Università
Ca'Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale

in

Scienze ambientali

Tesi di Laurea

Applicazione dell'idrologia isotopica alla viticultura nell'ambito del progetto ACQUAVITIS

Relatore
Ch. Prof.ssa Barbara Stenni

Correlatori
Dr. Giuliano Dreossi
Dr. Mauro Masiol

Laureanda
Maddalena Ammirati
Matricola 851418

Anno Accademico
2020 / 2021

Alla mia dislessia

Abstract

I cambiamenti climatici in atto stanno causando un aumento delle temperature, più accentuato nei mesi estivi e si sta inoltre evidenziando un mutamento nella distribuzione annuale delle piogge. Bisogna pertanto riuscire a valutarne quanto prima i possibili impatti sul settore agricolo e della viticoltura, per poter intervenire adeguatamente per preservare le caratteristiche dei prodotti, prevedendo inoltre un efficientamento dell'utilizzo della risorsa idrica.

Il seguente progetto di tesi si inserisce nel progetto Interreg Italia-Slovenia ACQUAVITIS: soluzioni innovative per l'uso efficiente dell'acqua in viticultura transfrontaliera.

In questa tesi è stata analizzata la composizione isotopica dell'ossigeno e dell'idrogeno di campioni di precipitazioni, acqua contenuta nel suolo e linfa xilematica relativi a 3 vigneti sperimentali, in contesti geografici e climatici differenti tra di loro, nella regione Friuli-Venezia Giulia: il Carso classico, l'area isontina e la bassa pianura del Tagliamento, raccolti nel corso della stagione produttiva delle viti del 2020.

I dati isotopici sono utilizzati come traccianti al fine di identificare l'origine e le possibili variazioni dell'acqua di approvvigionamento delle viti.

Indice

Introduzione *1*

Capitolo 1 ..... *2*

1.1 Geochimica isotopica 2

1.2 Unità Delta 5

1.3 Standard di riferimento 5

1.4 Frazionamento isotopico 7

1.5 Gli isotopi dell'ossigeno ($\delta^{18}O$) e dell'idrogeno (δD) nel ciclo dell'acqua 9

1.6 La Retta delle Acque Meteoriche 13

1.7 Eccesso di deuterio 15

Capitolo 2 ..... *17*

2.1 Progetto ACQUAVITIS 17

2.2 Area di studio 18

2.2.1 Le precipitazioni 19

2.2.2 I suoli 20

2.2.3 Le Viti 23

Capitolo 3 Materiali e metodi *25*

3.1 Campionamento e pretrattamento dei campioni 25

3.1.1 Precipitazioni 25

3.1.2 Suoli 26

3.1.3 Linfe 29

3.2 Strumentazione 32

3.2.1 Spettroscopia laser CRDS (Picarro L2130-i) accoppiata ad autocampionatore e vaporizzatore 32

3.2.2 Spettroscopia laser CRDS (Picarro L2130-i) associata ad Induction module (IM) 34

3.2.3 Centrifuga 36

3.3 Standard 38

3.4 Trattamento dei dati 39

Capitolo 4 Risultati *40*

4.1 Precipitazioni 40

4.2 Suoli 49

4.3 Linfe 59

Capitolo 5 Discussioni *63*

5.1 Precipitazioni, suoli e linfe 63

Capitolo 6 Conclusioni *67*

Ringraziamenti ..... *I*

Bibliografia ..... *II*

Sitografia ..... *IV*

Appendici ..... *V*

Introduzione

La produzione di vini rappresenta uno dei più rilevanti settori nell'ambito dell'attività agricola del Friuli-Venezia Giulia, ma i cambiamenti climatici in atto stanno incidendo negativamente anche in questo settore. Si stima che le attività umane abbiano causato un riscaldamento globale[1] di circa 1,0°C rispetto ai livelli preindustriali, con un intervallo probabile tra 0,8 e 1,2 °C. È probabile che il riscaldamento globale raggiungerà 1,5°C tra il 2030 e il 2052 se continuerà ad aumentare al tasso attuale (IPCC, 2018).

Le variabili climatiche (precipitazioni e temperature) infatti stanno cambiando, causando un mutamento nella viticultura regionale, mettendo così a rischio tale attività agricola produttiva. I più frequenti periodi di siccità, associati a elevate temperature, causano una riduzione delle quantità di acqua disponibili e un conseguente stress ambientale; è quindi essenziale studiare come poter ottimizzare tali risorse, in modo tale da soddisfare adeguatamente le esigenze della coltura e prevenire lo spreco di acqua che, pur essendo la sostanza più abbondante nella biosfera, è comunque una risorsa limitata. Un evidente calo nella disponibilità di risorse idriche dovuto ai cambiamenti climatici in atto, associato a un sostanzioso aumento delle temperature medie, ha già generato sul territorio italiano una diminuzione tangibile delle precipitazioni medie annue e un incremento della loro variabilità spazio-temporale (Spano et al., 2020).

Questo progetto di tesi si inquadra nell'ambito del progetto InterReg Italia-Slovenia ACQUAVITS, "Soluzioni innovative per l'uso efficiente dell'acqua in viticultura transfrontaliera". Il progetto ACQUAVITIS prende in considerazione sei vigneti sperimentali, tre in territorio italiano e tre in quello sloveno. Questo progetto di tesi ha per oggetto i tre vigneti sperimentali situati in Italia in contesti della regione Friuli-Venezia Giulia dalle diverse caratteristiche geologiche, geomorfologiche e climatiche: il Carso Classico, l'area isontina e la bassa pianura del Tagliamento. In questo studio si prenderà in considerazione una applicazione delle geochimica isotopica alla viticultura attraverso le analisi della composizione isotopica dell'ossigeno e dell'idrogeno ($\delta^{18}O$ e δD) di campioni di precipitazioni, suoli e linfe xilematiche prelevati nel periodo produttivo della vite in tre diversi intervalli: giugno, luglio e settembre per l'anno 2020, al fine di identificare a quale profondità le piante di vite prelevino l'acqua e verificarne l'eventuale variabilità stagionale.

[1] Il livello attuale di riscaldamento è definito come la media di un periodo di 30 anni che ha il suo centro nel 2017 assumendo che continui il tasso di riscaldamento recente.

Capitolo 1

1.1 Geochimica isotopica

Gli atomi sono costituiti da particelle subatomiche: protoni caricati positivamente, neutroni aventi una carica neutra e gli elettroni con carica negativa. Il nucleo atomico è costituito da protoni e neutroni legati da una interazione forte; i protoni avendo una carica positiva, si respingono a vicenda e i neutroni avendo una carica neutra agiscono come stabilizzatori: allontanando leggermente i protoni, esercitando la forza nucleare attrattiva l'uno sull'altro e riducendo la repulsione elettrostatica tra di loro. Affinché due protoni si leghino in un nucleo è necessario almeno un neutrone. Il rapporto tra neutroni e protoni (la massa) dunque è necessario per garantirne la stabilità.

Il numero di protoni di un elemento, detto numero atomico Z, è sempre uguale ma il numero di neutroni (N) può variare. Il numero di massa (A), dunque, è la somma del numero atomico Z e del numero di neutroni N.

Gli isotopi[2] sono atomi che hanno lo stesso numero atomico (Z) ma diverso numero di massa (A).

Gli isotopi diversi di uno stesso elemento occupano la stessa posizione nella tavola periodica **(Fig. 1**).

Grazie a queste differenze di massa abbiamo proprietà chimiche e fisiche leggermente diverse tra gli isotopi di un determinato elemento.

Gli isotopi si dividono in stabili e instabili o radioattivi. Se ne contano circa 300 stabili e 1200 radioattivi, solamente 21 elementi hanno almeno un solo isotopo stabile. (Sharp, 2017).

[2] Dal greco *iso-topos*, uguale posto, *La parola isotopo è stata coniata nel 1913 da F. Soddy*.

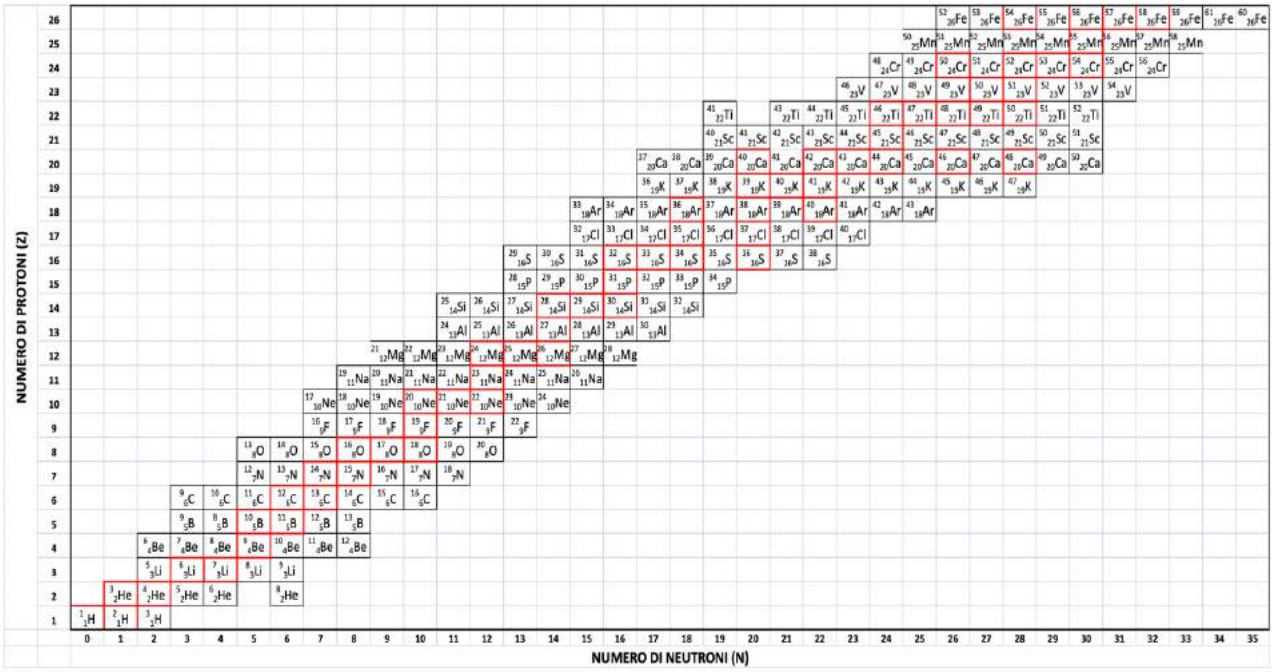


Fig. 1 Gli isotopi stabili generalmente hanno un rapporto protoni/neutroni inferiore a 1.5 (Berto et al., 2018).

Esistono alcuni isotopi che, pur essendo radioattivi, hanno tempi di dimezzamento molto elevati tanto da poterli considerare "quasi stabili". Gli isotopi radioattivi hanno nuclei instabili, i quali decadono nel tempo spontaneamente per formare altri atomi; durante questo processo di decadimento emettono radiazioni sotto forma di particelle alfa, beta o gamma. Invece gli isotopi stabili non sembrano decadere su scale temporali geologiche.

Nella geochimica degli isotopi stabili tradizionalmente si utilizzano i seguenti elementi: H, C, N, O, S (Sharp, 2017) **(Fig. 2).**

L'ossigeno presenta in natura tre isotopi stabili: l'ossigeno-16 (^{16}O) che è il più abbondante e ne costituisce circa il 99,762 %, l'ossigeno-18 (^{18}O) che costituisce il 0.0201 % dell'ossigeno totale e infine l'ossigeno-17 (^{17}O) che è presente allo 0,039 %. L'ossigeno è l'elemento più abbondante sulla terra ed è presente in composti liquidi, solidi e gassosi stabili termicamente per intervalli di tempo molto lunghi (EnvironmentalChemistry.com. 2007). Per questo motivo l'ossigeno è uno degli elementi più utilizzati in geochimica isotopica.

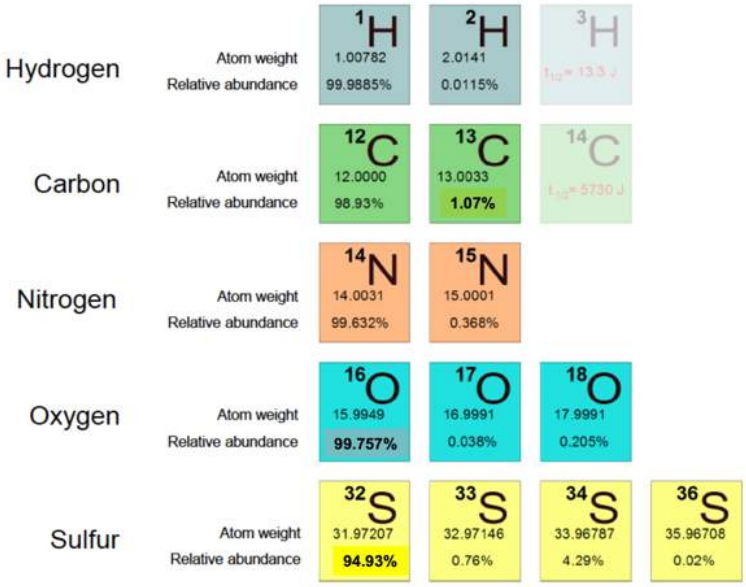


Fig. 2 Abbondanze isotopiche relative degli elementi "leggeri" (Stenni, 2020).

Per quanto riguarda l'idrogeno, l'elemento più abbondante dell'universo ha due tipi di isotopi stabili, l'idrogeno (^{1}H) avente un unico protone e nessun neutrone nel nucleo e il deuterio (^{2}H o D) che presenta un neutrone; il primo ha un'abbondanza relativa di circa 99,985 %, il deuterio solo dello 0,015 %.

Il trizio (^{3}H o T) è presente solo in tracce sulla terra ed ha un'emivita di 12,32 anni, decade in elio-3 tramite decadimento b (Environmental Chemistry.com, 2007). L'idrogeno è particolarmente interessante per due motivi: in primo luogo è presente in tutti gli ambienti terrestri, inoltre i due isotopi stabili presentano la più grande differenza di massa relativa (^{2}H ha massa doppia rispetto a ^{1}H).

Gli isotopi dell'ossigeno e dell'idrogeno formano molecole d'acqua caratterizzate da una diversa massa che sono chiamate molecole "isotopologhe".[3] $^1H_2{}^{16}O$ è la più abbondante (99,78 %), seguita da $^1H_2{}^{18}O$ (0,20 %), $^1H_2{}^{17}O$ (0,03 %), $^1H^2H^{16}O$ (0,0015 %), $^2H_2{}^{16}O$ (0,022 ppm) e $^1H_3{}^{16}O$ (tracce); le molecole d'acqua contenenti più di un isotopo pesante sono rare (Hoefs, 2015).

[3] Sono molecole che differiscono l'una dall'altra solo per composizione isotopica (Hoefs, 2015).

1.2 Unità Delta

La composizione isotopica di un determinato campione rappresenta la differenza del rapporto isotopico (il rapporto tra l'isotopo raro e quello più comune di un elemento) in un campione e lo stesso in uno standard di riferimento. Tale differenza si esprime sotto forma di unità delta (δ) per mille (‰), prendendo in considerazione uno standard di riferimento definito a livello internazionale. Di seguito è riportata l'equazione della composizione isotopica: (Gat et al., 2001)

$$\boldsymbol{\delta}(‰) = \left(\frac{\boldsymbol{R_{campione} - R_{standard}}}{\boldsymbol{R_{standard}}}\right) \times \mathbf{1000}$$

Dove con R è indicato il rapporto isotopico, dunque $\mathrm{R_{campione}}$ è il rapporto isotopico misurato nel campione e $\mathrm{R_{standard}}$ quello misurato nello standard.
Se il valore d risulta negativo il campione è impoverito nell'isotopo pesante rispetto allo standard, mentre se tale valore è positivo vuol dire che è arricchito nell'isotopo pesante rispetto allo standard (Gat, 1996).

1.3 Standard di riferimento

Considerando che le variazioni dei rapporti isotopici vengono riferiti allo stesso rapporto in uno standard di riferimento[4], bisogna sceglierlo con grande precisione poiché è un elemento fondamentale per eseguire le misure.
Uno standard di riferimento, per essere utilizzato a livello internazionale, deve avere determinate caratteristiche: (Hoefs, 2015)

- Deve avere un costo limitato ed essere facile da riprodurre in modo tale da garantirne un'accessibilità a tutti i laboratori;
- Deve essere omogeneo in modo tale che anche se si dovessero prelevarne porzioni diverse a diverse distanze di tempo la composizione isotopica di esso rimarrebbe invariata;
- Deve avere un'ampia reperibilità sia in natura che da un possibile rivenditore;

[4] Uno standard di riferimento è un composto di riferimento a composizione isotopica nota ed accettata a livello internazionale da tutti i laboratori di geochimica isotopica.

- Deve essere estrematemene pulito in modo da non poter creare nessun problema nell'utilizzo.

Inizialmente per le analisi dell'acqua è stato realizzato lo SMOW (Standard Mean Ocean Water), creato dall'US National Bureau of Standards, composto da una miscela di differenti campioni di acque oceaniche distillate (Hoefs, 2015).
I rapporti isotopici D/H e $^{18}O/^{16}O$ corrispondono, per definizione a quelli medi ponderati dell'acqua oceanica, la cui composizione isotopica si considera essere abbastanza uniforme (Craig, 1961).
Questo standard era stato scelto in quanto l'acqua oceanica rappresenta circa il 97% dell'acqua presente nel nostro pianeta, costituendone il principale *reservoir*. Bisogna inoltre considerare il fatto che i mari e gli oceani sono anche il punto di arrivo e di partenza del ciclo idrologico.
I rapporti isotopici dello SMOW sono i seguenti: (Craig, 1961)

$$D/H = (158 \pm 2) \times 10^{-6}$$

$$^{18}O/^{16}O = (1993{,}4 \pm 2{,}5) \times 10^{-6}$$

Lo SMOW, realizzato verso la fine degli anni '50, è esaurito. Non esistendo in natura, in modo definito e in maniera univoca, lo si è dovuto quindi riprodurre con adeguate metodologie. Verso la fine degli anni '60, una volta terminato lo SMOW, è stato creato un nuovo standard ottenuto mescolando diversi campioni di acqua marina (Coplen, 1996).
Tale nuovo standard è chiamato Vienna-SMOW (V-SMOW). Distribuito dall' Agenzia Atomica Internazionale di Vienna (IAEA), la sua composizione isotopica è identica a quella teorica dello SMOW nel caso dell'ossigeno ma leggermente più negativa per quanto riguarda l'idrogeno (0,2 ‰) (Gonfiantini, 1978).
Nei vari laboratori si utilizzano standard di riferimento di lavoro, con composizione isotopica nota rispetto agli standard internazionali e simile ai campioni da analizzare, in modo tale da poter ridurre ogni possibile errore di misura.
Per poter utilizzare questi standard di lavoro viene misurato il rapporto isotopico dei campioni rispetto allo standard di lavoro e successivamente viene riportato allo standard internazionale di riferimento tramite la seguente equazione:

$$\boldsymbol{\delta \times B = \delta \times A + \delta AB + 10^{-3} \delta \times A\ \delta AB}$$

dove con:

- $\delta \times \mathrm{B}$ è espressa la composizione in unità delta per mille del campione rispetto allo standard B.
- $\delta \times \mathrm{A}$ è espressa la composizione in unità delta per mille del campione rispetto allo standard A.
- $\delta \mathrm{AB}$ è espressa la differenza in unità delta per mille tra i due standard A e B.

1.4 Frazionamento isotopico

Il frazionamento è dovuto essenzialmente alla differenza nell'energia di legame che esiste fra gli isotopi dello stesso elemento (leggero rispetto a quello pesante). Questo comporta una differenza nella velocità di reazione di molecole con una composizione isotopica diversa. In pratica, l'energia necessaria per separare due atomi è diversa per molecole isotopicamente differenti: l'isotopo pesante, avendo un legame più forte, necessita di un'energia maggiore per dissociarsi rispetto all'isotopo leggero (Hoefs, 2015). Il frazionamento isotopico è un processo che causa variazioni nelle abbondanze relative degli isotopi stabili in diversi composti. Tale processo è dovuto a fenomeni fisici, biologici e chimici. Il fattore di frazionamento è definito come α, cioè il rapporto dei rapporti isotopici dello stesso elemento in due composti diversi o in due fasi diverse (per esempio, liquido e vapore) dello stesso composto (Gat et al., 2001).
Il fattore di frazionamento è definito dalla seguente equazione:

$$\boldsymbol{\alpha = \frac{R_A}{R_B}}$$

Dove R_A e R_B sono i rapporti isotopici, ad esempio $^{18}O/^{16}O$ o $^{2}H/^{1}H$.
Per poter calcolare di quanto sia arricchito o impoverito un campione, si utilizza il fattore di arricchimento isotopico, il quale si definisce come epsilon (ε) , definito con la seguente equazione:

$$\boldsymbol{\varepsilon = (\alpha - 1) * 100}$$

Esistono due diversi tipi di processi naturali di frazionamento isotopico: quelli all'equilibrio e quelli cinetici (Hoefs, 2015).
I processi di frazionamento all'equilibrio dipendono dalla temperatura (Juske et al., 2002) e implicano una ridistribuzione degli isotopi di un dato elemento tra le varie specie, fasi o composti.

All’equilibrio, le velocità della reazione diretta e inversa di uno specifico isotopo sono uguali, questo però non significa che la composizione isotopica sia uguale nelle due fasi, ma fa sì che i rapporti isotopici di differenti isotopi in ciascuna fase si mantengano costanti a una determinata temperatura (Hoefs, 2015).

La temperatura è dunque un fattore molto importante per il processo di frazionamento all’equilibrio, infatti, i fattori di frazionamento diventano più piccoli all’aumentare della temperatura e più grandi al diminuire di essa. Dipendono dunque dalle differenze nella proprietà termodinamiche delle molecole costituite da isotopi diversi. A 20 °C il rapporto tra i fattori di arricchimento per l’ossigeno e per l’idrogeno è di circa 8 e tende a diminuire all’aumentare della temperatura(Hoefs, 2015).Quando gli isotopi che si ridistribuiscono in diverse fasi o composti raggiungono l’equilibrio, l’abbondanza isotopica rimane costante (Gat et al., 2001).

I processi di frazionamento isotopico cinetico sono i più comuni in natura, avvengono a seguito di processi irreversibili unidirezionali che si verificano in condizioni di non equilibrio (Hoefs, 2015). quando i prodotti vengono isolati fisicamente dai reagenti prima che raggiungano l’equilibrio (van Trigt, 2002). In generale gli isotopi leggeri hanno legami che sono più facili da rompere rispetto ai legami tra isotopi pesanti. Un esempio di questo caso è l’evaporazione poiché il vapore che verrà prodotto risulterà arricchito di isotopi leggeri rispetto all’acqua da cui si origina. Questi processi dipendono dalla diversa velocità di reazione delle molecole isotopologhe leggere rispetto a quelle pesanti in diversi tipi di processi naturali: potremmo pensare, semplificando, che le molecole che contengono isotopi leggeri siano più “veloci” e quindi si muovano più rapidamente in processi quali quelli di evaporazione e di diffusione. Dunque, quando in un sistema prevalgono fattori cinetici i frazionamenti isotopici saranno di maggiore entità e difficilmente quantificabili.

1.5 Gli isotopi dell'ossigeno ($\delta^{18}O$) e dell'idrogeno (δD) nel ciclo dell'acqua

Il ciclo idrologico grazie alla grande capacità termica dell'acqua, superiore rispetto a qualsiasi altro liquido o solido, permette la vita sul pianeta, fornendo agli organismi fotosintetici la possibilità della fissazione del carbonio e inoltre svolge un ruolo fondamentale nella distribuzione dei nutrienti **(Tab. 1)** (Criss, 1999).

Oceani	97,2%
Calotte di ghiaccio e ghiacciai	2,15%
Acque sotteranee	0,62%
Acqua fresca di superficie	0,017%
Vapore acqueo atmosferico	0,001%

Tab. 1 Percentuali di abbondanza dell'acqua (Criss, 1999).

Gli isotopi dell'ossigeno e dell'idrogeno nella molecola d'acqua possono essere utilizzati come traccianti naturali, poiché la loro ampia distribuzione nell'ambiente terrestre e le loro ampie variazioni di abbondanza isotopica possono essere utilizzate per determinare l'origine di un campione d'acqua sottoposto a diversi processi naturali.

Durante il ciclo idrologico entrano in entrano in gioco i processi di evaporazione e condensazione attraverso i quali si verifica il frazionamento isotopico dell'ossigeno e dell'idrogeno **(Fig. 3)**

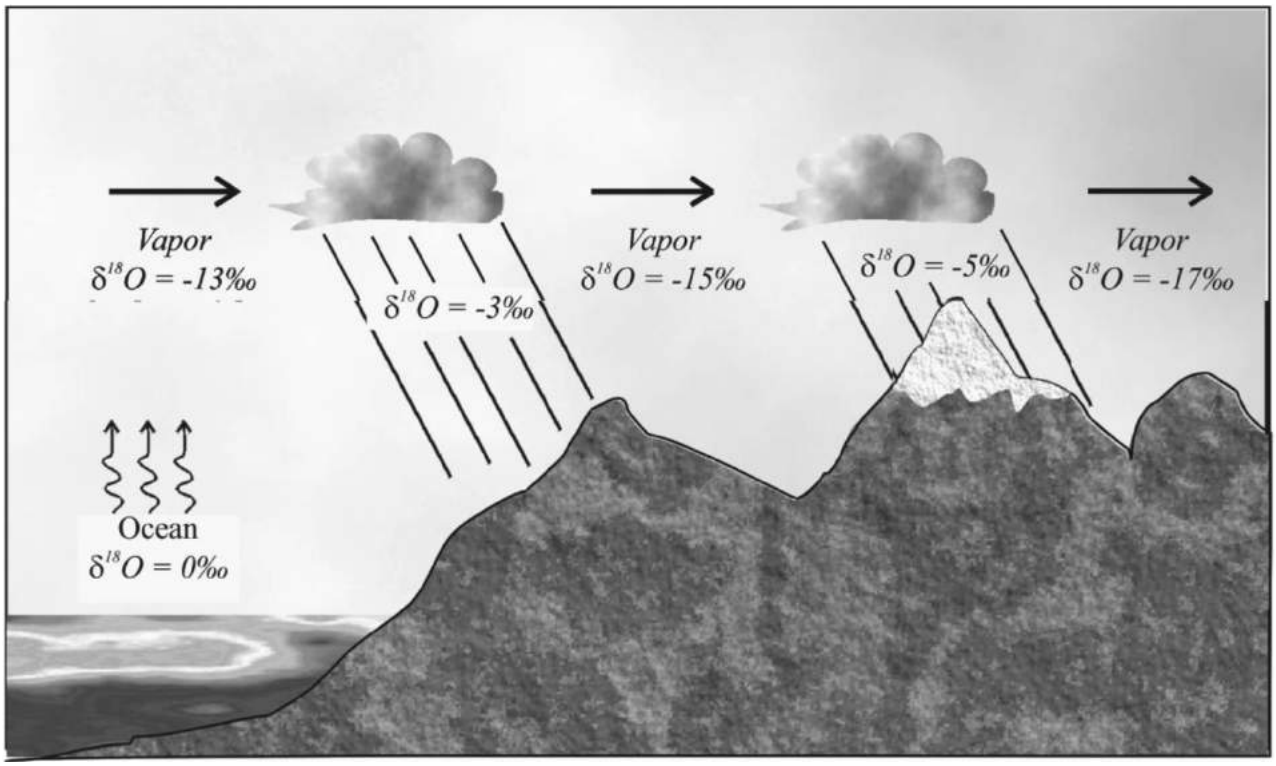


Fig. 3 Schema dei frazionamenti isotopici nel ciclo dell'acqua (Sharp, 2017).

Come affermato da (Gat, 1996) *"Nel ciclo dell'acqua, il processo più significativo sotto l'effetto del frazionamento isotopico è quello dei cambiamenti di fase, da vapore a liquido o ghiaccio e viceversa".*

A ogni cambiamento di fase durante il ciclo dell'acqua avvengono dei frazionamenti isotopici a causa delle differenze nelle pressioni di vapore delle diverse specie isotopiche. Le specie isotopiche composte da elementi leggeri hanno una tensione di vapore maggiore e tendono a passare più velocemente alla fase vapore; al contrario le molecole formate da isotopi più pesanti hanno una tensione di vapore minore e tendono a rimanere nella fase condensata (Merlivat & Jouzel, 1984).

Si parte dagli oceani, che hanno una composizione isotopica dell'ossigeno vicina a 0 ‰, avviene l'evaporazione nella quale passano nella fase vapore preferenzialmente gli isotopi leggeri e il vapore prodotto avrà una composizione isotopica di circa -10 ‰; quando si avrà la prima condensazione, la massa d'aria umida perderà preferenzialmente gli isotopi pesanti, avendo le molecole isotopologhe pesanti una minore tensione di vapore e quindi una maggiore tendenza a passare nella fase condensata[5].

[5] La condensazione è all'equilibrio, tranne che nelle regioni estreme dell'Antartide.

La prima pioggia avrà una composizione isotopica dell'ossigeno ($\delta^{18}O$) attorno a -3 ‰; Il vapore che rimarrà in atmosfera verrà ulteriormente distillato e sarà sempre più impoverito di isotopi pesanti (-15 ‰) e le precipitazioni successive saranno anch'esse sempre più negative.

Alzandosi su un rilievo, si avranno composizioni isotopiche più negative a causa dell'effetto altitudine, fino ad arrivare a valori sempre più negativi presenti nelle zone polari dove troveremo valori della composizione isotopica dell'ossigeno (e in maniera del tutto analoga dell'idrogeno) del vapore acqueo estremamente negativi. I valori delle composizioni isotopiche delle precipitazioni saranno anch'esse sempre più negative, anche se meno negative del vapore da cui hanno origine (Dansgaard, 1964). La variazione della composizione isotopica nelle precipitazioni si può ricondurre a una distillazione di Rayleigh, ovvero una serie di distillazioni successive che avvengono singolarmente all'equilibrio, ponendo come presupposto la condensazione del vapore in condizione di equilibrio, alla quale segue immediatamente la rimozione della fase condensata (Dansgaard, 1964).

È possibile, partendo da questo modello, esprimere il valore della composizione isotopica della precipitazione come funzione della composizione isotopica del vapor d'acqua presente nella massa d'aria all'origine e dal contenuto di vapore d'acqua iniziale e finale (Merlivat & Jouzel, 1979). Il contenuto di vapor acqueo è proporzionale alla pressione di vapore saturo, che dipende dalla temperatura, ed è inversamente proporzionale alla pressione dell'aria. Di conseguenza, la composizione isotopica delle precipitazioni dipende dalla composizione isotopica iniziale del vapore, dalla temperatura di condensazione finale e iniziale e dalla pressione dell'aria (Dansgaard, 1964).

I fattori climatici e geografici, direttamente influenzati dai processi spiegati sopra, e che influenzano la composizione isotopica delle precipitazioni, sono qui riassunti:

- Effetto continentalità: quando una massa di vapore si allontana dalla costa si muove sulla superficie di un continente, subisce delle condensazioni parziali che impoveriscono il vapore residuo e di conseguenza, le precipitazioni tendono ad assumere valori di $\delta^{18}O$ e δD sempre più negativi. A ciò si può associare anche un effetto altitudine.
- Effetto altitudine: una massa d'aria che si sposta sulla terraferma e incontra un rilievo, tende a scavalcarlo innalzandosi. Generalmente, poiché le pressioni diminuiscono con l'altitudine, si avrà un'espansione adiabatica e quindi un raffreddamento delle masse di vapore. Le precipitazioni che derivano per condensazione di questo vapore presenteranno $\delta^{18}O$ e δD minori di quelli che si osservano alla base dei rilievi (Moser & Stichler, 1975).

Casi particolari si hanno quando la morfologia provoca delle anomalie termiche con inversioni sia della temperatura che dei valori isotopici (ad es. grandi doline, conche d'alta montagna). I gradienti isotopici che si riscontrano sono normalmente di -0.2 ‰/100 m ($\delta^{18}O$). Si osservano anche valori di -0.3 ‰/100 m (Schürch et al., 2003).

- Effetto latitudine: considerato che la composizione isotopica delle precipitazioni è dipendente dalla temperatura, è evidente che a latitudini maggiori il valore $\delta^{18}O$ e δD sarà minore rispetto a latitudini minori, quindi passando dall'equatore ai poli si osserverà un costante impoverimento in isotopi pesanti. Questo effetto è osservabile a una visione complessiva del globo terrestre, mentre, per esempio non si nota molto nella penisola italiana poiché vi sono zone di rifornimento di vapore d'acqua abbastanza vicine (Gat et al., 2001).
- Effetto quantità: le abbondanti precipitazioni provocano una diminuzione di $\delta^{18}O$ e δD, in quanto generalmente si ha un abbassamento della temperatura durante periodi di forte piovosità. Inoltre, si crea un effetto legato all'evaporazione delle precipitazioni nei mesi a bassa piovosità, quando l'umidità è bassa, determinando una positivizzazione della composizione isotopica dell'acqua residua. Si notano inoltre effetti isotopici molto complicati nelle masse d'aria associate a moti convettivi (Hoefs, 2015).
- Variazioni stagionali: alle alte e medie latitudini, le precipitazioni invernali hanno un minor contenuto in isotopi pesanti rispetto alle precipitazioni estive, legato al fatto che quelle invernali derivano da un vapore la cui condensazione avviene a temperature minori; saranno quindi presenti valori di composizione isotopica più negativi. Le variazioni stagionali alle basse latitudini invece, dove la temperatura varia in maniera minore, sono da mettersi perlopiù in relazione con la quantità delle precipitazioni; le precipitazioni, dunque, sono impoverite di isotopi pesanti nelle stagioni delle piogge (Rozanski et al., 1993).

1.6 La Retta delle Acque Meteoriche

La *Global Meteoric Water Line* (*GMWL*) è la retta che definisce la correlazione tra $\delta^{18}O$ e δD nelle precipitazioni globali. Le acque si posizionano diversamente in base alla loro ubicazione geografica che ne comporta una differente composizione isotopica **(Fig. 4)**. Di seguito viene riportata la retta GMWL di equazione: (Craig, 1961)

$$\delta D = 8\,\delta^{18}O + 10$$

Dove, il coefficiente angolare 8, rappresenta il rapporto dei fattori di arricchimento di O e H tra l'acqua liquida e il vapore all'equilibrio, tra i 25 e i 30 °C, mentre l'intercetta uguale a 10, cioè il valore dell'intercetta, definito come eccesso di deuterio, rappresenta la componente legata ai processi di frazionamento cinetico che hanno luogo durante i processi di evaporazione.

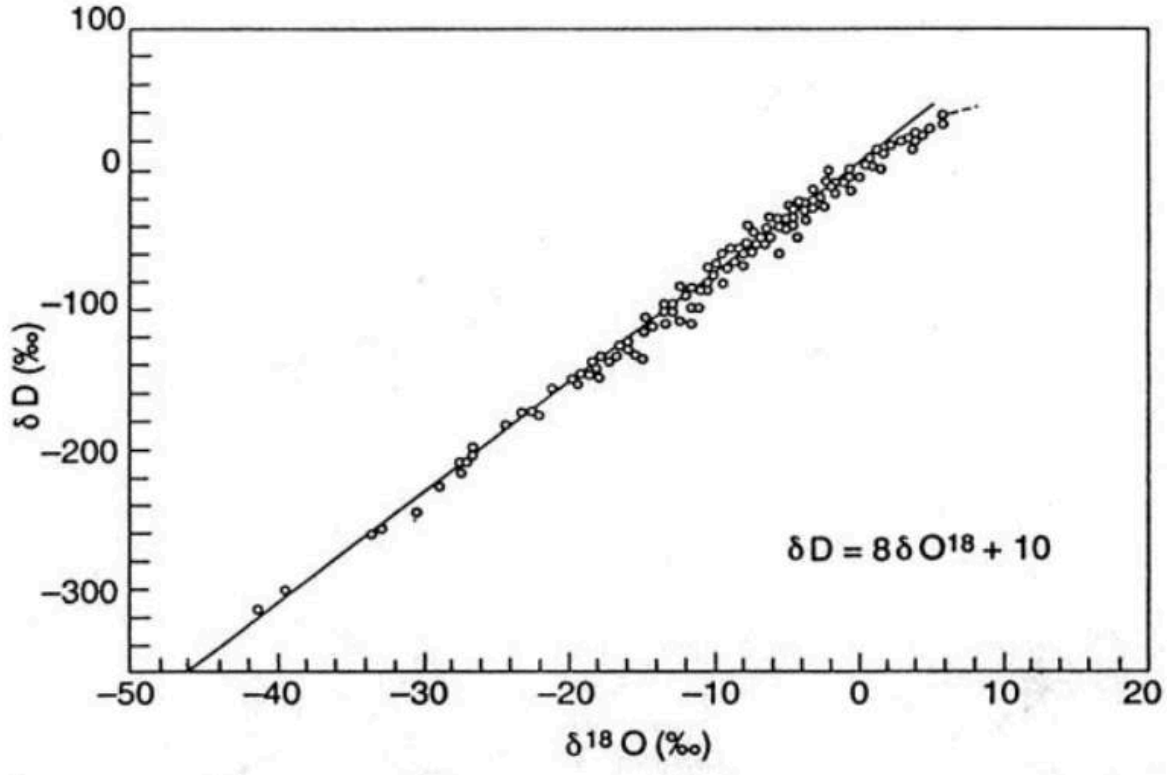


Fig. 4 Global Meteoric Water Line (Craig, 1961).

La GMWL è una media di tutte le possibili rette locali, ognuna influenzata da diversi fattori: origine delle masse di vapore, processi di evaporazione secondari durante la precipitazione e stagionalità delle precipitazioni. Questi fattori influenzano sia il coefficiente angolare che l'intercetta (Craig, 1961).

La *Local Meteoric Water Line (LMWL)*[6] è importante per gli studi a livello regionale; per realizzarla vanno analizzate le precipitazioni locali raccolte nell'area di interesse per un periodo minimo di un anno con una frequenza almeno mensile.

La quantità di acqua che può essere contenuta nell'atmosfera dipende dalla temperatura, maggiore è la temperatura maggiore sarà il contenuto d'acqua. In natura sono inusuali le condizioni di 100 % di umidità relativa in atmosfera, ma spesso si riscontrano valori di 70, 80 %.

