

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI AGRARIA



Sede amministrativa: Università degli Studi di Padova

Dipartimento Territorio e Sistemi Agro-Forestali

XXIV CICLO DELLA SCUOLA DI DOTTORATO TARS

INDIRIZZO IN IDRONOMIA AMBIENTALE

**CARATTERIZZAZIONE DELLA RISPOSTA
IDROLOGICA DI UN PICCOLO BACINO ALPINO
MEDIANTE DATI IDROMETRICI, ISOTOPICI E DI
CONDUCIBILITÀ ELETTRICA**

Coordinatore: Ch.mo Prof. Mario Aristide Lenzi

Supervisore: Ch.mo Prof. Marco Borga

Co-supervisore: Dott. Daniele Penna

Dottorando: Gobbi Alberto

Padova, 31 gennaio 2012

Indice

Riassunto.....	5
Abstract.....	7
Capitolo 1: Area di studio	9
1.1 Bacino sperimentale del Rio Vauz.....	9
1.2 Bacino sperimentale del Rio Ponte	12
Capitolo 2: Materiali e metodi.....	15
2.1 Monitoraggio della precipitazione	15
2.2 Monitoraggio della portata.....	15
2.3 Monitoraggio del livello di falda	17
2.4 Monitoraggio dell'umidità del suolo	18
2.4.1 Riflettometro CS625	18
2.4.2 Sonde Decagon EC-5	20
2.4.3 Sonda ThetaProbe	22
2.4.4 Sonda TDR300.....	23
2.5 Conduttivimetro e conducibilità elettrica.....	25
Capitolo 3: I traccianti isotopici ambientali	27
3.1 Il delta isotopico.....	28
3.2 Il frazionamento isotopico all'equilibrio.....	29
3.3 Il frazionamento isotopico cinetico.....	29
3.4 La linea meteorica globale (GMWL).....	33
3.5 La linea meteorica locale (LMWL)	36
3.6 Relazione tra idrogeno e ossigeno nei campioni d'acqua.....	38
3.7 Separazione dell'idrogramma in due componenti	40
3.8 Campionamento della pioggia	42
3.9 Campionamento della neve.....	45
3.10 Prelievo dei campioni d'acqua da falda e torrente.....	47
Capitolo 4: Riproducibilità e ripetibilità delle misure mediante spettroscopia ad assorbimento laser per le analisi isotopiche di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$	49
4.1 Analizzatore di isotopi OA-ICOS e IRMS	50
4.2 Campioni.....	52
4.3 Schemi di analisi OA-ICOS.....	54
4.4 Test statistici	55

4.5 Correlazioni e scostamenti OA-ICOS-IRMS.....	56
4.6 Significatività statistica degli scostamenti OA-ICOS-IRMS e schemi analitici.....	60
4.7 Variabilità tra gli analizzatori e relazione con la composizione isotopica del campione	61
4.8 Esempi di misura.....	63
4.9 Precisione	64
4.10 Miglioramento della precisione e dell'accuratezza.....	65
4.11 Ripetibilità.....	66
4.12 Effetto memoria di acque fortemente impoverite in ¹⁸ O e ² H analizzate mediante differenti spettroscopi laser.....	70
Capitolo 5: Influenza dell'umidità del suolo sui processi a soglia di generazione del deflusso.....	81
5.1 Monitoraggio di precipitazione, portata e falda.....	82
5.2 Relazione tra umidità a diverse profondità	83
5.3 Selezione degli eventi di pioggia e deflusso	84
5.4 Determinazione dell'estensione dell'area riparia.....	85
5.5 Serie temporali di portata, umidità del suolo e livello di falda.....	85
5.6 Relazione tra umidità del suolo e deflusso.....	87
5.7 Umidità del suolo e contributo dell'area riparia al deflusso	88
5.8 Tempi di risposta.....	91
5.9 Connessione idrologica tra area riparia e versante.....	94
5.10 Relazione tra precipitazione totale e deflusso totale.....	95
5.11 Dinamiche dell'umidità del suolo lungo il versante	97
5.12 Modello concettuale del comportamento idrologico nel bacino del Rio Ponte	100
Capitolo 6: Caratterizzazione della risposta idrologica del bacino Rio Ponte mediante traccianti isotopici e conducibilità elettrica.....	102
6.1 Relazione tra isotopi dell'acqua e conducibilità elettrica	109
6.2 Analisi isotopica e di conducibilità elettrica degli eventi di fusione nivale.....	109
6.3 Separazione dell'idrogramma di fusione nivale in due componenti.....	115
6.4 Analisi isotopica e di conducibilità elettrica degli eventi di pioggia	117
6.5 Separazione dell'idrogramma di pioggia in due componenti	128
6.6 Relazione tra acqua di evento e parametri idrologici per eventi di pioggia.....	131
6.7 Paradosso dell'acqua pre-evento.....	135
Capitolo 7: Conclusioni.....	136
Bibliografia.....	139

Riassunto

Questo lavoro di tesi esamina i processi di formazione del deflusso su un piccolo bacino alpino, denominato Rio Vauz (1.9 km²) e localizzato nelle Dolomiti (Alpi centro-orientali), utilizzando dati idrologici, isotopici e di conducibilità elettrica raccolti durante due anni di osservazione. La tesi è divisa in tre sezioni principali riguardanti: i) analisi di consistenza delle misure da spettroscopio laser per le analisi isotopiche di deuterio ($\delta^2\text{H}$) e ossigeno-18 ($\delta^{18}\text{O}$); ii) analisi del ruolo dell'umidità del suolo durante la formazione di deflusso; iii) analisi della risposta idrologica del bacino agli eventi di pioggia e di fusione nivale mediante dati isotopici, idrometrici e di conducibilità elettrica.

La prima parte del lavoro è dedicata all'analisi di consistenza delle misure da spettroscopio OA-ICOS (Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy) relativo alle misure di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$. Si tratta di un'apparecchiatura innovativa, il cui impiego per l'analisi della risposta isotopica di un bacino idrografico ha richiesto una verifica specifica della riproducibilità delle misure ottenute. A tal fine è stata analizzata tramite spettroscopio una serie di 35 campioni d'acqua confrontando i risultati ottenuti da quattro spettroscopi laser con quelli di uno spettrometro di massa convenzionale nelle tipiche condizioni da laboratorio.

Tutti i campioni sono stati analizzati usando tre differenti schemi di combinazione standard/campioni e ricorrendo al relativo processamento dei dati per valutare l'eventuale miglioramento dei risultati rispetto allo spettrometro di massa. La ripetibilità dei quattro spettroscopi laser è stata valutata anche mediante analisi multiple di un sottoinsieme di campioni per valutare la stabilità delle misure di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$.

I risultati mostrano, per l'intero insieme di campioni, una buona congruenza tra le misure da spettroscopio laser e spettrometro di massa. Tuttavia, esiste un certo grado di variabilità nella precisione tra i quattro strumenti. L'analisi statistica ha evidenziato che non esistono deviazioni sistematiche rispetto ai valori dello spettrometro di massa; le differenze sono quindi di tipo casuale, non sono apparentemente legate a fattori esterni, ma possono condizionare il risultato finale.

Le analisi mostrano che la precisione analitica delle misure varia da 0.56‰ a 1.80‰ per $\delta^2\text{H}$ e da 0.10‰ a 0.27‰ per $\delta^{18}\text{O}$, con una marcata variabilità tra i quattro analizzatori. La capacità globale degli spettroscopi laser a riprodurre risultati stabili con misure ripetute dello stesso campione è accettabile, con alcune differenze entro il range di precisione analitica per ciascun spettroscopio. Perciò, mediando le misure di tre identici campioni si ottiene un più elevato grado di accuratezza e si elimina il potenziale relativo a scostamenti casuali.

Una sottosezione si occupa di identificare possibili effetti memoria causati da importanti differenze tra i contenuti isotopici di vari campioni e standard analizzati mediante differenti spettroscopi laser. Il lavoro si focalizza su campioni d'acqua con valori isotopici molto negativi, che sono maggiormente predisposti a questo tipo di problema. L'effetto memoria è generalmente molto elevato per le prime iniezioni, mentre tende ad essere trascurabile dopo 8-10 iniezioni.

La seconda parte del lavoro analizza il ruolo dell'umidità del suolo nel quadro della formazione del deflusso in un piccolo bacino alpino di testata, caratterizzato da versanti molto ripidi e da aree riparie ben definite. Il lavoro considera in particolare i seguenti aspetti: 1. individuazione di una relazione a soglia tra umidità del suolo e deflusso ed influenza della topografia del bacino sul medesimo effetto soglia; 2. analisi delle dinamiche temporali dell'umidità del suolo, portata e falda che caratterizzano le risposte del bacino alle piogge con diverse condizioni di umidità antecedente; 3. esame dell'effetto combinato delle condizioni antecedenti di umidità e della cumulata di pioggia sul deflusso ripario e da versante.

I risultati evidenziano il forte controllo esercitato dall'umidità del suolo sul deflusso: esiste una chiara soglia nella relazione tra contenuto idrico del suolo e il coefficiente di deflusso, portata e il livello medio di falda sul versante. Valori modesti del coefficiente di deflusso sono in genere associati alla risposta della sola area riparia, che è quasi sempre vicina alla saturazione. Elevati

coefficienti di deflusso si verificano in associazione con condizioni antecedenti umide, quando in genere viene superato il valore soglia di umidità. In quest'ultimo caso, si attiva il deflusso sottosuperficiale di versante che diventa il principale contributo del deflusso totale.

Infine, l'influenza delle condizioni antecedenti di umidità sul deflusso agisce anche nella relazione tra cumulata di pioggia e deflusso totale. Piogge modeste associate a condizioni antecedenti secche producono poco deflusso, quasi esclusivamente per deflusso superficiale da aree riparie prossime alla saturazione. Invece, per eventi di pioggia durante condizioni umide si verificano elevati valori di deflusso grazie al contributo dei versanti.

Sono state analizzate anche le dinamiche dell'umidità del suolo lungo un versante: a parità di profondità, i valori più bassi e più variabili di umidità si riscontrano sul versante rispetto all'area riparia. L'incremento di umidità del suolo in occasione di piogge è maggiore per condizioni antecedenti secche e, a parità di condizioni antecedenti umide, tale incremento è maggiore con cumulate di pioggia superiori alla soglia di umidità. Infine, l'incremento di umidità del suolo durante l'evento di pioggia in genere aumenta passando dall'area riparia a quella di versante.

La terza e ultima sezione della tesi si focalizza sulla risposta idrologica del bacino Rio Ponte durante gli eventi di fusione nivale e di pioggia. Il contributo relativo di acqua "vecchia" (acqua pre-evento, tipicamente di falda) e acqua "nuova" (acqua di evento, pioggia o acqua da neve fusa) è stato quantificato usando il deuterio e l'ossigeno 18 come traccianti e applicando il noto modello della separazione in due componenti. L'acqua "vecchia" rappresenta il principale contributo al deflusso totale sia durante eventi di fusione nivale sia di pioggia.

Durante il ramo di concentrazione dell'idrogramma di tutti gli eventi, l'acqua del torrente riflette la composizione isotopica e la conducibilità elettrica dell'acqua da neve fusa e della pioggia, che è sempre poco conduttiva per entrambi i tipi di eventi, isotopicamente leggera durante eventi di fusione nivale e dipendente dalle condizioni ambientali durante le piogge. Durante il ramo di recessione, l'acqua di torrente ritorna alle condizioni pre-evento di conducibilità e isotopia, riflettendo il maggior contributo di acqua vecchia.

In particolare, osservazioni condotte durante tre eventi di fusione nivale avvenuti in tarda primavera, in condizioni di bacino prossime alla saturazione, hanno evidenziato come il picco di portata corrisponda al minor valore di conducibilità elettrica e al massimo impoverimento isotopico del torrente (dovuto alla neve fusa isotopicamente leggera). Questa concordanza temporale porta al riconoscimento di una relazione lineare tra portata e concentrazione dei due traccianti. Al contrario, durante gli eventi estivi di pioggia, quando il suolo è umido ma non saturo, esiste un ritardo tra la portata e la concentrazione dei traccianti (soprattutto per la conducibilità elettrica) che porta ad una relazione isteretica.

La percentuale di deflusso "nuovo" calcolata tramite l'isotopo dell'ossigeno è positivamente e significativamente correlata con le condizioni antecedenti (caratterizzate tramite l'indice Antecedent Precipitation Index API, umidità antecedente a 30 cm misurata sul versante, portata pre-evento e livello falda pre-evento) e con gli indicatori della risposta idrologica (coefficiente di deflusso, deflusso diretto, deflusso totale e picco di portata). L'acqua "nuova" calcolata tramite l'isotopo dell'idrogeno è positivamente e significativamente correlata con l'intensità massima di precipitazione, calcolata su diversi intervalli temporali.

E' possibile concludere che, per eventi caratterizzati da condizioni antecedenti umide e da afflussi importanti (sia di pioggia che di fusione nivale) con elevate produzioni di deflusso, la frazione di acqua "nuova" nell'idrogramma probabilmente riflette l'espansione delle aree sature (non solo aree riparie ma anche la parte inferiore dei versanti) nonché l'attivazione di vie preferenziali di deflusso sottosuperficiale grazie alla connessione tra aree riparie e di versante.

Abstract

This work investigates runoff generation processes in a small alpine catchment called Rio Vauz (1.9 km²) in the Dolomites (central-eastern Italian Alps), using hydrological, isotopic and electrical conductivity data collected during two years of observation. The thesis is partitioned in three main sections regarding: i) consistency analysis of laser absorption spectroscopy measurements for deuterium ($\delta^2\text{H}$) and oxygen-18 ($\delta^{18}\text{O}$) isotopic analysis; ii) role of soil moisture during runoff generation; iii) analysis of catchment response to rainfall and snowmelt events by means of isotopic, electrical conductivity and hydrometric data.

The first part of the work is dedicated to analyse the reproducibility of off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS)-derived $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ measurements on a set of 35 water samples by comparing the performance of four laser spectrometers with the performance of a conventional mass spectrometer under typical laboratory conditions.

All samples were analysed using three different schemes of standard/sample combinations and related data processing to assess the improvement of results compared with mass spectrometry. The repeatability of the four OA-ICOS instruments was further investigated by multiple analyses of a sample subset to evaluate the stability of $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ measurements.

Results demonstrated an overall agreement between OA-ICOS-based and mass spectrometry-based measurements for the entire dataset. However, a certain degree of variability existed in precision and accuracy between the four instruments. There was no evident bias or systematic deviations from the mass spectrometer values, but random errors, which were apparently not related to external factors, significantly affected the final results.

Investigation revealed that analytical precision ranged from $\pm 0.56\text{‰}$ to 1.80‰ for $\delta^2\text{H}$ and from $\pm 0.10\text{‰}$ to 0.27‰ for $\delta^{18}\text{O}$ measurements, with a marked variability among the four instruments. The overall capability of laser instruments to reproduce stable results with repeated measurements of the same sample was acceptable, and there were general differences within the range of the analytical precision for each spectrometer. Hence, averaging the measurements of three identical samples led to a higher degree of accuracy and eliminated the potential for random deviations.

A subsection concerns identification of possible memory effect due to important differences between the isotopic content of the various samples and standard analyzed by means of different laser spectrometers. This work focuses on water samples with very negative isotopic values, that are more prone to have problems, as seen in previous work. Memory effect is generally very high for the first few injections whereas it tends to be negligible after 8-10 injections.

The second section of the work investigates the role of soil moisture on the threshold runoff response in a small headwater catchment in the Italian Alps that is characterised by steep hillslopes and a distinct riparian zone. This study focuses on: 1. the threshold soil moisture-runoff relationship and the influence of catchment topography on this relation; 2. the temporal dynamics of soil moisture, streamflow and groundwater that characterize the catchment's response to rainfall during dry and wet periods; and 3. the combined effect of antecedent wetness conditions and rainfall amount on hillslope and riparian runoff.

Results highlight the strong control exerted by soil moisture on runoff in this catchment: a sharp threshold exists in the relationship between soil water content and runoff coefficient, streamflow, and hillslope-averaged depth to water table. Low runoff ratios were likely related to the response of the riparian zone, which was almost always close to saturation. High runoff ratios occurred during wet antecedent conditions, when the soil moisture threshold was exceeded. In these cases, subsurface flow was activated on hillslopes, which became major contributors to runoff.

Finally, the influence of antecedent moisture conditions on runoff was also evident in the relation between cumulative rainfall and total stormflow. Small storms during dry conditions produced low runoff amounts, likely mainly from overland flow from the near saturated riparian zone. Conversely, for rainfall events during wet conditions, higher runoff values were observed and

hillslopes must have contributed to streamflow. The dynamics of soil moisture along a hillslope were also analysed: for the same depth, lowest and most variable values of soil moisture are detected on the hillslope compared to the riparian area. The increase of soil moisture for rainfall events is higher during antecedent dry conditions and, for the same wet antecedent conditions, it is bigger when cumulative rainfall exceed 23 mm. Finally, the increase of soil moisture during rainfall events is generally greater moving from the riparian area to the hillslope.

The third and latest section of this thesis focuses on the runoff response of Rio Ponte catchment during snowmelt and rainfall events. The relative contribution of “old water” (i.e., pre-event water, typically groundwater) and “new water” (i.e., event water, rainfall or snowmelt) was quantified using $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ as tracers and applying the well known model of two-component hydrograph separation. “Old water” is the dominant contributor to total runoff during both snowmelt and rainfall events.

During the hydrograph rising limb of all events, the streamflow reflects the isotopic composition and the electrical conductivity of snow-derived water and rainfall, always lowly conductive for both types of events, isotopically light during snowmelt events whereas dependent on the environmental conditions during rainfall events. During the hydrograph recession limb, the streamflow turns back to the pre-event isotopic and electrical conductivity conditions, reflecting the highest contribution of “old water”.

Particularly, during the three snowmelt events occurred in late spring, when the entire watershed was extremely wet, the peak discharge corresponds to the lowest value of electrical conductivity and to the most depleted value of isotopic content (due to the isotopically light melted snow) sampled in the stream.

This temporal agreement leads to a linear relationship between the streamflow and the concentration of the two tracers. Conversely, during summer rainfall-runoff events, when the soil is wet but not completely saturated, a temporal delays between the streamflow and the tracer concentration (particularly marked for electrical conductivity) exists: this leads to a hysteretic relationship.

According to oxygen, event water is positively and significantly correlated with antecedent conditions (API for days between 3 and 30, antecedent moisture conditions at 30 cm midslope, pre-event discharge and pre-event mean water table) and indicators of runoff response as runoff coefficient, stormflow, total runoff and peak discharge. According to hydrogen, event water is positively and significantly correlated with maximum rainfall intensity, computed over different temporal intervals.

Therefore, during antecedent wet conditions and during events (both rainfall and snowmelt) with high runoff production, the fraction of event water in the hydrograph likely reflects the expansion of saturated areas (not only riparian but also at the bottom of hillslopes), also due to the activation of rapid preferential subsurface flows through hydrological connection between upland and riparian zones.

Capitolo 1: Area di studio

1.1 Bacino sperimentale del Rio Vauz

L'area di studio è collocata nel bacino sperimentale del Rio Vauz (1.9 km²), affluente in sinistra orografica del torrente Cordevole, in località Ponte di Vizza (Pieve di Livinallongo), tra le località di Arabba (comune di Livinallongo del Col di Lana – BL) e il passo Pordoi (2239 m s.l.m.), al confine tra le province di Belluno, Trento e Bolzano (Fig. 1).

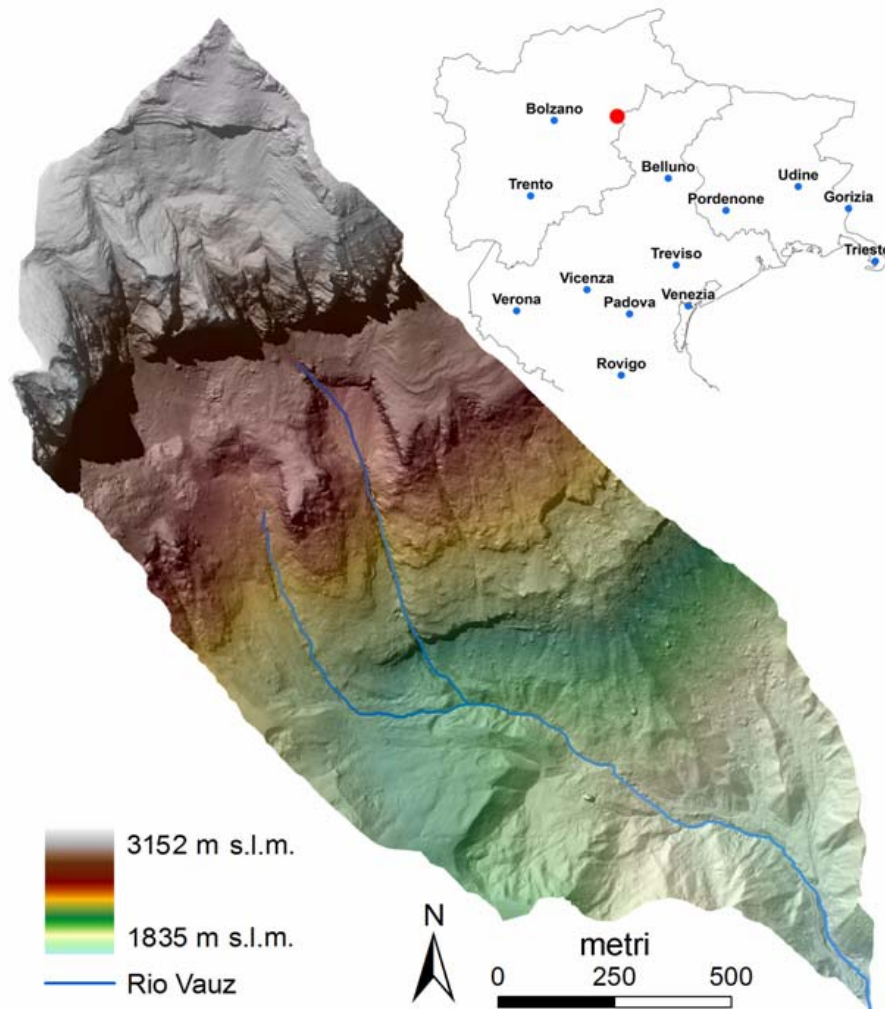


Figura 1. Localizzazione dell'area di studio e distribuzione delle quote (DEM) del bacino del Rio Vauz.

Dal punto di vista morfologico il bacino del Rio Vauz si può suddividere in tre zone:

- una **parte alta** (3152-2200 m s.l.m) in cui prevalgono pareti rocciose subverticali. Dal punto di vista geologico, tale zona è costituita da Dolomia dello Sciliar poggiate su formazione di San Cassiano. Il substrato è caratterizzato da un'alternanza di strati di matrice calcarea fratturata e depositi di cenere vulcanica;
- una **parte media** (2200-2000 m s.l.m) costituita da un altopiano di pendenza limitata con sporadici elementi di abete rosso (*Picea abies*) e larice (*Larix decidua*);
- una **parte bassa** (2000-1835 m s.l.m) in cui si trovano versanti molto acclivi con qualche elemento arboreo. In questa zona, a causa dell'elevata pendenza (40% circa), l'acqua di ruscellamento incide il versante portando alla formazione di evidenti impluvi.

Come tale, il bacino del Rio Vauz può essere considerato morfologicamente ed idrologicamente rappresentativo dei bacini di testata nella regione dolomitica. Al piede dei versanti si trovano aree di ristagno parzialmente colmate da materiale alluvionale. La potenza del suolo è compresa da un minimo di 0.20 m fino a un massimo di 1.35 m, con andamento crescente procedendo verso il piede del versante. Dove la potenza è maggiore si può notare la presenza negli strati più superficiali di materiale organo-minerale; tale strato si riduce notevolmente dove sono presenti fenomeni di ruscellamento particolarmente intensi. Man mano che la potenza aumenta diminuisce la componente organica a favore di quella minerale.

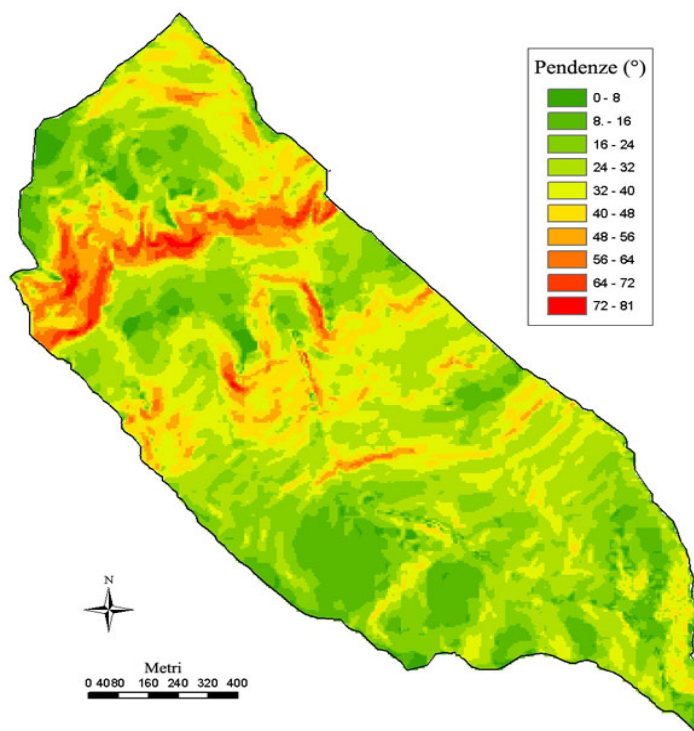


Figura 2. Distribuzione delle pendenze sul bacino del Rio Vauz.

Nella tabella seguente vengono riportate le principali caratteristiche morfologiche del bacino sperimentale del Rio Vauz.

Area	1.89 km ²
Quota massima	3152 m s.l.m.
Quota media	2401 m s.l.m.
Quota minima	1835 m s.l.m.
Pendenza media	30.29%

Tabella 1. Principali caratteristiche del sottobacino del Rio Vauz.

Tale sito è caratterizzato da condizioni climatiche alpine, con precipitazioni medie annuali di 1220 mm (di cui 49% come neve), e temperature medie mensili variabili da -5.7°C in gennaio a 14.1°C in luglio. La fusione nivale rappresenta la più importante fonte di deflusso nella tarda primavera, mentre nella stagione estiva e ad inizio autunno le precipitazioni liquide contribuiscono in modo significativo al regime dei deflussi (Fig. 3).

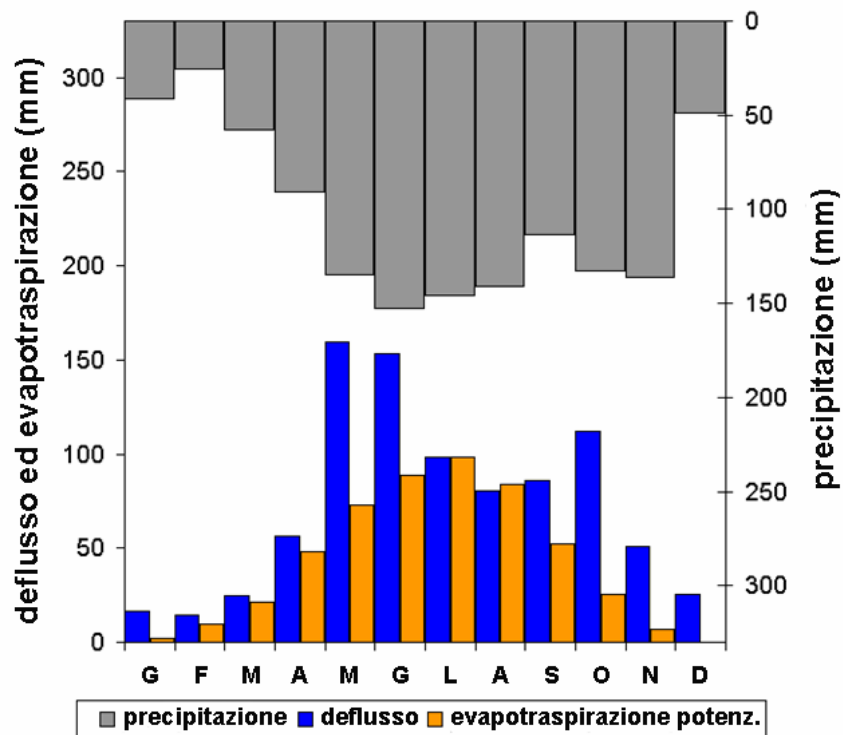


Figura 3. Distribuzione delle precipitazioni, deflussi ed evapotraspirazione potenziale media mensile durante l'anno nel bacino del Rio Vauz.



Figura 4. Panoramica del bacino del Rio Vauz visto da sud (versante meridionale del Gruppo del Sella).

1.2 Bacino sperimentale del Rio Ponte

Le misure idrometeorologiche sono state effettuate in un sottobacino del Rio Vauz, chiamato Bacino del Rio Ponte (0.14 km²) con un'elevazione variabile da 1932 m s.l.m. a 2515 m s.l.m. (Fig. 5). Il sito è densamente vegetato da praterie alpine. Gli alberi (larici e abeti) sono molto rari e al più formano solo piccoli cespugli.

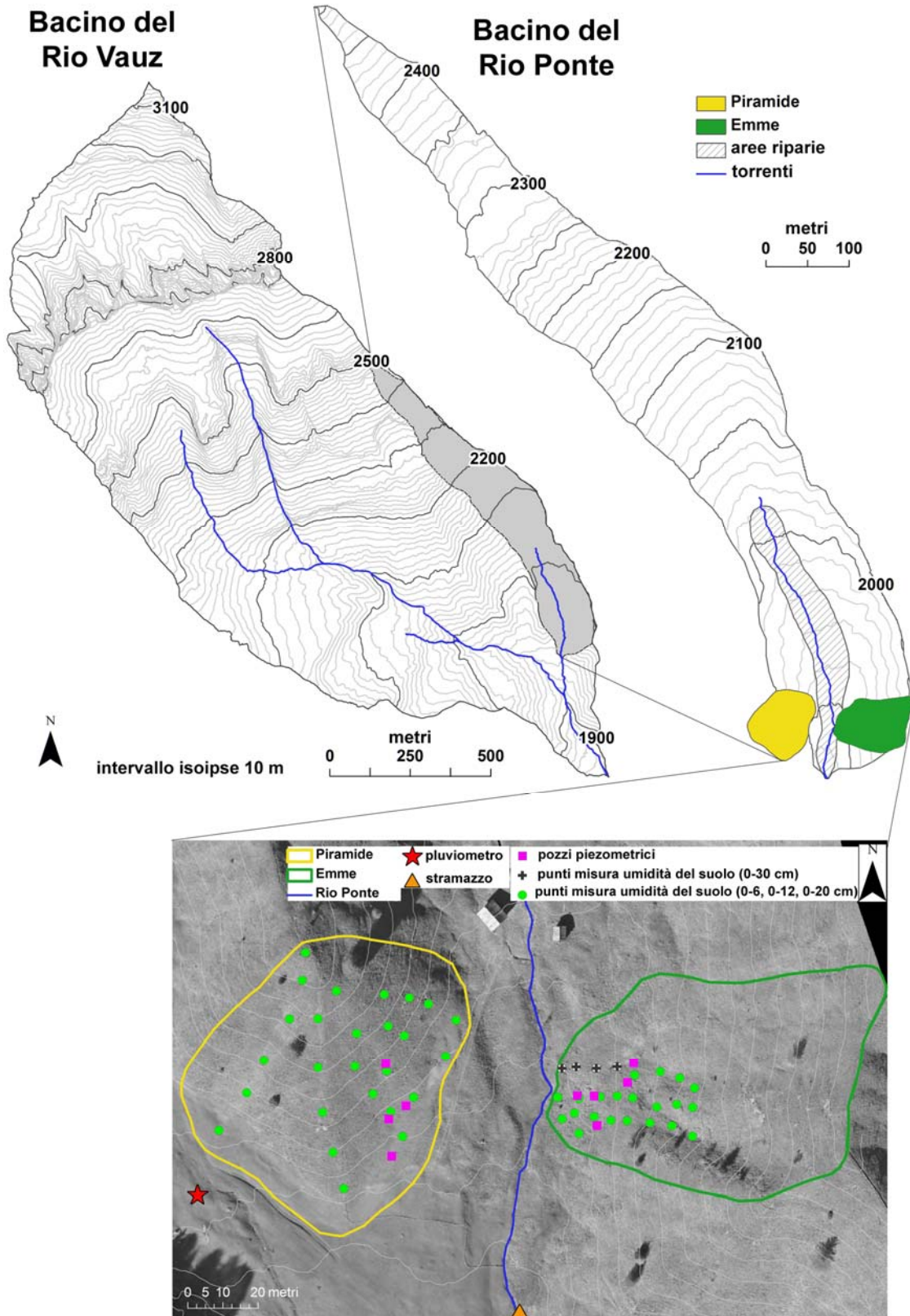


Figura 5. Localizzazione dell'area di studio e della strumentazione di campo installata nel sottobacino del Rio Ponte.

Nella parte più bassa del sottobacino del Rio Ponte sono stati individuati due versanti di dimensioni simili ma con diverse forme topografiche: “Piramide” (0.46 ha, a topografia divergente-convessa) e “Emme” (0.47 ha, con topografia relativamente planare). Le quote variano da 1930 m s.l.m. a 1975 m s.l.m. per Piramide e tra 1935 m s.l.m. e 1985 m s.l.m. per Emme (Fig. 6 e Fig. 7).



Figura 6. Sito “Piramide”



Figura 7. Sito “Emme”

Dettagliate analisi chimiche e fisiche sono state condotte su campioni di suolo ottenuti in corrispondenza di una trincea di profondità 70 cm localizzata ai piedi della Piramide. I campioni di suolo sono stati prelevati ad intervalli di 10 cm di profondità. Il suolo è stato classificato come un Cambisol con mull, caratterizzato da uno spesso strato di materia organica, fortemente sviluppato dall'attività dei lombrichi. La porosità media varia dal 70.5% nei primi 10 cm di suolo al 45.0% negli strati più profondi, con un valore medio di 57.6% lungo l'intero profilo. Il contenuto di argilla decresce con la profondità dal 73.3% al 44.4%, il contenuto di limo aumenta con la profondità dal 15.6% al 28.3% mentre la sabbia è il componente meno comune, variando tra il 9.2% e l'1.4%.



Figura 8. Frane presenti in sinistra idrografica rispetto al Rio Ponte vicino al sito Emme. Sulla destra uno zoom della superficie di distacco della frana.

Su più versanti del bacino sono state individuate varie fratture nonché piccole frane, costituite per lo più da strati di materia organica in scivolamento su una roccia madre quasi superficiale (Fig. 8). Inoltre, a seguito di significativi eventi meteorici o di importanti fusioni nivali, si è riscontrata la presenza piuttosto diffusa di “pipe flow” (in particolare alla base della Emme, Figura 9) ovvero di flussi sottosuperficiali preferenziali attraverso una catena connessa di macropori (“soil pipe”), probabilmente generati da qualche roditore (marmotta, arvicole). Secondo la definizione offerta da Beven e Germann (1982), i soil pipes sono costituiti da macropori avente diametro superiore ai 4 cm che costituiscono canalicoli paralleli fra loro ed al pendio, di lunghezza sufficiente ad influenzare il processo di trasporto laterale alla scala di versante convogliando l’acqua in determinate aree del terreno piuttosto che in altre.



Figura 9. Tana di una marmotta (a sinistra) e pipe flow (a destra) a seguito di un evento piovoso.

Capitolo 2: Materiali e metodi

2.1 Monitoraggio della precipitazione

L'attività di monitoraggio ha richiesto l'installazione di un termometro e di un pluviometro (Onset Computer Corporation, USA), posizionato tra Piramide ed Emme a sufficiente distanza da qualunque ostacolo al fine di poter intercettare il reale afflusso meteorico (Fig. 10). Il dispositivo di misura è costituito da un cono di raccolta e da una bilancia a doppia vaschetta collegata ad un magnete che aziona un relè reed, il quale genera un impulso conteggiabile da un contatore esterno e registrato da apposito datalogger; ogni impulso corrisponde a 0,2 mm di pioggia.



Figura 10. Termometro (sinistra) e pluviometro a bilancia (destra).

2.2 Monitoraggio della portata

La portata alla sezione di chiusura (1932 m di quota) è stata ottenuta mediante uno stramazzo in parete sottile a V equipaggiato con un trasduttore di pressione (Keller AG für Druckmesstechnik, Svizzera) con registrazione ogni 15 minuti (Fig. 11 e 12).



Figura 11. Stramazzo sul Rio Ponte.



Figura 12. Trasduttore di pressione della Keller.

Le variazioni di livello dell'acqua vengono misurate mediante un sensore, posto all'interno della vasca di calma ad una quota inferiore rispetto alla soglia dello stramazzo e ad una distanza sufficiente ad evitare errori dovuti alla perturbazione indotta dallo stesso. La vasca di calma consente di limitare le variazioni di livello dovute al moto turbolento dell'acqua. Lo stramazzo triangolare viene utilizzato per misurare portate caratterizzate da valori molto bassi, perché ad una piccola variazione di portata corrisponde una sensibile variazione del carico idraulico h_0 che insiste sullo stramazzo (Fig. 13).

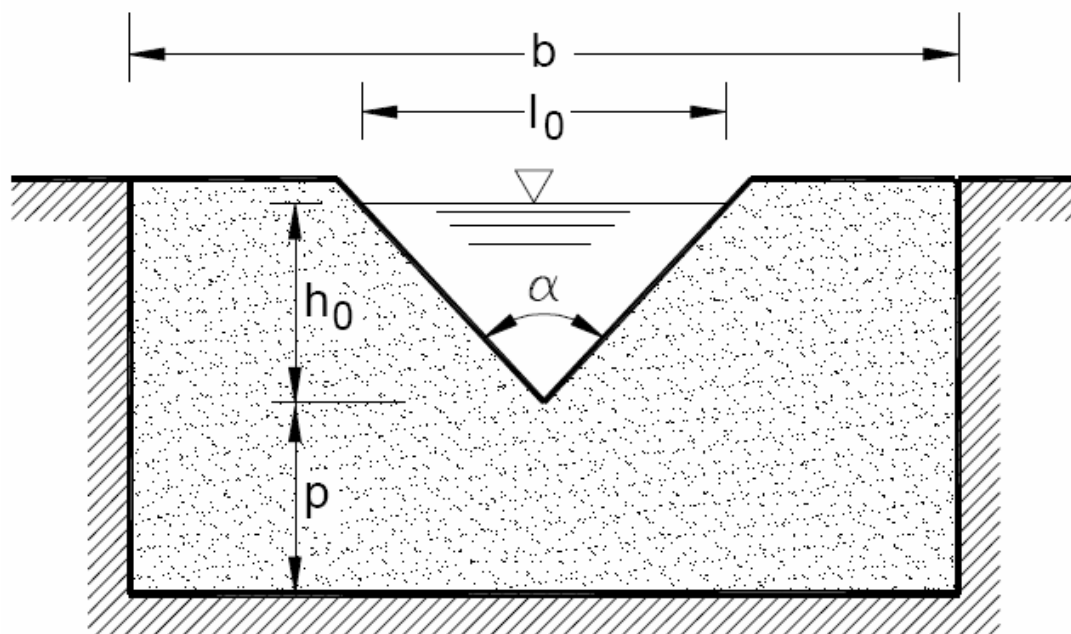


Figura 13. Schema di uno stramazzo triangolare.

I trasduttori di pressione determinano il livello del fluido misurando il valore di pressione nel punto più basso e confrontandolo con la pressione di superficie. Questo consente il calcolo dell'altezza basandosi sulla densità del liquido. La misura dell'altezza del liquido è basata sul principio che la differenza di pressione idrostatica tra la parte alta e la base di una colonna di liquido è correlata alla densità del liquido e all'altezza della colonna.

Lo strumento utilizzato è costituito da due sensori di pressione assoluta: il sensore di profondità misura il livello dell'acqua, mentre le variazioni della pressione barometrica sono misurate e compensate con il sensore della pressione atmosferica. Con apposite formule di conversione e mediante la scala delle portate, definita nel corso delle campagne di misura del 2008, il livello idrometrico viene trasformato in portata (l/s).

2.3 Monitoraggio del livello di falda

Il livello di falda è stato misurato mediante piezometri equipaggiati con un sensore capacitivo di livello dell'acqua (Trutrack, Nuova Zelanda), registranti ogni 15 minuti (Fig. 14). Il piezometro viene inserito in un tubo in PVC rigido, fessurato e rivestito di tessuto-non tessuto per la parte in falda. Tra il tubo ed il suolo viene immesso materiale granulare (ghiaia o argilla espansa) in modo da realizzare un filtro poroso attorno al tratto di colonna forato.

A livello del suolo viene quindi posto uno strato di bentonite attorno al tubo per evitare l'entrata dell'acqua di pioggia nella falda. In superficie, il tubo viene chiuso con un tappo per proteggere il datalogger posto nella testa del piezometro e sempre per evitare l'ingresso della pioggia (Fig. 15).



Figura 14. Sonda capacitiva del piezometro.



Figura 15. Esempio di piezometro bentonizzato.

Questi strumenti hanno consentito di controllare le variazioni del livello di falda con continuità. Le profondità monitorate sono variabili, e raggiungono al massimo un valore di 1 metro. L'intervallo di registrazione a 15 minuti ha reso possibile l'individuazione della crescita e decrescita del livello di falda, anche per eventi di breve durata o di debole intensità.

I trasmettitori del livello di capacitanza lavorano secondo il principio per cui un circuito capacitivo può essere formato tra una sonda e la parete del recipiente, o tra due aste di una sonda. La capacitanza del circuito cambia al cambiamento del livello del fluido, perché tutti i fluidi hanno una costante dielettrica più alta rispetto a quella dell'aria. Il cambiamento è correlato proporzionalmente ad un segnale analogico.

La sonda del livello di capacitanza è costituita da una sonda cilindrica conduttiva, che agisce da prima piastra del condensatore. Questa sonda è coperta da idoneo materiale dielettrico. La seconda piastra del condensatore è formata dalle pareti del contenitore insieme con l'acqua contenuta in esso. La capacitanza cresce man mano che la sonda viene immersa nel liquido, quindi cambiando il livello d'acqua cambia l'area della seconda piastra del condensatore, e questo influisce sulla capacitanza totale del sistema.

Le sonde capacitive della Trutrack sono fornite assieme ad un software che permette la calibrazione del sensore impostando due livelli d'acqua noti. Per effettuare la calibrazione, la sonda viene immersa in acqua fino al primo segno (alla base della sonda) e si imposta il valore zero nel software; poi il sensore viene immerso fino al secondo segno (in cima alla sonda), inserendo il corrispondente valore di altezza. Gli altri livelli, che vengono interpolati automaticamente dal software, sono stati controllati manualmente.

2.4 Monitoraggio dell'umidità del suolo

2.4.1 Riflettometro CS625

L'umidità del suolo a 0-30 cm di profondità nel 2005 e 2006 è stata continuamente monitorata con un riflettometro nel dominio nel tempo (CS625, Campbell Scientific, Regno Unito) in 4 siti localizzati nella parte più bassa del versante Emme (Fig. 5).

La misura di contenuto idrico volumetrico tramite CS625 si basa sulla tecnica Riflettometria nel Dominio del Tempo (TDR). La Riflettometria nel Dominio del Tempo (TDR) è la tecnica di riferimento per la misura del contenuto idrico volumetrico nei mezzi porosi, che si basa sulla correlazione tra detto contenuto idrico e la permittività elettrica relativa del mezzo indagato (Davis e Chudobiak, 1975; Topp et al., 1980). Il metodo prevede la misura delle costanti di propagazione di onde o segnali elettromagnetici nel terreno. Velocità di propagazione ed attenuazioni dipendono infatti dalle proprietà fisiche del mezzo, in particolare dal contenuto idrico e dalla conducibilità elettrica apparente.

All'atto della misura viene generato mediante un tester un impulso elettrico che si propaga lungo una linea di trasmissione (antenna) a due o tre conduttori metallici, inseriti nel terreno, che fungono da elettrodi, mentre il terreno stesso agisce da dielettrico. I conduttori rappresentano guide per le onde elettromagnetiche ed il segnale si propaga nel mezzo come onda piana; all'estremità della linea di trasmissione il segnale viene riflesso e rinviato al ricevitore TDR. Il tempo che intercorre tra l'emissione dell'impulso e la ricezione del segnale riflesso è proporzionale alla costante dielettrica del suolo e pertanto al contenuto idrico volumetrico del suolo.

L'assunzione principale sulla quale si basa questa tecnica è quella che le perdite dielettriche del sistema siano trascurabili, quindi che solo la componente reale determini il valore misurato dal TDR. Questa condizione non è però valida per suoli dove le superfici sono altamente conduttive (suoli argillosi) o dove sono presenti alte concentrazioni di elettroliti nella soluzione del suolo (suoli salini) perché in queste circostanze il contributo della componente immaginaria diventa importante.

Lo strumento è costituito da un data logger, munito di batteria, alloggiato in un contenitore impermeabile, da un pannello solare che ne assicura l'alimentazione, da quattro sonde da inserire nel suolo con elettrodi in acciaio inossidabile lunghi 30 cm, e da una sonda di temperatura (Fig. 16 e Fig. 17). L'importanza di quest'ultima è legata al fatto che l'umidità del terreno dipende anche dalla temperatura dello stesso, perciò l'acquisizione di questo parametro consente una migliore calibrazione del dato acquisito.



Figura 16. Riflettometro CS625 (aperto e collegato ad un PC portatile per lo scarico dei dati).

Le equazioni di calibrazione standard fornite dal produttore del riflettometro del contenuto d'acqua CS625 assicurano una precisione del $\pm 2\%$ nella misura volumetrica dell'umidità del suolo. La quantità di materiale organico e di argilla nel suolo può alterare la risposta dei metodi dielettrici: in particolare, l'alto contenuto di argilla causa una sottostima del contenuto d'acqua nel suolo per bassi valori di umidità e una sovrastima del contenuto d'acqua per alti valori di umidità (Gong et al., 2003).

Infatti, l'energia elettromagnetica introdotta dalla sonda agisce per ri-orientare o polarizzare le molecole d'acqua. Se altre forze stanno agendo sulla molecola d'acqua, la forza esercitata dal segnale applicato sarà meno efficace nel polarizzare le molecole. Questo ha l'effetto di "nascondere" una parte dell'acqua alla sonda. Inoltre, alcune argille assorbono acqua interstizialmente e quindi ne inibiscono la polarizzazione da parte del campo magnetico applicato.

All'interno dell'area di studio, con le sonde è stato misurato il contenuto d'acqua in punti rappresentativi e sono stati raccolti dei campioni di suolo corrispondenti alle profondità analizzate; il campionamento è stato effettuato in modo che i campioni raccolti fossero caratterizzati da

contenuti d'acqua diversi, necessari per calibrare ogni strumento di misura in condizioni di suolo variabili, dallo stato asciutto allo stato bagnato (Penna, 2008).

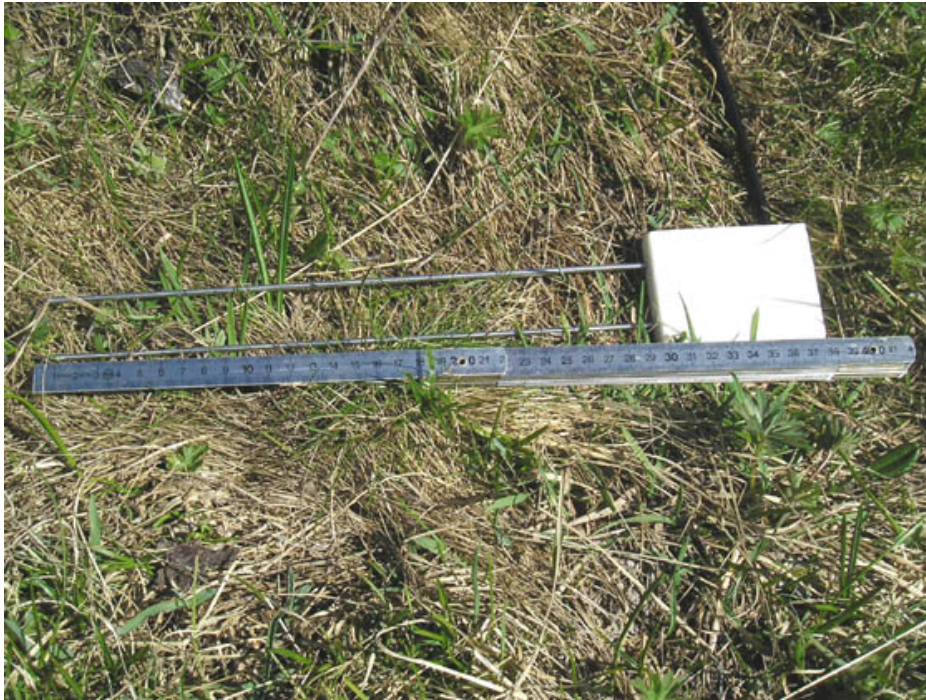


Figura 17. La sonda CS625 prima dell'infissione nel terreno.

2.4.2 Sonda Decagon EC-5

Il contenuto idrico del suolo nel 2010 e 2011 è stato misurato ogni 15 minuti per mezzo di 15 sonde EC-5 basate sulla tecnologia di Riflettometria nel Dominio della Frequenza (FDR, Frequency Domain Reflectometry), costruite dalla statunitense Decagon Devices (Fig. 18).



Figura 18. La sonda EC5 della Decagon Devices.

La tecnologia FDR determina la capacitanza elettrica del suolo misurando il tempo di carica di un condensatore che usa il suolo stesso come un dielettrico. Invece, la tecnologia TDR (Time Domain Reflectometry) determina la permittività dielettrica del suolo misurando il tempo che impiega un'onda elettromagnetica per propagarsi lungo una linea di trasmissione circondata dal suolo stesso.

I sensori sono stati installati sul versante Emme alla profondità di 5 cm e di 30 cm in area riparia (relativamente piatta), in area a pendenza intermedia (a metà versante) e sulla parte più ripida del medesimo versante in sinistra idrografica rispetto al torrente Rio Ponte (Fig. 19).

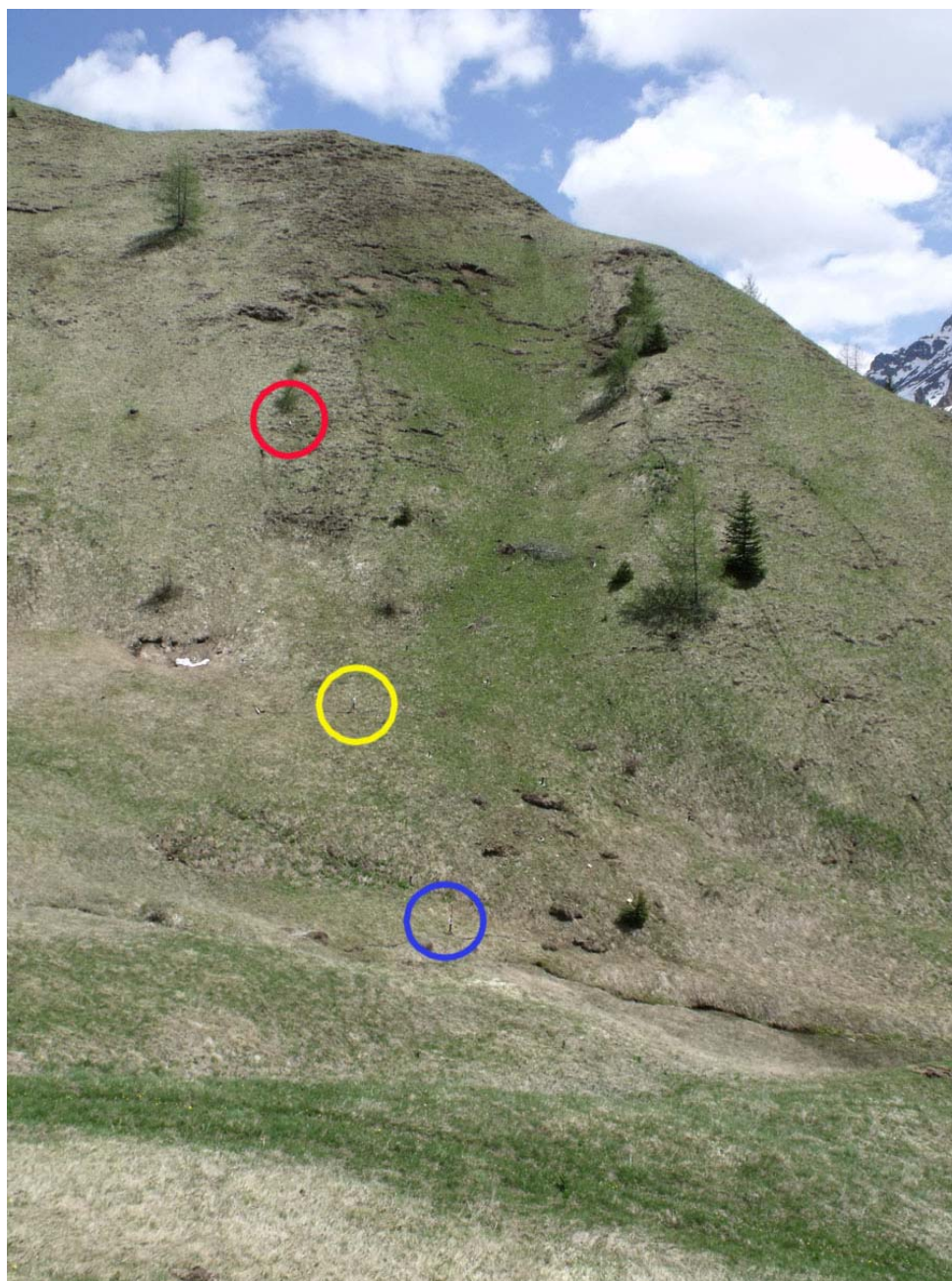


Figura 19. Punti di installazione delle 15 sonde EC5 sul versante Emme (blu: area riparia; giallo: metà versante; rosso: parte alta versante).

2.4.3 Sonda ThetaProbe

Il contenuto d'acqua del suolo a 0-6 cm di profondità è stato misurato manualmente tramite un sensore ad impedenza. In Fig. 20 è riportato lo strumento in questione, prodotto dalla ditta inglese Delta-T Devices Ltd., con sede a Cambridge, Regno Unito. E' costituito da una sonda ThetaProbe ML2X e da un data logger HH2 provvisto di display, che consente di visualizzare in tempo reale il valore misurato dallo strumento.

La sonda è costituita da una cassa cilindrica impermeabile contenente i circuiti elettronici, all'estremità della quale sono avvitati quattro elettrodi appuntiti in acciaio inossidabile lunghi 6 cm. All'altra estremità è collegato un cavo seriale flessibile che serve per la connessione al data logger.



Figura 20. La sonda ThetaProbe.

Lo strumento (Miller J.D., Gaskin G.J., 1999, Delta-T Devices Ltd., 2004) emette un segnale elettrico ad alta frequenza (100 MHz) lungo una linea di trasmissione formata dagli elettrodi metallici, le cui caratteristiche elettriche dipendono dal contenuto idrico del terreno in cui la linea stessa è immersa, misurando poi indirettamente l'impedenza (resistenza in corrente alternata) che dipende dalla costante dielettrica (ϵ) del mezzo in cui è immerso.

La costante dielettrica dell'acqua (≈ 81) è molto più alta di quella del suolo (che generalmente varia tra 3 e 5), quindi la variazione di impedenza dipende quasi esclusivamente dal contenuto idrico del terreno. La lettura viene realizzata ad alta frequenza per evitare l'effetto parassita della conducibilità elettrica.

La misura dell'impedenza è in realtà eseguita in modo indiretto attraverso la misura del segnale di ritorno (Volt) dalla linea di trasmissione; il valore visualizzato è calcolato dal data logger partendo dal dato in mV inviatogli dalla sonda, il quale viene convertito in dato volumetrico attraverso l'utilizzo di una funzione polinomiale contenuta nel software del data logger. L'intervallo tra 0 e 1 Volt corrisponde a valori di contenuto idrico compresi tra 0 e $0.55 \text{ m}^3/\text{m}^3$.

Il manuale di istruzioni dello strumento afferma che il Theta Probe calibrato con parametri di default per un generico suolo (possibilità di scelta Suolo Organico/Suolo Minerale) dovrebbe fornire una precisione nella misura di circa $\pm 0.05 \text{ m}^3/\text{m}^3$; lo stesso strumento calibrato per un suolo specifico dovrebbe fornire una precisione di $\pm 0.02 \text{ m}^3/\text{m}^3$.

L'influenza sulla misura è data, al 95%, dal volume di terreno che si trova all'interno di un cilindro di 4 cm di diametro (centrato sulla barra centrale) e 6 cm di lunghezza ($\approx 75 \text{ cm}^3$). Questo cilindro di 4 cm di diametro per 6 cm d'altezza non è altro che l'ipotetico cilindro formato dai tre elettrodi esterni della sonda.

Il valore di contenuto idrico del suolo, memorizzabile dal data logger, corrisponde al rapporto tra il volume d'acqua presente in un dato volume di solido e il volume totale del solido stesso: è il contenuto volumetrico d'acqua, che può essere espresso adimensionalmente sia in termini percentuali (VWC, Volumetric Water Content) sia come rapporto tra i due volumi (m^3/m^3) oltre che con il dato "grezzo" in mV. Affinché il dato visualizzato corrisponda al reale contenuto volumetrico d'acqua, è necessaria la calibrazione dello strumento per il suolo specifico in esame. In condizioni di saturazione il VWC eguaglia la percentuale dei pori saturi nel terreno.

Le misure effettuate consistono nella determinazione istantanea del contenuto idrico nella porzione di terreno in cui viene infissa la sonda; date le ridotte dimensioni della sonda stessa, l'informazione che si ottiene ha carattere spiccatamente locale e presenta un'elevata variabilità nello spazio. Per tale ragione, volendo studiare la variazione nel tempo dell'umidità superficiale, si è optato per la definizione di un set di punti di indagine fissi per tutta la campagna di rilievi.

2.4.4 Sonda TDR300

L'umidità del suolo a 0-12 cm e 0-20 cm è stata misurata ricorrendo ad una sonda portatile di Riflettività nel Dominio del Tempo (TDR300, Spectrum Technologies Inc., Stati Uniti), costituita da due paia di elettrodi intercambiabili lunghi 12 e 20 cm.

Lo strumento è composto da un corpo richiudibile lungo 90 cm (Fig. 21) e dotato di manici che gli conferiscono una notevole maneggevolezza. All'estremità superiore è montato un data logger, all'estremità inferiore un sensore in grado di misurare l'umidità del terreno tramite la tecnologia TDR; sul sensore è possibile avvitare degli elettrodi lunghi 12 oppure 20 cm.



Figura 21. TDR300 equipaggiato con gli elettrodi lunghi 20 cm.

Il display (Fig. 22) visualizza il contenuto volumetrico d'acqua espresso percentualmente (VWC), il numero di punti sondati, il valore medio sui punti misurati e la lunghezza degli elettrodi attualmente in uso.

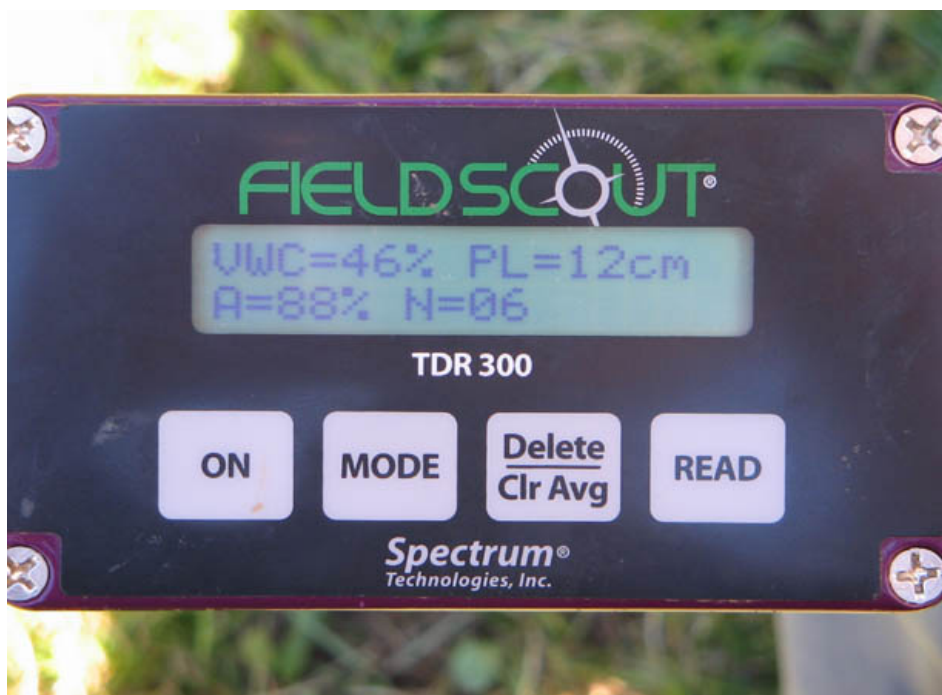


Figura 22. Il display del TDR300.

I circuiti elettronici inseriti nel corpo dello strumento inviano un segnale elettrico lungo gli elettrodi che fungono da guida d'onda; il segnale corre lungo la lunghezza degli elettrodi, è parzialmente

riflesso quando raggiunge l'interfaccia tra la punta dell'elettrodo ed il terreno ed è infine trasformato in un segnale di ritorno caratterizzato da una frequenza proporzionale al contenuto volumetrico d'acqua. Il volume di misura dello strumento è un cilindro ellittico che si estende radialmente 3 cm dagli elettrodi con un'altezza uguale alla lunghezza degli elettrodi stessi; il contenuto idrico è la media calcolata all'interno dell'intero volume (Spectrum Technologies, Inc. 2004).

2.5 Conduttivimetro e conducibilità elettrica

La conducibilità elettrica (CE) del torrente è stata determinata in campo tramite l'utilizzo di un conduttivimetro portatile (Fig. 23). La conducibilità è la misura della capacità dell'acqua di farsi attraversare dalla corrente elettrica ed è influenzata dalla presenza di sostanze solide inorganiche disciolte, quali gli anioni di cloruro, nitrato, solfato e fosfato (ioni con una carica negativa) o i cationi di sodio, magnesio, calcio, ferro e alluminio (ioni con una carica positiva). La conduttività varia con la temperatura: più calda è l'acqua, maggiore è la conducibilità. Per questa ragione, è espressa come conduttività a 25 °C.

La conduttività elettrica nei corsi d'acqua è influenzata prevalentemente dalla geologia dell'area attraversata. I torrenti che scorrono su letti di granito tendono ad avere una bassa conduttività, poiché il granito è composto in prevalenza da materiali inerti che non ionizzano, ossia non si dissolvono in composti ionici entrando a contatto con l'acqua. Al contrario, i corsi d'acqua che attraversano suoli argillosi tendono ad avere una maggiore conduttività, a causa della presenza di materiali che ionizzano in acqua. L'unità di misura di base è il mho o siemens e la conduttività viene espressa in micromhos per centimetro ($\mu\text{mhos/cm}$) o in microsiemens per centimetro ($\mu\text{S/cm}$). L'acqua distillata ha una conduttività che varia da 0.5 a 3 $\mu\text{S/cm}$, mentre nelle acque fluviali si riscontra un range di valori compreso tra 100 e 1500 $\mu\text{S/cm}$ (vedi www.wtw.com).

Il conduttivimetro consente di misurare la conduttività, ossia la concentrazione ionica di una soluzione, stimandone la resistenza elettrica. Questo strumento è dotato di una sonda contenente due elettrodi. Una corrente alternata, applicata ad uno dei due elettrodi, fa sì che gli ioni della soluzione migrino verso di essi. Maggiore è la concentrazione ionica della soluzione, maggiore è la corrente che fluisce agli elettrodi. Lo strumento misura la corrente elettrica ed utilizza la legge di Ohm¹ per calcolare prima la conduttanza della soluzione e successivamente il valore di conduttività. Sul bacino del Rio Ponte è stato utilizzato il conduttivimetro WTW-Cond 330i, un misuratore portatile, impermeabile all'acqua, con un'autonomia massima a batterie di 1500 ore.

¹ Secondo la legge di Ohm l'intensità della corrente in un circuito è direttamente proporzionale alla tensione ad esso applicata ed inversamente proporzionale alla resistenza del circuito stesso. Si esprime come $I = V / R$ (in cui I è l'intensità della corrente, V è la differenza di potenziale applicata al circuito ed R è la resistenza elettrica).



Figura 23. Conduttivimetro utilizzato per le misure di conduttività delle acque.

Lo strumento è fornito di un display che indica la temperatura simultaneamente ad ogni misurazione di conduttività effettuata (Fig. 24). Dispone di un datalogger integrato e di funzioni sia automatiche che manuali di compensazione della temperatura per acque ultrapure ed acque naturali. Come temperatura di riferimento sono selezionabili 68°F o 77°F (20°C o 25°C).



Figura 24. Display del conduttivimetro con i valori di conducibilità in $\mu\text{S}/\text{cm}$.

La sonda del WTW-Cond 330i, contenente elettrodi in grafite, ha un alto grado di precisione e linearità grazie all'ottimizzazione della sua forma geometrica. La sua struttura è robusta e resistente agli urti. Consente un ampio intervallo di misurazioni anche con minime profondità di immersione e non dà errori nel caso in cui gli elettrodi si sporchino, perché la resistenza di contatto sulla loro superficie viene automaticamente compensata. L'unica manutenzione richiesta dallo strumento è la sostituzione delle batterie, quando la spia di controllo sul display indica che non sono più utilizzabili.

Capitolo 3: I traccianti isotopici ambientali

Gli isotopi, dal greco iso-topos, eguale posto nella tavola periodica, sono atomi dello stesso elemento chimico che possiedono lo stesso numero di protoni ed elettroni ma un diverso numero di neutroni, con conseguente differenza nelle masse atomiche. Hanno quindi lo stesso numero atomico (numero di protoni contenuti in un nucleo atomico), ma differente numero di massa (numero di protoni + neutroni).

Due isotopi avranno quindi lo stesso comportamento chimico (con delle minime differenze nei tempi di reazione e nell'energia di legame), ma avranno comportamenti fisici differenti, essendo uno più pesante dell'altro, quali ad esempio la temperatura di ebollizione, di fusione e critica, il calore di fusione e di vaporizzazione, l'energia associata nelle strutture cristalline e molecolari.

Possono essere naturali o artificiali, stabili o instabili e vengono generalmente rappresentati con il simbolo dell'elemento preceduto a esponente dal numero di massa (es. ^2H , ^{18}O , ^{12}C , ^{235}U). Gli isotopi instabili sono radioattivi e decadono naturalmente verso altre forme atomiche ad un tasso caratteristico di trasformazione, quelli stabili invece non decadono col passare del tempo e possono essere a loro volta prodotti dal decadimento di isotopi instabili.

Il tritio (o trizio, ^3H) è prodotto naturalmente in piccole concentrazioni dall'impatto di neutroni della radiazione cosmica con atomi di azoto presenti nell'alta atmosfera, in misura più abbondante a seguito di reazioni nucleari. Questo isotopo decade in 12.3 anni trasformandosi in ^3He (Elio-3).

isotopo	abbondanza in natura (%)	stabilità
^1H (prozio)	99.985	stabile
^2H (deuterio)	0.015	stabile
^3H (tritio)	tracce	radioattivo
^{16}O	99.76	stabile
^{17}O	0.04	stabile
^{18}O	0.20	stabile

Tabella 2. Abbondanza in natura degli isotopi di idrogeno e ossigeno.

Gli isotopi stabili ossigeno 18 (^{18}O) e deuterio (^2H) e l'isotopo radioattivo trizio (^3H) sono elementi della molecola dell'acqua e sono utilizzati come traccianti naturali. L'idea di base delle tecniche di marcatura è semplice e chiara: per seguire gli spostamenti dell'acqua, questa viene marcata per mezzo di una sostanza tracciante ("tracer") rilevabile anche in notevole diluizione.

Il tracciante ambientale è un composto o un isotopo, naturale o artificiale, che è ampiamente distribuito nell'ambiente terrestre, tale che la variazione nella sua abbondanza può essere usata per determinare i percorsi e le scale temporali dei processi ambientali.

