

Table 1. Analytical data of separated water and condensed vapor of ten geothermal wells from Cerro Prieto, Los Azufres and Los Humeros (taken from Henley *et al.*, 1984; Arellano *et al.*, 2003, 2005; Tello, 2005). Analyses are considered to have been performed in the laboratory at temperature of 25 °C.

Parameter	Well 1	Well 2	Well 3	Well 4	Well 5	Well 6	Well 7	Well 8	Well 9	Well 10
H_r (kJ/kg)	1179	1203	2716	1532	1761	1840	1981	2142	2305	2557
P_{sep} (MPa)	0.98	0.755	0.79	0.49	0.489	0.482	0.96	0.831	0.763	1.174
P_{atm} (MPa)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
<i>Water samples collected in the weir box (concentration in ppm)</i>										
pH	8.3	7.27	7.4	7.5	6.9	7.0	8.1	8.0	6.5	7.5
Na^+	267	7370	1860	1661	1752	2234	243	269	108	1684
K^+	45	1660	464	379	570	662	48	45.7	20.0	347
Ca^{2+}	2.0	438	19.1	26.1	10.8	7.7	2.0	0.6	0.3	43.9
Mg^{2+}	0.11	0.35	0.01	0.04	0.01	0.05	0.22	0.030	0.05	0.08
Li^+	0.47		25.7	19.9		33.1	0.30	0.60	0.30	21.5
Cl^-	90	13800	3544	3053	3453	4030	76	120	74	3000
SO_4^-	233	18	19	28	46.1	17.7	213	94.8	17.2	27.3
HCO_3^-	161	52	104	64	5.7	46.6	139	294	196	65.2
B	218	14.4	277	210	292	341	453	452	942	392
SiO_2	1005	808	900	773	1124	887	1120	967	600	660
Alk (meq/kg)*	5.30	0.91	2.14	1.47	0.24	0.97	5.55	7.43	3.38	1.79
% Charge unbalance*	0.99	-0.72	-2.54	-1.18	-3.83	1.81	-0.69	0.78	-5.00	0.26
<i>Condensed vapor samples collected at the separator (concentration in % volume in dry gas)</i>										
X_g (gas/steam ratio, %vol)	1.77	0.588	0.912	1.552	0.338	0.285	1.74	1.326	2.309	1.282
CO_2	98.20	82.20	97.48	96.28	97.23	93.44	94.7	94.6	91.38	97.36
H_2S	1.09	7.91	1.36	1.25	1.64	4.52	3.69	4.12	5.635	1.013
NH_3	0.20	2.31	0.00	0.00	0.5298	0.8335	0.21	0.2431	0.3425	0.1379
H_2	0.12	2.86	0.275	0.417	0.2948	0.7403	0.37	0.9316	1.8789	0.2663
CH_4	0.16	3.98	0.149	0.092	0.0405	0.0902	0.44	0.0457	0.5961	0.1239

* Alkalinity (Alk) and charge unbalance were calculated by GeoChem (GeoSys.Chem). H_r : geothermal reservoir enthalpy, P_{sep} : pressure at the separator, P_{atm} : atmospheric pressure.

La normativa

Il chimico

Il geochimico

Cationi	mg/L o ppm	mmoli/L	meq/L	Massa
Ca ²⁺	32.1	0.80	1.61	40.08
Mg ²⁺	7.3	0.30	0.61	24.30
Na ⁺	26.5	1.15	1.15	23.00
K ⁺	0.9	0.02	0.02	39.00
Total			+3.39*	
Anioni				
HCO ₃ ⁻	152	2.49	2.49	61.00
Cl ⁻	26	0.73	0.73	35.45
SO ₄ ²⁻	11	0.11	0.23	96.00
Total			-3.42*	
pH=7.4				
t°C=16				
TDS=256ppm				
cond=350μS/cm				

(*) Calcolo dell'errore

Parametro di elettroneutralità:

$\Sigma \text{Cat} - \Sigma \text{an}$

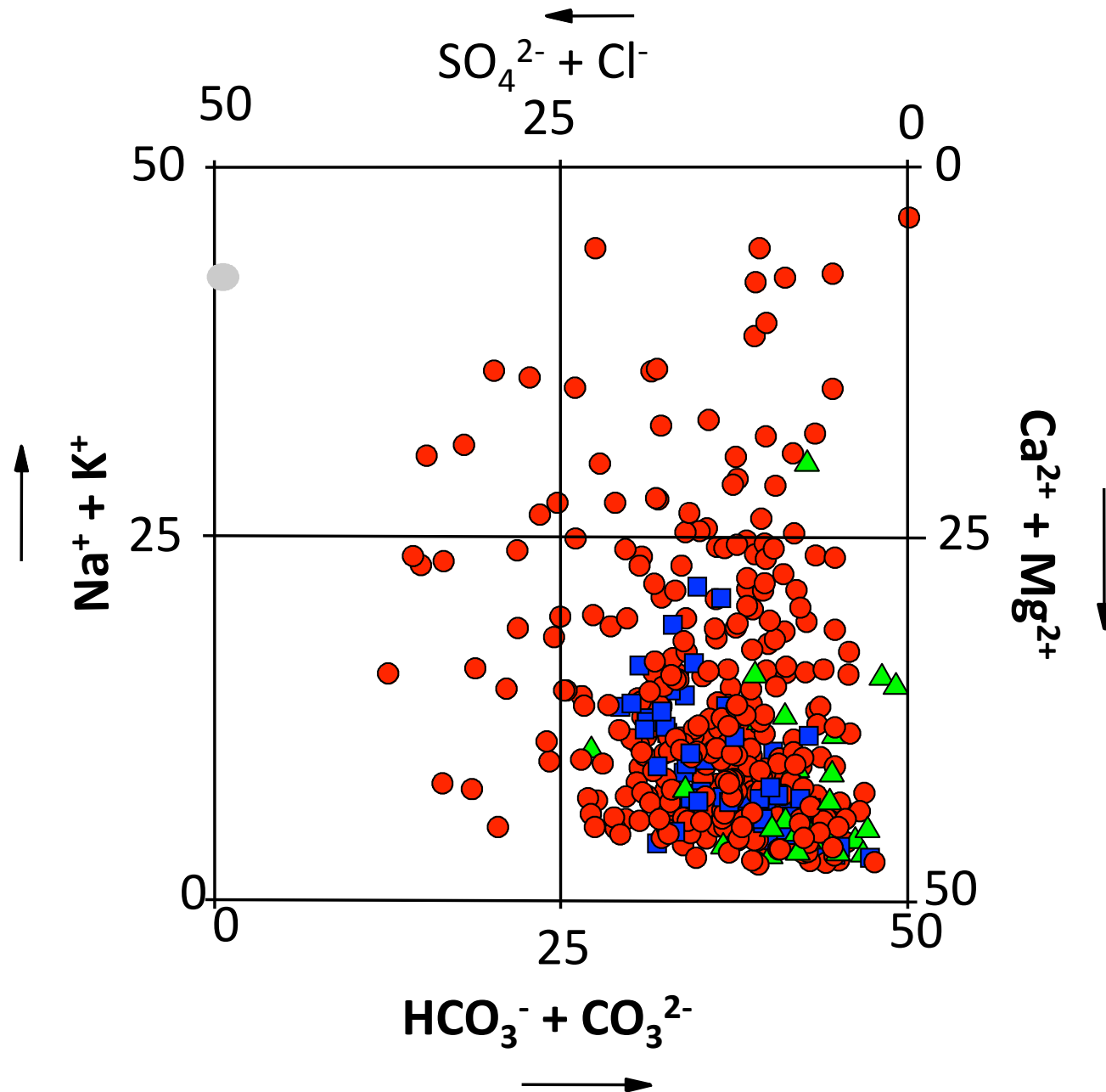
----- x 100 = -0.04%

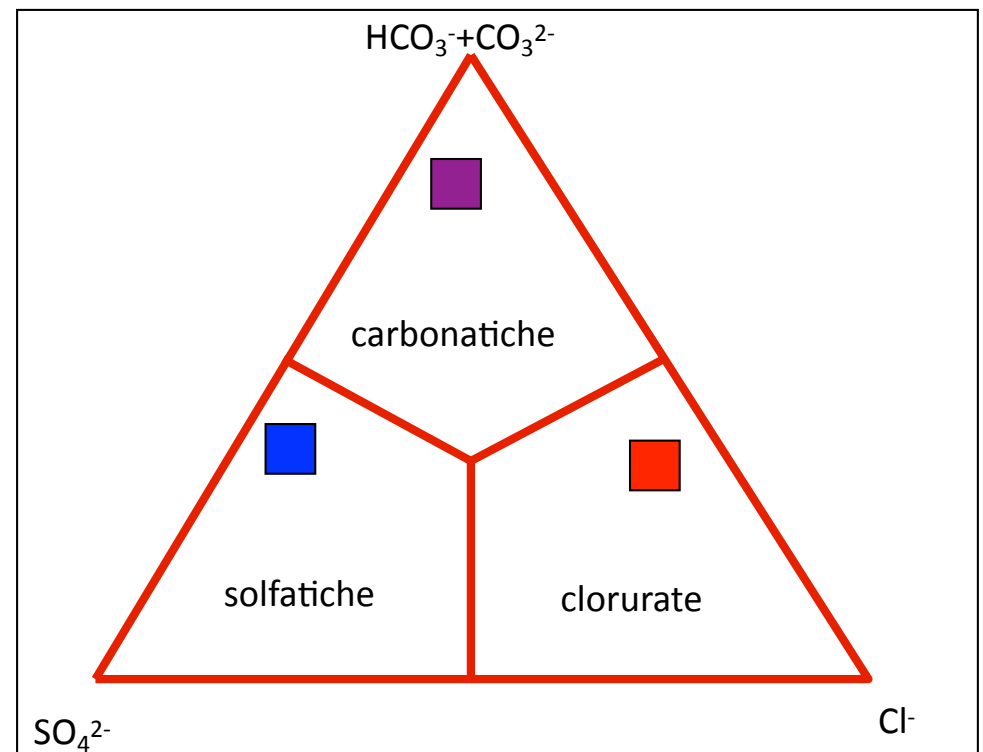
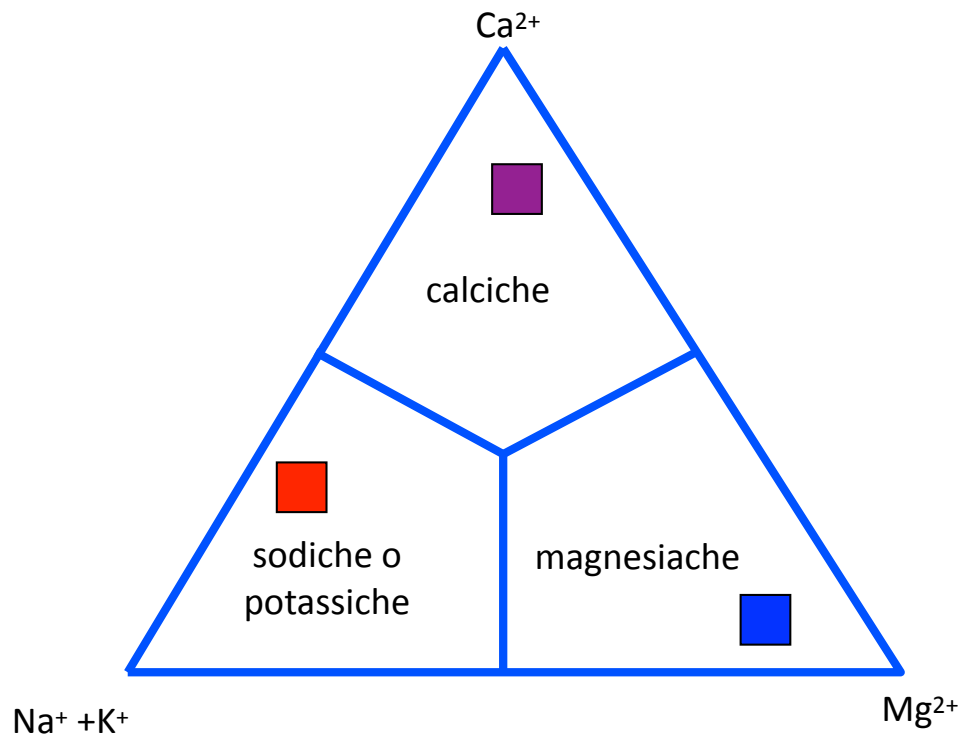
$\Sigma \text{Cat} - \Sigma \text{an}$

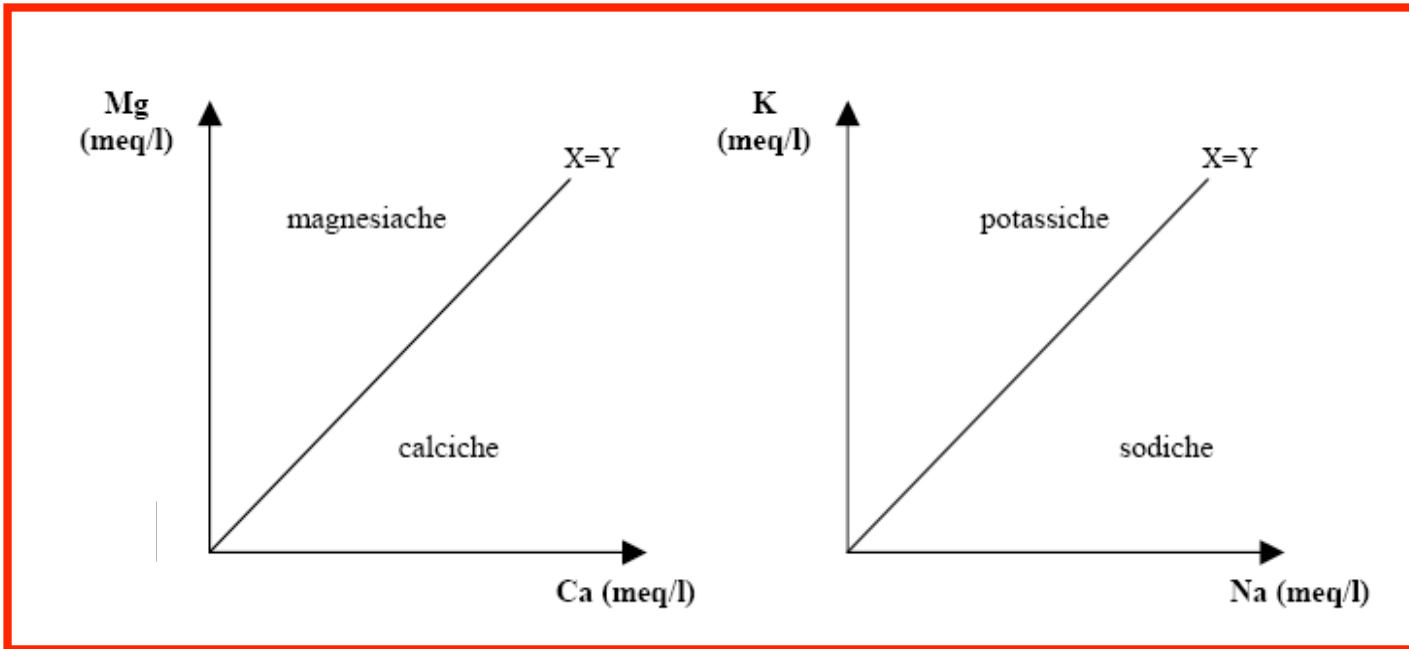
Peso equivalente:

Massa/valenza

Diagramma di Langelier & Ludwig (LL)



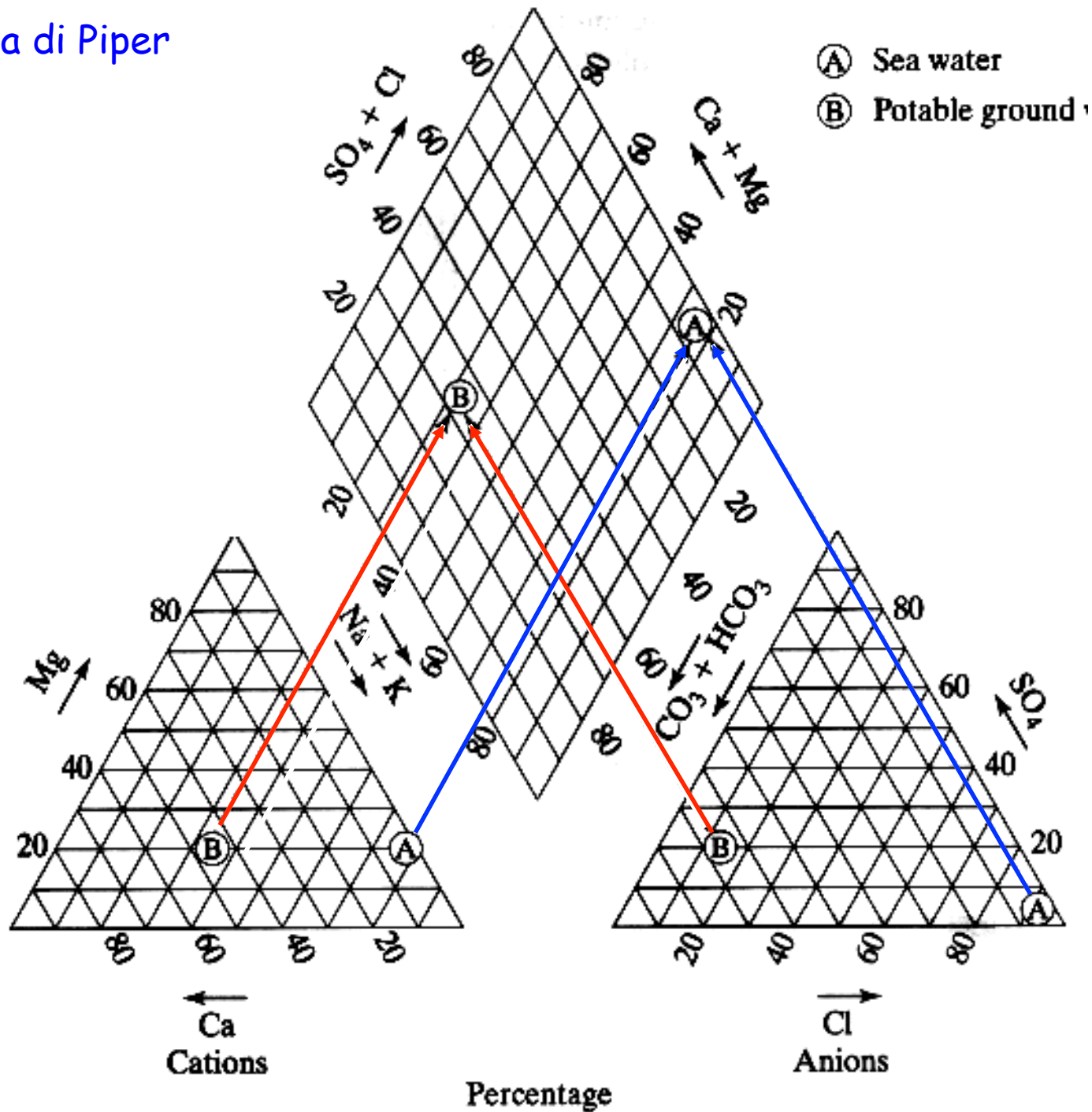




In aggiunta, i diagrammi binari K vs. Na e Mg vs Ca, permettono di affinare la classificazione distinguendo, all'interno delle acque alcaline, quelle a Na o K dominante e, all'interno delle acque alcalino terrose, quelle a calcio o magnesio dominante.