Il processo di evaporazione non è un processo all'equilibrio, ma c'è un fattore cinetico legato alla differente velocità di diffusione delle diverse molecole isotopologhe dell'acqua. Infatti, l'acqua oceanica dalla quale si origina il vapore non si posiziona sulla linea delle *GMWL*.

Questo effetto dell'evaporazione (effetto cinetico) è influenzato da: (J. R. Petit et al., 1991)

- SST = *sea surface temperature* (temperature superficiale dell'acqua)
- Velocità del vento
- Umidità relativa

Per spiegare i processi di evaporazione che avvengono in natura, viene usato il modello di Craig e Gordon: (Craig & Gordon, 1965) .In questo modello all'interfaccia acqua/aria (*boundary layer*) e solo per un ridottissimo spessore, si ha un'umidità relativa del 100 % e quindi è possibile un frazionamento all'equilibrio; al di sopra si ha una zona di transizione in cui l'umidità relativa è inferiore al 100 %, dove avvengono i processi cinetici legati alla diversa diffusione delle molecole isotopiche. Infine, nell'ultima parte (*well mixed open air column*) è presente un'umidità di gran lunga inferiore al 100 %; ma in questo caso non si verificano processi cinetici, bensì vi sono processi turbolenti, di mescolamento, che non causano frazionamenti cinetici.

[6] La correlazione tra $\delta^{18}O$ e δD per un luogo specifico, che non necessariamente ha una pendenza di 8 (Gat et al, 2001).

Quello che conta è la diffusività, cioè la tendenza a muoversi più o meno velocemente/facilmente delle molecole isotopiche diverse, e come è noto quelle più leggere si diffonderanno con una maggiore velocità. Il frazionamento totale è dato dal fattore all'equilibrio e da quello cinetico. Complessivamente il vapore risulterà isotopicamente più negativo di quello che si formerebbe in condizioni di equilibrio.

Quando abbiamo fenomeni di evaporazione secondari, le acque residue si disporranno in un diagramma $\delta^{18}O/\delta D$ su una retta che avrà un coefficiente angolare minore di 8; ricapitolando abbiamo:

- le acque meteoriche che stanno sulla linea delle GMWL,
- le acque residue di un processo di evaporazione che stanno sotto la GMWL (hanno perso isotopi leggeri e in maniera maggiore per l'ossigeno) e il vapore che si forma che sta al di sopra(arricchito in isotopi leggeri) della GMWL (Craig & Gordon, 1965).

1.7 Eccesso di deuterio

L'eccesso di deuterio (Dansgaard, 1964) è un parametro isotopico di secondo ordine, poiché non si misura direttamente ma viene definito sulla base dell'equazione della GMWL. L'eccesso di deuterio è una deviazione da questa retta ed è definito dalla seguente relazione:

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

in cui 10 è l'eccesso di deuterio medio globale delle precipitazioni (Craig, 1961).

L'eccesso di deuterio si crea nel momento della formazione del vapore, in quanto condensazione e precipitazione sono considerati processi all'equilibrio; può essere quindi utilizzato per ricostruire la provenienza della massa umida. L'eccesso di deuterio è influenzato dall'umidità relativa, valori più alti di eccesso di deuterio sono dovuti a un'umidità relativa più bassa nella zona sorgente: infatti, quando l'umidità è più bassa, si hanno maggiori effetti cinetici e quindi l'eccesso di deuterio aumenta.

Si osserva inoltre una correlazione diretta con la temperatura superficiale dell'oceano: se questa aumenta, aumenta anche la quantità di vapore, favorendo i processi cinetici e quindi l'eccesso di deuterio.

La velocità del vento influenza l'eccesso di deuterio, in quanto più è alta e maggiore sarà la rimozione del vapore evaporato dalla massa d'acqua da cui prende origine, causando un aumento di *d*.

L'eccesso di deuterio è quindi essenzialmente legato alle condizioni climatiche delle zone sorgenti delle precipitazioni, che influenzano i frazionamenti cinetici. Inoltre, il valore di *d* è influenzato anche dal gradiente, cioè dalla differenza di temperatura esistente tra le zone sorgenti e le zone dove avviene la precipitazione.

In condizioni di temperature molto basse (in ambienti polari), effetti cinetici possono avvenire anche al momento della formazione/condensazione della neve (Merlivat & Jouzel, 1984).

Capitolo 2

2.1 Progetto ACQUAVITIS

Il progetto Interreg Italia-Slovenia, *Acquavitis: soluzioni innovative per l'uso efficiente dell'acqua in viticultura transfrontaliera* (**Fig. 5**) è un progetto della durata di due anni, a partire dal primo gennaio 2020, coordinato dall'Istituto Agricolo della Slovenia. Vi partecipano l'Istituto Geodetico della Slovenia, la Camera per l'agricoltura e le foreste della Slovenia, l'Istituto agricolo forestale di Nova Gorica, l'Università degli Studi di Trieste, l'Università degli Studi di Udine e infine l'Università Ca' Foscari Venezia, con lo scopo di rendere l'agricoltura sostenibile, attraverso un approccio olistico, migliorando la gestione delle risorse idriche.

Fig. 5 Logo ufficiale del progetto Interreg ACQUAVITIS.

I consumi d'acqua stanno aumentando a causa dei frequenti periodi di siccità e delle elevate temperature che provocano una netta riduzione delle risorse idriche. L'area transfrontaliera è un'area vulnerabile date le sue caratteristiche geomorfologiche e climatiche. Le conseguenze sono anche economiche, per le piccole aziende vitivinicole di questo territorio. Con tale progetto, un gruppo di ricercatori studia le strategie attuabili per l'utilizzo dell'acqua e possibili metodi di miglioramento dell'irrigazione dei vigneti.

Nell'ambito del progetto ACQUAVITIS è stato creato un portale telematico bilingue (www.acquavitis.eu) avente un interfaccia web per la visualizzazione dei dati e l'analisi di immagini satellitari. Tramite tale interfaccia web, costituita da una mappa interattiva con uno sfondo topografico che può essere sovrapposto a vai livelli (*layer*), è possibile monitorare e studiare l'umidità della superficie nei periodi di siccità minore o maggiore dell'anno, selezionando il periodo temporale in cui si desidera visualizzare i dati.

Attraverso questo sito, è possibile prendere visione non solo dei dati raccolti per il progetto, ma anche di filmati dimostrativi del lavoro svolto in campo.
Poiché si tratta di un progetto ancora in fase di sviluppo, è possibile partecipare e seguire gli eventi organizzati e l'andamento delle varie analisi svolte dalle diverse università tramite i post periodicamente pubblicati sul sito web e sui social network.

2.2 Area di studio

Il Friuli-Venezia Giulia (sup. 7924 km²) si trova all'estremo Nord-Est dell'Italia e del mar Adriatico, al confine con l'Austria e con la Repubblica di Slovenia. Comprende ambienti alpini di alta montagna a nord, un'ampia pianura alluvionale che a sud si affaccia sul mare Adriatico e zone collinari intermedie (le Prealpi). La zona a sud-est delle Prealpi Giulie è tipicamente carsica con rocce calcaree solubili da agenti atmosferici, in particolare dall'acido carbonico presente disciolto nelle acque, che ne modella la forma generando così il fenomeno del carsismo (Cucchi et al., 2012).
Da un punto di vista idrogeologico, la regione Friuli-Venezia Giulia è un interessante caso di studio. Nelle Alpi e Prealpi sono presenti grandi acquiferi carbonatici altamente permeabili, mentre nella zona meridionale della regione troviamo la pianura alluvionale, divisa in due settori: l'Alta Pianura a nord, caratterizzata da una falda acquifera non confinata altamente permeabile, e la Bassa Pianura a sud, caratterizzata da un sistema di falde acquifere confinate e artesiane (Zini et al., 2013).
In questo progetto di tesi si è scelto di tenere in considerazione i tre siti presenti nei territori italiani: Ceroglie (45°44' N, 13°45' E), Capriva (45°56' N, 13°30' E), e Precenicco (45°47' N, 13°4' E), collocati rispettivamente sul Carso Classico, nell'area isontina e nella bassa pianura del Tagliamento **(Fig. 6)**.

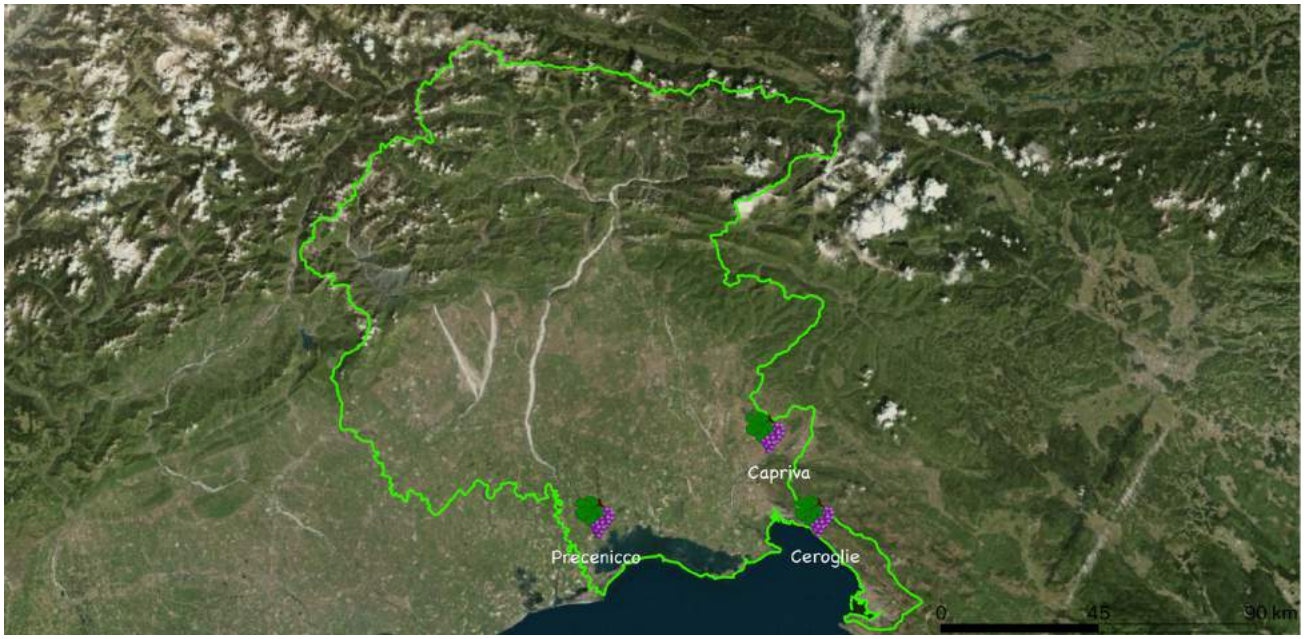


Fig. 6 Immagine satellitare con la posizione dei tre vigneti sperimentali studiati e dei confini della regione Friuli-Venezia Giulia.

2.2.1 Le precipitazioni

In Friuli-Venezia Giulia il clima è molto vario in relazione alla morfologia territoriale e alla posizione che occupa la regione nel continente europeo. Infatti, pur essendo una regione dalle dimensioni relativamente contenute, possiamo osservare la coesistenza di diverse tipologie di clima: da quello di tipo mediterraneo, passando per il continentale a un clima di transizione e infine alpino. Complessivamente la regione presenta un clima mite. Nel seguente elaborato di tesi si è cercato di trovare, attraverso lo studio della composizione isotopica delle precipitazioni, contestualmente alle composizioni isotopiche presenti nei terreni e nella linfa xilematica proveniente dai tralci delle viti, un possibile collegamento per essere in grado di stabilire quali acque stiano utilizzando le piante e quando queste acque si siano infiltrate nel terreno.

La composizione isotopica delle precipitazioni in Friuli-Venezia Giulia **(Fig. 7)** mostra evidenti gradienti di $\delta^{18}O$ e δD dalla costa e dalla pianura fino a raggiungere l'area alpina settentrionale. Nei siti montuosi si hanno rapporti isotopici più impoveriti e variazioni stagionali notevolmente più pronunciate. La composizione isotopica delle precipitazioni nella regione montana è influenzata dalla topografia della regione, che determina cambiamenti microclimatici (Masiol et al., 2020).

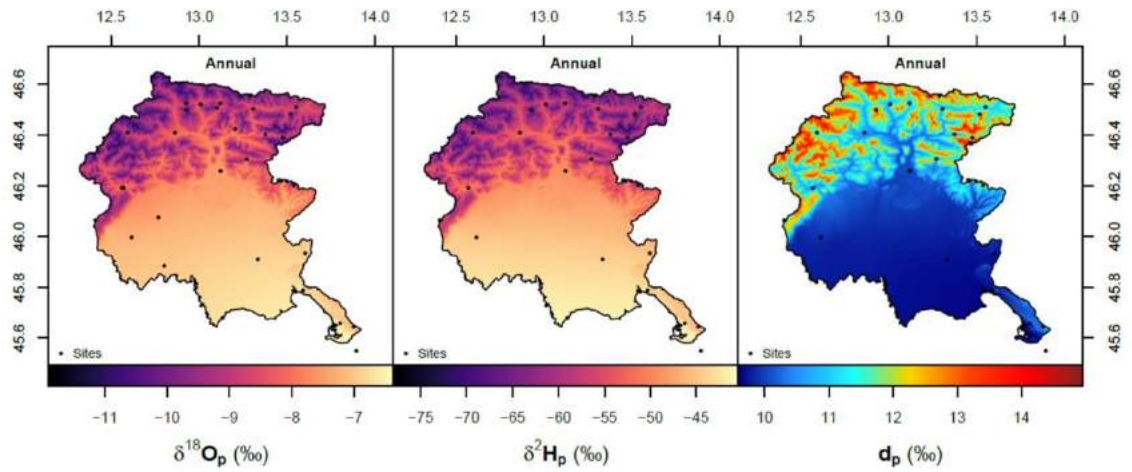


Fig .7 Mappa della distribuzione spaziale annuale di $\delta^{18}O$, δD e dell'eccesso di deuterio delle precipitazioni in Friuli-Venezia giulia (Masiol et al., 2020).

2.2.2 I suoli

L'acqua di ogni precipitazione ha una sua specifica firma isotopica. L'acqua che si infiltra nel suolo e che viene utilizzata delle piante può mantenere o meno questa firma isotopica. I suoli possono contenere acqua che si origina da diversi eventi di precipitazione; i processi che avvengono nel suolo possono ulteriormente modificare la composizione isotopica dell'acqua che si è infiltrata, ma la vegetazione non andrà a modificarla ulteriormente (Allen et al., 2019).

I siti scelti per questo studio si trovano in diversi contesti geologici/geomorfologici: Ceroglie nel Carso Classico, Capriva in zona collinare, infine Precenicco in un conteso tipico di bassa pianura.

Il sito Carsico di Ceroglie è ubicato sulla formazione di Povir di età Aptiano-Albiana; il substrato roccioso è caratterizzato da brecce dolomitiche e calcaree **(Fig. 8)**. Essendo un sito vicino alla costa risente maggiormente dell'azione mitigatrice del mare con temperature mediamente più elevate e un contesto geomorfologico che lo protegge dalla bora. Il vigneto sorge in corrispondenza del fianco di una vasta area depressa; il terreno è stato rimodellato portando così in superficie materiale degli anni Settanta. Lo spessore del suolo di questo vigneto è di circa 50-70 cm e il substrato si presenta compatto e poco fratturato.

Fig. 8 Carta geologica[7]*, immagine creata tramite Qgis per il sito di Ceroglie.*

Il sito di Capriva **(Fig. 9)** si trova all'interno della conca del Preval, una vasta depressione circondata da colline dove affiora il *Flysch.* Probabilmente questa depressione era sede di un antico lago ora prosciugato. Immediatamente a est del vigneto, è presente un rio che drena le acque dell'area. Il sito di Capriva è caratterizzato dalla presenza di depositi argilloso-limosi molto spessi.

[7] Consultare legenda carta geologica completa nelle appendici 1.

Fig. 9 Carta geologica, immagine creata tramite Qgis per il sito di Capriva.

Il sito di Precenicco **(Fig. 10)** si trova nel settore più occidentale della bassa pianura del Friuli-Venezia Giulia, in un contesto caratterizzato dalla presenza di depositi a granulometria fine con depositi alluvionali limo-argillosi.

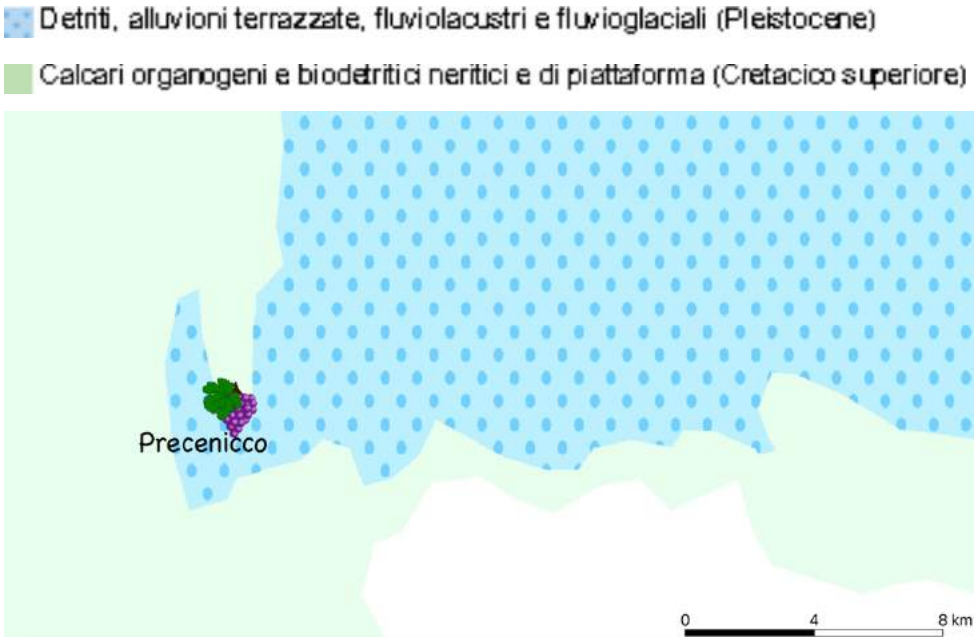


Fig. 10 Carta geologica, immagine creata tramite Qgis per il sito di Precenicco.

2.2.3 Le Viti

Gli isotopi stabili vengono utilizzati in agricoltura con diversi scopi: gli isotopi dell'azoto ci permettono di migliorare l'utilizzo dei fertilizzanti, quelli del carbonio consentono di studiare l'adattamento delle specie coltivate alle condizioni ambientali e climatiche mentre gli isotopi dell'ossigeno e dell'idrogeno ci permettono di migliorare l'utilizzo dell'acqua.

Nei tre vigneti presi in considerazione in questo progetto, è stata estratta la linfa xilematica, ovvero acqua e soluti disciolti all'interno della linfa grezza, che grazie allo xilema, risale dalle radici fino a raggiungere le foglie.

Poiché le precipitazioni hanno una loro specifica firma isotopica, potremmo essere in grado di stabilire quali acque stanno utilizzando le piante e in che stagione queste acque si sono infiltrate nel terreno. Alle nostre latitudini, la composizione isotopica delle precipitazioni è caratterizzata da una marcata stagionalità, con massimi in estate e minimi in inverno **(Fig. 11)**.

Le piante utilizzano l'acqua a diverse profondità del suolo attraverso le radici, con possibili variazioni stagionali dovute alle condizioni climatiche e allo stato idrico del suolo, prelevando da diversi orizzonti con differenti tempi di ricarica. L'acqua è quindi incorporata nello xilema e raggiunge le foglie dove, tramite evaporazione, viene emessa nuovamente nell' atmosfera.

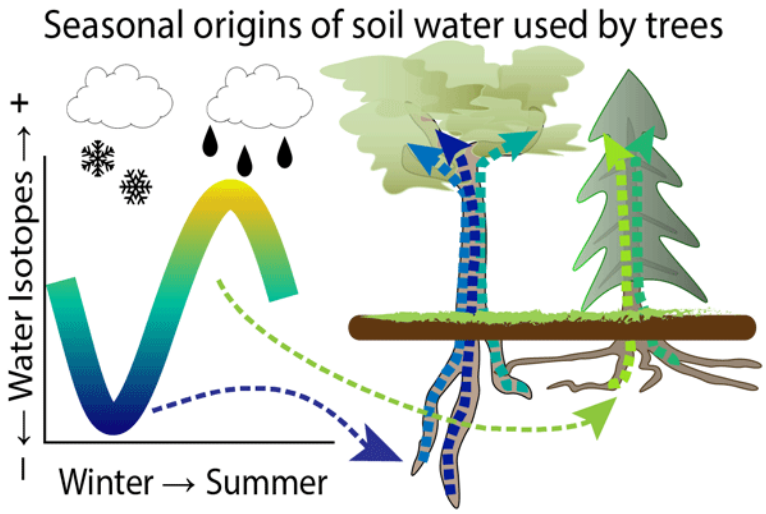


Fig. 11 Origini stagionali dell'acqua del suolo utilizzata dagli alberi (Allen et al., 2019).

In tutti e i tre i siti analizzati si tratta di viti europee del genere *Vitis*, specie *Vitis vinifera* sottospecie *sativa*. Nel vigneto di Capriva si produce Sauvignon blanc, in quello di Ceroglie il Terrano e a Precenicco il Glera (https://vitisdb.it/).

Le viti presentano una vasta adattabilità al clima, che consente quindi un vasto areale di coltivazione. La vite europea inizia generalmente a manifestare danni quando raggiunge i -15°C circa in inverno e i -5°C in brinate tardive. In zone dove è presente una bassa piovosità primaverile-estiva, è necessaria una regimazione idrica accurata, in modo tale da poter conservare nel terreno l'acqua piovuta durante l'inverno. La scarsa piovosità durante il periodo invernale induce il risveglio vegetativo, ma i germogli, dopo il passaggio da fiore a frutto, in genere cessano di crescere e l'uva non riesce ad arrivare a maturazione. Questi danni sono simili anche quando si è in situazioni di siccità estiva, poiché viene a mancare la disponibilità idrica proprio nel momento in cui la pianta ne ha più necessità. Bisogna considerare che non solo la siccità o la poca piovosità nei periodi inverali può provocare grandi stress alla pianta, ma anche un'eccessiva piovosità durante il periodo estivo o autunnale. Nel primo caso si forma un prodotto molto acquoso con un basso contenuto di zuccheri e con un tasso elevato di acidi, mentre nel secondo caso si favoriscono attacchi di muffa con conseguenze dannose al vino prodotto (http://www.agraria.org).

È di assoluta importanza quindi riuscire studiare i cambiamenti climatici, in modo da poter trovare il miglior metodo per poter praticare la coltura delle viti. Gli isotopi, in questo caso, forniscono informazioni molto importanti per comprendere come ottimizzare l'uso dell'acqua in viticultura.

Capitolo 3 Materiali e metodi

3.1 Campionamento e pretrattamento dei campioni

Di seguito vengono presentati i metodi di campionamento e pretrattamento dei campioni di precipitazioni, suoli e linfe analizzati.

3.1.1 Precipitazioni

Per ogni vigneto è stato installato un pluviometro per raccogliere le precipitazioni mensili. Per quanto concerne i campioni di precipitazioni, ogni pluviometro viene svuotato a inizio di ogni mese e l'acqua viene conservata in boccette *Kartell* da 25 o 50 mL in *HDPE* (*high-density polyethyene*). I pluviometri di Capriva e Precenicco sono stati installati e campionati dall'Università di Udine, mentre quello di Ceroglie dall'Università di Trieste (**Fig. 12**).

Fig. 12 Pluviometro installato in uno dei vigneti.

I campioni hanno la seguente dicitura: data in cui è stato svuotato il pluviometro e mese a cui fa riferimento. Di seguito viene riportata la tabella dei campioni di precipitazione raccolti per i siti analizzati. (**Tab. 2**).

Ceroglie		Capriva		Precenicco	
Data raccolta precipitazioni	Mese di riferimento	Data raccolta precipitazioni	Mese di riferimento	Data raccolta precipitazioni	Mese di riferimento
10/04/20	mar-20	03/04/20	mar-20	03/04/20	mar-20
06/05/20	apr-20	07/05/20	apr-20	04/05/20	apr-20
01/06/20	mag-20	03/06/20	mag-20	03/06/20	mag-20
01/07/20	giu-20	06/07/20	giu-20	04/07/20	giu-20
01/08/20	lug-20	01/08/20	lug-20	01/08/20	lug-20
02/09/20	ago-20	01/09/20	ago-20	02/09/20	ago-20
01/10/20	set-20	06/10/20	set-20	01/10/20	set-20
01/11/20	ott-20	02/11/20	ott-20	01/11/20	ott-20
04/12/20	nov-20	09/12/20	nov-20	09/12/20	nov-20
01/01/21	dic-20	31/12/20	dic-20	08/01/21	dic-20
11/02/21	gen-21	02/02/21	gen-21	01/02/201	gen-21
01/03/21	feb-21				

Tab. 2 installazioni e date di riferimento dei pluviometri per il campionamento delle piogge.

Per il sito di Ceroglie per i mesi di marzo, aprile, maggio e giugno sono stati utilizzati i pluviometri presenti a San Pelagio (circa 5 km di distanza) poiché l'installazione del primo pluviometro a Ceroglie è stato fatto il 27 giugno 2020.

3.1.2 Suoli

Nella stagione produttiva delle viti, sono stati eseguite tre campagne di campionamento del suolo (giugno, agosto e settembre 2020), scavando 2-3 trincee per vigneto con campionamento a diverse profondità dalla superficie al fondo (**Fig. 13**).

Fig. 13 Trincea di campionamento dei suoli.

I campionamenti dei suoli sono stati portati a termine dall'Università di Trieste. A ogni sacchetto di plastica con all'interno il campione, è stata impartita una dicitura che riporta data di campionamento, luogo e profondità: avremo dunque la lettera C associata ad un numero che indica di quale carota/trincea di suolo si tratti (C1, C2, ...). Per il sito di Ceroglie è stata usata una dicitura diversa, poiché si trattava di suolo prelevato da grotta: in questo caso è stata utilizzata la lettera G, successivamente il luogo del campionamento (Precenicco, Ceroglie, Capriva), la data, e infine i centimetri di profondità della raccolta del campione (0-30 cm, 30-50 cm, ...).

Nel sito di Ceroglie è stato campionato il terreno scavando manualmente. Inoltre, nei pressi del vigneto, è presente una cavità (grotta della Scheggia) dove si sono campionati regolarmente i terreni, a una profondità compresa tra 4 e 7 m circa sotto il vigneto. Per le tre campagne (giugno, agosto e settembre) per il sito di Ceroglie, sono stati in totale campionati 88 campioni, dei quali ne sono stati analizzati 20 (**Tab. 3**).

Nome campione	Data campionamento	Cm profondità	Nome campione	Data campionamento	Cm profondità
C1 Ceroglie	18/6/2020	0-30	G5 Ceroglie	11/8/2020	
C1 Ceroglie	18/6/2020	30-50			
			C1 Ceroglie	11/8/2020	0-30
G1 Ceroglie	18/6/2020	700.00	C1 Ceroglie	11/8/2020	30-50
G2 Ceroglie	18/6/2020	500.00			
			C1 Ceroglie	8/9/2020	0-30
G3 Ceroglie	18/6/2020	300.00	C1 Ceroglie	8/9/2020	30-60
			C1 Ceroglie	8/9/2020	60-fondo
G4 Ceroglie	18/6/2020	30-50			
			G1 Ceroglie	8/9/2020	
GF Ceroglie	18/6/2020	0-30	G2 Ceroglie	8/9/2020	
			G3 Ceroglie	8/9/2020	
G1 Ceroglie	11/8/2020	700.00			
G2 Ceroflie	11/8/2020	500.00			
G3 Ceroglie	11/8/2020	300.00			
G4 Ceroglie	11/8/2020				

Tab. 3 *Campioni analizzati del sito di Ceroglie.*

Nel sito di Capriva, i campionamenti sono stati realizzati utilizzando un carotatore meccanico con il quale si riescono a recuperare carote di terreno fino ad una profondità di circa 2 metri. Le carote vengono tagliate ogni 30 cm e sigillate in sacchetti di plastica. Sono stati campionati una totalità di 79 campioni e di questi ne sono stati analizzati 51 (**Tab. 4**).

Nome campione	Data campionamento	Cm profondità	Nome campione	Data campionamento	Cm profondità
C2 Capriva	3/6/2020	0-30	C3 Capriva	3/6/2020	0-25
C2 Capriva	3/6/2020	30-50	C3 Capriva	3/6/2020	30-50
C2 Capriva	3/6/2020	50-70	C3 Capriva	3/6/2020	50-70
C2 Capriva	3/6/2020	70-90	C3 Capriva	3/6/2020	70-90
C2 Capriva	3/6/2020	90-110	C3 Capriva	3/6/2020	90-110
C2 Capriva	3/6/2020	110-130	C3 Capriva	3/6/2020	110-130
C2 Capriva	3/6/2020	130-150	C3 Capriva	3/6/2020	130-150
C2 Capriva	3/6/2020	150-170	C3 Capriva	3/6/2020	150-170
C2 Capriva	3/6/2020	170-200	C3 Capriva	3/6/2020	170-195
C1 Cpriva	17/6/2020	0-25	C3 Capriva	17/6/2020	0-30
C1 Cpriva	17/6/2020	30-45	C3 Capriva	17/6/2020	30-45
C1 Cpriva	17/6/2020	50-65	C3 Capriva	17/6/2020	50-65
C1 Cpriva	17/6/2020	70-85	C3 Capriva	17/6/2020	70-85
C1 Cpriva	17/6/2020	90-110	C3 Capriva	17/6/2020	90-105
C1 Cpriva	17/6/2020	110-130	C3 Capriva	17/6/2020	110-125
			C3 Capriva	17/6/2020	130-145
			C3 Capriva	17/6/2020	150-168
C1 Capriva	10/8/2020	0-30	C1 Capriva	11/9/2020	0-30
C1 Capriva	10/8/2020	30-50	C1 Capriva	11/9/2020	30-50
C1 Capriva	10/8/2020	50-70	C1 Capriva	11/9/2020	50-70
C1 Capriva	10/8/2020	70-90	C1 Capriva	11/9/2020	70-90
C1 Capriva	10/8/2020	90-110	C1 Capriva	11/9/2020	90-110
C1 Capriva	10/8/2020	110-130	C1 Capriva	11/9/2020	110-130
C1 Capriva	10/8/2020	130-150	C1 Capriva	11/9/2020	130-150
C1 Capriva	10/8/2020	150-170	C1 Capriva	11/9/2020	150-170
C1 Capriva	10/8/2020	170-190	C1 Capriva	11/9/2020	170-190
C1 Capriva	10/8/2020	190-198			

Tab. 4 Campioni analizzati del sito di Capriva.

Infine, anche nel sito di Precenicco, sono stati campionati i suoli utilizzando un carotatore meccanico. In questo caso alla profondità di circa 1 metro si è incontrato un orizzonte molto compatto, che non ha permesso di campionare a profondità maggiore; sono stati campionati 60 campioni di cui analizzati 25 (**Tab. 5**).

Nome campione	Data campionamento	Cm profondità	Nome campione	Data campionamento	Cm profondità
C3 Precenicco	3/6/2020	0-30	C2 Precenicco	17/6/2020	0-30
C3 Precenicco	3/6/2020	30-50	C2 Precenicco	17/6/2020	30-50
C3 Precenicco	3/6/2020	50-70	C2 Precenicco	17/6/2020	50-70
C3 Precenicco	3/6/2020	70-93	C2 Precenicco	17/6/2020	70-90
C3 Precenicco	3/6/2020	93-121	C2 Precenicco	17/6/2020	90-110
			C2 Precenicco	17/6/2020	110-130
C1 Precenicco	17/6/2020	0-30			
C1 Precenicco	17/6/2020	30-50	C1 Precenicco	10/8/2020	0-30
C1 Precenicco	17/6/2020	50-70	C1 Precenicco	10/8/2020	30-50
C1 Precenicco	17/6/2020	70-90	C1 Precenicco	10/8/2020	50-70
C1 Precenicco	17/6/2020	90-110	C1 Precenicco	10/8/2020	70-90
C1 Precenicco	17/6/2020	110-130			
			C2 Precenicco	11/9/2020	0-30
			C2 Precenicco	11/9/2020	30-50
			C2 Precenicco	11/9/2020	50-70
			C2 Precenicco	11/9/2020	70-96

Tab. 5 Campioni analizzati del sito di Precenicco.

Per ogni vigneto è stata analizzata almeno una carota per campagna, in modo tale da poter operare un confronto in diversi periodi.

Tutti i campioni di suolo sono stati mantenuti a temperatura bassa (frigo portatile) nel corso della giornata di campionamento, all'arrivo in laboratorio sono stati trasferiti in un congelatore e mantenuti a -20 °C fino all'analisi.

3.1.3 Linfe

La linfa xilematica è stata campionata direttamente in situ, su diversi filari per ogni vigneto, sia dall'Università degli Studi di Udine che da quella di Trieste, che successivamente hanno provveduto a inviare i campioni, in modo tale da poterne misurare la composizione isotopica. Gli steli sono stati campionati casualmente da ciascun appezzamento in tutti e tre i vigneti (1 stelo per ogni pianta, 4-6 per filare), in tutte e tre le campagne dell'estate 2020. Le foglie sono state immediatamente rimosse, l'acqua è stata estratta istantaneamente dallo stelo in campo, utilizzando una pompa a vuoto (López-Portillo et al., 2014), la linfa xilematica è stata raccolta in fiale *Eppendorf* da 2 mL e conservata a -20 °C fino all'analisi (Nardini et al., 2016) (**Fig. 13**).

Fig. 13 Campionamento della linfa xilematica.

Sono stati campionati e analizzati per ogni sito un totale di 42 campioni di linfa nelle tre campagne di giugno, agosto e settembre 2020. Su ogni vial, all'interno del quale è stata posta la linfa i campioni, riportano la seguente dicitura: ogni lettera (A, B, C) indica il filare, i numeri (1,2,3,4, ...) identificano una diversa pianta dello stesso filare e le iniziali (Pc, Ca, Ce) indicano in quale sito sono stati effettuati i campioni (**Tab. 6, 7, 8**).

Precenicco					
Data campionamento	**ID_vial**	**Data campionamento**	**ID_vial**	**Data campionamento**	**ID_vial**
17/06/20	PcA1	10/08/2020	Pc A1	11/09/2020	Pc A1
17/06/20	PcA2	10/08/2020	Pc A2	11/09/2020	Pc A2
17/06/20	PcA3	10/08/2020	Pc A3	11/09/2020	Pc A3
17/06/20	PcA4	10/08/2020	Pc A4	11/09/2020	Pc A4
17/06/20	PcA5	10/08/2020	Pc A5	11/09/2020	Pc A5
17/06/20	PcB1	10/08/2020	Pc B1	11/09/2020	Pc B1
17/06/20	PcB2	10/08/2020	Pc B2	11/09/2020	Pc B2
17/06/20	PcB3	10/08/2020	Pc B3	11/09/2020	Pc B3
17/06/20	PcB4	10/08/2020	Pc B4	11/09/2020	Pc B4
17/06/20	PcC1	10/08/2020	Pc C1	11/09/2020	Pc C1
17/06/20	PcC2	10/08/2020	Pc C2	11/09/2020	Pc C2
17/06/20	PcC3	10/08/2020	Pc C3	11/09/2020	Pc C3
17/06/20	PcC4	10/08/2020	Pc C4	11/09/2020	Pc C4
17/06/20	PcC5	10/08/2020	Pc C5	11/09/2020	Pc C5

Tab. 6 Campioni analizzati del sito di Precenicco.

Ceroglie					
Data campionamento	ID_vial	Data campio	ID_vial	Data campionamento	ID_vial
18/06/20	CeA1	11/08/2020	Ce A1	08/09/2020	Ce A1
18/06/20	CeA2	11/08/2020	Ce A2	08/09/2020	Ce A2
18/06/20	CeA3	11/08/2020	Ce A3	08/09/2020	Ce A3
18/06/20	CeA4	11/08/2020	Ce A4	08/09/2020	Ce A4
18/06/20	CeA5	11/08/2020	Ce B1	08/09/2020	Ce A5
18/06/20	CeB1	11/08/2020	Ce B2	08/09/2020	Ce B1
18/06/20	CeB2	11/08/2020	Ce B3	08/09/2020	Ce B2
18/06/20	CeB3	11/08/2020	Ce B4	08/09/2020	Ce B3
18/06/20	CeB4	11/08/2020	Ce B5	08/09/2020	Ce B4
18/06/20	CeB5	11/08/2020	Ce C1	08/09/2020	Ce B5
18/06/20	CeC1	11/08/2020	Ce C2	08/09/2020	Ce C1
18/06/20	CeC2	11/08/2020	Ce C3	08/09/2020	Ce C2
18/06/20	CeC3	11/08/2020	Ce C4	08/09/2020	Ce C3
18/06/20	CeC4			08/09/2020	Ce C4
18/06/20	CeC5				

Tab. 7 Campioni analizzati del sito di Ceroglie.

Capriva					
Data campionamento	ID_vial	Data campionamento	ID_vial	Data campionamento	ID_vial
17/06/20	CaA1	10/08/2020	Ca A1	11/09/2020	Ca A1
17/06/20	CaA2	10/08/2020	Ca A2	11/09/2020	Ca A2
17/06/20	CaA3	10/08/2020	Ca A3	11/09/2020	Ca A3
17/06/20	CaA4	10/08/2020	Ca A4	11/09/2020	Ca A4
17/06/20	CaB1	10/08/2020	Ca A5	11/09/2020	Ca B1
17/06/20	CaB2	10/08/2020	Ca B1	11/09/2020	Ca B2
17/06/20	CaB3	10/08/2020	Ca B2	11/09/2020	Ca B3
17/06/20	CaB4	10/08/2020	Ca B3	11/09/2020	Ca B4
17/06/20	CaC1	10/08/2020	Ca B4	11/09/2020	Ca B5
17/06/20	CaC2	10/08/2020	Ca B5	11/09/2020	Ca C1
17/06/20	CaC3	10/08/2020	Ca C1	11/09/2020	Ca C2
17/06/20	CaC4	10/08/2020	Ca C2	11/09/2020	Ca C3
		10/08/2020	Ca C3	11/09/2020	Ca C4
		10/08/2020	Ca C4	11/09/2020	Ca C5
		10/08/2020	Ca C5	11/09/2020	Ca C6

Tab. 8 Campioni analizzati del sito di Capriva

3.2 Strumentazione

Di seguito vengono presentati i dispositivi utilizzati per il processo di analisi delle precipitazioni, dell'acqua contenuta nei suoli e delle linfe xilematiche.

