

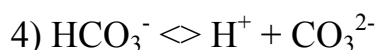
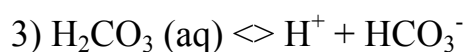
TITOLAZIONE VOLUMETRICA PER BICARBONATI

La titolazione volumetrica consiste nella determinazione della concentrazione di una determinata specie misurando il volume di una soluzione a concentrazione nota (titolante o soluzione standard) richiesto per far reagire quantitativamente la soluzione con la sostanza in esame. Tramite questa tecnica viene misurata l'alcalinità, corrispondente alla concentrazione dei bicarbonati. Le titolazioni sono solitamente acidimetriche, in quanto basate su una reazione di neutralizzazione, ossia sullo scambio di protoni tra un titolante acido e l'analita basico.

Per alcalinità di una soluzione si intende la sua capacità di reagire con gli ioni idrogeno, cioè di neutralizzare gli acidi (per acidità pertanto si intenderà la capacità di reagire con le basi e quindi di neutralizzare le basi). L'alcalinità e l'acidità sono dunque una misura del potere tamponante dell'acqua nei confronti rispettivamente degli acidi e delle basi. Nelle acque naturali l'alcalinità ha una notevole importanza, poiché svolge una funzione di tampone nei confronti delle variazioni di pH.

L'acido debole che più comunemente si trova disciolto in acqua è l'acido carbonico, H_2CO_3 ; esso si forma quando l'anidride carbonica si discioglie in acqua:

1) $\text{CO}_2 (\text{gas}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (\text{aq})$: l'equilibrio è tanto più spostato verso destra quanto maggiore è la pressione parziale dell'anidride carbonica nella fase gassosa;



gli equilibri 3) e 4) tendono a spostarsi a destra al diminuire della concentrazione degli ioni idrogeno e quindi la concentrazione di ioni bicarbonato e carbonato, a parità di tutte le altre condizioni, cresce all'aumentare del pH. Infatti, a seconda del pH varia la specie carbonatica presente in soluzione (VEDI Figura). In particolare:

- HCO_3^- è presente solo sopra pH 4.3;
- CO_3^{2-} è presente solo sopra pH 8.3.

La concentrazione di HCO_3^- nei campioni è ottenuta utilizzando un titolatore automatico Metrohm 794 Basic Titrino, dotato di un elettrodo combinato a vetro e calomelano per la misura del pH, di buretta automatica per l'aggiunta del titolante e di agitatore magnetico per omogeneizzare il campione. Il titolante è HCl 0.01M.

Durante la titolazione volumetrica viene ottenuta la curva di titolazione acidimetrica, della quale interessa ricavare il punto di flesso o "punto di equivalenza", in cui si ha completa neutralizzazione dell'analita ad opera del titolante (acido). Il punto di flesso, corrispondente a $\text{pH} \sim 4.3$, indica la comparsa in soluzione dei bicarbonati o viceversa la completa trasformazione da bicarbonati (HCO_3^-) ad acido carbonico (H_2CO_3).

La concentrazione dei bicarbonati (in mmol/L) si ottiene dalla formula:

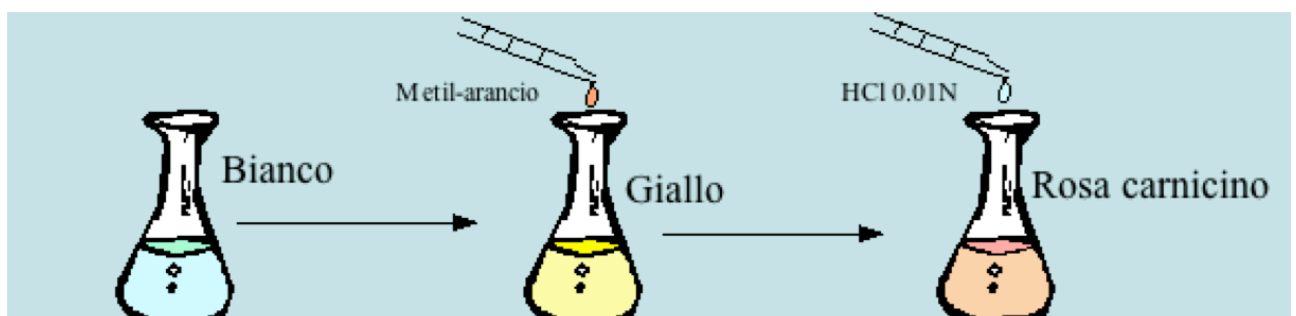
$$\text{mLtitolante} \times 0.01 (\text{HCl in mol/L}) \text{mLcampione} \times 1000$$

Il numero dei mL di titolante viene letto sulla curva acidimetrica in corrispondenza del flesso. La concentrazione espressa in mg/L (ppm) si ottiene moltiplicando la concentrazione espressa in mmol/L per il peso molecolare della specie in questione ($\text{HCO}_3^- = 61$).

Alternativa a questa determinazione, è quella della titolazione acidimetrica mediante aggiunta con manuale di acido cloridrico 0.01 N con micro-buretta. Questa tipologia di misura non è automatica ma visuale. Infatti, Il **PUNTO EQUIVALENTE** è un punto teorico che non è possibile determinare sperimentalmente. E' possibile osservare solamente un cambiamento fisico associato alla condizione di equivalenza. Questo cambiamento è detto **PUNTO FINALE** della titolazione. Per ovviare a ciò si utilizzano degli **INDICATORI**.

INDICATORI: vengono aggiunti alla soluzione contenente l'analita e permettono di osservare il cambiamento fisico al **PUNTO FINALE**. Nella zona del punto di equivalenza ci sono variazioni nella concentrazione dell'analita. Queste variazioni di concentrazioni fanno sì che l'indicatore cambi aspetto. I cambiamenti di un indicatore sono: cambiamento di colore o comparsa o scomparsa di torbidità o fluorescenza.

Nel caso della determinazione dei bicarbonati viene utilizzato il metil-arancio come indicatore il quale cambia di colore quando, a seguito dell'aggiunta dell'acido cloridrico, la soluzione raggiunge un pH di 4.3, passando da un colore giallastro ad un rosa carnicino. Nella figura sottostante, viene riportata la procedura relativa alla determinazione dei bicarbonati.



Il diagramma illustra il processo di titolazione in tre fasi:

- Fase 1:** Un beuta contenente un liquido bianco. Sotto: "Prelievo di 5 mL di campione e trasferimento in una beuta. Aggiunta di acqua deionizzata."
- Fase 2:** Una goccia di metil-arancio viene aggiunta al beuta, che ora contiene un liquido giallo. Sotto: "Aggiunta dell'indicatore (una goccia di metil-arancio)."
- Fase 3:** Una goccia di HCl 0.01N viene aggiunta al beuta, che ora contiene un liquido rosa carnicino. Sotto: "Aggiunta del titolante fino al punto di viraggio (punto finale) in cui il metil-arancio cambia colore."

Il metil-arancio cambia di colore quando il pH della soluzione è 4.3, proprio quando lo ione bicarbonato è stato consumato.

DETERMINAZIONE DEI CARBONATI

La speciazione dei carbonati in soluzione dipende sostanzialmente dal pH.

SCHEMA RIASSUNTIVO:

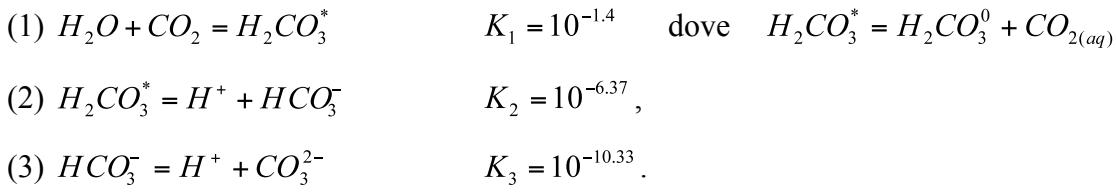
pH < 1.4	solo CO_2
pH = 1.4	H_2CO_3 in soluzione
pH = 4.3	H_2CO_3 comincia a dissociarsi in H^+ e HCO_3^-
pH = 6.3	$[H_2CO_3] = [HCO_3^-]$ entrambi al 50%
pH = 8.3	tutto l' H_2CO_3 si è dissociato in HCO_3^- , presente solo HCO_3^- e comincia a dissociarsi in H^+ e in CO_3^{2-}
pH = 10.3	$[HCO_3^-] = [CO_3^{2-}]$ entrambi al 50%
pH = 12.3	tutto l' HCO_3^- si è dissociato in CO_3^{2-} , presente solo CO_3^{2-}

TITOLAZIONE METODO FENOLFTALEINA (VIRAGGIO pH = 8.3)

$$[CO_3^{2-}] = \frac{2 * V_{HCl} * M_{HCl}}{V_{campione}}$$

CALCOLO INDIRETTO DEI CARBONATI

La speciazione dei carbonati in soluzione dipende dal pH secondo i seguenti equilibri in condizioni standard (T = 25°C e P = 1 atm.):



La determinazione indiretta dei carbonati è basata sull' equilibrio (3):

$$K_3 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 10^{-10.33} = \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-][H^+]},$$

quest'ultima può essere scritta anche come $\frac{X}{Y} = \frac{10^{-10.33}}{10^{-pH}} = \frac{n}{1}$,

dove: X = volume di HCl (0.01N) utilizzato per dosare CO_3^{2-} , Y = volume di HCl (0.01N) utilizzato per dosare HCO_3^- e $n = 10^{(-10.33+pH)}$.

Ipotizzando costante la concentrazione di $[HCO_3^-]$ si può scrivere :

$$X : Y = n : 1,$$

e tenendo conto del rapporto stechiometrico:

$$X : Y = 2n : 1,$$

(ricorda che $X + Y = V_2$ è il volume di HCl usato per titolare CO_3^{2-} e HCO_3^- a pH = 4.3).

Utilizzando la proprietà dello scomporre e del comporre delle proporzioni si può scrivere:

$$(X + Y) : X = (2n + 1) : 2n,$$

da cui deriva

$$V_2 : X = (2n + 1) : 2n,$$

da cui:

$$X = \frac{(\text{vol.HClutilizzato})(2n)}{2n + 1}, \quad \text{e} \quad [CO_3^{2-}] = \frac{X \cdot 0.01}{\text{vol.campione}}.$$

Procedure per la preparazione di standard a concentrazione nota

Vi verrà dato un camice che dovrà essere utilizzato per tutte le esercitazioni del corso.

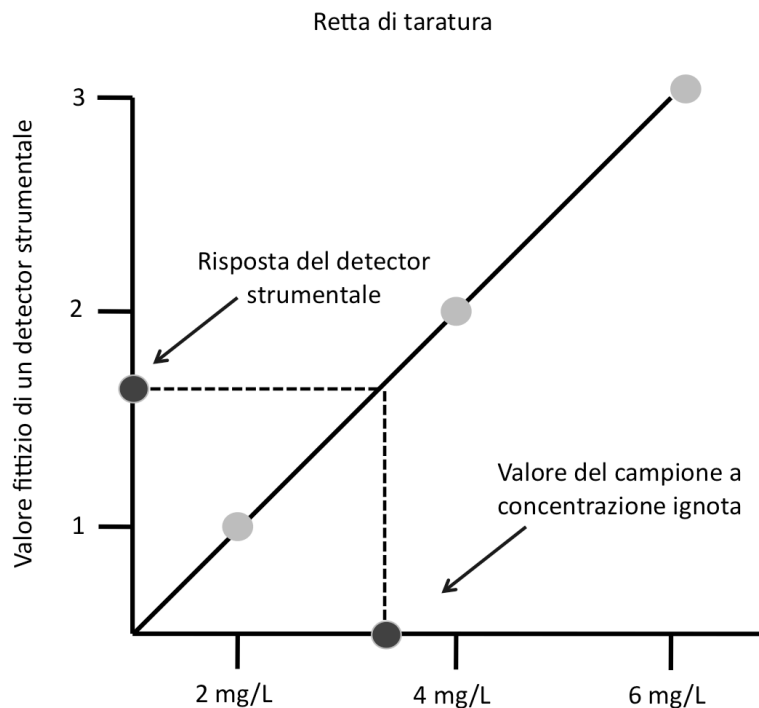
Lezione 1 di laboratorio

Il concetto di retta di taratura

La quasi totalità di strumentazioni in ambito geochimico utilizza la "retta di taratura" per il calcolo della concentrazione di un determinato elemento, composto o ione in una matrice geologica e non.

La retta (talvolta detta anche "curva") di taratura si basa sul concetto che la risposta strumentale (un segnale "generico", i.e. intensità, conducibilità, ecc.) sia proporzionale all'incremento di concentrazione e che questo incremento di concentrazione venga "misurato" con l'utilizzo di standard a concentrazione nota che permettano di ricostruire la retta di taratura in funzione dell'intervallo di lettura dello strumento poiché uno strumento multi-elementale ha generalmente intervalli analitici ben definiti. Questo implica che:

1. devo conoscere l'intervallo strumentale ottimale di concentrazione;
2. preparare delle soluzioni standard a concentrazione nota che rientrino all'interno del suddetto intervallo strumentale;
3. il campione con concentrazione ignota deve essere eventualmente diluito per rientrare nell'intervallo strumentale.
4. La lettura strumentale (asse y) del campione di cui vogliamo conoscere la concentrazione sarà poi proiettata sulla retta di taratura e successivamente sull'asse x per ottenere il valore desiderato.



Fase di preparazione degli standard

Abbiamo due possibilità:

- 1) Utilizzo di soluzioni "madri" da 1000 mg/L (a titolo di esempio, utilizziamo una soluzione di Litio a 1000 mg/L). Da questa con tre diluizioni arrivare ad esempio ad una soluzione di Litio a 10 o 5 mg/L utilizzando delle pipette graduate. Devono essere utilizzati matracci/palloni da 100 mL;
- 2) Utilizzo di sali suprapur. A titolo di esempio, utilizzeremo NaCl, CsCl, ecc;
- 3) Utilizzeremo i sali suprapur, pesando, con una bilancia analitica, un quantitativo, in una lente di orologio, tale per cui si abbia nella soluzione finale (matraccio o pallone da 100, 500 o 1000 mL) una soluzione di x mg/L dell'elemento desiderato;
- 4) Il trasferimento dal vetro di orologio al matraccio deve essere fatto con l'ausilio di una piuma (repellente alla polvere) ed di un imbuto, aiutandosi con una spruzzetta di acqua deionizzata dotato di un puntale per ridurre il flusso di acqua;
- 5) Il volume finale è quello indicato dal "traguardo" e l'acqua quando giungerà nel collo del matraccio formerà un menisco. Si è a volume quando il menisco sarà tangente al traguardo;
- 6) Quindi, nella soluzione finale avremo la "soluzione madre" che sarà utilizzata per le diluizioni successive al fine di arrivare ai 2 punti di scala relativi all'intervallo analitico di cui sopra.

PESI

Na: 23;

Cl: 35.45;

Cs: 132.9;

Sr: 87.62;

NO₃: 62;

Li: 6.94;

F: 19;

K: 39;

La pesata deve essere accurata almeno alla III cifra decimale.

Pesare una quantità di LiF affinché nella soluzione finale siano presenti 1000 mg/L di Litio;

Pesare una quantità di LiF affinché nella soluzione finale siano presenti 2000 mg/L di Litio.

Pesare una quantità di NaCl affinché nella soluzione finale siano presenti 2000 mg/L di Na.

Pesare una quantità di NaCl affinché nella soluzione finale siano presenti 1000 mg/L di Na.

Pesare una quantità di $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ affinché nella soluzione finale siano presenti 2000 mg/L di Sr.

Pesare una quantità di CsCl affinché nella soluzione finale siano presenti 1000 mg/L di Cs.

Pesare una quantità di KCl affinché nella soluzione finale siano presenti 2000 mg/L di K.

Pesare una quantità di KCl affinché nella soluzione finale siano presenti 5000 mg/L di K.

Pesare una quantità di $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ affinché nella soluzione finale siano presenti 1000 mg/L di Sr.

Le diluizioni

Evitare di effettuare diluizioni con "salti" superiori ad un ordine di grandezza...da una soluzione a 1000 mg/L non passo direttamente ad una soluzione di 1 mg/L...a meno che non abbia delle micro-pipette di elevata precisione!!

Pertanto, si preferiscono "step" intermedi, i.e.

Dalla 1000 mg/L passo alla 100 mg/L;

Porto a volume...prendo la 100 mg/L e passo alla 10 mg/L...porto a volume...prendo la 10 mg/L e passo ad 1 mg/L!!

Il volume di ogni soluzione è funzione della quantità di cui ho bisogno!! Normalmente, uso pipette da 5 - 10 mL e matracci da 50 o 100 mL...evito pipette da 1 mL o matracci da 5 o 10 mL...minimizzo l'errore!

