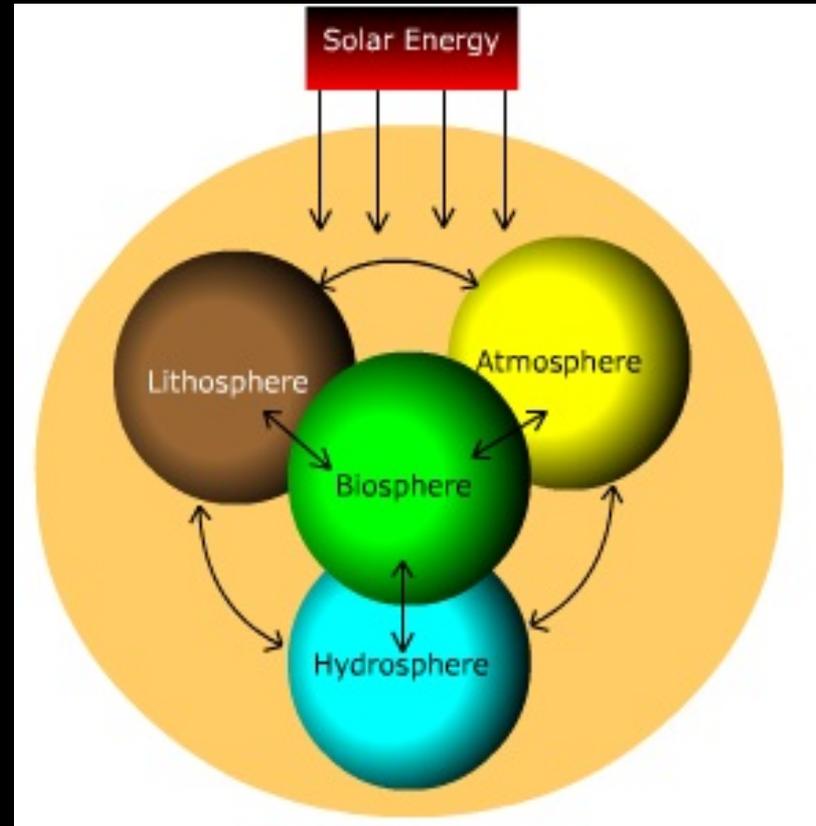
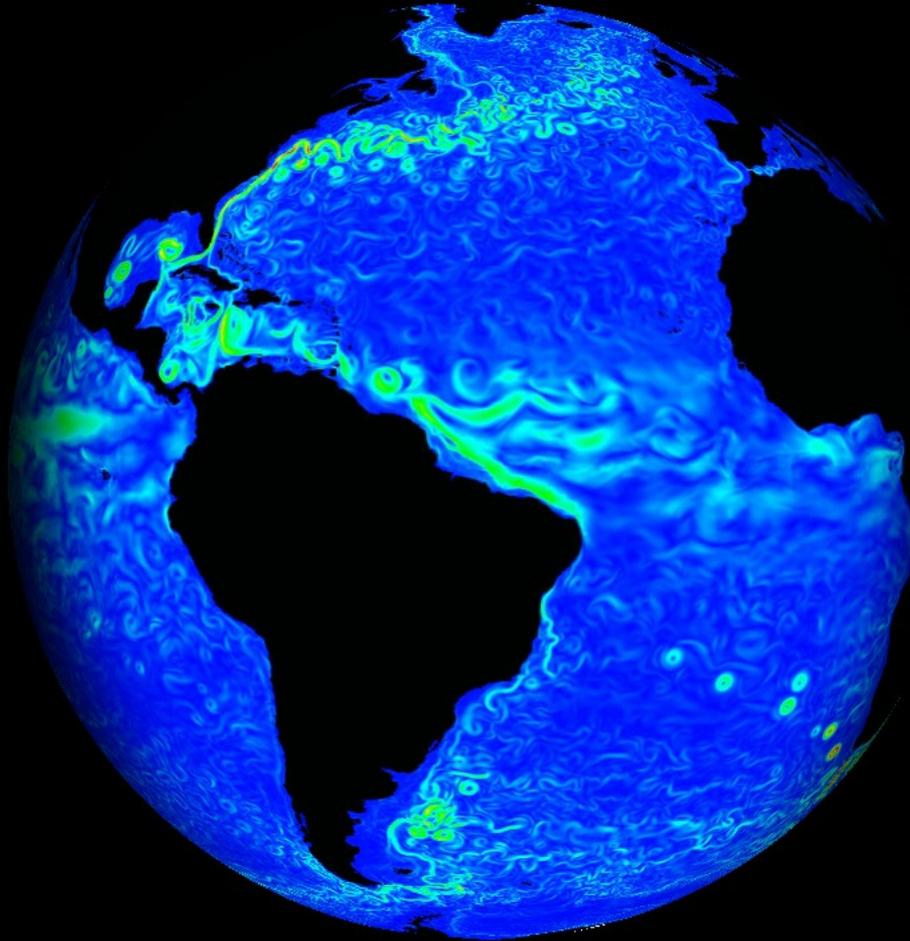


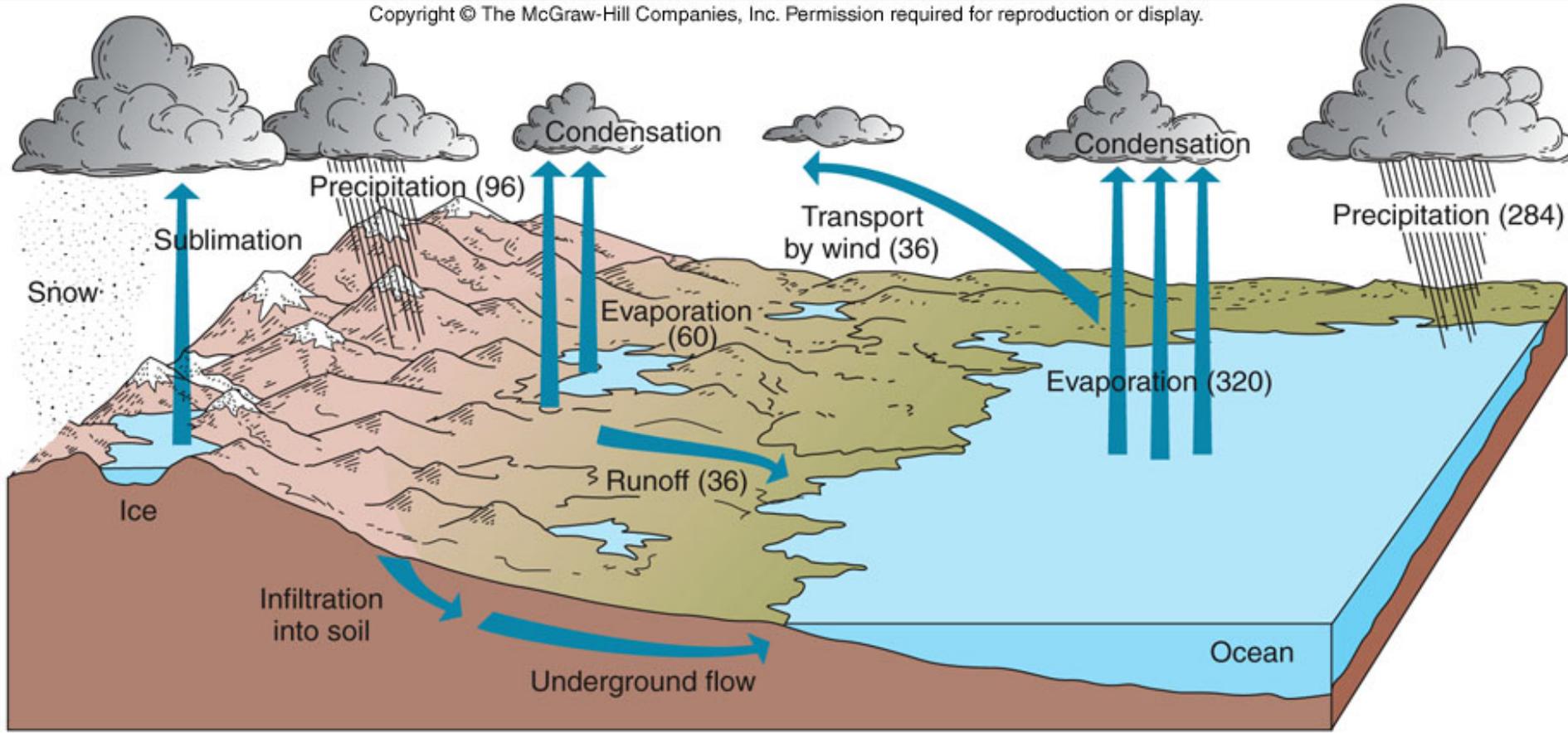
Idrosfera



E' una sfera geochimica
composta da una serie di
serbatoi che sono fra di loro
interconnessi tramite il ciclo
idrologico

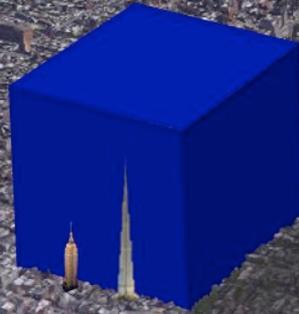
La parte liquida del nostro pianeta

idrologico



1000xkm³

A cubic building (side of 1.07km) that could hold all 7.3 billion humans on the planet. The world's tallest building, the 828m Burj Khalifa, and the 443m Empire State Building added for reference.



waitbutwhy.com (map via Google Maps)

Image Landsat

YELLOWSTONE -
ISLAND PARK

HUCKLEBERRY
RIDGE tuff
2.0 m.y.b.p.
2500 km³

LAVA CREEK
tuff
0.6 m.y.b.p.
1000 km³

MESA FALLS tuff
1.2 m.y.b.p.
~280 km³

TAMBORA, 1815
150 km³

MAZAMA, 7000 m.y.b.p.
75 km³

KRAKATOA, 1883
18 km³

KATMAI 1912
7 km³

MOUNT ST. HELENS, 1980
~1-2 km³

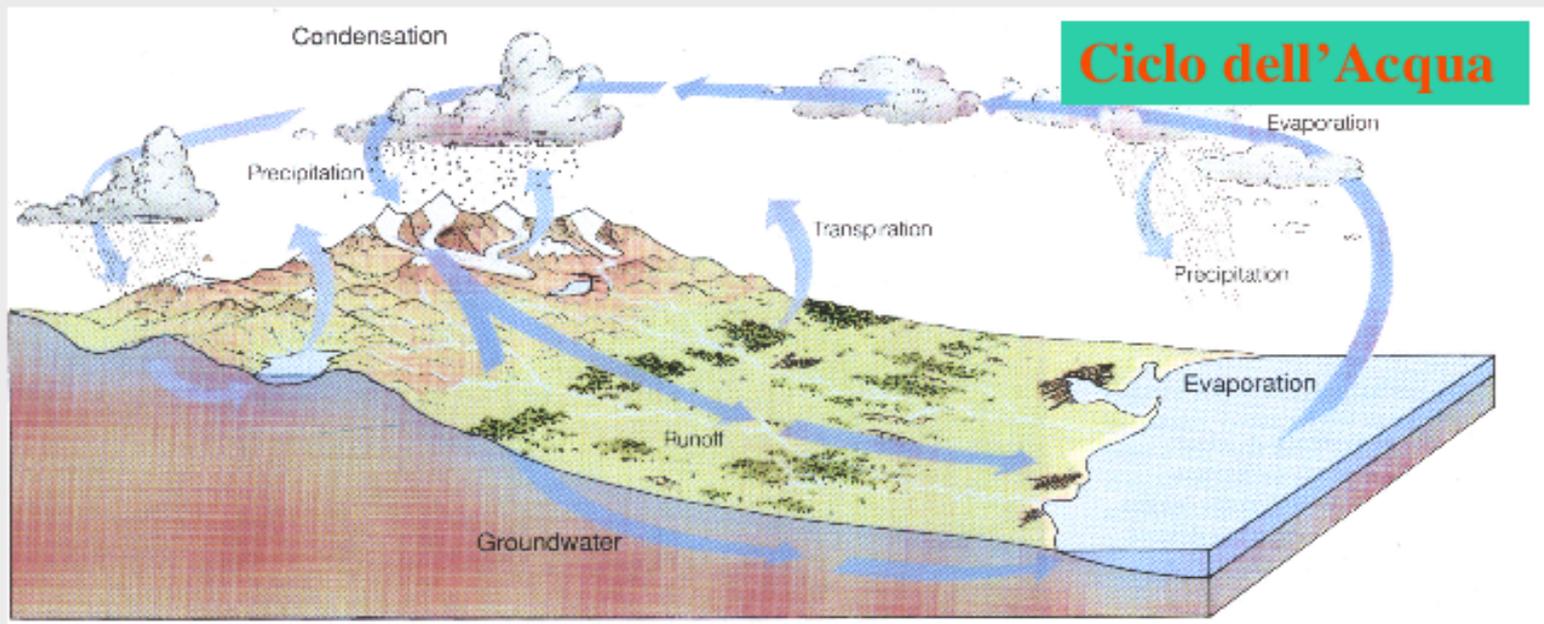
VOLUMES of ERUPTIVE MATERIAL

Il ciclo idrologico

- H_2O sottoforma di solido, liquido e gas
- La quantità di acqua è fissa
- I luoghi dove l'acqua risiede sono chiamati reservoir o serbatoi
- L' H_2O si muove costantemente da un reservoir ad un altro

1.360.000.000 km^3 di acqua totali nel ns. pianeta

L'aria secca permette una lenta alterazione delle rocce (iscrizioni storiche). E' l'acqua l'agente "destabilizzante", in quanto dissolve e mantiene in soluzione le sostanze disciolte. Altre sostanze sono O_2 , CO_2 , acidi organici e acidi azotati.



Idrosfera :Acqua e Alterazione Chimica



Evoluzione delle acque: dall'acqua meteorica all'acqua di mare



Quali sono i parametri e i processi che regolano la composizione chimica delle acque?



Gli equilibri in soluzione acquosa



Quali sono le caratteristiche chimiche di un'acqua



Il ruolo del fattore antropico

Metodi analitici per le analisi delle acque



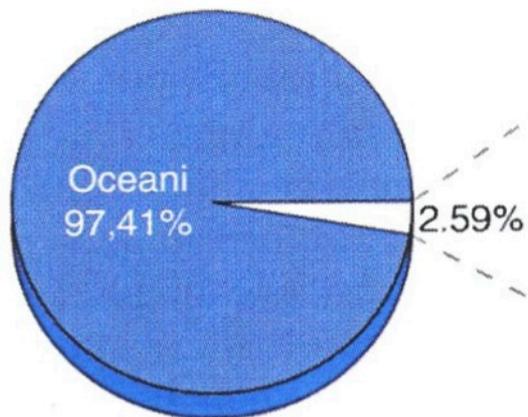
I processi di alterazione e la formazione dei suoli

Serbatoi di H₂O e volumi relativi

Serbatoio	Volume di H ₂ O (in km ³)	Valore in %
Oceani	1,230,000,000	97.2%
Calotte, ghiacciai	28,600,000	2.15%
Acqua di falda	8,300,000	0.61%
Laghi dolci	123,000	0.009%
Mari interni	104,000	0.008%
Umidità del suolo	67,000	0.005%
Atmosfera	12,700	0.001%
Fiumi	1,200	0.0001%
Volume totale	1,360,000,000	100%

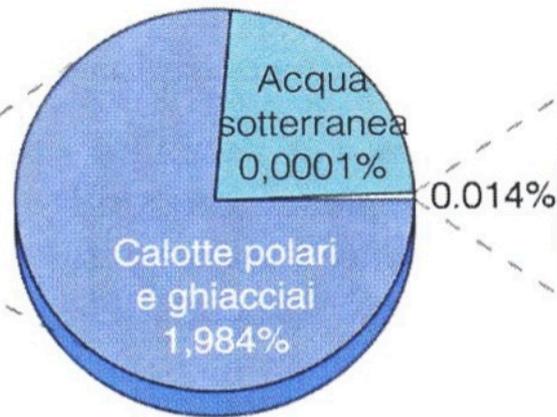
USGS, 1984, The Hydrologic Cycle – Pamphlet

Acqua totale

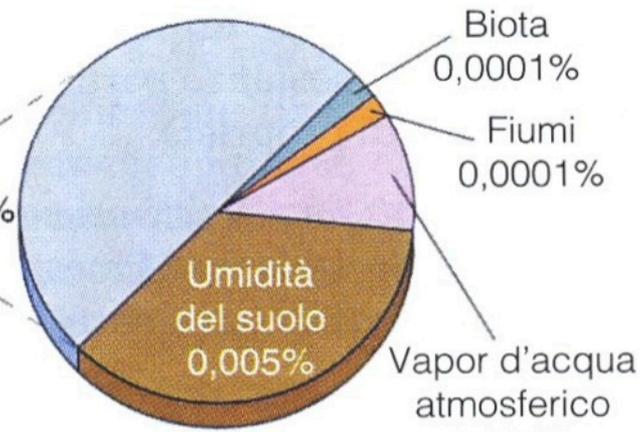


100 litri

Acque dolci



Acque dolci facilmente accessibili



Acqua totale
100%

3 litri



Acqua dolce
3%

0,003 litri

(1/2 cucchiaino da tè)



Acqua dolce
realmente
disponibile
0,003%

Acqua (potabile): da dove viene e dove va?

Da dove viene?

- **Sorgenti**

(es. Roma)

- **Acquiferi superficiali**

(fiumi, laghi, invasi artificiali)

(es. Po)

- **Falde sotterranee**

(es. Arabia Saudita)

- **Mare ????**

(es. Israele, California, Arabia Saudita)



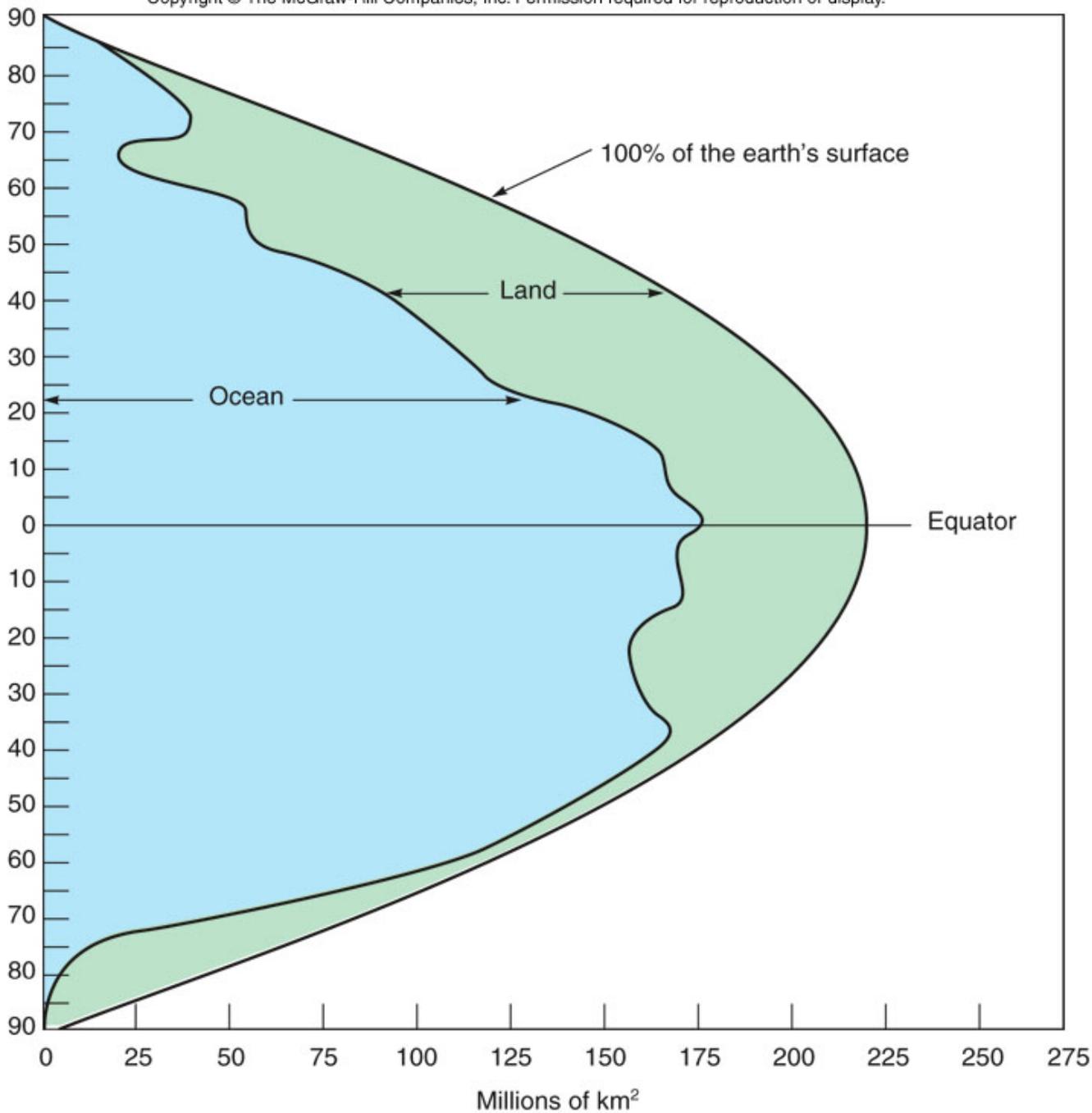
Dove va?

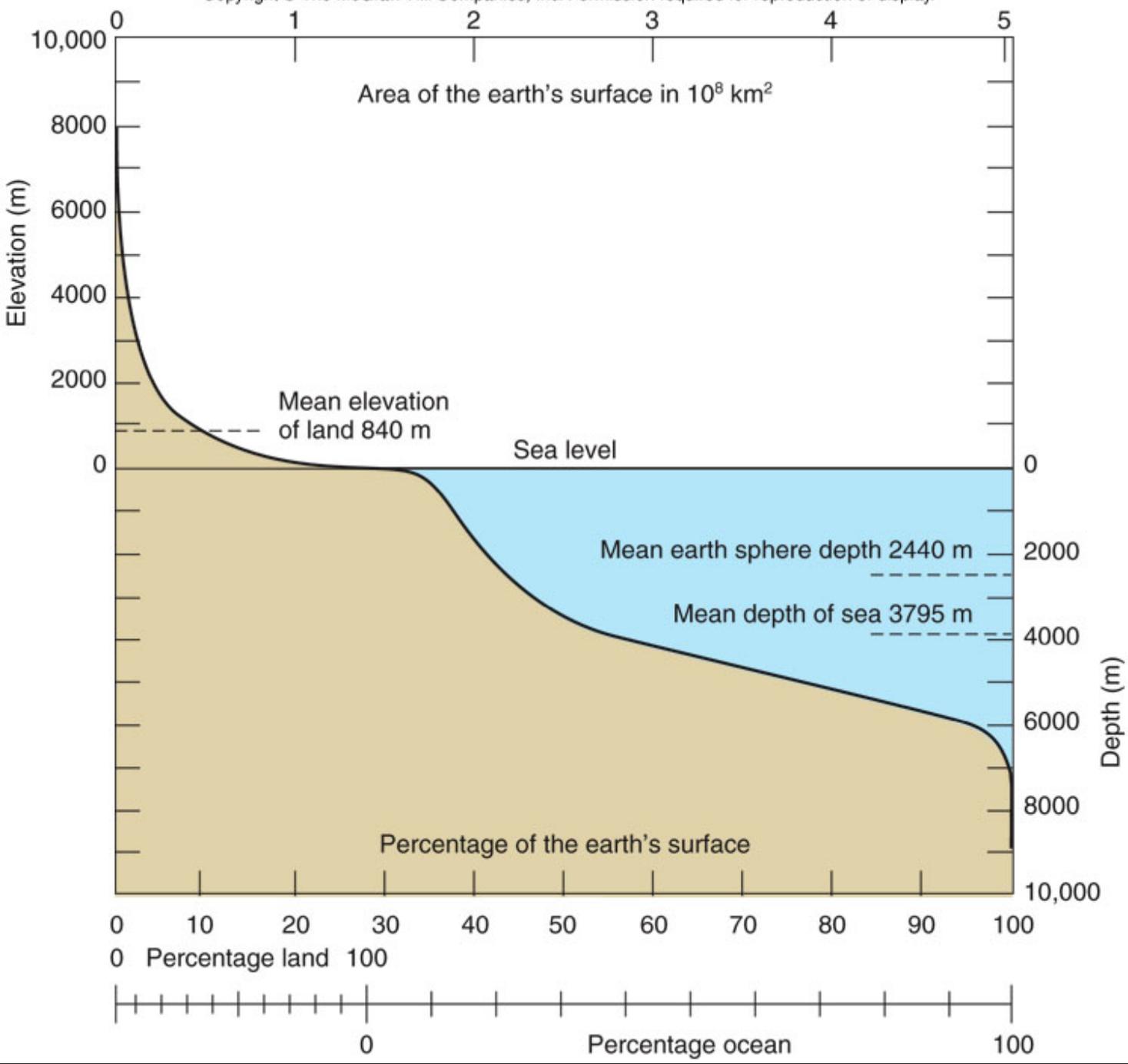
Agricoltura (70%)

Industria (20%)

Utenze private (10%)

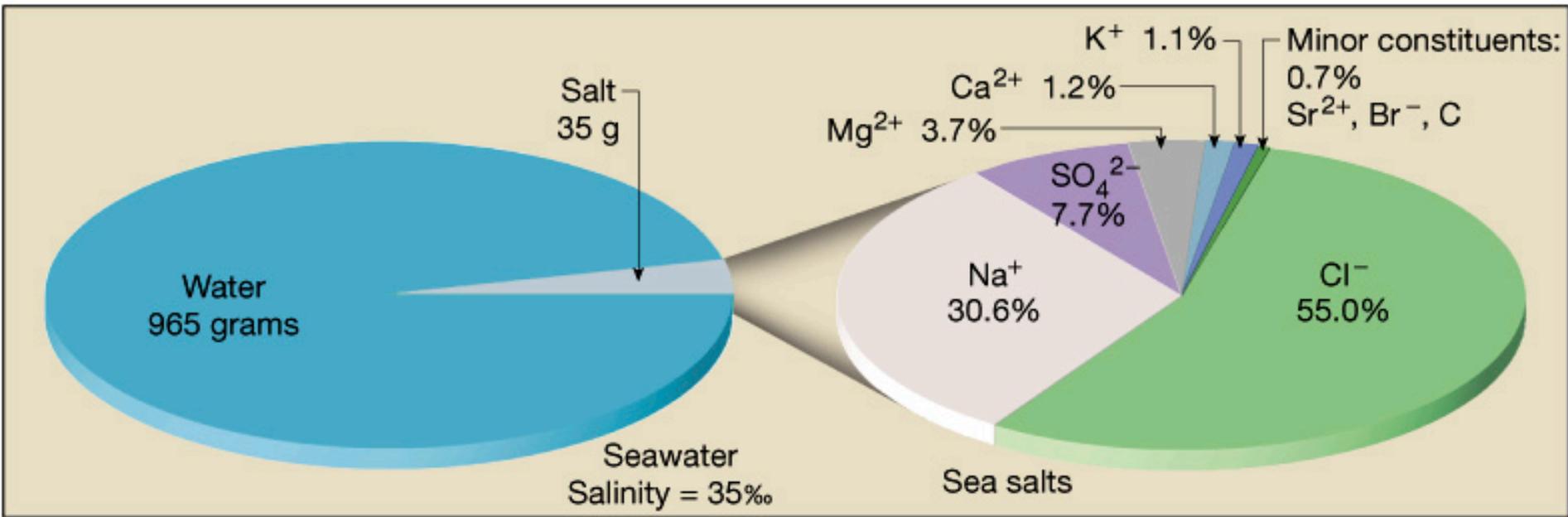
Distribuzione delle terre e degli oceani in funzione della latitudine





Curva
ipsometrica.
Aree sopra e
sotto il livello
del mare

Composizione dell'acqua di mare



Salinità

- Quantità totale di solidi disciolti in acqua
- Spesso ci si riferisce anche alla TDS:
Total Dissolved Solids
- Alcuni autori parlano di salinità riferendosi solamente alla concentrazione di Na e Cl.