Diagramma di Piper



Durov Diagram

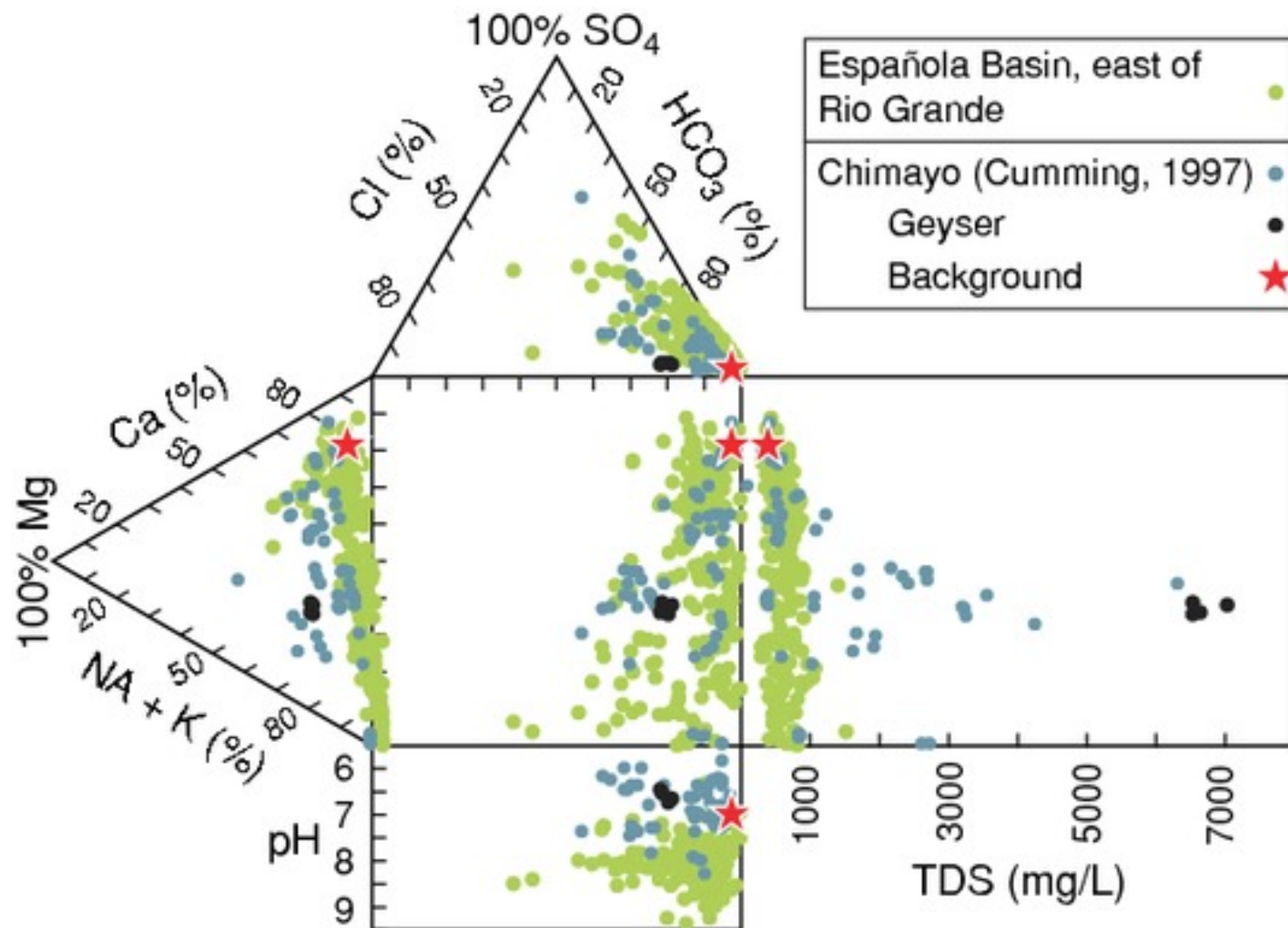
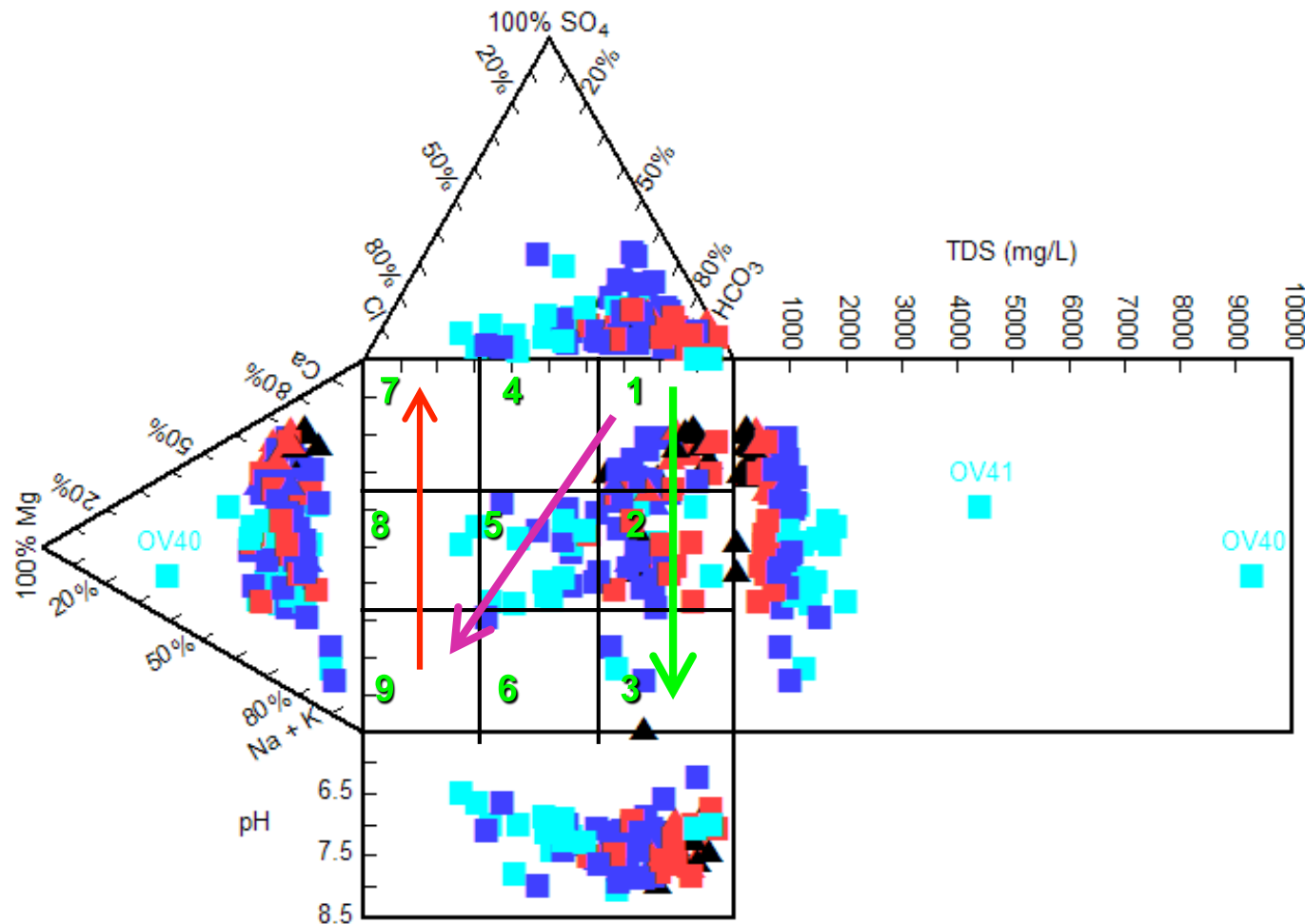


DIAGRAMMA di DUROV



- 1 acque bicarbonato calciche
- 2 acque bicarbonato magnesiache
- 3 acque bicarbonato Na-K
- 4 acque solfato calciche
- 5 acque di mixing
- 6 acque solfato Na-K
- 7 acque clorurato calciche
- 8 acque di parziale scambio ionico inverso
- 9 acque clorurato Na-K

Legenda (classi TDS)

<400 mg/L		sorgente	▲
401-800 mg/L	pozzo	sorgente	▲
801-1200 mg/L	pozzo	sorgente	▲
oltre 1200 mg/L	pozzo		



←
scambio ionico diretto

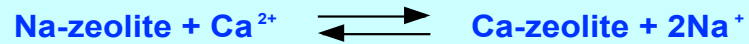


←
scambio ionico inverso

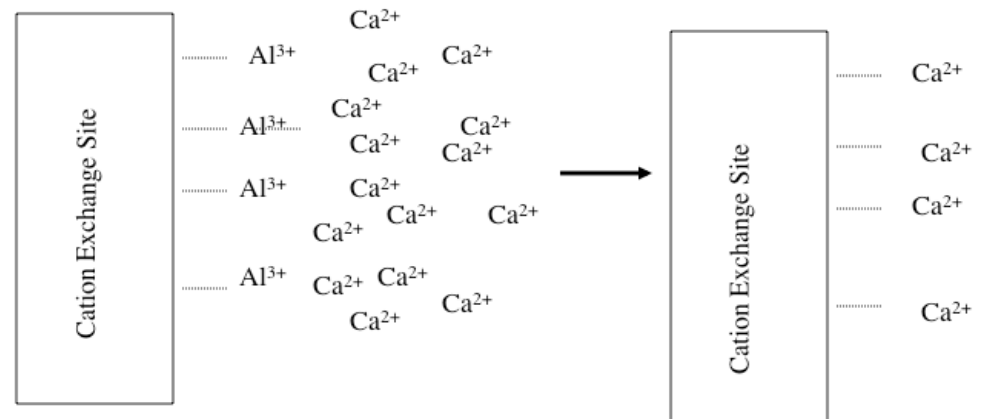
Reazioni di scambio ionico

Se un minerale con un certo tipo di ioni adsorbiti sulla sua superficie é messo in una soluzione elettrolitica contenente ioni differenti, alcuni degli ioni originali saranno rilasciati in soluzione mentre altri, dalla soluzione, saranno adsorbiti nel minerale.

Esempi classici sono quelli degli addolcificatori:



Ca^{2+} sposta Al^{3+} per AZIONE DI MASSA anche se Al^{3+} è adsorbito più fortemente!



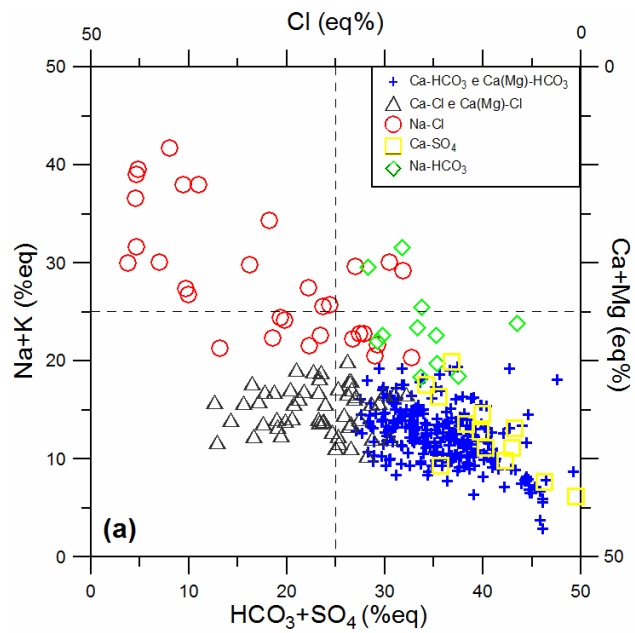
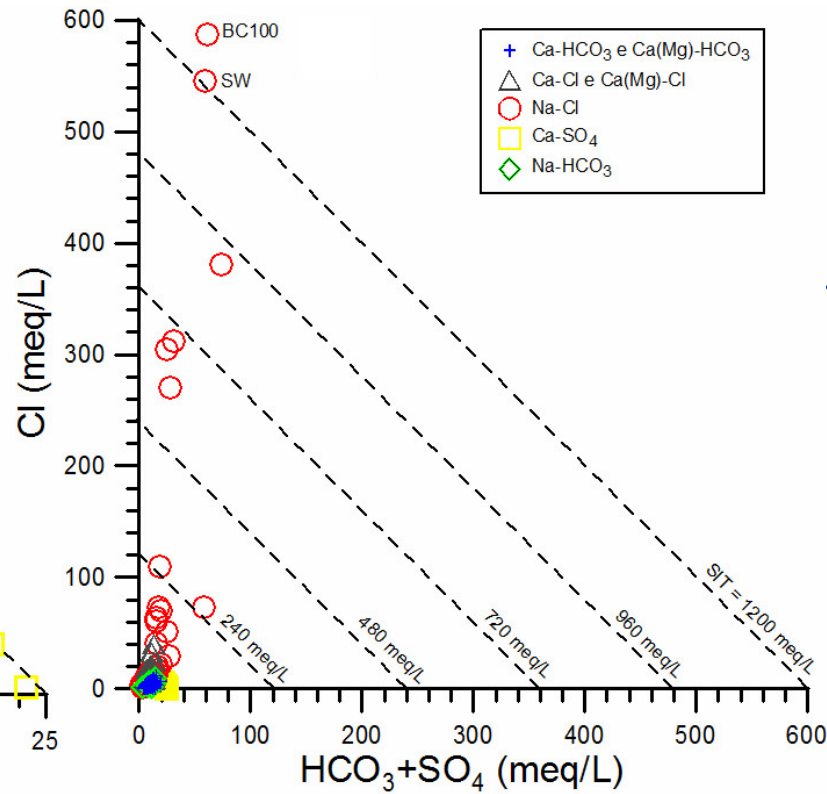
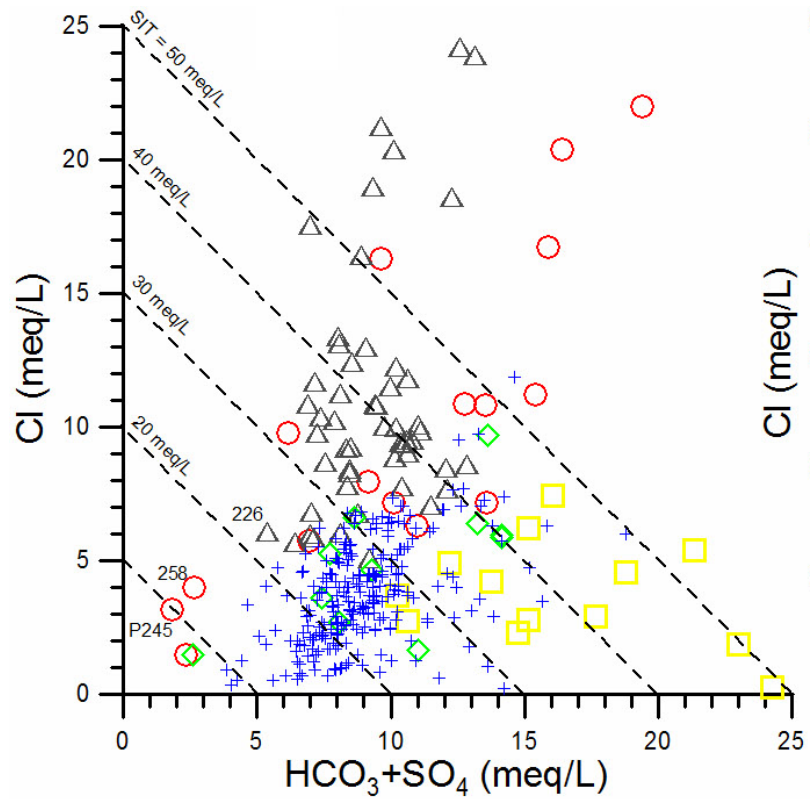
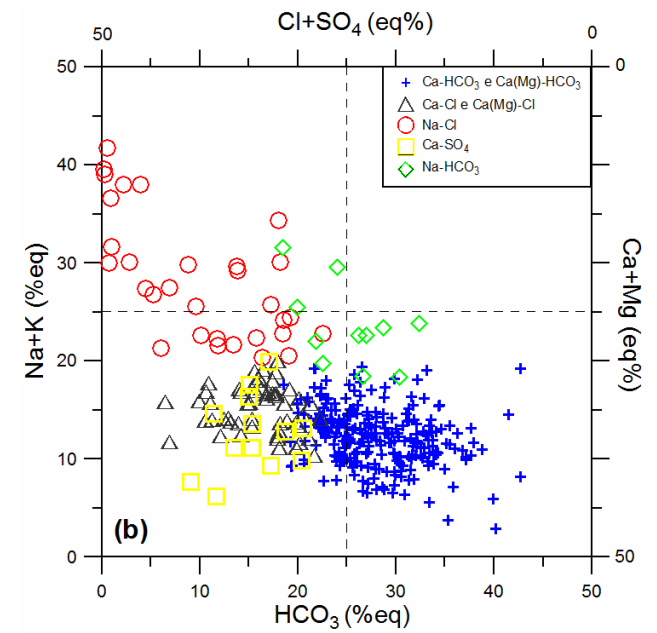


diagramma LL (Cl)



