

## LA COMPOSIZIONE ISOTOPICA DELLE PRECIPITAZIONI

ROBERTO GONFIANTINI

International Atomic Energy Agency, P.O. Box 100, 1400 Vienna (Austria)

**RIASSUNTO.** — Vengono descritte le variazioni nel tempo e nello spazio della composizione isotopica delle precipitazioni (trizio, deuterio, ossigeno-18) sulla base dei risultati ottenuti sui campioni mensili raccolti dalla rete di stazioni organizzata e gestita dall'Agenzia Internazionale per l'Energia Atomica e dall'Organizzazione Meteorologica Mondiale, che è in funzione ormai da più di un ventennio.

**ABSTRACT.** — The variations in time and in space of the isotopic composition of precipitation (tritium, deuterium and oxygen-18) are discussed. The background data have been obtained on the monthly precipitation samples collected at the stations of the network jointly organised by the International Atomic Energy Agency and the World Meteorological Organisation, which now is in operation since more than 20 years.

### 1. Introduzione

La rete di stazioni per la raccolta dei campioni mensili di precipitazione per le determinazioni di composizione isotopica, organizzata e gestita in collaborazione dall'Agenzia Internazionale per l'Energia Atomica e dall'Organizzazione Meteorologica Mondiale, ha cominciato a funzionare negli anni 1960-61. Ci sono tuttavia stazioni con un record di misure molto più lungo, fra le quali di particolare importanza è Ottawa, che è l'unica stazione con dati di trizio nelle precipitazioni disponibili fin dal 1953, cioè in pratica dall'inizio dell'epoca delle esplosioni termonucleari, la prima delle quali avvenne appunto il 31 ottobre 1952. Altre stazioni in funzione da gran tempo sono anche Valentia (Irlanda) dal 1957 e Pretoria (Sud Africa) dal 1958 (fig. 1).

Se l'idea iniziale che stimolò le misure di trizio nelle precipitazioni era soprattutto di determinare la ricaduta di questo isotopo radioattivo prodotto e immesso in gran quantità nell'atmosfera delle esplosioni termonucleari, così come si determinava il fall-out di

altri isotopi, fu ben presto chiaro che il trizio introdotto nel ciclo delle acque naturali poteva essere usato come tracciante in studi idrologici e idrogeologici. In questi campi, applicazioni tipiche del trizio sono quelle relative allo studio della dinamica dei laghi, dei tempi di circolazione delle acque in acquiferi fessurati o fratturati, della ricarica di falde freatiche soprattutto in zone di scarsa precipitazione, ecc.. Per questo, tuttavia, è necessario disporre di osservazioni abbastanza lunghe e dettagliate del contenuto di trizio nelle precipitazioni.

All'inizio degli anni sessanta anche le variazioni naturali degli isotopi stabili, e cioè del contenuto in ossigeno-18 e in deuterio, cominciavano ad essere usate in idrologia e in idrogeologia, ad esempio per determinare l'origine di acque sotterranee e i loro rapporti con acque superficiali, per studiare il bilancio e la dinamica dei laghi, ecc.. Anche in questo caso, come per il trizio era necessario determinare le variazioni isotopiche spaziali e temporali a grande scala nelle precipitazioni, per poterne poi comprendere le variazioni indotte nelle acque superficiali e sotterranee ed arrivare così ad informazioni di carattere idrologico e idrogeologico non facilmente ottenibili per altra via. Perciò, la raccolta di dati di base sulla composizione isotopica delle precipitazioni costituisce lo scopo principale della rete AIEA-OMM.

Attualmente di questa rete fanno parte circa 100 stazioni, alle quali se ne aggiungono altre gestite da organizzazioni nazionali che trasmettono i risultati all'AIEA per la pubblicazione. Le stazioni italiane che fanno parte della rete sono Genova Sestri (dal 1961) e Monte Cimone (dal 1983); le relative analisi isotopiche sono effettuate dall'Istituto In-

ternazionale per le Ricerche Geotermiche del CNR di Pisa. Altre stazioni del bacino del Mediterraneo attualmente in funzione, i dati delle quali possono essere di interesse anche per l'Italia, sono Tunisi e Atene della rete AIEA-OMM e Barcellona, Marsiglia, Ajaccio, Locarno e Zagabria delle rispettive reti nazionali.

La pubblicazione dei dati mensili di composizione isotopica delle precipitazioni (trizio, deuterio e ossigeno-18) avviene periodicamente: finora sono stati pubblicati i dati fino al 1975, e quelli del quadriennio 1976-79 saranno pubblicati prestissimo. Recentemente è stato pubblicato anche il trattamento statistico dei dati fino al 1978 (AIEA, 1971).

Scopo del presente lavoro è di riassumere rapidamente le variazioni isotopiche nelle precipitazioni e le cause e i meccanismi che le determinano e le governano.

## 2. Storia del trizio nelle precipitazioni

Il trizio, isotopo radioattivo dell'idrogeno con decadimento  $\beta^-$  puro e semiperiodo di 12,43 anni (TAYLOR e ROETHER, 1982), si forma per via naturale per interazione della radiazione cosmica con l'atmosfera. I meccanismi principali di formazione del trizio sono le reazioni di spallazione dei protoni e dei neutroni veloci della radiazione cosmica primaria e secondaria con i componenti dell'atmosfera, e la reazione di cattura di neutroni veloci da parte dell'azoto:  $^{14}\text{N}(n, t)^{12}\text{C}$  (BEGEMANN, 1961).

La produzione naturale di trizio è valutata a  $0,25$  atomi/cm<sup>2</sup> · s (PETERS, 1961), un terzo della quale ha luogo nella troposfera e due terzi nella stratosfera. Complessivamente, essa ammonta dunque a circa 200 g ovvero  $7,1 \times 10^{16}$  Bq di trizio all'anno (1).

Il trizio prodotto nell'atmosfera è rapidamente ossidato ad acqua ed incorporato nelle precipitazioni: entra così a far parte del ciclo idrologico. Prima del 1952 la quantità totale di trizio presente nell'idrosfera era di circa 3,6 kg, pari a  $1,3 \times 10^{18}$  Bq, immagazzinati soprattutto negli oceani.

(1) Il Bq — Becquerel —, unità di radioattività, corrisponde a una disintegrazione al secondo ed è equivalente a  $2,703 \times 10^{-11}$  Ci. La quantità di trizio che ha l'attività di 1 Bq è  $2,835 \times 10^{-25}$  g ovvero  $5,659 \times 10^8$  atomi.

TABELLA 1

*Stima dell'energia da fusione e del trizio immesso annualmente nell'atmosfera dalle esplosioni termonucleari (UNSCEAR, 1982)*

Anno	Stato	Energia da fusione (Mt)	Tritio rilasciato	
			Bq x 10 <sup>17</sup>	kg
1952	USA	6,0	44,4	12,6
1953	URSS	?		
1954	USA	17,5	130	36,8
1955	URSS	1,5	11,1	3,1
1956	USA URSS	13,0 2,3	113	32,1
1957	URSS UK	6,6 3,4	74,0	21,0
1958	USA URSS UK	9,4 19,0 2,7	230	65,3
1961	URSS	96,9	717	203
1962	URSS USA	120,25 20,6	1042	296
1967	Cina	1,3	9,6	2,7
1968	Cina Francia	1,8 0,8	19,2	5,5
1969	Cina	1,0	7,4	2,1
1970	Cina Francia	1,0 0,2	8,9	2,5
1973	Cina	0,9	6,7	1,9
1974	Cina	0,15	1,1	0,3
1976	Cina	1,75	12,9	3,7
1980	Cina	0,15	1,1	0,3
Totale 1952-1980		328,2	2428	689
Tritio residuo nel 1980			832	236

A partire dal 1952 il contenuto in trizio delle precipitazioni è aumentato enormemente in seguito alle esplosioni termonucleari effettuate nell'atmosfera, la prima delle quali ebbe luogo il 31 ottobre 1952 nell'atollo di Eniwetok nell'Oceano Pacifico. La quantità di trizio immessa nell'atmosfera dalle cosiddette bombe a idrogeno è grosso modo proporzionale all'energia prodotta dalla fusione dei nuclei di trizio e di deuterio: in media si è valutato che vadano dispersi nell'ambiente circa  $7,4 \times 10^{17}$  Bq di trizio ovvero 2,10 kg per ogni megaton (Mt) di energia di fusione (MISKEL, 1973). In confronto, il trizio formato dalle bombe ato-

STATIONS COOPERATING IN THE IAEA / WMO ISOTOPES - IN - PRECIPITATION NETWORK



Fig. 1. — La rete AIEA-OMM di stazioni per le analisi isotopiche delle precipitazioni.

niche a fissione è trascurabile: soltanto  $2,6 \times 10^{13}$  Bq ossia 0,074 g per Mt.

