



Uso degli isotopi stabili in ambito ambientale

Insegnamento: Geochimica Ambientale

Pasquale Scordino

Docente: Prof. Massimo D'Antonio

Università di Napoli Federico II

13 settembre 2025

Sommario

1. Introduzione
2. Gli isotopi stabili
3. Caso studio
4. Considerazioni finali
5. Bibliografia

Introduzione

L'analisi degli isotopi rappresenta oggi uno dei metodi scientifici più specialistici e versatili nel campo delle scienze ambientali, offrendo strumenti unici per comprendere i processi naturali e antropici che caratterizzano il nostro pianeta.

Questa disciplina si è evoluta rapidamente negli ultimi decenni, diventando fondamentale per affrontare questioni complesse relative alla qualità ambientale, ai cambiamenti climatici e alla sostenibilità degli ecosistemi.

Geochimica isotopica

La **geochimica isotopica** costituisce una branca specializzata della geochimica che si occupa dello studio delle concentrazioni relative e assolute degli elementi e dei loro isotopi nella Terra. Questa disciplina si articola in due campi di studio principali: la geochimica degli *isotopi stabili* e quella degli *isotopi radioattivi*, ciascuna con specifiche applicazioni e metodologie.

Gli isotopi stabili

Gli isotopi stabili sono particolarmente preziosi negli studi ambientali poiché non subiscono decadimento radioattivo, mantenendo quindi informazioni stabili nel tempo sui processi che li hanno generati. La loro variabilità naturale deriva principalmente da processi di **frazionamento isotopico**, che si verificano durante reazioni chimiche, biologiche e fisiche, creando "impronte digitali" caratteristiche dei diversi ambienti e processi. (Michener; Lajtha, 2007)

Elementi utilizzati in Geochimica degli isotopi stabili:

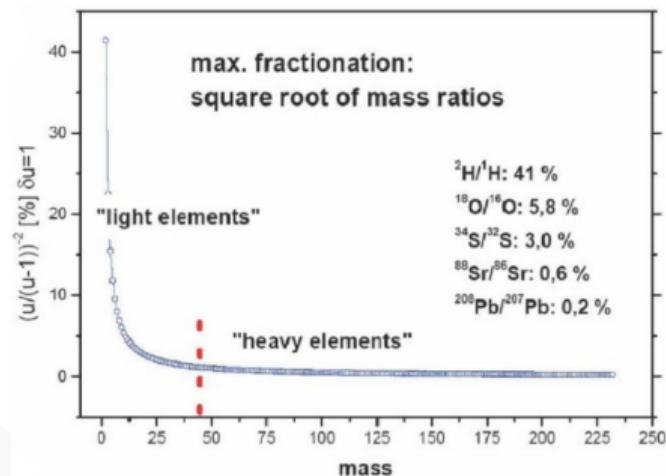
H, Li, B, C, N, O, Si, S, Cl

Elementi utilizzati in Geochimica degli isotopi radiogenici:

Sr, Nb, Pb, Hf, Os

Il frazionamento isotopico

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.



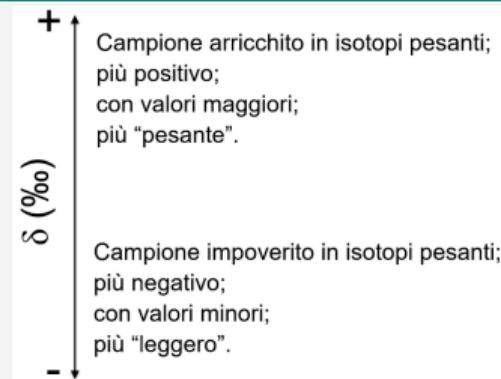
Il frazionamento isotopico

Il frazionamento isotopico avviene attraverso due processi:

- **Equilibri chimico/fisici**, implicano una ridistribuzione degli isotopi di un elemento tra le varie specie, composti o fasi alle condizioni di equilibrio e guidato principalmente da differenze nelle energie vibrazionali.
- **Fattori cinetici**, si verificano in quei processi chimico-fisici irreversibili, che sono lontani dalle condizioni di equilibrio e dipendono dalla velocità di reazione.

Annotazione δ (%):

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{campione}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000$$



Standard di riferimento

Gli standard forniscono un valore costante e affidabile a cui confrontare i rapporti isotopici in un campione.

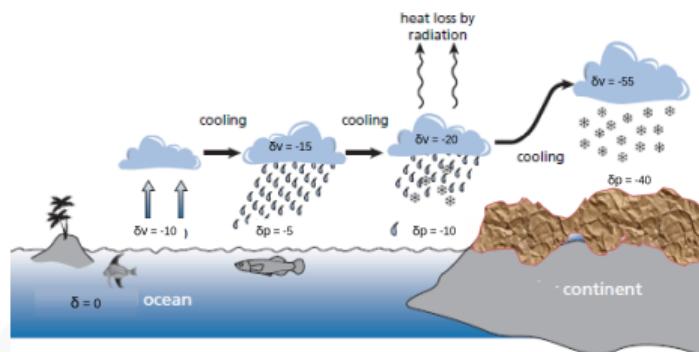
Isotope	Ratio Measured	Standard	Abundance Ratio of reference standard
^2H (D)	$^{2\text{H}}/\text{H}$ (D/H)	V-SMOW: "Vienna-Standard Mean Ocean Water"	1.5575×10^{-4}
^{13}C	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	V-PDB: Vienna-PeeDee Belemnite"	1.1237×10^{-2}
^{15}N	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	N_2 -atm: atmospheric 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}

Composizione isotopica dell'acqua e suo frazionamento

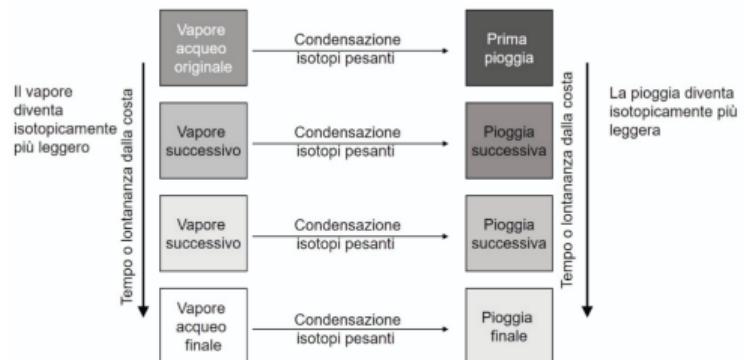
L'acqua è formata da H e O . L'idrogeno ha due isotopi stabili 1H e 2H e l'ossigeno ne ha tre ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O .