Più specificatamente, nel campo idrologico, il tracciante è una sostanza misurata sperimentalmente che, diluita in acqua, può essere tracciata per studiare il suo percorso e la sua velocità in un mezzo poroso. Si ricorre ai traccianti quando le proprietà del sistema analizzato non permettono una misura diretta.

I traccianti possono essere di vari tipi:

- coloranti (blu brillante, fluorescenza, ecc.)
- temperatura
- cationi e anioni inorganici (CL⁻, BR⁻, NO³⁻, F⁻, I⁻)
- clorofluorocarburi (CFCs)
- molecole organiche
- microrganismi (lieviti, batteri)
- isotopi (²H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁸O...)

I traccianti conservativi non reagiscono con il sistema e rimangono costanti nel fluido, per cui non sono né prodotti né consumati durante la loro permanenza nel sistema. Ossigeno e idrogeno sono conservativi, per cui nel loro movimento le interazioni con i componenti organici/litologici del bacino sono considerate trascurabili nei confronti del rispettivo rapporto isotopico (¹⁸O/¹⁶O, ²H/¹H). Le sostanze non conservative, invece, reagiscono con gli altri componenti del sistema e crescono o scompaiono col passare del tempo.

Le componenti del deflusso, l'area contribuente del bacino e i percorsi preferenziali possono essere stimati anche a scala di evento, mentre il tempo di residenza, i volumi delle riserve e le caratteristiche idrauliche dei flussi sottosuperficiali possono essere quantificati solo se sono disponibili dati dei traccianti per un lungo periodo.

Sia per le applicazioni pratiche che per la gestione e la protezione delle acque sotterranee, i valori isotopici delle molecole d'acqua costituiscono dati di riferimento imprescindibili nei seguenti settori:

- a) l'osservazione a lungo termine dei cambiamenti avvenuti nel ciclo idrologico
- b) gli studi climatologici (più che altro per la ricostruzione del paleoclima)
- c) gli studi biologici come il bilancio idrico nelle piante

3.1 Il delta isotopico

La concentrazione dell'isotopo in un campione d'acqua viene espressa in unità di scostamento δ rispetto ad uno standard a composizione isotopica nota, nel caso dell'ossigeno è definita da:

$$\delta^{18}\text{O}(\text{‰}) = \frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{std}}}{R_{\text{std}}} \cdot 1000 \quad (1)$$

dove R_{sample} e R_{standard} sono rispettivamente il rapporto ¹⁸O/¹⁶O per il campione d'acqua e lo standard, quindi il rapporto tra l'isotopo più pesante e quello più leggero. Lo standard di riferimento per l'acqua è lo SMOW (Standard Mean Ocean Water) che consiste nel contenuto isotopico medio delle acque dell'oceano, definito poi come Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW), in accordo con l'IAEA di Vienna (International Atomic Energy Agency).

Nel caso dell'idrogeno, R_{sample} e $R_{standard}$ sono rispettivamente il rapporto $^2H/^1H$ per il campione d'acqua e lo standard:

$$\delta ^2H (\text{‰}) = \frac{R_{sample} - R_{std}}{R_{std}} \cdot 1000 \quad (2)$$

3.2 Il frazionamento isotopico all'equilibrio

Il frazionamento consiste nella separazione degli isotopi leggeri da quelli pesanti nello stesso elemento a causa di processi fisici, chimici o biologici. In riferimento agli isotopi stabili di H e O, in conseguenza della differenza di massa, le molecole di acqua che contengono ^{16}O evaporeranno più facilmente di quelle con ^{18}O poiché hanno differenti tensioni di vapore. Il frazionamento isotopico sarà tanto più marcato quanto maggiore sarà la differenza di massa relativa tra i due isotopi. Nel caso dell'acqua, è evidente che i frazionamenti maggiori si avranno per l'idrogeno visto che i due isotopi hanno una differenza di massa pari al 50%, mentre minore sarà per l'ossigeno.

Si parla di frazionamento all'equilibrio quando le velocità di reazione di un particolare isotopo sono uguali, per cui, all'interfaccia aria-acqua, i flussi ascensionali dalla superficie dell'acqua e quelli dell'umidità dell'aria sono equivalenti cosicché le loro composizioni isotopiche raggiungono l'equilibrio. Questo non significa che la composizione isotopica nelle due fasi sia uguale, ma implica che i rapporti dei differenti isotopi in ciascuna fase si mantengano costanti ad una data temperatura.

Il frazionamento isotopico all'equilibrio tra due fasi, per esempio acqua liquida e vapore, può essere espresso attraverso l'uso del fattore di frazionamento isotopico alfa (α) che descrive la distribuzione degli isotopi:

$$\alpha = R_{liquido} / R_{vapore} \quad (3)$$

dove R è il rapporto tra l'isotopo più pesante e quello più leggero.

In sistemi all'equilibrio, α corrisponde alla costante di equilibrio della reazione di frazionamento isotopico. Poiché la costante di equilibrio di una reazione è sempre in funzione della temperatura, possiamo affermare che in sistemi all'equilibrio anche la composizione isotopica è in funzione della temperatura, nel caso specifico in maniera inversa: all'aumentare della temperatura le differenze isotopiche tra due fasi tendono a diminuire. Possiamo quindi definire, attraverso dati sperimentali e modelli statistici, la relazione tra α e temperatura e quindi ricavare informazioni sulla temperatura del sistema in cui un dato rapporto isotopico si è stabilito.

Per quanto riguarda il ciclo delle acque, il principale processo che si può definire "all'equilibrio" è la condensazione in cui la fase liquida (pioggia) si arricchisce in isotopi pesanti rispetto alla nube. Il processo, poiché avviene in condizioni di saturazione (umidità relativa del 100%), è influenzato principalmente dalla temperatura.

3.3 Il frazionamento isotopico cinetico

Nel caso di processi chimico-fisici irreversibili si avrà frazionamento cinetico: questo si verifica quando le reazioni sono molto lontane dall'equilibrio oppure quando i prodotti vengono fisicamente

separati dai reagenti, come nel caso dell'evaporazione. Gli isotopi più leggeri formano legami chimici che si rompono più facilmente rispetto a quelli degli isotopi pesanti, e reagiscono più velocemente, concentrandosi nei prodotti, mentre gli isotopi più pesanti si concentrano nei reagenti.

I frazionamenti in condizioni cinetiche sono generalmente più marcati, a parità di temperatura, rispetto a quelli che avvengono in condizioni di equilibrio, essi non dipendono in modo preponderante dalla temperatura ma da molti fattori. Nel ciclo idrologico, il principale processo che avviene in condizioni di non equilibrio è l'evaporazione, in cui l'acqua che evapora si arricchisce in isotopi pesanti (il delta tende al positivo) e la fase gassosa invece si impoverisce in isotopi pesanti assumendo un delta più negativo ("effetto rainout", Fig. 25).

L'effetto rainout è quindi un fenomeno di distillazione della componente isotopica più pesante dell'acqua dalla componente aeriforme, che ne risulta così impoverita. Ciò si verifica quando una stessa massa d'aria di modeste dimensioni, perdendo progressivamente consistenti quantità di vapore, provoca una negativizzazione delle precipitazioni al progredire della condensazione (Fig. 25). Poiché, quindi, in generale le masse di vapore, e quelle nuvolose, si formano nelle zone più calde e si muovono progressivamente verso quelle più fredde, ne consegue che le precipitazioni meteoriche relative alle aree più calde risulteranno più ricche in isotopi pesanti, mentre quelle che riguardano le zone più fredde presenteranno una connotazione più povera in isotopi pesanti.

Il frazionamento è in funzione di molte variabili, la principale delle quali è l'umidità relativa dello strato d'aria a contatto con il liquido. Il processo di arricchimento in isotopi pesanti si sviluppa seguendo, con buona approssimazione, una legge di distillazione di tipo Rayleigh, purché si ammetta che l'umidità relativa del sistema rimanga costante. In questo caso, l'equazione che descrive il fenomeno è del tipo:

$$R = R_0 * f^{(\alpha-1)} \quad (4)$$

dove

R_0 è il rapporto isotopico all'inizio del processo di evaporazione

R è il rapporto isotopico quando nel bacino è rimasta una frazione f

f è la frazione di fase liquida rimasta nel bacino rispetto alla quantità presente all'inizio del processo di evaporazione

α è il fattore di frazionamento in condizioni di equilibrio

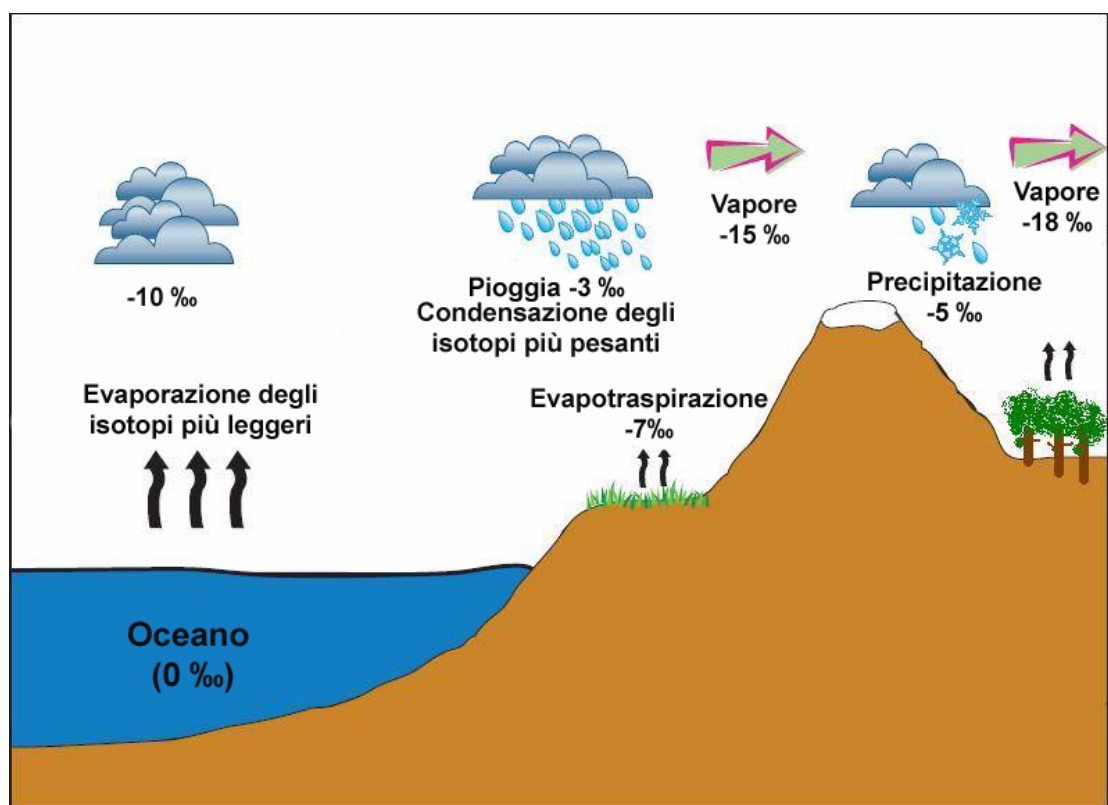


Figura 25. Il processo di rainout nel ciclo idrologico (valori espressi in $\delta^{18}\text{O}$ ‰).

Le acque meteoriche (pioggia, neve, grandine) che si sono verificate a temperature più basse hanno subito un minor processo di evaporazione, e quindi hanno distillato una minor percentuale di isotopi pesanti. Esse risultano perciò impoverite in isotopi pesanti (acque “leggere” con delta più negativo). Diversamente, le acque che incontrano temperature mediamente più elevate risulteranno più ricche in isotopi pesanti (acque “pesanti” con delta meno negativo). Questo concetto è stato verificato anche per il Rio Ponte e per la Sorgente che sgorga poco a valle dello stramazzo (Fig. 26 e 27).



Figura 26. Sorgente con idrometri poco a valle dello stramazzo del Rio Ponte.

La Fig. 27 mostra il classico andamento isotopico stagionale riscontrato da vari Autori in molti bacini sperimentali, per cui nella stagione fredda l'isotopia delle acque tende ad assumere un delta più negativo grazie anche alla fusione nivale; al contrario, nella stagione calda il delta assume valori meno negativi per via della maggior temperatura di condensazione alla quale si formano le precipitazioni nelle masse nuvolose e per vari processi evaporativi legati a tali fenomeni. Si vede come il Rio Ponte reagisce in maniera più netta rispetto alla Sorgente alle piogge estive tendenzialmente ricche in isotopi pesanti (delta più positivo) e alla neve fusa che invece è impoverita in isotopi pesanti (delta più negativo).

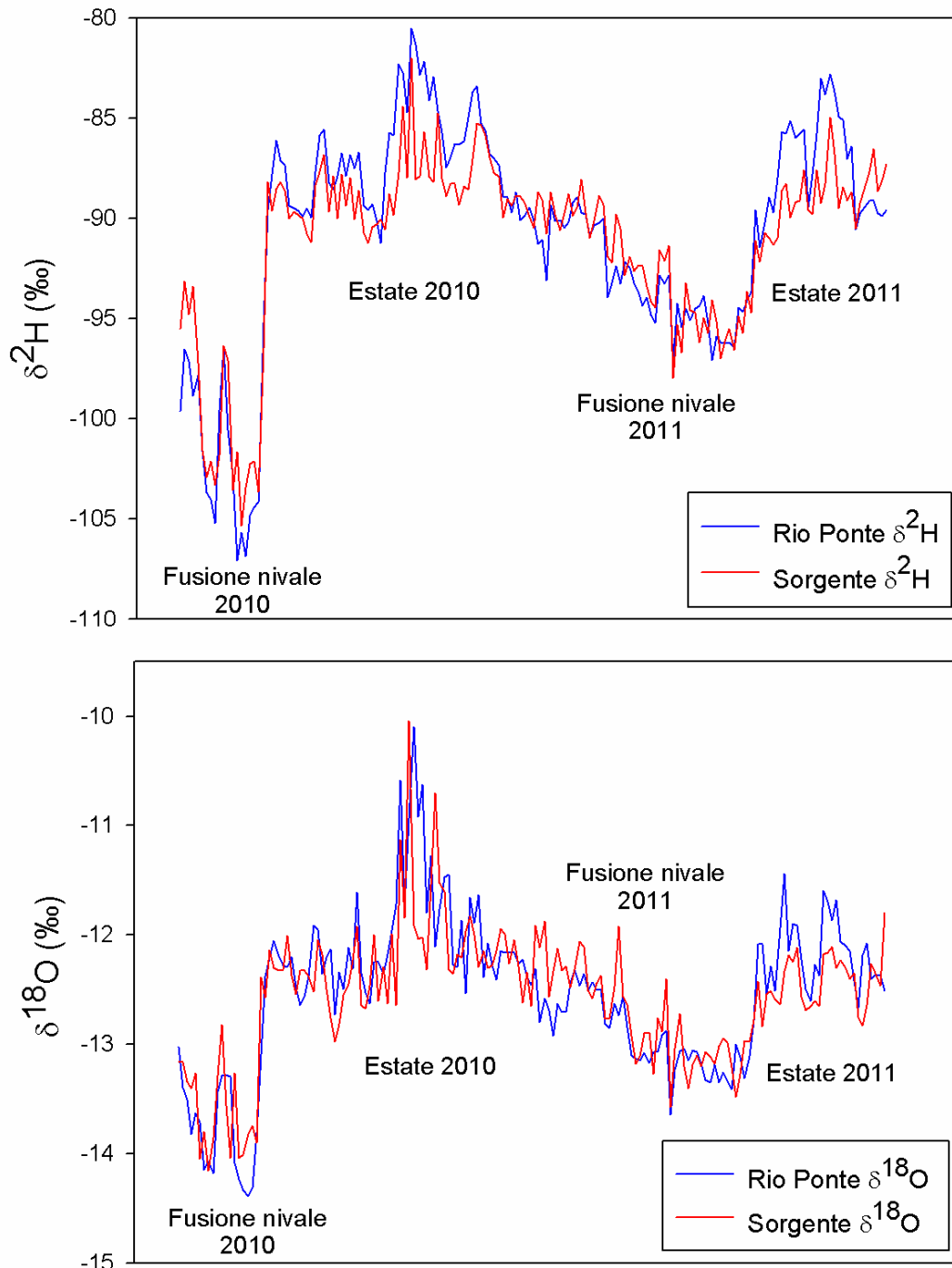


Figura 27. Andamento del contenuto isotopico (idrogeno e ossigeno) del Rio Ponte e della Sorgente nel biennio 2010-2011 in occasione di eventi di pioggia e di fusione nivale.

Si può affermare che, al prolungarsi dell'esposizione delle precipitazioni meteoriche alle condizioni atmosferiche e quindi all'evaporazione, le acque tendono a riassumere il connotato isotopico medio, in termini di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$, delle masse di acqua da cui ha inizio l'evaporazione che origina il ciclo idrologico. Ciò spiega perché, in generale, laddove non intervengano fenomeni particolari, la composizione isotopica delle acque sotterranee presenta uno scostamento negativo rispetto a quello standard dell'oceano, assunto pari allo 0 ‰.

Le sorgenti alimentate da quote più alte sono quelle più ricche in isotopi leggeri, perché la precipitazione entrante, essendo sottoposta per breve tempo alle condizioni atmosferiche, ha subito minori processi evaporativi, mentre quelle alimentate da quote più basse sono ricche in isotopi pesanti per via della maggiore evaporazione subita dalla pioggia. Infatti, nelle aree a bassa quota, dove le temperature sono più elevate, il tempo che intercorre tra la formazione delle piogge e la raccolta nei pluviometri è superiore per via della maggior distanza tra le nubi ed il suolo.

Il gradiente isotopico verticale delle precipitazioni in un bacino (tra -0.15‰ e -0.5‰ per ^{18}O , tra -1‰ e -4‰ per il ^2H per ogni 100 metri di incremento di quota) consente di ricavare una relazione circa lineare tra ossigeno (o deuterio) e la quota di infiltrazione delle piogge in un bacino. Questo rende quindi possibile, nota la sua composizione isotopica, di collegare un'acqua di circolazione ad una ben determinata quota di infiltrazione.

In definitiva, all'aumentare della quota, per latitudini minori, per regioni fredde che implicano precipitazioni nevose o piogge formatesi a basse temperature, il delta tende al negativo a causa dell'impoverimento in isotopi pesanti. Al diminuire della quota, per latitudini maggiori e per regioni calde che implicano piogge formatesi a temperature elevate, il delta tende al positivo a causa dell'arricchimento in isotopi pesanti.

3.4 La linea meteorica globale (GMWL)

Se si riportano in un diagramma (Fig. 28) la composizione isotopica delle precipitazioni mondiali rispetto all'ossigeno ($\delta^{18}\text{O}$) e al deuterio ($\delta^2\text{H}$), esse si dispongono in un luogo di punti la cui retta di regressione si può approssimare con la seguente equazione (Craig, 1961):

$$\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10 \quad (5)$$

Questa retta, detta delle acque meteoriche mondiali o GMWL (Global Meteoric Water Line), rappresenta la relazione tra la composizione isotopica dell'ossigeno e dell'idrogeno nelle precipitazioni di tutto il globo.

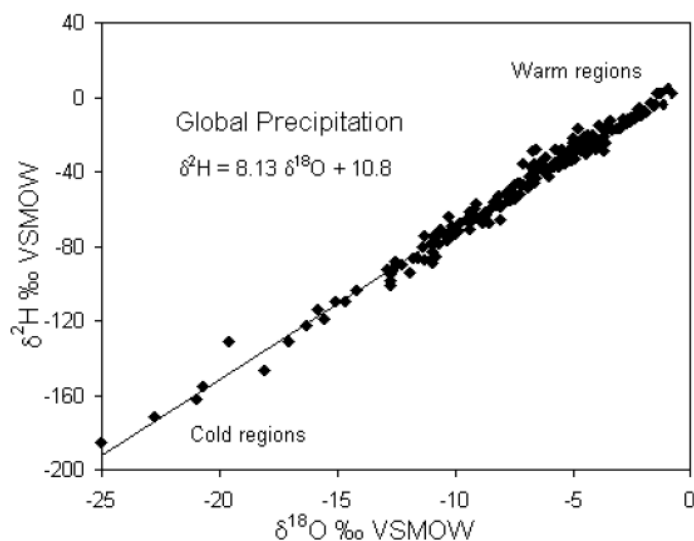


Figura 28. Linea meteorica globale.

I dati su cui si basa sono raccolti nei database di GNIP/ISOHIS (Global Network of Isotopes in Precipitation/ Isotope Hydrology Information System) creati e gestiti dalla Agenzia internazionale per l'energia atomica (IAEA), che dal 1960 registra e pubblica la composizione isotopica delle precipitazioni a livello mondiale, in collaborazione con la World Meteorological Organization (WMO). Per l'Italia, di questa rete fanno parte le seguenti stazioni pluviometriche delle quali viene riportato il primo anno di rilevazione della composizione isotopica delle precipitazioni:

1. Trieste (1983)
2. Genova (1961)
3. San Pellegrino (BG) (1993)
4. Pisa (1971)
5. Palermo (1976)
6. Scillato (PA) (1977)
7. Piano Battaglia (PA) (1977)

All'interno del diagramma isotopico di Fig. 28, le acque impoverite in isotopi pesanti avranno degli scostamenti che si collocheranno in una posizione più lontana rispetto all'origine del sistema di riferimento (δ più negativo). Diversamente, le acque arricchite in isotopi pesanti si collocheranno più in alto nel diagramma isotopico, e più vicine all'origine del sistema di riferimento (δ meno negativo).

La pendenza della GMWL è il rapporto tra il frazionamento all'equilibrio (umidità relativa al 100%) dell'ossigeno e del deuterio nel processo di condensazione delle precipitazioni nelle nubi ed è quindi in funzione della temperatura di condensazione, che corrisponde a quella dello strato di aria che si trova sotto e a diretto contatto con la nube stessa, cioè alle temperatura locale del luogo in cui avviene la precipitazione: ad una temperatura più bassa corrisponde un contenuto minore di isotopi pesanti e viceversa (Dansgaard, 1964). Il valore di 8 nella GMWL si riferisce ad una temperatura di 25-30°C.

Le acque prodotte da evaporazione con umidità minore del 100% sono caratterizzate da rapporti isotopici con pendenza minore di quella delle acque di precipitazione. Ad esempio, a 25°C:

- umidità 0% → pendenza 3.9
- umidità 85% → pendenza 6.8
- umidità 100% → pendenza 8 (evaporazione all'equilibrio)

L'intercetta della GMWL viene definita come eccesso di deuterio (ED) ed è quindi dato dalla seguente formula: $ED = \delta^2H - 8 * \delta^{18}O$ ed il suo valore è legato ai processi di frazionamento cinetico che avvengono durante l'evaporazione (Dansgaard, 1964). ED dipende quindi dall'umidità relativa media durante l'evaporazione dall'oceano.

L'intercetta della GMWL non è mai pari a 0, quindi la linea meteorica globale non intersecherà mai $\delta^2H = 0$ e $\delta^{18}O = 0$ che è la composizione dell'acqua oceanica media (SMOW, Standard Mean Ocean Water). Questo a causa dell'arricchimento cinetico in deuterio durante l'evaporazione dall'oceano (pari al 10‰ nel caso della GMWL) ad un'umidità relativa media dell'85%. Maggiore è l'umidità, più piccola sarà la variazione in $\delta^{18}O$ e δ^2H nel corso dell'evaporazione.

In effetti, il processo di evaporazione delle masse idriche oceaniche, o semplicemente marine, avviene in condizioni di non equilibrio, ed è influenzato da una serie di fattori dinamici come la temperatura atmosferica e la velocità del vento alla superficie dell'acqua, la salinità dell'acqua stessa e, in modo molto sensibile, per l'appunto, dall'umidità.

Le piogge originate dall'evaporazione di acque oceaniche (atlantiche) hanno un eccesso di deuterio prossimo a 10‰, mentre le perturbazioni che hanno origine nel bacino chiuso del mar Mediterraneo sono caratterizzate da un eccesso di deuterio che può raggiungere il 22‰. Nel caso di ED<10 si è avuto un frazionamento cinetico minore rispetto a quello verificatosi durante l'evaporazione dall'oceano. A titolo esemplificativo, nell'evento del 5 agosto 2010 si è verificato un forte impoverimento in isotopi pesanti della pioggia (δ sempre più negativo), per il cambio delle correnti in quota da miti meridionali (mediterranee) a fredde settentrionali (nord Atlantiche), cambio confermato anche dalla riduzione dell'eccesso di deuterio (Tab. 3).

Data - Ora	Pioggia (mm)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Eccesso Deuterio (‰)
05/08/2010 10.30	5.8	-60.0	-9.4	15.4
05/08/2010 12.00	3.6	-61.8	-9.4	13.4
05/08/2010 13.20	3.4	-78.6	-11.3	11.6
05/08/2010 14.50	2.6	-98.3	-13.4	8.9
05/08/2010 16.35	3	-134.4	-17.4	4.5
05/08/2010 21.15	4.4	-133.8	-17.4	5.0
06/08/2010 2.10	2.2	-125.7	-16.3	4.9

Tabella 3. Variazione di ED durante l'evento di pioggia del 5 agosto 2010.

Il parametro ED può essere usato anche per identificare differenti fonti di umidità che ricaricano gli acquiferi e quindi possibili contaminazioni con acqua di scorrimento superficiale o altri acquiferi, oppure precipitazioni originariamente evaporate da differenti corpi idrici o in differenti momenti o climi (Ingraham, 1998), evaporazione secondaria delle gocce di pioggia sotto la base delle nuvole (Gat, 1996). Infine, può anche indicare l'evaporazione subita dai campioni a causa di una conservazione non appropriata (es. esposizione al sole, tappo non sigillato, ecc.).

In un bacino idrologico, le precipitazioni meteoriche rappresentano la principale ricarica delle acque sotterranee: di conseguenza, le acque di falda avranno una connotazione isotopica che riflette quella delle precipitazioni. Se le acque di falda ricadono alla destra della linea meteorica globale e se la pendenza della retta di regressione di queste acque è minore, significa che le acque di ricarica meteorica durante l'infiltrazione hanno subito processi secondari che ne alterano l'originaria composizione isotopica, per es. il miscelamento con acque di origine antica connesse a regimi climatici diversi dall'attuale, alterazioni a livello del suolo oppure durante la percolazione per il raggiungimento della falda, come lo scambio isotopico con CO_2 o, ad alta temperatura, con rocce che sono sempre ricche in ossigeno.

Tuttavia, il fenomeno più frequente che influisce sulla pendenza della retta è quello dell'evaporazione o della mescolanza con acque superficiali che hanno a loro volta subito evaporazione in condizioni di umidità minori da quelle in cui avvengono le precipitazioni per via di un ruscellamento ad evento meteorico ormai concluso. Se le acque di deflusso sottosuperficiale e di falda invece sono più negative rispetto a quelle delle precipitazioni alimentanti, è possibile che si sia verificata una mescolanza dell'acqua di pioggia con quella da fusione nivale.

Il processo di mescolamento tra acque isotopicamente diverse è lineare, se per es. disponiamo di due campioni

$\delta^2\text{H}$ campione 1: -80‰

$\delta^2\text{H}$ campione 2: -60‰

50% del campione 1 + 50% campione 2 = $\delta^2\text{H}$ -70‰

3.5 La linea meteorica locale (LMWL)

Molto spesso le situazioni locali deviano dall'andamento generale delle precipitazioni mondiali, a causa di particolarità geografiche o climatiche. Ad esempio, nell'area del Mediterraneo la GMWL generalmente non è applicabile e le precipitazioni si dispongono su una retta con pendenza ed intercetta diverse, che prende il nome di Local Meteoric Water Line, LMWL (retta locale delle acque meteoriche) o, nello specifico, MMWL (Mediterranean Meteoric Water Line).

Questo è dovuto alle masse di vapore più calde di origine mediterranea che si mescolano con le masse di aria umida di diversa provenienza (atlantica, nord-europea, ecc). Per il Mediterraneo è stata definita una retta delle precipitazioni (MMWL) avente un valore di ED pari a 22‰, la cui equazione è espressa con buona approssimazione dalla formula:

$$\delta^2 H = 8\delta^{18} O + 22 \quad (6)$$

Le pendenze inferiori a 8 indicano il verificarsi di frazionamenti isotopici non solo all'equilibrio, ma anche con una componente di tipo cinetico.

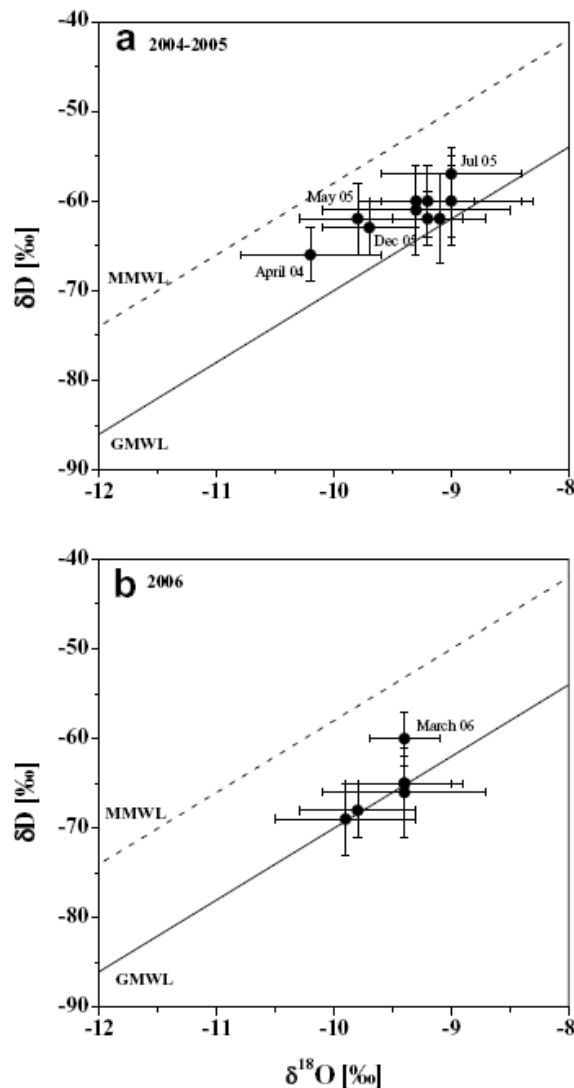


Figura 29. Sopra, precipitazioni di diversa origine frapposte tra GMWL E MMWL; sotto, prevalenza di precipitazioni atlantiche più vicine alla GMWL. GMWL: Global Meteoric Water Line.

MMWL: Mediterranean Meteoric Water Line (Ogrinc et al., 2008).

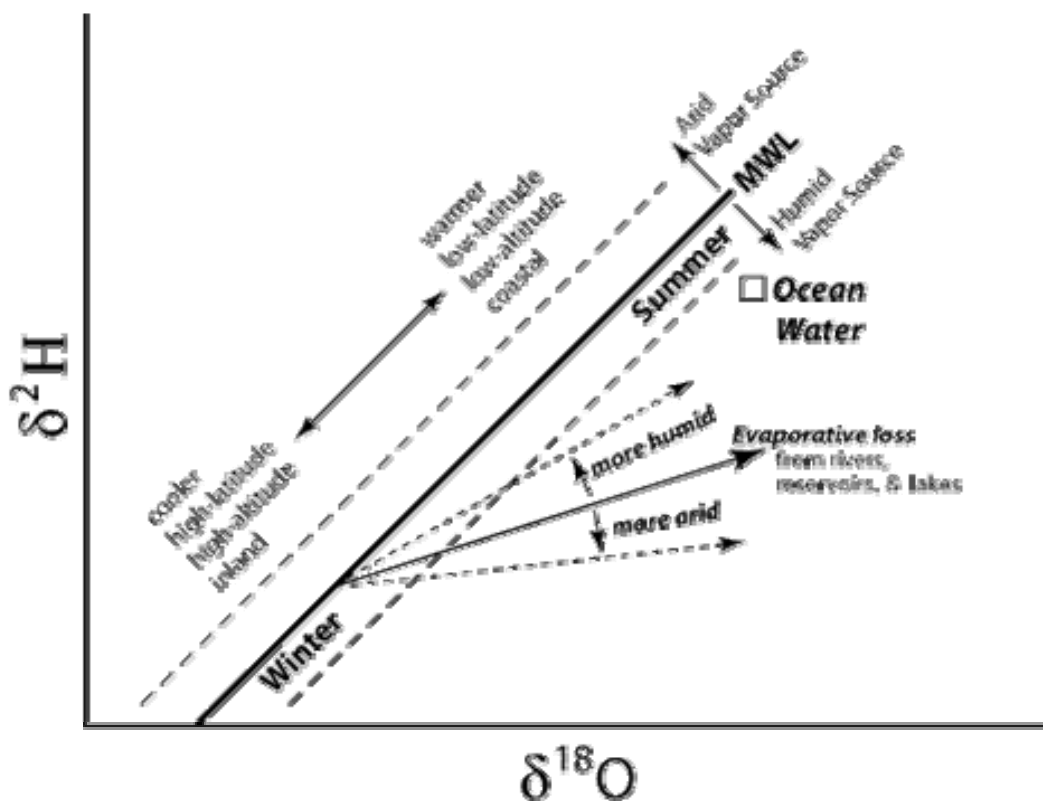


Figura 30. I fattori che determinano le variazioni di pendenza ed intercetta della GMWL (grafico tratto da www.sahra.arizona.edu).

L'Italia, in particolare, ha una situazione complessa per quanto riguarda la caratterizzazione isotopica delle precipitazioni, sia a causa della sua posizione nel Mediterraneo, sia per via delle due catene montuose (Alpi e Appennino) che la attraversano trasversalmente e longitudinalmente. Infatti, le nubi da sollevamento orografico che si formano oltre una certa quota comportano, durante la precipitazione, fenomeni di evaporazione delle gocce di pioggia durante la caduta per saturare le masse d'aria sottostanti le nubi stesse, con conseguente diminuzione della pendenza nella retta meteorica e maggiori valori in eccesso di deuterio.

La formazione di tali nubi è comune nelle particolari condizioni orografiche della penisola italiana, che favoriscono rapidi processi di condensazione quando le masse di vapore, provenienti dal mare, incontrano le catene montuose prospicienti ("effetto stau"). Questo spiega perché le aree costiere sono caratterizzate da precipitazioni con un valore di eccesso di deuterio più basso rispetto alle piogge orografiche delle aree montane.

Inoltre, quando una massa di vapore si inoltra dall'oceano sul continente, lungo il percorso si impoverisce progressivamente in isotopi pesanti a causa delle successive parziali condensazioni che si verificano (effetto rainout, Fig. 25): le precipitazioni sulle zone interne di un continente sono isotopicamente più leggere rispetto a quelle che si verificano sulle zone litorali o sub-litorali (effetto continentalità).

3.6 Relazione tra idrogeno e ossigeno nei campioni d'acqua

I campioni d'acqua del Rio Ponte raccolti nel 2010-2011 ammontano a 268, quelli della Sorgente a 150. Il coefficiente di correlazione di Pearson idrogeno-ossigeno per i campioni del Rio Ponte è pari a 0.988, per la Sorgente 0.850. I valori isotopici delle acque raccolte quindi sono stati plottati su un grafico O-H rispetto alla linea meteorica globale della precipitazioni (GMWL).

I campioni di pioggia si dispongono lungo una retta avente pendenza molto simile alla GMWL, a testimonianza del fatto che queste acque non hanno subito frazionamenti da evaporazione essendo state ben conservate prima dell'analisi in laboratorio (Fig. 31).

Lo stesso vale per i campioni di fusione nivale che ben riflettono la composizione isotopica della neve da cui derivano, indice che i processi che normalmente portano ad una diminuzione della pendenza rispetto alla GMWL (evaporazione, sublimazione, fusione e successivo ricongelamento, scambi alla superficie del manto nevoso con vapore atmosferico) appaiono trascurabili.

Anzi, la pendenza superiore a 8 indicherebbe un probabile processo di riconsolidazione del vapore derivato dalla sublimazione sui cristalli di neve e conseguente arricchimento in tali molecole di acqua che divengono così più pesanti (Rose et al., 1999).

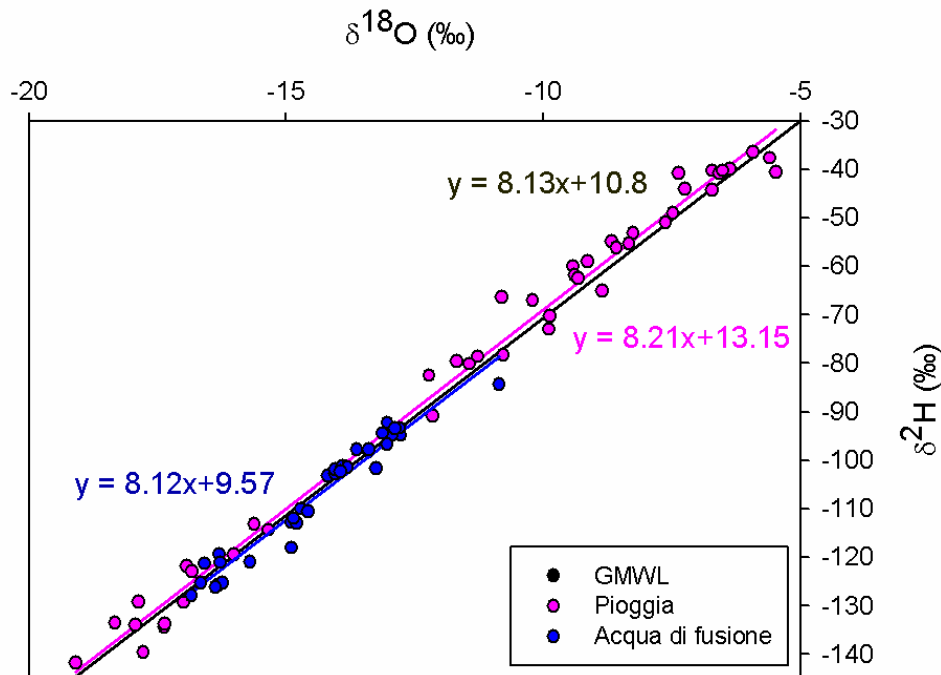


Figura 31. Relazione ossigeno e idrogeno per i campioni d'acqua della pioggia e di fusione nivale raccolti nel biennio 2010-2011.

I campioni di torrente durante la fusione nivale riflettono fedelmente la precipitazione solida, rivelando così l'importante ruolo svolto dalla fusione nei confronti del deflusso del bacino in esame. Al contrario, i campioni del Rio Ponte durante le piogge sono molto devianti dalla GMWL (Fig. 32) e dalla retta delle piogge stesse campionate sul medesimo bacino: ciò suggerisce il predominante ruolo dell'acqua di falda e di pre-evento nei confronti del deflusso che è rimasta molto più tempo nel bacino rispetto all'acqua entrante delle precipitazioni. Ragionamenti analoghi possono essere condotti anche per l'acqua della Sorgente (Fig. 33), anche se con minori valori di pendenza, verosimilmente per un rimescolamento con acque preesistenti più vecchie a maggiori profondità.

In teoria, le acque di falda e delle sorgenti sotterranee dovrebbero avere la stessa composizione isotopica della pioggia fungendo questa da ricarica del bacino, ma esistono vari processi secondari dopo la caduta della pioggia che possono ridurre la pendenza della retta O-H dell'acqua sottosuperficiale rispetto alla GMWL, in particolare l'evaporazione della pioggia al suolo prima della sua infiltrazione.

Questo spiegherebbe perché non è stato possibile ricorrere all'isotopia dei piezometri o della Sorgente in pre-evento per la separazione degli idrogrammi in acqua vecchia e acqua nuova. Ma può essere una conferma che la Sorgente è in effetti costituita da acqua di falda (probabilmente non profonda) che a sua volta abbassa la pendenza O-H dei campioni estivi del Rio Ponte mediante traslazione dell'acqua vecchia nel torrente ad opera delle piogge (Fig. 32).

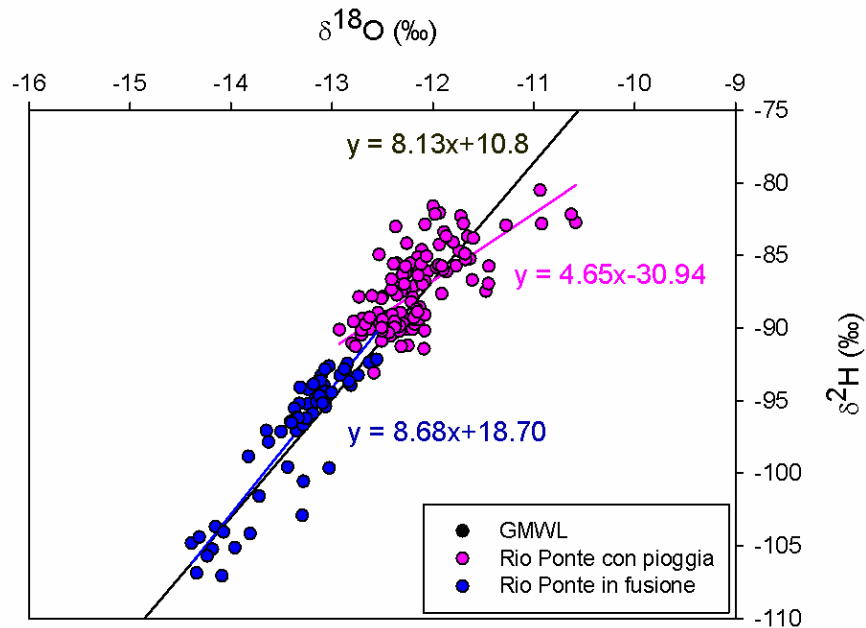


Figura 32. Relazione ossigeno e idrogeno per i campioni d'acqua del Rio Ponte durante eventi di pioggia e di fusione nivale raccolti nel biennio 2010-2011.

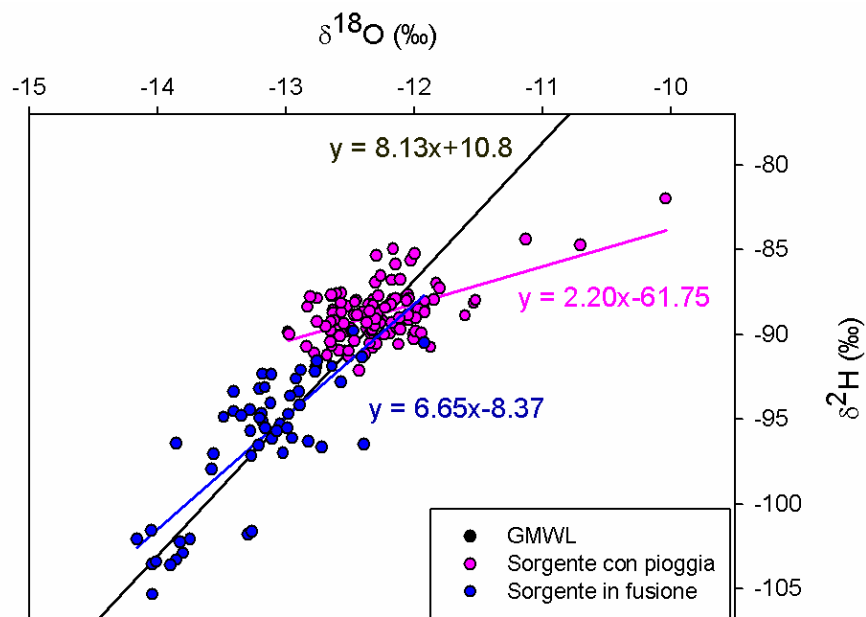


Figura 33. Relazione ossigeno e idrogeno per i campioni d'acqua della Sorgente durante eventi di pioggia e di fusione nivale raccolti nel biennio 2010-2011.

3.7 Separazione dell'idrogramma in due componenti

Gli isotopi ambientali furono usati già nel corso degli anni Settanta in Europa occidentale e Nord America, specialmente Canada; nello specifico, per quanto concerne la separazione dell'idrogramma, i primi tentativi in tal senso furono condotti da Pinder e Jones (1969) e Fritz et al. (1976). Un'applicazione basilare nel campo della idrologia isotopica consiste, infatti, nella separazione di un idrogramma di piena in due componenti. Il concetto chiave è che il contenuto isotopico dell'acqua alla sezione del torrente riflette la proporzione dei vari tipi di deflusso di differenti origini.

Sklash e Farvolden (1979) distinguono tra "old water" (acqua vecchia) e "new water" (acqua nuova) in cui la prima consiste nell'acqua già presente nei versanti (acqua di falda) e in quella presente nel suolo (acqua di suolo) prima dell'evento, mentre l'acqua nuova è quella dovuta alla precipitazione incidente e include quella che cade direttamente sul corso d'acqua, il deflusso superficiale e il deflusso sottosuperficiale rapido, che si muove velocemente nei macropori e che può quindi riflettere, una volta giunto nel torrente, la composizione isotopica della pioggia.

Tale separazione può essere descritta mediante l'equazione del trasporto in condizioni di moto permanente per l'acqua ed i traccianti (Sklash e Farvolden, 1979):

$$\begin{aligned}Q_t &= Q_o + Q_n \\Q_t \delta_t &= Q_o \delta_o + Q_n \delta_n \\Q_o &= Q_t (\delta_t - \delta_n) / (\delta_o - \delta_n)\end{aligned}\tag{7}$$

dove

Q_t = deflusso totale

Q_o = acqua vecchia

Q_n = acqua nuova

δ_t = concentrazione isotopica acqua del torrente

δ_o = concentrazione isotopica acqua vecchia

δ_n = concentrazione isotopica acqua nuova

Per definizione, prima della curva di accrescimento dell'idrogramma, l'influenza dell'acqua di evento sulla concentrazione isotopica del deflusso totale viene assunta trascurabile, per cui è possibile assegnare la concentrazione isotopica dell'acqua pre-evento pari a quella del deflusso totale nel suddetto istante (Hooper e Shoemaker, 1986).

Per l'applicazione del suddetto metodo sussistono alcune condizioni base (Ogunkoya et al., 1993):

1. la concentrazione isotopica delle varie acque sono distinguibili, poiché ogni fonte idrica ha una sua identità isotopica
2. l'identità isotopica si mantiene costante nel transito dell'acqua dalla "riserva" fino al corso d'acqua, e varierà solo durante il mescolamento nel canale
3. acqua di falda e acqua di suolo sono isotopicamente equivalenti, oppure il contributo dell'acqua di suolo è considerato insignificante
4. l'immagazzinamento di acqua alla superficie del suolo è trascurabile

Molti studi dimostrano che nella separazione dell'idrogramma in due componenti l'acqua vecchia è quella più significativa (Fig. 34 e 35), mentre l'acqua nuova contribuisce al più per il 20% al picco di piena (es. Hooper e Shoemaker, 1986; Pearce et al, 1986). Questo ribalta le precedenti ipotesi di Hewlett & Hibbert (1967), secondo le quali il deflusso rapido di pioggia predomina l'idrogramma di piena.

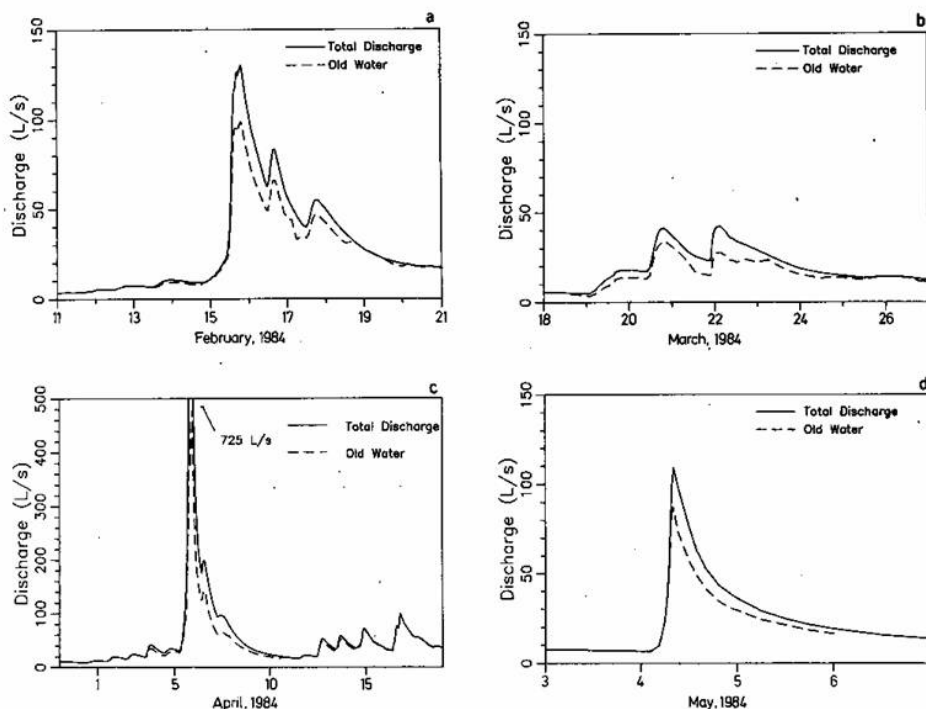


Fig. 10. Hydrograph separation for the four events during the study period using dissolved silica tracer. (a) February thaw, site 1. (b) March thaw, site 1. (c) Spring thaw, site 1. (d) Spring storm, site 0.

Figura 34. Separazione dell'idrogramma di pioggia in due componenti mediante traccianti, si nota la netta prevalenza dell'acqua pre-evento indicata con la linea tratteggiata (Hooper e Shoemaker, 1986).

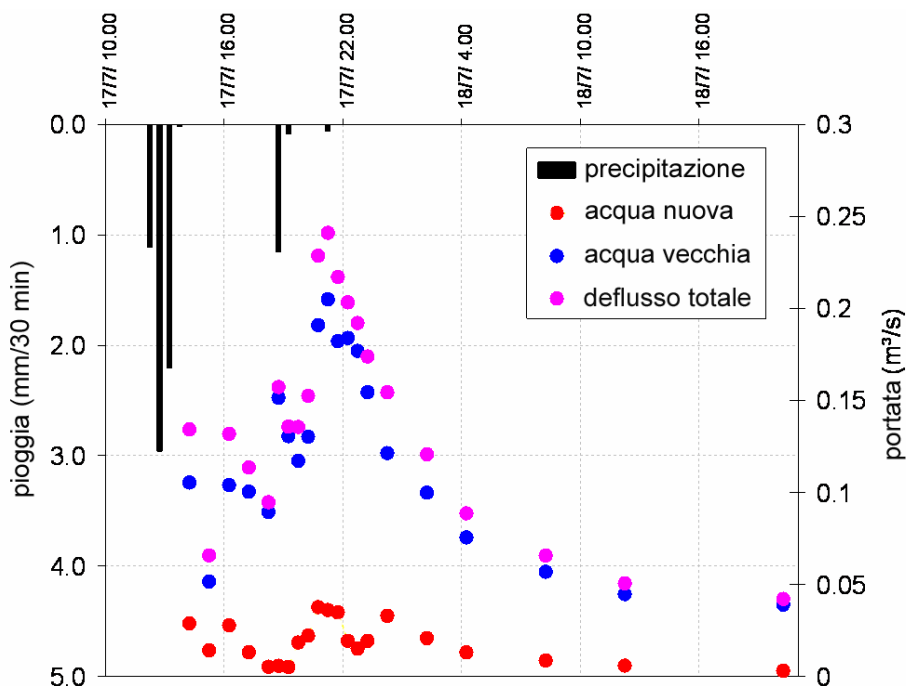


Figura 35. Separazione dell'idrogramma di pioggia in due componenti mediante $\delta^{18}\text{O}$ al torrente Cordevole-La Vizza, il contributo dell'acqua vecchia al deflusso totale è stato pari all'86%.

In bacini in cui domina la fusione nivale, l'evento sarà proprio la fusione della neve e non più la pioggia, l'acqua nuova sarà l'acqua che proviene dal manto nevoso, l'acqua di pre-evento invece è costituita dall'acqua residente nel bacino prima della fusione (deflusso di base).

Dincer et al. (1970) hanno misurato il contenuto isotopico di acqua di falda, pioggia e neve mediante ossigeno e trizio, determinando che il 63% dell'acqua di torrente durante la fusione primaverile derivava dall'acqua vecchia (Fig. 36).

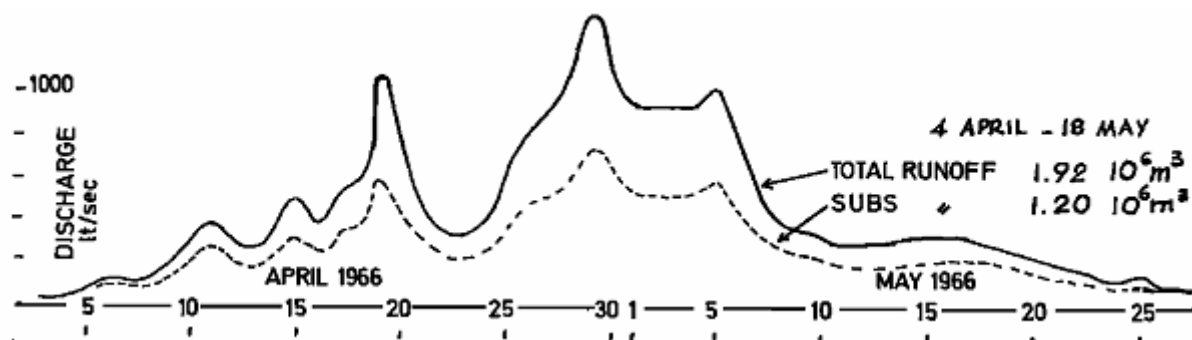


Figura 36. Separazione dell'idrogramma da fusione nivale in due componenti (Dincer et al., 1970).

3.8 Campionamento della pioggia

Generalmente la precipitazione nel corso dell'evento varia la sua composizione isotopica: ciò avviene per vari motivi, i più importanti sono la temperatura di condensazione (Dansgaard, 1964), origine della massa di vapore, evaporazione e scambio isotopico tra le gocce di pioggia e il vapor d'acqua circostante. Matsuo e Friedman (1967) hanno raccolto campioni di pioggia a contenuto isotopico variabile con il tempo, tale variazione si è manifestata specialmente all'inizio dell'evento quando la precipitazione era più debole.

Il contenuto in ^{18}O nelle precipitazioni tende a ridursi con la diminuzione della temperatura, l'incremento di quota, di latitudine, della distanza che il vapore percorre nel suo tragitto nell'atmosfera e, infine, con l'aumentare del quantitativo di precipitazione (Kendall e McDonnell, 1998). Una certa costanza nella composizione isotopica è stata osservata solo durante elevate intensità di precipitazione (McDonnell et al., 1990).

Per questo, l'utilizzo a livello di input di un singolo campione di precipitazione è ancora ammissibile nel caso di un forte rovescio di pioggia che avviene in un contesto di un lungo periodo con scarse o nulle precipitazioni e ancor più se il bacino ha tempi di risposta brevi per la preponderanza del deflusso superficiale (McDonnell et al., 1990).

Time	$\delta D, \text{‰}$
1040	-94.8
1235	-92.2
1320	-93.8
1400	-77.0
1455	-76.0
1545	-76.9
1645	-68.0
2030	-61.9

Tabella 4. Variazione del deuterio per campioni di pioggia raccolti ogni 5 mm (McDonnell et al., 1990).

Per ottenere una più attendibile separazione dell'idrogramma, è consigliabile raccogliere più campioni di pioggia (es. ogni 5 mm) e ricorrere alla media ponderata (McDonnell et al., 1990).

$$\delta D = \sum_{i=1}^n P_i \delta_i / \sum_{i=1}^n P_i \quad (8)$$

dove P_i e δ_i sono, rispettivamente, le cumulate di pioggia e i valori isotopici raccolti n volte nel corso dell'evento. Questo metodo però implica una variazione casuale nel tempo nella concentrazione di tracciante attorno alla media pesata, mentre nella realtà la variazione temporale non è sempre causale essendo governata dai fenomeni della condensazione di Rayleigh e dall'effetto "rainout" (McDonnell et al., 1990).

Un secondo approccio, più aderente alla realtà, consiste nella media incrementale della cumulata di pioggia: si tratta di una "rifinitura" del metodo precedente e permette di calcolare la composizione isotopica della pioggia dall'inizio dell'evento fino al campionamento nel torrente (o fino ad un certo momento prima del campionamento). Si tratta quindi di "adattare" il contenuto isotopico della precipitazione basandosi sulla concentrazione e sul momento di prelievo di ciascun campione dal torrente. Sarà così possibile considerare il fatto che la precipitazione incidente si mescola con quella caduta in precedenza portando ad una possibile variazione nell'isotopia della pioggia stessa. L'ultimo campione di precipitazione sarà utilizzato per la separazione dell'idrogramma per il deflusso post-precipitazione. Questo secondo approccio è stato utilizzato per l'evento di pioggia del 5 agosto 2010 allo scopo di considerare la marcata variazione isotopica della precipitazione in corso di evento (vedi Tab. 3).

In questo modo, le precipitazioni che non sono ancora cadute sono escluse dalla stima del contenuto isotopico del corso d'acqua, a differenza della media ponderata standard. Ovvero, con questo secondo approccio, le ultime piogge non andranno ad influenzare la separazione dell'idrogramma all'inizio dell'evento: si eviterà così la sottostima dell'acqua di falda e dell'acqua di suolo nel caso in cui la concentrazione isotopica della pioggia si dirigesse verso queste due componenti del sottosuolo. La scelta del metodo di campionamento della precipitazione va compiuta essendo consapevoli per quanto possibile dei processi di generazione del deflusso nel bacino e dei conseguenti tempi di risposta all'acqua di evento.

Per monitorare l'andamento stagionale e per verificare la variabilità spaziale del contenuto isotopico delle precipitazioni nel bacino del Rio Ponte, sono stati posizionati in diverse porzioni del bacino due recipienti con imbuto (Fig. 37). Dalla Tab. 5 si nota come le piogge estive sono arricchite in isotopi pesanti, inoltre la variabilità spaziale è trascurabile considerate le ridotte dimensioni del bacino e per il fatto che la porzione del bacino in cui si genera gran parte del deflusso è caratterizzata da una modesta variazione nell'altimetria, da cui un debole o nullo gradiente isotopico verticale.



Figura 37. Recipiente con imbuto per la raccolta di piogge nel lungo periodo.

Posizione pluvio	$\delta^2\text{H}$ (‰)	dev st $\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	dev st $\delta^{18}\text{O}$ (‰)	PERIODO
PLUVIO ALTO	-76.4	0.30	-11.5	0.16	24 maggio 2011 -15 giugno 2011
PLUVIO BASSO	-76.2	0.15	-11.2	0.08	
PLUVIO ALTO	-52.3	0.47	-7.9	0.08	15 giugno 2011 - 8 agosto 2011
PLUVIO BASSO	-52.1	0.38	-7.5	0.04	
PLUVIO ALTO	-60.2	0.40	-9.3	0.06	8 agosto 2011 - 25 ottobre 2011
PLUVIO BASSO	-60.3	0.65	-8.8	0.06	
PLUVIO ALTO (27 mm)	-119.9	0.68	-16.5	0.07	Evento 25/10/2011, vedi Tab. 4
PLUVIO BASSO (27 mm)	-119.9	0.53	-16.2	0.14	

Tabella 5. Contenuto isotopico dei campioni di pioggia di lungo periodo nel bacino del Rio Ponte.

Per i campioni di pioggia riportati in Tab. 5, è stata preventivamente aggiunta della vaselina sul fondo del recipiente (l'olio rimane sopra l'acqua grazie al minor peso specifico), per evitare indesiderati processi evaporativi nei confronti della pioggia prima che venga portata in laboratorio (Fig. 38).

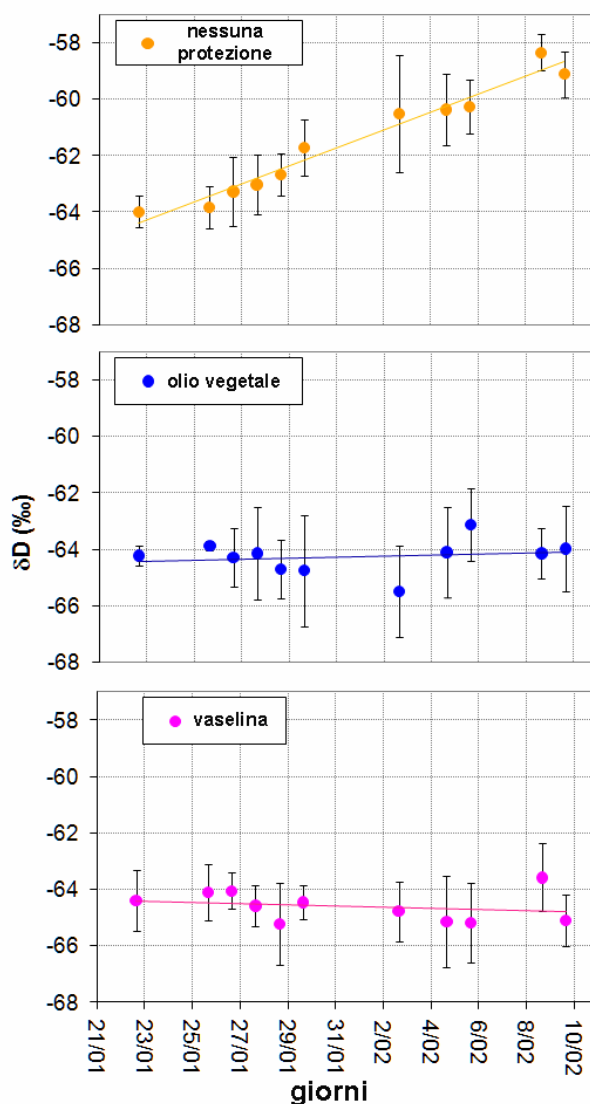


Figura 38. Prova di evaporazione in laboratorio: la vaselina e l'olio vegetale annullano il frazionamento isotopico.

3.9 Campionamento della neve

Il campionamento dell'acqua nuova in presenza di neve ai fini delle analisi isotopiche può essere condotto in 3 maniere:

- prelievo di neve per ottenere un valore isotopico medio
- prelievo di più campioni di neve per considerare le variazioni isotopiche nel manto nevoso
- misura diretta dell'acqua di fusione mediante lisimetro da neve (metodo raccomandato)

Varie ricerche hanno dimostrato che, durante la fusione nivale, le prime acque che scendono dal manto nevoso sono isotopicamente povere in ^{18}O rispetto alla composizione media della neve (Taylor et al., 2002), mentre le successive fusioni saranno caratterizzate da un progressivo arricchimento in isotopi pesanti. $\delta^{18}\text{O}$, infatti, tende ad aumentare col decorso della stagione sia nella neve sia nella relativa acqua di fusione.

In genere, l'acqua di fusione nivale è più povera in ^{18}O rispetto alla falda; se utilizziamo come acqua nuova il valore medio di $\delta^{18}\text{O}$ della neve prima della fusione, $\delta^{18}\text{O}$ della neve fusa (acqua nuova) sarà minore rispetto alla media ad inizio stagione e più alto verso la primavera. Questo comporterà una sovrastima dell'acqua nuova ad inizio fusione e una sua sottostima con l'avanzare della stagione. L'errore sarà tanto maggiore quanto più accentuata è la differenza tra il valore isotopico medio della neve e quello dell'acqua di fusione, ed inversamente proporzionale alla differenza tra l'acqua vecchia ed il valore isotopico medio della neve (Taylor et al., 2002).

Altre fonti di errore possono manifestarsi anche su scale temporali più ridotte, si citano in tal senso gli input di pioggia, l'eterogeneità spaziale nella fusione del manto nevoso a causa di spessori diversi legati alla topografia, alla neve ventata, mescolamento di acque fuse rilasciate in momenti diversi, altri meccanismi di flusso dei corpi idrici e, infine, il campionamento della neve su aree disturbate a causa di valanghe. Inoltre, come verificato in vari bacini da altri ricercatori, nel bacino del Rio Ponte si è riscontrata una variabilità verticale del manto nevoso assai marcata e diversificata, ben rappresentata dal rilievo del profilo di neve eseguito il 24 marzo 2011 (Tab. 6 e Fig. 39).

Profondità campione	$\delta^2\text{H}$ (‰)	dev st $\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	dev st $\delta^{18}\text{O}$ (‰)
superficie manto nevoso	-101.0	0.43	-13.5	0.09
STRATO 1 - 116 cm dal suolo	-100.9	0.89	-13.6	0.12
STRATO 2 - 109 cm dal suolo	-68.4	0.67	-10.2	0.09
STRATO 3 - 101 cm dal suolo	-142.9	0.45	-18.6	0.09
STRATO 4 - 87 cm dal suolo	-116.9	0.83	-15.4	0.12
STRATO 5 - 75 cm dal suolo	-110.7	0.56	-14.5	0.12
STRATO 6 - 58 cm dal suolo	-86.0	0.38	-11.9	0.04
STRATO 7 - 34 cm dal suolo	-147.6	0.50	-19.7	0.14
STRATO 8 - 19 cm dal suolo	-144.3	0.52	-19.5	0.10
neve a 3 cm dal suolo	-121.6	0.42	-15.6	0.10
carota di neve da 120 cm	-116.7	0.82	-15.8	0.14
neve fusa da lisimetro in nylon	-97.7	1.13	-13.6	0.10

Tabella 6. Variabilità verticale del manto nevoso sul bacino del Rio Ponte (24 marzo 2011).

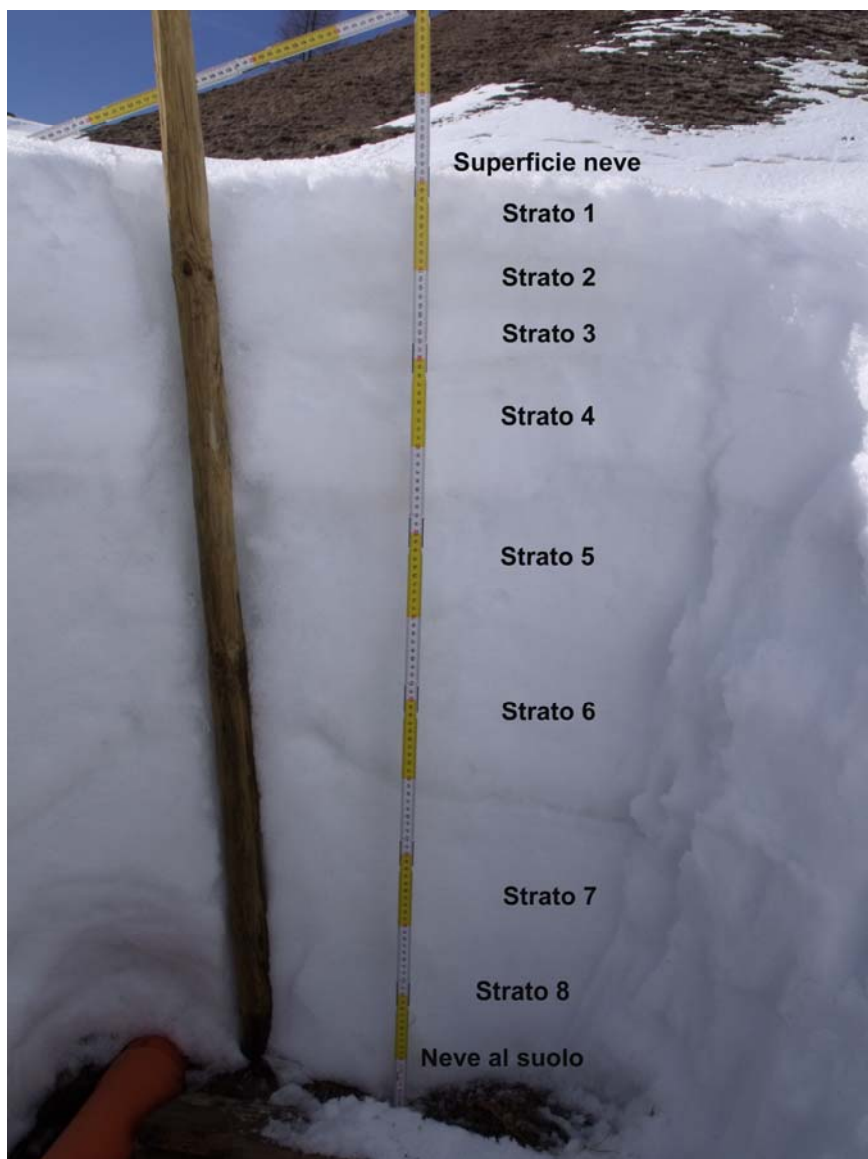


Figura 39. Profilo verticale del manto nevoso eseguito nel bacino del Rio Ponte il 24 marzo 2011. I contenuti isotopici dei vari strati di neve sono riportati in Tab. 6.