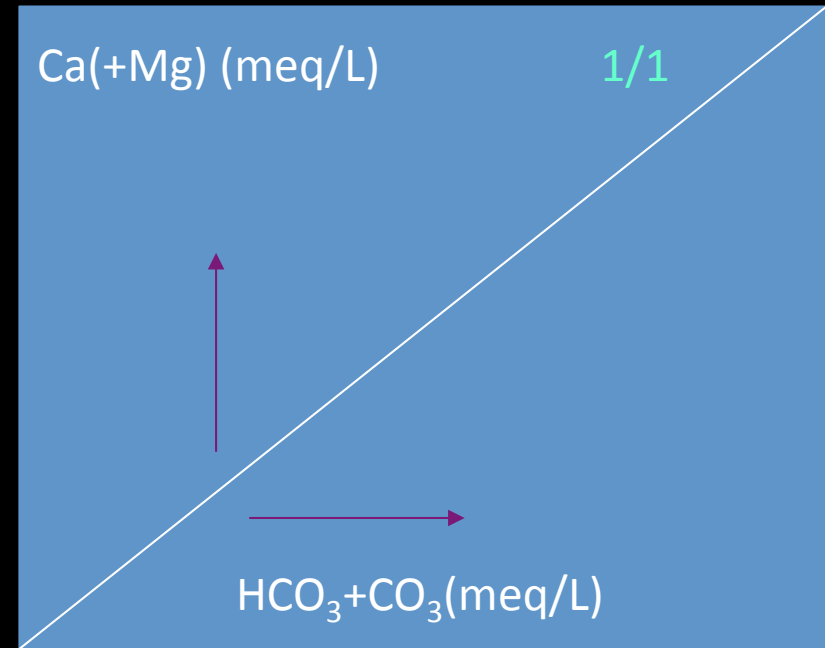
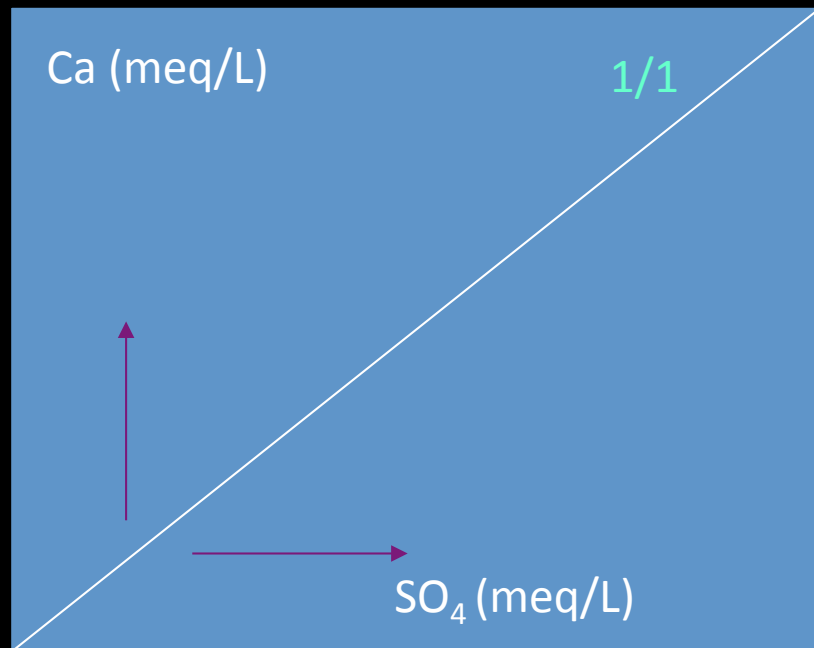
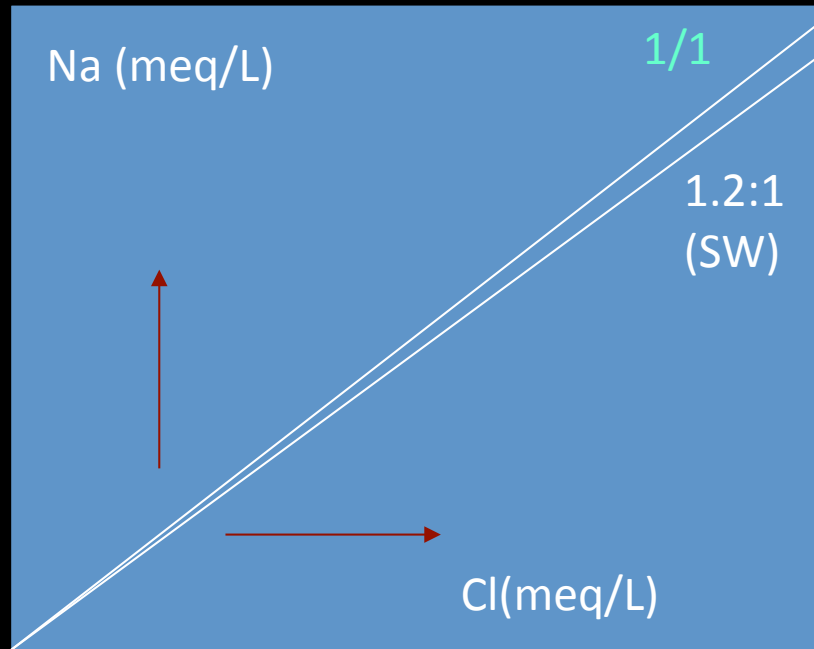
diagramma LL (Cl+SO4)



sezioni LL (Cl)



Diagrammi binari



Il Coefficiente di Attività

Per applicare la Legge di Azione di Massa a reazioni fra ioni e molecole in soluzioni acquose si deve sostituire la concentrazione con l'ATTIVITÀ:

$$a = \gamma C$$

Concentrazione molare

Coefficiente di attività

I γ correggono le concentrazioni molari per le interferenze di altri ioni in soluzioni *reali*

In genere i coefficienti di attività sono inferiori a 1 e quindi:
La concentrazione effettiva (attività) degli ioni è inferiore a quella misurata

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

I valori numerici dei coefficienti di attività possono essere calcolati dalla teoria di Debye-Hückel.

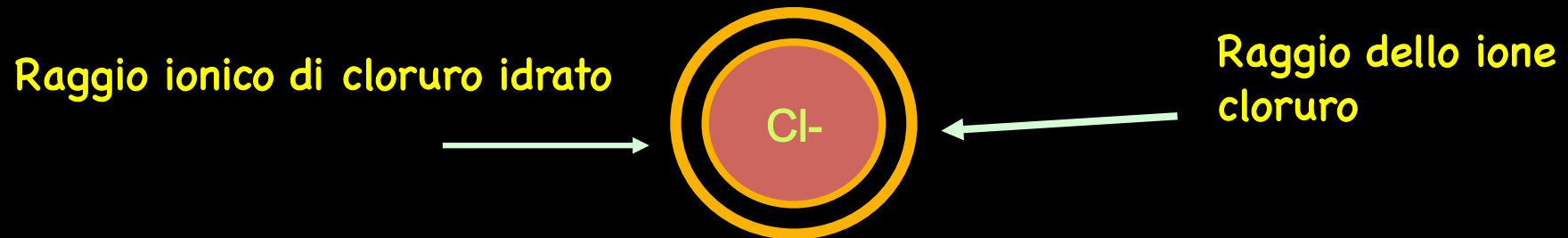
La differenza fra concentrazione ed attività non è importante quando si abbia a che fare con soluzioni diluite.

Attività

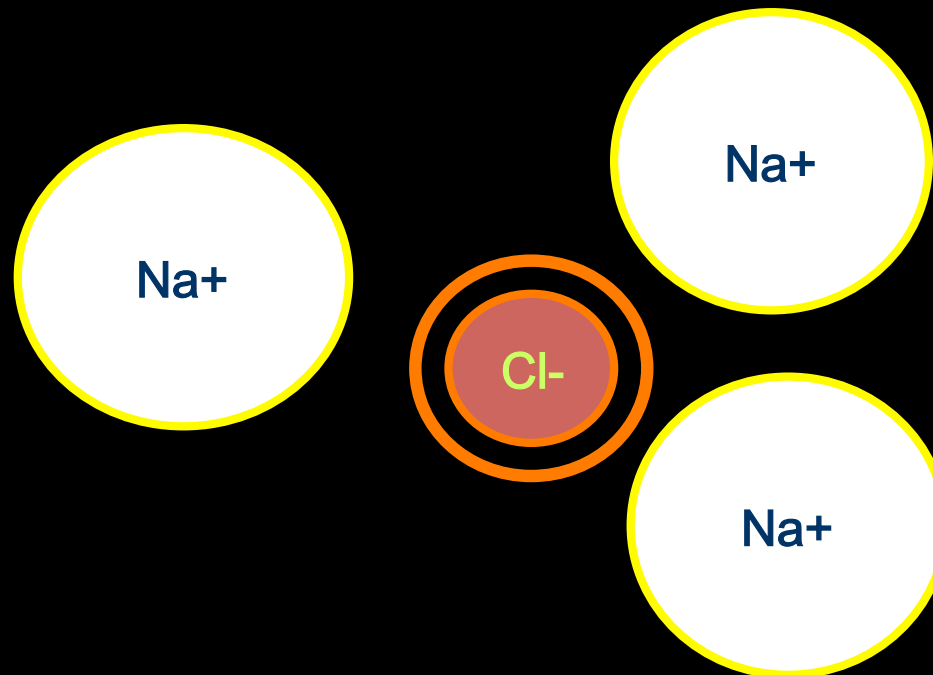
- Le attività ci permettono di calcolare la concentrazione 'effettiva' degli ioni in soluzione
- Siccome gli ioni, che sono idratati, sono circondati in soluzione da ioni a carica contraria, la loro abilità a reagire con altri ioni (e.g. per formare un precipitato) è ridotta.
- L'Attività è una misura di come venga ridotta la capacità reattiva degli ioni ("*concentrazione effettiva*").

Se consideriamo l'immagine dell'ambiente circostante ad uno ione di cloruro ecco come ci apparirebbe:

a) una soluzione acquosa molto diluita:



b) una soluzione acquosa più concentrata (~1M) di NaCl



Prodotto di Solubilità

La solubilità di un minerale è governata dal **PRODOTTO DI SOLUBILITÀ**, la costante di equilibrio per una reazione del tipo:



Il Prodotto di Solubilità è dato da:

$$K_{SP} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{CaSO}_4}}$$

Se l'anidrite è un solido puro, allora $a_{\text{CaSO}_4} = 1$.

e in soluzioni diluite: $a_{\text{Ca}^{2+}} \approx (\text{Ca}^{2+})$ e $a_{\text{SO}_4^{2-}} \approx (\text{SO}_4^{2-})$.

Indice di Saturazione

In una soluzione naturale, non è detto che $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}]$, poichè ci può essere più di una sorgente per ognuno di questi ioni. In questo caso, si usano gli **INDICI DI SATURAZIONE** per determinare se un'acqua è satura rispetto, ad esempio, all'anidrite:

$$K_{SP} = 10^{-4.5} \approx [Ca^{2+}]_{eq}[SO_4^{2-}]_{eq}$$
$$IAP = [Ca^{2+}]_{act}[SO_4^{2-}]_{act}$$

Prodotto Ionico di Attività

Indice di Saturazione

$$\Omega = \frac{[Ca^{2+}]_{act}[SO_4^{2-}]_{act}}{K_{SP}} = \frac{IAP}{K_{SP}}$$

Supponiamo che un'acqua contenga 5×10^{-2} mol/L Ca^{2+} e 7×10^{-3} mol/L SO_4^{2-} .
E' quest'acqua satura rispetto all'anidrite ($\text{CaSO}_{4(s)}$)?



$$K_{sp} = 10^{-4.5}$$

$$IAP = (5 \times 10^{-2})(7 \times 10^{-3}) = 3.5 \times 10^{-4} = 10^{-3.45}$$

$$\Omega = 10^{-3.45} / 10^{-4.5} = 10^{1.05} = 11.22$$

$$SI = \log \left(\frac{IAP}{K_{SP}} \right)$$

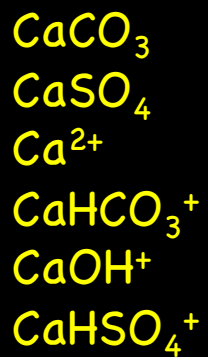
$\Omega > 1$, i.e., $IAP > K_{sp}$, la soluzione è sovrasatura e l'anidrite dovrebbe precipitare

Se $\Omega = 1$, i.e., $IAP = K_{sp}$, la soluzione sarebbe satura (condizioni di equilibrio)

Se $\Omega < 1$, i.e., $IAP < K_{sp}$, la soluzione sarebbe sottosatura; il minerale si dovrebbe solubilizzare.

Speciazione degli elementi

I calcoli di speciazione utilizzano la composizione generale di un'acqua come input per definire la distribuzione delle specie acquose e gli indici di saturazione di differenti fasi mineralogiche.



Variazione indici di saturazione in funzione della temperatura!

[http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/
GWC_coupled/phreeqc/](http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/)

Campionamento ed analisi di gas



Fumarole



Boiling pool



Bubbling pool





Steaming ground



Geysers



Acque termali e gas associati



Vulcani di fango



Dry vents



Gas da pozzi geotermici

Steam pipelines, Wairakei Power Station



Gas del suolo

Campionamento gas

Il metodo di campionamento dei gas deve rispondere ad una serie di esigenze:

- Evitare la contaminazione atmosferica
- Evitare reazioni tra le specie gassose presenti dopo il campionamento
- Evitare reazioni con il materiale usato per il campionamento
- Consentire la successiva analisi di laboratorio
- Semplicità, robustezza, leggerezza ed economicità dei materiali
- Salvaguardare la salute dell'operatore

Selezionando la fumarola

- Flusso
- Temperatura
- Tipo di emissione
- Accessibilità
- Situazione di pericolo

Sto campionando
la fumarola
giusta?

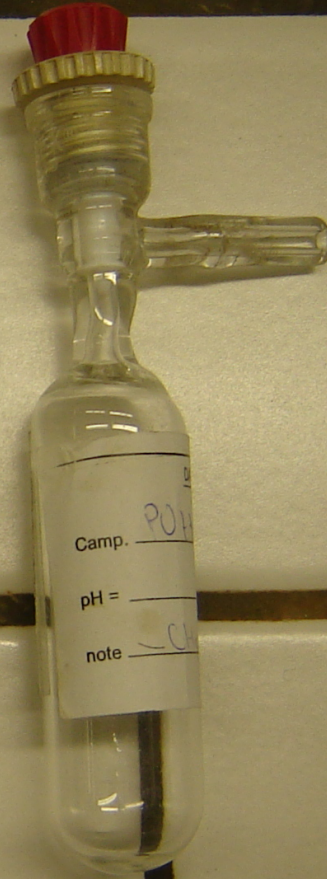
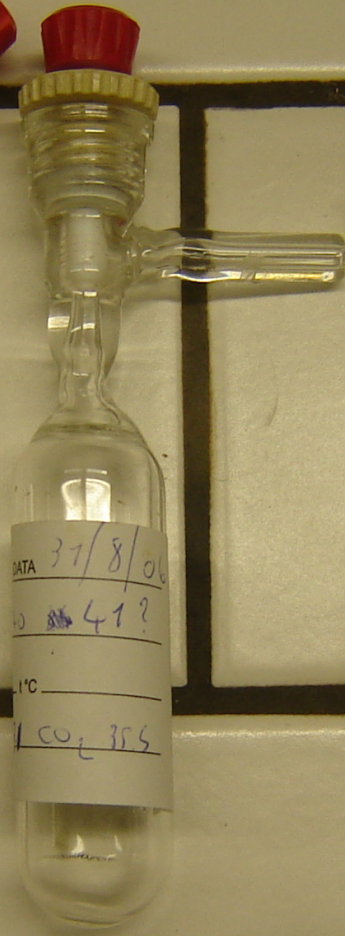


Prima del campionamento

I vari gas possono essere classificati secondo il seguente schema:

- Gas acidi: CO_2 , SO_2 , H_2S , HCl , HF , HBr
- Gas incondensabili: Gas nobili, CO , H_2 , CH_4 , idrocarburi
- Gas condensabili: H_2O

I gas acidi e H_2O costituiscono in pratica la quasi totalità della miscela gassosa geotermica o vulcanica.



Il semplice campionamento con ampolla a "vuoto" non è sufficiente perchè:

1. La condensazione dell'acqua solubilizza in toto o parzialmente le specie acide;
2. Alcune specie reagiscono fra di loro (H_2S e SO_2);
3. Le specie minori ed in traccia possono essere difficilmente rilevate quantitativamente con la gas-cromatografia.

Come viene risolto il problema?

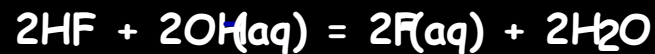
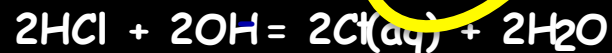
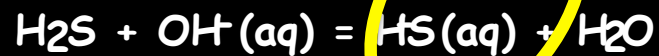
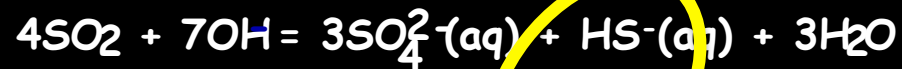
Già i primi "analizzatori" (Saint Claire de Ville, De Fiore, Sicardi, ecc.) di gas vulcanici abbattevano quantitativamente gli "acidi" con soluzioni altamente alcaline che erano in grado di solubilizzare tali specie.

Nel 1975 Giggenbach presenta un metodo di campionamento (rivisitando quelli più antichi) in cui all'interno di un'ampolla a vuoto veniva posta una soluzione di NaOH 6M.