Le combinazioni maggiormente significative sono quelle che coinvolgono 1H , 2H , ^{16}O , ^{18}O .

I fenomeni di evaporazione e condensazione (ciclo dell'acqua) sono interessati ai fenomeni di frazionamento sia cinetici che d'equilibrio influenzati dall'*umidità relativa* dell'aria, dalla *latitudine*, dall'*altezza* del fenomeno precipitativo, dalla *quantità*, *continentalità* e *stagionalità*.



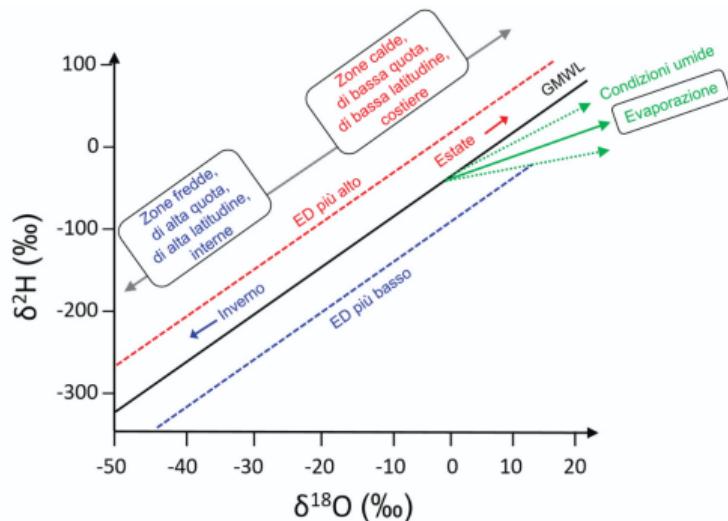
Ciclo isotopico dell'acqua



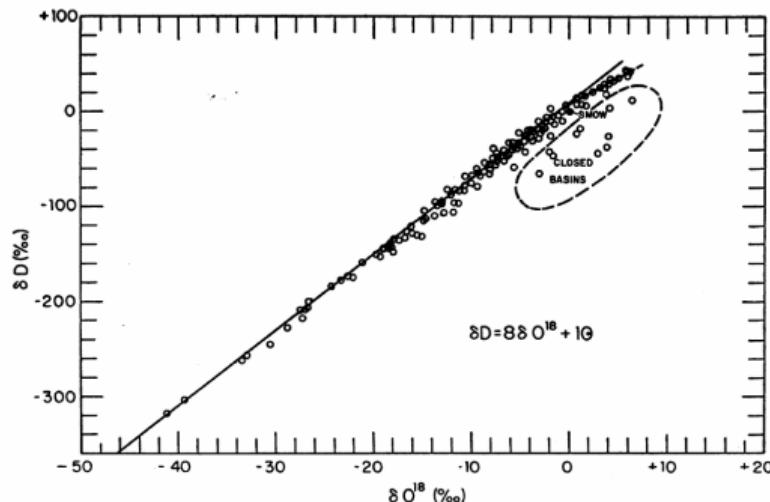
Schematizzazione della distillazione di Rayleigh
(Scandellari, 2018)

Retta mondiale delle acque meteoriche (GMWL)

Rappresentazione schematica dei fattori che determinano la variabilità della composizione isotopica delle acque nello spazio δ^2H - $\delta^{18}O$.

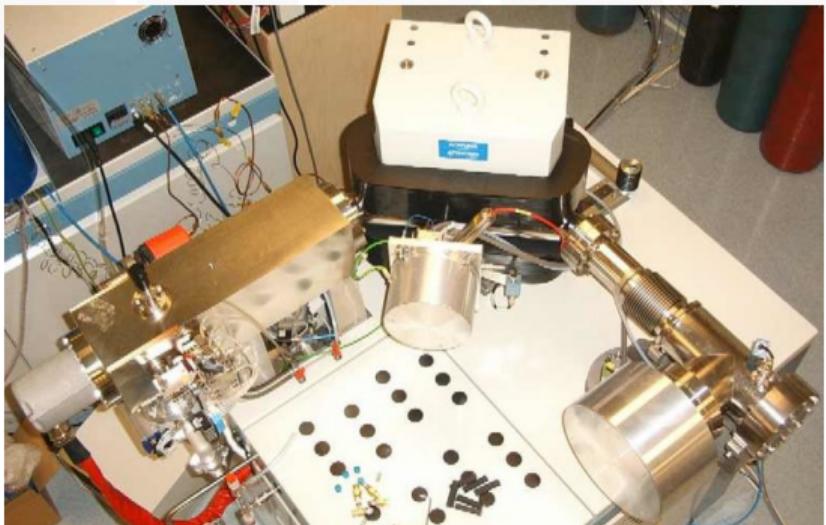


Interpretazione schematica della linea GMWL

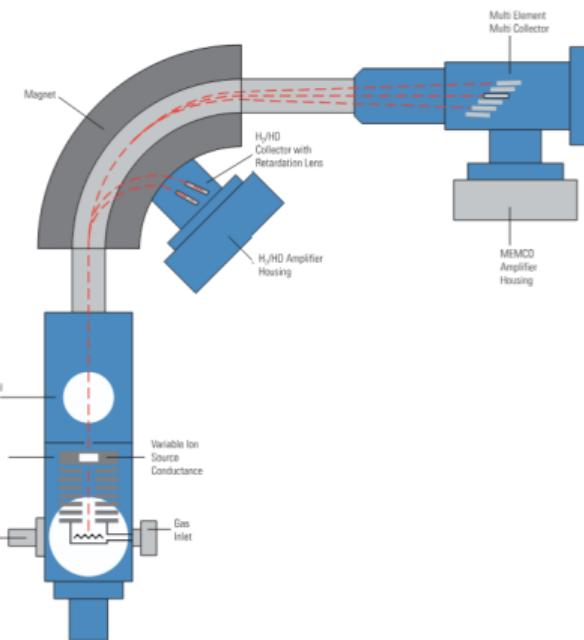


Linea GMWL (Craig, 1961)