Negli anni dal 1952 al 1962 diverse serie di esplosioni termonucleari vennero effettuate nell'atmosfera dalle tre potenze nucleari di allora, e cioè gli Stati Uniti d'America, l'Unione Sovietica e il Regno Unito; l'elenco completo è riportato da CARTER e MOGHISSI (1977). Le esplosioni furono particolarmente intense nel biennio 1961-62, quando per questa via si formarono e furono immessi nell'atmosfera circa 500 kg di tritio. Le maggiori esplosioni termonucleari furono effettuate dagli americani negli atolli di Bikini (15 Mt il 28-2-1954) e di Eniwetok entrambi a  $11^\circ$  N di latitudine nel Pacifico, e dai sovietici nell'isola di Novaya Zemlya a  $75^\circ$  N nell'Oceano Artico: 58 Mt il 30-10-1961, 30 Mt il 5-8-1962 e il 27-9-1962, 20 Mt il 24-12-1962: fu questa l'ultima grande esplosione termonucleare nell'atmosfera.

La maggior parte del tritio prodotto dalle esplosioni termonucleari fu iniettata nella zona di stratosfera polare dell'emisfero settentrionale. Come conseguenza la concentrazione di tritio nelle precipitazioni alle medie latitudini di questo emisfero raggiunse nella primavera del 1963 valori vicini alle

10.000 TU <sup>(2)</sup>, ossia divenne tre ordini di grandezza più elevata del livello naturale di circa 10 TU degli anni antecedenti il 1952.

Nel 1963 le esplosioni termonucleari nell'atmosfera cessarono del tutto in seguito ad un accordo fra le tre potenze termonucleari dell'epoca, che fu poi sottoscritto da oltre 120 paesi (Limited Test Ban Treaty). Il contenuto in tritio delle precipitazioni nell'emisfero settentrionale cominciò allora a decrescere in modo approssimativamente esponenziale fino al 1967, quando questo andamento fu alterato dalle esplosioni, sia pure di potenza non paragonabile a quelle più grandi del decennio 1952-62, effettuate dalla Repubblica Popolare Cinese nel poligono di Lop Nor ( $40^\circ$  N,  $90^\circ$  E). Influenza probabilmente nulla ebbero invece le ancor meno potenti esplosioni francesi avvenute a partire dal 1968, perchè ebbero luogo negli atolli di Mururoa e di Fangataufa a  $21^\circ$  S nell'Oceano Pacifico.

Nella tabella 1 viene riportata l'energia di

<sup>(2)</sup> Una TU (Unità Tritio, Tritium Unit) corrisponde alla concentrazione di un atomo di tritio per  $10^{18}$  atomi di idrogeno, e cioè a 118,2 Bq per metro cubo d'acqua.

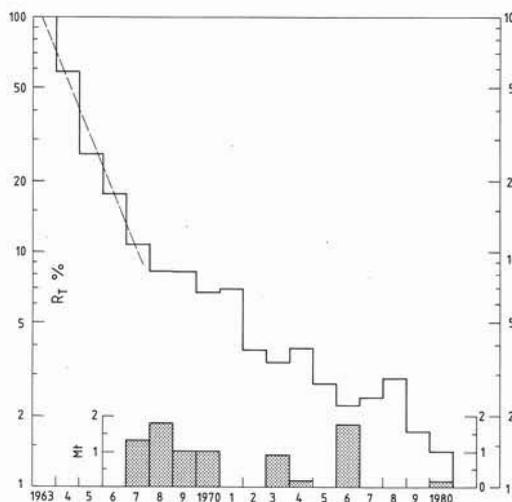


Fig. 2. — Concentrazione media del tritio nelle precipitazioni nella fascia di latitudine fra 30 e 60° N, espressa in termini di rapporto percentuale ( $R_T$  %) rispetto alla concentrazione del 1963. La retta tratteggiata, che rappresenta il decremento esponenziale di  $R_T$  negli anni 1963-67, ha una costante di  $(0,565 \pm 0,037) a^{-1}$ , che corrisponde a un tempo di residenza medio del tritio nella stratosfera di  $1,77 \pm 0,12$  anni ( $1,96 \pm 0,15$  anni se depurato del decadimento radioattivo). Nella figura è anche indicata la potenza in Mt delle esplosioni termonucleari cinesi nel periodo 1967-80: in genere gli effetti sul valore di  $R_T$  si producono con circa un anno di ritardo.

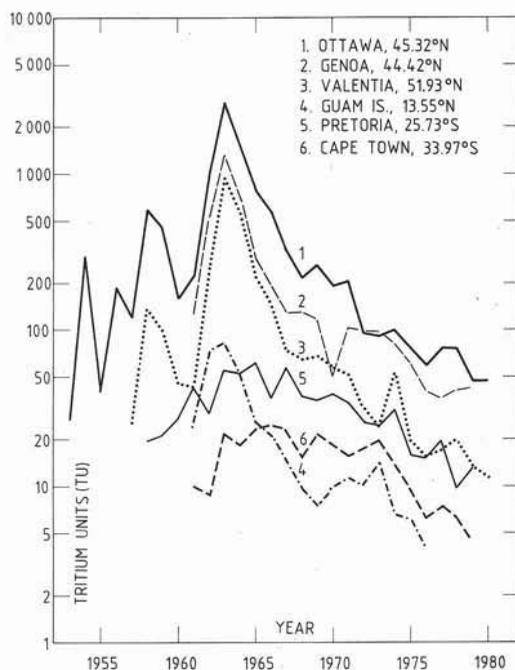


Fig. 3. — Variazioni della concentrazione media annua di tritio nelle precipitazioni in sei stazioni con caratteristiche differenti. Ottawa è l'unica stazione per la quale si hanno dati a partire dal 1953, cioè dall'inizio delle esplosioni termonucleari nell'atmosfera.

