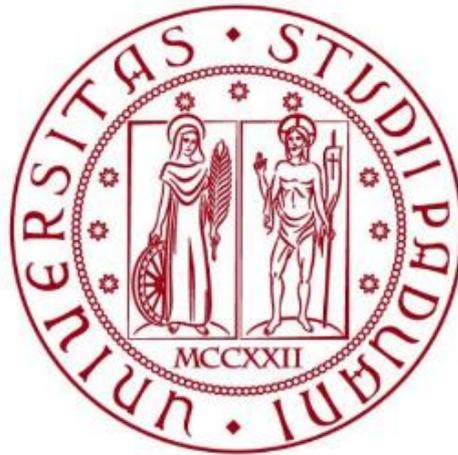


**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, EDILE E AMBIENTALE  
*Department Of Civil, Environmental and Architectural Engineering*

Corso di Laurea Triennale in  
Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio



**TESI DI LAUREA**

**Variabilità spaziale e temporale nella  
composizione isotopica dei flussi  
idrologici del Rio Valfredda**

**Relatore: Chiar.mo Prof. Gianluca Botter**  
**Correlatore: Ing. Nicola Durighetto**

**Laureanda: Chiara Sivero**  
**2012330**

**ANNO ACCADEMICO 2023-2024**



<b>Sommario</b>	
<b>ABSTRACT</b> .....	9
<b>1.Introduzione</b> .....	11
<b>1.1 Generalità isotopi</b> .....	11
<b>1.2 Frazionamento isotopico</b> .....	13
<b>1.3 Ciclo idrologico e frazionamento isotopico</b> .....	14
<b>1.3.1 Fattori perturbativi della composizione isotopica nelle precipitazioni</b> .....	15
<b>1.4 Global Meteoric Water Line</b> .....	19
<b>1.5 Contributo della vegetazione</b> .....	21
<b>2. Materiali e metodi</b> .....	22
<b>2.1 Bacino Valfredda</b> .....	22
<b>2.2 Campionamento</b> .....	26
<b>2.3 Metodologie di analisi</b> .....	32
<b>3.Analisi dei risultati</b> .....	34
<b>3.1 Variabilità temporale</b> .....	34
<b>3.2 Variabilità spaziale</b> .....	45
<b>3.3 Local Meteoric Water Line</b> .....	54
<b>4. Conclusioni</b> .....	57
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	59



## Indice Figure

Figura 1: Ciclo idrologico dell'acqua e relativa composizione isotopica seguito di processi di evaporazione .....	14
Figura 2: Variazione della media annuale di $\delta^{18}\text{O}$ in relazione alla latitudine (VSMOW) .....	16
Figura 3: Variazione della composizione isotopica in relazione all'altitudine, il primo valore si riferisce all'isotopo dell'ossigeno mentre il valore tra parentesi al deuterio .....	17
Figura 4: Linea delle acque meteoriche che mostra i fattori che portano a deviazioni dalla GMWL.....	19
Figura 5: Esempio di mappa di valori annuali di eccesso di deuterio delle precipitazioni .....	20
Figura 6: Ortofoto del Bacino del Valfredda, ottenuta con Arcgis.....	22
Figura 7: Ortofoto del bacino del Valfredda e reticolo.....	23
Figura 8: Grafico delle precipitazioni e delle portate in relazione alla temperatura, nel periodo tra 03/06/2021 e 28/02/2024 .....	25
Figura 9: Stazione Meteo monte a quota 2100 m, foto scattata il 19 ottobre 2023 .....	26
Figura 10: Ortofoto del bacino Valfredda con posizioni dei pluviometri.....	27
Figura 11: Pluviometro Palmex Rain Sampler RS-1C posizionato nella stazione meteo monte .....	28
Figura 12: Campionatore automatico modello Teledune ISCO 6712, posizionato alla sezione di chiusura .....	29
Figura 13: Sonda immersa in acqua, collegata al campionatore da un tubo in pvc .....	30
Figura 14: Esempio di campione manuale raccolto il 19/10/23 nel punto S6 .....	31
Figura 15: Ortofoto del bacino Valfredda con punti di prelievo dei campioni manuali di portata.....	31
Figura 16: Grafico precipitazioni e valori di $\delta^{18}\text{O}$ da settembre 2021 a febbraio 2024- stazione meteo valle	34
Figura 17: Grafico precipitazioni e valori di $\delta^2\text{H}$ da settembre 2021 a febbraio 2024- stazione meteo valle .....	
Figura 18: Confronto dei valori di $\delta^{18}\text{O}$ dei campioni di precipitazione prelevati nei tre pluviometri all'interno del bacino .....	36
Figura 19: Confronto dei valori di $\delta^2\text{H}$ dei campioni di precipitazione prelevati nei tre pluviometri all'interno del bacino .....	36
Figura 20: Campioni di portata con relativi valori di $\delta^{18}\text{O}$ .....	38

Figura 21: Campioni di portata con relativi valori di $\delta^2\text{H}$ .....	38
Figura 22: Valori di $\delta^{18}\text{O}$ in relazione alla portata e alla precipitazione durante l'evento di precipitazione intensa tra 19/10/2023 e 8/11/2023 .....	39
Figura 23: Valori di $\delta^2\text{H}$ in relazione alla portata e alla precipitazione durante l'evento di precipitazione intensa tra 19/10/2023 e 8/11/2023 .....	41
Figura 24: Valori di $\delta^{18}\text{O}$ dei campioni di portata alla sezione di chiusura e delle precipitazioni raccolti alla stazione di meteo valle. Confronto con grafico delle portate e precipitazioni. ....	42
Figura 25: Valori di $\delta^2\text{H}$ dei campioni di portata alla sezione di chiusura e delle precipitazioni raccolti alla stazione di meteo valle. Confronto con grafico delle portate e precipitazioni.....	44
Figura 26: Mappa con posizione dei punti considerati per il prelievo dei campioni manuali .....	45
Figura 27: Mappe dei valori di $\delta^{18}\text{O}$ dei campioni manuali e legenda.....	47
Figura 28: Mappe dei valori di $\delta^2\text{H}$ dei campioni manuali e legenda .....	49
Figura 29: Mappa della variabilità spaziale confrontata con il grafico dei valori di $\delta^{18}\text{O}$ in relazione alla quota, in data 15/06/2023 .....	50
Figura 30: Mappa della variabilità spaziale confrontata con il grafico dei valori di $\delta^2\text{H}$ in relazione alla quota, in data 15/06/2023 .....	50
Figura 31: Mappa della variabilità spaziale confrontata con il grafico dei valori di $\delta^{18}\text{O}$ in relazione alla quota, in data 10/11/2023 .....	52
Figura 32: Mappa della variabilità spaziale confrontata con il grafico dei valori di $\delta^2\text{H}$ in relazione alla quota, in data 10/11/2023 .....	52
Figura 33: Local Meteoric Water Line ottenute utilizzando i campioni raccolti dai tre pluviometri, i campioni di portata automatici e i campioni di portata manuali .....	54

## **Indice Tabelle**

Tabella 1: Esempi di isotopi stabili con relative abbondanze isotopiche espresse in $\delta$ (‰) .....	12
Tabella 2: Pluviometri posizionati all'interno del bacino con le rispettive quote .....	27
Tabella 3: Campioni manuali con rispettive quote e coordinate .....	30



## ABSTRACT

Nel presente studio, sono stati considerati gli isotopi stabili dell'acqua,  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ , come traccianti naturali nel ciclo idrologico. Questi isotopi sono ritenuti ideali per tale scopo, grazie alla loro proprietà di non reagire con altri elementi lungo il deflusso verso valle. Questo permette di acquisire informazioni significative riguardanti l'altitudine dell'area contribuente, l'età dell'acqua e il bacino di alimentazione. L'analisi è stata condotta nel bacino del Valfredda, in provincia di Belluno, nel periodo compreso tra giugno del 2021 e febbraio 2024. I dati raccolti riguardano campioni di precipitazione e campioni di portata. Questi ultimi sono stati prelevati sia in modo automatico, alla sezione di chiusura del bacino, sia manualmente in corrispondenza di alcuni affluenti del torrente principale. Per effettuare il campionamento, lo studio si è servito di tre pluviometri posti a tre quote diverse all'interno del bacino (modello Palmex Rain Sampler RS-1C) e di un campionatore automatico posto alla sezione di chiusura (modello Teledyne ISCO 6712). I risultati ottenuti dall'analisi di laboratorio hanno permesso lo studio della variabilità spaziale e temporale della composizione isotopica. L'analisi degli elaborati grafici ha evidenziato una tendenza stagionale nei dati, seguendo una sinusoide che presenta valori inferiori nelle stagioni fredde e un incremento nelle stagioni calde; inoltre, è stato possibile individuare una diminuzione dei valori di composizione isotopica all'aumentare dell'altitudine. Successivamente sono state individuate alcune anomalie che si discostano dall'andamento generale. Lo studio offre una base di partenza per lo sviluppo di modelli fisicamente basati per lo studio della risposta idrologica e chimica di un bacino.



# 1.Introduzione

## 1.1 Generalità isotopi

Il termine isotopi vuole indicare atomi di uno stesso elemento chimico, cioè con il medesimo numero atomico ( $Z$ ), ma caratterizzati da un numero di massa diverso ( $A$ ) e quindi da una massa atomica differente ( $M$ ). Ciò significa che tali elementi presentano lo stesso numero di protoni ed elettroni posseduti dagli analoghi elementi “standard”, quindi uguali proprietà chimiche, ma un numero diverso di neutroni, quindi proprietà fisiche differenti. Il numero atomico  $Z$  indica il numero di protoni, mentre il numero di massa  $A$  corrisponde alla somma dei neutroni e protoni contenuti nel nucleo. Il rapporto di queste grandezze  $A/Z$  consente di stabilire se il nucleo è stabile o instabile. Infatti, all'avvicinarsi di tale rapporto a uno, aumenta il livello di stabilità. Gli isotopi possono essere classificati in naturali o artificiali, a seconda dell'origine, e solitamente sono distinti in due categorie:

- Stabili→ si tratta di nuclidi che non decadono in altri isotopi su scale temporali geologiche e possono essere prodotti dal decadimento di isotopi radioattivi. Tra i più noti si trovano ossigeno, carbonio, idrogeno, azoto e zolfo.
- Instabili→ conosciuti come radioattivi, sono nuclidi che decadono spontaneamente nel tempo formando isotopi più stabili.

I nuclidi prodotti dal decadimento radioattivo vengono detti radiogenici.

Per rappresentare un isotopo viene utilizzata la notazione isotopica, in cui il nuclide è indicato dal simbolo dell'elemento chimico  $X$ , in alto sulla sinistra del simbolo viene riportato l'apice  $A$ , cioè il numero di massa, e in basso il pedice  $Z$  che indica il numero atomico.



In termini energetici gli isotopi leggeri hanno una formazione molto favorita rispetto agli isotopi pesanti, che sono infatti più rari. Le composizioni degli isotopi stabili vengono riportate solitamente come valori di  $\delta\%$ , detta anche abbondanza isotopica. Questi valori vengono espressi come unità per mille rispetto a uno standard internazionale di composizione. Tale valore viene calcolato come:

$$\delta(\text{‰}) = \left( \frac{R_{\text{campione}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) * 1000$$

Dove R indica il rapporto isotopico, ovvero il rapporto tra l'isotopo pesante e l'isotopo più leggero dell'elemento considerato.

In Tabella 1 vengono elencati alcuni esempi di isotopi stabili e le relative abbondanze:

Elemento	Isotopo	Abbondanza $\delta$ (‰)
Idrogeno <i>deuterio</i>	$^1\text{H}$	99,985
	$^2\text{H}$	0,0115
	$^3\text{H}$	tracce
Ossigeno	$^{16}\text{O}$	99,759
	$^{17}\text{O}$	0,037
	$^{18}\text{O}$	0,205
Carbonio	$^{12}\text{C}$	98,892
	$^{13}\text{C}$	1,108
	$^{14}\text{C}$	tracce

*Tabella 1: Esempi di isotopi stabili con relative abbondanze isotopiche espresse in  $\delta$  (‰)*

Se per esempio si considera un'abbondanza isotopica di un campione pari a  $\delta \text{‰} = +5$  per il rapporto  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , significa che il campione è arricchito del 5‰ di  $^{18}\text{O}$  rispetto allo standard di riferimento.

Gli isotopi stabili  $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$  sono considerati ideali per il tracciamento nelle acque in un bacino idrografico. Questi isotopi compongono in parte le molecole d'acqua che entrano nel bacino idrografico attraverso la precipitazione. Inoltre, non sono coinvolti in reazioni con altri materiali durante la fase di scorrimento verso la sezione di chiusura. La caratteristica principale per cui  $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$  vengono considerati ideali è il fatto acque di precipitazione che raggiungono il bacino in tempi e secondo percorsi di drenaggio diversi, presentano composizione isotopica differente.

I rapporti isotopici vengono confrontati con valori dello stesso rapporto di uno standard di riferimento. Lo standard isotopico più recente è V-SMOW, sviluppato negli anni 60, in seguito allo standard SMOW. Lo standard V-SMOW è stato ottenuto miscelando diversi campioni di acqua marina distillata, così da ottenere una media di valori isotopici marini.

Altri standard utilizzati per la determinazione della composizione di ossigeno e idrogeno sono per esempio PDB (Pee Dee Belemnite) e SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation) basato su campioni di precipitazione raccolti in Antartide.

Ogni standard deve presentare delle caratteristiche specifiche al fine di ottenere valori confrontabili, come per esempio:

- costo limitato
- facile reperibilità
- purezza
- omogeneità

## **1.2 Frazionamento isotopico**

Gli isotopi di un elemento sono caratterizzati da proprietà chimiche e fisiche leggermente differenti rispetto agli analoghi elementi chimici con medesimo numero atomico, dovute alla differenza di massa. Tale differenza di massa incide sulle proprietà termodinamiche e può causare il fenomeno di frazionamento isotopico. Il frazionamento isotopico è influenzato da processi chimici, fisici e biologici, i quali possono alterare la composizione isotopica dei composti, determinando quindi variazioni nelle concentrazioni relative al termine del processo. Questo fenomeno è molto rilevante per gli isotopi di elementi leggeri, per esempio l'idrogeno, che quindi presentano una differenza di massa elevata tra isotopi dello stesso elemento.

Vengono individuati due tipi di frazionamento isotopico:

- Il frazionamento isotopico all'equilibrio avviene da reazioni in condizioni di equilibrio che presentano una differenza di composizione isotopica tra due fasi. Se per esempio si considera il processo di condensazione, il vapore risulterà arricchito di isotopi leggeri mentre gli isotopi pesanti tenderanno ad accumularsi nel liquido residuo.

Quindi l'isotopo più pesante tende ad accumularsi nel composto con lo stato di ossidazione più elevato. Il processo è sfavorito ad elevate temperature, infatti maggiore sarà la temperatura, minore sarà la differenza tra le concentrazioni isotopiche di equilibrio. Per comprendere in modo diretto l'entità del

frazionamento, viene introdotto il fattore di frazionamento  $\alpha$ , pari al rapporto tra i rapporti isotopici esistenti nelle due fasi del processo. Tale fattore è sempre maggiore di uno, dato che al numeratore viene posto il rapporto isotopico relativa alla fase più ricca in isotopi pesanti.

- Il frazionamento cinetico avviene in seguito a reazioni irreversibili, quindi in condizione di non equilibrio. Non dipende dai frazionamenti dovuti all'energia dei legami chimici ma è influenzato dalla diversa velocità di movimento dei singoli isotopi. Gli isotopi leggeri hanno una capacità di movimento maggiore rispetto agli isotopi pesanti; perciò, si concentrano nei prodotti della reazione.

