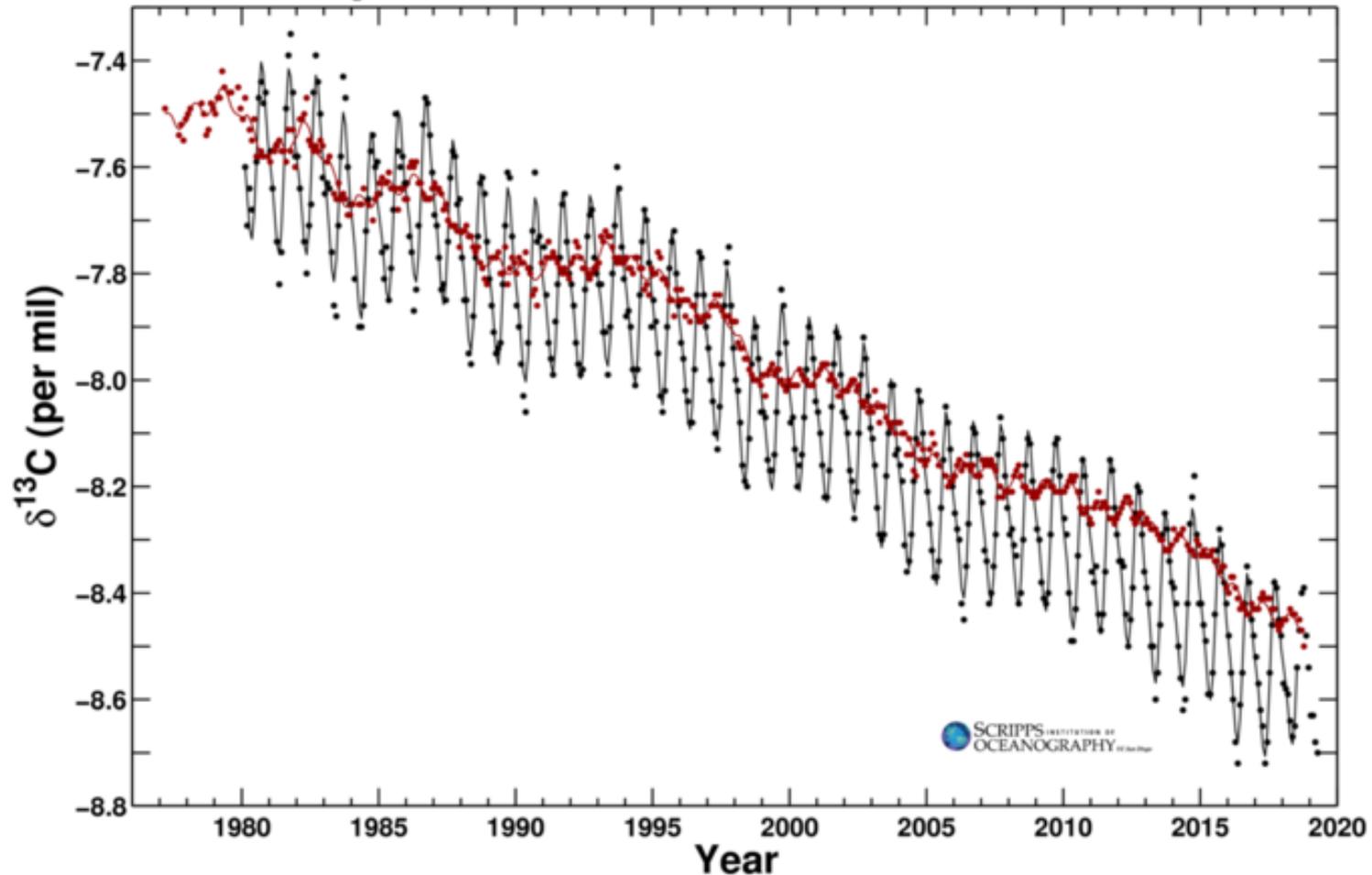
Carbon dioxide concentration at Mauna Loa Observatory



# $\delta^{13}\text{C}$ of atmospheric $\text{CO}_2$ versus time

## Mauna Loa Observatory, Hawaii and South Pole, Antarctica Monthly Average $\delta^{13}\text{C}$ Trends

Data from Scripps  $\text{CO}_2$  Program Last updated August 2019



# Gli isotopi dei gas nobili: l'esempio dell'elio

I gas nobili o gas rari sono un gruppo di elementi particolarmente importanti in quanto caratterizzati da elevata inerzia chimica.

Questa loro caratteristica li pone come gli elementi (ed isotopi) più importanti nel campo dei **TRACCIANTI GEOCHIMICI** poichè forniscono informazioni sulla storia di degassamento del mantello terrestre, età e formazione dell'atmosfera, e processi di mixing fra mantello ed altri reservoir

La loro scoperta è relativamente recente in quanto non producono composti e il loro nome lo evidenzia:

**Neon**

**Krypton**

**Xenon**

## Domande

Quali sono le distribuzioni elementali ed isotopiche dei gas nobili (He, Ne, Ar, Kr, Xe, e Rn) nel sistema Terra?

Quali indizi provvedono alla ricostruzione della struttura geodinamica della Terra:

Il mantello è stratificato?

Esiste un componente primordiale ancora presente nel mantello?

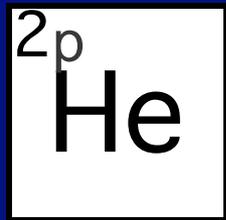
Cosa ci dicono i gas nobili sulla storia del sistema Terra:

Come si è originata la nostra atmosfera?

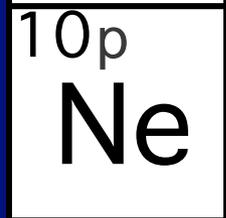
Quando si è formata la Terra?

Quando si è formata la nostra atmosfera?

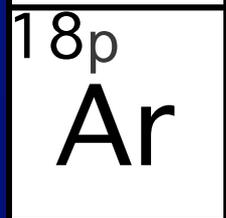
# Gli isotopi dei gas nobili



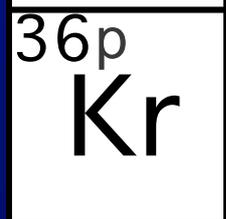
He: 2 isotopi stabili,  $^3\text{He}$  e  $^4\text{He}$



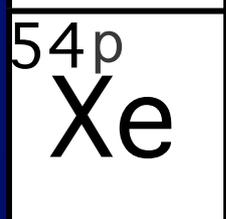
Ne: 3 isotopi stabili,  $^{20}\text{Ne}$ ,  $^{21}\text{Ne}$ ,  $^{22}\text{Ne}$



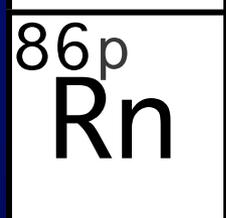
Ar: 3 isotopi stabili,  $^{36}\text{Ar}$ ,  $^{38}\text{Ar}$ ,  $^{40}\text{Ar}$



Kr: 6 isotopi stabili, 78, 80, 82, 83, 84, 86



Xe: 9 isotopi stabili: 124, 126, 128, 129, 130, 131, 132, 134, 136



Rn: senza isotopi stabili ( $^{222}\text{Rn}$  ha un  $T_d$  di 3.8 giorni;  $^{220}\text{Rn}$   $T_d$  di 56 sec;  $^{219}\text{Rn}$   $T_d$  3.96 sec)

# Gas nobili

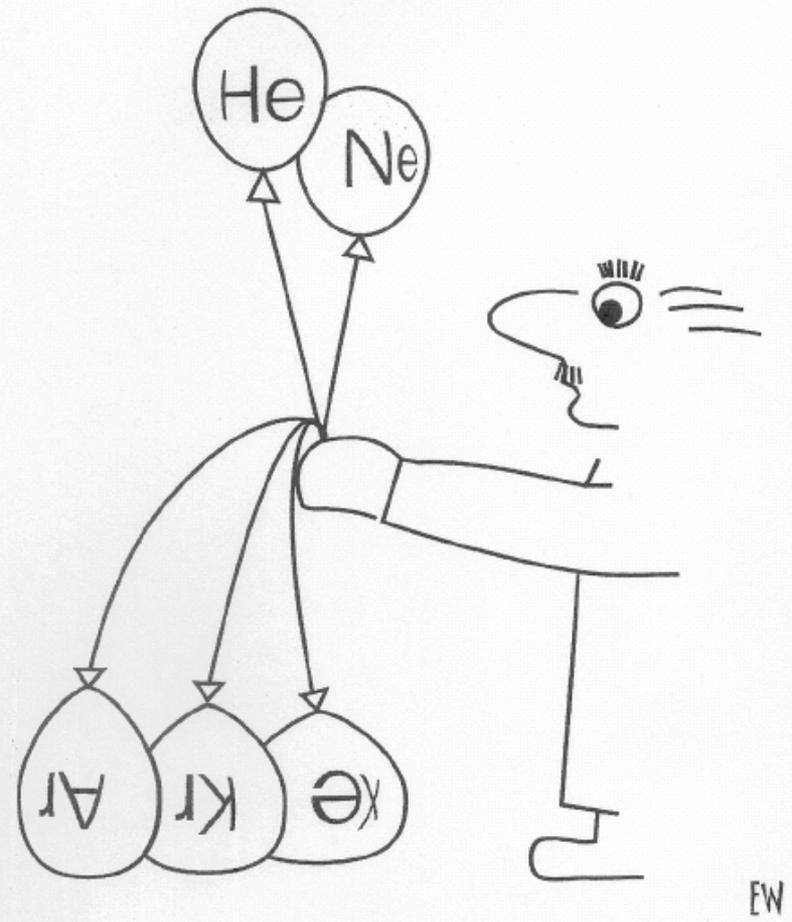
## Composizione atmosferica:

### Elementale

- He: 5.24 ppm =  $2 \times 10^{-5}$  x solare
- Ne: 18.18 ppm =  $1 \times 10^{-2}$  x solare
- Ar: 0.934% = 9340 ppm  
= 1000 x solare
- Kr: 1.14 ppm = 12 x solare
- Xe: 0.087 ppm = 6 x solare

### Isotopica

- $^3\text{He}/^4\text{He} = 1.39 \times 10^{-6}$
- $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 9.8$ ,  $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0.03$
- $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295.5$



*Separating the light from  
the heavy noble gases.*

# L'Elio ha due isotopi

**$^4\text{He}$**



Scoperto da Rutherford  
come prodotto di  
decadimento di U e Th

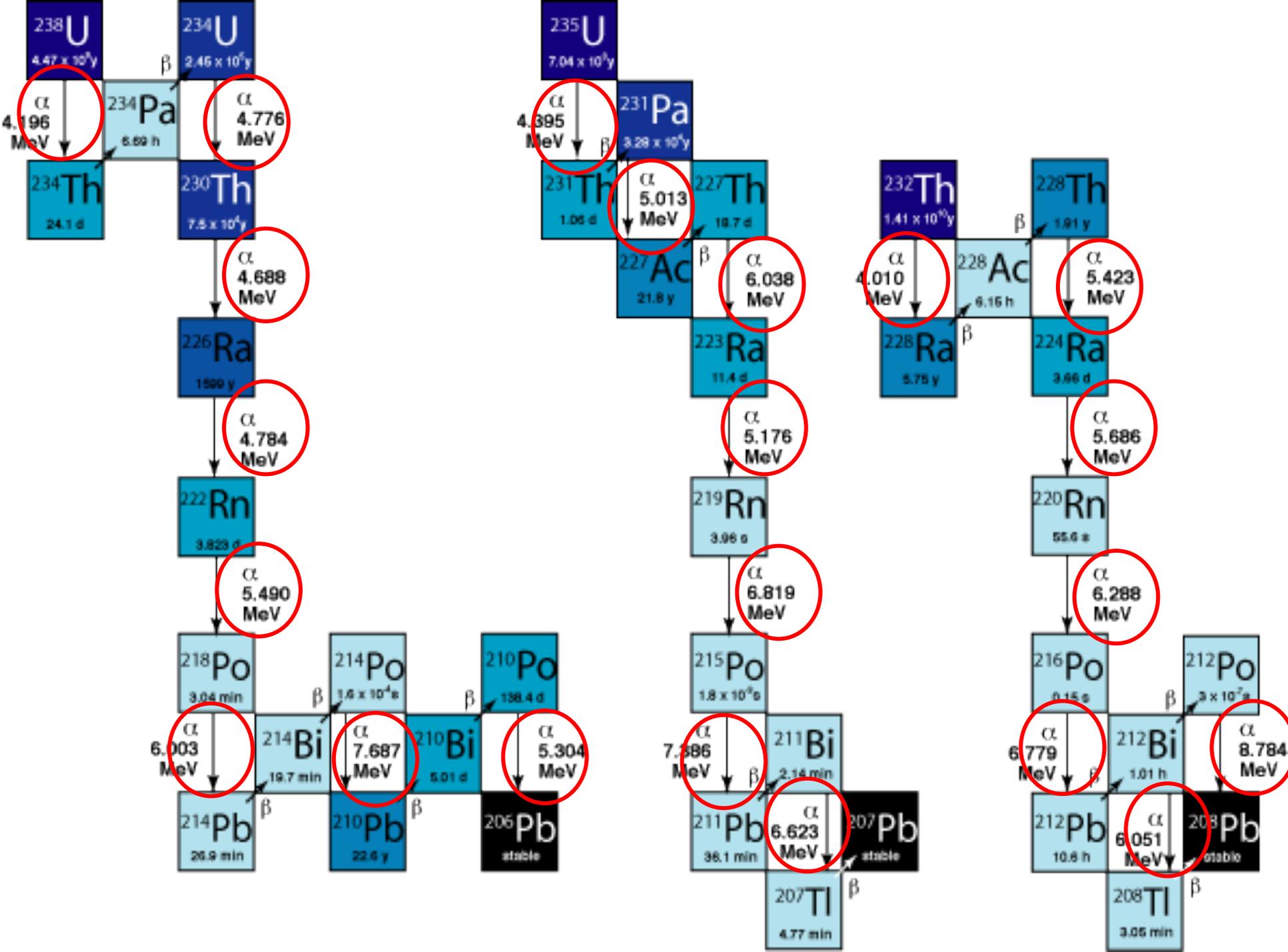
**Radiogenico**

**$^3\text{He}$**



Alvarez e Cornig (1939)  
scoprirono  $^3\text{He}$  e notarono che  
in alcuni pozzi il rapporto  
 $^3\text{He}/^4\text{He}$  era superiore di 10  
volte rispetto a quello  
nell'atmosfera

**Primordiale**



Elio nell'atmosfera ca. 5.2 ppm

E rapporto  $^3\text{He}/^4\text{He}$  nell'atmosfera:  $1.39 \times 10^{-6}$

Il rapporto isotopico misurato è riferito a quello dell'**ARIA**. Questo evita di trascinarsi dietro numeri molto piccoli vista la differenza di abbondanza tra  $^3\text{He}$  e  $^4\text{He}$ .

Quindi, parleremo di  $R/R_a$  dove:

$R$  è il rapporto  $^3\text{He}/^4\text{He}$  misurato:

$R_a$  è il rapporto  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dell'**ARIA**:

$1.39 \times 10^{-6}$

Elio nell'atmosfera ca. 5.2 ppm

E rapporto  $^3\text{He}/^4\text{He}$  nell'atmosfera:  $1.39 \times 10^{-6}$

In materiale extra-terrestre ricco di gas il rapporto  $^3\text{He}/^4\text{He}$  misurato è stato sino a  $2-4 \times 10^{-4}$

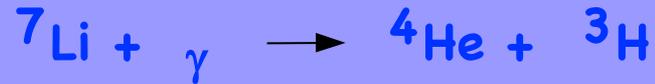
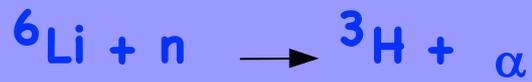


Possiamo avere dell'elio-3 in "formazione"?

Inclusioni fluide:

Bolle di gas  
intrappolate durante  
la formazione di un  
minerale

## Nucleogenic $^3\text{He}$



Trizio con  $T_{1/2}=12.5\text{y}$

## Mamyrin & Tolstikhin (1984)

I rapporti  $^3\text{He}/^4\text{He}$  prodotti da queste reazioni sono comprese fra  $10^{-12}$  e  $10^{-9}$ , ed inoltre, dimostrarono che nessun processo nucleare può produrre rapporti superiori a  $10^{-8}$  e quindi, trascurabili rispetto ai rapporti come quelli misurati nell'atmosfera.

**$^3\text{He}/^4\text{He}$  nell'atmosfera:  $1.39 \times 10^{-6}$**

### Anomalie:

- depositi di Li (produzione di alti rapporti  $^3\text{He}/^4\text{He}$ )
- depositi di U (produzione di bassi rapporti  $^3\text{He}/^4\text{He}$ )
- centrali nucleari (produzione di alti rapporti  $^3\text{He}/^4\text{He}$ )

## Per i nostri scopi

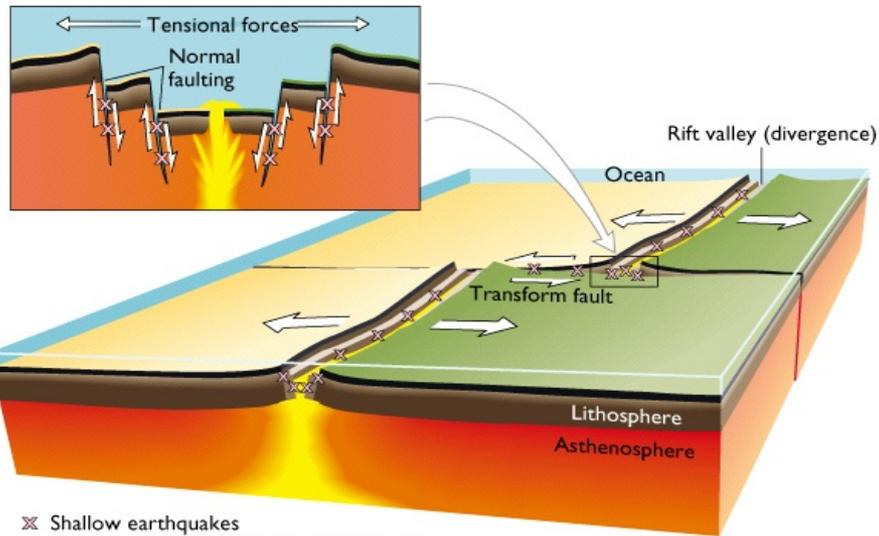
$^3\text{He}$  non è prodotto da nessun processo naturale terrestre.