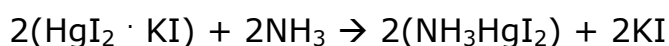
DETERMINAZIONE DELL'AMMONIACA

Metodo colorimetrico di Nessler

Principio

In ambiente alcalino il reattivo di Nessler forma, in presenza di basse concentrazioni di ammoniaca, una colorazione gialla.

Le probabili reazioni sono:



Il complesso di $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{I}_3$ tende a flocculare nel tempo; tuttavia la determinazione colorimetrica non può essere eseguita immediatamente dopo l'aggiunta del reattivo perché lo sviluppo del colore avviene gradualmente. Il metodo è consigliabile per la determinazione dello ione ammonio in concentrazioni comprese tra 0,2 e 5,0 mg/L.

Interferenze

Calcio, magnesio, ferro e solfuri possono provocare, in presenza del reattivo di Nessler, un intorbidamento della soluzione.

L'inconveniente può essere eliminato facendo precedere all'aggiunta del reattivo di Nessler un pretrattamento con una soluzione di un tartrato di Na e K.

Inoltre, alcune sostanze organiche causano una leggera alterazione del colore o la formazione di un precipitato. Se ciò dovesse succedere e comunque sempre quando la soluzione in esame non risulta perfettamente limpida ed incolore, conviene, prima della determinazione, sottoporre il campione a distillazione.

Apparecchiatura

- ♦ Spettrofotometro doppioraggio o colorimetro monoraggio ($\lambda=425\text{nm}$).
- ♦ Cuvette in vetro ottico da 25 mL.
- ♦ Matracci tarati da 100 ml per eventuali diluizioni e preparazione della soluzione di tartrato di Na e K (Sale di Rochelle).
- ♦ Microburette tarate da 1 ml.

Reattivi

- ♦ Soluzione standard madre di ammonio. Pesare 0,5931 g di NH_4Cl previamente essiccato in stufa a $140\text{ }^\circ\text{C}$ per circa 2 ore. Trasferirli quantitativamente in un matraccio tarato da 1 L. Questa soluzione contiene 200 mg/L di NH_4^+ .

- ♦ Soluzione standard diluita di ammonio. Diluire con acqua distillata in un matraccio tarato da 1 L 50 ml della stessa soluzione standard madre. Questa soluzione contiene 10 mg/L di NH_4^+ e va preparata di fresco appena prima dell'uso.
- ♦ Soluzione stabilizzante. Sciogliere 50 g di tartrato di sodio e potassio in 100 mL di acqua distillata e sobbollire dolcemente sino a 70 mL. Raffreddare e portare a volume (100 mL)
- ♦ Reattivo di Nessler.

Retta di taratura

Partendo da una soluzione a 1000 mg/L di NH_4 , per diluizioni successive preparare almeno 3 soluzioni a concentrazione nota, ad es. 0.1 – 0.5 – 2.0 mg/L. Misurare l'ABS per ogni standard e quella del bianco (acqua deionizzata con o senza reagenti).

N.B. - Il bianco deve risultare limpido ed incolore. Se così non fosse vuol dire che l'acqua distillata e/o i reattivi sono inquinati da ammoniaca. In questo caso l'analisi risulta falsata. È necessario quindi individuare la fonte di errore ed eliminarla. Molto spesso è sufficiente controllare l'acqua distillata usata nella preparazione dei reattivi e sostituirla se risulta inquinata.

Letture

La lettura del bianco, degli standard a concentrazione nota e dei campioni viene fatta a 425 nm. Ad ogni campione viene previamente aggiunto 1 mL di Sale di Rochelle e 1 mL di Sale o Reattivo di Nessler. L'intervallo di lettura è comunemente fra 0.01 e 3 mg/L di N- NH_4 !!!! Quindi, lo strumento misura l'azoto di pertinenza dello ione ammonio. Quindi, cosa fare per esprimere il valore come NH_4 in mg/L?

CROMATOGRAFIA IONICA

La cromatografia è una tecnica di separazione delle componenti di un miscuglio omogeneo basata sulla distribuzione dei suoi componenti tra due fasi, una stazionaria e una in movimento lungo una direzione definita. La cromatografia a scambio ionico, o semplicemente cromatografia ionica (IC), è il tipo di cromatografia che si basa sul principio di attrazione tra gli ioni di carica opposta.

La tecnica cromatografica è utilizzata per la determinazione di fluoruri, cloruri, bromuri, nitrati, fosfati e solfati e per determinare le concentrazioni di Ca, Mg, Na, K e NH_4 . I cromatografi utilizzati sono il Metrohm 761 Compact IC per gli anioni e il Metrohm 861 Advanced Compact IC per le specie cationiche.

Il campione viene immesso nel circuito dello strumento per mezzo di una siringa ed entra quindi all'interno di una colonna cromatografica di separazione riempita con una resina a scambio ionico. Lo strumento sfrutta la resistenza che gli ioni incontrano nell'attraversare la resina in relazione alla loro dimensione ed alla loro affinità con l'eluente, costituito, rispettivamente, da 0.329 gr di Na_2CO_3 e 0.084 gr di NaHCO_3 per il cromatografo anionico e 34.6 mL di HNO_3 0.65% per il cromatografo cationico per ogni litro di acqua MilliQ. Esistono due tipi di resine: scambiatrici anioniche e scambiatrici cationiche. Queste ultime possiedono gruppi carichi negativamente e attraggono, quindi, molecole cariche positivamente, viceversa le prime.

L'eluente, introdotto mediante pompa peristaltica, permette alle varie specie ioniche di muoversi attraverso la colonna, acquisendo velocità diverse in funzione delle loro dimensioni molecolari. Gli analiti giungono quindi al sistema di rilevazione, costituito da un conduttimetro, in tempi successivi, caratteristici di ciascuna specie. Le specie ioniche aventi maggior rapporto carica/massa sono quelle che vengono maggiormente trattenute presso la resina ed hanno quindi un più elevato tempo di ritenzione, risultante in un arrivo ritardato al detector (ad esempio Na^+ esce prima rispetto a Ca^{2+}).

All'interno del soppressore del cromatografo anionico, collocato a valle della colonna cromatografica e a monte del conduttimetro, avviene inoltre uno scambio tra i cationi presenti e gli idrogenioni del rigenerante (costituito da acqua MilliQ e da 2.5 mL di H₂SO₄ 95-97%): ciò provoca una conseguente diminuzione dell'intensità del segnale di fondo ed una esaltazione di quella degli anioni. Il termine "soppressione" si riferisce infatti all'annullamento della conducibilità elettrica dovuta ai componenti ionici presenti nell'eluente. Un integratore raccoglie i segnali forniti dal conduttimetro, relativi alle varie specie ioniche, secondo l'ordine di arrivo, ed è inoltre in grado di fornire il valore massimo di conducibilità (altezza) e l'area di ciascun picco.

Mediante le risposte ottenute da soluzioni a titolo noto, di cui si conosce altezza ed area dei picchi, è possibile costruire una curva di taratura e tramite questa risalire alle concentrazioni delle specie indagate. L'errore strumentale per le specie considerate risulta essere < 5%.

Quando il rivelatore posto in fondo all'apparecchio registra il passaggio di una sostanza eluita, elabora i dati su di un "cromatogramma", un grafico che rappresenta la quantità di sostanza rilevata in funzione del tempo. Ogni volta che una sostanza viene rivelata, il rivelatore registra un picco più o meno alto a seconda della concentrazione della sostanza. Perché un cromatogramma possa essere ritenuto accettabile, deve avere una buona risoluzione, cioè i picchi devono essere opportunamente distanziati e della giusta forma e dimensione.

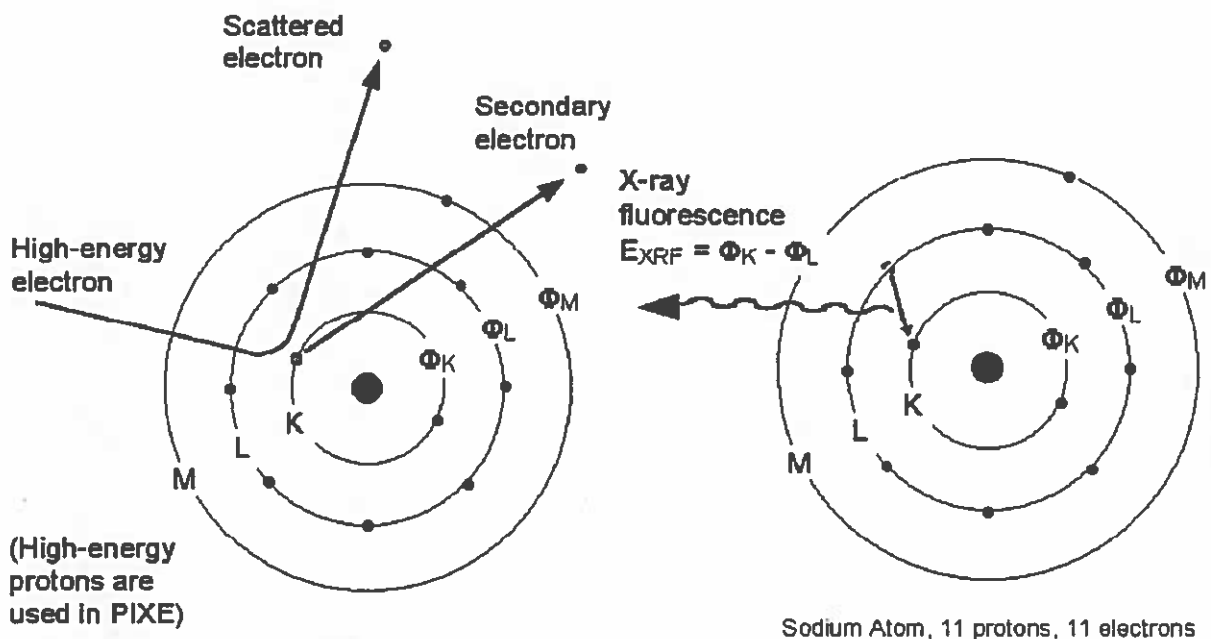
Al momento dell'inserimento del campione di acqua all'interno del cromatografo, è importante indicare la diluizione utilizzata in fase di preparazione del campione stesso. Questa sarà considerata dal software dello strumento per calcolare la concentrazione di ciascuna delle specie risultanti sul cromatogramma. Il valore di concentrazione riportato al di sopra dei picchi cromatografici risulterà espresso in mg/L (ppm).

Appunti sulla diffrazione dei raggi X

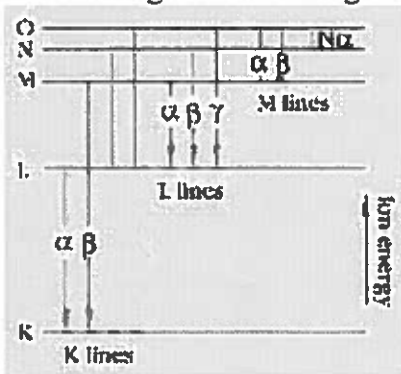
Concetti generali

I raggi X sono una porzione dello spettro elettromagnetico con lunghezza d'onda $\sim 1-10 \text{ \AA}$ ($0.1 - 1 \text{ nm}$ – la luce visibile è compresa tra ca. 400 e ca. 700 nm) – la corrispondente energia del fotone $E = h\nu = hc/\lambda$ è di ca. 1-100 KeV.

I raggi X sono prodotti dalla collisione con la materia di particelle (tipicamente, elettroni) accelerate con energia $> 30-40 \text{ KeV}$. Il quanto di energia incidente ha la capacità di sbalzare gli elettroni dai livelli più interni degli atomi del materiale colpito. Il “buco” che si crea viene colmato da un elettrone dei livelli più alti. A questo passaggio è associata la cessione di energia ΔE corrispondente alla differenza tra il livello del “buco” e quello di origine dell’elettrone che va a colmarlo. Questa cessione di energia avviene attraverso l’emissione di una radiazione elettromagnetica con fotone di energia $h\nu = \Delta E$, che sono appunto i raggi X.



Poiché in un dato atomo (ad eccezione ovviamente dell’idrogeno...) sono possibili diverse transizioni tra livelli energetici, a seconda di quale sia il livello in cui si crea il “buco” e quello di origine dell’elettrone che va a colmarlo, ogni elemento chimico colpito dalle particelle incidenti emetterà uno *spettro caratteristico*, ossia un certo numero di radiazioni X con energia corrispondente ai vari ΔE possibili nei suoi atomi. Ciascuna di queste radiazioni X è identificata da una sigla costituita dalla lettera corrispondente al livello energetico in cui si è creato il “buco”, e da una lettera greca che distingue i possibili livelli da cui proviene l’elettrone che va a riempirlo



Es. $K\alpha$ = radiazione emessa in seguito alla creazione di un "buco" nel livello K, riempito da un elettrone proveniente dal livello L; $K\beta$ = radiazione emessa in seguito alla creazione di un "buco" nel livello K, riempito da un elettrone proveniente dal livello M.

Quindi, lo spettro di emissione dei raggi X è una sicura "carta d'identità" di ciascun elemento chimico. Questa caratteristica è alla base di metodi di analisi chimica quali la sonda elettronica e la fluorescenza a raggi X.

Applicazioni dei raggi X

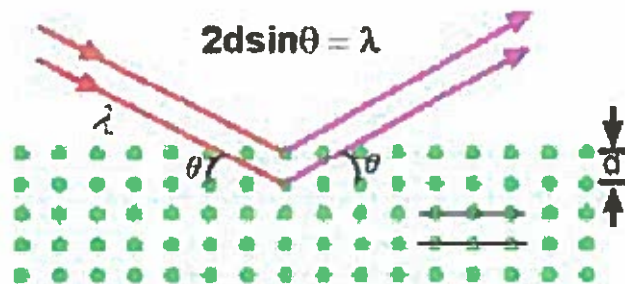
L'applicazione più conosciuta e praticata dei raggi X è la *radiografia*, che sfrutta l'assorbimento differenziale dei raggi X da parte dei diversi materiali (es., tessuti del corpo umano). In mineralogia e scienza dei materiali, le applicazioni più diffuse sono la *diffrazione* e la precedentemente citata *fluorescenza*. Quest'ultima, come accennato, è un metodo di analisi *chimica*, ossia permette di determinare la natura e la quantità dei vari elementi chimici presenti in un certo materiale; la diffrazione, invece, permette di indagare sulla *struttura* (organizzazione spaziale degli atomi) del reticolo cristallino. Essa si basa sulla proprietà dei reticoli dei cristalli di diffrangere i raggi X; oltre che per fini strutturali (cioè per determinare le posizioni degli atomi/ioni nel reticolo), essa è largamente utilizzata a fini diagnostici, ossia per individuare le fasi (es., minerali) presenti nel materiale in esame.

Riassumendo: la fluorescenza X può servire a determinare la composizione *chimica* dei materiali (es., una roccia), e la diffrazione a determinarne la composizione *mineralogica*.

Diffrazione dei raggi X

Il fenomeno della diffrazione dei raggi X da parte della materia cristallina è molto complesso, e pure complessa è la ricostruzione (*risoluzione*) della struttura cristallina a partire dallo spettro di diffrazione. Qui ci limiteremo ad esaminare i fondamenti dell'applicazione *diagnostica* (riconoscimento delle fasi) della diffrazione. Questa applicazione è peraltro la più diffusa, e d'importanza fondamentale e di uso routinario sia in mineralogia che in scienza dei materiali. Secondo l'interpretazione del fisico inglese W.L. Bragg, la diffrazione dei raggi X da parte di un reticolo cristallino può essere visualizzata (a prescindere dalla reale natura fisica del fenomeno) come una *riflessione* da parte dei piani reticolari del cristallo. In particolare, si può dimostrare che un fascio di raggi X di lunghezza d'onda λ , incidenti con angolo θ su una famiglia di piani reticolari caratterizzati da una distanza interplanare d , subisce "riflessione" quando sia soddisfatta la condizione (*equazione di Bragg*)

- (1) $2d\sin\theta = n\lambda$, con n = numero intero, da cui si ricava facilmente
- (2) $d = n\lambda/2\sin\theta$



Bragg's Law

Pertanto, se mandiamo un fascio di raggi X di lunghezza d'onda nota sulla faccia di un cristallo variando continuamente l'angolo di incidenza, il fascio verrà riflesso *solo* per quei valori dell'angolo θ che soddisfano l'equazione di Bragg per la famiglia di piani reticolari parallela a quella faccia del cristallo. Determinando sperimentalmente il valore di θ per cui avviene la

riflessione, dalla relazione (2) possiamo ricavare il valore della distanza interplanare d di quella particolare famiglia di piani reticolari.