### 1.3 Ciclo idrologico e frazionamento isotopico

Il ciclo idrologico è il ciclo che racchiude i processi che governano la circolazione dell'acqua a partire dall'evaporazione dell'acque oceaniche, il trasferimento attraverso lo scorrimento superficiale o sotterraneo, fino al raggiungimento di altri corpi idrici (falde acquifere o mari). Durante il ciclo idrologico, si verificano fenomeni di evaporazione e condensazione, che possono influenzare la composizione isotopica dell'acqua. Ciò è possibile perché molecole d'acqua isotopicamente differenti saranno caratterizzate da tensioni di vapore diverse. Osservando la figura, si nota come una massa d'aria umida, formata mediante l'evaporazione di acqua oceanica, attraversi diversi processi di frazionamento che conducono a variazioni della composizione isotopica nelle acque di precipitazione.

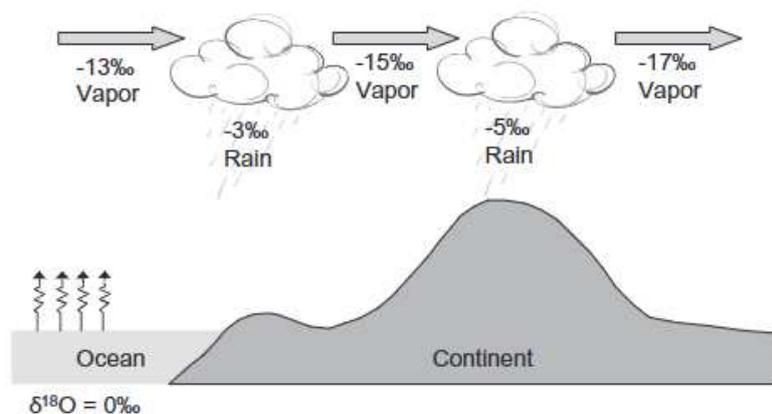


Figura 1: Ciclo idrologico dell'acqua e relativa composizione isotopica seguito di processi di evaporazione

Tali variazioni si riflettono sui valori degli isotopi stabili  $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$  dell'acqua, considerati per il tracciamento. Questi isotopi, grazie alle loro caratteristiche descritte precedentemente, permettono di ottenere informazioni riguardo possibili anomalie all'interno del ciclo idrologico, che possono essere attribuite a variazioni climatiche. Inoltre, consentono di acquisire dati riguardanti i tempi di residenza, la quota media dell'area di ricarica e il bacino di alimentazione.

In generale, il vapore acqueo derivato da evaporazione diretta risulterà impoverito di isotopi pesanti rispetto all'acqua iniziale. Perciò se si considera l'acqua oceanica come punto di partenza del ciclo idrologico, per convenzione presenta una composizione isotopica pari a  $\delta^{18}\text{O} = +0\text{‰}$  e  $\delta^2\text{H} = +0\text{‰}$ , quindi i valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  del vapore risulteranno negativi. Nel processo di condensazione, la fase condensata tende ad arricchirsi di isotopi pesanti, presenterà quindi valori positivi.

Il fattore di frazionamento  $\alpha$  e di conseguenza la composizione isotopica delle precipitazioni, dipendono solo dalla temperatura dell'aria circostante e dalla composizione iniziale del vapore.

Nel caso di precipitazione nevosa i valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  rilevati sono generalmente inferiori rispetto alle precipitazioni liquide. Questo fenomeno si verifica durante la formazione delle nubi e la deposizione della neve, dove gli isotopi leggeri hanno la tendenza ad accumularsi nella fase condensata.

### **1.3.1 Fattori perturbativi della composizione isotopica nelle precipitazioni**

La composizione isotopica delle precipitazioni è strettamente influenzata dalla composizione iniziale del vapore e dalla temperatura dell'aria circostante. Tuttavia, esistono una serie di fenomeni, principalmente legati alla variazione di temperatura, che possono alterare la composizione isotopica delle precipitazioni:

- Fattore latitudine

La composizione isotopica delle precipitazioni è influenzata dalla temperatura. A basse latitudini i valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  tendono a essere maggiori, mentre per alte latitudini si osservano valori inferiori di isotopi. Questa variazione comporta una tendenza alla negativizzazione delle precipitazioni all'aumentare della latitudine.

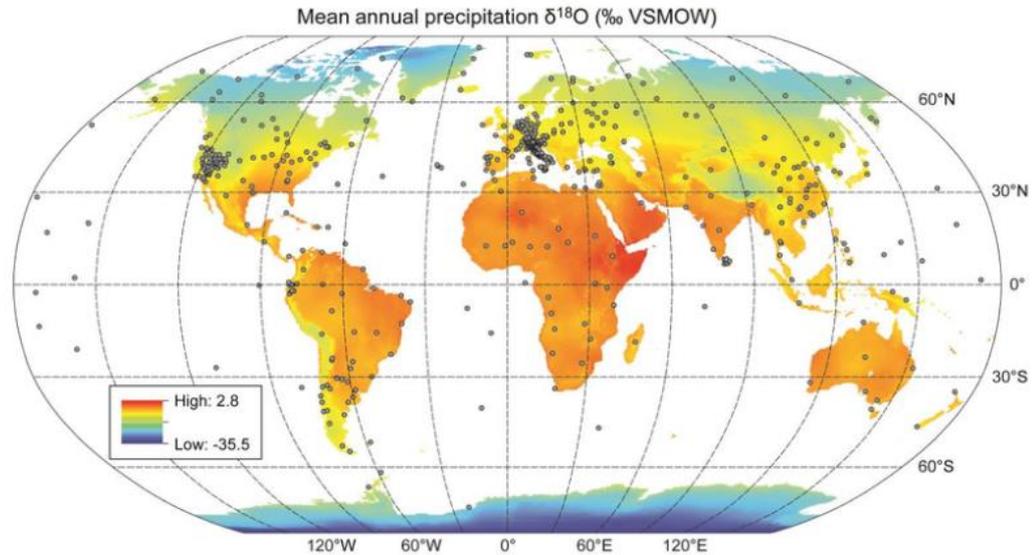


Figura 2: Variazione della media annuale di  $\delta^{18}\text{O}$  in relazione alla latitudine (VSMOW)

- Fattore stagionalità

La variazione di temperatura stagionale a latitudini medie ed elevate, può comportare una presenza maggiore di isotopi pesanti nelle precipitazioni estive rispetto alle precipitazioni invernali, quest'ultime infatti presentano tipicamente valori di composizione isotopica più negativi. Le precipitazioni invernali sono associate alla condensazione di vapore acqueo a temperature inferiori. A latitudini basse, le variazioni stagionali non dipendono principalmente dalla temperatura, ma piuttosto dalla quantità di precipitazioni. Durante la stagione delle piogge, in cui la quantità di precipitazioni è elevata, si osservano precipitazioni con un basso contenuto di isotopi pesanti.

- Fattore continentale

Una massa d'aria che subisce uno spostamento dalla costa verso l'interno può determinare un abbassamento dei valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  delle precipitazioni a causa dei processi di condensazione.

- Fattore altitudine

Una massa d'aria che sale di altitudine va incontro alla diminuzione della pressione e subisce un'espansione adiabatica che abbassa la temperatura fino al punto di

raggiada, generando una precipitazione. Esistono diversi sistemi atmosferici che possono determinare l'aumento dell'altitudine della massa d'aria. I sistemi frontali avvengono quando due masse d'aria si scontrano. La massa d'aria meno densa (aria calda) tenderà ad ascendere rispetto alla massa d'aria più densa, provocando un raffreddamento che può generare precipitazioni. Questo tipo di sistema atmosferico, noto come advettivo, è tipico delle latitudini medie.

Il sistema orografico si verifica quando una massa d'aria incontra un rilievo montuoso, causando l'innalzamento della nube e la conseguente diminuzione della pressione e della temperatura, favorendo la formazione di precipitazioni. Tale fenomeno implica che le precipitazioni ai piedi del rilievo montuoso saranno differenti da quelle a quote più elevate, quest'ultime subiranno una negativizzazione dei valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$ . Inoltre, considerando le condizioni climatiche locali, è possibile individuare un gradiente nella composizione isotopica delle precipitazioni. Generalmente, i valori isotopici  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  subiscono variazioni approssimativamente ogni 100 metri di altitudine. Questo effetto perturbativo è molto importante poiché consente di determinare la quota di ricarica di un bacino.

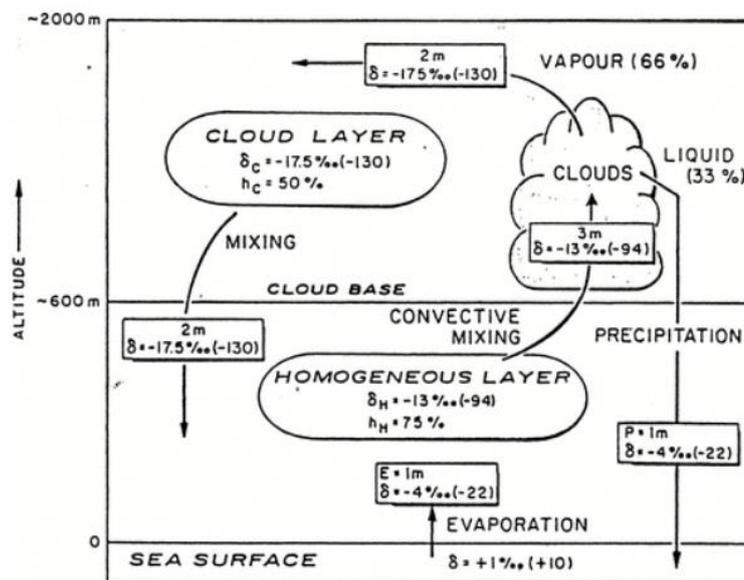


Figura 3: Variazione della composizione isotopica in relazione all'altitudine, il primo valore si riferisce all'isotopo dell'ossigeno mentre il valore tra parentesi al deuterio

- Fattore quantità

Un evento di precipitazione intensa può causare una forte diminuzione della concentrazione degli isotopi pesanti nella precipitazione, cioè  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  tenderanno a valori più negativi. Infatti, a causa della diminuzione di temperatura i valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  risultano inferiori.

## 1.4 Global Meteoric Water Line

I fenomeni precedentemente descritti non agiscono in modo separato ma interagiscono in misura variabile per determinare la composizione isotopica delle precipitazioni di una determinata zona.

Nel 1961, il geochimico Harmon Craig introdusse una relazione precisa tra i valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  nelle acque meteoriche, concetto anticipato da Friedman nel 1953. Disponendo i dati delle precipitazioni globali su un grafico con assi  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$ , questi si distribuiscono seguendo in modo approssimativo l'equazione di una retta.

L'equazione della retta è  $\delta D = 8 * \delta^{18}\text{O} + 10$ , conosciuta come Global Meteoric Water Line (GMWL). Questa relazione evidenzia il rapporto che esiste tra i valori  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  in condizioni di equilibrio e descrive la composizione isotopica delle acque a livello globale. Il coefficiente angolare della retta, pari a 8, corrisponde al rapporto tra i fattori di frazionamento di ossigeno e idrogeno nel cambiamento di fase da vapore a liquido, in condizioni di equilibrio, alla temperatura di circa 25°C.

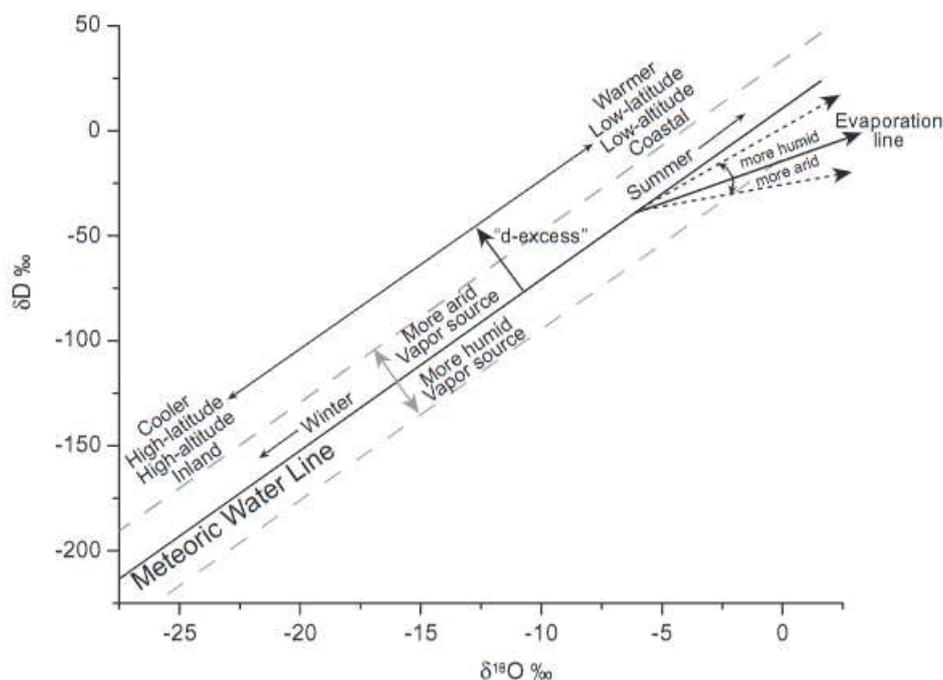


Figura 4: Linea delle acque meteoriche che mostra i fattori che portano a deviazioni dalla GMWL

L'intercetta è il parametro che indica l'eccesso di deuterio, nella GMWL corrisponde a +10. Questo parametro fu definito da Willi Dansgaard nel 1964 con l'equazione  $d = \delta^2\text{H} - 8 * \delta^{18}\text{O} + 10$

$\delta^{18}O$ , descrive i processi che avvengono in condizioni di disequilibrio isotopico, cioè che si distaccano dalla GMWL. I punti che sul grafico  $\delta^{18}O$  e  $\delta^2H$  si collocano sulla destra della linea delle acque meteoriche globali indicano che è avvenuto un processo di evaporazione. Il parametro  $d$  è strettamente legato a variabili fisiche come l'umidità relativa, la temperatura atmosferica, la velocità del vento e al frazionamento cinetico che si verifica durante l'evaporazione dell'acqua oceanica in condizioni di umidità dell'aria inferiori al 100%. In particolare, H.Craig osservò come le acque impoverite di isotopi pesanti sono associate a regioni fredde, mentre quelle arricchite sono legate a località calde. Il valore medio mondiale di  $d$  corrisponde a 10‰ ma a livello locale tale parametro può variare. In Figura 5 viene illustrato un esempio di come l'eccesso di deuterio vari a livello locale nel continente asiatico.