La chiusura dell'ampolla con materiale in teflon resistente alla temperatura e gas acidi



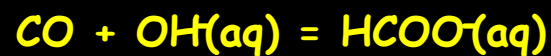
Reazioni principali da considerare per il campionamento



Gas Acidi

H_2 CO CH_4 N_2 Ar O_2 idrocarburi He Ne Xe Kr

Gas Incondensabili



Time-dependant

Gas condensabili $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$

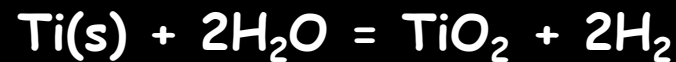
Cosa utilizziamo per connettere l'ampolla alla fumarola?

Problemi di campionamento con tubi a diverso materiale

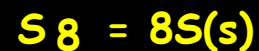
Tubi in Ferro



Tubi di titanio (<750-800 °C) e di quarzo risolvono questi problemi, anche se il Titanio:

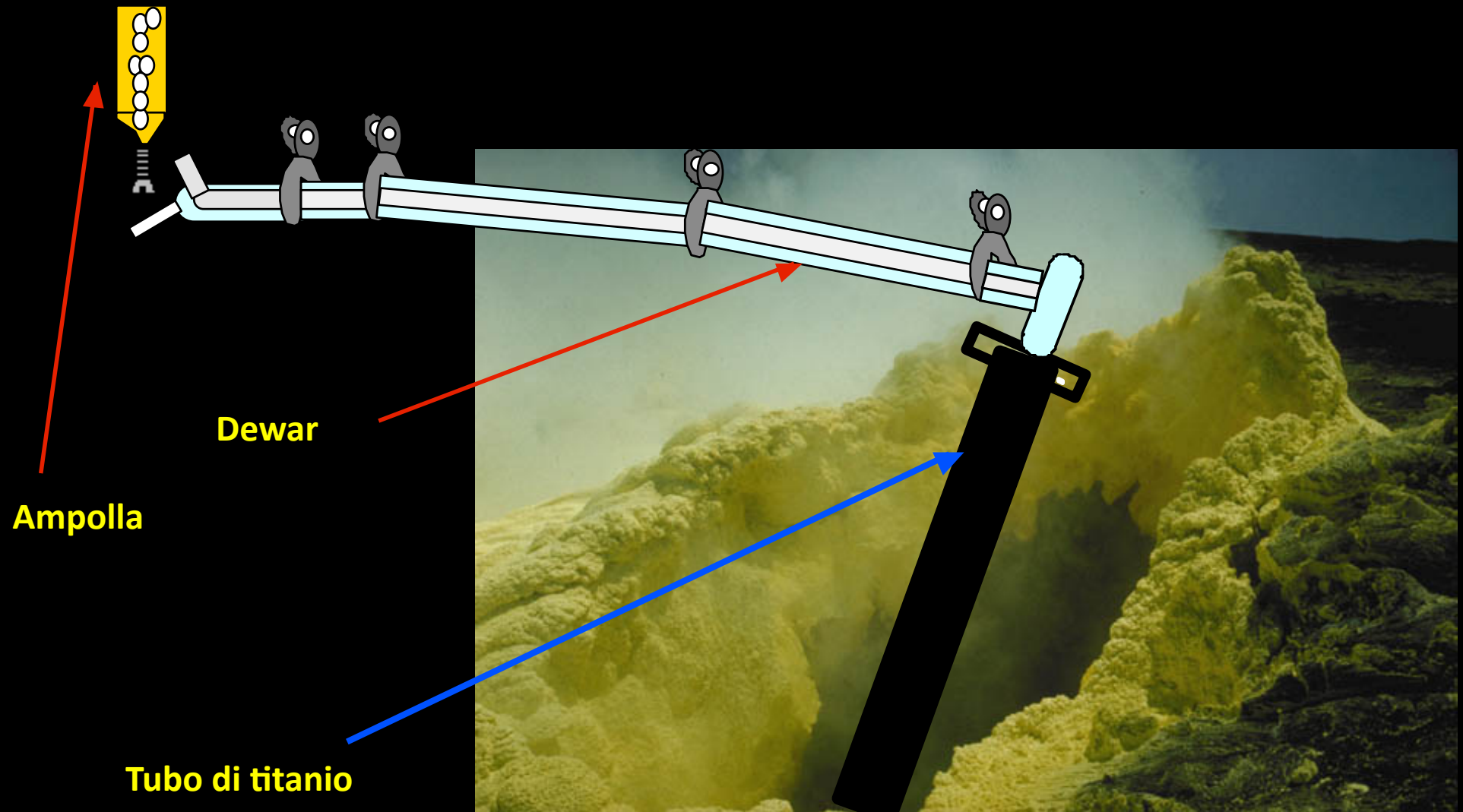


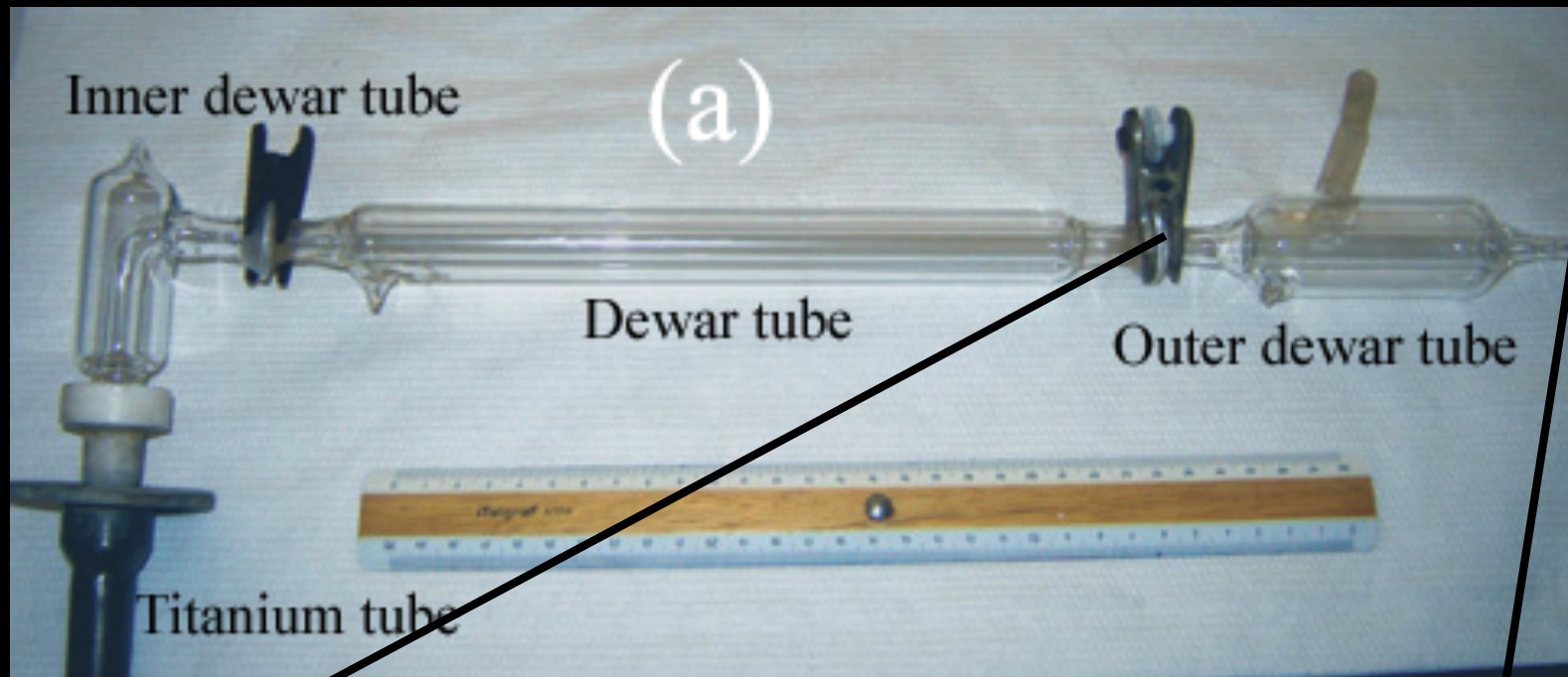
Problemi di precipitazione durante la risalita nel tubo



C O N D I Z I O N A M E N T O

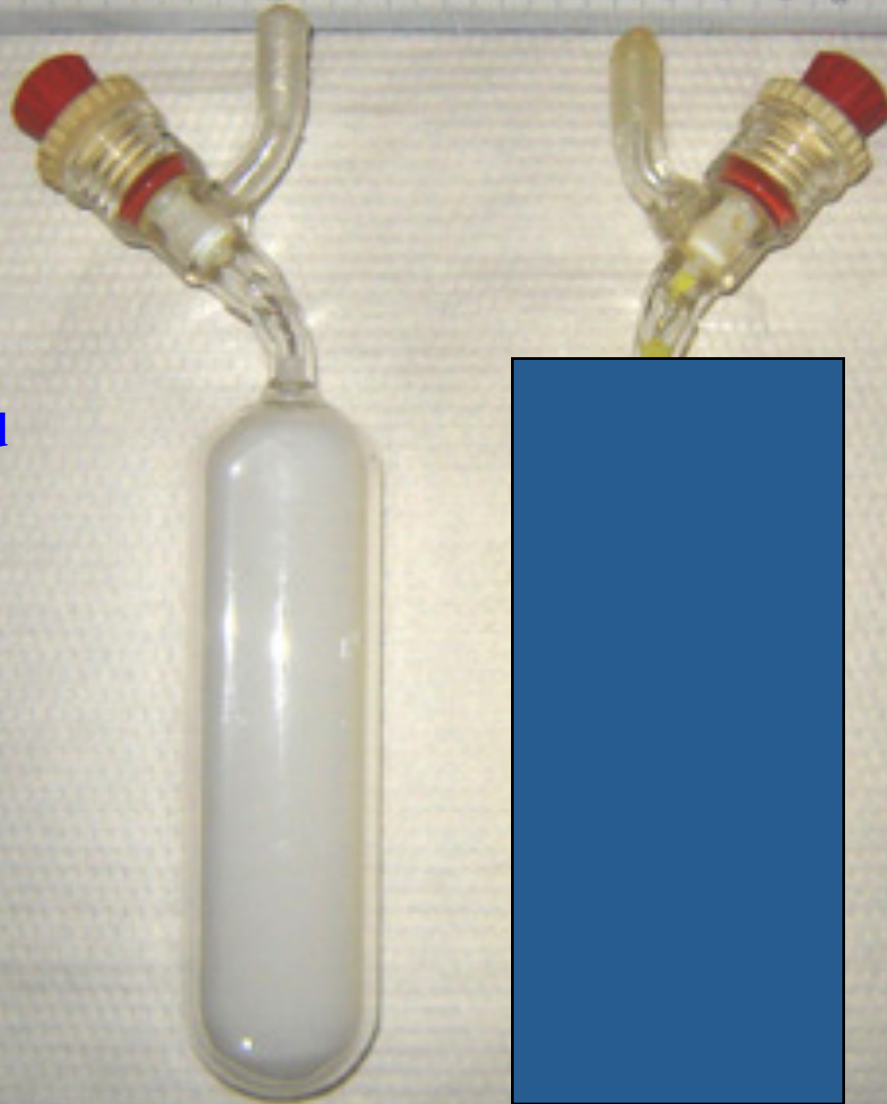
Campionamento di gas fumarolici





Nella solubilizzazione di SO_2 e H_2S si possono ottenere gli stessi prodotti per cui...

Soluzione di
 NaOH con Cd
 $(\text{OH})_2$



Scelta di una trappola chimica alternativa

OK!!!	→	CdS	$K_{ps} = 1.4 \cdot 10^{-29}$
Kps troppo alta	→	ZnS	$K_{ps} = 2.1 \cdot 10^{-4}$
Precipitazione di AgCl	→	Ag₂S	$K_{ps} = 1.1 \cdot 10^{-49}$
Co-formazione di idrossidi	→	SnS	$K_{ps} = 3.2 \cdot 10^{-28}$
	→	CuS	$K_{ps} = 1.3 \cdot 10^{-36}$
Altamente tossici	→	HgS	$K_{ps} = 6.4 \cdot 10^{-53}$
	→	As₂S₃	$K_{ps} = 1,0 \cdot 10^{-54}$



NH_3 e H_3BO_3

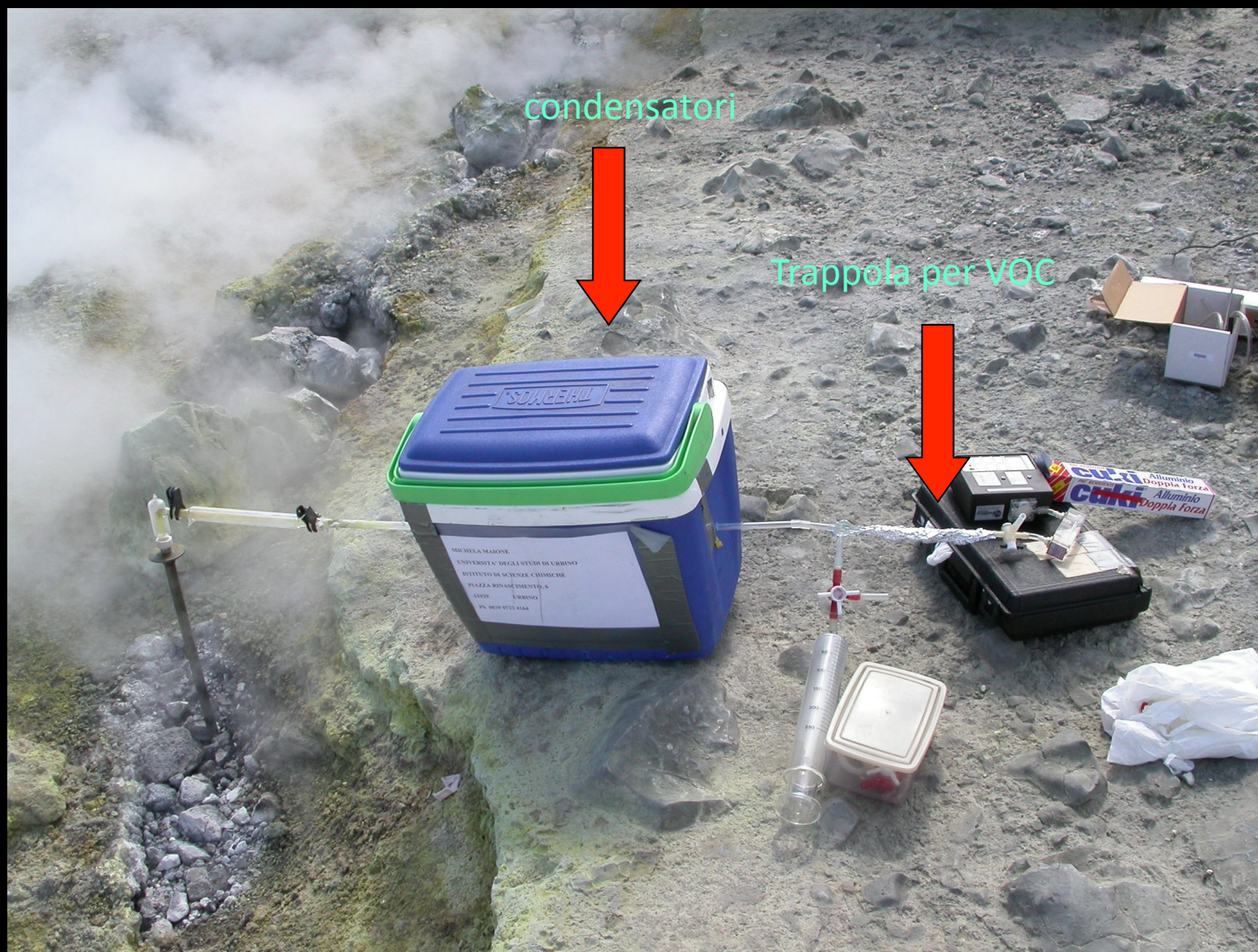


Fig. 1 - Sistema di campionamento a condensazione con trappola per VOC (Volatile Organic Compounds)

NH_3 , H_3BO_3 , VOC



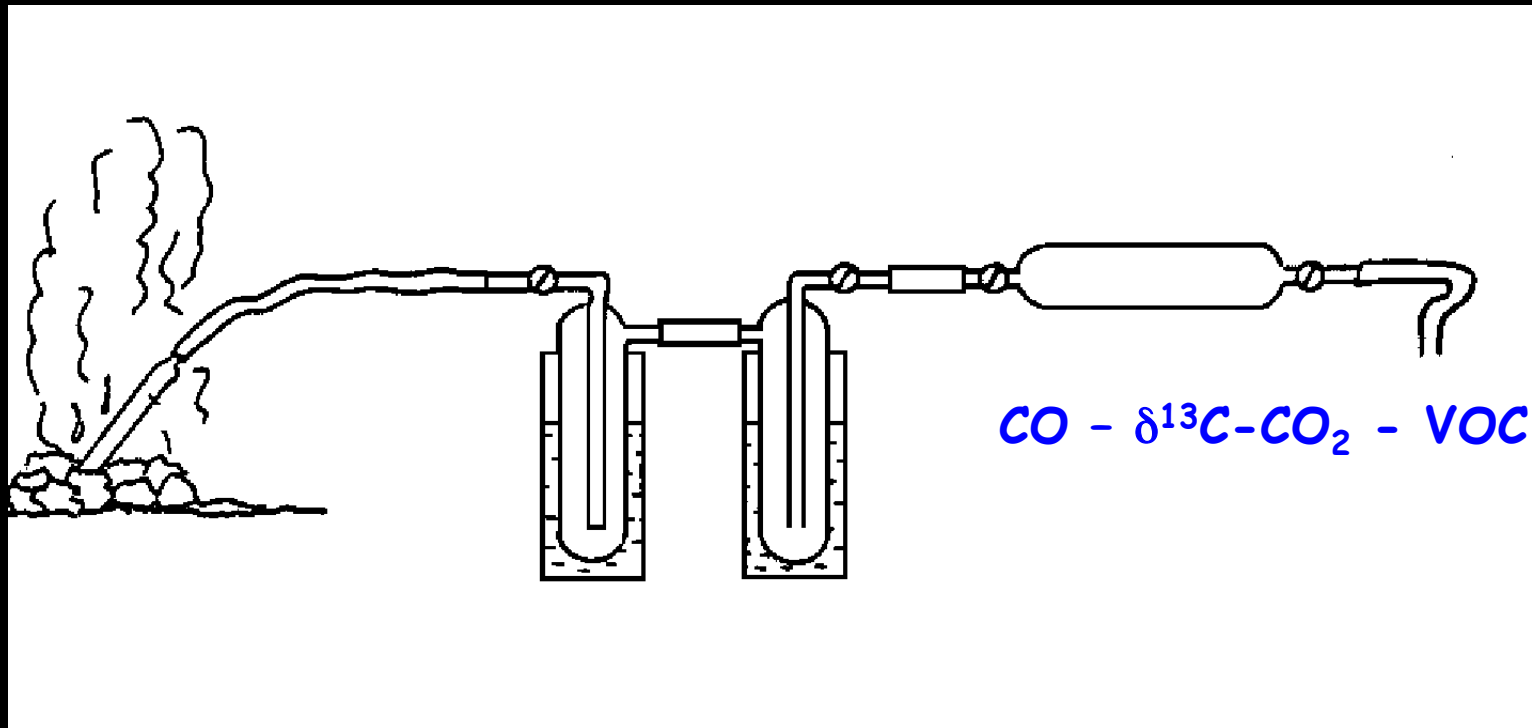
Tubi adsorbenti a tre fasi
(Carboxen B-Carboxen C-
Carbosieve S111) per
l'intrappolamento dei VOC