Nel bacino del Rio Ponte, per eseguire la separazione degli idrogrammi da fusione, l'acqua di neve fusa è stata prelevata mediante un paio di lisimetri da neve posti vicino al Rio Ponte, sulla destra idrografica. Si tratta di una vasca in acciaio inox il cui fondo è dotato di un ugello al quale è fissata una gomma lunga alcuni metri (Fig. 40). Mediante un semplice rubinetto posto alla fine del tubo, è stato possibile eseguire il prelievo di acqua anche più volte al giorno quando la fusione era considerevole, lasciando sostanzialmente indisturbato il manto nevoso sopra il lisimetro stesso posto poco più a monte.

L'acqua di fusione così ottenuta rappresenta l'acqua di evento di riferimento per la separazione dell'idrogramma da fusione nivale. L'acqua pre-evento (rispetto all'evento di fusione) è stata raccolta dallo stesso Rio Ponte, in condizioni di non fusione, quindi nel corso del mattino. In corrispondenza dello stramazzo sul Rio Ponte, ogni 1-2 ore si è proceduto al contestuale prelievo dell'acqua di torrente.



Figura 40. Uno dei due lisimetri installati sulla destra idrografica del Rio Ponte per il monitoraggio dell'acqua di fusione nivale.

3.10 Prelievo dei campioni d'acqua da falda e torrente

In occasione di eventi meteorici si è provveduto al campionamento delle acque di torrente, di falda e di Sorgente per misurarne il contenuto isotopico: i prelievi dalla falda sono stati compiuti attraverso i pozzi piezometrici ricorrendo ad una siringa di plastica con un tubicino per aspirare l'acqua dal fondo (Fig. 41). Tuttavia, l'elevata variabilità spaziale nell'isotopia della falda non ne ha permesso l'utilizzo come acqua pre-evento per la separazione degli idrogrammi.



Figura 41. Esempio di un prelievo di acqua di falda dal pozzo piezometrico.

I campioni di torrente da sottoporre ad analisi isotopica sono stati prelevati manualmente al centro del corso d'acqua mediante una siringa di plastica da 60 ml, in corrispondenza dello stramazzo, evitando zone stagnanti o salti di roccia che potrebbero favorire rispettivamente l'evaporazione o l'intrusione di aria (Fig. 42).



Figura 42. Prelievo di acqua dal Rio Ponte in corrispondenza del vertice dello stramazzo.

Tutti i campioni sono stati collocati in boccette bianche di plastica asciutte da 50 ml, poi chiuse con un doppio tappo ricoperto di parafilm per evitare l'evaporazione e comunque gli scambi con il vapor acqueo atmosferico. L'utilizzo della siringa si è reso necessario anche per la pioggia allo scopo di ottenere un campione privo di bolle d'aria e per verificare nella siringa stessa l'assenza di impurità nell'acqua prima del travaso nella boccetta. Una volta raccolti i campioni d'acqua, questi andranno collocati in frigo appena possibile per le successive analisi isotopiche di laboratorio.

Capitolo 4: Riproducibilità e ripetibilità delle misure mediante spettroscopia ad assorbimento laser per le analisi isotopiche di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$

Negli ultimi decenni, gli isotopi stabili di idrogeno e ossigeno sono stati utilizzati in diversi ambiti in studi di idrologia di bacino includendo l'analisi dei processi di generazione del deflusso (Tetzlaff et al., 2007; Weiler et al., 2003; Brown et al., 1999), dei percorsi preferenziali di deflusso (La Bolle et al., 2008; Lee et al., 2007; Rodgers et al., 2005a,b), del tempo di transito e di residenza a scala di bacino e di versante (Stewart et al., 2010; Lyon et al., 2008; McGuire e McDonnell, 2006), del contributo di acqua pre-evento e di evento al deflusso totale (Lyon et al., 2009; Huth et al., 2004; Uhlenbrook e Hoeg., 2003) e del contributo dell'acqua di fusione nivale nell'applicazione della separazione dell'idrogramma (Koeniger et al., 2008; Zhou et al., 2008; Taylor et al., 2002).

Il metodo convenzionale usato per determinare $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ (scala VSMOW-SLAP) nei campioni d'acqua è la tecnica della spettrometria di massa o IRMS (Isotope-Ratio Mass Spectrometry). Gli svantaggi di questa tecnica risiedono nel notevole impiego di tempo per la preparazione e l'analisi vera e propria dei campioni in laboratorio oltre che negli alti costi della strumentazione e delle operazioni ad essa collegate. Recentemente, sono state sviluppate altre tecniche per l'analisi isotopica, decisamente meno impegnative dal punto di vista economico, per la determinazione dei rapporti degli isotopi stabili nella fase liquida o gassosa. Lo spettroscopio laser con tecnologia OA-ICOS (Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy) si basa sulla legge di Lambert-Beer (Ricci et al., 1994) che relaziona l'assorbimento di un fascio laser, attraversante un campione d'acqua vaporizzato, alla composizione isotopica del campione stesso.

Gli strumenti che si basano sulle tecnologie OA-ICOS consentono l'analisi contemporanea di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ per ciascuna iniezione di acqua, riducendo i tempi e i costi operazionali per ogni campione analizzato. Inoltre, le misure simultanee degli isotopi di idrogeno e ossigeno permettono di escludere i potenziali errori relativi di due misure separate eseguite in tempi differenti. Ulteriori vantaggi sono rappresentati dalla modesta quantità d'acqua necessaria per l'analisi (1-1.5 ml), facilità nella preparazione del campione, semplice manutenzione della strumentazione, tempi brevi per l'ottenimento dei dati e la possibilità di eseguire le misure sul campo (Berman et al., 2009).

Studi recenti (IAEA, 2009; Singleton et al., 2009; Lis et al., 2008; Wassenaar et al., 2008; Aggarwal et al., 2006) hanno valutato l'accuratezza e l'affidabilità delle misure con spettroscopio ad assorbimento laser di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ dei campioni d'acqua sottolineando i più importanti vantaggi di questa tecnologia. Per esempio, Lis et al. (2008) hanno effettuato uno studio dettagliato sulle prestazioni dell'analizzatore OA-ICOS e valutato la precisione strumentale, stimata per l'effetto memoria tra i campioni e per l'effetto di crescenti quantità di volume d'acqua prelevato, nonché per lo scostamento della misura rispetto allo standard noto. In ogni caso, i suddetti studi si focalizzano solo sull'affidabilità di una singola macchina e non valutano quindi la coerenza delle misure di più analizzatori. Inoltre, rimangono dei punti deboli nel confronto di schemi standardizzati e procedure di analisi in relazione alla tradizionale spettrometria di massa.

Nonostante l'abbondanza di letteratura sull'affidabilità e l'efficienza dello spettroscopio laser, mancava ancora un test di confronto tra più analizzatori OA-ICOS su un significativo numero di campioni e in condizioni tipiche del laboratorio. Per cui il presente lavoro punta a valutare i seguenti aspetti: 1) la riproducibilità delle misure per quattro analizzatori di isotopi dell'acqua su un dataset di 35 campioni. 2) la prestazione complessiva di queste quattro macchine rispetto al tradizionale spettrometro di massa. 3) la ripetibilità di ciascun analizzatore, ovvero la capacità di riprodurre costantemente i medesimi valori isotopici. 4) il potenziale miglioramento nell'accuratezza applicando differenti schemi analitici e diversi metodi di post-analisi dei dati.

4.1 Analizzatore di isotopi OA-ICOS e IRMS

Le analisi isotopiche sono state effettuate con quattro analizzatori di isotopi dell'acqua OA-ICOS (Liquid Water Isotope Analyzers, LWIA), modello DLT-100 (Fig. 43), di cui tre con la versione 908-0008 e uno con la versione aggiornata 908-0008-2000, tutti prodotti dalla Los Gatos Research Inc. (LGR, Mountain View, California, USA).

Le analisi isotopiche sono state eseguite presso il Dipartimento Territorio e Sistemi Agro-Forestali - Università di Padova; Facoltà di Ingegneria Civile presso Czech Technical University - Praga; Dipartimento di Biotecnologie Agro-Ambientali, Centro di Ricerca Pubblica Gabriel Lippmann - Lussemburgo; Facoltà di Ingegneria Civile e di Geoscienze presso Delft University of Technology - Olanda.



Figura 43. Analizzatore LGR degli isotopi dell'acqua presso il TESAF, modello DLT-100.

Ognuno dei quattro analizzatori è connesso ad un autoiniettore LC PAL (908-0008-9001, CTC Analytics AG, Zwingen, Svizzera) che consente misure automatiche e simultanee dei rapporti $^2\text{H}/\text{H}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ nei campioni d'acqua (Fig. 44). L'autoiniettore è dotato di una siringa da 1.2 μl (modello 26P/-mm/AS, 7701.2 N CTC) prodotta dalla Hamilton Company (Reno, Nevada, USA) per l'iniezione del campione d'acqua in una porta riscaldata (Fig. 45).

Tutti i campioni d'acqua e gli standard di riferimento sono immessi in una fialetta ND8 32 x 11.6 mm da 1.5 ml con tappi dotati di setti in PTFE/silicone/PTFE (Fig. 45). Le fialette vengono riempite con 1 ml di acqua e posizionate nelle 54 posizioni del vassoio che a sua volta verrà riposto nell'alloggio dell'autoiniettore.



Figura 44. Autocampionatore della CTC Analytics con un vassoio di campioni.



Figura 45. Tappi con setti e fiale (sinistra) e siringa (destra) usati per le analisi di laboratorio.

Secondo le specifiche tecniche della casa costruttrice (Los Gatos Research Inc., 2008), l'analizzatore degli isotopi dell'acqua DLT-100 908-0008 fornisce misure con una precisione $1-\sigma$ inferiore allo 0.6‰ per $\delta^2\text{H}$ e 0.2‰ per $\delta^{18}\text{O}$. I quattro analizzatori in questo test sono nominati I, II, III e IV. Lo strumento IV è un modello aggiornato. Ulteriori informazioni inerenti i principi di funzionamento della tecnica OA-ICOS sono riportati in Sayres et al. (2009); Wang et al. (2009); Baer et al. (2002) e Paul et al. (2001).

L'analisi tramite spettrometria di massa dei campioni d'acqua è stata condotta nel laboratorio di geochimica isotopica presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Trieste. Le misure relative agli isotopi di ossigeno e idrogeno sono state eseguite mediante la tecnica di equilibrizzazione dell'acqua CO_2/H_2 (Epstein e Mayeda, 1953; Horita et al., 1989). Il dispositivo di equilibrizzazione usato per queste analisi è un GFL 1086 connesso allo spettrometro di massa Thermo Fisher Delta Plus Advantage (Thermo Fisher Scientific Inc., Massachusetts, USA). La precisione delle misure $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ raggiunta con la tecnica IRMS è pari a $\pm 0.05\%$ e $\pm 0.7\%$, rispettivamente.

Ulteriori informazioni riguardanti i principi di funzionamento della tecnologia IRMS sono disponibili in Horita e Kendall (2004); Hut (1987); Rolston et al. (1976) e Roether (1970).

4.2 Campioni

Le analisi comparative sono state effettuate su un dataset di 35 campioni d'acqua (Tab. 7) caratterizzato da un ampio range di rapporto isotopico compreso tra -425‰ e -11‰ per $\delta^2\text{H}$ e da -55‰ a -1‰ per $\delta^{18}\text{O}$. La maggior parte dei campioni di torrente, ghiacciaio, pioggia e neve, prelevati dall'Europa centro-meridionale, mostrano un contenuto isotopico medio, compreso tra -45 e -100‰ per $\delta^2\text{H}$ e da -5 a -15‰ per $\delta^{18}\text{O}$.

Nel corso della medesima analisi sette campioni sono stati misurati tre volte (evidenziati in grassetto nella Tab. 7): questi sono stati posizionati in tre distinte fiale e trattati come campioni distinti, da cui sono state ottenute 49 misure per le successive analisi statistiche.

Per tutte le analisi in spettroscopia laser è stato utilizzato un set di otto standard di riferimento, di cui cinque forniti dalla LGR. Per i campioni estremamente leggeri provenienti dall'Antartico, sono stati utilizzati tre standard molto negativi, forniti dal laboratorio di geochimica isotopica del Dipartimento di Geoscienze - Università di Trieste. Tutti gli standard sono stati calibrati relativamente ai rapporti della Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW).

Le analisi richiedono tre standard di riferimento che dovrebbero delimitare la presunta composizione isotopica dei campioni sconosciuti per poterne determinare i rispettivi valori isotopici. Per cui i campioni vengono raggruppati secondo una stima del rapporto isotopico e misurati mediante tre appropriati standard (Tab. 7).

La preparazione dei campioni, il riempimento delle fiale con pipette usa e getta e le operazioni di etichettatura sono state condotte nel laboratorio di Padova per assicurare coerenza ed omogeneità durante l'intero test di confronto.

ID	origine	$\delta^2\text{H}$ (‰)	deviazione standard $\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	deviazione standard $\delta^{18}\text{O}$ (‰)	standard usati per l'analisi
1	Acqua di rubinetto, Venezia, IT	-59.71	0.32	-8.87	0.01	LGR2,3,4
2	Fiume Brenta, Pianura Padana, IT	-60.79	0.38	-9.03	0.02	LGR2,3,4
3	Acqua di pozzo, Pianura Padana, IT	-44.07	0.37	-7.01	0.02	LGR3,4,5
4	Torrente alpino, IT	-85.11	0.30	-12.10	0.01	LGR2,3,4
5	Torrente alpino, IT	-79.73	0.45	-11.22	0.01	LGR2,3,4
6	Torrente alpino, IT	-80.28	0.18	-11.43	0.02	LGR2,3,4
7	Fontana alpina, IT	-85.16	0.29	-11.88	0.01	LGR2,3,4
8	Torrente alpino, IT	-79.48	0.51	-11.42	0.01	LGR2,3,4
9	Torrente alpino, IT	-77.68	0.43	-11.16	0.02	LGR2,3,4
10	Torrente alpino, IT	-71.11	0.16	-10.40	0.01	LGR2,3,4
11	Fiume pre-alpino, IT	-67.78	0.45	-9.89	0.01	LGR2,3,4
12	Torrente pre-alpino, IT	-71.14	0.49	-10.35	0.01	LGR2,3,4
13	Grandine montana, IT	-61.07	0.41	-9.34	0.02	LGR2,3,4
14	Torrente alpino, IT	-59.80	0.44	-8.99	0.02	LGR3,4,5
15	Torrente alpino, IT	-89.15	0.17	-12.42	0.02	LGR2,3,4
16	Sorgente termale alpina, IT	-96.67	0.29	-13.28	0.02	LGR2,3,4
17	Torrente alpino, IT	-96.03	0.22	-13.59	0.02	LGR2,3,4
18	neve da ghiacciaio alpino, IT	-99.01	0.46	-13.32	0.02	LGR2,3,4
19	Torrente alpino, IT	-99.46	0.58	-13.90	0.02	LGR2,3,4
20	Torrente alpino, IT	-84.79	0.26	-11.98	0.01	LGR2,3,4
21	Torrente alpino, IT	-61.58	0.27	-9.15	0.01	LGR3,4,5
22	Acqua di rubinetto, Padova, IT	-56.06	0.34	-8.50	0.03	LGR2,3,4
23	Pioggia, Praga, CR	-20.87	0.26	-3.84	0.02	LGR3,4,5
24	Pioggia montana, CR	-12.32	0.27	-2.04	0.02	LGR3,4,5
25	Acqua di rubinetto, Praga, CR	-31.48	0.35	-0.71	0.04	LGR3,4,5
26	Acqua di rubinetto evaporata, Praga, CR	-67.65	0.59	-9.25	0.02	LGR3,4,5
27	Neve montana, CR	-72.86	0.28	-11.90	0.02	LGR2,3,4
28	Neve montana, CR	-107.28	0.23	-15.09	0.01	LGR1,2,3
29	Falda montana, CR	-72.15	0.33	-10.49	0.02	LGR2,3,4
30	Neve antartica	-399.10	0.40	-51.14	0.03	TS6,7,8
31	Neve antartica	-313.94	0.25	-39.49	0.00	TS6,7,8
32	Neve antartica	-424.23	0.42	-54.67	0.01	TS6,7,8
33	Neve antartica	-305.65	0.16	-38.29	0.01	TS6,7,8
34	Neve antartica	-361.98	0.33	-45.74	0.01	TS6,7,8
35	torrente, Isole Hawaii, USA	-10.86	0.18	-3.12	0.02	LGR3,4,5
LGR1	Standard di riferimento	-154.1	1.0	-19.57	0.10	-
LGR2	Standard di riferimento	-117.0	1.0	-15.55	0.10	-
LGR3	Standard di riferimento	-79.0	1.0	-11.54	0.10	-
LGR4	Standard di riferimento	-43.6	1.0	-7.14	0.10	-
LGR5	Standard di riferimento	-9.8	1.0	-2.96	0.10	-
TS6	Standard di riferimento	-224.4	0.5	-28.44	0.05	-
TS7	Standard di riferimento	-314.9	0.5	-40.26	0.05	-
TS8	Standard di riferimento	-423.5	0.5	-53.95	0.05	-

Tabella 7. Origine geografica e valori isotopici (analizzati dallo spettrometro di massa) dei campioni oggetto di studio e degli standard di riferimento. IT: Italia, CR: Repubblica Ceca, USA: Stati Uniti d'America. I campioni ripetuti sono evidenziati in grassetto.

4.3 Schemi di analisi OA-ICOS

Per valutare potenziali differenze, tutti i campioni sono stati misurati secondo i seguenti tre schemi analitici (Fig. 46).

i) Schema (A) è stato proposto dall'International Atomic Energy Agency (IAEA, 2009). Questa procedura adotta due standard di calibrazione e uno standard di controllo, quest'ultimo avente composizione isotopica intermedia. Le misure e i valori conosciuti δ per gli standard di calibrazione vengono interpolati mediante una regressione lineare per convertire i rapporti misurati $^2\text{H}/^1\text{H}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in valori δ . Lo standard di controllo non viene usato per la calibrazione, ma costituisce un indicatore preliminare dell'accuratezza dell'analisi che confronta i valori conosciuti con il valore misurato dallo spettroscopio. Secondo questo schema, ogni fialetta viene campionata sei volte, e le prime due misure sono scartate per ridurre l'effetto memoria ovvero l'influenza del precedente campione sul contenuto isotopico. Quindi, il valore ottenuto si basa sulla media delle ultime quattro iniezioni. Ogni analisi inizia con un "falso campione" ("dummy sample") per preparare la linea di trasferimento dall'autoiniettore all'analizzatore e per stabilizzare il sistema, mentre le ultime fiale sono riempite con acqua deionizzata per pulire la siringa (IAEA, 2009). Gli standard sono raggruppati in triplette, i campioni sono posizionati tra gli standard ed organizzati in vari gruppi aventi ciascuno cinque acque sconosciute.

ii) Schema (B) considera un'equazione di calibrazione basata sull'interpolazione di tre standard. Lo schema inizia con 36 iniezioni di acqua deionizzata per pulire la siringa e per portare la macchina alla temperatura di esercizio. Successivamente, ciascun campione viene prelevato 6 volte, la prima misura viene scartata, e viene calcolata una media preliminare sui rimanenti cinque valori. Allo scopo di evitare l'influenza di potenziali "outliers", vengono escluse le due misure con il più alto scostamento dalla media preliminare, e le rimanenti tre vengono mediate per ottenere il rapporto isotopico. L'analisi termina con 12 iniezioni di acqua deionizzata dalla prima fialetta.

iii) Schema (C) consiste in una modifica dello schema (B), ma ciascuna fialetta viene prelevata otto volte invece di sei. Le prime tre misure sono scartate e il valore delta si ottiene mediando le rimanenti tre iniezioni, mentre sono escluse le due misure con il più alto scostamento dalla media preliminare.

Per determinare l'influenza potenziale dei diversi metodi di calcolo della media sul valore isotopico finale, tutti i dati grezzi sono stati elaborati usando i seguenti tre approcci: i) la media delle ultime 4 misure delle 6 iniezioni (o 8 iniezioni nello schema C) è denominata versione 1; ii) la media delle "migliori" tre iniezioni delle ultime cinque è denominata versione 2; iii) la media delle 6 misure dopo l'esclusione delle prime due (schema C) è denominata versione 3.

La linea di trasferimento e la siringa sono pulite all'inizio di ogni analisi per assicurare l'omogeneità delle condizioni sperimentali tra i vari laboratori. Ad ogni analisi si è usato un nuovo septum nel blocco riscaldato dell'autoiniettore, fiale pulite con un nuovo tappo provvisto di septum, pipette lavate e asciugate per ogni campione e standard nonché dessiccante nuovo o rigenerato.

Prima dell'analisi, tutti i campioni e gli standard, che di solito sono conservati in frigo a 4°C, vengono tenuti a temperatura di laboratorio per almeno 12 ore ed agitati per riequilibrare l'originale composizione isotopica. In media, la temperatura operativa nella cavità ottica dei quattro analizzatori durante i test è variata tra 26°C e 29°C.

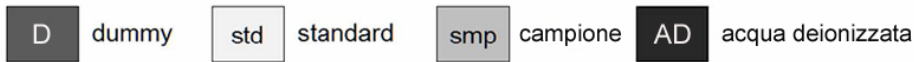
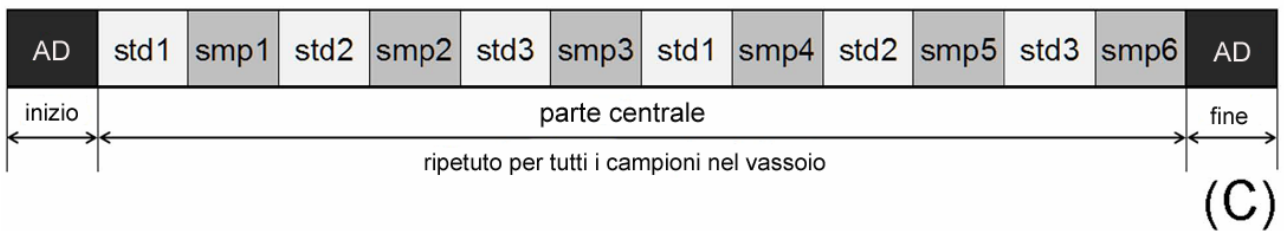
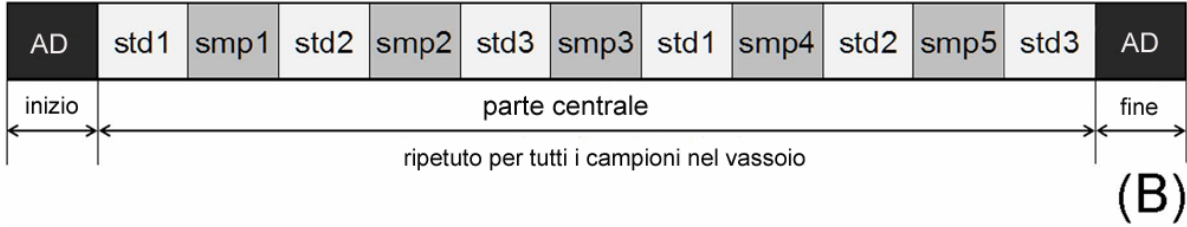
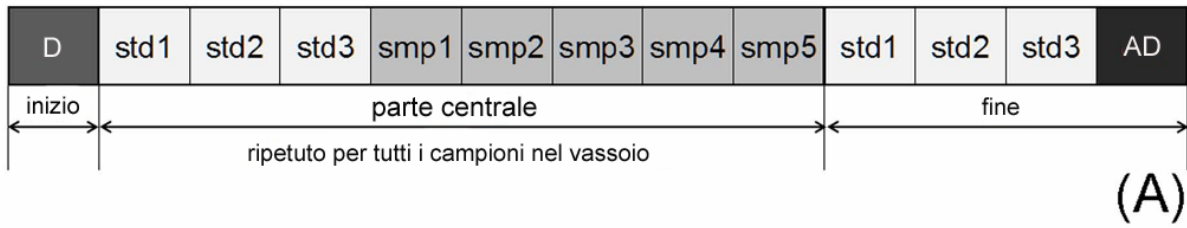


Figura 46. Rappresentazione schematica della disposizione delle fiale nel vassoio in base allo schema analitico adottato.

4.4 Test statistici

Per valutare la qualità dell'analizzatore laser LGR rispetto allo spettrometro di massa, è stata calcolata per l'intero dataset lo scostamento tra le misure ottenute dalle due tecniche OA-ICOS e IRMS:

$$\begin{aligned}\Delta_H(\text{‰}) &= \delta^2H_{OA-ICOS} - \delta^2H_{IRMS} \\ \Delta_O(\text{‰}) &= \delta^{18}O_{OA-ICOS} - \delta^{18}O_{IRMS}\end{aligned}\tag{9}$$

dove $\delta^2H_{OA-ICOS}$ e $\delta^{18}O_{OA-ICOS}$ rappresentano i valori isotopici in delta determinati dallo spettroscopio laser per gli isotopi dell'idrogeno e dell'ossigeno, rispettivamente, mentre δ^2H_{IRMS} e $\delta^{18}O_{IRMS}$ rappresentano i valori isotopici in delta determinati dallo spettrometro di massa per gli isotopi dell'idrogeno e dell'ossigeno, rispettivamente. Quindi, si avrà un perfetto accordo tra spettroscopio laser e spettrometro di massa quando $\Delta_{H,O} = 0$, mentre lo spettroscopio laser sovrastima o sottostima rispetto allo spettrometro di massa nel caso in cui $\Delta_{H,O} > 0$ e $\Delta_{H,O} < 0$, rispettivamente.

Per quantificare la significatività statistica degli scostamenti tra le misure OA-ICOS e IRMS, è stato applicato un t-test a un campione per confrontare la media di ciascuna serie di scostamenti al valore ipotizzato uguale a zero (nessuno scostamento tra misure da spettroscopio e da spettrometro). È stato adottato un approccio integrato per testare la normalità di ciascuna serie di scostamenti. Primo, sono stati utilizzati istogrammi di frequenza e grafici di probabilità normale per verificare visivamente lo scostamento potenziale di ciascuna distribuzione dalla campana teorica gaussiana. Secondo, sono stati effettuati dei test di normalità di Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov e Anderson-Darling. L'applicazione combinata di questi approcci riduce la possibilità di rifiutare una serie a distribuzione normale come una non normale o viceversa.

Poiché queste analisi preliminari mostrano l'allontanamento di alcuni scostamenti OA-ICOS-IRMS dalla distribuzione gaussiana, è stato applicato un approccio non parametrico per valutare statisticamente la differenza tra le misure OA-ICOS e spettrometro di massa. Allo scopo, è stato applicato il t-test a un campione per le serie di scostamenti normalmente distribuiti, mentre il sign-test a un campione è stato applicato per la distribuzione non normale degli errori.

Assumendo che l'ipotesi nulla consista nell'assenza di differenza tra osservato e la mediana assunta pari a zero, il sign-test a un campione considera che la probabilità di trovare osservazioni sopra la mediana assunta dovrebbe essere uguale alla probabilità di trovare osservazioni sotto la medesima mediana. Quindi, il t-test a un campione contempla la formulazione delle seguenti ipotesi nulla e alternativa:

$$H_0 : \mu = \mu_0$$

$$H_1 : \mu \neq \mu_0$$

dove μ è la media delle serie di scostamenti laser-IRMS e μ_0 è la media ipotizzata (intesa uguale a zero).

Per il sign test a un campione, si hanno le seguenti ipotesi nulla ed alternative:

$$H_0 : \eta = \eta_0$$

$$H_1 : \eta \neq \eta_0$$

dove η è la mediana delle serie di scostamenti OA-ICOS-IRMS e η_0 è la mediana ipotizzata (intesa uguale a zero).

4.5 Correlazioni e scostamenti OA-ICOS-IRMS

I grafici a dispersione di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ permettono un primo confronto tra misure da spettroscopio laser e spettrometro di massa per ciascuno dei quattro analizzatori della Los Gatos (Fig. 47 e 48). Tali grafici mostrano un eccellente allineamento tra IRMS e OA-ICOS per entrambi gli isotopi e per tutti gli analizzatori, con un coefficiente di determinazione (R^2) compreso tra 0.99988 e 0.99996 per l'idrogeno e tra 0.99929 e 0.99982 per l'ossigeno ($n=49$). Queste osservazioni confermano precedenti risultati (IAEA, 2009; Singleton et al., 2009; Aggarwal et al., 2006) ottenuti analizzando diversi campioni di acqua naturale.

Nonostante gli elevati coefficienti di determinazione, si riscontrano leggere variazioni tra le quattro macchine e i due isotopi dell'acqua, che indicano potenziali differenze nel comportamento degli strumenti. Per valutare la qualità delle misure degli spettroscopi laser rispetto allo spettrometro di massa, la distribuzione degli scostamenti OA-ICOS-IRMS è stata messa a confronto con i box-plots mostrati in Fig. 49 e 50 per l'idrogeno e l'ossigeno, rispettivamente. Per ciascuno dei quattro spettroscopi laser sono stati applicati tre schemi analitici e vari metodi di calcolo della media.

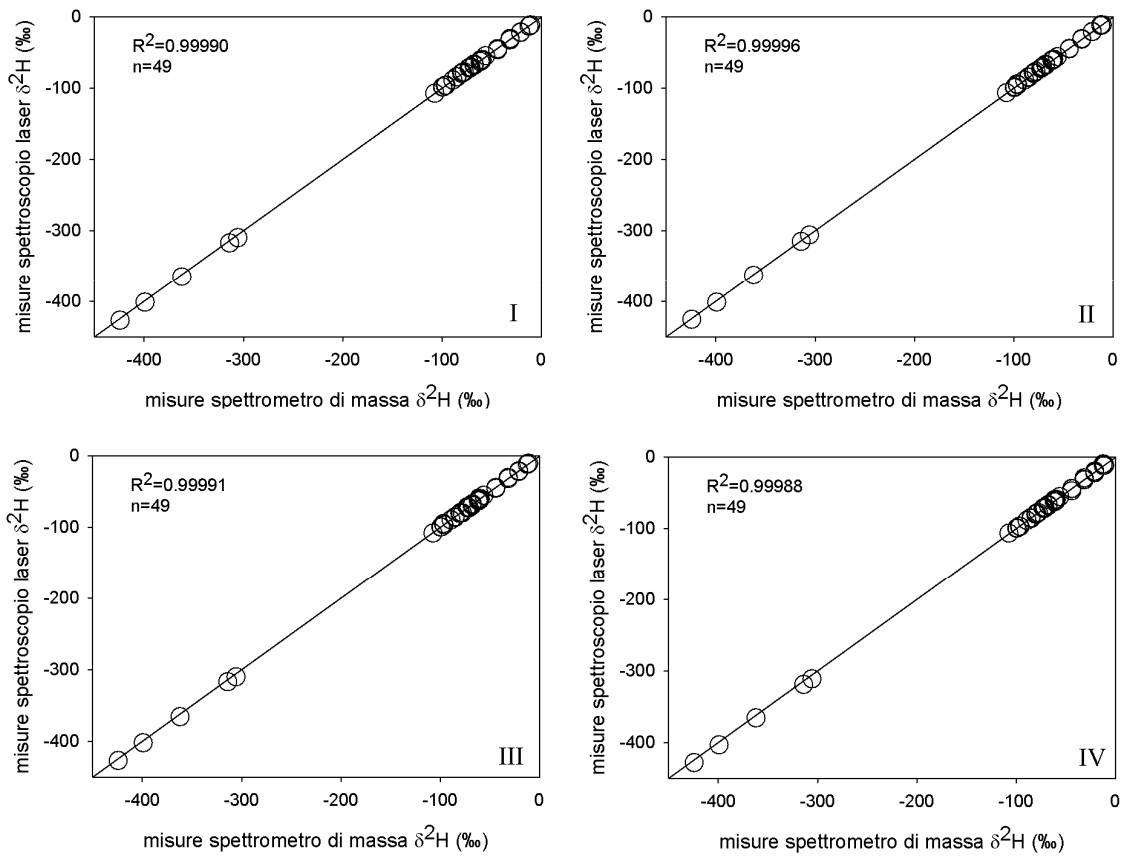


Fig. 47 . Relazione lineare tra misure di idrogeno da spettroscopio laser e spettrometro di massa.

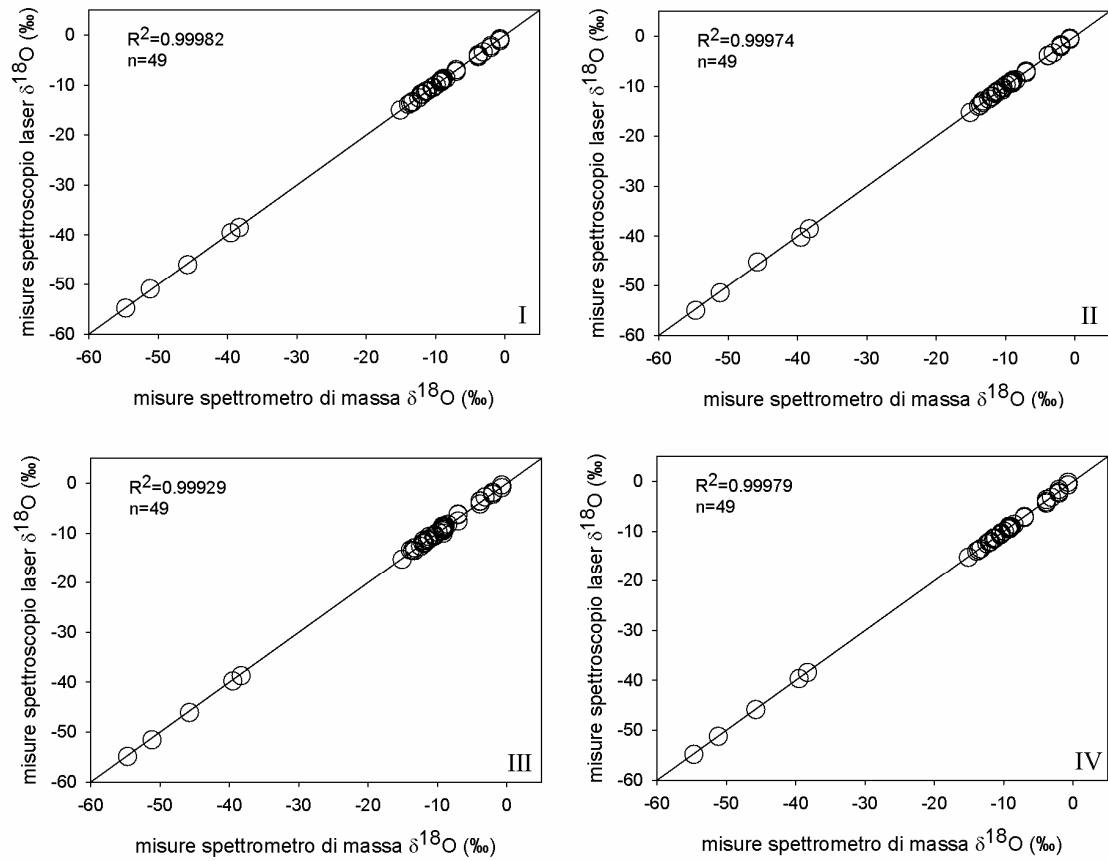


Fig. 48. Relazione lineare tra misure di ossigeno da spettroscopio laser e spettrometro di massa.

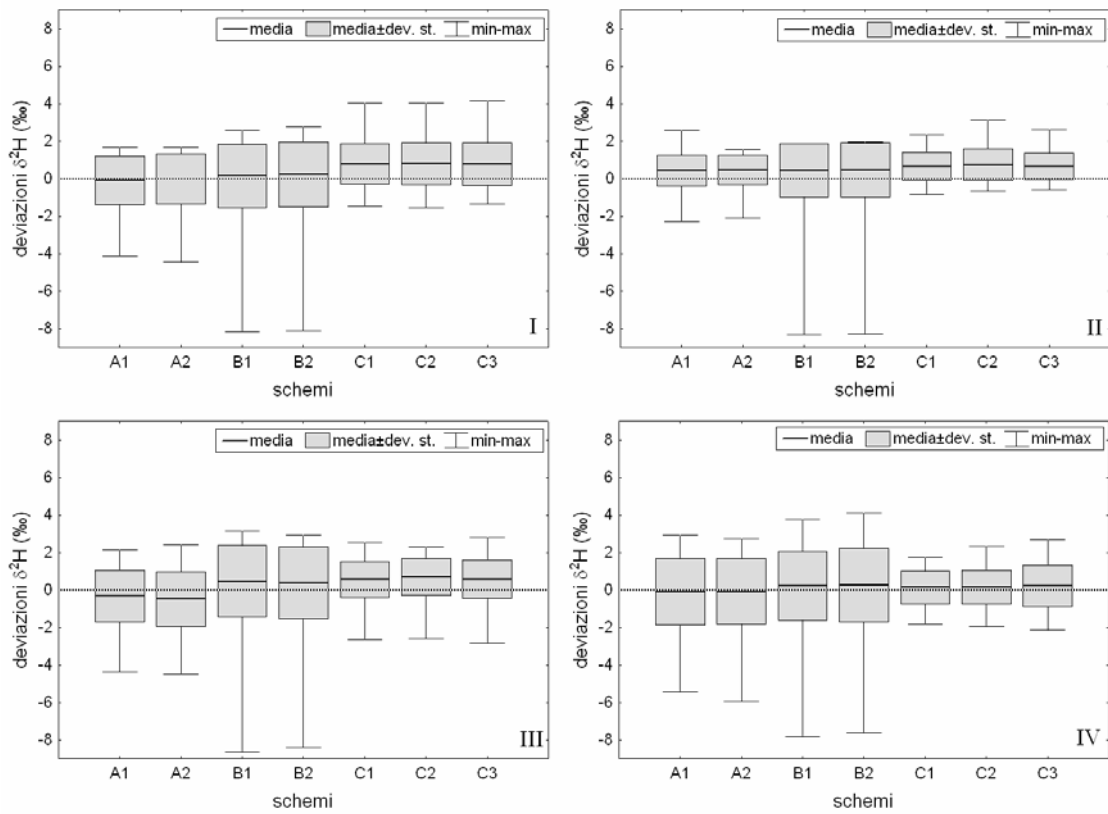


Figura 49. Statistica descrittiva degli scostamenti spettroscopio laser-spettrometro di massa per $\delta^2\text{H}$ per i differenti schemi analitici e per i quattro analizzatori.

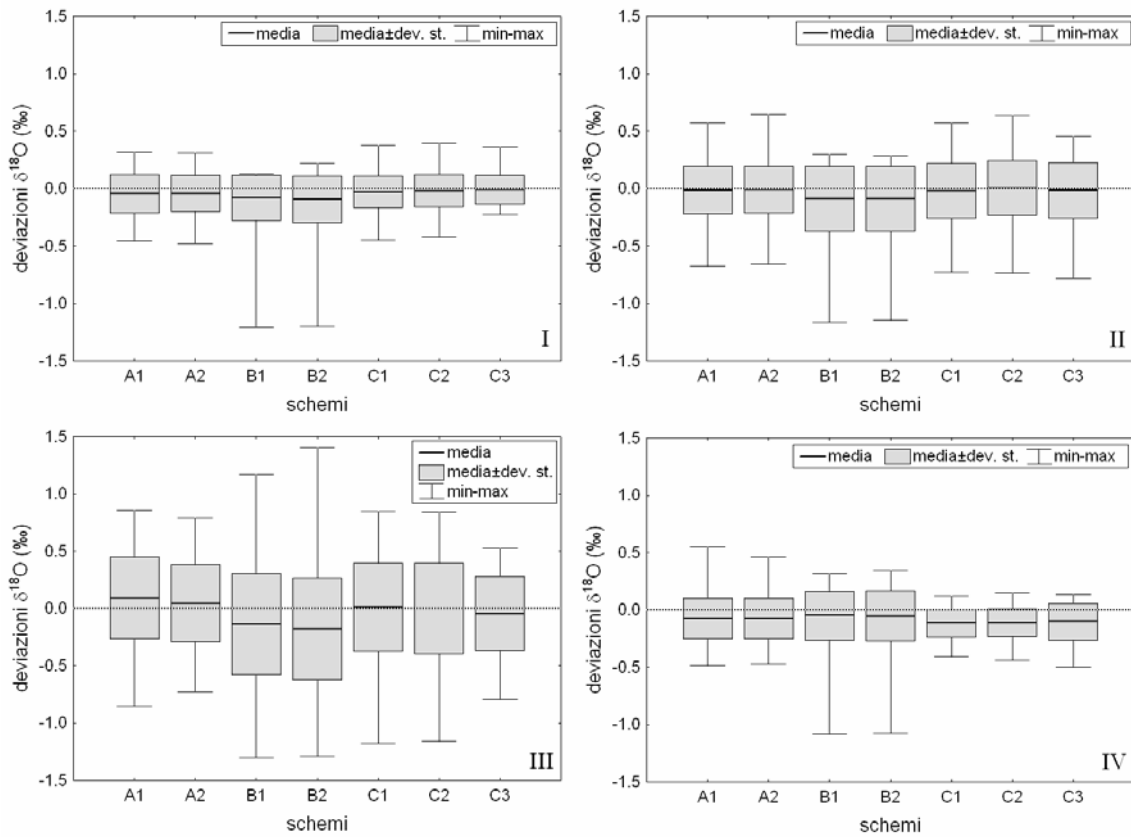


Figura 50. Statistica descrittiva degli scostamenti spettroscopio laser-spettrometro di massa per $\delta^{18}\text{O}$ per i differenti schemi analitici e per i quattro analizzatori.

I grafici suggeriscono due principali osservazioni: primo, esiste un certo grado di variabilità tra le quattro macchine per i due rapporti isotopici, sia in termini di accuratezza (distanza della media dalla linea zero) che di precisione (ampiezza dei box, ovvero deviazione standard). In particolare, la distribuzione degli errori per l'analisi dell'idrogeno usando la macchina II (Fig. 49, pannello II) evidenzia deviazioni standard più basse rispetto alle altre macchine. Comunque, le linee rappresentano la media che è sempre sopra la linea zero, indice di una costante sovrastima rispetto allo spettrometro di massa.

Al contrario, tutte le serie degli scostamenti mostrano un'accuratezza relativamente elevata per le misure isotopiche dell'idrogeno per lo strumento IV (Fig. 49, pannello IV). Per l'ossigeno, gli analizzatori I e IV (Fig. 50, pannelli I e IV, rispettivamente) forniscono misure che sono leggermente sottostimate rispetto allo spettrometro di massa. Al contrario dell'idrogeno, l'analizzatore II genera misure relativamente accurate per l'ossigeno (Fig. 50, pannello II). L'analizzatore III mostra il massimo grado di scostamenti e il più alto grado di variabilità (Fig. 50, pannello III), che indica una certa mancanza di precisione rispetto agli altri spettroscopi.

LWIA	schema	scostamenti $\delta^2\text{H}$ (‰)		scostamenti $\delta^{18}\text{O}$ (‰)	
		media	deviazione standard	media	deviazione standard
I	A1	-0.09	1.30	-0.04	0.17
	A2	-0.03	1.34	-0.04	0.16
	B1	0.15	1.68	-0.08	0.20
	B2	0.22	1.71	-0.09	0.20
	C1	0.78	1.07	-0.03	0.14
	C2	0.80	1.12	-0.02	0.14
	C3	0.78	1.14	-0.01	0.12
II	A1	0.42	0.81	-0.01	0.21
	A2	0.45	0.79	-0.01	0.20
	B1	0.43	1.43	-0.09	0.28
	B2	0.45	1.46	-0.09	0.28
	C1	0.64	0.75	-0.02	0.24
	C2	0.75	0.84	0.01	0.24
	C3	0.66	0.70	-0.02	0.24
III	A1	-0.33	1.37	0.09	0.35
	A2	-0.49	1.45	0.05	0.34
	B1	0.47	1.90	-0.14	0.44
	B2	0.37	1.93	-0.18	0.44
	C1	0.55	0.95	0.01	0.39
	C2	0.69	0.99	0.00	0.40
	C3	0.57	1.00	-0.05	0.33
IV	A1	-0.08	1.76	-0.08	0.18
	A2	-0.08	1.74	-0.07	0.18
	B1	0.21	1.85	-0.05	0.21
	B2	0.26	1.97	-0.05	0.22
	C1	0.12	0.88	-0.12	0.12
	C2	0.15	0.91	-0.11	0.12
	C3	0.21	1.11	-0.10	0.16

Tabella 8. Statistica descrittiva di base per gli scostamenti $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ tra spettroscopio laser-spettrometro di massa per i differenti schemi e per i quattro analizzatori (in grassetto il valore medio più vicino a zero per ciascun isotopo; in corsivo è indicato il valore più basso di deviazione standard per ciascun isotopo).

Secondariamente, l'uso di differenti schemi analitici non sembra costituire un fattore determinante nel miglioramento delle misure isotopiche da spettroscopia laser. In effetti, nessuno schema è stato in grado di fornire costantemente una maggior accuratezza e precisione o un peggioramento delle misure per tutti gli strumenti e per entrambi gli isotopi. Inoltre, non sono stati identificati comportamenti sistematici (es. sovrastime o sottostime costanti, deviazioni standard costantemente più alte o basse) tra i vari schemi, e la variabilità tra macchine sembra superare la variabilità dovuta agli schemi.

Inoltre, la differenza tra le due versioni (o tre per lo schema C) dei metodi di calcolo della media appare trascurabile, portando in effetti a distribuzioni di scostamenti simili per tutte le macchine e per entrambi i rapporti isotopici. Questi risultati suggeriscono che l'influenza dell'esclusione o inclusione di possibili "outliers" (iniezioni che deviano il massimo dalla media preliminare) è minima. Generalmente, la misura non migliora scartando questi "outliers", ma possono derivare risultati meno affidabili da un minor numero di misure per ciascun campione. Tutte queste osservazioni sono confermate dai dati in Tabella 8 che riporta la media e la deviazione standard delle distribuzioni degli errori per $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ OA-ICOS-IRMS dei differenti schemi e dei quattro analizzatori.

4.6 Significatività statistica degli scostamenti OA-ICOS-IRMS e schemi analitici

La significatività negli scostamenti tra spettroscopio laser-spettrometro di massa è stata valutata mediante un t-test e un sign-test (Tab. 9). La differenza tra le misure ottenute da OA-ICOS e IRMS non è statisticamente significativa al 95% se il p-value è più grande del livello di significatività di 0.05 per entrambi i test. In tali casi, gli scostamenti delle misure da spettroscopio rispetto a quelle dello spettrometro di massa sono trascurabili. Questa condizione è stata riscontrata nell'idrogeno per tre dei quattro spettroscopi, riflettendo quindi la variabilità tra le diverse macchine.

Gli analizzatori I e III forniscono misure accurate rispetto allo spettrometro di massa solo quando viene applicato lo schema (A), mentre lo strumento II fornisce misure che sono sempre significativamente diverse da IRMS a conferma della sovrastima (vedi anche Fig. 49). Al contrario, lo spettroscopio IV produce risultati con scostamenti insignificanti rispetto allo spettrometro di massa. La qualità di misura dei quattro analizzatori è differente se si considera l'ossigeno. Gli analizzatori I e III per tutti gli schemi non danno valori significativamente diversi da IRMS, tranne per (B).

L'analizzatore II fornisce sempre risultati accurati che sono indipendenti dallo schema applicato, tuttavia ciò contrasta con le misure relative all'idrogeno. Lo spettroscopio IV fornisce risultati affidabili solo con lo schema (B2). In generale, non esiste uno schema assoluto per ottenere misure accurate e precise. Comunque, lo schema (A1), che consiste nell'approccio originale descritto dalla IAEA (2009) e che appare essere il più rapido per la generazione dei dati, è quello che più spesso fornisce i valori che non sono significativamente differenti da IRMS. Per tale ragione, lo schema (A1) è considerato il più rappresentativo.

LWIA	schema	t-test per scostamenti $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$				sign-test per scostamenti $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$			
		$\delta^2\text{H}$		$\delta^{18}\text{O}$		$\delta^2\text{H}$		$\delta^{18}\text{O}$	
		t	p-value	t	p-value	mediana	p-value	mediana	p-value
I	A1	-	-	-1.84	0.07	0.19	0.77	-	-
	A2	-	-	-1.85	0.07	0.33	0.77	-	-
	B1	-	-	-	-	0.43	0.04	-0.04	0.02
	B2	-	-	-	-	0.47	0.01	-0.06	0.00
	C1	-	-	-1.41	0.16	0.63	0.00	-	-
	C2	4.99	0.00	-1.11	0.27	-	-	-	-
	C3	4.81	0.00	-0.69	0.49	-	-	-	-
II	A1	-	-	-0.49	0.63	0.44	0.00	-	-
	A2	-	-	-0.25	0.80	0.63	0.00	-	-
	B1	-	-	-	-	0.71	0.00	-0.03	0.08
	B2	-	-	-	-	0.77	0.00	-0.03	0.39
	C1	6.00	0.00	-0.57	0.57	-	-	-	-
	C2	6.23	0.00	0.16	0.87	-	-	-	-
	C3	6.54	0.00	-0.48	0.64	-	-	-	-
III	A1	-	-	1.81	0.08	-0.26	0.25	-	-
	A2	-2.37	0.02	0.94	0.35	-	-	-	-
	B1	-	-	-2.18	0.03	0.78	0.00	-	-
	B2	-	-	-2.80	0.01	0.65	0.00	-	-
	C1	-	-	0.16	0.88	0.72	0.00	-	-
	C2	-	-	-	-	0.89	0.00	0.03	0.77
	C3	4.00	0.00	-1.01	0.32	-	-	-	-
IV	A1	-	-	-	-	0.29	0.25	-0.10	0.00
	A2	-	-	-	-	0.37	0.08	-0.11	0.00
	B1	-	-	-	-	0.55	0.01	-0.03	0.02
	B2	-	-	-	-	0.61	0.08	-0.02	0.25
	C1	0.99	0.33	-6.83	0.00	-	-	-	-
	C2	1.17	0.25	-6.45	0.00	-	-	-	-
	C3	1.36	0.18	-	-	-	-	-0.06	0.04

Tabella 9. Risultati del t-test a un campione e del sign test a un campione per gli scostamenti $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$. Le analisi che producono differenze trascurabili tra spettroscopio laser e spettrometro di massa (differenze non significative per $\alpha:0.05$) sono evidenziate in grassetto.

4.7 Variabilità tra gli analizzatori e relazione con la composizione isotopica del campione

Nonostante l'utilizzo dello stesso dataset, schema analitico, metodo della media e strumento (anche se localizzati in diversi laboratori), esiste una significativa variabilità tra i quattro analizzatori rispetto alla spettrometria di massa. La fonte di questa variabilità rimane sconosciuta: è stato valutato l'effetto potenziale sui risultati della variabile numero molecole d'acqua per cm^3 per iniezione e della temperatura del vapore acqueo nella cavità, ma non è stata identificata una netta relazione tra queste variabili e gli errori di misura. Inoltre, non è stata individuata neppure una relazione causale degli scostamenti OA-ICOS-IRMS con fattori esterni, che probabilmente dipendono dal fatto che "ogni analizzatore ha una sua particolarità" (B. Newman, IAEA, comunicazione personale). Tuttavia, un certo grado di errore è relazionato all'estremo contenuto isotopico dei campioni analizzati.

La Fig. 51 mostra gli scostamenti tra le misure OA-ICOS- e IRMS per l'intero dataset (49 campioni con incluse 7 ripetizioni) per $\delta^2\text{H}$ (pannello a) e $\delta^{18}\text{O}$ (pannello b). I risultati si dispongono sopra o sotto la linea zero (la quale indica il perfetto allineamento tra i due sistemi di misura) e mostrano

una struttura irregolare per ogni strumento e per tutti i contenuti isotopici. La sola eccezione, specialmente per l'idrogeno, è una chiara sottostima delle misure ottenute con tutti i spettroscopi laser per i campioni molto leggeri (più negativi di -300‰ $\delta^2\text{H}$). Questo comportamento non può essere attribuito all'uso di standard di riferimento con una composizione isotopica relativamente differente. Quindi, questa sottostima è legata ad una fonte sconosciuta di errore ed è chiaramente evidenziata dalle letture $\delta^2\text{H}$, che rivelano come tali strumenti possano essere caratterizzati da differenti gradi di accuratezza.

Poiché nel dataset non sono stati inclusi campioni sopra -10‰ $\delta^2\text{H}$ e -0.71‰ $\delta^{18}\text{O}$, non è possibile confermare o meno simili comportamenti anche per i campioni molto pesanti. Analogamente, non possono essere avanzate ipotesi circa il comportamento dello spettroscopio per campioni più negativi di -450‰ $\delta^2\text{H}$ e -55‰ $\delta^{18}\text{O}$. Sulla base di queste osservazioni, le analisi dei campioni con composizioni isotopiche estremamente positive o negative mediante spettroscopi laser LGR devono essere attentamente valutate per via dei potenziali errori di sottostima e di sovrastima.

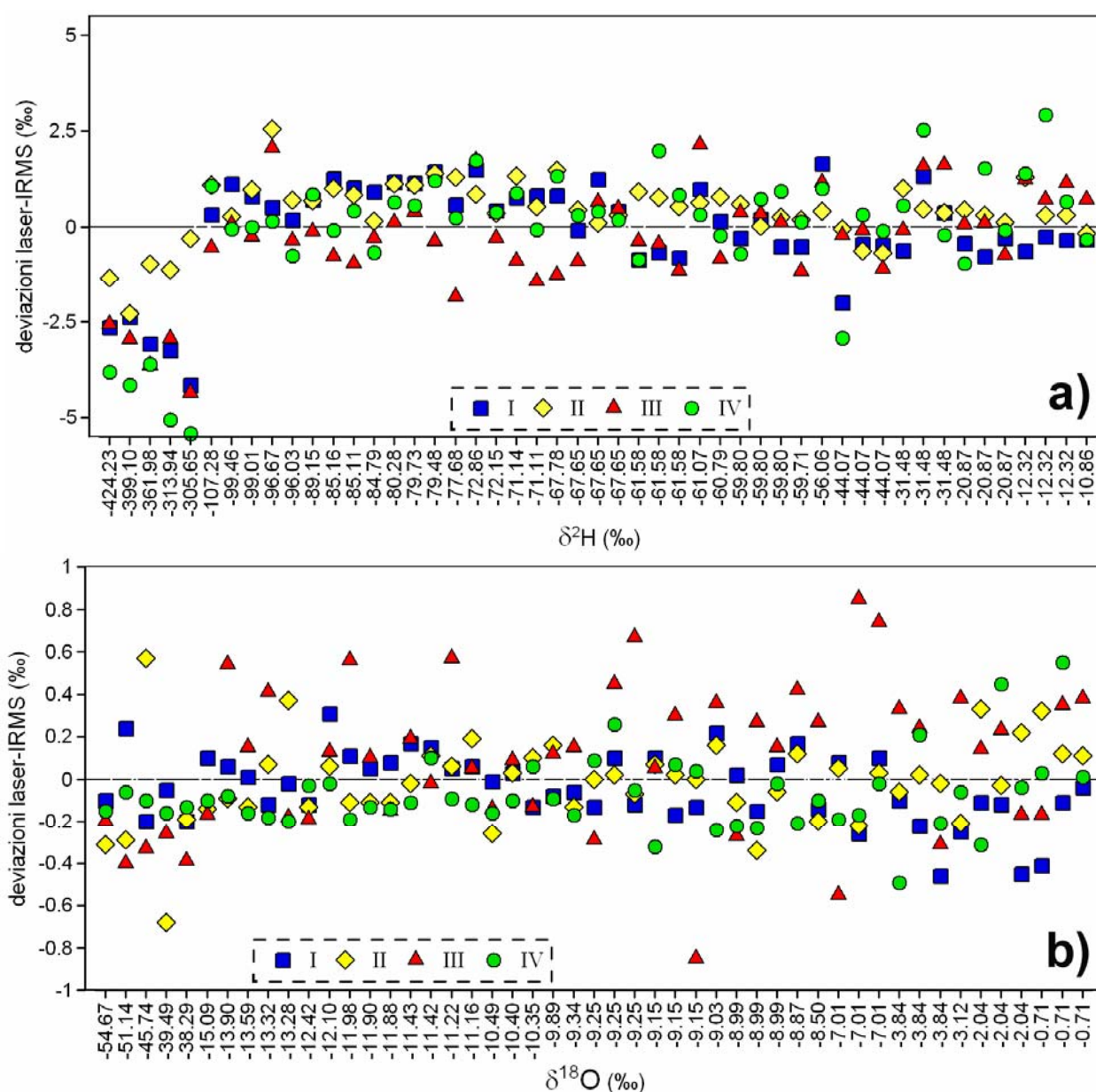


Figura 51. Scostamenti $\delta^2\text{H}$ (pannello a) e $\delta^{18}\text{O}$ (pannello b) per tutti i dataset (schema A1). La linea orizzontale rappresenta il valore zero che corrisponde all'assenza di differenza tra le misure da spettroscopio laser e spettrometro di massa.

4.8 Esempi di misura

In Fig. 52 sono riportati alcuni esempi relativi alla qualità di misura complessiva degli spettroscopi laser per $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$. I quattro pannelli (a-d) presentano un confronto tra misure OA-ICOS e IRMS per quattro campioni caratterizzati da un differente range di composizione isotopica, permettendo così di valutare sia l'accuratezza (vicinanza all'origine, posizione in cui si trova il valore dello spettrometro di massa) che la precisione (ampiezza delle barre di errore, che riproduce la deviazione standard di ogni misura) delle misure OA-ICOS per i due rapporti isotopici e per i quattro analizzatori.

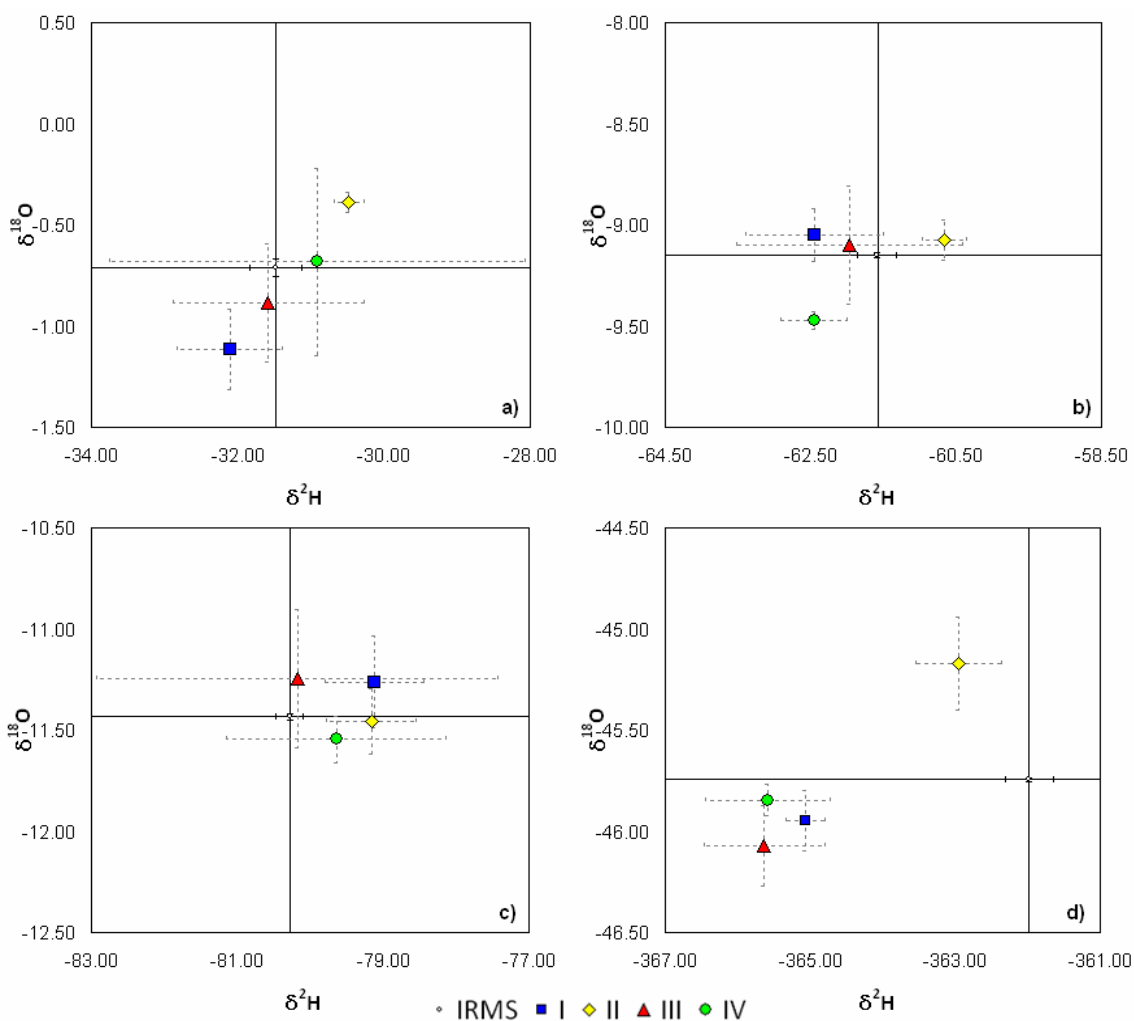


Figura 52. Accuratezza e precisione globale delle misure da spettroscopia laser rispetto a quelle dello spettrometro di massa per un range di valori isotopici (schema A1). Campioni: a) 29; b) 25; c) 8; d) 38.

Quindi, dalla Fig. 52 possiamo dedurre le seguenti conclusioni. Primo, la variabilità tra macchine è indicata dai diversi gradi di scostamento rispetto allo spettrometro di massa tra i quattro campioni. Comunque, nessuno strumento mostra la maggiore o la peggiore qualità di misura in termini di accuratezza o precisione. Secondo, non si evidenzia nessuna tendenza o errore sistematico tra un certo strumento ed il contenuto isotopico del campione, tranne per la forte sottostima di tutti gli analizzatori per le misure dei campioni molto leggeri (Fig. 52d). I valori determinati dagli analizzatori I, III e IV si dispongono vicini tra loro, mentre la macchina II denota misure isotopiche che sono meno sottostimate per via dell'effetto di compensazione degli scostamenti solitamente positivi rispetto al valore effettivo di $\delta^2\text{H}$.

Nonostante la ridotta accuratezza per le misure di idrogeno dei campioni leggeri, i valori di deviazione standard compresi tra -300‰ e -400‰ $\delta^2\text{H}$ sono comparabili o più bassi di quelli ottenuti dalle misure degli altri campioni. Ciò suggerisce che la precisione strumentale è indipendente dal contenuto isotopico del campione. In genere, non è stata notata una relazione apparente tra accuratezza e precisione dei due isotopi dell'acqua. Quindi, una buona qualità di misura dello spettroscopio per il contenuto isotopico dell'idrogeno non garantisce un'altrettanta buona affidabilità per l'ossigeno o viceversa.

4.9 Precisione

Precedenti studi hanno rivelato stime differenti per quanto riguarda la precisione dello spettroscopio. Aggarwal et al. (2006) riportano un grado di precisione del $\pm 1\%$ per l'idrogeno e $\pm 0.3\%$ per l'ossigeno, mentre Lis et al. (2008) suggeriscono un'analisi sistematica dei campioni e una procedura di normalizzazione dei dati che portano ad una precisione del $\pm 0.22\%$ per $\delta^2\text{H}$ e $\pm 0.16\%$ per $\delta^{18}\text{O}$. Alcuni recenti studi hanno indicato valori differenti per la deviazione standard $1-\sigma$. I ricercatori della sezione di isotopia idrologica della IAEA hanno determinato una precisione di circa $\pm 1\%$ per $\delta^2\text{H}$ e $\pm 0.2\%$ per $\delta^{18}\text{O}$ (IAEA, 2009), mentre Lyon et al. (2009) hanno ottenuto una precisione di $\pm 0.37\%$ per l'idrogeno e $\pm 0.12\%$ per l'ossigeno, per il modello DLT-100, 908-0008 dopo aver misurato uno standard di riferimento a contenuto isotopico noto per oltre sei mesi.

Nell'analisi comparativa oggetto del presente lavoro è stata osservata una forte differenza nella precisione tra i vari spettroscopi. La Tab. 10 presenta una statistica base per i valori di deviazione standard ottenuti per le misure di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ per il dataset dei 49 campioni. Il comportamento variabile dei quattro spettroscopi è evidente quando sono considerate le proprietà statistiche della deviazione standard. Per l'idrogeno, la macchina I è la migliore in termini di precisione con il 75% delle misure aventi una deviazione standard inferiore allo $\pm 0.72\%$, che soddisfa anche applicazioni idrologiche complesse mediante $\delta^2\text{H}$.

Al contrario, le macchine IV e III hanno una deviazione standard per le misure dell'idrogeno che sono notevolmente differenti dai valori riportati in letteratura, con medie superiori a $\pm 1\%$. Il 25° e il 75° percentile denotano una mancanza in precisione che, indipendentemente dall'accuratezza della macchina, può influenzare la capacità di analizzare processi fisici sul campo, specialmente se le differenze nel contenuto isotopico delle acque sono inferiori al 2‰ $\delta^2\text{H}$.

Un andamento nelle misure contrario a quello dell'idrogeno è stato osservato per l'ossigeno (Tab. 10), con lo spettroscopio IV caratterizzato da una buona precisione. Escluso lo strumento III, le analisi sono caratterizzate da una precisione confrontabile o anche migliore rispetto a quella riportata dalla casa costruttrice (Los Gatos Research, Inc., 2010, 2008) o dagli studi suddetti. Lo spettroscopio III è affetto dalle deviazioni standard più alte nonché da una ridotta precisione (ma non accuratezza) per entrambi gli isotopi dell'acqua.

	media (‰)		dev. st. (‰)		min (‰)		max (‰)		25° percentile (‰)		75° percentile (‰)	
	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$
LWIA												
I	0.56	0.10	0.34	0.05	0.07	0.01	1.70	0.23	0.32	0.06	0.72	0.14
II	0.82	0.15	0.63	0.12	0.17	0.01	3.76	0.78	0.47	0.09	0.99	0.17
III	1.80	0.27	1.04	0.21	0.57	0.06	4.99	1.10	1.00	0.14	2.20	0.31
IV	1.01	0.12	0.54	0.07	0.19	0.03	2.84	0.46	0.54	0.08	1.34	0.14

Tabella 10. Statistica descrittiva base delle deviazioni standard per le misure di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$.

4.10 Miglioramento della precisione e dell'accuratezza

Le analisi non suggeriscono alcuna evidenza rispetto ai fattori che potrebbero spiegare il comportamento variabile dei quattro analizzatori laser. Quindi, tali differenze sembrano dovute al "rumore bianco" che può essere difficile da eliminare o attenuare. Durante la fase di processamento non sono stati ritoccati i dati, per cui sono riportati tutti i dati grezzi forniti dai quattro strumenti per offrire un confronto il più attendibile possibile della qualità delle misure fornite dallo spettroscopio. Tuttavia, i risultati di ciascuna analisi devono essere attentamente valutati per individuare iniezioni inaffidabili (es. picchi o forti abbassamenti nell'ammontare d'acqua prelevato dalla siringa).

Durante l'analisi si dovrebbe mantenere un numero di molecole d'acqua compreso tra $2-4 \times 10^{16}$ per cm^3 . Se il numero di molecole introdotte nella cella laser non può essere stabilizzato in tale range, i picchi di assorbimento possono risentirne in maniera significativa causando un'elevata incertezza nei rapporti isotopici (IAEA, 2009; Aggarwal et al., 2006).

Un emblematico caso di questo comportamento è visibile in Fig. 53, che riporta la variazione nelle molecole d'acqua iniettate nella cavità durante un'analisi dell'analizzatore IV (schema (A1)). Il numero di molecole per cm^3 ricade nel range atteso in assenza di tendenze o particolari scostamenti, tuttavia alcune iniezioni si discostano dall'andamento medio. La diminuzione più chiara si è avuta nell'iniezione numero 257, che corrisponde alla quinta iniezione delle sei per la determinazione dello standard LGR3. L'iniezione 257 è caratterizzata da un volume d'acqua (3.13×10^{16} molecole/ cm^3) significativamente inferiore alla media (3.48×10^{16} molecole/ cm^3) delle 270 iniezioni totali dell'analisi.