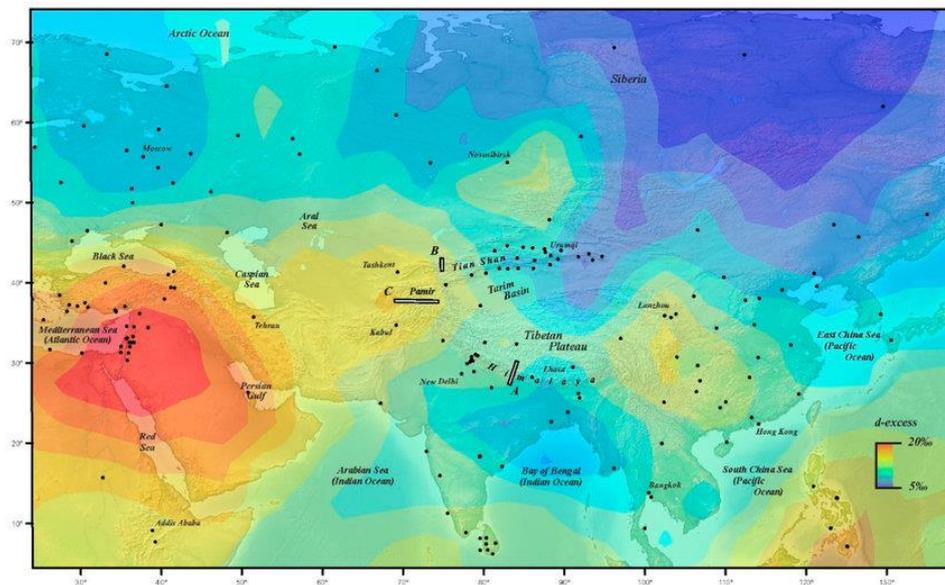


Figura 5: Esempio di mappa di valori annuali di eccesso di deuterio delle precipitazioni

### **1.5 Contributo della vegetazione**

La vegetazione presente in un bacino idrografico può svolgere un ruolo significativo nella variazione della composizione isotopica delle acque di bacino. Il meccanismo principale attraverso cui le piante intervengono nel ciclo idrologico è la traspirazione, il processo in cui la vegetazione rilascia acqua in atmosfera attraverso gli stomi. Il processo di traspirazione è considerato minimo durante eventi di intensa precipitazione, a causa della ridotta differenza di pressione di vapore tra l'ambiente interno delle piante e l'aria circostante. Tuttavia, questa riduzione di traspirazione viene compensata dall'evaporazione della precipitazione intercettata dalla vegetazione. Inoltre, tramite l'estrazione di acqua dalla zona radicale, le piante hanno una forte influenza sulle condizioni di umidità del suolo (precedentemente all'evento intenso di precipitazione). Gli isotopi stabili dell'acqua vengono anche utilizzati come traccianti naturali per comprendere il processo di intercettazione della vegetazione. Diversi studi hanno osservato come la composizione isotopica del flusso traspirato dalle piante sia influenzata da processi di scambio e miscelazione molto complessi, oltre che dall'evaporazione stessa. Nonostante gli sforzi sperimentali recenti della comunità idrologica, ad oggi non è ancora chiaro in che misura la traspirazione possa influire sul ciclo idrologico degli isotopi stabili dell'acqua, se pur studi analitici abbiano mostrato le connessioni esistenti fra le caratteristiche chimiche della pioggia, della portata e del flusso evapotraspirato.

## 2. Materiali e metodi

### 2.1 Bacino Valfredda

Lo studio si concentra sul bacino idrografico del Valfredda, ubicato nelle vicinanze di Falcade, in provincia di Belluno. Il bacino presenta una forma stretta e allungata con superficie di drenaggio di circa 5,2 km<sup>2</sup> ed estensione di quota tra 1500 e 3000 m.s.m. (cima del sasso di Valfredda).



*Figura 6: Ortofoto del Bacino del Valfredda, ottenuta con Arcgis*

Il corso principale è il Rio del Valfredda, alimentato da diversi affluenti che variano posizione e intensità durante l'anno. A valle, il rio si immette nel torrente Biois, entrando in Veneto fino a raggiungere il fiume Piave.

Lungo tutto il bacino, seguendo la variazione di pendenza, il reticolo varia la sua morfologia. A monte, a causa delle elevate pendenze del terreno, il reticolo presenta una bassa densità dei corsi d'acqua. Al contrario, dall'area centrale del bacino verso valle, la pendenza e la permeabilità del terreno si riducono, causando un incremento della densità dei corsi d'acqua con un maggior scorrimento superficiale (Figura 7). A causa della pronunciata differenza altimetrica il bacino presenta una vegetazione diversificata. A valle

del bacino è possibile notare uno scenario prevalentemente boschivo. Risalendo il bacino verso monte, si osserva una progressiva diminuzione della densità vegetativa, che si traduce in valli molto ripide, impiegate dagli allevatori locali per il pascolo dei cavalli. A monte, dove si trova la sorgente del rio, la morfologia del bacino cambia, presentando zone rocciose e franose. In questo contesto, il suolo mostra una permeabilità notevole, tale da determinare frequentemente l'assenza di deflusso superficiale del torrente in questa zona, limitandosi al deflusso sotterraneo.



*Figura 7: Ortofoto del bacino del Valfredda e reticolo*

Il bacino del Valfredda è situato ai piedi delle cime del gruppo della Marmolada (Dolomiti) e presenta un clima alpino. Le temperature oscillano dai 30°C in estate ai -20°C in inverno. La media annuale della precipitazione è di circa 1110 mm. Nella stagione invernale, le frequenti nevicate causano l'accumulo di precipitazione solida sulla superficie del bacino, riducendo il deflusso di acqua rispetto alle stagioni estive e primaverili. Nelle stagioni calde, a seguito del disgelo della neve, si riscontra un aumento del flusso.

In figura 8 è riportato l'andamento temporale del flusso di portata, in relazione alla precipitazione e alla temperatura nel periodo tra giugno 2021 e febbraio 2024. Si osserva che nel periodo tra l'ottobre 2021 e marzo 2022 le temperature hanno per lo più valori sotto lo zero. Questo implica che le precipitazioni in inverno siano prevalentemente solide, fatta eccezione per alcuni eventi di pioggia. In corrispondenza di tale periodo la portata alla sezione di chiusura subisce una forte diminuzione. Questo andamento lo si riscontra anche nel periodo invernale dell'anno 2023. Successivamente, a partire dal mese di maggio, la temperatura dell'atmosfera aumenta e di conseguenza avviene lo scioglimento della neve. In corrispondenza di tale fenomeno è possibile osservare un aumento della portata. I picchi di portata seguono coerentemente i picchi di precipitazione (Figura 8).

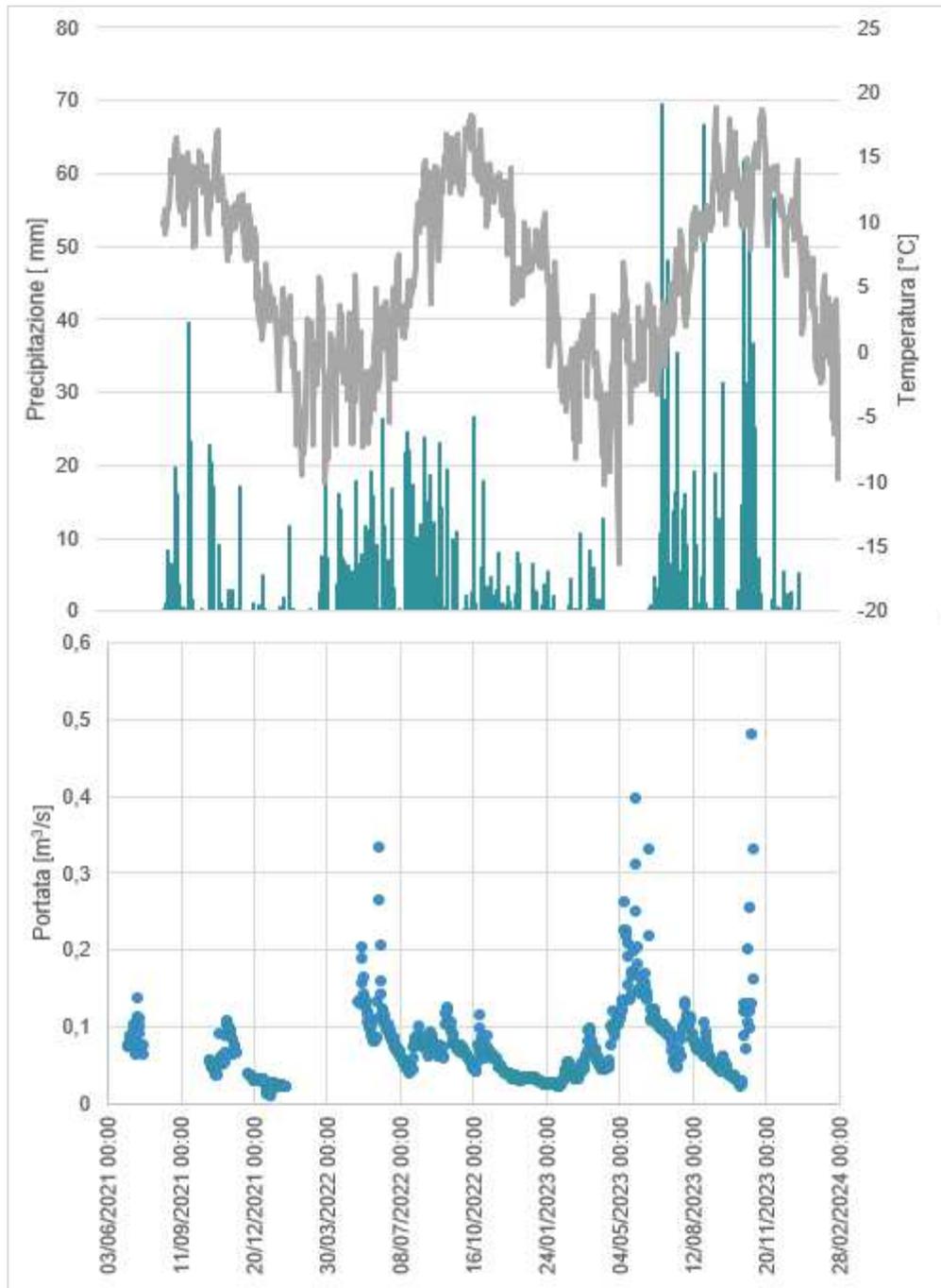


Figura 8: Grafico delle precipitazioni e delle portate in relazione alla temperatura, nel periodo tra 03/06/2021 e 28/02/2024

## 2.2 Campionamento

Nel bacino del Valfredda sono state posizionate due stazioni meteorologiche di proprietà dell'ARPAV (Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto) che si occupa della raccolta di dati meteorologici. Mentre una terza stazione è collocata nel paese di Falcade.

Data l'ampia variazione di quota del bacino, le due stazioni sono state collocate a monte e a valle, rispettivamente a quota 2100 m.s.m e 1760 m.s.m. Le stazioni sono dotate di pannelli solari che permettono l'autoalimentazione. Ogni stazione include:

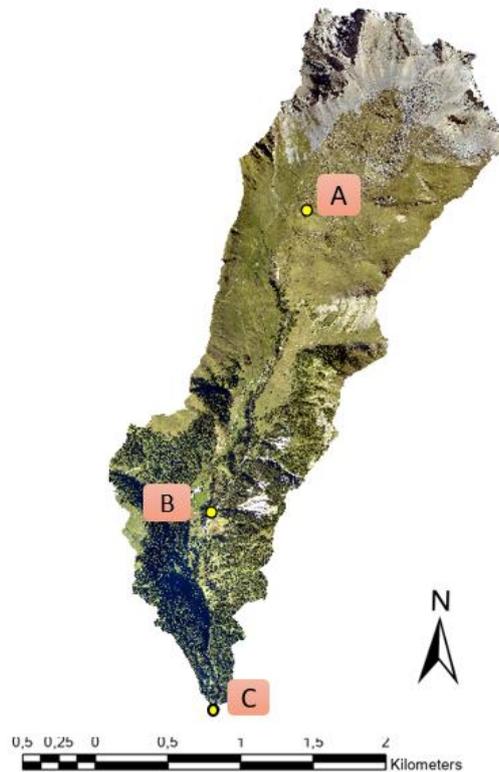
- Termometro
- Barometro
- Pluviometro riscaldato a bascula, che permette anche la misurazione delle precipitazioni solide nei periodi invernali
- Anemometro, per misurare la velocità del vento

I diversi sensori sono collegati a un sistema che registra le misurazioni ogni dieci minuti.



*Figura 9: Stazione Meteo monte a quota 2100 m, foto scattata il 19 ottobre 2023*

Nel seguente studio vengono analizzati i dati relativi alla composizione isotopica dei campioni di pioggia e portata. In particolare, i campioni di pioggia vengono rilevati tramite l'utilizzo di tre pluviometri collocati nel bacino Valfredda.



*Figura 10: Ortofoto del bacino Valfredda con posizioni dei pluviometri*

<b>Pluviometri</b>		
<b>Stazione</b>	<b>Nome campione</b>	<b>Quota [m.s.m]</b>
Meteo monte	A	2206,36
Meteo valle	B	1766,13
Sezione di chiusura	C	1526,18

*Tabella 2: Pluviometri posizionati all'interno del bacino con le rispettive quote*

Il modello di pluviometro utilizzato è Palmex Rain Sampler RS-1C. È composto di un imbuto per raccogliere l'acqua piovana e una retina che impedisce a corpi di grandi dimensioni di entrare. Sul bordo superiore sono presenti delle punte per evitare che i volatili danneggino lo strumento. Per contrastare l'evaporazione dell'acqua piovana, viene posto all'interno del box metallico di stoccaggio dell'olio di vasellina. Questo, infatti, essendo a bassa densità si deposita sulla superficie e separa l'aria dall'acqua piovana.



*Figura 11: Pluviometro Palmex Rain Sampler RS-1C posizionato nella stazione meteo monte*

I campioni di composizione isotopica corrispondenti alla portata sono stati rilevati in due modalità: manuale e automatica. Alla sezione di chiusura del bacino (quota 1500 m.s.m) è posizionato un campionatore automatico, modello Teledyne ISCO 6712 (Watec). Tale strumento è alimentato da una batteria a 12 V a corrente continua ed è costituito da una sonda immersa nel torrente, la quale è collegata a una pompa che estrae i campioni. Utilizzando questo dispositivo, è possibile ottenere fino a 24 campioni isolati, attraverso 24 bottigliette da un litro in Propak, contenenti dell'olio di vasellina, per prevenire l'evaporazione del campione. In questo caso studio il campionatore acquisisce dati giornalieri o orari, in particolare ogni otto ore se sono previsti eventi di precipitazione importanti. L'ora impostata nel dispositivo è riferita al meridiano di Greenwich (GMT+1) quindi rispetto all'orario italiano è un'ora indietro.



