



UNIVERSITÀ DI PARMA

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PARMA

DOTTORATO DI RICERCA IN

" *SCIENZE DELLA TERRA* "

CICLO XXXVI

Interazioni tra il suolo, l'atmosfera, l'idrosfera e la vite.

Indagine geochimico-isotopica

Coordinatore:

Chiar.mo Prof. Roveri Marco

Tutore:

Chiar.mo Prof. Iacumin Paola

Correlatore:

Chiar.mo Prof. Venturelli Giampiero

Dottorando: Rossi Mattia

Anni Accademici 2020/2021 – 2022/2023

INDICE

Prologo.....	7
Capitolo 1: Scopo della tesi.....	10
Capitolo 2: Isotopi: Aspetti teorici.....	13
Capitolo 3: Materiali e Metodi.....	39
<i>Interfaccia Continuous Flow: HT Flash 2000.....</i>	<i>41</i>
<i>Interfaccia Dual Inlet: HDO DEVICE.....</i>	<i>43</i>
<i>Thermal Ionization Mass Spectrometer.....</i>	<i>45</i>
<i>Campionamento.....</i>	<i>46</i>
<i>Preparazione dei campioni.....</i>	<i>47</i>
<i>Incertezza e intervallo di confidenza.....</i>	<i>48</i>
CAPITOLO 4: Mineralogia dei terreni.....	50
<i>Illasi e Mezzane.....</i>	<i>50</i>
<i>Oltrepò Pavese.....</i>	<i>51</i>
<i>Procedura di estrazione e analisi delle argille.....</i>	<i>53</i>
<i>Risultati finali ottenuti.....</i>	<i>57</i>
Capitolo 5: Analisi isotopica dello stronzio.....	61
<i>Preparazione dei campioni.....</i>	<i>61</i>
<i>Preparazione del campione e purificazione dello Sr.....</i>	<i>61</i>
<i>Preparazione dei mosti/vini.....</i>	<i>63</i>
<i>Preparazione dei terreni.....</i>	<i>63</i>
<i>Preparazione delle acque.....</i>	<i>65</i>

<i>Preparazione delle rocce.....</i>	<i>65</i>
<i>Preparazione della colonna cromatografica.....</i>	<i>66</i>
<i>Risultati ottenuti.....</i>	<i>68</i>
<i>Discussione dei dati.....</i>	<i>69</i>
<i>Analisi petrografiche e isotopiche per la verifica del processo di dolomitizzazione.....</i>	<i>73</i>
<i>La Lessinia: assetto morfologico e caratteri litologici.....</i>	<i>75</i>
<i>Formazioni sedimentarie.....</i>	<i>75</i>
<i>Attività vulcanica.....</i>	<i>76</i>
<i>Dolomitizzazione delle formazioni Mesozoiche del sud-Alpino.....</i>	<i>77</i>
<i>Dolomitizzazione: variazione di volume del sistema.....</i>	<i>77</i>
<i>Modalità dell'idrotermalismo e presunte temperature di tale processo.....</i>	<i>79</i>
<i>Origine e interazione dei fluidi idrotermali.....</i>	<i>80</i>
Capitolo 6: ISOTOPI DELL'OSSIGENO.....	86
<i>Definizioni.....</i>	<i>86</i>
<i>Evapotraspirazione.....</i>	<i>86</i>
<i>Evaporazione.....</i>	<i>86</i>
<i>Traspirazione.....</i>	<i>90</i>
<i>Evapotraspirazione potenziale.....</i>	<i>91</i>
<i>$\delta^{18}\text{O}$ nell'acqua del mosto ed evapotraspirazione potenziale (ET_0).....</i>	<i>92</i>
<i>Siti dell'Oltrepò Pavese.....</i>	<i>92</i>
<i>$\delta^{18}\text{O}$ nell'acqua del mosto ed evapotraspirazione colturale (ET_c).....</i>	<i>106</i>
<i>Siti dell'Oltrepò Pavese.....</i>	<i>114</i>

$\delta^{18}\text{O}$ nell'acqua del mosto, evapotraspirazione potenziale (ET_0) e colturale (ET_c).....	128
Siti di Illasi e Mezzane 2021.....	128
Siti di Illasi e Mezzane 2022.....	133
Commento finale.....	139
Capitolo 7: ISOTOPI DEL CARBONIO.....	140
Fase luminosa.....	140
Fase oscura.....	141
Pianta C_3	141
Pianta C_4	142
Pianta CAM.....	143
Discriminazione isotopica delle piante.....	143
Effetto temperatura: come varia la velocità di fotosintesi in funzione della temperatura.....	144
Effetto disponibilità di acqua.....	145
Effetto concentrazione CO_2	149
Effetto radiazione solare.....	150
Sviluppo della vite.....	151
Formazione degli zuccheri.....	153
Relazione tra $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri del mosto e pressione di vapore atmosferica per i siti di Oltrepò Pavese (2021).....	154
Relazione tra $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri del mosto e quantità di pioggia per i siti di Oltrepò Pavese (2022).....	158

<i>Relazione tra $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri del mosto e $\delta^{13}\text{C}$ della CO_2 atmosferica per i siti di Oltrepò Pavese (2022).....</i>	<i>167</i>
<i>Relazione tra $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri del mosto e $\delta^{13}\text{C}$ della CO_2 atmosferica per i siti di Oltrepò Pavese (2021).....</i>	<i>172</i>
<i>Relazione tra $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri del mosto e parametri climatici per i siti di Illasi e Mezzane (2021).....</i>	<i>176</i>
<i>Relazione tra $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri del mosto e parametri climatici per i siti di Illasi e Mezzane (2022).....</i>	<i>179</i>
<i>Relazione tra $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri del mosto e $\delta^{13}\text{C}$ della CO_2 atmosferica per i siti di Illasi e Mezzane (2022).....</i>	<i>184</i>
<i>Relazione tra $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri del mosto e $\delta^{13}\text{C}$ della CO_2 atmosferica per i siti di Illasi e Mezzane (2021).....</i>	<i>186</i>
<i>Commento finale: confronto tra i siti di Oltrepò Pavese e Illasi/Mezzane.....</i>	<i>187</i>
CONCLUSIONI	190
BIBLIOGRAFIA.....	194
APPENDICE A.....	201
RINGRAZIAMENTI.....	210

PROLOGO

Da molti decenni, l'interazione tra mondo inorganico e organico interessa i ricercatori di moltissime discipline (paleontologia, biologia, geochimica, chimica, etc.). Lo studio delle interazioni tra fattori geologici e biologici in habitat attuali e geologici (biogeologia) è necessario per interpretare fenomeni che altrimenti non otterrebbero sensate spiegazioni. Jiang Y, Zhao JY, Sun CQ (2001) (Earth life coupled system dynamics of biota and environment control. *Adv Earth Sciences* 16: 877-884) hanno discusso recentemente il significato di biogeologia e le sue relazioni con le altre Scienze della Terra; si rimanda a questo lavoro per chiare delucidazioni.

Questo quadro differisce significativamente da quello accademico tradizionale che è ancora per lo più seguito a livello di insegnamento accademico. Da noi, esistono ancora difficoltà nell'espansione di queste ricerche a causa forse del "riduttivismo scientifico" che caratterizza il nostro ambiente di ricerca.

Ad esempio, la paleontologia – inclusa la bio-stratigrafia- è la disciplina bio-geologica per antonomasia: infatti essa rivolge l'attenzione all'evoluzione delle specie (anche specie e generi recenti come *Homo*) come pure agli habitat attuali e del passato. Infatti, i caratteri geologici di una regione influenzano la vita degli esseri viventi. Ciò dimostra che molti geologi e biologi hanno abbandonato la visione riduttivistico-disciplinare intraprendendo un cammino meta-disciplinare.

I geologi che si occupano di inquinamento delle acque ora si occupano anche delle relazioni intercorrenti tra le variabili chimico-fisiche del sistema, i batteri e la materia organica presente nei sedimenti. I geologi sanno molto bene che le reazioni di ossidoriduzioni di elementi presenti in soluzione sono catalizzate dai batteri.

Chi si occupa di geologia e geochimica degli idrocarburi, sa perfettamente quanto sia importante l'uso degli isotipi stabili per distinguere idrocarburi di origine termogenica e biogenica.

Le caratteristiche isotopiche del suolo e delle acque circolanti ($^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) hanno una fondamentale ricaduta sulle caratteristiche isotopiche del prodotto biologico. Queste relazioni hanno attualmente anche grande rilevanza pratica per l'identificazione dell'area geografica di provenienza del prodotto. Infatti, tra i tanti metodi

utilizzati a tal fine, l'analisi isotopica riveste grande rilevanza per la certificazione di molti prodotti agro-alimentari.

La geologia ha un ruolo primario nella definizione di qualità di un vino: la geologia del suolo è determinante per le caratteristiche di un vino, quali il contenuto di molecole organiche, come tannini, polifenoli ed altre molecole.

In particolare, nel mondo vitivinicolo, vengono effettuate analisi isotopiche per verificare la variazione di questi parametri in dipendenza da fattori naturali, ossia delle interazioni suolo-acqua-pianta-atmosfera. Nelle molecole d'acqua dell'acino della vite, i valori dei rapporti isotopici $^2\text{H}/^1\text{H}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, sono legati alle caratteristiche dell'acqua presente nel suolo e a fenomeni di evaporazione a cui sono sottoposte le foglie e l'acino. I caratteri isotopici dell'acqua assimilata dalle piante sono, a loro volta, dipendenti da quelli delle acque di precipitazione e le caratteristiche di queste ultime sono, a loro volta, dipendenti dai fattori climatici. Inoltre, i fenomeni di evaporazione sono dipendenti dalla temperatura e dall'umidità relativa del luogo. Pertanto, le caratteristiche isotopiche dell'idrogeno e dell'ossigeno delle molecole d'acqua contenute nell'acino sono il complesso risultato dell'acqua e del clima del luogo in cui la pianta è cresciuta (*proxy* geologico-geografico). La composizione isotopica dell'acqua nelle diverse parti della vite è inizialmente determinata dall'acqua assimilata dal suolo poiché non avviene frazionamento isotopico mentre la pianta assorbe l'acqua attraverso le radici. Il frazionamento isotopico avviene man mano che l'uva matura, poiché essa è soggetta alle condizioni ambientali, come umidità relativa e temperatura, le quali controllano il grado di evapotraspirazione. Invece, il rapporto isotopico del carbonio nella parte organica dell'acino e, in generale, nelle diverse parti della vite, è legato fundamentalmente al fenomeno di fissazione biologica che caratterizza la pianta, il quale è legato alle condizioni climatiche.

Indicazioni aggiuntive a scala non tanto locale quanto, piuttosto, regionale, possono essere date dal rapporto isotopico dello stronzio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), che è legato alle caratteristiche litologiche dell'area in cui la pianta è cresciuta. La rilevanza dell'uso di questi isotopi è dovuta al fatto che essi non frazionano significativamente. Per quanto riguarda il vino, mediante i rapporti isotopici misurati sulla vite o i suoi prodotti (acini) si possono differenziare le provenienze dell'uva e del suo prodotto derivato –il vino– nel caso in cui siano perfettamente note le caratteristiche isotopiche del substrato geologico su cui cresce la pianta.

L'approccio scientifico di questa tesi di dottorato si basa ampiamente sulle considerazioni precedenti.

Stato dell'arte

In letteratura si possono trovare moltissimi lavori che legano le variabili climatiche ai valori di $\delta^{13}\text{C}$ delle componenti organiche del vino e di $\delta^{18}\text{O}$ delle componenti organiche del vino e/o dell'acqua del mosto. In effetti, c'è chi ha trovato una correlazione positiva tra il valore della temperatura media riferita al periodo della fase di maturazione dell'uva e il $\delta^{13}\text{C}$ dell'etanolo, che si forma dalla fermentazione degli zuccheri contenuti nel mosto, e allo stesso tempo ha trovato una correlazione negativa tra $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua del mosto e la quantità di precipitazione annuale (Aghemo et al, 2011). C'è, invece, chi ha indagato come l'irrigazione manuale dei vigneti possa influire sul valore di $\delta^{13}\text{C}$ delle componenti dell'uva (buccia, polpa, vinaccioli), osservando che una vigna irrigata presenta un valore di $\delta^{13}\text{C}$ più negativo rispetto a una non irrigata (Gomez- Alonso et al., 2010). Altri autori hanno cercato di costruire un modello statistico multilineare che leghi le variabili climatiche ai valori di $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua del mosto e ai valori di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^2\text{H}$ dell'etanolo (Camin et al., 2015). Tutti i lavori che sono stati citati cercano di capire come le variabili climatiche giochino un ruolo fondamentale per la tracciabilità del vino.

Per la verifica della tracciabilità dei prodotti agroalimentare viene utilizzata anche la tecnica isotopica che si basa sul rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Essa, rispetto alle altre tecniche isotopiche, è legata al suolo di origine in cui la pianta cresce. Molti lavori che sono stati svolti in passato, dimostrando che tale tecnica può essere applicata anche alla tracciabilità del vino (Horn et al, 1993; Durante et al., 2015; Marchionni et al., 2013). Il problema principale di questa tecnica non risiede nel frazionamento che i diversi isotopi possono subire, ma piuttosto nella conoscenza del tipo di assetto geologico in cui è impostato il vigneto. Infatti, Petrini (2015) ha svolto prima di tutto un'analisi mineralogica per vedere i tipi di minerali che vi sono nelle diverse aree di studio, e successivamente, ha eseguito diverse tecniche di estrazioni dello stronzio (frazione biodisponibile, carbonati e suolo totale), per capire quale sorgente è la responsabile dello stronzio che la pianta assorbe.

CAPITOLO 1. SCOPO DELLA TESI

I regolamenti europei (UE) n. 1308/2013 e (UE) n. 1151/2012 sottolineano come *“l'ambiente geografico, con i suoi fattori naturali e umani, è un elemento fondamentale che incide sulla qualità e sulle caratteristiche dei prodotti vitivinicoli, dei prodotti agricoli e dei prodotti alimentari che beneficiano di denominazioni d'origine protette o di un'indicazione geografica protetta”*. Recentemente, l'unione europea ha tenuto conto del fatto che il clima può modificare le caratteristiche organolettiche di un vino, e quindi, anche la sua tracciabilità. Un esempio è descritto nella gazzetta ufficiale C 331 dell'unione europea riguardo i vini ottenuti da uve della Rioja Alta (ES) o da uve Rioja Oriental (ES). Nonostante i due luoghi distino l'uno dall'altro circa 90 km, Rioja Alta risente di un clima atlantico, con abbondanti precipitazioni e poche ore di luce diurna. Rioja Oriental, invece, risente di un clima decisamente mediterraneo, con poche precipitazioni e maggiori ore di luce diurna.

Gli isotopi stabili, quali ossigeno, carbonio, idrogeno e stronzio, sono impiegati come traccianti dei prodotti alimentari, al fine di verificare se effettivamente essi provengano dalla zona dichiarata in etichetta. Essi sono applicati anche nel mondo vitivinicolo.

Gli isotopi dell'ossigeno e dell'idrogeno sono legati alle condizioni climatiche, quali temperatura, umidità, radiazione solare (ore di luce) e velocità del vento. Inoltre, essi sono legati anche alle precipitazioni e alle acque sotterranee. Gli isotopi del carbonio, invece, sono legati principalmente alla quantità di anidride carbonica presente nell'aria, e quindi anche all'inquinamento atmosferico.

Gli isotopi dello stronzio, invece, sono legati principalmente alle caratteristiche litologiche del suolo in cui la pianta cresce.

Lo scopo di questa tesi consiste nell'individuare due diversi siti in cui viene coltivata l'uva per la produzione di vino, raccogliere i campioni di mosto e vino durante la vendemmia 2021 e 2022 e verificare il legame tra le abbondanze isotopiche presenti nei minerali, nelle acque di precipitazione e nell'aria al fine di appurare se la composizione possa costituire un tracciante geografico e climatico.

Inquadramento Geografico

Per questa tesi, sono stati scelti due diversi aree di studio: l'area di Illasi e Mezzane (Veneto, provincia di Verona) e l'Oltrepò Pavese (Lombardia, provincia di Pavia), con lo scopo di verificare come il diverso clima influenzi la maturazione dell'uva e, di conseguenza, i valori isotopici dell'acqua del mosto ($\delta^{18}\text{O}$) e il valore isotopico del carbonio degli zuccheri del mosto ($\delta^{13}\text{C}$). A causa dell'eccessivo costo delle analisi isotopiche dello stronzio, si è deciso di procedere a "saggiare" se effettivamente questa tecnica può essere utile per verificare eventuali relazioni tra il mosto/vino e il luogo in cui la vite cresce. Per questo motivo si è scelto di procedere ad analizzare solo i campioni provenienti da Illasi e Mezzane per la vendemmia dell'anno 2021.

Le due zone sono state scelte in quanto, in prossimità dei vitigni, vi erano stazioni meteorologiche che registravano i parametri climatici (umidità, radiazione solare, pioggia, temperatura, vento).

Per l'area di Illasi e Mezzane i luoghi di campionamento sono riportati nella seguente immagine (Figura 1) (indicazioni in blu)

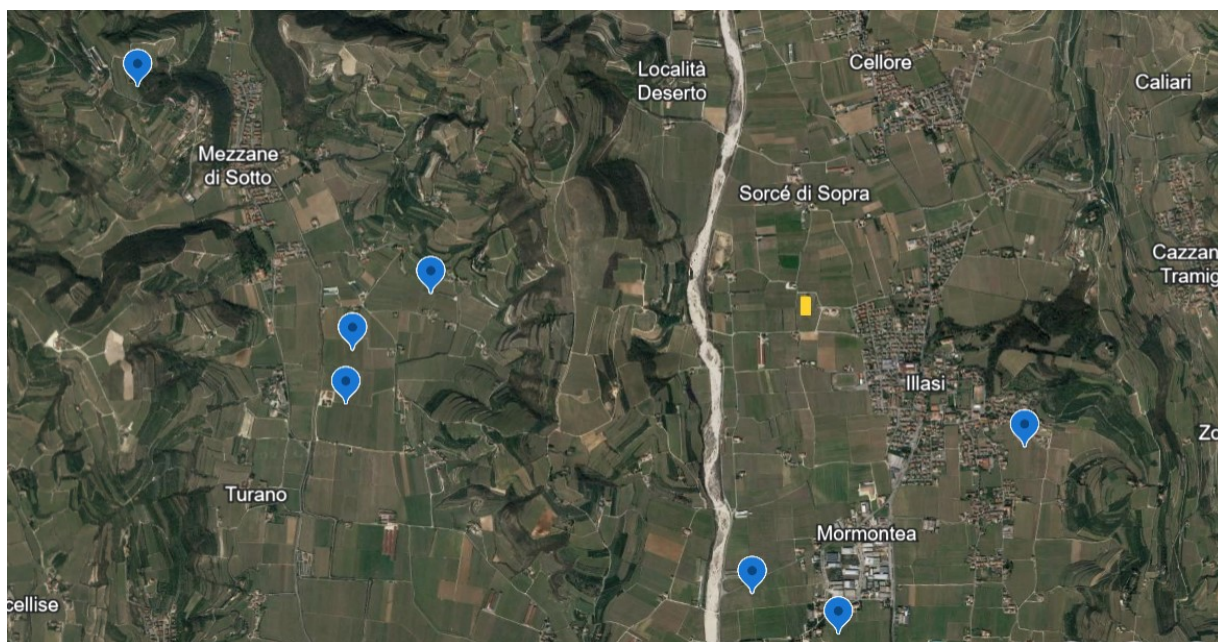


Figura 1 Immagine che mostra i punti in cui sono situati i vitigni di Illasi e Mezzane da cui si è raccolta l'uva per ottenere i mosti analizzati sia per il 2021 sia per il 2022.

Per questi luoghi è stata eseguita la caratterizzazione mineralogica che sarà affrontata nel capitolo 4. I punti di campionamento presentano una quota a pari a 160 m.s.l.m. e una massima di 300 m.s.l.m. La stazione meteo che ha fornito i dati meteo è indicata con il punto

giallo. La stazione appartiene all'Agenzia per la Prevenzione e la Protezione Ambientale della Regione Veneto, la quale ci ha gentilmente concesso di accedere ai dati.

Per quanto riguarda la zona dell'Oltrepò Pavese, grazie ad un consorzio del vino della zona, è stato possibile individuare sei diverse località di provenienza dell'uva: Santa Maria della Versa, Canevino, Cigognola, Montebello della Battaglia, Borgoratto Mormolo e Montalto Pavese. Le zone di campionamento sono riportate nell'immagine sottostante (figura 2).

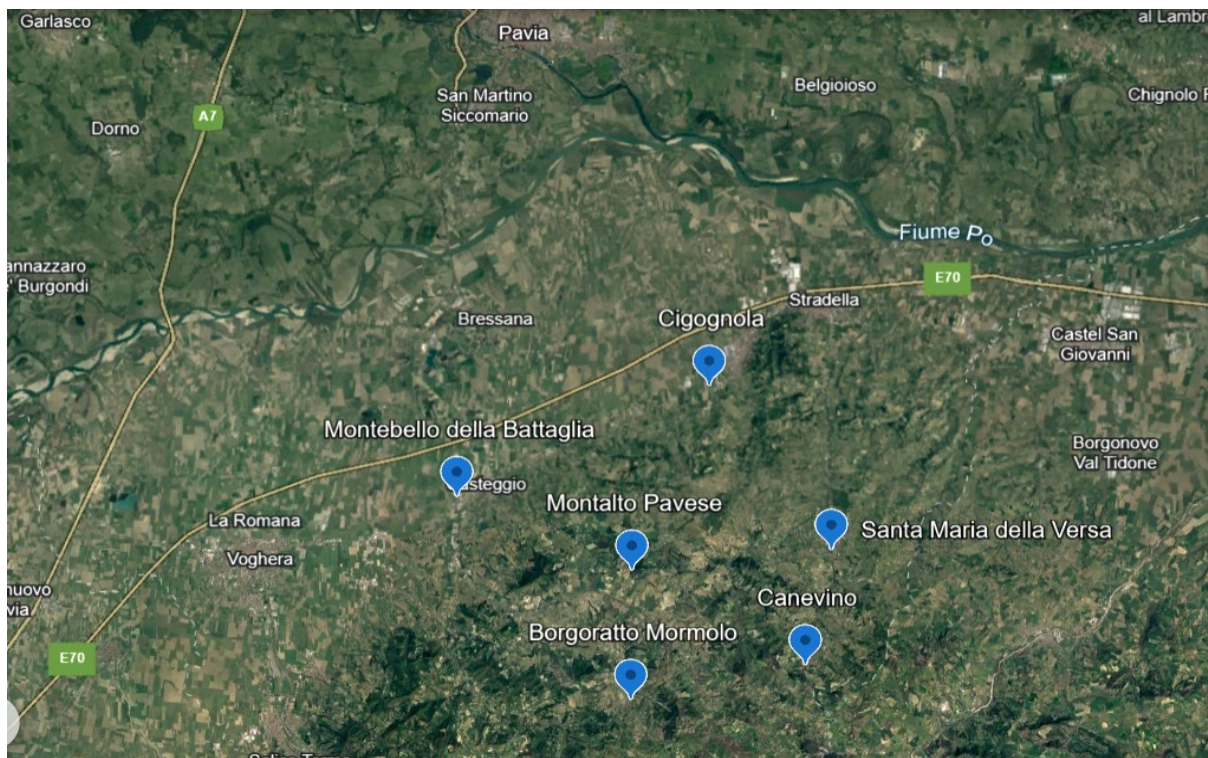


Figura 2 Punti di campionamento per la zona di Oltrepò Pavese.

La caratterizzazione mineralogica (Capitolo 4) è stata eseguita solo su due zone in quanto, dai fogli geologici 59 e 71, è risultato che le formazioni rocciose sono le stesse nei sei siti. Si è deciso di scegliere i siti di Santa Maria della Versa e di Cigognola per una maggiore collaborazione da parte delle aziende presenti nei due comuni. Le altitudini dei vigneti sono le seguenti: Cigognola 60 m.s.l.m., Santa Maria della Versa 200 m.s.l.m., Montalto Pavese 350 m.s.l.m., Borgoratto Mormolo 450 m.s.l.m., Montebello della Battaglia 150 m.s.l.m. e, infine, Canevino 464 m.s.l.m. In ogni sito, vi è la presenza di una stazione meteo che registra i parametri climatici.

CAPITOLO 2. ISOTOPI: ASPETTI TEORICI

Gli isotopi sono atomi di uno stesso elemento che presentano lo stesso numero atomico ma differente numero di massa. Ciò significa che essi hanno lo stesso numero di protoni ed elettroni, ma differente numero di neutroni.

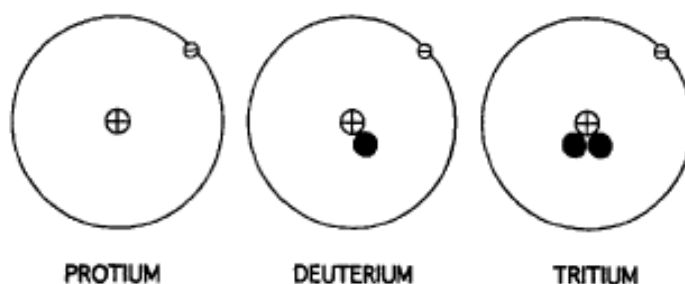
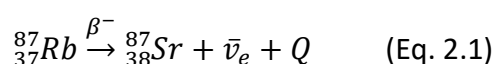


Figura 3: I diversi isotopi dell'idrogeno. In ordine: prozio, deuterio e trizio (fonte: Criss,1999, p.6).

In natura esistono gli isotopi radioattivi e quelli stabili. La differenza sta nel fatto che i primi sono atomi instabili, il cui nucleo nel tempo decade spontaneamente dando origine ad altri isotopi stabili. I secondi, invece, non subiscono alcuna variazione, rimanendo stabili nel tempo. Inoltre, essi possono derivare dal decadimento di un isotopo radioattivo, come ad esempio ^{87}Sr , il quale deriva dal decadimento radioattivo ^{87}Rb , secondo la seguente reazione (Faure et al, 1972):



Gli isotopi stabili sono, quindi, forme di atomi non radioattive. Le loro proprietà uniche ne consentono l'utilizzo in un'ampia varietà di applicazioni, tra cui la gestione dell'acqua e del suolo, studi ambientali, studi di valutazione nutrizionale e medicina legale (fonte: <https://www.iaea.org/topics/nuclear-science/isotopes/stable-isotopes>).

Nel 1924 il fisico francese de Broglie (De Broglie, 1924) suppose che, come la luce, anche la materia avesse un doppio comportamento, ovvero sia corpuscolare e sia ondulatorio. Infatti, secondo la sua teoria, un elettrone in movimento possiede anch'esso una lunghezza d'onda, λ , definita dalla seguente relazione:

$$\lambda = \frac{h}{m_e \cdot v} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

dove h è la costante di Planck, m_e è la massa dell'elettrone e v è la sua velocità.

Nel 1927, lo scienziato Schrödinger (Schrödinger, E., 1926a) elaborò un modello ondulatorio che potesse spiegare il comportamento di un elettrone nel più semplice degli atomi, ovvero l'atomo di idrogeno. Il suo lavoro fu quello di cercare di descrivere un'equazione che potesse rappresentare l'onda associata all'elettrone, equazione d'onda. Questa equazione dipende dalle coordinate spaziali (x,y,z) e dal tempo (t). Nel caso generale, l'equazione di Schrödinger può essere scritta nel seguente modo:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{Eq. 2.3})$$

in cui $\hat{H}$ è l'operatore hamiltoniano del sistema, Ψ è la funzione d'onda ed E è l'energia totale del sistema considerato.

L'operatore hamiltoniano, $\hat{H}$, è un operatore matematico che opera su una funzione (nel nostro caso Ψ) restituendo la stessa funzione (chiamata autofunzione) moltiplicata per una costante (nel nostro caso E). Infatti, considerando l'equazione di Schrödinger nel caso monodimensionale (coordinata x) e indipendente dal tempo, $\hat{H}$ è uguale a:

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (\text{Eq. 2.4})$$

dove $V(x)$ altro non è che l'energia potenziale della particella.

La meccanica quantistica riconosce, quindi, il dualismo onda-corpuscolo della materia supponendo che ogni particella si distribuisca nello spazio a somiglianza di un'onda piuttosto che attraversarlo secondo una traiettoria definita (Atkins et al, 2004). La traiettoria, in meccanica quantistica, è sostituita dalla funzione d'onda, Ψ , il cui quadrato, Ψ^2 , coincide con la densità di probabilità di trovare l'elettrone, in base all'energia che esso possiede, in una certa regione dello spazio intorno al nucleo. Per ottenere la probabilità di trovare la particella in una determinata regione di spazio dx (caso monodimensionale), bisogna moltiplicare la funzione densità di probabilità per la lunghezza della regione infinitesimale, ovvero:

$$P = \Psi^2 \cdot dx \quad (\text{Eq. 2.5})$$

Una funzione d'onda, Ψ , che descrive uno stato molecolare, dipende sia dalle coordinate di spin (elettroni), sia da quelle spaziali (nuclei) che costituiscono la singola molecola. Considerando l'approssimazione di Born-Oppenheimer, per la quale si considera che i nuclei

possano considerarsi fissi nello spazio rispetto agli elettroni, è possibile separare il moto degli elettroni da quello dei nuclei. Infatti, il rapporto tra la massa del protone e la massa dell'elettrone è di circa 1840. In questa maniera si può fattorizzare la funzione d'onda totale in due diversi contributi: una parte elettronica e una parte nucleare, come descritto nell'equazione seguente:

$$\Psi(Q, q) = \Psi_{\text{nuc}}(Q) \Psi_{\text{el}}(q) \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Ammettendo che si possano separare le coordinate di spin $\phi(s)$, sia per gli elettroni e sia per i nuclei, da quelle spaziali $\chi(x, y, z)$, si ottiene quindi:

$$\Psi_{\text{el}} = \chi_{\text{el}}(x, y, z) \cdot \phi_{\text{el}}(s) \quad (\text{Eq. 2.7a})$$

$$\Psi_{\text{nuc}} = \chi_{\text{nuc}}(x, y, z) \cdot \phi_{\text{nuc}}(s) \quad (\text{Eq. 2.7b})$$

Sapendo, infine, che il moto spaziale dei nuclei è dato dai moti rotazionali (Rot), vibrazionali (Vibr) e traslazionali (Tras) degli stessi, le coordinate spaziali $\chi(x, y, z)$ possono essere scomposte a loro volta nel seguente modo (Herschbach, 1959):

$$\chi_{\text{nuc}}(x, y, z) = \chi_{\text{Rot}} \cdot \chi_{\text{Vibr}} \cdot \chi_{\text{Tras}} \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Riassumendo, quindi, una funzione d'onda molecolare è il prodotto di funzioni d'onda che descrivono a loro volta un tipo di moto diverso:

$$\chi_{\text{mol}}(x, y, z, s) = \chi_{\text{el}} \cdot \chi_{\text{Rot}} \cdot \chi_{\text{Vibr}} \cdot \chi_{\text{Tras}} \cdot \phi_{\text{el}}(s) \phi_{\text{nuc}}(s) \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Allo stesso modo anche l'energia totale può essere scritta in maniera separata rispetto al contributo elettronico e il contributo nucleare. Per questo motivo, l'Hamiltoniano totale può essere scritto come somma dell'Hamiltoniano elettronico e di quello nucleare.

L'equazione di Schrodinger per la parte elettronica, quindi, può essere riscritta come segue:

$$H_{\text{el}}(r, R) \cdot \Psi_i(r, R) = E_{\text{el}}(R) \cdot \Psi_i(r, R) \quad (\text{Eq. 2.10})$$

dove l'Hamiltoniano elettronico, H_{el} , è dato dalla somma dei contributi:

$$H_{\text{el}}(r, R) = (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee}(r, R) + \hat{V}_{eN}(r) + \hat{V}_{NN}(R)) \quad (\text{Eq. 2.11})$$

e dove il termine $\hat{T}_e$ è l'operatore energia cinetica per il moto elettronico, i termini $\hat{V}$ rappresentano, rispettivamente, gli operatori di energia potenziale per l'interazione

elettrone-elettrone (ee), elettrone-nucleo (eN) e nucleo-nucleo (NN) e, infine, r e R definiscono le coordinate elettroniche e quelle interne nucleari. L'Hamiltoniano elettronico e le autofunzioni elettroniche hanno una dipendenza esplicita dalle coordinate elettroniche, r , e una dipendenza parametrica da quelle nucleari, R . Infatti, risolvendo l'equazione di Schrodinger per il moto elettronico per varie distanze nucleari si trova che gli autovalori dell'energia elettronica sono funzioni continue della distanza internucleare, R .

Per quanto riguarda la parte nucleare, invece, l'equazione di Schrodinger per i nuclei che si muovono in un'energia potenziale $E_{el}(R)$, è la seguente:

$$(T_n + E_{el}(R)) \cdot \phi_n(R) = E_T \cdot \phi_n(R) \quad (\text{Eq. 2.12})$$

L'energia elettronica, E_{el} , ottenuta risolvendo l'equazione 2.10 è utilizzata come energia potenziale nell'equazione dei soli nuclei, assumendo che essi si trovino in un potenziale medio definito dagli elettroni circostanti. Ciò sta a significare che fissato uno stato elettronico della molecola, durante il moto dei nuclei si verificano variazioni nell'energia degli elettroni senza che varino stato elettronico, ovvero che avvengano transizioni elettroniche. Infatti, ad ogni stato elettronico è associata una curva dei valori di E_{el} in funzione della distanza internucleare, R . Essa non è altro che la curva dell'energia potenziale molecolare, $V(x)$.

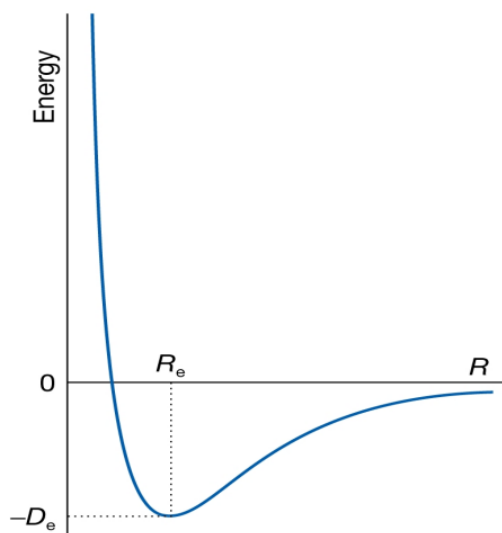


Figura 4 Curva che descrive l'energia potenziale di una molecola che dovuta a una certa posizione dei nuclei nello spazio e data dalla somma dell'energia degli elettroni e dell'energia di interazione coulombiana tra i nuclei $E_T = E_{el} + E_{nuc}$ (fonte: <https://www.disc.chimica.unipd.it/antonio.toffoletti/pubblica/lucidi-esercizi/Vibrazione-mol-biatomiche.pdf>).

L'energia molecolare totale (E_T) è data quindi dalla somma delle energie delle singole funzioni d'onda, ovvero dalla somma dei contributi dei singoli tipi di moto:

$$E_T = E_{el} + E_{Rot} + E_{Vibr} + E_{spin} + E_{Tras} \quad (\text{Eq. 2.13})$$

Le differenze di energia tra i diversi livelli sono nell'ordine:

$$\Delta E_{elettronici} \gg \Delta E_{vibrazionali} \gg \Delta E_{rotazionali} > \Delta E_{spin} > \Delta E_{traslazionali} \quad (\text{Eq. 2.14})$$

Le energie che hanno maggiore peso nell'hamiltoniano totale, visti i diversi ordini di grandezza, sono le prime tre, ovvero l'energia elettronica, vibrazionale e rotazionale. Per cui, si può scrivere la seguente equazione:

$$E_T \approx E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (\text{Eq. 2.15})$$

dove E_{el} è legato all'hamiltoniano elettronico mentre E_{vib} e E_{rot} a quello nucleare.

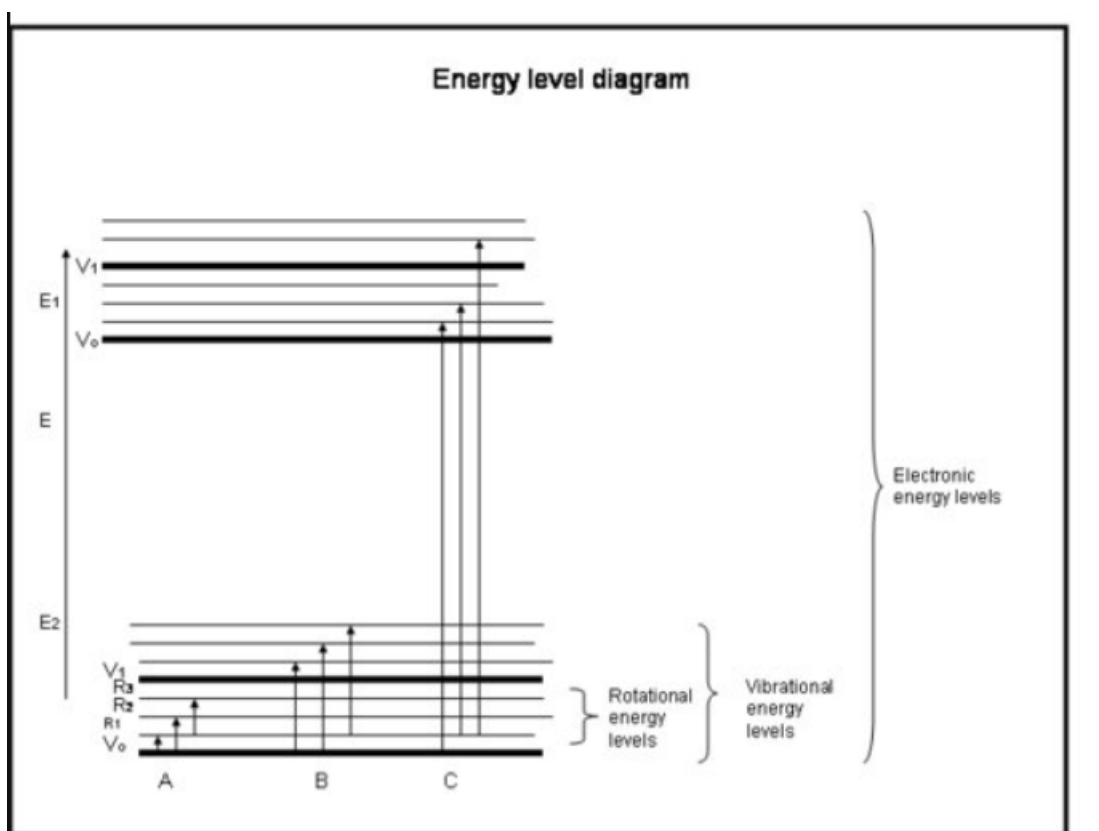


Figura 5 Nell'immagine vengono rappresentati i diversi livelli energetici a seconda del tipo di energia considerata. Lo stato più basso, chiamato *Electronic ground state* è lo stato elettronico fondamentale della molecola, mentre l'*electronic excited state* è lo stato elettronico eccitato. In mezzo a questi due stati vi sono gli stati vibrazionali e quelli rotazionali. Questi ultimi due livelli energetici non prevedono transizioni elettroniche,

ma dipendono solo dalle coordinate spaziali dei nuclei (successivamente approfondiremo questo argomento). Gli stati vibrazionali, indicati con la lettera v sono maggiormente energetici rispetto a quelli rotazionali, indicati con la lettera J (fonte: <https://www.chimicamo.org/chimica-generale/transizione-elettronica-e-stato-eccitato>)

Dopo aver parlato delle diverse energie coinvolte in un atomo, ci si pone la domanda: quali sono le energie che differenziano due isotopi? Sapendo che gli isotopi sono atomi di uno stesso elemento con lo stesso numero atomico, Z, ma differente numero di massa, A, il diverso comportamento che li contraddistingue è descritto dalla funzione d'onda nucleare, Ψ_{nucl} .

Come possiamo legare queste la meccanica quantistica alle grandezze macroscopiche termodinamiche?

Per fare questo, dobbiamo richiamare la distribuzione di Maxwell-Boltzmann (Bach, 1990), la quale afferma che a qualsiasi temperatura diversa dallo zero termico, le molecole in un campione macroscopico saranno distribuite tra i diversi livelli energetici a loro accessibili. Per cui, in condizioni di equilibrio termico la distribuzione molecolare dipende dalla temperatura e dalla separazione di energia tra i vari livelli energetici. Quindi, la legge di distribuzione di Boltzmann può essere riassunta dalla seguente formula:

$$\frac{N_i}{N_0} = e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \quad (\text{Eq. 2.16})$$

con N_i numero di molecole che si trovano nello stato i-esimo eccitato, N_0 numero totale di molecole che si trovano nello stato fondamentale, ε_i energia relativa a uno stato energetico e k_B la costante di Boltzmann.

Il termine $e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}$ è chiamato funzione di Boltzmann e lega l'energia cinetica della molecola ($\varepsilon_i = \frac{1}{2}mv^2$) con l'energia termica approssimata ($k_B T$). È importante sottolineare che ε_i può rappresentare qualsiasi genere di energia atomica o molecolare, e non semplicemente l'energia traslazionale delle particelle gassose. Quindi ε_i potrebbe indicare la differenza tra livelli energetici elettronici; l'energia necessaria per far vibrare o ruotare una molecola. Insomma, qualsiasi cosa. Inoltre, si sottolinea anche come il fattore di Boltzmann sia direttamente proporzionale alla probabilità che una particella assuma un definito valore di energia; per cui la probabilità che il sistema considerato (atomico o molecolare) si trovi nello stato di energia ε_i è dato dalla seguente relazione:

$$P(\varepsilon_i) = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}} \quad (\text{Eq. 2.17})$$

La somma di tutti i possibili stati energetici che un atomo o molecola può assumere, è descritta dal denominatore dell'eq. 2.17 (O'Neil, 1986):

$$Q = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \quad (\text{Eq. 2.18})$$

La funzione Q è chiamata funzione di partizione e permette di collegare le grandezze microscopiche a quelle macroscopiche della termodinamica. La funzione di partizione è spesso anche indicata come:

$$Q = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}, \text{ con } \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (\text{Eq. 2.19})$$

L'energia totale del sistema, quindi, può essere scritto come la sommatoria di tutti i singoli stati di energia che il sistema considerato possiede:

$$E_{tot} = \sum_i N_i \cdot \varepsilon_i \quad (\text{Eq. 2.20})$$

Secondo il primo principio della termodinamica, l'energia interna, U , rappresenta l'energia totale di un sistema. Per questo motivo, essa può essere collegata con la funzione di partizione totale, sapendo che (fonte: http://wwwdisc.chimica.unipd.it/giorgio.moro/pubblica/Chimica%20Statistica/ChimicaStatistica_Cap2.pdf):

$$U = E_{tot} \quad (\text{Eq. 2.21})$$

Sostituendo E_{tot} con l'eq. 2.20 si ha che:

$$U = \sum_i N_i \cdot \varepsilon_i \quad (\text{Eq. 2.22})$$

Ricavando N_i dall'eq. 2.22, si ha che:

$$U = \frac{N}{Q} \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (\text{Eq. 2.23})$$

Dopo varie sostituzioni e semplificazioni (che sono omesse per semplicità), si giunge a:

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (\text{Eq. 2.24})$$

Per quanto riguarda l'entropia S , invece, essa può essere ricavata dal quadrato termodinamico¹ (chiamato anche quadrato di Born) sapendo che:

$$dU = -pdV + TdS \quad (\text{Eq. 2.25})$$

Con V che indica il volume considerato in cui si trova il sistema in oggetto e p la sua pressione. Il sistema da noi considerato mantiene un V costante. Per questo motivo, il termine $-pdV$ è uguale a zero e si ottiene:

$$dU = TdS \quad (\text{Eq. 2.26})$$

Da cui si ottiene che:

$$S = k_B \ln Q + k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (\text{Eq. 1.27})$$

E per le altre variabili termodinamiche? La funzione di partizione è quella grandezza fondamentale per derivare tutte le grandezze termodinamiche del sistema, data la relazione esplicita con l'energia libera di Helmholtz, A (fonte: http://wwdisc.chimica.unipd.it/giorgio.moro/pubblica/Chimica%20Statistica/ChimicaStatistica_Cap3.pdf):

$$A \equiv U - TdS = -k_B T \ln Q \quad (\text{Eq. 2.28})$$

Infine, sapendo che:

$$dA = -SdT - pdV + \mu dN \quad (\text{Eq. 2.29})$$

Si può ricavare il potenziale chimico μ , ovvero l'energia libera di Gibbs, una volta nota la funzione di partizione a V , T e N fissati:

$$\mu = -k_B T N \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (\text{Eq. 2.30})$$

Si ricordi che il potenziale chimico μ , nella termodinamica statistica, è l'energia libera di Gibbs per molecola e non per mole di sostanza.

Dopo aver collegato la termodinamica statistica alle grandezze termodinamiche, procediamo legando la funzione di partizione alle singole energie descritte dall'equazione 2.13. Richiamando quindi l'energia totale di un sistema e sapendo che le singole funzioni d'onda

¹ E' uno stratagemma mnemonico che consente di ricavare le relazioni di Maxwell della termodinamica.

possono essere fattorizzate, possiamo affermare che la funzione di partizione totale di un sistema (Q_{tot}) può essere scritta come sommatoria di tutte le singole funzioni di partizioni:

$$Q_{tot} = Q_{el} + Q_{vib} + Q_{rot} + Q_{tras} + Q_{spin} \quad (\text{Eq. 2.31})$$

Consideriamo una molecola costituita da N atomi, ad esempio la molecola CO (monossido di carbonio). Essa possiede 3N gradi di libertà di movimento che descrivono il moto dei nuclei. Nel nostro caso, essendo la molecola composta da 2 atomi, i gradi di libertà totali sono 6. Tra essi, però, ci saranno sempre 3 moti traslazionali, 2 rotazionali (3 nel caso di una molecola non lineare) e 3N-5 vibrazionali (3N-6 nel caso di molecole non lineari). Descriviamo i tipi di moti:

- 1) Traslazionali: movimento lungo le tre coordinate cartesiane (x,y,z) in cui la variazione del moto globale non induce ad una variazione delle distanze internucleari (o angoli di legame);
- 2) Rotazionali: cambio dell'orientazione della molecola (nel suo insieme) rispetto al sistema di riferimento esterno. Questo moto corrisponde alla rotazione della molecola attorno a un asse (per esempio, l'asse x);
- 3) Vibrazionale: è un moto fuori fase dei nuclei, lungo l'asse internucleare, in cui il centro di massa e l'orientazione globale della molecola sono variati. Vi è una variazione di una coordinata interna, ovvero della distanza internucleare.

Nei successivi paragrafi si cercherà di spiegare e legare i singoli moti alle singole funzioni di partizione.

Moto traslazionale

Il moto traslazionale di una molecola è legato allo spostamento della molecola in uno volume definito, V, lungo le coordinate x,y,z. La funzione di partizione per questo moto può essere riassunta da questa formula (O'Neil, 1986):

$$Q_{tras} = \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2}}{h^3} V \quad (\text{Eq. 2.32})$$

con m massa della molecola considerata.

Dal rapporto tra le funzioni di partizioni traslazionali tra due isotopologi (specie chimica costituita da molecole che hanno isotopi diversi), si può ricavare che esse dipendono solo dal rapporto delle masse delle due molecole considerate elevato a 3/2:

$$\left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)_{tras} = \left(\frac{m_2}{m_1}\right)^{3/2} \quad (\text{Eq. 2.33})$$

Le masse atomiche degli isotopi, m , possono essere rimpiazzate dalle masse molecolari, M , di ciascuna di esse:

$$\left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)_{tras} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{3/2} \quad (\text{Eq. 2.34})$$

Come si può notare, il rapporto $\left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)_{tras}$ risulta essere indipendente dalla temperatura.

Moto rotazionale

Le energie rotazionali, invece, trovate risolvendo l'equazione di Schrodinger per una molecola biatomica in un modello di rotore rigido, hanno la seguente formula (O'Neil, 1986):

$$E = \frac{j \cdot (j+1) h^2}{8\pi\mu r^2} = \frac{j \cdot (j+1) h^2}{8\pi I} \quad (\text{Eq. 2.35})$$

Dove j = numero quantico rotazionale, I = momento di inerzia, r è la distanza interatomica. La massa ridotta, μ , delle masse degli atomi A e B è data dalla seguente formula:

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \quad (\text{Eq. 2.36})$$

Nel caso delle molecole biatomiche la funzione di partizione classica può essere scritta nella seguente maniera:

$$Q_{rot} = \frac{8\pi I k_B T}{\sigma h^2} \quad (\text{Eq. 2.37})$$

Mentre per quelle poliatomiche non lineari, la funzione di partizione classica è descritta dalla seguente equazione:

$$Q_{rot} = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 ABC)^{1/2} (kT)^{1/3}}{\sigma h^2} \quad (\text{Eq. 2.38})$$

dove A, B e C sono i tre principali momenti di inerzia della molecola. σ indica il numero di orientazioni equivalenti che la molecola può avere nello spazio ed è quindi legata alle operazioni di simmetria della molecola nello spazio rispetto all'atomo considerato. Ciò significa che esso dipende dal numero di atomi scambiati durante la reazione. Ad esempio, $\sigma = 1$ per H_2O nel caso ci sia scambio isotopico per l'ossigeno, mentre diventa uguale a 2 se consideriamo la CO_2 .

Eccetto per le reazioni che riguardano lo scambio tra gli isotopi dell'idrogeno, *la funzione di partizione rotazionale per le reazioni che includono molecole biatomiche diviene:*

$$\left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)_{rot} = \frac{\sigma_1 I_2}{\sigma_2 I_1} \quad (\text{Eq. 2.39})$$

Mentre per le molecole poliatomiche il tutto diviene:

$$\left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)_{rot} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \left(\frac{A_2 B_2 C_2}{A_1 B_1 C_1}\right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 2.40})$$

dove A, B e C sono i principali momenti di inerzia delle molecole considerate.

Come si può vedere, sia per le molecole biatomiche sia per quelle poliatomiche, il rapporto tra le due funzioni di partizione è indipendente dalla temperatura, T, e dipende solo dalla massa delle singole molecole, come nel caso dei moti rotazionali.

Questo, però, non è del tutto vero per le reazioni che in cui sono coinvolti gli isotopi dell'idrogeno. È stato dimostrato sperimentalmente che per le molecole a basso peso molecolare e che sono coinvolte in reazioni a basse temperature (minori della temperatura ambiente), l'effetto isotopico rotazionale per l'idrogeno è dipendente dalla temperatura. Per questo motivo, per calcolare la costante di equilibrio per quella reazione bisogna sommare gli stati rotazionali dando a ciascuno il proprio peso statistico, tenendo conto dello spin nucleare. Ad alte temperature, invece, gli isotopi dell'idrogeno si comportano alla stessa maniera degli isotopi degli altri elementi, poiché l'effetto rotazionale diventa trascurabile.

Questo è un altro motivo, oltre all'elevata differenza di massa tra prozio e deuterio, per cui l'idrogeno abbia un coefficiente di frazionamento molto alto rispetto ad altri elementi a basse temperature e in certe reazioni.

Moto vibrazionale

Nel moto vibrazionale i nuclei si muovono nello spazio, variando così la distanza internucleare. Prendiamo in esame una molecola gassosa biatomica, AB. Definiamo quindi, lungo la coordinata x dello spazio, la variazione di tale distanza:

$$R - R_e = x \quad (\text{Eq. 2.41})$$

dove R_e è la distanza che rappresenta il valore di equilibrio. L'energia potenziale, $V(x)$, della molecola è data da:

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 \quad (\text{Eq. 2.42})$$

con k che indica la costante di forza del legame ($N \cdot m^{-1}$). L'equazione 2.42 rappresenta, a livello geometrico, la formula di una parabola che passa per l'origine.

L'hamiltoniano di un oscillatore armonico quanto-meccanico diviene:

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2\mu} \frac{\partial^2}{\partial (R-R_e)^2} + \frac{1}{2} k(R-R_e)^2 \quad (\text{Eq. 2.43})$$

Definita $Q = (R - R_e) \equiv x$, l'equazione d'onda per il moto vibrazionale dei nuclei è:

$$\hat{H}_{vib} \cdot \varphi_{vib}(Q) = \left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu} \frac{\partial^2}{\partial Q^2} + \frac{1}{2} kQ^2 \right) \cdot \varphi_{vib}(Q) \quad (\text{Eq. 2.44})$$

Risolvendo questa equazione, si ottiene che le energie dei diversi stati vibrazionali, v , sono uguali a:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \cdot h\nu \quad (\text{Eq. 2.45})$$

dove v è il numero quantico vibrazionale che può assumere valori interi positivi e indica i diversi livelli energetici, mentre ν è la frequenza di vibrazione, uguale a:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Eq. 2.46})$$

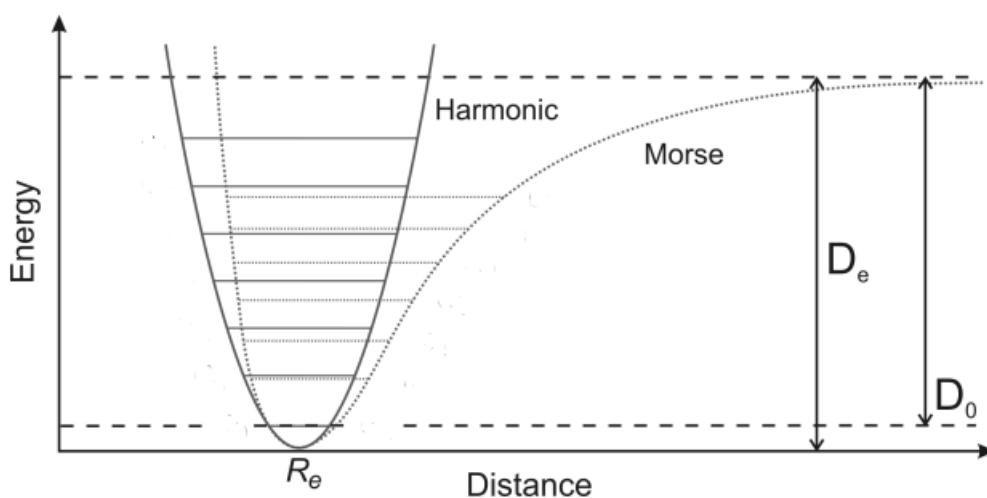


Figura 6 Descrizione della curva potenziale, E , di una molecola gassosa biatomica in funzione della distanza internucleare. La linea tratteggiata descrive la linea di una parabola (oscillatore armonico), mentre quella

continua descrive il moto oscillatore anarmonico, usando il potenziale di Morse. Il valore D_e , invece, indica il minimo di energia che la molecola assume tenendo conto del termine di energia dovuto all'anarmonicità, mentre D_0 indica il minimo di energia calcolato mediante l'oscillatore armonico classico. (fonte: <https://helda.helsinki.fi/server/api/core/bitstreams/20211ca1-6b2f-4529-85f0-6c2af35483e7/content>)

In realtà, la rappresentazione della curva dell'energia potenziale dove si muovono i nuclei può essere meglio descritta dal potenziale di Morse (linea continua della fig. 6):

$$V = hcD_e \cdot (1 - e^{[-a(R-R_e)]^2}) \quad (\text{Eq. 2.47})$$

le cui energie vibrazionali, ottenute risolvendo l'equazione di Schrödinger con questo potenziale, sono uguali a:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \cdot \bar{\nu} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \cdot \bar{\nu} \cdot x_e \quad (\text{Eq. 2.48})$$

dove

$$x_e = \frac{\bar{\nu}}{4D_e} = \text{costante di anarmonicità}$$

D_e = minimo di energia della molecola tenendo conto dell'anarmonicità

$$\bar{\nu} = \text{numero d'onda (in cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

a = larghezza del potenziale.

c = velocità della luce

La figura 6 raffigura i diversi stati energetici vibrazionali (da $v=0$ a $v=\infty$). Il potenziale, quindi, assume una forma parabolica per piccoli valori di energia (linea tratteggiata), mentre per grandi valori di energia la funzione che lo approssima meglio è il potenziale di Morse (linea continua). Da notare come nel caso del potenziale anarmonico, il gap tra i livelli vibrazionali tende a diminuire.

Consideriamo la tabella sottostante, in cui sono riportati il numero d'onda $\nu_{v=0}$ della transizione dallo stato fondamentale ad uno eccitato, il raggio molecolare R , la costante di forza del legame K e l'energia di dissociazione D_e per la molecola di idrogeno e quella di deuterio:

	$\nu_{v=0} (cm^{-1})$	R (pm)	K (N/m)	De (kJ/mol)
1H_2	4405	74	575	431.8
2H_2	3119	74	577	441.6

Tabella 1: differenze quanto-meccaniche tra il prozio-prozio e il prozio-deuterio nei diversi isotopologi della molecola di idrogeno (fonte: O'Neil (1986)).

Come si può vedere, la costante di forza del legame (K) varia poiché la massa ridotta è diversa. Ciò ha un impatto sia sulla frequenza d'onda di vibrazione e sia sull'energia di dissociazione di legame e tutto ciò permette di discriminare i diversi isotopologi.

La funzione di partizione vibrazionale può essere così scritta:

$$Q_{vib} = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} = \sum_i e^{-\frac{(v_i + \frac{1}{2}) \cdot h}{k_B T}} = \sum_i e^{-\frac{(v_i h \nu)}{k_B T}} \cdot e^{-\frac{(h \nu)}{2 k_B T}} \quad (\text{Eq. 2.49})$$

Definendo $u = \frac{h \nu}{k_B T}$ e separando i due termini dell'equazione soprascritta si ottiene:

$$Q_{vib} = e^{-\frac{u}{2}} \cdot \sum_i e^{-\frac{(v_i)}{k_B T}} \quad (\text{Eq. 1.50})$$

Sapendo che una serie matematica (per $0 \leq x \leq 1$) è uguale a:

$$\sum_{k=0}^{\infty} x^k = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^n x^k = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x} = \frac{1}{1 - x} \quad (\text{Eq. 2.51})$$

Si può riscrivere l'eq. 2.49 nella seguente maniera, ponendo che v_i sia uguale a 1:

$$Q_{vib} = e^{-\frac{u}{2}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-u}} \quad (\text{Eq. 2.52})$$

Facendo il rapporto tra le due funzioni di partizione vibrazionali considerate tra due isotopologi, si ottiene:

$$\left(\frac{Q_1}{Q_2} \right)_{vib} = \frac{e^{-\frac{u_2}{2}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-u_2}}}{e^{-\frac{u_1}{2}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-u_1}}} \quad (\text{Eq. 2.53})$$

Come si può vedere dall'eq. 2.53, a differenza dei moti traslazionali e rotazionali, i moti vibrazionali sono influenzati sia dalla differenza di massa e sia dalla temperatura ($u = \frac{h \nu}{k_B T}$).

Solitamente, il legame che contiene l'isotopo più pesante è il legame più forte, come si può notare dall'immagine sottostante:

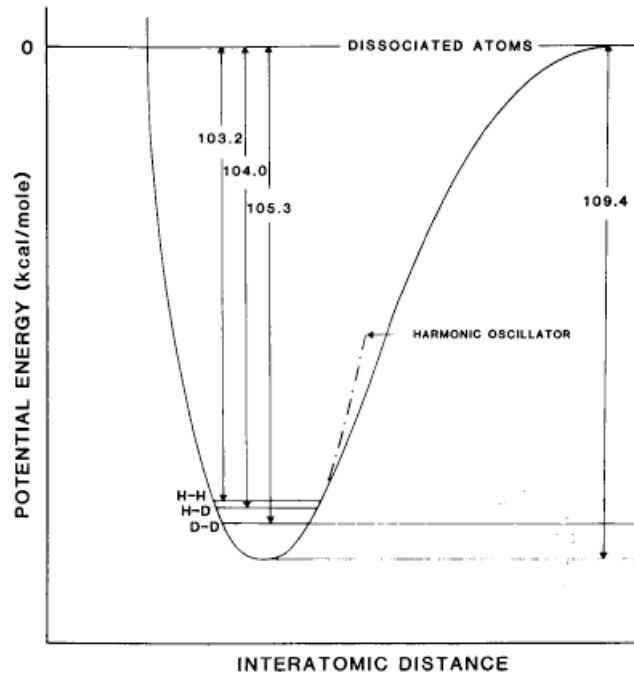
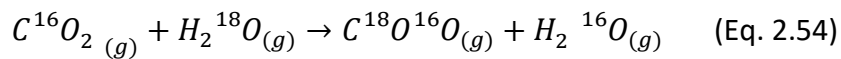


Figura 7: differenze di zero-point energy tra la molecola H_2 , HD e D_2 . Ricordiamo che zero-point energy è il più basso livello energetico in un sistema quantistico (fonte: O'Neil, 1986)

Equilibrio e fattore di frazionamento

Consideriamo l'equilibrio chimico tra due molecole gassose descritto dalla seguente reazione:



La sua costante di equilibrio può essere espressa con la seguente formula:

$$K_{eq} = \frac{f_{C^{18}O^{16}O} \cdot f_{H_2^{16}O}}{f_{H_2^{18}O} \cdot f_{C^{16}O_2}} \quad (\text{Eq. 2.55})$$

dove f indica la fugacità della specie gassosa considerata.

In geochimica isotopica viene definito il coefficiente di frazione con la lettera α . Il frazionamento isotopico è definito come la partizione relativa degli isotopi più pesanti e più leggeri tra due fasi di specie coesistenti in un sistema. Per la reazione considerata sopra, esso viene definito nella seguente maniera:

$$\alpha_{CO_2-H_2O} = \frac{\left(\frac{f_{C^{18}O^{16}O}}{f_{C^{16}O_2}} \right)}{\left(\frac{f_{H_2^{18}O}}{f_{H_2^{16}O}} \right)} = \frac{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{CO_2}}{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{H_2O}} \quad (\text{Eq. 2.56})$$

In generale al numeratore solitamente si mette la specie o la fase che si arricchisce in isotopo pesante, mentre al denominatore si pone la specie o la fase che si depaupera in isotopo pesante. Nel caso in cui vi sia solo un atomo ad essere scambiato, possiamo affermare che α corrisponde alla costante di equilibrio di una reazione di scambio isotopico all'equilibrio. Per cui, il coefficiente di frazionamento α può essere espresso in questa maniera a livello quantomeccanico (Criss R, 1999):

$$\alpha = \frac{\left(\frac{Q_{i,2}}{Q_{i,1}}\right)}{\left(\frac{Q_{j,2}}{Q_{j,1}}\right)} \quad (\text{Eq. 2.57})$$

Dove il pedice 2 corrisponde alla molecola contenente l'isotopo più pesante, il pedice 1 corrisponde a quella che contiene l'isotopo più leggero, il pedice j alla specie chimica j-esima e i a quella i-esima.

In condizioni di equilibrio sappiamo che l'energia libera di Gibbs della reazione, ΔG_r , è uguale a zero. Per cui, si può scrivere la seguente relazione:

$$\Delta G_r = 0 = \Delta G_r^0 + RT \ln K_{eq} \quad (\text{Eq. 2.58})$$

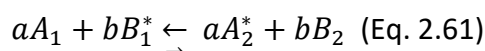
Sostituendo K_{eq} con α si ottiene:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln \alpha \quad (\text{Eq. 2.59})$$

Da cui:

$$e^{-\frac{\Delta G_r^0}{RT}} = \alpha \quad (\text{Eq. 2.60})$$

Tutto ciò che è stato detto finora vale per reazioni che includono molecole con un elemento di interesse in posizioni equivalenti. Che cosa succede se, invece, una reazione tra due sostanze A e B possiedono siti non equivalenti? Prendiamo in esame la seguente reazione, dove la specie con l'asterisco indica la specie arricchita in isotopo pesante:



La costante di equilibrio di una reazione può essere descritta in termini microscopici, ovvero dalle funzioni di partizione totali delle singole molecole, come abbiamo visto precedentemente:

$$K_{eq} = \frac{\prod Q_{products}}{\prod Q_{reactants}} \quad (\text{Eq. 2.62})$$

Per la reazione considerata in eq. 2.61:

$$K_{eq} = \frac{Q_{B2}^b \cdot Q_{A2}^a}{Q_{B1}^b \cdot Q_{A1}^a} = \frac{\left(\frac{Q_{B2}}{Q_{B1}}\right)^b}{\left(\frac{Q_{A2}}{Q_{A1}}\right)^a} \quad (\text{Eq. 2.63})$$

Brodsky (Brodsky, 1957) diede una concreta spiegazione tra la relazione che esiste da fattore di frazionamento e costante di equilibrio:

$$\alpha = \left(\frac{K}{K_0}\right)^{1/(ab)} \quad (\text{Eq. 2.64})$$

dove a e b sono i coefficienti stechiometrici della reazione in esame. K_0 , invece, rappresenta il valore limite della costante di equilibrio ad alta temperatura. Essa dipende dai coefficienti stechiometrici della reazione (nel nostro caso a e b) e dal numero di simmetrie delle molecole, σ , in esame:

$$K_0 = \frac{(\sigma_{B2}/\sigma_{B1})^b}{(\sigma_{A2}/\sigma_{A1})^a} \quad (\text{Eq. 2.65})$$

Quali sono i parametri da cui dipende il valore di α ?

Bigeleisen and Mayer (Bigeleisen et al, 1947) erano riusciti a riassumere e collegare il rapporto tra funzioni di partizioni nel caso di una molecola biatomica gassosa con la costante di equilibrio per una molecola biatomica. Sapendo che essa può essere descritta dall'eq. 2.62 e sapendo che le funzioni di partizioni possono essere scomposte nella seguente maniera:

$$Q_{tot} = Q_{tras} \cdot Q_{rot} \cdot Q_{vib} \quad (\text{Eq. 2.66})$$

Possiamo quindi scrivere:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \left(\frac{m_2}{m_1}\right)^{3/2} \cdot \frac{\sigma_1 I_2}{\sigma_2 I_1} \cdot \frac{e^{-\frac{u_2}{2}} \cdot \frac{1}{1-e^{-u_2}}}{e^{-\frac{u_1}{2}} \cdot \frac{1}{1-e^{-u_1}}} \quad (\text{Eq. 1.67})$$

Bigeleisen and Mayer (Bigeleisen et al, 1947) elaborarono l'equazione generale per il calcolo dell'energia libera di reazione di scambio isotopico tra due specie in fase gassosa:

$$\frac{\Delta G_r^0}{RT} = \frac{\Delta G_f^0 - \Delta G_f^{0'}}{RT} = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \Delta u_i + \ln \left(1 + \frac{\Delta u_i}{u_i} \right) + \ln \frac{1-e^{-u_i}}{1-e^{-(u_i+\Delta u_i)}} \right] + \ln \frac{\sigma}{\sigma'} \quad (\text{Eq. 2.68})$$

con $f = \frac{Q_2}{Q_1} \prod \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^{3/2}$, Δu_i relativa alla differenza tra i termini u_i dei due isotopi e ΔG_f^0 l'energia libera di Gibbs di formazione delle due specie diverse isotopicamente.

Usando le funzioni di partizione semplificate dalla teoria di Urey (Urey, 1947), si può scrivere che per una molecola biatomica gassosa si ha:

$$\frac{Q_2}{Q_1} \cong \frac{U_2}{U_1} \cdot \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \cdot \frac{e^{-\frac{u_2}{2}} \cdot \frac{1}{1-e^{-u_2}}}{e^{-\frac{u_1}{2}} \cdot \frac{1}{1-e^{-u_1}}} \quad (\text{Eq. 2.69})$$

Mentre per una molecola poliatomica si ha:

$$\frac{Q_2}{Q_1} \cong \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \prod_i^{3N-6} \frac{U_{2i}}{U_{1i}} \cdot \frac{e^{-\frac{u_{2i}}{2}} \cdot \frac{1}{1-e^{-u_{2i}}}}{e^{-\frac{u_{1i}}{2}} \cdot \frac{1}{1-e^{-u_{1i}}}} \quad (\text{Eq. 2.70})$$

Che cosa si può dedurre dalle equazioni 2.69 e 2.70?

- 1) A basse temperature e, quindi, ad alte frequenze di vibrazione, il termine $1 - e^{-u_1}$ tende a 1. Per questo motivo si può dire che il coefficiente di frazionamento a basse temperature è $\alpha = f\left(\frac{1}{T}\right)$;
- 2) Ad alte temperature e, quindi, a basse frequenze di vibrazione, invece, è $\alpha = f\left(\frac{1}{T^2}\right)$. Ciò è possibile osservarlo espandendo in serie di Taylor il logaritmo naturale delle funzioni di partizione semplificate. L'eq. 2.69 diventa:

$$\ln\left(\frac{Q_2}{Q_1}\right) \cong \ln\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right) + \frac{U_2^2 - U_1^2}{24} - \frac{U_2^4 - U_1^4}{2880} + \dots \quad (\text{Eq. 2.71})$$

Mentre l'eq. 2.70 diventa:

$$\ln\left(\frac{Q_2}{Q_1}\right) \cong \ln\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right) + \sum_i^{3N-6} \frac{U_{2i}^2 - U_{1i}^2}{24} - \frac{U_{2i}^4 - U_{1i}^4}{2880} + \dots \quad (\text{Eq. 2.72})$$

Come si può notare, più alta diventa la temperatura e più i termini ad alta potenza dell'espansione hanno minor impatto su $\ln\left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)$.

Il logaritmo naturale del fattore di frazionamento può essere riscritto, quindi, attraverso la seguente espansione in serie:

$$\ln \alpha = C_1 + \frac{C_2}{T} + \frac{C_3}{T^2} \quad (\text{Eq. 2.73})$$

Con C_1 , C_2 e C_3 costanti che dipendono dall'isotopo considerato e dal tipo di reazione chimica di equilibrio considerata e sono indipendenti dalla temperatura.

Attenzione, però. Ad alte temperature gli stati dell'energia vibrazionale sono popolati alla stessa maniera sia dagli isotopi pesanti e sia da quelli leggeri, bilanciando così l'energia rotazionale e quella traslazionale. Ciò significa che ad alte temperature, il coefficiente di frazionamento isotopico tende a 1:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \ln \alpha = 1 \quad (\text{Eq. 2.74})$$

Spesso, il fattore di arricchimento, α , è un numero che molto vicino all'unità e, che non è in grado di darci una veloce considerazione su come avviene la partizione relativa degli isotopi più pesanti e più leggeri tra due fasi prese in considerazione. Per questo motivo, è stato introdotto il fattore di arricchimento, ϵ (Coplen, 2011). Se lo definiamo per la reazione considerata nell'equazione 2.54, esso è definito nella seguente maniera:

$$\epsilon_{CO_2-H_2O} = (\alpha_{CO_2-H_2O} - 1) \quad (\text{Eq. 2.75})$$

che spesso viene moltiplicato per 1000:

$$\epsilon_{CO_2-H_2O} = (\alpha_{CO_2-H_2O} - 1) \cdot 10^3 \cdot 10^{-3} = (\alpha_{CO_2-H_2O} - 1) \cdot 10^3\text{‰} \quad (\text{Eq. 2.76})$$

FRAZIONAMENTO CINETICO (O DI NON EQUILIBRIO)

Il frazionamento isotopico può avvenire anche in processi che non sono all'equilibrio. Solitamente riguardano processi che sono irreversibili, cioè unidirezionali. Un esempio molto chiaro può essere l'evaporazione dell'acqua con rimozione immediata del vapore che si è formato in maniera tale da evitare che si instauri un equilibrio tra esso e l'acqua totale da cui si è formato. Un altro esempio di frazionamento non all'equilibrio può essere legato a reazioni che avvengono grazie alla presenza di batteri, come la trasformazione della sostanza organica in metano.

Tutti questi esempi fanno parte di quello che in geochimica isotopica viene chiamato frazionamento cinetico, che è legato a processi chimico-fisici irreversibili, incompleti, unidirezionali e quindi non all'equilibrio termodinamico. Per addentrarci nel tema, dobbiamo fare una piccola introduzione sulla cinetica chimica.

La cinetica chimica cerca di spiegare attraverso modelli sperimentali la velocità con cui avviene una reazione. Nel 1889 il chimico Arrhenius riuscì a formulare sperimentalmente che la

costante di velocità k è legata alla temperatura con cui avviene la reazione, mediante la seguente formula:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (\text{Eq. 2.77})$$

Con A chiamata fattore pre-esponenziale, E_a è l'energia di attivazione della reazione, R la costante universale dei gas e infine T è la temperatura.

Nel 1935, invece, Eyring, Evans e Polanyi (Laidler et al, 1983) svilupparono la teoria dello stato di transizione. Questa teoria si basa sul fatto che dallo stato iniziale allo stato finale il sistema dei reagenti (A e B) per arrivare ai prodotti (Y e Z) debba passare per uno stato intermedio $X^\ddagger$, detto stato di transizione, la cui energia potenziale è quella maggiore.