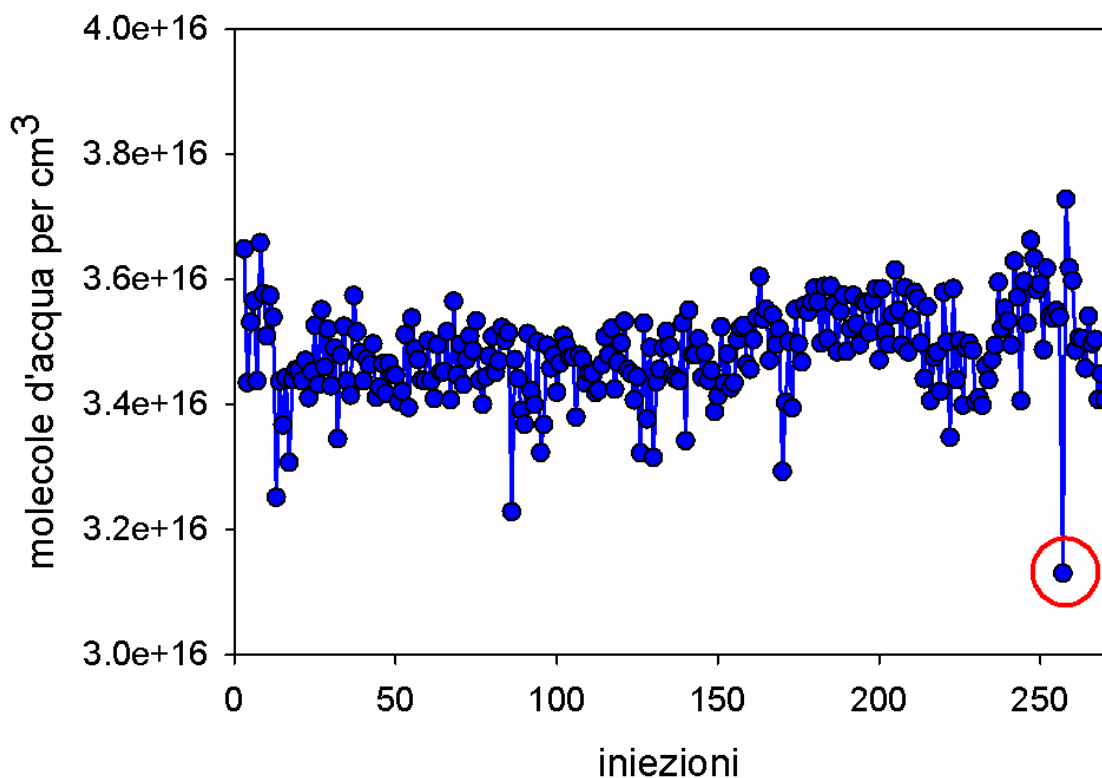


Figura 53. Esempio di iniezione incoerente.

Questo discontinuo volume d'acqua coincide con i valori δ di idrogeno e ossigeno significativamente diversi dai tre valori usati per la determinazione finale della composizione isotopica del campione, calcolata mediando le ultime quattro iniezioni (Tab. 11).

Numero di iniezione nell'analisi	Numero di molecole d'acqua per cm ³ (x 10 ¹⁶)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
255	3.55	-78.04	-10.97
256	3.54	-79.57	-11.15
257	3.13	-88.42	-12.10
258	3.72	-76.19	-10.43

Tabella 11. Numero di molecole d'acqua generate da quattro iniezioni consecutive e i corrispondenti valori δ . In grassetto l'iniezione con un numero inconsistente di molecole d'acqua.

Il contenuto isotopico noto dello standard LGR3 è -79.00‰ e -11.54‰ per $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$, rispettivamente. La media delle ultime quattro iniezioni, che include la numero 257, fornisce un valore δ di -80.55‰ e -11.16‰ per $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$, rispettivamente. L'eliminazione della iniezione 257 riduce notevolmente la deviazione standard (da 5.43‰ a 1.69‰ per l'idrogeno e da 0.70‰ a 0.37‰ per l'ossigeno) e migliora anche l'accuratezza per $\delta^2\text{H}$ fornendo un valore finale di -77.93‰, che è più vicino al riferimento noto. Purtroppo questa operazione non migliora l'accuratezza per la misura del $\delta^{18}\text{O}$ portando ad un valore finale di -10.85‰, più lontano dal valore effettivo.

Questo differente comportamento è probabilmente da attribuire agli scostamenti che in genere si riscontrano nelle misure dell'ossigeno per lo spettroscopio IV rispetto a IRMS. Ad ogni modo, è netta la potenziale influenza di iniezioni irregolari sulle misure isotopiche, la cui causa ancora non è stata univocamente individuata, se non nell'intrinseca variabilità dello strumento di misura. Inoltre, non tutte le iniezioni che deviano dal volume medio di acqua corrispondono a inconsistenti valori isotopici. Comunque, è sempre raccomandato un attento controllo dei dati grezzi (IAEA, 2009) in quanto l'eliminazione dei valori corrispondenti alle iniezioni lontane dalla media possono migliorare precisione ed accuratezza degli spettroscopi laser della LGR.

4.11 Ripetibilità

Per valutare la ripetibilità delle misure di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ fornite dagli strumenti OA-ICOS, sono stati selezionati sette campioni che sono stati analizzati tre volte (in tre differenti fiale) nel corso della stessa analisi. I risultati dei quattro campioni più rappresentativi a contenuto isotopico differente sono mostrati in Fig. 54 e 55, con le tre ripetizioni per ciascun strumento. Le barre di errore rappresentano la deviazione standard calcolata per ciascuna misura. I valori IRMS di $\delta^2\text{H}$ o $\delta^{18}\text{O}$ e di deviazione standard sono rappresentati come linee orizzontali continue e tratteggiate, rispettivamente.

Un'analisi visiva dei quattro strumenti rivela comportamenti discordanti: le misure ripetute sono molto simili ed entro la precisione strumentale in alcuni casi (es. analizzatore I in Fig. 54d e analizzatore II in Fig. 55c) e apparentemente instabili in altri (es. analizzatore I in Fig. 54b e analizzatore IV in Fig. 55d). In particolare, le misure ripetute $\delta^2\text{H}$ del campione 14 (Fig. 54, pannello a) mediante gli spettroscopi I, II e III ricadono entro l'incertezza analitica di IRMS, che risulta in differenze tra le misure più basse e quelle più alte equivalenti a 0.71, 0.57 e 0.26‰, rispettivamente. Questi valori sono paragonabili o inferiori alla precisione strumentale, mostrando così una ripetibilità soddisfacente degli analizzatori laser. Al contrario, l'analizzatore IV fornisce risultati più instabili con una maggior differenza tra le misure $\delta^2\text{H}$ più basse e più alte (1.63‰).

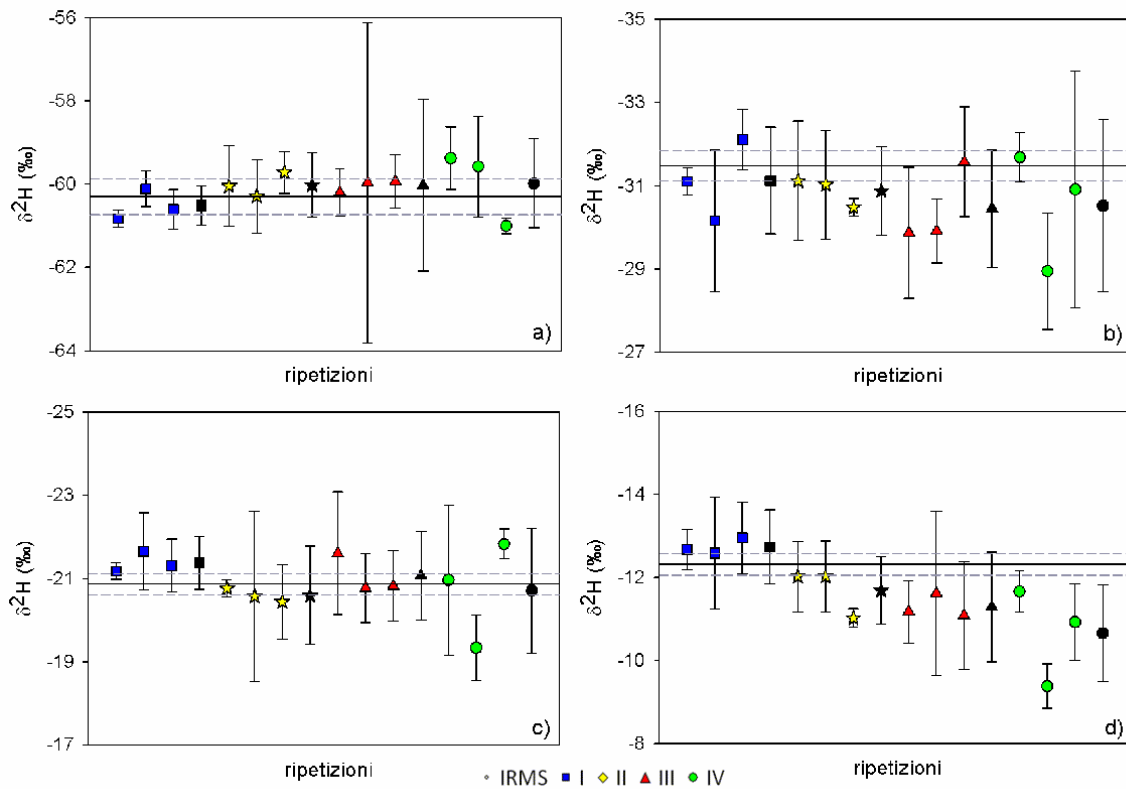


Figura 54. Grafici di ripetibilità delle misure $\delta^2\text{H}$ (schema A1). Il valore medio delle tre ripetizioni è rappresentato dal simbolo nero. Le linee orizzontali continue e tratteggiate rappresentano la misura $\delta^2\text{H}$ dello spettrometro di massa e la deviazione standard, rispettivamente. Campioni: a) 14; b) 25; c) 23; d) 24.

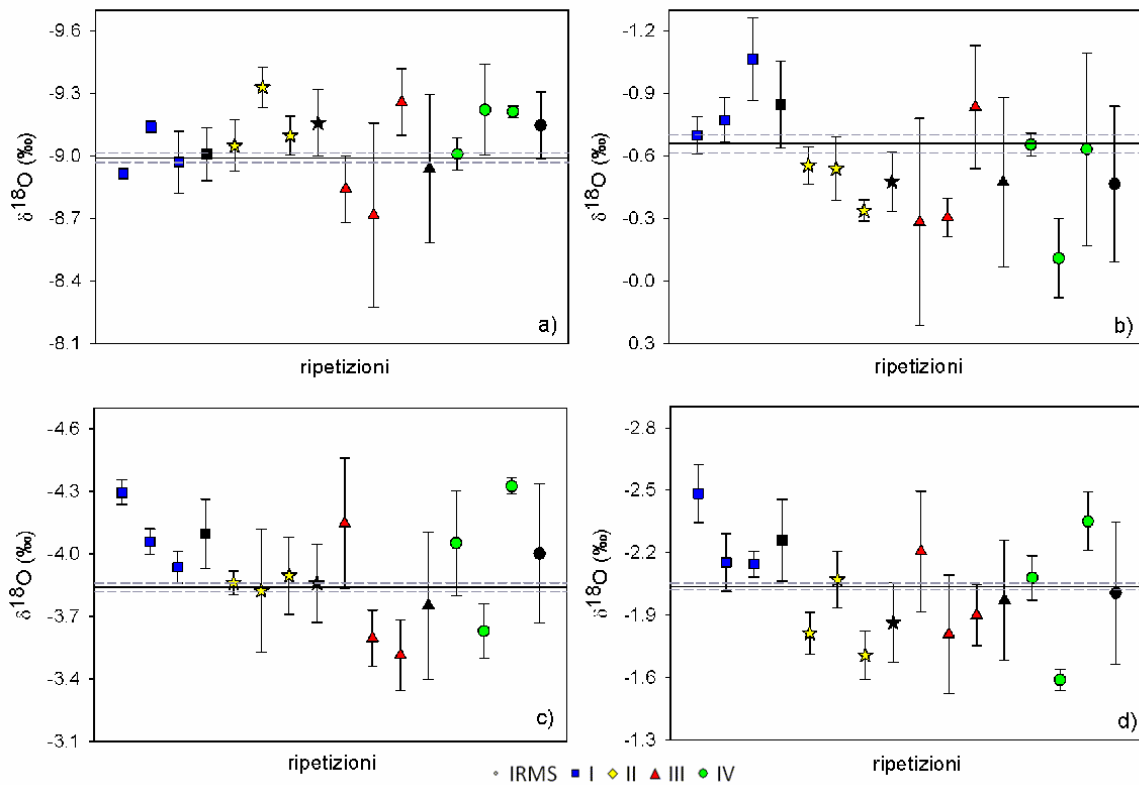


Figura 55. Grafici di ripetibilità delle misure $\delta^{18}\text{O}$ (schema A1). Il valore medio delle tre ripetizioni è rappresentato dal simbolo nero. Le linee orizzontali continue e tratteggiate rappresentano la misura $\delta^{18}\text{O}$ dello spettrometro di massa e la deviazione standard, rispettivamente. Campioni: a) 14; b) 25; c) 23; d) 24.

La Tab. 12 illustra la statistica base della differenza massima calcolata tra le misure ripetute di idrogeno e ossigeno, rispettivamente. L'analizzatore II offre la migliore ripetibilità per entrambi i rapporti isotopici, gli analizzatori I e III forniscono risultati confrontabili in termini di ripetibilità per le misure $\delta^2\text{H}$ e l'analizzatore IV fornisce le maggiori variazioni nelle misure ripetute. Quest'ultimo analizzatore si è comportato quasi analogamente all'analizzatore I per quanto riguarda l'ossigeno, mentre l'analizzatore III presenta le variazioni più marcate.

	media (‰)		dev. st. (‰)		min (‰)		max (‰)	
	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$
I	0.94	0.31	0.67	0.06	0.19	0.22	1.94	0.37
II	0.56	0.20	0.24	0.12	0.33	0.07	1.00	0.36
III	0.95	0.81	0.52	0.37	0.26	0.40	1.71	1.40
IV	2.21	0.44	1.01	0.23	0.23	0.17	3.24	0.76

Tabella 12. Statistica descrittiva base della differenza massima tra le misure ripetute di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$.

Complessivamente, la capacità di riprodurre risultati comparabili dalle analisi di campioni ripetuti è accettabile, con differenze tra i valori minimi e massimi, che sono generalmente compresi nel range della deviazione standard delle singole misure. Queste osservazioni sono in accordo con precedenti studi sugli analizzatori LGR (IAEA, 2009). Tuttavia, in alcuni casi, le misure ripetute dello stesso campione sono relativamente differenti con forti instabilità e incongruenze distribuite casualmente.

I grafici di ripetibilità mostrati in Fig. 54 e 55 presentano anche la media calcolata per i tre campioni analizzati (simboli scuri). Mediando queste tre misure sembra possibile superare gli eventuali scostamenti casuali dai rapporti isotopici reali. La stessa procedura statistica è stata applicata nelle analisi degli scostamenti di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ per determinare se questo metodo può migliorare in maniera apprezzabile il risultato finale. Il dataset considerato durante questo studio è formato dalla prima, seconda o terza ripetizione e dal valore medio delle tre ripetizioni per i sette campioni.

La distribuzione di ciascuna serie è stata valutata mediante i test di normalità Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov e Anderson-Darling, con un livello di significatività di 0.05. In base al tipo di distribuzione, è stato applicato un t-test a un campione (per distribuzioni normali) o un sign-test non parametrico a un campione (per le poche distribuzioni non normali) per valutare se lo scostamento tra le misure OA-ICOS e IRMS per i sette campioni ripetuti è statisticamente significativa. I risultati del t-test e sign test sono elencati in Tab. 13 per le misure di idrogeno e ossigeno. In molti casi, gli spettroscopi laser forniscono misure accurate per una singola fialetta. Comunque, mediando i valori ottenuti da tre campioni identici si ottiene quasi sempre un valore delta che non è statisticamente differente da IRMS ($\alpha:0.05$).

Per l'idrogeno, gli scostamenti dai valori dello spettrometro di massa sono significativi in tre dei 12 casi, mentre la media dei tre campioni produce sempre risultati concordanti che non sono significativamente differenti dal valore di riferimento. Per l'ossigeno, i valori deviano da IRMS in tre dei 12 casi, mentre la media quasi sempre comporta (tre volte su quattro) risultati accurati in riferimento allo spettrometro di massa. In accordo a questi risultati, mediando le misure di tre campioni si può ottenere un elevato grado di accuratezza con gli analizzatori LGR. In questi casi, l'aumentata velocità di analisi dello spettroscopio IV (nuova versione) permette il raggiungimento di risultati più corretti mediando i valori in minor tempo rispetto agli spettroscopi I, II e III.

LWIA	ripetizione n.	t-test per scostamenti $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$				sign-test per scostamenti $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$			
		$\delta^2\text{H}$		$\delta^{18}\text{O}$		$\delta^2\text{H}$		$\delta^{18}\text{O}$	
		t	p-value	t	p-value	mediana	p-value	mediana	p-value
I	1	-1.41	0.21	-1.71	0.14	-	-	-	-
	2	0.25	0.81	-2.99	0.02	-	-	-	-
	3	-2.99	0.02	-1.20	0.28	-	-	-	-
	media	-1.38	0.22	-3.12	0.02	-	-	-	-
II	1	-	-	0.80	0.46	0.30	0.12	-	-
	2	1.10	0.31	-0.96	0.37	-	-	-	-
	3	3.91	0.01	1.33	0.23	-	-	-	-
	media	2.22	0.07	0.42	0.69	-	-	-	-
III	1	0.12	0.91	0.40	0.70	-	-	-	-
	2	1.63	0.15	-	-	-	-	0.30	0.02
	3	0.02	0.98	-0.98	0.36	-	-	-	-
	media	0.60	0.57	1.89	0.11	-	-	-	-
IV	1	1.69	0.14	-1.41	0.21	-	-	-	-
	2	3.77	0.01	1.47	0.19	-	-	-	-
	3	-0.87	0.42	-2.63	0.04	-	-	-	-
	media	1.50	0.18	-0.52	0.62	-	-	-	-

Tabella 13. Risultati del t-test a un campione e del sign test a un campione per gli scostamenti $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ dei campioni ripetuti. Le analisi che producono differenze trascurabili tra spettroscopio laser e spettrometro di massa (differenze non significative per $\alpha:0.05$) sono evidenziate in grassetto.

4.12 Effetto memoria di acque fortemente impoverite in ^{18}O e ^2H analizzate mediante differenti spettroscopi laser

L'utilizzo della spettroscopia ad assorbimento laser per la determinazione degli isotopi stabili dell'acqua ($\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$, scala VSMOW-SLAP) è ormai diffusa in parecchi laboratori. Il lancio sul mercato, circa dieci anni fa, del primo strumento basato sulla tecnologia OA-ICOS e, più recentemente, dello spettroscopio basato sulla tecnologia CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy), ha permesso di ottenere maggiori informazioni dagli isotopi stabili dell'acqua, usati come traccianti nelle applicazioni idrologiche da vari anni.

La diffusione di tale tecnologia è stata favorita dal costo minore di questi strumenti rispetto al tradizionale spettrometro di massa (IRMS), dalle ridotte spese di analisi per ciascun campione, dalla modesta manutenzione necessaria nonché dalla relativa facilità d'utilizzo, abbinata all'analisi simultanea di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ e alla buona accuratezza e precisione oltre che alla possibilità di utilizzo sul campo (Berman et al., 2009).

Recentemente, alcuni studi hanno testato la qualità delle misure degli strumenti OA-ICOS (Schultz et al., 2011; West et al., 2010; IAEA, 2009b; Lis et al., 2008; Wassenaar et al., 2008) e degli strumenti CRDS (Gkinis et al., 2010; Brand et al., 2009) per le analisi dei campioni d'acqua, rivelando, in generale, una buona concordanza con le classiche tecniche della spettrometria di massa. Comunque, data la relativa novità dello spettroscopio laser nei laboratori di idrologia e nonostante la letteratura disponibile, alcune potenzialità pratiche delle macchine laser nel campo della ricerca delle acque sono ancora inesplorate, inoltre permangono ancora dei limiti operativi.

Lo studio comparativo tra quattro spettroscopi laser OA-ICOS e lo spettrometro di massa, per valutare la riproducibilità e ripetibilità delle misure, evidenzia una minore accuratezza degli spettroscopi laser per campioni d'acqua molto impoveriti. Ciò sembra dovuto all'effetto memoria, definito come l'influenza del campione precedentemente iniettato sul contenuto isotopico di un certo campione. In questo lavoro si vogliono valutare le possibili ripercussioni pratiche derivanti dall'analisi di acque isotopicamente molto diverse tra loro e con valori isotopici estremamente negativi, condizioni in cui il verificarsi dell'effetto memoria può influenzare significativamente la misura isotopica finale. Per tale test ci si basa su due strumenti basati sulla tecnologia OA-ICOS e due strumenti basati sulla tecnologia CRDS per un insieme di dieci campioni d'acqua impoveriti.

I campioni d'acqua sono stati analizzati mediante quattro spettroscopi laser (due strumenti OA-ICOS e due strumenti CRDS) e uno spettrometro di massa, usato come riferimento:

- a) OA-ICOS: un analizzatore per gli isotopi dell'acqua, modello DLT-100 908-0008, e una versione aggiornata, modello 908-0008-2000, costruiti dalla Los Gatos Research Inc. (LGR, Mountain View, California, USA). Questi due strumenti sono chiamati "LGR-1" e "LGR-2", rispettivamente.
- b) CRDS: due analizzatori, prodotti dalla Picarro, nominati "PIC-1" e "PIC-2".
- c) IRMS: uno spettrometro di massa Thermo Fischer Delta Plus Advantage (Thermo Fisher Scientific Inc., Massachusetts, USA), connesso ad un dispositivo di equilibratura GFL 1086. Le misure sono state eseguite mediante la tecnica di equilibratura dell'acqua CO_2/H_2 (Epstein e Mayeda, 1953; Horita et al., 1989). La precisione $1\text{-}\sigma$ dello strumento è pari a $\pm 0.7\text{‰}$ e $\pm 0.05\text{‰}$ per $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$, rispettivamente.

Le analisi isotopiche tramite laser sono state eseguite presso la Facoltà di Ingegneria Civile e di Geoscienze - Delft University of Technology (Olanda), Facoltà di Ingegneria Civile presso Czech Technical University – Praga, Laboratorio di Isotopia Geochimica del Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Trieste e Dipartimento di Geografia dell'Università di Zurigo. Le analisi tramite tecnica IRMS sono state condotte al Laboratorio di Isotopia Geochimica del Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Trieste.

Ognuno dei quattro analizzatori è connesso ad un autoiniettore LC PAL (908-0008-9001, CTC Analytics AG, Zwingen, Svizzera), dotato di una siringa da 1.2 µl (modello 26P/-mm/AS, 7701.2 N CTC) prodotta dalla Hamilton Company (Reno, Nevada, USA) per l'iniezione del campione d'acqua in una porta riscaldata. Ulteriori informazioni inerenti i principi di funzionamento dei due sistemi possono essere reperite in bibliografia (OA-ICOS: Wang et al., 2009; Sayres et al., 2009; Baer et al., 2002; Paul et al., 2001. CRDS: Gkinis et al., 2010; Brand et al., 2009; Berden et al., 2000; Spence et al., 2000; Romanini et al., 1997; Sherer et al., 1997).

Il test comparativo è stato eseguito su un insieme di dieci campioni molto impoveriti, provenienti dall'Antartico e forniti dal Laboratorio di Isotopia Geochimica del Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Trieste. La composizione isotopica dei campioni varia da -231.7‰ a -421.1‰ per $\delta^2\text{H}$ e da -29.83‰ a -53.41‰ per $\delta^{18}\text{O}$. Ogni campione è stato analizzato dieci volte, in Tab. 14 sono riportate la media e le deviazioni standard di tali misure. Sono stati utilizzati standard appropriati per contenere la composizione isotopica dei campioni.

Gli standard sono stati calibrati rispetto agli standard della IAEA (International Atomic Energy Agency) in relazione alla scala VSMOW-SLAP (Gonfiantini 1978) e normalizzati adottando la procedura descritta in IAEA (2009a). Tutti i campioni d'acqua e gli standard di riferimento sono immessi in una fialetta ND8 32 x 11.6 mm da 1.5 ml con tappi dotati di setti in PTFE/silicone/PTFE, riempite con 1 ml di acqua. Le operazioni di riempimento delle fialette sono state condotte nello stesso laboratorio per assicurare l'omogeneità durante l'intero test comparativo.

ID	$\delta^2\text{H}$ (‰)	dev. st. $\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	dev. st. $\delta^{18}\text{O}$(‰)
1	-231.7	0.5	-29.83	0.02
2	-258.7	0.4	-33.07	0.01
3	-277.5	0.5	-34.96	0.02
4	-303.8	0.4	-38.26	0.03
5	-312.2	0.6	-39.47	0.02
6	-334.7	0.4	-42.24	0.02
7	-338.5	0.5	-43.73	0.02
8	-373.1	0.4	-48.02	0.02
9	-390.4	0.5	-50.20	0.02
10	-421.1	0.5	-53.41	0.02
STD1	-221.8	0.5	-29.06	0.04
STD2	-313.8	0.4	-40.22	0.02
STD3	-422.8	0.4	-53.83	0.02

Tabella 14. Valori medi da IRMS di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ ottenuti da 10 analisi dei campioni oggetto di studio e degli standard di riferimento.

I campioni sono stati determinati seguendo la procedura suggerita dal Laboratorio di Isotopia Idrologica della IAEA (IAEA, 2009b) e testata da Penna et al. (2010). Gli schemi si basano su due standard di calibrazione, interpolati da una regressione lineare, e uno standard di controllo che non è incluso nella calibrazione. La regressione tra le misure e i valori δ conosciuti per gli standard di calibrazione viene utilizzata per convertire i rapporti isotopici assoluti misurati ai valori delta. È stata adottata una versione modificata di questo schema, poiché ciascuna fialetta non è stata campionata sei volte come nella procedura originale, bensì 18 volte per poter monitorare l'andamento dell'effetto memoria. I campioni sono stati raggruppati in due insiemi di cinque, interposti con tre triplette di standard di riferimento. Ciascuna analisi inizia con un "falso campione", per preparare la linea di trasferimento e stabilizzare la macchina, e termina con acqua deionizzata per pulire la siringa (IAEA, 2009b).

Poiché la variazione nella composizione isotopica dei campioni selezionati e degli standard di riferimento è molto ampia (non è raccomandabile lanciare un'analisi con campioni così isotopicamente differenti), si è provveduto a minimizzare la differenza tra il contenuto isotopico di fialette adiacenti, definendo una sequenza di analisi presentata in Tab. 15. Tuttavia, permangono ancora delle marcate differenze specialmente tra un campione vicino ad uno standard o tra due standard adiacenti. Comunque, questo ci permette di testare le capacità delle macchine per un'ampia variazione nella composizione isotopica tra fialette adiacenti: la differenza assoluta più bassa tra l'acqua più pesante e più leggera è approssimativamente pari al 2‰ per $\delta^2\text{H}$ e 1‰ per $\delta^{18}\text{O}$, mentre la massima differenza assoluta tra l'acqua più pesante e quella più leggera è approssimativamente pari al 201‰ per $\delta^2\text{H}$ e 25‰ per $\delta^{18}\text{O}$ (Tab. 15).

nome	acqua deion.	ST1	ST3	ST2	5	4	3	2	1	ST1	ST3	ST2	6	7	8	9	10	ST1	ST3	ST2
^{18}O diff. (‰)	-	-21	-25	14	1	1	3	2	3	1	-25	14	-2	-1	-4	-2	-3	24	-25	14
^2H diff. (‰)	-	-166	-201	109	2	8	26	19	27	10	-201	109	-21	-4	-35	-17	-31	199	-201	109

Tabella 15. Sequenza dei campioni e degli standard nell'analisi e differenze isotopiche (valori IRMS) tra ciascuna fialetta e la precedente. ST: standard. Numero: ID del campione.

I grafici in Fig. 52 e Fig. 53 mostrano, per ciascuna macchina laser, i valori $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ per le tre triplette degli standard di riferimento, in funzione delle iniezioni eseguite. Per le prime iniezioni tutte le curve mostrano uno scostamento (positivo o negativo) dai valori delta ottenuti durante la parte centrale e finale dell'analisi stessa. Solo il primo standard (STD1) mostra sia valori più positivi sia valori più negativi durante le prime iniezioni rispetto al resto dell'analisi, dovuti alle differenti fialette precedenti incontrate nel corso dell'analisi (acqua deionizzata, campione 1, campione 10), mentre gli altri due standard seguono sempre una fialetta contenente la stessa acqua.

In media, servono almeno 7-8 iniezioni per stabilizzare la misura. Come detto, i tre standard rappresentano le acque maggiormente affette dalla maggiore differenza isotopica tra fialette adiacenti. Gli stessi grafici (non riportati in questo lavoro) sono stati costruiti per altri campioni, con differenze isotopiche molto più ridotte rispetto alla precedente fialetta: in tali casi, non sono stati osservati apprezzabili scostamenti. Quindi, è possibile relazionare tale stabilizzazione mostrata in Fig. 56 e 57 alla tendenza di ciascun spettroscopio laser a diluire l'influenza del contenuto isotopico del precedente campione durante l'analisi. Questo effetto è visibile per tutti gli spettroscopi e per entrambi gli isotopi, nonostante la maggior variabilità del $\delta^{18}\text{O}$ rispetto al $\delta^2\text{H}$.

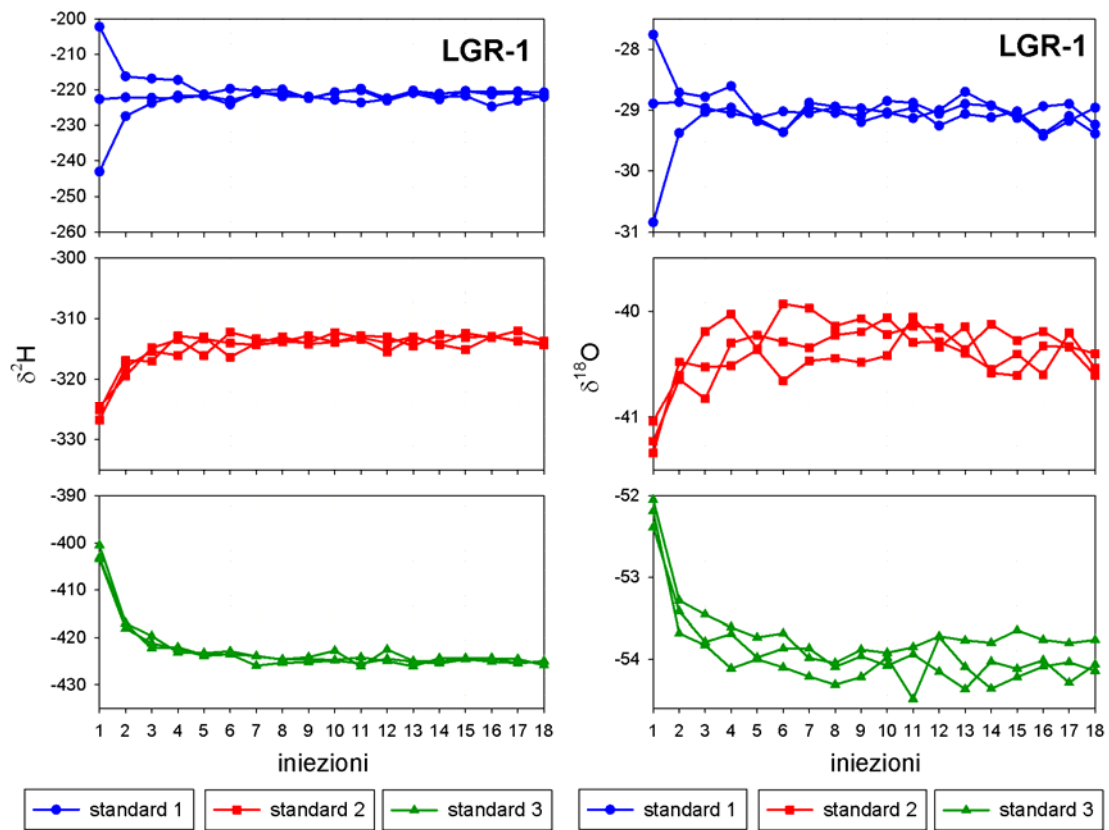


Figura 56. Stabilizzazione delle misure dello spettrometro LGR di Delft per i tre set di standard analizzati.

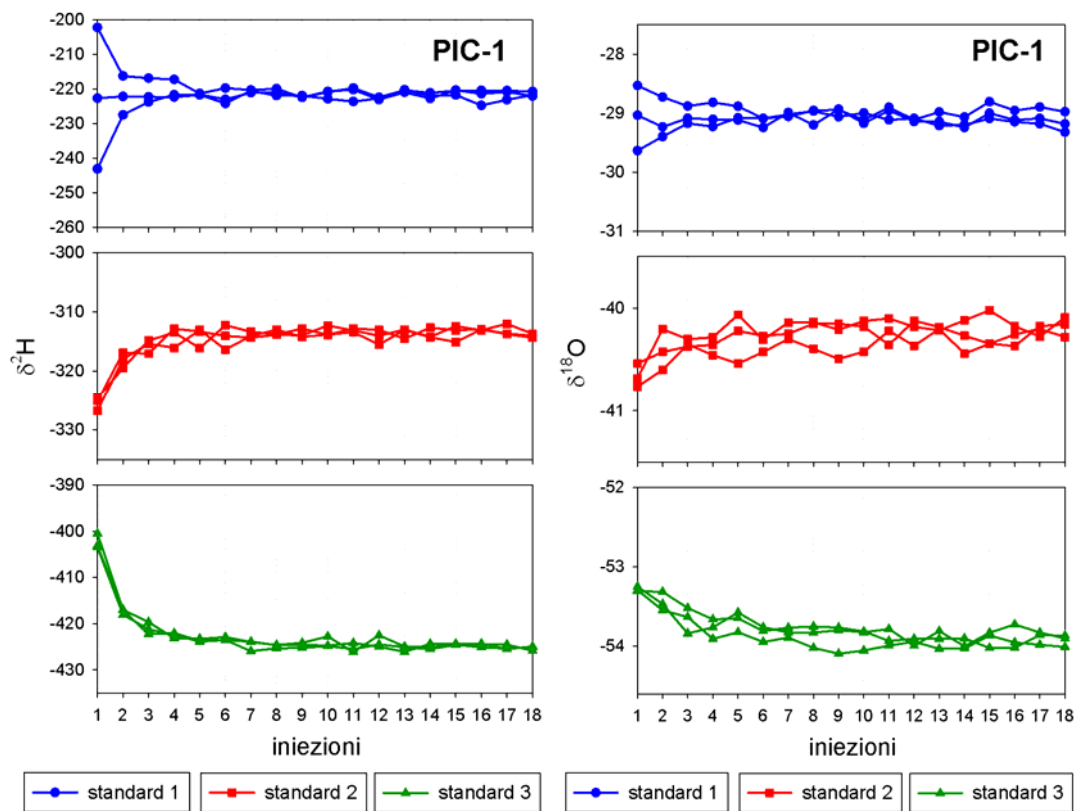


Figura 57. Stabilizzazione delle misure dello spettrometro Picarro di Trieste per i tre set di standard analizzati.

Per quantificare la stabilizzazione delle misure è stato calcolato l'effetto memoria per le acque analizzate. L'effetto memoria (EM) è stato calcolato seguendo in parte la procedura di Gröning (2011), assumendo un decremento costante dell'effetto memoria nel tempo. Per ciascuna coppia di fialette adiacenti, è stata considerata la differenza isotopica (d) tra la media delle ultime tre iniezioni dei due campioni come la loro reale differenza isotopica.

$$d = \overline{(18,17,16)}_k - \overline{(18,17,16)}_j \quad (10)$$

dove 18, 17 e 16 rappresentano il contenuto isotopico delle ultime iniezioni nella sequenza, k è un campione e j è il precedente campione rispetto a k. La media è stata calcolata usando i valori delle ultime iniezioni per evitare la possibile influenza delle fluttuazioni casuali o il verificarsi di iniezioni incoerenti (Penna et al., 2010). Poi è stata calcolata la differenza isotopica (e) tra la media delle ultime tre iniezioni del secondo campione e la sua prima iniezione:

$$e = \overline{(18,17,16)}_k - (1)_j \quad (11)$$

dove 1 rappresenta il contenuto isotopico della prima iniezione del campione j. Il calcolo di (e) è quindi ripetuto per tutte le iniezioni: Il rapporto f:

$$f = \frac{e}{d} \quad (12)$$

costituisce un'approssimazione preliminare dell'effetto memoria. Il valore finale di EM è stato determinato considerando una riduzione esponenziale nel tempo e moltiplicando, per ciascuna iniezione della serie, il valore f per un fattore di riduzione (RF) definito come segue:

$$RF = \frac{f}{c} \quad \text{dove } c \text{ è calcolato come: } c = f + f^2 + f^3 \quad (13)$$

per prendere in considerazione il contributo (anche se ridotto) delle precedenti iniezioni del primo campione sull'effetto memoria totale (Gröning, 2011). La Fig. 58 presenta l'effetto memoria per varie acque (campioni e standard) caratterizzati dalla più marcata differenza nella composizione isotopica tra fialette adiacenti. Per gli strumenti OA-ICOS, il massimo effetto memoria varia tra 10%-14% e tra 7%-9% per le misure $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$, rispettivamente. Mentre, per gli strumenti CRDS, il massimo effetto memoria varia tra 4%-11% e tra 1%-7% per le misure $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$, rispettivamente.

Comunque, non è possibile un confronto diretto tra i due tipi di analizzatore per il diverso tempo di analisi per ciascuna iniezione. LGR-1 necessita di 4.2 minuti per iniettare un campione, LGR-2 (modello aggiornato) impiega solo 2.3 minuti mentre entrambi i laser basati su tecnologia CRDS richiedono circa 9 minuti per ogni iniezione. La differenza nel tempo per iniezione è probabilmente relazionata ai differenti valori di EM: la più alta percentuale di EM è stata osservata per le macchine più veloci (LGR-2 e LGR-1), mentre PIC-1 e PIC-2, le macchine più lente, sono generalmente caratterizzate dai valori più bassi di EM.

Questo potrebbe essere dovuto alla più agevole eliminazione dal sistema delle molecole d'acqua del campione precedente per tempi relativamente lunghi di analisi e, al contrario, alla persistenza delle molecole d'acqua nel sistema per tempi di analisi ridotti. In tutti i casi, l'influenza di EM tende a divenire trascurabile (vicina allo 0%) dopo le prime 8 o 10 iniezioni per le misure $\delta^2\text{H}$ e dopo 4-6 iniezioni per le misure $\delta^{18}\text{O}$ (meno soggette all'effetto memoria ma più variabili nel tempo).

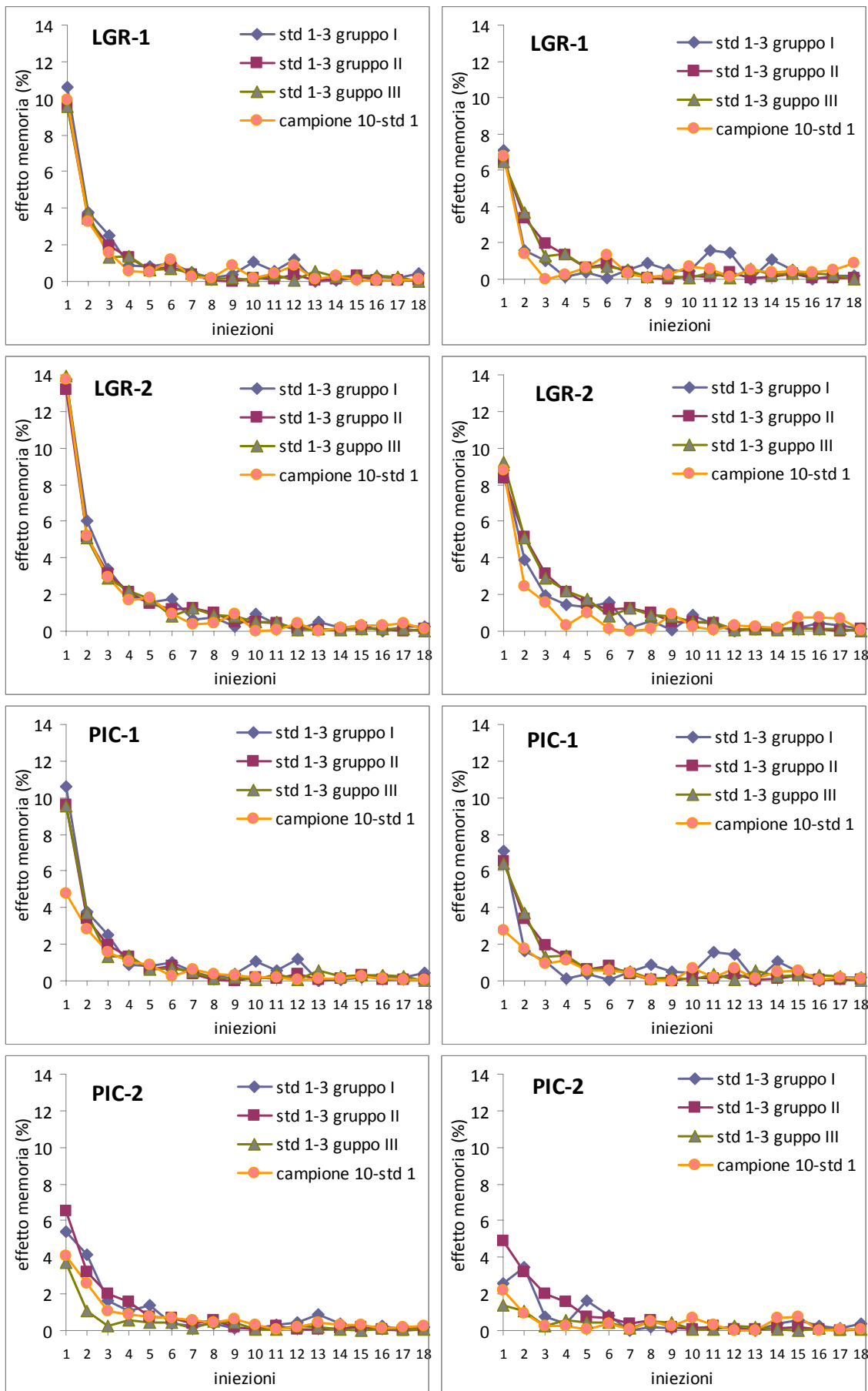


Figura 58. Effetto memoria (secondo Gröning, 2011) in funzione del numero di iniezioni per le quattro situazioni in cui si ha la più alta differenza nella composizione isotopica tra fiale adiacenti (vedi Tab. 15). Idrogeno a sinistra, ossigeno a destra.

Accettando tutte le iniezioni dell'analisi, anche quelle maggiormente influenzate dall'effetto memoria, si hanno ripercussioni pratiche sulla precisione e sull'accuratezza nella misura del delta finale. La Fig. 59 mostra i valori di deviazione standard per due standard e un campione mediando un differente numero di iniezioni (partendo da tutte le 18 iniezioni fino a 4). La deviazione standard dei due standard (STD2 e STD3 della prima tripletta), caratterizzati da un'elevata differenza isotopica rispetto alla precedente fialletta nel vassoio, è confrontata con quella del campione 5, avente la più bassa differenza isotopica rispetto alla precedente fialletta per l'intera analisi. Per tutte le macchine, i valori di deviazione standard per i due standard sono molto elevati quando si mediano tutte le 18 iniezioni (la precisione della misura è bassa, fino a 7.5‰ per $\delta^2\text{H}$ e 0.54‰ per $\delta^{18}\text{O}$), mentre la deviazione standard decresce (la precisione della misura aumenta) quando si riduce il numero di iniezioni mediate.

La precisione della misura si stabilizza quando si rifiutano all'incirca le prime 4-6 iniezioni. Le deviazioni standard più marcate durante le prime iniezioni sono raggiunte con lo standard STD3 (quello con la maggior differenza isotopica rispetto alla precedente fialletta, 201‰ per $\delta^2\text{H}$ e 25‰ per $\delta^{18}\text{O}$) seguito dallo standard STD2 (109‰ per $\delta^2\text{H}$ e 14‰ per $\delta^{18}\text{O}$). Al contrario, il campione 5, caratterizzato da una piccola differenza isotopica rispetto alla fialletta precedente (2‰ per $\delta^2\text{H}$ e 1‰ per $\delta^{18}\text{O}$), generalmente mostra valori stabili di deviazione standard (compresi tra 0.1‰-1.0‰ per $\delta^2\text{H}$ e 0.05‰-0.17‰ per $\delta^{18}\text{O}$) che rappresentano la precisione strumentale. Infine, la variazione dei valori di deviazione standard è generalmente più ridotta per gli strumenti CRDS rispetto a quelli OA-ICOS, riflettendo la variabilità dell'effetto memoria espresso in percentuale. Includendo anche le iniezioni affette dall'effetto memoria, oltre alla diminuzione della precisione, si hanno anche delle ripercussioni sull'accuratezza della misura relativamente al valore delta finale.

I due pannelli in Fig. 60 mostrano, per l'idrogeno e l'ossigeno e per i quattro strumenti, il range isotopico in ciascuna fialletta (massimo – minimo considerando tutte le 18 iniezioni) come una funzione del range isotopico tra fiallette (differenza isotopica tra acque analizzate consecutivamente durante l'analisi). La forte relazione lineare (l'asse x è in scala logaritmica) osservata per tutte le macchine rivela che la più alta variabilità nelle misure, ottenuta mediando tutte le iniezioni, è relazionata alla marcata differenza isotopica tra fiallette adiacenti che, a turno, sono associate ad elevate percentuali di EM. La correlazione tra il range isotopico nella fialletta e tra fiallette diminuisce sensibilmente eliminando le prime quattro iniezioni (da 18 a 15) e mediando solo le ultime 14, 10 o 6 iniezioni, come dimostrato dal decremento dei coefficienti di determinazione (Tab. 16 e 17). In media, la dipendenza tra il range isotopico in ciascuna fialletta, considerando 18 iniezioni, e il range isotopico tra fiallette adiacenti è meno marcata per gli strumenti basati sulla tecnologia CRDS, in accordo con quanto osservato in Fig. 58.

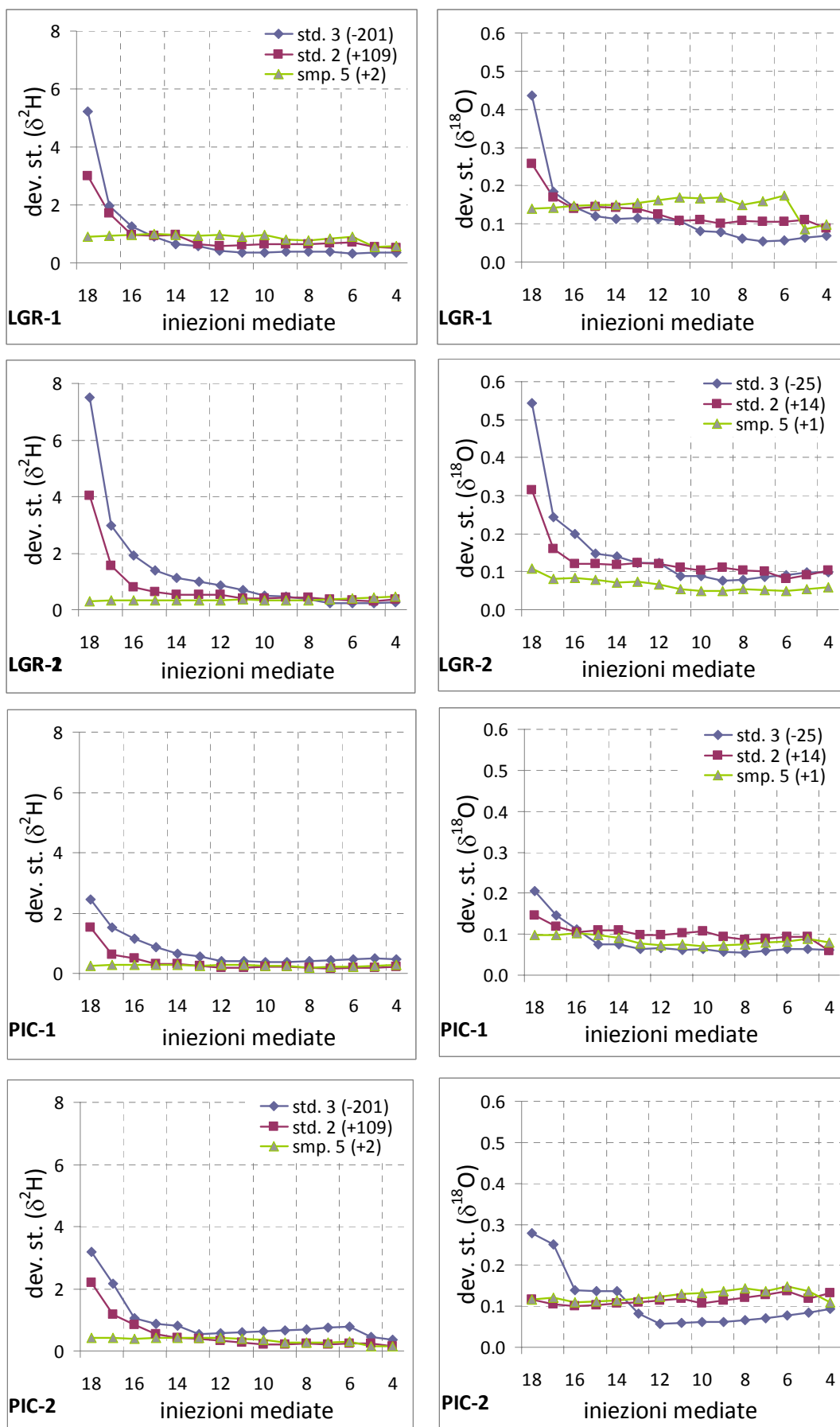


Figura 59. Deviazione standard in funzione del differente numero di iniezioni mediate. Tra parentesi la differenza tra la composizione isotopica del campione/standard mostrato e la composizione isotopica della precedente fialletta analizzata nel vassoio.

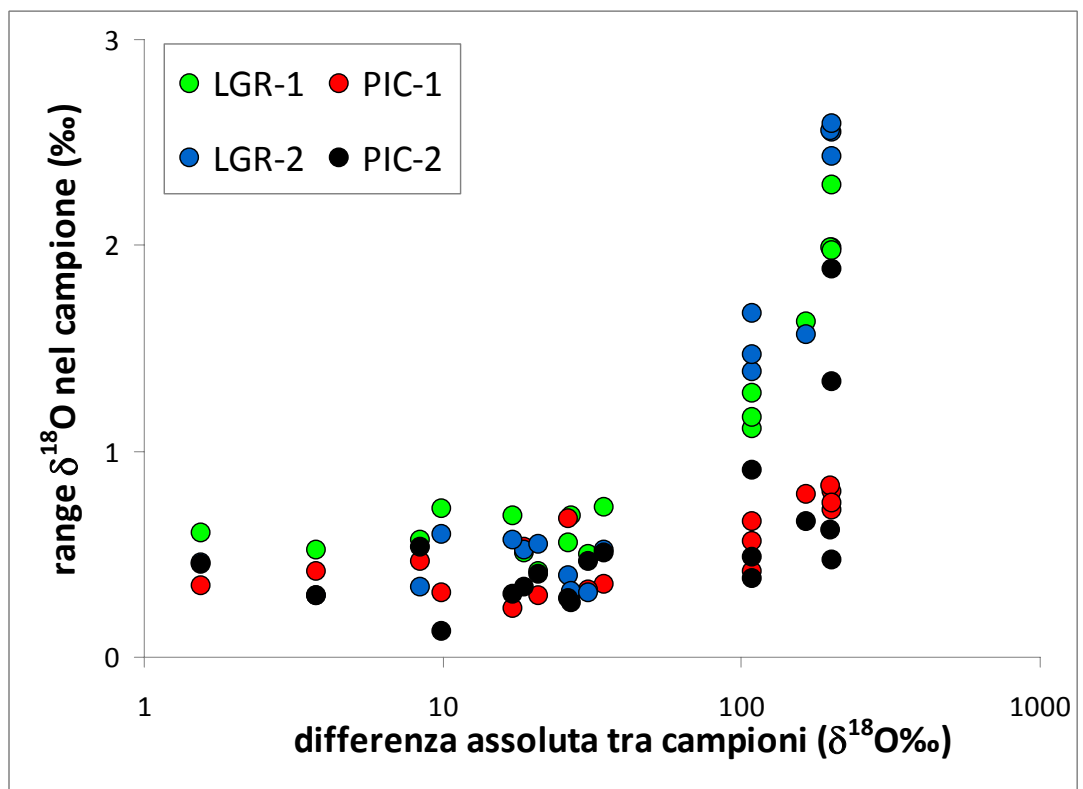
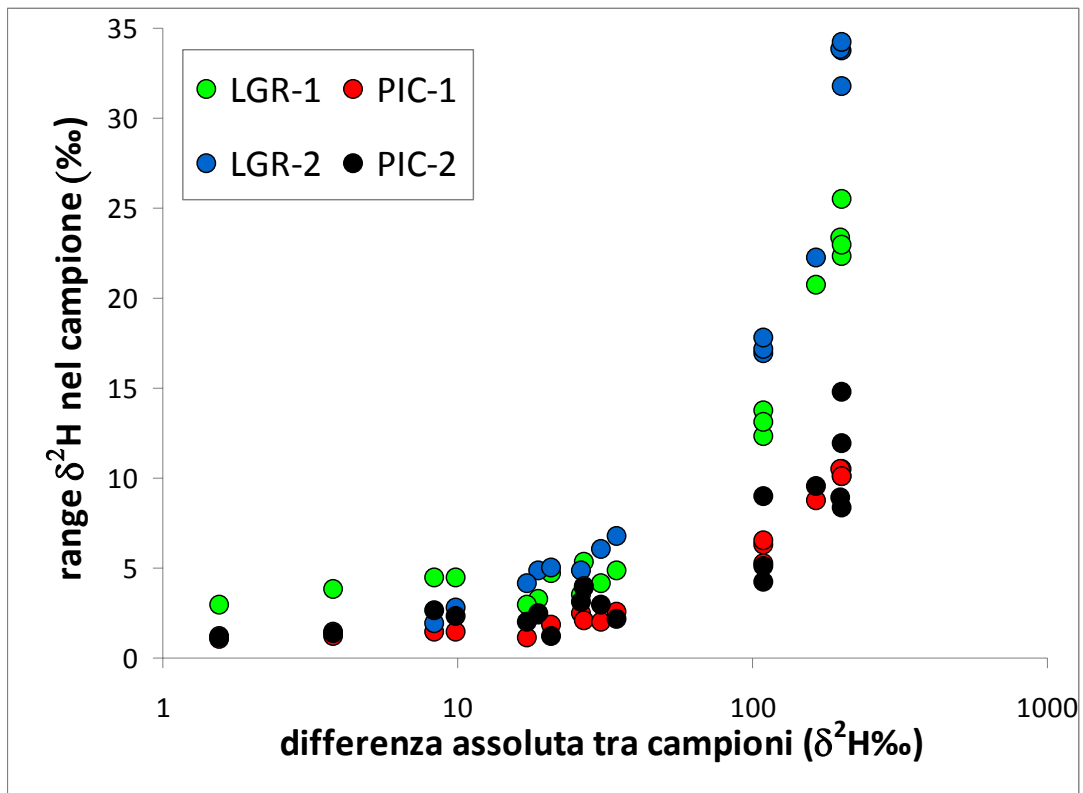


Figura 60. Relazione tra il range isotopico in ciascuna fialetta (campione o standard) e la differenza isotopica assoluta tra le fialette adiacenti nel vassoio.

	18 iniez.	14 iniez.	10 iniez.	6 iniez.
LGR-1	.98	.03	.11	.39
LGR-2	.99	.62	.11	.03
PIC-1	.99	.59	.10	.00
PIC-2	.85	.30	.05	.00

Tabella 16. Coefficiente di determinazione (R^2) per l'idrogeno nella relazione tra deviazione standard di ciascun campione/standard e la differenza assoluta tra ciascuna fialetta e la precedente considerando 18, 14, 10 o 6 iniezioni.

	18 iniez.	14 iniez.	10 iniez.	6 iniez.
LGR-1	.96	.00	.02	.18
LGR-2	.95	.13	.10	.01
PIC-1	.71	.09	.01	.06
PIC-2	.46	.11	.10	.01

Tabella 17. Coefficiente di determinazione (R^2) per l'ossigeno nella relazione tra deviazione standard di ciascun campione/standard e la differenza assoluta tra ciascuna fialetta e la precedente considerando 18, 14, 10 o 6 iniezioni.

Per valutare la capacità di misura dei quattro spettroscopi rispetto allo spettrometro di massa, è stato calcolato per tutti i dati lo scostamento tra le misure da laser e quelle ottenute dalla tecnologia IRMS.

$$\begin{aligned}\Delta_H(\text{‰}) &= \delta^2H_{LASER} - \delta^2H_{IRMS} \\ \Delta_O(\text{‰}) &= \delta^{18}O_{LASER} - \delta^{18}O_{IRMS}\end{aligned}\tag{14}$$

dove δ^2H_{LASER} e $\delta^{18}O_{LASER}$ sono i valori dei delta isotopici determinati dagli strumenti OA-ICOS e CRDS, rispettivamente per gli isotopi dell'idrogeno e dell'ossigeno, mentre δ^2H_{IRMS} e $\delta^{18}O_{IRMS}$ sono i valori dei delta isotopici determinati dallo spettrometro di massa, rispettivamente per gli isotopi dell'idrogeno e dell'ossigeno. Quindi, si ha una perfetta concordanza tra le misure da laser e da spettrometro di massa quando $\Delta_{H,O} = 0$, mentre le misure laser sovrastimano o sottostimano le misure da spettrometro di massa per $\Delta_{H,O} > 0$ e per $\Delta_{H,O} < 0$, rispettivamente.

Gli scostamenti laser-IRMS sono stati calcolati mediando tutte le 18 iniezioni o le ultime 14, 10 e 6 iniezioni: le corrispondenti distribuzioni sono presentate come box-plot per tutti gli strumenti e per entrambi gli isotopi (Fig. 61). Generalmente, considerando tutte le iniezioni si ha un significativo allontanamento dai valori IRMS, mentre mediando solo l'ultima serie di iniezioni (quelle non influenzate dall'effetto memoria, o solo marginalmente) si ottiene un miglioramento nell'accuratezza dei risultati. Comunque, sono state osservate diverse qualità di misura tra le quattro macchine e i due tipi di strumenti, probabilmente relazionabili a fonti casuali di errore e a intrinseche variabilità strumentali.

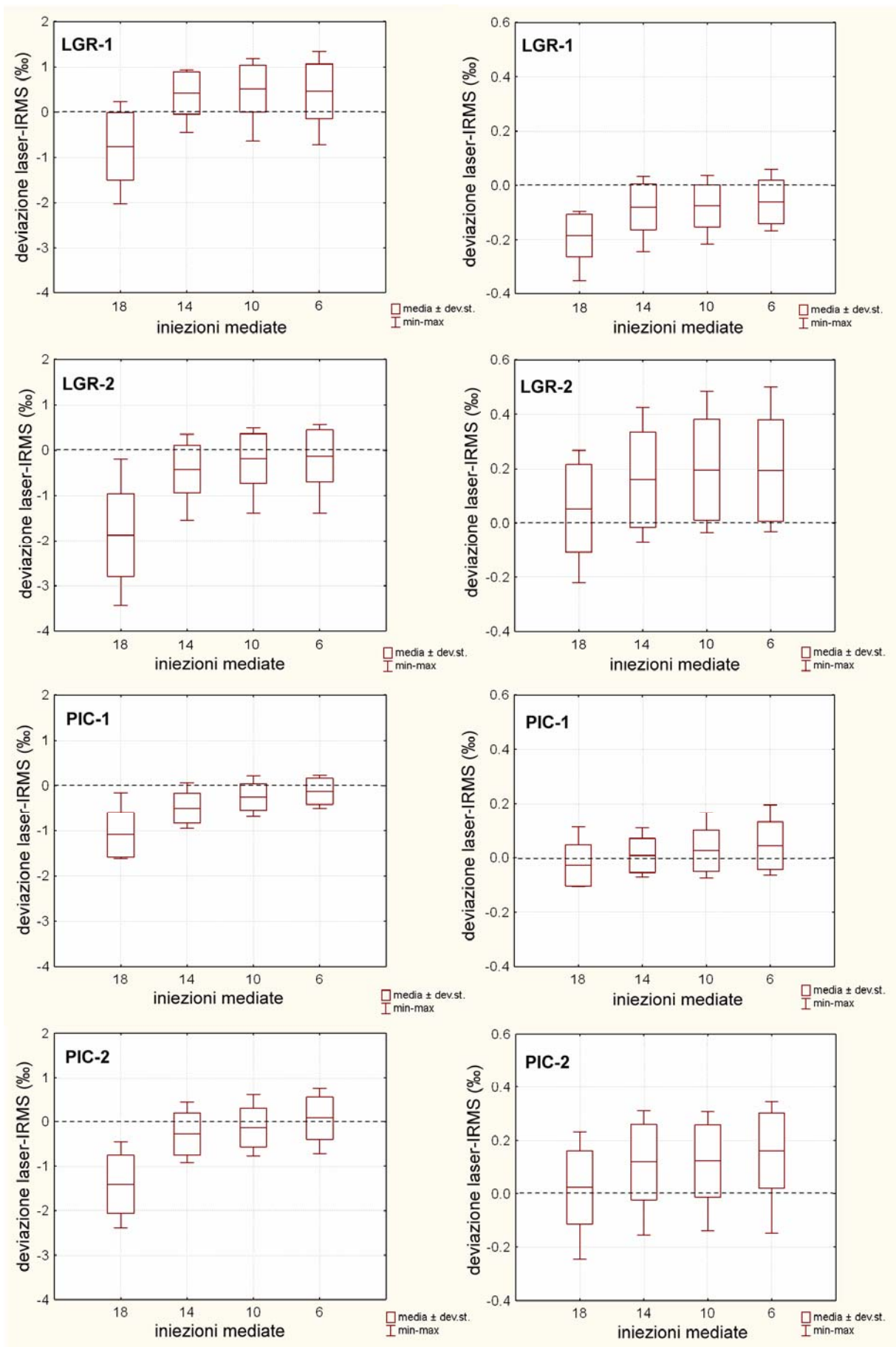


Figura 61. Statistica descrittiva degli scostamenti spettroscopio laser-spettrometro di massa per $\delta^2\text{H}$ (sinistra) e $\delta^{18}\text{O}$ (destra) calcolate mediando tutte le 18 iniezioni o le ultime 14, 10 e 6 iniezioni

Capitolo 5: Influenza dell'umidità del suolo sui processi a soglia di generazione del deflusso

Soglie ed altri comportamenti non lineari sono comuni nei sistemi idrologici e geomorfologici. Essi si possono verificare a differenti livelli di complessità (Zehe e Sivapalan, 2009), a varie scale spaziali e possono limitare la predicibilità dei processi idrologici (Norbiato et al., 2008) e la ripetibilità delle osservazioni idrologiche (Zehe et al., 2007). Quindi, lo studio e la comprensione dei controlli legati alle soglie è essenziale per valutare la risposta del torrente a scala di bacino (Tetzlaff et al., 2008).

La variabile idrologica più frequentemente non lineare rispetto al deflusso è l'umidità del suolo. I primi lavori di Western e Grayson (1998) nel bacino del Tarrawarra, nel sud-est dell'Australia, mostrano chiaramente che il deflusso superficiale è un processo a soglia controllato dal contenuto idrico del bacino, in cui i coefficienti di deflusso aumentano bruscamente quando viene superata una certa soglia di umidità. Risultati simili per la relazione tra il contenuto idrico del suolo vicino alla superficie e il deflusso sono stati recentemente identificati da altri autori (Tromp-van Meerveld e Mc Donnell, 2005; James e Roulet, 2007, 2009; Latron e Gallart, 2008; Zehe et al., 2010) con differenti valori soglia dell'umidità, probabilmente a causa della differenza del tipo di suolo, profondità del suolo e condizioni climatiche.

Ulteriori studi di versante e su bacini sperimentali hanno rivelato relazioni a soglia tra l'umidità del suolo e le variazioni della falda (Peters et al., 2003; Latron e Gallart, 2008), sottolineando il ruolo chiave delle condizioni di umidità sulla generazione del deflusso superficiale e sottosuperficiale. Sidle et al. (1995) hanno dimostrato che semplici depressioni o bacini di primo ordine, che in condizioni secche producono poco deflusso, contribuiscono significativamente al deflusso totale di bacino una volta raggiunta la soglia di umidità.

Queste conclusioni sono in accordo con successive osservazioni di Torres (2002), per cui la presenza di un valore soglia nella relazione tra umidità del suolo e carico idraulico, sopra il quale nella zona insatura si verificano rapide reazioni nel carico idraulico stesso, porta ad una rapida redistribuzione dell'acqua di suolo e veloci risposte nella portata. Inoltre, in due recenti articoli Detty e McGuire (2010a, b) identificano una chiara relazione a soglia tra l'umidità antecedente e la precipitazione totale e il deflusso diretto: sotto la soglia il deflusso totale era minimo mentre al di sopra il deflusso totale era linearmente correlato con la combinazione di umidità antecedente del suolo e cumulate di pioggia.

Il controllo esercitato dalle condizioni di umidità sulla generazione del deflusso è più importante in bacini umidi e pendenti con suoli poco profondi, dove le proprietà topografiche svolgono un ruolo significativo sui processi idrologici dominanti (Sidle et al., 2000; McGlynn, 2005). Le aree relativamente piane vicino al torrente sono in grado di immagazzinare acqua, di essere velocemente saturate anche con piogge modeste e di indirizzare quindi tali acque alla rete idrologica causando una rapida risposta. Al contrario, l'acqua del suolo immagazzinata lontano dal torrente e nei versanti può essere rilasciata solamente durante condizioni più umide, quando le vie di deflusso tra ripario e versante si connettono.

Prove di campo in bacini rurali e montani dimostrano che le aree riparie tendono a rispondere diversamente e quasi indipendentemente dalle aree di versante con il deflusso che prima si genera dall'area riparia e poi dalla connessione idrologica ripario-versante in condizioni più umide (McGlynn et al., 2004; Wenninger et al., 2004; Ocampo et al., 2006).

Questi diversi tempi di risposta rivelano distintamente varie dinamiche di falda in zona riparia e di versante (Kendall et al., 1999; Seibert et al., 2003; Rassam et al., 2006), conducendo così ad un comportamento isteretico nella relazione falda-portata (Kendall et al., 1999; McGlynn et al., 2004; Penna et al., 2010).

L'influenza della rapida saturazione del suolo nelle aree riparie sulla risposta del bacino è stata sottolineata in vari studi. Analizzando i processi di generazione del deflusso in un piccolo bacino di testata in Giappone, Sidle et al. (2000) hanno identificato un deflusso superficiale da saturazione da ristrette fasce riparie come il principale contribuente al deflusso durante condizioni secche mentre, con l'aumentare dell'umidità antecedente, il deflusso sottosuperficiale dai versanti adiacenti diventa la principale fonte di deflusso con una corrispondente diminuzione del contributo dell'area riparia.

Burns et al. (2001) hanno valutato il ruolo della falda riparia nel bacino sperimentale del Panola (Georgia, USA) usando l'analisi degli "end-member" concludendo che la falda riparia rappresenta il maggior contributo al deflusso durante il ramo di ascesa dell'idrogramma e per tutto il ramo di recessione. Similarmente, McGlynn e McDonnell (2003) e McGlynn (2005) hanno valutato i controlli principali della topografia sulla generazione del deflusso dimostrando con prove piezometriche e tensiometriche le risposte veloci delle aree riparie alle precipitazioni rispetto alle aree di versante.

In particolare, hanno visto che l'acqua riparia domina il deflusso totale durante deboli o moderati eventi di pioggia o all'inizio di consistenti eventi meteorici. Per intensi eventi precipitativi, i versanti diventano i principali contribuenti una volta partito il deflusso da tali aree, sebbene l'acqua riparia fosse ancora importante durante il ramo ascendente dell'idrogramma.