3.2.1 Spettroscopia laser CRDS (Picarro L2130-i) accoppiata ad autocampionatore e vaporizzatore

La spettroscopia ad assorbimento laser *Laser Absorption Spectroscopy* (*LAS*) utilizza un impulso laser che permette di determinare la concentrazione di una specie gassosa, basandosi sull'assorbimento specifico di una determinata lunghezza d'onda la quale è specifica e unica per ogni molecola. Ogni molecola avrà dunque proprietà di assorbimento diverse grazie ai differenti isotopi che la costituiscono, con conseguenti diversi picchi di assorbimento (**Fig. 14**)

Fig. 14 Spettroscopio laser CRDS Picarro L2130-i accoppiato ad un autocampionatore CTC PAL e a un vaporizzatore.

Questa tecnica si basa sulla legge di Lambert-Beer, la quale collega la concentrazione e lo spessore del mezzo attraversato alla quantità di luce assorbita da un mezzo alla natura chimica:

$$I_t = I_0 * e^{-A}$$

$$A = \varepsilon \lambda M l$$

dove ελ è l'estinzione molare (assorbanza specifica di una soluzione 1 M), M la molarità e I il cammino ottico.

La tecnica *CRDS* si basa sul tempo di estrazione del raggio laser in presenza o in assenza del campione. Il laser compie un lungo cammino ottico (>10 km) all'interno di una cavità costituita da un box metallico, nel quale esso rimbalza tra due o più specchi, fin quando il fotorecettore non è più in grado di misurarlo. Quando si è in assenza del campione l'estinzione del laser dipende solamente dalla riflettività degli specchi, non essendo questa perfetta; se è presente il campione, invece, l'estinzione del raggio dipende dalla concentrazione delle molecole assorbenti. (**Fig. 15**)

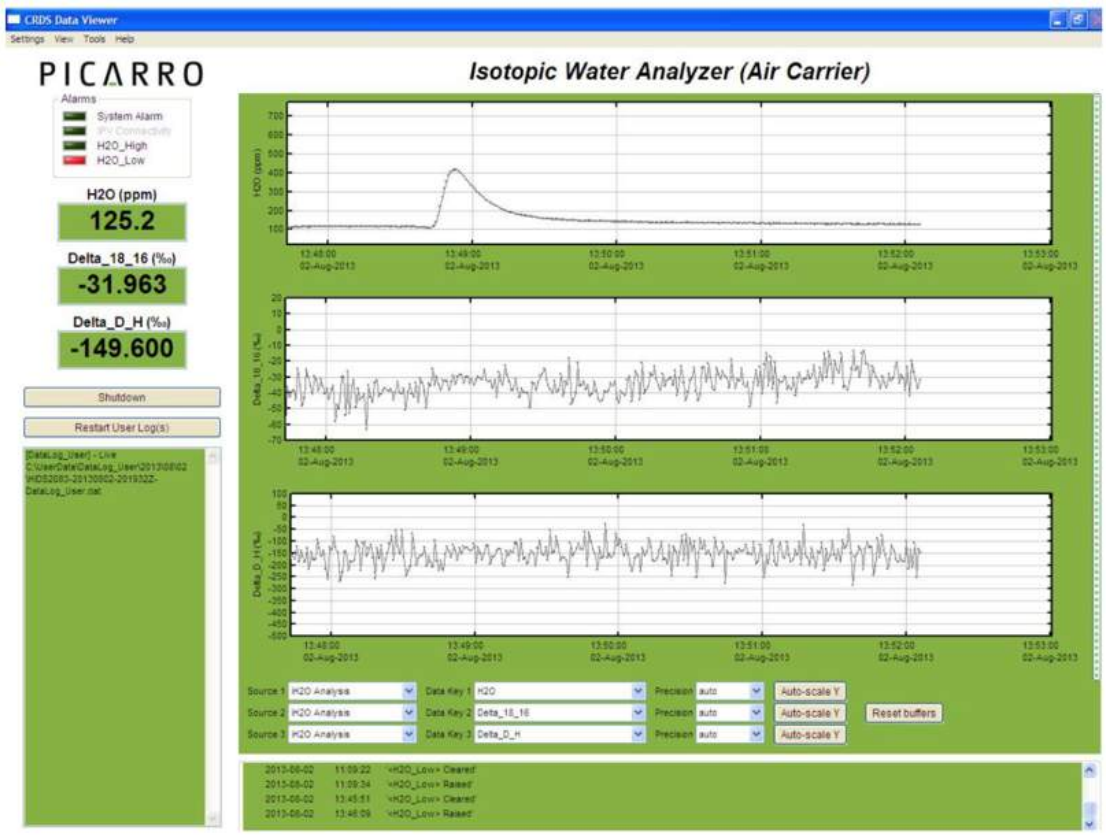


Fig. 15 Visualizzatore dati Picarro per la concentrazione di acqua nella cavità, per il $\delta^{18}O$ e il δD.

Una volta preparati i campioni all'interno di un vassoio numerato con all'interno delle vial chiuse con un tappo dotato di un setto perforabile, la siringa dell'autocampionatore effettua un foro al livello del setto per ogni vial, prelevando circa 2,3 µL di campione liquido, che verrà iniettato a sua volta all'interno del vaporizzatore, posto ad una temperatura di 120 °C, e poi trasferito da un gas carrier (N_2) all'interno della cavità di analisi. Per poter impostare la vial di partenza, di fine analisi e l'incremento è necessario utilizzare un controller, il quale ci permette di scegliere diverse opzioni di analisi. Ultimata la configurazione dello strumento, si procede tramite l'utilizzo del software Coordinator, alla selezione del programma da utilizzare a seconda delle analisi che si vogliono svolgere. L'errore di misura nelle analisi di campioni di acqua è per $\delta^{18}O$ = ± 0,03 ‰ (1σ), per δD = ± 0,2 ‰ (1σ) e per l'eccesso di deuterio d = ± 0,2 ‰ (1σ).

3.2.2 Spettroscopia laser CRDS (Picarro L2130-i) associata ad Induction module (IM)

Questa tecnologia permette di svolgere un'analisi ad alta precisione e rapida degli isotopi dell'acqua da campioni di matrice solida, in questo caso, suoli e linfa (**Fig. 16**).

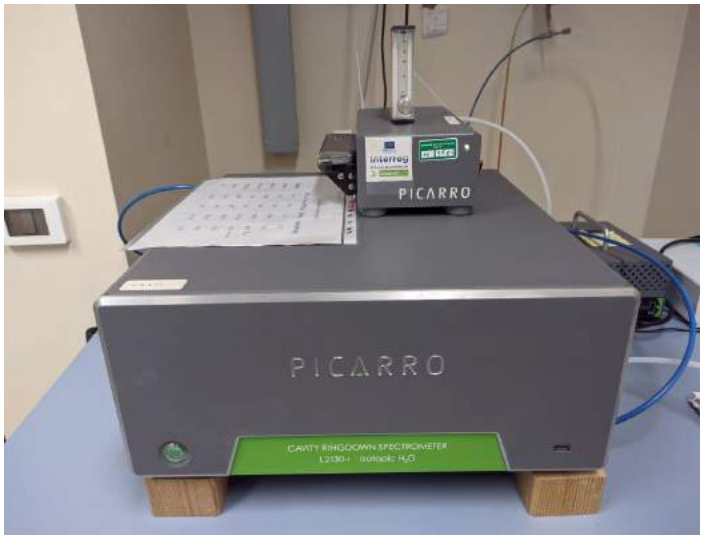


Fig. 16 Picarro L2130-i associato ad un Induction module (IM).

L'IM-CRDS unisce le fasi di estrazione e di analisi del campione, richiede poco meno un minuto per la preparazione del campione; inoltre permette di poter visualizzare in tempo reale la concentrazione di acqua estratta, di $\delta^{18}O$ e di δD (**Fig. 15**). L'errore di misura nelle analisi di suoli e linfe sarà per $\delta^{18}O = \pm 0{,}35$ ‰ (1σ), per $\delta D = \pm 1{,}5$ ‰ (1σ) e per l'eccesso di deuterio $d = \pm 3{,}18$ ‰ (1σ). Il campione viene preparato ponendolo all'interno di porta campioni, chiuso con fascette metalliche e successivamente inserito in vial di vetro spurgate con aria secca e caricate all'interno dell'IM. Il *software IM-CRDS* dunque attiva una bobina di induzione che in modo preciso scalda il porta campione metallico all'interno della vial. Il campione riscaldato rilascia l'acqua contenuta sotto forma di vapore. Questo vapore viene immesso direttamente nel CRDS per l'analisi isotopica di ossigeno ($\delta^{18}O$) e idrogeno (δD) utilizzando come *carrier* Aria 5.0. Il *software* integra l'impulso di vapore risultante e determina la composizione isotopica integrata dell'acqua estratta dal campione in esame. Per quanto riguarda gli standard di composizione isotopica nota, si possono utilizzare posizionato all'interno della fascetta metallica posta a sua volta all'interno della vial (**Fig. 17**).

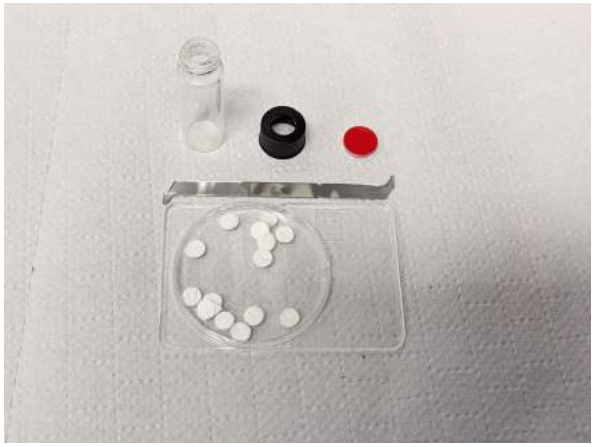


Fig. 17 Vial con tappo e setto, fascetta metallica porta campione e filtri in fibra di vetro.

Questa strumentazione utilizza la tecnologia *Micro-Combustion Module™,* che consiste nell'uso di una cartuccia che elimina le interferenze organiche attraverso un processo di ossidazione (**Fig. 18**). Il campione vaporizzato e ripulito dai possibili interferenti organici viene immesso nella cavità del *Picarro L2130-i* per l'analisi isotopica.

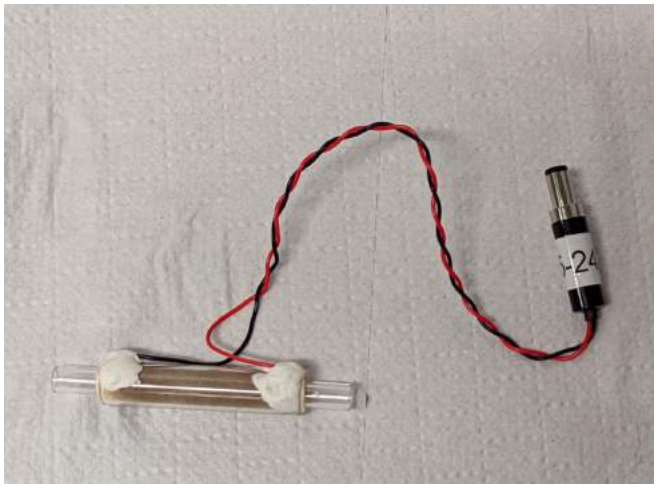


Fig. 18 Cartuccia per l'ossidazione dei composti organici.

3.2.3 Centrifuga

L'estrazione con centrifuga è stata utilizzata per poter confrontare se l'estrazione svolta con spettroscopia laser *CRDS* utilizzando un *Picarro L2130-i* associato ad un *Induction module (IM)* fosse il miglior metodo per estrarre tutta l'acqua presente all'interno dei campioni di suolo. Per la centrifuga a 30mila giri è stato utilizzato il *Model L7 della Beckman*. Lo strumento è composto da un rotore. La camera del rotore è in alluminio pesante, rivestita con una finitura epossidica chimicamente resistente. Il mandrino di azionamento del rotore, il termistore, i dispositivi fotoelettrici e la piastra di sicurezza sono visibili nella parte inferiore della camera (**Fig. 19**).

Fig. 19 Centrifuga L7 Beckman.

Lo strumento utilizza una pompa a diffusione in serie con una pompa a vuoto meccanica per ridurre la pressione della camera. La corsa inizia con un soft-start automatico che va da 0 a 300 giri/min, seguito da un'accelerazione completa. Il rotore non accelererà fino a 1500 giri/min fino a quando non sarà stato raggiunto un adeguato vuoto nella camera. A questo punto, la prima spia si accende e il rotore accelera per impostare la velocità. Una volta accese tutte e tre le spie, che indicano la pressione normale di esercizio della camera. Bisogna sempre fare attenzione a non creare uno sbilanciamento all'interno del rotore, cercando di posizionare le provette in modo simmetrico e soprattutto a parità di peso. Il rotore è ad angolo fisso con sei posti, che possono contenere fino a 6 provette da 50 mL; il rotore può essere usato anche con dei riduttori che ne consentono l'utilizzo con provette dal 15 mL. Bisogna sempre porre attenzione stare attenti che non vi siano problemi di bilanciamento: il contenuto di ciascun alloggiamento (che include il campione, il contenitore, il tappo e, se usato, l'adattatore) deve avere lo stesso peso di quello dell'alloggiamento diametralmente opposto. Se si devono caricare campioni in numero inferiore al numero dei posti disponibili o in numero dispari o con diversi pesi, per bilanciare si può inserire nella posizione opposta a ciascun campione un contenitore riempito di acqua con lo stesso peso totale (**Fig. 20**). Dopo aver acceso la centrifuga, si devono inserire i valori desiderati per i diversi parametri (velocità di rotazione, tempo, temperatura).

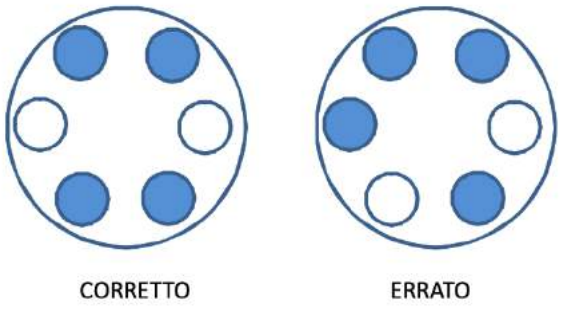


Fig. 20 posizionamento provette all'interno del rotore.

3.3 Standard

Per poter calibrare le analisi isotopiche sono necessari degli standard a composizione isotopica nota, come il *V-SMOW2* e lo *SLAP2*, certificati dalla *IAEA* (*International Atomic Energy Agency*). Poiché però altamente costoso e disponibile solo in piccole quantità, è opportuno dotarsi di standard interni di laboratorio. Il laboratorio di geochimica isotopica dell'Università Ca' Foscari Venezia dispone di sette standard interni, in grado di coprire un *range* di composizioni isotopiche che varia da −53.37 (‰) ≤ $\delta^{18}O$ ≤ 0.78 (‰) per l'ossigeno e −416.15 (‰) ≤ δD≤ 5.13 (‰) per l'idrogeno (**Tab. 9**).

Standard	$\delta^{18}O$ (‰)	Dev. St $\delta^{18}O$ (‰)	δD (‰)	Dev. St δD (‰)
MSW	0.78	0.03	5.13	0.16
VE	-8.81	0.03	-58.46	0.36
NS	-18.08	0.03	-132.07	0.65
NVL	-29.11	0.02	-221.98	0.63
ITASE	-34.04	0.02	-273.27	0.22
TD	-38.77	0.05	-306.2	0.68
OC3	-53.37	0.03	-416.15	0.39

Tab. 9 Valori standard calibrati a febbraio 2020.

- MSW: acqua di mare presa a Muggia (TS) e distillata.
- VE: creato con acqua dell'acquedotto di Mestre, acqua ultra-pura prodotta dal sistema Purelab Ultra dell'Elga.
- NS: miscela di acque locali e neve Antartica
- NVL: composto da neve Antartica della regione Northern Victoria Land.
- ITASE: neve Antartica prelevata lungo la traversa ITASE.
- TD: neve Antartica del sito Talos Dome.
- OC3: neve Antartica del sito Dome C.

Per ogni analisi vengono scelti due standard che garantiscano un range che comprenda le composizioni isotopiche dei campioni da analizzare, in modo tale da poter creare un'opportuna retta di calibrazione. Per le analisi di precipitazioni, suoli e linfe sono stati usati lo standard MSW e il VE (standard evidenziati in giallo nella tabella).

3.4 Trattamento dei dati

Nel caso delle misurazioni delle precipitazioni eseguite con il Picarro accoppiato all'autocampionatore *CTC PAL* e al vaporizzatore, il *software Picarro Coordinator* genera un file con i dati del $\delta^{18}O$ e δD di tutte le iniezioni effettuate per ogni vial, mentre per le analisi dei suoli e delle linfe ottenute tramite *Induction module (IM*), si avranno dei file generati con i dati del $\delta^{18}O$ e δD con ripetizioni che variano da un minimo di tre a un massimo di otto.

Nel primo caso vengono fatte 8 iniezioni per ogni vial, in modo da ridurre l'effetto memoria. Per questo motivo, inoltre, prima della calibrazione viene fatto un test degli outlier col quale si calcola la media dei valori ottenuti da ogni campione, eliminando i valori che non rientrano nell'intervallo dato dalla media ±1 σ. Tutti i valori che ricadono all'interno di questo intervallo vengono tenuti e nuovamente mediati per ottenere il dato che verrà poi calibrato.

La calibrazione viene eseguita utilizzando l'equazione della retta, formata in X dai due punti dati dal valore misurato medio dei due standard utilizzati e in Y dai valori "veri" degli stessi standard. Per eliminare l'effetto memoria, ogni standard viene ripetuto due volte consecutive e i risultati della prima vial (8 iniezioni) vengono scartati dalla calibrazione. Si avranno pertanto quadruplette di standard (ST-1, ST-1, ST-2, ST-2) posizionate all'inizio e alla fine di ogni giro; se il giro è lungo verrà inserita un'ulteriore quadrupletta a metà della sequenza di analisi dei campioni.

Sempre per minimizzare l'effetto memoria, è opportuno disporre gli standard in modo che quello che precede o segue un campione sia tra i due quello più vicino alla composizione isotopica del campione.

Nel caso di analisi di suoli e linfe, il numero di ripetizioni per ogni campione, viene stabilito in base alla similitudine tra di esse: se vi è troppa variabilità si prosegue ad analizzare il campione fino ad ottenere almeno due dati vicini tra loro (differenze $\delta^{18}O <= 0{,}3$ ‰, $\delta D <= 2$ ‰). Anche in questo caso il primo valore di ogni campione viene sempre scartato.

I valori che non si discostano eccessivamente vengono mediati e il valor medio viene calibrato con l'equazione della retta di calibrazione ottenuta con i valori misurati dei due standard (MSW e VE) e i loro valori "veri".

Per le linfe normalmente sono sufficienti 3 o 4 ripetizioni per campione; per i suoli, le cui analisi presentano una maggiore variabilità, si rendono quasi sempre necessarie più ripetizioni (fino a un massimo di 8).

Capitolo 4 Risultati

4.1 Precipitazioni

Di seguito possiamo osservare i grafici relativi a temperature medie giornaliere (**Fig. 21, 22, 23**) e precipitazioni giornaliere (**Fig. 24, 25, 26**) riguardanti le stazioni meteorologiche più prossime ai tre vigneti di Capriva, Ceroglie e Precenicco (Capriva, Sgonico e Palazzolo sullo Stella, rispettivamente) per nell'anno 2020. Per le precipitazioni sono riportati i dati relativi ai periodi di campionamento dei suoli (maggio-settembre 2020). I seguenti grafici sono stati realizzati utilizzando i dati disponibili sul sito dell'ARPAFVG (https://www.osmer.fvg.it/).

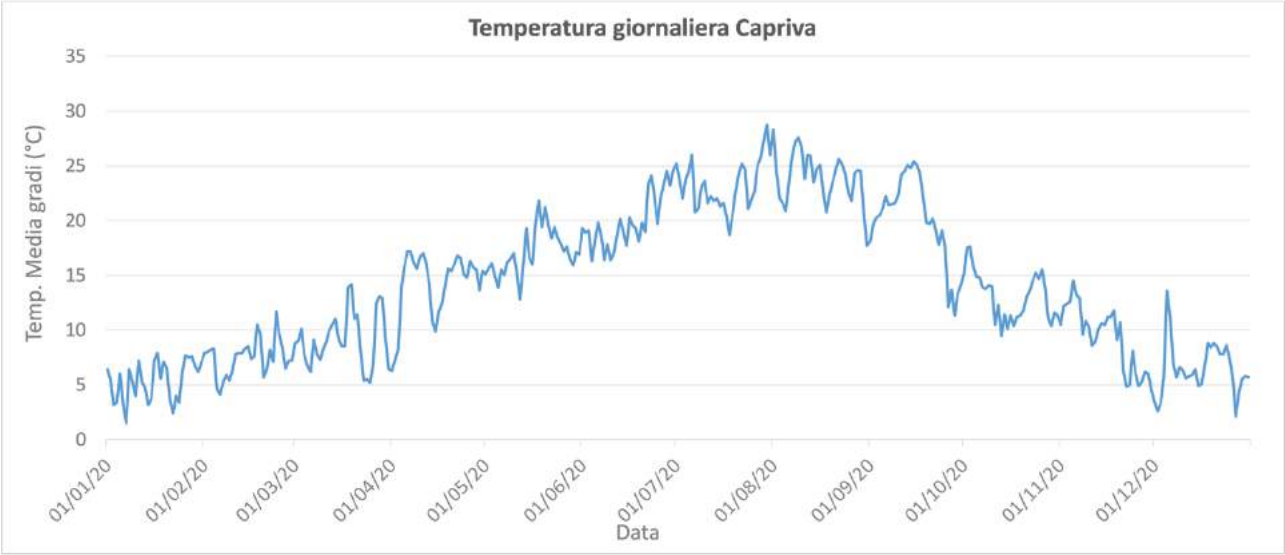


Fig. 21 Temperatura media giornaliera (°C) del sito di Capriva per l'anno 2020.

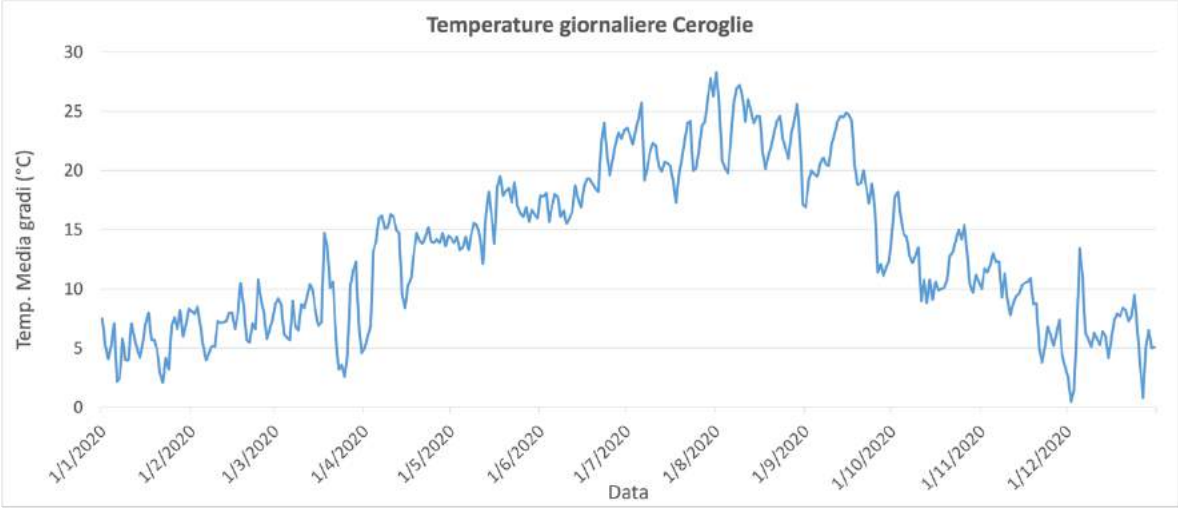
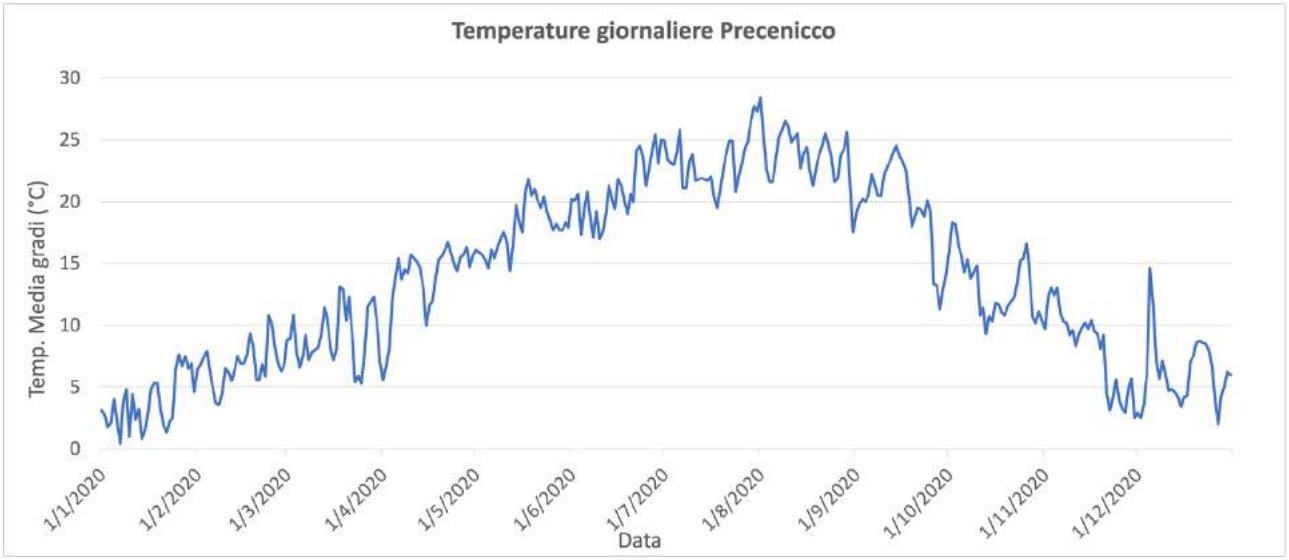


Fig. 22 Temperatura media giornaliera (°C) del sito di Ceroglie per l'anno 2020.



F*ig. 23 Temperatura media giornaliera (°C) del sito di Precenicco per l'anno 2020.*

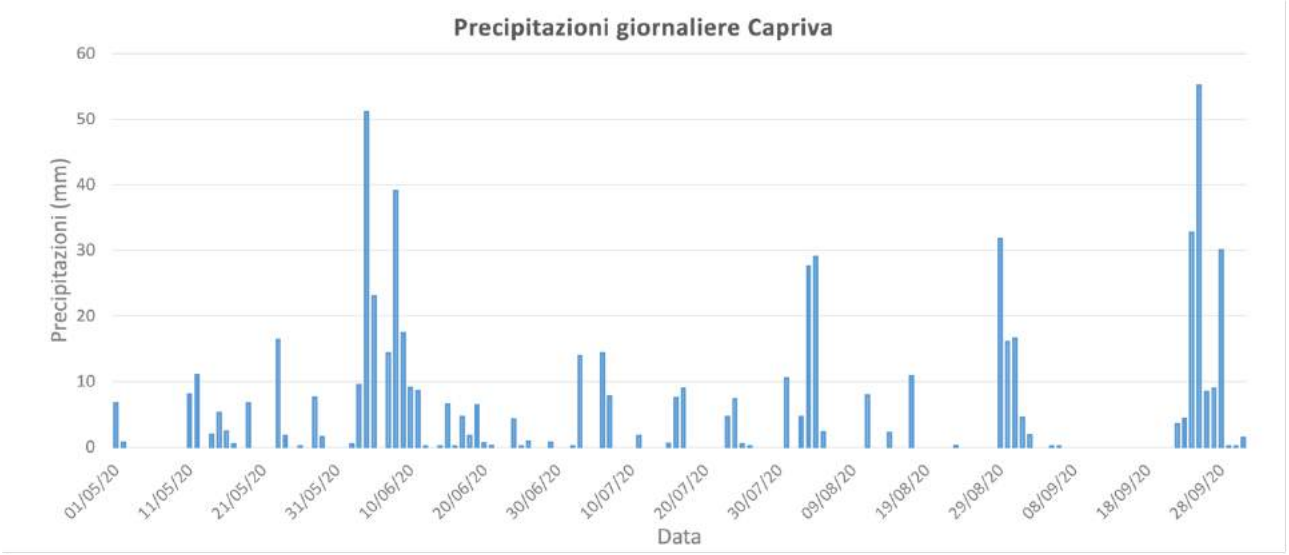


Fig. 24 Precipitazioni (mm/giorno) del sito di Capriva per il periodo maggio-settembre 2020.

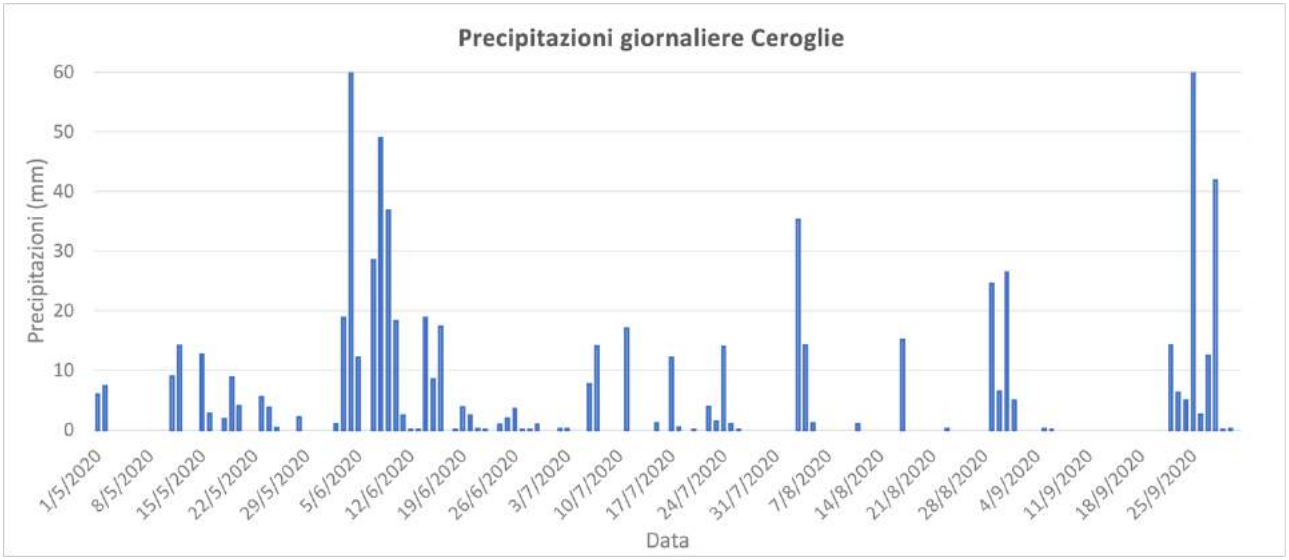


Fig. 25 Precipitazioni (mm/giorno) del sito di Ceroglie per il periodo maggio-settembre 2020.

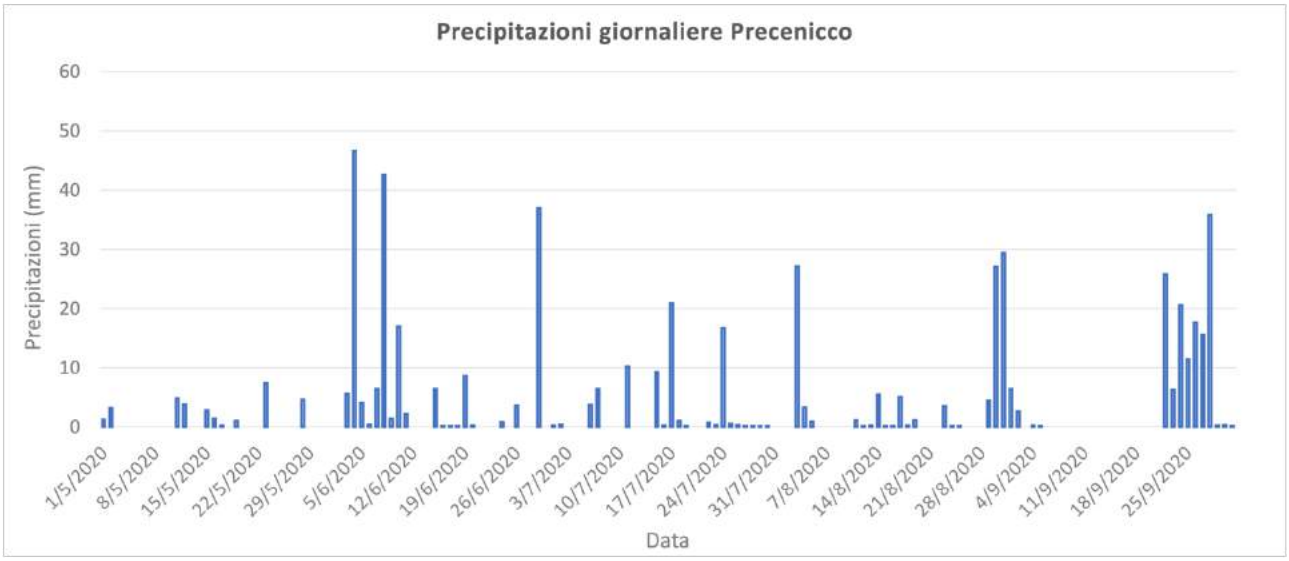


Fig. 26 Precipitazioni (mm/giorno) del sito di Precenicco per il periodo maggio-settembre 2020.

Si nota che è presente una forte stagionalità delle temperature per tutti i tre siti, con massimi di circa 28 °C tra fine luglio e inizio agosto e minimi di 1,5 °C nel mese di gennaio e in quello di dicembre. Per quanto riguarda le precipitazioni, si osservano diversi eventi consecutivi con piovosità abbastanza elevata per il mese di giugno e per l'inizio e la fine di settembre.

È stato possibile, grazie allo studio di (Masiol et al., 2020), avere uno stato dell'arte della composizione isotopica delle precipitazioni del Friuli-Venezia Giulia da poter confrontare con i dati da noi ottenuti.

Si è potuto così realizzare, grazie alla *Local Meteoric Water Line (LMWL)* del Friuli-Venezia Giulia un grafico che evidenzia quanto i dati isotopici ottenuti per le precipitazioni dell'anno 2020 per i vigneti considerati si avvicinino alle precipitazioni locali degli anni passati (**Fig. 27**).

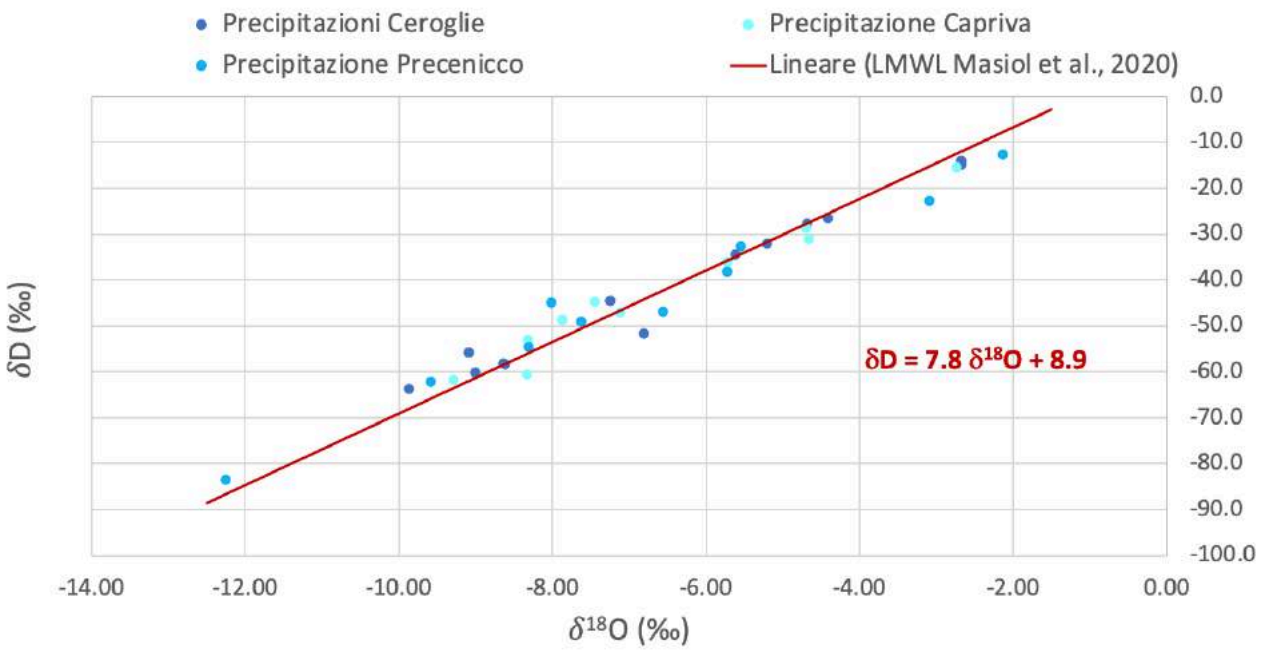


Fig. 27 Confronto delle precipitazioni dei tre siti con la LMWL di Masiol et al. (2020).

Si nota che i campioni di precipitazioni raccolti nell'anno 2020 non si discostano dalla LMWL calcolata per la regione Friuli-Venezia Giulia (FVG), a sua volta estremamente vicina alla *meteoric water line* pubblicata da (Longinelli & Selmo, 2003) per il nord Italia e non si discosta molto dalla *Global Meteoric Water Line* (Craig et al., 1961).