*Figura 12: Campionatore automatico modello Teledune ISCO 6712, posizionato alla sezione di chiusura*



*Figura 13: Sonda immersa in acqua, collegata al campionatore da un tubo in pvc*

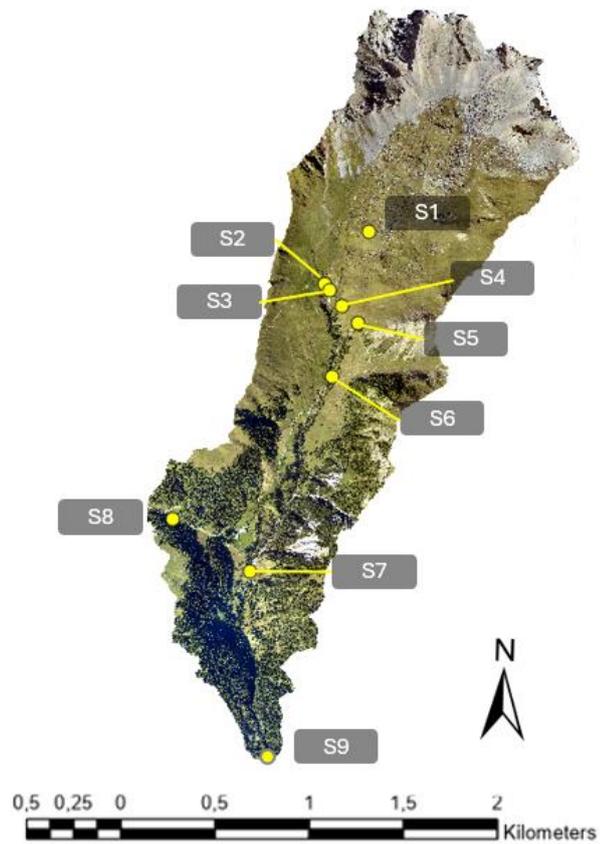
Per visualizzare l'andamento della composizione isotopica al variare della quota, sono stati rilevati alcuni campioni manuali. Come si vedrà successivamente, questi campioni vengono presi nelle stesse posizioni in date differenti. In tabella vengono elencanti i luoghi di campionamento con le relative quote e coordinate:

<b>Campioni manuali</b>			
Campione	Quota [m.s.m]	Coordinate WGS 1984 UTM Zone 32N	
		E	N
S1	2200,77	836422.35.00	5185033.03.00
S2	2084,8	879449.38.00	5237395.04.00
S3	2076,88	833091.37.00	5270695.29.00
S4	2053,87	725944.00.00	5255828.22.00
S5	2039,17	859129.33.00	5235816.02.00
S6	1932,33	778453.22.00	5278421.48.00
S7	1753,16	791433.40.00	5226055.20.00
S8	1844,47	742608.17.00	5235318.41.00
S9	1526,19	758932.25.00	5173006.22.00

*Tabella 3: Campioni manuali con rispettive quote e coordinate*



*Figura 14: Esempio di campione manuale raccolto il 19/10/23 nel punto S6*



*Figura 15: Ortofoto del bacino Valfredda con punti di prelievo dei campioni manuali di portata*

### **2.3 Metodologie di analisi**

Al fine di analizzare la variabilità della composizione isotopica all'interno del bacino idrografico del Valfredda, lo studio si è concentrato sull'analisi spaziale e temporale  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$ . L'analisi spaziale è stata svolta utilizzando il software ArcGIS per la creazione di mappe geografiche, nelle quali è possibile visualizzare la variazione della composizione isotopica in diversi punti del bacino. I campioni di portata sono stati prelevati manualmente a diverse quote all'interno del bacino in più date nel periodo tra il 15/06/2023 e 08/02/2024. Ogni mappa è corredata da una legenda che facilita la comprensione dei pattern spaziali. L'analisi temporale della composizione isotopica è stata eseguita su campioni di portata e di pioggia. Sono stati creati grafici temporali relativi ai valori di abbondanza isotopica del deuterio e dell'isotopo dell'ossigeno-18 al fine di visualizzare eventuali andamenti stagionali o variazioni temporali significative. L'analisi temporale è stata eseguita nel periodo tra giugno del 2021 e febbraio di 2024, utilizzando campioni d'acqua giornalieri. In alcune circostanze, quando si prevedevano precipitazioni significative, il campionatore automatico di portata, posto alla sezione di chiusura, è stato impostato per operare ogni otto ore, così da permettere un'analisi più dettagliata della variazione temporale della composizione isotopica.



### 3. Analisi dei risultati

#### 3.1 Variabilità temporale

L'analisi della variabilità temporale della composizione isotopica è stata svolta concentrandosi dapprima sui campioni di precipitazione e portata separatamente e successivamente confrontandoli fra loro.

I campioni di pioggia sono stati raccolti alla stazione meteo valle, il grafico mostrato in Figura 16 fa riferimento al periodo che si estende tra il 01/09/2021 e il 28/02/2024.

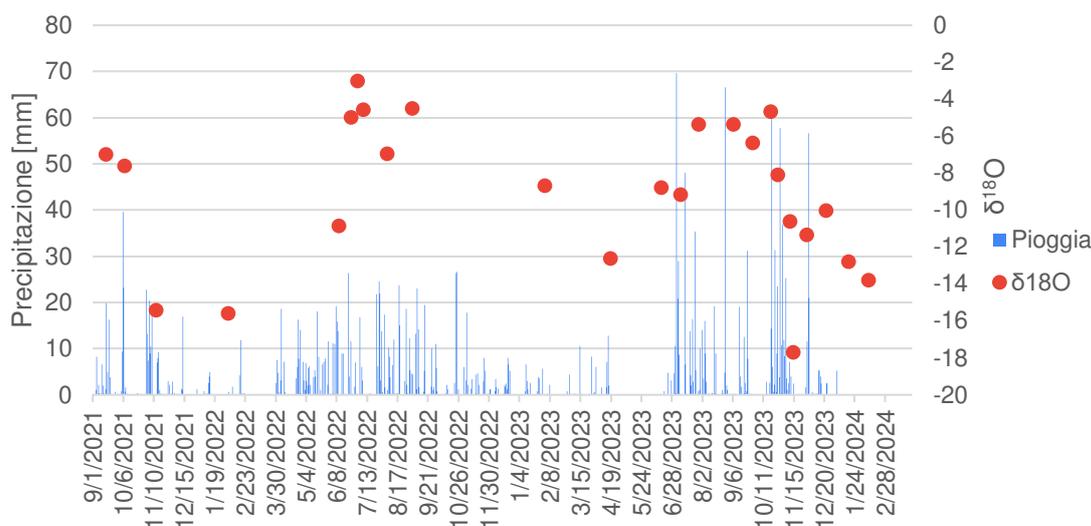


Figura 16: Grafico precipitazioni e valori di  $\delta^{18}\text{O}$  da settembre 2021 a febbraio 2024- stazione meteo valle

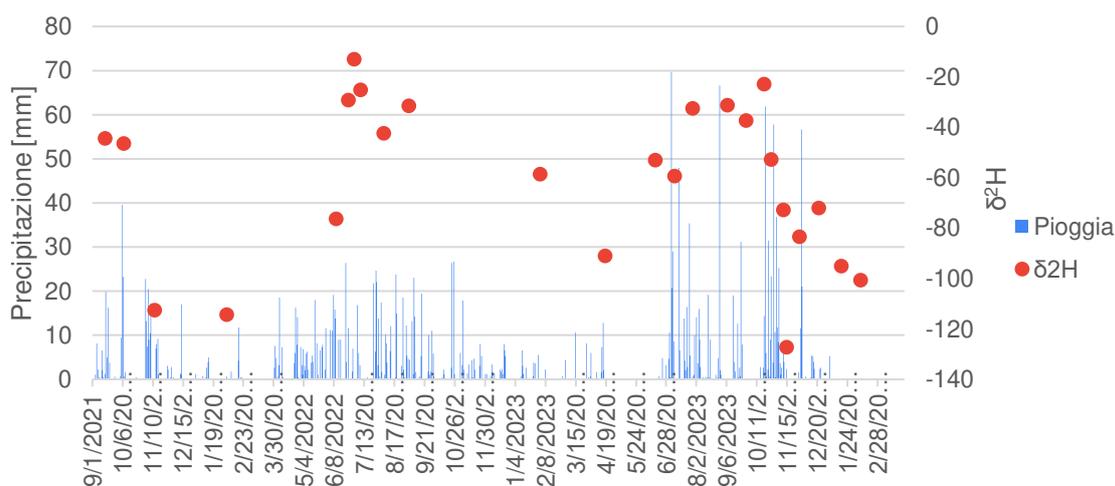


Figura 17: Grafico precipitazioni e valori di  $\delta^2\text{H}$  da settembre 2021 a febbraio 2024- stazione meteo valle

Il periodo considerato si estende per circa tre anni, durante i quali i valori di  $\delta^{18}\text{O}$  subiscono una chiara variazione stagionale. Il bacino del Valfredda si trova a una latitudine medio-elevata. Conseguentemente, la stagionalità è determinata dall' escursus termico tra la stagione estiva e quella invernale, in questo caso pari a  $35^\circ\text{C}$  (Figura 8). Durante il periodo invernale, si osservano i valori più bassi di temperatura, mentre nelle stagioni estive si registra un incremento, evidenziando una tendenza dei dati a seguire una sinusoide. Tuttavia, si notano alcune anomalie rispetto a questo andamento stagionale. Per esempio, il campione rilevato 01/02/23 pari a  $\delta^{18}\text{O} = -8,71$   $\delta^2\text{H} = -58,5$ . Questi dati risultano essere più elevati rispetto alla media del periodo.

Un altro effetto perturbativo che può essere considerato nell'analisi dei campioni è l'effetto della quantità di precipitazioni. Da letteratura è noto che la quantità di acqua precipitata può comportare una variazione nella composizione isotopica delle precipitazioni. Considerando il periodo di inizio luglio del 2022 e confrontandolo con lo stesso periodo nel 2023 è possibile fare alcune considerazioni. Dopo il 28/06/2023 si sono verificati diversi eventi di precipitazione intensa, in particolare dal 01/07/2023 al 07/07/2023 sono piovuti circa 139 mm, a confronto con lo stesso intervallo di tempo nel 2022 in cui sono piovuti circa 23,2 mm. I campioni di  $\delta^2\text{H}$  sono stati raccolti il giorno 08/07/2022 e 07/07/2023, rispettivamente pari a  $\delta^2\text{H} = -25,15$  e  $\delta^2\text{H} = -59,14$  (Figura 17). È possibile quindi che la precipitazione intensa avvenuta a inizio luglio del 2023 abbia influenzato la composizione isotopica delle precipitazioni. Tale ragionamento si riflette anche sui valori osservati di  $\delta^{18}\text{O}$  (Figura 16).

Il 14 novembre 2023 sono stati prelevati campioni di precipitazioni caratterizzati da una composizione isotopica pari a  $\delta^{18}\text{O} = -17,73$  e  $\delta^2\text{H} = -127,13$ . Tali dati evidenziano valori significativamente inferiori rispetto ad altri campioni raccolti nello stesso periodo. A partire dal 19 ottobre del 2023, si sono verificati una serie di eventi di pioggia intensi, che possono aver causato un abbassamento della composizione isotopica; infatti, il giorno 10/11/2023 i dati presentavano già una forte diminuzione ( $\delta^{18}\text{O} = -10,63$  e  $\delta^2\text{H} = -72,7$ ). La precipitazione si interrompe tra il 10 e il 14 di novembre; perciò, la riduzione nei valori dei campioni prelevati in quest'ultimo giorno è da considerarsi anomala (Figura 16 e 17).

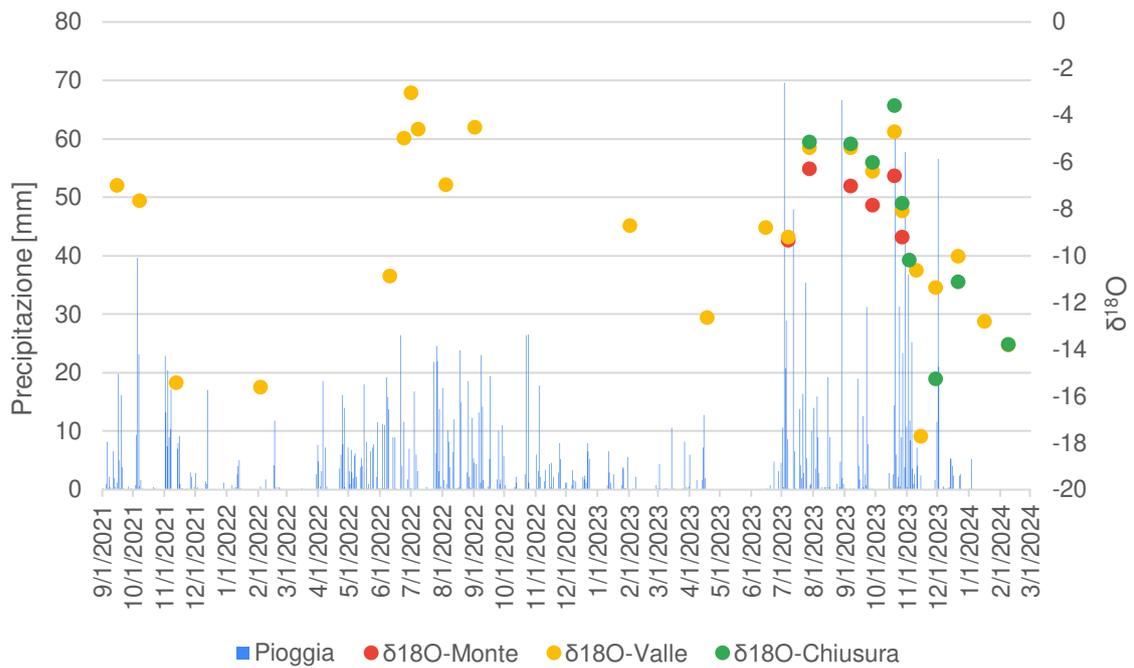


Figura 18: Confronto dei valori di  $\delta^{18}O$  dei campioni di precipitazione prelevati nei tre pluviometri all'interno del bacino

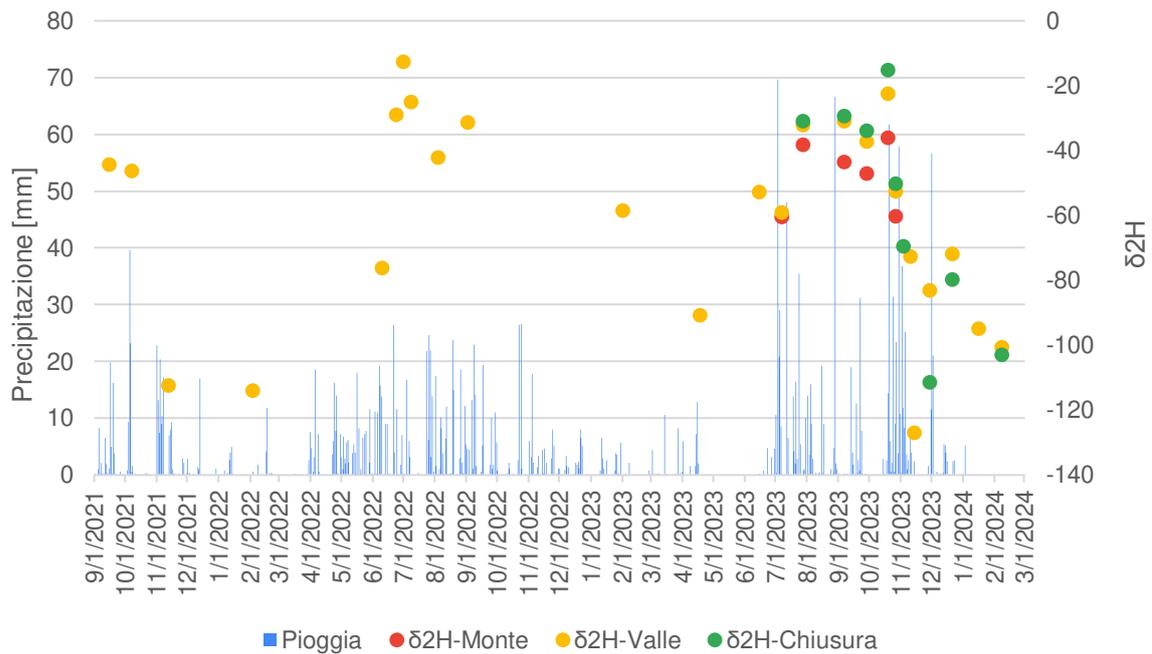


Figura 19: Confronto dei valori di  $\delta^2H$  dei campioni di precipitazione prelevati nei tre pluviometri all'interno del bacino

Successivamente l'analisi si è concentrata sul confronto dei campioni di precipitazione prelevati nei tre pluviometri posizionati all'interno del bacino idrografico (Tabella 2). I campioni raccolti presso la stazione di meteo monte sono limitati, si interrompono infatti all'inizio della stagione invernale, a causa della difficoltà nel raggiungere la cima. Tuttavia, nei dati relativi a quest'ultima stazione, è possibile notare una tendenza alla diminuzione dei valori. Analogo è l'andamento dei campioni prelevati nei pluviometri della stazione di meteo valle e alla sezione di chiusura. Ciò può essere considerata una conferma dell'andamento stagionale atteso (Figura 18 e 19).