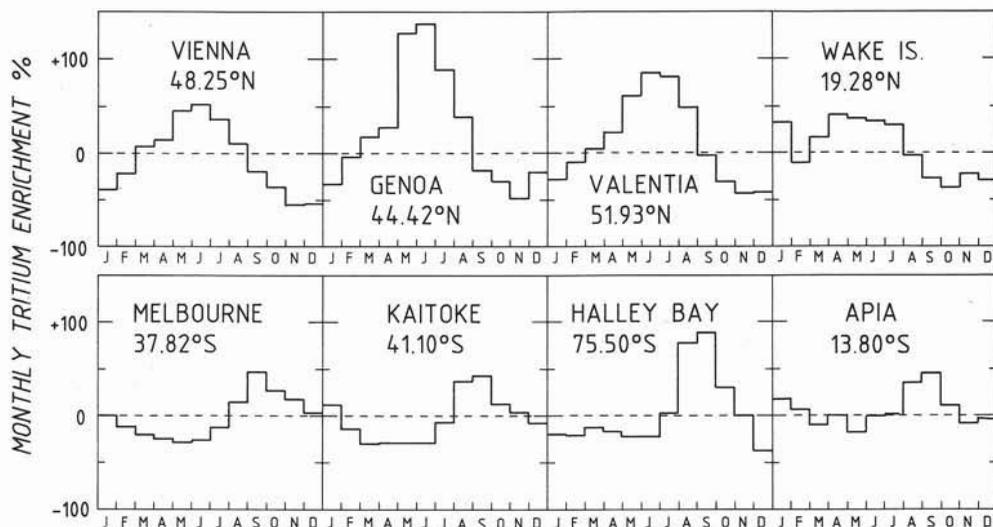


Fig. 4. — Deviazione percentuale media della concentrazione di tritio nelle precipitazioni nei vari mesi dell'anno rispetto alla media annua pesata. Nell'emisfero settentrionale la concentrazione massima si raggiunge in giugno e nell'emisfero meridionale in settembre: lo sfasamento è soltanto di tre mesi.

fusione prodotta da esplosioni termonucleari nell'atmosfera nel periodo 1952-80 secondo

le valutazioni dell'UNSCEAR (1982), insieme con la quantità di tritio prodotto. In to-

tale questa ammonta a circa 689 kg, dei quali a causa del decadimento restavano nel 1980 solo 236 kg (e 211 nel 1982), ormai quasi interamente trasferiti dall'atmosfera negli oceani e nei mari. In fig. 2 è mostrato l'andamento medio della concentrazione di tritio nelle precipitazioni nella fascia di latitudine entro i 30 e i 60° N, ponendo uguale a 100 la concentrazione dell'anno 1963. Da questa figura si vede che negli anni 1963-67 la diminuzione del tritio è stata esponenziale, con una costante di  $0,565 \text{ a}^{-1}$ , che dà un tempo di residenza medio del tritio nella stratosfera di 1,77 anni, ovvero di 1,96 anni se depurato del decadimento radioattivo. Nella fig. 2 è anche indicata la potenza delle esplosioni cinesi dal 1967, che producono un effetto sul contenuto in tritio delle precipitazioni dell'anno successivo.

Oggi giorno la concentrazione di tritio nelle precipitazioni dell'emisfero nord, pur continuando complessivamente a diminuire, tende comunque verso valori grosso modo stazionari, che tuttavia sembrano considerevolmente più alti di quelli antecedenti il 1952. Si pensa che questo sia dovuto, oltre che alle esplosioni termonucleari, anche alla più o meno continua iniezione di tritio nell'ambiente da parte di reattori nucleari, di impianti di riprocessamento del combustibile nucleare, di laboratori e di industrie che producono e usano prodotti tritiati (vernici luminose).

Fra i reattori nucleari, sono quelli moderati e raffreddati ad acqua pesante (come i canadesi Candu) che producono e disperdono nell'ambiente la maggior quantità di tritio, come è del resto da aspettarsi essendo il tritio prodotto per attivazione del deuterio da parte dei neutroni di fissione: in media, questo tipo di reattori disperde nell'atmosfera circa  $1,5 \times 10^{-3}$  g di tritio per megawatt (elettrico) per anno (UNSCEAR, 1982). Tuttavia, i reattori ad acqua pesante hanno globalmente una potenza installata di solo 6000 MW sui circa 135.000 MW di tutte le centrali nucleari in operazione nel 1980. Nella fascia di latitudine entro i 30 e i 60° N, la quantità di tritio rilasciata nell'atmosfera dagli impianti nucleari ammontava, nel 1980, a circa un quarto o un terzo di quella formata naturalmente dalla radiazione cosmica.

Complessivamente più alti sono i rilasci di tritio negli scarichi liquidi dei reattori, ma

questi hanno probabilmente un'influenza irrilevante sul contenuto di tritio delle precipitazioni.

Anche i rilasci di tritio di origine industriale non sono trascurabili, come per esempio quello degli orologi luminosi. Difficile dire, tuttavia, quanto di questo tritio vada disperso nell'atmosfera.

Abbastanza diverso è stato l'andamento del contenuto in tritio delle precipitazioni nelle fasce tropicali e nell'emisfero meridionale, dove i valori massimi raggiunti negli anni 1963-64 sono stati di circa due ordini di grandezza più bassi che nell'emisfero nord. Le ragioni principali di questa differenza sono:

- 1) la maggior parte delle esplosioni termonucleari è stata effettuata nell'emisfero nord, e la circolazione generale dell'atmosfera ostacola la ridistribuzione del tritio nelle zone tropicali e nell'emisfero meridionale. Nella troposfera, il passaggio a sud del tritio avviene soprattutto sopra l'Africa, che è il solo continente che attraversa i due tropici e l'equatore;

- 2) l'oceano, la cui concentrazione in tritio è molto bassa, diluisce il vapor d'acqua atmosferico in misura più grande nell'emisfero meridionale e nelle fasce tropicali dove occupa una superficie molto più estesa rispetto ai continenti che non nell'emisfero settentrionale.

Oggi giorno, nelle stazioni della fascia tropicale e in quelle a clima prettamente oceanico dell'emisfero meridionale il contenuto in tritio è praticamente costante e probabilmente uguale o molto simile a quello dell'epoca pretermonucleare.

L'andamento nel tempo della concentrazione del tritio nelle precipitazioni può essere visto in fig. 3, dove sono riportati i valori medi annuali di tre stazioni di latitudine media dell'emisfero settentrionale (Ottawa, Valentia, Genova), di una stazione nella fascia tropicale dell'Oceano Pacifico (Isola di Guam) e di due stazioni dell'Africa meridionale (Pretoria e Città del Capo). L'influenza dell'oceano può essere osservata confrontando i valori di Ottawa, con clima continentale, con quelli di Valentia sulla costa sud-occidentale dell'Irlanda, con clima di tipo oceanico: il contenuto di tritio della prima stazione è circa tre volte più elevato di quel-

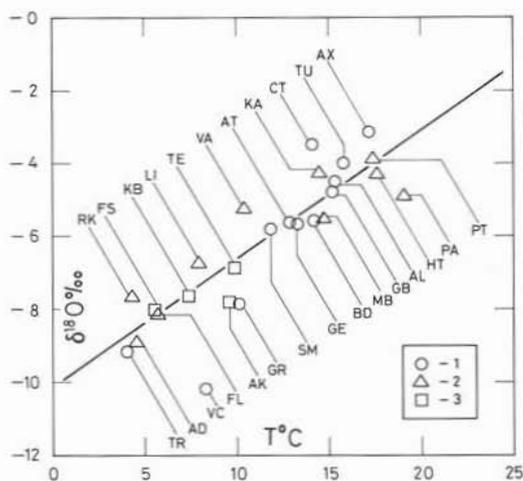


Fig. 5. — Correlazione fra il contenuto medio pesato in ossigeno-18 delle precipitazioni e la temperatura media pesata ( $T = \Sigma P_i T_i / \Sigma P_i$ ) nelle stazioni comprese entro 30 e 60° N. 1 = stazioni marittime con precipitazioni prevalentemente invernali; 2 = stazioni marittime con precipitazioni distribuite in modo omogeneo nel corso dell'anno; 3 = stazioni continentali con estati secche. Le stazioni sono: AD = Adak (Alaska), AK = Ankara, AL = Adelaide, AT = Antalya (Turchia), AX = Alessandria (Egitto), BD = Bet Dagan (Israele), CT = Città del Capo, FL = Isole Falkland, FS = Flagstaff (Arizona), GB = Gibilterra, GE = Genova, GR = Groningen, HT = Hatteras (N. Carolina), KA = Kaitaia (Nuova Zelanda), KB = Kabul, LI = Lista (Norvegia), MB = Melbourne, PA = Pert, RK = Reykjavik, SM = Santa Maria (California), TE = Teheran, TR = Truro (Nuova Scozia), TU = Tunisi, VA = Valentia (Irlanda), VC = Victoria (British Columbia).