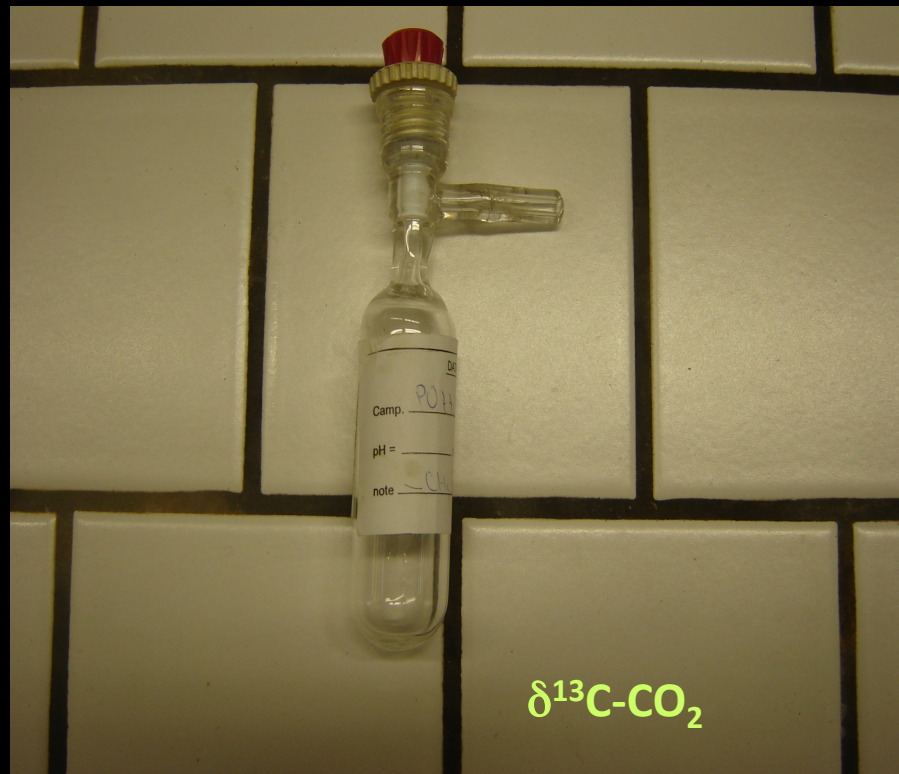
I VOC (Volatile Organic Compounds) sono composti chimici con una pressione di vapore che in condizioni normali permette loro di vaporizzare significativamente ed entrare in atmosfera.

$\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$

Necessita' di una condensazione per cui non si abbiano fenomeni di frazionamento isotopico per processi di evaporazione



Campionamento di fumarole con la tecnica dell'ampolla a $\text{NaOH} + \text{Cd}(\text{OH})_2$ + un campione a secco (post-condensazione) per CO + il condensato per $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, H_3BO_3 e NH_3 + eventualmente un'altra ampolla a soda per l'analisi dei rapporti isotopici $^3\text{He}/^4\text{He}$ (R/Ra).



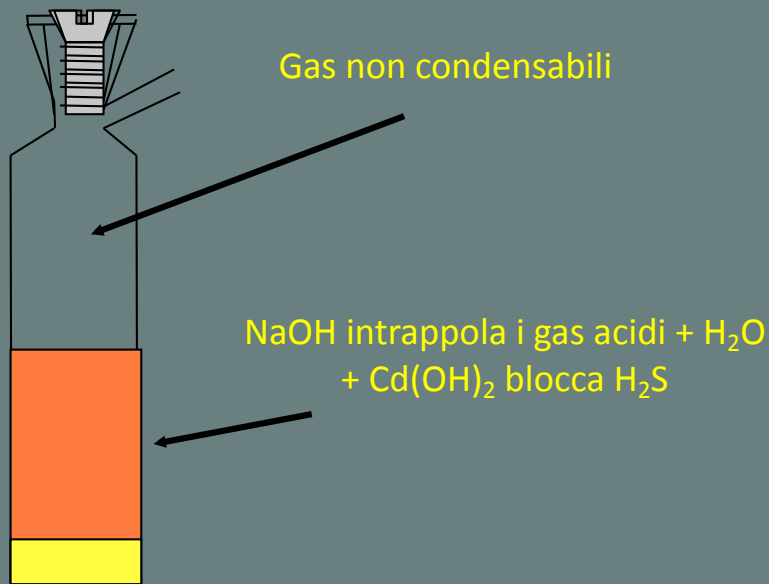




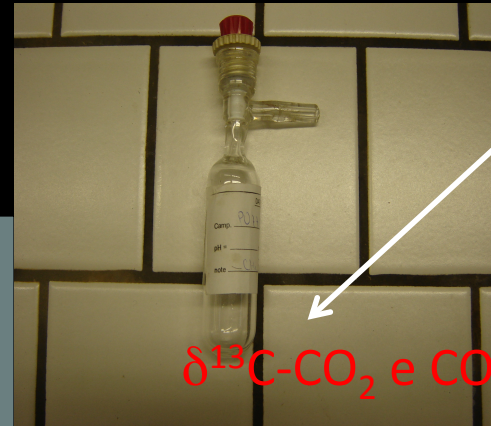


Analisi del campione

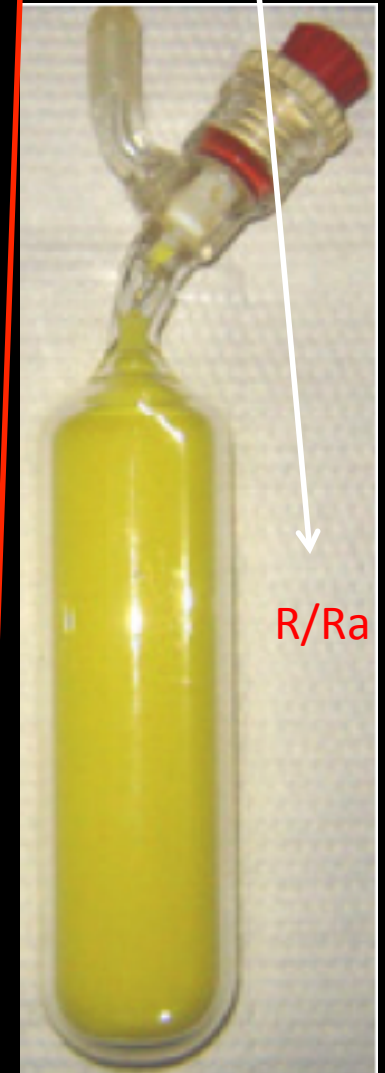
Pesata pre- e post-campionamento:
 $H_2O + \text{gas}$



Cromatografia ionica e gassosa,
potenziometria e
spettrofotometria molecolare



Spettrometria di
massa

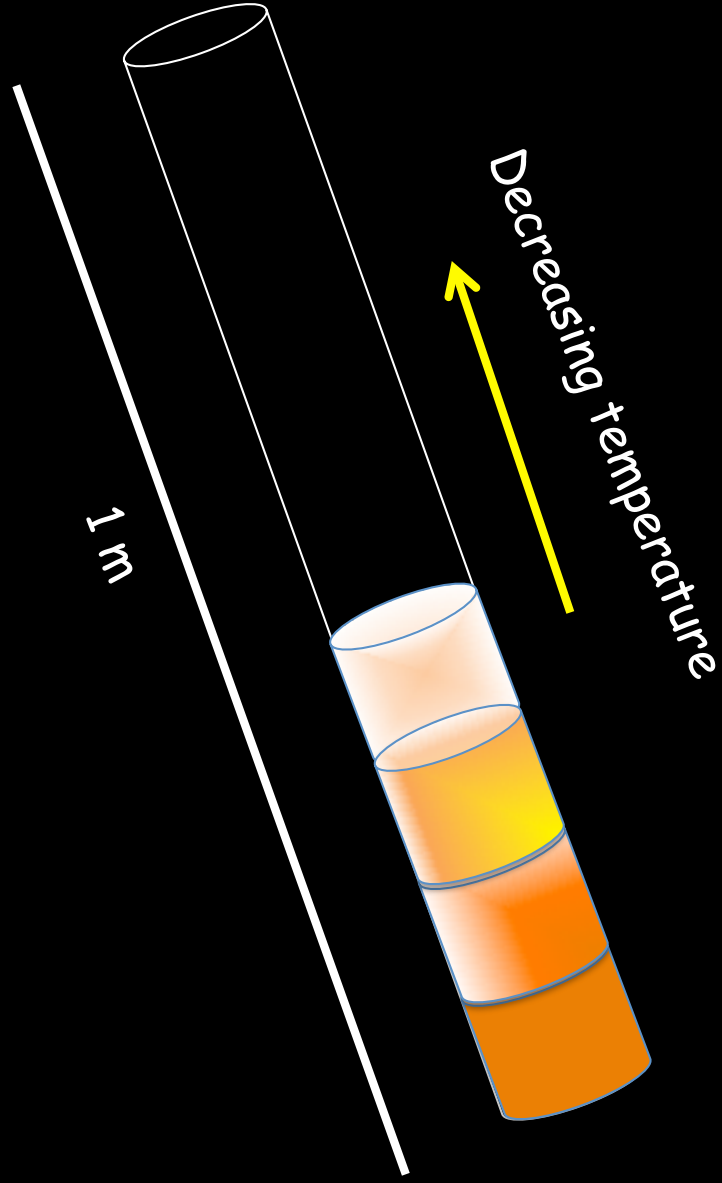


Analysis of trace metals

Quartz tube

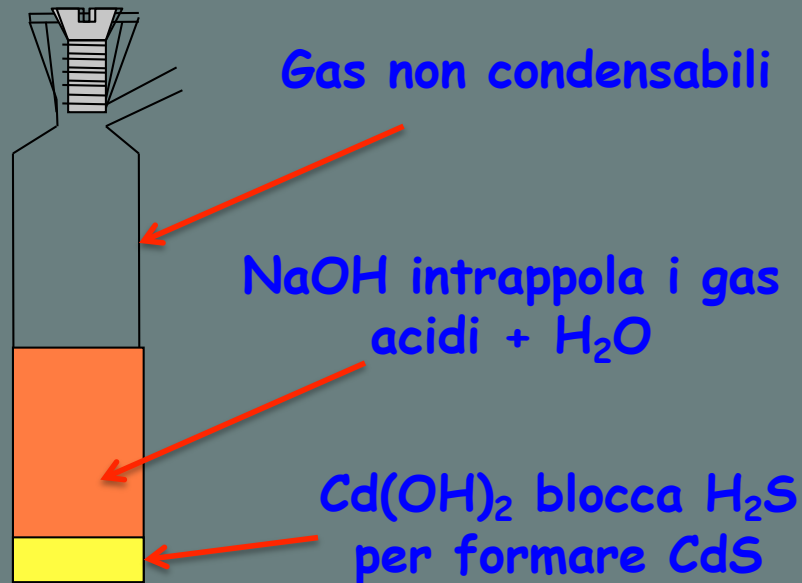


Thermocouple



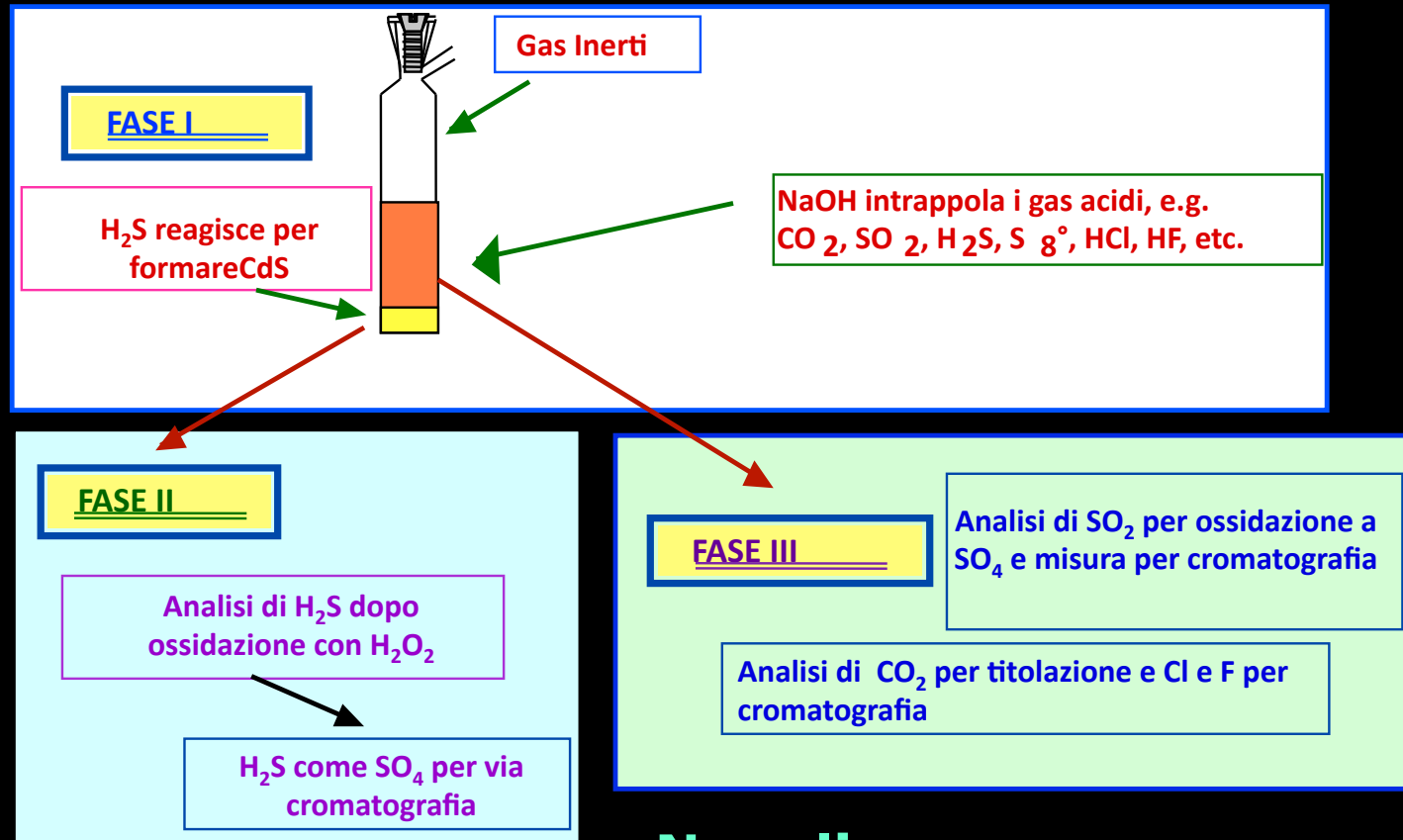
Analisi del campione

Pesata pre- e post-campionamento: H_2O +gas



Cromatografia ionica e gassosa,
potenziometria e spettrofotometria
molecolare

Peso pre-campionamento → peso post-campionamento → volume ampolla



Pressione all'interno dell'ampolla

$$PV = nRT$$

Volume occupato dal gas

N moli

Costante di Boltzman

Temperatura ambiente

In numerosi casi siamo in presenza di sorgenti, pozzi o emergenze termali nelle quali non è presente una fase gassosa libera. Quindi, si procede al prelievo dei gas disciolti.



Tutti i gas si possono disciogliere in acqua secondo una legge fisica: la legge di Henry.