Per poter avere un confronto più specifico per ogni sito, sono stati utilizzati i dati isotopici delle precipitazioni raccolte in siti limitrofi del Friuli-Venezia Giulia. Per ogni vigneto è stato scelto, dal database dell'articolo di Masiol et al. (2020), il sito il più vicino possibile: per quello di Ceroglie sono state considerate le medie per ogni mese di $\delta^{18}O$, δD e dell'eccesso di deuterio sia del sito di Basovizza (dati da gennaio 2011 a novembre 2015) che del sito di Randaccio (dati da giugno 2012 a maggio 2014) (**Fig. 28, 29, 30**).

Per il sito di Ceroglie, sono stati utilizzati i dati relativi ai campionamenti effettuati tra marzo 2020 e febbraio 2021, non avendo a disposizione un campionamento che ricopra un arco temporale completo per l'anno 2020. Da marzo 2020 a giugno 2020 sono stati inoltre utilizzati i dati ottenuti dal pluviometro di San Pelagio, posto a pochi km da Ceroglie, messo in funzione tre mesi prima

rispetto la predisposizione del pluviometro del sito analizzato. Nel periodo di sovrapposizione i due siti mostrano valori comparabili.

Fig. 28 Confronto dati $\delta^{18}O$ precipitazioni di Ceroglie 2020 con i siti di Basovizza (medie 2011-2015) e Randaccio (medie 2012-2014).

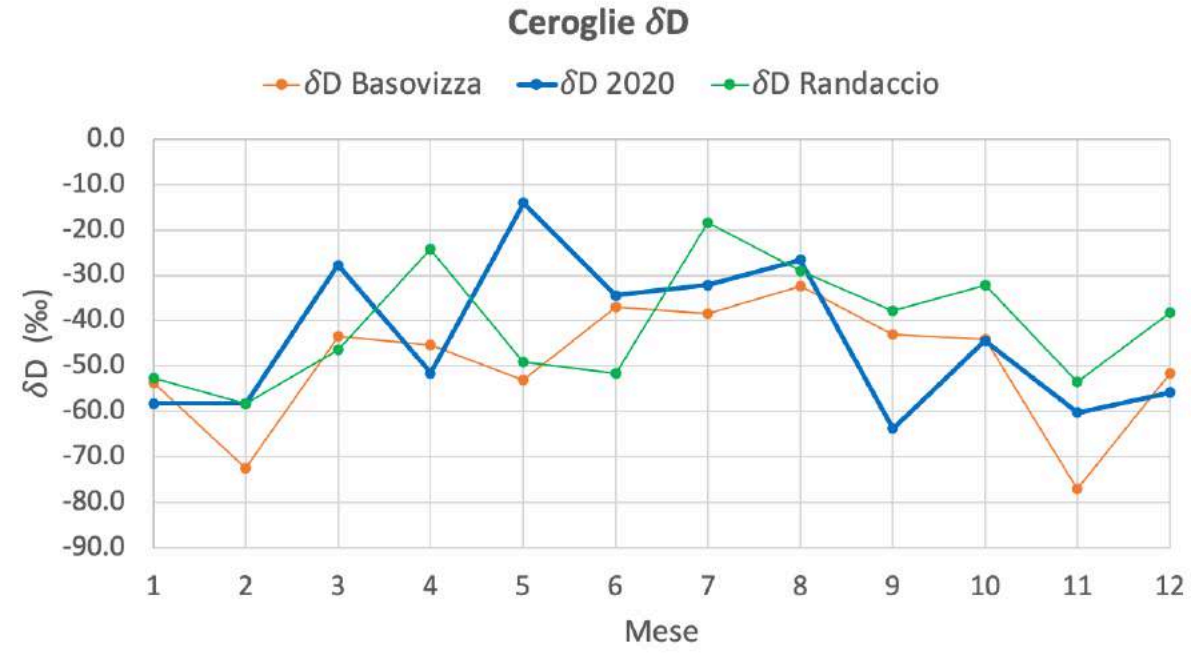


Fig. 29 Confronto dati δD precipitazioni di Ceroglie 2020 con i siti di Basovizza (medie 2011-2015) e Randaccio (medie 2012-2014).

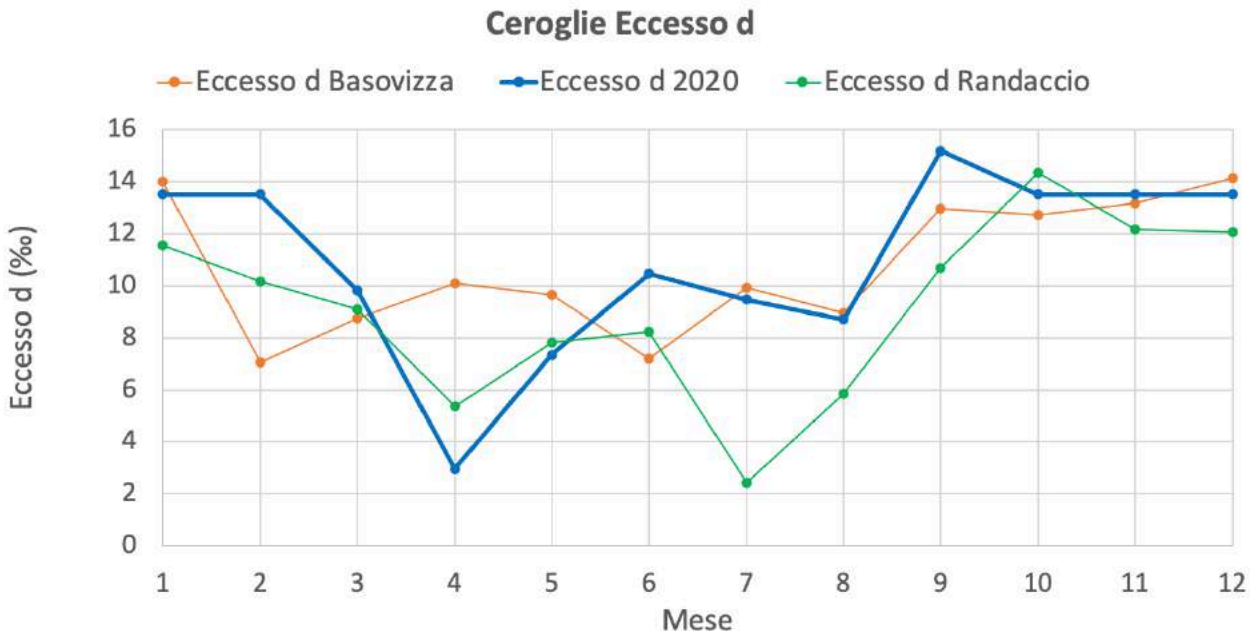


Fig. 30 Confronto dati Eccesso d precipitazioni di Ceroglie 2020 con i siti di Basovizza e Randaccio.

Per il sito di Capriva, il confronto è stato fatto prendendo in considerazione i dati mensili di $\delta^{18}O$, δD e dell'eccesso di deuterio delle precipitazioni del sito di Gorizia (dati da giugno 2012 a maggio 2014) (**Fig. 31, 32, 33**).

Fig. 31 Confronto dati $\delta^{18}O$ precipitazioni di Capriva 2020 con il sito di Gorizia.

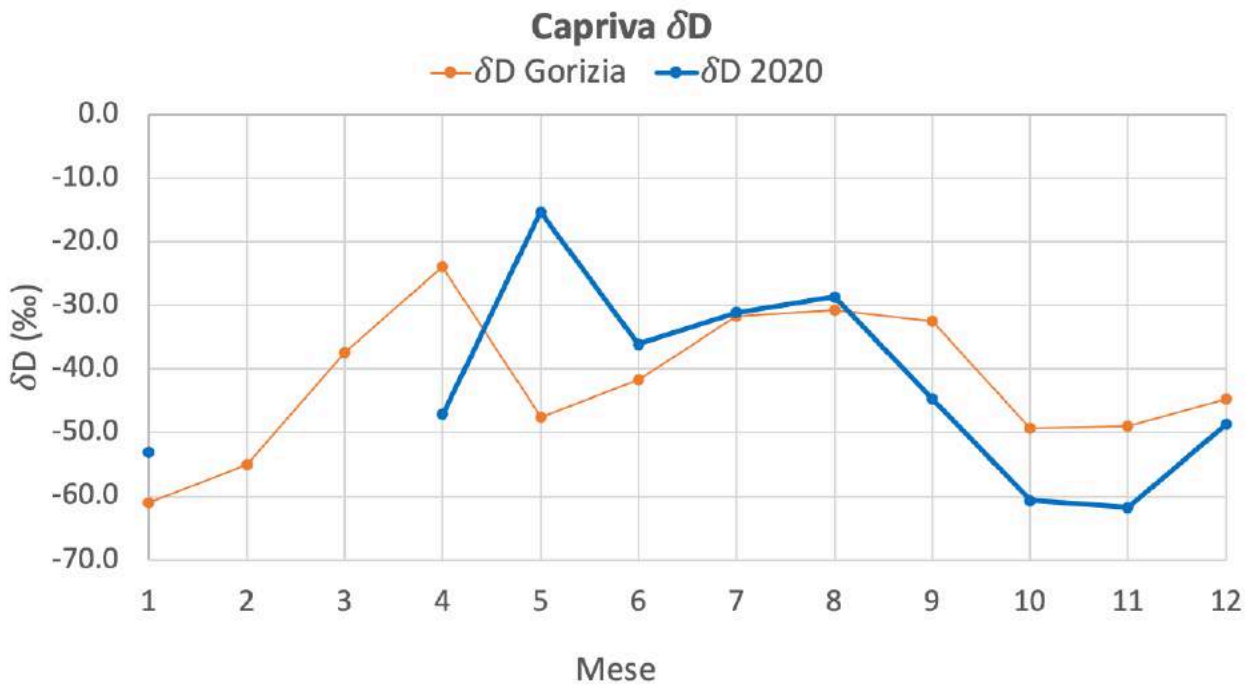


Fig. 32 Confronto dati δD precipitazioni di Capriva 2020 con il sito di Gorizia.

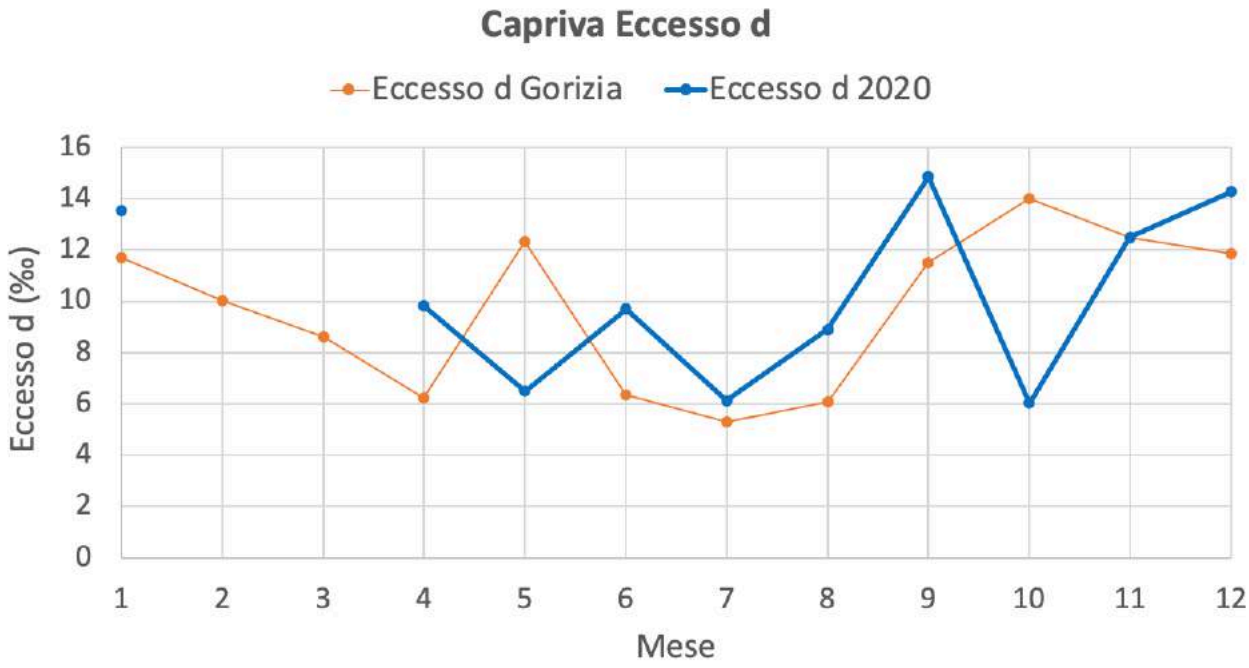


Fig. 33 Confronto dati Eccesso d precipitazioni di Capriva 2020 con il sito di Gorizia.

Infine, per il sito di Precenicco, è stato possibile fare un confronto solo per il $\delta^{18}O$ poiché non sono disponibili dati di δD per siti limitrofi e di conseguenza neppure l'eccesso di deuterio. Le medie per mese di $\delta^{18}O$ riguardano il sito di Chions (dati da gennaio 2005 a novembre 2006) (**Fig. 34**).

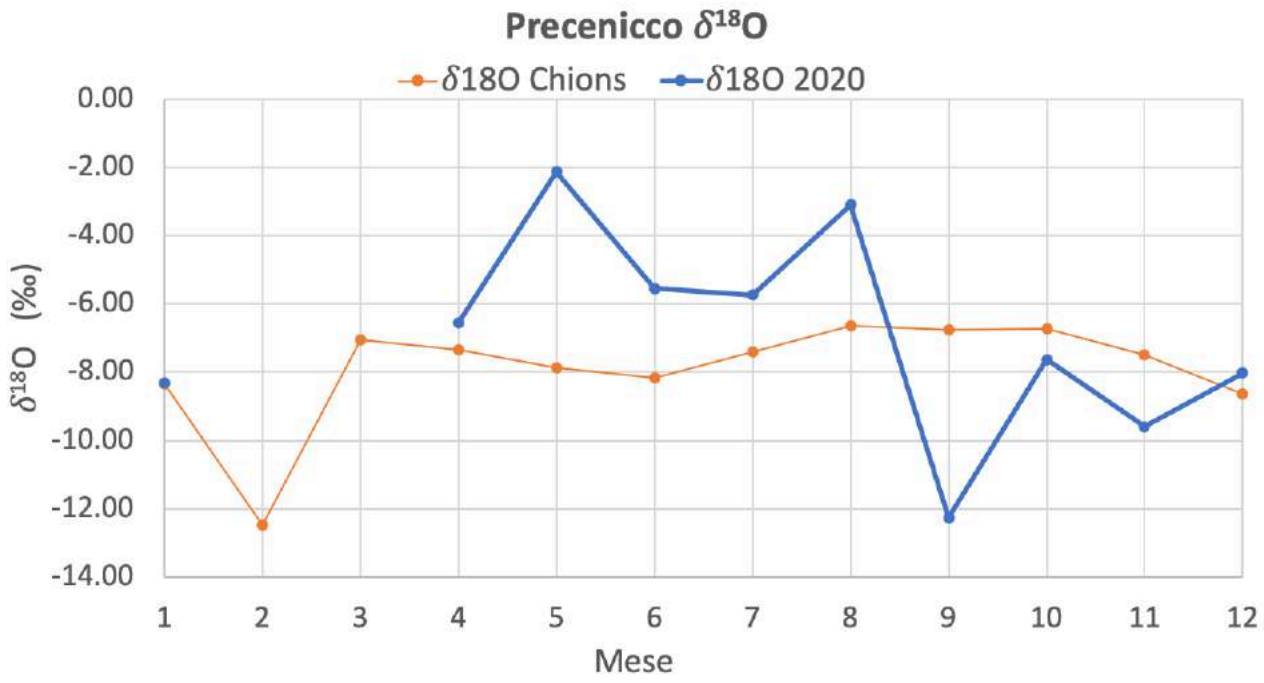


Fig. 34 Confronto dati $\delta^{18}O$ precipitazioni di Precenicco 2020 con il sito di Chions.

Di seguito sono esposti i grafici per δD, e per eccesso di deuterio per l'anno 2020 (**Fig. 35, 36**) per il sito di Precenicco.

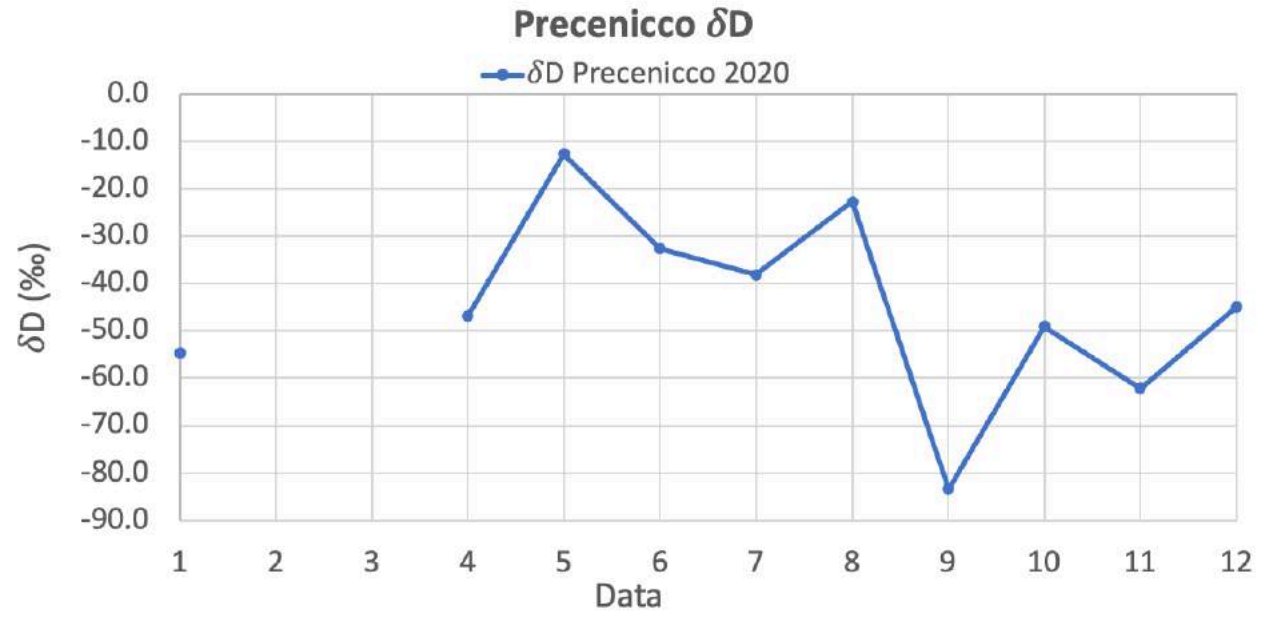


Fig. 35 δD precipitazioni di Precenicco 2020.

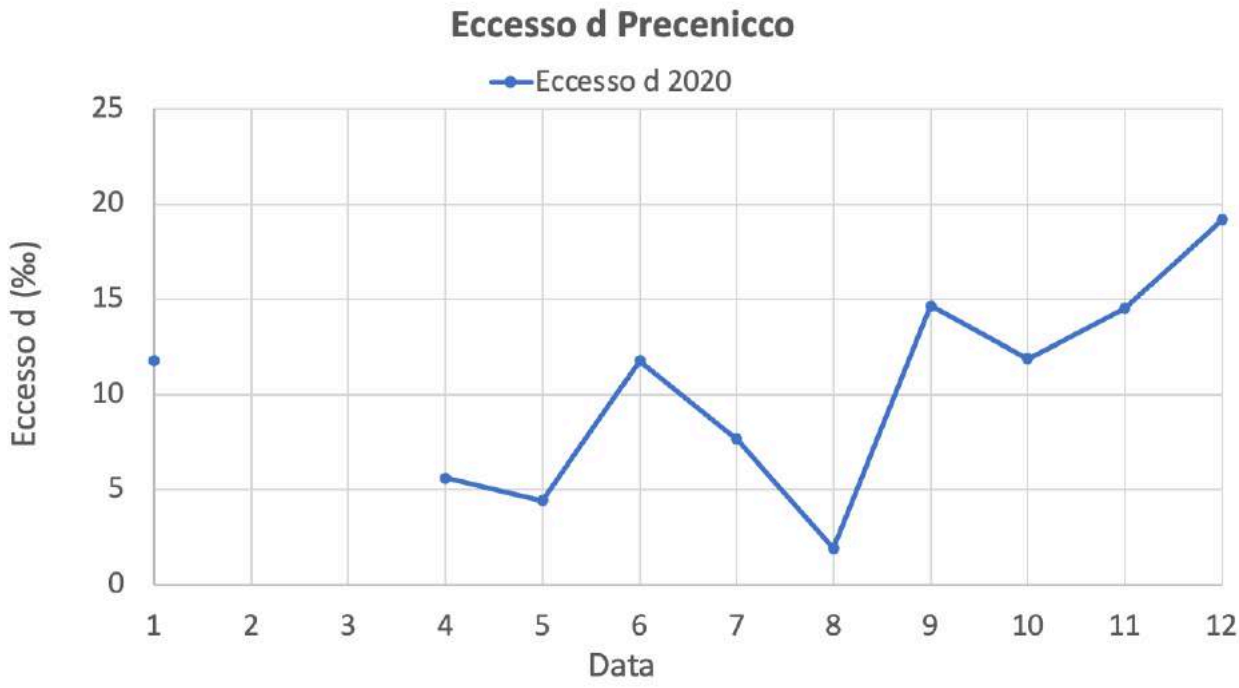


Fig. 36 Eccesso d precipitazioni di Precenicco 2020.

Dai confronti ottenuti tra i dati dei valori isotopici delle precipitazioni raccolti in anni precedenti e quelli relativi ai tre vigneti nell'anno 2020, si nota che sia i valori assoluti che gli intervalli di variazione sono più o meno tutti nella norma, tranne in due occasioni: maggio e settembre 2020, che risultano molto diversi rispetto allo storico a disposizione. Si notano, infatti, valori isotopici meno negativi, con valori di δD circa attorno a -10.0 ‰, con poche precipitazioni a maggio, e valori isotopici più negativi con un maggiore incremento di piovosità a settembre circa attorno a -70.0 ‰ per quanto riguarda i siti di Capriva e Ceroglie e valori attorno i -80.0 ‰ nel sito di Precenicco, con un maggiore incremento di piovosità. Per i valori di δ^{18}O notiamo lo stesso andamento dei valori riscontrati nel δD con valori più negativi attorno al mese di settembre e valori meno negativi nel mese di maggio.

Si prenda in considerazione che nelle zone costiere dove sono localizzati i siti oggetto della tesi è presente una stagionalità isotopica poco marcata (Masiol et al., 2020) in accordo con quanto riportato in letteratura (Longinelli & Selmo, 2003; Vreca et al., 2007). Ciò si nota anche nei siti non considerati per questo lavoro di tesi.

Al fine di spiegare questi valori isotopici anomali dei due mesi maggio e settembre 2020, da una prima indagine[8] si nota che i valori di temperatura degli anni precedenti non si discostano significativamente da quelli del 2020, nemmeno prendendo in considerazione solo la media di temperatura dei soli giorni in cui è avvenuta la precipitazione. La temperatura non sembra perciò essere la causa primaria dei valori isotopici più negativi; possiamo presumere che derivino probabilmente dalla diversa provenienza delle masse d'aria; ma per avere maggiore certezza bisognerebbe in futuro verificare con delle retro-traiettorie.

4.2 Suoli

Per misurare il δ^{18} O e il δD delle acque contenute nei suoli possono essere utilizzate diverse metodologie di estrazione, quali la centrifugazione, l'estrazione criogenica sotto vuoto, l'equilibrazione con gas (CO_2 e H_2) e misurando poi l'acqua estratta mediante spettrometria di massa o spettroscopia laser, come riportato da Orlowski et al. (2016). Nessuna di queste metodologie risulta esente da problematiche. Nell'ambito di questa tesi è stata utilizzata una metodologia alternativa che accoppia un *induction module* (IM) ad uno spettroscopio laser (vedi capitolo 3). Sono stati effettuati dei test preliminari di confronto utilizzando medesimi campioni, ma estraendo l'acqua con centrifuga, analizzandola successivamente con spettroscopia laser CRDS e con IM accoppiato a CRDS. Per la profondità di tutti i suoli ci si riferisce al valore medio dell'intervallo di campionamento.

Le figure di seguito riportano questi primi test effettuati con centrifugazione a 25 000 giri (**Fig. 37**) estrazione tramite IM (**Fig. 38**). Nelle figure che seguono, nonché in quelle che verranno riportate di seguito, i valori isotopici dei suoli vengono rappresentati considerando una barra di errore di ± 0.35 ‰, di ± 1.5 ‰ e di ± 3.18 ‰ per rispettivamente il δ^{18}O, il δD e l'eccesso di deuterio.

[8] Si vedano nelle appendici 2 i grafici relativi

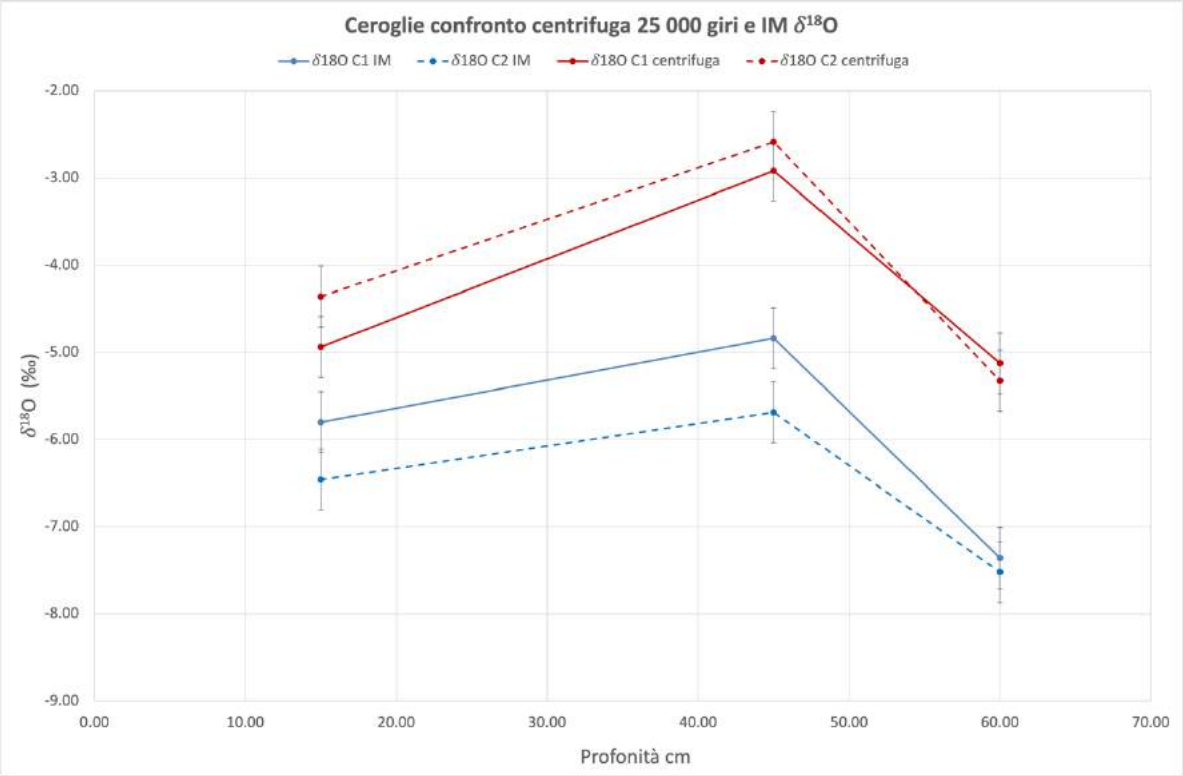


Fig. 37 Composizione isotopica di $\delta^{18}O$ di due diverse trincee C1 e C2 del sito di Ceroglie, estrazione dell'acqua tramite centrifuga a 25 000 giri e IM.

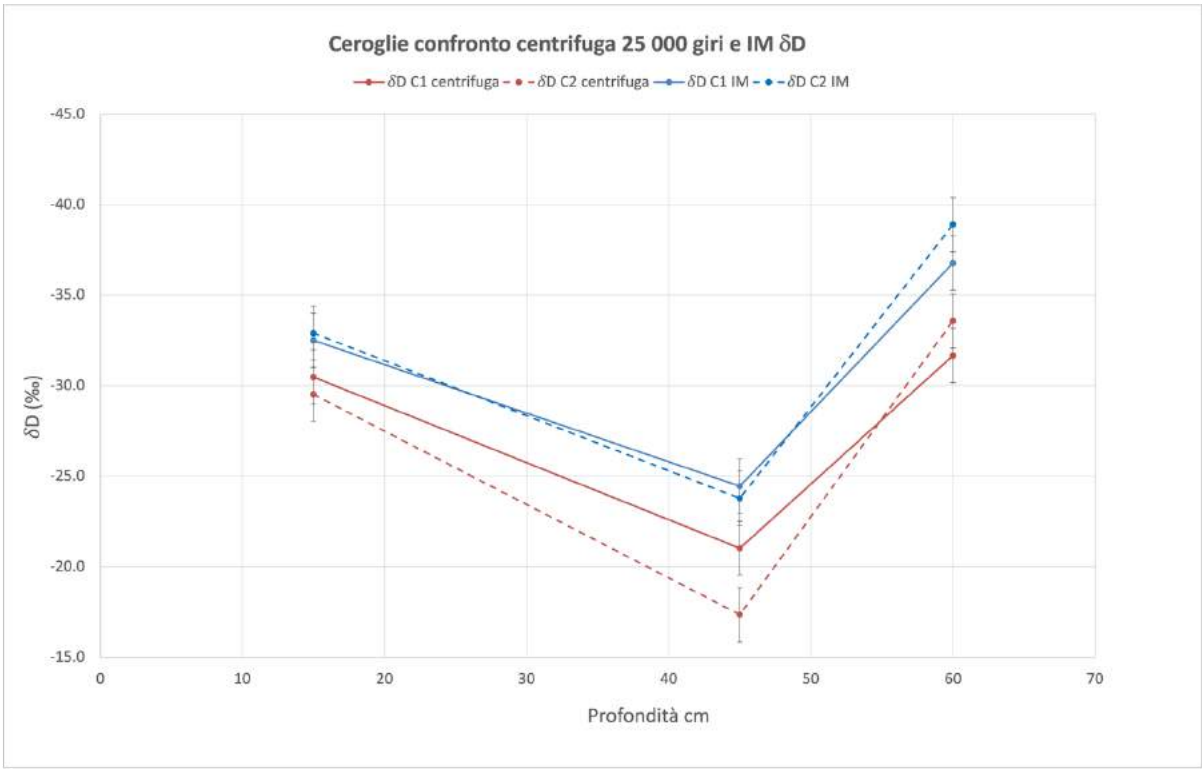


Fig. 38 Composizione δD di due diverse trincee C1 e C2 del 08/09/2020 del sito di Ceroglie, estrazione dell'acqua tramite dell'acqua tramite centrifuga a 25 000 giri e IM.

ll risultato del confronto tra le due tecniche di estrazione mostra che per il δD è presente una minima variazione trascurabile, con valori intorno a -25.0 ‰, mentre per i valori di $\delta^{18}O$ si notano valori meno negativi nel caso delle analisi effettuate con IM, con valori che variano tra -27.0 ‰ e -30.0 ‰ circa.

Questa variazione potrebbe essere legata ai composti organici che vengono ossidati dalla bombola d'aria zero attaccata allo strumento: l'ossigeno presente all'interno della bombola ha un $\delta^{18}O$ positivo di circa +23 ‰, valore caratteristico dell'O_2 atmosferico (Hoefs, 2015).

Questo processo dipende anche dalla quantità di sostanza organica presente all'interno del campione. La combustione di sostanza organica con l'ossigeno della bombola provoca la formazione di H_2O che non è presente nel campione, bensì risulta essere acqua addizionata, di conseguenza più sostanza organica è presente all'interno del campione più questo processo potrebbe influire sui valori di $\delta^{18}O$.

Oltre alla letteratura, che ci fornisce una prima informazione della difficoltà dell'analisi delle firme isotopiche in matrici di suolo, in particolare per il $\delta^{18}O$, che ha una forte dipendenza con la tipologia di suolo analizzato (Hervé-Fernández et al., 2016), da questo confronto si evince che l'analisi dei suoli con IM per quanto riguarda il $\delta^{18}O$ è meno attendibile di quella del δD.

Nelle pagine che seguono saranno dunque riportati sia i grafici di δD (**Fig. 42, 45, 46, 49,50**) e di $\delta^{18}O$ (**Fig. 43, 47, 51**), ponendo particolare attenzione ai grafici di δD. I dati relativi all'eccesso di deuterio sono invece presentati nella appendice 3.

Per quanto concerne i risultati ottenuti dal sito di Ceroglie, il grafico precedentemente (paragrafo 4.1) riportato relativo le precipitazioni giornaliere, sono state aggiunte le date di campionamento dei suoli (**Fig. 39**).

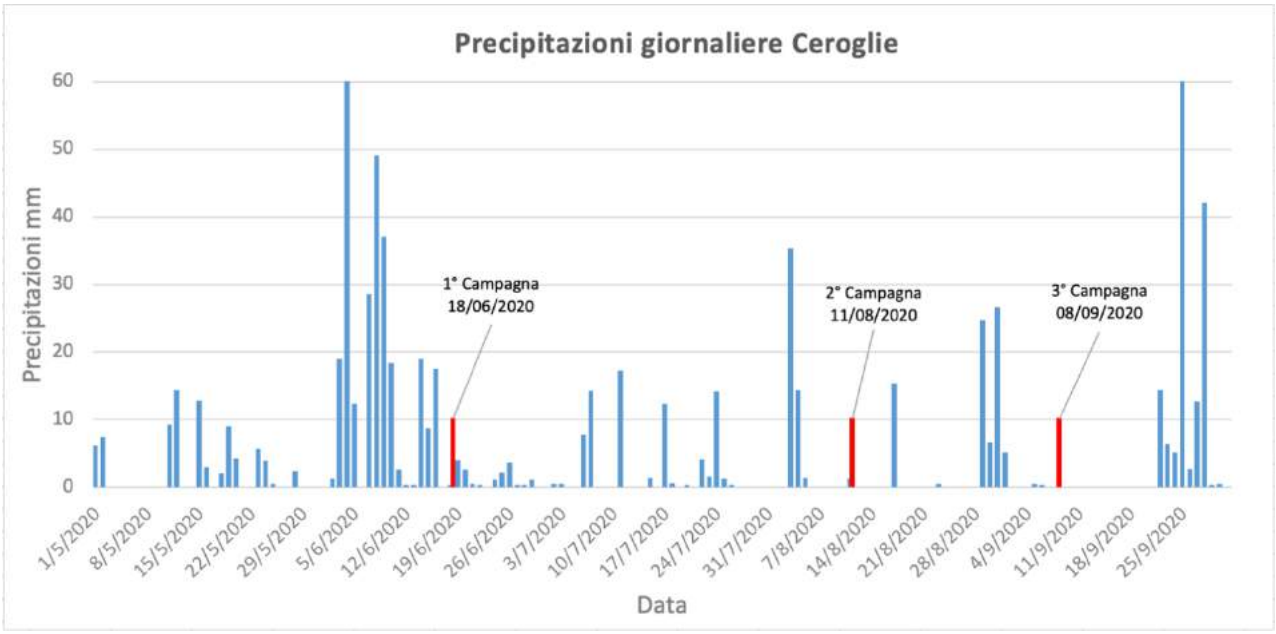


Fig. 39 Precipitazioni mm/giorno del sito di Ceroglie per l'anno 2020 con campagne di campionamento.

Come precedentemente esposto nel sottoparagrafo 3.1.2, per il sito di Ceroglie sono stati analizzati campioni provenienti dalla grotta. Di seguito vengono riportati i valori dei dati isotopici in tre *boxplot* relativi alle tre diverse campagne di campionamento (**Fig. 40, 41**).

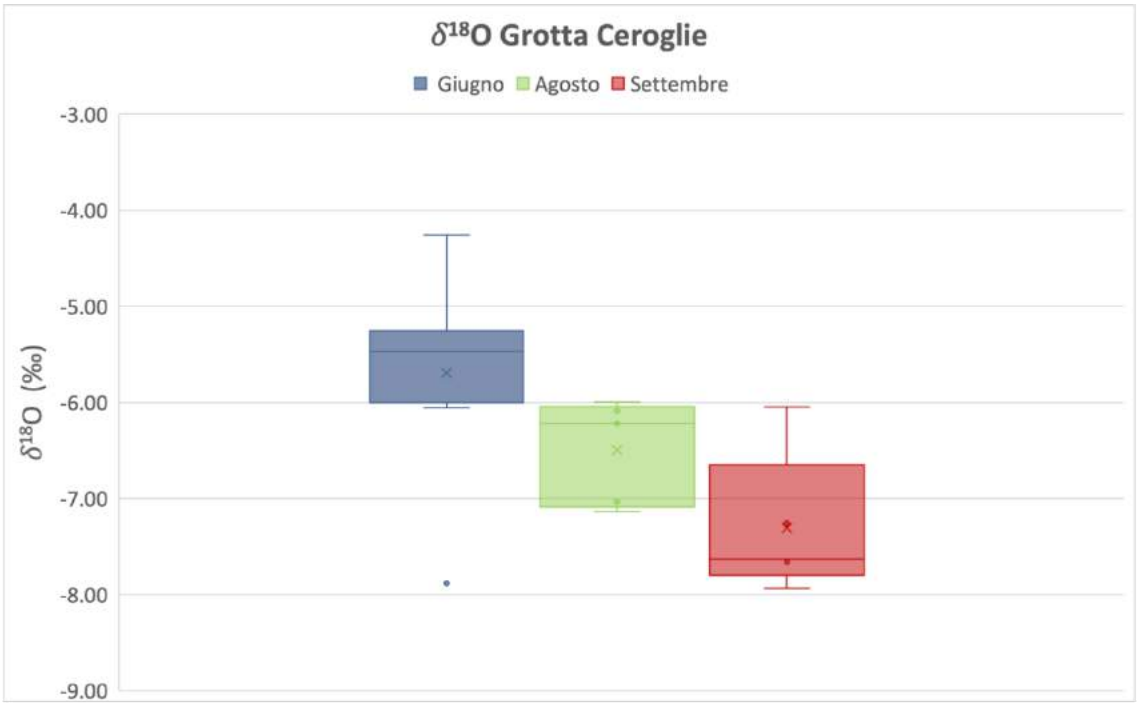


Fig. 40 Boxplot relativi a δ^{18} O del sito di Ceroglie a Grotta Scheggia.