L'equazione della retta, determinata escludendo Victoria, è:  $\delta^{18}\text{O} = (0,348 \pm 0,35) T^\circ\text{C} - (10,06 \pm 0,42)$ . Il coefficiente di correlazione è 0,9035 ( $n = 25$ ).

lo della seconda. In posizione intermedia si pone Genova, che si affaccia su un mare chiuso, per quanto ampio, e che riceve precipitazioni di origine marina e di origine continentale. Il contenuto in tritio è poi molto più basso nelle altre tre stazioni di fig. 3 per le ragioni discusse precedentemente; è tuttavia più alto nella continentale Pretoria che non a Città del Capo sulla costa oceanica.

Infine, un po' più complesse sono le variazioni di tritio nelle precipitazioni sul continente antartico, dove aumenti molto netti di concentrazioni negli anni a partire dal 1969 sono stati attribuiti alle esplosioni termonucleari cinesi e francesi (JOUZEL et al., 1979).

Un altro fenomeno messo in luce è che in primavera la concentrazione di tritio nelle precipitazioni dell'emisfero nord aumenta considerevolmente, raggiungendo il massimo in giugno. Questo è illustrato dalla fig. 4, dove sono riportati i valori medi dei rapporti fra la concentrazione di tritio di ogni mese rispetto a quella media annuale. Lo stesso fenomeno è stato osservato anche per altri radioisotopi naturali o artificiali, come lo stronzio-90, il cesio-137 e il berillio-7. La spiegazione di questo andamento sta nella cosiddetta « spring leak », cioè nel passaggio di tritio dalla stratosfera — dove è stato iniettato dalle esplosioni termonucleari — alla troposfera — dove il suo tempo di residenza è soltanto di poche settimane — che occorre soprattutto in primavera. In questa stagione alle alte latitudini la tropopausa, la zona di inversione della temperatura fra troposfera e stratosfera, si solleva inglobando le zone basse della stratosfera nella troposfera e presenta discontinuità che permettono il passaggio di correnti a getto (VON BUTTLAR, 1963; TAYLOR, 1968; ERIKSSON, 1983).

Nelle fasce tropicali le variazioni stagionali del contenuto di tritio delle precipitazioni sono molto attenuate, come è del resto da aspettarsi, a causa della forte diluizione da parte del vapor d'acqua oceanico: tuttavia l'andamento resta lo stesso dei rispettivi emisferi, come si vede per le stazioni di Wake Island e Apia in fig. 4. Nell'emisfero meridionale, tuttavia, oltre all'attenuazione delle variazioni, si osserva anche che il massimo della concentrazione di tritio occorre nei mesi di agosto-settembre, cioè con soltanto tre mesi di ritardo rispetto all'emisfero settentrionale. Sembra possibile concludere che la durata del periodo di passaggio del tritio dalla stratosfera alla troposfera è più breve nell'emisfero meridionale.

### 3. Le variazioni degli isotopi stabili nelle precipitazioni

Come è noto, le variazioni dei rapporti  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  e D/H nelle acque naturali sono prodotte soprattutto dai processi di evaporazione e di condensazione. Il vapor d'acqua ha un contenuto in isotopi pesanti sensibilmente inferiore a quello del liquido da cui trae origine, poichè le specie isotopiche

$\text{HD}^{16}\text{O}$  e  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  sono meno volatili di  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ . Per la stessa ragione, nel processo di condensazione la fase liquida prodotta è arricchita in isotopi pesanti rispetto al vapore residuo. C'è tuttavia una differenza fondamentale nel modo con cui i processi di evaporazione e di condensazione avvengono in natura: mentre il primo avviene in condizioni di disequilibrio termodinamico e di predominio dei fattori cinetici (cioè con una umidità relativa dell'atmosfera inferiore al 100%), il processo di condensazione occorre invece all'equilibrio, cioè quando l'umidità relativa è pari al 100%: il vapore atmosferico deve infatti raffreddarsi fino a raggiungere la saturazione prima di poter dar luogo alla formazione di una fase condensata.

La sorgente di vapore atmosferico di gran lunga più importante è costituita dagli strati superficiali delle acque oceaniche e marine, che hanno una composizione isotopica generalmente assai uniforme. Il vapore atmosferico di origine oceanica ha perciò una composizione isotopica iniziale che varia entro limiti abbastanza ristretti, con valori di  $\delta\text{‰}$  che generalmente sono compresi nell'intervallo da  $-12$  a  $-15$  per l'ossigeno-18 e da  $-90$  a  $-110$  per il deuterio <sup>(3)</sup>.

Le precipitazioni mostrano invece variazioni isotopiche molto ampie. Stadi successivi di raffreddamento e di condensazione del vapore atmosferico, con rimozione almeno parziale dal sistema della fase condensata prodotta in ogni stadio, danno origine a precipitazioni sempre più impoverite in isotopi pesanti. Si stabilisce così una correlazione positiva fra temperatura e composizione isotopica, come si può osservare nelle figg. 5 e 6. Questo modello, per quanto di grande semplificazione rispetto al fenomeno naturale, rende conto almeno in via semiquantitativa delle variazioni del contenuto in isotopi stabili delle precipitazioni.

Dalla dipendenza dalla temperatura derivano anche altri effetti sulla composizione isotopica delle precipitazioni, e cioè le variazioni stagionali (le piogge estive hanno un contenuto in isotopi pesanti più elevato delle

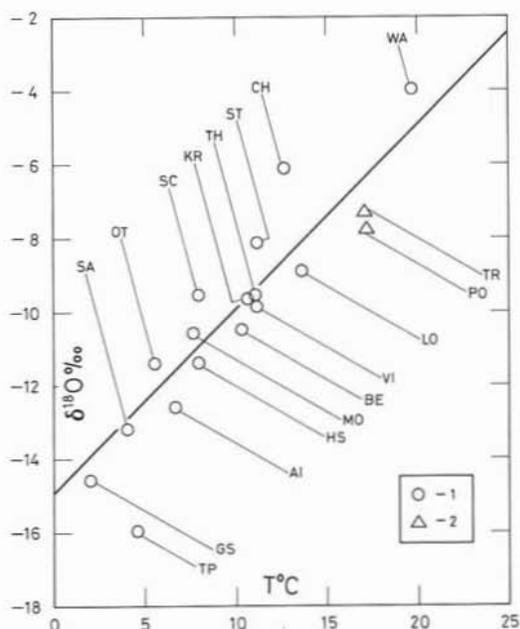


Fig. 6. — Correlazione fra il contenuto medio pesato in ossigeno-18 delle precipitazioni e la temperatura media pesata ( $T = \Sigma P_i T_i / \Sigma P_i$ ) nelle stazioni comprese entro  $30$  e  $60^\circ$  N. 1 = stazioni continentali con precipitazioni prevalentemente estive; 2 = stazioni marittime con precipitazioni prevalentemente estive. Le stazioni sono: AI = Atikokan (Ontario), BE = Berna, CH = Chicago, GS = Grimsel (Svizzera), HS = Hohenspeissenberg (Repubblica Federale Tedesca), KR = Cracovia, LO = Locarno, MO = Mosca, OT = Ottawa, PO = Pohang (Repubblica di Corea), SA = S. Agathe (Quebec), SC = Simcoe (Ontario), ST = Stoccarda, TH = Thonon-les-Bains (Francia), TK = Tokyo, TP = The Pas (Manitoba).