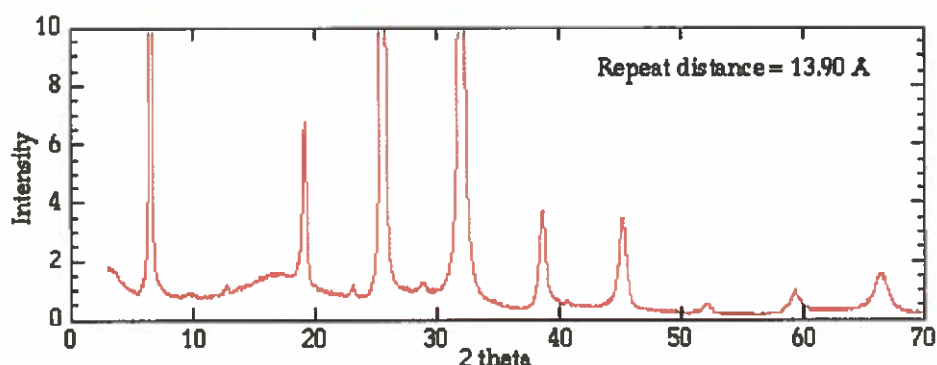
Per far sì che si possa avere incidenza dei raggi X su (idealmente) tutte le possibili famiglie di piani reticolari del cristallo (il che permetterà di ricavare tutte le relative distanze interplanari d), si può:

1 – disponendo di un cristallo singolo, fargli compiere opportuni movimenti in modo che di volta in volta l'incidenza del fascio avvenga su una diversa famiglia di piani reticolari;

2 – inviare il fascio contemporaneamente su un gran numero di cristalli (in pratica, una polvere policristallina: si parla quindi di *diffrazione di polveri*, o *metodo delle polveri*), orientati statisticamente in (idealmente) tutte le direzioni possibili, in modo che il fascio incida (su cristalli diversi) su (idealmente) tutte le possibili famiglie di piani reticolari. Va da sé che questa seconda possibilità è di gran lunga la più utilizzata, perché 1) in generale, è assai più facile disporre di una polvere policristallina di un dato composto che non di un cristallo singolo, 2) il diffrattometro a cristallo singolo è un apparecchio più complesso e costoso di un diffrattometro per polveri.

Variando in modo continuo l'angolo d'incidenza, si avrà riflessione ogni volta che viene soddisfatta la condizione di Bragg per una data famiglia di piani reticolari. Peraltro, l'*intensità* della riflessione non è uguale per tutte le famiglie, ma dipende dalla natura degli atomi/ioni effettivamente presenti su quei piani reticolari. Il risultato dell'esperimento è uno *spettro (diffrattogramma) di polveri*, costituito da una serie di riflessi corrispondenti a determinati valori di θ (da cui si possono ricavare, tramite la (2), i valori di d), ciascuno caratterizzato da una maggiore o minore intensità.

Quest'ultima si esprime, per convenzione, in unità relative, attribuendo il valore di 100 al riflesso più intenso.



Lo spettro di polveri, ossia la combinazione dei valori di d e delle intensità dei riflessi, è, in prima approssimazione, *unico* per ogni sostanza cristallina, e ne rappresenta una specie di impronta digitale o carta d'identità; pertanto, confrontando lo spettro di polveri raccolto sperimentalmente con un opportuno data base, si giunge (quasi sempre...) all'identificazione della sostanza. Nella pratica, la soluzione può essere complicata da una serie di problemi:

1 – iso-orientazione, ossia distribuzione diseguale (non statistica) dei cristalli, che porta all'esaltazione dell'intensità dei riflessi di una o più famiglie di piani reticolari. Ciò ovviamente non modifica i valori di d trovati, ma la differenza tra le intensità osservate e quelle riportate nello spettro di riferimento del database può rendere problematica l'identificazione della sostanza;

2 – se il materiale in esame non è composto da un'unica fase, ma una miscela di più fasi, si avrà ovviamente sovrapposizione dei riflessi relativi a ciascuna fase, e lo spettro risultante può essere molto difficile, o addirittura impossibile, da interpretare senza informazioni aggiuntive.

Pertanto, vale anche in questo caso la norma generale di buona pratica mineralogica che le determinazioni strumentali complesse *devono* essere precedute dall'osservazione e studio delle proprietà macroscopiche elementari (colore, durezza, sfaldatura...).

Fluorescenza raggi X

- Numerose applicazioni nel campo dell'analisi dei materiali (rocce, ecc.)
- Punti di forza: preparazione del campione semplice e veloce (pasticca: non c'è attacco chimico!) possibilità di analizzare tutti gli elementi con $Z \geq Na(\pm F)$
- Analisi di maggiori e delle tracce in tempi molto brevi e con ottimi limiti di rilevabilità (in generale inferiore alle 10 ppm per elementi con $Z \geq K$)
- Esistono modelli portatili per analisi *in situ*

Esempio analisi di una roccia

- Restituzione in ossidi (peso %) per i maggiori ed i minori
- In ppm per le tracce
- **Maggiori:** concentrazioni > 1% in peso
- **Minori:** 0.1-1% in peso
- **Tracce:** <0.1% in peso

Table 4.1. Composition of Lewisian granulite and amphibolite facies rocks [18].

	1	2		1	2
	%	%		ppm	ppm
SiO ₂	63.0	68.1			
TiO ₂	0.55	0.35			
Al ₂ O ₃	16.1	16.3			
FeO	5.47	3.31			
MgO	3.50	1.43			
CaO	5.76	3.27			
Na ₂ O	4.53	5.00			
K ₂ O	1.03	2.15			
Σ	100.0	99.9			
	1	2		1	2
	ppm	ppm		ppm	ppm
Ba	760	710	Th	0.42	
Rb	11	74	Zr	200	11
Sr	570	580	Hf	3.6	
Pb	13	22	Nb	5	
La	22	36	Ta	0.56	
Ce	44	69	Cr	88	∴
Nd	18.5	30	Ni	58	∴
Sm	3.3	4.4			
Eu	1.18	1.09			
Tb	0.43	0.41			
Tm	0.19	0.14			
Yb	1.2	0.76			
Y	9	7			

1. Mean of 244 Scourian granulite gneisses, Drumbeg.

2. Mean of 39 amphibolite facies gneisses, Rhiconich.

Fluorescenza X (XRF)

- Fluorescenza: emissione di radiazioni con frequenza inferiore rispetto alla radiazione eccitante
- Fluorescenza-X: emissione del campione di radiazione X caratteristica degli elementi che lo compongono
- Vari metodi di eccitazione: nella fluorescenza "tradizionale" si usa radiazione X di E superiore rispetto a quella da eccitare: si parla di raggio **primario** (quello incidente) ed emissione **secondaria** (quella emessa dal campione)
- Eccitazione: la legge di Moseley

$$1/\lambda = K^2(Z - \sigma)^2$$

dove K e σ sono delle costanti opportune che dipendono dalle serie di righe, Z = numero atomico

La legge di Moseley permette l'identificazione dell'elemento emettitore
Inoltre dalla legge si deduce che gli elementi con Z maggiore (a parità di altre condizioni) possono emettere radiazioni con λ più corta

Spettrometro

- Schema di funzionamento dello spettrometro

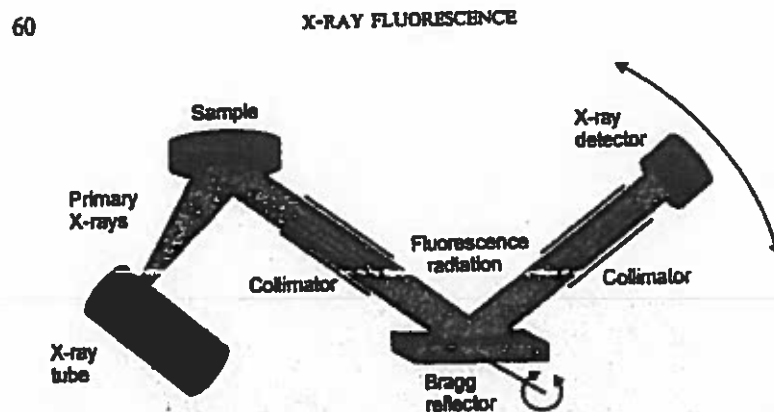


Figure 4.5. Schematic representation of a wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer (WDXRF).

- La geometria è identica a quella di un diffrattometro: stesso sistema focalizzante dei raggi X
- La dispersione dei raggi X secondari viene effettuata dal cristallo analizzatore (scelto opportunamente)
- Del XX analizzatore si conosce il d , conoscendo il θ si ricava λ (legge di Bragg $2d\sin\theta=n\lambda$)
- Dalla legge di Moseley, dalla λ si risale all'elemento che l'ha emessa
- Si usano tubi a raggi X di elementi pesanti con anticatodo a W o Cr in funzione degli elementi da analizzare
- Anche il XX analizzatore viene scelto opportunamente: limite della $\lambda_{\max}=2d$
- Problema dell'assorbimento della λ più lunghe e rilevabilità degli elementi leggeri (generalmente quelli con Z inferiore al Na): necessità di operare in vuoto
- Preparazione del campione: pastiglie di polveri sinterizzate al *moiol* oppure vetri

Analisi quantitativa

- Si basa sulla relazione di proporzionalità Intensità picco caratteristico-Concentrazione. Si usano standard a conc. nota
- L'intensità rilevata dipende anche da altri parametri: granulometria del campione, tipo di tubo, alimentazione dello stesso (questi possono essere controllati dall'operatore)
- Dipende però anche dalla composizione del campione: effetto matrice (problema degli standards)

Gli effetti-matrice più importanti sono l'assorbimento ed il rinforzo

Effetto di assorbimento e rinforzo

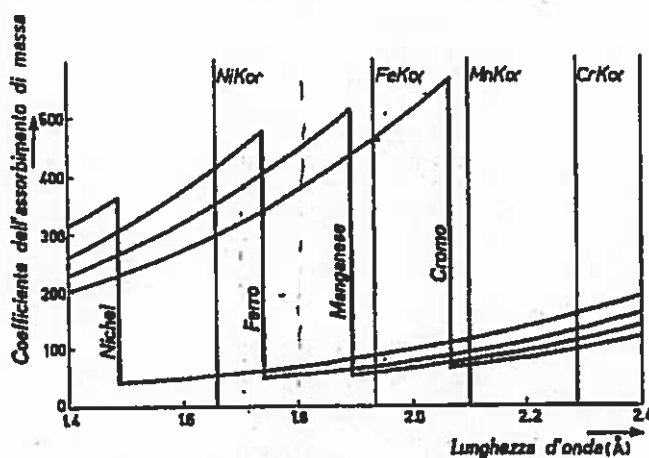


Fig. 6.4. - Origine degli effetti di assorbimento e di rafforzamento negli acciai alto-legati.

Fig. 6.5.

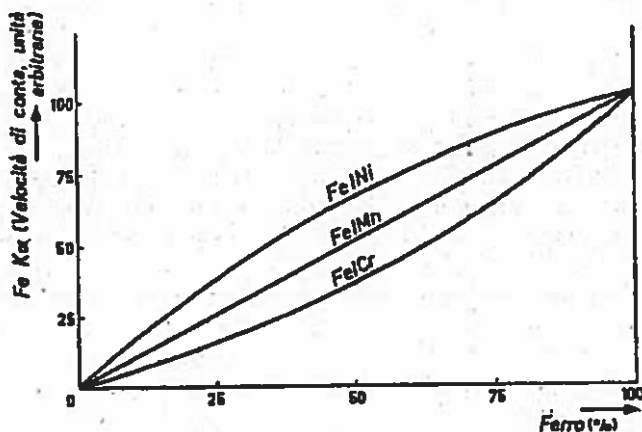


Fig. 6.5. - Effetto di assorbimento e di rafforzamento in acciai ad alto tenore di legante.

- Metodi di correzione: St interno (elem diverso dall'incognito)
- Metodi di correzione: St interno (elem uguale all'incognito: metodo aggiunte)
- Metodi matematici: i più utilizzati grazie ai computer (iterazioni)
Si basano sul calcolo dell'effetto matrice per approssimazioni successive introducendo un valore "grezzo" delle concentrazioni e calcolando gli effetti di assorbimento e rinforzo dovuti ai vari elementi presenti da valori tabulati o per confronto con standard di matrice nota

Con questi dati si può
 calcolare la densità
 di un gas
 a una data temperatura
 e pressione
 e viceversa
 si può calcolare la temperatura
 e la pressione a una data densità
 e volume.



DIVISIONE APPARECCHI SCIENTIFICI

ISTRUZIONI PER L'USO DEL CALCIMETRO DIETRICH-FRÜHLING

n. 8878 del no. cat.

Parecchi sistemi di calcimetri furono studiati per effettuare gli saggi, ma quello di Dietrich-Frühling è il più conveniente e doperato nella fabbriche di cemento più reputate.

Si compone essenzialmente di due tubi uniti da un tubo di gomma a pareti spesse; il tubo b è graduato da 0 a 200 ed è fissato in posizione fissa, mentre il tubo a può essere sollevato od abbassato a volontà lungo un'asta.

Il refrigerante d è riempito di acqua comune; i tubi a e b sono riempiti di acqua distillata (meglio se colorata di qualche goccia di bleu di anilina) in quantità sufficiente perchè ve ne resti ancora qualche centimetro cubo in a allorchè questo tubo è portato alla posizione più alta e che l'acqua arrivi allo 0 del tubo b.

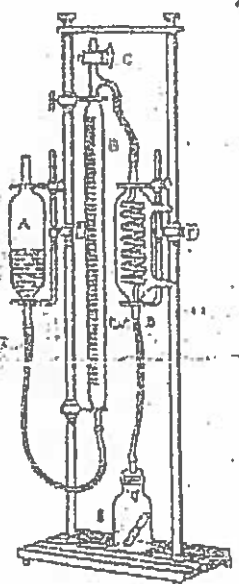
Si nota la pressione barometrica o la temperatura, poi si legge nella tabella la quantità di sostanza, previamente polverizzata che si deve pesare. Si introduce questa polvere nel flacone a, che deve lavarsi ed asciugarsi dopo ogni piccolo saggio, poi si chiude nel flacone con l'aiuto di una pinza il piccolo tubo f, riempito di acido cloridrico (densità 1,12) fino al tratto inciso (10 centimetri cubici).

Si chiude poi con il tappo di gomma tutto il tubo al flacone, si ristabilisce il livello del liquido allo zero della graduazione, svitando il rubinetto e poi si versa a poco a poco l'acido sulla sostanza inclinando il flacone e. Man mano che l'acido carbonico, che si sviluppa dalla reazione fa discendere l'acqua del tubo b, si abbassa l'altro tubo a in modo che il liquido sia sempre approssimativamente allo stesso livello nei due tubi.

Quando lo sviluppo dell'acido carbonico è terminato, si pone il flacone e in un recipiente pieno di acqua in modo da ricondurlo alla temperatura ordinaria. Dopo circa 3 minuti, si conducono le colonne d'acqua al medesimo livello; poi si legge il volume dell'acido carbonico sviluppato.

Per il calcolo si tiene anche conto della quantità di acido carbonico che resta trattenuto dalla soluzione cloridrica; si ricorre perciò alle correzioni date dalla tavola II.

Così per esempio a 12° C. e 764 mm di pressione si deve pesare grammi 0,8490 di sostanza. Se si sviluppano 150 cc. di acido carbonico il risultato sarà dunque:



$$\frac{150 + 6,74}{2} = 78,37\%$$

di carbonato di calcio.

L'assorbimento di gas carbonico da parte della soluzione cloridrica è pur esso influenzato dalla temperatura, ma le variazioni che ne risultano sono assolutamente trascurabili.

L'apparecchio in questione dà risultati perfettamente concordanti con l'analisi chimica e può essere adoperato anche da persone che non abbiano mai eseguite saggi chimici, purchè, naturalmente, tanto la pesata, quanto le successive operazioni, siano fatte con cura ed attenzione.