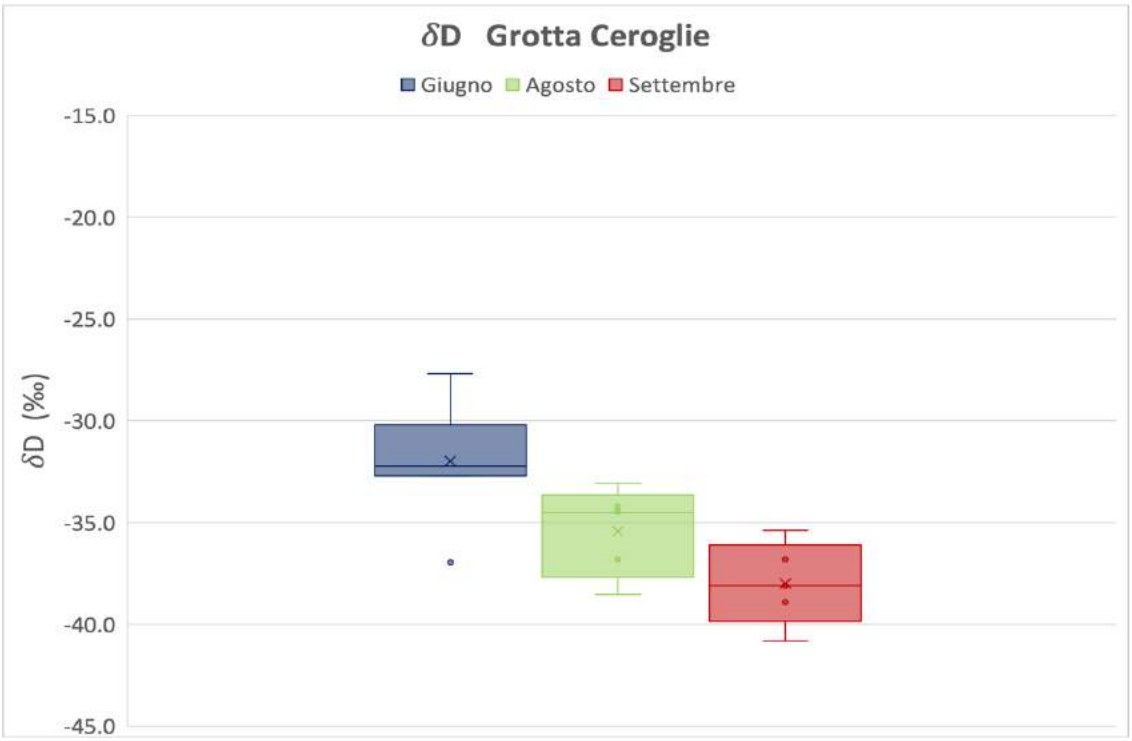


Fig. 41 Box plot relativi a δD del sito di Ceroglie a Grotta Scheggia.

Per quanto riguarda i suoli campionati direttamente nel vigneto del sito di Ceroglie, i valori di δD (**Fig. 42**) sembrano negativizzarsi maggiormente nel mese di settembre per entrambe le carote più verso la profondità raggiungendo valori circa tra i -37.0 ‰ e -38.0 ‰.

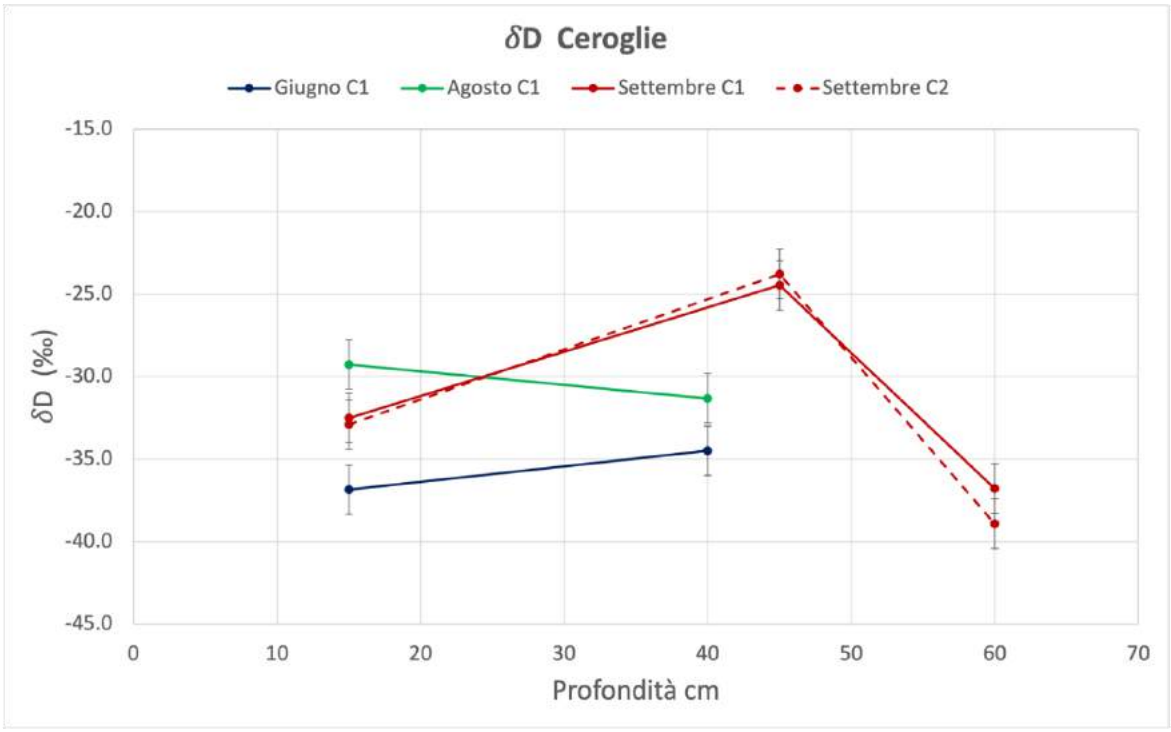


Fig. 42 Dati relativi a δD nel sito di Ceroglie.

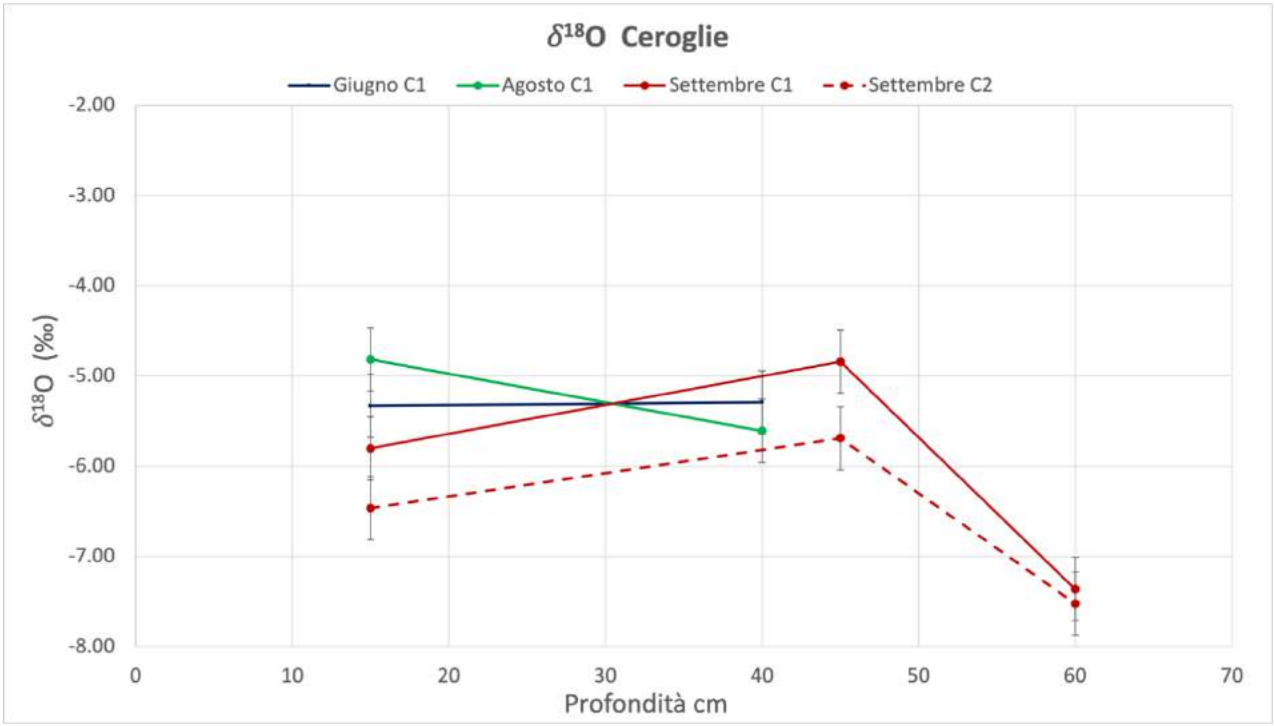


Fig. 43 Dati relativi a δ^{18} O nel sito di Ceroglie.

Nel sito di Capriva sono stati realizzati due campionamenti nella prima campagna di giugno (**Fig. 44**), uno a inizio mese, il 03/06/2020 e uno a metà mese, 17/06/2020.

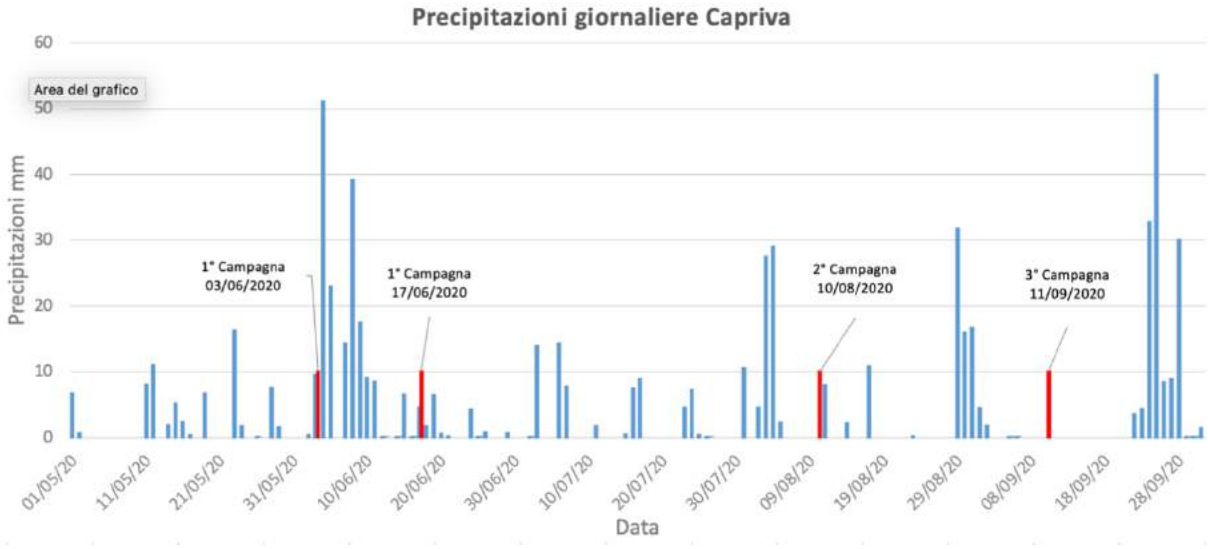


Fig. 44 Precipitazioni mm/giorno del sito di Capriva per l'anno 2020 con campagne di campionamento.

Per semplificare la visualizzazione dei dati vengono riportati di seguito i grafici riguardanti le due campagne di giugno (**Fig. 45**) e successivamente il grafico complessivo di tutte le campagne di campionamento (**Fig. 46**).

Nel primo grafico (**Fig. 45**) non si nota un *trend* particolare, ma è presente maggiore uniformità e negativizzazione dei valori di δD andando in profondità, a partire da circa 1 metro con valori che vanno da circa -35.0 ‰ per quanto riguarda la prima carota C1 del 17/06/2020 a -40.0/-45.0 ‰ per le carote C3 del 17/06/2020 e per quelle del 03/06/2020.

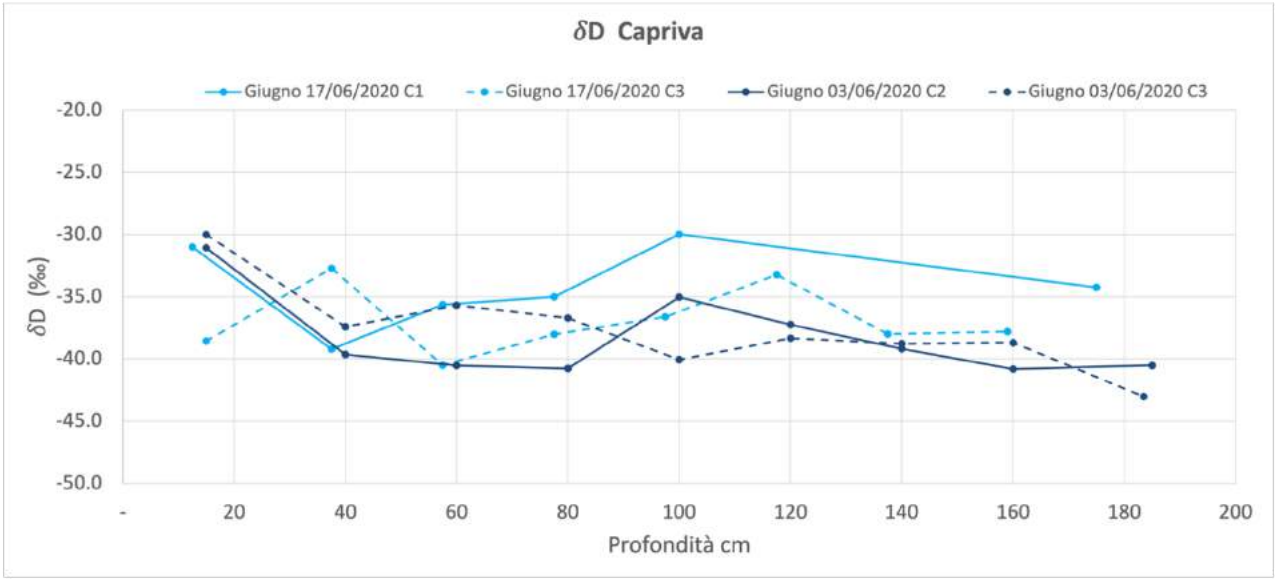


Fig. 45 Dati relati a δD dei campionamenti nel mese di giugno, 03/06/2020 e 17/06/2020, nel sito di Capriva.

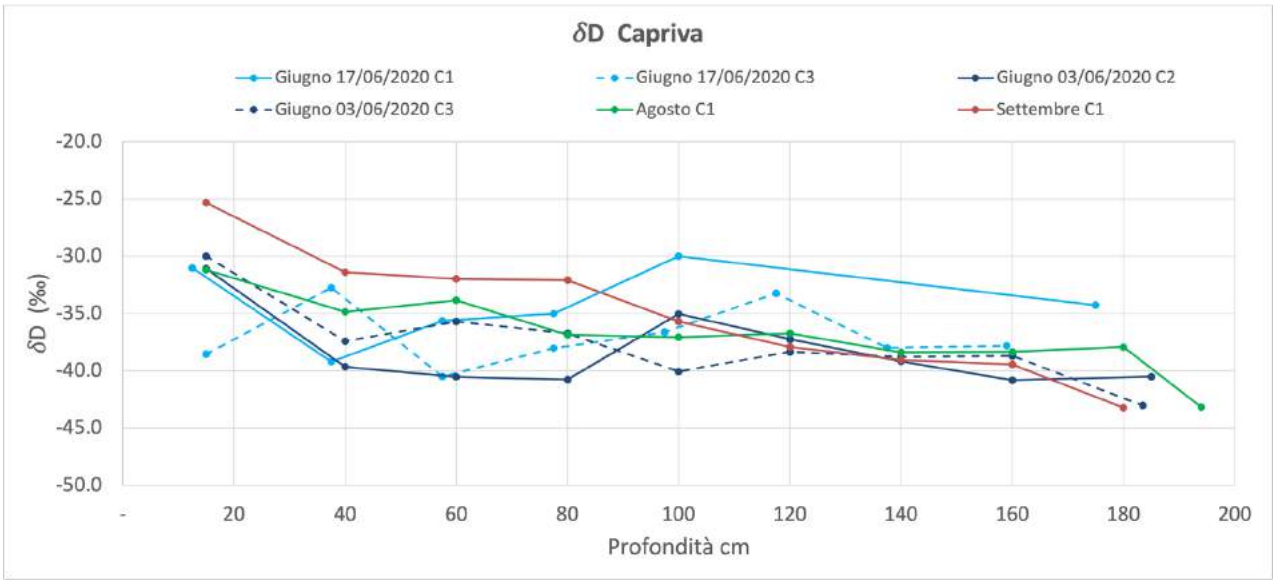


Fig. 46 Dati relati al δD nel sito di Capriva per le quattro campagne (inizio giugno, giugno, agosto e settembre).

Per quanto riguarda il mese di agosto, si nota una scarsa variabilità e progressiva negativizzazione con la profondità, con valori di δD che arrivano a -45.0 ‰. Nel mese di settembre si notano valori meno negativi rispetto agli altri mesi nella parte superiore del suolo e una generale tendenza alla negativizzazione dei valori con la profondità, con un massimo in profondità di -25.0 ‰ e valori costanti in profondità da 40 a 80 centimetri di circa -32.0 ‰. Ciò potrebbe essere dovuto al fatto che nei giorni antecedenti al campionamento si sono riscontrati molteplici eventi di piovosità (**Fig. 44**), che però tendono anch'essi a negativizzarsi a circa una profondità di 1 metro e 40 centimetri.

Inoltre, con l'eccezione del campionamento di una delle due carote del 17 giugno, i valori sembrano essere più uniformi al di sotto di un metro.

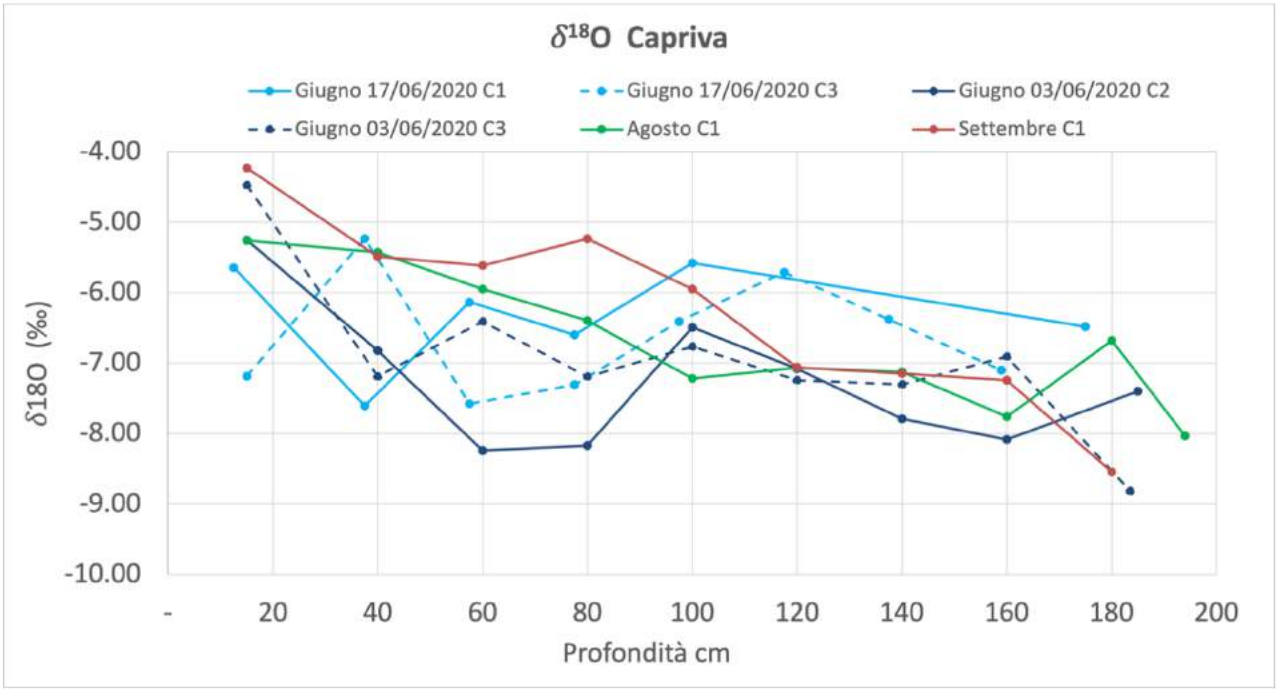


Fig. 47 dati relativa δ^{18} O nel sito di Capriva.

Per quanto riguarda il sito di Precenicco, sono state svolte allo stesso modo di Capriva due campagne a giugno, sempre in data 03/06/2020 e 17/06/2020 (**Fig. 48**).

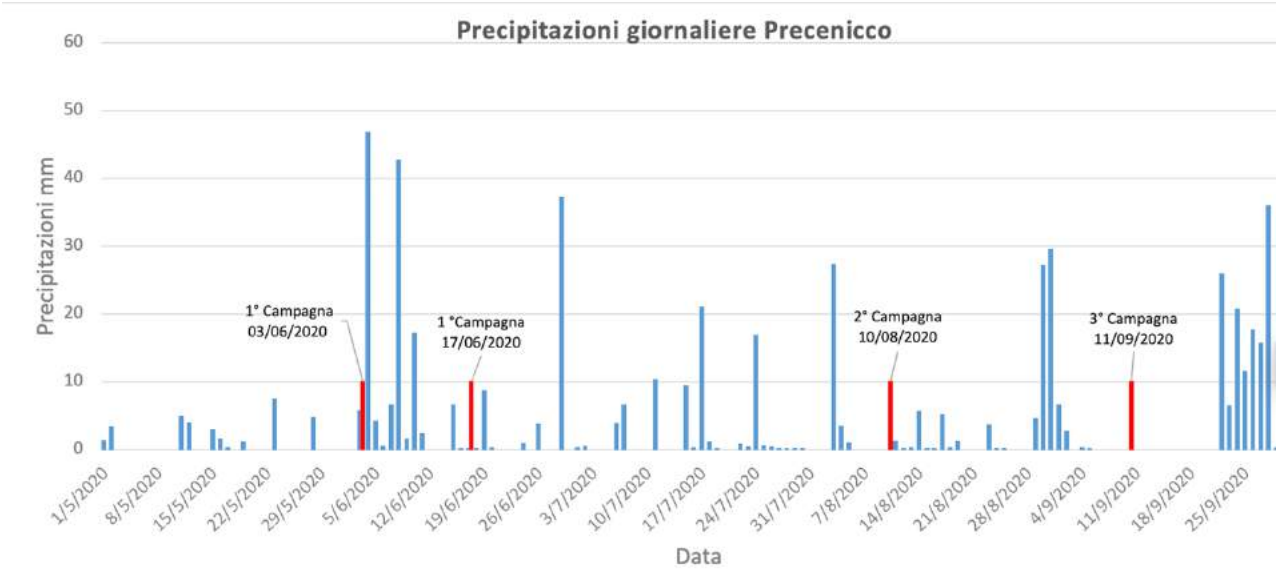


Fig. 48 Precipitazioni mm/giorno del sito di Precenicco per l'anno 2020 con campagne di campionamento.

Per il sito di Precenicco si notano valori tendenzialmente più negativi rispetto ai due precedenti siti e un *trend* generale di negativizzazione con la profondità negativi con un intervallo di valori che oscilla circa dai -35.0 ‰ ai -54.0 ‰. Tra i due campionamenti di giugno si osserva una relativa variabilità che poterebbe essere correlata agli intensi eventi di precipitazioni (**Fig. 48**) che sono intercorsi nel periodo influenzandone i valori. Nel mese di settembre (**Fig. 50**) si nota sempre una tendenza alla negativizzazione dei valori isotopici con la profondità ma con un picco di valori meno negativi alla profondità di 40 cm. Il mese di agosto si pone all'interno della variabilità riscontrata in questo sito.

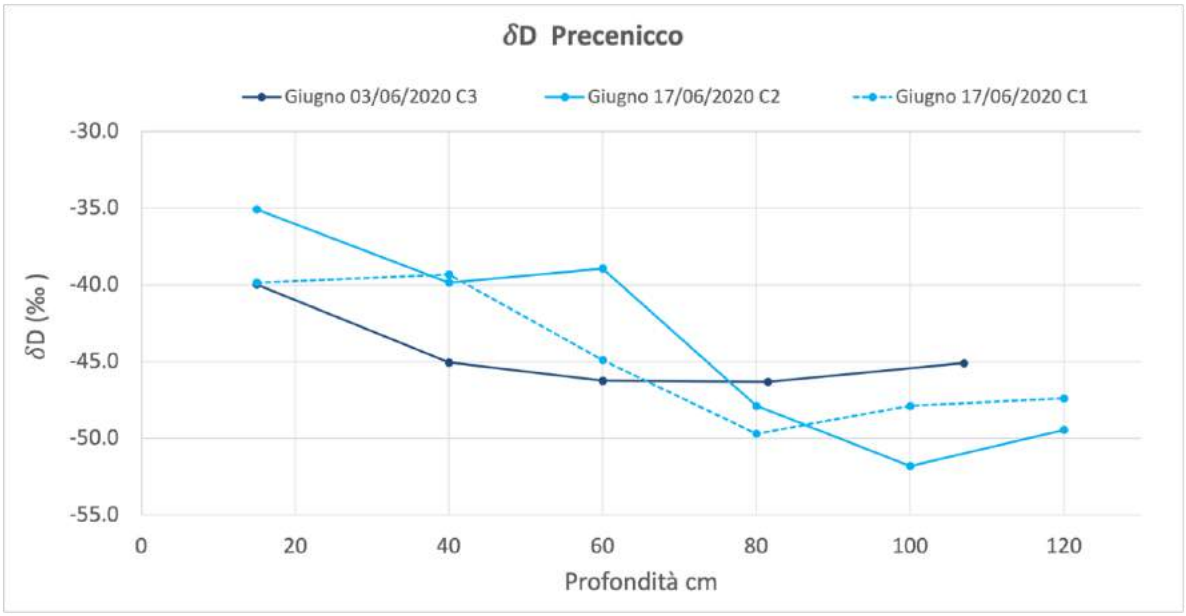


Fig. 49 Dati relati a δD dei campionamenti nel mese di giugno (03/06/2020 e 17/06/2020) nel sito di Precenicco.

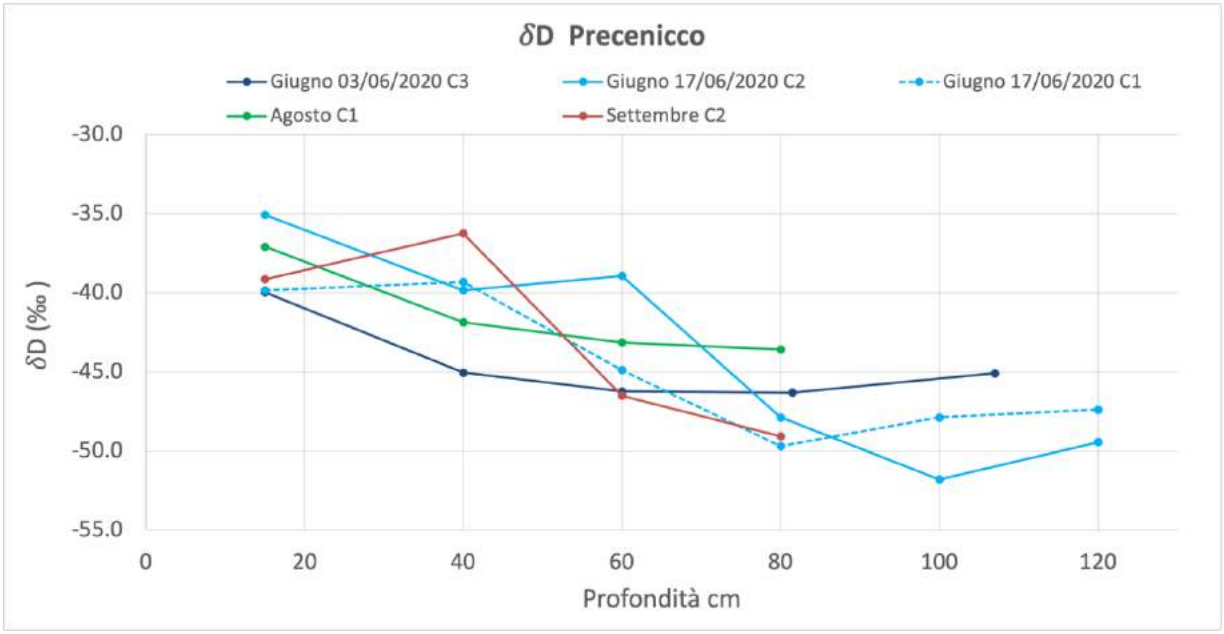


Fig. 50 Dati relativi a δD nel sito di Preccenicco.

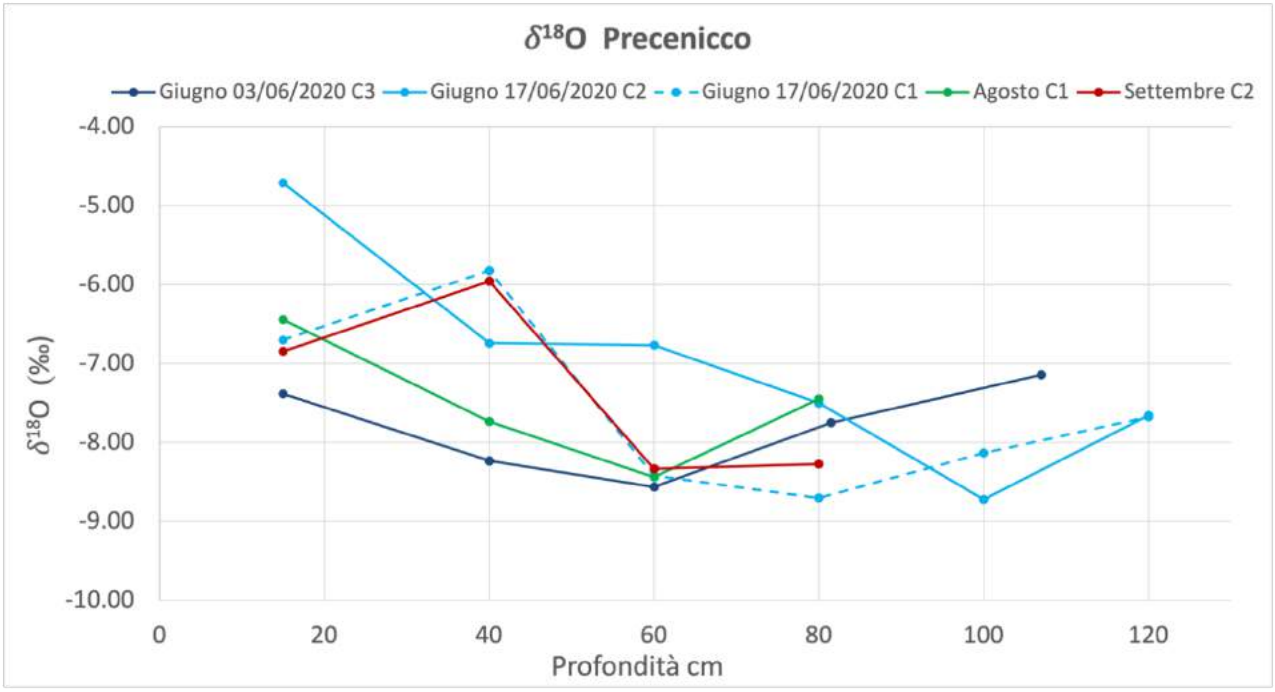


Fig. 51 Dati relativi a δ^{18} O nel sito di Precenicco

4.3 Linfe

Per la rappresentazione dei risultati delle composizioni isotopiche delle linfe sono stati utilizzati dei *box plot*. Come per i suoli, i grafici relativi all'eccesso di deuterio sono riportati nell'appendice 3.

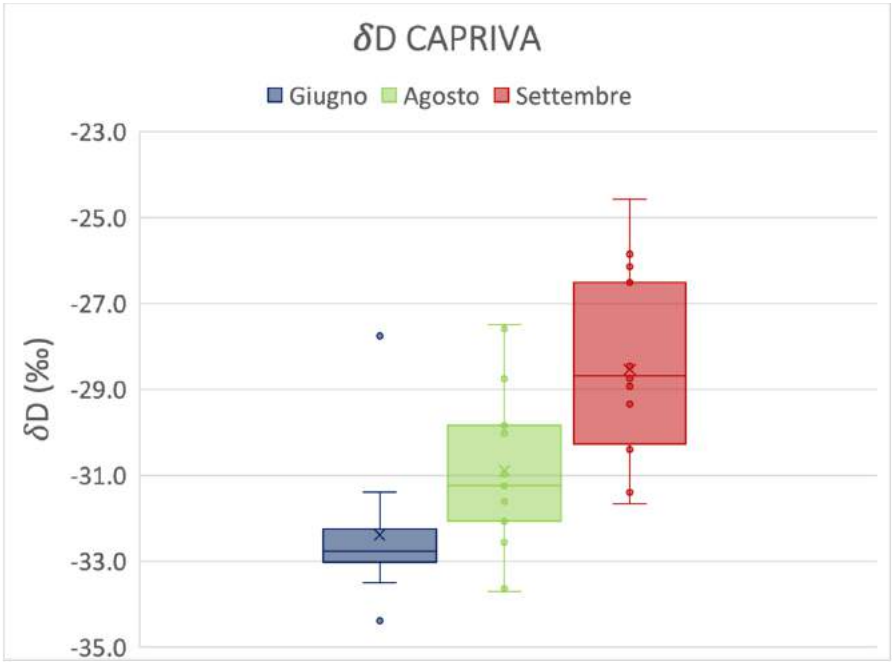


Fig. 52 Dati relativi a δD delle tre diverse campagne di campionamento per il sito di Capriva.

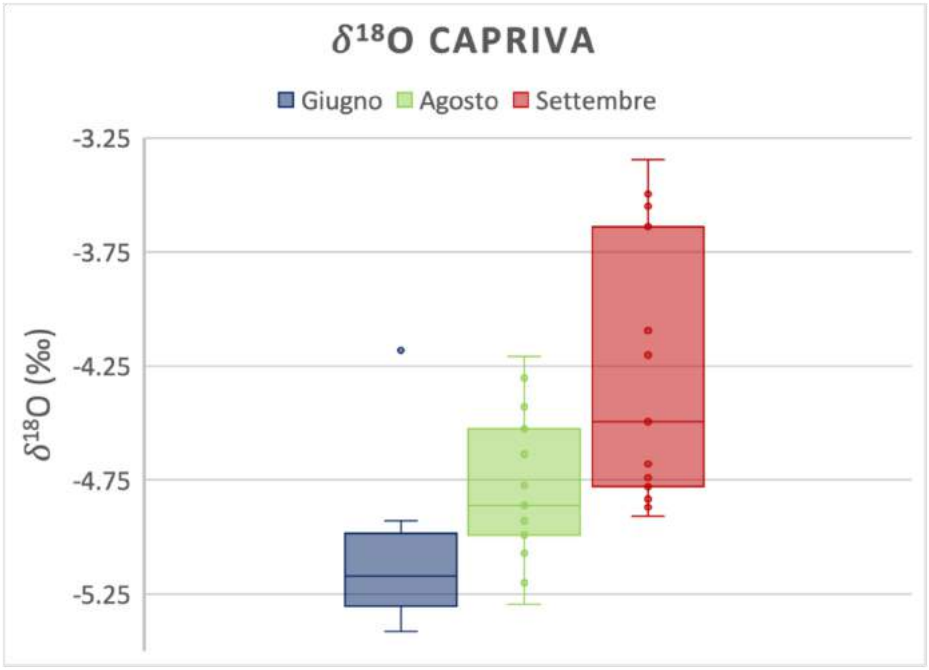


Fig.53 Dati relativi a δ^{18} O delle tre diverse campagne di campionamento per il sito di Capriva.

Dai risultati ottenuti (**Fig. 52, 53**) si nota una graduale incremento dei valori isotopici dal mese di giugno, con valori che partono circa da -33.0 ‰ fino ad arrivare a circa -27.0 ‰, al mese di settembre, che anche presenta una maggiore variabilità.

Come per il sito di Capriva, anche il sito di Ceroglie (**Fig. 54, 55**) mostra un aumento graduale nel corso dei tre diversi mesi; nell'insieme però i dati di linfa del vigneto di Ceroglie tendono ad avere valori leggermente meno negativi per tutti i mesi di campionamento rispetto a quelli di Capriva, con valori che di δD che arrivano fino a circa -20.0 ‰ nel mese di settembre.