Seguendo questo ramo di ricerca, il presente lavoro si focalizzerà su 3 principali questioni in un bacino sperimentale di testata nelle Dolomiti italiane: 1) c'è una soglia di umidità del suolo che controlla sia la risposta superficiale che sottosuperficiale e come la topografia del bacino influenza tale controllo? 2) Quali sono i principali fattori che determinano i tempi di risposta del bacino durante i periodi secchi e umidi? 3) Qual è l'effetto combinato delle condizioni antecedenti di umidità e della cumulata di pioggia sul deflusso?

5.1 Monitoraggio di precipitazione, portata e falda

I dati di precipitazione, portata, umidità del suolo e falda sono stati raccolti durante due campagne di misura, dall'1 giugno al 10 ottobre 2005 e dal 1 giugno al 15 ottobre 2006. Quattro piezometri, dotati di sonde capacitive di diversa lunghezza (0,5 m e 1 m), sono stati installati in Piramide e cinque sulla Emme con profondità massime variabili da 0.63 a 1.18 m dalla superficie del suolo (Fig. 5). Le registrazioni di precipitazioni, portata e falda sono state aggregate a 15 minuti per il processamento dei dati e le successive analisi.

Il contenuto volumetrico dell'umidità del suolo è stato misurato a differenti profondità e in vari siti entro l'area di studio. Il contenuto d'acqua del suolo a 0-6 cm è stato misurato manualmente su una griglia di 26 punti su ciascun versante (Fig. 5) durante varie campagne di misura effettuate in due periodi di studio: 28 giugno-21 luglio 2005 (24 rilievi) e 21 giugno-16 luglio 2006 (23 rilievi), usando il sensore ad impedenza Theta Probe. L'umidità del suolo a 0-12 cm e 0-20 cm è stata misurata negli stessi punti di campionamento e negli stessi periodi usando la sonda TDR300. L'umidità del suolo a 0-30 cm di profondità è stata continuamente monitorata a intervalli di un'ora con il refllettometro CS625 in 4 siti localizzati nella parte più bassa del versante Emme (Fig. 5).

5.2 Relazione tra umidità a diverse profondità

Le misure del Theta Probe e del TDR300 sono state calibrate per le condizioni locali di suolo contro 55, 45 e 40 carote di suolo raccolte a tre profondità, usando un campionatore di suolo costituito da un tubo apribile. Non è stato possibile collezionare carote di suolo indisturbato a 0-30 cm a causa del compattamento dei campioni. Quindi è stata usata l'equazione di calibrazione standard fornita dalla ditta costruttrice per i suoli argillosi.

E' stato calcolato il coefficiente di correlazione di Pearson per la relazione tra la media delle quattro misure a 0-30 cm e l'umidità media del suolo sul versante Piramide ed Emme durante i due periodi di studio (Tab. 18). Nonostante la differenza nella profondità tra i campionamenti, tutti i coefficienti di correlazione sono statisticamente significativi ($\alpha=0.01$) rivelando una buona consistenza tra le misure, confermata anche dal confronto tra le serie temporali della media delle misure a 0-30 cm con i pattern temporali dell'umidità media sul versante derivata dai 26 punti di misura alle tre profondità per ciascun versante sperimentale (Fig. 62).

I valori di umidità del suolo più elevati a 0-30 cm, confrontati con quelli alle altre profondità, sono dovuti al differente volume campionato e alla mancanza di una specifica calibrazione per i sensori TDR. Comunque, la figura mostra chiaramente la concordanza tra le varie serie temporali. Inoltre, per i due siti è stata rilevata una marcata stabilità temporale dei pattern spaziali di umidità del suolo (Penna et al., 2007). Tali osservazioni suggeriscono che la media delle 4 misure a 0-30 cm è rappresentativa del contenuto idrico del suolo per i versanti del bacino del Rio Ponte.

	Piramide			Emme		
	0-6 cm	0-12 cm	0-20 cm	0-6 cm	0-12 cm	0-20 cm
Pearson r	0.80	0.79	0.90	0.74	0.72	0.83
numero di misure	47	47	31	48	48	39

Tabella 18. Coefficienti di correlazione di Pearson per la relazione tra la media delle quattro misure di umidità del suolo a 0-30 cm e la media dell'umidità del suolo a tre profondità in Piramide ed Emme per 2005 e 2006.

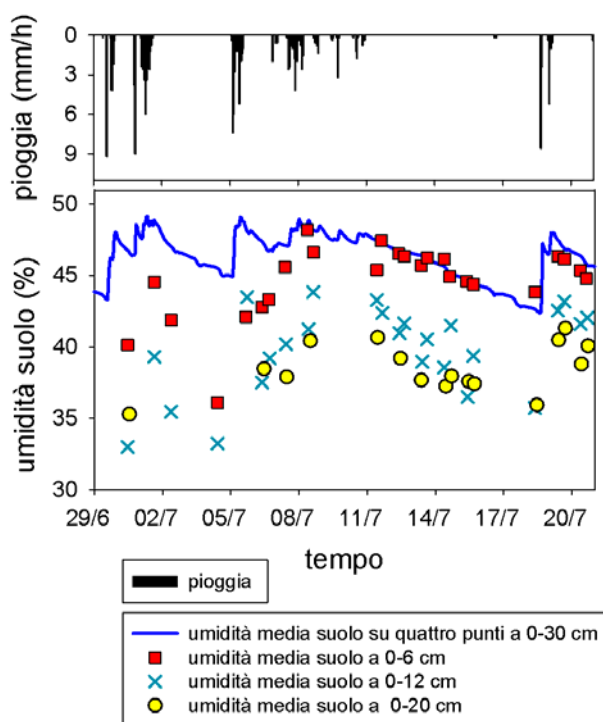


Figura 62. Serie temporali dell'umidità media del suolo su quattro punti a 0-30 cm (non calibrata) e umidità media di versante a 0-6, 0-12 e 0-20 cm di profondità (calibrata) per Emme durante i rilievi del 2005.

5.3 Selezione degli eventi di pioggia e deflusso

Allo scopo di analizzare la risposta del bacino alle precipitazioni e l'influenza dell'umidità del suolo sui deflussi, sono stati identificati 40 eventi di pioggia durante le due campagne di misura (Tab. 19). Le piogge sono state considerate come eventi solo per cumulate superiori a 6 mm e con almeno 6 ore di assenza di precipitazioni tra due impulsi consecutivi.

Data	Pioggia totale (mm)	Durata (ore)	Deflusso totale (mm)	Picco di portata (l/s)	Coeff. deflusso (-)
12 giugno 2005	10.4	3.0	0.3	8.1	0.03
14 giugno 2005	9.0	16.5	1.6	9.4	0.18
24 giugno 2005	23.2	1.7	0.6	14.7	0.03
25 giugno 2005	6.8	0.5	0.1	8.7	0.02
29 giugno 2005	20.4	8.2	1.0	13.4	0.05
30 giugno 2005	38.4	19.7	14.7	48.8	0.38
05 luglio 2005	32.0	12.5	9.3	39.3	0.29
07 luglio 2005	27.4	32.7	13.8	37.4	0.50
18 luglio 2005	11.0	1.2	0.2	14.1	0.02
23 luglio 2005	12.4	5.7	0.3	13.5	0.03
13 agosto 2005	11.8	6.0	0.3	11.2	0.03
14 agosto 2005	13.8	3.0	0.5	14.5	0.04
18 agosto 2005	14.6	2.7	0.8	16.6	0.06
20 agosto 2005	58.8	67.5	19.3	26.2	0.33
03 settembre 2005	28.0	7.5	1.4	21.9	0.05
09 settembre 2005	15.2	4.7	1.9	21.2	0.13
17 settembre 2005	35.8	67.5	11.0	24.5	0.31
29 settembre 2005	12.0	8.7	1.4	15.8	0.11
01 ottobre 2005	134.2	126.2	92.5	78.9	0.69
29 giugno 2006	22.4	11.3	1.7	21.3	0.08
02 luglio 2006	8.0	2.0	0.2	9.7	0.02
05 luglio 2006	17.4	5.3	0.9	19.3	0.05
06 luglio 2006	14.2	12.5	3.1	21.3	0.22
09 luglio 2006	14.8	8.5	2.4	23.3	0.16
27 luglio 2006	13.2	2.8	0.3	13.8	0.03
31 luglio 2006	11.6	1.3	0.5	15.9	0.05
01 agosto 2006	17.0	8.3	1.6	16.3	0.09
02 agosto 2006	52.0	40.3	21.7	60.9	0.42
09 agosto 2006	15.2	6.3	0.5	14.6	0.03
10 agosto 2006	10.8	4.8	1.2	15.9	0.11
11 agosto 2006	24.8	30.8	7.9	25.2	0.32
14 agosto 2006	8.8	7.0	1.7	21.4	0.20
16 agosto 2006	17.4	17.5	3.7	23.7	0.21
17 agosto 2006	12.4	10.0	1.1	21.5	0.09
25 agosto 2006	9.8	4.3	0.3	14.8	0.03
26 agosto 2006	26.6	5.3	4.9	39.0	0.18
07 settembre 2006	21.8	7.5	0.8	18.7	0.04
15 settembre 2006	56.6	15.3	8.4	53.4	0.15
16 settembre 2006	11.8	8.8	1.4	20.8	0.12
14 ottobre 2006	10.4	3.0	0.3	11.6	0.02

Tabella 19. Proprietà degli eventi di pioggia-deflusso selezionati nel biennio 2005-2006. Il coefficiente di deflusso ha una media di 0.15, un coefficiente di variazione di 1.05 e un indice di asimmetria di 1.71.

Per ogni evento l'idrogramma è stato separato in deflusso di base e deflusso diretto usando il metodo della costante k proposto da Blume et al. (2007), con la sola differenza che il cambio di pendenza nella recessione che indica il termine del deflusso diretto è stato determinato visivamente e non analiticamente.

Il deflusso di base è stato sottratto da quello totale per calcolare i coefficienti di deflusso per ciascun evento, definiti come il rapporto tra il deflusso di evento (in mm) e la pioggia totale (in mm). Gli eventi presi in esame sono generalmente caratterizzati da piogge relativamente brevi ed intense di tipo convettivo, ma è stato monitorato anche un prolungato evento di pioggia tipicamente autunnale (1-4 ottobre 2005).

Le cumulate per evento variano tra 6.8 e 134.2 mm, in Tabella 19 sono riportate le principali caratteristiche degli eventi considerati. Il refllettometro per il contenuto idrico del suolo è stato re-installato nella medesima area di studio il 28 giugno 2005, per cui i dati di umidità del suolo a 0-30 cm non sono disponibili per i primi quattro eventi del 2005.

5.4 Determinazione dell'estensione dell'area riparia

Nei piccoli bacini di testata di alta quota le caratteristiche topografiche consentono una identificazione relativamente semplice delle principali unità paesaggistiche. Nel bacino del Rio Ponte è stata valutata l'estensione dell'area riparia combinando osservazioni di campo ed analisi tramite DEM con risoluzione da 1 m ottenuto da un dataset LIDAR, seguendo in parte la procedura seguita da McGlynn and Seibert (2003).

E' stato scelto un valore soglia di pendenza maggiore rispetto alla pendenza media longitudinale del torrente e minore rispetto alla pendenza dei versanti. Mediante una valutazione visiva della distribuzione delle pendenze sull'intero bacino basate sulle ortofoto e su rappresentazioni tridimensionali, è stato identificato un valore soglia di 15° per distinguere tra celle appartenenti all'area riparia (valori di cella sotto la pendenza soglia) e celle appartenenti ai versanti (valori di cella sopra la pendenza soglia).

I risultati dell'analisi dal DEM sono state confrontate sul campo con la topografia reale, camminando lungo il bacino e mappando le aree relativamente piane caratterizzate da suolo umido. I due approcci hanno fornito risultati simili, con le aree riparie pari a circa 1.2 ha o l'8.6% dell'area totale del bacino (Fig. 5). Questa estensione dell'area riparia è stata utilizzata per valutare il contributo ripario al deflusso da evento.

5.5 Serie temporali di portata, umidità del suolo e livello di falda

La Fig. 63 mostra le serie temporali di portata, umidità del suolo e livello di falda per i due periodi di studio. La precipitazione totale cumulata dal 1° giugno al 10 ottobre è pari a 647 mm e 500 mm per il 2005 e il 2006, rispettivamente, mentre la precipitazione cumulata totale media su 18 anni per lo stesso periodo in questa regione è pari a 588 mm. Il deflusso totale è pari a 561 mm nel 2005 e 428 mm nel 2006 e il deflusso medio nel bacino del Rio Ponte (calcolato su 4 anni) è pari a 473 mm. Questo indica che il 2005 è stato un periodo relativamente umido e, al contrario, il 2006 è stato leggermente più secco rispetto alla media.

Generalmente, la massima intensità di precipitazione è stata più alta nel 2005 rispetto al 2006 e gli eventi consistevano in piogge brevi e moderate. La risposta idrologica di bacino è stata simile per i due anni e ciò si è tradotto in un numero simile di eventi di pioggia (19 e 21, nel 2005 e 2006, rispettivamente). In entrambe le serie temporali è stato rilevato un periodo di bassa portata tra metà luglio e l'inizio di agosto, in genere corrispondente al periodo dell'anno più caldo e secco.

Portata e contenuto idrico del suolo sono in genere molto reattivi con marcate fluttuazioni sull'intero periodo nonché risposte rapide e veloci, anche per piogge modeste. La falda invece è caratterizzata da variazioni graduali, in particolare durante la recessione (Fig. 63). Nel grosso evento di inizio ottobre 2005 si è verificato una considerevole risposta idrometrica e piezometrica.

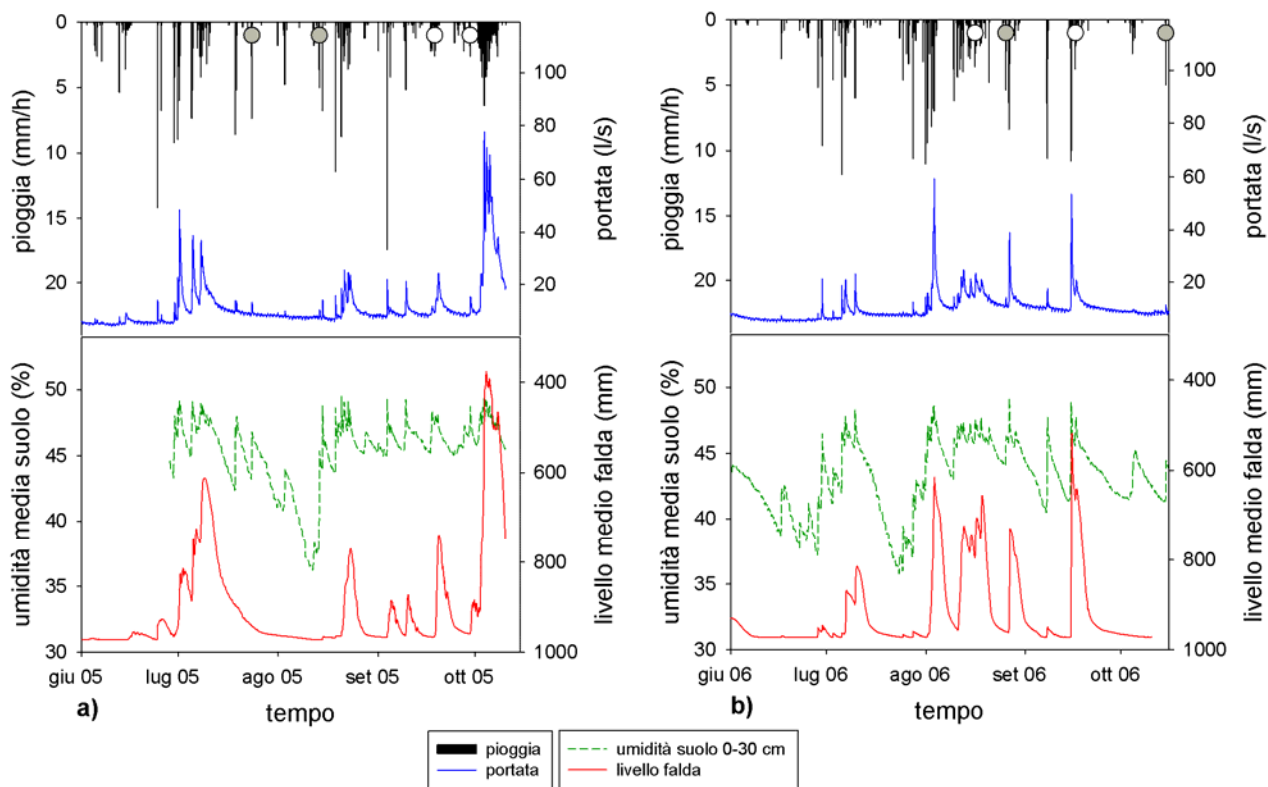


Figura 63. Serie temporali orarie di portata, umidità media del suolo e livello medio di falda per il 2005 (a) e 2006 (b). I punti grigi e bianchi rappresentano gli eventi in condizioni antecedenti secche e umide rispettivamente mostrati in Fig. 69.

I coefficienti di deflusso sono molto variabili durante i due periodi considerati, con valori compresi tra 0.02 e 0.69 e un coefficiente di variazione maggiore di 1 (Tab. 19). Tale distribuzione probabilmente riflette la variabilità delle piogge analizzate, soprattutto in termini di precipitazione cumulata, durate, intensità e condizioni antecedenti di umidità. Il valore medio (0.15) è nettamente più basso di quello trovato da Norbiato et al. (2009) per due bacini più grandi che comprendono quello del Rio Ponte (Cordevole a La Vizza, 7.3 km², media: 0.33; Cordevole a Saviner, 109 km², media: 0.28), forse per via di un differente metodo di calcolo e di una differente modalità di selezione degli eventi.

5.6 Relazione tra umidità del suolo e deflusso

La relazione tra umidità antecedente del suolo a 0-30 cm (definita come la media delle 4 misure prese prima dell'inizio della pioggia) e coefficienti di deflusso per i 40 eventi osservati durante il periodo di studio è fortemente non lineare permettendo così l'individuazione di un valore soglia di umidità (circa 45%) sopra il quale si ha un improvviso incremento del deflusso (Fig. 64).

Si tratta di un comportamento molto simile a quello riscontrato in altri bacini aventi caratteristiche diverse dal punto di vista topografico, climatico e di uso del suolo: colline dolci ed ondulate con clima temperato in Tarrawarra, Australia (Western and Grayson, 1998), praterie montane a bassa quota con un clima mediterraneo semi-umido in Colorso, Italia centrale (Brocca et al., 2005), elevati rilievi e clima umido in Mont Saint-Hilaire, Canada (James and Roulet, 2007) e dolci terreni agroforestati con un clima sub-umido a Fiumarella di Corleto, Italia meridionale (Onorati et al., 2007).

Anche per la relazione tra umidità del suolo 0-30 cm - portata e umidità del suolo 0-30 cm - livello di falda è stato identificato un chiaro comportamento a soglia (Fig. 65a e 65b). Portata e livello di falda sono bassi durante condizioni secche ma appena superata la soglia di umidità del 45% si ha un improvviso aumento dei valori relativi a queste due variabili. Ciò è in accordo con precedenti risultati in altri bacini e versanti sperimentali (Meyles et al., 2003; Peters et al., 2003; Latron and Gallart, 2008) e sottolineano l'influenza dell'umidità del suolo sui processi non lineari di generazione del deflusso.

Da notare come il valore soglia di umidità oltre il quale la falda media di versante aumenta in maniera sensibile è lo stesso per la portata, rivelando la forte influenza esercitata dalle condizioni di umidità sia sul deflusso superficiale che su quello sottosuperficiale. Risultati simili sono stati identificati nei siti Piramide ed Emme per le relazioni tra umidità media di versante a 0-6, 0-12 e 0-20 cm di profondità e il livello medio di falda (Fig. 66).

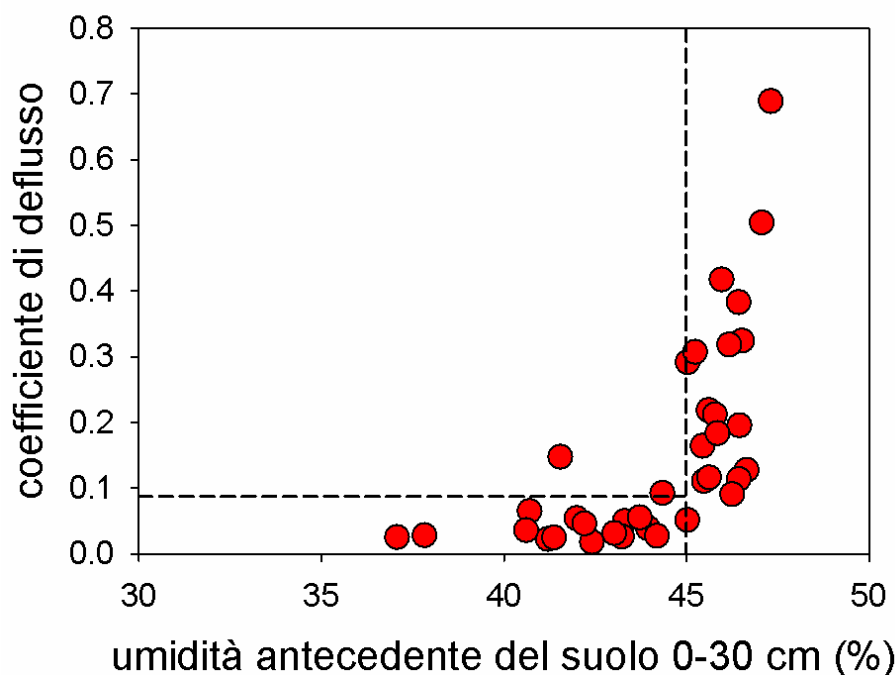


Figura 64. Comportamento a soglia nella relazione tra umidità del suolo 0-30 cm prima dell'evento e il coefficiente di deflusso per le piogge monitorate nel biennio 2005-2006. La linea verticale mostra la soglia di umidità del suolo, quella orizzontale il valore di coefficiente di deflusso corrispondente al rapporto tra l'area riparia e l'area totale del bacino.

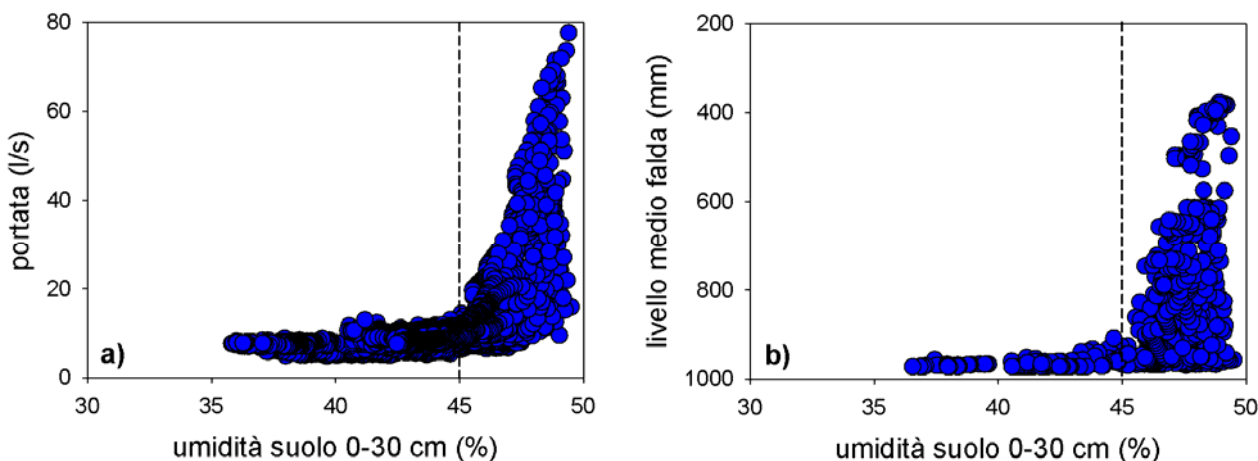


Figura 65. Comportamento a soglia nella relazione tra umidità media del suolo e portata (a) e tra umidità media del suolo e livello medio di falda (b).

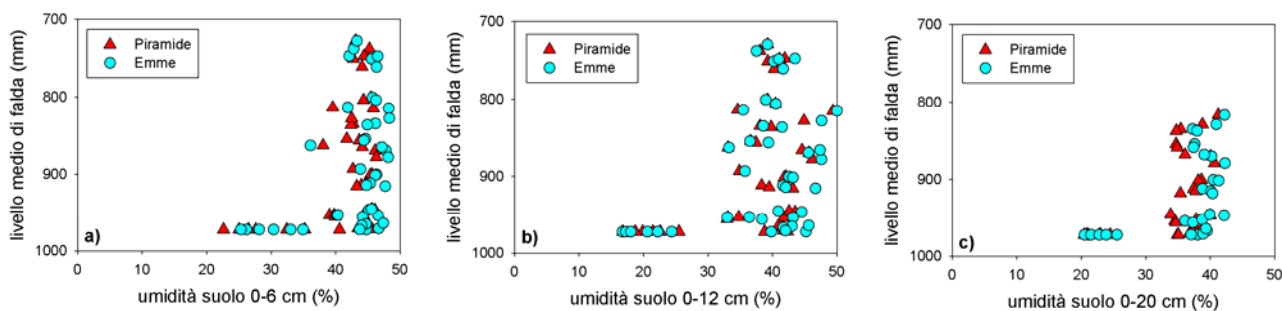


Figura 66. Comportamento a soglia nella relazione tra umidità media del suolo a 0-6 cm (a), 0-12 cm (b), 0-20 cm e il livello medio di falda.

5.7 Umidità del suolo e contributo dell'area riparia al deflusso

L'ampia variazione di quota e la netta distinzione tra le due fondamentali unità di bacino nel sito di studio sembrano assumere un importante ruolo nella generazione del deflusso. Discretizzando il bacino in unità paesaggistiche discrete e determinando la percentuale di area riparia e di versante è possibile valutare il contributo relativo di acqua riparia (acqua di evento e pre-evento originata dalle aree riparie) e acqua di versante (acqua di evento e pre-evento originata dalle aree soprastanti e di versante) rispetto al deflusso totale di bacino (McGlynn, 2005).

La Fig. 64 mostra che la maggior parte dei bassi coefficienti di deflusso (sotto la soglia di umidità del 45%) sono inferiori a 0.09 (o 9%), un valore molto simile all'estensione dell'area riparia (8.6%). Tale osservazione è confermata anche dai 58 eventi di pioggia monitorati nel biennio 2010-2011 (Fig. 67 e Tab. 20), in cui il contenuto idrico del suolo è stato misurato ogni 15 minuti, dal 5 giugno al 20 ottobre 2010 e dal 10 maggio al 27 ottobre 2011, per mezzo di 15 sonde EC-5 basate sulla tecnologia FDR.

Solo due eventi (cerchiati in nero in Fig. 67, 8 e 10 agosto 2010) a carattere di forte rovescio temporalesco si discostano da tale trend a causa della saturazione dall'alto dovuta ad elevata intensità di precipitazione. Nel biennio 2010-2011 il valore soglia di umidità è pari al 49.5%, diverso dal 45% rilevato nel biennio 2005-2006 a causa del diverso tipo di sonde utilizzate e di calibrazione nonché al differente sito di installazione.

Questo comportamento a soglia suggerisce che bassi coefficienti di deflusso, derivati da piogge modeste in condizioni antecedenti secche, sono probabilmente dovuti al deflusso dall'area riparia caratterizzata da elevata umidità del suolo e quindi predisposta ad una rapida risposta di deflusso. Quando viene raggiunto il valore soglia di umidità del suolo, tutta l'area riparia potrebbe diventare satura e quindi il coefficiente di deflusso si avvicinerebbe al rapporto dell'area riparia sull'area totale di bacino, indicando il contributo potenziale massimo dell'area riparia stessa al deflusso di bacino.

Durante condizioni più umide ed eventi più intensi, quando la soglia di umidità del suolo viene superata, si hanno elevati coefficienti di deflusso. Per questi eventi, il contributo principale alla portata giunge dai versanti, che diventano idrologicamente attivi e iniziano a rilasciare acqua una volta superata la soglia di umidità, in accordo con precedenti risultati da traccianti in altri bacini sperimentali (Sidle et al., 2000; Burns et al., 2001; McGlynn e McDonnell, 2003) che descrivono il ruolo dominante dell'area riparia nella generazione del deflusso durante piccoli eventi o nella prima parte delle piogge in condizioni antecedenti secche e, dall'altra parte, il contributo principale da versante per eventi più consistenti o nella seconda parte delle piogge per condizioni di maggiore umidità del suolo.

La produzione di deflusso, dovuta alle precipitazioni che scendono sulle aree sature che si espandono in corso di evento, è relazionata al concetto di area variabile contribuente (Variable Source Area, VSA, Hewlett and Hibbert, 1967), ma in realtà è solo parzialmente in accordo con esso. Nel bacino del Rio Ponte si ipotizza che le aree sature si espandono dalla fascia riparia ai piedi dei versanti con l'incremento dell'umidità, ma il comportamento a soglia legato all'attivazione dei versanti e il conseguente ed improvviso incremento nel deflusso è un meccanismo non spiegato dal concetto VSA (McDonnell, 2003). Questi risultati, basati sul volume di deflusso, confermano il forte controllo esercitato dalla topografia sulla generazione del deflusso nei bacini montani e l'importante ruolo delle aree riparie e di versante come unità paesaggistiche fondamentali nella determinazione della risposta idrologica del bacino.

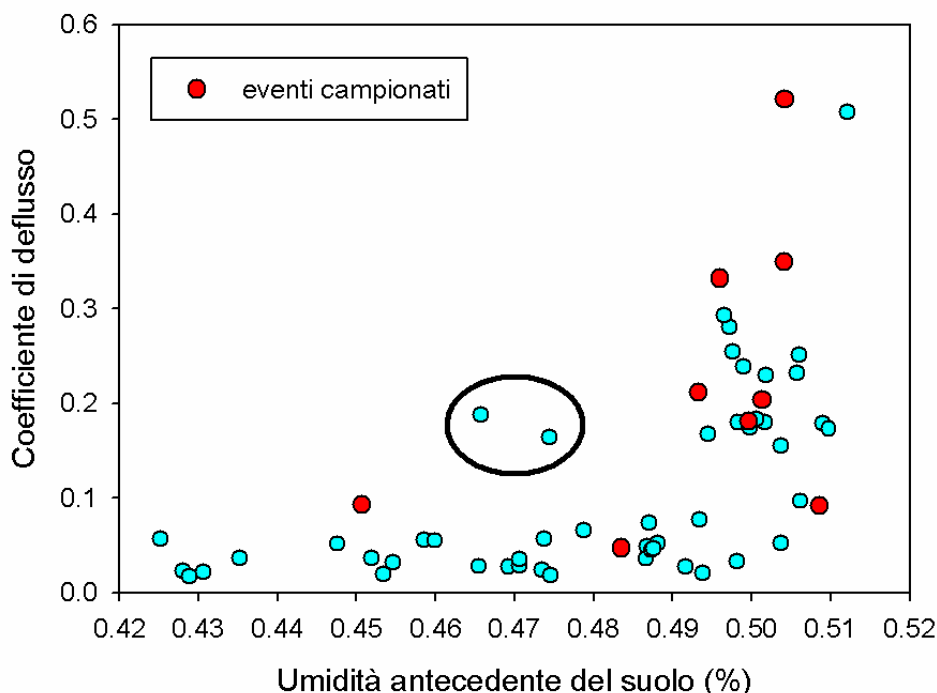


Figura 67. Relazione a soglia tra umidità media antecedente del suolo e coefficiente di deflusso per 58 eventi di pioggia dell'estate 2010 e 2011. Il valore soglia secco-umido è pari al 49.5% di contenuto idrico del suolo. In rosso gli eventi campionati per le analisi isotopiche descritte nel Capitolo 6.

Data	Pioggia totale (mm)	Coeff. deflusso (-)
13/06/2010	7.2	0.03
16/06/2010	15	0.15
17/06/2010	8	0.23
19/06/2010	15	0.25
01/07/2010	15.2	0.03
11/07/2010	20.2	0.04
18/07/2010	8.6	0.02
23/07/2010	7.8	0.02
29/07/2010	17.4	0.06
04/08/2010	7.4	0.02
05/08/2010	25.2	0.09
08/08/2010	19.8	0.19
10/08/2010	21.4	0.16
13/08/2010	10.4	0.18
13/08/2010	13.2	0.35
14/08/2010	48.8	0.52
05/09/2010	6	0.02
09/09/2010	6.8	0.09
13/09/2010	15.6	0.17
16/09/2010	5.4	0.03
17/09/2010	9	0.18
18/09/2010	16	0.51
24/09/2010	28	0.21
18/10/2010	18.8	0.05
14/05/2011	11.6	0.05
16/05/2011	10	0.08
27/05/2011	13	0.05
27/05/2011	43.8	0.28
28/05/2011	17.6	0.18
06/06/2011	14.8	0.24
08/06/2011	15.6	0.18
09/06/2011	8.4	0.10
11/06/2011	11.2	0.17
13/06/2011	14.4	0.23
16/06/2011	7.4	0.02
18/06/2011	28.4	0.29
04/07/2011	18.2	0.04
07/07/2011	8	0.02
13/07/2011	8.4	0.02
13/07/2011	14	0.04
23/07/2011	18.2	0.07
26/07/2011	6.6	0.04
31/07/2011	9	0.05
03/08/2011	12.2	0.03
05/08/2011	16.6	0.18
08/08/2011	12.4	0.20
12/08/2011	7.8	0.04
15/08/2011	18.8	0.07
19/08/2011	18.8	0.05
04/09/2011	19	0.05
05/09/2011	5.2	0.06
12/09/2011	8.4	0.03
17/09/2011	8.8	0.03
18/09/2011	9.6	0.06
18/09/2011	25.8	0.25
20/09/2011	20	0.17
07/10/2011	30	0.06
25/10/2011	28.4	0.33

Tabella 20. Proprietà degli eventi di pioggia-deflusso selezionati nel biennio 2010-2011.

5.8 Tempi di risposta

Sono state valutate anche le dinamiche temporali della risposta del bacino alle precipitazioni per meglio comprendere i processi dominanti che controllano il comportamento idrologico. I tempi di risposta sono stati calcolati seguendo la metodologia di Blume et al. (2009). Per tutti gli eventi sono stati quindi calcolati i ritardi tra l'inizio della pioggia e l'incremento e il picco di umidità del suolo, portata e livello di falda. Per ridurre l'effetto della durata della pioggia (più lungo è l'evento di pioggia, più lungo è il tempo di risposta, soprattutto in relazione al picco), tutti i ritardi sono stati normalizzati dividendoli per il tempo tra l'inizio della pioggia e il picco di falda (tipicamente il più ritardato).

Per determinare l'influenza delle condizioni antecedenti di umidità sul tempo di risposta, tutti gli eventi del 2005-2006 sono stati classificati in condizioni antecedenti secche e umide (in accordo al valore soglia di umidità del 45%) ed è stata calcolata la media e la mediana normalizzata dei tempi di ritardo per entrambe le condizioni (Tab. 21). Nel complesso, le elevate variazioni standard dei tempi di ritardo indicano una forte variabilità degli stessi per i vari eventi, ma sono anche emersi comportamenti distinti. Durante condizioni umide, in media l'umidità del suolo e la portata iniziano a salire più o meno nello stesso momento ma l'umidità del suolo raggiunge il picco prima della portata. Invece, in condizioni secche, la portata inizia a salire e raggiunge il picco prima dell'umidità del suolo (Tab. 21).

	Ritardo (ore) tra l'inizio della pioggia e:					
	Inizio Q	Inizio US	Inizio F	Picco Q	Picco US	Picco F
Media						
Tutti gli eventi	0.12	0.12	0.28	0.65	0.62	1.00
Eventi in condizioni secche	0.24	0.25	0.34	0.73	0.91	1.00
Eventi in condizioni umide	0.06	0.05	0.24	0.60	0.46	1.00
Mediana						
Tutti gli eventi	0.07	0.08	0.29	0.67	0.59	1.00
Eventi in condizioni secche	0.21	0.21	0.30	0.76	0.70	1.00
Eventi in condizioni umide	0.04	0.03	0.28	0.61	0.44	1.00
Deviazione Standard						
Tutti gli eventi	0.14	0.15	0.21	0.29	0.38	0.00
Eventi in condizioni secche	0.19	0.19	0.24	0.35	0.43	0.00
Eventi in condizioni umide	0.05	0.04	0.19	0.25	0.25	0.00

Tabella 21. Media, mediana e deviazione standard dei tempi di ritardo normalizzati rispetto al ritardo del picco di falda. Q: portata; US: umidità media del suolo a 0-30 cm; F: livello medio della falda. Sono esclusi gli eventi privi della risposta di falda.

Anche la falda media di versante mostra sempre una partenza e un picco ritardati, confermando precedenti osservazioni in altri sottobacini del bacino Rio Vauz (Penna et al., 2010) e altrove (Kendall et al., 1999; McGlynn et al., 2004). La rapida saturazione del suolo nell'area riparia potrebbe portare a una veloce risposta in termini di deflusso (McGlynn and McDonnell, 2003) mentre la percolazione più profonda e la graduale estinzione del deficit idrico nel suolo verosimilmente portano ad un ritardo nella risposta della falda.

In Fig. 68 sono posti a confronto due eventi di pioggia con cumulata simile ma differenti condizioni antecedenti di umidità. In condizioni secche ($AMC < 45\%$, pannello a) il picco di umidità del suolo segue quello di portata mentre in condizioni umide ($AMC > 45\%$, pannello b) si verifica il contrario. Inoltre, in condizioni secche, la recessione di umidità del suolo è più lenta per la maggior ritenzione dell'acqua nel suolo stesso. Al contrario, in condizioni di suolo umido, il deficit idrico è più ridotto e la maggiore conducibilità idraulica facilita la rapida traslazione dell'acqua attraverso il suolo portando ad una recessione più veloce e a tempi di risposta minori per gli eventi "umidi".

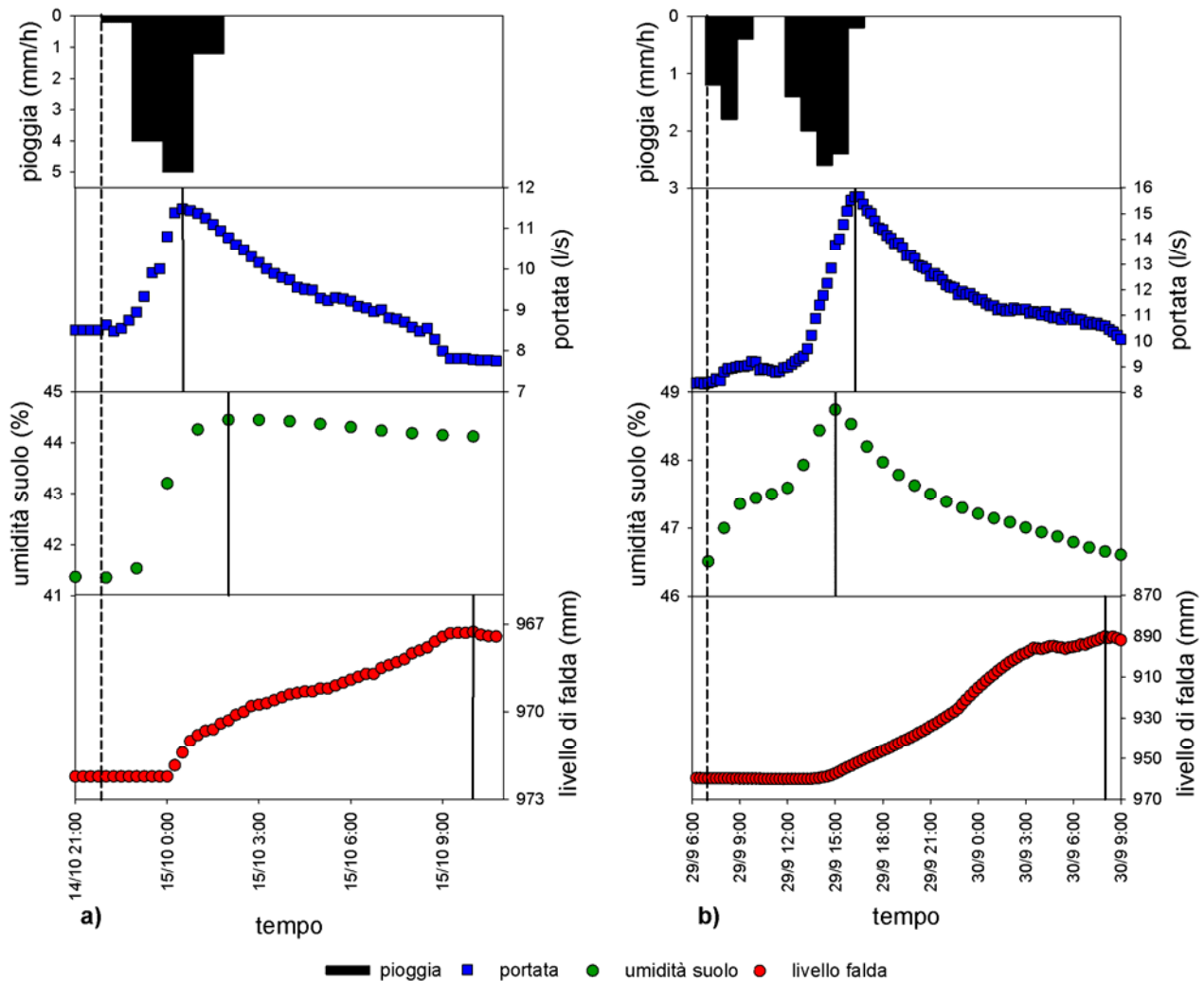


Figura 68. Serie temporali di portata, umidità del suolo e livello di falda per a) un evento in condizioni antecedenti secche (14 ottobre 2006, 10.4 mm di precipitazione cumulata) e b) un evento in condizioni antecedenti umide (29 settembre 2005, 12.0 mm di precipitazione cumulata). Notare la differenza di scala negli assi. Le linee verticali tratteggiate rappresentano l'inizio dell'evento di pioggia, quelle verticali continue il momento di picco della risposta.

Queste osservazioni sono in accordo con precedenti studi relativi al differente contributo al deflusso tra area riparia e di versante: in periodi secchi, la portata aumenta soprattutto per la pioggia intercettata direttamente dal corso d'acqua e per il deflusso ripario, causando l'anticipo del picco di portata rispetto al picco di umidità. Con l'incremento dell'umidità del suolo si attiverà il deflusso da versante che diverrà la principale fonte di deflusso: il picco di umidità si verifica quindi prima del picco di portata. Le differenti risposte nel tempo di portata e umidità del suolo generano così una relazione isteretica tra umidità del suolo e portata.

In particolare, durante eventi in condizioni secche, la portata risponde e giunge al picco prima dell'umidità del suolo conducendo ad una relazione isteretica oraria (Fig. 69, pannello a). In condizioni umide, i ruoli si invertono portando ad una relazione isteretica antioraria (Fig. 69, pannello b). Nella letteratura recente sono state individuate varie isteresi sia nella risposta di versante che di bacino tra portata e livello di falda (McGlynn et al., 2004; Beven, 2006; Ewen and Birkinshaw, 2007; Norbiato and Borga, 2008; Penna et al., 2010). Pochi studi hanno invece identificato le due opposte direzioni di isteresi in base all'area riparia prossima al torrente o a quella di versante e la differenza temporale nella risposta della falda (Kendall et al., 1999; Detty and McGuire, 2008). Inoltre, recentemente McGuire and McDonnell (2010) hanno mostrato che i pattern isteretici relativi alla portata cambiano direzione con il tempo per il contestuale incremento di umidità del suolo.

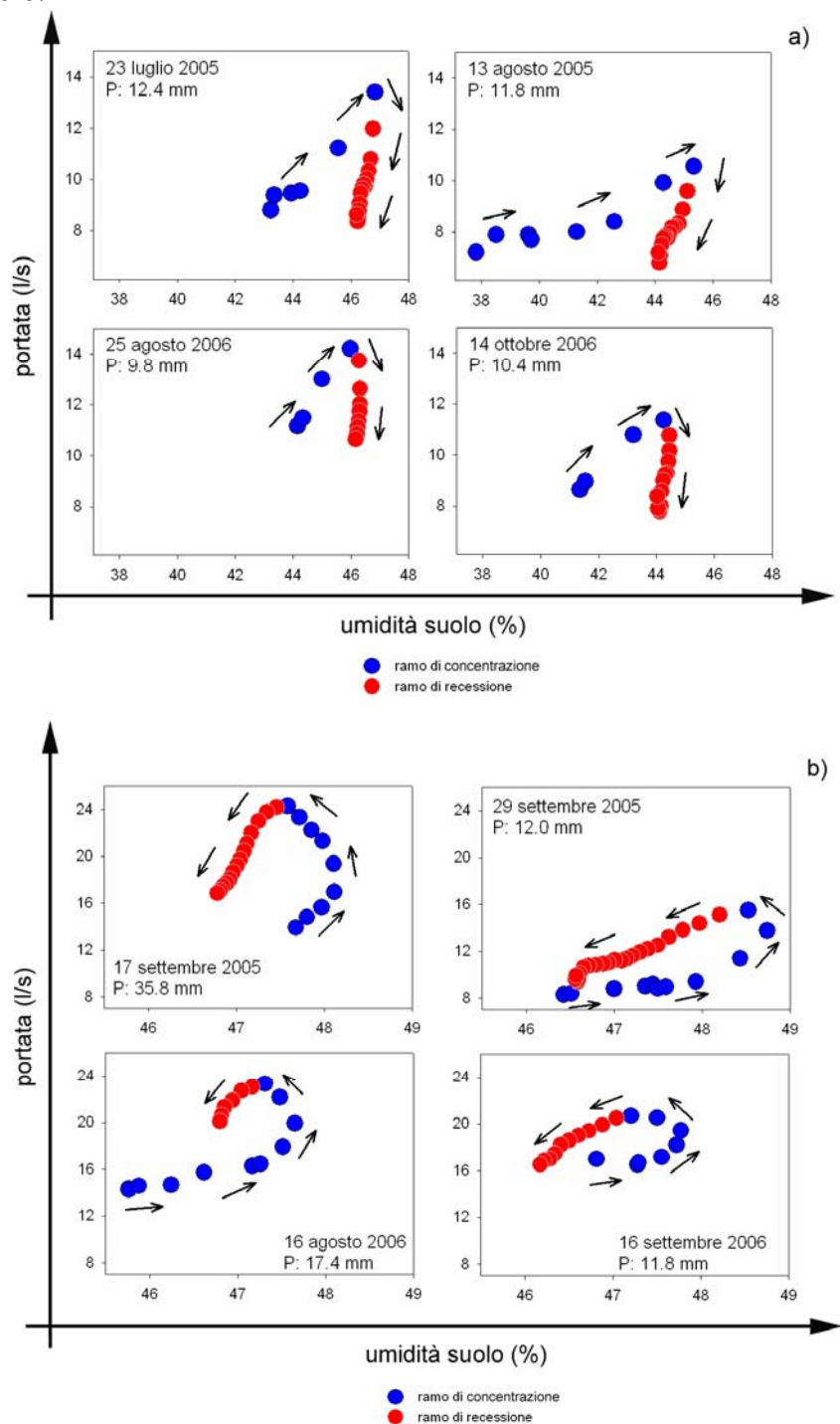


Figura 69. Comportamento a soglia nella relazione tra umidità media del suolo a 0-30 cm e portata per vari eventi in condizioni antecedenti secche (a) e umide (b). P: precipitazione cumulata di evento.

5.9 Connessione idrologica tra area riparia e versante

Durante il 2010 e 2011 il livello medio della falda nel bacino del Rio Ponte è stato monitorato attraverso 6 piezometri della Trutrack installati sia in area riparia sia in area di versante di Piramide ed Emme. Il monitoraggio continuo della falda ha permesso una maggior comprensione dei processi del deflusso sottosuperficiale sia in termini quantitativi che temporali e, in generale, del livello di saturazione del suolo in occasione di eventi meteorici di diversa entità.

Nel corso della stagione estiva del 2011 è stata effettuata una ricollocazione dei piezometri che sono stati quindi installati secondo tre transetti anche sulla parte alta del bacino del Rio Ponte, sia in area riparia che in area di versante. I piezometri ripari ammontano a 11, quelli di versante a 8. Appare evidente (Fig. 70) che nel corso della stagione estiva (luglio-agosto-settembre) la falda di versante è molto più bassa di quella riparia prossima al torrente.

Al contrario, nel corso della tarda primavera (in post-fusione) e in autunno i livelli della due falde sono tendenzialmente più vicini tra loro, suggerendo quindi una maggior connessione delle due falde riparia-versante in condizioni umide (Fig. 70). Tale condizione potrebbe avvalorare l'ipotesi per cui in condizioni umide anche i versanti, in occasione di eventi meteorici, possono contribuire al deflusso totale portando così ad un considerevole incremento del picco di portata e, in ultima analisi, del coefficiente di deflusso.

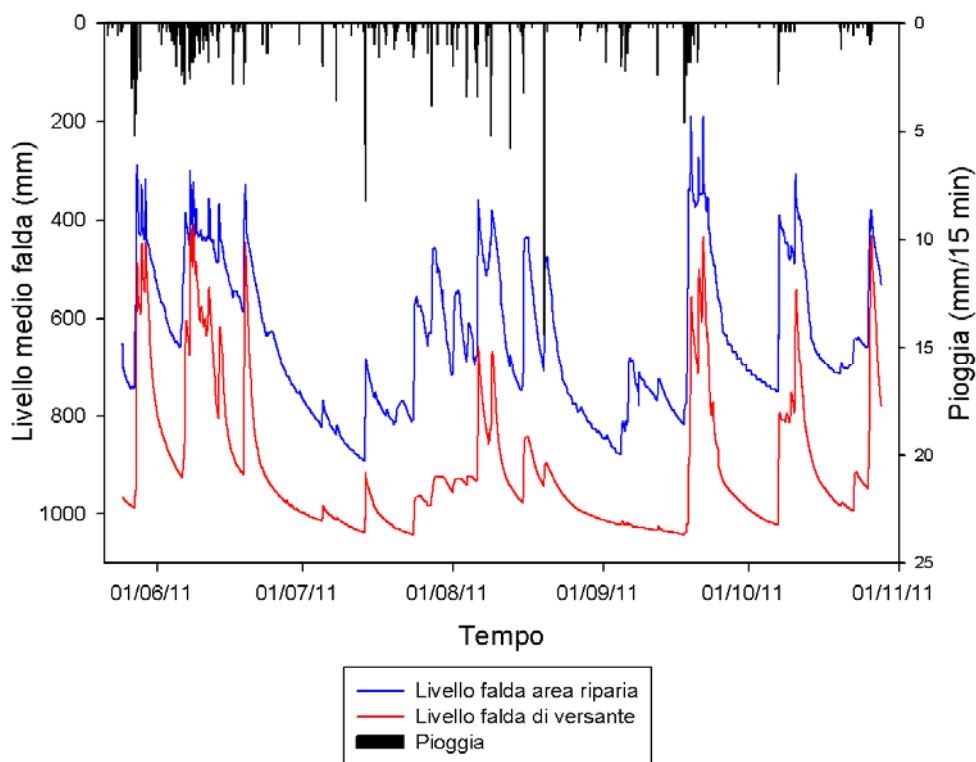


Figura 70. Andamento della falda media riparia e di versante nel tempo (anno 2011).

La connessione idrologica tra area riparia e di versante sembra comporti pure un “allineamento” temporale, nel senso che i tempi di risposta del deflusso sottosuperficiale, normalmente più lenti, tendono a ridursi e ad eguagliare così quelli del deflusso superficiale. Questa riduzione dei tempi di risposta della falda si è manifestata in maniera chiara nel corso di eventi consecutivi e ravvicinati di precipitazione avvenuti nella prima decade di agosto 2010, al punto che a Ferragosto 2010 i due picchi di portata sono avvenuti in contemporanea a quelli della falda (Fig. 71) grazie alla saturazione del suolo e alla conseguente connessione idrologica ripario-versante.

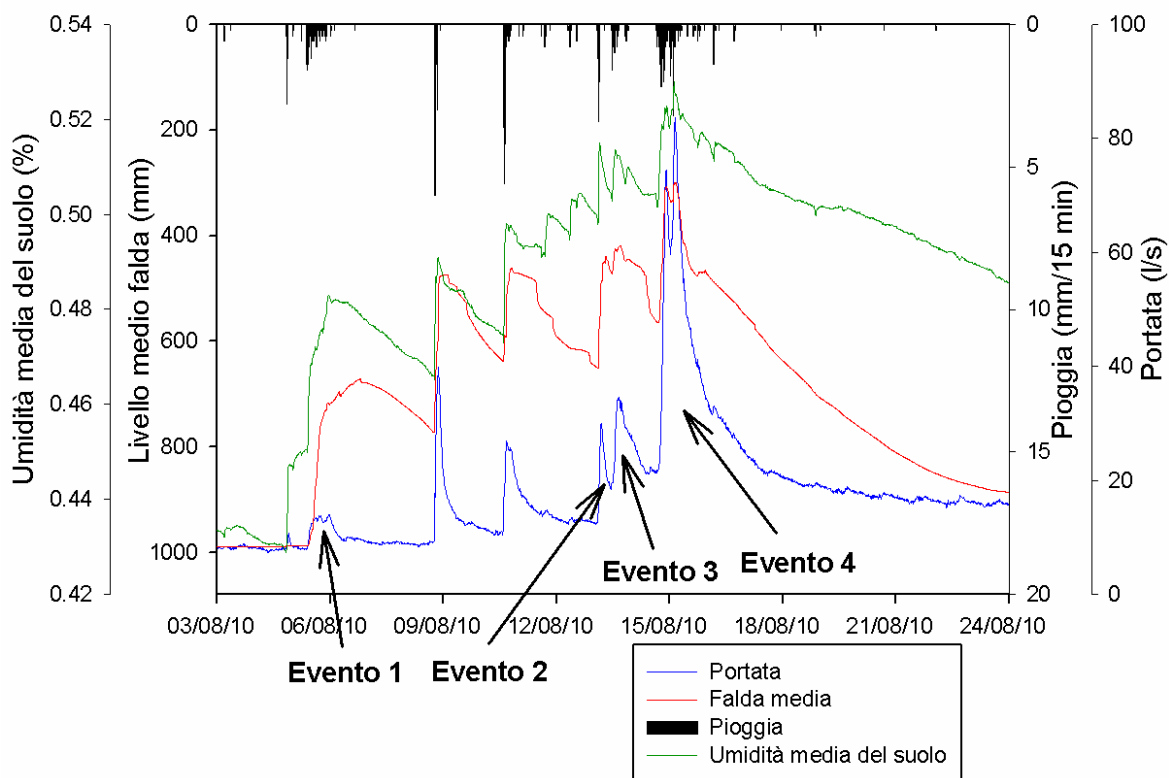


Figura 71. Andamento della falda media, dell'umidità media e della portata del Rio Ponte in occasione di ripetuti apporti meteorici (agosto 2010). Sono anche indicati i primi 4 eventi di pioggia campionati manualmente per le analisi isotopiche.

La coincidenza temporale dei picchi di portata e di falda in condizioni di elevato contenuto idrico del suolo suggerisce anche l'esistenza di vie preferenziali di deflusso poco profondo (ipodermico): tale tesi sembra essere confermata dalle veloci variazioni del contenuto isotopico del torrente durante apporti meteorici e dalle analisi di conducibilità svolte nel biennio 2010-2011, sia per eventi di pioggia che di fusione nivale (vedi Capitolo 6).

5.10 Relazione tra precipitazione totale e deflusso totale

In Fig. 72 è riportata la relazione tra precipitazione totale e deflusso totale per gli eventi selezionati nel biennio 2005-2006. Come atteso, il deflusso totale aumenta con la precipitazione totale ma a piccoli eventi di pioggia corrispondono valori molto bassi di deflusso. L'effetto delle condizioni antecedenti di umidità sulla produzione del deflusso è stato valutato dividendo i 40 eventi presi in esame in 4 classi basate su due valori soglia: 45% di umidità del suolo, come precedentemente identificato, e 23 mm di pioggia cumulata in quanto il deflusso sembra aumentare significativamente quando la cumulata supera i 23 mm (soglia confermata anche dai 58 eventi del biennio 2010-2011, vedi Fig. 73).

Nel bacino del Rio Ponte appare evidente un effetto combinato tra cumulata di pioggia e umidità antecedente del suolo sul deflusso totale: eventi modesti producono pochissimo deflusso durante condizioni secche e deflussi maggiori durante condizioni umide (vedi riquadro in Fig. 72). Un evidente incremento di deflusso si verifica quando aumenta sia la precipitazione sia l'umidità antecedente del suolo. La linea di tendenza ha una pendenza di 0.09 ($R^2=0.66$) per le piogge inferiori a 23 mm in condizioni antecedenti secche (<45%) e una pendenza di 0.26 ($R^2=0.57$) per piogge minori di 23 mm in condizioni antecedenti umide (>45%).

Il coefficiente di deflusso per eventi piccoli in condizioni antecedenti secche (9%) è in buon accordo con l'estensione dell'area riparia (8.6%). Ciò suggerisce che il deflusso dall'area riparia satura o quasi satura costituisce la principale fonte di deflusso durante eventi ridotti in condizioni antecedenti secche ma che i versanti contribuiscono al deflusso durante eventi modesti in condizioni antecedenti umide.

Non si evince una chiara soglia nella relazione tra deflusso totale e precipitazione totale in condizioni antecedenti umide. La pendenza della relazione lineare tra precipitazione totale e deflusso totale è 0.43 ($R^2=0.85$) per tutti gli eventi in condizioni antecedenti umide, escluso il grosso evento di Ottobre 2005, suggerendo che il deflusso totale aumenta linearmente con la precipitazione, che quasi metà della pioggia è convertita in deflusso e che i versanti quindi contribuiscono al deflusso quando le condizioni antecedenti di umidità del suolo sono elevate. La pendenza della relazione aumenta a 0.70 ($R^2=0.94$) se si include anche l'evento di Ottobre 2005.

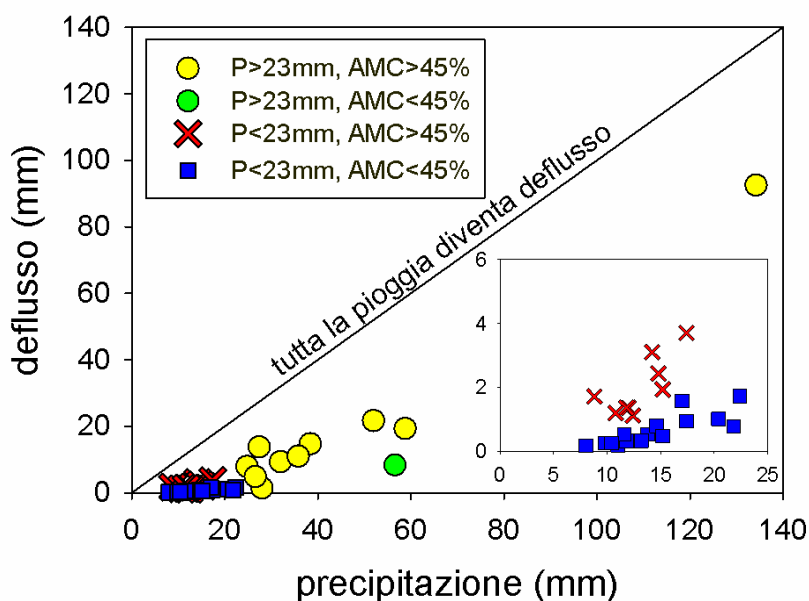


Figura 72. Deflusso totale come una funzione della precipitazione totale per tutti gli eventi 2005-2006. P: Precipitazione; AMC: contenuto antecedente medio di umidità misurato a 0-30 cm. Nel riquadro: zoom per la relazione a bassi valori di precipitazione.

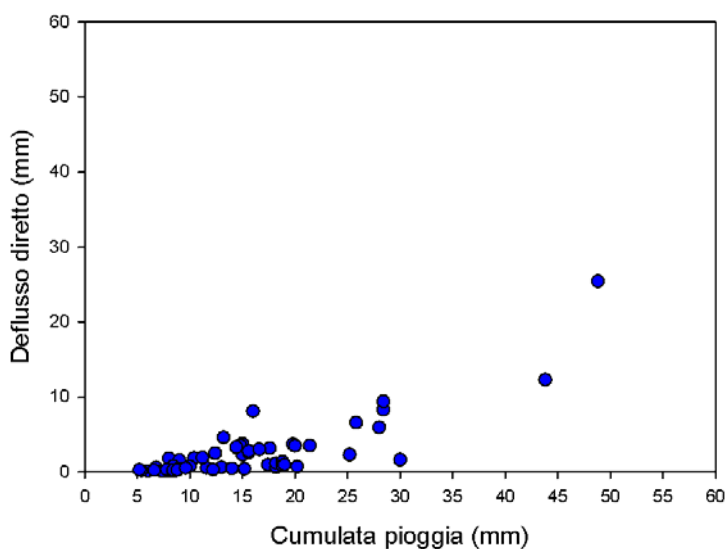


Figura 73. Relazione tra cumulata di pioggia e il relativo deflusso diretto espresso in mm per i 58 eventi di precipitazione monitorati nel corso delle estati 2010 e 2011.

5.11 Dinamiche dell'umidità del suolo lungo il versante

Grazie ai dati registrati dalle sonde di umidità EC-5 nel 2010-2011, è stato possibile monitorare l'andamento temporale del contenuto idrico del suolo sia in area riparia sia nel tratto di versante della Emme (vedi Fig. 19). Dai grafici di Fig. 74 e 75 si nota come, a parità di profondità, i valori più bassi e più variabili di umidità tipicamente si riscontrano sul versante rispetto all'area riparia.

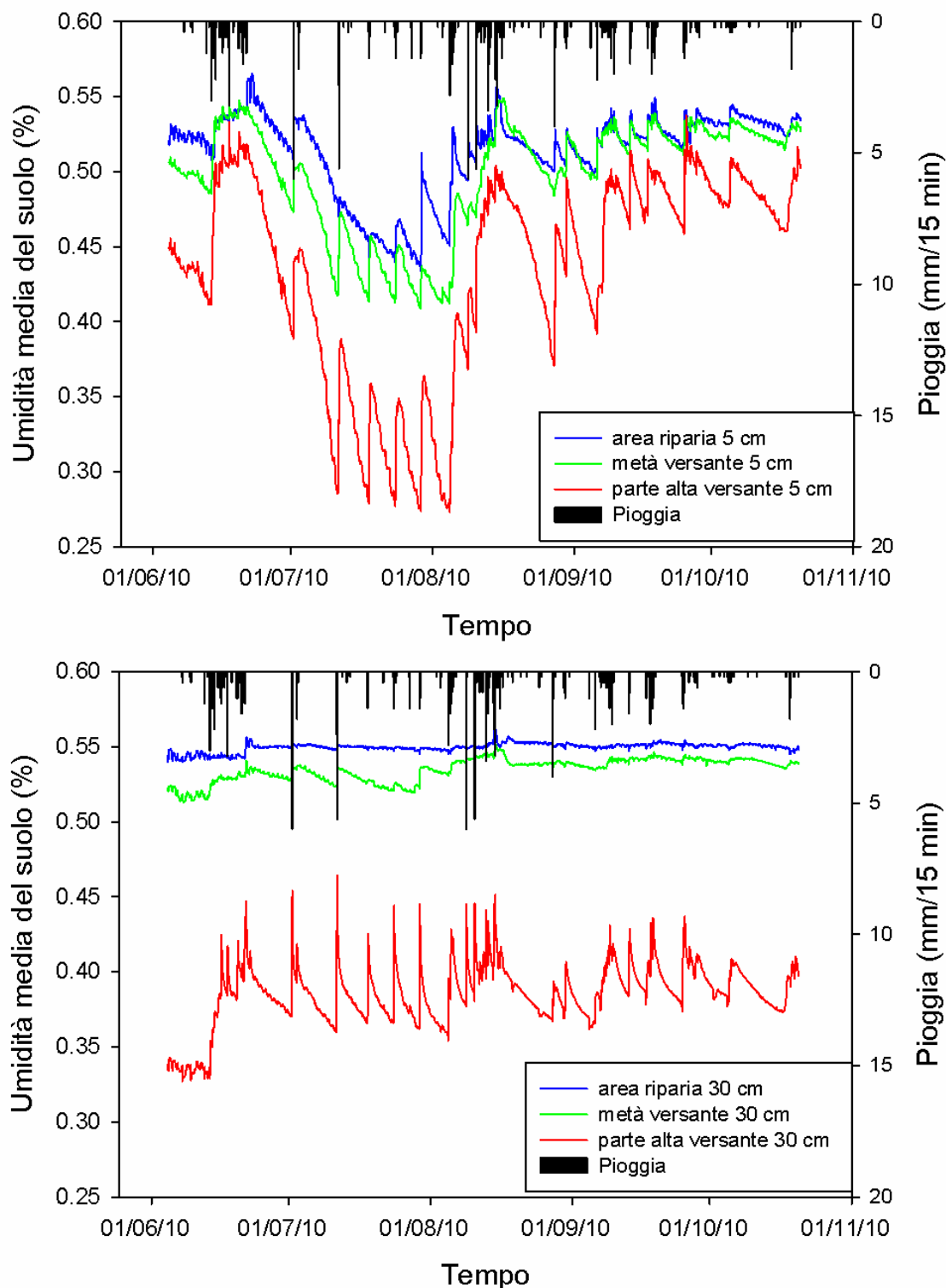


Figura 74. Andamento nel tempo dell'umidità del suolo a 5 cm e 30 cm di profondità suddivisa per siti di misura (estate 2010).