Table 15-1 Major Ions in Seawater

Ion	Chemical Symbol	mg L⁻¹	Parti ‰
Chloride	Cl ⁻	19350	19.35
Sodium	Na ⁺	10760	10.76
Sulfate	SO ₄ ²⁻	2710	2.71
Magnesium	Mg ²⁺	1290	1.29
Calcium	Ca ²⁺	410	0.41
Potassium	K ⁺	390	0.39
Bicarbonate	HCO ₃ ⁻	140	0.14
Bromide	Br ⁻	67	0.067
Strontium	Sr ²⁺	8.0	0.008
Boron	B ³⁺	4.6	0.004
Fluoride	F ⁻	1.2	0.001
Total			~35.00

Il Mar Morto, un mare ipersalino: 300 ‰

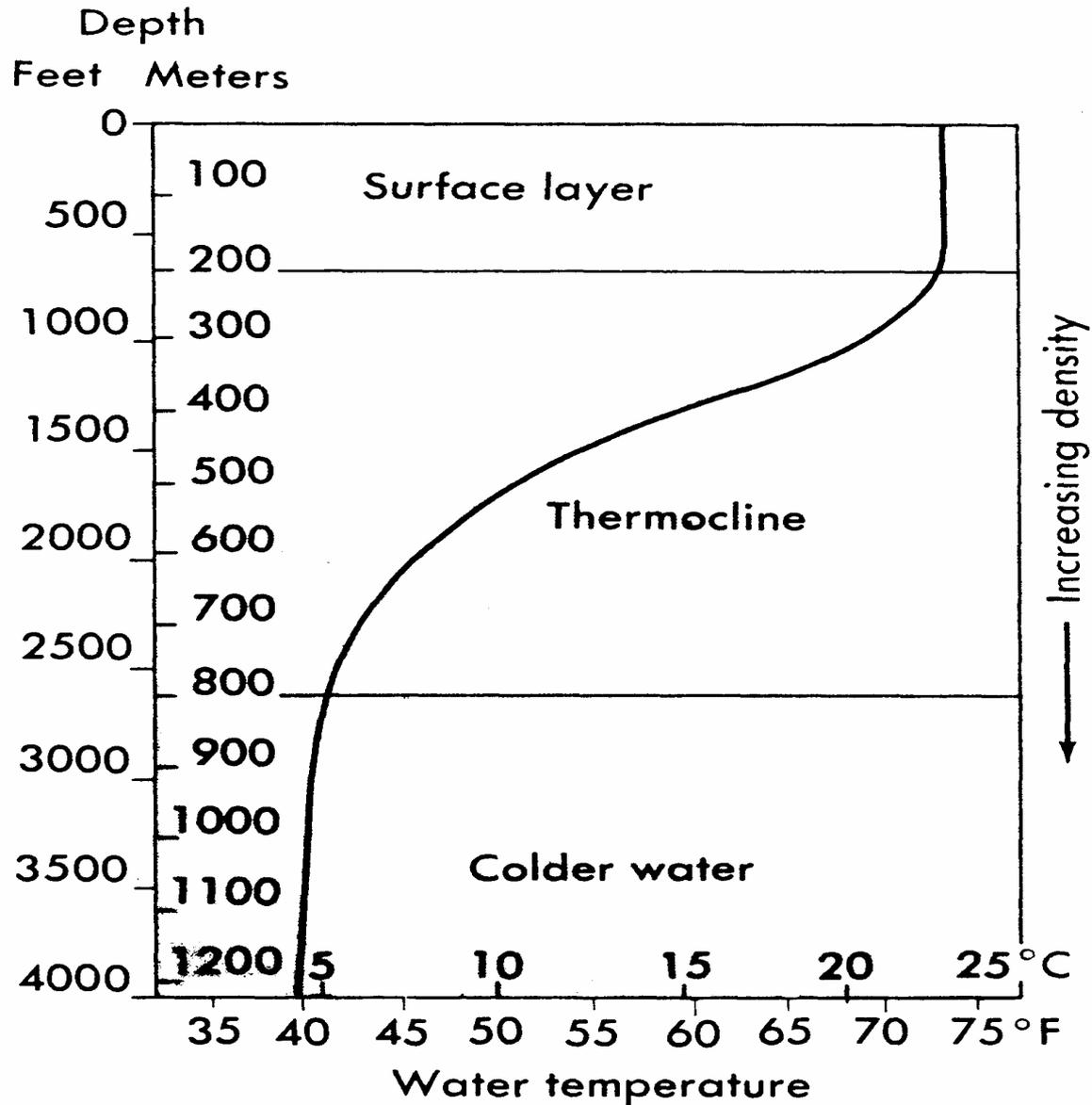
Immissario F. Giordano. No emissari (bacino endoreico). La salinità aumenta con la prof. raggiungendo 300 g/kg. >100 m, saturazione e precipitazione di sali. Prof. max. 306 m.

Il Mar Nero, un mare iposalino: 19 ‰

350 km³ l'anno di acque dolci da parte di Danubio, Dniepr, Don e ulteriori circa 300 km³ per le precipitazioni, contro circa 350 km³ di evaporazione. Prof. max. 2200 m.



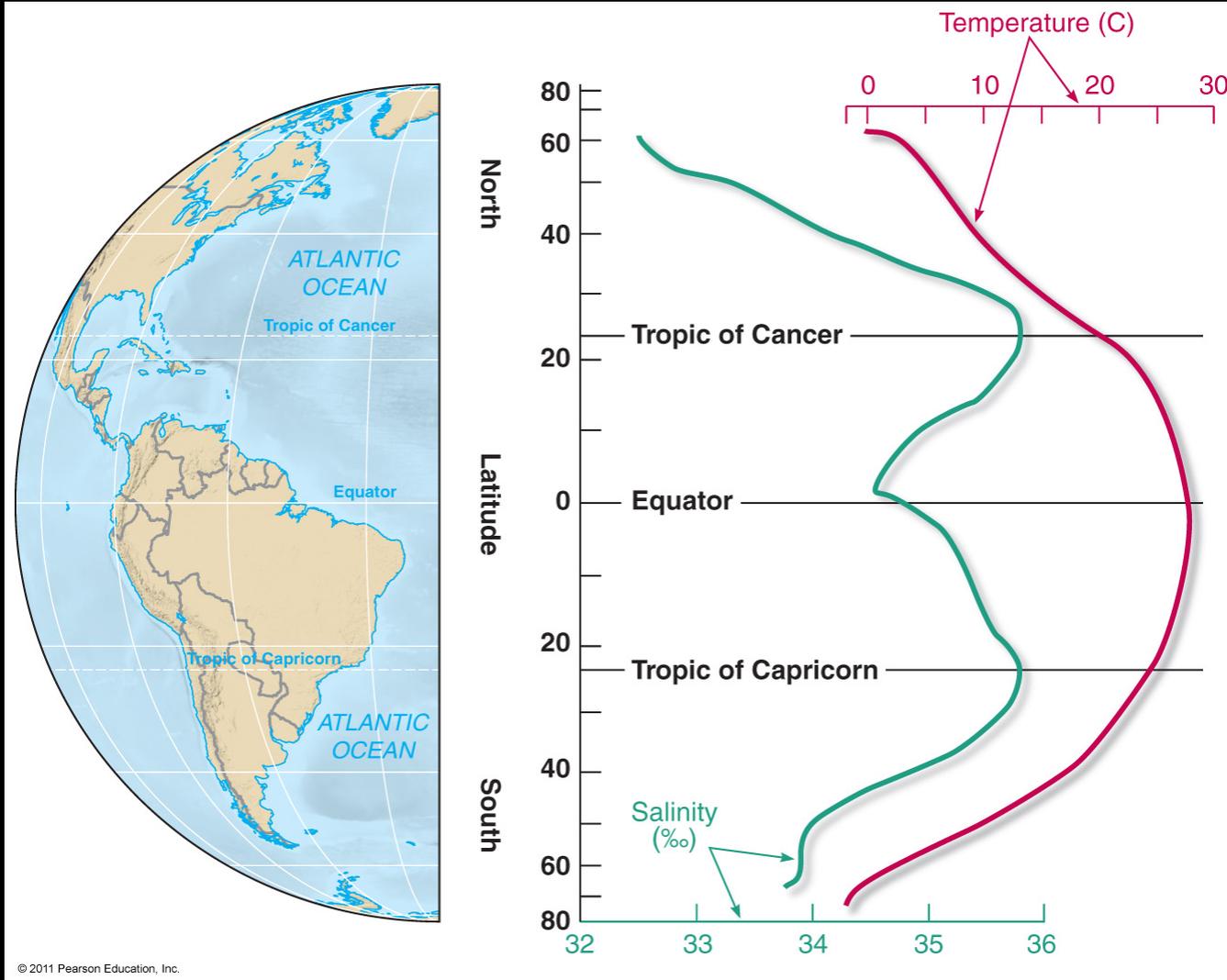
FIG. 16-2B. An idealized graph of changes in temperature and density with increasing depth in the open ocean.



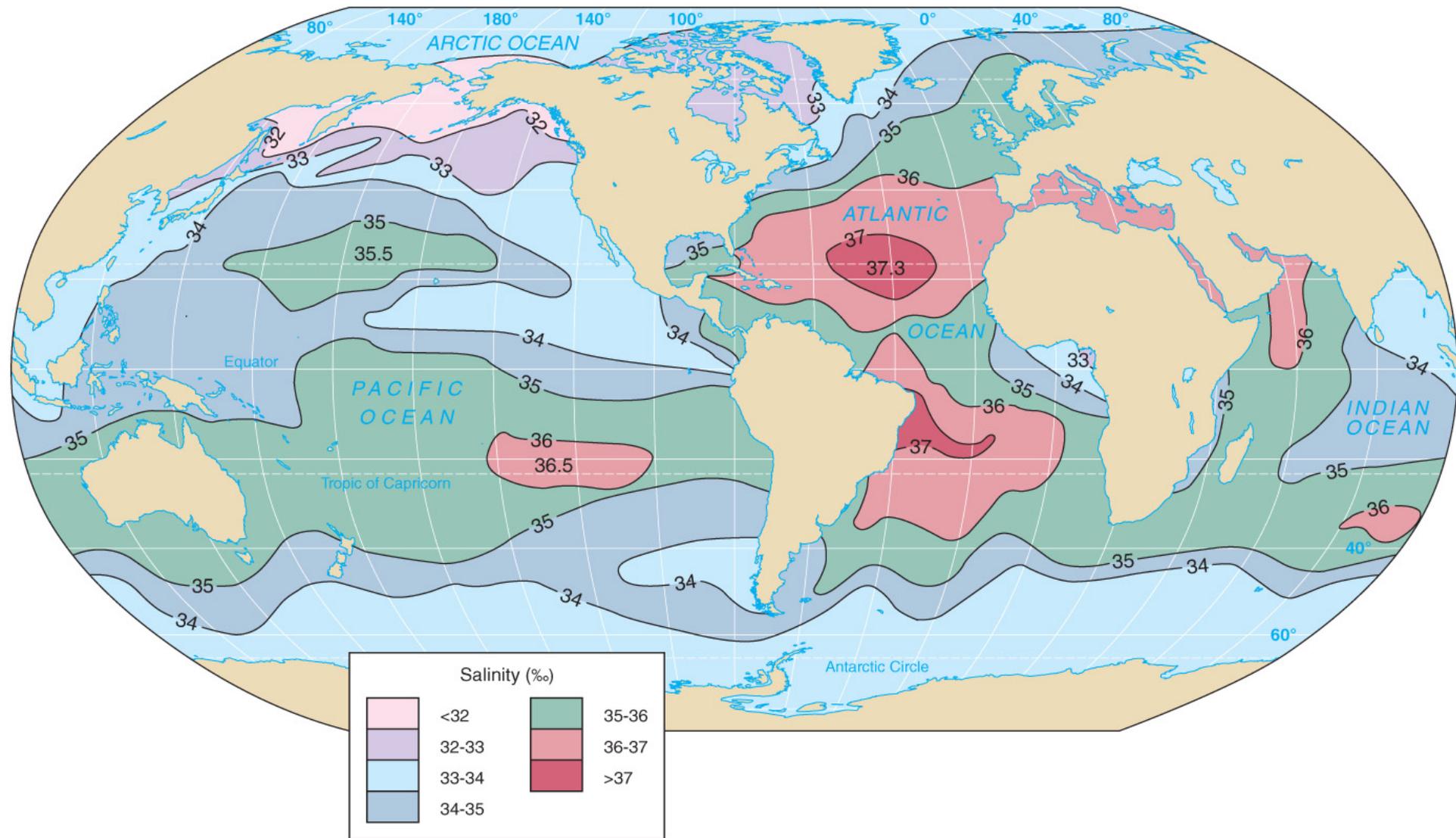
Variazioni della salinità superficiale

- Alte latitudini
 - Bassa salinità
 - Scioglimento dei ghiacciai, precipitazioni, e runoff
- Basse latitudini vicino all'equatore
 - Media salinità
 - Precipitazioni e runoff
- Medie latitudini
 - Alta salinità
 - Caldo, secco

Variazioni della salinità superficiale per latitudine

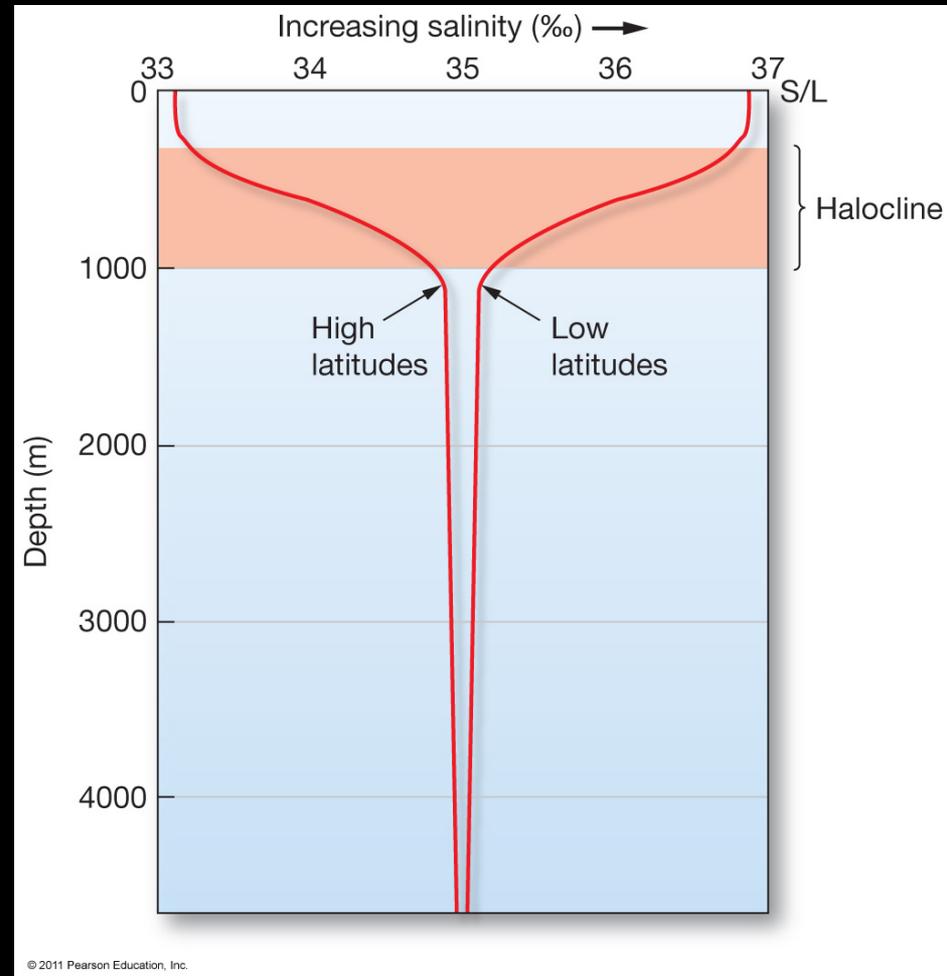


Salinità globale



Variazioni salinità con profondità

- Basse latitudini – salinità diminuisce con la profondità
- Alte latitudini – salinità aumenta con profondità
- La salinità degli oceani è consistente globalmente
- Halocline – separa i livelli dei mari con differente salinità



Densità acqua dolce = 1.000 g/cm^3

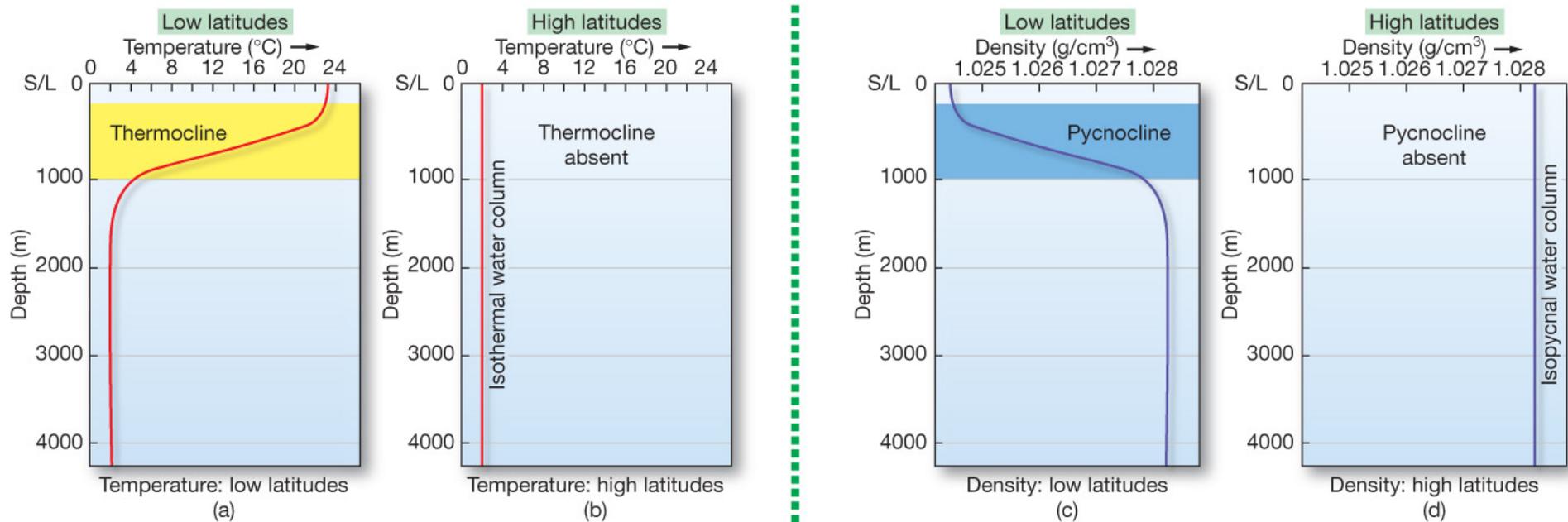
Acqua superficiale oceano = $1.022 - 1.030 \text{ g/cm}^3$

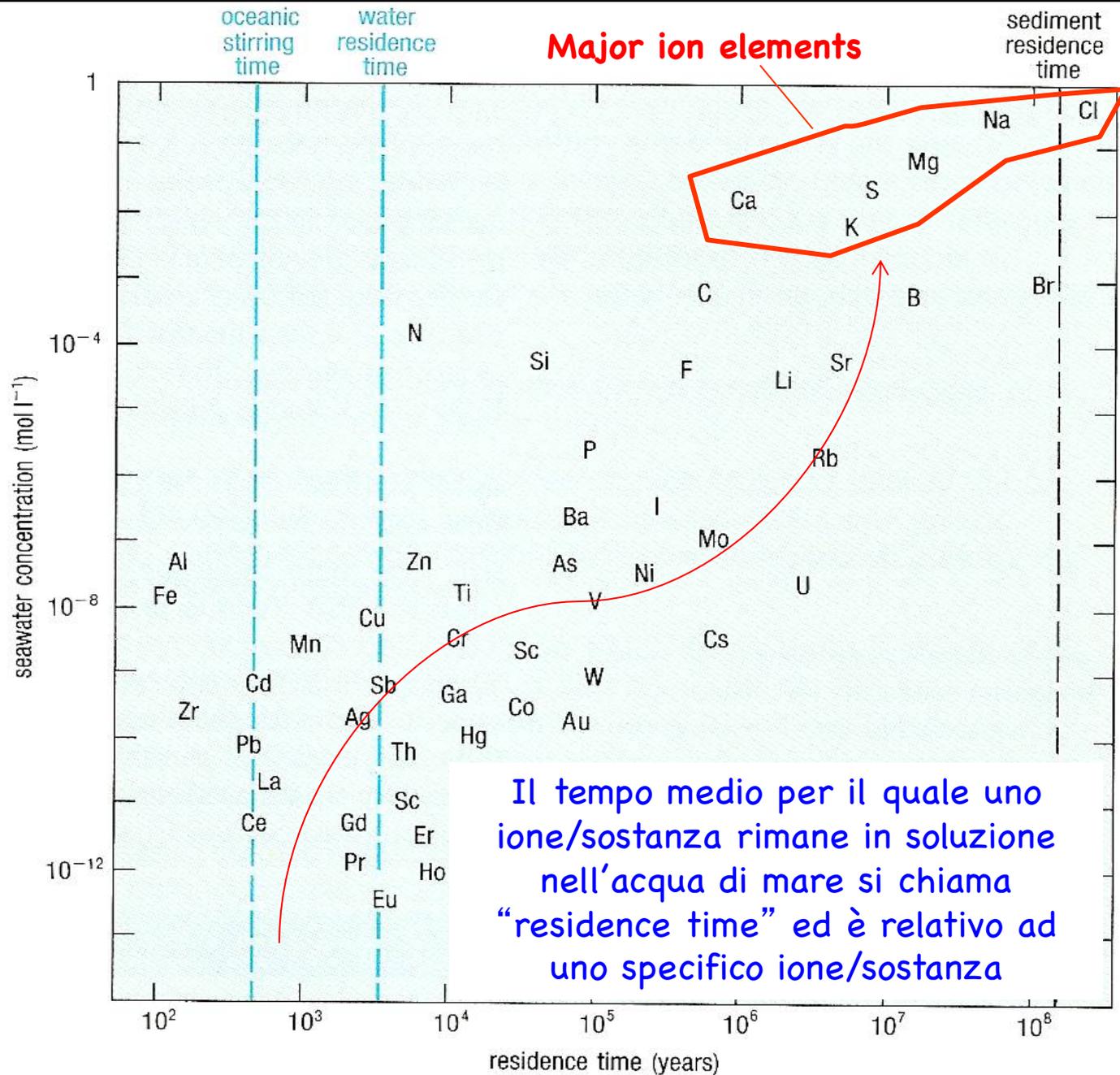
Densità acqua di mare

- Densità aumenta al diminuire di T
 - Il parametro più importante che regola la densità
- Densità aumenta all'aumentare della salinità;
- Densità aumenta all'aumentare della pressione.

Temperatura e variazioni di densità con la profondità

- Pycnoclino - variazione densità → profondità
- Termoclino - variazione temperatura → profondità





Il tempo medio per il quale uno ione/sostanza rimane in soluzione nell'acqua di mare si chiama "residence time" ed è relativo ad uno specifico ione/sostanza

Costituenti principali delle acque naturali

- Chimici
 - Gas disciolti: O_2 , CO_2 , H_2S , N_2 , CH_4 , He
 - Ioni principali: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}
 - Nutrienti: NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, PO_4^{3-} , **SiO_2**
 - Microelementi (<10⁻³%): I^- , Br^- , F^- , BO_2^- , metal ions
 - Composti organici
- Biota: organismi viventi
 - Autotrofici: alghe
 - Eterotrofici: animali
 - Decompositori (riduttori): batteria, funghi

Unità di misura di concentrazione per soluzioni acquose

Unità molari

1. *Molarità = moli per litro di soluzione = M:*

mM = millimolare = millimoli per litro = 10^{-3} moli per litro

μ M = micromolare = micromoli per litro = 10^{-6} moli per litro

nM = nanomolare = nanomoli per litro = 10^{-9} moli per litro

pM = picomolare = picomoli per litro = 10^{-12} moli per litro

fM = femtomolare = femtomoli per litro = 10^{-15} moli per litro

2. *Normalità = moli di cariche equivalenti per litro di soluzione* (simile alla molarità, salvo che si riferisce alla carica)

• Si usa anche l'equivalente/L (eq/L)

1. **Peso % = g per 100 g o 0.1 L**

Unità in peso

2. **Peso ‰ = g/kg o 1L**

Costituenti principali

Costituenti minori

3. **ppm = parti per milione = mg/kg o mg/L = milligrammi per litro (10^{-6})**

4. **ppb = parti per miliardo = μ g/kg o μ g/L (10^{-9})**

Costituenti in traccia

5. **ppt = parti per trilardo = ng/kg o ng/L (10^{-12})**

Costituenti in ultra-traccia

I costituenti fondamentali di un'acqua

Cationi:



Anioni:



Nella maggior parte dei casi sono i soluti sufficienti per una classificazione (geo)chimica delle acque

PARAMETRI CHIMICO-FISICI

Temperatura: ° C

pH: concentrazione degli ioni H^+ espressa come $-\log(H^+)$

Conducibilità elettrica: in $\mu S/cm$ o mS/cm . Misura l'abilità di un materiale a trasportare una corrente elettrica.

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.

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

Total Dissolved Solids (salinità): **quantità di solidi disciolti, i.e. la sommatoria dei vari elementi determinati in soluzione (calcolata).**

Durezza totale

Si esprime in mg/L di CaCO_3 e si riferisce alla concentrazione di cationi a plurivalenza ed in particolare Ca e Mg:

$$\text{Durezza} = \frac{2.497 \cdot \text{Ca (mg/L)} + 4.118 \cdot \text{Mg (mg/L)}}{10}$$

$$\text{CaCO}_3/\text{Ca} = 2.497$$

$$\text{CaCO}_3/\text{Mg} = 4.118$$

Molto dolci: 0-7°

Dolci: 7-14°

Mediocrementemente dure: 14-22°

Abbastanza dure: 22-32°

Dure: 32-54°

Molto dure: >54°

Gradi
francesi
f°

Il residuo fisso

Il residuo fisso è calcolato in unità di peso (mg/L, g/L) e si ottiene facendo evaporare a bagnomaria a 100°C una quantità di acqua da 200 a 500 cc. in un contenitore di materiale inerte cui fa seguito un'essiccazione a 110°C e poi a 180°C per arrivare eventualmente al "calore rosso" ovvero a ca. 700°C .

A 180°C viene persa anche l'acqua di cristallizzazione di alcuni elementi (es. Calcio e Magnesio) ed i gas e ciò che si ottiene è una buona approssimazione del reale residuo fisso.

In base al residuo fisso le acque vengono classificate in:

oligominerali: con R.F. < ai 500 mg/L

minerali: con R.F. > ai 500 mg/L.