Oltre all'analisi della variabilità temporale, osservando le figure 18 e 19, è possibile individuare le variazioni che i valori  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  subiscono al variare dell'altitudine. I dati raccolti dal primo luglio 2023 al primo dicembre 2023 consentono un'analisi più precisa della variabilità con la quota. In generale, i campioni della stazione di meteo monte mostrano valori inferiori rispetto a quelli prelevati alla sezione di chiusura e alla stazione di valle. Fa eccezione il campione prelevato il giorno 7 luglio 2023, che presenta valori molto ravvicinati per la stazione di meteo monte e valle. Questo fenomeno potrebbe indicare l'esistenza di un gradiente di variazione della composizione isotopica in relazione all'altitudine.

A partire da dicembre 2023, osservando la figura 18, è evidente un'inversione tra i campioni prelevati alla stazione di meteo valle e alla sezione di chiusura. Questo cambiamento potrebbe essere causato dal frazionamento isotopico avvenuto all'interno del pluviometro alla sezione di chiusura, che quindi presenta valori inferiori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  rispetto alla stazione di meteo valle. Questa inversione tra i campioni delle due stazioni è molto evidente nei valori di  $\delta^2\text{H}$  rilevati il giorno 8 febbraio 2023 (Figura 19).

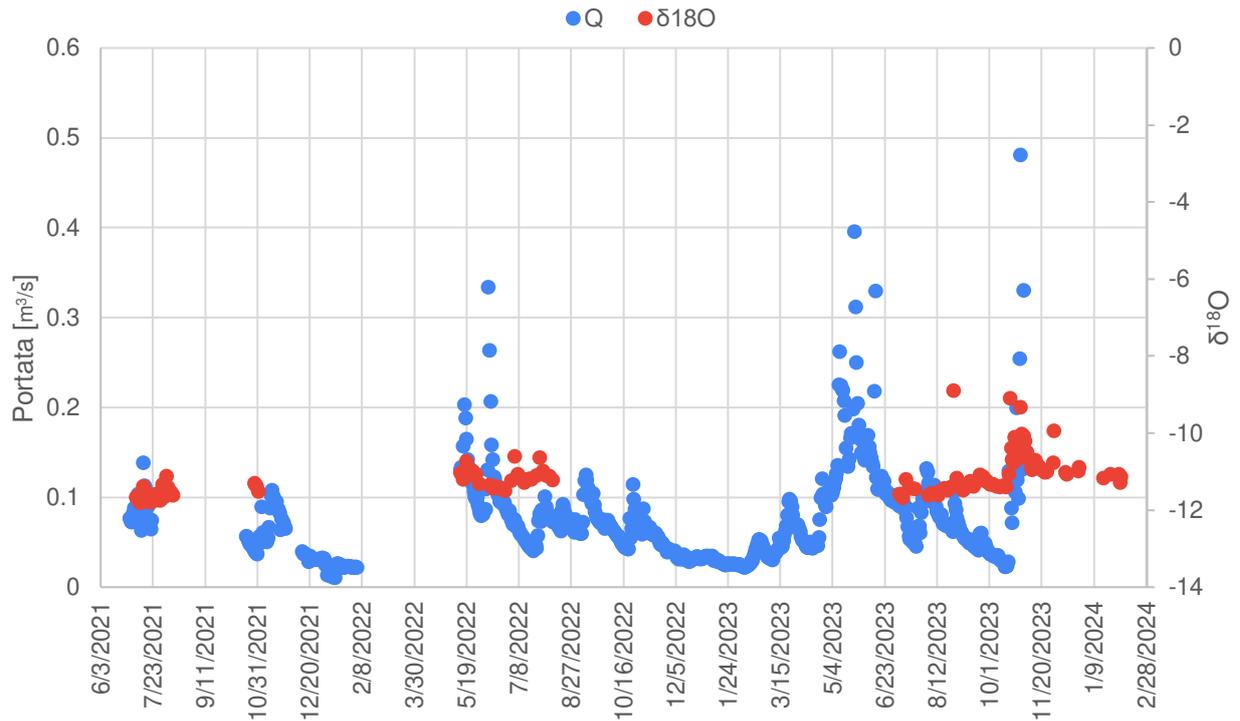


Figura 20: Campioni di portata con relativi valori di  $\delta^{18}O$ .

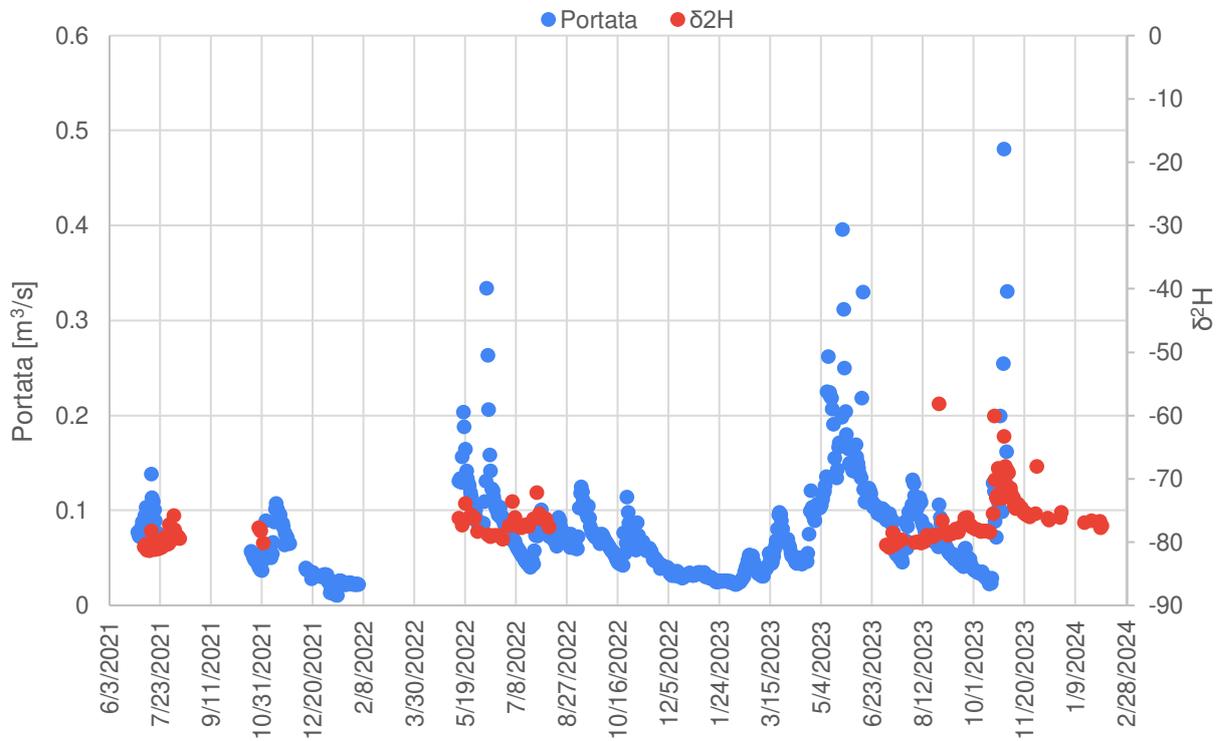


Figura 21: Campioni di portata con relativi valori di  $\delta^2H$

In figura 20 e 21 viene posta l'attenzione sulla variabilità temporale dei valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  dei campioni di portata. È possibile notare che i dati raccolti alla sezione di chiusura sono relativi principalmente alle stagioni primaverili ed estive. La variabilità dei campioni non è molto accentuata, infatti, nonostante l'aumento della portata alla sezione di chiusura, l'andamento dei valori di composizione isotopica si mantiene relativamente costante presentando un valor medio pari a  $\delta^{18}\text{O} = -11,17$  e  $\delta^2\text{H} = -76,80$ , salvo alcuni picchi osservati in concomitanza dei picchi di portata.

Di seguito viene presentato uno zoom temporale su un evento particolarmente significativo. Nell'ottobre del 2023 si verifica un evento di precipitazione molto intenso; infatti, dal 19 ottobre al 03 novembre sono piovuti circa 270,8 mm di pioggia. In previsione di questo evento il campionatore automatico posto in prossimità della sezione di chiusura è stato impostato per raccogliere dati ogni otto ore.

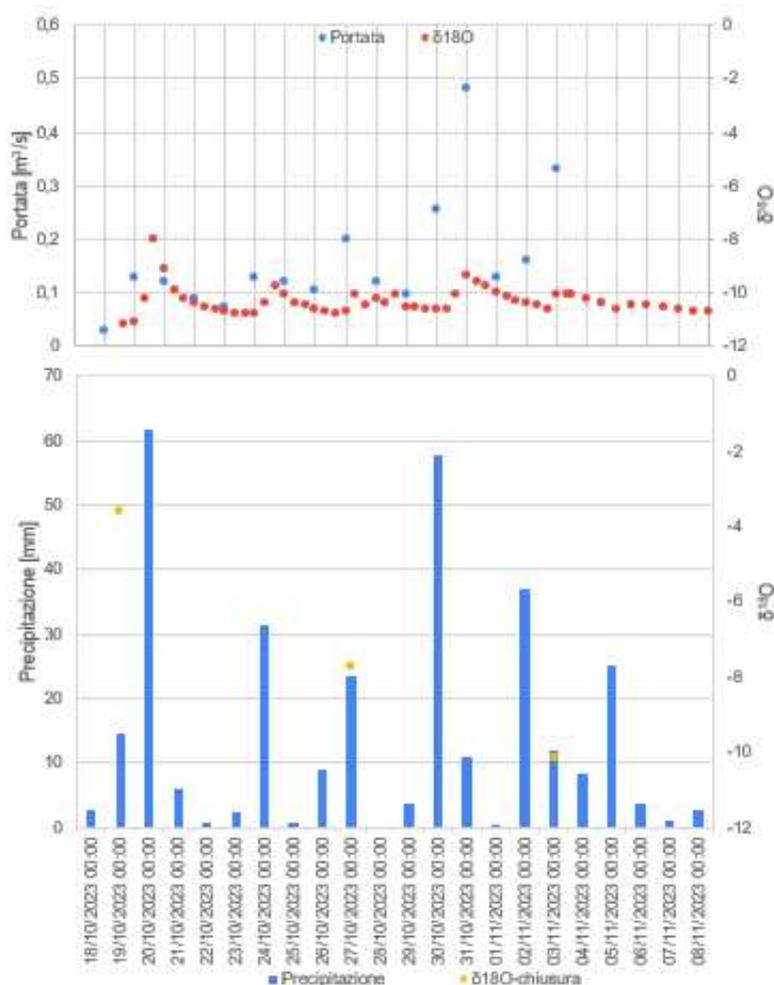


Figura 22: Valori di  $\delta^{18}\text{O}$  in relazione alla portata e alla precipitazione durante l'evento di precipitazione intensa tra 19/10/2023 e 8/11/2023

L'andamento della portata è coerente con le precipitazioni avvenute. Rispetto alla massima precipitazione, il picco di portata si è verificato il giorno successivo. L'andamento dei valori di  $\delta^{18}\text{O}$  è periodico, infatti se si osserva la relazione con le precipitazioni è possibile notare che la concentrazione aumenta in corrispondenza dei picchi di precipitazione.

In figura 22 sono riportati i valori di  $\delta^{18}\text{O}$  rilevati nei campioni di precipitazione alla sezione di chiusura. Si nota come in corrispondenza a ciascuno dei picchi di portata la concentrazione isotopica del deflusso tenda ad aumentare, avvicinandosi alla concentrazione isotopica della pioggia. Si osserva anche che tali dati mostrano una generale diminuzione con l'avanzare dell'evento di pioggia, per effetto della quantità delle precipitazioni. Analizzando i dati relativi ai campioni di portata, è possibile notare la tendenza dei picchi verso valori inferiori con il progredire dell'evento di pioggia.

Questo fenomeno può essere causato dal fatto che essendo un evento di precipitazione intenso e duraturo, i valori di  $\delta^{18}\text{O}$  tendono al valore istantaneo della composizione isotopica della precipitazione. Infatti, verso la conclusione dell'evento la composizione isotopica della portata tenderà a riflettere quella della precipitazione che in questo periodo si sta abbassando verso valori sempre più negativi; in particolare, il 3 novembre, il campione di pioggia presenta  $\delta^{18}\text{O} = -10,17$ , mentre nei campioni di portata  $\delta^{18}\text{O} = -10,08$  (Figura 22).

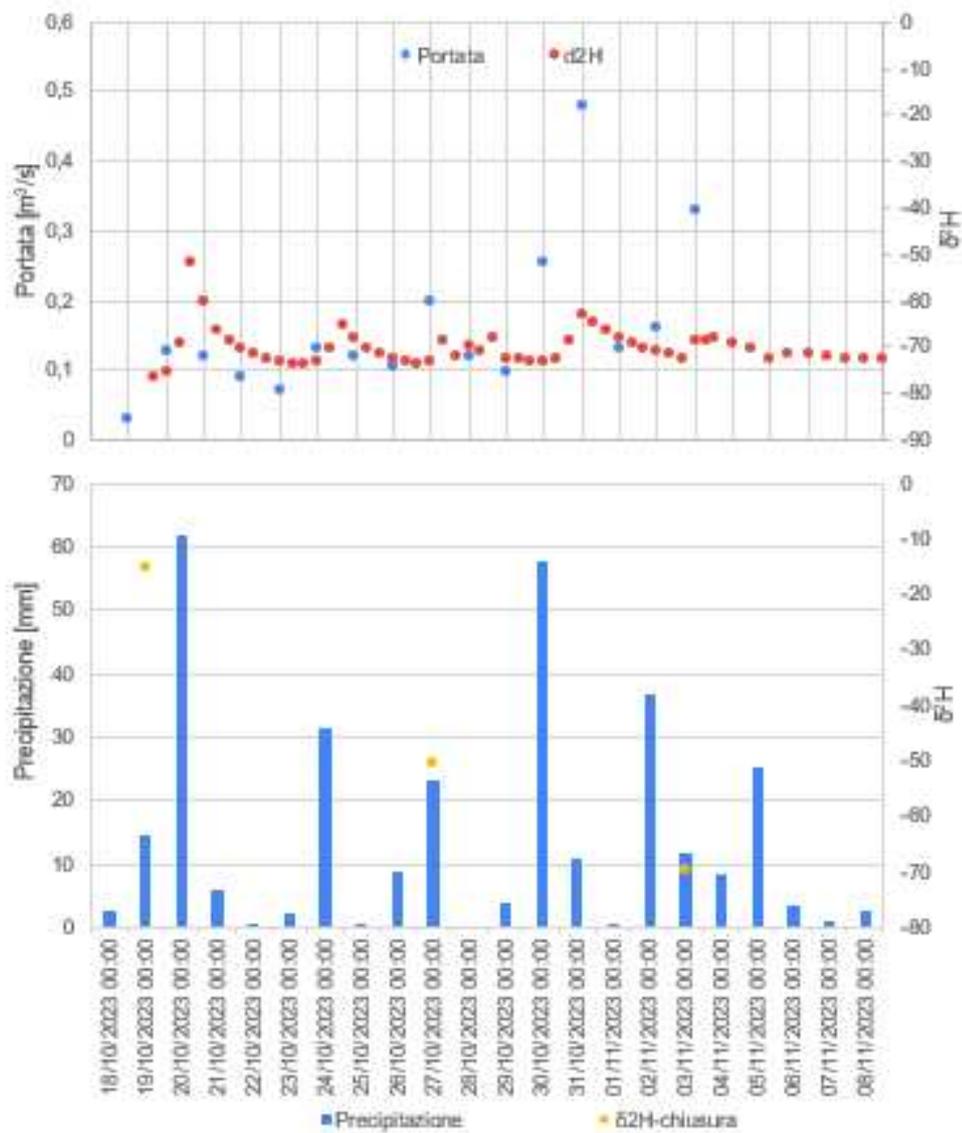


Figura 23: Valori di  $\delta^2\text{H}$  in relazione alla portata e alla precipitazione durante l'evento di precipitazione intensa tra 19/10/2023 e 8/11/2023

In figura 23 viene mostrato il medesimo evento per i valori di deuterio. Anche in questo caso, si osserva che i valori relativi ai campioni di portata tendono a diminuire con l'avanzare dell'evento di precipitazione. Al termine di questo evento, il giorno 3 novembre, si è riscontrata una somiglianza tra i campioni di precipitazione e di portata, in particolare  $\delta^2\text{H}_P = -69,92$  e  $\delta^2\text{H}_Q = -68,56$  (Figura 23).