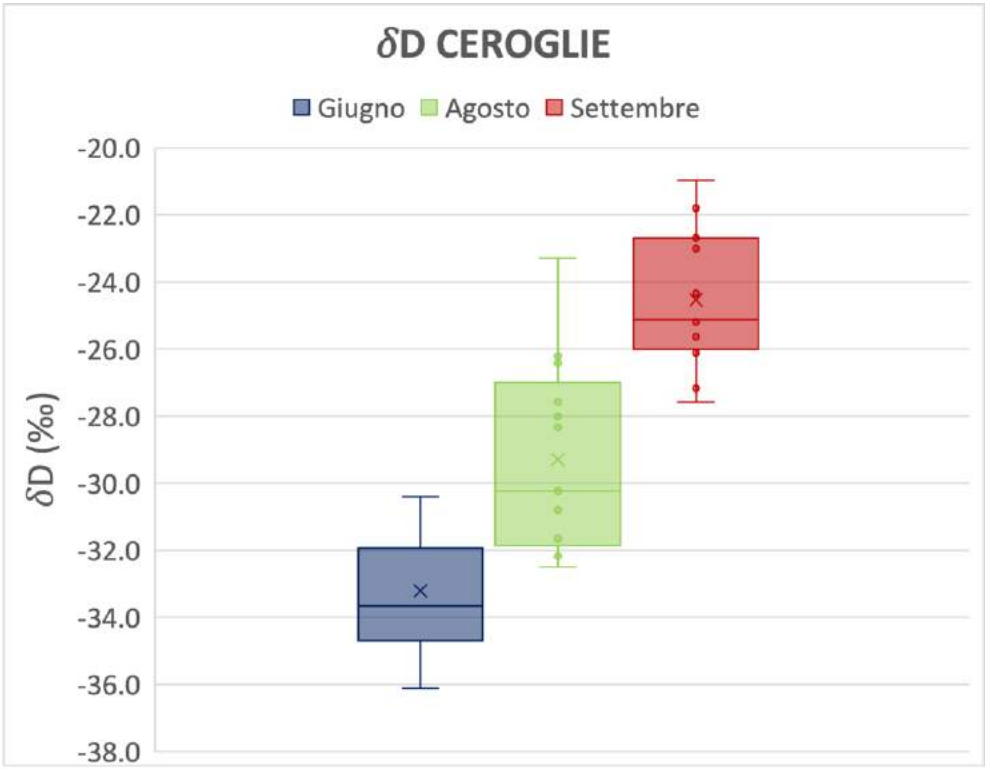


Fig. 54 Dati relativi a δD delle tre diverse campagne di campionamento per il sito di Ceroglie.

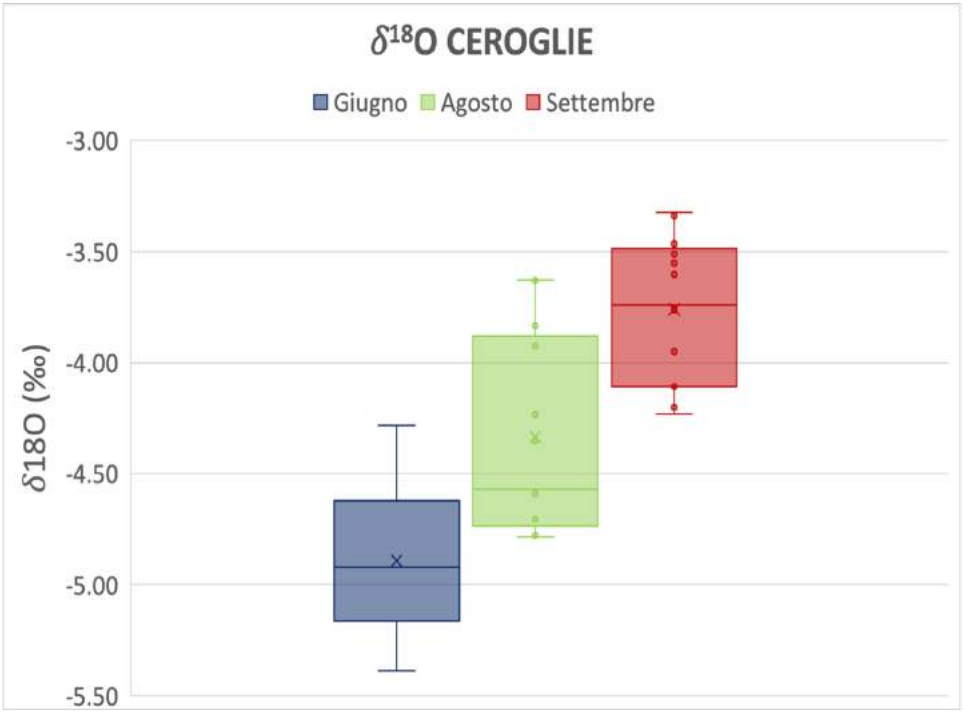


Fig. 55 Dati relativi a δ^{18} O delle tre diverse campagne di campionamento per il sito di Ceroglie.

Il sito di Precenicco (**Fig. 56, 57**) mostra rispetto agli altri una minore variabilità tra i tre diversi mesi di campionamento, con valori più negativi in confronto ai due precedenti siti. In questo caso per il mese di agosto si nota una leggera negativizzazione rispetto al mese di giugno e di settembre, con valori di δD tra i -33.0 ‰ e i -37.0 ‰.

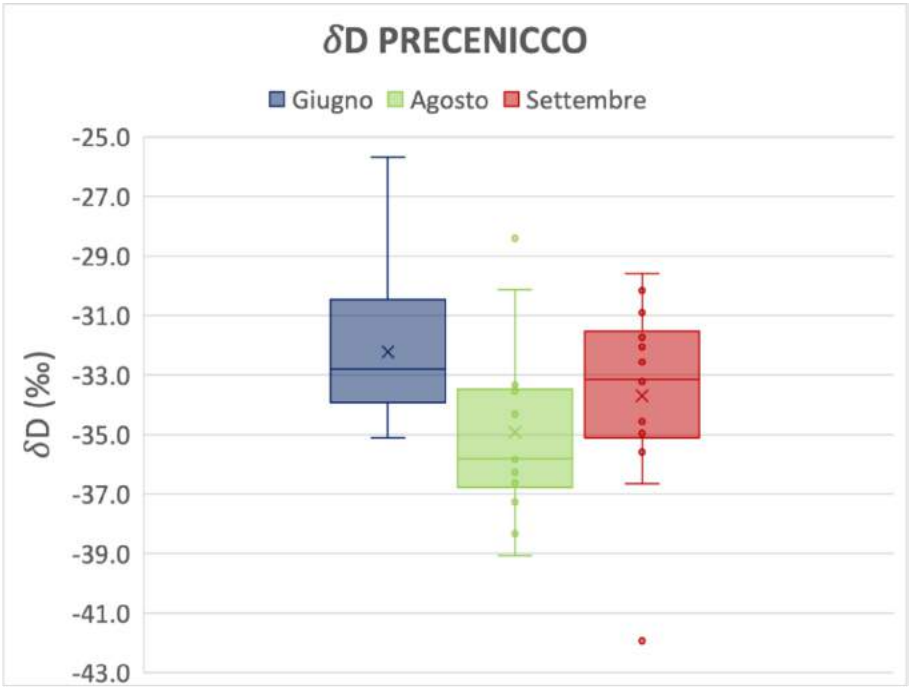


Fig. 56 Dati relativi a δD delle tre diverse campagne di campionamento per il sito di Precenicco.

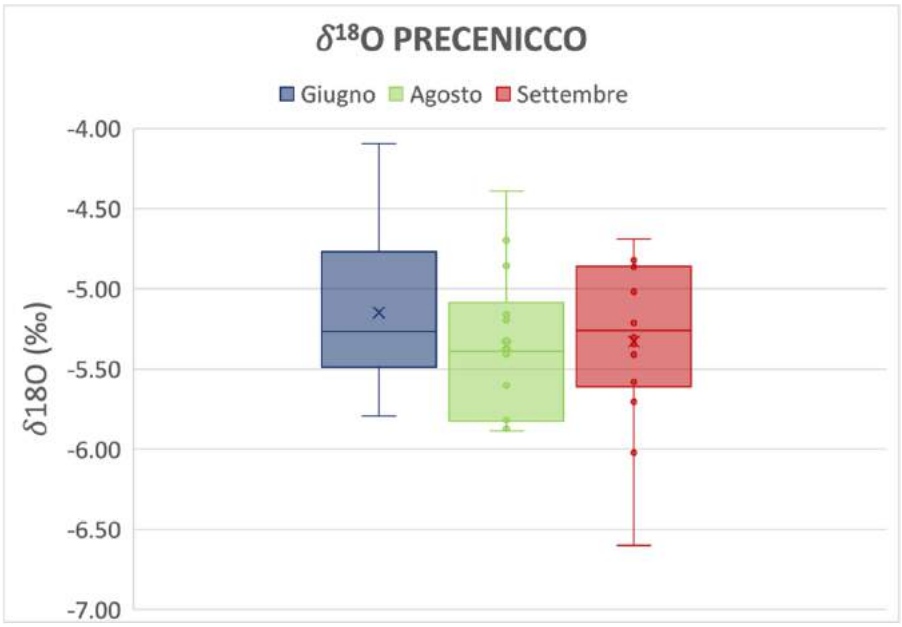


Fig. 57 Dati relativi a $\delta^{18}O$ delle tre diverse campagne di campionamento per il sito di Precenicco.

Capitolo 5 Discussioni

5.1 Precipitazioni, suoli e linfe

Di seguito vengono riportati i valori di δD ottenuti dalle tre diverse matrici, precipitazioni, suoli e linfe. I grafici relativi a $\delta^{18}O$ e all'eccesso di deuterio vengono riportati nella appendice 3. Come già spiegato nel capitolo 4, abbiamo scelto di utilizzare nell'interpretazione i valori di δD, che nel caso dei suoli presentano meno problematiche nel processo di estrazione dell'acqua (Fernandez et al., 2016). Questo non è sicuramente un problema nel caso delle precipitazioni e non sembra esserlo anche nel caso delle linfe. Non toglie che in futuro saranno considerate altre modalità di estrazione dell'acqua dai suoli per validare o meno la tecnica *dell'Induction Module*.

Bisogna tenere in considerazione che le precipitazioni indicate nei grafici sono le precipitazioni raccolte all'inizio del mese in cui sono stati campionati suoli e linfe e fanno riferimento alla pioggia del mese precedente. Per il mese di giugno e per siti nei quali sono stati fatti due campionamenti (Capriva e Precenicco) abbiamo utilizzato sia le precipitazioni del mese di maggio che quelle del mese di giugno, in quanto il secondo campionamento (17/06/2020) è stato preceduto da forti precipitazioni.

L'obiettivo della tesi è quello di associare la composizione isotopica della linfa xilematica ad una profondità nel suolo nella quale la vite preleva l'acqua. Utilizzando un grafico nel quale sono rappresentati insieme tutti i dati di δD ottenuti dalle diverse matrici si dovrebbe essere in grado di formulare delle ipotesi. Per la profondità di tutti i suoli ci si riferisce al valore medio dell'intervallo di campionamento. La composizione isotopica che si riscontra nella linfa xilematica nel vigneto di Ceroglie sembrerebbe coincidere con quella dell'acqua prelevata dai primi 50 centimetri di suolo, con valori di δD che vanno circa da -34.0 ‰ a -36.0 ‰ per il mese di giugno; e da -29.0 ‰ a circa -31 ‰ per il mese di agosto. Per il mese di settembre si nota che i valori della composizione isotopica delle linfe si riscontano leggermente più in profondità all'incirca attorno 30-60 cm, con un δD attorno a -25.0 ‰.

L'acqua che ritroviamo nel suolo rispecchia la composizione isotopica delle precipitazioni corrispondenti al mese di campionamento per quanto riguarda giugno e al mese precedente per quanto riguarda agosto. Per settembre i valori isotopici delle precipitazioni di agosto si riscontrano a una profondità di 30-60 cm, mentre l'acqua presente a maggiori profondità nel suolo sembra riferirsi a precipitazioni di periodi precedenti

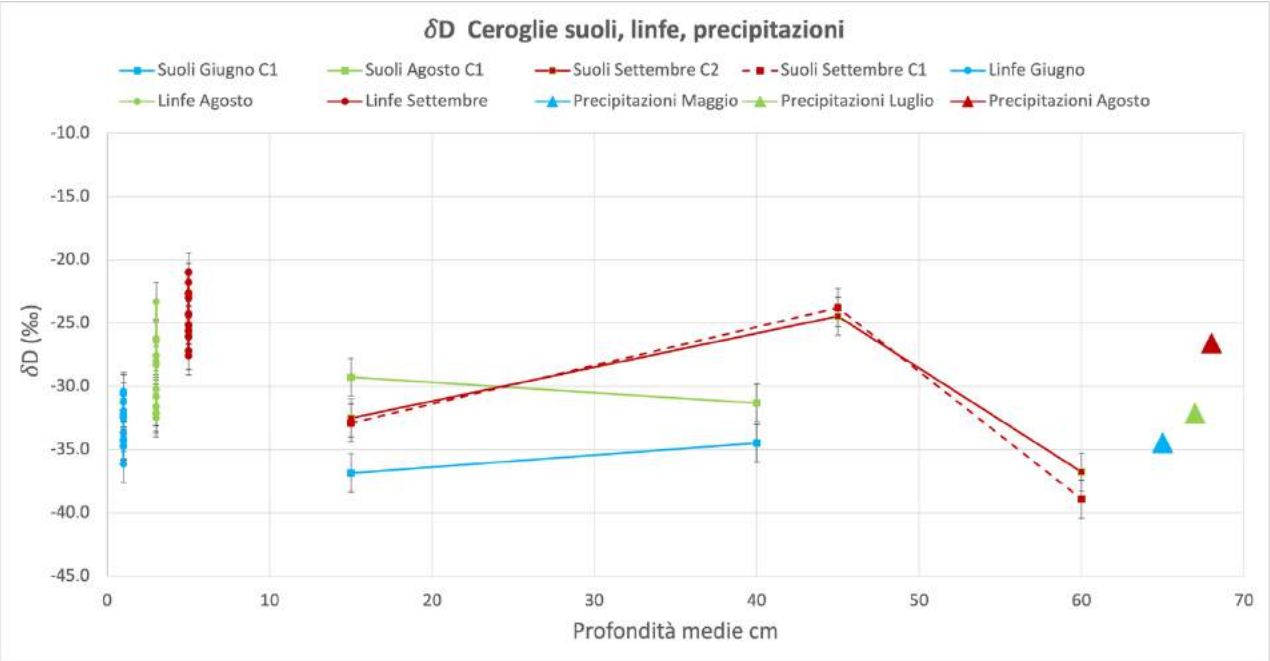


Fig. 58 Dati relativi al δD di linfe, suoli e precipitazioni del sito di Ceroglie.

Nel vigneto di Capriva la linfa xilematica di giugno e agosto presenta valori isotopici comparabili a quella degli strati superficiali del suolo. In questo periodo sembrerebbe quindi che le viti prelevino l'acqua dai suoli in superfice (0-30cm), con valori di δD circa attorno a -30 ‰. In profondità l'acqua nel suolo tende a negativizzarsi con valori mediamente inferiori a -40 ‰ che si riscontrano nelle precipitazioni di aprile.

La linfa di settembre sembrerebbe invece avere la composizione isotopica, nei suoi i valori meno negativi, simile ai primi centimetri di suolo, con δD attorno a -25.0 ‰ nei primi centimetri (0-20 cm) e valori intorno a -30 ‰ dai 40 ai 80 centimetri.

Il valore di δD di circa -15 ‰ delle precipitazioni di maggio non trova riscontro in nessuna profondità; questo potrebbe essere dovuto alla scarsità delle precipitazioni di questo mese, che non sono andate a influenzare minimamente la composizione isotopica dell'acqua presente nel suolo. Per quanto riguarda il mese di giugno, il δD delle precipitazioni rispecchia mediamente i valori che troviamo nei suoli. Per quanto riguarda agosto e settembre i valori di δD delle precipitazioni si ritrovano fino a 60 cm e a 80 cm, rispettivamente. Più in profondità i valori nel suolo negativizzandosi si riferiscono a precipitazioni più "vecchie", come nel caso del sito di Ceroglie.

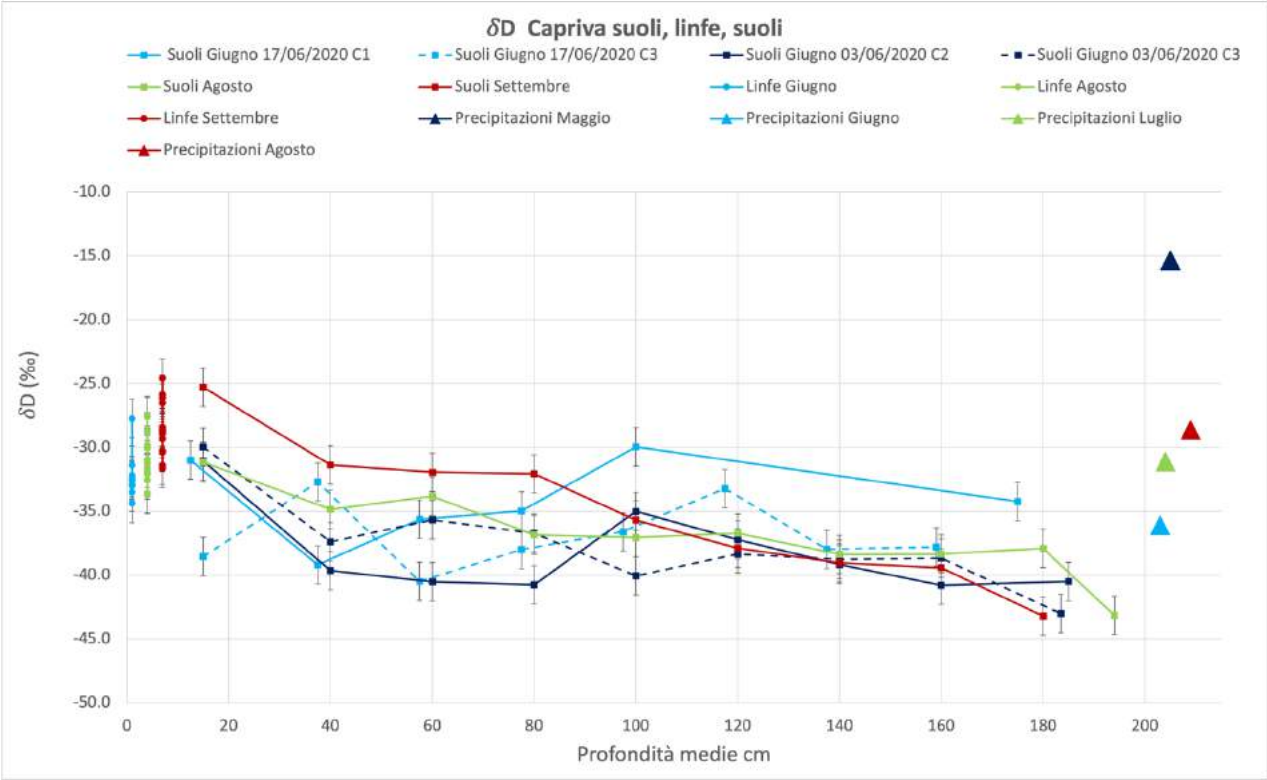


Fig. 59 Dati relati a δD delle matrici linfe, suoli e precipitazioni del sito di Capriva.

Nel vigneto di Precenicco la linfa xilematica presenta valori di δD simili a quelli presenti nei primi 30 centimetri di suolo, con valori vicini a -37.0 ‰, per i mesi di giugno e agosto. Si nota tuttavia che per il mese di settembre la linfa xilematica sembrerebbe avere valori più centrati con la composizione isotopica dei suoli leggermente più in profondità, a circa 40 centimetri, con δD vicino a -35 ‰.

Non si nota sempre una correlazione tra la composizione isotopica delle precipitazioni con quella presente nell'acqua dei suoli; le precipitazioni di maggio e di agosto presentano valori meno negativi rispetto ai suoli campionati in giugno e settembre, mentre le precipitazioni di giugno e luglio sembrano essere più centrate con i valori che riscontriamo nei suoli in superficie nei campionamenti di giugno e agosto, rispettivamente

Si ipotizza che i valori più negativi riscontrati in profondità per quanto riguarda i suoli siano dovuti a possibile acqua rimasta impregnata nel suolo appartenente a periodi più freddi. Più in profondità i valori nel suolo sono più negativi e si riferiscono a precipitazioni precedenti, come riscontrato anche per gli altri due siti. In questo caso, le viti, pur approvvigionandosi relativamente in superficie, utilizzano un'acqua che sembra essere legata, almeno nel caso di settembre, a quella di precipitazioni di luglio e giugno.

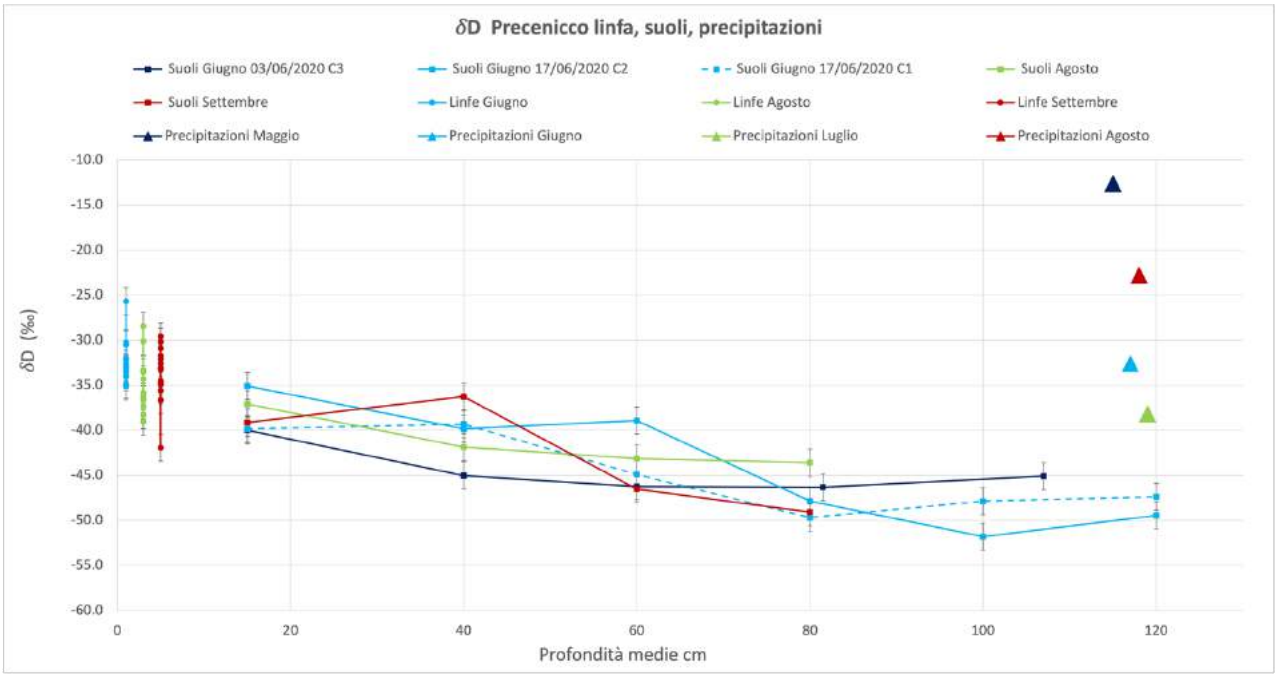


Fig. 60 Dati relati a δD delle matrici linfe, suoli e precipitazioni del sito di Precenicco.

Capitolo 6 Conclusioni

Il presente lavoro contribuisce al progetto Inter-reg *Acquavitis: soluzioni innovative per l'uso efficiente dell'acqua in viticultura transfrontaliera* nella sua fase iniziale e intermedia: lo studio proseguirà infatti come da programma fino all'agosto del 2022.

I dati raccolti, per quanto preliminari, hanno in sé la valenza di contribuire ad evidenziare le eventuali criticità riscontrate in corso d'opera per poter ottimizzare il prosieguo della ricerca.

I valori isotopici ottenuti dai campionamenti realizzati nel corso dell'estate 2020 utilizzando un *Induction module (IM)* accoppiato a uno spettroscopio *CRDS Picarro,* metodologia innovativa e ancora da validare, indicano che l'acqua presente nelle viti sembra essere per lo più di derivazione relativamente superficiale per quanto riguarda i rilievi effettuati nei mesi di giugno e agosto, che hanno visto numerose e abbondanti precipitazioni nelle settimane precedenti. Nel mese di settembre, invece, caratterizzato da minore piovosità nel periodo antecedente ai campionamenti, sebbene in generale si sia trattato di un'estate particolarmente piovosa, le viti sembrano aver attinto l'acqua ad una profondità leggermente maggiore. Per quel che riguarda gli strati più profondi del suolo l'acqua di tutti e tre i vigneti sembra derivare da eventi di precipitazione precedenti al periodo considerato, avendo valori isotopici più negativi, che non trovano corrispondenza in quelli misurati nelle linfe.

Le determinazioni del potenziale idrico dei suoli, condotte dai botanici del Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell'Università di Trieste, suggeriscono che nel periodo esaminato le viti non siano mai state sottoposte a stress idrico (M. Tomasella, comunicazione personale), probabilmente a causa della particolare piovosità, come sopra rilevato, fattore che ha permesso alle piante di prelevare l'acqua dai suoli in modo più immediato.

Nel caso di studio che ha riguardato la grotta carsica della Scheggia non sembra esserci una corrispondenza tra i valori isotopici riscontrati nelle linfe del vigneto di Ceroglie e quelli ottenuti dall'analisi dei suoli prelevati nella grotta sottostante.

Attualmente si stanno svolgendo ulteriori campionamenti dei suoli più frequenti, a cadenza mensile, presso il sito pilota di Ceroglie, accoppiati alla raccolta della pioggia per i singoli eventi di precipitazione (oltre a quella cumulativa mensile), per cercare di comprendere meglio il modello idrico nel corso di un anno intero.

I dati isotopici ottenuti in questa tesi suggeriscono la necessità di validare la nuova metodologia dell'IM con quelle più classiche, anche tramite l'utilizzo di spike test (test con acque di composizione isotopica nota) e ripetizione di alcuni campioni già analizzati. Il progetto *Acquavitis* infatti prevede, nel corso del secondo anno di campionamenti (estate 2021), oltre alla replica dei tre campionamenti nei vigneti sperimentali nel corso della stagione produttiva delle viti e alla raccolta mensile delle precipitazioni, una validazione dei dati isotopici ottenuti nel corso dell'estate 2020. La tecnica IM per i suoli potrebbe essere validata estraendo l'acqua con la tecnica della criogenia sottovuoto e successiva analisi dell'acqua con *spettroscopia CRDS*.

Ringraziamenti

Ringrazio anzitutto la professoressa Barbara Stenni, relatrice, per avermi introdotto al mondo della geochimica isotopica insieme al Dr. Giuliano Dreossi e al Dr. Mauro Masiol per avermi guidato nella stesura della tesi. Si ringrazia l'ARPA FVG- OSMER E GRN per aver fornito i dati meteorologici (http: //www.meteo.fvg.it/). L'Università Ca' Foscari di Venezia per avermi dato la possibilità di lavorare in laboratori innovativi e con strumenti di ultima generazione. Proseguo nel ringraziare mia mamma Sabina e mio papà Diego per aver creduto sempre in me e per avermi sempre appoggiata. Infine, ma non meno importante ringrazio Nikita, il mio fidanzato che ha sempre creduto in me e che mi ha insegnato che la dislessia non deve essere una scusa ma un motivo di sprono per dare sempre il meglio di sé stessi. Un ringraziamento speciale va a lui che ci sarà sempre e comunque.

Bibliografia

Allen, S. T., Kirchner, J. W., Braun, S., Siegwolf, R. T. W., & Goldsmith, G. R. (2019). Seasonal origins of soil water used by trees. *Hydrology and Earth System Sciences*, *23*(2), 1199–1210. https://doi.org/10.5194/hess-23-1199-2019.

Barbara Stenni. (2020). *Materiale didattico corso Geochimica applicata, Unive*.

Berto D., Calace N., Rampazzo F., S. F. (2018). *Isotopi: dalla teoria alla pratica*. Istituto Superiore per la protezione e la ricerca ambientale – ISPRA.

Coplen, T. B. (1996). New guidelines for reporting stable hydrogen, carbon, and oxygen isotope-ratio data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *60*(17), 285. https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00263-3.

Craig, H. (1961). NoIsotopic Variations in Meteoric Waters Title. *Science*, *133*(3465), 1702–1703. https://doi.org/10.1126/science.133.3465.1702.

Craig, H., & Gordon, L. I. (1965). Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere. *Pisa: Consiglio Nazionale Delle Richerche, Laboratorio de Geologia Nucleare*, 9–130.

Criss, R. (1999). Principles of Stable Isotope Distribution. In *Geological Magazine*. Cambridge University Press. https://doi.org/10.1017 / S0016756803257848.

Cucchi, F., Zini, L., & Calligaris, C. (2012). *Il Carso Classico, inquadramento geografico e storico*. 15–22.

Dansgaard, W. (1964). Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, *4*, 436–468.

Gat, J. R. (1996). OXYGEN AND HYDROGEN ISOTOPES IN THE HYDROLOGIC CYCLE. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, *24*, 225–262. https://doi.org/10.1146/annurev.earth.24.1.225.

Gat, J. R., Mook, W. G., & Meijer, A. J. (2001). Environmental isotopes in the hydrological cycle, principles and applications. Volume II: Atmospheric water. *IAEA and UNESCO*, *2*(39), 165–236. http://www.hydrology.nl/images/docs/ihp/Mook_II.pdf.

Hervé-Fernández, P., Oyarzún, C., Brumbt, C., Huygens, D., Bodé, S., Verhoest, N. E. C., & Boeckx, P. (2016). Assessing the 'two water worlds' hypothesis and water sources for native and exotic evergreen species in south-central Chile. *Hydrological Processes*, *30*(23), 4227–4241. https://doi.org/10.1002/hyp.10984.

Hoefs, J. (2015). *Stable Isotope Geochemistry* (7th ed.). Springer International. https://doi.org/10.1007/978-3-319-19716-6.

IPCC. (2018). *Riscaldamento globale di 1,5°C*. https://ipccitalia.cmcc.it/sommario-per-decisori-politici-versione-italiana/.

J. R. Petit, J., White, W. C., Young, N. W., Jouzel, J., & Korotkevich, Y. S. (1991). Deuterium excess in recent Antarctic snow. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *96*(D3), 5113–5122. https://doi.org/10.1029/90JD02232.

Juske, H., Cole, D. R., Polyakov, V. B., & Thomas, D. (2002). Experimental and theoretical study of pressure effects on hydrogen isotope fractionation in the system brucite-water at elevated temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *66*(21), 3769–3788. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00887-6.

Longinelli, A., & Selmo. (2003). Isotopic composition of precipitation in Italy: A first overall map. *Journal of Hydrology*, *270*, 75–88. https://doi.org/10.1016/S0022-1694(02)00281-0.

López-Portillo, J., Ewers, F. W., Méndez-Alonzo, R., López, C. L. P., Angeles, G., Jiménez, A. L. A., Lara-Domínguez, A. L., & Barrera, M. del C. T. (2014). Dynamic control of osmolality and ionic composition of the xylem sap in two mangrove species. *American Journal of Botany*, *101*(6), 1013–1022. https://doi.org/10.3732/ajb.1300435.

Masiol, M., Zannoni, D., Stenni, B., Dreossi, G., Zini, L., Calligaris, C., Karlicek, D., Michelini, M., Flora, O., Cucchi, F., & Treu, F. (2020). Spatial distribution and interannual trends of δ18O, δ2H, and deuterium excess in precipitation across North-Eastern Italy. *Journal of Hydrology*, *May*, 125749. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125749.

Merlivat, L., & Jouzel, J. (1979). Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *84*(C8), 5029–5033. https://doi.org/https://doi.org/10.1029/JC084iC08p05029.

Merlivat, L., & Jouzel, J. (1984). Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *84*(C8), 5029–5033. https://doi.org/10.1029/JC084iC08p05029.

Moser, H., & Stichler, W. (1975). Deuterium and oxygen-18 contents as an index of the properties of snow covers. *International Association of Hydrological Sciences Publication*, *144*, 122–135.

Nardini, A., Casolo, V., Dal Borgo, A., Savi, T., Stenni, B., Bertoncin, P., Zini, L., & Mcdowell, N. G. (2016). Rooting depth, water relations and non-structural carbohydrate dynamics in three woody angiosperms differentially affected by an extreme summer drought. *Plant Cell and Environment*, *39*(3), 618–627. https://doi.org/10.1111/pce.12646.

Orlowski, N., Pratt, D. L., & McDonnell, J. J. (2016). Intercomparison of soil pore water extraction methods for stable isotope analysis. *Hydrological Processes*, *30*(19), 3434–3449. https://doi.org/10.1002/hyp.10870.

R. Gonfiantini. (1978). Standards for stable isotope measurements in natural compounds. *Nature*, *271*(09 February 1978), 534–536. https://doi.org/10.1038/271534a0.

Rozanski, K., Araguás-Araguás, L., & Gonfiantini, R. (1993). *Isotopic Patterns in Modern Global Precipitation*. *January*, 1–36. https://doi.org/10.1029/gm078p0001.

Schürch, M., Kozel, R., Schotterer, U., Tripet, J.-P. (2003). Observation of isotopes in the water cycle– the Swiss National Network (NISOT),. *Environ. Geol*, *45*, 1–11. https://doi.org/10.1007/s00254- 003-0843-9.

Sharp, Z. (2017). *Principles of Stable Isotope Geochemistry* (2nd ed.).

Spano, D., Mereu, V., Bacciu, V., Marras, S., Trabucco, A., Adinolf, M., Barbato, G., Bosello, F., Breil, M., Chiriacò, M. V, Coppini, G., Essenfelder, A., Galluccio, G., Lovato, T., Marzi, S., Masina, S., Mercogliano, P., Mysiak, J., Noce, S., … Zavatarelli, M. (2020). *I cambiamenti climatici in Italia: Evidenze, Vulnerabilità e Impatti*. https://doi.org/10.25424/CMCC/ANALISI_DEL_RISCHIO.

van Trigt, R. (2002). *Laser Spectrometry for Stable Isotope Analysis of Water - Biomedical and Paleoclimatological Applications*.

Vreca, P., Brencic, M., & Leis, A. (2007). Comparison of monthly and daily isotopic composition of precipitation in the coastal area of Slovenia. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, *43*(4), 307–321. https://doi.org/10.1080/10256010701702739.

Zini, L., Calligaris, C., Treu, F., Zavagno, E., Iervolino, D., & Lippi, F. (2013). *Groundwater sustainability in the Friuli Plain*. *July 2014*, 41–54. https://doi.org/10.4409/Am-058-13-0051.