L'equazione della retta, calcolata escludendo The Pas, è:  $\delta^{18}\text{O} = (0,500 \pm 0,042) T^\circ\text{C} - (14,91 \pm 0,44)$ . Il coefficiente di correlazione è  $0,9133$  ( $n = 17$ ).

piogge invernali), la variazione con l'altitudine (i valori di  $\delta$  diminuiscono con l'aumentare della quota) e con la latitudine (alle alte latitudini si hanno valori di  $\delta$  più negativi), gli effetti di quantità (le piogge più abbondanti sono impoverite in isotopi pesanti) e di continentalità (il contenuto in isotopi pesanti diminuisce allontanandosi dal mare, cioè dall'origine del vapore atmosferico). Si deve anche notare che questi effetti agiscono sulla composizione isotopica delle precipitazioni talvolta nella stessa direzione, ma talaltra anche in direzioni opposte. Per esempio, a Valentia, Genova, Città del Capo

<sup>(3)</sup> Il  $\delta\text{‰}$  esprime la differenza in parti per mille del rapporto isotopico  $R$  di un campione rispetto al rapporto  $R_{\text{SMOW}}$  dell'acqua oceanica media presa come riferimento:  $\delta\text{‰} = (R/R_{\text{SMOW}} - 1) \times 1.000$  dove  $R$  e  $R_{\text{SMOW}}$  stanno per  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  o  $\text{D}/\text{H}$ .

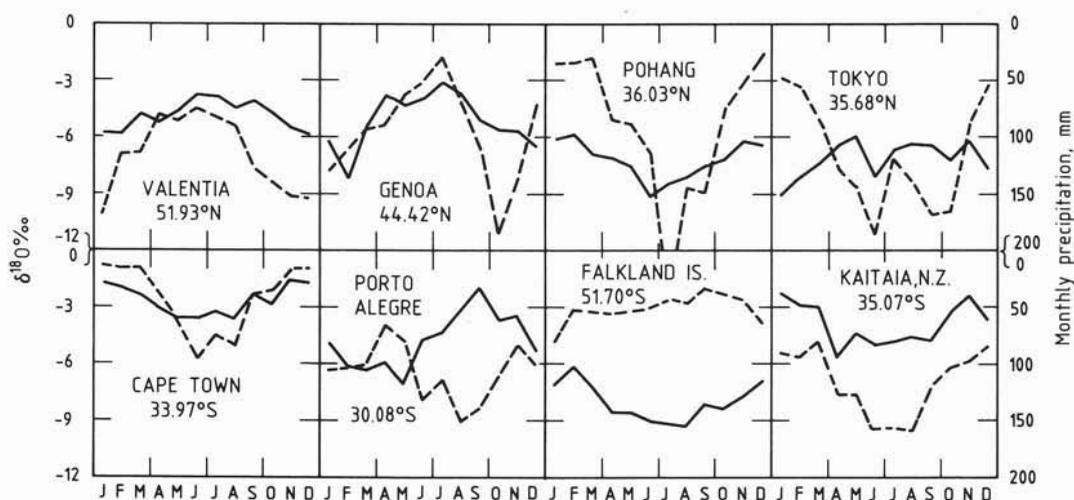


Fig. 7. — Variazioni dei valori mensili medi di  $\delta^{18}\text{O}$  (linea intera) e di altezza (linea tratteggiata) delle precipitazioni in alcune stazioni marittime. Le curve sono parallele a Valentia, Genova, Pohang, Città del Capo e Kaitaia. Da notare tuttavia che a Pohang il minimo di  $\delta^{18}\text{O}$  si verifica in estate, in concomitanza con il massimo delle piogge: prevale l'effetto di quantità sull'effetto stagionale di temperatura.

e Kaitaia gli effetti stagionale e di quantità sono concordanti, perchè l'estate è assai meno piovosa dell'inverno (fig. 7). A Pohang, invece, i valori più negativi di  $\delta$  occorrono nelle piogge estive, che sono molto più ab-

bondanti di quelle invernali: l'effetto di quantità ha dunque il sopravvento sull'effetto stagionale (fig. 7). Il contrario avviene in genere nelle stazioni continentali con estati umide, come Stoccarda, Vienna, Ottawa e Chicago, dove l'effetto stagionale prevale su quello di quantità (fig. 8). Nelle stazioni sia continentali che marittime con clima tropicale umido, dove non occorrono variazioni marcate di temperatura nel corso dell'anno, è allora l'effetto di quantità che determina le variazioni stagionali di composizione isotopica delle precipitazioni (figg. 9 e 10, GONFIANTINI, 1983).

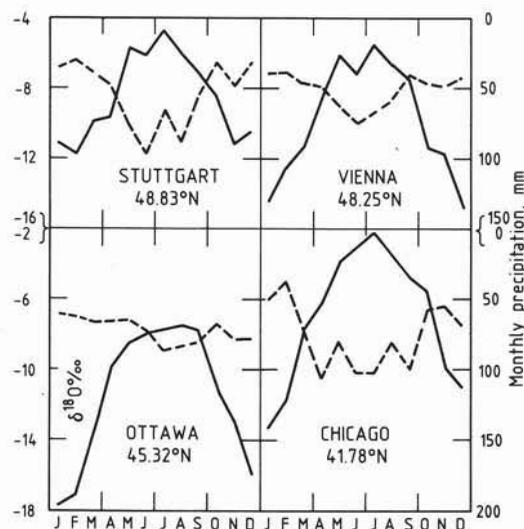


Fig. 8. — Variazioni dei valori mensili medi di  $\delta^{18}\text{O}$  (linea intera) e di altezza (linea tratteggiata) delle precipitazioni in alcune stazioni continentali di media latitudine dell'emisfero settentrionale. Le due curve mostrano andamenti opposti per il prevalere dell'effetto isotopico stagionale su quello di quantità.

Il modello precedente, che fa dipendere la composizione isotopica delle precipitazioni dalla temperatura di condensazione, fu introdotto da DANSGAARD (1954, 1964), che usò per descriverlo un'equazione formalmente identica a quella derivata da RAYLEIGH per la distillazione frazionata di una miscela ideale di liquidi, come appunto possono essere considerate le miscele di composti isotopici. I coefficienti angolari delle rette di figg. 5 e 6 hanno valori compatibili con quelli che si possono calcolare con questo modello assumendo che il processo di raffreddamento del vapore avvenga in condizioni adiabatiche o isobariche (DANSGAARD, 1964).

Il modello di Dansgaard-Rayleigh, che prevede che la fase condensata sia immediata-

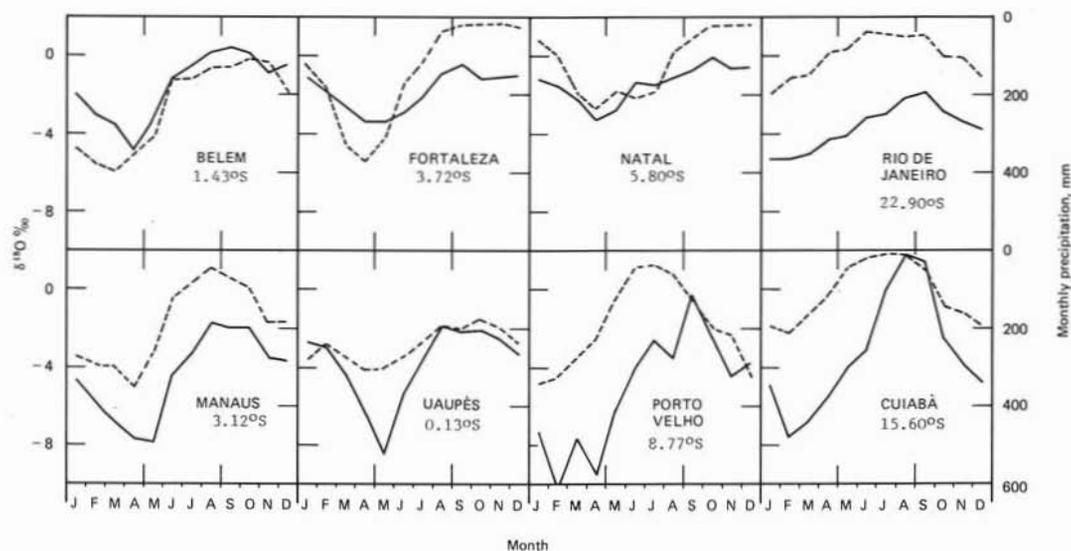


Fig. 9. — Variazioni dei valori mensili medi del contenuto in ossigeno-18 (linea intera) e dell'altezza (linea tratteggiata) delle precipitazioni in alcune stazioni brasiliane. Belém, Fortaleza, Natal e Rio de Janeiro sono sulla costa atlantica; Manaus, Uaupés e Porto Velho sono nel bacino del Rio delle Amazzoni; Cuiabá è nel Mato Grosso. Il parallelismo fra le due curve è evidente: l'effetto di quantità determina le variazioni isotopiche.