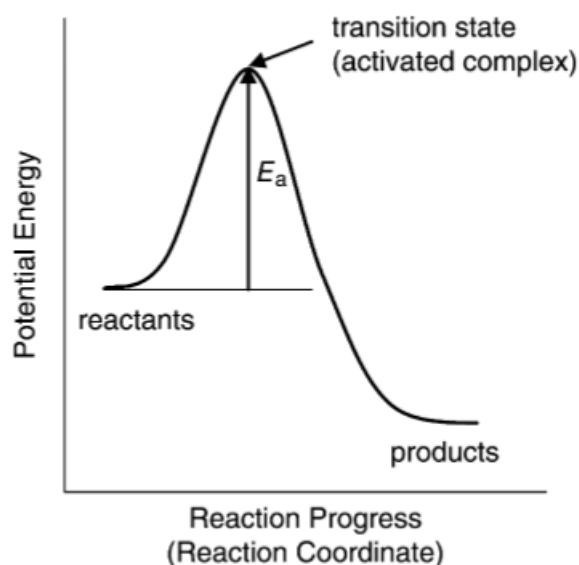


Figura 8 Esempio di digramma che riporta nell'asse delle ascisse la coordinata di reazione (funzione del tempo) e nell'asse dell'ordinate, invece, l'energia potenziale totale del sistema. (fonte: Fleberg J., 2012)

Attraverso le diverse funzioni di partizioni spiegate precedentemente si può arrivare all'equazione definitiva di Eyring, che lega la costante cinetica di reazione alle variabili termodinamiche:

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (\text{Eq. 2.78})$$

Dove $\Delta S^\ddagger$ è la variazione di entropia tra il complesso di reazione nello stato di transizione e i reagenti, $\Delta H^\ddagger$ è la variazione di entalpia tra lo stato di transizione e i reagenti.

Come si può notare, l'eq. 2.78 ha una certa somiglianza con l'eq. 2.77. Infatti, Eyring et al erano riusciti a dare un volto al fattore preesponenziale, A , utilizzato da Arrhenius:

$$A = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (\text{Eq. 2.79})$$

L'energia di attivazione, E_a , invece corrisponde al $\Delta H^\ddagger$ dello stato di transizione:

$$e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} = e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Eq. 2.80})$$

Tutto ciò può essere applicato alle reazioni che coinvolgono specie gassose. Nel caso in cui le reazioni considerate avvengano in soluzione, allora si ha che:

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT \quad (\text{Eq. 2.81})$$

Come possiamo legare la cinetica chimica agli isotopi e allo stato di transizione? Partiamo dal dire che le reazioni isotopiche di non equilibrio sono legate all'effetto cinetico isotopico (KIE) che può avere due diversi fattori (Leyh, 2017):

- 1- Effetto isotopico cinetico primario: lo stadio cineticamente determinante è legato alla scissione o formazione del legame che coinvolge direttamente l'isotopo;
- 2- Effetto isotopico cinetico secondario: riduzione della velocità di reazione quando non viene scisso un legame che interessa l'isotopo.

Questi effetti sono legati a tutti gli isotopi stabili, ma principalmente agli isotopi dell'idrogeno. L'effetto isotopico cinetico viene misurato come rapporto tra la costante di velocità che coinvolge l'isotopo più leggero e la costante di velocità che coinvolge l'isotopo più pesante in una stessa reazione. Nel caso degli isotopi dell'idrogeno, si ha che:

$$KIE = \frac{k_H}{k_D} \quad (\text{Eq. 2.82})$$

con k_H costante di velocità del prozio, k_D costante di velocità del deuterio.

Oltre ad avere un effetto isotopico cinetico primario e secondario, si può avere anche un normale effetto isotopico cinetico o un inverso effetto isotopico cinetico. Il primo indica che l'isotopo più leggero reagisce più velocemente, per cui $KIE > 1$; il secondo, invece, indica che l'isotopo più pesante reagisce più velocemente di quello leggero, $KIE < 1$.

Quali sono i parametri che guidano un effetto rispetto ad un altro? Un primo parametro può essere senz'altro la differenza di massa tra i due isotopi considerati. Guardando l'eq. 2.77,

però, abbiamo visto come la velocità di reazione dipenda da un fattore pre-esponenziale A , dall'energia di attivazione E_a e dalla temperatura T . A ed E_a sono legati a loro volta alle variabili termodinamiche dello stato di transizione (eq. 2.78). Ma abbiamo visto che le variabili termodinamiche, a loro volta, sono legate ai moti delle molecole, descritti dalle funzioni di partizione. Tra le funzioni di partizione più importanti per gli isotopi, la funzione di partizione vibrazionale è quella che ha un maggior peso (eq. 2.45). Essa, oltre a essere legata alla differenza di massa, è l'unica legata alla temperatura con cui avviene la reazione. Per questo motivo, in una reazione di non equilibrio di scambio isotopico il modo con cui le molecole vibrano genera effetti di arricchimento o di depauperamento in isotopi pesanti. Esistono anche altri fattori? Assolutamente sì.

È stato dimostrato che la preferenza di una reazione a favorire un effetto isotopico cinetico normale o inverso è dipendente anche:

- dal solvente in cui avviene la reazione; infatti, il solvente ha una propria costante dielettrica che è in grado o meno di stabilizzare il complesso che si forma nello stato di transizione attraverso delle interazioni intermolecolari solvente-soluto; un esempio può essere la solubilizzazione della CO_2 in H_2O . Ci si aspetterebbe che $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ sia maggiormente favorito rispetto alla molecola $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ nella dissoluzione in acqua. Ciò non è vero, perché bisogna considerare i momenti di dipolo, generati dalle forze di London, che vi sono tra soluto e solvente. In questo caso, le forze intermolecolari tra CO_2 e acqua, favoriscono maggiormente la dissoluzione della $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$.
- dall'intorno chimico in cui si trova l'isotopo considerato. Questo riguarda soprattutto le molecole organiche, in cui la presenza di gruppi elettronattrattori o elettrondonatori, modificano l'effetto induttivo della molecola in esame.

Ci sarebbero ancora molte cose da aggiungere. Mi sono solo soffermato su questo argomento per dire che non è assolutamente vera la regola che l'isotopo più pesante va sempre nella fase più condensata. In realtà, il sistema in cui l'isotopo si trova è molto più complesso e pieno di variabili chimico-fisiche da considerare.

INTRODUZIONE E DEFINIZIONE DEL PARAMETRO δ

Gli spettrometri di massa isotopici che misurano le abbondanze isotopiche non sono strutturalmente adatti a ottenere rapporti assoluti attendibili (Mook, 2001). Per tale motivo,

viene introdotto un parametro, δ , che esprime la ripartizione degli isotopi A e B di un elemento, E, presente in campione i-esimo rispetto al rapporto tra l'isotopo A e B di un campione di riferimento (RM) (Coplen, 2011):

$$\delta_{i/RM} = \frac{\left(\frac{N^A_{Ei}}{N^B_{Ei}}\right)}{\left(\frac{N^A_{ERM}}{N^B_{ERM}}\right)} - 1 \quad (\text{eq. 2.83})$$

L'equazione 2.83 è la definizione data dalla "International Union of Pure and Applied Chemistry" (IUPAC).

Come per il fattore di arricchimento, ϵ , anche il δ spesso viene moltiplicato per mille. Per cui, si ottiene:

$$\delta^A_{Ei/RM} = \left[\frac{\left(\frac{N^A_E}{N^B_E}\right)_i}{\left(\frac{N^A_E}{N^B_E}\right)_{RM}} - 1 \right] \cdot 10^3 \cdot 10^{-3} = \left[\frac{\left(\frac{N^A_E}{N^B_E}\right)_i}{\left(\frac{N^A_E}{N^B_E}\right)_{RM}} - 1 \right] \cdot 10^3\text{‰} \quad (\text{eq. 2.84})$$

Il parametro δ è legato matematicamente sia al fattore di frazionamento α sia al fattore di arricchimento ϵ . Consideriamo un generico scambio tra due isotopi, A e B, di un elemento, E, tra una sostanza i-esima e una sostanza j-esima; il parametro α per questa reazione è definito dalla seguente equazione:

$$\alpha_{i-j} = \frac{\left(\frac{N^A_E}{N^B_E}\right)_i}{\left(\frac{N^A_E}{N^B_E}\right)_j} \quad (\text{eq. 2.85})$$

Se all'equazione 2.85 dividiamo sia il numeratore sia il denominatore per il rapporto isotopico riferito al materiale di riferimento e, successivamente, si aggiunge e si sottrae di una unità entrambi i termini del secondo membro, si ottiene:

$$\alpha_{i-j} = \frac{\left(\frac{N^{A_E}}{N^{B_E}}\right)_i}{\left(\frac{N^{A_E}}{N^{B_E}}\right)_{RM}} = \frac{\left(\frac{N^{A_E}}{N^{B_E}}\right)_i^{1+1}}{\left(\frac{N^{A_E}}{N^{B_E}}\right)_{RM}^{1+1}} = \frac{\delta^{A_{E_{i/RM+1}}}}{\delta^{A_{E_{j/RM+1}}}} \quad (\text{eq.2.86})$$

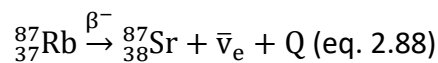
Ora, sapendo la relazione che lega il fattore di arricchimento ϵ al fattore di frazionamento α (eq. 2.75), si può ricavare la seguente uguaglianza (Coplen, 2011):

$$\epsilon_{i-j} = \frac{\delta^{A_{E_{i/RM}}}-\delta^{A_{E_{j/RM}}}}{1+\delta^{A_{E_{j/RM}}}} \quad (\text{eq. 2.87})$$

GLI ISOTOPI DELLO STRONZIO

Lo stronzio si trova nel secondo gruppo della tavola periodica (IIA), appartiene ai metalli alcalino-terrosi ed è un elemento tipicamente vicariante del calcio (Ca); infatti, il suo raggio ionico di 1.13Å, risulta essere più grande solo del 15% rispetto a quello del calcio (0.99 Å). Se rapportiamo questi due raggi ionici al raggio ionico dell'ossigeno, inteso come O²⁻, si ottiene un rapporto Sr²⁺/O²⁻ di 0.81, mentre il rapporto Ca²⁺/O²⁻ è pari 0.71. Ciò significa che lo stronzio (Sr²⁺) è in grado di coordinarsi con un numero di coordinazione pari a 8; mentre il calcio possiede sia un numero di coordinazione pari a 6 e sia pari a 8 (Faure, 1972). I carbonati e i solfati sono minerali che hanno un'alta concentrazione di Sr; a differenza dei silicati, che, in genere, hanno una bassa concentrazione di Sr.

In natura esistono quattro diversi isotopi dello stronzio: ⁸⁴Sr, ⁸⁶Sr, ⁸⁷Sr, ⁸⁸Sr. L'isotopo ⁸⁷Sr ha due diverse origini: una naturale e l'altra dal decadimento radioattivo di ⁸⁷Rb. Il decadimento avviene attraverso l'emissione di particelle β⁻, secondo la seguente reazione:



Con $\bar{\nu}_e$ = anti-neutrino e Q = energia di decadimento.

La velocità di decadimento del rubidio (⁸⁷Rb) può essere descritta dalla seguente equazione differenziale di primo ordine:

$$V_{\text{decay}(t)} = - \frac{dn_{87\text{Rb}}}{dt} = \frac{dn_{87\text{Sr}}}{dt} = \lambda n_{87\text{Rb}(t)} \quad (\text{eq. 2.89})$$

$$\lambda = (1.3972 \pm 0.0045) \times 10^{-11} \times a^{-1}$$

dove $dn_{87\text{Rb}}$ e $dn_{87\text{Sr}}$ indicano rispettivamente una infinitesimale variazione del numero di atomi di $n_{87\text{Rb}}$ e di $n_{87\text{Sr}}$, considerate in un intervallo infinitesimo di tempo, dt ; λ è la costante di decadimento e la lettera a indica gli anni. Risolvendo l'equazione 2.89 per ciascuno dei due termini considerati, si arriva facilmente alle seguenti equazioni:

$$n_{87\text{Rb}}(t) = n_{87\text{Rb}}(t_0) e^{-\lambda(t-t_0)} \quad (\text{eq. 2.90})$$

e

$$n_{87\text{Rb}}(t_0) = n_{87\text{Rb}}(t) e^{\lambda(t-t_0)} \quad (\text{eq. 2.91})$$

dove t_0 e t rappresentano il tempo iniziale e il tempo attuale, rispettivamente, e e è il numero di Nepero ($e = 2.71828182 \dots$). Sottraendo $n_{87\text{Rb}}(t)$ dall'equazione 2.91 e ricordando che la perdita di ^{87}Rb equivale all'aumento di ^{87}Sr , si può scrivere:

$$n_{87\text{Sr}}(t) - n_{87\text{Sr}}(t_0) = n_{87\text{Rb}}(t_0) - n_{87\text{Rb}}(t) = n_{87\text{Rb}}(t) (e^{\lambda(t-t_0)} - 1) \quad (\text{eq. 2.92})$$

Dove la differenza $n_{87\text{Sr}}(t) - n_{87\text{Sr}}(t_0)$ rappresenta il numero di atomi di ^{87}Sr generato durante il decadimento di ^{87}Rb nell'intervallo di tempo $(t - t_0)$. In un sistema chiuso ciò che varia sono i numeri di atomi di ^{87}Sr and ^{87}Rb . Ciò che rimane costante, invece, è il numero di atomi di ^{86}Sr , il quale è indipendente dal tempo. Per questo motivo, si può dividere l'equazione 2.92 per il numero di atomi $n_{86\text{Sr}}$, ottenendo così:

$$\frac{n_{87\text{Sr}}(t)}{n_{86\text{Sr}}} - \frac{n_{87\text{Sr}}(t_0)}{n_{86\text{Sr}}} = \frac{n_{87\text{Rb}}(t)}{n_{86\text{Sr}}} (e^{\lambda(t-t_0)} - 1) \quad (\text{eq. 2.93})$$

La relazione 2.93, solitamente, viene descritta in termini di abbondanze isotopiche (2.94):

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_t - \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_{t_0} = \left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}} \right)_t (e^{\lambda(t-t_0)} - 1) \quad (\text{eq. 2.94})$$

Il ciclo geochimico dello stronzio è molto diverso rispetto, ad esempio, da quello dell'idrogeno, ossigeno, carbonio e azoto che gli scienziati utilizzano spesso per le loro ricerche. La distribuzione degli isotopi di idrogeno, ossigeno e carbonio dipende principalmente dal ciclo di questi elementi nell'idrosfera e nell'atmosfera, mentre la distribuzione dello stronzio dipende principalmente dalla terra solida. Pertanto, la corretta applicazione degli isotopi dello stronzio necessita di conoscenze di base di mineralogia, geologia e geochimica. Alle basse

temperature che caratterizzano la superficie terrestre, gli isotopi dell'idrogeno, ossigeno, carbonio e azoto subiscono il frazionamento. Al contrario, a qualsiasi temperatura, il potenziale frazionamento degli isotopi dello stronzio, che hanno un numero elevato di massa atomica, se presente, non è rilevato dalle attuali tecnologie analitiche. In altre parole, mentre i rapporti isotopici $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ in sostanze diverse, coesistenti ad una data temperatura, sono generalmente diverse, il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ è lo stesso.

CAPITOLO 3. MATERIALE E METODI

Lo strumento che permette la misura dei rapporti isotopici degli elementi leggeri è lo spettrometro di massa isotopica (IRMS, Isotope Ratio Mass Spectrometry). Le componenti che lo costituiscono sono: la sorgente, un magnete e un sistema di collettori (Faraday Cups) (Figura 9).

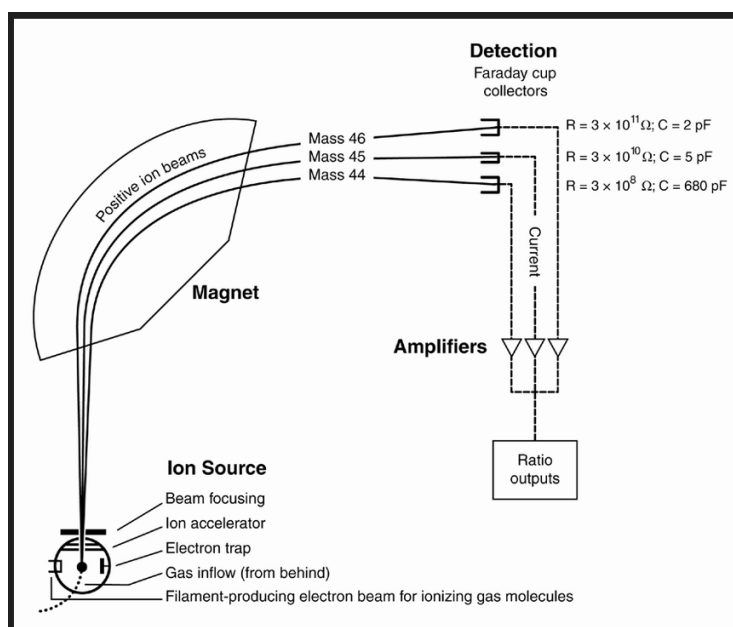


Figura 9 Schema di uno spettrometro di massa per elementi leggeri (IRMS) (Coplen et al., 2012).

Sorgente: è costituita principalmente da un filamento di tungsteno, che dopo essere scaldato, emette elettroni. Gli elettroni emessi, e^- , collidono con le molecole gassose (M) che provengono dalle periferiche interfacciate con lo spettrometro di massa, generando così dei radical cationi, secondo la seguente reazione:



I radical cationi sono, poi, collimati e accelerati verso il magnete, attraverso delle lenti focalizzanti che si trovano a differenti potenziali. L'energia cinetica con cui i radical cationi arriveranno al magnete è la seguente:

$$E = 1/2 mv^2$$

che può essere riscritta nella seguente maniera:

$$eV = 1/2 mv^2$$

con

e = carica dello ione

m = massa dello ione

v = velocità acquisita

V = potenziale del campo elettrico acceleratore

Magnete: I radical cationi, grazie alla presenza di un campo magnetico (**B**), generato dal magnete, vengono curvati in differenti direzioni; il raggio di curvatura, r , è legato alla loro massa:

$$r = mv / eB$$

con

B = campo magnetico

Sistema di collettori (o Faraday Cups): essi sono costituiti da coppe di metallo, che catturano gli ioni (o gli elettroni) liberi nel vuoto. Nel nostro caso, quando i radical cationi vengono in contatto con il metallo della coppa, prelevano l'elettrone di cui necessitano per bilanciare la propria carica. Quando si stabilisce un fascio di radical cationi continuo e stabile, il flusso di elettroni prelevati va a formare una corrente che può essere misurata. Essendo troppo piccola per essere misurata correttamente, la corrente viene amplificata da degli amplificatori che sono tarati in funzione dell'isotopo che misura: più il radical catione presenta isotopi meno abbondanti (inteso come abbondanza isotopica naturale) e maggiore sarà l'amplificazione della corrente.

Sistema di pompaggio: affinché i radical cationi che si formano nella sorgente non vadano a collidere con altre molecole, creando così una sorta di effetto di ionizzazione secondario, c'è la necessità di lavorare in condizioni di vuoto spinto (10^{-8} ÷ 10^{-9} bar). Il sistema di pompaggio è generalmente realizzato accoppiando una pompa rotativa con una pompa turbomolecolare.

In questo lavoro di tesi si sono utilizzati due diversi IRMS: lo spettrometro Deltaplus della Thermo Finnigan e lo spettrometro Delta V Advantage della Thermo Fisher.

Lo spettrometro di massa isotopica può essere accoppiato a due diverse interfacce: una periferica DUAL INLET o una periferica Continuous Flow (Figura 10).

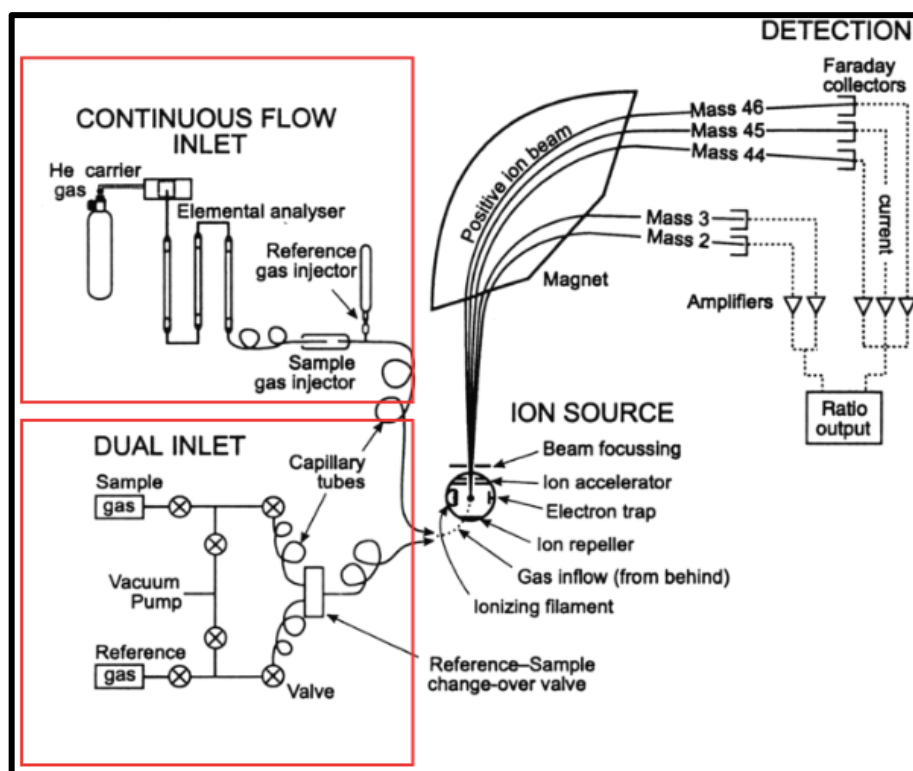


Figura 10 IRMS accoppiato sia ad una interfaccia continuous flow sia ad una interfaccia dual inlet (Clark & Fritz, 1997).

Lo spettrometro DeltaPlus è accoppiato a un sistema di equilibratura che consente la misura di $\delta^{18}\text{O}$ e di $\delta^2\text{H}$ di campioni liquidi. Lo spettrometro DeltaV Advantage, invece, è accoppiato a un analizzatore elementare, HT Flash 2000, che consente di misurare il valore di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ in modalità OH e di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ in modalità CN sia di campioni solidi e sia di campioni liquidi in modalità continuous flow.

Per la determinazione del $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua del mosto, si è utilizzato il sistema di equilibratura, poiché permette di avere errori molto piccoli. Per la determinazione del $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri del mosto, invece, si è utilizzato il sistema HT Flash 2000 accoppiato al DeltaV Advantage. Le misure di sono state eseguite presso il laboratorio di Geochimica Isotopica dell'università di Parma.

Interfaccia Continous Flow: HT FLASH 2000

Mediante l'autocampionatore, il campione da analizzare viene introdotto in un reattore costituito nel seguente modo (fig.11):

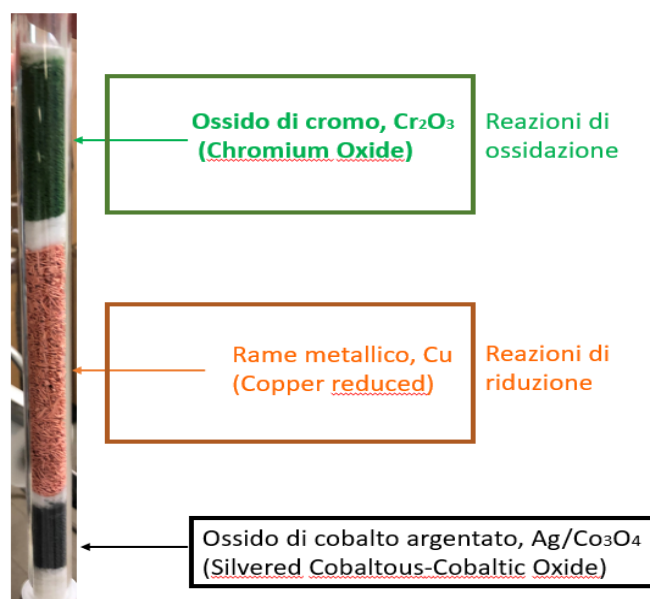
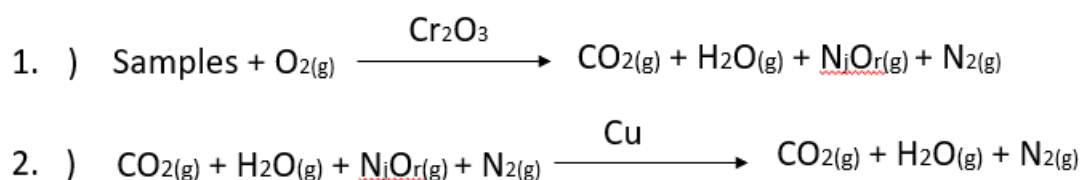


Figura 11 Schema del reattore per il funzionamento in modalità CN.

La principale reazione che avviene all'interno del reattore è una combustione, grazie alla presenza di ossigeno, che viene insufflato assieme al gas carrier (He 6.0), e alla temperatura di lavoro di 1020°C. Lo schema globale delle reazioni può essere riassunto dalla seguente immagine:



Durante la reazione di combustione (reazione 1), si forma anche la molecola di acqua. Per evitare che essa finisca all'interno dello spettrometro di massa, prima dell'ingresso dell'IRMS vi è del perclorato di magnesio (chiamato Anydrone), che ha la capacità di adsorbire la molecola di acqua (reazione 3):



I materiali di riferimento (RM) utilizzati per costruire la retta di calibrazione utilizzata per il calcolo di $\delta^{13}\text{C}$ sono riportati nella seguente tabella:

Tabella 2 Materiali di riferimento utilizzati per il calcolo di $\delta^{13}\text{C}$ (fonte: <https://ciaaw.org/carbon-references.htm>)

Nome MR	Matrice	1000* $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB)	INCERTEZZA ($\pm$)
NBS-22	Olio minerale	-30.03	0.05
IAEA-CH-6	zucchero	-10.45	0.04
USGS24	grafite	-16.05	0.05
IAEA-CH-7	polietilene	-32.15	0.04

I materiali di riferimento con cui si è costruita la retta sono: NBS-22, IAEA-CH-6 e USGS24. Il materiale di riferimento IAEA-CH-7 è stato usato come materiale di riferimento di controllo per verificare di aver ottenuto un'ottima retta di calibrazione (quality control). Le misure di $\delta^{13}\text{C}$ sono state eseguite presso il laboratorio di Geochimica Isotopica dell'università di Parma.

Interfaccia Dual Inlet: HDO DEVICE

Il sistema HDO device è formato da un bagno termostatico (figura 12), al cui interno possono essere inserite 24 boccette.

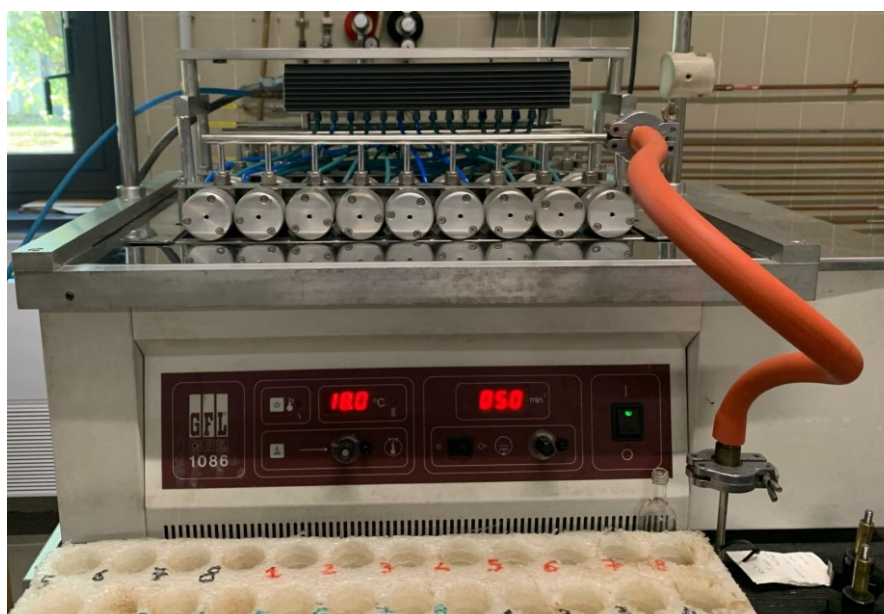
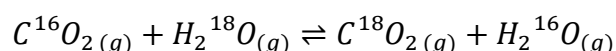


Figura 12 Immagine del HDO Device

In ciascuna boccetta vengono inseriti 4 mL di campione da analizzare o 4 mL di materiale di riferimento con una micropipetta di precisione. I materiali di riferimento serviranno successivamente in fase di elaborazione dati per costruire la retta di calibrazione. Dopo aver riempito tutte le 24 boccette, le fasi successive sono le seguenti:

1. viene fatto il vuoto sulla linea e all'interno delle boccette, evitando di perdere molecole di liquido;
2. attraverso la linea, vengono fatti espandere circa 500-600 mbar di anidride carbonica in tutte le 24 boccette;
3. Dopo qualche minuto, tempo necessario per garantire l'uniforme distribuzione del gas, le ampolline vengono chiuse tramite delle valvole e ha inizio la fase di equilibratura. In questo caso, essa avviene alla temperatura costante di 18°C e per un tempo di 12 ore.

La reazione che avviene è una reazione di equilibrio isotopico:



Trascorse le 12 ore di equilibratura, la CO_{2(g)} equilibrata contenuta in ciascuna ampollina, viene veicolata, prima in una trappola criogenica che trattiene eventuali tracce di vapor d'acqua, e successivamente, verso lo spettrometro di massa isotopica.

I materiali di riferimento (RM) utilizzati per costruire la retta di calibrazione per il calcolo di δ¹⁸O sono riportati nella seguente tabella:

Tabella 3 Materiale di riferimento utilizzati per il calcolo del δ¹⁸O dell'acqua del mosto

Nome RM	1000*δ ¹⁸ O (VSMOW)	INCERTEZZA (±)
TS2020	-8.69	0.04
BBW2019	1.25	0.05
GVS2020	-27.99	0.04

I materiali di riferimento TS2020, BBW2019 e GVS 2020 sono acque che sono state calibrate internamente contro i materiali di riferimento internazionali VSMOW2 e SLAP2, i cui valori possono essere trovati nel seguente sito: https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Shared%20Documents/ReferenceMaterials/StableIsotopes/VSMOW2/VSMOW2_SLAP2.pdf#search=V%20SMOW. I materiali di riferimento con cui si è costruita la retta sono il TS2020 e il BBW2019; il materiale di riferimento GVS2020 è stato usato come materiale di riferimento di controllo per verificare di aver ottenuto un'ottima retta di calibrazione (quality control).

Thermal Ionization Mass Spectrometer (TIMS)

Per l'analisi del rapporto isotopico dello stronzio, invece, si è utilizzato il TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometer), presente presso il laboratorio di Geochimica degli Isotopi radiogenici di Firenze. Il modello utilizzato è il Triton Plus della Thermofisher.

Il principio di funzionamento è descritto nella figura sottostante.

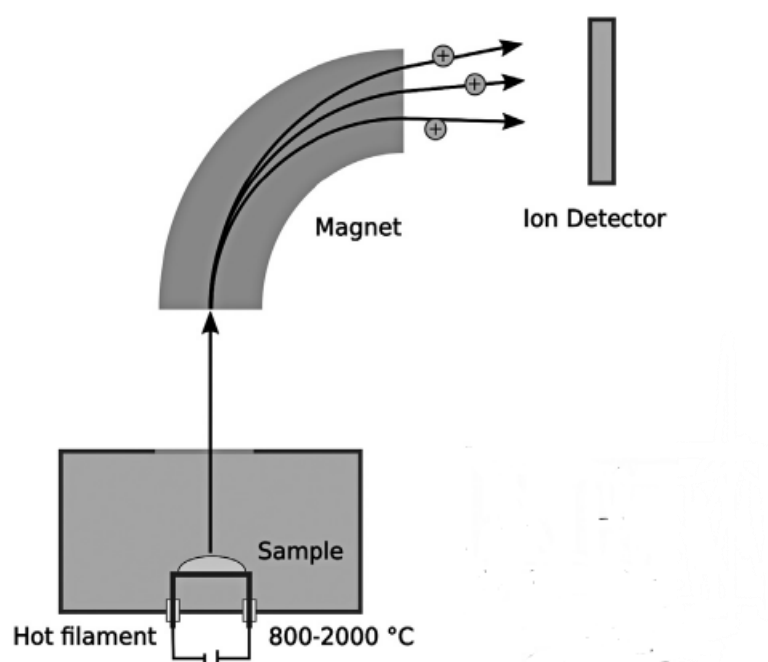


Figura 13 Immagine del funzionamento generale del TIMS (fonte: Walther et al, 2020)

Il campione preventivamente purificato (vedi capitolo isotopi dello stronzio) viene caricato su un filamento di Renio (alta purezza), attraverso il quale viene applicata gradualmente una differenza di potenziale. Man mano che l'intensità della corrente aumenta, si cominciano a formare degli ioni gassosi per effetto termoionico, i quali vengono accelerati attraverso un gradiente di potenziale elettrico e focalizzati in un fascio tramite una serie di fenditure e piastre caricate elettrostaticamente. Il fascio di ioni, poi, interagisce con il campo magnetico, il quale è in grado di separare i diversi ioni a seconda del loro rapporto massa/carica. Una volta separati, ciascun ione andrà a collidere verso un collettore, creando una corrente elettrica, e quindi, generando un segnale. Durante le analisi dei campioni, in ogni sequenza, è stato analizzato il materiale di riferimento SRM987. Ai campioni è stata applicata la correzione suggerita da Thirwall (1991) per eliminare

il frazionamento dovuto al fatto che gli isotopi più leggeri tendono a evaporare e ionizzare prima di quelli pesanti. Il valore del materiale di riferimento SRM987, durante le analisi, ha fornito un valore di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pari a 0.710264 ± 0.000011 , il quale è all'interno dell'intervallo dato da Thirwall (1991), pari a 0.710248 ± 0.000011 .

Campionamento

Siti di Illasi e Mezzane

I mosti raccolti sono in numero maggiore dei punti di campionamento (figura 1) in quanto l'uva, pur arrivando dallo stesso vigneto è stata raccolta in date differenti.

Anno 2021: si sono raccolti un totale di 10 mosti, 4 vini e 4 acque di irrigazione. Solo per la vendemmia di quest'anno, i vigneti sono stati irrigati. Per l'analisi del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sono stati utilizzati tutti i campioni; mentre per la determinazione del $\delta^{13}\text{C}$ e del $\delta^{18}\text{O}$ sono stati utilizzati solo i mosti, poiché non avendo subito alcun processo chimico, rispecchiano in maniera più diretta le condizioni climatiche con cui l'uva è maturata. Purtroppo, 2 mosti non sono stati utilizzati nella correlazione con le variabili climatiche poiché mancava la data di raccolta. Per questo motivo, la correlazione tra le variabili climatiche e il $\delta^{13}\text{C}$ e il $\delta^{18}\text{O}$ è stata fatta con 8 mosti.

Anno 2022: si sono raccolti un totale di 9 mosti. In questo anno, i vigneti NON sono stati irrigati. L'unica acqua con cui i vigneti sono stati a contatto è l'acqua piovana. I punti di campionamento sono gli stessi dell'anno 2021.

Siti di Oltrepò Pavese

Anno 2021: in totale sono stati campionati 36 mosti che derivano da 36 campionamenti di uva eseguiti nelle sei località segnate nella figura 2. A seconda di quanti vigneti vi sono in ciascun paese, sono stati eseguiti i relativi campionamenti dell'uva:

- Borgoratto Mormolo: 1 vigneto → 1 campionamento;
- Canevino: 1 vigneto → 1 campionamento;
- Montalto Pavese: 3 vigneti → 3 campionamento;
- Cigognola: 1 vigneto → 1 campionamento;
- Montebello della Battaglia: 2 vigneti → 2 campionamento;
- Santa Maria della Versa: 1 vigneto → 1 campionamento;

Ogni campionamento è stato eseguito per 4 diverse date, le quali sono distanziate tra loro di circa 1 settimana. Tutti i vigneti di questa zona NON sono stati irrigati manualmente. Essi hanno interagito solo con l'acqua di origine meteorica.

Anno 2022: per verificare la riproducibilità delle misure, il campionamento è stato eseguito negli stessi identici punti dell'anno 2021 e con la stessa identica numerosità. Ciò che varia sono le date di raccolta dell'uva, anticipate, rispetto al 2021, a causa dall'eccessivo caldo che ha accelerato il processo di maturazione dell'uva. Come nel 2021, anche in quest'anno i vitigni NON sono stati irrigati. Essi sono stati a contatto solo con l'acqua meteorica. Per questo motivo, per l'anno 2022, si è deciso di raccogliere mensilmente, mediante dei pluviometri, le acque piovane e di misurarne il valore isotopico dell'ossigeno ($\delta^{18}\text{O}$). Le acque sono state raccolte solo nei siti di Santa Maria della Versa e nel sito di Cigognola per i) una maggiore collaborazione con gli agricoltori del posto, ii) le diverse altitudini a cui si trovano i vigneti.

Preparazione dei campioni

I campioni di mosto sono stati raccolti con delle boccette di plastica, provviste di controtappo, e messi subito in congelatore, al fine di bloccare il processo di fermentazione. Di seguito vengono riportate la preparazione dei campioni in funzione del tipo di analisi eseguita.

Preparazione per determinazione del $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua del mosto

La mattina del giorno in cui si decideva di misurare il valore del $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua del mosto, si prendevano dal congelatore i campioni, in maniera tale da ottenere il campione scongelato entro sera. Nel mentre il campione scongelava, la parte zuccherina decantava, lasciando nella parte alta della boccetta solo la componente acquosa. Successivamente, attraverso una pipetta tarata, si prelevavano 4 mL di liquido e si inserivano all'interno delle boccette del HDO device.

Preparazione per determinazione del $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri del mosto

Dagli stessi campioni scongelati per l'analisi di $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua del mosto, viene sottratta la parte liquida, e i campioni vengono successivamente omogeneizzati con mescolamento manuale. Successivamente, una parte di essi viene inserita all'interno di una boccetta di vetro e congelati. Il giorno seguente, la boccetta di vetro, con l'apposito tappo con fori, viene posta nel liofilizzatore, per eliminare tutta l'acqua. Il residuo solido ottenuto è costituito da zuccheri e da una quantità minima di acidi.

Preparazione per determinazione del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

La preparazione dei campioni per la determinazione del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ è spiegata dettagliatamente nel capitolo che tratta degli isotopi dello stronzio.

Incertezza e intervallo di confidenza

È impossibile effettuare una analisi chimica esente da errori. Perciò, il risultato di una misura, x_0 , è solo una stima del valore vero (μ).

L'incertezza associata al dato analitico è stata calcolata come incertezza di predizione (Snedecor e Cochran, 1967; Taylor 1997):

$$s(x_0) = \frac{s_{y/x}}{B} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{B^2 \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

dove B è la pendenza della retta di regressione, n il numero totale di punti utilizzati per costruire la retta, x_i e $\bar{x}$ sono rispettivamente il valore certificato di ogni materiale di riferimento e la loro media totale, y_0 è il valore strumentale del campione incognito e $\bar{y}$ è la media dei valori strumentali dei materiali di riferimento. Un altro parametro importante che compare all'interno dell'equazione è $s_{y/x}$, ovvero l'errore standard di regressione, definito dalla seguente equazione:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}}$$

dove y_i è la misura strumentale dei materiali di riferimento, mentre $\hat{y}$ è il loro valore stimato utilizzando la retta di regressione:

$$\hat{y}_i = B \cdot x_i + A$$

La differenza tra y_i e $\hat{y}$ è definito come scarto associato ad ogni valore di x_i .

Il risultato di una misura, x_0 , sarà espresso mediante la seguente equazione:

$$x_0 - U \leq \mu \leq x_0 + U$$

che dichiara che la miglior stima del valore vero, μ , del misurando x_0 è compresa tra i valori $x - U$ e $x + U$.

I limiti $x_0 - U$ e $x_0 + U$ definiscono, quindi, l'intervallo di fiducia entro cui vi è una certa probabilità che cada il valore vero. Il valore di questa probabilità è detto livello di confidenza. L'espressione U viene definita come:

$$U = t_{(\frac{\alpha}{2}, n-2)} * s(x_0)$$

dove $s(x_0)$ è l'incertezza di predizione e t è il valore della t di Student a una certa probabilità, $1-\alpha$, e con un certo numero di gradi di libertà, $n-2$. In questo lavoro di tesi, il valore di probabilità è pari al 95%.

CAPITOLO 4. MINERALOGIA DEI TERRENI

Illasi e Mezzane

Da un punto di vista geolitologico i rilievi, ricadenti nel territorio comunale di Illasi e Mezzane, sono costituiti da rocce prevalentemente calcaree che vanno dal Giurassico (Calcari Grigi di Noriglio, Ooliti di san Vigilio e Rosso Ammonitico veronese, al Cretacico (Maiolica e Scaglia rossa) all'Eocene (calcari Nummulitici).

Le analisi sono state condotte presso il laboratorio XRD dell'università di Parma. Il diffrattometro è il modello BrukerD2 phaser, il quale presenta una configurazione di tipo Bragg-Brentano.

Il diffrattogramma ottenuto mediante XRD, relativo alla porzione di terreno campionato a Illasi, ha mostrato la presenza di diversi minerali (figura 14):

- Dolomite (picco più elevato);
- Quarzo;
- Calcite;
- Feldspati (probabilmente plagioclas).

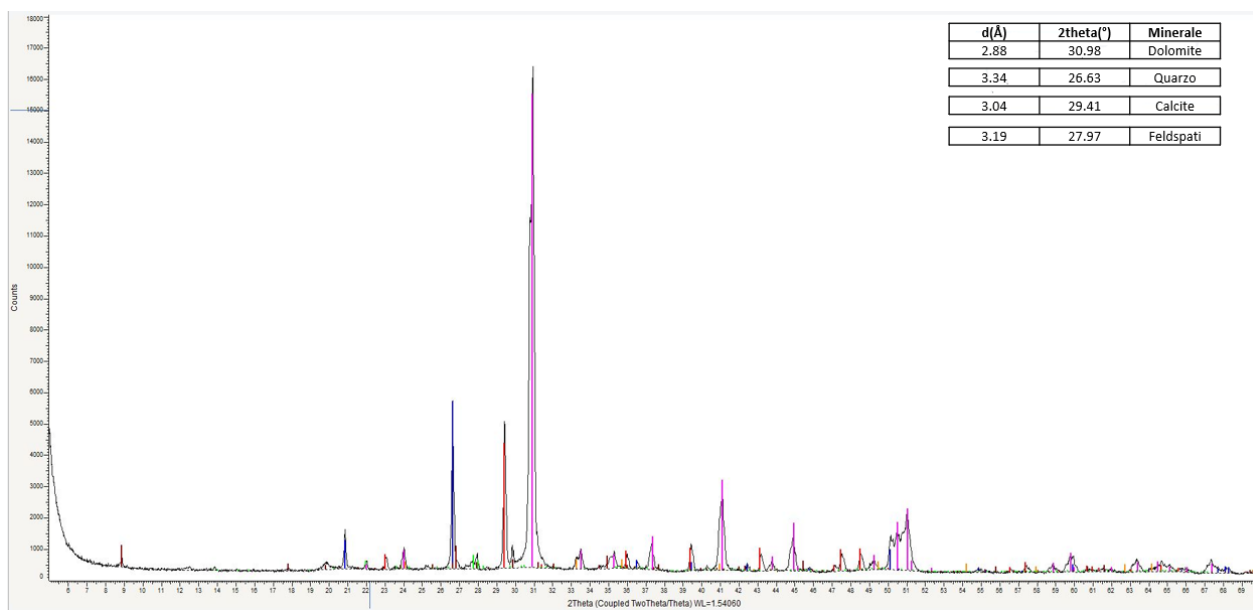


Figura 14 Diffrattogramma relativo al campione di terreno di Illasi

La figura 15, invece, è il diffrattogramma relativo al terreno campionato a Mezzane (VR). I minerali presenti sono:

- Calcite
- Quarzo
- Feldspati

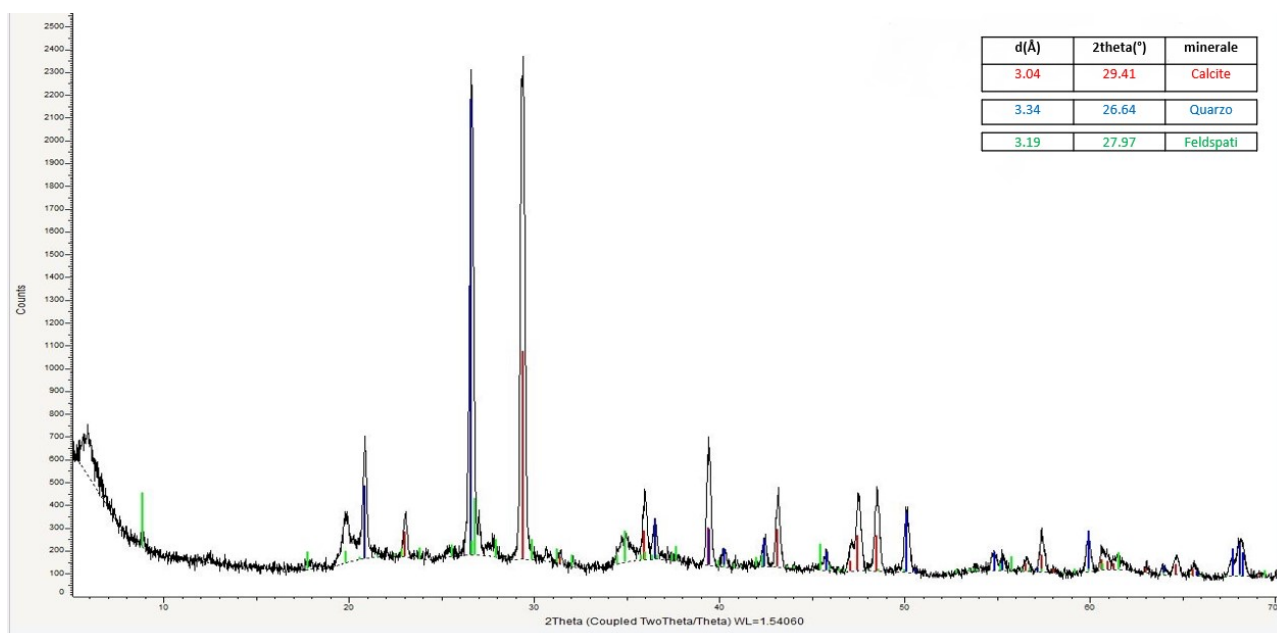


Figura 15 Diffrattogramma relativo al campione di terreno di Mezzane.

Oltrepò Pavese

I vigneti oggetto di studio situati nella zona del pavese sono tutti caratterizzati dalle seguenti formazioni geologiche: la formazione di “VAL LURETTA” che presenta una litologia di tipo alternanza ritmica calcareo-marnoso-arenacea, che va dall’Eocene al Paleocene; “ARENARIE DI RANZANO” che presentano dei conglomerati, arenarie e sabbie più o meno cementate (Oligocene superiore - Eocene superiore); e infine, la formazione definita “COMPLESSO INDIFERREZZIATO”, composta da complessi calcareo argilloso arenaceo, (Oligocene - Eocene medio ?).

Anche in questo caso è stato eseguito il diffrattogramma per i campioni di terreno di Santa Maria della Versa e Cigognola. La figura 16 mostra il diffrattogramma ottenuto per il sito di Cigognola.

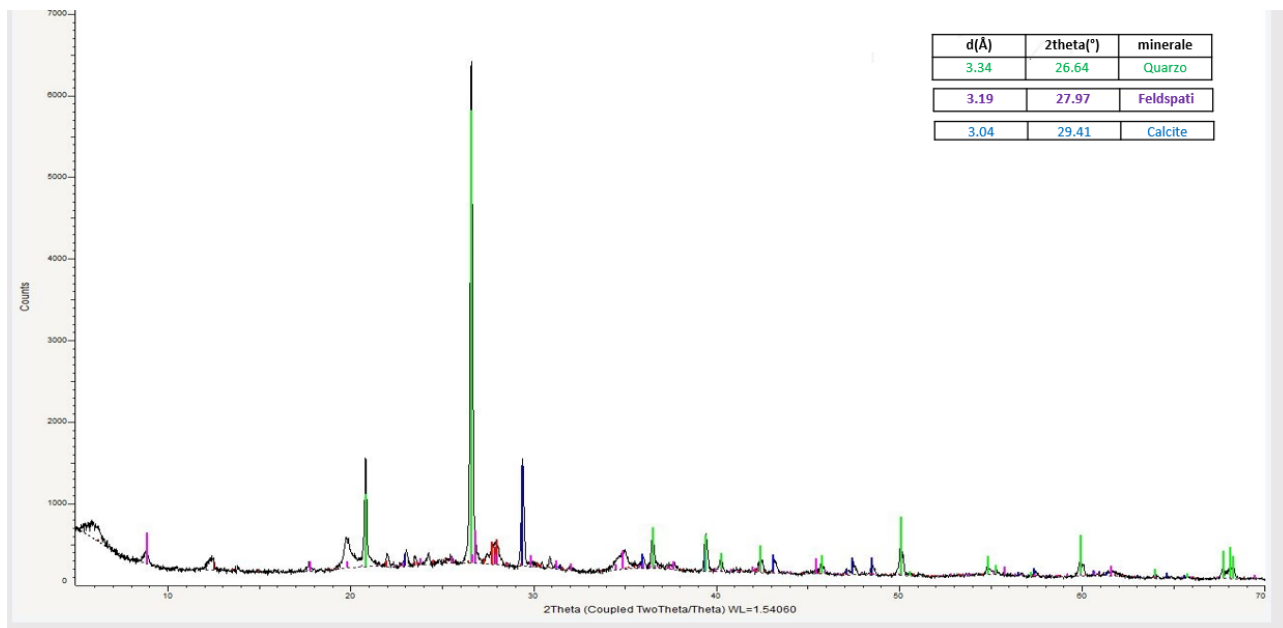


Figura 16 Diffrattogramma relativo al sito di Cigognola.

I minerali presenti sono:

- Calcite
- Quarzo
- Feldspati

Il diffrattogramma di Santa Maria della Versa, invece, è rappresentato dalla figura 17.

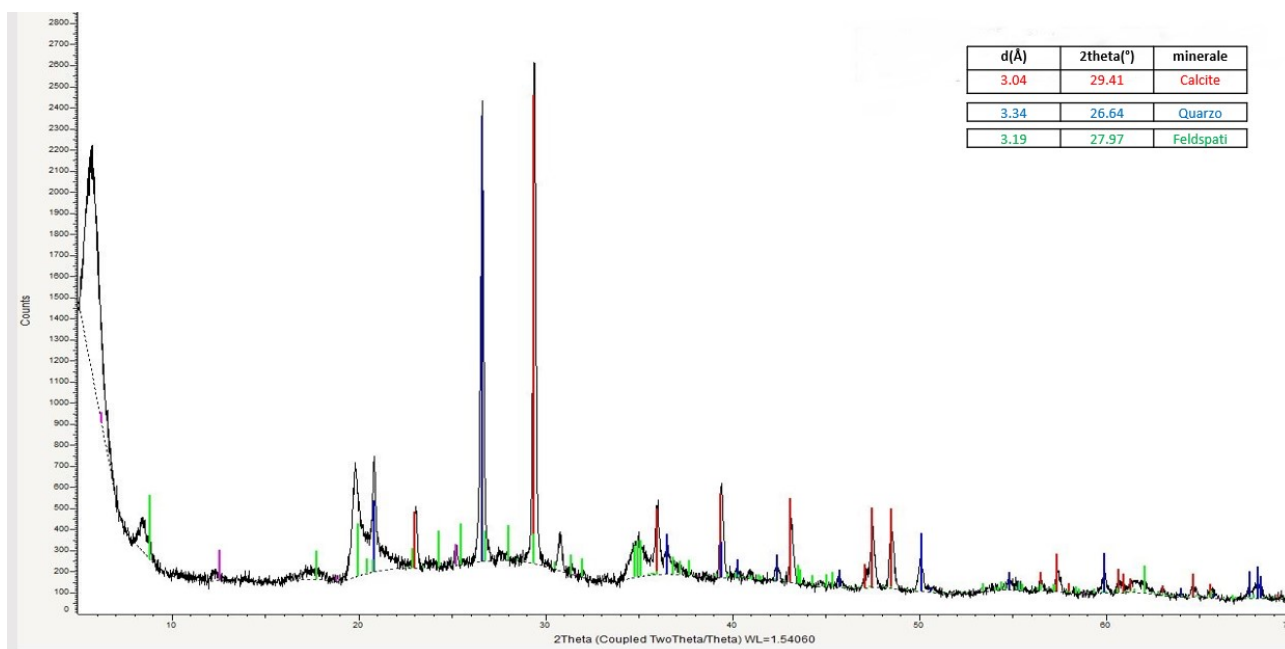


Figura 17 Diffrattogramma di Santa Maria della Versa

Come per il sito di Cigognola, i minerali presenti sono:

- Calcite
- Quarzo
- Feldspati

C'è una particolarità nel sito di Santa Maria della Versa, rispetto a quello di Cigognola: a valori bassi di ϑ , si può osservare un picco enorme. Questo indica che vi è la presenza di molto materiale argilloso. Infatti, le argille hanno la particolarità di avere valori bassi di ϑ , a causa della loro struttura reticolare. Per individuare le argille, però, vi è un procedimento molto specifico, poiché minerali quali calcite, dolomite, solfati, ossidi di ferro e sostanza organica possono interferire.

Procedura di estrazione e di analisi delle argille

I campioni di terreno sono stati lasciati ad essiccare in stufa a 40°C per circa 48 ore. Successivamente, per poter avere l'omogeneità del campione da analizzare, ogni terreno è stato oggetto di quartatura. Dopo aver ottenuto il campione rappresentativo, il passo successivo è stato quello di macinarlo finemente con un mortaio di agata in modo da poter ottenere dei granuli di dimensioni inferiori a 1 mm.

La frazione di campione inferiore al millimetro è stata posta in un becher contenente un'aliquota di acqua distillata ed è stata sottoposta a disgregazione mediante l'uso di un bagnetto a ultrasuoni. Per favorire il processo di frammentazione, il ciclo con gli ultrasuoni è stato ripetuto quattro volte. Ogni ciclo aveva una durata di circa 5 minuti. Scaduto il tempo, il becher veniva messo a raffreddare in un bagno di ghiaccio. Come detto in precedenza ci sono minerali che possono interferire per l'identificazione delle argille. Pertanto si è proceduto all'eliminazione dei carbonati e della sostanza organica. (1) Eliminazione dei carbonati. Per fare ciò, il campione è stato trattato con HCl 1N sotto agitazione con ancoretta magnetica; attraverso un pHmetro era letta la misura del pH. Si è ritenuta conclusa l'eliminazione dei carbonati quando il pH è rimasto costante a un valore di 5. Successivamente, la soluzione è stata neutralizzata con lavaggi di acqua distillata.

(2) A seguire i campioni sono stati sottoposti a un trattamento con acqua ossigenata (H_2O_2) per eliminare la sostanza organica (S.O.) presente. In questo tipo di reazione il campione doveva essere in rapporto 1:2 con l'acqua in cui era disciolto. L'aggiunta di H_2O_2 provoca una reazione redox che porta alla completa ossidazione della sostanza organica in $CO_{2(g)}$ e $H_2O_{(l)}$ (vedi figura 18).

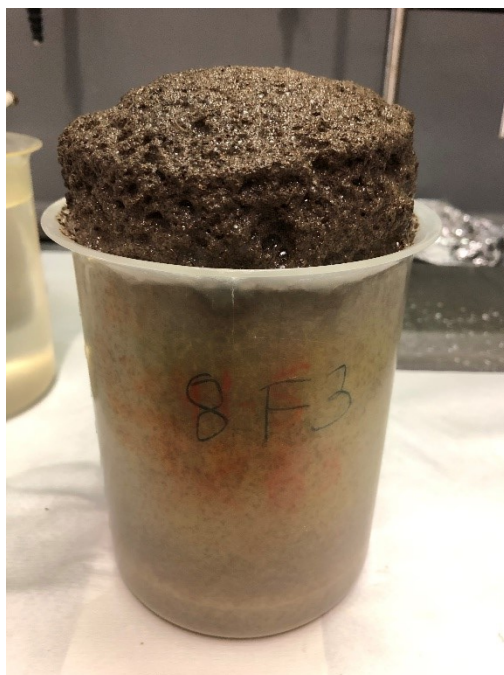


Figura 18 Campione post aggiunta di acqua ossigenata

Il completo abbattimento della S.O. è raggiunto nel momento in cui all'aggiunta dell'acqua ossigenata non si sviluppava alcuna effervescenza. Per neutralizzare totalmente la S.O. sono stati necessari per ciascun campione una quantità di circa 15 mL di H_2O_2 , aggiunta in tre diverse giornate nell'arco di dieci giorni. In seguito, per riportare il rapporto campione-acqua a 1:2, i campioni sono stati messi in bagnomaria per far evaporare l'acqua in eccesso. Successivamente, i campioni sono stati "lavati" con acqua distillata in centrifuga (3000 giri/minuto per 5 minuti) fino a quando il materiale argilloso non si depositava ma rimaneva in soluzione (Fig.19).

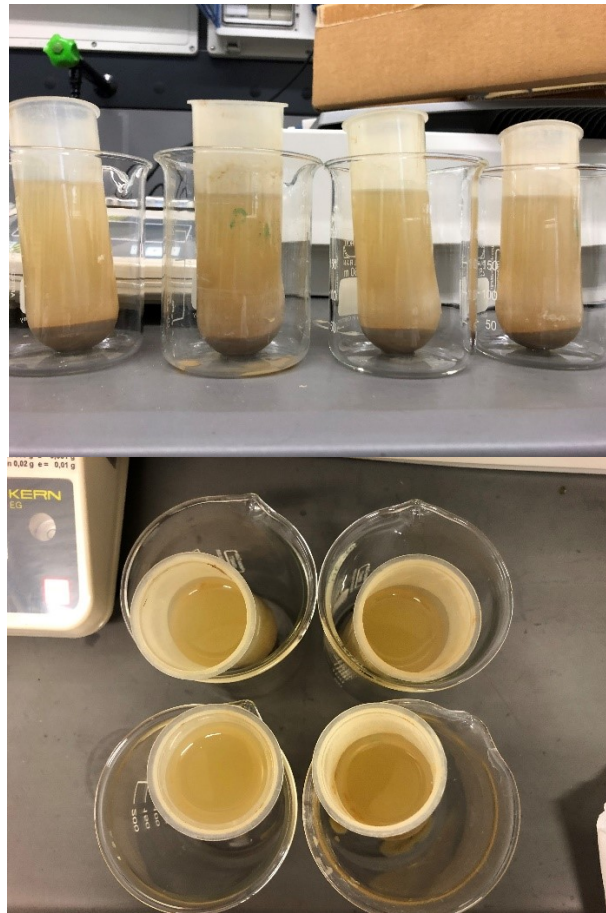


Figura 19 Campioni di terreno di Illasi a fine lavaggio

Separazione della frazione argillosa

Per raccogliere la frazione argillosa inferiore a $2\ \mu\text{m}$ di diametro si è sfruttata la sedimentazione frazionata. Essa si basa sulla legge di Stokes che lega la velocità di sedimentazione, le dimensioni delle particelle con il tempo e l'altezza della colonna d'acqua:

$$v = \frac{2(\rho_s - \rho_l)gr^2}{9\eta} = \frac{h}{t}$$

Con

ρ_s : densità della sfera;

ρ_l : densità del fluido;

η : viscosità del fluido;

g : accelerazione gravitazionale;

r : raggio della sfera.

h: altezza della colonna del liquido

t: tempo di sedimentazione.

Sperimentalmente, i campioni sono stati versati in un cilindro di vetro fino a raggiungere un'altezza di 10 cm rispetto all'uscita del tubo di scarico (vedi figura 20).

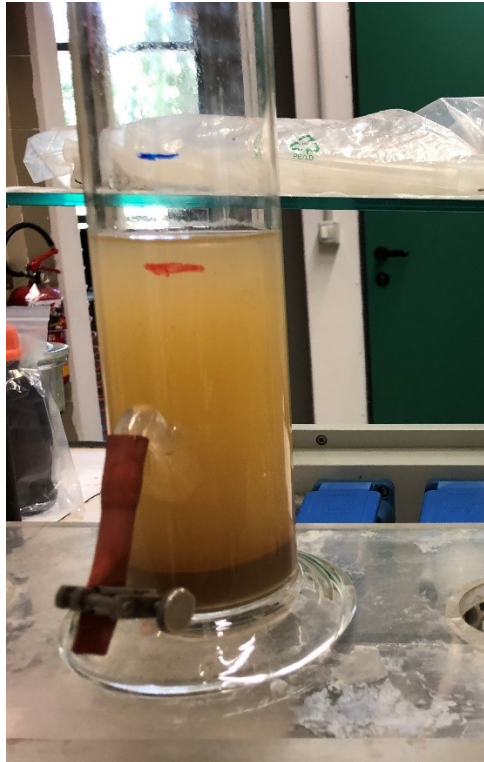


Figura 20 Campione di terreno di Illasi.

Secondo la legge di Stokes, in una colonna di acqua alta 10 cm, il tempo necessario affinché le particelle con diametro maggiore di $2\ \mu\text{m}$ sedimentino alla temperatura di 25°C è pari a 7h e 17 minuti. Di conseguenza, i campioni sono stati lasciati per quel periodo di tempo a decantare, ottenendo alla fine una minore torbidità dei campioni, come si può osservare nella figura 21.



Figura 21 Campione di terreno di Illasi dopo 7h e 17'

Dopo di che è cominciata la raccolta del campione, facendo passare il liquido attraverso il tubo di scarico. Successivamente, il materiale raccolto è stato sottoposto a una filtrazione sottovuoto con un filtro di diametro pari a $0.45\ \mu\text{m}$ per raccogliere le particelle presenti in sospensione. Il solido ottenuto è stato depositato su un vetrino per la successiva analisi XRD.

Risultati finale ottenuti

Per identificare le argille presenti nei campioni è necessario eseguire tre diverse letture:

- 1- sul vetrino tal quale;
- 2- sul vetrino esposto a vapori di glicole etilenico in un essiccatore a 60°C , in maniera da identificare proprietà di rigonfiamento e di espansione del materiale (definito vetrino glicolato);
- 3- sul vetrino glicolato sottoposto a riscaldamento in muffola a 550°C per almeno 1 ora, per verificare la capacità di collassare della struttura.

Per tutti i siti (Illasi, Mezzane, Santa Maria della Versa e Cigognola) sono stati trovati gli stessi minerali argillosi. Essi sono:

- caolinite;
- smectite;
- clorite;
- illite.

Per questo motivo, è riportata un'unica tabella riassuntiva (Tabella 4) con i valori di angolo 2θ e i corrispondenti d (distanza interplanare) in Angstrom che identificano i fillosilicati presenti e che possono essere visti nelle figure sottostanti.

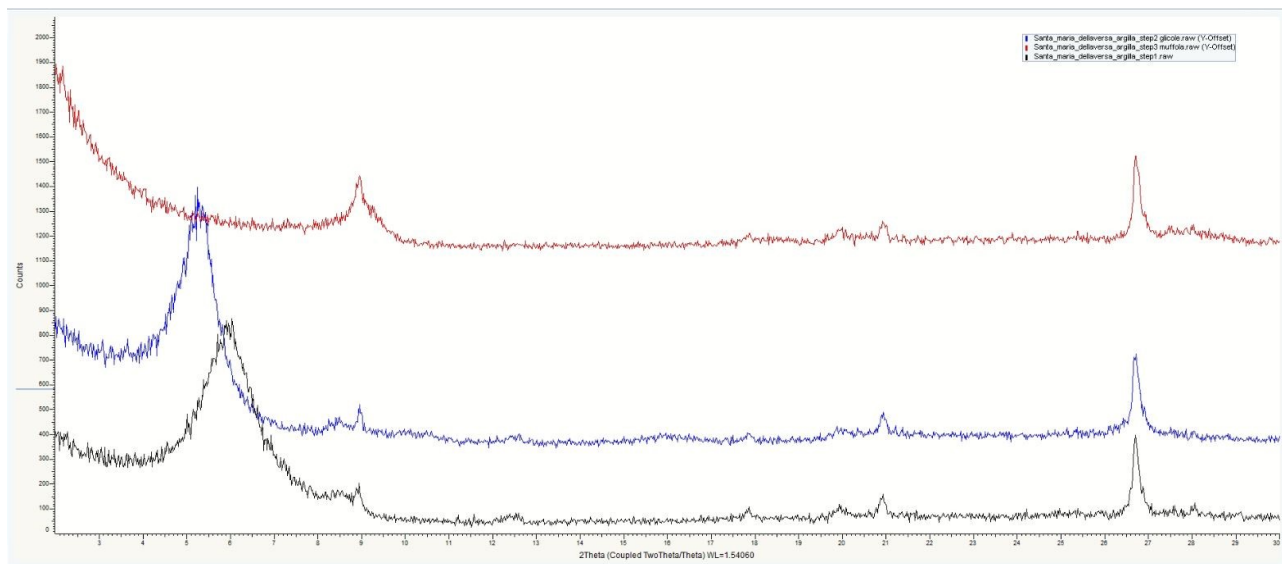


Figura 22 Diffrattogramma ottenuto per l'analisi delle argille per il sito di Santa Maria della Versa. La linea nera indica il vetrino senza alcun trattamento (tal quale); la linea blu indica il vetrino trattato con glicole etilenico; infine, la linea rossa indica il riscaldamento a 550°C del vetrino glicolato.

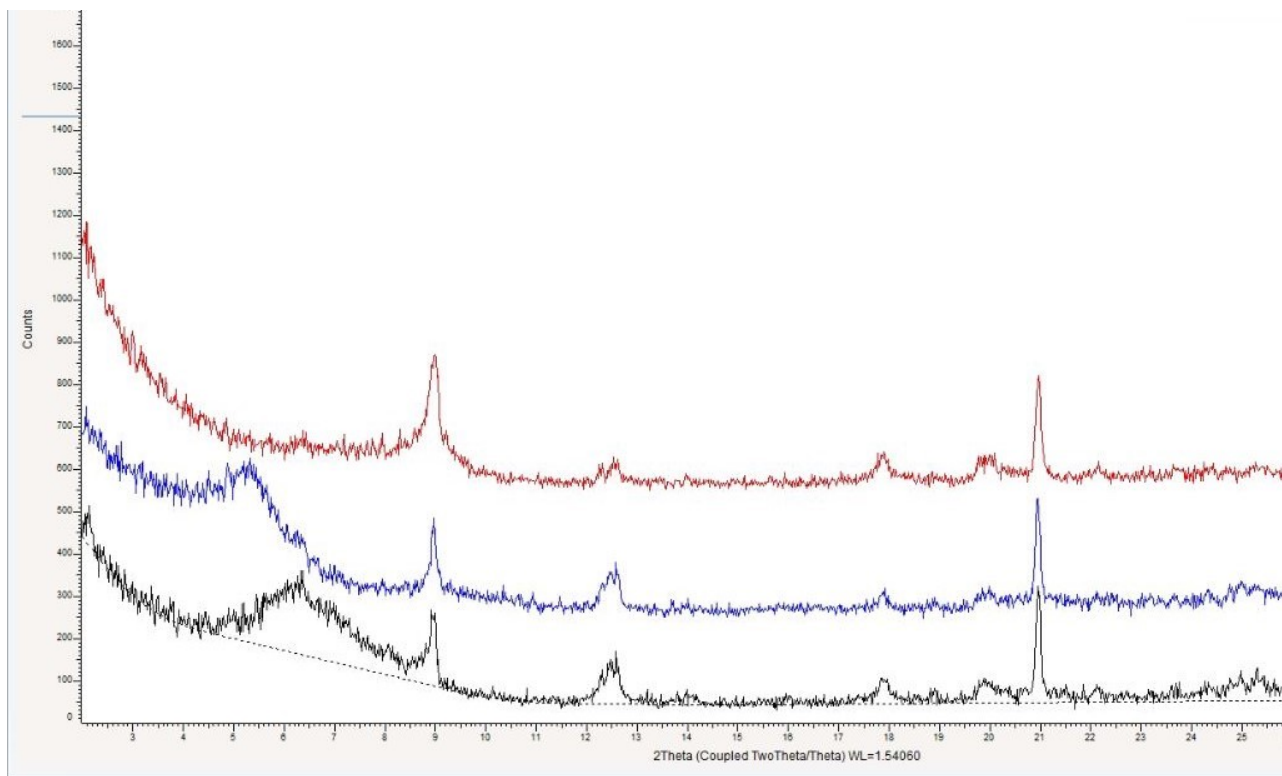


Figura 23 Diffrattogramma ottenuto per l'analisi delle argille per il sito di Cigognola. La linea nera indica il vetrino senza alcun trattamento (tal quale); la linea blu indica il vetrino trattato con glicole etilenico; infine, la linea rossa indica il riscaldamento a 550°C del vetrino glicolato.

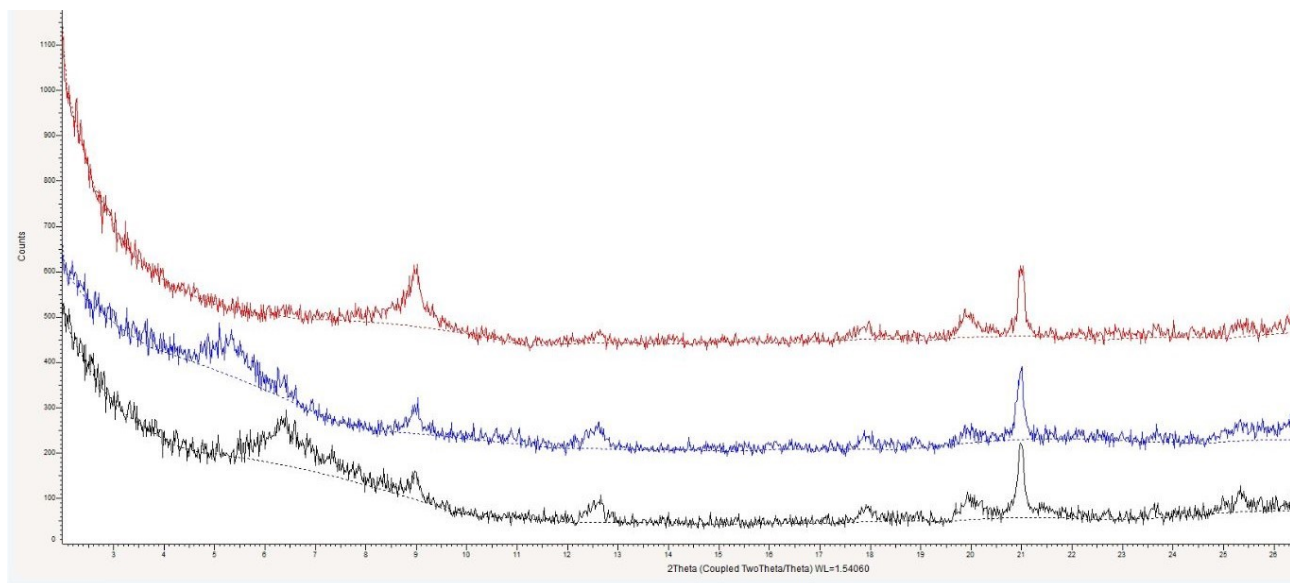


Figura 24 Diffraktogramma ottenuto per l'analisi delle argille per il sito di Mezzane. La linea nera indica il vetrino senza alcun trattamento (tal quale); la linea blu indica il vetrino trattato con glicole etilenico; infine, la linea rossa indica il riscaldamento a 550°C del vetrino glicolato.