B A R O M E T R O

Termometro	720	722	724	726	728	730	732	734	736
10	0,8066	0,8088	0,8110	0,8134	0,8156	0,8180	0,8202	0,8224	0,8246
11	0,8030	0,8052	0,8076	0,8098	0,8120	0,8144	0,8166	0,8188	0,8212
12	0,7994	0,8016	0,8040	0,8062	0,8084	0,8108	0,8130	0,8152	0,8174
13	0,7958	0,7962	0,8004	0,8026	0,8048	0,8072	0,8094	0,8116	0,8138
14	0,7922	0,7946	0,7968	0,7990	0,8012	0,8034	0,8056	0,8078	0,8102
15	0,7886	0,7908	0,7930	0,7954	0,7976	0,7998	0,8020	0,8042	0,8064
16	0,7850	0,7872	0,7894	0,7916	0,7938	0,7960	0,7984	0,8006	0,8028
17	0,7812	0,7836	0,7858	0,7880	0,7902	0,7924	0,7946	0,7968	0,7990
18	0,7776	0,7798	0,7820	0,7842	0,7864	0,7886	0,7908	0,7930	0,7952
19	0,7738	0,7760	0,7782	0,7804	0,7826	0,7848	0,7870	0,7892	0,7914
20	0,7700	0,7722	0,7744	0,7766	0,7788	0,7810	0,7832	0,7854	0,7876
21	0,7662	0,7684	0,7706	0,7728	0,7750	0,7772	0,7794	0,7816	0,7838
22	0,7624	0,7646	0,7668	0,7688	0,7710	0,7732	0,7754	0,7776	0,7798
23	0,7584	0,7606	0,7628	0,7650	0,7672	0,7694	0,7714	0,7736	0,7758
24	0,7544	0,7566	0,7588	0,7610	0,7632	0,7652	0,7674	0,7696	0,7718
25	0,7504	0,7526	0,7548	0,7570	0,7592	0,7612	0,7634	0,7656	0,7678
BAR.	720	722	724	726	728	730	732	734	736 BAR.

B A R O M E T R O

Termometro	738	740	742	744	746	748	750	752	754
10	0,8270	0,8292	0,8316	0,8340	0,8360	0,8384	0,8406	0,8428	0,8452
11	0,8234	0,8256	0,8280	0,8302	0,8324	0,8346	0,8370	0,8392	0,8414
12	0,8198	0,8220	0,8242	0,8264	0,8288	0,8310	0,8332	0,8354	0,8378
13	0,8160	0,8184	0,8206	0,8224	0,8250	0,8274	0,8296	0,8318	0,8340
14	0,8124	0,8148	0,8170	0,8192	0,8214	0,8236	0,8260	0,8282	0,8304
15	0,8088	0,8110	0,8132	0,8154	0,8176	0,8198	0,8220	0,8244	0,8266
16	0,8050	0,8072	0,8094	0,8116	0,8138	0,8162	0,8184	0,8206	0,8228
17	0,8012	0,8034	0,8056	0,8078	0,8100	0,8122	0,8144	0,8166	0,8188
18	0,7974	0,7996	0,8018	0,8040	0,8062	0,8084	0,8106	0,8128	0,8150
19	0,7936	0,7958	0,7980	0,8002	0,8024	0,8046	0,8068	0,8090	0,8112
20	0,7898	0,7920	0,7942	0,7964	0,7986	0,8008	0,8030	0,8052	0,8074
21	0,7858	0,7880	0,7902	0,7924	0,7946	0,7968	0,7990	0,8012	0,8034
22	0,7820	0,7842	0,7864	0,7886	0,7906	0,7928	0,7950	0,7972	0,7994
23	0,7780	0,7802	0,7824	0,7844	0,7866	0,7888	0,7910	0,7932	0,7954
24	0,7740	0,7762	0,7782	0,7804	0,7826	0,7848	0,7870	0,7890	0,7912
25	0,7700	0,7720	0,7742	0,7764	0,7786	0,7808	0,7828	0,7850	0,7872
BAR.	738	740	742	744	746	748	750	752	754

B A R O M E T R O									
Termometro	756	758	760	762	764	766	768	770	772
10	0,8474	0,8496	0,8520	0,8542	0,8564	0,8588	0,8610	0,8634	0,8657
11	0,8438	0,8460	0,8482	0,8506	0,8528	0,8550	0,8572	0,8596	0,8619
12	0,8400	0,8422	0,8444	0,8468	0,8490	0,8512	0,8534	0,8558	0,8581
13	0,8364	0,8386	0,8408	0,8430	0,8454	0,8476	0,8498	0,8520	0,8542
14	0,8326	0,8350	0,8372	0,8394	0,8416	0,8440	0,8462	0,8482	0,8504
15	0,8289	0,8310	0,8332	0,8354	0,8376	0,8400	0,8422	0,8444	0,8465
16	0,8250	0,8272	0,8294	0,8316	0,8338	0,8362	0,8384	0,8404	0,8427
17	0,8212	0,8234	0,8256	0,8278	0,8300	0,8322	0,8344	0,8365	0,8388
18	0,8172	0,8194	0,8216	0,8240	0,8262	0,8284	0,8306	0,8326	0,8348
19	0,8134	0,8156	0,8178	0,8200	0,8222	0,8244	0,8266	0,8287	0,8309
20	0,8094	0,8116	0,8138	0,8160	0,8182	0,8204	0,8226	0,8246	0,8268
21	0,8056	0,8078	0,8100	0,8122	0,8144	0,8164	0,8186	0,8207	0,8228
22	0,8016	0,8038	0,8060	0,8082	0,8104	0,8124	0,8146	0,8166	0,8188
23	0,7976	0,7996	0,8018	0,8040	0,8062	0,8084	0,8106	0,8126	0,8148
24	0,7934	0,7956	0,7978	0,7998	0,8020	0,8042	0,8064	0,8085	0,8107
25	0,7894	0,7916	0,7936	0,7958	0,7980	0,8002	0,8024	0,8044	0,8066
BAR.	756	758	760	762	764	766	768	770	772 BAR.

B A R O M E T R O									
Termometro	774	776	778	780	782	784	786	788	790
10	0,8680	0,8702	0,8725	0,8748	0,8771	0,8794	0,8816	0,8839	0,8862
11	0,8642	0,8664	0,8687	0,8710	0,8732	0,8755	0,8777	0,8800	0,8823
12	0,8604	0,8626	0,8649	0,8672	0,8694	0,8717	0,8739	0,8762	0,8784
13	0,8565	0,8587	0,8610	0,8633	0,8655	0,8678	0,8700	0,8723	0,8746
14	0,8527	0,8549	0,8572	0,8594	0,8617	0,8640	0,8662	0,8685	0,8707
15	0,8489	0,8511	0,8534	0,8556	0,8578	0,8601	0,8623	0,8646	0,8668
16	0,8450	0,8472	0,8494	0,8516	0,8538	0,8561	0,8583	0,8606	0,8628
17	0,8410	0,8432	0,8455	0,8477	0,8498	0,8521	0,8543	0,8566	0,8588
18	0,8371	0,8393	0,8415	0,8437	0,8459	0,8482	0,8504	0,8526	0,8548
19	0,8331	0,8353	0,8376	0,8398	0,8420	0,8442	0,8464	0,8486	0,8508
20	0,8292	0,8314	0,8336	0,8358	0,8380	0,8402	0,8424	0,8446	0,8468
21	0,8251	0,8273	0,8295	0,8317	0,8339	0,8361	0,8383	0,8404	0,8426
22	0,8210	0,8232	0,8254	0,8276	0,8298	0,8319	0,8341	0,8362	0,8384
23	0,8169	0,8191	0,8212	0,8234	0,8256	0,8278	0,8300	0,8321	0,8343
24	0,8128	0,8150	0,8171	0,8193	0,8215	0,8236	0,8258	0,8280	0,8302
25	0,8087	0,8109	0,8130	0,8152	0,8174	0,8195	0,8217	0,8238	0,8260
BAR.	774	776	778	780	782	784	786	788	790 BAR.

Tav. II - Correzioni da fare per tener conto dell'assorbimento d'anidride carbonica della soluzione cloridrica.

Svolgimento	100	105	110	115	120	125	130	135
Assorbimento	6,04	6,11	6,18	6,25	6,32	6,39	6,45	6,51
Svolgimento	140	145	150	155	160	165	170	175
Assorbimento	6,60	6,67	6,74	6,81	6,88	6,95	7,02	7,09
Svolgimento	180	185	190	195	200			
Assorbimento	7,16	7,23	7,30	7,37	7,44			

Flusso: la quantità di materiale trasferita da un serbatoio ad un altro per unità di tempo, generalmente, definito da F (massa/tempo):

- Il tasso di evaporazione dell'acqua dagli oceani all'atmosfera;
- Il tasso di ossidazione di N_2O nella stratosfera, i.e. flusso dal reservoir atmosferico di N_2O a quello dell' NO_x stratosferico;
- Il tasso di deposizione di Fosforo nei sedimenti marini.

In studi di processi di trasporto, il flusso è definito come la quantità di materiale trasferita per unità di area per unità di tempo: $g\ m^{-2}\ day^{-1}$. Parleremo in questo caso di **"densità di flusso"**

- Sorgente (source): reservoir from which a component comes;
- Accumulatore (sink): reservoir to which a component goes

Budget: Un bilancio di tutte le sorgenti e sink di un reservoir. Se il bilancio di **source-and-sink** non cambia con il tempo, il reservoir è in uno **"steady-state"**, cioè M non cambia con il tempo.

Tempo di turnover: è il rapporto del contenuto M del reservoir rispetto alla somma dei suoi sink o il rapporto di M rispetto alle sue sorgenti. Esprime il tempo che un reservoir impiegherebbe ad esaurirsi in assenza di source con un sink costante. È anche la misura del tempo medio speso dagli atomi o molecole nel reservoir.

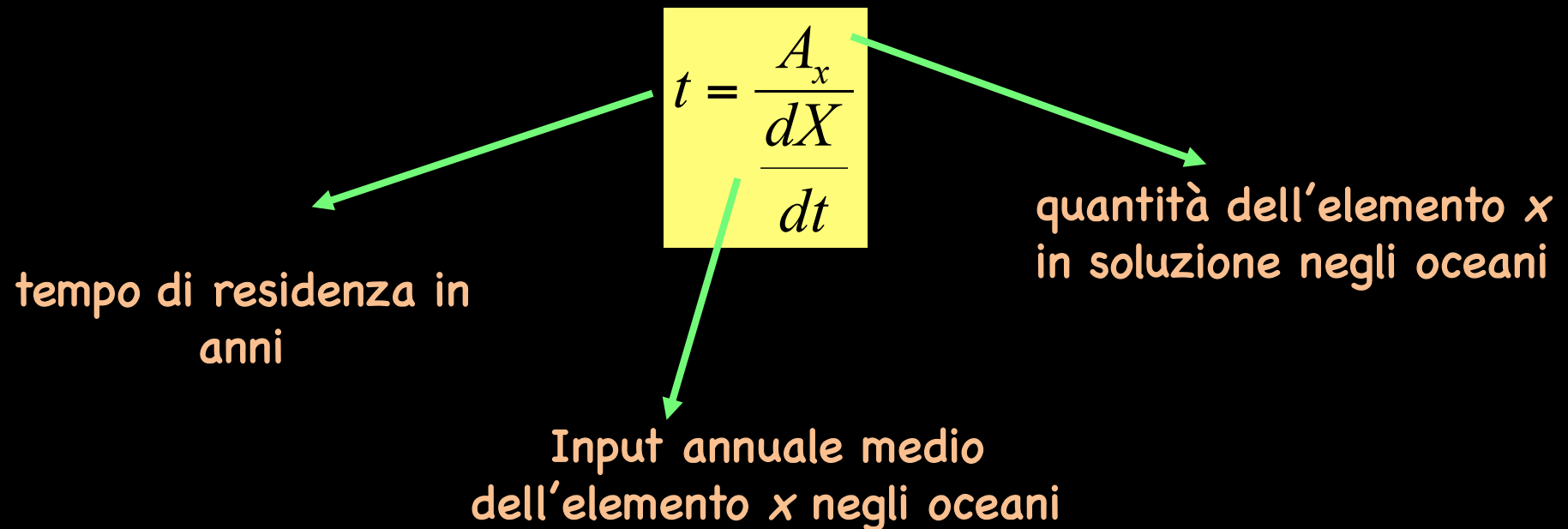
Ciclo: un sistema consistente in 2 o più reservoir, dove una larga parte del materiale è trasferito in modo ciclico. Se il materiale "circola" entro il sistema si parlerà di sistema chiuso. Molti sistemi di reservoir inter-connessi non sono ciclici ma il materiale fluisce unidirezionalmente. Si parlerà di reservoir accumulativi e di reservoir non accumulativi.

Ciclo Biogeochimico: descrive i cicli regionali o globali degli elementi vitali: C, N, S e P. Il termine si può comunque applicare a cicli di altri elementi o composti.

Scala spaziale: I budget e cicli possono essere considerati a varia scala: globale, emisferica, regionale. Dipende dalla finalità nonché dall'omogeneità spaziale. Per esempio, il CBG del Carbonio ha nell'atmosfera un reservoir omogeneo, cosa non vera per gli oceani: sopra e sotto.

Concetto di tempo di residenza

Gli elementi conservativi (non reattivi) rimangono all'interno di un serbatoio molto più a lungo di quelli non conservativi (reattivi)



Calcolo di un RT

RT dell'acqua in atmosfera:

$$RT = M_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{atm}} / \sum_{\text{sources}}$$

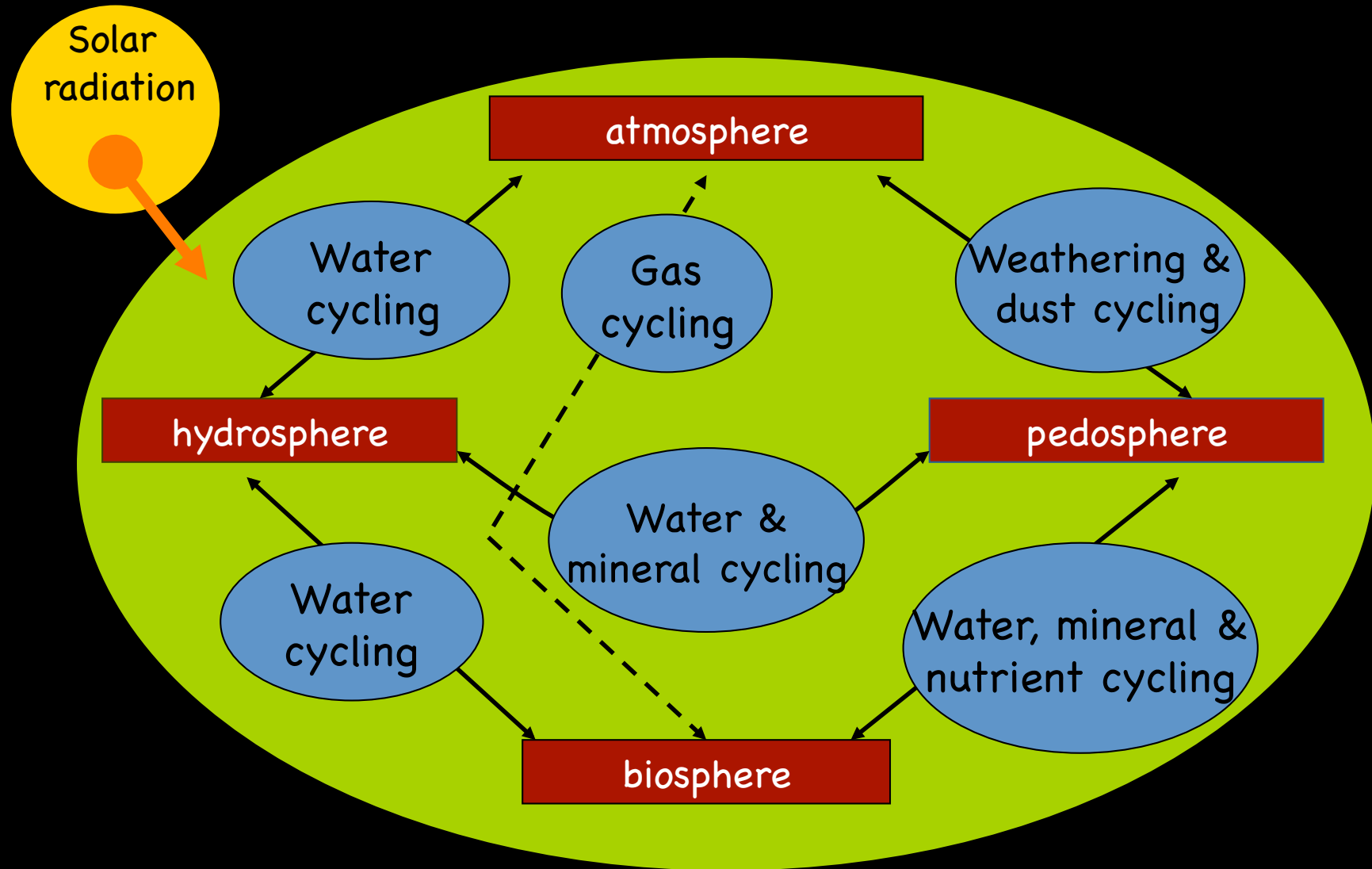
$$RT = M_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{atm}} / \sum \text{cont}_{\text{evt}} + \text{OC}_{\text{ev}}$$

$$RT = 0.013 \times 10^6 \text{ km}^3 / [(71 + 425) \times 10^3 \text{ km}^3/\text{yr}]$$