mente allontanata dal sistema via via che si forma, fu rielaborato da CRAIG e GORDON (1965) per tener conto del fatto che invece nelle nuvole la fase liquida (o solida) dell'acqua coesiste con la fase vapore, e con

questa può continuamente riportarsi in equilibrio isotopico al mutare delle condizioni di temperatura e pressione. Tuttavia nè il modello di Dansgaard nè quello di Craig e Gordon prendono in considerazione il ri-

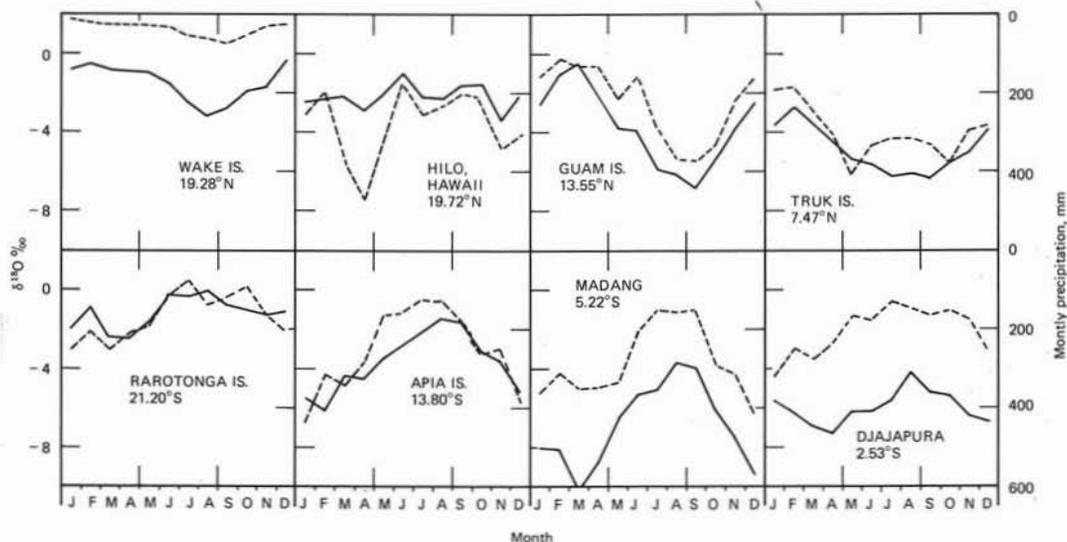


Fig. 10. — Variazioni dei valori mensili medi del contenuto in ossigeno-18 (linea intera) e dell'altezza (linea tratteggiata) delle precipitazioni in alcune isole dell'Oceano Pacifico. Anche qui il parallelismo fra le due curve è evidente, ed anche qui è l'effetto di quantità che determina le variazioni isotopiche.

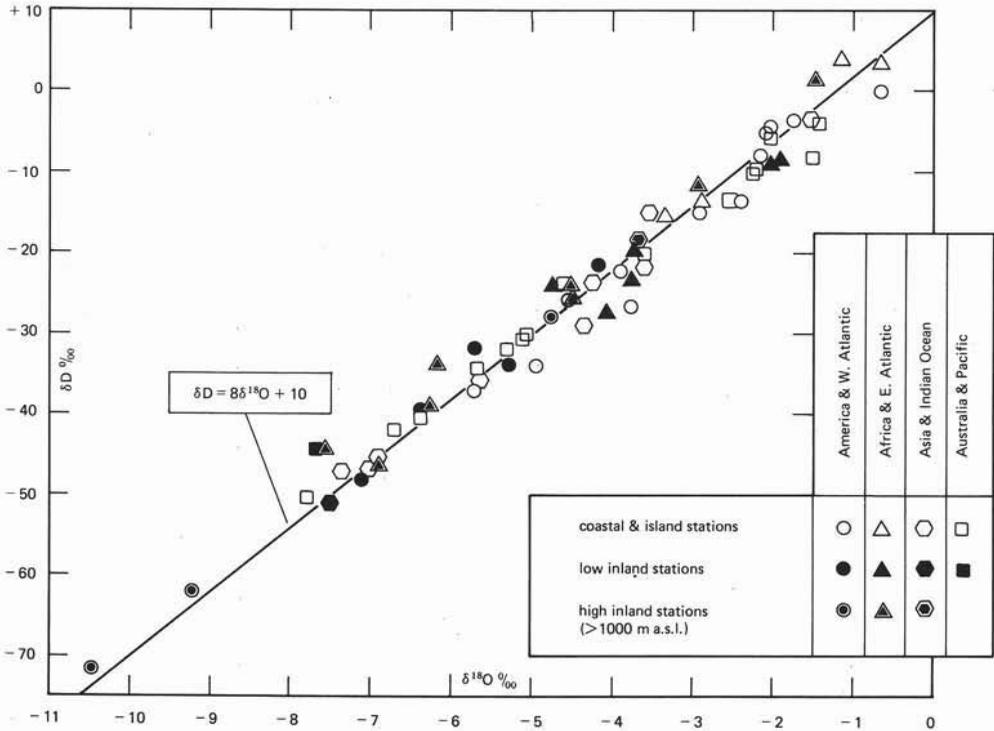


Fig. 11. — Correlazione fra i valori medi di concentrazione del deuterio e dell'ossigeno-18 nelle precipitazioni nelle stazioni della rete AIEA-OMM comprese nella zona tropicale.

ciclo nell'atmosfera di vapore derivante da processi di evapotranspirazione, che può essere di importanza rilevante specialmente per il bilancio idrologico di regioni equatoriali. Questo processo tende ad attenuare le variazioni isotopiche delle precipitazioni reimmettendo nell'atmosfera vapor d'acqua con una composizione isotopica abbastanza costante, corrispondente a quella dell'acqua sotterranea e delle acque di scorrimento superficiale (che a sua volta è simile alla composizione isotopica media delle precipitazioni).

Il riciclo di vapore derivante da evapotranspirazione può spiegare ad esempio il basso gradiente di continentalità osservato nelle precipitazioni sul bacino Amazzonico:  $-0,75 \times 10^{-3} \text{‰ km}^{-1}$  per l'ossigeno-18. Dai dati isotopici e con un modello a compartimenti con flusso di vapore proveniente dall'Atlantico, DALL'OLIO et al. (1979) e SALATI et al. (1979) hanno concluso che circa la metà della precipitazione sul bacino Amazzonico deriva da vapore riciclato nell'atmosfera dall'evapotranspirazione. Un modello analogo è stato usato successivamente

da ROZANSKI et al. (1982) per descrivere le variazioni isotopiche delle precipitazioni in Europa dalla costa atlantica verso oriente.