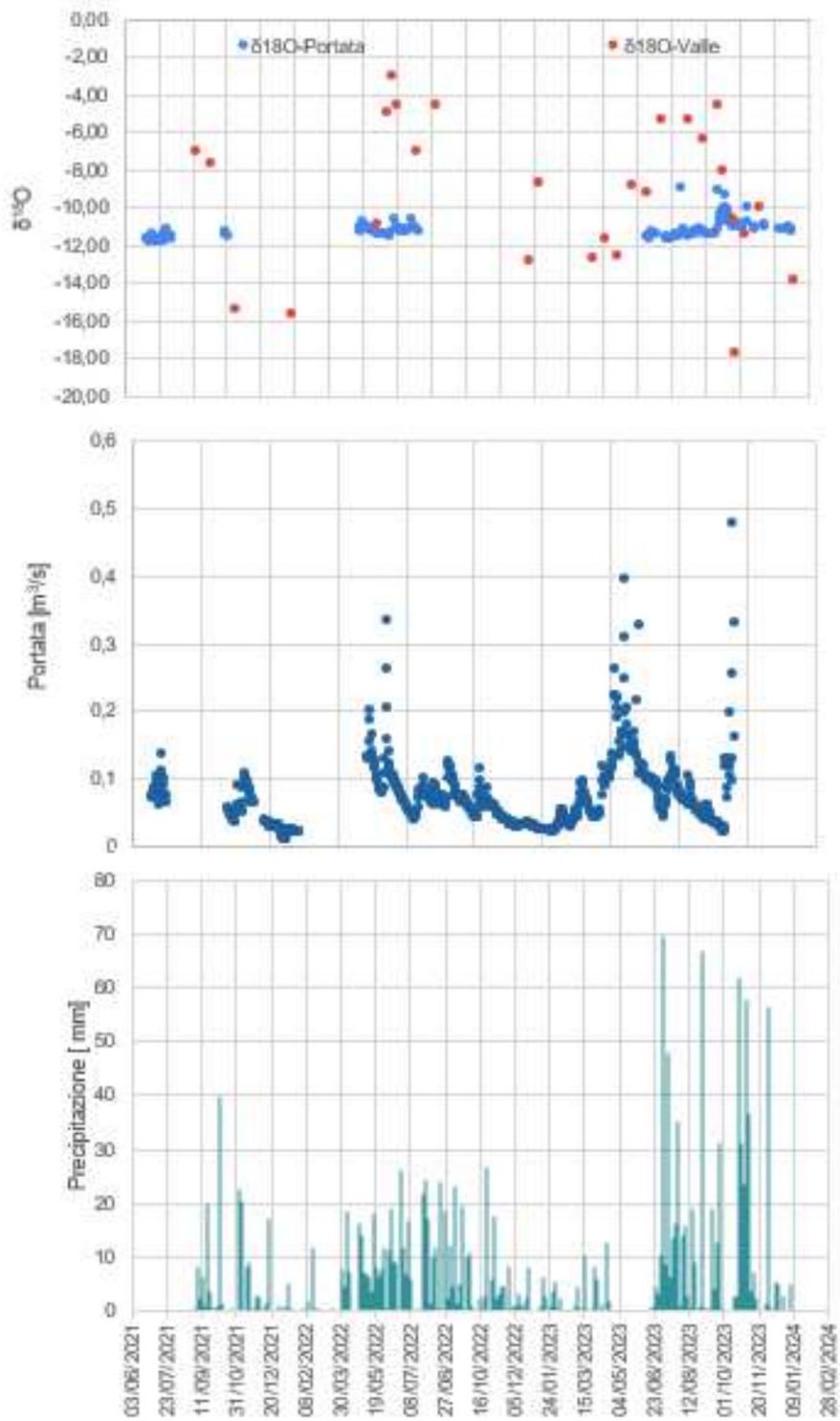


Figura 24: Valori di  $\delta^{18}O$  dei campioni di portata alla sezione di chiusura e delle precipitazioni raccolti alla stazione di meteo valle. Confronto con grafico delle portate e precipitazioni.

In figura 25 è evidenziata la relazione tra i valori di  $\delta^{18}\text{O}$  nei campioni di portata e di precipitazione. I valori di  $\delta^{18}\text{O}$  nelle precipitazioni sono concordi con l'andamento stagionale. Fa eccezione un valore rilevato il primo febbraio del 2023 pari a -8,71, che secondo letteratura dovrebbe presentare un valore inferiore.

Da circa metà ottobre i valori di  $\delta^{18}\text{O}$  nei campioni di precipitazione cominciano a diminuire per effetto della stagionalità. In particolare, il valore più basso -17,73 viene rilevato il giorno 14 novembre, successivamente a eventi di intensa precipitazione avvenuti in ottobre. Questo abbassamento può essere causato dalle forti precipitazioni per effetto della quantità.

I valori relativi ai campioni di portata non presentano grandi variazioni. I dati raccolti nella stagione primaverile del 2023, durante la fase di melting, sono simili ai campioni dell'anno precedente. A seguito di più eventi di forte precipitazione avvenuti a circa metà ottobre 2023, la portata subisce un forte aumento e di conseguenza anche i valori di  $\delta^{18}\text{O}$  raggiungono il loro picco di -9,09 il 21 ottobre. Successivamente la concentrazione di  $\delta^{18}\text{O}$  inizia ad abbassarsi, presentando sempre piccole variazioni.

Osservando il mese di agosto 2023, emerge un valore molto elevato, registrato il 28/08, pari a  $\delta^{18}\text{O} = -8,90$ , rispetto ai valori circostanti. Infatti, in quel giorno si è verificato un evento di precipitazione pari a 66,6 mm di pioggia. Questo indica che la precipitazione di "acqua giovane" ha influenzato la composizione isotopica della portata all'outlet, facendo sì che i valori di  $\delta^{18}\text{O}$  dei campioni di portata tendessero ad avvicinarsi a quelli di precipitazione (Figura 25).

È particolare notare il fatto che i valori  $\delta^{18}\text{O}$  massimi nei campioni di precipitazione non corrispondono ai campioni di portata. Ciò può essere dovuto a variazioni che l'acqua subisce durante il deflusso a valle (Figura 25).

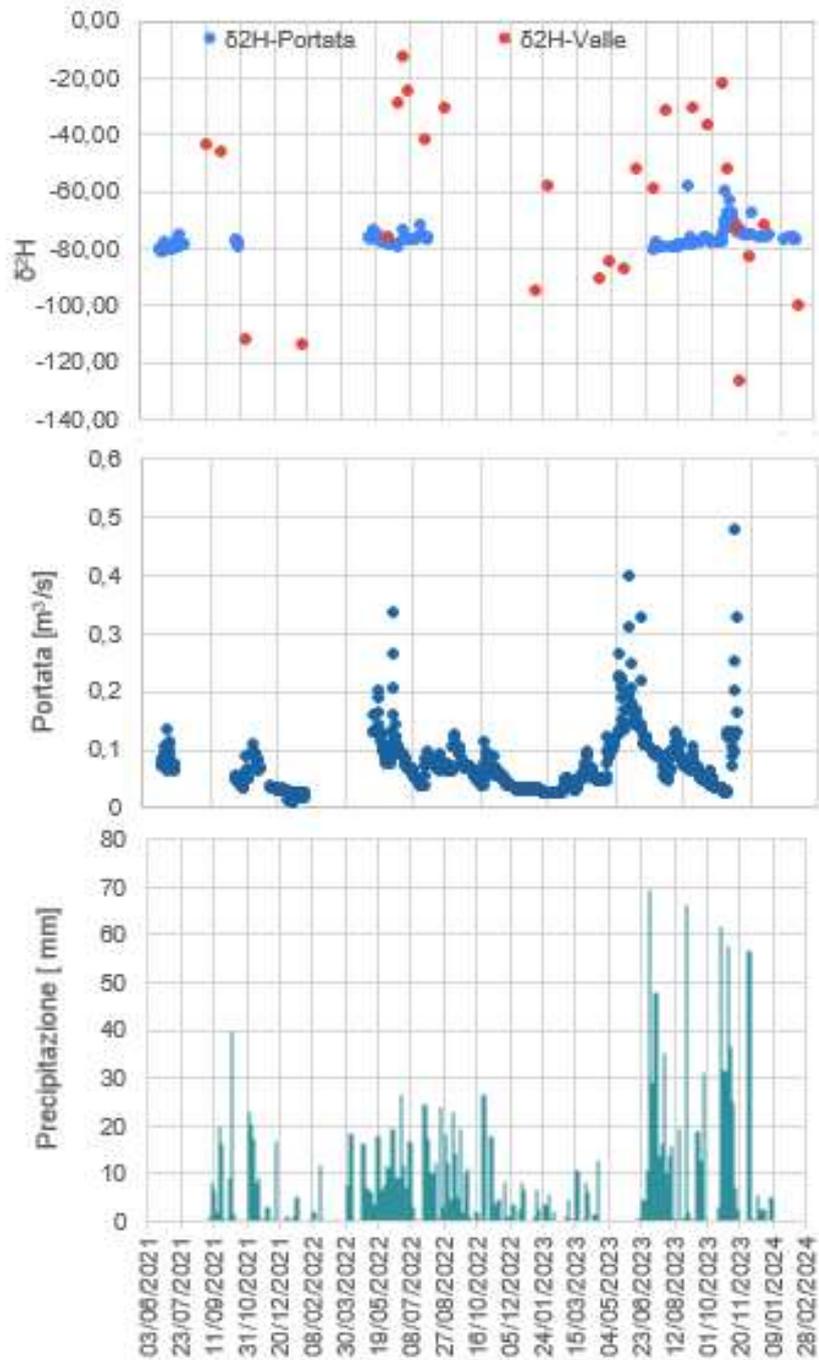


Figura 25: Valori di  $\delta^2H$  dei campioni di portata alla sezione di chiusura e delle precipitazioni raccolti alla stazione di meteo valle. Confronto con grafico delle portate e precipitazioni

In figura 26 è mostrato l'andamento dei valori di deuterio per i campioni di portata e di precipitazione, in relazione alla portata misurata all'outlet e alle precipitazioni. L'andamento dei valori di  $\delta^2\text{H}$  dei campioni di precipitazione è molto simile a quello dei valori di  $\delta^{18}\text{O}$ , infatti seguono la variazione stagionale, presentando valori più elevati nelle stagioni calde e valori inferiori nelle stagioni fredde.

Considerando gli eventi descritti precedentemente relativi alle precipitazioni intense avvenute nell'agosto e nell'ottobre 2023, le variazioni causate da tali fenomeni si riflettono sull'andamento dei valori di  $\delta^2\text{H}$  (Figura 26).

### 3.2 Variabilità spaziale

In questa sezione, lo studio si concentra sulla variabilità spaziale dei valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  all'interno del bacino del Valfredda.

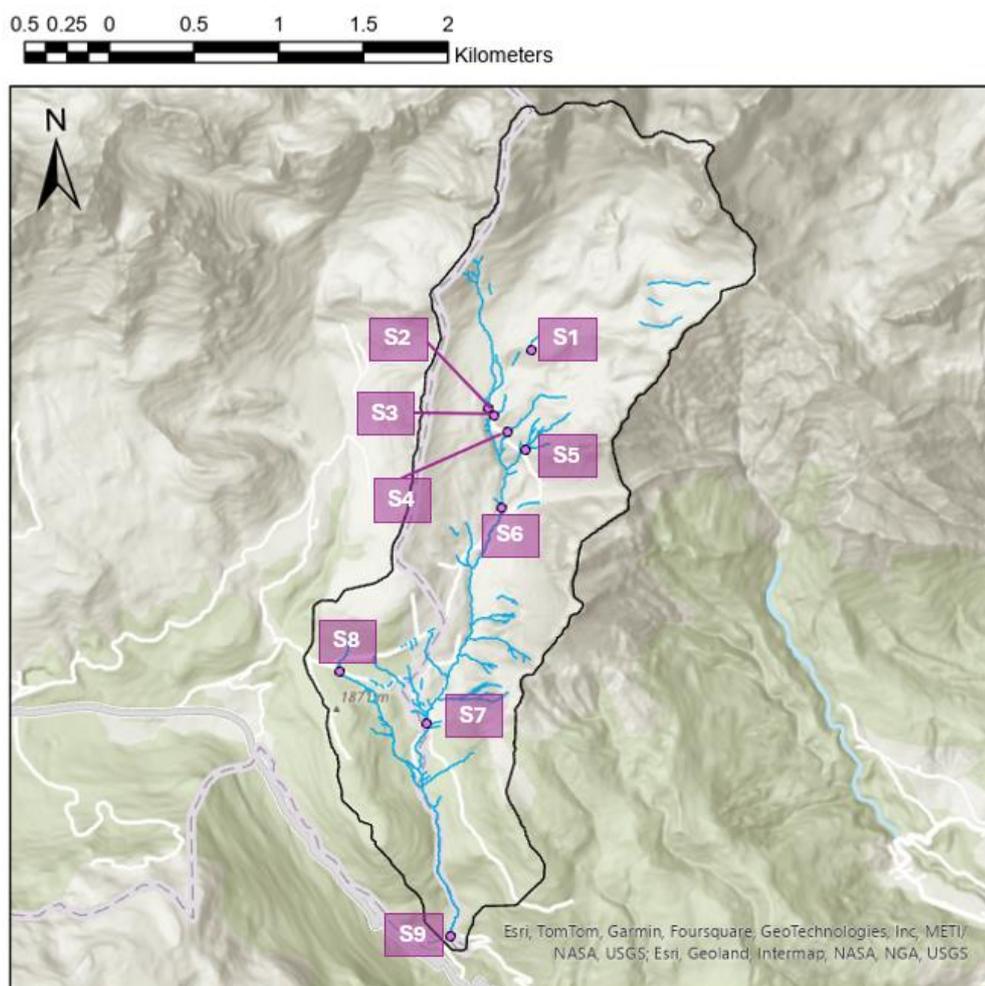


Figura 26: Mappa con posizione dei punti considerati per il prelievo dei campioni manuali

In figura 26 è riportata la disposizione dei punti per i campioni rilevati manualmente. Per poter analizzare la variabilità spaziale della composizione isotopica sono state create le mappe in figura 27 e 28, nelle quali vengono riportati i valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  mediante l'utilizzo di una scala graduata di colori. Dalla letteratura è noto che la composizione isotopica è strettamente legata all'altitudine, infatti con l'aumento dell'altitudine, la pressione diminuisce, generando un'espansione adiabatica che comporta la diminuzione della temperatura. Generalmente i valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  subiscono variazioni ogni 100 metri.

Le mappe fanno riferimento a campioni manuali di portata, perciò, i valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  potrebbero non essere influenzati unicamente dall'altitudine. Considerando la gradazione dei colori stabilita dalla legenda, si nota che risalendo il bacino verso monte i colori dovrebbero tendere alle gradazioni più chiare e quindi a valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  inferiori. I punti indicati dal colore grigio sono dati mancanti, non rilevati a causa di problemi nel raggiungimento di tali quote.