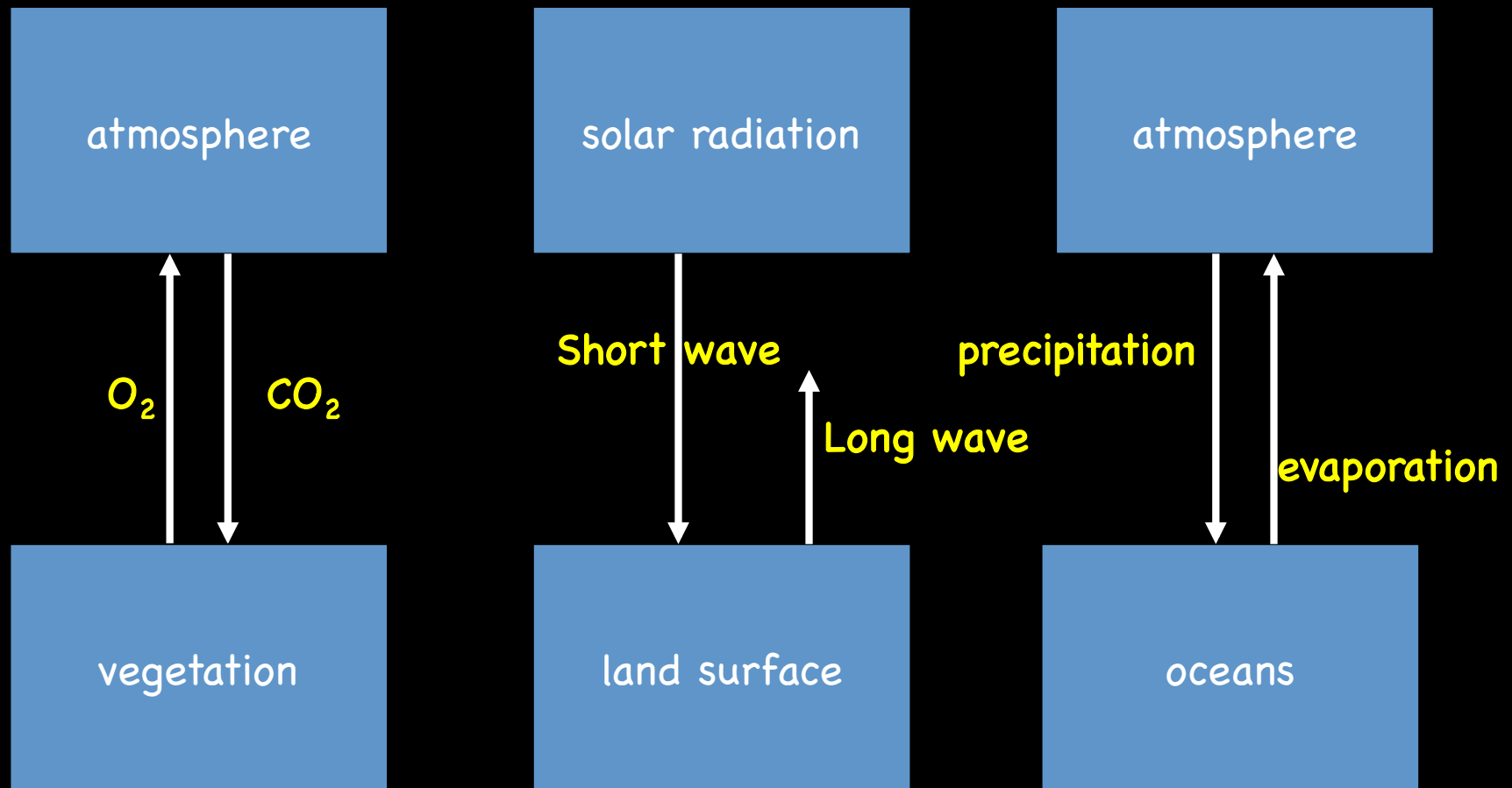
$$RT = 0.013 \times 10^6 \text{ km}^3 / 496 \times 10^3 \text{ km}^3/\text{yr}$$

$$RT = 0.026 \text{ yr} = 9.6 \text{ giorni}$$

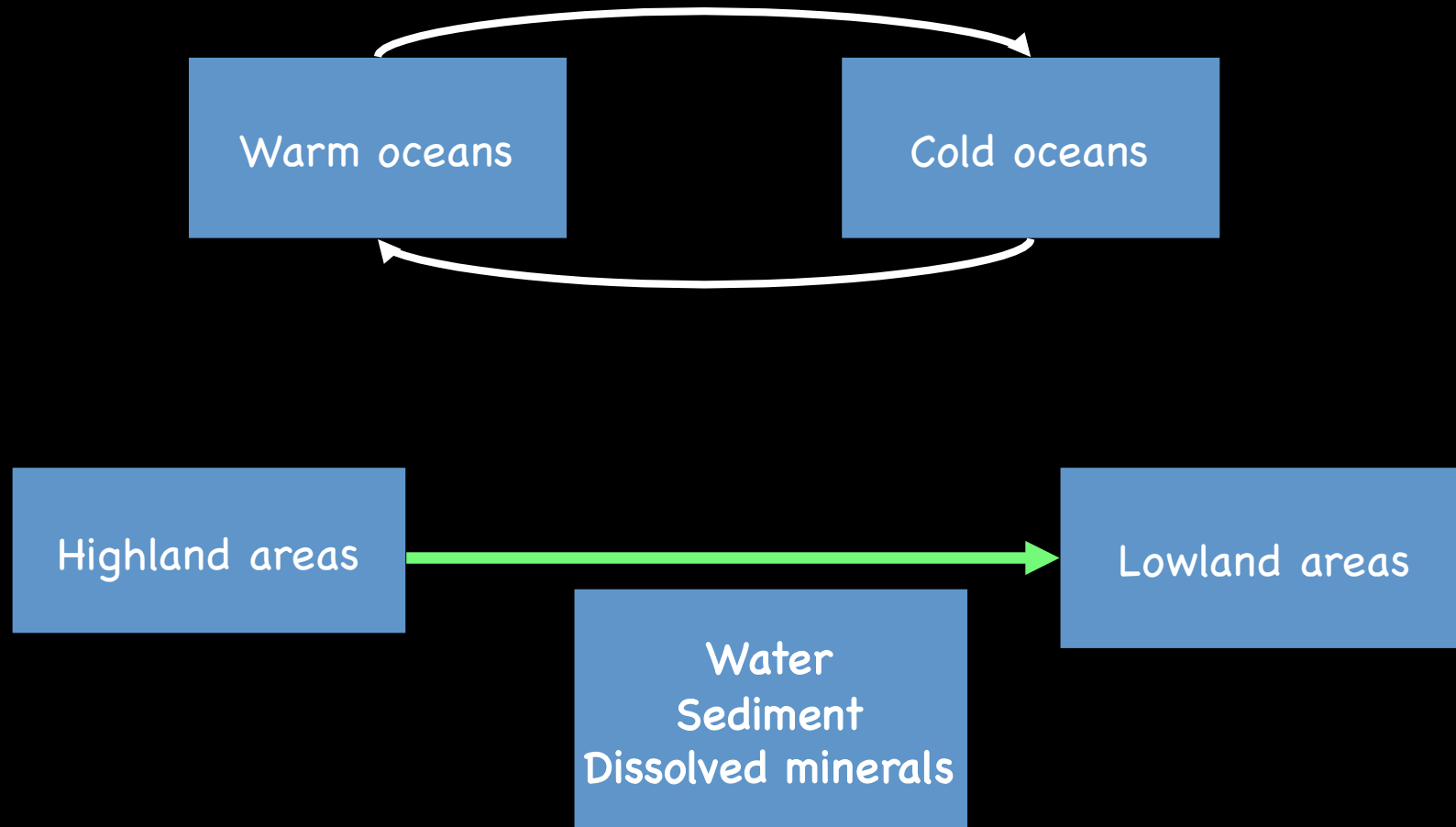
Earth Surface Systems: Cycles



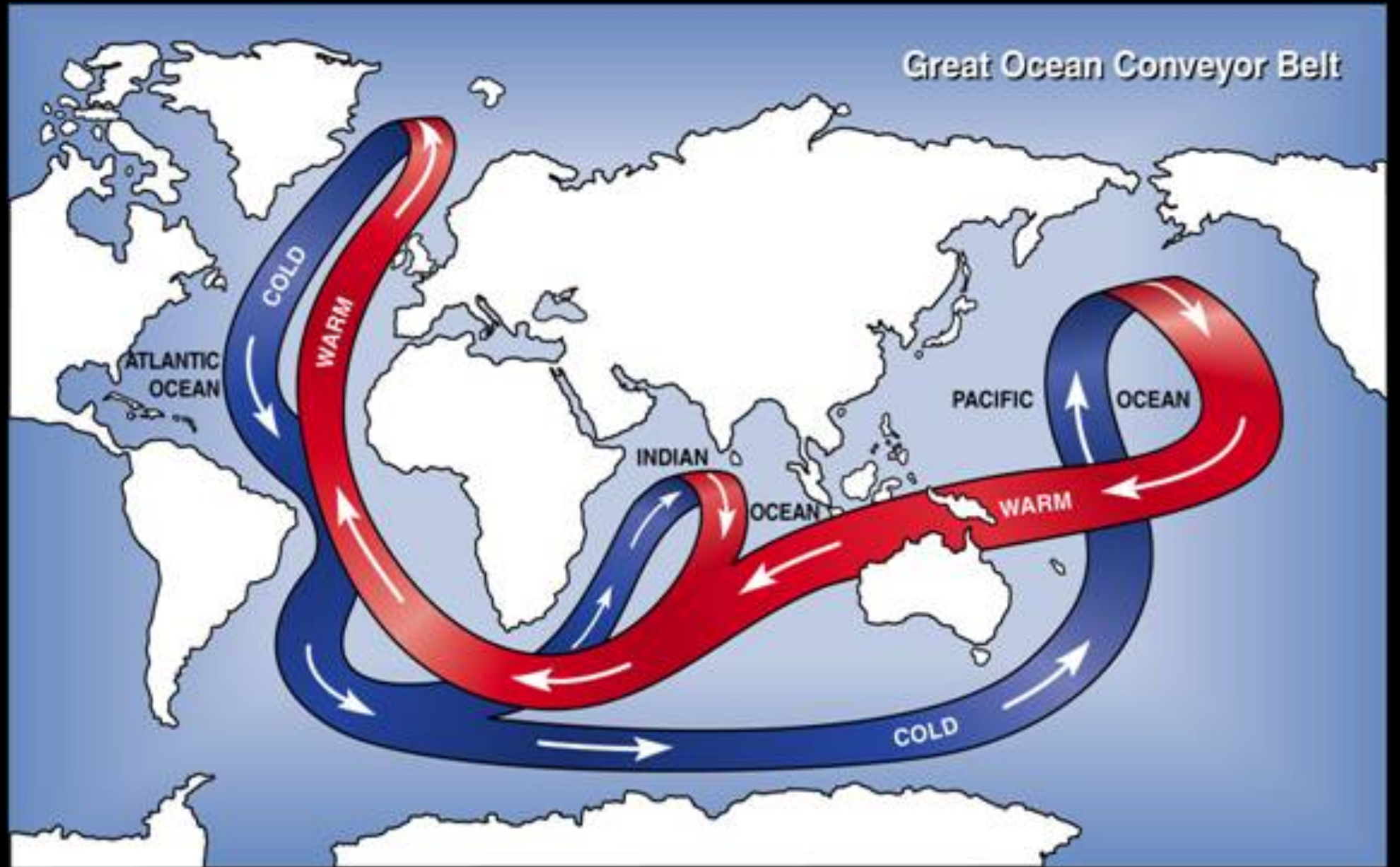
Cicli verticali



Transfer orizzontali

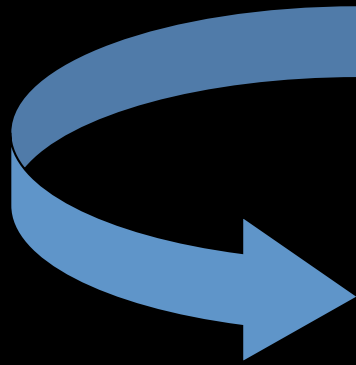


Ocean currents



Il concetto di Bilancio di Massa

- Se i cicli geochimici degli elementi sono in uno stato stazionario...



La massa totale di un elemento non volatile rilasciata dall'alterazione delle rocce ignee della crosta deve essere uguale a quella riscontrata nelle rocce sedimentarie e negli oceani

Il concetto diventa una equazione...

$$M_{ig} C_{ig}^i = M_{sed} \sum a_j C_{sed}^i + M_{sw} C_{sw}^i$$

Massa rocce ignee nella crosta continentale che si sono alterate

Massa attuale delle rocce sedimentarie (inclusi sedimenti oceanici)

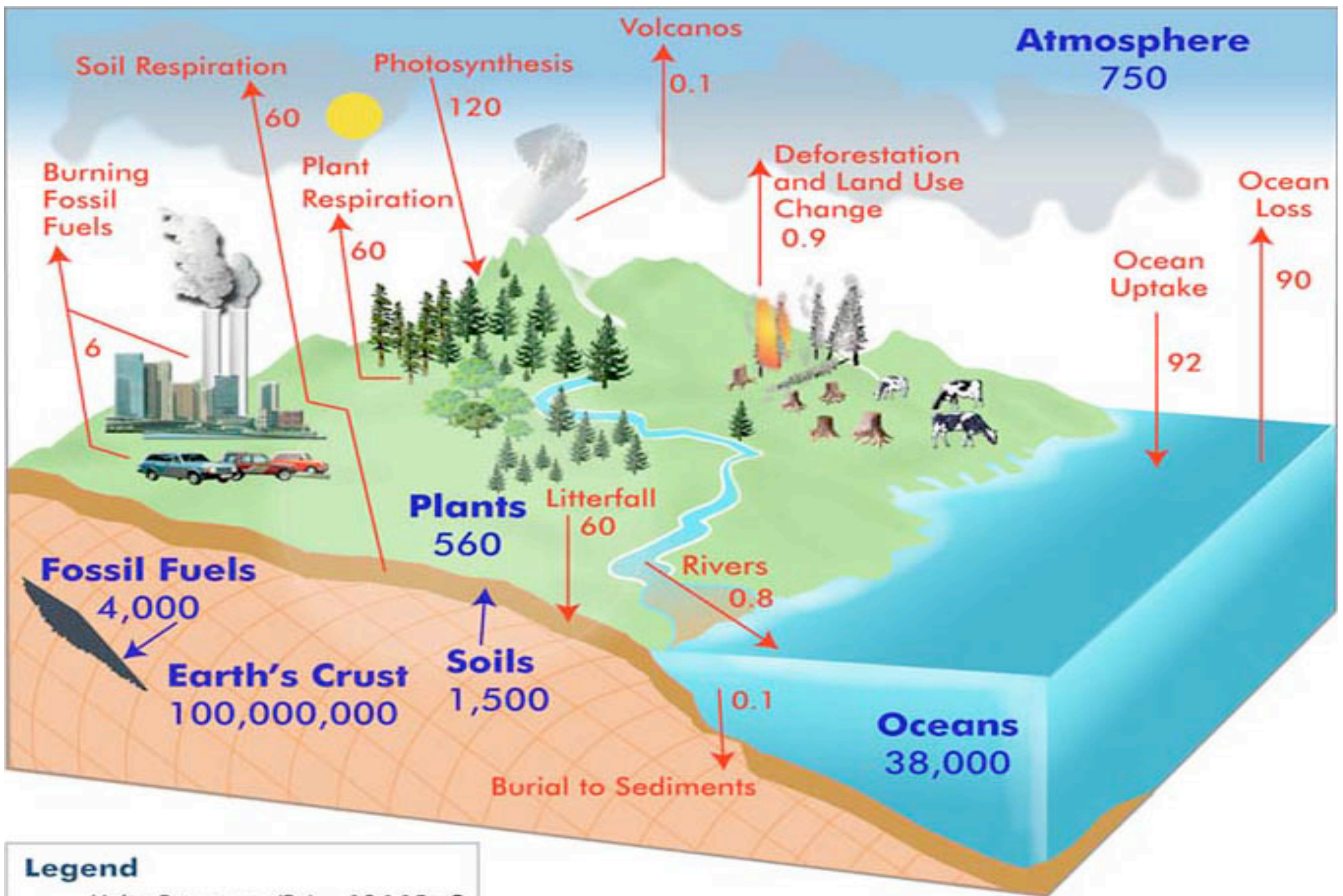
Concentrazione elemento i nelle rocce sedimentarie (inclusi sedimenti oceanici)

Concentrazione elemento i nelle rocce ignee della crosta

Massa acqua negli oceani

Concentrazione elemento i nell'acqua marina

a_j = frazione della massa dei differenti tipi di rocce sedimentarie e sedimenti negli oceani