Spettrometria di massa isotopica



IRMS, Finnigan MAT-253
ASU (Arizona State University)



Schema spettrometro Finnigan MAT-253

Caso studio

Water Research 232 (2023) 119663

Contents lists available at ScienceDirect

Water Research

journal homepage: www.elsevier.com/locate/watres



Geochemistry, stable isotopes and statistic tools to estimate threshold and source of nitrate in groundwater (Sardinia, Italy)



Riccardo Biddau^a, Elisabetta Dore^{a,*}, Stefania Da Pelo^a, Mario Lorrai^b, Paolo Botti^b, Maurizio Testa^c, Rosa Cidu^a

^a Department of Chemical and Geological Sciences, University of Cagliari, Blocco A - Monserrato, Italy

^b Regione Autonoma della Sardegna ADIS-Servizio tutela e gestione delle risorse idriche, via Mameli 88, 09100, Cagliari, Italy

^c Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente della Sardegna - Servizio Controlli, Monitoraggi e Valutazione Ambientale della Direzione Tecnico Scientifica, via Carloforte, 09100, Cagliari, Italy

(Biddau *et al.*, 2023)

Caso studio: Scopo dello studio

- Nelle zone vulnerabili ai nitrati (NVZ) dell'UE si deve mitigare la contaminazione da nitrati (NO_3^-) causata dall'agricoltura

Caso studio: Scopo dello studio

- Nelle zone vulnerabili ai nitrati (NVZ) dell'UE si deve mitigare la contaminazione da nitrati (NO_3^-) causata dall'agricoltura
- Prima di stabilire nuove NVZ, è essenziale identificare le fonti di NO_3^-

Caso studio: Scopo dello studio

- Nelle zone vulnerabili ai nitrati (NVZ) dell'UE si deve mitigare la contaminazione da nitrati (NO_3^-) causata dall'agricoltura
- Prima di stabilire nuove NVZ, è essenziale identificare le fonti di NO_3^-
- Lo studio ha applicato un approccio geochimico e di isotopi stabili multipli (idrogeno, ossigeno, azoto, zolfo e boro)

Caso studio: Scopo dello studio

- Nelle zone vulnerabili ai nitrati (NVZ) dell'UE si deve mitigare la contaminazione da nitrati (NO_3^-) causata dall'agricoltura
- Prima di stabilire nuove NVZ, è essenziale identificare le fonti di NO_3^-
- Lo studio ha applicato un approccio geochimico e di isotopi stabili multipli (idrogeno, ossigeno, azoto, zolfo e boro)
- Sono stati utilizzati anche strumenti statistici per analizzare 60 campioni di acque sotterranee

Caso studio: Scopo dello studio

- Nelle zone vulnerabili ai nitrati (NVZ) dell'UE si deve mitigare la contaminazione da nitrati (NO_3^-) causata dall'agricoltura
- Prima di stabilire nuove NVZ, è essenziale identificare le fonti di NO_3^-
- Lo studio ha applicato un approccio geochimico e di isotopi stabili multipli (idrogeno, ossigeno, azoto, zolfo e boro)
- Sono stati utilizzati anche strumenti statistici per analizzare 60 campioni di acque sotterranee
- La ricerca si è svolta in due aree della Sardegna (Italia), identificate come area Nord e area Sud

Caso studio: Scopo dello studio

- Nelle zone vulnerabili ai nitrati (NVZ) dell'UE si deve mitigare la contaminazione da nitrati (NO_3^-) causata dall'agricoltura
- Prima di stabilire nuove NVZ, è essenziale identificare le fonti di NO_3^-
- Lo studio ha applicato un approccio geochimico e di isotopi stabili multipli (idrogeno, ossigeno, azoto, zolfo e boro)
- Sono stati utilizzati anche strumenti statistici per analizzare 60 campioni di acque sotterranee
- La ricerca si è svolta in due aree della Sardegna (Italia), identificate come area Nord e area Sud
- L'obiettivo era definire le caratteristiche geochimiche delle acque sotterranee, calcolare la soglia locale di NO_3^- e valutare le potenziali fonti di contaminazione

Caso studio: Inquadramento geografico-geologico

Geologia: Segmento del basamento metamorfico varisico dell'Europa occidentale ricoperto da depositi sedimentari e vulcanici.

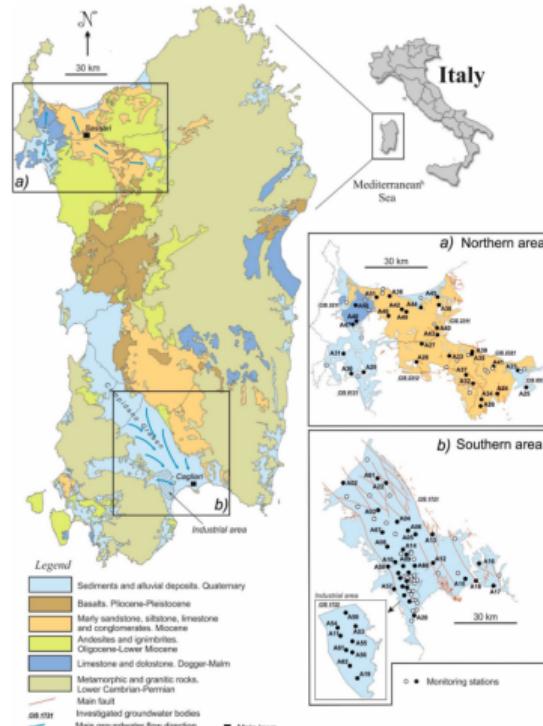
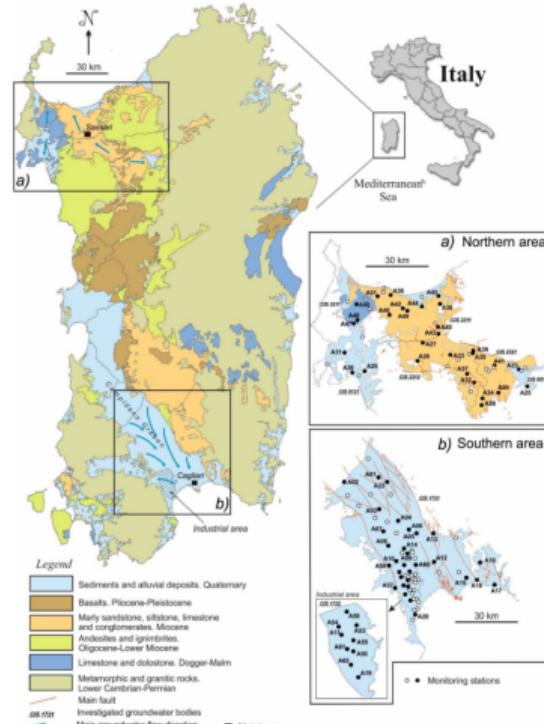