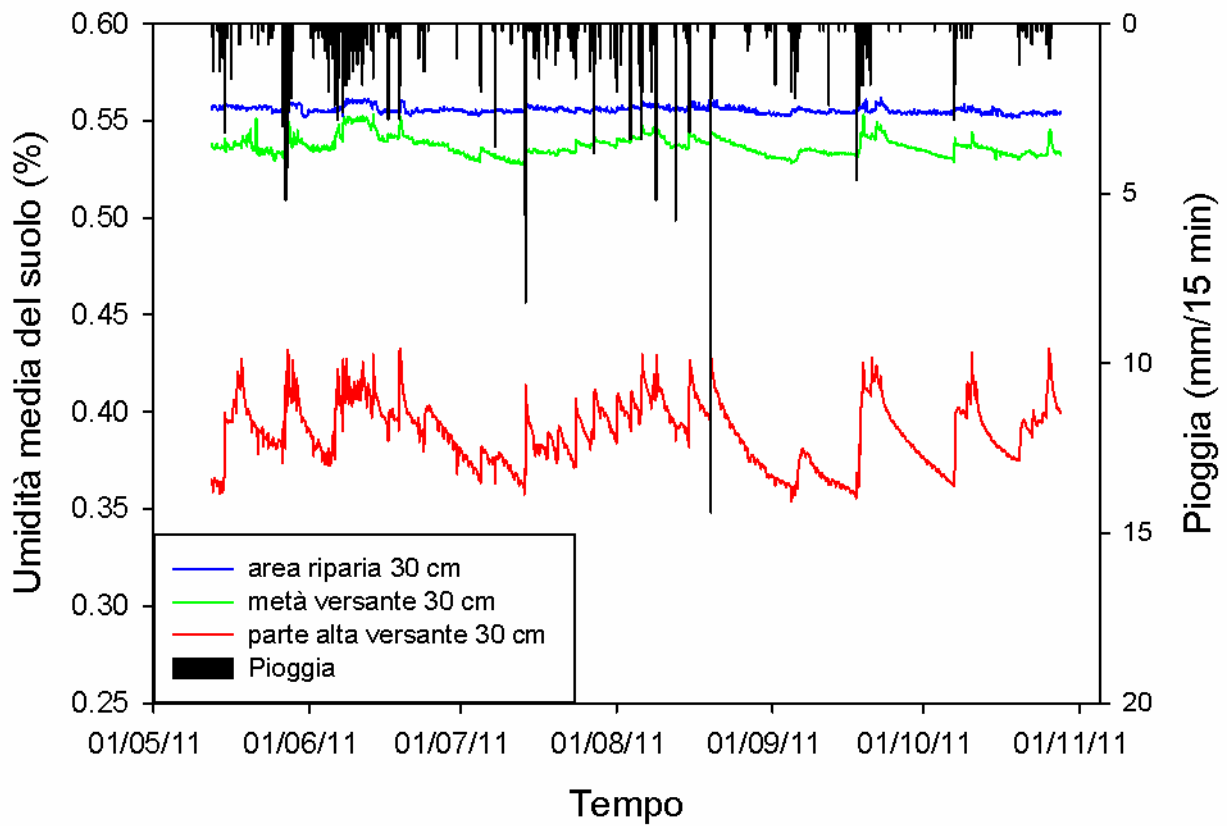
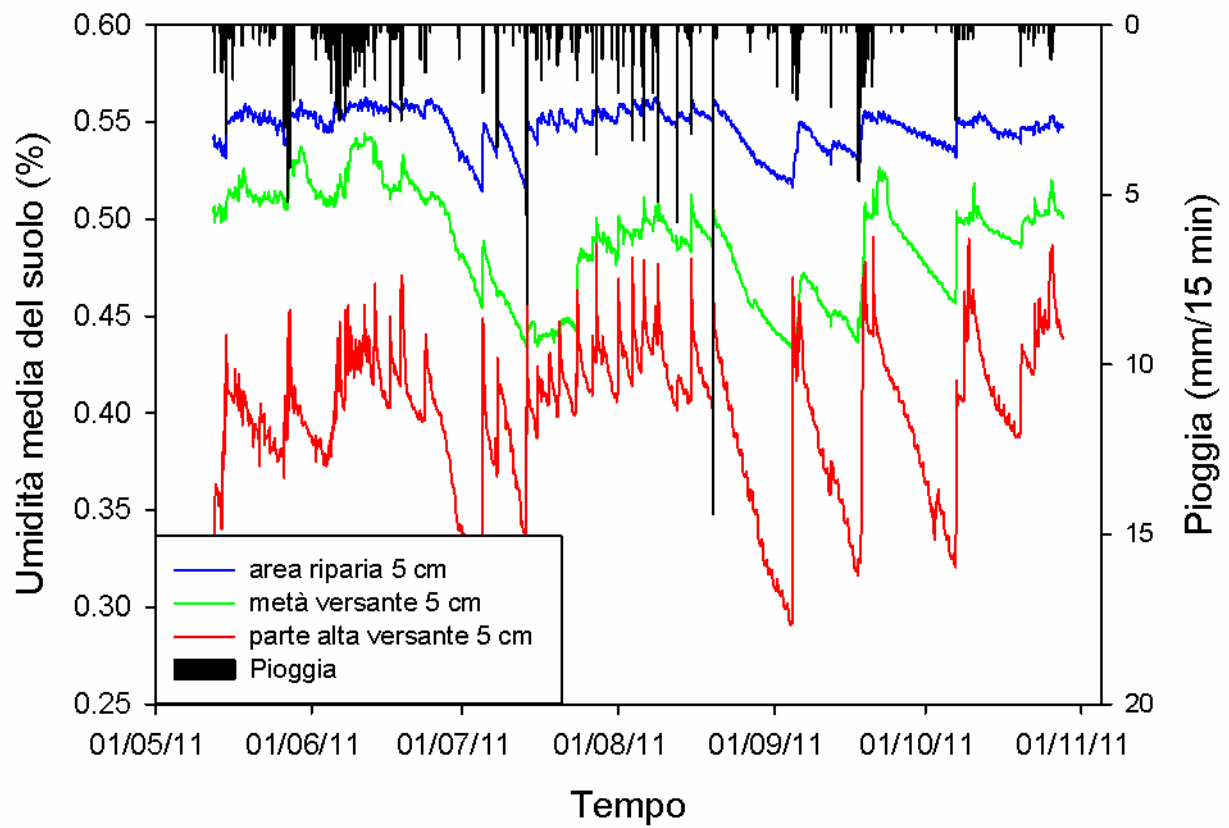


Figura 75. Andamento nel tempo dell'umidità del suolo a 5 cm e 30 cm di profondità suddivisa per siti di misura (estate 2011).

Dai grafici di Fig. 76 e 77 si evince come, per lo stesso sito di misura, i valori più variabili di umidità nel tempo tipicamente si riscontrano a 5 cm rispetto ai 30 cm per la maggior influenza delle precipitazioni.

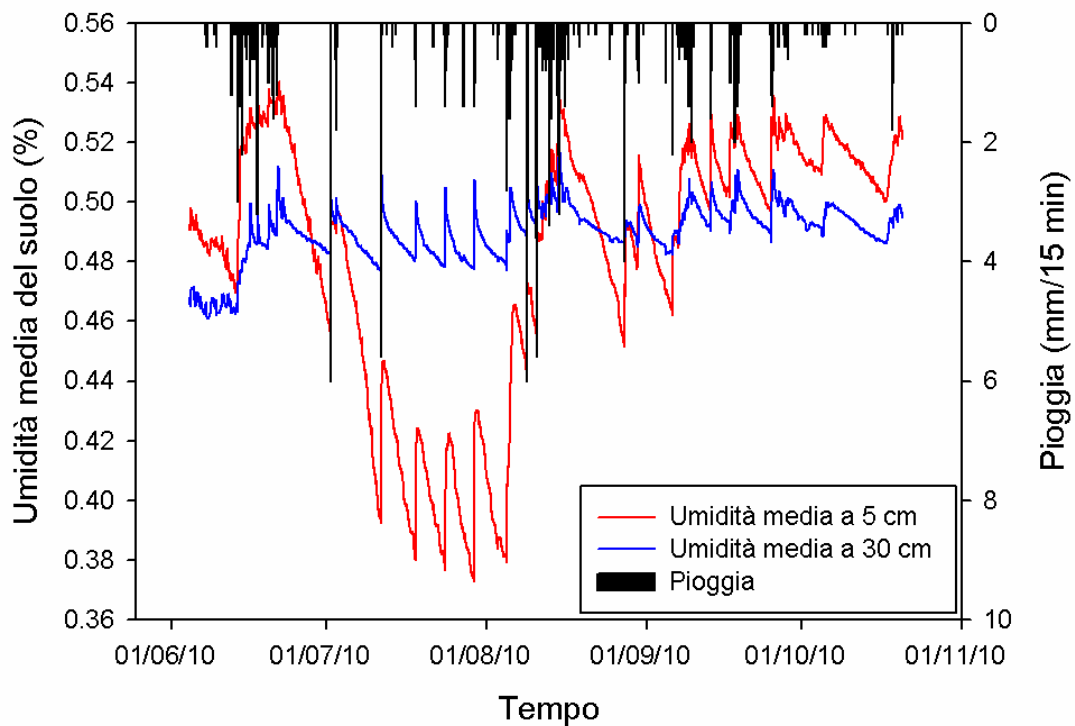


Figura 76. Andamento nel tempo dell'umidità del suolo a 5 cm e 30 cm di profondità mediata nei 3 siti di misura (estate 2010).

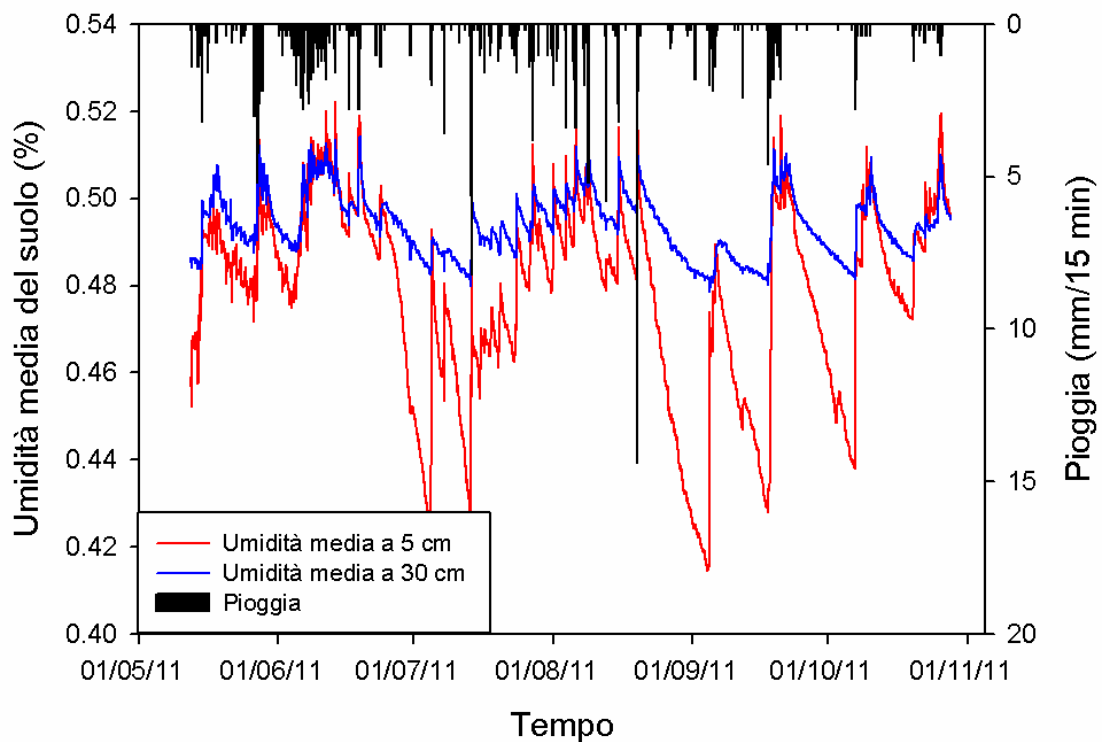


Figura 77. Andamento nel tempo dell'umidità del suolo a 5 cm e 30 cm di profondità mediata nei 3 siti di misura (estate 2011).

La Tab. 22 evidenzia come l'incremento di umidità del suolo (mediata con le profondità di 5 cm e 30 cm per ciascun sito di misura sul versante Emme) in occasione di piogge sia maggiore per condizioni antecedenti secche (contenuto idrico del suolo inferiore al 49.5%) e, a parità di condizioni antecedenti umide (> 49.5%), tale incremento appare maggiore con cumulate di pioggia per singolo evento superiori a 23 mm.

Tale soglia di cumulata è stata identificata graficamente relazionando la cumulata di pioggia di ogni singolo evento con il rispettivo deflusso espresso in millimetri (Fig. 73). Inoltre, l'incremento di umidità durante l'evento di pioggia in genere aumenta passando dall'area riparia a quella di versante del sito Emme per via di un minor contenuto idrico del suolo man mano che ci si allontana dalle aree a minor pendenza prossime al Rio Ponte (vedi anche Fig. 74 e 75).

	Differenza in valore tra picco umidità e AMC di ogni profondità									
	Rip 5 cm	Rip 30 cm	5+30 RIP	Mid 5 cm	Mid 30 cm	5+30 MID	Ups 5 cm	Ups 30 cm	5+30 UPS	
media	1.73	0.18	1.86	0.54	5.71	3.24	1.17	1.20	4.09	<23mm, <49.5%
dev st	1.58	0.13	1.36	0.40	3.93	2.88	1.27	0.80	2.28	
media	0.65	0.15	0.88	0.37	2.18	2.25	0.61	0.63	2.20	<23mm, >49.5%
dev st	0.65	0.11	0.44	0.34	1.41	1.06	1.09	0.35	0.77	
media	2.58	0.31	3.18	1.99	5.63	4.42	4.30	2.86	6.11	>23mm, <49.5%
dev st	1.08	0.03	2.72	2.40	3.95	1.48	4.60	1.24	0.72	
media	1.14	0.41	1.24	1.55	2.93	2.80	2.04	1.96	3.48	>23mm, >49.5%
dev st	1.66	0.25	1.01	0.73	2.03	1.44	1.74	0.93	0.73	

Tabella 22. Differenza tra picco di contenuto idrico del suolo (x 100) e umidità antecedente per i 58 eventi considerati nelle estati 2010 e 2011, suddivisi per cumulata di pioggia e in umidi e secchi in base al valore soglia di AMC desunto dal grafico di Fig. 67.

5.12 Modello concettuale del comportamento idrologico nel bacino del Rio Ponte

Nei bacini alpini con terreni complessi, i processi idrologici risultano dall'interazione di vari fattori, incluse le proprietà topografiche, geologiche, pedologiche e climatiche. L'analisi condotta in questo studio ci aiuta a comprendere meglio i processi dominanti e i meccanismi di generazione del deflusso che controllano la risposta idrologica agli eventi estivi di pioggia nel bacino del Rio Ponte. Nel bacino del Rio Ponte sono stati osservati comportamenti simili a quelli descritti in Sidle et al. (2000), relativi a un modello concettuale geomorfico per un ripido bacino sperimentale di testata (Hitachi Ohta, Giappone):

1. durante condizioni secche (umidità del suolo a 0-30 cm compresa tra 35% e 45%), portata e falda sono basse. Piogge modeste risultano in bassi coefficienti di deflusso (Fig. 64), la generazione del deflusso probabilmente è legata alla risposta delle aree riparie vicino al torrente che sono propense alla saturazione e reattive alle precipitazioni. L'incremento di portata con la precipitazione è pari al 9% della pioggia stessa, ciò suggerisce che il deflusso può essere volumetricamente spiegato mediante il contributo dell'intera area riparia, che rappresenta approssimativamente il 9% dell'area

totale del bacino. Portata e umidità del suolo sono molto sensibili agli impulsi di pioggia mentre la falda è meno reattiva (Fig. 63). La risposta della portata è più veloce rispetto all'umidità del suolo, causando quindi una relazione isteretica oraria tra le due variabili (Fig. 69a).

2. con l'incremento di umidità, la saturazione nell'area riparia probabilmente si espande lateralmente ai piedi dei versanti che sono caratterizzati da pendenze ridotte e suoli superficiali. Non sono disponibili evidenze sperimentali a confermare tale ipotesi, ma tale comportamento può essere assimilabile basandosi sul confronto delle proprietà topografiche e geomorfologiche del bacino del Rio Ponte con quelle del bacino sperimentale Hitachi Ohta (es. elevate pendenze, suoli superficiali, morfologia incisa).

3. con ulteriori incrementi del contenuto idrico del suolo viene superata la soglia di umidità, portando ad un marcato incremento del deflusso (Fig. 65a) e verosimilmente all'innescò del deflusso sottosuperficiale laterale transitorio sui versanti (Fig. 65b) come suggerito anche dal brusco aumento dei coefficienti di deflusso oltre la soglia di umidità del 45% (Fig. 64) e dal maggior incremento di deflusso con l'aumento delle cumulate di pioggia (Fig. 72).

Si stabilisce quindi una connessione tra area riparia e versanti, che diventano idrologicamente attivi. I tempi di risposta cambiano se confrontati alle condizioni secche: l'umidità giunge al picco prima della portata, portando ad una relazione isteretica antioraria (Fig. 69b). Sui versanti non è stato osservato deflusso superficiale da saturazione durante gli eventi, esso quindi è assunto trascurabile rispetto al deflusso del bacino. Se ne ricava che il contributo dei versanti alla portata avviene molto probabilmente sottoforma di deflusso sottosuperficiale.

Le informazioni raccolte in questo studio rappresentano un primo passo per sviluppare un modello concettuale capace di descrivere il comportamento idrologico di questo bacino e per sviluppare ulteriori ricerche nella regione dolomitica. Per esempio, l'assimilazione di misure dell'umidità del suolo sul campo, possibilmente accoppiate con misure da remoto, possono migliorare la concettualizzazione, parametrizzazione e capacità di previsione dei modelli afflussi-deflussi (Brocca et al., 2010) per i bacini alpini di testata.

Inoltre, nei bacini montani con comportamenti simili a quelli del bacino del Rio Ponte, in cui una soglia di umidità controlla la relazione immagazzinamento/deflussi, può essere applicato e verificato il concetto di "variabili di stato competitive" (Duffy, 1996). In tale contesto, la dipendenza inversa competitiva tra l'immagazzinamento di umidità saturo ed insaturo può diventare più importante per gli eventi di pioggia con l'incremento di umidità del suolo e portare così ad una migliore comprensione delle dinamiche afflussi-deflussi in questi bacini.

I fenomeni fortemente non lineari che controllano la risposta del bacino del Rio Ponte rappresentano una sfida per i modelli idrologici basati su assunzioni lineari. Inoltre, il cambio di direzione nelle isteresi a seconda delle condizioni antecedenti di umidità, che riflette i complessi processi idrologici generati in differenti condizioni del bacino, sembra essere in disaccordo con l'ipotesi che vede il bacino come un sistema dinamico semplice (Kirchner, 2009).

Capitolo 6: Caratterizzazione della risposta idrologica del bacino Rio Ponte mediante traccianti isotopici e conducibilità elettrica

I processi di generazione di deflusso in bacini alpini presentano ancora degli aspetti di difficile comprensione. L'elevata variabilità fisiografica tra bacini e l'interazione dei fattori topografici, climatologici, geologici, pedologici e vegetazionali rendono complessa la concettualizzazione e la modellizzazione del funzionamento idrologico del bacino. Inoltre, in ambienti a quote elevate, ai fini di una migliore descrizione dei principali meccanismi di produzione di deflusso, risulta essenziale l'analisi della risposta del bacino sia ad eventi di precipitazione sia a episodi di fusione nivale.

In questo contesto, l'utilizzo integrato di traccianti isotopici e conducibilità elettrica si rivela di notevole interesse. Da una parte, infatti, la caratteristica conservativa degli isotopi stabili dell'acqua permette di definire l'origine spaziale dei deflussi, dall'altra la dipendenza del contenuto ionico dall'interazione delle acque col substrato litologico consente di analizzare le vie preferenziali di deflusso (Kendall et al., 2001). L'associazione dell'uso di traccianti con misure di precipitazione, portata e umidità del suolo consente così di indagare più in dettaglio le variazioni temporali e spaziali della circolazione delle acque, le zone principalmente deputate all'immagazzinamento o al rilascio di acqua e, più in generale, di valutare la risposta idrologica del sistema (Lee et al., 2007; Tetzlaff & Soulsby, 2008).

Quest'ultima parte della tesi si focalizza su tre questioni fondamentali: i) Qual è l'origine spaziale delle acque costituenti l'idrogramma di piena generato da eventi di fusione nivale e di pioggia? ii) Qual è il ruolo svolto dalle condizioni antecedenti di umidità del suolo e dalla topografia del bacino sulla generazione di deflusso? iii) Quali dinamiche temporali sussistono tra la risposta idrologica superficiale e sottosuperficiale del bacino?

Nel periodo Aprile 2010 – Ottobre 2011 sono state campionate quattro piene derivate da fusione nivale e nove piene derivate da eventi di precipitazione liquida (Tab. 23). Questi eventi sono stati analizzati mediante dati idrometrici, isotopici e di conducibilità allo scopo di comprendere le dinamiche spaziali e temporali dei vari tipi di acque interagenti nel bacino.

Numero evento	Data evento	Precipitazione totale (mm)	Portata al picco (ls⁻¹)	Coefficiente di deflusso (-)
<i>1</i>	<i>28 Aprile 2010</i>	-	<i>49.0</i>	-
<i>2</i>	<i>29 Aprile 2010</i>	-	<i>47.2</i>	-
3	5-6 Agosto 2010	25.2	14.1	0.09
4	12-13 Agosto 2010	10.4	29.9	0.18
5	13-14 Agosto 2010	13.2	34.6	0.35
6	14-15 Agosto 2010	48.8	83.6	0.52
7	8-9 Settembre 2010	6.8	20.4	0.09
8	24-25 Settembre 2010	28.0	37.7	0.21
<i>9</i>	<i>24 Marzo 2011</i>	-	<i>14.7</i>	-
<i>10</i>	<i>12 Aprile 2011</i>	-	<i>19.8</i>	-
11	14-15 maggio 2011	11.6	15.7	0.05
12	8 agosto 2011	12.4	32.6	0.20
13	25-26 ottobre 2011	28.4	40.1	0.33

Tabella 23. Caratteristiche degli eventi di pioggia e di fusione nivale (in grassetto) analizzati. I dati di contenuto idrico del suolo sono disponibili solo per gli eventi di pioggia.

Nelle Figure da 78 a 83 sono mostrate le serie temporali dei vari parametri idrologici del bacino Rio Ponte relativi al periodo ottobre 2009 – ottobre 2011 e gli eventi di fusione nivale (frecche verdi) e di pioggia (frecche rosse) campionati per le successive analisi isotopiche e di conducibilità. L'altezza del manto nevoso deriva dalla media dei dati di due stazioni nivometriche dell'ARPAV poste nel bellunese, Monte Ornella (2250 metri) e Cima Pradazzo (2200 metri).

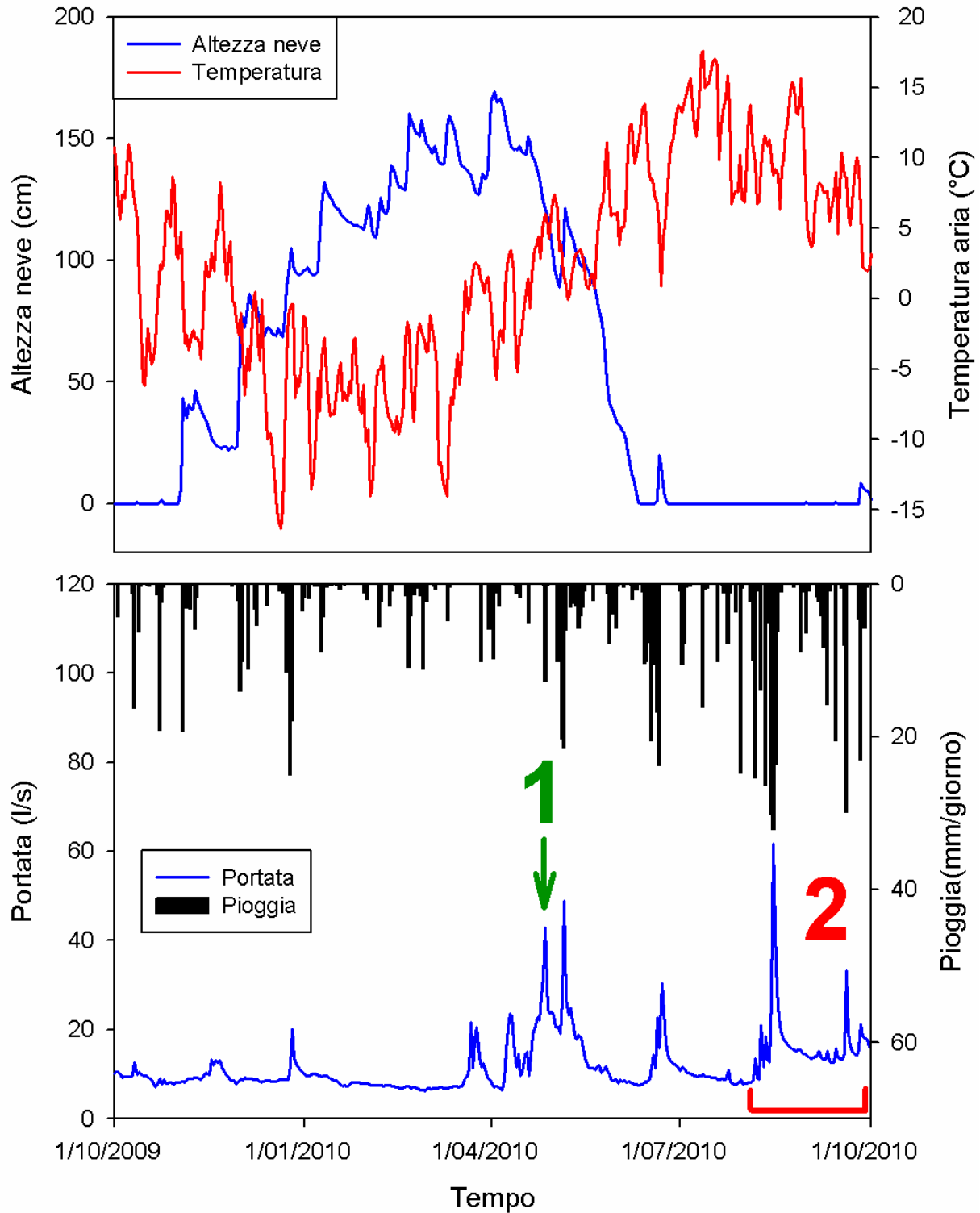


Figura 78. Individuazione degli eventi di fusione nivale (1) e di pioggia (2) monitorati nel biennio 2009-2010.

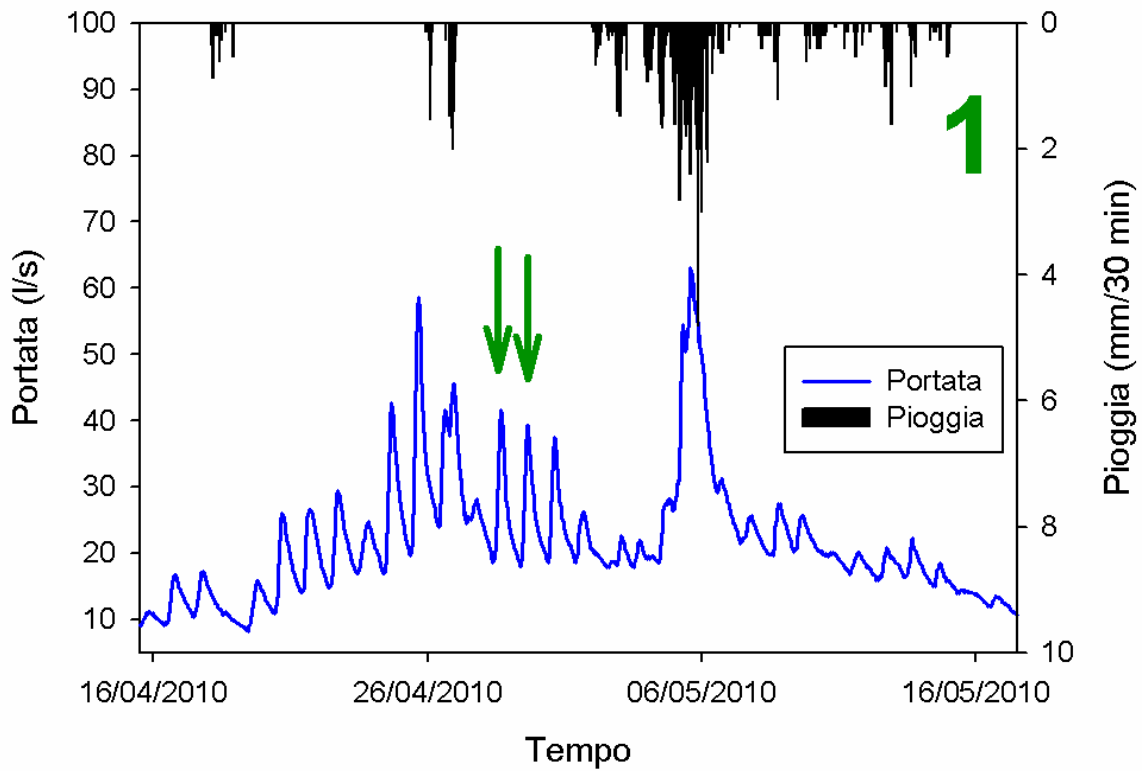


Figura 79. Individuazione degli eventi di fusione nivale monitorati nella primavera del 2010.

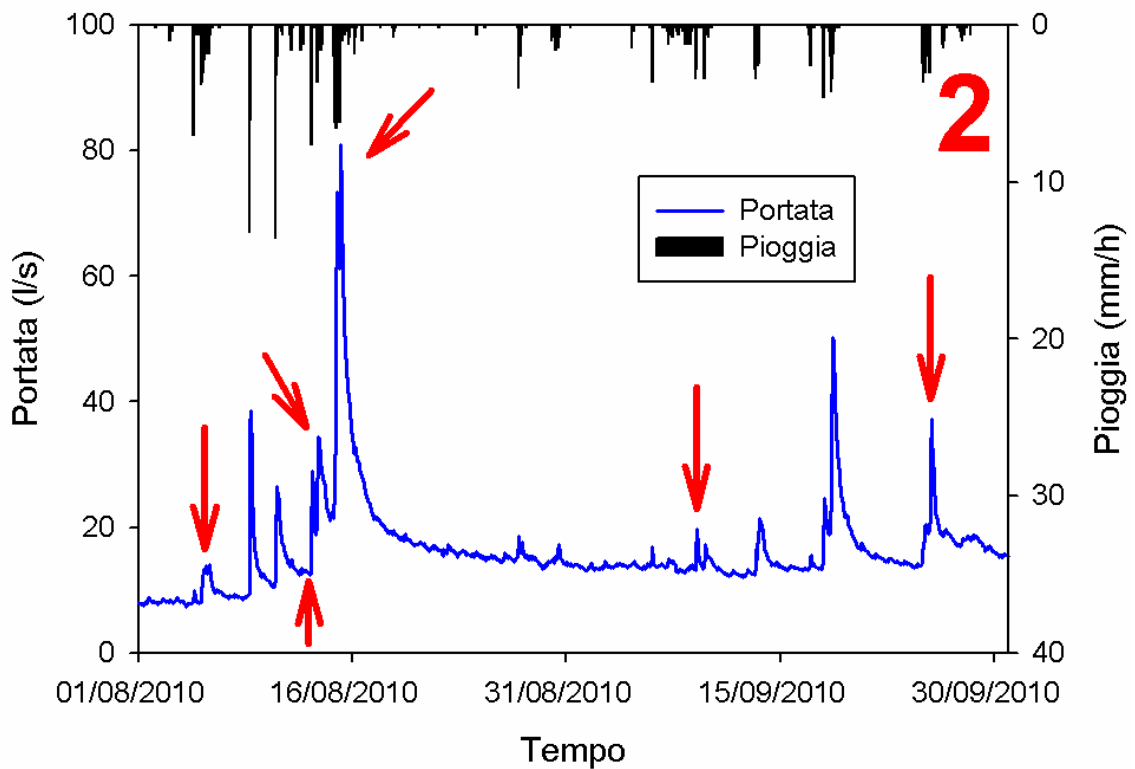


Figura 80. Individuazione degli eventi di pioggia monitorati nell'estate del 2010.

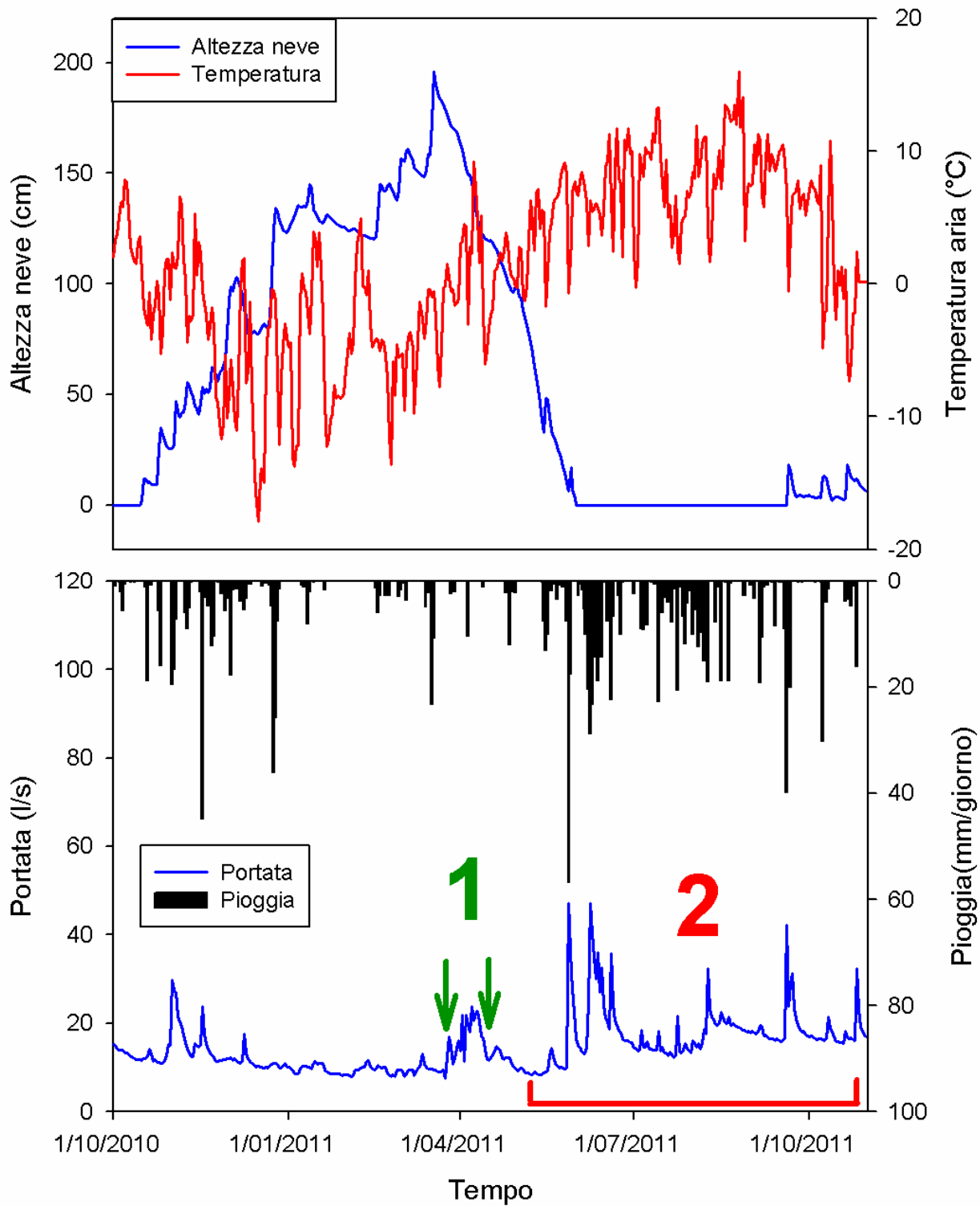


Figura 81. Individuazione degli eventi di fusione nivale (1) e di pioggia (2) monitorati nel biennio 2010-2011.

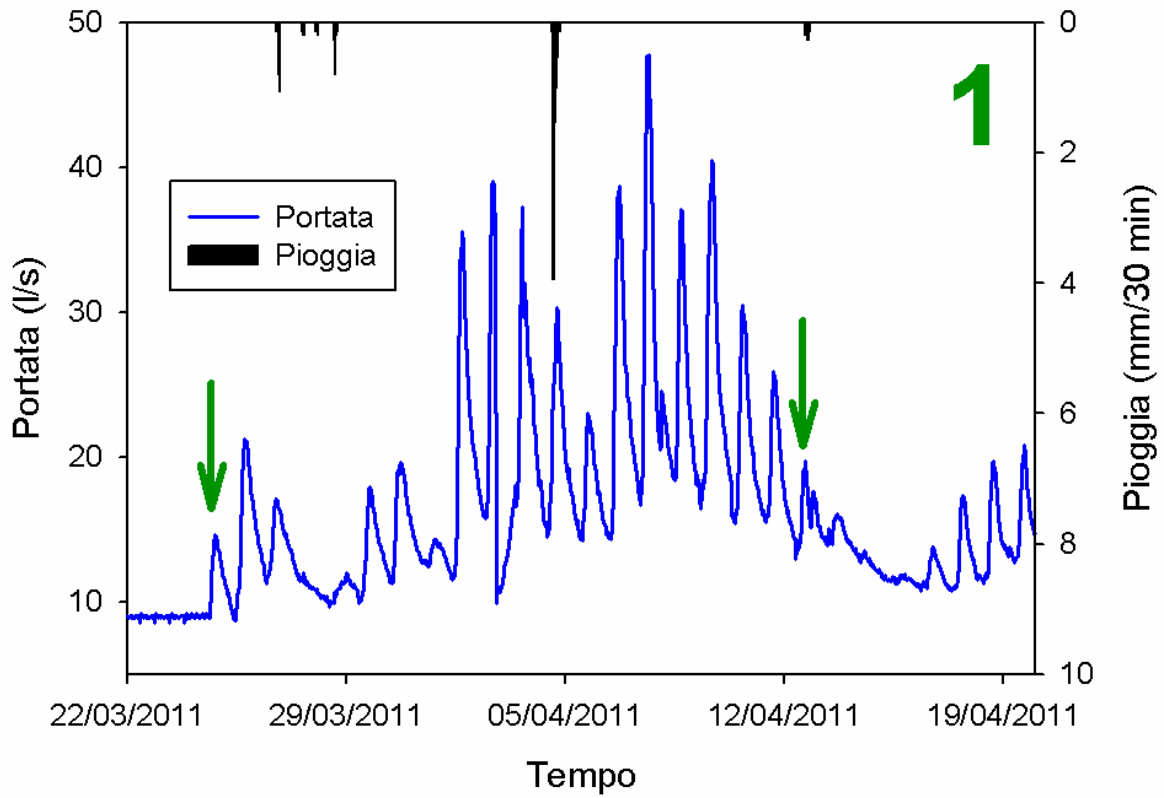


Figura 82. Individuazione degli eventi di fusione nivale monitorati nella primavera del 2011.

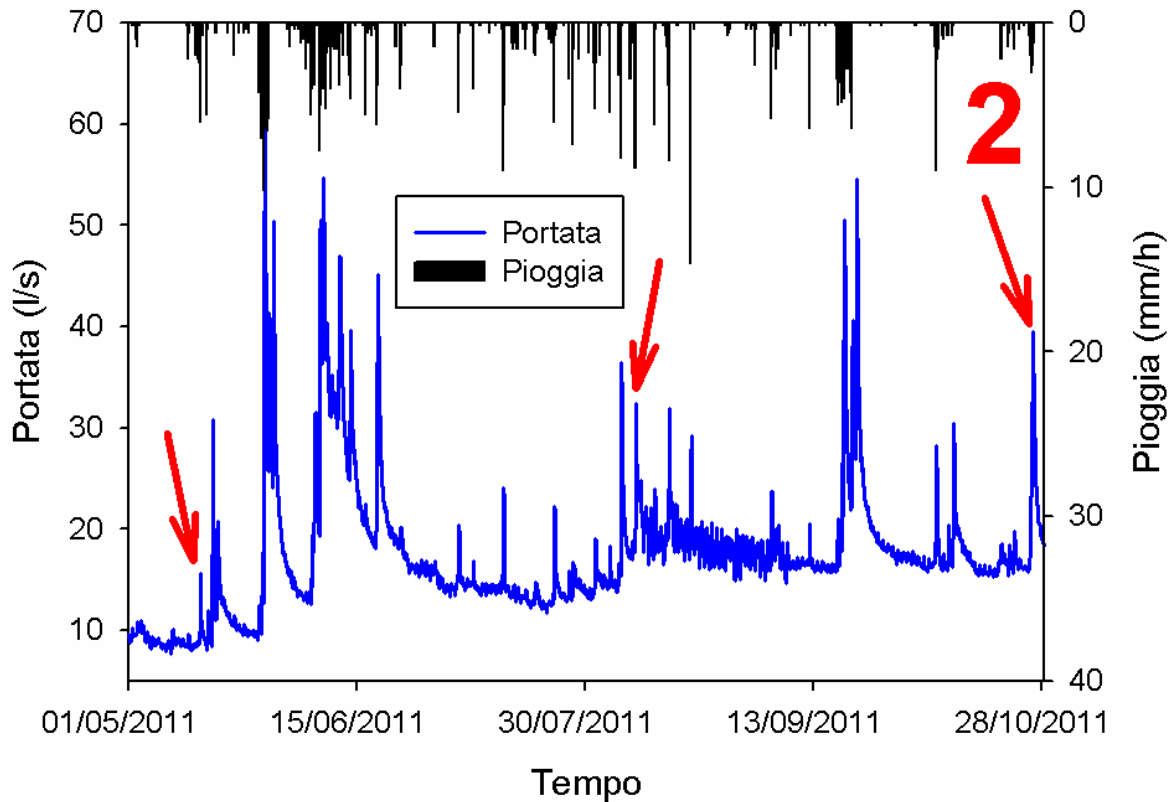


Figura 83. Individuazione degli eventi di pioggia monitorati nell'estate del 2011.

Nella Fig. 84 sono stati posti in relazione i coefficienti di deflusso degli eventi di pioggia campionati, calcolati mediante separazione dell'idrogramma tramite isotopi con quelli ottenuti mediante il metodo grafico.

Il coefficiente di deflusso ottenuto con la separazione dell'idrogramma tramite isotopo dell'ossigeno è decisamente più correlato al coefficiente di deflusso ottenuto da metodo grafico rispetto all'idrogeno.

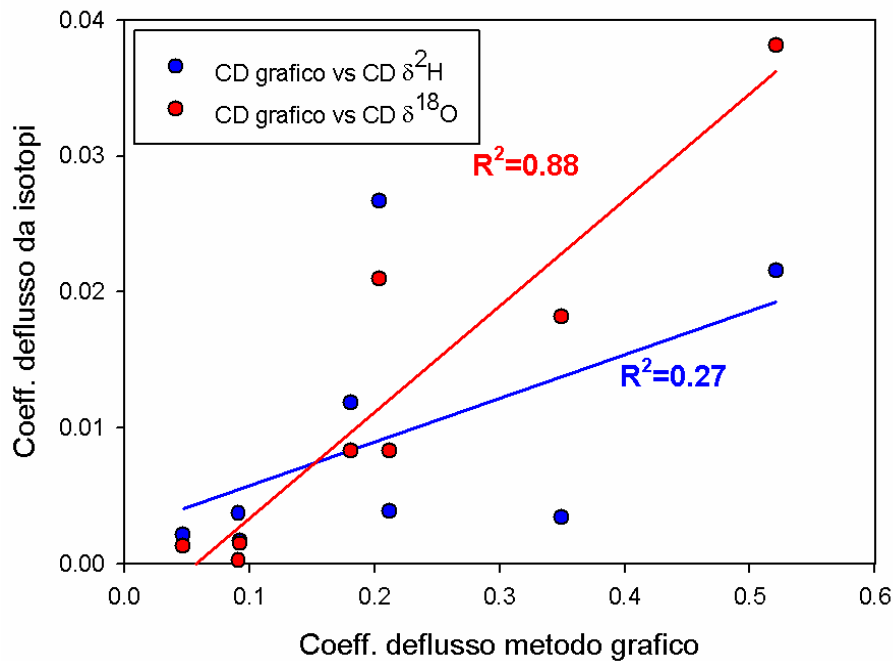


Figura 84. Relazione tra coefficiente di deflusso calcolato con metodo grafico e quello calcolato attraverso separazione dell'idrogramma mediante tracciante isotopico di idrogeno e ossigeno.

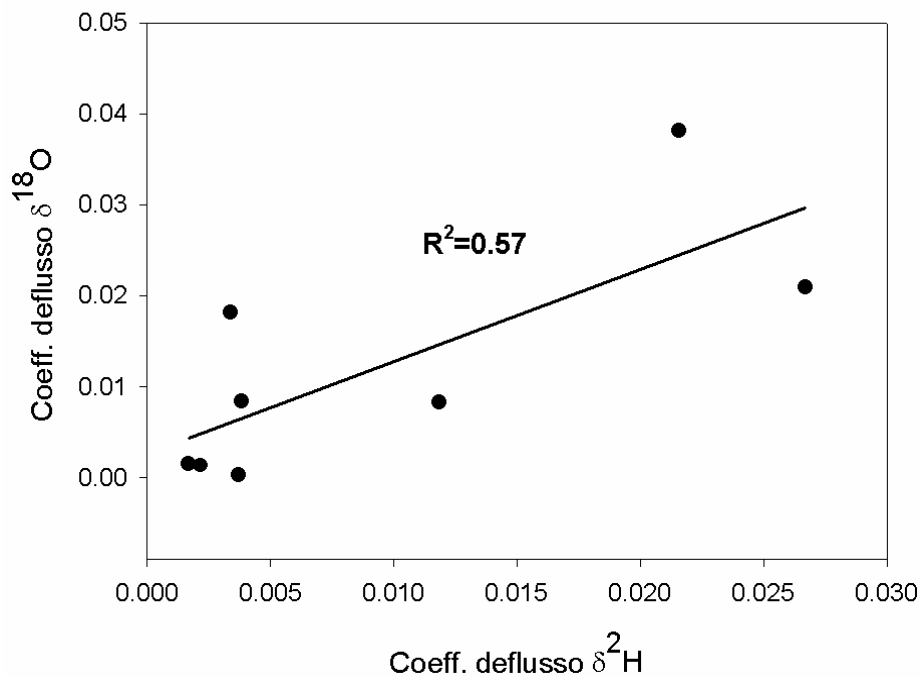


Figura 85. Relazione tra coefficiente di deflusso calcolato con separazione dell'idrogramma mediante tracciante isotopico di idrogeno e ossigeno.

In Fig. 84 si nota come il coefficiente di deflusso determinato tramite isotopi è decisamente più basso da quello determinato con metodo grafico, ciò è coerente con le elevati percentuali di acqua vecchia calcolate mediante separazione degli idrogrammi di pioggia. Tuttavia, la relazione tra AMC (umidità del suolo prima della pioggia) e coefficiente di deflusso calcolato con l'isotopo dell'ossigeno è più simile a quella del metodo grafico, anche se l'isotopo dell'idrogeno definisce meglio tale soglia (Fig. 86).

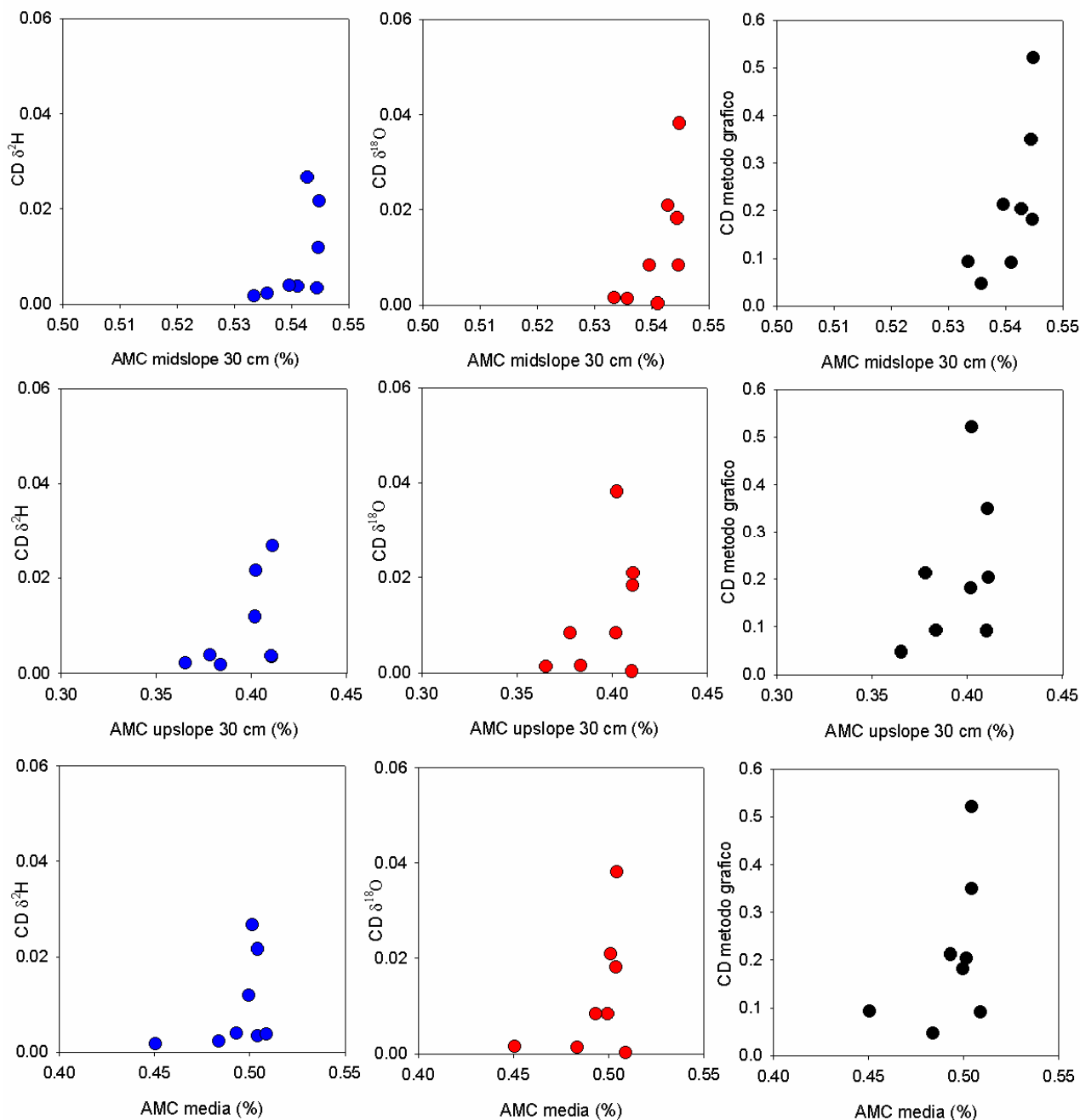


Figura 86. Relazione tra coefficiente di deflusso calcolato con separazione dell'idrogramma mediante metodo grafico, tracciante isotopico di idrogeno e ossigeno con AMC (umidità antecedente del suolo) in midslope, upslope e media totale di ripario, midslope, upslope.

NB: in tutte le relazioni che contemplano il coefficiente di deflusso è stato escluso l'ultimo evento campionato (25-26 ottobre 2011) a causa di coefficiente di deflusso molto elevato, dovuto quasi certamente a rapida fusione nivale di una precedente nevicata per via di intense correnti sciroccali.

6.1 Relazione tra isotopi dell'acqua e conducibilità elettrica

La correlazione di tutti i dati disponibili del 2010-2011 per le acque del Rio Ponte di conducibilità elettrica e degli isotopi di idrogeno e ossigeno (sia per eventi di pioggia che di fusione nivale) mostra una scarsa correlazione tra i due traccianti (Fig. 87) che quindi sembrano avere il potenziale per rivelare differenti processi, considerata in particolare la natura non conservativa della conducibilità elettrica (atta a studiare i percorsi seguiti dall'acqua) e conservativa degli isotopi (più adatta a definire l'origine delle acque).

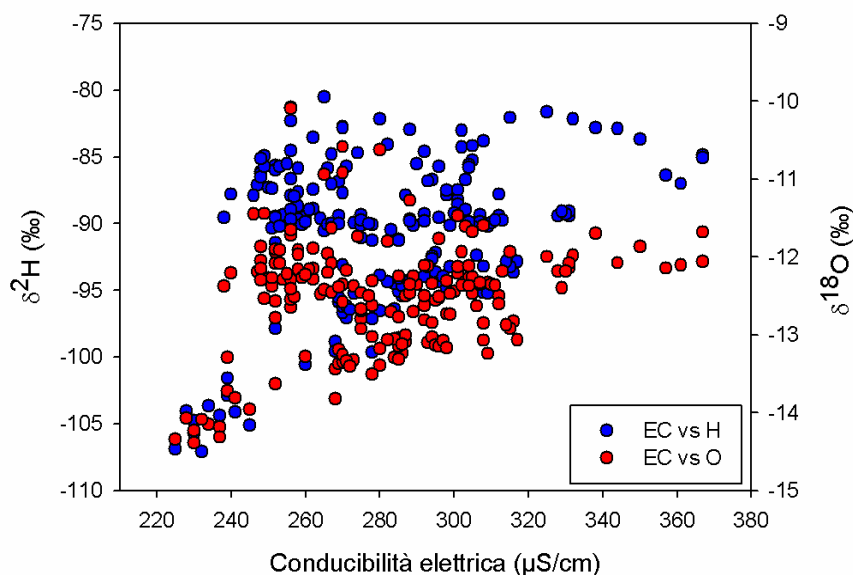


Figura 87. Relazione tra conducibilità elettrica e gli isotopi dell'acqua (ossigeno e idrogeno) per i campioni d'acqua del Rio Ponte raccolti nel biennio 2010-2011.

6.2 Analisi isotopica e di conducibilità elettrica degli eventi di fusione nivale

Durante il ramo di concentrazione dell'idrogramma di tutte le piene di fusione nivale considerate, la composizione isotopica e di conducibilità elettrica del torrente riflette quella dell'acqua di evento, isotopicamente leggera per l'acqua di fusione nivale e a bassa conducibilità. Nel corso della recessione il torrente torna verso la composizione isotopica e di conducibilità elettrica precedente, rivelando il maggiore contributo di acqua pre-evento.

Più in dettaglio, si nota che a stagione avanzata (28 aprile 2010, 29 aprile 2010, 12 aprile 2011) il picco di portata corrisponde al minimo valore di conducibilità elettrica (dovuta alla massima diluizione dei soluti ionici) e al minimo valore isotopico (Fig. 89, 91, 95). Questa concordanza temporale conduce ad una relazione lineare tra portata e concentrazione dei due traccianti (isotopi e conducibilità elettrica, Fig. 90, 92, 96).

Al contrario, durante l'evento di fusione nivale ad inizio primavera (24 marzo 2011) sussiste un ritardo temporale tra picchi di portata e la conducibilità elettrica (Fig. 93): questo scostamento comporta una relazione ad isteresi (Fig. 94). Tale diverso comportamento è probabilmente da attribuirsi alle differenti condizioni di umidità del bacino. Durante l'avanzata stagione di fusione nivale il suolo nella maggior parte del bacino si trova in condizioni di elevata umidità: questo comporta l'attivazione di vie preferenziali di deflusso ipodermico e instaura una sorta di "continuum" idrologico tra deflussi superficiali e sottosuperficiali (Fig. 88) che favorisce una rapida dislocazione di acqua pre-evento al ruscello (vedi anche Fig. 70 e 71). Viceversa, all'inizio del periodo di fusione nivale i flussi sottosuperficiali che scorrono in un suolo lontano dalla saturazione determinano un contributo più marcatamente ritardato di acqua pre-evento (Kobayashi et al., 1999).



Figura 88. Deflusso superficiale da saturazione durante la fusione nivale del 29 aprile 2010 nella parte inferiore del bacino del Rio Ponte.

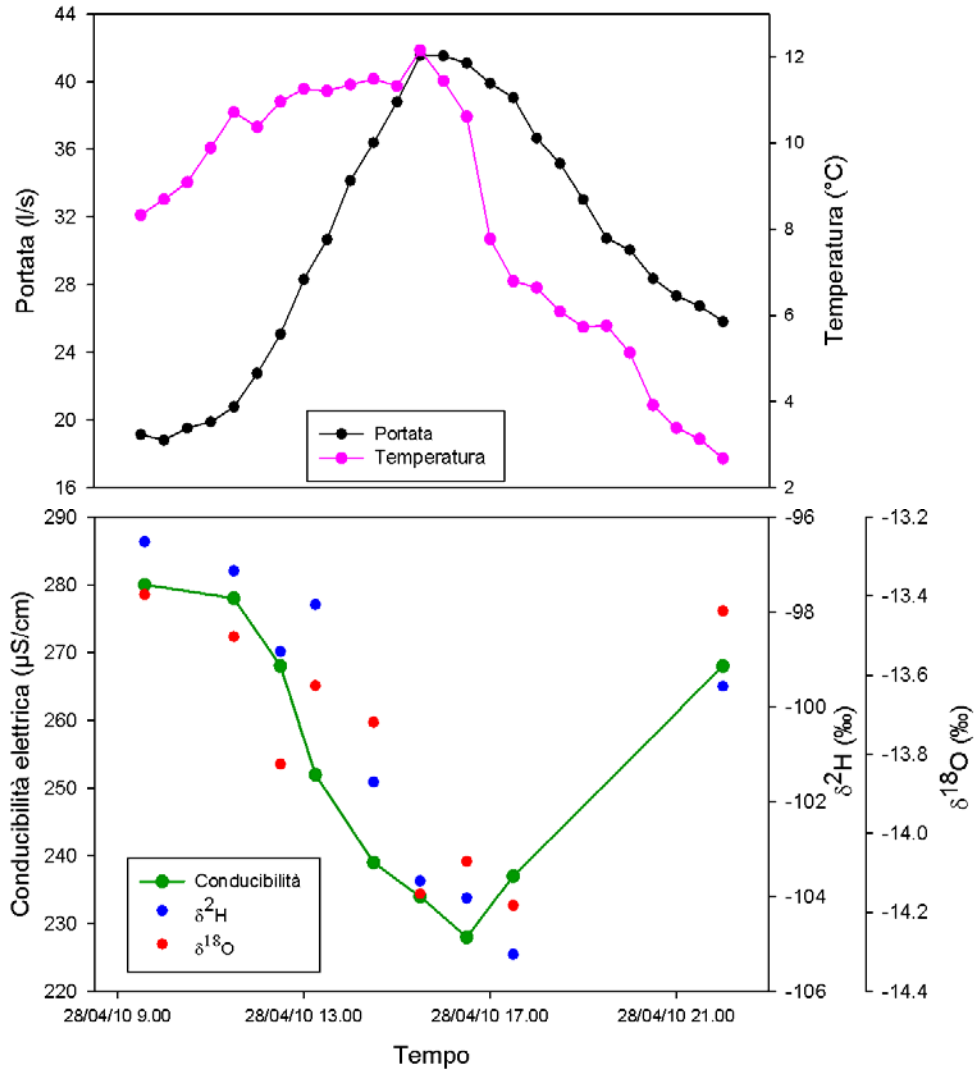


Figura 89. Variazione isotopica di idrogeno, ossigeno e conducibilità elettrica nel Rio Ponte durante l'evento di fusione nivale del 28 aprile 2010.

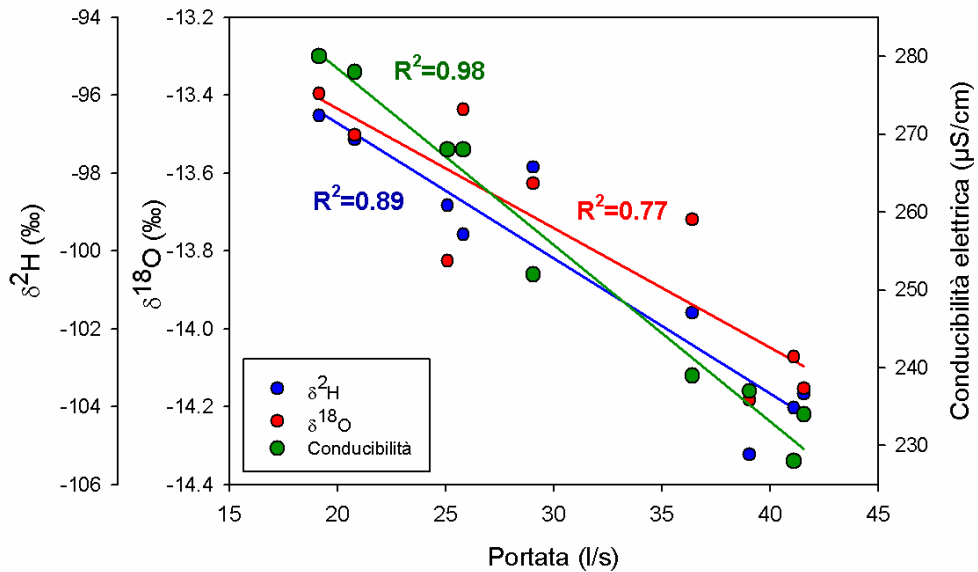


Figura 90. Relazione lineare tra la portata del Rio Ponte ed i tre traccianti utilizzati (idrogeno, ossigeno, conducibilità) per l'evento di fusione nivale del 28 aprile 2010.

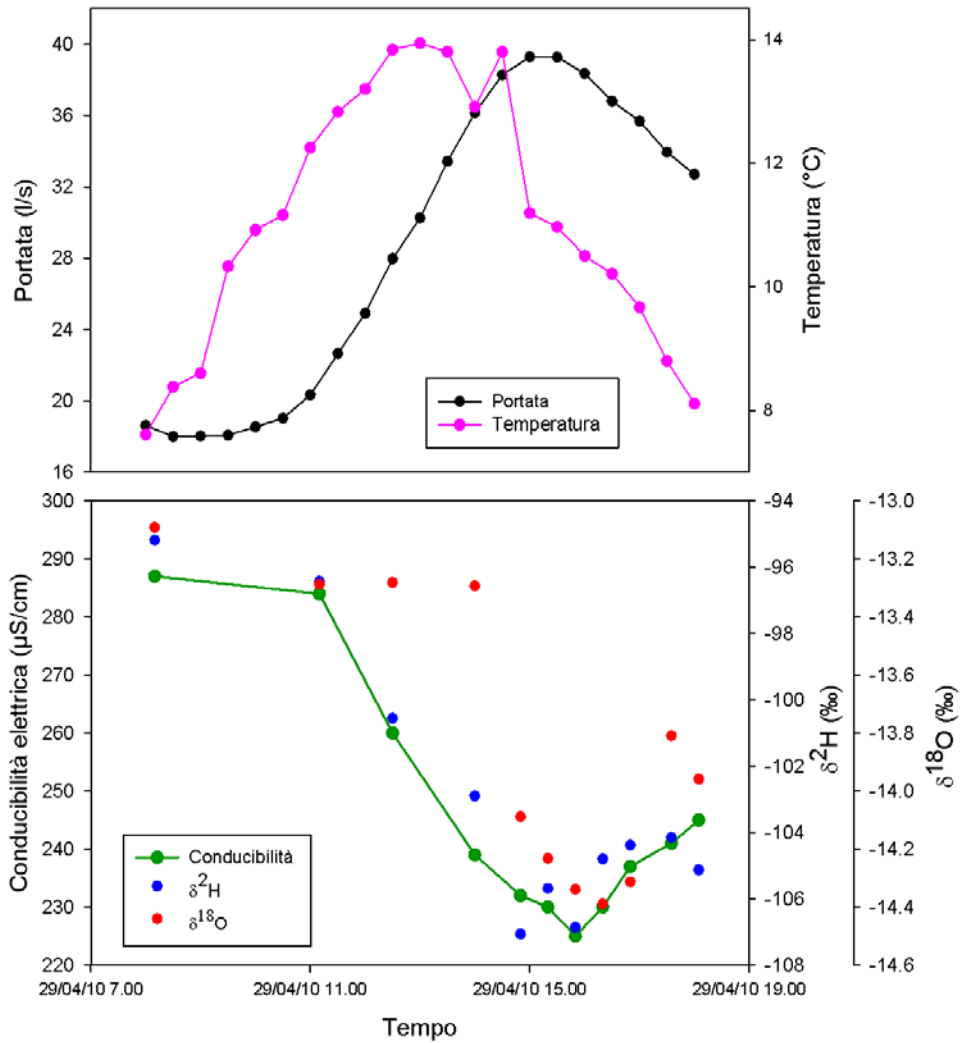


Figura 91. Variazione isotopica di idrogeno, ossigeno e conducibilità elettrica nel Rio Ponte durante l'evento di fusione nivale del 29 aprile 2010.

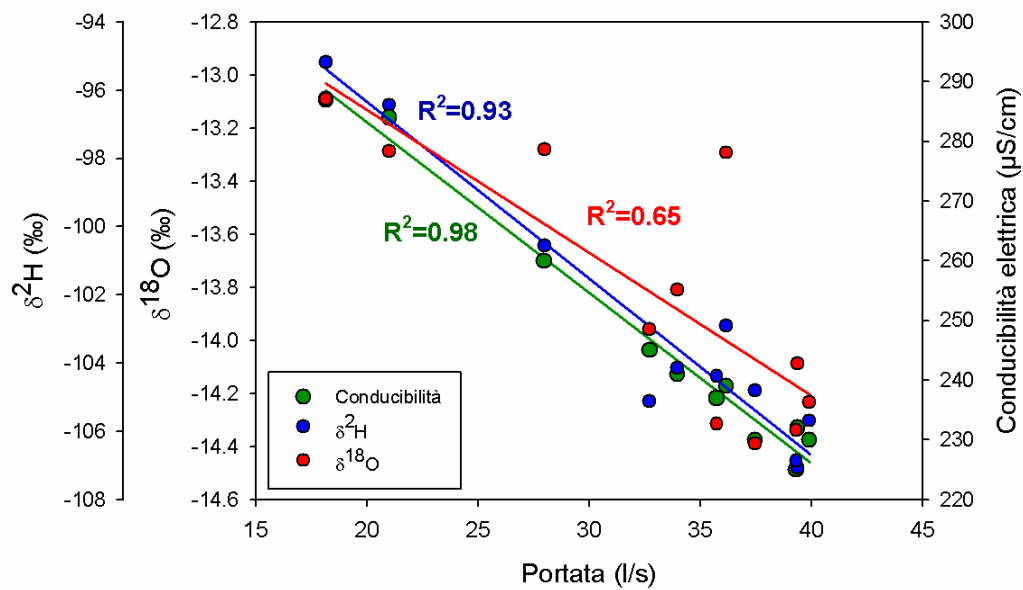


Figura 92. Relazione lineare tra la portata del Rio Ponte ed i tre traccianti utilizzati (idrogeno, ossigeno, conducibilità) per l'evento di fusione nivale del 29 aprile 2010.

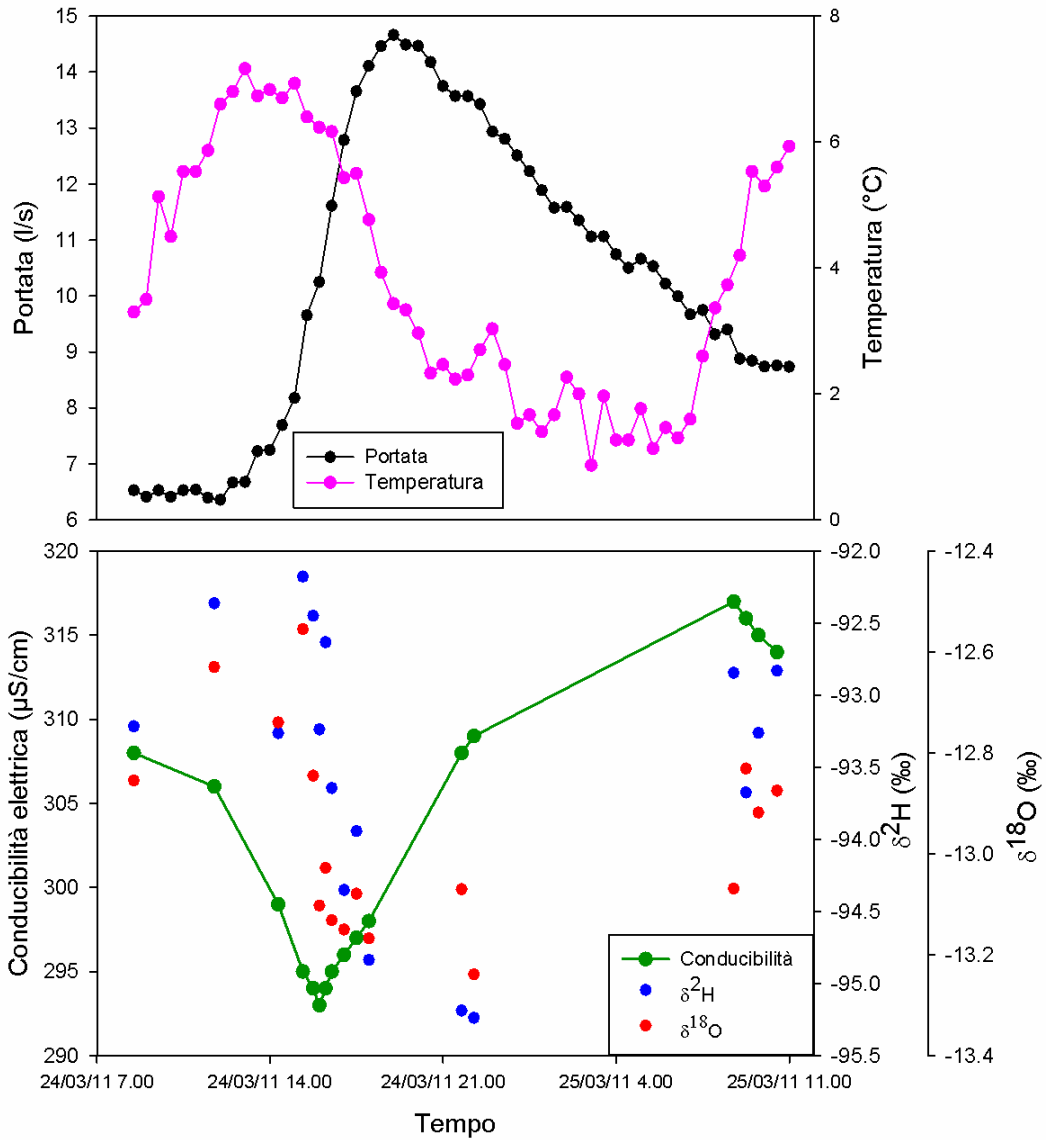


Figura 93. Variazione isotopica di idrogeno, ossigeno e conducibilità elettrica nel Rio Ponte durante l'evento di fusione nivale del 24 marzo 2011.