Legend

Units: Petagrams (Pg) = 10^{15} gC

- Pools: Pg
- Fluxes: Pg/year

Carbon Cycle

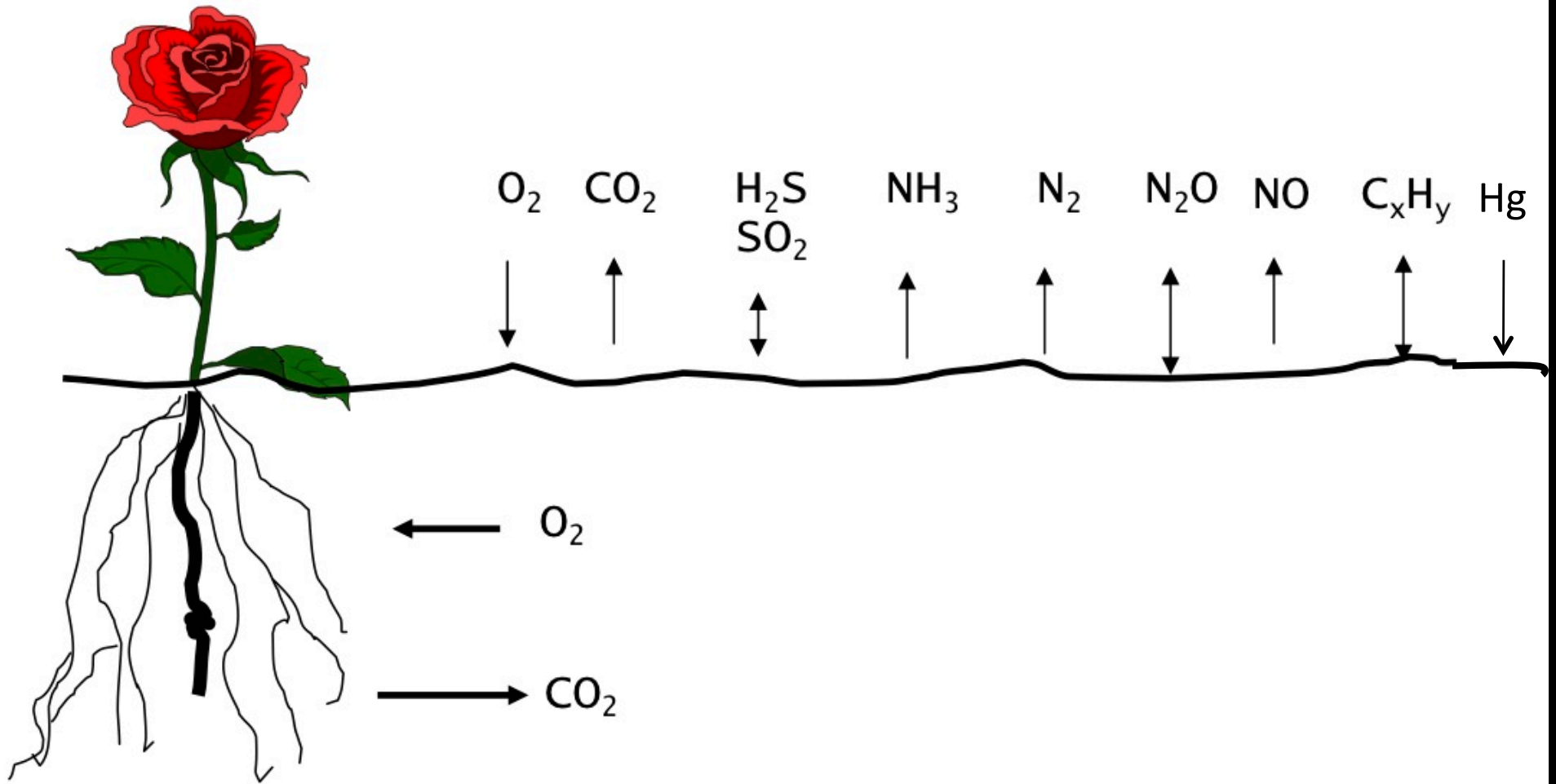
Earth CO₂ degassing and global carbon budget:

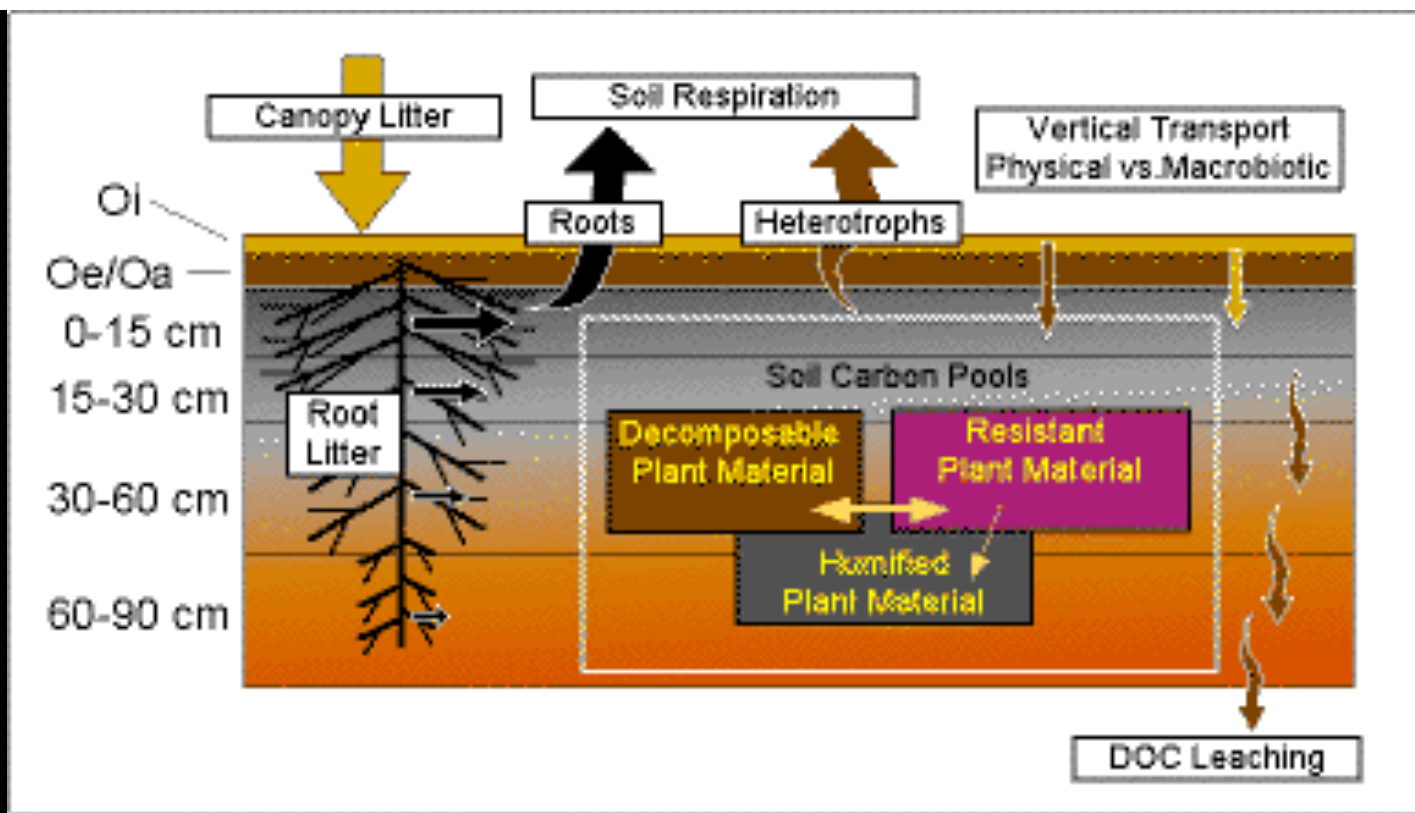
Earth degassing plays a primary role in the C-cycle and in the climatic evolution of the earth. However the models of the C cycle are based on large approximations of the CO₂ fluxes related to Earth degassing:

“The most vexing problem we have encountered in modelling carbon cycle is to calculate the rate of degassing of carbon dioxide due to igneous and metamorphic activity” (Berner and Lasaga, 1989).

In particular, even if many CO₂ fluxes measurements from volcanic apparatus activity have been done, the diffuse degassing associated with tectonically active (or non-volcanic) areas is not quantified yet (Irwin and Barnes, 1975, 1980).

Important Soil Gases





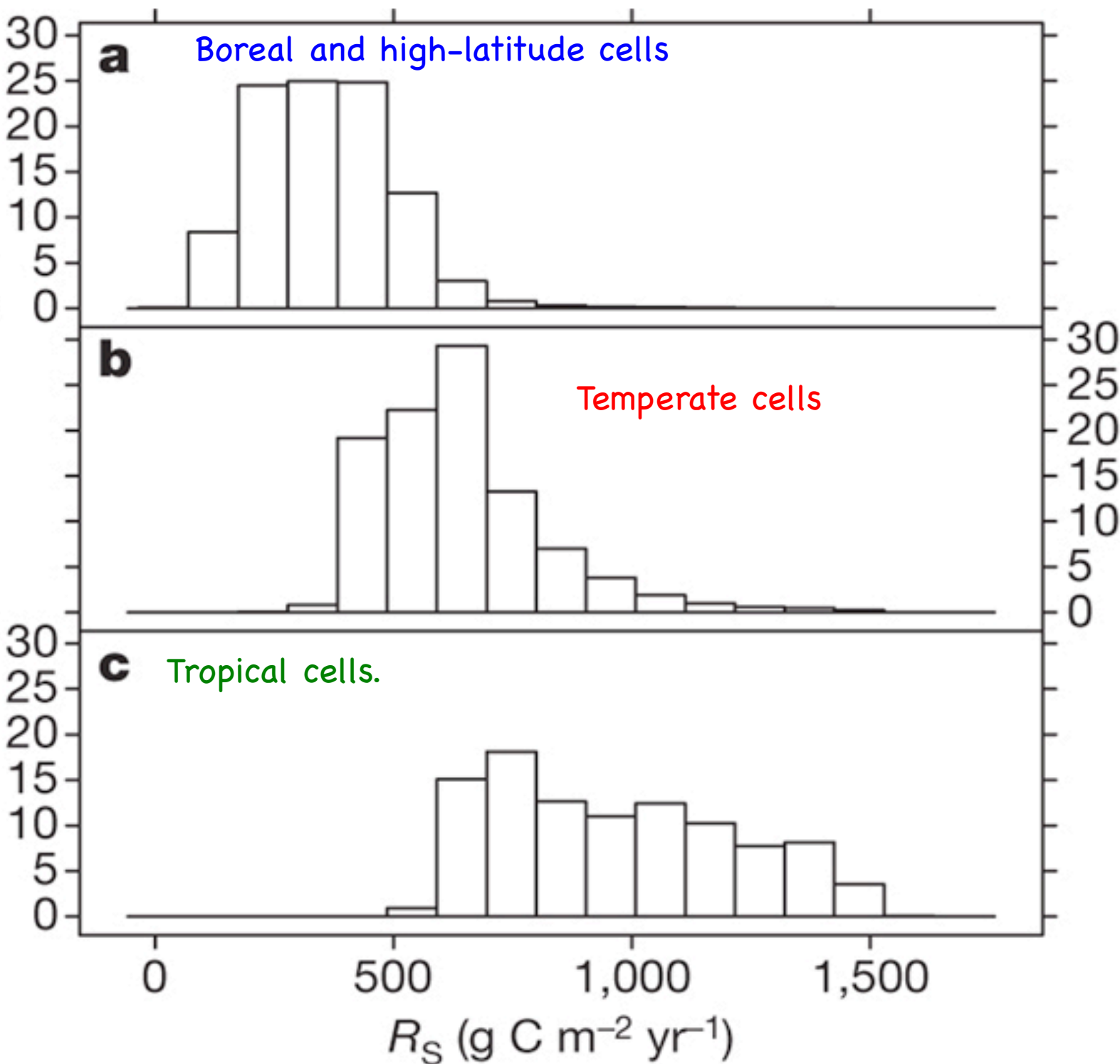
Soil respiration is the major pathway for carbon exiting terrestrial ecosystems, and in many models and syntheses it has been treated as strictly a heterotrophic process, responding to temperature or moisture. However, we now know that plant metabolism or the decomposition of recently produced organic material generates most of the 'soil' respiration and that soil respiration strongly reflects plant metabolism (Ryan and Law, 2005)

Heterotrophic Processes

The processes by which organisms utilize organic substances as their nutrient sources. Contrasts with **AUTOTROPHIC PROCESSES** which make use of simple inorganic substances as the nutrient supply source. Heterotrophs can be either chemoheterotrophs (or chemoorganotrophs) which also require organic substances such as glucose for their primary metabolic energy requirements, or photoheterotrophs (or photoorganotrophs) which derive their primary energy requirements from light. Depending on environmental conditions some organisms can switch between different nutritional modes to utilize different sources to meet their nutrients and energy requirements.

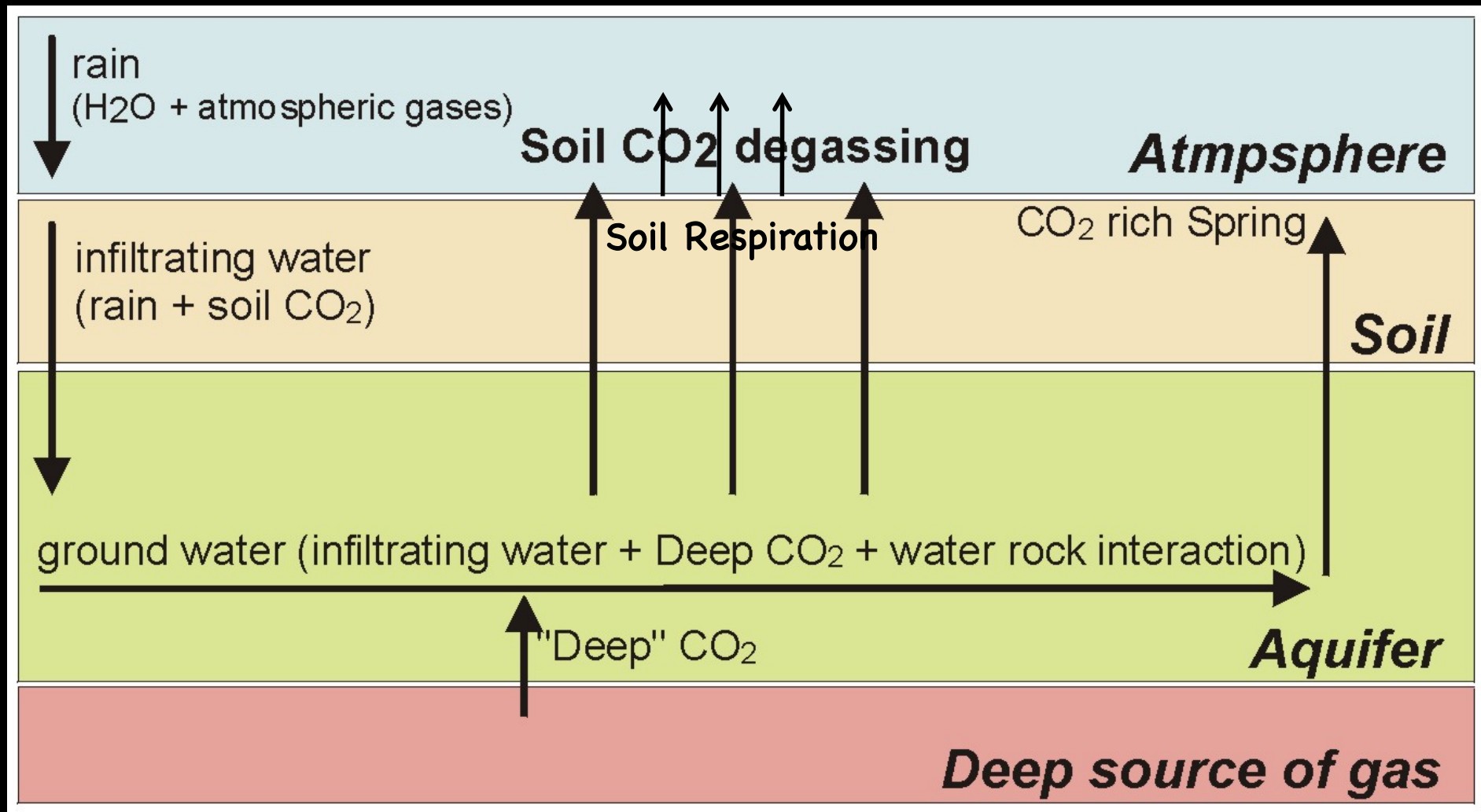
The soil surface CO₂

About half the soil respiration is derived from metabolic activity to support and grow roots and associated mycorrhizae (fungus+vascular plant). Most of the remainder is associated with heterotrophic respiration from microbial communities using recently produced organic material as an energy substrate. Only a small fraction of soil respiration is derived from decomposition of older, more recalcitrant carbon compounds. The proportion of soil respiration from autotrophic and heterotrophic contributions may vary seasonally and among ecosystems. Across a range of studies, the heterotrophic contribution varied from 10 to 95% and averaged 54% annually and 40% during the growing season.