Fig. 1. Schematic geology of Sicilia (modified by IAS 2013), location of study areas, groundwater bodies (GS) and location of monitoring stations (black circle refers to the location of selected station for isotopic analyses).

Caso studio: Inquadramento geografico-geologico

Geologia: Segmento del basamento metamorfico varisico dell'Europa occidentale ricoperto da depositi sedimentari e vulcanici.

Zona settentrionale: Evaporiti e carbonato, basalto a riolite, marna arenaria, siltite, calcare e conglomerato.

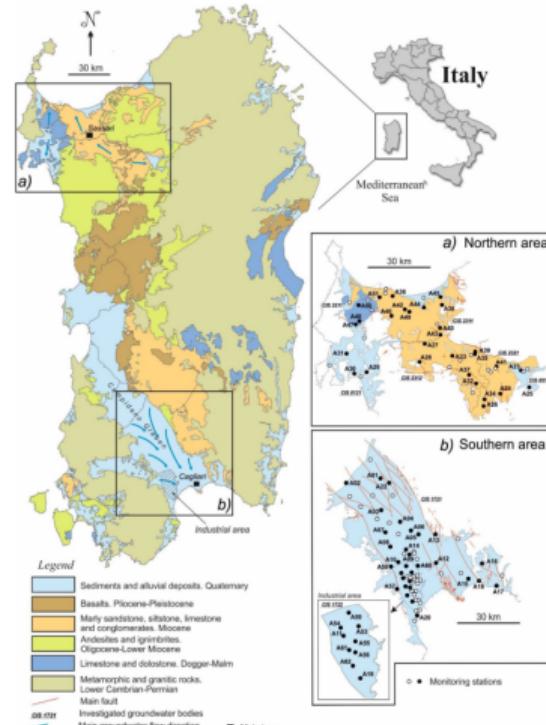


Caso studio: Inquadramento geografico-geologico

Geologia: Segmento del basamento metamorfico varisico dell'Europa occidentale ricoperto da depositi sedimentari e vulcanici.

Zona settentrionale: Evaporiti e carbonato, basalto a riolite, marna arenaria, siltite, calcare e conglomerato.

Zona meridionale: Graben del Campidano (depressione) riempita di sabbia fango, conglomerati, argilla lacustre e depositi fluviali.



Caso studio: Concentrazione dei NO_3^-

Range: 0.8 – 165 mg/L

Mediana: 30 mg/L

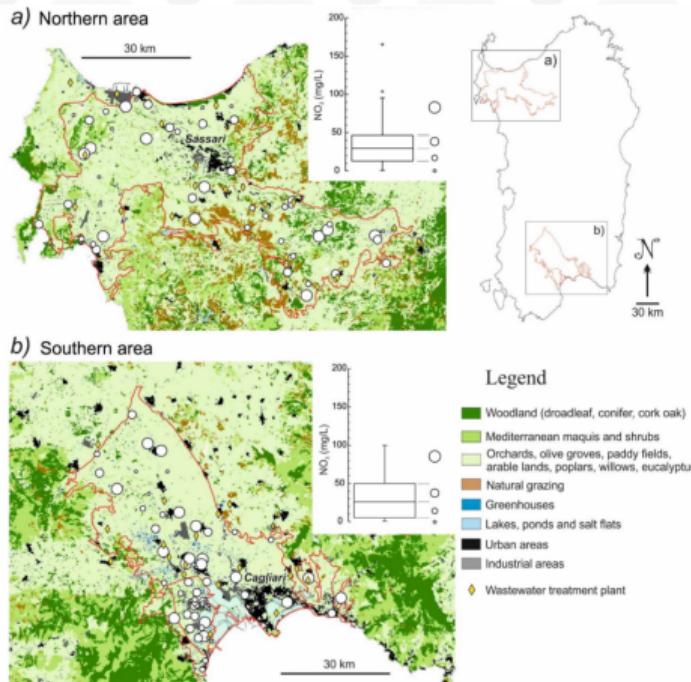


Fig. 2. Spatial distribution of NO_3^- concentrations in groundwater from the Northern (a) and Southern (b) areas, superimposed on the simplified soil use map (modified after IAS, 2013a) and boxplot of the NO_3^- concentrations.