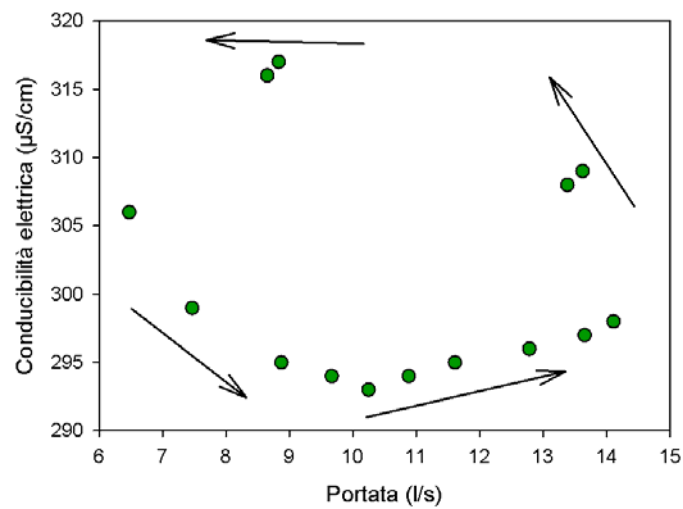


Figura 94. Relazione ad isteresi tra la portata del Rio Ponte e la conducibilità elettrica per l'evento di fusione nivale del 24 marzo 2011.

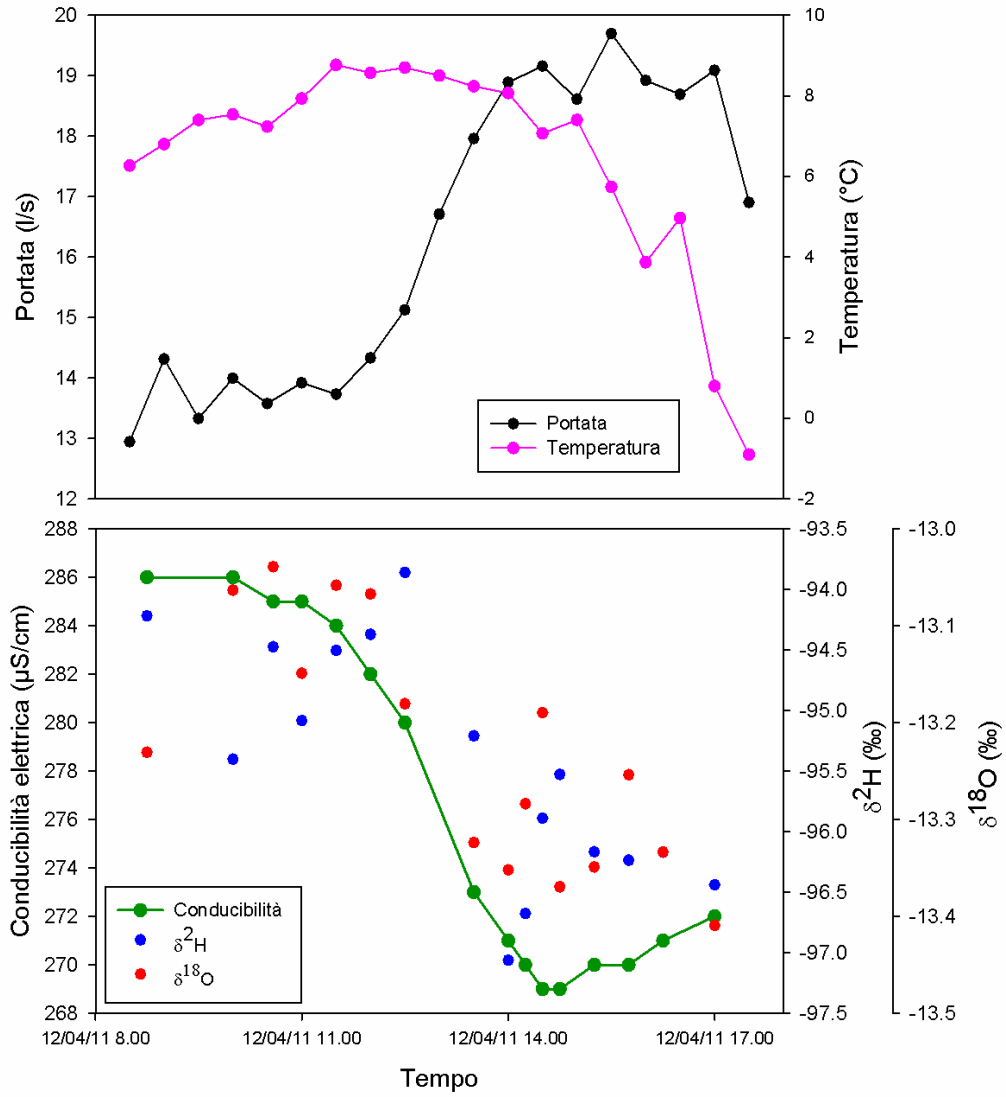


Figura 95. Variazione isotopica di idrogeno, ossigeno e conducibilità elettrica nel Rio Ponte durante l'evento di fusione nivale del 12 aprile 2011.

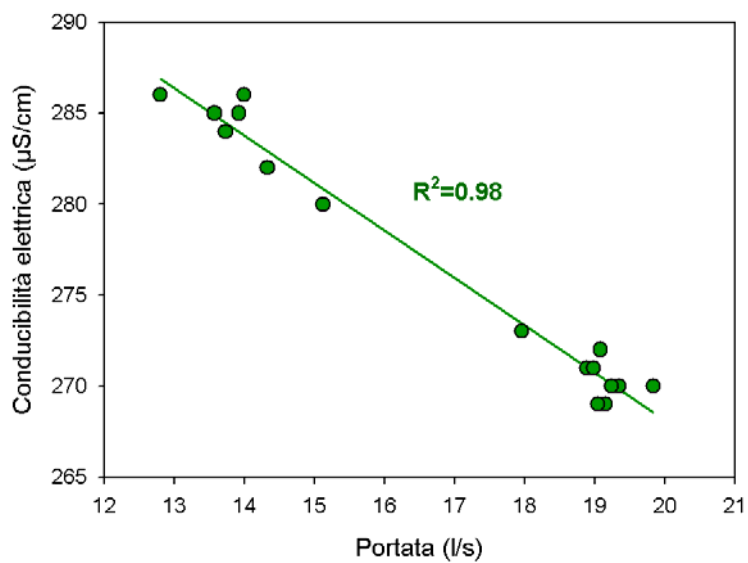


Figura 96. Relazione lineare tra la portata del Rio Ponte e la conducibilità elettrica per l'evento di fusione nivale del 12 aprile 2011.

6.3 Separazione dell'idrogramma di fusione nivale in due componenti

Il contributo relativo di acqua pre-evento e di acqua di evento è stato quantificato applicando al deuterio e all'ossigeno il modello di separazione dell'idrogramma in due componenti (Sklash & Farvolden, 1979). La composizione isotopica del torrente prima dell'episodio di fusione nivale è stata utilizzata come valore integrato della composizione isotopica di acqua pre-evento (Ladouche et al., 2001; Renshaw et al., 2003). I risultati, in accordo con precedenti studi riportati in letteratura (Laudon et al., 2007 e citazioni ivi presenti), evidenziano come il maggiore contributo al deflusso totale derivi da acqua pre-evento (Tab. 24 e Fig. 97).

La frazione di acqua pre-evento varia tra il 69% e il 90% con il deuterio e tra il 73 e il 91% con l'ossigeno rispetto al deflusso totale per piene dovute a fusione nivale. La maggior quantità di acqua vecchia per i due eventi del 2011 deriva dal fatto che sono stati campionati eventi di fusione di modesta entità (Fig. 82), a differenza di quelli più intensi monitorati nel 2010 (Fig. 79).

	Data evento	Idrogeno	Ossigeno
		Acqua pre-evento (%)	Acqua pre-evento (%)
evento 1	28/04/2010	79.2	81.9
evento 2	29/04/2010	69.5	73.2
evento 9	24/03/2011	90.2	75.8
evento 10	12/04/2011	87.2	91.2
	media	81.5	80.5

Tabella 24. Contributo di acqua pre-evento espresso in % sul deflusso totale per i 4 eventi di fusione nivale.

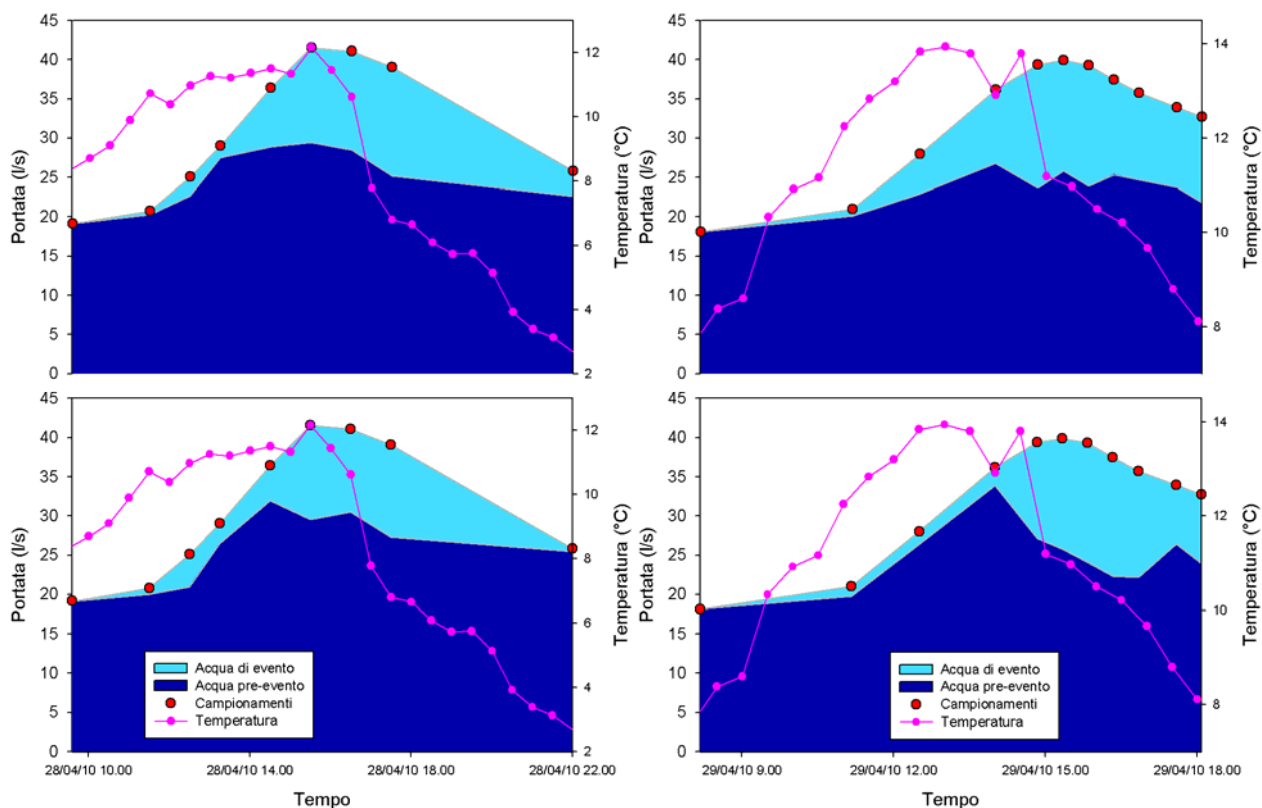


Figura 97a. Separazione degli idrogrammi di fusione nivale in acqua vecchia e in acqua nuova tramite i due isotopi di idrogeno (sopra) e ossigeno (sotto) usando come valore pre-evento il torrente stesso.

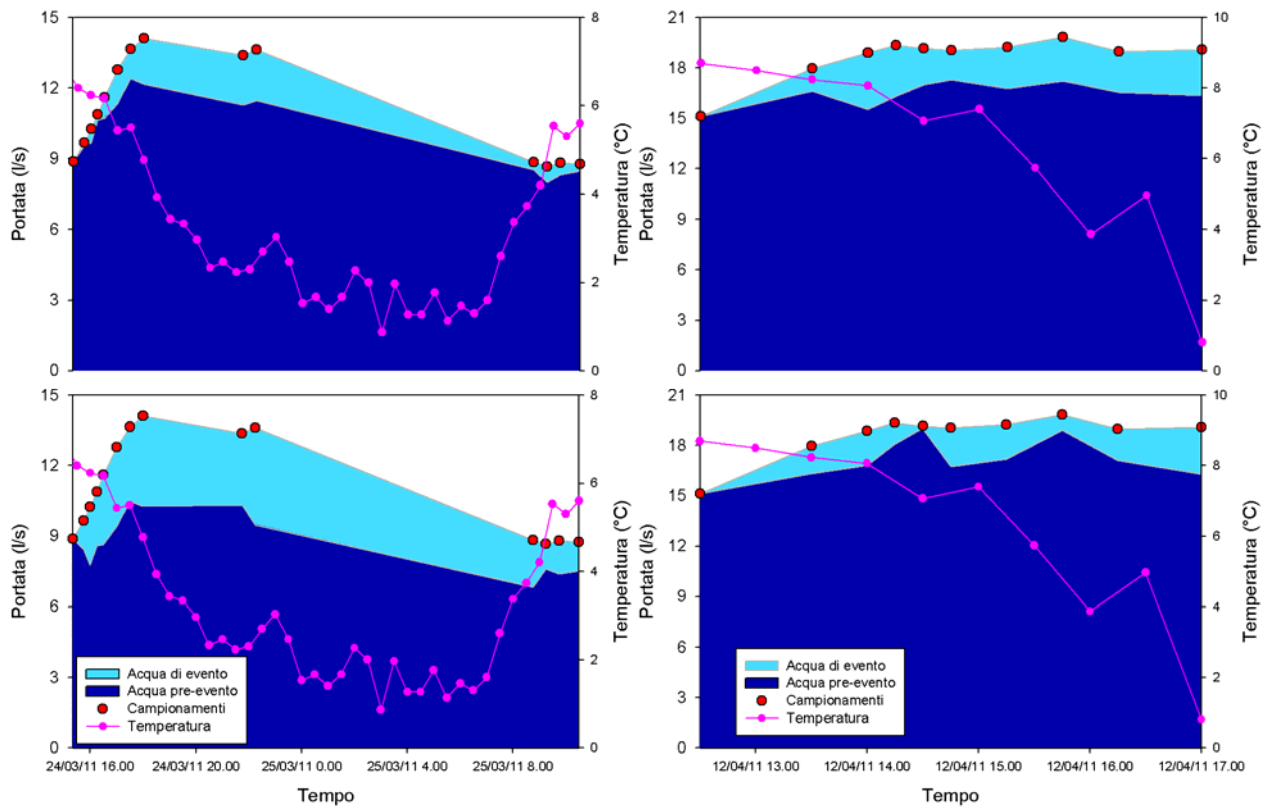


Figura 97b. Separazione degli idrogrammi di fusione nivale in acqua vecchia e in acqua nuova tramite i due isotopi di idrogeno (sopra) e ossigeno (sotto) usando come valore pre-evento il torrente stesso.

6.4 Analisi isotopica e di conducibilità elettrica degli eventi di pioggia

Per le analisi integrate degli eventi meteorici tramite traccianti e dati idrometrici, allo scopo di garantire l'uniformità nei dati, il livello medio della falda durante i 9 eventi di pioggia è stato monitorato sempre dagli stessi sei piezometri, installati sia in area riparia sia in area di versante di Piramide ed Emme.

Durante il ramo di concentrazione dell'idrogramma di tutte le piene di pioggia considerate, la composizione isotopica e la conducibilità elettrica del torrente riflette quella dell'acqua di evento, dipendente dalle condizioni ambientali per l'acqua di pioggia ma sempre a bassa conducibilità elettrica. Nel corso della recessione il torrente torna verso la composizione isotopica e di conducibilità elettrica precedente, rivelando il maggiore contributo di acqua pre-evento.

L'influenza dell'acqua nuova sul torrente è molto marcata nell'evento del 5 agosto 2010 (Fig. 98) in cui il campionamento sequenziale della pioggia ha permesso di evidenziare un marcato impoverimento in isotopi pesanti (vedi anche Tab. 3), probabilmente a causa di un consistente raffreddamento in quota che ha abbassato la temperatura di condensazione della pioggia nella nube.

Nel corso dello stesso evento si nota anche un anticipo del picco isotopico rispetto al picco di portata (Fig. 98), dovuto quasi certamente all'intensità di precipitazione e alle cumulate non trascurabili nonché al ruolo svolto dall'area riparia che, durante condizioni secche (AMC media pari al 45.1%), costituisce la principale generatrice di deflusso trasferendo velocemente l'acqua di evento al torrente (isteresi oraria tra portata e traccianti isotopici di deuterio e ossigeno, Fig. 99).

L'area riparia sembra abbia avuto un ruolo molto importante anche per l'evento del 14-15 maggio 2011, caratterizzato anche questo da una AMC media relativamente bassa (Tab. 25): la conducibilità è diminuita specularmente all'aumento della portata portando così ad una relazione lineare tra queste due variabili. Inoltre, la falda molto bassa in pre-evento è intervenuta in maniera comunque modesta quando il deflusso di piena era già in avanzata recessione (Fig. 111 e 112): ciò spiega l'assenza della classica relazione isteretica tra portata e conducibilità riscontrata negli altri eventi di pioggia.

Si noti pure che il valore pre-evento e post-evento di conducibilità del torrente per il 14-15 maggio 2011 sono pressoché identici (Fig. 111), mentre se fosse intervenuta la falda la conducibilità nella fase di recessione dell'idrogramma sarebbe stata più alta, come in effetti è avvenuto in tutti gli altri eventi di pioggia monitorati.

Infine, nell'evento dell'8-9 settembre 2010, alquanto modesto, il picco del deuterio ritarda rispetto a quello della portata portando così ad una classica relazione isteretica antioraria tra portata e traccianti (Fig. 107 e 108).

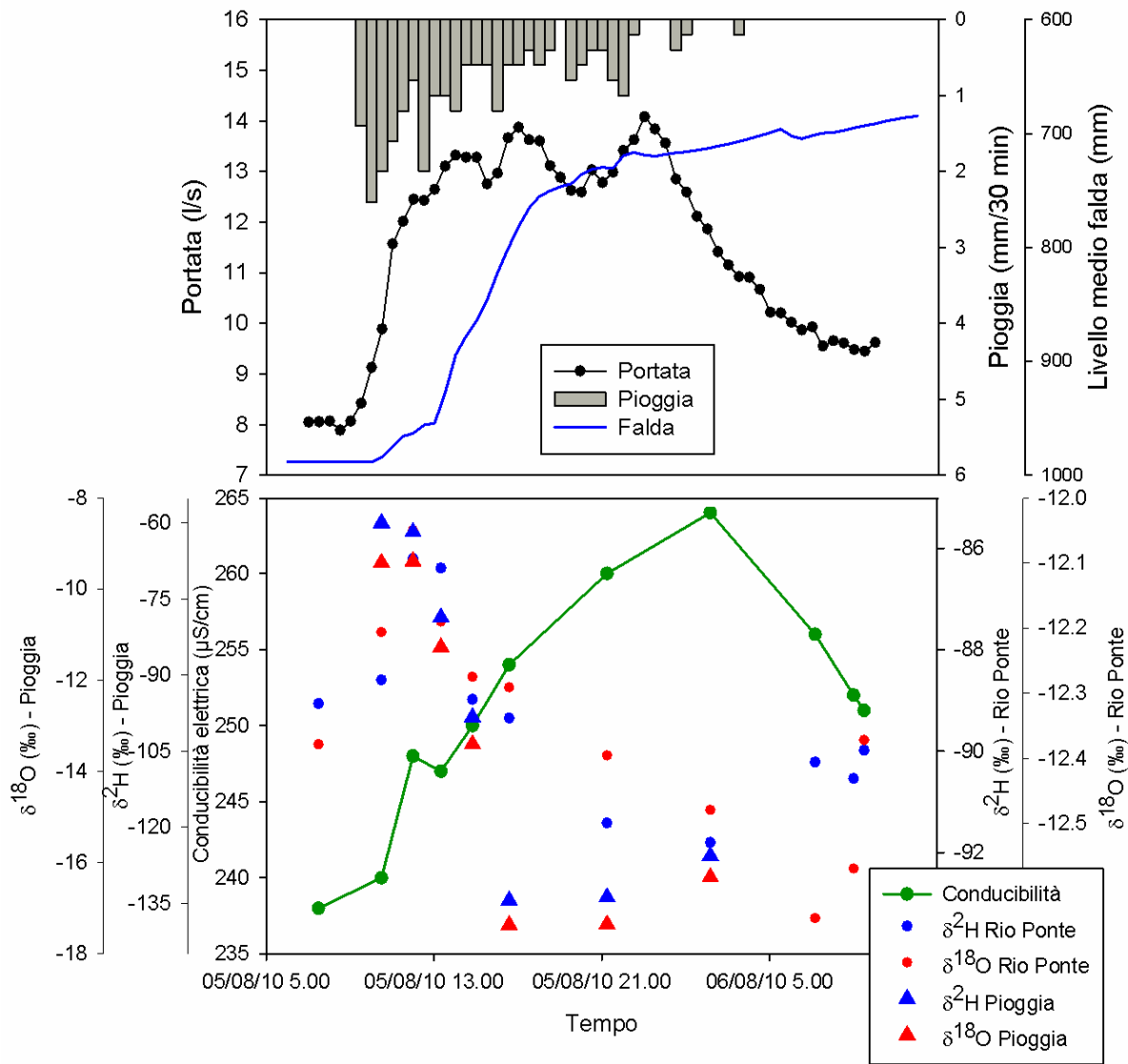


Figura 98. Variazione isotopica di idrogeno, ossigeno e conducibilità elettrica nel Rio Ponte durante l'evento di pioggia del 5 agosto 2010.

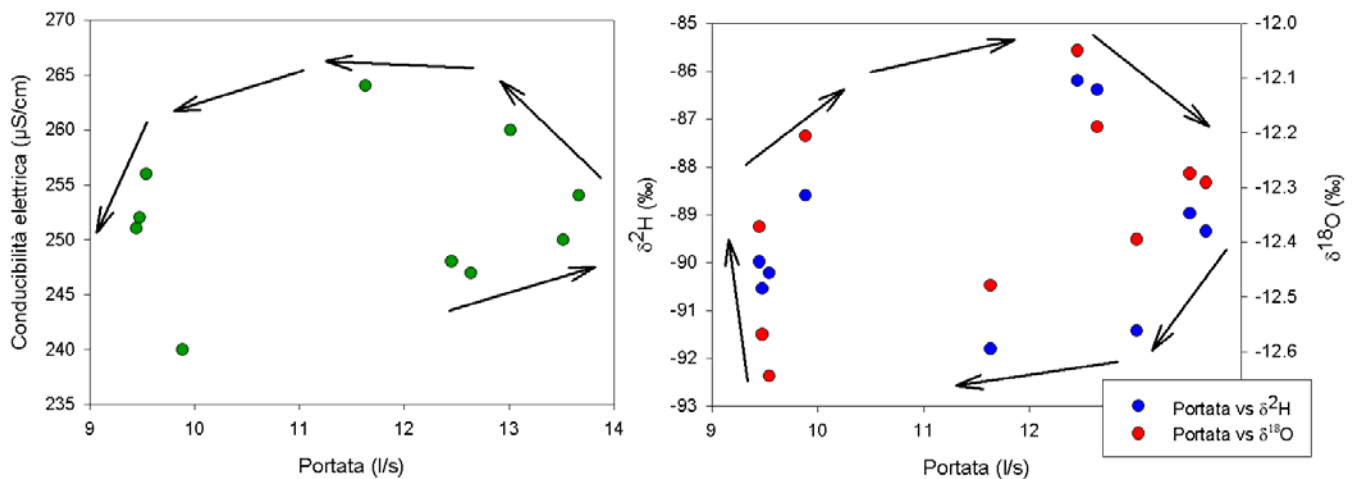


Figura 99. Relazione ad isteresi tra la portata del Rio Ponte e i tre traccianti per l'evento di pioggia del 5 agosto 2010.

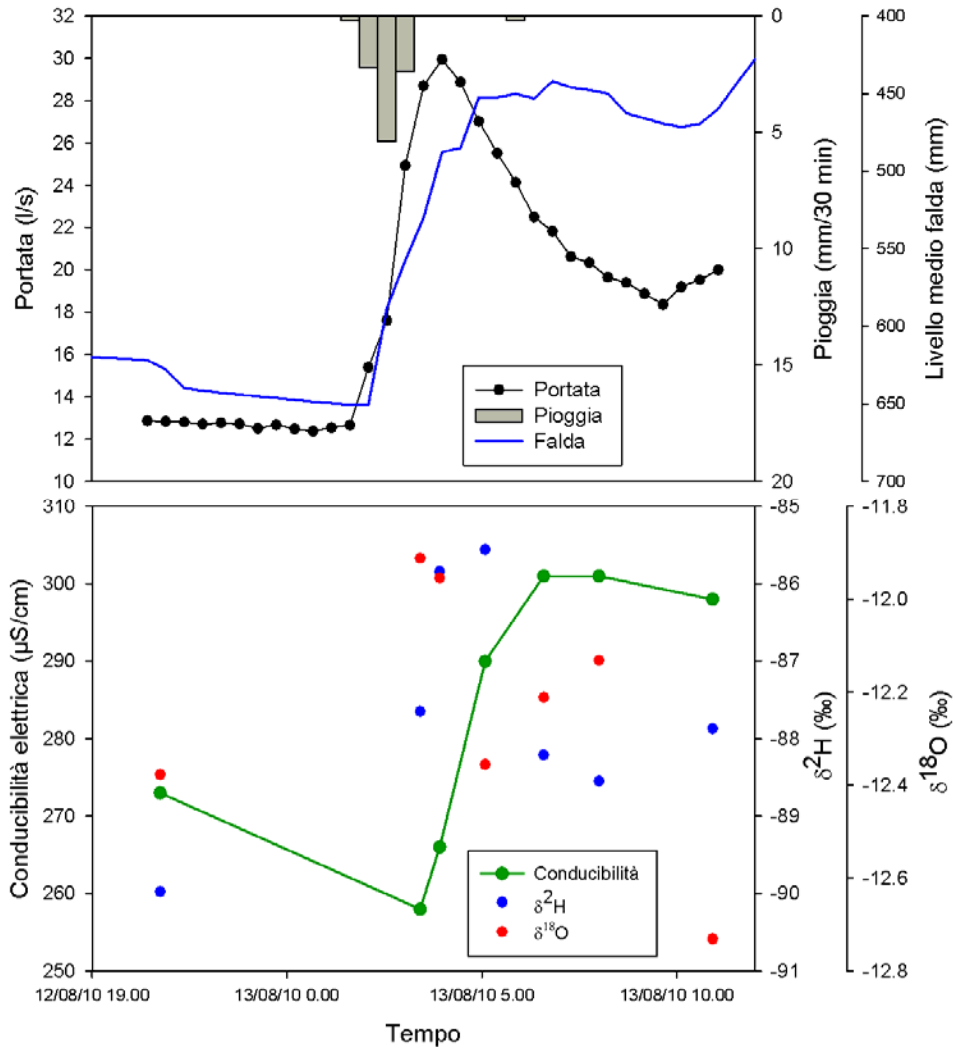


Figura 100. Variazione isotopica di idrogeno, ossigeno e conducibilità elettrica nel Rio Ponte durante l'evento di pioggia del 12-13 agosto 2010.

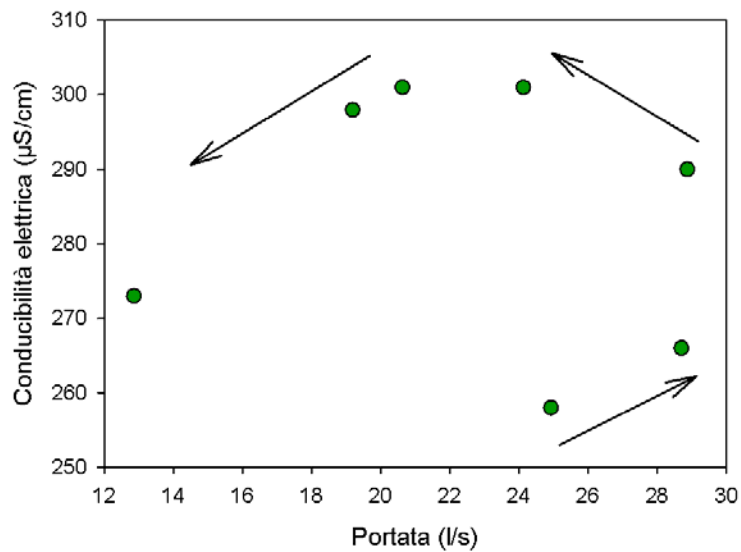


Figura 101. Relazione ad isteresi tra la portata del Rio Ponte e la conducibilità elettrica per l'evento di pioggia del 12-13 agosto 2010.

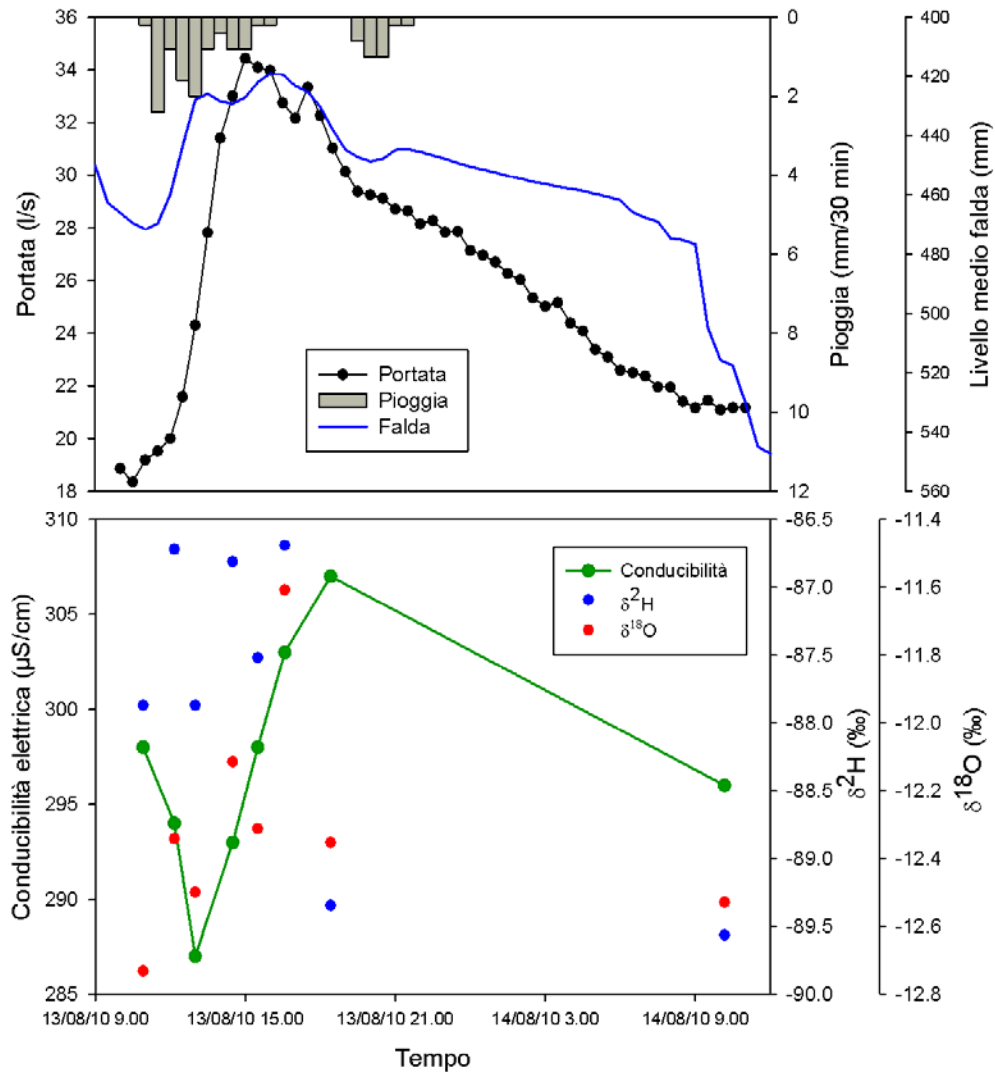


Figura 102. Variazione isotopica di idrogeno, ossigeno e conducibilità elettrica nel Rio Ponte durante l'evento di pioggia del 13-14 agosto 2010.

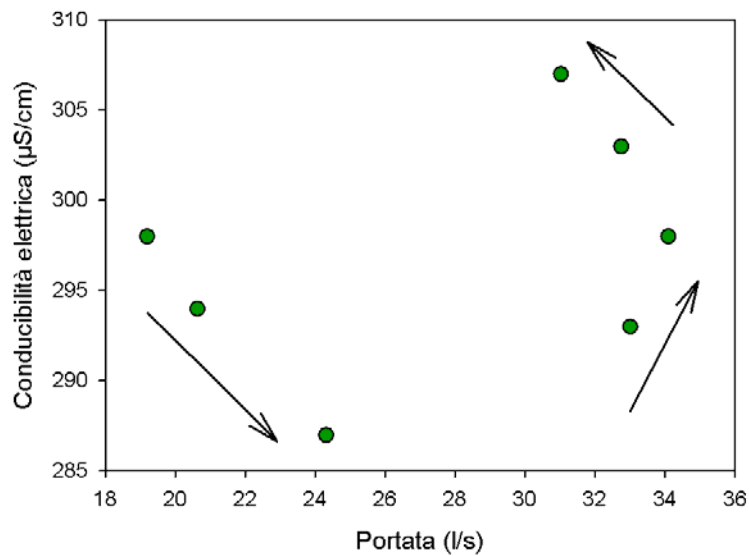


Figura 103. Relazione ad isteresi tra la portata del Rio Ponte e la conducibilità elettrica per l'evento di pioggia del 13-14 agosto 2010.

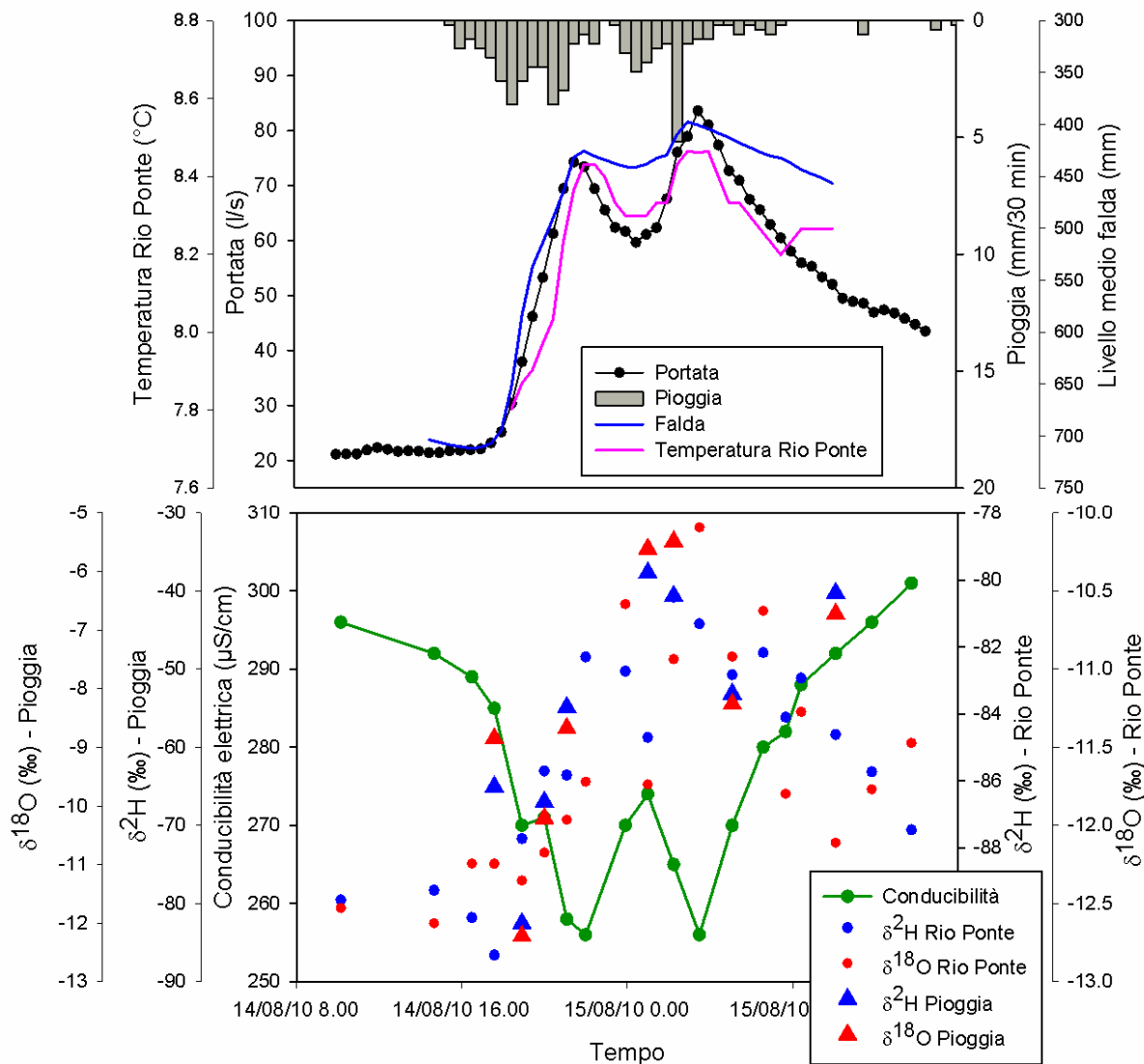


Figura 104. Variazione isotopica di idrogeno, ossigeno e conducibilità elettrica nel Rio Ponte durante l'evento di pioggia del 14-15 agosto 2010.

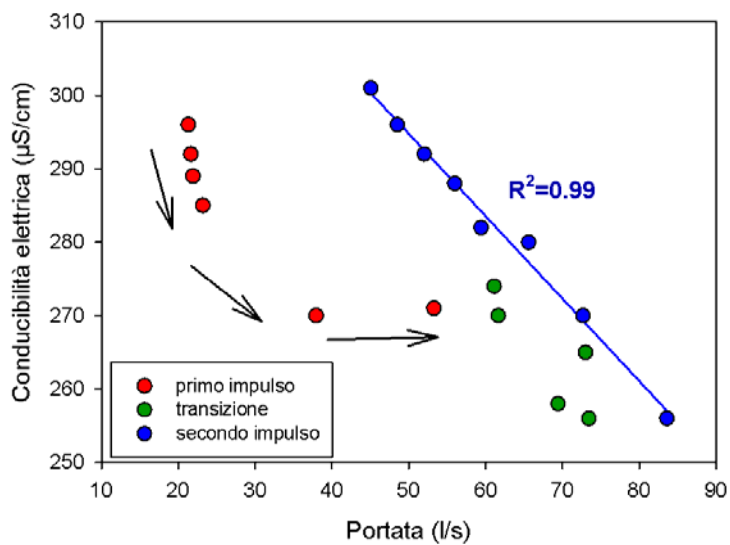


Figura 105. Relazione tra la portata del Rio Ponte e la conducibilità elettrica per l'evento di pioggia del 14-15 agosto 2010.

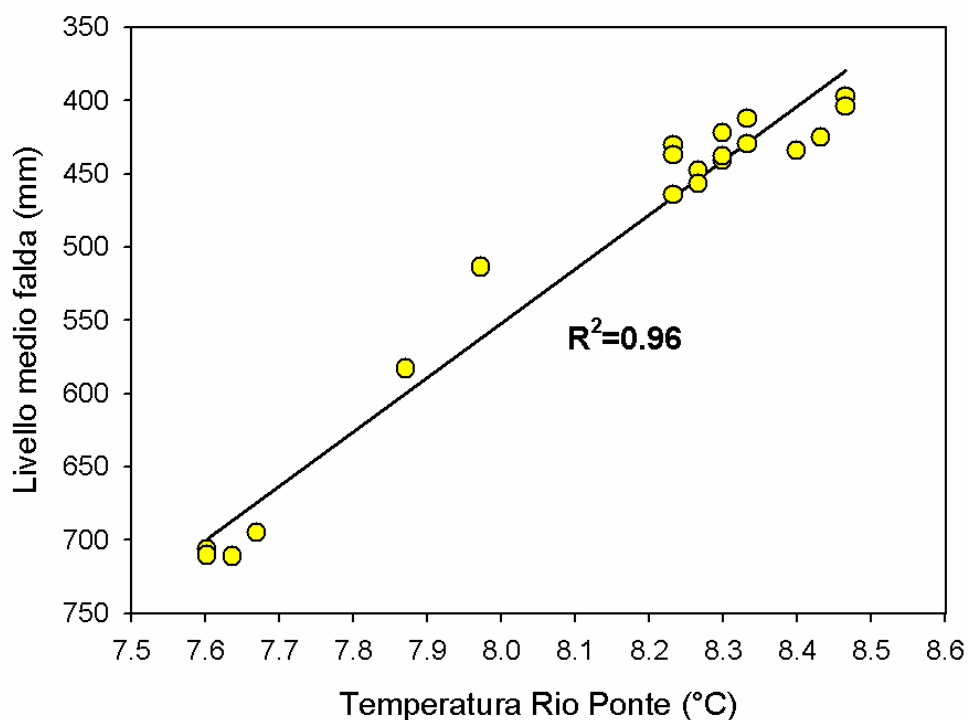


Figura 106. Relazione lineare tra livello medio della falda e temperatura del Rio Ponte durante l'evento di pioggia del 14-15 agosto 2010.

È interessante notare che durante la seconda parte dell'importante evento di precipitazione avvenuto a Ferragosto 2010, il picco di portata corrisponde al minimo valore di conducibilità elettrica (dovuta alla massima diluizione dei soluti ionici) e al valore isotopico meno negativo dell'intero evento considerata la pioggia arricchita in isotopi pesanti (Fig. 104).

Questa concordanza temporale conduce ad una relazione lineare tra portata e conducibilità elettrica (Fig. 105) grazie all'elevato grado di saturazione raggiunto dal suolo dopo vari eventi di precipitazione e alla conseguente riduzione dei tempi del deflusso sottosuperficiale i cui picchi hanno coinciso con quelli di portata (Fig. 71).

Inoltre, in corrispondenza dei due picchi della falda vi sono due incrementi della temperatura del Rio Ponte, questo perché l'acqua di falda era più calda di quella del torrente di circa 1.5°C (Fig. 104 e 106).

Infine, poiché la falda, già molto alta in pre-evento, era presente nel torrente grazie all'avvenuta connessione idrologica superficiale-sottosuperficiale (aree sature molto estese anche ai piedi dei versanti), i picchi negativi di conducibilità in corrispondenza dei massimi della falda sono attribuibili alla caduta della pioggia che molto rapidamente è entrata nel torrente: terminato l'impulso di pioggia la conducibilità è risalita per il ritorno della falda più conduttiva.

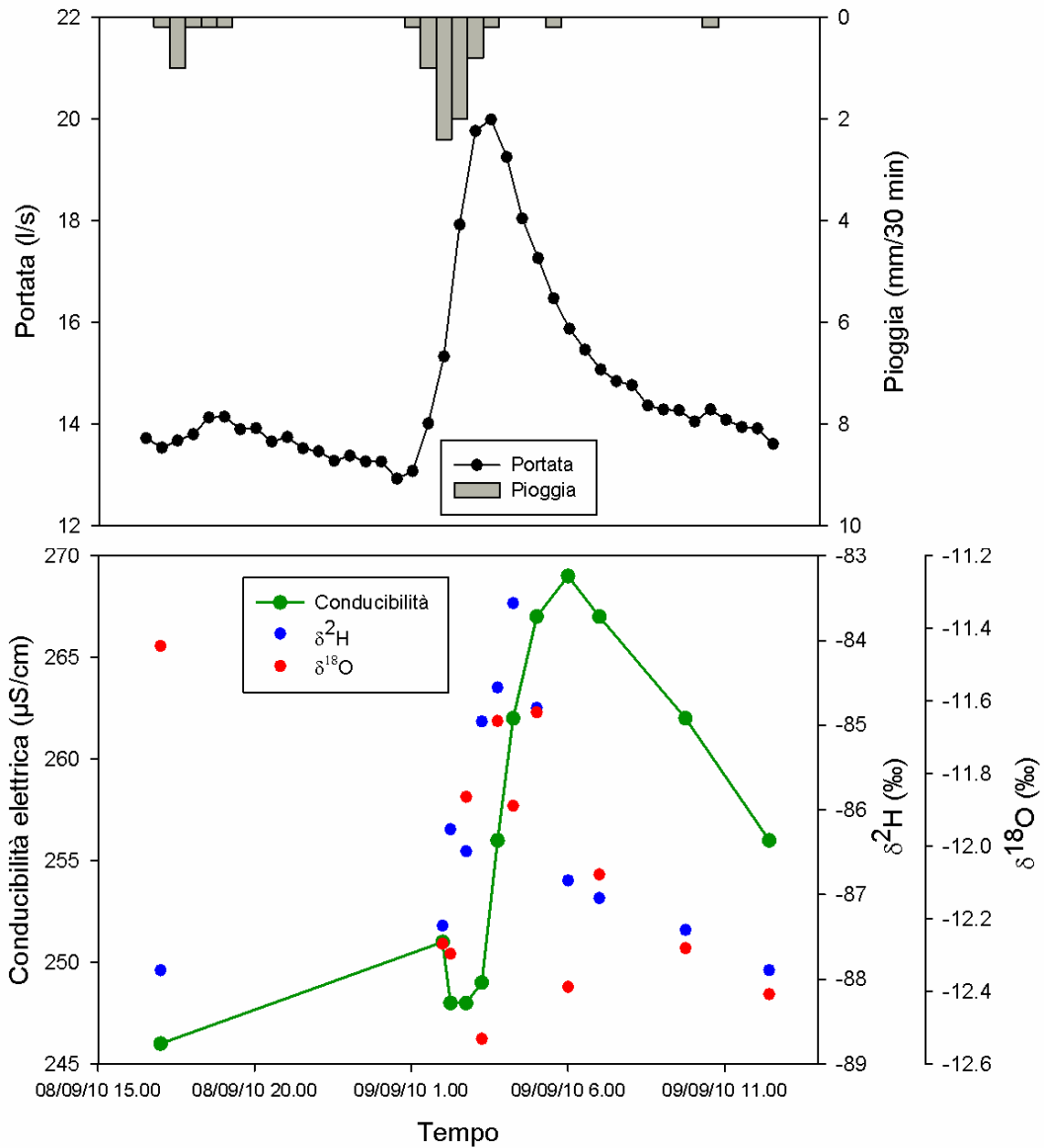


Figura 107. Variazione isotopica di idrogeno, ossigeno e conducibilità elettrica nel Rio Ponte durante l'evento di pioggia del 8-9 settembre 2010.

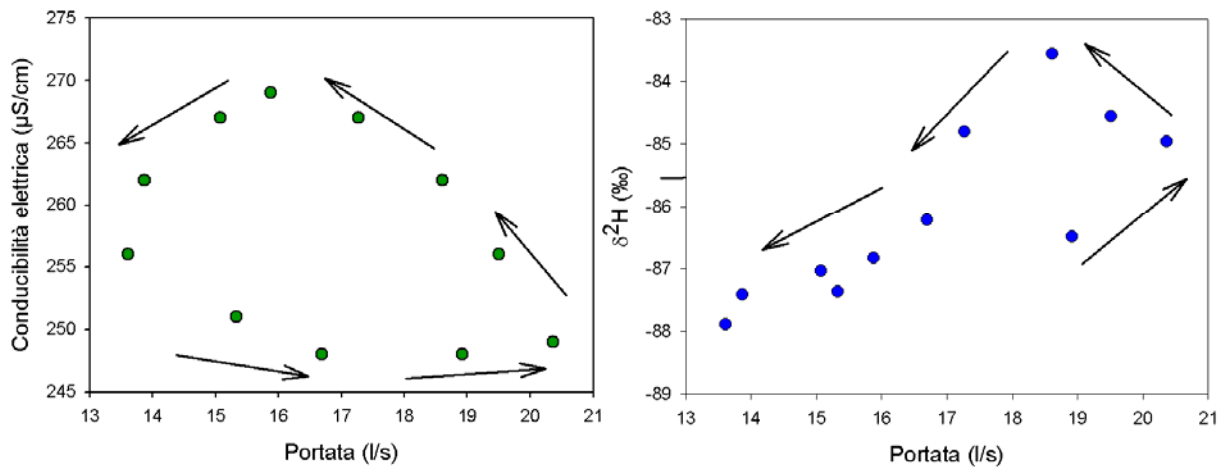


Figura 108. Relazione ad isteresi tra la portata del Rio Ponte e i due traccianti (conducibilità elettrica e idrogeno) per l'evento di pioggia del 8-9 settembre 2010.

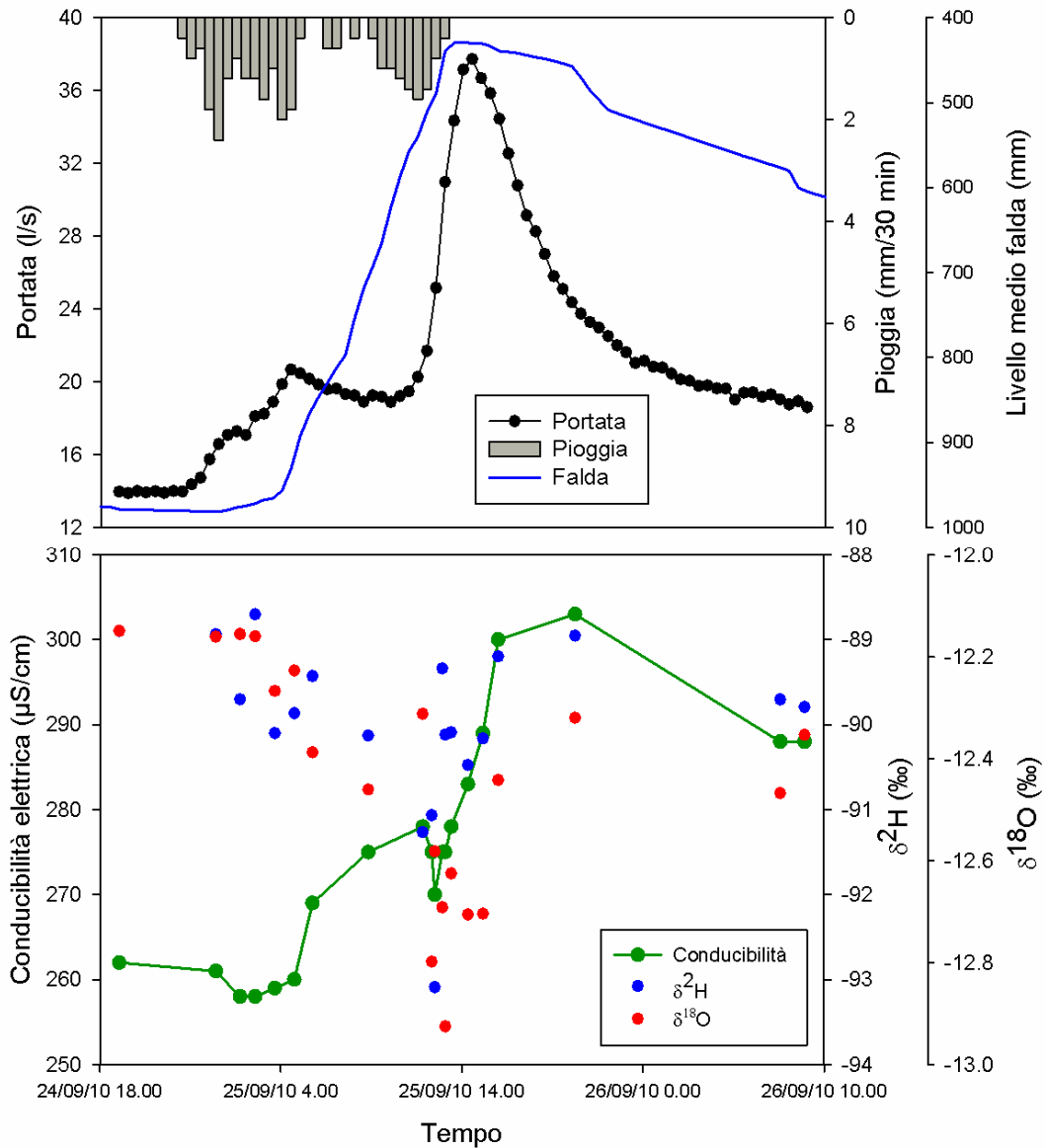


Figura 109. Variazione isotopica di idrogeno, ossigeno e conducibilità elettrica nel Rio Ponte durante l'evento di pioggia del 24-25 settembre 2010.

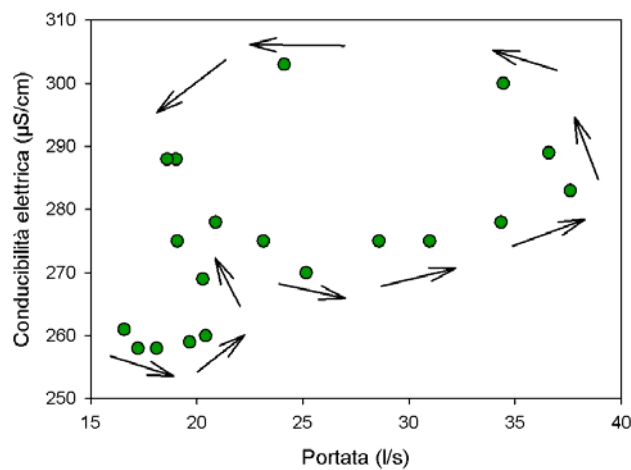


Figura 110. Relazione ad isteresi tra la portata del Rio Ponte e la conducibilità elettrica per l'evento di pioggia del 24-25 settembre 2010.

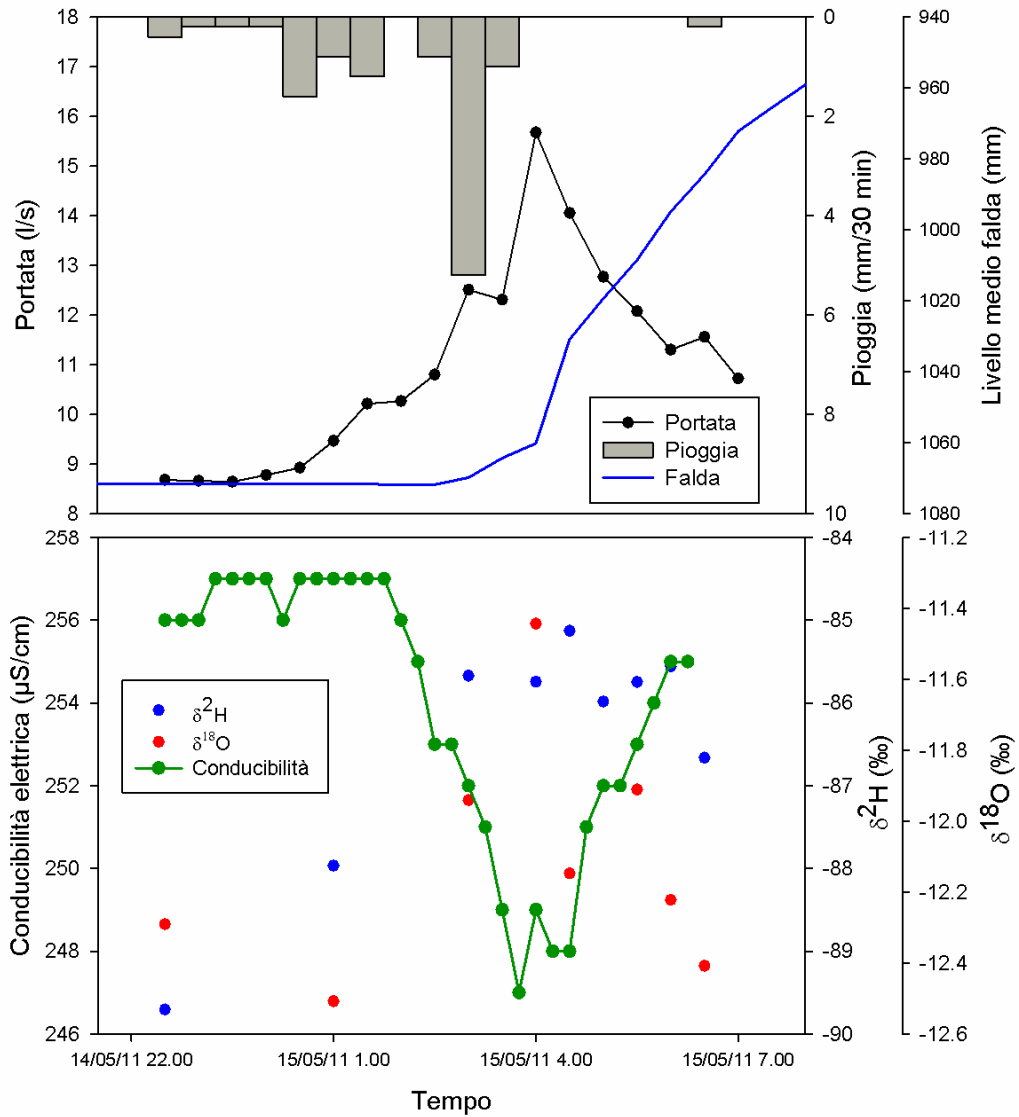


Figura 111. Variazione isotopica di idrogeno, ossigeno e conducibilità elettrica nel Rio Ponte durante l'evento di pioggia del 14-15 maggio 2011.

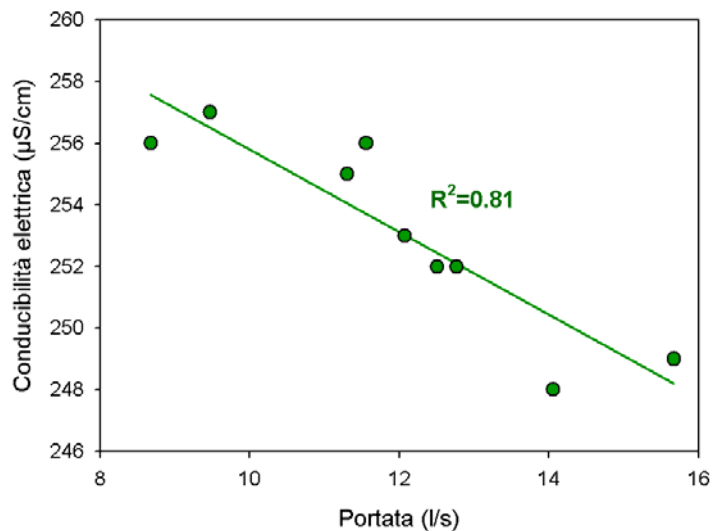


Figura 112. Relazione lineare tra la portata del Rio Ponte e la conducibilità elettrica per l'evento di pioggia del 14-15 maggio 2011.

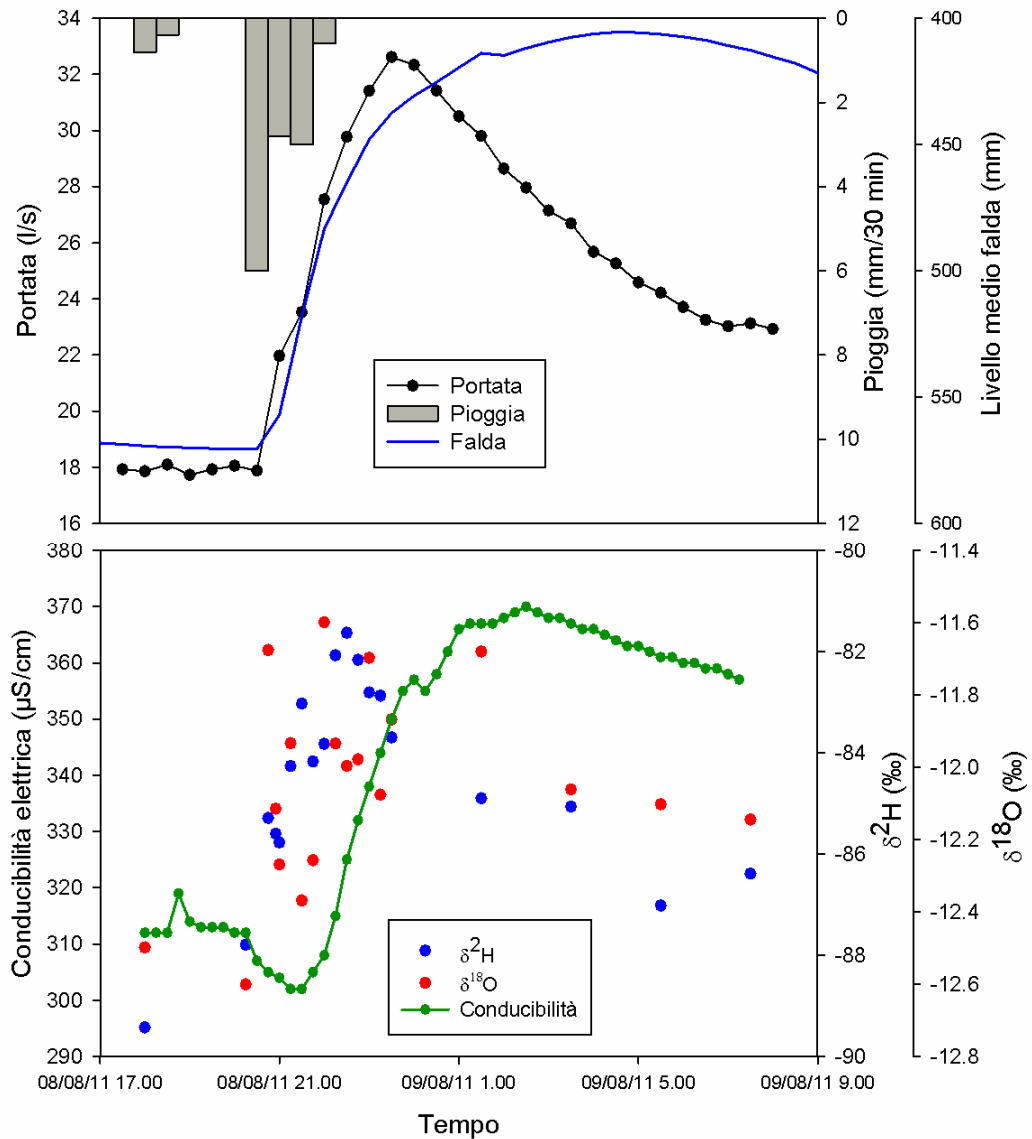


Figura 113. Variazione isotopica di idrogeno, ossigeno e conducibilità elettrica nel Rio Ponte durante l'evento di pioggia del 8 agosto 2011. Si nota anche un evento di "first flush" nel primo impulso di pioggia.

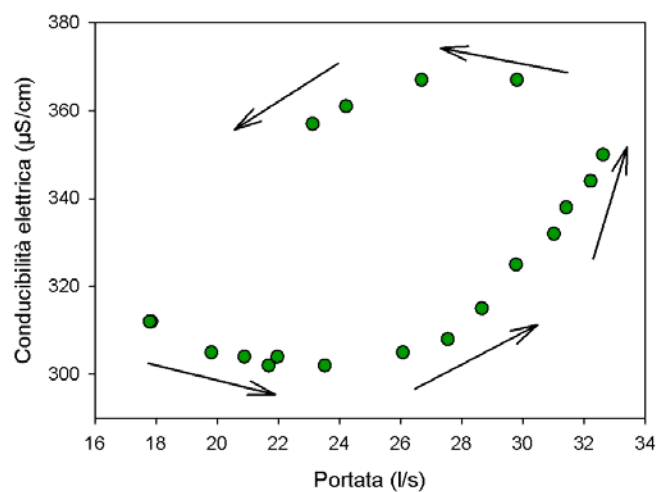


Figura 114. Relazione ad isteresi tra la portata del Rio Ponte e la conducibilità elettrica per l'evento di pioggia del 8 agosto 2011.

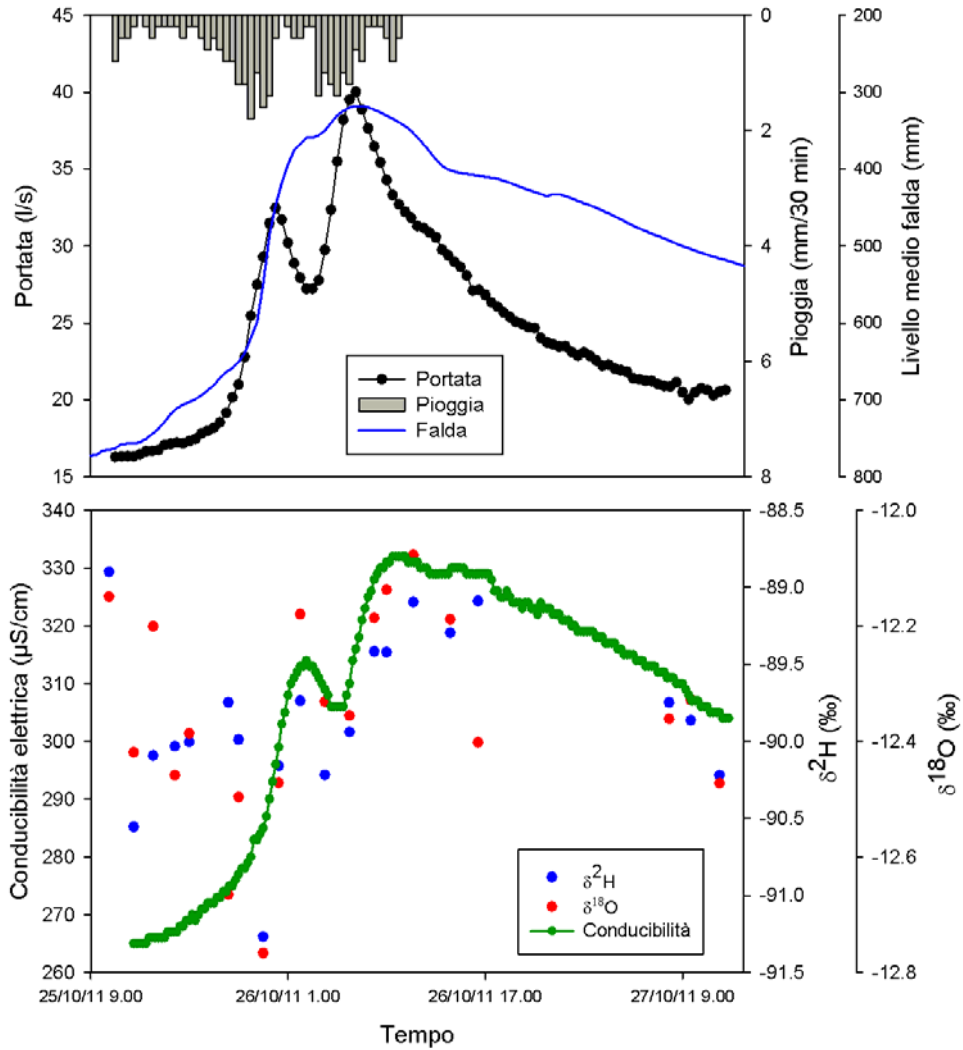


Figura 115. Variazione isotopica di idrogeno, ossigeno e conducibilità elettrica nel Rio Ponte durante l'evento di pioggia del 25-26 ottobre 2011.

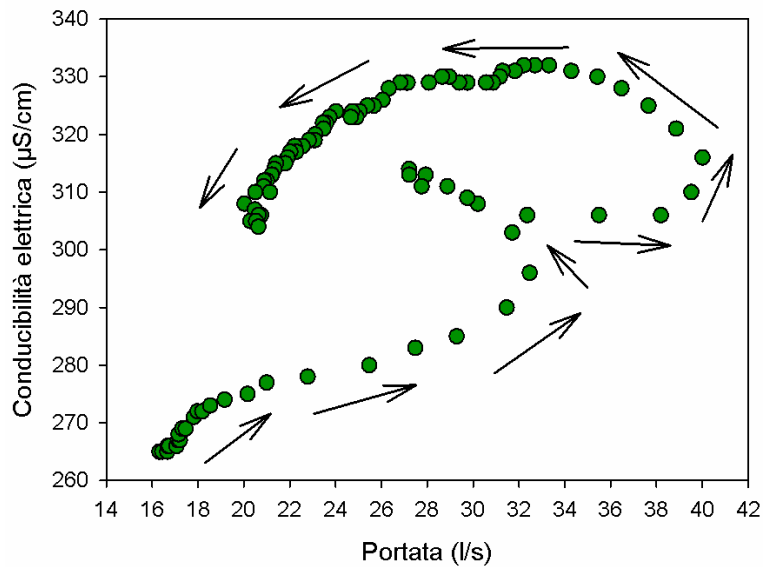


Figura 116. Relazione ad isteresi tra la portata del Rio Ponte e la conducibilità elettrica per l'evento di pioggia del 25-26 ottobre 2011.