Sitografia

EnvironmentalChemistry.com, ultimo accesso 07/05/2020

www.acquavitis.eu, ultimo accesso 15/05/2020

https://vitisdb.it/, ultimo accesso 20/05/2020

https:/www.agraria.org/, ultimo accesso 30/05/2020

https://www.osmer.fvg.it/, ultimo accesso 1/06/2020

Appendici

Appendice 1

Calcari e calcari marnosi detritici di scarpata (cretacico)
Calcari e calcari marnosi pelagici (Paleogene-Cretacico superiore)
Calcari e calcari marnosi, con selce e detritici di scarpata (Giurassico)
Calcari e dolomie (Cambriano)
Calcari e marne metamorfosati in scisti associati con radiolariti (Giurassico)
Calcari e talvolta dolomie neritici e di piattaforma (Giurassico)
Calcari ed argilloscisti (Devoniano)
Calcari micritici e micriti argillose di piattaforma (Cretacico-Giurassico superiore)
Calcari micritici e micriti argillose pelagiche (Cretacico-Giurassico superiore)
Calcari neritici e di piattaforma (Paleogene-Cretacico superiore)
Calcari neritici e di piattaforma (Triassico medio)
Calcari organogeni e biodetritici neritici e di piattaforma (Cretacico superiore)
Calcari organogeni e biodetritici neritici e di piattaforma (Cretacico)
Calcari organogeni neritici e di piattaforma (Devoniano)
Calcari organogeni, calcareniti (Miocene medio-inferiore)
Calcari, calcari marnosi e argille marnose pelagici (Triassico superiore)
Calcari, calcari marnosi e marne, selciferi, pelagici (Giurassico)
Complessi caotici di varie eta'
Conglomerati e arenarie, anche litorali, calcari lagunari (Paleogene)
Conglomerati e brecce (Giurassico)
Conglomerati ed arenarie (Triassico inferiore)
Conglomerati, arenarie ed argille prevalentemente lacustri (Miocene superiore)
Daciti e latiandesiti (lave e piroclastiti) (ciclo permo-carbonifero)
Depositi clastici conglomeratico-arenacei (Triassico superiore-medio)
Depositi clastici talvolta con marne (Permiano)
Depositi eolici (Olocene, Pleistocenici pro-parte)
Depositi glaciali (Pleistocene)
Depositi lacustri e fluviolacustri (Pleistocene e Pliocene)
Detriti, alluvioni terrazzate, fluviolacustri e fluvioglaciali (Pleistocene)
Detriti, depositi alluvionali e fluviolacustri, spiagge attuali (Olocene)
Dioriti (ciclo triassico)
Dolomie cristalline neritiche e di piattaforma (Triassico superiore)
Dolomie neritiche e di piattaforma (Giurassico)
Dolomie neritiche e di piattaforma (Triassico medio)

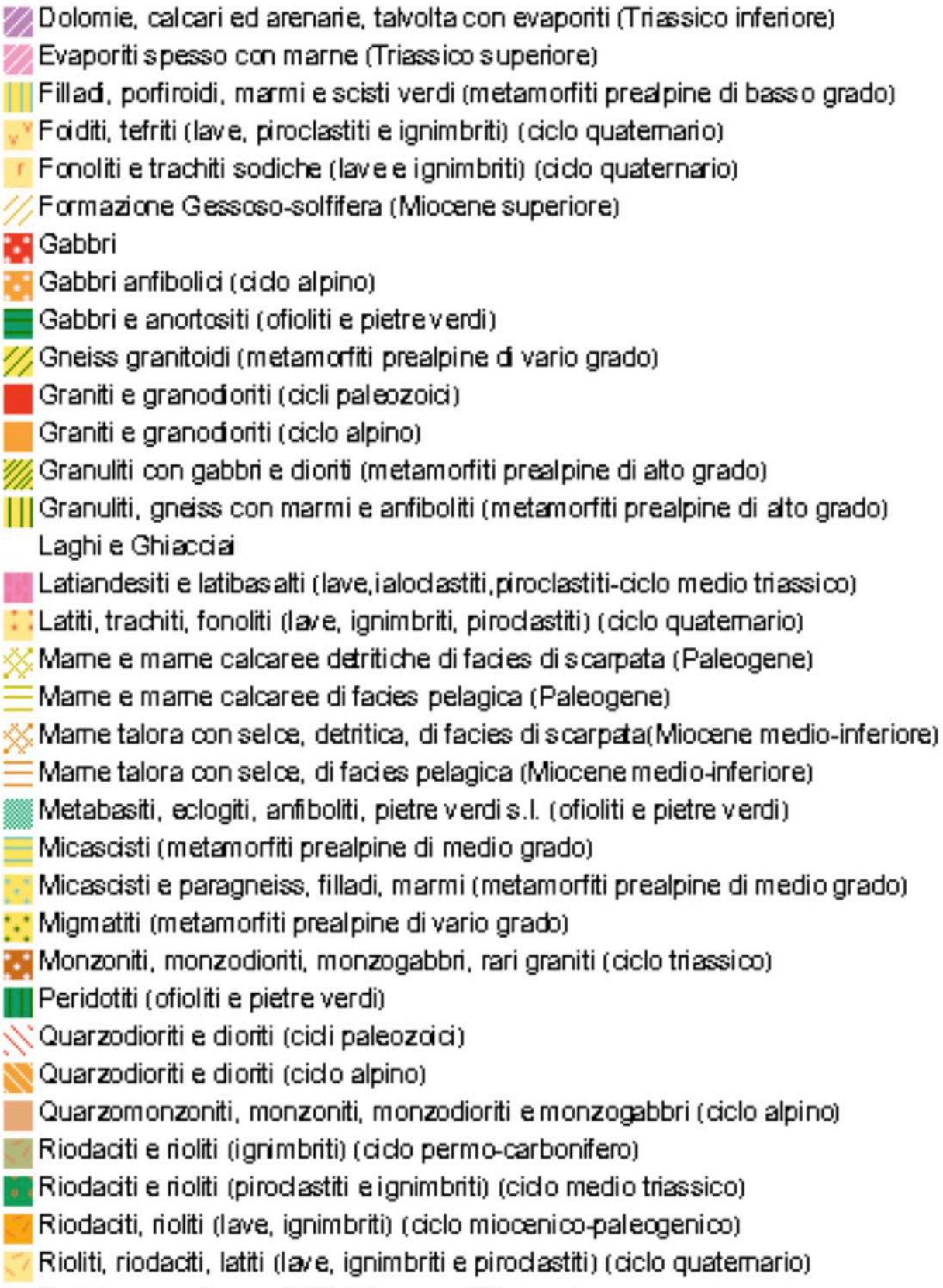

Dolomie, calcari ed arenarie, talvolta con evaporiti (Triassico inferiore)
Evaporiti spesso con marne (Triassico superiore)
Filladi, porfiroidi, marmi e scisti verdi (metamorfiti prealpine di basso grado)
Foiditi, tefriti (lave, piroclastiti e ignimbriti) (ciclo quaternario)
Fonoliti e trachiti sodiche (lave e ignimbriti) (ciclo quaternario)
Formazione Gessoso-solfifera (Miocene superiore)
Gabbri
Gabbri anfibolici (ciclo alpino)
Gabbri e anortositi (ofioliti e pietre verdi)
Gneiss granitoidi (metamorfiti prealpine di vario grado)
Graniti e granodioriti (cicli paleozoici)
Graniti e granodioriti (ciclo alpino)
Granuliti con gabbri e dioriti (metamorfiti prealpine di alto grado)
Granuliti, gneiss con marmi e anfiboliti (metamorfiti prealpine di alto grado)
Laghi e Ghiacciai
Latiandesiti e latibasalti (lave,ialoclastiti,piroclastiti-ciclo medio triassico)
Latiti, trachiti, fonoliti (lave, ignimbriti, piroclastiti) (ciclo quaternario)
Marne e marne calcaree detritiche di facies di scarpata (Paleogene)
Marne e marne calcaree di facies pelagica (Paleogene)
Marne talora con selce, detritica, di facies di scarpata(Miocene medio-inferiore)
Marne talora con selce, di facies pelagica (Miocene medio-inferiore)
Metabasiti, eclogiti, anfiboliti, pietre verdi s.l. (ofioliti e pietre verdi)
Micascisti (metamorfiti prealpine di medio grado)
Micascisti e paragneiss, filladi, marmi (metamorfiti prealpine di medio grado)
Migmatiti (metamorfiti prealpine di vario grado)
Monzoniti, monzodioriti, monzogabbri, rari graniti (ciclo triassico)
Peridotiti (ofioliti e pietre verdi)
Quarzodioriti e dioriti (cicli paleozoici)
Quarzodioriti e dioriti (ciclo alpino)
Quarzomonzoniti, monzoniti, monzodioriti e monzogabbri (ciclo alpino)
Riodaciti e rioliti (ignimbriti) (ciclo permo-carbonifero)
Riodaciti e rioliti (piroclastiti e ignimbriti) (ciclo medio triassico)
Riodaciti, rioliti (lave, ignimbriti) (ciclo miocenico-paleogenico)
Rioliti, riodaciti, latiti (lave, ignimbriti e piroclastiti) (ciclo quaternario)

Fig. S1 Legenda carta gelogica Friuli-Venezia Giulia.

Appendice 2

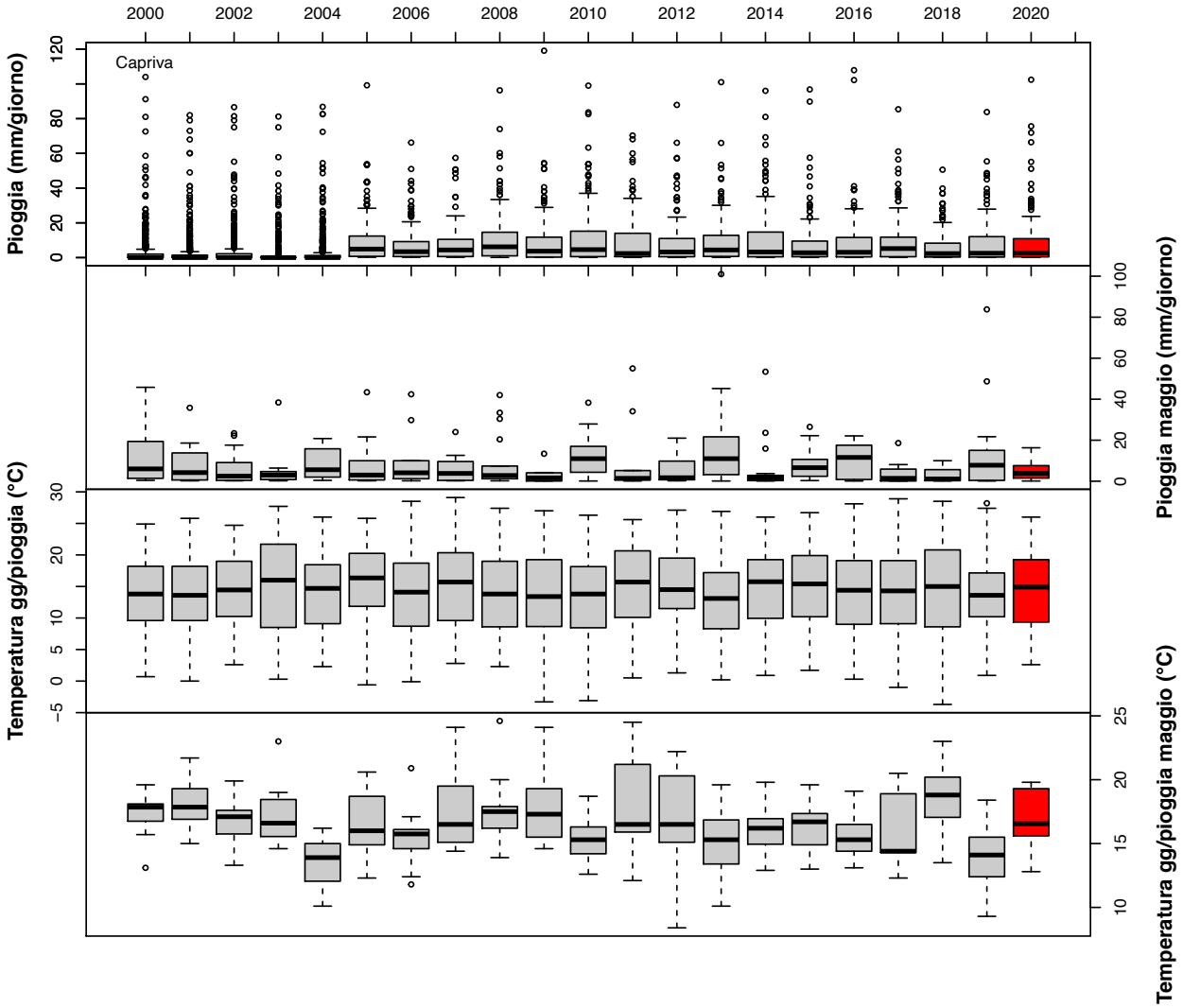


Fig. S2 Box plot di temperatura e precipitazioni del sito di Capriva nel mese di maggio dal 2000 al 2020.

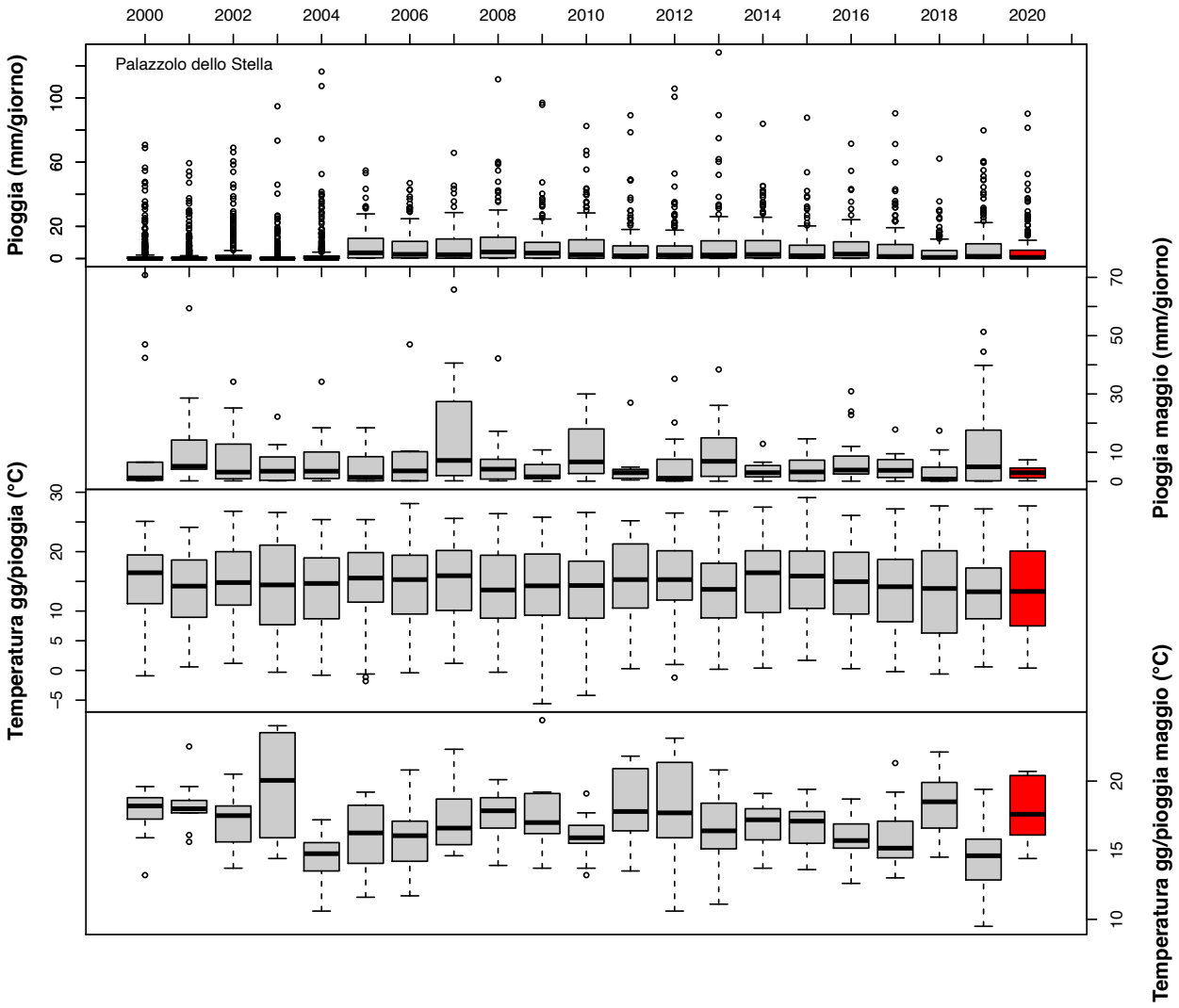


Fig. S3 Boxplot di temperatura e pioggia del sito di Palazzolo dello Stella (per il sito di Precenicco) nel mese di maggio dal 2000 al 2020.

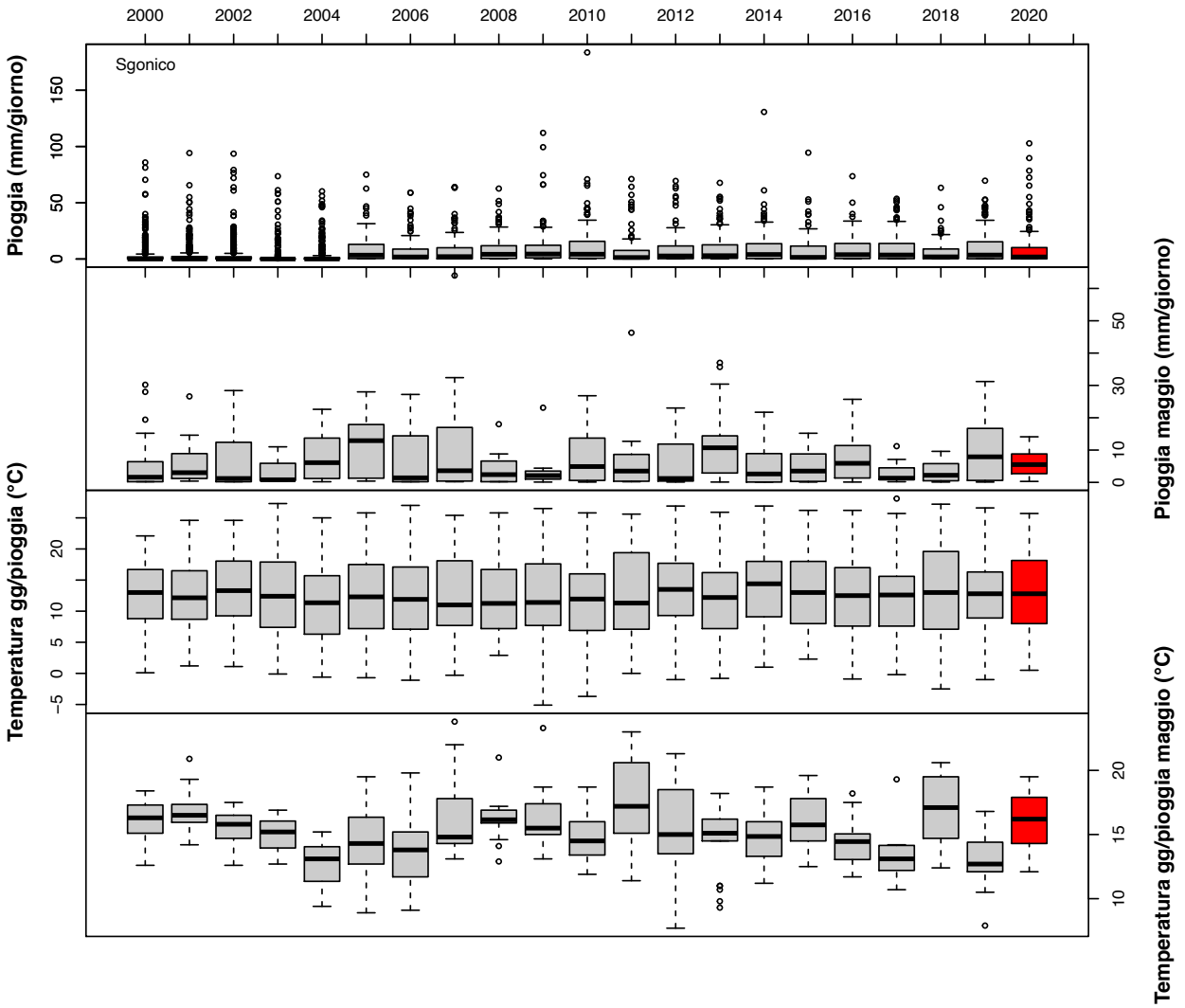


Fig. S4 Box plot di temperatura e precipitazioni del sito di Sgonico (per il sito di Ceroglie) nel mese di maggio dal 2000 al 2020.

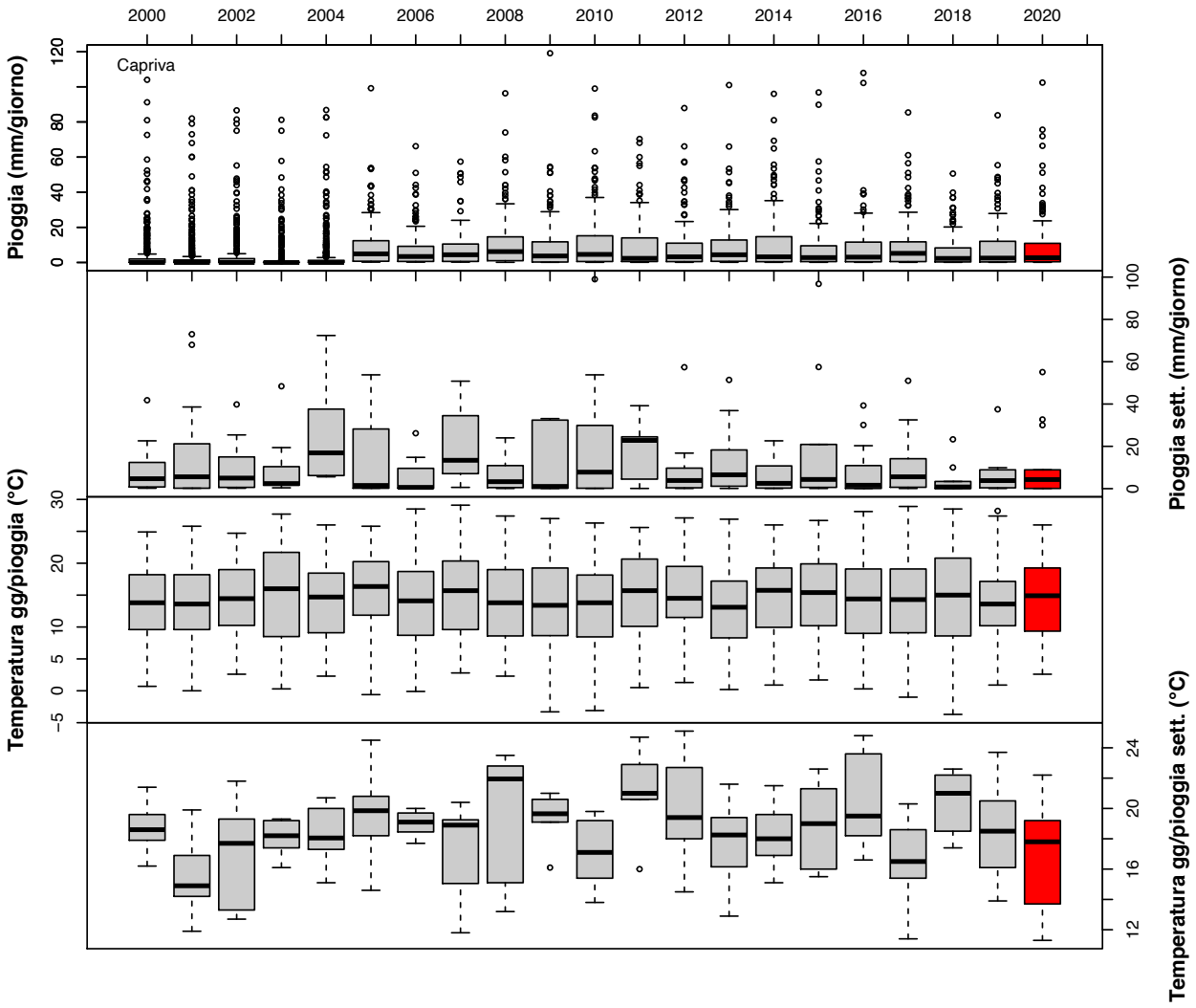


Fig. S5 Box plot di temperatura e precipitazioni del sito di Capriva nel mese di settembre dal 2000 al 2020.

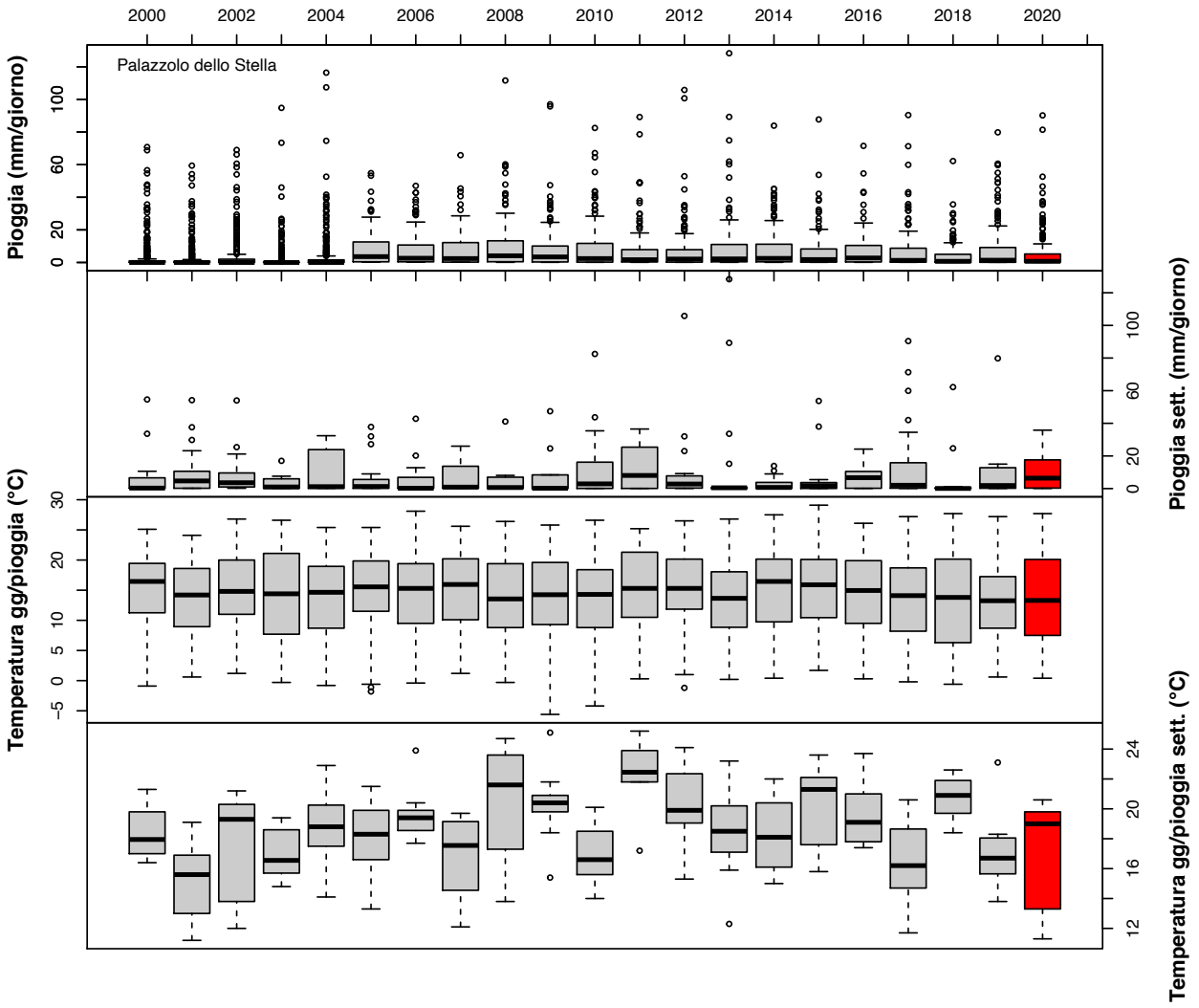


Fig. S6 Box plot di temperatura e precipitazioni del sito di Palazzolo dello Stella (per il sito di Precenicco) nel mese di settembre dal 2000 al 2020.

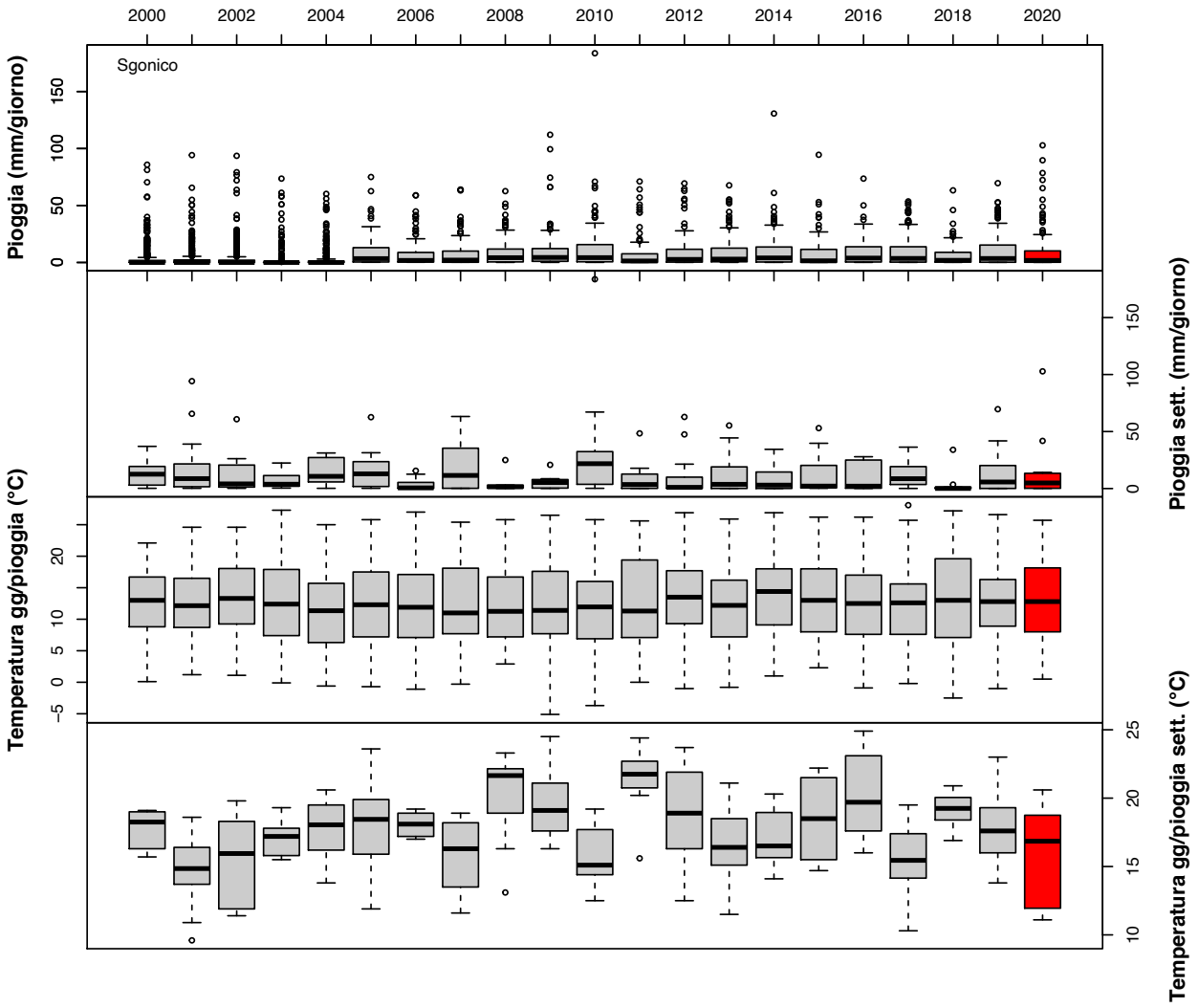


Fig. S7 Box plot di temperatura e precipitazioni del sito di Sgonico (per il sito di Ceroglie) nel mese di maggio dal 2000 al 2020.

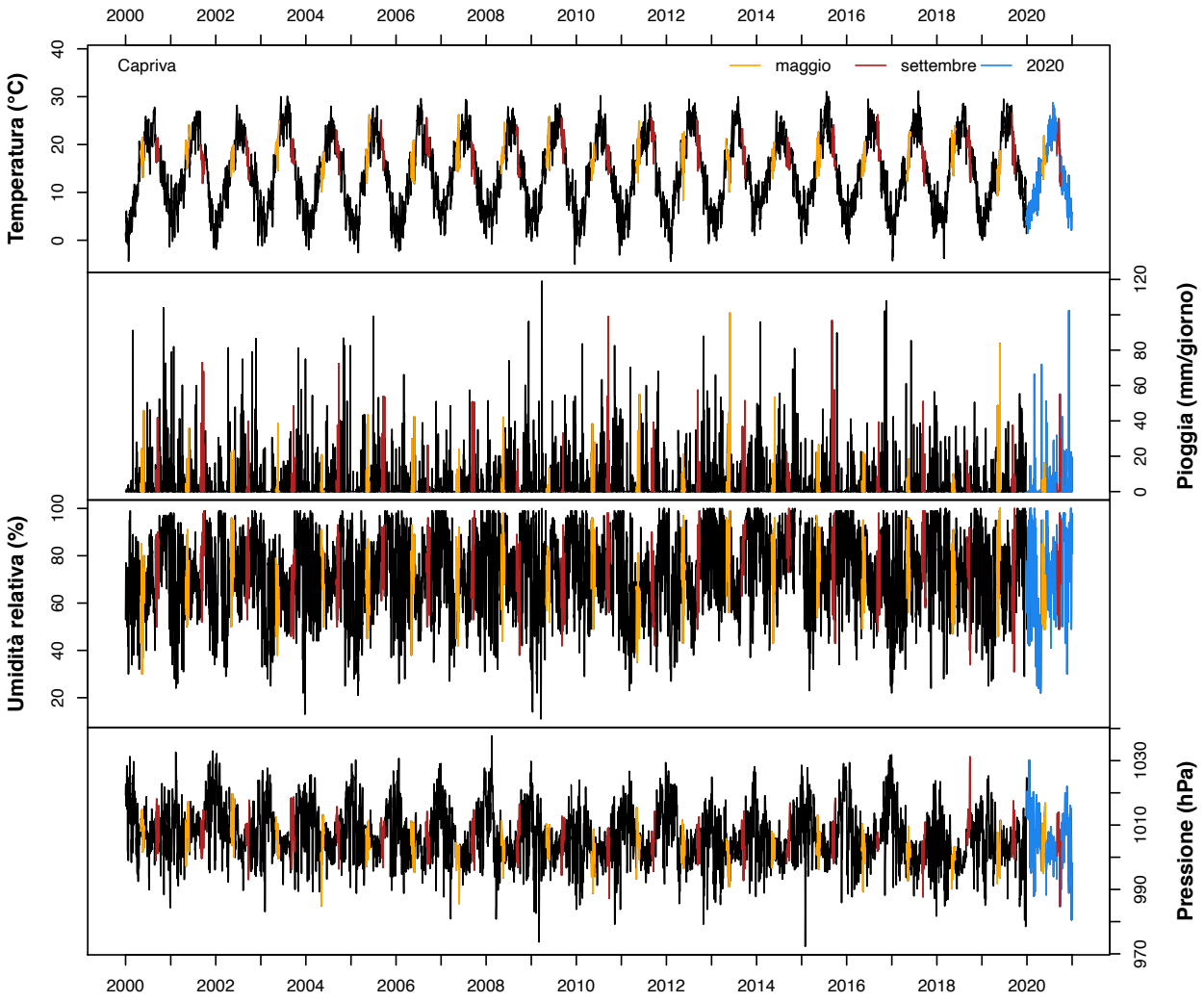


Fig. S8 Time series del sito di Capriva di temperatura, pioggia, umidità relativa e pressione giornalieri; in blu l'anno di riferimento per questo studio (2020).

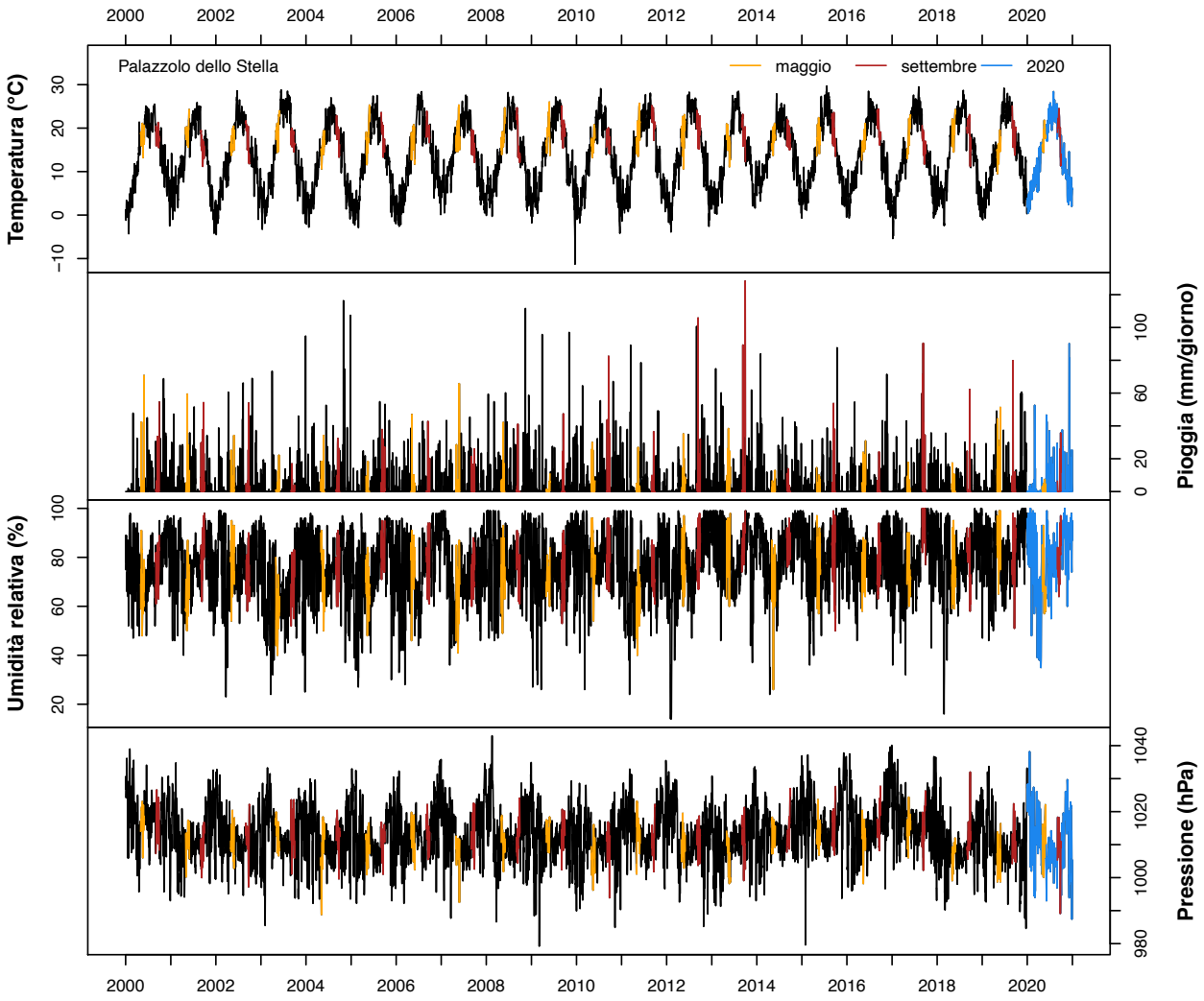


Fig. S9 Time series del sito di Palazzolo dello Stella (per il sito di Precenicco) di temperatura, pioggia, umidità relativa e pressione giornalieri; in blu l'anno di riferimento per questo studio (2020).

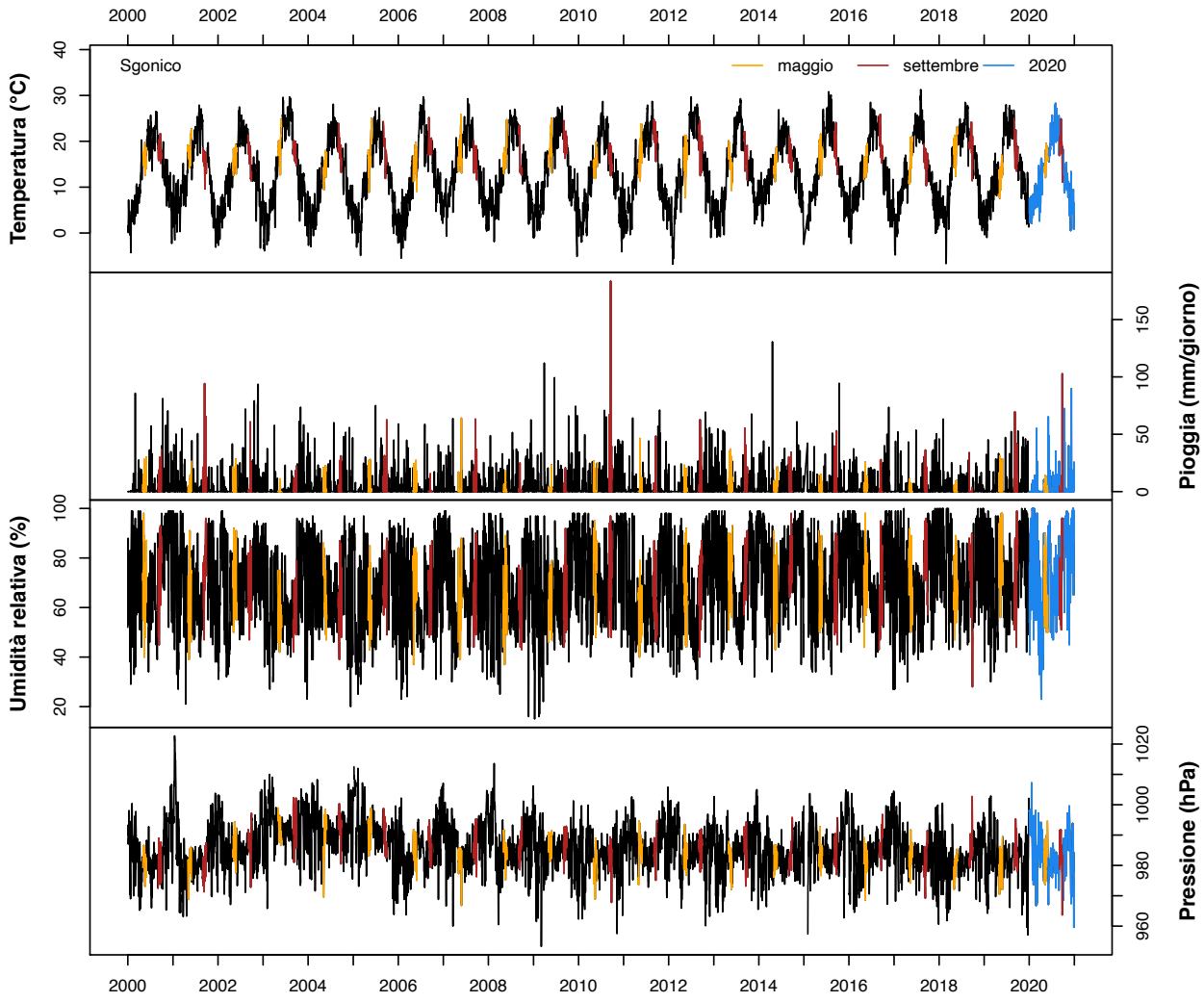


Fig. S10 Time series del sito di Sgonico (per il sito di Ceroglie) di temperatura, pioggia, umidità relativa e pressione giornalieri; in blu l'anno di riferimento per questo studio (2020).