Caso studio: Concentrazione dei NO_3^-

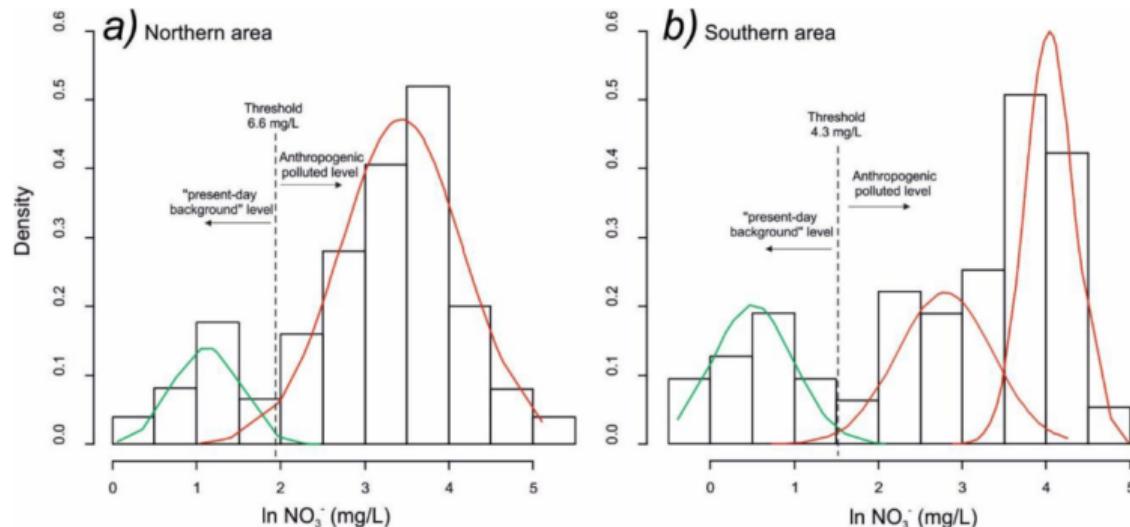
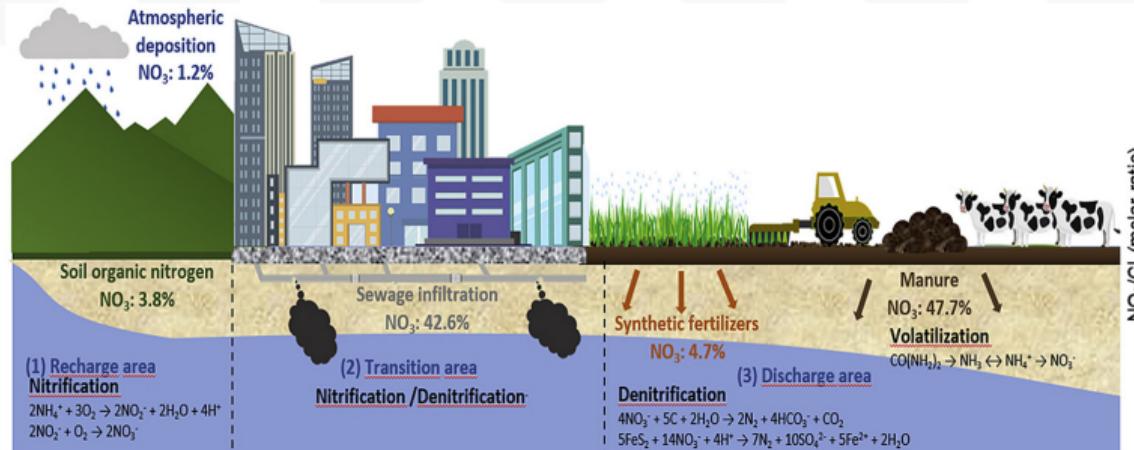
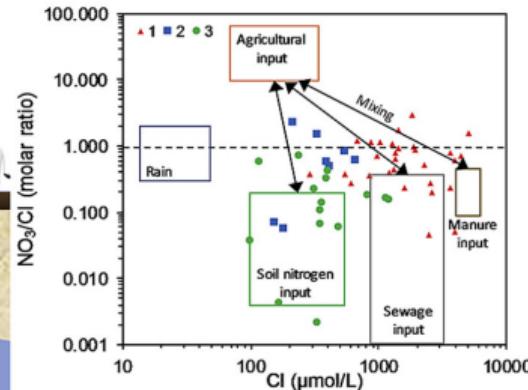


Fig. 3. Statistical distributions of log-transformed NO_3^- concentration in groundwater of the Northern (a) and Southern (b) areas, and values of natural NO_3^- threshold estimated on the population having the lowest NO_3^- values (shown in green).

Caso studio: Origine dei NO_3^-



(Torres-Martínez et al., 2021)



Caso studio: Rapporti dei NO_3^-

La variazione dei rapporti molari NO_3^- / Cl^- con le concentrazioni di Cl^- è uno strumento efficace applicato per determinare i processi di miscelazione e utile anche per indicare fonti antropiche come perdite di liquami, letame e fertilizzanti. (**< 1 liquami, > 10 fertilizzanti**) (Torres-Martínez *et al.*, 2021)