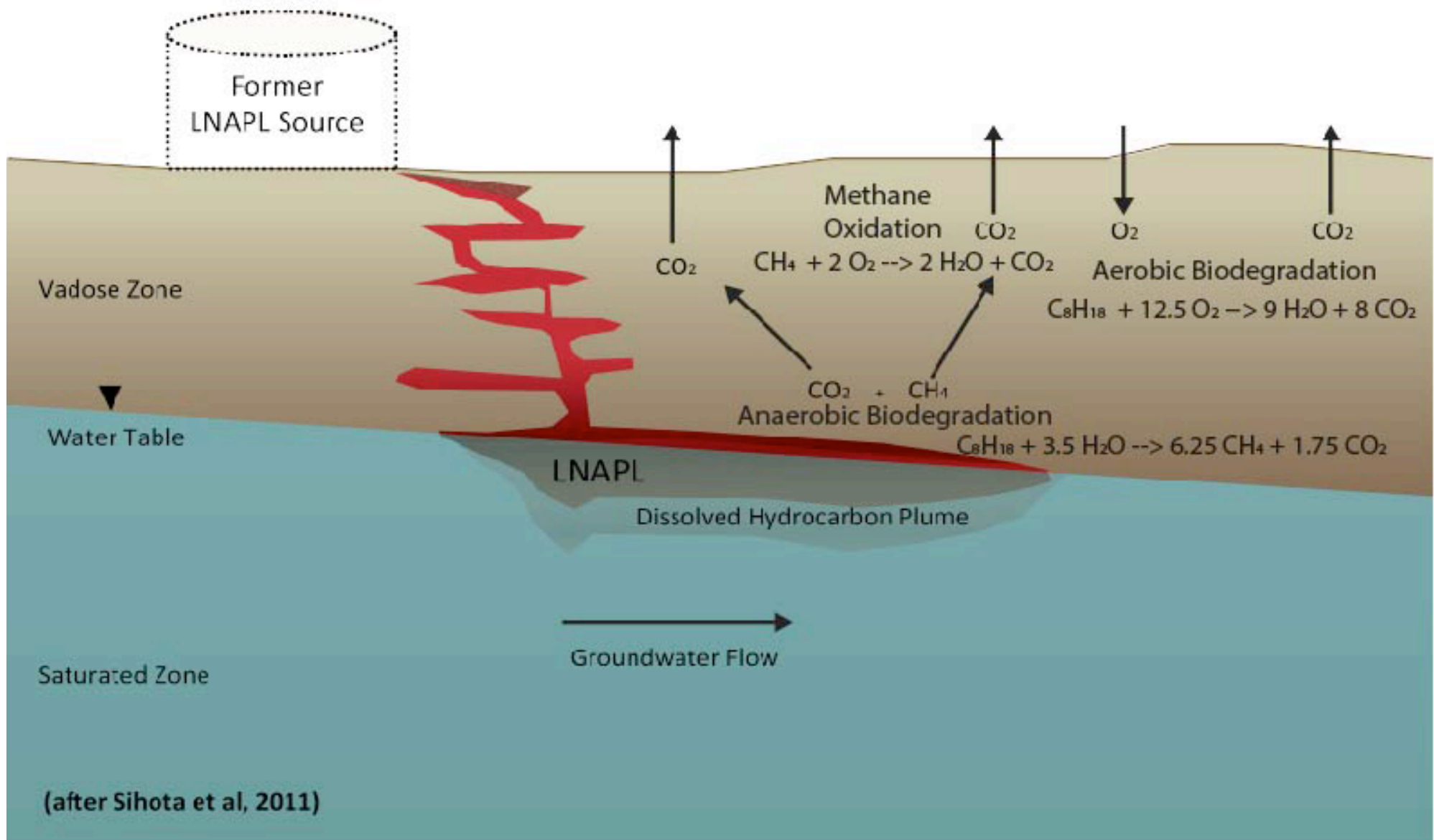


An increasing global RS value does not necessarily constitute a positive feedback to the atmosphere, as it could be driven by higher carbon inputs to soil rather than by mobilization of stored older carbon. The available data are, however, consistent with an acceleration of the terrestrial carbon cycle in response to global climate change.

Earth's degassing : dissolution of CO₂ in groundwater and soil degassing

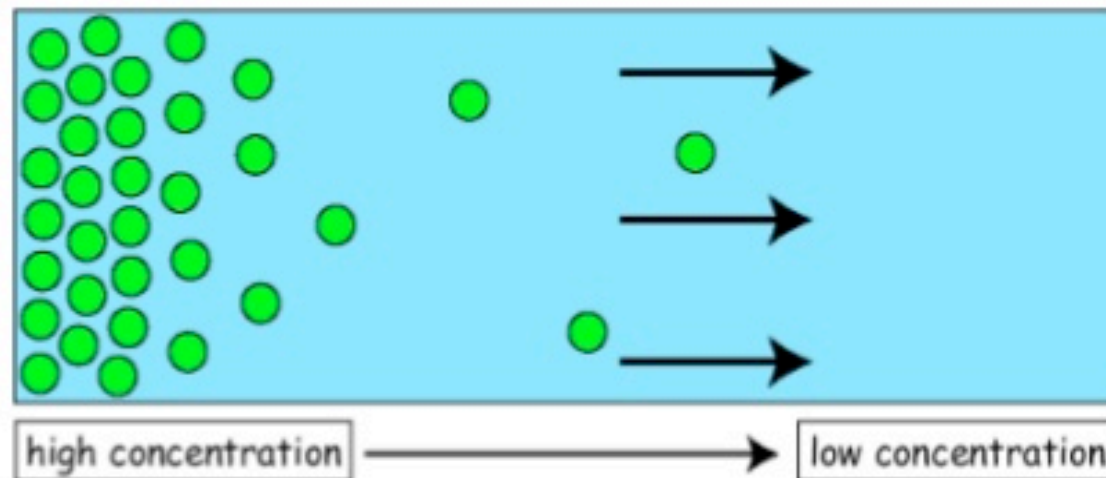


LNAPL, Light Non-Aqueous Phase Liquid
DNAPL, Dense Non-Aqueous Phase Liquid



Diffusion

Is the movement of molecules from a region of high concentration to a region of lower concentration



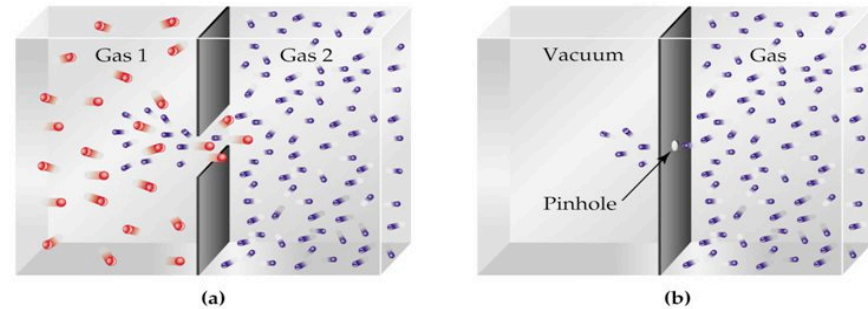
● solute

Molecular Effusion – Molecular effusion occurs at the surface boundary of the soil and atmosphere. It is the process by which vapors are released from the soil surface to the atmosphere.

5.8 Diffusion and Effusion

Graham's Law

$$\frac{\text{Rate of effusion of gas 1}}{\text{Rate of effusion of gas 2}} = \sqrt{\frac{FW2}{FW1}}$$



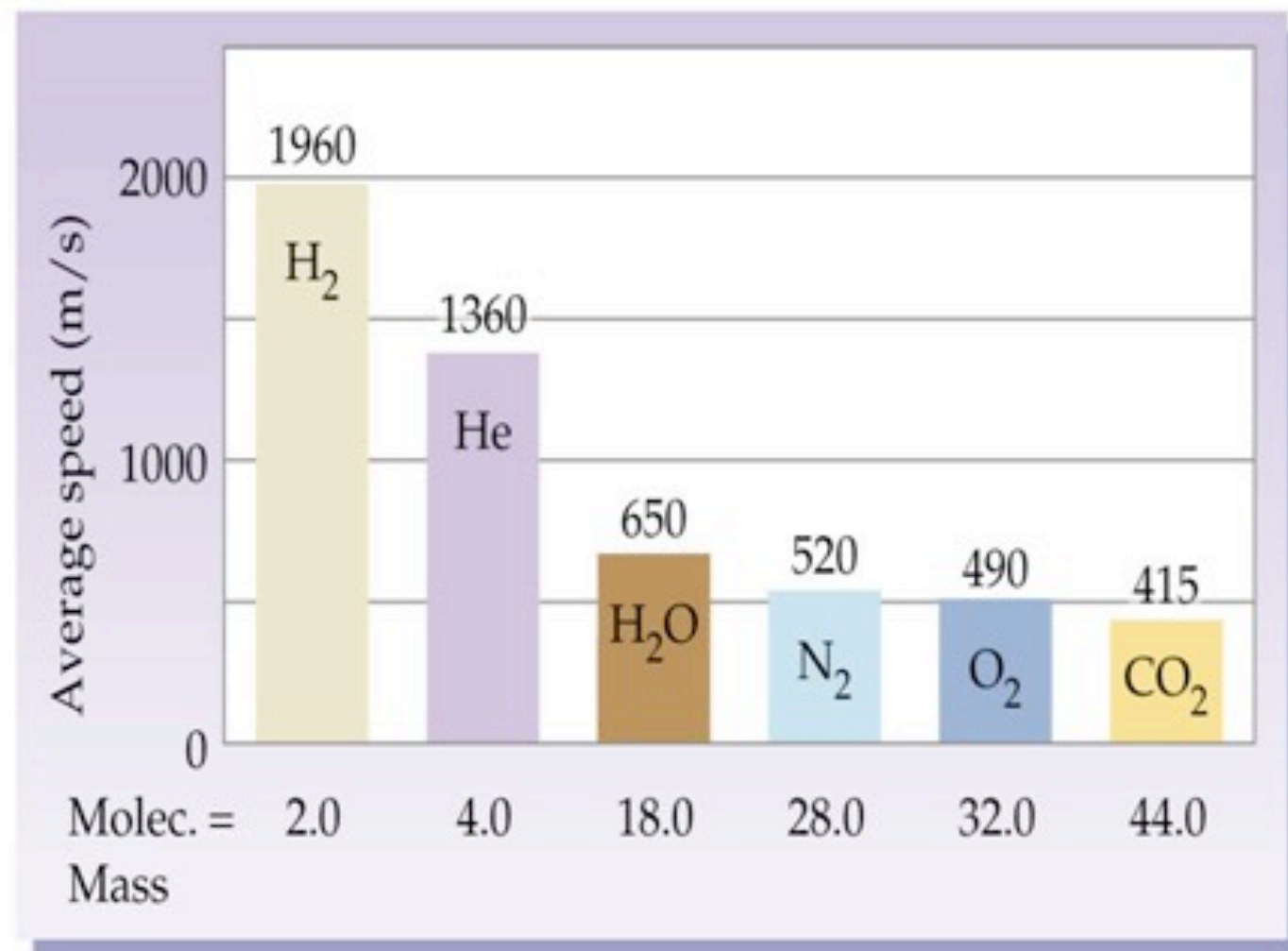
(a) **Diffusion** is the mixing of gas molecules by random motion under conditions where molecular collisions occur.

(b) **Effusion** is the escape of a gas through a pinhole without molecular collisions

Molecular Diffusion – Molecular diffusion occurs when there is a concentration difference between two different locations. Diffusive flow is in the direction that the concentration decreases.

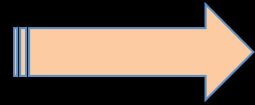
TABLE 9.5

Average Speeds (m/s) of Some Molecules at 25°C

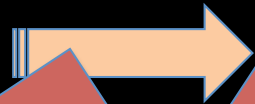


Convection – Convection flow occurs when a pressure or temperature gradient exists between two locations. Gas will flow from an area of higher pressure to an area of lower pressure. Where it occurs, convection flow of gas will overcome the influence of molecular effusion and molecular diffusion. This type of flow is usually associated with landfills.

Sampling strategy



Direct gas sampling



Passive gas sampling

Static chamber

Accumulation chamber



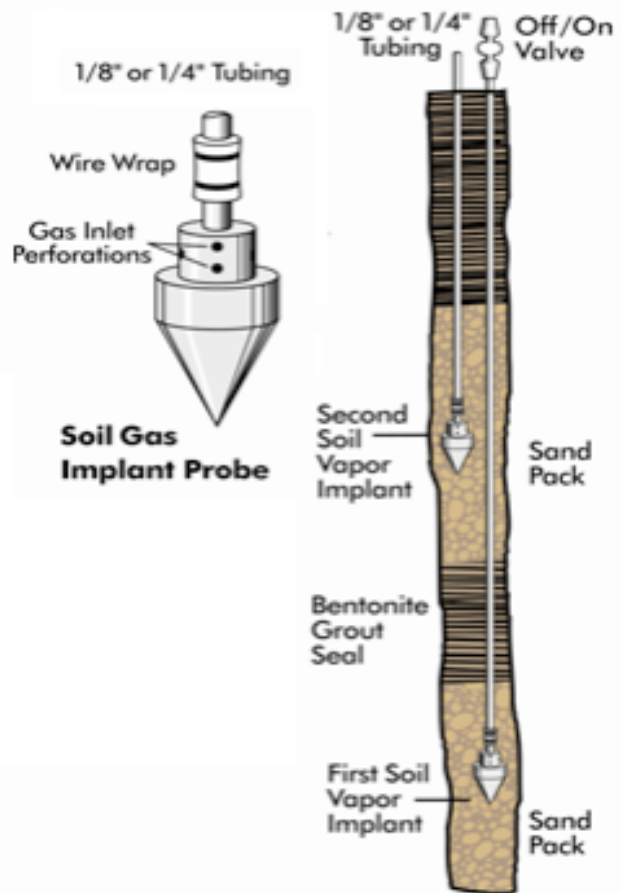
Eddy Covariance



Direct gas sampling



Soil Vapor Nested Well



Stitz Probe



Air-tight syringe. Pull vapors from the soil matrix. The syringe is used to withdraw a soil-gas sample from a probe and inject it directly into an analytical instrument for on-site analysis.

Tedlar bag. Pump to pull the vapors from the soil. Bagged samples can also be drawn into sorbent tubes, which in turn undergo laboratory analysis.

Glass bulb (or tube). This has openings at each end, with one end having a valve where samples can be withdrawn with a syringe. The vapor sample is collected by connecting one end of the bulb to the probe and the other to a pump.

SUMMA canister. Under a vacuum, the canister pulls vapors out of the soil when the valve is opened. Each canister has a flow regulator and vacuum gauge between the vapor well and the canister.

Hand-held direct measurement. This includes e.g. Draeger Tubes and the Photo Ionization Detector (PID). PIDs provide immediate results, but they do not differentiate among contaminants or detect low levels of contaminants.

Flux chamber. This consists of an enclosed chamber that is placed on the surface for a specific period of time. This method yields both concentration data in the chamber and flux data (mass/area-time). Flux chambers are the least common soil-vapor survey method, and they are typically used to measure direct vapor migration from the subsurface to the surface.