Le variazioni dei contenuti in ossigeno-18 e in deuterio sono strettamente parallele nelle precipitazioni e nelle acque dolci in genere secondo una correlazione del tipo:

$$\delta D = b\delta^{18}O + a$$

dove  $b$  e  $a$  hanno un valore medio su scala terrestre rispettivamente di 8 e 10 ‰ (CRAIG, 1961; DANSGAARD, 1964): un esempio di questa correlazione è mostrato in fig. 11, per le stazioni della rete AIEA-OMM comprese nelle fasce tropicali. Fanno eccezione a questa regola le acque sottoposte ad evaporazione che, pur mantenendo la correlazione lineare fra  $\delta D$  e  $\delta^{18}O$ , hanno però un valore di  $b$  compreso solitamente entro 4 e 6 e un valore di  $a$  prossimo a zero o negativo: questo avviene spesso per le acque lacustri o per le precipitazioni scarse in climi aridi che evaporano parzialmente durante la caduta.

Se per un dato insieme di acque, come ad

esempio le precipitazioni in una certa località, oppure le acque sotterranee di una regione, si pone  $b = 8$ ,  $a$  rappresenta allora il cosiddetto « eccesso di deuterio » dell'insieme, che è indicato con la lettera  $d$ :

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

Come già detto,  $d$  ha un valore medio mondiale di 10 ‰, ma può variare localmente di 10-15 ‰ in più o in meno. Per esempio,  $d$  cresce in modo abbastanza regolare da ovest a est nelle precipitazioni nelle stazioni mediterranee e raggiunge il valore di 22 ‰ a Bet Dagan in Israele. L'eccesso di deuterio rappresenta in ultima analisi una misura delle condizioni di disequilibrio isotopico nelle quali il vapor d'acqua atmosferico si forma per evaporazione dal mare, disequilibrio che è relativamente più pronunciato nel Mediterraneo orientale dove il clima è più secco (GAT e CARMÍ, 1970). Si ritiene infatti che l'eccesso di deuterio dipenda principalmente dall'umidità dell'atmosfera sopra i mari e gli oceani, e venga ad acquistare così un significato climatologico.

Sono stati sviluppati modelli per interpretare in termini climatologici quantitativi la composizione isotopica e l'eccesso di deuterio delle precipitazioni. MERLIVAT e JOUZEL (1979) hanno così potuto valutare che il valore di  $d = 10$  ‰, quale è osservato in media nelle precipitazioni attuali, corrisponde ad una umidità relativa media sugli oceani di circa 80 ‰, mentre  $d = 5$  ‰ indica una umidità relativa del 90 ‰.

I valori relativamente bassi di  $\delta^{18}O$ , di  $\delta D$  e dell'eccesso di deuterio ( $d \approx 5$  ‰) di molte acque sotterranee del Sahara — come quelle ad esempio dei grandi acquiferi profondi del Continental intercalaire e del Complexe terminal — sono ritenuti indizi di una ricarica avvenuta in passato in condizioni più propizie delle attuali, quando cioè il clima era più umido (GAT, 1971; GONFIANTINI et al., 1974; SONNTAG et al., 1976). È noto infatti che un clima del genere è occorso a più riprese nel Sahara nel corso del Quaternario, specialmente nell'ultima parte del Pleistocene e, dopo una fase di aridità, nella prima metà dell'Olocene. A conferma di questo, un confronto fra la composizione isotopica delle acque sotterranee « vecchie » (derivanti da acquiferi profondi e con un'età

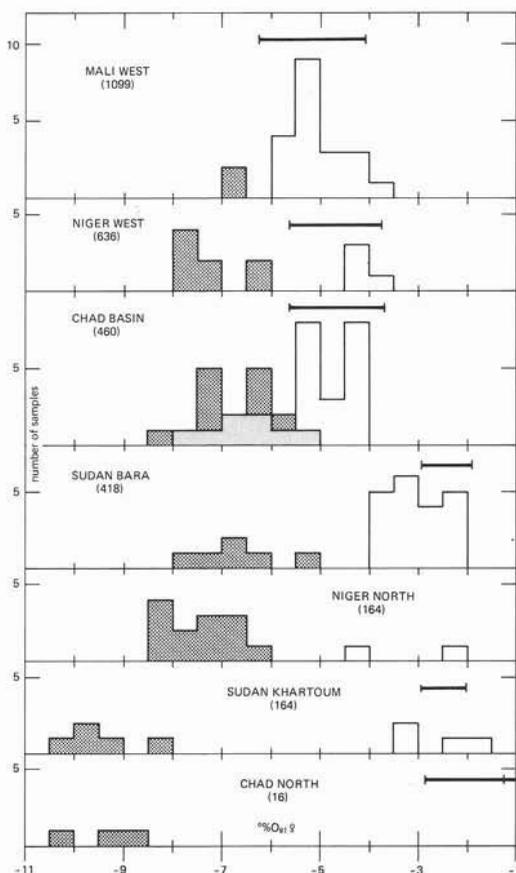


Fig. 12. — Istogrammi che mostrano la distribuzione dei valori di  $\delta^{18}O$  nelle acque sotterranee in alcune aree del Sahara meridionale. Le acque « vecchie » (acquiferi profondi e basso contenuto di  $^{14}C$ ) sono in grigio, e le acque « giovani » (falde freatiche e alto contenuto di  $^{14}C$  e/o di tritio) sono in bianco; il campo di valori comune ai due tipi di acqua è in tono intermedio. L'altezza delle precipitazioni in mm/anno è indicata in parentesi sotto il nome della zona. Le barre indicano l'intervallo di variazione di  $\delta^{18}O$  nelle precipitazioni, definito dal valore medio annuo pesato e dal valore medio del mese più piovoso (agosto). Sono stati usati i dati delle stazioni seguenti: Bamako per Mali West; Kano per Niger West, N'Djamena per Chad Basin, Geneina per Sudan Bara, Khartoum per Sudan Khartoum e Faya Largeau per Chad North: in quest'ultimo caso tuttavia i dati isotopici disponibili sulle precipitazioni sono estremamente scarsi (da DRAY et al., 1983).

superiore ai 6000 anni in base al carbonio-14) e di quelle « giovani » (derivanti da falde poco profonde, freatiche, e con età recente in base al contenuto di carbonio-14 o di tritio) in varie zone del Sahara meridionale,

mostra che le prime hanno un contenuto in ossigeno-18 e in deuterio nettamente inferiore alle seconde. Queste ultime, a loro volta, hanno una composizione isotopica simile a quella delle piogge attuali (fig. 12; DRAY et al., 1983). Vale la pena di aggiungere che il riconoscimento delle acque sotterranee « fossili », cioè ricaricate in condizioni climatiche differenti dalle attuali, che può essere fatto con i metodi isotopici, è un dato di grande importanza per la valutazione e lo sfruttamento delle risorse idriche sotterranee delle zone aride.

Un esame dettagliato delle variazioni isotopiche nelle singole precipitazioni è stato tentato solo in pochi casi. Recentemente, uno studio del genere è stato intrapreso nel bacino Amazzonico da MATSUI et al. (1983), che hanno determinato la composizione isotopica delle singole piogge e del vapore atmosferico nel corso di quasi tre anni a Belém sulla costa atlantica e a Manaus a circa 1200 km dalla costa. La massa dei dati raccolti ha messo in luce che durante la stagione di piogge intense (da dicembre a maggio) e nel successivo periodo di piogge moderate (da giugno a settembre) l'andamento della composizione isotopica delle precipitazioni nelle due località è molto simile, mentre in ottobre-novembre appaiono occasionali discordanze di valori. Queste sono probabilmente dovute all'arrivo di fronti freddi dal sud, che determinano un cambiamento nel percorso delle masse d'aria solitamente da est a ovest.