Acque dolci

Acque minimamente mineralizzate: sali inferiori a 50 mg/L

Acque oligominerali o leggermente mineralizzate: sali non oltre 500 mg/L

Acque minerali: sali tra 500 e 1500 mg/L

Denominazione delle acque

Acque dolci: $TDS < 1000 \text{ ppm}$

Acque salmastre: $1000 \text{ ppm} < TDS < 20000 \text{ ppm}$

Acque salate: $\approx 35000 \text{ ppm}$

Acque di salamoia: $> 35000 \text{ ppm}$



SOLUBILITA'

La composizione chimica di un'acqua naturale riflette l'azione di alterazione operata dalle acque meteoriche nei confronti delle rocce con le quali viene a contatto e quindi, è funzione del grado di alterabilità di una roccia e dei suoi minerali



PROCESSI DI INTERAZIONE ACQUA-ROCCIA O DI ALTERAZIONE CHIMICA

Elementi conservativi vs. non-conservativi

- *Conservativi*
 - Poco reattivi
 - Tendono a rimanere a lungo in soluzione (tempo di residenza elevato)
 - Esempi: Na, K, S, Cl, Br, Sr, B
- *Non-conservativi*
 - Sono biologicamente e/o chimicamente reattivi
 - Esempi: C, P, Fe

Potenziale ionico

Il potenziale ionico è una caratteristica fondamentale di ciascun elemento ed è espresso dal rapporto tra carica ionica (z) e raggio ionico in nanometri (r).

$$\text{POTENZIALE IONICO} = \frac{\text{Carica ionica}}{\text{Raggio ionico (nm)}} = \frac{z}{r}$$

Il potenziale ionico è misura della densità di carica (carica ionica per unità di superficie).

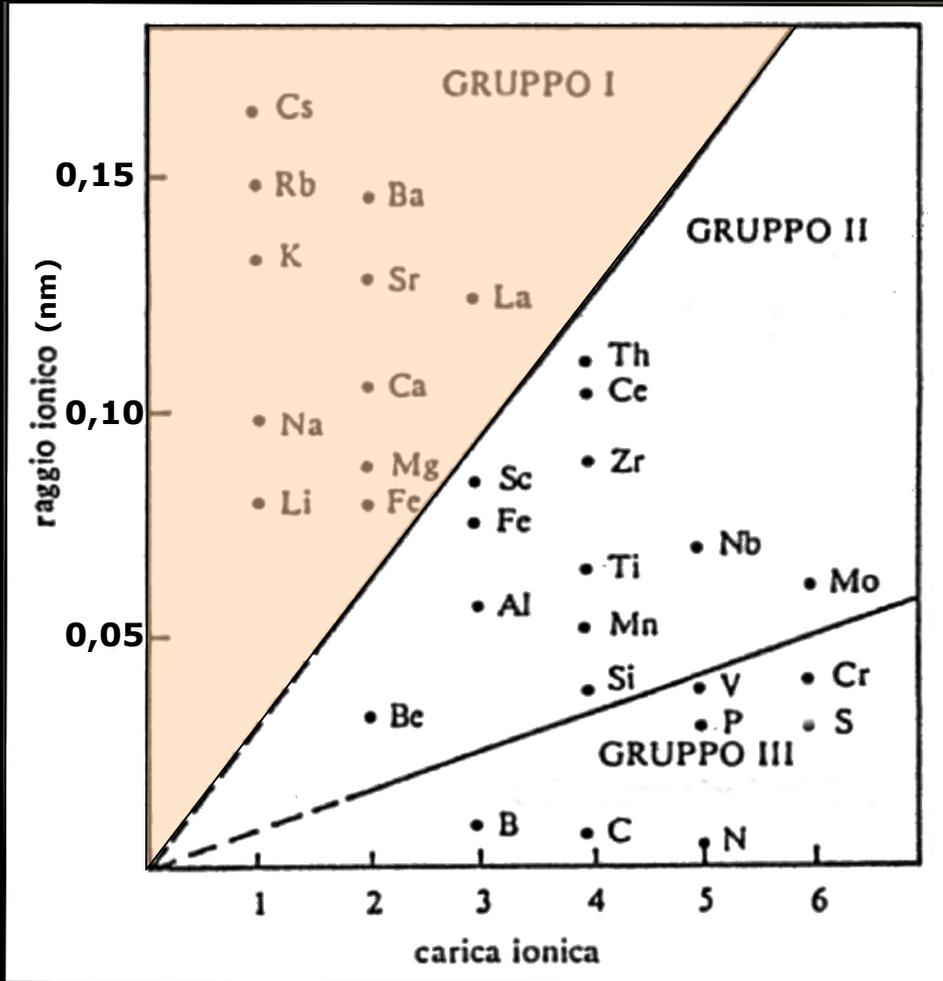
È misura della maggiore o minore attitudine degli ioni ad attrarre molecole d'acqua e quindi fornisce indicazioni sul comportamento degli ioni in soluzione.

Gli ioni possono essere distinti in tre gruppi sulla base del potenziale ionico.

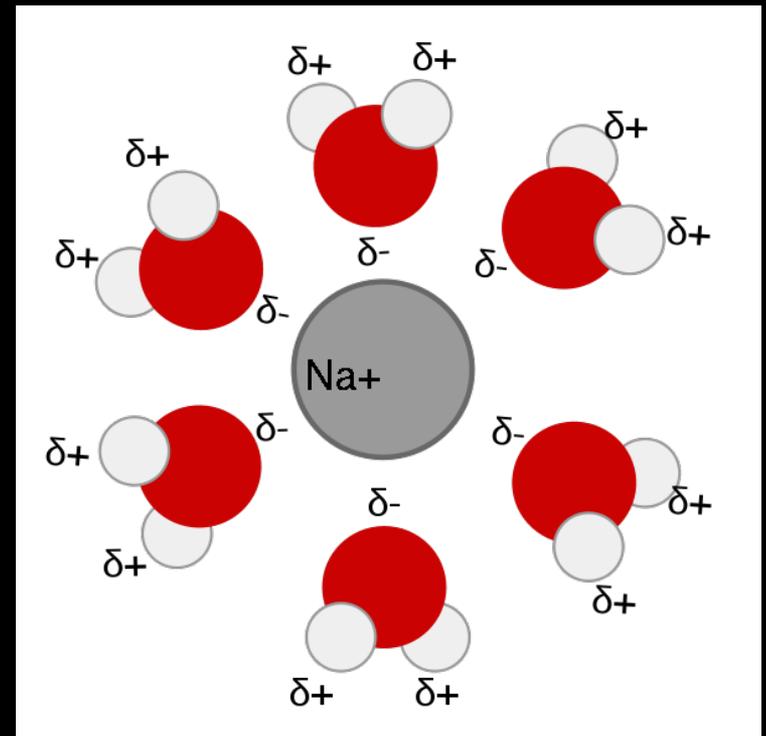
Potenziale ionico

Ioni con potenziale ionico < 30 (in nm)

K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}

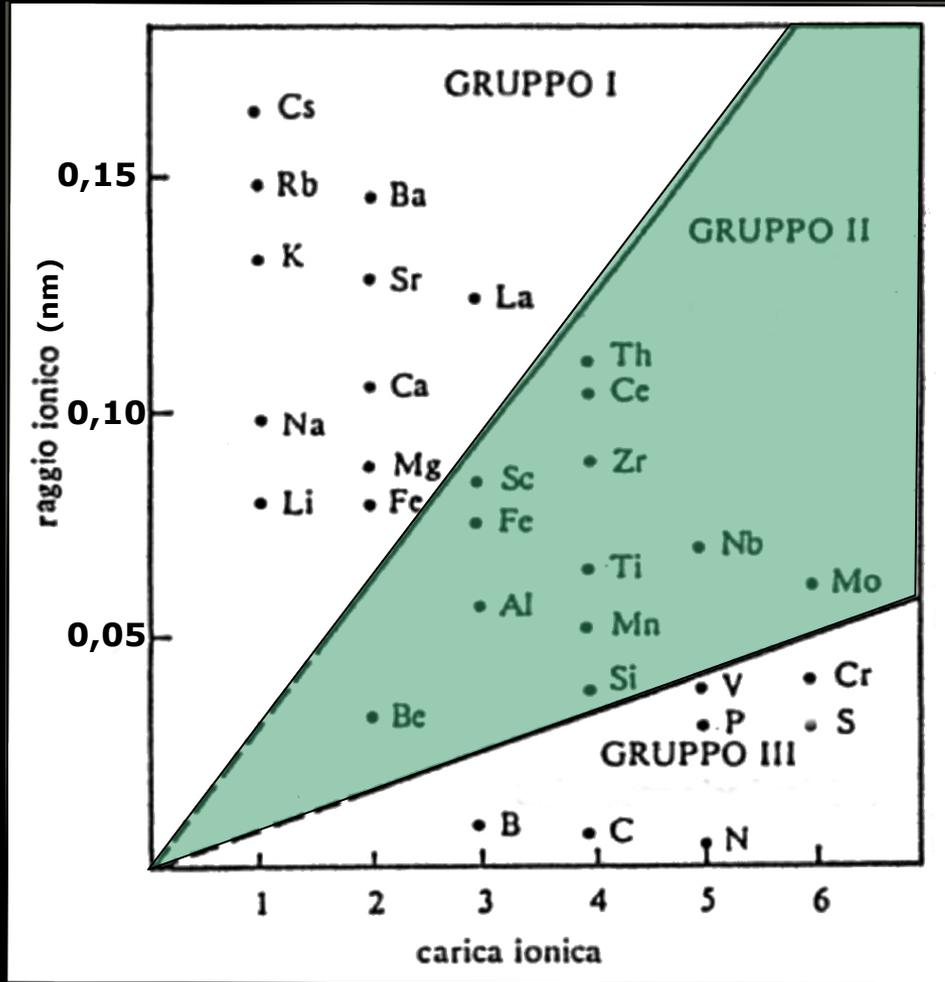


Gli ioni risultano solubili e facilmente lisciviabili per il fatto che gli stessi sono in grado di circondarsi di molecole d'acqua (Solvatazione).



Potenziale ionico

Ioni con potenziale ionico 30 - 100 (in nm) Fe^{3+}, Al^{3+}

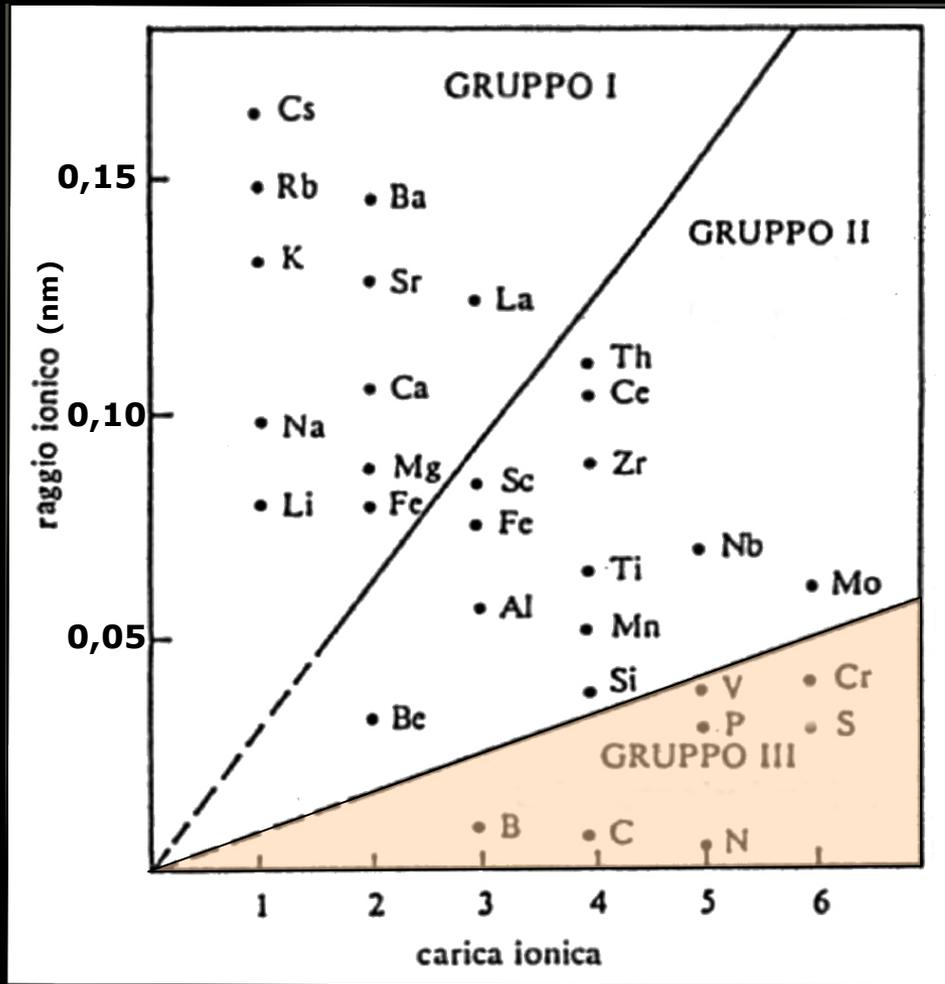


Questi ioni precipitano come idrossidi, restano nell'ambiente di alterazione e partecipano alle reazioni di neogenesi dei minerali argillosi.

Attraggono tanto fortemente l'atomo di ossigeno della molecola di acqua da indebolire il legame covalente O:H e provocare l'allontanamento di uno ione H^+ (deprotonazione parziale).

Potenziale ionico

Ioni con potenziale ionico > 100 (in nm)

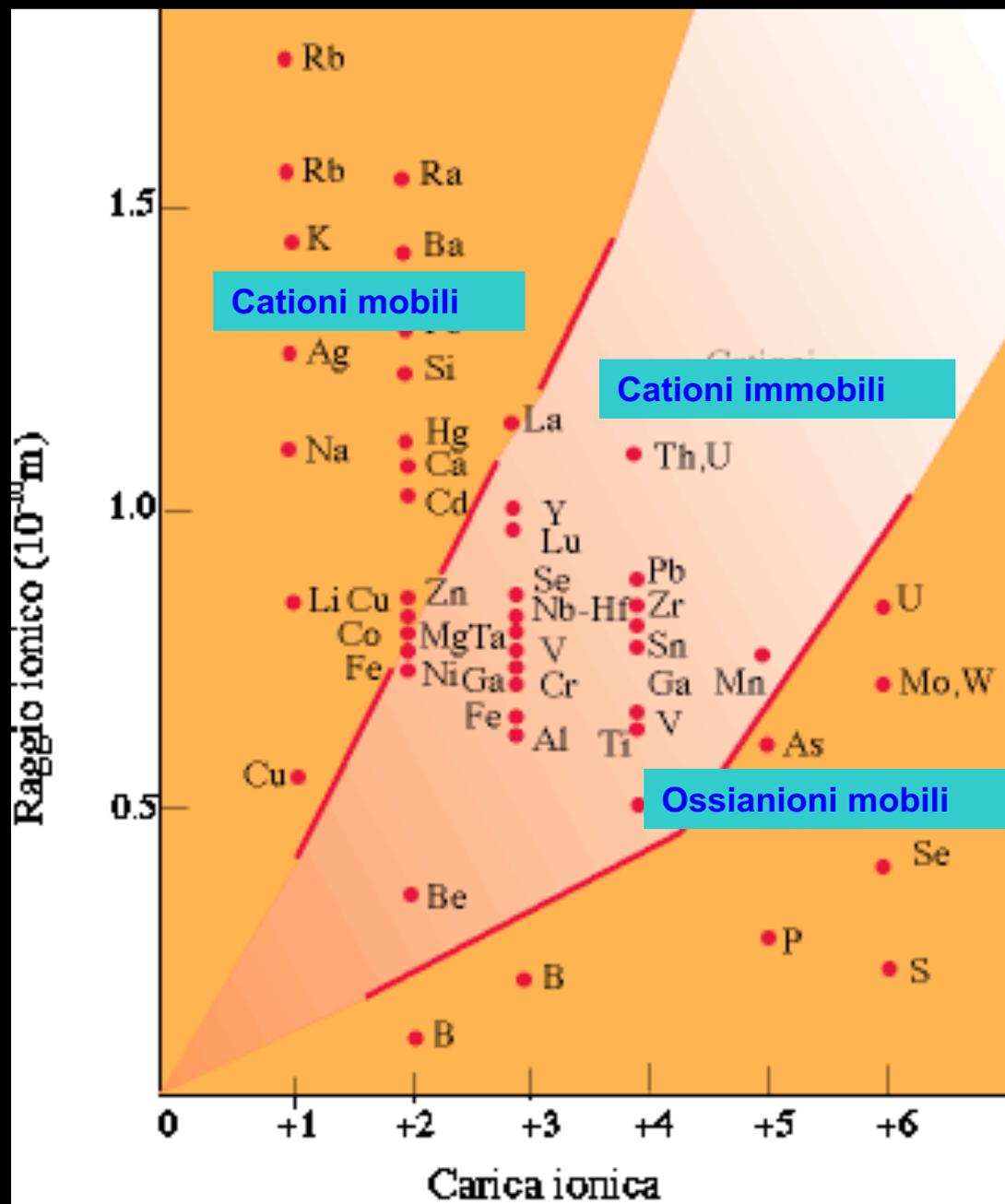
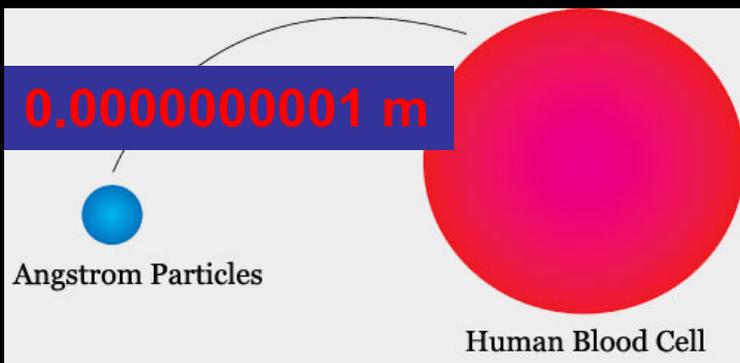


Formano con l'ossigeno degli ossianioni solubili.

Questi ioni attraggono ancor più fortemente l'atomo di ossigeno della molecola di acqua ed inducono una deprotonazione completa (allontanamento di entrambi gli ioni H^+).

Le acque hanno un
potere auto-
depurante!

POTENZIALE IONICO:
Raggio ionico/carica



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=350 μS/cm				

(*) Calcolo dell'errore

Parametro di elettroneutralità:

$$\frac{\sum \text{Cat} - \sum \text{an}}{\sum \text{Cat} + \sum \text{an}} \times 100 = -0.04\%$$

Peso equivalente:

Massa/valenza

L'alterazione delle rocce



Weathering: disintegrazione o
breakdown di materiali rocciosi

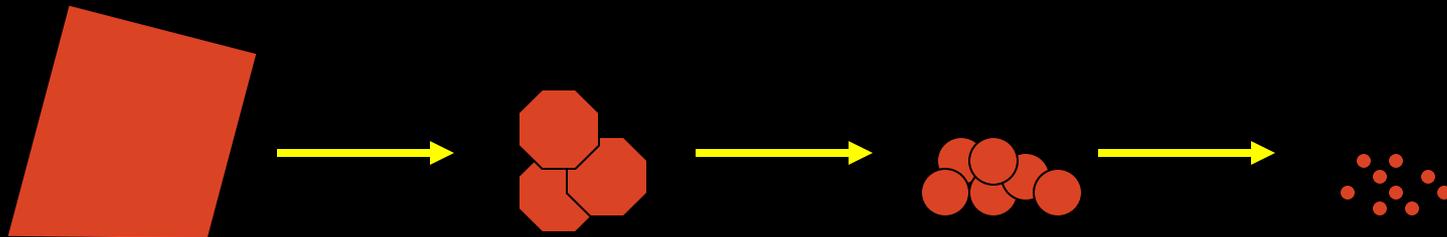
Alterazione

L'alterazione comincia quando la formazione delle rocce cessa.

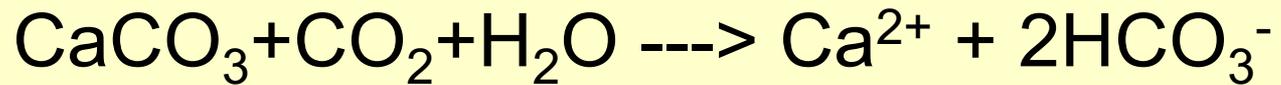
Quando l'equilibrio di formazione finisce, l'alterazione comincia.

In superficie, le basse temperature, le basse pressioni, l'atmosfera ossidante e l'acqua agiscono sulle rocce, inducendone l'alterazione.

*Weathering meccanico: nessun cambio
nella composizione chimica - solo
frammentazione con produzione di
tagli di più piccola dimensione*



Weathering chimico: breakdown derivante
dal prodotto di reazioni chimiche



Weathering meccanico

Break-up fisico

- variazione PT
- acqua: cicli di gelo - disgelo
- cristallizzazione di sali nelle fratture
- espansione termica e contrazione

Questi processi portano ad un incremento nella superficie totale che viene esposta ai processi di alterazione.

Weathering chimico

Definizione: trasformazione/decomposizione di un minerale in un altro o solubilizzazione

Breakdown dei minerali

- solubilizzazione dei carbonati e sali solubili
- minerali primari → minerali secondari (prevalentemente argille)

Perdita netta di elementi!

Weathering chimico

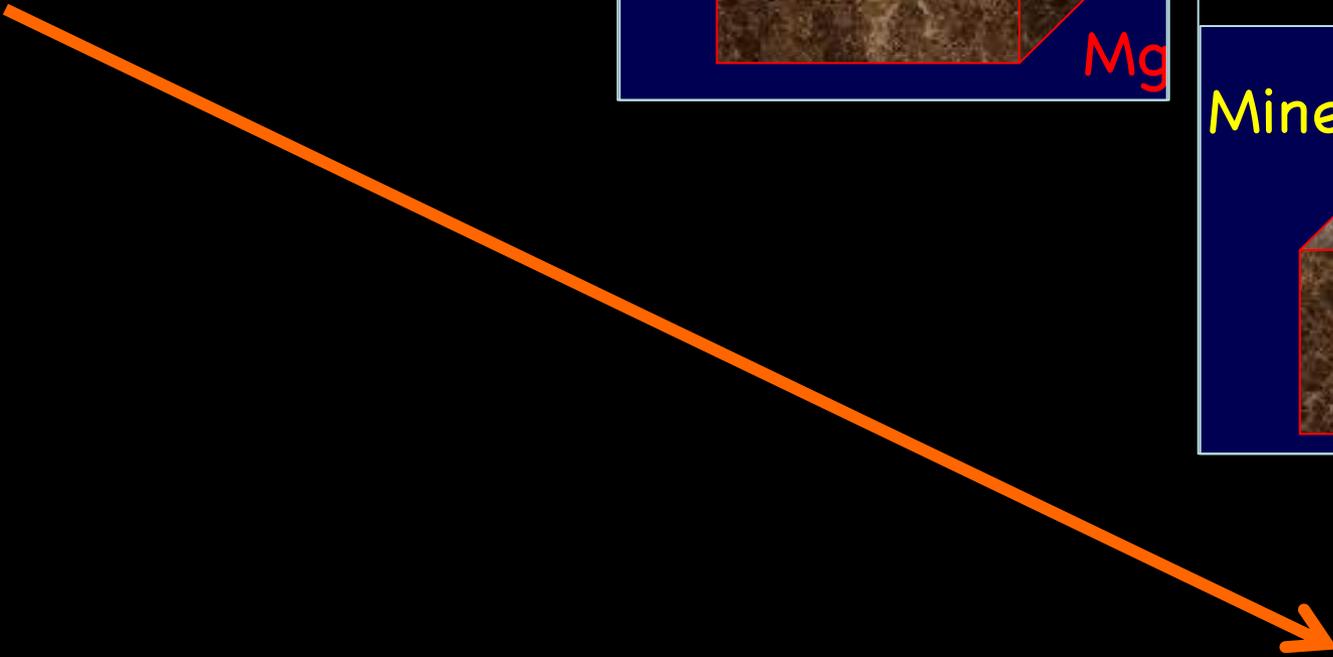
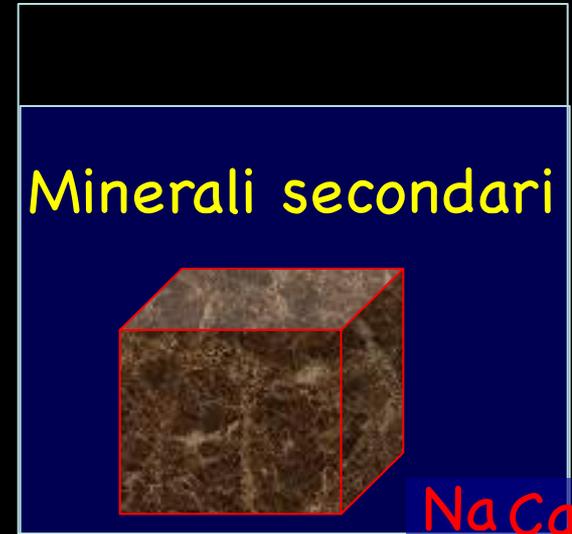
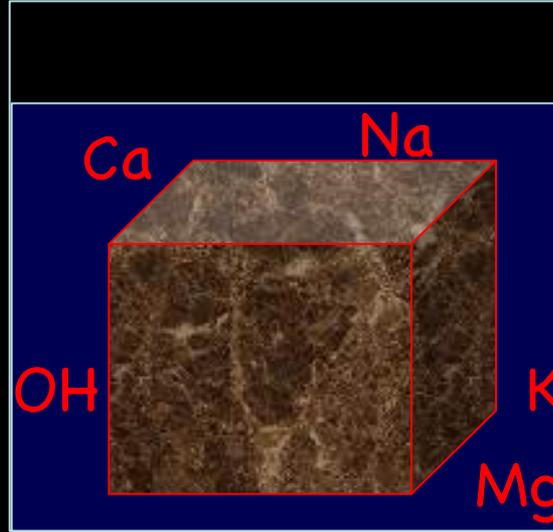
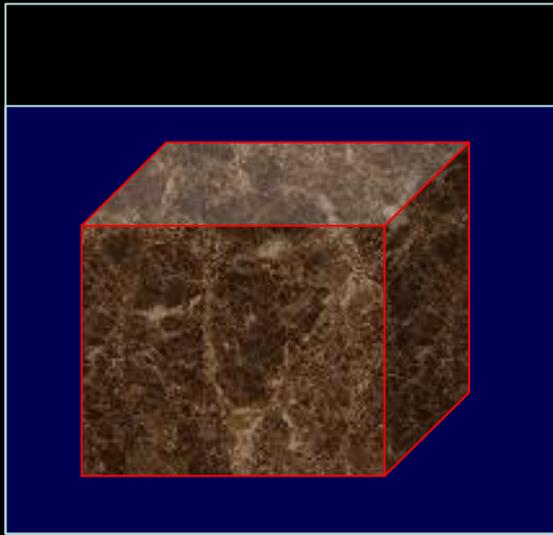
- L'acqua è l'operatore principale:
 - Dissoluzione
 - Molti composti ionici ed organici si solubilizzano in acqua
 - Silice, K, Na, Mg, Ca, Cl, CO_3 , SO_4
 - Reazioni acide
 - $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
 - $\text{H}_2\text{O} + \text{solfuri} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
 - H^+ è efficiente per il breakdown dei minerali

Alterazione Chimica

L'effetto di alterazione chimica delle rocce è associata alla stabilità dei minerali