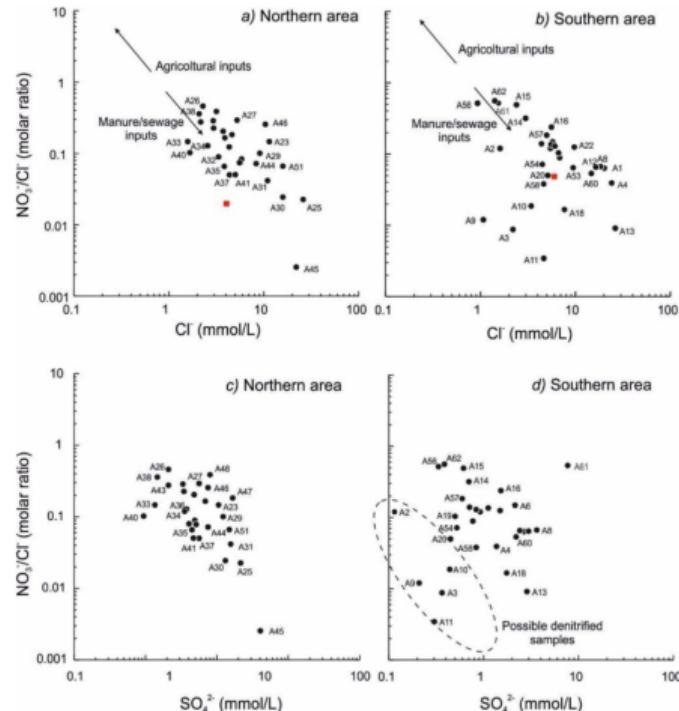
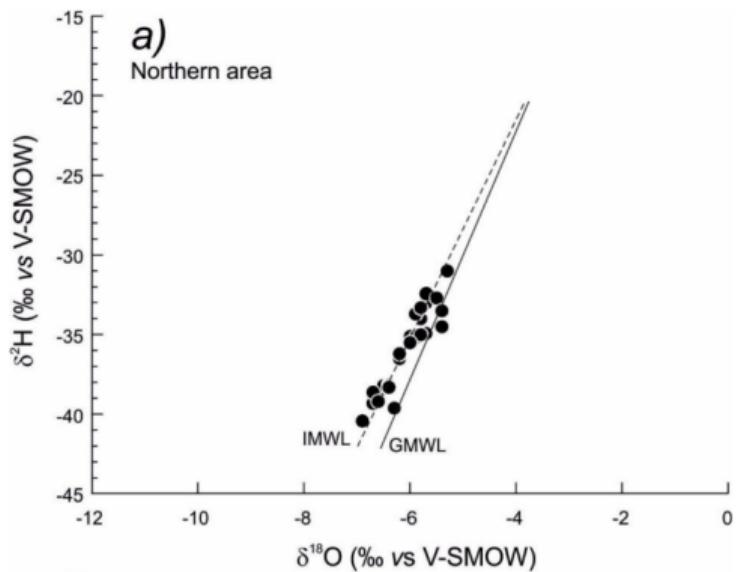
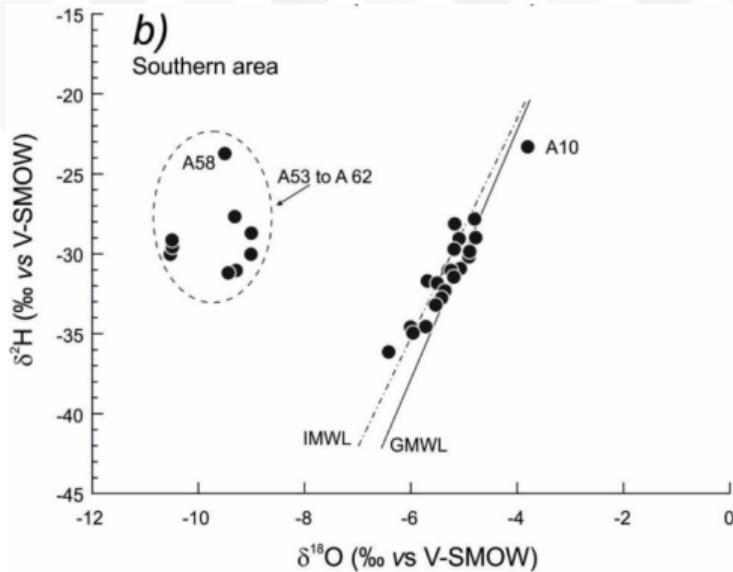


Fig. 4. Relationship between the NO_3^- / Cl^- vs Cl^- and NO_3^- / Cl^- vs SO_4^{2-} in groundwater of the Northern area (a, c) and Southern area (b, d). Red symbols in the NO_3^- / Cl^- vs Cl^- plots refer to wastewater samples.

Caso studio: Composizione isotopica dell'acqua

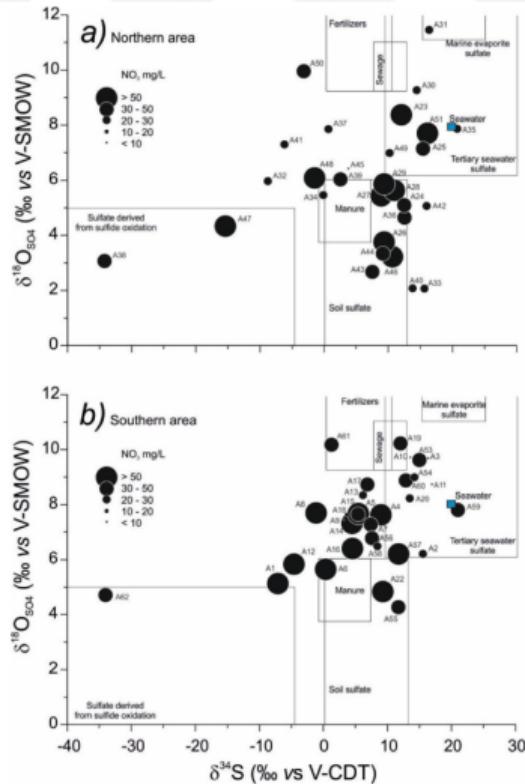


Origine meteorica delle acque di falda



A10 (pozzo infiltrato da acqua lacustre) valori meno negativi che indicano evaporazione.
A53-A62 scambio isotopico con CO_2
(acque termali - faglie Graben del Campidano)

Caso studio: Composizione isotopica dei solfati



A38 e A47 hanno mostrato valori che derivano dall'ossidazione di minerali solfuri.

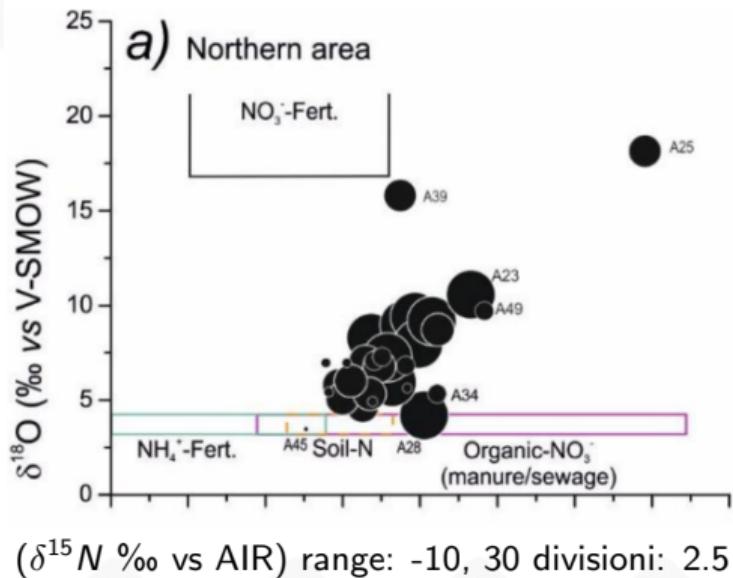
A61 con una elevata conc. di SO₄²⁻ deriva dai fertilizzanti altri campioni si trovano nell'aria del letame, acque reflue e terreno.