$^3\text{He}$  nella Terra è o primordiale o portato dalla polvere cosmica

$^4\text{He}$  è radiogenico, prodotto dalla alpha-decays:

8 atomi di  $^4\text{He}$  per  $^{238}\text{U}$ , 7 per ogni  $^{235}\text{U}$ , 6 per ogni  $^{232}\text{Th}$

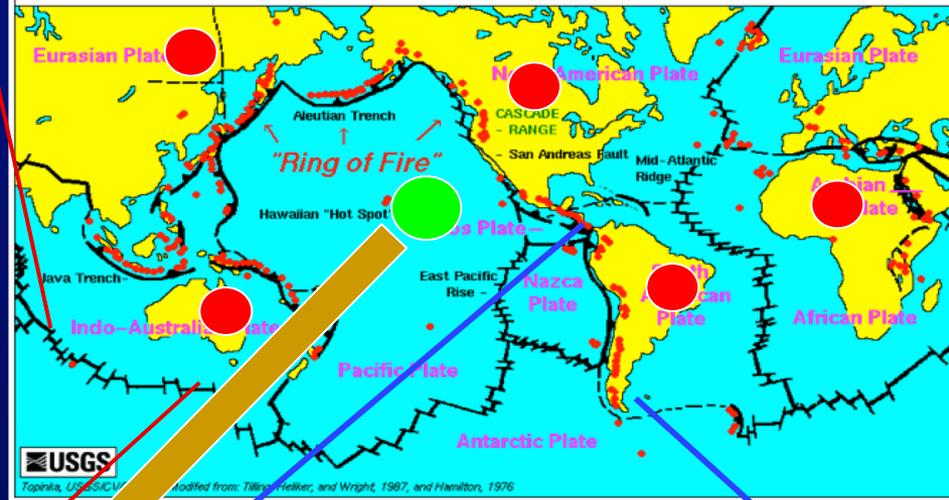
# Middle Oceanic Ridge



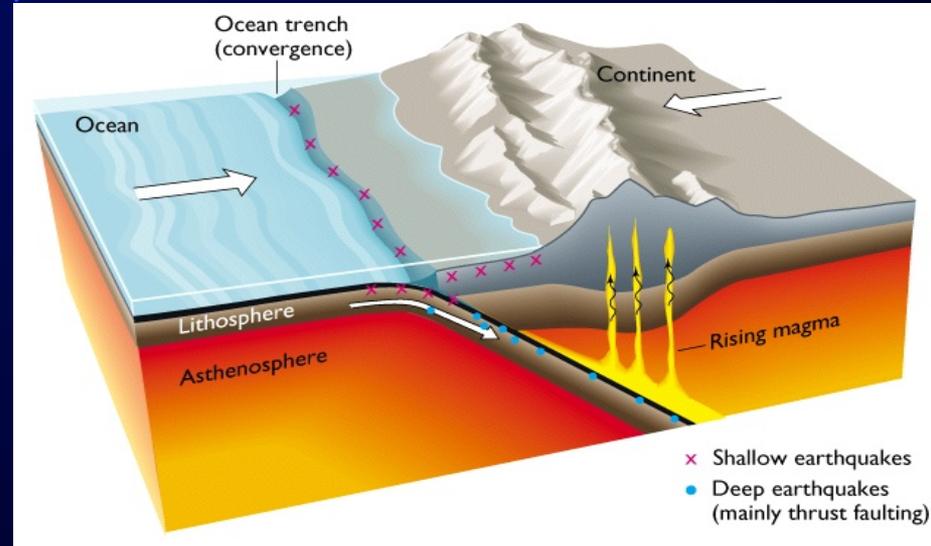
⊗ Shallow earthquakes  
(tension and normal faulting at divergent boundaries; strike-slip at transform faults)

# Area cratoniche (crosta spessa)

## Active Volcanoes, Plate Tectonics, and the "Ring of Fire"

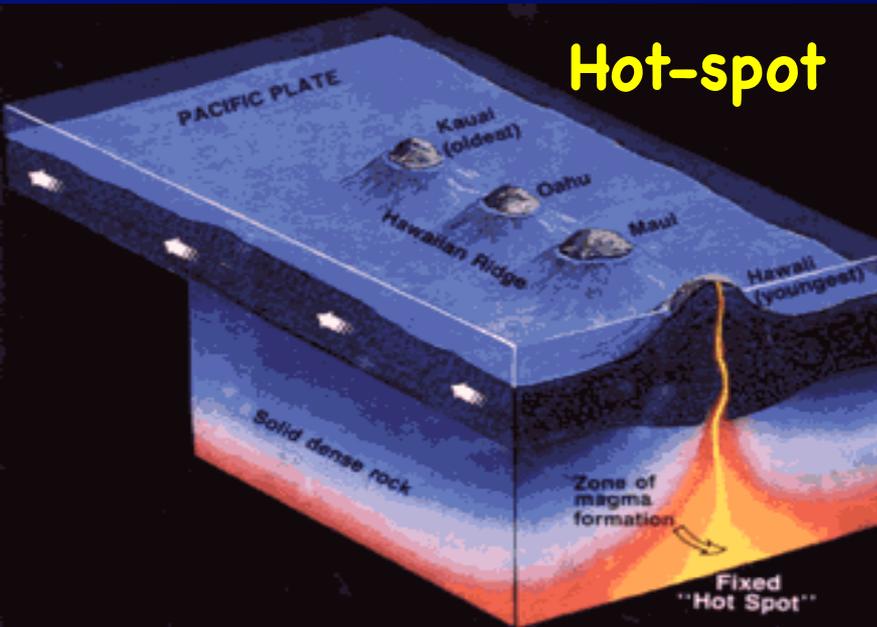


# Subduction Volcanic Arc

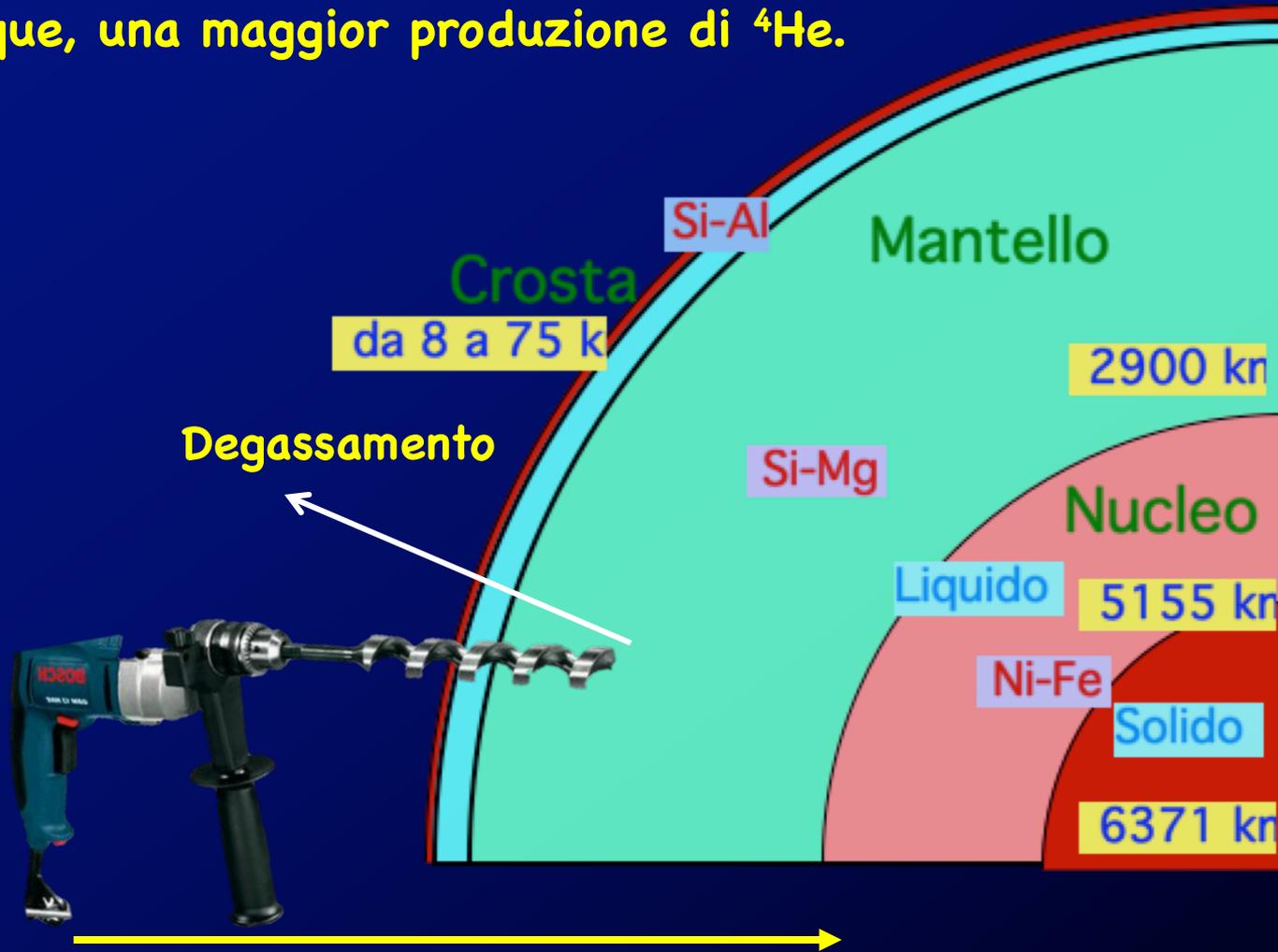


x Shallow earthquakes  
• Deep earthquakes (mainly thrust faulting)

# Hot-spot



Uranio e Torio sono elementi incompatibili e tendono quindi ad arricchirsi nei fusi residuali cristallini con, dunque, una maggior produzione di  $^4\text{He}$ .



$^3\text{He}/^4\text{He}$  (R/Ra) aumenta con la profondità

Crosta

0.02

MORB

$8 \pm 1$

Hot-spot fino a 30

R/Ra

European subcontinental mantle

$6.5 \pm 1$



$R/Ra = 0.04$

$R/Ra = 2.2$

$R/Ra = 7.1$

Valori compresi fra i termini di riferimento: crosta, mantello ed hot-spot, rappresenteranno dei processi di mescolamento delle varie componenti a vario grado!