Poichè la maggior parte dei minerali sono silicati, la forza dei legami fra i tetraedri di silice influenza come essi siano alterati

Maggiori sono i legami Si-O tra i tetraedri, tanto più resistente è un certo minerale all'alterazione



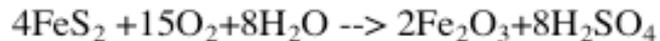
Processi di alterazione chimica

Include tra l'altro:

Dissoluzione congruente

Dissoluzione incongruente

Processi di ossidazione



Dissoluzione completa di un certo minerale, e.g. NaCl

Dissoluzione parziale con formazione di un minerale secondario, e.g. K-Feld + H₂O --> Kaol. + K⁺ + H₄SiO₄

Alterazione chimica

Dissoluzione congruente



Dissoluzione incongruente



Reazioni di ossido-riduzione



Tassi sperimentali di alterazione dei minerali

Mean lifetime of a 1 mm crystal at pH = 5
and 298 K

Mineral	Lifetime	Mineral	Lifetime
Quartz	34 Ma	Enstatite	8.8 ka
Muscovite	2.7 Ma	Diopside	6.8 ka
Forsterite	600 ka	Nepheline	211 a
K-feldspar	520 ka	Anorthite	112 a
Albite	80 ka		

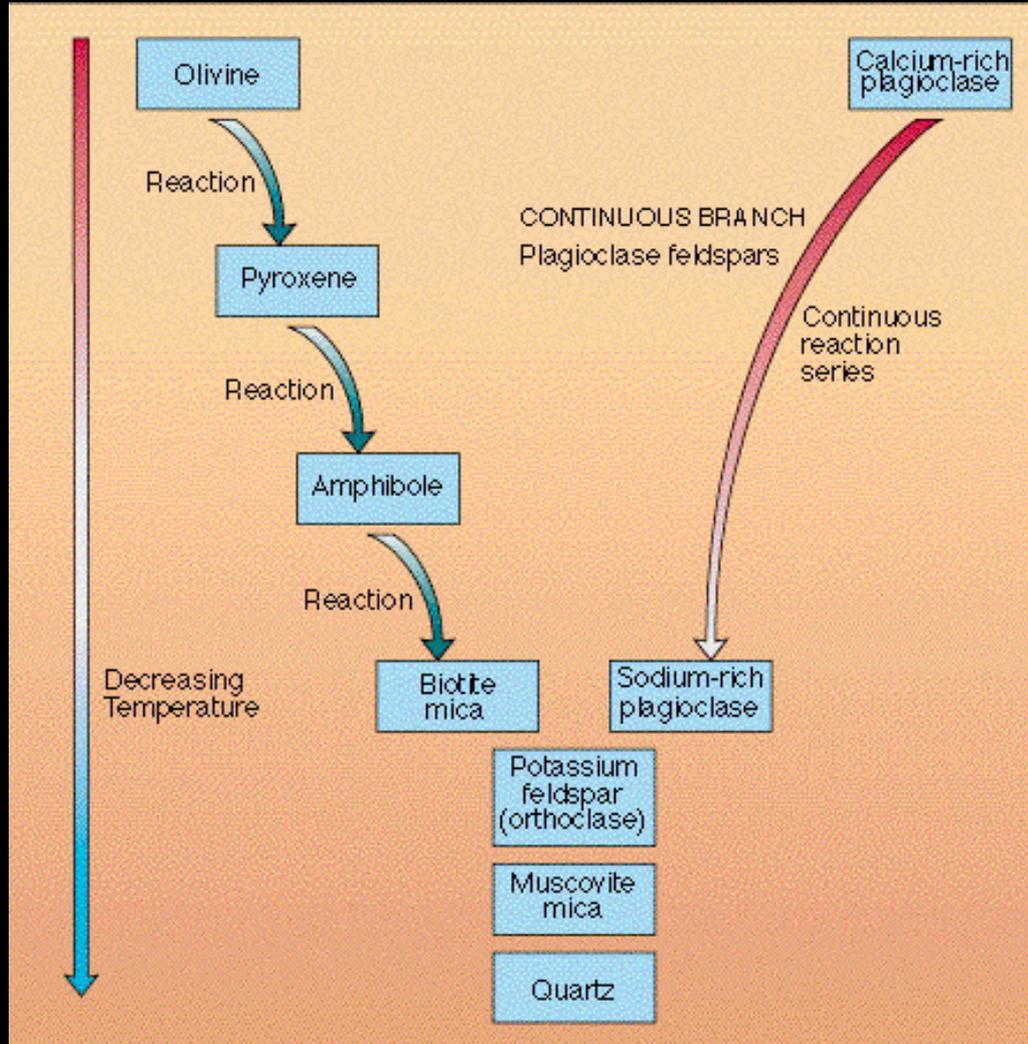
Source: Lasaga (1984)

Resistance to Weathering

First to Crystallize

Bowen's Reaction Series

Last to Crystallize



Fast Weathering

Goldrich Stability Series

Slow Weathering

Calcite to



+ anything



nothing

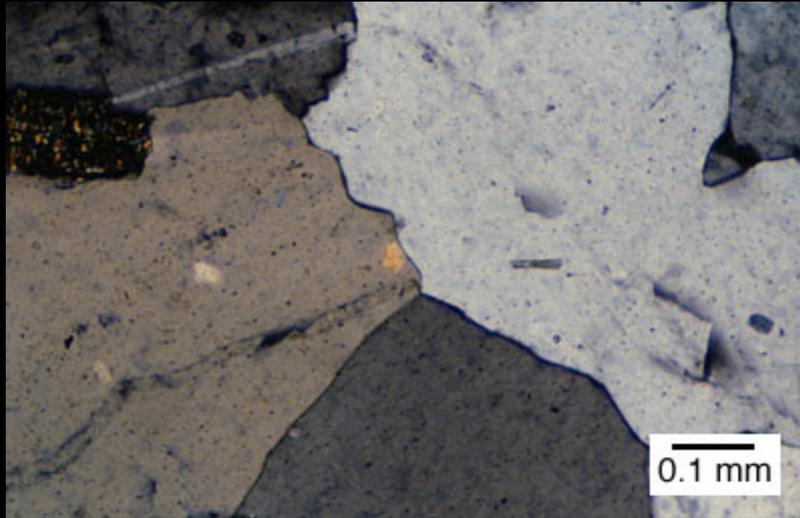
Feldspars to clay



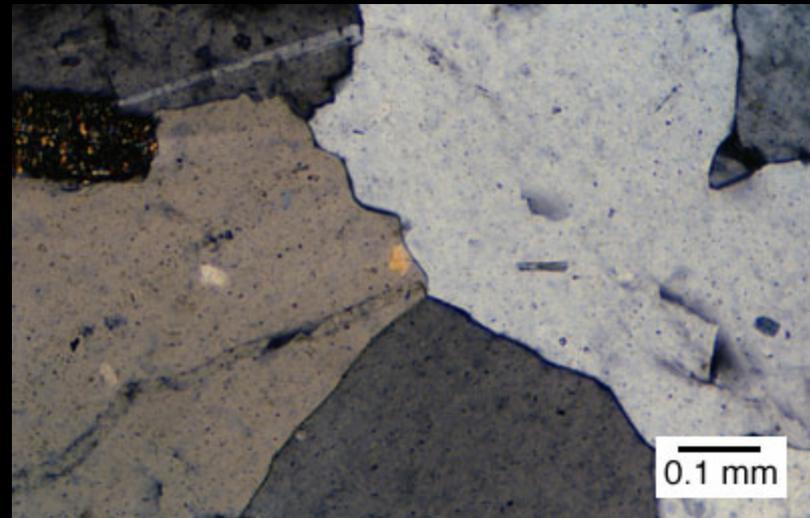
+ H_2CO_3 (acid)



Quartz to quartz (!)



+ anything



Classificazione delle acque

Alterazione chimica

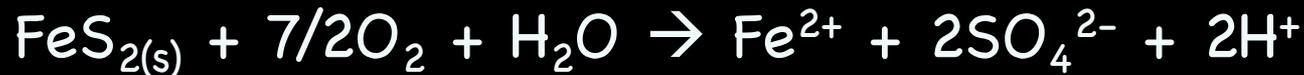
Dissoluzione congruente



Dissoluzione incongruente



Reazioni di ossido-riduzione



Classificazione di un'acqua per la sua caratterizzazione e per i suoi aspetti genetici

- ★ Temperatura: un'acqua viene definita termale quando la temperatura è apprezzabilmente superiore alla media locale della temperatura dell'aria: $> 5^{\circ} \text{C}$
- ★ Composizione chimica principale: specie cationiche e anioniche (Na, K, Ca, Mg, HCO_3 , Cl, SO_4). All'occasione possono essere utilizzate specie minori o in traccia (Al, Fe, NH_4 , ecc.)
- ★ Non potendo tenere in considerazione gli effetti delle dissoluzioni incongruenti, le classificazioni si basano prevalentemente sui sali solubili (dissoluzione congruente)
- ★ Il punto precedente più il fatto che è difficile sviluppare diagrammi in 7-8 dimensioni, fa sì che si considerino coppie ioniche
- ★ Una buona classificazione, oltre a tenere conto degli aspetti di definizione, dovrebbe indicare la possibile origine dei soluti ed eventuali processi evolutivi

- ✓ Acque fredde (Temperatura non superiore a 20 ° C)
- ✓ Acque ipotermali (Temperatura tra 20 e 30 ° C)
- ✓ Acque termali (Temperatura tra 30 e 40 ° C)
- ✓ Acque ipertermali (Temperatura superiore a 40 ° C)

Sali solubili

NaCl: salgemma o halite

Ca-HCO₃ o Ca-CO₃ bi-carbonato di calcio. Perché?

Il sistema dei carbonati - speciazione acquosa:



$$[\text{CO}_2]l = k_H \times P\text{CO}_2$$

k_H dipende dalla concentrazione delle specie ioniche, i.e. dalla "FORZA IONICA" la quale esprime una misura della concentrazione totale degli ioni disciolti, cioè l'intensità del campo elettrico generato dalle cariche.

1) $\text{CO}_{2(\text{gas})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{acq})}$: l'equilibrio è tanto più spostato verso destra quanto maggiore è la pressione parziale di CO_2 nella fase gassosa;

2) $\text{CO}_{2(\text{acq})} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_{3(\text{acq})}$

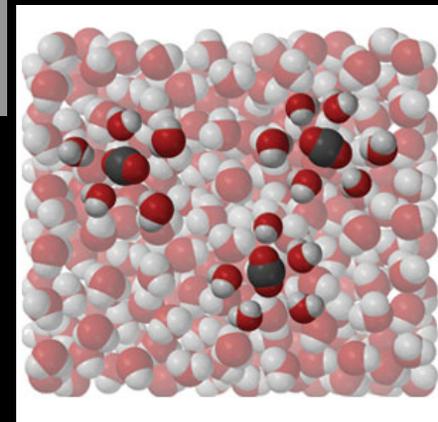
La pressione parziale di un gas è la pressione che eserciterebbe se occupasse da solo lo stesso volume del miscuglio gassoso.

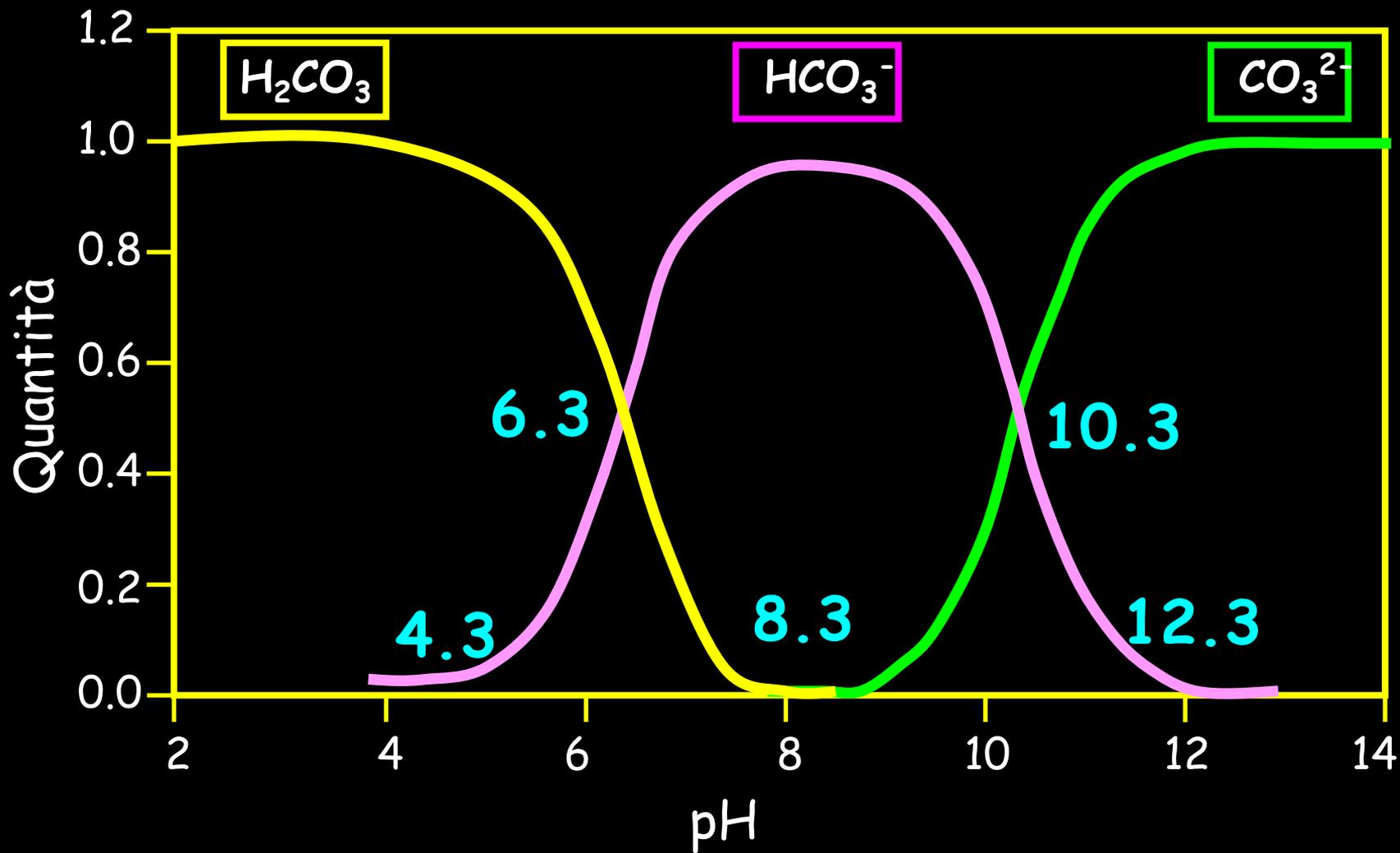
3) $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{acq})} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$

4) $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

Le molecole di CO_2 si dissolvono in H_2O in quanto le aree polari di questa attraggono le aree polari opposte di CO_2 .

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.





Sali solubili

NaCl: salgemma o halite

Ca-HCO₃: carbonato di Calcio



Ca-SO₄: solfato di calcio (anidrite: CaSO₄ o gesso: CaSO₄·2H₂O)

Mg-SO₄: epsomite (MgSO₄·7H₂O)

Na(HCO₃): trona Na₃(CO₃)(HCO₃)·2(H₂O)

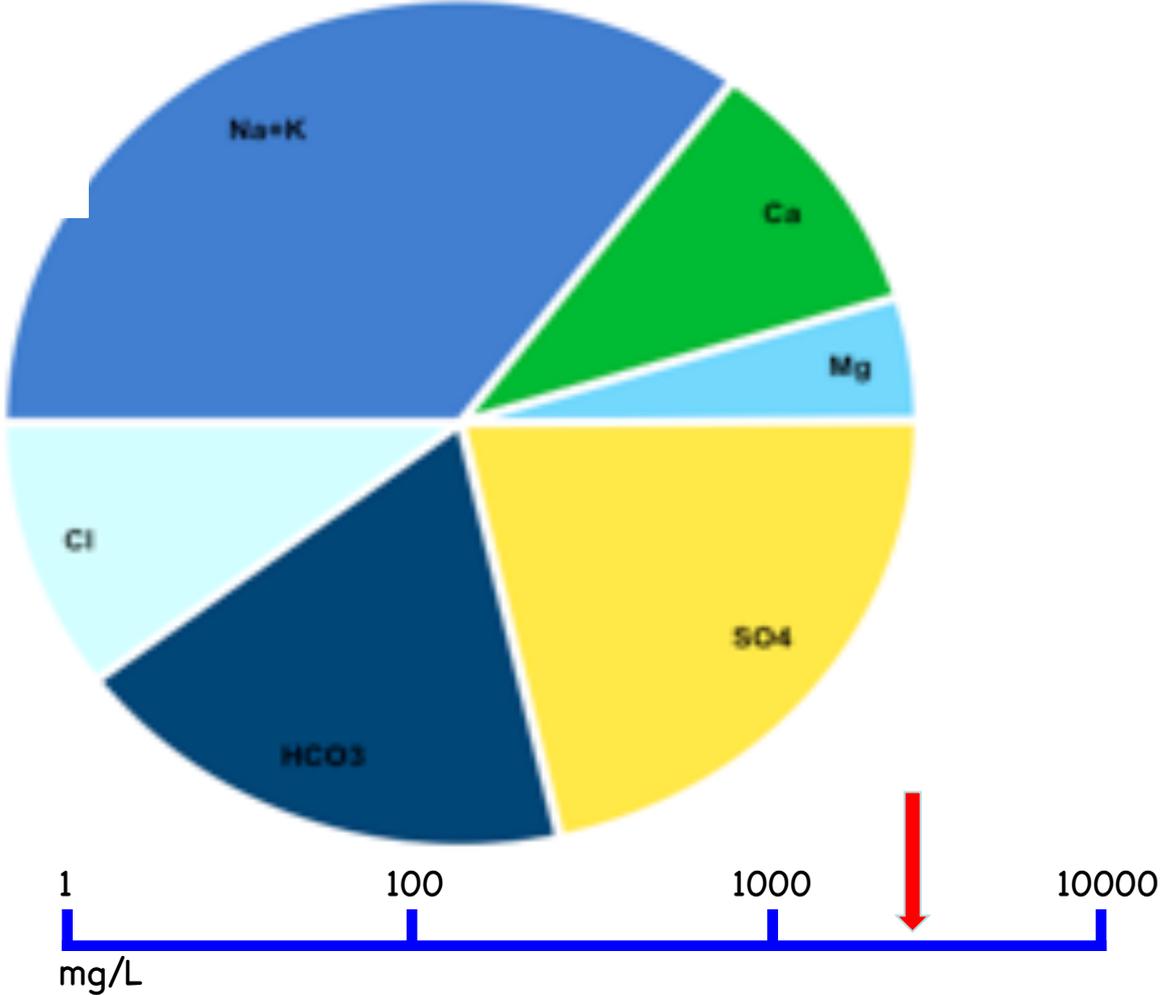
KCl: silvite

In linea generale possiamo definire questi minerali come

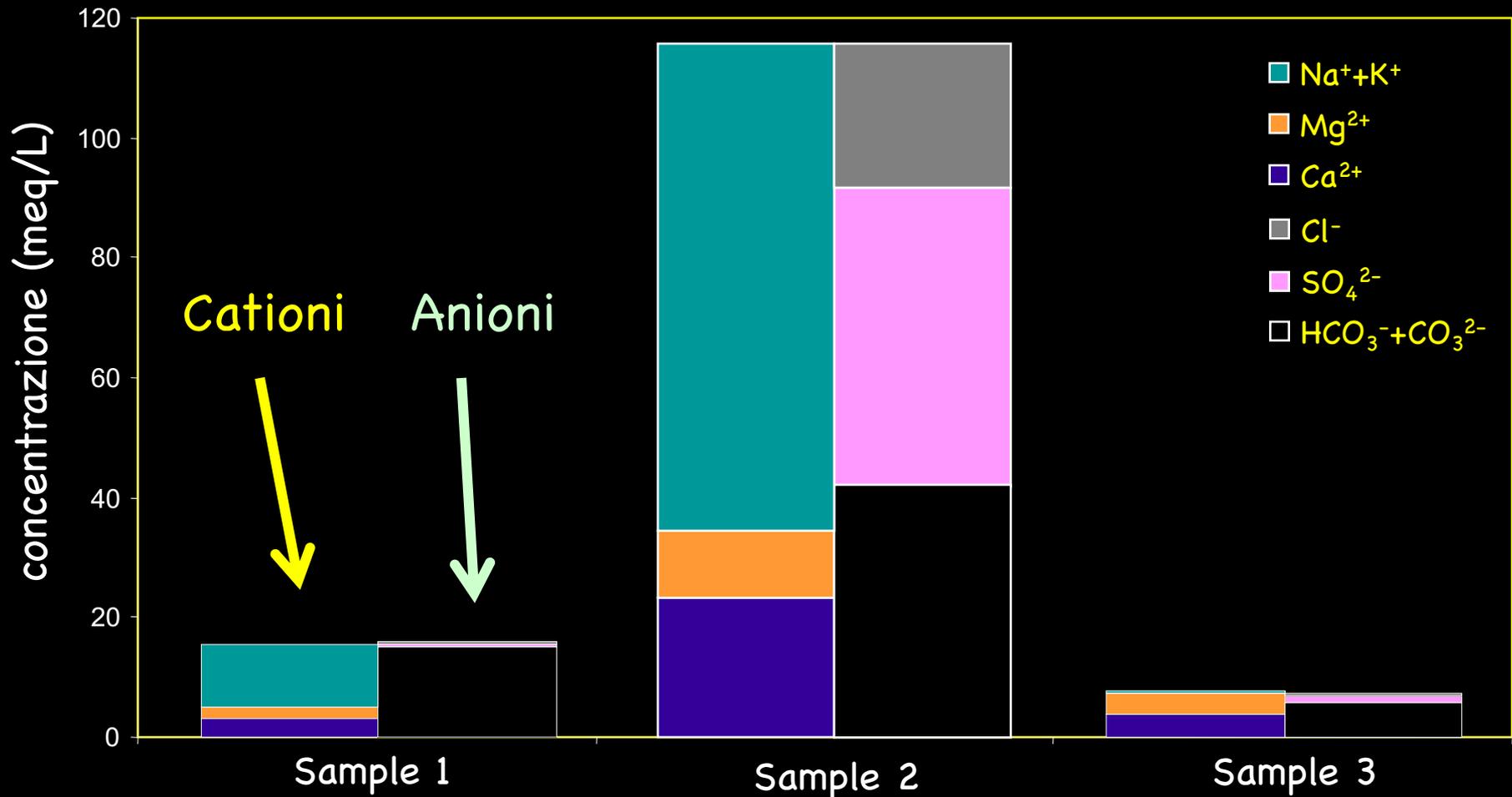
Minerali evaporitici che vanno a costituire le evaporiti: sedimenti chimici che precipitano quando il mezzo di deposizione (acqua) evapora.

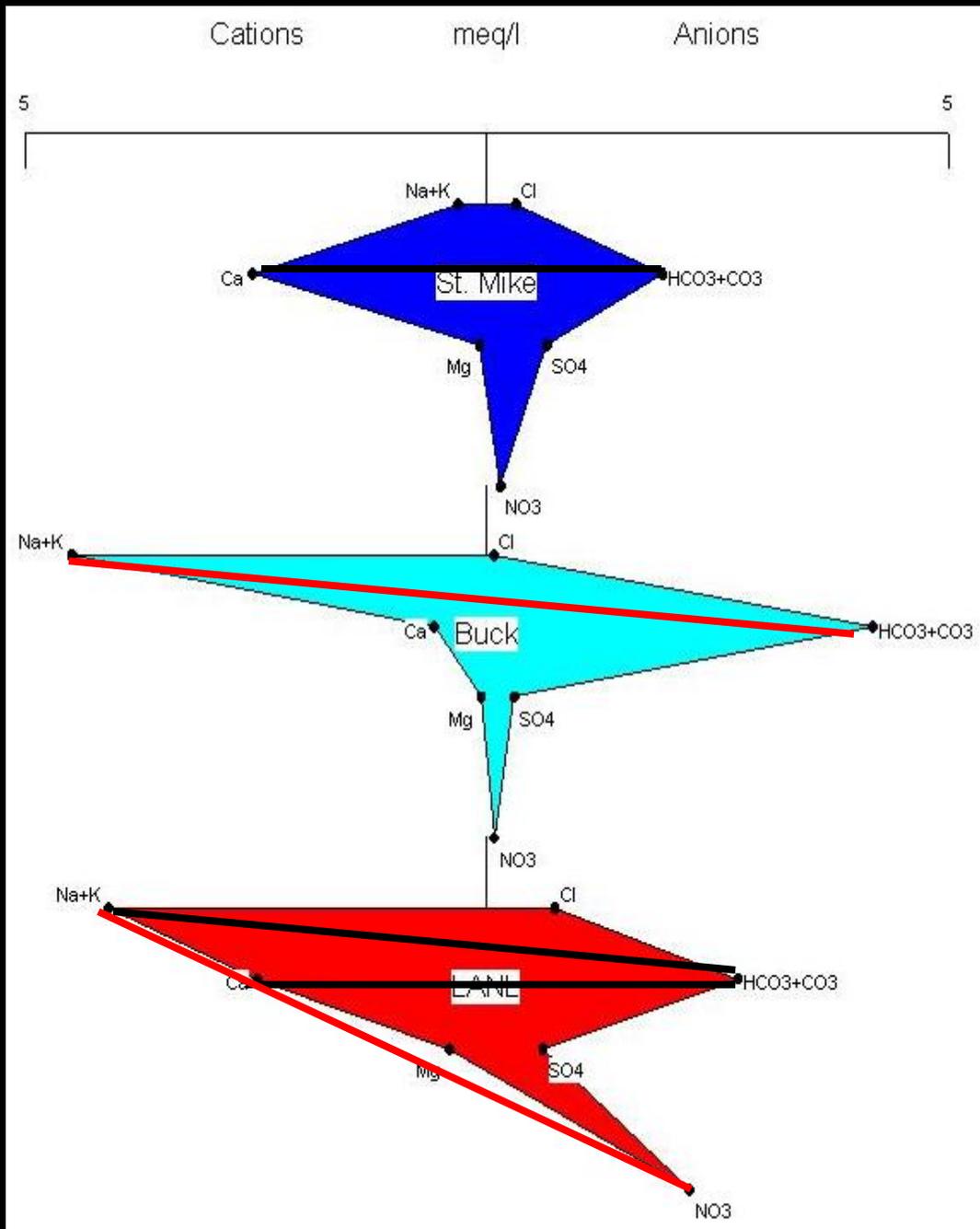
Raggiungono cioè la sovrassaturazione.