Appendice 3

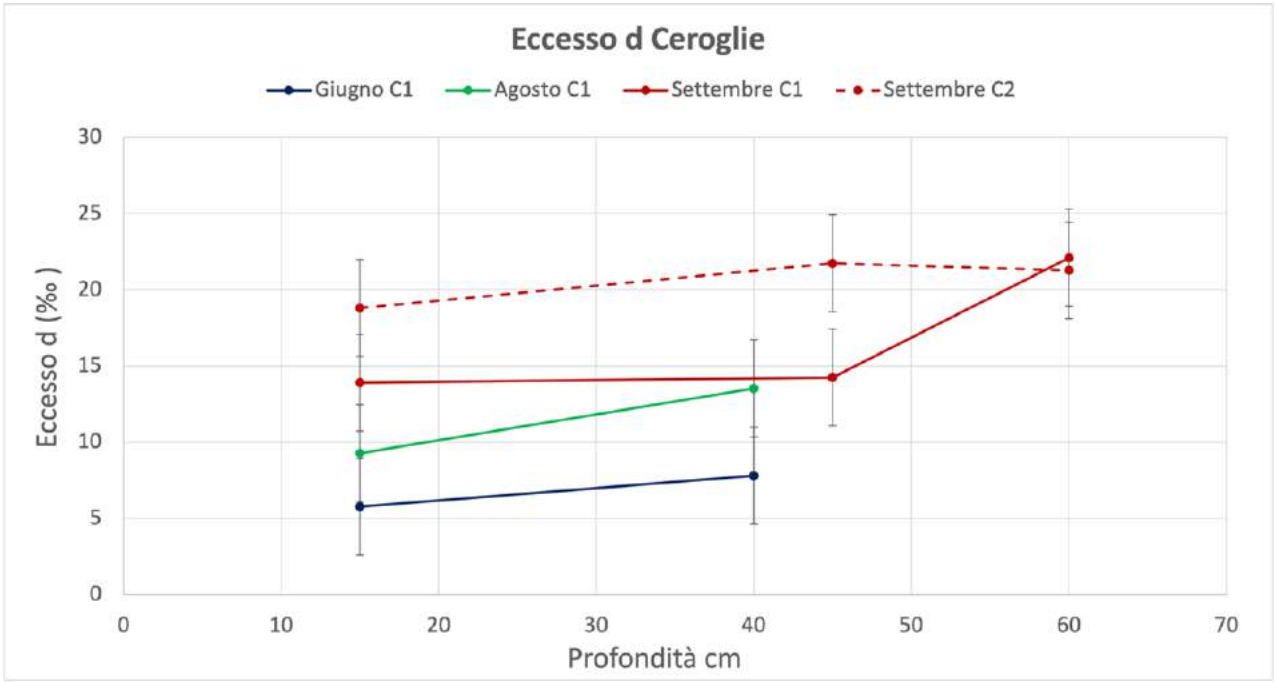


Fig. S11 Eccesso deuterio per il sito di Ceroglie, matrice suolo.

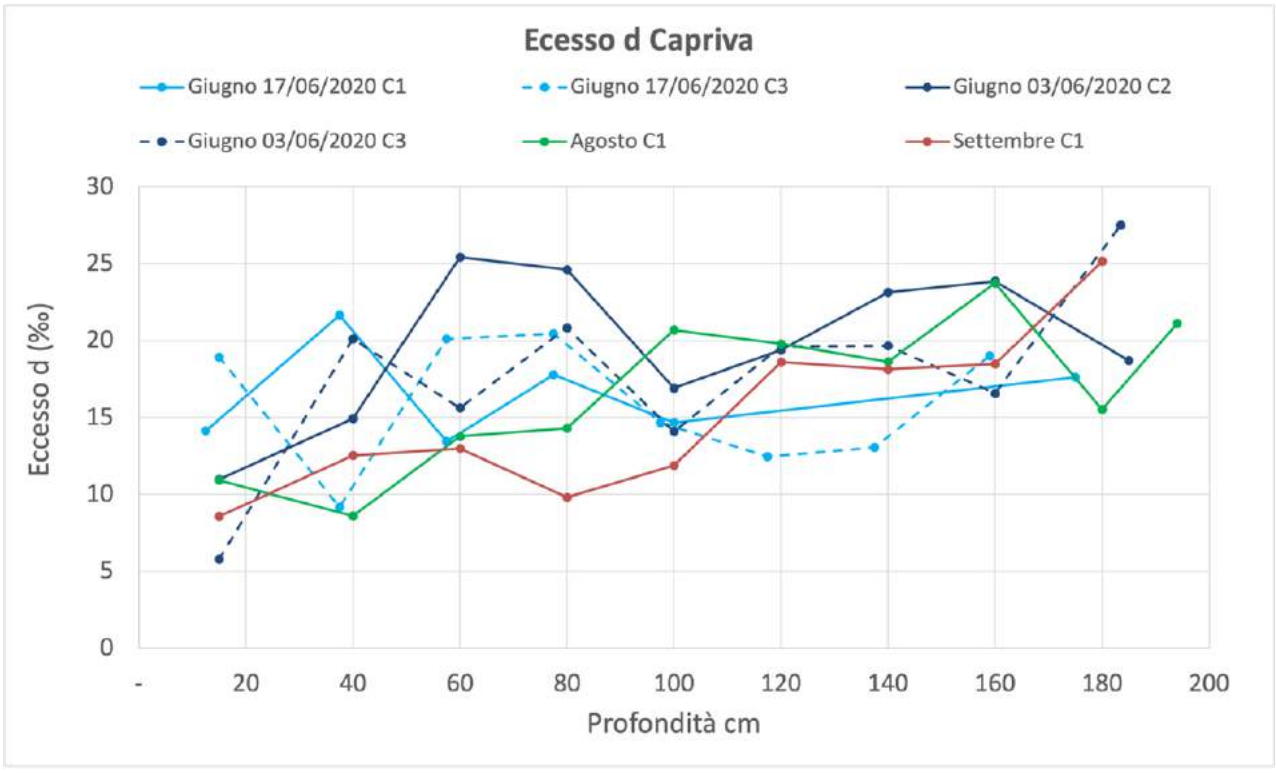


Fig. S12 Eccesso deuterio per il sito di Capriva, matrice suolo.

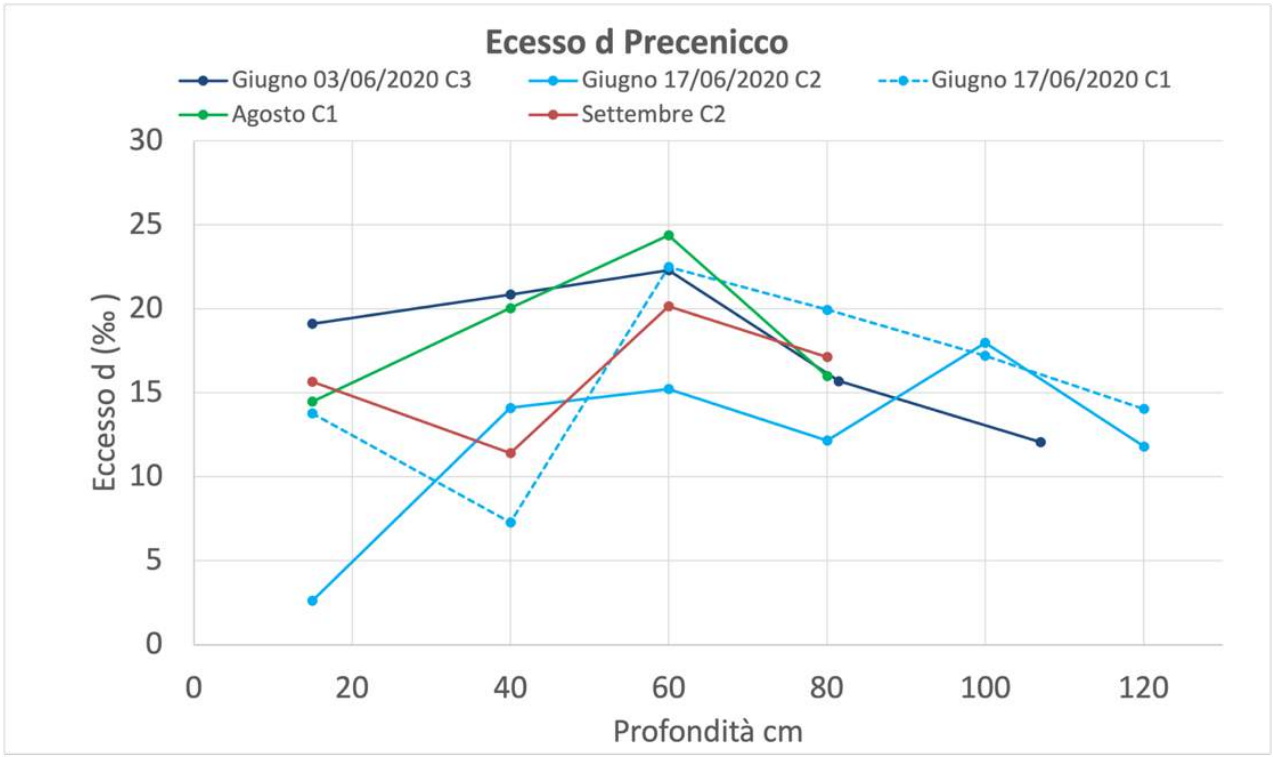


Fig. S13 Eccesso deuterio per il sito di Precenicco, matrice suolo.

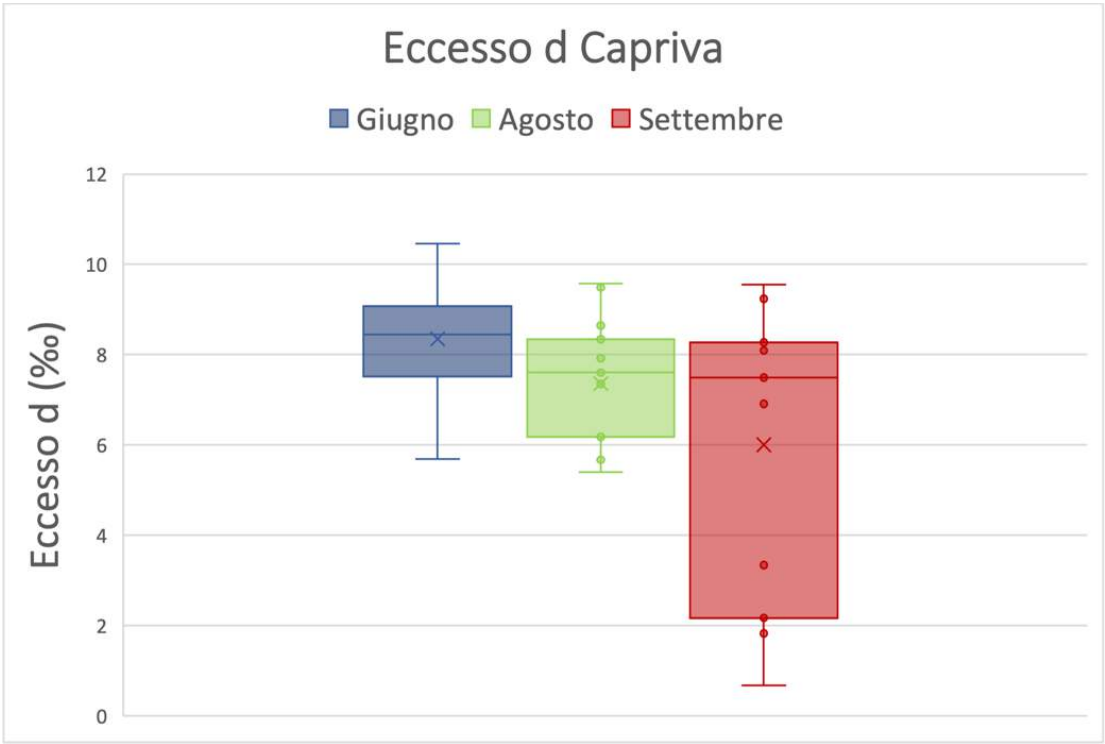


Fig. S14 Eccesso d per il sito di Capriva, matrice linfe.

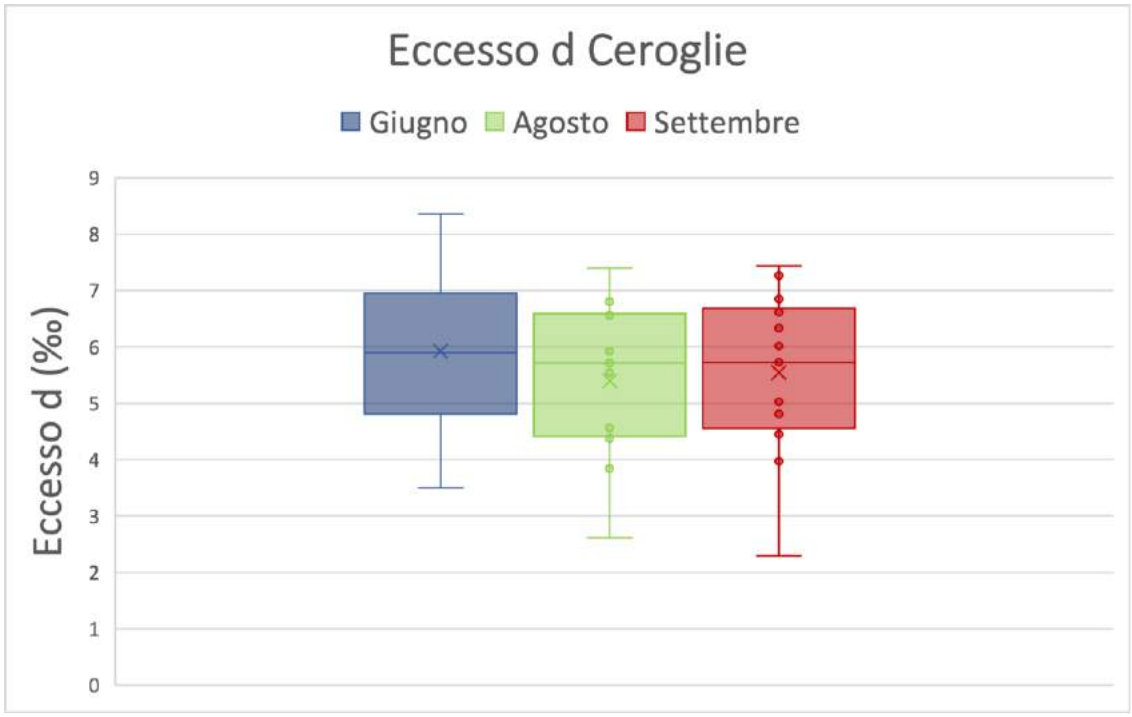


Fig. S15 Eccesso d per il sito di Ceroglie, matrice linfe.

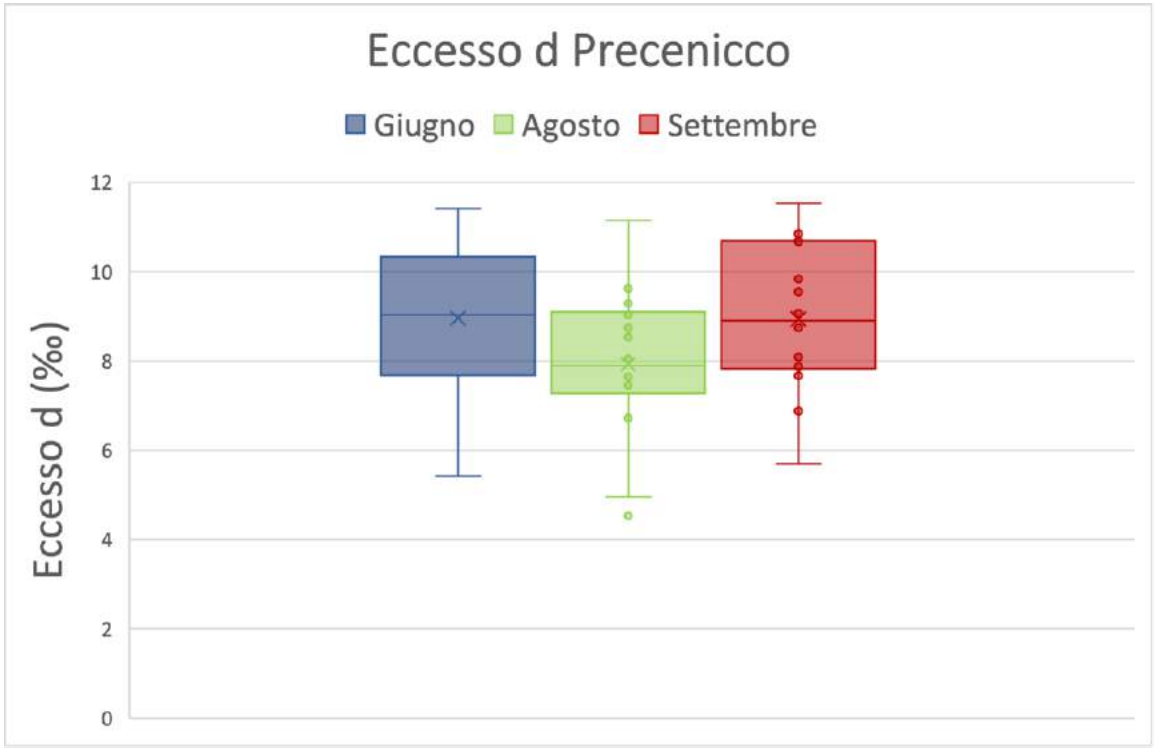


Fig. S16 Eccesso d per il sito di Precenicco, matrice linfe.

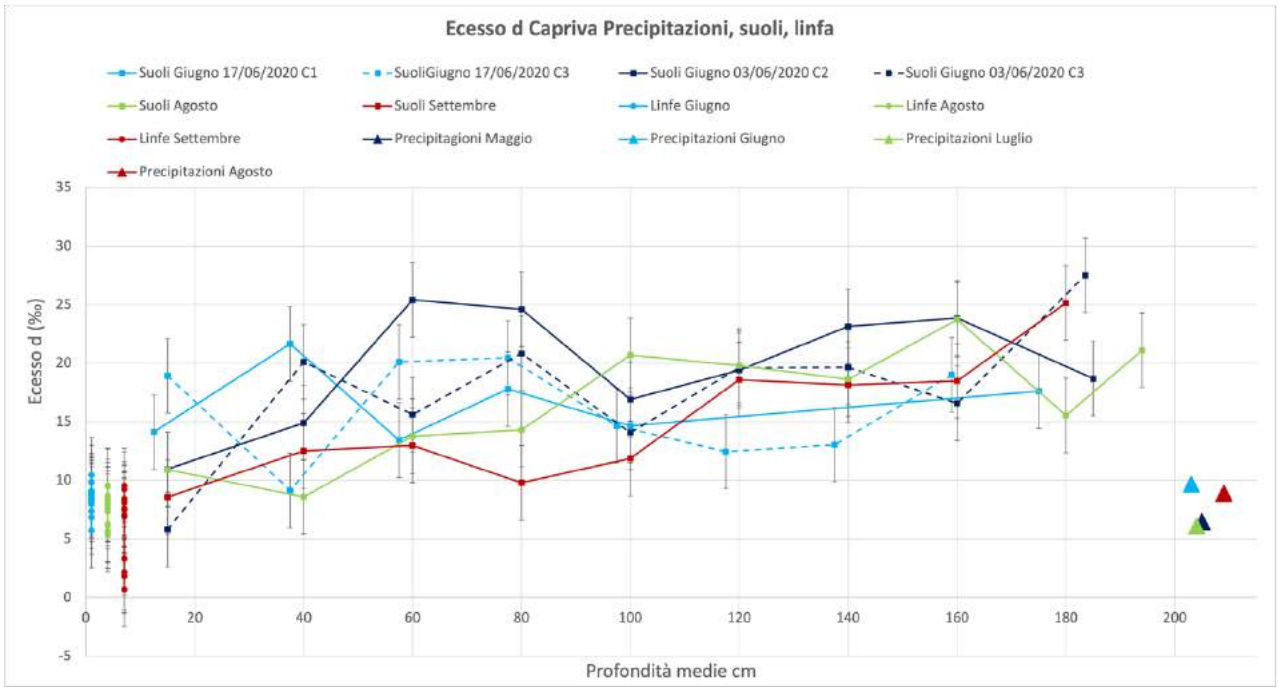


Fig. S17 Eccesso deuterio per il sito di Capriva, matrici linfe, suoli e precipitazioni.

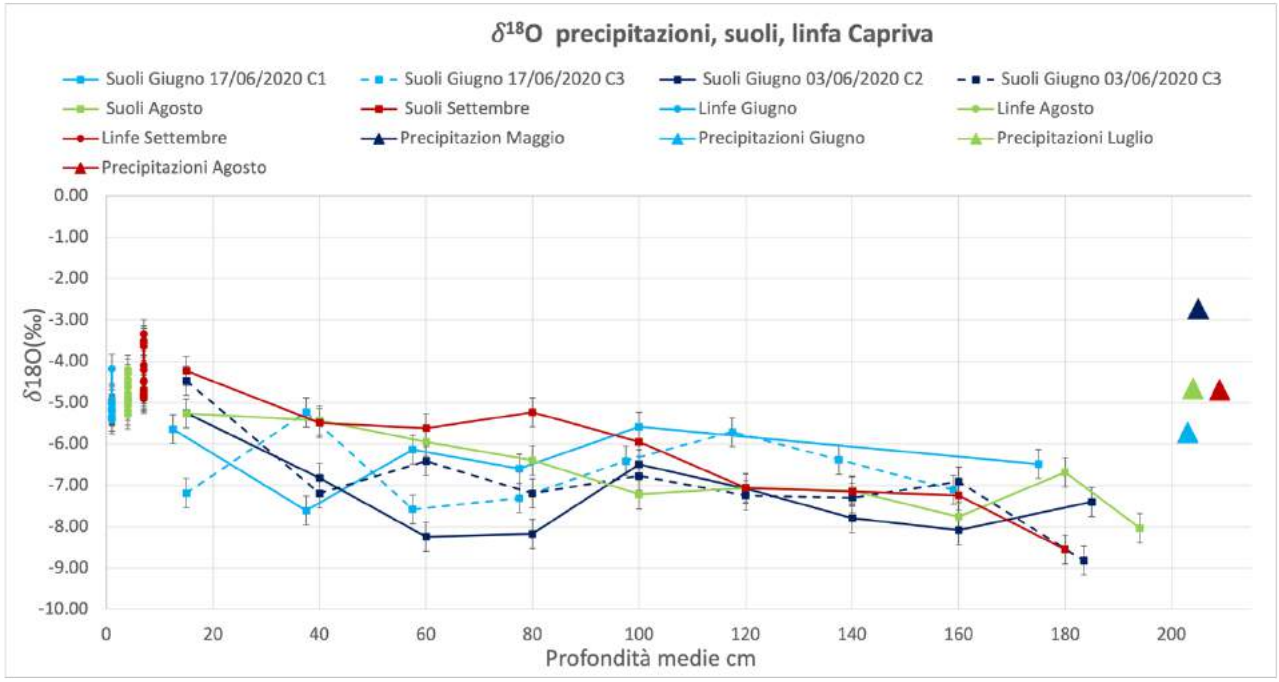


Fig. S18 $\delta^{18}O$ per il sito di Capriva, matrici linfe, suoli e precipitazioni.

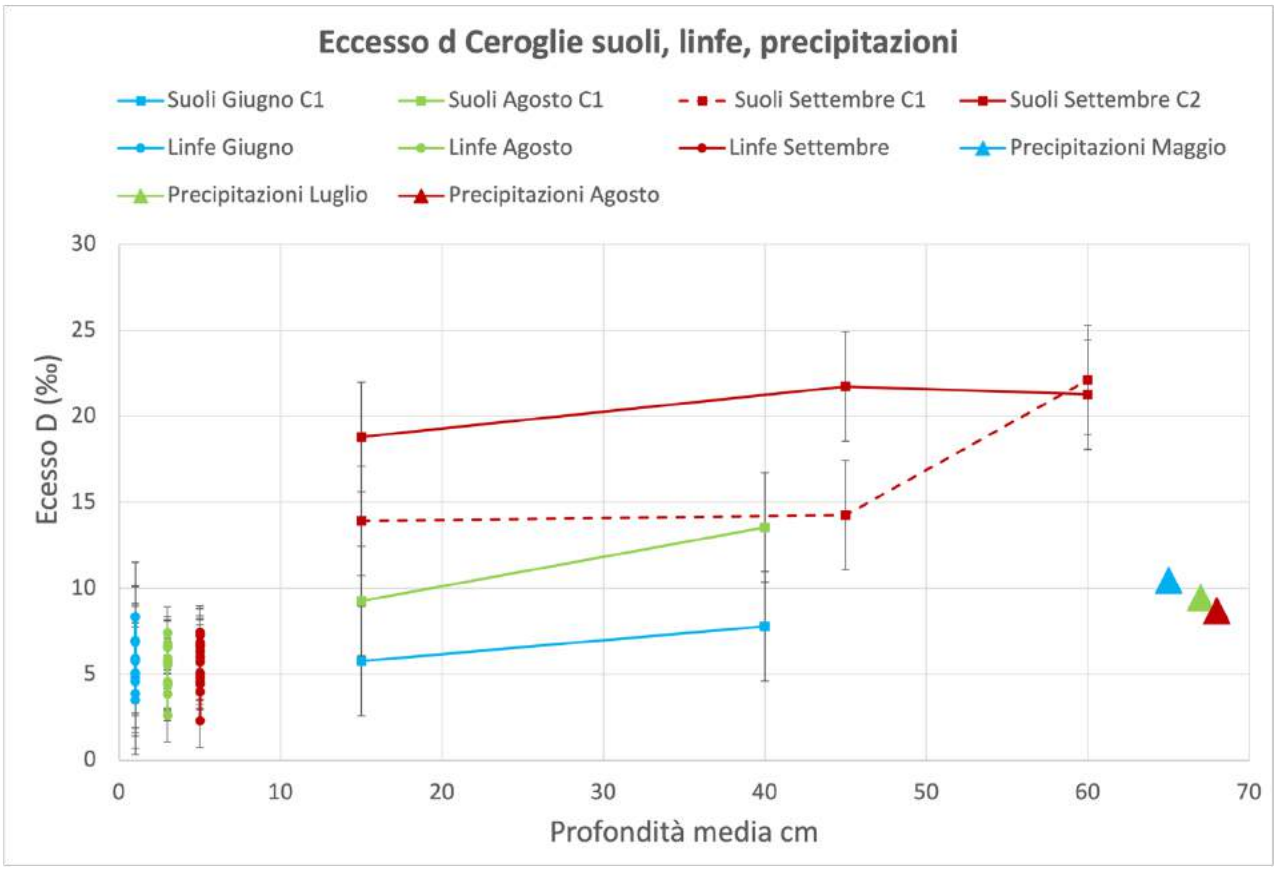


Fig. S19 Eccesso d per il sito di Ceroglie, matrici linfe, suoli e precipitazioni.

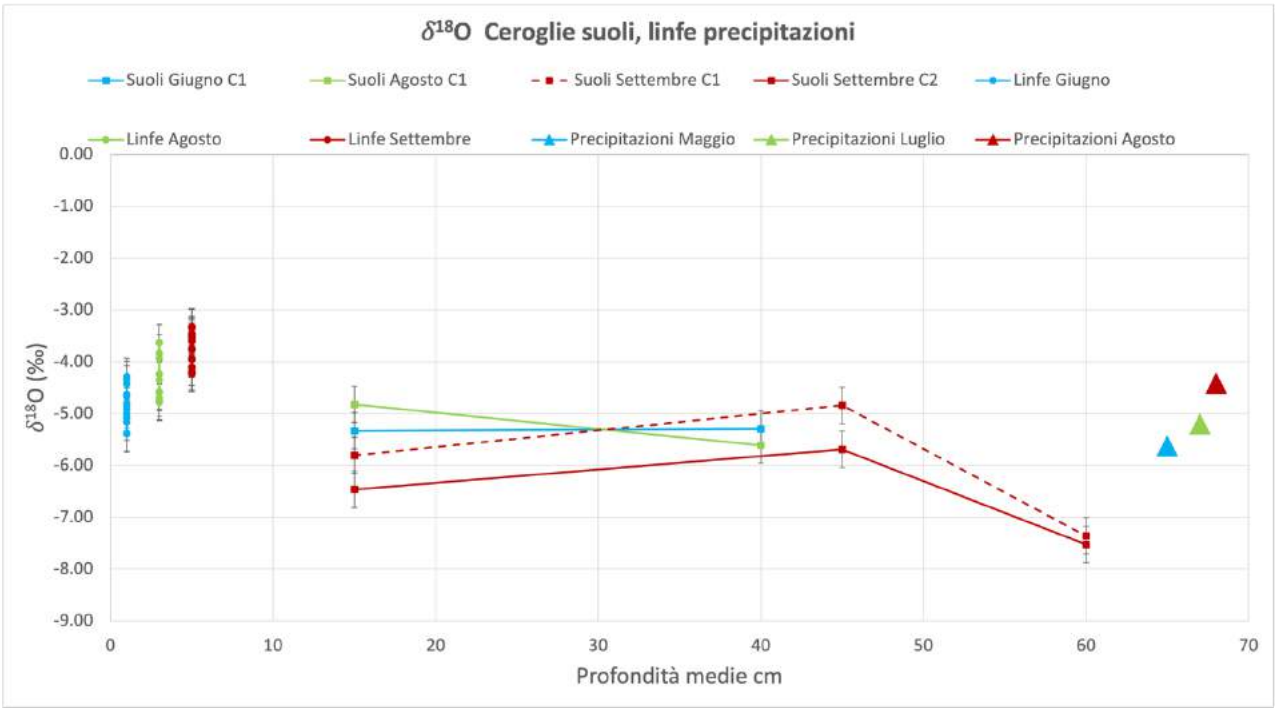


Fig. S20 $\delta^{18}O$ per il sito di Ceroglie, matrici linfe, suoli e precipitazioni.

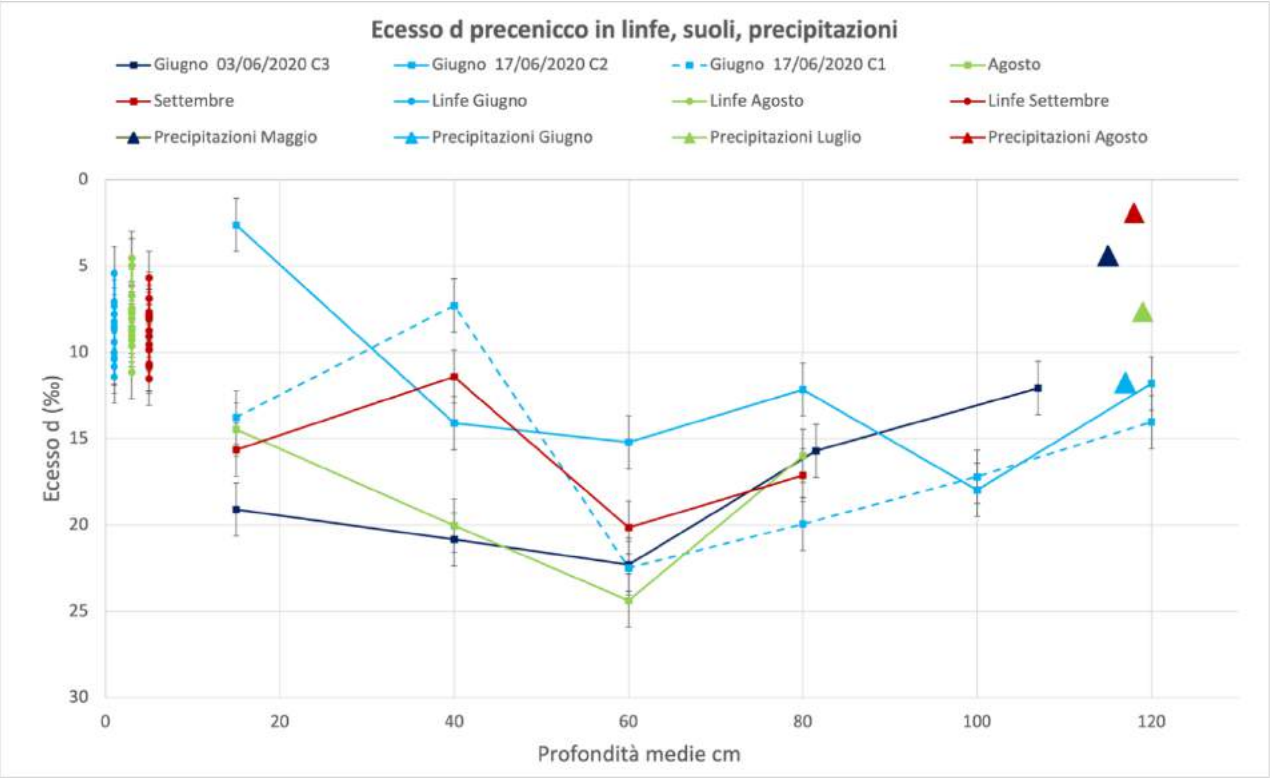


Fig. S21 Eccesso d per il sito di Ceroglie, matrici linfe, suoli e precipitazioni.

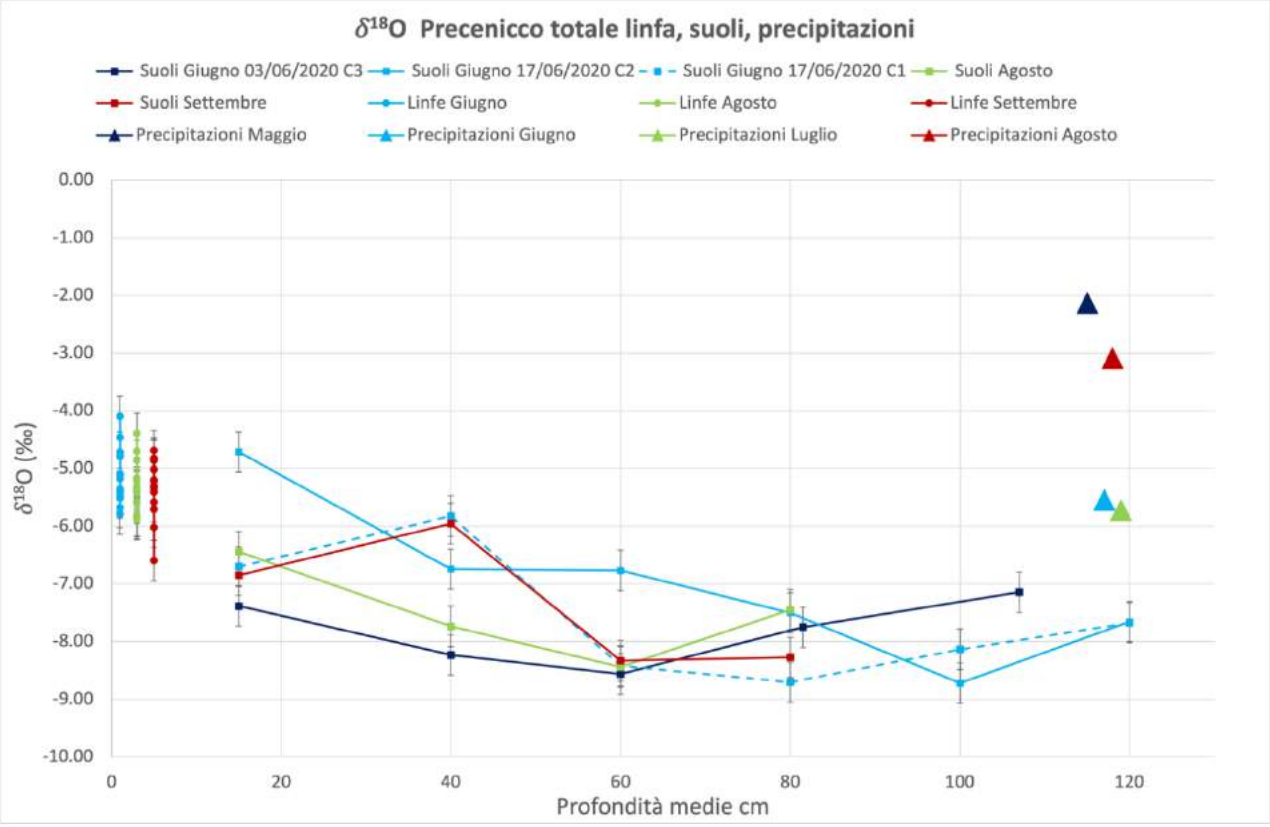


Fig. S22 $\delta^{18}O$ per il sito di Precenicco, matrici linfe, suoli e precipitazioni.