Degassamento del  
mantello

Decadimento  
radiogenico da U e Th

$^3\text{He}$  prevalente  
 $R/R_a=8\pm 1$

GAS DI  
RAPOLANO:  
 $R/R_a=0.99-0.0$

$^4\text{He}$  prevalente  
 $R/R_a=0.02$

100

50

0

Incremento di degassamento dal mantello in %

GAS Etna:  
 $R/R_a=6.5$

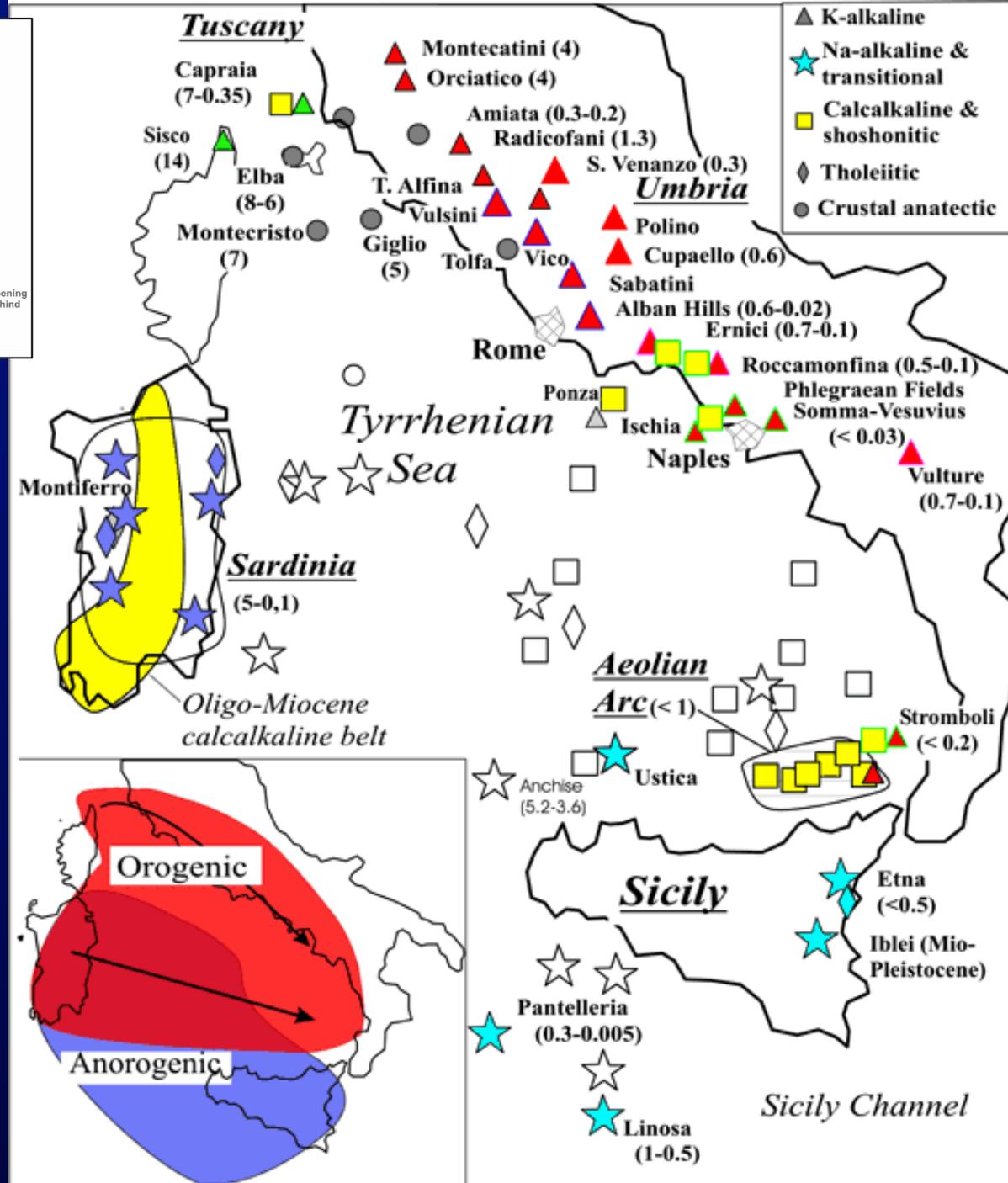
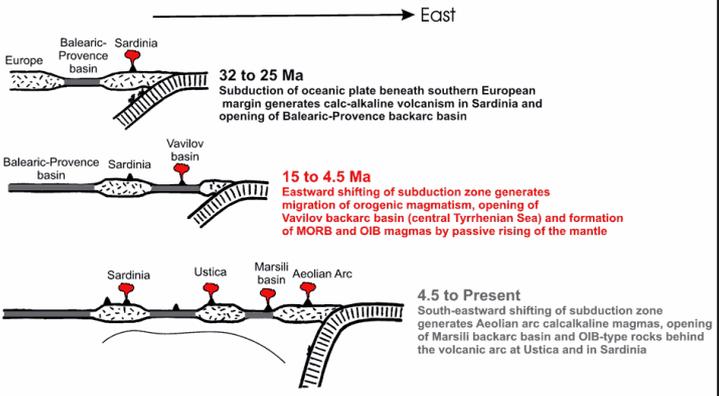
# Gli isotopi dell'elio

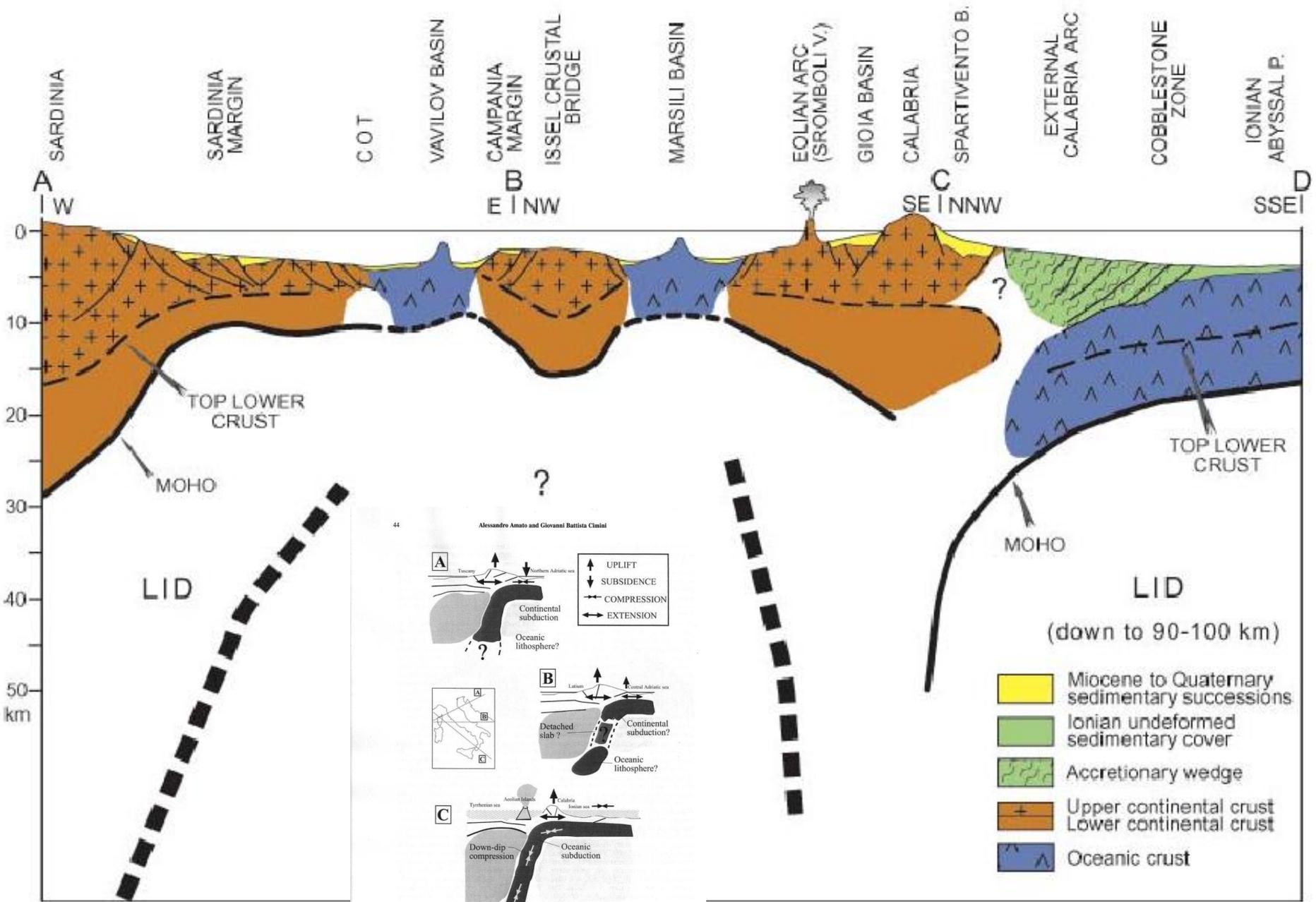
$R/R_a \rightarrow R$  è il rapporto  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  misurato;  $R_a$  è il rapporto  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  nell'aria ( $1.39 \times 10^{-6}$ )

$R_c \rightarrow$  rapporto isotopico corretto assumendo che il Neon sia essenzialmente di origine atmosferica:

$$R_c = (R_{\text{obs}} N_{\text{obs}} - R_a N_a) / (N_{\text{obs}} - N_a)$$

$R_{a,\text{obs}} = {}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  misurato e in aria (1);  $N = \text{He}/\text{Ne}_{a,\text{obs}}$  misurato e in aria (0.28)