Diagrammi a torta



Il diagramma a barre di Collins

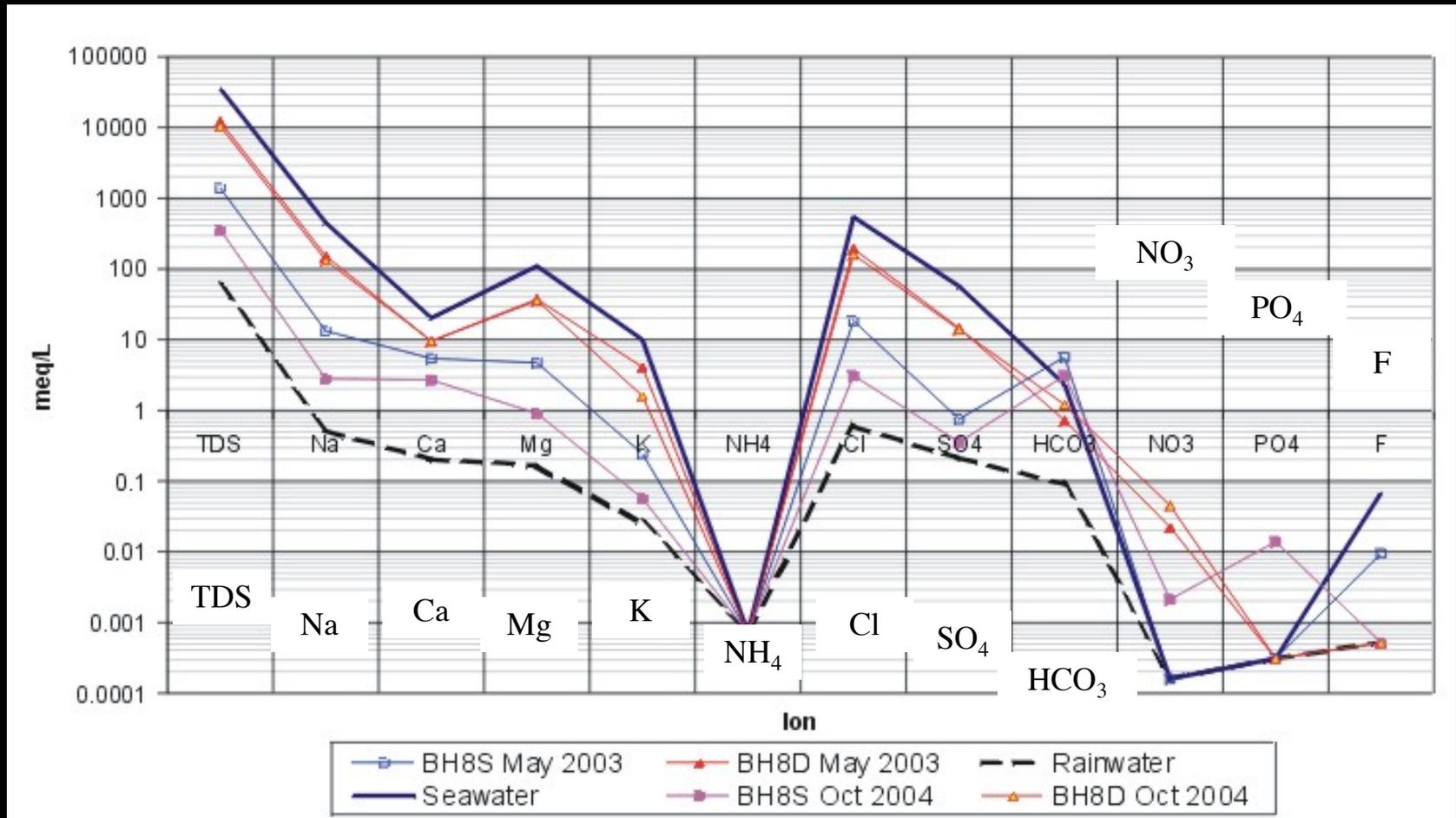




Diagrammi di Stiff

I diagrammi di Stiff sono un metodo visuale per confrontare le proporzioni relative degli ioni in soluzione. Le concentrazioni ioniche sono in meq/L. I cationi sono sulla sinistra del diagramma e gli anioni sulla destra. La lunghezza dei vertici del poligono sono proporzionali al contenuto ionico. Quando è presente NO_3^- in concentrazioni paragonabili a quelle degli anioni questo viene riportato separatamente nella parte bassa a destra del diagramma.

Diagrammi di Schoeller



Sono diagrammi semi-logaritmici per rappresentare la composizione ionica principale (in meq/l) e per evidenziare le varie facies idrochimiche in uno stesso diagramma. Questa rappresentazione grafica permette di riportare tutti i componenti principali.

Diagrammi a torta, Collins, Stiff e Scholler tengono conto delle caratteristiche chimiche di un'acqua ma da un punto di vista genetico non offrono particolari informazioni. Rappresentazioni di un numero elevato di campioni sono di difficile visualizzazione.

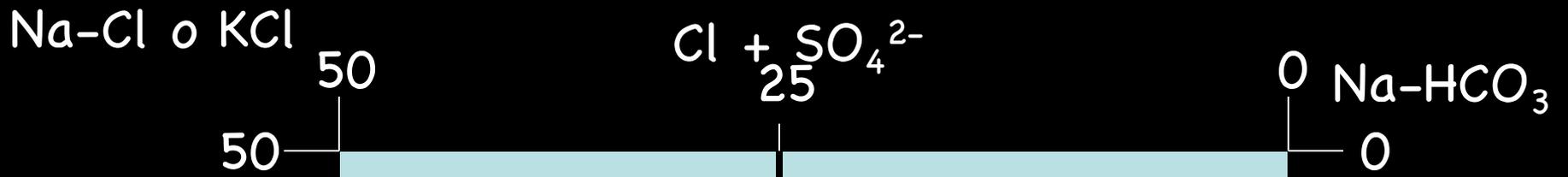
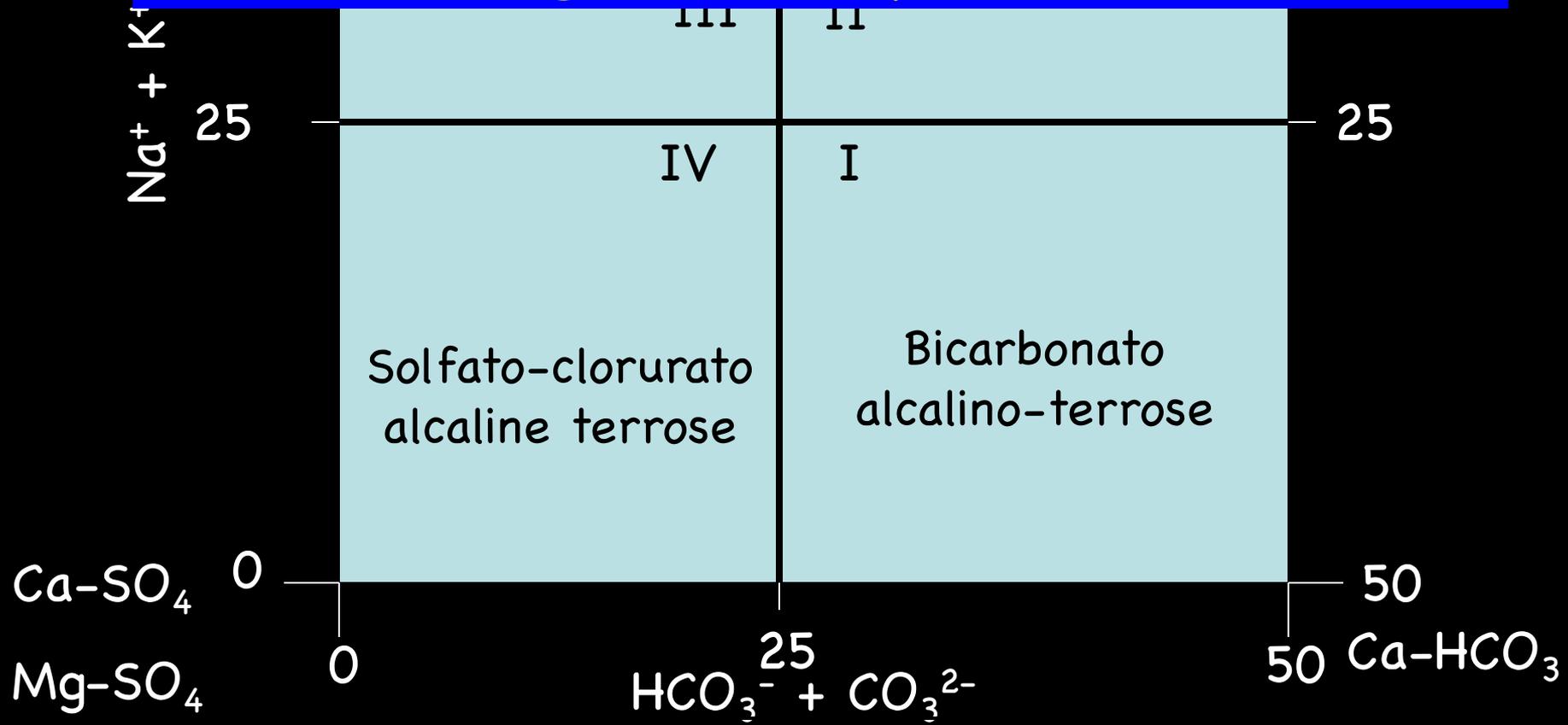
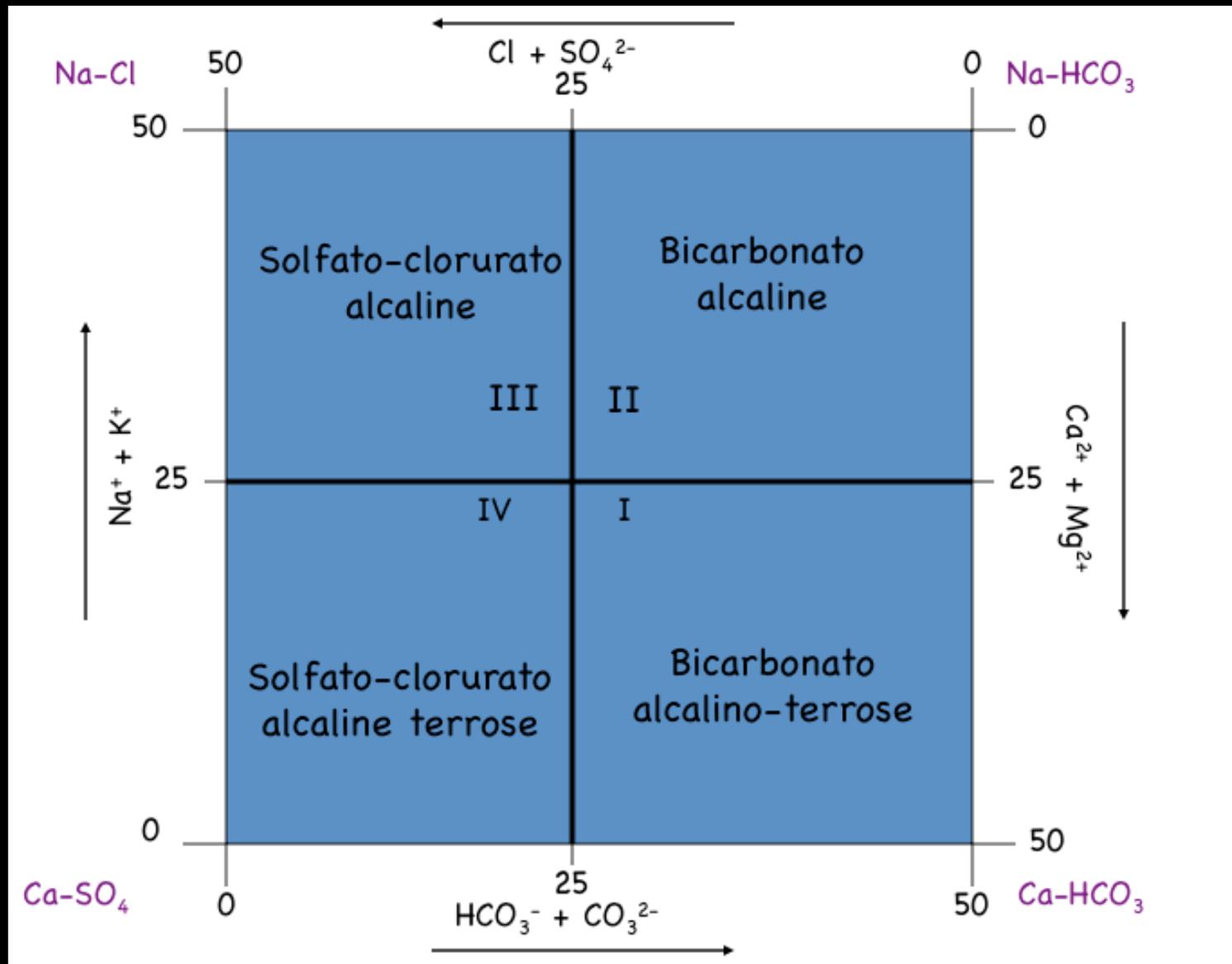


Diagramma di Langelier-Ludwig (o diagramma quadrato)





Come si costruisce e si utilizza il diagramma

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=350 mS/cm				

(*) Calcolo dell'errore

Parametro di elettroneutralità:

$$\frac{\sum \text{Cat} - \sum \text{an}}{\sum \text{Cat} + \sum \text{an}} \times 100 = -0.04\%$$

Peso equivalente:
Massa/valenza

1) Si calcola la somma dei cationi e degli anioni (in meq/L): $\Sigma_{\text{cat}}=3.39$; $\Sigma_{\text{an}}=3.42$

2) Si calcola la somma delle coppie ioniche: $\text{Na}+\text{K}=1.17$;
 $\text{Ca}+\text{Mg}=2.22$; $\text{HCO}_3+\text{CO}_3=2.49$; $\text{Cl}+\text{SO}_4=0.96$

Si riportano i valori

3) accoppiati a 50
(valori di reazione)

$$1.17(\text{Na}+\text{K}):3.39=x:50$$

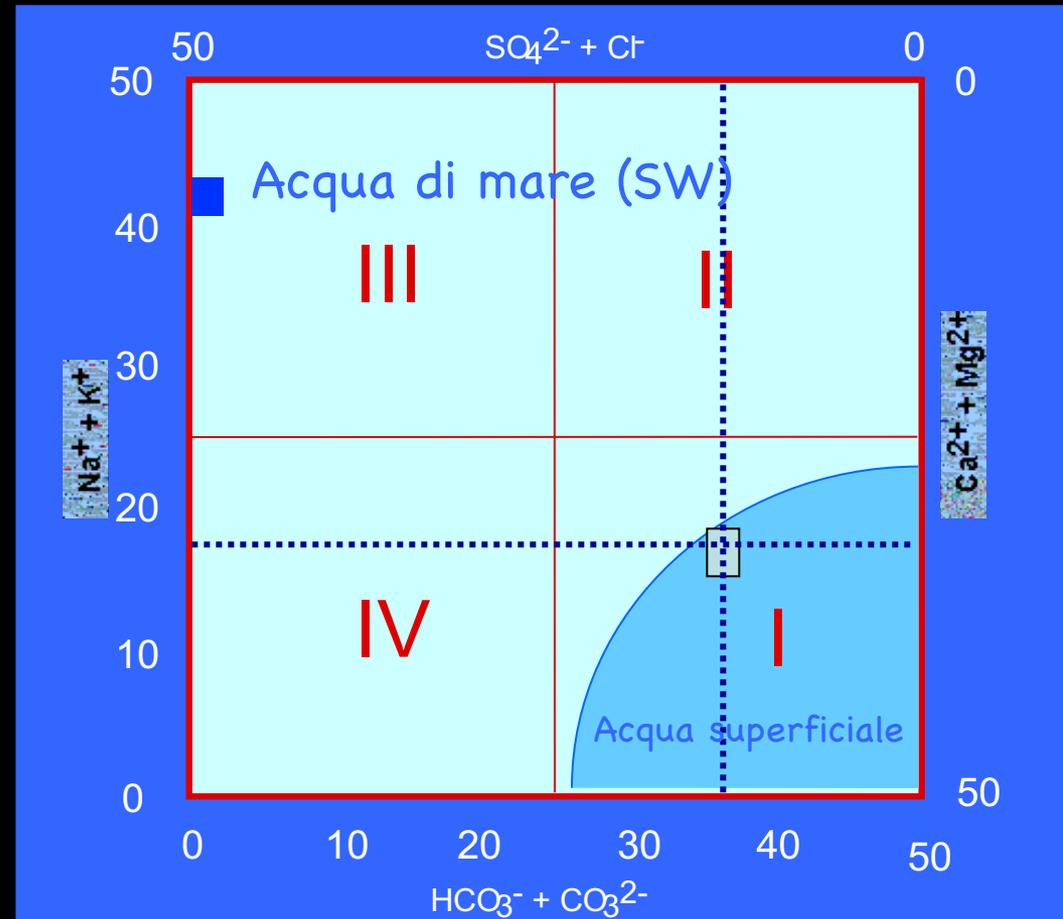
Valori di reazione

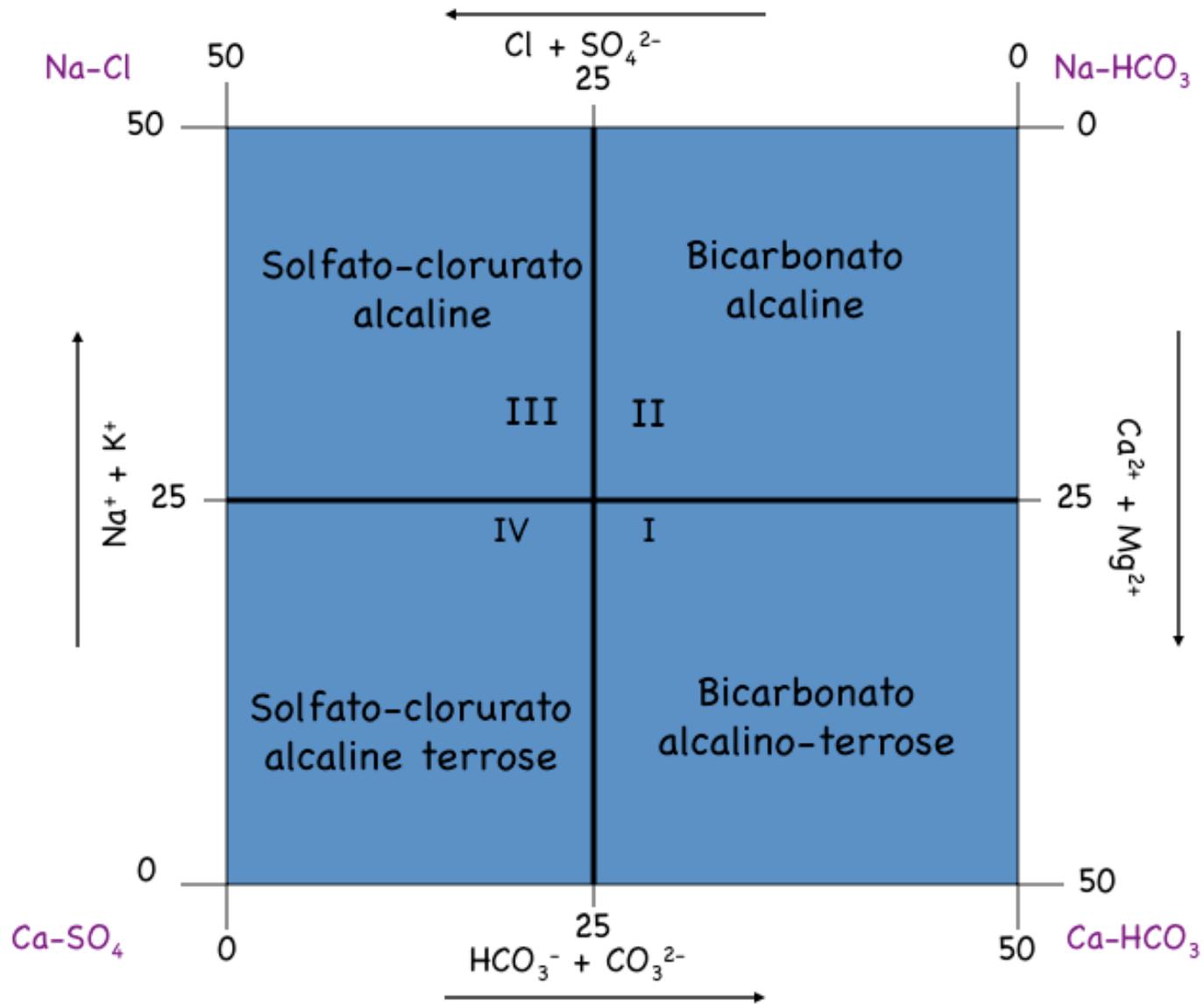
$$\text{Na} + \text{K} = 17.3$$

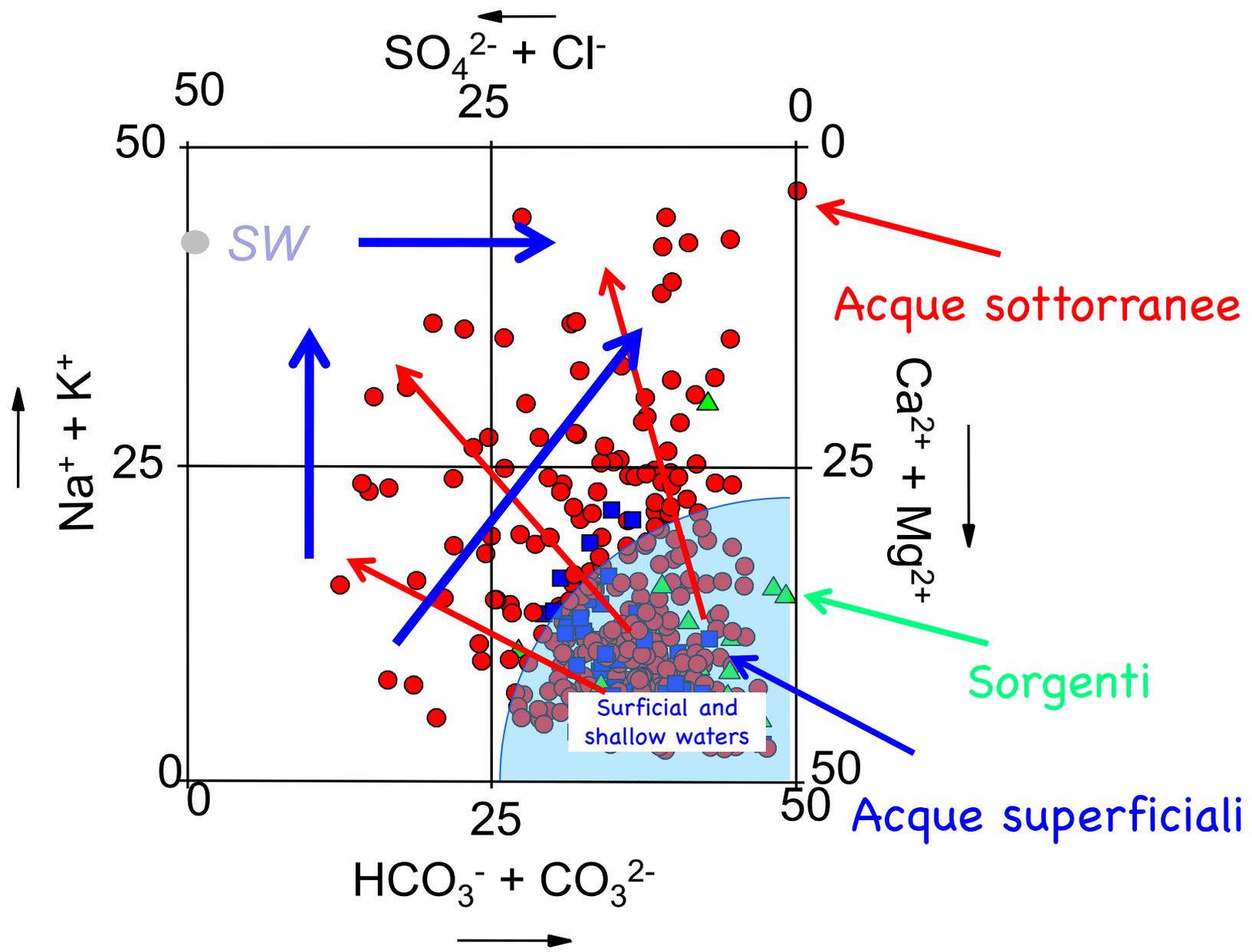
$$\text{Ca} + \text{Mg} = 32.7$$

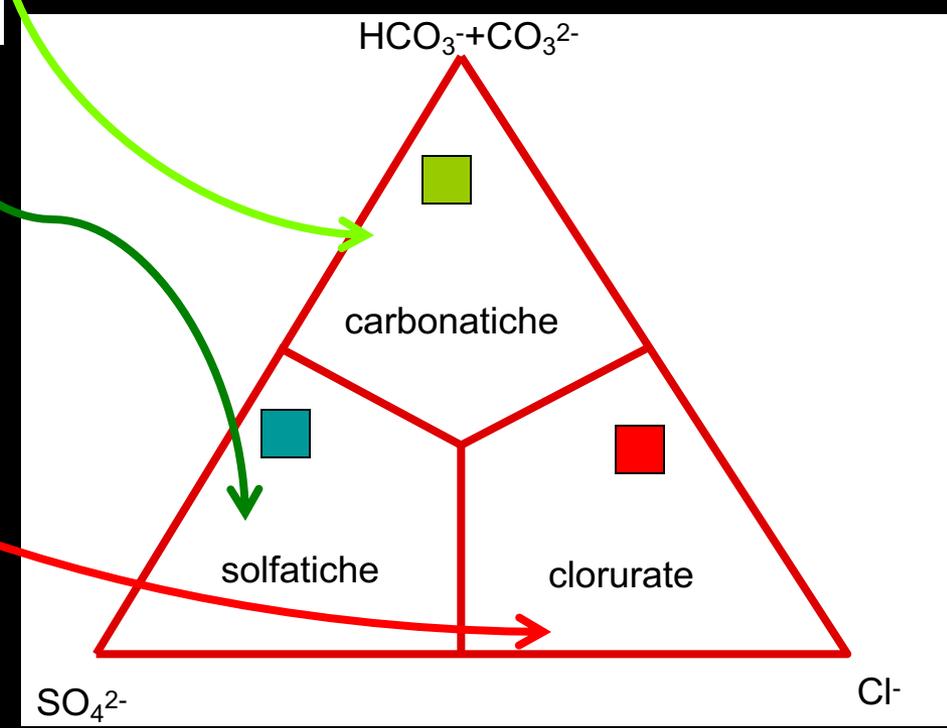
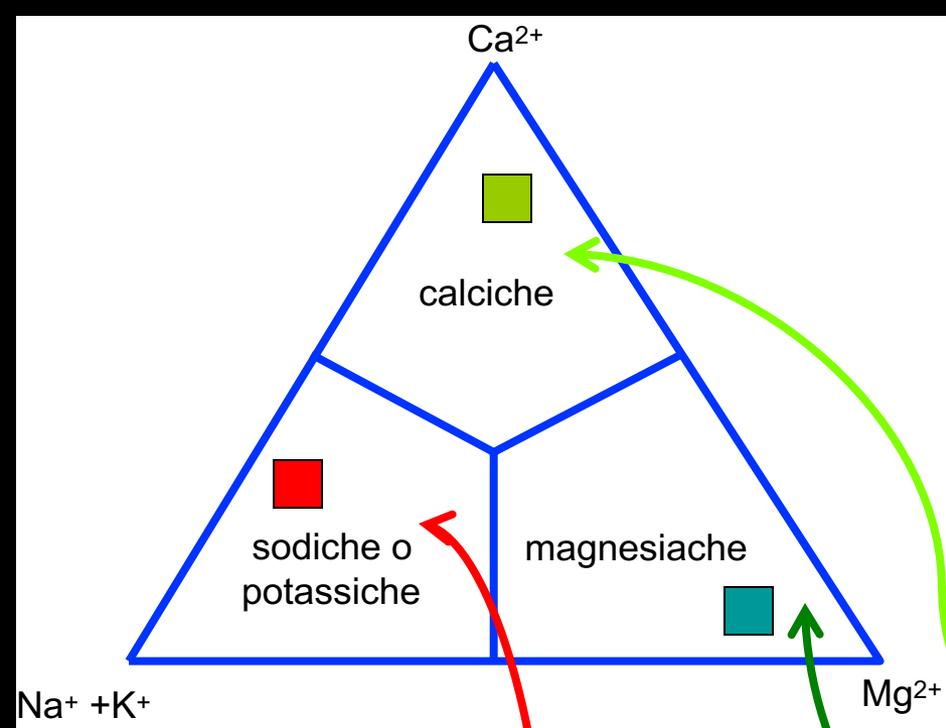
$$\text{HCO}_3 + \text{CO}_3 = 36.1$$