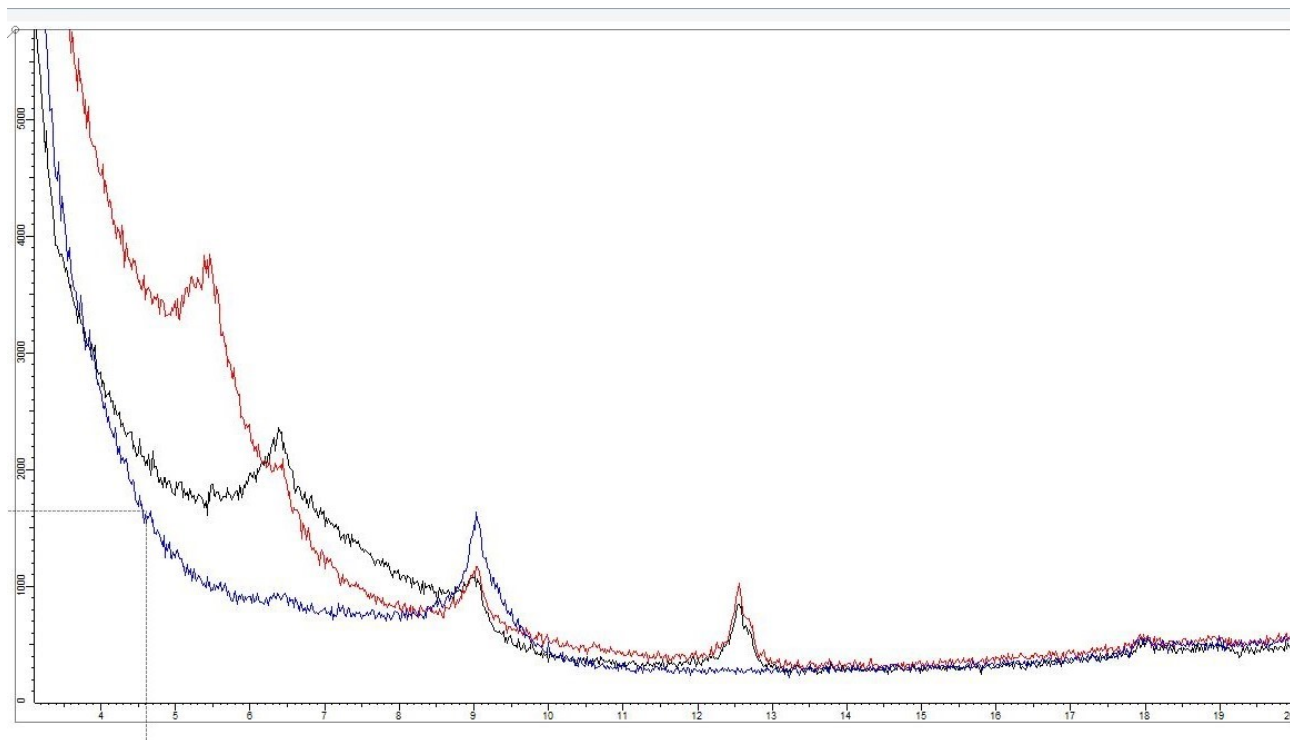


Figura 25 Diffraktogramma ottenuto per l'analisi delle argille per il sito di Illasi. La linea nera indica il vetrino senza alcun trattamento (tal quale); la linea blu indica il vetrino trattato con glicole etilenico; infine, la linea rossa indica il riscaldamento a 550°C del vetrino glicolato.

Tabella 4 Tabella riassuntiva dei tipici valori trovati per i quattro diversi campioni di terreno analizzati

CAMPIONE NATURALE (linea nera)			CAMPIONE TRATTATO CON GLICOLE ETILENICO (linea blu)			CAMPIONE GLICOLATO RISCALDATO A 550°C (linea rossa)		
<i>Angolo 2θ</i>	<i>d (Å)</i>	<i>Intensity</i>	<i>Angolo 2θ</i>	<i>d (Å)</i>	<i>Intensity</i>	<i>Angolo 2θ</i>	<i>d (Å)</i>	<i>Intensity</i>
			5.46	16.18	medium			
6.50	13.59	medium	6.57	13.45	Very weak	6.84	12.92	medium
9.14	9.67	medium	9.13	9.68	medium	9.25	9.56	medium
12.45	7.10	medium	12.54	7.02	medium	12.60	7.02	medium
12.74	6.94	medium	12.79	6.92	medium	----	----	----
14.55	6.08	medium	14.59	6.07	medium	----	----	----
18.07	4.91	medium	18.09	4.90	medium	18.18	4.88	medium

Il picco che rappresenta la distanza interplanare $d = 13.59 \text{ Å}$ nel campione naturale, tende a scomparire quasi completamente per spostarsi a un valore di 16.18 Å nel campione glicolato e ricomparire molto debolmente a circa 12.92 Å nel campione glicolato riscaldato a 550°C . Questo indica la presenza di smectite.

Il picco a 9.6 Å è presente in ogni diffrattogramma, indicando che questo minerale non risente di alcun trattamento. Questo comportamento e il valore d indicano la presenza di illite.

I picchi presenti nel diffrattogramma del campione naturale a 7.1 Å e 6.9 Å potrebbero sembrare un unico picco. In realtà, osservando il loro comportamento si nota che il persistere di entrambi i picchi lo si ha anche nel campione solvatato con glicole etilenico; in questo caso la distinzione dei due picchi diviene più netta. Per quanto riguarda, invece, il successivo riscaldamento, il picco bidentato diventa monodentato. Questo indica che una delle due strutture glicolate è collassata. Per tali comportamenti, l'associazione più probabile è la seguente: il primo picco (7.1 Å) è legato alla clorite, mentre il secondo (6.9 Å) è legato alla caolinite.

La presenza della clorite può essere confermata anche dalla debole presenza del picco a 13.45 Å nel diffrattogramma glicolato che rappresenta la riflessione basale di primo ordine proprio di quel minerale.

Il picco a 4.9 Å , presente in e tre le letture, è dovuto alla riflessione basale di secondo ordine della illite.

CAPITOLO 5. ANALISI ISOTOPICA DELLO STRONZIO

Preparazione dei campioni

14 mosti/vini, 4 acque di pozzo, 5 rocce provenienti e 2 porzioni di suolo dai siti di Mezzane e Illasi sono stati sottoposti ad analisi isotopica dello stronzio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). I dati si riferiscono solo all'anno 2021, poiché visto il costo delle analisi non è stato possibile fare una prova di riproducibilità per lo stesso sito per i campioni della vendemmia 2022.

Prima di eseguire il trattamento, i campioni di vino, mosto, acque e suoli sono stati analizzati mediante ICP-MS presso il laboratorio privato Vassanelli LAB S.r.l., Bussolengo (VR) per determinare la concentrazione di stronzio. Prima di effettuare l'analisi con ICP-MS, sono state eseguite diverse preparazioni:

- I mosti hanno subito una digestione con HNO_3 ultrapuro (Romil, 67% UpA);
- I vini e le acque non hanno subito alcun trattamento;
- I suoli sono stati lasciati in una soluzione acquosa acidificata con HCl ultrapuro (37%, VWR, distillato con un distillatore Savillex in teflon per ottenere un grado pari a quello UpA) per estrarre solo la parte biodisponibile di stronzio. Il pH della soluzione è circa 5.5. Dopo di che, le soluzioni sono state filtrate con un filtro a membrana PTFE 0.45 μm .

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Tabella 5 Risultati ottenuti mediante ICP-MS sulla concentrazione di stronzio relativa ai mosti, vini, terreni e acque. L'incertezza di misura è associata al metodo OIV-MA-AS322-13 R2013 per i vini e i mosti, al metodo UNI EN ISO 17294-2:2016 per le acque e al metodo POP_160 rev. 7 2023 per i terreni.

TIPOLOGIA DI CAMPONE	Stronzio (Sr) (mg/l)
Mosto - 1	0.100
Mosto - 2	0.064
Mosto - 3	0.069
Mosto - 4	0.087
Mosto - 7	0.074
Mosto - 8	9.206
Mosto - 9	0.110
Mosto - 10	0.130
Mosto - 11	0.110
Mosto - 14	0.092
Vino 1	0.077
Vino 2	0.084
Vino 3	0.580
Vino 4	0.210
Acqua - Monte Mezzane	96.9
Acqua – Illasi Zerpano	39.0
Acqua – Mezzane Zerpano	38.0
Acqua – Località Progani (pozzo privato)	50.9
Suolo Illasi (Come frazione biodisponibile)	1.40
Suolo Mezzane (Come frazione biodisponibile)	1.30

Le rocce sono state misurate direttamente presso il laboratorio di Geochimica degli isotopi radiogenici dell'Università di Firenze.

L'importanza di sapere quanto Sr è presente nei diversi campioni risponde a due necessità: i) di non rischiare di utilizzare una quantità di campione eccessiva; infatti, oltre allo Sr, il campione contiene anche altri elementi che devono essere separati dal campione in modo da lasciare solo una frazione purificata di Sr per le misure isotopiche; ii) di assicurare la massima efficienza di misura al TIMS nel quale, secondo le procedure ben consolidate nel laboratorio di Firenze, il campione viene caricato sul filamento di ionizzazione in quantità pari a 150/200 ng.

Preparazione del campione e purificazione dello Sr

La preparazione dei campioni è stata eseguita presso il laboratorio di Geochimica degli Isotopi Radiogenici del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università degli studi di Firenze. Il laboratorio è *class 1000 enviromental*, che corrisponde ad un livello di pulizia pari alla ISO 6

clean room. Le cappe utilizzate per la preparazione dei campioni sono a flusso laminare filtrato attraverso un filtro HEPA. Lo strumento utilizzato per la determinazione del rapporto isotopico $^{87}/^{86}\text{Sr}$ è il TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry).

Preparazione dei mosti/vini

Sono stati prelevati 10 mL di ciascun campione, messi in becher in PFA e posti ad evaporare su piastra riscaldante posta sotto cappa per tutta la notte a 90°C per portare i campioni a secco. Il giorno seguente, a ciascun campione sono stati aggiunti 3 mL di H_2O_2 ultrapura (30% m/m) e lasciati a reagire (senza tappo) su una piastra riscaldata a 40°C per tutta la notte. La stessa operazione è stata ripetuta una seconda volta il giorno seguente. Successivamente, i campioni sono stati portati a secco alla temperatura di 90°C . Sono stati aggiunti 2 mL di acido nitrico concentrato ultrapuro (circa 14-15N) e lasciati a riscaldare (con il tappo) a 150°C per un giorno intero. Per evitare lo sviluppo, all'interno del beacker, di sovrappressione dovuta alla produzione di gas durante la scomposizione della materia organica, ad intervalli di circa 2 h i campioni sono stati aperti sotto cappa per far sfiatare la presenza eccessiva di fumi (principalmente ossidi di azoto e anidride carbonica che si erano formati dalla completa ossidazione della materia organica presente soprattutto nei mosti). Anche in questo caso, l'operazione è stata ripetuta: ai campioni sono stati aggiunti altri 2 mL di HNO_3 ultrapuro e lasciati a reagire per l'intera giornata sempre alla temperatura di 150°C . Dopo di che, i campioni sono stati portati a secco lasciando i beakers aperti sotto cappa e alla temperatura di 150°C per l'intera notte. Infine, sono stati aggiunti 0.3 mL di HNO_3 3N per disciogliere il residuo e preparare i campioni per l'estrazione cromatografica dello stronzio.

Preparazione dei terreni

Per quanto riguarda i terreni, si è deciso di effettuare diverse estrazioni della parte biodisponibile di stronzio. I terreni sono stati essiccati in stufa a 40°C . Successivamente sono stati frantumati ed è stata eseguita la quartatura.

- Procedura 1 (estrazione dello stronzio simulando il comportamento delle radici a pH neutro)

I campioni trattati e quartati sono stati inseriti in un bicchiere di plastica, in cui è stata aggiunta dell'acqua MilliQ per formare un fango (Marchionni et al., 2016). All'interno di ciascun fango, è stata inserita una capsula in resina a scambio cationico (Unibest Inc., Bozeman MT). Le capsule Unibest hanno la capacità di imitare il comportamento delle radici delle piante per

quanto riguarda l'assorbimento dei cationi presenti nel terreno. Le capsule sono state lasciate immerse nel terreno per 14 giorni. Successivamente, le capsule sono state estratte dal fango, lavate con acqua MilliQ e poste all'interno delle falcon da 50 mL insieme a 20 mL di HCl 2 N (ultrapuro). Il tutto è stato posto in un bagno ultrasuoni per 1 h per facilitare l'estrazione dei cationi (tra cui lo stronzio) dalla resina. Questa operazione è stata ripetuta per altre due volte. Al termine di ogni operazione, i 20 mL di HCl a contatto con la capsula sono stati versati in beakers di PFA e lasciati evaporare per l'intera notte sotto cappa alla temperatura di 120°C. Infine, sono stati aggiunti 0.3 mL di HNO₃ 3N per disciogliere il residuo e preparare i campioni per l'estrazione cromatografica dello stronzio.

- *Procedura 2 (estrazione dello stronzio secondo la norma ISO 19730:2008)*

Il secondo metodo utilizzato per estrarre gli elementi dal terreno (Petrini et al., 2015) è basato sulla procedura descritta dalla norma ISO 19730:2008 "*Soil quality: Extraction of trace elements from soil using ammonium nitrate solution*". L'unico cambiamento fatto è stato l'uso dell'acetato di ammonio invece del nitrato di ammonio (Ure, 1993). In becher di PFA sono stati posti 2 grammi di ciascun terreno e aggiunti 10 mL di CH₃COONH₄ 1M. Successivamente, i becher sono stati posti su una piastra riscaldante alla temperatura di 60°C per circa 30 minuti. Alla fine, la soluzione è stata filtrata con un filtro PTFE da 0.45µm e lasciata evaporare. Il residuo è stato poi raccolto con 0.3 mL di HNO₃ 3N; poi si è proceduto alla separazione cromatografica.

- *Procedura 3 (estrazione dello stronzio dal suolo totale)*

Il terzo metodo utilizzato, invece, è stato eseguito per estrarre lo stronzio dal suolo totale. Per questo motivo, i campioni di suolo sono stati prima ridotti in polvere; successivamente, 50 mg di terreno sono stati sottoposti ad attacco acido: soluzione di HF-HNO₃ concentrati (4:1) (1mL di HF e 0.25 mL di HNO₃) in becher di PFA. Questi ultimi sono stati posti su di una piastra riscaldante a 140°C per 48h. Dopo l'evaporazione, ad ogni becher sono stati aggiunti 0.5 mL di HNO₃ concentrato e lasciati in tali condizioni per circa 2h prima di portare a secco per rimuovere i fluoruri formati durante la dissoluzione dei silicati. Questa operazione è stata ripetuta per due volte. I campioni sono stati poi diluiti in 10 mL di HCl 6M per assicurare la completa dissoluzione e posti sulla piastra riscaldante a 140°C per 48h. Una volta evaporati, i

campioni sono stati ripresi con 0.3 mL di HNO_3 2M per la successiva separazione cromatografica.

Preparazione delle acque

Nel momento in cui si è campionato, le acque sono state tutte acidificate con una soluzione di HNO_3 al 2%. Successivamente, le acque sono state poste in becher in PFA e sono state fatte evaporare sulla piastra alla temperatura di 100°C . Poi si sono aggiunti 0.3 mL di HNO_3 3N per procedere alla separazione dello stronzio su colonna cromatografica.

Preparazione delle rocce

Dopo aver individuato i diversi minerali presenti nei siti di Mezzane di Sotto e di Illasi mediante tecnica XRD, sono state campionate 5 diversi campioni di roccia (Foglio Geologico 49, Verona).

- Campione numero 1
Complesso dolomitico indifferenziato. Dolomia e calcari dolomitici giallastri o rosa-violacei, mal stratificati in eteropia alle formazioni Cretacico inferiori e Giurassiche. Valanginiano(?)-Hettangiano. $\text{C}^1\text{-G}^1$. (Coordinate: 45.556772, 11.155237)
- Campione numero 2
Bivio per Boscochiesanuova e Velo Veronese, circa 4 Km prima di Giazza. Dolomia Principale. Retico-Norico. T^{6-5} . (coordinate [45.627619, 11.131598](#))
- Campione numero 3
A 5,9 Km da contrada Santissima Trinità (Badia Calavena). Calcare dolomitico eteropico ai calcari oolitici di san Vigilio. Pliensbachiano-Hettangiano. G^{3-1}_d . (coordinate: [45.575389, 11.141225](#)).
- Campione numero 4
Raccolto presso i vigneti di Mezzane di sotto. Calcare bianco avorio. Biancone. Cenomaniano-Titoniano superiore. $\text{C}^6\text{-G}^{11}_c$ (coordinate: [45.475867, 11.120279](#))
- Campione numero 5
Raccolto presso i vigneti di Mezzane di sotto. Calcare dolomitico poroso disaggregabile eteropico ai calcari oolitici di San Vigilio (?). Aaleniano-Toarciano. G^{5-4}_d (coordinate: [45.468712, 11.121845](#))

I campioni di rocce sono stati ridotti a polvere mediante torchio manuale e, successivamente, con mulino Fritsch con giara d'agata. A 50 mg di ciascun campione, sono stati aggiunti 5 mL di HNO_3 7; i campioni hanno reagito per 1 giorno alla temperatura di 140°C ; infine, sono stati portati a secco. Dopo di che è stato aggiunto 1 mL di HNO_3 ; questa operazione è stata ripetuta per una seconda volta. Alla fine, i campioni sono stati portati a secco attraverso su piastra riscaldante alla temperatura di 140°C . Poi, a ciascun campione sono stati aggiunti 10 mL di HCl 6N e i campioni sono stati scaldati alla temperatura di 150°C per due giorni. I campioni hanno poi subito evaporazione alla temperatura di 140°C . Infine, a ciascun campione sono stati aggiunti 0.3 mL di HNO_3 3N per poter effettuare la separazione cromatografica.

Preparazione della colonna cromatografica

- 1) Estrazione delle colonne dalla soluzione di HCl 6 M in cui sono conservate;
- 2) Verifica della presenza di lana di quarzo (pure quartz) nel fondo della colonna (altrimenti aggiunta in quantità opportuna)
- 3) Riempimento della colonna con H_2O MilliQ, facendo attenzione che non vi siano bolle d'aria;
- 4) Aggiunta di resina Sr-Spec resins (100–150 μm , Eichrom) finché il collo della colonna non è del tutto riempito (Fig. 26);

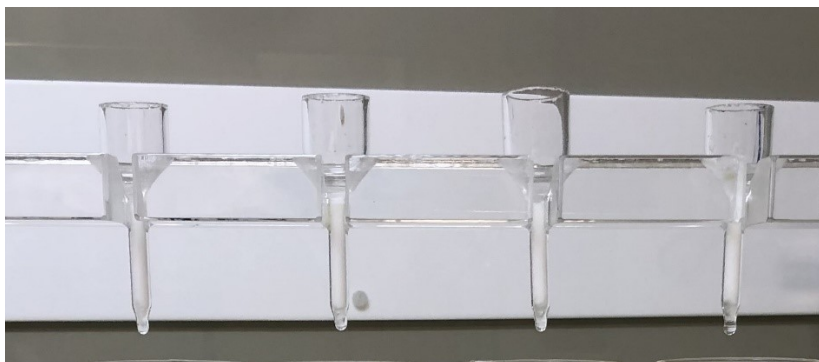


Figura 26 Colonne cromatografiche a scambio cationico per la separazione dello stronzio

Separazione cromatografica e raccolta dello stronzio

La separazione cromatografica dello stronzio dagli altri elementi è stata eseguita mediante il caricamento nella colonna di ciascun campione (già disciolto all'interno dei becher in 3 mL di HNO_3 3M). I passaggi successivi sono elencati nella tabella sottostante.

Tabella 6 Passaggi da eseguire per separare lo stronzio in colonna cromatografica a scambio cationico.

		Colonna 1
VC	Pulizia	
10	1.4ml Milli-Q	
10	1.4ml Milli-Q	
	Condizionamento	
10	1.4ml HNO ₃ 3N	
10	1.4ml HNO ₃ 3N	
	Sigla campione	
	Caricamento	
2.1	0.3ml campione (in HNO ₃ 3N)	0.3ml
	Eluizione	
1.4	0.2ml HNO ₃ 3N	
1.4	0.2ml HNO ₃ 3N	
1.4	0.2ml HNO ₃ 3N	
1.4	0.2ml HNO ₃ 3N	
10	1.4ml HNO ₃ 3N	
	Estrazione	
3.5	0.5ml Milli-Q (raccolta Sr)	0.5ml (Sr)
3.5	0.5ml Milli-Q (raccolta Sr)	0.5ml (Sr)
7.2	1ml Milli-Q (raccolta Sr)	1ml (Sr)

Alla fine della separazione, le soluzioni contenenti lo stronzio sono state evaporate a 100°C fino a completa secchezza. Indipendentemente dal tipo di matrice analizzata, è importante assicurare che all'interno dei becher contenenti le frazioni purificate di Sr non siano eventualmente presenti particelle di resina che potrebbero fuoriuscire dalla colonna durante la raccolta di Sr. La presenza di questi residui è critica nel momento in cui il campione deve essere diluito in HNO₃ 2N per il caricamento sul filamento del TIMS in quanto in presenza di questo acido lo Sr ha un'alta ripartizione sulla resina rispetto alla soluzione da misurare. Ovviamente, ciò introdurrebbe un errore sistematico sulla misura successiva. Per questo motivo a tutti i campioni purificati sono stati aggiunti 50µl di HNO₃ + 50 µl di H₂O₂ che sono stati lasciati su piastra riscaldante a 150°C per circa 2h e poi evaporati a 120°C. Questo passaggio è stato ripetuto due volte.

Caricamento del campione sul filamento

I campioni di Sr dissolti in HNO₃ 2N vengono caricati con una micropipetta di precisione su dei filamenti di Re (Renio ad alta purezza) precedentemente degassati con uno strumento apposito per assicurare la pulizia del filamento. La diluizione del campione, come detto in precedenza, mira a caricare sul filamento una quantità di circa 150/200 ng di Sr. Insieme al campione, su ogni filamento viene aggiunto 1 µL di TaCl₅ (che serve per aumentare la funzione lavoro del filamento, ovvero aumenta l'efficienza di ionizzazione dello Sr) e 1 µL di H₃PO₄ che funge da stabilizzante del segnale durante la misura. Facendo passare corrente sul filamento

i campioni si asciugano passando dallo stato liquido a quello di sale nitrato di stronzio, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Risultati ottenuti

Si riportano di seguito i risultati ottenuti.

Tabella 7 Risultati $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dei vini e dei mosti dei siti di Illasi e Mezzane. L'incertezza di misura è calcolata come ripetibilità strumentale al 95% di probabilità ed è uguale a ± 0.000006 .

VINI E MOSTI	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Mosto - 1	0.708367
Mosto - 2	0.708666
Mosto - 3	0.708416
Mosto - 4	0.708287
Mosto - 7	0.708590
Mosto - 8	0.708671
Mosto - 9	0.708419
Mosto - 10	0.709350
Mosto - 11	0.708233
Mosto - 14	0.708495
Vino 1	0.708460
Vino 2	0.708433
Vino 3	0.708132
Vino 4	0.708440
MEDIA $\pm$ DEVIAZIONE STANDARD SULLA MEDIA	0.7085 $\pm$ 0.0003

Tabella 8 Risultati $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ delle acque di irrigazione dei siti di Illasi e Mezzane. L'incertezza di misura è calcolata come ripetibilità strumentale al 95% di probabilità ed è uguale a ± 0.000006 .

ACQUE DI IRRIGAZIONE	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Acqua - Monte Mezzane	0.708612
Acqua – Illasi Zerpano	0.707815
Acqua – Mezzane Zerpano	0.708259
Acqua – Località Progani (pozzo privato)	0.708000
MEDIA $\pm$ DEVIAZIONE STANDARD SULLA MEDIA	0.7082 $\pm$ 0.0003

Tabella 9 Risultati $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ come frazione biodisponibile secondo la procedura 1. L'incertezza di misura è calcolata come ripetibilità strumentale al 95% di probabilità ed è uguale a ± 0.000006 .

SUOLO COME FRAZIONE BIODISPONIBILE (Procedura 1)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Suolo Illasi (Come frazione biodisponibile) procedura 1	0.707743
Suolo Mezzane (Come frazione biodisponibile) procedura 1	0.707744
MEDIA E DEVIAZIONE STANDARD	0.707744 $\pm$ 0.000001

Tabella 10 Risultati $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ come frazione biodisponibile secondo la procedura 2. L'incertezza di misura è calcolata come ripetibilità strumentale al 95% di probabilità. ed è uguale a ± 0.000006 .

SUOLO COME FRAZIONE BIODISPONIBILE (Procedura 2)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Suolo Illasi (Come frazione biodisponibile) procedura 2	0.708169
Suolo Mezzane (Come frazione biodisponibile) procedura 2	0.708026
MEDIA E DEVIAZIONE STANDARD	0.7081 $\pm$ 0.0001

Tabella 11 Risultati $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del suolo totale secondo la procedura 3. L'incertezza di misura è calcolata come ripetibilità strumentale al 95% di probabilità ed è uguale a ± 0.000006 .

SUOLO TOTALE (Procedura 3)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Suolo Illasi (totale) procedura 3	0.709042
Suolo Mezzane (totale) procedura 3	0.710254
MEDIA E DEVIAZIONE STANDARD	0.7096 $\pm$ 0.0009

Tabella 12 Risultati $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ delle cinque rocce campionate. L'incertezza di misura è calcolata come ripetibilità strumentale al 95% di probabilità ed è uguale a ± 0.000006 .

ROCCE	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Campione 1: Complesso dolomitico indifferenziato	0.708142
Campione 2: Dolomia Principale	0.707952
Campione 3: Calcare dolomitico eteropico ai calcari oolitici di san Vigilio.	0.708696
Campione 4: Calcare bianco avorio. Biancone	0.707660
Campione 5: Calcare dolomitico poroso disgregabile eteropico ai calcari oolitici di San Vigilio	0.708404
MEDIA $\pm$ DEVIAZIONE STANDARD SULLA MEDIA	0.7082 $\pm$ 0.0004

Discussione dei dati

L'analisi statistica è stata effettuata su tutti i dati globali, ovvero, non separando i mosti di Illasi e Mezzane, poiché i 4 vini sono stati fatti con un mescolamento delle uve che provengono dai due diversi siti. Non sapendo la percentuale di uvaggio utilizzata, non è stato possibile fare una media pesata dei valori. Nonostante ciò, però, le osservazioni fatte di seguito non sono soggette a errori dovuti a questa procedura, poiché come si vedrà i valori sono molto differenti tra loro.

- Il valore medio del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dei vini e dei mosti è pari a 0.7085 ± 0.0003 . Il valore è uguale a livello statistico al valore medio delle rocce che sono state analizzate, pari a 0.7082 ± 0.0004 . Il test ANOVA 1-via eseguito ha confermato tale affermazione.

Tabella 13 Analisi ANOVA 1 via tra i valori $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dei vini e dei mosti e i valori delle 5 rocce campionate

Analisi varianza: ad un fattore						
RIEPILOGO						
Gruppi	Conteggio	Somma	Media	Varianza		
Colonna 1	14	9.918959	0.7084971	8.31E-08		
Colonna 2	5	3.540854	0.7081708	1.6E-07		
ANALISI VARIANZA						
Origine della variazione	SQ	gdl	MQ	F	Valore di significatività	F crit
Tra gruppi	3.92E-07	1	3.922E-07	3.876274	0.065497351	4.451322
In gruppi	1.72E-06	17	1.012E-07			
Totale	2.11E-06	18				

Da notare come i campioni di roccia numero 1, 2, 3, 5 hanno un valore molto più elevato rispetto a quello del campione 4. Come vedremo nel prossimo paragrafo, tali valori sono dovuti ad un processo di dolomitizzazione.

- Non c'è corrispondenza tra il valore $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ della frazione biodisponibile ottenuta con la procedura 1, solo con acqua milliQ, e il valore medio dei vini e dei mosti, mentre una debole corrispondenza la si ottiene si ha con la procedura 2, usando acetato di ammonio (c'è una sovrapposizione proprio sul limite inferiore e superiore dei due intervalli di confidenza della media, pari a 0.7082). Chiaro è, comunque, che i due dati ottenuti con la procedura 2, visti singolarmente a confronto con i 14 valori di vino e mosto, di sicuro non mostrano valori radiogenici alti come quelli dei mosti/vini, già dalla quarta cifra decimale. Su questo punto dobbiamo fare le seguenti osservazioni. Nel caso della procedura 1, l'acqua milliQ non ha la forza di un acido per sciogliere sensibilmente la fase dolomitiche-calcitica presente nel suolo. Il valore medio ottenuto per i due siti con questa procedura è pari a 0.707744 ± 0.00001 . Per quanto riguarda, invece, la seconda procedura che utilizza l'acetato d'ammonio 1M, si ottengono dei valori più radiogenici per il seguente motivo. L'ammonio è l'acido coniugato della base ammoniacale. Esso, in soluzione, libera ioni H^+ , permettendo alla calcite-dolomite di disciogliersi maggiormente. Lo ione acetato, invece, funge da legante e complessa i metalli, facendoli rimanere in soluzione. Per questo motivo,

i valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ risultano più radiogenici con la procedura 2, 0.7081 ± 0.0001 . La miglior procedura di estrazione dei metalli dal suolo in presenza di carbonati prevede, però, una soluzione di acetato di ammonio 1M, portata a pH 5 (Ure et al, 1993). In questo modo, si otterrebbe un pH simile a quello dell'acqua meteorica, che interagisce con i minerali, liberando i metalli.

- I valori $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ delle acque di irrigazione, invece, corrispondono statisticamente ai valori dei vini e dei mosti. Ciò è stato confermato attraverso l'ANOVA 1 via, di cui si riporta sotto la statistica:

Tabella 14 Anova 1 via tra i valori delle acque di irrigazione e i valori di vino/mosto

Analisi varianza: ad un fattore						
RIEPILOGO						
<i>Gruppi</i>	<i>Conteggio</i>	<i>Somma</i>	<i>Media</i>	<i>Varianza</i>		
mosto	14	9.918959	0.7084971	8.31E-08		
acque	4	2.832686	0.7081715	1.2E-07		
ANALISI VARIANZA						
<i>Origine della variazione</i>	<i>SQ</i>	<i>gdl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valore di significatività</i>	<i>F crit</i>
Tra gruppi	3.3E-07	1	3.298E-07	3.666785	0.073560086	4.493998
In gruppi	1.44E-06	16	8.994E-08			
Totale	1.77E-06	17				

- Il confronto statistico, attraverso il test ANOVA 1 via, tra $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ misurato nel suolo totale (procedura numero 3) e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dei mosti e vini ha evidenziato che essi non sono statisticamente uguali (Tabella 15). Infatti, come si può notare dalla tabella 11, i valori sono molto alti rispetto a tutti gli altri valori misurati nelle diverse matrici. Il motivo di tale discrepanza è il fatto che nella procedura numero 3 si utilizza nella miscela acida anche l'acido fluoridrico, il quale è in grado di sciogliere i silicati presenti nel suolo. In particolare, i residui di cristalli di illite, prodotti dalla disgregazione di rocce antiche, possono essere caratterizzati da elevati rapporti $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dal momento che il rapporto Rb/Sr al momento della formazione del minerale è molto alto. Per cui, sciogliendo la parte silicatica è stato rilasciato anche lo stronzio che normalmente nelle condizioni naturali in cui la pianta cresce, non sarebbe rilasciato.

Tabella 15 Anova 1 via tra i valori del suolo totale e i valori di vino/mosto

Analisi varianza: ad un fattore						
RIEPILOGO						
Gruppi	Conteggio	Somma	Media	Varianza		
mosto	14	9.918959	0.708497	8.31E-08		
suolo totale	2	1.419296	0.709648	7.34E-07		
ANALISI VARIANZA						
Origine della variazione	SQ	gdl	MQ	F	Valore di significatività	F crit
Tra gruppi	2.32E-06	1	2.32E-06	17.88295	0.000842045	4.600109937
In gruppi	1.81E-06	14	1.3E-07			
Totale	4.13E-06	15				

Riassumendo, quindi, la buona corrispondenza statistica isotopica è tra rocce, acque di irrigazione e vini/mosti. Il tutto, può essere schematizzato attraverso l'uso dei boxplot (Figura 27).

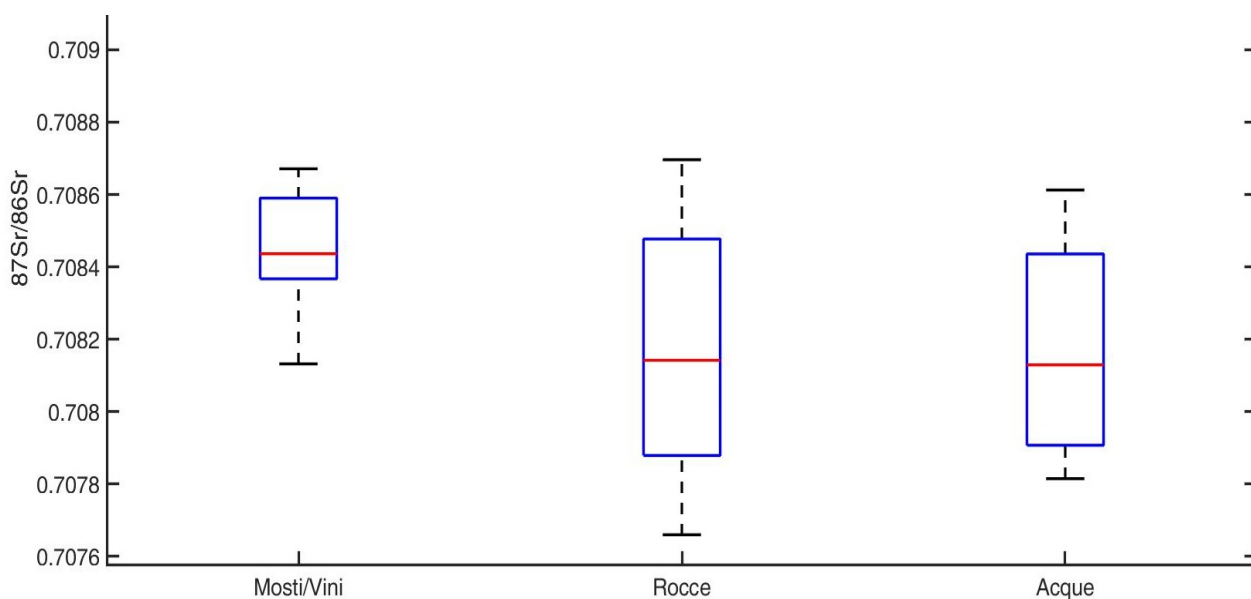


Figura 27 Boxplot dei mosti/vini, rocce e acque di irrigazione.

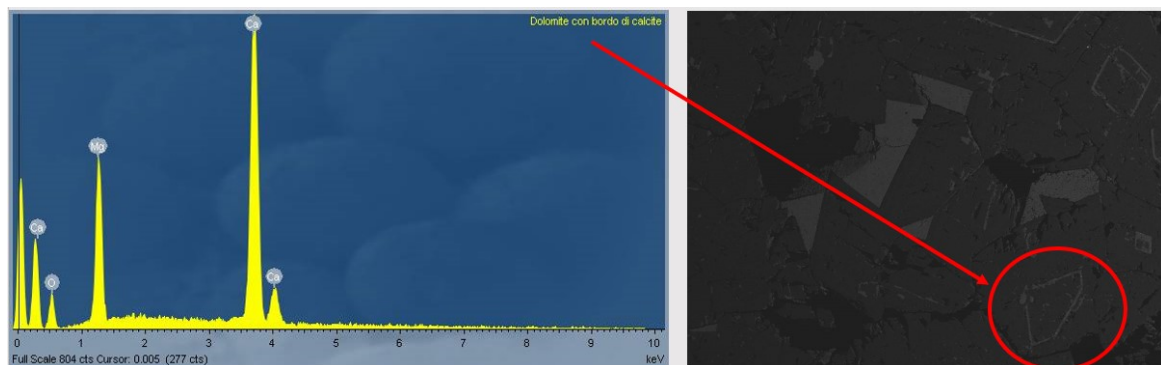
In definitiva, in alcuni casi, noto l'assetto geologico dell'area in esame, gli isotopi dello stronzio potrebbero essere utilizzati come tracciante geografico. Questo utilizzo, però, prevede (i) una buona conoscenza dell'assetto geologico dell'area in esame e (ii) delle caratteristiche petrografiche e geochemico-isotopiche delle rocce.

Analisi petrografiche e isotopiche per la verifica del processo di dolomitizzazione

Per verificare il processo di dolomitizzazione sono state eseguite due diverse analisi sulle cinque rocce che sono state campionate.

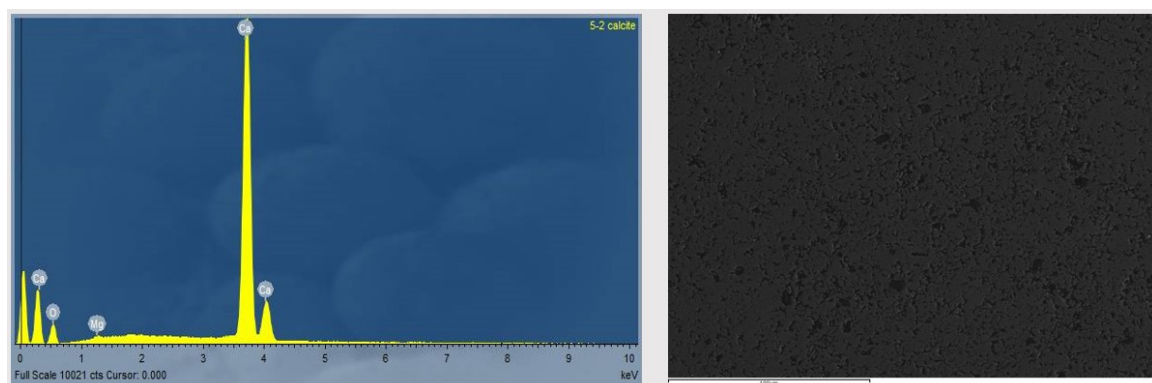
La prima analisi è stata eseguita con l'analisi di ciascuna sezione sottile mediante SEM-EDS presente presso il laboratorio di Scanning Electron Microscope (SEM) and Microanalysis. I risultati ottenuti hanno mostrato che quattro campioni su cinque hanno subito un processo di dolomitizzazione. Di seguito, vengono riportate le immagini e gli spettri di un campione dolomitizzato e del campione non dolomitizzato.

Figura 28 Sezione sottile relativa al campione di roccia numero 3: Calcare dolomitico eteropico ai calcari oolitici di san Vigilio.



Come si può vedere dalla figura 28, l'immagine acquisita con il SEM-EDS conferma che il campione presenta una mescolanza tra dolomia (parte più scura) e calcite (parte più chiara). Lo spettro (a sinistra) comprova una elevata quantità di magnesio, elemento presente in tutte le dolomie o nella calcite che hanno subito il processo di dolomitizzazione.

Figura 29 Sezione sottile del campione 4: Calcare bianco avorio. Biancone. Unico campione che non ha subito il processo di dolomitizzazione.



La figura 29 conferma che il calcare bianco avorio (Biancone) è l'unico che non ha subito il processo di dolomitizzazione. Il segnale relativo alla presenza del magnesio è molto basso e, ciò, indica, che il campione è composto da sola calcite.

La seconda tipologia di analisi eseguita sui campioni è relativa alla determinazione del valore del $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ del gruppo carbonatico delle cinque rocce. Le analisi sono state eseguite presso il laboratorio di Geochimica Isotopica dell'università degli studi di Parma con lo strumento Gas-Bench II. I risultati ottenuti sono riportati nella seguente tabella:

Tabella 16 Valori isotopici di $\delta^{18}\text{O}$ relativo al gruppo carbonatico delle cinque rocce. L'incertezza di misura è calcolata come incertezza di predizione con una probabilità pari al 95%.

	$1000 \cdot \delta^{18}\text{O}$ (VPDB)	Incertezza di misura
campione 1	-2.75	± 0.20
campione 2	-2.76	± 0.20
campione 3	-3.29	± 0.20
campione 4	-2.21	± 0.20
campione 5	-3.29	± 0.20

I valori indicano che i campioni dolomitizzati, ovvero i campioni 1, 2, 3 e 5, presentano una lieve negativizzazione rispetto al biancone (campione 4), l'unico che non ha subito il processo di dolomitizzazione. Ciò significa che, molto probabilmente, il processo di dolomitizzazione è avvenuto a causa di un circuito idrotermale che è stato contatto con le rocce. In effetti, se si mette in grafico il valore del $\delta^{18}\text{O}$ carbonatico e i corrispettivi valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, si ottiene la seguente relazione (figura 30):

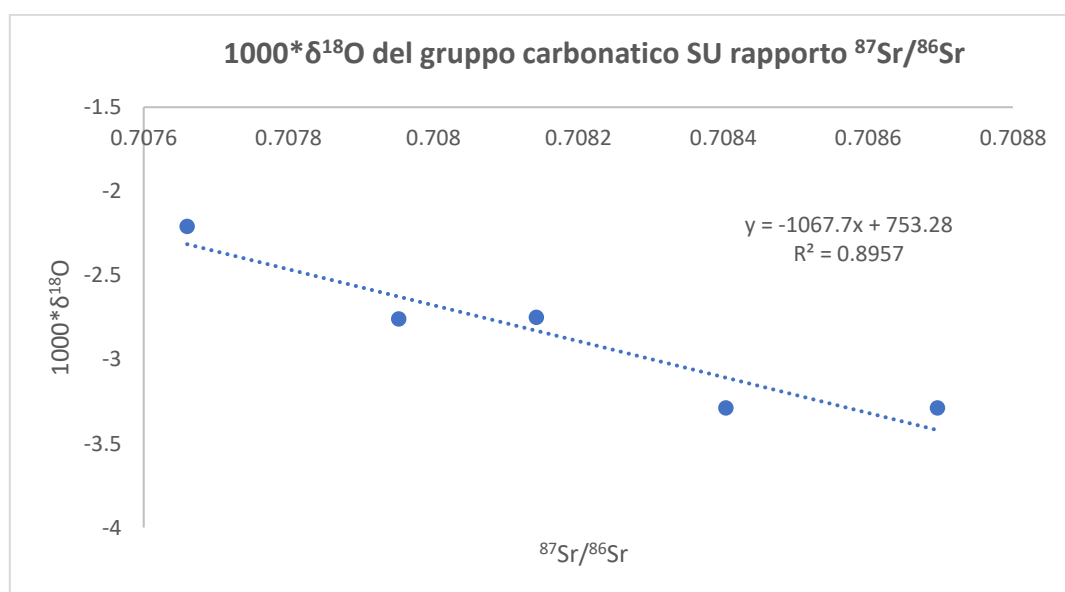


Figura 30 Relazione tra il valore $\delta^{18}\text{O}$ relativo al gruppo carbonatico delle cinque rocce e i corrispettivi valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

La figura 30 mostra una buona correlazione tra valore del $\delta^{18}\text{O}$ carbonatico e i corrispettivi valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Ciò rafforza l'ipotesi che la dolomitizzazione sia avvenuta attraverso un circuito idrotermale.

La Lessinia: assetto morfologico e caratteri litologici

La Lessinia (o Monti Lessini) è delimitata approssimativamente a N dalla Valle di Ronchi, che connette la valle dell'Adige a ovest col gruppo del Carega (Piccole Dolomiti Vicentine), dalla val Leogra a E e, a SE, dai colli di Monteviale. La Lessinia si presenta come una monoclinale degradante da N a S fino alla pianura. L'area è solcata da numerosi corsi d'acqua a carattere torrentizio, che procedono orientativamente da N a S nella parte occidentale e centrale, in direzione NNO-SSE nella porzione orientale. Procedendo da O verso E: Valpolicella, Valpantena, Val di Squaranto, Val di Mezzane, Val d'Illasi, Val Tramigna, Val d'Alpone, Val del Chiampo e Val dell'Agno-Guà. La parte più settentrionale si attesta sui 1000-1800 m.s.l.m.

Limitiamo le nostre osservazioni nell'area della Lessinia compresa tra la longitudine di Verona ($10^{\circ}59'56''$) e di San Giovanni Ilarione in Val d'Alpone ($11^{\circ}14'13''9$), area che comprende totalmente o in parte la Val Pantena, Val di Squaranto, Val di Mezzane, Val d'Illasi, Val Tramigna, Val d'Alpone, Val del Chiampo. In questa tesi, l'attenzione è rivolta alla Val d'Illasi.

Dal punto di vista puramente litologico, l'area in esame può essere suddivisa in due parti separate tra loro da una faglia principale che si sviluppa in direzione NNO-SSE lungo la Val d'Alpone (Faglia di Castelvero). La faglia separa due gruppi di litologie dominanti nell'area: formazioni carbonatiche a O e formazioni vulcaniche a E.

Cronologicamente, la serie sedimentaria procede dal Retico-Norico fino all'Eocene. L'attività vulcanica probabilmente si realizza nell'arco di tempo compreso tra il Cretacico tardo e l'inizio del Miocene. L'area in studio è tutta compresa nel Foglio n° 49 "Verona", scala 1:100000.

Formazioni sedimentarie

Le formazioni sedimentarie dei monti Lessini possono essere considerate come parte della Piattaforma carbonatica di Trento (*Trento Platform*). La Piattaforma di Trento ricopre una vastissima area che si estende dalla Pianura Padana fino a Bolzano ed è separata a O dal Bacino Lombardo mediante un sistema di faglie attive durante il Giurassico e il Cretacico lungo la direttrice del lago di Garda. In accordo con Masetti et al. (1996, 1998), l'evoluzione geologica

dalla Piattaforma di Trento può essere suddivisa in due principali periodi. Nel Giurassico inferiore si ha una sedimentazione di mare sottile che ha dato luogo alla formazione dei cosiddetti Calcari Grigi che ricoprono la Dolomia Principale triassica (Norico-Retico). Al tetto, i Calcari grigi sono caratterizzati da una discordanza (*unconformity*) per la quale vengono riportate due ipotesi: 1) prolungata emersione della piattaforma carbonatica (vedi Zempolich 1993 e bibliografia citata) o 2) collasso della piattaforma al cui tetto la deposizione non poteva avvenire a causa anche di correnti marine (vedi Winterer e Bosellini 1981). Successivamente alla prima fase, si attua una sedimentazione pelagica piuttosto condensata che produce il Rosso Ammonitico e sequenza Mesozoica sovrastante.

Nei Lessini è verificabile la seguente sequenza sedimentaria:

<i>Priaboniano</i>	"Marne di Priabona"
<i>Luteziano</i>	Calcari vari, Marne e Argille, Calcari marnosi talora tufacei, Calcari nulliporici e coralligeni.
<i>Ypresiano (Cuisiano)-Paleocene</i>	"Calcari di Spilecco"
<i>Maastrichtiano-Turoniano</i>	"Scaglia rossa"
<i>Cenomaniano-Titoniano superiore</i>	"Biancone" (Maiolica), Calcari dolomitici
<i>Titoniano inferiore-Baiociano</i>	"Rosso ammonitico veronese", Calcari dolomitici
<i>Aaleniano-Toarciano</i>	"Calcari oolitici di San Vigilio", Dolomie e Calcari dolomitici porosi
<i>Pliensbachiano-Hettangiano</i>	"Calcari Grigi di Noriglio", Dolomie rosate o giallastre
<i>Valanginiano(?) -Hettangiano</i>	"Complesso dolomitico indifferenziato"
<i>Retico-Norico</i>	"Dolomia Principale"

Attività Vulcanica

Nell'area affiorano abbondanti vulcaniti di tipo basaltico in senso lato ritenute a suo tempo di un'età compresa tra Cretacico superiore e il Miocene inferiore. Di fatto, questo magmatismo intra-placca inizia nell'Eocene a circa 45 Ma (Brombin et al 2019) nell'area lessinea ed è caratterizzato da bassi valori del rapporto isotopico dello stronzio, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, 0.70319-0.70330, valori del tutto analoghi a quelli trovati in altre località quali Valle dell'Adige, area di Marostica, colli Berici, etc. (0.70306-0.70378; Macera et al 2003, Brombin et al 2021).

Dolomitizzazione delle formazioni Mesozoiche del sud-Alpino

Dolomitizzazione: variazioni di volume del sistema

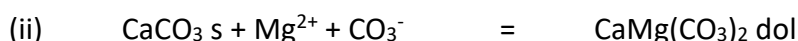
Questo argomento non è frequentemente affrontato dagli autori anche se può avere significativi risvolti nella petrografia delle rocce dolomitiche.

È ben noto che, per ragioni cinetiche, la formazione di dolomite primaria negli ambienti sedimentari è piuttosto rara anche laddove le condizioni termodinamiche sono idonee. La cristallizzazione della dolomite è decisamente favorita dalla temperatura elevata (indicativamente $> 100^{\circ}\text{C}$), dalla presenza di opportuni batteri, che catalizzano la reazione di deposizione del minerale, e da elevata salinità o opportuna composizione. La massima parte della dolomite (dol) che si trova in natura è di origine secondaria (diagenetica/idrotermale) da originari carbonati di calcio (s).

Possiamo ipotizzare due diverse reazioni di formazione della dolomite in ambiente iagenetico/idrotermale:



Ogni mole di dolomite si forma per trasformazione di due moli della fase carbonato di calcio;



Ogni mole di dolomite si forma per trasformazione di una mole della fase carbonato di calcio.

Quale di queste due reazioni è geologicamente più probabile? Calcoliamo le variazioni di volume dei solidi durante la trasformazione carbonato di calcio $\rightarrow$ dolomite considerando due polimorfi di CaCO_3 , calcite e aragonite. A 25°C e 1 bar, i volumi molari delle fasi pure considerate sono i seguenti:

	calcite	aragonite	dolomite
V	36.93	34.15	64.36
	$\text{cm}^3 \text{ mole}^{-1}$		

Per le due diverse reazioni (i) e (ii) scriveremo:

calcite $\rightarrow$ dolomite

$$\Delta V_{(i)} = V_{\text{dol}} - 2 V_{\text{cc}} = -9.50 \text{ cm}^3$$

$$\Delta V_{(i)} / 2 V_{\text{cc}} = -12.9 \%$$

$$\Delta V_{(ii)} = V_{\text{dol}} - V_{\text{cc}} = +27.43 \text{ cm}^3$$

$$\Delta V_{(ii)} / V_{\text{cc}} = +74 \%$$

aragonite $\rightarrow$ dolomite

$$\Delta V_{(i)} = V_{\text{dol}} - 2 V_{\text{arg}} = -3.94 \text{ cm}^3$$

$$1 \Delta V_{(i)} / 2 V_{\text{arg}} = -5.8 \%$$

$$\Delta V_{(ii)} = V_{dol} - V_{arg} = +30.21 \text{ cm}^3$$

$$\Delta V_{(ii)} / V_{arg} = +88 \%$$

In ambiente sepolto, possiamo assumere ragionevolmente che il processo diagenetico/idrotermale si sviluppi prevalentemente secondo la reazione (i). Infatti, la reazione (ii) dovrebbe portare a vistose deformazioni dei sedimenti, ciò che invece non si osserva in natura. Ad esempio, nell'area del Monte Grappa, la formazione di Monte Zugna ha una porosità di circa 1.2 %, mentre le parti dolomitizzate hanno una porosità fino al 4.6 %. Ciò è qualitativamente in accordo con la reazione (i) di dolomitizzazione. Una esauriente discussione sui processi di dolomitizzazione è stata fatta da Machel (2004).

Secondo le idee correnti, il processo di dolomitizzazione può avvenire in diversi contesti geologici: (i) precocemente e per seppellimento dei sedimenti, (ii) durante le spinte orogeniche (thrust) che caratterizzano l'evoluzione delle catene montuose. La dolomitizzazione idrotermale avviene a temperature più elevate di quelle delle rocce originarie. In Italia rocce dolomitiche di origine idrotermale sono frequenti, ad esempio, nel Paleozoico sardo (Boni et al 2000) e nelle Alpi Meridionali e lungo la catena appenninica (Ronchi et al 2003 a e b; Di Cuia et al 2011). Il processo di dolomitizzazione dei carbonati di calcio è spesso multifase, come osservato da numerosi autori (ad esempio, Ronchi et al 2011).

Nella Piattaforma Mesozoica di Trento, a cui si è accennato sopra, una dolomitizzazione precoce ha interessato i sedimenti (Triassici) che attualmente costituiscono la Dolomia Principale. Processi di dolomitizzazione sono molto frequenti nelle formazioni di Monte Zugna di età Hettangiana-Sinemuriana, mentre nella formazione della Maiolica (sopra indicata come Biancone), di età Giurassico Superiore-Cretacico inferiore), la dolomitizzazione è limitata a corpi brecciati che tagliano i piani di stratificazione. Nella figura 31 sottostante, è riportato uno schema dei processi di dolomitizzazione (Ronchi et al 2012).

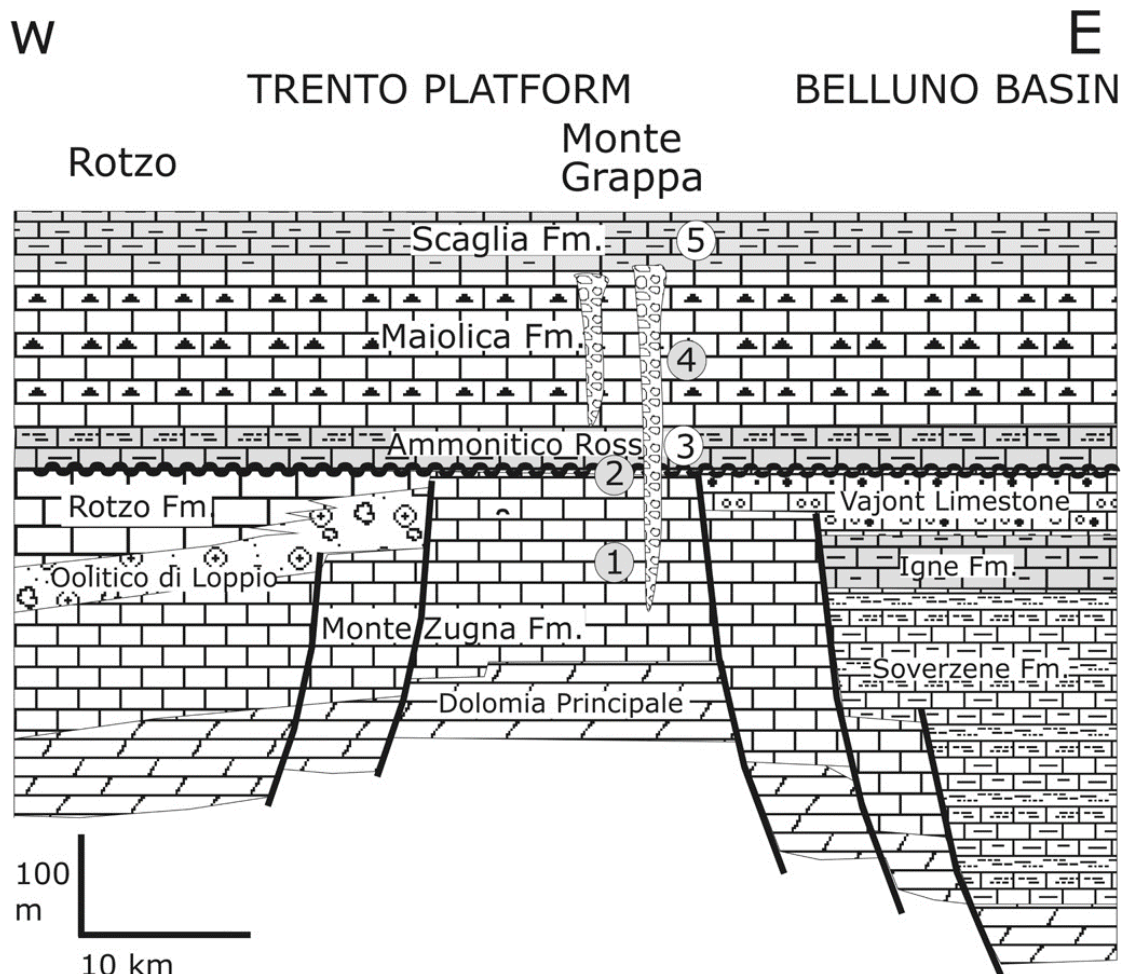


FIGURA 31 SCHEMA LITOSTRATIGRAFICO DELLA PIATTAFORMA CARBONATICA DI TRENTO RIPORTATA DA RONCHI ET AL 2012. I NUMERI DESCRIVONO LA SUCCESIONE STRATIGRAFICA NELL'AREA DEL MONTE GRAPPA: 1) FORMAZIONE DI MONTE ZUGNA (HETTANGIAN TO SINEMURIAN). 2) CALCARE OOLICO DI LOPPPIO, CALCARE OOLITICO DI SAN VIGILIO E CALCARE DI ROTZO (PLIENSCHACHIAN-AALENIAN). 3) AMMONITICO (BAJOCIAN-TITONIAN P.P.) PELAGIC MARLY LIMESTONE OF IS WIDESPREAD OVER THE WHOLE AREA. 4) MAIOLICA (TITONIAN P.P.-BARREMIAN). 5) SCAGLIA (APTIAN- MAASTRICHTIAN) LE AREE PUNTEGGIATE INDICANO I DICCHI SEDIMENTARI COSTITUITI DA BRECCIA. I I FILONI SEDIMENTARI SONO RIEMPIITI DI FRAMMENTI DI MAIOLICA E DI SCAGLIA ROSSA (DA RONCHI ET AL 2012).

La causa di tali processi di dolomitizzazione multistadiali è controversa. Concettualmente, suddividiamo il problema in due parti:

Modalità dell'idrotermalismo e presunte temperature di tale processo

Semplificando, si può affermare che due sono le correnti di pensiero: (i) lo stadio finale idrotermale sarebbe legato alla tettonica alpina (Di Cuia et al 2011); (ii) la dolomitizzazione nell'area vulcanica lessinea sarebbe dovuta ad idrotermalismo di alta temperatura connesso ad alto flusso di calore durante il Miocene (Spenser-Cervato e Mullins 1992 e riferimenti riportati).

Indagini sulle inclusioni fluide possono fornire indicazioni sulla composizione delle inclusioni e la loro temperatura di intrappolamento. Le temperature di omogenizzazione (T_h) per la

formazione di Monte Zugna del Grappa sono comprese tra circa 73 e 108°C. Per la Maiolica, i valori sono compresi tra 80 e 100°C circa, con salinità compresa tra 0 e 2% NaCl equivalente (valori stimati dalla temperatura di congelamento del ghiaccio).

Origine e interazione dei fluidi idrotermali

Il problema è assai complesso e, a mio parere, poco approfondito dalla letteratura.

(i) *Isotopi dell'ossigeno*

Nell'area del Monte Grappa, le rocce dolomitizzate presentano valori molto variabili; nel cemento dolomitico fino a $\delta(^{18}\text{O})_{\text{VPDB}}$ di circa -9‰. I dati vengono brevemente riassunti nella tabella sottostante nella quale sono anche riportati i valori isotopici $\delta(^{18}\text{O})_{\text{VSMOW}}$ per una presunta acqua in equilibrio con la dolomia di neoformazione.

Tabella.17 Calcoli dei valori isotopici $10^3 \delta(^{18}\text{O})_{\text{acqua liquida}}$ potenzialmente in equilibrio con i carbonati delle formazioni sedimentarie

	Minerale	$\alpha_{\text{minerale-acqua}}$ liquida	$10^3 \delta(^{18}\text{O})_{\text{carbonato}}$ VPDB	$10^3 \delta(^{18}\text{O})_{\text{acqua liquida}}$ VSMOW
Monte Zugna dolomitizzato	Dolomite	1.0211 (90°C)	da -9.2 a -0.8	da 0.32 a 8.80
Maiolica calcare	Calcite	1.0293 (16.5°C)	da -2.8 a -2.2	da -1.9 a -1.3
Maiolica dolomitizzato	Dolomite	1.0211 (90°C)	da -7.1 a -4.7	da 2.4 a 4.9

$\alpha_{\text{minerale-acqua liquida}}$: valori calcolati in accordo con Chaco e Deines (2008). $(\delta+1)_{\text{VSMOW}} = 1.03091 (\delta+1)_{\text{VPDB}}$ in accordo con Coplen et al (1983).

Nonostante la notevole arbitrarietà nella scelta delle temperature, si possono fare le seguenti considerazioni. (a) per il calcare Maiolica non dolomitizzato, i valori $10^3 \delta(^{18}\text{O})_{\text{acqua liquida}}$ sono simili a quelli dell'acqua marina; (b) i valori $10^3 \delta(^{18}\text{O})_{\text{acqua liquida}}$ delle rocce dolomitizzate sono decisamente superiori a quelli dell'acqua marina in accordo con una interazione acqua-roccia a temperatura elevata, temperatura che consente lo scambio isotopico.

(ii) *Isotopi dello stronzio.*

Qui di seguito nella Tabella 18 sono riportati nuovamente i valori isotopici, la litologia e l'ubicazione di alcuni campioni raccolti nella Valle d'Illasi.

Tabella 18 Dati isotopici ottenuti in questo studio per formazioni carbonatiche della Valle d'Illasi

Campione numero 4

Vigneti di Mezzane di sotto. Calcare bianco avorio. Biancone (Maiolica). Cenomaniano-Titoniano superiore. $C^6-G^{11}_c$ (coordinate: [45.475867](#), [11.120279](#))

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0.707660	± 0.000006
---------------------------------	----------	----------------

Campione numero 5

Vigneti di Mezzane di sotto. Calcare dolomitico poroso disgregabile eteropico ai calcari oolitici di San Vigilio (?). Aaleniano-Toarciano. G^{5-4}_d (coordinate: [45.468712](#), [11.121845](#))

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0.708404	± 0.000006
---------------------------------	----------	----------------

Campione numero 3

A 5,9 Km da contrada Santissima Trinità (Badia Calavena). Calcare dolomitico eteropico ai calcari oolitici di Noriglio. Pleinsbacchiano-Hettangiano. G^{3-1}_d . (coordinate: [45.575389](#), [11.141225](#)).

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0.708696	± 0.000006
---------------------------------	----------	----------------

Campione numero 1

Tregnago e Badia Calavena. Complesso dolomitico indifferenziato. Dolomia e calcari dolomitici giallastri o rosa-violacei, mal stratificati in eteropia alle formazioni cretaccio inferiori e giurassiche. Valangignano(?) - Hettangiano. C^1-G^1 . (Coordinate: [45.556772](#), [11.155237](#))

Campione 1 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0.708142	± 0.000006
--	----------	----------------

Campione numero 2

Bivio per Boscohiesanuova e Velo Veronese, circa 4 Km prima di Giazza. Dolomia Principale. Retico-Norico. T^{6-5} . (coordinate [45.627619](#), [11.131598](#))

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0.707952	± 0.000006
---------------------------------	----------	----------------

Indagini isotopiche relativamente dettagliate sono state effettuate su rocce carbonatiche nell'area del Monte Grappa-Valsugana da Ronchi et al (2012) e da Spencer-Cervato et al (1992) nell'area dei Lessini. Una sintesi dei risultati isotopici di nostro interesse è riportata nella Tabella 19. Il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nei sedimenti dell'area del Monte Grappa-Valsugana è molto variabile e dipende essenzialmente dai caratteri originari dei sedimenti e dai processi di dolomitizzazione posteriori alla deposizione. La massima parte delle rocce dolomitizzate del Monte Grappa presenta valori compresi tra 0.70850 e 0.70872, mentre la dolomitizzazione nella Valsugana non comporta sensibili variazioni dei rapporti isotopici. La Dolomia Principale analizzata nell'alta valle di Illasi fornisce un valore piuttosto elevato (0.707952). I dati isotopici sono raggruppati nella Tabella 19; i tre gruppi sono stato trattati con ANOVA one-way) per verificare la significatività delle differenze tra le medie.

Tabella.19 Rapporti isotopici $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per rocce dell'area del M. Grappa, Valsugana e Monti Lessini

MG-FMZ	0.70748	R	VS-FMZ-Dol	0.70744	R	MG-FMZ-Dol	0.70850	R
MG-FMZ	0.70745	R	VS-FMZ-Dol	0.70736	R	MG-FMZ-Dol	0.70853	R
MG-FMZ	0.70742	R				MG-FMZ-Dol	0.70854	R
LE-RA	0.70686	C				LE-CDI	0.70814	TW
MG-MA	0.70729	R				LE-et OSV?	0.70840	TW
MG-MA	0.70736	R				LE-et ON?	0.70870	TW
LE-MA	0.70742	C				LE-RA-Dol	0.70850	C
LE-MA	0.70766	TW				MG-MA-Dol	0.70872	R
LE-SV	0.70737	C				MG-MA-Dol	0.70848	R
LE-SR	0.70718	C				LE-MA-Dol	0.70855	R
						LE-SV-Dol	0.70867	C
						LE-SR-Dol	0.70843	C

Mg = Monte Grappa, VS = Valsugana, LE = Lessini

FMZ = Formazione di Monte Zugna, RA = Rosso Ammonitico, MA = Biancone (Maiolica), SV = Scaglia Variegata, SR scaglia Rossa. Dol, roccia dolomitizzata.

Il confronto tra le medie dei dati isotopici riportati nella Tabella 20 evidenzia le differenze significative tra rocce dolomitizzate e non dolomitizzate. Fa eccezione la Maiolica dolomitizzata della Bassa Valsugana che ha valori isotopici del tutto simili a quelli della stessa roccia non dolomitizzata

p (stessi valori medi) = $2.1 \cdot 10^{-12}$

Tukey's pairwise comparisons: p(same) above diagonal

Tabella 20 Risultati statistici AnOVA one-way

	Dol VS	Dol
No-Dol	0.9429	0.00014
Dol VS		0.00014

Dol VS = Rocce carbonatiche dolomitizzate della Valsugna, Dol = tutte le altre rocce carbonatiche dolomitizzate

Gli elevati valori dei rapporti isotopici dello stronzio

Il processo di dolomitizzazione e relative variazioni nei rapporti isotopici dello stronzio, in questa sede viene affrontato in modo semplice ed essenziale perché costituisce un argomento accessorio della tesi. Per dettagli e discussione si rimanda agli interessanti lavori di Spencer-Cervato e Mullis 1992), Ronchi et al (2011, 2012) e Di Cuia et al (2011). I fattori da tener in conto per poter dare una spiegazione ragionevole ai processi di dolomitizzazione sono tre:

- 1) Origine dei fluidi dolomitizzanti
- 2) Provenienza dello stronzio radiogenico che caratterizza le rocce dolomitizzate
- 3) Cause della migrazione dei fluidi

Purtroppo, non sempre gli autori affrontano il problema tenendo ben distinti questi tre fattori.

Secondo Ronchi et al (2012), il processo di dolomitizzazione è caratterizzato da un evento principale (D1) seguito da altri eventi di minore rilevanza (D2, D3, D4). Anche nell'area dell'Altipiano di Asiago (Di Cuia et al 20011) le facies di dolomitizzazione possono presentare rapporti isotopici dello stronzio assai variabili (0.7072-0.7086) dal momento che le fasi diagenetico/idrotermali possono essere più di una. In realtà in quell'area vengono identificati quattro eventi principali gli ultimi due dei quali (A3, A4) si sostiene siano provocati da un unico evento di interazione fluidi-roccia e sono caratterizzati da elevati valori dei rapporti isotopici (0.7081-0.7084). Per quanto riguarda il punto (3), Per l'area del Monte Grappa, Ronchi et al (2012) suggeriscono una dolomitizzazione idrotermale in accordo con lo "squegee model". Un *thrust sheet* (*nappe*, falda di ricoprimento) si comporta come un grande "spazzettone" che spinge i fluidi in avanti causando vari processi geologici, tra cui la dolomitizzazione. Per quanto riguarda la Valsugana, invece, le caratteristiche petrografiche fanno propendere per una precoce dolomitizzazione diagenetica. Per quanto riguarda i punti (1) e (2), Ronchi et al (2012) se la cavano sommariamente scrivendo: "*The strontium ratio*

values suggest a dolomitization in presence of fluids different from the original seawater-derived formation fluids, most likely indicating waters that passed through igneous or siliciclastic rocks". Tale spiegazione è evidentemente molto generica. Dal canto loro Spencer-Cervato e Mullis (1992) propongono uno schema assai diverso per l'area lessinea. I fluidi dolomitizzanti (1) hanno origine marina. In particolare – e qui passiamo al punto (2)– le acque marine dovevano essere di età tardo oligocenica-miocenica precoce ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ circa 0.70835-0.7087 0.70839-0.708672), come deducibile dai valori isotopici delle rocce dolomitizzate ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ circa 0.70839-0.708672). Infine, la causa della mobilizzazione dei fluidi doveva essere provocata dall'intenso gradiente geotermico ($8\text{-}10^\circ\text{C } 10^{-2} \text{ m}^{-2}$) presente nell'area, gradiente geotermico a sua volta riferibile al vulcanismo sviluppatosi nell'area Veneta a quel tempo.

Nella letteratura, il problema dell'identificazione della sorgente che ha causato l'arricchimento in stronzio-87 dei fluidi coinvolti non è affrontata con la dovuta attenzione. Si ricorda che da valori iniziali 0.0707 si raggiungono valori superiori a 0.7084. Se la sostituzione dello stronzio da parte dei fluidi diagenetico/idrotermali durante il processo di dolomitizzazione fosse totale, dovremmo ammettere che tali fluidi avevano rapporto isotopico di circa 0.7085. In realtà, durante un processo di interazione acqua-roccia non si ha una totale sostituzione degli elementi all'interno del reticolo cristallino in quanto tali elementi non vengono totalmente rimossi dal sistema per essere sostituiti totalmente da quelli presenti nei fluidi idrotermali. Pertanto, avremo un mescolamento isotopico che porta a un valore dei rapporti isotopici compreso tra quello dei fluidi idrotermali e quello della roccia originaria. Concludendo, il rapporto isotopico dello stronzio nei fluidi idrotermali dovrà essere decisamente superiore a 0.7085.

Dal punto di vista generale possiamo ipotizzare una circolazione di fluidi e la loro risalita dal basamento cristallino sottostante le formazioni carbonatiche, cioè lave e arenarie relative all'attività vulcanica Permiana/Triassica. L'insuperato lavoro di D'Amico e Del Moro pubblicato nel 1988, può render ragione di quanto affermato. I dati isotopici ottenuti da questi autori su rocce e minerali della Piattaforma Porfirica Atesina hanno fornito età comprese tra 270 (età di messa in posto delle magmatiti) e 226 milioni di anni, età di al ringiovanimento cronologico dovuto alla attività magmatica Triassica. Come esempio, prendiamo in considerazione le Riodaciti dell'area Meridionale – Gruppo superiore (Val di Cembra, Val Fersina, Val Traviagnolo, San Martino di Castrozza, Val Calamento). I valori attuali ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_{ora} e i corrispettivi valori ($^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$)_{ora} estremi riscontrati sono i seguenti: 0.7149 e 1.98, e 0.7477 e 11.50. Inoltre,

immaginiamo che l'evento idrotermale che ha generato la dolomitizzazione sia avvenuto al limite Oligocene-Miocene, cioè 23 milioni di anni fa. Scriviamo la relazione del decadimento radioattivo:

$$\left(\frac{X_{87\text{Sr}}}{X_{86\text{Sr}}}\right)_{\text{ora}} - \left(\frac{X_{87\text{Sr}}}{X_{86\text{Sr}}}\right)_{-23\text{Ma}} = \left(\frac{X_{87\text{Rb}}}{X_{86\text{Sr}}}\right)_{\text{ora}} (e^{\lambda(\text{ora}-(-23\text{Ma}))} - 1)$$

$$\left(\frac{X_{87\text{Sr}}}{X_{86\text{Sr}}}\right)_{-23\text{Ma}} = \left(\frac{X_{87\text{Sr}}}{X_{86\text{Sr}}}\right)_{\text{ora}} - \left(\frac{X_{87\text{Rb}}}{X_{86\text{Sr}}}\right)_{\text{ora}} (e^{\lambda((\text{ora}-(-23\text{Ma}))} - 1)$$

$$\lambda = 1.3972 \times 10^{-11} \times \text{a}^{-1} = \text{costante di decadimento } ^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr}$$

$$\left(\frac{X_{87\text{Sr}}}{X_{86\text{Sr}}}\right)_{-23\text{Ma}} = 0.7149 - 1.98 \times (e^{1.397 \times 10^{-11} \times 23 \times 10^6} - 1) = 0.7143$$

$$\left(\frac{X_{87\text{Sr}}}{X_{86\text{Sr}}}\right)_{-23\text{Ma}} = 0.7477 - 11.50 \times (e^{1.397 \times 10^{-11} \times 23 \times 10^6} - 1) = 0.7471$$

I valori isotopici restano ancora notevolmente alti. Interazioni a temperatura assai elevata (intorno o superiore a 100 °C) contribuiscono ad un forte innalzamento dei valori isotopici nei fluidi responsabile della dolomitizzazione.

CAPITOLO 6. ISOTOPI DELL'OSSIGENO

Definizioni

Evapotraspirazione

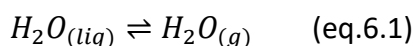
Secondo la FAO (Allen et al, 2006) l'evapotraspirazione è un fenomeno che riguarda la perdita di acqua attraverso l'insieme di due distinti eventi: la diretta evaporazione dal suolo e la traspirazione delle piante.