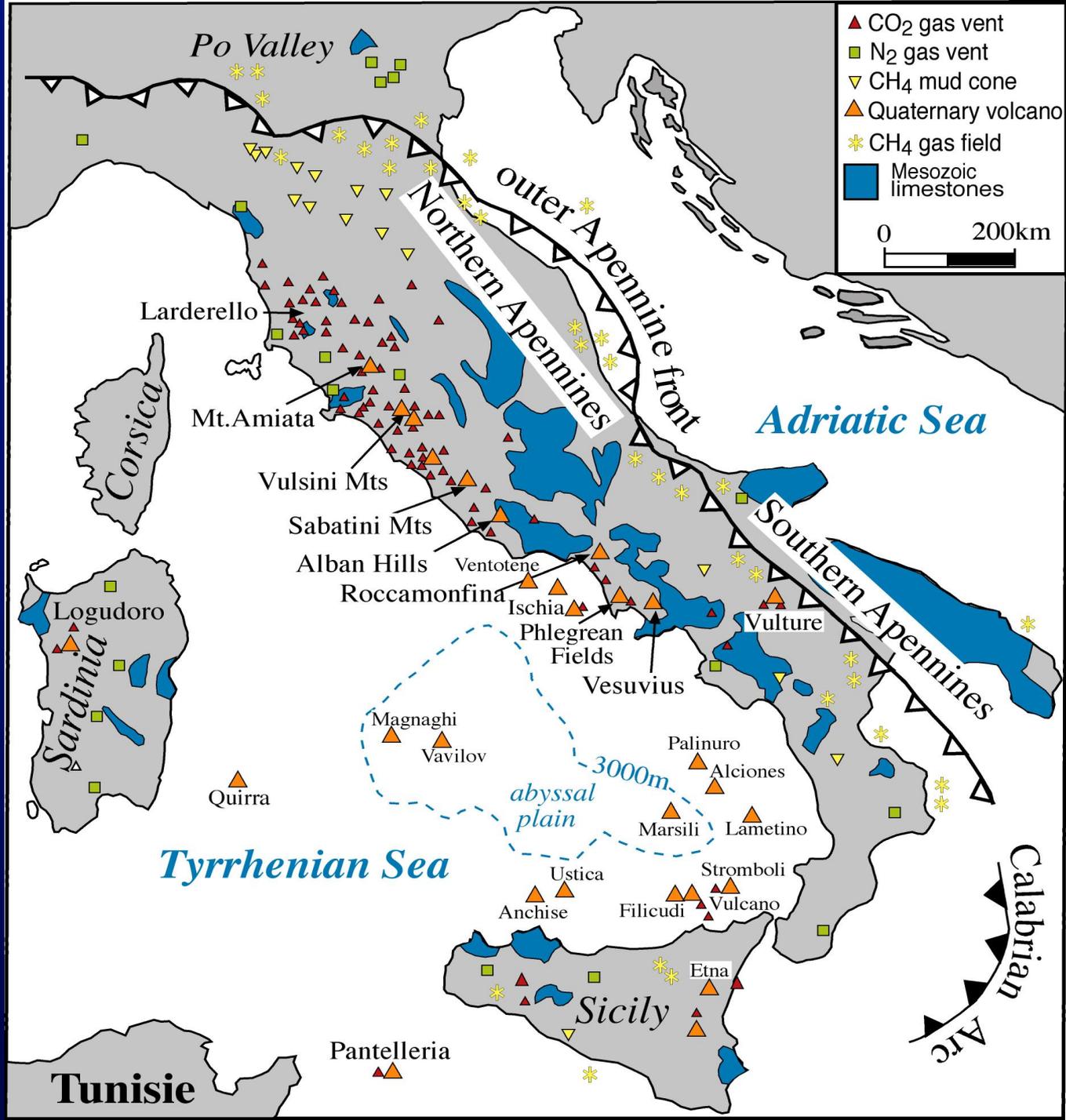




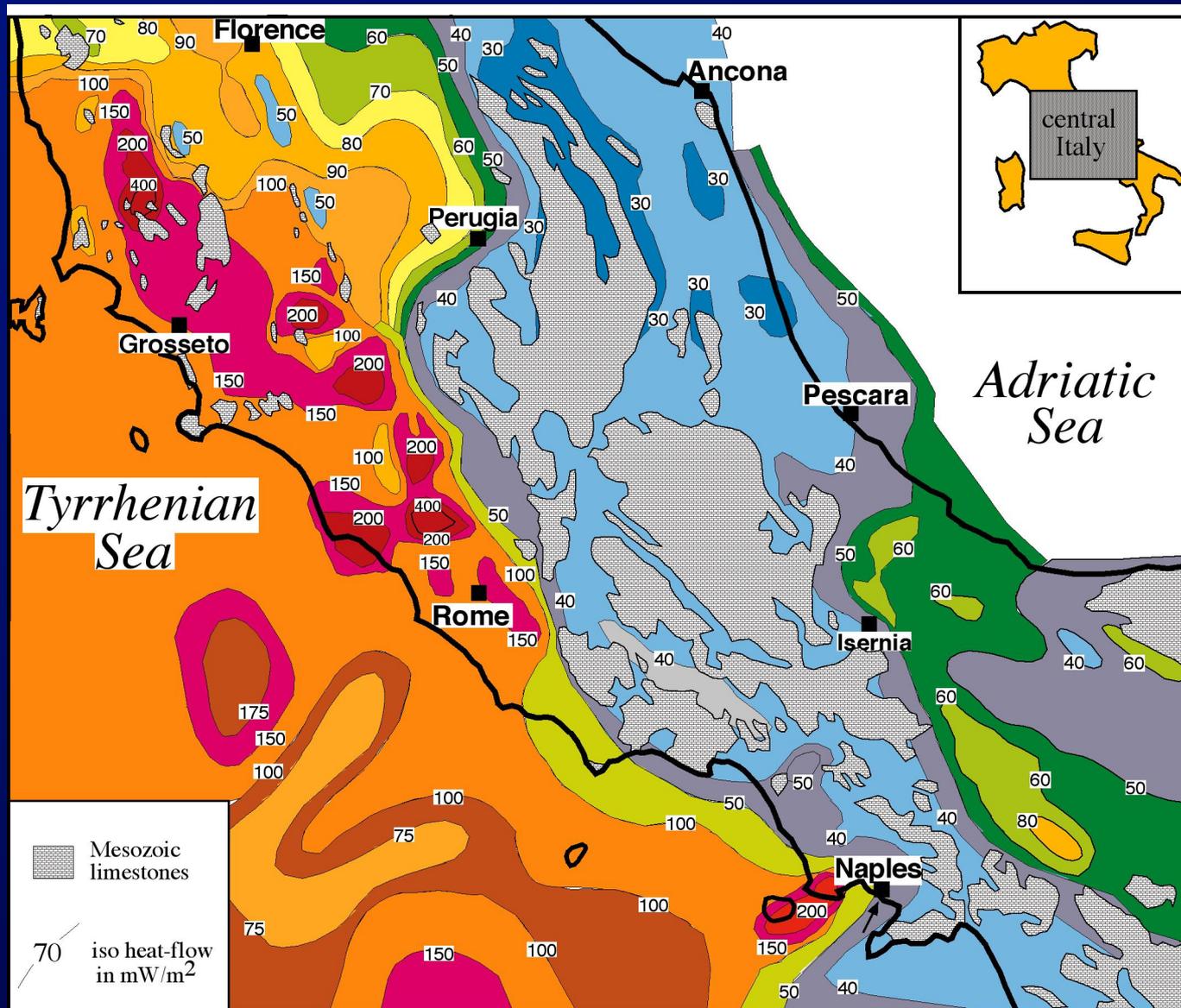
**Figure 3 Crustal geological sect through the Tyrrhenian Sea, Cal**

**nd lithospheric/asthenospheric interpretation from Sardinia**

**Figure 48** Diagrammatic cross sections based on the results of tomographic studies of the Apennines and comparison with surface tectonics in the different parts of the chain. Deformation styles are hypothesized based on present-day indicators of focal mechanisms of earthquakes and borehole breakouts.