Questo fenomeno non si verifica in tutte le date riportate in Figura 27. Infatti, osservando le mappe in figura 27 relative al 19/10, 29/11, 21/12 e 08/02 si nota che nel punto indicato con S8 a quota 1844,47 m il valore di  $\delta^{18}\text{O}$  è maggiore rispetto al punto S7 di quota 1753 m.

La mappa relativa al 27 ottobre è significativa poiché presenta dei valori di  $\delta^{18}\text{O}$  maggiori rispetto ai giorni precedenti e successivi. Come spiegato precedentemente in relazione a figura 22, in questo periodo si sono verificate intense precipitazioni; quindi, la composizione isotopica dei campioni di portata riflette quella della precipitazione.

Queste mappe sono state create per 14 giorni, quindi permettono un'ulteriore analisi temporale. Osservando le mappe in modo complessivo si nota che i valori di  $\delta^{18}\text{O}$  tendono a diminuire nella stagione invernale (Figura 27).

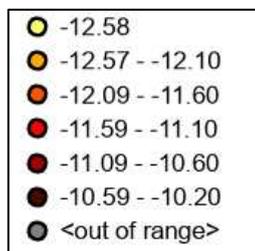
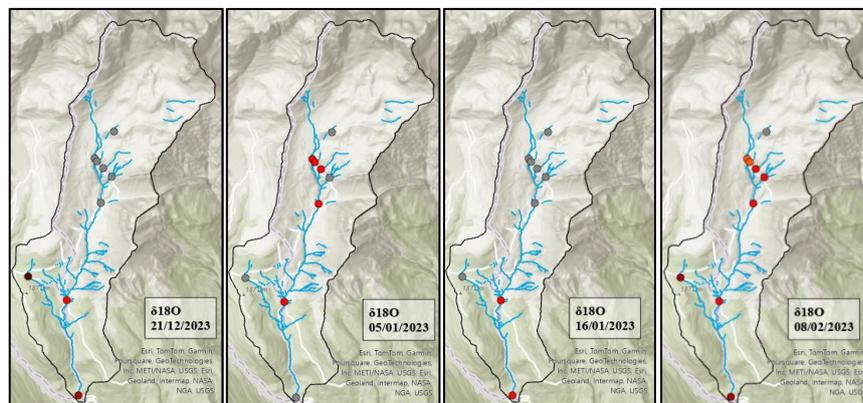
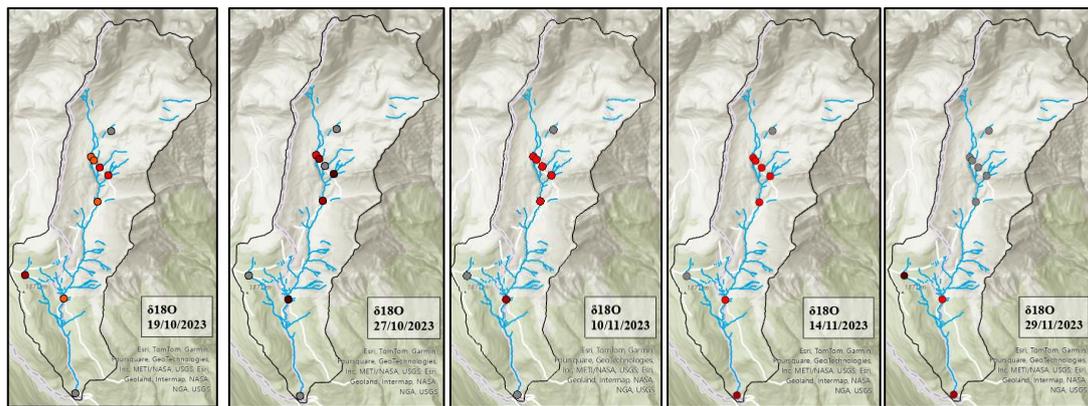
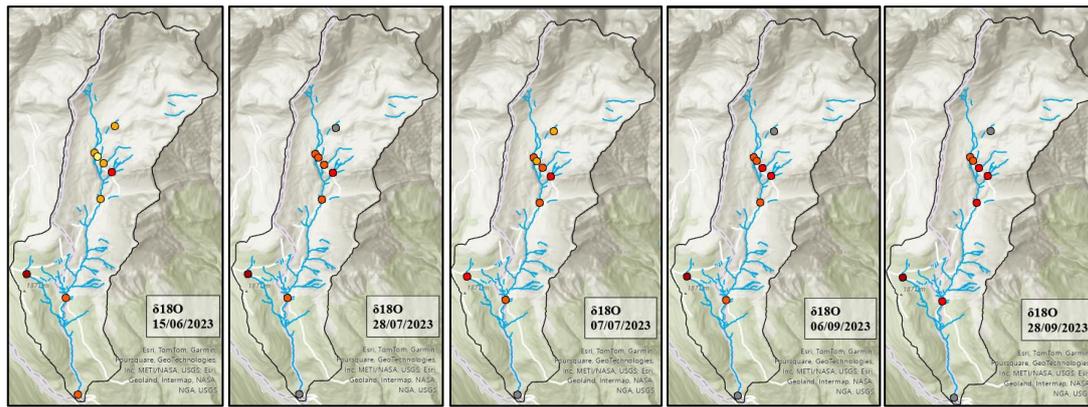


Figura 27: Mappe dei valori di  $\delta^{18}O$  dei campioni manuali e legenda

Nel seguito di questa sezione, viene riportata l'analisi della variabilità spaziale per i campioni di portata relativi ai valori di  $\delta^2\text{H}$ . Per comprendere la seguente analisi è necessario fare riferimento a Figura 26, dove vengono codificate le posizioni di campionamento da S1 a S9.

Per i dati relativi alla misura di  $\delta^2\text{H}$ , l'andamento con l'altitudine è analogo alla variazione dei valori di  $\delta^{18}\text{O}$ .

La mappa del 15 giugno permette di visualizzare in modo chiaro l'andamento dei valori di  $\delta^2\text{H}$  con la quota; infatti, risalendo il bacino verso monte i punti di campionamento assumono gradazioni sempre più chiare, ad eccezione del punto S5 che presenta valori meno negativi dei punti a una quota minore. Questo fenomeno viene riscontrato in più giorni di campionamento.

Come già evidenziato in figura 27, la mappa relativa a il giorno 27 ottobre mostra la tendenza dei valori di  $\delta^2\text{H}$  ad assumere valori prossimi alla composizione isotopica della precipitazione.

Nel periodo che si estende tra il 27 ottobre 2023 e il 5 gennaio 2024, si nota che i valori di  $\delta^2\text{H}$  all'interno del bacino tendono ad uniformarsi, cioè ad assumere valori ravvicinati.

Il punto S8 presenta in quasi tutti i giorni valori maggiori rispetto al punto S7, a quota minore. Ciò può essere causato da interventi artificiali effettuati sul sottobacino relativo a S8.

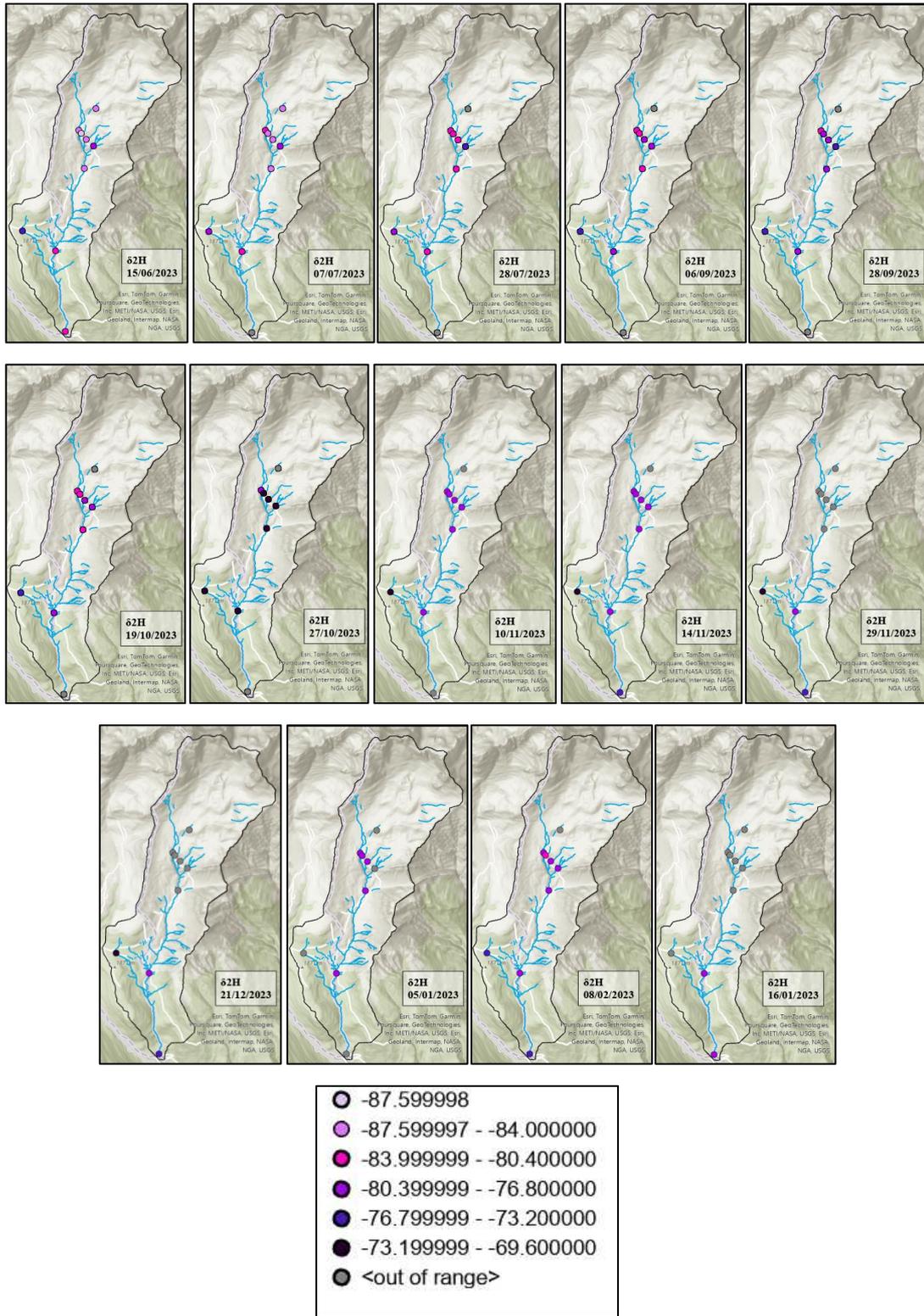


Figura 28: Mappe dei valori di  $\delta^2H$  dei campioni manuali e legenda

Per alcuni giorni ritenuti significativi è stata effettuata un'ulteriore analisi, confrontando la mappa con il grafico in cui viene mostrata la relazione tra composizione isotopica e la variazione dell'altitudine.

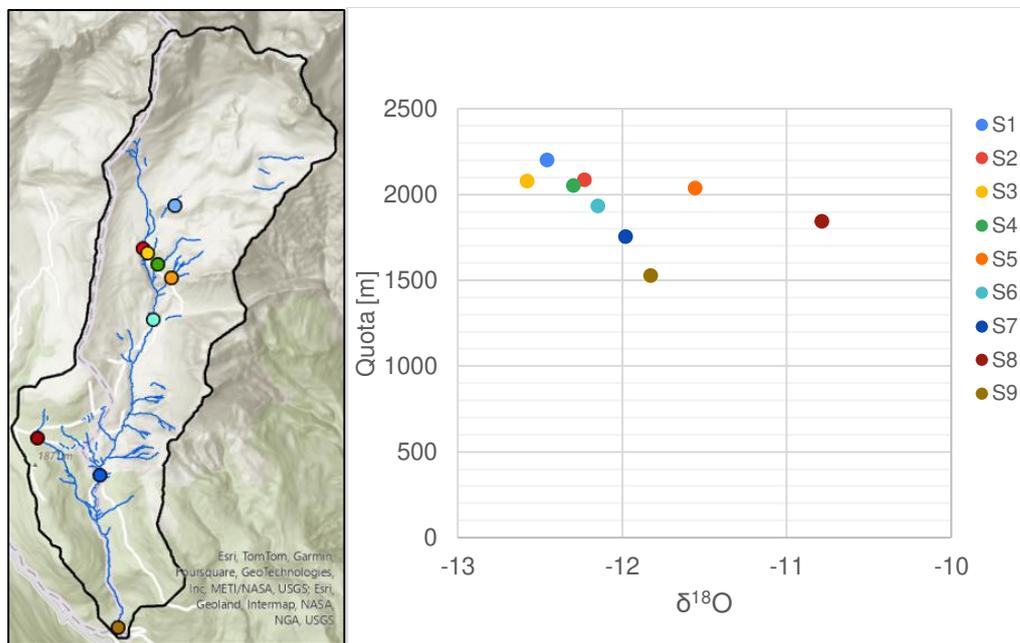


Figura 29: Mappa della variabilità spaziale confrontata con il grafico dei valori di  $\delta^{18}O$  in relazione alla quota, in data 15/06/2023

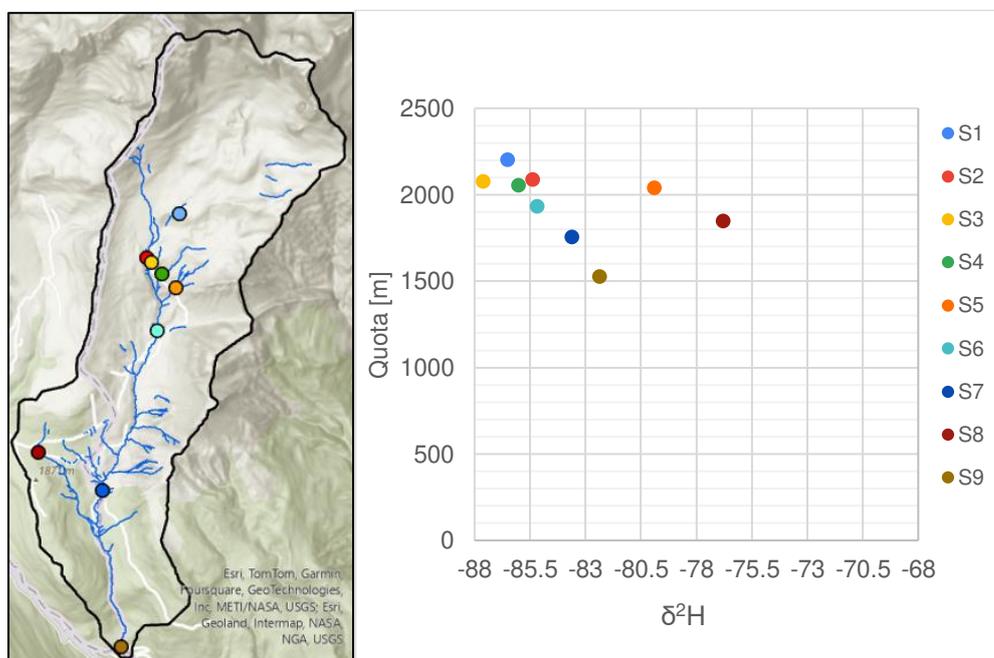


Figura 30: Mappa della variabilità spaziale confrontata con il grafico dei valori di  $\delta^2H$  in relazione alla quota, in data 15/06/2023

In figura 29 e 30 è riportata la variazione dei valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  in relazione all'altitudine. In data 15/06/2023 alcuni punti appartenenti al tratto principale del rio, presentano una relazione lineare tra composizione isotopica e altitudine. Infatti, osservando i punti S9-S7-S6-S4 sulla mappa, si nota che questi appartengono al tratto principale del torrente e risultano allineati nel grafico che mostra la relazione  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  con la quota.