Evaporazione

L'evaporazione è un fenomeno fisico che riguarda il passaggio di una sostanza dallo stato liquido a quello gassoso. Ciò può verificarsi in corrispondenza o al di sotto del normale punto di ebollizione del liquido (la temperatura alla quale un liquido bolle alla pressione di 1 atmosfera) (Calvert, 1990). Nel caso in cui il processo avvenga al di sotto della temperatura di ebollizione del liquido si parla di EVAPORAZIONE; nel caso contrario, invece, si parla di EBOLLIZIONE. Resta il fatto, comunque, che in entrambi i casi si tratta di un processo ENDOTERMICO.

L'evaporazione è un processo che riguarda solo la parte più esterna del liquido (il cosiddetto pelo dell'acqua) e avviene a pressione costante ma a temperature più basse rispetto a quella di ebollizione. L'ebollizione, invece, riguarda tutta la massa del liquido e avviene a pressione e temperatura costante.

Studiamo il processo descritto dalla reazione sottostante a livello chimico-fisico:



Come già detto nell'introduzione, ogni molecola, considerata come sistema termodinamico, possiede una propria energia interna, data dalla somma delle singole energie (eq. 1.13).

La variazione dell'energia interna (U), secondo il primo principio della termodinamica, viene definita dalla seguente relazione:

$$dU = dq - dw \quad (\text{eq.6.2})$$

dove q e w sono rispettivamente il calore e il lavoro che vengono scambiati tra il sistema e l'ambiente. Il lavoro, w , può essere scritto anche come variazione della pressione e del volume del sistema. Per cui, l'eq.6.2 diventa:

$$dU = dq - (dp \cdot V) - (p \cdot dV) \quad (\text{eq. 6.3})$$

Il processo di evaporazione dell'acqua avviene a pressione costante (isobaro). Per cui, l'eq. 6.3 può essere riscritta nella seguente maniera:

$$dU = dq - (p \cdot dV) \quad (\text{eq. 6.4})$$

Riformulando l'eq. 6.4, si ottiene che il calore scambiato a pressione costante è:

$$dq = dU + (p \cdot dV) \quad (\text{eq. 6.5})$$

dove, in questo caso, dq rappresenta la variazione di entalpia dH , per una trasformazione a pressione costante e in presenza di solo lavoro di volume; per cui, si ottiene:

$$dH = dU + (p \cdot dV) \equiv q_p \quad (\text{eq. 6.6})$$

Dopo aver definito l'entalpia di un sistema, consideriamo il passaggio di stato di un fluido a pressione costante. La variazione di entalpia è data dalla seguente formula:

$$dH = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p dT \equiv C_p \cdot dT \quad (\text{eq. 6.7})$$

dove C_p è la capacità termica del fluido a pressione costante che indica la quantità di calore necessaria per innalzare la temperatura di 1 grado di un determinato sistema termodinamico. Essa dipende dalla temperatura e può essere descritta a livello matematico dalla seguente formula (Maier et al, 1932):

$$C_p = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} \quad (\text{eq. 6.8})$$

con a , b e c costanti che dipendono dalla specie chimica considerata. Da notare come ci sia una somiglianza con l'equazione 1.73 dell'introduzione, in cui il coefficiente di frazionamento è legato alla temperatura.

Come detto precedentemente, un passaggio di stato coinvolge l'energia interna del sistema in osservazione. Quali sono le variabili in natura che possono dare energia all'acqua per

evaporare? Sicuramente la radiazione solare e, di conseguenza, anche la temperatura dell'aria. È giusto chiedersi se ci sono altri parametri che possono influenzare il processo di evaporazione dell'acqua. Facciamo un esempio: consideriamo che sulla superficie del suolo vi sia dell'acqua, e che alcune molecole di essa abbiano l'energia sufficiente (grazie alla radiazione solare e alla temperatura dell'aria) per passare dallo stato di liquido allo stato di vapore. Il processo di evaporazione continua fin tanto che l'aria, alla temperatura considerata, possiede una pressione di vapore (e_a) minore rispetto alla pressione di vapore che si avrebbe in condizioni di saturazione (e_s) a quella temperatura. Nel momento in cui $e_a = e_s$ si entra in una fase di equilibrio tra le molecole di acqua che si trovano nel liquido e quelle che si trovano nell'aria. Partendo da questa condizione, quale fenomeno fisico potrebbe accelerare l'evaporazione? Il vento. Esso ha la possibilità di rimpiazzare l'aria satura di vapore acqueo con aria più secca, aiutando così il processo di evaporazione delle molecole di acqua presenti nel liquido. (Allen et al, 2006).

L'evaporazione dell'acqua avviene inizialmente nello strato intermedio tra liquido-aria. Nel momento in cui comincia l'evaporazione, sulla superficie che delimita le fasi acqua liquida e acqua gassosa, si forma un piccolo strato in cui c'è saturazione di vapore acqueo. È come dire che il liquido è in equilibrio con il proprio vapore. Pertanto, per quanto riguarda gli isotopi dell'idrogeno e dell'ossigeno costituenti le molecole d'acqua, possiamo definire un coefficiente di frazionamento α_{eq} in condizioni di equilibrio termodinamico (Gonfiantini et al, 2018):

$$\alpha_{eq} = \frac{R_w}{R_v} \quad (\text{eq. 6.9})$$

dove R_w e R_v sono i rapporti isotopici $^2\text{H}/^1\text{H}$ o $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ o $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ di acqua e vapore, rispettivamente. Pertanto, il fattore di frazionamento che descrive il processo di evaporazione viene qui espresso come rapporto *reagente / prodotto*.

Naturalmente, il vapore acqueo non rimane in quello strato per sempre, ma attraverso un fenomeno fisico che può essere la semplice diffusione molecolare e/o quella turbolenta può essere rilasciato nell'atmosfera. Per questo motivo, può essere definito un nuovo coefficiente di frazionamento, α_{diff} :

$$\alpha_{diff} = \frac{R_v}{R_{esc}} \quad (\text{eq. 6.10})$$

dove con R_{esc} i rapporti isotopici del vapore che si trasferisce nell'atmosfera dallo strato infinitesimo in equilibrio con l'acqua liquida. Ovviamente, c'è competizione tra la diffusione molecolare e quella turbolenta. Per questo motivo, α_{diff} può essere definito nella seguente maniera:

$$\alpha_{diff}^X = [X \cdot (\alpha_{diff} - 1) + 1] \quad (\text{eq. 6.11})$$

dove X indica sinteticamente un parametro che esprime le condizioni in cui avviene il fenomeno.

Nel caso di sola diffusione molecolare, $X=1$ e quindi:

$$\alpha_{diff}^X = \alpha_{diff} \quad (\text{eq. 6.12})$$

Nel caso di sola diffusione turbolenta è $X=0$; di conseguenza si ottiene:

$$\alpha_{diff} = 1 \quad (\text{eq. 6.13})$$

In letteratura si assume talora $X=0.5$ (Gonfiantini, 1986), condizione in cui il fenomeno turbolento e quello di diffusione svolgono un ruolo quantitativamente uguale.

Il vapore libero che si trova nell'atmosfera può giungere nell'interfaccia tra liquido e vapore (dove avviene il primo passaggio della evaporazione) e quindi, essendo che in quella zona ci si trova in condizioni di equilibrio, il vapore liquido può convertirsi allo stato liquido, con una propria composizione isotopica, R_{cap} :

$$R_{cap} = \frac{R_A}{\alpha_{diff}^X} \quad (\text{eq. 6.14})$$

dove R_A indica il rapporto isotopico del vapore libero in atmosfera. Essendo un fenomeno cinetico, qual è la velocità con cui avviene l'evaporazione? In letteratura (Gonfiantini, 1986), tale velocità viene definita dalla seguente formula:

$$E = -\frac{dW}{dt} = \varphi_{vap} - \varphi_{cap} = (\gamma - h) \cdot \varphi_{vap}^0 \quad (\text{eq. 6.15})$$

dove W è la massa iniziale del liquido, φ_{vap} e φ_{cap} la velocità di vaporizzazione del liquido e la velocità di condensazione del vapore libero proveniente dall'atmosfera, γ coefficiente di attività delle molecole di acqua, h l'umidità dell'atmosfera da cui proviene il vapore libero ricatturato, φ_{vap}^0 la velocità di vaporizzazione del liquido puro.

La composizione isotopica varia durante l'evaporazione secondo questa formula:

$$\frac{dR_w}{dt} = \frac{1}{W} [R_w \cdot (\varphi_{vap} - \varphi_{cap}) - R_{esc} \cdot \varphi_{vap} + R_{cap} \cdot \varphi_{cap}] \quad (\text{eq. 6.16})$$

Riarrangiando il tutto (Gonfiantini et al, 2018), si può ottenere una formula che descriva l'evaporazione utilizzando la notazione δ :

$$\delta = \left[\delta_0 + 1 + \frac{A}{B} (\delta_A + 1) \right] f^B - 1 + \left[\frac{A}{B} (\delta_A + 1) \right] \quad (\text{eq. 6.17})$$

dove

$$A = \frac{h}{(\gamma - h) \cdot \alpha_{diff}^x}$$

$$B = \frac{\gamma}{(\gamma - h) \cdot \alpha_{diff}^x \cdot \alpha_{eq}} - 1$$

$f = \frac{W}{W_0}$ = indica la frazione residua di liquido nell'istante considerato

δ_0 = composizione isotopica iniziale del liquido

h = umidità relativa considerata a quella temperatura.

Nel caso in cui sia $h=0$, e quindi con aria completamente secca, l'eq. 6.17 assume la forma della classica equazione di distillazione di Rayleigh:

$$\delta = (\delta_0 + 1) \cdot f^B - 1 \quad (\text{eq. 6.18})$$

dove

$$B = \frac{1}{\alpha_{diff}^x \cdot \alpha_{eq}} - 1$$

Traspirazione

La perdita di acqua liquida, contenuta nel tessuto delle piante, sottoforma di vapore acqueo viene chiamata traspirazione. Essa avviene grazie alla presenza di piccole aperture, dette stomi, che sono presenti nelle foglie delle piante (Allen et al, 2006). Le piante attraverso gli stomi consentono e controllano gli scambi gassosi tra pianta e atmosfera; infatti, essi regolano l'entrata di anidride carbonica e la fuoriuscita di ossigeno e vapore acqueo. Analogamente all'evaporazione, la traspirazione dipende da:

- Quantità di energia che giunge alla pianta sottoforma di radiazione;
- Differenza tra la pressione di vapore presente nell'aria (e_a) e la pressione di vapore in condizioni di saturazione a quella temperatura (e_s);
- Differenza tra la pressione di vapore presente in aria e quella presente all'interno della foglia;
- Presenza di vento;
- Contenuto idrico del suolo;
- dal tipo di pianta che viene presa in esame.

Come detto in precedenza, i parametri climatici e il contenuto idrico del suolo regolano lo scambio gassoso della CO_2 tra l'atmosfera e gli stomi. Questo tema sarà ripreso nel paragrafo dedicato agli isotopi del carbonio. Viene da chiedersi, però, se esista una relazione tra l'evaporazione e la traspirazione. In effetti, esiste. In letteratura è stato trovato il seguente riferimento (Novàk et al, 2005):

$$E_{tp} = E_p e^{[1-e^{-\beta \omega_0}]} \quad (\text{eq. 6.19})$$

dove E_{tp} indica la potenziale traspirazione, E_p la potenziale evaporazione, ω_0 è detto indice di area fogliare e β è una costante il cui valore è compreso tra $0.45 \div 0.55$ e dipende dal tipo di pianta considerata. Di solito, il valore di β per la maggior parte delle piante è considerato pari a 0.463.

Evapotraspirazione

Come detto in precedenza, l'evapotraspirazione (ET) dipende dall'evaporazione e dalla traspirazione. Esistono varie definizioni di evapotraspirazione, a seconda dei parametri che vengono considerati per il calcolo della stessa.

Evapotraspirazione potenziale

L'evapotraspirazione potenziale, ET_0 , si riferisce all'evapotraspirazione da una superficie di riferimento di una pianta che non si trovi in condizioni di stress idrico. Essa viene calcolata interamente attraverso i parametri climatici e, di conseguenza, essa indica la capacità evaporativa dell'atmosfera in una certa località senza tener conto del tipo di suolo e delle caratteristiche della pianta. (Allen et al, 2006). La formula consigliata per calcolare ET_0 è l'equazione FAO di Penman-Monteith:

$$ET_0 = \frac{0.408 \cdot \Delta \cdot (R_n - G) + \gamma \cdot \frac{900}{T + 273} \cdot u_2 \cdot (e_s - e_a)}{\Delta + \gamma \cdot (1 + 0.34 \cdot u_2)} \quad (\text{eq. 6.20})$$

con

Rn = radiazione netta diretta verso la superficie (unità di misura $MJ \cdot m^{-2} \cdot day^{-1}$)

G = densità del flusso di calore dal suolo (unità di misura $MJ \cdot m^{-2} \cdot day^{-1}$)

T = temperatura media giornaliera dell'aria misurata a 2 metri di altezza da suolo (unità di misura $^{\circ}C$)

u_2 = velocità media giornaliera del vento misurata a 2 metri di altezza da suolo (unità di misura $\frac{m}{s}$)

e_s = pressione di vapore saturo a una determinata temperatura (unità di misura kPa)

e_a = pressione di vapore reale a una determinata temperatura (unità di misura kPa)

$e_s - e_a$ = deficit di pressione di vapore (unità di misura kPa)

Δ = coefficiente angolare della curva della pressione di vapore (unità di misura $kPa \cdot ^{\circ}C^{-1}$)

γ = costante psicometrica (unità di misura $kPa \cdot ^{\circ}C^{-1}$)

L'unità di misura più diffusa è definita dai mm di acqua che evaporano durante il giorno, $mm \cdot giorno^{-1}$. È anche vero, però, che questa unità di misura può essere convertita in energia ricevuta su un'unità di superficie per unità di tempo; infatti,

$$mm \cdot giorno^{-1} = 2.45 MJ \cdot m^{-2} \cdot giorno^{-1} \quad (\text{eq. 6.21})$$

In questo lavoro di tesi si è utilizzata l'eq. 6.20 per il calcolo della ET_0 . Il calcolo delle evapotraspirazioni per l'Oltrepò Pavese è stato eseguito grazie alla presenza di stazioni meteo presenti all'interno del vigneto di ogni sito in esame. Mentre, per i siti di Illasi e Mezzane i dati climatici sono stati forniti dall'ente ARPAV (Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale della regione Veneto).

$\delta^{18}O$ nell'acqua del mosto ed evapotraspirazione potenziale (ET_0)

Questo capitolo tratta delle relazioni esistenti tra il valore isotopico dell'acqua del mosto e l'evapotraspirazione potenziale (ET_0). Questa relazione è importante poiché lega i valori isotopici con i parametri climatici: radiazione, pioggia, umidità, temperatura e vento.

Siti dell'Oltrepò Pavese (2021)

Di seguito vengono riportati i valori mensili di evapotraspirazione potenziale calcolati per ciascun sito nella zona dell'Oltrepò pavese relativi all'anno solare 2021:

Tabella 21 Sono riportati il valore mensile dell'evapotraspirazione potenziale dei siti di Oltrepò Pavese riferiti all'anno solare 2021

	<i>ET₀</i> BORGORATTO MORMOLO (mm/giorno)	<i>ET₀</i> CANEVINO (mm/giorno)	<i>ET₀</i> MONTALTO PAVESE (mm/giorno)	<i>ET₀</i> CIGOGNOLA (mm/giorno)	<i>ET₀</i> MONTEBELLO DELLA BATTAGLIA (mm/giorno)	<i>ET₀</i> SANTA MARIA DELLA VERSA (mm/giorno)
GENNAIO	22.42	22.12	22.58	18.15	20.35	20.24
FEBBRAIO	32.20	31.22	33.96	30.00	31.46	30.05
MARZO	77.56	75.54	80.20	74.14	78.60	73.99
APRILE	90.46	87.81	93.45	88.34	93.58	91.56
MAGGIO	121.19	116.08	126.78	121.55	125.37	120.66
GIUGNO	158.60	151.72	163.72	160.71	163.72	156.57
LUGLIO	147.81	139.93	150.06	145.50	150.66	166.96
AGOSTO	136.34	132.53	139.92	132.27	138.63	135.57
SETTEMBRE	84.94	81.55	87.54	82.53	86.73	86.24
OTTOBRE	31.59	27.94	35.30	30.80	35.96	34.43
NOVEMBRE	13.25	11.09	14.39	11.24	13.38	24.38
DICEMBRE	15.48	15.07	14.86	9.48	12.29	15.38
TOTALE ANNO	931.84	892.60	962.76	904.70	950.72	956.04

Come si può vedere dalla Tabella 21, il mese di giugno presenta il maggior valore mensile di ET₀ per tutti i siti, (il sito di Santa Maria della Versa è un'eccezione con massima ET₀ nel mese di luglio). Nell'appendice A sono riportati in grafico tutte le evapotraspirazioni giornaliere di tutti i siti.

I valori di $\delta^{18}\text{O}$ relativi all'acqua contenuta nel mosto dell'anno 2021 dei campioni che sono stati analizzati sono riportati nella tabella sottostante (tabella 22). L'incertezza associata ai valori è stata calcolata come incertezza di predizione con una probabilità pari al 95%. Il valore di incertezza associato a ciascun valore è di ± 0.10 ‰. Possiamo notare che per il sito di Borgoratto Mormolo i campionamenti sono tre per ogni data e due nel caso di Montebello della Battaglia (tabella 2). Il numero di campioni totale è pari a 36.

Tabella 22 Valori relativi a $1000 \delta^{18}\text{O}$ dell'acqua del mosto dei siti dell'Oltrepò Pavese relativi all'anno 2021

DATA RACCOLTA UVA	BORGORATTO MORMOLO $10^3\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW)	CANEVINO $10^3\delta^{18}\text{O}$ (V- SMOW)	MONTALTO PAVESE $10^3\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW)	CIGOGNOLA $10^3\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW)	MONTEBELLO DELLA BATTAGLIA $10^3\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW)	SANTA MARIA DELLA VERSA $10^3\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW)
07/09/2021	6.73	4.93	5.40	5.58	5.79	4.74
			6.83		6.24	
			5.99			
15/09/2021	5.31	4.83	5.30	6.61	7.60	6.16
			6.31		7.53	
			6.04			
24/09/2021	4.92	4.69	5.18	4.83	6.38	4.14
			5.97		5.65	
			4.64			
30/09/2021	3.12	2.39	2.94	2.40	3.88	2.23
			3.25		3.98	
			3.37			

Successivamente sono stati messi in relazione i valori del $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua del mosto e la potenziale evapotraspirazione, in maniera tale da capire come il solo clima possa influenzare i valori isotopici. Al fine di trovare la migliore correlazione lineare tra la media di ET_0 calcolata a diversi giorni precedenti la data di raccolta e $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua contenuta nel mosto è stato creato un programma mediante Matlab. Prima di effettuare la regressione lineare, però, è stato eseguito il test di Shapiro-Wilk per determinare se i dati avessero una distribuzione normale, essendo uno dei requisiti della regressione lineare. Dal test eseguito si può affermare che i valori di $\delta^{18}\text{O}$ possiedono una distribuzione normale ($p > 0.05$, accetto H_0). Come variabile indipendente si è posto ET_0 e come variabile dipendente $\delta^{18}\text{O}$. Per i dati del 2021 il massimo valore di R^2 (cerchio color verde Figura 32) e il minor errore standard di regressione, $s_{y/x}$, (cerchio color rosso Figura 32) si ottengono da 43 giorni prima della raccolta dell'uva, come mostrato nella figura 32.

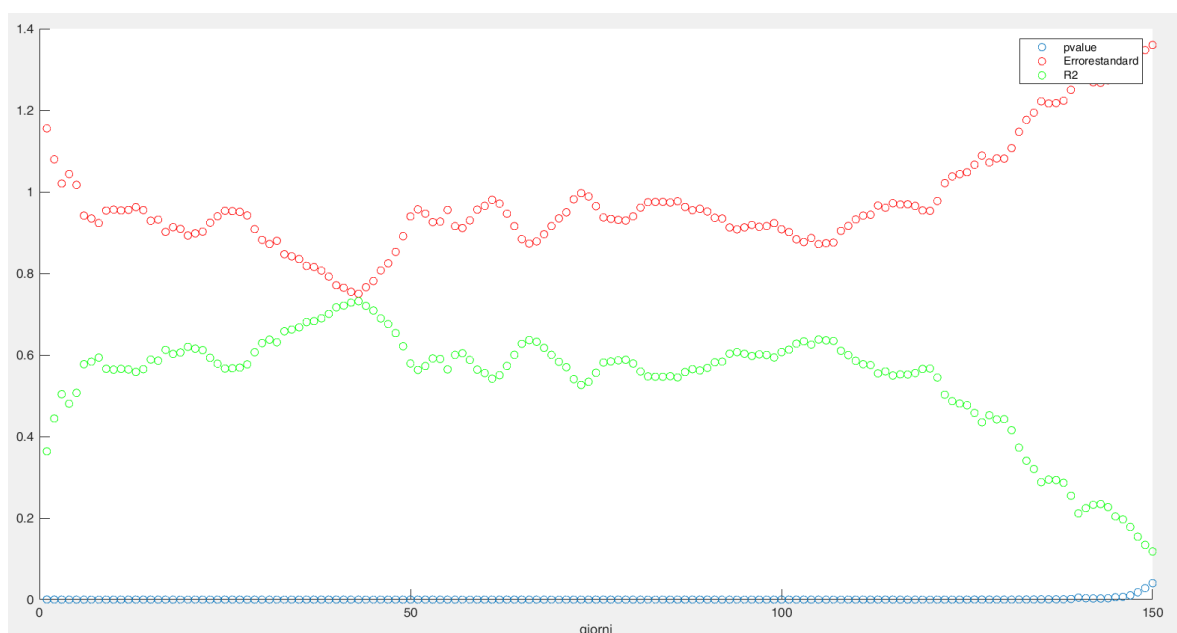


Figura 32 L'immagine mostra il valore di R^2 (in verde), il valore dell'errore standard di regressione $s_{y/x}$ (in rosso) e il valore del p-value relativo all'intercetta e al coefficiente angolare (in blu)

I valori medi di evapotraspirazione potenziale calcolati da 43 giorni prima della vendemmia sono riportati nella tabella sottostante:

Tabella 23 Valori medi di ET_0 calcolati da 43 giorni prima della raccolta dell'uva (per ciascuna data di raccolta) relativi all'anno 2021.

DATA RACCOLTA UVA	BORGORATTO MORMOLO ET_0 (mm/giorno)	CANEVINO ET_0 (mm/giorno)	MONTALTO PAVESE ET_0 (mm/giorno)	CIGOGNOLA ET_0 (mm/giorno)	MONTEBELLO DELLA BATTAGLIA ET_0 (mm/giorno)	SANTA MARIA DELLA VERSA ET_0 (mm/giorno)
07/09/2021	4.27	4.11	4.38	4.15	4.37	4.37
			4.38		4.37	
			4.38		4.37	
15/09/2021	4.15	4.05	4.26	4.02	4.22	4.06
			4.26		4.22	
			4.26		4.22	
24/09/2021	3.84	3.73	3.95	3.71	3.93	3.72
			3.95		3.93	
			3.95		3.93	
30/09/2021	3.33	3.22	3.46	3.23	3.43	3.28
			3.46		3.43	
			3.46		3.43	

Il relativo grafico e la statistica della regressione sono riportati di seguito:

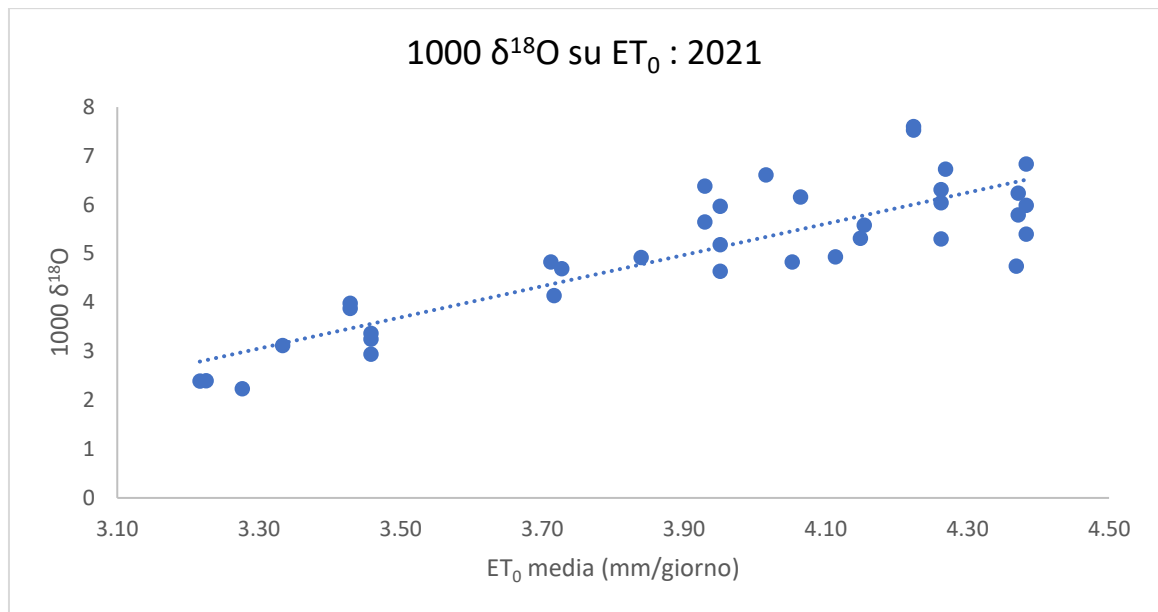


Figura 33. Il grafico mostra la regressione lineare ottenuta ponendo sull'asse delle ordinate $\delta^{18}O$ e sull'asse delle ascisse il valore medio di ET_0 calcolato su di un arco di tempo che comprende i 43 giorni precedenti l'inizio della vendemmia.

Tabella 24 Risultato della regressione lineare tra ET_0 (da 43 giorni prima della vendemmia) e $\delta^{18}O$

	Coefficienti	Errore standard	Valore di significatività (p-value)	Inferiore 95%	Superiore 95%
Intercetta	-7.53	1.33	2.41E-06	-10.23	-4.82
Coefficiente angolare	3.21	0.34	4.31E-11	2.52	3.89
R²	0.73				
Errore standard (Sy/x)	0.75				

L'equazione della retta, quindi, diventa:

$$1000 \cdot \delta^{18}O = 3.21 \left(\frac{\text{giorno}}{\text{mm}} \right) \cdot ET_0 - 7.53 \quad (\text{eq. 6.22})$$

Vengono naturali due considerazioni:

1. il valore dell'intercetta potrebbe essere relativo alla media pesata del valore di $\delta^{18}O$ delle precipitazioni di quell'anno o, addirittura, relativo al valore isotopico della pioggia che è caduta nei 43 giorni precedenti la raccolta dell'uva;
2. il valore del coefficiente angolare potrebbe indicare una sorta di coefficiente di arricchimento, ϵ , che valuta l'entità dell'evaporazione dell'acqua ($\alpha_{diff}^x \cdot \alpha_{eq}$) e l'effetto traspirazione dalla pianta.

Per quanto riguarda, invece, l'anno 2022, i valori della potenziale evapotraspirazione sono elencati nella tabella seguente (Tabella 25):

Tabella 25 Sono riportati il valore mensile dell'evapotraspirazione potenziale dei siti di Oltrepò Pavese riferiti all'anno solare 2022.

	ET₀ BORGORATT O MORMOLO (mm/giorno)	ET₀ CANEVINO (mm/giorno)	ET₀ MONTALTO PAVESE (mm/giorno)	ET₀ CIGOGNOLA (mm/giorno)	ET₀ MONTEBELLO DELLA BATTAGLIA (mm/giorno)	ET₀ SANTA MARIA DELLA VERSA (mm/giorno)
GENNAIO	25.15	26.24	24.83	19.87	22.73	22.27
FEBBRAIO	45.26	45.77	46.80	40.60	44.71	42.27
MARZO	72.54	71.49	77.69	68.57	75.66	68.95
APRILE	71.17	97.58	107.47	99.15	106.31	98.70
MAGGIO	86.64	123.43	139.92	132.34	141.38	131.23
GIUGNO	122.65	156.51	168.03	160.02	168.15	160.44
LUGLIO	188.74	190.70	202.39	189.62	201.17	196.04
AGOSTO	141.05	135.80	145.42	134.88	147.81	158.18
SETTEMBRE	78.42	74.26	83.08	76.73	82.83	94.24
OTTOBRE	33.12	30.56	37.18	33.25	35.79	45.00
NOVEMBRE	13.37	13.62	16.84	11.98	14.30	20.33
DICEMBRE	8.97	33.91	11.00	8.79	9.82	11.38
TOTALE ANNO	887.10	999.86	1060.64	975.81	1050.64	1049.03

Come si può notare, il massimo valore della evapotraspirazione potenziale, ET₀, si posiziona nel mese di luglio per tutti i sei diversi siti. Nell'appendice A sono riportati in grafico tutti i valori dell'evapotraspirazione giornaliera di tutti i siti. Inoltre, facendo un confronto tra le evapotraspirazioni totali annuali, si può vedere come durante l'anno 2022 i valori siano effettivamente più elevati; fa eccezione il sito di Borgoratto Mormolo:

Tabella 26 Differenza tra il valore annuo del potenziale di evapotraspirazione relativo agli anni solari 2022 e 2021

	ET₀ BORGORATTO MORMOLO (mm/anno)	ET₀ CANEVINO (mm/anno)	ET₀ MONTALTO PAVESE (mm/anno)	ET₀ CIGOGNOLA (mm/anno)	ET₀ MONTEBELLO DELLA BATTAGLIA (mm/anno)	ET₀ SANTA MARIA DELLA VERSA (mm/anno)
TOTALE ANNO 2022	887.1	999.86	1060.64	975.81	1050.64	1049.03
TOTALE ANNO 2021	931.84	892.6	962.76	904.7	950.72	956.04
DIFFERENZA 2022-2021	-44.74	107.26	97.88	71.11	99.92	92.99

Effettivamente, la raccolta dell'uva dell'annata 2022 è stata anticipata di due settimane rispetto a quella del 2021, a causa dell'aumento della temperatura che ha causato più velocemente la maturità dell'uva. Di seguito vengono riportati i valori di $\delta^{18}\text{O}$ relativi all'acqua contenuta nel mosto dell'annata 2022 (incertezza di predizione con probabilità al 95% pari a $\pm 0.10\text{‰}$):

Tabella 27 Sono riportati i valori di $\delta^{18}\text{O}$ relativi all'acqua contenuta nel mosto dei siti di Oltrepò Pavese riferiti all'anno solare 2022.

DATA RACCOLTA UVA	BORGORATTO MORMOLO $10^3\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW)	CANEVINO $10^3\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW)	MONTALTO PAVESE $10^3\delta^{18}\text{O}$ (V- SMOW)	CIGOGNOLA $10^3\delta^{18}\text{O}$ (V- SMOW)	MONTEBELLO DELLA BATTAGLIA $10^3\delta^{18}\text{O}$ (V- SMOW)	SANTA MARIA DELLA VERSA $10^3\delta^{18}\text{O}$ (V- SMOW)
26/08/2022	6.91	7.13	7.26	6.84	7.67	5.70
			7.24		7.21	
			7.00			
05/09/2022	5.84	6.11	6.90	5.14	6.64	5.20
			6.84			
			5.86		6.09	
12/09/2022	5.43	5.09	5.32	3.86	5.84	5.12
			5.22		5.65	
			4.97			
19/09/2022	3.66	3.47	4.72	3.83	4.94	4.61
			4.32		4.05	
			3.97			

Anche in questo caso, come per i dati ottenuti nell'anno precedente, è stato verificato se esiste una correlazione lineare tra il valore di $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua del mosto e il valore medio della potenziale evapotraspirazione calcolata su un arco temporale di diversi giorni. Mediante il test di Shapiro-Wilk, si è verificato che i dati $\delta^{18}\text{O}$ avessero una distribuzione normale ($p > 0.05$). Come per il 2021, la variabile dipendente è il valore di $\delta^{18}\text{O}$ e quella indipendente è il valore dell'evapotraspirazione potenziale. L'immagine sottostante (Figura 34) riassume i risultati ottenuti:

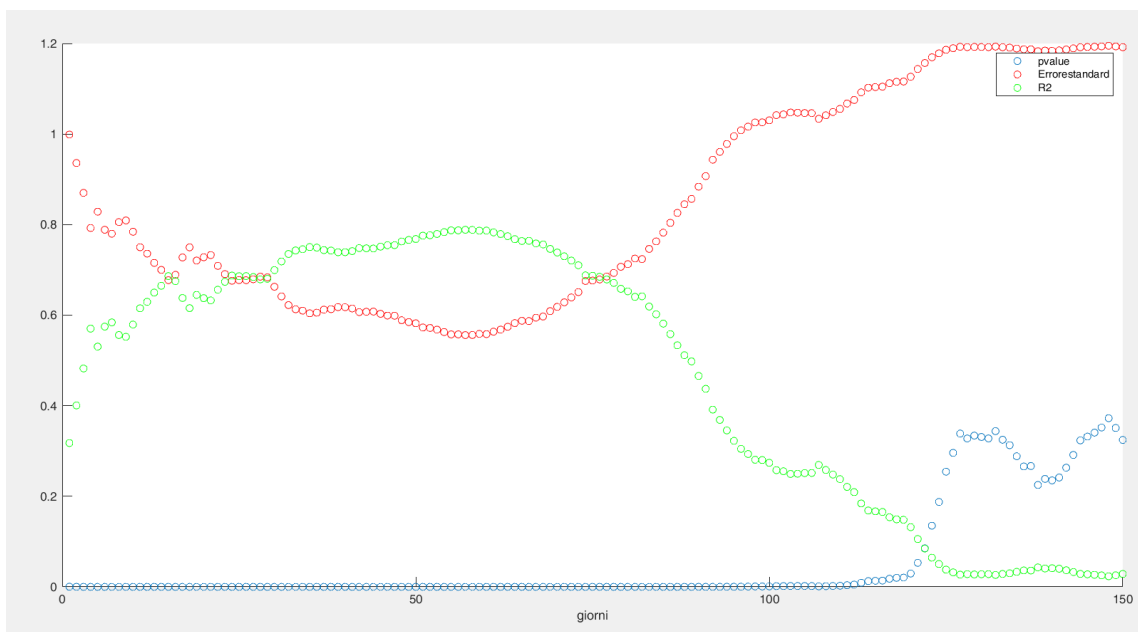


Figura 34 L'immagine mostra il valore di R^2 (in verde), il valore dell'errore standard di regressione $s_{y/x}$ (in rosso) e il valore del p-value relativo all'intercetta e al coefficiente angolare (in blu)

Come si può vedere, il massimo valore di coefficiente di correlazione, R^2 (cerchio colore verde), associato al più basso valore di errore standard, s_{xy} (cerchio di color rosso), si ottiene da 57 giorni prima della raccolta dell'uva. Le medie di ET_0 da 57 giorni prima della vendemmia sono riportate nella tabella sottostante:

Tabella 28 Valori relativi al $1000 \delta^{18}O$ dell'acqua del mosto dei siti dell'Oltrepò Pavese relativi all'anno 2022.

DATA RACCOLTA UVA	BORGORA TTO MORMOL O ET_0	CANEVIN O ET_0	MONTALT O PAVESE ET_0	CIGOGNOL A ET_0	MONTEBELL O DELLA BATTAGLIA ET_0	SANTA MARIA DELLA VERSA ET_0
26/08/2022	5.49	5.51	5.86	5.48	5.87	5.93
			5.86		5.87	
			5.86			
05/09/2022	5.14	4.99	5.32	4.96	5.35	5.53
			5.32		5.35	
			5.32			
12/09/2022	4.72	4.56	4.88	4.56	4.92	5.19
			4.88		4.92	
			4.88			
19/09/2022	4.26	4.09	4.39	4.12	4.45	4.80
			4.39		4.45	
			4.39			

La regressione lineare ottenuta ha dato i seguenti valori:

Tabella 29 Regressione lineare tra ET_0 e $\delta^{18}O$ riferito all'anno solare 2022

	Coefficienti	Errore standard	Valore di significatività (p-value)	Inferiore 95%	Superiore 95%
Intercetta	-4.14	0.87	3.47E-05	-5.90	-2.37
Coefficiente angolare	1.93	0.17	4.96E-13	1.58	2.28
R²	0.79				
Errore standard (Sy/x)	0.56				

L'equazione della retta per l'anno 2022 è la seguente:

$$1000 \cdot \delta^{18}O = 1.93 \left(\frac{\text{giorno}}{\text{mm}} \right) \cdot ET_0 - 4.14 \quad (\text{eq. 6.23})$$

e il grafico relativo è riportato in Figura 35.

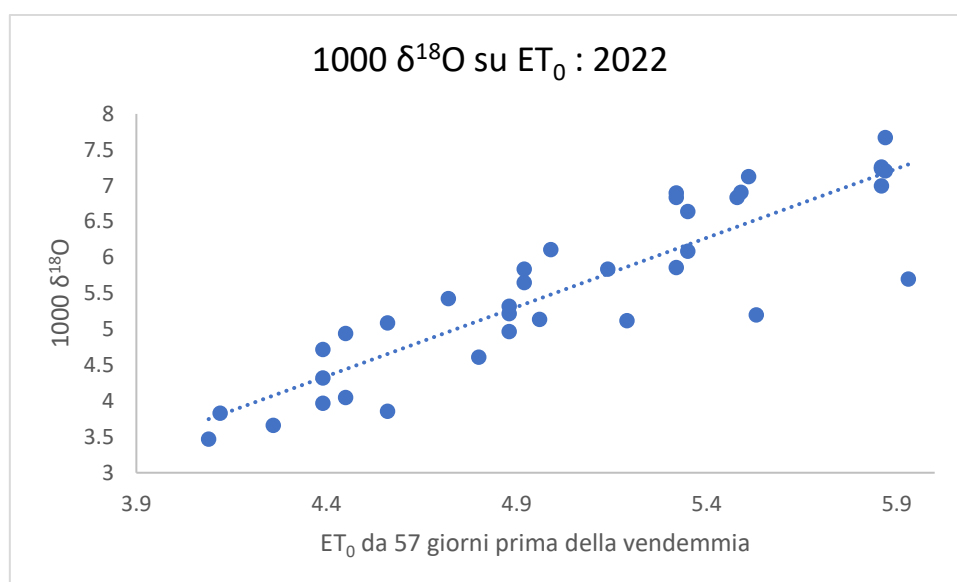


Figura 35 Grafico con regressione lineare tra ET_0 (media da 57 giorni prima della vendemmia) e $\delta^{18}O$ anno solare 2022

Come è stato detto precedentemente, l'intercetta potrebbe rappresentare il valore isotopico dell'acqua che la pianta ha assorbito direttamente dal terreno attraverso le radici. È stato dimostrato che, per quanto riguarda questa tipologia di pianta, durante l'assorbimento dell'acqua non avviene alcun frazionamento isotopico né per l'idrogeno né per l'ossigeno (White, 1985).

Le fonti da cui la vite può attingere l'acqua sono principalmente le acque del suolo e le acque sotterranee (Dawson, 1993); l'uso preferenziale di una fonte rispetto all'altra dipende soprattutto nella fase di crescita, dall'apporto delle precipitazioni, dalla temperatura,

dall'umidità e, di conseguenza, dall'evapotraspirazione (Karakis et al, 2018). Inoltre, è importante sottolineare che i vigneti considerati in questa tesi non sono stati irrigati mediante l'ausilio di sistemi artificiali. Durante l'anno 2022 sono state raccolte mensilmente le acque piovane di due diversi siti dell'Oltrepò Pavese: a Santa Maria della Versa e a Cigognola. Sono stati scelti questi due siti per studiare il comportamento del valore isotopico delle piogge a diverse quote; infatti, il vigneto situato a Santa Maria della Versa si trova a circa 200 m.s.l.m., mentre il vigneto situato a Cigognola si trova a una quota pari a 65 m.s.l.m.. Di seguito, vengono riportati i valori di $1000 \cdot \delta^{18}\text{O}$ delle piogge:

Tabella 30 Valori $\delta^{18}\text{O}$ ‰ relative alle piogge mensili di Santa Maria della Versa. Purtroppo, il pluviometro di maggio è stato trovato rovesciato. Per questo motivo il valore non è disponibile (N.D.).

Santa Maria della Versa			
Mesi 2022	mm pioggia	$1000 \delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW)	Incertezza (p=95%)
gennaio	20	-5.40	0.07
febbraio	19	-12.81	0.07
marzo	23	-8.31	0.07
aprile	39	-7.16	0.07
maggio	N.D.	N.D.	N.D.
giugno	32	-1.84	0.07
luglio	102	-5.11	0.07
agosto	15	-2.57	0.07
settembre	37	-5.86	0.07
ottobre	45	-5.36	0.07
novembre	102	-12.76	0.07
dicembre	96.2	-13.00	0.07
Media pesata annuale		-8.39	0.07

Tabella 31 Valori $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ relative alle piogge mensili di Cigognola

CIGOGNOLA			
Mesi 2022	mm	1000 $\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW)	Incertezza (p=95%)
gennaio	21	-5.26	0.07
febbraio	17	-12.23	0.07
marzo	29	-7.37	0.07
aprile	55	-6.13	0.07
maggio	31	-8.08	0.07
giugno	45	-2.19	0.07
luglio	55	-3.70	0.07
agosto	40	-2.31	0.07
settembre	35	-4.08	0.07
ottobre	45	-5.85	0.07
novembre	103	-13.23	0.07
dicembre	111.2	-13.80	0.07
media pesata		-8.24	0.07

Come già detto, per l'anno 2022, è stata trovata la massima correlazione $1000 \cdot \delta^{18}\text{O}$ e ET_0 da 57 giorni prima di ogni data di raccolta dell'uva; ciò indica che i mesi di interesse sono luglio, agosto e settembre. Il valore della media pesata delle piogge dei due diversi siti in questi mesi, $\delta^{18}\text{O}_{\text{medio,piogge}}$, è il seguente:

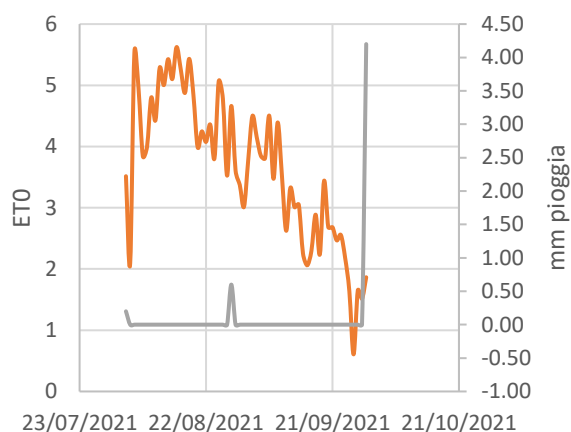
$$1000 \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{medio,piogge}} = \frac{\sum_{i=\text{luglio}}^{\text{settembre}} [(1000 \cdot \delta^{18}\text{O} \cdot \text{mm}_{\text{pioggia}})_{i,\text{Santa Maria della Versa}}] + \sum_{i=\text{luglio}}^{\text{settembre}} [(1000 \cdot \delta^{18}\text{O} \cdot \text{mm}_{\text{pioggia}})_{i,\text{Cigognola}}]}{\sum_{i=\text{luglio}}^{\text{settembre}} [(mm_{\text{pioggia},i,\text{Santa Maria della Versa}}) + (mm_{\text{pioggia},i,\text{Cigognola}})]}$$

(eq. 6.23)

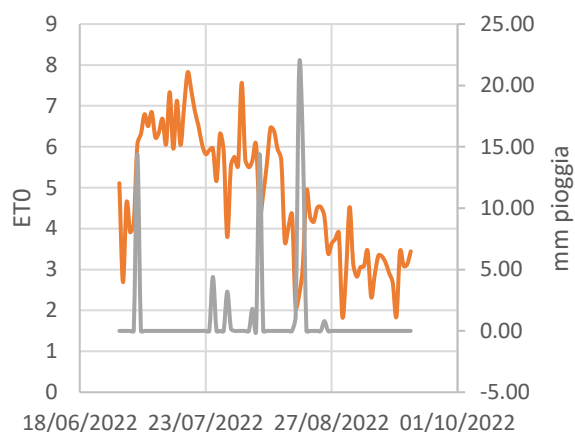
$$1000 \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{medio,piogge } 2022} = (-4.30 \pm 0.06) \text{ (eq. 6.24)}$$

Il valore dell'intercetta ottenuto è pari a -4.14 ± 0.87 . Possiamo, quindi, affermare con un alto grado di probabilità che l'intercetta altro non è che il valore medio delle piogge che sono cadute in prossimità del periodo della vendemmia. A questo punto bisogna capire come mai l'intercetta del 2021 ($-7.53 \pm 1.33\text{‰}$, Tabella 24) è molto più negativa rispetto a quella del 2022. La risposta può essere trovata nei grafici sottostanti, in cui si riporta l'evapotraspirazione potenziale (linea arancione) e la quantità di pioggia caduta (linea grigia) durante i giorni per i quali si è ottenuta la massima correlazione.

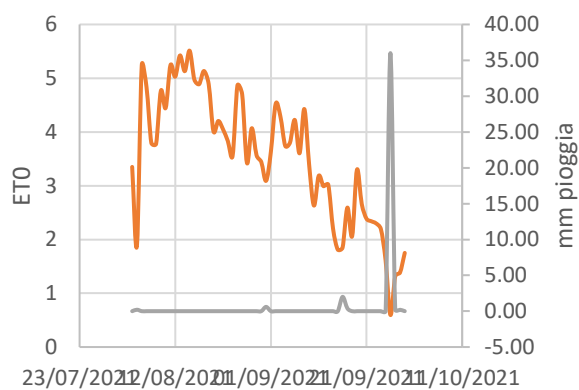
BORGORATTO MORMOLO 2021



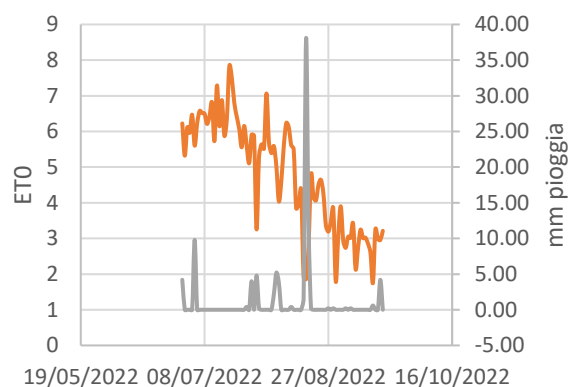
BORGORATTO MORMOLO 2022



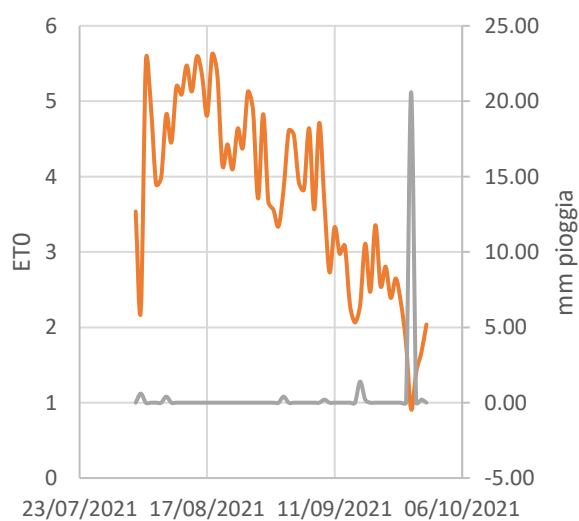
CANEVINO 2021



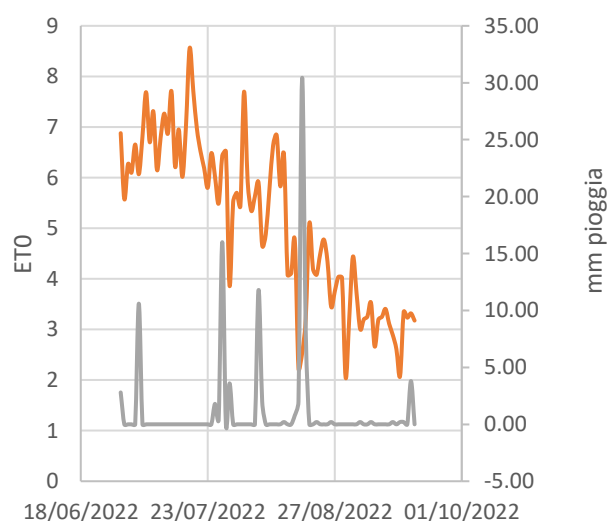
CANEVINO 2022



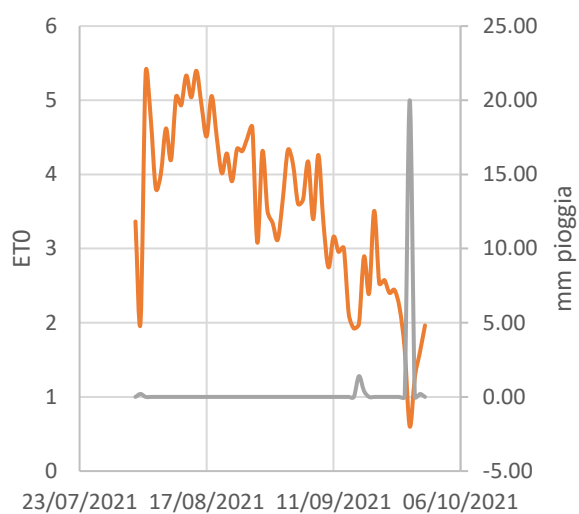
MONTALTO PAVESE 2021



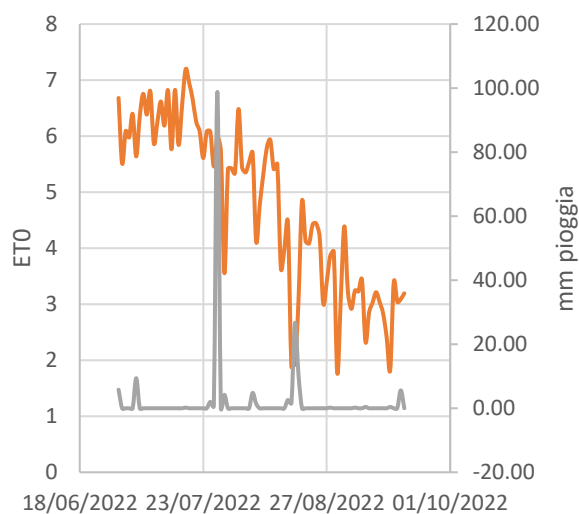
MONTALTO PAVESE 2022



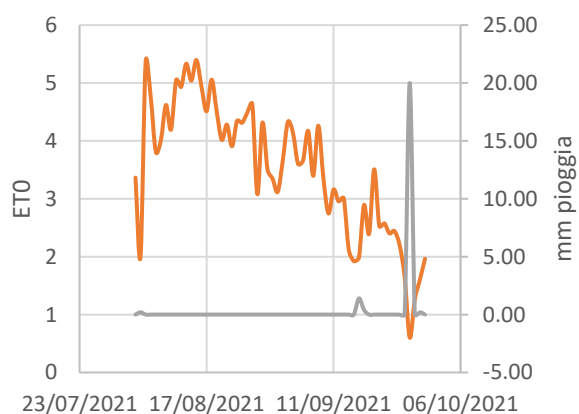
CIGOGNOLA 2021



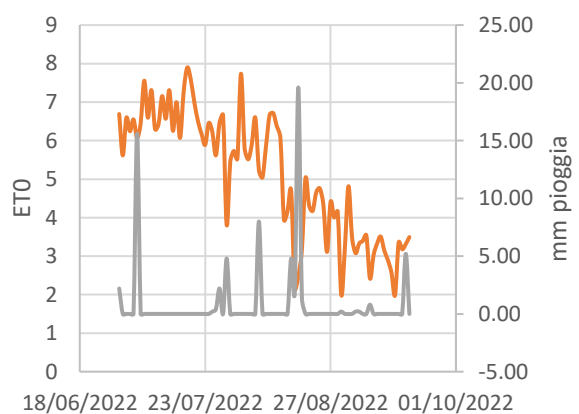
CIGOGNOLA 2022



MONTEBELLO DELLA BATTAGLIA 2021



MONTEBELLO DELLA BATTAGLIA 2022



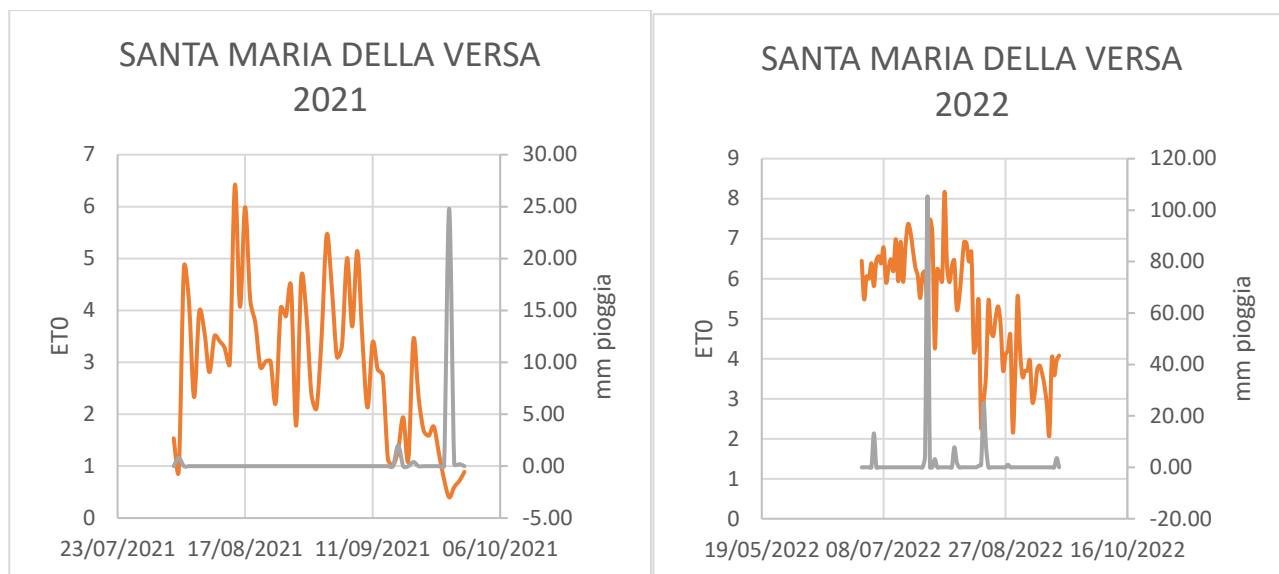


Figura 36. In questi 12 grafici vengono riportati i valori giornalieri di ET_0 (linea arancione) e i mm di pioggia (linea grigia) relativi all'arco temporale in cui si è ottenuto la massima correlazione tra il $1000 \cdot \delta^{18}O$ dell'acqua del mosto e la ET_0 (43 giorni per il 2021 e 57 giorni per il 2022)

Come si può notare dai grafici, nell'anno 2021 durante i 43 giorni precedenti la vendemmia è piovuto molto meno, o per nulla, rispetto all'anno 2022, in cui la pioggia si è fatta sentire soprattutto nei 57 giorni prima della vendemmia. Le quantità di pioggia in mm (medie mensili) per ciascun sito sono riportate in Tabella 32.

Tabella 32. Millimetri mensili di pioggia nei diversi siti per gli anni 2021 e 2022

	mm pioggia Borgoratto 2021	mm pioggia Canevino 2021	mm pioggia Montalto Pavese 2021	mm pioggia Cicognola 2021	mm pioggia Montebello della Battaglia 2021	mm pioggia Santa Maria della Versa 2021
GENNAIO	142.40	126.00	156.00	158.60	125.00	130.60
FEBBRAIO	23.60	20.60	31.80	31.20	35.00	24.80
MARZO	0.80	0.20	5.40	3.60	5.20	0.60
APRILE	67.00	46.20	58.20	66.40	45.60	58.20
MAGGIO	33.40	31.40	38.20	46.40	42.80	39.20
GIUGNO	10.00	22.80	24.80	11.60	16.60	11.60
LUGLIO	25.20	64.00	31.60	26.80	44.20	23.60
AGOSTO	4.20	3.80	10.40	11.20	37.00	3.80
SETTEMBRE	4.20	38.80	23.00	26.60	22.00	27.80
OTTOBRE	65.80	116.20	92.00	88.00	29.80	100.60
NOVEMBRE	101.80	160.80	169.60	180.20	133.20	169.40
DICEMBRE	25.20	35.80	36.80	42.20	38.40	46.20
TOTALE ANNO 2021	503.60	666.60	677.80	692.80	574.80	636.40

	mm pioggia Borgoratto 2022	mm pioggia Canevino 2022	mm pioggia Montalto Pavese 2022	mm pioggia Cicognola 2022	mm pioggia Montebello della Battaglia 2022	mm pioggia Santa Maria della Versa 2022
GENNAIO	9.80	13.40	11.80	21	17.40	20.00
FEBBRAIO	15.60	21.40	16.20	17	17.20	19.00
MARZO	6.80	11.40	13.80	29	11.80	23.00
APRILE	13.00	39.00	19.20	55	10.60	39.00
MAGGIO	31.40	75.20	29.00	31	32.40	89.60
GIUGNO	17.20	19.20	25.60	45	35.20	32.00
LUGLIO	22.20	19.20	32.40	55	23.20	102.00
AGOSTO	55.00	64.00	55.80	40	35.80	15.00
SETTEMBRE	0.00	22.20	24.60	35	20.40	37.00
OTTOBRE	0.00	3.60	4.20	45	4.20	45.00
NOVEMBRE	0.00	89.20	80.00	103	81.00	102.00
DICEMBRE	0.00	102.00	104.60	111.20	83.80	96.20
TOTALE ANNO 2022	171.00	479.80	417.20	587.20	373.00	619.80

La quantità di pioggia caduta nei mesi di giugno, luglio, agosto e settembre del 2022 è molto maggiore rispetto a quella caduta negli stessi mesi del 2021. Ciò significa che, molto probabilmente, nel 2021 l'acqua che la pianta ha assorbito e con cui ha sviluppato gli acini proviene dai mesi precedenti, come ad esempio aprile, maggio e giugno. Per questo motivo, il valore isotopico medio delle acque che hanno interagito con la pianta nell'anno 2021 è più negativo rispetto al 2022 e potrebbe coincidere con l'intercetta dell'eq. 6.22, pari a:

$$1000 \cdot \delta^{18}O_{medio,piogge\ 2021} = (-7.53 \pm 1.33) \text{ (eq. 6.25)}$$

Inoltre, i mesi di aprile, maggio e giugno hanno temperature meno elevate rispetto ai mesi di giugno, luglio e agosto. Questo, potrebbe essere un'ulteriore conferma che il valore più negativo, si riferisce a mesi più freddi.

$\delta^{18}O$ acqua del mosto e evapotraspirazione della coltura (ET_c)

L'evaporazione delle colture (CROP EVAPOTRASPIRATION) sotto condizioni standard viene indicata con ET_c . La definizione "condizione standard" si riferisce a colture che crescono in un vasto spazio caratterizzato da eccellenti condizioni agronomiche e ottime condizioni di contenuto idrico (Allen et al, 2006). ET_c differisce dalla ET_0 poiché tiene conto delle proprietà della chioma, della copertura del terreno e della resistenza aerodinamica del tipo di coltura. Tutte queste condizioni sono sintetizzate nel coefficiente K_c che è tipico di ogni coltura e tiene conto sia della traspirazione delle colture, sia dell'evaporazione del suolo. Si ha:

$$ET_c = K_c \cdot ET_0 \text{ (eq. 6.26)}$$

K_c è il risultato di diversi studi fatti in diverse località con differenti condizioni climatiche. Quindi sono dei valori medi.

Il calcolo di ET procede nel seguente modo:

- 1- identificazione delle modalità di crescita della pianta in questione, definendo la lunghezza temporale di ciascun passaggio (iniziale, medio, finale);
- 2- valutazione di K_c in funzione delle condizioni climatiche durante le diverse fasi di crescita;
- 3- costruzione della curva dei valori di K_c ;
- 4- calcolo dell'evapotraspirazione della coltura, ET_c , attraverso l'eq. 6.26.

Affrontiamo ora ciascun passaggio elencato sopra al fine di calcolare ET_c per ogni singolo sito.

1) Lunghezza degli stadi di crescita

Secondo la FAO (Allen et al, 2006) i diversi periodi di crescita per una vite che cresce alle medie latitudini sono le seguenti:

Tabella 33 Suddivisione dei diversi periodi di crescita del ciclo della vite riferite alle medie latitudini (Italia compresa)

MESE DI PARTENZA	TOTALE GIORNI PRIMA DELLA RACCOLTA DELL'UVA	PERIODO INIZIALE (IN GIORNI)	PERIODO DI CRESCITA (IN GIORNI)	PERIODO DI META' STAGIONE (IN GIORNI)	PERIODO RACCOLTO (IN GIORNI)
APRILE	210	30	60	40	80

Effettivamente, è stato trovato in letteratura che le fasi fenologiche della vite, riferite al clima alle latitudini in cui si trova l'Italia, sono riassunte nella seguente figura (figura 37):

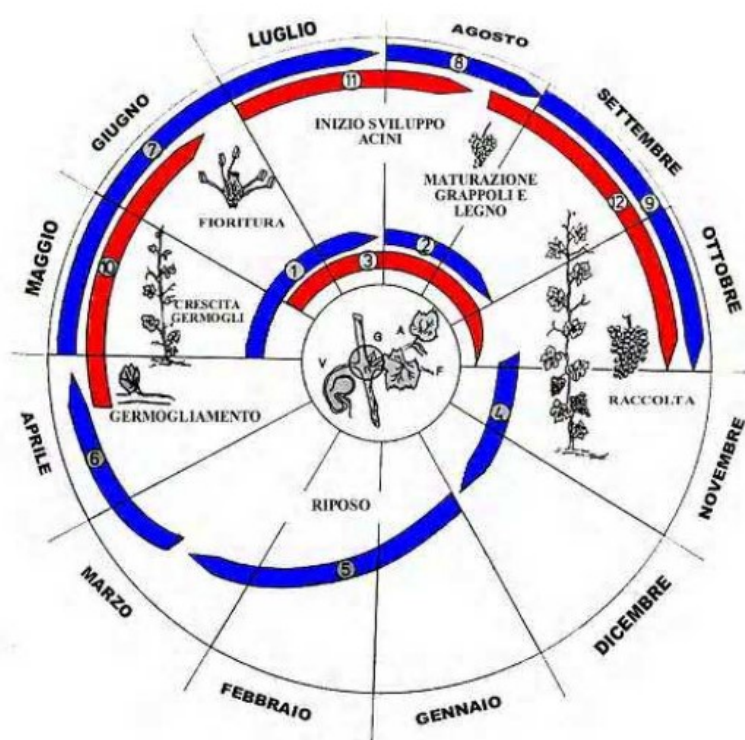


Figura 37 Schema annuale delle fasi fenologiche della vite secondo il clima italiano (fonte: Fregoni,1999)

Unendo i dati disponibili in Tabella 33 e la Figura 37, si può definire in maggior dettaglio il ciclo di crescita della vite. Il primo periodo, definito periodo iniziale della durata di 30 giorni, corrisponde con il mese di aprile, in cui comincia la fase di germogliamento della pianta. Il secondo periodo, invece, definito di crescita, comprende i mesi di maggio e giugno in cui avvengono, rispettivamente, la crescita dei germogli e la fioritura. Successivamente, si ha la fase di metà stagione che corrisponde con il mese di luglio e i primi giorni di agosto in cui si sviluppano gli acini. Infine, si ha l'ultimo periodo di maturazione e la successiva raccolta dell'uva (agosto, settembre e inizio ottobre) quando gli acini raggiungono la piena maturità. I tempi riferiti a ciascun passaggio, in realtà, dipendono dalle condizioni climatiche. In effetti, il clima caldo, può accelerare tutte queste fasi e comportare un certo stravolgimento tra le fasi descritte nella figura 37. Inoltre, sempre nella figura 37 vi sono due percorsi diversi, uno blu e uno rosso, in cui compaiono anche dei numeri. Essi si riferiscono ai due cicli che coinvolgono la vite: quello riproduttivo e quello vegetativo. Tutto ciò sarà spiegato nel capitolo degli isotopi del carbonio.

2) Valori tabulati di K_c

Di seguito, si riportano i valori di K_c tabulati riferiti a ciascun periodo di sviluppo della vite alle medie latitudini.

Tabella 34 Valori di K_c riferiti alla vite a seconda del periodo considerato

K_c iniziale (K_{c,init})	K_c metà stagione (K_{c,mid})	K_c periodo raccolto (K_{c,end})
0.30	0.70	0.45

I valori di K_{c,mid} e K_{c,end} sono stati calcolati tenendo conto delle seguenti condizioni climatiche (Allen et al, 2006):

umidità relativa, $h = 45\%$;

vento (u_2) = 2m/s

Nel caso in cui uno dei due parametri fosse diverso dal valore considerato, allora si può calcolare il valore corretto mediante la seguente equazione:

$$K_{c,end} = K_{c,end}(Tabulato) + [0.04 \cdot (u_2 - 2) - 0.004 \cdot (h_{min} - 45)] \cdot \left(\frac{h_p}{3}\right)^{0.3} \quad (\text{eq. 6.27})$$

dove h_p indica l'altezza della vite (altezza compresa tra 1.5-2 metri). Tutti i vigneti considerati in questa tesi di dottorato sono compresi in questo intervallo di altezza.

La stessa equazione viene usata per il calcolo esatto di K_{c,mid}. Una cosa importante da sottolineare è la seguente: nel momento in cui con l'aggiustamento, attraverso l'eq. 6.27, il valore di K_c risulti inferiore a quello tabulato, allora si usa direttamente il valore di K_{c,tabulato}.

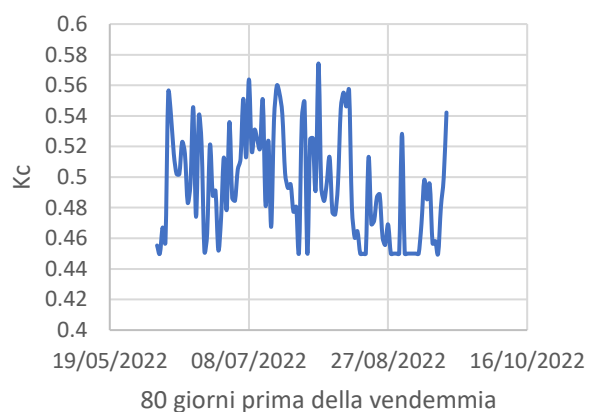
3) Calcolo degli effettivi valori di K_c

In questa tesi di dottorato, si è calcolato il solo valore di K_{c,end}, poiché esso coincide con il periodo in cui gli acini si sviluppano definitivamente prima di essere raccolti per la vendemmia. Sotto, in figura 38, vengono riportati le curve calcolate di K_{c,end} secondo l'eq. 6.27 per ciascun sito di interesse.

BORGORATTO MORMOLO 2021



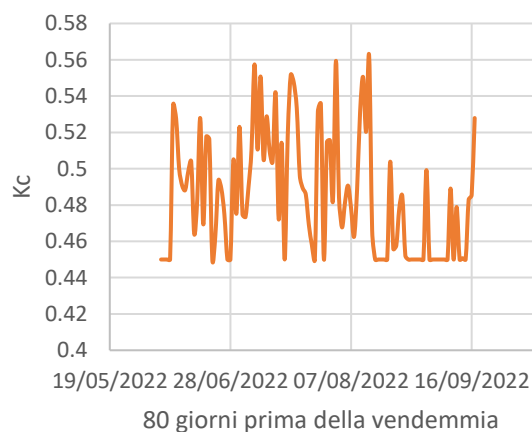
BORGORATTO MORMOLO 2022



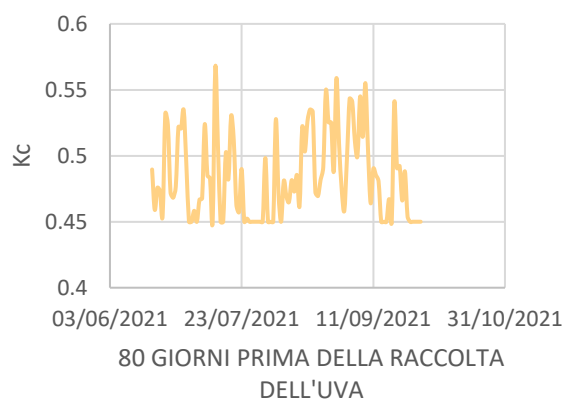
CANEVINO 2021



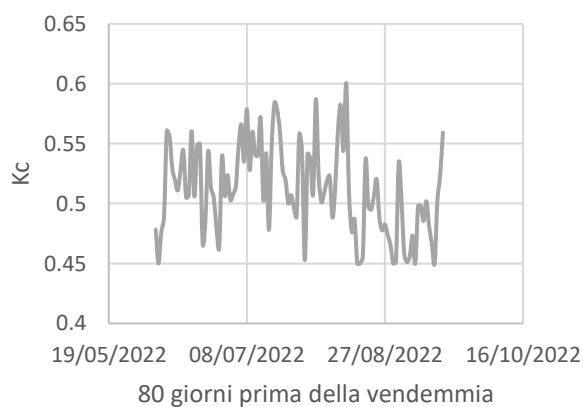
CANEVINO 2022



MONTALTO PAVESE 2021



MONTALTO PAVESE 2022



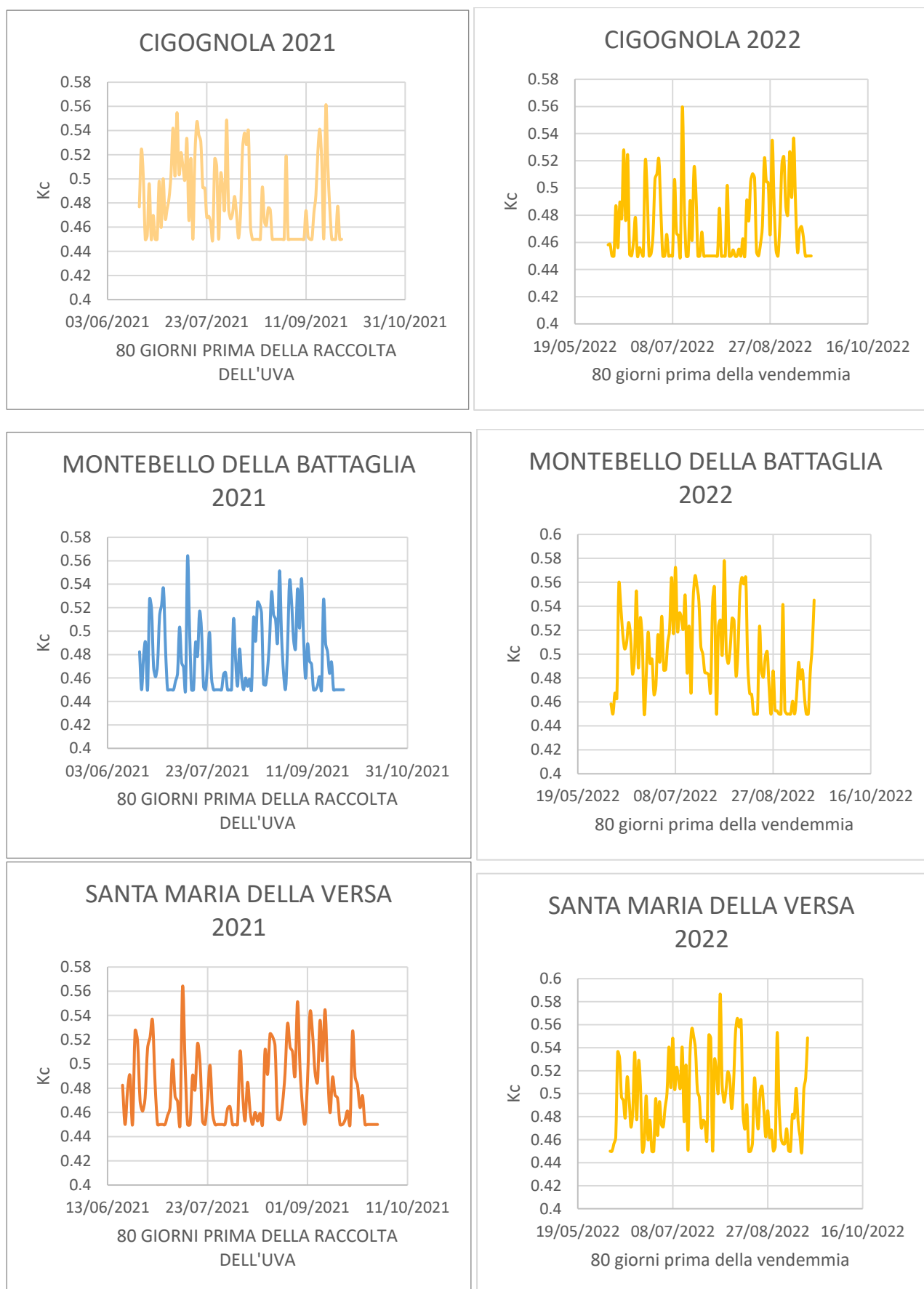
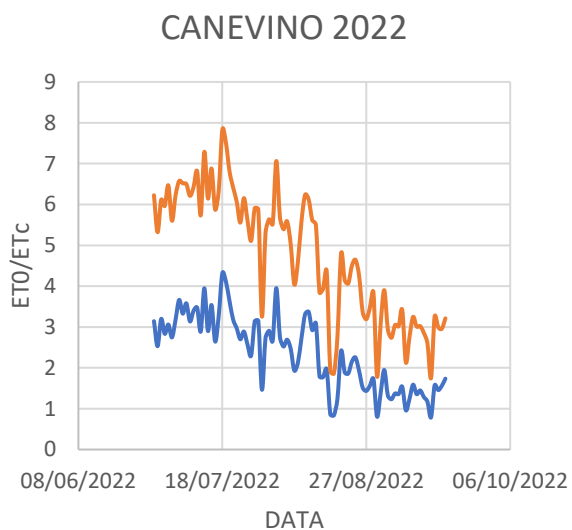
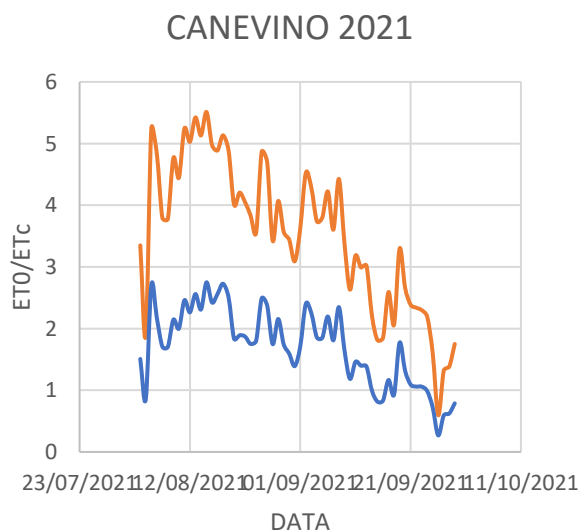
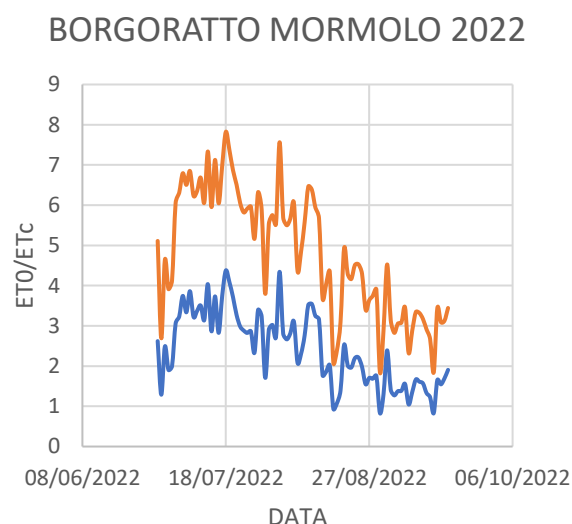
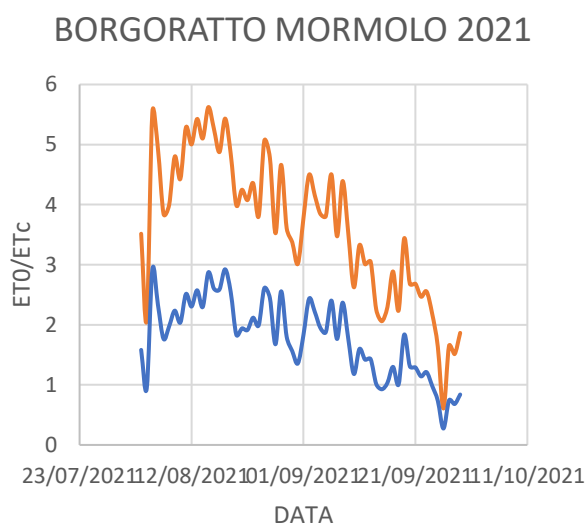


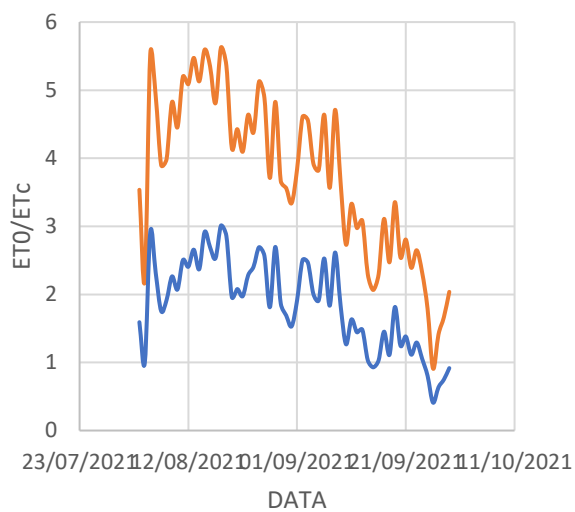
Figura 38. I grafici riportano i valori di $K_{c,end}$ calcolati per ciascun sito di interesse sia per l'anno 2021 sia per l'anno 2022. Il grafico comprende gli 80 giorni totali per ciascuna data di raccolta.