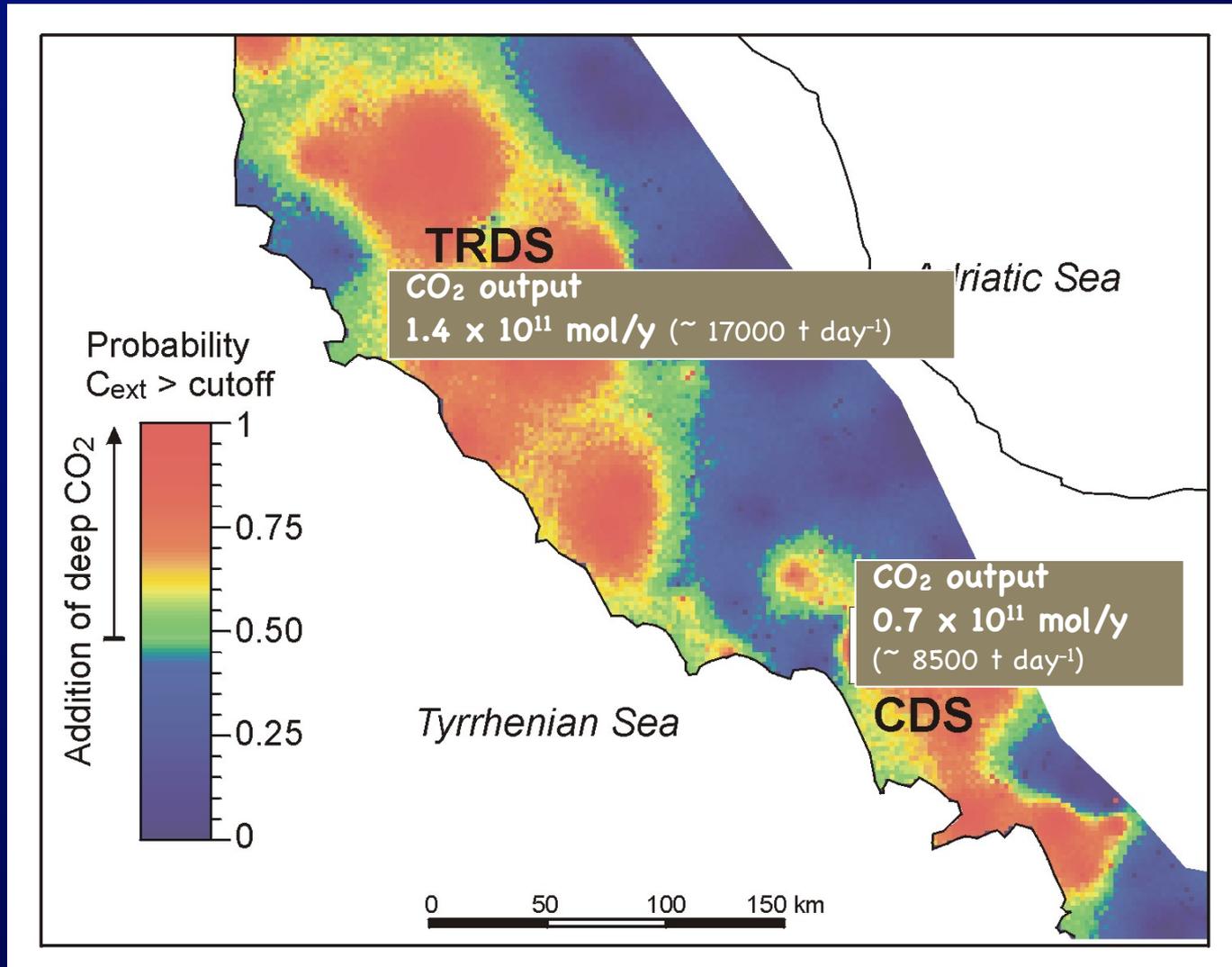


# Flusso di calore nel Mar Tirreno



# Degassamento terrestre di CO<sub>2</sub> in Italia

Presenza di due grosse strutture ubicate nel settore tirrenico italiano (TRDS, vulcanismo Tosco-Romano e CDS, vulcanismo campano).



**GEOHERMAL FIELDS:**

Larderello (Tuscany) 3000 T/day

**THERMAL SPRING AREAS:**

Rapolano (Tuscany) 150 T/day

**MOPHETTES (cold):**

Pienza (Tuscany) 11 (11) T/day

Selvena (Tuscany) 17 (8)

Caldara (Latium) 175 (15)

Manziana (Latium) 30

Casa Ferento (Latium) 200

Pomezia (Latium) 50

Mefite (Campania) 400 (120)

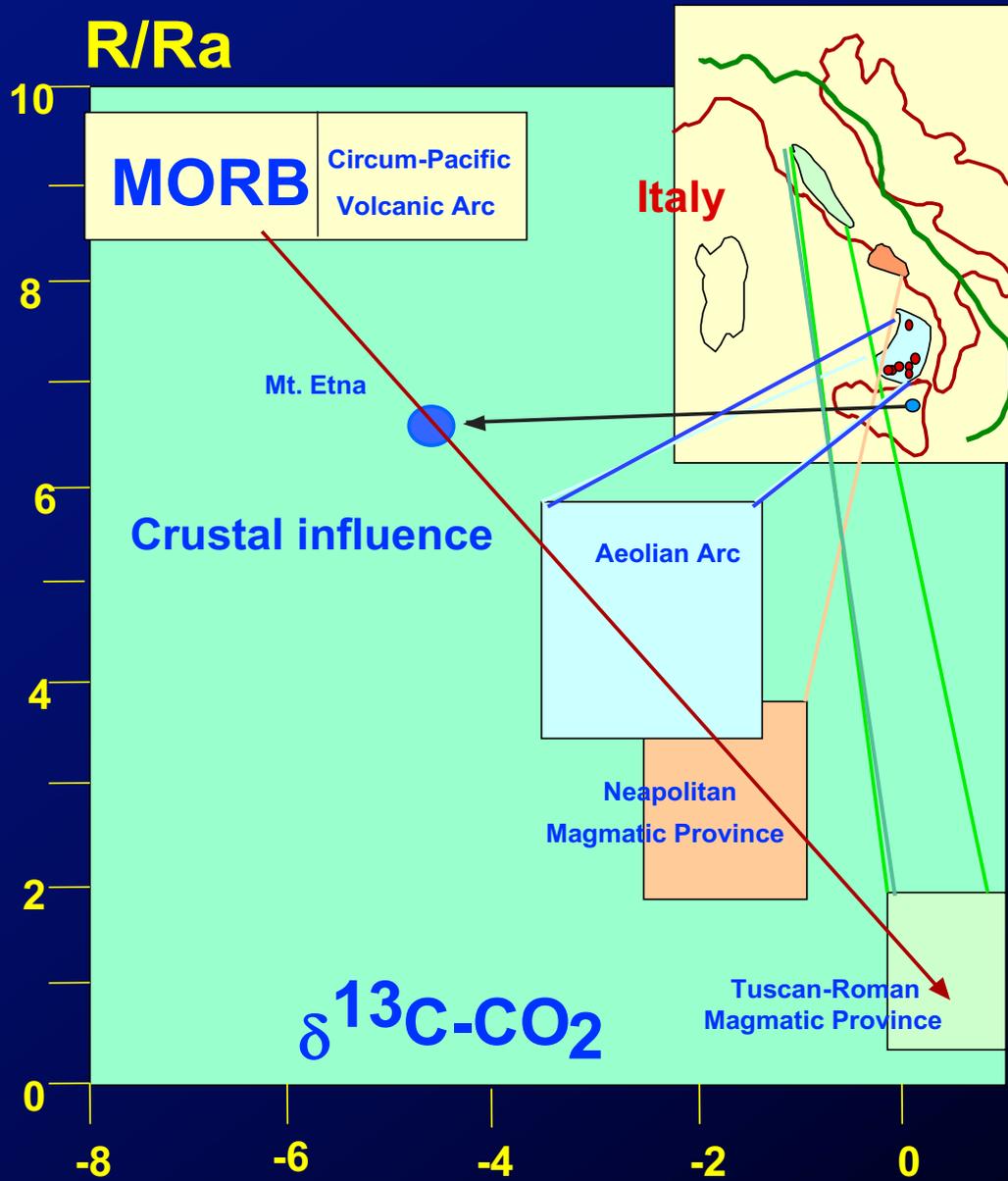
*(in brackets focused emission)*

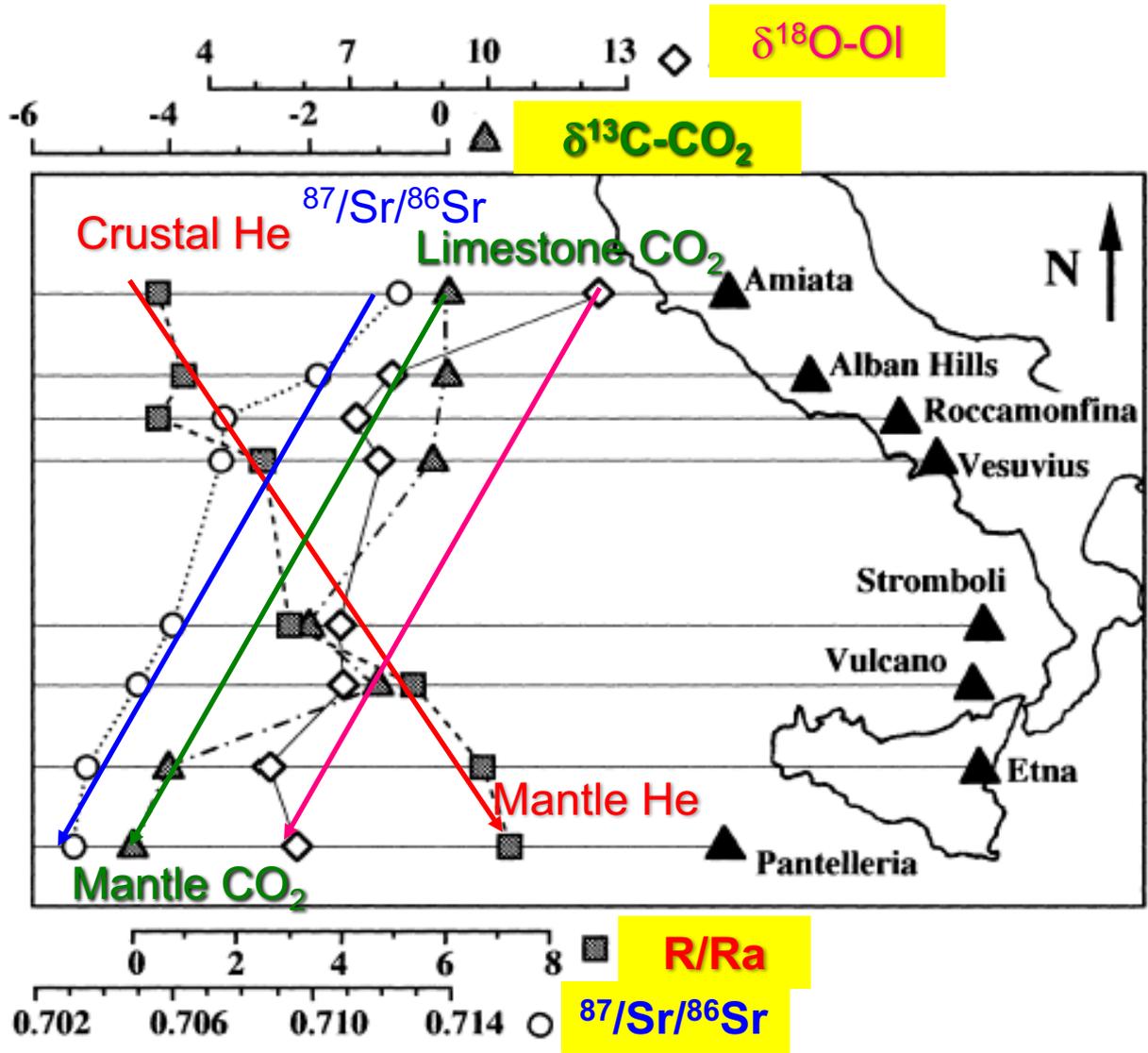
$\delta^{13}\text{C-CO}_2 = -10$  fino  
a  $+2$  ‰ (PDB)

organic CO <sub>2</sub> :	$\delta^{13}\text{C} < -20$ ‰ (PDB)
meteoric CO <sub>2</sub> :	$\delta^{13}\text{C} \sim -7$ ‰ (PDB)
limestone dissolution:	$-2 < \delta^{13}\text{C} < +2$ (PDB)
mantle CO <sub>2</sub> :	$-7 < \delta^{13}\text{C} < -4$ (PDB)