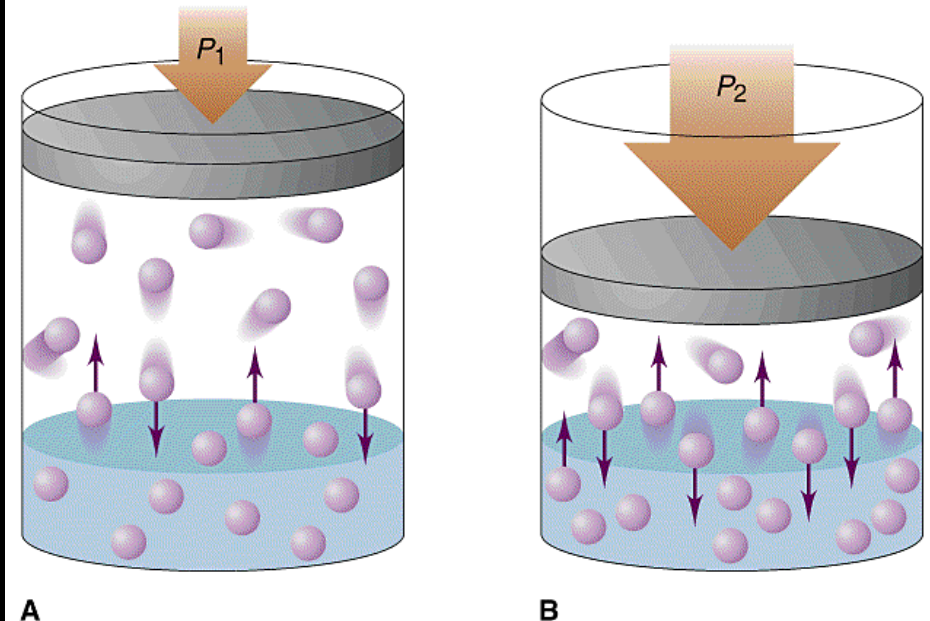
Per solubilizzare un gas in un liquido, quest'ultimo deve essere soggetto ad una pressione e questa pressione controllerà la presenza di quel gas nel liquido (ripartizione gas/liquido). Se la P diminuisce, il gas inizierà ad equilibrarsi con le nuove condizioni chimico-fisiche e il gas si libererà. Un altro parametro importante è la temperatura: la solubilità dei gas è inversamente proporzionale alla temperatura!

Più elevata è la temperatura meno saranno in grado di solubilizzarsi i vari gas.

Pressione parziale: è la pressione di un gas se questo occupasse l'intero volume entro il quale una miscela è confinata

A temperatura costante, la quantità di un certo gas che si dissolve in un determinato tipo e volume di liquido è direttamente proporzionale alla pressione parziale di quel gas in equilibrio con quel liquido.

$$p = K_h C$$

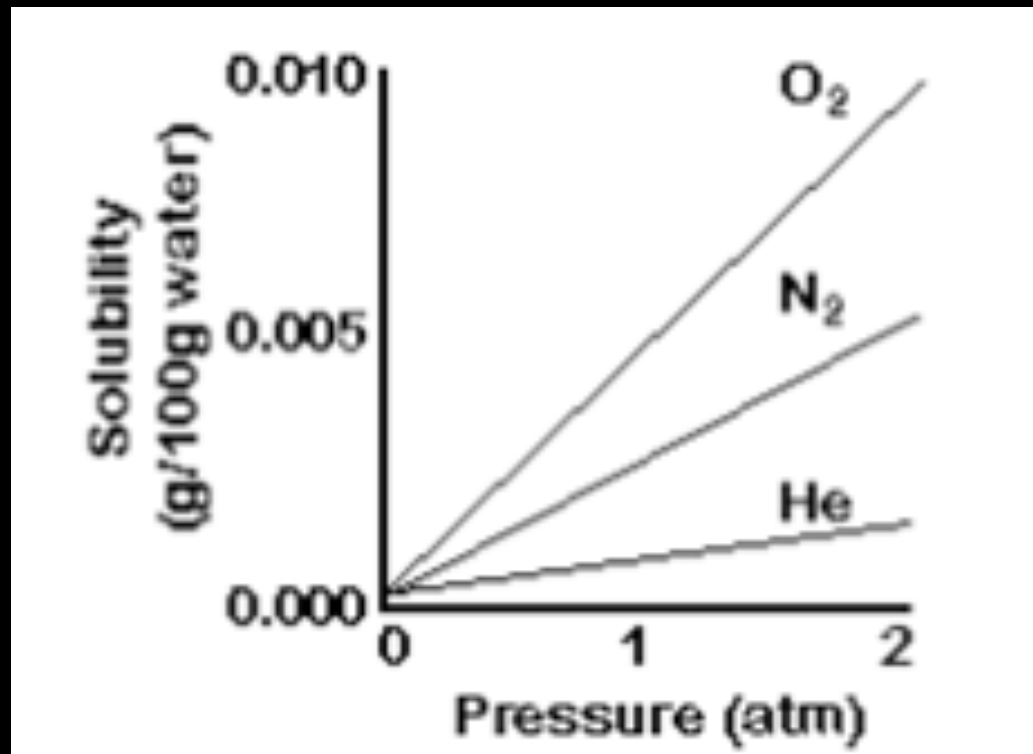


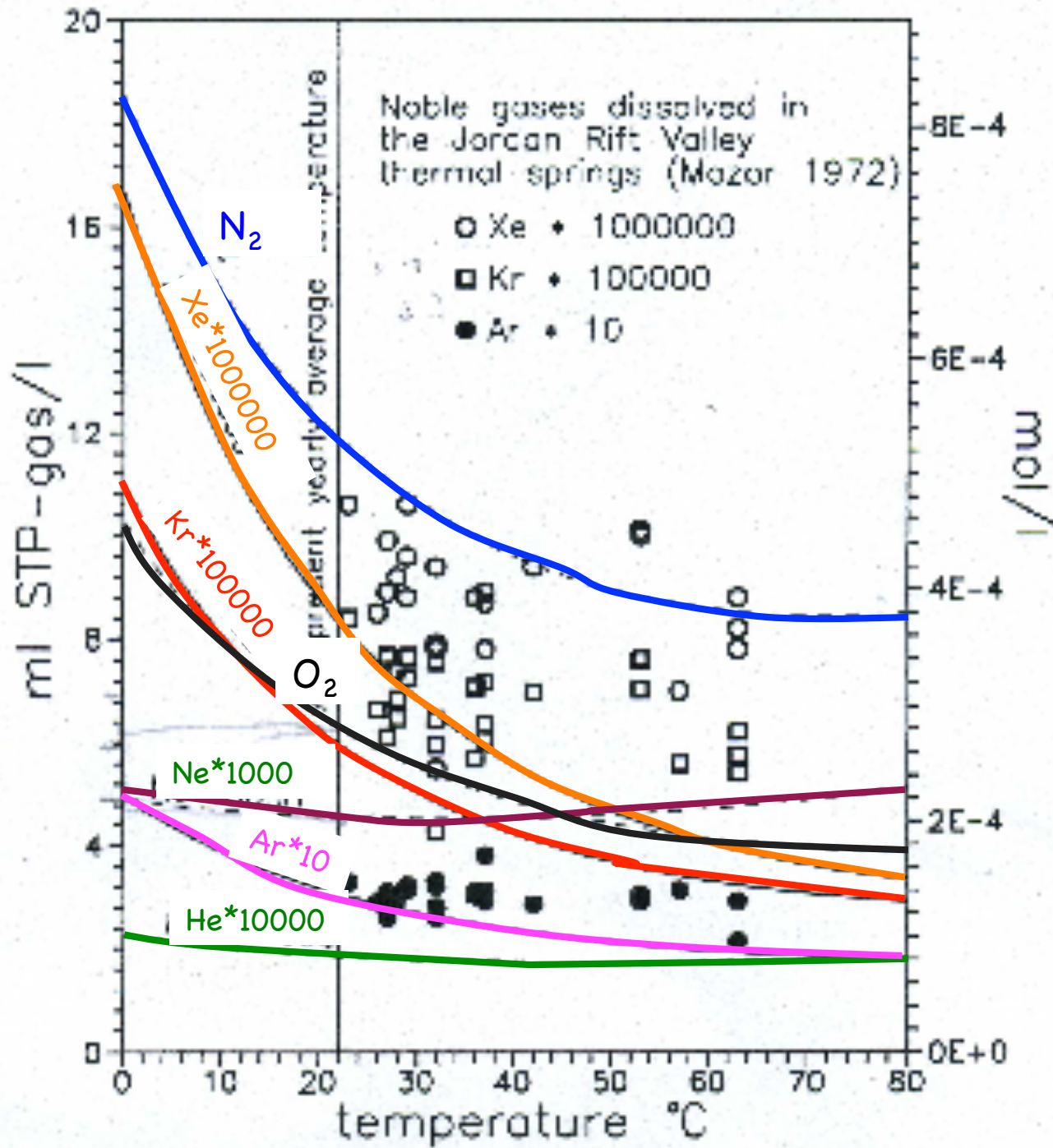
$$p = K_h C$$

P è la pressione parziale del gas sopra la soluzione;

C è la concentrazione nel soluto;

K_h è una costante avente dimensioni di una pressione diviso una concentrazione

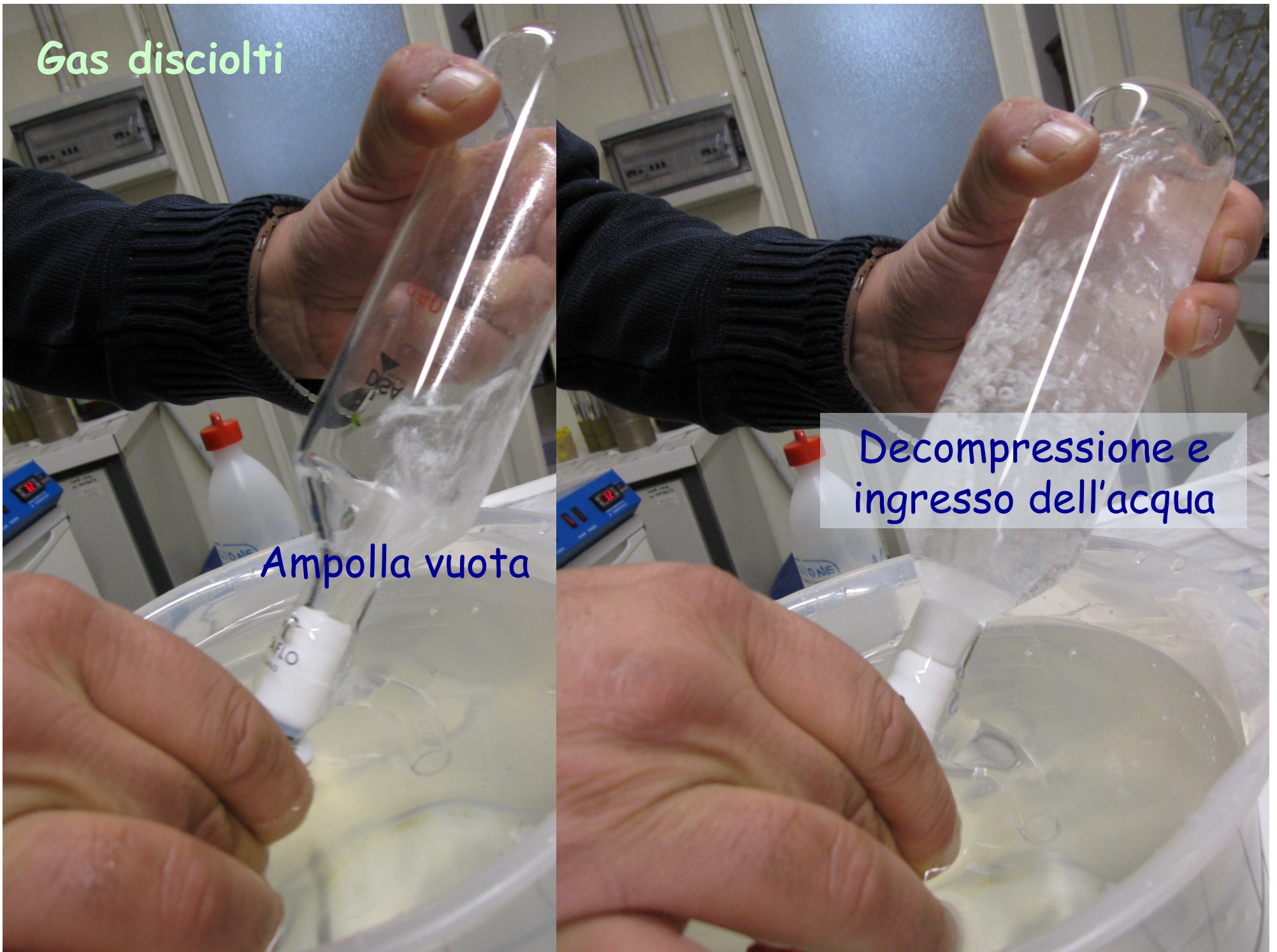




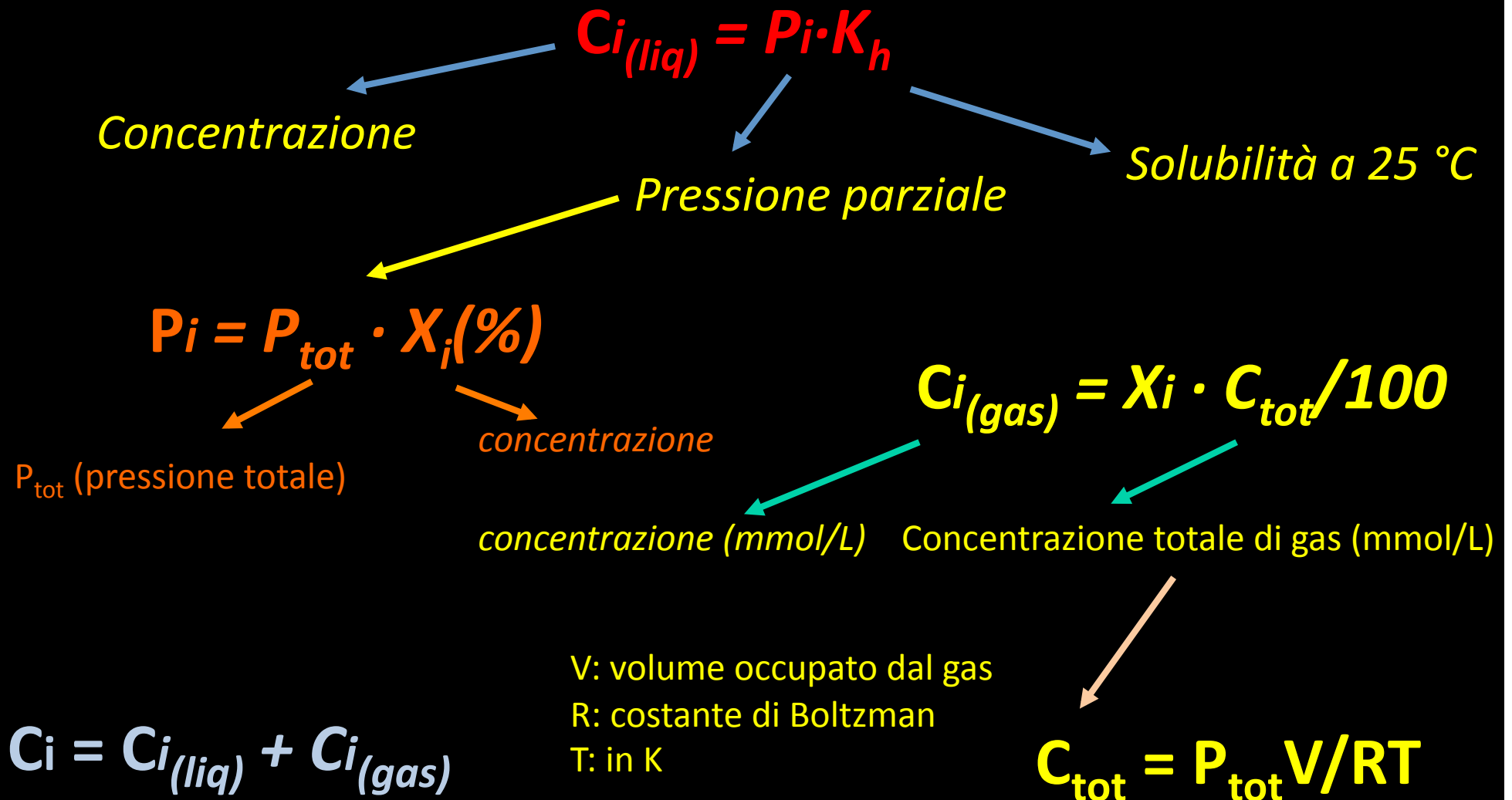
Gas disciolti

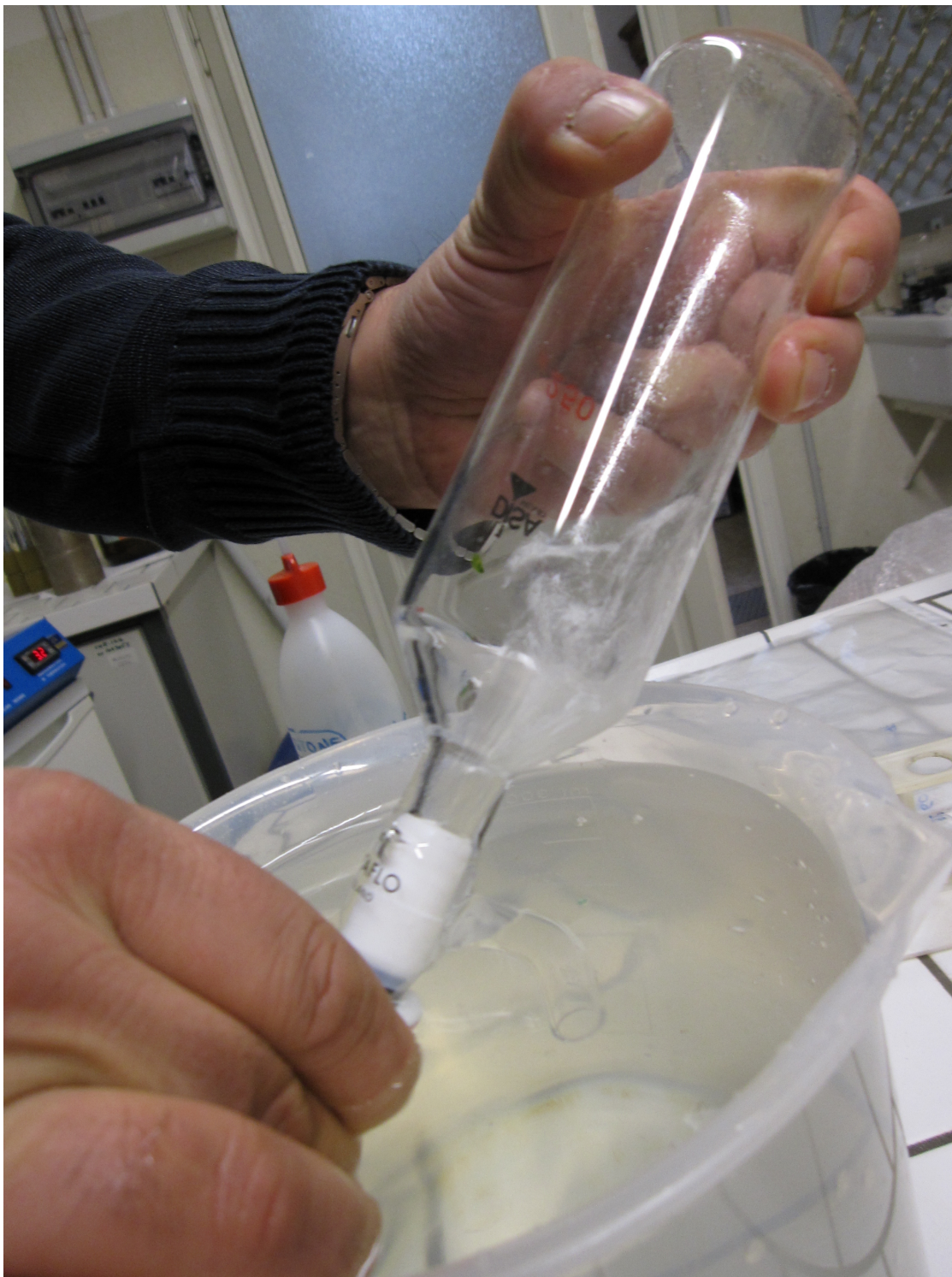
Ampolla vuota

Decompressione e
ingresso dell'acqua



Nello spazio di testa si analizzano i gas per cromatografia mentre quelli che ancora permangono in fase liquida vengono determinati mediante la Legge di Henry (ripartizione gas/liquido):