4) Calcolo di ET_c

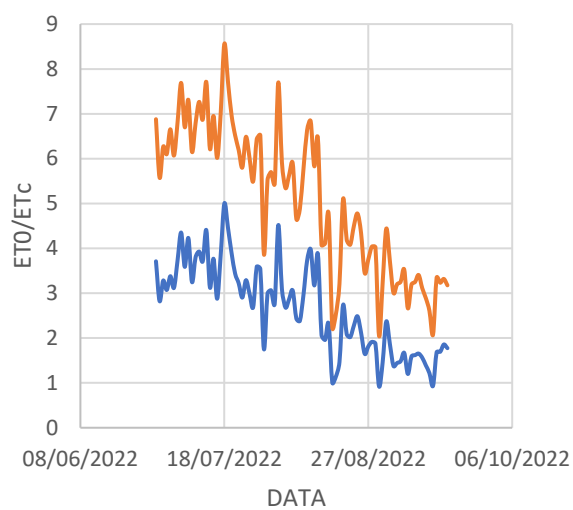
Dopo aver calcolato il $K_{c,end}$ per ciascun sito, è stata calcolata l'evapotraspirazione di coltura di ciascun vigneto. Di seguito vengono riportati i grafici che mettono a confronto ET_0 (linea arancione) con ET_c (linea blu) calcolati sempre 80 giorni prima della raccolta della vendemmia (coincidenti al valore di ET_0 moltiplicato per $K_{c,end}$).



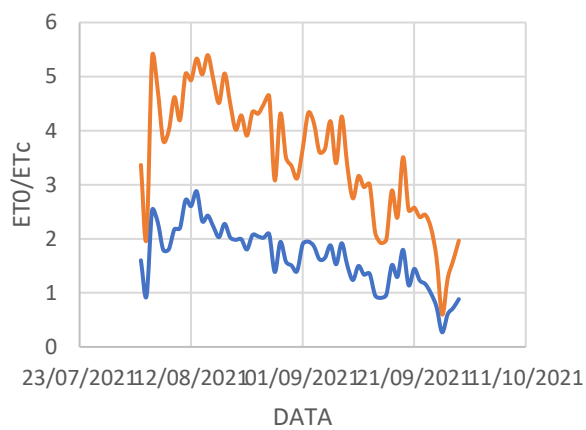
MONTALTO PAVESE 2021



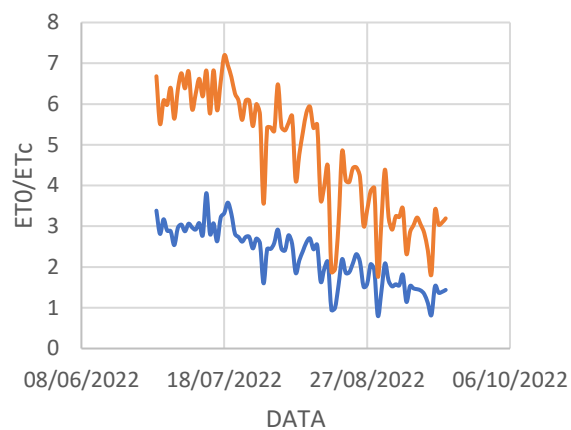
MONTALTO PAVESE 2022



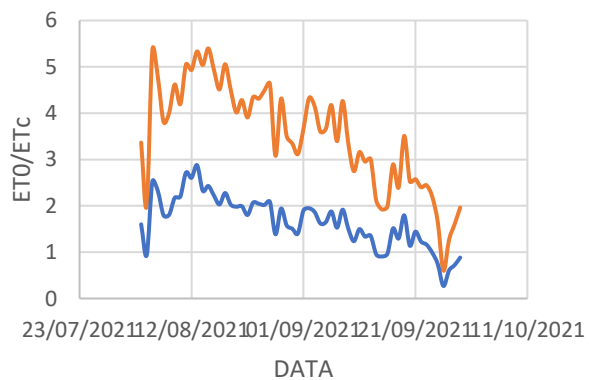
CIGOGNOLA 2021



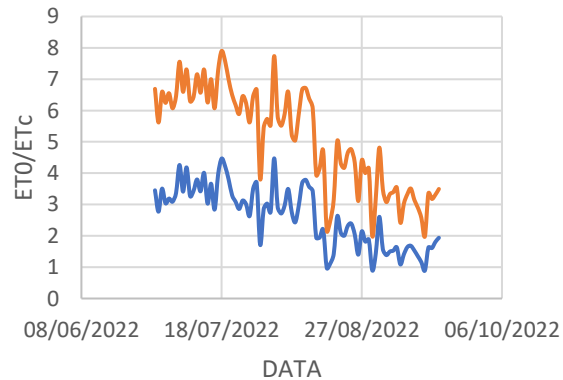
CIGOGNOLA 2022



MONTEBELLO DELLA BATTAGLIA
2021



MONTEBELLO DELLA
BATTAGLIA 2022



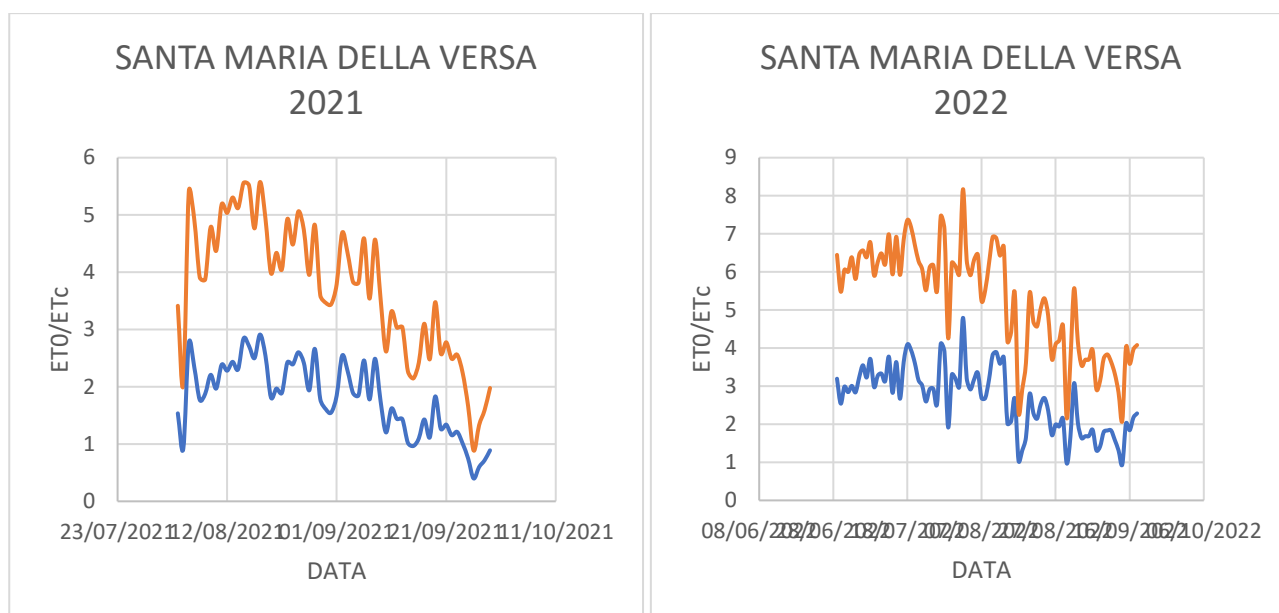


Figura 39. I grafici riportano il confronto tra ET_c (linea blu) e ET_0 (linea arancione) relative agli anni 2021 e 2022. La lunghezza della linea è coincidente con i giorni in cui si ha avuto massima correlazione tra la media di ET_0 (o ET_c) con i valori di $\delta^{18}O\%$

Come si può vedere dai grafici (Figura 39), non c'è una corrispondenza tra ET_c e ET_0 .

Siti dell'Oltrepò Pavese

Anche in questo caso i valori di $\delta^{18}O$ e di ET_c calcolati sono stati messi in relazione al fine di trovare la miglior correlazione, utilizzando lo stesso metodo utilizzato per il calcolo della relazione tra $\delta^{18}O$ e ET_0 .

Per quanto riguarda l'anno 2021, si è ottenuto il seguente risultato:

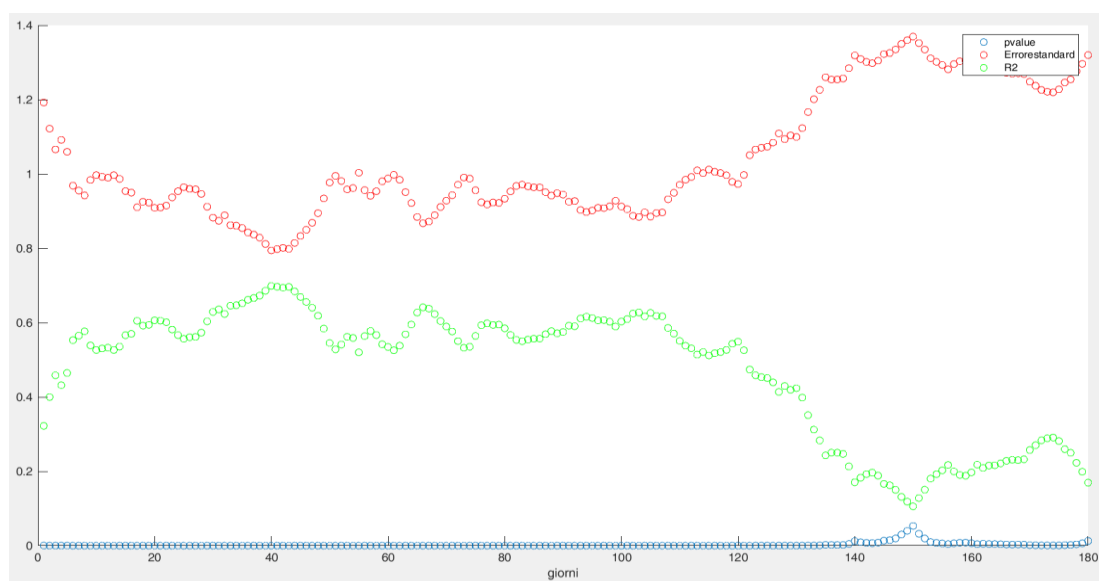


Figura 40. L'immagine riporta il valore di R^2 (in verde), il valore dell'errore standard di regressione $s_{y/x}$ (in rosso) e il valore del p-value relativo all'intercetta e al coefficiente angolare (in blu) per la relazione lineare tra $1000 \cdot \delta^{18}O$ e ET_c dell'anno solare 2021.

Come si può notare dalla figura 40, il massimo valore di R^2 corrispondente al minimo errore standard di regressione ($s_{y/x}$), con una probabilità che permette di rifiutare l'ipotesi nulla, coincide con la media di ET_c da 39 giorni prima della raccolta dell'uva per ciascuna della quattro date. Nella tabella sottostante sono riportate le medie di ET_c calcolate da 39 giorni prima della raccolta dell'uva.

Tabella 35 Valori medi di ET_c calcolati da 39 giorni prima della raccolta dell'uva con riferimento alla vendemmia dell'anno solare 2021.

DATA RACCOLTA UVA	BORGORATTO MORMOLO ET_c (mm/giorno)	CANEVINO ET_c (mm/giorno)	MONTALTO PAVESE ET_c (mm/giorno)	CIGOGNOLA ET_c (mm/giorno)	MONTEBELLO DELLA BATTAGLIA ET_c (mm/giorno)	SANTA MARIA DELLA VERSA ET_c (mm/giorno)
07/09/2021	2.13	2.04	2.21	2.00	2.15	2.10
			2.21		2.15	
			2.21		2.15	
15/09/2021	2.07	1.99	2.16	1.89	2.09	1.95
			2.16		2.09	
			2.16		2.09	
24/09/2021	1.84	1.75	1.94	1.66	1.89	1.78
			1.94		1.89	
			1.94		1.89	
30/09/2021	1.56	1.48	1.65	1.44	1.62	1.56
			1.65		1.62	
			1.65		1.62	

La regressione lineare ottenuta per questo modello è la seguente:

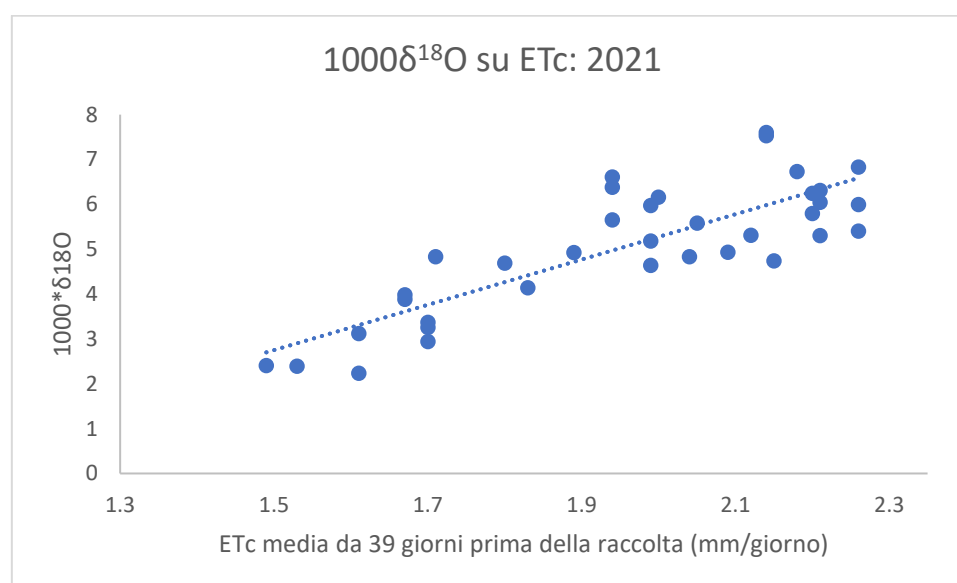


Figura 41. Regressione lineare tra la media di ET_c da 39 giorni prima della vendemmia e $1000\delta^{18}O$ relativo all'anno solare 2021*

Tabella 36 Risultati ottenuti dalla regressione lineare tra ET_c da 39 giorni prima della vendemmia e $1000 \cdot \delta^{18}O$ relativo all'anno solare 2021

	Coefficienti	Errore standard	Valore di significatività (p-value)	Inferiore 95%	Superiore 95%
Intercetta	-4.57	1.13	2.87E-04	-6.87	-2.27
Coefficiente angolare	5.05	0.59	5.16E-10	3.85	6.24
R²	0.68				
Errore standard (Sy/x)	0.82				

La retta di regressione ottenuta è la seguente:

$$1000 \delta^{18}O = 5.05 \left(\frac{\text{giorno}}{\text{mm}} \right) \cdot ET_c - 4.57 \quad (\text{eq. 6.28})$$

La stessa cosa è stata fatta per l'anno 2022: sono stati messi in relazione i valori di $\delta^{18}O$ e i valori di ET_c , ottenendo il massimo valore di R^2 con il minimo errore standard considerando la media dei dati di ET_c a partire da 58 giorni prima della raccolta dell'uva per ciascuna data di raccolta.

Tabella 37 Valori medi di ET_c calcolati da 58 giorni prima della raccolta dell'uva con riferimento alla vendemmia dell'anno solare 2022.

DATA RACCOLTA UVA	BORGORATTO MORMOLO ET_c (mm/giorno)	CANEVINO ET_c (mm/giorno)	MONTALTO PAVESE ET_c (mm/giorno)	CIGOGNOLA ET_c (mm/giorno)	MONTEBELLO DELLA BATTAGLIA ET_c (mm/giorno)	SANTA MARIA DELLA VERSA ET_c (mm/giorno)
26/08/2022	2.80	2.76	3.10	2.57	3.03	3.02
			3.10		3.03	
			3.10		3.03	
05/09/2022	2.59	2.47	2.78	2.34	2.73	2.81
			2.78		2.73	
			2.78		2.73	
12/09/2022	2.36	2.23	2.52	2.15	2.49	2.62
			2.52		2.49	
			2.52		2.49	
19/09/2022	2.10	1.98	2.24	1.93	2.22	2.41
			2.24		2.22	
			2.24		2.22	

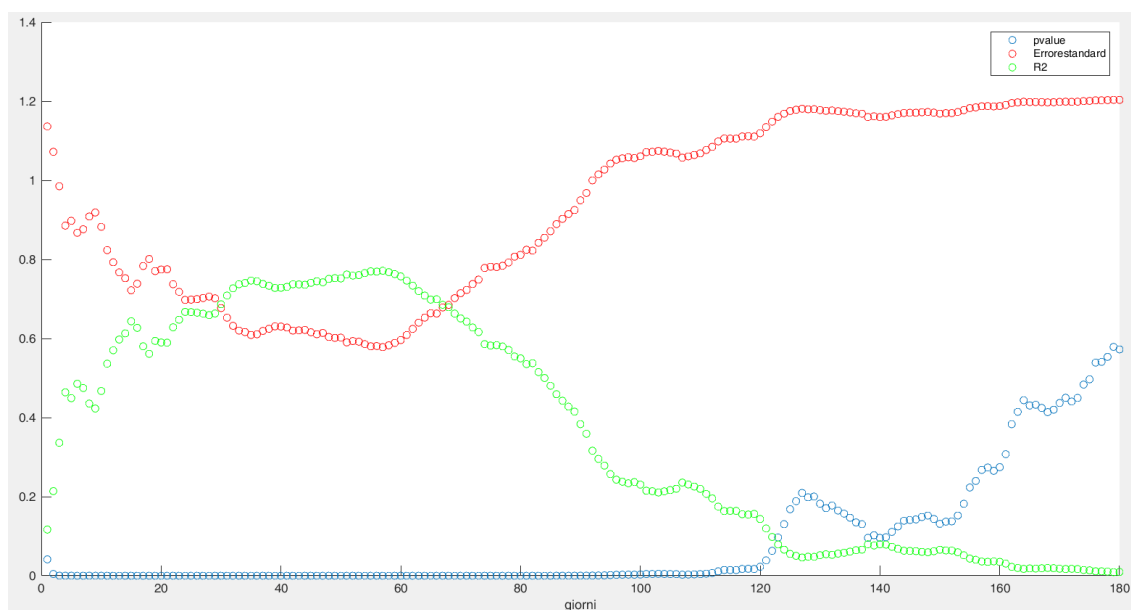


Figura.42 L'immagine mostra il valore di R^2 (in verde), il valore dell'errore standard di regressione $s_{y/x}$ (in rosso) e il valore del p-value relativo all'intercetta e al coefficiente angolare (in blu) per la relazione lineare tra $\delta^{18}O$ e ET_c dell'anno solare 2022.

Il grafico sottostante riporta la regressione lineare (ET_c , $\delta^{18}O$) da 58 giorni prima della vendemmia.

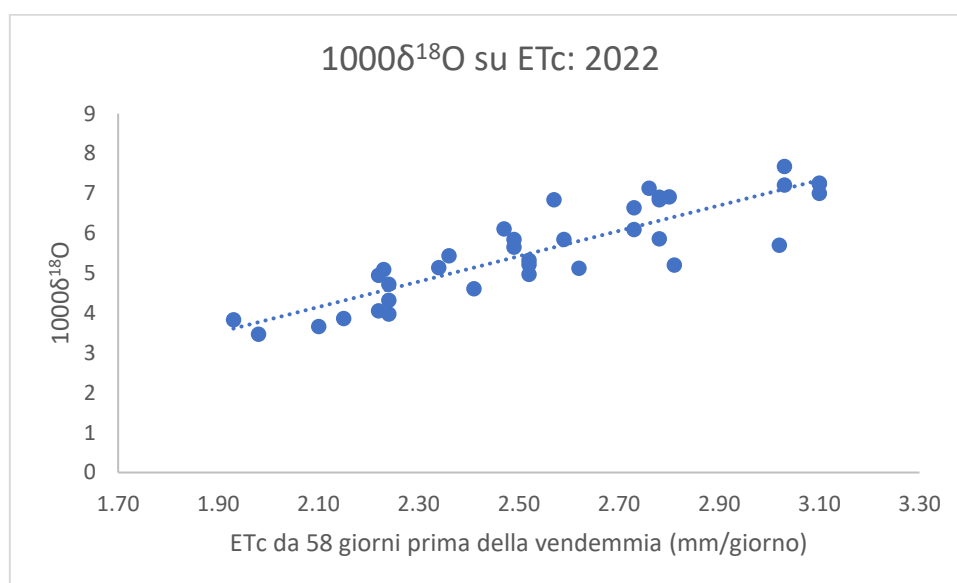


Figura 43 Regressione lineare (ET_c , $\delta^{18}O$) da 58 giorni prima della vendemmia anno 2022

Tabella 38 Riassunto della statistica ottenuta dalla regressione lineare (ET_c , $1000 \cdot \delta^{18}O$) da 58 giorni prima della vendemmia anno 2022

	Coefficienti	Errore standard	Valore di significatività (p-value)	Inferiore 95%	Superiore 95%
Intercetta	-2.53	0.77	2.22E-03	-4.08	-0.98
Coefficiente angolare	3.18	0.30	1.93E-12	2.58	3.79
R^2	0.77				
Errore standard (Sy/x)	0.58				

Per l'anno 2022, la retta di regressione $\delta^{18}O$ su ET_c è la seguente:

$$1000 \delta^{18}O = 3.18 \left(\frac{\text{giorno}}{\text{mm}} \right) \cdot ET_c - 2.53 \quad (\text{eq. 6.29})$$

Si è eseguito il test statistico t di Student per vedere se effettivamente c'è una significativa diversità statistica tra le due rette ottenute dalla relazione (ET_c , $\delta^{18}O$), equazioni 6.28 e 6.29 (Soliani, 2008). Il test deve essere eseguito separatamente per il coefficiente angolare e per l'intercetta. Esso si basa sulla seguente ipotesi nulla, H_0 :

$$H_0 = \text{stesso coefficiente angolare (o stessa intercetta)}$$

$$H_1 = \text{diverso coefficiente angolare (o diversa intercetta)}$$

Il livello di significatività del test è pari a: $\alpha=0.05$.

L'esito del test è stato il seguente: per il coefficiente angolare si ottiene una probabilità di accettare l'ipotesi nulla pari a $p < 0.001$; per questo motivo, si respinge l'ipotesi nulla e si afferma che le due rette hanno un diverso coefficiente angolare.

Per quanto riguarda l'intercetta, invece, il test ha fornito un valore di probabilità pari a $p=0.22$. Questo indica che si ha il 22% delle probabilità che i due valori di intercetta siano statisticamente uguali tra di loro.

Proviamo ad analizzare il significato fisico dei due coefficienti angolari e delle due intercette delle eq. 6.28 e 6.29.

Nel caso in cui è $ET_c = 0$, il valore di $\delta^{18}O$ sarebbe quello delle due intercette. Quindi, l'eq. 6.28 e 6.29 diverrebbero rispettivamente:

$$1000 \delta^{18}O = -4.57 \quad (\text{eq. 6.30})$$

$$1000 \delta^{18}O = -2.53 \quad (\text{eq. 6.31})$$

È stato dimostrato che queste due intercette sono statisticamente uguali tra loro. Ciò significa che se poniamo ET_c uguale a zero per entrambe le rette ottenute, il punto iniziale è lo stesso a livello statistico. Quindi, è possibile affermare che la discriminazione isotopica da parte della vite parte, grosso modo, dallo stesso valore per entrambi gli anni.

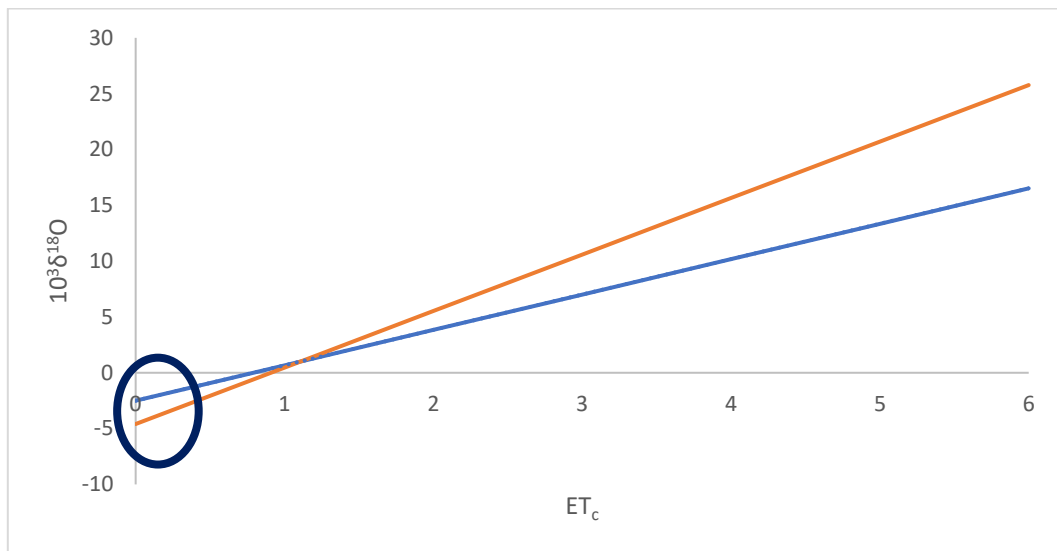


Figura 44. Confronto tra rette annuali ottenute mediante regressione lineare correlando (ET_c , $1000 \cdot \delta^{18}O$). Il cerchio nero indica che, a livello statistico, le due rette avendo la stessa intercetta, partono dallo stesso punto ponendo ET_c è uguale a zero. Inoltre, le linee nere sono gli errori standard.

Ciò che fa variare l'inclinazione delle rette è l'interazione clima-pianta, calcolato sottoforma di ET_c . Se guardiamo i grafici relativi al valore giornaliero della evapotraspirazione potenziale per ciascun sito (appendice A), sia per l'anno 2021 sia per l'anno 2022, si nota che essa tende a zero quando la temperatura è bassa, quando l'irraggiamento solare è minimo, ma soprattutto quando l'umidità relativa, h , è prossima al 100%; ovvero, nei mesi invernali.

Nella seguente tabella vengono riportati i valori medi mensili di umidità relativa (RH) del mese di dicembre relativi ai due anni:

Tabella 39 Valori medi mensili dell'umidità relativa dei siti di Oltrepò Pavese relativi sia all'anno 2021 sia all'anno 2022.

	$h_{media} \%$ BORGORATTO MORMOLO	$h_{media} \%$ CANEVINO	$h_{media} \%$ MONTALTO PAVESE	$h_{media} \%$ CIGOGNOLA	$h_{media} \%$ MONTEBELLO DELLA BATTAGLIA	$h_{media} \%$ SANTA MARIA DELLA VERSA
DICEMBRE 2021	85.65	81.43	82.14	94.32	87.45	89.02
DICEMBRE 2022	98.01	99.42	93.49	98.99	95.66	95.01

Effettivamente, come si può notare dalla tabella 39, i valori medi mensili dell'umidità relativa sono prossimi al valore massimo, specialmente nell'anno 2022. Per questo motivo, si riporta un'ulteriore tabella per vedere come varia l'evapotraspirazione potenziale, ET_0 , nel mese di dicembre nei due diversi anni:

Tabella 40 Medie mensili di ET_0 riferite al mese di dicembre sia per l'anno 2021 sia per l'anno 2022.

	ET_0 BORGORATTO MORMOLO (mm/mese)	ET_0 CANEVINO (mm/mese)	ET_0 MONTALTO PAVESE (mm/mese)	ET_0 CIGOGNOLA (mm/mese)	ET_0 MONTEBELLO DELLA BATTAGLIA (mm/mese)	ET_0 SANTA MARIA DELLA VERSA (mm/mese)
DICEMBRE 2021	0.50	0.49	0.48	0.31	0.40	0.50
DICEMBRE 2022	0.29	0.26	0.35	0.28	0.32	0.37

Come si può evincere, il mese di dicembre 2021 presenta un maggiore valore di ET_0 rispetto al 2022. Ciò è in linea con il valore medio di umidità relativa ($h\%$), più basso per l'anno 2021 e più alto per il 2022.

Possiamo assumere che valga la seguente relazione:

$$\lim_{h \rightarrow 100} ET_0 = 0 \text{ (eq. 6.32)}$$

che può anche essere scritta nella forma

$$\lim_{h \rightarrow 100} ET_c = K_c \cdot ET_0 = 0 \text{ (eq. 6.33)}$$

Quanto sostenuto può essere anche dimostrato facendo una regressione lineare con variabile indipendente l'umidità relativa media e come variabile dipendente il valore di ET_0 , riferiti al mese di dicembre sia per l'anno 2021 sia per l'anno 2022 (Tabella 39 e 40). In effetti, si ottiene il seguente andamento:

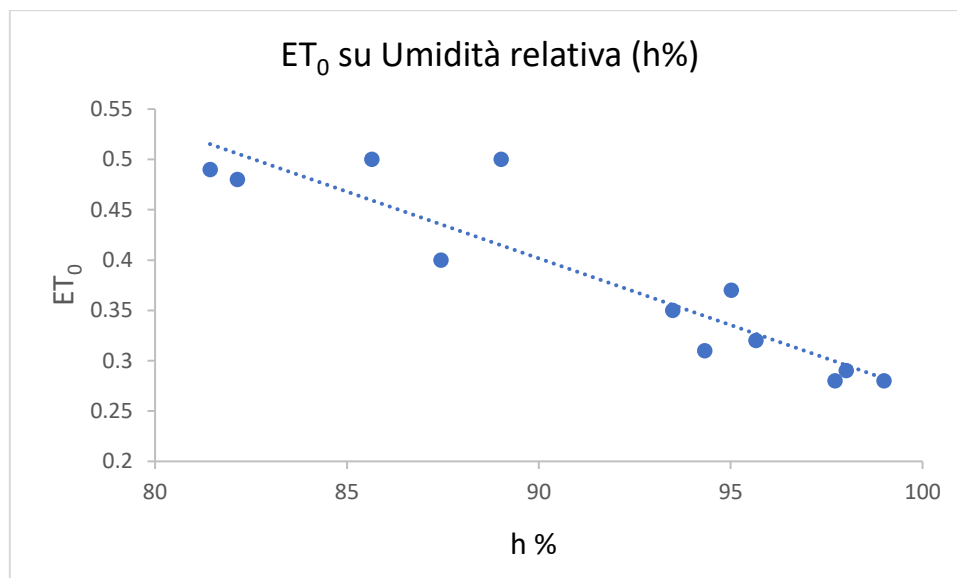


Figura 45. Regressione lineare tra umidità relativa di dicembre 2021 e 2022 (tabella 39) con le relative ET_0 (tabella 40)

Man mano che aumenta l'umidità relativa, l'evapotraspirazione potenziale tende a zero. Sottolineo che non sarà mai zero completamente, perché all'interno del calcolo di ET_0 dobbiamo tener conto anche di altri fattori, come la radiazione solare, il vento e la temperatura. Infatti, la regressione lineare ha dato il seguente risultato:

Tabella 41 Riepilogo regressione lineare umidità relativa dicembre 2021-2022 e ET_0 2021-2022

	Coefficienti	Errore standard	Valore di significatività (p-value)	Inferiore 95%	Superiore 95%
Intercetta	1.6191	0.1753	3.27E-06	1.2285	2.0096
Coefficiente angolare	-0.0135	0.0019	3.34E-05	-0.0178	-0.0093
R²	0.83				
Errore standard (Sy/x)	0.0393				

L'equazione ottenuta è:

$$ET_0 = -0.0135 \cdot h\% + 1.6191 \quad (\text{eq. 6.34})$$

Quindi, se poniamo l'umidità relativa pari al 100%, si otterrebbe un piccolo valore di ET_0 , sempre prossimo allo zero ($\approx 0.27 \text{ mm/giorno}$).

Per cui, si può affermare che il valore delle intercette delle equazioni 6.30 e 6.31, potrebbero indicare il valore di $\delta^{18}\text{O}$ della pianta ($\delta^{18}\text{O}_{\text{pianta}}$) quando essa è in uno stato stazionario ("stato dormiente"). In questo caso, si può quindi definire un coefficiente di frazionamento $\alpha_{ss,\text{pianta-atmosfera}}$, definito dalla seguente relazione:

$$\alpha_{ss,pianta-atmosfera} = \frac{\delta^{18}O_{pianta}+1}{\delta^{18}O_{atmosfera}+1} \text{ (eq. 6.35)}$$

Per calcolare tale valore, servirebbe conoscere il valore medio $\delta^{18}O$ del vapore atmosferico ($\delta^{18}O_{atmosfera}$) per il periodo di interesse. Come si può ottenere questo valore? Le condizioni in cui consideriamo il sistema pianta-atmosfera per il calcolo di $\alpha_{ss,pianta-atmosfera}$ sono condizioni in cui l'umidità relativa, h , è al suo valore massimo. Per questo motivo, possiamo ipotizzare che l'acqua delle piogge che la vite ha assorbito fosse in equilibrio con il vapore atmosferico. Attraverso la regressione lineare (ET_0 , $\delta^{18}O$) (eq. 6.22 e 6.23), si è dimostrato che il valore dell'intercetta è una stima del valore $\delta^{18}O_{medio,piogge}$ che la pianta ha assorbito e con cui sviluppato gli acini. Per cui, conoscendo tale valore, è possibile calcolare il valore $\delta^{18}O_{atmosfera}$ mediante il coefficiente di frazionamento, definito dalla seguente relazione:

$$\alpha_{eq,liquido-vapore} = \frac{\delta^{18}O_{medio,pioggia}+1}{\delta^{18}O_{atmosfera}+1} \text{ (eq. 6.36)}$$

da cui:

$$\delta^{18}O_{atmosfera} = \frac{\delta^{18}O_{medio,pioggia}+1}{\alpha_{eq,liquido-vapore}} - 1 \text{ (eq. 6.37)}$$

I valori dei coefficienti di frazionamento sono tabulati e reperibili al seguente sito internet dell'università Laval, Québec, Canada: <https://alphadelta.ggl.ulaval.ca/>. La curva di riferimento con cui sono stati ottenuti i valori è quella seguente di Bottinga & Craig (1967). I valori di $\alpha_{eq,vapore-liquido}$ sono stati ottenuti considerando le temperature medie globali dei sei siti sulla base della massima correlazione (ET_0 , $\delta^{18}O$) con cui si sono stimati i valori isotopici delle piogge assorbite dalla pianta; vale a dire 43 giorni prima della vendemmia per l'anno 2021 e 57 giorni prima della vendemmia per l'anno 2022.

Per cui, si ottiene:

$$\alpha_{eq,vapore-liquido,2021}(T = 21.77^\circ C) = 1.009444$$

$$\alpha_{eq,vapore-liquido,2022}(T = 24.72^\circ C) = 1.009242$$

Mediante l'equazione 37 si ottiene:

$$\delta^{18}O_{atmosfera,2021} = \frac{-0.00753+1}{1.009444} - 1 = -0.001681 \text{ (eq. 6.38)}$$

$$\delta^{18}O_{atmosfera,2022} = \frac{-0.00414+1}{1.009242} - 1 = -0.001326 \text{ (eq. 6.39)}$$

Valori che, moltiplicati per mille, danno il seguente risultato (gli errori associati sono stati calcolati a partire dagli errori delle intercette, eq. 6.22 e 6.23, e poi propagati attraverso la formula di propagazione dell'errore):

$$\delta^{18}O_{atmosfera,2021} = -16.81 \pm 1.33\text{‰}$$

$$\delta^{18}O_{atmosfera,2022} = -13.26 \pm 0.87\text{‰}$$

Ora che abbiamo ottenuto i due valori mancanti, possiamo procedere al calcolo dei due coefficienti di frazionamento in stato stazionario per entrambi gli anni:

$$\alpha_{ss,pianta-atmosfera,2021} = \frac{-0.00457+1}{-0.01681+1} = 1.01245 \pm 0.00356 \text{ (eq. 6.40)}$$

$$\alpha_{ss,pianta-atmosfera,2022} = \frac{-0.00253+1}{-0.01326+1} = 1.01087 \pm 0.00157 \text{ (eq. 6.41)}$$

L'errore associato a ciascun coefficiente di frazionamento è stato calcolato mediante propagazione dell'errore, conoscendo gli errori associati a ciascuna regressione (Tabella 38, 36). Come si può vedere dalle equazioni 6.40 e 6.41, i due coefficienti sono statisticamente uguali tra loro, tenendo conto dell'incertezza associata calcolata con una probabilità del 95%.

Riprendiamo i valori dei coefficienti angolari. Il loro valore è ottenuto dalla relazione (ET_c , $\delta^{18}O$) ed è maggiore per l'anno 2021 rispetto al 2022, indicando così una maggiore inclinazione della retta. Da cosa potrebbe dipendere questa discrepanza significativamente diversa a livello statistico? Diamo uno sguardo alla media totale dei valori ET_c usati per la regressione lineare per i diversi anni (Tabella 35 e Tabella 37):

Tabella 42 Medie totali di ET_c usate per la regressione lineare per il 2021 e per il 2022

ANNO	MEDIA TOTALE DI ET_c USATE PER REGRESSIONE
2021	1.91 mm/giorno
2022	2.56 mm/giorno

La Tabella 42 evidenzia come l'evaporazione media del 2022, considerata per il calcolo della miglior relazione lineare (ET_c , $1000 \cdot \delta^{18}O$), sia molto maggiore rispetto a quella considerata per l'anno 2021. In effetti, i parametri climatici variano di molto. Qui di seguito vengono riportati i valori medi dell'umidità relativa, della radiazione e della temperatura per i 39 giorni precedenti la vendemmia per il 2021 e 57 giorni precedenti la vendemmia per l'anno 2022;

inoltre, per ciascun parametro dell'anno 2021 è stata calcolata la differenza con il corrispondente valore per l'anno 2022.

Tabella 43. Differenza tra umidità relativa (h%) calcolata 39 giorni prima della raccolta 2021 e 57 giorni prima della raccolta 2022.

	h media %											
	Borgoratto		Canevino		Cascina Corrajjoso		Cigognola		Montebello della Battaglia		Santa Maria della Versa	
	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022
1 DATA	63.09	61.26	59.21	57.59	56.99	51.20	69.93	68.19	60.09	54.03	68.07	65.20
2 DATA	60.31	64.78	53.78	61.82	52.68	54.81	68.16	70.96	56.37	57.54	66.76	66.03
3 DATA	62.28	67.83	58.38	65.95	55.89	58.51	69.16	72.25	58.93	61.42	67.79	67.02
4 DATA	65.45	68.30	62.84	65.90	56.11	58.64	71.42	72.28	62.09	62.02	69.69	66.77
	Differenza (h%2021-h%2022)		Differenza (h%2021-h%2022)		Differenza (h%2021-h%2022)		Differenza (h%2021-h%2022)		Differenza (h%2021-h%2022)		Differenza (h%2021-h%2022)	
	Borgoratto		Canevino		Cascina Corrajjoso		Cigognola		Montebello della Battaglia		Santa Maria della Versa	
1 DATA	1.83		1.62		5.79		1.74		6.06		2.87	
2 DATA	-4.47		-8.04		-2.13		-2.8		-1.17		0.73	
3 DATA	-5.55		-7.57		-2.62		-3.09		-2.49		0.77	
4 DATA	-2.85		-3.06		-2.53		-0.86		0.07		2.92	

Tabella 44. Differenza tra radiazione solare calcolata 39 giorni prima della raccolta 2021 e 57 giorni prima della raccolta 2022.

	Radiazione solare mV											
	Borgoratto		Canevino		Cascina Corrajjoso		Cigognola		Montebello della Battaglia		Santa Maria della Versa	
	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022
1 DATA	116123	118627	116281	119083	117585	116412	113391	128242	106250	106661	117079	118693
2 DATA	113187	114670	113925	116105	115304	114830	110987	124887	102883	104562	114233	116915
3 DATA	108255	112109	108924	113769	109295	112983	106086	123433	97547	103164	109317	115312
4 DATA	101560	108415	101369	111349	101248	110443	97685	121314	91260	101368	102632	112972
	Differenza (Rad2021-Rad2022)		Differenza (Rad2021-Rad2022)		Differenza (Rad2021-Rad2022)		Differenza (Rad2021-Rad2022)		Differenza (Rad2021-Rad2022)		Differenza (Rad2021-Rad2022)	
	Borgoratto		Canevino		Cascina Corrajjoso		Cigognola		Montebello della Battaglia		Santa Maria della Versa	
1 DATA	-2504		-2802		1173		-14851		-411		-1614	
2 DATA	-1483		-2180		474		-13900		-1679		-2682	
3 DATA	-3854		-4845		-3688		-17347		-5617		-5995	
4 DATA	-6855		-9980		-9195		-23629		-10108		-10340	

Tabella 45. Differenza tra temperatura media calcolata 39 giorni prima della raccolta 2021 e 57 giorni prima della raccolta 2022.

	Borgoratto		Canevino		Cascina Corrajjoso		Cigognola		Montebello della Battaglia		Santa Maria della Versa	
	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022
	Tmedia (°C)	Tmedia (°C)	Tmedia (°C)	Tmedia (°C)	Tmedia (°C)	Tmedia (°C)	Tmedia (°C)	Tmedia (°C)	Tmedia (°C)	Tmedia (°C)	Tmedia (°C)	Tmedia (°C)
1 DATA	23.03	25.97	22.84	25.57	23.17	26.01	22.49	25.14	23.30	26.38	22.05	25.53
2 DATA	22.89	25.51	22.80	25.07	23.03	25.54	22.09	24.70	23.10	25.92	21.60	25.32
3 DATA	22.14	25.02	22.00	24.64	22.27	25.07	21.35	24.25	22.39	25.47	20.78	25.07
4 DATA	20.95	24.09	20.77	23.73	21.09	24.10	20.23	23.31	21.26	24.57	19.62	24.23
	Differenza (T2021-T2022)		Differenza (T2021-T2022)		Differenza (T2021-T2022)		Differenza (T2021-T2022)		Differenza (T2021-T2022)		Differenza (T2021-T2022)	
	Borgoratto		Canevino		Cascina Corrajjoso		Cigognola		Montebello della Battaglia		Santa Maria della Versa	
1 DATA	-2.94		-2.74		-2.84		-2.65		-3.07		-3.49	
2 DATA	-2.62		-2.27		-2.52		-2.61		-2.82		-3.73	
3 DATA	-2.89		-2.64		-2.80		-2.90		-3.09		-4.29	
4 DATA	-3.14		-2.97		-3.01		-3.08		-3.32		-4.61	

Come si può vedere sia la temperatura media, sia la radiazione solare sono più elevate per l'anno 2022; per quanto riguarda, invece, l'umidità relativa non ci sono grosse variazioni se non in pochissimi casi (vedi sito di Canevino). La grande differenza tra i valori di ET_c medi (tabella 42), è dovuta, di conseguenza, alla radiazione solare e alla temperatura media dell'aria.

Ora, se si moltiplica il valore medio di ET_c , riportato nella tabella 42, per il relativo coefficiente angolare dell'eq. 6.28 e 6.29, si ottiene il seguente risultato:

Tabella 46 ET_c medio moltiplicato per il coefficiente angolare dell'equazioni 6.28 e 6.29.

ANNO	ET_c medio moltiplicato per il relativo coefficiente angolare
2021	9.65
2022	8.14

Questi valori rappresentano il valore della differenza tra il $\delta^{18}O$ dell'acqua del mosto e il $\delta^{18}O$ che l'acqua del mosto assumerebbe nel caso in cui la pianta, ($\delta^{18}O_{pianta}$), si trovasse in una condizione di stato stazionario in cui h tende all'unità:

$$\delta^{18}O_{acqua,mosto} - \delta^{18}O_{pianta} = m \cdot ET_c \text{ (eq. 6.42)}$$

e

$$\Delta_{acqua\ mosto-pianta} = m \cdot ET_c \text{ (eq. 6.43)}$$

Il valore $\Delta_{acqua\ mosto-pianta}$, quindi, rappresenta una valutazione di quanto si arricchisce l'acqua del mosto rispetto alle condizioni di α_{ss} . Nell'introduzione è stato definito il coefficiente di arricchimento, ε , a partire dal coefficiente di frazionamento. Esso viene definito dalla seguente equazione:

$$\varepsilon = \alpha - 1 = \frac{\delta_A + 1}{\delta_B + 1} - 1 = \frac{(\delta_A + 1) - (\delta_B + 1)}{(\delta_B + 1)} = \frac{(\delta_A - \delta_B)}{1 + \delta_B} \text{ (eq. 6.44)}$$

In casi in cui il valore di δ_B sia molto piccolo rispetto a 1, tale da rendere il denominatore dell'eq. 6.44 prossimo all'unità, si può riarrangiare la definizione di ε nella seguente maniera:

$$\lim_{\delta_B \rightarrow 0} \varepsilon = \frac{(\delta_A - \delta_B)}{1 + \delta_B} = (\delta_A - \delta_B) = \Delta_{A-B} \text{ (eq. 6.45)}$$

Sapendo che il valore $\delta^{18}O_{pianta}$ è pari al valore dell'intercetta dell'eq. 6.28 per l'anno 2021 e dell'eq. 6.29 per l'anno 2022, proviamo a calcolare il coefficiente di arricchimento secondo

l'eq. 6.44 e 6.45, utilizzando per entrambi gli anni il valore massimo di $\delta^{18}O_{acqua,mosto}$, definendo la seguente formula:

$$\varepsilon = \frac{(\delta^{18}O_{acqua,mosto} - \delta^{18}O_{pianta})}{1 + \delta^{18}O_{pianta}} \quad (\text{eq. 6.46})$$

Per cui:

$$\varepsilon_{2021,massimo} = \frac{(0.00760 - (-0.00457))}{(1 + (-0.00457))} = 12.23 \pm 0.07\text{‰} \quad (\text{eq. 6.47})$$

$$\varepsilon_{2022,massimo} = \frac{(0.00767 - (-0.00253))}{1 + (-0.00253)} = 10.23 \pm 0.06\text{‰} \quad (\text{eq. 6.48})$$

Proviamo, ora, a calcolare i valori di ε secondo l'eq. 6.45:

$$\varepsilon_{2021,massimo} = (0.00760 - (-0.00457)) = 12.17 \pm 0.02\text{‰} \quad (\text{eq. 6.49})$$

$$\varepsilon_{2022,massimo} = (0.00767 - (-0.00253)) = 10.20 \pm 0.02\text{‰} \quad (\text{eq. 6.50})$$

Facciamo la stessa cosa, per i valori minimi di $\delta^{18}O_{acqua,mosto}$ per entrambi gli anni; prima seguiamo l'equazione 6.42:

$$\varepsilon_{2021,minimo} = \frac{(0.00223 - (-0.00457))}{1 + (-0.00457)} = 6.83 \pm 0.07 \text{‰} \quad (\text{eq. 6.51})$$

$$\varepsilon_{2022,minimo} = \frac{(0.00347 - (-0.00253))}{1 + (-0.00253)} = 6.02 \pm 0.06\text{‰} \quad (\text{eq. 6.52})$$

E adesso applichiamo l'eq. 6.45:

$$\varepsilon_{2021,minimo} = (0.00223 - (-0.00457)) = 6.80 \pm 0.02 \text{‰} \quad (\text{eq. 6.53})$$

$$\varepsilon_{2022,minimo} = (0.00347 - (-0.00253)) = 6.00 \pm 0.02\text{‰} \quad (\text{eq. 6.54})$$

Come si può vedere, l'eq. 6.42 approssima molto bene l'eq. 6.45. Per cui, possiamo affermare che i due termini dell'eq. 6.42 altro non sono che il coefficiente di arricchimento, $\varepsilon_{pianta-atmosfera}$. L'errore associato a ciascun fattore di arricchimento è stato calcolato mediante propagazione dell'errore, visto che sono noti gli errori associati ai $\delta^{18}O_{acqua,mosto}$ e ai $\delta^{18}O_{pianta}$.

Questo fattore di arricchimento corrisponde al fattore di frazionamento di non equilibrio per un sistema aperto, descritto sia nell'introduzione sia in questo paragrafo (α_{diff}^X , nell'eq. 6.11). Esso è legato alla temperatura, all'umidità relativa, alla radiazione solare e alla velocità del

vento. Quindi, è un coefficiente di frazionamento “climatico”, che definiamo, $\varepsilon_{diff,pianta-atmosfera}^X$.

Proviamo a fare verificare se i valori minimi e massimi di $\varepsilon_{pianta-atmosfera}^X$ per i due diversi anni, possono essere stimati in maniera accurata moltiplicando ciascun coefficiente angolare delle eq. 6.28 e 6.29 con valori minimi e massimi di ET_c della tabella 35 per l’anno 2021 e della tabella 37 per l’anno 2022; quindi calcolarli dal secondo membro dell’eq. 6.42:

Tabella 47 Valori minimi di $\varepsilon_{diff,pianta-atmosfera}^X$ per gli anni 2021 e 2022 calcolati tramite ET_c e coefficiente angolare.

ANNO VENDEMMIA	COEFFICIENTE ANGOLARE (giorno/mm)	VALORE MINIMO DI ET_c (mm/giorno)	$10^3 \varepsilon_{diff,pianta-atmosfera,minimo}^X$
2021	5.05	1.44	7.27 ± 2.08
2022	3.18	1.93	6.14 ± 2.26

Tabella 48 Valori massimi di $\varepsilon_{diff,pianta-atmosfera}^X$ per gli anni 2021 e 2022 calcolati tramite ET_c e coefficiente angolare.

ANNO VENDEMMIA	COEFFICIENTE ANGOLARE (giorno/mm)	VALORE MASSIMO DI ET_c (mm/giorno)	$10^3 \varepsilon_{diff,pianta-atmosfera,massimo}^X$
2021	5.05	2.21	11.16 ± 2.04
2022	3.18	3.10	9.86 ± 2.04

Gli errori associati ai valori ottenuti nelle tabelle 47 e 48, sono stati calcolati come errori di predizione. Come si può notare, tutti gli intervalli comprendono al loro interno i valori calcolati mediante le equazioni 6.49, 6.50, 6.53 e 6.54. Ciò indica, quindi, che i valori calcolati tramite il prodotto $m \cdot ET_c$ possono stimare il coefficiente di arricchimento “climatico”. Gli errori calcolati nelle tabelle 47 e 48, possono sembrare grandi, ma dobbiamo ricordarci che siamo agli estremi della retta, zona in cui le bande di predizione raggiungono il loro massimo valore, mentre il minimo valore è nel punto medio della retta.

Calcoliamo α_{diff}^X (relativo all’eq. 6.11) minimo e massimo per entrambi gli anni, sfruttando la relazione che lega il coefficiente di arricchimento con quello di frazionamento (eq. 6.56) e i valori riferiti alle equazioni 6.48-6.53.

$$\bar{\varepsilon}_{diff,pianta-atmosfera}^X = (\alpha_{diff,pianta-atmosfera}^X - 1) \text{ (eq. 6.57)}$$

Da cui:

$$\alpha_{diffi,pianta-atmosfera,2021,minimo}^X = 0.00683 + 1 = 1.00683 \pm 0.00007 \text{ (eq.6.58)}$$

$$\alpha_{diffi,pianta-atmosfera,2022,minimo}^X = 0.00602 + 1 = 1.00602 \pm 0.00006 \text{ (eq. 6.59)}$$

$$\alpha_{diffi,pianta-atmosfera,2021,massimo}^X = 0.01223 + 1 = 1.01223 \pm 0.00007 \text{ (eq. 6.60)}$$

$$\alpha_{diffi,pianta-atmosfera,2022,massimo}^X = 0.01023 + 1 = 1.01023 \pm 0.00006 \text{ (eq. 6.61)}$$

Come si può notare, man mano che il valore di ET_c tende a zero, il valore di $\alpha_{diffi,pianta-atmosfera}^X$ diviene via via più piccolo, avvicinandosi all'unità. Questo significa che non ci sarebbe arricchimento, poiché se $\lim_{ET \rightarrow 0} \alpha_{diff}^X \approx 1$, dall'eq. 6.57 si ottiene che $\varepsilon_{diff}^X = 1 - 1 = 0$.

$\delta^{18}O$ nell'acqua del mosto, evapotraspirazione potenziale (ET_0) e colturale per i siti di Illasi e Mezzane

Siti di Illasi e Mezzane 2021

Per studiare più ampiamente l'effetto dell'evapotraspirazione sui valori isotopici dell'ossigeno sono stati presi in considerazione altri vigneti posti in un'altra regione (provincia di Verona), nelle aree di Illasi e Mezzane. Di seguito, vengono riportati i valori di $\delta^{18}O$ relativi all'acqua del mosto dell'uva analizzata durante l'anno 2021 (il valore dell'incertezza è pari a ± 0.12 , calcolato come incertezza di predizione, con probabilità pari al 95%):

Tabella 49 Valori $1000 \cdot \delta^{18}O$ dei mosti relativi ai siti di Illasi e Mezzane per l'anno solare 2021

DATA DI RACCOLTA	$1000 \cdot \delta^{18}O$ (VSMOW)
02/09/2021	3.18
03/09/2021	5.38
10/09/2021	5.29
11/09/2021	4.25
20/09/2021	3.85
30/09/2021	2.37
02/10/2021	2.62
07/10/2021	3.86

Come per i siti dell'Oltrepò Pavese, anche in questo caso si è cercata la migliore correlazione tra i valori di $\delta^{18}O$ e la evapotraspirazione potenziale (calcolata sempre con l'eq. 6.20). Prima di eseguire tale ricerca, si è verificato se i dati appartengono a una distribuzione normale (test di Shapiro-Wilk). Il risultato ha fornito una probabilità pari al 53% che i dati abbiano una distribuzione normale. Si è ottenuto il seguente risultato:

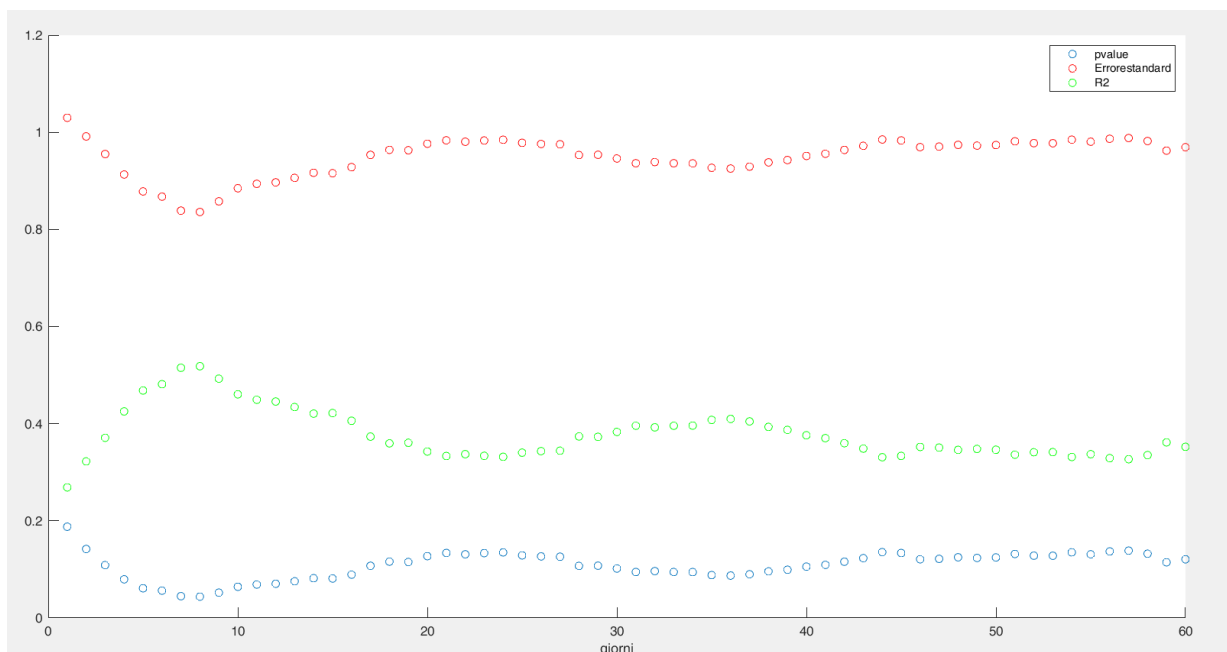


Figura 46 L'immagine mostra il valore di R^2 (in verde), il valore dell'errore standard di regressione $s_{y/x}$ (in rosso) e il valore del p -value relativo all'intercetta e al coefficiente angolare (in blu) per la relazione lineare tra $\delta^{18}O$ e ET_0 dell'anno solare 2021 per i vigneti situati in Illasi e Mezzane.

La miglior correlazione trovata è collocata da 8 giorni prima della raccolta dell'uva. I valori medi di ET_0 calcolati per ciascuna data da 8 giorni prima della vendemmia, sono riportati nella tabella sottostante:

Tabella 50 Valori medi di ET_0 calcolati da 8 giorni prima rispetto a ciascun data di raccolta per Illasi e Mezzane (anno 2021)

DATA DI RACCOLTA	ET_0 (mm/giorno)
02/09/2021	3.45
03/09/2021	3.49
10/09/2021	3.72
11/09/2021	3.70
20/09/2021	2.53
30/09/2021	1.86
02/10/2021	1.91
07/10/2021	1.93

La relazione ha dato il seguente risultato:

Tabella 51 Risultato della regressione lineare ottenuta dalla coppia (ET_0 , $\delta^{18}O$) per i siti di Illasi e Mezzane (anno 2021).

	Coefficienti	Errore standard	Valore di significatività (p-value)	Inferiore 95%	Superiore 95%
Intercetta	1.18	1.09	0.321703378	-1.49	3.85
Coefficiente angolare	0.95	0.37	0.04402602	0.03	1.86
R^2	0.52				
Errore standard (Sy/x)	0.84				

Come si nota dalla tabella 51, l'intercetta ha una probabilità del 32% circa di essere uguale a zero. In questo caso, essendo la numerosità dei dati utilizzata per la regressione lineare molto bassa (pari a 8), non viene rieseguita la regressione imponendo il passaggio dall'origine.

Il risultato ottenuto è riportato nel seguente grafico (figura 47):

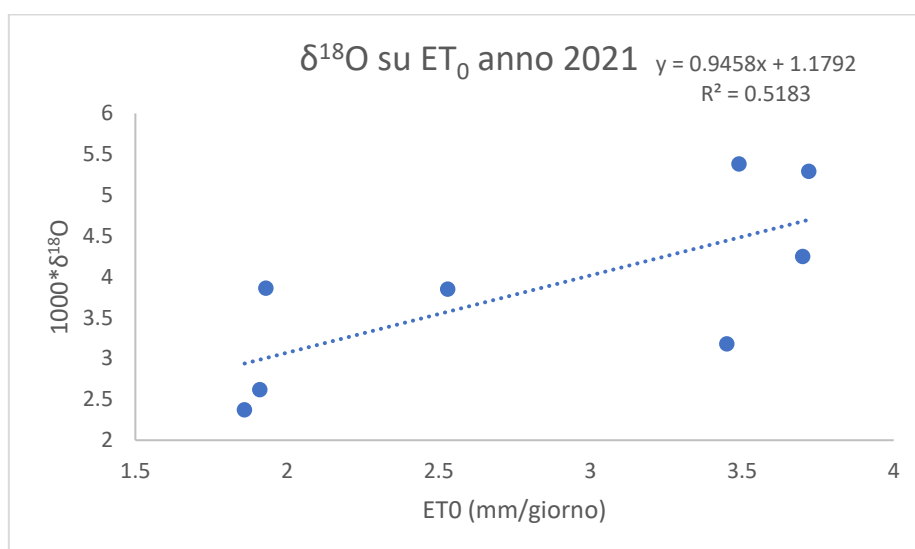


Figura 47 Rappresentazione regressione lineare tra (ET_0 , $\delta^{18}O$) per l'anno 2021 dei siti di Mezzane e Illasi

L'equazione associata, quindi è la seguente:

$$1000 \cdot \delta^{18}O = 0.95 \left(\frac{\text{giorno}}{\text{mm}} \right) \cdot ET_0 + 1.18 \quad (\text{eq. 6.61})$$

Come per i siti di Oltrepò Pavese, anche per i siti di Illasi-Mezzano sono stati calcolati dapprima i valori giornalieri di K_c (eq. 6.27) e, successivamente, i valori della evapotraspirazione riferita alla vite, ET_c (eq. 6.26). Le figure 48 e 49 mostrano, rispettivamente, i valori assunti da K_c , calcolati 80 giorni prima della vendemmia e i valori giornalieri di ET_c (linea blu) messi a confronto con quelli di ET_0 .



Figura 48 Calcolo del K_c , fin 80 giorni prima della vendemmia per i siti di Illasi e Mezzane (anno 2021)

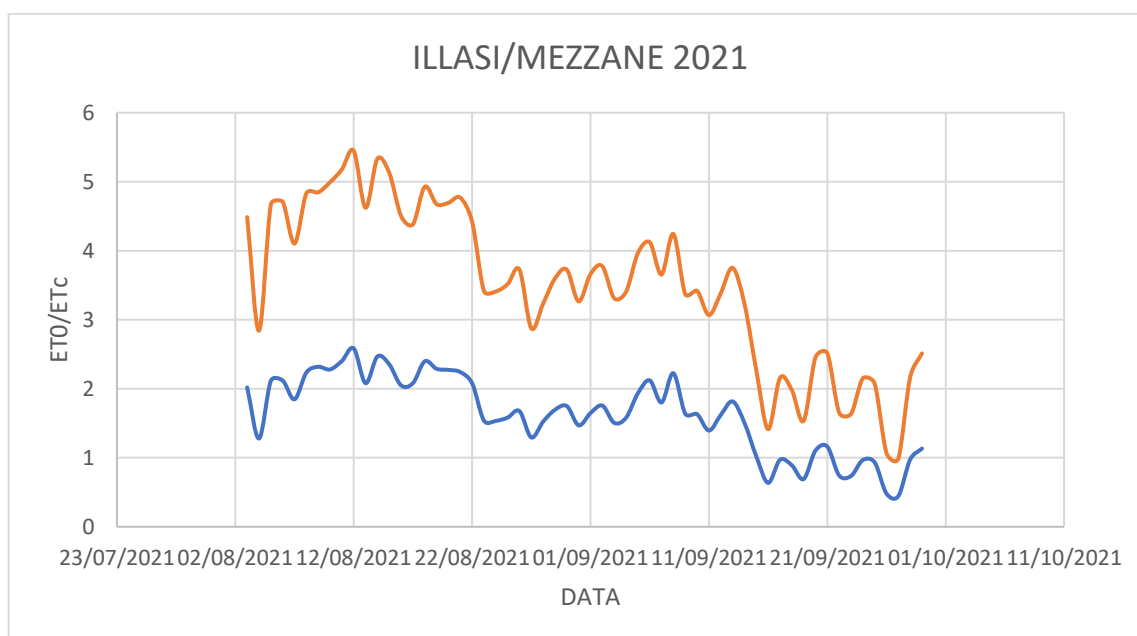


Figura 49 Confronto tra ETO (linea arancione) e ET_c (linea blu) per i siti di Illasi e Mezzane 80 giorni prima della vendemmia (anno 2021)

Anche in questo caso, è stata ricercata la migliore relazione tra $\delta^{18}O$ e la media giornaliera di ET_c , come per i siti dell'Oltrepò Pavese, attraverso la regressione lineare. Il risultato ottenuto è descritto nell'immagine sottostante (figura 50):

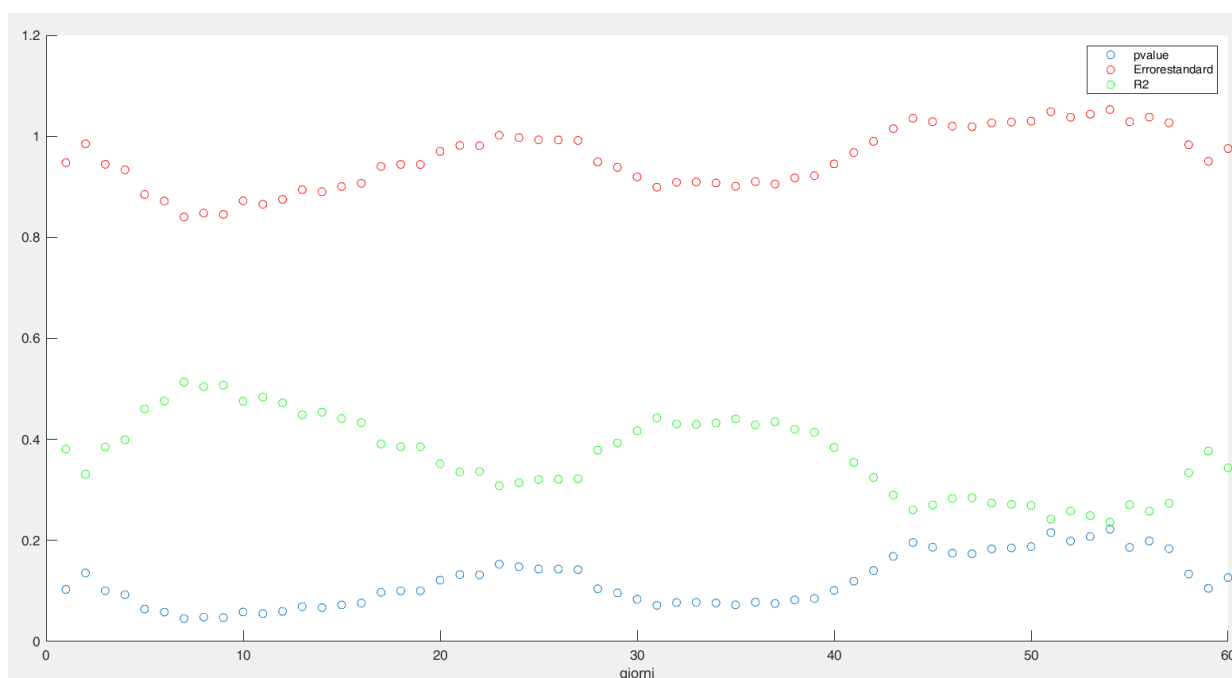


Figura 50 L'immagine mostra il valore di R^2 (in verde), il valore dell'errore standard di regressione $s_{y/x}$ (in rosso) e il valore del p-value relativo all'intercetta e al coefficiente angolare (in blu) per la relazione lineare tra $\delta^{18}O$ e ETC dell'anno solare 2021 per i vigneti situati in Illasi e Mezzane.

Come si può vedere dalla figura 50, il massimo valore di R^2 , corrispondente al minimo errore standard e al minor valore del p-value, si riscontra da 7 giorni prima della vendemmia. I parametri di regressione che si ottengono da 7 giorni prima della vendemmia sono riportati nella tabella sottostante (Tabella 52):

Tabella 52 Risultato della regressione lineare ottenuta dalla coppia (ETC, $\delta^{18}O$) per i siti di Illasi e Mezzane (anno 2021).