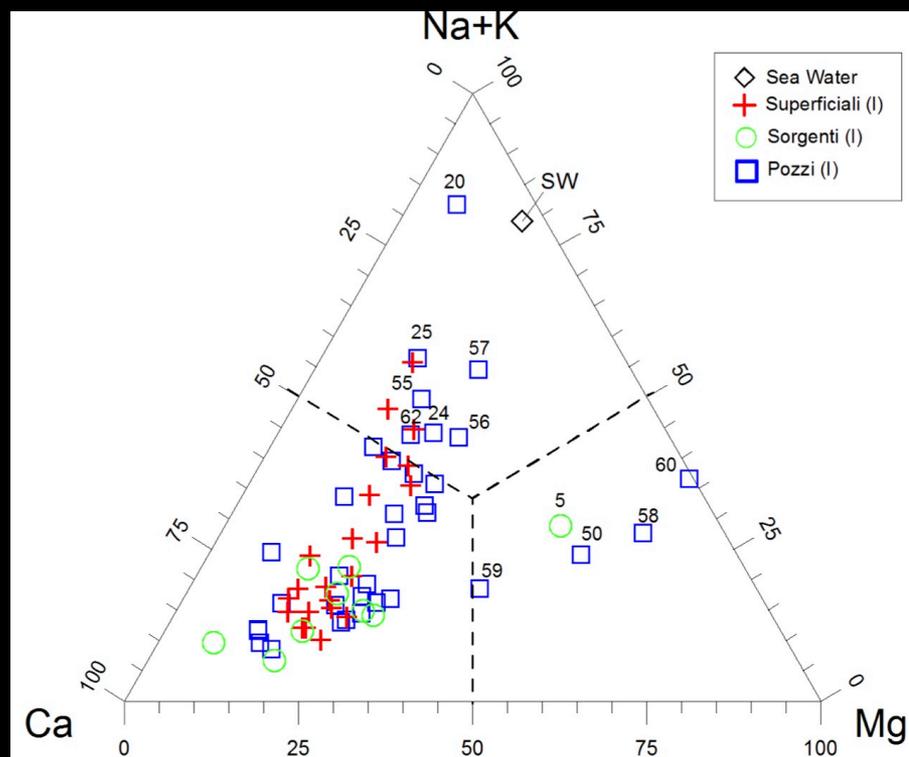
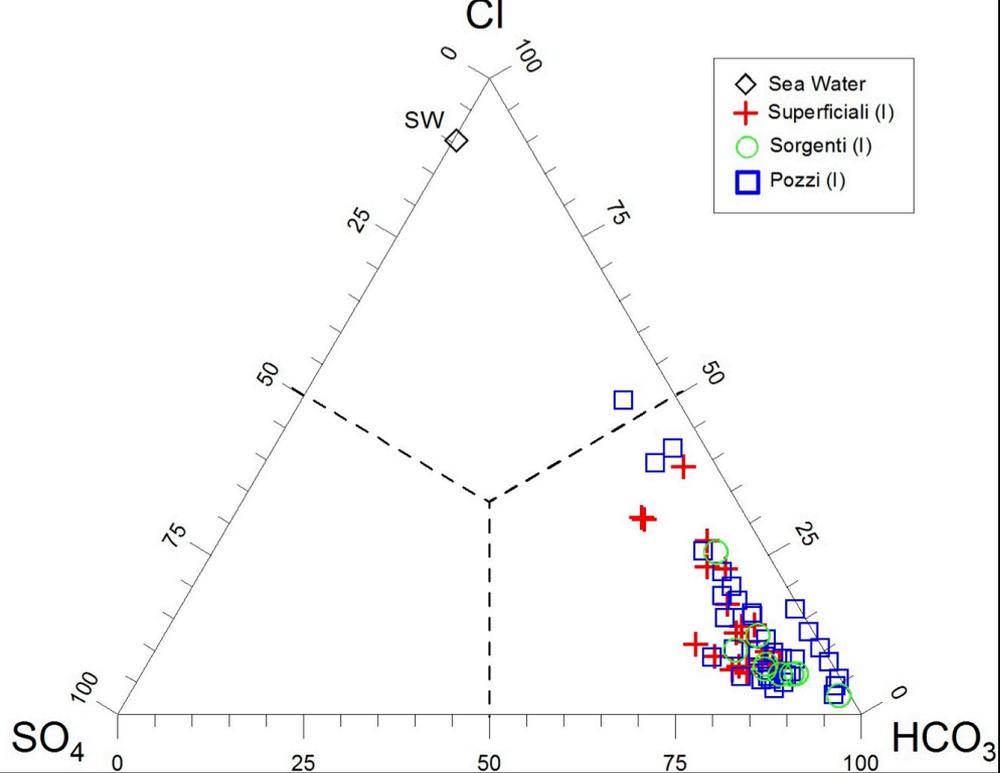
$$\text{SO}_4 + \text{Cl} = 13.9$$







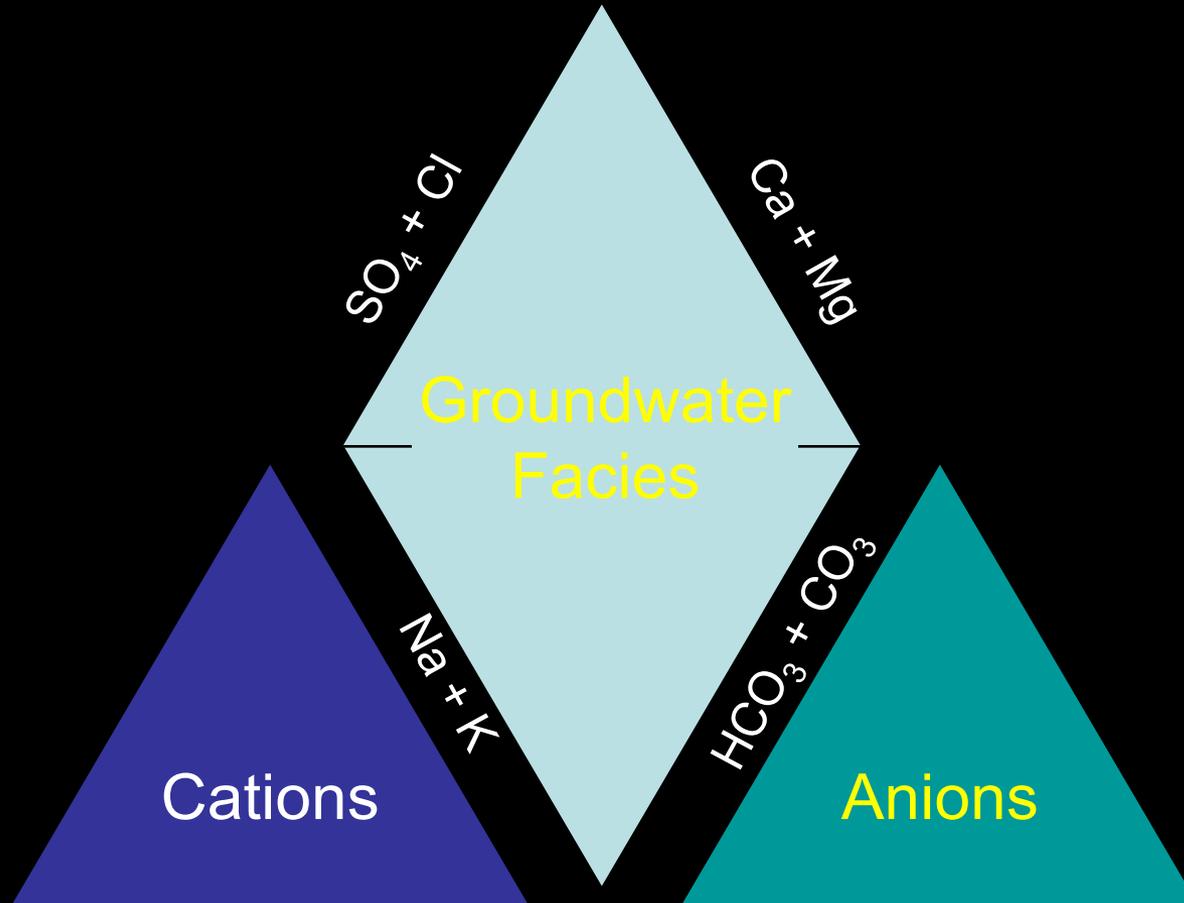


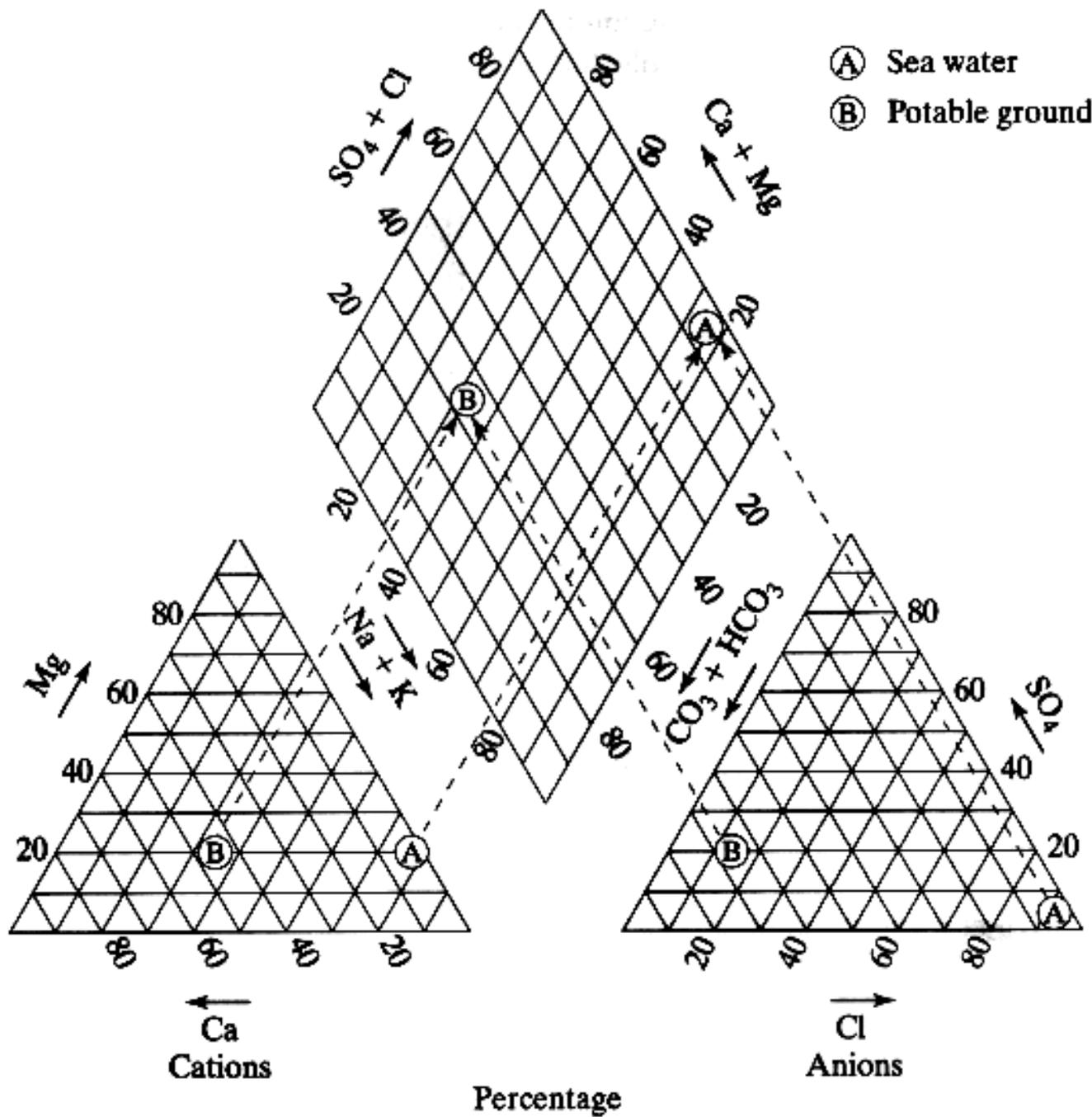


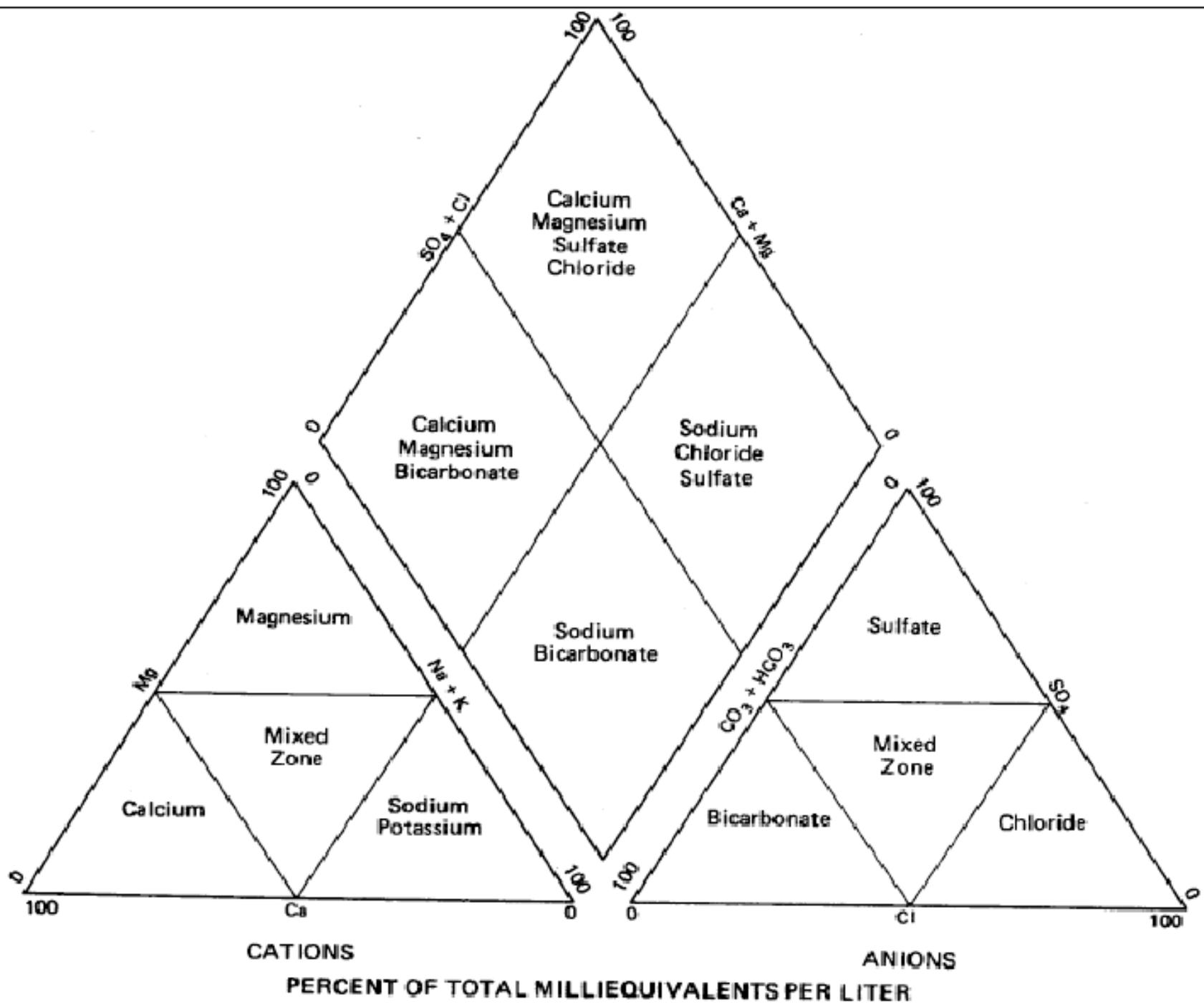
DIAGRAMMI DI PIPER

- Consistono di 2 triangolari (1 per i cationi ed uno per gli anioni) con al centro un rombo.
- I cationi sono plottati nel triangolare Ca-Mg-(Na + K) come percentuale relativa.
- Gli anioni sono plottati sul triangolare HCO_3^- - SO_4^{2-} - Cl^- come percentuale relativa.
- Le concentrazioni sono in meq L^{-1} .
- I punti nei due triangolari sono proiettati nel rombo (o diamante) nel loro punto di intersezione.

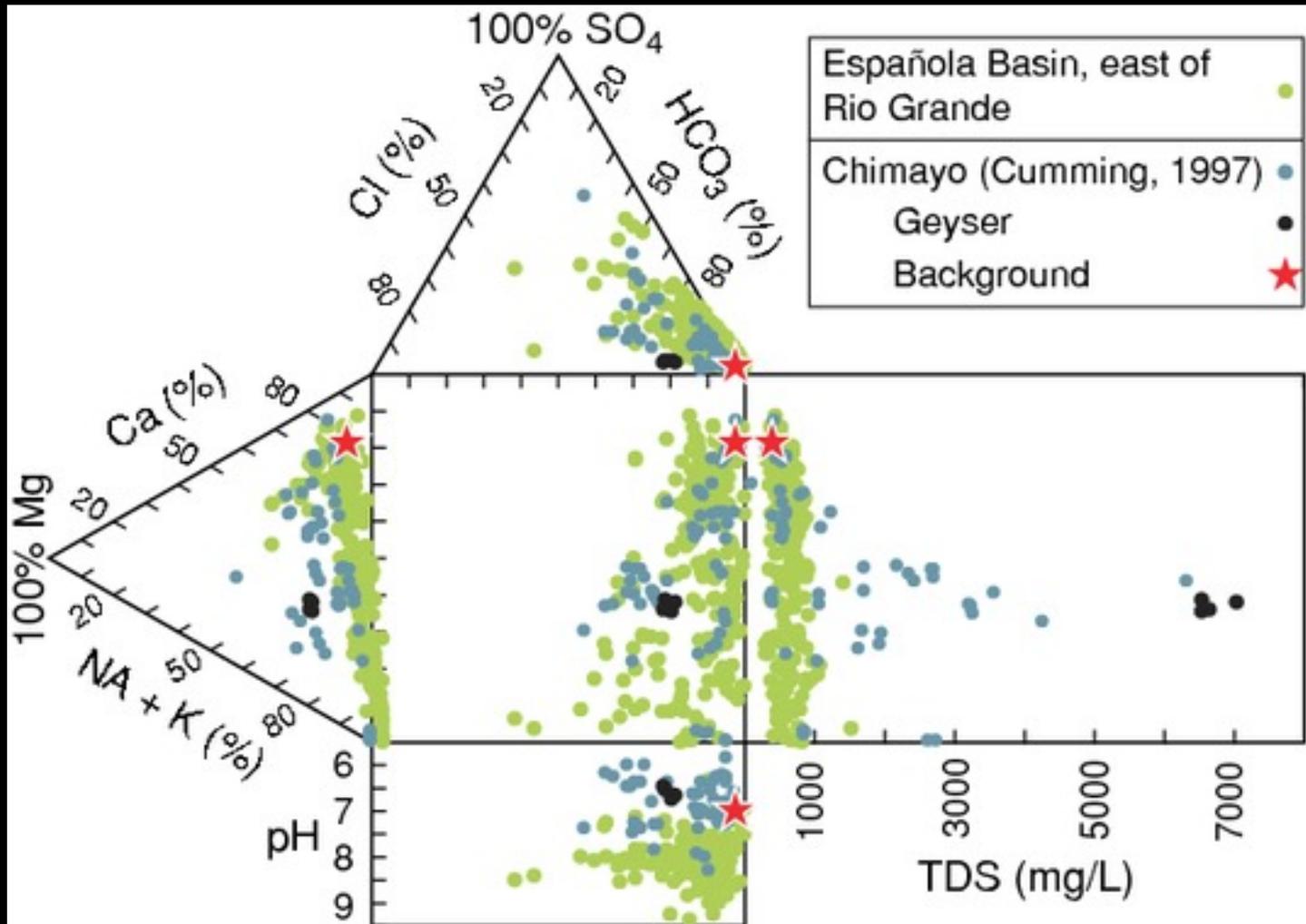
Piper Diagram





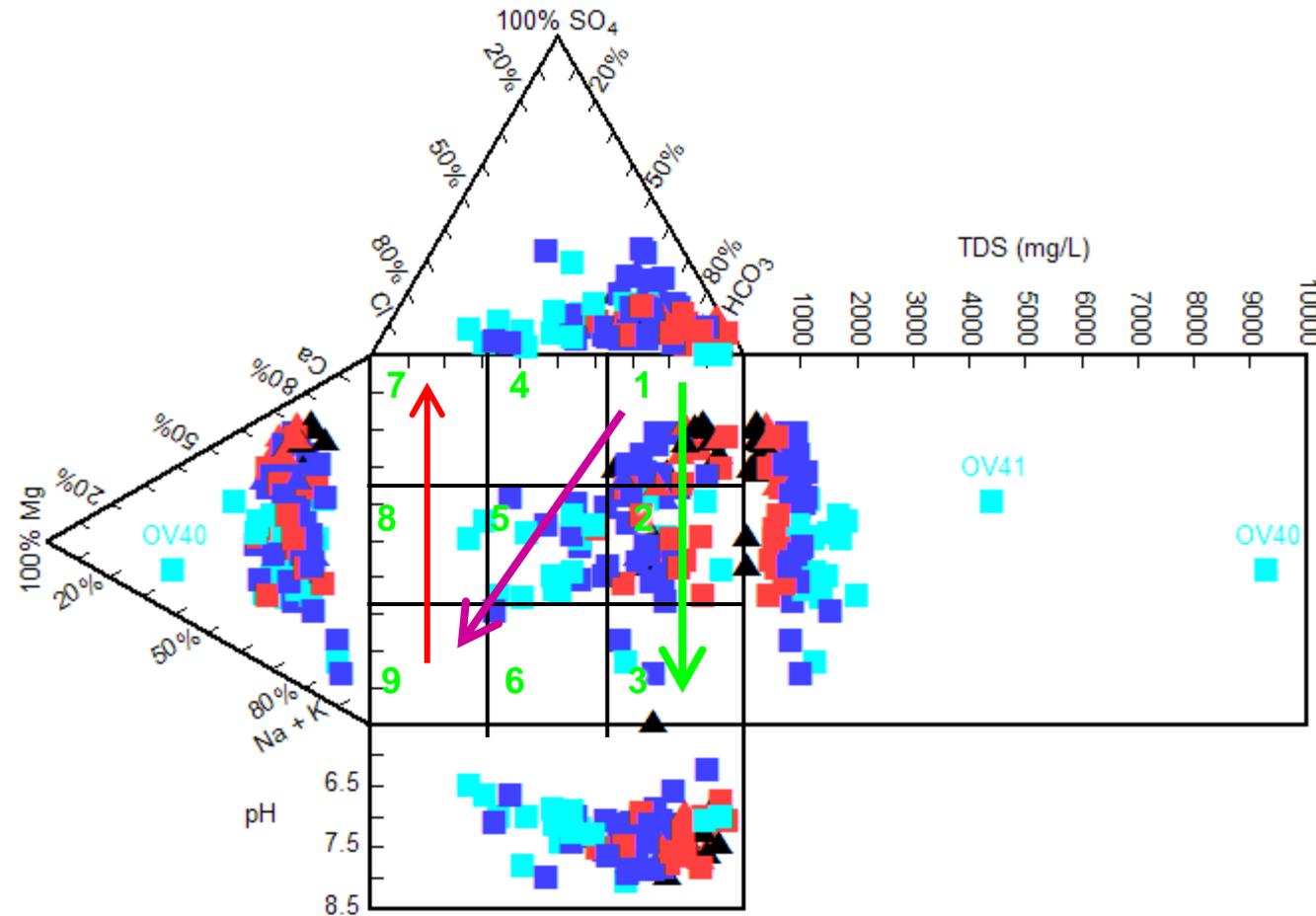


Durov Diagram



DIAGRAMMA

di DUROV



1 acque bicarbonato calciche

2 acque bicarbonato magnesiache

3 acque bicarbonato sodiche

4 acque solfato calciche

5 acque di mixing

6 acque solfato sodiche

7 acque clorurato calciche

8 acque di parziale scambio ionico inverso

9 acque clorurato sodiche



scambio ionico diretto



mixing



scambio ionico inverso

Legenda (classi TDS)

<400 mg/L

401-800 mg/L

801-1200 mg/L

oltre 1200 mg/L

pozzo

pozzo

pozzo



sorgente

sorgente

sorgente



Piper Diagram

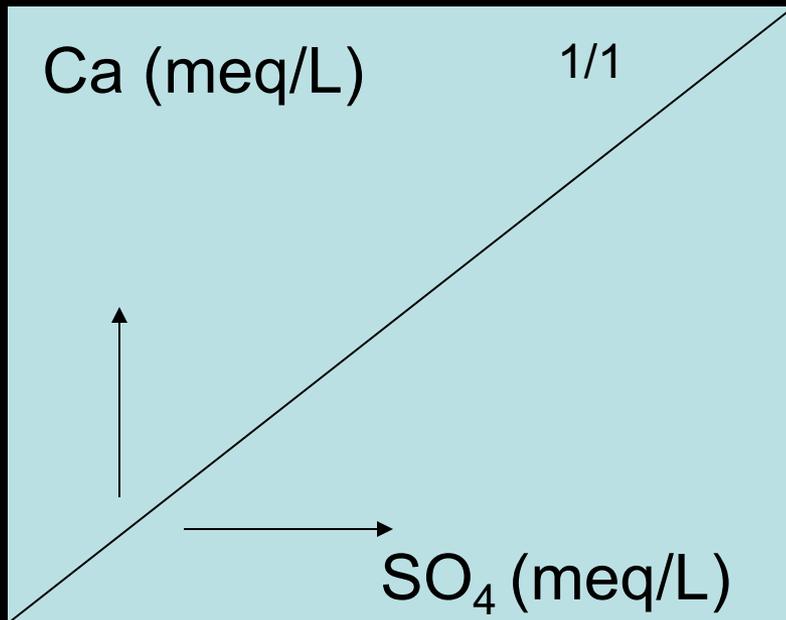
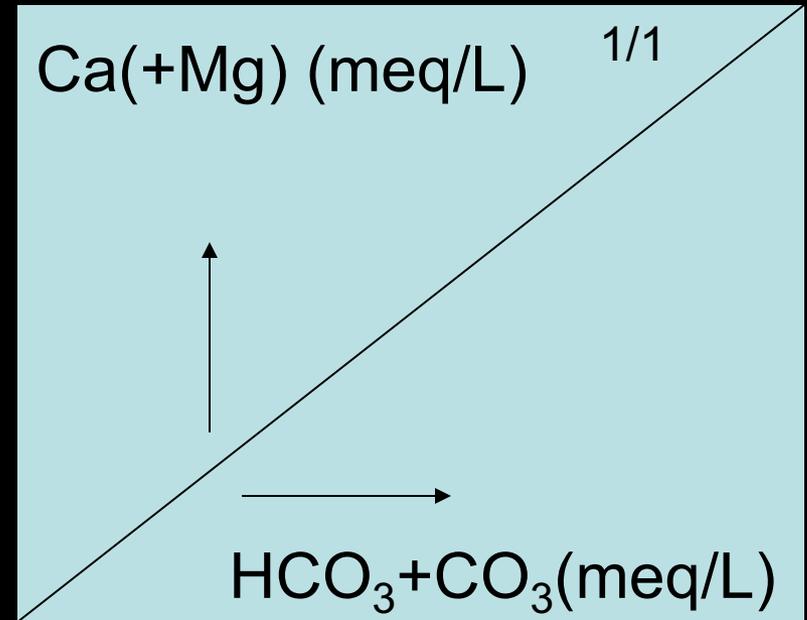
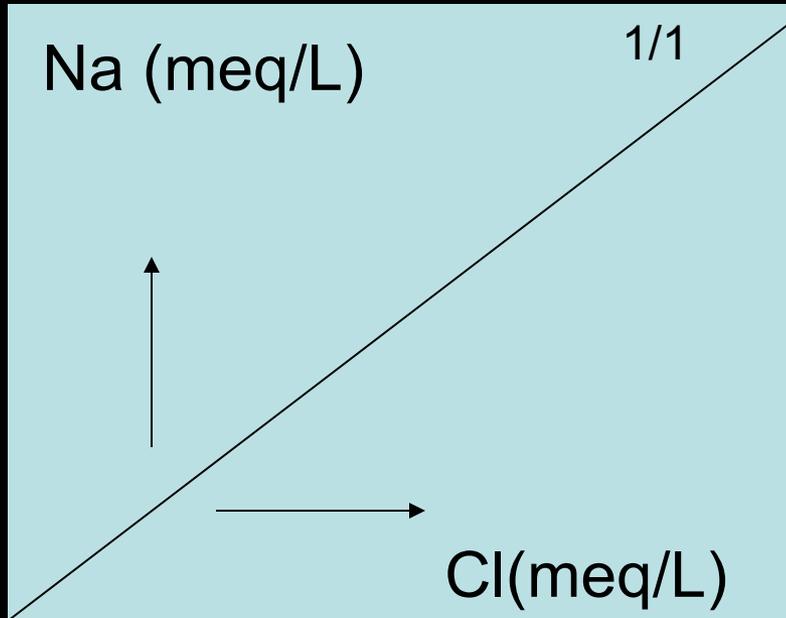
Vantaggi

- E' possibile diagrammare più campioni nello stesso plot;
- E' possibile classificare le acque.
- E' possibile riconoscere processi di mixing tra acque

Svantaggi

- Le concentrazioni sono normalizzate.
- Non include acque che abbiano altri cationi o anioni presenti in concentrazioni significative.