#### 4. Conclusione

Le variazioni isotopiche delle precipita-

zioni mostrano regolarità e andamenti nel tempo e nello spazio che dipendono dalle condizioni meteorologiche e climatiche nelle quali le precipitazioni stesse si formano. Le caratteristiche medie di tali condizioni, le loro variazioni cicliche nel corso dell'anno e le loro variazioni geografiche principali possono essere studiate perciò anche con i dati isotopici della rete AIEA-OMM, che per un numero notevole di stazioni hanno già un periodo di registrazione sufficientemente lungo per attribuire loro pieno significato statistico.

Questo però è stato fatto finora in modo piuttosto limitato. Oltre allo studio di DANSGAARD (1964) sulle variazioni degli isotopi stabili nelle precipitazioni già citato più volte, che però è stato effettuato quando erano disponibili i dati per 2-3 anni soltanto, si debbono ricordare i lavori di SCHELL et al. (1970) sul tritio, di YURTSEVER e GAT (1981) sugli isotopi stabili (rielaborazione di uno studio fatto alcuni anni prima da YURTSEVER e rimasto sotto forma di rapporto interno dell'AIEA), e poi ancora quelli di ERIKSSON (1967), di FÖRSTEL et al. (1975), di GAT (1980), di GONFIANTINI (1983). In molti di questi lavori tuttavia l'interpretazione in termini meteorologici è limitata, mentre prevale l'analisi statistica dei dati.

I dati isotopici della rete AIEA-OMM sono stati invece ampiamente utilizzati come dati di base per studi idrologici, idrogeologici e geochimici, che è poi l'uso principale per cui la rete è stata progettata e messa a punto.

#### BIBLIOGRAFIA

- BEGEMANN F. (1961) - *Natural tritium*. In: « Summer Course on Nuclear Geology - Varenna 1960 », Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa, pp. 109-126.
- CHARTER M.W., MOGHISSI A.A. (1977) - *Three decades of nuclear testing*. Health Physics, 33, 55-71.
- CRAIG H. (1961) - *Isotopic variations in meteoric waters*. Science, 133, 1702-1703.
- CRAIG H., GORDON L.I. (1965) - *Deuterium and oxygen-18 variations in the Ocean and the marine atmosphere*. In: « Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures », Ed. E. Tongiorgi, CNR-Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa, 9-130.
- DALL'OLIO A., SALATI E., TATAGIBA DE AZEVEDO C., MATSUI E. (1979) - *Modelo de fracionamento isotopico da agua na bacia Amazonica (primeira aproximação)*. Acta Amazonica, 9, 675-687.
- DANSGAARD W. (1954) - *The <sup>18</sup>O-abundance of fresh water*. Geoch. Cosmoch. Acta, 6, 241-260.
- DANSGAARD W. (1964) - *Stable isotopes in precipi-*

- pitiation. *Tellus*, 16, 436-468.
- DRAY M., GONFIANTINI R., ZUPPI G.M. (1983) - *On the isotopic composition of groundwater in Southern Sahara*. In: «Palaeoclimates and Palaeowaters. A Collection of Environmental Isotope Studies», IAEA, Vienna, 187-199.
- ERIKSSON E. (1967) - *Isotopes in hydrometeorology*. In: «Isotopes in Hydrology», IAEA, Vienna, pp. 21-33.
- ERIKSSON E. (1983) - *Stable isotopes and tritium in precipitation*. Ch. 2 of «Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology», 1983 Edition IAEA, Vienna, 19-33.
- FÖRSTEL H., PUTRAL A., SCHLESER G., LIETH H. (1975) - *The world pattern of oxygen-18 in rainwater and its importance in understanding the biogeochemical oxygen cycle*. In: «Isotope Ratios as Pollutant Source and Behaviour Indicators», IAEA, Vienna, 3-20.
- GAT J.R. (1971) - *Comments on the stable isotope method in regional groundwater investigations*. *Water Resources Res.*, 7, 980-993.
- GAT J.R. (1980) - *The isotopes of hydrogen and oxygen in precipitation*. In: «Handbook of Environmental Isotope Geochemistry», Vol. I, The Terrestrial Environment, A (P. Fritz e J. Ch. Fontes, editors), Elsevier, Amsterdam, 21-47.
- GAT J.R., CARMÍ I. (1970) - *Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean sea area*. *J. Geophys. Res.*, 75, 3039-3048.
- GONFIANTINI R. (1983) - *On the isotopic composition of precipitation in tropical stations*. *Acta Amazonica*, in corso di stampa.
- GONFIANTINI R., CONRAD G., FONTES J.Ch., SAUZAY G., PAYNE B.R. (1974) - *Etude isotopique de la nappe du Continental intercalaire et de ses relations avec les autres nappes du Sahara septentrional*. In: «Isotope Techniques in Groundwater Hydrology», IAEA, Vienna, I, 227-241.
- IAEA (1981) - *Statistical treatment of environmental isotope data in precipitation* (compiled by G.M. Zuppi and K. Lewis-Goettler). Technical Reports Series, No. 206, IAEA, Vienna.
- JOUZEL J., MERLIVAT L., POURCHET M., LORIUS C. (1979) - *A continuous record of artificial tritium fallout at the South Pole (1954-1978)*. *Earth Plan. Sci. Letters*, 45, 188-200.
- MATSUI E., SALATI E., GAT J.R. (1983) - *Precipitation in the Central Amazon Basin: the isotopic composition of rain and atmospheric moisture at Belem and Manaus*. *Acta Amazonica*, in corso di stampa.
- MERLIVAT L., JOUZEL J. (1979) - *Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen-18 relationship for precipitation*. *J. Geophys. Res.*, 84, 5029-5033.
- MISKEL J.A. (1973) - *Production of tritium by nuclear weapons*. In: «Tritium» (A. Moghissi and M. Carter, editors), Messenges Graphics, Phoenix and Las Vegas, pp. 79-85.
- PETERS B. (1961) - *Cosmic ray produced isotopes as tracers in meteorological research*. In: «Summer Course on Nuclear Geology - Varenna, 1960», Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa, pp. 99-108.
- ROZANSKI K., SONNTAG C., MUNNICH K.O. (1982) - *Factors controlling stable isotope composition of European precipitation*. *Tellus*, 34, 142-150.
- SALATI E., DALL'OLIO A., MATSUI E., GAT J.R. (1979) - *Recycling of water in the Amazon Basin: an isotopic study*. *Water Resour. Res.*, 15, 1250-1258.
- SHELL W.R., SAUZAY G., PAYNE B.R. (1970) - *Tritium injection and concentration distribution in the atmosphere*. *J. Geophys. Res.*, 75, 2251-2266.
- SONNTAG C., NEUREUTHER P., KALINKE CH., MUNNICH K.O., KLITZSCH E., WEISTROFFER K. (1976) - *Zur Paläoklimatik der Sahara. Kontinental Effekt in D- und <sup>18</sup>O-Gehalt pluviales Saharawasser*. *Naturwissenschaften*, 63, 479.
- TAYLOR C.B. (1968) - *A comparison of tritium and strontium-90 fallout in the Southern Hemisphere*. *Tellus*, 20, 559-576.
- TAYLOR C.B., ROETHER W. (1982) - *A uniform scale for reporting low-level tritium measurements in water*. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 33, 377-382.
- UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation) (1982) - *Ionizing Radiation: sources and biological effects*. United Nations, New York, 773 pp.
- VON BUTTLAR H. (1963) - *Tritium in rainwater*. In: «Earth Science and Meteorites» (J. Geiss and E.D. Goldberg, Editors), North Holland, Amsterdam, pp. 188-206.
- YURTSEVER Y., GAT J.R. (1981) - *Atmospheric waters*. Ch. 6 of «Stable Isotope Hydrology. Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle» (J.R. Gat e R. Gonfiantini, editors), IAEA, Vienna, pp. 103-142.