	Coefficienti	Errore standard	Valore di significatività (p-value)	Inferiore 95%	Superiore 95%
Intercetta	2.27	0.69	1.70E-02	0.57	3.97
Coefficiente angolare	0.84	0.33	4.57E-02	0.02	1.66
R^2	0.51				
Errore standard ($S_{y/x}$)	0.84				

Di seguito, viene riportato il grafico associato:

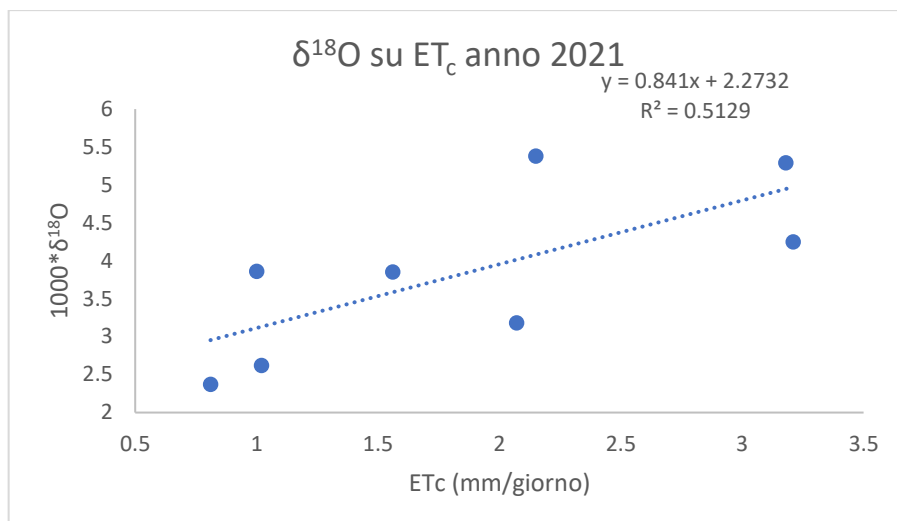


Figura 51 Rappresentazione regressione lineare tra (ET_c , $\delta^{18}O$) per l'anno 2021 dei siti di Mezzane e Illasi

L'equazione associata al grafico rappresentato in figura 51 è la seguente:

$$1000 \cdot \delta^{18}O = 0.84 \cdot ET_c + 2.27 \quad (\text{eq. 6.62})$$

A causa della bassa numerosità dei dati raccolti per questi siti non è stata possibile fare alcuna considerazione; non è stato possibile determinare il valore isotopico dell'ossigeno dell'acqua che la pianta ha assorbito prima di cominciare a sviluppare i propri frutti attraverso l'eq. 6.63 (come nel caso dell'Oltrepò Pavese), e stimare i coefficienti di frazionamento all'equilibrio e quello di non equilibrio, calcolati rispettivamente attraverso l'eq. 6.35 e l'eq. 6.45. L'unica cosa che si può certamente affermare è che all'aumentare dell'evapotraspirazione, sia potenziale sia riferita alla pianta, i valori di $\delta^{18}O$ dell'acqua del mosto aumentano.

Siti di Illasi e Mezzane 2022

Anche per l'anno 2022 sono stati raccolti i campioni di mosti negli stessi vigneti e negli stessi punti per i siti di Illasi e Mezzane. I valori di $\delta^{18}O$ sono riportati nella tabella sottostante:

Tabella 53 Valori $1000 \cdot \delta^{18}O$ dei mosti relativi ai siti di Illasi e Mezzane per l'anno solare 2021

DATA RACCOLTA CAMPIONI 2022	$1000 \cdot \delta^{18}O$ (V-SMOW)
25/08/2022	5.49
26/08/2022	4.97
30/08/2022	4.98
02/09/2022	3.99
05/09/2022	3.29
06/09/2022	4.34
04/10/2022	3.38
18/10/2022	3.40
18/10/2022	3.82

Successivamente si è cercato di verificare se esistesse una relazione tra il $\delta^{18}\text{O}$ e il valore ET_0 . Per l'anno 2022 è risultato una buona correlazione lineare da 4 giorni prima della vendemmia, come si può osservare dalla figura 52:

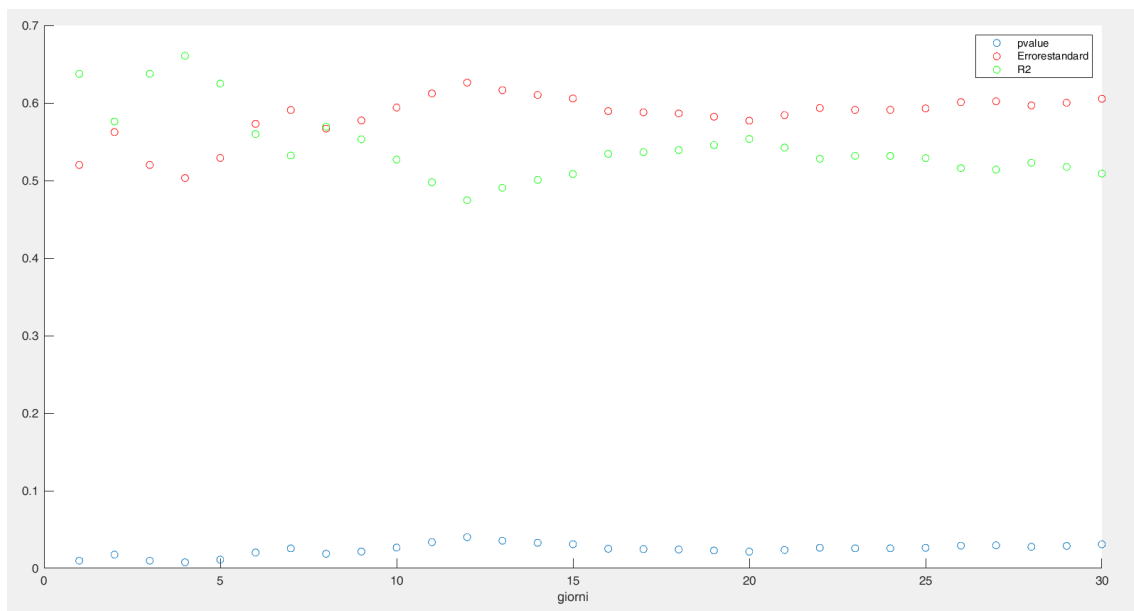


Figura 52 L'immagine mostra il valore di R^2 (in verde), il valore dell'errore standard di regressione $s_{y/x}$ (in rosso) e il valore del p -value relativo all'intercetta e al coefficiente angolare (in blu) per la relazione lineare tra $\delta^{18}\text{O}$ e ET_0 dell'anno solare 2022 per i vigneti situati in Illasi e Mezzane

I valori associati alla media della evapotraspirazione potenziale da 4 giorni prima della vendemmia sono riportati nella tabella sottostante:

Tabella 54 Valori medi di ET_0 calcolati da 4 giorni prima rispetto a ciascun data di raccolta per Illasi e Mezzane (anno 2022)

DATA RACCOLTA CAMPIONI 2022	ET_0 da 4 gg prima
25/08/2022	4.45
26/08/2022	4.46
30/08/2022	3.69
02/09/2022	3.27
05/09/2022	3.07
06/09/2022	3.2
04/10/2022	1.45
18/10/2022	1.24
18/10/2022	1.24

La regressione ha dato il seguente risultato:

Tabella 55 Risultato della regressione lineare ottenuta dalla coppia (ET_0 , $\delta^{18}O$) per i siti di Illasi e Mezzane (anno 2022).

	Coefficienti	Errore standard	Valore di significatività (p-value)	Inferiore 95%	Superiore 95%
Intercetta	2.71	0.43	4.16E-04	1.69	3.74
Coefficiente angolare	0.51	0.14	7.75E-03	0.18	0.83
R²	0.66				
Errore standard (Sy/x)	0.52				

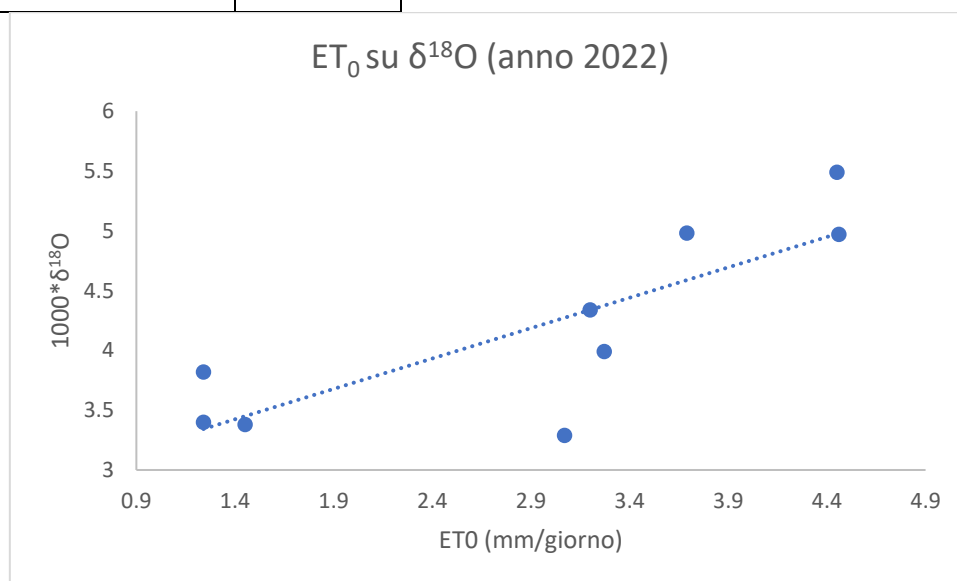


Figura 53 Rappresentazione regressione lineare tra (ET_0 , $\delta^{18}O$) per l'anno 2022 dei siti di Mezzane e Illasi

L'equazione associata, quindi è la seguente:

$$1000 \cdot \delta^{18}O = 0.51 \left(\frac{\text{giorno}}{\text{mm}} \right) \cdot ET_0 + 2.71 \quad (\text{eq. 6.63})$$

Anche per l'anno 2022 è stato calcolato il valore di K_c (eq. 6.27) e di ET_c (eq. 6.26), in maniera tale da confrontare i valori di $\delta^{18}O$ con i valori dell'evapotraspirazione riferita alla vite, ET_c . Di seguito, vengono riportati due grafici: il primo in cui sono riportati i valori di K_c riferiti a 80 giorni prima della vendemmia (figura 54); il secondo, invece, mette a confronto i valori di ET_0 e di ET_c calcolati sempre 80 giorni prima della vendemmia (figura 55).



Figura 54 Calcolo del K_c fin 80 giorni prima della vendemmia per i siti di Illasi e Mezzane (anno 2022)

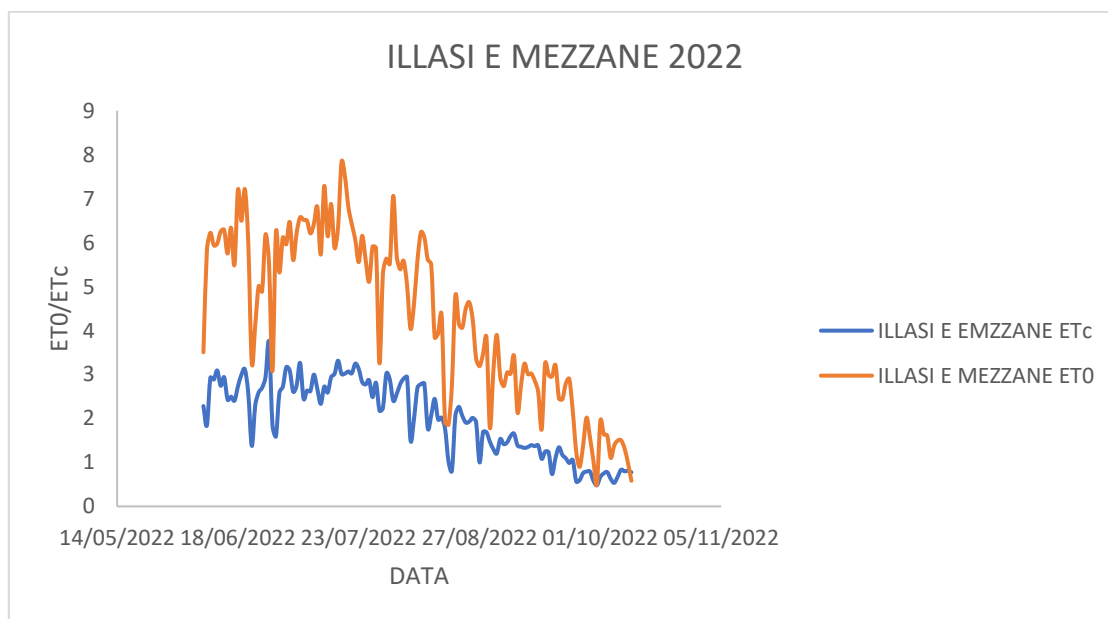


Figura 55 Confronto tra ETO (linea arancione) e ETc (linea blu) per i siti di Illasi e Mezzane 80 giorni prima della vendemmia (anno 2022)

Successivamente è stata ricercata la migliore relazione tra $\delta^{18}\text{O}$ e la media giornaliera di ET_c , attraverso la regressione lineare. Il risultato ottenuto è descritto nell'immagine sottostante (figura 56):

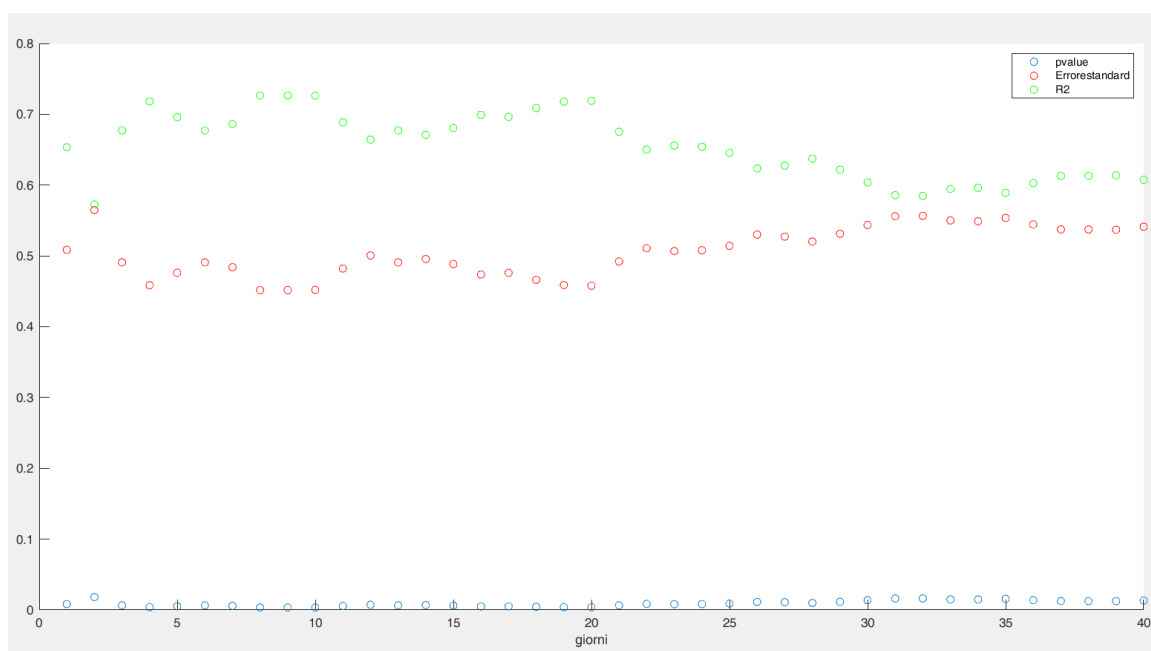


Figura 56 L'immagine mostra il valore di R^2 (in verde), il valore dell'errore standard di regressione $s_{y/x}$ (in rosso) e il valore del p-value relativo all'intercetta e al coefficiente angolare (in blu) per la relazione lineare tra $\delta^{18}O$ e ET_0 dell'anno solare 2021 per i vigneti situati in Illasi e Mezzane

La migliore correlazione lineare si verifica da 8 giorni prima della raccolta dell'uva. I valori medi di ET_c riferiti a questo periodo temporale sono riportati nella tabella sottostante:

Tabella 56 Valori medi di ET_c calcolati 8 giorni prima rispetto a ciascun data di raccolta per Illasi e Mezzane (anno 2022)

DATA RACCOLTA CAMPIONI 2022	ET_c da 8 giorni prima della vendemmia (mm/giorno)
25/08/2022	2.23
26/08/2022	2.19
30/08/2022	2.12
02/09/2022	1.62
05/09/2022	1.47
06/09/2022	1.54
04/10/2022	0.69
18/10/2022	0.68
18/10/2022	0.68

La regressione lineare ha dato il seguente risultato:

Tabella 57 Risultato della regressione lineare ottenuta dalla coppia (ET_0 , $\delta^{18}O$) per i siti di Illasi e Mezzane (anno 2022).

	<i>Coefficienti</i>	<i>Errore standard</i>	<i>Valore di significatività (p-value)</i>	<i>Inferiore 95%</i>	<i>Superiore 95%</i>
<i>Intercetta</i>	2.63	0.39	2.59E-04	1.71	3.55
<i>Coefficiente angolare</i>	1.06	0.24	3.47E-03	0.48	1.63
<i>R²</i>	0.73				
<i>Errore standard (Sy/x)</i>	0.45				

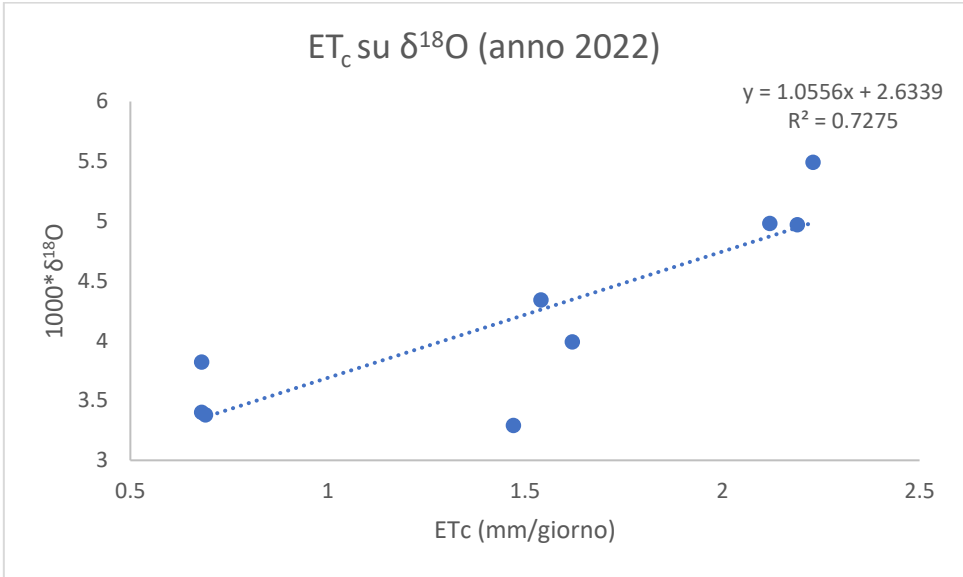


Figura 57 Rappresentazione regressione lineare tra (ET_c , $\delta^{18}O$) per l'anno 2022 dei siti di Mezzane e Illasi

L'equazione associata alla regressione lineare (ET_c , $\delta^{18}O$) è la seguente:

$$1000 \cdot \delta^{18}O = 1.06 \left(\frac{\text{giorno}}{\text{mm}} \right) \cdot ET_0 + 2.63 \quad (\text{eq. 6.64})$$

Come per l'anno 2021, a causa della bassa numerosità dei dati non è possibile fare alcuna considerazione; anche in questo caso non è stato calcolato il valore isotopico dell'ossigeno dell'acqua che la pianta ha assorbito prima di cominciare a sviluppare i propri frutti attraverso l'eq. 6.63 (come nel caso dell'Oltrepò Pavese), né tanto meno stimare i coefficienti di frazionamento all'equilibrio e quello di non equilibrio, calcolati rispettivamente attraverso

l'eq. 6.35 e l'eq. 6.45. In analogia con l'anno 2021, l'evapotraspirazione sia potenziale sia riferita alla pianta e i valori di $\delta^{18}O$ sono direttamente correlate.

Commento finale

Siti di Oltrepò Pavese:

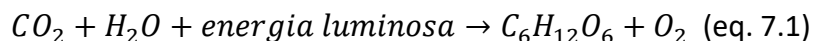
- attraverso la massima correlazione ottenuta tra $\delta^{18}O_{H_2O}$ dell'acqua del mosto e la media mobile di ET_0 è stato possibile dimostrare che le intercette rappresentano la stima del valore medio isotopico delle acque con cui la pianta ha interagito;
- dalla intercetta ottenuta attraverso la miglior correlazione tra $\delta^{18}O_{H_2O}$ dell'acqua del mosto e la media mobile di ET_c è stato possibile ricavare un coefficiente di frazionamento in stato stazionario, α_{ss} , che rappresenta le condizioni iniziali della pianta prima che essa subisca il processo di evapotraspirazione in fase di crescita;
- è stato dimostrato che i valori dei coefficienti angolari delle rette (ET_c , $\delta^{18}O_{H_2O}$) moltiplicati per il valore dell'evapotraspirazione della pianta rappresentano i fattori di arricchimento di non equilibrio, ϵ , rispetto al valore iniziale, $\delta^{18}O_{pianta}$. Essi dipendono dalle variabili climatiche e, di conseguenza, il loro valore è dipendente dalla temperatura, umidità, radiazione solare, pioggia, vento. Quindi, lo possiamo definire come coefficiente di arricchimento "climatico".

Siti di Mezzane e Illasi:

A causa della bassa numerosità di campioni, non è stato possibile definire alcuna relazione che abbia un significato statistico robusto.

CAPITOLO 7. ISOTOPI DEL CARBONIO

La fotosintesi clorofilliana è il processo con cui la pianta utilizza l'energia luminosa proveniente dalla radiazione solare per convertirla in energia chimica, che utilizzerà per la fissazione del carbonio. Essa può essere riassunta da questa equazione chimica:



La fotosintesi è suddivisa in due diverse fasi: la fase luminosa e la fase oscura.

Fase Luminosa

Nella fase luminosa, la pianta cattura la radiazione solare attraverso i tilacoidi, membrane che si trovano all'interno dei cloroplasti; questi ultimi sono gli organi essenziali che devono essere presenti all'interno della cellula affinché avvenga la fotosintesi. All'interno delle membrane tilacoidali, sono presenti una serie di pigmenti e la clorofilla, che sono in grado di captare la luce e di inviarla ai due diversi centri di reazione (fotosistema I e fotosistema II), in cui essa viene trasformata in energia chimica immagazzinata come molecole di ATP e NADH. L'ATP è una molecola formata da un nucleoside, chiamato adenosina, alla quale sono legati tre gruppi fosfati. Il nucleoside, invece, è una molecola che è formata da uno zucchero a cinque atomi di carbonio (ribosio) e da una base azotata purinica (sono composti che formano il DNA e RNA). Il NADH, invece, è una molecola composta da due nucleosidi, i quali sono legati tra loro attraverso un legame tra ciascun gruppo fosfato che si trova legato allo zucchero del nucleotide. Sia l'ATP sia il NADH sono "le monete" di scambio energetico all'interno di un sistema cellulare: quando si trova in forma di ATP e NADH, esse possono fornire energia al sistema; quando si trovano in forma di ADP e NAD⁺, invece, si trovano nello stato in cui non possono trasferire energia al sistema. Riassumendo, la fase luminosa è data dalle seguenti reazioni chimiche (Figura 58):

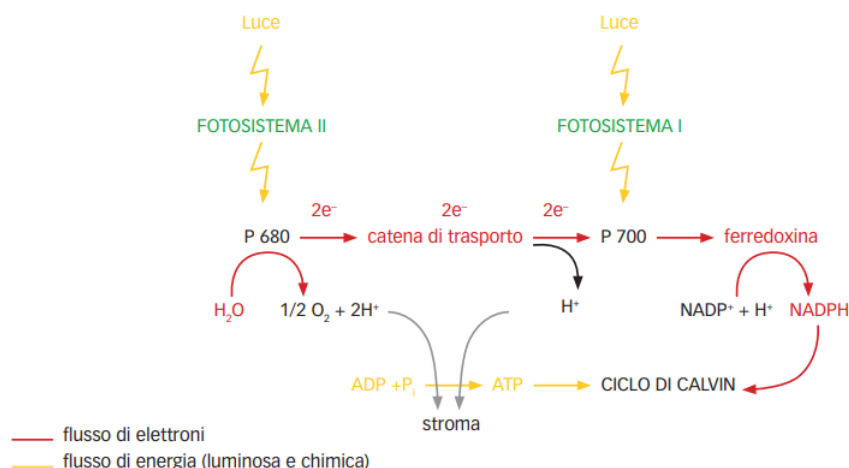


Figura 58. Schema che rappresenta come avviene la fase luminosa (fonte: <https://online.scuola.zanichelli.it/industrialagroalimentare-files/biologia-fotosintesi-clorofilliana.pdf>)

Fase Oscura

La fase oscura avviene sempre nei cloroplasti. In questa fase avviene la fissazione del carbonio, il quale viene convertito da CO_2 a glucosio, grazie all'energia proveniente dalle molecole ATP e NADH. La fissazione del carbonio può avvenire attraverso tre diversi cicli di reazioni, a seconda del tipo di pianta che si sta considerando. Nel caso in cui la produzione di glucosio avvenga attraverso il ciclo di Calvin, si parla di pianta C_3 ; nel caso in cui, invece, la formazione di glucosio avvenga attraverso il ciclo di Hatch-Slack, si parla di pianta C_4 ; mentre, se la pianta lavora con entrambi i cicli, si parla di piante CAM.

Piante C_3

Come detto precedentemente, le piante che appartengono al gruppo C_3 , utilizzano il ciclo di Calvin-Benson per produrre glucosio. La reazione avviene nello stroma. Esso è un liquido che riempie il cloroplasto, in cui si trovano immerse tutte le altre parti che formano il cloroplasto, compresi i tilacoidi.

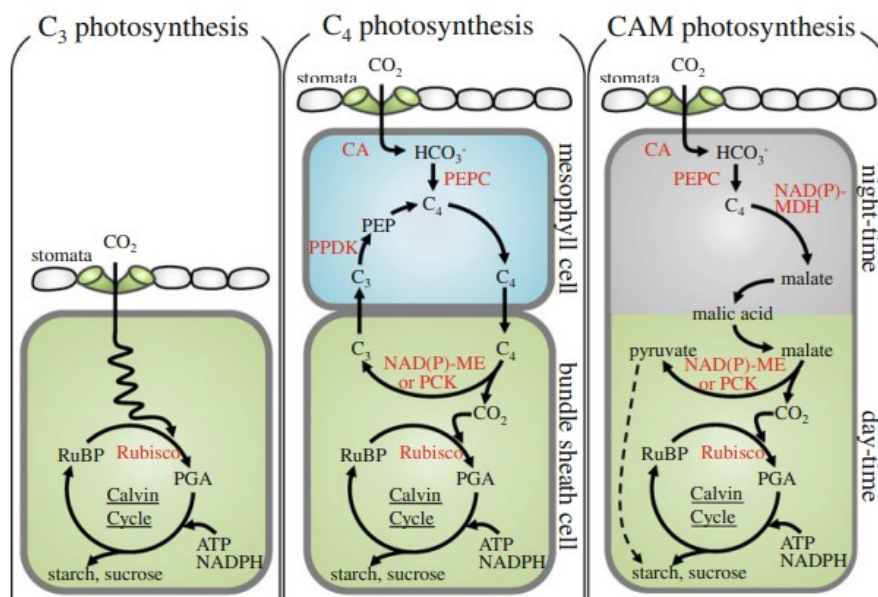


Figura 59 rappresentazione delle reazioni biochimiche che avvengono nelle diverse piante C₃, C₄ e CAM (fonte Wataru et al, 2014)

Come si vede dalla figura 59 (Wataru et al 2014), la fase iniziale inizia con la solubilizzazione della anidride carbonica nella fase acquosa che si trova all'interno delle membrane cellulari delle foglie, passando da $\text{CO}_{2(g)}$ a $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$. Questo processo avviene grazie alla presenza dell'enzima chiamata anidrasi carbonica. Successivamente, lo ione bicarbonato entra in contatto con il ribulosio-1,5-bisfosfato (Rubisco) e viene trasformato in due molecole di 3-fosfoglicerato (3-PGA). Le molecole di 3-PGA, a loro volta, vengono ridotte a gliceraldeide-3-fosfato (G3P). In totale si ottengono 12 molecole di G3P, due delle quali saranno utilizzate per la produzione degli zuccheri. Le altre 10 rimanenti sono utilizzate per la rigenerazione delle molecole di ribulosio-1,5-bisfosfato (Rubisco). La vite è una pianta C₃.

Piante C₄

Le piante C₄ rispetto alle piante C₃ hanno un diverso meccanismo di reazione nella fase oscura. Esso avviene in due diversi luoghi del cloroplasto: nel mesofillo e nella guaina vascolare. L'anidride carbonica entra attraverso lo stoma nel mesofillo per essere solubilizzata, mediante l'enzima anidrasi carbonica, e, successivamente, per reagire con l'acido fosfoenolpiruvico (PEP) a formare un composto a 4 atomi di carbonio, chiamato ossalacetato (C₄ nella figura 59). Lo ione ossalacetato procede verso l'interno della guaina vascolare, in cui viene degradato ad acido malico e acido aspartico con liberazione di CO₂. Quest'ultima viene immessa nel ciclo di Calvin, e seguirà lo stesso percorso descritto per le piante C₃, ottenendo alla fine gli zuccheri

e la rigenerazione del Rubisco. Gli acidi malico e aspartico, invece, non entrano nel ciclo di Calvin, ma bensì sono inviati di nuovo nel mesofillo per rigenerare, grazie alla presenza dell'enzima PPK (pyruvate phosphate dikinase), la molecola di PEP. Per cui, come si può intuire, le piante C₄ hanno un passaggio in più rispetto alle piante C₃. Il nome C₄ deriva proprio dall'intermedio a 4 atomi di carbonio (ossalacetato) che si forma nel primo passaggio.

Piante CAM (Crassulacean acid metabolism)

Le piante CAM si differenziano dalle piante C₃ e C₄ per il loro modo di lavorare: la loro attività si differenzia dal giorno alla notte. Si può affermare che la produzione di zucchero può essere suddivisa in quattro diverse fasi: due che avvengono durante la notte e due che avvengono durante il giorno. La prima fase avviene durante la notte, in cui le piante CAM aprono i loro stomi per assorbire CO₂. Successivamente, l'anidride carbonica viene convertita in HCO₃⁻ attraverso l'enzima anidrasi carbonica. Di seguito, lo ione bicarbonato segue lo stesso decorso che avviene nelle piante C₄: esso viene fissato, attraverso l'acido fosfoenolpiruvico (PEP), per produrre lo ione malato (base coniugata dell'acido malico). Durante la notte, il malato viene accumulato nei vacuoli sottoforma di acido malico. Nella fase due, che avviene all'alba, la pianta chiude gli stomi delle foglie, interrompendo l'assorbimento di CO₂. Nella fase tre, l'acido malico comincia a essere degradato a ione piruvato mediante l'enzima acid decarboxylation (NAD(P)-ME), liberando CO₂; questa anidride carbonica viene immessa nel ciclo di Calvin e, come in tutti gli altri tipi di piante, essa interagisce col Rubisco, per formare gli zuccheri e la rigenerazione del Rubisco. Nella quarta e ultima fase, che avviene al tramonto, le piante CAM riaprono gli stomi e cominciano ad assorbire nuovamente la CO₂. Le piante CAM, a differenza delle piante C₃ e C₄, hanno un modo di lavorare molto intelligente: esse aprono gli stomi durante la notte, avendo così bassissimi valori di traspirazione, che comporta una perdita molto piccola di molecole di acqua. Durante il giorno, gli stomi sono chiusi; di conseguenza nessun tipo di gas può entrare e uscire, conservando al 100% la quantità di acqua. Le piante CAM hanno una efficienza nell'uso dell'acqua che è 4-5 volte superiore rispetto alle piante C₃ e C₄. (Nobel, 1996).

Discriminazione isotopica delle piante

Durante la fotosintesi clorofilliana, le piante C₃, C₄ e CAM lavorano in maniera differente. Ciò si rispecchia sul valore di $\delta^{13}\text{C}$ delle sostanze che si formano. Infatti, dal valore di $\delta^{13}\text{C}$, si può verificare con un alto grado di probabilità, se gli zuccheri analizzati provengono da piante C₃,

da piante C₄ o da piante CAM. Di seguito vengono riportati gli intervalli di $\delta^{13}\text{C}$ che sono stati definiti nella letteratura:

Tabella 58 Valori di riferimento per il $\delta^{13}\text{C}$ riferito alle piante C₃ (Coplen et al, 2002), C₄ (Smith et al., 1975) e CAM (Ehleringer et al., 1991)

TIPO DI PIANTA	VALORE SUPERIORE $1000 \cdot \delta^{13}\text{C}$ (V-PDB)	VALORE INFERIORE $1000 \cdot \delta^{13}\text{C}$ (V-PDB)	MEDIA $1000 \cdot \delta^{13}\text{C}$ (V-PDB)
C₃	-21	-35	-28.0
C₄	-9	-16	-12.5
CAM	-15	-20	-17.5

Gli intervalli di variazioni riportati in tabella sono molto ampi e tra piante C₃ e piante C₄ non si ha sovrapposizione. L'ampiezza è legata ai fattori ambientali che possono influenzare il processo di fotosintesi. In particolare, i fattori sono: la temperatura, la radiazione solare, la concentrazione dell'anidride carbonica (in atmosfera) e infine la disponibilità di acqua.

Effetto temperatura: come varia la velocità di fotosintesi in funzione della temperatura.

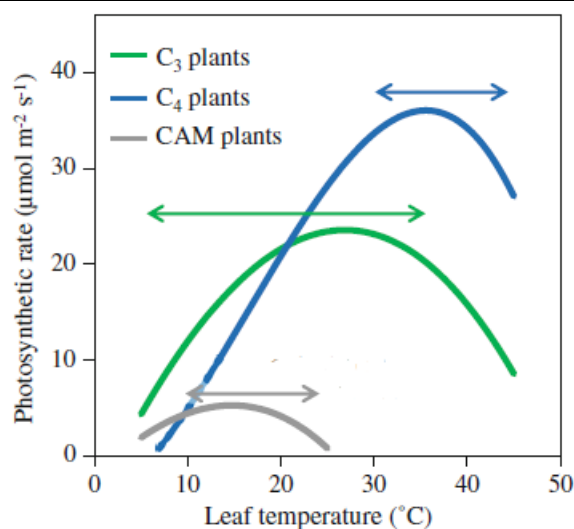


Figura 60 Immagine che mette in relazione la resa fotosintetica e la temperatura fogliare (Wataru et al, 2014)

Come si può vedere dalla figura 60 (Wataru et al 2014), per tutti i tipi di piante l'incremento della temperatura fogliare può aumentare la velocità di fotosintesi. Raggiunto il valore massimo, la velocità decresce. Come si può notare, per le piante C₃ la massima temperatura corrispondente al massimo valore di velocità di fotosintesi è di circa 30°C. Se si prolungasse la curva (linea verde) si potrebbe osservare che a 50°C il processo di fotosintesi si arresterebbe completamente. Le piante C₄, invece, aumentano notevolmente la velocità di fotosintesi con un picco intorno ai 35°C. Superata questa temperatura, la velocità comincerebbe a diminuire con un decremento uguale e contrario a quello con cui aumenta. Le piante CAM, invece, hanno

la minima correlazione tra velocità di fotosintesi e temperatura. In effetti, ricordiamo che esse durante il giorno hanno gli stomi chiusi, mentre li aprono durante la notte.

La relazione che lega matematicamente la temperatura alla velocità di fotosintesi è la seguente (Alexandrov et al., 2007):

$$f(T) = e^{\left(\frac{E_a}{RT_{opt}} - \frac{E_a}{RT}\right)}$$

con:

E_a =energia di attivazione del Rubisco (J/mol)

T_{opt} =temperatura in cui si ha la massima velocità di fotosintesi (K)

T =temperatura reale (K)

R costante dei gas ideali ($J/(mol \cdot K)$)

Effetto disponibilità di acqua

Come è stato detto nel capitolo relativo agli isotopi dell'ossigeno, le principali fonti di acqua per la pianta sono le precipitazioni e le acque sotterranee (Dawson, 1993), come riassunto nella figura 61.

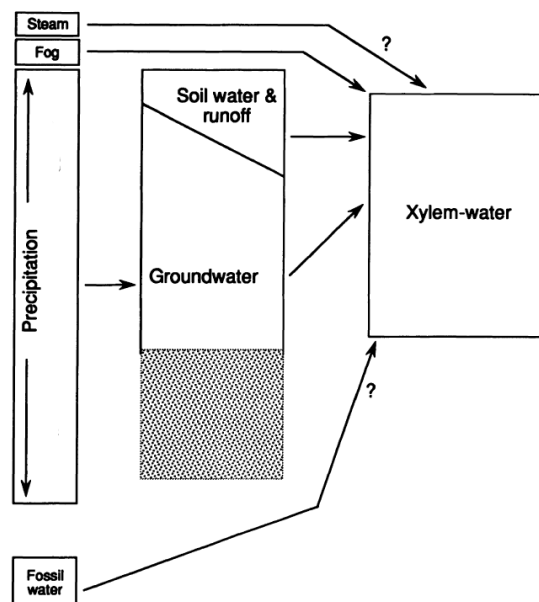


Figura 61 Principali fonte di acqua per le piante (Dawson, 1993)

Nell'immagine, le linee con i punti interrogativi evidenziano potenziali fonti di acqua liquida o di vapore presente in atmosfera. In realtà, l'acquisizione di acqua allo stato di vapore in genere non avviene poiché la pressione parziale del vapore acqueo all'interno della foglia della pianta

è, in genere, sempre maggiore rispetto a quella dell'atmosfera. E' molto raro che le acque fossili si mescolino a bassa profondità con le acque di precipitazione. Come si può vedere dall'equazione 7.1, nella fotosintesi clorofilliana uno dei reagenti è l'acqua: se vi è mancanza d'acqua o, al contrario, eccedenza, la pianta può subire il cosiddetto "stress idrico" che influenza la velocità con cui avviene la fotosintesi.

Negli ultimi anni, purtroppo, ci sono stati periodi in cui la siccità, particolarmente durante l'estate, è stata un antagonista per quanto riguarda le coltivazioni in generale. Uno studio fatto dal CNR (Brunetti et al, 2006), aggiornato fino all'anno 2020 (https://www.isac.cnr.it/climstor/climate_news.html), mostra le anomalie percentuali, positive o negative, della quantità di pioggia che è caduta durante gli anni nel territorio italiano (figura 62).

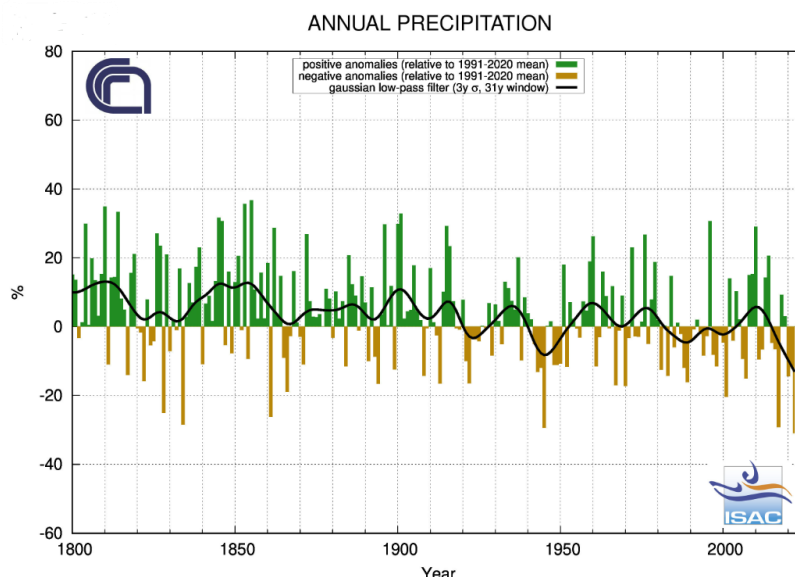


Figura 62 Anomalie di precipitazione in Italia, fonte: https://www.isac.cnr.it/climstor/climate_news.html

Per calcolare questo scostamento, è stato preso come riferimento la media delle precipitazioni annuali dell'arco temporale 1991-2020. Proprio in questi ultimi anni, le medie annuali mostrano un deficit pari al 30%. Questo potrebbe significare che le piante, rispetto agli anni passati, posso entrare in fase di stress idrico. In caso di deficit di acqua nel suolo, dalle radici parte una molecola, chiamato acido abscissico (ABA), che si dirige verso il tessuto fogliare. L'ABA è definito come molecola-segnale, in quanto è in grado di avvertire le cellule di guardia, che sono presenti nelle foglie, della mancata disponibilità di acqua nel suolo. La funzione delle cellule di guardia è quindi quella di chiudere gli stomi delle foglie per evitare di perdere molecole di acqua (Jiang et al, 2008).

Questa risposta influenza anche l'assorbimento della CO₂ da parte della pianta: se la pianta chiude gli stomi, non può uscirne l'acqua, ma nemmeno può entrare CO₂. Per questo motivo, la velocità di fotosintesi e la traspirazione rallentano. In effetti, durante le ore in cui vi è la massima temperatura giornaliera, la pianta tende a chiudere parzialmente gli stomi. La misura della chiusura parziale è legata all'eccesso di temperatura giornaliera rispetto a quella ottimale (come abbiamo visto nel paragrafo che riguarda la temperatura).

Un altro parametro che regola il movimento dell'acqua all'interno della pianta è il VPD, detto vapour pressure deficit. Esso viene definito matematicamente come la differenza tra la pressione di vapore saturo a una data temperatura, e_s , e la pressione di vapore reale alla temperatura scelta, e_a (Allen et al, 2006):

$$VPD = e_s - e_a \quad (\text{eq. 7.2})$$

con:

$$e_s = \frac{0.6108 \cdot \left[\exp\left(\frac{17.27 \cdot T_{max}}{T_{max} + 237.3}\right) + \exp\left(\frac{17.27 \cdot T_{min}}{T_{min} + 237.3}\right) \right]}{2}$$

$$e_a = \frac{0.6108 \cdot \left[\left(\exp\left(\frac{17.27 \cdot T_{max}}{T_{max} + 237.3}\right) \cdot \frac{h_{min}\%}{100} \right) + \left(\exp\left(\frac{17.27 \cdot T_{min}}{T_{min} + 237.3}\right) \cdot \frac{h_{max}\%}{100} \right) \right]}{2}$$

dove T è espressa in gradi centigradi.

Come si può intuire dall'equazione 7.2, il VPD dipende dalle variabili temperatura massima e minima e dall'umidità massima e minima. All'aumentare della temperatura e al diminuire dell'umidità, il valore di VPD diviene grande; al contrario, al diminuire della temperatura e all'aumentare dell'umidità relativa, il valore del VPD tende a zero:

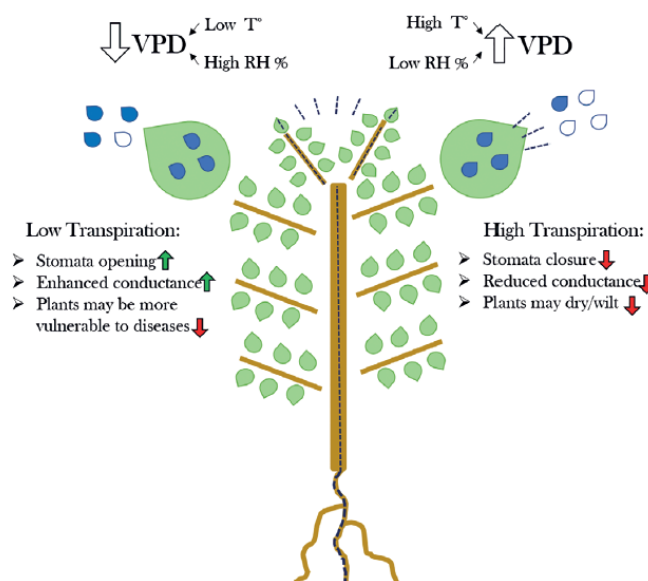


Figura 63 Andamento del VPD in funzione dei parametri climatici (Amitrano et al, 2019)

Un valore massimo di VPD è correlato a un aumento del valore di traspirazione; ciò significa che la pianta cercherà di tenere chiusi gli stomi per preservare le risorse idriche. Al contrario un valore minimo, o prossimo allo zero, di VPD indica che l'aria ha raggiunto la saturazione; la pianta, quindi, rallenta la traspirazione, ma può mantenere gli stomi aperti, favorendo l'entrata della CO_2 .

Si è detto che la pianta se subisce stress idrico, chiude gli stomi per evitare la fuoriuscita delle molecole di acqua. Se non esce vapore acqueo, però, non può nemmeno entrare CO_2 . Di conseguenza, la fotosintesi clorofilliana subisce un forte rallentamento e, all'interno delle cellule delle foglie al posto della fotosintesi, avviene la fotorespirazione.

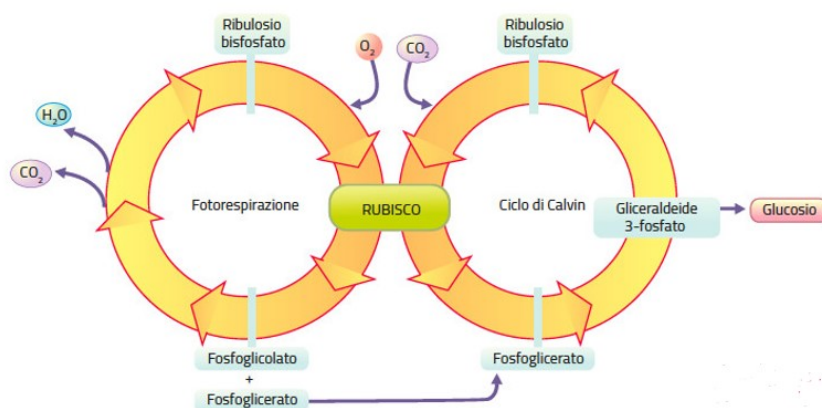


Figura 64 Fotorespirazione (a sinistra) e ciclo di Calvin (a destra) messi a confronto (fonte: Curtis et al., 2017)

Come si vede dalla figura 64, si tratta di una reazione che può avvenire in contemporanea al ciclo di Calvin, poiché la Rubisco ha un'alta affinità anche per la molecola di ossigeno.

Solitamente, in condizioni ottimali, prevale la fotosintesi clorofilliana; ad alte temperature e in situazione di stress idrico (chiusura stomi), invece, la fotorespirazione è il processo più favorito, poiché la concentrazione dell'anidride carbonica è nettamente inferiore rispetto alla concentrazione dell'ossigeno all'interno dei cloroplasti. I prodotti che si ottengono dalla fotorespirazione sono il fosfoglicerato (3-PGA), il quale può essere immesso nel ciclo di Calvin per produrre carboidrati, e il fosfoglicolato. Quest'ultimo è una molecola tossica per la pianta. Per evitare un accumulo, esso viene smaltito dalla pianta stessa che lo utilizza per produrre amminoacidi. Per cui, attraverso la fotorespirazione si ha una perdita di carbonio pari al 25%, poiché si ha perdita di molecole di CO₂.

Effetto concentrazione CO₂

Negli ultimi anni la concentrazione di CO₂ in atmosfera è aumentata.

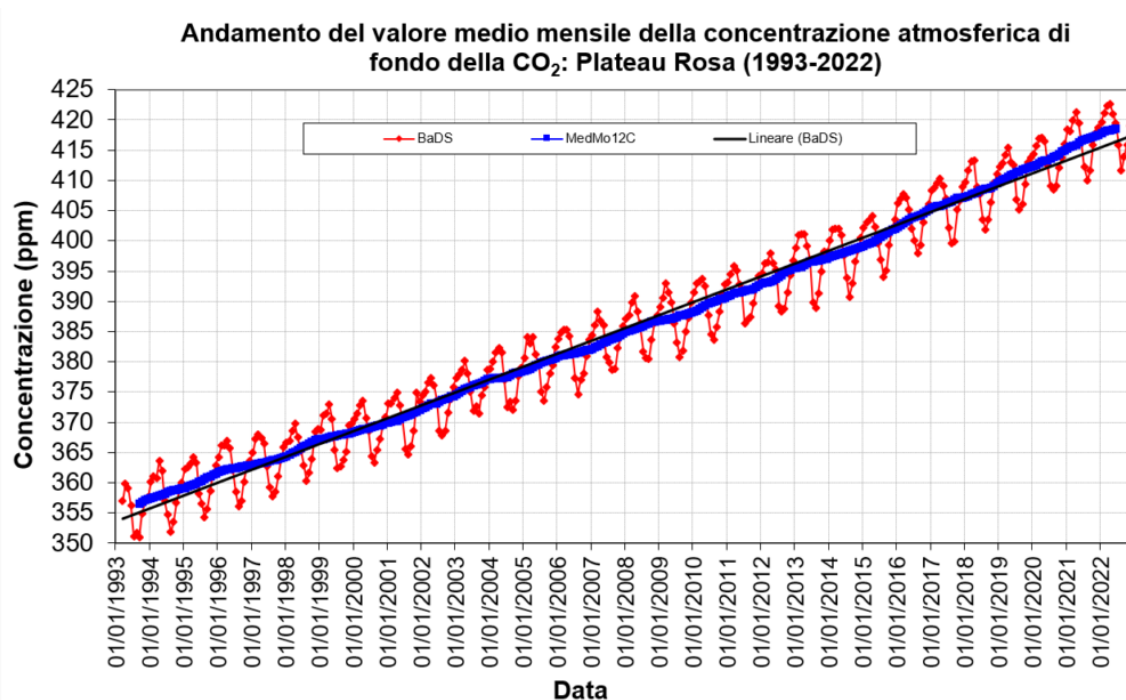


Figura 65 Andamento mensile negli anni 1993-2022 della concentrazione di CO₂ in atmosfera (ppm in volume), monitorato presso il Plateau Rosa (consultato il 30/08/2023, attraverso: <https://oasi.rse-web.it/serie-storiche/>)

La figura 65 mostra l'andamento mensile della concentrazione dell'anidride carbonica in atmosfera campionata presso il Plateau Rosa da inizio 1993 a fine 2022 (linea rossa). Come si nota, la tendenza calcolata sia come media mobile di ordine 12 (linea blu) sia come retta di regressione lineare ottenuta con le medie annuali (linea nera) mostrano come la concentrazione di CO₂ stia aumentando sensibilmente in atmosfera. Per questo motivo, molti ricercatori si sono posti l'interrogativo di che cosa succeda alle piante se la concentrazione di

CO₂ aumenta. Numerosi esperimenti hanno dimostrato che le piante C₃ sono le piante che aumentano maggiormente la velocità di fotosintesi nel caso di un aumento della concentrazione di CO₂, come si può vedere dalla figura 66. Le piante C₄, invece, presentano una minor aumento di attività fotosintetica all'aumentare della concentrazione di CO₂. In effetti, riguardando il processo biochimico che avviene in queste piante, c'è un passaggio in più, ovvero il trasporto dell'ossalacetato dal mesofillo alla guaina vascolare. Questo è il fattore cinetico limitante della reazione: raggiunta una velocità massima, non può andare oltre.

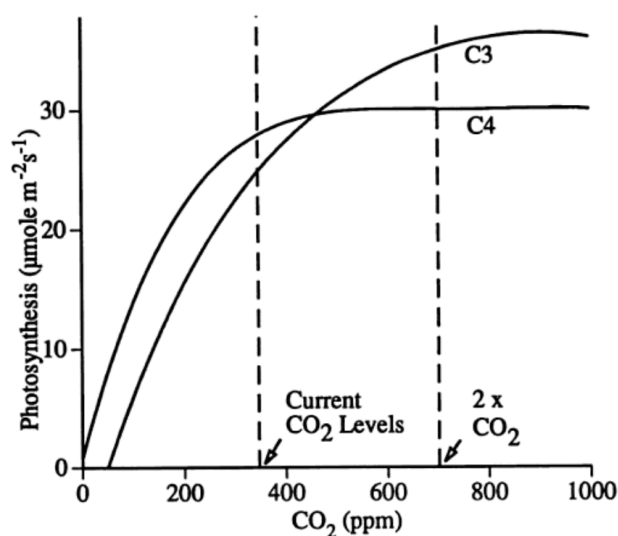


Figura 66 Attività fotosintetica in funzione della concentrazione di CO₂ in atmosfera (ppm in volume) (Kaiser, 1997)

Comunque, per entrambe le piante, C₃ e C₄, a un certo punto si raggiunge un plateau, che viene considerato come velocità massima di fotosintesi rispetto alla concentrazione di CO₂ presente in atmosfera. Una precisazione: nella figura 66 viene considerata come attuale concentrazione di CO₂ nell'atmosfera un valore pari a 380 ppm in volume; in realtà, il dato è riferito all'anno 1990. Negli ultimi anni la concentrazione di CO₂ nell'atmosfera ha raggiunto valori di circa 420 ppm in volume (fonte: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>).

Effetto radiazione solare

L'eq. 7.1 mette in evidenza che affinché la fotosintesi avvenga, c'è bisogno di energia luminosa, sottoforma di radiazione solare. Infatti, quest'ultima viene utilizzata nella fase luminosa per produrre energia chimica, immagazzinata come molecole di ATP e NADPH.

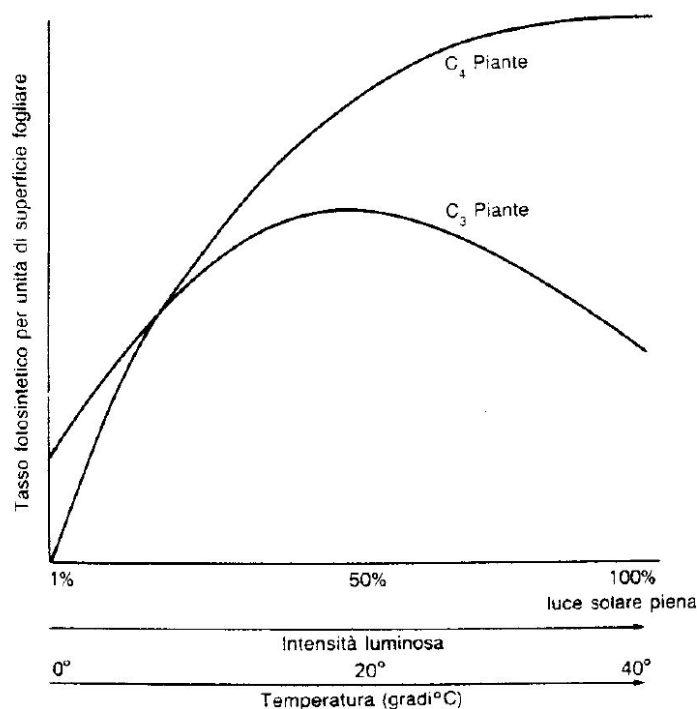


Figura 67 Relazione tra radiazione solare, temperatura foglia e attività fotosintetica (consultato il 16/10/2023, attraverso: <https://slideplayer.com/slide/6212917/>)

Come si nota dalla figura 67, la radiazione solare ha un effetto maggiore sulle piante C_4 , rispetto alle piante C_3 . In realtà l'efficienza della fotosintesi dipende anche dalla temperatura fogliare: a basse temperature (fino ai 10°C), la maggiore efficienza nell'uso della radiazione spetta alle piante C_3 . Se la temperatura fogliare è compresa tra i 10°C e i 20°C e la radiazione solare tra il 20 e il 50% della radiazione totale, sia le piante C_3 sia le piante C_4 aumentano l'attività fotosintetica. Da notare dalla figura 67 come alla temperatura di 20°C (corrispondente al 50% di radiazione solare totale) le piante C_3 raggiungono il loro massimo di efficienza. Dopo questo massimo, un aumento della temperatura e un aumento della radiazione solare rallentano la velocità fotosintetica delle C_3 . Al contrario, per temperature superiori di 20°C e per valori percentuali maggiori del 50% della radiazione solare, l'attività fotosintetica delle piante C_4 aumenta.

Sviluppo Della Vite

Il ciclo di vita di una vite può essere suddiviso in due sottocicli: il primo vegetativo e il secondo riproduttivo. Essi possono essere riassunti dalla seguente immagine (figura 68):

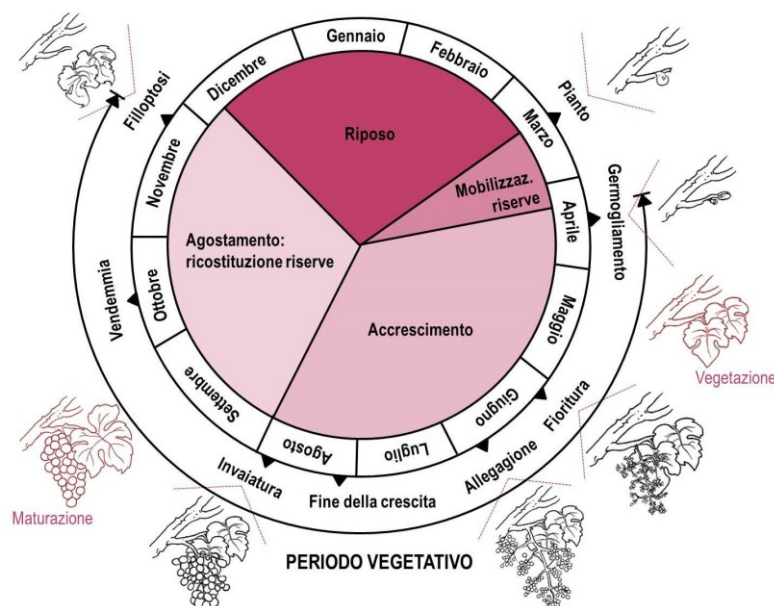


Figura 68 Ciclo annuale della vite: vegetativo e riproduttivo (fonte: Viticoltura di qualità, Mario Fregoni, 1999)

I periodi che compongono il ciclo vegetativo sono racchiusi all'interno del cerchio e sono:

- accrescimento (che comprende anche la mobilizzazione delle riserve), con cui a metà aprile inizia il germogliamento e finisce ai primi di agosto con la fine dell'accrescimento dei germogli;
- agostamento, in cui si ha l'agostamento dei tralci, ovvero la loro lignificazione e maturazione; questo periodo coincide con la maturazione dei grappoli;
- riposo, che avviene dopo la vendemmia e coincide con la caduta delle foglie della pianta. In questo periodo la pianta non produce nulla, anzi utilizza l'amido di riserva che si era formato dalla fotosintesi clorofilliana per scinderlo in zuccheri più semplici.

I periodi, invece, che sono legati alla fase riproduttiva sono quelli scritti all'esterno del cerchio e sono i seguenti:

- pianta: nel mese di marzo la pianta fa fuoriuscire del liquido trasparente dai vasi xilematici dove è stata potata.
- Germogliamento: inizia a metà aprile e termina a fine maggio; vi è lo sviluppo dei germogli;
- Fioritura: indicativamente inizia i primi giorni di giugno e coincide con lo sviluppo totale del fiore.
- Immediatamente dopo questo evento, i fiori si trasformano in piccoli grappolini. Ciò avviene sempre a giugno e coincide con la fase di allegagione.
- Infine, vi è la fase di accrescimento e maturazione della bacca che può durare dai 50 ai 120 giorni. Essa si suddivide in tre sottofasi:

- la fase erbacea: va dall'allegagione all'invaiaitura; in questa fase nelle foglie adulte la sintesi degli zuccheri è molto maggiore alla quantità di zuccheri che viene utilizzata nella respirazione; di conseguenza, parte degli zuccheri che vi sono in queste foglie adulte, viene traslocata all'interno degli acini verdi, delle foglie giovani e nelle infiorescenze. Alla fine di questa fase, l'acino ha raggiunto buona parte dello sviluppo definitivo (aumenta il grado zuccherino, ma anche quello dell'acido malico e tartarico). Inoltre, si accumula clorofilla nella buccia.
- la fase translucida e di invaiatura: in questa fase si ha un viraggio dal color verde dell'acino al tipico colore della cultivar dell'uva. La bacca smette di crescere e di fissare carbonio; la pianta comincia a produrre altre sostanze, che sono legate soprattutto agli aromi del vino (come polifenoli, antociani);
- la fase di maturazione: in questa ultima fase, la bacca ricomincia a ingrossarsi, poiché comincia ad accumulare acqua, zuccheri, sostanze aromatiche. Inoltre, si ha anche una diminuzione della quantità di acidi all'interno della bacca stessa.

Formazione degli zuccheri

In questa tesi di dottorato, uno dei principali interessi riguarda la formazione degli zuccheri. Durante la fase iniziale di sviluppo le bacche, attraverso la fotosintesi, sono in grado di produrre una quantità di zuccheri sufficiente per l'autonutrizione. Durante la fase di invaiatura, invece, la bacca si arricchisce di zuccheri provenienti dal legno vecchio e dalle foglie adulte. Non solo, come si può vedere dall'immagine sottostante (Figura 69), la concentrazione di acido malico all'interno della bacca raggiunge un massimo circa 60 giorni prima della vendemmia, per poi decrescere rapidamente. Al contrario, la quantità di zuccheri comincia a crescere con una curva di tipo sigmoidale, fino al giorno della vendemmia. L'acido malico, a sua volta, contribuisce alla formazione dei carboidrati contenuti nella bacca d'uva. L'acido malico può formarsi sempre nel ciclo di Calvin, poiché la molecola di 3-PGA può reagire con un'altra molecola di CO₂ per formare lo ione ossalacetico, il quale, entrando nel ciclo di Krebs, può essere a sua volta ridotto ad acido malico. Oppure, può formarsi per ossidazione degli zuccheri.

Negli ultimi 7-15 giorni di maturazione della bacca, gli zuccheri provengono solo dalla fotosintesi fogliare.

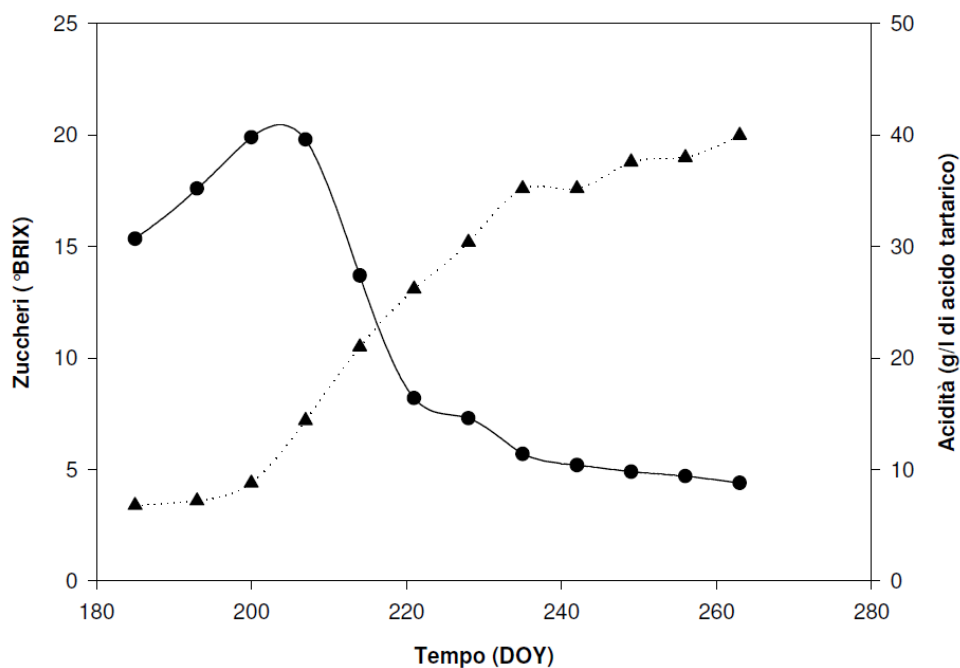


Figura 69 Variazione di concentrazione dell'acidità totale espressa come g/l di acido tartarico (linea con pallini) e degli zuccheri (linea con triangoli) (Rigato, 2011). Essendo espressa come acidità totale, anche l'acido malico ha lo stesso andamento (Coombe, 1987).

Il processo di formazione degli zuccheri all'interno della bacca ha inizio 80-100 giorni prima della vendemmia.

Alla fine del processo di maturazione, la composizione media della polpa della bacca è la seguente:

- 80% acqua;
- 19% zuccheri;
- 1% acidi.

Relazione tra $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri del mosto e pressione di vapore atmosferico 2021 per i siti dell'Oltrepò Pavese

I valori di $\delta^{13}\text{C}$ ottenuti dagli zuccheri per l'anno 2021 sono riportati nella tabella 59. L'errore associato a ciascun valore, ± 0.24 , è stato calcolato come incertezza di predizione, con una probabilità pari al 95%.

Tabella 59 Valori di $\delta^{13}\text{C}$ ottenuti per gli zuccheri del mosto dei siti di Oltrepò Pavese per l'anno 2021.

DATA RACCOLTA UVA	BORGORATTO MORMOLO 10 ³ δ ¹³ C (VPDB)	CANEVINO 10 ³ δ ¹³ C (VPDB)	MONTALTO PAVESE 10 ³ δ ¹³ C (VPDB)	CIGOGNOLA 10 ³ δ ¹³ C (VPDB)	MONTEBELLO DELLA BATTAGLIA 10 ³ δ ¹³ C (VPDB)	SANTA MARIA DELLA VERSA 10 ³ δ ¹³ C (VPDB)
07/09/2021	-26.81	-26.23	-23.11	-28.10	-26.75	-24.51
			-21.66		-23.00	
			-24.67			
15/09/2021	-27.28	-25.39	-22.91	-26.93	-26.95	-24.66
			-23.04		-26.53	
			-23.30			
24/09/2021	-25.76	-25.19	-22.89	-25.98	-26.35	-24.00
			-22.74		-25.93	
			-23.25			
30/09/2021	-25.13	-24.53	-25.19	-26.12	-25.89	-23.72
			-24.43		-23.14	
			-22.96			

Successivamente si è cercato di trovare la migliore relazione possibile esistente tra i parametri climatici e i valori $\delta^{13}\text{C}$ ottenuti, in maniera tale da capire quale, tra i fattori elencati sopra, abbia maggiormente influenzato l'entrata della CO_2 all'interno degli stomi e, quindi, la fotosintesi. Per l'anno 2021, per i siti di Oltrepò Pavese, la migliore correlazione è stata trovata con la pressione di vapore, e_a , dell'atmosfera (Figura 70):

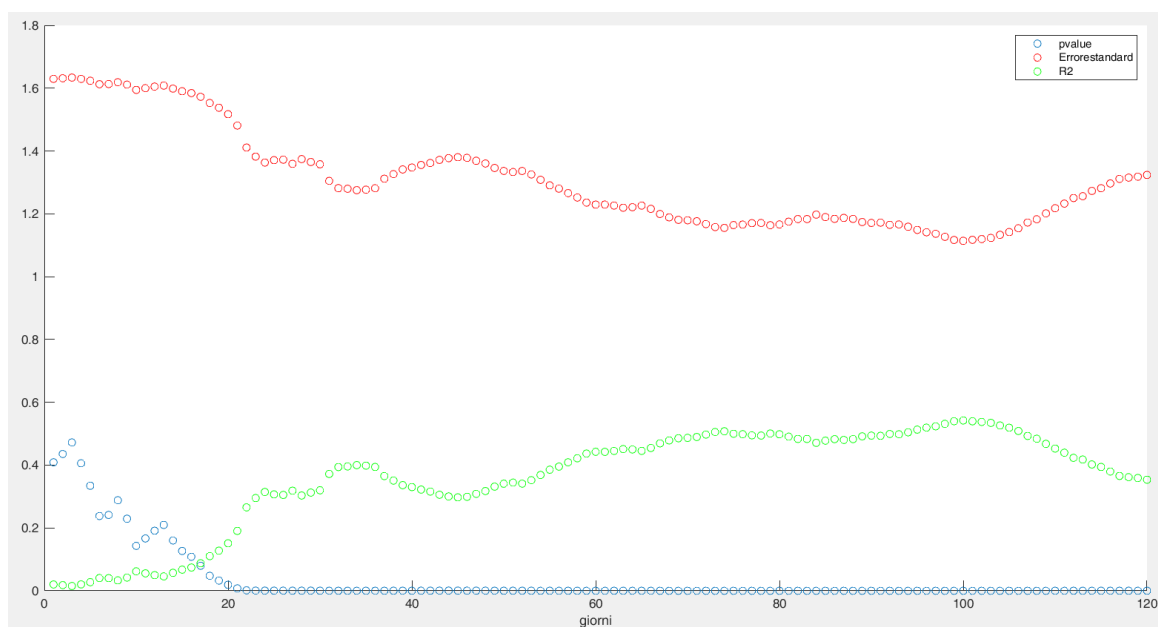


Figura 70 Relazione tra $\delta^{13}\text{C}$ e e_a in funzione dei giorni precedenti la vendemmia (in rosso l'errore standard di regressione, in verde il valore di R^2 e infine, in blu, il valore di p-value).

Nell'asse delle ascisse vi è la media della tensione di vapore calcolata da 1 a 120 giorni prima della vendemmia:

$$\bar{e}_a = \sum_{i=1}^j \frac{e_{a,i}}{n_i} \quad 1 \leq j \leq 120 \text{ giorni}$$

La figura 70 mostra che la migliore correlazione lineare ($\bar{e}_a$, $\delta^{13}\text{C}$) è raggiunta da 100 giorni prima della vendemmia.

Tabella 60 Valori associati alla media di e_a relativi a 100 giorni prima della vendemmia con i quali si è ottenuta la massima correlazione

DATA RACCOLTA UVA	BORGORATTO MORMOLO e_a	CANEVINO e_a	MONTALTO PAVESE e_a	CIGOGNOLA e_a	MONTEBELLO DELLA BATTAGLIA e_a	SANTA MARIA DELLA VERSA e_a
07/09/2021	1.67	1.70	1.55	1.74	1.66	1.66
			1.55		1.66	
			1.55			
15/09/2021	1.67	1.68	1.55	1.74	1.65	1.66
			1.55		1.65	
			1.55			
24/09/2021	1.64	1.66	1.53	1.73	1.63	1.63
			1.53		1.63	
			1.53			
30/09/2021	1.63	1.66	1.52	1.72	1.63	1.62
			1.52		1.63	
			1.52			

La regressione che si ottiene è la seguente:

Tabella 61 Regressione ottenuta dai valori di $\delta^{13}\text{C}$ e e_a relativi da 100 giorni prima della vendemmia

	Coefficienti	Errore standard	Valore di significatività (p-value)	Inferiore 95%	Superiore 95%
Intercetta	3.36	4.54	0.4653	-5.88	12.59
Coefficiente angolare	-17.40	2.80	4.54-07	-23.09	-11.70
R²	0.53				
Errore standard (Sy/x)	1.13				

Come si può vedere dalla Tabella 61, l'intercetta ha una probabilità pari al 46.5% di essere uguale a zero. Per questo motivo si assume che la retta passi per l'origine. La regressione lineare è stata ricalcolata imponendo il passaggio per lo zero. I nuovi risultati sono i seguenti:

Tabella 62 Regressione ottenuta dai valori di $\delta^{13}\text{C}$ e e_a relativi da 100 giorni prima della vendemmia, attraverso il modello di una retta passante per l'origine

	Coefficienti	Errore standard	Valore di significatività (p-value)	Inferiore 95%	Superiore 95%
Coefficiente angolare	-15.33	0.11	5.04E-49	-15.56	-15.10
R^2	0.99				
Errore standard (Sy/x)	1.12				

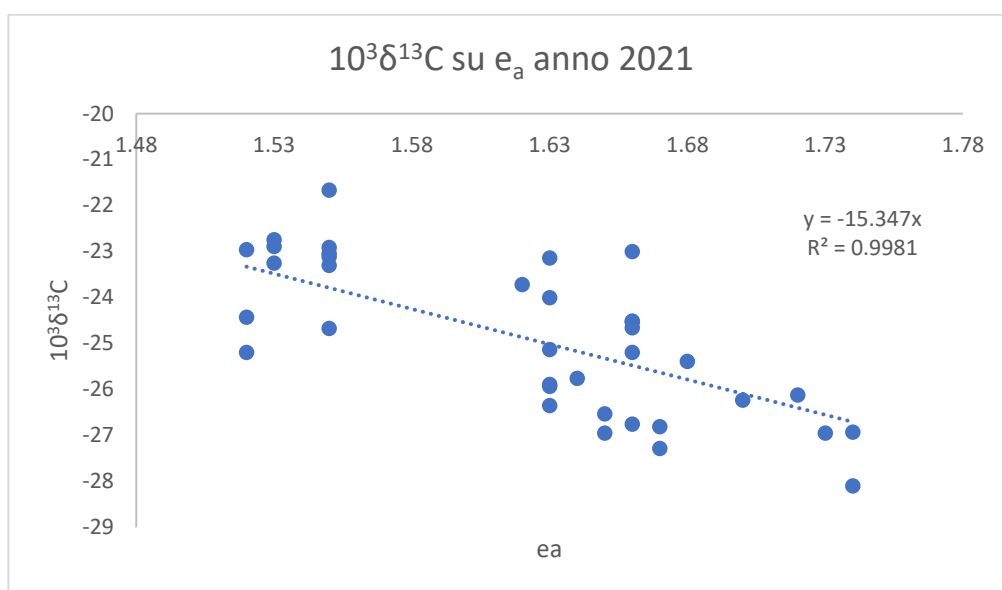


Figura 71 Regressione lineare che mette in relazione i valori di $\delta^{13}\text{C}$ e e_a relativi ai 100 giorni prima della vendemmia

L'equazione che lega $\delta^{13}\text{C}$ alla pressione di vapore dell'acqua nell'atmosfera, e_a , è la seguente:

$$1000 \cdot \delta^{13}\text{C} = -15.33 \cdot e_a \quad (\text{eq. 7.3})$$

L'eq. 7.3 è in linea con quanto detto circa il parametro VPD: più aumenta la pressione di vapore dell'acqua in atmosfera e minore sarà la traspirazione della pianta, consentendo così l'apertura degli stomi e il passaggio della CO_2 all'interno della foglia. Una cosa molto importante da sottolineare è la seguente: l'equazione 7.3 può essere applicata per valori di $\delta^{13}\text{C}$ che sono riferiti alle piante C3, poiché essa è stata ricavata da una pianta che appartiene a tale ciclo fotosintetico; per cui il codominio (cod) dell'equazione 7.3 è il seguente:

$$\text{cod}(\text{eq. 7.3}) = [-21, -35]\text{‰}$$

Relazione tra $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri del mosto e quantità di pioggia per i siti dell'Oltrepò Pavese (2022)

Per quanto riguarda l'anno solare 2022, i valori ottenuti sono riassunti nella tabella sottostante (Tabella 63); l'errore associato a ciascun valore è stato calcolato come incertezza di predizione: ± 0.26 (probabilità del 95%)

Tabella 63 Valori di $\delta^{13}\text{C}$ ottenuti per gli zuccheri del mosto per i siti di Oltrepò Pavese per l'anno 2022.