A monte il punto S4 appartiene a un affluente molto vicino al tratto a cui appartiene il punto S1. Perciò il tratto di torrente composto da S9-S7-S6-S4-S1 è caratterizzato da una relazione lineare tra la composizione isotopica dei campioni di portata e l'altitudine. Tale relazione indica la possibile esistenza di un gradiente preciso tra i valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  e l'altitudine, da mettere in relazione con la diminuzione di quota media del bacino contribuente con l'aumentare della sua area contribuente.

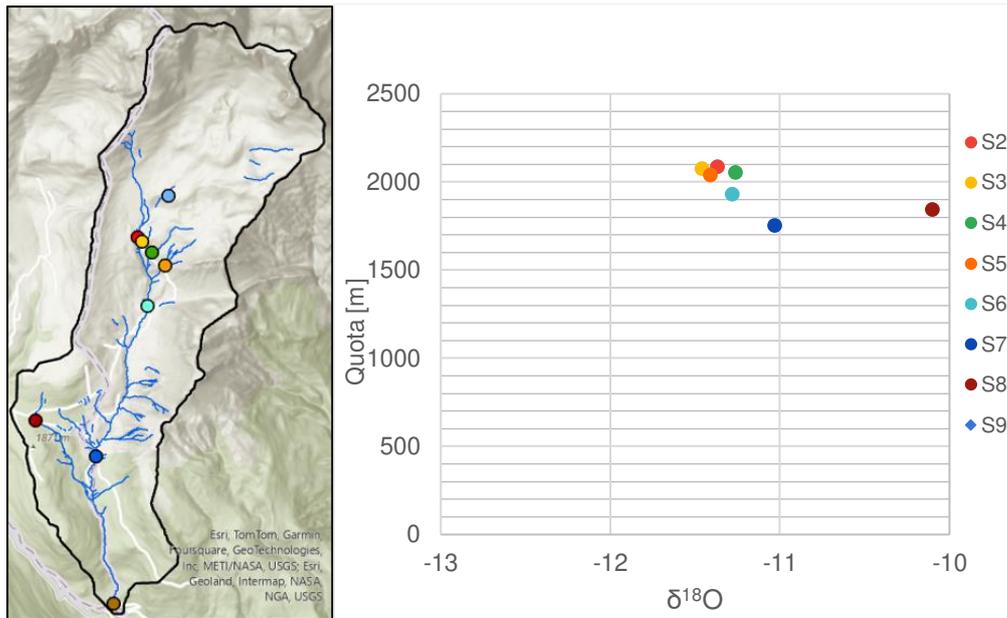


Figura 31: Mappa della variabilità spaziale confrontata con il grafico dei valori di  $\delta^{18}O$  in relazione alla quota, in data 10/11/2023

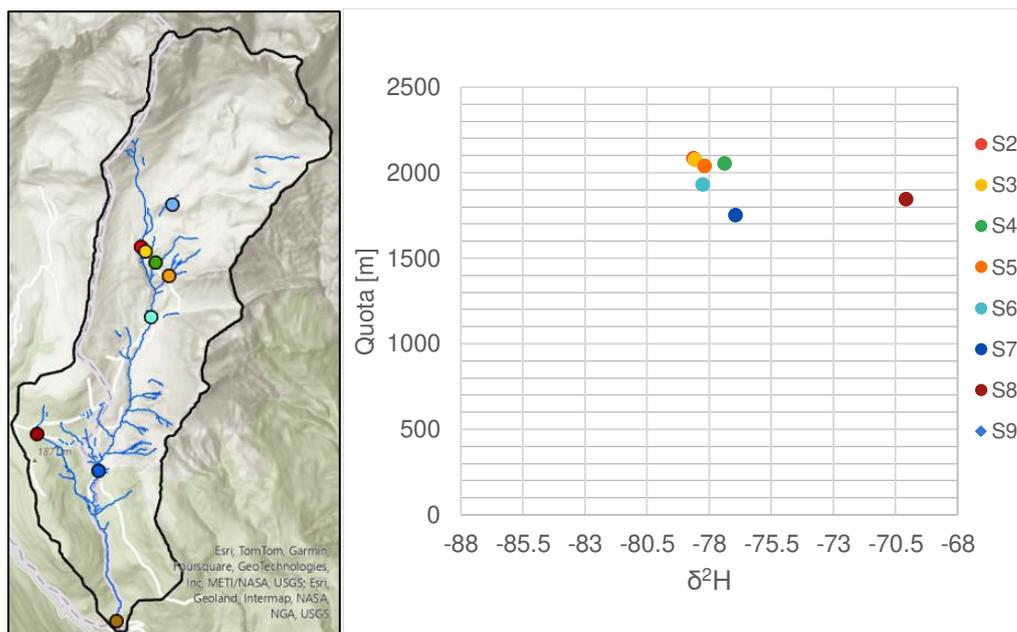


Figura 32: Mappa della variabilità spaziale confrontata con il grafico dei valori di  $\delta^2H$  in relazione alla quota, in data 10/11/2023

In figura 31 e 32 vengono riportati i grafici relativi alla variabilità della composizione isotopica al variare della quota in data 10 novembre 2023. In questo caso, il gradiente individuato in figura 29 e 30 non è stato riscontrato in molti punti di campionamento.

In questo periodo dell'anno i valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  tendono a uniformarsi all'interno dello stesso intervallo. Perciò al variare della quota non sono presentano variazioni rilevanti nella composizione isotopica. Ad eccezione del tratto S7-S6 che presenta una relazione lineare. In figura 31 tale relazione si estende anche al punto S5.

### 3.3 Local Meteoric Water Line

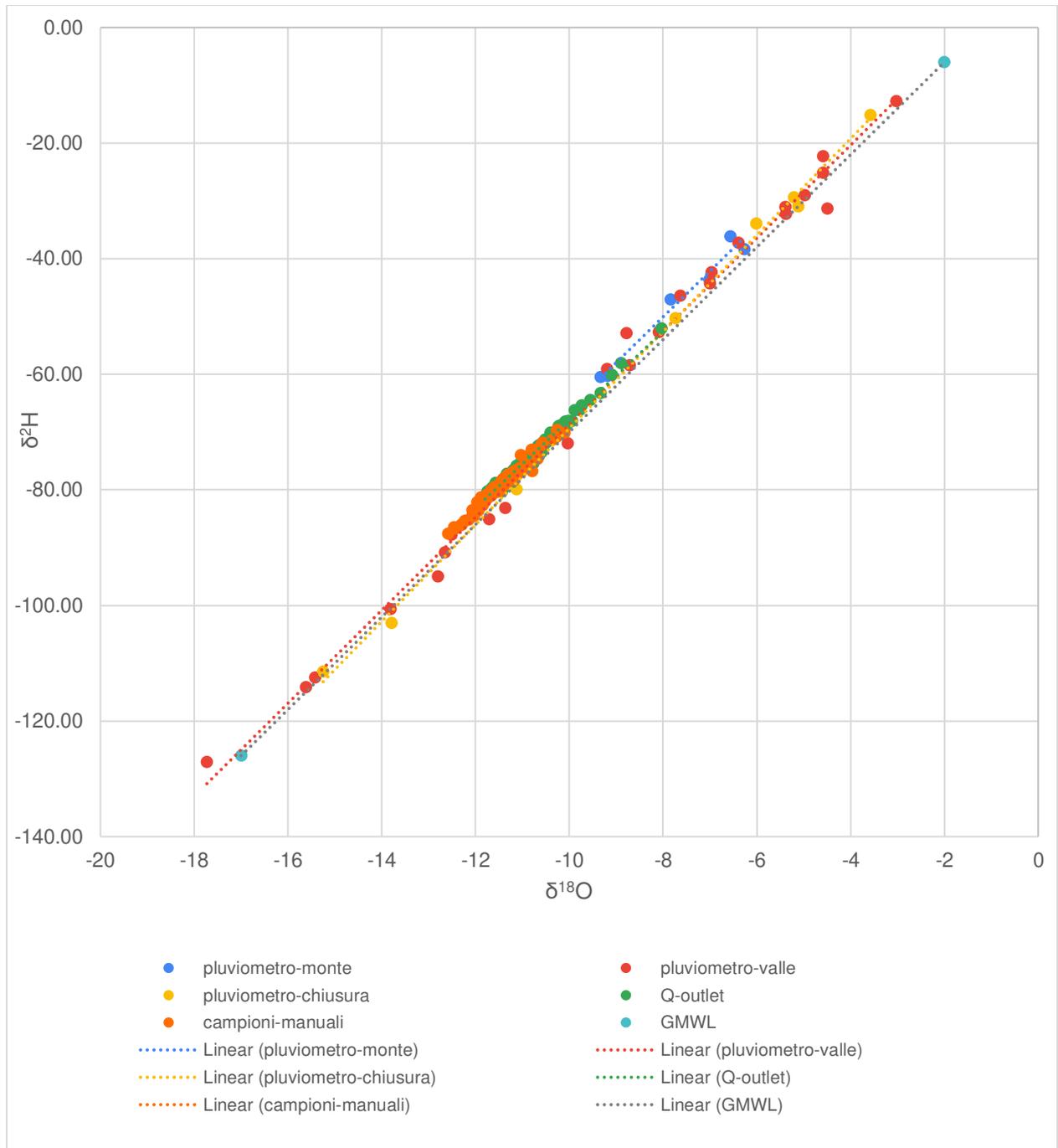


Figura 33: Local Meteoric Water Line ottenute utilizzando i campioni raccolti dai tre pluviometri, i campioni di portata automatici e i campioni di portata manuali

La figura 33 rappresenta la Linea Locale delle acque meteoriche ed esprime la relazione tra  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$ . Tutte le serie hanno una tendenza lineare e seguono l'andamento della Linea Globale delle acque meteoriche.

Sono state riportate le LMWL per cinque differenti serie con le relative rette di tendenza (Figura 33):

- Pluviometro di monte:  $\delta^2\text{H}=7,919 * \delta^{18}\text{O}+13,284$
- Pluviometro di valle:  $\delta^2\text{H}=8,046 * \delta^{18}\text{O}+11,833$
- Pluviometro alla sezione di chiusura:  $\delta^2\text{H}=8,351 * \delta^{18}\text{O}+14,166$
- Campioni di portata a valle:  $\delta^2\text{H}=7,635 * \delta^{18}\text{O}+8,46$
- Campioni manuali:  $\delta^2\text{H}=7,351 * \delta^{18}\text{O}+4,99$

È possibile osservare che le pendenze delle rette di tendenza assumono valori prossimi a 8, cioè la pendenza della GMWL. Questo indica che le linee locali ottenute utilizzando i campioni raccolti in Valfredda non subiscono una deviazione significativa rispetto alla linea globale.

Da letteratura è noto che l'intercetta della retta, ovvero l'eccesso di deuterio, può variare a livello locale, seguendo la latitudine. Inoltre, è strettamente legato a variabili fisiche come l'umidità relativa, la temperatura atmosferica, la velocità del vento e il frazionamento cinetico, che si verifica durante l'evaporazione dell'acqua oceanica.

È significativo notare che i campioni di portata raccolti manualmente e automaticamente presentano valori di eccesso di deuterio molto inferiori rispetto alle altre serie.



## 4. Conclusioni

Questo studio tratta l'analisi della variabilità temporale e spaziale della composizione isotopica delle acque di precipitazione e di bacino nel Valfredda.

La raccolta dei campioni è stata effettuata nel periodo compreso tra giugno 2021 e febbraio 2024. Per i campioni manuali la raccolta dati si è limitata nel periodo tra il 15/06/2023 e il 08/02/2024. L'analisi di laboratorio si è concentrata sugli isotopi stabili  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ , utilizzati come traccianti naturali nelle acque di bacino. Durante lo studio sono state riscontrate difficoltà nella raccolta dati, soprattutto durante le nevicate intense nel periodo invernale, che hanno reso complicato raggiungere determinate zone per la raccolta dei campioni, causando la mancanza di dati, come nel caso della stazione di meteo monte.

L'analisi della variabilità temporale dei campioni di precipitazione ha rilevato un andamento stagionale nei valori di  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ , evidenziando una tendenza sinusoidale con valori minimi in inverno e massimi in estate. Inoltre, si è osservata una lieve diminuzione della concentrazione di  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  durante gli eventi di precipitazione intensa.

Nei campioni di portata, l'analisi temporale non ha mostrato variazioni significative, con un andamento costante e picchi correlati all'aumento della portata, in seguito a precipitazioni intense e allo scioglimento della neve nella stagione primaverile.

L'analisi dei pattern spaziali ha evidenziato variazioni nella concentrazione di  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  in relazione all'altitudine. In particolare, per elevate altitudini la composizione isotopica raggiunge i valori minimi, con alcune eccezioni significative.

Lo studio offre una base di partenza per lo sviluppo di modelli fisicamente basati per lo studio della risposta idrologica e chimica di un bacino.



## BIBLIOGRAFIA

- Allen, S.T., Brooks, J.R., Keim, R.F., Bond, B.J. and McDonnell, J.J. (2014). “The role of pre-event canopy storage in throughfall and stemflow by using isotopic tracers”. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/eco.1408>
- Baker, Alexander. (2014). “Lagrangian modelling of precipitation and speleothem proxy oxygen isotope systematics in the East Asian Summer Monsoon region”. [https://www.researchgate.net/publication/275352800\\_Lagrangian\\_modelling\\_of\\_precipitation\\_and\\_speleothem\\_proxy\\_oxygen\\_isotope\\_systematics\\_in\\_the\\_East\\_Asian\\_Summer\\_Monsoon\\_region](https://www.researchgate.net/publication/275352800_Lagrangian_modelling_of_precipitation_and_speleothem_proxy_oxygen_isotope_systematics_in_the_East_Asian_Summer_Monsoon_region)
- Bershaw, John. (2018). "Controls on Deuterium Excess across Asia" <https://doi.org/10.3390/geosciences8070257>
- Botter, G., E. Bertuzzo, and A. Rinaldo (2011), Catchment residence and travel time distributions: The master equation, *Geophys.*  
<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2011GL047666>
- Carol Kendall and Jeffrey J. McDonnell (1998). “Isotope Tracers in Catchment Hydrology”, capitolo 2,3.  
<https://www.sciencedirect.com/book/9780444815460/isotope-tracers-in-catchment-hydrology?via=ihub=>
- Davide Ciamotto (2022) “Analisi isotopiche della precipitazione e dei deflussi in un torrente montano”, tesi di laurea, Università di Padova
- Gat, J., & Carmi, I. (1970). “Evolution of the Isotopic Composition of Atmospheric Waters in the Mediterranean Sea Area”. <https://doi.org/10.1029/JC075i015p03039>.
- Marzia Michelini (2011/12), “Studio geochemico-isotopico delle precipitazioni del Friuli-Venezia giulia”, Capitoli 2 e 3.  
<https://www.openstarts.units.it/server/api/core/bitstreams/bd7b92fc-4805-4e9a-be24-8133fedd76d2/content>
- McGuire, K. and McDonnell, J. (2007). “Stable Isotope Tracers in Watershed Hydrology. In *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*”  
<https://doi.org/10.1002/9780470691854.ch11>
- Steve W. Lyon, Stefan W. Ploum, Ype van der Velde, Gerard Rocher-Ros, Carl-Magnus Mörth & Reiner Giesler (2018). “Lessons learned from monitoring the stable water isotopic variability in precipitation and streamflow across a snow-dominated subarctic catchment, Arctic, Antarctic, and Alpine Research”.  
<https://doi.org/10.1080/15230430.2018.1454778>