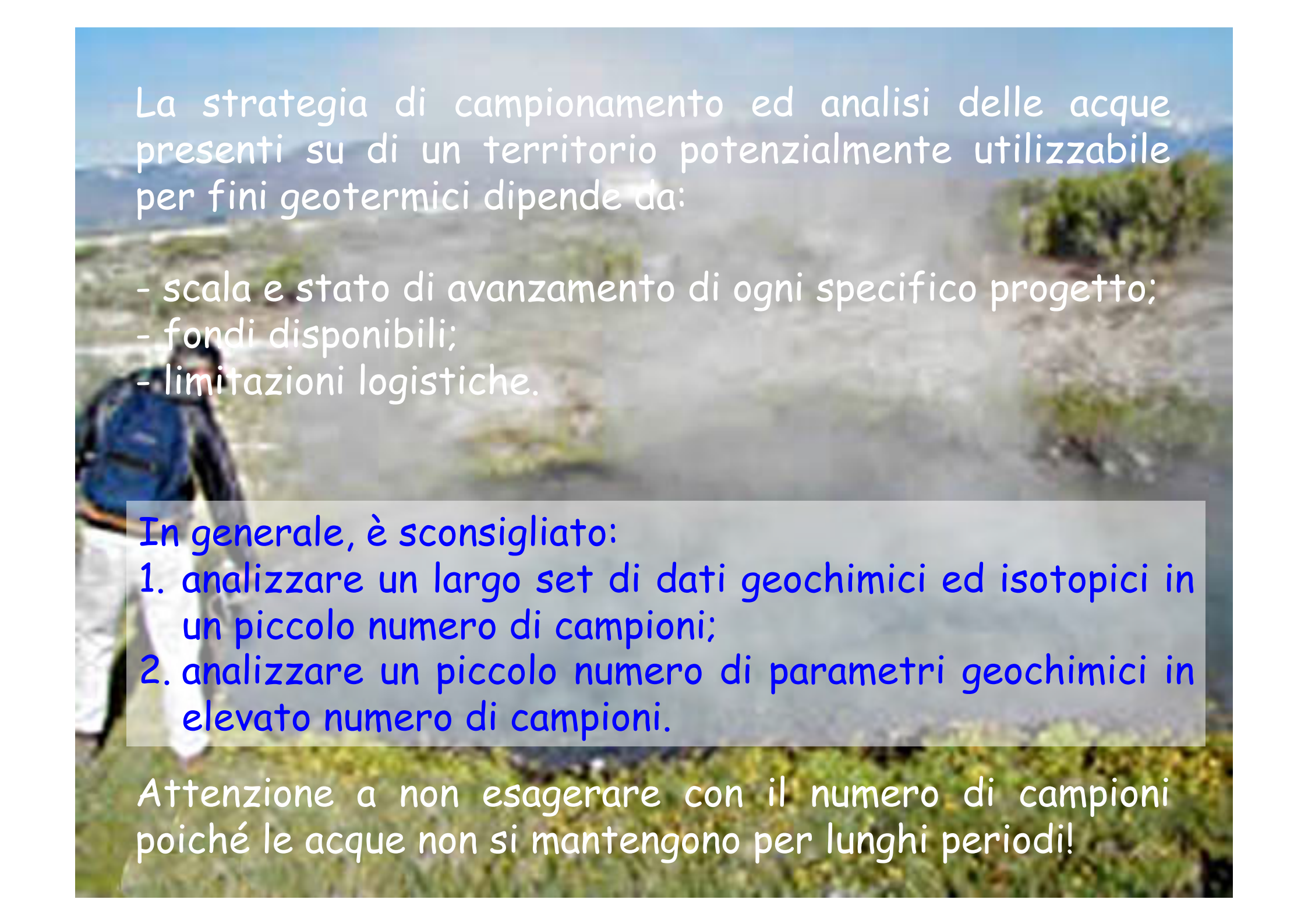
Peso dell'ampolla
a vuoto

Peso dell'ampolla
piena

Peso dell'ampolla
con il campione
prelevato

Campionamento ed analisi di acque in aree geotermiche



A person wearing a blue jacket and a backpack is walking on a rocky, volcanic landscape. The ground is covered in dark, jagged rocks and some sparse green vegetation. In the background, there are more rocks and a clear blue sky.

La strategia di campionamento ed analisi delle acque presenti su di un territorio potenzialmente utilizzabile per fini geotermici dipende da:

- scala e stato di avanzamento di ogni specifico progetto;
- fondi disponibili;
- limitazioni logistiche.

In generale, è sconsigliato:

1. analizzare un largo set di dati geochimici ed isotopici in un piccolo numero di campioni;
2. analizzare un piccolo numero di parametri geochimici in elevato numero di campioni.

Attenzione a non esagerare con il numero di campioni poiché le acque non si mantengono per lunghi periodi!

La strategia migliore è quella di avere un set di campioni rappresentativi di acque termali e non, che ben si distribuiscano nell'area di studio e che siano analizzabili in tempi rapidi, soprattutto per i seguenti costituenti:

Li, Na, K, Mg, Ca, alkalinità*, SO_4 , Cl, F, B, SiO_2 and NH_4 .

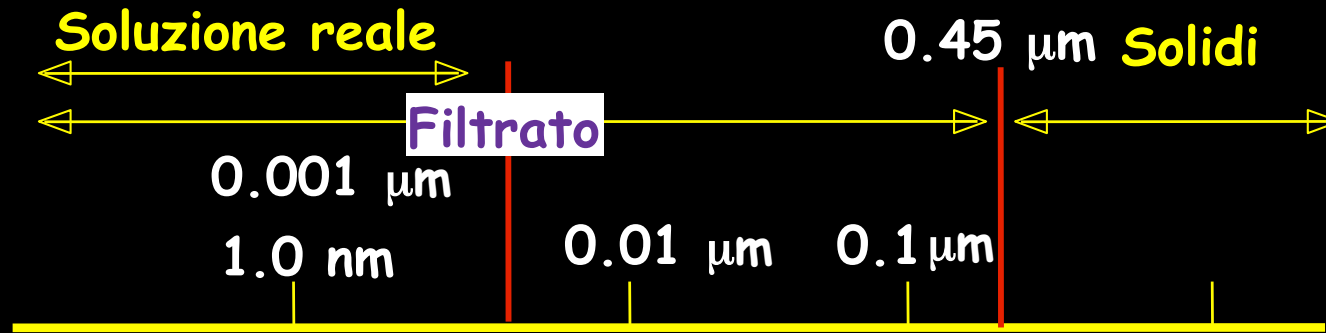
Ulteriori componenti da aggiungere al dataset possono essere:

- Al totale e monomero, H_2S , Rb, Cs, Br, As, e Hg.
- Se possibile, il survey idrogeochimico dovrebbe essere svolto nel periodo secco affinché i campioni siano il meno affetti possibile dalla acqua superficiale (pioggia).

L'alcalinità (AT) misura l'abilità di una soluzione a neutralizzare gli acidi al punto equivalente dei carbonati o bicarbonati. L'alcalinità è uguale alla somma stechiometrica delle basi in soluzione. Normalmente, sono le specie carbonatiche a costituire la maggior parte dell'alcalinità a causa della dissoluzione di minerali carbonatici e della CO_2 atmosferica.

$$A_T = [HCO_3^-]_T + 2[CO_3^{-2}]_T + [B(OH)_4^-]_T + [OH^-]_T + 2[PO_4^{-3}]_T + [HPO_4^{-2}]_T + [SiO(OH)_3^-]_T - [H^+]_{sws} - [HSO_4^-]$$

Il problema della filtrazione



Sostanze solubili

Colloidi

Particellato

Ioni metallici liberi	Coppie ioniche chelati metallici	Composti organo- metallici	Specie metalliche su molecole organiche	Specie metalliche su colloidi	Specie metalliche in materiale organico	Solidi inorganici, precipitati, adsorbiti
-----------------------	-------------------------------------	-------------------------------	--	----------------------------------	--	--



La filtrazione viene effettuata per prevenire la presenza di sostanze solide sospese e la crescita algale che può portare alla rimozione di alcuni di costituenti chimici disciolti, e.g. NH_4 e SO_4 , e al *clogging* degli strumenti di laboratorio durante l'analisi.

Problema: la filtrazione non assicura la completa rimozione dei solidi sospesi: ossi-idrossidi di Al possono passare attraverso le membrane da $0.45 \mu\text{m}$. Filtri da $0.20 \mu\text{m}$.

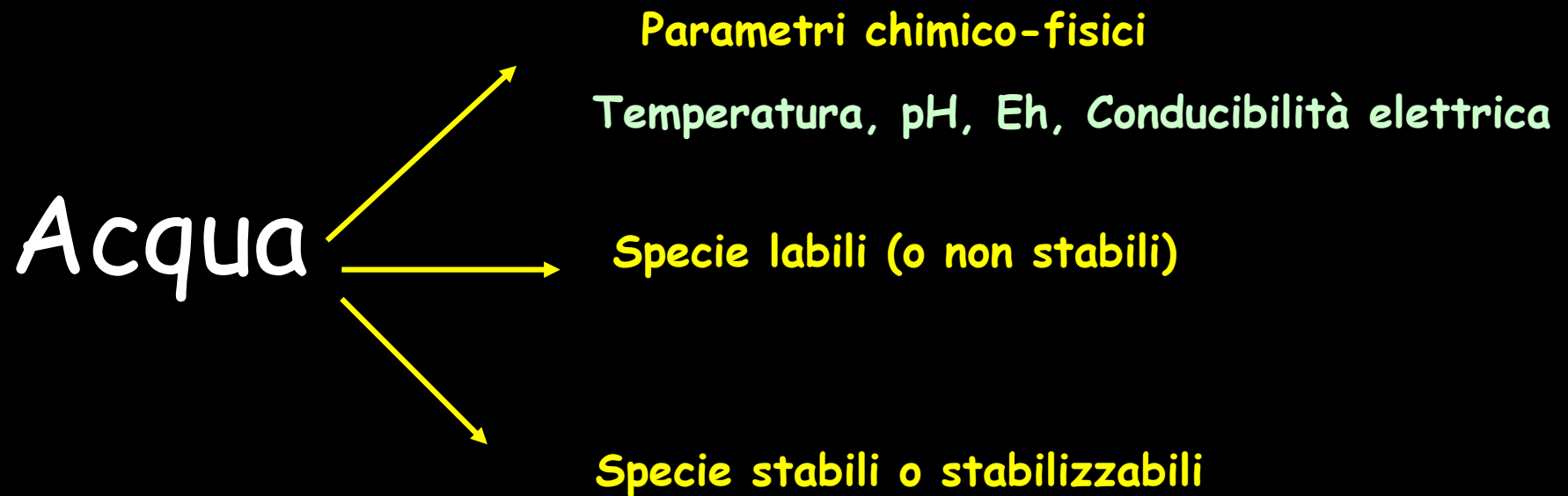
L'acidificazione dei campioni si rende necessaria per preservare il contenuto dei cationi in acque termali che diventano sovrassature durante il raffreddamento e per prevenire la precipitazione dei metalli in traccia in acque a basse ed alte T.

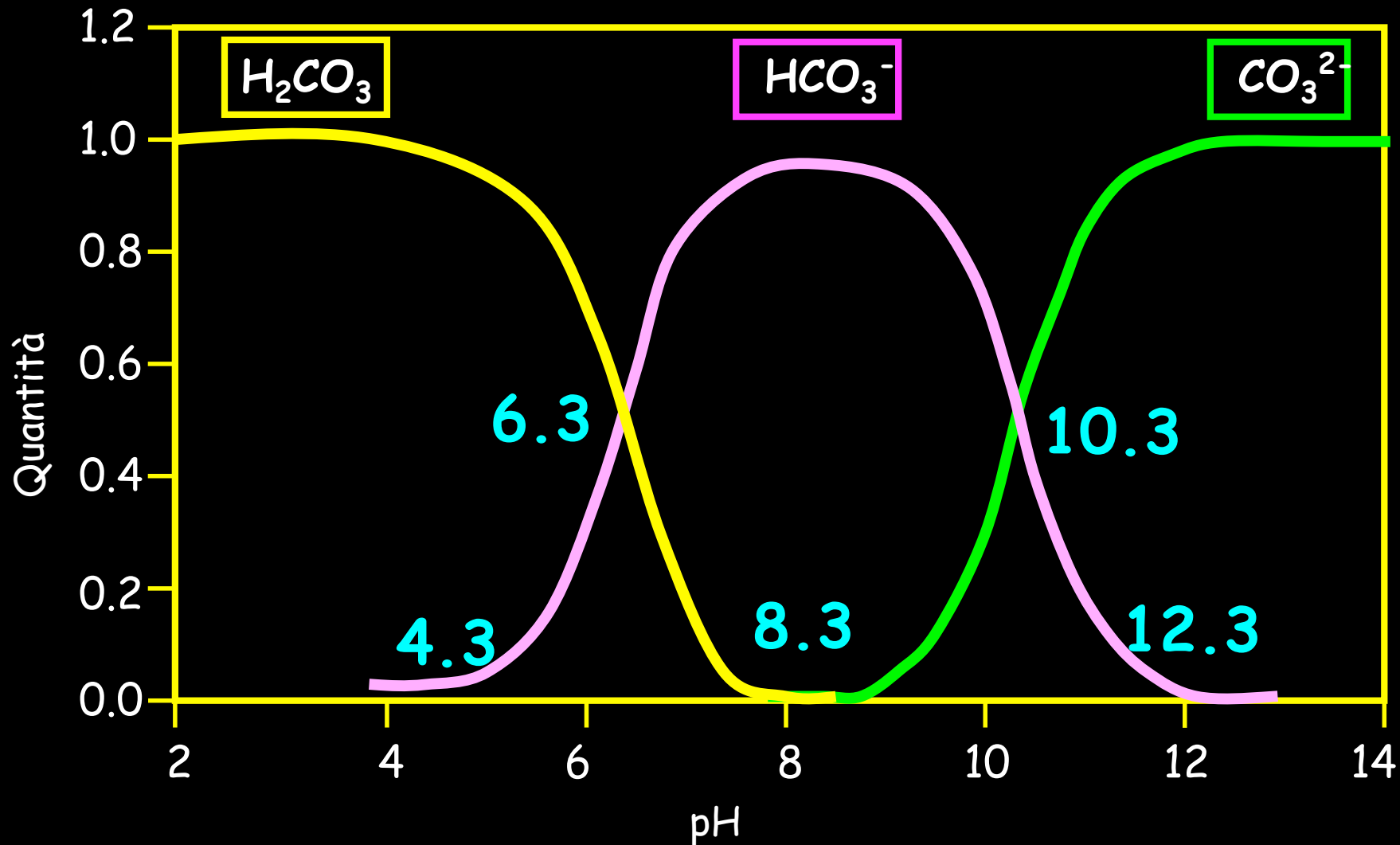
L'acidificazione si effettua con l'aggiunta di HCl (1 ml HCl 1:1 [$\sim 6 \text{ N}$] a 50 ml di campione) o HNO_3 (0.5 ml HNO_3 1:3 [$\sim 4 \text{ N}$] a 50 ml di campione).

Per evitare la dissoluzione dei solidi sospesi MAI acidificare il campione non-filtrato.