DATA RACCOLTA UVA	BORGORATTO MORMOLO $10^3\delta^{13}\text{C}$ (VPDB)	CANEVINO $10^3\delta^{13}\text{C}$ (VPDB)	MONTALTO PAVESE $10^3\delta^{13}\text{C}$ (VPDB)	CIGOGLIA $10^3\delta^{13}\text{C}$ (VPDB)	MONTEBELLO DELLA BATTAGLIA $10^3\delta^{13}\text{C}$ (VPDB)	SANTA MARIA DELLA VERSA $10^3\delta^{13}\text{C}$ (VPDB)
26/08/2022	-25.43	-22.62	-24.66	-27.62	-24.12	-27.29
			-25.79		-21.66	
			-24.44			
05/09/2022	-23.51	-24.80	-22.92	-27.12	-25.87	-26.64
			-23.76		-22.80	
			-23.20			
12/09/2022	-26.23	-25.75	-25.20	-28.40	-24.27	-27.18
			-23.83		-25.21	
			-24.35			
19/09/2022	-24.67	-24.96	-23.56	-27.23	-24.46	-25.84
			-25.17			
			-26.66		-27.41	

La miglior relazione tra il $\delta^{13}\text{C}$ e i parametri climatici è stata trovata con la somma dei mm di pioggia che sono caduti circa 107 giorni prima della vendemmia (massimo R^2 e minimo errore standard di regressione):

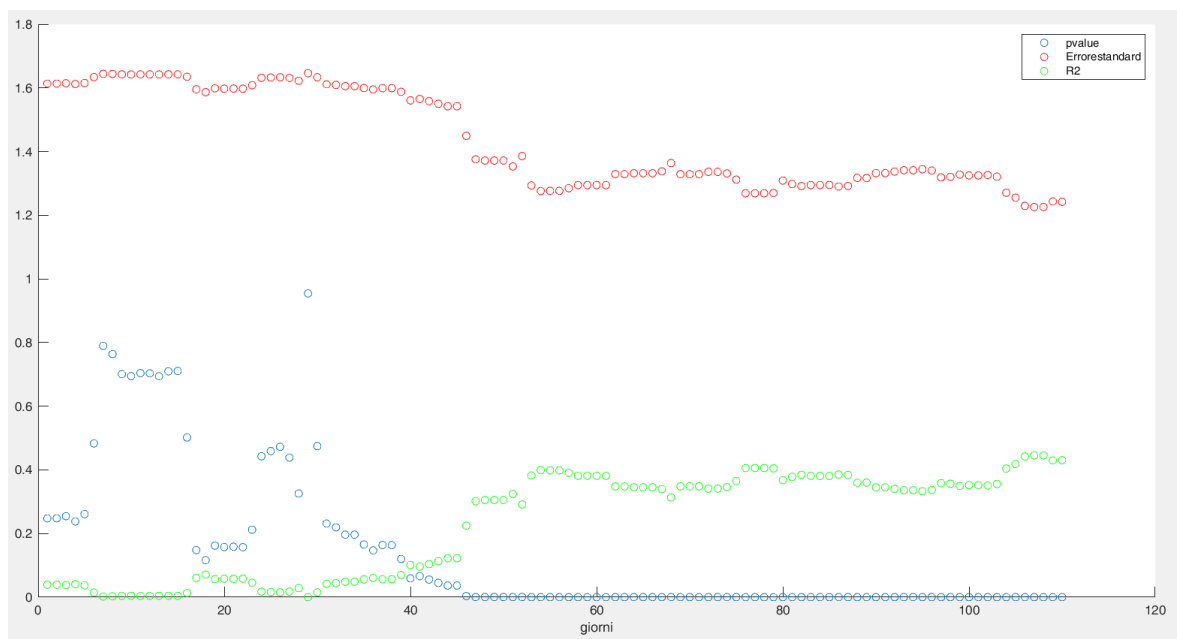


Figura 72 Relazione tra $\delta^{13}C$ e mm di pioggia caduti in funzione dei giorni precedenti la vendemmia (in rosso l'errore standard di regressione, in verde il valore di R^2 , in blu il valore di p-value).

Infatti, la regressione lineare ha dato il seguente risultato:

Tabella 64 Regressione ottenuta dai valori di $\delta^{13}C$ e mm di pioggia relativi ai 107 giorni prima della vendemmia 2022

	Coefficienti	Errore standard	Valore di significatività (p-value)	Inferiore 95%	Superiore 95%
Intercetta	-22.06	0.62	1.84E-28	-23.33	-20.80
Coefficiente angolare	-2.27E-02	4.35E-03	8.75E-06	-3.16E-02	-1.39E-02
R^2	0.45				
Errore standard (Sy/x)	1.23				

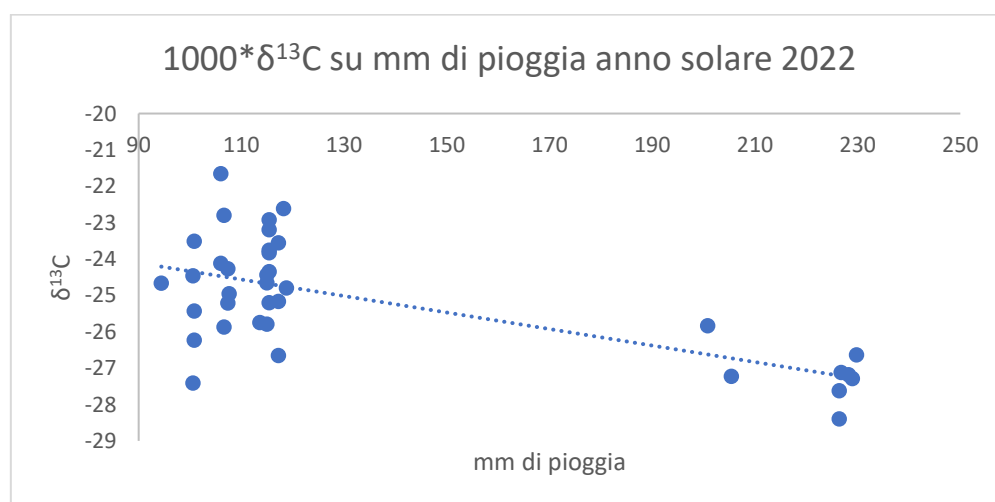


Figura 73 Regressione lineare che mette in relazione i valori di $\delta^{13}C$ e mm di pioggia relativi da 107 giorni prima della vendemmia

L'equazione che si ottiene è la seguente:

$$1000 \cdot \delta^{13}C = -0.0227(mm \text{ pioggia}^{-1}) \cdot X - 22.06 \text{ (eq. 7.4)}$$

Con $X = \sum_{i=1}^n (mm \text{ pioggia})_i$ l'intervallo i-n rappresenta i giorni da cui si sono ricavati i mm di pioggia caduti nell'arco temporale precedente la vendemmia.

Nella tabella sottostante vengono riportati i mm di pioggia che sono caduti su ogni sito 107 giorni prima della raccolta dell'uva per ciascuna data:

Tabella 65 Valori associati alla somma dei mm di pioggia caduti 107 giorni prima della vendemmia e con i quali si è ottenuta la massima correlazione con i $\delta^{13}C$.

DATA RACCOLTA UVA	BORGORATTO MORMOLO mm pioggia	CANEVINO mm pioggia	MONTALTO PAVESE mm pioggia	CIGOGNOLA mm pioggia	MONTEBELLO DELLA BATTAGLIA mm pioggia	SANTA MARIA DELLA VERSA mm pioggia
26/08/2022	100.8	118.2	115	226.4	106.0	229.0
			115		106.0	
			115			
05/09/2022	100.8	118.8	115.4	226.8	106.6	229.8
			115.4		106.6	
			115.4			
12/09/2022	100.8	113.6	115.4	226.4	107.4	228.2
			115.4		107.4	
			115.4			
19/09/2022	94.4	107.6	117.2	205.4	100.6	200.8
			117.2		100.6	
			117.2			

Come si nota dall'equazione 7.4, all'aumentare della quantità di pioggia, il valore $\delta^{13}C$ diventa sempre più negativo. Ciò, sembra indicare che più la pianta lavora con la fotosintesi, più risulta negativo il valore $\delta^{13}C$ degli zuccheri che si formano all'interno delle bacche di uva e nelle foglie. Infatti, se poniamo che la quantità di pioggia pari a zero, l'eq. 7.4 diventa:

$$1000 \cdot \delta^{13}C = -22.06 \pm 0.62\text{‰} \text{ (eq. 7.5)}$$

Questo indica che una bassa attività fotosintetica, a causa dello stress idrico, produce zuccheri che hanno valori isotopici del carbonio elevati, pari al limite superiore per le piante C_3 . Questa affermazione può essere anche dimostrata mettendo in relazione il $\delta^{13}C$ degli zuccheri con il bilancio idroclimatico (BIC), il quale viene definito dalla seguente relazione:

$$BIC = (mm \text{ pioggia} - ET_0)$$

Nel nostro caso non viene considerata la potenziale evapotraspirazione, ET_0 , ma la evapotraspirazione calcolata come ET_c . Per cui il bilancio idroclimatico viene definito dalla seguente relazione, BIC_c :

$$BIC_c = (mm\ pioggia - ET_c)$$

Mettendo in relazione BIC_c con $\delta^{13}C$, si ottiene la migliore relazione lineare da 61 giorni prima della vendemmia:

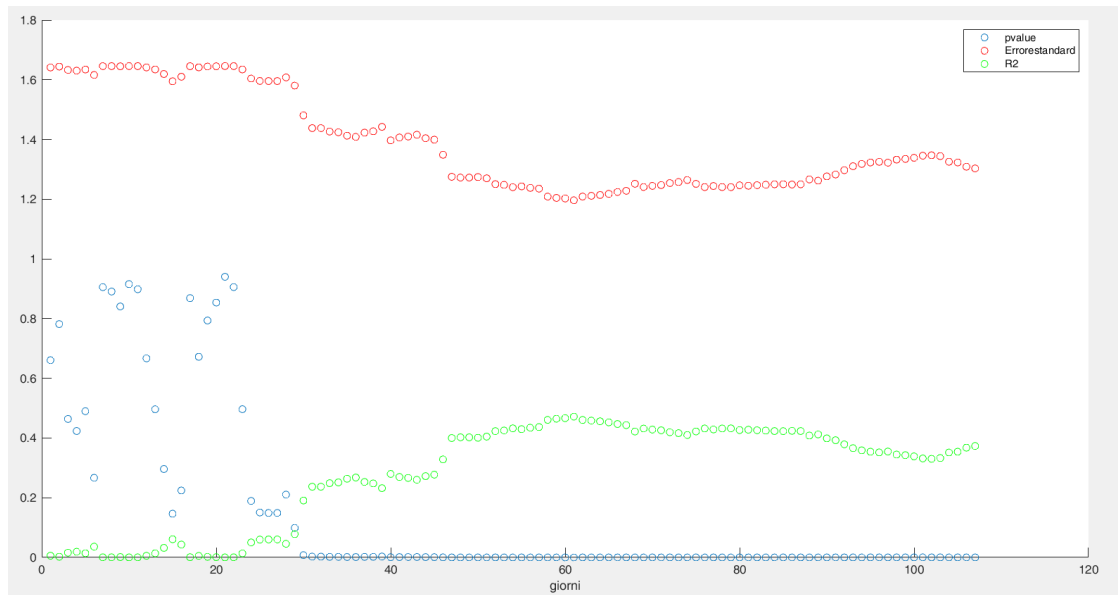


Figura 74 Relazione tra $\delta^{13}C$ e BIC_c in funzione dei giorni precedenti la vendemmia (in rosso l'errore standard di regressione, in verde il valore di R^2 , in blu il valore di p -value).

I valori di BIC_c relativi da 61 giorni prima della vendemmia, sono riportati nella seguente tabella (Tabella 66):

Tabella 66 Valori relativi al valore medio di B_{ic} calcolati 61 giorni prima della vendemmia.

DATA RACCOLTA UVA	BORGORATTO MORMOLO BIC _c (mm/giorno)	CANEVINO BIC _c (mm/giorno)	MONTALTO PAVESE BIC _c (mm/giorno)	CIGOGNOLA BIC _c (mm/giorno)	MONTEBELLO DELLA BATTAGLIA BIC _c (mm/giorno)	SANTA MARIA DELLA VERSA BIC _c (mm/giorno)
26/08/2022	-1.37	-1.23	-1.48	0.38	-1.98	0.05
			-1.48		-1.98	
			-1.48		-1.98	
05/09/2022	-1.64	-1.34	-1.60	0.10	-2.09	-0.29
			-1.60		-2.09	
			-1.60		-2.09	
12/09/2022	-1.41	-1.11	-1.34	0.27	-1.83	-0.10
			-1.34		-1.83	
			-1.34		-1.83	
19/09/2022	-1.18	-0.81	-1.01	0.57	-1.51	0.14
			-1.01		-1.51	
			-1.01		-1.51	

La regressione ha dato il seguente risultato:

Tabella 67 Regressione ottenuta dai valori di $\delta^{13}C$ e media di BIC_c relativi da 61 giorni prima della vendemmia 2022

	Coefficienti	Errore standard	Valore di significatività (p-value)	Inferiore 95%	Superiore 95%
Intercetta	-26.84	0.35	1.19E-32	-27.55	-26.14
Coefficiente angolare	-1.54	0.26	3.83E-06	-2.07	-1.01
R²	0.51				
Errore standard (Sy/x)	1.15				

Con la seguente equazione:

$$1000 \cdot \delta^{13}C = -1.54(\text{giorno/mm}) \cdot BIC_c - 26.84 \quad (\text{eq. 7.6})$$

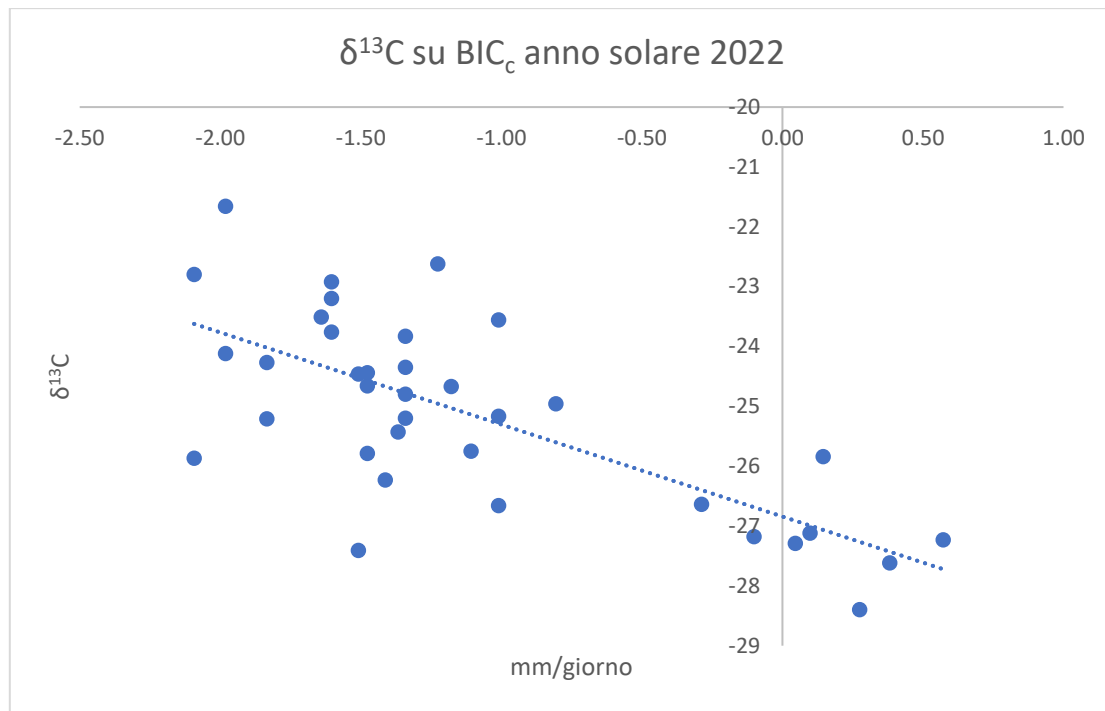


Figura 75 Regressione lineare che mette in relazione i valori di $\delta^{13}C$ e i valori medi di BICc relativi da 61 giorni prima della vendemmia

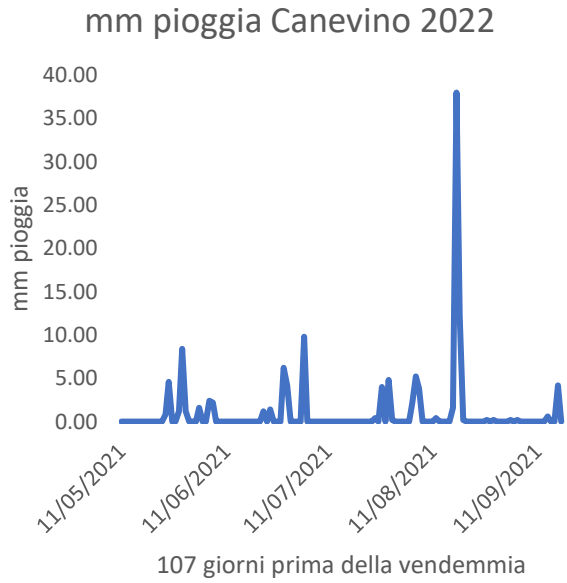
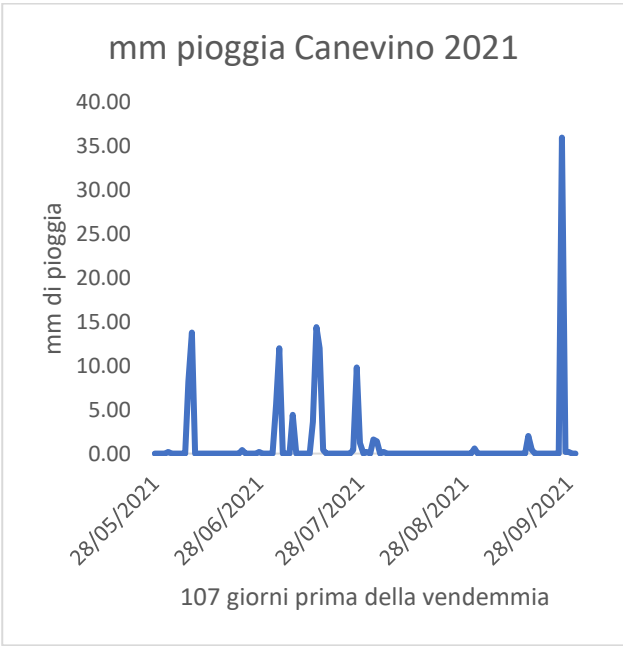
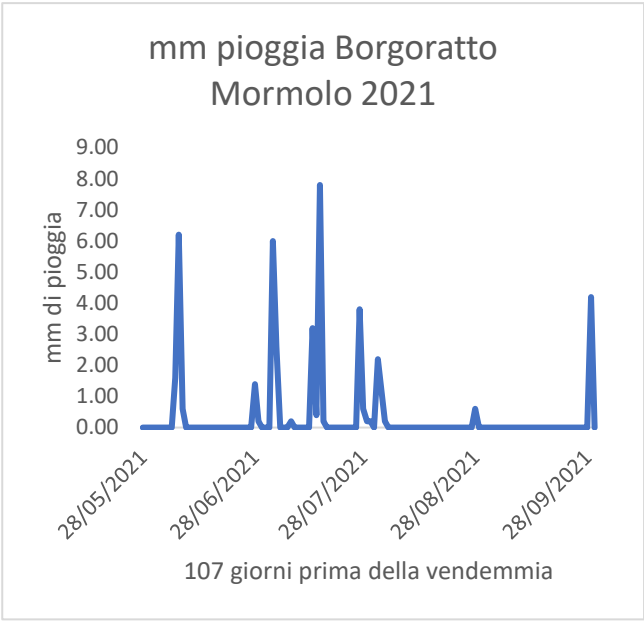
La relazione ottenuta con i mm di pioggia indica molto probabilmente il giorno esatto in cui è cominciata la produzione degli zuccheri da parte della pianta, ovvero 107 giorni prima della vendemmia; la relazione, invece, con il BICc può indicare che la pianta, nell'anno solare 2022, ha prodotto la massima quantità di zuccheri 61 giorni prima della vendemmia. Questa conclusione può essere tratta guardando l'eq. 7.6: se ponessimo la variabile indipendente, BICc, uguale a zero, significherebbe che mm di pioggia e ETc si equivarrebbero. Di conseguenza, tutti i mm di pioggia caduti sarebbero utilizzati dalla pianta per svolgere la fotosintesi clorofilliana, originando zuccheri che hanno un valore isotopico del carbonio pari all'intercetta dell'eq. 7.6:

$$1000 \cdot \delta^{13}C = -26.84 \pm 0.35 \text{ ‰}$$

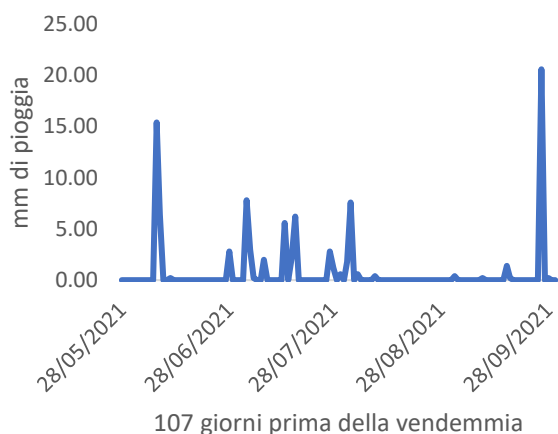
Questo indica, quindi, che maggiore disponibilità idrica e minore sarà il $\delta^{13}C$ degli zuccheri prodotte delle piante. Per questo motivo, essi possono essere utilizzati come indicatori climatici.

Sorge, dunque, una domanda: come mai nel 2021 la fotosintesi era guidata dalla pressione di vapore dell'acqua, mentre nel 2022 dalla quantità di pioggia che è caduta precedentemente? La risposta può essere trovata nei grafici che sono riportati qui sotto, grafici che riportano la quantità di pioggia caduta nell'anno 2021 e nell'anno 2022 in ciascun sito. Per fare un

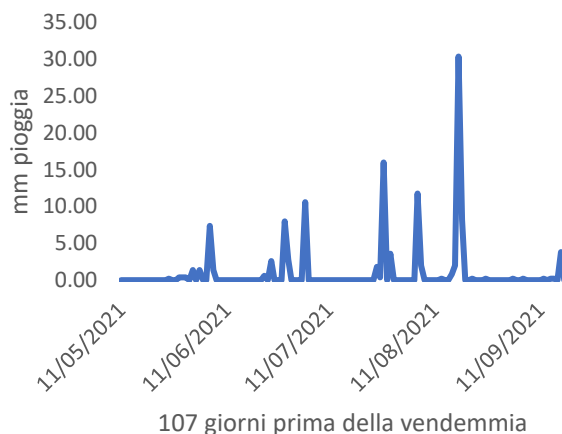
confronto equo, il periodo considerato, sia per il 2021 sia per il 2022, è pari a 107 giorni prima della vendemmia per entrambi gli anni.



mm pioggia Montalto Pavese
2021



mm pioggia Montalto Pavese
2022



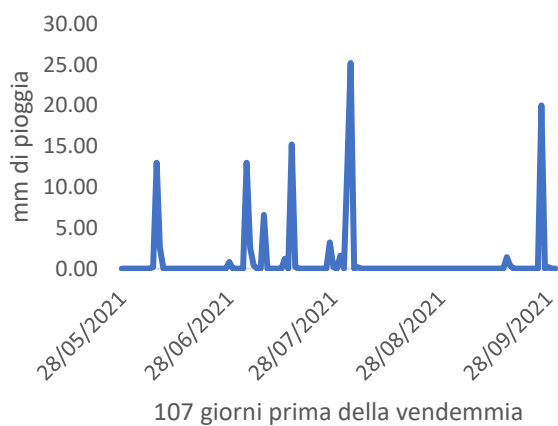
mm pioggia Cigognola 2021



mm pioggia Cigognola 2022



mm pioggia Montebello della
Battaglia 2021



mm pioggia Montebello della
Battaglia 2022

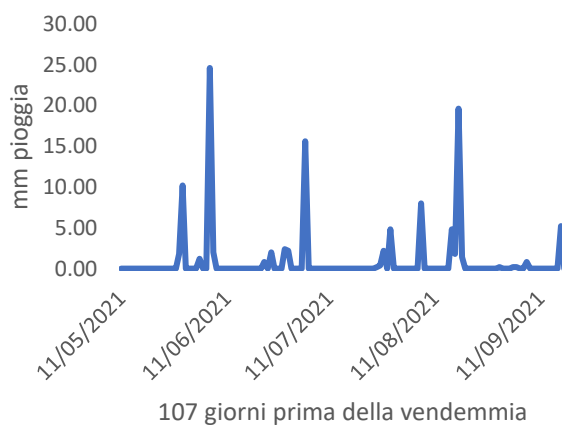




Figura 76 Quantità di mm di pioggia caduti 107 giorni prima della vendemmia in ciascun sito dell'Oltrepo Pavese reattivi sia all'anno solare 2021, sia all'anno solare 2022.

Come si può osservare dai grafici (figura 76), nel 2022 la quantità di pioggia caduta nel periodo considerato è maggiore rispetto al 2021. Di seguito, per un maggiore confronto, vengono riportate nella tabella 68 la quantità di pioggia caduta nei 107 giorni antecedenti la raccolta dell'uva, la somma della pioggia alle quattro date di raccolta e il valore medio del $\delta^{13}\text{C}$ sia per l'anno 2021 sia per l'anno 2022:

Tabella 68 quantità di pioggia caduta 107 giorni prima della raccolta per ciascun sito di Oltrepò sia per l'anno 2021 sia per l'anno 2022.

	mm di pioggia 107 giorni prima della vendemmia (anno solare 2021)					
	Borgoratto Mormolo	Canevino	Montalto Pavese	Cigognola	Montebello della Battaglia	Santa Maria della Versa
1 DATA	52.60	105.40	78.60	62.00	112.60	51.40
2 DATA	39.40	90.60	67.40	49.60	97.80	39.00
3 DATA	31.00	70.80	47.20	42.00	83.80	30.20
4 DATA	35.20	107.20	67.80	67.20	104.00	55.40
Totale pioggia (mm)	56.80	144.20	101.20	88.40	134.60	79.00
1000* $\delta^{13}\text{C}$ medio (± 0.12)	-26.25	-25.33	-23.34	-26.78	-25.57	-24.22

	mm di pioggia 107 giorni prima della vendemmia (anno solare 2022)					
	Borgoratto Mormolo	Canevino	Montalto Pavese	Cigognola	Montebello della Battaglia	Santa Maria della Versa
1 DATA	100.80	118.20	115.00	226.40	106.00	229.00
2 DATA	100.80	118.80	115.40	226.80	106.60	229.80
3 DATA	100.80	113.60	115.40	226.40	107.40	228.20
4 DATA	93.60	106.00	115.80	203.80	99.40	199.60
Totale pioggia (mm)	100.80	123.80	120.00	233.20	112.60	233.60
1000* $\delta^{13}\text{C}$ medio (± 0.14)	-24.96	-24.53	-24.46	-27.59	-24.47	-26.74

Dalla tabella 68 si può constatare che per l'anno 2022 i valori di $\delta^{13}\text{C}$ più negativi sono associati a valori di pioggia molto elevati (Cigognola e Santa Maria della Versa). Ciò non accade per il 2021: i siti che presentano valori di $\delta^{13}\text{C}$ più negativi non presentano valori più alti. Questo

comportamento anomalo, lo si può spiegare guardando i grafici delle piogge: l'anno 2022, oltre a presentare una quantità di pioggia maggiore, ha una distribuzione temporale molto omogenea. Ciò significa che la maggior parte della pioggia non è caduta in prossimità dell'inizio o della fine (a ridosso dell'ultima data di campionamento) dell'arco di tempo considerato per il calcolo della somma della quantità di pioggia caduta. Cosa, invece, che accade per il 2021: si ha una quantità maggiore all'estremo temporale inferiore e un massimo nell'estremo temporale superiore (a ridosso dell'ultimo campionamento). Ecco il motivo del perché nel 2021 i valori non sono negativi all'aumentare della quantità di pioggia e, inoltre, sono guidati dalla pressione di vapore di acqua presente in atmosfera.

Relazione tra $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri del mosto e $\delta^{13}\text{C}$ della CO_2 atmosferica per i siti dell'Oltrepò Pavese (2022)

Durante i mesi di giugno, luglio e agosto 2022 (mesi che precedono la vendemmia) è stata campionata l'aria in due diverse località della zona di Oltrepò Pavese (Cigognola e a Santa Maria della Versa) allo scopo di quantificare i ppm di CO_2 e misurarne il $\delta^{13}\text{C}$. Il campionamento è stato eseguito manualmente attraverso l'uso di una siringa di plastica da 50 mL e di un sacchetto in PVF, con valvola di tipo ON/OFF, per campionamento di gas. Le analisi sono state effettuate presso il laboratorio di isotopi stabili dell'università di Firenze con lo strumento Picarro G2201-i Analyzer.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella sottostante (i numeri tra parentesi indicano l'errore associato alla misura con una probabilità pari al 95%): più aumenta la concentrazione di CO_2 presente nell'aria, più negativo risulta $\delta^{13}\text{C}$.

Tabella 69 Valori di concentrazione (in ppm) di CO_2 in atmosfera e relativo valore di $1000 \cdot \delta^{13}\text{C}$ nei siti di Cigognola e Santa Maria della Versa. L'errore associato è dato dalla ripetibilità delle misure strumentali.

Nome del campione	CO_2 medio (ppm)	$1000 \cdot \delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ (V-PDB)	$1000 \cdot \delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ medio (V-PDB)
Cigognola giugno 2022	431.94 (± 3.47)	-9.00 (± 0.67)	-9.71 $\pm$ 0.77
Cigognola luglio 2022	431.68 (± 1.01)	-9.01 (± 0.88)	
Cigognola agosto 2022	451.10 (± 0.45)	-11.12 (± 0.74)	
Santa Maria della Versa giugno 2022	468.56 (± 0.95)	-11.00 (± 0.69)	-9.84 $\pm$ 0.72
Santa Maria della Versa luglio 2022	425.41 (± 0.14)	-9.21 (± 0.77)	
Santa Maria della Versa agosto 2022	413.98 (± 0.33)	-9.31 (± 0.70)	

Come si può notare dalla tabella 69, le medie ottenute per ciascun sito sono comparabili tra loro. Per questo motivo, si è deciso di fare un'unica media pesata e di utilizzare quest'ultima come valore di riferimento di $\delta^{13}\text{C}$ della CO_2 atmosferica per tutti i siti di Oltrepò Pavese:

$$\delta^{13}\text{C-CO}_2 = -9.81 \pm 0.74 \text{ ‰ (eq. 7.7)}$$

Farquhar et al. (1984) per indicare la discriminazione isotopica del carbonio fatta dalle piante, introdussero il seguente parametro Δ (da notare come il parametro Δ non è altro che il fattore di arricchimento ϵ utilizzato dagli isotopisti e dai geochimici):

$$\Delta = \alpha - 1 \text{ (eq. 7.8)}$$

dove α è il fattore di frazionamento tra l'aria e la pianta definito come il rapporto tra l'abbondanza isotopica del carbonio nell'aria ($^{13}R_a$) e l'abbondanza isotopica del carbonio nella pianta ($^{13}R_p$):

$$\alpha = \frac{^{13}R_a}{^{13}R_p}$$

La notazione scientifica δ è correlata al fattore Δ attraverso la seguente relazione:

$$\Delta = \frac{\delta_a - \delta_p}{1 + \delta_p} \text{ (eq. 7.9)}$$

con δ_p e δ_a rispettivamente i valori riferiti alla pianta e all'aria.

Come detto nel paragrafo precedente, in natura esistono diversi tipi di piante (C3, C4 e CAM) che vengono classificate a seconda del tipo di meccanismo metabolico che utilizzano. La vite è una pianta C3. In passato sono stati elaborati diversi modelli che hanno tentato di spiegare il frazionamento isotopico del carbonio che avviene in questi tipi di piante, affermando che esso dipende:

- dalla diffusione delle molecole di CO_2 attraverso gli stomi delle foglie;
- dalla reazione di carbossilazione catalizzata dall'enzima RuBisCO (ribulosio-1,5-bisfosfato carbossilasi).

Ogni modello che in passato è stato utilizzato per cercare di spiegare il diverso frazionamento ha messo in evidenza come esso dipenda da una diversa pressione parziale della CO_2 . Il modello che Farquhar et al. (1982) elaborò è il seguente:

$$\Delta = a + (b - a) \frac{p_i}{p_a} \quad (\text{eq. 7.10})$$

dove a è il frazionamento causato dalla diffusione, b il frazionamento causato dalla reazione di carbossilazione, p_i è la pressione parziale intracellulare della CO_2 e p_a è la pressione parziale della CO_2 presente in atmosfera.

Farquhar et al. (1982) stimò a livello teorico i valori dei parametri a e b , che sono rispettivamente 4.4 ‰ e 27 ‰ nel caso si consideri il fattore discriminante Δ ($= \epsilon$) tra la composizione isotopica del carbonio dell'aria e quella delle foglie delle piante C3. Successivamente, Brugnoli et al. (1988) riuscì a stimare i fattori a e b per il frazionamento isotopico del carbonio che avviene tra la CO_2 presente nell'aria e gli zuccheri solubili nelle foglie delle piante C3. I valori stimati sono $a = 4.1\text{‰}$ e $b = 24.0 \div 25.5 \text{‰}$.

Conoscendo quindi i valori di a e b (per il coefficiente b è stato utilizzato il valore medio dell'intervallo, pari a 25.0‰) per gli zuccheri solubili nelle foglie e $\delta^{13}\text{C}$ della CO_2 atmosferica, è stato possibile calcolare dapprima il coefficiente di arricchimento, Δ ($= \epsilon$), e successivamente il rapporto tra la pressione parziale intracellulare della CO_2 nelle foglie e la pressione parziale della CO_2 in atmosfera, $\frac{p_i}{p_a}$.

Tabella 70 Valori relativi al coefficiente di arricchimento ϵ , (o Δ , come definito da Farquhar) calcolati attraverso l'eq. 9 per l'anno 2022

DATA RACCOLTA UVA	BORGORATTO MORMOLO 1000* $\epsilon_{\text{CO2-zuccheri}}$	CANEVINO 1000* $\epsilon_{\text{CO2-}}$ zuccheri	MONTALTO PAVESE 1000* $\epsilon_{\text{CO2-}}$ zuccheri	CIGOGNOLA 1000* $\epsilon_{\text{CO2-}}$ zuccheri	MONTEBELLO DELLA BATTAGLIA 1000* $\epsilon_{\text{CO2-zuccheri}}$	SANTA MARIA DELLA VERSA 1000* $\epsilon_{\text{CO2-zuccheri}}$
26/08/2022	16.0	13.1	15.2	18.3	14.7	18.0
			16.4		12.1	
			15.0			
05/09/2022	14.0	15.4	13.4	17.8	16.5	17.3
			14.3		13.3	
			13.7			
12/09/2022	16.9	16.4	15.8	19.1	14.8	17.9
			14.4		15.8	
			14.9			
19/09/2022	15.2	15.5	14.1	17.9	15.0	16.5
			15.8		18.1	
			17.3			
MEDIA GLOBALE 2022 1000* $\epsilon_{\text{CO2-foglia}}$		15.7±1.7 (errore riportato come deviazione standard sulla media)				

Tabella 71 Rapporto tra pressione parziale CO₂ all'interno della foglia e pressione parziale di CO₂ in atmosfera relativo all'anno solare 2022

DATA RACCOLTA UVA	BORGORATTO MORMOLO $p_{\text{CO}_2, \text{foglia}}/p_{\text{CO}_2, \text{atm}}$	CANEVINO $p_{\text{CO}_2, \text{foglia}}/p_{\text{CO}_2, \text{atm}}$	MONTALTO PAVESE $p_{\text{CO}_2, \text{foglia}}/p_{\text{CO}_2, \text{atm}}$	CIGOGNOLA $p_{\text{CO}_2, \text{foglia}}/p_{\text{CO}_2, \text{atm}}$	MONTEBELLO DELLA BATTAGLIA $p_{\text{CO}_2, \text{foglia}}/p_{\text{CO}_2, \text{atm}}$	SANTA MARIA DELLA VERSA $p_{\text{CO}_2, \text{foglia}}/p_{\text{CO}_2, \text{atm}}$
26/08/2022	0.57	0.43	0.53	0.68	0.51	0.66
			0.59		0.38	
			0.52			
05/09/2022	0.48	0.54	0.45	0.66	0.59	0.63
			0.49		0.44	
			0.46			
12/09/2022	0.61	0.59	0.56	0.72	0.51	0.66
			0.49		0.56	
			0.52			
19/09/2022	0.53	0.55	0.48	0.66	0.52	0.59
			0.56		0.67	
			0.63			

Calcolati i rapporti $\frac{p_i}{p_a}$, si sono stimati i valori di p_i , conoscendo il valore di p_a . Quest'ultimo valore è stato calcolato nella seguente maniera: i valori mensili della concentrazione di CO₂ (vedi tabella 69), sono stati trasformati in frazione molare moltiplicando il tutto per 10⁻⁶. Assumendo che la pressione totale dell'atmosfera nei momenti del campionamento fosse 101325 Pa, si può calcolare la pressione parziale di CO₂ presente in atmosfera, p_{a, CO_2} :

$$p_{a, \text{CO}_2} = p_{\text{tot}} \chi_{\text{CO}_2} = 101325 \cdot \chi_{\text{CO}_2} \text{ Pa}$$

Ottenuto questo dato, è stato possibile calcolare le p_i relative ai singoli campioni.

Tabella 72 Pressione parziale CO₂ all'interno della foglia relativo all'anno 2022

	Pressione parziale della CO ₂ intracelluale in Pascal (errore associato pari a ± 0.30)					
DATA	Borgoratto Mormolo	Canevino	Montalto Pavese	Cigognola	Montebello della Battaglia	Santa Maria della Versa
26/08/2022	25.29	19.08	23.59	30.14	22.39	29.41
			26.08		16.99	
			23.10			
05/09/2022	21.04	23.90	19.75	29.03	26.25	27.96
			21.60		19.48	
			20.37			
12/09/2022	27.05	26.00	24.77	31.87	22.72	29.16
			21.75		24.80	
			22.90			
19/09/2022	23.60	24.24	21.16	29.26	23.15	26.19
			24.71		29.67	
			28.00			
MEDIA GLOBALE 2022 p _{i,co2}		24.62±3.58 (errore riportato come deviazione standard sulla media)				

Mettendo in relazione le pressioni parziali di CO₂ calcolate all'interno della foglia e la quantità di pioggia, si trova il medesimo andamento della correlazione (mm pioggia, $\delta^{13}\text{C}$): all'aumentare dei mm di pioggia, la pressione parziale interna della CO₂ aumenta; al contrario, invece, con la diminuzione dei mm di pioggia si ha una diminuzione della pressione parziale della CO₂ all'interno della foglia (figura 77):

Tabella 73 Valori relativi al coefficiente di arricchimento ϵ , (δ , come definito da Farquhar) calcolati attraverso l'eq. 9 per l'anno 2021

DATA RACCOLTA UVA	BORGORATTO MORMOLO 1000* ϵ_{CO2} - zuccheri	CANEVINO 1000* ϵ_{CO2} - zuccheri	MONTALTO PAVESE 1000* ϵ_{CO2} - zuccheri	CIGOGNOLA 1000* ϵ_{CO2} - zuccheri	MONTEBELLO DELLA BATTAGLIA 1000* ϵ_{CO2} - zuccheri	SANTA MARIA DELLA VERSA 1000* ϵ_{CO2} - zuccheri
07/09/2021	17.5	16.9	13.6	18.8	17.4	15.1
			12.1		13.5	
			15.2			
15/09/2021	18.0	16.0	13.4	17.6	17.6	15.2
			13.5		17.2	
			13.8			
24/09/2021	16.4	15.8	13.4	16.6	17.0	14.5
			13.2		16.6	
			13.8			
30/09/2021	15.7	15.1	15.8	16.7	16.5	14.2
			15.0		13.6	
			13.5			
MEDIA GLOBALE 2021 1000* ϵ_{CO2} -foglia		15.4 $\pm$ 1.7 (errore riportato come deviazione standard sulla media)				

Tabella 74 Rapporto tra pressione parziale CO_2 all'interno della foglia e pressione parziale di CO_2 in atmosfera relativo all'anno solare 2021

DATA RACCOLTA UVA	BORGORATTO MORMOLO $p_{CO_2, foglia}/p_{CO_2, atm}$	CANEVINO $p_{CO_2, foglia}/p_{CO_2, atm}$	MONTALTO PAVESE $p_{CO_2, foglia}/p_{CO_2, atm}$	CIGOGNOLA $p_{CO_2, foglia}/p_{CO_2, atm}$	MONTEBELLO DELLA BATTAGLIA $p_{CO_2, foglia}/p_{CO_2, atm}$	SANTA MARIA DELLA VERSA $p_{CO_2, foglia}/p_{CO_2, atm}$
07/09/2021	0.64	0.61	0.46	0.70	0.64	0.53
			0.38		0.45	
			0.53			
15/09/2021	0.66	0.57	0.45	0.65	0.65	0.53
			0.45		0.63	
			0.46			
24/09/2021	0.59	0.56	0.44	0.60	0.62	0.50
			0.44		0.60	
			0.46			
30/09/2021	0.56	0.53	0.56	0.61	0.59	0.49
			0.52		0.46	
			0.45			

Tabella 75 Pressione parziale CO₂ all'interno della foglia relativo all'anno 2021.

	Pressione parziale della CO ₂ intracellulare in Pascal (errore associato pari a ± 0.30)					
DATA RACCOLTA UVA	<i>Borgoratto Mormolo</i>	<i>Canevino</i>	<i>Montalto Pavese</i>	<i>Cigognola</i>	<i>Montebello della Battaglia</i>	<i>Santa Maria della Versa</i>
07/09/2021	28.34	27.05	20.17	31.20	28.20	23.26
			16.99		19.92	
			23.60			
15/09/2021	29.39	25.19	19.72	28.61	28.65	23.59
			20.01		27.71	
			20.59			
24/09/2021	26.00	24.74	19.68	26.50	27.32	22.13
			19.35		26.39	
			20.47			
30/09/2021	24.63	23.30	24.74	26.80	26.31	21.50
			23.08		20.22	
			19.84			
MEDIA GLOBALE p _{i,CO2} 2021			24.03 ± 3.58 (errore riportato come deviazione standard sulla media)			

Anche in questo caso, si è messa in relazione la pressione parziale di CO₂ intracellulare con il parametro climatico che ha dato la migliore correlazione con i valori $\delta^{13}C$ nel 2021: ovvero, la pressione di vapore dell'acqua nell'atmosfera (e_a). Si è ricavato il seguente risultato (figura 78):

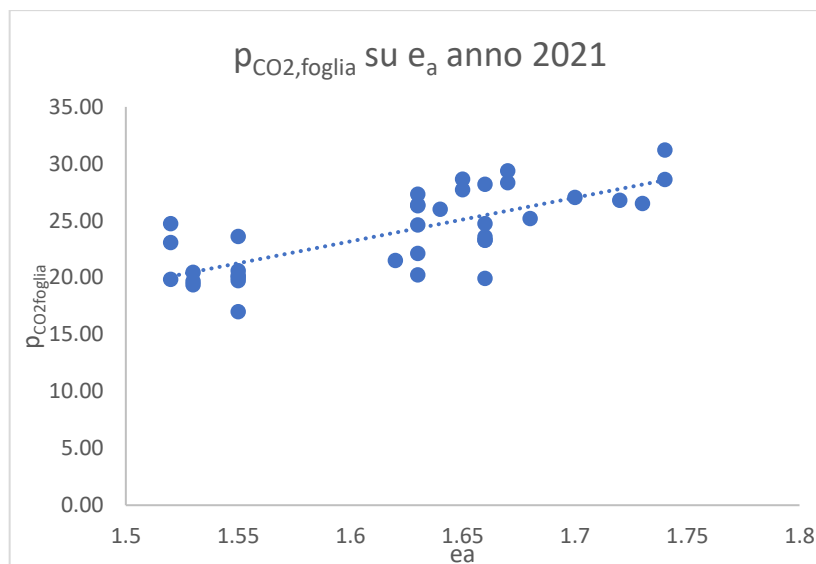


Figura 78 Relazione lineare tra p_{CO_2} interna alla foglia e pressione di vapore acqueo in atmosfera, calcolato 100 giorni prima della vendemmia 2021.

Come si nota dal grafico (figura 78), esiste una correlazione lineare tra la pressione parziale di CO_2 e la pressione di vapore dell'acqua nell'atmosfera come succede per la coppia (e_a , $\delta^{13}C$).

I valori $\delta^{13}C$ relativi ai due diversi anni sono statisticamente uguali con una probabilità pari al 48.8%. Per questa valutazione è stata eseguita un'analisi ANOVA a 1 via, visto che come per l'ossigeno, i vigneti e i luoghi sono gli stessi e cambia solo la condizione climatica.

Tabella 76 Risultato ANOVA 1 via per controllare se le medie $\delta^{13}C$ del 2021 e $\delta^{13}C$ del 2022 siano statisticamente uguali.

Analisi varianza: ad un fattore						
RIEPILOGO						
Gruppi	Conteggio	Somma	Media	Varianza		
δ13C 2022	36.00	-904.63	-25.13	2.63		
δ13C 2021	36.00	-895.03	-24.86	2.63		
ANALISI VARIANZA						
Origine della variazione	SQ	gdl	MQ	F	Valore di significatività	F crit
Tra gruppi	1.28	1	1.28	0.4866698	0.4877273	3.977779
In gruppi	184.10839	70	2.630120			
Totale	185.38839	71				

Ricordiamo che l'anno 2021 è stato molto meno piovoso rispetto all'anno 2022. Quindi, ci si aspetta che la media dei valori di $\delta^{13}C$ dell'anno 2022 sia più negativa rispetto a quella del 2021. In realtà, i due valori sono uguali (Tabella 76). Come mai, nonostante la scarsa piovosità

del 2021, la media del valore $\delta^{13}\text{C}$ dell'anno 2021 è uguale staticamente a quella del 2022? La risposta può essere trovata nell'immagine in cui viene cercata la migliore correlazione tra e_a e $\delta^{13}\text{C}$ (figura 70). Come si nota dall'immagine, non vi è una correlazione netta tra e_a e $\delta^{13}\text{C}$ riferita ad un particolare giorno; in realtà, tra i 60 e 100 giorni prima della vendemmia il valore di R^2 (cerchio verde) è molto simile, raggiungendo il massimo valore a 100 giorni prima della vendemmia. Ciò significa che, la pressione di vapore d'acqua nell'atmosfera aveva un valore tale da permettere agli stomi delle foglie di rimanere abbastanza aperti per permettere l'entrata della CO_2 e limitare la fuoriuscita di acqua, dato che la pressione di vapore acqueo in atmosfera presenta un valore più alto. Inoltre, nelle tabelle 70 e 73 vengono riportati i valori medi del coefficiente di arricchimento dell'anno 2021 e dell'anno 2022. Come si nota, i due valori relativi ai due diversi anni sono statisticamente uguali. Ciò indica che la pianta lavora alla stessa maniera, nonostante ci sia stress idrico e che, quindi, la pianta è in grado di adattarsi alle variazioni climatiche che stanno avvenendo negli ultimi anni.

Relazione tra $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri del mosto e parametri climatici per i siti di Illasi e Mezzane (2021)

Anche per i vigneti collocati nei siti di Illasi e Mezzane sono stati misurati i valori di $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri residui, ottenuti dopo processo di liofilizzazione.

Per quanto riguarda i valori ottenuti nel 2021, essi sono riassunti nella tabella sottostante (tabella 77):

Tabella 77 Valori di $\delta^{13}\text{C}$ ottenuti per gli zuccheri del mosto per i siti di Oltrepò Pavese per l'anno solare 2021.

DATA DI RACCOLTA	$1000 \cdot \delta^{13}\text{C}$ (V-PDB)
02/09/2021	-25.36
03/09/2021	-24.91
10/09/2021	-23.33
11/09/2021	-24.86
20/09/2021	-25.00
30/09/2021	-26.03
02/10/2021	-25.35
07/10/2021	-24.18

L'incertezza associata a ciascun valore è di ± 0.30 ed è stata calcolata sempre come incertezza di predizione (con probabilità pari al 95%).

Come per i siti di Oltrepò, anche in questo caso, si è cercato di mettere in relazione i valori di $\delta^{13}\text{C}$ con le variabili climatiche che possono influenzare la fotosintesi, ovvero: temperatura, pressione di vapore dell'acqua in atmosfera, quantità di pioggia e concentrazione dell'anidride carbonica. La migliore correlazione è stata trovata con il parametro BICc.

Come si può vedere dalla figura 79, il massimo valore di R^2 , corrispondente al minimo valore di errore standard ($s_{y/x}$), è situato da 71 giorni prima della raccolta di ciascun campione.

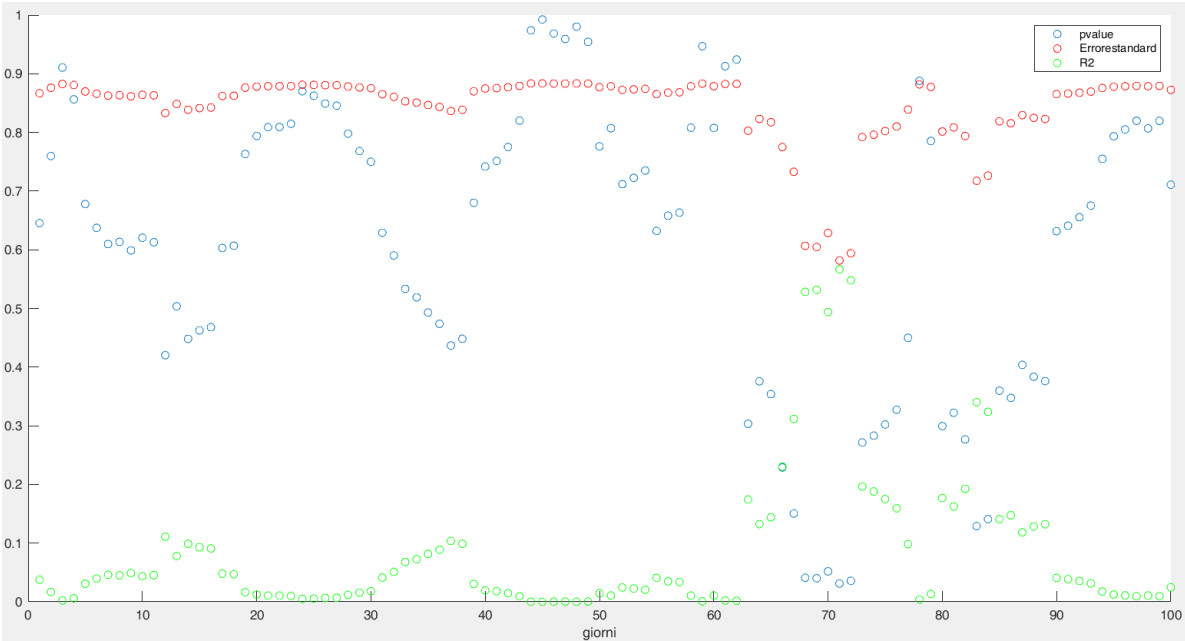


Figura 79Relazione tra $\delta^{13}\text{C}$ e BICc in funzione dei giorni precedenti la vendemmia (in rosso l'errore standard di regressione, in verde il valore di R^2 e, in blu, il valore di p-value).

I valori di BICc con cui si è fatta la regressione lineare sono i seguenti:

Tabella 78 Valori di BICc utilizzati per la regressione lineare con i valori di $\delta^{13}\text{C}$ ottenuti per l'anno 2021 per i siti di Illasi e Mezzane.

DATA DI RACCOLTA	BICc (mm/giorno)
02/09/2021	-0.67
03/09/2021	-0.61
10/09/2021	-0.45
11/09/2021	-0.41
20/09/2021	-0.50
30/09/2021	-1.00
02/10/2021	-0.95
07/10/2021	-0.38

La tabella dei parametri ottenuti dalla regressione è la seguente:

Tabella 79 Regressione ottenuta dai valori di $\delta^{13}\text{C}$ e media di BICc da 71 giorni prima della vendemmia 2021 dei siti di Illasi e Mezzane

	Coefficienti	Errore standard	Valore di significatività (p-value)	Inferiore 95%	Superiore 95%
Intercetta	-23.27	0.60	2.00E-08	-24.74	-21.80
Coefficiente angolare	2.59	0.91	2.96E-02	0.36	4.82
R²	0.57				
Errore standard (Sy/x)	0.58				

Per cui, l'equazione associata alla coppia (BICc, $\delta^{13}\text{C}$) è la seguente:

$$1000 \cdot \delta^{13}\text{C} = 2.59(\text{giorno}/\text{mm}) \cdot \text{BIC}_c - 23.27 \quad (\text{eq. 7.11})$$

Il grafico associato è il seguente (figura 80):

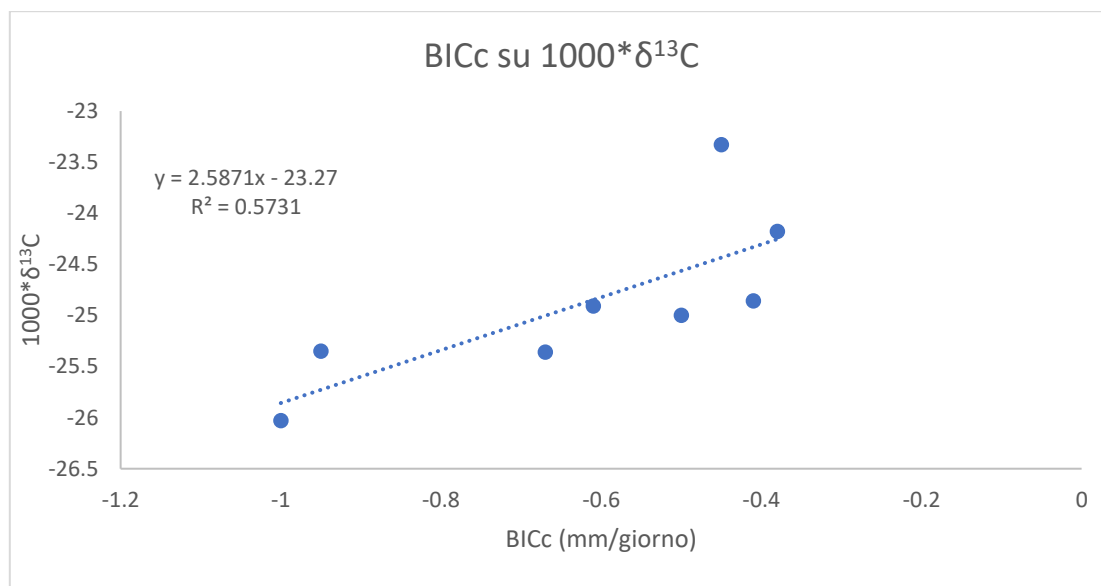


Figura 80 Relazione tra BICc e $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri dei siti di Illasi e Mezzane (anno solare 2021) 61 giorni prima della vendemmia

Come si può vedere dalla figura 69, circa 60 giorni prima della vendemmia, la pianta aumenta la velocità di produzione degli zuccheri. Molto probabilmente, la relazione trovata tra BICc e $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri di Illasi e Mezzane ed espressa dall'equazione 7.11 indica l'incremento di velocità da parte della pianta nella produzione di zuccheri. Si può notare che la correlazione tra BICc e $\delta^{13}\text{C}$ trovata per i siti di Oltrepò Pavese (equazione 7.6) e quella appena trovata per i siti di Illasi e Mezzane ed espressa dall'eq. 7.11 sono diverse. La retta descritta dall'eq. 7.6 esprime una correlazione inversa, ovvero all'aumentare del BICc, il valore del $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri decresce (Figura 75). Per i vigneti di Illasi e Mezzane l'andamento è inverso e, scientificamente, non ha alcun fondamento per essere tale. Nel paragrafo successivo, verrà

ricercata la stessa correlazione tra BICc e del $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri dei siti di Illasi e Mezzane per l'anno 2022, per confermare o meno l'andamento di tale correlazione.

Relazione tra $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri del mosto e parametri climatici per i siti di Illasi e Mezzane (2022)

Per quanto riguarda, invece, la ricerca della migliore correlazione tra parametri climatici e valori di $\delta^{13}\text{C}$ ottenuti nell'annata 2022 per i siti di Illasi e Mezzane, è stata trovata una buona relazione tra $\delta^{13}\text{C}$ e mm di pioggia che sono caduti 98 giorni prima della raccolta dell'uva. I valori di $\delta^{13}\text{C}$ ottenuti dall'analisi degli zuccheri della vendemmia 2022 sono riportati nella seguente tabella (tabella 80). L'incertezza associata a ciascun valore è di ± 0.24 ed è stata calcolata sempre come incertezza di predizione (con probabilità pari al 95%).

Tabella 80 Valori di $\delta^{13}\text{C}$ ottenuti per gli zuccheri del mosto per i siti di Illasi e Mezzane per l'anno solare 2022

DATA DI RACCOLTA	$1000 \cdot \delta^{13}\text{C}$ (V-PDB)
25/08/2022	-25.05
26/08/2022	-24.56
30/08/2022	-24.67
02/09/2022	-24.30
05/09/2022	-25.89
06/09/2022	-24.24
04/10/2022	-26.67
18/10/2022	-24.83
18/10/2022	-25.47

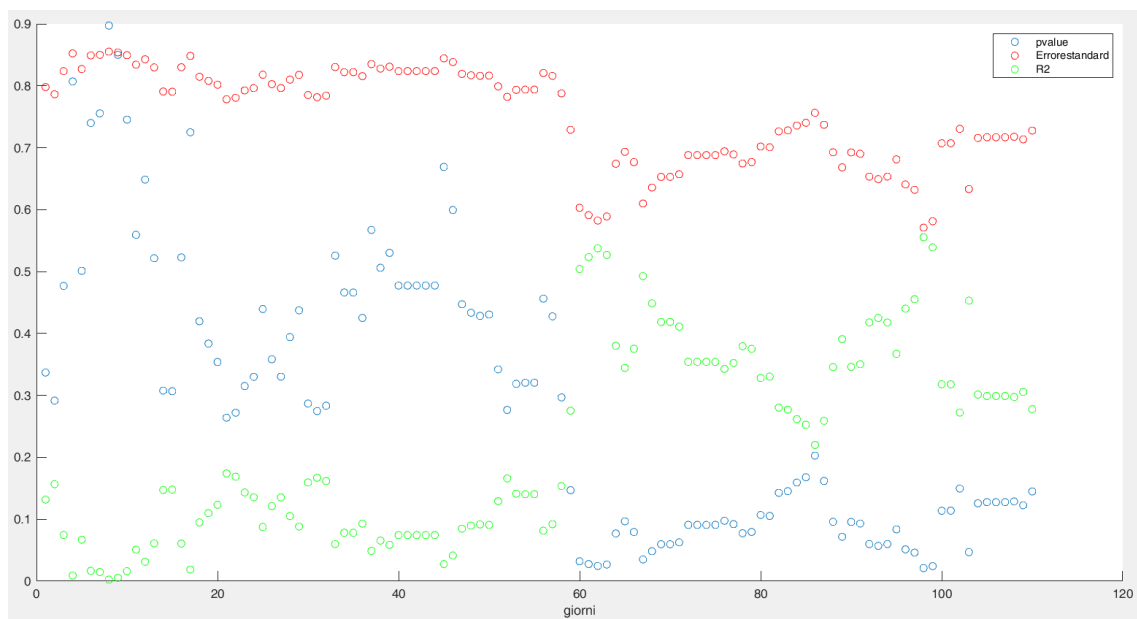


Figura 81 Relazione tra $\delta^{13}\text{C}$ e mm di pioggia in funzione dei giorni precedenti la vendemmia (in rosso l'errore standard di regressione, in verde il valore di R^2 e, in blu, il valore di p-value) per i siti di Illasi e Mezzane (anno solare 2022).

I valori di mm di pioggia calcolati 98 giorni prima della raccolta dell'uva e con cui si è fatta la regressione lineare sono i seguenti:

Tabella 81 mm di pioggia caduti 98 giorni prima della raccolta dell'uva per i siti di Illasi e Mezzane (anno solare 2022). Come somma totale di pioggia si intende la pioggia caduta da 98 giorni antecedenti la prima data di raccolta all'ultima data di raccolta.

DATA DI RACCOLTA	mm di pioggia (mm)
25/08/2022	184
26/08/2022	184
30/08/2022	192.8
02/09/2022	192
05/09/2022	190.2
06/09/2022	182.8
04/10/2022	239.4
18/10/2022	209.6
18/10/2022	209.6
SOMMA TOTALE PIOGGIA	284.4

La tabella dei parametri ottenuti dalla regressione è la seguente:

Tabella 82 Regressione ottenuta dai valori di $\delta^{13}\text{C}$ e mm di pioggia caduti 98 giorni prima della vendemmia 2022 dei siti di Illasi e Mezzane

	Coefficienti	Errore standard	Valore di significatività (p-value)	Inferiore 95%	Superiore 95%
Intercetta	-18.65	2.18	5.88E-05	-23.80	-13.50
Coefficiente angolare	-0.03	0.01	2.11E-02	-0.06	-0.01
R²	0.56				
Errore standard (Sy/x)	0.57				

Per cui, l'equazione associata alla coppia (BICc, $\delta^{13}\text{C}$) è la seguente:

$$1000 \cdot \delta^{13}\text{C} = -0.03(\text{mm di pioggia}^{-1}) \cdot X - 18.65 \quad (\text{eq. 7.12})$$

Con $X = \sum_{i=1}^n (\text{mm pioggia})_i$ l'intervallo i-n rappresenta i giorni da cui si sono ricavati i mm di pioggia caduti in quell'arco temporale.

Il grafico associato è il seguente (figura 82):

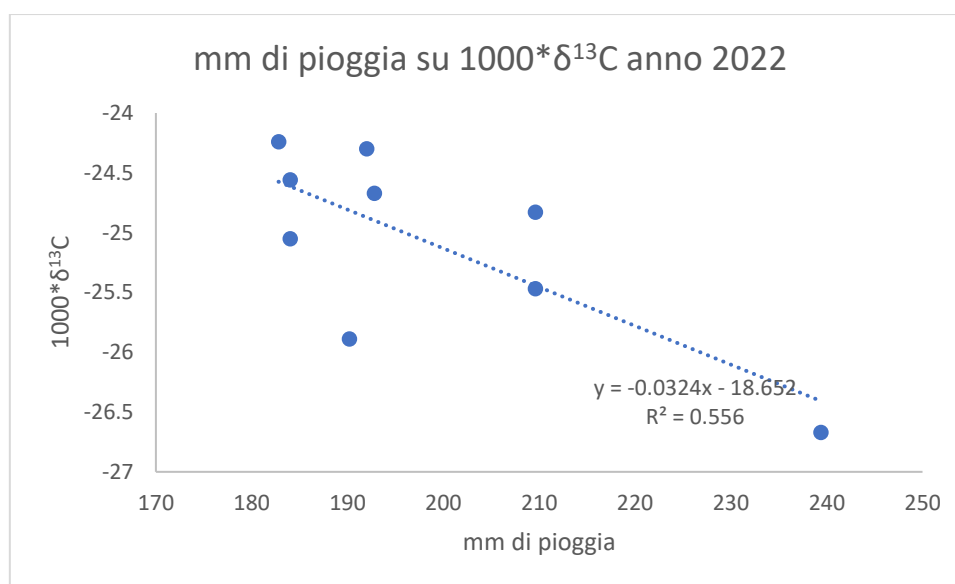


Figura 82 Relazione tra mm di pioggia caduti 98 giorni precedenti la vendemmia e $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri dei siti di Illasi e Mezzane (anno solare 2022)

In questo caso, la relazione (mm di pioggia, $\delta^{13}\text{C}$) rispecchia lo stesso andamento trovato per i siti di Oltrepò Pavese nell'anno 2022: se si pone i mm di pioggia uguale a zero, si ottiene un valore di $\delta^{13}\text{C}$ pari a -18.65‰, che associato all'errore come estremo inferiore è pari a -20.83‰. Questo valore è in linea con il limite superiore del valore $\delta^{13}\text{C}$ per le piante C3. Ciò sta a indicare che se non c'è stress idrico, la fotosintesi clorofilliana avviene producendo

zuccheri con valori bassi di $\delta^{13}\text{C}$. In caso di carenza di acqua, la fotosintesi è rallentata e i valori di $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri sono più alti.

Si è trovata anche una relazione tra i valori di $\delta^{13}\text{C}$ ottenuti nel 2022 e il BICc, 46 giorni prima della raccolta dell'uva (figura 83):

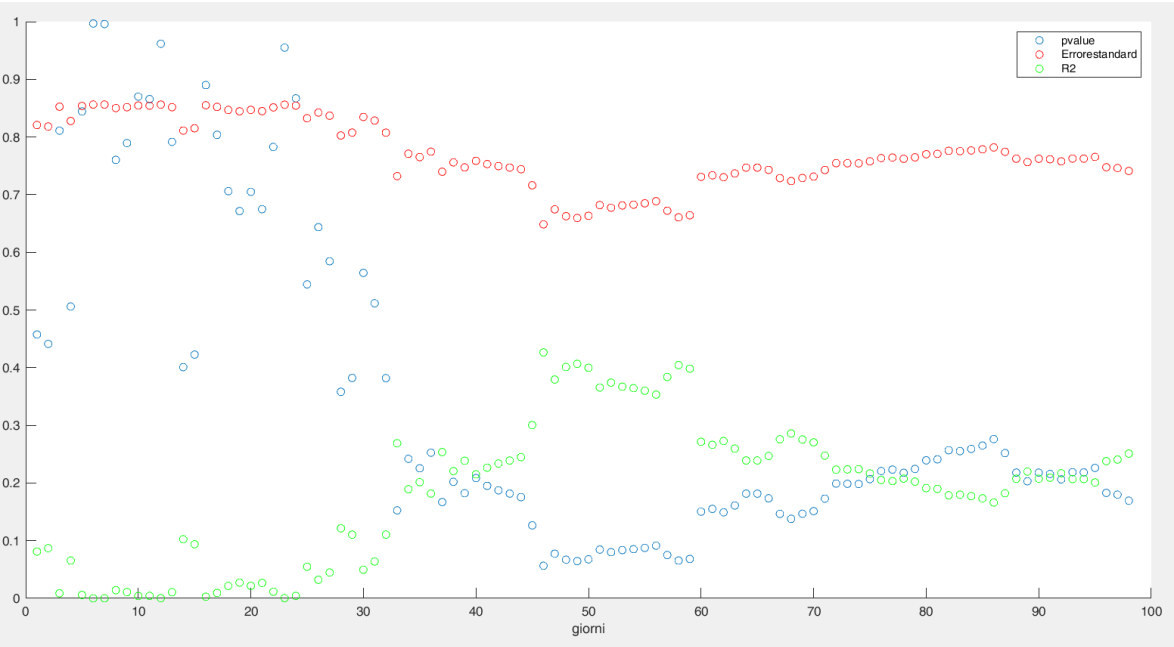


Figura 83 Relazione tra $\delta^{13}\text{C}$ e la media del parametro BICc rispetto ai giorni precedenti la vendemmia (in rosso l'errore standard di regressione, in verde il valore di R^2 e, in blu, il valore di p-value) per i siti di Illasi e Mezzane (anno solare 2022).

I valori della media di BICc associati da 46 giorni prima della vendemmia e con cui si è fatta la regressione sono i seguenti:

Tabella 83 Valori medi di BICc calcolati 46 giorni prima della vendemmia per i siti di Illasi e Mezzane (anno solare 2022).

DATA DI RACCOLTA	BICc (mm/giorno)
25/08/2022	-1.83
26/08/2022	-1.80
30/08/2022	-1.41
02/09/2022	-0.73
05/09/2022	-0.47
06/09/2022	-0.37
04/10/2022	1.85
18/10/2022	0.45
18/10/2022	0.45

La tabella dei parametri ottenuti dalla regressione è la seguente:

Tabella 84 Regressione ottenuta dai valori di $\delta^{13}\text{C}$ e media del BICc da 46 giorni prima della vendemmia 2022 dei siti di Illasi e Mezzane

	Coefficienti	Errore standard	Valore di significatività (p-value)	Inferiore 95%	Superiore 95%
Intercetta	-25.26	0.23	1.43E-12	-25.81	-24.71
Coefficiente angolare	-0.43	0.19	5.66E-02	-0.88	0.02
R²	0.43				
Errore standard (Sy/x)	0.65				

Per cui, l'equazione associata alla coppia (BICc, $\delta^{13}\text{C}$) è la seguente:

$$1000 \cdot \delta^{13}\text{C} = -0.43(\text{giorno/mm}) \cdot \text{BICc} - 25.26 \quad (\text{eq. 7.13})$$

Il grafico associato è il seguente (figura 84):

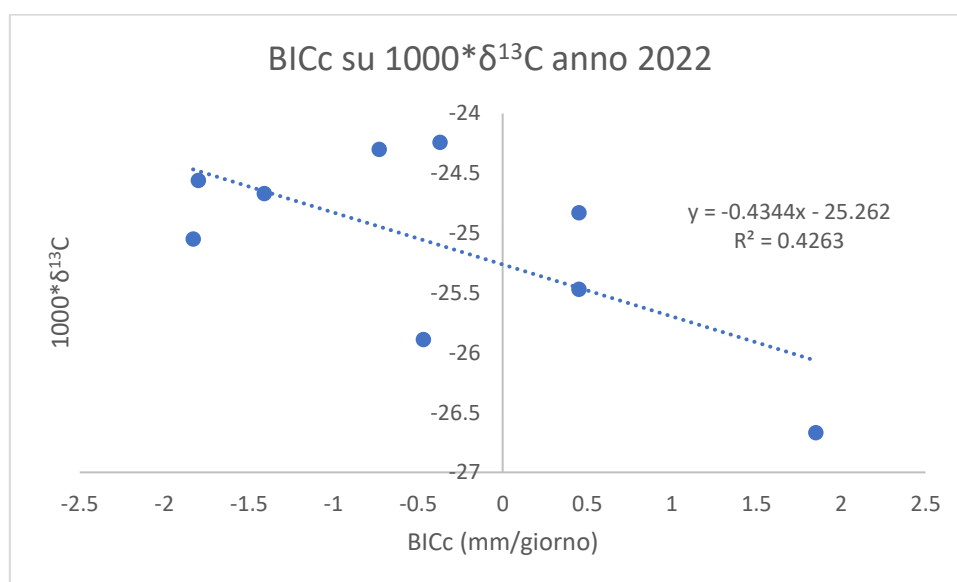


Figura 84 Relazione tra la media di BICc 42 giorni precedenti la vendemmia e $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri dei siti di Illasi e Mezzane (anno solare 2022)

In questo caso, rispetto alla relazione trovata tra il $\delta^{13}\text{C}$ e la media del BICc per i siti di Illasi e Mezzane dell'anno 2021 (eq. 7.11), l'andamento rispecchia quello che è stato trovato per i siti di Oltrepò (eq. 7.6): si ha una correlazione inversa tra il valore di BICc e il valore di $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri: maggiore è il valore di BICc, maggiore è la quantità di mm di pioggia caduti nel periodo considerato e più negativo è il valore di $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri. Come mai per l'anno 2021 si è trovata una relazione tra BICc e $\delta^{13}\text{C}$ che segue l'andamento opposto? La risposta è molto semplice. Nel parametro BICc vengono considerati solo i mm di pioggia che sono caduti nell'arco di tempo considerato. I proprietari dei vigneti di Illasi e Mezzane hanno affermato di

aver irrigato manualmente i vigneti nel 2021 ma non nel 2022 (come avviene per i siti di Oltrepò Pavese). Ecco il motivo del perché la tendenza che si è ottenuta tra BICc e $\delta^{13}\text{C}$ per l'anno 2021 non ha alcun senso. La relazione tra BICc e $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri del mosto, quindi, può essere usata come indicatore per capire se i vigneti sono stati irrigati o meno.