(reazione di decarbonatazione o di termometamorfismo di CaCO<sub>3</sub>)  
(100-150 ° C)





# AZOTO

**Table 27.1** Average concentrations of nitrogen in terrestrial and extraterrestrial rocks (Wlotzka, 1972)

	Nitrogen, ppm
<b>Meteorites</b>	
carbonaceous chondrites	1850
enstatite chondrites with sinoite	708
enstatite chondrites without sinoite	220
all other chondrites	40
achondrites	38
iron meteorites	72
Lunar rocks (basalt, breccia and fines)	106
<b>Minerals</b>	
muscovite	68
biotite	55
K-feldspar	23
plagioclase	22
hornblende	18
quartz	13
pyroxene	11
Granites and granodiorites	21
Gabbros and diorites	11
Ultramafic rocks	14
Rhyolites and obsidian	28
Phonolites and trachytes	36
Andesites	87
Basalt	30
Shale	602
Greywacke	180
Sandstone	120
Carbonate rocks	73
Chert	210
Modern marine sediment	1772
Coal	2,000–30,000
Petroleum	100–20,000
Natural gas	variable, up to 90% by volume

## Concentrazioni medie di azoto nelle rocce terrestri e extraterrestri

Il maggior serbatoio di azoto è l'atmosfera dove è presente nella forma  $N_2$

con circa il 78% in vol.

Come si ritrova l'Azoto nelle rocce?

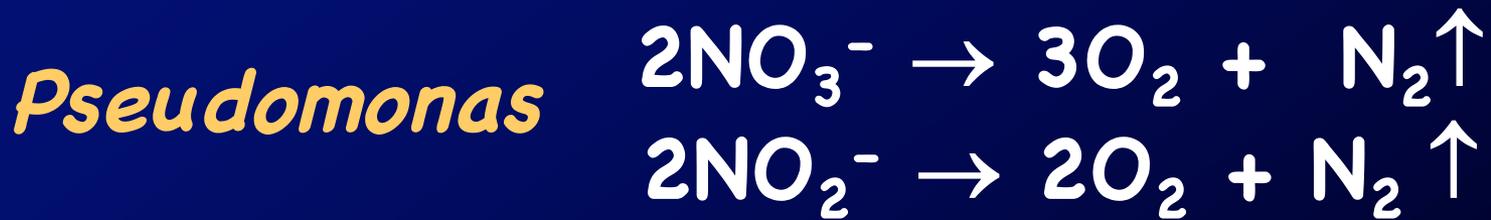
$NH_4^+$  come sostituyente isomorfogeno di  $K^+$ : 1.33  
contro 1.48 Å

# Azoto

- *Essenziale per la vita*
- *E' nella struttura delle proteine, amino acidi e DNA*
- *Ha molte forme chimiche e stati di ossidazione*
- *E' presente come  $N_2$  nell'atmosfera*
- *Il secondo reservoir è rappresentato dalle rocce sedimentarie*
- *Piante ed animali usano  $NO_3^-$  o  $NH_4^+$*
- *Microorganismi sono cruciali nella conversione chimica*

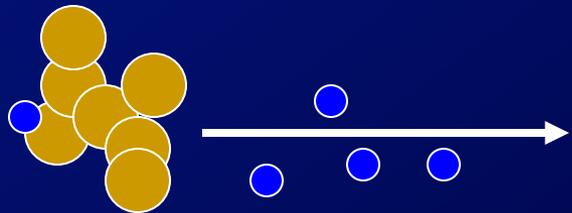
## Il paradosso dell'azoto

- Costituisce quasi oltre il 78% dell'atmosfera
- La maggior parte delle piante non possono usare  $N_2$
- L'azoto è convertito in forma utilizzabile da micro-organismi specializzati
- Uso umano dell'azoto
  - Piante fissanti azoto (legumi)
  - Fertilizzanti naturali (guano, minerali a nitrato)
  - Nitrati sintetici (Processo di Haber)



# Isotopi Stabili

Il frazionamento isotopico è controllato dalle forze di legame e segue la regola generale per la quale gli isotopi leggeri tendono a formare legami più deboli di quelli pesanti.



Frazionamento

*Processi chimici e biologici differenziano gli isotopi leggeri da quelli pesanti*

Variazione nel valore  $\delta^{15}\text{N}$



# Isotopi stabili dell'azoto

Abbondanze dei due isotopi stabili

$^{14}\text{N} = 99.64\%$

$^{15}\text{N} = 0.36\%$

## La notazione delta

Per gli isotopi stabili si usa il rapporto sulla base della loro abbondanza! </>

$$\delta^{15}\text{N}\text{‰} = \frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{(\text{campione})} - ^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{(\text{Air})\text{NBS}})}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{(\text{Air})\text{NBS}})} * 1000$$

National Bureau of Standard

$$\delta^{15}\text{N}\text{‰} = \frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{(\text{campione})} - ^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{(\text{Air})\text{NBS}})}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{(\text{Air})\text{NBS}})} * 1000$$

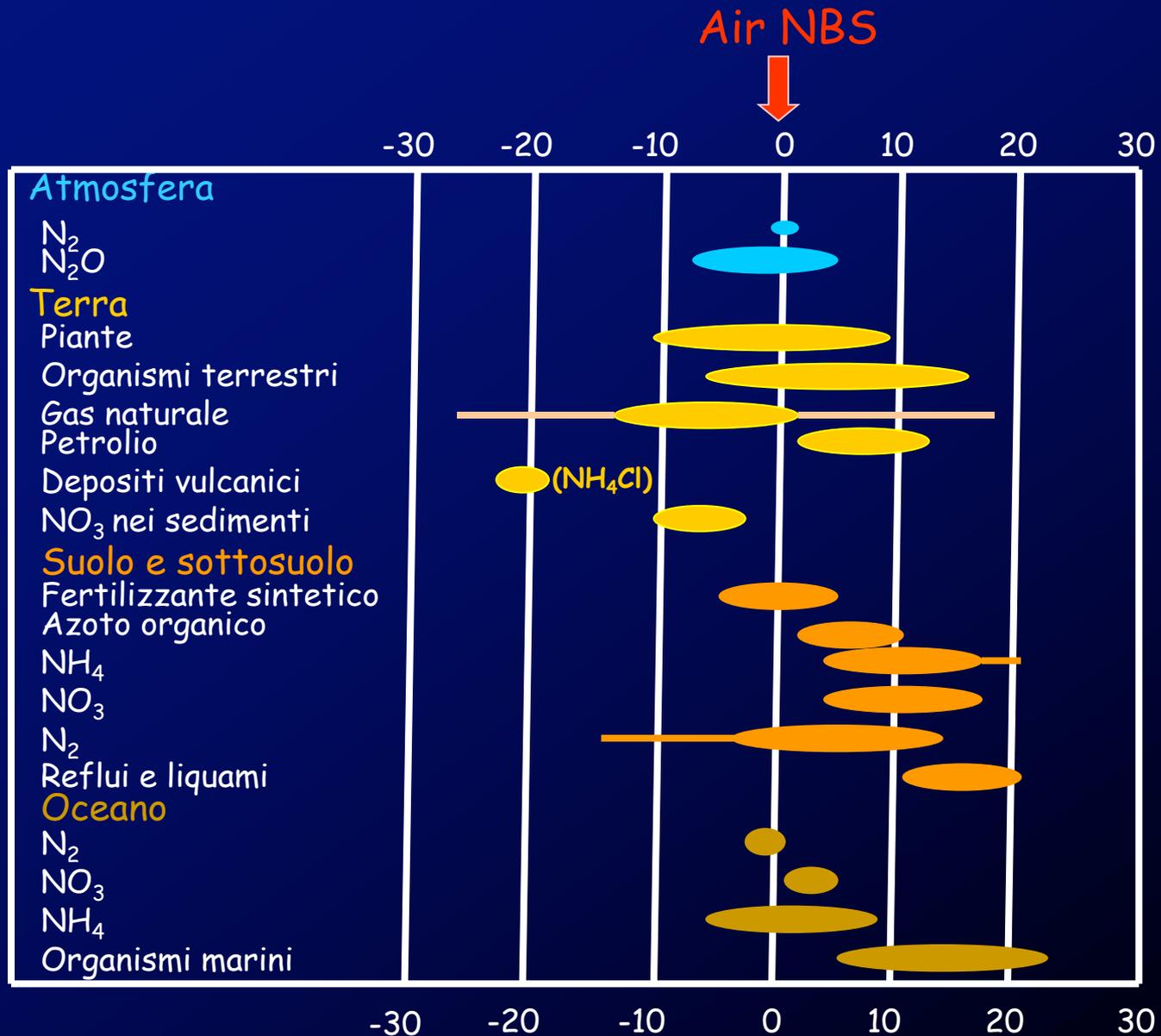
### Esempio:

Per N, il rapporto  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  dello standard atmosferico è circa 1/250.