Fig. 6. Plot $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ versus $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfate for groundwater samples in the Northern (a) and Southern (b) areas. The boxes show potential sulfate sources derived from Puig et al. (2017).

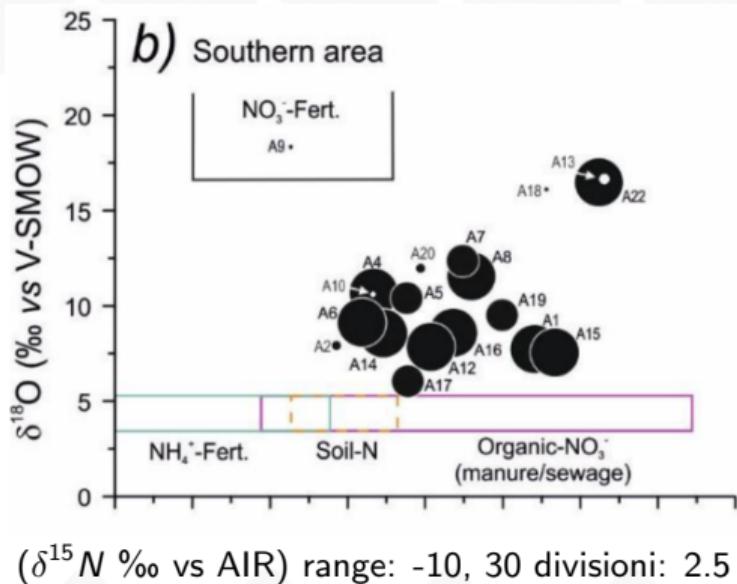
Caso studio: Composizione isotopica del nitrati

I valori isotopici di **A45** fanno pensare ad una probabile nitrificazione di NH_4^+ contenuto nel suolo.

I valori isotopici di **A28** potrebbero essere attribuite ai processi di nitrificazione in presenza di letame/acque reflue, anche se non si può escludere la volatilizzazione dell' NH_4^+ presente nei fertilizzanti con conseguente aumento del $\delta^{15}N$ dell' NH_4^+ residuo.



Caso studio: Composizione isotopica dei nitrati

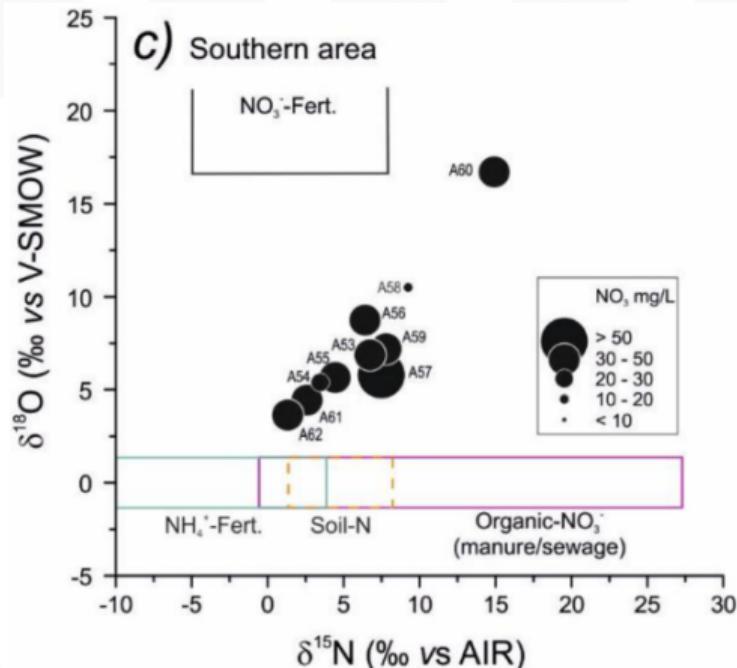


A9 ricade nel campo dei fertilizzanti a base di NO_3^- la bassa concentrazione di nitrati suggerisce una diluizione da parte dell'acqua piovana.

A2, A10, A13, A18, A20 e A58 abbinate a basse concentrazioni di NO_3^- nell'intervallo da 1,0 a 16 mg/L e alla relativa bassa concentrazione di solfati suggeriscono che la denitrificazione abbia interessato questi campioni.

Caso studio: Composizione isotopica dei nitrati

La maggior parte dei campioni erano caratterizzati da un arricchimento di $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ e da una concentrazione media di nitrati relativamente elevata (valori medi compresi tra 50 e 240 mg/L e una deviazione standard relativa relativamente bassa (RSD < 20). Si può dedurre che la denitrificazione naturale ha avuto probabilmente un impatto moderato e/o che l'attenuazione di NO_3^- è stata bilanciata dal continuo apporto di nuovo NO_3^- nella falda acquifera.