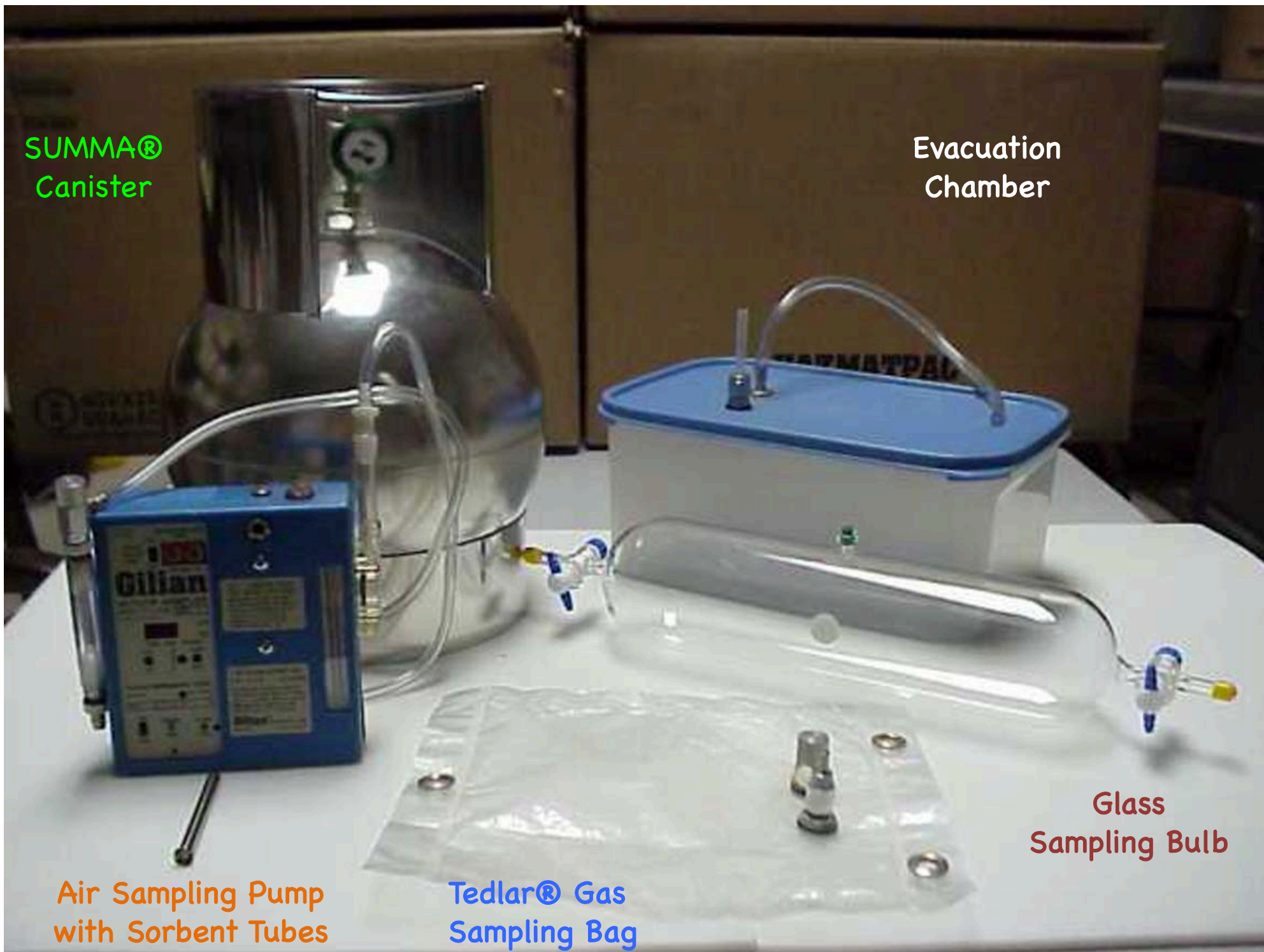
SUMMA®
Canister

Evacuation
Chamber

Air Sampling Pump
with Sorbent Tubes

Tedlar® Gas
Sampling Bag

Glass
Sampling Bulb





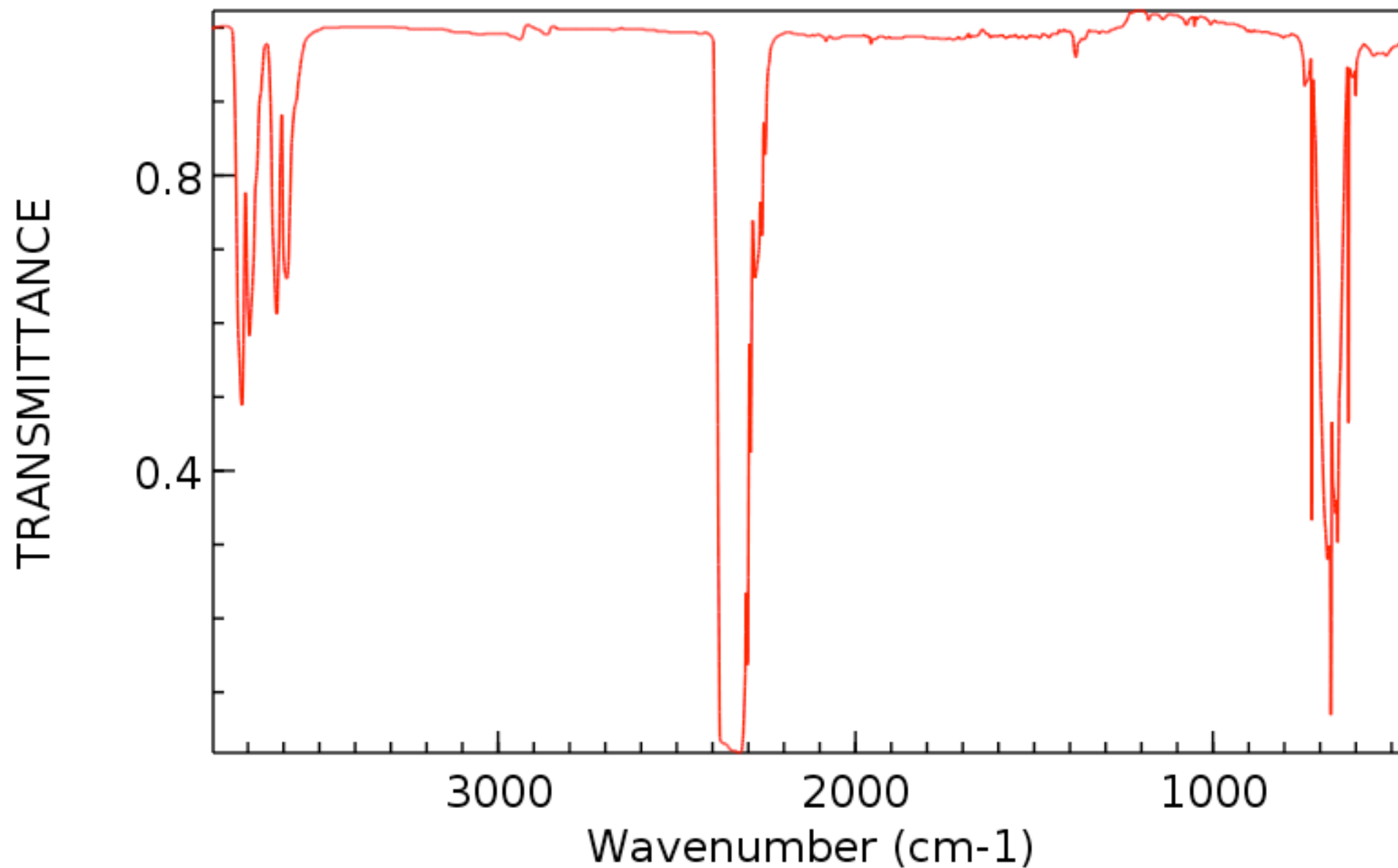
Air-tight syringe

Direct Reading Instruments (DRI)

Direct Reading Instruments (DRI)
There are many types of DRIs available, which can provide dependable data if used within their limits. These units can be cost effective for obtaining analytical data, which has ppm sensitivity and limited selectivity. DRIs include organic vapor monitors (PID, FID), combustible gas monitors, (O_2 , CH_4 , H_2S) and landfill gas analyzers with infrared detectors (IR) for monitoring CH_4 and CO_2 .

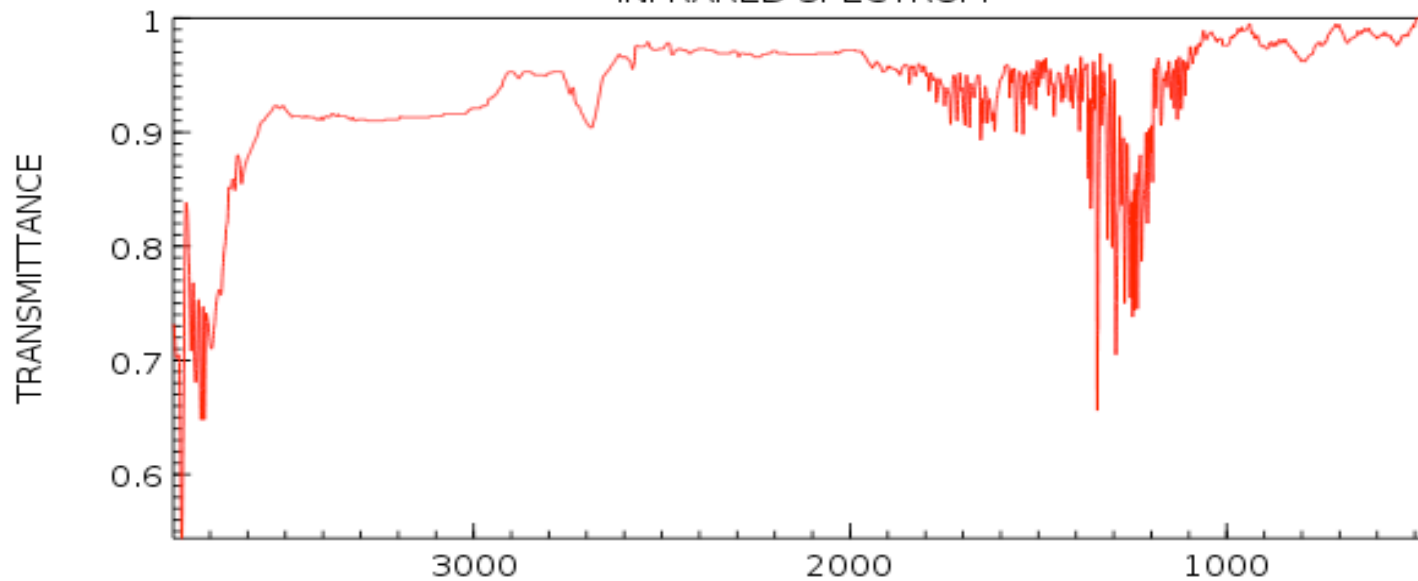


CARBON DIOXIDE INFRARED SPECTRUM



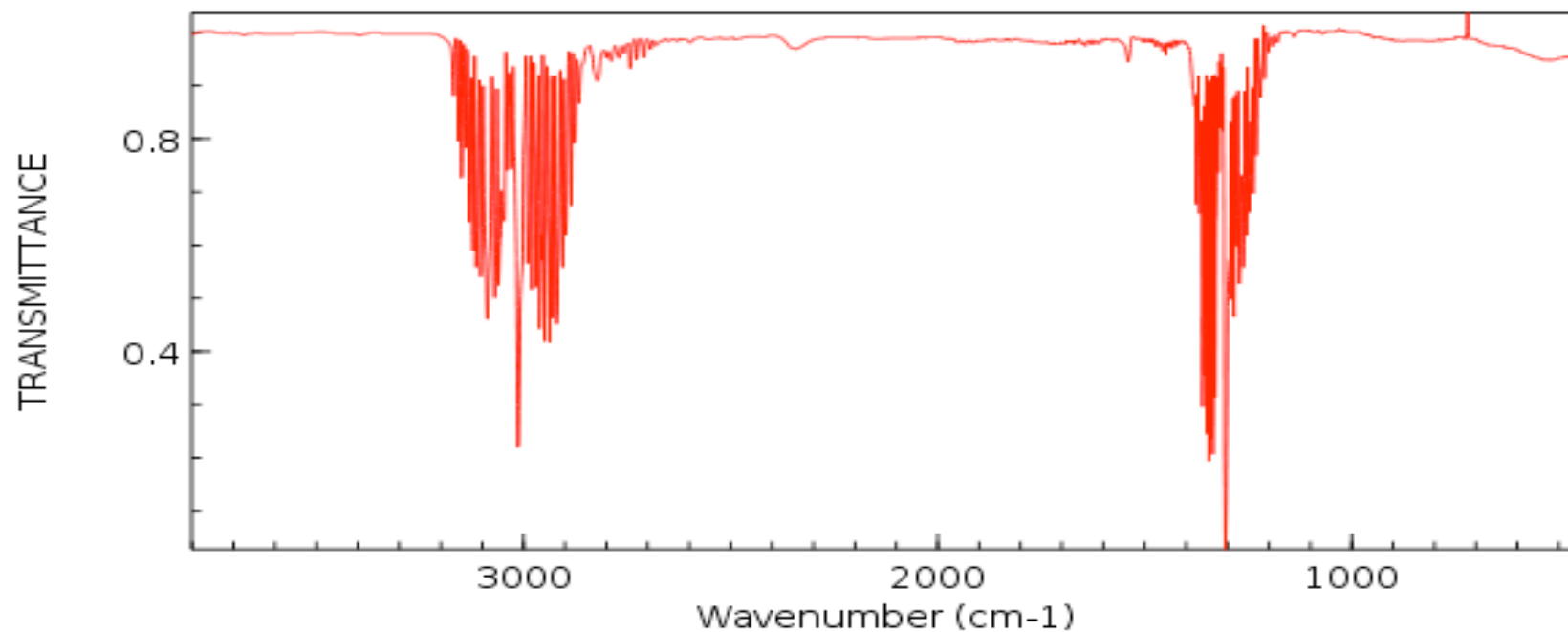
NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

HYDROGEN SULFIDE
INFRARED SPECTRUM



METHANE
INFRARED SPECTRUM

NIST Chemistry W



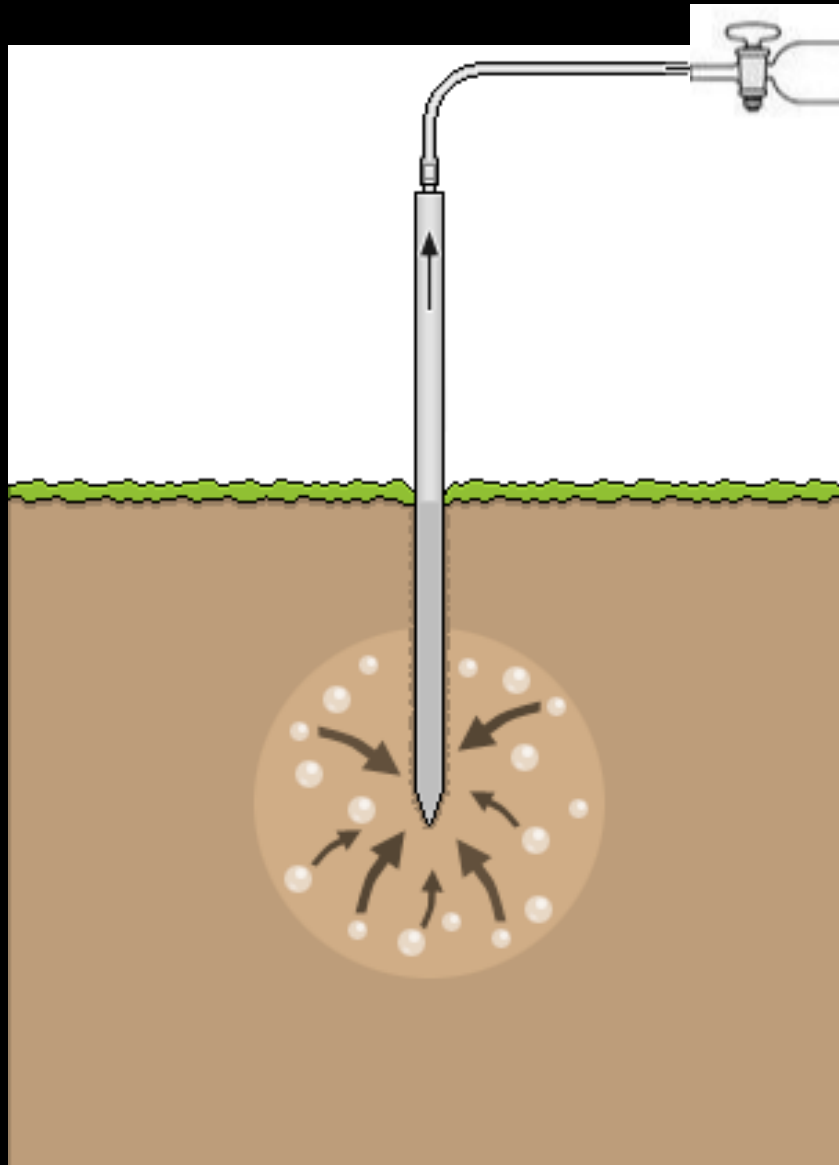
The best soil gas you may get!!

Insert the Stitz probe equipped with a silicon (or taygon) tube

Connect the two-way gas tube

Add a small tube

Connect the tube to a gas sniffer and read



When the reading is stable close one of the two-way gas tube and then the other.

To get the perfection: add a three-way valve before or after the two-way gas vial. When the reading is stable, pump with the syringe. Fill it with the soil gas and add an overpressure to the two-way gas tube.