6.5 Separazione dell'idrogramma di pioggia in due componenti

Come per le separazioni degli idrogrammi da fusione nivale, il contributo relativo di acqua pre-evento e di acqua di evento è stato quantificato applicando al deuterio e all'ossigeno il modello di separazione dell'idrogramma in due componenti. La composizione isotopica del torrente prima dell'episodio di pioggia è stata utilizzata come valore integrato della composizione isotopica di acqua pre-evento.

I risultati, in accordo con precedenti studi riportati in letteratura, evidenziano come il maggiore contributo al deflusso totale derivi da acqua pre-evento (Tab. 25 e Fig. 117a, 117b, 117c). La frazione di acqua pre-evento varia tra l'83% e il 97% con il deuterio e tra il 70 e il 94% con l'ossigeno rispetto al deflusso totale per piene dovute a piogge.

Sia per le separazioni di idrogrammi da pioggia sia da fusione nivale si riscontrano alcuni eventi in cui le percentuali di acqua vecchia differiscono in maniera anche non trascurabile ricorrendo o al deuterio o all'ossigeno come tracciante conservativo (Tab. 24 e 25). Questa apparente discordanza è stata rilevata anche da Lyon et al. (2009) i quali, come nei casi in questione, hanno riscontrato un minor apporto di acqua pre-evento al torrente usando l'ossigeno come tracciante.

Tuttavia, nel bacino in esame, le separazioni effettuate con l'ossigeno sono correlabili a vari parametri relativi al deflusso e alle condizioni antecedenti, l'idrogeno invece è collegabile solo all'intensità di precipitazione.

				Idrogeno	Ossigeno
	Data evento	AMC media (%)	Falda pre-evento (mm)	Acqua pre-evento (%)	Acqua pre-evento (%)
evento 3	05/08/2010	0.451	834	90.5	91.6
evento 4	12-13/08/2010	0.500	698	85.0	89.5
evento 5	13-14/08/2010	0.504	535	95.2	74.3
evento 6	14-15/08/2010	0.504	616	83.3	70.5
evento 7	8-9/09/2010	0.509	n.d.	95.9	92.8
evento 8	24-25/09/2010	0.493	799	95.9	91.1
evento 11	14-15/05/2011	0.484	1028	89.7	93.7
evento 12	08/08/2011	0.501	767	88.0	90.6
evento 13	25-26/10/2011	0.496	916	96.6	94.2
			media	91.1	87.6

Tabella 25. Contributo di acqua pre-evento espresso in % sul deflusso totale per i 9 eventi di pioggia.

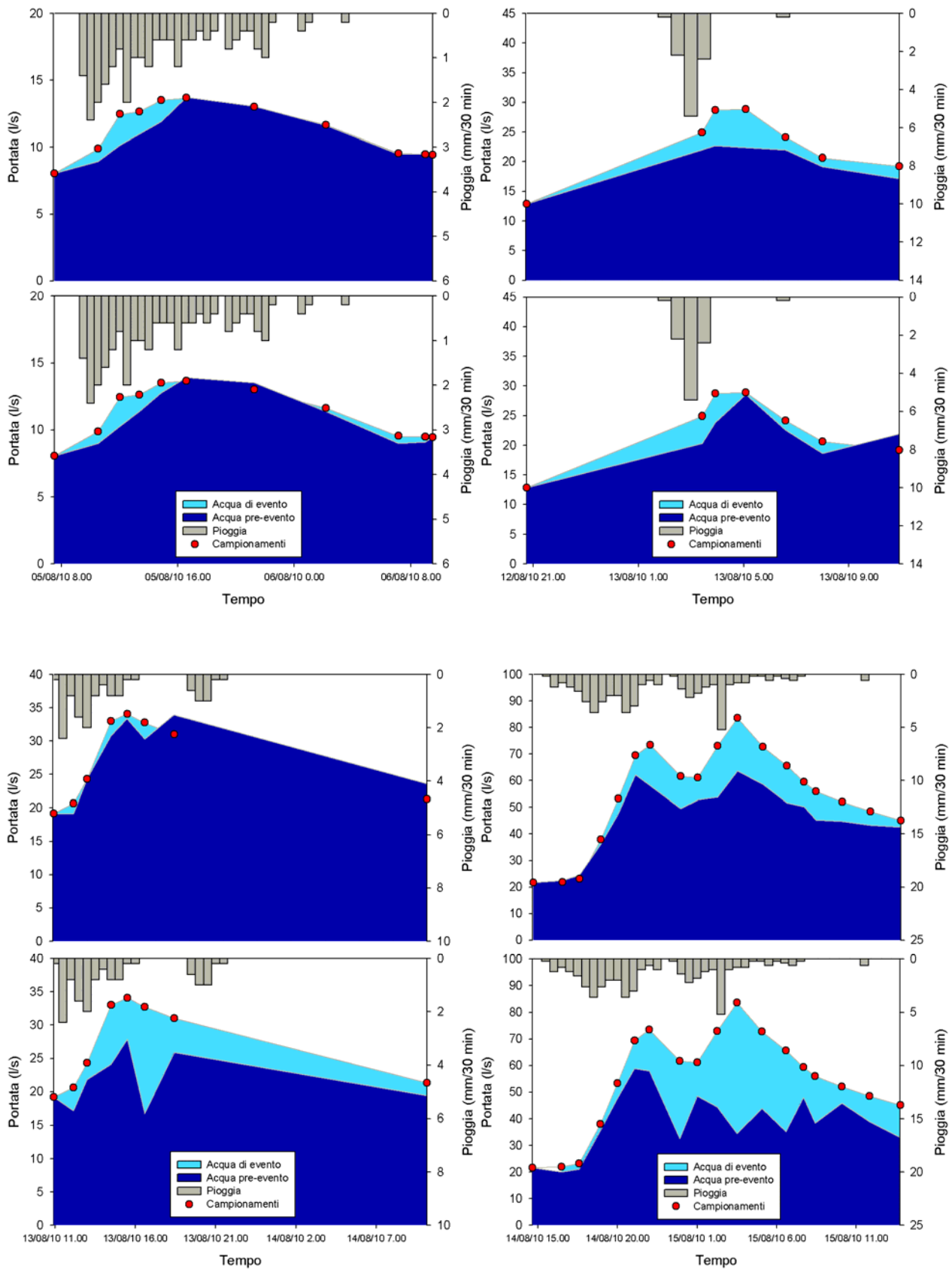


Figura 117a. Separazione degli idrogrammi di pioggia in acqua vecchia e in acqua nuova tramite i due isotopi di idrogeno (sopra) e ossigeno (sotto) usando come valore pre-evento il torrente stesso.

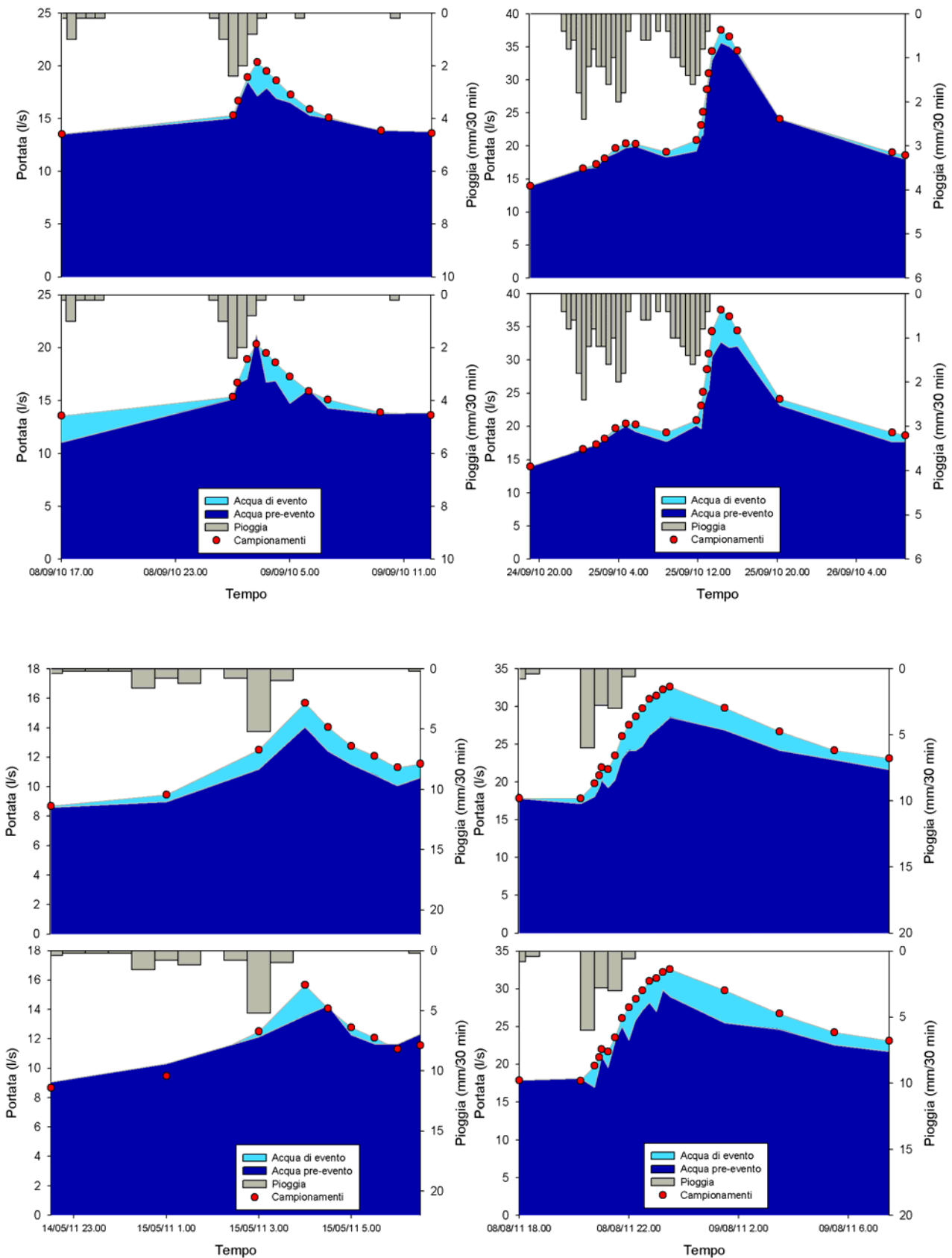


Figura 117b. Separazione degli idrogrammi di pioggia in acqua vecchia e in acqua nuova tramite i due isotopi di idrogeno (sopra) e ossigeno (sotto) usando come valore pre-evento il torrente stesso.

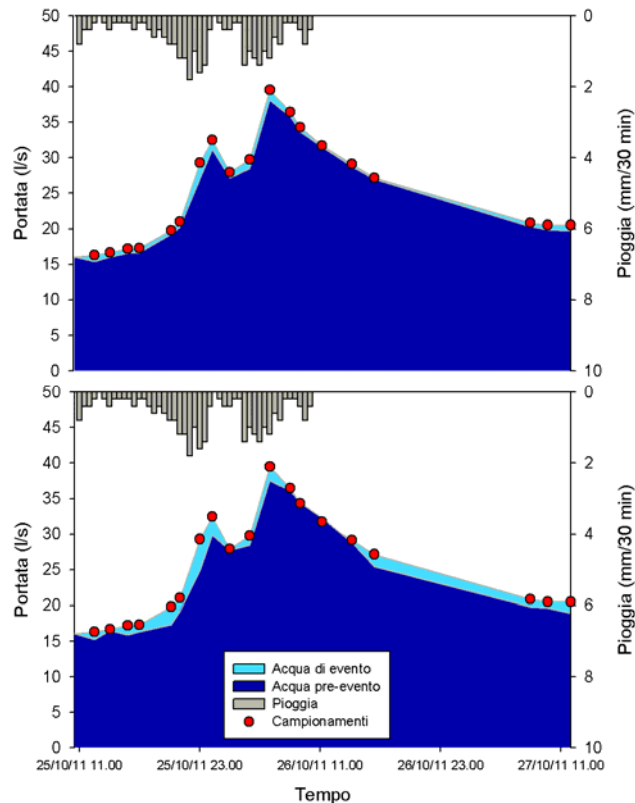


Figura 117c. Separazione degli idrogrammi di pioggia in acqua vecchia e in acqua nuova tramite i due isotopi di idrogeno (sopra) e ossigeno (sotto) usando come valore pre-evento il torrente stesso.

6.6 Relazione tra acqua di evento e parametri idrologici per eventi di pioggia

Le relazioni tra acqua nuova calcolata con l'ossigeno per i 9 eventi di pioggia denota che più alti sono i valori delle condizioni antecedenti (portata pre-evento, livello falda pre-evento, umidità antecedente a 30 cm in midslope) e maggiori sono le variabili legate alla quantità di deflusso (portata al picco, coefficiente di deflusso, deflusso diretto, deflusso totale), maggiore sarà l'ammontare di acqua nuova nel torrente (Fig. 119 e 120).

Con il tracciante deuterio, più alte sono le intensità di precipitazione maggiore sarà il contributo di acqua nuova nel torrente (Fig. 121), verosimilmente per il minor tasso di infiltrazione che produce deflusso superficiale diretto, sia da aree riparie tendenzialmente sature sia, almeno in condizioni prossime alla saturazione del suolo, dai piedi del versante. L'estensione delle aree sature porterà quindi all'instaurarsi di vie preferenziali di deflusso rapido sottosuperficiale poco profondo (deflusso ipodermico), inoltre sul campo in condizioni molto umide sono stati osservati anche pipe flow alla base dei versanti della Emme che agevolerebbero tale dinamica (Fig. 9) nonché roccia madre relativamente superficiale (Fig. 8).

E' stata osservata anche una correlazione positiva tra acqua nuova calcolata con l'ossigeno e l'indice API relativo alle precipitazioni antecedenti (Heggen, 2001), ma da API 3 giorni in poi fino ad almeno 30 giorni, esclusi quindi i due giorni immediatamente precedenti l'evento di pioggia considerato. Ciò indica che l'acqua nuova è influenzata anche dalla pioggia già immagazzinata nel suolo, questo sarebbe coerente anche con la mancanza di correlazione tra acqua nuova e l'umidità superficiale a 5 cm, quest'ultima molto influenzata dalle precipitazioni e verosimilmente non rappresentativa dell'umidità del bacino.

In tutti i 13 eventi analizzati (4 di fusione nivale e 9 di pioggia) si è sempre osservata una rapida variazione nel torrente della conducibilità elettrica e, in parte, dell'isotopia: questo di nuovo conferma che, in special modo in condizioni umide, si attivano vie preferenziali di deflusso sottosuperficiale poco profondo per cui l'acqua scarsamente conduttiva della pioggia o della neve fusa non ha il tempo per rimanere in contatto con il suolo o di mescolarsi nei pori del terreno con pre-esistente acqua più conduttiva e più vecchia (Stottlemyer, 2001). Infatti, solo una volta è stato osservato visivamente deflusso superficiale rapido a causa di intensi e ripetuti apporti meteorici (Ferragosto 2010, Fig. 118).



Figura 118. Torrente effimero ad ovest del sito Piramide (15 agosto 2010).

Il grafico di Fig. 122, che mostra la relazione tra AMC a 30 cm in midslope (che appare essere rappresentativa del versante Emme costituendo una via di mezzo tra ripario e upslope) e acqua di evento desunta dall'ossigeno, rappresenta un possibile comportamento a soglia (ma servirebbero ulteriori dati per confermare tale ipotesi) per cui oltre un certo contenuto idrico del suolo il deflusso da pioggia (acqua nuova) subisce un considerevole incremento. Tale effetto soglia è stato già verificato anche per i 40 eventi considerati nel 2005-2006 e per i 58 eventi monitorati nel 2010-2011.

In ultima analisi, ricorrendo a misure di parametri meteorologici, idrometrici, isotopici e di conducibilità elettrica, sembra che, soprattutto in condizioni umide, avvenga la traslazione verso il torrente non solo dell'acqua vecchia ma anche di parte dell'acqua di evento (poco dopo l'inizio della pioggia) grazie all'instaurazione di deflussi ipodermici poco profondi e assai più veloci del classico flusso sotterraneo da falda.

Questo porterebbe a pensare che i tempi di residenza delle acque nel bacino del Rio Ponte siano molto ridotti, anche se chiaramente una parte dovrà infiltrarsi negli strati più profondi per costituire la ricarica del bacino stesso. Tale dinamica avverrebbe quindi in un bacino in cui il deflusso di base è, come ci si attende, costituito da acqua vecchia, un'ipotesi avvalorata dalle separazioni degli idrogrammi sia di fusione nivale che di pioggia, costituiti per la quasi totalità da acqua pre-evento.

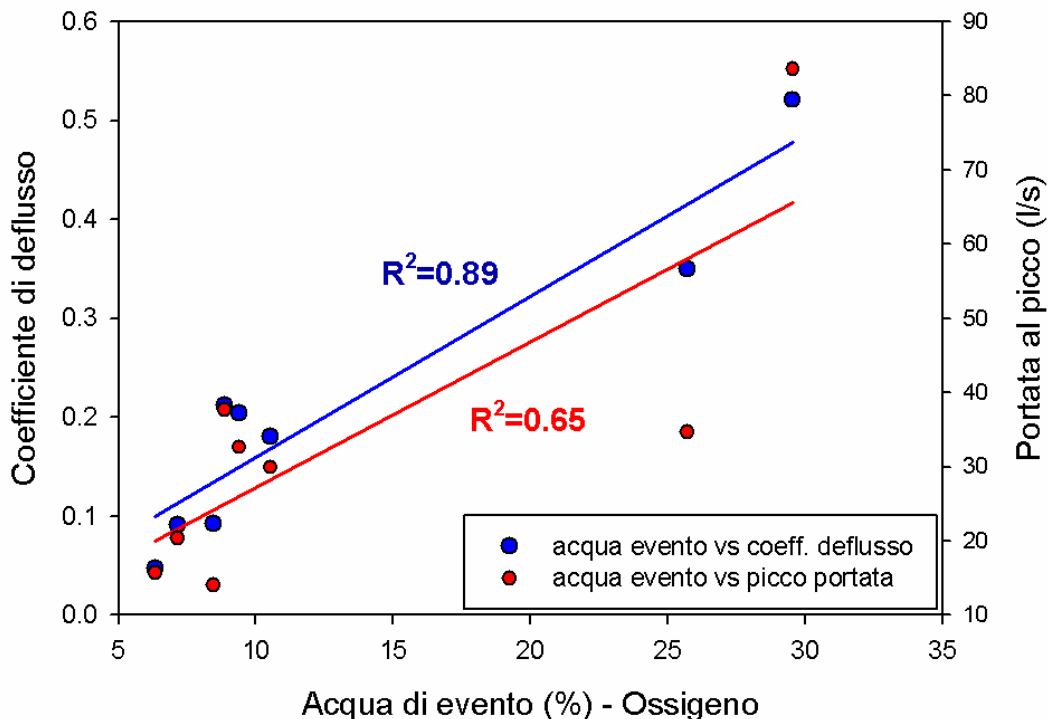


Figura 119. Relazioni lineari tra acqua di evento calcolata con l'ossigeno e parametri di deflusso per gli eventi di pioggia monitorati nel biennio 2010-2011.

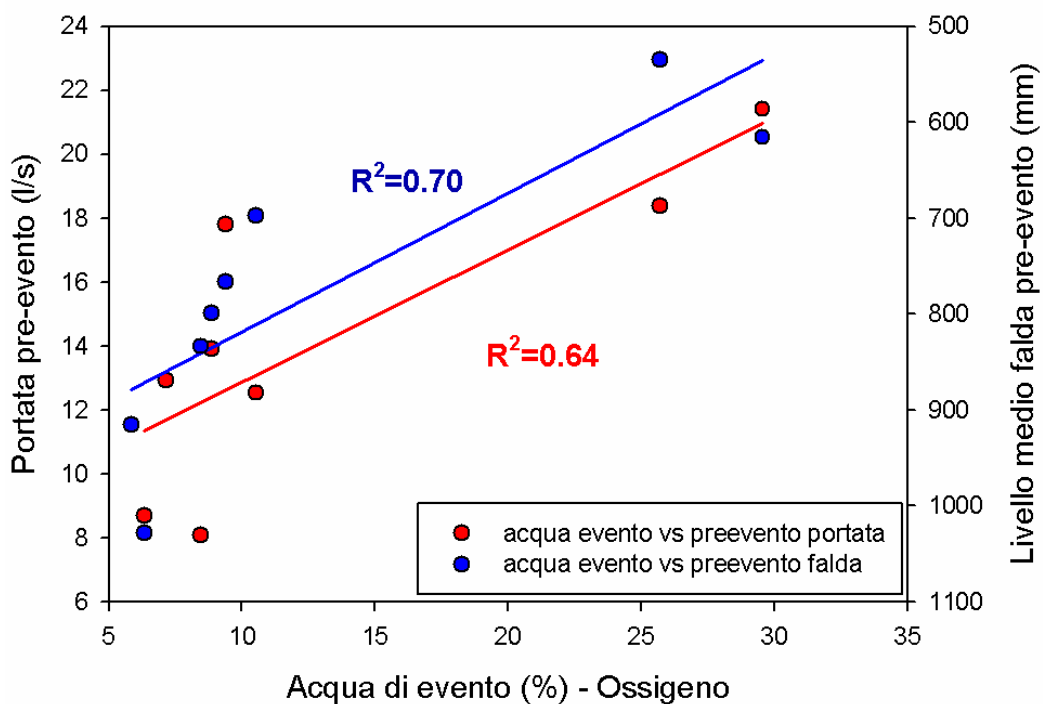


Figura 120. Relazioni lineari tra acqua di evento calcolata con l'ossigeno e condizioni antecedenti per gli eventi di pioggia monitorati nel biennio 2010-2011.

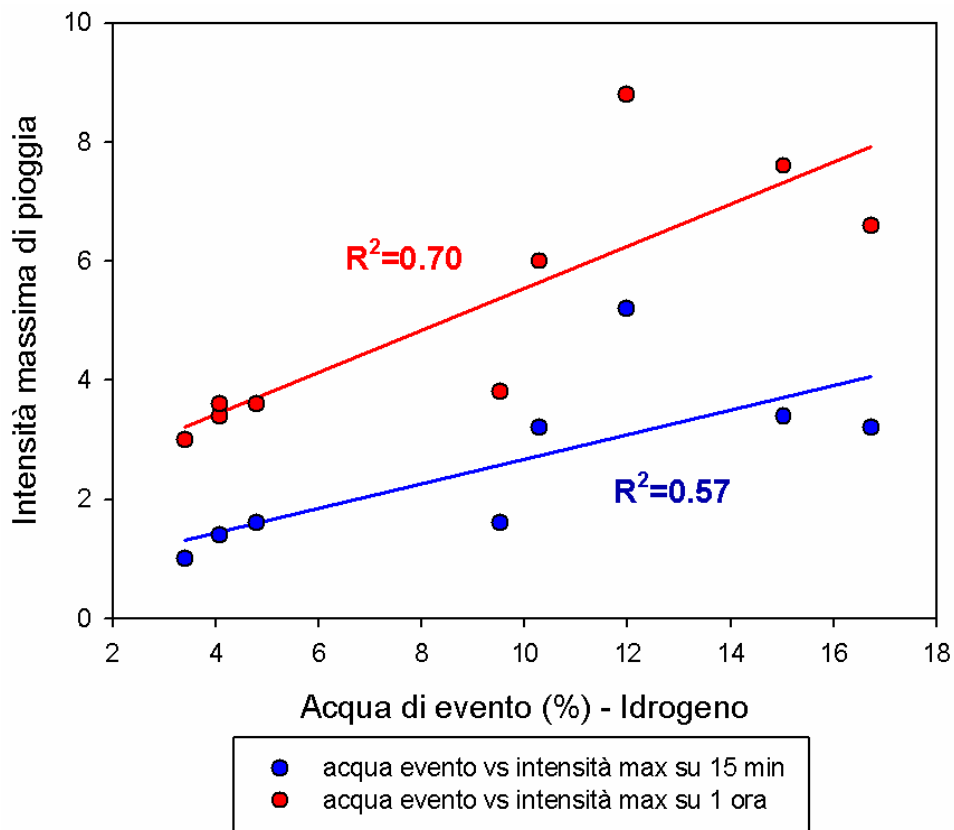


Figura 121. relazioni lineari tra acqua di evento calcolata con l'idrogeno e l'intensità massima di pioggia per gli eventi di pioggia monitorati nel biennio 2010-2011.

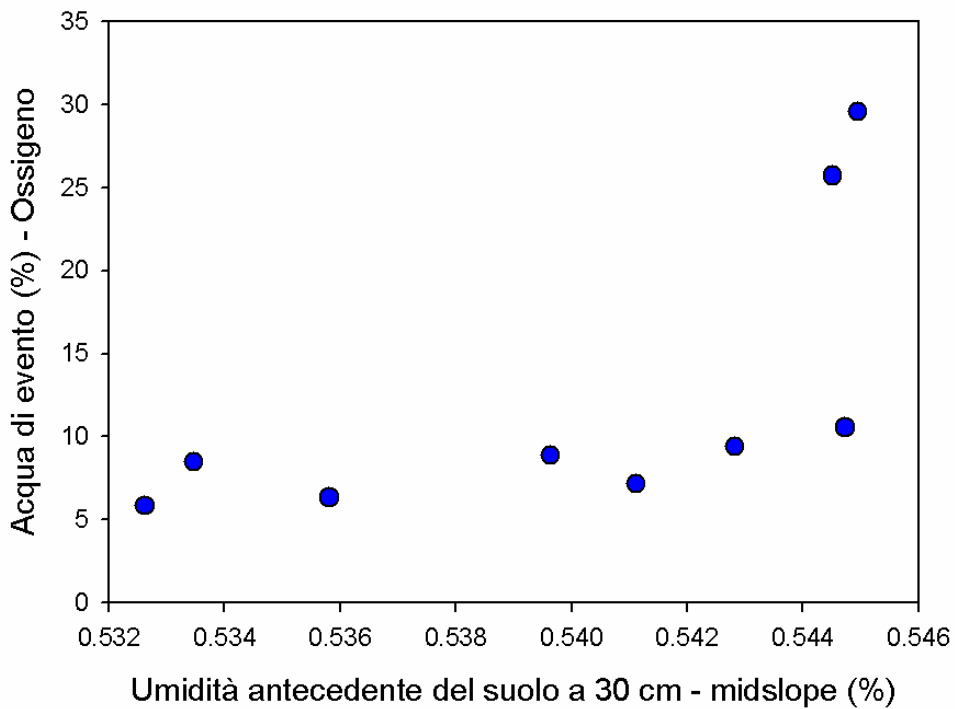


Figura 122. Relazione a soglia tra AMC a 30 cm in midslope e acqua di evento calcolata con l'ossigeno per gli eventi di pioggia monitorati nel biennio 2010-2011.

6.7 Paradosso dell'acqua pre-evento

In tutti i 13 eventi presi in considerazione, il segnale isotopico e di conducibilità elettrica nel Rio Ponte si è sempre dimostrato smorzato rispetto al contenuto isotopico e alla conducibilità dell'acqua nuova (pioggia o acqua da fusione nivale), nonostante la rapida variazione nel torrente ad evento iniziato dei due traccianti. Tuttavia, la portata risponde sempre molto velocemente all'apporto meteorico. Se ne deduce che l'acqua in entrata nel torrente è costituita per lo più da acqua vecchia (Neal et al., 1990; Sklash, 1990; Buttle, 1994), ipotesi confermata anche dalla separazione dei vari idrogrammi.

A tal proposito, Kirchner (2003) ha evidenziato un doppio paradosso che si compone dei seguenti due punti:

1. in quale modo il bacino rilascia l'acqua vecchia in breve tempo (minuti, al più ore) durante l'evento dopo averla immagazzinata per settimane o mesi?
2. perché l'acqua vecchia ha caratteristiche geochimiche diverse dal deflusso di base pre-evento?

Per il primo paradosso, alcune possibili spiegazioni in merito possono essere fornite da altri autori: il segnale di output del tracciante nel torrente sarà smorzato (decremento nella deviazione standard e nell'ampiezza di variazione) e ritardato rispetto al segnale di input di precipitazione perché le fluttuazioni nel carico idraulico possono propagarsi molto più rapidamente nel bacino rispetto al trasporto del tracciante conservativo o delle singole molecole di acqua (Horton e Hawkins, 1965; Torres, 2002), grazie anche all'attivazione di veloci flussi ipodermici.

Per il secondo paradosso, sembra che non tutta l'acqua vecchia in entrata nel torrente sia la stessa: l'evento di pioggia potrebbe attivare, in differenti proporzioni e verosimilmente anche mediante deflusso laterale, varie riserve di acqua vecchia (forse connesse tra loro) le cui aree di ricarica avranno differenti concentrazioni isotopiche trovandosi queste a quote diverse nonché varie marcature geochimiche a seconda del tipo di suolo/roccia a contatto con l'acqua. Tali riserve sarebbero mobilizzate in proporzioni diverse a seconda del livello del torrente, con una prevalenza di acqua di falda in deflusso di base (assenza di precipitazioni) e acqua di suolo durante i deflussi di pioggia (Hooper et al., 1990; Genereux et al., 1993).

Capitolo 7: Conclusioni

La prima parte del lavoro si concentra sul confronto tra quattro analizzatori di isotopi dell'acqua costruiti dalla Los Gatos Research Inc. (Mountain View, California, USA), con le versioni 908-0008 e 908-0008-2000 del modello DLT-100. Questo confronto mira a valutare la qualità di misura dei quattro spettroscopi in termini di riproducibilità e ripetibilità della misura rispetto al tradizionale spettrometro di massa, su un ampio range di rapporti isotopici di campioni d'acqua naturale, compresi tra -425‰ e -11‰ per $\delta^2\text{H}$ e da -55‰ a -1‰ per $\delta^{18}\text{O}$. Sono stati adottati tre differenti schemi analitici per la determinazione isotopica dei campioni d'acqua.

I grafici a dispersione tra le misure da spettroscopia laser ed IRMS (Isotope-Ratio Mass Spectrometry) sull'intero dataset mostrano un eccellente allineamento tra i due metodi per entrambi gli isotopi e per tutti gli analizzatori, confermando quindi la buona affidabilità degli strumenti OA-ICOS (Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy), come risulta anche da precedenti studi. Comunque, le analisi statistiche degli scostamenti dalle misure da spettrometro di massa rivelano un certo grado di variabilità nell'accuratezza tra i quattro strumenti e per i due rapporti isotopici. Anche la precisione degli spettroscopi laser denota una certa variabilità. Non è stata individuata nessuna tendenza o scostamento sistematico e non è possibile affermare quale sia la macchina peggiore o quella migliore. Nonostante ciò, uno spettroscopio mostra uno scostamento marcatamente positivo rispetto allo spettrometro di massa di riferimento per le misure dell'idrogeno, mentre un altro analizzatore sottostima pesantemente le misure dell'ossigeno. Un terzo strumento pecca di precisione, specialmente per l'ossigeno, rispetto agli altri strumenti. Da notare l'assenza di relazioni causali tra gli scostamenti OA-ICOS-IRMS e fattori esterni, dovute essenzialmente alla variabilità intrinseca degli analizzatori. Gli errori appaiono essere casualmente distribuiti per il medesimo strumento e tra le quattro macchine, per cui la fonte di questa variabilità resta sconosciuta. Si è notato che un certo grado di errore è legato al contenuto isotopico estremamente leggero dei campioni quando il valore $\delta^2\text{H}$ è più negativo di -300‰, che si traduce in una chiara sottostima di tutti gli strumenti. Questo errore è meno pronunciato per le misure dell'ossigeno.

L'adozione di un differente schema analitico non sembra migliorare in maniera significativa le misure isotopiche mediante spettroscopia laser. Per tutte le macchine e per entrambi gli isotopi dell'acqua, nessuno schema si è rivelato il migliore o il peggiore in termini di accuratezza e di precisione, che sono legate quindi più allo spettroscopio che allo schema di analisi. Tuttavia, lo schema descritto dalla IAEA è quello che più si avvicina ai valori forniti dalla spettrometria di massa. I risultati mostrano anche che la precisione 1- σ varia tra $\pm 0.56\%$ e 1.80% per le misure $\delta^2\text{H}$ e tra $\pm 0.10\%$ e 0.27% per le misure $\delta^{18}\text{O}$ nei vari strumenti. Nel complesso, questi valori sono confrontabili o migliori di quelli riportati dalla casa costruttrice e in precedenti lavori. Uno dei quattro analizzatori genera risultati lievemente più precisi per entrambi i rapporti isotopici, ma un altro strumento è carente in precisione non relazionabile ad alcun fattore evidente.

Le analisi condotte su un sottoinsieme di campioni rivelano un'accettabile capacità degli strumenti laser a riprodurre risultati comparabili su campioni ripetuti. La differenza tra le misure minime e massime in genere cade entro il range di deviazione standard della singola misura. Mediando i valori delta di tre identici campioni si ha quasi sempre un maggior grado di accuratezza e si evitano potenziali scostamenti casuali. Questo approccio richiede lunghi tempi di analisi, quindi può essere applicato per le analisi di pochi campioni e/o quando sono richiesti risultati più attendibili.

In definitiva, gli analizzatori laser OA-ICOS sembrano convenienti da un punto di vista economico e sono decisamente più semplici da utilizzare rispetto allo spettrometro di massa convenzionale. L'effetto memoria su campioni d'acqua con valori isotopici molto negativi è generalmente molto elevato per le prime iniezioni, mentre tende ad essere trascurabile dopo 8-10 iniezioni. Le misure relative all'ossigeno sembrano essere lievemente meno soggette all'effetto memoria, in termini di valori, lo stesso vale per lo spettroscopio della Picarro rispetto a quello della LGR, probabilmente a causa dei differenti tempi di analisi dei due strumenti.

Nonostante un certo grado di variabilità tra analizzatori e alcuni errori casualmente distribuiti, questi strumenti costituiscono un potente mezzo per le applicazioni idrologiche ed ambientali nel determinare la composizione isotopica di idrogeno e ossigeno nei campioni d'acqua.

Le informazioni idrologiche ottenibili dai traccianti isotopici possono aiutare ad analizzare i processi di generazione di deflusso nei piccoli bacini dolomitici, i quali presentano ancora degli aspetti di difficile comprensione. L'elevata variabilità fisiografica tra bacini e l'interazione dei fattori topografici, climatologici, geologici, pedologici e vegetazionali rendono complessa la concettualizzazione e la modellizzazione del funzionamento idrologico del bacino. Lo studio di vari eventi di pioggia-deflusso avvenuti durante i periodi estivi nel bacino del Rio Ponte ha permesso di esaminare il ruolo svolto dall'umidità del suolo superficiale sulla generazione del deflusso:

- è stata osservata una chiara risposta dell'umidità del suolo e della portata a quasi tutti gli input di precipitazione mentre la falda media di versante è meno reattiva, soprattutto durante periodi secchi.
- esiste una netta relazione a soglia tra umidità del suolo prima della pioggia e il deflusso. Oltre il 45% di contenuto idrico del suolo, si ha un brusco incremento dei coefficienti di deflusso, portata e falda rivelando la forte influenza esercitata dalle condizioni iniziali di umidità sia nel deflusso superficiale che sottosuperficiale.
- i bassi coefficienti di deflusso possono essere volumetricamente spiegati dal deflusso superficiale da saturazione nelle aree riparie, mentre gli elevati coefficienti di deflusso osservati nei periodi umidi richiedono un aumento del contributo da versante, che probabilmente diventa idrologicamente attivo una volta superata la soglia di umidità.
- l'analisi dei tempi di risposta mostra una reazione veloce della portata e dell'umidità del suolo mentre la falda aumenta in ritardo. In condizioni secche, l'umidità del suolo reagisce e giunge al picco dopo la portata, mentre in condizioni umide l'umidità del suolo giunge al picco prima della portata. Questa distinta variazione temporale porta ad un comportamento isteretico nella relazione tra umidità del suolo-portata con un cambio di direzione in accordo alle condizioni di umidità prima dell'evento di pioggia.
- i valori di deflusso totale mostrano l'effetto combinato di condizioni antecedenti di umidità e precipitazioni. In condizioni secche, piogge deboli generano bassi coefficienti di deflusso che potrebbero essere spiegati con il contributo delle aree riparie, mentre durante condizioni umide le stesse modeste piogge producono più deflusso, suggerendo un significativo contributo dei versanti.

In merito alle dinamiche dell'umidità del suolo lungo un versante, si osserva che, a parità di profondità, i valori più bassi e più variabili di umidità si riscontrano sul versante rispetto all'area riparia. L'incremento di umidità del suolo in occasione di piogge è maggiore per condizioni antecedenti secche e, a parità di condizioni antecedenti umide, tale incremento è maggiore con cumulate di pioggia superiori a una certa soglia. Infine, l'incremento di umidità del suolo durante l'evento di pioggia in genere aumenta passando dall'area riparia a quella di versante.

Per quanto riguarda la risposta idrologica del bacino del Rio Ponte, analizzata mediante traccianti conservativi e non conservativi, si evince come l'acqua vecchia rappresenti il principale contributo al deflusso totale, sia durante eventi di fusione nivale sia di pioggia. Durante il ramo di ascesa dell'idrogramma di tutti gli eventi, l'acqua del torrente riflette la composizione isotopica e la conducibilità elettrica dell'acqua da neve fusa e della pioggia. Durante il ramo di recessione, l'acqua di torrente ritorna alle condizioni pre-evento di conducibilità e isotopia, riflettendo il maggior contributo di acqua vecchia.

Durante tre eventi di fusione nivale avvenuti in tarda primavera, quando l'intero bacino è estremamente umido, il picco di portata corrisponde al minor valore di conducibilità elettrica e al massimo impoverimento isotopico del torrente (dovuto alla neve fusa isotopicamente leggera). Questa concordanza temporale porta ad una relazione lineare tra portata e concentrazione dei due traccianti.

Al contrario, durante gli eventi estivi di pioggia, quando il suolo è umido ma non completamente saturo, esiste un ritardo tra la portata e la concentrazione dei traccianti (soprattutto per la conducibilità elettrica) che porta ad una relazione isteretica.

L'acqua nuova calcolata tramite l'isotopo dell'ossigeno è positivamente e significativamente correlata con le condizioni antecedenti e con gli indicatori della risposta idrologica. L'acqua nuova calcolata tramite l'isotopo dell'idrogeno è positivamente e significativamente correlata con l'intensità massima di precipitazione, calcolata su diversi intervalli temporali. Quindi, durante condizioni antecedenti umide e durante eventi (sia di pioggia che di fusione nivale) con elevate produzioni di deflusso, la frazione di acqua nuova nell'idrogramma probabilmente riflette l'espansione delle aree sature (non solo aree riparie ma anche la parte inferiore dei versanti) nonché l'attivazione di vie preferenziali di deflusso sottosuperficiale grazie alla connessione tra aree riparie e di versante.

In ultima analisi, ricorrendo a misure di parametri meteorologici, idrometrici, isotopici e di conducibilità elettrica, sembra che, soprattutto in condizioni umide, in corso di evento avvenga la traslazione non solo dell'acqua pre-evento (costituita molto probabilmente anche da acqua di suolo "meno vecchia" rispetto a quella della falda), ma anche dell'acqua di evento grazie all'espansione delle aree sature, al possibile innesco di deflusso preferenziale e di pipe-flow e all'instaurazione di deflussi ipodermici poco profondi.

Bibliografia

Aggarwal P.K., Ahmad T., Groening M., Gupta M., Owano T., Baer D., 2006. Laser spectroscopic analysis of stable isotopes in natural waters: a low-cost, robust technique for the use of environmental isotopes in hydrological and climate studies, *Eos Trans. AGU*, 87(52), Fall Meeting Supplement, Abstract H51D-504.

Baer D.S., Paul J.B., Gupta M., O'Keefe A., 2002. Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated-cavity-output spectroscopy. Invited paper in *Applied Physics*, B 75, 261-265.

Berden G., Peeters R., Meijer G., 2000. Cavity ring-down spectroscopy: experimental schemes and applications. *Int. Reviews in Physical Chemistry*, 2000, 19, 4, 565-607.

Berman E.S.F., Gupta M., Gabrielli C., Garland T., McDonnell J.J., 2009. High-frequency field deployable isotope analyzer for hydrological applications. *Water Resources Research*, 45, W10201.

Beven KJ, Germann PF, 1982: Macropores and water flow in soils. *Water Resour Res* 18:1311–1325

Beven K., 2006. Searching for the Holy Grail of scientific hydrology: $Q_t = H(S, R) \Delta t$ as closure. *Hydrology Earth System Sciences*, 10, 609-618.

Blume T., Zehe E., Bronstert A., 2007. Rainfall–runoff response, event-based runoff coefficients and hydrograph separation / Réponse pluie-débit, coefficients d'écoulement événementiels et séparation d'hydrogramme, *Hydrological Sciences Journal*, 52:5, 843-862. DOI: 10.1623/hysj.52.5.843

Blume T., Zehe E., Bronstert A., 2009. Use of soil moisture dynamics and patterns at different spatio-temporal scales for the investigation of subsurface flow processes. *Hydrology Earth System Sciences*, 13, 1215-1233.

Brand W. A., Geilmann H., Crosson E.R., Rella C.W., 2009. Cavity ring-down spectroscopy versus high-temperature conversion isotope ratio mass spectrometry; a case study on $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of pure water samples and alcohol/water mixtures. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2009, 23, 12, 1879-1884. DOI: 10.1002/rcm.4083

Brocca L., Melone F., Moramarco T., 2005. Empirical and conceptual approaches for soil moisture estimation in view of event-based rainfall–runoff modeling. In “Progress in Surface and Subsurface Water Studies at the Plot and Small Basin Scale”, Maraga F., Arattano M. (eds.). IHP-VI, Technical Documents in Hydrology N. 77. UNESCO: Paris; 1–8.

Brocca L., Melone F., Moramarco T., Wagner W., Naeimi V., Bartalis Z., Hasenauer S., 2010. Improving runoff prediction through the assimilation of the ASCAT soil moisture product. *Hydrology Earth System Sciences*, 14, 1881-1893, www.hydrol-earth-syst-sci.net/14/1881/2010/ doi:10.5194/hess-14-1881-2010

Brown V. A., McDonnell J. J., Douglas A. B., Kendall C., 1999. The role of event water, a rapid shallow flow component, and catchment size in summer stormflow. *Journal of Hydrology*, 217, 171–190.

Burns D.A., McDonnell J.J., Hooper R.P., Peters N.E., Freer J.E., Kendall C., Beven K., 2001. Quantifying contribution to storm runoff through end-member mixing analysis and hydrologic measurements at the Panola Mountain Research Watershed (Georgia, USA). *Hydrological Processes*, 15, 1903-1924, doi: 10.1002/hyp.246.

Buttle JM. 1994. Isotope hydrograph separations and rapid delivery of pre-event water from drainage basins. *Progress in Physical Geography* 18: 16–41.

Craig, H., Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters, *Science*, 133, 1833-1834, 1961.

Dansgaard, W., Stable isotopes in precipitation, *Tellus*, 16, 436, 1964.

Davis, J.L. e Chudobiak, W.J. In situ meter for measuring relative permittivity of soils. *Geological Survey of Canada Paper*, 1975, 75(1), Part A, 75–79.

Delta-T Devices Ltd, 2004

User manual for the moisture meter type HH2

Delta-T devices Ltd

Detty J.M., McGuire K., 2008. Evidence of process complexity and hydrologic threshold responses in a small headwater catchment. CUAHSI Biennial Colloquium on Hydrologic Science and Engineering: Resilience & Vulnerability of Natural and Managed Hydrologic Systems (14–16 July, Boulder, Colorado, USA).

Detty J.M., McGuire K.J., 2010a. Topographical controls on shallow groundwater dynamics: implications of hydrologic connectivity between hillslopes and riparian zones in a till mantled catchment. *Hydrological Processes*, Early View, doi: 10.1002/hyp.7656.

Detty J.M., McGuire K.J., 2010b. Threshold changes in storm runoff generation at a till-mantled headwater catchment. *Water Resources Research*, 46, W07525. doi:10.1029/2009WR008102

Dincer T, Payne BR, Florkowski T, Martinec J, Tongiorgi EGEL. 1970. Snowmelt runoff from measurements of tritium and oxygen-18. *Water Resources Research* 6: 110–124.

Duffy C.J., 1996. A two-state integral-balance model for soil moisture and groundwater dynamics in complex terrain. *Water Resources Research*, 32, 8, 2421-2434.

Epstein S., Mayeda T.K., 1953. Variations of $\delta^{18}\text{O}$ of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4, 213-224.

Ewen J., Birkinshaw S.J., 2007. Lumped hysteretic model for subsurface stormflow developed using downward approach. *Hydrological Processes*, 21, 1496–1505, DOI: 10.1002/hyp.6344.

Fritz, P., Cherry, J.A., Weyer, K.U. & Sklash, M.G. (1976) Runoff analysis using environmental isotopes and lajor ions. In Interpretation of Environmental Isotope an Hydrochemical Data in Grounwater Hydrology. IAEA, Vienna, 111-130.

Genereux DP, Hemond HF, Mulholland PJ. 1993. Use of radon-222 and calcium as tracers in a three-end-member mixing model for streamflow generation on the West Fork of the Walker Branch Watershed. *Journal of Hydrology* 142: 167–211.

Gkinis V., Popp J.T., Johnsen S.J., Blunier T., 2010. A continuous stream flash evaporator for the calibration of an IR cavity ring-down spectrometer for the isotopic analysis of water. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 46:4, 463-475.

Gonfiantini R., 1978. Standards for stable isotope measurements in natural compounds. *Nature*, 271, 534-536.

Gong Y., Cao Q., Sun Z., 2003. The effects of soil bulk density, clay content and temperature on soil water content measurement using time domain reflectometry. *Hydrological Processes*, 17, 3601-3614

Gröning M., 2011. Improved water $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ calibration and calculation of measurement uncertainty using a simple software tool. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2011, 25, 2711–2720. DOI: 10.1002/rcm.5074

Heggen R. J. , 2001, Normalized antecedent precipitation index. *J. Hydrol. Engng* (2001), pp. 377–381

Hewlett J.D., Hibbert A.R., 1967. Factors affecting the response of small watersheds to precipitation in humid areas. In: Sopper, W. and Lull, H.W., Editors, 1967. *Forest Hydrology*, Pergamon, Oxford, pp. 275–290.

Hooper RP, Shoemaker CA. 1986. A comparison of chemical and isotopic hydrograph separation. *Water Resources Research* 22(10): 1444–1454.

Hooper RP, Christophersen N, Peters NE. 1990. Modelling streamwater chemistry as a mixture of soilwater endmembers—an application to the Panola Mountain catchment, Georgia, U.S.A. *Journal of Hydrology* 116: 321–343.

Horita J., Kendall C., 2004. Stable isotope analysis of water and aqueous solutions by conventional dual-inlet mass spectrometry. In: P.A. de Groot (Ed.), *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques*, Elsevier, Amsterdam, 1-37.

Horita J., Ueda A., Mizukami K., Takatori I., 1989. Automatic δD and $\delta^{18}\text{O}$ analyses of multi-water samples using H_2 - and CO_2 -water equilibration methods with a common equilibration set-up. *Applied Radiation and Isotopes*, 40(9), 801-805.

Horton, J.H., Hawkins, R.H., 1965. Flow path of rain from soil surface to water table. *Soil Science* 100 (6), 377–383.

Hut G., 1987. Consultants' group meeting on stable isotope reference samples for geochemical and hydrological investigations. Scientific Meeting 16-18 Sept., 1985. IAEA, Vienna Internal Report, 42p.

Huth A. K., Leydecker A., Sickman J. O., Bales R. C., 2004. A two-component hydrograph separation for three high-elevation catchments in the Sierra Nevada, California. *Hydrological Processes*, vol. 18, 1721-1733.

IAEA, 2009a: Reference Sheet for VSMOW2 and SLAP2 international measurement standards. Issued 2009-02-13, International Atomic Energy Agency, Vienna, 5 p. http://nucleus.iaea.org/rpst/Documents/VSMOW2_SLAP2.pdf

IAEA, 2009b. Laser Spectroscopy Analysis of Liquid Water Samples for Stable Hydrogen and Oxygen Isotopes. Performance Testing and Procedures for Installing and Operating the LGR DT-100 Liquid Water Isotope Analyzer. International Atomic Energy Agency, Vienna, 2009, ISSN 1018-5518.

Ingraham N.L. 1998. Isotopic variation in precipitation. In *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*, Kendall C, McDonnell J.J. (Eds). Elsevier: Amsterdam; 87–118.

James A.L., Roulet N.T., 2007. Investigating hydrologic connectivity and its association with threshold change in runoff response in a temperate forested watershed. *Hydrological Processes* 21, 3391–3408.

James A.L., Roulet N. T., 2009. Antecedent moisture conditions and catchment morphology as controls on spatial patterns of runoff generation in small forest catchments. *Journal of Hydrology*, 377, 351-366.

Kendall C., McDonnell J.J., 1998. *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. New York, Elsevier, 1998.

Kendall K.A., Shanley J.B., McDonnell J.J., 1999. A hydrometric and geochemical approach to test the transmissivity feedback hypothesis during snowmelt. *Journal of Hydrology*, 219, 188–205.

Kendall C., McDonnell J.J., Gu W., 2001. A look inside black box hydrograph separation models: a study at the Hydrohill catchment. *Hydrological Processes*, 15, 1877–1902.

Kirchner, J. W., A double paradox in catchment hydrology and geochemistry, *Hydrological Processes*, 17, 871– 874, 2003.

Kirchner J.W., 2009. Catchments as simple dynamical systems: Catchment characterization, rainfall-runoff modeling, and doing hydrology backward. *Water Resources Research*, 45, W02429, doi:10.1029/2008WR00691285-91.

Kobayashi, D., Ishii, Y., Kodama, Y., 1999. Stream temperature, specific conductance and runoff process in mountain watersheds. *Hydrological Processes*, 13, 865–876.

Koeniger P., Hubbart A. J., Link T., Marshall J. D., 2008. Isotopic variation of snow cover and streamflow in response to changes in canopy structure in a snow-dominated mountain catchment. *Hydrological Processes*, vol. 22, 557-566.

La Bolle E.M., Fogg G.E., Eweis J. B., Gravner J., Leaist D. G., 2008. Isotopic fractionation by diffusion in groundwater. *Water Resources Research*, VOL. 44, W07405, doi:10.1029/2006WR005264.

Ladouche, B., Probst, A., Viville, D., Idir, S., Baqué, D., Loubet, M., Probst, J. L., and Bariac, T., 2001. Hydrograph separation using isotopic, chemical and hydrological approaches (Strengbach catchment, France). *Journal of Hydrology*, 242, 255-274.

Latron J., Gallart F., 2008. Runoff generation processes in a small Mediterranean research catchment (Vallcebre, Eastern Pyrenees). *Journal of Hydrology*, 358, 206-220.

- Laudon H, Sjoblom V, Buffam I, Seibert J, Morth M. 2007. The role of catchment scale and landscape characteristics for runoff generation of boreal streams. *Journal of Hydrology* 344: 198–209.
- Lee K., Kim J., Lee D., Kim Y., Lee D., 2007. Analysis of water movement through an unsaturated soil zone in Jeju Island, Korea using stable oxygen and hydrogen isotopes. *Journal of Hydrology*, 345, 199– 211.
- Lis G., Wassenaar L.I., Hendry M.J., 2008. High precision laser spectroscopy D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ measurements of microliter natural water samples. *Analytical Chemistry*, 80, 287-293.
- Los Gatos Research, Inc., 2008. Liquid-Water Isotope Analyser. Automated Injection.
- Los Gatos Research, Inc., 2010. Liquid-Water Isotope Analyser. Version 2. Automated Injection.
- Lyon S.W., Desilets S.L.E., Troch P.A., 2008. Characterizing the response of a catchment to an extreme rainfall event using hydrometric and isotopic data. *Water Resources Research* 44, W06413.
- Lyon S.W., Desilets S.L.E., Troch P.A., 2009. A tale of two isotopes: differences in hydrograph separation for a runoff event when using δD versus $\delta^{18}\text{O}$. *Hydrological Processes*, 23, 2095-2101.
- Matsuo, S., and I. Friedman, Deuterium content in fractionally collected rainwater, *J. Geophys. Res.*, 72, 6374-6376, 1967.
- McDonnell JJ, Bonell M, Stewart MK, Pearce AJ. 1990. Deuterium variations in storm rainfall: implications for stream hydrograph separations. *Water Resources Research* 26: 455–458.
- McDonnell J.J., 2003. Where does water go when it rains? Moving beyond the variable source area concept of rainfall-runoff response. *Hydrological Processes*, 17, 1869-1875.
- McGlynn B.L., 2005. The role of riparian zone in steep mountain catchments. In *Global Change and Mountain Regions: An Overview of Current Knowledge*. Adv. Global Change Res. Ser., vol.23, edited by U.M. Huber, H.K.M. Bugmann and M.A.Reasoner, pp.331–342, Springer, NewYork.
- McGlynn B.L., McDonnell J.J., 2003. Quantifying the relative contributions of riparian and hillslope zones to catchment runoff. *Water Resources Research*, 39(11), 1310, doi:10.1029/2003WR002091.
- McGlynn B.L., McDonnell J.J., Seibert J., Kendall C., 2004. Scale effects on headwater catchment runoff timing, flow sources, and groundwater-streamflow relations. *Water Resources Research* 40, W07504, doi:10.1029/2003WR002494.
- McGlynn B.L., Seibert J., 2003. Distributed assessment of contributing area and riparian buffering along stream networks. *Water Resources Research*, 39 (4), 1082, doi:10.1029/2002WR001521.
- McGuire K.J., McDonnell J.J., 2006. A review and evaluation of catchment transit time modeling. *Journal of Hydrology* 330, 543–563.
- McGuire K.J., McDonnell J.J., 2010. Hydrological connectivity of hillslopes and streams: characteristic timescales and nonlinearities. *Water Resources Research*, 46, W10543, doi:10.1029/2010WR009341.

- Meyles E., Williams A., Ternan L., Dowd J., 2003. Runoff generation in relation to soil moisture patterns in a small Dartmoor catchment, Southwest England. *Hydrological Processes*, 17, 251-264.
- Miller J.D., Gaskin G.J., 1999
ThetaProbe ML2x - Principles of operation and applications
Delta-T devices Ltd
- Neal C, Rosier PTW. 1990. Chemical studies of chloride and stable oxygen isotopes in 2 conifer afforested and moorland sites in the British uplands. *Journal of Hydrology* 115: 269–283.
- Norbiato D., Borga M., Degli Esposti S., Gaume E., Anquetin S., 2008. Flash flood warning based on rainfall depth-duration thresholds and soil moisture conditions: An assessment for gauged and ungauged basins. *Journal of Hydrology*, 362(3-4), 274-290, 10.1016/j.jhydrol.2008.08.023.
- Norbiato D., Borga M., 2008. Analysis of hysteretic behaviour of a hillslope-storage kinematic wave model for subsurface flow. *Advances in Water Resources* 31, 118-131.
- Norbiato D., Borga M., Merz R., Blöschl G., Carton A., 2009: Controls on event runoff coefficients in the eastern Italian Alps. *Journal of Hydrology*, 375, 312-325, doi:10.1016/j.jhydrol.2009.06.044.
- Ocampo C.J., Sivapalan M., Oldham C., 2006. Hydrological connectivity of upland-riparian zones in agricultural catchments: implication for runoff generation and nitrate transport. *Journal of Hydrology*, 331, 643-658.
- Ogrinc N., T. Kanduč, W. Stichler and P. Vreča, Spatial and seasonal variations in $\delta^{18}\text{O}$ and δD values in the River Sava in Slovenia. *J. Hydrol.*, 359 (2008), pp. 303–312
- Ogunkoya O.O., Jenkins A., 1993. Analysis of storm hydrograph and flow pathways using a three-component hydrograph separation model. *Journal of Hydrology* 142: 71–88.
- Onorati B., Margiotta M.R., Carriero D., Manfreda S., Fiorentino M., 2007. Experimental evidence on runoff generation mechanisms. Proceedings of the AMHY-FRIEND International Workshop on Hydrological Extremes, Cosenza (Italy), June 6-8, 2007: Variability in space and time of extreme rainfalls, floods and droughts.
- Paul J.B., Lapson L., Anderson J.G., 2001. Ultrasensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment. *Applied Optics*, 40, 27, 4904-4910.
- Paul J.B., Anderson J.G., 2009. A new cavity based absorption instrument for detection of water isotopologues in the upper troposphere and lower stratosphere. *Review of Scientific Instruments* 80, 044102.
- Pearce A.J., Stewart M.K., Sklash M.G. 1986. Storm runoff generation in humid headwater catchments: 1. Where does the water come from? *Water Resources Research* 22: 1263–1272.
- Penna D., Borga M., Norbiato D., Dalla Fontana G., 2009. Hillslope scale soil moisture variability in a steep alpine terrain. *Journal of Hydrology*, 364, 311-327, doi:10.1016/j.jhydrol.2008.11.009.
- Penna D., 2008: Soil moisture distribution and runoff response at the hillslope scale: experimental analysis in an Alpine environment. Università degli Studi di Padova, Facoltà di Agraria.

- Penna D., Borga M., Sangati M., Gobbi A., 2010: Dynamics of soil moisture, subsurface flow and runoff in a small alpine basin. IAHS Publications, Red Book Series 336, ISBN 978-1-907161-08-7, 96-102.
- Penna D., Norbiato D., Borga M., Dalla Fontana G., 2007: Analisi della stabilità temporale dell'umidità del suolo in un piccolo bacino dolomitico / Temporal stability of surface soil moisture in a small alpine catchment. In G. Bischetti (Ed.): Ricerche ed esperienze di Sistemazioni Idraulico-Forestali (vol. 27, 489-502). Nuova Editoriale Bios, Cosenza, Italy.
- Penna D., Stenni B., Sanda M., Wrede S., Bogaard T.A., Gobbi A., Borga M., Fisher B., Bonazza M., 2010. On the reproducibility and repeatability of laser absorption spectroscopy measurements for $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotopic analysis. *Hydrology and Earth System Sciences*, 14, 1551–1566, www.hydrol-earth-syst-sci.net/14/1551/2010/. doi:10.5194/hess-14-1551-2010.
- Penna D., Tromp van-Meerveld H. J., Gobbi A., Borga M., Dalla Fontana G., 2011. The influence of soil moisture on threshold runoff generation processes in an alpine headwater catchment. *Hydrology and Earth System Sciences*, 15, 689-702, 2011, doi:10.5194/hess-15-689-2011.
- Peters N.E., Freer J., Aulenbach B.T., 2003. Hydrological Dynamics of the Panola Mountain Research Watershed, Georgia. *Groundwater*, 41, 7, Watershed Issue, 973-988.
- Pinder GF, Jones JF. 1969. Determination of the ground water component of peak discharge from the chemistry of total runoff. *Water Resources Research* 5: 438–445
- Rassam D.W., Fellows C.S., De Hayer R., Hunter H., Bloesch P., 2006. The hydrology of riparian buffer zones; two case studies in an ephemeral and a perennial stream. *Journal of Hydrology*, 325, 308-324, doi:10.1016/j.jhydrol.2005.10.023.
- Renshaw, C.E., X. Feng, K.J. Sinclair, R.H. Dums, 2003. The use of stream flow routing for direct channel precipitation with isotopically-based hydrograph separations: the role of new water in stormflow generation. *Journal of Hydrology* 273, 205–216.
- Ricci R.W., Ditzler M., Nestor L.P., 1994. Discovering the Beer-Lambert law. *Journal of Chemical Education*, 71 (11), 983
- Rodgers P., Soulsby C., Waldron S., 2005a. Stable isotope tracers as diagnostic tools in upscaling flow path understanding and residence time estimates in a mountainous mesoscale catchment. *Hydrological Processes*, 19, 2291–2307.
- Rodgers P., Soulsby C., Waldron S., Tetzlaff D., 2005b. Using stable isotope tracers to assess hydrological flow paths, residence times and landscape influences in a nested mesoscale catchment. *Hydrology and Earth System Sciences*, 9, 139-155.
- Roether W., 1970. Water-CO₂ exchange set-up for the routine oxygen-18 assay of natural waters. *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 21, 379-387.
- Rolston J.H., den Hartog J., Butler J.P., 1976. The deuterium isotope separation factor between hydrogen and liquid water. *Journal of Physical Chemistry*, 80, 1064-1067.
- Romanini D., Kachanov A.A., Sadeghi N., Stoeckel F., 1997. CW cavity ring down spectroscopy. *Chemical Physics Letters* 264, 1997, 316-322.

Rose TP, Davisson ML, Criss RE, Smith DK (1999). Isotopic investigation of recharge to a regional groundwater flow system, Great Basin, Nevada, USA. Proc, International Symp on Isotope Techniques in Water Resource Development and Management, Vienna, May 10-14, International Atomic Energy Agency, Vol 2, p 63-72.

Sayres D.S., Moyer E.J., Hanisco T.F., St. Clair J.M., Keutsch F. N., O'Brien A., Allen N.T., Lapson L., Demusz J.N., Rivero M., Martin T., Greenberg M., Tuozzolo C., Engel G.S., Kroll J.H.,

Scherer J.J., Paul J.B., O'Keefe A., Saykally R.J., 1997. Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy: History, Development, and Application to Pulsed Molecular Beams. Chem. Rev., 1997, 97, 25-51.

Schultz N.M., Griffis T.J., Lee X., Baker J.M., 2011. Identification and correction of spectral contamination in $^2\text{H}/^1\text{H}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ measured in leaf, stem and soil water. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2011, 25, 3360-3368.

Seibert J., Bishop K., Rodhe A., McDonnell J.J., 2003. Groundwater dynamics along a hillslope: a test of the steady state hypothesis. Water Resources Research 39 (1), 1014, doi:10.1029/2002WR001404, 2003.

Sidle R.C., Tsuboyama Y., Noguchi S., Hosoda I., Fujieda M., Shimizu T., 1995. Seasonal hydrologic response at various spatial scales in a small forested catchment, Hitachi Ohta, Japan. Journal of Hydrology 168, 227-250.

Sidle R.C., Tsuboyama Y., Noguchi S., Hosoda I., Fujieda M., Shimizu T., 2000. Stormflow generation in steep forested headwaters: a linked hydrogeomorphic paradigm. Hydrological Processes, 14, 369-385

Singleton G.L., Coplen T.B., Qi H., Lorenz J.M., 2009. Laser-based stable hydrogen and oxygen analyses: how reliable can measurements results be? EGU General assembly 2009, Geophysical Research Abstracts, 11, EGU2009-3290.

Sklash M.G., Farvolden R.N., 1979. The role of groundwater in storm runoff. Journal of Hydrology, 43, 45-65.

Sklash MG. 1990. Environmental isotope studies of storm and snowmelt runoff generation. In Process Studies in Hillslope Hydrology, Anderson MG, Burt TP (eds). Wiley: Chichester; 401-435.

Spectrum Technologies, Inc. 2004
Field Scout TRD300 soil moisture meter – User's manual
Spectrum Technologies, Inc.

Spence T.G., Harb C.C., Paldus B.A., Zare R.N., 2000. A laser-locked cavity ring-down spectrometer employing an analog detection scheme. Review of Scientific Instruments, 2000, 71, 2.

Stewart M.K., Morgenstern U., McDonnell J.J., 2010. Truncation of stream residence time: how the use of stable isotopes has skewed our concept of stream water age and origin. Hydrological Processes, 10.1002/hyp.7576

Stottlemyer R., 2001, Processes regulating watershed chemical export during snowmelt, Fraser Experimental Forest, Colorado. *J. Hydrol.*, 245 (2001), pp. 177-195.

- Taylor S., Feng X., Williams M., McNamara J., 2002. How isotopic fractionation of snowmelt affects hydrograph separation. *Hydrological Processes*, 16, 3683–3690.
- Tetzlaff D., Soulsby C., Waldron S., Malcolm I.A., Bacon P.J., Dunn S.M., Lilly A., Youngson A.F., 2007. Conceptualization of runoff processes using a geographical information system and tracers in a nested mesoscale catchment. *Hydrological Processes*, 21, 1289-1307.
- Tetzlaff D., McDonnell J.J., Uhlenbrook S., McGuire K.J., Bogaart P.W., Naef F., Baird A.J., Dunn S.M., Soulsby C., 2008. Conceptualizing catchment processes: simply too complex? *Hydrological Processes*, 22, 1727-1730, doi: 10.1002/hyp.7069.
- Tetzlaff D., Soulsby C., 2008. Sources of baseflow in large catchments—using tracers to develop a holistic understanding of runoff generation. *Journal of Hydrology*, 359, 287–302.
- Topp, G.C., Davis, J.L. & Annan, A.P. Electromagnetic determination of soil water content: measurements in coaxial transmission lines, *Water Resources Research*, 1980, 16(3), 574-582.
- Torres R., 2002. A threshold condition for soil-water transport. *Hydrological Processes*, 16, 2703-2706. doi: 10.1002/hyp.5060.
- Tromp-van Meerveld H. J., McDonnell J. J., 2005. Comment to “Spatial correlation of soil moisture in small catchments and its relationship to dominant spatial hydrological processes, *Journal of Hydrology* 286: 113–134”. *Journal of Hydrology* 303, 307–312.
- Uhlenbrook S., Hoeg S., 2003. Quantifying uncertainties in tracer-based hydrograph separations: a case study for two-, three- and five-component hydrograph separations in a mountainous catchment. *Hydrological Processes*, 17, 431–453.
- Wang L., Caylor K.K., Dragoni D., 2009. On the calibration of continuous, high-precision $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ measurements using an off-axis integrated cavity output spectrometer. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23, 530-536.
- Wassenaar L.I., Hendry M.J., Chosten V.L., Lis G.P., 2008: High resolution pore water $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ measurements by $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liquid})} - \text{H}_2\text{O}_{(\text{vapor})}$ equilibration laser spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, vol. 42, 9262-9267.
- Weiler M., McGlynn B.L., McGuire K.J., McDonnell J.J., 2003: How does rainfall become runoff? A combined tracer and runoff transfer function approach. *Water Resources Research* 39, 11, 1315.
- Wenninger J., Uhlenbrook S., Tilch N., Leibundgut C., 2004. Experimental evidence of fast groundwater responses in a hillslope/floodplain area in the Black Forest Mountains, Germany. *Hydrological Processes* 18 (17), 3305–3322.
- West A.G., Goldsmith G.R., Brooks P.D., Dawson T.E., 2010. Discrepancies between isotope ratio infrared spectroscopy and isotope ratio mass spectrometry for the stable isotope analysis of plant and soil waters. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2010, 24, 1948-1954.
- Western A.W., Grayson R.B., 1998. The Tarrawarra data set: soil moisture patterns, soil characteristics and hydrological flux measurements. *Water Resources Research*, 34 (10), 2765-2768.

Zehe E., Elsenbeer H., Lindenmaier F., Schulz K., Blöschl G., 2007. Patterns of predictability in hydrological threshold systems. *Water Resources research*, 43, W07434, doi:10.1029/2006WR005589

Zehe E., Sivapalan M., 2009. Threshold behaviour in hydrological systems as (human) geoecosystems: manifestations, controls, implications. *Hydrology and Earth System Sciences*, 13, 1273-1297.

Zehe E., Graeff T., Morgner M., Bauer A., Bronstert A., 2010. Plot and field scale soil moisture dynamics and subsurface wetness control on runoff generation in a headwater in the Ore Mountains. *Hydrology and Earth System Sciences*, 873–889, 2010, doi:10.5194/hess-14-873-2010.

Zhou S., Nakawo M., Hashimoto S., Sakai A., 2008. The effect of refreezing on the isotopic composition of melting snowpack. *Hydrological Processes*, 22, 873–882.