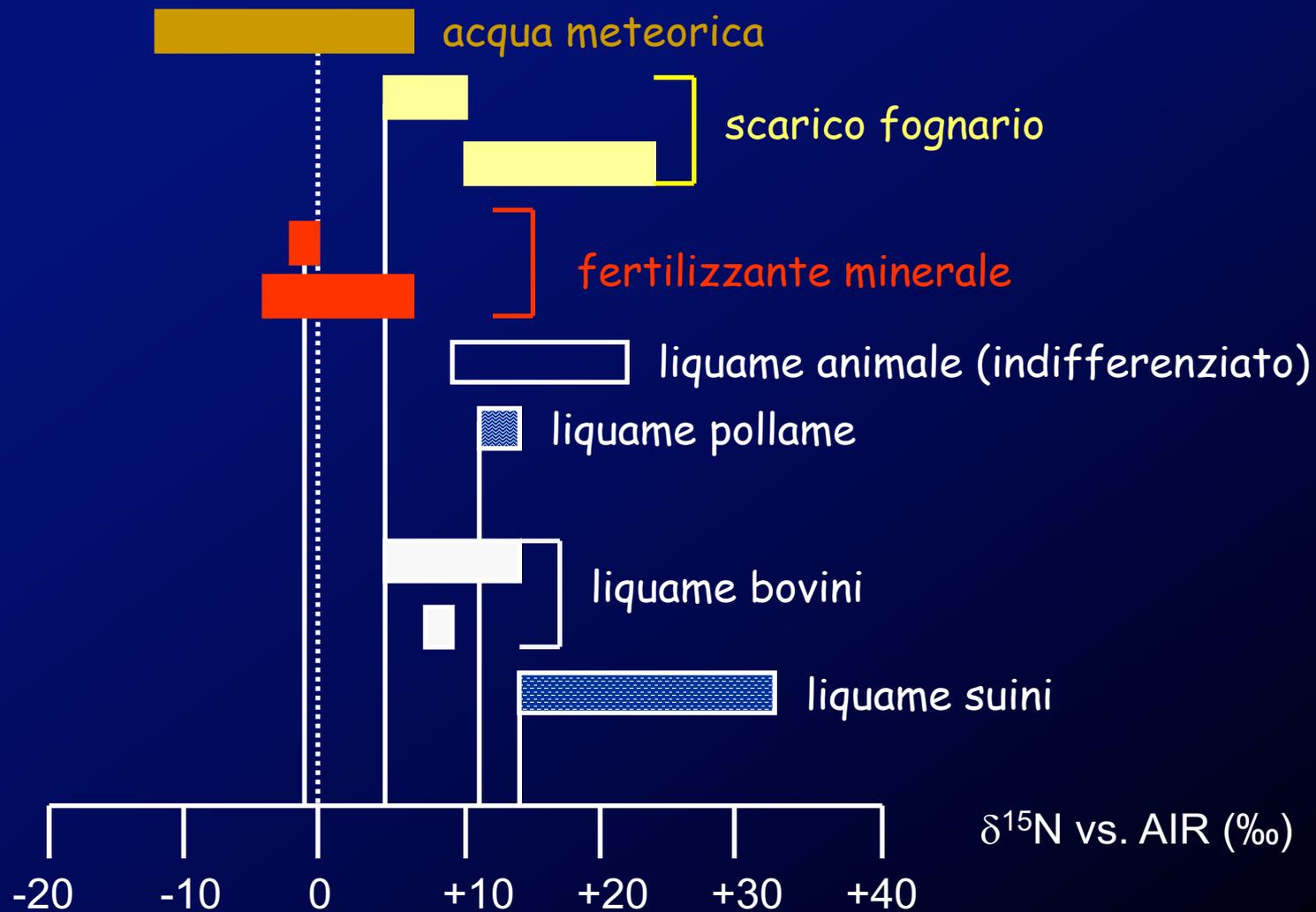
Se un campione presenta un valore del 1% maggiore di quello atmosferico che corrisponde a  $^{15}\text{N}$  (=1/250) significa che: 1.01/250. Questo valore del 1% corrisponderà a +10‰.

Se un campione presenta un valore del 1% minore di quello atmosferico che corrisponde a  $^{15}\text{N}$  (=0.99/250), questo corrisponderà a -10‰.

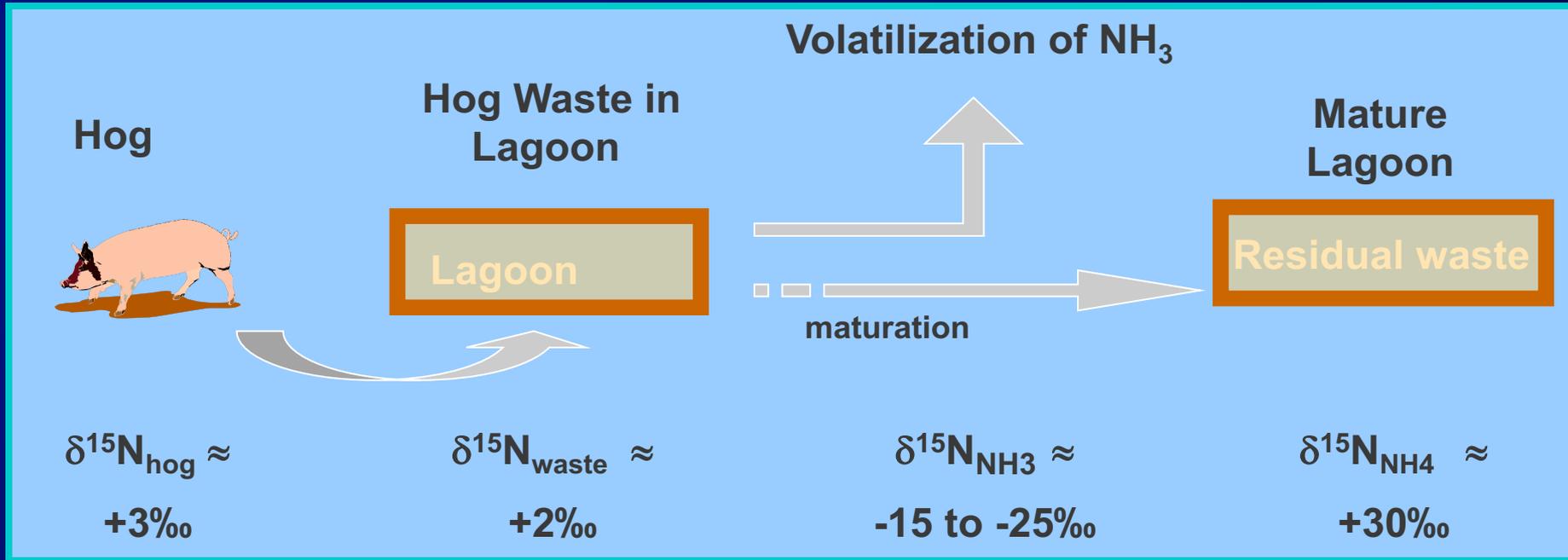
# Variazione della composizione isotopica $\delta^{15}\text{N}$



# Variazione della composizione isotopica $\delta^{15}\text{N}$ per le principali sorgenti antropiche (da Widory et al., 2004)



Un esempio di frazionamento: in questo caso si osserva come il valore di  $\delta^{15}\text{N}$  possa fornire indicazioni sulle possibili origini di  $\text{NH}_4$



- Il  $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4$  derivato dalla volatilizzazione di  $\text{NH}_3$  di un lagoon di letame animale è molto basso rispetto al  $\delta^{15}\text{N}$  di altre sorgenti
- Se quasi tutto l'  $\text{NH}_4$  viene nitrificato, il  $\text{NO}_3$  prodotto avrà un  $\delta^{15}\text{N}$  che sarà da 0 a 2‰ maggiore del  $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4$
- Usando il valore di  $\delta^{15}\text{N}$  si può quantificare il contributo di  $\text{N}-\text{NH}_3$  in atmosfera, o lo sversamento di rifiuti di un lagoon in falde o fiumi

# Processi di denitrificazione: problemi interpretativi sull'origine di $\text{N-NO}_3$



Difficoltà nella distinzione fra :

- (1) Fertilizzante che ha subito un processo di denitrificazione determinando un  $\delta^{15}\text{N}$  simile a quello di liquami animali
- (2) Liquame animale

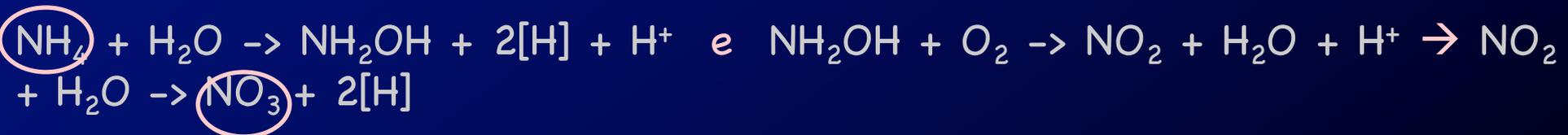
# Come sono utilizzati gli isotopi per tracciare le sorgenti dei nitrati ( $\text{NO}_3$ ):

Ci sono 2 isotopi stabili per l'azoto ( $^{15}\text{N}$  e  $^{14}\text{N}$ ) ed i rapporti  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  sono espressi in  $\delta^{15}\text{N}$ .

Due isotopi stabili per l'ossigeno ( $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$ ) ed i rapporti  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  sono espressi  $\delta^{18}\text{O}$ .



I processi mediati da attività batterica utilizzano sia ossigeno atmosferico che ossigeno della molecola d'acqua disponibile ma in proporzioni diverse: due atomi di O dell'acqua e uno atmosferico secondo le seguenti reazioni



$$\text{Cioè: } \delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3) = 2/3 \delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O}) + 1/3 \delta^{18}\text{O}(\text{O}_2)$$



**Quindi, se le sorgenti dei nitrati sono siglate dai valori di  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ , possiamo in alcuni casi giungere ad identificare origine e storia del composto studiato**

# Range dei valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{15}\text{N}$ di $\text{NO}_3$ di alcune sorgenti (da Clark e Fritz, 1997; Kendall, 1998; Bleifuss et al., 2000; Mayer et al., 2002)