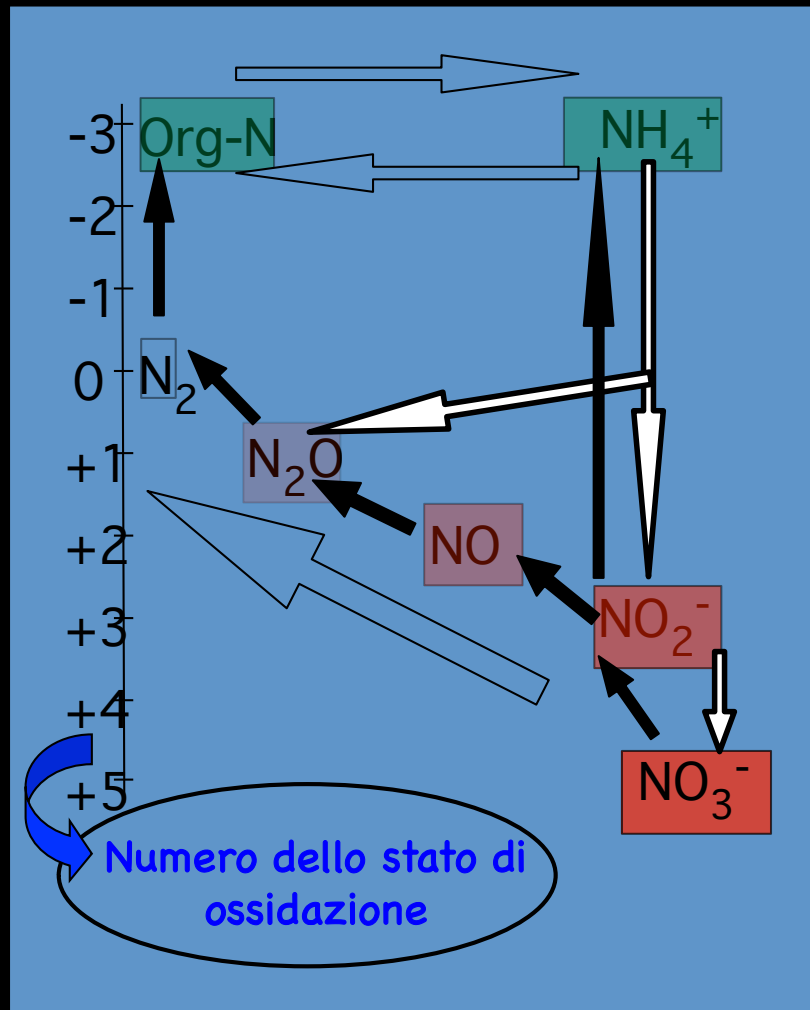
Come trattare le varie caratteristiche di un'acqua?





Perchè sono specie labili? La pressione parziale di CO_2 (pCO_2) in una sorgente sarà più elevata di quella atmosferica e quindi, il riequilibrio tenderà ad allontanare la CO_2 con innalzamento del pH. La filtrazione favorisce l'essoluzione di CO_2 . Tendenza a precipitare come $CaCO_3$!

Le specie azotate



Ambiente
riducente

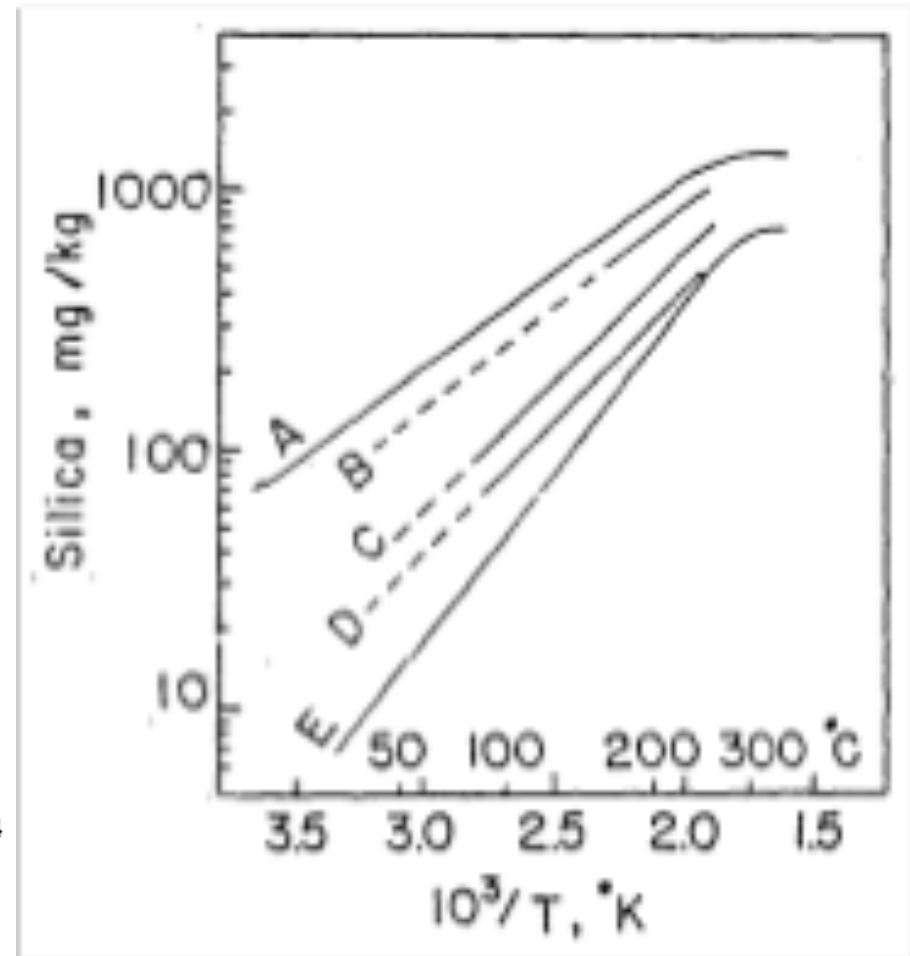
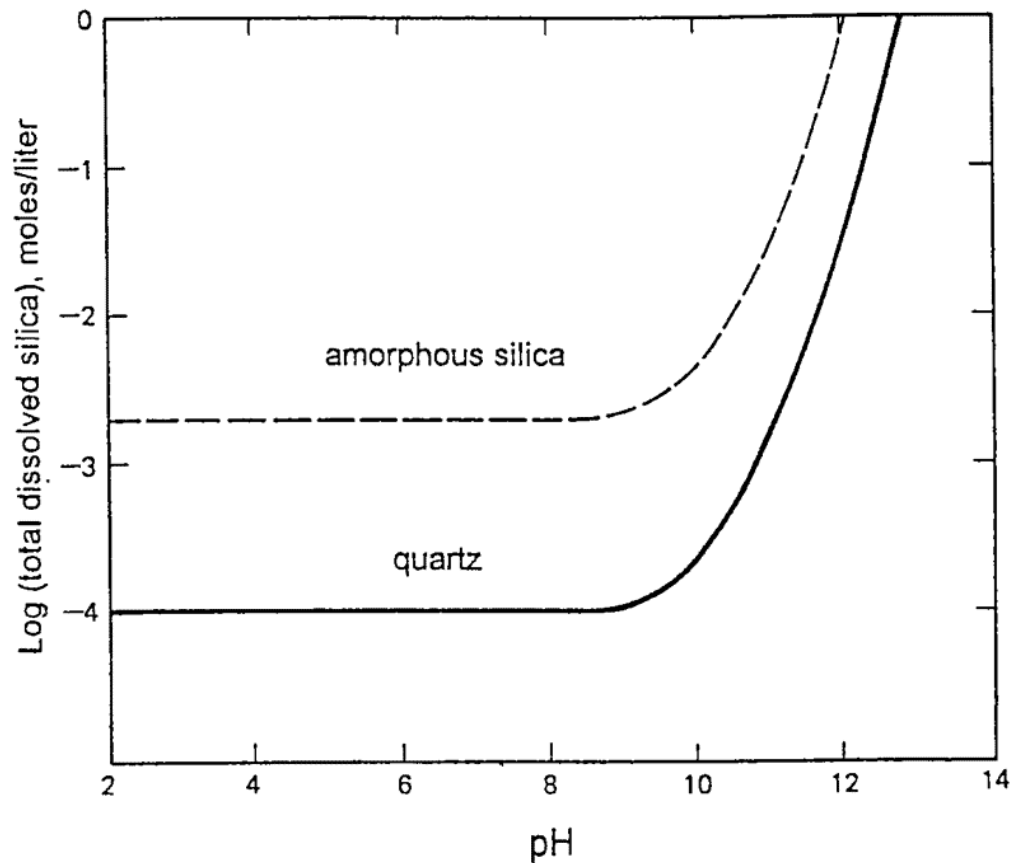
In superficie le specie ridotte dell'azoto: NH_4 e NO_2 , tendono ad ossidarsi e passare a NO_3 !

Ambiente
ossidante

Normalmente NH_4 e NO_2 vengono misurati in campagna o entro 24 h dal prelievo

Dal momento che la precipitazione della silice da acque sovrassature è accompagnata dalla co-precipitazione di altri elementi in traccia (e.g., Al), la diluizione di campioni filtrati o filtrati/acidificati è consigliabile.

Questa procedura viene anche richiesta dal momento che la solubilità di SiO_2 è dipendente dalla temperatura.



Le aliquote da prelevare per un'acqua sono:

- Campione filtrato e riempito fino all'orlo del contenitore per evitare il contatto con l'aria;
- Campione filtrato ed acidificato (metalli alcalini, di transizione e metalloidi);
- Campione in bottiglia di vetro per l'analisi di D/ ^1H e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$;
- Campione diluito o acidificato per l'analisi SiO_2 .
- Campione per l'analisi di ^3H (datazione);

In campagna:

- Temperatura;
- pH;
- Eh;
- Conducibilità elettrica;
- HCO_3^- ;
- NH_4^+ ;

Possono essere raccolte aliquote per scopi specifici, e.g., complessazione con 8-hydroxy-quinoline ed estrazione con methyl-isobutyl-ketone per la determinazione dell'Al monomero.

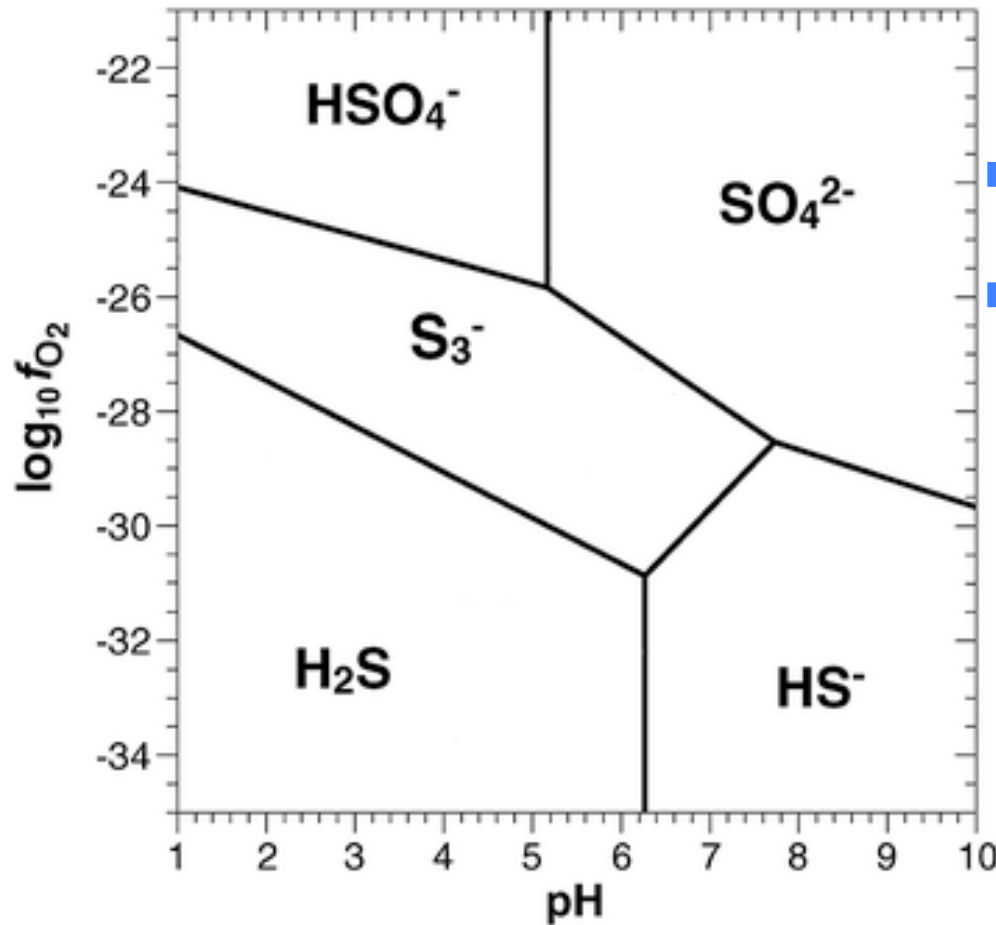
L'Al monomero (detto anche Al labile) rappresenta la componente acquosa dell'alluminio e i complessi inorganici che forma con OH^- , F^- , SO_4^{2-} , ecc.

La quantità di campione dipende dal tipo di analisi. Trizio ed elementi in traccia da pre-concentrare sono funzione delle richieste di laboratorio.

Le bottiglie di polietilene sono preferibili a quelle in vetro salvo che per gli isotopi. Per la determinazione di Hg sono necessarie bottiglie preventivamente pulite con acidi (HCl o HNO_3).

- Per l'analisi delle specie ridotte dello zolfo viene utilizzato il metodo Cd-IC.

Le specie ridotte dello zolfo in soluzione



→ H₂S disciolto

→ HS⁻ e S²⁻

→ Poli-solfuri (e.g. S_x²⁻, inorg. e org.)

→ Composti solfuro-metallici

Il CdS "blocca" tutte le specie ridotte dello zolfo, i.e. H₂S, HS⁻, S²⁻, etc.

Le specie ridotte dello Zolfo saranno riferite a S^{-II} come ΣS²⁻

La precipitazione quantitativa di CdS è favorita a pH relativamente elevato e in condizioni riducenti

Il precipitante a Cd è preparato in una soluzione ammoniacale che mantiene un pH=10

Ossidazione del CdS con H₂O₂ al 30% per 48 h

- ✓ Titolazione acidimetrica: $\text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$
- ✓ Cromatografia ionica: F, Cl, NO_3^- , Br, SO_4^{2-} e Na, K, Ca, Mg e NH_4^+
- ✓ Spettrofotometria di assorbimento atomico: Na, K, Ca, Mg, Li, Fe...
- ✓ Spettrofotometria molecolare (colorimetria): NH_4^+ , SiO_2 , H_3BO_3
- ✓ Cromatografia gassosa: analisi gas
- ✓ Gas-massa: composti organici fino a C_{40}
- ✓ ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry) e ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry): teoricamente sono analizzabili 72 elementi
- ✓ Spettrometria di massa: isotopi stabili (ossigeno, idrogeno, carbonio, azoto, solfo, ecc.)

Errore casuale ("RANDOM"): la precisione di un'analisi

Precisione analitica: si riferisce a quanto si avvicinano i risultati ottenuti ripetendo una certa procedura analitica varie volte sotto le stesse condizioni (riproducibilità o ripetibilità).

Un'analisi precisa ha significato qualitativo sull'errore random dell'analisi e non ci dice quanto sia vicino il risultato al VALORE VERO.

Quanto sia precisa un'analisi può essere determinato attraverso la **DEVIAZIONE STANDARD**

The diagram illustrates the formula for standard deviation (σ) with labels for its components:

- $\sigma =$ is the symbol for standard deviation.
- $\frac{1}{N}$ is the inverse of the number of replicates, labeled "Numero di repliche".
- $\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2$ is the sum of squared deviations from the mean, labeled "Valore di ogni misura" and "Valore medio".
- The entire expression is labeled "Varianza" (Variance).

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

Errore sistematico: bias e accuratezza (esattezza)

Il Bias di un'analisi si riferisce a quanto si avvicina il valore medio della concentrazione di un'analita al VALORE VERO.

Il bias è la misura dell'errore sistematico di un metodo analitico ad un particolare livello di concentrazione.

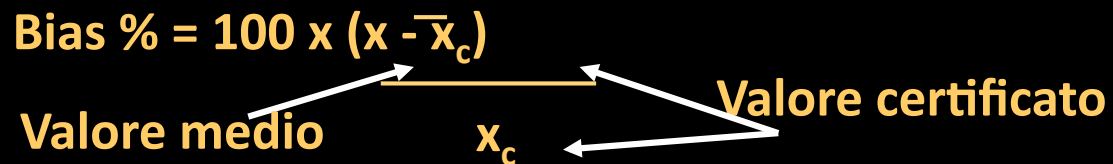
Si utilizzano i CRM
(Certified Reference Material)

$$\text{Bias \%} = 100 \times (x - \bar{x}_c)$$

Valore medio

x_c

Valore certificato





**United States Geological Survey
Certificate of Analysis**

Andesite, AGV-1

AGV-1 is an andesite, collected from the eastern side of Guano Valley in Lake county Oregon, by George W. Walker of the U.S. Geological Survey. AGV-1 is aphanitic, finely porphyritic, with a trachytic texture. According to the chemical classification of Rittman (Rittman, 1952) this rock is a trachyandesite.

Element concentrations were determined by cooperating laboratories using a variety of analytical methods. Certificate values are based primarily on international data compilations (Gladney, 1983, Gladney and Roelandts, 1987, Govindaraju, 1994). Initial USGS studies (Flanagan, 1967) provide background information on this material.

Recommended values

Oxide	Wt %	±	Oxide	Wt %	±
SiO ₂	58.84	0.58	Fe ₂ O ₃ T	6.77	0.19
Al ₂ O ₃	17.15	0.34	Na ₂ O	4.26	0.12
CaO	4.94	0.14	K ₂ O	2.92	0.37
MgO	1.53	0.093	TiO ₂	1.05	0.05
P ₂ O ₅	0.50	0.03			

Element

Ba							
Be							
Ce							
Cl							
Co							
Cr							
Cs							
Cu	0.0	0	Mo	2.7	0.2	V	120
Dy	3.6	0.4	Nd	33	3	Y	20
Eu	1.6	0.1	Pb	36	5	Yb	1.72
F	425	50	Rb	67	1	Zn	88
Ga	20	3	Sb	4.3	0.4	Zr	227

Li 12±2 ppm

Oxides	Wt %	Other	Wt %
FeO	2.06	LOI	1.2
Fe ₂ O ₃	4.46	H ₂ O+	0.78
		H ₂ O-	1.00

Element	µg/g	Element	µg/g	Element	µg/g
Ag	0.078	Cd	0.069	Ni	16
As	0.88	Er	1.7	Pr	7.6
Au	0.00062	Hg	0.02	Sn	4.2
B	7.8	I	0.27	Tl	0.34
Bi	0.057	In	0.041	Tm	0.34
		Nb	15	W	0.55

Denver, Colorado
revised March 1995

David B. Smith
Branch of Geochemistry

Ogni standard internazionale è stato analizzato da un elevato numero di laboratori e il valore ottenuto è quello medio con la relativa s!