Relazione tra $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri del mosto e $\delta^{13}\text{C}$ della CO_2 atmosferica per i siti di Illasi e Mezzane 2022

Durante i mesi di giugno, luglio e agosto 2022 anche per i siti di Illasi e Mezzane è stata campionata l'aria allo scopo di quantificare la concentrazione di CO_2 presente nei siti e il suo valore isotopico. Il campionamento è stato eseguito allo stesso modo dei siti di Oltrepò Pavese. Di seguito viene riportato la tabella (Tabella 85) dei valori misurati.

Tabella 85 Concentrazione (ppm) e valore isotopico $\delta^{13}\text{C}$ della CO_2 atmosferica per i siti di Illasi e Mezzane (anno solare 2022)

Nome del campione	CO_2 medio (ppm)	$1000 \cdot \delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ (V-PDB)	$1000 \cdot \delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ medio (V-PDB)
ILLASI-MEZZANE giugno 2022	428.01 (± 0.16)	-10.50 (± 0.70)	-11.00 ± 0.69
ILLASI-MEZZANE luglio 2022	483.75 (± 0.14)	-12.04 (± 0.71)	
ILLASI-MEZZANE agosto 2022	420.76 (± 0.16)	-10.30 (± 0.69)	

Conoscendo il valore isotopico medio della CO_2 dei siti di Illasi e Mezzane, è stato possibile calcolare attraverso l'equazione 7.9, come per i siti di Oltrepò Pavese, il coefficiente di arricchimento $\epsilon_{\text{CO}_2-\text{Zuccheri}}$, definito da Farquhar Δ , utilizzando gli stessi valori di a e b usati nel caso di Oltrepò Pavese (Brugnoli et al,1988):

Tabella 86 Valori relativi al coefficiente di arricchimento ϵ , (o Δ , come definito da Farquhar) calcolati attraverso l'eq. 7.9 per l'anno 2022 per i siti di Illasi e Mezzane

DATA DI RACCOLTA	$1000 \cdot \epsilon_{\text{CO}_2-\text{zuccheri}}$
25/08/2022	14.42
26/08/2022	13.91
30/08/2022	14.02
02/09/2022	13.64
05/09/2022	15.29
06/09/2022	13.57
04/10/2022	16.10
18/10/2022	14.19
18/10/2022	14.85
VALORE MEDIO ($\pm$ ERRORE SULLA MEDIA)	14.44 $\pm$ 0.84

Successivamente, attraverso l'equazione 7.10, è stato possibile calcolare i rapporti tra la pressione parziale di CO₂ all'interno della foglia (p_i) e quella atmosferica (p_a), $\frac{p_i}{p_a}$ (Tabella 87).

Tabella 87 Rapporto tra pressione parziale CO₂ all'interno della foglia e pressione parziale di CO₂ in atmosfera relativo ai siti di Illasi e Mezzane (anno solare 2022)

DATA DI RACCOLTA	$\frac{p_i}{p_a}$
25/08/2022	0.49
26/08/2022	0.47
30/08/2022	0.47
02/09/2022	0.46
05/09/2022	0.54
06/09/2022	0.45
04/10/2022	0.57
18/10/2022	0.48
18/10/2022	0.51

Infine, conoscendo i valori in ppm della concentrazione di CO₂ dei tre mesi, è stato possibile calcolare un valore medio di pressione parziale di CO₂ atmosferica:

$$p_{a,CO_2} = p_{tot}\chi_{CO_2} = 101325 \cdot \bar{\chi}_{CO_2} \text{ Pa}$$

$$p_{a,CO_2} = p_{tot}\chi_{CO_2} = 101325 \text{ Pa} \cdot 4.44 \cdot 10^{-4} = 45.01 \text{ Pa}$$

Ottenuto questo valore è stato possibile, attraverso il rapporto $\frac{p_i}{p_a}$, ricavare i valori delle pressioni parziali di CO₂ intracellulari (p_i):

Tabella 88 Pressione parziale CO₂ all'interno della foglia relativo per i siti di Illasi e Mezzane (anno 2022).

DATA DI RACCOLTA	p_i (Pa)
25/08/2022	22.21
26/08/2022	21.12
30/08/2022	21.36
02/09/2022	20.53
05/09/2022	24.10
06/09/2022	20.40
04/10/2022	25.85
18/10/2022	21.72
18/10/2022	23.15
VALORE MEDIO (± ERRORE SULLA MEDIA)	22.30 ± 1.80

Relazione tra $\delta^{13}C$ degli zuccheri del mosto e $\delta^{13}C$ della CO_2 atmosferica per i siti di Illasi e Mezzane 2021

Come per i siti di Oltrepò Pavese, anche in questo caso, si è assunto che le quantità e i valori isotopici dell'anidride carbonica dell'anno 2022 fossero uguali a quelli dell'anno solare 2021. Per questo motivo, è stato possibile calcolare il fattore di arricchimento, il rapporto tra la pressione intracellulare e quella atmosferica e, infine, le singole pressioni intracellulari anche per i campioni dell'anno solare 2021.

I coefficienti di arricchimento $\epsilon_{CO_2\text{-Zuccheri}}$, definito da Farquhar Δ , per l'anno 2021 sono riassunti nella seguente tabella (Tabella 89):

Tabella 89 Valori relativi al coefficiente di arricchimento ϵ , (o Δ , come definito da Farquhar) calcolati attraverso l'eq. 7.9 per l'anno 2021 per i siti di Illasi e Mezzane

DATA DI RACCOLTA	1000*$\epsilon_{CO_2\text{-zuccheri}}$
02/09/2021	14.74
03/09/2021	14.27
10/09/2021	12.63
11/09/2021	14.22
20/09/2021	14.36
30/09/2021	15.44
02/10/2021	14.73
07/10/2021	13.51
VALORE MEDIO ($\pm$ ERRORE SULLA MEDIA)	14.24 $\pm$ 0.85

Il rapporto tra la pressione intracellulare e quella atmosferica, $\frac{p_i}{p_a}$, e le singole pressioni, p_i , si trovano nella tabella sottostante (Tabella 90 e 91):

Tabella 90 Rapporto tra pressione parziale CO_2 all'interno della foglia e pressione parziale di CO_2 in atmosfera relativo ai siti di Illasi e Mezzane (anno solare 2022)

DATA DI RACCOLTA	$\frac{p_i}{p_a}$
02/09/2021	0.51
03/09/2021	0.49
10/09/2021	0.41
11/09/2021	0.48
20/09/2021	0.49
30/09/2021	0.54
02/10/2021	0.51
07/10/2021	0.45

Tabella 91 Pressione parziale CO₂ all'interno della foglia relativo per i siti di Illasi e Mezzane (anno 2021).

DATA DI RACCOLTA	p_{i,CO_2} (Pa)
02/09/2021	22.91
03/09/2021	21.90
10/09/2021	18.37
11/09/2021	21.79
20/09/2021	22.10
30/09/2021	24.41
02/10/2021	22.88
07/10/2021	20.26
VALORE MEDIO ($\pm$ ERRORE SULLA MEDIA)	21.83 $\pm$ 1.83

Commento Finale Per I Siti Di Illasi-Mezzane

Punti importanti da ricordare:

la media dei coefficienti di arricchimento $\epsilon_{CO_2\text{-foglia}}$ e la media delle pressioni parziali di CO₂ intracellulari per l'anno 2022 e per l'anno 2021 sono statisticamente uguali tra loro.

Durante l'anno 2021 i vigneti sono stati irrigati manualmente e, quindi, si può sapere con accuratezza come la quantità di acqua aggiunta "manualmente" possa aver influenzato la fotosintesi, e, di conseguenza, i valori del $\delta^{13}C$ degli zuccheri.

Purtroppo, per questi siti il numero dei dati è piccolo e non ci permette di fare altre considerazioni

Commento Finale: Confronto tra i Siti Di Oltrepò e Illasi-Mezzane

Il confronto tra la media del coefficiente di arricchimento, $\epsilon_{CO_2\text{-foglia}}$, la media delle pressioni parziali della CO₂ intracellulare e i valori $\delta^{13}C$ degli zuccheri per i siti di Oltrepò Pavese e i siti di Illasi e Mezzane può essere fatto solo per l'anno 2022, dal momento che per l'anno 2021 i vigneti di Illasi e Mezzane sono stati irrigati manualmente. Partiamo dal fatto:

1. la CO₂ campionata nei siti della Val d'Illasi presenta un valore $\delta^{13}C\text{-CO}_2$ molto più negativo rispetto a quello misurato nei siti di Oltrepò Pavese: si passa da un valore di $-11.00 \pm 0.69\%$ per Illasi-Mezzane a $-9.81 \pm 0.74\%$ per Oltrepò Pavese.
2. i valori medi del $\delta^{13}C$ degli zuccheri di Illasi e Mezzane e quello di Oltrepò, come si può notare dalla tabella sottostante (tabella 92), sono molto simili:

Tabella 92 Confronto tra medie dei valori ottenuti dei $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri per i siti di Illasi-Mezzane e i siti di Oltrepò Pavese per l'anno 2022

SITI	MEDIA 1000* $\delta^{13}\text{C}$ (ANNO 2022) $\pm$ ERRORE SULLA MEDIA	MEDIA 1000* $\epsilon_{\text{CO}_2\text{-zuccheri}}$ (ANNO 2022) $\pm$ ERRORE SULLA MEDIA	MEDIA p_{CO_2} (ANNO 2022) $\pm$ ERRORE SULLA MEDIA
OLTREPO PAVESE	-25.13 $\pm$ 1.62	15.7 $\pm$ 1.7	24.62 $\pm$ 3.58
ILLASI-MEZZANE	-25.08 $\pm$ 0.80	14.4 $\pm$ 0.8	22.30 $\pm$ 1.80

Essendo la CO_2 uno dei principali reagenti nella reazione di fotosintesi clorofilliana (eq. 7.1), ci si aspetterebbe che il suo valore isotopico ($\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$) influenzi molto il valore finale $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri prodotti dalla pianta. In realtà, il valore isotopico $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ non sembra essere il fattore determinante per l'impronta isotopica degli zuccheri. Dalla tabella 68, riferita ai siti dell'Oltrepò Pavese, si può notare che la maggior quantità di pioggia caduta nel periodo in cui si è ottenuta una buona correlazione tra l'entità delle precipitazioni e i valori di $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri (eq. 7.4) è stata verificata nei siti di Santa Maria della Versa e Cigognola, a cui corrispondono i valori medi di $\delta^{13}\text{C}$ più negativi. Invece, per quanto riguarda i siti di Illasi e Mezzane, nell'arco di tempo in cui si verifica una buona correlazione tra mm di pioggia e $\delta^{13}\text{C}$ degli zuccheri (tabella 81), si osserva che il giorno 04/10/2022, in cui si raggiunge il massimo della piovosità, si ha un valore $\delta^{13}\text{C}$ più negativo rispetto a tutti gli altri (Tabella 80).

Tabella 93 Valori di $\delta^{13}\text{C}$ più negativi associati alla massima quantità di pioggia caduta nell'arco di tempo della buona correlazione tra mm di pioggia e $\delta^{13}\text{C}$

SITO	1000* $\delta^{13}\text{C}$	mm di pioggia
SANTA MARIA DELLA VERSA	-26.74 $\pm$ 0.24	233.6
CIGOGLA	-27.59 $\pm$ 0.24	233.2
ILLASI-MEZZANE	-26.67 $\pm$ 0.24	239.4

Di fronte a tali dati sperimentali si può azzardare la seguente ipotesi: molto probabilmente la variabile che gioca un maggior peso per la discriminazione isotopica del carbonio da parte della vite è la quantità di acqua disponibile durante la fotosintesi, più che il valore isotopico dell'anidride carbonica atmosferica. *Questa ipotesi dovrebbe essere verificata mediante studi approfonditi perché riveste anche grande rilevanza per lo studio climatico.*

CONCLUSIONI

In questa tesi di dottorato si è evidenziata l'importanza degli isotopi dell'ossigeno, carbonio e stronzio dell'uva come traccianti geografici e climatici.

- **Isotopi dell'ossigeno**: al fine di comprendere le relazioni tra atmosfera, suolo e pianta, si sono calcolati i valori dell'evapotraspirazione potenziale e colturale. Essi, infatti, sono legati alle variabili climatiche, quali umidità, radiazione solare, vento e temperatura. L'evapotraspirazione colturale è legata anche a un coefficiente colturale, che dipende principalmente dal tipo di pianta oltre che dalle variabili climatiche umidità e vento. Attraverso Matlab è stato implementato un programma mediante il quale si può definire la miglior correlazione tra i valori di $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua del mosto e la media mobile delle evapotraspirazioni.
 - Siti di Oltrepò Pavese
 - ✓ Per quanto riguarda la correlazione di $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua del mosto con l'evapotraspirazione potenziale, si è dimostrato che l'intercetta ricavata dalla relazione lineare rappresenta una buona stima del valore isotopico medio delle acque che hanno interagito con la vite durante la fase di crescita. Il valore dell'intercetta relativa all'anno 2021 è più negativo rispetto a quella del 2022. Questo è in accordo con le condizioni climatiche dei due anni: l'anno 2021 è stato un anno meno caldo rispetto all'anno 2022. Inoltre, il numero dei giorni antecedenti la raccolta dell'uva con cui si ottiene la miglior correlazione tra la media mobile dell'evapotraspirazione potenziale e $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua del mosto, per il 2021 sono 43, mentre per il 2022 sono 57. Nel 2022, nonostante le temperature più alte, nei mesi di giugno, luglio e agosto è piovuto molto di più "tamponando" l'effetto della temperatura sulla evapotraspirazione.
 - ✓ Per quanto riguarda, invece, la miglior correlazione ottenuta tra l'evapotraspirazione colturale e il $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua del mosto, è emerso che l'intercetta delle due rette 2021 e 2022 sono statisticamente uguali, mentre non lo sono i coefficienti angolari. Molto probabilmente, il valore dell'intercetta indica il valore di $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua della pianta nelle condizioni di riposo (invernali). In effetti, durante questa fase la vite rilascia la maggior parte dell'acqua che ha assorbito durante la fase di crescita, per poter concentrare le sostanze nutritive durante l'inverno. Inoltre, durante la fase di riposo

la vite non svolge l'attività fotosintetica e non assorbe acqua dal terreno. La perdita di acqua da parte della vite in inverno è minima in quanto i valori di evapotraspirazione sono bassi. In queste condizioni si può pensare che la pianta si trovi in uno stato stazionario con l'atmosfera e il suolo. È possibile, allora, definire un coefficiente di frazionamento in stato stazionario, α_{ss} , che rispecchia le condizioni climatiche durante la fase di riposo della pianta prima dell'inizio del processo vegetativo e quindi di evapotraspirazione.

- ✓ I valori dei coefficienti angolari delle due rette precedenti, moltiplicati per il valore dell'evapotraspirazione della pianta, rappresentano i fattori di arricchimento, ϵ , di non equilibrio per un sistema aperto. Essi dipendono dalle variabili climatiche e, di conseguenza, il loro valore è dipendente dalla temperatura, umidità, radiazione solare, pioggia, vento. Quindi, li possiamo definire come coefficienti di arricchimento "climatico".

Siti di Illasi e Mezzane: Per i campioni di Illasi e Mezzane, è stato fatto lo stesso lavoro eseguito per i campioni dell'Oltrepò Pavese, anche se le informazioni ricavate sono risultate meno significative, a causa del basso numero di campioni.

- **Isotopi del carbonio:** la vite produce zuccheri attraverso la fotosintesi clorofilliana. In questo lavoro di tesi si è cercato di individuare quali siano le variabili climatiche che possono influenzare maggiormente questa reazione chimica e, di conseguenza, il valore isotopico di $\delta^{13}C_z$ degli zuccheri.

- Siti di Oltrepò Pavese.

Per l'anno 2021, la variabile che ha influenzato maggiormente il valore di $\delta^{13}C_z$ degli zuccheri è stata la media della pressione di vapore dell'acqua presente in atmosfera a partire da 100 giorni prima della raccolta dell'uva. Nel 2022, invece, la principale variabile climatica che ha influenzato il valore di $\delta^{13}C_z$ degli zuccheri è stata la quantità di pioggia caduta nei 107 giorni precedenti la vendemmia. Si è dimostrato, quindi, che la presenza di acqua in atmosfera e/o nel suolo è un fattore che influenza la cinetica della fotosintesi clorofilliana. In effetti, nel primo caso, un'atmosfera ricca di acqua consente una maggiore apertura degli stomi delle foglie, dal momento che diminuisce la tendenza del vapore acqueo fogliare a traspirare dagli stomi. Nel secondo caso, invece, una maggiore quantità di acqua nel suolo consente di poter avere una maggiore apertura degli stomi poiché la quantità di acqua che traspira è inferiore a quella

contenuta nel suolo. Inoltre, l'importanza dell'acqua nel suolo è stata individuata attraverso un ulteriore parametro, il bilancio idro-climatico colturale (BIC_c), il quale conferma l'osservazione sperimentale per l'anno 2022: maggiore è la quantità di acqua disponibile nel suolo e minore è il valore di $\delta^{13}\text{C}_z$ degli zuccheri del mosto. La relazione tra BIC_c e $\delta^{13}\text{C}_z$ degli zuccheri del mosto può essere usata come indicatore di piovosità. Grazie al campionamento della CO₂ atmosferica, sono stati calcolati i coefficienti di arricchimento $\epsilon_{\text{CO}_2\text{-zuccheri}}$ e le pressioni parziali di CO₂ intracellulare (p_{i,CO_2}) sia per l'anno 2022 sia per l'anno 2021.

Siti di Illasi e Mezzane: la stessa cosa è stata eseguita per i vigneti di Illasi e Mezzane. Il parametro che ha dato la miglior correlazione con i valori di $\delta^{13}\text{C}_z$ degli zuccheri del mosto è stato il BIC_c per il 2021 e la quantità di pioggia caduta nei giorni precedenti la raccolta per il 2022. Anche per questi siti sono stati calcolati, grazie al campionamento della CO₂ atmosferica, i coefficienti di arricchimento $\epsilon_{\text{CO}_2\text{-zuccheri}}$ e le pressioni parziali di CO₂ intracellulare sia per l'anno 2022 sia per l'anno 2021.

Conclusione relativa ai due diversi siti: nonostante i due diversi valori di $\delta^{13}\text{C}$ della CO₂ atmosferica misurati ($-9.81 \pm 0.74\text{‰}$ per Oltrepò Pavese e $-11.00 \pm 0.69\text{‰}$ per Illasi e Mezzane) per l'anno 2022, si è notato come a livello statistico i valori di $\epsilon_{\text{CO}_2\text{-zuccheri}}$ e le p_{i,CO_2} calcolati per i due diversi siti, siano statisticamente uguali. Inoltre, anche le medie dei valori di $\delta^{13}\text{C}_z$ degli zuccheri del mosto dei due diversi siti sono risultate statisticamente uguali. Da quanto osservato, il fattore principale che influenza l'impronta isotopica degli zuccheri è la quantità di pioggia caduta durante la fase di crescita.

Isotopi dello stronzio: i risultati ottenuti dallo studio del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ha messo in evidenza l'importanza del metodo utilizzato per ottenere lo stronzio "biodisponibile" quello, cioè, che le piante assorbono con l'acqua. Affinché il metodo fornisca risultati attendibili, è necessario conoscere l'assetto geologico dell'area e quindi i minerali presenti che possono fornire stronzio alle piante. Le prime prove eseguite per la determinazione del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ della frazione biodisponibile con sola acqua milliQ, non ha portato a una corrispondenza tra $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{suolo}}$ e $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{vino/mosto}}$; invece, usando una soluzione di acetato di ammonio 1M, si è ottenuto un valore radiogenico più simile a quelli del mosto e del vino. Per ottenere esattamente il valore $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{suolo}}$ biodisponibile, si dovrebbe usare una soluzione di acetato di ammonio 1M portata a pH 5 in modo da simulare l'effetto della CO₂ rilasciata dalle radici delle piante, che in acqua diventa

acido carbonico in grado di sciogliere la calcite dolomitizzata. Procedendo in questo modo, il rapporto isotopico dello stronzio può essere un buon tracciante geografico essendo legato alle caratteristiche litologiche del terreno in cui la pianta cresce.

BIBLIOGRAFIA

Aghemo C., Albertino A., Gobetto R., Spanna F., (2011). Correlation between isotopic and meteorological parameters in Italian wines: a local-scale approach, *J. Sci. Food Agric.*, 2088–2094

Allen R.G., Pereira L.S., Raes D., Smith M., (2006). FAO Irrigation and Drainage Paper, 56.

Amitrano C., Arena C., Rouphael Y., De Pascale S., De Micco V., (2019). Vapour pressure deficit: The hidden driver behind plant morphofunctional traits in controlled environments. *Ann Appl Biol.*, 175, 313–325.

Atkins P, De Paula J. (2004), *Chimica Fisica*. Zanichelli, Bologna (ed. or. (2002). Atkins, Physical Chemistry. Oxford University Press, Oxford).

Bach, A., (1990). Boltzmann's probability distribution of 1877. *Arch. Hist. Exact Sci.* 41, 1–40.

Bigeleisen J., Mayer M.G., (1947). Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 15, 261-267.

Boni M, Parente G, Bechstadt T, De Vivo B, Iannace A (2000) Hydrothermal dolomites in SW Sardinia (Italy) : evidence for widespread late-Variscan fluid flow event. *Sedimentary Geology*, 131:181-200.

Bosellini A., Carraro F., Corsi M., De Vecchi G.P., Gatto G.O., Malaroda R., Sturani C., Ungaro S., Zanettin B. (1967). Note illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:100.000. Foglio 49 Verona: 61, Nuova Tecnica Grafica, Roma.

Brodsky AI., (1957). Chemistry of isotopes. Izd. AN SSSR, Moscow.

Brombin V, Pettitt EA, Fahnestock MF, Casalini M, Webb LE, Bryce JG, G. Bianchini (2021) New geochemical and geochronological data on the Cenozoic Veneto Volcanic Province: Geodynamic inferences. *Lithos* 406-407, 106507.

- Brombin V, Bonadiman C, Jourdan F, Roghi G, Coltorti M, Webb LE, Callegaro S, Bellieni G, De Vecchi G, Sedeà R, Marzoli A. (2019) Intraplate magmatism at a convergent plate boundary: The case of the Cenozoic northern Adria magmatism. *Earth-Science Reviews*, 192: 355-371.
- Brugnoli E., Hubick K.T., Caemmerer S.V., Wong S.C., Farquhar G.D., (1988). Correlation between the Carbon Isotope Discrimination in Leaf Starch and Sugars of C3 Plants and the Ratio of Intercellular and Atmospheric Partial Pressures of Carbon Dioxide. *Plant Physiol.*, 88, 1418-1424.
- Brunetti M., Maurizio Maugeri M., Monti F., Nanni T., (2006). Temperature and precipitation variability in Italy in the last two centuries from homogenised instrumental timeseries. *Int. J. Climatol.*, 26, 345 – 381.
- Calvert J. G., (1990). Glossary of atmospheric chemistry terms. *Pure&Appl. Chem.*, 62, 11, 2167-2219.
- Camin F., Dordevic N., Wehrens R., Neteler M., Delucchi L., Postma G., Buydens L., (2015). Climatic and geographical dependence of the H, C and O stable isotope ratios of Italian wine. *Food Chemistry*, 853, 384-390.
- Chacko T, Deines P (2008) Theoretical calculation of oxygen isotope fractionation factors in carbonate systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 3642-3660.
- Coombe BG (1987) Distribution of solutes within the developing grape berry in relation to its morphology. *Am J Enol Vitic*, 38, 120–127.
- Coplen T.B., (2011) Guidelines and recommended terms for expression of stable-isotope-ratio and gas-ratio measurement results. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 25, 2538-2560.
- Coplen T.B., Qi H., Révész K., Casciotti K., Hannon J. H., (2012). Determination of the $\delta^{15}\text{N}$ of Nitrate in Solids; RSIL Lab Code 2894. *U.S. Geological Survey*, Reston, Virginia.

Coplen T.B., Böhlke J.K., De Bièvre P., Ding T., Holden, N. E., Hopple J. A., Krouse H. R., Lambert A., Peiser H.S., Revesz K., Rieder S. E., Rosman K. J. R., Roth E., Taylor P. D. P., Vocke R. D., Xiao Y. K., (2002). Isotope-abundance variations of selected elements (IUPAC Technical Report). *Pure Appl.Chem.*, Vol. 74, No. 10, pp. 1987–2017

Coplen TB, Kendall C, Hopple J (1983) Comparison of isotope reference samples. *Nature* 302, 236

Criss R.E., (1999). *Principles of stable isotopes distribution*. Oxford University Press, Oxford

Curtis H., Barnes N.S., Schnek A., Massarin A. (2017). Il nuovo Invito alla biologia blu, Zanichelli, Bologna.

Dawson T. E., (1993). Water Sources of Plants as Determined from Xylem-Water Isotopic Composition: Perspectives on Plant Competition, Distribution, and Water Relations. *Stable Isotopes and Plant Carbon-water Relations*, 465-496.

De Broglie L., (1924). A tentative theory of light quanta. *Philosophical Magazine*, 47, 446-458.

Di Cuia, R., Riva, A., Scifoni, A., Moretti, A., Spötl, C., Caline, B., 2011. Dolomite characteristics and diagenetic model of the Calcarei Grigi Group (Asiago Plateau, Southern Alps e Italy): an example of multiphase dolomitization. *Sedimentology*. doi:10.1111/j.1365-3091.2010.01212.x Online Early View.

Durante C., Baschieri C., Bertacchini L., Bertelli D., Cocchi M., Marchetti A., et al. (2015). An analytical approach to Sr isotope ratio determination in Lambrusco wines for geographical traceability purposes. *Food Chemistry*, 173, 557–563.

Ehleringer J.R., Sage R.F., Flanagan L.B., Pearcy R.W., (1991). Climate change and the evolution of C(4) photosynthesis. *Trends Ecol. Evol.*, 6(3), 95-99.

Farquhar D.G., Ehleringer J. R., Hubick K. T., (1989). Carbon isotope discrimination and photosynthesis. *Annu. Rev of Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 40, 503-537.

- Faure G., Powell J.L., (1972). *Strontium Isotope Geology*. Springer, Berlino.
- Fieberg J.E., (2012). Visualizing Reaction Progress and the Geometry and Instability of the Transition State. *J. Chem. Educ*, 89, 1174-1178.
- Fregoni M., (1999). Fisiologia della vite. In: *Viticoltura di qualità*. Informatore Agrario, Verona, 1999, 161-241.
- Georgii A. A., Yoshiki Y., (2007). A peaked function for modeling temperature dependence of plant productivity. *Ecol. Modelling*, 200, 189–192.
- Gómez-Alonso S., Garcia-Romero E., (2010). Effect of irrigation and variety on oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) and carbon ($\delta^{13}\text{C}$) stable isotope composition of grapes cultivated in a warm climate. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 16, 283–289.
- Gonfiantini R., Wassenaar L. I., Araguas-Araguas L., Aggarwal P. K., (2018). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 235, 224–236.
- Gonfiantini, R. (1986). Environmental isotopes in lake studies. *Handbook of environmental isotope geochemistry*, Vol. 3, P. Fritz and J. C. Fontes, eds., Elsevier, New York, 113–168.
- Herschbach D. R., (1959). Molecular Partition Functions in Terms of Local Properties. *J. Phys. Chem.* 3, 6, 1652-1661.
- Horn P., Schaaf P., Holbach B., Hölzl S., Eschnauer H., (1993). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ from rock and soil into vine and wine. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 196, 407-409.
- Iannace A, Frisia S (1994) Changes in dolomitization patterns between Norian and Rhaetian in the Southern Tethys realm: clues to dolomitization of Dolomia Principale. In: Purser, B., Tucker, M., Zenger, D. (Eds.), *Dolomites, a Volume in Honour of Dolomieu*. Spec. Pub., vol. 21. International Association Sedimentologists, pp. 75-89. Gros
- Jiang F., Hartung W., (2008). Long-distance signalling of abscisic acid (ABA): the factors regulating the intensity of the ABA signal. *Journal of Experimental Botany*, 59, 1, 37–43.

Jiang Y, Zhao JY, Sun CQ, (2001). Earth life coupled system dynamics of biota and environment control. *Adv Earth Sciences* 16: 877-884

Kaiser H.M., Drennen T. E., (1997). Agricultural Dimensions of Global Climate Change. Florida, St. Lucie Press

Karakis S., Gulbranson E., Cameron S., (2018). Insight into the source of grapevine water acquisition during key phenological stages using stable isotope analysis. *Aust. J. Grape Wine Res*, 24, 252–259.

Laidler K.J. and King M.C. (1983). The development of Transition-State Theory. *J. Phys. Chem.* 87, 2657-2664.

Leyh B., (2017). Ion Dissociation Kinetics in Mass Spectrometry. In Lindon J., Tranter G. E., Koppenaal D. W., (2017) *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (Third Edition), 300-308.

Macera P, Gasperini D, Piromallo C, Blichert-Toft J, Bosch D, Del Moro A, Martin S (2003) Geodynamic implications of deep mantle upwelling in the source of Tertiary volcanics from the Veneto region (South-Eastern Alps). *J. Geodynamics* 36: 563-590.

Machel H (2004) Concepts and models of dolomitization: A critical reappraisal. Geological Society London Special Publications 235:7-63

Maierr C.G., Kelley K. K., (1932). An equation for the representation of high-temperature heat content data. *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 8, 3243–3246.

Marchionni, S., Braschi, E., Tommasini, S., Bollati, A., Cifelli, F., Mulinacci, N., et al. (2013). High Precision $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ analyses in wines and their use as geological fingerprint for tracing geographic provenance. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 6822–6831

Marchionni S., Buccianti A., Bollati A., Braschi E., Cifelli F., Molin P., Parotto M., Mattei M., Tommasini S., Conticelli S., (2016). Conservation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios during the winemaking processes of 'Red' wines to validate their use as geographic tracer. *Food Chemistry*, 190, 777- 785.

Mook W.G., 2001 - Environmental isotopes in the hydrological cycle. Principles and applications - IAEA-UNESCO, Volume 1.

Nobel P., (1996). High productivities of certain agronomic CAM species. In: Winter K, Smith JAC (eds) Crassulacean acid metabolism. Biochemistry, ecophysiology and evolution, Springer-Verlag, Berlin, pp 255–265.

Novák V., Havrila J., (2005). Transpiration of Plants: A Review of Calculation Methods. *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 7, 07181.

O'Neil J.R., (1986). Theoretical And Experimental Aspects Of Isotopic Fractionation. In Valley J.W, Taylor H.P., O'Neil J.R., (1986) Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes. Mineralogical Society of America, Washington D.C., 1-40.

Petrini, R., Sansone, L., Slejko, F. F., Buccianti, A., Marcuzzo, P., & Tomasi, D. (2015). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ strontium isotopic systematics applied to Glera vineyards: A tracer for the geographical origin of the Prosecco. *Food Chemistry*, 170, 138–144.

Rigato L. (2011). Modellizzazione della dinamica di maturazione dell'uva mediante tecniche di remote sensing. Tesi di Laurea, Università degli studi di Padova.

Ronchi, P., Casaglia, F., Ceriani, A., 2003a. Multiphase dolomitization of the Liassic Calcare Massiccio and Corniola Successions (Montagna dei Fiori, Appennines, Italy). *Bollettino Società Geologica Italiana* 122, 157-172.

Ronchi, P., Imperial, E., Scotti, P., Ceriani, A., Jadoul, F., Ricchiuto, T. (2003b). The thermal and diagenetic history of the Dolomia Principale in the Iseo Basin (Southern Alps, Italy). *Atti Ticinensi di Scienze della Terra* 9, 3-87.

Schrödinger, E. (1926a). Zur Einsteinschen Gastheorie. *Physikalische Zeitschrift*, 27, 95–101.

Smith N. S., Turner B.L., (1975). Distribution Of Kranz Syndrome Among Asteraceae. *Botany*. Vol. 62, 5, 541-545.

Snedecor GW, Cochran WG (1967) Statistical methods. Iowa State University Press, Ames (Iowa)

Soliani L, Manfredini M. (2008). Statistica applicata. UNINOVA.

Spencer-Cervato C, Mullins J (1992). Chemical study of tectonically controlled hydrothermal dolomitization: an example from the Lessini Mountains, Italy. *Geologische Rundschau* 81, 347-370.

Spencer-Cervato C, Mullins J (1992). Chemical study of tectonically controlled hydrothermal dolomitization: an example from the Lessini Mountains, Italy. *Geologische Rundschau*, 81, 347-370.

Thirlwall, M. F. (1991). Long-term reproducibility of multicollector Sr and Nd isotope ratio analysis. *Chemical Geology*, 94, 85–104.

Ure A.M., Ph. Quevauviller, H. Muntau & B. Griepink (1993): Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51:1-4, 135-151

Urey H.C. (1947). The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances. Liversidge Lectured, before the royal society in the royal institution.

Walther C., Wendt K., (2020). Radioisotope mass spectrometry, Chapter 8, in: Handbook of Radioactivity Analysis: Volume 1, Elsevier Inc.

Wataru Y., Kouki H., Danielle A. W., (2014). Temperature response of photosynthesis in C3, C4, and CAM plants: temperature acclimation and temperature adaptation. *Photosynth. Res.*, 119, 101–117.

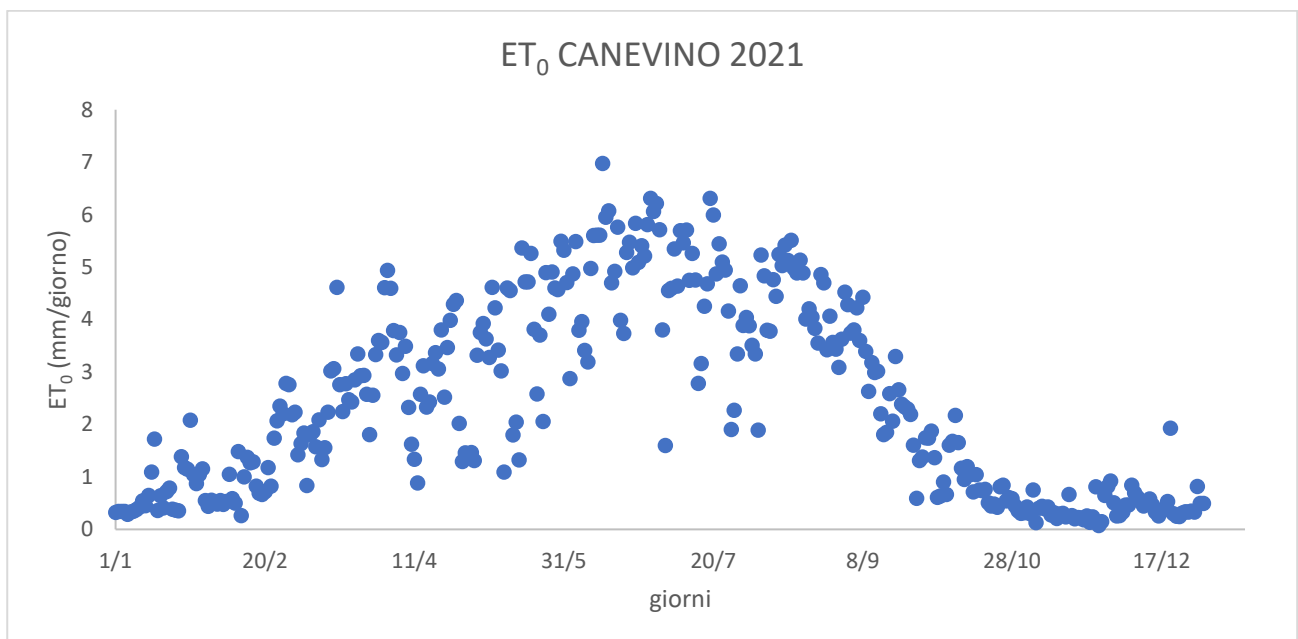
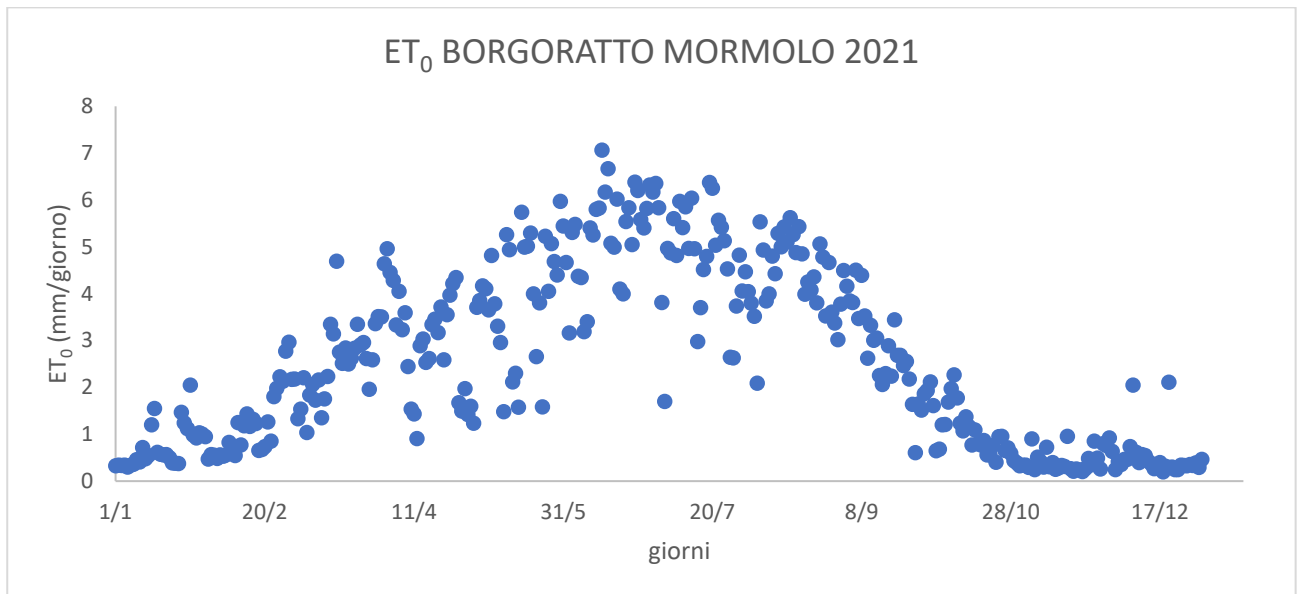
White, J. W. C., Cook, E. R., Lawrence, J. R., & Broecker, W. S. (1985). The D / H ratios of sap in trees: Implications for water sources and tree ring D/H ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 237–246.

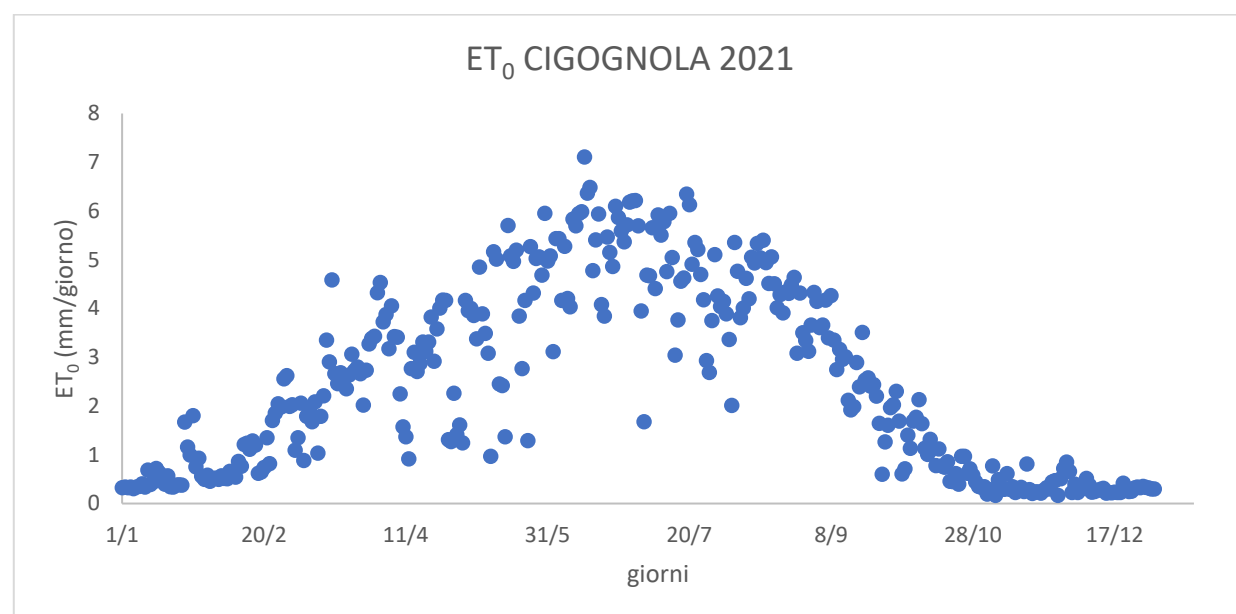
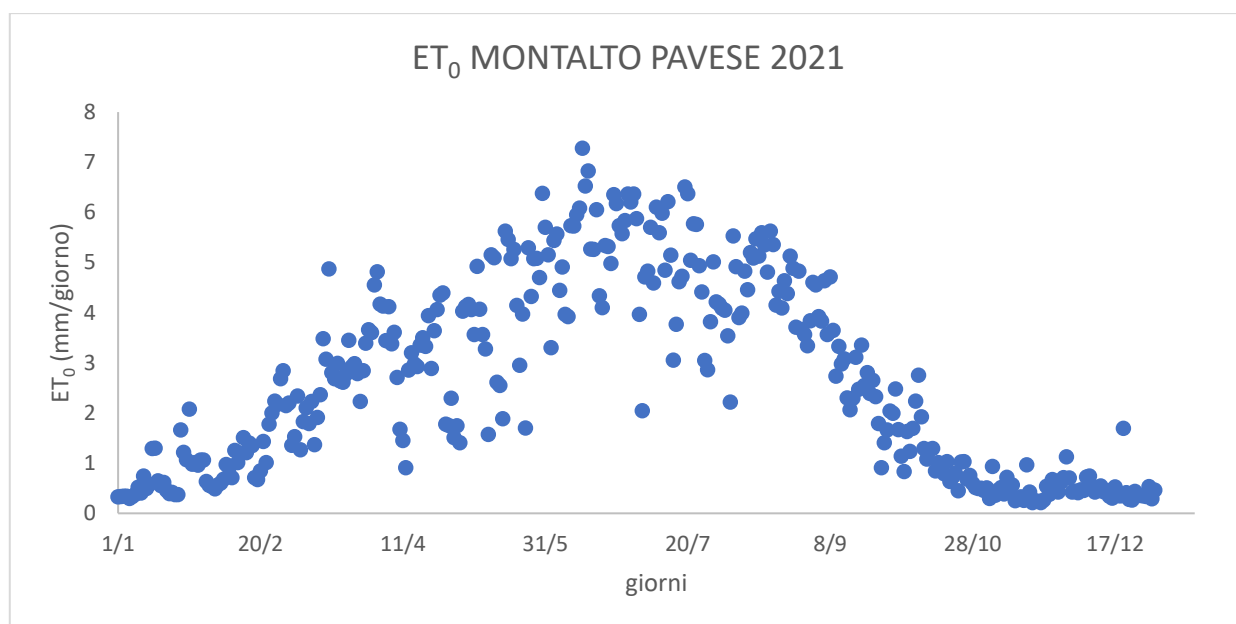
Winterer, E. L. & Bosellini, A. (1981). Subsidence and sedimentation on Jurassic passive continental margin, Southern Alps, Italy. AAPG 65: 394–421.

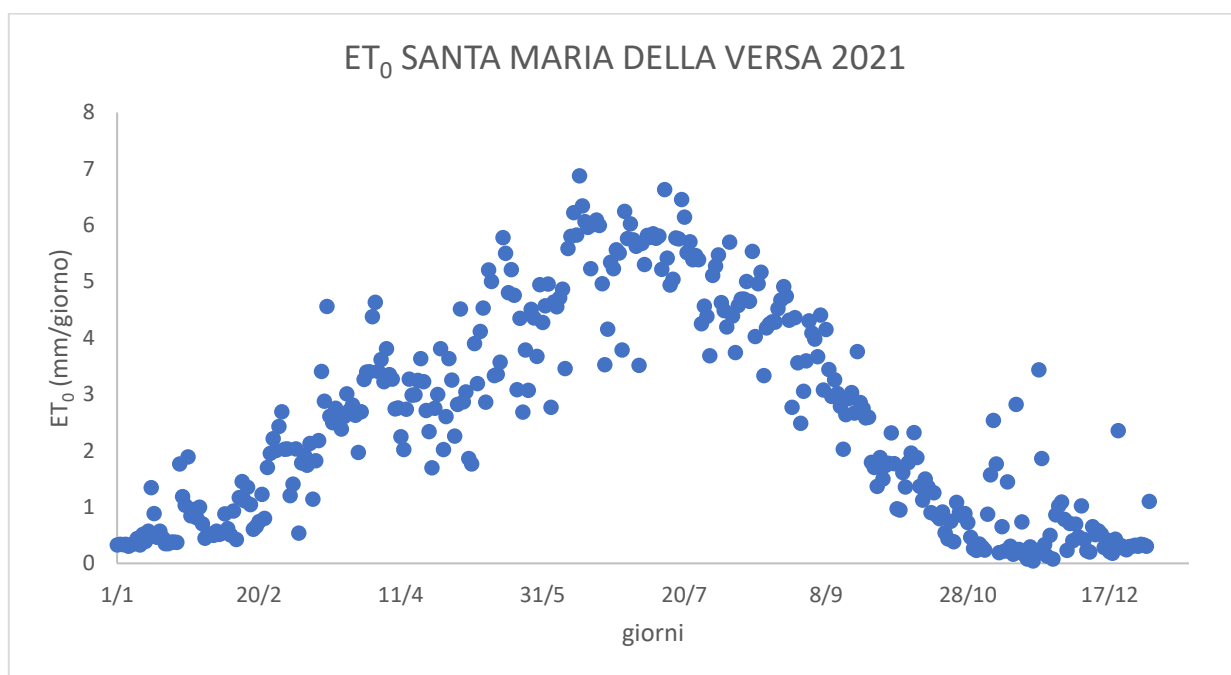
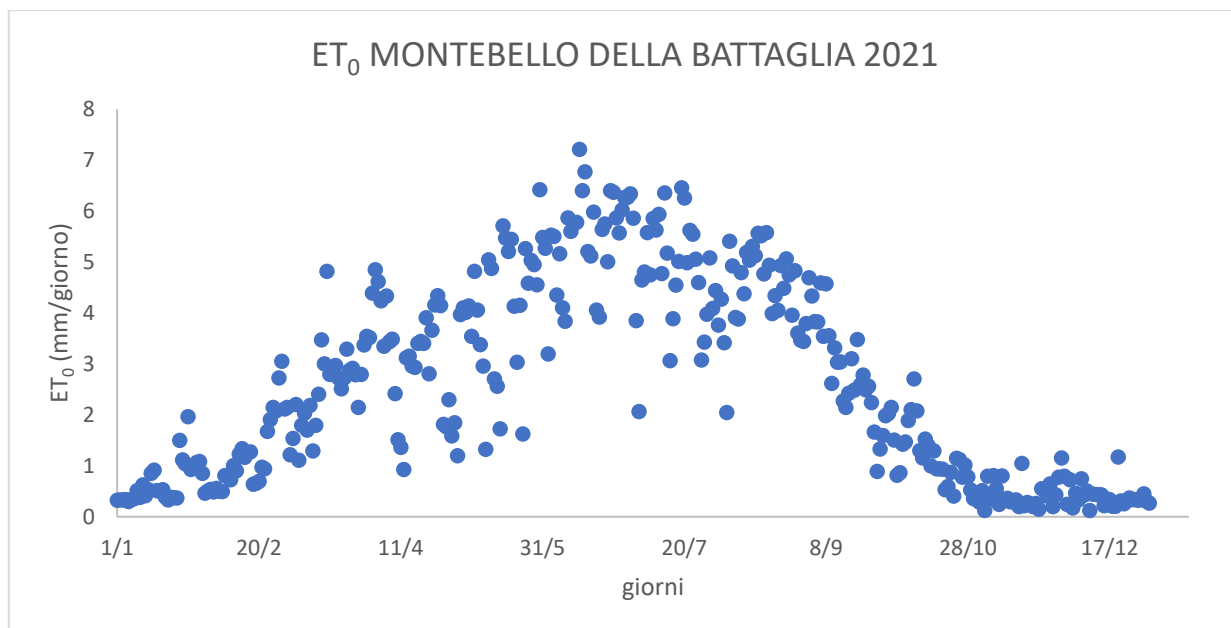
Zempolich W.G. (1993) The Drowning Succession in Jurassic Carbonates of the Venetian Alps, Italy: A Record of Supercontinent Breakup, Gradual Eustatic Rise, and Eutrophication of Shallow-Water Environments. In: Robert G. Loucks and J. Frederick Sarg (Eds). Carbonate Sequence Stratigraphy: Recent Developments and Applications. AAPG 57: 63-105.

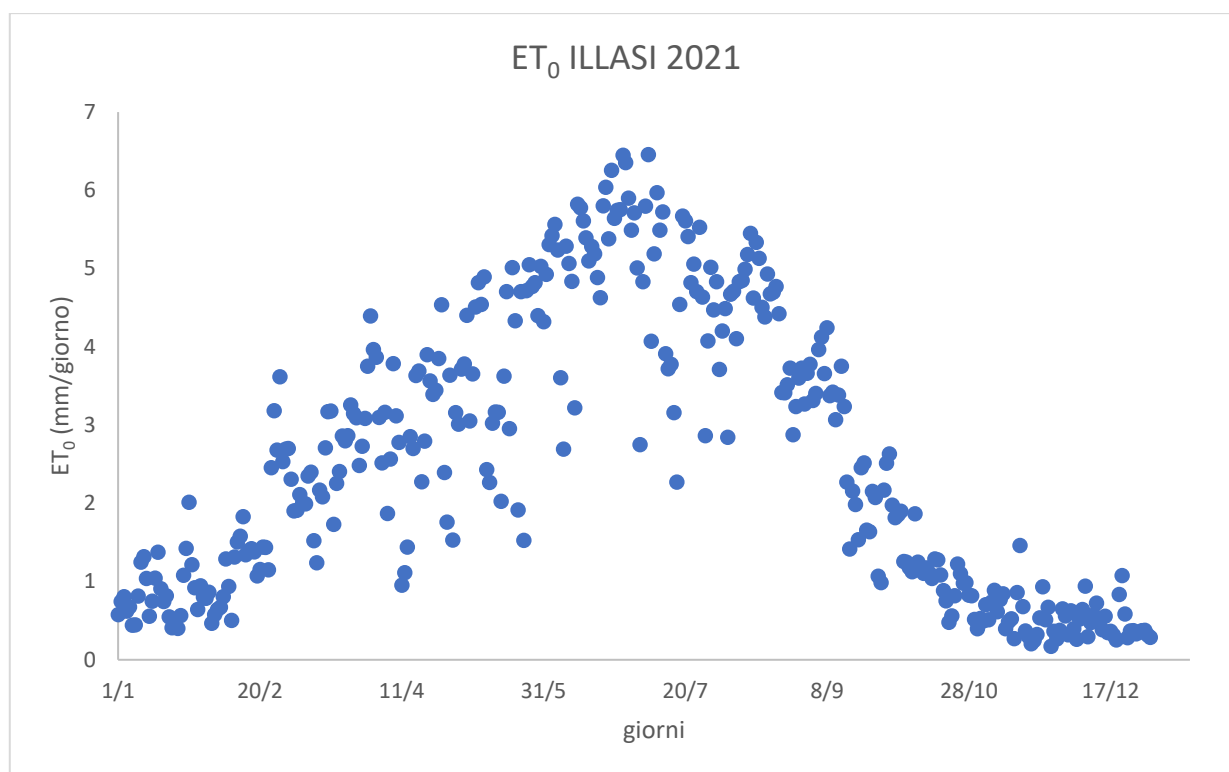
Appendice A

Di seguito vengono riportate in grafico tutti i valori di evapotraspirazione potenziale calcolati per ciascun sito di interesse per gli anni 2021 e 2022.

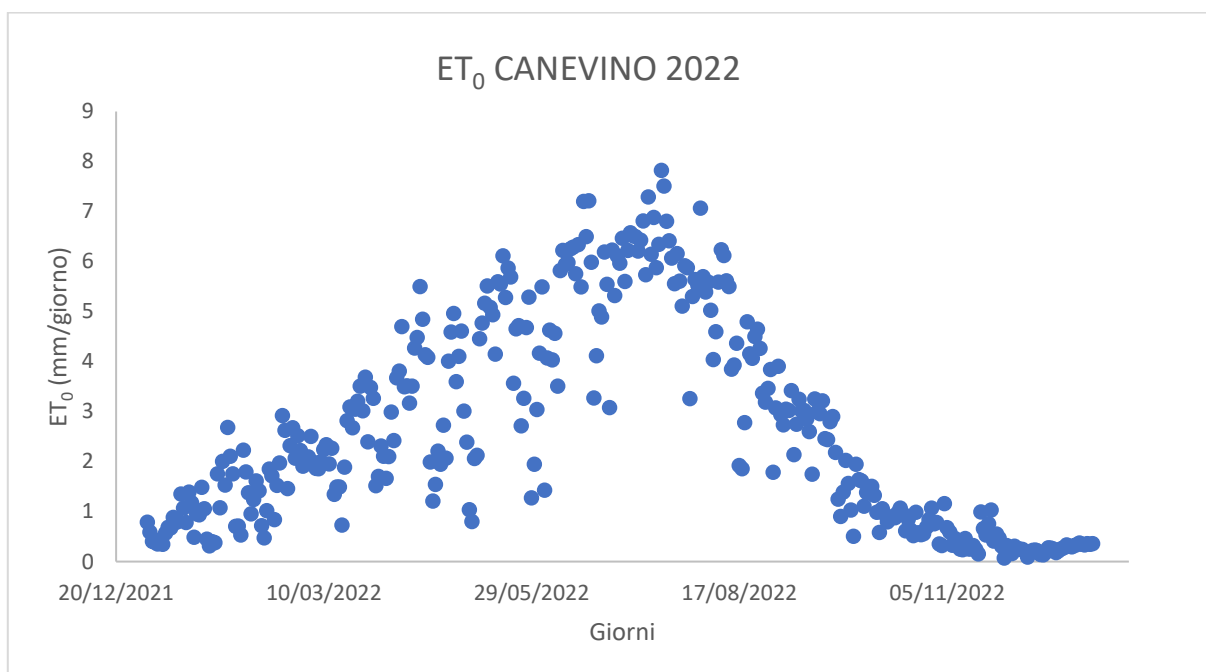
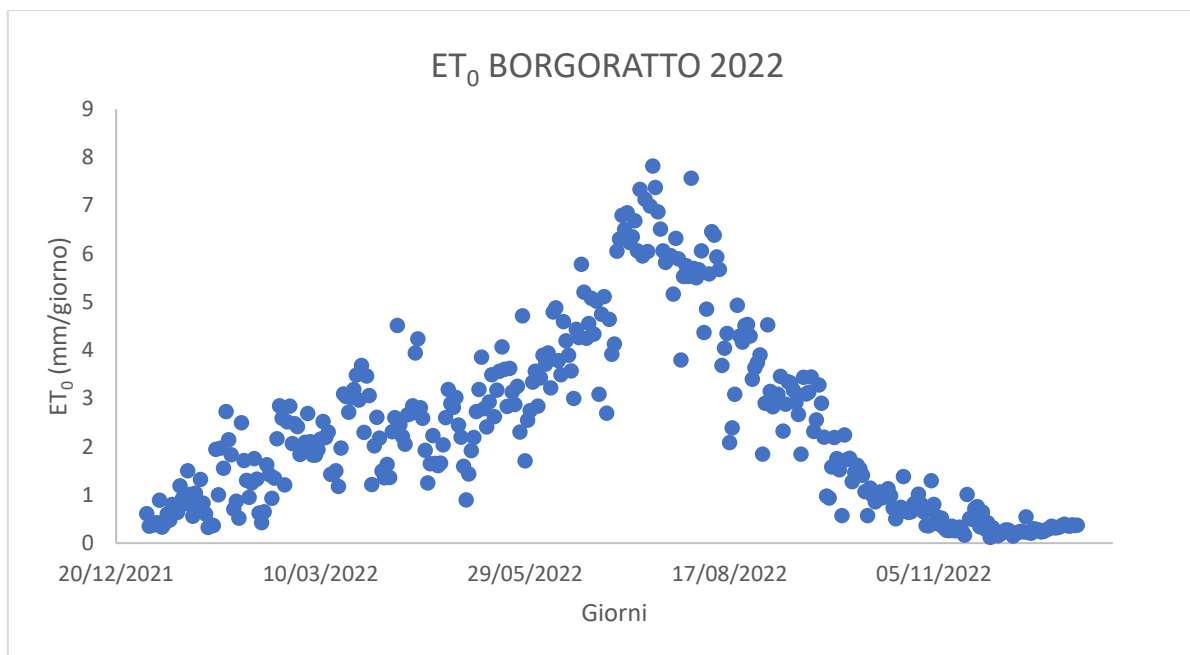


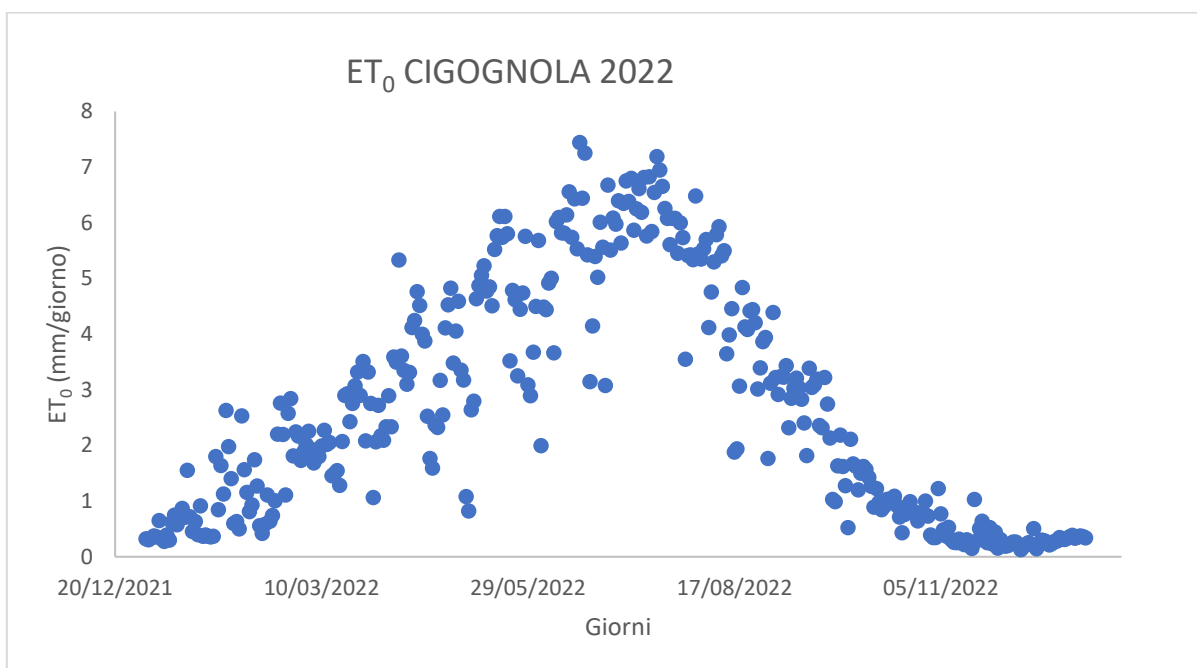
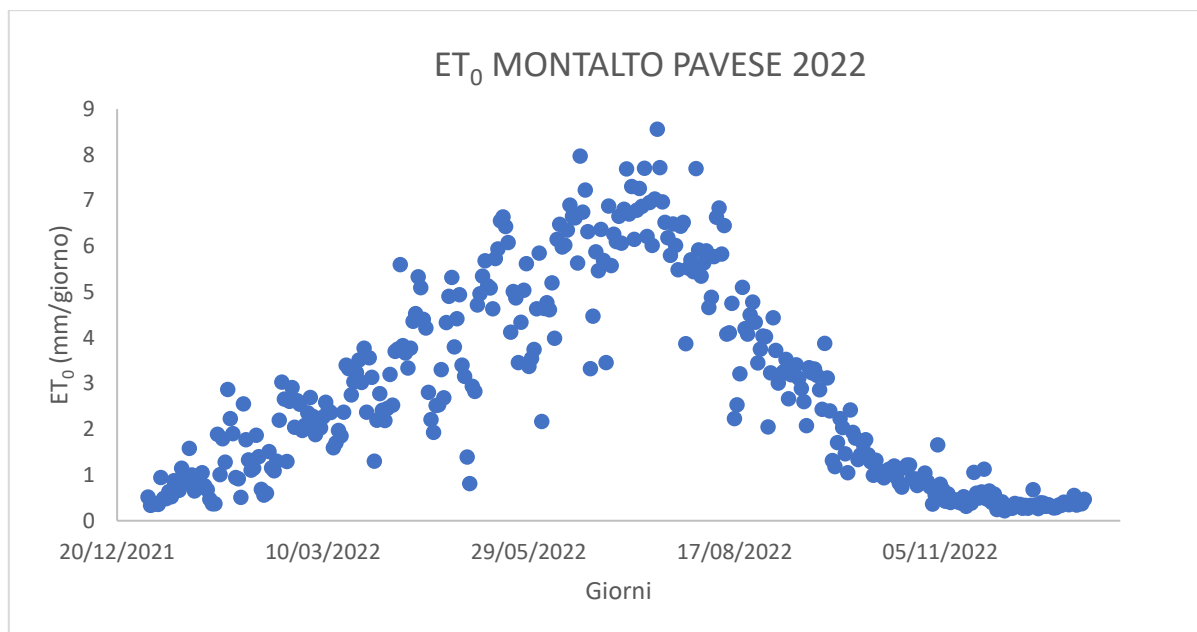


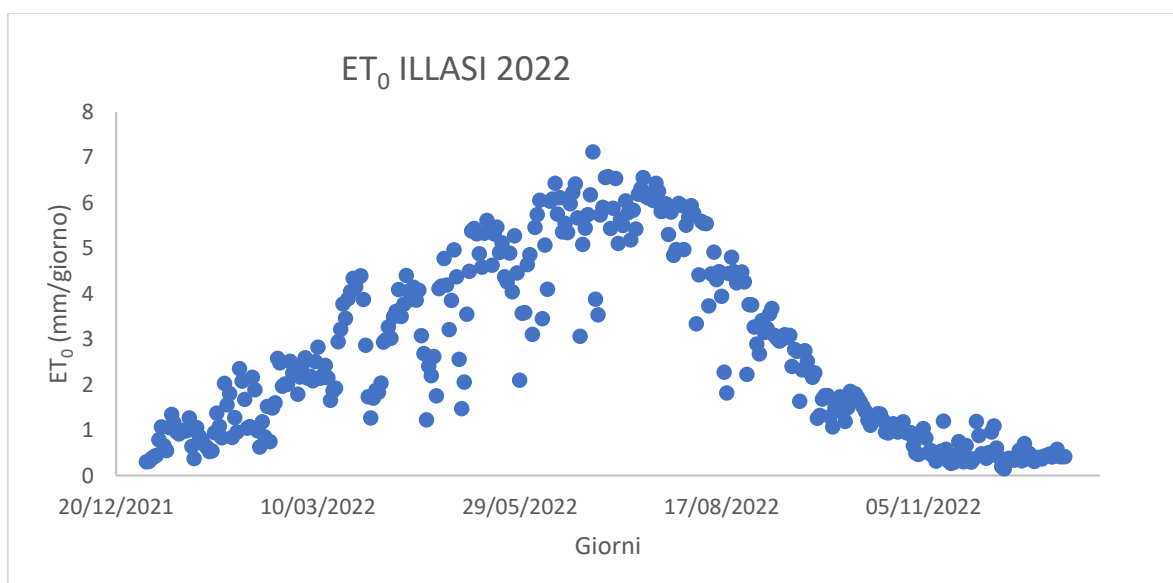
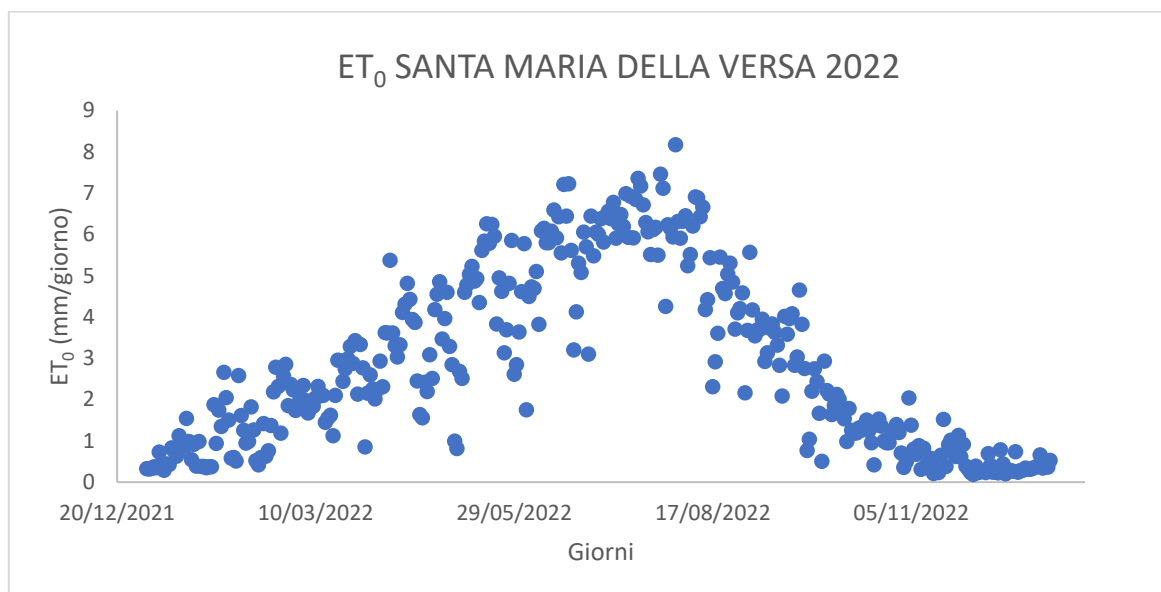
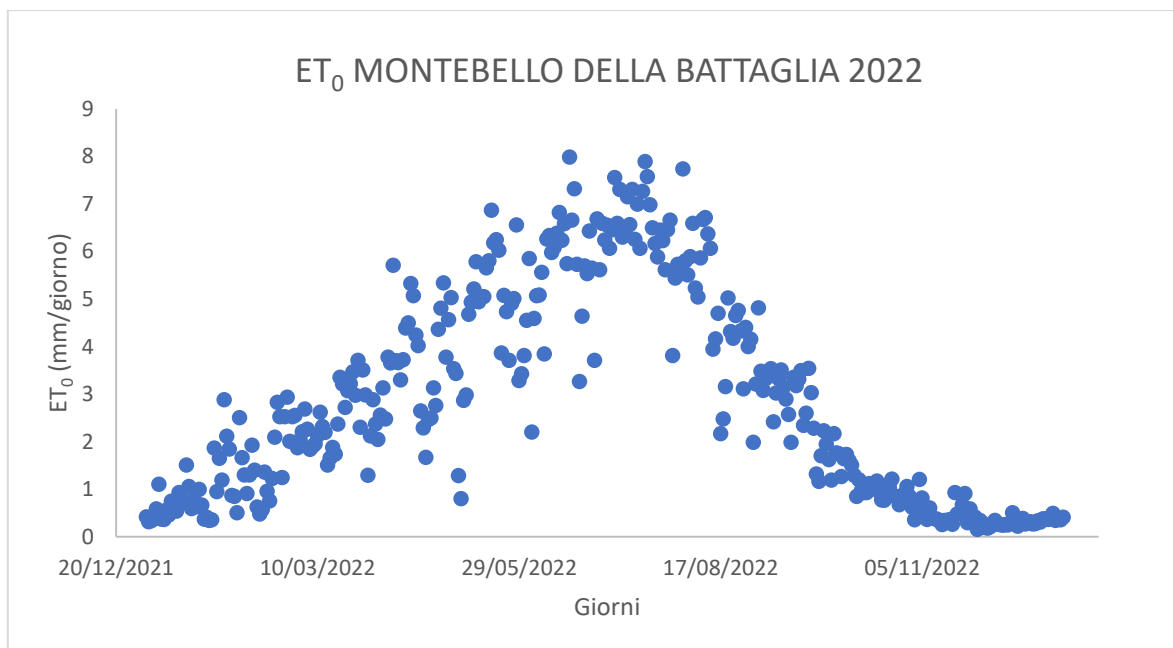




	ET ₀ BORGORATTO 2021 (mm/giorno)	ET ₀ CANEVINO 2021 (mm/giorno)	ET ₀ MONTALTO PAVESE 2021 (mm/giorno)	ET ₀ CIGOGNOLA 2021 (mm/giorno)	ET ₀ MONTEBELLO DELLA BATTAGLIA 2021 (mm/giorno)	ET ₀ SANTA MARIA DELLA VERSA 2021 (mm/giorno)	ET ₀ ILLASI MEZZANE 2021 (mm/giorno)
MASSIMO	7.06	6.98	7.28	7.11	7.21	6.88	6.45
MINIMO	0.20	0.08	0.21	0.17	0.12	0.04	0.17
MEDIO	2.55	2.45	2.64	2.48	2.60	2.62	2.56
MEDIANA	2.21	2.09	2.32	2.13	2.27	2.58	2.35
DEVIAZIONE STANDARD	1.90	1.84	1.92	1.91	1.94	1.88	1.78







	ET ₀ BORGORATT O 2022 (mm/giorno)	ET ₀ CANEVINO 2022 (mm/giorn o)	ET ₀ MONTALTO PAVESE 2022 (mm/giorn o)	ET ₀ CIGOGNOL A 2022 (mm/giorn o)	ET ₀ MONTEBELL O DELLA BATTAGLIA 2022 (mm/giorno)	ET ₀ SANTA MARIA DELLA VERSA 2022 (mm/giorno)	ET ₀ ILLASI MEZZANE 2022 (mm/giorno)
MASSIMO	7.82	7.82	8.56	7.44	7.99	8.17	7.12
MINIMO	0.12	0.07	0.22	0.13	0.15	0.19	0.15
MEDIO	2.43	2.67	2.91	2.67	2.88	2.87	2.76
MEDIANA	2.16	2.10	2.52	2.21	2.47	2.34	2.27
DEVIAZIONE STANDARD	1.87	2.08	2.18	2.09	2.21	2.15	1.95

RINGRAZIAMENTI FINALI

Per questo lavoro di tesi vorrei ringraziare tutte le persone che mi hanno sostenuto in questo cammino. In particolare, la professoressa Iacumin e il professor Venturelli, i quali mi hanno sempre ascoltato e mi hanno sempre aiutato ad allargare il mio bagaglio culturale e personale. A qualsiasi ora del giorno e in qualsiasi giorno della settimana sono sempre stati pronti a rispondere telefonicamente o di persona ai miei dubbi e alle mie paranoie. Ringrazio il dottor Selmo Enrico per avermi sempre supportato in laboratorio. Lo definisco un “Macgyver” del laboratorio: ogni problema di laboratorio è sempre stato prontamente risolto grazie a lui. Ringrazio l’ARPAV per avermi fornito i dati meteorologici in questi anni. Ringrazio le aziende vitivinicole che hanno reso possibile questo progetto di ricerca. Infine, ringrazio tutti gli amici che mi hanno supportato e sopportato in questi anni.