Diagrammi binari



Il campionamento di un'acqua!



OBBIETTIVO DELLE ANALISI

I risultati analitici devono permettere di stabilire le caratteristiche chimico-fisiche della matrice analizzata nelle condizioni in cui essa si trova nel momento del prelievo.

PROBLEMI

Il campione può subire modificazioni dopo il prelievo

SOLUZIONE

Minimizzare tali modificazioni (i) eseguendo alcune determinazioni direttamente sul campo e (ii) stabilizzando i campioni prima del trasporto in laboratorio

Le fasi di raccolta e conservazione del campione incidono in misura non trascurabile sull'incertezza totale del risultato analitico!



Acque termali



Pozzi



Laghi e dighe



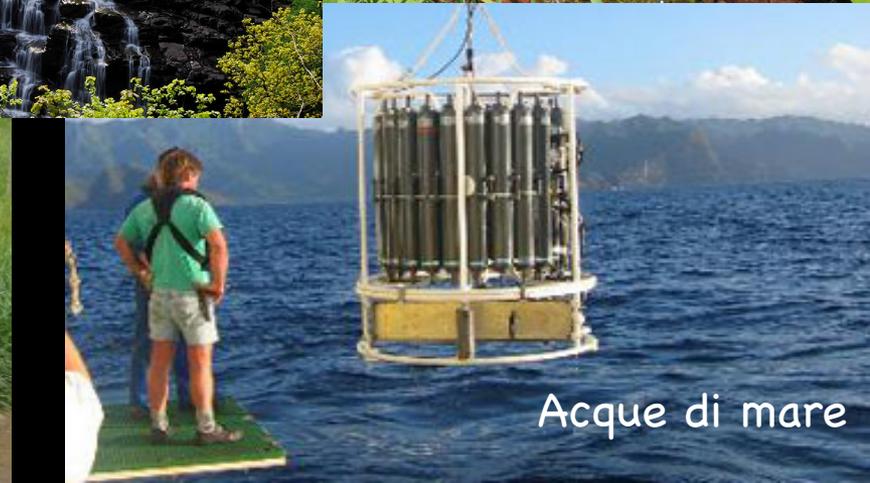
Acque di pioggia



Fiumi



Sorgenti



Acque di mare

L'aspetto fondamentale del campionamento di un'acqua

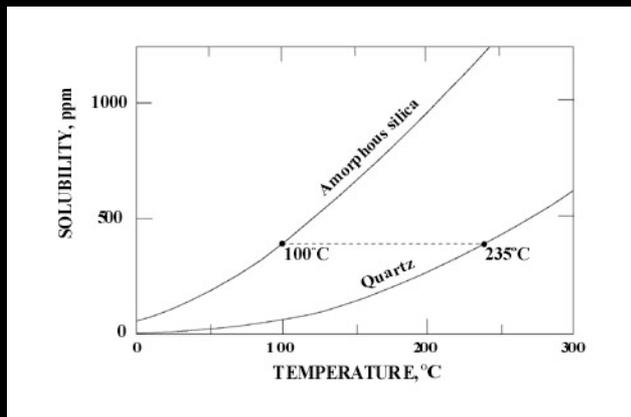
Rappresenta un momento unico in quanto fotografa la situazione in quel determinato istante... ragion per cui le informazioni da ottenere devono essere le più complete possibili e la *rimozione* di un'aliquota di acqua deve mantenere, per quanto possibile, inalterati i propri caratteri fisico-chimici prima delle analisi di laboratorio.

Alcune delle principali modificazioni subite dalle acque sotterranee/termali/lacustri/marine post-campionamento sono:

degassamento di CO_2 → precipitazione carbonati
→ diminuzione concentrazione metalli alcalino-terrosi
→ diminuzione specie carbonatiche (alcalinità)
→ aumento pH

raffreddamento → precipitazione di SiO_2

dissoluzione ossigeno atmosferico → aumento del potenziale redox (Eh)
→ precipitazione ossidi e idrossidi
→ co-precipitazione metalli in traccia



Per quanto riguarda le **acque sotterranee**, prima del campionamento, se necessario, sono da eseguire la misura della portata (nel caso di sorgenti) e del livello piezometrico (nel caso di pozzi).

Direttamente in campagna devono essere eseguite le **misure di T (° C)**, **conducibilità elettrica specifica**, **pH**, **Eh**, e la determinazione dell'alcalinità. Eventualmente anche la determinazione dell'ossigeno disciolto.

Inoltre, dato che solo alcune alcune specie sono instabili e non possono essere analizzate in campagna, le loro concentrazioni devono essere preservate, attraverso semplici trattamenti come (i) **filtrazione**, (ii) **acidificazione** e (iii) **diluizione**.

La stima della portata delle sorgenti può essere valutata mediante o un contenitore graduato idoneo e misurare il tempo impiegato per riempirlo o tramite un oggetto flottante posizionato in un rivolo d'acqua, misurando il tempo impiegato a percorrere una tratta nota e conoscendo la sezione di deflusso.

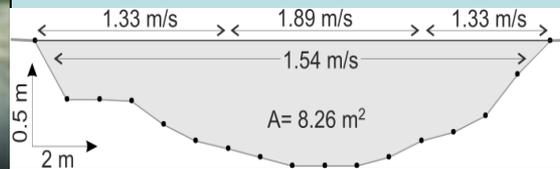


Litri/sec ←



3 m^3

10 m



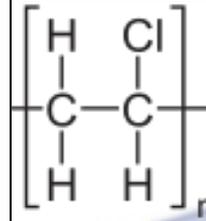


Campionamento di un fiume: evitare l'effetto sponda!

Campionamento pozzo: dinamico e statico

Statico

Dinamico

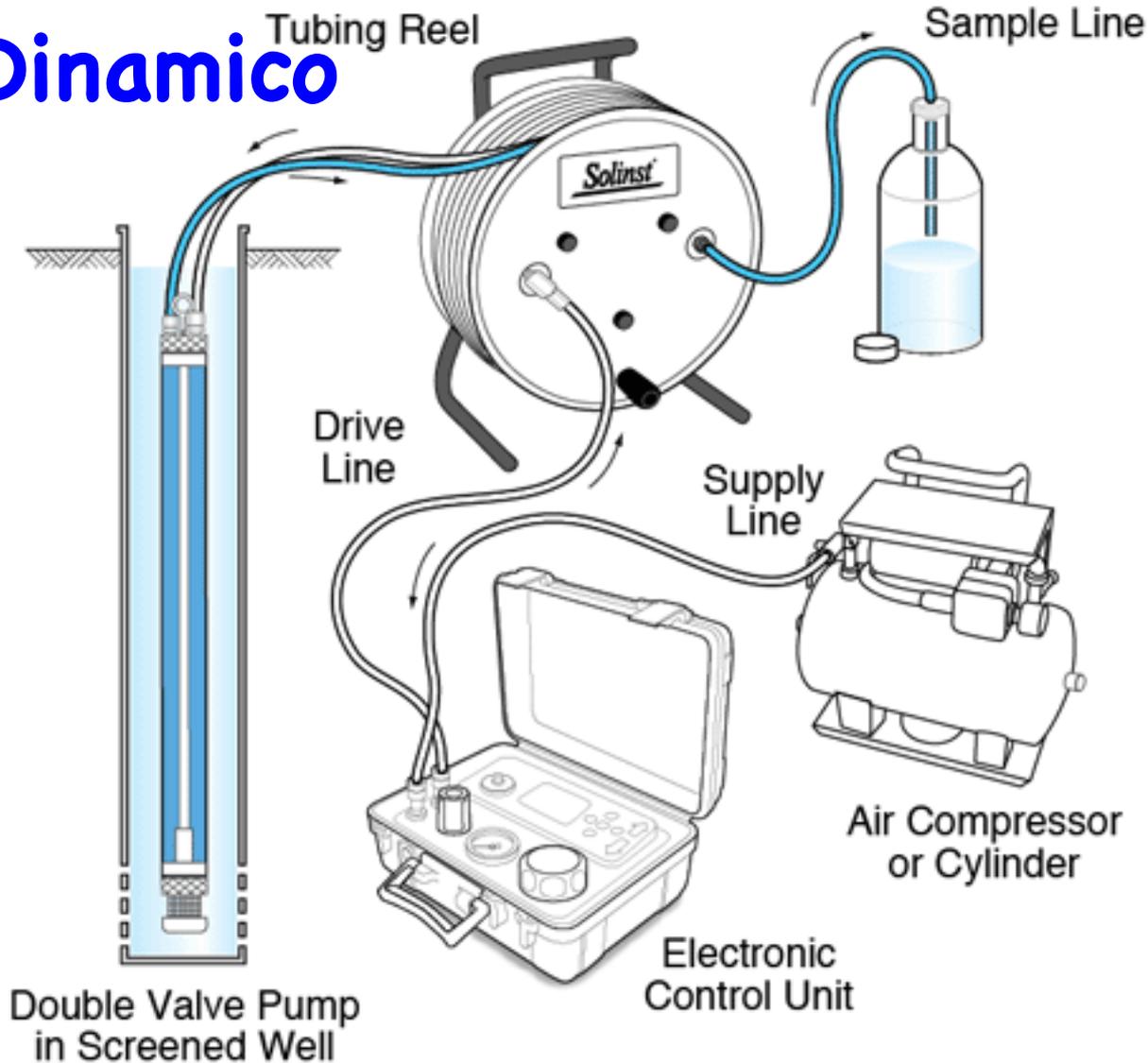


Clear PVC Disposable
Double Check Valve
Bailer



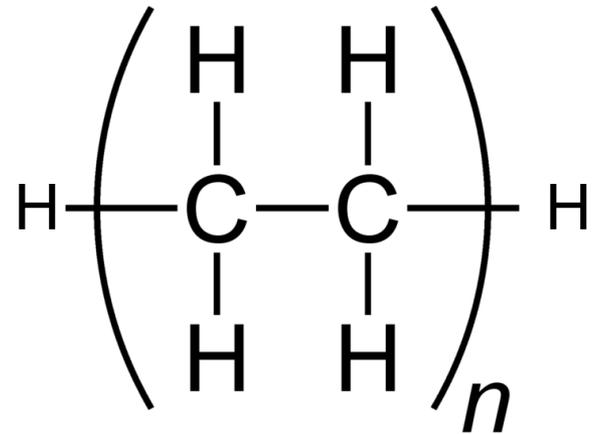
Portable Sampling Setup

Dinamico

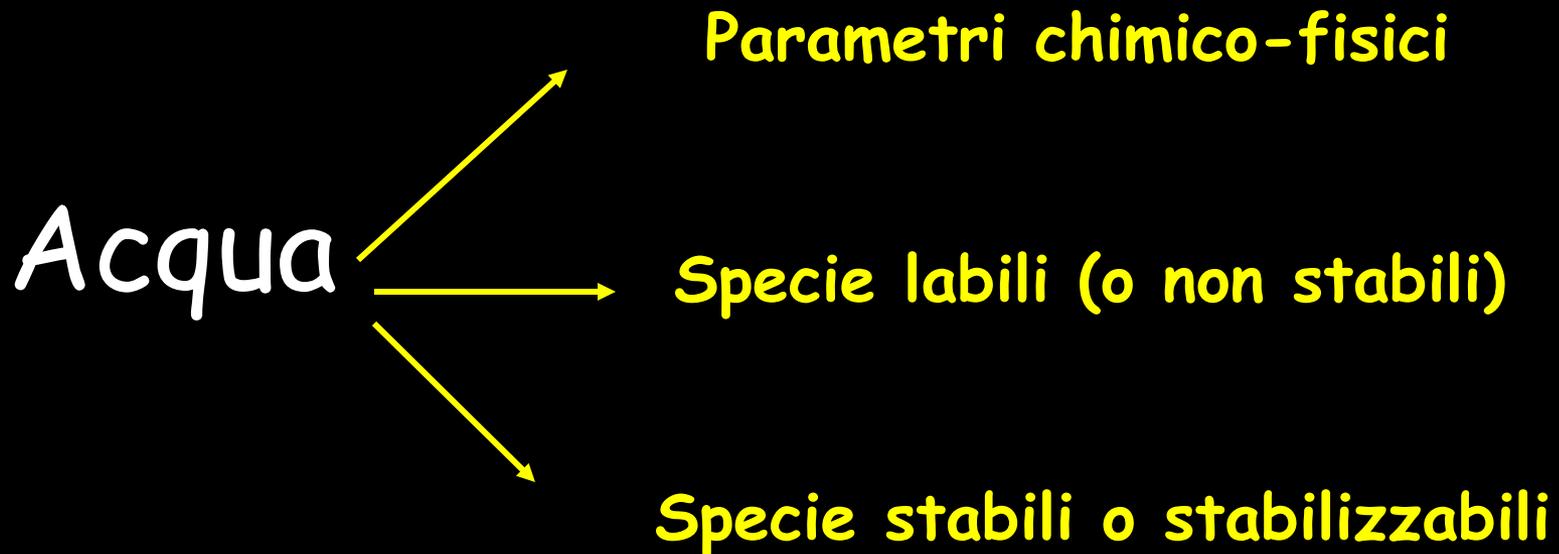


Pozzi e
piezometri

Contenitori in
polietilene (PE):
 $(C_2H_4)_nH_2$



Come trattare le varie caratteristiche di un'acqua?



Perchè sono specie labili? La pressione parziale di CO_2 ($p\text{CO}_2$) 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 !

Temperatura - E' uno dei parametri labili per eccellenza per cui è necessaria la sua misura in sito!



Analogici



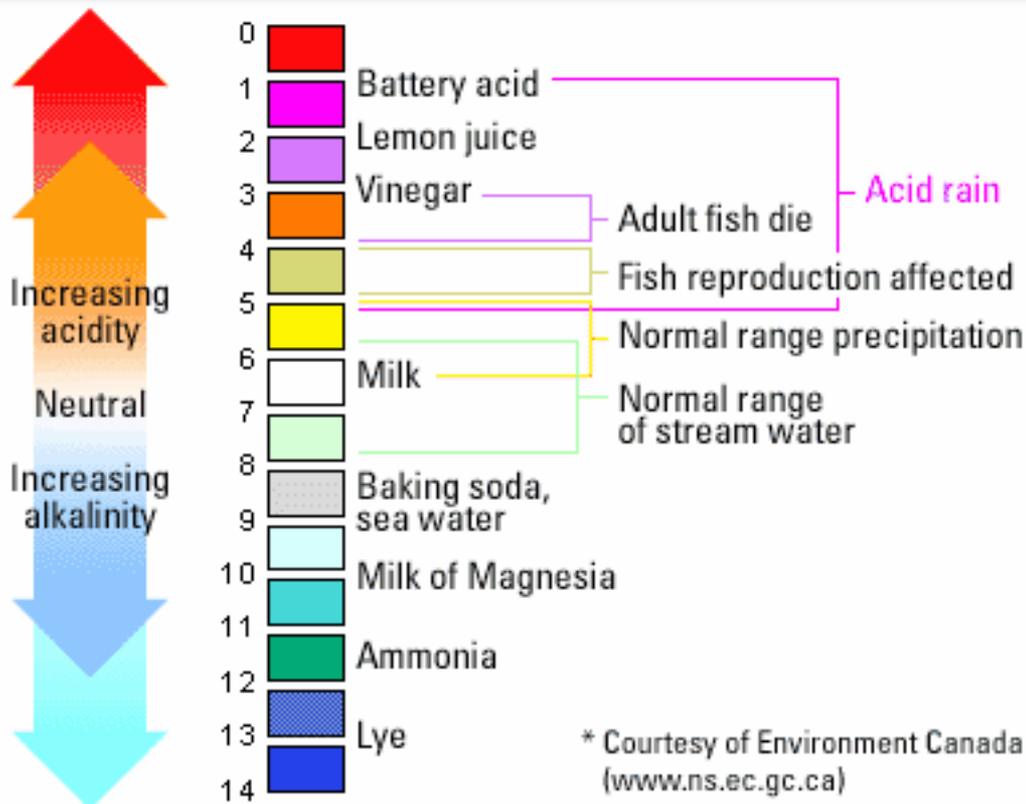
Normali

**nel mezzo di
misura**

Massima

**esternamente
al mezzo**

The pH Scale



pH - determina la basicità e l'acidità di un'acqua. L'intervallo è da 0 a 14; <7=acido; >7=basico. pH: misura la concentrazione di H⁺ e OH⁻.

Poichè il pH è influenzato dai composti chimici presenti esso può fornire informazioni sulle variazioni chimiche. Si riporta in unità logaritmiche, quindi ogni unità di pH è indicativa di una variazione di 10 volte dell'acidità/basicità di una soluzione.

Strumenti per la determinazione di parametri chimico-fisici in campagna: pH

$$\text{pH} = -\log_{10}(a_{\text{H}^+}) = \log_{10}\left(\frac{1}{a_{\text{H}^+}}\right)$$

La determinazione del pH avviene con un pH-metro portatile, strumento che consiste di una sonda (un elettrodo a vetro che misura la differenza di potenziale elettrico su due lati di una sottile membrana di vetro posta all'estremità dell'elettrodo stesso) collegata a un dispositivo misuratore (essenzialmente un voltmetro) collegato a un amplificatore operazionale che converte il debole potenziale elettrico prodotto dalla sonda in unità di pH.



Il misuratore raccoglie il segnale della sonda, calcola il valore di pH corrispondente alla differenza di potenziale (un'unità di pH produce una differenza di potenziale di circa 0.059 V) e lo rappresenta su un display.

La conducibilità elettrica

La conducibilità elettrica è la misura dell'abilità di un materiale a condurre una corrente elettrica. Quando viene posta una differenza di potenziale attraverso un conduttore, la carica ionica si muove, originando una corrente. La conducibilità (σ) è definita come il rapporto della densità di corrente (\mathbf{J}) rispetto alla forza del campo elettrico (\mathbf{E}).

La conducibilità è l'inverso della resistività elettrica (opporre resistenza al passaggio di corrente elettrica) e l'unità di misura è S/m, anche se per le acque si parla di mS/cm o $\mu\text{S/cm}$.

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$$

Conducibilità elettrica vs. Temperatura

La conducibilità elettrica è dipendente dalla temperatura e pertanto, viene riferita ad una temperatura di riferimento (20 o 25 ° C). Per intervalli di temperatura relativamente bassi c'è proporzionalità

$$\sigma_{T'} = \frac{\sigma_T}{1 + \alpha(T - T')}$$

$\sigma_{T'}$ è la conducibilità alla temperatura di riferimento

σ_T è la conducibilità alla temperatura misurata

α è il coefficiente angolare di compensazione della temperatura del materiale in cui si misura,

T è la temperatura misurata

T' è la temperatura di riferimento

La conduttività a 20 °C, espressa in $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, è pari al prodotto tra il valore letto direttamente dello strumento ed il fattore di correzione $f(t)$, calcolato in base alla seguente equazione o utilizzando la Tabella 2:

$$f(t) = -1.86 \cdot 10^{-5} \cdot t^3 + 1.56 \cdot 10^{-3} \cdot t^2 - 6.21 \cdot 10^{-2} \cdot t + 1.765$$

Nel SI l'unità di misura è il siemens/metro

Valori tipici di conduttività dell'acqua:

Acqua ultrapura: 5.5×10^{-6} S/m

Acqua potabile: 0.005 – 0.05 S/m

Acqua di mare: 5 S/m

Più utile utilizzare i mS/cm o μ S/cm

Conducibilità elettrica

Viene misurata con un conducimetro (o conduttimetro) elettrico, uno strumento il cui circuito di misura consiste in una coppia di elettrodi di superficie nota posti a distanza nota.

La misura si effettua applicando una tensione nota agli elettrodi e misurando la corrente che fluisce. Il rapporto fra corrente e tensione esprime la conduttanza G , legata alla conducibilità da $\sigma = G (l/A)$ dove l è la distanza tra gli elettrodi e A è la loro superficie. In commercio esistono elettrodi standard nei quali il rapporto tra lunghezza e area è geometricamente prestabilito.



ORP (Oxidation-Reduction Potential) o Eh-metro



Eh è una misura del potenziale di ossido-riduzione di un campione di acqua, i.e. l'abilità di un ambiente a fornire elettroni ad un agente ossidante o a prendere elettroni da un agente riducente.

Le misure di Eh sono semi-quantitative e assumono che sia stato raggiunto l'equilibrio del sistema.

L'unità di misura è millivolt (mV o milliv), or volt (V) e viene calcolata alla temperatura di 25 ° C.

Rain water: da +400 a +600 mV

Freshwater lakes/streams da +300 a +500 mV

Ground water da -200 a +100 mV

Brines da -300 a -600 mV

Ocean water da +300 a +500 mV



Sonde multi-parametriche

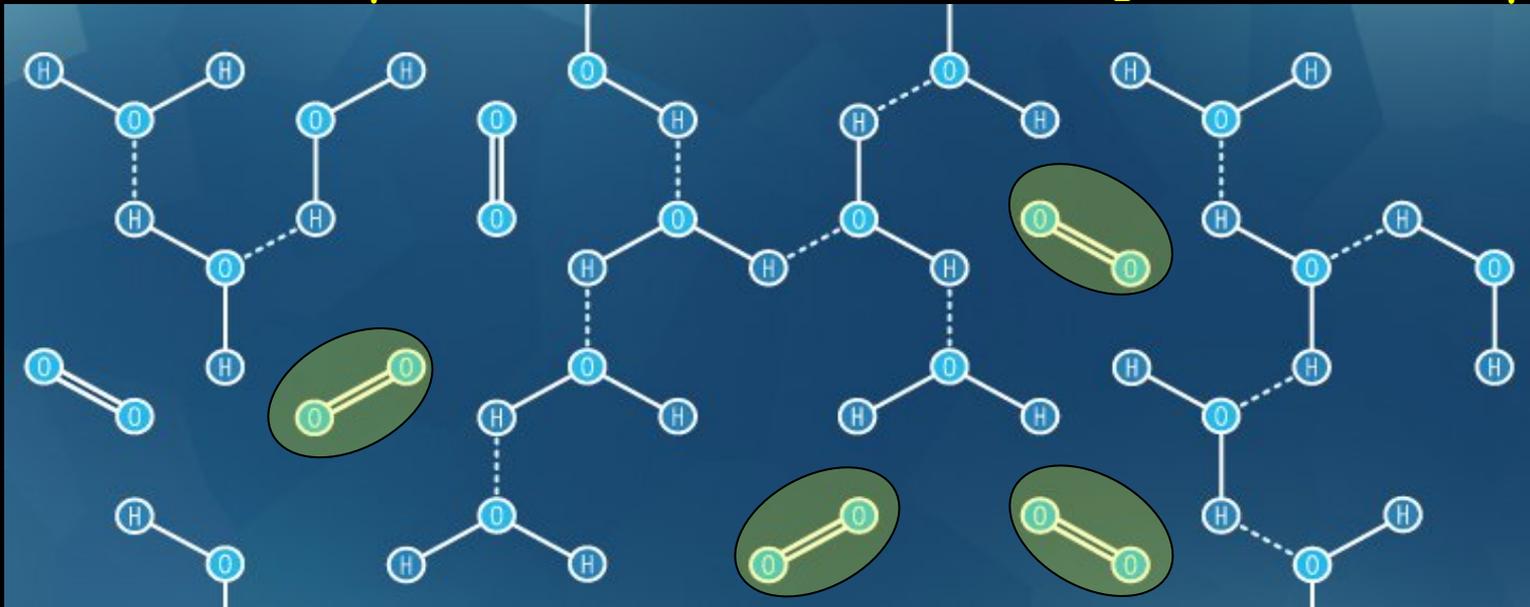
pH - Eh - T ° C - E.C. e O₂

Ossigeno disciolto

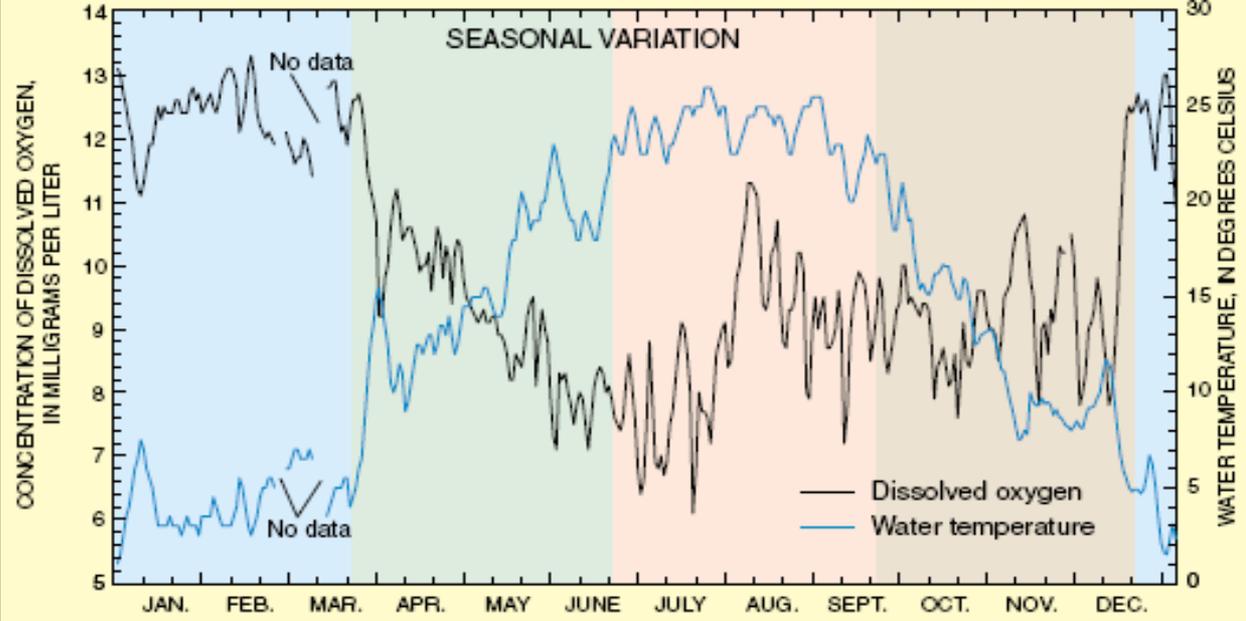
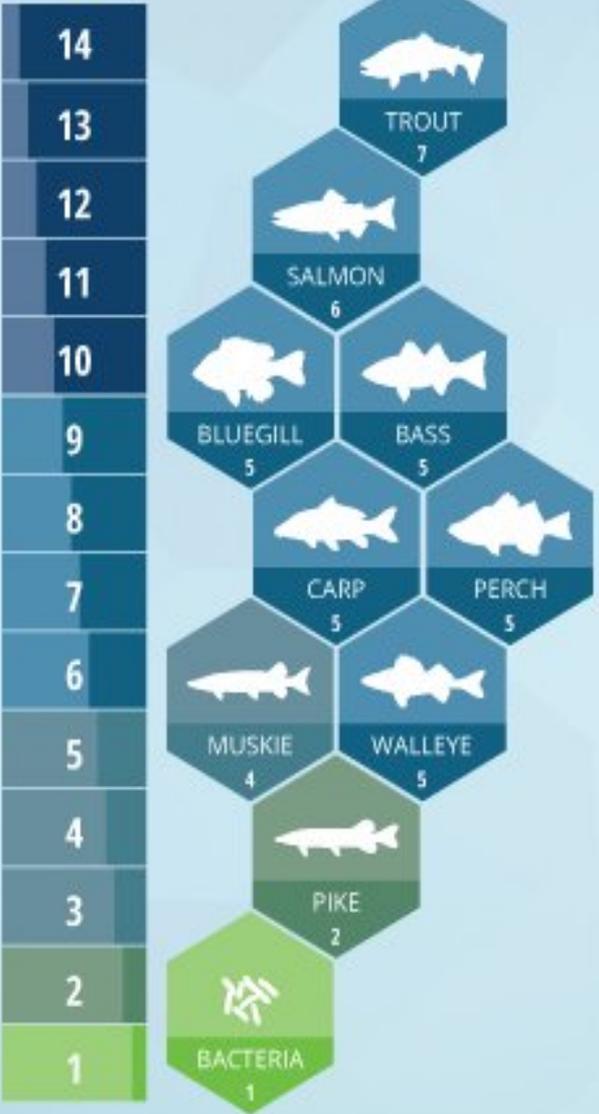
L'ossigeno disciolto in acqua

L'ossigeno disciolto (free- O_2) si riferisce al livello di ossigeno libero non legato presente in un'acqua. È un importante parametro per la stima della qualità dell'acqua poiché influenza la vita degli organismi in un sistema acquoso. Nella LIMNOLOGIA (lo studio dei laghi), O_2 è un fattore essenziale, secondo solo all'acqua stessa. Elevate o basse concentrazioni di O_2 possono mettere a rischio la vita acquatica.