Caso studio: Composizione isotopica del boro

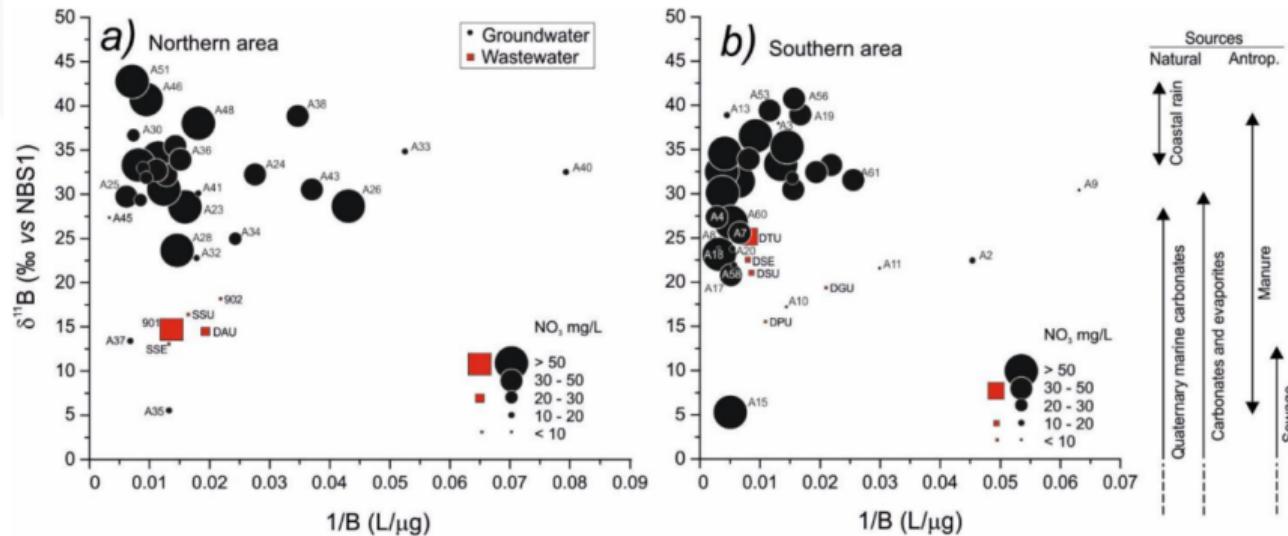


Fig. 8. Values of $\delta^{11}\text{B}$ versus $1/\text{B}$ for groundwater samples in the Northern (a) and Southern (b) areas, showing potential sources of B in the groundwater and wastewater samples. Ranges of the potential B sources were derived from literature (Widory et al., 2004, 2005; Tirez et al., 2010; Xiao et al., 2013).

La composizione ($\delta^{11}\text{B}$) non è influenzata dai processi di trasformazione biogeochimica, come la denitrificazione naturale, pertanto può essere utilizzata come tracciante conservativo per identificare l'impatto delle acque reflue sul sistema acquatico e come indicatore dei processi di miscelazione.

Caso studio: Risultati

I risultati hanno mostrato che il letame e le acque reflue erano le fonti predominanti, mentre altre fonti hanno mostrato contributi minori. La firma isotopica del boro ha mostrato che il letame è la fonte predominante di NO_3^- . I processi di nitrificazione e volatilizzazione potrebbero essersi verificati in pochi siti, mentre la denitrificazione è probabile che si sia verificata in siti specifici. (Biddau *et al.*, 2023)

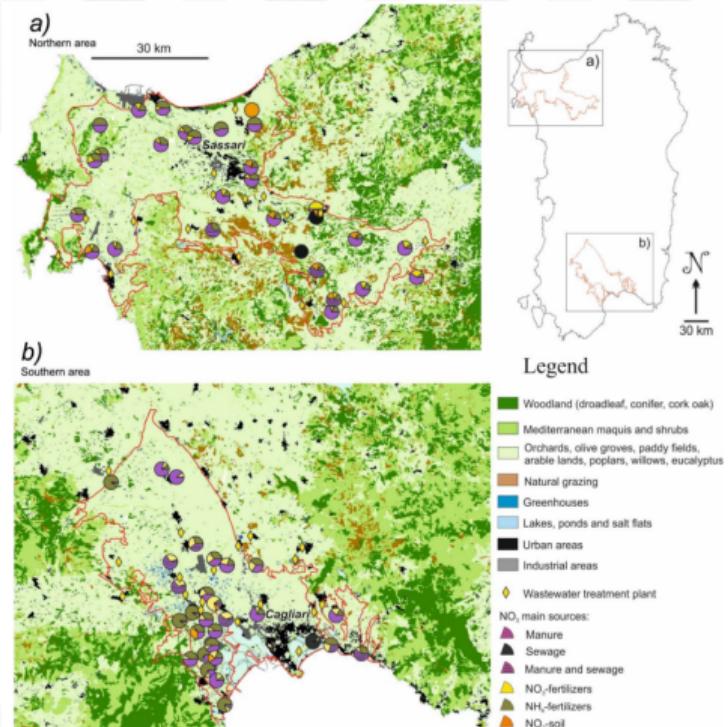


Fig. 9. Spatial distribution of the potential NO_3^- sources estimated by isotopic analyses and the SEAR model in groundwater samples from the Northern (a) and Southern (b) areas, together with the simplified soil use map (modified after RAX, 2013a).

Considerazioni finali

I risultati dell'approccio integrato, applicato a due casi di studio in Sardegna, consentono di evidenziare i punti di forza dell'integrazione di metodi geochimici e statistici per fornire l'identificazione delle fonti di nitrati come riferimento per i decisori per bonificare e mitigare la contaminazione da nitrati nelle acque sotterranee.

Bibliografia

BIDDAU, R.; DORE, E.; Da Pelo, S.; LORRAI, M.; BOTTI, P.; TESTA, M.; CIDU, R. Geochemistry, stable isotopes and statistic tools to estimate threshold and source of nitrate in groundwater (sardinia, italy). **Water Research**, v. 232, p. 119663, 2023. ISSN 0043-1354. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135423000982>>.

CRAIG, H. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. **Science**, v. 133, n. 3467, p. 1833–1834, 1961. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.133.3467.1833>>.

MICHENER, R. H.; LAJTHA, K. **Stable isotopes in ecology and environmental science / edited by Robert Michener and Kate Lajtha**. 2nd ed.. ed. Malden, MA: Blackwell Pub., 2007. (Ecological methods and concepts series). ISBN 9786611318901.

SCANDELLARI, F. Gli isotopi stabili nell'acqua fra suolo, pianta e atmosfera. **Italus Hortus**, p. 51–67, 01 2018.

Bibliografia

TORRES-MARTÍNEZ, J. A.; MORA, A.; MAHLKNECHT, J.; DAESSLÉ, L. W.; CERVANTES-AVILÉS, P. A.; LEDESMA-RUIZ, R. Estimation of nitrate pollution sources and transformations in groundwater of an intensive livestock-agricultural area (comarca lagunera), combining major ions, stable isotopes and mixsiar model. **Environmental Pollution**, v. 269, p. 115445, 2021. ISSN 0269-7491. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749120361339>>.