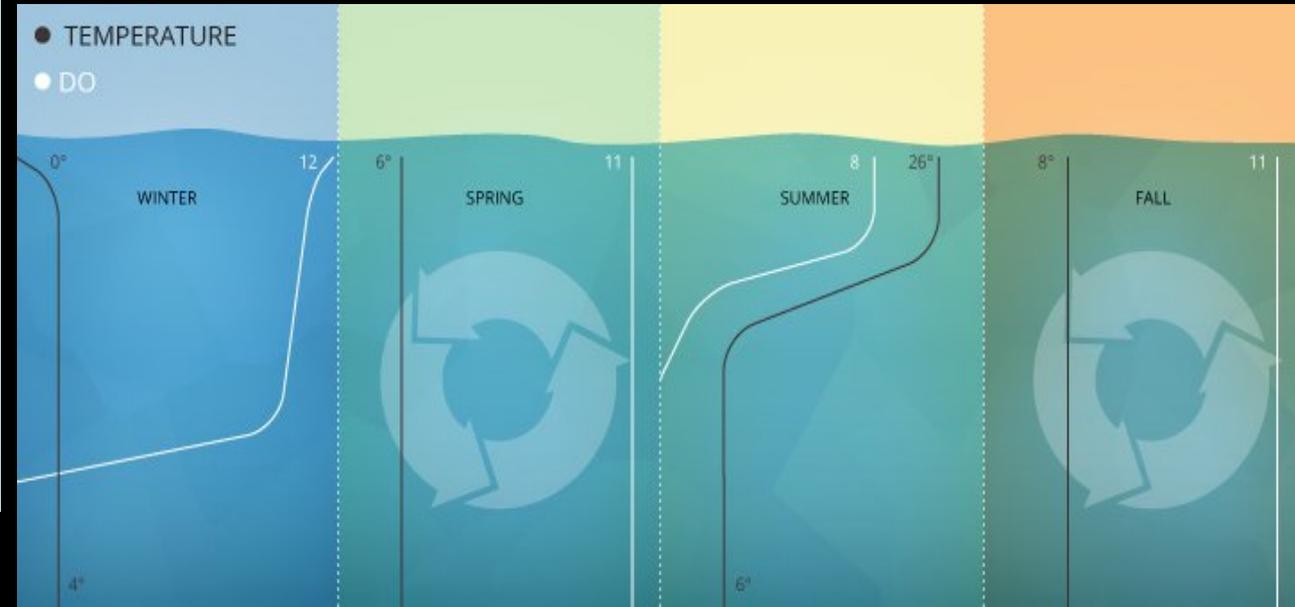
L' O_2 disciolto è la presenza di molecole di O_2 libere in acqua.



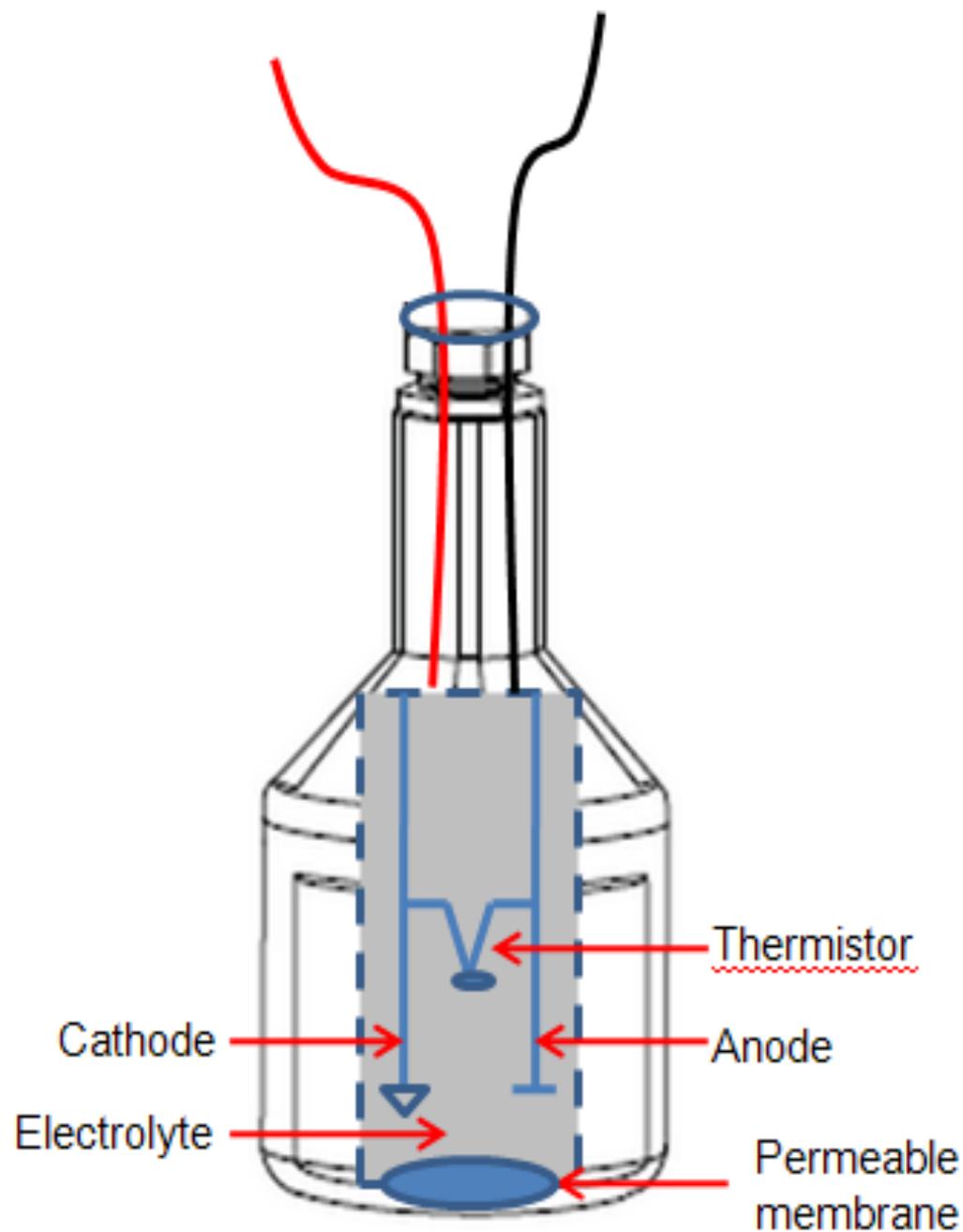
OXYGEN REQUIREMENTS mg/L



MEAN DAILY DISSOLVED-OXYGEN CONCENTRATION AND WATER TEMPERATURE, PASSAIC RIVER BELOW POMPTON RIVER AT TWO BRIDGES, N. J., JANUARY-DECEMBER 1998



+ OUTPUT --



Si utilizza una strumentazione elettronica che converte i segnali da una sonda posta nel mezzo acquoso. Il DO (dissolved oxygen) si esprime in mg/L. La sonda è riempita con una soluzione salina e contiene una membrana permeabile selettiva che permette al DO di passare dall'acqua alla soluzione salina. Il DO che ha diffuso nella soluzione salina cambia il potenziale elettrico della soluzione stessa e questa variazione è trasmessa via cavo al misuratore che converte il segnale in mg/L.

pH - Eh - T ° C - E.C. e O₂

Bicarbonati - Ammonio - Nitriti - SiO₂

In campagna o entro breve termine <24h

Problemi di ossidazione: analisi
in campagna o entro 24h

Diluizione direttamente in campagna



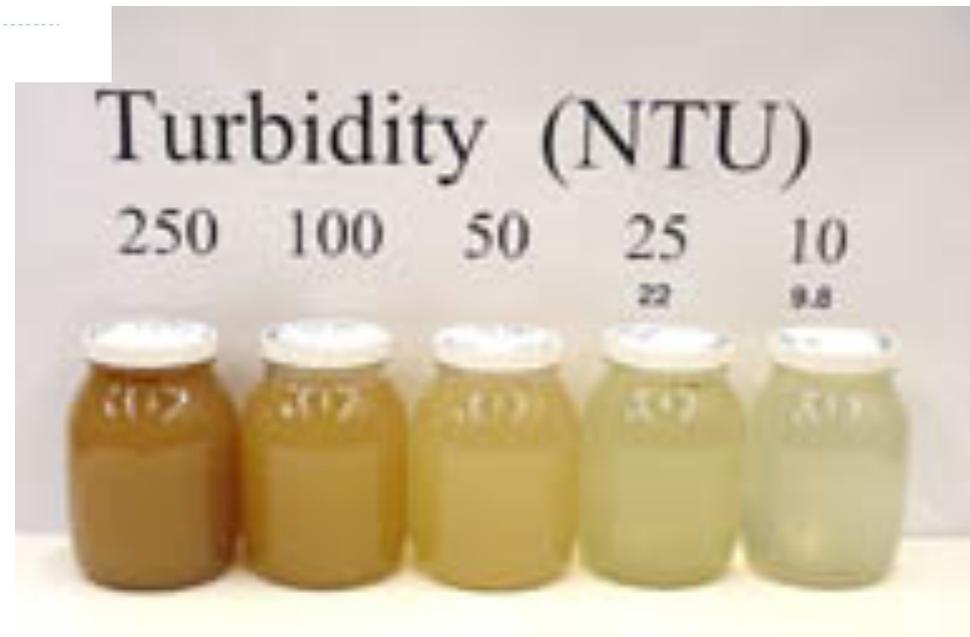
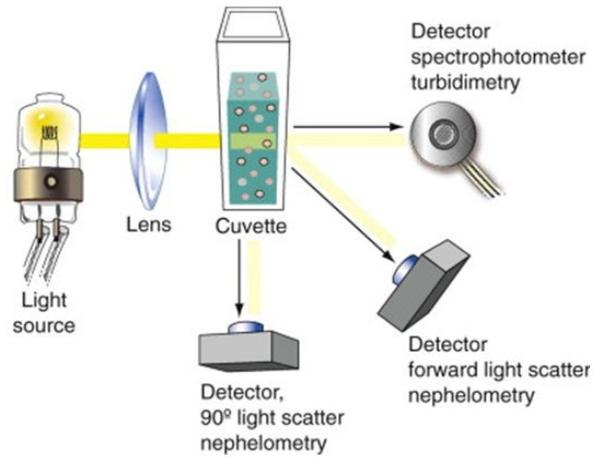
Come si potrebbe misurare la torbidità di un'acqua?

Torbidità

La torbidità è la quantità di particolato sospeso nell'acqua. Si misura attraverso una radiazione luminosa che attraversa la soluzione e si esprime in Nephelometric Turbidity Units (NTU).

Attenzione: La Legge di Stokes vi potrebbe fornire informazioni errate

Nefelometría



Legge di Stokes

$$V_s = \frac{2r^2g (\rho_p - \rho_f)}{9 \eta}$$

v_s = velocità di sedimentazione;

r = raggio delle particelle disperse;

ρ_p = densità della fase solida;

ρ_f = densità della fase fluida;

g = accelerazione di gravità;

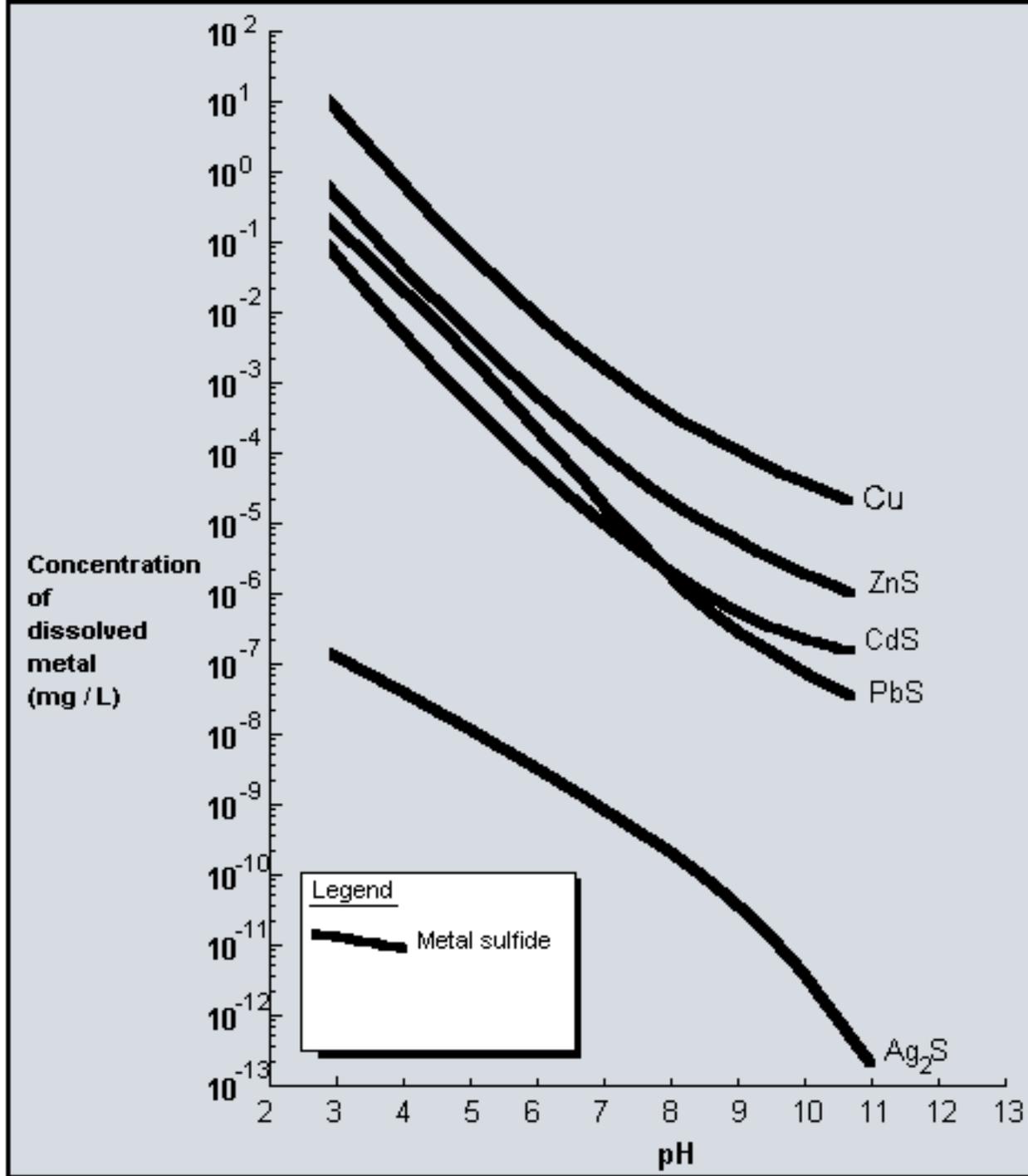
η = viscosità del fluido.

PREPARAZIONE DEI CAMPIONI PER IL LABORATORIO

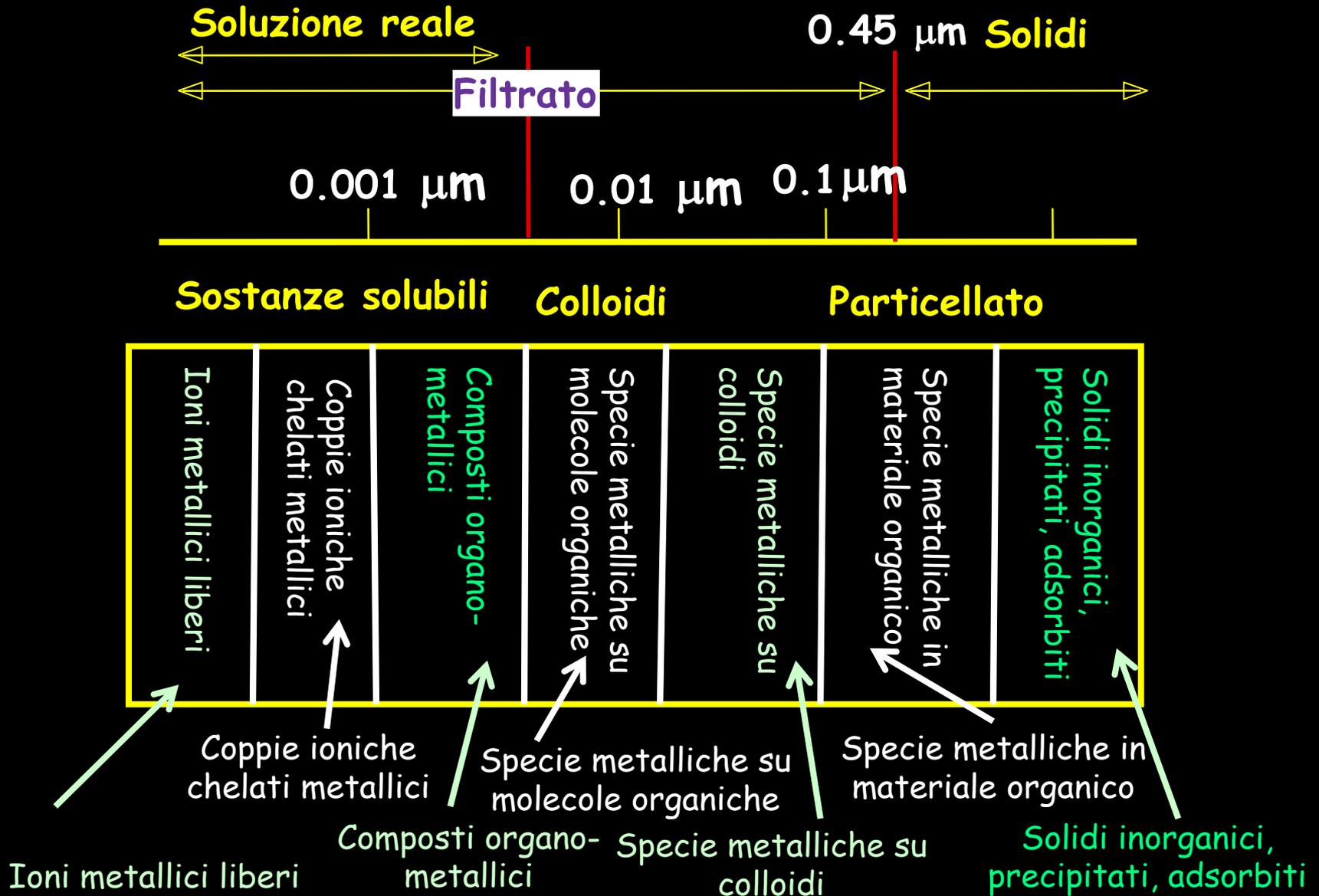
- La **filtrazione** deve essere effettuata con filtri a membrana di $0.45\ \mu\text{m}$, per rimuovere le particelle in sospensione e l'eventuale presenza di alghe che possono fissare NH_3 e SO_4 ed ostruire gli strumenti impiegati nell'analisi.
- L'**acidificazione** è necessaria per preservare il contenuto cationico delle acque che, a seguito del raffreddamento e/o del degassamento, potrebbero rapidamente precipitare numerose fasi minerali.

L'acidificazione è particolarmente importante in acque termali e in acque ricche in CO_2 , è effettuata con l'aggiunta di HCl (e.g., 0.5 ml HCl [conc] a 50 ml di campione) o HNO_3 (e.g., 0.5 ml HNO_3 [conc] a 50 ml di campione).

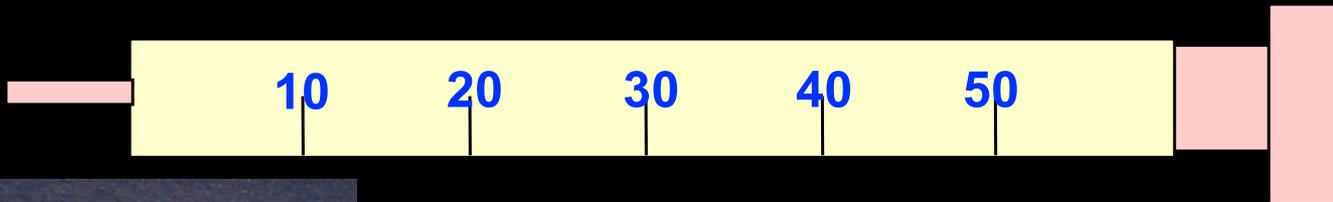
Molto importante: per evitare la dissoluzione di solidi sospesi acidificare solamente acque precedentemente filtrate!!!



Il problema della filtrazione



Filtrazione in campagna: con siringa e filtro in cellulosa



Il tempo che intercorre fra
prelievo e filtrazione è
fondamentale

Filtro di cellulosa, 0,45 μm e 1 pollice di diametro

Filtrazione in laboratorio: con unità
filtrante e pompa a vuoto



Aliquote

- Un'aliquota filtrata da 125 mL "tale e quale" per l'analisi dei costituenti anionici: HCO_3 , Cl, SO_4 , NO_3 , NO_2 , Br e F oltre a NH_4 ;
- Un'aliquota filtrata da 50 mL acidificata con HCl (generalmente 0.5 mL per 50 mL di soluzione) per i costituenti cationici principali: Ca, Mg, Na, K
- Un'aliquota filtrata da 50 mL acidificata con HNO_3 (generalmente 0.5 mL per 50 mL di soluzione): Fe, Mn, Ni, Cr, Co, ecc.
- Un'aliquota non filtrata da 125 mL "tale e quale" per l'analisi isotopica di ossigeno e idrogeno.

MOBILITA' DEGLI IONI

- I metalli alcalini ed alcalino terrosi tendono a permanere in soluzione e sono allontanati per primi dall'ambiente d'alterazione e possono essere coinvolti nella organizzazione strutturale dei minerali argillosi.
- La mobilità del Fe dipende dallo stato di ossidoriduzione e dal pH. In forma ossidata il ferro $[\text{Fe}^{3+}]$, poco mobile, forma ossidi ed idrossidi molto stabili e poco solubili. In forma ridotta il ferro $[\text{Fe}^{2+}]$ è solubile e può entrare nella struttura dei fillosilicati. Tendenza a formare chelati.
- L'alluminio $[\text{Al}^{3+}]$, per le sue proprietà di ione anfotero, al variare del pH, può trovarsi presente come Al^{3+} , AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. La mobilità dell'alluminio è fortemente influenzata dalla sua tendenza a formare chelati solubili con molti acidi organici.
- La mobilità del silicio $[\text{Si}^{4+}]$ è determinata dalle proprietà della forma monomerica dell'ac. ortosilicico $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$ e con la tendenza di questo a polimerizzare con la formazione di acidi polisilicici o silice amorfa $[\text{SiO}_2^* \text{H}_2\text{O}]$.

un anfotero è una sostanza che può manifestare sia un comportamento acido che basico

Un monomero è una molecola semplice che può essere chimicamente legata ad altri monomeri per formare un polimero.

In laboratorio, per ridurre gli errori è necessario:

1. Preparare delle soluzioni standard (1000 mg/L) o acquistare quelle commerciali e preparare le soluzioni a concentrazione nota mensilmente/trimestralmente/semestralmente;
2. Introdurre tali soluzioni nella routine analitica (inizio e fine lavoro);
3. Ripetere un campione a concentrazione nota per verificare la bontà delle analisi ed eventualmente la riproducibilità;
4. Verificare la qualità delle analisi dei costituenti maggiori mediante il parametro di elettroneutralità;
5. Comprendere se le analisi dei costituenti minori ed in traccia (e.g., Li, F, SiO₂, H₃BO₃, NH₄) sono accettabili...non vale il parametro di elettroneutralità...quindi, check the standard!!